

# Fragmentierungsreaktionen von Xanthenfarbstoffen und funktionalisierten Anthracenen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von

Heiko Bannick

Kiel, 2015

Erster Gutachter: Prof. Dr. Jürgen Grotemeyer

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Ulrich Lüning

Tag der mündlichen Prüfung: 29.06.2015

Zum Druck genehmigt: Kiel, 13.07.2015

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

Das Größte, was man erreichen  
kann, ist nicht, nie zu  
straucheln, sondern jedes Mal  
wieder aufzustehen.

---

*(Nelson Mandela)*





# Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Zerfallsreaktionen von verschiedenen Rhodaminen untersucht. Zum Vergleich wurde in Anthracenderivaten eine dem Xanthengerüst ähnliche, aber weniger komplexe Struktur gefunden und in gleicher Weise analysiert. Sämtliche Messungen wurden an einem doppelfokussierenden Sektorfeld-Massenspektrometer unternommen.

Ein neues LabVIEW-Steuerprogramm wurde entwickelt, welches es ermöglicht, dass das magnetische Feld und das elektrische Feld in bestimmten Abhängigkeiten zueinander (so genannte *linked-scans*) verändert werden können. Einer der dadurch zugänglichen Messmodi (der B<sup>2</sup>E-*linked-scan*) liefert komplementäre Informationen zu den MIKE-Spektren. Die implementierten Ansteuerungsarten wurden anhand mehrerer, aus der Literatur bekannter Substanzen überprüft und somit das Gerät um vier Analysefunktionen erweitert.

Für Rhodamin B und Rhodamin 110 wurden durch die Analyse der Fragmentierungsmuster Zerfalls-Schemata erstellt, die bis zur Fragmentierung des Xanthengerüsts gehen. Dabei zeigten die Rhodamine, dass unter den verwendeten Messbedingungen sowohl die Abspaltung von CO<sub>2</sub> als auch die Abspaltung von C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> auftritt. Hierbei scheint die Abspaltung von CO<sub>2</sub> bevorzugt gegenüber der Abspaltung von C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> zu sein. Für diese Abspaltungen wurden die *kinetic energy release* (KER)-Werte bestimmt. Es zeigte sich, dass der Verlust von CO<sub>2</sub> einen doppelt so hohen KER-Wert aufweist wie der Verlust von C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>.

Für die Abspaltung von C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> sind zwei Reaktionswege möglich. Hierbei ist sowohl ein radikalischer Mechanismus als auch ein konzertierter Mechanismus möglich. Für die untersuchten Systeme ist der radikalische Mechanismus für die Abspaltung von C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> bevorzugt. Hierbei wird ein Ethylradikal (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) und ein Methylradikal (CH<sub>3</sub>) aus der Diethylaminoseitengruppe abgespalten.

---

Bei den untersuchten funktionalisierten Carboxyanthracenen zeigte sich keine Abspaltung von  $\text{CO}_2$  aus den Carboxylgruppen. Die Anthracene mit Diethylaminogruppe zeigten den erwarteten Verlust von  $\text{C}_3\text{H}_8$ . Auch für diese  $\text{C}_3\text{H}_8$ -Abspaltung wurde der KER-Wert bestimmt. Es zeigte sich, dass dieser um das Eineinhalbfache höher liegt als bei der  $\text{C}_3\text{H}_8$ -Abspaltung aus den Rhodaminen.

Mit der Inkrementmethode nach *Benson et. al* wurden Überschussenergien für die Abspaltungen von 44 Da berechnet. Mit dem Quotienten ( $T^e/E_{0r}$ ) konnte für die Abspaltung von  $\text{CO}_2$  aus den Rhodaminen ermittelt werden, dass ein viergliedriger Übergangszustand wahrscheinlich ist. Gegen die Abspaltung von  $\text{CO}_2$  über einen viergliedrigen Übergangszustand sprechen Überlegungen bezüglich des Ortes der H-Abspaltung und Unsicherheiten bei der Berechnung der Überschussenergie.

# Abstract

The fragmentation reaction of some Rhodamines and functionalised Anthracenes was the subject of this work. The data has been gained at a double focussing mass spectrometer.

A new LabVIEW programm had to be developed to record the data of spectra where the magnetic field strength is coupled to the electric field strength (linked-scan-spectra). By this LabVIEW programm the instrument was extended by four modes of operation. All these modes showed good agreement with published data.

The fragmentation reactions for Rhodamin B and Rhodamine 110 were recorded and fragmentation schemes has been generated. Loss of CO<sub>2</sub> and additional the loss of C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> was found at usual instrument conditions.

The loss of CO<sub>2</sub> seemed to be favoured compared to the loss of C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>. For these fragmentations the kinetic energy release (KER) values has been determined. The KER value of CO<sub>2</sub> loss was found to be twice as high as the value for the C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> loss.

The investigation of the functionalized Anthracenes showed no loss of CO<sub>2</sub> from the carboxylic acids. For the Anthracenes with a diethylaminogroup the expected loss of C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> was found. The KER value for this loss was 1.5 times higher than the value for the same loss from the Rhodamines.

There are two possible reaction pathways to eliminate C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> from the investigated molecules. These are a radical mechanism and a concerted mechanism where C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> is eliminated directly. Evidence for a favoured mechanism via radicals was found in the formation of ethyl and methyl radicals which originate from one diethylamino function.

For the loss of 44 Da the excess energy was estimated by using the increment method published by *Benson et. al.*. The partitioning quotient ( $T^e/E_{0r}$ ) led to the assignment that the transition state of the loss of CO<sub>2</sub> shows the geometry of a 4-membered ring. But uncertainties in the estimation of the excess energies and the consideration of the position the H-loss takes place lead to the result that a 4-membered-ring geometry is not reasonable.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>VII</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>XIII</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>XIII</b>
<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Grundlagen der Massenspektrometrie eines Sektorfeldgerätes</b>	<b>3</b>
2.1. Magnetisches Sektorfeld . . . . .	3
2.2. Elektrisches Sektorfeld . . . . .	4
2.3. Doppelfokussierende Geräte . . . . .	5
2.4. Scantechniken . . . . .	6
2.4.1. Mass analysed Ion Kinetic Energy Spectrometry . . . . .	7
2.4.2. Der B/E-linked-scan . . . . .	7
2.4.3. Der B <sup>2</sup> /E-linked-scan . . . . .	9
2.4.4. Der B <sup>2</sup> E-linked-scan . . . . .	10
2.5. Unimolekulare Reaktionen . . . . .	11
2.6. Elektronenionisation (EI) . . . . .	15
2.7. Metastabile Ionen . . . . .	18
2.8. Kinetic Energy Release (KER) . . . . .	19
2.9. Berechnung von Standardbildungsenthalpien mittels der Inkrementmethode nach <i>Benson</i> . . . . .	22
<b>3. Experimentaltteil</b>	<b>24</b>
3.1. Geräteaufbau . . . . .	24
3.2. Verwendete Geräteparameter . . . . .	26

---

<b>4. Modifikationen am LabVIEW-Programm</b>	<b>29</b>
4.1. Vergleichsmessung zum Testen des Programms . . . . .	32
4.1.1. B/E-linked-scan Testmessungen . . . . .	32
4.1.2. B <sup>2</sup> /E-linked-scan Testmessungen . . . . .	36
4.1.3. B <sup>2</sup> E-linked-scan Testmessungen . . . . .	38
<b>5. Auswertung und Diskussion der Rhodamine</b>	<b>40</b>
5.1. Decarboxyrhodamin B . . . . .	40
5.2. Rhodamin 110 . . . . .	45
5.3. Rhodamin B . . . . .	51
5.4. Rhodamin B-d <sub>20</sub> . . . . .	57
<b>6. Betrachtung der Reaktionsmechanismen der Abspaltung von 44 Da</b>	<b>64</b>
6.1. Zusammenfassung der Hauptzerfallswege . . . . .	70
6.2. Abspaltung des Phenylrings . . . . .	78
<b>7. Kinetic Energy Release (KER) der Abspaltung von 44 Da</b>	<b>80</b>
<b>8. Funktionalisierte Anthracene</b>	<b>93</b>
8.1. 2-Aminoanthracen . . . . .	93
8.2. 2-(Diethylamino)-anthracen . . . . .	96
8.3. 2-(Diethyl-d <sub>10</sub> -amino)-anthracen . . . . .	101
8.4. 2-Carboxyanthracen . . . . .	106
8.5. 9-Carboxyanthracen . . . . .	110
8.6. Vergleich von 2-Carboxyanthracen und 9-Carboxyanthracen . . . . .	113
<b>9. Betrachtung der <i>kinetic energy release</i> (KER)-Werte der C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-Abspaltung aus den funktionalisierten Anthracenen</b>	<b>116</b>
<b>10. Diskussion der Ergebnisse im Kontext mit bereits veröffentlichten Daten</b>	<b>122</b>
10.1. Vergleich der am ICR und am ZAB-2F erhaltenen Ergebnissen . . . . .	122
<b>11. Fazit und Ausblick</b>	<b>128</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>XV</b>

---

<b>A. Synthesen</b>	<b>XXVI</b>
A.1. Synthese des Decarboxyrhodamin B . . . . .	XXVI
A.2. Synthese von Rhodamin B-d <sub>20</sub> . . . . .	XXVII
A.3. Synthese der Diethylaminoanthracene . . . . .	XXIX
<b>B. Anhang</b>	<b>XXXI</b>
B.1. Rhodamine . . . . .	XXXI
B.1.1. Spektren von Decarboxyrhodamin B . . . . .	XXXI
B.1.2. Spektren von Rhodamin 110 . . . . .	XXXVI
B.1.3. Spektren von Rhodamin B . . . . .	XLIII
B.1.4. Spektren von Rhodamin B-d <sub>20</sub> . . . . .	LVII
B.1.5. Zerfallsbäume der Rhodamine . . . . .	LVII
B.2. Anthracene . . . . .	LXI
B.2.1. Spektren von 2-(Diethylamino)-anthracen . . . . .	LXI
B.2.2. Spektren von 2-(Diethyl-d <sub>10</sub> -amino)-anthracen . . . . .	LXII
B.2.3. Spektren von 2-Carboxyanthracen . . . . .	LXV
B.2.4. Spektren von 9-Carboxyanthracen . . . . .	LXXI

# Abbildungsverzeichnis

2.1.	Schematischer Aufbau der EI-Quelle des ZAB-2F. . . . .	16
2.2.	Beispiel für den Potentialverlauf einer Fragmentierungsreaktion, mit auftretenden Energieanteilen. . . . .	20
3.1.	Schematischer Aufbau des <i>Micromass</i> ZAB-2F. . . . .	24
3.2.	MIKE-Spektrum des $M^{+\bullet}$ von Allylmethylether. . . . .	27
4.1.	Graphische Oberfläche der neu erstellten LabVIEW-Steuerkarte . . . . .	30
4.2.	B/E- <i>linked-scan</i> Messung des $M^{+\bullet}$ von Propylbenzol bei $m/z$ 120. . . . .	32
4.3.	B/E- <i>linked-scan</i> Spektrum des $M^{+\bullet}$ von <i>n</i> -Decan bei $m/z$ 142. . . . .	33
4.4.	B/E- <i>linked-scan</i> Spektrum des $M^{+\bullet}$ von <i>n</i> -Octan bei $m/z$ 114. Bei dem mit „#“ gekennzeichneten Signal handelt es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um ein Artefakt. . . . .	35
4.5.	B <sup>2</sup> /E- <i>linked-scan</i> Spektrum des $m/z$ 57 von <i>n</i> -Decan. . . . .	37
4.6.	B <sup>2</sup> E- <i>linked-scan</i> Spektrum des $m/z$ 93 von S-(-)-Limonen. Die mit „#“ gekennzeichneten Signale zeigen Artefakte. . . . .	38
5.1.	Struktur und theoretisch berechnete Masse des Kations von Decarboxyrhodamin B. . . . .	41
5.2.	EI-Massenspektrum von Decarboxyrhodamin B, mit Vergrößerung des Bereichs größer $m/z$ 200. . . . .	42
5.3.	Zerfallsbaum für die im EI-Massenspektrum des Decarboxyrhodamin B auftretenden Fragmente. Die auftretenden Verluste sind in Da angegeben. . . . .	43
5.4.	MIKE-Spektrum des $M^+$ von Decarboxyrhodamin B. . . . .	44
5.5.	Struktur und theoretisch berechnete Masse des Kations von Rhodamin 110. . . . .	45

---

5.6.	EI-Massenspektrum von Rhodamin 110, mit Vergrößerung im Bereich des Molekülions. Das mit „#“gekennzeichnete Signal stellt das doppelt geladene Äquivalent des $m/z$ 285 dar. . . . .	46
5.7.	Zerfallsbaum für die im EI-Massenspektrum des Rhodamin 110 auftretenden Fragmente. Die auftretenden Verluste sind in Da angegeben. . . . .	48
5.8.	MIKE-Spektrum des $[M-H]^+\bullet$ von Rhodamin 110. . . . .	49
5.9.	MIKE-Spektrum des Rhodamin 110-Fragments bei $m/z$ 286. . . . .	50
5.10.	Struktur und theoretisch berechnete Masse des Kations von Rhodamin B. . . . .	51
5.11.	EI-Massenspektrum von Rhodamin B, mit Vergrößerung im Bereich des Molekülions. . . . .	52
5.12.	Zerfallsbaum für die im EI-Massenspektrum des Rhodamin B auftretenden Fragmente. Die auftretenden Verluste sind in Da. . . . .	53
5.13.	MIKE-Spektrum des $[M-H]^+\bullet$ von Rhodamin B. . . . .	54
5.14.	MIKE-Spektrum des Rhodamin B-Fragments bei $m/z$ 398. . . . .	55
5.15.	MIKE-Spektrum des Rhodamin B-Fragments bei $m/z$ 354. . . . .	56
5.16.	Struktur und theoretisch berechnete Masse des Kations von Rhodamin B-d <sub>20</sub> . . . . .	58
5.17.	MIKE-Spektrum des $[M-H]^+\bullet$ von Rhodamin B-d <sub>20</sub> . . . . .	58
5.18.	MIKE-Spektrum des Rhodamin B-d <sub>20</sub> -Fragments bei $m/z$ 418. . . . .	59
5.19.	MIKE-Spektrum des Rhodamin B-d <sub>20</sub> -Fragments bei $m/z$ 410. . . . .	61
6.1.	Mögliche Reaktionswege für die Abspaltung von CO <sub>2</sub> aus den Rhodaminen mit Carboxylfunktion über radikalische Zwischenstufen. . . . .	65
6.2.	Möglicher radikalischer Reaktionsweg für die C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> Abspaltung aus Decarboxyrhodamin B. . . . .	66
6.3.	Möglicher Reaktionsweg über einen zyklischen Übergangszustand für die C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> Abspaltung aus Decarboxyrhodamin B. . . . .	68
6.4.	Zwei Reaktionswege des Rhodamin B, die vorwiegend Abspaltungen von 44 Da zeigen. In Reaktionsweg 2.) wird zuerst CO <sub>2</sub> abgespalten, da dies den bevorzugten Prozess darstellt. . . . .	71
6.5.	Zwei weitere Reaktionswege des Rhodamin B, bei denen der Zweite von kleineren, teilweise radikalischen Spezies geprägt ist. . . . .	73
6.6.	Zwei Reaktionswege des Rhodamin 110. . . . .	75
6.7.	Zwei weitere Reaktionswege des Rhodamin 110. . . . .	77



---

6.8.	Der fünfte Reaktionsweg des Rhodamin 110. . . . .	78
6.9.	Reaktion zur Abspaltung von $\text{CH}_2\text{O}_2$ aus dem $\text{M}^+$ von Rhodamin B. . . . .	79
7.1.	Ermittlung der Standardbildungsenthalpie nach Benson. <b>1</b> zeigt die Struktur von Diethylanilin. <b>2</b> zeigt die Gruppen, in die das Molekül unterteilt wird, um die Standardbildungsenthalpie zu berechnen. . . . .	83
7.2.	Verwendete Gruppen für die Ermittlung der Standardbildungsenthalpie von Rhodamin B nach Benson. . . . .	85
7.3.	Verwendete Gruppen für die Ermittlung der Standardbildungsenthalpie von Rhodamin 110 nach Benson. . . . .	88
7.4.	Möglicher viergliedriger Übergangszustand für die Abspaltung von $\text{CO}_2$ . . . . .	91
8.1.	Struktur und theoretisch berechnete Masse von 2-Aminoanthracen. . . . .	94
8.2.	EI-Massenspektrum des 2-Aminoanthracen. Mit „#“ gekennzeichnete Signale zeigen doppelt geladene Ionen. . . . .	94
8.3.	MIKE Spektrum des $\text{M}^{+\bullet}$ von 2-Aminoanthracen. . . . .	95
8.4.	Strukturen und theoretisch berechnete Massen von 2-(Diethylamino)-anthracen und 2-(Ethylamino)-anthracen. . . . .	97
8.5.	EI-Massenspektrum des Synthesegemischs von 2-(Diethylamino)-anthracen und 2-(Ethylamino)-anthracen. . . . .	98
8.6.	MIKE-Spektrum des $\text{M}^{+\bullet}$ von 2-(Diethylamino)-anthracen. . . . .	99
8.7.	In Schwarz sind die in Abb.: B.44 beobachteten Vorläufer und deren Reaktionswege dargestellt. In Rot werden die möglichen Reaktionswege zur Erzeugung von $m/z$ 205 aus dem $m/z$ 221 gezeigt. . . . .	100
8.8.	MIKE-Spektrum des 2-(Diethylamino)-anthracen-Fragments bei $m/z$ 205. . . . .	100
8.9.	Strukturen und theoretisch berechnete Massen von 2-(Diethyl- $\text{d}_{10}$ -amino)-anthracen und 2-(Ethyl- $\text{d}_5$ -amino)-anthracen. . . . .	102
8.10.	EI-Massenspektrum des Synthesegemischs von 2-(Diethyl- $\text{d}_{10}$ -amino)-anthracen und 2-(Ethyl- $\text{d}_5$ -amino)-anthracen. Mit „#“ gekennzeichnete Signale zeigen doppelt geladene Ionen. . . . .	102
8.11.	MIKE-Spektrum des $\text{M}^{+\bullet}$ von 2-(Diethyl- $\text{d}_{10}$ -amino)-anthracen. . . . .	104
8.12.	MIKE-Spektrum des 2-(Diethyl- $\text{d}_{10}$ -amino)-anthracen-Fragments bei $m/z$ 207. . . . .	105
8.13.	Struktur und theoretisch berechnete Masse von 2-Carboxyanthracen. . . . .	107

---

8.14. EI-Massenspektrum des 2-Carboxyanthracen. Das mit „#“ gekennzeichnete Signal zeigt ein doppelt geladenes Ion. . . . .	107
8.15. MIKE-Spektrum des $M^{+\bullet}$ von 2-Carboxyanthracen. . . . .	108
8.16. Struktur und theoretisch berechnete Masse von 9-Carboxyanthracen. . .	110
8.17. EI-Massenspektrum des 9-Carboxyanthracens. Das mit „#“ gekennzeichnete Signal zeigt ein doppelt geladenes Ion. . . . .	111
8.18. MIKE-Spektrum des $M^{+\bullet}$ von 9-Carboxyanthracen. . . . .	112
8.19. Mögliche Reaktion für die Abspaltung eines Benzolringes aus dem $m/z$ 177 von 2-Carboxyanthracen. . . . .	114
9.1. Resonanzstabilisierung des 2-(Diethylamino)-anthracen nach Propanverlust.	117
9.2. Verwendete Gruppen für die Ermittlung der Standardbildungsenthalpie von 2-(Diethylamino)-anthracen nach Benson. . . . .	118
10.1. In [25] untersuchte Decarboxyrhodamine. . . . .	125
10.2. In [94] untersuchte Anilinderivate mit Diethylaminogruppe. . . . .	126
10.3. In [94] und [95] untersuchte Substanzen mit Diethylaminogruppe. . . . .	126
A.1. Synthese von <i>m</i> -(Diethylamino)-phenol. . . . .	XXVI
A.2. Synthese von Decarboxyrhodamin B. . . . .	XXVII
A.3. Synthese von <i>m</i> -(Diethyl- $d_{10}$ -amino)-phenol. . . . .	XXVIII
A.4. Synthese von Rhodamin B- $d_{20}$ . . . . .	XXVIII
A.5. Synthese von 2-(Diethylamino)-anthracen. . . . .	XXIX
A.6. Synthese von 2-(Diethyl- $d_{10}$ -amino)-anthracen. . . . .	XXX
B.1. $B^2E$ -Vorläuferspektrum des Decarboxyrhodamin B-Fragments bei $m/z$ 371.	XXXI
B.2. MIKE-Spektrum des Decarboxyrhodamin B-Fragments bei $m/z$ 371. . . . .	XXXII
B.3. $B^2E$ -Vorläuferspektrum des Decarboxyrhodamin B-Fragments bei $m/z$ 355.	XXXIII
B.4. $B^2E$ -Vorläuferspektrum des Decarboxyrhodamin B-Fragments bei $m/z$ 322.	XXXIII
B.5. MIKE-Spektrum des Decarboxyrhodamin B-Fragments bei $m/z$ 322. . . . .	XXXIV
B.6. $B^2E$ -Vorläuferspektrum des Decarboxyrhodamin B-Fragments bei $m/z$ 294.	XXXV
B.7. MIKE-Spektrum des Decarboxyrhodamin B-Fragments bei $m/z$ 294. . . . .	XXXV
B.8. $B^2E$ -Vorläuferspektrum des Rhodamin 110 $m/z$ 286. . . . .	XXXVI
B.9. $B^2E$ -Vorläuferspektrum des Rhodamin 110 $m/z$ 285. . . . .	XXXVII
B.10. MIKE-Spektrum des Rhodamin 110-Fragments bei $m/z$ 285. . . . .	XXXVII

---

B.11.B <sup>2</sup> E-Vorläuferspektrum des Rhodamin 110 m/z 270. . . . .	XXXVIII
B.12.MIKE-Spektrum des Rhodamin 110-Fragments bei m/z 270. . . . .	XXXIX
B.13.B <sup>2</sup> E-Vorläuferspektrum des Rhodamin 110 m/z 268. . . . .	XXXIX
B.14.MIKE-Spektrum des Rhodamin 110-Fragments bei m/z 268. . . . .	XL
B.15.B <sup>2</sup> E-Vorläuferspektrum des Rhodamin 110 m/z 257. . . . .	XLI
B.16.MIKE-Spektrum des Rhodamin 110-Fragments bei m/z 257. . . . .	XLI
B.17.B <sup>2</sup> E-Vorläuferspektrum des Rhodamin 110 m/z 240. . . . .	XLII
B.18.MIKE-Spektrum des Rhodamin 110-Fragments bei m/z 240. . . . .	XLII
B.19.B <sup>2</sup> E-Vorläuferspektrum des Rhodamin B-Fragments bei m/z 398. . . . .	XLIII
B.20.B <sup>2</sup> E-Vorläuferspektrum des Rhodamin B-Fragments bei m/z 397. . . . .	XLIV
B.21.MIKE-Spektrum des Rhodamin B-Fragments bei m/z 397. . . . .	XLIV
B.22.B <sup>2</sup> E-Vorläuferspektrum des Rhodamin B-Fragments bei m/z 369. . . . .	XLV
B.23.MIKE-Spektrum des Rhodamin B-Fragments bei m/z 369. . . . .	XLVI
B.24.B <sup>2</sup> E-Vorläuferspektrum des Rhodamin B-Fragments bei m/z 367. . . . .	XLVII
B.25.MIKE-Spektrum des Rhodamin B-Fragments bei m/z 367. . . . .	XLVII
B.26.B <sup>2</sup> E-Vorläuferspektrum des Rhodamin B-Fragments bei m/z 354 mit Ver- größerung des Peaks bei m/z = 397. . . . .	XLVIII
B.27.B <sup>2</sup> E-Vorläuferspektrum des Rhodamin B-Fragments bei m/z 353. . . . .	XLIX
B.28.MIKE-Spektrum des Rhodamin B-Fragments bei m/z 353 mit Vergröße- rung des Peaks der Abspaltung von 44 Da. . . . .	XLIX
B.29.B <sup>2</sup> E-Vorläuferspektrum des Rhodamin B-Fragments bei m/z 326. . . . .	L
B.30.MIKE-Spektrum des Rhodamin B-Fragments bei m/z 326. . . . .	L
B.31.B <sup>2</sup> E-Vorläuferspektrum des Rhodamin B-Fragments bei m/z 309. . . . .	LI
B.32.MIKE-Spektrum des Rhodamin B-Fragments bei m/z 309. . . . .	LII
B.33.B <sup>2</sup> E-Vorläuferspektrum des Rhodamin B-Fragments bei m/z 296. . . . .	LIII
B.34.MIKE-Spektrum des Rhodamin B-Fragments bei m/z 296. . . . .	LIII
B.35.B <sup>2</sup> E-Vorläuferspektrum des Rhodamin B-Fragments bei m/z 282. . . . .	LIV
B.36.MIKE-Spektrum des Rhodamin B-Fragments bei m/z 282. . . . .	LIV
B.37.B <sup>2</sup> E-Vorläuferspektrum des Rhodamin B-d <sub>20</sub> -Fragments bei m/z 418. . . . .	LV
B.38.B <sup>2</sup> E-Vorläuferspektrum des Rhodamin B-d <sub>20</sub> -Fragments bei m/z 410. . . . .	LVI
B.39.MIKE-Spektrum des Rhodamin B-d <sub>20</sub> -Fragments bei m/z 428. . . . .	LVI
B.40.Zerfallsbaum von Rhodamin B. Alle in den metastabilen Prozessen auf- tretenden Vorläufer und Fragmente werden aufgeführt. . . . .	LVIII

---

B.41. Zerfallsbaum von Rhodamin 110. Alle in den metastabilen Prozessen auftretenden Vorläufer und Fragmente werden aufgeführt. . . . .	LIX
B.42. B <sup>2</sup> E-Vorläuferspektrum des 2-(Diethylamino)-anthracen-Fragments bei m/z 234.	LX
B.43. MIKE-Spektrum des 2-(Diethylamino)-anthracen-Fragments bei m/z 234.	LX
B.44. B <sup>2</sup> E-Vorläuferspektrum des 2-(Diethylamino)-anthracen-Fragments bei m/z 205.	LXI
B.45. B <sup>2</sup> E-Vorläuferspektrum des 2-(Diethyl-d <sub>10</sub> -amino)-anthracen-Fragments bei m/z 241. . . . .	LXII
B.46. MIKE-Spektrum des 2-(Diethyl-d <sub>10</sub> -amino)-anthracen-Fragments bei m/z 241.	LXII
B.47. B <sup>2</sup> E-Vorläuferspektrum des 2-(Diethyl-d <sub>10</sub> -amino)-anthracen-Fragments bei m/z 207. . . . .	LXIV
B.48. B <sup>2</sup> E-Vorläuferspektrum des 2-Carboxyanthracen-Fragments bei m/z 205.	LXV
B.49. MIKE-Spektrum des 2-Carboxyanthracen-Fragments bei m/z 205. . . . .	LXV
B.50. B <sup>2</sup> E-Vorläuferspektrum des 2-Carboxyanthracen-Fragments bei m/z 194.	LXVI
B.51. MIKE-Spektrum des 2-Carboxyanthracen-Fragments bei m/z 194. . . . .	LXVII
B.52. B <sup>2</sup> E-Vorläuferspektrum des 2-Carboxyanthracen-Fragments bei m/z 178.	LXVII
B.53. MIKE-Spektrum des 2-Carboxyanthracen-Fragments bei m/z 178. . . . .	LXVIII
B.54. B <sup>2</sup> E-Vorläuferspektrum des 2-Carboxyanthracen-Fragments bei m/z 177.	LXIX
B.55. MIKE-Spektrum des 2-Carboxyanthracen-Fragments bei m/z 177. . . . .	LXIX
B.56. B <sup>2</sup> E-Vorläuferspektrum des 9-Carboxyanthracen-Fragments bei m/z 205.	LXXI
B.57. MIKE-Spektrum des 9-Carboxyanthracen-Fragments bei m/z 205. . . . .	LXXI
B.58. B <sup>2</sup> E-Vorläuferspektrum des 9-Carboxyanthracen-Fragments bei m/z 194.	LXXII
B.59. MIKE-Spektrum des 9-Carboxyanthracen-Fragments bei m/z 194. . . . .	LXXII
B.60. B <sup>2</sup> E-Vorläuferspektrum des 9-Carboxyanthracen-Fragments bei m/z 178.	LXXIII
B.61. MIKE-Spektrum des 9-Carboxyanthracen-Fragments bei m/z 178. . . . .	LXXIV
B.62. B <sup>2</sup> E-Vorläuferspektrum des 9-Carboxyanthracen-Fragments bei m/z 177.	LXXV
B.63. MIKE-Spektrum des 9-Carboxyanthracen-Fragments bei m/z 177. . . . .	LXXV

# Tabellenverzeichnis

2.1. Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Scantechniken. . . . .	12
3.1. Gemessene KER-Werte der Abspaltungen von Allylmethylether und Literaturwerte. . . . .	27
7.1. KER-Werte der Abspaltungen von 44 Da beziehungsweise der deuterierten Analoga aus den verschiedenen Rhodaminen. $\Delta$ KER gibt den Fehler der errechneten KER-Werte an. . . . .	81
7.2. Gruppen, in die das Diethylanilin unterteilt wurde und deren $\Delta H_f$ -Werte. $C_B$ kennzeichnet hier ein Kohlenstoffatom in einem aromatischen Ringsystem. . . . .	83
7.3. Gruppen, in die das Rhodamin B unterteilt wurde und deren $\Delta H_f$ -Werte.	84
7.4. Gruppen, in die das Rhodamin 110 unterteilt wurde und deren $\Delta H_f$ -Werte.	87
7.5. Nach der Methode von <i>Benson</i> berechnete $E_{ex,gesamt}$ -Werte für die Abspaltungen aus dem $[M-H]^+$ . . . . .	89
9.1. KER-Werte der Abspaltungen von $C_3H_8$ beziehungsweise von $C_3D_8$ aus den funktionalisierten Anthracenen. $\Delta$ KER gibt den Fehler der errechneten KER-Werte an. . . . .	116
9.2. Gruppen, in die das 2-(Diethylamino)-anthracen unterteilt wurde und deren $\Delta H_f$ -Werte. Da es keine Daten für das Inkrement $C_B-(C_{BF})_2$ gibt, wurde der Wert von $C_B-(H)$ verwendet. . . . .	118

# Abkürzungsverzeichnis

<b>1. FFR</b>	Erster feldfreier Raum
<b>2. FFR</b>	Zweiter feldfreier Raum
<b>CI</b>	Chemische Ionisation
<b>CID</b>	<i>collision induced dissociation</i>
<b>DNS</b>	Desoxyribonukleinsäure
<b>EI</b>	Elektronenionisation
<b>ESA</b>	<i>electro static analyser</i>
<b>ESI</b>	<i>electro spray ionization</i>
<b>ICR</b>	Ionen-Zyklotron-Resonanz
<b>KER</b>	<i>kinetic energy release</i>
<b>MALDI</b>	<i>matrix-assisted laser desorption ionization</i>
<b>MIKES</b>	<i>mass analysed ion kinetic energy spectrometry</i>
<b>QET</b>	<i>quasi-equilibrium theorie</i>
<b>SEV</b>	Sekundärelektronenvervielfacher

# 1. Einleitung

Die Massenspektrometrie hat sich in den letzten Jahren zu einem der Zugpferde der modernen Analytik entwickelt. Insbesondere die Elektronenionisation (EI)-Massenspektrometrie findet hierbei seit Jahren breite Anwendung. Mit der Entwicklung von doppel-fokussierenden Massenspektrometern [1, 2] stehen leistungsstarke und robuste Geräte zur Verfügung, die auch heute noch zum Standard in der Analytik gehören. Die Entwicklung von Ionisationsverfahren, wie der *matrix-assisted laser desorption ionization* (MALDI) [3] und der *electro spray ionization* (ESI) [4, 5], hat die Massenspektrometrie auch für die Biowissenschaften interessant gemacht: Die Kopplung mit modernen, hochauflösenden Analysatoren wie dem Ionen-Zyklotron-Resonanz (ICR)-Massenspektrometer [6] und der ORBITRAP [7, 8, 9, 10] führen dazu, dass die Massenspektrometrie heutzutage auch in der Analytik von biologisch relevanten Proben wie Proteinen, Lipiden und der Desoxyribonukleinsäure (DNS) [11] eingesetzt wird. Hierbei muss immer beachtet werden, dass die in einem Massenspektrum beobachteten Fragmentierungsprozesse von der Energetik und der Kinetik abhängen. Deshalb stellt ein Massenspektrum nur eine Momentaufnahme innerhalb der Messzeit dar, die mit dem verwendeten Gerät zur Verfügung steht.

Die Rhodaminfarbstoffe finden aufgrund der hohen Fluoreszenzausbeute [12, 13, 14] eine breite Anwendung in den Naturwissenschaften. Insbesondere Rhodamin B wird vielfältig eingesetzt. Es findet unter anderem Verwendung als Farbstoff in scanbaren Farbstofflasern [15] und als Fluoreszenzmarker für die Fluoreszenzmikroskopie [16, 17]. Für Letzteres ist die Auramin-Rhodamin-Färbung von Bedeutung, mit der unter anderem der Erreger von Tuberkulose nachgewiesen wird [18, 19]. Für die Entwicklung supraauflösender Fluoreszenzmikroskopie [20] erhielt *S. Hell* 2014 den Nobelpreis.

In Massenspektren zeigt das Rhodamin B zweimal den Verlust von 44 Da [21, 22]. Einer dieser Verluste wird in massenspektrometrischen Datenbanken oft der Abspaltung von CO<sub>2</sub> zugeordnet. Mittels hochauflösender Massenspektrometrie konnte an einem ICR-System allerdings gezeigt werden, dass unter den am ICR verwendeten Parametern

beide Abspaltungen  $C_3H_8$  zugeordnet werden müssen [23, 24]. Zudem konnte gezeigt werden, dass die  $C_3H_8$ -Abspaltung aus den Diethylaminogruppen stammt [25].

Um den zugrundeliegenden Mechanismus genauer zu untersuchen, sollen in dieser Arbeit verschiedene Rhodamine und substituierte Anthracene an einem Sektorfeldmassenspektrometer vermessen werden. Die substituierten Anthracene stellen hierbei Modellsysteme dar, die es durch unterschiedliche Substituierungsmuster ermöglichen, den Einfluss der funktionellen Gruppen auf die Reaktion zu betrachten. Das Augenmerk soll dabei auf Zerfallsreaktionen der gebildeten Ionen gelegt werden, die einige Mikrosekunden nach Verlassen der Ionenquelle auftreten und über verschiedene Untersuchungsmethoden analysiert werden. Für eine der hauptsächlich verwendeten Methoden (*B<sup>2</sup>E-linked-scan*) musste zuvor ein Programm für die digitale Ansteuerung des verwendeten Massenspektrometers entwickelt werden. Weiterhin werden die *KER*-Werte der Abspaltung von 44 Da betrachtet, um Informationen über die Rückreaktionsbarriere und somit über einen Teil der Energetik der Fragmentierungsreaktion zu erhalten. Für die  $C_3H_8$  Abspaltung sind sowohl ein radikalischer als auch ein Mechanismus, der über einen zyklischen Übergangszustand verläuft, denkbar. Bei dem radikalischen Mechanismus würde der Verlust von  $C_3H_8$  über die Abspaltung eines Ethylradikals (29 Da,  $C_2H_5$ ) und eines Methylradikals (15 Da,  $CH_3$ ) realisiert werden. Bei der Ausbildung eines zyklischen Übergangszustandes würde hingegen das  $C_3H_8$  direkt als *n*-Propanmolekül abgespalten werden.

Weiterhin sollte mit der Methode nach *Benson* [26] die Exzessenergien abgeschätzt werden, um mittels des Quotienten ( $T^e/E_{0r}$ ) [27] eine Aussage über den Übergangszustand treffen zu können.



# 2. Grundlagen der Massenspektrometrie eines Sektorfeldgerätes

## 2.1. Magnetisches Sektorfeld

Das erste Massenspektrometer, erbaut von *J.J. Thomson* [28], nutzte bereits ein magnetisches Sektorfeld, um Ionen nach ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis aufzutrennen. Mit diesem konnte *Thomson* die Existenz von Isotopen nachweisen, allerdings ohne selbst zu wissen, was seine Entdeckung bedeutete. Erst *Aston* konnte 1919 nachweisen, dass für viele Elemente verschiedene Isotope existieren [29].

In einem magnetischen Sektorfeld werden die erzeugten Ionen anhand ihres Impulses aufgetrennt. Auf Teilchen mit der Ladung  $q = ze$  und der Geschwindigkeit  $\vec{v}$  wirkt in einem konstanten Magnetfeld  $\vec{B}$  die Lorentzkraft  $\vec{F}_L$ .

$$\vec{F}_L = q\vec{v} \times \vec{B} \quad (2.1)$$

Die Kraft, die das Magnetfeld auf das geladene Teilchen ausübt, steht senkrecht  $\perp$  zum Magnetfeldvektor  $\vec{B}$  und zum Geschwindigkeitsvektor  $\vec{v}$ . Wird nun ein Ion senkrecht zum Magnetfeld eingebracht, so wird dieses auf eine Kreisbahn mit dem Radius  $r_m$  gelenkt. Auf dieser Kreisbahn ist die Lorentzkraft ( $\vec{F}_L$ ) gleich der Zentripetalkraft( $\vec{F}_c$ ).

$$\vec{F}_L = q\vec{v} \times \vec{B} = \frac{m\vec{v}^2}{r_m} = \vec{F}_c \quad (2.2)$$

Durch Umformung ergibt sich für den Radius  $r_m$ :

$$r_m = \frac{m\vec{v}}{q\vec{B}} = \frac{\vec{p}}{q\vec{B}} \quad (2.3)$$

## 2. Grundlagen der Massenspektrometrie eines Sektorfeldgerätes

---

Aus Gleichung 2.3 ist ersichtlich, dass in einem magnetischen Sektorfeld die Auftrennung der Massen anhand des Quotienten aus Impuls  $\vec{p}$  und der Ladung  $q$  erfolgt. Setzt man nun für die Ladung  $q = ze$  und für die Geschwindigkeit  $v = \sqrt{\frac{2q\vec{U}_{acc}}{m}}$  (mit der Beschleunigungsspannung  $U_{acc}$ ) ein, ergibt sich:

$$r_m = \sqrt{\frac{2m\vec{U}_{acc}}{\vec{B}^2 ze}} \quad (2.4)$$

Formel 2.4 zeigt die Quadratwurzelabhängigkeit der Impulsauftrennung. Da in einem Massenspektrum normalerweise die Auftrennung anhand des Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses dargestellt wird, muss Gleichung 2.4 noch umgestellt werden:

$$\frac{m}{z} = \frac{r_m^2 \vec{B}^2 e}{2U_{acc}} \quad (2.5)$$

Aufgrund der räumlichen Ausdehnung des Ionisationsortes in der Ionenquelle und der thermischen Eigenbewegung der Teilchen (Geschwindigkeitsverteilung nach MAXWELL-BOLTZMANN) werden Ionen mit unterschiedlichen kinetischen Energien gebildet. Diese passieren den Magnetsektor in unterschiedlichen Bahnen und führen dadurch zu einer Signalverbreiterung. Der Signalverbreiterung kann über zwei verschiedene Wege entgegen gewirkt werden, die auch miteinander kombinierbar sind. Die erste Möglichkeit ist einen Spalt einzubauen, der nur Ionen auf einer bestimmten Flugbahn passieren lässt. Das ist baulich einfach zu verwirklichen, hat aber den Nachteil, dass die Intensität des Spektrums abnimmt, weil weniger Ionen durchgelassen werden. Die zweite Möglichkeit besteht darin, dem Magnetsektor einen elektrischen Sektor vor- oder nachzuschalten; dies wird in doppelfokussierenden Geräten verwendet.

### 2.2. Elektrisches Sektorfeld

Das elektrische Sektorfeld oder auch *electro static analyser* (ESA) besteht aus zwei gegenüberliegenden Zylindersegmenten mit gegensätzlicher Ladung. Die Feldstärke  $\vec{E}_r$  des elektrischen Feldes ist bei gegebener Spannung eine Funktion des Zylinderradius:

$$\vec{E}_r = \frac{2U_0}{r \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)} \quad (2.6)$$

## 2. Grundlagen der Massenspektrometrie eines Sektorfeldgerätes

---

Hierbei ist  $U_0$  die angelegte Spannung,  $r_1$  der innere Radius und  $r_2$  der äußere Radius. Beim elektrischen Sektorfeld muss, analog zum magnetischen Sektorfeld, ebenfalls die Kraft im elektrischen Feld ( $\vec{F}_E$ ) gleich der Zentripetalkraft ( $\vec{F}_c$ ) sein, um die Ionen auf eine Kreisbahn zu zwingen.

$$\vec{F}_E = q\vec{E}_r = \frac{mv^2}{r} = \vec{F}_c \quad (2.7)$$

Durch Umstellen von Gl. 2.7 und einsetzen von  $q = ze$  ergibt sich:

$$r = \frac{mv^2}{q\vec{E}_r} = \frac{mv^2}{ze\vec{E}_r} = \frac{mv^2}{2} \frac{2}{ze\vec{E}_r} = E_{kin} \frac{2}{ze\vec{E}_r} \quad (2.8)$$

Wie in Gleichung 2.8 ersichtlich wird, werden die Ionen im [ESA](#) unabhängig von der Masse anhand des Quotienten von kinetischer Energie zu Ladung aufgetrennt.

### 2.3. Doppelfokussierende Geräte

Doppelfokussierende Geräte wurden entwickelt, um die jeweiligen Nachteile der einzelnen Sektoren zu kompensieren. So kann durch die Kombination eines Magnetsektors mit einem elektrischen Sektor die Energiedispersion des Magnetfeldes durch die Energiedispersion des elektrischen Feldes ausgeglichen werden. Sofern die Radien und Winkel der Sektoren und deren Ausrichtung zueinander die jeweiligen Fokussierungseigenschaften nicht beeinträchtigen, erhält man ein ionenoptisches System, mit dem die Ionen auf einen Punkt fokussiert werden können. Diese sogenannte Doppelfokussierung führt dazu, dass selbst Ionen, die die Ionenquelle mit leicht unterschiedlichen Richtungen und mit leicht unterschiedlichen kinetischen Energien verlassen, auf einen Bildpunkt fokussiert werden. Durch die Doppelfokussierung lässt sich das Auflösungsvermögen eines Magnetsektorfeldgerätes um den Faktor zehn erhöhen.

Im Laufe der Jahre wurden verschiedene Geometrien für doppelfokussierende Sektorfeldgeräte entwickelt, zwei der wichtigsten sollen hier kurz vorgestellt werden. Mattauch und Herzog stellten 1934 ihren *Massenspektrographen* [1] vor, der aus einem [ESA](#) mit einem Winkel von  $31^\circ 5'$  und einem Magnetsektor mit einem Winkel von  $90^\circ$  bestand. Hierbei wurde das Magnetfeld konstant gehalten und die Sektoren waren so angeordnet, dass die Ionen einer Trajektorie mit "S"-Form folgen [1]. Dieses Massenspektrometer

## 2. Grundlagen der Massenspektrometrie eines Sektorfeldgerätes

---

bildet Ionen eines bestimmten, relativ großen Massenbereiches simultan auf einer Bildebene ab, was zur damaligen Zeit die Aufnahme des Spektrums durch eine Fotoplatte ermöglichte. Hierbei wurde für die gesamte Bildebene die Doppelfokussierung erreicht, wodurch ein Auflösungsvermögen von größer 10000 erreicht wurde.

Einen etwas anderen Ansatz verfolgten Nier und Johnson, die 1953 ein eigenes Design für ein doppelfokussierendes Massenspektrometer vorstellten [2]. Hierbei wird ein  $90^\circ$  [ESA](#) vor einem  $60^\circ$  Magnetsektor angeordnet, der gescant werden kann. Die Sektoren sind so angeordnet, dass die Ionen einer Trajektorie mit "C"-Form folgen. Im Gegensatz zur Mattauch-Herzog-Geometrie werden hierbei die Ionen mit unterschiedlichen Masse-zu-Ladungs-Verhältnissen nacheinander auf einen Punktdetektor abgebildet. Diese Methode stellte sich als vorteilhaft für die Verwendung von UV-Schreibern bzw. später für die elektronische Datenakquisition heraus. Das in dieser Arbeit verwendete Gerät ist in einer inversen Nier-Johnson-Geometrie aufgebaut, bei der das Magnetfeld vor dem [ESA](#) angeordnet ist. Auf diesen Geräteaufbau wird im Kapitel [Geräteaufbau](#) weiter eingegangen.

### 2.4. Scantechniken

Im Folgenden werden die verschiedenen Scantechniken vorgestellt, die in dieser Arbeit verwendet wurden. Dies sind die *mass analysed ion kinetic energy spectrometry* ([MIKES](#)), die *B/E-linked-scan*-, *B<sup>2</sup>/E-linked-scan*- und die *B<sup>2</sup>E-linked-scan*-Techniken. Alle diese Scantechniken dienen zur Detektion metastabiler Ionen. Metastabile Ionen sind Ionen, die nach dem Verlassen der Ionenquelle während der Flugzeit durch das Massenspektrometer dissoziieren. Zusätzlich zu den vier hier Vorgestellten gibt es weitere Scantechniken wie *ion kinetic energy spectrometry* ([IKES](#), funktioniert wie [MIKES](#), aber in Geräten mit E-B-Geometrie), diverse Scantechniken bei denen die Beschleunigungsspannung variiert wird und weitere *linked-scans* bei denen unterschiedliche Verhältnisse vom Magnetfeld und dem elektrischen Feld konstant gehalten werden. Auf die letzteren Scantechniken soll im Folgenden aber nicht weiter eingegangen werden, da diese im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit nicht verwendet wurden.

### 2.4.1. Mass analysed Ion Kinetic Energy Spectrometry

Für die **MIKES** ist ein Sektorfeldgerät mit B-E-Geometrie nötig. Es wird zuerst ein Vorläuferion mit dem Magneten ausgewählt, das im zweiten feldfreien Raum (2. FFR) metastabil zerfallen kann. Durch Variation der **ESA**-Spannung werden die entstandenen Ionen nach ihrer kinetischen Energie aufgetrennt. Die entstandenen Fragmente besitzen eine geringere kinetische Energie als das Vorläuferion, da dessen mitgegebene kinetische Energie auf beide Fragmente aufgeteilt wird. Deshalb treten die Fragmentionen bei geringeren Spannungen des **ESA** auf. Hierbei gilt:

$$E_2 = \frac{m_2 E_1}{m_1} \quad (2.9)$$

Mit  $m_1$  = Masse des Vorläuferions,  $m_2$  = Masse des Fragmentions,  $E_1$  = **ESA**-Spannung bei der das Vorläuferion beobachtet wird und  $E_2$  = **ESA**-Spannung bei der das Fragmention beobachtet wird.

Aus Gleichung 2.9 ist ersichtlich, dass bei Kenntnis von  $m_1$  die Masse des Fragmentions auf einfache Weise berechnet werden kann.

Der beobachtete Peak im **MIKES** für das Fragmention ist durch den *kinetic energy release* (**KER**) verbreitert.

$$\Delta E_{kin} = \sqrt{\frac{4m_2 m_3 T E_1}{m_1^2}} \quad (2.10)$$

Mit  $T$  = **KER** und  $m_3$  = Masse des abgespaltenen Radikals oder neutralen Moleküls.

Aus der Signalbreite kann der **KER** berechnet werden. Auf diese Berechnung wird im Kapitel **Kinetic Energy Release (KER)** genauer eingegangen. Diese Größe ist für die Untersuchung von Elementarreaktionen von grundsätzlicher Bedeutung [30, 31].

### 2.4.2. Der B/E-linked-scan

Eine Scantechnik mit der sich Fragmentionen eines bestimmten Vorläuferions (im ersten feldfreien Raum) messen lassen, wurde erstmals von **BOYD** und **BEYNON** im Jahre 1977 erwähnt [32]. Bei dieser Technik werden das Verhältnis des Magnetfeldes **B** und das elektrische Feldes **E** konstant gehalten.

Auch wenn bei der Vorstellung der Methode nur theoretische Überlegungen zu Grunde lagen, so wurden schnell die Vorteile einer solchen Scantechnik erkannt und es wurden sehr bald erste Messergebnisse veröffentlicht [33]. Es folgte eine detaillierte Studie zu der

## 2. Grundlagen der Massenspektrometrie eines Sektorfeldgerätes

---

Methode des *B/E-linked-scan*, in der die zu Grunde liegende Theorie genauer betrachtet wurde [34].

Ein Vorläuferion  $m_1$  mit der Geschwindigkeit  $v$  kann den Magnetsektor mit dem Radius  $r_B$  und einer Magnetfeldstärke von  $B_1$  bei einer gegebenen Beschleunigungsspannung  $U_{acc}$  genau dann passieren, wenn folgende Bedingung erfüllt ist:

$$\frac{m_1 v^2}{r_B} = B_1 e v \quad (2.11)$$

beziehungsweise

$$\frac{m_1}{e} = \frac{r_B B_1^2}{2U_{acc}} = \frac{r_B^2 B_1^2}{r_E E_1} \quad (2.12)$$

Weiterhin kann das Ion  $m_1$  den elektrischen Sektor mit dem Radius  $r_E$  bei einem elektrischen Feld von  $E_1$  passieren, wenn gilt:

$$\frac{m_1 v^2}{r_E} = e E_1 \quad (2.13)$$

oder

$$2U_{acc} = r_E E_1 \quad (2.14)$$

Zerfällt das Ion  $m_1$  im ersten feldfreien Raum zum Fragmention  $m_2$ , das dann eine Geschwindigkeit von  $v$  besitzt, so kann dieses den Magnetsektor passieren wenn

$$\frac{m_2 v^2}{r_B} = B_2 e v \quad (2.15)$$

beziehungsweise

$$B_2 = \left(\frac{m_2}{m_1}\right) B_1 \Rightarrow \frac{B_2}{B_1} = \frac{m_2}{m_1} \quad (2.16)$$

gilt. Der elektrische Sektor kann von  $m_2$  passiert werden, wenn folgendes gilt:

$$E_2 = \left(\frac{m_2}{m_1}\right) E_1 \Rightarrow \frac{E_2}{E_1} = \frac{m_2}{m_1} \quad (2.17)$$

Aus den Gleichungen 2.16 und 2.17 kann ersehen werden, dass alle Fragmentionen für ein Vorläuferion  $m_1$  detektiert werden, wenn die Felder in einem Verhältnis von B/E gescant werden.

## 2. Grundlagen der Massenspektrometrie eines Sektorfeldgerätes

---

Die Signale, die bei einem *B/E-linked-scan* erhalten werden, sollten sehr schmal sein, da angenommen wurde, dass diese nicht durch den **KER** verbreitert werden [34]. Allerdings ist diese Betrachtung nicht immer zutreffend. Bei Zerfällen mit einem großen **KER** wird eine deutliche Verbreiterung der Peaks beobachtet [35]. Zudem haben noch weitere experimentelle Parameter Einfluss auf die Peakbreite. Unter Ausnutzung aller Methoden zur Verringerung der Peakbreiten kann für einen *B/E-linked-scan* eine Auflösung von 2000 erreicht werden [35].

Wie für jedes Scanverfahren ist es auch beim *B/E-linked-scan* möglich, dass Artefakte auftreten. Durch das Scannen des Magnetfeldes können, wie bei der Aufnahme eines normalen Massenspektrums, Ionen in den zweiten feldfreien Raum gelangen. Diese Ionen können zu Artefakten führen, wenn diese dort zerfallen und ein Fragment bilden, das die richtige kinetische Energie besitzt um das elektrische Feld zu passieren. Es gibt aber Möglichkeiten zu berechnen, ob ein auftretendes Signal ein Artefakt darstellt [36]. Diese Berechnung wird später in Kapitel *B/E-linked-scan Testmessungen* angewendet.

### 2.4.3. Der $B^2/E$ -linked-scan

In der gleichen Veröffentlichung, in der der *B/E-linked-scan* erstmals vorgestellt wurde, erfolgte auch die Vorstellung des  $B^2/E$ -linked-scans [32]. Der  $B^2/E$ -linked-scan zeigt für ein ausgewähltes Ion alle Vorläufer, die im ersten feldfreien Raum zu diesem Ion zerfallen. Im Gegensatz zum *B/E-linked-scan* bleibt hier die Information über eine Freisetzung kinetischer Energie erhalten. Daher kann, wie bei den MIKE-Spektren, ein **KER** bestimmt werden [32, 35].

Es gilt grundsätzlich für ein doppelfokussierendes Massenspektrometer mit einem Magnetsektor und einem elektrischen Sektor, dass ein Vorläuferion  $m_1$  mit der Geschwindigkeit  $v$  den Magnetsektor mit dem Radius  $r_B$  und einer Magnetfeldstärke von  $B_1$  bei einer gegebenen Beschleunigungsspannung  $U_{acc}$  genau dann passiert, wenn folgende Bedingung erfüllt ist:

$$\frac{m_1 v^2}{r_B} = B_1 e v \quad (2.18)$$

beziehungsweise

$$\frac{m_1}{e} = \frac{r_B B_1^2}{2U_{acc}} = \frac{r_B^2 B_1^2}{r_E E_1} \quad (2.19)$$

## 2. Grundlagen der Massenspektrometrie eines Sektorfeldgerätes

---

Anschließend kann das Ion  $m_1$  den elektrischen Sektor mit dem Radius  $r_E$  bei einem elektrischen Feld von  $E_1$  passieren, sofern gilt:

$$\frac{m_1 v^2}{r_E} = e E_1 \quad (2.20)$$

oder

$$2U_{acc} = r_E E_1 \quad (2.21)$$

Unter der Annahme, dass ein Ion  $m_2$  im ersten feldfreien Raum von verschiedenen Vorläufern gebildet wird, so können diese Vorläufer nur transmittiert werden, wenn die vorher aufgestellten Gleichungen durch Werte von  $B_2$  und  $E_2$ , in einem Scan mit konstantem Verhältnis erfüllt werden. Durch Eliminierung von  $v$  aus den Gleichungen ergeben sich die Werte für  $B$  und  $E$ , die für diese Scantechnik benötigt werden [34].

$$\frac{m_2}{e} = \left( \frac{r_B^2 B_2^2}{r_E E_2} \right) \quad (2.22)$$

oder auch

$$E_2 = \left( \frac{e r_B^2}{m_2 r_E} \right) B_2^2 \quad (2.23)$$

Die so erhaltenen Spektren liefern komplementäre Informationen zu den *B/E-linked-scans*. Wie bei allen Spektren, die über gleichzeitiges Steuern des Magnetfeldes und des elektrischen Feldes entstehen, können auch in den *B<sup>2</sup>/E-linked-scan*-Spektren Artefakte auftreten. Die Effekte, die für das Auftreten von Artefaktpeaks verantwortlich sind, wurden bereits am Ende des Kapitels 2.4.2 erläutert.

### 2.4.4. Der B<sup>2</sup>E-linked-scan

Die *B<sup>2</sup>E-linked-scan*-Technik wurde 1981 von BOYD, PORTER und BEYNON vorgestellt [37]. Diese ermöglicht es, Vorläufer von Ionen, die im zweiten feldfreien Raum gebildet werden, zu detektieren. Das geschieht, indem das Verhältnis vom Quadrat des Magnetfeldes multipliziert mit dem elektrischen Feld konstant gehalten wird.

Im Folgenden wird ein stabiles Ion  $m_2^+$  betrachtet, das in der Quelle gebildet wird und den Magnetsektor beim Wert

$$B_1 = k_1 \sqrt{m_2} \quad (2.24)$$



## 2. Grundlagen der Massenspektrometrie eines Sektorfeldgerätes

---

und den elektrischen Sektor bei

$$E_1 = k_2 U_{acc} \quad (2.25)$$

passiert. Hierbei sind  $k_1$  und  $k_2$  Konstanten und  $U_{acc}$  die Beschleunigungsspannung. Zudem wird ein Ion  $m_1^+$  betrachtet, das den Magnetsektor bei

$$B_2 = k_1 \sqrt{m_1} \quad (2.26)$$

passiert und dann zu  $m_2^+$  fragmentiert. Das hierbei gebildete  $m_2^+$  passiert den elektrischen Sektor, wenn  $E_2$  den Wert

$$E_2 = k_2 U_{acc} \frac{m_2}{m_1} \quad (2.27)$$

annimmt. Die Werte für  $B^2E$  ergeben sich zu:

$$B_1^2 E_1 = k_1^2 m_2 k_2 U_{acc} \quad (2.28)$$

$$B_2^2 E_2 = k_1^2 m_1 k_2 U_{acc} \frac{m_2}{m_1} \quad (2.29)$$

Nach Kürzen von  $m_1$  aus Formel 2.29 für  $B_2^2 E_2$  zeigt sich:

$$B_1^2 E_1 = k_1^2 m_2 k_2 U_{acc} = B_2^2 E_2 \quad (2.30)$$

Dies bedeutet, dass  $B^2E$  einen konstanten Wert für die Transmission des Ions  $m_2^+$  annimmt und somit unabhängig von der Masse  $m_1^+$  ist. Dadurch wird ein Scan bei konstantem  $B^2E$  ein Spektrum ergeben, in dem alle Vorläuferionen für  $m_2^+$  auftreten. Beim scannen mit konstantem  $B^2E$  werden Ionen diskriminiert, die beim Zerfall zusätzliche kinetische Energie erhalten haben. Hierdurch sind die erhaltenen Signale viel schmäler als bei der B/E-linked-scan-Technik, die Fragmentationen im ersten feldfreien Raum (1. FFR) zeigt. Dadurch wird eine höhere Auflösung der Signale ca. um den Faktor 4.5 [37] im Vergleich zu B/E erzielt.

### 2.5. Unimolekulare Reaktionen

Unimolekulare Reaktionen stellen den einfachsten Typ von Gasphasenreaktionen dar. Aufgrund der Druckverhältnisse innerhalb eines Massenspektrometers sind unimolekulare Reaktionen die vorwiegend auftretenden Reaktionen. Der niedrige Druck sorgt für

## 2. Grundlagen der Massenspektrometrie eines Sektorfeldgerätes

---

**Tabelle 2.1.:** Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Scantechniken.

Scantechnik	Bildungsort der Ionen	Informationsgewinn über
MIKES	Zweiter feldfreier Raum	Fragmentierung
B <sup>2</sup> E	Zweiter feldfreier Raum	Vorläufer
B/E	Erster feldfreier Raum	Fragmentierung
B <sup>2</sup> /E	Erster feldfreier Raum	Vorläufer

große mittlere freie Weglängen der Ionen (bei  $10^{-7}$  mbar ungefähr 1 km), woraus eine sehr geringe Wahrscheinlichkeit für Wechselwirkungen zwischen den Ionen resultiert. Aufgrund dieser Verhältnisse kann von isolierten Ionen in der Gasphase ausgegangen werden.

Für die Berechnung der Ratenkonstanten  $k_{uni}$  dieser Reaktionen wurden verschiedenen Theorien aufgestellt, die mit der Zeit erweitert und verbessert wurden. Als universell einsetzbar hat sich dabei die RRKM-Theorie erwiesen, die die Reaktionen angeregter Moleküle anhand statistischer Überlegungen unter Einbeziehung der quantisierten Freiheitsgrade betrachtet. RRKM steht hierbei für Rice, Ramsperger, Kassel und Marcus, die diese Theorie aufgestellt haben [38, 39, 40].

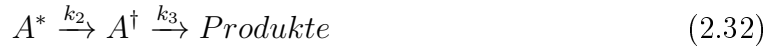
Für die Massenspektrometrie ist die Verwendung der *quasi-equilibrium theorie* (QET) (entwickelt von Rosentock [41]) weit verbreitet. Diese unterscheidet sich allerdings nur marginal von der RRKM-Theorie. Der wichtigste Unterschied ist die Art der Bildung des angeregten Teilchens. In der RRKM-Theorie wird das angeregte, neutrale Teilchen durch Stoßaktivierung gebildet, wie in 2.31 dargestellt. In der QET wird das Konzept dahingehend erweitert, dass es auch für ionische Spezies gilt und das angeregte Teilchen auch durch andere Prozesse als Stoßaktivierung gebildet werden kann.

Die angeregten Teilchen ( $A^*$ ) stellen alle Teilchen dar, die theoretisch genug Energie besitzen, um zu den Produkten zu reagieren. Allerdings gibt es eine Vielzahl an Möglichkeiten, diese Energie auf die internen Freiheitsgrade zu verteilen. In der RRKM-Theorie wird deshalb zwischen den angeregten Teilchen und dem aktivierten Komplex unterschieden (siehe hierzu Gleichung 2.32). Der aktivierte Komplex ( $A^\ddagger$ ) bezeichnet alle Teilchen, die Energie in den für die Reaktion benötigten Freiheitsgraden besitzen. Es kann also von einem Intermediat zwischen dem Reaktanden und den Produkten gesprochen werden.



## 2. Grundlagen der Massenspektrometrie eines Sektorfeldgerätes

---



Im Folgenden wird näher auf die QET-Theorie eingegangen. Für die QET-Theorie werden vier Grundannahmen gemacht:

- (i) Die Zeit, die für die Dissoziation benötigt wird, ist lang im Vergleich zu der Zeit, die zur Bildung der angeregten Spezies benötigt wird.
- (ii) Die Zeit, die für die Dissoziation benötigt wird, ist lang im Vergleich zu der Zeit, die für die Verteilung der Energie auf die internen Freiheitsgrade benötigt wird.
- (iii) Die angeregte Spezies kann als isoliertes Teilchen betrachtet werden, das in einem inneren Gleichgewicht steht. Hierdurch können die Teilchen als mikrokanonisches Ensemble behandelt werden.
- (iv) Die beobachteten Produkte entstehen durch konkurrierende oder konsekutive unimolekulare Reaktionen.

Da in der QET-Theorie die Verteilung der Energie über die zur Verfügung stehenden Freiheitsgrade von besonderer Bedeutung ist, muss zwischen dem Anteil an Energie, der nicht zur Verteilung zur Verfügung steht (fixierte Energie) und der frei verteilbaren Energie unterschieden werden. Als fixierte Energie muss die Nullpunktsenergie der Schwingungen angesehen werden. Weiterhin hat die Translationsenergie des Moleküls als Gesamtheit keinen Einfluss auf die Zerfallsrate einer unimolekularen Reaktion, wodurch diese Energie ebenfalls als fixiert angenommen werden kann. Dem gegenüber steht die frei verteilbare Energie. Als diese kann zum Beispiel die Schwingungsenergie (abgesehen von der Nullpunktsenergie) angesehen werden.

Für die Rotationsenergie ist die Betrachtung etwas komplizierter. Hierbei müssen drei Fälle betrachtet werden. Die Rotationsfreiheitsgrade können entweder aktiv, adiabatisch oder inaktiv sein. Aktive Rotationsfreiheitsgrade können ihre Energie frei verteilen und somit zur Bildung des aktivierten Komplex beitragen. Adiabatische Rotationsfreiheitsgrade bleiben während der Reaktion im selben Zustand, wodurch kein freier Austausch der Rotationsenergie möglich ist. Allerdings gehen diese Freiheitsgrade als konstanter Faktor in die Berechnung der Ratenkonstante ein. Inaktive Rotationsfreiheitsgrade tauschen keinerlei Energie mit anderen Freiheitsgraden aus, wodurch diese zur fixierten Energie hinzugezählt werden können.

Es ergibt sich für die RRKM-Theorie Gleichung 2.33.

$$k_{uni} = \frac{\sigma W^\dagger(E - E_0 - E_{rot}(j))}{h\rho(E - E_{rot}(j))} \quad (2.33)$$

## 2. Grundlagen der Massenspektrometrie eines Sektorfeldgerätes

---

Hierbei ist  $h$  das Planck'sche Wirkungsquantum,  $\sigma$  die Entartung der Reaktionswege (Anzahl der Reaktionswege, die zum selben Produkt führen),  $W^\dagger(E - E_0 - E_{rot}(j))$  die Summe aller Zustände im aktivierten Komplex zwischen 0 und  $E - E_0 - E_{rot}(j)$ ,  $\rho(E - E_{rot}(j))$  die Zustandsdichte der Zustände mit der Energie  $E$  am Reaktanden (Zustände, die nicht zu den Produkten reagieren),  $E_0$  die Aktivierungsenergie der Reaktion,  $E$  die Anregungsenergie und  $E_{rot}(j)$  ist die auf die Rotationsfreiheitsgrade verteilte Energie.

Die Summe der Zustände hat, wie aus Gleichung 2.33 ersichtlich, einen großen Einfluss auf die Reaktionsrate. Somit ist es auch interessant, Effekte auf diese Anzahl zu betrachten. Ein aktivierter Komplex mit strikten sterischen Anforderungen (zum Beispiel bei einem zyklischen Übergangszustand) zeigt eine geringere Zunahme der Anzahl der Zustände bei Erhöhung der Anregungsenergie, als ein aktivierter Komplex ohne strikte sterische Anforderungen (zum Beispiel bei einer homolytischen Bindungsspaltung). Ein aktivierter Komplex, mit strikten sterischen Anforderungen, wird auch *tight complex* genannt. Ein aktivierter Komplex ohne diese sterischen Anforderungen wird *loose complex* genannt. Somit spielt die „relative tightness“ des aktivierten Komplexes eine große Rolle in Bezug auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Dem entgegen wirkt der sogenannte *degrees of freedom effect*. Je mehr Freiheitsgrade dem Molekül zur Verfügung stehen, um die Energie umzuverteilen, desto langsamer läuft die Reaktion ab. Das bedeutet, dass die Ratenkonstante sinkt, je mehr Freiheitsgrade zur Verfügung stehen.

In Voraussetzung (iv) wird klargestellt, dass die beobachteten Produkte durch konkurrierende oder konsekutive Reaktionen entstehen. Die dazugehörigen Reaktionswege konkurrieren bei einer gegebenen Energie. Dabei gilt, dass Reaktionswege, die eine höhere Aktivierungsenergie benötigen, mit einer geringeren Reaktionsrate ablaufen, als Reaktionswege mit geringerer Aktivierungsenergie. Reaktionswege, die über eine Umlagerung verlaufen, besitzen meist eine niedrigere Aktivierungsenergie als Reaktionswege die einen Bindungsbruch enthalten. Daher wird der Bindungsbruch bei Erhöhung der Anregungsenergie gegenüber der Umlagerung immer mehr bevorzugt.

Drei Effekte haben Einfluss auf die Messung der unimolekularen Ratenkonstanten, denen immer Beachtung geschenkt werden sollte. Um eine Ratenkonstante bestimmen zu können, muss die Reaktion schnell genug ablaufen, um innerhalb der vom Messinstrument vorgegebenen Zeitskala beobachtet werden zu können. Um eine Reaktion beobachten zu können, muss der Reaktion also mehr Energie als die Aktivierungsenergie zugeführt werden. Der dadurch entstehende Effekt wird *kinetic shift* genannt. Der

## 2. Grundlagen der Massenspektrometrie eines Sektorfeldgerätes

---

*kinetic shift* steigt mit der Anzahl der Freiheitsgrade, der Höhe der Aktivierungsenergie und der „tightness“ des aktivierten Komplexes. Dem entgegen steht der *thermal shift*, bei dem eine geringere Menge an Energie als die Menge der Aktivierungsenergie, aufgenommen wird, um die Reaktion zu beobachten. Dieses beruht auf der Tatsache, dass das Molekül über die Aufnahme von thermischer Energie bereits eine gewisse interne Energie besitzt. Als letztes ist der *competitive shift* zu nennen. Bei diesem wird eine höhere Energie als die Aktivierungsenergie benötigt, um eine Reaktion zu beobachten. Grund dafür sind existierende konkurrierende Reaktionspfade, über die ein Teil der Anregungsenergie abgeführt werden kann.

Trotz dieser Effekte ist es möglich, Ratenkonstanten über geeignete Messverfahren zu bestimmen. Diesen sollte zur Überprüfung allerdings eine theoretische Berechnung der Ratenkonstante gegenüber gestellt werden.

### 2.6. Elektronenionisation (EI)

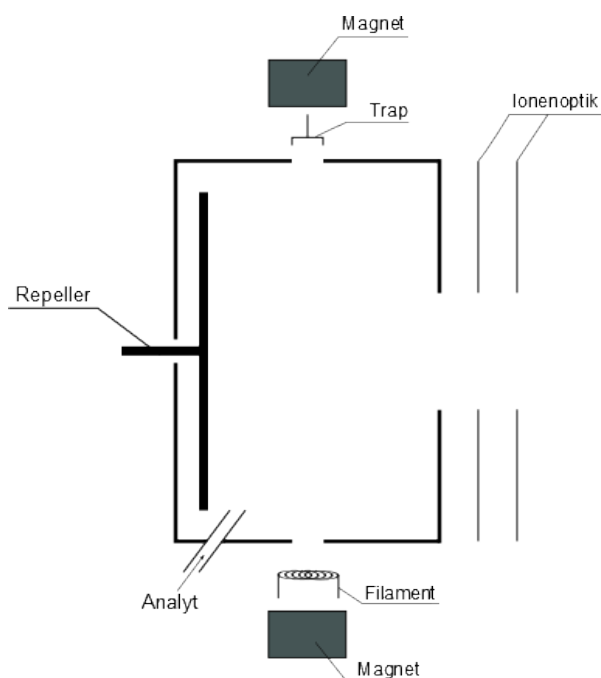
Die Elektronenionisation (EI) ist eine klassische Methode zur Erzeugung von Ionen aus Atomen oder Molekülen. Bereits in der Frühzeit der Massenspektrometrie entwickelt, findet die EI auch heutzutage noch breite Anwendung. Dieses ist auf den einfachen Aufbau der Ionenquellen und deren große Zuverlässigkeit zurückzuführen. Zudem gibt es eine große Anzahl von literaturbekannten Massenspektren, die durch EI erzeugt wurden, was bei der Vermessung von Proben unbekannter Zusammensetzung von großem Vorteil ist.

Um die Prozesse, die bei der EI stattfinden, verstehen zu können, ist es von Vorteil, sich den Aufbau einer EI-Ionenquelle vor Augen zu führen. Der schematische Aufbau der im ZAB-2F verwendeten EI-Ionenquelle ist in Abbildung 2.1 gezeigt.

In der Ionenquelle werden aus einem Heizdraht (meist aus Wolfram) thermisch Ionen freigesetzt. Hierzu wird durch den dünnen Draht (engl. *Filament*) ein elektrischer Strom geleitet, wodurch sich dieser aufheizt. Wird genug Energie zugeführt, so überwinden die Elektronen die Austrittsarbeit und werden emittiert. Die so erzeugten Elektronen werden mittels eines elektrischen Potentials in Richtung Quellraum beschleunigt. Nach Eintritt in den Quellraum wechselwirken die Elektronen mit den zu ionisierenden Neutralteilchen, bevor die Elektronen auf dem sog. Elektronenauffänger (engl. *Trap*) aufschlagen. In modernen Geräten wird der durch die auftreffenden Elektronen erzeugte Strom kon-

## 2. Grundlagen der Massenspektrometrie eines Sektorfeldgerätes

---



**Abbildung 2.1.:** Schematischer Aufbau der EI-Quelle des ZAB-2F.

stant gehalten. Dieses geschieht über eine Regelschaltung zwischen Elektronenauffänger und Heizdraht und dient dazu, die Anzahl an emittierten Elektronen ungefähr konstant zu halten. Um die Ionenausbeute zu vergrößern, sind in Flugrichtung der Elektronen zwei starke Permanentmagnete angebracht. Das erzeugte Magnetfeld zwingt die Elektronen auf eine Spiralbahn, der dabei entstehenden Ionenstrahl hat eine Breite von ca. einem Millimeter [31]. Durch die längere Flugstrecke der Elektronen ergibt sich eine höhere Wahrscheinlichkeit mit einem Neutralteilchen zu wechselwirken, wodurch es zu einer höheren Ionenausbeute kommt. Die im Quellraum erzeugten Ionen werden durch eine geringe Spannung, die am sog. Repeller angelegt ist, in Richtung Massenanalysator beschleunigt. Nach Austritt aus dem Quellraum werden die Ionen von Ionenoptiken fokussiert und mittels eines elektrischen Feldes auf ihre vorgesehene Geschwindigkeit beschleunigt. Hierbei ist die angelegte Spannung vom verwendeten Massenanalysator abhängig. Alleine für Sektorfeldgeräte gibt es eine große Bandbreite von Beschleunigungsspannungen, wobei meist Spannungen zwischen 2 kV und 10 kV verwendet werden.

Im Folgenden werden nun die Prozesse betrachtet, bei denen Ionen gebildet werden. Das früher verwendete Bild vom „Elektronenstoß“, bei dem die kinetische Energie des Elektrons übertragen wird, soll hier keine Anwendung finden, da dieses grob falsch ist.

## 2. Grundlagen der Massenspektrometrie eines Sektorfeldgerätes

---

Zuerst muss beachtet werden, dass das besagte Neutralteilchen kein festes Objekt ist. Es besteht aus einem positiv geladenen Kern, der von einer diffusen Elektronenwolke umgeben ist. Das Wort „Stoß“ impliziert hierbei, dass es zu einem physischen Aufeinandertreffen des beschleunigten Elektrons mit dem Kern oder einem der Elektronen aus der Elektronenwolke kommt. Jeder physikalische Stoß ist aber nur die Wechselwirkung von Elektronen beziehungsweise Elektronenwolken. Im Prinzip müsste deshalb von einer „Elektronenwechselwirkungsionisation“ gesprochen werden. Dieses wird umgangen, indem einfach der Begriff der Elektronenionisation verwendet wird. Um genauer zu verstehen, was passiert, wenn ein beschleunigtes Elektron auf ein Neutralteilchen trifft, gibt es drei Möglichkeiten, diese zu betrachten.

