

Zum massenspektrometrischen Fragmentierungsverhalten von substituierten Xanthenen, Anilinen und Coumarinen unter PD und Stoßbedingungen

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

vorgelegt von

Claus Gernert

Kiel, 2015

Erster Gutachter: Prof. Dr. Jürgen Grotemeyer
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Gernot Friedrichs

Tag der mündlichen Prüfung: 11.12.2015
Zum Druck genehmigt: Kiel, 11.12.2015

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

cuiusvis hominis est errare,
nullius nisi insipientis perseverare
in errore.

(Marcus Tullius Cicero)

Kurzzusammenfassung

Gegenstand dieser Arbeit ist die Untersuchung von Fragmentierungsmechanismen unterschiedlicher Farbstoffsysteme mit Aminoseitengruppen. Zur Minimierung der bei Stoßaktivierung möglichen Umlagerungsreaktionen wurde das bestehende FT-ICR Experiment modifiziert, sodass Photodissoziationsexperimente mit Pulslängen von wenigen Nanosekunden bei drei verschiedenen Wellenlängen innerhalb der ICR-Zelle durchgeführt werden konnten.

Nach der erforderlichen Charakterisierung wurde das Experiment anschließend zur Untersuchung der Farbstoffsysteme, aufbauend auf die Arbeit von Jonathan Peters [1], verwendet. Ausgehend von Rhodamin B sind zur Bildung der C_3H_8 -Abspaltung mindestens zwei Reaktionswege möglich, entweder über einen zweistufigen radikalischen Mechanismus oder über einen konzertierten Reaktionsschritt. Verschiedene Moleküle mit Dimethyl-, Ethyl- sowie Diethyl-Aminofunktionen aus den Klassen der Cumarine, Oxazine und Rhodamine wurden untersucht und teilweise synthetisch modifiziert, um so Hinweise auf den zugrunde liegenden Mechanismus zu bekommen. Neben der Fragmentierung an sich konnten auch weitere Einflüsse auf diese wie weitere Seitengruppen, sterische Effekte sowie Größeneinflüsse und Ladungsposition untersucht werden. Hierbei zeigte sich, dass Moleküle mit mehreren Seitengruppen sehr komplexe Fragmentierungsmuster bilden, sodass zur Untersuchung der Hauptabspaltungen ein Modellsystem eingeführt wurde. Das Modellsystem beinhaltet alle entscheidenden Merkmale der größeren Farbstoffsysteme, allerdings nur eine Aminofunktion, wodurch die Interpretation der erhaltenen Fragmentenspektren erleichtert wurde.

Die Fragmentierung konnte mit Hilfe des umgebauten Experimentes auch energieabhängig untersucht werden, sodass einzelne Reaktionskanäle voneinander unterschieden

werden konnten. Um die so erhaltenen Werte zu überprüfen wurden alle Reaktionswege mittels DFT-Rechnungen theoretisch berechnet, damit Reaktionswege aufgrund ihrer Energiebarrieren ausgeschlossen werden konnten. Durch die Kombination beider Verfahren sowie die unterschiedlich modifizierten Modellsysteme war es möglich zu zeigen, dass sowohl der radikalische als auch der konzertierte Mechanismus nebeneinander vorliegen können und Konkurrenzprozesse darstellen. Für den radikalischen Mechanismus konnten in einigen Fällen Zwischenprodukte sowie die Folgefragmentierung mittels MS³ nachgewiesen werden. Aufgrund der Zeitskala des ICR-Experimentes und der Massengleichheit mit dem Ausgangsmolekül konnte kein Intermediat des konzertierten Mechanismus detektiert werden. Die energieabhängigen Messungen liefern jedoch Hinweise auf einen Konkurrenzprozess zum radikalischen Mechanismus.

Über den Vergleich der Farbstoffsysteme konnte außerdem gezeigt werden, dass die Ladungsposition eine wichtige Rolle für die Fragmentierung spielt, da eine Geometrieänderung an der Seitengruppe das Fragmentierungsmuster beeinflusst. Auch dieser Effekt konnte mittels DFT-Rechnungen bestätigt werden.

Abstract

The main goal of this work is the investigation of the fragmentation pathways of different dye systems containing amino side groups. To avoid the rearrangement processes which can occur at fragmentation using collisions the existing FT-ICR experiment was modified. Now, photodissociation with pulslength in the range of nanoseconds is possible using three different wavelengths within the ICR cell.

After the essential characterization, the modified experiment was used for the investigation of dyes adapted from the previous work of Jonathan Peters [1]. Based on the Rhodamine B dye two fragmentation mechanisms were proposed for the C_3H_8 -loss, either a two-step radical mechanism or a single concerted reaction step. In order to untackle the ongoing mechanism different molecules with dimethyl-, ethyl- and diethyl-amino side group from derivatives of various coumarine-, rhodamine- and oxazine-dyes were investigated and partly modified. This made the investigation of influences on the fragmentation, namely charge position, size of the molecule or other sidegroups, possible. It was found that molecules with more than one sidegroup show complex fragmentation pattern, so for a better understanding a model system was introduced. This system includes all necessary characteristic elements of the bigger dye systems but only one amino function resulting in a much easier interpretation of the observed fragmentation pattern.

With the modified experiment it was also possible to perform energy dependent measurements to identify different reaction channels. The obtained data were verified using DFT calculations for theoretical calculation of the observed reactions. Due to the combination of theoretical calculations as well as experimental measurements it was possible to show in some cases that both reaction pathways, the two step radical mechanism as well as the concerted mechanism, are competing processes. For the radical mechanism an intermediate product was isolated and the second fragmentation step was verified with MS³

measurements on different molecules. Because of the timescale of the ICR experiment it was impossible to detect an intermediate structure of the concerted mechanism. Nevertheless, the energy dependent measurements indicate a competing mechanism beside the radical mechanism.

Comparing the different dye systems it was possible to show that the charge position is of major importance for the observed fragmentation pattern. This is due to a geometry change within the sidegroup, which was verified with the help of DFT calculations as well.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. J. Grotemeyer vom Institut für physikalische Chemie der Universität Kiel für die Betreuung und Unterstützung während dieser Arbeit sowie der Möglichkeit meine Ergebnisse auf verschiedenen Tagungen vorstellen zu können.

Außerdem bedanke ich mich herzlich bei Herrn Dr. Tassilo Muskat für seinen Einsatz und den daraus resultierenden zahlreichen fachlichen Diskussionen, Ratschläge und Hilfestellungen sowie der sofortigen Lösung von Problemen aller Art.

Des Weiteren bedanke ich mich bei den aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises Grotemeyer für die Einarbeitung am ICR-Experiment sowie den sich entwickelnden Umbauten, für die vielen kontroversen Diskussionen und das Korrigieren dieser Arbeit.

Den Mitgliedern der technischen Abteilung danke ich für ihre Hilfe und Unterstützung bei technischen Problemen sowie den durchgeführten Umbauten und Modifikationen und für ihr Bemühen, ihr Wissen weiterzugeben.

Zum Abschluss bedanke ich mich bei meinen Eltern und meiner Schwester für ihre Geduld während des Studiums sowie für ihre weitreichende Unterstützung und Geduld.

Insbesondere Ina Gernert danke ich für ihren Einsatz, die vielen kontroversen Diskussionen und den Rückhalt auch in schwierigen Situationen.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|-----------|
| Abbildungsverzeichnis | XVII |
| Tabellenverzeichnis | XXIII |
| Abkürzungsverzeichnis | XXV |
| 1. Einleitung | 1 |
| 2. Experimentelle Grundlagen | 5 |
| 2.1. Massenspektrometrie | 5 |
| 2.2. Aufbau | 6 |
| 2.2.1. Durchführung eines Experimentes | 8 |
| 2.3. Elektrospray Ionisation | 10 |
| 2.4. Ionentransfer | 15 |
| 2.5. ICR Zelle, Bauweise und Funktion | 19 |
| 2.6. Tandem Massenspektrometrie | 24 |
| 2.6.1. Collision Induced Dissoziation (CID) | 25 |
| 2.6.2. Sustained Off-resonance Irradiation (SORI) | 27 |
| 2.6.3. Photodissoziation (PD)-Verfahren | 28 |
| 3. Theoretische Grundlagen | 33 |
| 3.1. Theorie des Übergangszustandes (TST) | 33 |
| 3.2. Quantenchemische Rechnungen | 35 |
| 3.2.1. Dichtefunktional Theorie (DFT) | 37 |
| 3.2.2. Grundfunktionen und Basissätze | 39 |
| 4. Verwendete Moleküle | 41 |

| | |
|---|------------|
| 4.1. Farbstoffe | 41 |
| 4.1.1. Coumarine | 41 |
| 4.1.2. Rhodamine | 42 |
| 4.1.3. Oxazine | 43 |
| 4.1.4. Aniline | 44 |
| 4.2. Protonierung der Farbstoffsysteme | 46 |
| 4.3. Absorption | 47 |
| | |
| 5. Charakterisierung des PD-Experiments | 51 |
| 5.1. Modellsystem DM | 52 |
| 5.2. Modellsystem DEL | 57 |
| | |
| 6. Fragmentierung der Dimethylaminoseitengruppe | 65 |
| 6.1. Farbstoffe mit Dimethylaminoseitengruppe | 66 |
| 6.1.1. Coumarin 152 | 66 |
| 6.1.2. Coumarin CR | 69 |
| 6.1.3. Toluidinblau | 70 |
| 6.2. Modellsystem Dimethylanilinderivate | 74 |
| 6.2.1. N,N-Dimethyl-4-(2-Methylpyridinium-4-ylvinyl)-Anilin (DML) . . . | 74 |
| 6.2.2. N,N-Dimethyl-4-(2-Pyridin-4-ylvenyl)-Anilin (DM) | 79 |
| 6.2.3. N,N-Dimethyl-4-(2-Pyridin-4-ylethyl)-Anilin (DMH) | 81 |
| 6.3. Untersuchungen zum Mechanismus | 83 |
| 6.3.1. Energieabhängigkeit | 84 |
| 6.3.2. Theoretische Berechnungen zum Mechanismus | 93 |
| 6.3.3. Weitere Faktoren | 103 |
| 6.4. Zusammenfassung CH ₄ -Abspaltung | 105 |
| | |
| 7. Fragmentierung der Ethylaminoseitengruppe | 107 |
| 7.1. Farbstoffsysteme | 108 |
| 7.1.1. Coumarin 2 | 108 |
| 7.1.2. Coumarin 307 | 112 |
| 7.1.3. Coumarin 500 | 114 |
| 7.1.4. Rhodamin 6G | 117 |
| 7.1.5. Oxazin 750 | 121 |

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|------------|---|------------|
| 7.1.6. | Oxazin 4 | 126 |
| 7.1.7. | Oxazin 170 | 130 |
| 7.2. | Untersuchungen zum Mechanismus | 132 |
| 7.2.1. | MS ³ -Untersuchungen | 132 |
| 7.2.2. | Energieabhängigkeit | 133 |
| 7.2.3. | DFT-Rechnungen | 138 |
| 7.3. | Größeneinfluss | 142 |
| 7.4. | Zusammenfassung | 144 |
| 8. | Fragmentierung der Diethylaminoseitengruppe | 147 |
| 8.1. | Farbstoffe mit Diethylaminoseitengruppe | 148 |
| 8.1.1. | Coumarin 1 | 148 |
| 8.1.2. | Coumarin 152A | 151 |
| 8.1.3. | Coumarin 6 | 153 |
| 8.1.4. | Nilblau | 156 |
| 8.1.5. | Rhodamin B | 158 |
| 8.1.6. | Oxazin 1 | 160 |
| 8.2. | Modellsystem Diethylanilinderivate | 162 |
| 8.2.1. | N,N-Diethyl-4-(2-Methylpyridinium-4-ylvinyl)-Anilin (DEL) | 162 |
| 8.2.2. | N,N-Diethyl-4-(2-pyridinium-4-ylvinyl)-Anilin (DE) | 165 |
| 8.2.3. | N,N-Diethyl-4-(2-Methylpyridinium-4-ylethyl)-Anilin (DEH) | 167 |
| 8.2.4. | N,N-Diethyl-4-(2-pyridinium-4-ylvinyl-N)-Anilin (DEB) | 170 |
| 8.3. | Untersuchungen zum Mechanismus | 174 |
| 8.3.1. | Grundlegende Überlegungen | 174 |
| 8.3.2. | Abspaltung von C ₂ H ₆ | 181 |
| 8.3.3. | Energieabhängigkeit | 184 |
| 8.3.4. | Weitere Faktoren | 193 |
| | 8.3.4.1. Radikalische Reaktionswege | 197 |
| | 8.3.4.2. Konzertierte Reaktionswege | 202 |
| 8.4. | Zusammenfassung | 208 |
| 9. | Zusammenfassung | 211 |
| 10. | Ausblick | 221 |

| | |
|---|--------------|
| Literaturverzeichnis | XXIX |
| A. Anhang | XLVII |
| A.1. Synthese | XLVII |
| A.1.1. Synthese DMH | XLVII |
| A.1.2. Synthese DML | XLVIII |
| A.1.3. Synthese | XLVIII |
| A.1.4. Synthese DE | XLIX |
| A.1.5. Synthese DEH | L |
| A.1.6. Iminsynthese | L |
| A.1.7. Synthese zur Deuterierung definierter Wasserstoffatome | LI |
| A.2. UV/VIS Spektren | LIII |
| A.3. Spektren | LIX |
| A.4. Deuterierungen | LXV |
| A.5. Laseransteuerung | LXVII |
| B. Tabellenanhang | LXIX |
| B.1. Moleküle mit Dimethylamino-Seitengruppe | LXIX |
| B.2. Moleküle mit Ethylamino-Seitengruppe | LXXV |
| B.3. Moleküle mit Diethylamino-Seitengruppe | XCII |

Abbildungsverzeichnis

| | |
|--|----|
| 2.1. Bestandteile der ICR Geräte | 6 |
| 2.2. Zeitlicher Ablauf eines Experimentes | 8 |
| 2.3. Ablauf einer MS ³ -Messung | 9 |
| 2.4. ESI Schema | 12 |
| 2.5. ESI Modell | 14 |
| 2.6. Quadrupol | 15 |
| 2.7. Mathieudiagramm | 17 |
| 2.8. Aufbau Transferoptik | 18 |
| 2.9. Lorentzkraft | 19 |
| 2.10. Detektion der Ionen | 20 |
| 2.11. ICR Zelle | 22 |
| 2.12. Infinity Zelle | 23 |
| 2.13. Fourier Transformation | 25 |
| 2.14. Prinzip der SORI | 28 |
| 2.15. Photodissoziation | 30 |
| 2.16. Zweiphotonenprozess | 30 |
| 2.17. Mehrphotonenprozess | 32 |
| 3.1. Hyperfläche für TST | 34 |
| 4.1. Struktur Coumarine | 42 |
| 4.2. Struktur Rhodamine | 43 |
| 4.3. Struktur Oxazine | 44 |
| 4.4. Struktur Aniline | 45 |
| 4.5. Isomerisierung | 45 |
| 4.6. Ladungsposition | 47 |

| | |
|--|----|
| 4.7. Absorptionsbereiche | 48 |
| 5.1. Einkopplung des Lasers | 51 |
| 5.2. Zeitabhängigkeit DM 532 nm | 53 |
| 5.3. Zeitabhängigkeit DM 355 nm | 55 |
| 5.4. Energieabhängigkeit DM | 56 |
| 5.5. Zeitabhängigkeit DEL 532 nm | 58 |
| 5.6. Zeitabhängigkeit DEL 355 nm | 59 |
| 5.7. Energieabhängigkeit DEL | 60 |
| 5.8. Vergleich UV/VIS DE/DEL | 61 |
| 5.9. Schema Photodissoziation | 62 |
| 6.1. Mechanismus CH ₄ | 65 |
| 6.2. Ergebnisse Coumarin 152 | 67 |
| 6.3. Ergebnisse Coumarin CR | 69 |
| 6.4. Mechanismus C ₂ H ₅ N | 70 |
| 6.5. Ergebnisse Toluidinblau | 71 |
| 6.6. Mechanismus C ₂ H ₄ N | 73 |
| 6.7. Ergebnisse DML | 75 |
| 6.8. Mechanismus C ₂ H ₆ | 76 |
| 6.9. Mechanismus C ₂ H ₇ N | 77 |
| 6.10. Mechanismus C ₂ H ₇ Nb | 77 |
| 6.11. Mechanismus C ₃ H ₉ N | 78 |
| 6.12. Ergebnisse DM | 80 |
| 6.13. Ergebnisse DMH | 82 |
| 6.14. Energieabhängigkeit DM | 85 |
| 6.15. Rechnung DM | 87 |
| 6.16. Energieabhängigkeit DML | 89 |
| 6.17. Rechnung DML | 91 |
| 6.18. DFT-Rechnungen Modell | 93 |
| 6.19. DFT-Rechnung Siebenring | 95 |
| 6.20. DFT-Rechnung Siebenring | 97 |
| 6.21. DFT-Rechnungen Dimethylaminotoluidin | 99 |

Abbildungsverzeichnis

| | |
|---|-----|
| 6.22. DFT-Rechnungen erweitertes Modellsystem | 101 |
| 6.23. Größenabhängigkeit Dimethyl | 103 |
| 6.24. Geometrie Dimethyl | 104 |
| 7.1. Mechanismus Ethyl C_3H_8 | 107 |
| 7.2. Ergebnisse Coumarin 2 | 109 |
| 7.3. Mechanismus C_2H_5N | 110 |
| 7.4. Mechanismus $\bullet C_3H_6N$ | 110 |
| 7.5. Mechanismus $C_3H_6O_2$ | 111 |
| 7.6. Mechanismus $C_4H_9NO_2$ | 111 |
| 7.7. Ergebnisse Coumarin 307 | 113 |
| 7.8. Ergebnisse Coumarin 500 | 115 |
| 7.9. Mechanismus $C_2F_2O_2$ | 116 |
| 7.10. Ergebnisse Rhodamin 6G | 118 |
| 7.11. Mechanismus C_2H_4 | 119 |
| 7.12. Mechanismus $C_4H_8O_2$ | 120 |
| 7.13. Ergebnisse Oxazin 750 | 122 |
| 7.14. Mechanismus Sauerstoffhaltige Fragmente | 124 |
| 7.15. Mechanismus C_2H_6 A | 125 |
| 7.16. Mechanismus C_2H_6 B | 125 |
| 7.17. Ergebnisse Oxazin 4 | 127 |
| 7.18. Mechanismus stickstoffhaltige Fragmente | 129 |
| 7.19. Ergebnisse Oxazin 170 | 131 |
| 7.20. Mechanismus MS^3 | 133 |
| 7.21. Oxazin 170 Energieabhängigkeit | 134 |
| 7.22. Oxazin 170 Energie Zoom | 135 |
| 7.23. Oxazin 4 Energieabhängigkeit | 137 |
| 7.24. Oxazin 170 DFT-Rechnung | 138 |
| 7.25. Oxazin 170 Reaktionswege | 139 |
| 7.26. Ethylamino Größeneinfluss | 143 |
| 8.1. Mechanismus C_3H_8 | 148 |
| 8.2. Ergebnisse Coumarin 1 | 149 |

| | |
|--|-----|
| 8.3. Mechanismus C_3H_5O | 150 |
| 8.4. Ergebnisse Coumarin 152a | 152 |
| 8.5. Mechanismus C_4H_8 | 153 |
| 8.6. Ergebnisse Coumarin 6 | 154 |
| 8.7. Ergebnisse Nilblau | 157 |
| 8.8. Ergebnisse Rhodamin B | 159 |
| 8.9. Ergebnisse Oxazin 1 | 161 |
| 8.10. Ergebnisse DEL | 163 |
| 8.11. Mechanismus C_3H_8N | 164 |
| 8.12. Ergebnisse DE | 166 |
| 8.13. Ergebnisse DEH | 168 |
| 8.14. Mechanismus nach Hydrierung | 169 |
| 8.15. Ergebnisse DEB | 171 |
| 8.16. Mechanismus $C_4H_{11}N$ | 172 |
| 8.17. Mechanismus C_3H_{10} | 173 |
| 8.18. DFT-Rechnungen C_3H_8 A | 175 |
| 8.19. DFT-Rechnungen C_3H_8 B | 178 |
| 8.20. DFT-Rechnungen C_3H_8 C | 180 |
| 8.21. DFT-Rechnungen C_2H_6 | 183 |
| 8.22. Energieabhängigkeit DE | 186 |
| 8.23. DFT-Rechnung DE | 187 |
| 8.24. Energieabhängigkeit DEL | 189 |
| 8.25. DFT-Rechnung DEL | 191 |
| 8.26. DE Größenabhängigkeit | 193 |
| 8.27. Diethylaminogruppe Ladungsposition | 196 |
| 8.28. DFT-Rechnungen radikalisch A | 198 |
| 8.29. DFT-Rechnungen radikalisch B | 201 |
| 8.30. DFT-Rechnungen konzertiert A | 204 |
| 8.31. DFT-Rechnungen konzertiert B | 207 |
| 9.1. Dimethyl Zusammenfassung | 212 |
| 9.2. Diethyl Zusammenfassung | 215 |
| 9.3. Ethyl Zusammenfassung | 218 |

Abbildungsverzeichnis

| | |
|---|--------|
| A.1. Reaktionsgleichung Synthese DMH | XLVII |
| A.2. Reaktionsgleichung Synthese DML | XLVIII |
| A.3. Reaktionsgleichung Synthese DELH | XLIX |
| A.4. Reaktionsgleichung Synthese DE | XLIX |
| A.5. Reaktionsgleichung Synthese DEH | L |
| A.6. Reaktionsgleichung Iminsynthese | LI |
| A.7. Reaktionsgleichung Deuterierungen Seitengruppe | LI |
| A.8. Reaktionsgleichung Deuterierung Ring | LII |
| A.9. Übersicht UV/VIS 1 | LIV |
| A.10. Übersicht UV/VIS 2 | LV |
| A.11. Übersicht UV/VIS 3 | LVI |
| A.12. Vergleich DE/DM UV/VIS | LVII |
| A.13. Übersicht UV/VIS 4 | LVIII |
| A.14. MS ³ -Fragment DM | LIX |
| A.15. Dimethylaminonaphtalin | LX |
| A.16. Dimethylaminoanthracen | LX |
| A.17. Ethylaminonaphtalin | LXI |
| A.18. Ethylaminoanthracen | LXI |
| A.19. Oxazin 170 MS ³ | LXII |
| A.20. MS ³ -Fragment DE | LXII |
| A.21. Diethylaminotoluidin | LXIII |
| A.22. Diethylaminonaphtalin | LXIII |
| A.23. Diethylaminoanthracen | LXIV |
| A.24. Rhodamin 101 | LXIV |
| A.25. Oxazin 170 Deuterierungen | LXV |
| A.26. Oxazin 4 Deuterierungen | LXV |
| A.27. Oxazin 750 Deuterierungen | LXVI |
| A.28. Ansteuerung Laser Schema | LXVII |
| A.29. XMASS Routine | LXVIII |

Tabellenverzeichnis

| | |
|-------------------------------------|---------|
| B.1. Coumarin 152 CID | LXIX |
| B.2. Coumarin 152 532 nm | LXX |
| B.3. Coumarin 152 266 nm | LXX |
| B.4. Coumarin CR CID | LXXI |
| B.5. Coumarin CR 266 nm | LXXI |
| B.6. Toluidinblau CID | LXXII |
| B.7. DM 532 nm | LXXII |
| B.8. DM 355 nm | LXXIII |
| B.9. DML 532 nm | LXXIII |
| B.10.DML 355 nm | LXXIV |
| B.11.DMH 532 nm | LXXIV |
| B.12.Coumarin 2 CID | LXXV |
| B.13.Coumarin 307 CID | LXXV |
| B.14.Coumarin 307 266 nm | LXXVI |
| B.15.Coumarin 500 CID | LXXVI |
| B.16.Coumarin 500 266 nm | LXXVII |
| B.17.Rhodamin 6G CID | LXXVIII |
| B.18.Rhodamin 6G 355 nm | LXXIX |
| B.19.Rhodamin 6G 266 nm | LXXIX |
| B.20.Oxazin 170 CID | LXXX |
| B.21.Oxazin 170 532 nm | LXXXI |
| B.22.Oxazin 170 355 nm | LXXXII |
| B.23.Oxazin 170 266 nm | LXXXII |
| B.24.Oxazin 170 D7 532 nm | LXXXIII |
| B.25.Oxazin 170 D2 532 nm | LXXXIV |

Tabellenverzeichnis

| | |
|--------------------------------------|----------|
| B.26. Oxazin 750 CID | LXXXV |
| B.27. Oxazin 750 532 nm | LXXXV |
| B.28. Oxazin 750 D1 532 nm | LXXXVI |
| B.29. Oxazin 750 355 nm | LXXXVI |
| B.30. Oxazin 750 266 nm | LXXXVII |
| B.31. Oxazin 4 532 nm | LXXXVIII |
| B.32. Oxazin 4 355 nm | LXXXIX |
| B.33. Oxazin 4 266 nm | LXXXIX |
| B.34. Oxazin 4 D4 532 nm | XC |
| B.35. Oxazin 4 D2 532 nm | XCI |
| B.36. Coumarin 1 CID | XCII |
| B.37. Coumarin 1 532 nm | XCII |
| B.38. Coumarin 152A CID | XCIII |
| B.39. Coumarin 152A 532 nm | XCIII |
| B.40. Coumarin 152A 266 nm | XCIII |
| B.41. Coumarin 6 CID | XCIV |
| B.42. Coumarin 6 532 nm | XCIV |
| B.43. Coumarin 6 266 nm | XCV |
| B.44. Nilblau 266 nm | XCV |
| B.45. Nilblau 532 nm | XCV |
| B.46. Nilblau 355 nm | XCV |
| B.47. Nilblau CID | XCVI |
| B.48. Toluidinblau CID | XCVI |
| B.49. Rhodamin B CID | XCVII |
| B.50. Rhodamin B 532 nm | XCVII |
| B.51. Rhodamin B 355 nm | XCVIII |
| B.52. Rhodamin B 266 nm | XCVIII |
| B.53. Oxazin 1 532 nm | XCIX |
| B.54. Oxazin 1 355 nm | C |
| B.55. Oxazin 1 266 nm | C |
| B.56. Oxazin 1 CID | CI |
| B.57. DE 532 nm | CI |
| B.58. DE 355 nm | CII |

Tabellenverzeichnis

| | |
|---------------------------|------|
| B.59.DEL 532 nm | CII |
| B.60.DEL 355 nm | CIII |
| B.61.DEB CID | CIV |
| B.62.DEB 532 nm | CIV |
| B.63.DEB 355 nm | CIV |

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|---------------|---|
| APCI | <i>atmospheric pressure chemical ionization</i> |
| APPI | <i>atmospheric pressure photo ionization</i> |
| B-Feld | Magnetfeld |
| BIRD | <i>blackbody infrared radiative dissociation</i> |
| CCM | <i>collision cross section</i> |
| CI | Chemische Ionisation |
| CID | <i>collision-induced dissociation</i> |
| cw | <i>continuous wave</i> |
| DA | Data Analysis |
| DESI | <i>desorption electrospray ionisation</i> |
| DFT | Dichtefunktionaltheorie |
| E-Feld | Elektrisches Feld |
| ECD | <i>electron capture dissociation</i> |
| EI | Eletronenstoß Ionisation |
| ESI | Elektrospray Ionisation |
| F | Fragment |
| FA | Ameisensäure |
| FAB | <i>fast atom bombardement</i> |
| FD | Felddesorption |
| FEL | Freie Elektronen Laser |
| FELIX | <i>free-electron laser for infrared experiments</i> |
| FI | Feldionisation |
| FT | Fourier-Transformation |
| FTMS | Fourier-Transform-Massenspektrometrie |
| ICR | Ionen-Cyclotron-Resonanz |

| | |
|---------------|---|
| IR | Infrarot |
| IRMPD | <i>infrared multiphoton dissociation</i> |
| IT | Ionenfalle |
| LTP | <i>low-temperature-plasma</i> |
| m/z | Masse-zu-Ladungsverhältnis |
| MS | Massenspektrometrie |
| MS/MS | Tandem-Massenspektrometrie |
| MALDI | <i>matrix-assisted Laser desorption ionization</i> |
| MECA | <i>multiple excitation for collisional activation</i> |
| MIKES | <i>mass-analyzed ion kinetic energy spectroscopy</i> |
| PD | Photodissoziation |
| QET | Quasi-Gleichgewichtstheorie |
| SID | <i>surface-induced dissociation</i> |
| SORI | <i>sustained off-resonance irradiation</i> |
| TOF | Flugzeit-Massenspektrometer |
| UV | Ultraviolett |
| UHV | Ultrahochvakuum |
| UVPD | Ultraviolett-Photodissoziation |
| VIS | Sichtbar |
| VISPD | Visuelle-Photodissoziation |
| ZAB-MS | Sektorfeld-Massenspektrometer |

1. Einleitung

Die Massenspektrometrie ist eine weit verbreitete Analysemethode zur Detektion einzelner Bestandteile durch die Bestimmung des Masse-zu-Ladungsverhältnisses. Die relativ einfache Anwendung sowie die Vielseitigkeit der Geräte durch unterschiedliche Funktionsweisen führt zum Einsatz von Massenspektrometern in der Analytik als Standardnachweismethode für chemische Substanzen. Daneben kommt die Massenspektrometrie in unterschiedlichsten Bereichen des täglichen Lebens zum Einsatz, angefangen bei der Analyse klinischer Proben im medizinischen Bereich [2, 3] über die Kontrolle von Produkten während der Herstellung [4] bis zu Grenzkontrollen des Zolls [5, 6] an Flug- und Seehäfen. Bei der Auswertung und Interpretation der erhaltenen Daten wird sich zunehmend auf die automatische Auswertung der erhaltenen Daten verlassen [7, 8, 9, 10], wobei Programme wie ProteinPilot [11] und Mascot [12] oder weitere zur Anwendung kommen. Dabei werden die Messwerte, ohne diese kritisch zu hinterfragen, von den Nutzern als Ergebnisse angesehen. So kann es aufgrund eines zu geringen Auflösungsvermögens der Massenspektrometer oder Fehlern in den Programmroutinen sowie in der Probenvorbereitung zu Fehlinterpretationen kommen, die unter Umständen schwerwiegende Folgen haben können. Deshalb muss sichergestellt werden, dass zum Beispiel Drogenidentifikationen [13] oder Dopingnachweise [14] auch kritischen Betrachtungen standhalten können. Um derartige Fehler zu minimieren ist es notwendig, die ablaufenden Prozesse zu verstehen.

Ausgehend von den Untersuchungen an Rhodamin B [15], bei denen der Verlust von C_3H_8 aus der Diethylaminoseitengruppe durch mehrfache Deuterierung nachgewiesen werden konnte [16], wurden weitere Farbstoffe mit unterschiedlichen Aminoseitengruppen untersucht. Insbesondere Moleküle mit Diethylaminoseitengruppe zeigen mit dem Verlust von C_3H_8 ein ungewöhnliches Fragmentierungsmuster, welches schon häufig mit der Zuordnung als CO_2 -Abspaltung fehlinterpretiert wurde [17]. Der zugrunde liegende

Mechanismus der C_3H_8 -Abspaltung kann entweder in einem Schritt konzertiert ablaufen oder aus der Abspaltung zweier Radikale bestehen, wobei dieser zweistufige Mechanismus unter Umständen zu schnell für das verwendete Massenspektrometer ablaufen kann und somit ebenfalls als C_3H_8 -Abspaltung im Massenspektrum zu erkennen ist. Die Zusammensetzung der Abspaltung an sich ist aufgrund der Hochauflösung des verwendeten ICR-Massenspektrometers unstrittig.

Das Auftreten verschiedenster radikalischer Spezies ist ein Verstoß gegen eine der fundamentalen Regeln der Massenspektrometrie, der *Even-Electron-Rule* [18], wonach aus geradeelektronischen geladenen Molekülen keine radikalischen Fragmente gebildet werden. Von dieser Regel sind jedoch Ausnahmen [19], insbesondere von stickstoffhaltigen Systemen bekannt [20, 21, 22].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Farbstoffe mit verschiedenen Aminoseitengruppen untersucht. Diese Farbstoffe aus den Stoffklassen der Xanthene, Coumarine und Oxazine werden aufgrund ihrer optischen Eigenschaften in verschiedensten Anwendungen eingesetzt. Insbesondere in der Massenspektrometrie finden die Farbstoffe als Chromophore eine weite Verwendung, da sie das verwendete Laserlicht absorbieren und so die Fragmentierung von Makromolekülen mittels Photodissoziation ermöglichen [23, 24, 25].

Um weitere Informationen über die untersuchten Moleküle und die ablaufenden Prozesse zu bekommen, können Tandem-Massenspektrometrie Experimente verwendet werden. Hierbei wird zumeist die SORI-CID Technik verwendet [26], wobei jedoch nur ein bestimmter m/z -Wert angeregt werden kann und somit die weitere Fragmentierung verhindert wird. Das führt zu einer Begrenzung der Strukturinformationen für die untersuchten Moleküle und limitiert somit die Aussagekraft der Untersuchungen [27]. Durch das bei den SORI-CID Messungen verwendete Stoßgas kommt es zu einer Anhebung des Druckes in der ICR-Zelle, was zu einer Verschlechterung des Messsignals und der Auflösung der Signale führt [28].

Eine weitere Möglichkeit ist die Tandem-Massenspektrometrie mittels Photodissoziation innerhalb der ICR-Zelle, welche meistens mittels IRMPD durchgeführt wird [29]. Aufgrund der geringen Energie der Photonen (1 eV @ 1064 nm) kann es bei Anregung des Moleküls ebenso wie bei der CID-Fragmentierung zu Umlagerungsreaktionen kommen, die die Interpretation und Auswertung der erhaltenen Spektren erschweren.

Die vorher genannten Nachteile werden in dieser Arbeit durch die Entwicklung und Verwendung der Photodissoziations-Fragmentierung mit kurzen Laserpulsen aufgehoben, da zum einen kein Stoßgas zur Fragmentierung nötig ist und zum anderen die Möglichkeit der Umlagerungsreaktionen eingeschränkt wird. Durch die höhere Energie der Photonen (2,2 eV @ 532 nm) sollte die Dissoziationsenergie mit wenigen Photonen erreicht werden. Zusätzlich können mit dem verwendeten Experiment drei verschiedene Wellenlängen (532 nm, 355 nm und 266 nm) verwendet werden, sodass neben den zu erwartenden unterschiedlichen Fragmenten [30] auch Einflüsse der eingestrahlten Energie sowie der Bestrahlungsdauer untersucht werden können.

Zur Verifizierung der erhaltenen Ergebnisse wurden DFT-Rechnungen durchgeführt, womit die möglichen Fragmentierungswege auf ihre Energetik hin untersucht werden können. Auf diese Weise ist es möglich, die Ergebnisse der energieabhängigen Messungen mit den theoretisch benötigten Energien der unterschiedlichen Mechanismen zu vergleichen und so weitere Hinweise auf die Reaktionspfade zu bekommen.

Das Ziel dieser Untersuchungen ist das Verständnis der ablaufenden Fragmentierungsprozesse sowie der Einflüsse von verschiedenen Parametern wie Molekülgröße und Seitengruppensysteme zur Vorhersage der auftretenden Fragmente auch bei unbekanntem Farbstoffen, sodass die bisher auftretenden Interpretationsfehler in Zukunft minimiert werden können.

2. Experimentelle Grundlagen

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse wurden an zwei hochauflösenden FT-ICR Massenspektrometern durchgeführt. Im folgenden Abschnitt werden die verwendeten Geräte nun zunächst nach einer kurzen Einführung vorgestellt und im Anschluss die einzelnen Bauteile und ihre Funktion erläutert. Im zweiten Teil wird anschließend die Theorie des Übergangszustandes und darauf aufbauend die Methoden der Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Rechnungen vorgestellt.

2.1. Massenspektrometrie

Die Massenspektrometrie ist ein wichtiges wissenschaftliches Feld zur Untersuchung von biologischen und chemischen Stoffen, da sie die Möglichkeit bietet, Prozesse und Vorgänge in der Natur zu erkennen und aufzuklären. Den Ursprung hat die Massenspektrometrie im Jahr 1906 [31] durch den Entdecker des Elektrons, Sir Joseph John Thomson, der zeigte, dass Ionen durch elektromagnetische Felder auf unterschiedliche Trajektorien gezwungen werden und hierbei die Trennung von Neon und seinen Isotopen nachweisen konnte. Durch fortschreitende technische Entwicklungen an Aufbau und Funktionsweise der Massenspektrometer wurde die Bedeutung der Massenspektrometrie im naturwissenschaftlichen Bereich immer größer, da Auflösungsvermögen und Nachweisgrenzen immer weiter verbessert wurden. Gerade durch die verbesserte Auflösung sowie vereinfachte Bedienung der Geräte wird die Massenspektrometrie inzwischen als Standardanalysemethode verwendet.

Durch Einführung der Ionen-Zyklotron-Resonanzbeschleuniger-Technik durch Lawrence im Jahr 1932 [32] wurde der Grundstein für die heutige FT-ICR-Technik gelegt. Den endgültigen Durchbruch schaffte die FT-ICR-Massenspektrometrie mit den Arbeiten von

2.2. Aufbau

Comisarow [33] und Marshall [34], durch die Einführung der Fourier-Transformation (FT) sowie die Entwicklung stärkerer supraleitender Magnete, wodurch die Speicherzeiten in der ICR-Zelle deutlich vergrößert und das Auflösungsvermögen nochmals verbessert wurden. Diese Entwicklung machte nun die Beobachtung chemischer Reaktionen und Zerfallsprozesse möglich, die auf anderem Wege bisher nicht zugänglich war. Insbesondere durch die Konkurrenz zwischen der Orbitrap [35] und der ICR-Massenspektrometer kam es nochmals zu einer deutlichen Verbesserung der Auflösung sowie der Nachweisgrenzen [36], sodass die hochauflösende Massenspektrometrie inzwischen zu einem Standardverfahren geworden ist.

2.2. Aufbau

Alle in dieser Arbeit gezeigten Massenspektren wurden mit hochauflösenden FT-ICR Massenspektrometern aufgenommen. Die verwendeten FT-ICR Massenspektrometer der Firma Bruker Daltonik (Bremen, Deutschland) sind in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt. Die einzelnen Bauteile sind entsprechend ihrer Funktion eingefärbt, sodass die

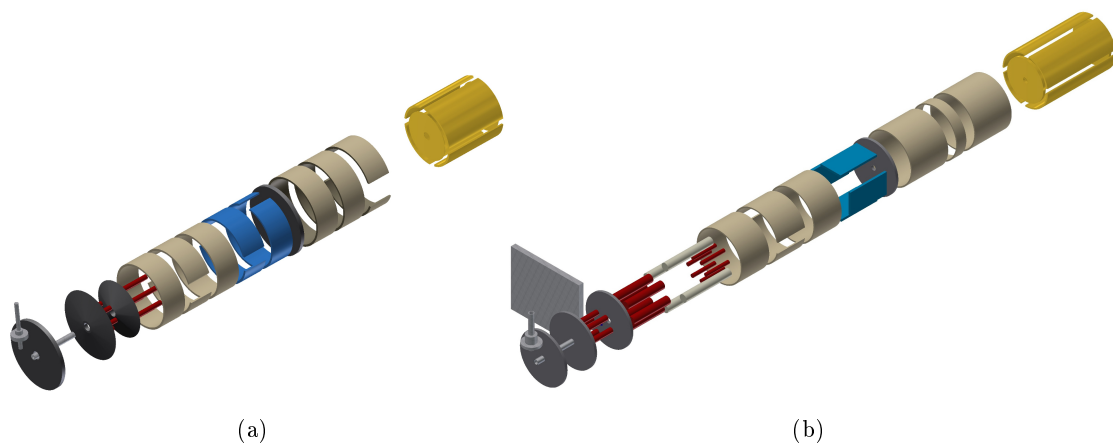


Abbildung 2.1.: Aufbau der verwendeten ICR Geräte, links das Apollo 3 Modell und rechts die neuere Apex Qe Variante. Die unterschiedlichen Bauteile sind farblich gekennzeichnet: ESI Sprayer: grau, Skimmer: dunkelgrau, Hexapole: rot, Quadrupole: hellgrau, Linsen: beige, Ablenklatten: blau, ICR-Zelle: gelb.

unterschiedliche Anordnung der Baugruppen deutlich zu sehen ist. Das auf der linken Seite gezeigte Gerät ist mit einem 7,05 T Magnet sowie einer Apollo I Ionenquelle zur Erzeugung der Ionen mittels Elektrospray Ionisation ausgerüstet. Auf der rechten Seite ist das neuere Gerät, welches mit einem 9.4 T Magneten ausgestattet ist, mit einer Apollo II Kombi Quelle zu sehen, womit die Erzeugung von Ionen sowohl mittels Elektrospray Ionisation als auch mittels MALDI möglich ist. Die MALDI Funktion wurde für diese Arbeit jedoch nicht verwendet. Beide Experimente sind jeweils mit einer zylindrischen Infinity Zelle [37] ausgestattet, die durch ihre besondere Form der Endplatten eine gleichmäßige Breitbandanregung der Ionen im Bereich des homogenen Magnetfeldes im Zentrum des Magneten ermöglicht. Die Auswertung der ermittelten Frequenzänderungen sowie die Ansteuerung der Experimente erfolgt über eine AQS/AQR Konsole innerhalb einer Apex II/III Datenstation, welche wiederum über einen Computer mit dem Programm XMASS/ ApexControl angesteuert wird. Die mittels ESI generierten Ionen werden durch eine Potentialdifferenz aus dem Bereich des Atmosphärendruckes in das Massenspektrometer beschleunigt und durch mehrere Pumpstufen in den Bereich der Multipole und des Ionentransfers geleitet. In diesem Bereich liegt der Druck bei Betrieb typischerweise im Bereich von $2 \cdot 10^{-6}$ mbar. Der sich anschließende Bereich des UHV, in dem der Druck im Bereich von $1 \cdot 10^{-10}$ mbar liegt, wird durch einen druckluftbetriebenen Schutter vom übrigen Vakuumbereich getrennt. Dieser sorgt für eine Abschirmung des Quellenbereiches von Laserstrahlung bei PD-Fragmentierung und öffnet für jeden Messzyklus automatisch. So wird die Reinigung des Quellenbereich ohne Beeinflussung des UHV und dem Bereich der ICR Zelle sowie eine Absicherung bei Störungen ermöglicht. Durch mehrere elektrostatische Linsen wird die im Hexapol generierte Ionenwolke entlang der Hauptachse des magnetischen Feldes in den Bereich des Hochfeldes des supraleitenden Magneten transportiert. Die Ionen werden dabei auf eine kinetische Energie von 3 keV beschleunigt um durch den Bereich des inhomogenen Streufeldes des Magneten zu kommen. Anschließend werden sie vor der ICR Zelle wieder schrittweise abgebremst, da ansonsten eine Speicherung innerhalb der ICR Zelle nicht möglich wäre. In der ICR Zelle können durch individuelle Selektion bestimmte Ionen zur weiteren Untersuchung wie zum Beispiel Fragmentierung ausgewählt werden und über den Zeitraum von Sekunden bis zu mehreren Minuten gespeichert werden. Zur Fragmentierung der Ionen wurden zwei unterschiedliche Verfahren angewendet. Zum einen wurden Ionen mittels CID in der ICR

2.2. Aufbau

Zelle unter Verwendung von Argon als Stoßgas fragmentiert, zum anderen wurden Laser mit verschiedenen Wellenlängen verwendet.

2.2.1. Durchführung eines Experimentes

Der zeitliche Ablauf eines Standard-Experimentes ist in Abbildung 2.2 gezeigt, welche das Pulsschema für die Experimente am 7,05 T Gerät zeigt. Experimente am 9,4 T Gerät unterscheiden sich durch die Verwendung einer anderen Ionenquelle am Anfang des Schemas, der generelle Ablauf ist aber gleich. Ein typisches Experiment startet mit dem

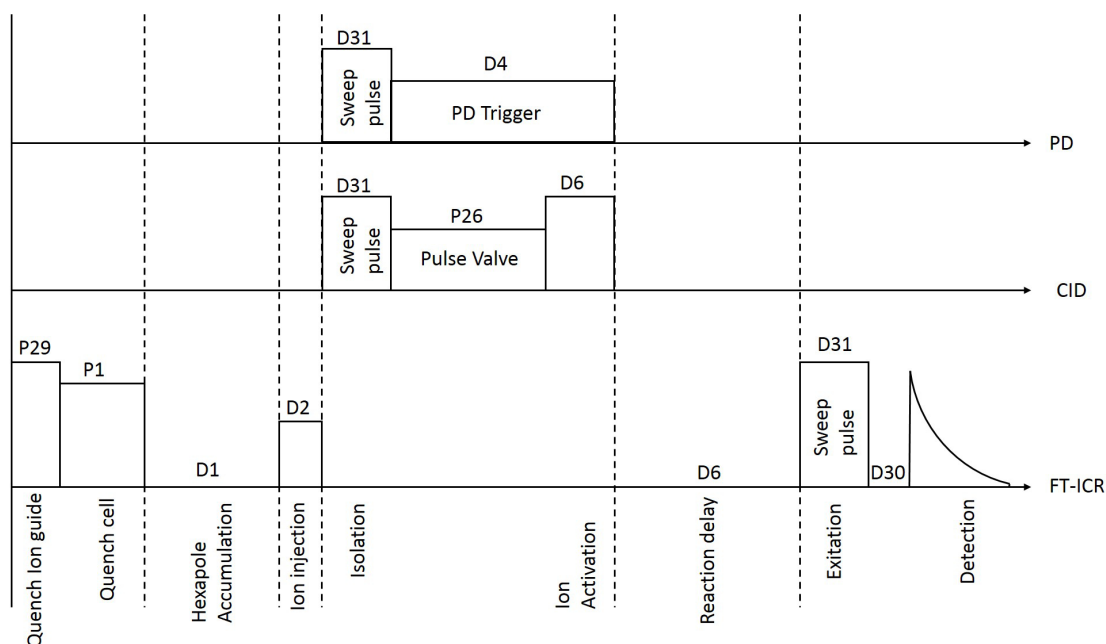


Abbildung 2.2.: Zeitlicher Ablauf der ICR Experimente im 7 T FT-ICR bei Standardmessungen sowie bei den verwendeten Fragmentierungsmethoden CID und PD.

Quench-Puls des Ionentransfers (P29) sowie der Zelle (P1), wodurch sichergestellt wird, dass beide Bauteile zu Beginn der Messung geleert sind und keine Ionen aus vorherigen Messungen mehr im System vorhanden sind. Die in der ESI Quelle kontinuierlich erzeugten Ionen werden im Hexapole akkumuliert, wobei die Dauer (D1) einen entscheidenden Einfluss auf die Intensität des späteren Messsignals hat. Hier muss je nach Analyt ein

Kompromiss zwischen Messdauer und Signalintensität gefunden werden. Über den Parameter D2 kann die Verteilung der Ionen bei Clusterbildung beeinflusst werden, normalerweise wurde dieser Parameter aber nicht verwendet und auf $t=0$ s gestellt. Hierdurch werden die Ionen nach der Akkumulation direkt in Richtung der Zelle beschleunigt. In der Zelle werden die Ionen durch einen Breitbandpuls (Sweep) angeregt und anschließend der Transient nach einer kurzen Verzögerung (D30) aufgenommen. Diese Verzögerung ist nötig, um den Transienten unabhängig von der Breitbandanregung aufnehmen zu können.

Sollen weitergehende Untersuchungen mit den Ionen durchgeführt werden, wird hinter der *Ion Injection* je nach Methode jeweils eine unterschiedliche Erweiterung eingefügt. Zunächst wird die Ionenspezies mit der ausgewählten Masse durch einen Breitbandpuls (D31) isoliert, anschließend wird im Fall der PD Experimente der Lasertrigger ausgelöst oder im Fall der CID Experimente das Pulsventil geöffnet. Bei CID Experimenten werden die Ionen zusätzlich durch die *Ion Activation* (D6) stabilisiert. Nach einer möglichen Reaktionszeit (*reaction delay*) (D8) werden die entstandenen Ionen dann wie beim Standardexperiment auch angeregt und anschließend detektiert. Im Experiment stellt sich der Ablauf der Messung wie in Abbildung 2.3 gezeigt dar. Im reinen Massenspektrum

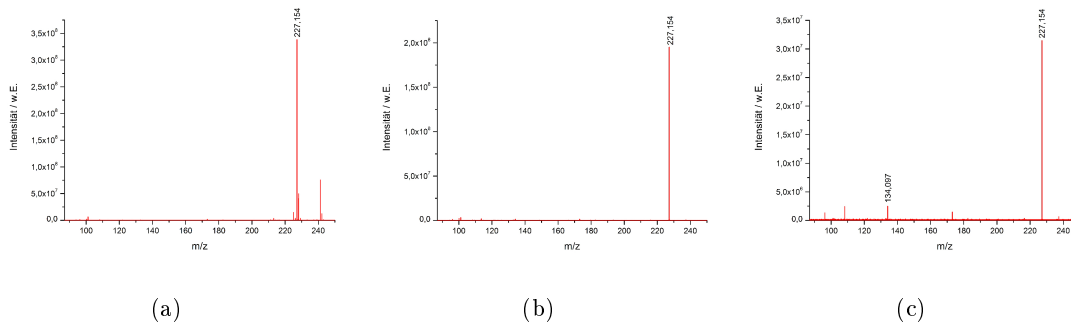


Abbildung 2.3.: Beispiel für den Ablauf einer Messung: (a) Massenspektrum mit Isotopensignal und Verunreinigungen, (b) Isoliertes Massensignal ohne Isotopensignale und (c) Fragmentspektrum nach Aktivierung durch Stöße.

sind hier neben dem Molekülpeak bei m/z 227,154 das Isotopenmuster sowie Verunreinigungen zu sehen. Nach der Isolation in der ICR Zelle sind neben dem Molekülpeak keine weiteren Signale im Spektrum zu sehen, da diese experimentell unterdrückt werden.

2.3. Elektrospray Ionisation

Dies ist nötig, um eventuelle radikalische Abspaltungen direkt zuordnen zu können. Im Fragmentspektrum sind dann je nach untersuchtem Molekül verschiedenste Fragmente zu erkennen, wobei diese abhängig von der verwendeten Fragmentierungsmethode sein können.

Die durchschnittliche Auflösung der Messungen am 7,05 T ICR liegt im Bereich von 100.000. Bei Photodissoziationsexperimenten ist bei höheren Laserintensitäten sowie insbesondere bei Messungen mit 266 nm eine leichte Verschiebung der Massen zu beobachten. Dieser Effekt konnte durch die Kalibration mit Argininclustern nicht vollständig kompensiert werden, sodass es in Einzelfällen zu Abweichungen im Bereich von 0,003 Da kommt. In diesen Fällen wurde die Kalibration so gewählt, dass die Fragmente möglichst genau bestimmt werden konnten. Die Ursache für die entstehende Massendifferenz ist wahrscheinlich eine Störung der Zyklotronbewegung der Ionen durch die starke Anregung durch den eingestrahlt Laser. Dafür spricht auch, dass die Kalibration für das normale Massenspektrum sowie die isolierte Spezies noch keine Massenverschiebung aufweisen.

2.3. Elektrospray Ionisation

Die Massenspektrometrie ist ein wichtiges Mittel zur Analyse und Bestimmung der Masse von organischen Molekülen wie zum Beispiel großen Makromolekülen und Proteinen. Ein zentrales Problem in der Massenspektrometrie ist der Übergang der Proben in die Gasphase, da die Mehrheit chemischer Verbindungen schwer flüchtig sind und thermisch unzersetzt schwer beziehungsweise gar nicht in die Gasphase übergehen, sodass sie nicht direkt untersucht werden können. Dies machte die Entwicklung unterschiedlicher weicher Ionisationsverfahren für verschiedene Probenklassen notwendig.

Die Ionisation der zu untersuchenden Substanz kann auf unterschiedliche Weise erfolgen. Neben der Elektrospray-Ionisation (ESI) sind vor allem die Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation (MALDI) [38] für große Biomoleküle [39] oder das MALDI-Imaging [40] sowie die Atmospheric Pressure Photoionization (APPI) [41] [42] die gängigsten Verfahren, wobei es noch eine ganze Reihe weiterer Verfahren, wie zum Beispiel die Felddesorption (FD) / Feldionisation (FI) [43] oder das Fast Atom Bombardment

2.3. Elektrospray Ionisation

(FAB) [44] gibt. Durch die weite Verbreitung der Massenspektrometer als Analysatoren wurden weitere Ionisationsverfahren zur einfachen Anwendung wie Direct analysis in real time (DART) [45] oder Paperspray (PS)[46] entwickelt, welche die Untersuchung von Stoffen ohne weitere Probenpräparation ermöglichen. Für diese Arbeit wurde das ESI-Verfahren angewendet, um die zu untersuchenden Proben zu ionisieren und in das Massenspektrometer einzubringen.

Die Grundlagen des Elektrosprays waren schon am Anfang des 20. Jahrhunderts bekannt [47], allerdings zeigte sich das Potential für die Wissenschaft erst 30 Jahre später durch die Experimente von Malcolm Dole et al [48], die das Elektrospray nutzten, um intakte chemische Spezies zu ionisieren und somit die Technik der Elektrospray-Ionisation (ESI) entwickelten. John Fenn demonstrierte 20 Jahre später zum ersten Mal die Verwendung von ESI für die Ionisierung biologisch wichtiger Verbindungen mit hohen Massen und deren anschließende Analyse mittels Massenspektrometrie [49], wofür er den Nobelpreis in Chemie im Jahr 2002 erhielt.

Neben der Fähigkeit, große Moleküle zerstörungsfrei zu ionisieren, hat die Elektrospray-Ionisation (ESI) den großen Vorteil, bei Atmosphärendruck sowie bei Raumtemperatur zu funktionieren, was diese Technik zu einer der am weitesten verbreiteten Ionisierungsmethoden in der Massenspektrometrie macht. Des Weiteren sind viele Moleküle durch diese Ionisationsmethode für die Massenspektrometrie zugänglich, da sie neben der Fähigkeit zur Aufnahme oder Abgabe eines Protons nur in einem Lösungsmittel löslich sein müssen. Ein weiterer Vorteil des ESI-Prinzips ist der relativ einfache Aufbau, dieser ist schematisch in Abbildung 2.4 dargestellt. In diesem Fall ist das Potential an der Kapillare positiv, möglich wäre auch ein umgepoltes Setup, wobei dann negativ geladene Tropfen erzeugt werden [50].

Grundsätzlich wird beim ESI-Prozess die flüssige Probe mithilfe einer Spritzenpumpe bei Flussraten von 2-20 $\mu\text{L}/\text{min}$ [51] durch eine Kapillare gedrückt. Zwischen der Kapillare und dem Einlass zum Massenspektrometer liegt ein Potential von 3-4,5 kV [52] an. Durch einen Stickstoffgasstrom, der die Kapillare umströmt, wird der Probe Lösungsmittel durch Verdampfen entzogen und die Probe isoliert. Ein Teil der isolierten Probe wird nun von dem Bereich, in dem Atmosphärendruck herrscht, durch eine dünne Glaskapillare in den Bereich der ersten Pumpstufe transportiert. Das Lösungsmittel wird

2.3. Elektrospray Ionisation

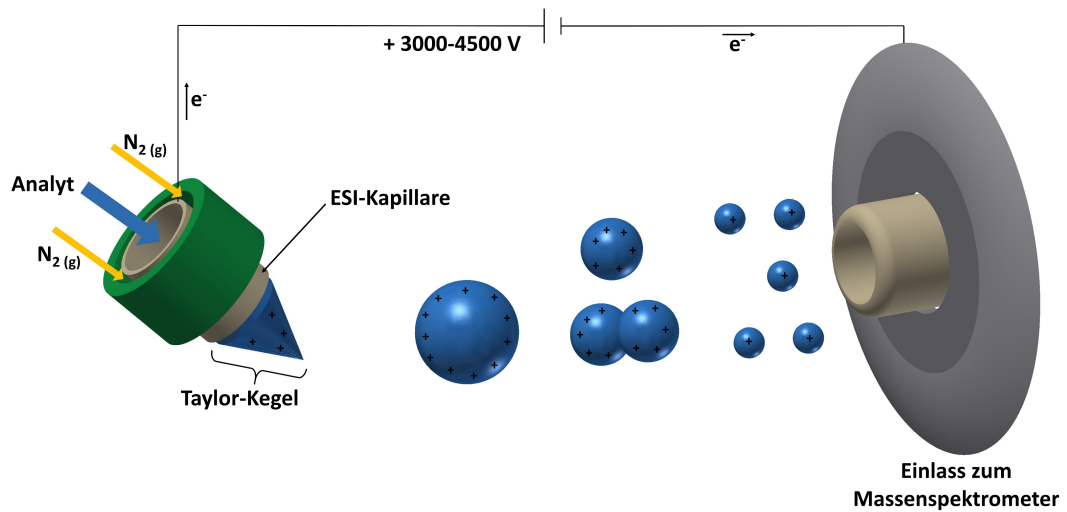


Abbildung 2.4.: Schematischer Aufbau einer ESI-Quelle bei Betrieb im positiven Modus.

fast vollständig von den Vakuumpumpen entfernt, sodass nur ein kleiner Teil zusammen mit den Analytmolekülen durch einen Skimmer und mit Hilfe weiterer Ionenoptiken in den Bereich des eigentlichen Massenspektrometers gelangt. Der Spraykopf kann dabei unterschiedliche Positionen zum Skimmer haben, wobei sich diese je nach Hersteller unterscheiden. So kann der Sprayer entweder in Richtung des Skimmers orientiert sein (Thermo), Orthogonal zum Skimmer (Agilent), aus der Ebene versetzt zum Skimmer (Waters) oder aus der Ebene verkippt (Bruker). Diese Optimierungen führen unter anderem zu geringen Verschmutzungen am Skimmer sowie besserer Ionentransmission in das Massenspektrometer [53].