Die erste Möglichkeit ist, die Energieübertragung als Coulombwechselwirkung zu betrachten. Hierbei wechselwirkt das Elektron mit dem Neutralteilchen, und es wird über diese Wechselwirkung ein Teil der kinetischen Energie des Elektrons auf das Neutralteilchen übertragen. Ist der übertragene Energiebetrag groß genug, entsteht ein Ion.

Die zweite Möglichkeit ist, den Prozess als eine Art Feldionisation zu betrachten. Das stark beschleunigte Elektron erzeugt ein elektrisches Feld, welches das Potenzial des Neutralteilchens so verzerrt, dass ein Ion gebildet wird.

Die dritte Möglichkeit entsteht durch den Welle-Teilchen-Dualismus. Wird das sich bewegende Elektron als Welle betrachtet, so kann dieses vom Neutralteilchen aufgenommen werden. Hierbei würde die Energie wie bei einem spektroskopischen Prozess zu einer Anregung führen, die zur Emittierung eines oder mehrerer Elektronen führen kann.

Unabhängig vom verwendeten Modell können die durch EI erzeugten Spezies betrachtet werden:



Die Bildung eines einfach geladenen Kations (Gl. 2.34) stellt dabei den vorherrschenden Prozess dar, wohingegen die Bildung mehrfach geladener Kationen in der Regel vernachlässigt werden kann. Die Bildung von Anionen spielt bei der Elektronenenergie von 70 eV eine eher untergeordnete Rolle und kann daher vernachlässigt werden. Ist die vom Elektron übertragene Energie größer als die Ionisierungsenergie, so wird diese in den internen Freiheitsgraden des Moleküls aufgenommen. Hierbei spielt die Aufnah-

## 2. Grundlagen der Massenspektrometrie eines Sektorfeldgerätes

---

me in Rotationsfreiheitsgrade nur eine untergeordnete Rolle, da diese aufgrund geringer Anregungsenergien nur einen kleinen Anteil aufnehmen können. Die Energie wird hauptsächlich in Vibrations- und elektronische Zustände aufgenommen. Diese hoch angeregten Ionen können, sofern die Dissoziationsenergie überschritten wird, fragmentieren.



Aufgrund der hohen Energieübertragung zeigen EI-Massenspektren meist eine Vielzahl von Fragmenten. Dieses kann bei Radikalkationen, die nur einen schwach bindenden bzw. einen dissoziativen angeregten Zustand besitzen, sogar dazu führen, dass das Molekülion gar nicht oder nur sehr schwach beobachtet werden kann.

Der größte Nachteil der EI ist ihre geringe Ionisationseffizienz. Selbst bei typischen Elektronenausbeuten von  $10^{14} - 10^{15}$  Elektronen pro Sekunde werden, aufgrund des geringen Wechselwirkungsquerschnitts des Elektrons mit dem Neutralteilchen, im Verhältnis nur sehr wenige Ionen gebildet. Zudem muss jede zu untersuchende Substanz erst in die Gasphase überführt werden. Insbesondere bei Biomolekülen stellt das ein Problem dar, da diese sehr groß sind und somit erst bei hohen Temperaturen verdampfen. Meist tritt bei Biomolekülen vor dem Übertritt in die Gasphase eine Zersetzung auf, wodurch nur Bruchstücke, nicht aber das Molekülion beobachtet werden können.

### 2.7. Metastabile Ionen

Metastabile Ionen sind Ionen, die nach dem Verlassen der Ionenquelle während der Flugzeit durch das Massenspektrometer fragmentieren. Während des Bildungsprozesses der Ionen wird diesen - besonders bei harten Ionisationsmethoden wie der EI - eine Überschussenergie mitgegeben. Diese Überschussenergie wird in den Freiheitsgraden des Moleküls gespeichert. Durch die Verteilung der Überschussenergie auf die gebildeten Ionen muss man drei verschiedene Arten von Ionen unterscheiden [31]. Instabile Ionen, die soviel Überschussenergie besitzen, dass sie in der Ionenquelle weiter zerfallen. Sie besitzen bei einer Elektronenionisationsquelle Ratenkonstanten von  $k > 10^6 s^{-1}$ . Instabile Ionen können im Massenspektrum nicht beobachtet werden, es treten nur die entstandenen Fragmente auf. Die metastabilen Ionen besitzen gerade soviel Energie, dass sie während



## 2. Grundlagen der Massenspektrometrie eines Sektorfeldgerätes

---

der Flugzeit fragmentieren. Diese Ionen können dabei bis zu  $10^8$  Schwingungszyklen durchlaufen, bevor sie zerfallen [42]. Metastabile Ionen zerfallen mit Ratenkonstanten zwischen  $10^6 s^{-1}$  und  $10^5 s^{-1}$ .

Metastabile Ionen können mittels verschiedener Scantechniken untersucht werden (siehe hierzu Abschnitt [Mass analysed Ion Kinetic Energy Spectrometry](#) und Abschnitt [Der B<sup>2</sup>E-linked-scan](#)). Stabile Ionen besitzen nur eine geringe Überschussenergie und können im normalen Massenspektrum beobachtet werden. Sie zerfallen mit Ratenkonstanten von  $k < 10^5 s^{-1}$ .

Der Vorteil der B-E-Geometrie bei einem Sektorfeldgerät ist, dass die metastabilen Ionen, wenn das ESA-Feld konstant gehalten wird, nicht detektiert werden. Dieses beruht darauf, dass bei einem Ion, das während der Flugzeit zerfällt, die kinetische Energie auf beide Fragmente verteilt wird. Da aber bei einem konstanten ESA-Feld nur Ionen mit einer bestimmten kinetischen Energie dieses passieren können, werden die Ionen mit geringerer kinetischer Energie nicht detektiert.

Bei Geräten mit B-Geometrie werden in Massenspektren oft noch stark verbreiterte Peaks unter den normalen Peaks beziehungsweise Peaks bei nicht sinnvollen  $m/z$  Verhältnissen beobachtet, die auf den Zerfall metastabiler Ionen zurückzuführen sind [30].

### 2.8. Kinetic Energy Release (KER)

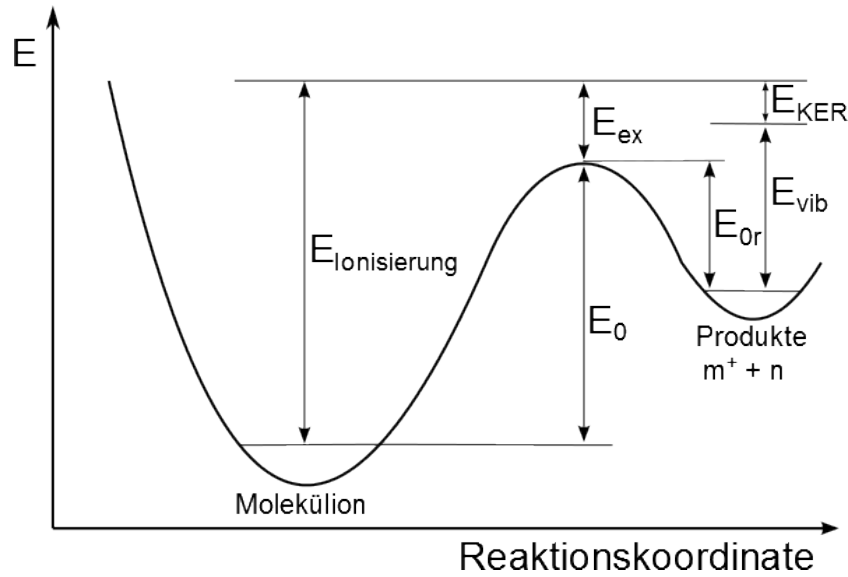
Beim Ionisationsprozess nimmt ein Molekül meist mehr Energie auf, als für die reine Ionisierung benötigt wird. Diese Überschussenergie wird vom Molekül aufgenommen und kann zu Fragmentierungen führen. Metastabile Ionen sind stabil genug, die Ionenquelle intakt zu verlassen, haben aber ausreichend Energie aufgenommen, um während ihres Weges durch das Massenspektrometer zu zerfallen.

Obwohl die meisten Fragmentierungsreaktionen endotherm verlaufen, bleibt immer noch Überschussenergie übrig, die auf die Produkte verteilt wird. In [Abbildung 2.2](#) ist ein Beispiel für den Potentialverlauf einer Fragmentierungsreaktion wiedergegeben und die auftretenden Energieanteile sind eingezeichnet. Die gesamte Überschussenergie berechnet sich nach:

$$E_{ex,gesamt} = E_{0r} + E_{ex} \quad (2.40)$$

Hierbei ist  $E_{ex}$  die frei fluktuierende, innere Energie und  $E_{0r}$  die Differenz zwischen den Bildungsenthalpien der Produkte und der Energie des Übergangszustandes. Der größ-

## 2. Grundlagen der Massenspektrometrie eines Sektorfeldgerätes



**Abbildung 2.2.:** Beispiel für den Potentialverlauf einer Fragmentierungsreaktion, mit auftretenden Energieanteilen.

te Teil der Überschussenergie wird als Schwingungsenergie  $E_{vib}$  von den Fragmenten aufgenommen. Der Rest wird als kinetische Energie freigesetzt. Hierbei erfolgt die Freisetzung in Richtung der brechenden Bindung. Diese frei werdende Translationsenergie wird *kinetic energy release* oder kurz “KER“ genannt. Da die kinetische Energie in alle Raumrichtungen abgegeben wird, also auch in und entgegen der Flugrichtung, ergibt sich einer Verbreiterung der gemessenen Signale. Nimmt man den Wert von  $E_{or}$ , also die Aktivierungsenergie der Rückreaktion, als konstant an, so muss der KER proportional zu  $E_{ex,gesamt}$  sein. Aufgrund dieser Proportionalität lassen sich über den gemessenen KER Rückschlüsse auf die Potentialhyperfläche der Fragmentierungsreaktion ziehen [43]. Für die langsamen Reaktionen metastabiler Ionen ist  $E_{ex}$  in der Regel klein, so dass für Prozesse mit größeren Werten von  $E_{or}$  in guter Näherung folgendes angenommen werden kann ([44], [30]):

$$E_{ex,gesamt} \approx E_{or} \quad (2.41)$$

Bei bekanntem KER ( $T$ ) und bekannten  $E_{or}$  kann für einen bestimmten Prozess der sogenannte Energieaufteilungsquotient  $q$  experimentell bestimmt werden.

$$q = \frac{T}{E_{or}} \quad (2.42)$$

## 2. Grundlagen der Massenspektrometrie eines Sektorfeldgerätes

---

Durch Betrachten einer Serie von Reaktionen, bei denen sich die gleichen Produkt-Ionen bilden, sich die Edukt-Ionen aber strukturell unterscheiden, sollten sich Änderungen in den Übergangszuständen in den Werten von  $q$  widerspiegeln. Somit eröffnet sich die Möglichkeit, Modellvorstellungen über den Ablauf chemischer Reaktionen auch für komplizierte organische Ionen, zu überprüfen [45].

Es ist zudem möglich, anhand der Peakformen Rückschlüsse auf die Höhe der Aktivierungsenergie der Rückreaktion zu ziehen. Hierbei treten drei prinzipielle Peakformen im MIKE-Spektrum auf:

- GAUSS-Form
- *flat-topped*
- *dished-topped*

Zeigt ein Peak eine GAUSS-Form, so besitzt die Rückreaktion nur einen sehr geringen oder keinen Anteil an  $E_{0r}$ . Dies wäre unter anderem bei entstehenden Radikalen der Fall, die ohne große Aktivierungsenergie rekombinieren können. Typische KER-Werte eines GAUSS-förmigen Signals liegen bei  $0 \text{ meV} \leq T \leq 100 \text{ meV}$  [31]. Bei einer mittleren Aktivierungsenergie der Rückreaktion wird ein sogenanntes *flat-top*-Signal beobachtet. Dieses tritt auf, wenn der KER-Werte zwischen 100 meV und 500 meV annimmt. Bei sehr großen  $E_{0r}$  ( $T \geq 500 \text{ meV}$ ) werden *dished-top*-Peaks beobachtet.

Der beobachtete KER setzt sich hierbei aus zwei Komponenten zusammen. Dies zeigt sich, wenn eine Reaktion kein  $E_{0r}$  besitzt und trotzdem einen KER aufweist.

$$E_{ex} = E_{vib} + E_{KER} = E_{vib} + T \quad (2.43)$$

$E_{vib}$  ist hierbei die Schwingungsenergie der Produkte und T ist der freigesetzte KER. Für mehratomige Moleküle ergibt sich ein einfacher Zusammenhang zwischen der Anzahl der Freiheitsgrade  $s$  des Moleküls und  $E_{ex}$  und T.

$$T = \frac{E_{ex}}{\alpha s} \quad (2.44)$$

Hierbei muss ein empirischer Faktor  $\alpha = 0.44$  eingefügt werden [46]. Aus Gleichung 2.44 ergibt sich direkt, dass der Wert von T mit steigender Anzahl von Freiheitsgraden abnehmen muss. Dieser Effekt wird *degrees of freedom*-Effekt genannt.

## 2. Grundlagen der Massenspektrometrie eines Sektorfeldgerätes

---

Bei großen Molekülen mit einer hohen Anzahl an Freiheitsgraden muss ein beobachteter KER nach Gleichung 2.44 also aus  $E_{0r}$  kommen, da dieses die einzige alternative Quelle darstellt. Daraus folgt für  $E_{0r}$ :

$$T = \beta E_{0r} \quad (2.45)$$

Für  $\beta$  kann in guter Näherung ein Wert von 0.33 angenommen werden [47].

Der KER kann aus den mittels der MIKE-Spektrometrie erhaltenen Daten ermittelt werden. Hierbei muss die erhaltene Peakbreite allerdings um die instrumentelle Peakbreite korrigiert werden [48].

$$\Delta U_{Frag.,korrig.} = \sqrt{\Delta U_{Fragm.}^2 - \Delta U_{Vorläuf.}^2} \quad (2.46)$$

Der KER kann unter Berücksichtigung von Gleichung 2.46 berechnet werden [30].

$$T = \frac{m_{Fragm.} z_{Vorläuf.} e U_{acc}}{16 m_{Neutral}} \left( \frac{\Delta U_{Frag.,korrig.}}{U_{Signal}} \right)^2 \quad (2.47)$$

Hierbei ist  $U_{acc}$  die Beschleunigungsspannung und  $U_{Signal}$  die Position des Fragmentsignals im MIKE-Spektrum.

### 2.9. Berechnung von Standardbildungsenthalpien mittels der Inkrementmethode nach *Benson*

Um Standardbildungsenthalpien abschätzen zu können, hat *S. W. Benson* 1958 eine Methode veröffentlicht, in der Werte für thermodynamische Größen wie der Standardbildungsenthalpie abgeschätzt werden können [26]. Es ist zudem möglich, weitere thermodynamische Größen wie die Wärmekapazität bei konstantem Druck ( $c_p$ ) und die Entropie (S, für ideale Gase) zu berechnen. Für diese Arbeit war nur die Berechnung der Standardbildungsenthalpie von Interesse, deshalb wird im Weiteren nur auf diese eingegangen.

Für die Abschätzung der Standardbildungsenthalpie wird das untersuchte Molekül anhand der vorhandenen Strukturmerkmale und Konnektivitäten in kleine Einheiten eingeteilt. Diese Einheiten werden Inkremente genannt.

Den Inkrementen wurden von *Benson et. al* anhand experimentell ermittelter Daten Werte für die Standardbildungsenthalpie zugeordnet. Die Addition dieser Werte für alle im Molekül enthaltenen Inkremente, liefert die Standardbildungsenthalpie des Moleküls.

## 2. Grundlagen der Massenspektrometrie eines Sektorfeldgerätes

---

So ist es auf einfache Weise möglich, in kurzer Zeit eine Abschätzung der Standardbildungsenthalpie zu erhalten.

Für die Anwendung der Methode nach *Benson* werden Inkremente für eine Vielzahl von Strukturmerkmalen und Konnektivitäten benötigt. Über die Zeit wurden die ursprünglich veröffentlichten Werte immer weiter ergänzt und falls notwendig auch korrigiert [49, 50, 51]. Besonders zu erwähnen sind *E. S. Domalski* ([52]) und *N. Cohen* ([53]), die ebenfalls zur Erweiterung der Inkrementdaten beigetragen haben.

Die erhaltenen Standardbildungsenthalpien liegen im Vergleich mit gemessenen Werten oftmals innerhalb der Fehlergrenze des verwendeten Experimentes [26].

Eine Berechnung der Standardbildungsenthalpien mit quantenchemischen Methoden würde wahrscheinlich genauere Werte liefern, allerdings würden diese Berechnungen je nach Größe des Moleküls sehr viel Zeit in Anspruch nehmen. Wird also nur eine Abschätzung des Wertes für die Standardbildungsenthalpie benötigt, bringt die Inkrementmethode nach *Benson* eine große Zeitersparnis.

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Rhodaminen wurde aufgrund der Größe der Moleküle das Inkrementverfahren der quantenchemischen Berechnung vorgezogen.

Ein Beispiel für die Berechnung der Standardbildungsenthalpie eines Moleküls und der Vergleich des erhaltenen Wertes mit einem experimentell bestimmten Literaturwert ist in Kapitel 7 gezeigt.

# 3. Experimentaltteil

Im folgenden Kapitel werden der Aufbau und die verwendeten Parameter des in dieser Arbeit verwendeten Gerätes besprochen.

## 3.1. Geräteaufbau

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das doppelfokussierende Sektorfeldgerät *Micromass ZAB-2F* der Firma *Vacuum Generators* verwendet. Dieses besitzt eine umgekehrte Nier-Johnson-Geometrie, in der der Magnetsektor ( $B$ ) mit 30 cm Radius vor dem elektrischen Sektor ( $E$ ) mit 38 cm Radius angeordnet ist. Der schematische Aufbau des Gerätes ist in Abbildung 3.1 gezeigt. Dieser Aufbau bietet die Möglichkeit *mass-analysed-ion-kinetic-energy*-Spektrometrie (MIKES) zu betreiben. Desweiteren besteht die Möglichkeit *linked-scan* Methoden ( $B/E$ ,  $B^2/E$  oder  $B^2E$ ) anzuwenden, in denen das Magnetfeld und das elektrische Feld in Abhängigkeit zueinander geändert werden.

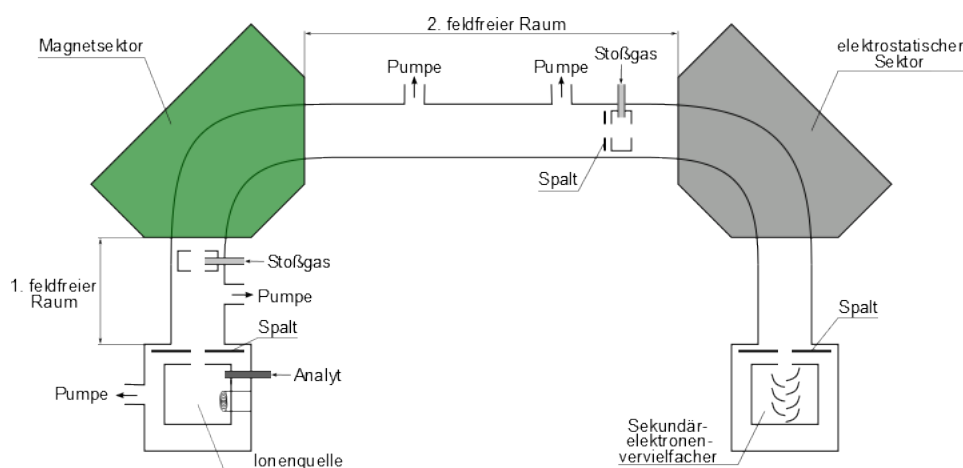


Abbildung 3.1.: Schematischer Aufbau des *Micromass ZAB-2F*.

Die Proben können über verschiedene Einlasssysteme in das Gerät eingebracht werden. Zum einen ist das Einbringen über einen Septum-Einlass möglich, der für gasförmige und flüssige Proben geeignet ist. Bei diesem Einlasssystem wird die Probe flüssig oder gasförmig über ein Septum in ein Vorratsbehältnis gegeben. Dort verdampfen flüssige Proben und werden durch ein Leitungssystem in die Ionenquelle eingebracht. Die treibende Kraft hierbei stellt der Druckunterschied zwischen Quellraum und Septum-Einlass dar. Die Probenmenge kann durch ein Nadelventil gesteuert werden. Sowohl das Vorratsbehältnis als auch die Zuleitung sind beheizbar.

Zum anderen können feste Proben über eine beheizbare Schubstange direkt eingebracht werden. Hierbei wird die Probe in einen Alutiegel gegeben und dieser auf den Probenhalter an der Spitze der Schubstange befestigt. Bei zu hohen Verdampfungsraten kann der Alutiegel auch mit einem Deckel verschlossen werden, der nur ein kleines Loch als Auslass hat. Dadurch wird die austretende Probenmenge begrenzt.

Das Gerät kann mit unterschiedlichen Ionenquellen ausgestattet werden. Im Allgemeinen wird die Elektronenionisation (EI) verwendet, wobei die Elektronenenergie stufenlos zwischen 0 eV und 100 eV geregelt werden kann.

Die Beschleunigungsspannung der Ionen kann zwischen 1 kV und 8 kV gewählt werden. Die Magnetfeldstärke wird über eine Hall-Sonde abgefragt und gegebenenfalls nachreguliert, zudem wird die Magnetfeldstärke ausgelesen und umgerechnet, um das Masse-zu-Ladungs-Verhältnis anzuzeigen. Um die Effekte von Stoßaktivierungen, z. B. von *collision induced dissociation* (CID) Experimenten, zu beobachten, ist das Gerät mit Stoßzellen sowohl im ersten als auch im zweiten feldfreien Raum (1. FFR, 2. FFR) ausgerüstet, wobei in dieser Arbeit nur die Stoßzelle im zweiten feldfreien Raum verwendet wurde. In diese kann das Stoßgas durch eine an ein Nadelventil gekoppelte Kapillare eingeleitet werden. Für die Detektion wurde ein nach dem elektrischen Feld angebrachter Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) genutzt. Das erhaltene analoge Signal kann um den Faktor  $10^6$  verstärkt werden, bevor es mit einer "16-Bit D/A"-Wandlerkarte digitalisiert wird. Das erhaltene digitale Signal wird mit LabView-Programmen ausgelesen, die ebenso für die Steuerung des magnetischen als auch des elektrostatischen Sektorfeldes zuständig sind.

Das Auflösungsvermögen eines Sektorfeldgerätes ergibt sich aus der Breite des Eintrittsspalt und des Austrittsspalt ( $S_E, S_A$ ):

$$R_{FWHM} = \frac{m}{\Delta m} = \frac{r}{S_E + S_A} \quad (3.1)$$

Es wurde ein Auflösungsvermögen von  $R_{FWHM} \approx 1350$  erreicht. Das Gerät wurde mit dieser niedrigen Auflösung betrieben, um eine ausreichende Transmission der Vorläuferionen für die MIKE-Spektrometrie zu gewährleisten. Die Routineauflösung des ZAB-2F liegt bei 5000-10000. Für die Auflösung können aber deutlich höhere Werte von 70000 [54] bis 150000 [55] erzielt werden. Die Energieauflösung der MIKE-Spektren beträgt  $R_{FWHM} \approx 930$ .

## 3.2. Verwendete Geräteparameter

Die in dieser Arbeit gezeigten Spektren wurden alle bei einer Elektronenbeschleunigung von 70 eV und einer Beschleunigungsspannung von 6 kV aufgenommen. Der Anodenstrom wurde auf 200  $\mu\text{A}$  geregelt. Die Quelltemperatur variierte zwischen 100° C und 220° C. Die Quelltemperatur von 100° C wurde dadurch erreicht, dass in der EI-Quelle das Filament weiter vom Quellraum entfernt angebracht wurde. Zusätzlich wurde ein Keramikschild so angebracht, dass Elektronen, die nicht auf einer Flugbahn durch den Quellraum waren, abgefangen wurden. Dieses verhindert ein Aufheizen der Quelle.

Das Rhodamin B und das Rhodamin 110 wurden von LAMBDA PHYSIK (Göttingen) bezogen und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Das Decarboxyrhodamin B und das Rhodamin B- $d_{20}$  wurden im Arbeitskreis hergestellt [56, 57]. Das 2-Aminoanthracen und die Carboxyanthracene wurden von TCI DEUTSCHLAND GMBH (Eschborn) bezogen und ebenfalls ohne weitere Aufreinigung verwendet. Die substituierten 2-Aminoanthracene wurde hergestellt und nach Aufreinigung verwendet. Die aufgenommenen Massenspektren wurden mit der Kalibriersubstanz FC-5311-5 der Firma MASCOT (Bremen) kalibriert.

Bei allen aufgenommenen Massenspektren wurde jeder Messpunkt 13 mal aufgenommen und der Mittelwert davon gebildet. Bei den MIKE-Spektren wurde jeder Messpunkt 50 mal aufgenommen und der Mittelwert verwendet.

Um die bei den KER-Messungen erhaltenen Ergebnisse einordnen zu können, wurde der etablierte Standard Allylmethylether vermessen und die ermittelten KER-Werte mit in der Literatur veröffentlichten Werten verglichen [58, 59, 60]. Das MIKE-Spektrum



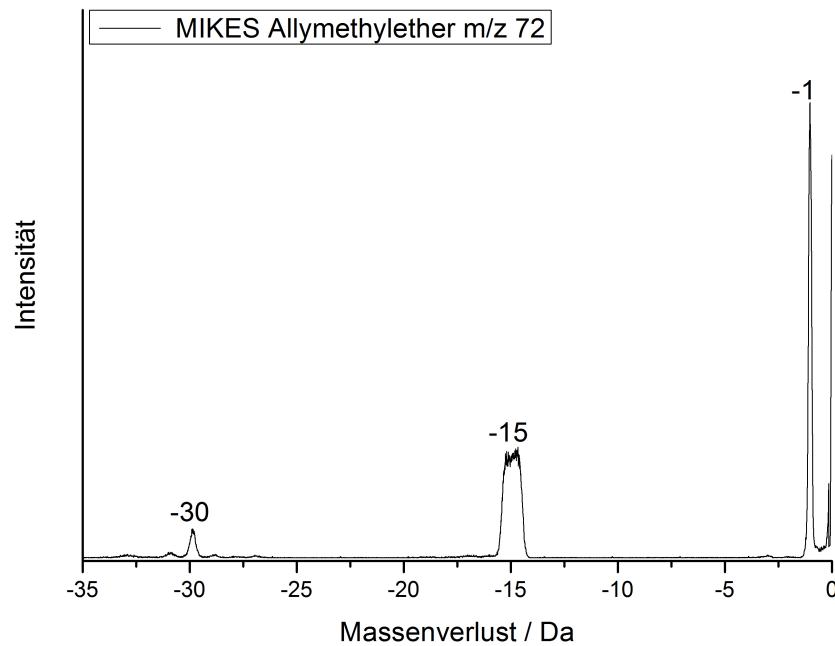


Abbildung 3.2.: MIKE-Spektrum des  $M^{+\bullet}$  von Allylmethylether.

des  $M^{+\bullet}$  von Allylmethylether ist in Abbildung 3.2 gezeigt. Das Spektrum zeigt drei Abspaltungen, von denen der Verlust eines Wasserstoffatoms (1 Da) die höchste Intensität zeigt. Zudem treten die Verluste von 15 Da ( $\text{CH}_3$ ) und 30 Da ( $\text{H}_2\text{CO}$ ) auf. Hierbei zeigt der Verlust von 15 Da eine *dished-top*-Signalform, wohingegen die beiden anderen Abspaltungen ein GAUSS-Form aufweisen. Die in dieser Arbeit ermittelten KER-Werte wurden immer auf halber Signalhöhe ( $T_{0.5}$ ) bestimmt.

Tabelle 3.1.: Gemessene KER-Werte der Abspaltungen von Allylmethylether und Literaturwerte.

Fragmentmasse / Da	$T_{0.5}$ / meV gemessen	$T_{0.5}$ / meV Lit.: [58]	$T_{0.5}$ / meV Lit.: [59]	$T_{0.5}$ / meV Lit.: [60]
1 Da	$125 \pm 31$	114	136	120
15 Da	$505 \pm 18$	425	443	491
30 Da	$24 \pm 5$	21	21.5	21

Die für Allylmethylether bestimmten **KER**-Werte sind in Tabelle 3.1 zusammen mit den Literaturwerten dargestellt. Es ist klar erkennbar, dass die gemessenen Werte in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten liegen. Lediglich der **KER**-Wert der Abspaltung von 15 Da liegt deutlich oberhalb der Literaturwerte von [58, 59]. Der Literaturwert in [60] liegt allerdings im Fehlerbereich der gemessenen Werte, so dass auch hier von einer guten Übereinstimmung gesprochen werden kann.

Die angegebenen Fehler für die **KER**-Werte lassen sich mittels Fehlerfortpflanzung von Gleichung 2.47 berechnen. Hierbei wird ein Fehler der Beschleunigungsspannung von  $\pm 50$  V und ein Fehler für die Signalbreite beziehungsweise Signallage von  $\pm 0.1$  V angenommen. Der Wert für den Fehler der Beschleunigungsspannung wurde anhand der Genauigkeit der Einstellungsmöglichkeiten (10 V) angegeben. Hinzu kommen noch der Schlupf des Regelknopfes (ca. 5 V) und die Tatsache, dass die Beschleunigungsspannung im geringen Maße an jedem Tag korrigiert werden muss (um ca. 1-5 V). Um eventuell existierende, weitere Fehler mit einzubeziehen, wurde ein Fehler angenommen, der deutlich höher ist als die Summe der erwähnten Fehlerquellen. Für die Signalbreite und die Signallage wurde ebenfalls ein deutlich höherer Fehler angenommen als aus den Geräteparametern ersichtlich ist. Das **ESA**-Feld kann mit einer Genauigkeit von 0.01 V angesteuert werden. Da dieser Wert erst rückgelesen wird bevor der Computer diesen registriert, ist hier von einer hohen Genauigkeit auszugehen. Aufgrund der Kabellänge und der Steckverbindungen in Verbindung mit der gealterten Elektronik des ZAB-2F, wurde der Fehler zehnmal so groß wie die Ansteuergenauigkeit gewählt. Da für die Abweichungen so hohe Werte angenommen werden, kann bei den ermittelten Fehlerwerten davon ausgegangen werden, dass diese dem Maximalfehler entsprechen.

Der große Fehler bei Abspaltungen von kleinen Fragmenten resultiert daraus, dass in Formel 2.47 die Masse des abgespaltenen Neutralteilchens im Nenner steht. Deshalb steigt der Fehler, je kleiner das abgespaltene Teilchen ist.

## 4. Modifikationen am LabVIEW-Programm

Das MICROMASS ZAB-2F der FIRMA VACUUM Generators ist mit dem Baujahr 1979 an der Grenze zwischen dem digitalen und dem analogen Zeitalter bei Messgeräten gefertigt worden. Es wurde zwar schon mit einem Computer ausgeliefert, die Steuerung des Gerätes erfolgte aber vollständig analog. Über die Jahre wurden am Gerät immer wieder bauliche Veränderungen vorgenommen, um es den geänderten Anforderungen anzupassen. Unter anderem gehörte dazu auch die Möglichkeit, das Magnetfeld und das ESA-Feld mittels eines Computers zu steuern. Nachdem das Gerät in Kiel in Betrieb genommen wurde, erstellten *A. Kulle* ([61]) und *U. Eggers*, ein LabVIEW<sup>1</sup>-Programm, mit dem Massen- und MIKE-Spektren aufgenommen werden können. Hierzu wurde eine A/D-Wandlerkarte der Firma MEILHAUS als Schnittstelle zwischen dem analogen Gerät und dem Messcomputer verwendet. *H. Schüttig* modifizierte während seiner Diplomarbeit [62] das LabVIEW-Programm so, dass die erzeugten Daten bei *B/E-linked-scans* ausgelesen werden konnten. Die Steuerung erfolgte dabei weiterhin analog.

Zu Beginn dieser Arbeit wurde das Aufnehmen von *B<sup>2</sup>E-linked-scans* für sinnvoll erachtet, da die Vorläufer von Fragmenten gemessen werden können, die sich im zweiten feldfreien Raum bilden. Hierdurch werden komplementäre Informationen zu MIKE-Spektren erhalten, wodurch eine genauere Untersuchung der metastabilen Ionen im ZAB-2F ermöglicht wird.

Da die Methode erst 1981, also zwei Jahre nach Fertigstellung des verwendeten ZAB-2F, vorgestellt wurde [37], war die Aufnahme von *B<sup>2</sup>E-linked-scans* am ZAB-2F nicht vorgesehen. Grundsätzlich war es möglich die Felder von Hand anzusteuern, womit es auch möglich gewesen wäre, einen *B<sup>2</sup>E-linked-scan* durchzuführen. Somit ergab sich die Notwendigkeit, ein LabVIEW-Programm zu erstellen, das *linked-scans* über den Com-

---

<sup>1</sup>Version 7.1, NATIONAL INSTRUMENTS 2004.

## 4. Modifikationen am LabVIEW-Programm

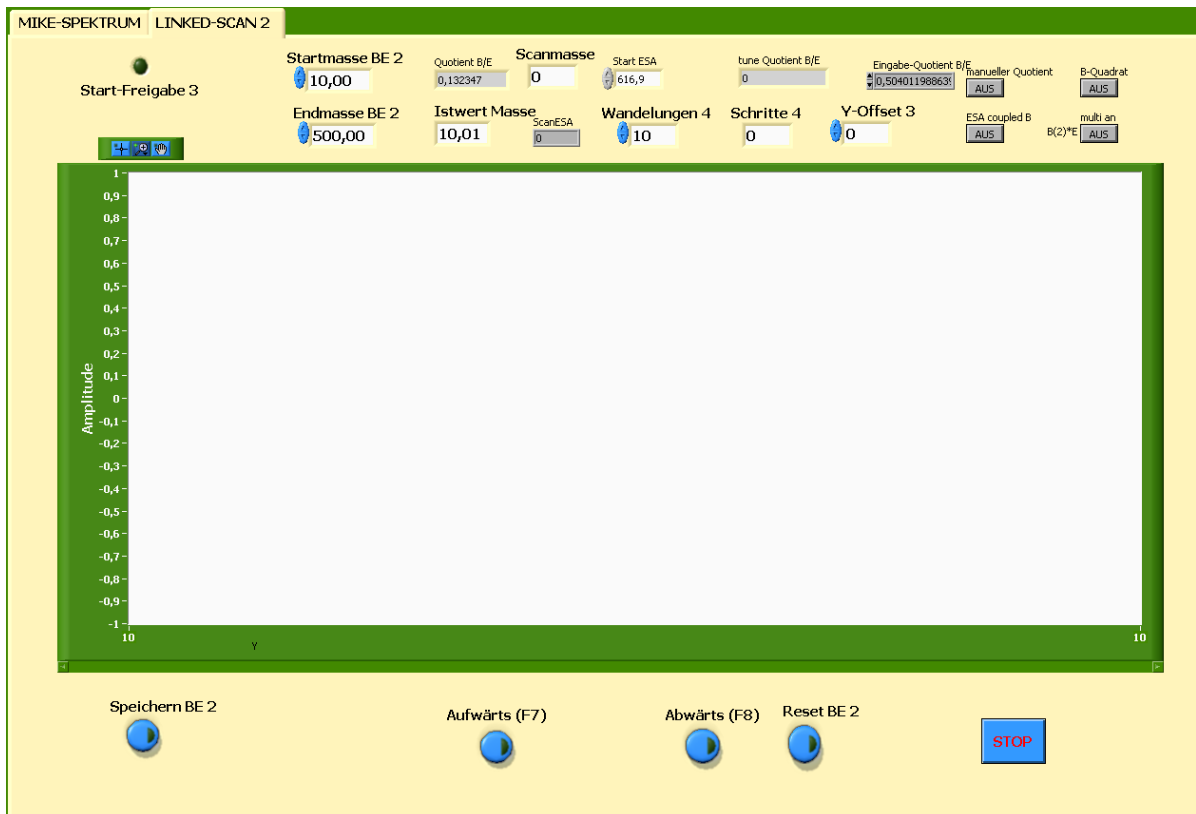


Abbildung 4.1.: Graphische Oberfläche der neu erstellten LabVIEW-Steuerkarte

puter direkt steuert. Hierzu musste das Gerät so modifiziert werden, dass das **ESA**-Feld ausgelesen werden kann. Vorher war lediglich eine Ansteuerung des **ESA**-Feldes möglich, eine Rückmeldung der entsprechenden Einstellung fehlte jedoch. Dies führte auch zu Ungenauigkeiten in den aufgenommenen MIKE-Spektren. Diese Modifikation verbesserte ebenfalls die Genauigkeit der MIKE-Spektren.

Nachdem an Gerät die dafür notwendigen baulichen Maßnahmen vorgenommen waren, wurde die **MIKES**-Steuerkarte so geändert<sup>2</sup>, dass der **ESA**-Wert nun gegengelesen und überprüft werden konnte. Anschließend wurde eine neue Steuerkarte erstellt, die die *linked-scan*-Methoden steuern kann. Dadurch können das Magnetfeld und das **ESA**-Feld sowohl unabhängig voneinander als auch gekoppelt über einen konstanten Wert gesteuert werden. Bei der neuen Steuerkarte wurden gleich alle drei *linked-scan*-Methoden implementiert, sodass es möglich ist, B/E-, B<sup>2</sup>/E- und B<sup>2</sup>E-Messungen durchzuführen.

<sup>2</sup>Alle Programmierarbeiten wurden von *Dr. Tassilo Muskat* ausgeführt.

## 4. Modifikationen am LabVIEW-Programm

---

In Abbildung 4.1 ist die graphische Oberfläche der erstellten LabVIEW-Steuerkarte zu sehen. Über diese Oberfläche können vier verschiedene Messmodi betrieben werden. Stehen alle Schalter oben rechts auf der Karte auf „Aus“, so wird ein normales Massenspektrum aufgenommen. Hierzu wird in das Feld „Startmasse BE 2“ der Massewert eingestellt, bei dem die Messung beginnen soll. Bei „Endmasse BE 2“ wird der Wert eingestellt bei dem der Massenscan enden soll. Im Feld „Wandelungen 4“ kann man vorgeben, wie oft jeder Messpunkt aufgenommen und gemittelt werden soll.

Stehen alle vier Schalter auf der rechten oberen Seite auf „Aus“, so wird in dem Feld „tune Quotient B/E“ der jeweilige Quotient des Magnetfeldes zum **ESA**-Feld angezeigt. Will man einen *B/E-linked-scan* durchführen, so sucht man den Peak des Fragments, das Vermessen werden soll, im Massenspektrum und liest den Quotienten von B/E am Peakmaximum aus. Diesen Quotienten setzt man in das Feld „Eingabe-Quotient B/E“ ein. Anschließend müssen die Schalter „ESA coupled B“ und „Manueller Quotient“ auf „An“ gestellt werden. Der Schalter „ESA coupled B“ bewirkt, dass das **ESA**-Feld nur in Abhängigkeit zum Magnetfeld gescant werden kann. Der Schalter „Manueller Quotient“ sorgt dafür, dass der Quotient aus dem Feld „Eingabe-Quotient B/E“ verwendet und beim Scan konstant gehalten wird.

Für die Aufnahme von *B<sup>2</sup>/E-linked-scans* wird genau so verfahren wie vorher für *B/E-linked-scans* erklärt, nur muss diesmal zusätzlich zu den Schaltern „ESA coupled B“ und „Manueller Quotient“ noch der Schalter „B-Quadrat“ auf „An“ gestellt werden.

Bei *B<sup>2</sup>-linked-scans* wird wie für den *B<sup>2</sup>/E-linked-scan* verfahren, es muss aber zusätzlich noch der Schalter „B(2)\*E multi an“ auf „An“ gestellt werden.

Durch das Implementieren der Schalter wurde ein leichtes Umschalten zwischen den Messmodi gewährleistet. Zudem bleibt der grundsätzliche Ablauf einer Messung immer gleich, wodurch mögliche Bedienfehler minimiert werden.

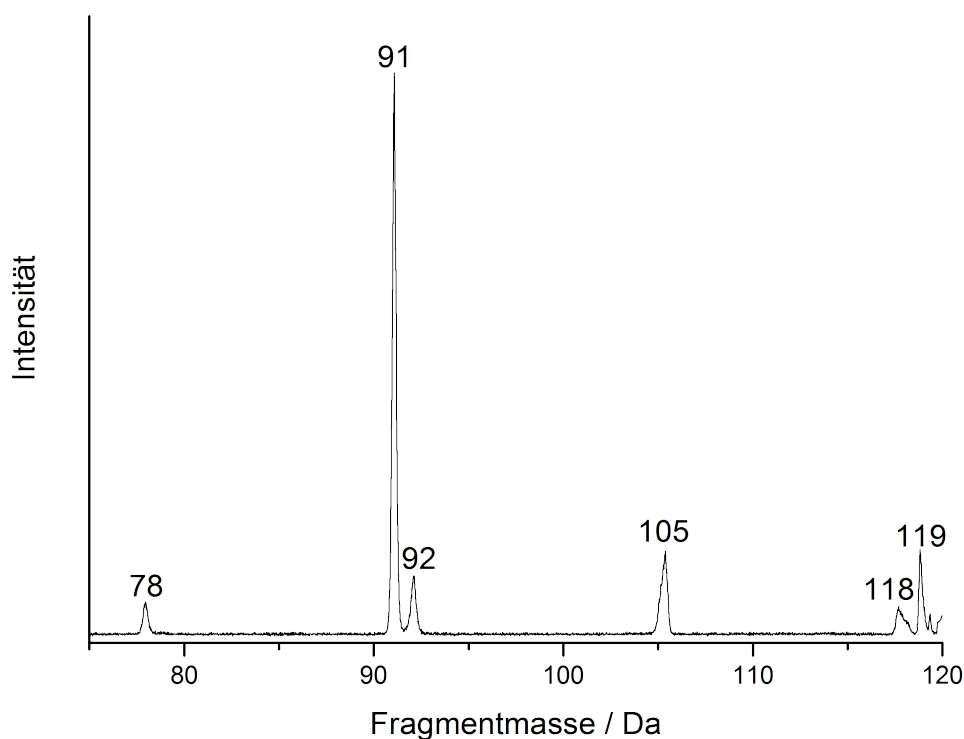


Abbildung 4.2.: B/E-linked-scan Messung des  $M^{+\bullet}$  von Propylbenzol bei  $m/z$  120.

### 4.1. Vergleichsmessung zum Testen des Programms

Um zu überprüfen, ob das erstellte LabVIEW-Programm korrekte Daten liefert, wurden in den verschiedenen Messmodi Testmessungen mit literaturbekannten Substanzen durchgeführt.

#### 4.1.1. B/E-linked-scan Testmessungen

Als erstes wurde überprüft, ob mit dem Programm die gleichen Spektren erhalten werden wie über die analoge Steuerung des Geräts. Hierzu wurde das B/E-Spektrum des  $M^{+\bullet}$  von Propylbenzol gewählt. Dieses wurde bereits in der Diplomarbeit von *H. Schüttig* [62] unter analoger Ansteuerung mit gleichzeitiger Aufnahme der Daten über den Messcomputer vermessen. Sofern die Ansteuerung über die neue Steuerkarte korrekt funktioniert, sollte das erhaltene Spektrum gleich aussehen.

Das mit dem neuen Steuerprogramm erhaltene Spektrum ist in Abbildung 4.2 gezeigt. Der Vergleich mit dem vorher aufgenommenen Spektrum ([62], Abb.: 5.3, S.: 53) zeigt

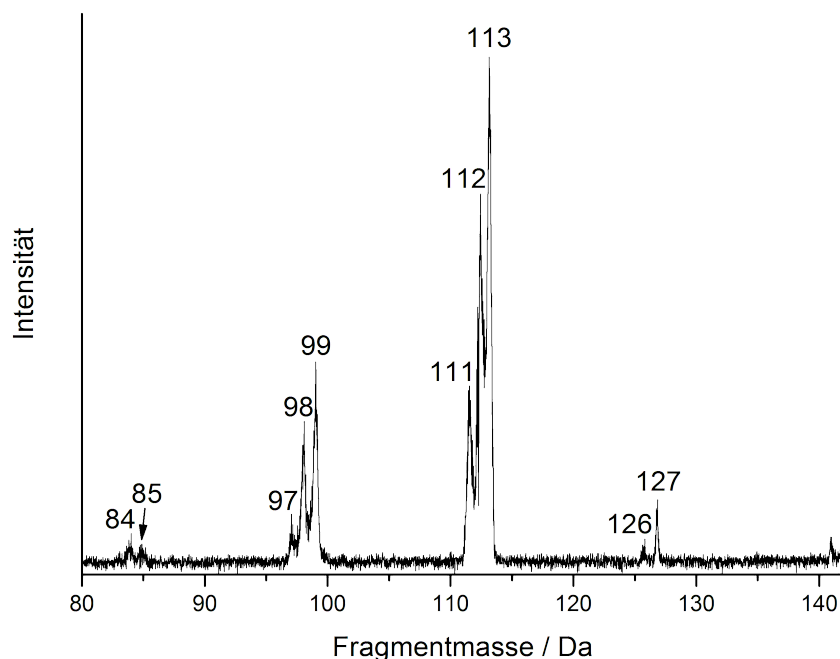


Abbildung 4.3.: B/E-linked-scan Spektrum des  $M^{+\bullet}$  von *n*-Decan bei  $m/z$  142.

eine nahezu identische Reproduktion des Spektrums. Der einzige Unterschied liegt in der Trennung der Signale von  $m/z$  91 und  $m/z$  92. Diese werden im Spektrum bei analoger Ansteuerung nicht basisliniengetrennt. Somit kann festgehalten werden, dass die Computersteuerung nicht nur vergleichbare Spektren zur analogen Ansteuerung liefert, sondern zu einer besseren Auflösung führt.

Um sicherzustellen, dass die erhaltenen Messdaten auch korrekt sind, wurden weitere Vergleichsmessungen mit *n*-Decan vorgenommen. Die so erhaltenen Spektren wurden mit Literaturspektren verglichen. In Abbildung 4.3 ist das B/E-linked-scan Spektrum von *n*-Decan gezeigt. Zum Vergleich findet man ein Spektrum von Warburton *et al.* [63] und ein Spektrum in der Bedienungsanleitung des ZAB-2F [54]. Die beiden Spektren ähneln sich stark, sodass im Folgenden nur ein Vergleich der Messdaten zu den in [63] veröffentlichten vorgenommen wird.

Grundsätzlich gibt es viele Übereinstimmungen zwischen dem Literaturspektrum und dem gemessenen Spektrum. Die Fragmentgruppen bei  $m/z$  113,  $m/z$  99 und  $m/z$  85 sind in beiden Spektren zu finden. In beiden tritt das Fragment mit  $m/z$  113 mit der höchsten Intensität auf. Unterschiede finden sich hauptsächlich in den Intensitätsver-

## 4. Modifikationen am LabVIEW-Programm

---

hältnissen.<sup>3</sup> Bei dem Literaturspektrum ist das Signal bei  $m/z$  113 trotz zehnfacher Vergrößerung kleiner als das Vorläufersignal bei  $m/z$  142. In dem für diese Arbeit gemessenen Spektrum ist der Vorläufer gerade einmal doppelt so intensiv. Somit kann eine höheren Empfindlichkeit des verwendeten Gerätes festgestellt werden.

Ein Vergleich mit weiteren bekannten Literaturstellen [64], [34] und [65] kann die weiteren aufgetretenen Fragmente erklären. Die Fragmente bei  $m/z$  127 und  $m/z$  126 finden sich nur im Spektrum aus [34], in den anderen Literaturspektren werden diese nicht beobachtet. Das  $m/z$  111 und  $m/z$  97 werden nur in [65] beobachtet, hier aber nur in den Spektren, bei denen eine Stoßaktivierung vorgenommen wurde. Es ist möglich, dass in dem hier verwendeten Gerät schlechtere Druckverhältnisse herrschen als in den Geräten, die für die Literaturspektren verwendet wurden. Dadurch wäre eine nicht beabsichtigte Stoßaktivierung der zu untersuchten Spezies möglich.

Eine weitere Erklärung für die Beobachtung unterschiedlicher Fragmente könnte die Verwendung unterschiedlicher Potentiale beim Beschleunigen der Ionen liefern. Das Spektrum von *Warburton et al.* wurde bei einer Beschleunigungsspannung von 2 kV aufgenommen, das hier gemessene Spektrum mit einer Beschleunigungsspannung von 6 kV. Durch diese unterschiedlichen Beschleunigungsspannungen ist es wahrscheinlich, dass die Ionen in unterschiedlichen Zeitbereichen beobachtet werden. Es ist möglich, dass die Fragmente bei  $m/z$  127 und  $m/z$  126 nur relativ kurzlebig sind und somit im Spektrum aus [63] schon weiter zerfallen sind.

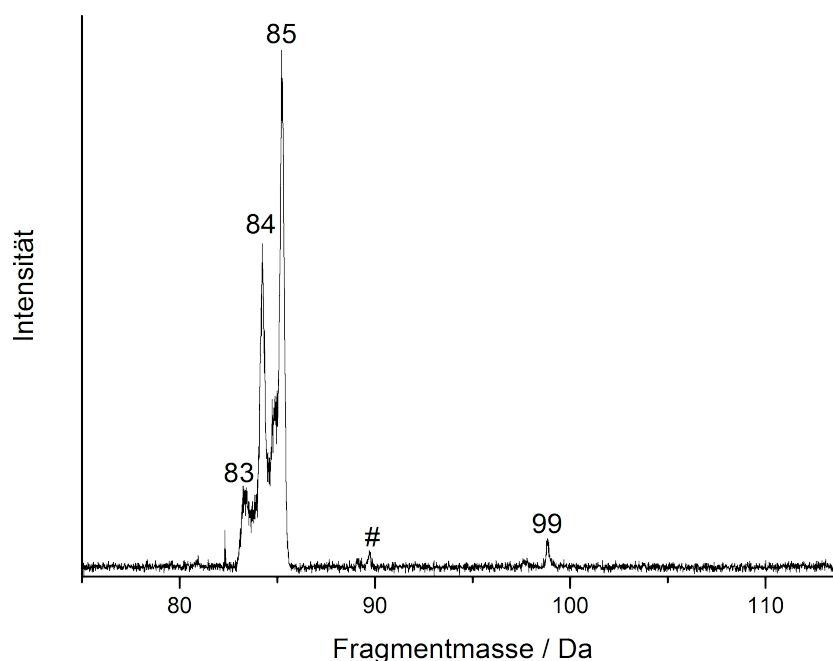
Als letzte Möglichkeit muss noch die Verbesserung der Technik in Betracht gezogen werden. Zwar ist das verwendete ZAB-2F Baujahr 1979, allerdings wurde unter anderem ein neuer Detektor eingebaut. Knapp 30 Jahre der Weiterentwicklung haben bei den Sekundärelektronenvervielfachern zu einer deutlich höheren Empfindlichkeit geführt.

Eine weitere Messung wurde mit *n*-Octan durchgeführt. Das erhaltene Spektrum ist in Abbildung 4.4 gezeigt. Es zeigt vier Signale, wovon die Signale bei  $m/z$  85 und  $m/z$  84 eine hohe Intensität zeigen und die Signale bei  $m/z$  99 und bei  $m/z$  83 eine geringe Intensität. Da keine Literatur mit einem *B/E-linked-scan* Spektrum für *n*-Octan gefunden wurde, wird hier zum Vergleich ein Artikel von *Bloom et al.* [66] verwendet. In diesem Artikel wurden die metastabilen Abspaltungen von *n*-Octan bestimmt. Hierzu wurde ein Massenspektrometer mit einem Magnetsektor verwendet und die Beschleunigungsspan-

---

<sup>3</sup>Als Faustformel gilt: In der Massenspektrometrie werden Spektren als identisch bezeichnet, wenn sich bei korrekter Masse die Intensitäten nicht stärker als 10 % unterscheiden.





**Abbildung 4.4.:** B/E-linked-scan Spektrum des  $M^{+\bullet}$  von *n*-Octan bei  $m/z$  114. Bei dem mit „#“ gekennzeichneten Signal handelt es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um ein Artefakt.

nung gescant. Die erhaltenen Ergebnisse sind gut mit den gemessenen B/E-linked-scan Spektrum zu vergleichen, da die Ionen vor dem Magnetsektor im selben Zeitregime gebildet werden. Für *n*-Octan sind in [66] zwei metastabile Fragmente bei  $m/z$  85 und bei  $m/z$  84 beschrieben. Im aufgenommenen Spektrum für *n*-Octan zeigen diese Fragmente auch die höchsten Intensitäten. Die beiden Fragmente mit geringer Intensität werden von Bloom *et al.* nicht beschrieben. Dieses könnte wieder an der verbesserten Messtechnik liegen. Zudem könnte sich hier der Unterschied der verwendeten Scantechniken zeigen.

Die Fragmente bei  $m/z$  99 und  $m/z$  83 können zu erwartenden Abspaltungen zugeordnet werden. Das Signal bei  $m/z$  99 entsteht durch Abspaltung eines Methylradikals ( $\text{CH}_3$ ). Das  $m/z$  83 kann durch die kombinierte Abspaltung von Methan ( $\text{CH}_4$ ) und einem Methylradikal ( $\text{CH}_3$ ) entstehen.

Das mit „#“ gekennzeichnete Fragment bei ungefähr  $m/z$  90 entspricht einer Abspaltung von 24 Da. Diese kann keiner gängigen Abspaltung aus einem Alkan zugeordnet werden. Deshalb wird angenommen, dass es sich hierbei um ein Artefakt handelt.

## 4. Modifikationen am LabVIEW-Programm

---

Das Auftreten von Artefaktpeaks in *B/E-linked-scan* Spektren ist ein bekanntes Problem dieser Scantechnik. Damit ein Artefakt entsteht, müssen zwei Voraussetzungen erfüllt werden. Wie bei der Aufnahme eines normalen Massenspektrums können in der Quelle gebildete Ionen den Magneten passieren und in den zweiten feldfreien Raum gelangen. Dies stellt normalerweise kein Problem dar, da die Ionen eine zu hohe kinetische Energie besitzen um den elektrischen Sektor zu passieren. Zerfällt das Ion, das den Magneten passiert hat, aber im zweiten feldfreien Raum, so können Fragmente gebildet werden, die die richtige kinetische Energie besitzen um auch den *ESA* zu passieren. In diesem Fall würde man einen Artefaktpeak beobachten, der auf einem ungewöhnlichen  $m/z$  Wert liegt.

Um zu überprüfen ob es sich wirklich um einen Artefaktpeak handelt, haben *Morgan et al.* 1977 eine Möglichkeit vorgestellt [36], mit der berechnet werden kann, aus welchem Zerfall das Artefakt stammt. Die Anwendung dieser Methode auf das beobachtete Signal bei ungefähr  $m/z$  90 zeigt, aus welchen Ionen es entsteht: Das Signal zeigt den Zerfall des  $m/z$  71 zum  $m/z$  56.



Das  $m/z$  71 entsteht durch Abspaltung eines  $C_3H_7$ -Radikals aus dem  $M^{+\bullet}$ . Dieses passiert den Magneten und spaltet ein Methylradikal ( $CH_3$ ) ab. Das dadurch gebildete  $m/z$  56 besitzt genau die richtige kinetische Energie, um den *ESA* zu passieren. Mit dieser Technik können anhand der Artefaktpeaks zusätzliche Informationen über das untersuchte Ion erhalten werden.

Als Fazit kann über den erstellten Programmteil zur Aufnahme von *B/E-linked-scan* Spektren festgehalten werden, dass die erstellte LabVIEW-Steuerkarte die erwünschten Ergebnisse liefert. Literaturspektren konnten reproduziert werden. Die Unterschiede, die in den aufgenommenen Spektren auftreten, können alle durch verbesserte Messgenauigkeit oder Abweichungen in den Messbedingungen erklärt werden.

### 4.1.2. $B^2/E-linked-scan$ Testmessungen

Nach dem erfolgreichen Test des *B/E-linked-scan* wurde getestet, ob sich ebenfalls Spektren aufnehmen lassen, bei denen der Quotient aus dem Quadrat des Magnetfeldes und dem elektrischen Feld konstant gehalten wird.

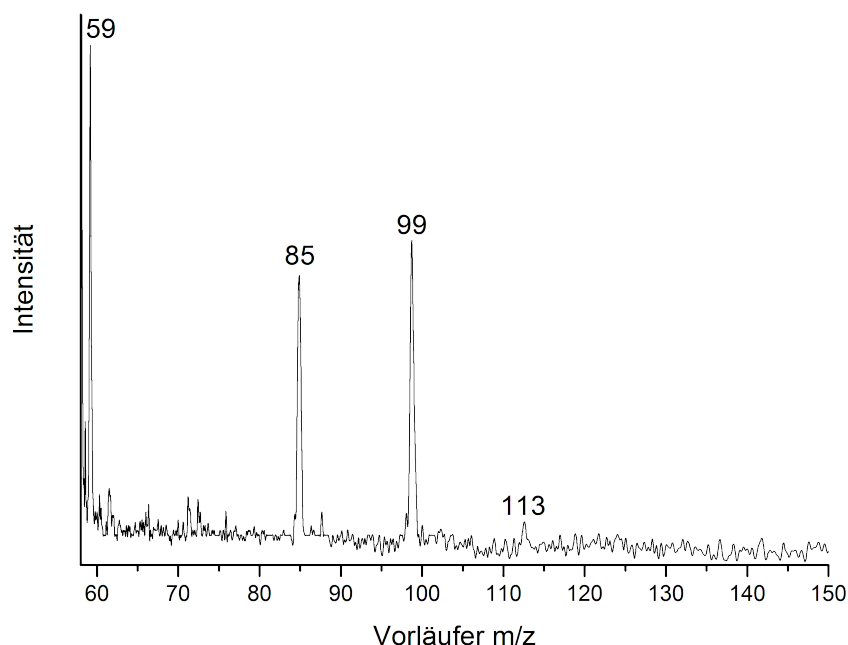
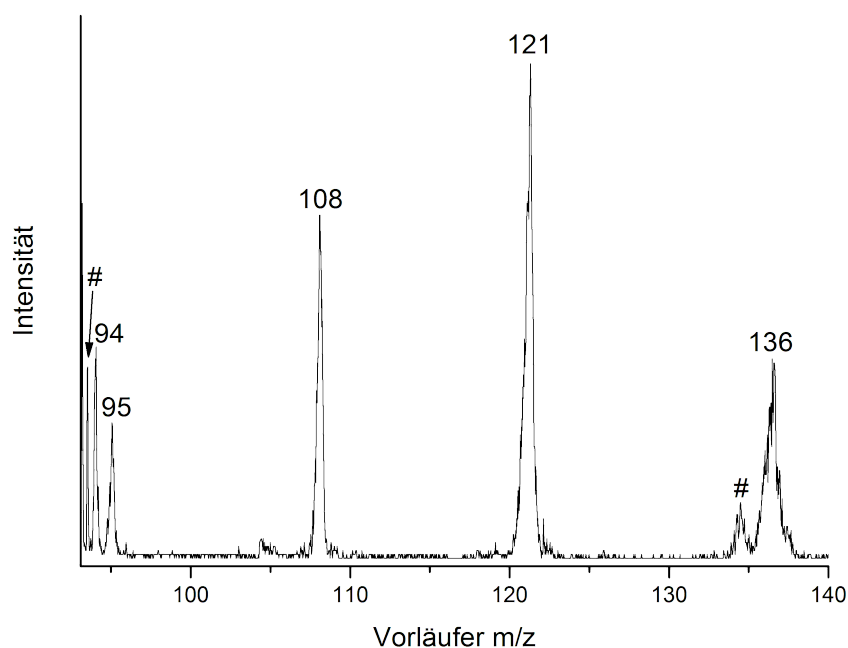


Abbildung 4.5.:  $B^2/E$ -linked-scan Spektrum des  $m/z$  57 von  $n$ -Decan.

In Abbildung 4.5 ist das  $B^2/E$ -linked-scan des  $m/z$  57-Fragments von  $n$ -Decan gezeigt. Da die Urdaten aufgrund der hohen Verstärkung relativ verrauscht waren, wurde eine Glättung mit einem FFT-Filter angewandt.

Es sind vier Vorläufer des  $m/z$  57 zu erkennen. Diese treten bei  $m/z$  59,  $m/z$  85,  $m/z$  99 und  $m/z$  113 auf. Verglichen wird das aufgenommene Spektrum mit einem Spektrum aus der Bedienungsanleitung des ZAB-2F [54]. Das Literaturspektrum zeigt nur drei Vorläufer bei  $m/z$  85,  $m/z$  99 und bei  $m/z$  113. Das Signal bei  $m/z$  59 ist im Literaturspektrum nicht vorhanden, es reagiert durch Abspaltung von elementarem Wasserstoff zu  $m/z$  57. Dies ist eine Reaktion, die sowohl in Vorläufer- als auch in Fragmentspektren häufig beobachtet wird. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass es sich nicht um ein Artefakt handelt. Das Signal taucht eventuell aufgrund unterschiedlicher Druckverhältnisse im ersten feldfreien Raum auf.

Die verbliebenen drei Signale sind sowohl im gemessenen Spektrum als auch im Literaturspektrum den gleichen Vorläufern zuzuordnen. Der einzige Unterschied besteht im Intensitätsverhältnis der Signale von  $m/z$  99 und  $m/z$  85. Im Literaturspektrum besitzt der Peak bei  $m/z$  85 eine um 10 % höhere Intensität als der Peak des  $m/z$  99. Im gemessenen Spektrum ist das Verhältnis vertauscht. Solche Intensitätsunterschiede können schon durch leicht unterschiedliche Bedingungen in der Ionenquelle oder im ersten feldfreien



**Abbildung 4.6.:** B<sup>2</sup>E-linked-scan Spektrum des m/z 93 von S-(-)-Limonen. Die mit „#“ gekennzeichneten Signale zeigen Artefakte.

Raum entstehen. Somit kann von einer sehr guten Übereinstimmung des gemessenen Spektrums und des Literaturspektrums gesprochen werden. Aufgrund dessen kann auch für den B<sup>2</sup>/E-linked-scan festgehalten werden, dass das erstellte LabVIEW-Programm die erwünschten Ergebnisse liefert.

### 4.1.3. B<sup>2</sup>E-linked-scan Testmessungen

Es wurde getestet, ob sich *linked-scan*-Spektren aufnehmen lassen, in denen das Produkt aus dem Quadrat des Magnetfeldes und des elektrischen Feldes konstant gehalten werden.

Abbildung 4.6 zeigt das B<sup>2</sup>E-linked-scan Spektrum des m/z 93 von S-(-)-Limonen. Es werden fünf Vorläufer für das m/z 93 von S-(-)-Limonen beobachtet. Diese werden mit einem Spektrum aus einem Artikel von *Boyd et al.* [67] verglichen. Das Literaturspektrum zeigt die gleichen fünf Vorläufer wie das aufgenommene Spektrum. Dieses ist das m/z 94, das durch Verlust eines Wasserstoffatoms zum m/z 93 reagiert. Weiterhin tritt das m/z 95 auf, das elementaren Wasserstoff abspaltet. Das m/z 108 reagiert über den Verlust eines Methylradikals (CH<sub>3</sub>) zum m/z 93. Mit der höchsten Intensität wird

## 4. Modifikationen am LabVIEW-Programm

---

das  $m/z$  121 beobachtet, das Ethen ( $C_2H_4$ ) absplaltet um zum  $m/z$  93 zu reagieren. Als letztes wird das  $M^{+\bullet}$  von S(-)-Limonen als Vorläufer beobachtet. Dies zerfällt über den Verlust von 43 Da ( $C_3H_7$ , eventuell eine Kombination aus  $C_2H_4$  und  $CH_3$ ) zum  $m/z$  93.

Ob die Intensitätsverhältnisse korrekt reproduziert wurden, kann in diesem Fall nicht beurteilt werden, da im Literaturspektrum [67] die intensiven Signale abgeschnitten wurden.

In Abbildung 4.6 sind zudem zwei Signale gezeigt, die mit „#“ gekennzeichnet sind. Diese stellen Artefakte dar, die ebenfalls in [67] gezeigt werden. Das erste Signal tritt bei  $m/z$  93.3 auf und zeigt ein Artefakt, das durch einen Zerfall im ersten feldfreien Raum entsteht. Es konnte von den Autoren der Reaktion vom  $m/z$  95 zum  $m/z$  94 im ersten feldfreien Raum zugeordnet werden.



Da sich der Magnetscan zu höheren Massen hin bewegt, wird das aus dem  $m/z$  95 entstandene  $m/z$  94 transmittiert. Zeitgleich wird das elektrische Feld hin zu niedrigeren kinetischen Energien gescant. Es ergibt sich eine Überschneidung, die zu dem Signal bei  $m/z$  93.3 führt.

Ein zweites Artefakt wird bei 134.3 beobachtet. Dieses wird von den Autoren auf ein Ion zurückgeführt, das im Magnetsektor zerfällt. Der hier zugrunde liegende Prozess kann nicht eindeutig zugeordnet werden. Die Autoren vermuteten aber, dass die Reaktion in 4.3 zu dem beobachteten Signal führt.



Betrachtet man die erhaltenen Ergebnisse, so muss festgehalten werden, dass das Literaturspektrum [67] vollständig und korrekt reproduziert werden konnte. Somit liefert das erstellte LabVIEW-Programm auch im Messmodus für  $B^2E$ -*linked-scans* korrekte Ergebnisse.

Eine abschließende Bewertung des erstellten LabVIEW Steuerprogramms führt zu dem Ergebnis, dass alle implementierten *linked-scan*-Methoden funktionieren und mit der Literatur vergleichbare Spektren liefern. Somit kann das Programm im Rahmen der täglichen Messroutine verwendet werden. Wie der Vergleich mit den Literaturspektren zeigt ist hierbei auf Artefaktpeaks zu achten, die in jedem *linked-scan*-Verfahren auftreten können.

# 5. Auswertung und Diskussion der Rhodamine

In diesem Kapitel werden die erhaltenen Messergebnisse für die untersuchten Rhodamine (Decarboxyrhodamin B, Rhodamin 110, Rhodamin B und Rhodamin B-d<sub>20</sub>) dargestellt. Hierbei wird besonderes Augenmerk auf die Abspaltung von 44 Da gelegt, die bei Messungen an einem ICR-Massenspektrometer C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> zugeordnet werden konnte [23, 24].

Bei den Untersuchungen am ZAB-2F wurden die Rhodamine bezüglich der Zerfallswege metastabiler Ionen untersucht. Hierzu wurden MIKE- und B<sup>2</sup>E-Spektren der im EI-Prozess gebildeten Ionen und Fragmente aufgenommen.

Im Folgenden werden für die unterschiedlichen Rhodamine die MIKE-Spektren und die B<sup>2</sup>E-Spektren gezeigt und beschrieben, die Informationen über den Verlust von 44 Da zeigen. Alle weiteren MIKE- und B<sup>2</sup>E-Spektren werden im Anhang gezeigt und beschrieben. Nach der Beschreibung der Spektren wird für jede Substanz genauer auf die für die Abspaltung von 44 Da wichtigen Signale eingegangen.

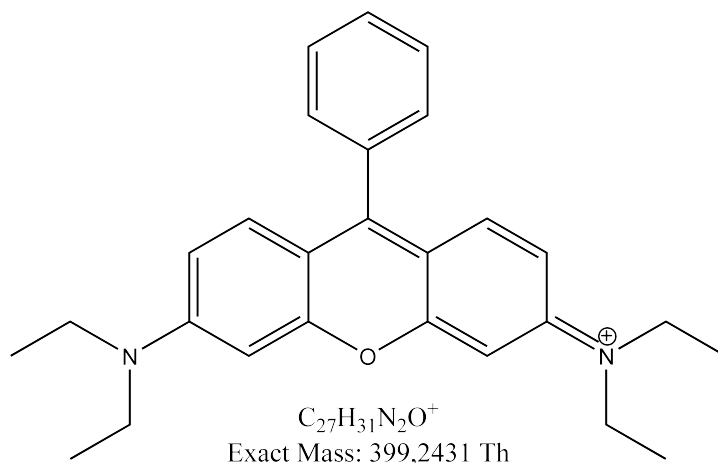
## 5.1. Decarboxyrhodamin B

Das Decarboxyrhodamin B wurde als Ausgangspunkt der Untersuchungen gewählt. Das Kation des Decarboxyrhodamin B ist in Abbildung 5.1 gezeigt. Im Folgenden wird das Gegenion (Chlorid) nicht gezeigt, da dieses nach der Ionisation nicht von Bedeutung ist.

Nach dem Verdampfen des organischen Salzes wird durch die beschleunigten Elektronen in der Ionenquelle so viel Energie übertragen, dass das Gegenion abgespalten wird und das M<sup>+</sup> bei m/z 399 beobachtet wird. Die Bildung eines M<sup>+•</sup>, wie normalerweise im EI-Prozess erwartet, erscheint in diesem Fall unrealistisch, da Decarboxyrhodamin B bereits eine Ladung trägt.

## 5. Auswertung und Diskussion der Rhodamine

---



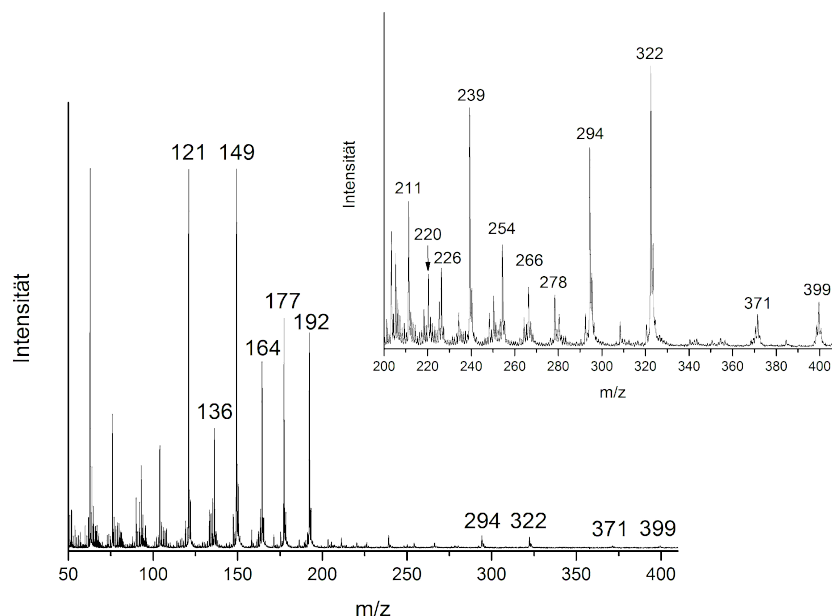
**Abbildung 5.1.:** Struktur und theoretisch berechnete Masse des Kations von Decarboxyrhodamin B.

Die Abspaltung von 44 Da wird beim Decarboxyrhodamin B mit großer Wahrscheinlichkeit aus einer der Diethylaminoseitengruppen erfolgen. Dies wird angenommen, da für die Abspaltung von  $C_3H_8$  aus dem Xanthengrundgerüst neben den Bindungsbrüchen auch mindestens fünf Wasserstoffatome umgelagert werden müssten. Bei einem polyzyklischen, aromatischen Ringsystem wie bei den Rhodaminen kann dies nur schwer erfolgen, da pro aromatischem Kohlenstoffatom nur ein Wasserstoffatom zur Verfügung steht.

Grundsätzlich ist es bei EI-Massenspektren schwierig, Aussagen über den Ablauf von konsekutiven und parallelen Reaktionen zu machen. Die Intensitäten der beobachteten Ionen ergeben sich im Wesentlichen aus der Thermochemie und der Dynamik der verschiedenen Bildungs- und Zerfallsreaktionen. Trotzdem ist es möglich, aus dem Massenspektrum einen ersten Zerfallsbaum zu generieren, der die möglichen Reaktionen graphisch darstellt. Der so erstellte Zerfallsbaum ist in [Abbildung 5.3](#) gezeigt. Er stellt die nachfolgend beschriebenen Prozesse graphisch dar.

Das zugrunde liegende EI-Massenspektrum des Decarboxyrhodamin B ist in [Abbildung 5.2](#) gezeigt. Es zeigt nur geringe Intensitäten im Bereich größer  $m/z$  200. Die Fragmente mit den höchsten Intensitäten liegen im niedrigen  $m/z$  Bereich bei  $m/z$  149 und  $m/z$  121. Der Bereich unterhalb  $m/z$  121 wird nicht weiter betrachtet, da bedingt durch die Elektronenionisation hier viele und intensive Fragmente auftreten. Diese sind für Untersuchungen größerer Moleküle uninteressant, da das Molekül hier stark fragmentiert

## 5. Auswertung und Diskussion der Rhodamine



**Abbildung 5.2.:** EI-Massenspektrum von Decarboxyrhodamin B, mit Vergrößerung des Bereichs größer  $m/z$  200.

wird und sich meist die gleichen, stabilen Spezies ausbilden. Weiterhin ist es für diese kleinen Fragmente extrem schwierig die Fragmentierungsmechanismen zu bestimmen, da diese meist über mehrere konzertierte oder konsekutive Reaktionen verlaufen.

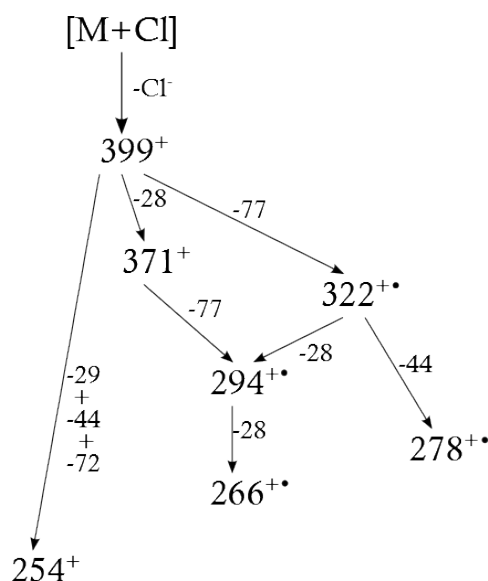
Zu den Signalen die im Bereich von  $m/z$ -Werten kleiner  $m/z$  149 auftreten, werden noch Signale bei  $m/z$  192,  $m/z$  177 und  $m/z$  164 mit starker Intensität beobachtet.

Der Bereich oberhalb  $m/z$  200 ist für die Untersuchungen in dieser Arbeit der interessante Bereich. Deshalb wurde ein EI-Massenspektrum mit größerer Verstärkung aufgenommen. Dies führte dazu, dass alle Signale im Bereich kleiner  $m/z$  200 abgeschnitten wurden, die Signale im Bereich darüber sind jedoch gut zu erkennen. Das so erzeugte Spektrum ist als Einschub in [Abbildung 5.2](#) zu sehen.

Das  $M^+$  von Decarboxyrhodamin B wird bei  $m/z$  399 beobachtet. Das nächst kleinere Fragment tritt bei  $m/z$  371 auf, was auf eine Abspaltung von 28 Da ( $C_2H_4$ ) aus dem  $M^+$  hindeutet. Das intensivste Signal im vergrößerten Massenspektrum stellt das  $m/z$  322 dar. Es wird durch Abspaltung eines Phenylradikals (77 Da,  $C_6H_5$ ) vom Xanthengrundgerüst gebildet.



## 5. Auswertung und Diskussion der Rhodamine



**Abbildung 5.3.:** Zerfallsbaum für die im EI-Massenspektrum des Decarboxyrhodamin B auftretenden Fragmente. Die auftretenden Verluste sind in Da angegeben.

Das  $m/z$  294 entsteht aus einer Kombination der vorherigen Abspaltungen. Es werden 28 Da ( $C_2H_4$ ) und 77 Da ( $C_6H_5$ ) verloren. Das Signal bei  $m/z$  278 wird über die Abspaltung von 77 Da ( $C_6H_5$ ) und 44 Da ( $C_3H_8$ ) gebildet. Das  $m/z$  266 kann durch Abspaltung von 77 Da ( $C_6H_5$ ) und den doppelten Verlust von 28 Da ( $C_2H_4$ ) entstehen. Das Fragment bei  $m/z$  254 kann durch die Abspaltung von 29 Da ( $C_2H_5$ ), 72 Da (vollständige Diethylaminoseitengruppe als Radikal ( $C_4H_{10}N$ )) und 44 Da ( $C_3H_8$ ) gebildet werden. Bei allen weiteren Fragmenten wird eine Zuordnung nicht mehr vorgenommen, da zu viele Möglichkeiten für Abspaltungen bestehen. Die zugeordneten Abspaltungen sind der Übersicht halber in Abbildung 5.3 als Zerfallsbaum dargestellt.

Im Folgenden werden die Zerfallsreaktionen der im Massenspektrum beobachteten Ionen im metastabilen Zeitbereich untersucht. Für die auftretenden Fragmente wurden MIKE-Spektren aufgenommen, die die Zerfallsmechanismen der metastabilen Ionen darstellen. Zudem wurden  $B^2E$ -Spektren aufgenommen, um die Vorläufer zu bestimmen, aus denen die Fragmente entstanden sind.

Aufgrund der hohen thermischen Energie innerhalb der EI-Quelle konnten nur sehr wenige MIKES und  $B^2E$ -Spektren aufgenommen werden. Das Decarboxyrhodamin B

## 5. Auswertung und Diskussion der Rhodamine

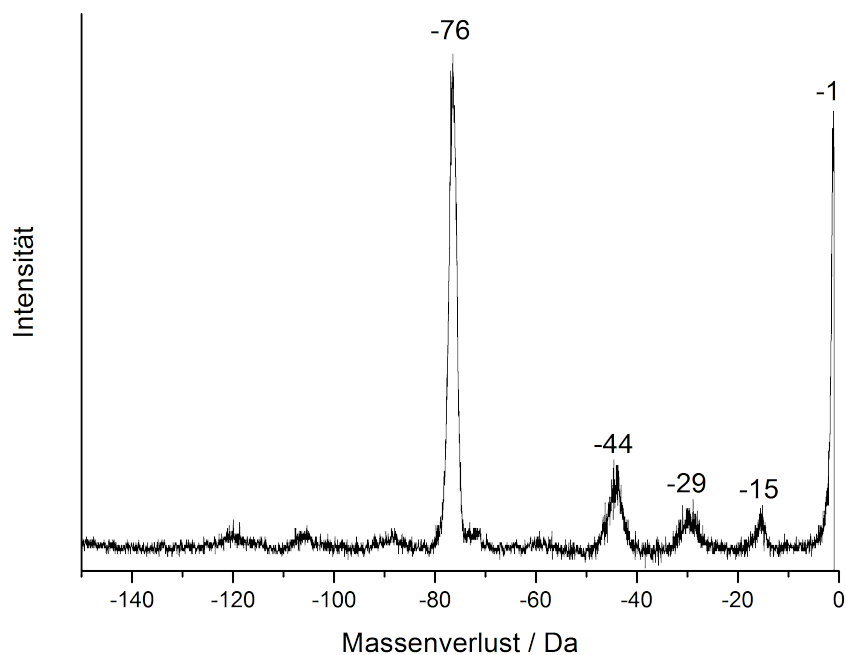


Abbildung 5.4.: MIKE-Spektrum des  $M^+$  von Decarboxyrhodamin B.

zerfiel thermisch, bevor es ionisiert werden konnte, was auch die geringen Intensitäten im Massenspektrum bei höheren Massen erklären kann. Des Weiteren bedingen die geringen Intensitäten das teilweise schlechte Signal-zu-Rausch-Verhältnis in den gezeigten Spektren.

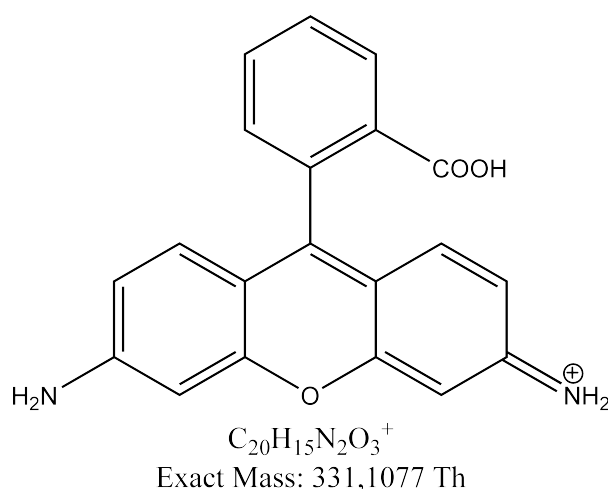
Das MIKE-Spektrum des  $M^+$  von Decarboxyrhodamin B ist in Abb.: 5.4 zu sehen. Das Signal mit der höchsten Intensität und somit der bevorzugte Zerfallsprozess wird bei einem Verlust von 76 Da beobachtet. Dieses stellt die Abspaltung eines Dehydrobenzol (Benz-in) Moleküls ( $C_6H_4$ ) dar, das vermutlich aus dem Phenylrest am Xanthengerüst abgespalten wird. Mit der zweithöchsten Intensität tritt die Abspaltung von 1 Da (ein Wasserstoffatom) auf. Mit deutlich geringeren Intensitäten werden die Abspaltungen von 15 Da ( $CH_3$ ), 29 Da ( $C_2H_5$ ) und 44 Da ( $C_3H_8$ ) beobachtet.

Der Verlust von  $C_3H_8$  (44 Da) zeigt in Abbildung 5.4 nur die dritthöchste Intensität und stellt damit nicht den bevorzugten Prozess dar. Bereits hier zeigt sich ein Unterschied zu den am ICR erhaltenen Daten [23, 25, 24], bei denen der Verlust von 44 Da den Hauptprozess darstellt. Neben dem Verlust von 44 Da sind deutlich Abspaltungen radikalischer Spezies zu beobachten, was zumindest für einen radikalischen Anteil des Mechanismus für den Verlust von 44 Da spricht.

## 5. Auswertung und Diskussion der Rhodamine

Generell sind für die Abspaltung von  $C_3H_8$  aus den Rhodaminen zwei Reaktionswege denkbar. Zum einen wäre dies eine direkte Abspaltung von Propan und zum anderen der Verlust eines Methylradikals 15 Da ( $CH_3$ ) und eines Ethylradikals 29 Da ( $C_2H_5$ ), die in Kombination als Verlust von  $C_3H_8$  beobachtet werden. Auf diese Reaktionswege wird in Kapitel 6 genauer eingegangen, wenn die Ergebnisse der verschiedenen Rhodamine verglichen werden.

### 5.2. Rhodamin 110

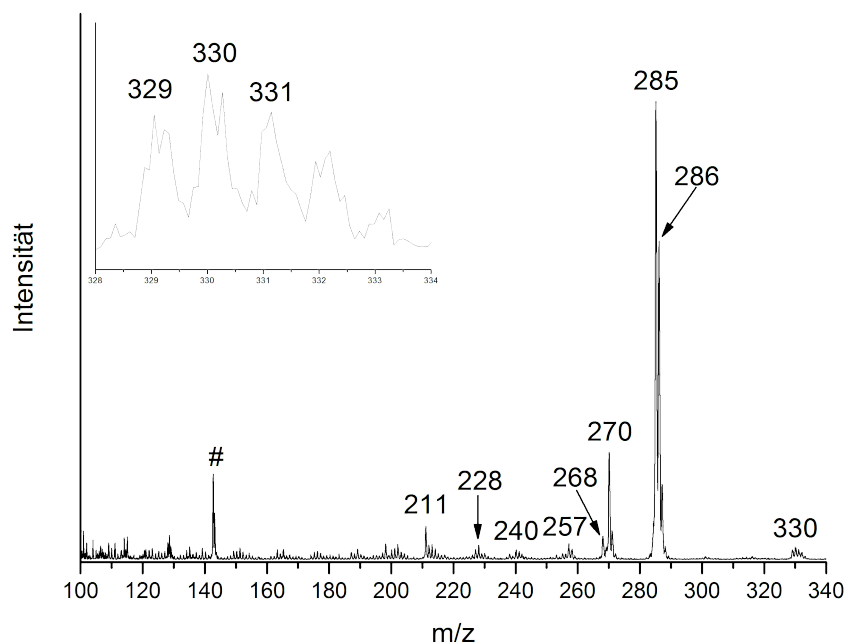


**Abbildung 5.5.:** Struktur und theoretisch berechnete Masse des Kations von Rhodamin 110.

Das Rhodamin 110 (Abb.: 5.5) wurde vermessen, da es eine Carboxylfunktion besitzt, aber keine Diethylaminoseitengruppen. Aufgrund der fehlenden Diethylaminoseitengruppen kann bei Rhodamin 110 der Verlust von 44 Da nur aus der Carboxylgruppe erfolgen. Es ist zwar theoretisch möglich, dass ein Verlust von  $C_3H_8$  aus dem Xanthen Grundgerüst entsteht. Dieses ist aber sehr unwahrscheinlich, da hierzu viele Wasserstoffatome umgelagert werden müssten. Der Verlust von 44 Da aus der Carboxylgruppe ist insbesondere im Hinblick auf den KER der möglichen Zerfallswege von Interesse.

Abbildung 5.6 zeigt das Massenspektrum von Rhodamin 110. Im Gegensatz zum Decarboxyrhodamin B (siehe Abb.: 5.2) wird beim Rhodamin 110 nicht das  $[M]^+$  sondern das  $[M-H]^+$  bei  $m/z$  330 als höchstes Signal im Bereich des Molekülions beobachtet

## 5. Auswertung und Diskussion der Rhodamine



**Abbildung 5.6.:** El-Massenspektrum von Rhodamin 110, mit Vergrößerung im Bereich des Molekülions. Das mit „#“ gekennzeichnete Signal stellt das doppelt geladene Äquivalent des  $m/z$  285 dar.

(siehe vergrößerten Bereich in Abb.:5.6). Neben den  $m/z$  330 treten mit geringerer Intensität das  $m/z$  331 und das  $m/z$  329 auf. Um zu erklären, warum das  $m/z$  330, also das  $[M-H]^+$ , mit der höchsten Intensität auftritt, müssen die Prozesse innerhalb der Ionenquelle genauer betrachtet werden.

Hierbei ist festzuhalten, dass die Rhodamine als organische Salze vorliegen, die durch thermisches Verdampfen in die Gasphase überführt werden.

Nach dem Verdampfen des organischen Salzes sind drei grundlegende Prozesse in der Ionenquelle zu beachten. Die Betrachtung wird im Folgenden anhand des Rhodamin 110 durchgeführt.

Die erste Möglichkeit ist, dass dem verdampften Salz durch die beschleunigten Elektronen eine Menge an Energie übertragen wird, die dazu führt, dass das Gegenion (Chlorid) abgespalten wird. Aufgrund der schon vorher vorhandenen Ladung kann hier das  $M^+$  ( $m/z$  331) beobachtet werden.

Weiterhin ist es möglich, dass so viel Energie übertragen wird, dass nicht nur das Gegenion, sondern auch ein Wasserstoffatom abgespalten wird. Dies würde zu dem beob-

## 5. Auswertung und Diskussion der Rhodamine

---

achteten  $[M-H]^{\bullet+}$  ( $m/z$  330) führen. Möglich wäre auch der Verlust eines HCl-Moleküls, was ebenfalls zum  $m/z$  330 führen würde.

Hierbei ist zu beachten, dass anhand eines EI-Massenspektrums natürlich keine Aussagen über die Abfolge von Elementarprozessen getroffen werden können. Für das  $m/z$  331 und das  $m/z$  330 muss deshalb festgehalten werden, dass die Bildungsprozesse als voneinander unabhängig zu betrachten sind. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass sich erst das  $M^+$  bildet, das dann unter Eliminierung eines Wasserstoffatoms zu  $[M-H]^{\bullet+}$  reagiert.

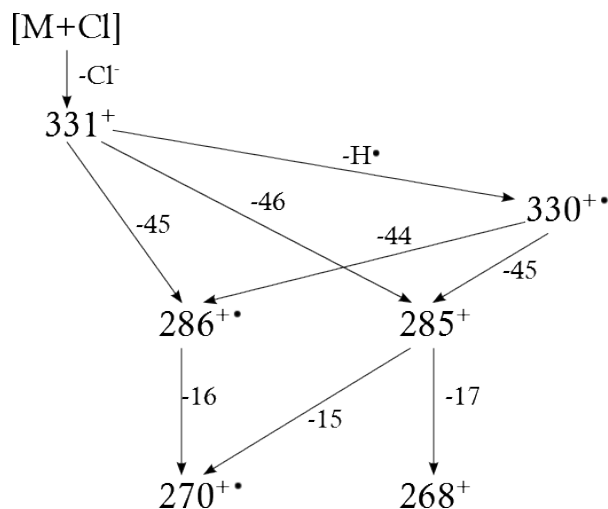
Als drittes ist es möglich, dass durch die beschleunigten Elektronen soviel Energie übertragen wird, dass zusätzlich zur Abspaltung des Gegenions der schon positiv geladene organische Teil des Salzes ein weiteres Elektron abspaltet und als doppelt geladenes Teilchen vorliegt. Die doppelt geladenen Ionen und deren Fragmente können dann im Massenspektrum beobachtet werden. Als Beispiel sei hier das  $m/z$  142.5 (doppelt geladenes Äquivalent zum  $m/z$  285) genannt, weitere Fragmente sind ebenfalls mit deutlich geringerer Intensität zu beobachten. Ein Vergleich der Intensitäten der doppelt geladenen Fragmente und der einfach geladenen Fragmente deutet darauf hin, dass die Bildung von doppelt geladenen Fragmenten ein eher untergeordneter Prozess ist. Wobei nicht ausgeschlossen werden kann, dass ein doppelt geladenes Fragment in zwei einfach geladene Fragmente zerfällt.

Dementsprechend muss im Folgenden davon ausgegangen werden, dass es bei den untersuchten Abbaureaktionen möglich ist, dass die Ionen über unterschiedliche Wege gebildet wurden.

Die aus dem  $M^+$  und dem  $[M-H]^{\bullet+}$  entstehenden Fragmente sind in Abbildung 5.7 als Zerfallsbaum gezeigt und werden im Folgenden diskutiert.

Den intensivsten Peak zeigt das  $m/z$  285, der nach Verlust der Carboxylgruppe aus dem  $[M-H]^{\bullet+}$  entsteht. Das Signal bei  $m/z$  286, dass durch Abspaltung von 44 Da ( $CO_2$ ) entsteht, stellt das zweitintensivste Fragment dar. Das Fragment bei  $m/z$  270 könnte über mehrere Reaktionswege entstehen. Einerseits durch Abspaltung der Carboxylgruppe ( $COOH$ ) und eines Methylradikals ( $CH_3$ ), andererseits durch Abspaltung von  $CO_2$  und Methan ( $CH_4$ ). Hierbei müsste sowohl das Methylradikal als auch das Methan aus dem Xanthengrundgerüst abgespalten werden. Das  $m/z$  268 kann durch Abspaltung der Carboxylgruppe ( $COOH$ ) und eines Ammoniakmoleküls ( $NH_3$ ) gebildet werden. Hierbei

## 5. Auswertung und Diskussion der Rhodamine



**Abbildung 5.7.:** Zerfallsbaum für die im EI-Massenspektrum des Rhodamin 110 auftretenden Fragmente. Die auftretenden Verluste sind in Da angegeben.

muss beachtet werden, dass wie in Abbildung 5.7 gezeigt, alle Fragmente auch aus dem  $M^+$  entstehen können.

Die weiteren auftretenden Abspaltungen werden erst durch die B<sup>2</sup>E-Spektren erklärt, da zu viele Möglichkeiten der Fragmentierung des Xanthengrundgerüsts bestehen. Es soll nur noch kurz auf das mit „#“ markierte Signal eingegangen werden. Dies erscheint bei  $m/z$  142.5 mit relativ hoher Intensität. Bei genauerer Betrachtung dieses Bereichs des Massenspektrums fällt auf, dass zwischen dem normalen Isotopenmuster der Fragmente auf halben Massen ebenfalls Signale beobachtet werden. Das sind Signale, die von doppelt geladenen Fragmenten erzeugt werden. So ist das  $m/z$  142.5 ein doppelt geladenes Äquivalent zum  $m/z$  285. Das Auftreten doppelt geladener Spezies ist nicht ungewöhnlich, bei den in dieser Arbeit vermessenen Rhodaminen ist ein Auftreten von doppelt geladenen Fragmenten allerdings nur beim Rhodamin B und beim Rhodamin 110 zu beobachten.

Das MIKE-Spektrum des  $[M-H]^+•$  von Rhodamin 110 ist in Abb.: 5.8 dargestellt. Es zeigt als Hauptprozess die Abspaltung von 44 Da ( $CO_2$ ). Bemerkenswert ist, dass dieses Signal eine sogenannte *dished-top*-Form aufweist. Dies deutet darauf hin, dass die beobachtete Abspaltung einen hohen KER-Wert besitzt. Dieser hohe KER-Wert deutet auf die Bildung eines thermodynamisch sehr stabilen Teilchens hin, da bei diesen die Rückreaktionsbarriere besonders groß ist. Zudem könnte das abgespaltene Teilchen

## 5. Auswertung und Diskussion der Rhodamine

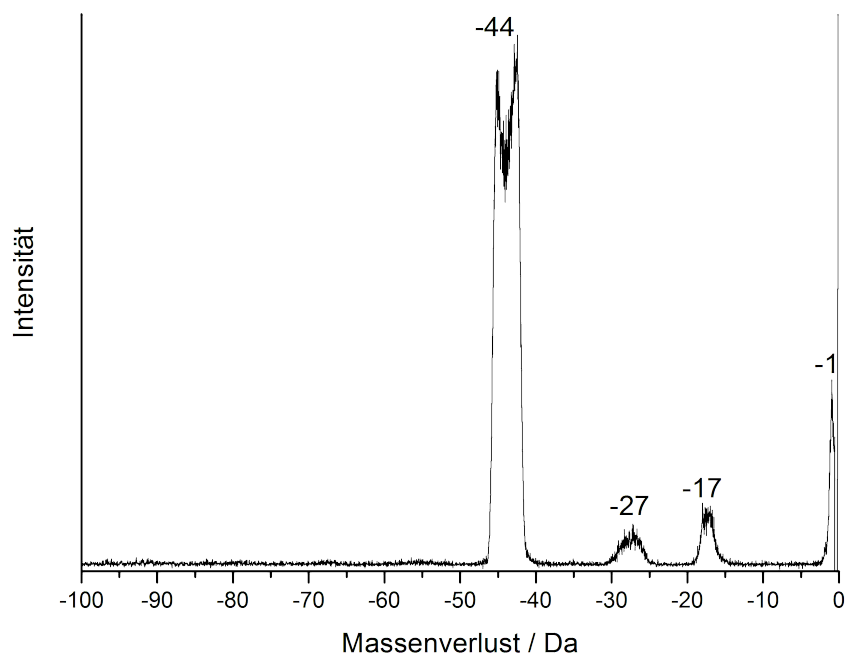


Abbildung 5.8.: MIKE-Spektrum des  $[M-H]^{\bullet+}$  von Rhodamin 110.

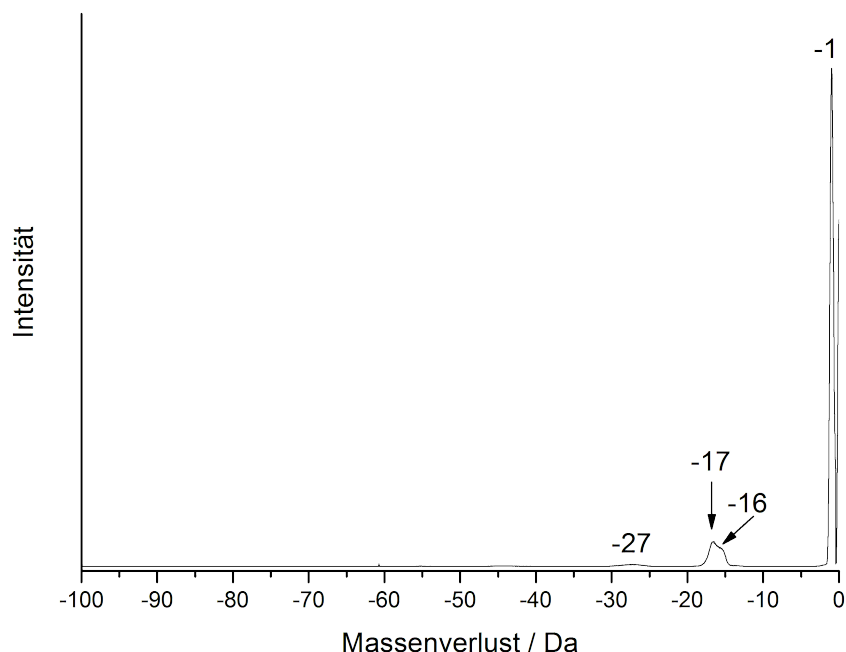
auch über einen zyklischen Übergangszustand gebildet werden. Dies hätte ebenfalls eine hohe Rückreaktionsbarriere zur Folge. Die **KER**-Werte der beobachteten Abspaltungen werden im Kapitel 6 genauer erläutert.

Mit niedrigeren Intensitäten treten der Verlust von 1 Da (ein Wasserstoffatom), 17 Da (Abspaltung von Ammoniak,  $NH_3$ ) und 27 Da (Verlust von  $C_2H_3$  oder  $HCN$ ) auf. Größere Abspaltungen als 44 Da können nicht beobachtet werden.

Das Vorläuferspektrum des  $m/z$  286 von Rhodamin 110 (Abb.: B.8) zeigt zwei Vorläufer. Mit der größten Intensität tritt das  $m/z$  287 auf, das durch Verlust eines Wasserstoffatoms zum  $m/z$  286 reagiert. Als zweiter Vorläufer wird das  $M^+$  mit  $m/z$  331 beobachtet, das durch Abspaltung der Carboxylgruppe ( $COOH$ ) zum  $m/z$  286 zerfällt. Beachtenswert ist hier die Breite des Vorläuferpeaks bei  $m/z$  331 (starkes „links-tailing“), was darauf hindeuten könnte, dass  $m/z$  330 ebenfalls als Vorläufer auftritt. Die Intensität ist dabei so gering, dass kein Maximum bei  $m/z$  330 beobachtet wird.

Das MIKE-Spektrum des  $m/z$  286 in Abb.: 5.9 zeigt mit hoher Intensität die Abspaltung von 1 Da (ein Wasserstoffatom) und daneben nur drei weitere Fragmente mit geringen bis sehr geringen Intensitäten. Eines der weiteren Fragmente ist die Abspaltung von 16 Da ( $CH_4$ ), was insofern bemerkenswert ist, da eine Abspaltung von Methan nur

## 5. Auswertung und Diskussion der Rhodamine

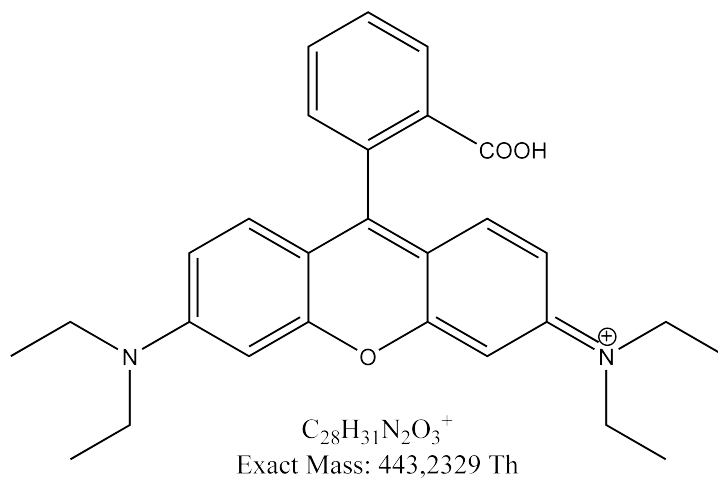


**Abbildung 5.9.:** MIKE-Spektrum des Rhodamin 110-Fragments bei  $m/z$  286.

aus dem Ringsystem möglich ist. Mit zweithöchster Intensität ist die Abspaltung von 17 Da ( $\text{NH}_3$ ) zu beobachten. Mit sehr geringer Intensität tritt die Abspaltung von 27 Da ( $\text{C}_2\text{H}_3$  oder  $\text{HCN}$ ) auf.

Das Rhodamin 110 zeigt einen sehr intensiven Verlust von 44 Da im MIKE-Spektrum des  $m/z$  330 (Abb. 5.8). Dieser Verlust entsteht durch Abspaltung von  $\text{CO}_2$  aus der Carboxylgruppe. Im Gegensatz zum Decarboxyrhodamin B besitzt das Rhodamin 110 keine Diethylaminoseitengruppen, weswegen neben dem Verlust von 44 Da nicht die Verluste eines Methylradikals und eine Ethylradikals beobachtet werden können. Grundsätzlich konnte beim Decarboxyrhodamin B noch nicht ausgeschlossen werden, dass die radikalischen Abspaltungen aus dem Ringsystem entstehen. Wäre dies aber der Fall, so müssten in den MIKE-Spektren des Rhodamin 110 ebenfalls Methylradikale und Ethylradikale beobachtet werden. Diese Fragmente werden aber in keinem der hier aufgenommenen MIKE-Spektren beobachtet. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die beim Decarboxyrhodamin B beobachteten Methyl- und Ethylradikale aus den Diethylaminoseitengruppen entstehen. Eine direkte Abspaltung von Propan aus dem Ringsystem kann ebenfalls ausgeschlossen werden, da ein zweiter Verlust von 44 Da in keinem MIKE-Spektrum beobachtet wird (siehe hierzu beispielhaft Abb. 5.9). Das Vorläuferspektrum





**Abbildung 5.10.:** Struktur und theoretisch berechnete Masse des Kations von Rhodamin B.

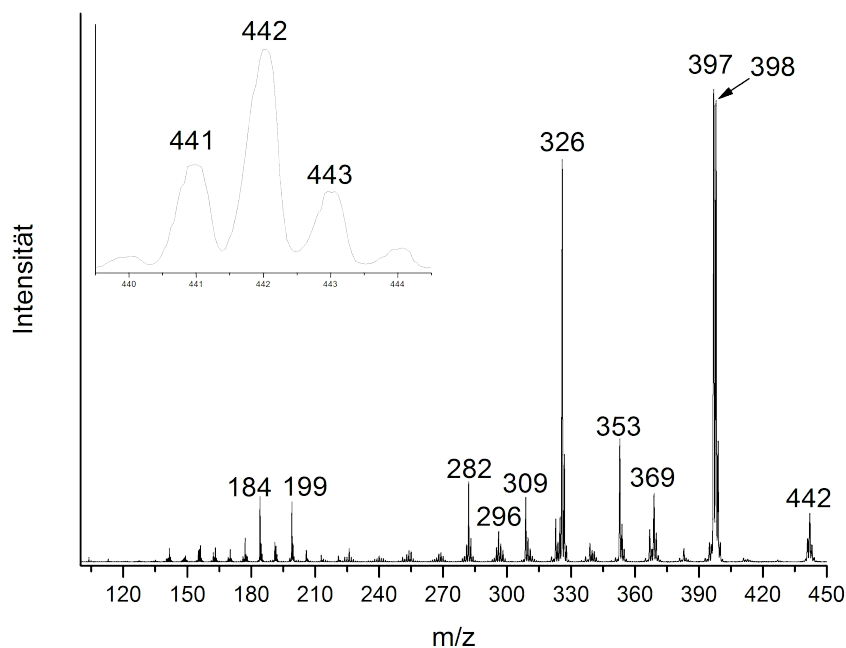
des  $m/z$  286 zeigt wider Erwarten das  $[M-H]^+$  bei  $m/z$  330 als Vorläufer mit nur sehr geringer Intensität. Das  $M^+$  bei  $m/z$  331 zeigt die deutlich höhere Intensität. Das  $M^+$  wird hingegen im EI-Massenspektrum nur mit sehr geringer Intensität beobachtet, es scheint also in einer schnellen Reaktion im Quellraum zu zerfallen.

Auch das Rhodamin 110 verhält sich anders, als es nach dem am ICR erhaltenen Daten erwartet wurde. Der Verlust von  $CO_2$  stellt beim Rhodamin 110 den bevorzugten Prozess dar. Bei den Messungen am ICR [23, 25, 24] wird eine  $CO_2$  Abspaltung nicht beobachtet. Auf das unterschiedliche Verhalten der untersuchten Rhodamine zu den am ICR erhaltenen Daten wird in Kapitel 10.1 genauer eingegangen.

### 5.3. Rhodamin B

Für die Untersuchung der Abspaltung von 44 Da in dieser Arbeit stellt das Rhodamin B sozusagen eine Kombination aus dem Decarboxyrhodamin B und dem Rhodamin 110 dar. Es besitzt sowohl eine Carboxylfunktion als auch zwei Diethylaminoseitengruppen. Dadurch sollten drei Abspaltungen von 44 Da zu beobachten sein. Im Folgenden sind nach dem Massenspektrum und dem MIKE-Spektrum des  $m/z$  442 die MIKE-Spektren der Ionen gezeigt, die durch einmaligen oder mehrmaligen Verlust von 44 Da aus dem  $m/z$  442 entstehen. Das  $m/z$  442 wird anstelle des  $m/z$  443 verwendet, da das  $m/z$  443 nur eine geringe Intensität zeigt. Die Struktur von Rhodamin B ist in Abbildung 5.10

## 5. Auswertung und Diskussion der Rhodamine



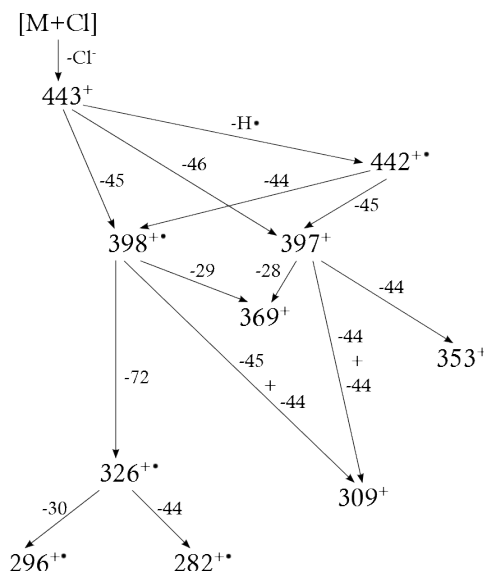
**Abbildung 5.11.:** EI-Massenspektrum von Rhodamin B, mit Vergrößerung im Bereich des Molekülions.

dargestellt. In [Abbildung 5.11](#) ist das EI-Massenspektrum von Rhodamin B gezeigt. Wie beim Rhodamin 110 zeigt auch das Rhodamin B im Bereich des Molekülions mehrere Signale (siehe vergrößerten Bereich in [Abb.:5.11](#)). Es werden Peaks bei  $m/z$  443 ( $M^+$ ), bei  $m/z$  442 ( $[M-H]^+$ ) und bei  $m/z$  441 ( $[M-H_2]^+$ ) beobachtet. Unter diesen Signalen zeigt das  $m/z$  442 die höchste Intensität und das  $m/z$  443 die niedrigste.

Neben den vorher schon erwähnten Signalen bei  $m/z$  442 und  $m/z$  443 tritt der Peak bei  $m/z$  398 mit der zweithöchsten Intensität im Spektrum auf. Dieser kann entweder aus den  $[M-H]^+$  durch Abspaltung von 44 Da ( $C_3H_8$ ,  $CO_2$ ) oder aus dem  $M^+$  durch Abspaltung von 45 Da ( $COOH$ -Radikal) entstehen. Das intensivste Signal tritt bei  $m/z$  397 auf und kann durch Abspaltung von 45 Da ( $COOH$ ) aus dem  $[M-H]^+$  entstehen. Dies würde formal der Carboxylgruppe entsprechen. Möglich wäre auch die Abspaltung von 44 Da ( $C_3H_8$ ,  $CO_2$ ) und eines Wasserstoffatoms. Zudem wäre die Abspaltung von 46 Da ( $CH_2O_2$ ) aus dem  $M^+$  denkbar.

Der Peak bei  $m/z$  369 wird durch den Verlust von 45 Da ( $COOH$ ) und 28 Da ( $C_2H_4$ ) oder von 44 Da ( $C_3H_8$ ,  $CO_2$ ) und 29 Da ( $C_2H_5$ ) aus dem  $[M-H]^+$  gebildet. Durch Abspaltung von 44 Da ( $C_3H_8$ ) und 45 Da ( $COOH$ ) aus dem  $[M-H]^+$  bildet sich der Peak bei  $m/z$  353. Das drittintensivste Signal bei  $m/z$  326 entsteht durch Abspaltung

## 5. Auswertung und Diskussion der Rhodamine



**Abbildung 5.12.:** Zerfallsbaum für die im EI-Massenspektrum des Rhodamin B auftretenden Fragmente. Die auftretenden Verluste sind in Da.

von 44 Da ( $C_3H_8$ ,  $CO_2$ ) und 72 Da (gesamte Diethylaminoseitengruppe als Radikal oder 44 Da und 28 Da ( $C_3H_8 + C_2H_4$ )). Durch Verlust von zweimal 44 Da ( $C_3H_8$ ) und 45 Da ( $COOH$ -Radikal) aus dem  $[M-H]^+\bullet$  entsteht das Fragment mit  $m/z$  309. Der Peak bei  $m/z$  296 wird durch Abspaltung von 30 Da ( $C_2H_6$ ), 44 Da ( $CO_2$ ) und 72 Da (gesamte Diethylaminoseitengruppe als Radikal) gebildet. Das Signal bei  $m/z$  282 entsteht durch Abspaltung von zweimal 44 Da ( $C_3H_8$ ,  $CO_2$ ) und einmal 72 Da (gesamte Diethylaminoseitengruppe als Radikal).

Die weiteren Peaks bei kleineren Massen werden nicht mehr zugeordnet, da es zu viele Kombinationsmöglichkeiten für die Verluste gibt. Zudem wurden diese Signale nicht weiter untersucht, da im niedrigen  $m/z$ -Bereich nur noch die Fragmentation des Xanthengerüsts zu beobachten ist. Für diese Arbeit war dies aber nur nebensächlich.

Abbildung 5.13 zeigt das MIKE-Spektrum des  $[M-H]^+\bullet$  von Rhodamin B. Klar zu erkennen ist, dass die Abspaltung von 44 Da den bevorzugten Prozess darstellt. Hierbei könnte die Abspaltung von 44 Da sowohl die Abspaltung von  $CO_2$  als auch der Verlust von  $C_3H_8$  sein. Es wäre zudem möglich, dass beide Prozesse zu dem beobachteten Signal beitragen. Hier ist die ausgeprägte *dished-top*-Signalform zu beachten, die auf einen hohen  $KER$ -Wert der Reaktion hindeutet.

## 5. Auswertung und Diskussion der Rhodamine

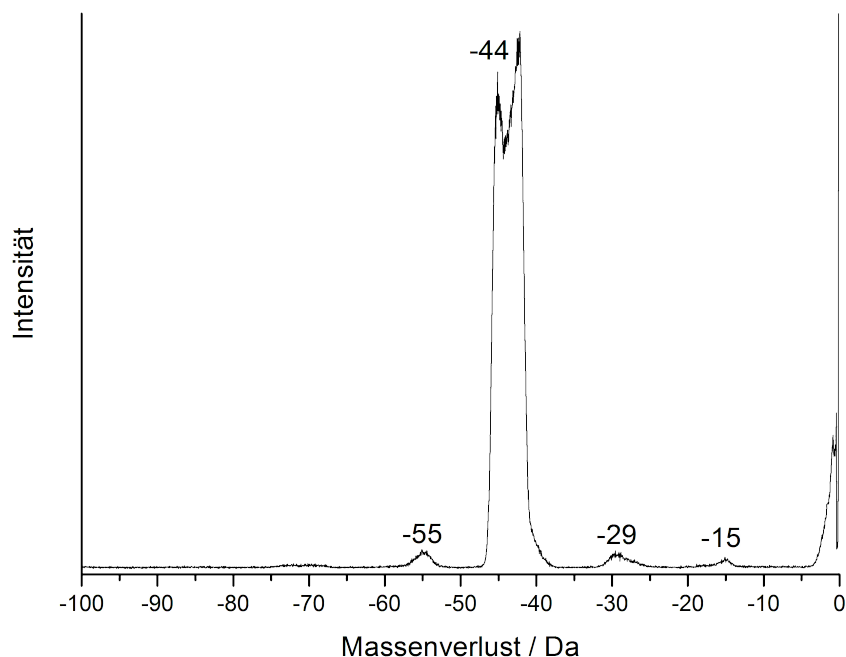


Abbildung 5.13.: MIKE-Spektrum des  $[M-H]^{\bullet+}$  von Rhodamin B.

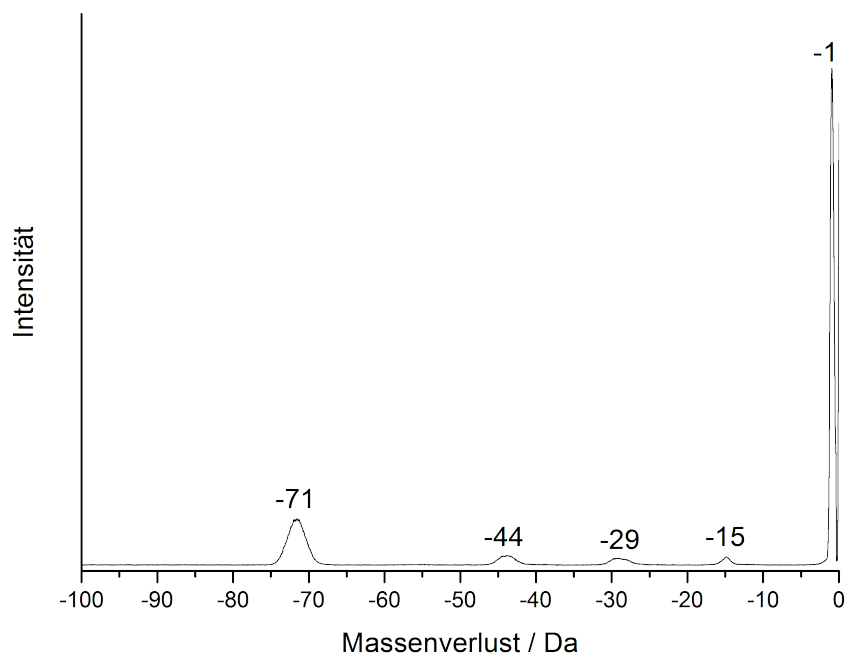
Zusätzlich zu der intensiven Abspaltung von 44 Da treten noch weitere Verluste mit deutlich geringeren Intensitäten auf. Dies sind die radikalischen Abspaltungen von 15 Da ( $\text{CH}_3$ ) und 29 Da ( $\text{C}_2\text{H}_5$ ), die aus dem  $[M-H]^{\bullet+}$  abgespalten werden können. Zudem ist eine Abspaltung von 55 Da zu erkennen, die durch Abspaltung von 29 Da ( $\text{C}_2\text{H}_5$ ) und 26 Da ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) erklärt werden kann.

Das Fragment bei  $m/z$  398 wird im Folgenden betrachtet. Das  $\text{B}^2\text{E}$ -Spektrum ist in Abbildung B.19 zeigt die Vorläufer  $m/z$  442 und  $m/z$  443.

Das  $m/z$  398 wird hauptsächlich durch Abspaltung von 44 Da aus dem  $[M-H]^{\bullet+}$  und durch Abspaltung von 45 Da aus dem  $\text{M}^+$  wird gebildet. Das  $m/z$  442 zeigt hierbei nahezu die gleiche Intensität als Vorläufer wie das  $m/z$  443. Das Auftreten des  $m/z$  443 ist bemerkenswert, da es im  $\text{EI}$ -Massenspektrum nur mit sehr geringer Intensität beobachtet wird. Bei  $m/z$  399.5 tritt ein kleines Signal auf, das mit großer Wahrscheinlichkeit ein Artefakt ist.

In Abbildung 5.14 ist das MIKE-Spektrum des  $m/z$  398 gezeigt. Das Spektrum zeigt als Hauptprozess die Abspaltung eines Wasserstoffatoms. Daneben treten mit deutlich geringerer Intensität die radikalischen Verluste von 15 Da ( $\text{CH}_3$ ) und 29 Da ( $\text{C}_2\text{H}_5$ ) auf. Zudem ist ein weiterer Verlust von 44 Da zu beobachten, der allerdings keine *dished-top*

## 5. Auswertung und Diskussion der Rhodamine



**Abbildung 5.14.:** MIKE-Spektrum des Rhodamin B-Fragments bei  $m/z$  398.

sondern eine GAUSS-Form aufweist, was auf einen niedrigeren  $KER$ -Wert hindeutet. Als zweithöchstes Signal ist die Abspaltung einer kompletten Seitengruppe weniger eines Wasserstoffatoms als nicht radikalisches Neutralteilchen zu beobachten (71 Da).

Das Fragment mit  $m/z$  354 zeigt im EI-Massenspektrum eine höhere Intensität als für den Isotopen-Peak von  $m/z$  353 erwartet worden wäre. Da das  $m/z$  354 nach nominellen Verlusten von zweimal 44 Da aus dem  $[M-H]^+$  entstehen kann, wurde es trotz der geringen Intensität im Massenspektrum untersucht. Das Vorläuferspektrum in Abb.: B.26 zeigt, dass  $m/z$  354 hauptsächlich aus dem  $m/z$  397 durch Verlust von 43 Da ( $C_3H_7$ ,  $C_2H_5N$ ) gebildet wird. Allerdings ist eine leichte Asymmetrie des Peaks auffällig. Wird dieser vergrößert, so fällt eine deutliche Schulter bei  $m/z$  398 auf. Dies deutet auf einen Peak hin, der aufgrund der Peakbreite nicht vom  $m/z$  397 getrennt wurde. Dieser Peak besitzt die zweithöchste Intensität im Spektrum und bildet das  $m/z$  354 durch Verlust von 44 Da ( $C_3H_8$  oder  $CO_2$ ). Daneben treten mit deutlich niedrigeren Intensitäten die Vorläufer  $m/z$  383 (Verlust von 29 Da,  $C_2H_5$ ),  $m/z$  369 (Verlust von 15 Da,  $CH_3$ ),  $m/z$  368 (Verlust von 14 Da,  $CH_2$ ) und  $m/z$  355 (Verlust eines Wasserstoffatoms) auf. Mit der niedrigsten Intensität ist das  $m/z$  442 zu beobachten. Dieses könnte durch die Abspaltung von zweimal  $C_3H_8$  aus den Seitengruppen oder durch Verlust von  $C_3H_8$  und  $CO_2$  das

## 5. Auswertung und Diskussion der Rhodamine

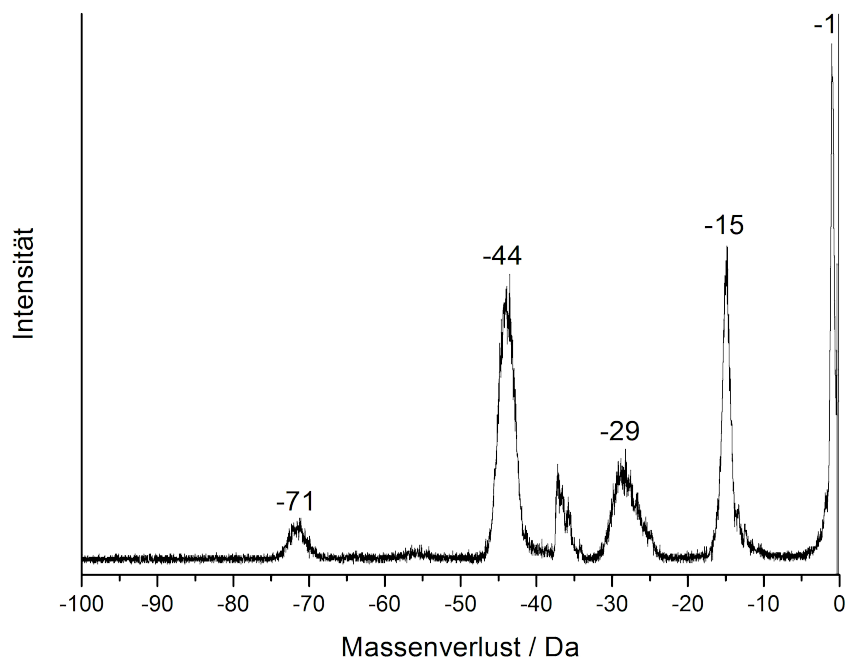


Abbildung 5.15.: MIKE-Spektrum des Rhodamin B-Fragments bei  $m/z$  354.

$m/z$  354 bilden. Möglich wäre auch die Abspaltung der Diethylaminoseitengruppe als Radikal und  $\text{CH}_4$ .

Abbildung 5.15 zeigt das MIKE-Spektrum des  $m/z$  354. Der Verlust eines Wasserstoffatoms stellt in diesem Spektrum den Hauptprozess dar. Zudem treten mit nahezu gleicher Intensität der Verlust von 15 Da ( $\text{CH}_3$ ) und 44 Da ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{CO}_2$ ) auf. Mit niedriger Intensität sind noch die Abspaltungen von 29 Da ( $\text{C}_2\text{H}_5$ ) und 71 Da (eine komplette Seitengruppe weniger eines Wasserstoffatoms,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}$ ), zu beobachten. Der Peak bei einem Massenverlust von 37 Da wird aufgrund der Peakform und der ungewöhnlichen Masse für eine Abspaltung als Störung betrachtet.

Wie das Rhodamin 110 zeigt das Rhodamin B im MIKE-Spektrum des  $[\text{M-H}]^{+\bullet}$  (Abb. 5.13) den Verlust von 44 Da als bevorzugten Prozess. Hierbei tritt ebenfalls wie beim Rhodamin 110 ein starke Peakverbreiterung (*dished-top*-Form) auf. Allerdings werden zu der Abspaltung von 44 Da beim Rhodamin B die radikalischen Abspaltung von 15 Da ( $\text{CH}_3$ ) und 29 Da ( $\text{C}_2\text{H}_5$ ) beobachtet.

Im MIKE-Spektrum nach einmaligen Verlust von 44 Da (Abb. 5.14) zeigt sich wieder die gleiche Abspaltung. Allerdings stellt der Verlust von 44 Da hier nicht den intensivsten Prozess dar und das Signal zeigt auch eine andere Peakform. Dies könnte dafür

## 5. Auswertung und Diskussion der Rhodamine

---

sprechen, dass der Abspaltung hier ein anderer Prozess zugrunde liegt, oder eventuell sogar ein anderes, isobares Teilchen abgespalten wird. Aufgrund der geringen Auflösung die generell in MIKE-Spektren auftritt, ist es allerdings nicht möglich zwischen  $\text{CO}_2$  und  $\text{C}_3\text{H}_8$  zu unterscheiden. Es treten ebenfalls radikalische Abspaltungen (15 Da, 29 Da) auf.

Das  $m/z$  354, das formell nach zweimaliger Abspaltung von 44 Da aus dem  $m/z$  442 entsteht, zeigt ebenfalls einen Verlust von 44 Da. Dieser zeigt wieder nicht die höchste Intensität im Spektrum, und die Peakform entspricht eher der Peakform im MIKE-Spektrum des  $m/z$  398 als der im MIKE-Spektrum des  $m/z$  442. Daraus könnte man schließen, dass die letzten beiden Abspaltungen über einen ähnlichen Reaktionsweg ablaufen. Unterstützt wird diese These durch die  $\text{B}^2\text{E}$ -Spektren. Im Vorläuferspektrum des  $m/z$  398 (Abb.:B.19) werden keine Vorläufer beobachtet, die auf einen radikalischen Anteil der Bildungsreaktion schließen lässt. Es treten nur zwei Vorläufer auf, die 44 Da und 45 Da verlieren, um zum  $m/z$  398 zu reagieren. Letzterer Vorläufer ist hierbei beachtenswert, da das  $m/z$  443 nur mit geringer Intensität im EI-Massenspektrum beobachtet wird. Dieses Verhalten wurde schon beim Rhodamin 110 in Vorläuferspektrum des  $m/z$  286 beobachtet (Abb. B.8).

Im Vorläuferspektrum des  $m/z$  354 (Abb.:B.26) werden Vorläufer beobachtet, die 15 Da und 29 Da verlieren, um zum  $m/z$  354 zu reagieren. Allerdings kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Abspaltung von 44 Da konkurrierend über den radikalischen und den konzertierten Reaktionsweg gleichzeitig abläuft.

### 5.4. Rhodamin B-d<sub>20</sub>

Da es in den MIKE-Spektren generell nicht möglich ist zu unterscheiden, welche Spezies die 44 Da Abspaltung darstellt ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{CO}_2$  oder  $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}$ ), wurde eine Istopenmarkierung der Diethylaminoseitengruppen wie in Abbildung 5.16 gezeigt vorgenommen. Hierbei wurden an den Ethylresten sämtliche Wasserstoffatome durch Deuteriumatome ausgetauscht. Dadurch sollten sich die Spezies anhand der unterschiedlichen Massen ( $\text{C}_3\text{D}_8 = 52$  Da,  $\text{CO}_2 = 44$  Da und  $\text{C}_2\text{D}_6\text{N} = 50$  Da) unterscheiden lassen. Ähnlich wie beim Decarboxyrhodamin B war es aufgrund des thermischen Zerfalls nahezu unmöglich, Spektren des Rhodamin B-d<sub>20</sub> aufzunehmen. Erst durch Umbauten an der EI-Ionenquelle konnten überhaupt einige Spektren erhalten werden, die allerdings ein

## 5. Auswertung und Diskussion der Rhodamine

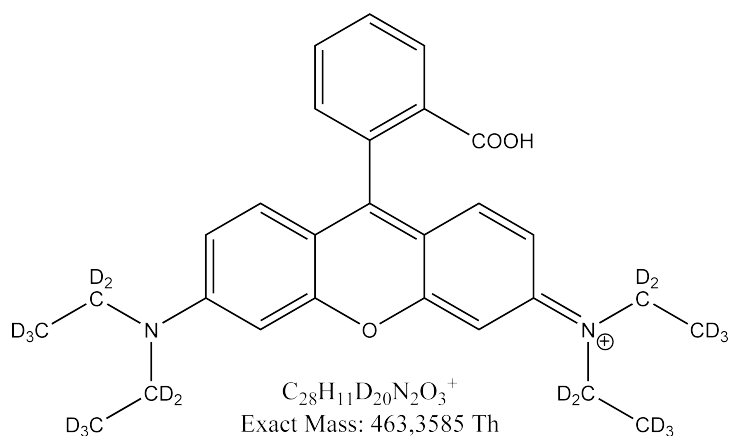


Abbildung 5.16.: Struktur und theoretisch berechnete Masse des Kations von Rhodamin B-d<sub>20</sub>.

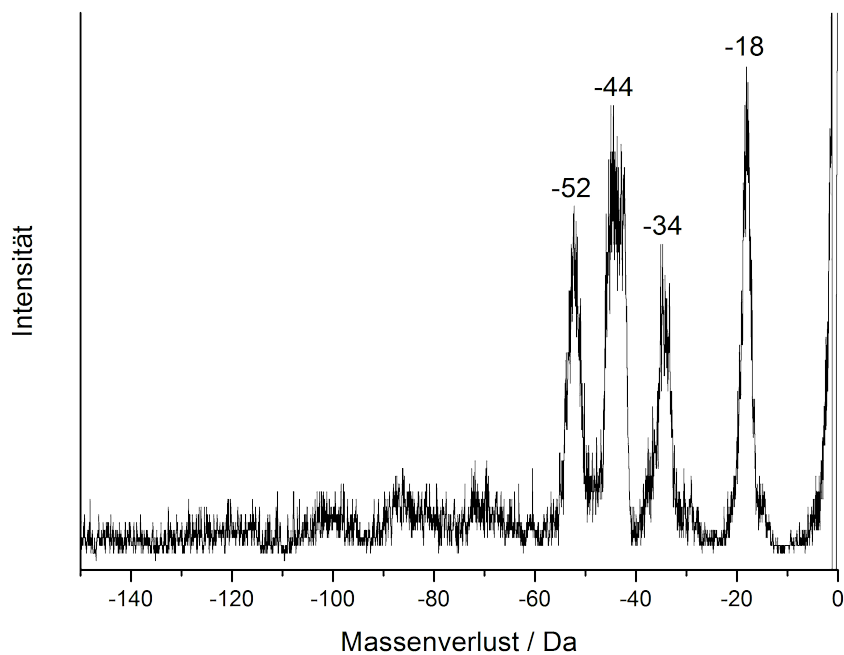


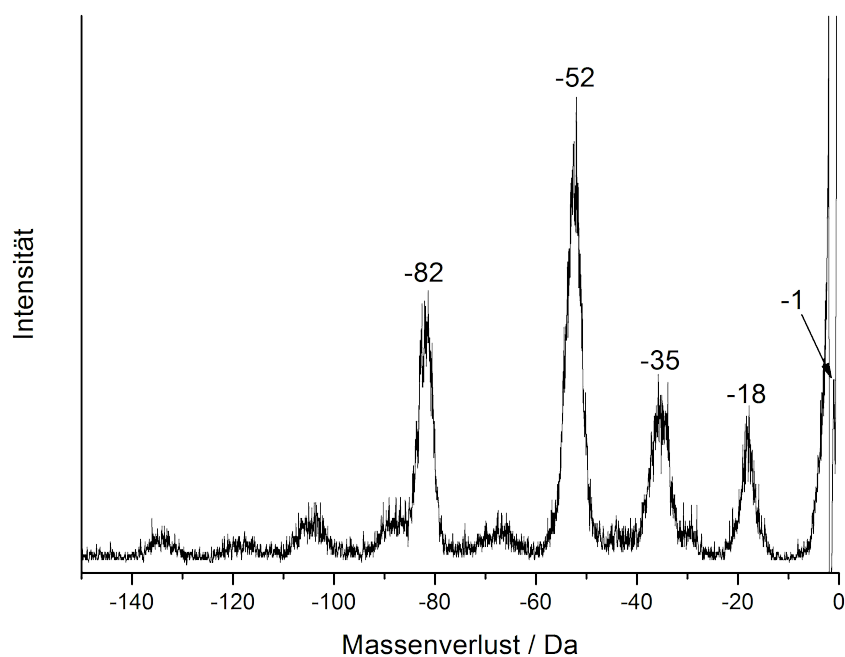
Abbildung 5.17.: MIKE-Spektrum des  $[M-H]^{\bullet+}$  von Rhodamin B-d<sub>20</sub>.

schlechtes Signal-zu-Rausch-Verhältnis aufweisen. Zudem konnte pro Probe maximal zwölf Minuten gemessen werden. Aus diesen Gründen kann kein EI-Massenspektrum für das Rhodamin B-d<sub>20</sub> gezeigt werden. Weiterhin wurden nur die MIKE- und B<sup>2</sup>E-Spektren aufgenommen, die essentiell für die Aufklärung der Abspaltung von 44 Da aus Rhodamin B sind.



## 5. Auswertung und Diskussion der Rhodamine

---



**Abbildung 5.18.:** MIKE-Spektrum des Rhodamin B-d<sub>20</sub>-Fragments bei  $m/z$  418.

Abbildung 5.17 zeigt das MIKE-Spektrum des  $[M-H]^+$  von Rhodamin B-d<sub>20</sub>. Ein  $M^+$  konnte nicht beobachtet werden. Es zeigen sich vier Abspaltungen. Der Verlust von 18 Da stellt den Verlust eines deuterierten Methylradikals ( $CD_3$ ) dar. Eine mögliche Abspaltung von  $H_2O$  unter Beteiligung der Carboxylgruppe wird ausgeschlossen, da beim undeuterten Rhodamin B eine solche Abspaltung nicht beobachtet wird. Die zweithöchste Intensität zeigt den Verlust von 44 Da; aufgrund der Isotopenmarkierung kann dieses Fragment nun eindeutig  $CO_2$  zugeordnet werden. Es zeigt sich auch, dass der Verlust von  $CO_2$  mit einer *dished-top*-Peakform beobachtet wird. Ein Verlust von Propan aus dem aromatischen Ringsystem kann nahezu ausgeschlossen werden. Die Abspaltung von  $C_3D_8$  wird als Verlust von 52 Da beobachtet. Diese war vorher isobar mit der Abspaltung von  $CO_2$ . Dass diese Signale mit nur leicht unterschiedlicher Intensität beobachtet werden, deutet auf mindestens zwei verschiedene Reaktionswege für die Abspaltung von 44 Da aus Rhodamin B hin. Mit der geringsten Intensität wird die Abspaltung eines deuterierten Ethylradikals (34 Da,  $C_2D_5$ ) beobachtet.

Das Vorläuferspektrum des  $m/z$  418 (Abb.: B.37), das durch Verlust von  $CO_2$  aus dem  $[M-H]^+$  entsteht, zeigt als intensivsten Vorläufer das  $m/z$  420 (Verlust eines Deuteriumatoms). Daneben tritt das  $m/z$  421 auf, das durch Verlust von 3 Da (HD) zum

## 5. Auswertung und Diskussion der Rhodamine

---

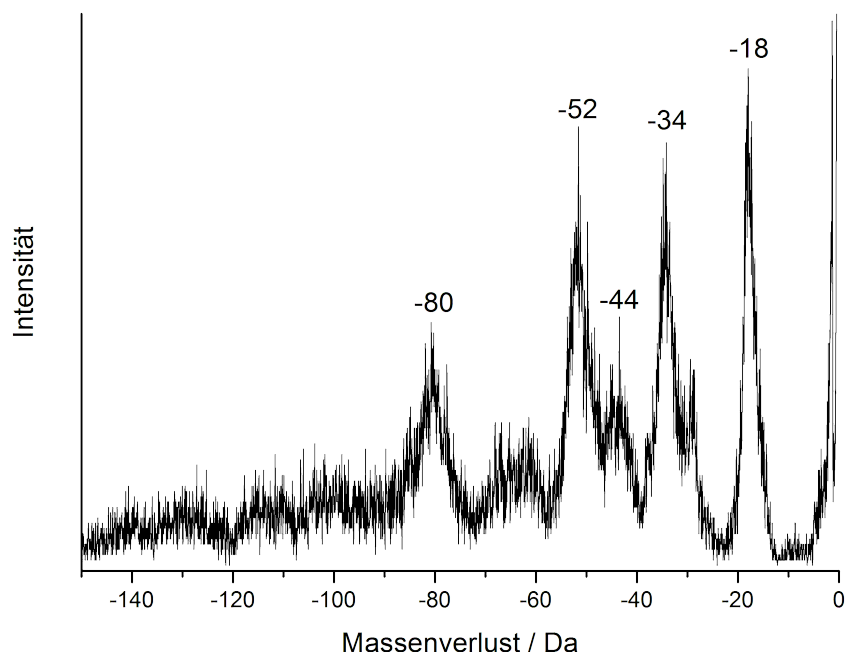
$m/z$  418 reagiert. Durch Abspaltung eines deuterierten Methylradikals ( $CD_3$ ) zerfällt das  $m/z$  436 zum  $m/z$  418. Wie auch beim Rhodamin B (siehe Abb.: B.19) treten als Vorläufer überraschenderweise sowohl das  $[M-H]^{+\bullet}$  ( $m/z$  462, Verlust von  $CO_2$ ) als auch das  $M^+$  ( $m/z$  463, Verlust von  $COOH$ ) auf.

Das MIKE-Spektrum des  $m/z$  418 in Abbildung 5.18 zeigt fünf Abspaltungen. Die Abspaltung eines Wasserstoffatoms (1 Da) wird nur mit geringer Intensität beobachtet, allerdings muss beachtet werden, dass aufgrund eines Messfehlers die Verstärkung erst nach dieser Abspaltung erhöht wurde. Deshalb würde dieser Verlust eigentlich die höchste Intensität zeigen. Das intensive Signal neben der Abspaltung von 1 Da entsteht durch das Erhöhen der Verstärkung, es wird keine Abspaltung von 2 Da (D,  $H_2$ ) beobachtet.

Von den vier Abspaltungen, die nach Erhöhen der Verstärkung beobachtet werden, zeigt der Verlust von 52 Da ( $C_3D_8$ ) die höchste Intensität. Am zweitintensivsten tritt die Abspaltung von 82 Da (gesamte Diethyl-( $d_5$ )-aminoseitengruppe als Radikal) auf. Des Weiteren verliert das  $m/z$  418 sowohl eine deuterierte Methylgruppe (18 Da,  $CD_3$ ) als auch 35 Da. Die Abspaltung von 35 Da kann keiner gängigen Abspaltung zugeordnet werden. Da das Molekül zu diesem Zeitpunkt  $CO_2$  verloren haben sollte, sind Abspaltungen die Sauerstoff enthalten äußerst unwahrscheinlich. Es bleiben aber immer noch einige Möglichkeiten, zum Beispiel der Verlust einer deuterierten Methylgruppe (18 Da,  $CD_3$ ) und eines Ammoniakmoleküls (17 Da,  $NH_3$ ). Da für die Abspaltung von Ammoniak allerdings beide organischen Reste an das Ringsystem umgelagert werden und gleichzeitig drei Wasserstoffatome vom Ringsystem an das Stickstoffatom, erscheint diese Abspaltung ziemlich unwahrscheinlich. Es wäre ebenso möglich, dass ein Ethanmolekül aus der Seitengruppe abgespalten wird, bei dem eines der Wasserstoffatome vom Ring angelagert wird. Es würde nominell ein  $C_2D_5H$  abgespalten werden. Auch diese Reaktion erscheint nicht wahrscheinlich, da die Diethylaminoseitengruppen bei den Rhodaminen sich normalerweise wie isolierte Systeme verhalten, also ohne die direkte Beteiligung des Ringsystems zerfallen. Möglich ist noch, dass es sich um eine kombinierte Abspaltung handelt, bei der ein Wasserstoffatom aus dem Ringsystem und aus der Diethylaminoseitengruppe eine deuterierte Ethylgruppe (34 Da,  $C_2D_5$ ) abgespalten wird. Letztere Möglichkeit stellt hierbei die wahrscheinlichste dar. Eine weitere Abspaltung von 44 Da kann nicht beobachtet werden, was auch nicht zu erwarten war.

Das B<sup>2</sup>E-Spektrum des  $m/z$  410, das durch Verlust von  $C_3D_8$  aus dem  $[M-H]^{+\bullet}$  entsteht, ist in Abbildung B.38 gezeigt. Es treten drei Vorläufer auf. Mit der höchsten

## 5. Auswertung und Diskussion der Rhodamine



**Abbildung 5.19.:** MIKE-Spektrum des Rhodamin B-d<sub>20</sub>-Fragments bei m/z 410.

Intensität ist das m/z 428 zu beobachten, das über die Abspaltung einer deuterierten Methylgruppe (CD<sub>3</sub>) zum m/z 410 reagiert. Zudem tritt das m/z 462 als Vorläufer auf, das über die Abspaltung von 52 Da (C<sub>3</sub>D<sub>8</sub>) zum m/z 410 zerfällt. Zusätzlich ist das m/z 439 als Vorläufer zu beobachten. Dieser Vorläufer könnte durch Abspaltung einer undeuterierten Ethylgruppe (29 Da, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) zum m/z 410 reagieren. Diese könnte nur aus dem nicht isotopenmarkierten Ringsystem stammen. Ein kompletter Austausch der fünf Deuteriumatome an einer Diethyl-(d<sub>5</sub>)-aminoseitengruppe nach dem Ionisationsprozess erscheint sehr unwahrscheinlich. Allerdings ist die Abspaltung eines Ethylradikal aus einem konjugierten Ringsystem ebenfalls unwahrscheinlich. Eine weitere Möglichkeit stellt die Abspaltung eines CH<sub>3</sub>N dar, die aber mehrere Umlagerungen erfordern würde und deshalb ebenfalls unwahrscheinlich ist. Der Verlust von CO und einem Wasserstoffatom würde ebenfalls zu einem Verlust von 29 Da führen. Dies würde die Umlagerung eines Sauerstoffatoms aus der Carboxylgruppe an den Phenylring erfordern, was noch die wahrscheinlichste Möglichkeit darstellt. Denkbar wäre auch, dass der Vorläufer mit m/z 439 ein Artefakt ist. Aufgrund der vorher genannten, wenig wahrscheinlichen Reaktionswege wird dies angenommen.

## 5. Auswertung und Diskussion der Rhodamine

---

Das MIKE-Spektrum in Abb.: 5.19 zeigt fünf Abspaltungen aus dem  $m/z$  410. Drei dieser Abspaltungen treten mit nahezu gleicher Intensität auf. Dies sind die Verluste von 18 Da ( $CD_3$ ), von 34 Da ( $C_2D_5$ ) und von 52 Da ( $C_3D_8$ ). Zusätzlich ist die Abspaltung von 80 Da (gesamte Diethyl-( $d_5$ )-aminoseitengruppe weniger einem Deuteriumatom) zu beobachten. Als letztes tritt der Verlust von 44 Da mit der niedrigsten Intensität auf. Dies ist insofern bemerkenswert, da die Wahrscheinlichkeit der Abspaltung von 52 Da ( $C_3D_8$ ) und von 44 Da ( $CO_2$ ) gleich groß sein sollte. Für beide Fragmente gibt es eine Stelle im Molekül, an der sie abgespalten werden können. Es erscheint aber für das Molekül günstiger zu sein zweimal  $C_3D_8$  abzuspalten als erst ein  $C_3D_8$  und dann ein  $CO_2$ .

Im MIKE-Spektrum des  $[M-H]^+\bullet$  von Rhodamin B- $d_{20}$  (Abb.: 5.17) zeigt sich, dass die Abspaltung der deuterierten Ethylgruppe 52 Da ( $C_3D_8$ ) und der Verlust von  $CO_2$  gleichzeitig über konkurrierende Reaktionswege ablaufen. Erwähnenswert ist hier zudem, dass der Verlust von  $CO_2$  eine etwas höhere Intensität aufweist als der Verlust von  $C_3D_8$ . Rein statistisch gesehen sollte die Abspaltung von  $C_3D_8$  bevorzugt sein, da diese aus zwei Seitengruppen abgespalten werden kann, wohingegen  $CO_2$  nur aus der Carboxylgruppe entstehen kann. Dies spricht für eine Bevorzugung der Abspaltung von  $CO_2$  gegenüber der Abspaltung von  $C_3D_8$ .

Nach dem Verlust von  $CO_2$  zeigt sich wie erwartet im MIKE-Spektrum des  $m/z$  418 (Abb. 5.18) kein weiterer Verlust von 44 Da. Die Abspaltung des  $C_3D_8$  zeigt zwar die höchste Intensität, es muss hierbei aber die Änderung der Verstärkung nach dem Verlust von 1 Da beachtet werden. Die Intensität der Abspaltung von 1 Da würde die intensivste Abspaltung darstellen, wäre die Verstärkung rechtzeitig umgestellt worden. Das Vorläuferspektrum des  $m/z$  418 zeigt nicht nur das  $[M-H]^+\bullet$  als Vorläufer sondern ebenfalls das  $M^+$  bei  $m/z$  463, dieses Verhalten zeigt sich bei allen drei vermessenen Rhodaminen mit Carboxylfunktion (Vergleich Abb. B.8 und B.19). Bei keinem dieser drei Rhodamine wird im EI-Massenspektrum das  $M^+$  als intensives Signal beobachtet. Das  $M^+$  zeigt immer eine deutlich niedrigere Intensität als das  $[M-H]^+\bullet$ . Beim Decarboxyrhodamin B wird ein solches Verhalten nicht beobachtet. Es scheint einen Reaktionsweg zu geben, bei dem die Rhodamine mit Carboxylfunktion in der Ionenquelle sehr schnell ein Wasserstoffatom abspalten. Dieser Reaktionsweg wird in Abschnitt 6 untersucht.

Im MIKE-Spektrum des  $m/z$  410 (Abb.: 5.19), das nach Abspaltung eines  $C_3D_8$  aus dem  $[M-H]^+\bullet$  entsteht, spielt der Verlust von  $CO_2$  nur eine untergeordnete Rolle. Viel-

## 5. Auswertung und Diskussion der Rhodamine

---

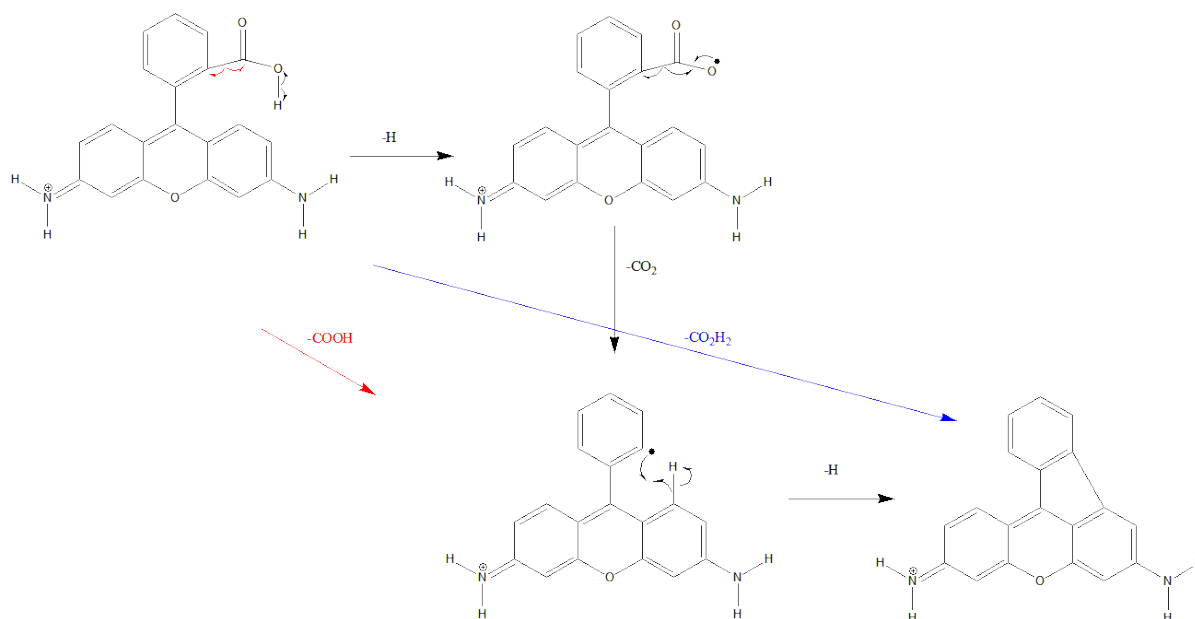
mehr treten die radikalischen Fragmente und ein weiterer Verlust von  $C_3D_8$  in den Vordergrund. Es scheint, dass weitere Abspaltungen aus der verbleibenden Diethylaminoseitengruppe energetisch günstiger sind als der Verlust von  $CO_2$  aus der Carboxylfunktion.

## 6. Betrachtung der Reaktionsmechanismen der Abspaltung von 44 Da

In diesem Abschnitt werden die Mechanismen für die Abspaltungen von  $\text{CO}_2$  und  $\text{C}_3\text{H}_8$  genauer betrachtet. In den EI-Massenspektren der Rhodamine mit Carboxylfunktion kann das  $\text{M}^+$  nur mit sehr geringen Intensitäten beobachtet werden. Dies ist bemerkenswert, da alle vermessenen Rhodamine bereits eine Ladung tragen und als organisches Salz vorliegen. Bei Decarboxyrhodamin B wird hingegen das  $\text{M}^+$  mit höheren Intensitäten im EI-Massenspektrum beobachtet. Deshalb muss eine Reaktion auftreten, die über die Carboxylgruppe verläuft und dazu führt, dass in einer schnellen Reaktion innerhalb der Ionenquelle ein Wasserstoffatom abgespalten wird. Beispiele für Substanzen mit schnellen Fragmentierungsreaktionen, bei denen das  $\text{M}^+$  nicht im EI-Massenspektrum beobachtet werden kann, können in der Literatur gefunden werden. Zum Beispiel zeigen das 2,2-Dimethylpropan und dessen Derivate [68], [69] sowie 1,1-Dichlorcyclopropan [70] ein solches Verhalten.