Der Prozess der Elektrospray-Ionisation (ESI) kann in mehrere Stufen eingeteilt werden: Die Zerstäubung der Probenlösung in geladene Tropfen, die Freisetzung der Ionen aus den geladenen Tropfen und der Transport der entstandenen Ionen von dem Bereich des Atmosphärendruckes und somit der Ionenquelle zum Bereich des Hochvakuums. Die Zerstäubung der Probenlösung kann auf verschiedene Weise erfolgen. Die Probenlösung wird durch eine Kapillare gedrückt, an deren Spitze ein elektrisches Feld eine positive Ladung induziert, sodass die flüssige Probenlösung an der Oberfläche aufgeladen wird. Wird nun die elektrostatische Abstoßung stärker als die Oberflächenspannung, bilden sich kleine geladene Tropfen. Diese geladenen Tropfen werden durch das angelegte Feld

von der Oberfläche abgestoßen und wandern durch das umgebene Gas in Richtung der Gegenelektrode.

Die Bildung des Sprays an der Spitze der Spraykapillare findet ebenfalls in mehreren Schritten statt. Die einzelnen Tropfen lösen sich von der Flüssigkeitsoberfläche in dem Moment, indem die elektronische Abstoßung größer wird als die Anziehungskräfte, die die Flüssigkeit zusammenhalten. Während des Fluges durch die ESI-Quelle bei Atmosphärendruck verdampft das Lösungsmittel und die Ladungsdichte an der Oberfläche des Tropfens nimmt zu. Hierdurch kommt es zu Deformationen der Tropfen und zu elektrischen Aufladungen an der Oberfläche. Wird die Verformung zu groß oder ist die elektrische Abstoßung größer als die Oberflächenspannung, zerfällt der Tropfen. Die größtmögliche Ladung eines Tropfens wird als Rayleigh Stabilitätslimit bezeichnet [54].

Die Verformung der Tropfen kann zur Ausbildung von Spitzen, den sogenannten *Taylor Cones* [57], führen, von denen Mikrotropfen abgespalten werden. Wenn die Tropfen einen Radius von 10 nm [58] erreicht haben, verringert sich die Größe nicht weiter, da sonst das Rayleigh Stabilitätslimit überschritten wird. Um die Ladung trotzdem zu verringern werden Ionen aus der Tropfenoberfläche freigesetzt [59]. Diese Art der Freisetzung von Ionen wird *Ion Evaporation model* (IEM) genannt und ist in Abbildung 2.5 unter (a) gezeigt.

Ein weiteres Modell geht von einem stetigen Verdampfen des Lösungsmittels aus und wird als *charged residue model* (CRM) bezeichnet (b). Durch das Verdampfen des Lösungsmittels kommt es wiederholt zu einer Teilung der einzelnen Lösungsmitteltropfen, wodurch kleine Tropfen mit höchstens einem Analytmolekül gebildet werden. Durch das weitere Verdampfen kommt es zur Übertragung der Ladung auf das Analytmolekül, sodass das gewünschte Ion entsteht [48].

Ein drittes Modell (c) wurde für große Makromoleküle wie Proteine von Vahidi et al [55] entwickelt und als *chain ejection model* (CEM) beschrieben. Durch das Entfalten des Proteins werden polare Stellen am Molekül zugänglich, sodass es zu einer Ladungsübertragung kommen kann. Hierdurch entstehen Abstoßungseffekte, was zur Extraktion des geladenen Proteins führt, wobei während des Austrittsprozesses ein Ladungsgleichgewicht vorliegt.

2.3. Elektrospray Ionisation

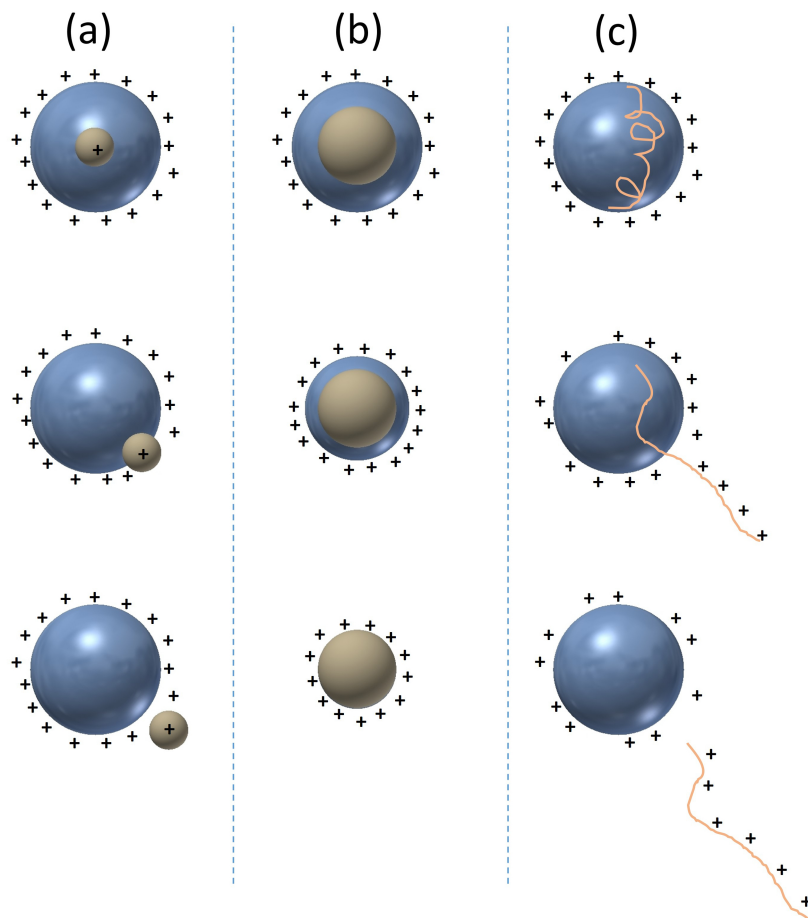


Abbildung 2.5.: Schematische Darstellung der drei verbreitetsten Modelle der Elektrospray-Ionisation. (a): Ausstoß eines Ions aus einem Nanotropfen (IEM), (b): Bildung eines Ions durch Verdampfen des Lösungsmittels (CRM) und (c): Bildung der Ionen unter Ausbildung einer Ladungsgleichverteilung (CEM). Angelehnt an [55] und [56].

Im Fall der in dieser Arbeit untersuchten Farbstoffsysteme ist die Ladung teilweise schon auf dem Molekül vorhanden, da die Farbstoffe als Salz vorliegen. Bei den Coumarinen und anderen kleinen neutralen Molekülen ist eine Ionisation nach dem IE-Modell am wahrscheinlichsten.

2.4. Ionentransfer

Nachdem die Ionen gebildet wurden müssen sie unter möglichst geringen Verlusten zur ICR-Zelle transportiert werden. Hierzu werden sie zunächst in einem Hexapol akkumuliert und gegebenenfalls in einem Quadrupol sortiert, sodass nur Ionen mit einem bestimmten m/z -Verhältnis in die ICR-Zelle gelangen können. Da der Hexapol im Prinzip wie ein Quadrupol im Hochfrequenzmodus arbeitet wird er hier nicht weitergehend besprochen. Der Quadrupol an sich ist schematisch in Abbildung 2.6 dargestellt. Vier parallel ausgerichtete Stabelektroden bilden eine Einheit, in der eine m/z -Selektierung stattfinden kann.

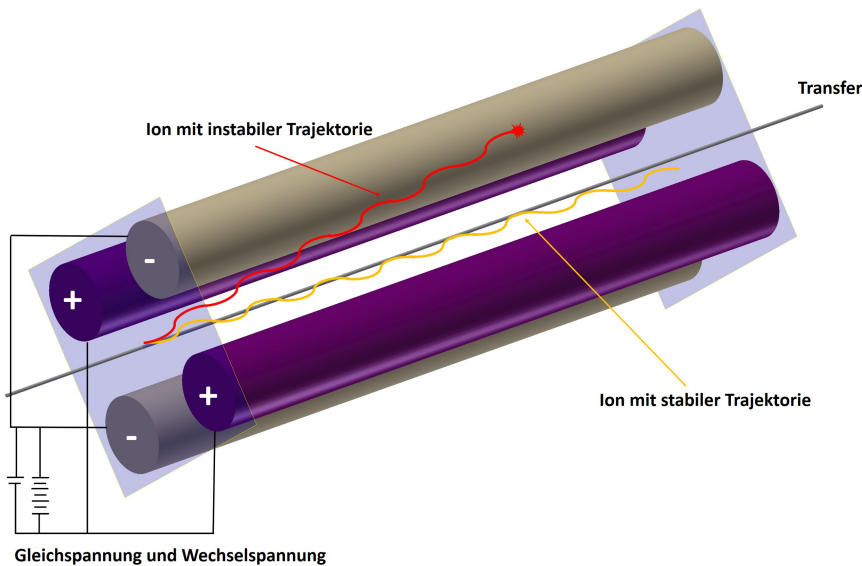


Abbildung 2.6.: Quadrupol Massenfilter mit stabiler Trajektorie (gelb) sowie einer instabilen Ionenflugbahn (rot).

Die gegenüberliegenden Stabelektroden liegen jeweils auf dem gleichen Hochfrequenzpotential, sodass die benachbarten Stäbe um 180 Grad Phasenverschoben zueinander sind. Zusätzlich wird zwischen den Stabpaaren eine Gleichspannung angelegt. Um die Ionenbewegung entlang der z -Achse zu ermöglichen wird des Weiteren ein Potential über

2.4. Ionentransfer

alle Stäbe angelegt. Die Spannung aus einem Gleich- und einem Wechselspannungsanteil lässt sich mit Gleichung 2.1 beschreiben.

$$u(t) = V \cos(\omega t) \quad (2.1)$$

Die Flugbahn der Ionen innerhalb des Quadrupols lässt sich durch Lösen der Mathieu-Gleichung beschreiben, sodass die Stabilität der Ionen innerhalb des Massenfilters durch Gleichung 2.2 und 2.3 beschrieben werden kann [60].

$$q_u = \frac{4eV}{mr_0^2\Omega^2} \quad (2.2)$$

$$a_u = \frac{8eU}{mr_0^2\Omega^2} \quad (2.3)$$

Hierbei sind q_u und a_u die Mathieu-Parameter, e die Elementarladung, V die Spannung des Hochfrequenzfeldes, U die Gleichspannung, m die Masse und Ω die Frequenz des Hochfrequenzfeldes. Das bedeutet, dass der Parameter q proportional zur Hochfrequenzspannung ist, während a proportional zur Gleichspannung ist. Beide Parameter sind somit umgekehrt proportional zum m/z -Verhältnis der Ionen [61]. Mit Hilfe dieser Parameter lässt sich voraussagen, ob die Ionen stabil bei den eingestellten Bedingungen durch den Quadrupol gelangen können. Dies gelingt mit dem Mathieu-Diagramm, welches in Abbildung 2.7 dargestellt ist.

Liegen die Parameter für ein Ion innerhalb des rautenförmigen Bereiches ist ein passieren des Quadrupols wahrscheinlich, andernfalls werden sie mit den Quadrupolstäben kollidieren und somit nicht in den weiteren Ionentransfer gelangen. Wenn der Quadrupol im Hochfrequenzmodus betrieben wird, ist der Mathieu-Parameter $a = 0$, da $U = 0$. Demzufolge gelangen fast alle Ionen in den Transferbereich des Massenspektrometers, solange der Parameter q den Wert 0,908 nicht überschreitet [62]. Dieser Wert markiert den "*mass cut-off*" zu niedrigen m/z -Werten. Wird der Quadrupol zum Isolieren bestimmter Ionen verwendet, werden die Mathieu-Parameter dahingehend verändert, dass nur ein kleiner Teil der Arbeitslinie innerhalb des stabilen Bereiches des Mathieu-Diagramms liegt. Dies führt zur Eliminierung der übrigen Ionen, da deren Flugbahn nicht stabil ist.

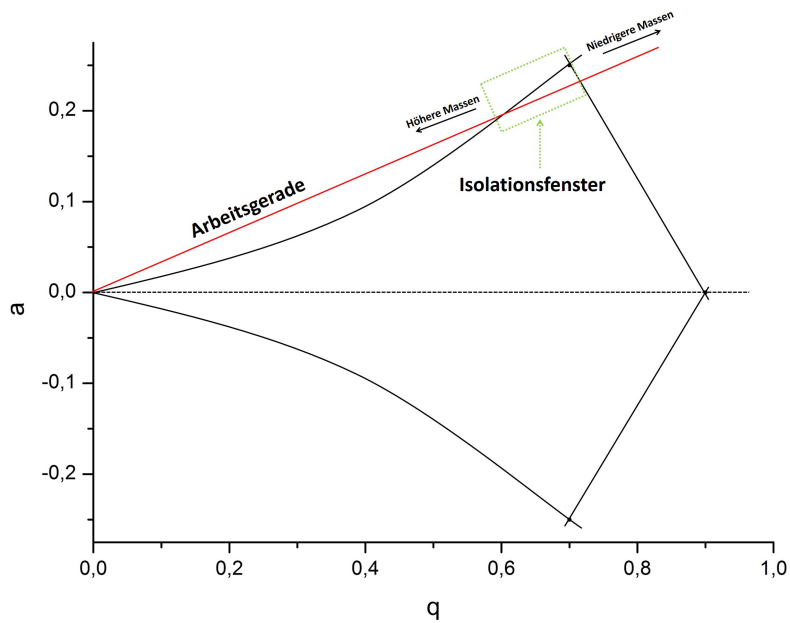


Abbildung 2.7.: Mathieu-Diagramm mit der Arbeitsgeraden im Gleichspannungs/Hochfrequenzmodus und dem Isolationsfenster. Nur Massen, welche innerhalb dieses Bereiches liegen, können den Quadrupol passieren. Vereinfacht aus [60].

2.4. Ionentransfer

Im wesentlichen wird der Transport der Ionen über die Transferoptik gesteuert. Diese ist schematisch in Abbildung 2.8 dargestellt.

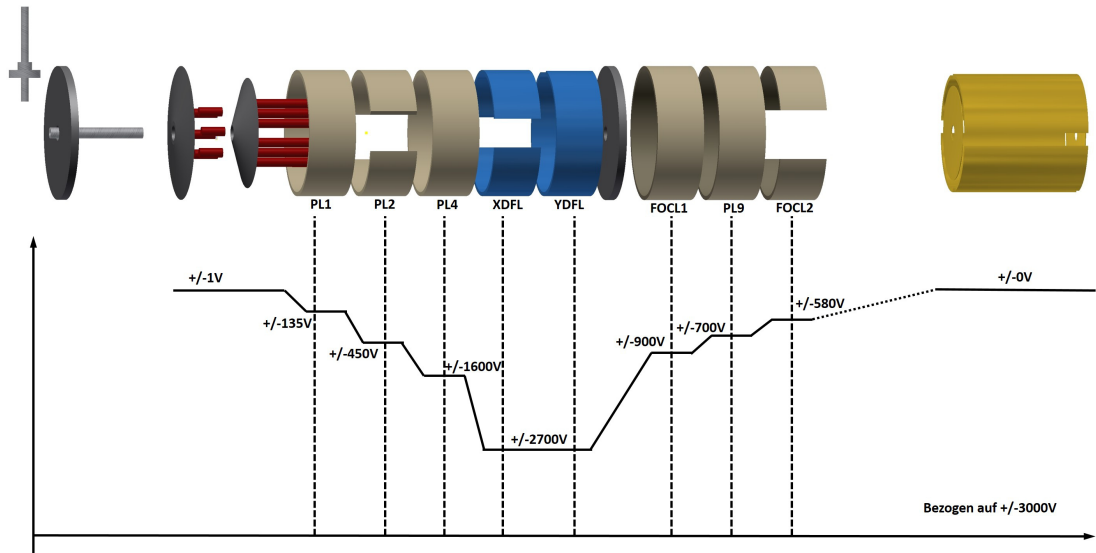


Abbildung 2.8.: Schematische Darstellung der Transferoptik in den verwendeten ICR-Geräten. Die angegebenen Spannungen beziehen sich auf eine Hochspannung von 3000 V. Angelehnt an [63].

Die Transferoptik besteht aus zwei Linsenbereichen sowie einem Hochspannungsteil. Im ersten Linsenbereich (PL1) wird der Ionenstrahl gebildet und beschleunigt. Die Linsen PL2 und PL4 sind geteilt, sodass eine Ausrichtung und Fokussierung der Ionen möglich ist. Im folgenden Bereich befinden sich die Linsen XDFL und YDFL, mit denen der Ionenstrahl in der X- und Y-Achse abgelenkt werden kann. Die Beschleunigung auf 2700 V in diesem Bereich ist nötig, um die Störungen durch Vakuumpumpen und den Schutter zu minimieren. Im folgenden Linsenbereich werden die Ionen von PL9 abgebremst und mit Hilfe von FOCL1 und FOCL2 innerhalb des Bereiches des inhomogenen Magnetfeldes in den Bereich der ICR-Zelle fokussiert [63].

2.5. ICR Zelle, Bauweise und Funktion

Um die Messergebnisse interpretieren zu können, ist es notwendig die grundlegenden physikalischen Prinzipien zu verstehen, die im ICR-Experiment vorherrschend sind. Im folgenden Abschnitt soll nun kurz auf diese eingegangen werden.

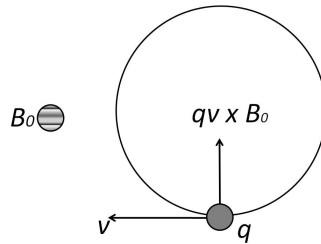


Abbildung 2.9.: Wenn ein Ion auf ein homogenes Magnetfeld B_0 trifft, wird es auf eine kreisförmige Flugbahn gezwungen.

Sobald ein Ion der Geschwindigkeit v in den Bereich eines homogenen Magnetfeldes B in der ICR-Zelle kommt, wird es durch die Lorentzkraft auf eine kreisförmige Flugbahn gezwungen [52]. Die Lorentzkraft F_L ist von verschiedenen Parametern abhängig, im Falle der ICR Thematik von der Stärke des Magnetfeldes B , der Geschwindigkeit des Ions v sowie der Ladung q . Wenn die Geschwindigkeit v und das Magnetfeld B senkrecht zueinander stehen gilt, wie auch in Abbildung 2.9 veranschaulicht, folgender Zusammenhang aus Gleichung 2.4:

$$F_L = qvB \quad (2.4)$$

Die Lorentzkraft F_L steht mit der Zentripetalkraft F_Z im Gleichgewicht; deshalb beschreibt ein Ion mit der Masse m_i , der Geschwindigkeit v und der Ladung q im homogenen Magnetfeld B eine Kreisbahn mit dem Radius r_m .

$$F_L = F_Z = qvB = \frac{m_i v^2}{r_m} \quad (2.5)$$

Wenn alle Parameter bekannt sind, lässt sich aus Gleichung 2.5 durch Umformen der Radius der Kreisbahn bestimmen.

$$r_m = \frac{m_i v}{qB} \quad (2.6)$$

2.5. ICR Zelle, Bauweise und Funktion

Die Zyklotronfrequenz ist nur von der Masse, der Ladung und dem magnetischen Feld abhängig, nicht aber von der Geschwindigkeit der Ionen. Dies lässt sich durch Substitution mithilfe von Gleichung 2.6 zeigen. Mit

$$v = \frac{r_m}{\omega_c} \quad (2.7)$$

erhält man :

$$\omega_c = \frac{qB}{m_i} \quad (2.8)$$

Dieser Zusammenhang macht es möglich, das m/q Masse zu Ladungsverhältnis direkt über die Zyklotronfrequenz zu messen, wenn die Stärke des Magnetfeldes bekannt ist. Mit Gleichung 2.8 können die Massen genau bestimmt werden, da die Messung der Frequenzen relativ genau möglich ist [64].

Die Zyklotronfrequenz alleine ist für eine gute Signalausbeute aber nicht ausreichend. Daher wird ein räumlich konstantes elektrisches Feld, welches mit der Zyklotronfrequenz eines Ions oszilliert, in x-Richtung angelegt. Dies ermöglicht es, die Ionen in eine höhere

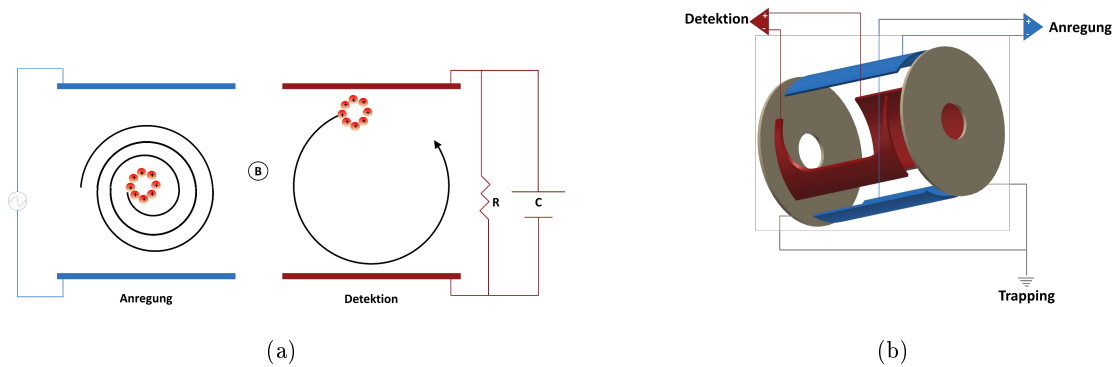


Abbildung 2.10.: Inkohärente Ionen-Zyklotron-Kreisbewegung (links) wird in nicht-kohärente und daher erkennbare Bewegung (mitte) umgewandelt, indem ein elektrisches Feld angelegt wird, welches in der ICR Frequenz der Ionen eines gegebenen m/z -Wert rotiert. Die dazugehörige elektronische Schaltung ist in dem rechten Teil der Abbildung dargestellt. Angelehnt an [65].

Umlaufbahn zu bringen und sie somit detektierbar zu machen, zum anderen können Ionen auch beschleunigt werden, sodass ihr Zyklotron-Radius größer als die Abmessungen der

2.5. ICR Zelle, Bauweise und Funktion

Zelle wird. Dies macht das Entfernen ungewünschter Ionen aus der Messung möglich [65]. Das grundsätzliche Prinzip sowie der notwendige Aufbau sind in Abbildung 2.10 dargestellt.

Je nach verwendetem ICR-Gerät gibt es unterschiedliche Speicherzellen, in denen die Ionen weiter untersucht werden. Neben den einfachsten Formen, angefangen bei der Paul-Falle (a) [66] sowie den ersten im Magnetfeld verwendeten kubischen (b) [33] sowie der zylindrischen Zelle (c) [67] gibt es noch diverse andere Zellformen mit mindestens drei Elektrodenpaaren für das Einfangen, die Anregung sowie Detektion der Ionen. Einen groben Überblick darüber schafft Abbildung 2.11.

Um das Auflösungsvermögen der ICR-Zelle weiter zu verbessern wurden weitere Zelltypen entwickelt. So hat die Infinity Zelle (d) im Prinzip die zylindrische Zellenform, allerdings wird die Flugbahn aufgrund der segmentierten Endplatten verändert, sodass eine höhere Auflösung erzielt werden kann [37]. Eine weitere Erhöhung des Auflösungsvermögens ist mit dieser Zelle nur durch stärkere Magnetfelder oder höhere elektrische Feldstärken möglich. Aktuelle Arbeiten von Nikolaev [68] ermöglichen mit der so genannten *Para*-Zelle (e) eine Auflösungsvermögen von bis zu 10 Millionen im Breitbandbetrieb, da aufgrund der segmentierten Seitenplatten und deren Form die Inhomogenität des Magnetfeldes und deren Einfluss auf die Flugbahn der Ionen durch elektrische Felder kompensiert werden können [70]. Ein alternatives Konzept (f) wurde von Tsybin [69] mit der *Nadel*-Zelle auf der IMSC 2014 vorgestellt. Hierbei wird die Flugbahn der Ionen durch in die Zelle ragende Elektroden stabilisiert und verlängert. Die Anzahl der Elektroden kann auch weiter auf bis zu 16 Elektroden erhöht werden, sodass durch die Verlängerung der Flugbahn der Ionen während eines Umlaufes ebenfalls ein sehr hohes Auflösungsvermögen erreicht werden kann.

Die in den verwendeten FT-ICR-Geräten eingebaute Zelle ist eine von Bruker Daltonics hergestellte zylindrische Infinity-Zelle [37]. Diese besteht aus jeweils zwei Speicherelektroden, zwei Detektionselektroden sowie zwei Sendeelektroden. Am Zelleneingang befindet sich eine Ringelektrode, in welche ein weiteres Elektrodenpaar integriert ist. Die Speicherelektroden sind jeweils auf die äußeren Endplatten aufgebracht [71]. Diese Zelle ist schematisch in Abbildung 2.12 gezeigt. Die segmentierten Endplatten sind hier auf der

2.5. ICR Zelle, Bauweise und Funktion

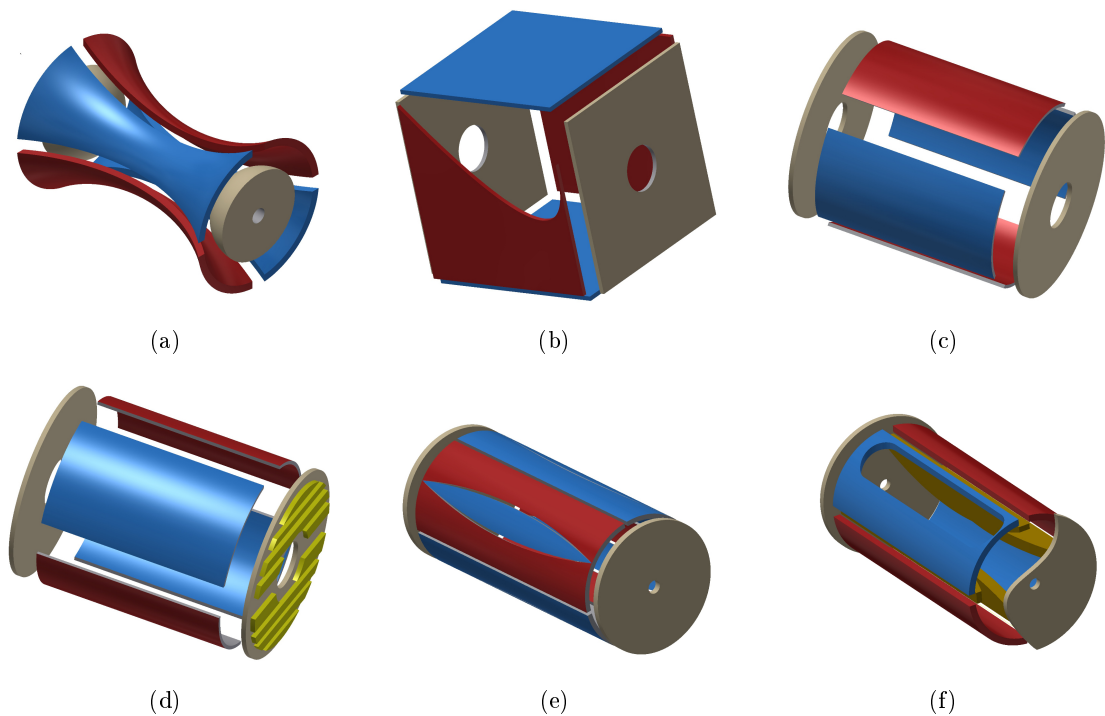


Abbildung 2.11.: Entwicklung der ICR Zellen, in der Abbildung ist die Anregung blau, die Detektion rot und das Trapping beige dargestellt. (a) Paul Falle [66], (b) kubische Zelle [33], (c) zylindrische Zelle [67], (d) Infinity-Zelle, zylindrische Zelle mit segmentierten Endplatten [37], (e) Parazelle, zylindrische Zelle mit segmentierten Seitenplatten [68] und (f) alternatives Zellendesign der *Nadel*-Zelle, entwickelt von Yury Tsybin [69].

Außenseite dargestellt. Wie auf dem Foto (b) zu sehen ist befinden sich die Segmente in der Realität nur auf der Innenseite der Zelle.

Die Segmentierung der Endplatten löst das Problem des Ionenverlustes in der z-Achse der Zelle, da durch die Segmentierung die ansonsten vorhandene elektrische Anregung parallel zur Zellenachse verhindert wird. Ein weiterer Vorteil der Infinity-Zelle gegenüber den Vorläuferzellen ist der *side-kick*, welcher von Sunghun [72] entwickelt wurde. In einer normalen ICR-Zelle ist das radiale elektrische Feld gegen die Anregungs- und Detektionselektroden gerichtet und destabilisiert somit die Flugbahn der Ionen. Durch anlegen einer

2.5. ICR Zelle, Bauweise und Funktion

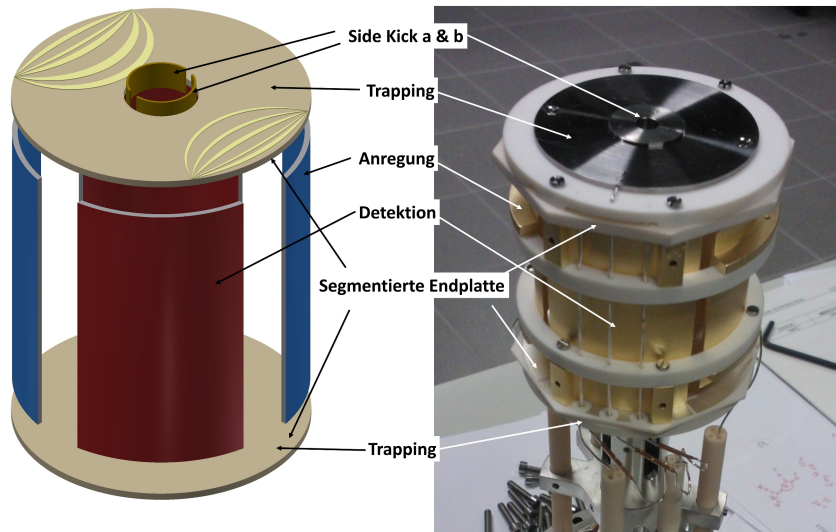


Abbildung 2.12.: Schematische Darstellung der Infinity Zelle (links) und Foto der eingebauten Zelle (rechts) mit Beschriftung der wichtigsten Bauteile.

negativen Spannung an die *side-kick*-Elektroden nach der Anregung der Ionen kommt es zur Ausbildung eines Potentialminimums in der Mitte der ICR-Zelle. Dies führt zu einer Oszillation der Ionen zwischen den Endplatten, sobald sie eine höhere Anregung als 33% des Zellradius erfahren und somit bleiben die Ionen innerhalb der ICR-Zelle erhalten, was in etwa zu einer Verdreifachung der Auflösung führt.

Dieses zusätzliche elektrische Feld hat neben dem sowieso vorliegenden statischen Magnetfeld und dem axialen Quadrupolfeld der Zelle ebenfalls einen Einfluss auf die Bewegung der Ionen innerhalb der Zelle, sodass diese nicht mehr als ungestörte Zyklotronbewegung ω_c bezeichnet werden kann. Um die tatsächliche Flugbahn zu beschreiben können drei Effekte zusammengefasst werden [73]. Erstens gibt es eine oszillierende Bewegung um das Trapping-Potential entlang der Magnetfeldachse (Gl.2.9), wodurch die Ionen innerhalb der Zelle gespeichert werden mit der Frequenz ω_z , wobei a die Länge der Zelle und α einen Geometriefaktor darstellt [65].

$$\omega_z = \sqrt{\frac{2qV_{trap}\alpha}{ma^2}} \quad (2.9)$$

2.6. Tandem Massenspektrometrie

Zweitens wird die Zyklotronbewegung verlangsamt, sodass es zu einer Reduzierung der Zyklotronfrequenz ω_+ kommt (Gl.2.10), welche durch das Magnetfeld verursacht wird.

$$\omega_+ = \frac{\omega_c}{2} + \sqrt{\left\{ \frac{\omega_c^2}{2} \right\} - \left\{ \frac{\omega_z^2}{2} \right\}} \quad (2.10)$$

Durch die Potentiale an den Endplatten wird eine dritte Bewegung verursacht. Diese Magnetronbewegung ω_- ist senkrecht zum Magnetfeld ausgerichtet (Gl.2.11).

$$\omega_- = \frac{\omega_c}{2} - \sqrt{\left\{ \frac{\omega_c^2}{2} \right\} - \left\{ \frac{\omega_z^2}{2} \right\}} \quad (2.11)$$

Eine weitere Möglichkeit zur Beschreibung der Ionen hat Tsybin vorgestellt. Hierbei werden die sich bewegenden Ionen als zweidimensionale Oszillatoren betrachtet, welche sich in Richtung der z-Achse und des Zellradius bewegen. Das führt zu einer höheren Auflösung der Messungen, da die so beschriebenen *instantaneous-frequency* (IF) zur Kalibration der Messung herangezogen werden können [74].

Die so detektierten Frequenzen müssen anschließend mittels Fourier-Transformation umgewandelt werden, um ein Massenspektrum zu erzeugen. Hierzu wird das gemessene Signal mit einem Analog-Digital-Wandler als digitaler Transient aufgezeichnet und anschließend mittels Fourier-Transformation aus der Zeitdomäne in die Frequenzdomäne überführt. Diese ist in Abbildung 2.13 anhand eines Beispiels zu sehen, die Abbildung wurde während einer Messung zu dieser Arbeit aufgenommen. Aus den ermittelten Frequenzen ist es möglich, die Masse der untersuchten Ionen mithilfe von Gleichung 2.8 zu bestimmen.

2.6. Tandem Massenspektrometrie

Neben der Grundfunktion, der Aufnahme von Massenspektren zur Bestimmung der Molekülmasse, bietet die Massenspektrometrie durch Verwendung der sogenannten Tandem Massenspektrometrie (Tandem-MS) weitere Möglichkeiten zur Analytanalyse. Durch die mehrstufige Fragmentierung können so neben der Elementarzusammensetzung auch

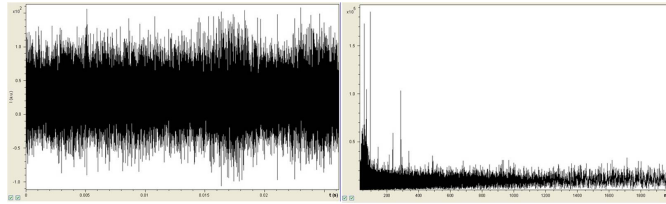


Abbildung 2.13.: Aufzeichnung des Messsignals durch einen Analog-Digital-Wandler als digitale Transienten (links). Mithilfe der Fourier-Transformation wird das Spektrum aus der Zeitdomäne in die Frequenzdomäne überführt (rechts).

Informationen über die Verknüpfung der einzelnen Atome untereinander gewonnen werden, sodass eine differenziertere Charakterisierung des Analyten in einem einzelnen Gerät möglich ist [75]. Hierzu können unterschiedliche Verfahren angewendet werden, am weitesten verbreitet ist die Verwendung von Stoßgas zur Fragmentierung bei *Collision Induced Dissoziation* (CID) beziehungsweise *Sustained Off-resonance Irradiation* (SORI) und *Photodissoziation* (PD) mit verschiedenen Lasern. Beide Verfahren wurden in dieser Arbeit verwendet und werden im folgenden Abschnitt vorgestellt.

2.6.1. Collision Induced Dissoziation (CID)

Die Fragmentierung von Ionen erfolgt bei dieser Methode grundsätzlich über Stöße mit neutralen Gasmolekülen wie zum Beispiel Stickstoff oder Kohlenstoffdioxid, was auch aus der Bezeichnung für diese Methode, die *Collision-Induced-Dissociation* (CID) hervorgeht. Apparativ erfolgt der Stoß der Analytionen im Überschallgasstrahl mit den Atomen des Stoßgases in einer Kollisionskammer, welche sich zwischen Ionenquelle und Analysator befindet. Diese Kollisionskammer, in der ein deutlich höherer Druck als in der Umgebung herrscht, wird gegen das Hochvakuum durch eine oder mehrere Pumpstufen abgeschirmt, wodurch das Stoßgas ebenfalls von äußeren Einflüssen geschützt ist. So wird die Ionenflugbahn durch das Hochvakuum nur durch ein kleines Volumen höheren Druckes gestört.

Die Fragmentierung erfolgt durch inelastische Stöße, sodass die kinetische Energie in interne Energie transformiert wird. Hierbei werden im Fall der niederenergetischen Stöße

2.6. Tandem Massenspektrometrie

Energien im Bereich von 1-100 eV übertragen [76]. Der genaue Energiebetrag E ist von der Masse des Kollisionsgases N und des Vorläuferions M_p sowie der kinetischen Energie E_{kin} abhängig und wird durch Gleichung 2.12 beschrieben.

$$E = \left\{ \frac{N}{M_p + N} \right\} E_{kin} \quad (2.12)$$

Der Energiebeitrag, welcher für die Fragmentierung zur Verfügung steht ist umgekehrt proportional zur Masse des Vorläufers, sodass bei großen Molekülen weniger Energie zur Fragmentierung zur Verfügung steht. Unabhängig von der Größe des Moleküls ist es nicht möglich, über einen Einzelstoß Fragmente zu erzeugen, da die übertragene Energie zu gering ist (ca 0,1 eV). Der gesamte Fragmentierungsprozess besteht aus zwei Teilen, der Anregung der Ionen und der Dissoziation in Fragmente, wobei die Anregung deutlich schneller abläuft [77]. Entscheidend für die Anzahl der notwendigen Stöße ist die *collision cross section* (Gl. 2.13), welche die Wahrscheinlichkeit für eine Wechselwirkung zwischen den Stoßpartnern angibt [78].

$$\frac{I_0}{I} = e^{n\sigma l} \quad (2.13)$$

Die *collision cross section* σ kann bestimmt werden, wenn I und I_0 Intensität der Molekularstrahlen, n die Anzahl der Gasmoleküle und l die Länge der Kollisionszelle bekannt sind. Die Bestimmung der *collision cross section* kann nur unter bekannten Parametern erfolgen, sodass die Durchführung von energieabhängigen Messungen nur in Einzelfällen mit gut untersuchten Systemen möglich ist [79].

Durch CID ist es zwar möglich die Analytmoleküle zu fragmentieren, die Methode hat aber einen entscheidenden Nachteil. Ohne vorherige Isolierung bestimmter Massenbereiche ist die Fragmentierung nicht massenselektiv, sodass bei der Untersuchung von Gemischen keine Aussage über die Herkunft der Fragmente gemacht werden kann. Außerdem passieren die Ionen die Stoßzelle nur einmal, sodass keine mehrstufigen Fragmentierungen durchgeführt werden können.

Durch Einführung der FT-ICR-Massenspektrometrie bietet sich die Möglichkeit, die Fragmentierung direkt in der Analysezelle durchzuführen, wodurch die Massenselektivität erhöht wird [27]. Auch bietet sich nun die Möglichkeit von einer kontrollierten

mehrstufigen Dissoziation (MS^n) ohne weitere apparative Ergänzungen oder Umbauten innerhalb eines Messzyklus. So bleiben auch die Vorläufermoleküle sowie alle auftretenden Fragmente erhalten und können detektiert werden, was auch die Identifikation mehrerer Spezies innerhalb eines Probengemisches ermöglicht [80]. Gerade die Möglichkeit zur Durchführung dieser mehrstufigen Untersuchungen ohne Probenwechsel und Umbauten ist ein großer Vorteil der CID-Untersuchungen in einem ICR gegenüber der Verwendung von Quadrupolfallen [81].

Bei der FT-ICR-Massenspektrometrie wird die Translationsenergie durch resonante Anregung der Zyklotron-Bewegung mit Pulsen von unter $500 \mu s$ erhöht, wodurch die Aktivierung der Vorläuferionen erfolgt. Dies geschieht durch den gepulsten Einlass eines Inertgases, wobei in den meisten Fällen Argon verwendet wird [82]. Durch das Pulsen des Stoßgases wird der Druck innerhalb des Vakuumsystems zwischen den einzelnen Pulsen wieder verringert und somit die Signalaufösung verbessert [83], da weniger Fremdionen innerhalb der ICR-Zelle vorhanden sind. Durch den apparativen Aufbau eines FT-ICR-Massenspektrometers erfolgt die Aktivierung und Detektion der Ionen zwar am selben Ort, ist aber zeitlich getrennt. Auch diese Variante hat einen entscheidenden Nachteil, da die Translationsenergie durch den Durchmesser der ICR-Zelle sowie durch die Magnetfeldstärke eingeschränkt ist. Weiterhin werden die Auflösung und die Signalstärke durch die Bildung der Fragmente abseits der Z-Achse eingeschränkt, was einen limitierenden Einfluss auf die Anzahl der MS^n -Schritte hat.

Eine deutlichere Verbesserung bringt eine Beschränkung der kinetischen Energie, wodurch die mögliche Dissoziation der Produktionen verringert werden kann. Dies geschieht mittels wiederholter Beschleunigung und Abbremsung der Ionen bei der SORI (Sustained Off-resonance Irradiation) -Methode [26], die den ICR Bahnradius und somit die Zyklotronenergie periodisch moduliert.

2.6.2. Sustained Off-resonance Irradiation (SORI)

Bei der *Sustained Off-resonance Irradiation* (SORI)-Methode, die zur Gruppe der nicht konventionellen CID-Methoden gehört, werden Ionen in der ICR-Zelle nicht resonant angeregt, indem die Frequenz des eingestrahlten Feldes in der Nähe der Zyklotronfrequenz liegt. Dadurch nehmen die Ionen schrittweise mehr Energie auf, da sie abwechselnd

2.6. Tandem Massenspektrometrie

beschleunigt oder abgebremst werden, allerdings behalten sie ihre Position nahe dem Zentrum der ICR-Zelle. Die Beschleunigung und das Abbremsen der Ionen sowie die dazugehörige Flugbahn der Ionen sind in Abbildung 2.14 dargestellt.

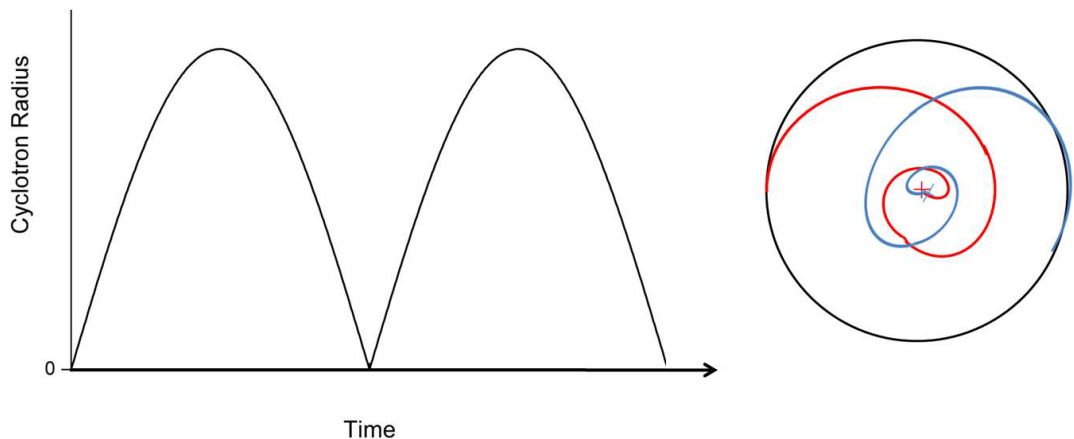


Abbildung 2.14.: Funktionsweise des SORI-Verfahrens: Ausgewählte Ionen werden alternierend aufgrund des Unterschiedes zwischen Anregungs- und Zyklotron-Frequenz beschleunigt oder abgebremst, dabei kehren sie immer wieder zum Zentrum der ICR Zelle zurück und können erneut angeregt werden. Angelehnt an [65].

Zur Intensitätssteigerung ist es wichtig, die für das jeweilige Ion passende Frequenzdifferenz zwischen Zyklotronfrequenz und Frequenz des eingestrahlten Feldes einzustellen sowie die Verwendung eines Stoßgases, da so die Translationsenergie des auftreffenden Ions in interne Energie umgewandelt werden kann. Dies führt meist zum Zerfall entlang des Reaktionspfades mit der niedrigsten Energie, was die Interpretation der Massenspektren erleichtert [84].

2.6.3. Photodissoziation (PD)-Verfahren

Die Verwendung von Photodissoziationsmethoden bietet im Vergleich zu CID verschiedene Vorteile. Neben der Vermeidung einer Druckerhöhung durch Stoßgas und somit einer Verschlechterung des Signals bieten die PD Verfahren die Möglichkeit von Kinetikuntersuchungen und der Messung von Leistungseinflüssen bei verschiedenen Wellenlängen, da

2.6. Tandem Massenspektrometrie

diese nahezu beliebig auswählbar sind. Bisher wurden die meisten PD Untersuchungen mittels *Infrared multiple photon dissociation* (IRMPD) durchgeführt, wobei ein IR Laser mit Bestrahlungszeiten von bis zu mehreren Sekunden verwendet wird [85]. Durch den Vertrieb eines derartigen Lasersystems durch die Firma Bruker Daltonik in Verbindung mit den ICR-Systemen konnte diese Methode im Bereich der Biomolekülanalytik etabliert werden. Um genauere Informationen über die stattfindenden Prozesse zu bekommen ist die IRMPD Methode nicht gut geeignet, da durch die verwendete Wellenlänge die Photonen nicht genug Energie haben um Fragmente mit wenigen Photonen zu erzeugen. Dadurch ist die Anregung durch viele Photonen bei entsprechend langen Belichtungszeiten im Sekundenbereich wie in Abbildung 2.15 schematisch gezeigt notwendig. So sind Umlagerungsreaktionen und somit Änderungen der Molekülstruktur möglich, bevor die Dissoziationsenergie erreicht wird. Durch Verwendung von Lasern im sichtbaren beziehungsweise ultravioletten Bereich steigt die Energie der einzelnen Photonen, wodurch die Belichtungszeit drastisch reduziert werden kann und es durch Aufnahme von wenigen Photonen (<3) zur Fragmentierung kommen kann. Durch die kürzere Bestrahlungsdauer und die hohe Energie der Photonen kann es im Molekül nicht zu Umlagerungs- oder Nebenreaktionen kommen, sodass strukturspezifische Fragmente beobachtet werden können, was im IR-Bereich sonst nur mit großen Anlagen wie dem FELIX [86] möglich ist. Um diese Fragmente und die zugrunde liegenden Mechanismen verstehen zu können, ist es notwendig den Prozess der Anregung und anschließender Photodissoziation zu verstehen. Die Fragmentierung ist hierbei hauptsächlich von der Absorption in der Gasphase abhängig, da so die für die Dissoziation notwendige Energie vom Analytmolekül aufgenommen wird. Diese unterscheidet sich deutlich von der gut untersuchten Absorption in Lösung, wo die Einflüsse des Lösungsmittels [88] [89] und Begleitonen einen großen Einfluss haben [90]. Für die im Molekül stattfindenden Prozesse gibt es drei unterschiedliche Modelle zur Beschreibung der Photoaktivierung am Beispiel der Rhodamine für Moleküle in der Gasphase. In Abbildung 2.16 ist die Dissoziation über einen Zwei-Photonen-Prozess gezeigt. Die Moleküle befinden sich zu Beginn der Bestrahlung im elektronischen Grundzustand S_0 und werden durch Absorption eines Photons in einen angeregten Zustand S_1 versetzt. Die Energie eines Photons (blaue Pfeile) ermöglicht nicht das Erreichen der Dissoziationsgrenze D, sodass es nicht zur Fragmentierung kommen kann. Durch Schwingungsabregung kommt es zur Relaxation im S_1 -Zustand, welche von verschiedenen Prozessen begleitet wird. Aus dem S_1 -Zustand kann es durch

2.6. Tandem Massenspektrometrie

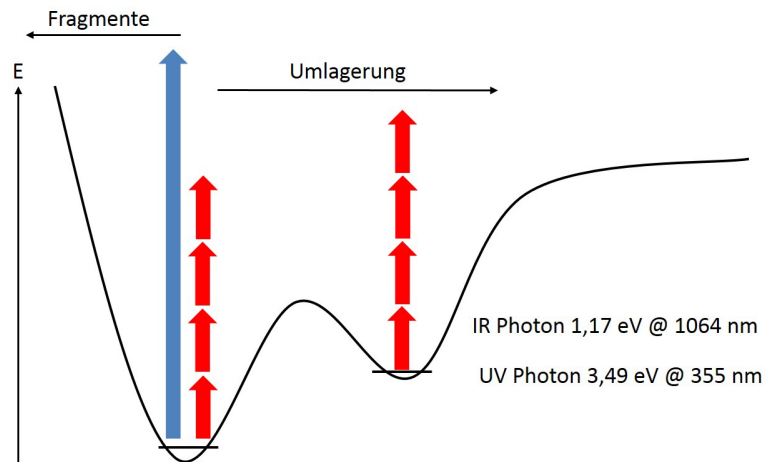


Abbildung 2.15.: Schematische Darstellung der Dissoziation bei Wellenlängen von 1064 nm und 352 nm. Durch Verwendung von kleinen Wellenlängen haben die einzelnen Photonen eine höhere Energie wodurch die Beobachtung strukturspezifischer Fragmente möglich wird. Angelehnt an [87].

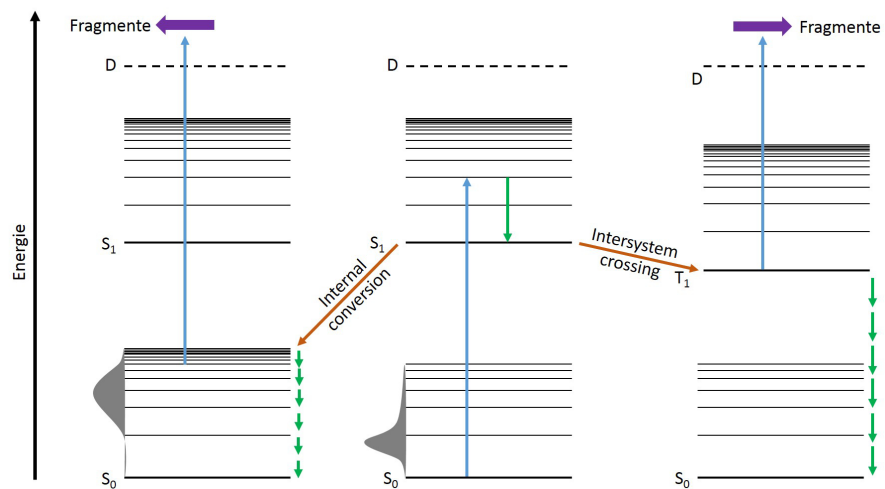


Abbildung 2.16.: Photodissoziation über einen Zwei-Photonen Prozess. Die verschiedenen Farben der Pfeile bezeichnen die unterschiedlichen stattfindenden Prozesse: Blau: Anregung, Orange: Strahlungslose Prozesse, Grün: Abregung durch Schwingungen und Kollisionen. Zusammengestellt aus [91], [92] und [93].

2.6. Tandem Massenspektrometrie

intersystem crossing zu einem Übergang in einen Triplett Zustand T_1 kommen, aus dem es durch Aufnahme eines zweiten Photons zur Dissoziation kommen kann. Ebenso ist die Relaxation über Stöße oder Strahlende Prozesse wie Fluoreszenz oder Phosphoreszenz möglich. *Intersystem crossing* aus dem Triplett Zustand ist bei den Rhodaminen in der Gasphase mit einer Dauer im Bereich von Sekunden [94] sehr viel langsamer als in Lösung aufgrund von Protonenübertragungen und Ladungseffekten. Deshalb kann der Triplett-Zustand überhaupt eine Rolle für die Dissoziation spielen obwohl der Übergang vom angeregten Zustand S_1 in den T_1 -Zustand nur mit einer geringen Wahrscheinlichkeit stattfindet. Ob der Weg über die Triplett-Zustände überhaupt eine Rolle spielt hängt stark von den Bedingungen im Experiment und dem verwendeten Lasersystem ab und konnte nur bei Verwendung von CW-Lasern und höheren Drücken beobachtet werden [95]. Nach der Absorption eines Photons und dem Erreichen des S_1 -Zustandes kann es ebenfalls zur *internal conversion* kommen, wodurch die schwingungsangeregten Zustände des elektronischen Zustandes S_0 populiert werden. Neben den Abregungsprozessen kann die Absorptionsgrenze durch Aufnahme eines weiteren Photons ebenfalls erreicht werden. Da der Übergang vom angeregten Zustand S_1 in die schwingungsangeregten Zustände des S_0 viel wahrscheinlicher ist, ist dieser Prozesse im Fall der Rhodamine und *ns*-Lasern stärker beteiligt als der Weg über die Triplett-Zustände.

Ein dritter denkbarer Mechanismus zum Dissoziationsprozess ist in Abbildung 2.17 durch einen Mehrphotonenprozess gezeigt. Hier werden durch das wiederholte Durchlaufen von Absorption (blau) und Emission (orange) aus angeregten S_1 -Zuständen die schwingungsangeregten Zustände des Grundzustandes S_0 stärker besetzt. Ohne Abregung durch Kollisionen oder Infrarot-Emissionen wird der Grundzustand schwingungsangeregt und es wird somit durch Aufnahme eines zweiten Photons möglich die Dissoziationsgrenze zu erreichen. Die Geschwindigkeitsrate der Photodissoziation ist bei diesem Mechanismus von der Energie des Lasers und der Absorption des Moleküles (*Cross-Section*) sowie des Druckes im Experiment, welcher für die Rate der Abregung durch Kollisionen verantwortlich ist, abhängig. Bei Untersuchungen an Quadrupol-Systemen konnte eine starke Druckabhängigkeit der Photodissoziation beobachtet werden [96] [97], wobei der Systemdruck hier mit $1\text{-}3 \cdot 10^{-3}$ mbar deutlich höher als bei dem in dieser Arbeit verwendeten ICR-System mit $1\text{-}4 \cdot 10^{-10}$ mbar liegt. Insgesamt gibt es bisher keine Untersuchungen der Dissoziationsprozesse an den Rhodaminen unter ICR-Bedingungen und der Verwendung

2.6. Tandem Massenspektrometrie

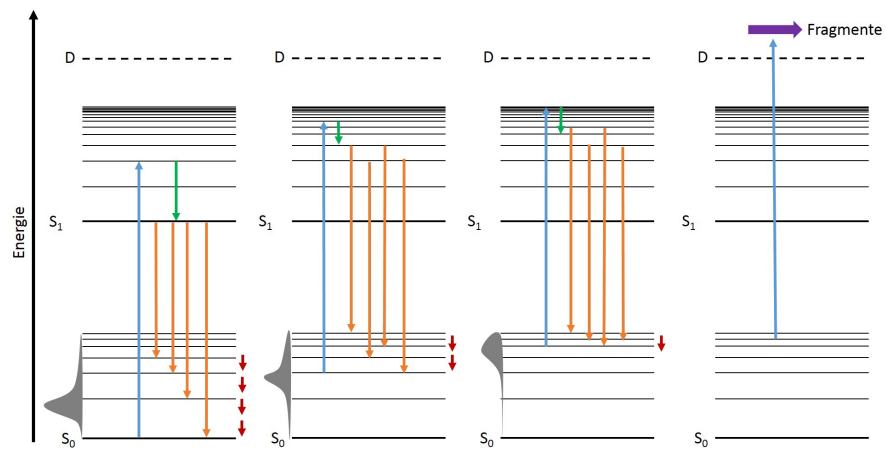


Abbildung 2.17.: Photodissoziation über einen Mehr-Photonen Prozess. Die verschiedenen Farben der Pfeile bezeichnen die unterschiedlichen stattfindenden Prozesse: Blau: Anregung, Orange: Strahlungslose Prozesse, Grün: Schwingungsabregung, Rot: Abregung durch Kollisionen. Angelehnt an [91] und [93].

von ns -Lasern, sodass über die tatsächlich stattfindenden Prozesse nur gemutmaßt werden kann. Aufgrund der Druckbedingungen ist ein Mechanismus über eine wiederholte Absorption/ Emission unwahrscheinlich, sodass die Dissoziation hier wahrscheinlich über einen Zwei-Photonen-Prozess in den Singulett-Zuständen erreicht wird.

3. Theoretische Grundlagen

Neben den experimentellen Grundlagen des Experimentes ist es ebenfalls notwendig die grundlegenden Prinzipien, die zur Beschreibung und Berechnung von Übergangszuständen angewendet werden, zu verstehen. Hierzu werden im folgenden Abschnitt die Theorie des Übergangszustandes (TST) und die darauf basierenden Grundlagen der Quantenmechanischen Rechnungen vorgestellt.

3.1. Theorie des Übergangszustandes (TST)

Die Theorie des Übergangszustandes ist eine vereinfachte statistische Theorie zur Beschreibung von Reaktionen und den gebildeten Produkten, die einen Übergangszustand durchlaufen haben. Hierbei werden jedoch keine Informationen über die Dynamik der Reaktion gewonnen. Außerdem wird von einer konstanten Temperatur ausgegangen, so dass die Energie der Moleküle statistisch nach Boltzmann verteilt ist und somit jeder Zustand gleich wahrscheinlich ist.