Im Anschluss an den Wasserstoffverlust stehen dem Molekül verschiedene Reaktionswege zur Abspaltung von 44 Da zur Verfügung: Diese sind der Verlust von  $\text{CO}_2$  aus der Carboxylfunktion und die Abspaltung von  $\text{C}_3\text{H}_8$ , wobei letztere über zwei unterschiedliche Reaktionswege ablaufen kann. Zum einen über den Verlust von zwei radikalischen Spezies: 15 Da ( $\text{CH}_3$ ) und 29 Da ( $\text{C}_2\text{H}_5$ ), zum anderen über die Abspaltung von Propan ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ). Anhand der MIKE-Spektren des Rhodamin B- $\text{d}_{20}$  ist klar ersichtlich, dass die Abspaltung von  $\text{CO}_2$  und von  $\text{C}_3\text{H}_8$  konkurrierende Reaktionen sind, die gleichzeitig ablaufen. Allerdings scheint die  $\text{CO}_2$ -Abspaltung aus dem  $[\text{M-H}]^{+\bullet}$  bevorzugt zu sein. Der zugrunde liegende Mechanismus ist in Abbildung 6.1 gezeigt.

## 6. Betrachtung der Reaktionsmechanismen der Abspaltung von 44 Da



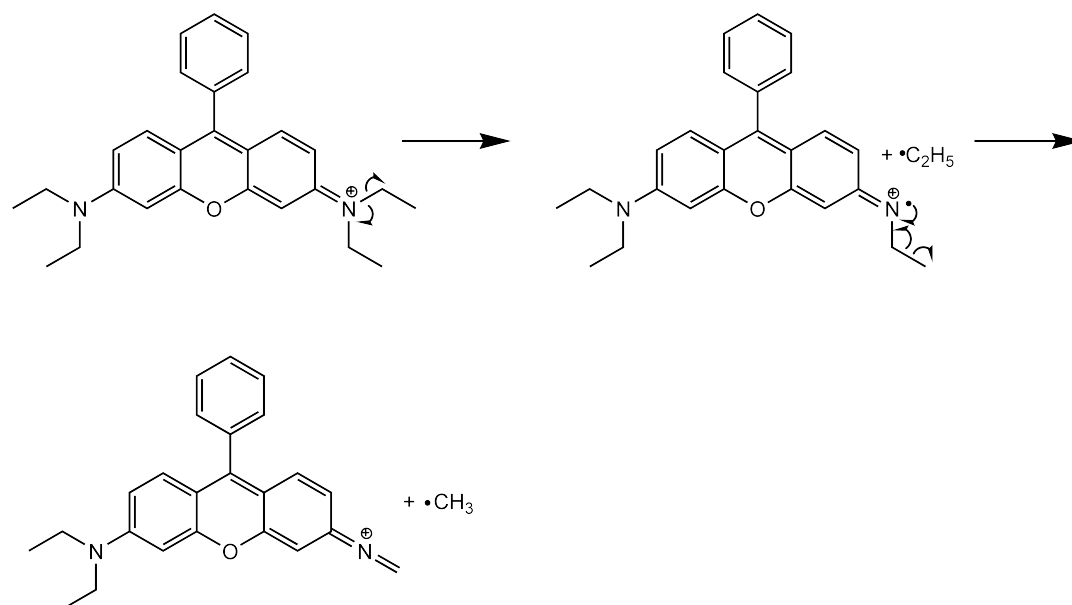
**Abbildung 6.1.:** Mögliche Reaktionswege für die Abspaltung von CO<sub>2</sub> aus den Rhodaminen mit Carboxylfunktion über radikalische Zwischenstufen.

Hierbei wird nach dem Verlust eines Wasserstoffatoms aus dem M<sup>+</sup> aus der Carboxylgruppe CO<sub>2</sub> abgespalten. Anschließend stabilisiert sich das System über die Abspaltung eines weiteren Wasserstoffatoms und durch einen Ringschluss zwischen dem Phenylring und dem Xantherengerüst.

Alternativ scheint es auch möglich zu sein, dass die gesamte Carboxylgruppe (COOH) direkt abgespalten wird und sich das System anschließend durch den Ringschluss stabilisiert (rote Reaktionspfeile). Belege für diesen Reaktionsweg finden sich in allen B<sup>2</sup>E-Spektren der [M-45]<sup>+</sup> Fragmente der Rhodamine mit Carboxylfunktion (siehe Abb. B.8, B.37, B.19). In diesen tauchen das [M-H]<sup>+</sup>• und das M<sup>+</sup> als Vorläufer auf. In keinem dieser Spektren lassen sich Vorläufer beobachten, die auf die Abspaltung von C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> über den Reaktionsweg mittels radikalischer Zwischenstufen hindeuten.

Zudem gibt es einen weiteren Reaktionsweg, bei dem CO<sub>2</sub>H<sub>2</sub> abgespalten wird, dieser ist in Abb. 6.1 blau markiert. Das Vorläuferspektrum des Rhodamin B-Fragmentes m/z 397 zeigt ausschließlich das m/z 443 als Vorläufer, was auf die Abspaltung von CO<sub>2</sub>H<sub>2</sub> hindeutet. Hierbei wird der Ringschluss direkt realisiert. Das Entstehen des stabilen Ringsystems könnte auch dafür verantwortlich sein, dass das Fragment m/z 397 die höchste Intensität im EI-Massenspektrum zeigt.

## 6. Betrachtung der Reaktionsmechanismen der Abspaltung von 44 Da



**Abbildung 6.2.:** Möglicher radikalischer Reaktionsweg für die  $\text{C}_3\text{H}_8$  Abspaltung aus Decarboxyrhodamin B.

Das Decarboxyrhodamin B zeigt ein unterschiedliches Fragmentierungsverhalten zu den Rhodaminen mit Carboxylfunktion. Es zeigt schon im EI-Massenspektrum die Abspaltung des Phenylrings als Radikal ( $m/z$  322). Der abgespaltene Phenylring sitzt an 9-Position des Xanthengerüsts. In den MIKE-Spektren des  $\text{M}^+$  ( $m/z$  399, Abb.: 5.4) und des  $[\text{M}-28]^+$  ( $m/z$  371, Abbildung B.2) stellt der Verlust von 76 Da das intensivste Signal dar. Dieser Verlust entsteht, indem ein Dehydrobenzol (Benz-in,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ) abgespalten wird. Auf diese Abspaltung wird in Kapitel 6.2 noch genauer eingegangen, hier dient dieses Fragmentierungsverhalten nur als weiterer Hinweis für die Existenz der Ringschlussreaktion bei den Rhodaminen mit Carboxylfunktion.

Der Verlust des Phenylringes scheint bei den Rhodaminen mit Carboxylfunktion nicht bevorzugt zu sein, dies kann durch die Ausbildung einer zweiten Bindung zum Phenylring erklärt werden. Durch den Ringschluss müssten für die Abspaltung des Phenylringes zwei Bindungen gebrochen werden, diese Reaktion würde eine recht hohe Menge an Energie benötigen, wodurch andere Fragmentierungsreaktionen bevorzugt werden.

Ein Verlust von 44 Da ist auch über die Abspaltung von  $\text{C}_3\text{H}_8$  möglich. Dieser kann über zwei unterschiedliche Reaktionswege entstehen, die genauer betrachtet werden sollen.



## 6. Betrachtung der Reaktionsmechanismen der Abspaltung von 44 Da

---

In Abbildung 6.2 ist der Reaktionsweg für den Verlust von  $C_3H_8$  über ein Ethylradikal ( $C_2H_5$ ) und ein Methylradikal ( $CH_3$ ) am Beispiel des  $M^+$  von Decarboxyrhodamin gezeigt. Hierbei findet ein homolytischer Bindungsbruch an einer C-N-Bindung innerhalb der Diethylaminoseitengruppe statt und ein Ethylradikal wird abgespalten. Anschließend wird ein Methylradikal ( $CH_3$ ) unter Ausbildung einer Doppelbindung, aus dem zweiten Ethylrest abgespalten.

Wird das  $C_3H_8$  über einen radikalischen Mechanismus gebildet wie in Abbildung 6.2 gezeigt, sollten die einzelnen radikalischen Verluste (15 Da und von 29 Da) in den MIKE-Spektren auftreten. Wenn ebenfalls in den  $B^2E$ -Spektren Vorläufer auftreten, die über Abspaltungen von 15 Da und 29 Da zu dem beobachteten Fragment zerfallen, wäre ein radikalischer Mechanismus sehr wahrscheinlich.

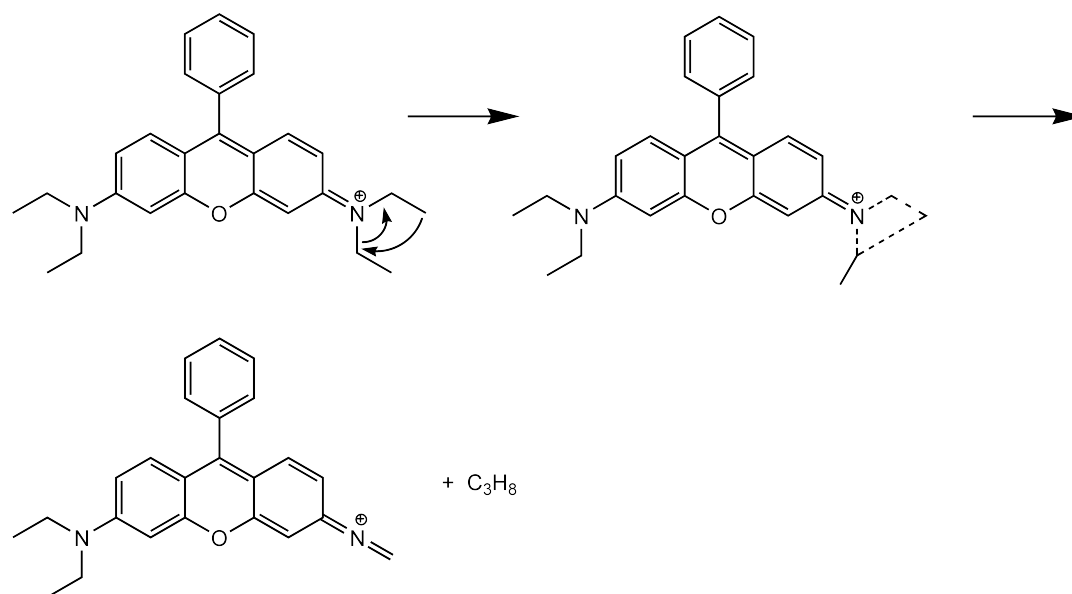
Die Betrachtung der MIKE-Spektren von Rhodamin B, die einen Verlust von 44 Da aufweisen (Abbildungen: 5.13, 5.14, 5.15), zeigt, dass immer auch Abspaltungen von 15 Da und 29 Da beobachtet werden. Dies wird unterstützt vom  $B^2E$ -Spektrum des  $m/z$  354 (Abb.: B.26), das sowohl  $m/z$  369 als auch  $m/z$  383 als Vorläufer zeigt.

Beim Decarboxyrhodamin B zeigen sich im MIKE-Spektrum des  $m/z$  399 (Abb.: 5.4) ebenso Fragmente mit 15 Da bzw. 29 Da. Im Vorläuferspektrum des  $m/z$  355 (Abb.: B.3) des Decarboxyrhodamin B ist als Vorläufer, der auf einen radikalischen Mechanismus hindeutet nur das  $m/z$  370 zu sehen. Das erwartete  $m/z$  384 tritt nicht auf. Hierbei muss allerdings die geringe Intensität der Signale und das daraus resultierende schlechte Signal-zu-Rausch-Verhältnis beachtet werden.

Das Rhodamin B- $d_{20}$  zeigt im MIKE-Spektrum des  $m/z$  462 (Abb.: 5.17) ebenfalls die radikalischen Fragmente bei Verlusten von 18 Da ( $CD_3$ ) und 34 Da ( $C_2D_5$ ). Diese treten zudem nach dem ersten Verlust von  $C_3D_8$  im Fragmentspektrum des  $m/z$  410 (Abb.: 5.19) auf. Das  $B^2E$ -Spektrum vom  $m/z$  410 (Abb.: B.38) zeigt nur einen der erwarteten Vorläufer bei  $m/z$  428 (verliert 18 Da,  $CD_3$ ). Der Vorläufer, der 34 Da ( $C_2D_5$ ) verliert ( $m/z$  444), tritt nicht auf. Wiederum muss das schlechte Signal-zu-Rausch-Verhältnis beachtet werden, wodurch dieser eventuell nicht beobachtet wird.

Das Rhodamin 110 wird als Referenz betrachtet, da es keine Diethylaminoseitengruppen besitzt. Ein Auftreten der radikalischen Abspaltungen von 15 Da und 29 Da würde darauf hindeuten, dass diese aus dem Ringsystem stammen müssen. Wie erwartet werden im MIKE-Spektrum von  $m/z$  330 (Abb.: 5.8) keine Fragmente mit 15 Da oder 29 Da beobachtet. Im Vorläuferspektrum des  $m/z$  286 (Abb.: B.8) werden zudem auch keine

## 6. Betrachtung der Reaktionsmechanismen der Abspaltung von 44 Da



**Abbildung 6.3.:** Möglicher Reaktionsweg über einen zyklischen Übergangszustand für die  $C_3H_8$  Abspaltung aus Decarboxydhodamin B.

Vorläufer beobachtet, die auf radikalische Zwischenstufen hindeuten würden. Somit können die radikalischen Abspaltungen in ihrer Herkunft klar den Seitengruppen zugeordnet werden.

Der zweite mögliche Reaktionsweg für den Verlust von  $C_3H_8$  ist in Abbildung 6.3 gezeigt. Hierbei wird ein zyklischer Übergangszustand ausgebildet und  $C_3H_8$  als *n*-Propanmolekül abgespalten.

Hinweise für diesen Reaktionsweg finden sich im  $B^2E$ -Spektrum von Rhodamin B des  $m/z$  398 (Abb.: B.19). In diesem zeigt sich kein Vorläufer, der eine 15 Da oder 29 Da höhere Masse besitzt. Dieses könnte zum einen für eine direkte Abspaltung von  $C_3H_8$  sprechen, zum anderen könnte das Fehlen der Vorläufer durch die bevorzugte  $CO_2$ -Abspaltung erklärt werden.

Im  $B^2E$ -Spektrum des  $m/z$  354 (Abb.: B.26) zeigt sich neben anderen Vorläufern auch das  $m/z$  398, was auf einen direkten Verlust von  $C_3H_8$  hindeutet. Das Auftreten des  $m/z$  442 als Vorläufer zeigt zudem, dass es einen Mechanismus zur Abspaltung von zweimal 44 Da geben muss.

Beim Decarboxydhodamin B tritt im Vorläuferspektrum des  $m/z$  355 (Abb.: B.3) mit dem  $m/z$  399 ein Vorläufer auf, der auf einen direkten Bildungsmechanismus hindeutet. Da in diesem Fall aufgrund der fehlenden Carboxylgruppe auch kein  $CO_2$  abgespalten

## 6. Betrachtung der Reaktionsmechanismen der Abspaltung von 44 Da

---

werden kann, steht dem Ion nur ein radikalischer Mechanismus oder eine Umlagerung zur Bildung von  $C_3H_8$  als Reaktionspfad zur Verfügung.

Das Rhodamin B-d<sub>20</sub> zeigt im MIKE-Spektrum des  $m/z$  462 (Abb.: 5.17) sowohl den Verlust von 44 Da ( $CO_2$ ) als auch den Verlust von 52 Da ( $C_3D_8$ ). Das gleichzeitige Auftreten dieser beiden Verluste zeigt, dass die Abspaltung von  $C_3D_8$  unabhängig vom  $CO_2$ -Verlust abläuft. Nach dem ersten Verlust von  $C_3D_8$  wird im Fragmentspektrum des  $m/z$  410 (Abb.: 5.19) ein weiterer Verlust von  $C_3D_8$  beobachtet. Diese Abfolge von 52 Da-Verlusten deutet auf eine direkte Abspaltung von  $C_3D_8$  hin. Durch das B<sup>2</sup>E-Spektrum vom  $m/z$  410 (Abb.: B.38) wird die These einer direkten  $C_3D_8$ -Abspaltung gestützt, da es das  $m/z$  462 als Vorläufer zeigt.

Abschließend lässt sich für die Abspaltung von 44 Da festhalten, dass sich zahlreiche Hinweise auf einen radikalischen Anteil der Reaktion finden. Es kann aber nicht schlussendlich beurteilt werden, ob dieser unter den hier verwendeten Bedingungen den einzigen Reaktionsweg darstellt, da sich gerade in den Vorläuferspektren mindestens ein Vorläufer zeigt, der für einen direkten Verlust von  $C_3H_8$  spricht. Vermutlich sind für die Abspaltung von  $C_3H_8$  auch bei den metastabilen Ionen zwei konkurrierende Reaktionswege verantwortlich. Ein Vergleich der Intensitäten in den B<sup>2</sup>E-Spektren deutet jedoch darauf hin, dass der radikalische Mechanismus den bevorzugten Reaktionsweg darstellt.

### 6.1. Zusammenfassung der Hauptzerfallswege

An dieser Stelle wird auf die Reaktionswege eingegangen, die die Ionen im metastabilen Zeitbereich beschreiten. Für Decarboxyrhodamin und Rhodamin B-d<sub>20</sub> wurden keine Zerfallsbäume und Übersichten über wichtige Reaktionswege erstellt, da hier aus oben genannten Gründen nicht genug Daten zur Verfügung standen. Zudem unterscheiden sich die Ergebnisse des Rhodamin B-d<sub>20</sub> nicht von denen des Rhodamin B. Es ist durch die Isotopierung nur möglich, klar zwischen den Verlusten von CO<sub>2</sub> und C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> zu unterscheiden. Deshalb werden die erhaltenen Ergebnisse für das Rhodamin B-d<sub>20</sub> bei den Schlussfolgerungen für das Rhodamin B berücksichtigt.

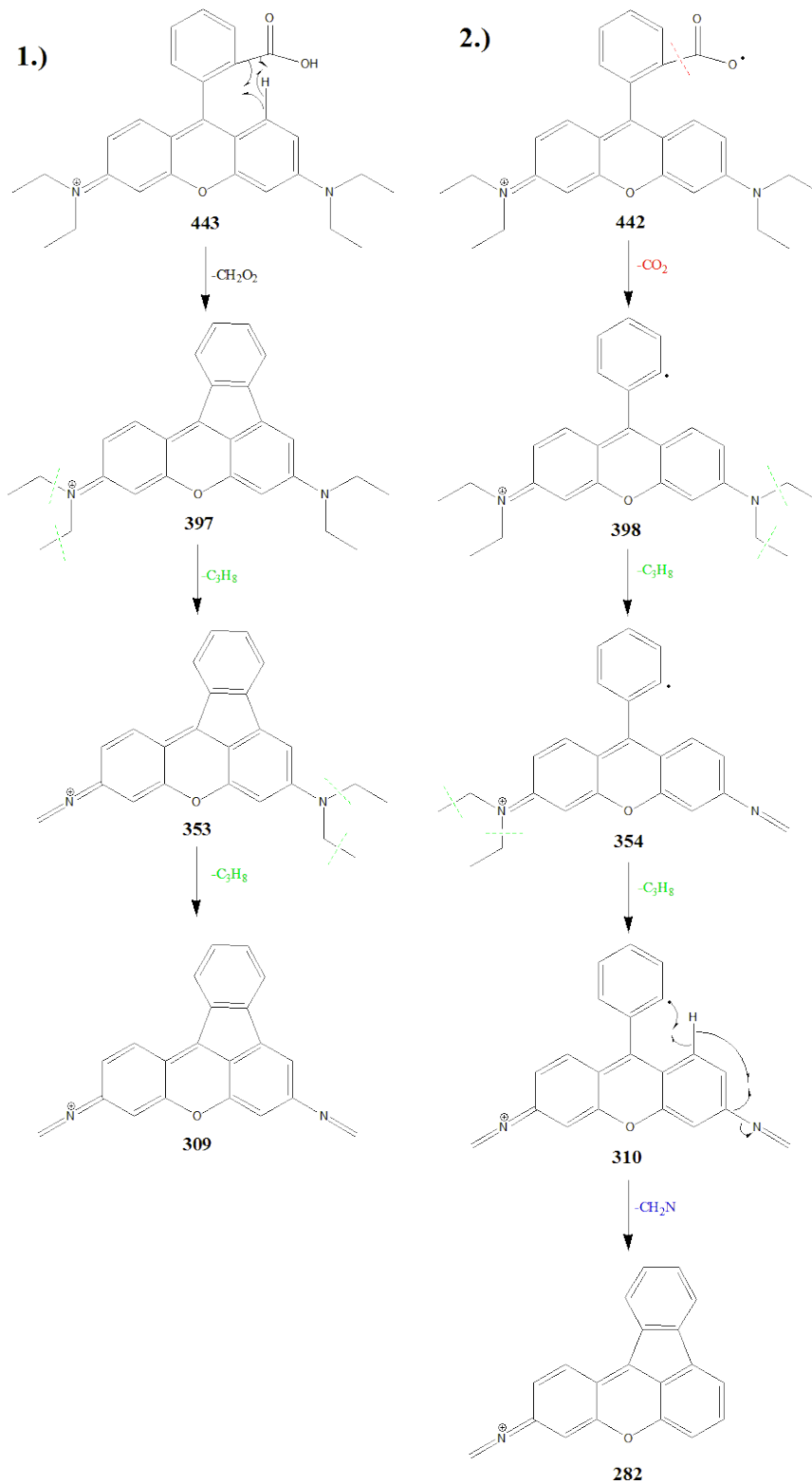
Für Rhodamin B ist ein Überblick über die gesamten Abspaltungen und Vorläufer, die in den gemessenen B<sup>2</sup>E- und MIKE-Spektren auftauchen, in Abbildung B.40 gegeben. Da der gezeigte Zerfallsbaum aufgrund der Vielzahl der möglichen Reaktionen recht unübersichtlich ist, werden einige Reaktionswege separat besprochen. Zuerst wird das Augenmerk auf die Reaktionen gelegt, die über den Verlust von 44 Da beginnen, beziehungsweise zu weiteren Verlusten von 44 Da führen. Zuletzt wird ein Reaktionsweg bei dem nur einmal 44 Da abgespalten werden gezeigt. In den Abbildungen 6.4 und 6.5 sind exemplarisch vier dieser Reaktionswege gezeigt:

Der in Abbildung 6.4 als 1.) bezeichnete Reaktionsweg zeigt den in Kapitel 6 besprochenen Verlust von Ameisensäure aus dem M<sup>+</sup>. Auf diesen folgt der doppelte Verlust von C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> zum m/z 309. Für das m/z 309 wurden zwölf weitere Zerfallsmöglichkeiten gefunden, die hier nicht weiter behandelt werden.

Reaktionsweg 2.) in Abbildung 6.4 zeigt die Abfolge von drei 44 Da Verlusten, wobei die Reihenfolge der Abspaltungen von CO<sub>2</sub> und C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> nicht festgelegt werden kann. Da das MIKE-Spektrum des [M-H]<sup>+•</sup> von Rhodamin B-d<sub>20</sub> (Abb.: 5.17) beide Verluste zeigt, ist eine Festlegung der Reihenfolge nicht möglich. Da die Abspaltung des CO<sub>2</sub> aber den bevorzugten Prozess darstellt, wird bei den gezeigten Strukturformeln davon ausgegangen, dass zuerst CO<sub>2</sub> abgespalten wird.

Der anschließende Verlust von 28 Da ist ebenfalls gezeigt, da das hierdurch gebildete m/z 310 nur einen Zerfallsweg zum m/z 282 aufweist. Das nur ein Zerfallsweg beobachtet wird ist ungewöhnlich, könnte aber durch den schon beobachteten Ringschluss zwischen dem Phenylring und dem Xanthen Grundgerüst entstehen. Hierbei findet ein Angriff des Radikals an das Xanthen Grundgerüst statt und ein Wasserstoffatom wird umgelagert.

## 6. Betrachtung der Reaktionsmechanismen der Abspaltung von 44 Da



**Abbildung 6.4.:** Zwei Reaktionswege des Rhodamin B, die vorwiegend Abspaltungen von 44 Da zeigen. In Reaktionsweg 2.) wird zuerst  $\text{CO}_2$  abgespalten, da dies den bevorzugten Prozess darstellt.

## 6. Betrachtung der Reaktionsmechanismen der Abspaltung von 44 Da

---

Das Wasserstoffatom verdrängt die Aminogruppe und es wird  $\text{CH}_2\text{N}$  abgespalten. Ein Verlust von  $\text{C}_2\text{H}_4$  aus dem Ringsystem, der ebenfalls 28 Da betragen würde, kann ausgeschlossen werden, da hierfür zu viele Wasserstoffatome umgelagert werden müssen.

Es muss beachtet werden, dass ausgehend vom  $m/z$  442 auch 88 Da abgespalten werden kann, was in der Abbildung nicht gezeigt wird. Dies könnte eine direkte Abspaltung von 88 Da sein, es ist aber wahrscheinlicher, dass zweimal 44 Da abgespalten werden. Da die Abspaltungen im metastabilen Zeitregime ablaufen, wäre genügend Zeit für zwei Verluste vorhanden. Dass der Zwischenschritt, also der Verlust von einmal 44 Da, auftritt, deutet ebenfalls auf den doppelten Verlust von 44 Da hin. Ein endgültiger Beweis ist in diesem Fall aber nicht möglich.

Das  $m/z$  442 wird als distonisches Ion angenommen ([71], [72]), da das Proton an der Carboxylgruppe das am schwächsten gebundene ist, die Ladung aber an einer Aminogruppe lokalisiert ist.

In 3.) aus Abbildung 6.5 ist ein Reaktionsweg beschrieben der simultan zu 2.) verläuft, allerdings über einen radikalischen Zwischenschritt. Nach dem ersten Verlust von 44 Da zerfällt das  $m/z$  398 über Abspaltung eines Ethylradikals zum  $m/z$  369, das wiederum ein Methylradikal eliminiert und zum  $m/z$  354 wird. Anschließend kann das  $m/z$  354 wie in 2.) gezeigt weiter reagieren oder einen anderen Reaktionsweg einschlagen. Interessant ist, dass ein weiterer Verlust von 44 Da über zwei Radikale vom  $m/z$  354 zum  $m/z$  310 nicht zu beobachten ist.

Der vierte Reaktionsweg (4.) in Abb.: 6.5) zeigt zuerst den Verlust eines Ethylradikals. Anschließend wird einmal 44 Da abgespalten, dies ist mutmaßlich die Abspaltung von  $\text{CO}_2$ , da die weiteren Fragmente sehr wahrscheinlich aus den Diethylaminoseitengruppen kommen. Da die Existenz eines Diradikals unwahrscheinlich ist, wurde bei der Struktur des  $m/z$  369 angenommen, dass die Radikale unter Verschiebung eines Wasserstoffatoms eine C-C-Bindung zwischen dem Xanthengrundgerüst und dem Phenylring ausbilden. Das  $m/z$  369 verliert anschließend 16 Da, um zu  $m/z$  353 zu reagieren. Im nachfolgenden Schritt wird wieder ein Ethylradikal abgespalten. Dies ist insofern bemerkenswert, da durch die erste radikalische Abspaltung zum  $m/z$  413 ein Teilchen mit geradzahlgiger Anzahl an Elektronen entstanden ist. Somit wird ein Radikal gebildet, das dann ein  $\text{NCH}_3$ -Radikal verliert und zum  $m/z$  296 weiter reagiert. Bei der Struktur des  $m/z$  296 wurde wieder angenommen, dass die beiden Radikale unter Verschiebung eines Wasserstoffatoms eine C-C-Bindung ausbilden.

## 6. Betrachtung der Reaktionsmechanismen der Abspaltung von 44 Da

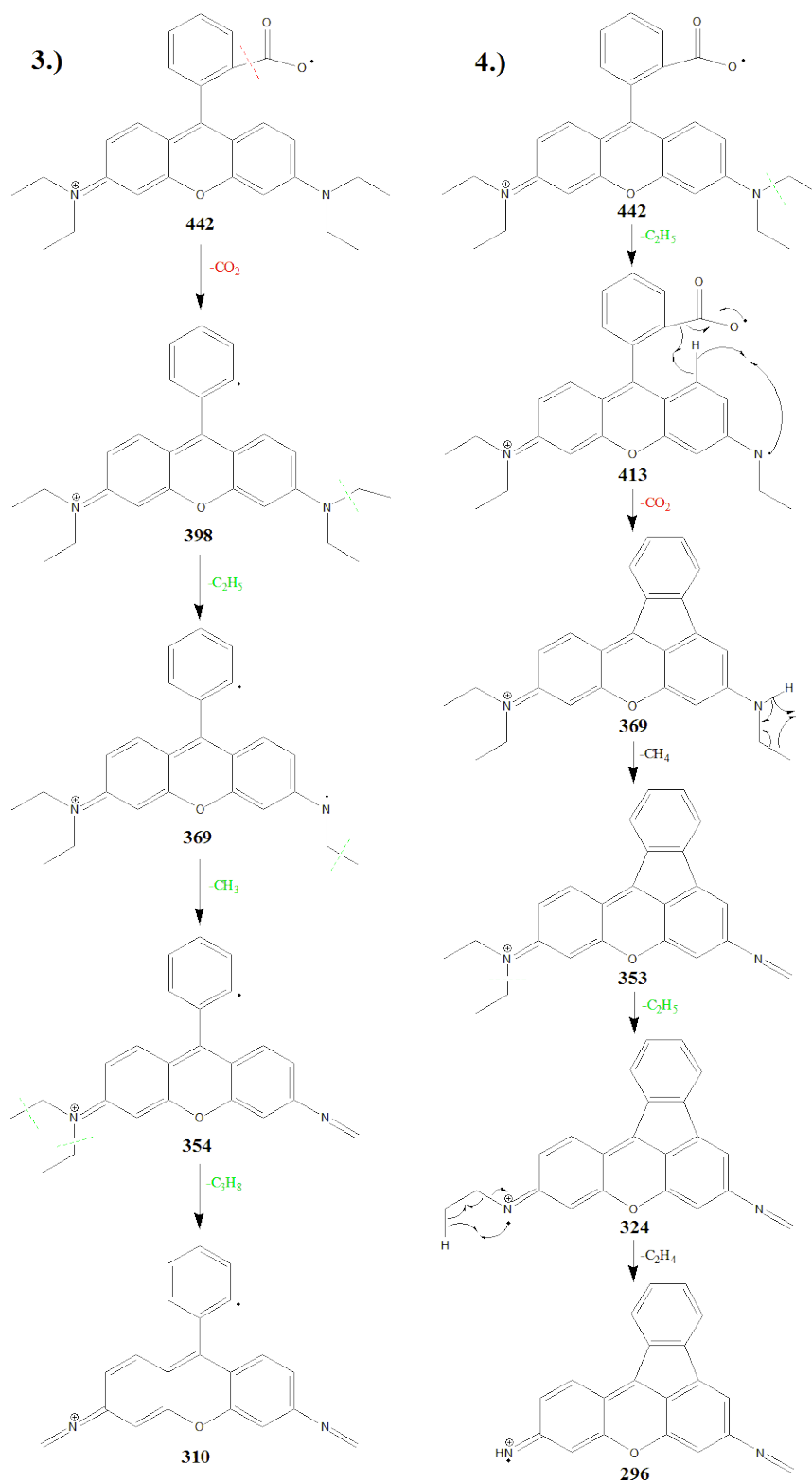


Abbildung 6.5.: Zwei weitere Reaktionswege des Rhodamin B, bei denen der Zweite von kleineren, teilweise radikalischen Spezies geprägt ist.

## 6. Betrachtung der Reaktionsmechanismen der Abspaltung von 44 Da

---

Dieser Reaktionsweg zeigt, dass der Verlust der Seitengruppen auch über Abspaltungen von Radikalen, kleineren Alkanen und Alkenen ablaufen kann. Zieht man die Intensitäten in den B<sup>2</sup>E- und MIKE-Spektren hinzu, so zeigt sich, dass dieser Weg nicht zu den energetisch günstigsten gehört und somit nur eine untergeordnete Rolle spielt. Anhand der Intensitäten ist klar abzusehen, dass die Reaktionswege, die direkt zum m/z 398 reagieren die bevorzugten sind. Hierbei kann nicht unterschieden werden, ob die Bildung von m/z 398 aus dem M<sup>+</sup> oder aus dem [M-H]<sup>+</sup> bevorzugt ist.

Für Rhodamin 110 wurde ebenfalls ein Zerfallsbaum erstellt, der alle Fragmentierungsprozesse darstellt. Dieser ist in Abbildung B.41 gezeigt. Der Zerfallsbaum des Rhodamin 110 ist deutlich übersichtlicher als der des Rhodamin B. Dies liegt am Fehlen der Diethylaminoseitengruppen. Beim Rhodamin 110 zeigt sich, dass die erste Abspaltung, die zu Fragmenten führt, die wiederum weiter zerfallen, immer 44 Da oder 45 Da beträgt. Aufgrund der fehlenden Diethylaminoseitengruppen kann davon ausgegangen werden, dass hierbei immer die Carboxylgruppe beteiligt ist, also CO<sub>2</sub> oder COOH abgespalten werden. In den Abbildungen 6.6, 6.7 und 6.8 sind fünf Reaktionswege des Rhodamin 110 gezeigt.

In 1.) (Abb.:6.6) wird die Fragmentierung des m/z 331 gezeigt. Das m/z 331 tritt im metastabilen Zeitbereich ausschließlich als Vorläufer des m/z 286 auf. Nach der Bildung des m/z 286 über den Verlust der Carboxylgruppe, wird ein Ammoniakmolekül mit 17 Da abgespalten und das m/z 269 gebildet. Dieses spaltet 29 Da ab, um zum m/z 240 zu reagieren

Die Abspaltung von 29 Da ist verwunderlich, da nicht unmittelbar ersichtlich ist, an welcher Stelle des Moleküls diese abläuft. Möglich wäre, dass der Verlust von 29 Da durch Abspaltung eines Ethylradikals aus dem Xanthengrundgerüst entsteht. Dafür müssten allerdings einige Umlagerungen vollzogen werden. Insbesondere die benötigten Wasserstoffatome müssten über das halbe Molekül verlagert werden, um ein Ethylradikal abzuspalten. Denkbar wäre auch, dass der beobachtete Verlust von 29 Da über einen kombinierten Verlust zweier Fragmente entsteht. Möglich wäre die Abspaltung von 27 Da (HCN) und 2 Da (H<sub>2</sub>) oder von 28 Da (CO) und 1 Da (ein Wasserstoffatom). Letzteres erscheint wenig wahrscheinlich, da bereits im ersten Schritt die komplette Carboxylgruppe abgespalten wurde und somit nur noch das ringgebundene Sauerstoffatom zur Verfügung steht. Um dieses als CO abzuspalten, müsste das Ringsystem aufgespalten werden. Hierfür wären diverse Umlagerungen und Bindungsbrüche erforderlich. In Ab-



## 6. Betrachtung der Reaktionsmechanismen der Abspaltung von 44 Da

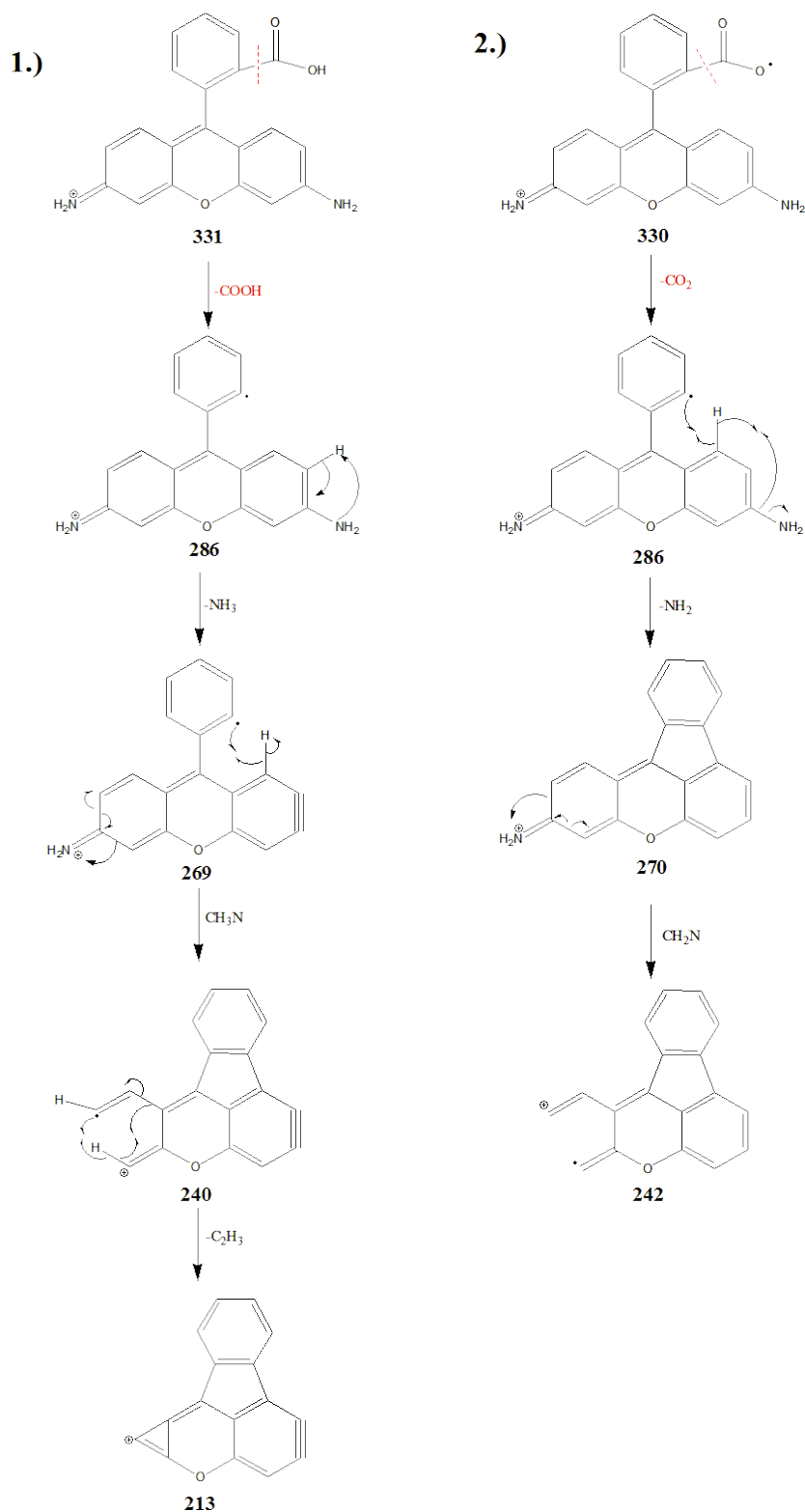


Abbildung 6.6.: Zwei Reaktionswege des Rhodamin 110.

## 6. Betrachtung der Reaktionsmechanismen der Abspaltung von 44 Da

---

bildung 6.6 ist eine weitere Möglichkeit dargestellt, welche die kombinierte Abspaltung von  $\text{H}_2\text{CN}$  und  $\text{H}$  zeigt. Diese Variante wird durch die Ausbildung eines Fünfringes begünstigt und deshalb als die wahrscheinlichste angesehen.

Als letztes wird das  $m/z$  213 über den Verlust von 27 Da gebildet. Eine Möglichkeit hierfür wäre die Abspaltung von  $\text{HCN}$ , allerdings steht dem Molekül kein weiteres Stickstoffatom zur Verfügung. Es bleibt noch die Abspaltung eines Ethenylradikals ( $\text{C}_2\text{H}_3$ ). Dieses könnte wie in Abb. 6.6 gezeigt aus dem aufgespaltenen Ring entstehen. Das Auftreten eines Ethenylradikals wurde zwar in keinem Spektrum beobachtet, trotzdem erscheint diese Variante am schlüssigsten.

Der Reaktionsweg 2.) (Abb.:6.6) startet als einziger mit der Abspaltung von 44 Da ( $\text{CO}_2$ ), wodurch das  $m/z$  330 zum  $m/z$  286 reagiert. Dieses wiederum reagiert über den Verlust von 16 Da ( $\text{NH}_2$ ) zum  $m/z$  270. Die Abspaltung eines Methanmoleküls wäre auch denkbar, allerdings müssten hierzu das Ringsystem aufgespalten und drei Wasserstoffatome an ein C-Atom umgelagert werden. Dies erscheint ungünstig. Das  $m/z$  270 spaltet 28 Da ( $\text{CH}_2\text{N}$ ) ab und bildet somit das  $m/z$  242. Eine Abspaltung von Ethen, die ebenfalls zum  $m/z$  242 führen würde, könnte nur aus dem Ringsystem stammen und müsste über diverse Umlagerungen gebildet werden. Deshalb wird die Abspaltung von Ethen als unwahrscheinlich angesehen.

In 3.) (Abb.: 6.7) schließt sich nach dem ersten Verlust von 45 Da gleich ein zweiter an. Da keine weitere Carboxylgruppe abgespalten werden kann, muss dieser Verlust aus einer Kombination von Fragmenten entstehen. Hierzu bietet sich die Kombination aus einem Verlust von 17 Da ( $\text{NH}_3$ ) und 28 Da ( $\text{CH}_2\text{N}$ ) an, da diese Abspaltungen aus den funktionellen Gruppen entstehen können und auch in anderen Reaktionswegen beobachtet werden. Im Anschluss an den doppelten Verlust von 45 Da erfolgt die Abspaltung von 27 Da ( $\text{C}_2\text{H}_3$ ), wodurch das  $m/z$  240 zum  $m/z$  213 reagiert.

Reaktionsweg 4.) in Abbildung 6.7 zeigt nach dem Verlust von 45 Da ( $\text{COOH}$ ) vom  $m/z$  330 zum  $m/z$  285 die Abspaltung von 28 Da ( $\text{CH}_2\text{N}$ ) zum  $m/z$  257. Anschließend werden 55 Da abgespalten, wodurch das  $m/z$  202 gebildet wird. Eine direkte Abspaltung von 55 Da wäre nur über ein  $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}$ -Radikal möglich, das aber nicht aus dem Molekül gebildet werden kann. Es erscheint daher sinnvoller, dass dieser Verlust über zwei Teilchen gebildet wird. Betrachtet man die anderen Reaktionswege und die dabei auftretenden Verluste, so bietet sich für den 55 Da-Verlust die Abspaltung von zwei Radikalen, nämlich einem  $\text{CH}_2\text{N}$  und einem  $\text{C}_2\text{H}_3$ , an (dargestellt in Abbildung 6.7). Es

6. Betrachtung der Reaktionsmechanismen der Abspaltung von 44 Da

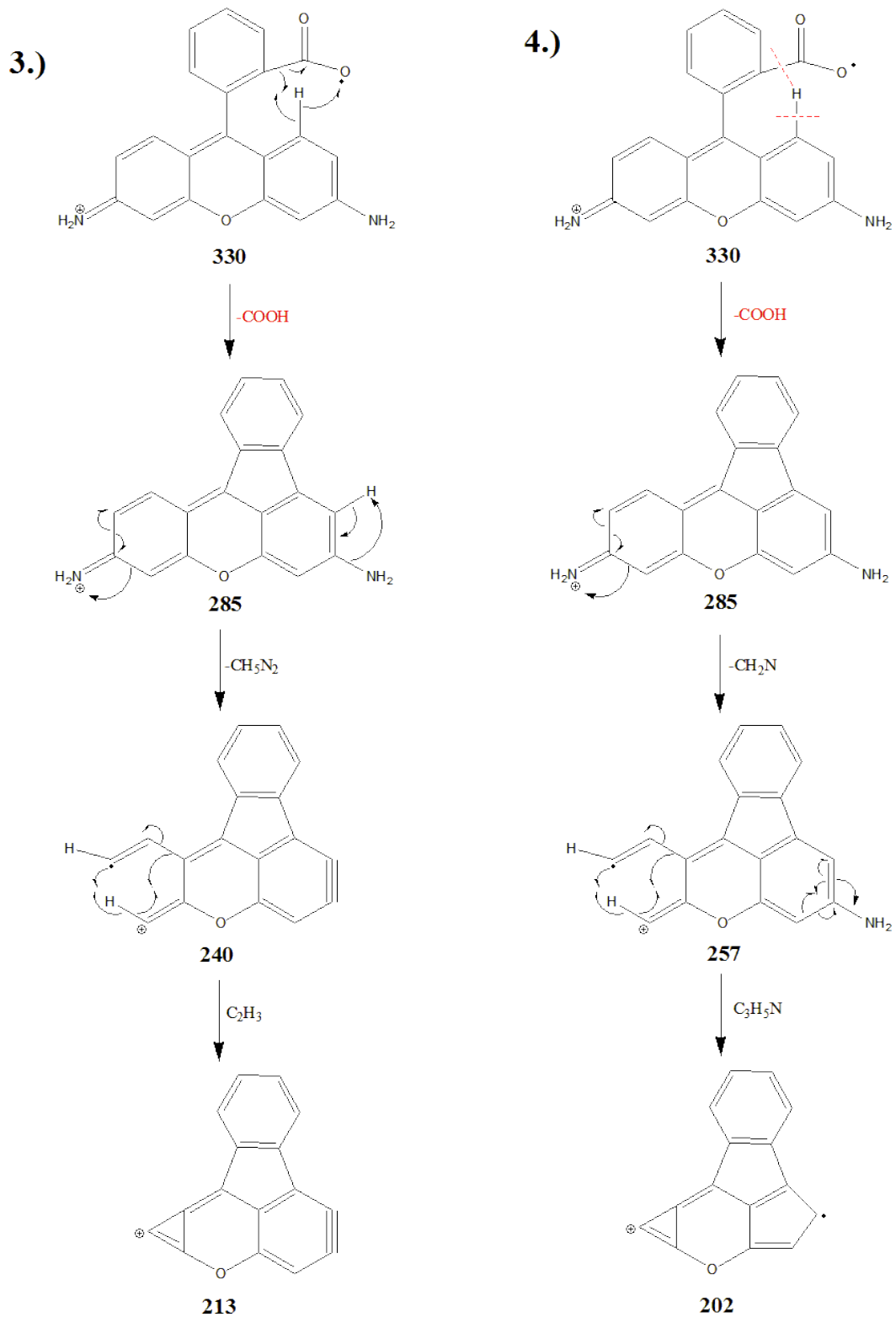


Abbildung 6.7.: Zwei weitere Reaktionswege des Rhodamin 110.

## 6. Betrachtung der Reaktionsmechanismen der Abspaltung von 44 Da

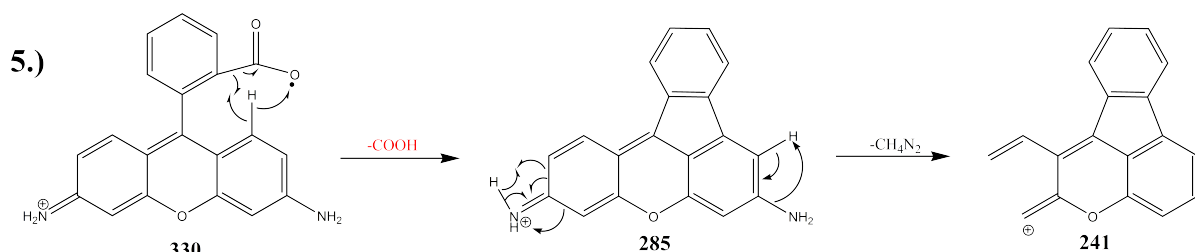


Abbildung 6.8.: Der fünfte Reaktionsweg des Rhodamin 110.

wäre zudem denkbar, dass  $\text{C}_2\text{H}_4$  und  $\text{HCN}$  abgespalten werden. Hierfür müssten aber zu viele Wasserstoffatome umgelagert werden.

Als letzter Reaktionsweg ist 5.) in Abbildung 6.8 gezeigt. Hierbei tritt als erstes der Verlust von 45 Da ( $\text{COOH}$ ) aus dem  $m/z$  330 zum  $m/z$  285 auf. Aus diesem werden 44 Da abgespalten und das  $m/z$  241 gebildet. Die Abspaltung von 44 Da kann entweder direkt über die Abspaltung von  $\text{C}_3\text{H}_8$  oder über den kombinierten Verlust von  $\text{NH}_3$  und  $\text{HCN}$  entstehen. Eine direkte Abspaltung von Propan ist unwahrscheinlich, da diese aus dem Ringsystem entstehen müsste und hierfür sehr viele Umlagerungsprozesse notwendig wären. Als beste Möglichkeit wird die kombinierte Abspaltung von  $\text{NH}_3$  und  $\text{HCN}$  angesehen. Diese beiden Verluste bilden sehr stabile Moleküle und das  $\text{NH}_3$  tritt auch in anderen Reaktionswegen auf, weshalb diese Variante als die wahrscheinlichste angesehen wird.

Für das  $m/z$  241 wurden in den aufgenommenen  $\text{B}^2\text{E}$ - und MIKE-Spektren keine weiteren Fragmentierungsmöglichkeiten gefunden, weshalb der Reaktionsweg an dieser Stelle abbricht.

### 6.2. Abspaltung des Phenylrings

Bevor auf die *kinetic energy release* (KER)-Werte der Abspaltung von 44 Da eingegangen wird, wird die Abspaltung des Phenylrings aus Decarboxyrhodamin betrachtet.

Bei der Betrachtung des Massenspektrums und der MIKE-Spektren von Decarboxyrhodamin B zeigte sich eine Abspaltung, die bei keinem der anderen Rhodamine beobachtet werden konnte. Das Decarboxyrhodamin B zeigt schon im EI-Massenspektrum ein Fragment, das durch die Abspaltung eines Phenylrings als Radikal entsteht ( $m/z$  322). Der abgespaltenen Phenylring sitzt an 9-Position des Xanthengerüsts. In den MIKE-Spektren des  $\text{M}^+$  ( $m/z$  399, Abb.: 5.4) und des  $[\text{M}-28]^+$  ( $m/z$  371, Abbildung B.2) stellt

## 6. Betrachtung der Reaktionsmechanismen der Abspaltung von 44 Da

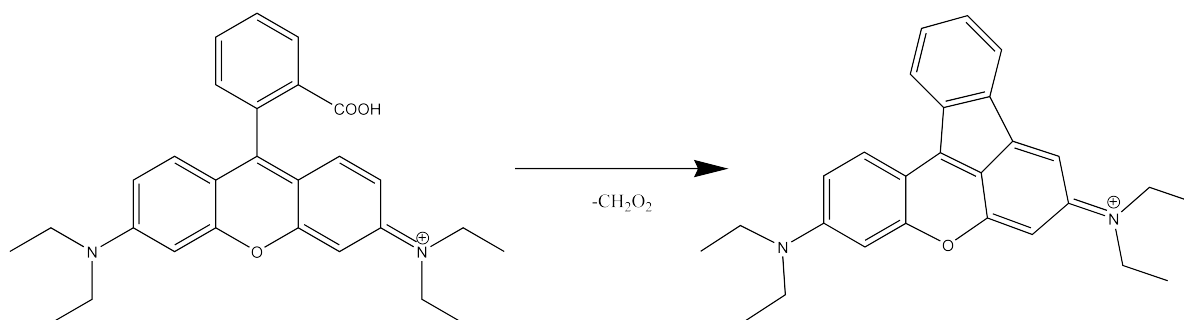


Abbildung 6.9.: Reaktion zur Abspaltung von  $\text{CH}_2\text{O}_2$  aus dem  $\text{M}^+$  von Rhodamin B.

der Verlust von 76 Da das intensivste Signal dar. Dieser Verlust entsteht, indem ein Dehydrobenzol (Benz-in,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ) abgespalten wird. Dehydrobenzol stellt als kleinstes der Arine eine in Lösung extrem reaktive Spezies dar. Auch in der Gasphase würde es sofort dimerisieren. Allerdings stellt es bei den im Massenspektrometer vorherrschenden Bedingungen wie den geringen Konzentrationen und der hohen mittleren freien Weglänge auf Grund der Resonanzstabilisierung ein hinreichend stabiles Teilchen dar.

Bei den anderen untersuchten Rhodaminen sitzt an dem Phenylring noch die Carboxylgruppe. Allerdings wird selbst nach der Abspaltung von  $\text{CO}_2$  oder gar der gesamten Carboxylgruppe zu keinem Zeitpunkt ein Verlust des Phenylringes beobachtet. Dies beruht auf der Ausbildung eines Fünfringes zwischen dem Phenylring und dem Xanthen Grundgerüst. Dieser Prozess ist in Abbildung 6.9 schematisch für Rhodamin B gezeigt.

Beim Decarboxyrhodamin B ist die Bildung dieser Struktur aufgrund der fehlenden Carboxylgruppe nicht begünstigt. Deswegen ist Decarboxyrhodamin B das einzige hier untersuchte Rhodamin, das die Abspaltung des Phenylringes zeigt. Weiterhin ist dies auch der Grund, weshalb beim Decarboxyrhodamin B lediglich das  $\text{M}^+$  in nennenswerter Intensität beobachtet werden kann. Bei den anderen Rhodaminen ist die Ausbildung des Fünfringes der dominierende Prozess, der im ersten Schritt über die schnelle Abspaltung eines Wasserstoffatoms abläuft, weshalb hauptsächlich das  $[\text{M}-\text{H}]^{+\bullet}$  auftritt.

## 7. Kinetic Energy Release (KER) der Abspaltung von 44 Da

Im Folgenden wird der *kinetic energy release* (KER) des Verlustes von 44 Da aus den verschiedenen Rhodaminen und Rhodaminfragmenten genauer betrachtet. Anschließend wird für diese Abspaltungen die Überschussenergie  $E_{ex,gesamt}$  berechnet, um Aussagen über die Struktur des Übergangszustandes treffen zu können.

Wie bereits in Kapitel 6 dargestellt, gibt es für die Abspaltung von 44 Da aus den Rhodaminen mit Carboxylgruppe sowohl die Möglichkeit eines CO<sub>2</sub> als auch eines C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> Verlustes. Anhand des MIKE-Spektrums des [M-H]<sup>+</sup> von Rhodamin B-d<sub>20</sub> (Abb.: 5.17) konnte gezeigt werden, dass beide Prozesse gleichzeitig als konkurrierende Reaktionen ablaufen, wobei die Abspaltung von CO<sub>2</sub> aus dem [M-H]<sup>+</sup> bevorzugt zu sein scheint. Dies zeigt sich ebenfalls in den bestimmten KER-Werten. Die Abspaltung von CO<sub>2</sub> aus dem Rhodamin B-d<sub>20</sub> zeigt eine *dished-top*-Signalform mit einem KER-Wert von 400 meV. Der Verlust von C<sub>3</sub>D<sub>8</sub> weist eine GAUSS-Form auf und zeigt einen KER von 166 meV. Im Fall von Rhodamin B zeigt die Abspaltung von 44 Da aus dem m/z 442 eine *dished-top*-Signalform und einen KER von 436 meV. Die anschließenden Abspaltungen von 44 Da aus den Fragmenten m/z 398 und m/z 354 zeigen beide eine GAUSS-Form und deutlich kleinere KER-Werte von 162 meV beziehungsweise 191 meV. Diese KER-Werte lassen sich durch die weiteren untersuchten Rhodamine den verschiedenen Abspaltungen zuordnen. So zeigen alle Abspaltungen von 44 Da mit *dished-top*-Signalform einen KER von ungefähr 400 meV, was über das Rhodamin 110 und das Rhodamin B-d<sub>20</sub> der Abspaltung von CO<sub>2</sub> zugeordnet werden kann. Die Abspaltungen von 44 Da mit KER-Werten von um die 190 meV können durch die Spektren von Decarboxyrhodamin und Rhodamin B-d<sub>20</sub> dem Verlust von C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> zugeschrieben werden.

Die KER-Werte für die 44 Abspaltungen der vermessenen Rhodamine sind in Tabelle 7.1 gezeigt. Die in der Tabelle angegebenen Fehler ( $\Delta$ KER) sind mittels Fehlerfortpflanz-

## 7. Kinetic Energy Release (KER) der Abspaltung von 44 Da

---

zung aus Gleichung 2.47 berechnet worden. Die Abspaltungen von  $C_3D_8$  aus dem Rhodamin B- $d_{20}$ , nachdem bereits  $CO_2$  beziehungsweise nachdem  $C_3D_8$  abgespalten wurde, fallen hierbei aus dem Rahmen. Um diese beträchtlichen Abweichungen erklären zu können, wären weitere Untersuchungen an deuterierten Systemen notwendig, die mehrfach  $C_3D_8$  verlieren können.

**Tabelle 7.1.:** KER-Werte der Abspaltungen von 44 Da beziehungsweise der deuterierten Analoga aus den verschiedenen Rhodaminen.  $\Delta KER$  gibt den Fehler der errechneten KER-Werte an.

	Fragment- masse/Da	Abspaltung /Da	KER/meV	$\Delta KER$ /meV (%)
Rhodamin B	442	44	436	21 (4.8)
Rhodamin B nach Verlust von 44 Da	398	44	162	12 (7.6)
Rhodamin B nach Verlust von 88 Da	354	44	191	13 (6.7)
Decarboxyrhodamin B	399	44	189	20 (10.8)
Rhodamin B- $d_{20}$ Verlust von $CO_2$	462	44	400	21 (5.3)
Rhodamin B- $d_{20}$ Verlust von $C_3D_8$	462	52	166	13 (7.8)
Rhodamin B- $d_{20}$ nach Verlust von $CO_2$	418	52	367	18 (4.9)
Rhodamin B- $d_{20}$ nach Verlust von $C_3D_8$	410	52	458	20 (4.4)
Rhodamin 110	330	44	420	19 (4.5)

Für die Abspaltungen von  $C_3H_8$  und  $CO_2$  aus den  $[M-H]^+$  von Rhodamin B und den Verlust von  $CO_2$  aus den  $[M-H]^+$  des Rhodamin 110 kann anhand der ermittelten Werte die Überschussenergie  $E_{ex,gesamt}$  berechnet werden. Betrachtet man eine Fragmenten-

## 7. Kinetic Energy Release (KER) der Abspaltung von 44 Da

---

tierungsreaktion nach dem in Gleichung 7.1 gezeigten Schema, so kann die Überschussenergie für diese Reaktion berechnet werden.



Diese Berechnung erfolgt nach Gleichung 7.2 [27].

$$E_{ex,gesamt} = AE(AC^{+\bullet}) + \Delta H_f(ABC) - \Delta H_f(AC^{+\bullet}) - \Delta H_f(B) \quad (7.2)$$

Hierbei sind  $AE(AC^{+\bullet})$  die Auftrittenergie des Fragmentes,  $\Delta H_f(ABC)$  die Standardbildungsenthalpie des neutralen Vorläufermoleküls und  $\Delta H_f(AC^{+\bullet})$  beziehungsweise  $\Delta H_f(B)$  die Standardbildungsenthalpien der entstehenden Fragmente.

Die hierfür benötigten Standardbildungsenthalpien werden mittels des Inkrementverfahrens berechnet, das durch *S. W. Benson* entwickelt wurde [26]. Die bei dieser Methode verwendeten Werte für die Inkremente wurden von *E. S. Domalski* 1993 ([52]) und *N. Cohen* 1996 ([53]) um diverse Einträge erweitert. Da die veröffentlichten Inkrementwerte allerdings teilweise erheblich von den von *Benson* veröffentlichten abweichen, wird um die Konsistenz der Daten zu gewährleisten auf diese Werte verzichtet. Für die folgenden Berechnungen werden nur Inkrementwerte verwendet, die von *Benson et. al.* veröffentlicht wurden ([26, 49, 50, 51]).

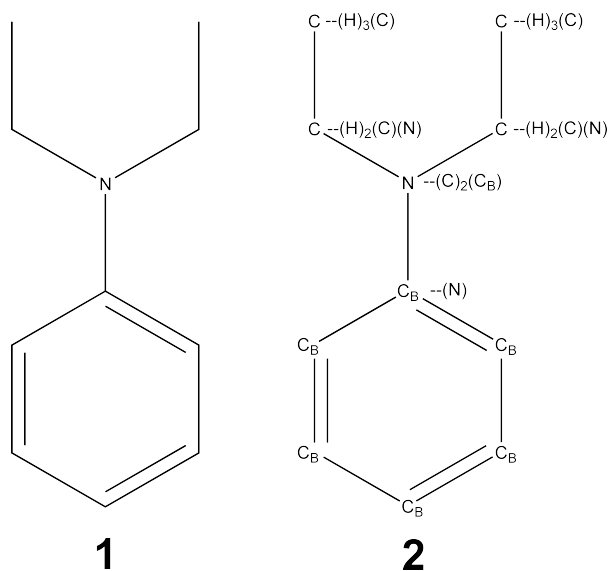
Bevor die Standardbildungsenthalpien für die Rhodamine berechnet werden, wird die Methode anhand von Diethylanilin (**1** in Abb. 7.1) erklärt. Bei der Methode nach *Benson* werden die Moleküle in Gruppen unterteilt (**2** in Abb. 7.1). Für diese Gruppen kann ein  $\Delta H_f$ -Wert aus einer Tabelle entnommen werden ([26, 49, 50, 51]). Die Addition der einzelnen  $\Delta H_f$ -Werte der Gruppen ergibt den  $\Delta H_f$ -Wert des Moleküls.

Durch Multiplikation der in Tabelle 7.2 angegebenen  $\Delta H_f$ -Werte mit dem Multiplikator (Anzahl der Inkremente im Molekül) und Addition dieser, wird für Diethylanilin ein  $\Delta H_f$ -Wert von 37.68 kJ/mol erhalten. Ein Vergleich dieses Wertes mit dem Literaturwert von Diethylanilin, der 40.17 kJ/mol [73] beträgt, ergibt eine Abweichung von 6 %. Das liegt innerhalb der Messgenauigkeit des Experimentes, mit dem der Literaturwert bestimmt wurde [73].

Für die Rhodamine ergeben sich bei der Einteilung in Gruppen mehrere Probleme. Die Rhodamine zeigen zwar ein großes konjugiertes System, in diesem sind aber nicht alle Kohlenstoffatome als aromatisch anzusehen. Für die nicht aromatischen, aber kon-



## 7. Kinetic Energy Release (KER) der Abspaltung von 44 Da



**Abbildung 7.1.:** Ermittlung der Standardbildungsenthalpie nach Benson. **1** zeigt die Struktur von Diethylanilin. **2** zeigt die Gruppen, in die das Molekül unterteilt wird, um die Standardbildungsenthalpie zu berechnen.

**Tabelle 7.2.:** Gruppen, in die das Diethylanilin unterteilt wurde und deren  $\Delta H_f$ -Werte.  $C_B$  kennzeichnet hier ein Kohlenstoffatom in einem aromatischen Ringsystem.

Gruppe	$\Delta H_f$ -Wert in kJ/mol	Multiplikator
$C_B$ -(H)	13.81	5
$C_B$ -(N)	-2.09	1
N-(C) <sub>2</sub> (C <sub>B</sub> )	109.62	1
C-(H) <sub>2</sub> (C)(N)	-27.61	2
C-(H) <sub>3</sub> (C)	-41.84	2

jugierten Kohlenstoffatome ist die Datenlage sehr gering, sodass diese in der Berechnung als aromatisch angesehen werden.

Gleiches gilt für das Sauerstoffatom, das im Xanthen Grundgerüst eingebaut ist. Für dieses gibt es zwar Daten für die Bindung zu aromatischen Kohlenstoffatomen ( $C_B$ ), allerdings nicht zu aromatischen Kohlenstoffatomen, die komplett in ein Ringsystem eingebaut sind und kein Wasserstoffatom mehr tragen ( $C_{BF}$ ). Für die Berechnung der

## 7. Kinetic Energy Release (KER) der Abspaltung von 44 Da

---

Standardbildungsenergie wird deshalb der Wert für die Bindung an aromatische Kohlenstoffatome ( $C_B$ ) verwendet.

Für die Probleme im Ringsystem werden Inkremente verwendet, die möglichst nahe an den vorherrschenden Bedingungen liegen (z. B.:  $O-C_B$  anstelle von  $O-C_{BF}$ ). Dies führt zwar zu einem höheren Fehler für die erhaltenen  $\Delta H_f$ -Werte, allerdings sollten die  $\Delta H_f$ -Werte eine gute Näherung darstellen.

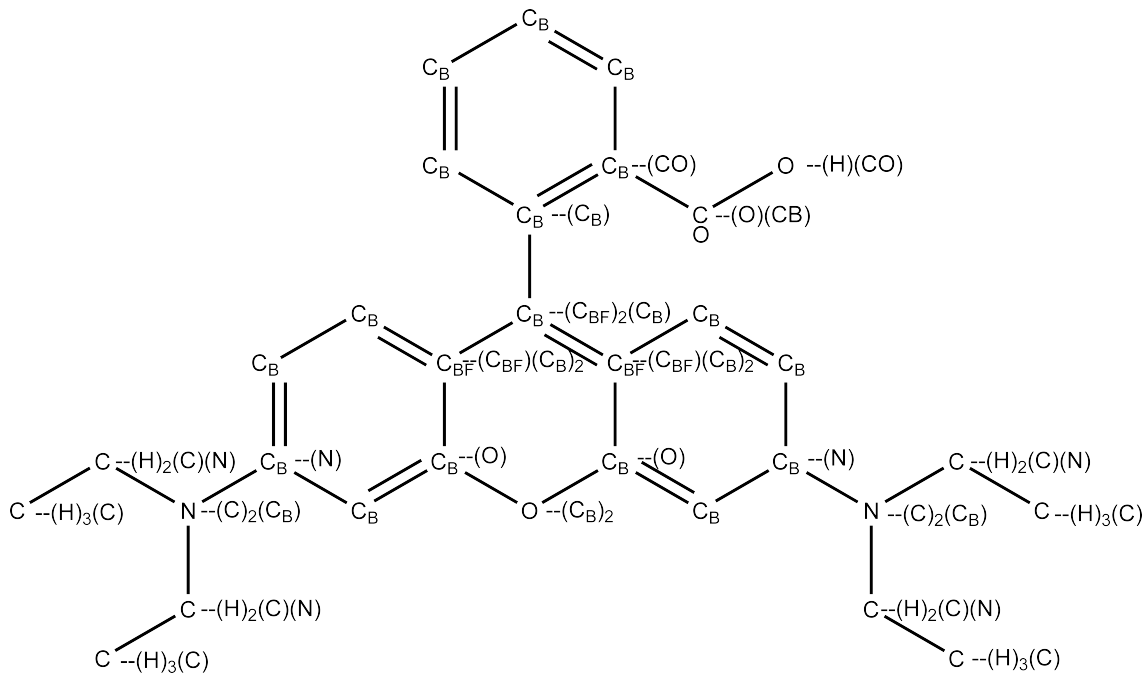
Als letztes stellt die Ladung, die an einem der Stickstoffatome lokalisiert ist, noch ein Problem dar. Dieses Konzept ist in der Theorie nicht eingebunden, Man kann die Ladung nur über die Addition der Ionisationsenergie (oder der Aufttrittsenergie) implementieren. Für die Doppelbindung zwischen dem konjugierten Kohlenstoffatom und dem ladungstragenden Stickstoffatom existieren deshalb keine Inkremente.

**Tabelle 7.3.:** Gruppen, in die das Rhodamin B unterteilt wurde und deren  $\Delta H_f$ -Werte.

Teil des Moleküls	Gruppe	$\Delta H_f$ -Wert in kJ/mol	Multiplikator
Ringsystem	$C_B$ -(H)	13.81	10
	$C_B$ -( $C_B$ )	20.75	1
	$C_B$ -( $C_{BF}$ ) <sub>2</sub> ( $C_B$ )	18.24	1
	$C_B$ -( $C_{BF}$ )( $C_B$ ) <sub>2</sub>	23.14	2
Ethergruppe	$C_B$ -(O)	-3.77	2
	O-( $C_B$ ) <sub>2</sub>	-79.08	1
Carboxylgruppe	$C_B$ -(CO)	15.48	1
	CO-(O)( $C_B$ )	-153.13	1
	O-(H)(CO)	243.09	1
Aminogruppen	$C_B$ -(N)	-2.09	2
	N-(C) <sub>2</sub> ( $C_B$ )	109.62	2
	C-(H) <sub>2</sub> (C)(N)	-27.61	4
	C-(H) <sub>3</sub> (C)	-41.84	4

Die für Rhodamin B ermittelten Inkremente und Multiplikatoren sind in Tabelle 7.3 gezeigt. Die verwendeten Gruppen für die Berechnung der Standardbildungsenthalpie des Rhodamin B sind in Abb.: 7.2 schematisch dargestellt. Mit diesen Inkrementen ergibt sich für ein neutrales Äquivalent des Rhodamin B ein  $\Delta H_f$ -Wert von 179.83 kJ/mol. Da

## 7. Kinetic Energy Release (KER) der Abspaltung von 44 Da



**Abbildung 7.2.:** Verwendete Gruppen für die Ermittlung der Standardbildungsenthalpie von Rhodamin B nach Benson.

Rhodamin B ein geladenes Molekül darstellt muss zu diesem Wert die Ionisierungsenergie addiert werden, wie in Gleichung 7.3 [74, 75] gezeigt.

$$\Delta H_f(\text{Ion}) = \Delta H_f(\text{Neutrales}) + IE \quad (7.3)$$

Die Ionisierungsenergie von Rhodamin B beträgt  $6.70 \pm 0.05 \text{ eV}$  [76], was  $646.45 \text{ kJ/mol}$  entspricht. Damit ergibt sich für das Molekülion von Rhodamin B ein  $\Delta H_f$ -Wert von  $826.28 \text{ kJ/mol}$ .

Da in den EI-Massenspektren das Molekülion nicht beobachtet werden kann, sondern lediglich das  $[\text{M-H}]^{+\bullet}$ , muss von dem  $\Delta H_f$ -Wert des Molekülions von Rhodamin B noch der Wert abgezogen werden, der dem Verlust eines Wasserstoffatoms entspricht. Es wird angenommen, dass die Rhodamine das erste Wasserstoffatom an der Hydroxygruppe der Carboxylgruppe verlieren. Es muss folglich der Wert einer O-H-Bindung abgezogen werden. Dieser Wert kann ebenfalls den Veröffentlichungen von Benson ([26, 49, 50, 51]) entnommen werden und beträgt  $-112.96 \text{ kJ/mol}$ . Es ergibt sich ein  $\Delta H_f$ -Wert für das  $[\text{M-H}]^{+\bullet}$  des Rhodamin B von  $939.24 \text{ kJ/mol}$ .

## 7. Kinetic Energy Release (KER) der Abspaltung von 44 Da

---

Um die Exzessenergien der möglichen Abspaltungen von 44 Da ( $\text{CO}_2$  oder  $\text{C}_3\text{H}_8$ ) nach Formel 7.2 zu berechnen, fehlen die  $\Delta H_f$ -Werte der Rhodamin Fragmente nach Verlust von  $\text{CO}_2$  oder von  $\text{C}_3\text{H}_8$  aus dem  $[\text{M-H}]^{+\bullet}$ . Diese werden genauso berechnet wie für das Molekülion gezeigt.

Für das  $[\text{M-H-CO}_2]^{+\bullet}$  ergibt sich ein  $\Delta H_f$ -Wert von 748.87 kJ/mol und für das  $[\text{M-H-C}_3\text{H}_8]^{+\bullet}$  ein  $\Delta H_f$ -Wert von 927.95 kJ/mol. Die  $\Delta H_f$ -Werte von  $\text{CO}_2$  und  $\text{C}_3\text{H}_8$  werden der Literatur entnommen. Hierbei wird für das  $\text{C}_3\text{H}_8$  der Wert von *n*-Propan verwendet. Eine Berechnung für die beiden Radikale ist nicht sinnvoll, da beim radikalischen Mechanismus die Energie nicht auf ein Teilchen übertragen wird, sondern sich auf beide Radikale verteilt. Für  $\text{CO}_2$  beträgt der  $\Delta H_f$ -Wert -393.53 kJ/mol [77] und für *n*-Propan  $104.7 \pm 0.5$  kJ/mol [78].

Es müssen zudem die Auftrittsenergien (AE) der Fragmente  $[\text{M-H-C}_3\text{H}_8]^{+\bullet}$  und  $[\text{M-H-CO}_2]^{+\bullet}$  berechnet werden. Diese können nicht der Literatur entnommen werden und werden deshalb ebenfalls mittels der Standardbildungsenthalpien nach Gleichung 7.4 berechnet [31].

$$AE = \Delta H_{\text{Reaktion}} + IE \quad (7.4)$$

Das in Gleichung 7.4 verwendete  $\Delta H_{\text{Reaktion}}$  wird über Gleichung 7.5 errechnet [31].

$$\Delta H_{\text{Reaktion}} = \Delta H_f(\text{Produkte}) - \Delta H_f(\text{Edukte}) \quad (7.5)$$

Die Berechnung des  $\Delta H_{\text{Reaktion}}$  wird in Gleichung 7.7 beispielhaft für die Abspaltung von Propan aus dem  $\text{M}^+$  des Rhodamin B gezeigt.

$$\Delta H_{\text{Reaktion}} = \Delta H_f(\text{Propan}) + \Delta H_f(\text{H}^\bullet) - \Delta H_f(\text{M}^{+\bullet}) \quad (7.6)$$

$$\Delta H_{\text{Reaktion}} = 104.7 \text{ kJ/mol} + 217.99 \text{ kJ/mol} - 826.28 \text{ kJ/mol} = -457.31 \text{ kJ/mol} \quad (7.7)$$

Der Wert für die Standardbildungsenthalpie eines Wasserstoffatoms von 217.99 kJ/mol wurde der Literatur [79] entnommen. Für die Abspaltung von  $\text{CO}_2$  ergibt sich ein  $\Delta H_{\text{Reaktion}}$ -Wert von -955.54 kJ/mol.

Nach Gleichung 7.4 ergibt sich für die Auftrittsenergie von  $[\text{M-H-C}_3\text{H}_8]^{+\bullet}$  ein Wert von 189.14 kJ/mol und für die Auftrittsenergie von  $[\text{M-H-CO}_2]^{+\bullet}$  -308.85 kJ/mol.

## 7. Kinetic Energy Release (KER) der Abspaltung von 44 Da

**Tabelle 7.4.:** Gruppen, in die das Rhodamin 110 unterteilt wurde und deren  $\Delta H_f$ -Werte.

Teil des Moleküls	Gruppe	$\Delta H_f$ -Wert in kJ/mol	Multiplikator
Ringsystem	$C_B$ -(H)	13.81	10
	$C_B$ -( $C_B$ )	20.75	1
	$C_B$ -( $C_{BF}$ ) <sub>2</sub> ( $C_B$ )	18.24	1
	$C_B$ -( $C_{BF}$ )( $C_B$ ) <sub>2</sub>	23.14	2
Ethergruppe	$C_B$ -(O)	-3.77	2
	O-( $C_B$ ) <sub>2</sub>	-79.08	1
Carboxylgruppe	$C_B$ -(CO)	15.48	1
	CO-(O)( $C_B$ )	-153.13	1
	O-(H)(CO)	243.09	1
Aminogruppen	$C_B$ -(N)	-2.09	2
	N-( $C_B$ )(H) <sub>2</sub>	4.8	2

Durch Einsetzen dieser Werte in Gleichung 7.2 ergeben sich für die Verluste von 44 Da aus dem  $[M-H]^+\bullet$  die Exzessenergien.

$$\begin{aligned}
 E_{ex,gesamt,CO_2} &= -308.85 \text{ kJ/mol} + 826.28 \text{ kJ/mol} - \\
 &\quad 748.87 \text{ kJ/mol} - (-393.53 \text{ kJ/mol}) \\
 &= 162.09 \text{ kJ/mol}
 \end{aligned}
 \tag{7.8}$$

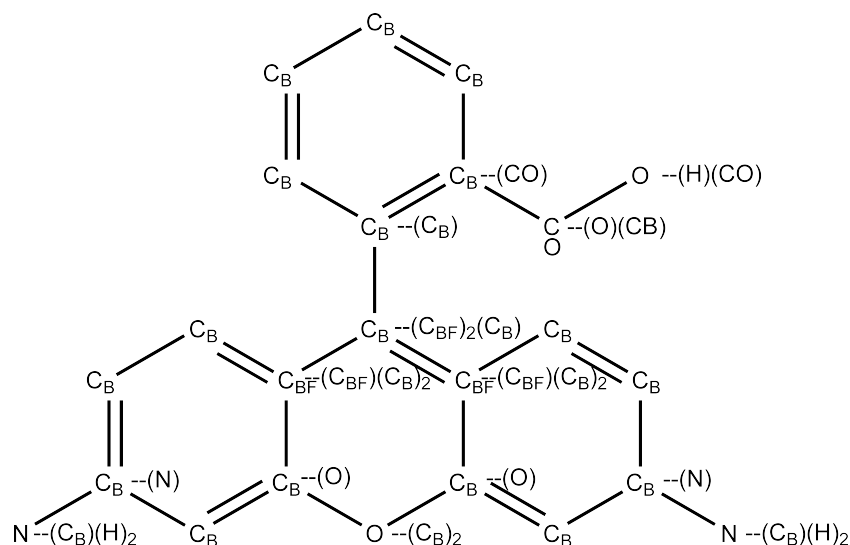
Für den Verlust von  $CO_2$  aus dem  $[M-H]^+\bullet$  von Rhodamin B ergibt sich eine Exzessenergie von  $E_{ex} = 162.09$  kJ/mol.

$$\begin{aligned}
 E_{ex,gesamt,C_3H_8} &= 189.14 \text{ kJ/mol} + 826.28 \text{ kJ/mol} - \\
 &\quad 927.95 \text{ kJ/mol} - 104.7 \text{ kJ/mol} \\
 &= -17.23 \text{ kJ/mol}
 \end{aligned}
 \tag{7.9}$$

Für den Verlust von Propan ergibt sich ein Wert von  $E_{ex,gesamt} = -17.23$  kJ/mol.

Für das Rhodamin 110 erfolgt die Berechnung der Standardbildungsenthalpien analog zum Rhodamin B. Die Gruppen, in die das Rhodamin 110 unterteilt wurde, sind in Tabelle 7.4 mit ihren Multiplikatoren (Anzahl der Gruppen im Molekül) aufgeführt und in Abbildung 7.3 schematisch dargestellt.

## 7. Kinetic Energy Release (KER) der Abspaltung von 44 Da



**Abbildung 7.3.:** Verwendete Gruppen für die Ermittlung der Standardbildungsenthalpie von Rhodamin 110 nach Benson.

Aus den in Tabelle 7.4 gezeigten Werten ergibt sich für ein neutrales Äquivalent des Rhodamin 110 ein  $\Delta H_f$ -Wert von 247.61 kJ/mol. Da das Rhodamin 110 ebenfalls eine Ladung trägt, muss die Ionisierungsenergie wie in Gleichung 7.3 [74, 75] gezeigt addiert werden. Diese beträgt  $7.80 \pm 0.05 eV$  [76], was 752.58 kJ/mol entspricht. Für das Molekülion von Rhodamin 110 ergibt sich damit ein  $\Delta H_f$ -Wert von 1000.19 kJ/mol.

Da beim Rhodamin 110 wie beim Rhodamin B nur das  $[M-H]^+$ , nicht aber das Molekülion beobachtet werden kann, muss auch hier der Verlust eines Wasserstoffatoms mit einberechnet werden. Auch hier wird angenommen, dass das Wasserstoffatom an der O-H-Bindung abgespalten wird, da diese die schwächste Bindung im Molekül darstellt.

Mit dem Wert für eine O-H-Bindung von -112.96 kJ/mol [26, 49, 50, 51] ergibt sich ein  $\Delta H_f$ -Wert für das  $[M-H]^+$  des Rhodamin 110 von 1113.15 kJ/mol.

Da das Rhodamin 110 nur CO<sub>2</sub> aus der Carboxylgruppe, nicht aber C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> verlieren kann, wird nur der  $\Delta H_f$ -Wert des  $[M-H-CO_2]^{\bullet+}$  benötigt. Dieser beträgt 1014.91 kJ/mol.

Als letztes fehlt die Auftrittsentnergie (AE) des  $[M-H-CO_2]^{\bullet+}$ , die über Gleichung 7.4 berechnet wird. Die hierzu benötigte  $\Delta H_{Reaktion}$  wird mittels Gleichung 7.5 berechnet. Der  $\Delta H_{Reaktion}$ -Wert beträgt -1175.73 kJ/mol. Somit ergibt sich eine Auftrittsentnergie von -423.15 kJ/mol.

Nach Einsetzen in Gleichung 7.2 ergibt sich für den Verlust von CO<sub>2</sub> aus dem  $[M-H]^{\bullet+}$  des Rhodamin 110:

## 7. Kinetic Energy Release (KER) der Abspaltung von 44 Da

$$\begin{aligned}
 E_{ex,gesamt,CO_2} &= -423.15 \text{ kJ/mol} + 1000.19 \text{ kJ/mol} - \\
 &1014.91 \text{ kJ/mol} - (-393.53 \text{ kJ/mol}) \\
 &= -43.34 \text{ kJ/mol}
 \end{aligned}
 \tag{7.10}$$

Für die Abspaltung von CO<sub>2</sub> aus dem [M-H]<sup>+</sup> des Rhodamin 110 ergibt sich eine Exzessenergie von -43.34 kJ/mol.

**Tabelle 7.5.:** Nach der Methode von *Benson* berechnete  $E_{ex,gesamt}$ -Werte für die Abspaltungen aus dem [M-H]<sup>+</sup>.

Rhodamin	Abspaltung	$E_{ex,gesamt}$ -Wert in kJ/mol
Rhodamin B	CO <sub>2</sub>	162.09
Rhodamin B	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-17.23
Rhodamin 110	CO <sub>2</sub>	-43.34

In Tabelle 7.5 sind die berechneten Exzessenergien zur besseren Übersicht zusammengefasst. Betrachtet man die errechneten Werte der Exzessenergien so fällt als erstes die starke Diskrepanz zwischen dem Verlust von CO<sub>2</sub> aus dem Rhodamin B und dem Verlust von CO<sub>2</sub> aus dem Rhodamin 110 auf. Der Unterschied beträgt ungefähr 200 kJ/mol. Aufgrund der ähnlichen Struktur der Moleküle scheint diese Abweichung zumindest ungewöhnlich. Zumal die Mechanismen bei der Abspaltung ähnlich sein sollten.

Die negativen Werte für die Abspaltung von C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> aus dem Rhodamin B und für den Verlust von CO<sub>2</sub> aus dem Rhodamin 110 deuten darauf hin, dass die entstehenden Produkte thermodynamisch günstiger als die Edukte und somit stabiler sind.

Unter Berücksichtigung von Gleichung 7.2 müssten die Reaktionen mit negativem  $E_{ex,gesamt}$  einen sehr großen KER aufweisen, weil die Rückreaktionsbarriere sehr hoch wäre (siehe Abbildung 2.2). Somit müsste beim Rhodamin B der KER für den Verlust von Propan größer sein als für die Abspaltung von CO<sub>2</sub>. Weiterhin sollte der gemessene KER der Abspaltung von CO<sub>2</sub> aus dem Rhodamin 110 größer sein als beim Rhodamin B. Beides trifft aber nicht zu. Der KER ist für den CO<sub>2</sub>-Verlust ungefähr gleich hoch, für den Propanverlust sogar nur halb so hoch wie für den von CO<sub>2</sub>. Dies könnte auf den postulierten Reaktionsweg hindeuten, der über den Ringschluss zwischen dem Xanthen Grundgerüst und dem Phenylring verläuft. Die Berechnung der  $E_{ex,gesamt}$ -Werte

## 7. Kinetic Energy Release (KER) der Abspaltung von 44 Da

---

erfolgt auf thermodynamischer Ebene, bei der die Reaktionskinetik nicht mit einbezogen wird. Die Abweichung von dieser Vorhersage zeigt, dass die Abspaltung von Propan bei den Rhodaminen kinetisch gehemmt ist. Im Gegenzug scheint die Abspaltung von CO<sub>2</sub> bevorzugt abzulaufen.

Hierbei darf allerdings nicht außer Acht gelassen werden, dass dies nur für die betrachtete Reaktionszeit gilt. Eine Untersuchung der Reaktion zu einem deutlich späteren Zeitpunkt (z. B. im ICR) könnte zu stark abweichenden Ergebnissen führen.

Die berechneten Werte für die Exzessenergien sollten nur eine grobe Abschätzung darstellen, um den Quotienten ( $T^e/E_{0r}$ ) zu bestimmen, mit dem sich Aussagen über den Übergangszustand treffen lassen. Unter der Annahme, dass die frei fluktuierende Energie gegenüber der Höhe der Rückreaktionsbarriere vernachlässigt werden kann lässt sich der Quotient ( $T^e/E_{0r}$ ) berechnen [27], wobei  $E_{ex,gesamt} = E_{0r}$  und  $T = T^e$  gilt.

Aufgrund der Ergebnisse wird nur mit dem Wert der CO<sub>2</sub>-Abspaltung aus dem Rhodamin B weiter gerechnet, da der Quotient ( $T^e/E_{0r}$ ) für negative Werte von  $E_{0r}$  nicht definiert ist.

Es wird angenommen, dass die frei fluktuierende Energie erst ab einem KER-Wert von mehr als 500 meV vernachlässigt werden kann [27], allerdings wird diese Annahme hier trotzdem verwendet, da der KER- für die Abspaltung von CO<sub>2</sub> mit 436 meV nahe genug an diesem Schätzwert liegt. Einsetzen des KER-Wertes und der berechneten Exzessenergie ( $E_{ex,gesamt,CO_2} = 162.09 \text{ kJ/mol} = 1679 \text{ meV}$ ) liefert:

$$\frac{T^e}{E_{0r}} = \frac{436 \text{ meV}}{1679 \text{ meV}} = 0.26 \quad (7.11)$$

Um eine Aussage über die Anzahl der Atome zu treffen, die am zyklischen Übergangszustand beteiligt sind, gibt es eine Abschätzung mittels des Quotienten ( $T^e/E_{0r}$ ) [32].

$$\textit{Dreigliedriger Ring} \quad 0.6 < (T^e/E_{0r}) < 1.0 \quad (7.12)$$

$$\textit{Viergliedriger Ring} \quad 0.1 < (T^e/E_{0r}) < 0.75 \quad (7.13)$$

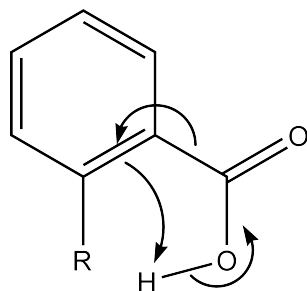
$$\textit{Fünf – oder sechsgliedriger Ring} \quad 0 < (T^e/E_{0r}) < 0.1 \quad (7.14)$$

Der Quotient von 0.26 deutet auf einen viergliedrigen Übergangszustand hin. Selbst wenn die berechnete Exzessenergie um 60 % falsch bestimmt wurde, würde der Quotient



## 7. Kinetic Energy Release (KER) der Abspaltung von 44 Da

---



**Abbildung 7.4.:** Möglicher viergliedriger Übergangszustand für die Abspaltung von CO<sub>2</sub>.

immer noch zwischen 0.1 und 0.6 liegen und somit auf einen viergliedrigen Übergangszustand hindeuten.

Dieses Ergebnis ist in sofern unerwartet, da sich beim reinen Betrachten der Struktur eher ein fünf- oder sechsgliedriger Übergangszustand anbieten würde.

Die einzige Möglichkeit CO<sub>2</sub> über einen viergliedrigen Übergangszustand abzuspalten, ergibt sich, wenn das Wasserstoffatom bei der Bildung des [M-H]<sup>+•</sup> nicht an der Carboxylgruppe abgespalten wird. Bis jetzt wurde davon ausgegangen, dass das Wasserstoffatom an der Carboxylgruppe verloren wird, da die O-H-Bindung die schwächste Bindung im Molekül darstellen sollte. Mit intakter Carboxylgruppe lässt sich der in Abbildung 7.4 gezeigte Mechanismus postulieren. Somit muss darüber nachgedacht werden, an welcher anderen Position im Molekül das Wasserstoffatom abgespalten werden kann. Beim Rhodamin 110 würde vermutlich ein Wasserstoffatom an einer der Aminofunktionen abgespalten werden. Beim Rhodamin B würde das Wasserstoffatom mit großer Wahrscheinlichkeit an einer der Diethylaminoseitengruppen verloren werden, wobei beim Rhodamin B der Verlust eines Wasserstoffatoms an einer anderen Position als an der Carboxylfunktion deutlich weniger bevorzugt sein sollte. Auch wenn der Quotient ( $T^e/E_{0r}$ ) hier ganz klar auf einen viergliedrigen Übergangszustand hindeutet, spricht dies gegen den viergliedrigen Übergangszustand.

Weiterhin erscheint dieser bezogen auf den Reaktionsmechanismus doch als eher unwahrscheinlich. Da die weiterführenden Reaktionen, wie die nachfolgende Abspaltung eines Wasserstoffatoms unter Ausbildung einer C-C-Bindung vom Xanthen Grundgerüst zum Phenylring, nicht nur die Verlagerung des Radikals sondern auch eine Wasserstoffumlagerung erfordern würden.

## 7. Kinetic Energy Release (KER) der Abspaltung von 44 Da

---

Hierbei stellt nicht die Bestimmung der Bildungsenthalpie den größten Unsicherheitsfaktor dar, da eine Änderung des Wertes von  $E_{ex,gesamt}$  um bis zu 60 % trotzdem auf einem viergliedrigen Übergangszustand hinweisen würde. Am kritischsten ist die Näherung  $E_{ex,gesamt} = E_{0r}$  zu betrachten. Diese wurde gemacht, um den Quotienten überhaupt ausrechnen zu können. Die Abweichung wurde akzeptiert, da der Wert von 0.5 nur einen Schätzwert darstellt und der KER-Wert nur um knapp 15 % niedriger liegt.

Es wäre grundsätzlich möglich, dass die frei fluktuierende Energie  $E_{ex}$  nicht vernachlässigbar gegenüber der freigesetzten kinetischen Energie ist. In diesem Fall müsste  $E_{ex}$  berechnet (möglich über die QET) und vom bestimmten KER-Wert abgezogen werden. Betrachtet man  $E_{ex}$  genauer, so zeigt sich, dass zwei Anteile zu  $E_{ex}$  beitragen [31].

$$E_{ex} = E_{vib} + E_{trans^*} \quad (7.15)$$

Hierbei ist  $E_{vib}$  der Anteil der frei fluktuierenden Energie der in den Schwingungsfreiheitsgraden verteilt ist und  $E_{trans^*}$  ist der Energieanteil der als KER freigegeben wird. Dies ergibt sich daraus, dass selbst bei Reaktionen ohne Rückreaktionsbarriere immer ein kleiner KER auftritt (z. B.: bei Rekombinationsreaktionen zweier Radikale).

Für große Moleküle zeigt sich eine einfache, empirisch bestimmte Abhängigkeit zwischen der Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade und  $E_{ex}$  [46].

$$E_{trans^*} = \frac{E_{ex}}{\alpha s} \quad (7.16)$$

Mit dem empirisch gefundenen Faktor  $\alpha = 0.44$  und  $s$  der Anzahl an Schwingungsfreiheitsgrade, die sich über  $s = 3N - 6$  berechnen lässt (mit  $N$  als Anzahl aller Atome im Molekül). Dieser Effekt wird auch *degrees of freedom effect* (DOF) genannt. Es ergibt sich, dass  $E_{trans^*}$  klein wird mit ansteigender Zahl an Schwingungsfreiheitsgraden[80, 81].

Durch diesen Effekt kann  $E_{trans^*}$  bei den hier untersuchten Substanzen als Quelle des auftretenden KER vernachlässigt werden. Der KER muss deshalb aus  $E_{0r}$  stammen, da dies die einzig mögliche Alternative darstellt.

Es muss also festgehalten werden, dass die Abspaltung von  $\text{CO}_2$  aus dem  $[\text{M-H}]^{+\bullet}$ , mit sehr großer Wahrscheinlichkeit nicht über einen viergliedrigen Übergangszustand verläuft, auch wenn der Quotient  $(T^e/E_{0r})$  dieses nahelegt.

## 8. Funktionalisierte Anthracene

Um die bei den Rhodaminen erhaltenen Informationen zu verifizieren und auftretende Effekte genauer zu betrachten, wurde ein System gesucht, mit dem die Abspaltungen von  $\text{CO}_2$  und  $\text{C}_3\text{H}_8$  unabhängig voneinander untersucht werden konnten. Dieses System sollte eine Aminofunktion enthalten, die nach Bedarf mittels Synthese modifiziert werden kann. Zusätzlich sollte ein Ringsystem mit delokalisierten  $\pi$ -Elektronen enthalten sein. Zudem musste das gleiche System auch mit einer Carboxylgruppe anstelle der Aminogruppe erhältlich sein. Als dieses System wurde 2-Aminoanthracen gewählt, da es alle Voraussetzungen erfüllt hat. Um die Abspaltungen der Carboxylfunktion zu untersuchen, wurden das 2-Carboxyanthracen und das 9-Carboxyanthracen verwendet.

Wie bei den Rhodaminen werden im Folgenden nur die Spektren gezeigt, die für die Untersuchung der Abspaltung von 44 Da wichtig sind. Alle weiteren Spektren sind im Anhang zu finden.

### 8.1. 2-Aminoanthracen

Die Struktur und die theoretisch berechnete Masse von 2-Aminoanthracen sind in Abbildung 8.1 gezeigt. Der größte Unterschied zu den Rhodaminen ist, dass 2-Aminoanthracen keine Ladung trägt. Weiterhin enthalten die untersuchten Anthracene nur jeweils eine funktionelle Gruppe und nicht wie zum Beispiel Rhodamin B sowohl eine Carboxylgruppe als auch zwei Diethylaminofunktionen. Dadurch vereinfacht sich die Spektreninterpretation, lässt aber trotzdem einen Vergleich der [KER](#)-Werte zu.

Obwohl für diese Arbeit hauptsächlich die substituierten Aminoanthracene beziehungsweise die Carboxyanthracene von Bedeutung sind, wurde zunächst das 2-Aminoanthracen untersucht, um später Fragmente des Grundgerüst leichter identifizieren zu können.

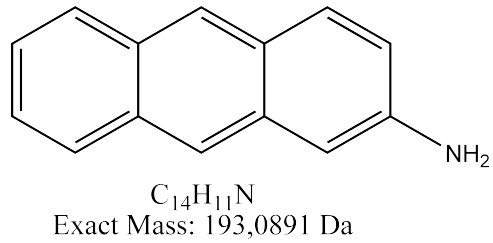


Abbildung 8.1.: Struktur und theoretisch berechnete Masse von 2-Aminoanthracen.

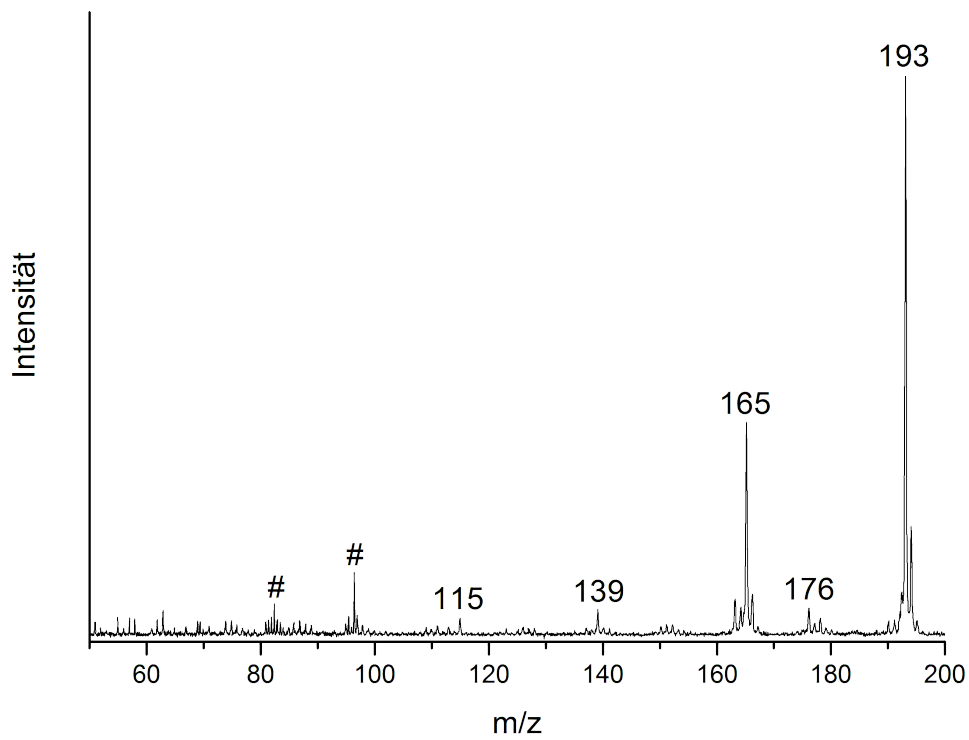


Abbildung 8.2.: EI-Massenspektrum des 2-Aminoanthracen. Mit „#“ gekennzeichnete Signale zeigen doppelt geladene Ionen.

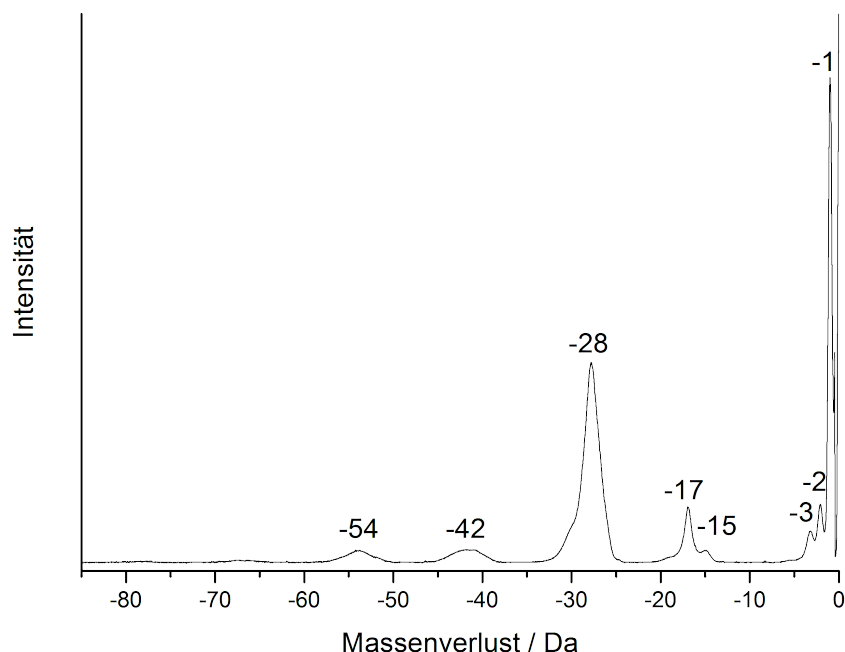


Abbildung 8.3.: MIKE Spektrum des  $M^{+\bullet}$  von 2-Aminoanthracen.

In Abbildung 8.2 ist das EI-Massenspektrum des 2-Aminoanthracen gezeigt. Dieses zeigt, wie bei einem großen konjugierten Ringsystem erwartet, nur wenige Fragmente. Das Signal mit der höchsten Intensität zeigt das  $M^{+\bullet}$  bei  $m/z$  193. Mit der zweitgrößten Intensität tritt das Fragment bei  $m/z$  165 auf, das durch Verlust von 28 Da ( $C_2H_4$ ) gebildet wird. Die drei weiteren beobachteten Signale zeigen nur eine geringe Intensität. Diese sind das  $m/z$  176 (Verlust von 17 Da,  $NH_3$ ), das  $m/z$  139 (Verlust von 54 Da,  $C_4H_6$  oder  $C_3H_4N$ ) und das  $m/z$  115 (Verlust von 78 Da,  $C_6H_6$ ).

Die mit „#“ gekennzeichneten Signale zeigen doppelt geladene Ionen. Der Peak mit der höheren Intensität liegt bei  $m/z$  96.5 ( $M^{2+}$ ) und ist das doppelt geladene Äquivalent zum  $m/z$  193 ( $M^{+\bullet}$ ). Der Peak mit der niedrigeren Intensität liegt bei  $m/z$  82.5 ( $[M-C_2H_4]^{2+}$ ) und stellt das Äquivalent zum  $m/z$  165 ( $M^{+\bullet}-C_2H_4$ ) dar.

Das MIKE-Spektrum des  $M^{+\bullet}$  von 2-Aminoanthracen ist in Abbildung 8.3 gezeigt. Es zeigt mit höchster Intensität den Verlust eines Wasserstoffatoms (1 Da). Zudem wird der Verlust von elementarem Wasserstoff (2 Da) und 3 Da ( $H_2$  und  $H$ ) beobachtet. Es folgen Signale bei Abspaltungen von 15 Da ( $NH$  oder  $CH_3$ ) und 17 Da ( $NH_3$ ). Das Signal mit der zweithöchsten Intensität wird, wie im Massenspektrum, durch den Verlust von 28 Da

( $C_2H_4$ ) gebildet. Zusätzlich werden die Abspaltungen von 42 Da ( $C_3H_6$  oder  $C_2H_4N$ ) und 54 Da ( $C_4H_6$  oder  $C_3H_4N$ ) beobachtet.

Das 2-Aminoanthracen zeigt erwartungsgemäß keine Abspaltung von 44 Da. Es bestätigt sich die Annahme, dass diese Abspaltung von  $C_3H_8$  aus der Diethylaminofunktion entsteht.

Anhand der gezeigten Spektren von 2-Aminoanthracen können der Unterschied zu den modifizierten 2-Aminoanthracenen herausgestellt und die Fragmente des Ringsystems zugeordnet werden.

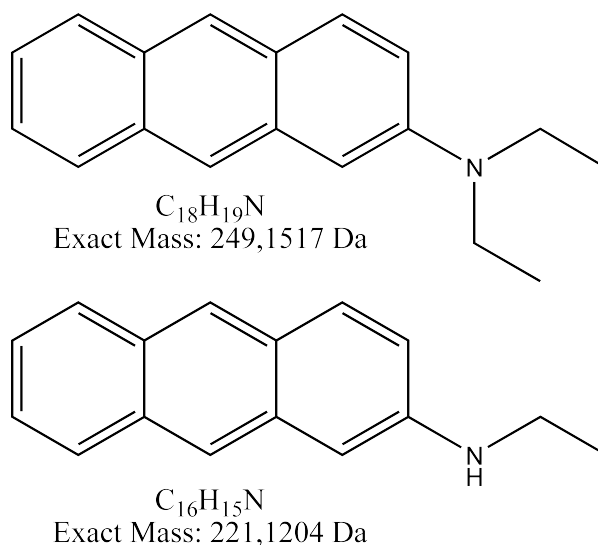
### 8.2. 2-(Diethylamino)-anthracen

Das 2-(Diethylamino)-anthracen trägt im Gegensatz zu den Rhodaminen nur eine Aminofunktion. Diese doppelt alkylierte Gruppe dient als Modellsystem zur Untersuchung der Abspaltung von 44 Da aus der Aminofunktion bei Rhodamin B und Decarboxyrhodamin B. Da im Gegensatz zu Rhodamin B keine Carboxylfunktion vorhanden ist, sind die Zuordnungen der Fragmente eindeutig. Die isolierte Betrachtung der Reaktionen einer Diethylaminoseitengruppe an einem System mit delokalisierten  $\pi$ -Elektronen soll weiterhin Aufschluss über den Reaktionsverlauf innerhalb dieser funktionellen Gruppe liefern. Zudem ist ein Vergleich der **KER**-Werte zwischen den Abspaltungen aus den Rhodaminen und der hier beobachteten Abspaltung möglich.

In Abbildung 8.4 sind die Strukturen und theoretisch berechneten Massen von 2-(Diethylamino)-anthracen und 2-(Ethylamino)-anthracen gezeigt. Um das 2-(Diethylamino)-anthracen zu erhalten, wurde 2-Aminoanthracen mit Ethyliodid umgesetzt (für die genaue Synthesevorschrift siehe Kapitel A.3). Es wurde ein Gemisch aus 2-(Diethylamino)-anthracen und 2-(Ethylamino)-anthracen erhalten.

Da bei den MIKE-Messungen der Vorläufer anhand seines Masse-zu-Ladungsverhältnis ausgewählt wird, war eine Aufreinigung des Synthesegemischs nicht notwendig. Die vorherige Aufreinigung des Synthesegemischs hätte einen größeren Syntheseansatz erfordert und damit deutlich höhere Kosten verursacht, deshalb wurde davon abgesehen.

Das Massenspektrum des Gemisches ist in Abbildung 8.5 zu sehen. Hierbei entspricht  $m/z$  249 dem  $M^{+\bullet}$  von 2-(Diethylamino)-anthracen und  $m/z$  221 dem  $M^{+\bullet}$  von 2-(Ethylamino)-anthracen. Das Signal bei  $m/z$  234 entsteht durch Abspaltung eines Me-

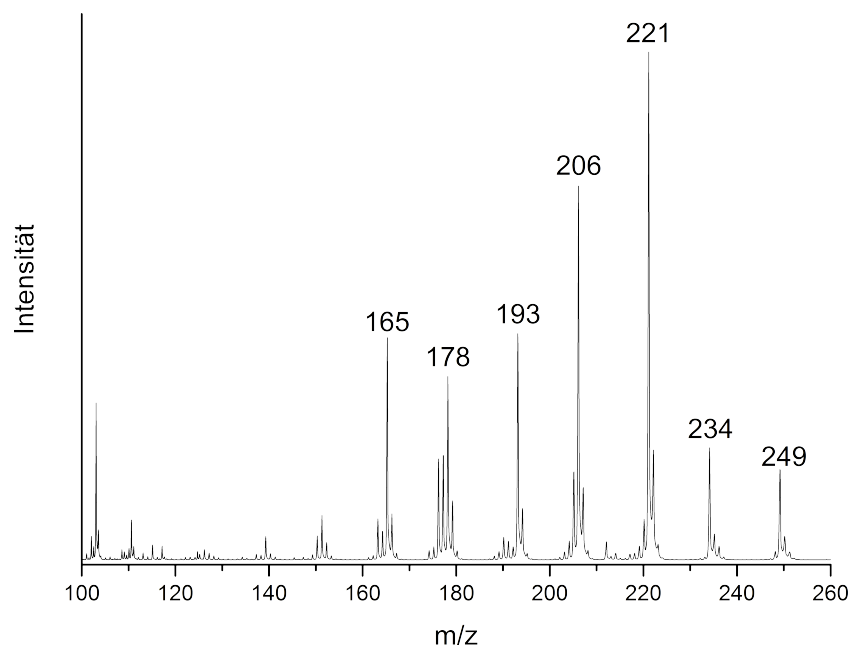


**Abbildung 8.4.:** Strukturen und theoretisch berechnete Massen von 2-(Diethylamino)-anthracen und 2-(Ethylamino)-anthracen.

thylradikals aus dem  $M^{+\bullet}$  von 2-(Diethylamino)-anthracen und das  $m/z$  206 nach Methylradikalverlust aus dem  $M^{+\bullet}$  2-(Ethylamino)-anthracen. Möglich wäre auch, dass das  $m/z$  206 aus dem  $M^{+\bullet}$  von 2-(Diethylamino)-anthracen durch Abspaltung eines Methylradikals (15 Da,  $CH_3$ ) und Ethen (28 Da,  $C_2H_4$ ) gebildet wird. Bei  $m/z$  193 wird das Eduktsignal, unsubstituiertes 2-Aminoanthracen, erhalten.

Das  $m/z$  178 zeigt nominell den Verlust von 15 Da ( $CH_3$ ) aus dem Edukt. Hierbei müsste ein Methylradikal aus dem Ringsystem abgespalten werden. Diese Abspaltung würde einige Umlagerungen erfordern und erscheint deshalb als sehr unwahrscheinlich. Zudem wird diese Reaktion nicht im Massenspektrum des unsubstituierten 2-Aminoanthracen (Abb.:8.2) beobachtet. Dies kann bedeuten, dass es sich um einen Verlust handelt, der unter Beteiligung der Seitengruppe entsteht. Möglich wäre zum Beispiel die Abspaltung von 28 Da ( $C_2H_4$  oder  $CH_2N$ ) aus dem  $m/z$  206, wobei ein geladenes Anthracenmolekül entstehen würde.

Das  $m/z$  165 stellt den Verlust von 28 Da ( $C_2H_4$  oder  $CH_2N$ ) aus dem  $m/z$  193 dar. Dies wird auch im Spektrum des unsubstituierten 2-Aminoanthracen beobachtet. Für beide möglichen Spezies, die den Verlust von 28 Da erzeugen, ist die Öffnung oder die Verkleinerung des Ringsystems nötig.



**Abbildung 8.5.:** El-Massenspektrum des Synthesegemischs von 2-(Diethylamino)-anthracen und 2-(Ethylamino)-anthracen.

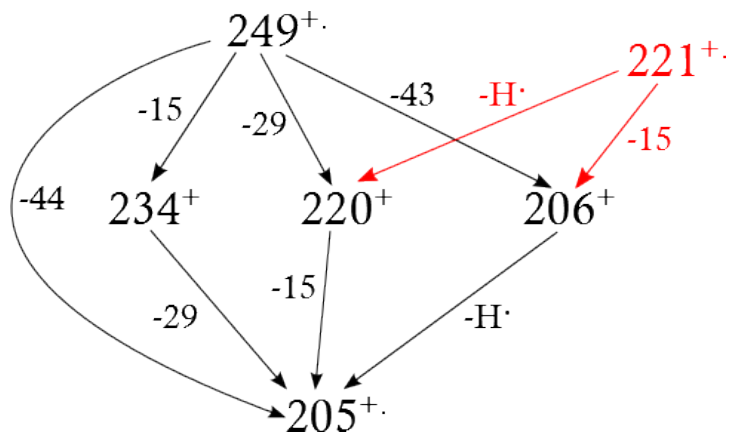
Um sicherzustellen, dass die im Folgenden untersuchten Fragmente aus dem 2-(Diethylamino)-anthracen und nicht aus dem 2-(Ethylamino)-anthracen stammen, wurde von jedem Fragment ein B<sup>2</sup>E-Spektrum aufgenommen.

Das MIKE-Spektrum des M<sup>+•</sup> von 2-(Diethylamino)-anthracen ist in Abbildung 8.6 gezeigt. Der bevorzugte Prozess ist die Abspaltung von 15 Da (CH<sub>3</sub>), was durch die höchste Intensität im Spektrum deutlich wird. Dahinter folgt mit zweithöchster Intensität der Verlust eines Wasserstoffatoms (1 Da). Mit ungefähr gleich hoher Intensität folgen die Abspaltungen von 29 Da (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 44 Da (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) und 72 Da (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>N, gesamte Diethylaminoseitengruppe als Radikal). Weitere Fragmente werden nicht in ausreichender Intensität beobachtet, um eine Zuordnung durchführen zu können.

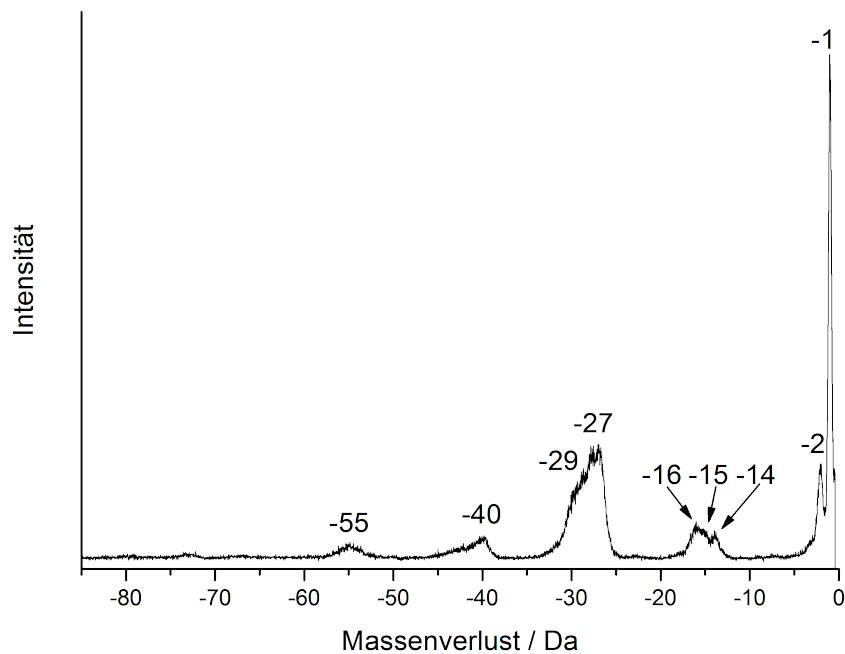
Von dem im MIKE-Spektrum des M<sup>+•</sup> von 2-(Diethylamino)-anthracen beobachteten Signalen, werden beim 2-Aminoanthracen nur der Verlust eines Wasserstoffatoms und mit sehr schwacher Intensität der Verlust von 15 Da (NH oder CH<sub>3</sub>) beobachtet. Da die Abspaltung von 15 Da hier eine hohe Intensität zeigt, kann diese dem Verlust von CH<sub>3</sub> aus den Alkylsubstituenten zugeordnet werden. Weiterhin kann davon ausgegangen werden, dass auch die größeren Fragmente aus der Diethylaminoseitengruppe entstehen.







**Abbildung 8.7.:** In Schwarz sind die in Abb.: B.44 beobachteten Vorläufer und deren Reaktionswege dargestellt. In Rot werden die möglichen Reaktionswege zur Erzeugung von m/z 205 aus dem m/z 221 gezeigt.



**Abbildung 8.8.:** MIKE-Spektrum des 2-(Diethylamino)-anthracen-Fragments bei m/z 205.

Abbildung 8.8 zeigt das Fragmentspektrum des m/z 205. Als Hauptprozess tritt hier der Verlust eines Wasserstoffatoms (1 Da) auf. Weiterhin ist die Abspaltung von elementarem Wasserstoff (2 Da) zu beobachten. Es folgen weitere sieben Abspaltungen. Beginnend mit einer Gruppe von drei Verlusten 14 Da (CH<sub>2</sub>), 15 Da (CH<sub>3</sub> oder NH)

und 16 Da ( $\text{CH}_4$  oder  $\text{NH}_2$ ), gefolgt von Abspaltungen mit 27 Da ( $\text{HCN}$ ), 29 Da ( $\text{CH}_3\text{N}$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5$ ) 40 Da ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}$  oder  $\text{C}_3\text{H}_4$ ) und 55 Da ( $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}$ ).

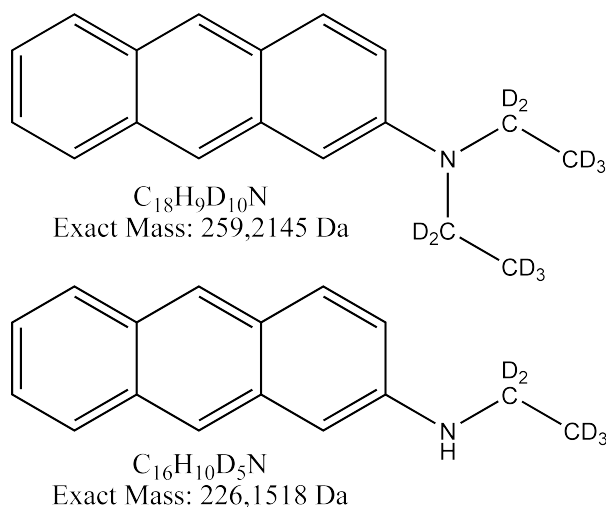
Zusammenfassend zeigen sich im Fragmentspektrum des  $\text{M}^{+\bullet}$  des 2-(Diethylamino)-anthracen (Abb.: 8.6 und im Vorläuferspektrum des  $m/z$  205 (Abb.: B.44) deutliche Hinweise auf die Beteiligung radikalischer Prozesse am Verlust von 44 Da ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ). In beiden Spektren werden Abspaltungen beziehungsweise Vorläufer gefunden, welche Methylradikalen (15 Da  $\text{CH}_3$ ) und Ethylradikalen (29 Da  $\text{C}_2\text{H}_5$ ) zugeordnet werden können. Hierbei stellt die Abspaltung des Methylradikals aus dem  $m/z$  249 den bevorzugte Prozess dar.

Im Vergleich zu den Rhodaminen ist die Bevorzugung der Abspaltung des Methylradikals auffällig. Bei den Rhodaminen tritt diese meist mit geringerer Intensität auf als der Verlust von 44 Da. Dass der Verlust von 44 Da nicht den bevorzugten Prozess darstellt, stimmt mit den Ergebnissen des MIKE-Spektrums des  $\text{M}^{+\bullet}$  von Decarboxyrhodamin B überein. Auch die MIKE-Spektren des Rhodamin B zeigen nach dem ersten Verlust von 44 Da einen ähnlichen Trend. Lediglich die Bevorzugung des radikalischen Reaktionsweges lässt sich in dieser Deutlichkeit weder aus dem Fragmentspektren noch aus den Vorläuferspektren der Rhodamine erkennen.

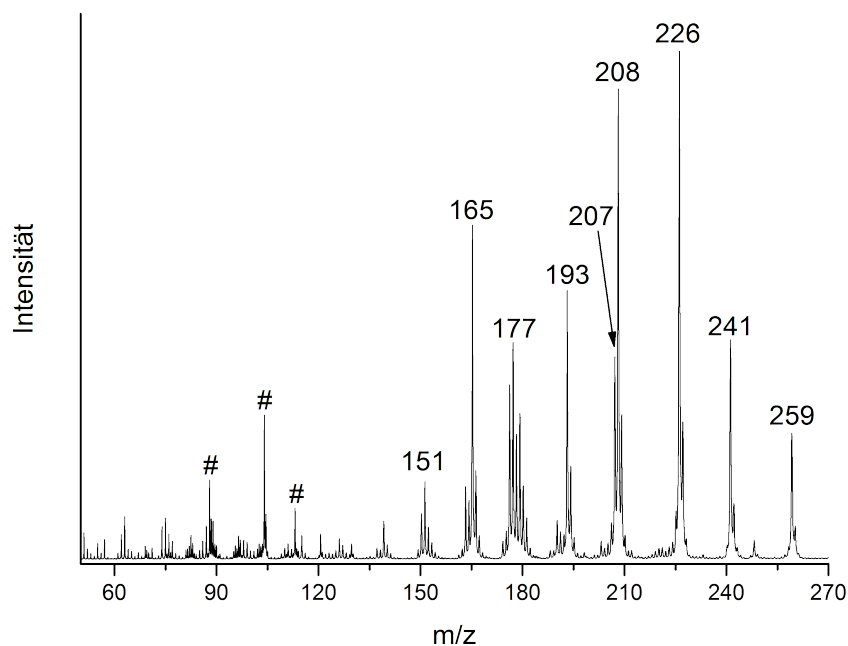
### 8.3. 2-(Diethyl-d<sub>10</sub>-amino)-anthracen

Die Deuterierung der Wasserstoffatome an der Diethylaminoseitengruppe wurde aus zwei Gründen durchgeführt. Einerseits, um den **KER**-Wert für die Abspaltung von  $\text{C}_3\text{D}_8$  mit dem ermittelten **KER**-Wert der Abspaltung aus Rhodamin-d-20 zu vergleichen. Andererseits sollte verifiziert werden, dass bei der im 2-(Diethylamino)-anthracen beobachteten Abspaltung von  $\text{C}_3\text{H}_8$  (44 Da) nur die Seitengruppe beteiligt ist. Bei einer Beteiligung des Ringsystems müsste ein Austausch der Deuteriumatome an der Seitenkette und der Wasserstoffatome am Ring beobachtet werden. Es würden dadurch Fragmente auftreten, die eine Mischung aus Deuteriumatomen und Wasserstoffatomen enthalten. Sofern die Reaktion nur innerhalb der Seitengruppe stattfindet, sollte eine Abspaltung von 52 Da ( $\text{C}_3\text{D}_8$ ) anstelle von 44 Da ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) beobachtet werden.

In Abbildung 8.9 sind die Strukturen und theoretisch berechneten Massen von 2-(Diethyl-d<sub>10</sub>-amino)-anthracen und 2-(Ethyl-d<sub>5</sub>-amino)-anthracen gezeigt. Das 2-(Diethyl-



**Abbildung 8.9.:** Strukturen und theoretisch berechnete Massen von 2-(Diethyl-d<sub>10</sub>-amino)-anthracen und 2-(Ethyl-d<sub>5</sub>-amino)-anthracen.



**Abbildung 8.10.:** EI-Massenspektrum des Synthesegemischs von 2-(Diethyl-d<sub>10</sub>-amino)-anthracen und 2-(Ethyl-d<sub>5</sub>-amino)-anthracen. Mit „#“ gekennzeichnete Signale zeigen doppelt geladene Ionen.

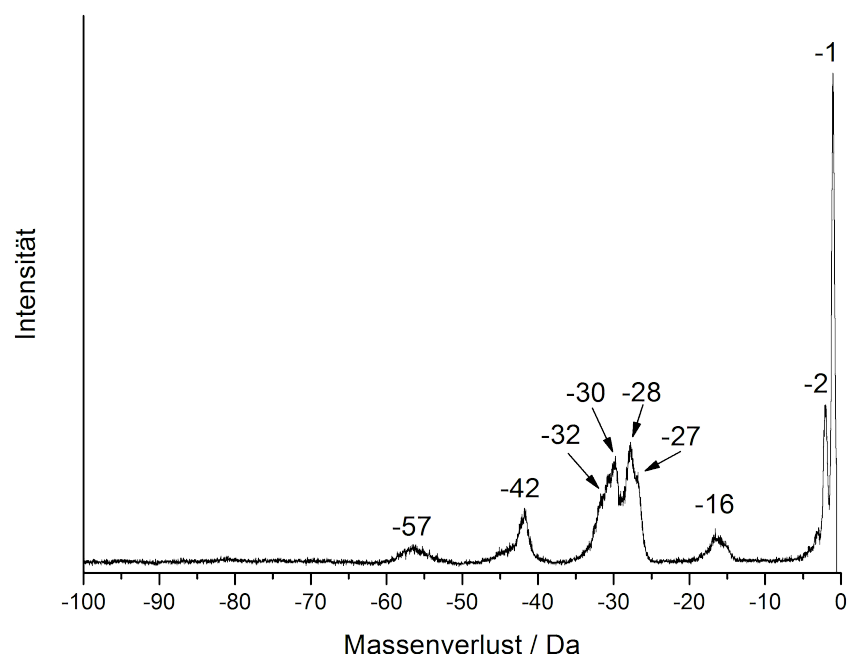
$d_{10}$ -amino)-anthracen wurde synthetisiert, indem Ethyl- $d_5$ -iodid mit 2-Aminoanthracen umgesetzt wurde (für die Synthesevorschrift siehe Kapitel A.3). Es wurde ein Gemisch aus 2-(Diethyl- $d_{10}$ -amino)-anthracen und 2-(Ethyl- $d_5$ -amino)-anthracen erhalten. Aufgrund der Möglichkeit für die MIKE-Spektren den Vorläufer zu isolieren, wurde keine weitere Aufarbeitung des Synthesegemischs vorgenommen. Auch hier soll im Folgenden nur auf das 2-(Diethyl- $d_{10}$ -amino)-anthracen eingegangen werden.

Das EI-Massenspektrum des Synthesegemischs ist in 8.10 gezeigt. Das  $m/z$  259 ist das  $M^{+\bullet}$  des 2-(Diethyl- $d_{10}$ -amino)-anthracen. Das  $m/z$  226 wiederum zeigt das  $M^{+\bullet}$  des 2-(Ethyl- $d_5$ -amino)-anthracens. Durch Abspaltung von 18 Da ( $CD_3$ ) aus dem  $m/z$  259 wird das  $m/z$  241 gebildet. Das  $m/z$  207 entsteht durch Verlust von 52 Da ( $C_3D_8$ ) aus dem 2-(Diethyl- $d_{10}$ -amino)-anthracen. Das Signal bei  $m/z$  208 entsteht aus dem 2-(Ethyl- $d_5$ -amino)-anthracen durch Verlust von 18 Da ( $CD_3$ ). Der Peak bei  $m/z$  193 zeigt das Edukt der Synthese, respektive 2-Aminoanthracen. Das  $m/z$  177 entsteht nach Verlust der gesamten Seitengruppe als Radikal. Es bleibt das Anthracen-Grundgerüst weniger eines Wasserstoffatoms zurück. Das Signal bei  $m/z$  165 entsteht durch Abspaltung von 28 Da ( $C_2H_4$  oder  $CH_2N$ ) aus dem  $m/z$  193, wie auch im Massenspektrum des 2-Aminoanthracen in Abbildung 8.2 zu erkennen ist. Da das  $m/z$  151 nicht im Massenspektrum des 2-Aminoanthracen in Abbildung 8.2 auftaucht, muss dieses Fragment aus einem der Syntheseprodukte beziehungsweise einem der daraus entstandenen Fragmente gebildet werden. Ein mögliches Fragment, aus dem das  $m/z$  151 gebildet werden kann, ist das  $m/z$  207. Dieses kann durch Abspaltung von 56 Da ( $C_3H_2D_2N$ ) zum  $m/z$  151 fragmentieren. Hierbei würde die nach Verlust von  $C_3D_8$  verbleibende  $NCD_2$ -Gruppe mit zwei CH-Gruppen aus dem Ringsystem abgespalten werden. Die mit „#“ bezeichneten Peaks zeigen die doppelt geladenen Äquivalente zu den Signalen bei  $m/z$  226,  $m/z$  208 und  $m/z$  165.

Das Fragmentspektrum des  $M^{+\bullet}$  von 2-(Diethyl- $d_{10}$ -amino)-anthracen ist in Abbildung 8.11 gezeigt. Dieses zeigt fünf Abspaltungen, angefangen mit dem Verlust eines Wasserstoffatoms (1 Da) aus dem Ringsystem des Anthracen. Mit der höchsten Intensität tritt die Abspaltung von 18 Da ( $CD_3$ ) auf. Weiterhin zeigen sich Verluste von 34 Da ( $C_2D_5$ ), 52 Da ( $C_3D_8$ ) und 82 Da ( $C_4D_{10}N$ , gesamte Diethylamino- $d_{10}$ -seitengruppe als Radikal).

Das Vorläuferspektrum des  $m/z$  207 in Abbildung B.47 zeigt fünf Signale. Das  $m/z$  209 reagiert durch Abspaltung eines  $H_2$  oder eines Deuteriumatoms (beide 2 Da) zum  $m/z$  207.





**Abbildung 8.12.:** MIKE-Spektrum des 2-(Diethyl- $d_{10}$ -amino)-anthracen-Fragments bei  $m/z$  207.

Die ungewöhnliche Signalform der Peaks zwischen 27 Da und 32 Da entsteht durch Überlagerung von vier oder fünf Signalen. Es können vier Abspaltungen zugeordnet werden. Diese sind die Verluste von 27 Da (HCN oder  $C_2H_3$ ), 28 Da (entweder  $C_2H_4$  oder DCN), 30 Da ( $CD_2N$ ,  $C_2H_4D$  oder  $C_2H_2D_2$ ) und 32 Da ( $CH_2D_4N$  oder  $C_2H_4D_2$ ). Das vorher erwähnte fünfte Signal könnte bei einem Verlust von 29 Da (CHDN oder  $C_2H_5$ ) liegen, wobei der Verlust von  $C_2H_5$  eher unwahrscheinlich ist. Die fehlende Basislinientrennung könnte für einen Peak sprechen, der in den Flanken der anderen Peaks verschwindet. Dies kann aber nicht nachgewiesen werden.

Die Abspaltung von 42 Da könnte über den Verlust von  $C_2D_2N$ ,  $C_2H_2DN$ ,  $C_2H_4N$  oder  $C_3H_6$  gebildet werden, wobei die letzten beiden Möglichkeiten aufgrund der benötigten Anzahl an Umlagerungen nahezu ausgeschlossen werden können.

Der Verlust von 57 Da kann ebenfalls durch mehrere Verbindungen entstehen. Diese sind  $C_3H_3D_2N$ ,  $C_3H_5DN$  und  $C_4H_5D_2$ . Auch hier erscheint die letztgenannte Möglichkeit aufgrund der Vielzahl an benötigten Umlagerungen und Bindungsbrüchen als sehr unwahrscheinlich.

Das MIKE-Spektrum des  $M^{+\bullet}$  von 2-(Diethyl- $d_{10}$ -amino)-anthracen in Abbildung 8.11 zeigt vergleichbare Abspaltungen wie das MIKE-Spektrum des  $M^{+\bullet}$  von 2-(Diethylamino)-anthracen. Einzige Ausnahme stellt der Verlust eines Wasserstoffatoms dar, dieser tritt bei beiden Substanzen auf und kann durch die Deuterierung der Seitengruppe klar einem Verlust aus dem Ringsystem zugeordnet werden. Alle weiteren Abspaltungen sind durch Deuterierung zu höheren Massen verschoben und zeigen ähnliche Intensitätsverhältnisse.

Das Vorläuferspektrum des  $m/z$  207 (Abb.:B.47) zeigt bis auf eine Ausnahme die gleichen Fragmente und ähnliche Intensitäten wie das Vorläuferspektrum des  $m/z$  205 des 2-(Diethylamino)-anthracen (Abb.:B.44). Lediglich der Vorläufer mit  $m/z$  223 tritt neu auf, bringt aber keinen weiteren Informationsgewinn bezüglich des  $C_3H_8$ -Verlustes.

Durch das Auftreten von  $C_3D_8$  bestätigt sich die Vermutung, dass die Abspaltung von 44 Da ausschließlich aus der Seitengruppe entsteht. Da keine gemischt deuterierten Spezies auftreten, kann eine direkte Beteiligung des Ringsystems nahezu ausgeschlossen werden.

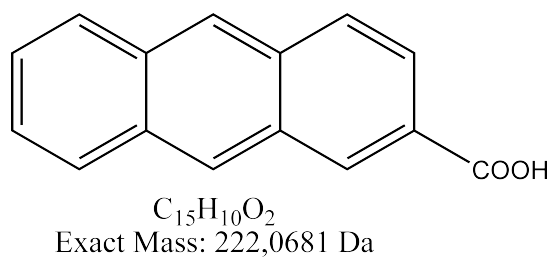
Auch hier muss die Bevorzugung des radikalischen Reaktionsweges im Vergleich zu den Rhodaminen erwähnt werden. Insgesamt sind bei den Anthracenen mit Diethylaminoseitengruppe die Fragmente und Vorläufer, die durch Verlust der radikalischen Spezies ( $C_2H_5$  bzw.  $CH_3$ ) entstehen, deutlich intensiver abgebildet als bei den Rhodaminen.

Somit kann bei den funktionalisierten Anthracenen von einer untergeordneten Rolle des Mechanismus gesprochen werden, bei dem  $C_3H_8$  direkt über einen zyklischen Übergangszustand abgespalten wird. Trotzdem werden beide Mechanismen in Konkurrenz zu einander stehen und gleichzeitig ablaufen. Solange die radikalischen Fragmente (29 Da  $C_2H_5$  und 15 Da  $CH_3$ ) neben der Abspaltung von  $C_3H_8$  in den Spektren auftreten, muss festgehalten werden, dass beide Reaktionswege denkbar sind und sehr wahrscheinlich zeitgleich ablaufen.

### 8.4. 2-Carboxyanthracen

Da beim Rhodamin B sowohl die Abspaltung von  $C_3H_8$  als auch der Verlust von  $CO_2$  beobachtet wird, wurden zusätzlich zu den schon vorgestellten Anthracenen mit Aminofunktion auch zwei Anthracene mit Carboxylfunktion vermessen. Anhand dieser Sub-

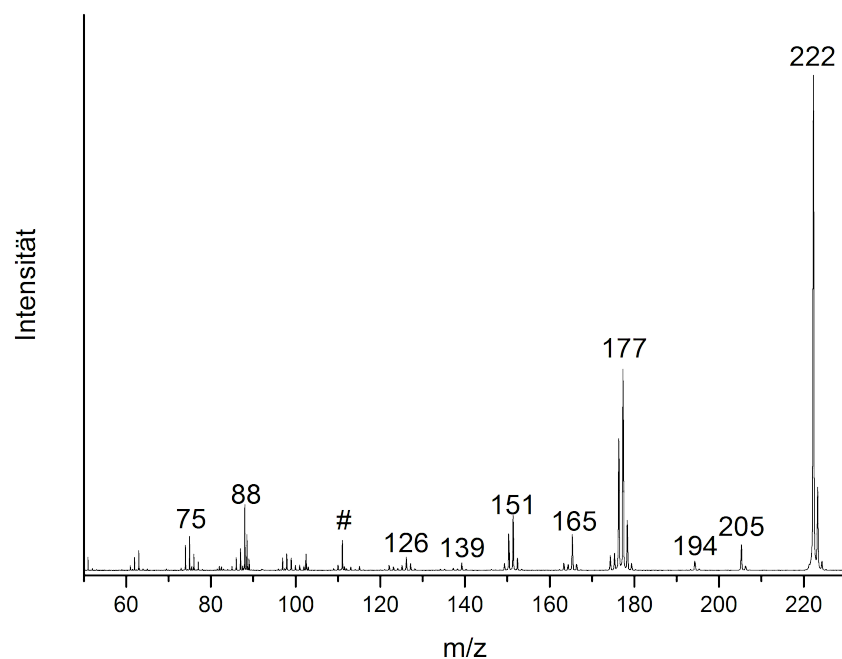




**Abbildung 8.13.:** Struktur und theoretisch berechnete Masse von 2-Carboxyanthracen.

stanzen soll insbesondere der KER, der für die  $CO_2$ -Abspaltung aus den Rhodaminen bestimmt worden ist, verglichen werden.

Abbildung 8.13 zeigt die Struktur und die theoretisch berechnete Masse von 2-Carboxyanthracen. Das EI-Massenspektrum von 2-Carboxyanthracen ist in Abbildung 8.14 ge-



**Abbildung 8.14.:** EI-Massenspektrum des 2-Carboxyanthracen. Das mit „#“ gekennzeichnete Signal zeigt ein doppelt geladenes Ion.

zeigt. Hierbei ist das  $m/z$  222 das  $M^{+\bullet}$  des 2-Carboxyanthracens. Das  $m/z$  205 entsteht durch Abspaltung eines Hydroxylradikals (OH) aus dem  $M^{+\bullet}$ . Über den Verlust eines Kohlenstoffmonoxid-Moleküls (CO) wird das  $m/z$  194 aus dem  $M^{+\bullet}$  gebildet. Grundsätzlich wäre auch die Abspaltung von Ethen ( $C_2H_4$ ) denkbar, allerdings müsste hierfür das Ringsystem aufgespalten werden, was normalerweise erst nach Verlust der funktionellen

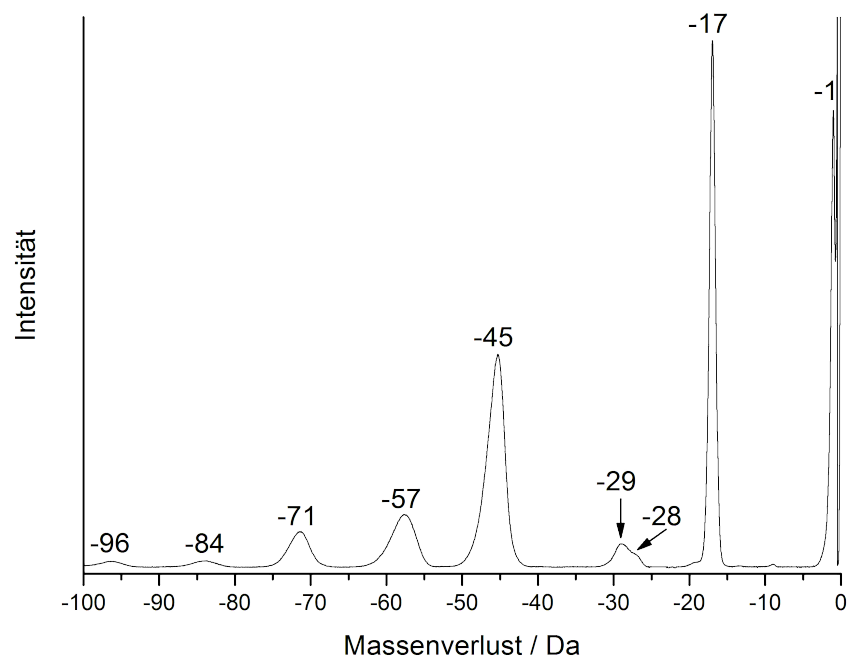


Abbildung 8.15.: MIKE-Spektrum des  $M^{+\bullet}$  von 2-Carboxyanthracen.

Gruppe auftritt. Das  $m/z$  177 entsteht durch Abspaltung der Carboxylgruppe ( $\text{COOH}$ ) als Radikal. Das  $m/z$  165 wird durch Verlust von  $\text{CO}$  und  $\text{C}_2\text{H}_5$  gebildet. Durch Verlust von  $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2$  bildet sich das  $m/z$  151. Das  $m/z$  139 entsteht durch Abspaltung von  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2$ . Durch Verlust von  $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$  wird das  $m/z$  126 gebildet. Für das  $m/z$  88 wird  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2$  und für das  $m/z$  75  $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2$  abgespalten. Das mit „#“ gekennzeichnete Signal stellt das doppelt geladene Äquivalent zum  $m/z$  222 dar.

Das MIKE-Spektrum des  $M^{+\bullet}$  von 2-Carboxyanthracen in Abbildung 8.15 zeigt neun Abspaltungen. Mit zweithöchster Intensität tritt der Verlust eines Wasserstoffatoms (1 Da) auf. Mit der höchsten Intensität wird die Abspaltung eines Hydroxyradikals aus der Carboxylgruppe beobachtet (17 Da). Die Peaks der Fragmente mit 28 Da und 29 Da sind überlagert, sodass keine klare Trennung der Signale zu erreichen war. Die Abspaltung von 28 Da stellt vermutlich den Verlust von  $\text{CO}$  aus der Carboxylgruppe dar. Wobei nicht auszuschließen ist, dass es sich um den Verlust von Ethen ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) aus dem Ringsystem handelt, welcher auch beim 2-Aminoanthracen beobachtet wird. Der Verlust von 29 Da kann durch Abspaltung von  $\text{HCO}$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5$  gebildet werden. Die Abspaltung von 45 Da entspricht dem Verlust der gesamten Carboxylgruppe als Radikal ( $\text{COOH}$ ). Der Verlust von 57 Da entspricht formal  $\text{C}_2\text{HO}_2$ , könnte aber auch eine

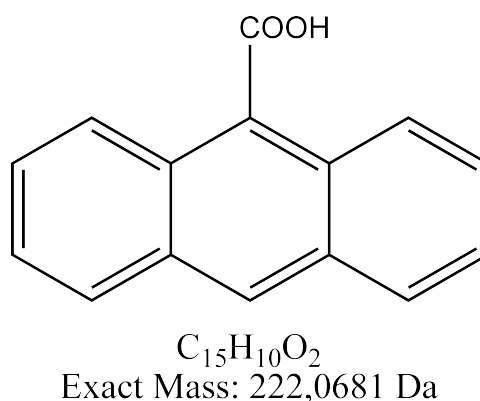
kombinierte Abspaltung von CO (28 Da) und C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (29 Da) sein. Die Abspaltung von 71 Da ist formal C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> zuzuordnen. Auch hier wäre eine Kombination von Fragmenten möglich und zwar CO (28 Da) und C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (43 Da). Der Verlust von 84 Da kann C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> zugeordnet werden und die Abspaltung von 96 Da C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Zu erwähnen ist, dass mit Ausnahme der Verluste von 1 Da und 84 Da alle metastabilen Fragmente zu den gleichen Spezies führen, die auch im EI-Massenspektrum beobachtet werden können.

Das 2-Carboxyanthracen zeigt nicht die erwartete die Abspaltung von 44 Da aus dem M<sup>+•</sup> oder aus einem anderen Fragment. Im Gegensatz zu den hier untersuchten Rhodaminen mit Carboxylgruppe zeigt das 2-Carboxyanthracen das für organische Säuren unter EI-Bedingungen normalerweise auftretende Fragmentierungsverhalten [82]. Bei diesem wird erst ein Hydroxylradikal abgespalten und anschließend ein CO-Molekül, so dass die Carboxylgruppe komplett abgebaut wird.

Dieses Verhalten ist auch im MIKE-Spektrum des M<sup>+•</sup> in Abbildung 8.15 zu beobachten. Hier tritt mit der höchsten Intensität der Verlust von 17 Da (OH) auf. Mit dritthöchster Intensität wird der Verlust von 45 Da (COOH) beobachtet. Die Abspaltung von 28 Da (CO) besitzt nur eine sehr geringe Intensität. Dieses deutet auf die in der Literatur [82] beschriebene Reihenfolge der Abspaltungen hin. Es muss zuerst OH abgespalten werden, bevor CO verloren werden kann.

Ein weiteres Indiz dafür, dass diese Reihenfolge eingehalten wird, liefert das Vorläuferspektrum des m/z 177 (Abb.: B.54), das nominal durch den Verlust von 45 Da (COOH) aus dem M<sup>+•</sup> entsteht. Dieses Spektrum zeigt das M<sup>+•</sup> als Vorläufer mit zweithöchster Intensität, und als Vorläufer mit dritthöchster Intensität tritt das m/z 205 auf, was durch Abspaltung von 28 Da (CO) zum m/z 177 zerfällt. Ein Vorläufer, der 17 Da (OH), verliert um zum m/z 177 zu zerfallen, wird nicht beobachtet. Hierdurch kann eine umgekehrte Reihenfolge, also erst Verlust von CO und dann Abspaltung von OH nahezu ausgeschlossen werden.

Normalerweise ist es anhand von Massenspektren nicht möglich, eine Aussage über die Reihenfolge von Fragmentierungsprozessen zu machen. Im MIKE-Spektrum des M<sup>+•</sup> tritt ein Signal bei 28 Da auf, das nur niedrige Intensität besitzt. Dieses Fragment könnte für eine andere Reihenfolge der Abspaltungen, also erst CO und dann OH, sprechen. Die Abspaltung muss aber nicht zwangsläufig durch den Verlust von CO gebildet werden. Auch im MIKE-Spektrum des 2-Aminoanthracens (Abb.: 8.3) zeigt sich ein Verlust von 28 Da, der wahrscheinlich durch Abspaltung eines C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> aus dem Ringsystem entsteht.



**Abbildung 8.16.:** Struktur und theoretisch berechnete Masse von 9-Carboxyanthracen.

Vermutlich stellt die im MIKE-Spektrum des  $m/z$  222 beobachtete Abspaltung von 28 Da ebenfalls den Verlust von  $C_2H_4$  dar, wodurch die in der Literatur beschriebene Reihenfolge eingehalten werden würde.

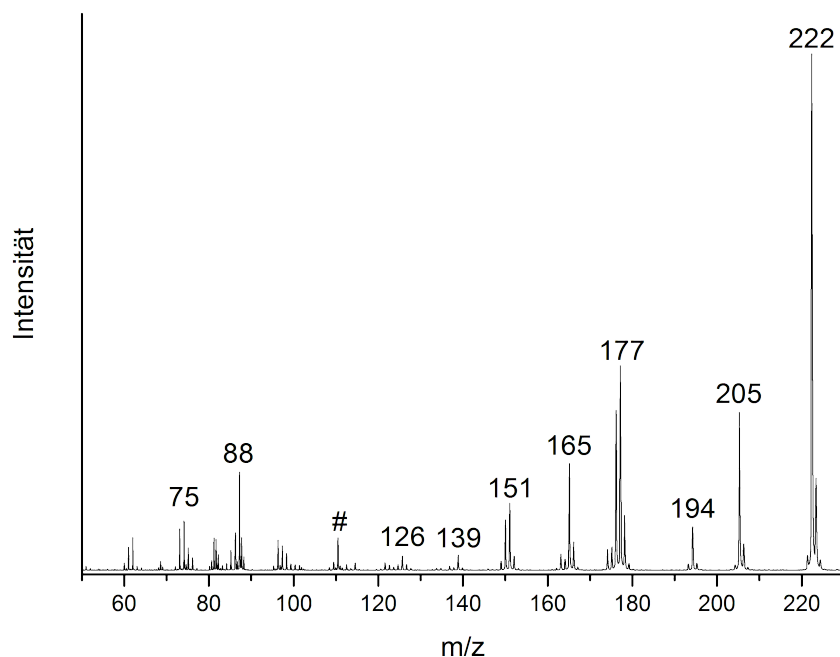
Da das 2-Carboxyanthracen keine Abspaltung von  $CO_2$  zeigt, kann keine Information bezüglich des **KER**-Wertes der  $CO_2$ -Abspaltung gewonnen werden. Das nicht auftreten der  $CO_2$ -Abspaltung zeigt allerdings, wie wichtig die Möglichkeit des Ringschlusses bei den Rhodaminen für den Abbau der Carboxylfunktion ist. Wäre diese Möglichkeit nicht gegeben, würde mit großer Wahrscheinlichkeit auch bei den Rhodaminen das literaturbekannte Fragmentierungsverhalten [82] von aromatischen Carbonsäuren auftreten.

## 8.5. 9-Carboxyanthracen

Das 9-Carboxyanthracen wurde untersucht, um den Einfluss der Position der funktionellen Gruppe auf das Fragmentationsverhalten der substituierten Anthracene zu untersuchen. Im Gegensatz zum 2-Carboxyanthracen befindet sich die Carboxylgruppe beim 9-Carboxyanthracen am reaktivsten Ring des Anthracens. Es ist anzunehmen, dass dadurch ein unterschiedliches Fragmentierungsverhalten beobachtet werden kann. Dieses Fragmentierungsverhalten sollte sich insbesondere bei den eher niedrig energetischen, unimolekularen Zerfallsreaktionen im metastabilen Bereich zeigen.

Abbildung 8.16 zeigt die Struktur und die theoretisch berechnete Masse von 2-Carboxyanthracen.

Das **EI**-Massenspektrum des 9-Carboxyanthracen ist in Abbildung 8.17 gezeigt. Es zeigt analoge Signale zum **EI**-Massenspektrum des 2-Carboxyanthracen (Abb.: 8.14).



**Abbildung 8.17.:** El-Massenspektrum des 9-Carboxyanthracens. Das mit „#“ gekennzeichnete Signal zeigt ein doppelt geladenes Ion.

Lediglich die Intensitäten der Signale bei  $m/z$  205,  $m/z$  194 und  $m/z$  165 sind höher. Aufgrund der Analogie der Spektren wird an dieser Stelle nicht genauer auf die einzelnen Signale eingegangen, da diese bereits beim 2-Carboxyanthracen besprochen wurden.

Das MIKE-Spektrum des  $M^{+\bullet}$  von 9-Carboxyanthracen ist in Abbildung 8.18 gezeigt. Es treten sechs Abspaltungen auf, von denen der Verlust eines Wasserstoffatoms (1 Da) die zweithöchste Intensität besitzt. Die höchste Intensität besitzt die Abspaltung eines Hydroxylradikals (17 Da) aus der Carboxylgruppe. Es treten weiterhin die Verluste von 28 Da (CO oder  $C_2H_4$ ) und 45 Da (COOH) auf. Interessant ist hierbei, dass der Verlust von 28 Da eine *dished-top*-Signalform zeigt. Dieses war beim 2-Carboxyanthracen nicht der Fall. Zudem werden die Abspaltungen von 57 Da ( $C_2HO_2$ ) oder kombiniert CO (28 Da) und  $C_2H_5$  (29 Da) und 71 Da ( $C_3H_3O_2$ ) beobachtet.