Grundsätzlich wird für Moleküle im Grundzustand von der Born-Oppenheimer-Näherung [98] ausgegangen, da eine Lösung der Schrödinger-Gleichung für Moleküle größer als H_2 bisher nicht möglich ist. Die Näherung beruht auf der Trennung der Kernbewegung von der Elektronenbewegung aufgrund des großen Massenunterschiedes, was durch die größere Trägheit der Kerne zu einer stärkeren Beschleunigung der Elektronen durch die Coulomb-Wechselwirkungen führt. Deshalb ist es möglich, die Gesamtwellenfunktion $\Omega(R, r)$ in einen elektronischen- und einen Kern-Anteil zu trennen (Gl.3.1), wobei R, r für die Koordinaten der Kerne/ Elektronen stehen.

$$\Omega(R, r) = \Psi(R, r)\Phi(R) \quad (3.1)$$

3.1. Theorie des Übergangszustandes (TST)

Jetzt kann die Schrödingergleichung für ein festes Kerngerüst gelöst werden, sodass zu jedem R, r -Wert eine Energie berechnet werden kann. Graphisch dargestellt bilden diese Werte eine Potentialhyperfläche, die dann zur Lösung der Schrödinger Gleichung für die Schwingung und Rotation genutzt wird. Diese Hyperfläche ist in Abbildung 3.1 für ein $3N-6$ Modellsystem in 3D (links) und in der Draufsicht (rechts) gezeigt.

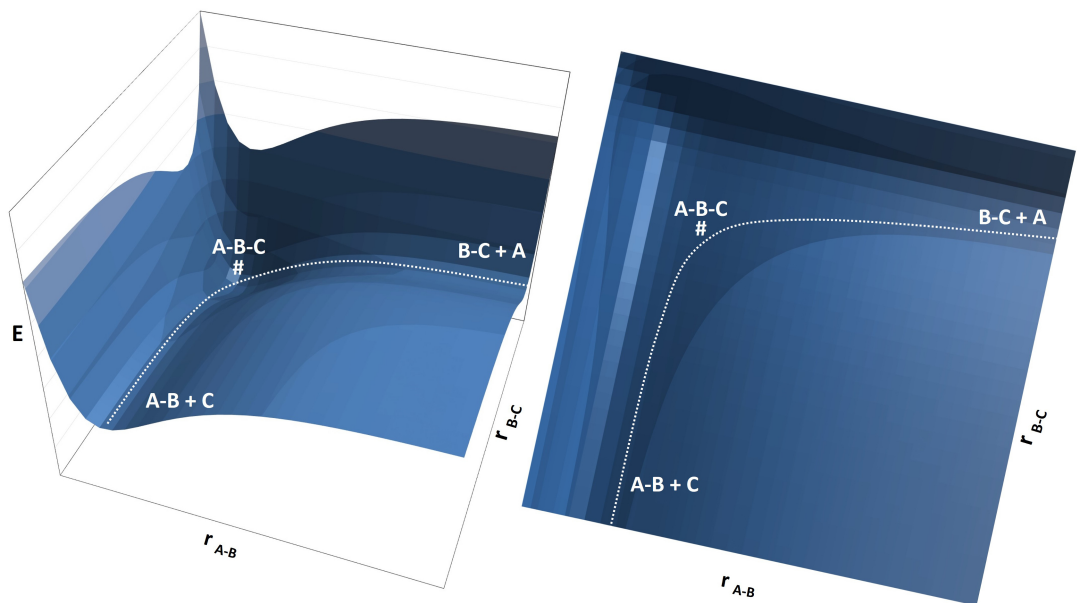


Abbildung 3.1.: Potentialhyperfläche in dreidimensionaler Darstellung (links) und als Draufsicht (rechts). Der Reaktionspfad der Reaktion ist mit einer gepunkteten Linie und der Übergangszustand mit # gekennzeichnet.

Der Reaktionspfad befindet sich hierbei immer entlang der geringsten Energie, wobei der Übergangszustand auf einem Sattelpunkt liegt und mit den Edukten im Gleichgewicht steht. Die Bewegung entlang des Reaktionspfades kann von den anderen Freiheitsgraden unterschieden werden und als Translationsbewegung betrachtet werden. Am Sattelpunkt des Übergangszustandes, der nur in Richtung der Produkte durchlaufen werden kann, liegt ein Maximum vor, wohingegen bei allen anderen Koordinaten ein Minimum vorliegt. Das bedeutet, dass am Sattelpunkt eine imaginäre Frequenz auftritt, an allen anderen Punkten der Hyperfläche jedoch $3N-7$ andere Frequenzen. Diese imaginäre Frequenz

3.2. Quantenchemische Rechnungen

wird bei der quantenchemischen Berechnung der Übergangszustände als Verifizierung für Übergangszustände verwendet, da sie als negative Frequenz auftaucht.

Aus der formalkinetischen Betrachtung ergibt sich die Eyring-Gleichung 3.2, wobei k die Geschwindigkeitskonstante, κ den Transmissionskoeffizienten zur Anpassung an experimentelle Ergebnisse und K^\ddagger die Gleichgewichtskonstante darstellt. Mithilfe von κ können sowohl Tunneleffekte als auch Rückreaktionen berücksichtigt werden.

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} K^\ddagger \quad (3.2)$$

Durch einsetzen der Zustandssummen Q für die Zustandssummen der Reaktionsteilnehmer sowie eines Bezuges zum Grundzustand des Übergangszustandes $\exp\{-\frac{\Delta\epsilon_0}{k_B T}\}$ ist es nun möglich die Fundamentalgleichung der TST (3.3) zu formulieren:

$$k(T) = \kappa \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{ABC}^\ddagger}{Q_A Q_{BC}} \exp\left\{-\frac{\Delta\epsilon_0}{k_B T}\right\} \quad (3.3)$$

Mithilfe dieser Gleichung ist es jetzt möglich, neben der Höhe der Energiebarriere ΔE auch Informationen über den Übergangszustand an sich zu bestimmen. Dies ist insbesondere mithilfe der quantenchemischen Rechnungen möglich, diese werden im nächsten Abschnitt vorgestellt.

3.2. Quantenchemische Rechnungen

Quantenchemische Rechnungen sind eine Möglichkeit, die energetischen und molekularen Bedingungen von Molekülen theoretisch zu beschreiben, indem die Schrödinger-Gleichung für diese Moleküle mathematisch gelöst wird. Die Quantenmechanik beschreibt die Eigenschaft von Teilchen wie zum Beispiel eines Elektrons, die sowohl eine Partikel-ähnliche als auch eine Wellen-ähnliche Charakteristik haben. Dieses Verhalten wird durch die Wellenfunktion in Form der Schrödinger-Gleichung [99] veranschaulicht (Gl.3.4).

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V \right\} \Psi(r, t) = \frac{i\hbar}{2\pi} \frac{\partial \Psi(r, t)}{\partial t} \quad (3.4)$$

3.2. Quantenchemische Rechnungen

Wobei Ψ die Wellenfunktion, m die Masse des Teilchens, h das Plancksches Wirkungsquantum und V das Potential, in welchem sich das Teilchen befindet, darstellt. ∇ setzt sich aus den Bewegungen in alle drei Raumrichtungen zusammen (Gl.3.5).

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial x}i + \frac{\partial}{\partial y}j + \frac{\partial}{\partial k}k \quad (3.5)$$

Wenn V unabhängig von der Zeit ist, kann die Schrödinger-Gleichung durch Variablentrennung vereinfacht werden, sodass die unter (Gl.3.6) gezeigte zeitabhängige Version der Schrödinger-Gleichung [100] erhalten wird, wobei der Zusammenhang zwischen dem Hamilton-Operator \hat{H} , der Wellenfunktion ψ sowie der Energie des Moleküls E dargestellt ist [101].

$$\hat{H}\psi = E\psi \text{ wobei } \hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V \quad (3.6)$$

Diese Wellenfunktionen werden nun bei *Ab-Initio*-Rechnungen explizit berechnet, ohne im Vorfeld empirische Annahmen zu treffen. Dennoch müssen mehrere Annahmen gemacht werden um die Schrödinger-Gleichung lösen zu können, die wichtigste ist die Born-Oppenheimer-Näherung [98]. Hierbei werden die Bewegung der Elektronen und der Atomkerne voneinander getrennt, da die Kerne deutlich schwerer als die Elektronen sind und sich somit auch viel langsamer bewegen, sodass die Elektronenverteilung nur von der Position der Atomkerne abhängt. Der Hamilton-Operator für ein Molekül kann somit formuliert werden (Gl.3.7), indem die Energietherme für die kinetische Energie T und die potentielle Energie V voneinander getrennt werden, wobei R und r die Orientierung im Raum angeben:

$$H = T^{Elektron}(r) + T^{Kern}(R) + V^{Kern-Elektron}(R, r) + V^{Elektron}(r) + V^{Kern}(R) \quad (3.7)$$

Der Hamilton-Operator wird nun in die Schrödinger-Gleichung eingesetzt, sodass die Bewegung der Elektronen bei feststehenden Kernpositionen beschrieben werden kann (Gl.3.8) und mit E^{eff} eine Beschreibung der Potentialhyperfläche möglich ist.

$$H^{Elektron}\Psi^{Elektron}(r, R) = E^{eff}(R)\Psi^{Elektron}(R, r) \quad (3.8)$$

3.2. Quantenchemische Rechnungen

Ebenso kann E^{eff} auch als Potential für den Hamilton-Operator zur Beschreibung der Atomkerne verwendet werden (Gl.3.9).

$$H^{Kern} = T^{Kern}(R) + E^{eff}(R) \quad (3.9)$$

Dieser Hamilton-Operator dient in der Schrödinger-Gleichung zur Beschreibung der Kernbewegung (Schwingung, Rotation und Translation), sodass Schwingungsspektren des Moleküls mit der im nächsten Abschnitt vorgestellten DFT-Theorie berechnet werden können.

3.2.1. Dichtefunktional Theorie (DFT)

Die Dichtefunktional-Theorie (DFT) basiert auf den Annahmen von Hohenberg und Kohn ([102] und [103]), die zeigen konnten, dass die elektronische Energie eines Systems ausschließlich mit seiner Elektronendichte beschrieben werden kann ohne die eigentliche Wellenfunktion zu kennen (Gl.3.10) [57].

$$E^{DFT}(\rho) = E^{kin}(\rho) + E^{ne}(\rho) + E^{ee}(\rho) + E^{XC}(\rho) \quad (3.10)$$

Die komplette Energie eines Systems kann in zwei Teile zerlegt werden. Zum einen in den klassischen Teil, der auch analytisch beschrieben werden kann und sich aus drei Teilen zusammensetzt sowie den Term E^{XC} , der die Korrelationsfunktion darstellt. Der klassische Teil setzt sich aus der kinetischen Energie der Elektronen E^{kin} , den anziehenden Wechselwirkungen der Kerne und der Elektronen E^{ne} sowie der Coulomb-Abstoßung der Elektronen E^{ee} zusammen. Alle verbliebenen Beiträge zur Gesamtenergie eines Systems (Moleküls) werden unter dem Ausdruck für die Korrelation E^{XC} zusammengefasst, darunter fallen unter anderem die Beiträge für die individuelle Elektronenbewegung oder die Austauschenergie aufgrund von antisymmetrischen Wellenfunktionen.

Dieser Term muss bei Verwendung der DFT nun passend gelöst werden, damit eine passende Beschreibung der berechneten Moleküle vorliegt. Dazu kann die Korrelationsenergie E^{XC} in die Austauschenergie E^X und die Korrelationsenergie E^C zerlegt werden (Gl.3.11) [101].

3.2. Quantenchemische Rechnungen

$$E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho) \quad (3.11)$$

Um numerische Fehler zu verhindern wurden zusätzlich zu den Funktionalen zur Beschreibung der lokalen Elektronendichte ρ_x weitere Funktionale eingeführt, die zum Beispiel von der Elektronendichte ρ_z und deren Gradienten abhängig $\Delta\rho_x$ sind.

Zur besseren Beschreibung dieser Phänomene wurden von Becke gemischte Hartree-Fock Funktionale, die meist als Hybrid-Funktionale bezeichnet werden, eingeführt (Gl.3.12).

$$E_{hybrid}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad (3.12)$$

Durch weitere Verbesserungen wurde das heute weit verbreitete B3LYP-Funktional entwickelt, was sich unter anderem durch die Verwendung von drei Parametern auszeichnet (Gl.3.13).

$$E_{B3LYP}^{XC} = (1 - c_0) E_{LDA}^X + c_0 E_{HF}^X + c_X E_{B88}^X + (1 - c_c) E_{VWN3}^c + c_c E_{LYP}^c \quad (3.13)$$

Die Zusammensetzung der verschiedenen Funktionalen wird mit dem Parameter c skaliert, wobei die Mischung von Hartree-Fock E_{HF}^X und den lokalen Austauschfunktionalen (LDA) E_{HF}^{LDA} mit c_0 beschrieben wird. Obwohl gleichförmiges Elektronengas mit dem lokalen Austauschfunktional E_{LDA}^X gut beschrieben werden kann (Gl.3.14), ist die Beschreibung für Moleküle nicht ausreichend, sodass weitere Anpassungen nötig sind [104].

$$E_{LDA}^X = -\frac{3}{2} \left\{ \frac{3}{4\pi} \right\}^{1/3} \int \rho^{4/3} d^3r \quad (3.14)$$

Hierzu wurden Gradient-korrigierte Funktionale wie Becke88 (Gl.3.15) eingeführt, wobei γ zur Anpassung bekannter Austauschenergien des Inertgases verwendet wird [105].

$$E_{B88}^X = E_{LDA}^X - \gamma \int \frac{\rho^4 |\nabla\rho|^2}{1 + 6\gamma \sinh^{-1}(\rho^{4/3} |\nabla\rho|)} d^3r \quad (3.15)$$

3.2. Quantenchemische Rechnungen

Die Zusammensetzung der Gradient-korrigierten lokalen Austauschfunktionalen E_{B88}^X wird mit dem Faktor c_X gewichtet. Analog dazu werden die Funktionale VWN3 (lokal korrigiert) und LYP (gradient korrigiert) mit dem Faktor c_c skaliert, wobei in allen Fällen die Parameter c_θ , c_X und c_c optimiert werden um das jeweilige System bestmöglich zu beschreiben.

3.2.2. Grundfunktionen und Basissätze

Molekülorbitale ψ können durch eine Linearkombination von N Atomorbitalen χ_u beschrieben werden [106], wobei jedes mit unterschiedlichen Koeffizienten c_u berücksichtigt wird (Gl.3.16).

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \theta_{\mu} \quad (3.16)$$

Atomorbitale werden typischerweise durch Linearkombinationen von primitiven Gaussian Orbitalen g_p mit $d_{\mu p}$ als fester Konstante für den Basissatz beschrieben (Gl.3.17).

$$\phi_{\mu} = \sum_p d_{\mu p} g_p \quad (3.17)$$

Die einfachste Gauß-Funktion g_p setzt sich aus den Parametern x, y, z zusammen, welche die räumliche Anordnung beschreiben, sowie der Konstante a für die radiale Ausdehnung. Die Konstante c dient der Normalisierung, wobei diese von x, y und z abhängig ist. Ein Beispiel ist unter (Gl.3.18) gezeigt. Die Gesamtenergie setzt sich demzufolge aus neun θ -Funktionen zusammen, wobei sowohl die innere als auch die äußere Schale berücksichtigt wird.

$$\theta_{1s} = \sum_{k=1}^{N_1} d_{1s k} g_s(\alpha_{1k}, r) \quad (3.18)$$

Die normalisierte Gauß-Funktion für das s-Orbital hat die folgende Form (Gl.3.19),

3.2. Quantenchemische Rechnungen

$$g_s(\alpha, r) = (2\alpha/\pi)^{3/4} \exp^{-\alpha r^2} \quad (3.19)$$

wobei die Funktion bei größer werdenden Komplexität der räumlichen Anordnung der Orbitale deutlich komplizierter wird.

In dieser Arbeit wurden die theoretischen Berechnungen mit einem erweiterten B3LYP-Funktional (6-311+g(2df,2pd)) durchgeführt, womit bei vergleichbaren Problemstellungen gute Ergebnisse bei akzeptablen Rechenzeiten erzielt wurden [107]. Ein einfacherer Basissatz war nicht möglich, da neben den Stickstoffatomen auch Ladungen und Radikale berücksichtigt werden mussten. Die Übergangszustände wurden mittels *quadratic synchronous transit* (QST3) [108] berechnet, wobei neben dem Ausgangsprodukt und dem entstehenden Produkt eine Geometrie für einen Übergangszustand vorgeschlagen wird. Hierbei erfolgt eine parabolische Interpolation durch Edukt, Produkt und den Übergangszustand, sodass ein Maximum auf der Hyperfläche erreicht wird. Der so erhaltene Übergangszustand wurde mittels einer negativen Frequenz entlang des Bindungsbruches sowie von *intrinsic reaction coordinate* (IRC)-Rechnungen [109] in beide Richtungen der Reaktion verifiziert, wobei die Berechnung in beiden Fällen anhand einer Taylor-Reihe erfolgt (Gl.3.20). Hier wird der Vektor des Gradienten (g) und $\Delta q = q - q'$, H_q die Hesse Matrix in internen Koordinaten darstellt.

$$E(q) = E''(q') + g^t \Delta q + \frac{1}{2} \Delta q^t H_q \Delta q + \dots \quad (3.20)$$

Die berechneten UV/VIS Spektren wurden neben dem B3LYP-Funktional auch mit CAM-B3LYP berechnet, da hier die schwächer werdenden Coulomb-Wechselwirkungen bei größeren Entfernungen zwischen den einzelnen Atomen mit einbezogen werden und so die Größe des Moleküls berücksichtigt werden kann [110].

4. Verwendete Moleküle

In dieser Arbeit wurden Moleküle aus verschiedenen Farbstoffklassen verwendet. Diese unterscheiden sich in ihrer Struktur und ihren photochemischen Eigenschaften deutlich voneinander, sodass ein breites Spektrum an unterschiedlichen Molekülen abgedeckt werden konnte.

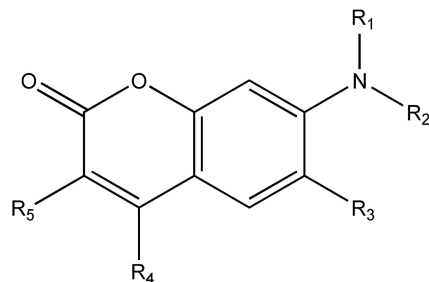
4.1. Farbstoffe

Die Farbstoffe stammen aus den Substanzklassen der Coumarine, Rhodamine, Oxazine sowie Aniline. Die jeweiligen Grundgerüste der Farbstoffsysteme sowie die in dieser Arbeit verwendete Nomenklatur für die unterschiedlichen Moleküle wird im folgenden Abschnitt vorgestellt.

4.1.1. Coumarine

Coumarine sind die einfachsten heterozyklischen Verbindungen, die auch in der Natur vorkommen. So konnten verschiedene Moleküle aus der Gruppe der Coumarine in Pflanzen nachgewiesen werden und finden außerdem eine weite Verwendung aufgrund ihrer photochemischen Eigenschaften als Laserfarbstoffe [111] sowie in biomedizinischen Anwendungen [112] und der Halbleitertechnik [113], [114]. Das Grundgerüst der verwendeten Coumarine ist in Abbildung 4.1 abgebildet. Diese unterscheiden sich durch die verwendeten Seitengruppen und werden mit ihren Trivialnamen benannt. Einzig das 7-(Diethylamino)-3-Phenylcoumarin wird im Folgenden mit CR abgekürzt. Im Hinblick auf die chromophoren Eigenschaften unterscheiden sich die Coumarine von den im folgenden Abschnitt vorgestellten symmetrischen Rhodaminen und Oxazinen. Bei den Coumarinen

4.1. Farbstoffe



Coumarin 1 $R_1=R_2=C_2H_5$, $R_3=R_5=H$, $R_4=CH_3$

Coumarin 152a $R_1=R_2=C_2H_5$, $R_3=R_5=H$, $R_4=CF_3$

Coumarin 2 $R_1=C_2H_5$, $R_2=R_5=H$, $R_3=R_4=CH_3$

Coumarin 307 $R_1=C_2H_5$, $R_2=R_5=H$, $R_3=CH_3$, $R_4=CF_3$

Coumarin 6 $R_1=R_2=C_2H_5$, $R_3=R_4=H$, $R_5=CH_4NS$

Coumarin 500 $R_1=C_2H_5$, $R_2=R_3=R_5=H$, $R_4=CF_3$

Coumarin 152 $R_1=R_2=CH_3$, $R_3=R_5=H$, $R_4=CF_3$

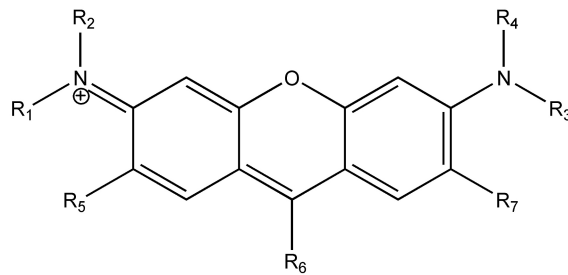
Coumarin CR $R_1=R_2=CH_3$, $R_3=H$, $R_4\&R_5=Phenyl$

Abbildung 4.1.: Übersicht über die verwendeten Coumarine mit den unterschiedlichen Seitengruppen sowie der in dieser Arbeit verwendeten Bezeichnung.

kommt es bei einem Übergang in den angeregten Zustand zu einem Stokes-Shift aufgrund einer Verschiebung des Dipolmomentes [115].

4.1.2. Rhodamine

Im Vergleich zu den Coumarinen sind die Rhodamine symmetrisch aufgebaut und gehören zu den am besten untersuchten Farbstoffsystemen, da sie herausragende Fluoreszenzeigenschaften aufweisen. Die Quantenausbeute der Rhodamine ist mit über 80% eine der höchsten aller Farbstoffe, sodass sie eine weite Verwendung in unterschiedlichen Bereichen der Forschung wie der Umweltanalytik [116] oder der Fluoreszenzmikroskopie [117] finden. Durch die lange Lebenszeit der angeregten Zustände von über 3 ns dieser Molekülklasse mit einem Xanthen Grundgerüst, welches in Abbildung 4.2 dargestellt ist, eignen sie sich besonders für Untersuchungen der Fluoreszenz in der Gasphase, sodass die grundlegenden Prinzipien der Anregung und der folgenden Prozesse sowie die Verschiebung der Absorption in verschiedenen Arbeiten untersucht werden konnten [118], [119].



Rhodamin B $R_1=R_2=R_3=R_4=C_2H_5$, $R_5=R_7=H$, $R_6=C_7H_5O_2$

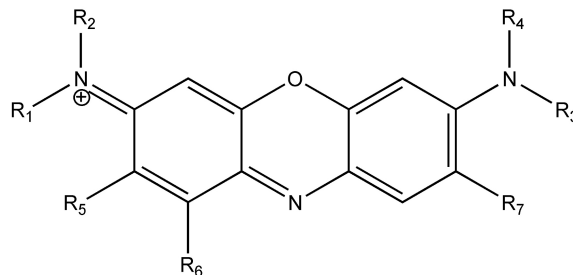
Rhodamin 6G $R_1=R_3=C_2H_5$, $R_2=R_4=H$, $R_5=R_7=CH_3$, $R_6=C_9H_9O_2$

Abbildung 4.2.: Übersicht über die verwendeten Rhodamine mit den unterschiedlichen Seitengruppen sowie der in dieser Arbeit verwendeten Bezeichnung.

4.1.3. Oxazine

Die Oxazine sind eine Stoffgruppe mit amphoteren Eigenschaften, da sie in einem Heterozyklus des aromatischen Systems sowohl ein Sauerstoffatom als auch ein Stickstoffatom aufweisen. Sie besitzen somit sowohl saure als auch basische Eigenschaften und können damit besonders gut als Indikator (Lackmus) verwendet werden. Im Vergleich zu den Rhodaminen ist das zentrale Kohlenstoffatom durch ein Stickstoffatom ersetzt. Aufgrund der Ladung des Moleküls wird diese Stoffklasse wie auch die Rhodamine zumeist durch ein Gegenion, meistens ein Perchlorat, stabilisiert. In dieser Arbeit wurden Oxazine mit einem erweiterten aromatischen System sowie verschiedenen Stickstoffsubstituenten verwendet, die zentrale Struktur ist in Abbildung 4.3 zu sehen. Die unterschiedlichen Reste sowie die verwendeten Bezeichnungen sind hier ebenfalls dargestellt. Für diese Arbeit sind die Oxazine neben den Seitengruppen noch aus einem weiteren Grund interessant: Aufgrund der hohen Quantenausbeute [120] besonders gute Fluoreszenzeigenschaften aufweisen. Damit sind die Oxazine prädestiniert für die Untersuchung mittels Photodissoziationsexperimenten, da nur wenig Energie zur Anregung und somit Fragmentierung des Moleküls aufgewendet werden muss, da Abregungsprozesse über Tripletzustände nur eine geringe Rolle spielen [121]. Diese Eigenschaften machen die Oxazine auch für die Anwendung in der Fluoreszenzmikroskopie [122] oder als Teil von funktionalen Schaltern [123] interessant.

4.1. Farbstoffe



Oxazin 1 $R_1=R_2=R_3=R_4=C_2H_5$, $R_5=R_6=R_7=H$

Oxazin 4 $R_1=R_3=C_2H_5$, $R_2=R_4=R_6=H$, $R_5=R_7=CH_3$

Oxazin 170 $R_1=R_3=C_2H_5$, $R_2=R_4=H$, $R_5=CH_3$, $R_5&R_6=Ph$

Oxazin 750 $R_1=C_2H_5$, $R_2=H$, $R_5&R_6=Ph$, $R_4=R_3=R_7$ erweitertes Ringsystem

Nilblau $R_1=R_2=R_7=H$, $R_3=R_4=C_2H_5$, $R_5&R_6=Ph$

Toluidinblau $R_1=R_2=CH_3$, $R_3=R_4=R_5=R_6=H$, $R_7=CH_3$ O durch S ersetzt

Abbildung 4.3.: Übersicht über die verwendeten Oxazine mit den unterschiedlichen Seitengruppen sowie der in dieser Arbeit verwendeten Bezeichnung.

4.1.4. Aniline

Für die Untersuchung der Fragmentierungsmechanismen wurde ein Modellsystem gebraucht, das neben einer vereinfachten Struktur auch gute chromophore Eigenschaften für die Photodissoziation besitzt. Dieses Modellsystem wurde ausgehend von N,N-Diethyl-4-(2-Methylpyridinium-4-ylvinyl)-Anilin, das in der Literatur [124] auch als 4-Di-2-ASP bekannt ist, synthetisch verändert, so dass eine Serie verschiedener Farbstoffsysteme entstanden ist. Die Zusammensetzung sowie die verwendete Nomenklatur ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Diese orientiert sich an der Struktur des jeweiligen Farbstoffes, so wird N,N-dimethyl-4-(2-(pyridin-4-yl)ethenyl)-Anilin im Folgenden mit DM abgekürzt, da das Molekül zwei Methylgruppen am Stickstoffatom der Seitengruppe besitzt. Analog dazu wird das Molekül mit fixierter positiver Ladung mit DML bezeichnet, nach erfolgter Hydrierung als DMH und mit einem eingefügten Stickstoff zwischen den Phenylringen DEB. In der Forschung werden die Styrylpyridine beziehungsweise Stilbene vor allem wegen ihrer optischen Eigenschaften verwendet. Durch die Möglichkeit der Isomerisierung bei

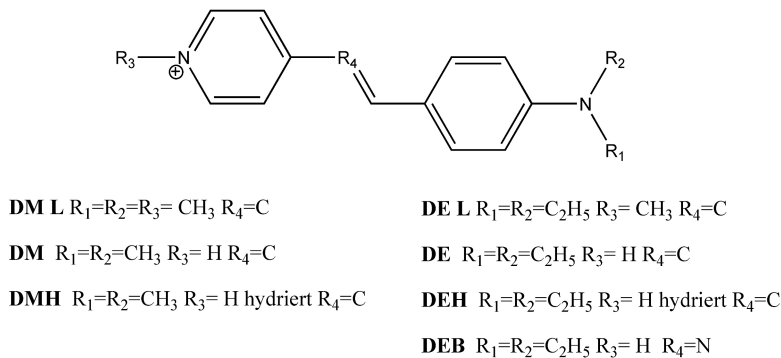


Abbildung 4.4.: Übersicht über die verwendeten Anilinderivate mit den unterschiedlichen Seitengruppen sowie der in dieser Arbeit verwendeten Bezeichnung.

Belichtung in *cis*-, *trans*- und *quinoide*- Form [125] und die breite Absorption aus Lösungen im sichtbaren Bereich [126] wird diese Stoffgruppe zur Untersuchung vielfältiger Prozesse verwendet. Hierdurch wurde unter anderem die Untersuchung der Absorptionseigenschaften von Silica Gel [127] bei verschiedensten Bedingungen und die daraus resultierende Verschiebung der Absorption ermöglicht. Da die Styrylpyridine in Wasser besonders gut löslich sind [128], werden sie ebenfalls zur Untersuchung von biologischen Prozessen in Nerven [129] oder als Biomarker [124] verwendet.

Die Möglichkeit der *cis/trans*-Isomerisierung kann die Interpretation der Fragmentspektren erschweren, da die vorliegende Form wie in Abbildung 4.5 nicht eindeutig ist.

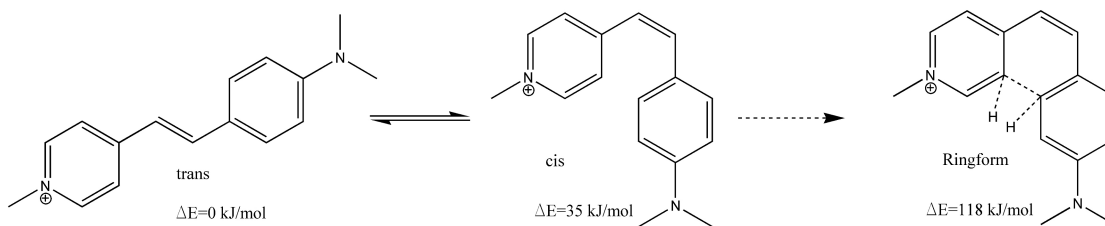


Abbildung 4.5.: Isomerisierung im Fall der Aniline am Beispiel von DML. Die *trans*-Form kann in die *cis*-Form übergehen, wodurch eine Zyklisierungsreaktion möglich wird.

Der Mechanismus der Isomerisierung wurde von unterschiedlichen Abreitsgruppen in Lösung [130],[131] und in der Gasphase [132] untersucht, wobei ein Gleichgewicht zwischen

4.2. Protonierung der Farbstoffsysteme

der *cis*- und der *trans*-Form vorliegt [133]. Im Fall der substituierten Aniline mit einer Dimethylaminoseitengruppe liegt das Gleichgewicht in Lösung komplett auf Seite der *trans*-Form, sodass nur diese vorliegt [134]. Um einen Hinweis auf die Struktur in der Gasphase zu bekommen wurden DFT-Rechnungen durchgeführt. Diese zeigen, dass die *trans*-Form in der Gasphase energetisch günstiger als die *cis*-Form ist, wodurch die Ergebnisse von [135] und [136] bestätigt werden. Auch aus den erhaltenen Fragmentenspektren gibt es Hinweise auf das Vorliegen in *trans*-Form. Fragmente werden zunächst aus der Seitengruppe gebildet, sodass zunächst hauptsächlich Alkylfragmente zu beobachten sind. Bei weiteren Fragmentierungsschritten sind vermehrt Fragmente im Abstand von $H\bullet$ oder H_2 zu beobachten, was dann für die Bildung der *cis*-Form spricht. Dies ist insbesondere bei der Modifikation zwischen den zyklischen Gruppen durch Insertion eines Stickstoffes zu beobachten, da durch das freie Elektronenpaar an diesem die Beweglichkeit des Moleküls verbessert wird. Insbesondere bei Azofarbstoffen ist der Übergang von beiden Formen ineinander durch die zwei Stickstoffatome dann deutlich erleichtert [137], weshalb die Azofarbstoffe auch als Molekulare Schalter verwendet werden [138]. In dieser Arbeit wird aus den genannten Gründen für die primären Fragmentierungsschritte deshalb von der *trans*-Form ausgegangen.

4.2. Protonierung der Farbstoffsysteme

Für die Untersuchung im FT-ICR Massenspektrometer und der Ionisation mittels Elektrospray ist die Protonierung der Farbstoffe zwingend notwendig, sofern sie nicht wie die Rhodamine und Oxazine als Salz vorliegen und somit von vornherein eine positive Ladung tragen. Für die Fragmentierung spielt der Protonierungsort jedoch eine wichtige Rolle, da die Geometrie beziehungsweise Struktur des Ions beeinflusst wird. Im Fall der Anilinderivate konnten mittels der vorherigen Untersuchungen [139] Hinweise auf den Protonierungsort gewonnen werden. Die Coumarine weisen im Gegensatz zu den anderen untersuchten mehrere Möglichkeiten der Protonierung auf, da unterschiedliche funktionelle Gruppen vorhanden sind. In Abbildung 4.6 sind die unterschiedlichen Protonierungsorte am Beispiel des Coumarin 307 zu sehen. Die Protonierung kann entweder am Stickstoffatom der Ethylaminogruppe, den Sauerstoffen des Heterozyklus oder den Fluoratomen der CF_3 -Gruppe erfolgen. Um zu entscheiden, welcher am wahrschein-

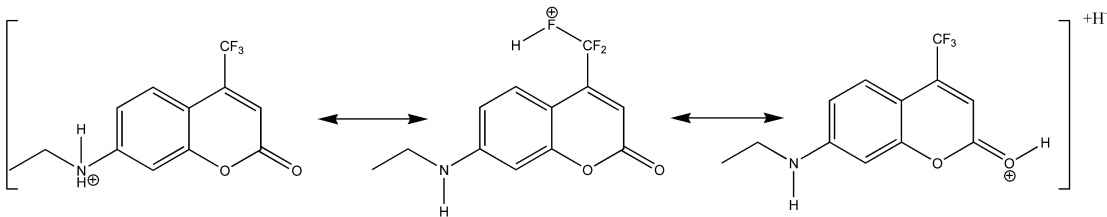


Abbildung 4.6.: Mögliche Ladungspositionen an Coumarin 307.

lichsten ist, können die Protonenaffinitäten der einzelnen Seitengruppen herangezogen werden. Basierend auf den Daten von NIST [140] hat die CO_2 -Gruppe mit 540,5 kJ/mol die geringste Protonenaffinität, die CF_3 -Gruppe mit 619 kJ/mol eine etwas höhere Protonenaffinität und die Ethylaminoseitengruppe mit 912,0 kJ/mol die höchste Protonenaffinität. Ausgehend von diesen Daten ist der Stickstoff der Ethylaminoseitengruppe der bevorzugte Protonierungsort. Bei den weiteren Untersuchungen zeigte sich aber, dass mehrere Protonierungsorte möglich sind, was durch die auftretenden Fragmente in den Spektren impliziert wird. Deswegen werden die Mechanismen der Coumarine im folgenden ohne definierten Protonierungsort gezeigt.

4.3. Absorption

Für die Fragmentierungsuntersuchungen an den Farbstoffsystemen mittels Photodissoziation ist die Absorption entscheidend, da nur durch die Aufnahme von Photonen die Dissoziation erreicht werden kann. Um die Bildung von Fragmenten vorherzusagen und eine geeignete Wellenlänge für die Fragmentierung auswählen zu können, sind die Absorptionsbereiche in der Gasphase von entscheidender Bedeutung. Um einen Anhaltspunkt zu bekommen wurden die Farbstoffe in Ethanol gelöst und UV/VIS Spektren aufgenommen. Diese sind im Anhang A.2 zu sehen und in Abbildung 4.7 zusammengefasst. Im Vergleich zu Messungen in Lösungen kommt es bei dem Übergang in die Gasphase zu einer Verschiebung der Absorptionsmaxima um bis zu 50 nm [97], sodass eine Vorhersage auf Grundlage von Lösungsmittelspektren nicht ausreichend ist. Deshalb wurden die UV/Vis-Spektren für die Farbstoffe mittels zweier unterschiedlicher Basissätze theoretisch berechnet. Hierzu wurde zum einen CAM-B3LYP [110] als Funktional verwendet,

4.3. Absorption

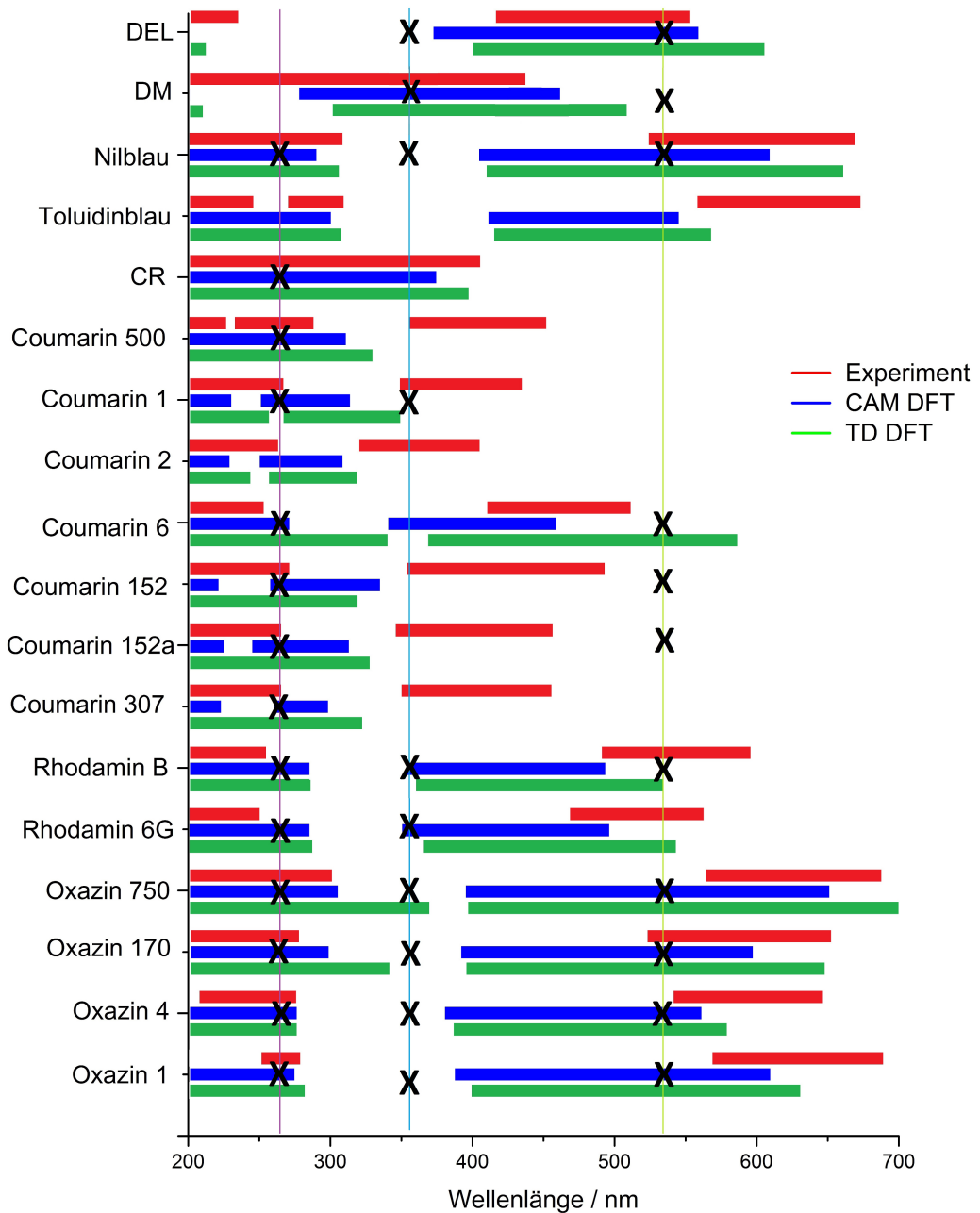


Abbildung 4.7.: Übersicht über die Absorptionsfähigkeit der verwendeten Farbstoffsysteme in Lösung sowie die theoretisch berechneten Absorptionen mit zwei verschiedenen Basissätzen. Ein X markiert die Beobachtung von Fragmenten in den Spektren.

welches am Beispiel der Fulvene gute Übereinstimmungen mit experimentellen Daten bei Fehlern im Bereich von 15 nm gezeigt hat [141]. Zusätzlich wurde das B3LYP-Funktional verwendet, womit je nach Farbstoff ausreichende Genauigkeiten im experimentellen Vergleich [142] erzielt werden konnten. Diese liegen im Bereich der möglichen Genauigkeiten die mit den standardmäßig verwendeten Funktionalen zu erreichen sind [143].

In Abbildung 4.7 sind die Absorptionsbereiche gezeigt, welche größere Absorption als 10% aufweisen. Das Auftreten von Fragmenten bei den Messungen im ICR ist durch ein schwarzes Kreuz gekennzeichnet. Es ist deutlich zu erkennen, dass kein direkter Zusammenhang zwischen berechneter Absorption und der Beobachtung von Fragmenten besteht. Allerdings können die Beobachtung von Fragmenten bei verschiedenen Wellenlängen und grobe Strukturmerkmale in einen Zusammenhang gesetzt werden. So zeigen alle Farbstoffe mit einem Xanthengrundgerüst (Oxazine, Rhodamine, Nilblau) bei allen verwendeten Wellenlängen Fragmente. Toluidinblau zeigt trotz sehr ähnlicher Grundstruktur keine Fragmente, was hier für einen Einfluss der Schwefelatoms im Xanthengrundgerüst spricht, da diese Substitution des Sauerstoffatoms durch das Schwefelatom den einzigen Unterschied darstellt. Wenn von einer Abweichung der theoretischen Berechnungen von 50 nm ausgeht konnte die Bildung von Fragmenten bei diesen Molekülen angenommen werden.

Ein anderes Bild zeigt sich bei den Coumarinen, hier konnten bei fast allen Molekülen Fragmente bei Untersuchungen mit 266 nm beobachtet werden. Bei Messungen mit 532 nm sind jedoch nur bei wenigen Coumarinen Fragmente zu beobachten, obwohl die theoretischen Rechnungen zum Beispiel bei Coumarin 307 ebenfalls auf die Möglichkeit der Bildung von Fragmenten hindeuten.

Im Fall der Anilinderivate zeigt sich ein ähnliches Bild wie bei den Xanthenfarbstoffen, bei 532 nm und 355 nm konnten Fragmente beobachtet werden. Die theoretischen Rechnungen implizieren die Bildung von Fragmenten bei Verwendung von 532 nm bei DEL und für DM bei 355 nm. Im Rahmen der Abweichung ist auch bei der jeweils anderen Wellenlänge die Beobachtung von Fragmenten zu erwarten. Für 266 nm sind keine Fragmente zu erwarten, da hier keine Absorption durch die Rechnungen vorhergesagt wird. Die großen Unterschiede im Absorptionsbereich wurden im Fall der Anilinderivate auch durch die experimentellen Daten bestätigt. Genauere Untersuchungen ergaben hier, dass

4.3. Absorption

die Verschiebung nicht durch die Kettenlänge an der Seitengruppe verursacht wird, sondern die Position der Ladung entscheidend ist. Im Experiment konnten bei delokalisierte Ladung sehr intensive Fragmente bei Verwendung von 532 nm beobachtet werden, im Fall der Ladung am Stickstoffatom war die Fragmentintensität deutlich geringer.

Insgesamt sind die theoretischen Berechnungen der Absorption für die Xanthenfarbstoffe und die Anilinderivate eine hilfreiche Ergänzung zur Auswahl der verwendeten Wellenlänge zur Fragmentierung der Moleküle, allerdings liegt der Unterschied zwischen den verwendeten Datensätzen in den meisten Fällen nur im Bereich von 20 nm, sodass hier keine großen Unterschiede festzustellen sind. Für die Coumarine sind die Rechnungen zur Vorhersage der Fragmentierung nicht geeignet, da hier deutliche Abweichungen von der berechneten Absorption sowie der Beobachtung der Fragmentierung festzustellen sind. Die Coumarine haben im Vergleich zu den Xanthenfarbstoffen ein großes Dipolmoment [115], möglicherweise wird dieses von den verwendeten Funktionalen nicht ausreichend berücksichtigt.

5. Charakterisierung des PD-Experiments

Neben der Ansteuerung, die im Anhang näher beschrieben ist, musste auch das Einkoppeln der Laserstrahlen realisiert werden. Die unterschiedlichen Wellenlängen wurden zunächst aufgetrennt, um sie anschließend separat in die ICR-Zelle einstrahlen zu können. Durch den in Abbildung 5.1 dargestellten schematischen Aufbau konnten die einzelnen Wellenlängen mit Hilfe von Kristallen und Spiegeln getrennt voneinander in die ICR-Zelle umgelenkt werden, ohne Störungen durch andere Wellenlängen zu erzeugen. Durch umstellen einzelner Bauteile konnte innerhalb von kurzer Zeit zwischen den einzelnen Wellenlängen gewechselt werden. Die Modifikationen der Software zur Ansteuerung des Lasers sowie der elektronische Aufbau sind im Anhang unter A.5 erläutert.

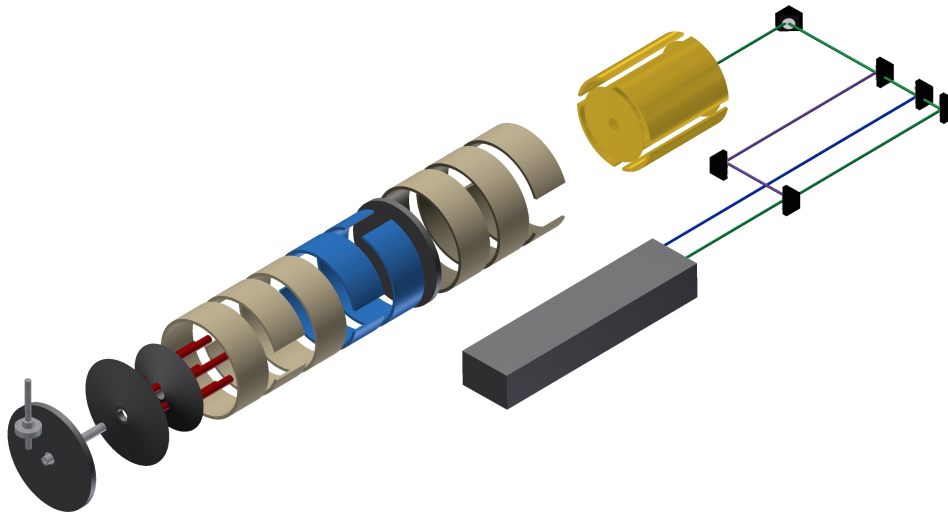


Abbildung 5.1.: Aufbau zum Einkoppeln der unterschiedlichen Wellenlängen in die ICR-Zelle.

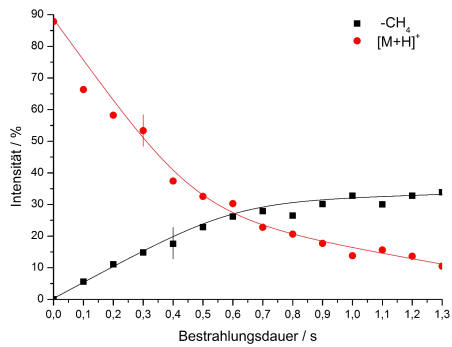
5.1. Modellsystem DM

Nach der erfolgreichen Installation des Laserexperimentes wurden unterschiedliche Messreihen aufgenommen, um die Messmethode zu charakterisieren. Für diese Charakterisierung musste ein Molekül ausgewählt werden, das bei der jeweiligen Wellenlänge möglichst hohe Fragmentintensitäten bei relativ kurzen Messintervallen zeigt, da nur so die Messreihen bei vergleichbaren Bedingungen angenommen werden können. Ansonsten müssten Signalschwankungen aus den ICR-Messungen sowie Intensitätsschwankungen des Lasers stärker berücksichtigt werden. Als gut geeignete Moleküle für die Untersuchungen mit 532 nm sowie 355 nm haben sich die Anilinderivate mit Dimethylamino- bzw. Diethylamino-Seitengruppen herausgestellt, da sie alle genannten Anforderungen erfüllen. Lediglich für die Untersuchungen mit 266 nm sind sie beim bestehenden Setup nicht geeignet, da sie hier wahrscheinlich aufgrund der zu geringen Leistung keine Fragmente zeigen. Es konnte bisher kein für diese Wellenlänge geeignetes Molekül gefunden werden, weil alle beobachteten Fragmente bei dieser Wellenlänge sind wenig intensiv und die Messungen dementsprechend lang. Bei den Messreihen an den Anilinderivaten wurden verschiedene Parameter verändert, zum einen die Bestrahlungsdauer, was eine Veränderung der Pulsanzahl bedeutet, zum anderen die eingestrahlte Energie des Lasers. Die Normierung der Spektren wurde anhand der Signalintensität von Benzophenon durchgeführt, welches als Referenzmolekül in allen Messreihen zur Charakterisierung des Experimentes verwendet wurde.

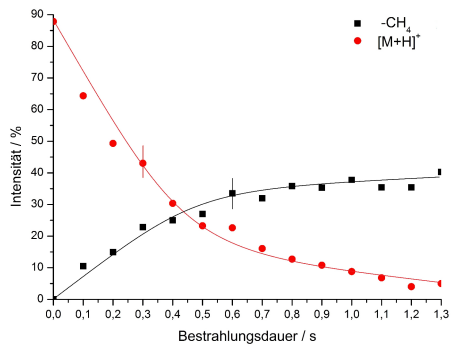
5.1. Modellsystem DM

Im Folgenden werden nun zunächst die Messreihen zu DM beschrieben. In Abbildung 5.2 sind die Intensitäten des Hauptfragmentes bei m/z 210 entsprechend dem Verlust eines Methyradikals und des Vorläufers bei m/z 225 bei verschiedenen Bestrahlungsdauern sowie unterschiedlichen Energie des Lasers (oben links geringe bis unten links hohe Energie des Lasers) zu sehen. Alle Messungen zeigen ein ähnliches Bild. Zunächst nimmt die Intensität des Vorläufers bei 532 nm schnell ab, um sich dann bei längeren Bestrahlungsdauern nicht mehr stark zu verändern. Die Intensität des Hauptfragmentes nimmt bei geringeren Laserenergien bis zu einer Bestrahlungsdauer von 0,8 s zu, um dann konstant zu bleiben, bei höheren Energien ist eine Zunahme nur bis etwa 0,6 s zu beobachten.

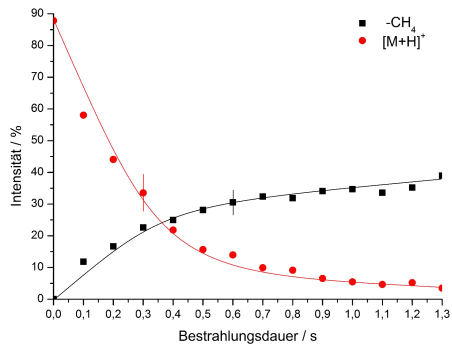
5.1. Modellsystem DM



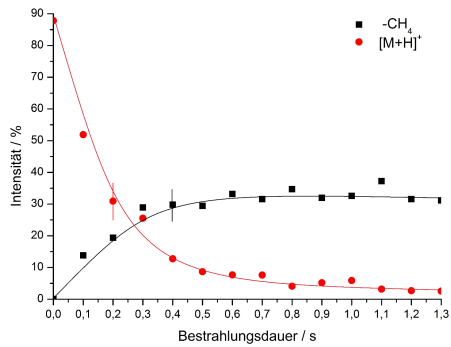
(a)



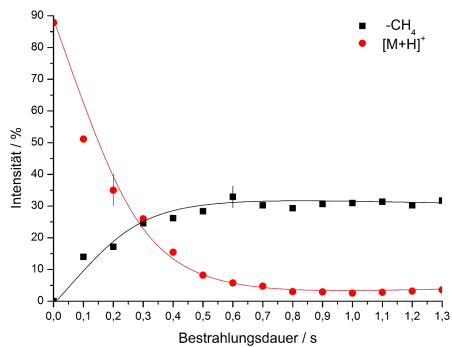
(b)



(c)



(d)



(e)

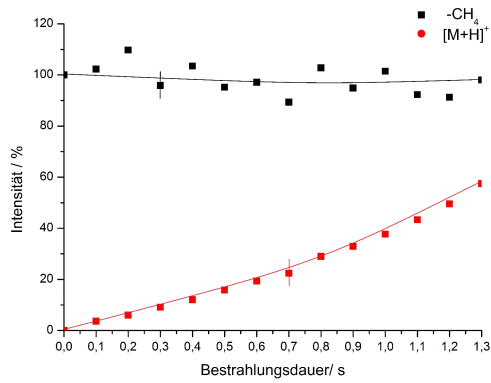
Abbildung 5.2.: Zeitabhängige Intensitätsentwicklung bei unterschiedlichen Energien ((a)@ 1,4 mJ, (b)@ 2,1 mJ, (c)@ 2,9 mJ, (d)@ 3,6 mJ, (e)@ 4,5 mJ) und einer Wellenlänge von 532 nm an DM.

5.1. Modellsystem DM

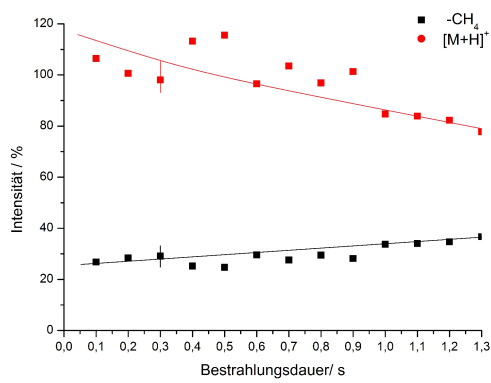
Es zeigt sich jedoch ab dem Bereich nach den Schnittpunkten, dass die Fragmentintensität deutlich größer ist als die Intensität des Vorläufers und dass eine Verlängerung der Bestrahlungsdauer ab einer bestimmten Energie keine Verbesserung der Fragmentintensität bewirkt. Bei den Untersuchungen mit 355 nm zeigt sich ein differenzierteres Bild, diese Ergebnisse sind in Abbildung 5.3 zu sehen. Bei geringen Laserenergie nimmt die Fragmentintensität bei zunehmender Bestrahlungsdauer zu, ohne im Messbereich ein Maximum zu erreichen, wobei die Vorläuferintensität nahezu konstant bleibt. Bei höheren Energien ähneln die Messreihen den Ergebnissen der Untersuchungen mit 532 nm, wobei die Intensität der Fragmente generell deutlich höher als bei den Messungen mit einer Wellenlänge von 355 nm ist.

Durch die Verlängerung der Einstrahldauer des Lasers kommt es automatisch zu einer längeren Speicherzeit der Ionen innerhalb der ICR-Zelle. Dies könnte ebenfalls einen Einfluss auf die erhaltenen Fragmentspektren haben, da durch eine längere Einstrahldauer auch die mögliche Reaktionszeit verlängert wird und so möglicherweise Folgereaktionen auftreten. Um derartige Effekte ausschließen zu können wurden bei einzelnen Messungen die Speicherzeiten nach einer kurzen Einstrahldauer des Lasers variiert. Hier zeigte sich, dass in dem hier beschriebenen Zeitbereich keine Veränderung der Fragmentintensitäten zueinander beobachtet werden konnte. Bei den durchgeführten Messungen zur Zeitabhängigkeit können Effekte durch die veränderte Speicherzeit deshalb vernachlässigt werden, sodass die Einstrahldauer der entscheidende Parameter ist.

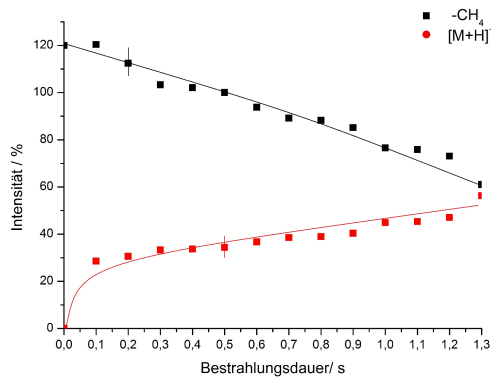
Wenn die Energie des Lasers variiert und die Belichtungszeit konstant bei 0,5 s gehalten wird, ist bei beiden Wellenlängen eine weitere Abhängigkeit zu beobachten. Diese ist in Abbildung 5.4 dargestellt. Zunächst nimmt die Fragmentintensität bei zunehmender Laserenergie zu, um dann bei weiter steigender Energie wieder abzunehmen. Die Intensität des Vorläufers hingegen nimmt bei 532 nm zunächst zu, um dann auf niedrigem Niveau konstant zu bleiben, wohingegen bei 355 nm nur ein leichter Rückgang der Signalintensität des Vorläufers zu beobachten ist. Anhand der durchgeführten Messreihen können nun die optimalen Parameter für die Fragmentierungsexperimente bestimmt werden. In diesem Fall wären das bei 532 nm eine Belichtungszeit von 0,8 s und mit Energie von 2 mJ sowie bei 355 nm eine Belichtungszeit von 1,2 s und einer Energie von 3 mJ.



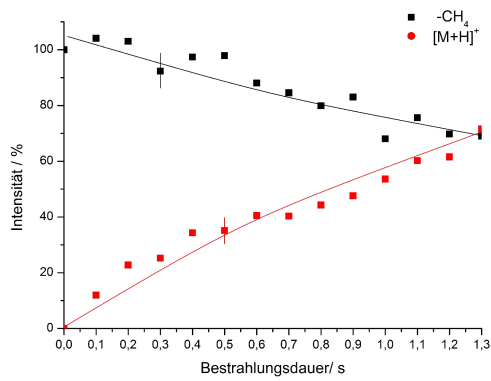
(a)



(b)



(c)



(d)

Abbildung 5.3.: Zeitabhängige Intensitätsentwicklung bei unterschiedlichen Energien ((a)@ 0,8 mJ, (b)@ 1,4 mJ, (c)@ 2,3 mJ, (d)@ 3,3 mJ) und einer Wellenlänge von 355 nm an DM.

5.1. Modellsystem DM

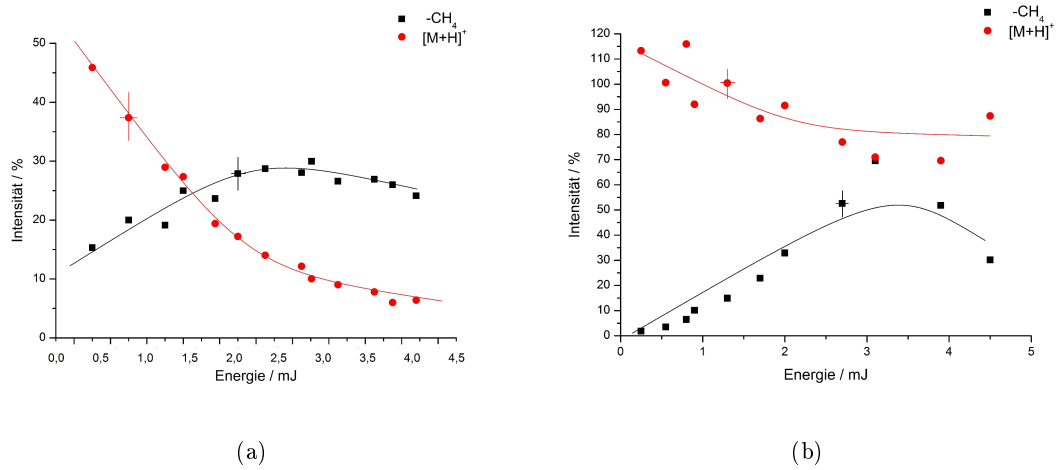


Abbildung 5.4.: Energieabhängigkeit der Intensitäten bei einer Dauer der Belichtung von 0,5 s an DM bei verschiedenen Wellenlängen, (a) 532 nm und (b) 355 nm.

5.2. Modellsystem DEL

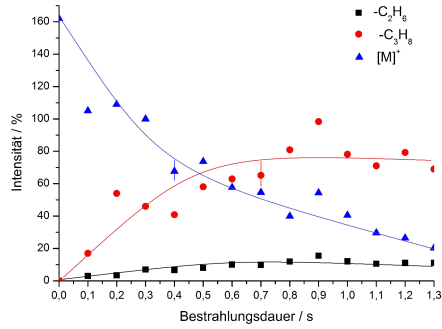
Für das Molekül mit Diethylaminoseitengruppe wurden die gleichen Messreihen durchgeführt, die Messergebnisse für 532 nm sind in Abbildung 5.5 zu sehen. Bei diesem Molekül wurde neben dem Hauptverlust eines C_3H_8 -Moleküls auch eine Ethanabspaltung beobachtet. Diese stellt einen Konkurrenzprozess dar und verhält sich vermutlich nicht analog zum C_3H_8 -Verlust. Diese Vermutung bestätigt sich beim Betrachten der Messreihen. Bei steigender Belichtungsdauer nimmt die Intensität des Vorläufers deutlich ab, während die C_3H_8 -Abspaltung deutlich an Intensität zunimmt. Diese Intensitätszunahme ist bis zu einer Belichtungszeit von 0,9 s zu beobachten, anschließend stagniert die Intensität auf einem gleichbleibenden Niveau. Wie vermutet verhält sich die Intensitätsentwicklung des C_2H_6 -Verlustes anders, die Intensität bleibt bei unterschiedlichen Energien und Belichtungszeiten auf einem gleichbleibenden Niveau.

Bei 355 nm zeigt sich in Abbildung 5.6 ein sehr ähnliches Bild, allerdings ist hier, je nach Energie der Intensitätsverlust des Vorläufers nur sehr gering, die Entwicklung der Fragmentintensitäten jedoch ähnlich. Möglicherweise wird die Vorläuferintensität hier durch die eingestrahlte Energie beeinflusst.

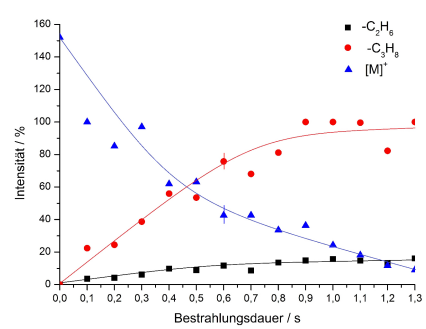
Bei feststehender Belichtungsdauer zeigt sich bei beiden Wellenlängen ein Intensitätsmaximum der Fragmente bei mittleren Energien und anschließend ein Intensitätsabfall aller Signale. Diese Entwicklung ist in Abbildung 5.7 dargestellt. Im weiteren Verlauf der Messreihen zeigte sich, dass bei zunehmender Energie des Lasers zwar die relative Fragmentintensität ausreichend war, die Signalintensität insgesamt aber deutlich geringer wurde. Deshalb wurden alle Fragmentspektren bei einer Belichtungszeit von 1 s und unterschiedlichen Energien aufgenommen, zumeist jedoch bei 2 mJ. Durch wiederholte Justage der Lasereinkopplung konnte die Fragmentintensität weiter verbessert werden, sodass mit weniger Energie des Lasers gemessen werden konnte. Diese Verbesserung ist auf die bessere Strahlqualität in der ICR-Zelle zurückzuführen. So war es möglich den Intensitätsverlust bei steigenden Energien zu verringern und insgesamt ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erhalten.

Der zu beobachtende Rückgang der Signalintensität bei höheren Energien, welcher auch bei Untersuchungen anderer Arbeitskreise [91], [97] sowie bei Verwendung anderer La-

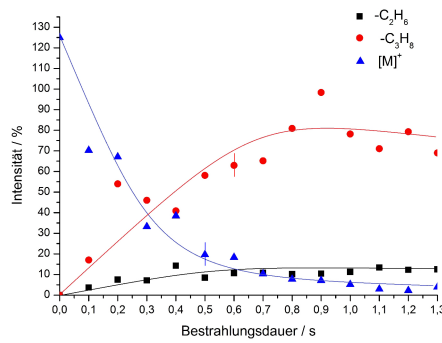
5.2. Modellsystem DEL



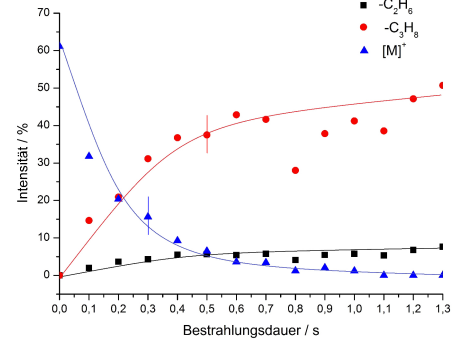
(a)



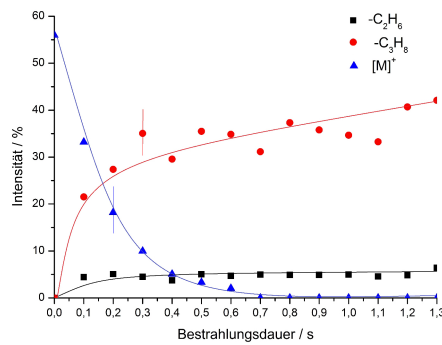
(b)



(c)



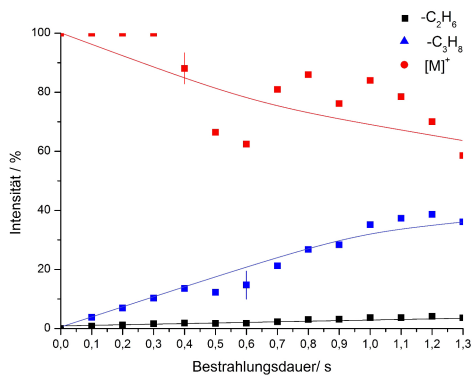
(d)



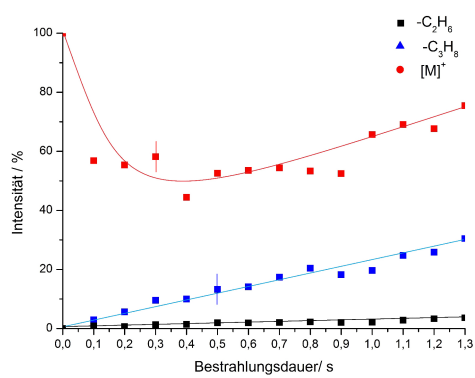
(e)

Abbildung 5.5.: Zeitabhängige Intensitätsentwicklung bei unterschiedlichen Energien ((a)@ 1,4 mJ, (b)@ 2,1 mJ, (c)@ 2,9 mJ, (d)@ 3,6 mJ, (e)@ 4,5 mJ) und einer Wellenlänge von 532 nm an DEL.

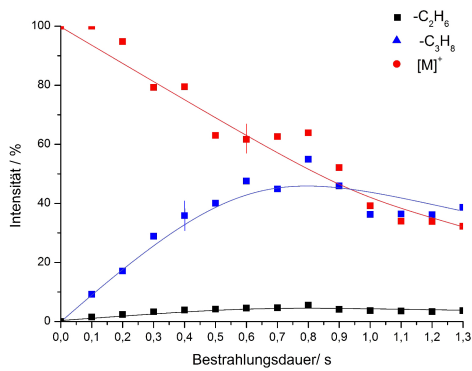
5.2. Modellsystem DEL



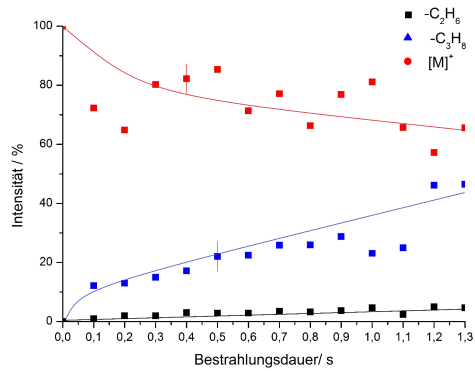
(a)



(b)



(c)



(d)

Abbildung 5.6.: Zeitabhängige Intensitätsentwicklung bei unterschiedlichen Energien ((a)@ 0,8 mJ, (b)@ 1,4 mJ, (c)@ 2,3 mJ, (d)@ 3,3 mJ) und einer Wellenlänge von 355 nm an DEL.

5.2. Modellsystem DEL

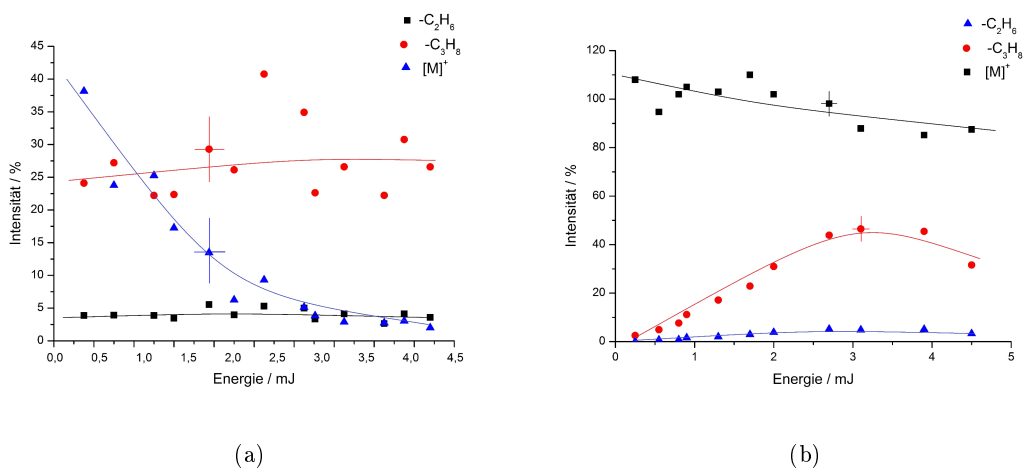


Abbildung 5.7.: Energieabhängigkeit der Intensitäten bei einer Dauer der Belichtung von 0,5 s an DEL.

sertypen [144], [85] zu beobachten ist, wurde bisher nur wenig beschrieben und kann mehrere Gründe haben. Zum einen können die Ionen in der ICR-Zelle durch die starke Anregung aus ihrer vorbestimmten Flugbahn gebracht werden, sodass sie in der ICR-Messung nicht mehr als Ionen der Vorläufermasse auftauchen, da bei diesen Messungen ein enges Massenfenster um die betreffende Masse gelegt wurde, um Störungen durch andere Fragmentierungsprozesse zu unterbinden. Eine andere Möglichkeit ist die Anregung weiterer Reaktionskanäle, welche bei niedrigeren Energien nicht aktiviert werden. Diese können entweder zu starken Fragmentierungen führen, die aufgrund der Massenfenster nicht beobachtet werden konnten oder zu einem Verlust der Ladung führen, was eine Detektion innerhalb der ICR-Zelle ebenfalls ausschließt.

Eine dritte Möglichkeit wurde von Jokusch et al. [91] vorgeschlagen. Die gebildeten Fragmente absorbieren bei den verwendeten Wellenlängen deutlich besser als die untersuchten Vorläuferionen, sodass die Intensität der Fragmente im Spektrum bei steigenden Leistungen wieder abnimmt, da diese innerhalb der Detektionszeit des ICR-Massenspektrometers bereits weiter fragmentieren. Hierfür sprechen auch die Ergebnisse von Clemen [145], da hier die radikalischen Fragmente bei MS^3 -Untersuchungen deutlich besser absorbieren als

die Vorläuferionen und höhere Fragmentintensitäten im zweiten Fragmentierungsschritt zu beobachten sind.

Um die gemachten Beobachtungen sowie die möglichen Erklärungen zu überprüfen wurden die Ausgangssubstanzen sowie die entstehenden Fragmente mit den beiden in dieser Arbeit verwendeten Basissätzen berechnet. Exemplarisch sind in Abbildung 5.8 die Ergebnisse der DFT Rechnung für DE und DEL zu sehen, die weiteren Moleküle sowie die Ergebnisse des anderen Basissatzes sind im Anhang unter A.13 abgebildet.

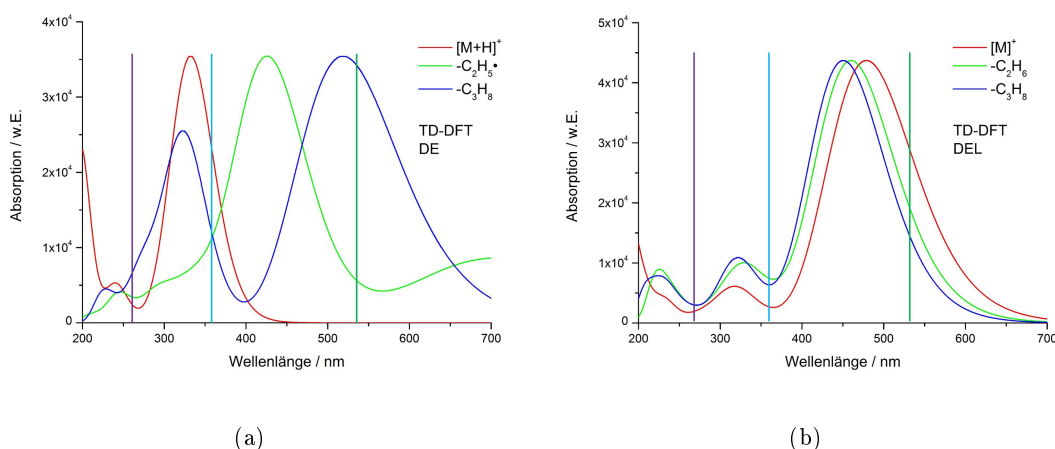


Abbildung 5.8.: Vergleich der UV/VIS Spektren von DE (a) und DEL (b) und der entstehenden Hauptfragmente berechnet mit TD-DFT.

Die Ergebnisse unterscheiden sich insgesamt nicht stark voneinander, beide Basissätze liefern vergleichbare Werte für den Absorptionsbereich der Moleküle/Fragmente. Wenn die Ladung wie im Fall DEL (rechts) über das gesamte Molekül delokalisiert ist liegt das Absorptionsmaximum im Bereich von 500 nm und das der gebildeten Fragmente ins Blaue verschoben zu niedrigeren Wellenlängen. Dies ist unabhängig von der Kettenlänge der Seitengruppe, da sich bei DML eine identische Entwicklung zeigt. Ist die Ladung jedoch am Stickstoff der Seitengruppe positioniert, kommt es zu einer drastischen Verschiebung der Absorption bei der Fragmentierung. Am Beispiel DE (links) ist eindeutig zu sehen, dass sich das Absorptionsmaximum ausgehend vom Edukt (rot) von 350 nm deutlich ins Rote bis zu einem Wert von 500 nm in Fall der C_3H_8 -Abspaltung verschiebt. Ein ähnliches Bild ist auch bei dem Molekül mit Dimethylaminoseitengruppe zu sehen, hier

5.2. Modellsystem DEL

verschiebt sich das Absorptionsmaximum von 320 nm bis zu 520 nm. Die unterschiedliche Absorptionsfähigkeit der Ausgangsmoleküle kann auch anhand der Fragmentintensitäten bestätigt werden, bei Verwendung von 532 nm sind die Fragmente in beiden Fällen der delokalisierten Ladung sehr intensiv, wohingegen bei Ladung am Stickstoffatom eine deutlich geringere Fragmentintensität zu beobachten ist. Bei Molekülen mit fixierter Ladung sind bei 532 nm nicht nur die Absorptionsfähigkeiten geringer, zusätzlich kommt es zur Absorption durch die gebildeten Fragmente, sodass die Fragmentintensität zusätzlich reduziert wird. Die Verschiebung der Absorptionsmaxima ist wahrscheinlich durch eine Vergrößerung des aromatischen Systems durch das entstehende Radikal beziehungsweise die neue Doppelbindung verursacht. Gerade bei höheren eingestrahelten Energien kommt es zu weiteren Prozessen, die für das Verständnis der ablaufenden Fragmentierungen hinderlich sind.

Eine Methode zur Interpretation der ablaufenden Prozesse anhand der beobachteten Fragmente wurde von Dietz et al [146] anhand verschiedener Aromaten bei Anregung im *ns*-Bereich vorgestellt und ist in Abbildung 5.9 auf der linken Seite gezeigt.

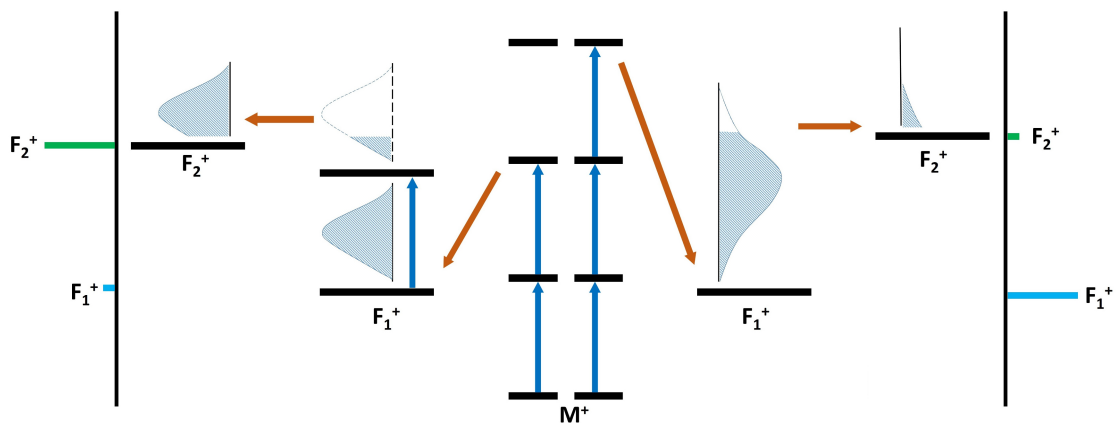


Abbildung 5.9.: Photodissoziationsprozess am Beispiel eines drei-Photonen-Prozesses. Dissoziation über einen *ladder-switch*-Mechanismus (links) und über einen *ion-ladder*-Mechanismus (rechts). Angelehnt an [146, 147, 148].

Wenn nach der Absorption eines oder mehrere Photonen die Dissoziationsgrenze erreicht wird und die Fragmentierung schneller abläuft als die Aufnahme eines weiteren Photons kommt es zur Fragmentierung und somit zur Bildung des Fragmentes F_1^+ . Dieses Frag-

ment kann nun weitere Photonen aufnehmen und es kommt zur Folgefragmentierung, der Bildung von F_2^+ . Diese Fragmentierung wird erst durch das Ende des Laserpulses beendet. Die Intensität der sekundären Fragmente F_2^+ sollte aufgrund der hohen Photonendichte deutlich höher als die der primären Fragmente F_1^+ sein. Der *ladder-switch*-Mechanismus kann unter Verwendung von *fs*-Lasern umgangen werden, da durch die hohe Energiedichte und die kurze Pulsdauer eine Fragmentierung vor Ende des Laserpulses vermieden werden kann [149, 150].

Ein anderes Modell wurde von Rebentrost et al [151, 152] vorgeschlagen und ist in Abbildung 5.9 rechts dargestellt. Wenn die Absorption der Photonen schneller als der Dissoziationsprozess ist kommt es zunächst zur Aufnahme mehrere Photonen, obwohl die Dissoziationsschwelle schon überschritten wurde. Anschließend kommt es zur Bildung primärer Fragmente F_1^+ und im Fall einer ausreichend hohen Energie zur Bildung sekundärer Fragmente F_2^+ . In diesem Fall ist die Intensitätsverteilung der Fragmente umgekehrt, die Intensität der primären Fragmente F_1^+ ist deutlich höher als die der sekundären Fragmente F_2^+ .

Eine Übertragung auf das in dieser Arbeit verwendete experimentelle Setup ist nicht ohne weiteres möglich, da mit einer Folge mehrerer Einzelpulse gearbeitet wurde. So kommt es zu einer Überlagerung unterschiedlicher Effekte und eine Aussage über den ablaufenden Dissoziationsprozess ist nicht möglich. Die Verwendung von Einzelpulsen ist zwar möglich, allerdings ist die beobachtete Fragmentintensität zu gering, sodass tiefere Untersuchungen zur Dissoziation nicht möglich waren.

Um dennoch weitere Informationen aus den erhaltenen Daten zu gewinnen wurden doppelt logarithmische Auftragungen verwendet [146]. So sind Aussagen über die benötigte Anzahl an Photonen für die Bildungsprozesse der Fragmente möglich [153]. Dies ist möglich, da bei Prozessen im *ns*-Bereich sowie geringen Pulszahlen Gleichung 5.1 gilt. Diese besagt, dass die Intensität (I) proportional zur eingestrahlten Energie (P) ist, wobei (n) die Anzahl der Photonen angibt [154, 155, 156]:

$$I \propto P^n \tag{5.1}$$

5.2. Modellsystem DEL

Durch umformen ergibt sich eine Geradengleichung 5.2, sodass aus der doppelt logarithmischen Auftragung die Anzahl der Photonen bestimmt werden kann.

$$\text{Log}(I) = \text{Log}(P) * n \quad (5.2)$$

Entscheidend ist hier nur den ansteigenden Bereich bei niedrigen Energien zu verwenden, da ansonsten die Ergebnisse durch Folgeprozesse verfälscht werden. Hierbei wird die Anzahl der verwendeten Messpunkte durch die Auswahl des ansteigenden Bereiches eingeschränkt, sodass zusätzlich zum experimentellen Fehler, bestehend aus dem Fehler der Intensität sowie der ermittelten Laserenergie, noch ein Abschätzungsfehler hinzukommt. Dies führt zu einem Fehler von $\pm 0,15$ bei den ermittelten Photonenzahlen. Teilweise ist der Fehler durch die geringe Anzahl an Datenpunkten noch höher, sodass die erhaltenen Werte nur als Richtwerte anzusehen sind.

6. Fragmentierung der Dimethylaminoseitengruppe

Bei den Untersuchungen an Rhodamin B [1] zeigte sich aus der Diethylaminoseitengruppe eine Methanabspaltung. Diese ist unerwartet und der zugrunde liegende Mechanismus nicht zu erklären. Denkbar ist die CH_4 -Abspaltung ähnlich wie der Verlust von C_3H_8 entweder über einen konzertierten Mechanismus oder über einen zweifachen Radikalverlust. Beide Reaktionswege sind in Abbildung 6.4 schematisch dargestellt. Des Weiteren können über die Untersuchungen an diesem relativ kleinen Seitengruppensys-

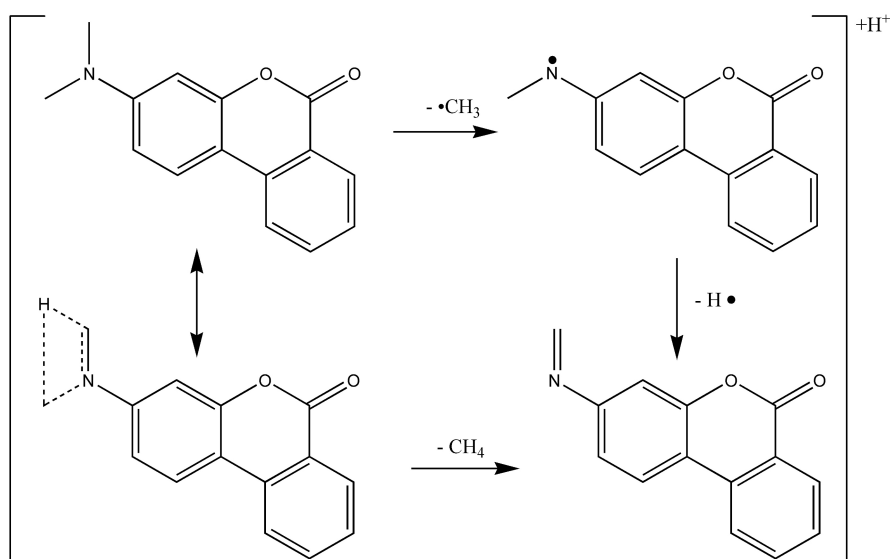


Abbildung 6.1.: Mechanismus zur Bildung der CH_4 -Abspaltung aus der Dimethylaminoseitengruppe am Beispiel von Coumarin CR über die zwei vorgestellten möglichen Reaktionswege.

6.1. Farbstoffe mit Dimethylaminoseitengruppe

tem unter Umständen weitere Erkenntnisse zur Abspaltung von C_3H_8 gewonnen werden, da das Endprodukt eine ähnliche Struktur aufweisen muss. Um weitere Hinweise auf den Fragmentierungsmechanismus zu bekommen, wurden in dieser Arbeit unterschiedliche Moleküle mit Dimethylaminoseitengruppe untersucht. So sollte es möglich sein, die Einflüsse von Molekülgröße und weiterer Seitengruppen festzustellen und anhand eines Modellsystems die Fragmentierungswege theoretisch zu berechnen, um sie mit den gemessenen Spektren zu vergleichen. Im folgenden Abschnitt wird nun zunächst auf die unterschiedlichen aufgetretenen Fragmente eingegangen.

6.1. Farbstoffe mit Dimethylaminoseitengruppe

6.1.1. Coumarin 152

Coumarin 152 entspricht dem CoumarinGrundgerüst mit einer doppelt methylierten Aminoseitengruppe. In Abbildung 6.2 sind die Messergebnisse der CID und PD Untersuchungen an Coumarin 152 zu sehen. Die einzelnen Abspaltungen sind in Tabelle B.1 und B.2 zusammengefasst und den bei CID, 532 nm, 355 nm und 266 nm Untersuchungen aufgetretenen Peaks zugeordnet. Bei einer Wellenlänge von 355 nm konnten keine Fragmente beobachtet werden. Je nach verwendeter Fragmentierungsmethode zeigt Coumarin 152 ein anderes Fragmentierungsverhalten: Die CID-Messung von Coumarin 152 zeigt neben dem Molekülpeak bei m/z 258,074 die erwarteten Fragmente aus der Dimethylaminoseitengruppe mit dem Verlust von einem Methylradikal ($\bullet CH_3$) bei m/z 243,051 und der kompletten Aminoseitengruppe (C_2H_5N) bei m/z 215,056 ebenfalls als radikalischen Verlust. Des Weiteren ist bei m/z 214,048 die Abspaltung von C_2H_6N zu sehen. Dies entspricht dem Verlust der kompletten Seitengruppe sowie eines weiteren Wasserstoffes, wobei während der Fragmentierung vermutlich eine neue Dreifachbindung am aromatischen System gebildet wird. Aus dem Bereich der Trifluorkohlenstoffseitengruppe ist die Abspaltung von HF bei m/z 238,068 zu beobachten, zusätzlich noch bei m/z 214,084 die Abspaltung von CO_2 . Bei CID Untersuchungen sind keine weiteren Fragmente aus dem Bereich der Sauerstoffheterozyklen zu beobachten. Bei Verwendung einer Wellenlänge von 266 nm treten nur die schon beschriebenen Fragmente entsprechend eines Verlustes von $\bullet CH_3$ und CO_2 auf.

6.1. Farbstoffe mit Dimethylaminoseitenengruppe

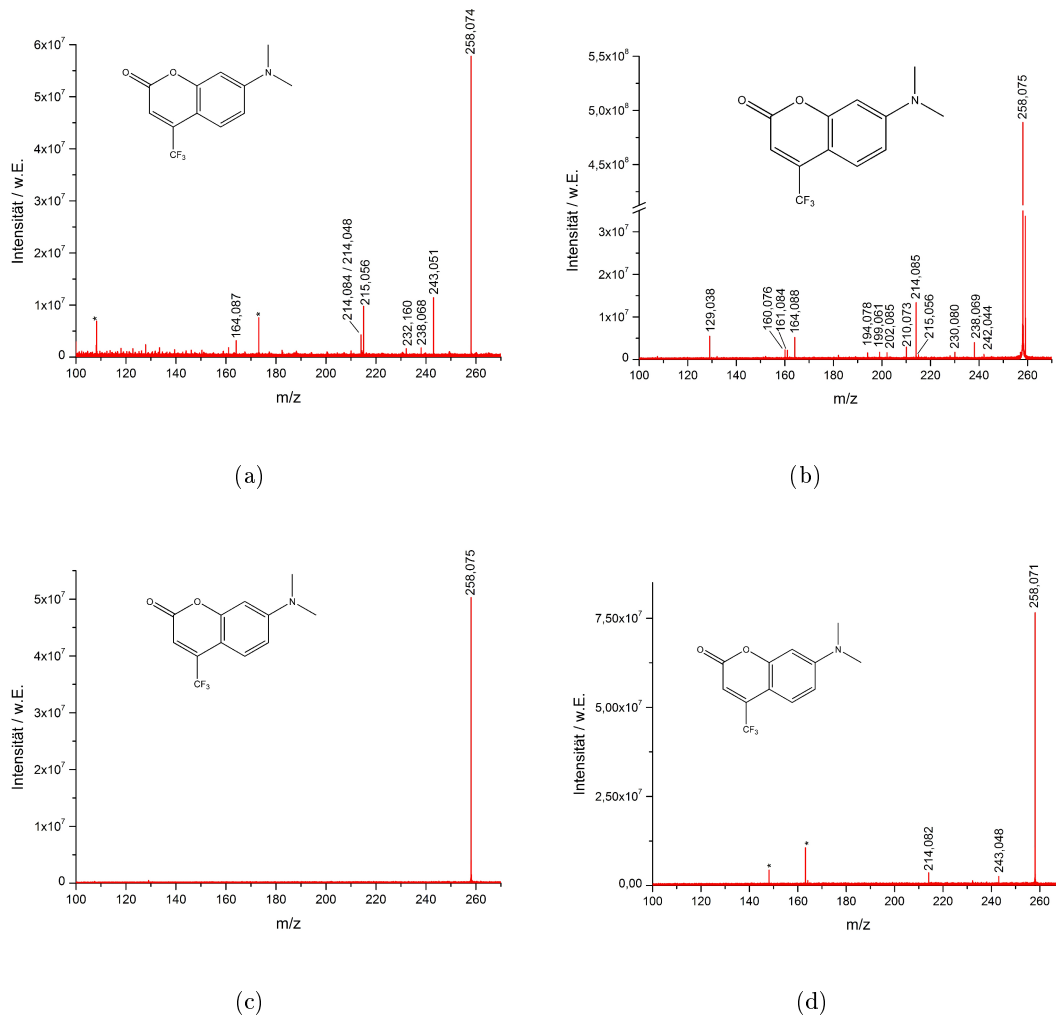


Abbildung 6.2.: Messergebnisse von Coumarin 152, Spektren der CID-Messung (a) und Photodissoziation mit 532 nm (b) sowie 355 nm (c) und 266 nm (d). Elektronische Artefakte in den Messungen sind mit einem Stern gekennzeichnet.

6.1. Farbstoffe mit Dimethylaminoseitengruppe

Bei Messungen mit 532 nm zeigen sich sehr unterschiedliche Fragmente, vor allem Abspaltungen aus dem Bereich der Sauerstoffatome und nur wenige Fragmente aus der Dimethylaminoseitengruppe. Aus dieser Funktion ist neben dem radikalischen Verlust der kompletten Aminoseitengruppe (C_2H_5N) bei m/z auch die Abspaltung entsprechend eines Methans (CH_4) bei m/z 242,044 zu beobachten. Der Methanverlust tritt nur bei dieser Fragmentierungsmethode auf, ansonsten ist immer ein Methylradikal zu beobachten. Neben den schon bei den CID Messungen beobachteten Fragmenten wie dem Verlust von HF bei m/z 238,069 sowie der Abspaltung von CO_2 bei m/z 214,085 sind zahlreiche weitere Signale zu erkennen, so auch die Kombination der beschriebenen Verluste von HF und CO_2 bei m/z 194,076. Zwei weitere Fragmente sind in Kombination mit dem Verlust von CO_2 zu beobachten, zum einem bei m/z 164,088 die Abspaltung von CO_2+CF_2 , zum anderen bei m/z 129,038 die Abspaltung von $C_2O_2H_6F$, wobei hier die Struktur des Fragmentes unklar ist. Im höheren Massenbereich tritt ein weiteres Fragment bei m/z 230,080 auf, dieses entspricht dem Verlust von CO. Im Zusammenhang mit diesem Fragment sind zwei kombinierte Abspaltungen aus dem Bereich der CF_3 -Gruppe sichtbar, bei m/z 210,073 der Verlust von $CO+HF$, sowie bei m/z 161,084 die Abspaltung von $CO+CF_3$. Der radikalische Verlust der kompletten CF_3 Gruppe wird alleine nicht beobachtet. Zusätzlich zu den schon beschriebenen Abspaltungen treten drei weitere Fragmente unter Beteiligung eines Sauerstoffatoms auf. Die Peaks bei m/z 202,085 entsprechend dem Verlust von C_2O_2 , m/z 199,061 entsprechend $C_2H_3O_2$ und bei m/z 160,075 entsprechend C_2HOF_3 sind ohne Einbeziehung von Sauerstoff nicht erklärbar und stammen somit aus dem Sauerstoffheterozyklus.

Coumarin 152 zeigt unter CID Bedingungen nur wenige Abspaltungen unter Beteiligung der Sauerstoffgruppen, unter VisPD (532 nm) Bedingungen dominieren die sauerstoffhaltigen Verluste das Massenspektrum, wobei deutlich weniger Fragmente aus dem Bereich der Dimethylaminoseitengruppe beobachtet werden. Unerwarteter Weise wird jedoch keine Methanabspaltung als Hauptprozess beobachtet, einzig der Verlust eines Methylradikals kann beobachtet werden.

6.1. Farbstoffe mit Dimethylaminoseitengruppe

6.1.2. Coumarin CR

Coumarin CR hat im Gegensatz zu Coumarin 152 einen weiteren Sechsring am Sauerstoffheterozyklus, sodass das aromatische System vergrößert ist und zeigt bei den unterschiedlichen Fragmentierungsmethoden nur wenige Fragmente. Außer bei den CID

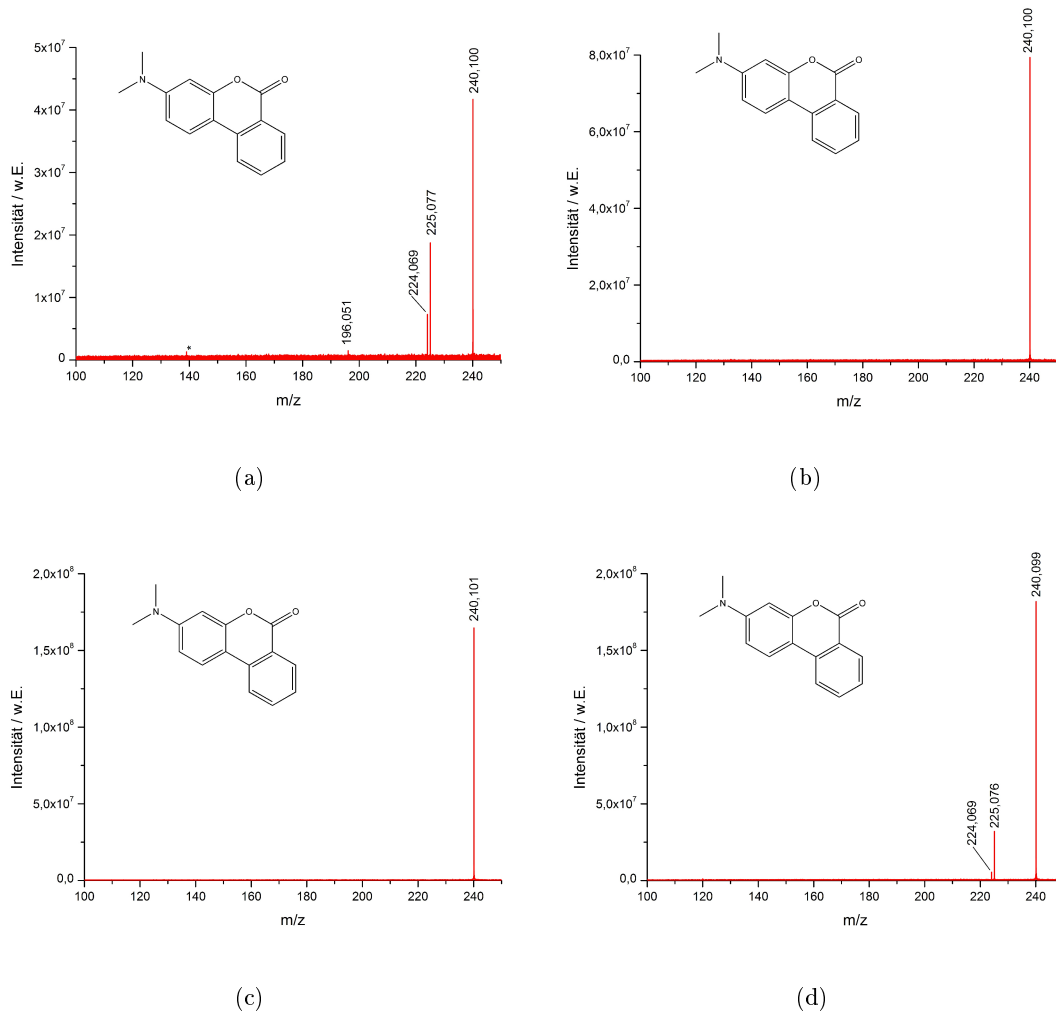


Abbildung 6.3.: Messergebnisse von Coumarin CR, Spektren der CID-Messung (a) und Photodissoziation mit 532 nm (b), 355 nm (c) sowie 266 nm (d).

Untersuchungen sowie bei 266 nm konnten neben dem Molekülpeak bei m/z 240,100

6.1. Farbstoffe mit Dimethylaminoseitengruppe

keine Fragmente beobachtet werden, was aufgrund der Struktur des Moleküls mit nur einer Dimethylaminoseitengruppe auch zu erwarten war. Die in Abbildung 6.3 gezeigten Messergebnisse von Coumarin CR und die aufgetretenen Fragmente sind in den Tabellen B.4 und B.5 zusammengefasst und den entsprechenden Peaks zugeordnet.

Diese Fragmente stammen ausschließlich aus der Dimethylaminoseitengruppe, was vermutlich an dem erweiterten aromatischen System liegt. Durch die Konjugation des Systems wird die Fragmentierung an dem Sauerstoffheterozyklus gehemmt. Neben der Abspaltung eines Methylradikals ($\bullet\text{CH}_3$) bei m/z 225,077 und eines Methans (CH_4) bei m/z 224,069 entsteht m/z 196,051 durch einem stickstoffhaltigen Verlust entsprechend $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$. Ein möglicher Mechanismus für diesen Verlust aus der Dimethylaminoseitengruppe ist in Abbildung 6.4 vorgeschlagen. Durch Übertragung eines Protons aus einer der Methylgruppen an das aromatische System kommt es zu der beobachteten Abspaltung der Seitengruppe. Alternativ könnte auch eine ortho-Übertragung eines Wasserstoffes vom aromatischen System stattfinden. Coumarin CR zeigt den erwarteten Methanverlust

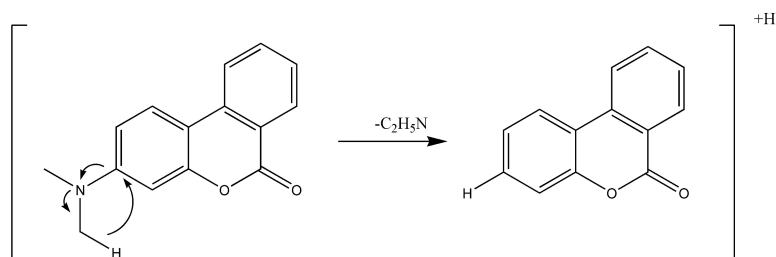


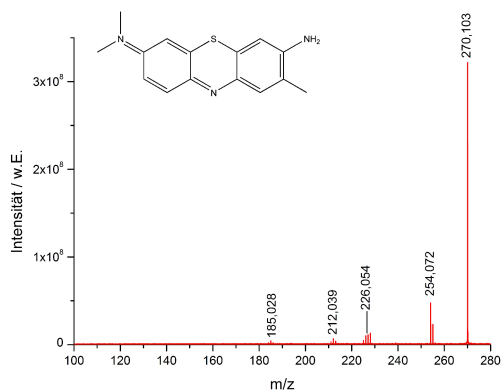
Abbildung 6.4.: Mechanismus zur Bildung der $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ -Abspaltung aus der Dimethylaminoseitengruppe von Coumarin R.

ebenso wie den radikalischen Methylverlust, wobei das Signal des Radikals die doppelte Intensität aufweist.

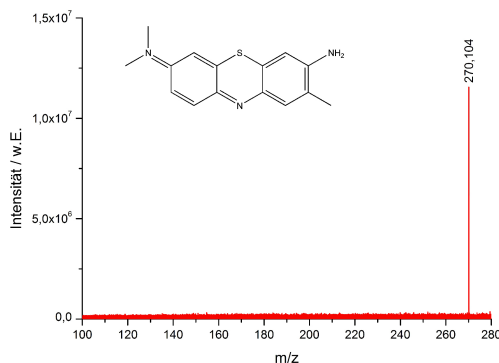
6.1.3. Toluidinblau

Toluidinblau hat ebenso wie das später ebenfalls untersuchte Nilblau ein Xanthen-ähnliches Grundgerüst, allerdings ist der Sauerstoff innerhalb des durchkonjugierten Systems durch ein Schwefelatom ersetzt.

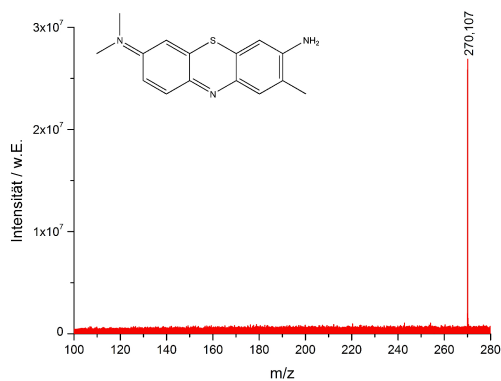
6.1. Farbstoffe mit Dimethylaminoseitengruppe



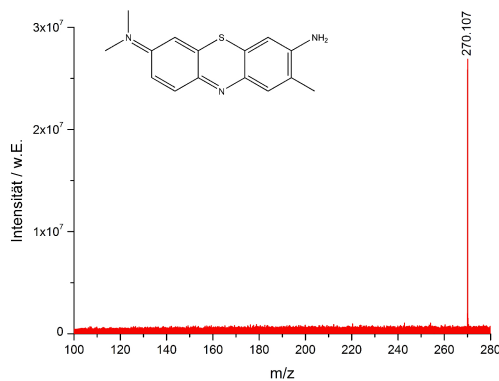
(a)



(b)



(c)



(d)

Abbildung 6.5.: Messergebnisse von Toluidinblau, Spektren der CID-Messung (a) und Photodissoziation mit 532 nm (b) sowie unten 355 nm (c) sowie 266 nm (d).

Die Ergebnisse der CID und PD Untersuchungen an diesem Molekül sind in Abbildung 6.5 zu sehen. Toluidinblau zeigt keine Fragmente bei Anregung mit Laserstrahlung unterschiedlicher Wellenlängen, obwohl nur geringe Strukturunterschiede zu den anderen untersuchten Farbstoffen vorliegen. Einzig bei CID Untersuchungen konnten Fragmente beobachtet werden, diese sind in Tabelle B.48 aufgeführt. Toluidinblau zeigt neben dem Molekülpeak bei m/z 270,103 bei CID Fragmentierung vor allem radikalische Fragmen-

6.1. Farbstoffe mit Dimethylaminoseitengruppe

te. Neben diesen kommen zwei neutrale Abspaltungen im Spektrum vor, zum einem der Verlust eines Methans bei m/z 254,072 sowie die Abspaltung der kompletten Dimethylaminoseitengruppe sowie eines Protons bei m/z 225,046. Alle übrigen auftretenden Fragmente haben einen radikalischen Charakter. Neben dem erwarteten Verlust eines Methylradikals bei m/z 255,080 kommt es zu einem interessanten Fragmentierungsmuster: Die Fragmente lassen sich in vier unterschiedliche Gruppen einteilen. Zunächst die Fragmente eines Methyls/Methans im oberen m/z Bereich bei m/z 255,080, dann die stickstoffhaltigen Verluste aus der Dimethylaminoseitengruppe bei m/z 228,070 und anschließend die Seitengruppe in Kombination mit einem Methylverlust bei m/z 213,046. Im niedrigen m/z Bereich ist zudem eine Kombination der beschriebenen Fragmente mit einer Ringverkleinerung bei m/z 186,036 zu beobachten. Interessant ist hierbei, dass diese Fragmente in Gruppen auftreten. So sind im Bereich von 228,070 vier Signale im Abstand eines Wasserstoffatoms bei fast gleicher Intensität zu erkennen. Dies bedeutet formal Verluste von C_2H_4N bis C_2H_7N . Hierbei sind der Verlust von C_2H_7N , also der Verlust der kompletten Seitengruppe mit einem Wasserstoffatom, sowie von C_2H_6N , entsprechend dem radikalischen Verlust der Dimethylaminoseitengruppe, leicht zu erklären und bei verschiedenen Molekülen mit einer Dimethylaminoseitengruppe beobachtet worden. Die Abspaltungen von C_2H_4N und C_2H_5N sind ohne Umlagerungen am Molekül jedoch nicht zu begründen. Ein möglicher Reaktionsweg ist in Abbildung 6.6 zu sehen. Nach einem Methylradikalverlust kann es aufgrund einer Protonenwanderung zur Verschiebung der Ladung kommen, sodass im nächsten Schritt HCN abgespalten werden kann. Es kommt insgesamt zu einem formalen Verlust von C_2H_4N . Das übrig bleibende Radikalkation kann im nächsten Schritt durch einen weiteren Wasserstoffverlust rearomatisieren, was dem beobachteten Verlust von C_2H_5N entspricht.

Gegen einen Verlust von C_2H_4N als eine Einheit spricht, dass es keine erklärbare Struktur dieses Fragmentes gibt, welche aus einer Umlagerung der Seitengruppe resultieren könnte. Theoretisch wäre auch die Beteiligung der anderen Seitengruppen denkbar, allerdings wird auch der kombinierte Verlust von $C_2H_4N + \bullet CH_3$ beobachtet, sodass die freie Methylgruppe zunächst nicht an der Fragmentierungsreaktion teilnehmen kann. Eine Beteiligung der weiteren Stickstoffatome ist ebenfalls unwahrscheinlich, da das Fehlen des Ringstickstoffes ein Durchkonjugieren des aromatischen Systems erschwert und der zweite Seitengruppenstickstoff in den weiteren Fragmentierungsschritten als Ladungsträ-

6.1. Farbstoffe mit Dimethylaminoseitengruppe

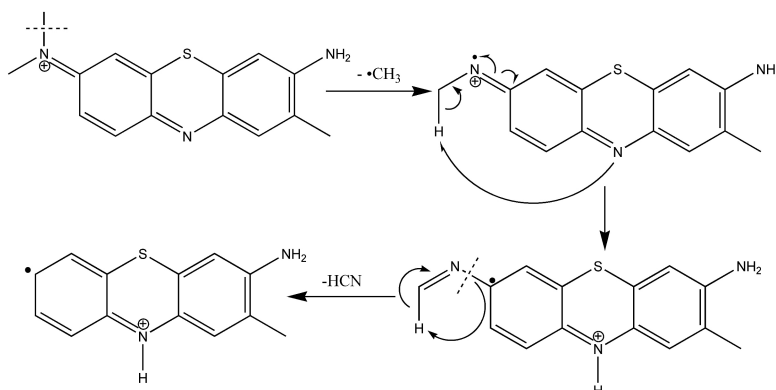


Abbildung 6.6.: Möglicher Mechanismus zur Bildung des C_2H_4N -Verlustes aus dem Molekülpeak von Toluidinblau

ger fungiert. Des Weiteren ist bei m/z 186,036 der Verlust von $C_4H_8N_2$ zu beobachten, was einer Kombination der schon beschriebenen Abspaltungen von $\bullet CH_3$, C_2H_4N und HCN entspricht. Das wiederum heißt, dass der zweite Seitengruppenstickstoff erst im auf die Abspaltung von C_3H_7N folgenden Schritt Teil der beobachteten Fragmentierung wird. Abschließend nachgewiesen werden kann dieser Schritt aber nur durch eine Markierung mit N_{15} .

Toluidinblau zeigt im Hinblick auf die Methanabspaltung ein anderes Bild als Coumarin CR. Die Intensität des Radikalverlustes ist deutlich geringer als die des Methanverlustes. Neben der Größe des Moleküls, die eine andere Stabilisierung der Radikale sowie eine andere Zeitskala der Reaktion zur Folge haben kann, ist bei diesem Molekül die Fragmentierung auch an der freien Methylgruppe möglich, sodass in diesem Fall abschließende Aussagen zum Mechanismus schwer zu treffen sind.

Um derartige Effekte ausschließen zu können, wurden Untersuchungen ebenfalls an einem Modellsystem durchgeführt, welches alle interessanten Merkmale wie die jeweilige Seitengruppe, definierte Ladungsposition und ein aromatisches System aufweist.