Beim 9-Carboxyanthracen zeigen sich die Unterschiede zum 2-Carboxyanthracen hauptsächlich in den Intensitätsverhältnissen der auftretenden Fragmente. Im MIKE-Spektrum des  $M^{+\bullet}$  zeigt der Verlust des Hydroxylradikals (17 Da) eine deutlich höhere Intensität in Bezug auf die anderen Abspaltungen als beim 2-Carboxyanthracen. Zudem ist der Verlust von 28 Da (CO) im Verhältnis ebenfalls erhöht. Das auftreten der *dished-top*-

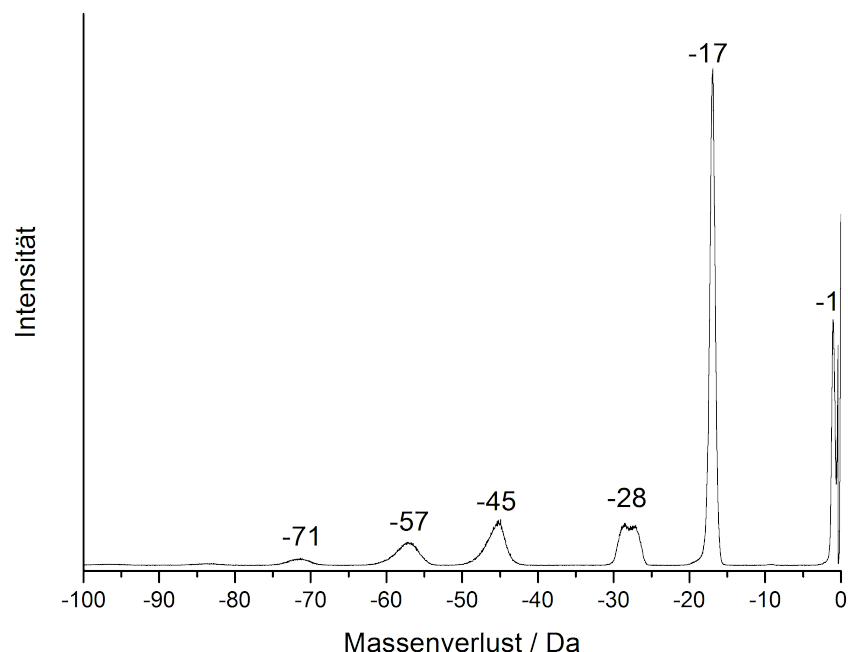


Abbildung 8.18.: MIKE-Spektrum des  $M^{+\bullet}$  von 9-Carboxyanthracen.

Signalform ist hierbei bemerkenswert. Es kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, dass das Signal im MIKE-Spektrum des 2-Carboxyanthracen ebenfalls diese Signalform zeigt, da der Peak mit der intensiveren 29 Da-Abspaltung überlagert ist. Da die Abspaltung von 29 Da hier nicht auftritt, ist die Signalform besser zuzuordnen.

Der Verlust von 45 Da ( $\text{COOH}$ ) ist hingegen im Verhältnis zu den anderen Abspaltungen deutlich weniger intensiv als beim 2-Carboxyanthracen.

Auch im Vorläuferspektrum des  $m/z$  177 in Abbildung B.62 zeigt sich dieser Unterschied sehr deutlich. Die Intensität des Vorläufers bei  $m/z$  205, der über Verlust von 28 Da ( $\text{CO}$ ) zum  $m/z$  177 zerfällt, zeigt hier die höchste Intensität, wohingegen beim 2-Carboxyanthracen dieser Vorläufer nur die dritthöchste Intensität aufweist.

Die vermutete Abspaltung von  $\text{CO}_2$  wird auch beim 9-Carboxyanthracen nicht beobachtet. Dies zeigt, dass der bevorzugte Prozess zum Abbau der Carboxylgruppe bei den Carboxyanthracenen nicht abhängig von der Position am aromatischen System ist.

## 8.6. Vergleich von 2-Carboxyanthracen und 9-Carboxyanthracen

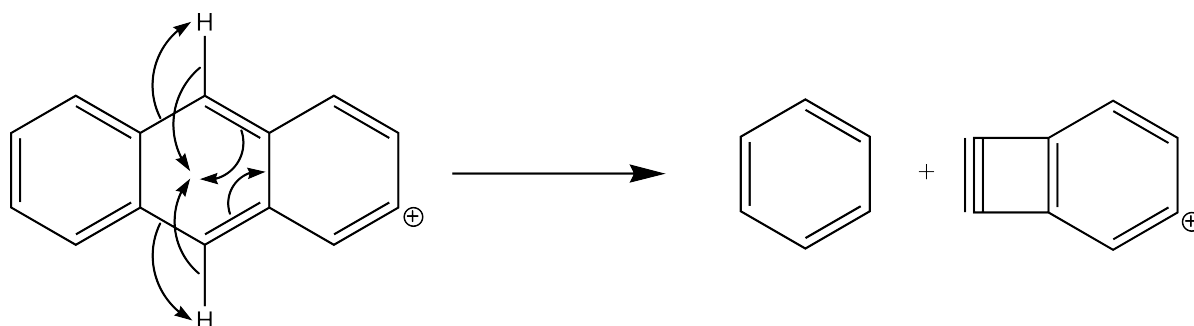
Bevor genauer auf die [KER](#)-Werte der  $C_3H_8$ -Abspaltung aus den 2-(Diethylamino)-anthracenen eingegangen wird, soll hier noch kurz das Fragmentierungsverhalten der Carboxyanthracene genauer verglichen werden.

Wie erwartet zeigen sich in den [EI](#)-Massenspektren nur marginale Unterschiede. Einzig die Intensitätsverhältnisse unterscheiden sich. Hier sind insbesondere die Fragmente bei  $m/z$  205 und  $m/z$  165 zu nennen, die beim 9-Carboxyanthracen ([Abb.: 8.17](#)) eine deutlich höhere Intensität zeigen.

In den [MIKE](#)-Spektren zeigen sich die Unterschiede deutlicher. Einige Spektren zeigen unterschiedliche Fragmente und unterschiedliche Intensitätsverhältnisse. Die größten Unterschiede werden in den [MIKE](#)-Spektren des  $m/z$  194 beobachtet. Es kann angenommen werden, dass das Molekül an der Carboxylgruppe ionisiert wird. Weiterhin ist es wahrscheinlich, dass die Abspaltung von 28 Da aus dem  $M^{+\bullet}$  bei  $m/z$  222, die zum  $m/z$  194 führt, dem Verlust von CO entspricht. Es bleibt eine Hydroxylgruppe zurück, die auf das Ringsystem übertragen wird. Beim 2-Carboxyanthracen ist dieses an drei Positionen möglich. Zudem steht der Hydroxylgruppe am benachbarten C-Atom ein Wasserstoffatom zur Verfügung, was zur Abspaltung von  $H_2O$  führen kann.

Im [MIKE](#)-Spektrum des  $m/z$  194 des 2-Carboxyanthracen ([Abb.: B.51](#)) werden acht Fragmente beobachtet. Bei diesen zeigt die Abspaltung von 29 Da die höchste Intensität. Das [MIKE](#)-Spektrum des  $m/z$  194 von 9-Carboxyanthracen ([Abb.: B.59](#)) zeigt hingegen nur drei Abspaltungen, von denen der Verlust von 1 Da die höchste Intensität aufweist. Zudem kann der Verlust von 29 Da beim 9-Carboxyanthracen nicht beobachtet werden, anstelle dessen wird die Abspaltung von 28 Da beobachtet. Bei genauerer Betrachtung des Spektrums lassen sich die Abspaltungen 43 Da ( $C_3H_7$ ) und 55 Da ( $C_4H_7$ ) zwar erahnen, besitzen aber nur niedrige Intensitäten. Die Abspaltung von 2 Da ( $H_2$ ) und 18 Da ( $H_2O$ ) treten gar nicht auf.

Beim 9-Carboxyanthracen wird die Hydroxylgruppe mit großer Wahrscheinlichkeit an die Position angelagert, an der vorher auch die Carboxylgruppe saß. Dieses hat zur Folge, dass der Hydroxylgruppe kein benachbartes Wasserstoffatom zur Verfügung steht. Hier-



**Abbildung 8.19.:** Mögliche Reaktion für die Abspaltung eines Benzolringes aus dem  $m/z$  177 von 2-Carboxyanthracen.

durch kann das Fehlen des  $\text{H}_2\text{O}$ -Verlustes im MIKE-Spektrum des 9-Carboxyanthracens erklärt werden.

Dass der  $\text{H}_2$ -Verlust nicht beobachtet wird, lässt sich auf ähnliche Weise erklären. Auch hier fehlt beim 9-Carboxyanthracen in Nachbarschaft zur aktiven Position ein Wasserstoffatom, weswegen der Verlust eines Wasserstoffatoms stark begünstigt wird.

Die weiteren Fragmente, die im Spektrum des 2-Carboxyanthracen auftauchen, entstehen vermutlich aus der Öffnung des Ringes, an dem vorher die Carboxylgruppe beheimatet war. Trotz Ringöffnung können beim 9-Carboxyanthracen nur wenige C-Atome leicht abgespalten werden, da immer noch zwei intakte Benzylreste vorhanden wären. Diese sollten eine sehr stabile Spezies darstellen, wodurch eine weitere Ringöffnung energetisch nicht bevorzugt wäre.

Ein weiterer interessanter Unterschied in den MIKE-Spektren tritt beim  $m/z$  177 auf. Es handelt sich um ein Fragment, bei dem bereits die gesamte Carboxylgruppe abgespalten wurde. Übrig bleibt das positiv geladene Anthracenringsystem. Beim 2-Carboxyanthracen tritt im Gegensatz zum 9-Carboxyanthracen die Abspaltung von 78 Da ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ), also eines Benzolmoleküls auf. Da sich die MIKE-Spektren ansonsten gleichen, ist dies bemerkenswert. Ein möglicher Reaktionsweg für diese Abspaltung ist in [Abbildung 8.19](#) gezeigt. Hierbei werden die beiden Wasserstoffatome in 9- und 10-Position an den Ring gelagert, der nicht die Ladung trägt und ein Benzolmolekül wird abgespalten. Übrig bleibt ein positiv geladener Benzolring mit einem Vierring, der aufgrund der starken Ringspannung wahrscheinlich schnell zerfällt.

Beim 9-Carboxyanthracen sitzt die Ladung an Position 9. Deshalb steht kein Wasserstoffatom zur Verfügung, um ein Benzolmolekül abzuspalten. Hierfür müsste sowohl



## 8. Funktionalisierte Anthracene

---

ein Wasserstoffatom als auch die Ladung über zwei C-Atome verschoben werden. Dieses scheint energetisch nicht günstig zu sein, weshalb die Abspaltung eines Benzolmoleküls (78 Da) nicht beobachtet wird.

## 9. Betrachtung der **KER**-Werte der $C_3H_8$ -Abspaltung aus den funktionalisierten Anthracenen

In diesem Kapitel sollen die für die  $C_3H_8$ -Abspaltung ermittelten *kinetic-energy-release*-Werte mit denen der Rhodamine (Tabelle: 7.1) verglichen werden. Ein Vergleich der **KER**-Werte der  $CO_2$ -Abspaltungen kann nicht durchgeführt werden, da keines der beiden vermessenen Carboxyanthracene einen Verlust von  $CO_2$  zeigt. Beide zeigen den gesamten Verlust der Carboxylgruppe. Das so entstehende Anthracenkation ist vermutlich resonanzstabilisiert, wodurch diese Abspaltung bevorzugt wird.

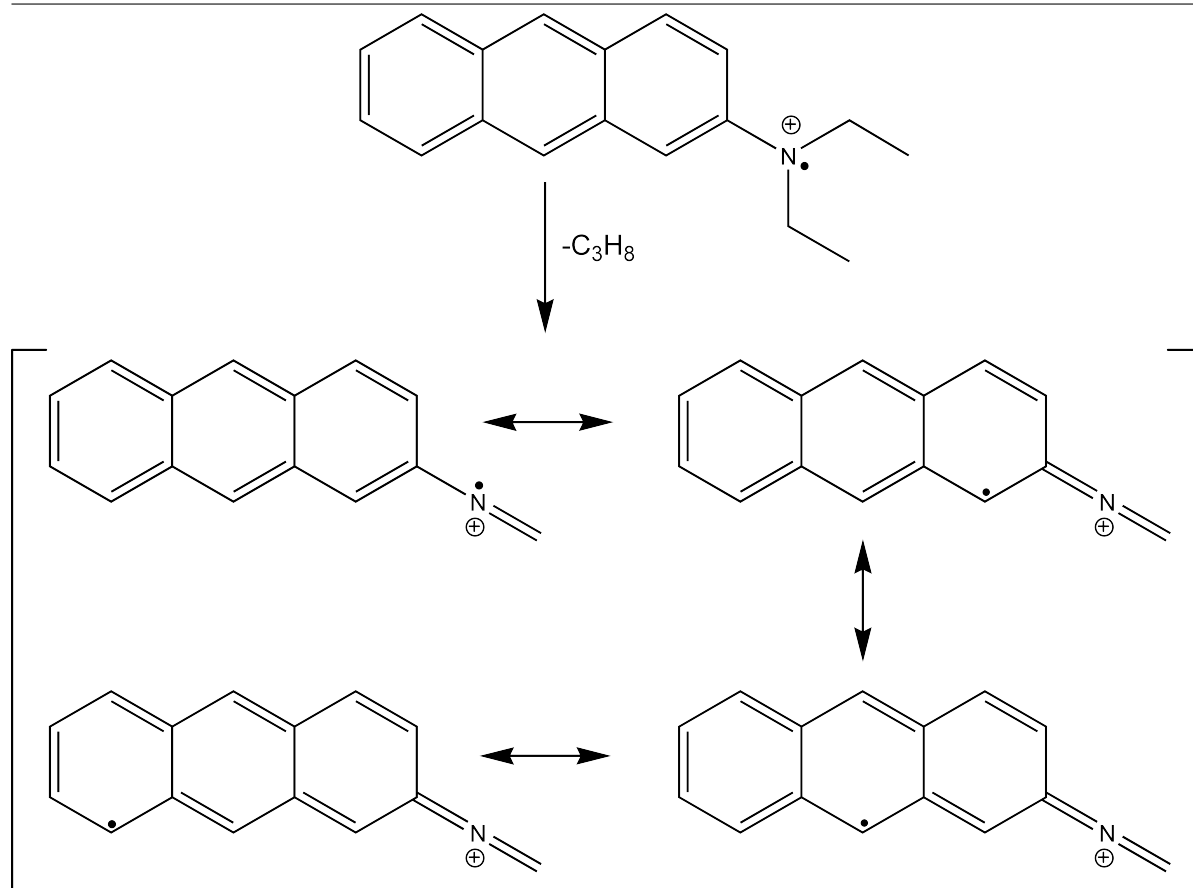
Weiterhin wird wie bei den Rhodaminen die Überschussenergie  $E_{ex,gesamt}$  berechnet, um eine Aussage über den Übergangszustand zu treffen.

Die **KER**-Werte der Abspaltungen von  $C_3H_8$  beziehungsweise von  $C_3D_8$  sind in Tabelle 9.1 aufgeführt.

**Tabelle 9.1.:** **KER**-Werte der Abspaltungen von  $C_3H_8$  beziehungsweise von  $C_3D_8$  aus den funktionalisierten Anthracenen.  $\Delta$ KER gibt den Fehler der errechneten **KER**-Werte an.

	Fragment- masse/Da	Abspaltung /Da	KER/meV	$\Delta$ KER/meV (%)
2-(Diethylamino)- anthracen	249	44	304	15 (4.8)
2-(Diethyl-d <sub>10</sub> - amino)-anthracen	259	52	258	13 (5.1)

## 9. Betrachtung der KER-Werte der $C_3H_8$ -Abspaltung aus den funktionalisierten Anthracenen

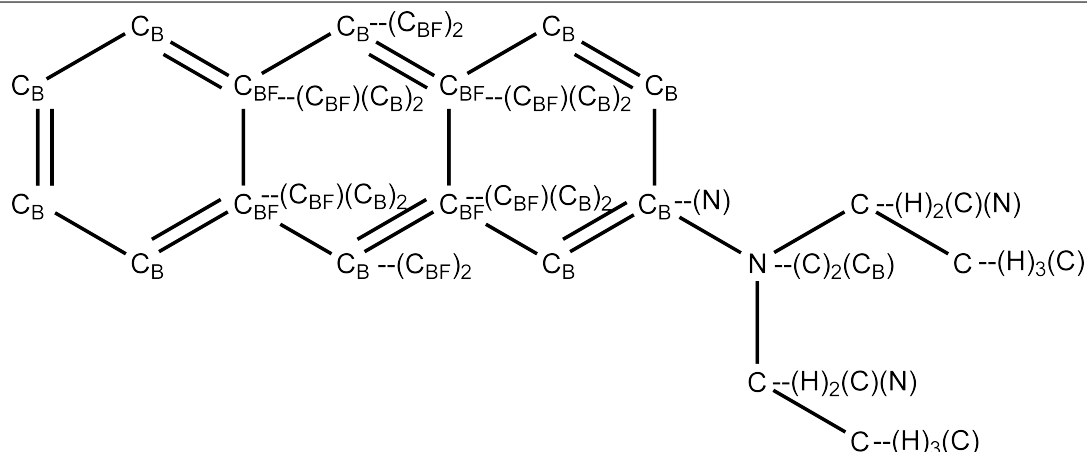


**Abbildung 9.1.:** Resonanzstabilisierung des 2-(Diethylamino)-anthracen nach Propanverlust.

Die Abspaltung von  $C_3D_8$  zeigt hierbei einen um 46 meV niedrigeren KER als der Verlust von  $C_3H_8$ . Beide Werte liegen über 100 meV höher als die Werte, die bei den Abspaltungen der Rhodamine bestimmt wurden. Dies deutet auf eine erhöhte Rückreaktionsbarriere hin. Bei der betrachteten  $C_3H_8$ -Abspaltung deutet dies darauf hin, dass die entstandene Spezies am Anthracengerüst stabiler ist als das gebildete Analogon beim Xanthen Grundgerüst. Dies könnte über eine Resonanzstabilisierung des entstehenden Produkts erklärt werden. Diese Resonanzstabilisierung ist in Abbildung 9.1 gezeigt. Bei den Rhodaminen ist eine Resonanzstabilisierung über das gesamte Ringsystem aufgrund des Heteroatoms am mittleren Ring nicht möglich.

Die Überschussenergie  $E_{ex,gesamt}$  soll hier wie schon bei den Rhodaminen nach der von S.W. Benson entwickelten Methode [26] berechnet werden. Die hierbei verwendeten

## 9. Betrachtung der KER-Werte der C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-Abspaltung aus den funktionalisierten Anthracenen



**Abbildung 9.2.:** Verwendete Gruppen für die Ermittlung der Standardbildungsenthalpie von 2-(Diethylamino)-anthracen nach Benson.

**Tabelle 9.2.:** Gruppen, in die das 2-(Diethylamino)-anthracen unterteilt wurde und deren  $\Delta H_f$ -Werte. Da es keine Daten für das Inkrement  $C_B-(C_{BF})_2$  gibt, wurde der Wert von  $C_B-(H)$  verwendet.

Teil des Moleküls	Gruppe	$\Delta H_f$ -Wert in kJ/mol	Multiplikator
Ringsystem	$C_B-(H)$	13.81	9
	$C_B-(C_{BF})(C_B)_2$	23.14	4
Aminogruppen	$C_B-(N)$	-2.09	1
	$N-(C)_2(C_B)$	109.62	1
	$C-(H)_2(C)(N)$	-27.61	2
	$C-(H)_3(C)$	-41.84	2

Inkmente werden, um die Konsistenz zu sichern, wieder nur den Veröffentlichungen von Benson *et al.* entnommen [26, 49, 50, 51].

Da das 2-(Diethylamino)-anthracen keine Ladung trägt, kann der  $\Delta H_f$ -Wert deutlich genauer berechnet werden, da hier alle wichtigen Merkmale des Moleküls von der Theorie abgedeckt werden.

Die verwendeten Inkmente zur Berechnung der Standardbildungsenthalpie von 2-(Diethylamino)-anthracen sind in Tabelle 9.2 gezeigt und in Abbildung 9.2 graphisch dargestellt. Da es keine Daten für das Inkrement  $C_B-(C_{BF})_2$  gibt, wurde angenommen, dass dieses den gleichen Wert besitzt wie  $C_B-(H)$ .

## 9. Betrachtung der KER-Werte der C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-Abspaltung aus den funktionalisierten Anthracenen

Durch Multiplikation der in Tabelle 9.2 angegebenen Inkremente mit den Multiplikatoren ergibt sich für 2-(Diethylamino)-anthracen ein  $\Delta H_f$ -Wert von 185.48 kJ/mol.

Für die Berechnung von  $E_{ex,gesamt}$  wird nach Gleichung 7.2 noch die Auftrittsenergie des Fragments nach Abspaltung von C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> ([M-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+•</sup>), die Standardbildungsenthalpie des gleichen Fragments ([M-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+•</sup>) und die Standardbildungsenthalpie des entstehenden C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> benötigt. Hierbei wird für das C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> der Wert von *n*-Propan verwendet. Die Berechnung für die radikalischen Abspaltungen ist nicht sinnvoll, da beim radikalischen Mechanismus die Energie nicht auf ein Teilchen übertragen wird, sondern sich auf beide Radikale verteilt. Für *n*-Propan kann der  $\Delta H_f$ -Wert der Literatur entnommen werden, er beträgt  $104.7 \pm 0.5$  kJ/mol [78].

Für die Berechnung der anderen, noch fehlenden Größen wird die Ionisationsenergie des 2-(Diethylamino)-anthracen benötigt. Diese kann leider nicht der Literatur entnommen werden. In Folge dessen muss diese abgeschätzt werden. Da auch die Ionisationsenergie des 2-Aminoanthracen nicht literaturbekannt ist, wird auf die Ionisationsenergie des Anthracenes zurück gegriffen. Hierbei ist von einer starken Abweichung der eigentlichen Werte auszugehen. Betrachtet man die Entwicklung der Ionisationsenergien von Benzol (9.24 eV [83]) über Anilin (7.72 eV [84]) zu N,N-Diethylanilin (6.98 eV [85]), fällt ein starker Abfall dieser mit dem Grad der Substituierung auf. Der Unterschied zwischen Benzol und N,N-Diethylanilin beträgt hier über 2 eV. Dieses Beispiel ist aufgrund der hohen Stabilität von Benzol nur bedingt auf das Anthracen zu übertragen. Anthracen selber besitzt mit 7.44 eV [86] eine deutlich niedrigere Ionisationsenergie als Benzol. Aufgrund dessen wird der Sprung der Ionisationsenergien zwischen Anthracen und 2-(Diethylamino)-anthracen nicht so stark ausfallen. Es erscheint aber denkbar, dass die Abweichung mehr als 1 eV betragen kann.

Trotz dieser Unsicherheit in Bezug auf den Wert der Ionisierungsenergie des 2-(Diethylamino)-anthracen, wird im Folgenden mit der Ionisierungsenergie von Anthracen gerechnet. Der Einfluss der potentiellen Abweichung wird später anhand des Ergebnisses von  $E_{ex,gesamt}$  diskutiert.

Für das neutrale Analoga des Fragmentes nach Verlust von C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> ([M-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>]) wird ein  $\Delta H_f$ -Wert von 249.49 kJ/mol berechnet. Dieser Wert muss wie in Gleichung 7.3 gezeigt noch zur Ionisierungsenergie addiert werden.

Die Ionisierungsenergie beträgt 7.44 eV, was 717.85 kJ/mol entspricht. Somit ergibt sich für das [M-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+•</sup> eine Standardbildungsenthalpie von 967.34 kJ/mol.

## 9. Betrachtung der KER-Werte der C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-Abspaltung aus den funktionalisierten Anthracenen

Des Weiteren muss noch die Auftrittsenergie des [M-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+•</sup> bestimmt werden. Dieses geschieht über Gleichung 7.4. Hierfür wird der Wert von  $\Delta H_{Reaktion}$  benötigt, der über Gleichung 7.5 erhalten werden kann. Die Berechnung wird in Gleichung 9.2 gezeigt.

$$\Delta H_{Reaktion} = \Delta H_f(Propan) - \Delta H_f(M^{+\bullet}) \quad (9.1)$$

$$\Delta H_{Reaktion} = 104.7 \text{ kJ/mol} - 903.32 \text{ kJ/mol} = -798.6231 \text{ kJ/mol} \quad (9.2)$$

Der  $\Delta H_f(M^{+\bullet})$ -Wert aus Gleichung 9.1 wird durch Addition des  $\Delta H_f$ -Wertes des 2-(Diethylamino)-anthracens mit der Ionisationsenergie erhalten.

Nach Einsetzen in Gleichung 7.5 ergibt sich für das [M-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+•</sup> eine Auftrittsenergie von -80.77 kJ/mol. Dieser Wert erscheint viel zu niedrig für eine Auftrittsenergie. Normalerweise liegen Auftrittsenergien im Bereich von einigen eV und zudem höher als die Ionisierungsenergie. Der hier errechnete Wert von  $-80.77 \text{ kJ/mol} = 0.83 \text{ eV}$  liegt somit deutlich zu niedrig. Folglich werden die folgenden Berechnungen ebenfalls zu Werten führen, die deutlich zu niedrig liegen. Die Berechnung wird trotzdem weitergeführt, um einen Wert für  $E_{ex,gesamt,C_3H_8}$  zu erhalten.

Durch Einsetzen der berechneten Werte in Gleichung 7.2 ergibt sich für den Verlust von Propan aus dem 2-(Diethylamino)-anthracen die Exzessenergie.

$$\begin{aligned} E_{ex,gesamt,C_3H_8} &= -80.77 \text{ kJ/mol} + 185.48 \text{ kJ/mol} - \\ &\quad 967.34 \text{ kJ/mol} - 104.7 \text{ kJ/mol} \\ &= -967.33 \text{ kJ/mol} \end{aligned} \quad (9.3)$$

Für den Verlust von Propan ergibt sich ein Wert von  $E_{ex,gesamt,C_3H_8} = -967.33 \text{ kJ/mol}$ .

Wie schon beim Rhodamin B ergibt sich für die Abspaltung von Propan ein negativer Wert für die Exzessenergie. Allerdings ist der Wert für das 2-(Diethylamino)-anthracen ungleich höher. Die Diskrepanz zwischen der Exzessenergie des Propanverlustes beim Rhodamin B und beim 2-(Diethylamino)-anthracen beträgt über 950 kJ/mol. Aufgrund der stark unterschiedlichen Struktur der Moleküle, die auch Einfluss auf die elektronische Struktur haben sollte, sind diese Werte zwar nicht direkt miteinander vergleichbar, trotzdem erscheint der Unterschied sehr groß. Grundsätzlich sollte die Berechnung des  $\Delta H_f$ -Wertes für das Molekül genauer sein als bei den Rhodaminen, da die Datenlage für die Inkremente hier besser ist und das Molekül vor der Ionisation keine Ladung trägt.

## 9. Betrachtung der **KER**-Werte der $C_3H_8$ -Abspaltung aus den funktionalisierten Anthracenen

---

Der Hauptgrund für die Abweichung liegt in der zu niedrig berechneten Auftrittsenergie, die das Ergebnis verfälscht. Da für die Berechnung kein methodischer Fehler gefunden werden kann, muss die Abweichung durch die Annahmen entstehen, die im Voraus getroffen wurden.

Weitere Fehlerquellen bei der Berechnung der Überschussenergie  $E_{ex,gesamt,C_3H_8}$  liegen beim 2-(Diethylamino)-anthracen wie bei den Rhodaminen unter anderem darin, dass ein Wert für die Auftrittsenergie des entstehenden Fragmentes fehlt. Da in die Berechnung der Auftrittsenergie Werte eingehen, die über die gleiche Methode berechnet werden, potenzieren sich die Fehler.

Beim 2-(Diethylamino)-anthracen kommt hinzu, dass die Ionisierungsenergie nicht bekannt ist und diese mit der Ionisierungsenergie des Anthracens angenähert werden musste. Diese angenäherte Ionisierungsenergie geht an drei Stellen in die Berechnung von  $E_{ex,gesamt,C_3H_8}$  ein. Somit würde eine durchaus realistische Abweichung von 1 eV zu einer maximalen Abweichung von knapp 300 kJ/mol führen. Dieses entspricht einer Abweichung von 33 % alleine für diese Näherung. Hinzu würden noch die Fehler aus der Berechnung der Auftrittsenergie kommen.

Trotzdem würde sich für  $E_{ex,gesamt,C_3H_8}$  ein hoher negativer Wert ergeben. Wie bereits bei den Rhodaminen erklärt, zeigt ein solcher Wert, dass die Produkte der Reaktion bei niedrigeren Energien liegen als die Edukte, was zu einem sehr hohen **KER**-Wert für den Propanverlust führen sollte. Der beobachtete **KER** ist zwar ca. 50 % höher, als der bei den Rhodaminen, allerdings müsste dieser nach den berechneten  $E_{ex,gesamt,C_3H_8}$  noch deutlich größer sein.

Auch hier wird die Abweichung des gemessenen **KER**-Wertes von der Voraussage über die Thermodynamik mit großer Wahrscheinlichkeit an der Kinetik der Reaktion liegen. Es ist zum Beispiel möglich, dass in der betrachteten Reaktionszeit der radikalische Reaktionsweg gegenüber der direkten Abspaltung von Propan begünstigt ist. Diese Abspaltungen sollten, wie alle radikalischen Verluste, nur einen geringen **KER** zeigen. Es kann angenommen werden, dass bei längerer Reaktionszeit das Messergebnis stark abweichen würde. In diesem Fall würde aufgrund der hohen Stabilität der Edukte vermutlich bei längeren Reaktionszeiten die Abspaltung von  $C_3H_8$  über einen zyklischen Übergangszustand den bevorzugten Prozess darstellen.

Auf eine Berechnung des Quotienten  $(T^e/E_{0r})$  wird verzichtet, da mit einem negativen Wert des Quotienten keine Aussage über den Übergangszustand getroffen werden kann.

# 10. Diskussion der Ergebnisse im Kontext mit bereits veröffentlichten Daten

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse mit Ergebnissen verglichen, die bis zu diesem Zeitpunkt in wissenschaftlichen Artikeln und Abschlussarbeiten veröffentlicht wurden. Ziel ist es, die untersuchten Systeme in ihrem Fragmentierungsverhalten in Bezug auf die Untersuchungsmethoden zu betrachten. Anschließend sollen die auftretenden Gemeinsamkeiten und Unterschiede herausgestellt werden.

## 10.1. Vergleich der am ICR und am ZAB-2F erhaltenen Ergebnissen

Zu Beginn dieses Kapitels werden die Energetik und die Unterschiede im Zeitregime bei den Untersuchungen am ZAB-2F und am ICR betrachtet. Dies ist notwendig, da sowohl die Energetik als auch das Zeitregime entscheidend sind dafür, welche Fragmente beobachtet werden.

Die Betrachtung der Energetik der Ionen zeigt keine großen Unterschiede. Den im ICR mittels CID fragmentierten Ionen wird bei der Stoßaktivierung nur eine geringe Menge an Energie zugeführt (einige wenige eV)[87]. Die in den MIKE- und B<sup>2</sup>E-Spektren untersuchten metastabilen Ionen besitzen ebenfalls nur eine geringe innere Energie (ca. 2 eV)[88]. Der größte Unterschied besteht darin, dass bei der CID innerhalb der ICR-Zelle die Möglichkeit besteht, dass bereits gebildete Fragmente durch weitere Stöße ebenfalls aktiviert werden und weiter zerfallen. Die metastabilen Ionen besitzen hingegen nur die Energie, die in der Ionenquelle zugeführt wurde.



## 10. Diskussion der Ergebnisse im Kontext mit bereits veröffentlichten Daten

---

Ein großer Unterschied besteht im Zeitregime, innerhalb dessen die beobachteten Reaktionen ablaufen. Bei den ICR-Messungen vergehen zwischen der Stoßaktivierung und der Messung der Fragmente nahezu eine Sekunde [89]. Innerhalb dieser Zeit wird das Stoßgas abgepumpt und die Ionen wieder in Phase gebracht. Bei der Vermessung der metastabilen Ionen am ZAB-2F vergeht nur die Flugzeit zum zweiten feldfreien Raum und die Zeit, die für die Durchquerung des zweiten feldfreien Raumes benötigt wird. Die gesamte Flugzeit durch das Gerät beträgt laut [31] für ein Ion mit  $m/z$  500 bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV ungefähr 45  $\mu\text{s}$ . Ein Drittel der Zeit wird hierbei benötigt, um zum zweiten feldfreien Raum zu gelangen und ein weiteres Drittel, um diesen zu durchqueren [90].

Somit besteht ein Unterschied von mehreren Dekaden in der Zeit, die den Ionen zur Verfügung steht um zu reagieren. Dadurch werden am ICR Reaktionsprodukte langsamer Reaktionen beobachtet, wohingegen am ZAB-2F nur Produkte von relativ schnellen Reaktionen beobachtet werden.

In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass die Rhodamine mit Carboxylgruppe sowohl  $\text{CO}_2$  als auch  $\text{C}_3\text{H}_8$  verlieren. Es zeigte sich, dass die beiden Abspaltungen gleichzeitig ablaufen, wobei eine Bevorzugung der  $\text{CO}_2$ -Abspaltung beobachtet wird. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu den von *Peters et al.* [23, 25] und *Clemen et al.* [24] am ICR erhaltenen Ergebnissen. Am ICR konnte die Abspaltung von  $\text{CO}_2$  nicht beobachtet werden, lediglich der Verlust von  $\text{C}_3\text{H}_8$  tritt auf. Dieses Fragmentierungsverhalten wurde mit Deuterierungsexperimenten belegt.

Die Abweichung des Fragmentierungsverhaltens kann nicht nur durch das unterschiedliche Zeitregime entstehen, sondern auch dadurch, dass unterschiedliche Ionisationsverfahren verwendet wurden.

Bei den am ZAB-2F mittels EI erzeugten Ionen handelt es sich in der Regel um Radikalkationen  $\text{M}^{\bullet+}$ . Diese Ionen besitzen eine ungerade Anzahl an Elektronen und stellen so genannte *odd-electron*-Ionen dar. Bei den Messungen am ICR werden Ionen mit gerader Anzahl an Elektronen gebildet, so genannte *even-electron*-Ionen. Dabei kann es sich sowohl um durch Protonierung entstandene Quasimolekülonen  $[\text{MH}]^+$  als auch um einfach positiv geladene Ionen  $\text{M}^+$  handeln. Letzteres tritt bei Ionen auf, die bereits vorher eine Ladung tragen. Diese beiden Ionentypen unterscheiden sich anhand ihrer Reaktionsmöglichkeiten. Nach der *even-electron-rule* [91, 92, 82] dürfen Ionen mit einer geraden Anzahl an Elektronen nur in Ionen zerfallen, die ebenfalls eine gerade Anzahl an Elek-

## 10. Diskussion der Ergebnisse im Kontext mit bereits veröffentlichten Daten

---

tronen besitzen. Systeme mit ungerader Anzahl an Elektronen sind diesbezüglich nicht eingeschränkt, zeigen aber meist Radikalverluste. Dadurch könnten die häufiger auftretenden radikalischen Fragmente erklärt werden. Dies könnte auch zu einer Bevorzugung eines radikalischen Mechanismus beitragen.

Hinzu kommt, dass bei der in dieser Arbeit verwendeten Elektronenionisation die Analyten zuerst in die Gasphase überführt werden müssen. Bei den untersuchten Rhodaminen, die als organische Salze vorliegen, bedeutet dies, dass sowohl das Ion als auch das Gegenion in die Gasphase übergehen. Bei den Rhodaminen mit Carboxylgruppe wird nun vermutlich das Gegenion mit einem Wasserstoffatom abgespalten. Es kann hierbei nicht unterschieden werden, ob dies während des Verdampfens oder während der EI geschieht. Anschließend kommt es zur Abspaltung von  $\text{CO}_2$  und zu einem Ringschluss zwischen dem Phenylring und dem Xanthengrundgerüst. Dieser Reaktionsweg scheint energetisch bevorzugt zu sein.

Bei den Untersuchungen am ICR wurde die ESI verwendet. Dabei wird der Analyt in einem Lösungsmittel gelöst. Beim Lösungsvorgang wird das Gegenion abgetrennt, ohne mit einem Wasserstoffatom zu reagieren. Da das Molekül so intakt bleibt, ist es möglich, dass die Ringschlussreaktion nicht mehr begünstigt ist. Deshalb wird die Abspaltung von  $\text{CO}_2$  nicht beobachtet.

Für den Verlust von  $\text{C}_3\text{H}_8$  fanden sich wie in anderen Arbeiten [23] Hinweise auf zwei mögliche Reaktionswege. Zum einen zeigte sich ein Reaktionsweg, bei dem  $\text{C}_3\text{H}_8$  als *n*-Propanmolekül direkt über einen zyklischen Übergangszustand abgespalten wird. Zum anderen fanden sich Fragmente ( $\text{CH}_3$  und  $\text{C}_2\text{H}_5$ ), die auf einen radikalischen Mechanismus hindeuten, bei dem  $\text{C}_3\text{H}_8$  über zwei Radikale abgespalten wird. Da die radikalischen Fragmente in fast allen MIKE-Spektren und in fast allen  $\text{B}^2\text{E}$ -Spektren auftauchen und auch meist die höchste Intensität zeigen, wird davon ausgegangen, dass der radikalische Mechanismus bevorzugt ist.

Diese beiden möglichen Reaktionswege wurden auch schon bei den Untersuchungen am ICR gefunden [23]. Das Auftreten von radikalischen Fragmenten ist hierbei besonders bemerkenswert. Da bei der ESI hauptsächlich Ionen mit gerader Anzahl an Elektronen entstehen, sollten keine radikalischen Fragmente auftreten. Allerdings wurden bereits 1980 eine Vielzahl an Ausnahmen der *even-electron-rule* veröffentlicht [93]. Diese Ausnahmen beinhalten meist ein aromatisches Ringsystem mit Aminogruppen.

## 10. Diskussion der Ergebnisse im Kontext mit bereits veröffentlichten Daten

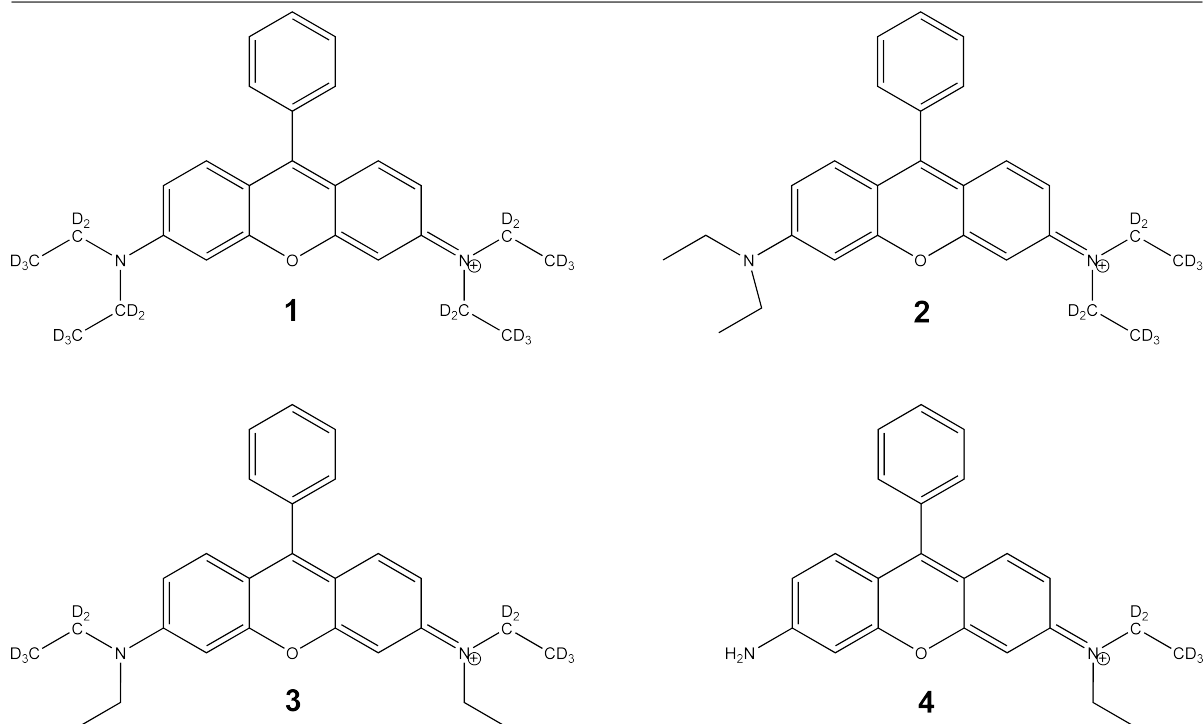


Abbildung 10.1.: In [25] untersuchte Decarboxyrhodamine.

Die radikalischen Fragmente werden bei den Untersuchungen am ICR nur mit geringer Intensität beobachtet, deshalb ist es möglich, dass der radikalische Mechanismus nicht bevorzugt ist. Es wäre aber auch möglich, dass die Radikalabspaltung so schnell abläuft, dass keine Intermediate beobachtet werden können. Deshalb kann auch hier nicht zwischen einem Reaktionsmechanismus mit zyklischen Übergangszustand und einem radikalischen Mechanismus unterschieden werden.

Bei den Untersuchungen des Rhodamin B-d<sub>20</sub> zeigte sich wie in anderen Arbeiten kein Austausch der Wasserstoffatome zwischen dem Ringsystem und den Diethylamino-seitengruppen. Es scheint, als würden sich die Diethylamino-seitengruppen wie isolierte Systeme verhalten, wodurch die Fragmentierungsreaktionen aus den Seitengruppen ohne direkte Beteiligung des Ringsystems ablaufen.

Dies deckt sich mit den Ergebnissen der am ICR untersuchten Rhodamine (siehe Abb.: 10.1), die das gleiche Verhalten zeigten [25]. Auch hier wurde kein Austausch der Wasserstoffatome beobachtet. Das Fragmentierungsverhalten der gemischt deuterierten

## 10. Diskussion der Ergebnisse im Kontext mit bereits veröffentlichten Daten

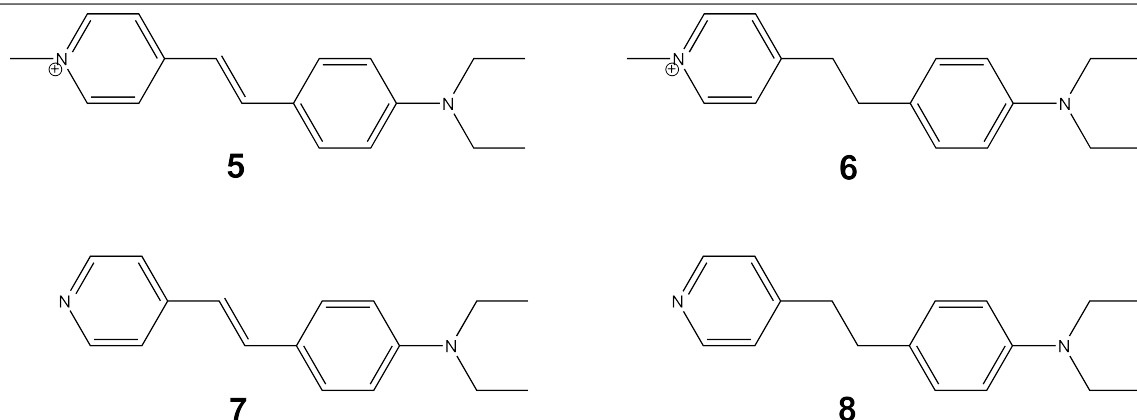


Abbildung 10.2.: In [94] untersuchte Anilinderivate mit Diethylaminogruppe.

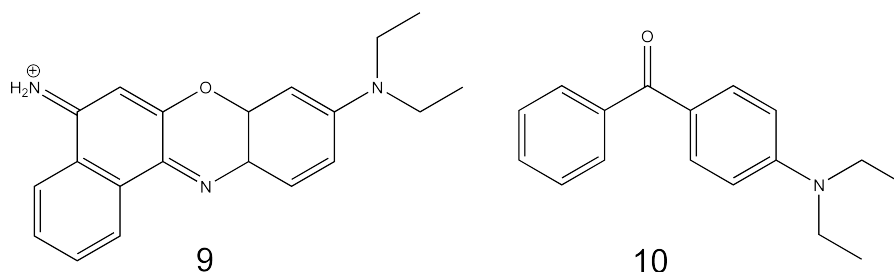


Abbildung 10.3.: In [94] und [95] untersuchte Substanzen mit Diethylaminogruppe.

Rhodamine deutete ebenfalls darauf hin, dass sich die Diethylaminoseitengruppen wie isolierte Systeme verhalten.

Ein Vergleich der Intensität der  $C_3H_8$ -Abspaltung beim Decarboxyrhodamin B und beim 2-(Diethylamino)-anthracen zeigt, dass diese beim Anthracen kleiner ist. Das könnte auf eine Abhängigkeit der  $C_3H_8$ -Abspaltung von der Größe des konjugierten Systems hindeuten.

Eine Betrachtung der verschiedenen Untersuchungen von Systemen mit Diethylaminoseitengruppen deutet auf eine solche Abhängigkeit hin. Diese Abhängigkeit wurde von *C. Gernert* in seiner Diplomarbeit [94] an Anilinderivaten (siehe Abb.: 10.2) untersucht. Er kommt zu dem Ergebnis, dass die  $C_3H_8$ -Abspaltung bei größeren konjugierten Systemen bevorzugt ist. Die Untersuchung weiterer Systeme mit Diethylaminoseitengruppe (siehe Abb.: 10.3) deutet ebenfalls auf diese Abhängigkeit hin [94, 95].

Auch Untersuchungen am ZAB-2F von *S. Seulen* [96] deuten auf eine Abhängigkeit der  $C_3H_8$ -Abspaltung von der Größe des konjugierten Systems hin. Das untersuchte

## 10. Diskussion der Ergebnisse im Kontext mit bereits veröffentlichten Daten

---

Diethylanilin stellt das kleinste Molekül mit konjugiertem System und Diethylamino-seitengruppe dar. Hier wird nach [EI](#), wie bei einem kleinen konjugierten System auch erwartet wurde [\[82\]](#), kein Verlust von  $C_3H_8$  beobachtet.

# 11. Fazit und Ausblick

Die Implementierung des LabVIEW-Steuerprogramms für die Aufnahme von *linked-scan*-Spektren am ZAB-2F war erfolgreich. Dadurch waren Vorläuferspektren zugänglich, die komplementäre Informationen zu den MIKES-Messungen liefern. In den verschiedenen Messmodi konnten Literaturspektren reproduziert werden.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen am ICR stellte sich bei der Untersuchung des Rhodamin B und des Rhodamin B-d<sub>20</sub> am ZAB-2F heraus, dass die Abspaltung von 44 Da nicht ausschließlich durch den Verlust von C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> erzeugt wird. Vielmehr zeigt sich eine Konkurrenz zwischen den Abspaltungen von CO<sub>2</sub> und C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>. Durch die Untersuchung des Rhodamin B-d<sub>20</sub> konnte zudem gezeigt werden, dass die Abspaltung von CO<sub>2</sub> hierbei leicht bevorzugt ist. Es wurde ein Mechanismus vorgeschlagen, der die Bevorzugung der CO<sub>2</sub>-Abspaltung anhand eines Ringschlusses zwischen dem Phenylrest und dem Xanthengrundgerüst erklärt.

Für die Verluste von CO<sub>2</sub> und C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> wurden *KER*-Werte bestimmt, die deutliche Unterschiede zeigten. Die aus den unterschiedlichen *KER*-Werten resultierenden Signalformen machten es möglich, zwischen der Abspaltung von CO<sub>2</sub> und C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> zu unterscheiden.

Anhand der von *Benson et al.* entwickelten Inkrementmethode wurden Überschussenergien für die Abspaltungen von 44 Da berechnet. Für die CO<sub>2</sub>-Abspaltung aus dem Rhodamin B wurde mit dem errechneten Wert für die Überschussenergie und dem Quotienten ( $T^e/E_{0r}$ ) eine Abschätzung bezüglich des Übergangszustandes vorgenommen. Diese Abschätzung deutete darauf hin, dass die Abspaltung von CO<sub>2</sub> mit großer Wahrscheinlichkeit über einen viergliedrigen Übergangszustand verläuft. Große Unsicherheiten bei der Bestimmung der Überschussenergie und Überlegungen bezüglich des Ortes der Abspaltung eines Wasserstoffatoms sprechen aber gegen einen viergliedrigen Übergangszustand. Um diese Abschätzung zu überprüfen, sollten die Übergangszustände der Reaktionen mit quantenchemischen Methoden berechnet werden.

Um einen Überblick über die möglichen Reaktionswege im metastabilen Zeitbereich zu bekommen, wurden für Rhodamin B und Rhodamin 110 aus allen in den MIKE- und B<sup>2</sup>E-Spektren aufgetretenen Signalen Zerfallsbäume erstellt.

Um die in der Diethylaminoseitengruppe ablaufenden Reaktionen genauer zu untersuchen, wurden 2-(Diethylamino)-anthracen und 2-(Diethyl-d<sub>10</sub>-amino)-anthracen untersucht. Bei diesen zeigte sich der C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-Verlust generell mit niedrigerer Intensität. Zudem wurden **KER**-Werte für den Verlust von C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> und C<sub>3</sub>D<sub>8</sub> bestimmt, die eineinhalbmal höher waren als die **KER**-Werte, die bei den C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-Verlusten der Rhodamine bestimmt worden sind.

Die ebenfalls untersuchten Anthracene mit Carboxylfunktion, 2-Carboxyanthracen und 9-Carboxyanthracen, zeigten keinen Verlust von CO<sub>2</sub>. Deshalb war ein Vergleich der **KER**-Werte in diesem Fall nicht möglich.

Bei den unter **EI**-Bedingungen erzeugten Ionen, die am ZAB-2F untersucht wurden, scheint die C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-Abspaltung über einen radikalischen Mechanismus bevorzugt zu sein. Dafür sprechen die in nahezu jedem MIKE-Spektrum auftretenden Ethyl- und Methylradikale. Allerdings kann nicht ausgeschlossen werden, dass es einen konkurrierenden Reaktionsweg mit einer direkten Abspaltung von Propan über einen konzertierten Mechanismus gibt.

In Zukunft sollten weitere Systeme mit einer Diethylaminoseitengruppe untersucht werden. Hierbei könnte insbesondere der Einfluss des konjugierten Systems auf die C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-Abspaltung im Fokus liegen. Eine Untersuchung der gemischt deuterierten Rhodamine am ZAB-2F würde weitere Erkenntnisse bezüglich des radikalischen Mechanismus liefern. Die gemischt deuterierten Rhodamine konnten im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit aufgrund der Limitierung des zur Verfügung stehenden Probenzufuhrsystems nicht untersucht werden.

Für solche Untersuchungen wäre die Implementierung einer ESI-Quelle sinnvoll, da hiermit ein Großteil der Probleme, die diese Arbeit bestimmt haben, umgangen werden könnte. Zudem kann durch eine ESI-Quelle eine größere Bandbreite an Analyten untersucht werden. Durch die **EI**-Quelle sind die Analyten auf Substanzen beschränkt, die sich verdampfen lassen. Dies bereitete schon beim Vermessen der Rhodamine Probleme, da diese als organische Salze keinen hohen Dampfdruck besitzen. Zudem würde sich durch eine ESI-Quelle die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zwischen dem ICR und dem ZAB-2F erhöhen, da dieselbe Spezies von Ionen vermessen werden könnte.

# Literaturverzeichnis

- [1] J. Mattauch, R. Herzog, Über einen neuen Massenspektrographen, *Z. Phys.* **1934**, *89*, 786.
- [2] E. G. Johnson, A. O. Nier, Angular Abberations in Sector Shaped Electromagnetic Lenses for Focusing Beams of Charged Particles, *Phys. Rev.* **1953**, *91*, 10.
- [3] M. Karas, D. Bachmann, F. Hillenkamp, Influence of the wavelength in high-irradiance ultraviolet laser desorption mass spectrometry of organic molecules, *Analytical Chemistry* **1985**, *57*(14), 2935, URL <http://dx.doi.org/10.1021/ac00291a042>.
- [4] M. Dole, L. L. Mack, R. L. Hines, R. C. Mobley, L. D. Ferguson, M. B. Alice, Molecular Beams of Macroions, *The Journal of Chemical Physics* **1968**, *49*(5), 2240, URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/49/5/10.1063/1.1670391>.
- [5] M. Yamashita, J. B. Fenn, Electrospray ion source. Another variation on the free-jet theme, *The Journal of Physical Chemistry* **1984**, *88*(20), 4451, URL <http://dx.doi.org/10.1021/j150664a002>.
- [6] A. G. Marshall, C. L. Hendrickson, G. S. Jackson, Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: A primer, *Mass Spectrometry Reviews* **1998**, *17*(1), 1, URL [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1098-2787\(1998\)17:1<1::AID-MAS1>3.0.CO;2-K](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1098-2787(1998)17:1<1::AID-MAS1>3.0.CO;2-K).
- [7] K. H. Kingdon, A Method for the Neutralization of Electron Space Charge by Positive Ionization at Very Low Gas Pressures, *Phys. Rev.* **1923**, *21*, 408, URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.21.408>.



- [8] A. Makarov, Electrostatic Axially Harmonic Orbital Trapping: A High-Performance Technique of Mass Analysis, *Analytical Chemistry* **2000**, *72*(6), 1156, URL <http://dx.doi.org/10.1021/ac991131p>.
- [9] A. Makarov, E. Denisov, A. Kholomeev, W. Balschun, O. Lange, K. Strupat, S. Horning, Performance Evaluation of a Hybrid Linear Ion Trap/Orbitrap Mass Spectrometer, *Analytical Chemistry* **2006**, *78*(7), 2113, URL <http://dx.doi.org/10.1021/ac0518811>.
- [10] A. Makarov, E. Denisov, O. Lange, S. Horning, Dynamic range of mass accuracy in LTQ orbitrap hybrid mass spectrometer, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **2006**, *17*(7), 977, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jasms.2006.03.006>.
- [11] J. D. Watson, F. H. C. Crick, Molecular Structure of Nucleic Acids: A Structure for Deoxyribose Nucleic Acid, *Nature* **1953**, *171*(4356), 737, URL <http://dx.doi.org/10.1038/171737a0>.
- [12] T. Karstens, K. Kobs, Rhodamine B and rhodamine 101 as reference substances for fluorescence quantum yield measurements, *The Journal of Physical Chemistry* **1980**, *84*(14), 1871, URL <http://dx.doi.org/10.1021/j100451a030>.
- [13] R. Kubin, A. Fletcher, Fluorescence quantum yields of some rhodamine dyes, *Journal of Luminescence* **1983**, *27*(4), 455, URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002223138290045X>.
- [14] P. C. Beaumont, D. G. Johnson, B. J. Parsons, Photophysical properties of laser dyes: picosecond laser flash photolysis studies of Rhodamine 6G, Rhodamine B and Rhodamine 101, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1993**, *89*, 4185, URL <http://dx.doi.org/10.1039/FT9938904185>.
- [15] B. Snavely, Flashlamp-excited organic dye lasers, *Proceedings of the IEEE* **1969**, *57*(8), 1374.
- [16] C. Xu, W. Zipfel, J. B. Shear, R. M. Williams, W. W. Webb, Multiphoton fluorescence excitation: new spectral windows for biological nonlinear microscopy, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **1996**, *93*(20), 10763, URL <http://www.pnas.org/content/93/20/10763.abstract>.

- [17] P. A. Santi, Light Sheet Fluorescence Microscopy: A Review, *Journal of Histochemistry & Cytochemistry* **2011**, *59*(2), 129, URL <http://jhc.sagepub.com/content/59/2/129.abstract>.
- [18] H. Silver, A. C. Sonnenwirth, N. Alex, Modifications in the fluorescence microscopy technique as applied to identification of acid-fast bacilli in tissue and bacteriological material, *Journal of Clinical Pathology* **1966**, *19*(6), 583, URL <http://jcp.bmj.com/content/19/6/583.abstract>.
- [19] K. R. Steingart, M. Henry, V. Ng, P. C. Hopewell, A. Ramsay, J. Cunningham, R. Urbanczik, M. Perkins, M. A. Aziz, M. Pai, Fluorescence versus conventional sputum smear microscopy for tuberculosis: a systematic review, *The Lancet Infectious Diseases* **2006**, *6*(9), 570 , URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1473309906705783>.
- [20] S. W. Hell, J. Wichmann, Breaking the diffraction resolution limit by stimulated emission: stimulated-emission-depletion fluorescence microscopy, *Opt. Lett.* **1994**, *19*(11), 780, URL <http://ol.osa.org/abstract.cfm?URI=ol-19-11-780>.
- [21] R. M. Brown, C. S. Creaser, H. J. Wright, The fast atom bombardment mass spectra of xanthane dyes, *Organic Mass Spectrometry* **1984**, *19*(7), 311, URL <http://dx.doi.org/10.1002/oms.1210190704>.
- [22] J. M. Ballard, L. D. Betowski, Thermospray ionization and tandem mass spectrometry of dyes, *Organic Mass Spectrometry* **1986**, *21*(9), 575, URL <http://dx.doi.org/10.1002/oms.1210210909>.
- [23] 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 Communications in Mass Spectrometry* **2011**, *25*(9), 1169, URL <http://dx.doi.org/10.1002/rcm.4972>.
- [24] M. Clemen, C. Genert, J. Peters, J. Grotemeyer, Letter: Fragmentation reactions of labeled and unlabeled Rhodamine B in a high resolution Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometer, *European Journal of Mass Spectrometry* **2013**, *19*(2), 135, URL <http://dx.doi.org/10.1255/ejms.1216>.

- [25] J. Peters, M. Clemen, J. Grotemeyer, Fragmentation of deuterated rhodamine B derivatives by laser and collisional activation in an FT-ICR mass spectrometer, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2013**, 405(22), 7061, URL <http://dx.doi.org/10.1007/s00216-013-7078-8>.
- [26] S. W. Benson, J. H. Buss, Additivity Rules for the Estimation of Molecular Properties. Thermodynamic Properties, *The Journal of Chemical Physics* **1958**, 29(3), 546, URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/29/3/10.1063/1.1744539>.
- [27] K. Levsen, *Fundamental Aspects of Organic Mass Spectrometry*, Verlag Chemie, Weinheim, **1978**.
- [28] J. Thomson, Rays of Positive Electricity, *Proceedings of the Royal Society* **1913**, A 89, 1.
- [29] G. Squires, Francis Aston and the mass spectrograph, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, , 3893 URL <http://dx.doi.org/10.1039/A804629H>.
- [30] R. Cooks, J. Benyon, R. Caprioli, G. Lester, *Metastable Ions*, Elsevier, **1973**.
- [31] J. Gross, *Mass Spectrometry - A Textbook*, Springer, **2004**.
- [32] R. K. Boyd, J. H. Beynon, Scanning of sector mass spectrometers to observe the fragmentations of metastable ions, *Organic Mass Spectrometry* **1977**, 12(3), 163, URL <http://dx.doi.org/10.1002/oms.1210120311>.
- [33] D. S. Millington, J. A. Smith, Fragmentation patterns by fast linked electric and magnetic field scanning, *Organic Mass Spectrometry* **1977**, 12(4), 264, URL <http://dx.doi.org/10.1002/oms.1210120418>.
- [34] A. Bruins, K. Jennings, S. Evans, The Observation of Metastable Transitions in a Double-Focusing Mass Spectrometer Using a Linked Scan Of the Electric Sector and Magnetic Sector Fields, *Int. J. Mass Spec. Ion Physics* **1978**, 26, 395.
- [35] C. Porter, A. Brenton, J. Beynon, Experimental studies of the effect of instrumental parameters and kinetic energy release on the shape of metastable peaks obtained in a linked scan at constant B/E, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion*

- Physics* **1980**, *36*(1), 69 , URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0020738180800088>.
- [36] R. P. Morgan, C. J. Porter, J. H. Beynon, On the Formation of Artefact Peaks in Linked Scans of the Magnet and Electric Sector Fields in a Mass Spectrometer, *Organic Mass Spectrometry* **1977**, *12*(12), 735, URL <http://dx.doi.org/10.1002/oms.1210121206>.
- [37] R. K. Boyd, C. J. Porter, J. H. Beynon, A new linked scan for reversed geometry mass spectrometers, *Organic Mass Spectrometry* **1981**, *16*(11), 490, URL <http://dx.doi.org/10.1002/oms.1210161104>.
- [38] O. Rice, H. Ramsperger, Theories of Unimolekular Gas Reactions at Low Pressure, *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, *49*, 1617.
- [39] O. Rice, H. Ramsperger, Theories of Unimolekular Gas Reactions at Low Pressure II, *J. Am. Chem. Soc.* **1928**, *50*, 617.
- [40] R. Marcus, Unimolecular Dissociations and Free Radical Recombination Reactions, *J. Chem. Phys.* **1952**, *20*, 359.
- [41] H. M. Rosenstock, M. B. Wallenstein, A. L. Wahrhaftig, H. Eyring, Absolute Rate Theory for Isolated Systems and the Mass Spectra of Polyatomic Molecules, *Proc. Nat. Acad. Sciences* **1952**, *38*, 667.
- [42] D. H. Williams, R. D. Bowen, Kinetic energy release as a transition state probe, *Journal of the American Chemical Society* **1977**, *99*(9), 3192, URL <http://dx.doi.org/10.1021/ja00451a069>.
- [43] J. Holmes, J. Terlouw, The Scope of Metastable Peak Observations, *Org. Mass Spec.* **1980**, *15*(8), 383.
- [44] R. G. Cooks, M. Bertrand, J. H. Beynon, M. E. Rennekamp, D. W. Setser, Energy partitioning data as an ion structure probe. Substituted anisoles, *Journal of the American Chemical Society* **1973**, *95*(6), 1732, URL <http://dx.doi.org/10.1021/ja00787a006>.

- [45] R. Schubert, D. V. Ramana, H.-F. Grützmacher, Freisetzung kinetischer Energie und Hammond-Postulat bei der intramolekularen aromatischen Substitution in 2-Stilbazol-Ionen, *Chemische Berichte* **1980**, *113*(12), 3758, URL <http://dx.doi.org/10.1002/cber.19801131209>.
- [46] M. A. Haney, J. L. Franklin, Correlation of Excess Energies of Electron Impact Dissociations with the Translational Energies of the Products, *The Journal of Chemical Physics* **1968**, *48*(9), 4093, URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/48/9/10.1063/1.1669743>.
- [47] K. C. Kim, J. H. Beynon, R. G. Cooks, Energy partitioning by mass spectrometry: Chloroalkanes and chloroalkenes, *The Journal of Chemical Physics* **1974**, *61*(4), 1305, URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/61/4/10.1063/1.1682054>.
- [48] M. A. Baldwin, P. J. Derrick, R. P. Morgan, Correction of metastable peak shapes to allow for instrumental broadening and the translational energy spread of the parent ion, *Organic Mass Spectrometry* **1976**, *11*(4), 440, URL <http://dx.doi.org/10.1002/oms.1210110418>.
- [49] S. W. Benson, F. R. Cruickshank, D. M. Golden, G. R. Haugen, H. E. O'Neal, A. S. Rodgers, R. Shaw, R. Walsh, Additivity rules for the estimation of thermochemical properties, *Chemical Reviews* **1969**, *69*(3), 279, URL <http://dx.doi.org/10.1021/cr60259a002>.
- [50] S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics, 2nd Ed.*, John Wiley & Sons, **1976**.
- [51] N. Cohen, S. W. Benson, Estimation of heats of formation of organic compounds by additivity methods, *Chemical Reviews* **1993**, *93*(7), 2419, URL <http://dx.doi.org/10.1021/cr00023a005>.
- [52] E. S. Domalski, E. D. Hearing, Estimation of the Thermodynamic Properties of C-H-N-O-S-Halogen Compounds at 298.15 K, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1993**, *22*(4), 805.
- [53] N. Cohen, Revised Group Additivity Values for Enthalpies of Formation (at 298 K) of Carbon-Hydrogen and Carbon-Hydrogen-Oxygen Compounds, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1996**, *25*(6), 1411.

- [54] Vacuum Generators, *Operating Instructions ZAB-2F*.
- [55] J. Grotemeyer, Private Kommunikation.
- [56] R. Hirayama, M. Kawase, T. Kimachi, K. Tanaka, F. Yoneda, The autorecycling oxidation of benzylamine by synthetic 8-hydroxy-5-deazaflavin derivatives, *Journal of Heterocyclic Chemistry* **1989**, 26(5), 1255, URL <http://dx.doi.org/10.1002/jhet.5570260509>.
- [57] Y.-Z. Zang, R. Haugland, Patent No. US 5 686 261, **1997**.
- [58] R. Bowen, A. Wright, P. Derrick, Unimolecular Reactions of Ionized Methyl Allyl Ether, *Org. Mass Spec.* **1992**, 27, 905.
- [59] J. R. Cao, M. George, J. L. Holmes, Fragmentation of 1- and 3-Methoxypropene Ions Another Part of the C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sup>+</sup> Potential Energy Surface, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1992**, 3, 99.
- [60] F. Berruyer-Penaud, G. Bouchoux, J. Tortajada, Dissociation of positively-charged aliphatic epoxides. III. [C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O]<sup>+</sup> epoxides and alpha, beta unsaturated ethers, *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **1992**, 6(1), 37, URL <http://dx.doi.org/10.1002/rcm.1290060109>.
- [61] A. E. Kulle, *Kinetische Energie Freisetzung bei massenspektrometrischen Dissoziations Reaktionen*, Diplomarbeit, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2003**.
- [62] H. Schüttig, *Energieverteilungseffekte bei Dissoziationsreaktionen metastabiler Ionen*, Diplomarbeit, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2008**.
- [63] G. A. Warburton, R. S. Stradling, R. S. Mason, M. Farncombe, High speed acquisition and data processing of peaks in the B-E plane of a double focusing mass spectrometer, *Organic Mass Spectrometry* **1981**, 16(11), 507, URL <http://dx.doi.org/10.1002/oms.1210161108>.
- [64] D. Kemp, R. Cooks, J. Beynon, Simulated MIKE Spectra From a Conventional Double Focusing Mass Spectrometer, *Int. J. Mass Spec. Ion Physics* **1976**, 21, 93.

- [65] R. Morgan, J. Beynon, R. Bateman, B. Green, The MM-ZAB-2F double-focussing Mass Spectrometer and MIKE Spectrometer, *Int. J. Mass Spec. Ion Physics* **1978**, *28*, 171.
- [66] E. G. Bloom, F. L. Mohler, J. H. Lengel, C. Wise, Metastable Transitions in Mass Spectra of Fifty-six Hydrocarbons, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **1948**, *40*, 437.
- [67] R. Boyd, C. Porter, J. Beynon, Linked-Scan Laws to Detect Fragmentations in the Second Field-Free Region of a Double-Focusing Mass Spectrometer, *Int. J. Mass Spec. Ion Physics* **1982**, *44*, 199.
- [68] J. T. Larkins, F. E. Saalfeld, L. Kaplan, Electron-impact fragmentation of aliphatic polynitro compounds, *Organic Mass Spectrometry* **1969**, *2*(2), 213, URL <http://dx.doi.org/10.1002/oms.1210020207>.
- [69] J. L. Holmes, D. C. M. Tong, R. T. B. Rye, Specific and random fragmentations in the mass spectra of some neopentyl compounds, *Organic Mass Spectrometry* **1972**, *6*(8), 897, URL <http://dx.doi.org/10.1002/oms.1210060809>.
- [70] D. S. Weinberg, C. Stafford, M. W. Scoggins, Fragmentation of organic compounds on electron-impact V: 1,1-Dichlorocyclopropanes, *Organic Mass Spectrometry* **1969**, *2*(6), 567, URL <http://dx.doi.org/10.1002/oms.1210020603>.
- [71] H.-F. Grützmacher, Unimolecular reaction mechanisms: the role of reactive intermediates, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **1992**, *118/119*(0), 825, URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/016811769285087G>.
- [72] S. Hammerum, Distonic radical cations in gaseous and condensed phase, *Mass Spectrometry Reviews* **1988**, *7*(2), 123, URL <http://dx.doi.org/10.1002/mas.1280070202>.
- [73] G. N. Vriens, A. G. Hill, Equilibria of Several Reactions of Aromatic Amines, *Industrial & Engineering Chemistry* **1952**, *44*(11), 2732, URL <http://dx.doi.org/10.1021/ie50515a062>.
- [74] J. L. Holmes, M. Fingas, F. P. Lossing, Towards a general scheme for estimating the heats of formation of organic ions in the gas phase. Part I. Odd-electron cations,

- Canadian Journal of Chemistry* **1981**, 59(1), 80, URL <http://dx.doi.org/10.1139/v81-014>.
- [75] J. L. Holmes, F. P. Lossing, Towards a general scheme for estimating the heats of formation of organic ions in the gas phase. Part II. The effect of substitution at charge-bearing sites, *Canadian Journal of Chemistry* **1982**, 60(18), 2365, URL <http://dx.doi.org/10.1139/v82-338>.
- [76] M. Timoshenko, I. Korkoshko, V. Kleimenov, N. Petrashenko, Y. Chizkov, V. Ryl'kov, M. Akopyan, Ionization Potentials of Rhodamine Dyes, *Dokl. Phys. Chem.* **1981**, 260, 138.
- [77] J. M.W. Chase, NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition, *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 9* **1998**, , 1.
- [78] D. A. Pittam, G. Pilcher, Measurements of heats of combustion by flame calorimetry. Part 8.-Methane, ethane, propane, n-butane and 2-methylpropane, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1972**, 68, 2224, URL <http://dx.doi.org/10.1039/F19726802224>.
- [79] H. K. Eigenmann, D. M. Golden, S. W. Benson, Revised group additivity parameters for the enthalpies of formation of oxygen-containing organic compounds, *The Journal of Physical Chemistry* **1973**, 77(13), 1687, URL <http://dx.doi.org/10.1021/j100632a019>.
- [80] F. W. McLafferty, W. T. Pike, Metastable ion characteristics. II. Variation of metastable ion abundances in mass spectra with vibrational degrees of freedom, *Journal of the American Chemical Society* **1967**, 89(23), 5951, URL <http://dx.doi.org/10.1021/ja00999a037>.
- [81] F. W. McLafferty, W. T. Pike, Metastable ion characteristics. III. Structures of  $C_3H_6O^+$  ions in the mass spectra of aliphatic ketones, *Journal of the American Chemical Society* **1967**, 89(23), 5953, URL <http://dx.doi.org/10.1021/ja00999a038>.
- [82] F. McLafferty, F. Turecek, *Interpretation von Massenspektren*, Spektrum Akademischer Verlag, **1995**.



- [83] G. Nemeth, H. Selzle, E. Schlag, Magnetic ZEKE experiments with mass analysis, *Chemical Physics Letters* **1993**, 215(1,2,3), 151 , URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/000926149389279Q>.
- [84] J. Hager, M. A. Smith, S. C. Wallace, Autoionizing Rydberg structure observed in the vibrationally selective, two color, threshold photoionization spectrum of jet cooled aniline, *The Journal of Chemical Physics* **1985**, 83(9), 4820, URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/83/9/10.1063/1.449010>.
- [85] S. G. Lias, J. A. A. Jackson, H. Argentar, J. F. Liebman, Substituted N,N-dialkylanilines: relative ionization energies and proton affinities through determination of ion-molecule reaction equilibrium constants, *The Journal of Organic Chemistry* **1985**, 50(3), 333, URL <http://dx.doi.org/10.1021/jo00203a009>.
- [86] J. W. Hager, S. C. Wallace, Two-laser photoionization supersonic jet mass spectrometry of aromatic molecules, *Analytical Chemistry* **1988**, 60(1), 5, URL <http://dx.doi.org/10.1021/ac00152a003>.
- [87] J. Laskin, J. H. Futrell, Collisional activation of peptide ions in FT-ICR mass spectrometry, *Mass Spectrometry Reviews* **2003**, 22(3), 158, URL <http://dx.doi.org/10.1002/mas.10041>.
- [88] K. Vékey, Internal Energy Effects in Mass Spectrometry, *Journal of Mass Spectrometry* **1996**, 31(5), 445, URL [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-9888\(199605\)31:5<445::AID-JMS354>3.0.CO;2-G](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1096-9888(199605)31:5<445::AID-JMS354>3.0.CO;2-G).
- [89] Bruker Daltonik GmbH, Fourier Transform Mass Spectrometry, A Training Course, **2006**.
- [90] J. Holmes, Assigning Structures to Ions in the Gas Phase, *Org. Mass Spec.* **1985**, 20, 169.
- [91] C. S. Cummings, W. Bleakney, Products of Ionization by Electron Impact in Methyl and Ethyl Alcohol, *Phys. Rev.* **1940**, 58, 787, URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.58.787>.

- [92] L. Friedman, F. A. Long, Mass Spectra of Six Lactones<sup>1</sup>, *Journal of the American Chemical Society* **1953**, 75(12), 2832, URL <http://dx.doi.org/10.1021/ja01108a013>.
- [93] M. Karni, A. Mandelbaum, The even-electron rule, *Organic Mass Spectrometry* **1980**, 15(2), 53, URL <http://dx.doi.org/10.1002/oms.1210150202>.
- [94] C. Gernert, *Fragmentierungsverhalten von n-Alkyl-substituierten Anilinderivaten*, Diplomarbeit, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2012**.
- [95] L. Boyer, *Untersuchung des Fragmentierungsverhaltens von Oxazinen unter ESI-Bedingungen im ICR-Massenspektrometer*, Bachelorarbeit, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2013**.
- [96] S. Seulen, *Untersuchungen zum Kinetic Energy Release bei der Fragmentierung substituierter Amine*, Masterarbeit, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2013**.