6.2. Modellsystem Dimethylanilinderivate

6.2.1. N,N-Dimethyl-4-(2-Methylpyridinium-4-ylvinyl)-Anilin (DML)

Zunächst wurde das Anilinderivat mit fixierter positiver Ladung untersucht. In Abbildung 6.7 sind die gewonnenen Spektren aus den CID Untersuchungen und PD Messungen mit verschiedenen Wellenlängen von DML zu sehen. Die einzelnen Abspaltungen sind in Tabelle B.9 und B.10 zusammengefasst und den entsprechenden Peaks zugeordnet. Einzig bei Verwendung von 266 nm konnten keine Fragmente erzeugt werden. Außer dem Molekülpeak bei m/z 239,154 sind bei den VisPD Messungen von DML vier weitere Fragmente im Spektrum zu sehen. Neben den beiden Peaks bei m/z 224,130 bzw. 223,122 entsprechend eines Methyl ($\bullet\text{CH}_3$)/Methanverlusts (CH_4) sind zwei weitere Fragmente aus dem Bereich der Dimethylaminoseitengruppe zu erkennen. Unter anderem der Verlust der kompletten Seitengruppe bei m/z 195,104, entsprechend dem radikalischen Verlust von $\bullet\text{C}_2\text{H}_6\text{N}$, sowie einem Peak bei m/z 209,107, was einem Verlust von Ethan (C_2H_6) entspricht. Im Vergleich mit den Ergebnissen der Messungen von DM entspricht der Ethanverlust vermutlich einer doppelten Methylradikal-Abspaltung, da sonst aus der Dimethylaminoseitengruppe kein Ethanverlust beobachtet wurde und dieser Fragmentierungsschritt zudem eine aufwendige Umlagerung bedeuten würde. Der genaue Ursprung der Methylradikale ist nicht bestimmbar, da sowohl die einzelne Methylgruppe als auch die Dimethylaminofunktion der Ursprung für diesen Verlust sein können. Bei genauerer Betrachtung der Struktur des Moleküls können über die Beobachtung dieses Fragmentes dennoch weitere Hinweise auf das Fragmentierungsverhalten gewonnen werden. Ein denkbarer Fragmentierungsweg ist in Abbildung 6.8 gezeigt. Durch den zweifachen Methylradikalverlust kommt es zur Bildung eines Diradikals, welches in der gezeigten Form sehr instabil ist und zu einem Ringsystem unter zweifacher Protonenwanderung umlagert. Dadurch entsteht ein stabiles Zwischenprodukt, was durch die relativ große Intensität des Signals bei m/z 209,107 bestätigt wird. Bei den CID Untersuchungen sind neben diesem Signal zwei weitere Peaks bei m/z 208,099 (entsprechend dem Verlust von C_2H_7) und m/z 207,091 (entsprechend einer C_2H_8 -Abspaltung) sichtbar. Das Auftreten dieser Fragmente spricht ebenfalls für eine Ringbildung, da diese nicht auf andere Weise gebildet werden können. Bei den Untersuchungen an diesem Molekül mit 355 nm sind neben den

6.2. Modellsystem Dimethylanilinderivate

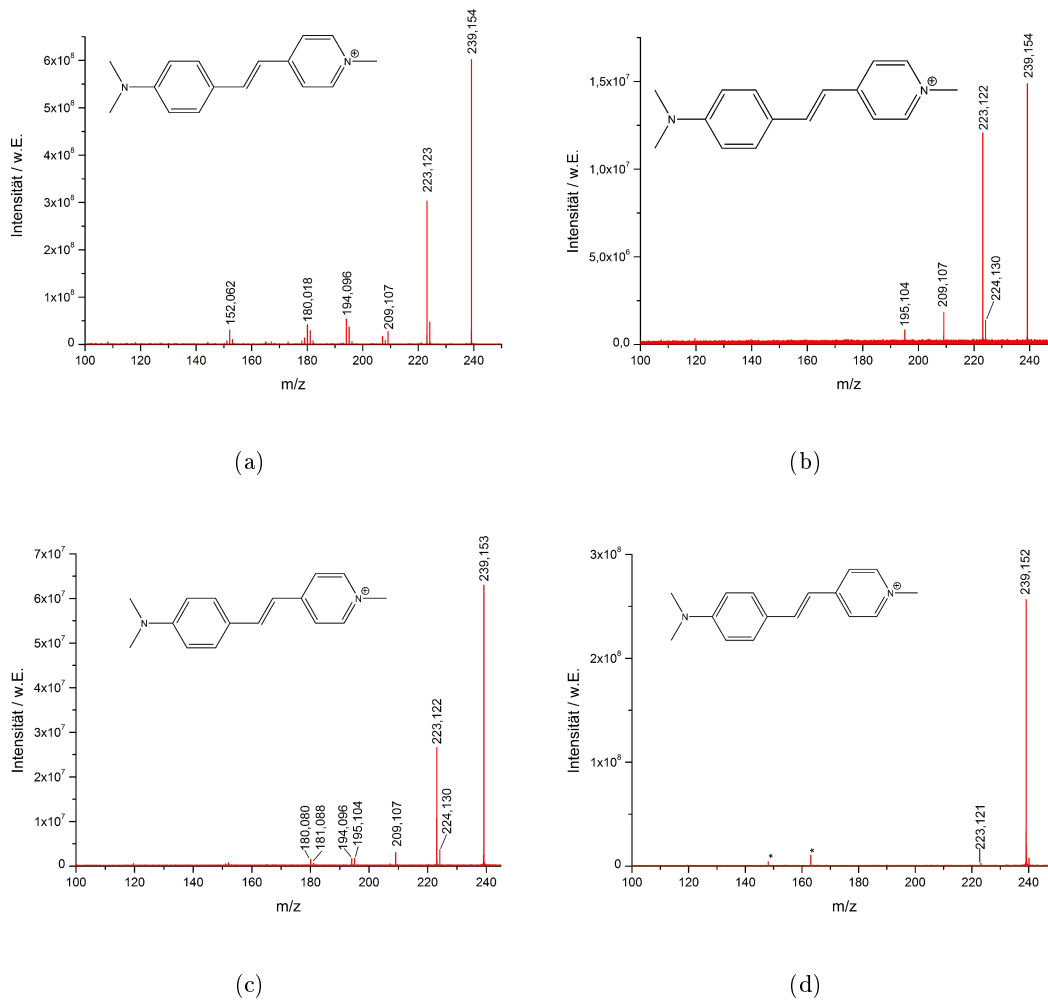


Abbildung 6.7.: Messergebnisse von DML, Spektren der CID-Messung (a) und Photodissoziation mit 532 nm (b) sowie unten 355 nm (c) sowie 266 nm (d).

schon bei 532 nm beobachteten Signalen weitere Fragmente zu beobachten. Benachbart zu dem schon erläuterten Peak bei m/z 195,104 ist ein weiterer bei m/z 194,096 entsprechend dem Verlust von C_2H_7N zu sehen, was dem Verlust der Aminoseitenkette sowie eines zusätzlichen Protons entspricht. Ein denkbarer Mechanismus ist in Abbildung 6.9 gezeigt. Die Bildung des C_2H_7N -Verlustes kann auf drei verschiedenen Wegen erfolgen. Zum einem über einen zweistufigen radikalischen Mechanismus, bei dem die Seitengrup-

6.2. Modellsystem Dimethylanilinderivate

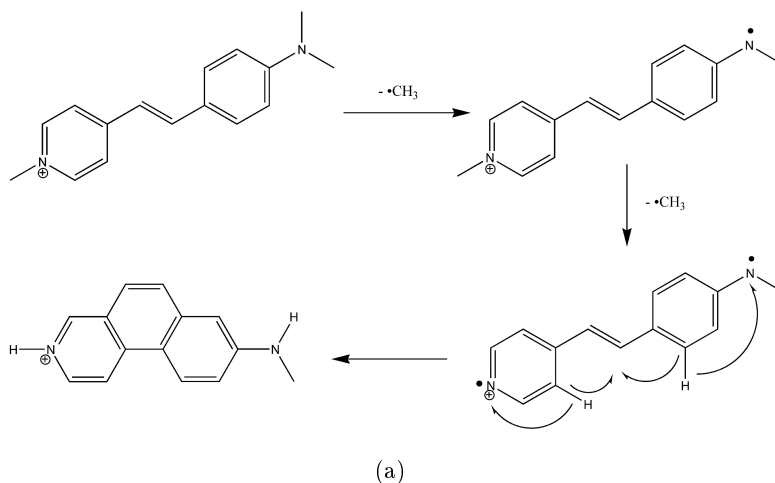


Abbildung 6.8.: Möglicher Mechanismus zur Bildung des C_2H_6 Fragmentes aus DML. Nach zweifachem Methylradikalverlust kommt es zur Ausbildung eines Sechsrings unter zweifacher Protonenumlagerung und cis-trans-Isomerisierung.

pe und das Proton in *alpha*-Position abgespalten werden und es zur Ausbildung einer Dreifachbindung am Ringsystem kommt. Für diesen Verlust ist ebenfalls eine konzertierte Reaktion mit einem viergliedrigen Übergangszustand denkbar. Die Beobachtung der radikalischen Zwischenstufe $\bullet C_2H_6N$ spricht für einen radikalischen Reaktionsverlauf der Fragmentierung. Ein dritter möglicher Bildungsweg ist in Abbildung 6.10 dargestellt. Bei diesem Reaktionsweg würde es ebenfalls zur Ausbildung einer Struktur ähnliche eines Phenanthrens kommen, nachdem im ersten Schritt C_2H_5N abgespalten worden ist. Neben der radikalischen Zwischenstufen tritt bei CID Untersuchungen ein weiteres Signal bei m/z 193,086 auf, was dem Verlust von C_2H_8N entspricht und nur über eine Ringstruktur zu erklären ist. Der Verlust von C_2H_7N konnte bei dem schon vorgestellten Coumarin 152, wo die Bildung einer Ringstruktur nicht möglich ist jedoch nicht beobachtet werden, sodass ein Mechanismus wie in 6.10 gezeigt am wahrscheinlichsten ist. Des Weiteren sind im CID Spektrum zwei weitere Peaks bei m/z 181,088 entsprechend dem Verlust von C_3H_8N , sowie bei 180,080 entsprechend einer C_3H_9N -Abspaltung zu erkennen. Der Peak bei m/z 180,080 entspricht dem Verlust zweier Radikale, zum einem der kompletten Dimethylaminoseitengruppe sowie eines Methylradikals, das vermutlich

6.2. Modellsystem Dimethylanilinderivate

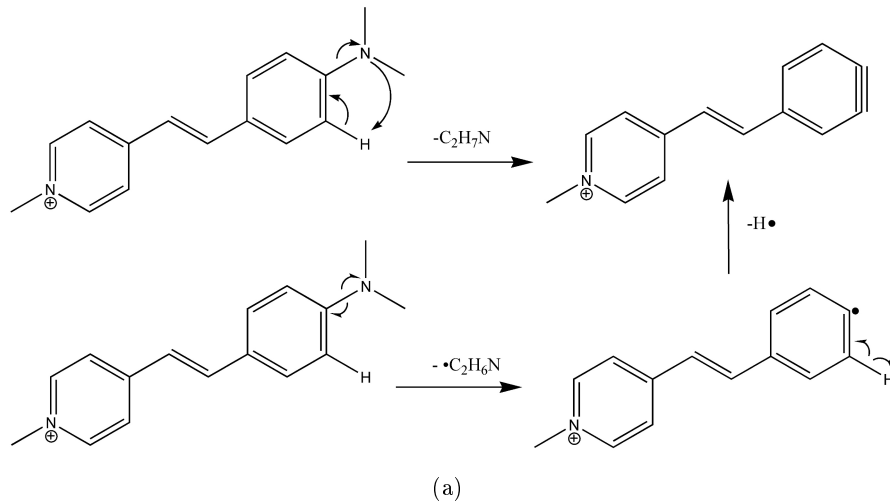


Abbildung 6.9.: Vorgeschlagener Mechanismus zur Bildung des C_2H_7N -Fragmentes aus DML. Denkbar sind ein konzertierter Mechanismus über einen viergliedrigen Übergangszustand oder der Verlauf über eine doppelte Radikalabspaltung.

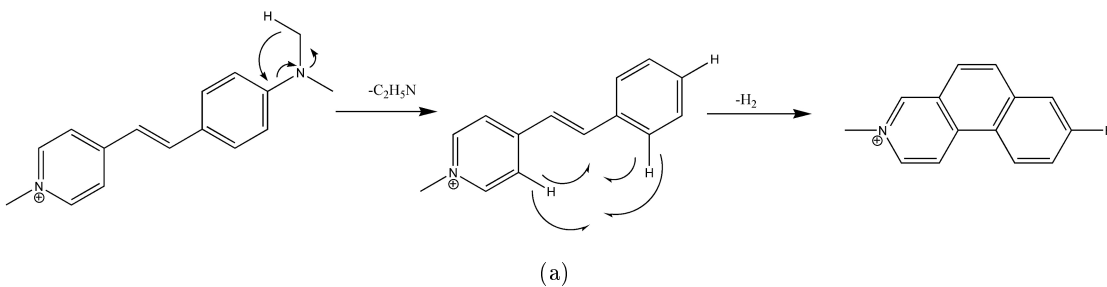


Abbildung 6.10.: Weiterer möglicher Mechanismus zur Bildung des C_2H_7N -Fragmentes aus DML. Zunächst Verlust von C_2H_5N aus der Seitengruppe und anschließender Ringschluss unter H_2 Abspaltung.

aus der gegenüberliegenden Seite des Moleküls stammt. Ein Mechanismus kann wie in Abbildung 6.11 gezeigt ablaufen. Die beiden radikalischen Bestandteile werden abgespalten und anschließend kommt es zu einer Protonenwanderung, um das entstehende Diradikal zu stabilisieren und eine Ringstruktur auszubilden. Das wiederholte Auftreten der Phenanthrenstruktur spricht ebenfalls für die Stabilität dieser Struktur. Das Signal bei m/z 181,088 entspricht derselben Abspaltung ohne ein Proton. Vermutlich

6.2. Modellsystem Dimethylanilinderivate

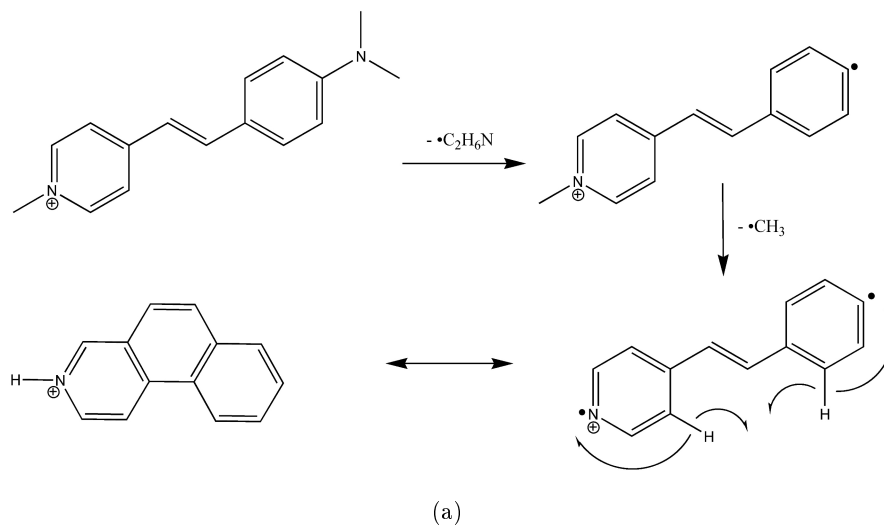


Abbildung 6.11.: Denkbare Mechanismus zur Bildung des C_3H_9N -Fragmentes aus DML über einen zweifachen radikalischen Verlust mit anschließender Protonenwanderung

wird bei dieser Abspaltung neben dem Methylradikal ein Methylenmethanamin gebildet, wie es auch bei den Oxazinen mit Dimethylaminoseitengruppe (Vgl: Abschnitt:6.1.3) beobachtet worden ist. Insgesamt konnten bei der Fragmentierung mittels 355 nm mehr Fragmente im Vergleich zu 532 nm bei einem besseren Signal zu Rauschverhältnis nachgewiesen werden, jedoch konnten nicht alle Fragmente der CID Untersuchungen durch die Photofragmentierung reproduziert werden.

Im Hinblick auf die Methanabsplattung zeigt sich ein ähnliches Bild wie beim Toluidinblau, das Signal des Methanverlustes ist deutlich intensiver als das des radikalischen Verlustes. Obwohl auch bei diesem Molekül eine dritte Methylgruppe zu der Fragmentierung beitragen kann, ist dieser Fall hier eher unwahrscheinlich. Im Fall des Methylradikalverlustes an dieser Stelle wird das Radikal nicht über das aromatische System stabilisiert, sodass ein Bindungsbruch hier im Vergleich zur Dimethylaminoseitengruppe benachteiligt ist. Um den Effekt dieser Methylgruppe, die auch für die Fixierung der positiven Ladung sorgt, zu untersuchen wurde das Molekül modifiziert und die Gruppe entfernt.

6.2.2. N,N-Dimethyl-4-(2-Pyridin-4-ylvenyl)-Anilin (DM)

Im Vergleich zum zuvor vorgestellten Molekül zeigt das DM ohne fixierte positive Ladung sehr ähnliche Fragmente aus dem Bereich der Dimethylaminoseitengruppe. Die Ergebnisse der CID Untersuchungen sowie PD Messungen mit 532 nm, 355 nm und 266 nm sind in Abbildung 6.12 zu sehen und die beobachteten Abspaltungen in Tabelle B.7 und B.8 zusammengefasst und den beobachteten Peaks zugeordnet, wobei auch hier mit 266 nm keine Fragmente erzeugt werden konnten. Die Messergebnisse der VisPD Messungen an DM zeigen neben dem Molekülpeak bei m/z 225,139 verschiedene Fragmente ausschließlich aus dem Bereich der Dimethylaminoseitengruppe. Zum einen zwei Signale bei m/z 210,116/ 209,108 entsprechend einem Methyl ($\bullet\text{CH}_3$)/ Methanverlust (CH_4), zum anderen drei Signale bei m/z 182,097/ 181,089/ 180,081 entsprechend dem Verlust der kompletten Dimethylaminofunktion abzüglich eines Wasserstoffes ($\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$) unter Protonenwanderung. Die Mechanismen zu diesen Abspaltungen sind im Bereich der Oxazine und DML gezeigt. Bei diesem Molekül (DM) wird neben dem Methylradikal ein weiteres radikalisches Fragment entsprechend eines Dimethylaminoradikals beobachtet. Das Spektrum der UVPD Messungen zeigt im Vergleich zu den VisPD Messungen keine weiteren Fragmente, die Spektren sind sehr ähnlich. Die Intensitäten der Fragmente sind jedoch etwas geringer als bei den VisPD Messungen. Insgesamt zeigen bei diesem Molekül alle verwendeten Fragmentierungsmethoden das gleiche Ergebnis, alle Fragmente konnten reproduziert werden. Die beste Auflösung der einzelnen Peaks wurde mittels VisPD erreicht.

Im Vergleich zu den Messungen an DML, dem Molekül mit einer Methylgruppe zur Fixierung der positiven Ladung, zeigen sich zwei Auffälligkeiten. Zum einen wird bei DM keine Abspaltung von Ethan aus der Dimethylaminoseitengruppe beobachtet, das Molekül mit fixierter Ladung zeigt diese Abspaltung jedoch. Zusätzlich wird beim Molekül ohne fixierte Ladung eine Abspaltung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ bei allen Fragmentierungsmethoden beobachtet, auch diese tritt beim Molekül mit fixierter Ladung nicht auf. Die wahrscheinlichste Erklärung für dieses Phänomen ist das Proton, welches für die Protonierung nötig ist, um das Molekül im Massenspektrometer untersuchen zu können. Durch die Anlagerung des Protons an die Dimethylanilaminoseitengruppe wird das System dahingehend modifiziert, dass sich das Fragmentierungsverhalten durch die Ladung an dieser Stelle

6.2. Modellsystem Dimethylanilinderivate

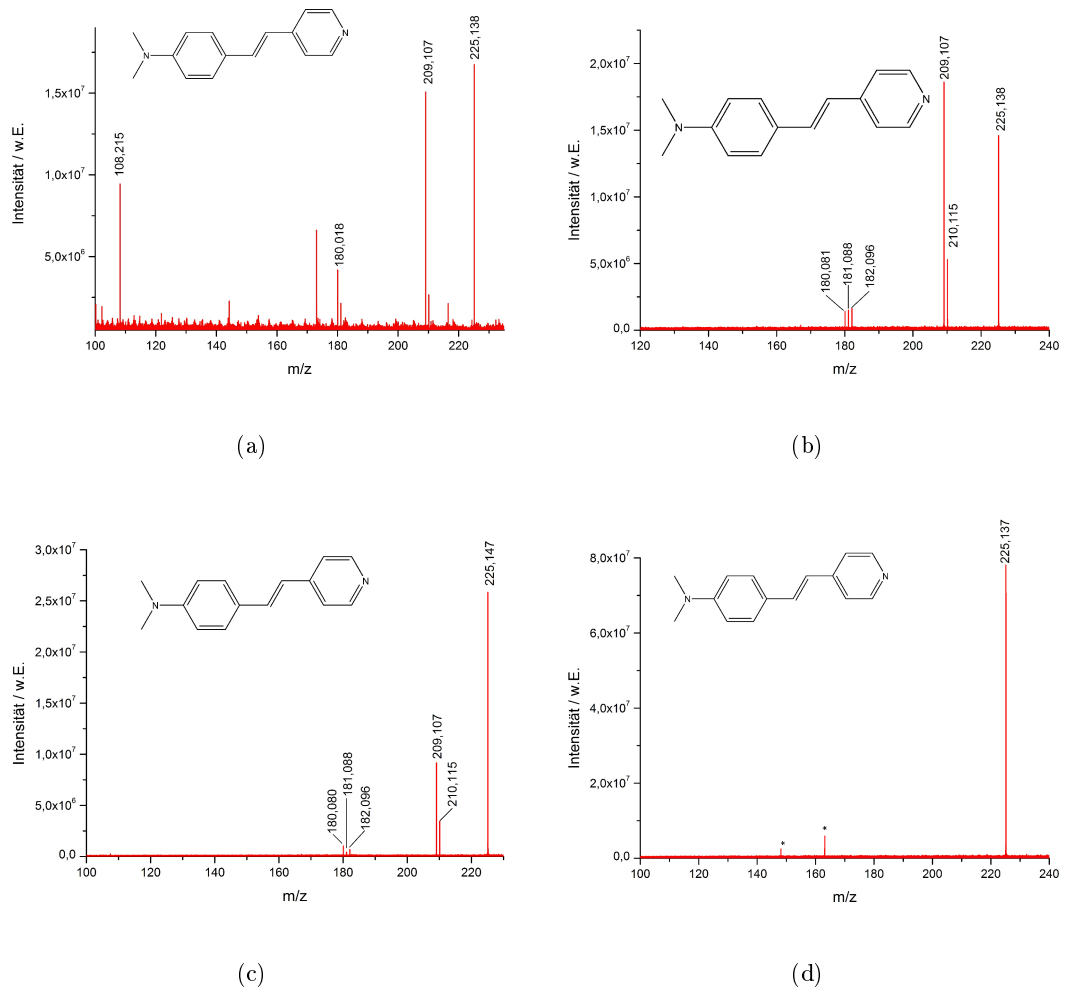


Abbildung 6.12.: Messergebnisse von DM, Spektren der CID-Messung (a) und Photodissoziation mit 532 nm (b) sowie unten 355 nm (c) sowie 266 nm (d).

6.2. Modellsystem Dimethylanilinderivate

im Molekül verändert. Der nur bei DML beobachtete Ethanverlust entspricht vermutlich einem zweimaligen Verlust eines Methylradikals. Hierfür spricht die Abwesenheit eines Ethanverlustes bei dem Molekül ohne fixierte positive Ladung, was gegen einen Ethanverlust aus der Dimethylaminoseitengruppe spricht. Im Hinblick auf die Methanabspaltung zeigt sich ein sehr ähnliches Muster wie bei DML, da auch hier das Methanfragmentsignal deutlich intensiver ist als der Radikalverlust.

6.2.3. N,N-Dimethyl-4-(2-Pyridin-4-ylethyl)-Anilin (DMH)

Durch weitere Modifikationen am Molekül konnte das Fragmentierungsmuster deutlich verändert werden. Mittels Hydrierung wurde die Konjugation des aromatischen Systems aufgehoben, sodass die Verteilung von Ladungs- und Mesomerie-Effekten über das ganze Molekül unterbunden werden konnte. In Abbildung 6.13 sind die erhaltenen Ergebnisse der Untersuchungen von DMH mit den unterschiedlichen Fragmentierungsmethoden zu sehen. Die einzelnen Abspaltungen sind in Tabelle B.11 zusammengefasst und den beobachteten Peaks zugeordnet.

Nach der Hydrierung ist in allen aufgenommenen Spektren unabhängig von der verwendeten Fragmentierungsmethode neben dem Molekülpeak bei m/z 227,155 nur ein weiteres Fragment bei m/z 134,097 zu sehen. Dieses Fragment entspricht dem Verlust von C_7H_7N , was auf einen Bindungsbruch zwischen den aromatischen Systemen hindeutet. In den erhaltenen Spektren sind keine Fragmente aus dem Bereich der Dimethylaminoseitengruppe zu erkennen, sodass zunächst keine weiteren Informationen für die Untersuchung des Methanverlustes gewonnen werden konnten. Das Grundmolekül ist durch den Verlust der Aromatizität geschwächt und es kommt zum Bindungsbruch zwischen den verkleinerten aromatischen Systemen. Dieses Verhalten ist auch schon bei den CID Untersuchungen an diesem Molekül in der vorausgegangenen Arbeit [139] beobachtet worden und konnte mittels MS^3 Untersuchungen bei CID Bedingungen bestätigt werden. Die Signalintensität des einzigen auftretenden Fragments ist bei den PD Messungen deutlich schlechter als bei den CID Untersuchungen, die Intensität wird zu kleineren Wellenlängen immer kleiner, sodass der Signalpeak bei 355 nm nur noch sehr wenig intensiv ist um dann bei 266 nm wieder an Intensität zuzunehmen. Das Ergebnis der MS^3 Untersuchungen ist in Abbildung A.14 im Anhang abgebildet. Der Quasimolekülpeak des untersuchten

6.2. Modellsystem Dimethylanilinderivate

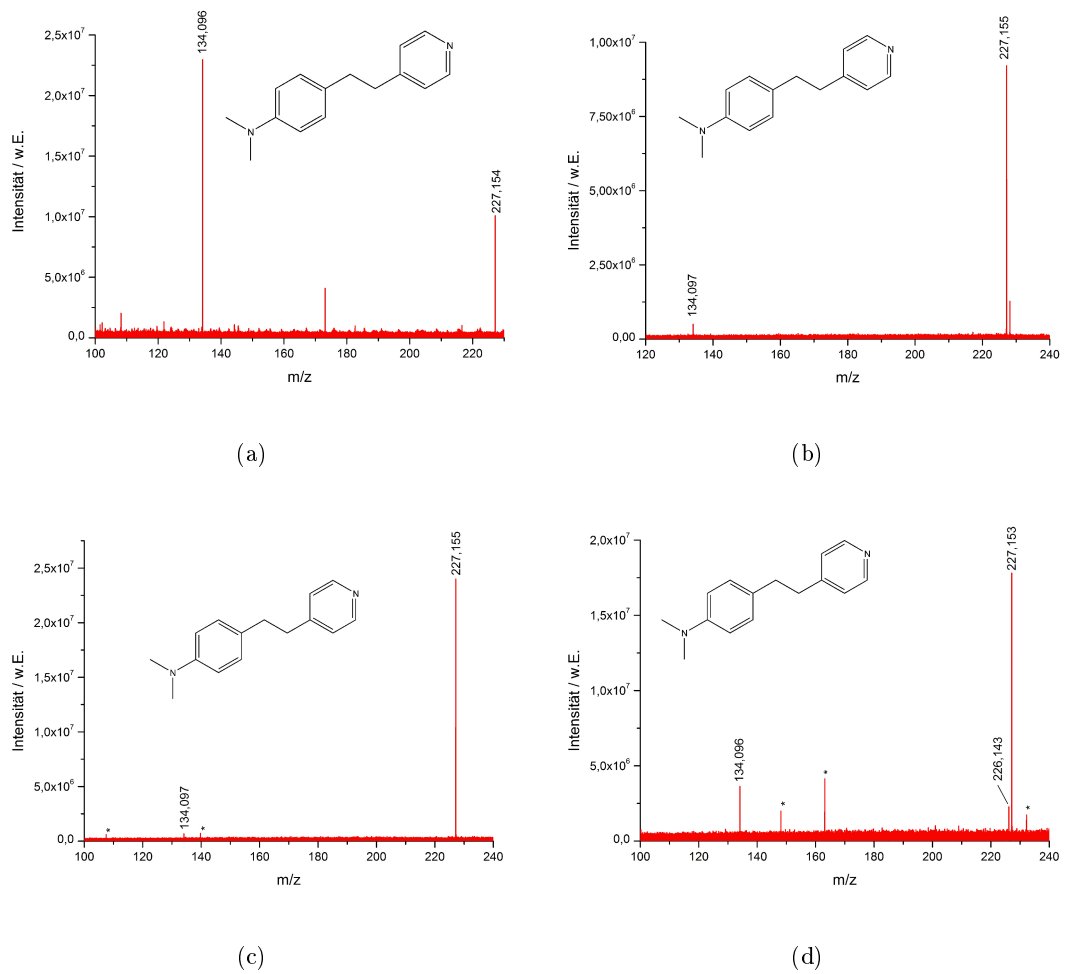


Abbildung 6.13.: Messergebnisse von DMH, Spektren der CID-Messung (a) und Photoionisation mit 532 nm (b) sowie unten 355 nm (c) sowie 266 nm (d).

6.3. Untersuchungen zum Mechanismus

Fragments ist bei m/z 134,097 [F^+] zu finden. Zusätzlich zu diesem Peak treten zwei weitere Fragmente auf. Diese sind neben den elektronischen Artefakten, die bei m/z 121 sowie m/z 98 liegen, bei m/z Werten von 91,054 sowie 118,065 zu sehen. Der Peak bei m/z 118,065 entspricht der Abspaltung eines Methans [F^+-CH_4], der zweite Peak bei m/z 91,054 entspricht der Abspaltung der Dimethylaminoseitengruppe [$F^+-C_2H_5N$] unter Wanderung eines Protons an den Aromaten. Weitere Fragmente treten entweder nicht auf oder sind aufgrund der geringen Intensität der Messung nicht zu erkennen. Durch die MS³ Untersuchungen konnte jedoch ein geeignetes Molekül für die Untersuchung des Fragmentierungsmechanismus durch theoretische Rechnungen gefunden werden. Diese sind im folgenden Abschnitt näher beschrieben.

Insgesamt zeigen alle untersuchten Dimethylanilinderivate Fragmente bei Bestrahlung mit einer Wellenlänge von 532 nm sowie 355 nm. Erstaunlich ist des Weiteren die Beobachtung eines Fragmentes bei DMH bei Untersuchungen mit 266nm, da nur dieses Molekül bei dieser Wellenlänge eine Fragmentierung zeigt. Außer dem Molekül DMH mit den verkleinerten aromatischen Systemen ist bei den untersuchten Molekülen eine Verletzung der *even-electron rule* zu beobachten, da bei beiden Molekülen radikalische Fragmente entsprechend einem Methylradikal und bei DM zusätzlich ein Fragment entsprechend einem C_2H_5N -Radikal zu beobachten sind. Bei DML ist dieses Fragment nur in Kombination mit einem weiteren Methylradikal zu beobachten.

6.3. Untersuchungen zum Mechanismus

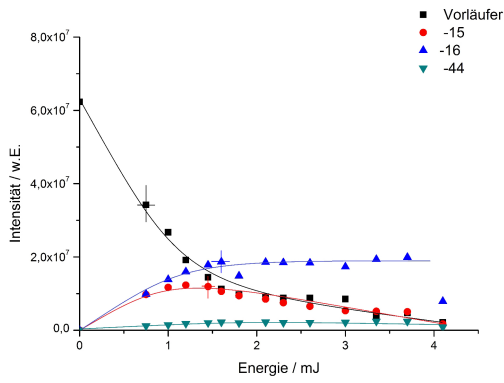
Die unterschiedlichen Anilinderivate zeigen im Gegensatz zu den Coumarinen eine gute Photofragmentierungseffizienz bei 532 nm und insgesamt hohe Signalintensitäten, sodass es möglich war, energieabhängige Messungen an den unterschiedlichen Anilinderivaten durchzuführen. Diese hatten eine ausreichende Fragmentsignal-Intensität und konnten sowohl bei 355 nm als auch bei 532 nm fragmentiert werden. Um die unterschiedlichen Energien der Photonen bei verschiedenen Wellenlängen sowie die Auswirkungen auf die Fragmentierung genauer zu verstehen, wurden weiterhin DFT-Rechnungen zu diesem Modellsystem durchgeführt.

6.3. Untersuchungen zum Mechanismus

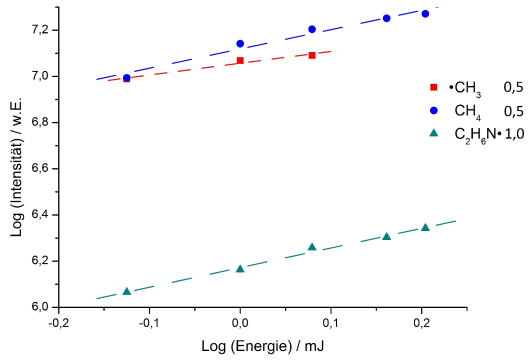
6.3.1. Energieabhängigkeit

Die folgenden Abbildungen zeigen jeweils auf der linken Seite die Intensitätsentwicklung bei zunehmender eingestrahelter Energie und auf der rechten Seite eine doppelt logarithmische Auftragung zur Bestimmung der benötigten Energie für die unterschiedlichen Prozesse. Die Anzahl der Photonen kann nicht direkt aus diesen Auftragungen bestimmt werden, jedoch können die Unterschiede zwischen den einzelnen Prozessen qualitativ bestimmt werden, indem die ersten Messpunkte zur Bestimmung herangezogen werden. In Abbildung 6.14 ist zunächst die Entwicklung für DM bei den beiden unterschiedlichen Wellenlängen zu sehen. Die Intensität des Molekülpeaks nimmt bei zunehmender Leistung sowohl bei Verwendung von 532 nm als auch 355 nm zunächst stark ab, um dann zu steigenden Energien hin langsamer abzunehmen. Der Intensitätsverlauf der beobachteten Fragmente ist bei beiden Wellenlängen ebenfalls ähnlich, der Verlust der kompletten Seitengruppe nimmt nur langsam an Intensität zu, um dann ab mittleren Energien auf einem konstanten Niveau zu bleiben. Die Intensität des Methylradikals nimmt zunächst stark zu, um dann bei höheren Energien langsam wieder an Intensität zu verlieren. Im Gegensatz dazu nimmt die Intensität des Methanverlustes zwar ebenfalls an Intensität zu um dann im Fall von 532 nm auf einem konstant hohen Niveau zu verbleiben, wohingegen bei 355 nm ein Abfall bei hohen Energien zu beobachten ist. Dieser Intensitätsabfall ist wahrscheinlich durch Effekte der ICR Detektion verursacht und spiegelt nicht den wirklichen Intensitätsverlauf wieder. Durch die hohe eingestrahelte Energie kommt es neben einer starken Fragmentierung auch zu einem Detektionsproblem. Die hohe Energie beeinflusst die Flugbahn der Ionen und verursacht somit Probleme bei der Detektion, was auch den Signalverlust bei sehr hohen eingestrahelten Energien erklärt. Ebenso ist eine Folgefragmentierung denkbar, sodass die erwarteten Fragmentensignale an Intensität verlieren. Die doppelt logarithmischen Auftragungen liefern weitere Hinweise auf die benötigten Energien und somit der Anzahl der Photonen zur Fragmentierung. Bei beiden Wellenlängen ist die Steigung für die Methylabspaltung am geringsten (0,5/0,7), was bedeutet dass dieser Prozess am wenigsten Energie benötigt. Die Methanabspaltung als auch der Verlust der Seitengruppe benötigen eine höhere Energie zur Anregung der Fragmentierung, was sich in höheren Steigungen für die Methanabspaltung (0,8/0,5) als auch für die Seitengruppenabspaltung (0,8/1,0) widerspiegelt. Aufgrund der Fehler, welche bei den angenommenen Steigungen im Bereich von $\pm 0,15$ liegen, lässt sich als Aussage

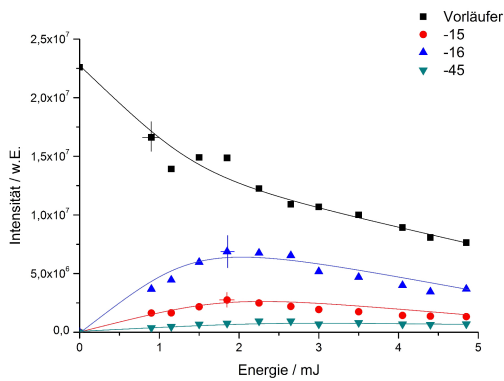
6.3. Untersuchungen zum Mechanismus



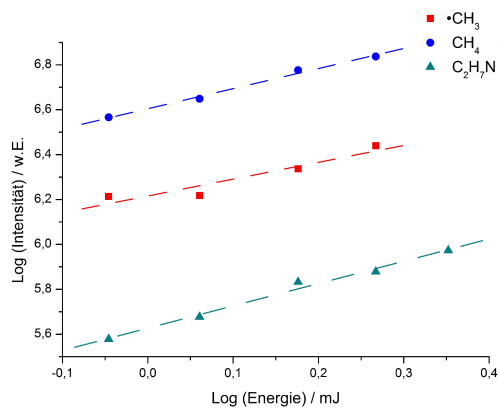
(a)



(b)



(c)



(d)

Abbildung 6.14.: Energieabhängige Messungen an DM bei einer Bestrahlungsdauer von 1s im sichtbaren Bereich bei 532 nm (a) und im ultravioletten Bereich bei 355 nm (c). Rechts daneben jeweils die doppelt-Logarithmische Auftragung zur Energiebetrachtung der Fragmentbildung.

6.3. Untersuchungen zum Mechanismus

nur festhalten das die Methyl/Methanabspaltung in etwa die gleiche Energie benötigt und die Abspaltung der Aminogruppe eine deutlich höhere Energie voraussetzt.

Insgesamt ist auffällig, dass die Methylradikalabspaltung bei niedrigeren Energien bereits an Intensität verliert während die Methanabspaltung weiterhin an Intensität zunimmt. Des Weiteren ist die Intensität der Methylabspaltung bei 355 nm deutlich geringer als bei 532 nm. Dies deutet auf einen weiteren möglichen Reaktionsweg hin, da bei ausreichender Energie auch aus der Methylabspaltung durch Verlust eines zusätzlichen Wasserstoffes eine formale CH_4 -Abspaltung gebildet werden kann. Die Maxima der Fragmentintensitäten liegen bei 532 nm im Bereich von 1,2 mJ, wohingegen diese bei Verwendung von 355 nm erst im Bereich von 2 mJ auftreten. Da die Energie eines Photons bei 355 nm deutlich höher liegt, ist ein umgekehrtes Verhalten zu erwarten gewesen, sodass bei 355 nm weniger Energie zum Erreichen der Maxima nötig ist. Anscheinend ist die Absorption bei 532 nm jedoch deutlich stärker als bei 355 nm, sodass es zu der beobachteten Verschiebung der Maxima zu höheren Energien bei Verwendung von 355 nm kommt. Wenn es dennoch zur Absorption eines Photons kommt wird der Effekt der höheren Photonenenergie bei 355 nm deutlich. Die Intensität der CH_4 -Abspaltung ist im Vergleich zum $\bullet\text{CH}_3$ -Verlust deutlich höher. Diese Beobachtung deutet auf eine Folgereaktion hin, wobei entweder aus dem $\bullet\text{CH}_3$ -Verlust die CH_4 -Abspaltung gebildet wird oder ein weiterer Prozess, welcher nicht in den Massenspektren beobachtet wird und zum Verlust von CH_4 führt, aktiviert wird.

Um die beobachteten Prozesse genauer zu verstehen und weitere Hinweise auf die Fragmentierung zu bekommen, wurden DFT-Rechnungen für die Methyl/Methanabspaltung durchgeführt. Diese berechneten Ergebnisse sind in Abbildung 6.15 zu sehen. Die Methanabspaltung hat einen Übergangszustand bei einer Energie von 329 kJ/mol (B1), wohingegen der Verlust eines Methylradikals (A1) eine Energie von 369 kJ/mol benötigt. Aus diesem Zwischenprodukt kann es durch Abspaltung eines weiteren Protons (A3) zum formalen Verlust von CH_4 kommen, sodass ein Endprodukt (DM-3) mit 531 kJ/mol entsteht. Da die Energie eines Photons bei 532 nm 224 kJ/mol und bei 355 nm 336 kJ/mol beträgt, sollten bei beiden Wellenlängen also zwei Photonen zur Bildung der Methyl/Methanabspaltung nötig sein. Die Steigungen in der doppelt logarithmischen Auftragung deuten hier eher auf einen 1-Photonen-Prozess hin, da sie immer unter eins sind. Das Experiment und die theoretischen Rechnungen stimmen hier nicht überein.

6.3. Untersuchungen zum Mechanismus

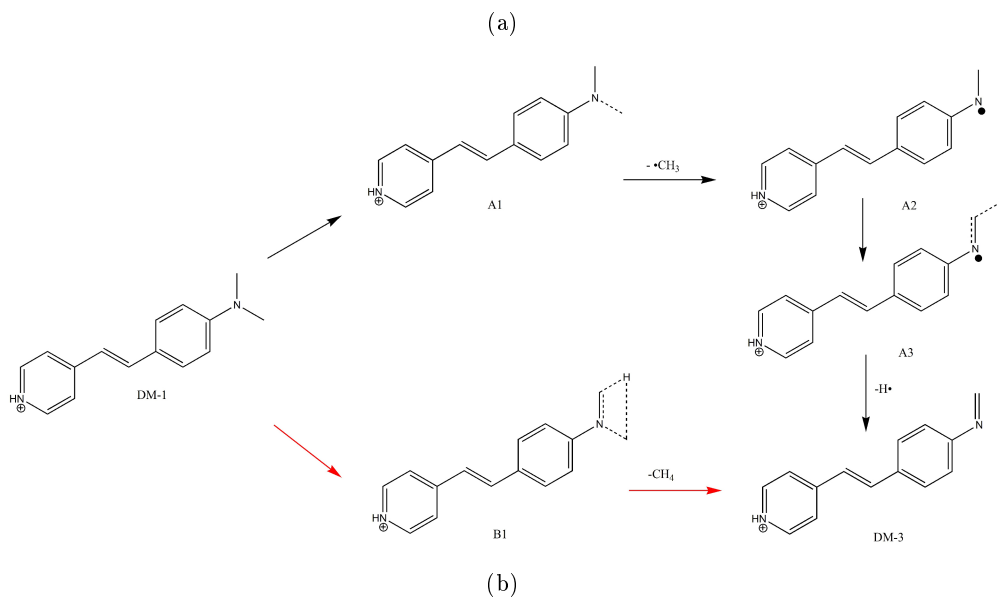
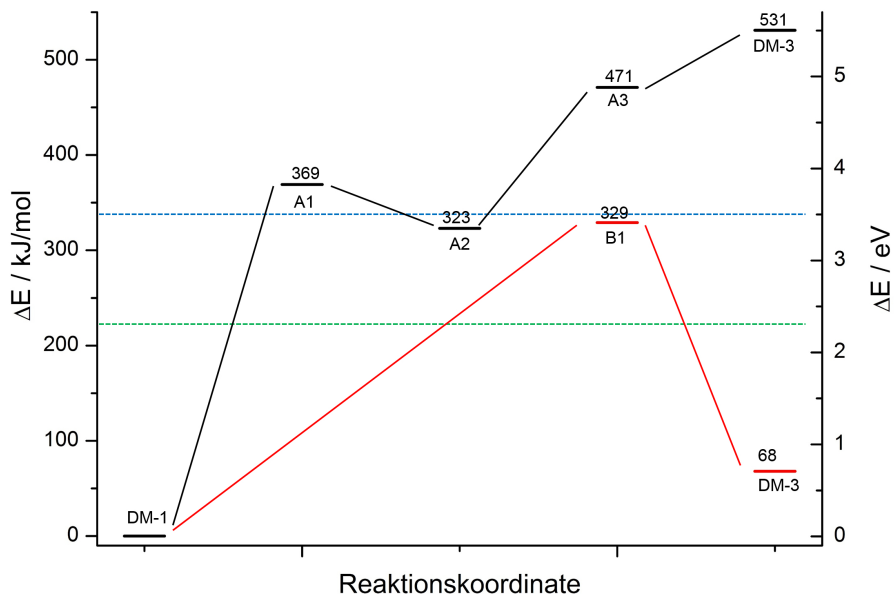


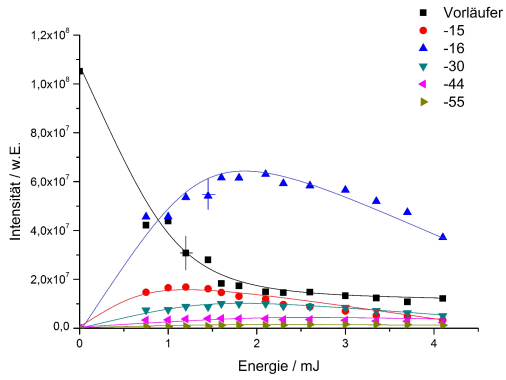
Abbildung 6.15.: Berechneten Energien der Reaktionsprodukte von DM sowie der Übergangszustände (a) und das dazugehörige Reaktionsschema (b). Die Energien eines einzelnen Photons bei 532 nm (grün) und 355 nm (blau) ist jeweils mit einer Linie gekennzeichnet.

6.3. Untersuchungen zum Mechanismus

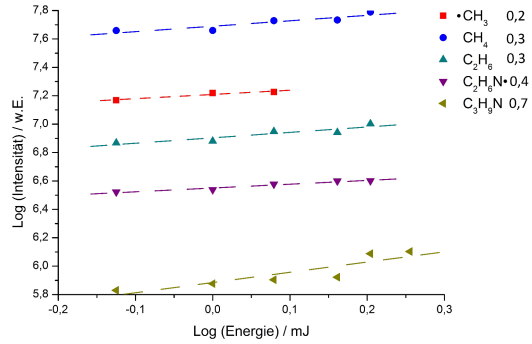
Denkbar sind hier neben kinetischen Effekten eine falsche Steigung der doppelt logarithmischen Auftragung. Wenn im niedrigen Energiebereich nicht genug Messwerte vorliegen wird die Steigung des linearen Bereiches zu niedrig angenommen, sodass es zu einer geringeren Steigung kommt. Der niedrigere Übergangszustand der Methanabspaltung wird durch die Beobachtungen im Experiment bestätigt, da hier das Methanfragment deutlich intensiver zu beobachten ist als die Methylradikalabspaltung. Die Methanabspaltung wird vermutlich auch durch eine Folgereaktion der Methylradikalabspaltung im Spektrum intensiver zu beobachten sein, da das Radikal durch Abspaltung eines weiteren Wasserstoffradikals stabilisiert werden kann und die Gesamtreaktion die gleiche Masse wie der Methanverlust aufweist.

Für DML, dem Molekül mit fixierter positiver Ladung am Heterostickstoffatom, konnten neben den beiden Hauptprozessen, dem Verlust der Methylgruppe sowie der Methanabspaltung, weitere Fragmente in den Messreihen beobachtet werden. Die energieabhängigen Ergebnisse sind in Abbildung 6.16 abgebildet. Bei Verwendung von 532 nm ist zunächst ein starker Abfall der Intensität des Molekülpeaks mit einer Stagnation auf einem konstanten Niveau ab mittleren Energien zu erkennen. Die Intensitätsentwicklung der Fragmente zeigt deutlich unterschiedliche Verläufe. Die Methanabspaltung nimmt zunächst stark an Intensität zu, um dann ab einer Energie von 2 mJ wieder an Intensität zu verlieren. Ein ähnlicher Verlauf auf einem deutlich geringeren Intensitätsniveau zeigt sich auch für den Methylradikalverlust, wobei hier das Intensitätsmaximum bei etwa 1 mJ erreicht ist. Der doppelte Methylradikalverlust nimmt zunächst langsam an Intensität zu, um bei 2,5 mJ ein Intensitätsmaximum zu erreichen. Die größeren Fragmente, entsprechend dem Verlust der kompletten Seitengruppe sowie der Kombination der Seitengruppe mit einer Methylgruppe, haben eine sehr geringe Fragmentintensität. Eine Zunahme der Intensität ist erst bei hohen Energien zu erkennen. Diese Beobachtung erscheint auch sinnvoll, da zunächst die Prozesse ablaufen, die nur eine geringe Energie benötigen. Bei höheren Energien werden die komplexeren Fragmente, welche durch Umlagerungen oder Kombinationen verschiedener Fragmente gebildet werden, mit höheren Intensitäten beobachtet. Dies wird auch durch die Steigungen in der doppelt logarithmischen Auftragung unterstützt, da der Methylradikalverlust mit 0,2 die geringste Steigung hat, wohingegen die Methanabspaltung mit 0,3 eine höhere Steigung aufweist. Bei den übrigen Prozessen nimmt die Steigung mit steigender Fragmentmasse von 0,3 im Fall des

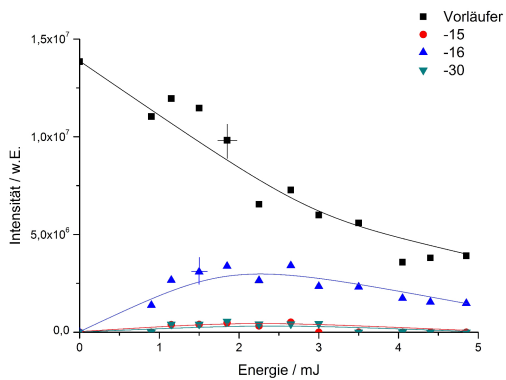
6.3. Untersuchungen zum Mechanismus



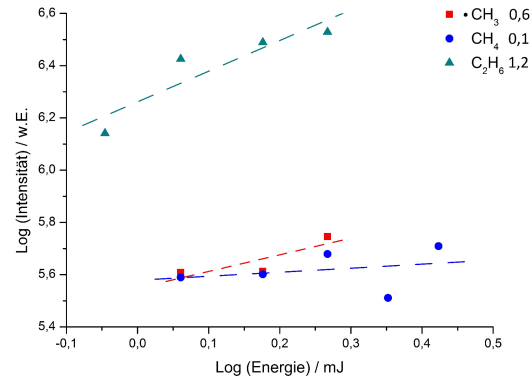
(a)



(b)



(c)



(d)

Abbildung 6.16.: Energieabhängige Messungen an DML bei einer Bestrahlungsdauer von 1s im sichtbaren Bereich bei 532 nm (a) und im ultravioletten Bereich bei 355 nm (c). Rechts daneben jeweils die doppelt-Logarithmische Auftragung zur Energiebetrachtung der Fragmentbildung.

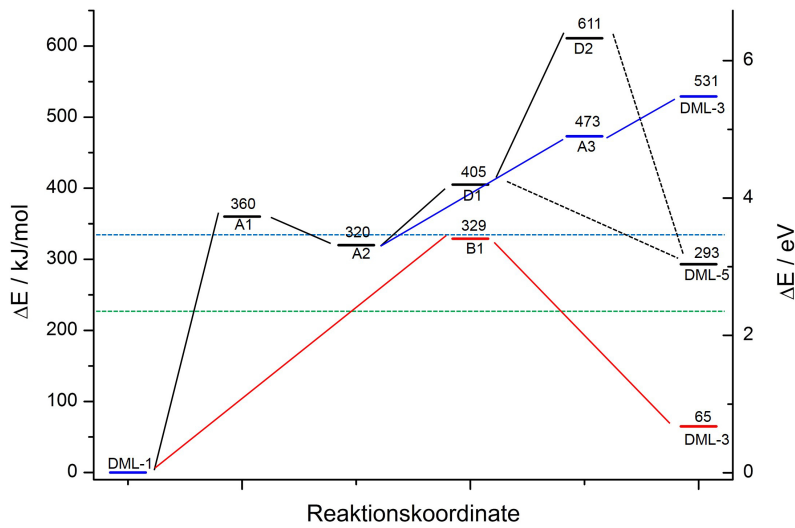
6.3. Untersuchungen zum Mechanismus

doppelten Methylverlustes bis hin zu 0,7 bei der Kombination des Seitengruppenverlustes mit einer Methylradikalabspaltung zu.

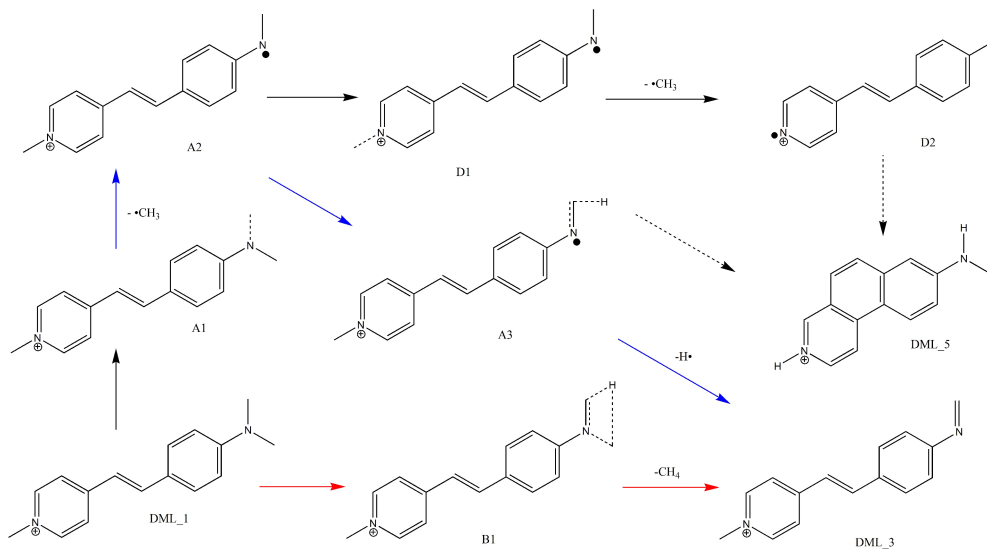
Bei Verwendung von 532 nm ist eine deutliche Abhängigkeit der auftretenden Fragmente von der eingestrahlten Energie zu beobachten. Die Ergebnisse für 355 nm zeigen für die Intensität des Molekülpeaks sowie der Methanabspaltung einen sehr ähnlichen Verlauf wie bei 532 nm, jedoch sind die Intensitäten der Methylradikalabspaltung sowie des doppelten Radikalverlustes deutlich geringer und zeigen bei 2 mJ ein Intensitätsmaximum. Ebenso wie bei DM zeigt sich auch bei DML eine deutliche Abhängigkeit der Intensität des Methylradikalverlustes von der verwendeten Wellenlänge. Bei allen Signalen ist ein genereller Intensitätsabfall zu höheren eingestrahlten Energien, wie schon bei DM beobachtet, sichtbar. Aufgrund der geringen Intensitäten sind die quantitativen Ergebnisse der doppelt logarithmischen Auftragung wenig aussagekräftig, auch wenn hier ebenfalls die Energie des Methylradikalverlustes mit 0,6 eine deutlich geringere Steigung als der doppelte Radikalverlust mit einer Steigung von 1,2 aufweist. Diese Werte sind nachvollziehbar, da die doppelte Radikalabspaltung deutlich mehr Energie benötigt als der einzelne Radikalverlust. Jedoch ist der Wert des Methanverlustes mit einer Steigung von 0,15 deutlich geringer als erwartet. Hier wäre eine Steigung im Bereich von 0,6 - 1,2 zu erwarten, da die Methanabspaltung mehr Energie als der einfache aber weniger als der doppelte Radikalverlust benötigt.

Auch für DML wurden DFT-Messungen zu den drei intensivsten Fragmenten durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Abbildung 6.17 zu sehen. Die Methanabspaltung weist einen Übergangszustand (B1) mit einer Energie von 329 kJ/mol auf und stellt somit einen Übergangszustand dar, da das gebildete Produkt (DML-3) mit 65 kJ/mol energetisch deutlich niedriger liegt. Auch die einfache Methylradikalabspaltung (A1) weist einen Übergangszustand mit 360 kJ/mol auf. Dieser liegt 40 kJ/mol höher als das Zwischenprodukt (A2) mit 320 kJ/mol. Aus diesem kann durch Verlust eines weiteren Methylradikals (D1) mit 405 kJ/mol ein Diradikal entstehen, welches mit 611 kJ/mol (D2) eine hohe Energie aufweist. Alternativ kann es durch Protonenübertragung auch zu einer Anthracenstruktur (DML-5) kommen, diese ist mit 293 kJ/mol energetisch deutlich günstiger. Der ebenso denkbare Bildungsweg der CH_4 -Abspaltung über einen zweifachen Radikalverlust läuft ausgehend von A2 mit 320 kJ/mol über einen Übergangszustand (A3) mit 473 kJ/mol zu einem Endprodukt mit 529 kJ/mol. Das bedeutet, dass

6.3. Untersuchungen zum Mechanismus



(a)



(b)

Abbildung 6.17.: Berechneten Energien der Reaktionsprodukte von DML sowie der Übergangszustände (a) und das dazugehörige Reaktionsschema (b). Die Energien eines einzelnen Photons bei 532 nm (grün) und 355 nm (blau) ist jeweils mit einer Linie gekennzeichnet.

6.3. Untersuchungen zum Mechanismus

dieser Reaktionsweg nur bei hohen Energien ablaufen kann, energetisch aber günstiger als der zweifache Methylradikalverlust ist. Die theoretischen Rechnungen zeigen für DML, das zur Bildung der beobachteten Fragmente mindestens ein Photon bei Verwendung von 355 nm und ansonsten zwei Photonen bei Verwendung von 532 nm nötig sind. Aus den berechneten Daten lässt sich dennoch ableiten, dass die Methyl und Methanabspaltung in etwa die gleiche Energie benötigen, während der zweifache Methylradikalverlust nahezu die doppelte Energie braucht.

Ähnlich wie auch bei DM sind die erhaltenen Werte der theoretischen Rechnungen höher als die experimentell ermittelten Daten, welches neben den schon aufgezeigten Gründen auch an fehlenden Messpunkten im Bereich von niedrigen Energien liegen kann. Für die doppelt logarithmische Auftragung werden die Messwerte aus dem ansteigenden Bereich der Fragmentintensität verwendet. Wenn die Fragmente schon bei sehr kleinen Energien gebildet werden, kann es bei der verwendeten kleinsten Abstufung der Messwerte trotzdem sein, dass dieser ansteigende Abschnitt nicht richtig erfasst wird und erst der Bereich mit niedriger Steigung durch die Messwerte beschrieben wird. Dies führt dann zu geringeren Steigungen und somit zu einer Verfälschung der Messwerte. Zur Verbesserung der Aussagekraft sind demzufolge mehr Messpunkte zwischen 0 und 1 mJ notwendig. Dennoch ist eine Korrelation zwischen den Messwerten und den theoretischen Rechnungen zu beobachten, da die relativen Abstände zueinander übereinstimmen.

Auch für DML konnten mithilfe der energieabhängigen Messungen weitere Informationen über die beobachteten Fragmentierungsprozesse erhalten werden. Es ist eine deutliche Abhängigkeit der Intensitäten von der eingestrahlten Energie als auch von der verwendeten Wellenlänge sichtbar. Insgesamt zeigen die energieabhängigen Messungen in Hinblick auf die Methanabspaltung aus der Dimethylaminoseitengruppe deutlich, dass der Verlust des Methylradikals und die Bildung des Methanfragmentes ähnliche Energien benötigen. Die unterschiedlichen Intensitäten bei den energieabhängigen Messungen sowie die Verschiebung der Intensitätsmaxima zwischen Methyl-/Methanfragment zeigen jedoch, dass die Bildungsprozesse unterschiedlich ablaufen. Das deutet auf die Bildung der Fragmente über zwei unabhängige Prozesse hin, wobei die Methanabspaltung sowohl über einen direkten Bildungsweg als auch über eine Kombination ablaufen kann. Um diese Kombinationen weiter zu untersuchen, wurden theoretische Berechnungen zum Mechanismus durchgeführt.

6.3.2. Theoretische Berechnungen zum Mechanismus

Eine Methanabspaltung aus der Dimethylaminoseitengruppe wurde bereits aus Dimethylaminobenzophenonen [139] und, wie in dieser Arbeit beschrieben, aus Anilinderivaten sowie Coumarinen und weiteren Farbstoffen beobachtet. Um das Fragmentierungsverhalten der Seitengruppe genau zu untersuchen, wurden ein MS³-Fragment aus DMH als auch Dimethyltoluidin herangezogen. Diese Moleküle sind in Abbildung 6.18 zu sehen. Sie sind auf das Notwendigste reduziert, besitzen ein aromatisches System, die entsprechende Seitengruppe und haben im Fall des Toluidins eine feste Position für die positive Ladung, während die Ladung bei dem MS³-Fragment über das gesamte Molekül delokalisiert ist. Diese Tatsache ist vor allem im Hinblick auf die Rolle der Ladungsposition

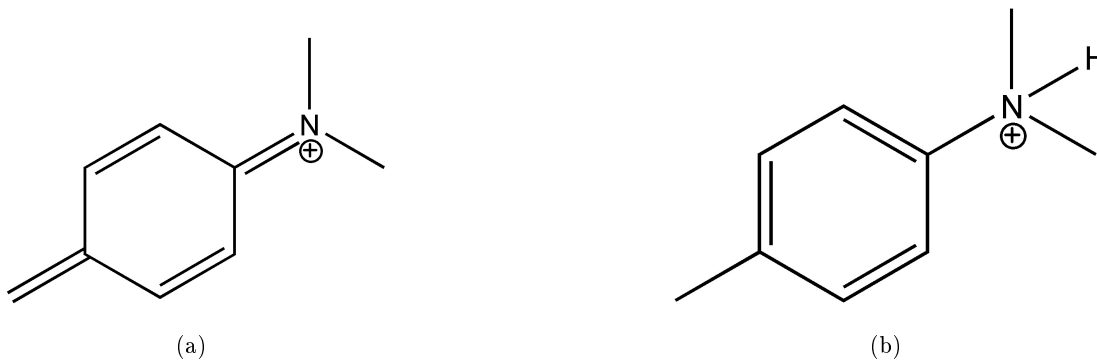


Abbildung 6.18.: Struktur vdes MS³-Fragment (a) und Dimethylaminotoluidin (b), die als Modellsystem zur Aufklärung des Methanverlustes verwendet wurden.

für den Fragmentierungsmechanismus interessant. Für das MS³-Fragment ist auch eine alternative Siebenringstruktur denkbar, diese wurde durch ZAB Messungen bei sehr ähnlichen Molekülen bereits in den 80er Jahren vermutet [157]. Die beschriebenen Moleküle sind alle etwa gleich groß, sodass sie untereinander gut zu vergleichen sind. Um den Größeneinfluss auf die Fragmentierung ebenfalls mit in die Überlegungen zum Mechanismus einbeziehen zu können, wurde ein vereinfachtes Modellmolekül für Rhodamin B verwendet, welches von Grützmaier et al. [158] für ihre Berechnungen zum Mechanismus verwendet wurde. So konnte auch der Einfluss durch die Verwendung eines größeren Basissatzes untersucht werden.

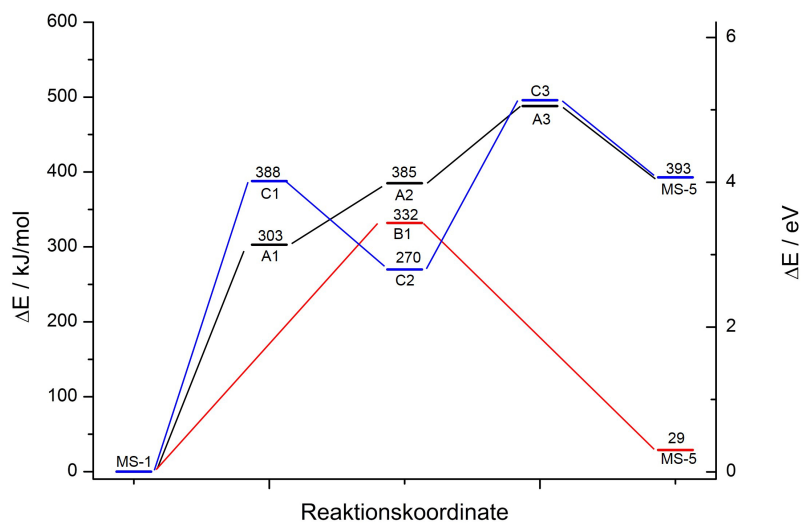
6.3. Untersuchungen zum Mechanismus

Für das Dimethylaminotoluidin konnten keine Messergebnisse gewonnen werden, da das Molekül für das verwendete FT-ICR zu leicht ist. Das MS³-Fragment konnte trotz ähnlicher Masse aufgrund der Fragmentierung innerhalb der ICR Zelle und somit unter Umgehung des Massenlimits vermessen werden.

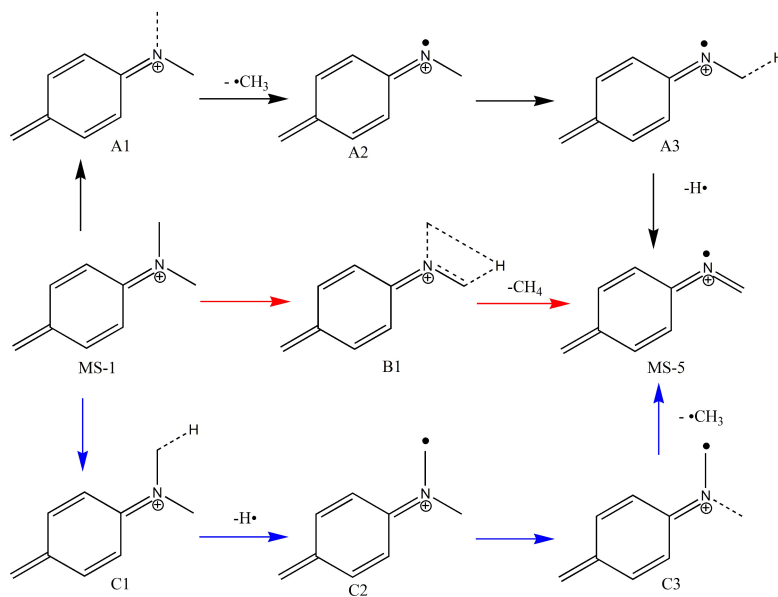
Neben den Messungen der Moleküle wurden die denkbaren Reaktionswege theoretisch mittels DFT-Rechnungen beschrieben, um die notwendigen Energiebarrieren sowie Übergangszustände zu bestimmen. Bevor auf die Ergebnisse der theoretischen Berechnungen eingegangen werden kann, muss zunächst überlegt werden, welche Fragmentierungsmöglichkeiten zu einem nominellen Methanverlust führen können. Denkbar sind als Reaktionswege für eine Methanabspaltung entweder ein konzertierter Mechanismus mit einem zyklischen Übergangszustand oder eine Kombination aus einem zweifachen radikalischen Verlust eines Methylradikals und eines Wasserstoffatoms, wobei hier die Reihenfolge auch vertauscht denkbar ist. Zunächst kann von drei verschiedenen möglichen Reaktionswegen ausgegangen werden. Die DFT Rechnungen für diese drei Reaktionswege am MS³-Fragment in der Sechsringstruktur sind in Abbildung 6.19 dargestellt.

Die DFT Rechnungen für das MS³-Fragment zeigen für alle Reaktionsvarianten eine endotherme Reaktion, da die Produkte energetisch höher liegen als das Edukt. Das Produkt des konzertierten Reaktionspfades (MS-5) liegt energetisch mit einer Energiedifferenz von 29 kJ/mol deutlich niedriger als das Produkt der radikalischen Reaktionswege mit 393 kJ/mol, da die Abspaltung zweier Radikale und somit die Bildung dreier Produktmoleküle zu einer deutlichen Erhöhung der Energie führt. Der Übergangszustand der Methanabspaltung (B1) ist mit 332 kJ/mol im Vergleich zum Edukt energetisch deutlich angehoben. Der radikalische Verlust eines Wasserstoffatoms (C1) hat mit 388 kJ/mol eine hohe Energiebarriere, um zum Zwischenprodukt (C2) mit einer Energie von 270 kJ/mol zu gelangen. Diese im Vergleich zu den weiteren Zwischenprodukten und Übergangszuständen niedrige Energiedifferenz ist wahrscheinlich auf eine Erweiterung des aromatischen Systems durch das entstehende Radikal zu erklären, da eine Stabilisierung über das gesamte Molekül möglich ist. Der darauf folgende Verlust einer Methylgruppe (C3) hat mit 488 kJ/mol ebenfalls einen deutlich angehobenen Übergangszustand. Diese Energiebarriere ist neben dem Bindungsbruch der C-N Bindung wahrscheinlich auch in der nötigen Umlagerung des Produktmoleküls zu finden. Der dritte mögliche Reaktionsweg beginnt mit der Abspaltung des Methylradikals und führt zu einem Zwischenprodukt (A2)

6.3. Untersuchungen zum Mechanismus



(a)



(b)

Abbildung 6.19.: DFT Rechnungen für die denkbaren Reaktionswege am MS³-Fragment, berechnete Energien (a) und Reaktionswege (b): Konzertierter Mechanismus (rot) und radikalische Reaktionswege (schwarz) und (blau).

6.3. Untersuchungen zum Mechanismus

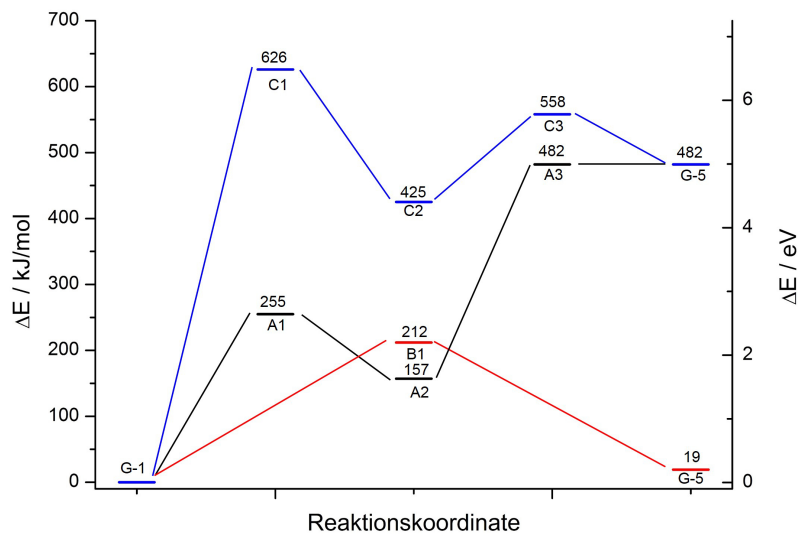
mit einer Energie von 385 kJ/mol. Auffällig ist hier, dass der Übergangszustand (A1) mit 303 kJ/mol energetisch unter dem Zwischenprodukt liegt. Das bedeutet, dass keine rückwärtige Energiebarriere vorhanden ist und die Abspaltung des Methylradikals nur von kinetischen Faktoren verhindert wird. Ausgehend von dem Zwischenprodukt ist der Verlust eines weiteren Wasserstoffradikals (A3) mit 496 kJ/mol nur mit einer niedrigen Energiebarriere von 111 kJ/mol verbunden.

Für das Experiment ist nach den Rechnungen zum Mechanismus ein intensiver Methanverlust zu erwarten, da die Produkte energetisch am niedrigsten liegen und die Energiebarriere des Übergangszustandes mit 332 kJ/mol am geringsten ist. Ein Methylradikalverlust hat zwar keine rückwärtige Energiebarriere, allerdings liegt das Zwischenprodukt mit 385 kJ/mol energetisch höher und benötigt somit eine höhere Aktivierungsenergie. Der Verlust eines Wasserstoffatoms hat einen Übergangszustand mit 388 kJ/mol und ist somit energetisch im selben Bereich der Methylabspaltung, sodass wenn die Energieschwelle erreicht wird beide Fragmente auch im Spektrum zu beobachten sein sollten, allerdings in viel geringerer Intensität als die Methanabspaltung.

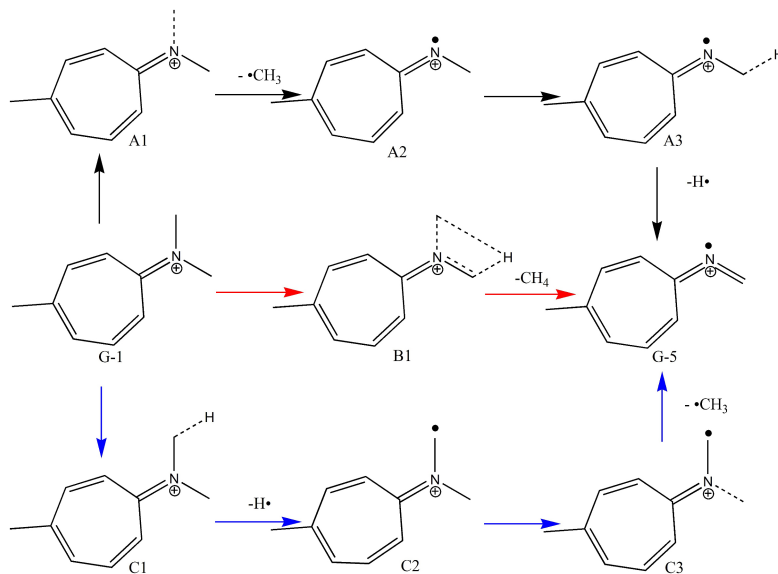
Die gleichen DFT Rechnungen wurden auch für die alternative Struktur des MS³-Fragmentes durchgeführt und sind in Abbildung 6.20 dargestellt.

Auch im Fall der Siebenringstruktur sind alle Reaktionspfade exotherm, auffällig ist aber die deutlich erhöhte energetische Lage der radikalischen Produkte und die Absenkung des Übergangszustandes der Methanabspaltung (B1) im Vergleich zur oben beschriebenen Sechsringform des Moleküls. Ein weiterer Unterschied ist die Lage der Zwischenprodukte zueinander. Der radikalische Wasserstoffverlust (C2) ist energetisch mit 425 kJ/mol und einem Übergangszustand (C1) bei 626 kJ/mol stark erhöht und somit energetisch deutlich ungünstiger als der Reaktionspfad des Methanverlustes (rot) mittels eines konzertierten Mechanismus. Im Vergleich dazu ist der radikalische Reaktionspfad über einen Methylverlust (A2) mit 157 kJ/mol und einer Energiebarriere (A1) von 255 kJ/mol energetisch günstiger. Das bedeutet im Vergleich zur Sechsringstruktur, dass die Methylradikalabspaltung eine Energiebarriere von 98 kJ/mol in Richtung der Produkte aufweist. Eine mögliche Erklärung ist die Struktur des Siebenringes nach Verlust eines Methylradikals. Der Siebenring ist in der Eduktstruktur nicht durchkonjugiert. Durch den Radikalverlust steht dem Aromat dann ein weiteres Elektron am Stickstoffatom zur Verfügung, sodass

6.3. Untersuchungen zum Mechanismus



(a)



(b)

Abbildung 6.20.: DFT Rechnungen für die denkbaren Reaktionswege am Siebenringssystem, berechnete Energien (a) und Reaktionswege (b): Konzertierter Mechanismus (rot) und radikalische Reaktionswege (schwarz) und (blau).

6.3. Untersuchungen zum Mechanismus

sich ein planares aromatisches System ausbilden kann. Diese Struktur ist energetisch durch die Aromatisierung günstiger als die übrigen Strukturen.

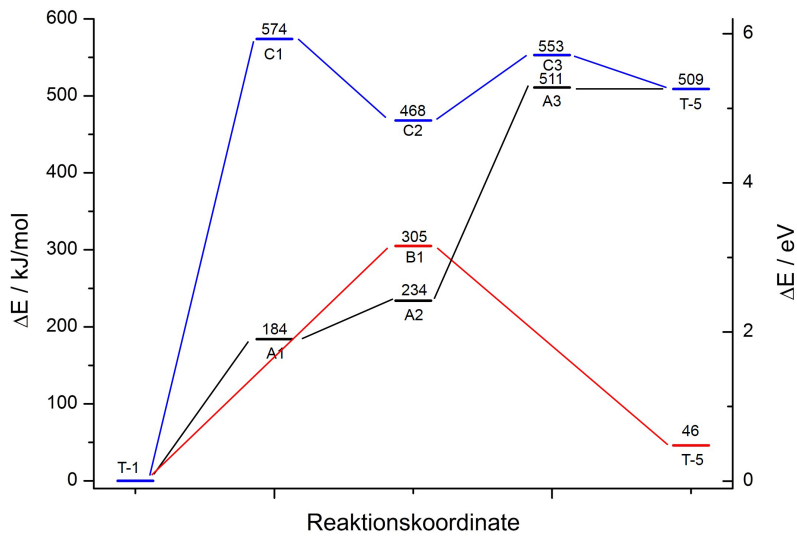
Im Experiment sind nach den Rechnungen an der Siebenringstruktur also ähnliche Fragmente über die besprochenen Reaktionswege wie bei dem MS³-Fragment mit Sechsringstruktur zu erwarten. Die Methanabspaltung als intensivstes Fragment und eine Methylabspaltung mit einer geringeren Intensität. Eine Wasserstoffabspaltung ist hier nicht zu erwarten, da die Energiebarriere mit 626 kJ/mol deutlich höher als bei den anderen Reaktionspfaden ist. Die experimentelle Messung ist im Anhang unter A.14 abgebildet, es ist nur ein Fragment entsprechend dem Verlust von Methan zu sehen. Ein Methylradikalverlust wird nicht beobachtet. Nur aufgrund des Vergleiches mit dem Experiment ist es demzufolge nicht möglich, eine der beiden Strukturen des MS³-Fragmentes auszuschließen, da die Vorhersage in beiden Fällen zutreffend ist.

Insgesamt liegen die Strukturen des Siebenringes energetisch deutlich höher als die vorgeschlagene MS³-Fragment Struktur mit einem Sechsring, sodass diese Struktur als unwahrscheinlich angesehen werden kann und für die Untersuchungen zur Propanabspaltung auch nicht weiter in Betracht gezogen wird.

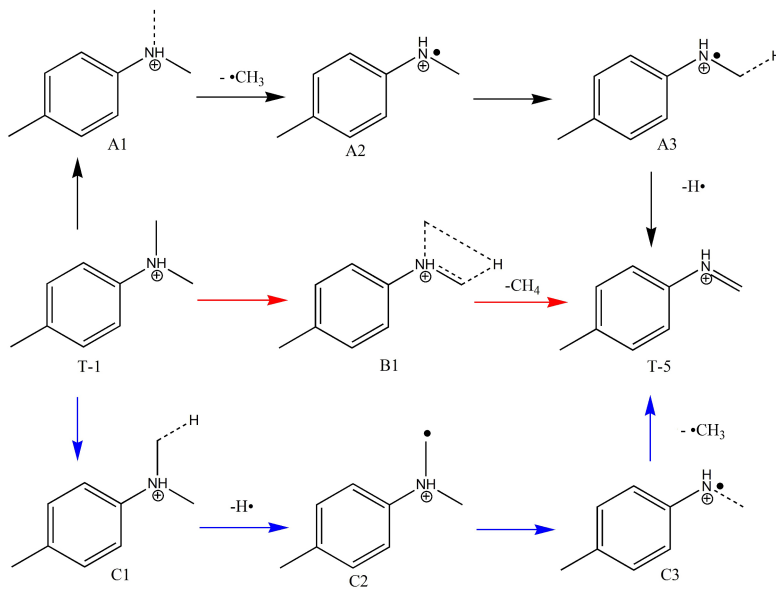
Ein weiterer Grund für die energetischen Unterschiede kann die Position der positiven Ladung sein, da diese entweder auf dem Stickstoffatom der Seitengruppe lokalisiert oder über das gesamte System verteilt sein kann. Hier kann der Vergleich mit dem Dimethylaminotoluidinkation neue Hinweise geben, die DFT Rechnungen für dieses Molekül sind in Abbildung 6.21 zu sehen.

Die Ergebnisse der DFT Rechnungen am Dimethyltoluidin sind denen des Siebenringssystems sehr ähnlich, da die Lage der berechneten Energien vergleichbar ist. Allerdings ist die Energiebarriere für den Übergangszustand des Methanverlustes (B1) mit 305 kJ/mol etwa 97 kJ/mol höher. Der Reaktionspfad der radikalischen Wasserstoffabspaltung (blau) ist ebenfalls mit einer Energiebarriere (C1) von 574 kJ/mol energetisch stark erhöht, wohingegen der Reaktionspfad des Methylverlustes (schwarz) mit einem Übergangszustand (A1) bei 184 kJ/mol im Vergleich dazu abgesenkt ist. Da das Zwischenprodukt nach einem Methylradikalverlust (A2) mit 234 kJ/mol höher als der Übergangszustand ist, ist hier für diesen Radikalverlust wie auch beim MS³-Fragment keine Energiebarriere zu beobachten. Auch in diesem Fall kann eine Erweiterung des aromatischen Systems durch

6.3. Untersuchungen zum Mechanismus



(a)



(b)

Abbildung 6.21.: DFT Rechnungen für die denkbaren Reaktionswege am Dimethylaminotoluidin, berechnete Energien (a) und Reaktionswege (b): Konzentrierter Mechanismus (rot) und radikalische Reaktionswege (schwarz) und (blau).

6.3. Untersuchungen zum Mechanismus

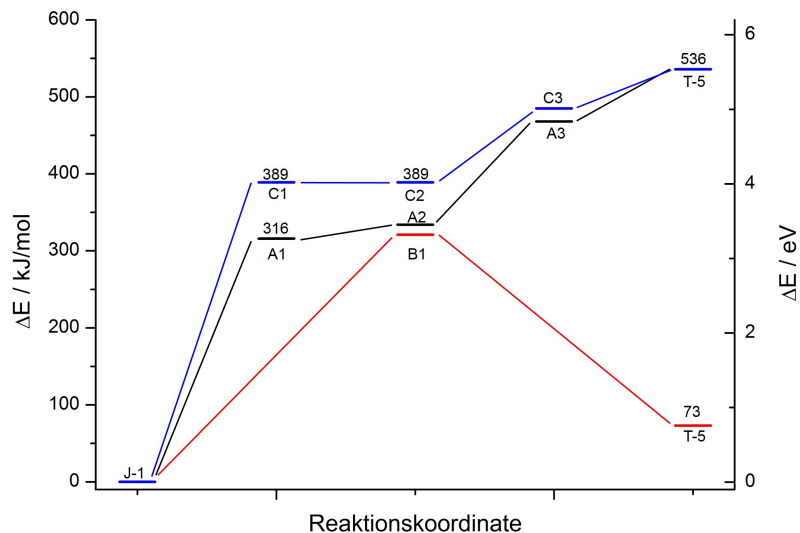
das freie Elektron eine Begründung für die energetische Absenkung dieses Reaktionspfades sein.

Im Experiment ist für Dimethyltoluidin somit ein Methylradikalverlust als intensivstes Fragment zu erwarten, da der Reaktionspfad mit 234 kJ/mol und keiner rückwärtiger Aktivierungsenergie gegenüber den anderen Reaktionswegen bevorzugt sein sollte, solange das Methylradikal nicht durch Folgereaktionen schnell abreagiert. Der Methanverlust über einen konzertierten Mechanismus ist energetisch ungünstiger und mit geringer Intensität zu erwarten. Da dieser Reaktionsweg aber zu einem stabilen und aufgrund der Lebensdauer auch detektierbaren Produkt führt, würde der Methanverlust vermutlich dennoch im ICR-Massenspektrum zu sehen sein. Für Dimethyltoluidin konnten keine experimentellen Daten ermittelt werden, da das Molekül zu leicht für das verwendete ICR-Massenspektrometer ist, sodass ein Vergleich mit realen Daten hier nicht möglich ist.

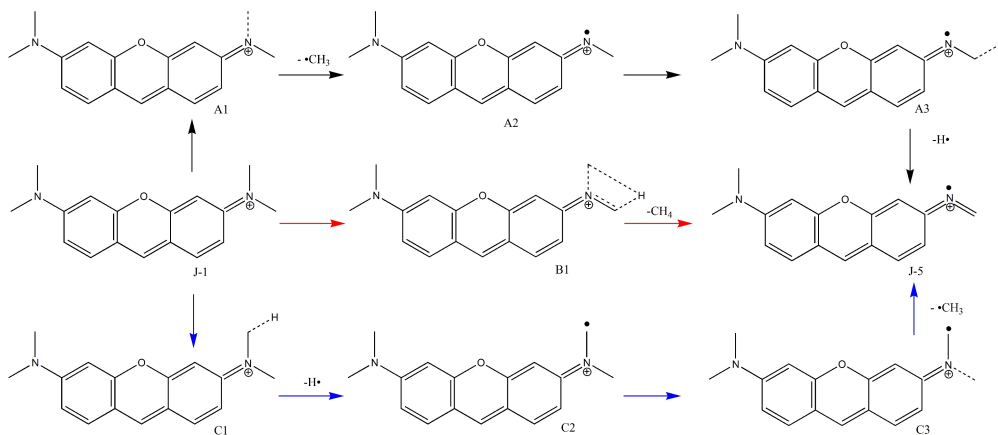
Bei der Erweiterung des Systems durch ein vergrößertes aromatisches System sind im Experiment deutliche Veränderungen der Fragmentintensitäten im Vergleich zu den kleineren Systemen zu sehen. Um auch diese theoretisch zu beschreiben, wurde ein Modellsystem entwickelt. Bei diesem verändert sich die energetische Lage der einzelnen Zwischenprodukte jedoch, wie in Abbildung 6.22 dargestellt, drastisch.

Das Zwischenprodukt nach Verlust eines Wasserstoffatoms (C2) wird mit 389 kJ/mol energetisch im Vergleich zu den Molekülen mit kleineren aromatischen Systemen abgesenkt. Außerdem ist mit einem Übergangszustand (C1) bei 389 kJ/mol keine Energiebarriere für diesen Reaktionsschritt vorhanden. Diese Beobachtung kann neben der Erweiterung des aromatischen Systems durch das entstehende Radikal durch den Einfluss des aromatischen Systems begründet werden. Das Zwischenprodukt nach Methylradikalverlust (A2) wird energetisch auf 334 kJ/mol angehoben, sodass es oberhalb des Übergangszustandes des konzertierten Mechanismus (B1) mit 321 kJ/mol aber unterhalb des Wasserstoffradikalverlustes mit 389 kJ/mol liegt. Wie schon vorher beobachtet hat der Methylradikalverlust auch eine niedrige Energiebarriere (A1) mit 316 kJ/mol, sodass keine zusätzliche Aktivierungsenergie nötig ist. Die Verschiebung der Energien der Zwischenprodukte ist im Vergleich zu den übrigen Molekülen unerwartet, da sonst das Zwischenprodukt nach Methylradikalverlust energetisch unterhalb des Übergangszu-

6.3. Untersuchungen zum Mechanismus



(a)



(b)

Abbildung 6.22.: DFT Rechnungen für die denkbaren Reaktionswege am Modellsystem für Rhodamin B, berechnete Energien (a) und Reaktionswege (b): Konzentrierter Mechanismus (rot) und radikalische Reaktionswege (schwarz) und (blau).

6.3. Untersuchungen zum Mechanismus

standes liegt. Diese Verschiebung der Energielevel wird mutmaßlich vom vergrößerten aromatischen System verursacht. Durch den Verlust eines Wasserstoffradikals wird das System weniger stark beeinflusst, da eine Stabilisierung über ein großes aromatisches System stattfinden kann. Durch den Verlust eines Methylradikals hingegen wird das System stärker gestört und die Kompensation durch die Erweiterung des aromatischen Systems spielt nur eine untergeordnete Rolle, wodurch es in diesem Fall zu einer Anhebung der Energie kommt. Im Vergleich zu den zuvor vorgestellten DFT-Rechnungen haben sich auch die Energiebarrieren der zweiten Reaktionsschritte, die bisher bei allen Molekülen vorhanden waren, verschoben. Im Fall des Modellmoleküls sind sowohl der Verlust eines Wasserstoffatoms im zweiten Schritt (A3) mit 468 kJ/mol als auch die Methylradikalabspaltung (C3) mit 485 kJ/mol energetisch unterhalb des Produktes mit 536 kJ/mol, sodass hier keine Energiebarriere vorhanden ist. Diese Beobachtung kann auf die Vergrößerung des aromatischen Systems zurückzuführen sein, da so die Erweiterung des aromatischen Systems durch ein Radikal nur eine untergeordnete Rolle spielt.

Im Experiment sollte die Methanabspaltung favorisiert werden, wohingegen die Methylradikalabspaltung mit einer niedrigeren Intensität auftreten sollte, da beide Reaktionswege zwar eine ähnliche Aktivierungsenergie benötigen, aber die einzelnen Radikalabspaltungen keine Energiebarriere aufweisen und somit keine thermodynamische Barriere vorliegt, sodass bei ausreichender Aktivierungsenergie eine schnelle Reaktion zum Endprodukt erfolgen kann. Im Vergleich zu den experimentellen Daten von Toluidinblau, wo der Methanverlust die doppelte Intensität der Methylradikalabspaltung aufweist, zeigt sich hier ein ähnliches Verhältnis der Fragmente.

Insgesamt zeigen die DFT-Rechnungen zum Methanverlust eine gemeinsame Tendenz. Die Abspaltung eines Wasserstoffradikals ist immer energetisch ungünstig, sodass dieser Fragmentierungsschritt, der im Experiment auch nie beobachtet werden konnte, nur eine untergeordnete Rolle zu spielen scheint. Der Methylradikalverlust, welcher bei kleinen Molekülen energetisch unterhalb des Übergangszustandes des konzertierten Reaktionspfades liegt, muss demzufolge ein Konkurrenzprozess sein. Energetisch ist das Gesamtprodukt des konzertierten Reaktionsschrittes immer günstiger als das der radikalischen Reaktion.

6.3.3. Weitere Faktoren

Einen weiteren Einfluss auf die Fragmentierung kann von der Größe des Moleküls ausgehen, da dadurch die Stabilisierung, Stabilität und Konkurrenzprozesse verändert werden. In Abbildung 6.23 sind die prozentualen Intensitäten der Methylabspaltung sowie der Methanabspaltung relativ zum Molekülpeak in Abhängigkeit der Molekülmasse von leicht (links) nach schwer (rechts) aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass die Molekül-

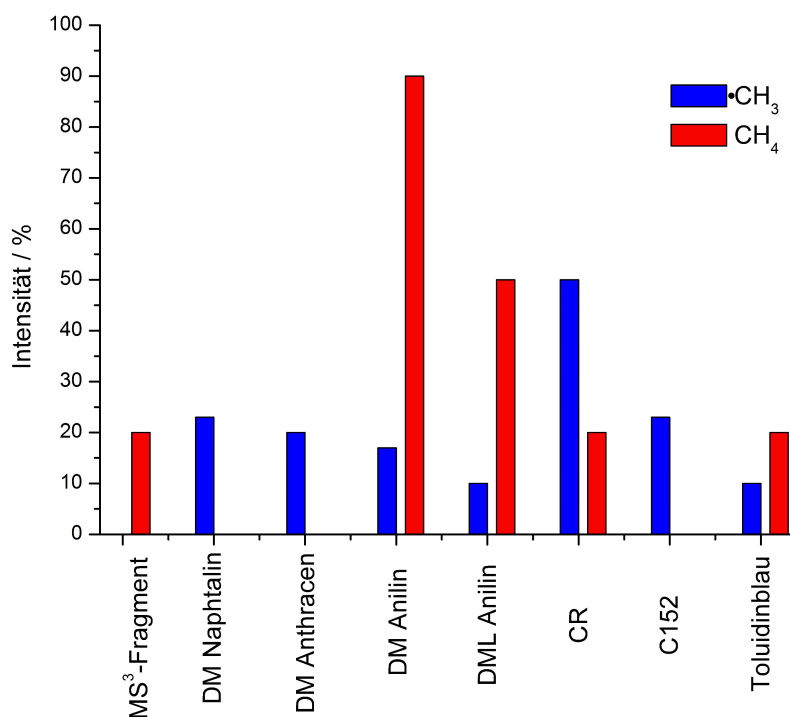


Abbildung 6.23.: Auftragung der relativen Fragmentintensität in % des •CH₃/CH₄-Verlustes in Abhängigkeit von der Größe des untersuchten Moleküls. Es ist kein eindeutiger Größeneinfluss sichtbar.

größe alleine keinen Einfluss auf das Auftreten der unterschiedlichen Produkte hat, da die Methylabspaltung abgesehen vom MS³-Fragment bei allen Molekülen auftritt. Die Methanabspaltung hingegen ist bei den Anilinderivaten sowie bei Coumarin CR und

6.3. Untersuchungen zum Mechanismus

Toluidinblau und dem MS^3 -Fragment zu beobachten. Es müssen also hauptsächlich die Position der Ladung und weitere Seitengruppen für die unterschiedlichen Reaktionswege verantwortlich sein. Bei Betrachtung der optimierten Geometrien vom Dimethylaminotoluidinkation sowie dem MS^3 -Fragment, die in Abbildung 6.24 zu sehen sind, wird deutlich, wie stark sich die beiden Strukturen der Stickstoffseitengruppe voneinander unterscheiden. Das Molekül mit delokaliserter Ladung weist eine planare Struktur auf, in

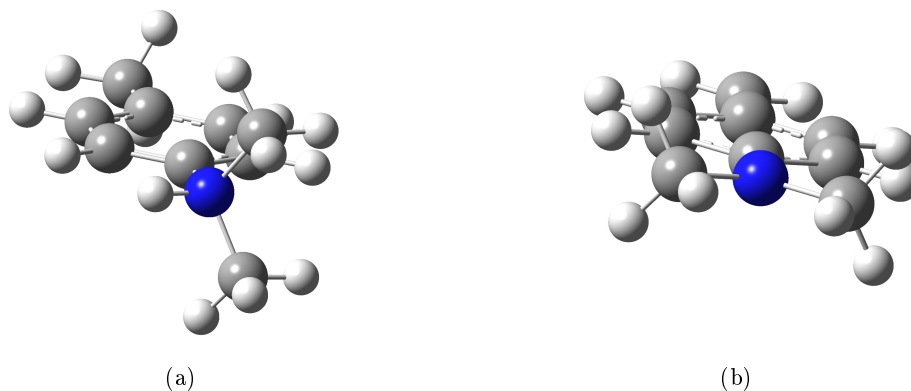


Abbildung 6.24.: Unterschiedliche Geometrien am Stickstoffatom je nach Position der Ladung, links mit der Ladung am Stickstoffatom am Beispiel des Dimethylaminotoluidinkations (a) und rechts über das aromatische System delokalisiert am Beispiel des Dimethylaminotoluidins (b).

der die Methylgruppen am Stickstoff ebenfalls in der Ebene des aromatischen Systems liegen.

Die Methylgruppen am Molekül mit positiver Ladung und einem Wasserstoffatom zusätzlich am Stickstoffatom stehen aus der Ebene des aromatischen Systems heraus, wobei der Tetraeder durch die Ladung leicht verzerrt wird. Dieser Unterschied zeigt sich auch in der Höhe der Energiebarrieren für die Zwischenprodukte des Fragmentierungsmechanismus, sie sind um etwa 100 kJ/mol erhöht. Der Einfluss der Ladungsposition konnte auch experimentell bestätigt werden. Während die Moleküle mit durchkonjugiertem aromatischen System und somit der Verteilung der Ladung über das gesamte Molekül, wie beim MS^3 -Fragment, hauptsächlich eine Methanabspaltung zeigen, sind bei Molekülen mit der Ladung am Stickstoff der Seitengruppe zumeist nur der Radikalverlust zu beob-

6.4. Zusammenfassung CH₄-Abspaltung

achten. Dies ist bei Dimethylaminoanthracen und Dimethylaminonaphtalin eindeutig zu erkennen. Diese Beobachtung ist im Hinblick auf die Ladungsposition der unterschiedlichen Moleküle interessant, da man zum Beispiel im Fall von Coumarin 152 von einer Protonierung an der Dimethylaminoseitengruppe ausgehen kann, wohingegen das DM Anilin vermutlich am Heterostickstoff protoniert wird. Der Protonierungsort und die Stabilisierung der Ladung am Molekül scheinen demzufolge einen großen Einfluss auf die Fragmentierung zu haben.

6.4. Zusammenfassung CH₄-Abspaltung

Zusammenfassend ergibt sich durch die Untersuchungen zur Methanabspaltung ein klares Bild zum Fragmentierungsmechanismus, wobei hier nur die beobachteten Reaktionskanäle betrachtet wurden. Bei hohen eingestrahnten Energien ist es zusätzlich möglich, dass weitere Reaktionskanäle aktiviert werden, die aber aufgrund von schnellen Reaktionszeiten oder Folgereaktionen nicht detektiert werden konnten. Hinweise auf solche konnten in den Spektren jedoch nicht beobachtet werden.

Durch DFT-Rechnungen kann der Reaktionspfad, der sich aus dem Verlust eines Wasserstoffradikals und anschließendem Methylradikalverlust zusammensetzt, aufgrund der sehr hohen Energiebarriere ausgeschlossen werden. Dieser Prozess wird auch nicht in den Experimenten beobachtet, wodurch diese die Ergebnisse der theoretischen Berechnungen bestätigen. Aus den energieabhängigen Messungen und auch aus den theoretischen Berechnungen ist ersichtlich, dass der Methylradikalverlust und die Methanabspaltung verschiedene Prozesse sind und die Intensität des Auftretens sowohl von der Beschaffenheit des aromatischen Systems als auch von der Position der Ladung am Molekül abhängig ist. Bei niedrigen eingestrahnten Energien kommt es zunächst vermehrt zur Bildung des Methylradikals, da keine zusätzliche Energiebarriere überwunden werden muss, wo bei zunehmender Energie dann hauptsächlich der Methanverlust zu beobachten ist. Diese Beobachtung wird durch die Ergebnisse der theoretischen Rechnungen bestätigt, da der Methylverlust energetisch je nach Größe und Beschaffenheit des Moleküls unterhalb der Energie des Übergangszustandes zum Methanverlust liegt. Bei niedrigen Energien wird

6.4. Zusammenfassung CH₄-Abspaltung

zunächst das thermodynamisch ungünstigere Radikal gebildet, bei höheren Energien das energetisch günstigere Produkt durch eine Methanabspaltung.

Die Bildung der unterschiedlichen Fragmente ist nicht direkt von der Größe des untersuchten Moleküls abhängig. Vielmehr ist es entscheidend, wo die Ladung am Molekül zu finden ist, da hierdurch die Geometrie an der Seitengruppe verändert wird. Bei Ausbildung eines planaren Systems im Fall der delokalisierten Ladung kommt es durch die Annäherung der Methylseitengruppen eher zur Bildung des Methanfragmentes, wohingegen die Ladung am Seitengruppenstickstoff die Lage der Methylgruppen beeinflusst und es zunächst zu einer intensiveren Bildung des Methylradikalfragmentes kommt. Wenn ausreichend Energie für die Fragmentierung vorhanden ist wird die Methanabspaltung im Experiment intensiver beobachtet, da die Methanabspaltung auch durch eine weitere Reaktion des Fragmentes, welches bereits ein Methylradikal verloren hat, gebildet werden kann und somit ein stabiles Zwischenprodukt entsteht. Dies wird durch die kinetischen Untersuchungen an DM und DML bestätigt, da bei Verwendung von 532 nm das Methylfragment zunächst intensiv beobachtet wird, bei Verwendung von 355 nm jedoch nur mit geringen Intensitäten zu beobachten ist. Durch die höhere Energie der Photonen bei 355 nm kommt es demzufolge schneller zu einer Folgereaktion zum stabilen Zwischenprodukt, wohingegen diese Entwicklung bei 532 nm erst bei höheren eingestrahlenen Energien zu beobachten ist. Die geringere Fragmentintensität bei Verwendung von 355 nm spricht des Weiteren für eine schlechtere Absorptionsfähigkeit bei dieser Wellenlänge, welche auch durch die Messungen und Rechnungen zu den UV/VIS Spektren beobachtet werden konnte, da bei gleicher Absorption hier intensivere Fragmente aufgrund der höheren Energie der einzelnen Photonen auftreten sollten.

7. Fragmentierung der Ethylaminoseitengruppe

Neben den Farbstoffen mit symmetrisch substituierten Aminoseitengruppen wurden in dieser Arbeit auch mit nur einer Ethylgruppe an der Aminofunktion ausgestattete Farbstoffe untersucht.

Während der Voruntersuchungen zeigten diese einen unerwarteten Verlust von C_3H_8 , wenn eine Methylgruppe in benachbarter Position zur Aminofunktion am aromatischen System vorhanden war. Wahrscheinlich ist die Bildung des C_3H_8 -Verlustes zum einen über einen doppelten Radikalverlust oder über einen zyklischen Übergangszustand in einem konzertierten Reaktionsschritt, wie in Abbildung 7.1 dargestellt. Um nun weitere

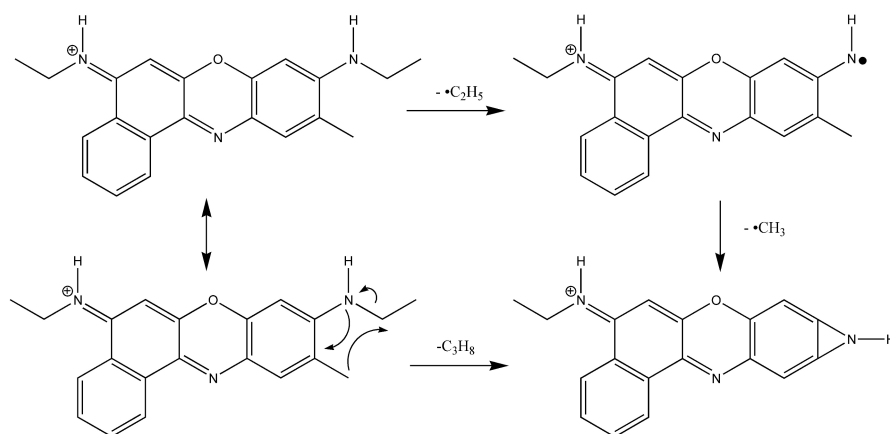


Abbildung 7.1.: Mögliche Mechanismen zur Bildung von C_3H_8 aus der Ethylaminoseitengruppe mit benachbarter Methylgruppe über einen konzertierten Mechanismus oder einen zweistufigen Radikalverlust am Beispiel von Oxazin 170.

7.1. Farbstoffsysteme

Hinweise auf die grundlegende Fragmentierungsreaktion zu bekommen, wurden unterschiedliche Farbstoffe aus den Gruppen der Oxazine, Coumarine und Rhodamine untersucht. Dadurch wurde es ermöglicht, die Abhängigkeit der Fragmentierung von weiteren Faktoren wie der Größe des Moleküls oder unterschiedlichen Seitengruppen zu beobachten.

7.1. Farbstoffsysteme

7.1.1. Coumarin 2

Coumarin 2 hat neben der in direkter Nachbarschaft der Ethylaminoseitengruppe befindlichen Methylgruppe am aromatischen Ringsystem eine weitere Methylgruppe am Sauerstoffheterozyklus, der für die Gruppe der Coumarine charakteristisch ist. Von diesem Coumarin konnten Fragmente nur bei CID-Untersuchungen beobachtet werden, die PD-Untersuchungen bei allen verwendeten Wellenlängen zeigen keine Fragmente. In Abbildung 7.2 sind die aufgenommenen Spektren der Messungen von Coumarin 2 zu sehen. Die einzelnen Abspaltungen sind in Tabelle B.12 zusammengefasst sowie den entsprechenden Signalen zugeordnet. Das CID Spektrum von Coumarin 2 zeigt neben dem Molekülpeak bei m/z 218,118 viele Fragmente durch Ringbrüche und kombinierte Abspaltungen im niedrigen m/z Bereich sowie Fragmente aus der Aminoseitengruppe. Auffällig ist das Auftreten der Fragmente in sechs unterschiedlichen Gruppen, wobei jede Gruppe aus vier bis sechs Signalen im Abstand eines Wasserstoffatoms besteht. Aus dem Bereich der Ethylaminoseitengruppe sind Fragmente entsprechend eines Ethylradikals bei m/z 189,079 sowie entsprechend eines Ethans bei m/z 188,071 zu sehen. Für diese Abspaltung ist auch die Kombination zweier Methylradikalverluste als Alternative denkbar. Aus den bisherigen Beobachtungen ist eine Ethanabspaltung aber wahrscheinlicher, da eine einzelne Methylradikalabspaltung aus der Ethylaminoseitengruppe bisher nicht beobachtet wurde.

Unter Beteiligung des Stickstoffes aus der Seitengruppe können weitere Fragmente zugeordnet werden. Das Fragment bei m/z 175,099 entspricht dem Verlust von C_2H_5N , also dem Verlust der Ethylaminoseitengruppe unter Umlagerung eines Protons wie in Abbildung 7.3 dargestellt. Alternativ ist auch ein Mechanismus unter Beteiligung der

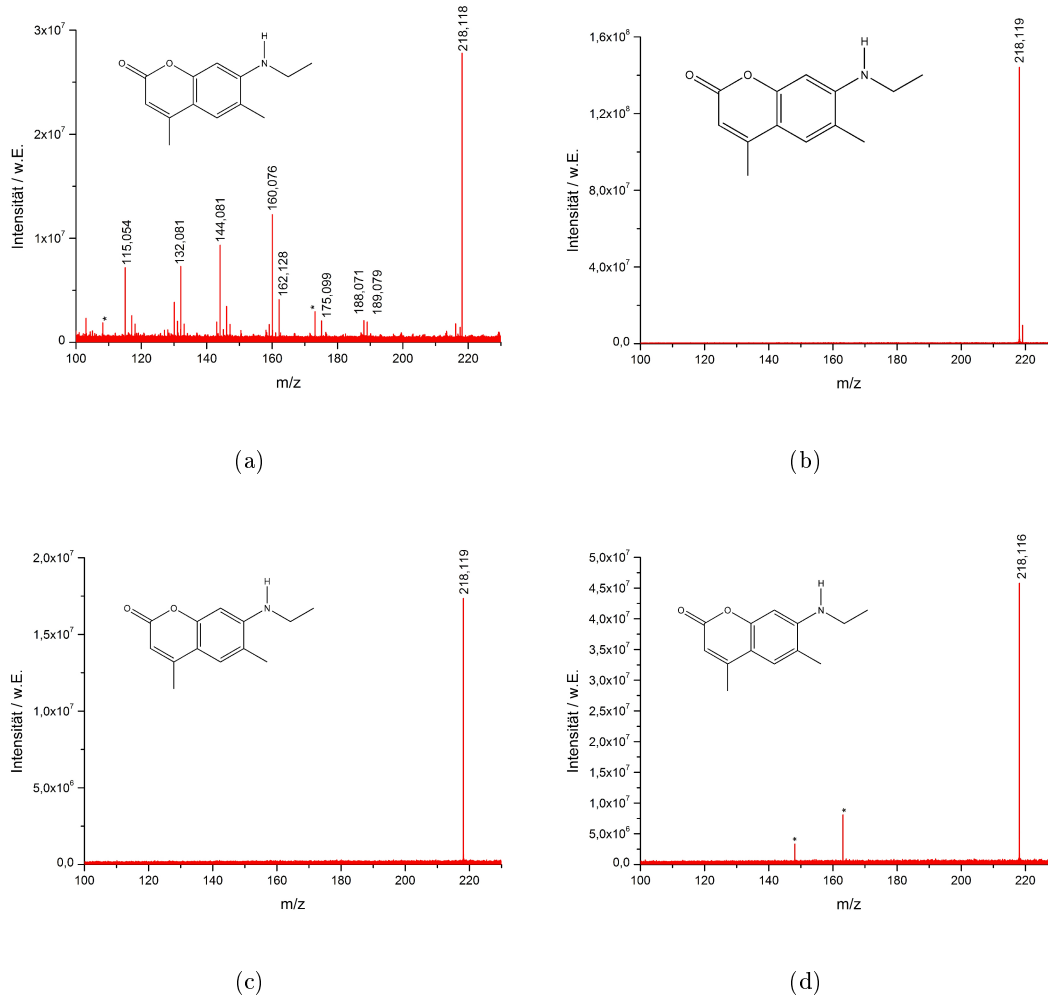


Abbildung 7.2.: Messergebnisse von Coumarin 2, Spektren der CID-Messung (a) und Photodissoziation mit 532 nm (b) sowie 355 nm (c) und 266 nm (d). Die mit einem Stern gekennzeichneten Signale sind elektronische Störungen.

7.1. Farbstoffsysteme

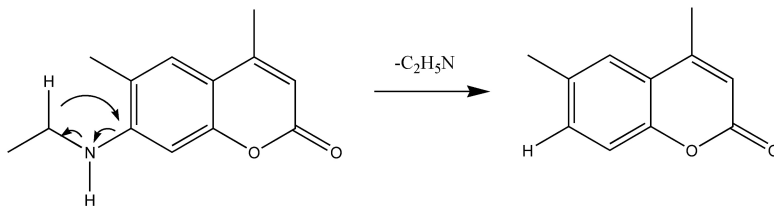


Abbildung 7.3.: Vorgeschlagener Mechanismus zur Abspaltung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ aus Coumarin 2 unter Umlagerung eines Protons.

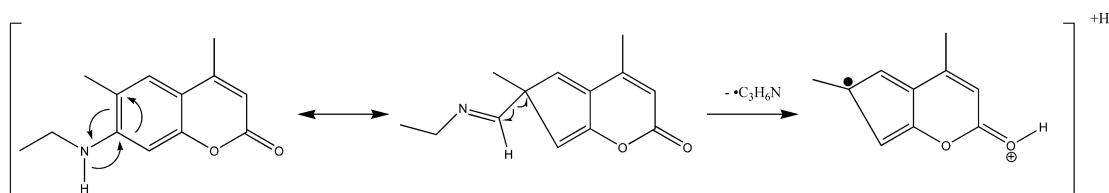


Abbildung 7.4.: Möglicher Mechanismus zur Abspaltung von $\bullet\text{C}_3\text{H}_6\text{N}$ aus Coumarin 2.

Wasserstoffe des aromatischen Ringsystems oder der benachbarten Methylgruppe denkbar, allerdings haben die Deuterierungsexperimente an den Oxazinen 7.1.5 gezeigt, dass diese Wasserstoffe nicht an der Fragmentierung teilnehmen. Ein weiteres stickstoffhaltiges Fragment ohne Beteiligung der Sauerstoffe ist bei m/z 162,128 zu erkennen. Diese Abspaltung entspricht dem Verlust von $\bullet\text{C}_3\text{H}_6\text{N}$, wobei die Entstehung dieses Fragmentes aus der räumlichen Struktur nicht einfach zu erklären ist. Eine einfache Abspaltung der Seitengruppe oder eine Kombination aus den bekannten Abspaltungen der Ethylaminoseitengruppe führen nicht zur nachgewiesenen Summenformel des Fragmentes, da bei allen Varianten deutlich mehr Wasserstoffatome beteiligt sind. Ein denkbarer Fragmentierungsprozess könnte, wie in Abbildung 7.4 gezeigt, ablaufen. Bei einer Umlagerung kommt es zur Bildung eines Fünfringes, sodass eine Iminbindung am Stickstoffatom gebildet wird. Diese Ethyliminseitengruppe kann radikalisch abgespalten werden, sodass formal ein Verlust von $\bullet\text{C}_3\text{H}_6\text{N}$ entsteht. Durch das Radikal wird der Fünfring durchkonjugiert, sodass ein größeres aromatisches System entsteht und das entstandene Zwischenprodukt stabilisiert wird.

Im niedrigen m/z Bereich treten drei weitere Fragmente unter Beteiligung der Sauerstoffatome auf. Obwohl der Verlust von CO_2 einzeln nicht beobachtet wurde ist der Verlust aufgrund der Struktur des Moleküls anzunehmen, sodass die folgenden Mechanismen

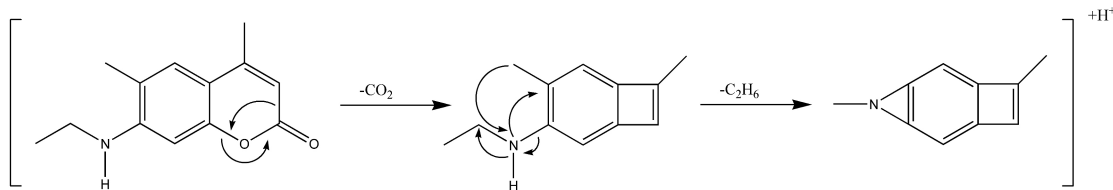


Abbildung 7.5.: Vorgeschlagener Mechanismus zur Abspaltung von $C_3H_6O_2$ aus Coumarin 2, wobei die Reihenfolge der einzelnen Fragmentierungsschritte auch umgekehrt möglich ist.

alle die Abspaltung dieser Gruppe als für sich stehenden Fragmentierungsschritt enthalten. Die Abspaltung von $C_3H_6O_2$ ist bei m/z 144,081 deutlich zu erkennen. Vermutlich setzt sich diese Abspaltung aus einer Kombination von CO_2 und C_2H_6 zusammen und kann über einen in Abbildung 7.5 dargestellten Mechanismus ablaufen. Die Abtrennung von CO_2 findet über eine Umlagerungsreaktion unter Bildung eines Vierringes statt. Durch die schon vorhandene Doppelbindung am Sauerstoffheterozyklus entsteht wieder ein aromatisches System, sodass das Molekül normalerweise stabilisiert werden sollte. Im folgenden Schritt kann es nun zur Abspaltung von C_2H_6 unter Bildung eines Azarinrings kommen. Dieser Mechanismus setzt die Verschiebung einer Methylgruppe voraus, ist in ähnlicher Form aber auch bei den Oxazinen oder Rhodaminen zu finden und wird im weiteren Verlauf dieses Kapitels noch weitergehend untersucht. Ein entsprechender Mechanismus kann auch zur Erklärung der $C_4H_9NO_2$ -Abspaltung bei m/z 115,054 herangezogen werden. Nach Abspaltung der CO_2 -Gruppe kann es, wie in Abbildung 7.6 dargestellt, zum kompletten Verlust der Ethylaminoseitengruppe und der Methylgruppe kommen, sodass eine Dreifachbindung am aromatischen Ring entsteht. Dieser

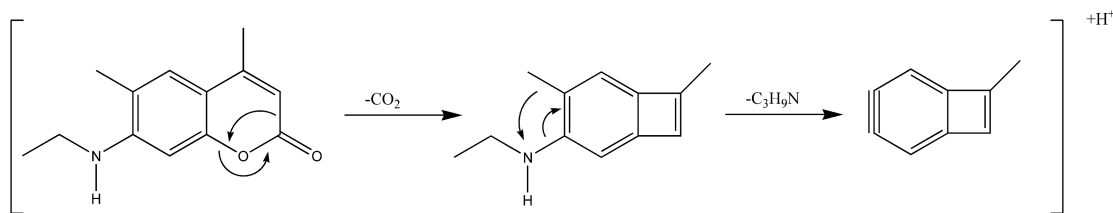


Abbildung 7.6.: Möglicher Mechanismus zur Abspaltung von $C_4H_9NO_2$ aus Coumarin 2.

Mechanismus kann auch radikalisch über die Rekombination zweier Radikale ablaufen. Da in diesem Fall im Spektrum sehr viele Radikale zu finden sind, ist ein radikalischer

7.1. Farbstoffsysteme

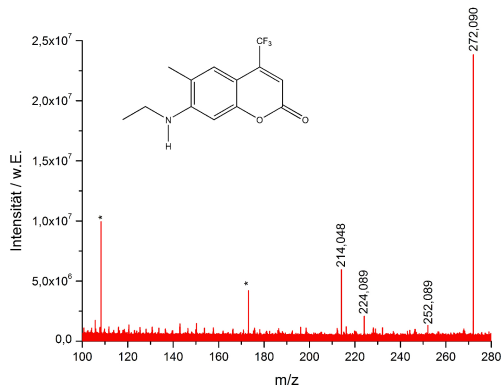
Mechanismus wahrscheinlich. Für diesen Reaktionsweg sprechen auch die in Gruppen auftretenden Fragmente, da diese auf radikalische Prozesse hindeuten.

Im Hinblick auf die Abspaltung von C_3H_8 aus der Ethylaminoseitengruppe konnten an Coumarin 2 keine weiteren Hinweise gewonnen werden, da der Verlust hier nicht aufgetreten ist.

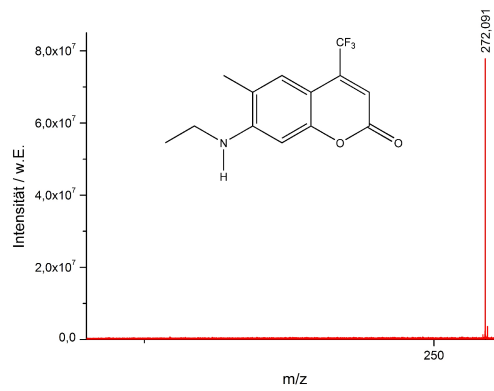
7.1.2. Coumarin 307

Im Vergleich zu Coumarin 2 unterscheidet sich Coumarin 307 nur durch eine Trifluormethylgruppe am Heterozyklus. In *ortho*-Position zur Ethylaminogruppe ist wie bei Coumarin 2 eine Methylgruppe vorhanden. Die Veränderung am Heterozyklus hat drastische Auswirkungen auf das Fragmentierungsverhalten des Moleküls. In Abbildung 7.7 sind die CID sowie PD Spektren der Messungen an Coumarin 307 zu sehen. Die einzelnen Abspaltungen sind in Tabelle B.13 zusammengefasst und den jeweiligen Peaks zugeordnet. Coumarin 307 zeigt deutlich weniger Fragmente bei CID Untersuchungen, in den UVPD und VisPD Messungen sind keine Abspaltungen zu beobachten, jedoch sind bei Untersuchungen mit 266 nm weitere bisher nicht beobachtete Abspaltungen zu erkennen. Neben der Abspaltung von HF bei m/z 252,089 ist eine Kombination einer Abspaltung aus der Aminoseitengruppe und der Sauerstoffatome entsprechend C_3H_6O bei m/z 214,048 zu sehen. Diese Kombination der Fragmente ist bisher nicht aufgetreten und ist interessant, da eine Fragmentierung an beiden Seiten des Moleküls stattfinden muss. Ebenfalls aus dieser Seitengruppe ist eine kombinierte Abspaltung von Ethen mit Fluorwasserstoff (C_2H_4+HF) bei m/z 224,089 zu erkennen. Bei Verwendung von 266 nm zur Fragmentierung sind neben den beschriebenen Verlusten zwei weitere sauerstoffhaltige Abspaltungen sichtbar, zum einen bei m/z 244,092 der alleinige Verlust von CO und bei m/z 228,097 die Abspaltung von CO_2 . Auffällig ist auch, dass nur wenige Verluste aus der Ethylaminoseitengruppe sichtbar sind. Da als einzige Änderung im Vergleich zu Coumarin 2 nur die CF_3 Gruppe infrage kommt, ist davon auszugehen, dass diese Gruppe einen beträchtlichen Einfluss auf das Fragmentationsverhalten des Moleküls hat. Durch die Elektronegativität der Gruppe wird Elektronendichte dem aromatischen System entzogen und somit der Heterozyklus destabilisiert. Dadurch werden aus diesem Bereich mehr Fragmente beobachtet und die Fragmentierung an der Aminoseitengruppe

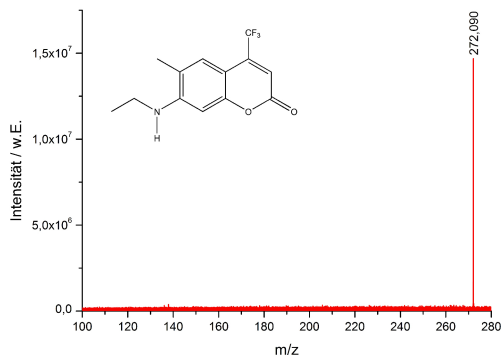
7.1. Farbstoffsysteme



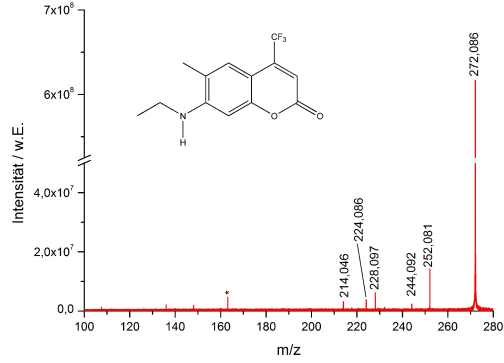
(a)



(b)



(c)



(d)

Abbildung 7.7.: Messergebnisse von Coumarin 307, Spektren der CID-Messung (a) und Photodissoziatiion mit 532 nm b) sowie 355 nm unten (c) und 266 nm (d).