# A. Synthesen

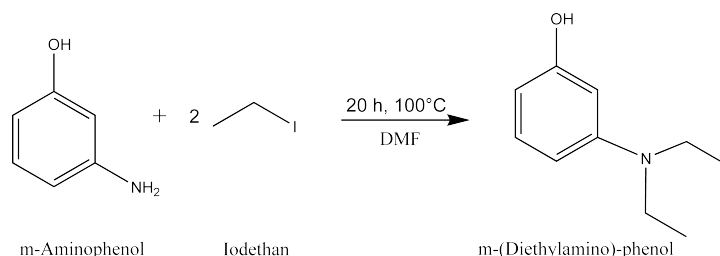
Die Synthese des Decarboxyrhodamin B und des Rhodamin B-d<sub>20</sub> wurden von *M. Clemen* durchgeführt. Deshalb können für diese Synthesen keine genauen Angaben über die Menge der eingesetzten Edukte und die Ausbeuten gemacht werden.

Aufgrund der Möglichkeit, die Fragmente für die Aufnahme von MIKES- und B<sup>2</sup>E-Spektren auszuwählen, war eine Aufreinigung der Syntheseprodukte nicht notwendig. Daher kann für die Synthesen der Diethylaminoanthracene ebenfalls keine Ausbeute angegeben werden.

## A.1. Synthese des Decarboxyrhodamin B

Die Darstellung von Decarboxyrhodamin B ist eine zweistufige Synthese.

In der ersten Stufe (nach [56]) wird *m*-Aminophenol mit Iodethan alkyliert.



**Abbildung A.1.:** Synthese von *m*-(Diethylamino)-phenol.

Es wird ein Äquivalent *m*-Aminophenol in 5 ml Dimethylformamid (DMF) gelöst. Anschließend werden zwei Äquivalente Kaliumcarbonat (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) und zwei Äquivalente Iodethan zugegeben. Die Lösung wird unter Rückfluss für 20 Stunden bei 100 °C gerührt. Anschließend wird das Synthesegemisch mit 10 ml Wasser (pro Äquivalent *m*-Aminophenol) versetzt und die organische Phase drei mal mit je 30 ml (pro Äquivalent *m*-Aminophenol) Diethylether abgetrennt.

Das *m*-(Diethylamino)-phenol wird als bräunliche Flüssigkeit erhalten und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Die zweite Stufe der Synthese wird nach [57] durchgeführt:

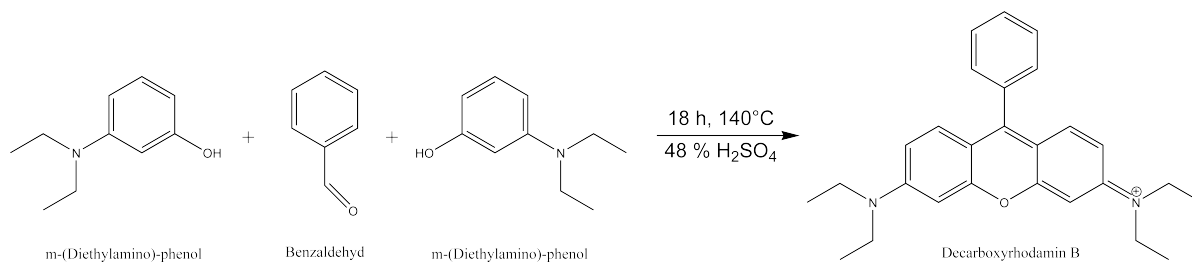


Abbildung A.2.: Synthese von Decarboxyrhodamin B.

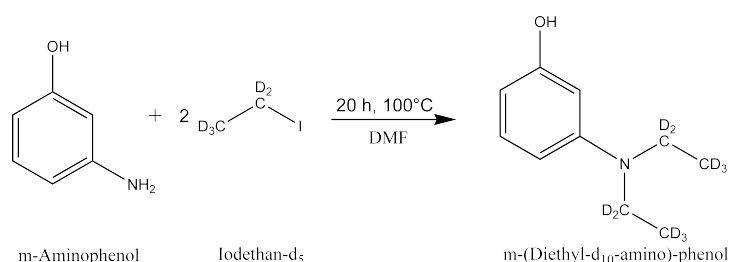
Es werden zwei Äquivalente *m*-(Diethylamino)-phenol mit einem Äquivalent Benzaldehyd gemischt. Diese Mischung wird anschließend mit einer Lösung aus H<sub>2</sub>O und 96 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Verhältnis 2:1 versetzt. Hierbei werden 0.06 Äquivalente H<sub>2</sub>O und 0.03 Äquivalente H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eingesetzt. Die entstandene Mischung wird unter Rückfluss für 18 Stunden bei 140 °C gerührt. Anschließend wird mit NaOH neutralisiert und der Rückstand filtriert. Der Rückstand wird drei mal mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Es wird ein violetter Feststoff erhalten. Um zu überprüfen, ob das Decarboxyrhodamin B erfolgreich synthetisiert wurde, wurde ein hochauflösendes Massenspektrum mittels einer FT-ICR-Massenspektrometer aufgenommen. Der Molekülpeak trat bei einer Masse von 399.243 Da (theoretisch: 399.2431 Da) auf.

## A.2. Synthese von Rhodamin B-d<sub>20</sub>

Die Synthese des Rhodamin B-d<sub>20</sub> erfolgt, analog zur Synthese des Decarboxyrhodamin B, in zwei Stufen.

In der ersten Stufe (nach [56]) wird *m*-Aminophenol mit Iodethan-d<sub>5</sub> alkyliert.

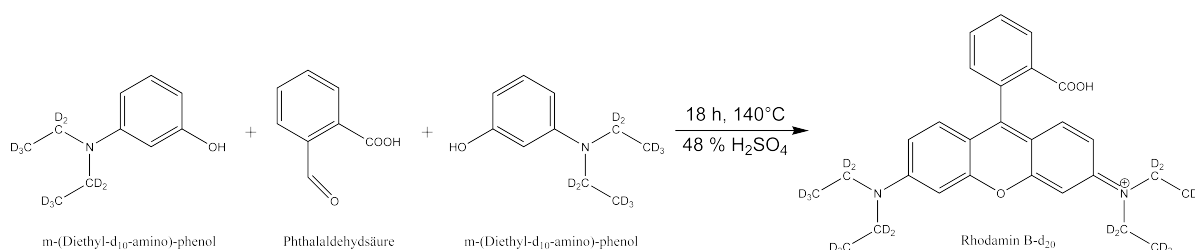
Es wird ein Äquivalent *m*-Aminophenol in wenig Dimethylformamid (DMF) gelöst. Anschließend werden zwei Äquivalente Kaliumcarbonat (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) und zwei Äquivalente Iodethan-d<sub>5</sub> zugegeben. Die Lösung wird unter Rückfluss für 20 Stunden bei 100 °C gerührt. Anschließend wird das Synthesegemisch mit 10 ml Wasser versetzt und die organische Phase drei mal mit je 30 ml Diethylether abgetrennt.



**Abbildung A.3.:** Synthese von *m*-(Diethyl-d<sub>10</sub>-amino)-phenol.

Das *m*-(Diethyl-d<sub>10</sub>-amino)-phenol bräunliche Flüssigkeit erhalten und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Die zweite Stufe der Synthese wird nach [57] durchgeführt:



**Abbildung A.4.:** Synthese von Rhodamin B-d<sub>20</sub>.

Es werden zwei Äquivalente *m*-(Diethyl-d<sub>10</sub>-amino)-phenol mit einem Äquivalent Phthalaldehydsäure gemischt. Diese Mischung wird anschließend mit einer Lösung aus H<sub>2</sub>O und 96 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Verhältnis 2:1 versetzt. Hierbei werden 0.06 Äquivalente H<sub>2</sub>O und 0.03 Äquivalente H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eingesetzt. Die entstandene Mischung wird unter Rückfluss für 18 Stunden bei 140 °C gerührt. Anschließend wird mit NaOH neutralisiert und der Rückstand filtriert. Der Rückstand wird drei mal mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Es wird ein violetter Feststoff erhalten. Für das Rhodamin B-d<sub>20</sub> wurde mittels eines FT-ICR-Massenspektrometers geprüft ob die Synthese erfolgreich verlaufen ist. Es wurde ein Signal bei 463.359 Da (theoretisch: 463.3585 Da) gefunden.

### A.3. Synthese der Diethylaminoanthracene

Die Synthese des 2-(Diethylamino)-anthracen wurde nach einer Vorschrift aus [56] durchgeführt.

Es wurden 0.30 g (1.55 mmol) 2-Aminoanthracen in einem 50 ml Rundkolben in 10 ml Dimethylformamid (DMF) gelöst. Anschließend wurden 0.50 g (3.62 mmol) Kaliumcarbonat ( $K_2CO_3$ ) und 0.25 ml (3.21 mmol) Iodethan zugegeben. Die Lösung wurde unter Rückfluss für 20 Stunden bei 100 °C gerührt. Anschließend wurde das Synthesegemisch mit 10 ml Wasser versetzt und die organische Phase drei mal mit je 30 ml Diethylether abgetrennt.

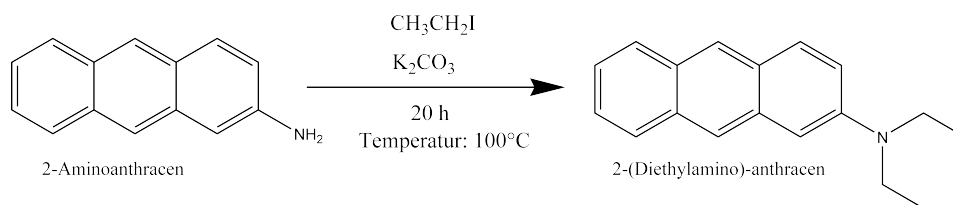
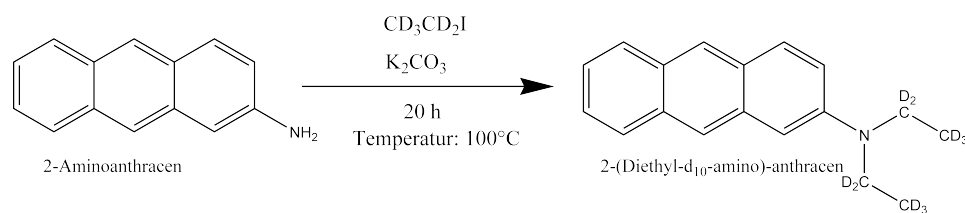


Abbildung A.5.: Synthese von 2-(Diethylamino)-anthracen.

Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Es wurden 0.27 g eines olivfarbenen Feststoffes erhalten, der unter Vakuum im Exsikkator weiter getrocknet wurde. Um den Erfolg der Synthese zu überprüfen wurde vom Produkt ein hochauflösendes Massenspektrum an einem FT-ICR-Massenspektrometer aufgenommen. Es wurde ein Signal bei 250.159 Da (theoretisch: 249.1517 Da) gefunden. Die um einen Dalton höhere Masse ergibt sich daraus, dass nach ESI am ICR das  $MH^+$  (theoretisch: 250.1596 Da) und nicht das  $M^+$  beobachtet wird.

Die Synthese des 2-(Diethyl-d<sub>10</sub>amino)-anthracen wurde analog nach einer Vorschrift aus [56] durchgeführt.

Es wurden 0.30 g (1.55 mmol) 2-Aminoanthracen in einem 50 ml Rundkolben in 10 ml Dimethylformamid (DMF) gelöst. Anschließend wurden 0.50 g (3.62 mmol) Kaliumcarbonat ( $K_2CO_3$ ) und 0.25 ml (3.13 mmol) Iodethan-d<sub>5</sub> zugegeben. Die Lösung wurde unter Rückfluss für 20 Stunden bei 100 °C gerührt. Anschließend wurde das Synthesegemisch mit 10 ml Wasser versetzt und die organische Phase drei mal mit je 30 ml Diethylether abgetrennt.



**Abbildung A.6.:** Synthese von 2-(Diethyl-d<sub>10</sub>-amino)-anthracen.

Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Es wurden 0.38 g eines olivfarbenen Feststoffes erhalten, der unter Vakuum im Exsikkator weiter getrocknet wurde. Die Synthese des 2-(Diethyl-d<sub>10</sub>-amino)-anthracen wurde ebenfalls mittels eines hochauflösenden FT-ICR-Massenspektrometers überprüft. Es trat ein Signal bei 260.222 Da auf, welches dem protonierten Molekülion (theoretisch: 260.2223 Da) entspricht.

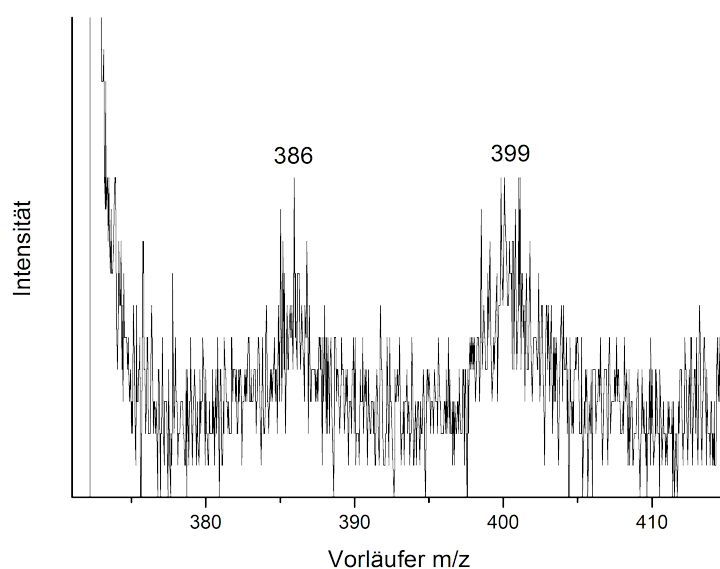
# B. Anhang

## B.1. Rhodamine

### B.1.1. Spektren von Decarboxyrhodamin B

In Abbildung B.1 ist das Vorläuferspektrum des  $m/z$  371 zu sehen. Aufgrund der geringen Intensität des Signals ist das Spektrum stark verrauscht. Es konnten trotzdem klar zwei Vorläufer zugeordnet werden. Zum einen ist dies das  $M^+$  mit  $m/z$  399, das 28 Da ( $C_2H_4$ ) verliert. Zum anderen tritt das  $m/z$  386 auf, das über den Verlust von 15 Da ( $CH_3$ ) zum  $m/z$  371 reagiert.

Das Fragmentspektrum vom  $m/z$  371 in Abbildung B.2 gleicht nahezu vollständig dem des  $m/z$  399. Einzig die Intensitätsverteilung unterscheidet sich etwas. Auch hier tritt



**Abbildung B.1.:** B<sup>2</sup>E-Vorläuferspektrum des Decarboxyrhodamin B-Fragments bei  $m/z$  371.





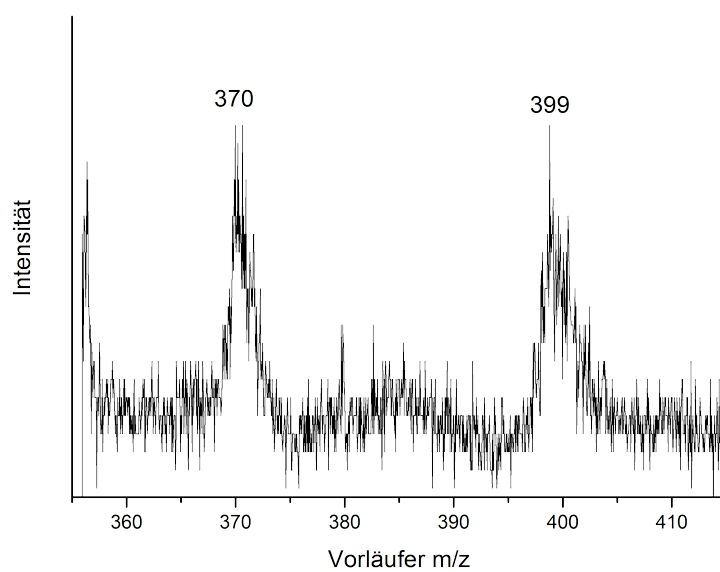


Abbildung B.3.: B<sup>2</sup>E-Vorläuferspektrum des Decarboxyrhodamin B-Fragments bei m/z 355.

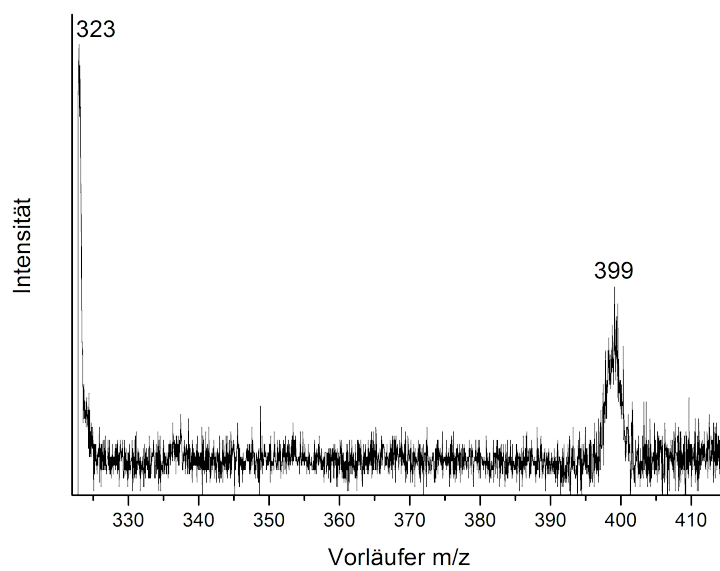


Abbildung B.4.: B<sup>2</sup>E-Vorläuferspektrum des Decarboxyrhodamin B-Fragments bei m/z 322.



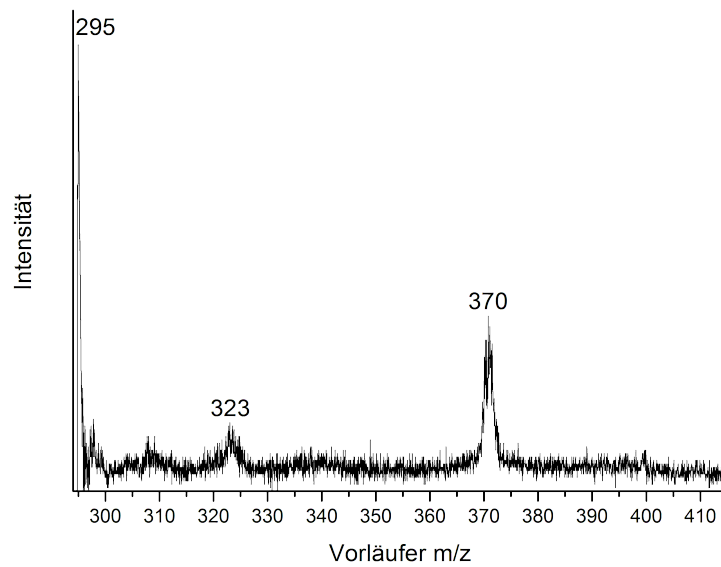


Abbildung B.6.: B<sup>2</sup>E-Vorläuferspektrum des Decarboxyrhodamin B-Fragments bei m/z 294.

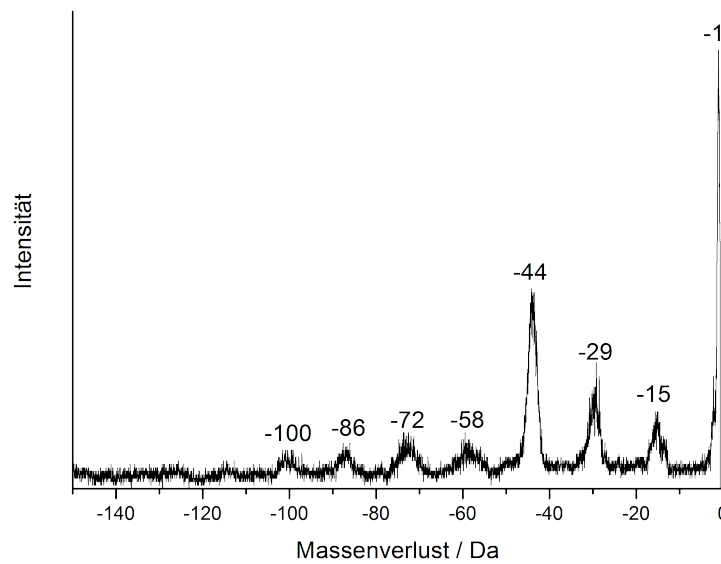
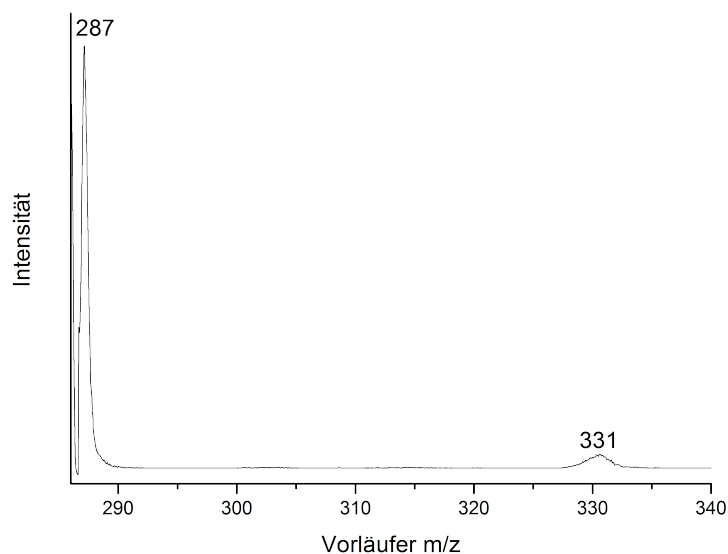


Abbildung B.7.: MIKE-Spektrum des Decarboxyrhodamin B-Fragments bei m/z 294.



**Abbildung B.8.:** B<sup>2</sup>E-Vorläuferspektrum des Rhodamin 110 m/z 286.

Im Fragmentationenspektrum abgebildet in Abb.: B.7 treten acht Fragmente auf. Den vorherrschenden Prozess stellt der Verlust eines Wasserstoffatoms (1 Da) dar. Mit ungefähr halb so großer Intensität folgt die Abspaltung von 44 Da (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>). Weitere Abspaltungen sind der Verlust von 15 Da (CH<sub>3</sub>), 29 Da (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 58 Da (Abspaltung von 30 Da (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) und 28 Da (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) oder der doppelte Verlust von 29 Da (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) oder von C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>N), 72 Da (gesamte Diethylaminoseitengruppe(C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>N)), 86 Da (Verlust von zweimal 29 Da (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) und einmal 28 Da (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) oder Abspaltung von 58 Da (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> oder C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>N) und von 28 Da (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)) und 100 Da (Verlust der Diethylaminoseitengruppe (72 Da) und von 28 Da (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)).

### B.1.2. Spektren von Rhodamin 110

Im B<sup>2</sup>E-Spektrum vom m/z 285 (Abb.: B.9) werden zwei Vorläufer beobachtet. Zum einen das m/z 286, das über die Abspaltung eines Wasserstoffatoms zum m/z 285 zerfällt. Zum anderen tritt mit deutlich geringerer Intensität das m/z 330 als Vorläufer auf, welches das m/z 285 über den Verlust der Carboxylgruppe (COOH) bildet. Wie beim vorher gezeigten Vorläuferspektrum des m/z 286 fällt auch hier das starke „linkstailing“ des Vorläuferpeaks beim m/z 330 auf. Dies deutet ebenfalls auf einen weiteren, um 44 Da schwereren Vorläufer hin. Auch hier wird vermutlich die Intensität des m/z 329 so gering sein, dass kein klares Maximum im Spektrum ausgebildet wird.

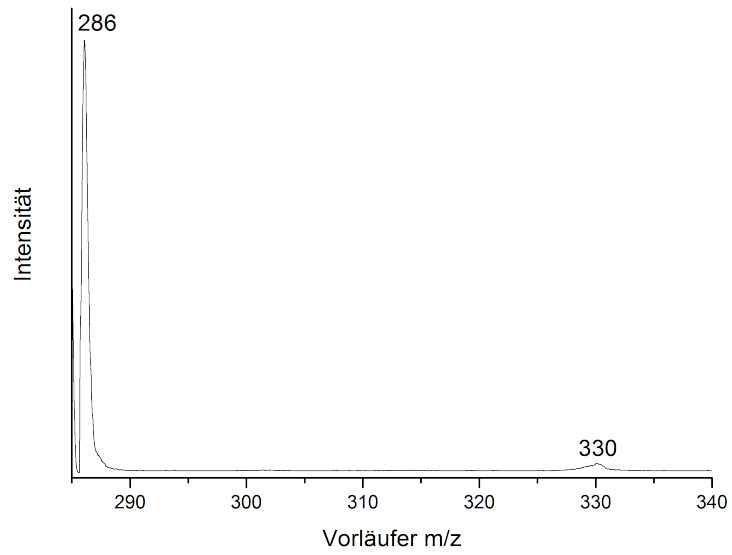


Abbildung B.9.: B<sup>2</sup>E-Vorläuferspektrum des Rhodamin 110 m/z 285.

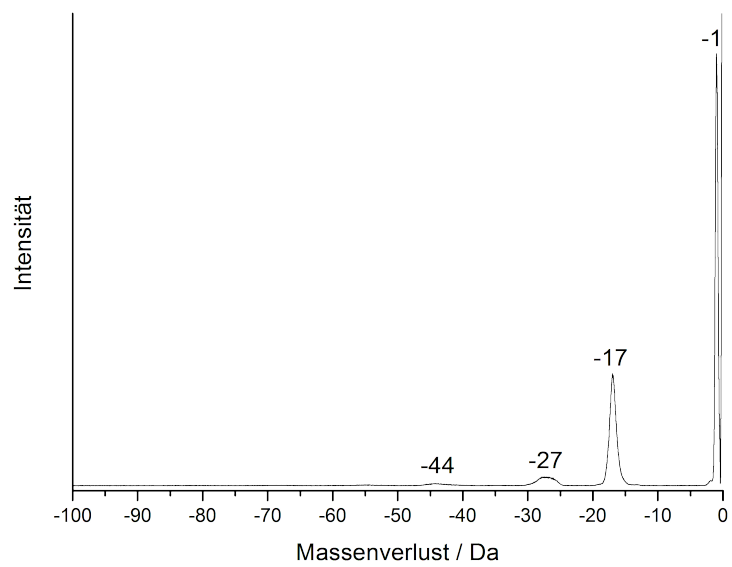
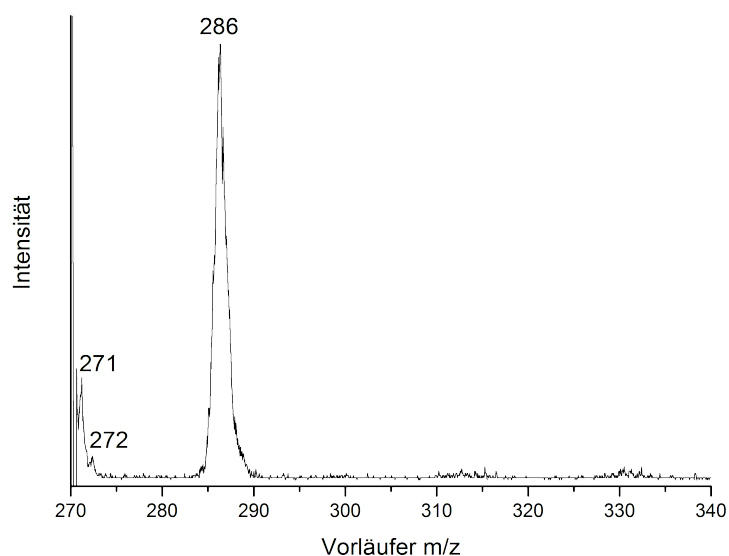


Abbildung B.10.: MIKE-Spektrum des Rhodamin 110-Fragments bei m/z 285.



**Abbildung B.11.:** B<sup>2</sup>E-Vorläuferspektrum des Rhodamin 110 m/z 270.

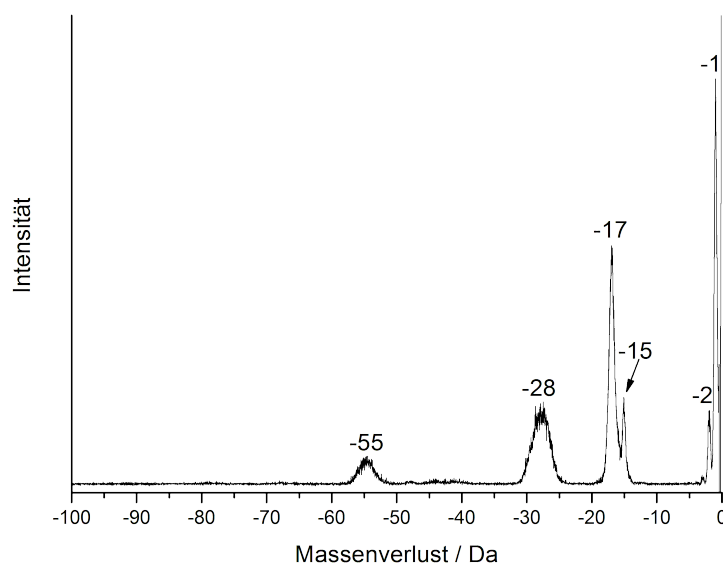
In Abbildung B.10 ist das Fragmentspektrum des m/z 285 zu sehen, das vier Abspaltungen mit absteigender Intensität zeigt. Mit der größten Intensität tritt der Verlust eines Wasserstoffatoms auf (1 Da). Weiterhin treten die Abspaltungen von 17 Da (NH<sub>3</sub>), 27 Da (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub> oder HCN) und mit sehr geringer Intensität 44 Da (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) auf. Beachtenswert ist hier insbesondere die Abspaltung von 44 Da, da diese nicht erwartet worden ist. Hierbei kann es sich nicht um eine Abspaltung von CO<sub>2</sub> handeln, da die Carboxylgruppe schon abgespalten wurde. Es könnte sich zudem um die Abspaltung von C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> aus dem Ringsystem handeln. Dies erfordert allerdings eine Vielzahl von Umlagerungen und ist deshalb unwahrscheinlich. Die plausibelste Erklärung für den Verlust von 44 Da stellt die Abspaltung von NH<sub>3</sub> (17 Da) und HCN (27 Da) dar. Beide Moleküle können aus den Aminogruppen gebildet werden und treten auch einzeln im Spektrum auf.

Das m/z 270 zeigt in Abb.: B.11 drei Vorläufer. Mit der größten Intensität tritt das m/z 286 auf, das 14 Da (CH<sub>2</sub>) abspalten muss, um zum m/z 270 zu reagieren. Mit geringeren Intensitäten werden zudem m/z 272 (Verlust von 2 Da, elementarer Wasserstoff) und m/z 271 (Verlust von 1 Da, ein Wasserstoffatom) beobachtet.

Das MIKE-Spektrum des m/z 270 in Abbildung B.12 zeigt sechs Abspaltungen. Mit nahezu gleicher Intensität treten der Verlust eines Wasserstoffatoms (1 Da) und die Abspaltung von 17 Da (NH<sub>3</sub>) auf. Mit geringerer Intensität werden die Abspaltung von elementarem Wasserstoff (2 Da), der Verlust von 28 Da (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CO) die Abspaltung von







**Abbildung B.14.:** MIKE-Spektrum des Rhodamin 110-Fragments bei  $m/z$  268.

Abspaltung eines Ammoniakmoleküls (17 Da,  $\text{NH}_3$ ) beobachtet. Des Weiteren tritt die Abspaltung von elementarem Wasserstoff (2 Da) und drei weiteren Fragmenten aus dem Ringsystem auf. Die drei Fragmente aus dem Ringsystem sind: Abspaltung von 15 Da ( $\text{CH}_3$ ), Verlust von 28 Da ( $\text{C}_2\text{H}_4$ , CO) und Abspaltung von 55 Da ( $\text{C}_4\text{H}_7$  oder Abspaltung von  $\text{C}_2\text{H}_4$  bzw. CO und  $\text{C}_2\text{H}_3$  bzw. HCN). Für die Abspaltung von 15 Da wäre auch der Verlust von NH denkbar, allerdings erscheint dies aufgrund des doppelt radikalischen Charakters des NH als noch unwahrscheinlicher als die Abspaltung von  $\text{CH}_3$  aus dem Ringsystem.

Das Spektrum in Abb.: B.15 zeigt die Vorläufer des  $m/z$  257 Fragments von Rhodamin 110. Das  $m/z$  257 wird hauptsächlich durch Verlust von 28 Da ( $\text{C}_2\text{H}_4$ , CO) aus dem  $m/z$  285 gebildet. Zudem zerfällt das  $m/z$  258 durch Verlust eines Wasserstoffatoms (1 Da) ebenfalls zum  $m/z$  257. Weiterhin tritt das  $m/z$  273 als Vorläufer auf, der über die Abspaltung von 16 Da ( $\text{CH}_4$ ) das  $m/z$  257 bildet.

Das MIKE-Spektrum in B.16 zeigt mit höchster Intensität die Abspaltung eines Wasserstoffatoms (1 Da). Mit deutlich geringeren Intensitäten treten der Verlust von 17 Da ( $\text{NH}_3$ ), 28 Da ( $\text{C}_2\text{H}_4$ , CO) und 55 Da ( $\text{C}_4\text{H}_7$  oder Abspaltung von CO und HCN) auf. Weiterhin ist im Spektrum der Verlust von 13 Da zu beobachten. Für diesen Verlust kommt nur CH in Frage, für dessen Auftreten werden die schlechten Druckverhältnisse im zweiten feldfreien Raum verantwortlich gemacht. Zwischen den Verlusten von 13 Da

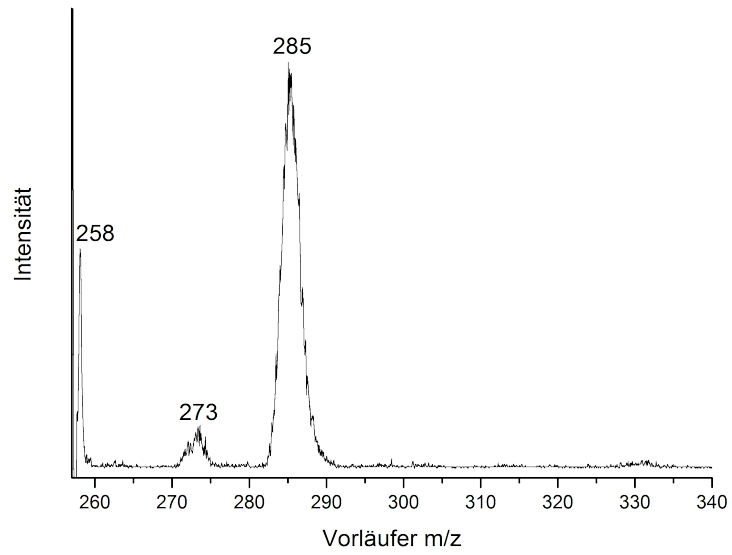


Abbildung B.15.: B<sup>2</sup>E-Vorläuferspektrum des Rhodamin 110 m/z 257.

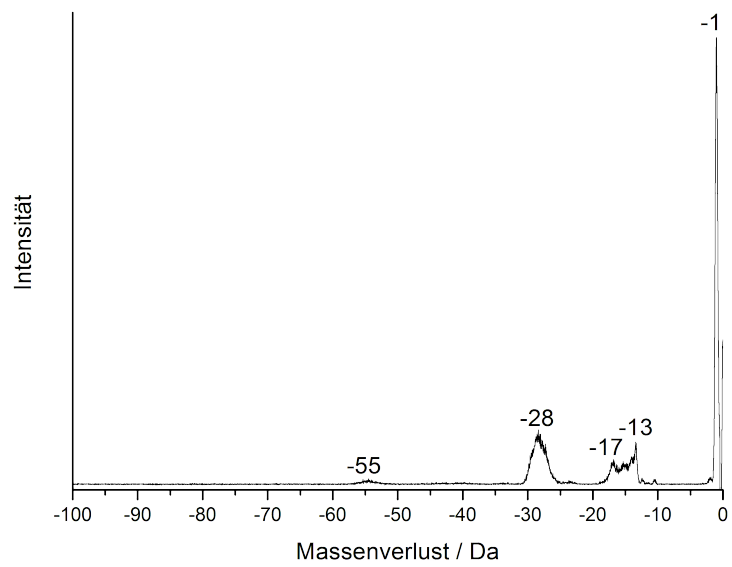


Abbildung B.16.: MIKE-Spektrum des Rhodamin 110-Fragments bei m/z 257.

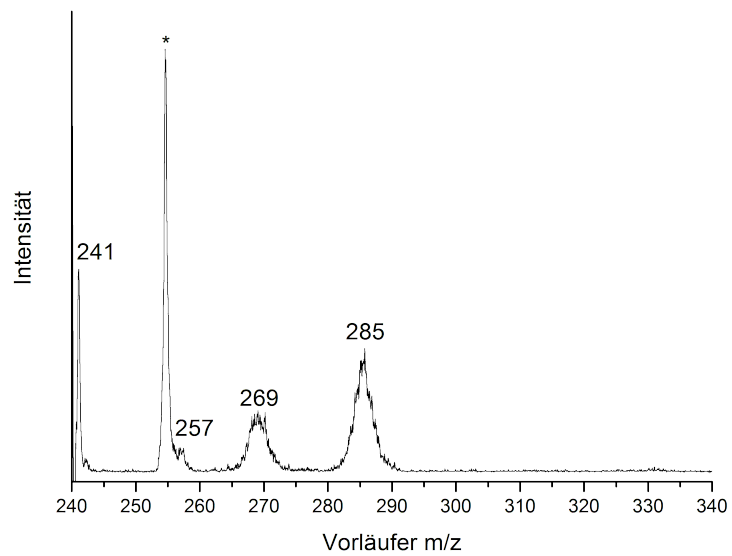


Abbildung B.17.: B<sup>2</sup>E-Vorläuferspektrum des Rhodamin 110 m/z 240.

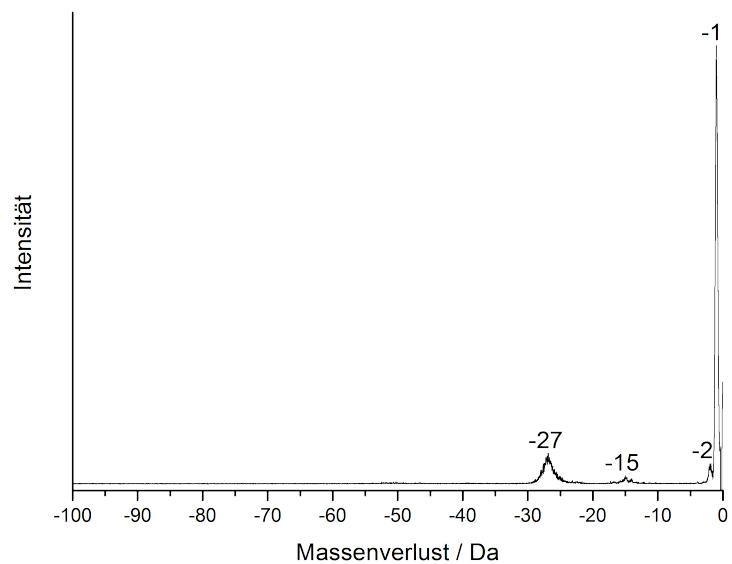
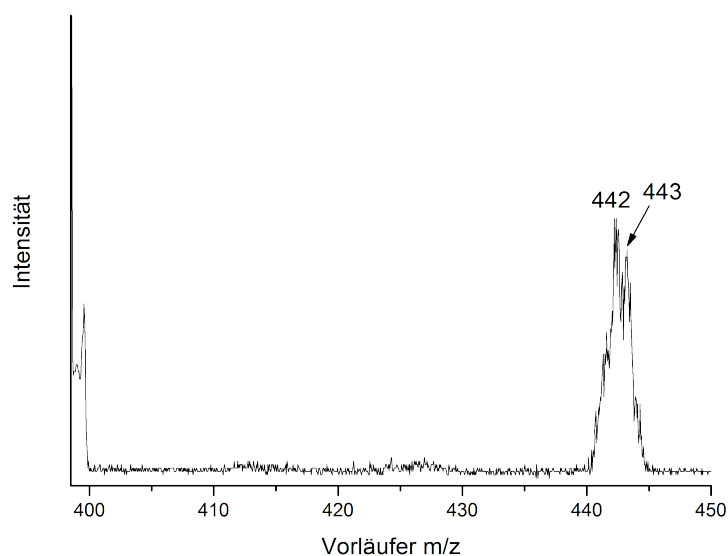


Abbildung B.18.: MIKE-Spektrum des Rhodamin 110-Fragments bei m/z 240.

und 17 Da treten mit großer Wahrscheinlichkeit die Abspaltungen von 15 Da und von 14 Da auf, die im Spektrum nicht gelabelt wurden. Diese Abspaltungen sind allerdings recht deutlich zu erkennen und erklären auch die ungewöhnliche Peakform zwischen 13 Da und 17 Da, da die Peaks aufgrund ihrer Breite nicht getrennt dargestellt werden können.



**Abbildung B.19.:** B<sup>2</sup>E-Vorläuferspektrum des Rhodamin B-Fragments bei m/z 398.

Das B<sup>2</sup>E-Spektrum vom m/z 240 (Abb.: B.17) zeigt vier Vorläufer, die das m/z 240 bilden. Diese sind m/z 241 (verliert 1 Da, ein Wasserstoffatom), m/z 257 (verliert 17 Da, Ammoniak (NH<sub>3</sub>)), m/z 269 (verliert 29 Da, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) und m/z 285 (Verlust von 17 Da (NH<sub>3</sub>) und 28 Da (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)). Der mit „\*“ gekennzeichnete Peak liegt auf einem nicht erklärbaren Masse-zu-Ladungs-Verhältnis bei m/z 254.6 und wird somit als Artefakt behandelt. In Abbildung B.18 ist das MIKE-Spektrum des m/z 240 zu sehen. Es zeigt vier Abspaltungen, wovon die Abspaltung eines Wasserstoffatoms (1 Da) die größte Intensität besitzt. Des Weiteren treten die Abspaltung von elementarem Wasserstoff (2 Da), von 15 Da (CH<sub>3</sub>) und 27 Da (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub> oder HCN) auf.

Beim Vergleich der MIKE-Spektren des Rhodamin 110 untereinander fällt insbesondere auf, dass der Verlust eines Wasserstoffatoms in jedem MIKE-Spektrum, außer im Spektrum des [M-H]<sup>+•</sup>, die höchste Intensität besitzt. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass die Abspaltung eines Wasserstoffatoms günstiger ist als Abspaltungen aus dem Ringsystem, da aufgrund der fehlenden Seitenketten ein weiterer Radikalverlust zur Stabilisierung des Systems führt.

### B.1.3. Spektren von Rhodamin B

Das Fragment mit m/z 397, das im EI-Massenspektrum die höchste Intensität aufweist, entsteht laut Abb.: B.19 fast ausschließlich aus dem Vorläufer mit m/z 443. Das Auf-

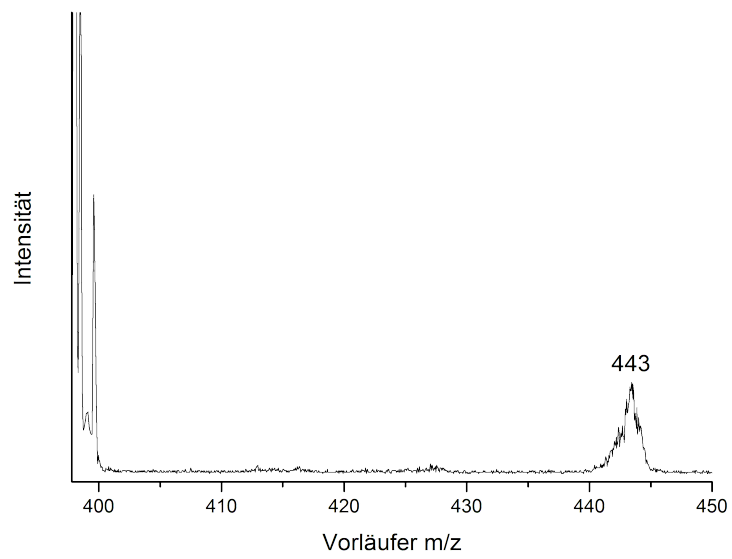


Abbildung B.20.: B<sup>2</sup>E-Vorläuferspektrum des Rhodamin B-Fragments bei m/z 397.

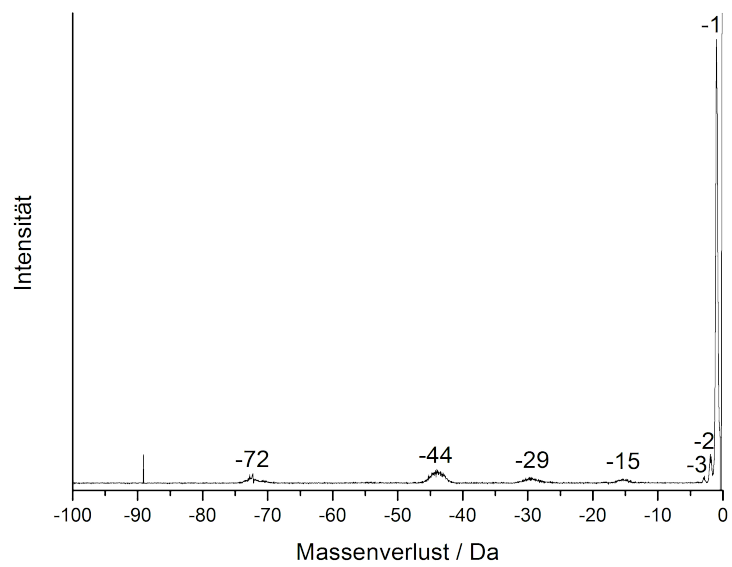
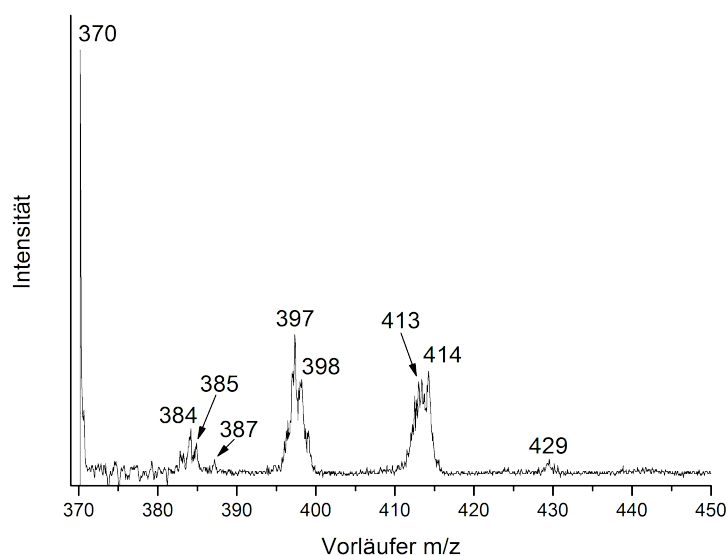


Abbildung B.21.: MIKE-Spektrum des Rhodamin B-Fragments bei m/z 397.



**Abbildung B.22.:** B<sup>2</sup>E-Vorläuferspektrum des Rhodamin B-Fragments bei m/z 369.

treten des Vorläufers mit m/z 443 ist deshalb so bemerkenswert, weil dieser im EI-Massenspektrum nur mit geringer Intensität beobachtet wird. Das m/z 443 kann zu m/z 397 über zwei Wege zerfallen. Zum einen durch Abspaltung von elementarem Wasserstoff (H<sub>2</sub>) und 44 Da (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, CO<sub>2</sub>), zum anderen durch Abspaltung von CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Die beiden großen Signale am Anfang des Spektrums zwischen m/z 398 und m/z 400 liegen auf den Massewerten von m/z 398.5 und m/z 399.6 und sind vermutlich Artefakte.

Abbildung B.21 zeigt das MIKE-Spektrum des m/z 397. Auch hier stellt die Abspaltung eines Wasserstoffatoms den Hauptprozess dar. Zudem werden elementarer Wasserstoff (H<sub>2</sub>, 2 Da) und die Kombination aus elementarem Wasserstoff und einem Wasserstoffatom (3 Da) abgespalten. Neben den Wasserstoffabspaltungen werden vier weitere Fragmente beobachtet. Dies sind die radikalischen Abspaltungen von 15 Da (CH<sub>3</sub>), von 29 Da (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) und von 72 Da (die gesamte Diethylaminoseitengruppe oder 44 Da und 28 Da (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> oder CO<sub>2</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)). Weiterhin ist die Abspaltung von 44 Da (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, CO<sub>2</sub>) zu erwähnen.

Das Vorläuferspektrum von m/z 369 (Abb.: B.22) zeigt ungewöhnlich viele Signale, wenn auch einige mit sehr geringer Intensität. Hauptsächlich wird m/z 369 durch Verlust eines Wasserstoffatoms aus dem m/z 370 gebildet. Der Vorläufer mit der zweithöchsten Intensität ist das m/z 397, das durch Abspaltung von 28 Da (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, oder CO) zum m/z 369 zerfallen kann. Mit nahezu gleicher Intensität treten die Vorläufer m/z 398,

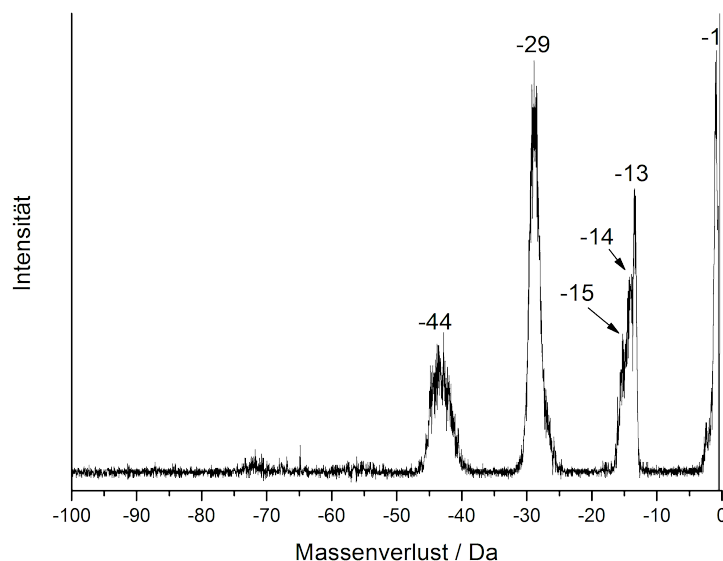


Abbildung B.23.: MIKE-Spektrum des Rhodamin B-Fragments bei  $m/z$  369.

$m/z$  413 und  $m/z$  414 auf. Ersteres kann über Abspaltung von 29 Da ( $C_2H_5$ ) zum  $m/z$  369 zerfallen, die anderen beiden durch Verlust von 44 Da ( $C_3H_8$ ,  $CO_2$ ) bzw. 45 Da ( $COOH$ ). Mit sehr niedriger Intensität treten die Vorläufer  $m/z$  384 (verliert 15 Da,  $CH_3$ ),  $m/z$  385 (verliert 16 Da,  $CH_4$ ),  $m/z$  387 (verliert 18 Da,  $H_2O$ ) und  $m/z$  429 (verliert 60 Da, evtl.  $CH_4$  und  $C_3H_8$  bzw.  $CO_2$ ) auf.

Das MIKE-Spektrum von  $m/z$  369 in Abbildung B.23 zeigt als Hauptprozess den Verlust von 29 Da ( $C_2H_5$ ). Mit zweithöchster Intensität tritt der Verlust eines Wasserstoffatoms auf. Des Weiteren sind Abspaltungen von 15 Da ( $CH_3$ ) und 44 Da ( $C_3H_8$ ,  $CO_2$ ) zu beobachten. Die beobachteten Abspaltungen von 13 Da und 14 Da werden vermutlich aufgrund von stoßaktivierten Ionen beobachtet. Dass solche doch eher ungewöhnlichen Fragmente in MIKE-Spektren auftreten, ist aus Spektren, bei denen eine Stoßaktivierung stattfindet, bekannt. Das Auftreten dieser Fragmente wird hier auf schlechte Druckverhältnisse im zweiten feldfreien Raum zurückgeführt.

In Abbildung B.24 ist das Vorläuferspektrum für  $m/z$  367 gezeigt. Dieses zeigt  $m/z$  396 als den Vorläufer mit der höchsten Intensität. Dieser zerfällt über die Abspaltung von 29 Da ( $C_2H_5$ ) zum  $m/z$  367. Mit zweithöchster Intensität tritt  $m/z$  412 auf, das über den Verlust von 45 Da ( $COOH$  oder  $CO_2/C_3H_8 + H$ ) das  $m/z$  367 bildet. Weitere Vorläufer in absteigender Intensität sind  $m/z$  395,  $m/z$  411 und  $m/z$  382. Ersterer zerfällt durch

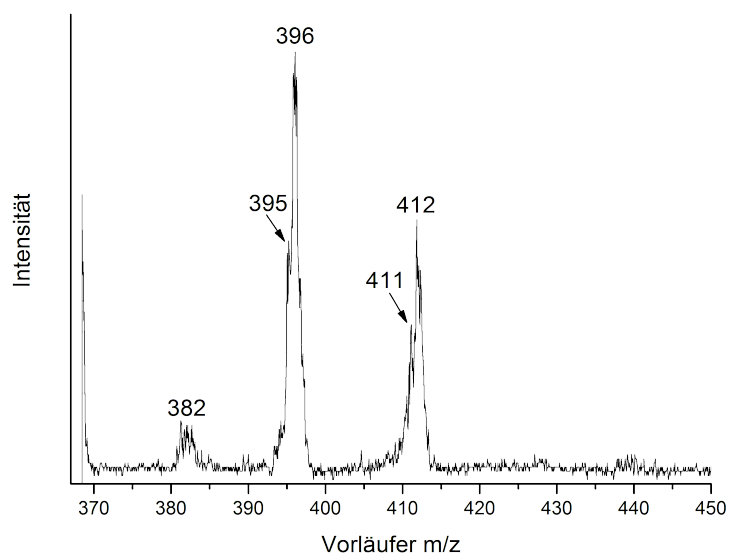


Abbildung B.24.: B<sup>2</sup>E-Vorläuferspektrum des Rhodamin B-Fragments bei m/z 367.

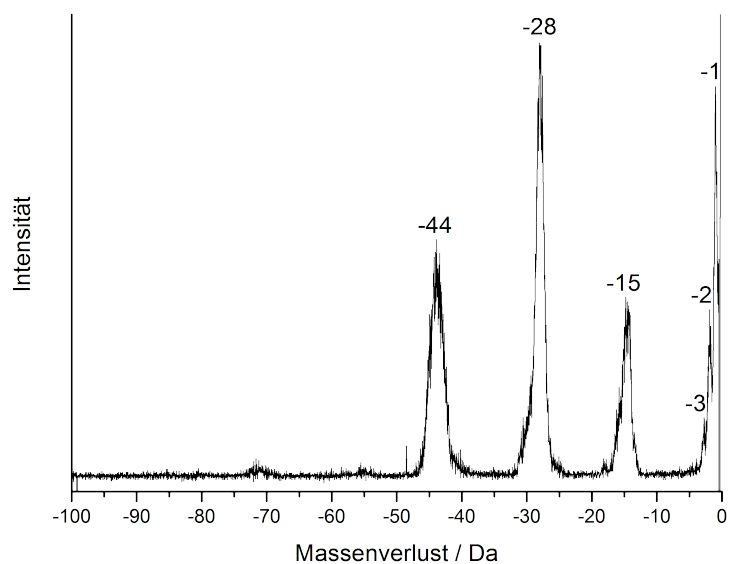
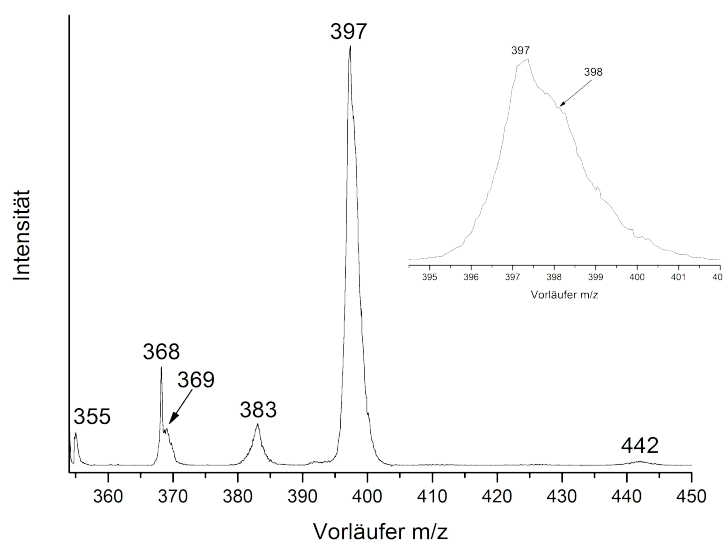


Abbildung B.25.: MIKE-Spektrum des Rhodamin B-Fragments bei m/z 367.





**Abbildung B.26.:** B<sup>2</sup>E-Vorläuferspektrum des Rhodamin B-Fragments bei m/z 354 mit Vergrößerung des Peaks bei m/z = 397.

Abspaltung von 28 Da ( $C_2H_4$ ) zum m/z 367, die letzteren spalten 44 Da ( $C_3H_8$ ,  $CO_2$ ) bzw. 15 Da ( $CH_3$ ) ab.

Der metastabile Zerfall von m/z 367 (Abb.: B.25) zeigt als Hauptprozess den Verlust von 28 Da ( $C_2H_4$ ). Die Abspaltung eines Wasserstoffatoms stellt den zweithäufigsten Prozess dar. Weiterhin werden 44 Da ( $C_3H_8$ ,  $CO_2$ ) und 15 Da ( $CH_3$ ) abgespalten. Zudem sind noch die Verluste von 3 Da ( $H_2$  und H) und elementarem Wasserstoff zu beobachten.

Im EI-Massenspektrum tritt mit vierthöchster Intensität das Fragment mit m/z 353 auf. Dies entsteht laut dem Spektrum in Abbildung B.27 hauptsächlich durch Verlust von 44 Da ( $C_3H_8$  oder  $CO_2$ ) aus dem m/z 397, welches das höchste Signal im Massenspektrum darstellt. Das m/z 398 stellt den Peak mit zweitgrößter Intensität, das durch Verlust von 45 Da ( $COOH$  oder  $C_3H_8$  bzw.  $CO_2$  und einem Wasserstoffatom (H)) zum m/z 353 zerfallen kann. Mit niedrigeren Intensitäten treten die Vorläufer m/z 383, m/z 369 und m/z 368 auf. Durch Abspaltung von 30 Da, zweimal  $CH_3$  oder  $C_2H_6$ , kann m/z 353 aus dem m/z 383 gebildet werden. Aus dem m/z 369 und dem m/z 368 ist eine Bildung von m/z 353 durch Verlust von 16 Da ( $CH_4$ ), beziehungsweise 15 Da ( $CH_3$ ), möglich. Eine direkte Bildung durch Verlust von 89 Da aus dem  $[M-H]^+$  kann nicht beobachtet werden.

Das MIKE-Spektrum von m/z 353 in Abb.: B.28 zeigt als Hauptprozess den Verlust eines Wasserstoffatoms. Mit nur etwas geringerer Intensität tritt die Abspaltung von

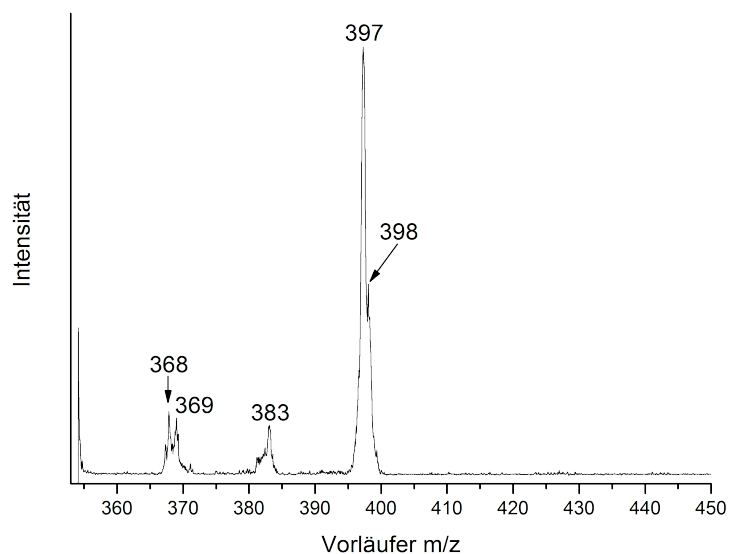


Abbildung B.27.: B<sup>2</sup>E-Vorläuferspektrum des Rhodamin B-Fragments bei m/z 353.

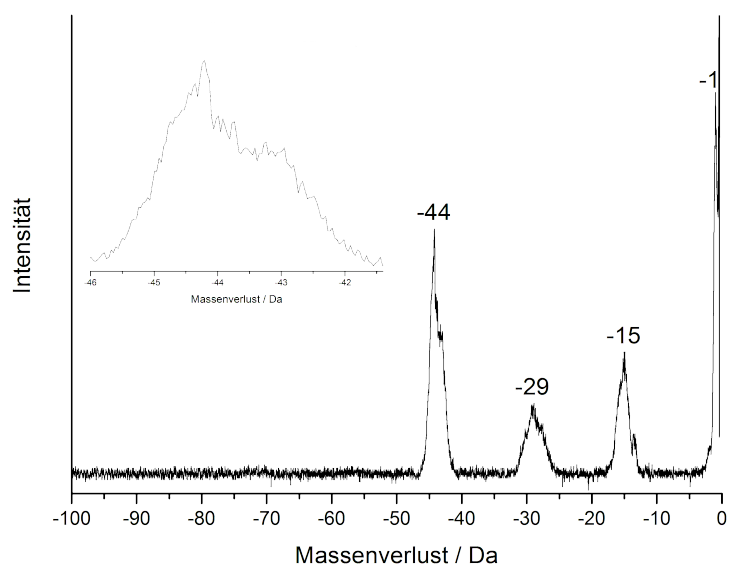


Abbildung B.28.: MIKE-Spektrum des Rhodamin B-Fragments bei m/z 353 mit Vergrößerung des Peaks der Abspaltung von 44 Da.

44 Da ( $C_3H_8$ ,  $CO_2$ ) auf. Zudem sind die radikalischen Abspaltungen von 15 Da ( $CH_3$ ) und 29 Da ( $C_2H_5$ ) zu beobachten. Der Peak des Verlustes von 44 Da zeigt eine ungewöhnliche Peakform. Bei genauerem Betrachten sieht es so aus, als wenn unter dem gaussförmigen Peak ein *dished-top*-Signal mit niedrigerer Intensität liegen würde, siehe vergrößerten Bereich in Abb.: B.28. Dies wäre möglich, wenn zwei konkurrierende Pro-

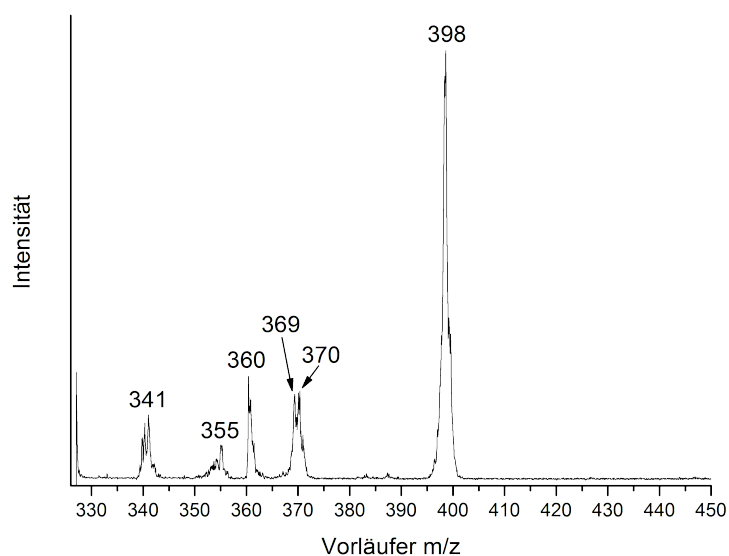


Abbildung B.29.: B<sup>2</sup>E-Vorläuferspektrum des Rhodamin B-Fragments bei m/z 326.

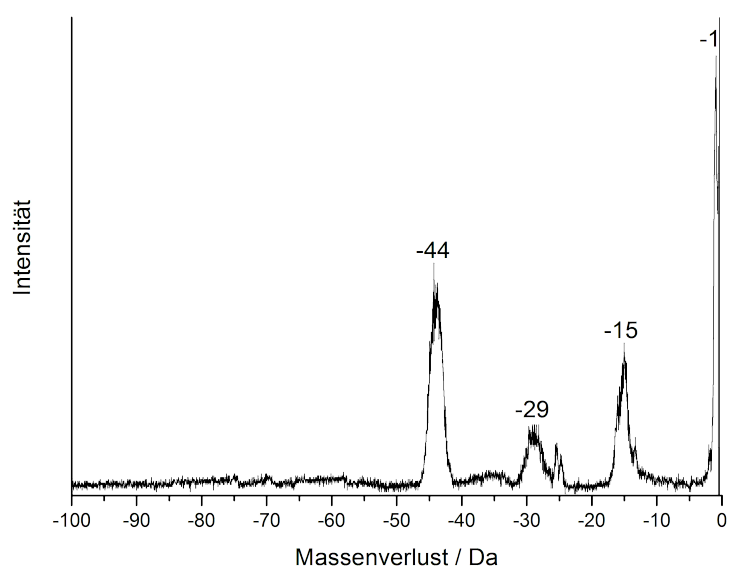
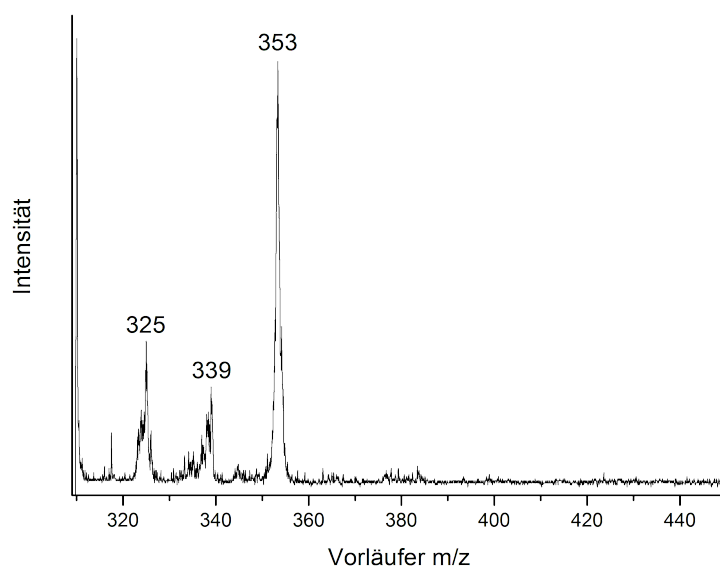


Abbildung B.30.: MIKE-Spektrum des Rhodamin B-Fragments bei m/z 326.

zesse zu einer Abspaltung von 44 Da führen würden. Für Rhodamin B ist dieses sehr wahrscheinlich, da sowohl C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> aus einer der Diethylaminoseitengruppen als auch CO<sub>2</sub> aus der Carboxylgruppe abgespalten werden kann. Das dies hier nach Abspaltung von 90 Da aus dem M<sup>+</sup> zu beobachten ist, deutet auf die Aufrechterhaltung unterschiedlicher Reaktionswege bis zu diesem Zerfallsgrad hin.



**Abbildung B.31.:** B<sup>2</sup>E-Vorläuferspektrum des Rhodamin B-Fragments bei m/z 309.

Das Fragment m/z 326 entsteht hauptsächlich durch Abspaltung von 72 Da (einer kompletten Diethylaminoseitengruppe als Radikal) aus dem m/z 398, wie in [Abbildung B.29](#) zu sehen ist. Zudem treten weitere Vorläufer auf, die alle eine deutlich geringere Intensität aufweisen. Die weiteren Vorläufer sind m/z 370 (verliert 44 Da, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> oder CO<sub>2</sub>), m/z 369 (verliert 43 Da, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> oder C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N), m/z 355 (verliert 29 Da, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) und m/z 341 (verliert 15 Da, CH<sub>3</sub>). Weiterhin tritt m/z 360 als Vorläufer auf, der deshalb heraus sticht, da sich aus diesem nur durch Abspaltungen mehrerer Moleküle das m/z 326 bilden kann. Nominell werden 34 Da verloren, was keiner gängigen Abspaltung entspricht. Es wären allerdings mehrere Kombinationen möglich, über die 34 Da abgespalten werden könnten. Zum einen wäre da die Kombination aus 16 Da (CH<sub>4</sub>) und 18 Da (H<sub>2</sub>O), zum anderen könnten zweimal 16 Da (CH<sub>4</sub>) und elementarer Wasserstoff abgespalten werden. Die erste Kombination erscheint sinnvoller, da eine Abspaltung von drei Molekülen wahrscheinlich energetisch ungünstiger ist als die von zwei Molekülen. Allerdings wird die Carboxylgruppe bis zu diesem Zeitpunkt schon abreagiert sein, wodurch ein Verlust von H<sub>2</sub>O nahezu unmöglich ist, da nur noch das Sauerstoffatom aus dem Ringsystem zur Verfügung steht.

In [Abbildung B.30](#) ist das MIKE-Spektrum vom m/z 326 zu sehen. In diesem ist der Verlust eines Wasserstoffatoms der Hauptprozess. Mit geringeren Intensitäten treten die bekannten Abspaltungen von 44 Da (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, CO<sub>2</sub>), 29 Da (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) und 15 Da (CH<sub>3</sub>) auf.

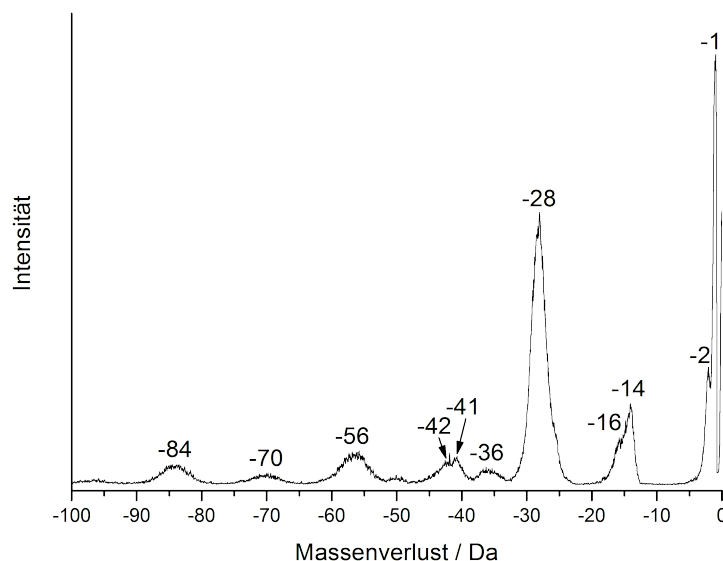


Abbildung B.32.: MIKE-Spektrum des Rhodamin B-Fragments bei  $m/z$  309.

In Abbildung B.31 ist das Vorläuferspektrum vom Fragment  $m/z$  309 zu sehen. Dieses entsteht hauptsächlich aus dem  $m/z$  353, was entspricht einer Abspaltung von 44 Da ( $C_3H_8$ ,  $CO_2$ ) entspricht. Mit deutlich geringerer Intensität treten die Vorläufer  $m/z$  339 (verliert 30 Da,  $C_2H_6$ ) und  $m/z$  325 (verliert 16 Da,  $CH_4$ ) auf.

Das Fragmentspektrum des  $m/z$  309 in Abbildung B.32 zeigt eine ungewöhnlich hohe Anzahl von Fragmenten, die aus dem  $m/z$  309 entstehen. Mit der höchsten Intensität wird die Abspaltung eines Wasserstoffatoms beobachtet. Der Verlust von 28 Da ( $C_2H_4$ ) stellt das zweitintensivste Fragment dar. Die weiteren neun Fragmente werden alle mit deutlich geringerer Intensität gebildet. Zu beobachten sind Abspaltungen von 2 Da (elementarer Wasserstoff,  $H_2$ ), 14 Da ( $CH_2$ ), 16 Da ( $CH_4$ ), 41 Da ( $C_3H_5$ ), 42 Da ( $C_3H_6$ ), 56 Da (doppelter Verlust von  $C_2H_4$ ), 70 Da (komplette Diethylaminoseitengruppe, weniger einem Molekül elementaren Wasserstoff ( $H_2$ ), ( $C_4H_8N$ ), oder 44 Da und 26 Da ( $C_3H_8 + C_2H_2$ )) und 84 Da (dreifacher Verlust von  $C_2H_4$ ). Der Verlust von 36 Da kann nicht sinnvoll erklärt werden und wird deshalb als Artefakt angesehen.

Das Vorläuferspektrum des Fragments mit  $m/z$  296 zeigt in Abbildung B.33 mit der größten Intensität das  $m/z$  309 als Vorläufer. Dies ist insofern ungewöhnlich, da die Massendifferenz nur 13 Da ( $CH$ ) beträgt. Mit der zweithöchsten Intensität tritt  $m/z$  368 (verliert 72 Da, komplette Diethylaminoseitengruppe als Radikal ( $C_4H_{10}N$ ) oder 44 Da und 28 Da ( $C_3H_8 + C_2H_4$  bzw.  $CO$ )) auf. Weitere Vorläufer sind  $m/z$  339 (verliert

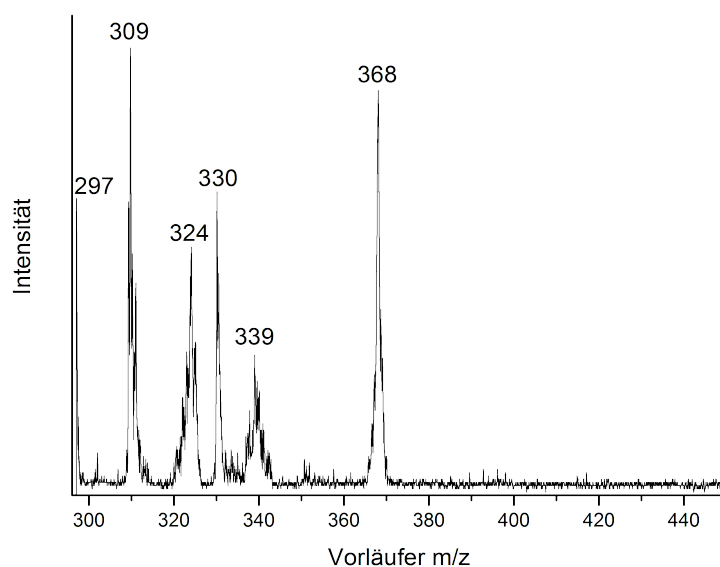


Abbildung B.33.: B<sup>2</sup>E-Vorläuferspektrum des Rhodamin B-Fragments bei m/z 296.