7.1. Farbstoffsysteme

gehemmt, wodurch hier nur wenige Fragmente zu beobachten sind. Diese Seitengruppe ist zwangsläufig auch an der Bildung der HF-Abspaltung beteiligt.

Auch die Untersuchungen an Coumarin 307 geben keine Hinweise auf eine Abspaltung von C_3H_8 aus der Ethylaminoseitengruppe, jedoch liefert der Vergleich mit Coumarin 2 Hinweise auf die Einflüsse der Substituenten am Sauerstoffheterozyklus auf die Fragmentierung des Moleküls.

7.1.3. Coumarin 500

Coumarin 500 entspricht Coumarin 307 ohne die Methylgruppe am Aromaten in *ortho*-Position zum monoethylierten Stickstoff und kann somit als Referenz zum Einfluss der Methylgruppe verwendet werden. Das Fehlen der Methylgruppe hat wiederum einen Einfluss auf die Fragmentierung, wie auch in Abbildung 7.8 zu sehen ist, die die erhaltenen Spektren der CID und PD Untersuchungen von Coumarin 500 zeigt. Die beobachteten Abspaltungen sind in Tabelle B.15 und B.16 zusammengefasst und den entsprechenden Peaks zugeordnet, wobei auch bei diesem Coumarin nur unter CID Bedingungen sowie bei 266 nm Abspaltungen beobachtet werden konnten.

Die Ergebnisse der CID Messungen zeigen neben dem Molekülpeak bei m/z 258,074 verschiedene Fragmente, wobei nur wenige aus dem Bereich der Ethylaminoseitengruppe stammen. Eindeutig aus der Ethylaminoseitengruppe entsteht das Fragment bei m/z 228,008, entsprechend dem Verlust eines Ethans. Weitere Fragmente aus diesem Bereich sind nur in Kombination mit der bei m/z 214,084 beobachteten Abspaltung von CO_2 zu sehen. Als Kombination tritt bei m/z 201,040 der nicht einzeln beobachtete Verlust von einem Methylradikal zusammen mit dem Verlust von CO auf. Zusätzlich sind auch Fragmente aus der CF_3 -Gruppe zu erkennen, neben dem Verlust von HF bei m/z 238,008 sind auch hier vor allem kombinierte Verluste zu sehen. In Kombination mit der Abspaltung von HF tritt der Verlust von Ethen bei m/z 210,073 auf. Aus dem Bereich der Trifluormethangruppe sind noch weitere Fragmente bei m/z 164,087 entsprechend einem Verlust von $C_2F_2O_2$, sowie eine weitere Abspaltung bei m/z 146,060 zu beobachten. Diese Abspaltung kann dem kombinierten Verlust von CO_2 , $\bullet CH_3$ und $\bullet CF_3$ entsprechen, wobei auch hier eine doppelte Radikalabspaltung auftreten würde. Der radikalische Verlust der CF_3 -Gruppe ist einzeln nicht zu beobachten und ist insofern ungewöhnlich, da

7.1. Farbstoffsysteme

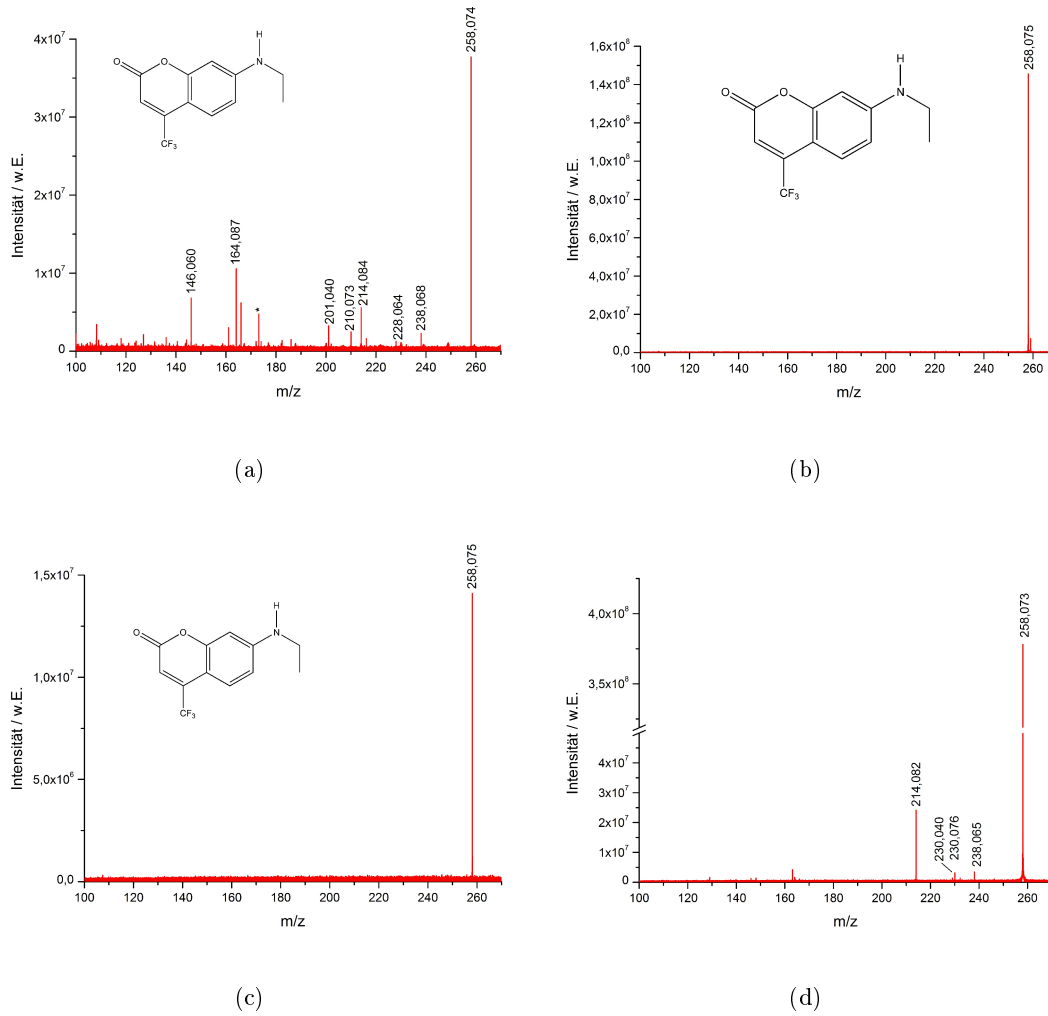


Abbildung 7.8.: Messergebnisse von Coumarin 500, Spektren der CID-Messung (a) und Photodissoziation mit 532 nm (b) sowie 355 nm unten (c) und 266 nm (d).

7.1. Farbstoffsysteme

diese Seitengruppe bei den anderen Coumarinen bisher nicht so stark in die Fragmentierung einbezogen wurde. Auch das $C_2F_2O_2$ muss zwangsläufig aus dieser Seitengruppe stammen. Eine mögliche Erklärung zur Bildung dieser Abspaltung ist in Abbildung 7.9 zu sehen. Dieser Verlust setzt sich aus einer Kombination der CO_2 Abspaltung mit ei-

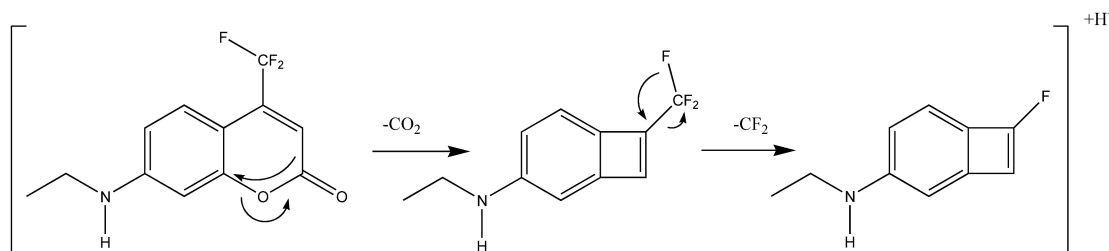


Abbildung 7.9.: Vorgeschlagener zweistufiger Mechanismus zur Bildung der $C_2F_2O_2$ -Abspaltung aus Coumarin 500.

nem CF_2 Fragment zusammen. Die Bildung dieses zweiten Verlustes ist unerwartet, da hierfür ein Fluoratom an das aromatische System übertragen werden muss. Bei Wasserstoffatomen ist dieser Prozess bei Fragmentierungen häufig zu beobachten, im Fall eines Fluoratoms, welches deutlich schwerer und größer ist, jedoch ein ungewöhnlicher Vorgang. Bei den Coumarinen konnte in keinem weiteren Fall ein derartiger Prozess beobachtet werden.

Bei Untersuchungen mit 266 nm finden sich neben dem HF Verlust sowie der CO_2 Abspaltung weitere bisher nicht beobachtete Fragmente. Bei m/z 230,040 ist die alleinige Abspaltung von C_2H_4 zu finden, durch die hohe Auflösung des verwendeten Massenspektrometers konnte außerdem der Verlust von CO bei m/z 230,076 zugeordnet werden. Wie bei Coumarin 307 ist die Fragmentierung im Bereich der Sauerstoffatome bei Untersuchungen mit 266 nm deutlich ausgeprägter als bei anderen untersuchten Coumarinen (z.B. Coumarin 102), was möglicherweise für eine Absorptionsänderung durch die Trifluormethangruppe spricht. Weitere Hinweise auf diesen Einfluss sind im Kapitel mit den Absorptionsspektren 4.3 detailliert erläutert.

Eine Abspaltung von C_3H_8 ist bei Coumarin 500 nicht erwartet worden, da die wahrscheinlich ebenfalls benötigte Methylgruppe in *ortho*-Position zur Ethylaminoseitengruppe nicht vorhanden ist. Insgesamt zeigt die Fragmentierung der Coumarine mit Ethylami-

noseitengruppe eine große Abhängigkeit des Fragmentierungsmusters von den Substituenten am Heterozyklus sowie einer Methylgruppe in *ortho*-Position zur Stickstoffseitengruppe. Die Methylgruppe in *ortho*-Position scheint die Fragmentierung an der Seitengruppe zu begünstigen, wohingegen die Trifluormethylgruppe am Heterozyklus die Fragmentierung der Aminoseitengruppe verringert.

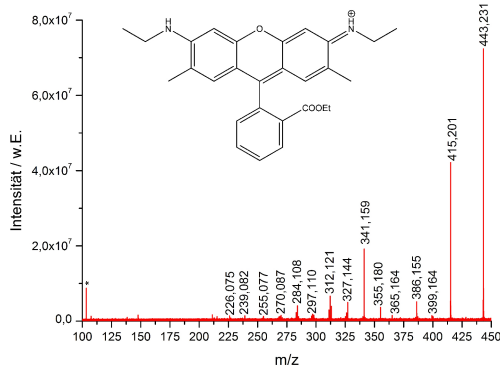
Neben den relativ kleinen Coumarinen wurden auch größere Farbstoffsysteme mit sehr ähnlichen Seitengruppenkonstellationen untersucht, sodass es möglich ist, Aussagen über den Einfluss der Molekülgröße auf die beobachteten Fragmentierungsmuster zu treffen.

7.1.4. Rhodamin 6G

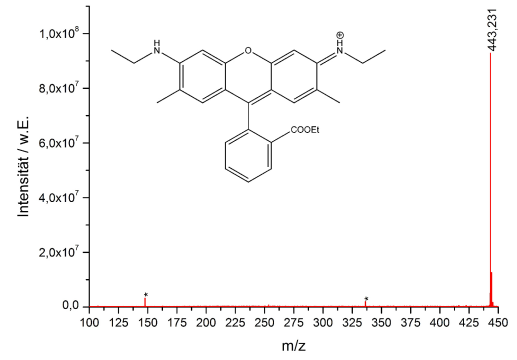
Rhodamin 6G hat ein Xanthen Grundgerüst und ist deutlich größer als die bisher vorgestellten Coumarine. Neben der zweifach vorhandenen Ethylaminoseitengruppe mit benachbarter Methylgruppe ist eine Ethylestergruppe an der Phenylgruppe des aromatischen Systems vorhanden. Bei Untersuchungen mit 532 nm konnten keine Fragmente beobachtet werden. Untersuchungen mit 355 nm und 266 nm zeigen nur wenige Fragmente mit geringen Intensitäten, wohingegen bei CID Untersuchungen intensive und zahlreiche Fragmente beobachtet werden. Die beobachteten Abspaltungen sind in Tabelle B.17, B.18 und B.19 zusammengefasst und den beobachteten Peaks zugeordnet. Wie in Abbildung 7.10 zu sehen sind neben dem Molekülpeak bei m/z 443,231 unterschiedlichste Fragmente zu beobachten.

Das Hauptfragment von Rhodamin 6G ist, neben dem Molekülpeak bei m/z 443,231, der Verlust von C_2H_4 bei m/z 415,201. Die Abspaltung eines Ethens kann wie in Abbildung 7.11 gezeigt, an verschiedenen Orten des Moleküls stattfinden, wobei der Mechanismus gleich ablaufen kann. Es kommt zum Bindungsbruch mit gleichzeitiger Wasserstoffübertragung, wodurch Ethen abgespalten werden kann. Dieser Mechanismus wurde auch von McLafferty [75] an ähnlichen Systemen beschrieben. Der Mechanismus an der Ethylaminoseitengruppe erscheint plausibel, jedoch werden bei den hier vorgestellten Molekülen mit ähnlichen Seitengruppen, also zum Beispiel Oxazin 170, keine Ethenverluste als Primärfragmente beobachtet. In diesen Fällen wurden zumeist Ethylradikale als einer der Hauptprozesse abgespalten. Das spricht gegen einen Ethenverlust aus der Ethylaminoseitengruppe, sodass ein Verlust an der Estergruppe wahrscheinlich ist. Diese Schlussfol-

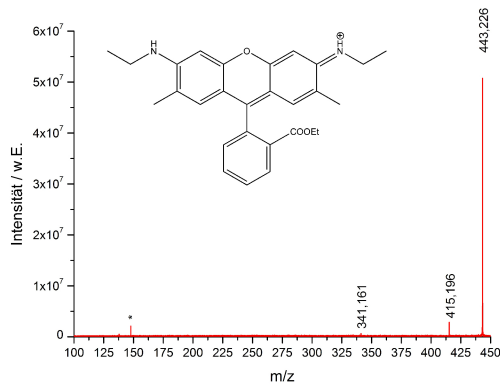
7.1. Farbstoffsysteme



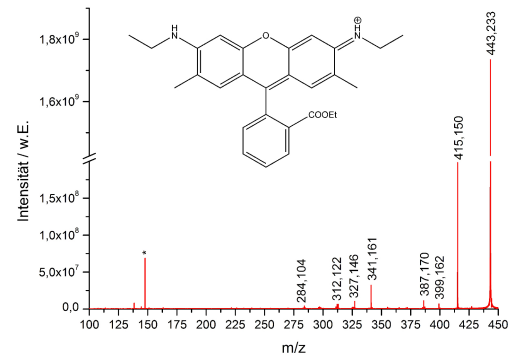
(a)



(b)



(c)



(d)

Abbildung 7.10.: Messergebnisse von Rhodamin 6G, Spektren der CID-Messung oben links und Photodissoziation mit 532 nm rechts (Schätz) sowie unten 355 nm links und 266 nm rechts.

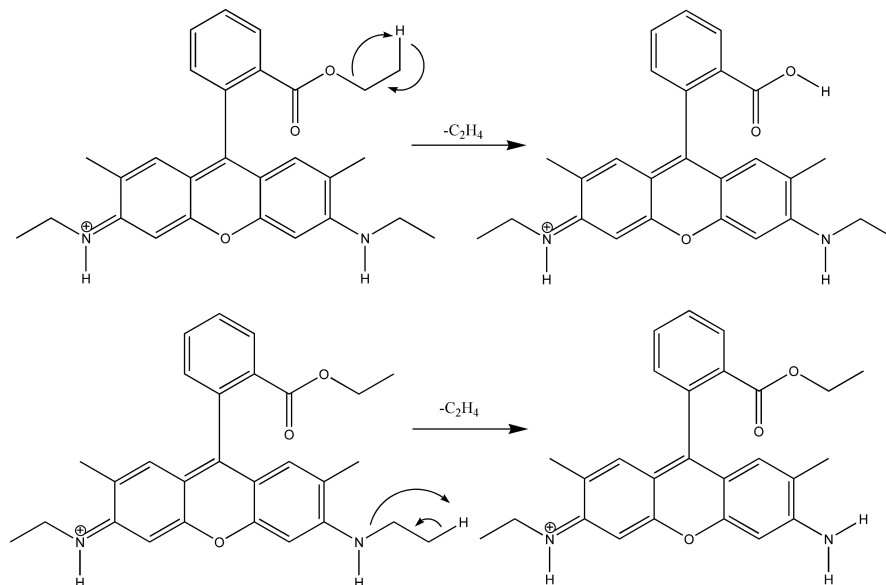


Abbildung 7.11.: Die Ethenabspaltung aus Rhodmain 6G kann sowohl aus der Aminoseitengruppe als auch aus der Estergruppe erfolgen.

gerung deckt sich mit den Ergebnissen von Zenobi et al. [97] und Jockusch et al. [91], die Rhodamin 6G und Rhodamin 575 untersucht und verglichen haben. Bei diesen Untersuchungen wurde ebenfalls eine Ethenabspaltung aus der Estergruppe durch Vergleich der Fluoreszenzspektren bei verschiedenen Laserintensitäten vermutet. Auch die frühen Arbeiten von Schmidt et al. [51] an festen Proben sprechen für eine Beteiligung der Esterfunktion an der Ethenabspaltung.

Das Fragment mit der zweithöchsten Intensität ist bei allen Fragmentierungsmethoden bei m/z 341,159 zu finden. Formal entspricht das einer Abspaltung von $C_5H_{10}O_2$, wobei die Herkunft des Verlustes zunächst nicht direkt zu identifizieren ist. Einen Hinweis auf den zugrunde liegenden Mechanismus liefert das Fragment bei m/z 355,180 aus den CID Untersuchungen, welches einem Verlust von $C_4H_8O_2$ zuzuordnen ist. Ein Fragmentierungsweg ist in Abbildung 7.12 dargestellt. Es kann zu einer radikalischen Abspaltung der Ethylestergruppe sowie zu einem gleichzeitigen Methylradikalverlust kommen, wodurch formal $C_4H_8O_2$ als Fragment zu beobachten ist. Der Verlust einer Methylgruppe aus den Ethylaminogruppen wird unter vergleichbaren Bedingungen und ähnlichen Systemen nie beobachtet, so dass von einer Fragmentierung der Methylgruppen ausgegangen

7.1. Farbstoffsysteme

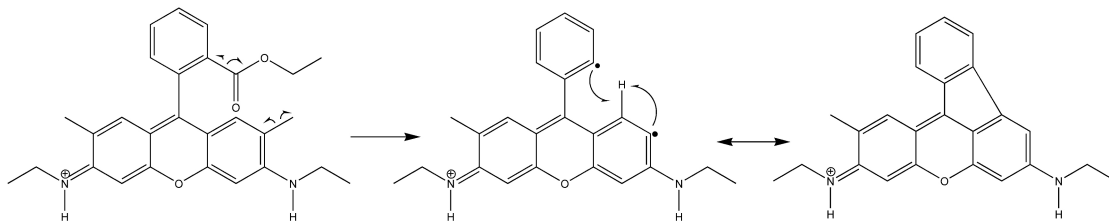


Abbildung 7.12.: Vorgeschlagener Mechanismus zur Bildung der C₄H₈O₂-Abspaltung unter radikalischer Fragmentierung und anschließendem Ringschluss aus Rhodamin 6G.

werden kann. Da die sauerstoffhaltigen Verluste nur aus der Estergruppe stammen können, muss es sich um eine Kombination zweier Fragmente handeln. Das entstandene Diradikal ist vermutlich sehr instabil, so dass es zu einer Stabilisierung des Moleküls unter Protonenwanderung kommt. Durch die neu gebildete Ringstruktur entsteht ein stabiles Intermediat. Weitere Hinweise auf diese Ringschlussreaktion liefern die Messungen an Rhodamin 101 im ICR A.24, bei denen der Ringschluss unter CO₂H₂-Verlust den Hauptprozess darstellt sowie die Untersuchungen im ZAB von Bannick [159], wo ein ähnliches Verhalten beobachtet werden konnte. Ausgehend von diesen Annahmen kann dem intensiven Fragment bei m/z 341,159 die Kombination von einem Ringschluss mit einem Ethenverlust aus der Seitengruppe zugeordnet werden. Ein derartiger Ethenverlust aus der Seitengruppe ist zwar als Primärprozess nicht zu beobachten, in Kombination mit weiteren Abspaltungen ist er bei verschiedenen hier vorgestellten Coumarinen zu beobachten. So lassen sich auch die weiteren Fragmente im Spektrum erklären, da diese jeweils eine Kombination aus der Ringschlussreaktion C₃H₆O₂ mit verschiedenen Alkanfragmenten darstellen. So lässt sich das Fragment bei m/z 327,144 als Kombination mit C₃H₆ und m/z 312,121 mit C₄H₉ erklären, wobei diese jeweils wahrscheinlich aus mehreren Bestandteilen bestehen. Die weiteren Fragmente im niedrigeren m/z-Bereich lassen sich ebenfalls derartigen kombinierten Fragmenten zuordnen, allerdings ist es aufgrund der unsicheren Struktur der Intermediate nicht möglich, Mechanismen zur Fragmentierung vorzuschlagen.

Für die Untersuchungen zur C₃H₈-Abspaltung aus der Ethylaminoseitengruppe liefert Rhodamin 6G nur wenige Hinweise. Aufgrund des komplexen Fragmentierungsmusters und der starken Beteiligung der Estergruppe an der Fragmentierung können nur wenige

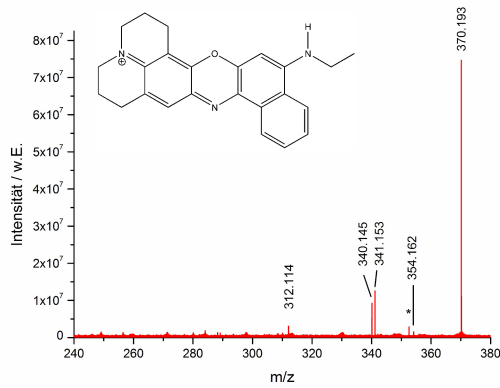
Informationen zu einem grundlegenden Mechanismus gewonnen werden. Offensichtlich beeinflusst die primäre Fragmentierung das Molekül stark, sodass es nach einer ersten Fragmentierung zur Entstehung neuer Fragmente kommt, die aus dem Ursprungsmolekül nicht zu beobachten waren. Um weitere Hinweise auf die Mechanismen zu bekommen, müssten Untersuchungen mittels Deuterierungen und weitere Modifikationen an den Seitengruppen durchgeführt werden.

7.1.5. Oxazin 750

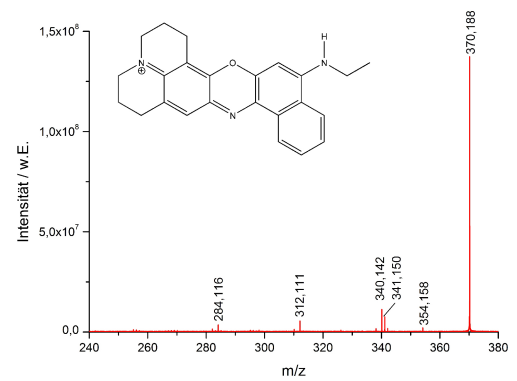
Oxazin 750 hat wie Rhodmain 6G ein Xanthen Grundgerüst, jedoch ist gegenüber dem Sauerstoffatom im Heterozyklus keine Phenylgruppe, sondern ein Stickstoffatom vorhanden. Neben dem Stickstoffheterozyklus auf der einen Seite des Moleküls ist eine Erweiterung des aromatischen Systems durch einen zusätzlichen Benzolring sowie eine Ethylaminoseitengruppe vorhanden, wodurch auch dieses Molekül als Referenzsystem verwendet werden konnte. Oxazin 750 zeigt, wie in Abbildung 7.13 zu sehen, bei allen verwendeten Fragmentierungsmethoden unterschiedliche Verluste, diese sind in in Tabelle B.26, B.27, B.30 und B.29 zusammengefasst und den entsprechenden Peaks zugeordnet.

Neben dem Molekülpeak bei m/z 370,189 gibt es vier Fragmente, die bei allen Fragmentierungsmethoden zu beobachten sind. Neben einem radikalischen Fragment bei m/z 341,150 entsprechend dem Verlust eines Ethylradikals sind drei weitere neutrale Verluste sichtbar. Bei m/z 354,159 ist ein Methanverlust sowie bei m/z 340,142 ein Ethanverlust zu erkennen. Der Peak bei m/z 312,112 ist ebenfalls mit allen Methoden zu finden und entspricht nominell einem Verlust von C_4H_{10} . Aus chemischer Sicht ist ein Butanverlust aus der Molekülstruktur nicht ohne weiteres möglich, sodass sich hinter diesem Verlust wahrscheinlich eine kombinierte Abspaltung verbirgt. Denkbar ist hier eine doppelte Abspaltung eines Ethylradikals, allerdings ist ein Radikalverlust aus der zyklischen Seitengruppe eher unwahrscheinlich und wurde bei den strukturell sehr ähnlichen Coumarinen ebenfalls nicht beobachtet. Daher ist eine Kombination von einem Ethenverlust und einem Ethanverlust wahrscheinlich. Eine Ethenabspaltung aus der Ringseitengruppe ist häufig zu beobachten und eine Ethanabspaltung aus der Seitengruppe ist, obwohl sie nicht offensichtlich zu erklären ist, auch einzeln bei m/z 340,142 zu erkennen. Mögliche Mechanismen für diese Fragmente sind auch in Abbildung 7.16 und 7.15 dargestellt.

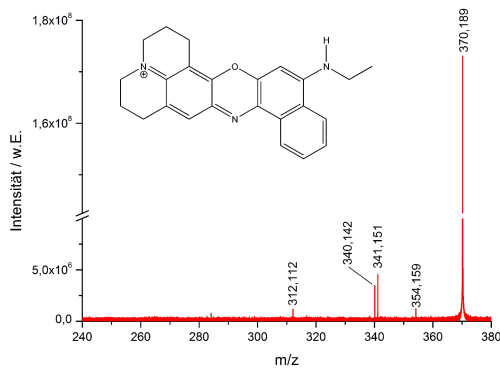
7.1. Farbstoffsysteme



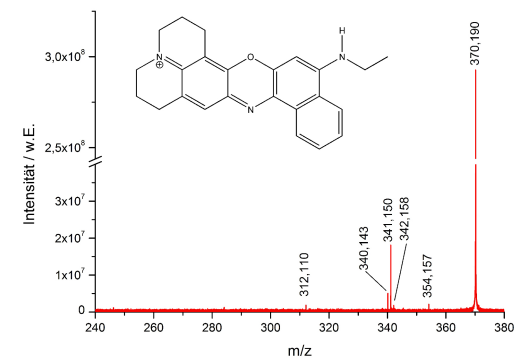
(a)



(b)



(c)



(d)

Abbildung 7.13.: Messergebnisse von Oxazin 750, Spektren der CID-Messung [160] (a) und Photodissoziation mit 532 nm (b) sowie unten mit 355 nm (c) sowie 266 nm (d).

Bei VisPD Untersuchungen sind neben den schon beschriebenen Verlusten weitere Fragmente zu erkennen. Zunächst treten drei weitere Fragmente auf, die aus dem Verlust unterschiedlicher Alkane entstehen. So ist bei m/z 342,158 der Verlust von C_2H_4 sowie bei m/z 326,127 der Verlust von C_3H_8 zu erkennen. Während das C_2H_4 entsprechend eines Ethens sowohl aus der Ethylaminoseitengruppe als auch aus den Heterozyklen entstehen kann, ist die Abspaltung von C_3H_8 nur aus dem Bereich der Aminoseitengruppe möglich, da bei weiteren Untersuchungen an Molekülen mit dem Ringsystem keine C_3H_8 -Abspaltung beobachtet werden konnte.

Ein weiteres Alkanfragment ist bei m/z 338,127 entsprechend C_2H_8 zu sehen, auch hier handelt es sich vermutlich um einen doppelten Methanverlust. Die drei größten Abspaltungen sind hingegen etwas anders strukturiert. Hier ist jeweils ein Sauerstoffatom enthalten. So sind die Peaks bei m/z 310,131 (C_3H_8O), m/z 284,116 ($C_5H_{10}O$) und m/z 282,100 ($C_5H_{12}O$) eindeutig unterschiedlich von den bisher beobachteten Abspaltungen und so auch nicht unbedingt zu erwarten, da der Sauerstoff im Molekül zwischen den aromatischen Ringen liegt und für die Konjugation des gesamten aromatischen Systems mit verantwortlich ist. Diese Fragmente im Bereich von m/z 282 sind auch nur bei VisPD Messungen zu beobachten. Eine Abspaltung des Sauerstoffes ist nicht ohne größere Umlagerungen möglich, da dafür das Ringsystem aufgebrochen werden muss. Ein denkbarer Mechanismus ist in Abbildung 7.14 vorgeschlagen.

Ein Mechanismus in einem einzelnen Schritt ist nicht möglich, da verschiedene Seitengruppen an einem Verlust von $C_5H_{10}O$ bzw. $C_5H_{12}O$ beteiligt sein müssen. Durch Fragmentierung an einem der gesättigten Kohlenstoffringe kann es zum Verlust von C_3H_6 kommen. Im nächsten Schritt führt eine Rearomatisierung zum Verlust von H_2O , was bisher formal zu einer Abspaltung von C_3H_8O führt. Durch die Beteiligung des Sauerstoffes kommt es zur Ausbildung eines Fünfringes in der Mitte des aromatischen Systems. Zusätzlich kann es zur Abspaltung von Ethen aus der Seitengruppe kommen, sodass $C_5H_{12}O$ abgespalten wird. Die Reihenfolge der einzelnen Schritte ist dennoch unklar, da im Fragmentspektrum auch $C_5H_{10}O$ beobachtet wird. Somit kann die Rearomatisierung auch erst im letzten Schritt erfolgen. Theoretisch ist auch die Abspaltung von C_2H_4 als erster Schritt denkbar.

7.1. Farbstoffsysteme

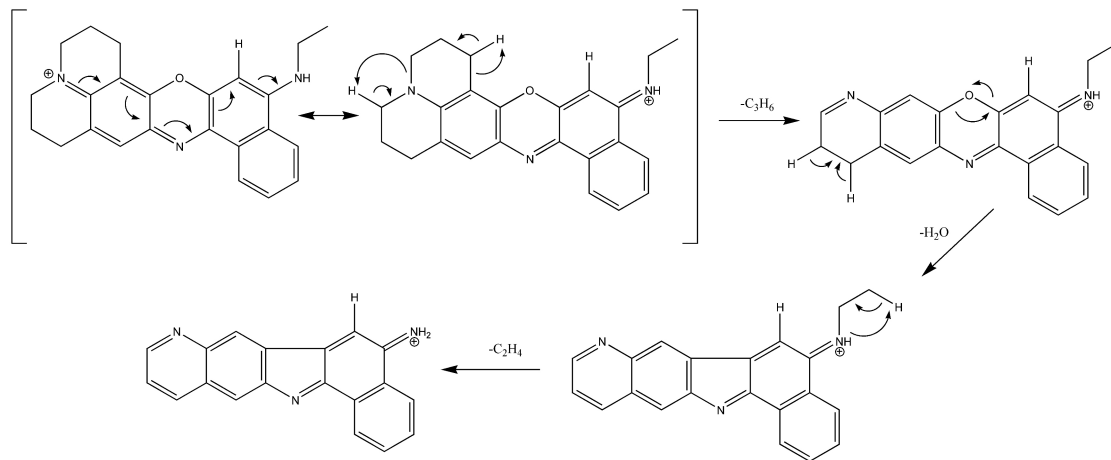


Abbildung 7.14.: Möglicher Mechanismus zur Bildung der sauerstoffhaltigen Verluste aus Oxazin 750.

Die Beobachtung eines Ethanverlustes ist ein Sonderfall bei Oxazin 750. Obwohl die Oxazine 4 und 170 die gleichen Seitengruppen aufweisen, ist hier bei keiner Fragmentierungsmethode eine Abspaltung eines Ethans zu beobachten. Einziges Unterscheidungsmerkmal ist die zyklische Stickstoffseitengruppe auf der anderen Seite des Moleküls. Die Erweiterung des aromatischen Ringes durch einen zusätzlichen Benzolring ist hingegen auch bei Oxazin 170 vorhanden. Für den beobachteten Ethanverlust gibt es zwei Möglichkeiten des Bildungsortes, zum einen die Ethylaminoseitengruppe selbst als auch die nicht durchkonjugierten Ringsysteme am zweiten Stickstoffatom. Da die Ringsysteme das einzige Unterscheidungsmerkmal sind, spricht dies zunächst für eine Beteiligung dieser am Ethanverlust. Ein möglicher Reaktionsweg ist in Abbildung 7.15 dargestellt.

Die positive Ladung des Moleküls muss nicht zwangsläufig am Heterostickstoff lokalisiert sein, da durch Delokalisierung über das aromatische System diese auch am Stickstoff der Ethylaminoseitengruppe liegen kann. Aus der gezeigten Resonanzstruktur kann Ethen nun unter Ausbildung einer Doppelbindung abgespalten werden, wobei es im Anschluss zu einer Rearomatisierung des Systems unter Wasserstoffverlust kommt, sodass formal Ethan in zwei Schritten abgespalten werden kann. Die Beobachtung des Ethenverlustes alleine ist jedoch kein Indiz für diesen Mechanismus, da fast alle Oxazine zumindest einen wenig intensiven Verlust von Ethen zeigen. Eine weitere Möglichkeit ist der Verlust von

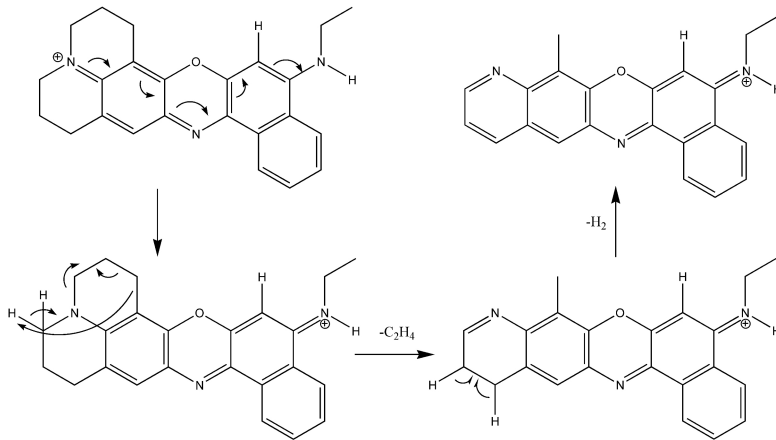


Abbildung 7.15.: Möglicher Mechanismus zur Bildung des C_2H_6 -Verlustes von Oxazin 750 aus dem Ringsystem unter Verlust von C_2H_4 und anschließender Rearomatisierung unter H_2 -Verlust.

Ethan durch eine Ringbildung am Ethylaminoseitengruppenstickstoff, wie er in Abbildung 7.16 vorgeschlagen ist. Die einfache Abspaltung von Ethan ist aus Ermangelung eines verfügbaren Protons nicht möglich, sodass es wie vorgeschlagen zu einer Umlagerung eines Protons kommen muss. Anschließend ist nun eine Abspaltung mit anschließender Ringbildung unter Einbeziehung des Stickstoffes möglich. Die Bildung eines Dreiringes erscheint zunächst unwahrscheinlich, allerdings wurde die Bildung von Dreiringen unter Einbeziehung eines Stickstoffes schon mehrfach beobachtet [161]. Die Bildung eines Aza-

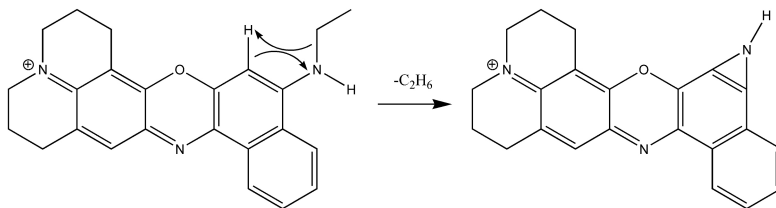


Abbildung 7.16.: Möglicher Mechanismus zur Bildung des C_2H_6 -Verlustes von Oxazin 750 aus der Seitengruppe unter Bildung eines Azarinringes.

rinringes ist auch durch das freie Elektronenpaar des Stickstoffes begünstigt, da dieses Teil des durchkonjugierten aromatischen Systems wird und somit stabilisierend wirkt.

7.1. Farbstoffsysteme

Um weitere Hinweise auf den tatsächlichen Fragmentierungsmechanismus zu bekommen, wurde das Aminowasserstoffatom durch ein Deuteriumatom ersetzt. Da diese Position in allen vorgeschlagenen Mechanismen nicht teilgenommen hat, sollte das Fragmentspektrum, welches im Anhang unter A.27 zu sehen ist, um eine Masse zu höheren m/z Werten verschoben sein. Da genau diese Verschiebung beobachtet werden die vorgeschlagenen Mechanismen durch die Deuterierung bestätigt.

Welcher Mechanismus nun tatsächlich für den Ethanverlust verantwortlich ist, kann mit Blick auf die weiteren Moleküle nicht eindeutig festgelegt werden. Im Vergleich mit den Oxazinen ist das Ringsystem am Heterostickstoffatom am wahrscheinlichsten, da dies das einzige charakteristische Unterscheidungsmerkmal ist. Im Vergleich mit den weiteren in dieser Arbeit untersuchten Molekülen ist es jedoch nicht mehr so eindeutig, da von den fünf weiteren Molekülen mit Ringsystemen zwei Moleküle, Coumarin 510 und Rhodamin 101, ebenfalls eine Abspaltung von Ethan zeigen. Auch aus der Gruppe der Moleküle mit Ethylaminoseitengruppe gibt es Beispiele für einen Ethanverlust aus dieser Gruppe, so zeigen zwei von drei Molekülen, Coumarin 2 und Coumarin 500, jeweils eine Ethanabspaltung mit geringer Intensität. In Bezug auf die Struktur scheint eine Ethanabspaltung also über beide Mechanismen möglich zu sein.

Oxazin 750 zeigt wie erwartet keine Abspaltung von C_3H_8 , sodass hier ein weiterer Hinweis auf die nötige Seitengruppenkonstellation erbracht werden konnte. Auch die mögliche Abspaltung von C_3H_8 aus dem Ringsystem der Heterostickstoffgruppe konnte nicht beobachtet werden, jedoch konnten erste Hinweise auf die Fragmentierung des Xanthengerüsts an sich gewonnen werden.

7.1.6. Oxazin 4

Oxazin 4 ist im Vergleich zu Oxazin 750 deutlich kleiner und mit anderen Aminogruppen versehen. An den Seitengruppen sind die Stickstoffatome nur mit einer Ethylgruppe substituiert und in ortho-Position zum Stickstoff ist jeweils eine Methylgruppe am aromatischen System zu finden. Dementsprechend unterscheidet sich die Fragmentierung von Oxazin 4 auch deutlich von dem zuvor vorgestellten Molekül. Wie in Abbildung 7.17 dargestellt, sind bei allen Fragmentierungsmethoden unterschiedliche Abspal-

7.1. Farbstoffsysteme

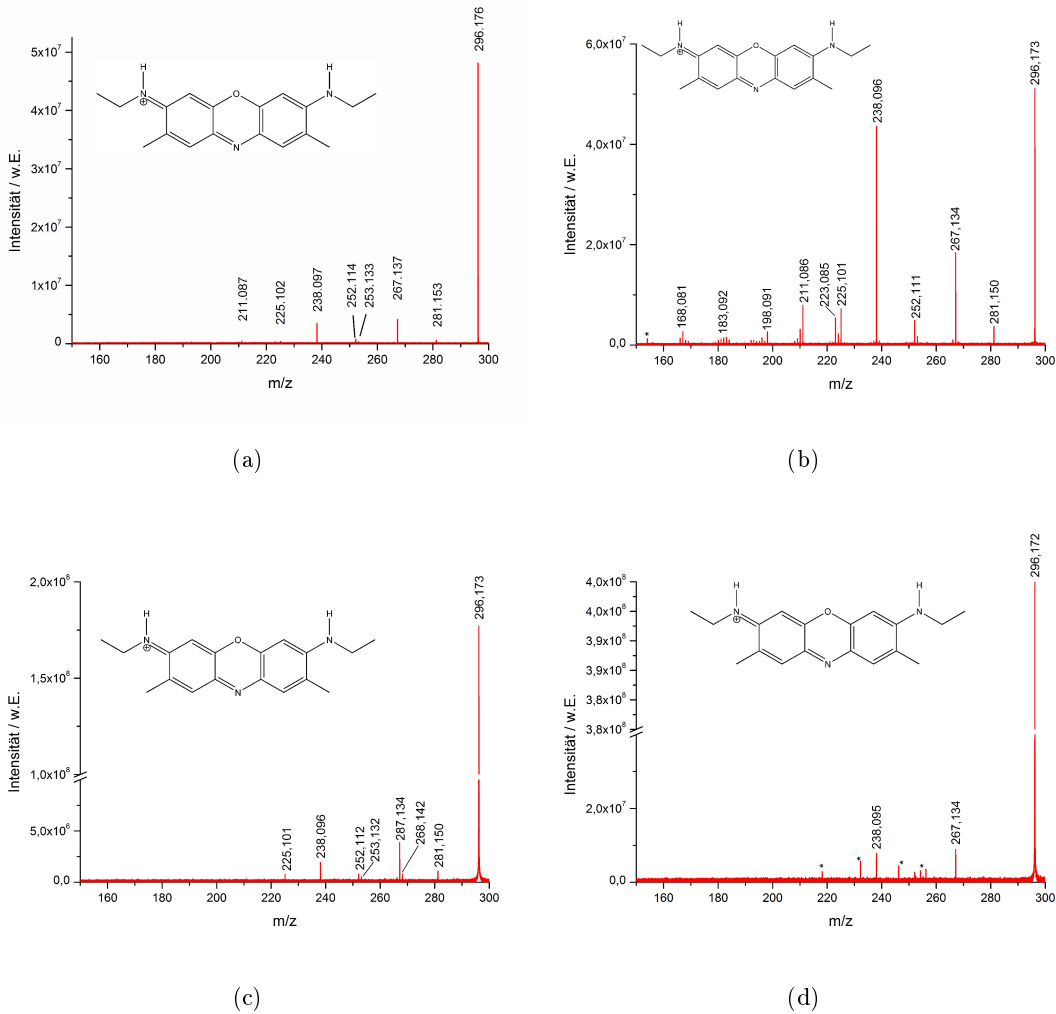


Abbildung 7.17.: Messergebnisse von Oxazin 4, Spektren der CID-Messung [160] (a) und Photodissoziation mit 532 nm (b) sowie unten mit 355 nm (c) sowie 266 nm (d).

gen zu sehen. Diese sind in in Tabelle B.33, B.31 und B.32 zusammengefasst und den entsprechenden Peaks zugeordnet.

Oxazin 4 zeigt neben dem Molekülpeak bei m/z 296,173 bei allen verwendeten Fragmentierungsmethoden die Abspaltung eines Ethylradikals bei m/z 267,134 sowie bei m/z

7.1. Farbstoffsysteme

238,095 den Verlust von C_4H_{10} . Da diese Abspaltung von Butan strukturell bedingt nicht direkt möglich ist, handelt es sich vermutlich um den zweifachen Verlust eines Ethylradikals. Dies erscheint aufgrund der zwei identischen Ethylaminoseitengruppen auch logisch. Denkbar wäre hier auch eine kombinierte Abspaltung von Ethan und Ethen wie von Boyer [160] vorgeschlagen, allerdings werden nur bei Anregung mit 532 nm entsprechende Fragmente mit sehr geringer Intensität beobachtet. Neben diesen Fragmenten sind bei Messungen mit 266 nm keine weiteren Abspaltungen zu beobachten. Durch CID Aktivierung sowie Untersuchungen mit 355 nm konnten jedoch weitere Fragmente identifiziert werden. Neben dem Verlust eines Methylradikals bei m/z 281,150, welcher in diesem Fall unerwartet ist, da ansonsten bei anderen Molekülen nur Methan als Fragment aufgetreten ist, sowie von C_3H_8 bei m/z 252,112 werden weitere stickstoffhaltige Abspaltungen beobachtet. Da das C_3H_8 -Fragment ebenfalls nicht direkt gebildet werden kann, ist die Kombination von einem Methylradikal mit einem Ethylradikal möglich, wobei der Bildungsort der Radikale zunächst unklar erscheint. Eine zweite Variante ist ein Mechanismus unter Einbeziehung der Methylseitengruppe, welche sich jeweils in ortho-Position zur Ethylaminoseitengruppe befindet. Bei diesem Mechanismus kommt es nach Abspaltung zweier Radikale zur Bildung eines Aziridinringes, welcher schon bei stickstoffhaltigen Systemen beobachtet worden ist [161]. Die Mechanismen und weitere Hinweise sind im folgenden Abschnitt von Oxazin 170 gezeigt.

Einen Hinweis auf den tatsächlich zugrunde liegenden Mechanismus kann neben dem Vergleich mit strukturell ähnlichen Molekülen die energieabhängige Messung der Fragmentierung geben. Diese ist im nachfolgenden Abschnitt genauer beschrieben.

Neben diesen reinen Alkanabspaltungen sind auch verschiedene stickstoffhaltige Fragmente zu sehen. So sind bei m/z 253,133 der Verlust von C_2H_5N , vermutlich aus einer der Ethylaminoseitengruppen sowie zwei weitere Verluste bei m/z 225,101 ($-C_4H_9N$) und m/z 211,087 ($-C_5H_{11}N$) zu beobachten. Ein möglicher Fragmentierungsmechanismus zur Bildung der stickstoffhaltigen Fragmente ist in Abbildung 7.18 dargestellt.

Der Verlust von C_2H_5N ist durch eine Umlagerung an einer der Ethylaminoseitengruppen zu erklären. Durch die Verschiebung eines Wasserstoffatoms von der Seitengruppe auf das Ringsystem wird die Aromatizität nach Verlust der Seitengruppe wiederhergestellt, sodass ein stabiles System gebildet werden kann. Die Abspaltungen von C_4H_9N und

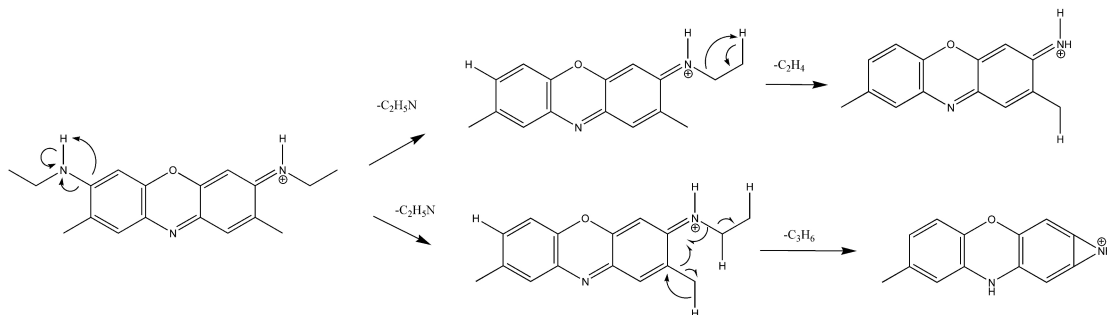


Abbildung 7.18.: Möglicher Mechanismus zur Bildung der stickstoffhaltigen Abspaltungen aus Oxazin 4.

$C_5H_{11}N$ können über eine Kombination zweier Fragmentierungen erklärt werden. Nach dem Verlust von C_2H_5N kann es zu einer weiteren Abspaltung von C_2H_4 aus der anderen Ethylaminoseitengruppe kommen, sodass formal C_4H_9N abgespalten wird. Die Bildung des $C_5H_{11}N$ -Fragmentes setzt sich ebenfalls aus dem Verlust der einen Ethylaminoseitengruppe und einer Fragmentierung an der zweiten Aminoseitengruppe zusammen. Im zweiten Schritt wird formal ein Fragment mit der Zusammensetzung C_3H_6 unter Entstehung eines Azarinringes gebildet, wobei die Methylseitengruppe an der Reaktion beteiligt sein muss.

Dieser Reaktionsweg zur Bildung des C_3H_8 -Fragmentes scheint nach Aktivierung des Moleküls im zweiten Schritt möglich zu sein, da es im Molekül keine weiteren Reaktionswege ohne Aufspaltung des aromatischen Systems gibt. Eine weitere Fragmentierung unter Beteiligung des aromatischen Systems ist bei Untersuchungen mit 532 nm zu beobachten. Das Fragment im Bereich von m/z 198,091 entspricht dem Verlust von $C_5H_{10}N_2$, also einer Kombination der Abspaltungen der beiden Ethylaminoseitengruppen sowie einer Methylgruppe unter Rearomatisierung des verbliebenen aromatischen Ringsystems. Zusätzlich sind weitere sauerstoffhaltige Fragmente bei m/z 183,092 ($-C_6H_{11}NO$) sowie bei m/z 168,081 ($-C_6H_{12}N_2O$) zu beobachten. Diese treten jeweils neben mehreren Signalen im Abstand eines Wasserstoffatoms auf. Die Beteiligung des Sauerstoffes an der Fragmentierung ist ein eindeutiges Zeichen für die Beteiligung des aromatischen Systems an der Fragmentierung sowie der Seitengruppen aufgrund des Stickstoffatoms. So ist zum Beispiel der Verlust von $C_6H_{12}N_2O$ einem Wasserverlust sowie den zweifachen Verlust von C_3H_5N aus den Seitengruppen zuzuordnen. Insgesamt sind die Hauptfragmente

7.1. Farbstoffsysteme

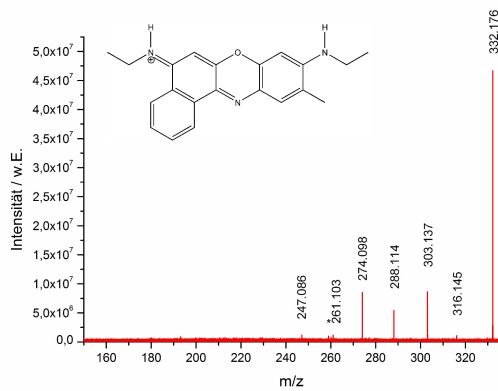
von Oxazin 4 aus den Seitengruppen bei allen Fragmentierungsmethoden zu beobachten, wobei besonders viele Fragmente aus dem Ringsystem bei Anregung mit 532 nm sichtbar werden. Auch im Fall von Oxazin 4 wurde die Deuterierung der Aminowasserstoffe sowie der Aromatenwasserstoffe durchgeführt, diese sind im Anhang unter A.26 zu finden. Die Verschiebung der Massensignale um 2 Da beziehungsweise 4 Da geben weitere Hinweise und bekräftigen die oben vorgeschlagenen Mechanismen, da die Beteiligung dieser Wasserstoffatome an der Fragmentierung ausgeschlossen werden kann.

7.1.7. Oxazin 170

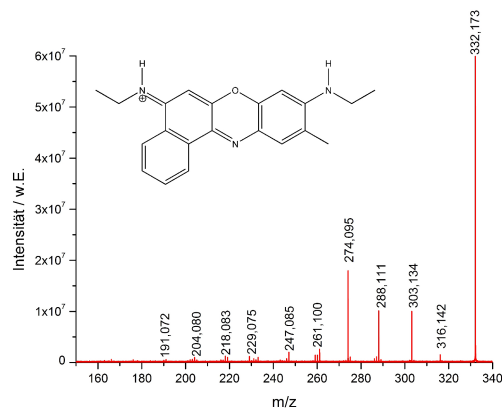
Oxazin 170 unterscheidet sich im Vergleich zu Oxazin 4 nur durch die Abwesenheit einer Methylgruppe am aromatischen System, welches an gleicher Stelle durch einen zusätzlichen Benzolring erweitert ist. Die in Abbildung 7.19 zu sehenden Fragmente sind in Tabelle B.20, B.21, B.23 und B.22 zusammengefasst und den entsprechenden Peaks zugeordnet, die auch hier bei allen Fragmentierungsmethoden aufgetreten sind. Aus der strukturellen Ähnlichkeit lässt sich auch das sehr ähnliche Fragmentspektrum im Vergleich zu Oxazin 4 erklären.

Neben den erwarteten Abspaltungen von Ethylradikalen aus der Ethylaminoseitengruppe bei m/z 303,137 sowie als doppelte Abspaltung bei m/z 274,098 (C_4H_{10}) ist auch ein Verlust von C_3H_8 bei m/z 288,114 zu erkennen. Weiter folgen stickstoffhaltige Verluste bei m/z 261,100 entsprechend C_4H_9N und bei m/z 247,085 entsprechend $C_5H_{11}N$ als Kombination verschiedener Abspaltungen aus den Seitengruppen, wie auch schon bei Oxazin 4 beobachtet. Des Weiteren ist bei m/z 316,141 der Verlust eines Methans zu beobachten. Dies ist der größte Unterschied im Vergleich zu Oxazin 4, da hier ein Methylradikal beobachtet wurde. Im Vergleich zu weiteren Molekülen mit einer Ethylaminoseitengruppe sowie einer Methylgruppe in ortho-Position ist das Auftreten des Methanfragmentes häufig zu sehen. Bei Untersuchungen mit 266 nm sowie 532 nm kommt es auch zu sauerstoffhaltigen Fragmenten wie zum Beispiel m/z 229,075 ($-C_5H_{13}NO$) oder m/z 204,080 ($-C_6H_{12}N_2O$). Diese lassen sich analog zu den bei Oxazin 4 aufgetretenen Fragmenten als Kombination verschiedener Fragmente aus den Seitengruppen mit Ringbrüchen im aromatischen System erklären. Auch hier konnten die vorgeschlagenen Mechanismen mittels Deuterierungsexperimenten bestätigt werden. Im Fall der Aminowasserstoffe wird

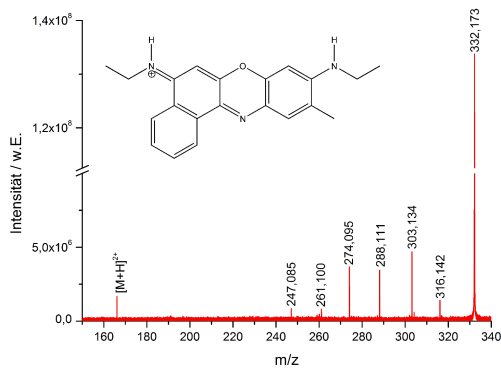
7.1. Farbstoffsysteme



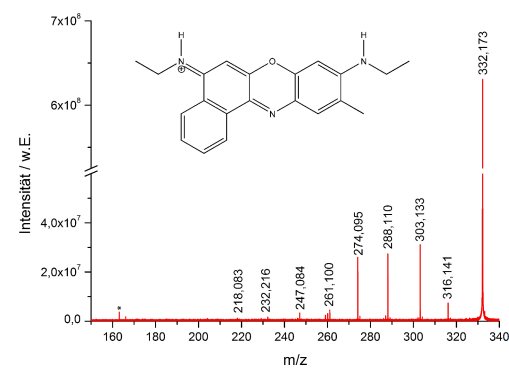
(a)



(b)



(c)



(d)

Abbildung 7.19.: Messergebnisse von Oxazin 170, Spektren der CID-Messung [160] (a) und Photodissoziation mit 532nm (b) sowie 355nm (c) und 266 nm (d).

7.2. Untersuchungen zum Mechanismus

eine Verschiebung des gesamten Fragmentierungsspektrums um 2 Da beobachtet A.25. Die Beteiligung der aromatischen Wasserstoffatome kann nicht eindeutig ausgeschlossen werden, da kein aussagekräftiges Fragmentspektrum erzeugt werden konnte.