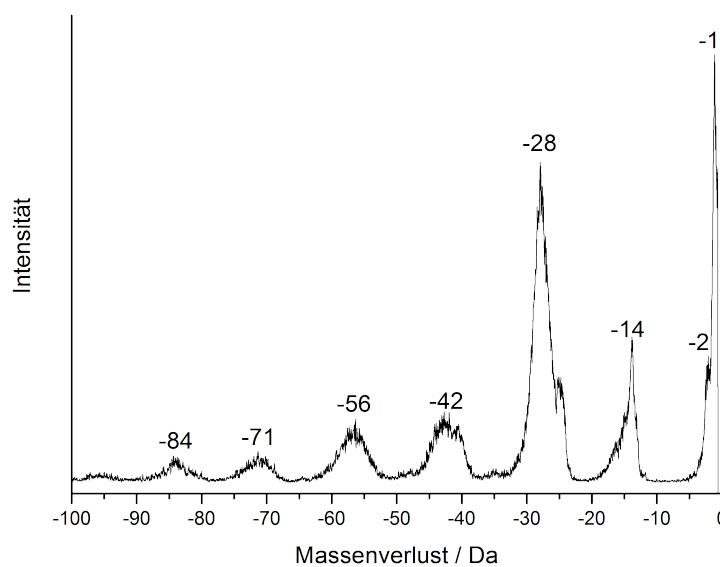


Abbildung B.34.: MIKE-Spektrum des Rhodamin B-Fragments bei m/z 296.

43 Da, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), m/z 330 (verliert 34 Da, eventuell zweimal 16 Da (CH<sub>4</sub>) und elementaren Wasserstoff (H<sub>2</sub>), m/z 324 (verliert 28 Da, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CO) und m/z 297 (verliert ein Wasserstoffatom).

Das MIKE-Spektrum vom m/z 296 in Abb.: B.34, zeigt eine große Anzahl an Fragmenten. Mit höchster Intensität ist die Abspaltung von 1 Da (ein Wasserstoffatom) zu beobachten. Mit zweithöchster Intensität tritt die Abspaltung von 28 Da (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CO)

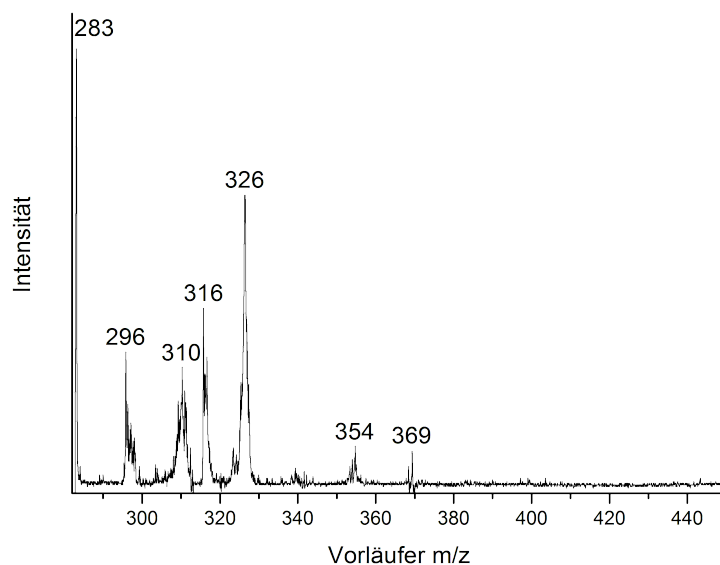


Abbildung B.35.: B<sup>2</sup>E-Vorläuferspektrum des Rhodamin B-Fragments bei m/z 282.

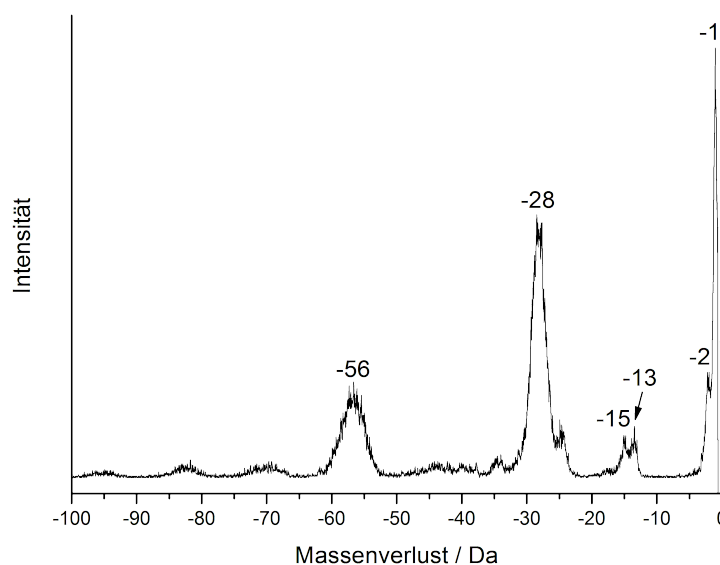
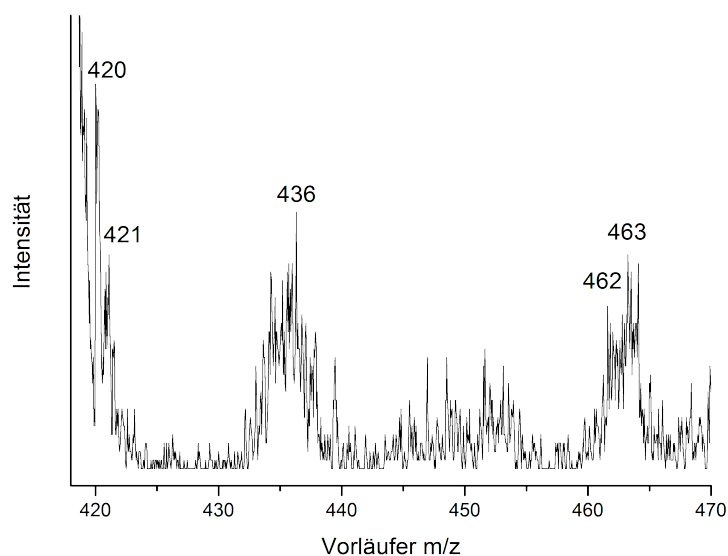


Abbildung B.36.: MIKE-Spektrum des Rhodamin B-Fragments bei m/z 282.

auf. Die weiteren Abspaltungen zeigen alle eine deutlich geringere Intensität. Es werden folgende weitere Verluste beobachtet: 2 Da (elementarer Wasserstoff, H<sub>2</sub>), 14 Da (CH<sub>2</sub>), 42 Da (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>), 56 Da (doppelter Verlust von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> oder Verlust von CO und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 71 Da (komplette Diethylaminoseitengruppe, weniger eines Wasserstoffatoms, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>N) und 84 Da (dreifacher Verlust von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> oder Verlust von CO und zweimal C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>).



**Abbildung B.37.:** B<sup>2</sup>E-Vorläuferspektrum des Rhodamin B-d<sub>20</sub>-Fragments bei m/z 418.

In [Abbildung B.35](#) ist das Vorläuferspektrum des Fragments mit m/z 282 zu sehen. Es zeigt als Hauptvorläufer das m/z 283, also einen Vorläufer, der ein Wasserstoffatom verliert. Das m/z 326 stellt den Vorläufer mit der zweithöchsten Intensität dar. Aus diesem Vorläufer wird das m/z 282 durch Verlust von 44 Da (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, CO<sub>2</sub>) gebildet. Mit ebenfalls guten Intensitäten treten das m/z 316 (verliert 34 Da, eventuell zweimal 16 Da (CH<sub>4</sub>) und elementaren Wasserstoff (H<sub>2</sub>)), das m/z 310 (verliert 28 Da, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CO) und das m/z 296 (verliert 14 Da, CH<sub>2</sub>) auf. Mit nur sehr geringer Intensität werden das m/z 369 (verliert 87 Da, 44 Da und 43 Da (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> + C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)) und das m/z 354 (verliert 72 Da, komplette Diethylaminoseitengruppe als Radikal (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>N) oder 44 Da und 28 Da (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> bzw. CO)) beobachtet.

Das Fragmentspektrum in [Abbildung B.36](#) zeigt den Verlust von 1 Da (ein Wasserstoffatom) als intensivstes Signal. Mit zweithöchster Intensität tritt der Verlust von 28 Da (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CO) auf. Gleich zwei Fragmente treten mit dritthöchster Intensität auf. Dies sind der Verlust von 2 Da (elementarer Wasserstoff) und der Verlust von 56 Da (Verlust von zweimal 28 Da, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> bzw. CO + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>). Mit nur sehr geringer Intensität werden der Verlust von 15 Da (CH<sub>3</sub>) und der Verlust von 13 Da (CH) beobachtet.



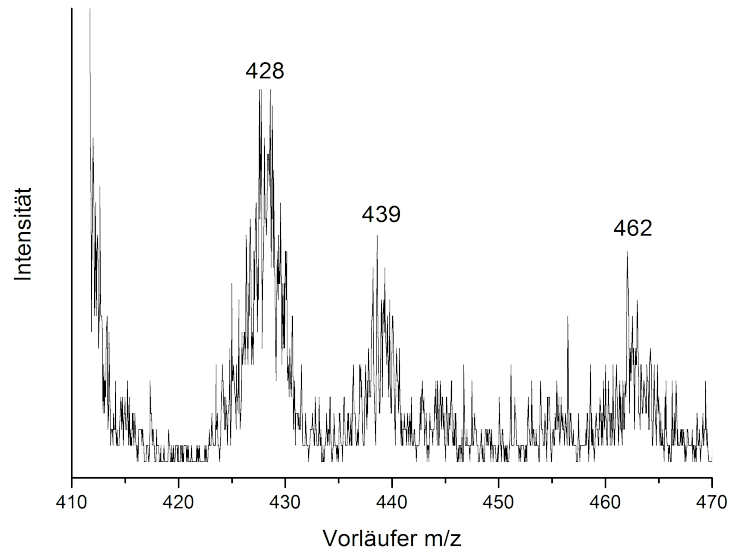


Abbildung B.38.: B<sup>2</sup>E-Vorläuferspektrum des Rhodamin B-d<sub>20</sub>-Fragments bei m/z 410.

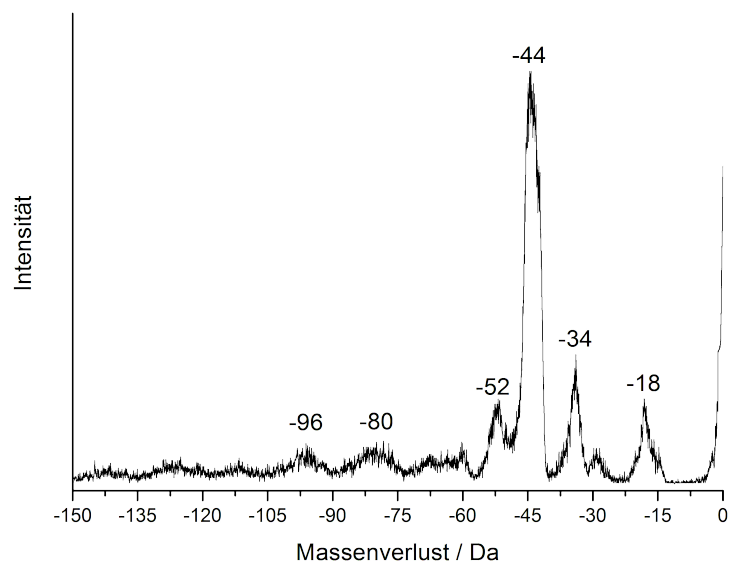


Abbildung B.39.: MIKE-Spektrum des Rhodamin B-d<sub>20</sub>-Fragments bei m/z 428.

#### B.1.4. Spektren von Rhodamin B-d<sub>20</sub>

Durch Verlust eines deuterierten Ethylradikals aus dem  $[M-H]^{+\bullet}$  von Rhodamin B-d<sub>20</sub> wird das  $m/z$  428 gebildet. Das MIKE-Spektrum davon ist in Abb.: B.39 zu sehen. Der Verlust mit der deutlich höchsten Intensität ist der Verlust von 44 Da, also CO<sub>2</sub>. Die Intensität der 52 Da-Abspaltung (C<sub>3</sub>D<sub>8</sub>) ist im Vergleich zum MIKE-Spektrum des  $m/z$  462 deutlich verringert, was auch zu erwarten war. Es gibt eine Seite weniger, an der dieses abgespalten werden kann. Als weitere Abspaltungen mit niedrigen Massen werden der Verlust von 18 Da (CD<sub>3</sub>) und von 34 Da (C<sub>2</sub>D<sub>5</sub>) beobachtet. Abspaltungen mit höheren Massen treten mit niedrigerer Intensität auf. Dies sind die Abspaltungen von 80 Da (gesamte Diethyl-(d<sub>5</sub>)-aminoseitengruppe weniger einem Deuteriumatom) und 96 Da (Abspaltung von CO<sub>2</sub> und C<sub>3</sub>D<sub>8</sub>).

#### B.1.5. Zerfallsbäume der Rhodamine

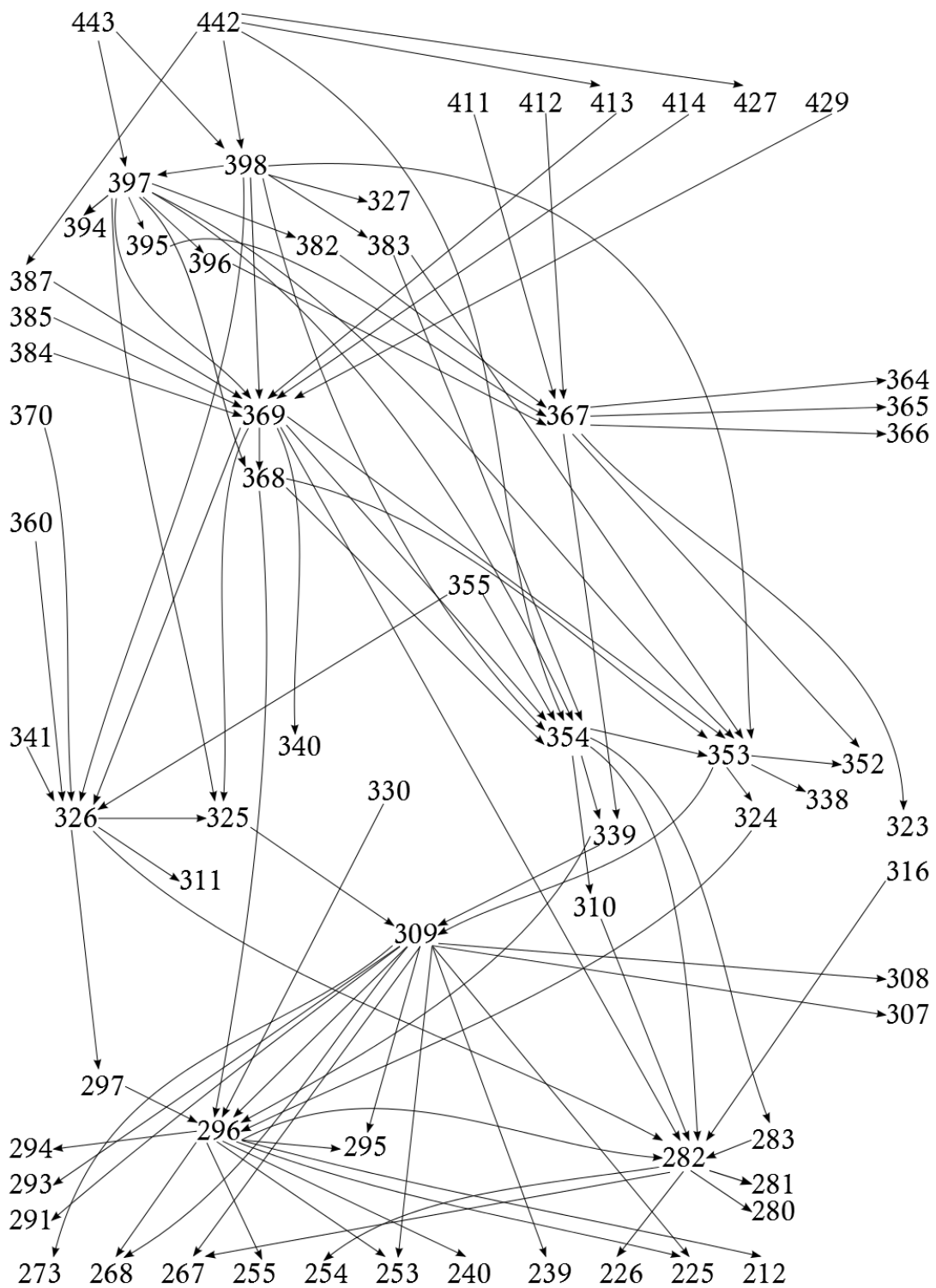
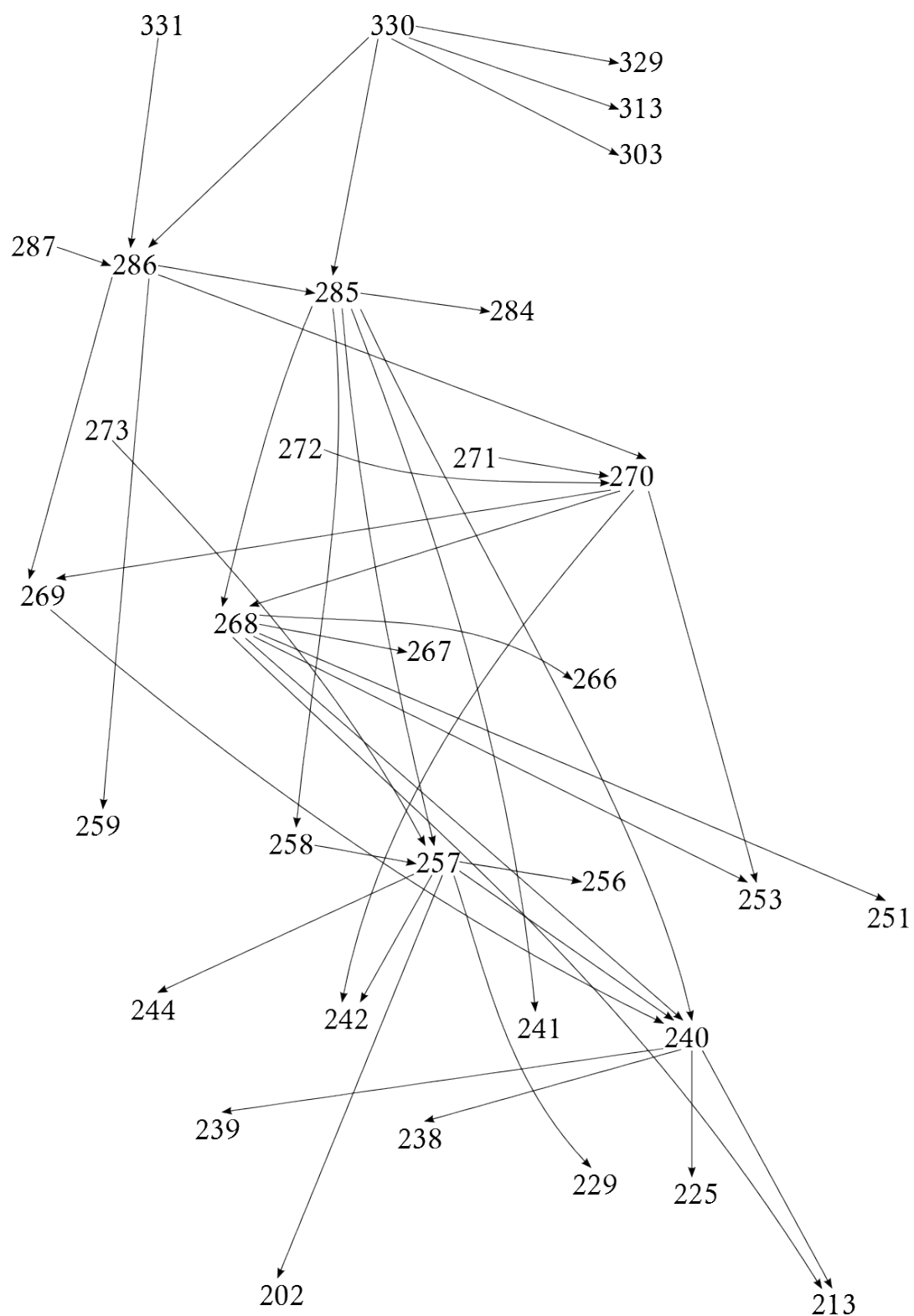


Abbildung B.40.: Zerfallsbaum von Rhodamin B. Alle in den metastabilen Prozessen auftretenden Vorläufer und Fragmente werden aufgeführt.



**Abbildung B.41.:** Zerfallsbaum von Rhodamin 110. Alle in den metastabilen Prozessen auftretenden Vorläufer und Fragmente werden aufgeführt.

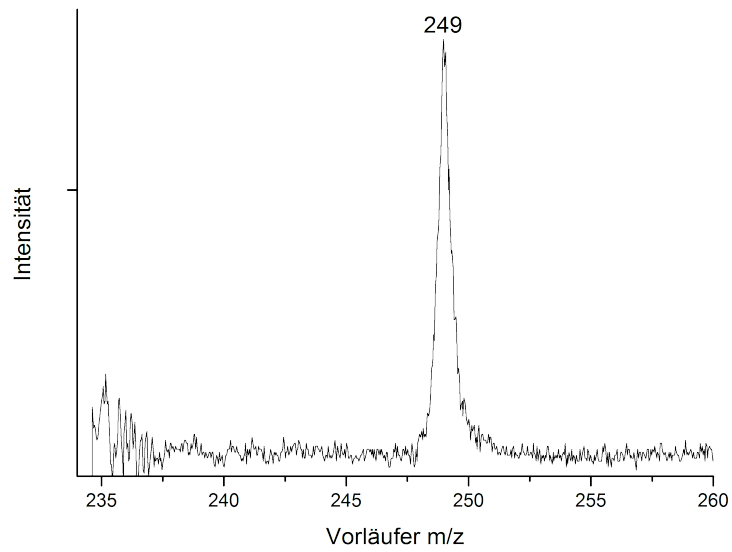


Abbildung B.42.: B<sup>2</sup>E-Vorläuferspektrum des 2-(Diethylamino)-anthracen-Fragments bei m/z 234.

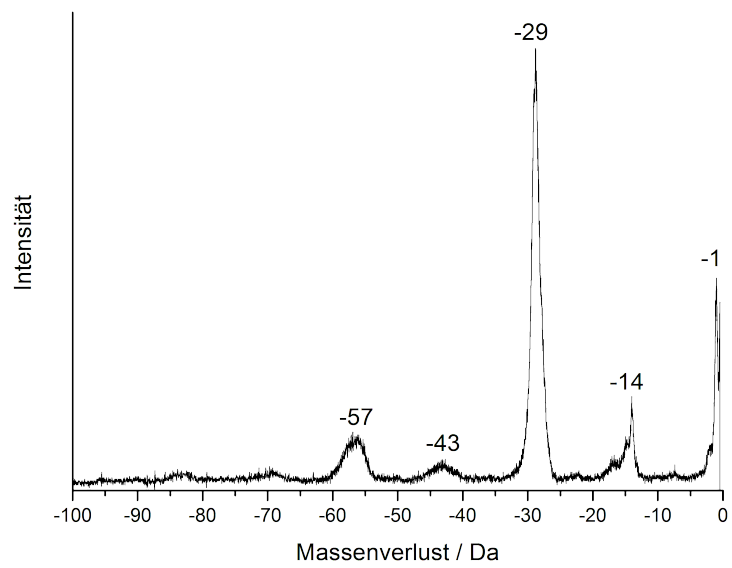


Abbildung B.43.: MIKE-Spektrum des 2-(Diethylamino)-anthracen-Fragments bei m/z 234.

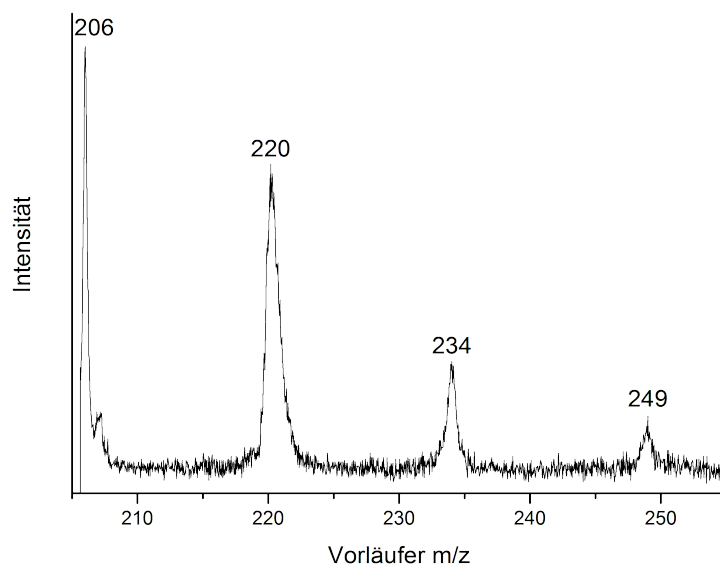


Abbildung B.44.: B<sup>2</sup>E-Vorläuferspektrum des 2-(Diethylamino)-anthracen-Fragments bei m/z 205.

## B.2. Anthracene

### B.2.1. Spektren von 2-(Diethylamino)-anthracen

Das Vorläuferspektrum des m/z 234 ist in Abbildung B.42 gezeigt. Hier taucht als einziges Signal das m/z 249 auf, das durch Abspaltung von 15 Da (CH<sub>3</sub>) zum m/z 234 zerfällt.

Das MIKE-Spektrum des m/z 234 in Abbildung B.43 zeigt fünf Fragmente. Mit der höchsten Intensität tritt der Verlust von 29 Da (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) auf. Mit zweithöchster Intensität wird die Abspaltung eines Wasserstoffatoms beobachtet (1 Da). Zudem zeigen sich drei weitere Abspaltungen. Diese sind die Verluste von 14 Da (CH<sub>2</sub>), 43 Da (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N oder C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) und 57 Da (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>N oder C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>). Wie beim MIKE-Spektrum des m/z 249 werden auch beim m/z 234 keine Abspaltungen beobachtet, die Teile des Ringsystems enthalten.

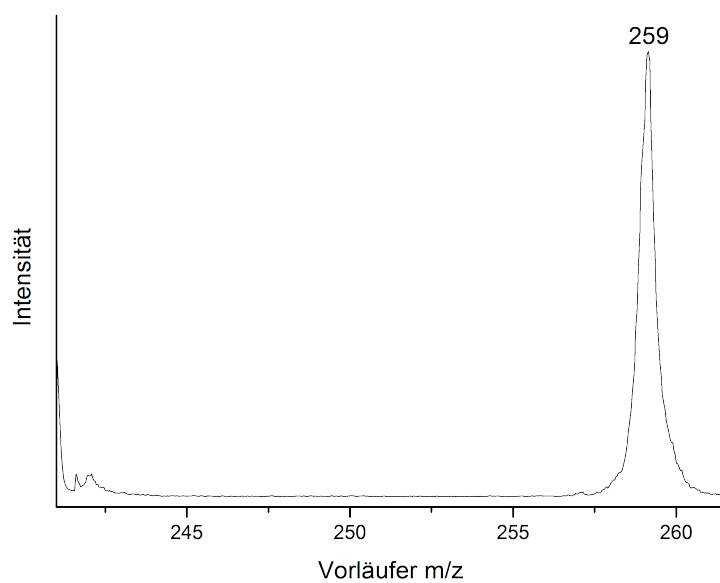


Abbildung B.45.: B<sup>2</sup>E-Vorläuferspektrum des 2-(Diethyl-d<sub>10</sub>-amino)-anthracen-Fragments bei m/z 241.

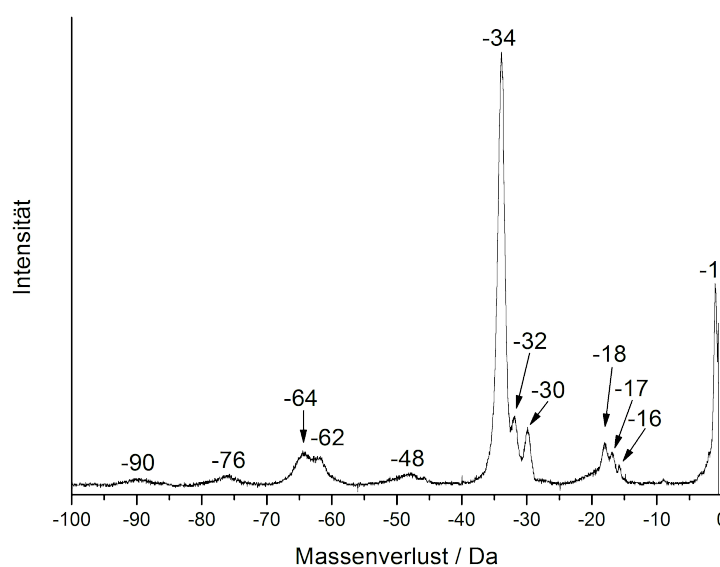


Abbildung B.46.: MIKE-Spektrum des 2-(Diethyl-d<sub>10</sub>-amino)-anthracen-Fragments bei m/z 241.

### B.2.2. Spektren von 2-(Diethyl-d<sub>10</sub>-amino)-anthracen

Das B<sup>2</sup>E-*linked-scan*-Spektrum des m/z 241 in Abbildung B.45 zeigt wie erwartet nur das M<sup>+</sup>• als Vorläufer. Dieses zerfällt über die Abspaltung von 18 Da (CD<sub>3</sub>) zum m/z 241.

Abbildung B.46 zeigt das MIKE-Spektrum des  $m/z$  241. Mit zwölf Abspaltungen treten ungewöhnlich viele Fragmente für ein MIKE-Spektrum auf. Dies sind auch deutlich mehr als im MIKE-Spektrum des  $m/z$  234 von 2-(Diethylamino)-anthracen (Abb.: B.43), das nur fünf Fragmente zeigt. Mit der zweithöchsten Intensität wird der Verlust eines Wasserstoffatoms beobachtet. Anschließend treten Signale bei Verlusten von 16 Da ( $\text{CH}_4$  oder  $\text{CD}_2$ ), 17 Da ( $\text{CHD}_2$  oder  $\text{NH}_3$ ) und 18 Da ( $\text{CD}_3$ ) auf. Hierbei ist insbesondere der Verlust von 17 Da beachtenswert, da sowohl die Abspaltung eines  $\text{NH}_3$  als auch die Abspaltung eines ( $\text{CHD}_2$ ) ungewöhnlich ist. Wobei die Abspaltung von ( $\text{CHD}_2$ ) als wahrscheinlicher angesehen wird, da hierfür nur ein Wasserstoffatom vom Ringsystem umgelagert werden muss. Bei der  $\text{NH}_3$  Abspaltung müssten drei Wasserstoffatome vom Ringsystem umgelagert und zusätzlich die organischen Reste vom Stickstoffatom an das Ringsystem übertragen werden. Weiterhin treten die Abspaltungen von 30 Da ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CH}_4\text{N}$ ,  $\text{CD}_2\text{N}$ ,  $\text{CH}_2\text{DN}$  oder  $\text{C}_2\text{D}_3$ , letzteres ist das Wahrscheinlichste), 32 Da ( $\text{C}_2\text{D}_4$ ) und 34 Da ( $\text{C}_2\text{D}_5$ ) auf. Die Abspaltung von 34 Da ( $\text{C}_2\text{D}_5$ ) weist auch die höchste Intensität im Spektrum auf. Es folgen fünf weitere Abspaltungen mit niedrigen Intensitäten. Diese sind die Verluste von 48 Da ( $\text{C}_3\text{D}_6$ , vermutlich kombinierte Abspaltung von 30 Da ( $\text{C}_2\text{D}_3$ ) und 18 Da ( $\text{CD}_3$ )), 62 Da ( $\text{C}_3\text{D}_6\text{N}$ , ein Deuterium wird an das Ringsystem übertragen und es entsteht ein einfach deuteriertes Anthracenkation), 64 Da ( $\text{C}_3\text{D}_7\text{N}$ , es bleibt nur ein Anthracenradikalkation übrig), 76 Da ( $\text{C}_6\text{H}_4$ , wahrscheinlich Abspaltung eines Dehydrobenzol (Benz-in) Moleküls aus dem Ringsystem) und 90 Da ( $\text{C}_7\text{H}_6$  aus dem Ringsystem, wobei auch andere Möglichkeiten bestehen, wie die Abspaltung von  $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$  oder  $\text{C}_5\text{H}_2\text{D}_7\text{N}$ ).



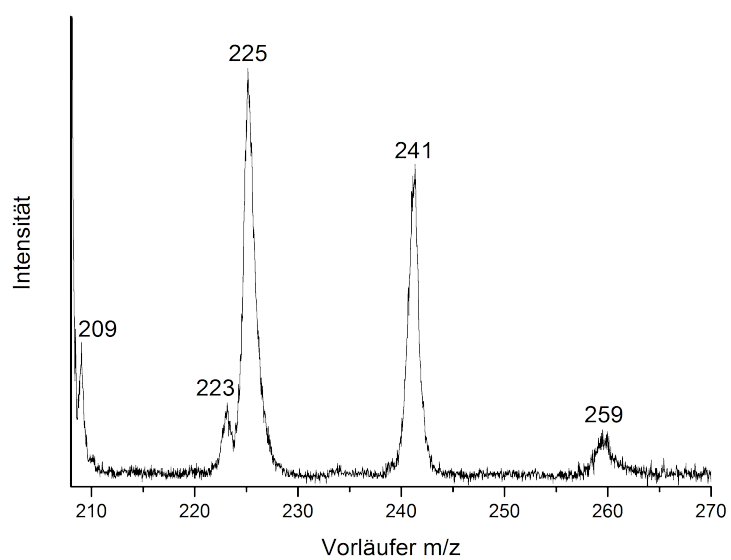


Abbildung B.47.: B<sup>2</sup>E-Vorläuferspektrum des 2-(Diethyl-d<sub>10</sub>-amino)-anthracen-Fragments bei m/z 207.

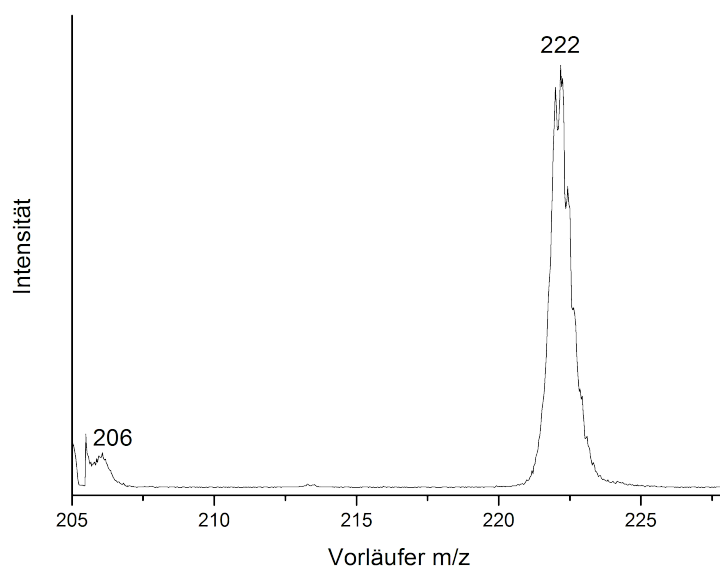


Abbildung B.48.: B<sup>2</sup>E-Vorläuferspektrum des 2-Carboxyanthracen-Fragments bei m/z 205.

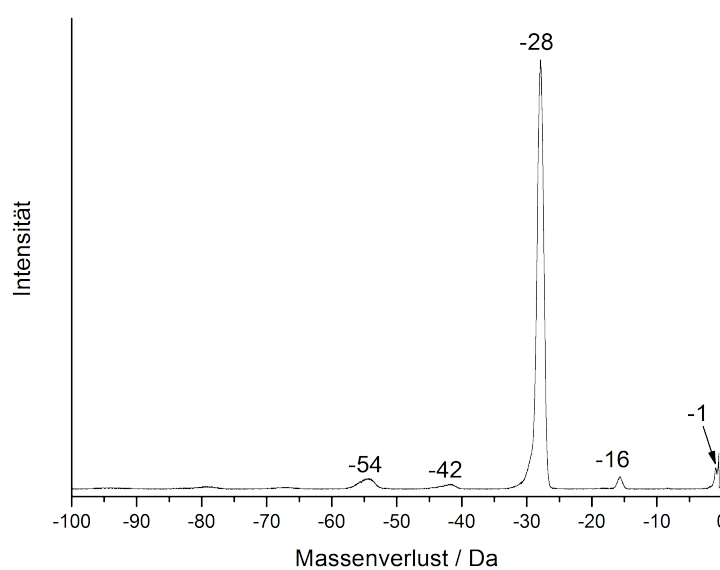
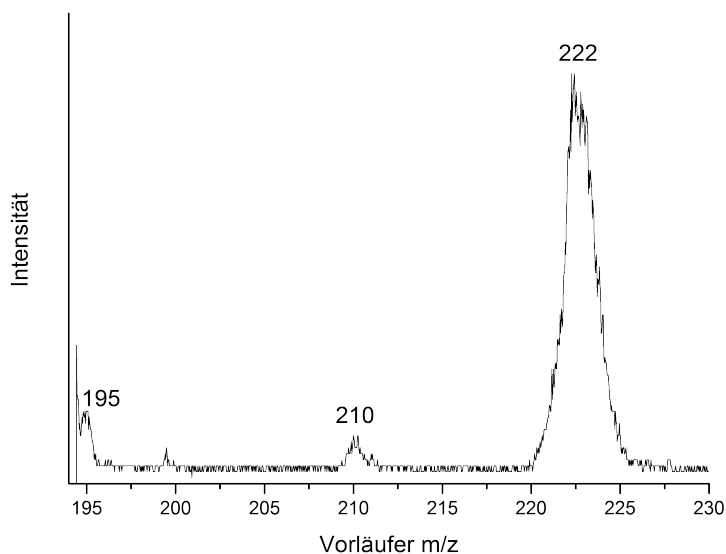


Abbildung B.49.: MIKE-Spektrum des 2-Carboxyanthracen-Fragments bei m/z 205.

### B.2.3. Spektren von 2-Carboxyanthracen

Abbildung B.48 zeigt das Vorläuferspektrum des m/z 205 von 2-Carboxyanthracen. Es werden zwei Vorläufer beobachtet. Zum einen das m/z 206, das durch Abspaltung eines Wasserstoffatoms zum m/z 205 reagiert, zum anderen das M<sup>+•</sup> von 2-Carboxyanthracen



**Abbildung B.50.:** B<sup>2</sup>E-Vorläuferspektrum des 2-Carboxyanthracen-Fragments bei m/z 194.

bei m/z 222. Wobei letzteres die deutlich höhere Intensität und somit den Hauptprozess zeigt, der die direkte Abspaltung von 17 Da (OH) ist.

In Abbildung B.49 ist das MIKE-Spektrum des m/z 205 gezeigt. Dieses zeigt fünf Abspaltungen, wobei der Verlust von 28 Da (CO oder C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) eine um ein Vielfaches höhere Intensität zeigt als die anderen vier. Diese vier anderen Abspaltungen sind die Verluste von 1 Da (ein Wasserstoffatom), 16 Da (CH<sub>4</sub>), 42 Da (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> oder C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O) und 54 Da (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> oder C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O). Diese Abspaltungen müssen zumindest Teile des Ringsystems beinhalten. Eine Beteiligung des Restes der funktionellen Gruppe kann bei den Verlusten von 42 Da und 54 Da nicht ausgeschlossen werden.

Das Vorläuferspektrum des m/z 194 in Abbildung B.50 zeigt drei Vorläufer. Das m/z 196 erzeugt das m/z 195 durch Verlust eines Wasserstoffatoms. Über die Abspaltung von 16 Da (CH<sub>4</sub>) reagiert das m/z 210 zum m/z 194. Zuletzt wird das m/z 222 als Vorläufer mit der höchsten Intensität beobachtet. Dieses bildet durch Abspaltung von 28 Da (CO oder C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) das m/z 194.

Im Fragmentspektrum des m/z 194, gezeigt in Abbildung B.51, werden acht Abspaltungen beobachtet. Zu diesen gehören die Abspaltung eines Wasserstoffatoms (1 Da) und von elementarem Wasserstoff (2 Da). Weiterhin tritt der Verlust von 15 Da (CH<sub>3</sub>) und 18 Da (H<sub>2</sub>O) auf. Mit der höchsten Intensität wird die Abspaltung von 29 Da (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) beobachtet. Zudem treten drei Abspaltungen von 39 Da, 43 Da (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) und

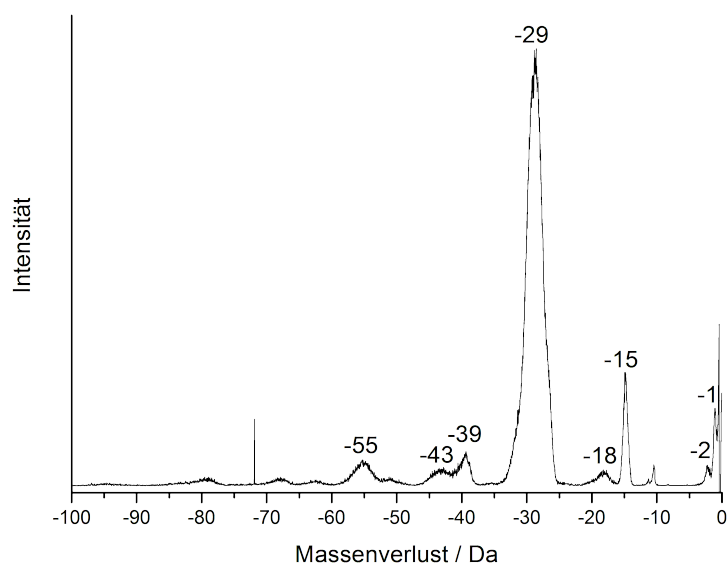


Abbildung B.51.: MIKE-Spektrum des 2-Carboxyanthracen-Fragments bei  $m/z$  194.

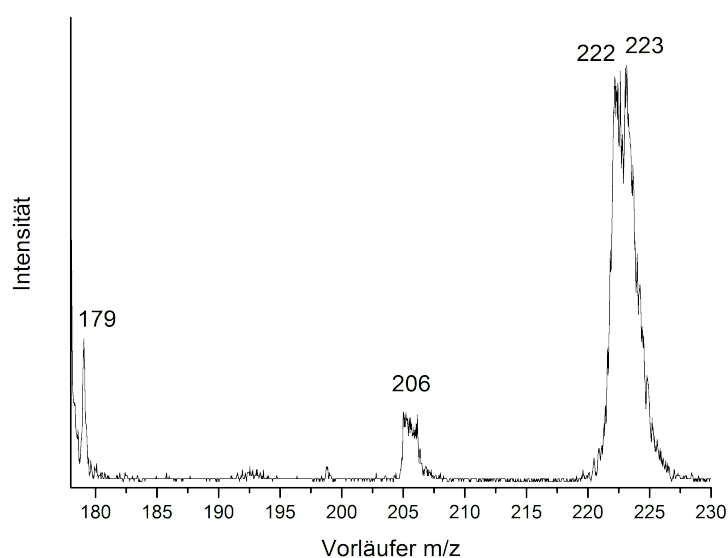
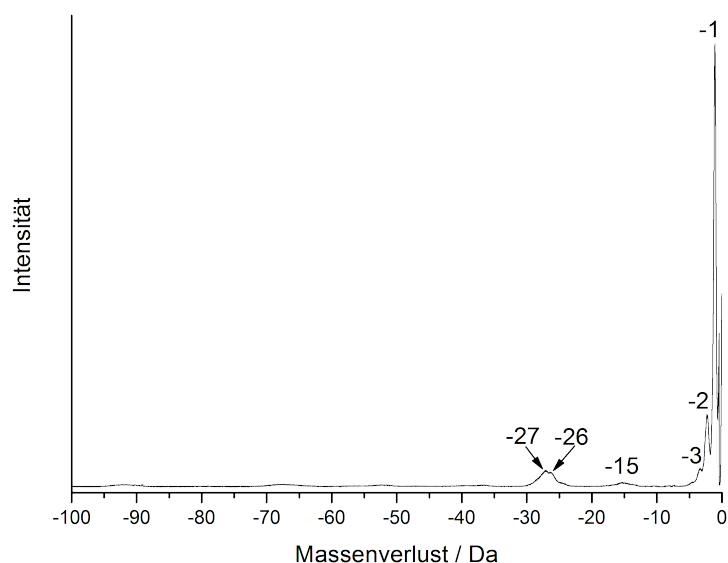


Abbildung B.52.: B<sup>2</sup>E-Vorläuferspektrum des 2-Carboxyanthracen-Fragments bei  $m/z$  178.

55 Da ( $C_4H_7$ ) auf. Die Abspaltung von 39 Da stellt einen sehr ungewöhnlichen Verlust dar. Bei Anthracen kann es als Bruchstück des Ringsystems erklärt ( $C_3H_3$ ) werden.

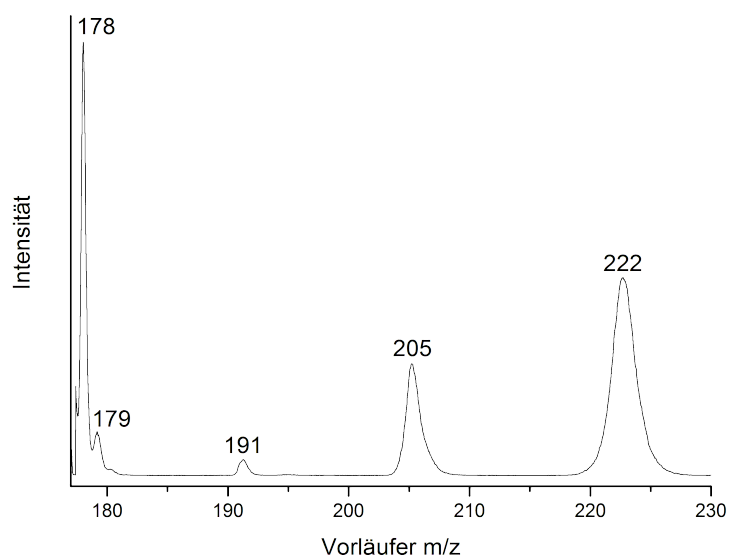
In Abbildung B.52 ist das Vorläuferspektrum des  $m/z$  178 von 2-Carboxyanthracen gezeigt. Dieses Spektrum wurde wegen der Abspaltung von 44 Da ( $CO_2$ ) untersucht. Bei der Betrachtung des EI-Massenspektrums von 2-Carboxyanthracen in 8.14 fällt auf, dass



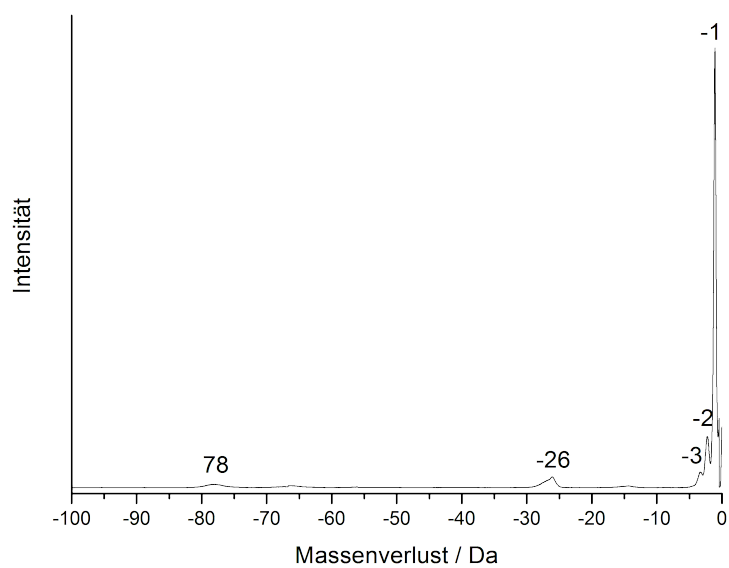
**Abbildung B.53.:** MIKE-Spektrum des 2-Carboxyanthracen-Fragments bei  $m/z$  178.

die Intensität des  $m/z$  178 nur schwach höher ist als das erwartete  $^{13}\text{C}$ -Isotopensignal des  $m/z$  177. Dies deutet darauf hin, dass die Abspaltung von  $\text{CO}_2$  zu einem Produkt führt, das schnell weiter zerfällt. Es ist allerdings auch möglich, dass die Abspaltung von  $\text{CO}_2$  nur eine untergeordnete Rolle im EI-Prozess spielt. Das hat Auswirkungen auf das  $\text{B}^2\text{E}$ -Spektrum des  $m/z$  178. Es wird eine Überlagerung des Spektrums vom  $^{13}\text{C}$ -Isotopensignal und von dem Fragment, das durch Verlust von 44 Da aus dem  $m/z$  222 entstanden ist, beobachtet. Der Vorläufer bei  $m/z$  179 verliert ein Wasserstoffatom (1 Da), um zum  $m/z$  178 zu reagieren. Das Signal bei  $m/z$  206 zeigt eine ungewöhnliche Signalform und Signalbreite. Es stellt den Vorläufer dar, der durch Abspaltung von 28 Da ( $\text{CO}$  oder  $\text{C}_2\text{H}_4$ ) zum  $m/z$  178 zerfällt. Das Auftreten des  $m/z$  223, das dem  $\text{M}^{+\bullet}$  des  $^{13}\text{C}$ -Isotops von 2-Carboxyanthracen entspricht, zeigt endgültig, dass dieses Spektrum aus der Überlagerung zweier unterschiedlicher Fragmente stammt. Das  $m/z$  223 zerfällt über die Abspaltung von 45 Da ( $\text{COOH}$ ) zum  $m/z$  178. Die Vorläufer  $m/z$  179,  $m/z$  206 und  $m/z$  223 werden dem  $^{13}\text{C}$ -Isotopensignal des  $m/z$  177 zugeordnet. Dies wird durch das Vorläuferspektrum des  $m/z$  177 bestätigt, was auch später gezeigt werden wird. Das Signal, das aus der Abspaltung von 44 Da ( $\text{CO}_2$ ) resultiert, wird durch den Vorläufer  $m/z$  222 repräsentiert.

Das MIKE-Spektrum des  $m/z$  178 ist in Abbildung B.53 gezeigt. Es werden sechs Fragmente beobachtet, von denen der Verlust eines Wasserstoffatoms (1 Da) die größte



**Abbildung B.54.:** B<sup>2</sup>E-Vorläuferspektrum des 2-Carboxyanthracen-Fragments bei m/z 177.



**Abbildung B.55.:** MIKE-Spektrum des 2-Carboxyanthracen-Fragments bei m/z 177.

Intensität aufweist. Die weiteren fünf Abspaltungen zeigen deutlich niedrigere Intensitäten. Die Verluste von elementarem Wasserstoff (2 Da) und von 3 Da ( $H_2$  und H) werden beobachtet. Zudem treten die Abspaltungen von 15 Da ( $CH_3$ ), 26 Da ( $C_2H_2$ ) und 27 Da ( $C_2H_3$ ) auf. Abspaltungen von größeren Ringfragmenten können nicht beobachtet werden.

Das B<sup>2</sup>E-Spektrum von m/z 177 ist in Abbildung B.54 gezeigt. Die beim B<sup>2</sup>E-Spektrum des m/z 178 gemachte Annahme, dass es sich um ein Kombinationspektrum mit dem <sup>13</sup>C-Isotopensignal vom m/z 177 handelt, lässt sich mit dem Spektrum des m/z 177 überprüfen. Die Vorläufer m/z 179, m/z 206 und m/z 223 sollten alle um eine Masse erniedrigt im Spektrum des m/z 177 auftauchen. Genau diese Signale stellen die drei Vorläufer mit den höchsten Intensitäten. Mit der höchsten Intensität wird das m/z 178 beobachtet, das durch Verlust eines Wasserstoffatoms (1 Da) zum m/z 177 zerfällt. Mit zweithöchster Intensität tritt das m/z 222 auf, das durch Abspalten der Carboxylgruppe (45 Da, COOH) zum m/z 177 reagiert. Mit der dritthöchsten Intensität tritt das m/z 205 auf, das 28 Da verliert, um zum m/z 177 (CO oder C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) zu reagieren. Neben diesen erwarteten zeigen sich zwei weitere Vorläufer mit niedrigen Intensitäten. Diese sind das m/z 179, das elementaren Wasserstoff abspaltet, und das m/z 191, das durch Verlust von 14 Da (CH<sub>2</sub>) zum m/z 177 zerfällt.

Im Fragmentspektrum des m/z 177 in Abbildung B.55 werden fünf Fragmente beobachtet. Mit der höchsten Intensität wird der Verlust eines Wasserstoffatoms beobachtet. Die weiteren vier Abspaltungen weisen deutlich niedrigere Intensitäten auf. Es treten die Verluste von 2 Da (elementarer Wasserstoff) und 3 Da (Kombination aus H<sub>2</sub> und H) auf. Der Peak bei der Abspaltung von 26 Da (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) ist stark asymmetrisch auf der Seite zum Verlust von 27 Da (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>). Dies deutet auf einen Verlust von 27 Da (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>) hin, der eine niedrige Intensität besitzt, sodass nur ein Maximum beim Verlust von 26 Da beobachtet werden kann. Mit sehr geringer Intensität tritt der Verlust von 78 Da (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) auf. Diese Abspaltung zeigt den Verlust eines Benzolmoleküls aus dem Ringsystem des Anthracens. Diese Abspaltung erscheint ungewöhnlich, da hierfür zwei Bindungen gebrochen und zwei Wasserstoffmoleküle umgelagert werden müssen. Vermutlich wird die Reaktion durch die Entstehung des sehr stabilen Benzolmoleküls angetrieben.

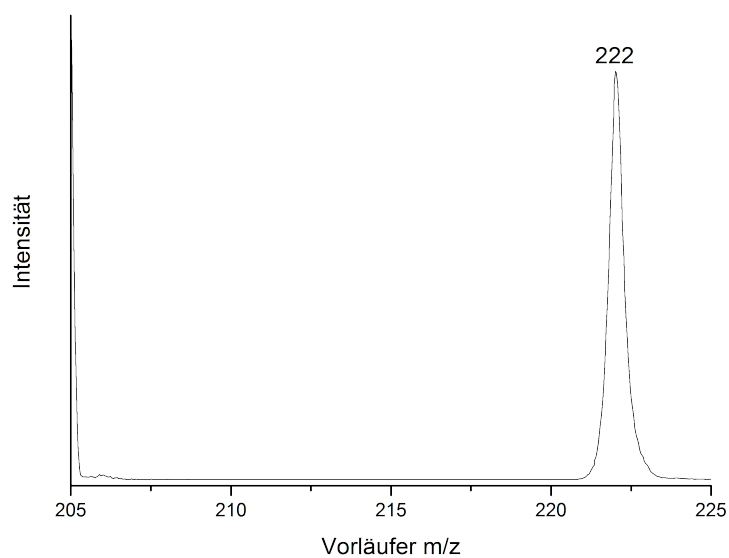


Abbildung B.56.: B<sup>2</sup>E-Vorläuferspektrum des 9-Carboxyanthracen-Fragments bei m/z 205.

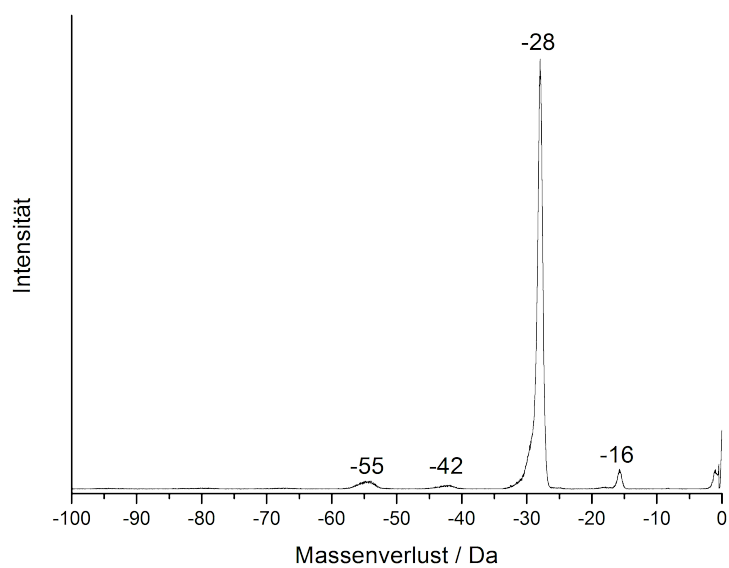


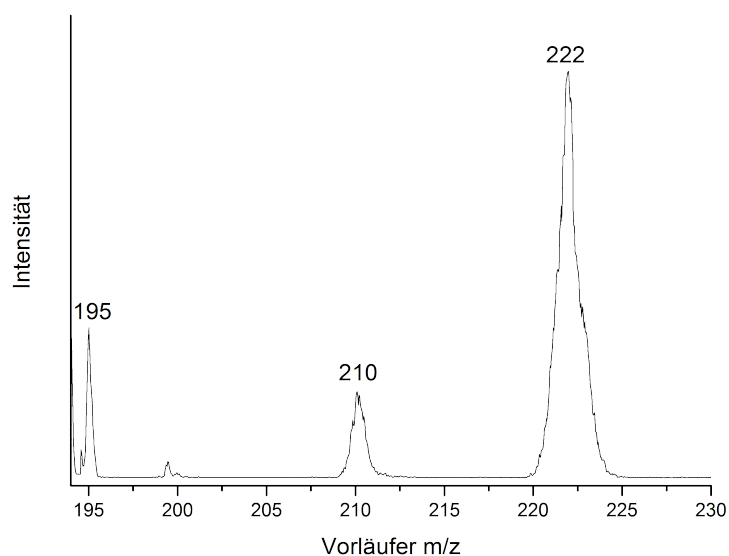
Abbildung B.57.: MIKE-Spektrum des 9-Carboxyanthracen-Fragments bei m/z 205.

#### B.2.4. Spektren von 9-Carboxyanthracen

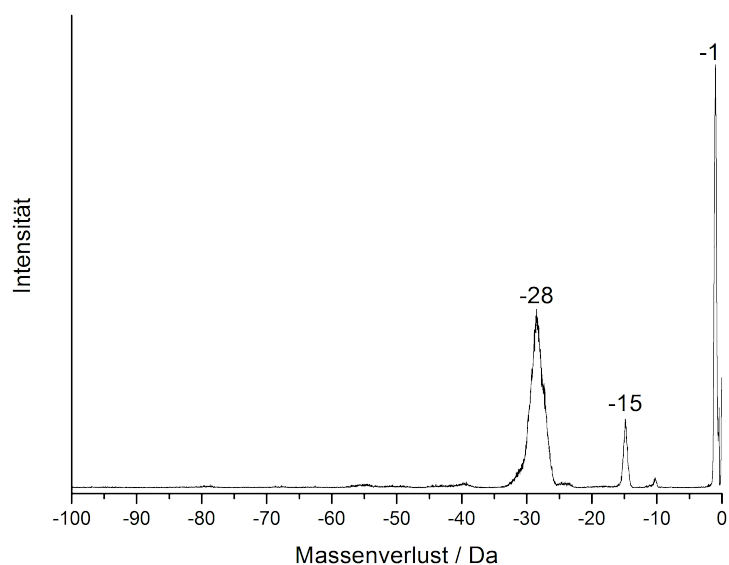
Das B<sup>2</sup>E-Spektrum des m/z 205 in Abbildung B.56 zeigt als einzigen Vorläufer das M<sup>+</sup> bei m/z 222.

Abbildung B.57 zeigt das Fragmentspektrum des m/z 205 von 9-Carboxyanthracen. In diesem treten vier Signale auf. Mit der höchsten Intensität tritt der Verlust von





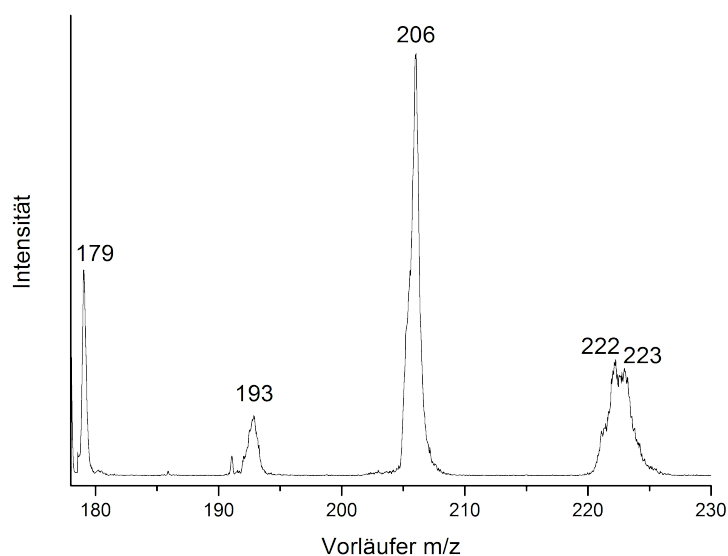
**Abbildung B.58.:** B<sup>2</sup>E-Vorläuferspektrum des 9-Carboxyanthracen-Fragments bei m/z 194.



**Abbildung B.59.:** MIKE-Spektrum des 9-Carboxyanthracen-Fragments bei m/z 194.

28 Da (CO oder C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) auf. Die weiteren drei Fragmente zeigen alle deutlich niedrigere Intensitäten. Diese sind Abspaltung von 16 Da (CH<sub>4</sub>), 42 Da (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) und 55 Da (C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>).

Das Vorläuferspektrum des m/z 194 in [Abbildung B.58](#) zeigt drei Vorläufer. Das m/z 195 zerfällt unter Abspaltung eines Wasserstoffatoms zum m/z 194. Durch Verlust von 16 Da (CH<sub>4</sub>) entsteht aus dem m/z 210 das m/z 194. Als letzter Vorläufer



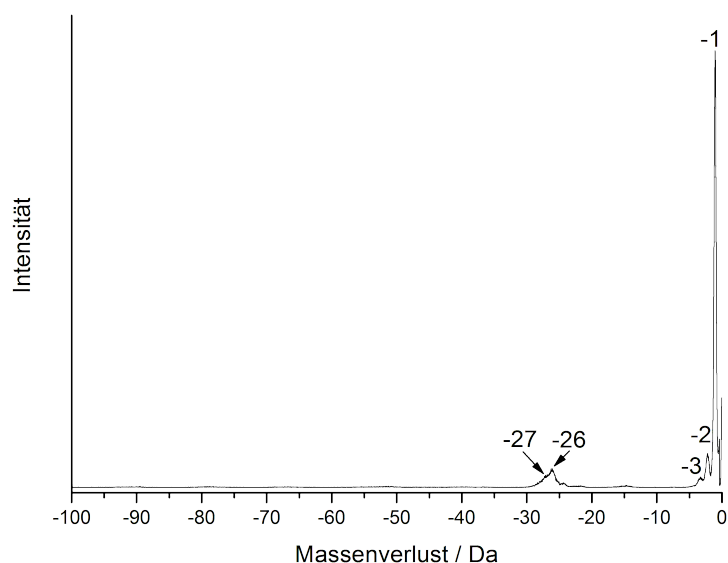
**Abbildung B.60.:** B<sup>2</sup>E-Vorläuferspektrum des 9-Carboxyanthracen-Fragments bei m/z 178.

wird das m/z 222 beobachtet. Durch Abspaltung von 28 Da (CO oder C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) wird das m/z 194 gebildet.

Das MIKE-Spektrum des m/z 194 ist in Abbildung B.59 gezeigt. Von den drei beobachteten Abspaltungen zeigt der Verlust eines Wasserstoffatoms (1 Da) die größte Intensität. Mit der zweithöchsten Intensität tritt die Abspaltung von 28 Da (CO oder C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) auf. Mit dritthöchster Intensität wird der Verlust von 15 Da (CH<sub>3</sub>) beobachtet.

In Abbildung B.60 ist das B<sup>2</sup>E-Spektrum vom m/z 178 des 9-Carboxyanthracen gezeigt. Für das Vorläuferspektrum ist wie auch beim 2-Carboxyanthracen bei der Zuordnung zu beachten, dass ein Kombinationsspektrum beobachtet wird. Dies entsteht durch die nur sehr geringe Intensität des Verlustes von 44 Da aus dem m/z 222 und die Überlagerung vom <sup>13</sup>C-Isotopensignal des m/z 177.

Es werden fünf Vorläufersignale beobachtet. Das m/z 179 verliert ein Wasserstoffatom und bildet so das m/z 178. Das m/z 193 reagiert unter Abspaltung von 15 Da (CH<sub>3</sub>) zum m/z 178. Als intensivstes Signal im Spektrum wird der Vorläufer bei m/z 206 beobachtet, der durch Verlust von 28 Da (CO oder C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) das m/z 178 bildet. Das m/z 222 reagiert über den Verlust von 44 Da (CO<sub>2</sub>) zum m/z 178. Das m/z 223 wird als Vorläufer beobachtet, das im Spektrum nicht auftauchen sollte, da das M<sup>+•</sup> bei m/z 222 auftritt und eine Protonierung ausgeschlossen werden kann. Es tritt auf, weil es sich um ein Kombinationsspektrum handelt. Hierbei wird der Vorläufer m/z 223 gezeigt, da das

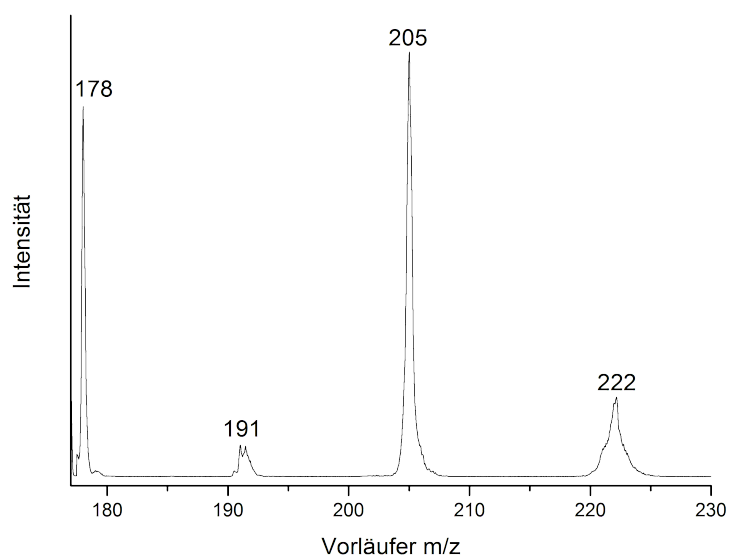


**Abbildung B.61.:** MIKE-Spektrum des 9-Carboxyanthracen-Fragments bei  $m/z$  178.

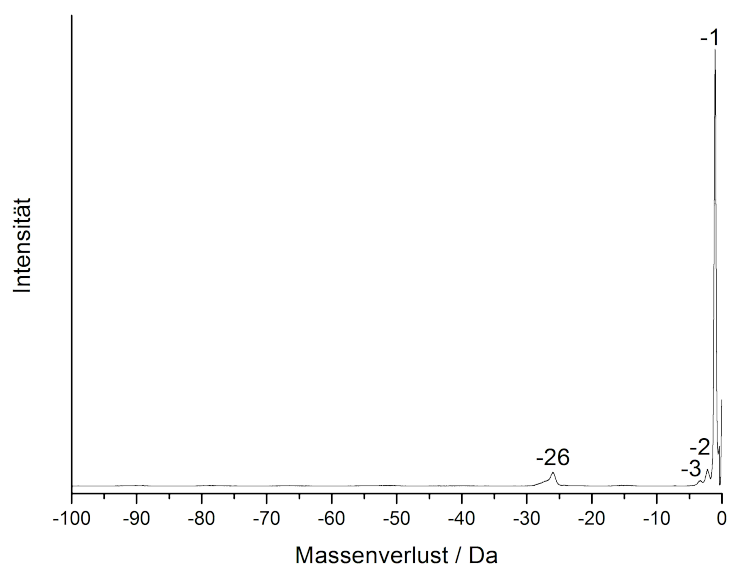
$^{13}\text{C}$ -Isotop des  $\text{M}^{+\bullet}$  unter Verlust der Carboxylgruppe ( $\text{COOH}$ ) das  $m/z$  178 bildet. Bis auf das  $m/z$  222 stellen alle beobachteten Vorläufer Abspaltungen aus dem  $^{13}\text{C}$ -Isotop des 9-Carboxyanthracen dar. Die starke Intensität der  $^{13}\text{C}$ -Isotop als Vorläufer erklärt sich aus der geringen Rolle, die der Verlust von  $\text{CO}_2$  (44 Da) im EI-Prozess des 9-Carboxyanthracen spielt. Es wäre auch möglich, dass durch den  $\text{CO}_2$ -Verlust ein Fragment entsteht, das sehr schnell weiter reagiert.

Das Fragmentspektrum des  $m/z$  178 ist in Abbildung B.61 gezeigt. Es treten fünf Fragmente auf, von denen der Verlust eines Wasserstoffatoms (1 Da) die höchste Intensität zeigt. Weiterhin treten die Abspaltungen von elementarem Wasserstoff (2 Da) und die Kombination aus elementarem Wasserstoff und einem Wasserstoffatom auf (3 Da). Zudem werden die Verluste von 26 Da ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) und 27 Da ( $\text{C}_2\text{H}_3$ ) beobachtet.

Das B<sup>2</sup>E-Spektrum des  $m/z$  177 in Abbildung B.62 zeigt vier Vorläufer. Dies sind die Signale, die nach der Betrachtung des Kombinationsspektrums des  $m/z$  178 in Abb.: B.60 erwartet wurden. Das  $m/z$  178 reagiert durch Verlust eines Wasserstoffatoms zum  $m/z$  177. Mit geringer Intensität wird das  $m/z$  191 beobachtet, das durch Abspaltung von 14 Da ( $\text{CH}_2$ ) zum  $m/z$  177 zerfällt. Mit der größten Intensität tritt das  $m/z$  205 als Vorläufer auf. Dieses spaltet 28 Da ( $\text{CO}$  oder  $\text{C}_2\text{H}_4$ ) ab, um das  $m/z$  177 zu bilden. Weiterhin taucht das  $m/z$  222 als Vorläufer auf, das über den Verlust der Carboxylgruppe (45 Da,  $\text{COOH}$ ) zum  $m/z$  177 reagiert.



**Abbildung B.62.:** B<sup>2</sup>E-Vorläuferspektrum des 9-Carboxyanthracen-Fragments bei m/z 177.



**Abbildung B.63.:** MIKE-Spektrum des 9-Carboxyanthracen-Fragments bei m/z 177.

Das MIKE-Spektrum des m/z 177 ist in Abbildung B.63 gezeigt. Es treten vier Abspaltungen auf, von denen der Verlust eines Wasserstoffatoms (1 Da) die höchste Intensität zeigt. Es folgen die Abspaltungen von 2 Da (elementarer Wasserstoff, H<sub>2</sub>), 3 Da (H<sub>2</sub> und H) und 26 Da (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), die allesamt im Vergleich mit dem Verlust von 1 Da nur eine geringe Intensität aufweisen.

# Danksagung

Als erstes möchte ich Herrn Prof. Dr. J. Grottemeyer für die Überlassung des Themas sowie die Betreuung, Unterstützung und die vielen, teils kontroversen Diskussionen danken.

Besonderer Dank gilt Tassilo Muskat für so viele Dinge, dass es zu viel Platz brauchen würde, diese einzeln aufzuführen. Es sollen hier nur die Programmierarbeit beim Erstellen des LabVIEW-Programms, das Korrekturlesen und natürlich die vielen Gespräche über diese Arbeit herausgestellt werden.

Unserer technischen Abteilung, namentlich Uwe Eggers, Michael Carstens, Klaus Warns und Carsten Grun gilt der Dank für die schnelle Beseitigung aufgetretener technischer Probleme. Den Mitarbeitern unserer Werkstatt sei gedankt für die schnelle Bearbeitung meiner Anfragen (meist kurz vor Feierabend), die nicht selten das Nachbauen nicht mehr erhältlicher Ersatzteile beinhalteten.

Den ehemaligen und derzeitigen Kollegen im Arbeitskreis Grottemeyer danke ich für die vielen Diskussionen, die teilweise feuchtfrohlichen Nachsitzungen und allgemein für die schöne Zeit.

Besonders wichtig ist es mir an dieser Stelle meinen Eltern und meiner Schwester zu danken, die mich zu jeder Zeit auf meinem bisherigen Lebensweg vorbehaltlos unterstützt haben.

Als letztes möchte ich mich bei meinen Freunden bedanken, die mich immer unterstützt und mir auch mal Dampf gemacht haben, wenn es nötig war.

# Erklärung

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit vom 01. Oktober 2009 bis zum 19. Mai 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 und ich dabei keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe. Sie ist dabei unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft entstanden.

Diese Arbeit hat weder in Auszügen noch in ganzer Form einer anderen Stelle im Rahmen eines Promotionsverfahrens vorgelegen. Sie wurde in ihrer Gesamtheit nicht veröffentlicht und auch nicht zur Veröffentlichung eingereicht.

Kiel, den 19. Mai 2015

(Heiko Bannick)