7.2. Untersuchungen zum Mechanismus

Aufgrund der guten Fragmentintensitäten konnten an Oxazin 4 und Oxazin 170 weitere Untersuchungen zum zugrunde liegenden Fragmentierungsmechanismus durchgeführt werden. Neben Untersuchungen zur Energieabhängigkeit bei einer Wellenlänge von 532 nm konnten auch MS³-Messungen an Oxazin 170 gemacht werden. Diese werden im folgenden Abschnitt vorgestellt.

7.2.1. MS³-Untersuchungen

Mittels CID konnten MS³-Untersuchungen der Signale bei m/z 288,114 und m/z 303,137 durchgeführt werden, um weitere Hinweise auf den Mechanismus der C₃H₈-Abspaltung zu bekommen. Diese sind im Anhang unter A.19 zu finden und wurden von Boyer [160] im Rahmen einer Bachelorarbeit erstellt. Fragmente aus dem Signal bei m/z 288,114, also nachdem das Molekül C₃H₈ verloren hat, würden für ein relativ instabiles Zwischenprodukt sprechen, wohingegen Fragmente aus m/z 303,137, also nach einem Ethylradikalverlust, weitere Hinweise auf einen radikalischen Mechanismus geben könnten. Nach einem Verlust von C₃H₈ konnten neben dem Quasimolekülpeak bei m/z 288,114 keine Fragmente beobachtet werden. Das bedeutet, dass eine stabile Struktur nach einer vorhergegangenen C₃H₈-Abspaltung entstehen muss. Nach einem Ethylradikalverlust sind zwei radikalische Fragmente zu beobachten, zum einem der Verlust von einem Methylradikal bei m/z 288,114 sowie ein Ethylradikalverlust bei m/z 274,099. Ein möglicher Bildungsweg dieser Fragmente ist in Abbildung 7.20 zu sehen.

Die Abwesenheit von Fragmenten bei MS³ Untersuchungen von m/z 288,114 könnte an der Azarinstruktur liegen, welche nach Verlust eines Propans gebildet werden kann. Diese Struktur entspricht der gezeigten in Abb 7.20 unten links, welche ebenfalls nach einem

7.2. Untersuchungen zum Mechanismus

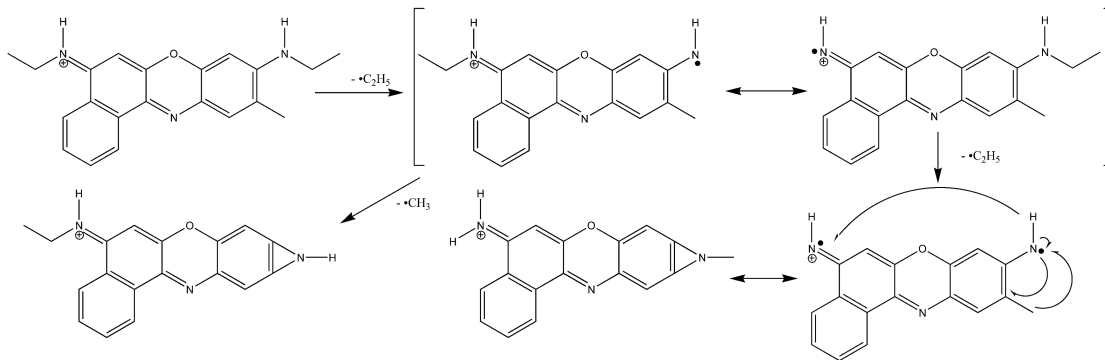


Abbildung 7.20.: Möglicher Mechanismus zur Erklärung der MS^3 - Fragmente aus Oxazin 170.

Verlust von einem Methylradikal aus m/z 303,137 entstehen kann. Ein weiterer Reaktionskanal ist der Ethylradikalverlust aus m/z 303,137, welcher strukturell bedingt nur aus der zweiten Ethylaminoseitengruppe entstammen kann. Das Vorliegen zweier Radikale an den Stickstoffseitengruppen ist jedoch unwahrscheinlich, da das Molekül so destabilisiert werden würde. Deshalb wird es wahrscheinlich zu einer Umlagerung eines Wasserstoffatoms zu einer Stickstoffseitengruppe kommen, wohingegen sich an der anderen Seite des Moleküls ein Ring unter Umlagerung der Methylgruppe bildet. Insgesamt zeigen die MS^3 -Untersuchungen, dass die Abspaltung von C_3H_8 zumindest teilweise über Radikale verläuft, sich aber dennoch eine Azarinstruktur bilden kann, welche das Molekül stabilisiert.

7.2.2. Energieabhängigkeit

Das Fragmentierungsmuster ist bei den Molekülen mit Ethylaminoseitengruppe stark abhängig von der eingestrahlten Energie. Um diese zu variieren wurde neben der Energie des Lasers auch die Bestrahlungsdauer verändert. Die Entwicklung der Signalintensitäten ist in Abbildung 7.21 am Beispiel des Oxazin 170 gezeigt. Auf der linken Seite ist unter (a) die Veränderung der Signalintensität bei unterschiedlichen Bestrahlungsdauern abgebildet. Bei einer Bestrahlungsdauer von 1 s kommt es zu 20 einzelnen Laserpulsen mit einer Pulslänge von 3-5 ns. Allerdings ist diese Anzahl nicht immer konstant, da die Synchronisation des ICR Gerätes mit dem Laser eine Schwankung zulässt (entweder 19

7.2. Untersuchungen zum Mechanismus

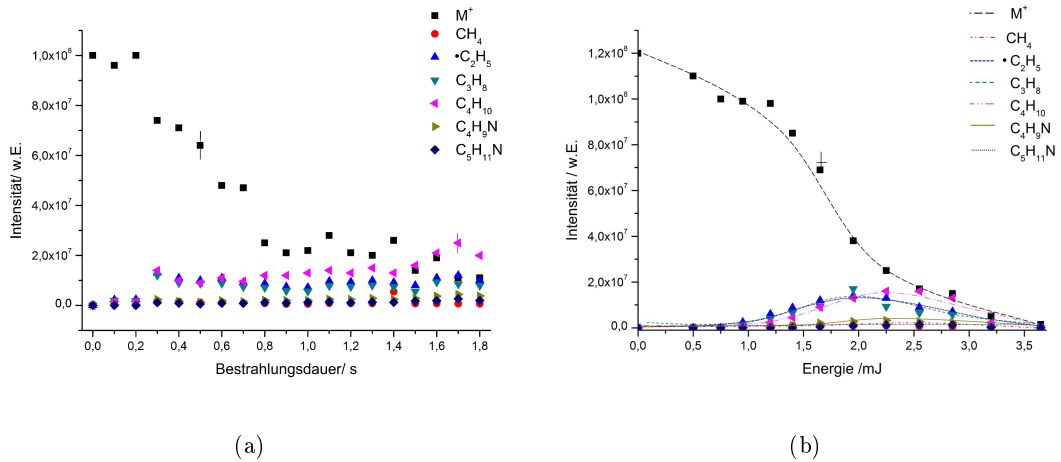


Abbildung 7.21.: Entwicklung der Signalintensitäten bei Veränderung der Bestrahlungsdauer (a) und eingestrahelter Energie (b) bei Untersuchungen an Oxazin 170.

oder 20 Einzelschüsse). Aus diesem Grund wird die Bestrahlungsdauer in Sekunden angegeben und nicht in der Anzahl der einzelnen Pulse. Bis zu einer Bestrahlungsdauer von 0,8 s nimmt die Signalintensität des Molekülpeaks stetig ab, um anschließend auf einem konstanten Level zu bleiben und bei sehr langen Bestrahlungsdauern wieder abzunehmen. Die Intensität der Fragmente nimmt bis zu einer Bestrahlungsdauer von 0,6 s zu, um dann relativ konstant zu bleiben. Da in diesem Beispiel eine mittlere Laserleistung verwendet wurde, ist die Intensität der einzelnen Fragmente zueinander nahezu konstant, sodass aus dieser Messung keine Aussage über die unterschiedlichen Fragmentierungswege getroffen werden kann. Es ist jedoch deutlich zu sehen, dass eine Verlängerung des Messintervalls über 1 s keine Verbesserung der Fragmentintensitäten bedeutet und somit nicht sinnvoll ist.

Die Veränderung der eingestrahelten Energie (b) bei einer Bestrahlungsdauer von 1 s zeigt ein deutlich differenzierteres Bild, sodass es hier möglich ist auch Aussagen über die unterschiedlichen Prozesse zu machen. Es ist ein deutlicher Abfall der Intensität des Molekülpeaks bis zu mittleren Energien von 2,5 mJ zu erkennen, danach erfolgt eine weitere Verringerung der Signalintensität. Die Intensität der Fragmente nimmt bis zu

7.2. Untersuchungen zum Mechanismus

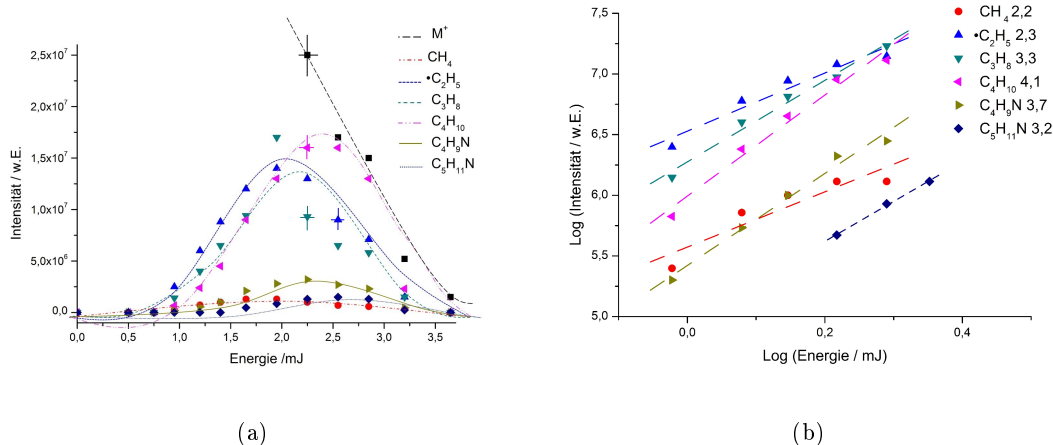


Abbildung 7.22.: Entwicklung der Fragmentintensitäten bei Veränderung der eingestrahlten Energie (a) und doppelt logarithmische Auftragung (b) bei Untersuchungen von Oxazin 170.

Energien von 2 mJ zu und anschließend wieder ab, wobei die einzelnen Intensitätsverläufe in Abbildung 7.22 nochmals vergrößert dargestellt sind. In der Übersicht ist ein weiterer Effekt zu erkennen, welcher unabhängig von den einzelnen Fragmentierungsprozessen zu beobachten ist. Bei höheren Energien nimmt die Signalintensität generell ab, bis bei sehr hohen Energien ein kompletter Signalverlust auftritt. Dies kann wie erwähnt entweder mit der Fragmentierung an sich oder mit der Beeinflussung des Systems innerhalb der ICR-Zelle zusammenhängen. In Abbildung 7.22 ist der Bereich der Fragmente nochmals vergrößert sowie eine doppelt logarithmische Auftragung der Fragmententwicklung dargestellt. Die Intensitätsentwicklung der Fragmente bei steigender Energie lässt sich in zwei Gruppen einteilen. Zum einen die Fragmente entsprechend dem Verlust von $\bullet C_2H_5$, C_3H_8 und C_4H_{10} sowie die übrigen Fragmente, da sich deren Intensitäten deutlich voneinander unterscheiden. Die Intensität dieser Gruppe nimmt bis zu Energien von 2-2,5 mJ zu, um dann wieder abzunehmen. Auffällig ist die sehr ähnliche Zunahme der Intensität, wobei das Maximum bei der C_4H_{10} Abspaltung deutlich zu höheren Energien verschoben ist. Dies ist auch nachvollziehbar, da der doppelte Radikalverlust auch mehr Energie als der einfache Radikalverlust benötigen sollte. Die Methanabspaltung ist nur wenig intensiv und vor allem bei niedrigen Energien zu beobachten, wohingegen die zu-

7.2. Untersuchungen zum Mechanismus

sammengesetzten zweifachen Abspaltungen erst bei höheren Energien intensiver werden. Der Abfall der Intensität bei höheren Energien ist auf die oben beschriebenen Faktoren zurückzuführen.

Einen weiteren Hinweis auf die nötigen Energien zur Fragmentierung liefert die doppelt logarithmische Auftragung. Die Methanabspaltung benötigt mit einer Steigung von 2,2 die wenigste Energie, wohingegen der Ethylradikalverlust mit 2,3 eine höhere Energie benötigt. Der Verlust von C_4H_{10} erfordert eine deutlich höhere Energie bei einer Steigung von 4,1, was in etwa dem doppelten Wert des Ethylradikalverlustes entspricht. Dies ist ein weiterer Hinweis auf die Zusammensetzung des C_4H_{10} Verlustes aus zwei Ethylradikalen. Die Abspaltung von C_3H_8 liegt mit einer Steigung von 3,3 energetisch zwischen diesen Prozessen. Da die Kombination eines Ethylradikals und der Methanabspaltung, die einen Nebenprodukt der Methylabspaltung sein könnte, aber eine Steigung von deutlich über 4 erwarten lässt ist dies ein weiterer Hinweis auf einen konzertierten Mechanismus an dieser Stelle. Die kombinierten stickstoffhaltigen Abspaltungen von C_4H_9N sowie $C_5H_{11}N$ haben mit Werten von 3,7 und 3,2 höhere Steigungen und benötigen demzufolge mehr Energie zur Bildung dieser Abspaltungen, wobei die hohen Werte auf eine Kombination zweier oder mehrerer Fragmente zur Bildung dieser Abspaltungen hindeuten.

Gleiche Untersuchungen wurden auch an Oxazin 4 durchgeführt. Die Entwicklung der Fragmentintensität bei veränderter Energie sowie die doppelt logarithmische Auftragung sind in Abbildung 7.23 dargestellt. Im direkten Vergleich mit den Ergebnissen der Untersuchungen an Oxazin 170 ist deutlich zu erkennen, dass die Fragmente bereits bei geringeren eingestrahltten Energien zu beobachten sind. Diese Beobachtung wird auch durch die Steigungen der doppelt logarithmischen Auftragung bestätigt, da diese im Fall von Oxazin 4 deutlich geringer sind. Die Veränderung des Moleküls an einer Seitengruppe führt also zu einer deutlichen Verschiebung der Energetik innerhalb der Fragmentierung, auch wenn die beobachteten Hauptprozesse an sich sehr ähnlich und somit zu vergleichen sind. Die relevanten Hauptprozesse sollten ähnlich sein, was sich auch durch die beobachteten Abspaltungen bestätigt. Allerdings können aufgrund der veränderten Seitengruppen deutlich komplexere Nebenreaktionen stattfinden, sodass die Fragmentierung hier insgesamt schwierig zu erfassen ist. Bei zunehmender Energie ist ein deutlicher Anstieg der Intensität der Methylabspaltung, des C_3H_8 -Verlustes sowie noch intensiver der Ethylradikalabspaltung zu beobachten. Die Prozesse erreichen bei etwa 0,7 mJ ein Maximum, um

7.2. Untersuchungen zum Mechanismus

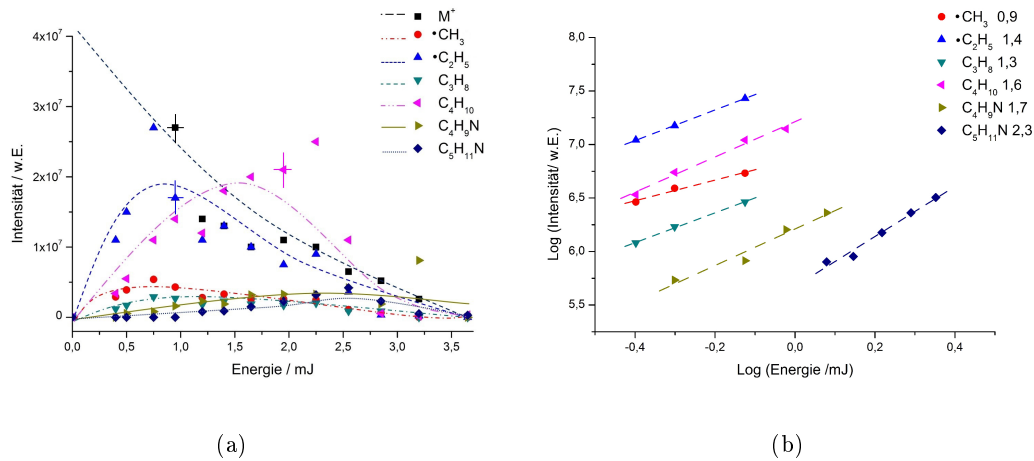


Abbildung 7.23.: Entwicklung der Fragmentintensitäten bei Veränderung der eingestrahelten Energie (a) und doppelt logarithmische Auftragung (b) bei Messungen an Oxazin 4.

dann bei höheren Energien an Intensität zu verlieren. Der doppelte Ethylradikalverlust hingegen nimmt an Intensität langsamer zu, um bei 1,5 mJ ein Maximum zu erreichen. Bei den größeren Fragmenten entsprechend der Kombination mindestens zweier einzelner Verluste ist eine langsame Intensitätszunahme zu beobachten, sodass hier erst bei hohen Energien im Bereich von 2,5 mJ ein Maximalwert erreicht wird. Die doppelt logarithmische Auftragung zeigt im Vergleich zu Oxazin 170 vergleichbare Beobachtungen bei insgesamt aber deutlich niedrigeren Steigungswerten. Der Methylradikalverlust hat mit 0,9 die kleinste Steigung, wohingegen die Ethylradikalabspaltung mit 1,4 sowie der C_3H_8 -Verlust mit 1,39 größere Steigungen aufweisen. Der doppelte Ethylradikalverlust mit 1,6 sowie die kombinierten größeren stickstoffhaltigen Fragmente haben mit 1,7 beziehungsweise 2,3 die höchsten Steigungen und benötigen somit auch am meisten Energie für die Bildung dieser Fragmente. Das bedeutet im Hinblick auf die zugrunde liegenden Mechanismen eine Bestätigung der vorgeschlagenen Reaktionsverläufe, insbesondere die Zusammensetzung des C_4H_{10} Fragmentes aus zwei einzelnen Ethylradikalabspaltungen wird durch die Ergebnisse der energieabhängigen Untersuchungen bestätigt.

7.2. Untersuchungen zum Mechanismus

7.2.3. DFT-Rechnungen

Um weitere Informationen zu den untersuchten Fragmentierungsreaktionen zu erhalten, wurden DFT-Rechnungen für die beobachteten Hauptverluste durchgeführt. Hierbei wurden nur Reaktionskanäle berücksichtigt, die durch die im Experiment beobachteten Fragmente möglich sind. Aufgrund der Komplexität des Moleküls können weitere Reaktionswege ablaufen ohne im Experiment sichtbar zu sein, sodass wahrscheinlich nicht alle Reaktionswege durch die theoretischen Rechnungen erfasst werden. Dennoch können die berechneten Energien Hinweise auf die ablaufenden Mechanismen geben. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.24 und 7.25, wo die verschiedenen Reaktionen in unterschiedlichen Farben markiert sind, zu finden.

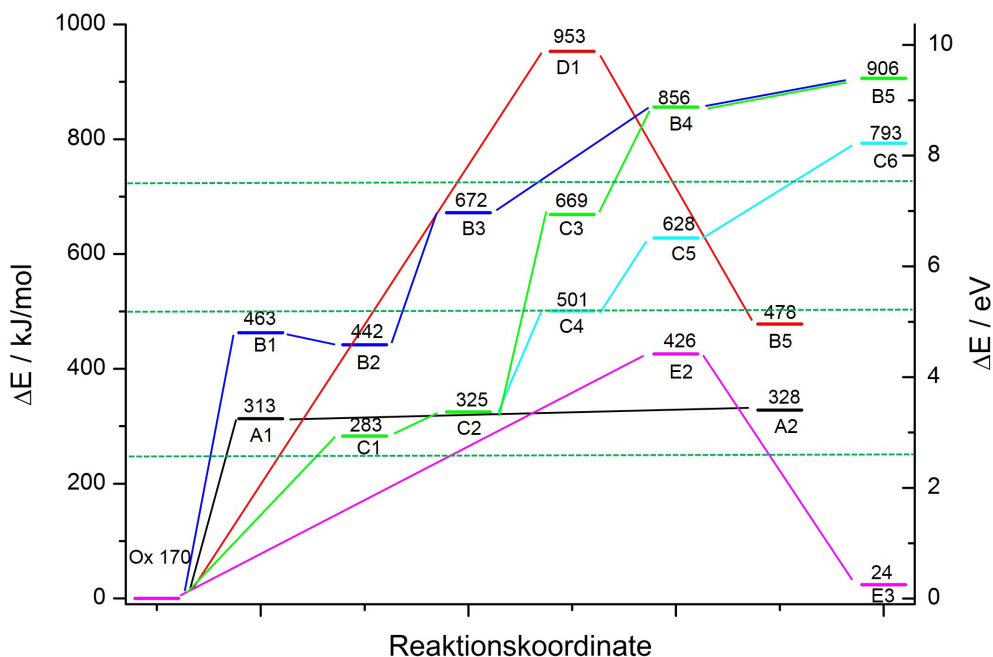


Abbildung 7.24.: Potentielle Energien der vorgeschlagenen Reaktionszwischenprodukte die zu den beobachteten Fragmentierungsprodukten aus Oxazin 170 führen können.

7.2. Untersuchungen zum Mechanismus

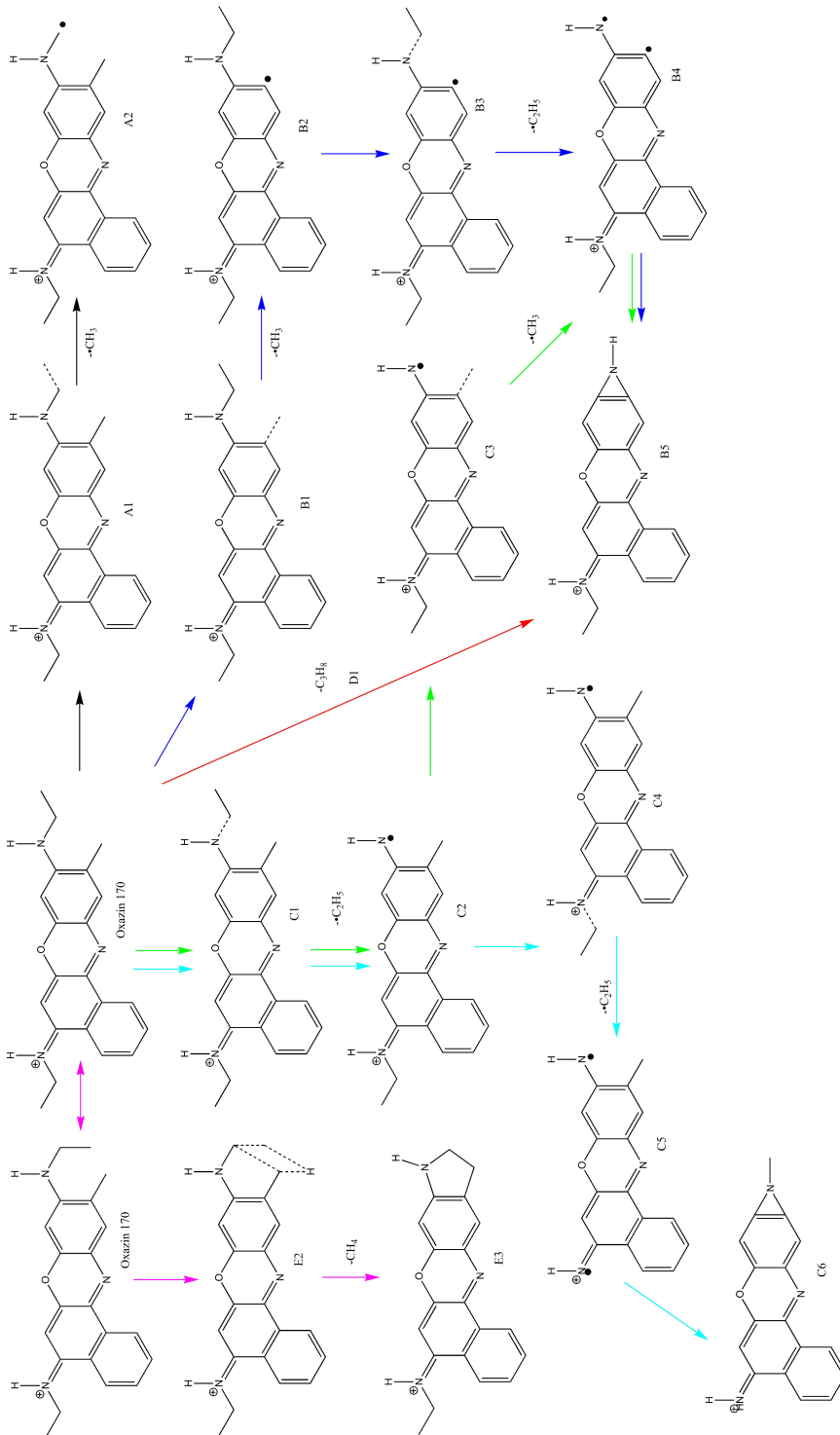


Abbildung 7.25.: Verschiedenen Reaktionswege der beobachteten Reaktionszwischenprodukte aus Oxazin 170.

7.2. Untersuchungen zum Mechanismus

Aufgrund der Komplexität der Fragmentierung und der teilweise unklaren Reaktionsverläufe wurden hier nur die reinen Alkanfragmente beachtet und die ebenfalls auftretenden stickstoffhaltigen Fragmente nicht berücksichtigt. Die grünen horizontalen Linien zeigen die jeweilige Energie, welche durch die Aufnahme eines oder mehrerer Photonen bei Verwendung von 532 nm erreicht wird und somit zur Fragmentierung in die entsprechenden Fragmente führt. Hierbei ist der CH_4 -Verlust über einen konzertierten Reaktionsverlauf ohne Beteiligung von Radikalen in Pink dargestellt. Der Übergangszustand liegt bei einer Energie von 426 kJ/mol und ist somit energetisch deutlich höher als das Reaktionsprodukt mit 24 kJ/mol. Das bedeutet, dass nach den theoretischen Berechnungen die Aufnahme von zwei Photonen zur Bildung dieses Fragmentes notwendig ist, da ein einzelnes Photon nur eine Energie von 224 kJ/mol aufweist. Im Fragmentierungsspektrum ist weiterhin ein einfacher Ethylradikalverlust als deutlich intensiveres Fragment zu erkennen. Dieser ist in grün dargestellt. Die theoretischen Rechnungen zeigen, dass dieses Fragment, welches durch einen Bindungsbruch der N-C-Bindung entsteht, einen Übergangszustand (C1) mit einer Energie von 283 kJ/mol aufweist. Da das entstehende Produkt (C2) mit 325 kJ/mol eine höhere interne Energie hat, liegt hier kein echter Übergangszustand vor, da keine Energiebarriere überwunden werden muss. Das Fehlen dieser Barriere ist ebenfalls eine Erklärung für die höhere Intensität des Ethylradikalverlustes im Experiment. Aus dem Ethylradikalverlust entsteht in einem nachfolgenden Prozess wahrscheinlich auch die C_4H_{10} -Abspaltung (blau) durch einen zweiten Ethylradikalverlust, da diese Abspaltung nicht in einem einzelnen Schritt aus dem Molekül gebildet werden kann. Darauf deutet auch die Verschiebung des C_4H_{10} -Verlustes zu höheren Energien hin (vgl. Abbildung 7.22). Auch hier zeigt sich bei den theoretischen Berechnungen, dass der Übergangszustand mit 501 kJ/mol tiefer liegt als das entstehende Produkt (C5) mit 628 kJ/mol, wobei hier zunächst ein Diradikal gebildet wird. Wahrscheinlich ist diese Struktur jedoch nicht stabil und es kommt zur Ausbildung eines Azarinringes, sodass ein Endprodukt mit einer Energie von 793 kJ/mol entsteht. Zwar ist die Energie dieses Produktes im Vergleich zu den übrigen beobachteten Fragmenten relativ hoch, jedoch gibt es keine thermodynamische Energiebarriere, welche zur Bildung überwunden werden muss. Insgesamt werden für die Bildung des C_4H_{10} -Fragmentes mindestens vier Photonen benötigt. Dieser Wert konnte auch durch die experimentellen Daten bestätigt werden.

7.2. Untersuchungen zum Mechanismus

Als weiteres intensives Signal wurde der Verlust von C_3H_8 beobachtet. Für dieses Fragment gibt es verschiedene Bildungswege, wobei bisher unklar ist welcher der im Experiment vorherrschende ist. Eine Möglichkeit ist die Bildung eines Propanverlustes (rot) über einen konzertierten Übergangszustand (D1) mit einer Energie von 953 kJ/mol. Unter Ausbildung eines Azarinringes kann es dann zur Bildung des Produktes (B5) mit 478 kJ/mol kommen. Bei Angabe dieses Wertes wurde von der Bildung eines Propanmoleküls ausgegangen, im Fall der Abspaltung zweier Radikale würde die Energie mit 906 kJ/mol deutlich höher sein. In beiden Fällen ist jedoch eine Energiebarriere zu überwinden, sodass zunächst die Energie des Übergangszustandes aufgebracht werden muss um die entsprechenden Fragmente zu beobachten. Im Experiment wurde für den C_3H_8 -Verlust eine benötigte Photonenzahl von vier ermittelt, sodass hier theoretisch genug Energie zur Bildung über diesen Reaktionsweg vorhanden ist.

Die C_3H_8 -Abspaltung kann auch über einen zweistufigen radikalischen Reaktionsweg erfolgen, wobei die Reihenfolge des Ethyl- und Methyl-Radikals vertauscht sein kann, sodass hier mehrere Reaktionswege möglich sind. Ein denkbarer Reaktionsweg kann aus dem beobachteten Ethylradikalverlust als Nebenreaktion gebildet werden (grün). Hierbei wird aus dem Produkt nach Ethylradikalverlust (C2) ein Methylradikal aus der Methylgruppe am aromatischen System durch einen Bindungsbruch der C-C Bindung abgespalten, sodass über einen Übergangszustand (C3) mit einer Energie von 669 kJ/mol ein Diradikal (B4) mit 856 kJ/mol gebildet wird. Auch hier kann es anschließend zur Stabilisierung des entstehenden Moleküls zur Ausbildung eines Azarinringes kommen, sodass ein Produkt mit einer Energie von 906 kJ/mol (B5) entsteht. In diesem Bildungsweg wäre demzufolge keine Energiebarriere zu überwinden, da alle Übergangszustände energetisch unterhalb der entstehenden Produkte liegen. Um eine Energie von 906 kJ/mol aufzubringen sind auch hier vier Photonen notwendig, sodass anhand des Vergleiches der theoretischen Rechnungen mit dem Experiment keiner von beiden Wegen ausgeschlossen werden kann.

Ein dritter Bildungsweg zum Verlust von C_3H_8 kann mit der Abspaltung eines Methylradikals beginnen. Denkbar ist diese Abspaltung sowohl aus der Ethylaminoseitengruppe als auch aus der Methylgruppe am aromatischen System. Der Verlust aus der Aminoseitengruppe über einen Bindungsbruch der C-C Bindung (schwarz) hat einen Übergangszustand (A1) mit 313 kJ/mol und liegt somit energetisch niedriger als das entstehende

7.3. Größeneinfluss

Produkt (A2) mit 328 kJ/mol. Die Bildung über den Verlust der Methylgruppe am Ring (dunkelblau) hat mit einer Energie von 463 kJ/mol einen Übergangszustand der energetisch über dem gebildeten Produkt mit 442 kJ/mol liegt. Wenn nur die Energien der berechneten Produkte in Betracht gezogen werden, ist eine Abspaltung der Ethylgruppe am Ring energetisch ungünstiger und somit benachteiligt. Diese Beobachtung ist wahrscheinlich durch die Stabilisierung des Radikals zu erklären. Im Fall von (B2) ist das Radikal nicht durch das aromatische System stabilisiert, da es sich nicht wie das π -System des aromatischen Systems ober- und unterhalb der aromatischen Ebene befindet sondern im σ -Orbital des Kohlenstoffatoms. Wenn sich das Radikal aber in der Aminoseitengruppe (A2) befindet findet eine Erweiterung des aromatischen Systems statt, sodass diese Struktur energetisch begünstigt wird. Im Experiment wird eine Abspaltung aus der Aminoseitengruppe nicht als Primärfragment beobachtet, sodass vermutlich kinetische Gründe, die bei den theoretischen Rechnungen nicht berücksichtigt werden, eine entscheidende Rolle spielen. Bis hier ist ein Reaktionsverlauf über B1 und B2 wahrscheinlicher. Von hier kann durch eine anschließende Ethylradikalabspaltung (B3) mit einer Energie von 672 kJ/mol ebenfalls das Diradikal (B4) mit 856 kJ/mol entstehen, welches wie auch bei der Reaktion in umgekehrter Reihenfolge in eine Azarinstruktur mit 903 kJ/mol umgelagert werden kann. Aufgrund der theoretischen Rechnungen kann kein Bildungsweg des C_3H_8 -Fragmentes ausgeschlossen werden. Die vorgeschlagenen Azarinstrukturen B5 und C6 haben beide eine höhere Energie als die Diradikale. Diese Strukturen können also nur bei ausreichender Energie gebildet werden, da ansonsten nur die energetisch günstigere Diradikalstruktur erreicht werden kann. Wahrscheinlich wird hier aus kinetischen Gründen trotzdem die Azarinstruktur und somit die thermodynamisch ungünstigere Struktur gebildet. Das kann mithilfe der DFT-Rechnungen jedoch nicht bestätigt werden.

7.3. Größeneinfluss

Bei den Untersuchungen an den vorgestellten Molekülen sind verschiedene Einflüsse auf die Fragmentierung aufgetreten, die im Hinblick auf eine Generalisierung der Fragmentierung zur Vorhersage der Fragmente bei unbekanntem Molekülen eine Rolle spielen können. In Abbildung 7.26 sind die aufgetretenen Hauptfragmente bei den untersuchten Molekü-

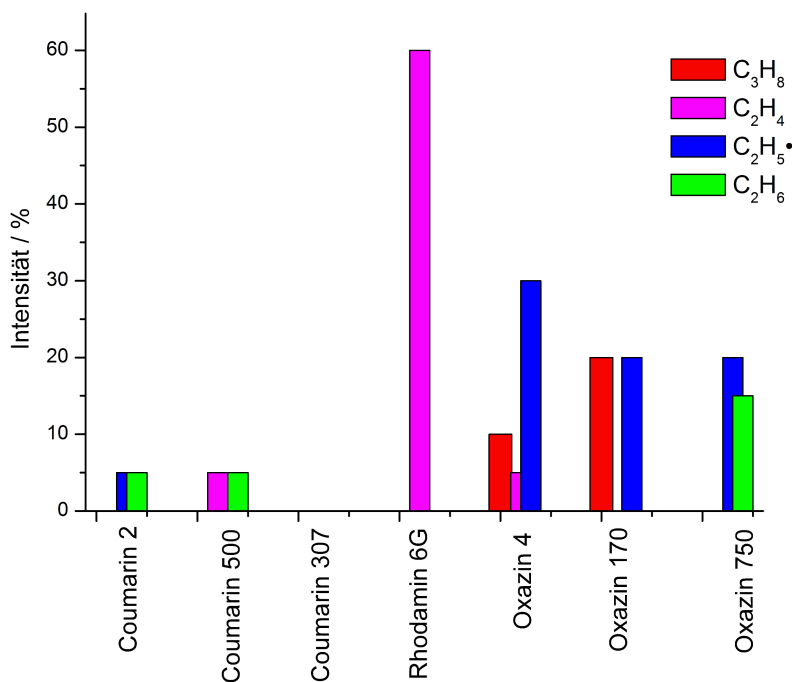


Abbildung 7.26.: Auftragung der relativen Fragmentintensität in % der aufgetretenen Hauptfragmente in Abhängigkeit von der Größe des untersuchten Moleküle.

len in Abhängigkeit der Größe des Moleküls abgebildet, angefangen bei dem kleinsten mit Coumarin 2 bis hin zu Oxazin 750 als größtes Molekül. Es ist deutlich sichtbar, dass sich das Fragmentierungsmuster der einzelnen Moleküle voneinander unterscheidet, wobei ein direkter Größeneinfluss nicht in allen Fällen sichtbar ist. Die Abspaltung von C_3H_8 (rot) ist nur bei Oxazin 4 und Oxazin 170 beobachtet worden, bei kleineren Molekülen wie den Coumarinen jedoch nicht aufgetreten. Bei Oxazin 750 ist sie aufgrund der veränderten Seitengruppen auch nicht erwartet worden, sodass hier eine Tendenz in der Größenabhängigkeit zu beobachten ist. Durch die erweiterten aromatischen Systeme kommt es auch zu einem häufigeren Auftreten von radikalischen Fragmenten, dies kann an einer besseren Stabilisierung der Intermediate oder an der Delokalisierung der positiven Ladung über einen größeren Molekülbereich liegen. In beiden Fällen muss es zu

7.4. Zusammenfassung

einer Veränderung der kinetischen Prozesse kommen, da ansonsten die Radikale nicht in einer so hohen Intensität zu beobachten sein würden.

Der Vergleich der aufgetretenen Fragmente liefert noch weitere Hinweise auf die Fragmentierung der einzelnen Moleküle. Obwohl sich Oxazin 4 und Rhodamin 6G in Bezug auf die Aminoseitengruppen nicht unterscheiden, zeigt Rhodamin 6G ein deutlich anderes Fragmentierungsmuster mit einem dominierenden Ethenverlust. Das deutet hier auf einen Ethenverlust aus der Estergruppe des Moleküls hin, sodass die Aminoseitengruppen nicht am ersten Fragmentierungsschritt teilnehmen und somit die Unterschiede im Fragmentierungsmuster zu erklären sind. Diese Beobachtung deckt sich auch mit den Arbeiten anderer Arbeitsgruppen zur Fragmentierung von Rhodamin 6G [91].

Am Vergleich der Coumarine wird weiterhin deutlich, dass eine leichte Modifikation am Molekül (z.B. $\bullet\text{CF}_3$ oder $\bullet\text{CH}_3$) die Fragmentierung direkt beeinflusst, sodass neben der C_2H_6 -Abspaltung im Fall von Coumarin 2 der Verlust von $\bullet\text{C}_2\text{H}_5$ und bei Coumarin 500 der Verlust von C_2H_4 auftritt. Möglicherweise kommt es hier durch den -I-Effekt der $\bullet\text{CF}_3$ -Gruppe zu einer Veränderung der Molekülstabilität oder zu einer Veränderung der Ladungsposition am Molekül durch das zusätzlich aufgenommene Proton.

7.4. Zusammenfassung

Insgesamt konnte mit den Untersuchungen an Molekülen mit Ethylaminoseitengruppe gezeigt werden, dass die Beobachtung einer C_3H_8 -Abspaltung nur in Kombination mit einer Methylgruppe am aromatischen System möglich ist. Dies konnte durch Vergleiche mit Molekülen ohne Methylgruppe (Oxazin 750, Coumarin 307) bestätigt werden, da in diesen Fällen kein C_3H_8 -Verlust aufgetreten ist. Des Weiteren ist die Beobachtung von C_3H_8 als Fragment auch von der Größe des Moleküls abhängig, da bei den Coumarinen 2 und 500 trotz benachbarter Methylgruppe keine derartige Abspaltung zu beobachten ist. Dies deutet auf eine notwendige Stabilisierung durch ein größeres aromatisches System hin, welches hierdurch den Verlust von C_3H_8 ermöglicht. Um weitere Hinweise auf die zugrunde liegende Fragmentierungsreaktion und die Zusammensetzung der C_3H_8 -Abspaltung zu bekommen wurden energieabhängige Untersuchungen und theoretische Rechnungen an den Oxazinen als Referenzsystem durchgeführt. Die

kinetischen Untersuchungen zeigen eindeutig, dass die Abspaltung von C_3H_8 in einem Zusammenhang mit dem $\bullet C_2H_5$ steht, da bei beiden Oxazinen die Fragmentintensitäten sehr ähnliche Verläufe in Abhängigkeit von der Energie zeigen. Das deutet auf einen Bildungsweg über einen radikalischen Mechanismus hin, sodass sich zumindest ein Teil der C_3H_8 -Abspaltung aus einem Ethyl- und einem Methylradikal zusammensetzt. Das konnte durch MS^3 -Untersuchungen bestätigt werden. Weiterhin konnten durch Deuterierungsexperimente die Teilnahme von Wasserstoffen des aromatischen Systems als auch des Wasserstoffes am Stickstoff der Ethylaminoseitengruppe ausgeschlossen werden. Die theoretischen Rechnungen am Oxazin 170 zeigen außerdem, dass die C_3H_8 -Abspaltung energetisch ungünstiger als der einfache Ethylradikalverlust wie auch der doppelte Ethylradikalverlust ist. Das wird durch die Intensitätsverteilung im Experiment bestätigt, da hier die Radikalverluste intensiver im Spektrum auftreten als der C_3H_8 -Verlust. Der Bildungsweg über einen konzertierten Mechanismus weist eine hohe Energiebarriere auf und ist im Fall des Oxazins 170 deshalb als unwahrscheinlich anzusehen.

Für die beobachteten Fragmente C_3H_8 und C_4H_{10} wurde die Bildung von Azarinstrukturen vorgeschlagen, da so die gebildeten Diradikale stabilisiert werden können. Diese Azarinstrukturen konnten durch die theoretischen Rechnungen nicht bestätigt werden, da sie energetisch ungünstiger als die Diradikalstrukturen sind. Da hier nur thermodynamische Faktoren berücksichtigt werden kann es aufgrund der Kinetik jedoch trotzdem zur Ausbildung der Azarinstrukturen kommen. Einen weiteren Hinweis liefert hier die Literatur, da die Beobachtung von Diradikalen bisher nicht publiziert worden ist und deren Auftreten auch sehr unwahrscheinlich ist. Über den Vergleich der Fragmentierungsmuster der einzelnen Moleküle konnten des weiteren Aussagen zur Zuordnung der Abspaltungen sowie der Ladungsposition im Fall der Coumarine gemacht werden, wodurch eine Generalisierung und Übertragung der Ergebnisse auf andere Moleküle zur Vorhersage der Fragmente möglich ist.

7.4. Zusammenfassung

8. Fragmentierung der Diethylaminoseitengruppe

Nachdem durch die Untersuchungen an der Dimethylaminoseitengruppe sowie an der Ethylaminoseitengruppe verschiedene Hinweise zum Fragmentierungsverhalten der kleineren Seitengruppen gewonnen werden konnten, wird im folgenden Kapitel die ursprüngliche Fragestellung, die Fragmentierung der Diethylaminoseitengruppe, untersucht. Die grundsätzliche Idee zur Bildung der C_3H_8 -Abspaltung, die in den meisten Fällen die Hauptabspaltung aus dieser Seitengruppe ist, wurde von Peters [1] entweder über einen zweistufigen radikalischen Mechanismus oder über einen konzertierten Reaktionsweg vorgeschlagen. Beide Reaktionswege sind in Abbildung 8.1 am Beispiel des Coumarin 1 dargestellt. Durch die Komplexität der Seitengruppe gibt es diverse weitere Möglichkeiten zur Bildung der C_3H_8 -Abspaltung.

Als einfaches Beispiel muss der radikalische Mechanismus nicht unbedingt mit der Ethylradikalabspaltung beginnen, sondern kann auch in der umgekehrten Reihenfolge ablaufen. Daneben sind die beobachteten Hauptfragmente aus der Ethylaminoseitengruppe als Zwischenprodukte denkbar, sodass die C_3H_8 -Abspaltung aus einer Kombination von Ethen- und Methan-Abspaltung gebildet werden kann.

Um Hinweise auf diese verschiedenen Bildungsmöglichkeiten der Abspaltung von C_3H_8 zu bekommen wurden verschiedene Moleküle mit der Diethylaminoseitengruppe untersucht, sodass neben der Größenabhängigkeit auch der Einfluss der Ladungsposition sowie verschiedener weiterer Substituenten ermittelt werden konnte. Im folgenden Abschnitt werden zunächst die experimentellen Ergebnisse vorgestellt und anschließend mit den theoretischen Rechnungen verglichen.

8.1. Farbstoffe mit Diethylaminoseitengruppe

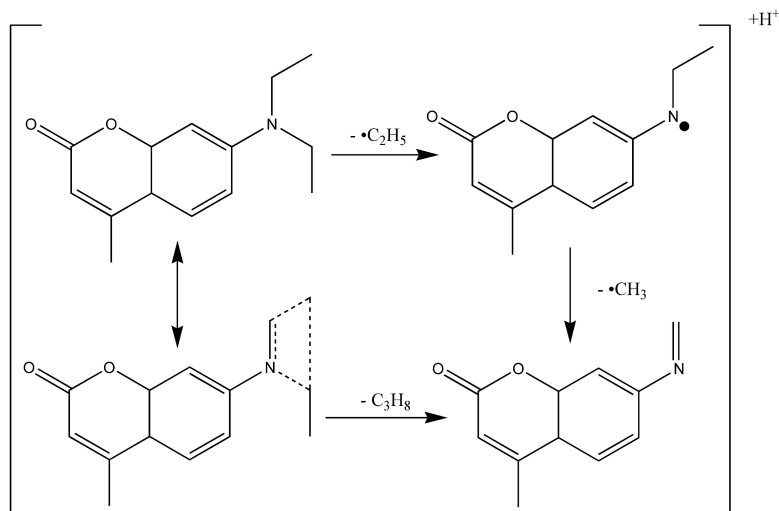


Abbildung 8.1.: Zwei mögliche Reaktionswege zur Bildung der beobachteten C_3H_8 -Abspaltung aus der Diethylaminoseitengruppe am Beispiel von Coumarin 1. Das Fragment kann entweder über einen konzertierten Mechanismus oder über eine zweifache Radikalabspaltung gebildet werden.

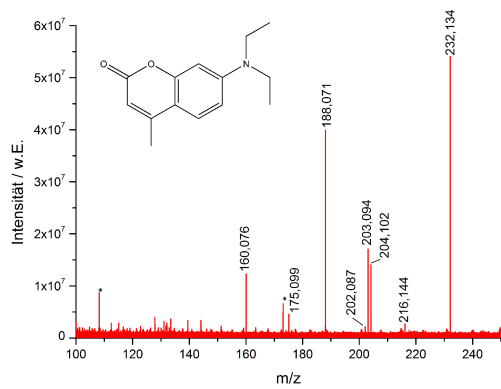
8.1. Farbstoffe mit Diethylaminoseitengruppe

8.1.1. Coumarin 1

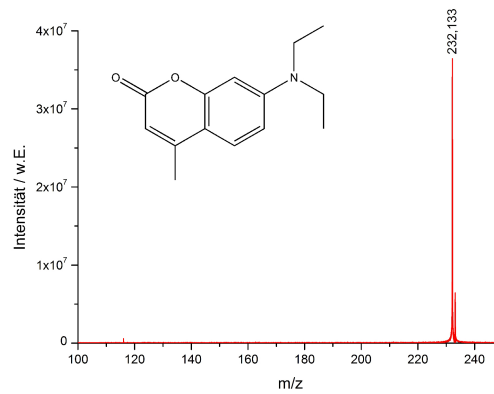
In Abbildung 8.2 sind die Ergebnisse der Fragmentierung von Coumarin 1 dargestellt. Coumarin 1 beinhaltet neben dem Coumarinringgerüst eine Diethylaminoseitengruppe sowie eine Methangruppe in *meta*-Position zur Ketofunktion des Heterozyklus.

Dieses Coumarin zeigte bei CID-Untersuchungen sowie Bestrahlung mit 266 nm Fragmente neben dem Molekülpeak bei m/z 232,134. Die entsprechenden Abspaltungen sind in Tabelle B.36 zusammengefasst und den jeweiligen Signalen zugeordnet. Das CID-Spektrum von Coumarin 1 zeigt vor allem Fragmente aus dem Bereich der Diethylaminoseitengruppe. Das Fragmentspektrum wird von einem Peak bei m/z 188,071 dominiert. Diese Abspaltung entspricht dem Verlust von C_3H_8 und ist durch die Untersuchungen an Rhodamin B zu erwarten gewesen.

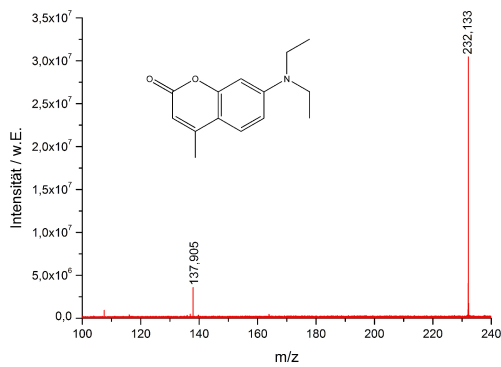
8.1. Farbstoffe mit Diethylaminoseitengruppe



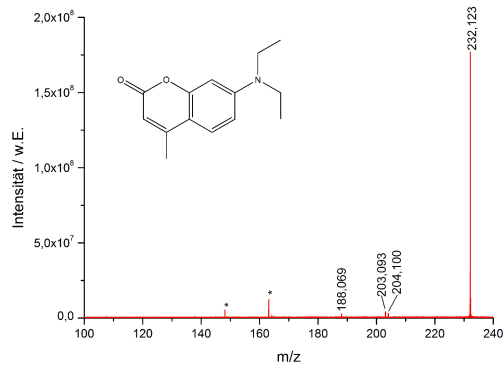
(a)



(b)



(c)



(d)

Abbildung 8.2.: Messergebnisse von Coumarin 1, Spektren der CID-Messung (a) und Photodissoziation mit 532 nm (b) sowie unten mit 355 nm (c) und 266 nm (d).

8.1. Farbstoffe mit Diethylaminoseitengruppe

Neben diesem Verlust treten weitere kleinere Verluste auf. Bei m/z 204,102, 203,094 und 202,067 treten drei Fragmente mit dem jeweiligen Abstand eines Wasserstoffatoms auf. Diese Fragmente entsprechen dem Verlust von C_2H_4 , $\bullet C_2H_5$ und C_2H_6 . Im Spektrum ist ebenfalls der Verlust von CH_4 bei m/z 216,144 zu erkennen. Das Auftreten dieser kleinen Fragmente kann weitere Hinweise auf den grundlegenden Fragmentierungsmechanismus der Diethylaminoseitengruppe geben. Neben den Verlusten der Alkanmoleküle ist besonders das Vorkommen eines radikalischen Fragmentes ($\bullet C_2H_5$) ungewöhnlich, da dieses gegen die Even-Electron-Rule [18] verstößt. Zusätzlich sind zwei Abspaltungen von größeren Molekülteilen zu beobachten, zum einen der radikalische Verlust der kompletten Diethylamino-Seitengruppe bei m/z 160,076 sowie ein Fragment bei m/z 175,099. Rechnerisch entspricht dieses Signal einem Verlust von C_3H_5O , möglicherweise ein kom-

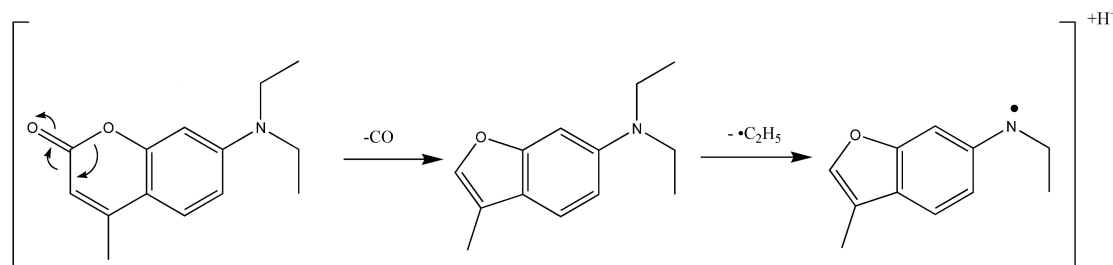


Abbildung 8.3.: Möglicher zweistufiger Mechanismus zur Bildung des C_3H_5O -Verlustes, zunächst Abspaltung von CO aus der Seitengruppe und anschließende Abspaltung eines Ethylradikals. Der erste Fragmentierungsschritt wurde von [162] und [163] ebenfalls für andere Coumarine vorgeschlagen.

biniertes Verlust von CO und $\bullet C_2H_5$ wie in Abbildung 8.3 dargestellt.

Über einen zyklischen Übergangszustand kann CO aus der Seitengruppe abgespalten werden, der radikalische Ethylverlust aus der Diethylaminoseitengruppe läuft über eine homolytische Bindungsspaltung. Der zeitliche Verlauf kann auch anders herum ablaufen, wobei der radikalische Bindungsbruch vermutlich deutlich schneller abläuft als die Umlagerungsreaktion. Das kann auch eine Begründung für die seltene Beobachtung des CO-Verlustes sein, da durch die folgende schnelle Radikalabspaltung nur der kombinierte Verlust sichtbar wird. Die Abspaltung eines Sauerstoffes ist erstaunlich, da dazu der Heterocyclus aufgebrochen werden muss und die erwartete Abspaltung von CO_2 nicht beobachtet wird. Möglicherweise führen die Ausbildung des Fünfringes und die Bildung

8.1. Farbstoffe mit Diethylaminoseitengruppe

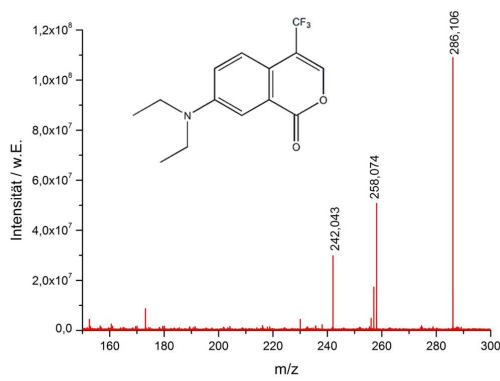
eines erweiterten durchkonjugierten Systems zur Stabilisierung, sodass dieser Mechanismus einer CO₂-Abspaltung vorgezogen wird. Eine weitere Möglichkeit ist die Destabilisierung des Systems durch die Fragmentierung an der Diethylaminoseitengruppe, sodass der CO-Verlust erst durch die Instabilität des Systems ermöglicht wird. Da die Fragmentierung an der Seitengruppe immer zu beobachten ist und nicht zwangsläufig von einem CO-Fragment, begleitet wird ist dieser Zusammenhang nicht zwingend zu belegen.

8.1.2. Coumarin 152A

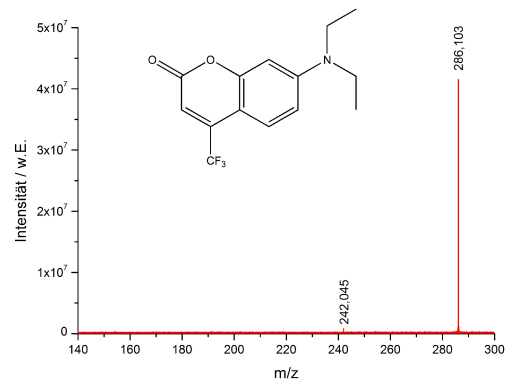
Im direkten Vergleich zu Coumarin 1 zeigt Coumarin 152A, das sich nur durch den Austausch der Methylgruppe gegen eine Trifluorkohlenstoffgruppe unterscheidet, ein anderes Fragmentierungsmuster, was nur durch den Einfluss dieser Seitengruppe hervorgerufen werden kann. Fragmente von Coumarin 152A konnten sowohl bei CID als auch bei VisPD Messungen beobachtet werden, die UVPD Messungen führten zu keinen Fragmentbeobachtungen. Die Messegebnisse sind in Abbildung 8.4 zu sehen und die einzelnen Abspaltungen in Tabelle B.38 und B.39 zusammengefasst und den jeweiligen Signalen zugeordnet.

Die Messergebnisse zeigen neben dem Molekülpeak bei m/z 286,106 unterschiedliche Fragmente. Bei VisPD-Untersuchungen ist nur ein Fragment bei m/z 242,045, entsprechend dem Verlust von C₃H₈, zu sehen. Dieses Fragment tritt auch bei den CID-Untersuchungen sowie bei 266 nm neben weiteren Fragmenten auf, wobei diese Hauptabspaltung hier deutlich weniger intensiv zu erkennen ist. Dieses Fragmente bei m/z 258,074, 257,067 und 256,059 entsprechen dem schon bei Coumarin 1 beobachteten Verlust von C₂H₄, •C₂H₅ und C₂H₆ aus dem Molekülpeak. Im Vergleich zu Coumarin 1 treten jedoch keine größeren Abspaltungen wie der Verlust der Seitenkette oder Ringbrüche im Heterozyklus auf, dafür aber zwei bisher nicht beobachtete Fragmente bei m/z 230,040 sowie m/z 164,138, wobei der Verlust von 56,062 der Abspaltung von C₄H₈ entspricht. Dieser Verlust aus der Diethylaminoseitengruppe ist sehr ungewöhnlich, da er einen zweifachen Verlust aus der Seitengruppe ohne Beteiligung des Stickstoffes bedeutet. Denkbar ist ein Mechanismus wie in Abbildung 8.5 gezeigt, bei dem eine zweifache Ethenabspaltung aus der Seitengruppe erfolgt. Der Verlust eines Ethens ist sowohl bei der Diethylaminoseitengruppe als auch bei der Ethylaminoseitengruppe zu beobachten,

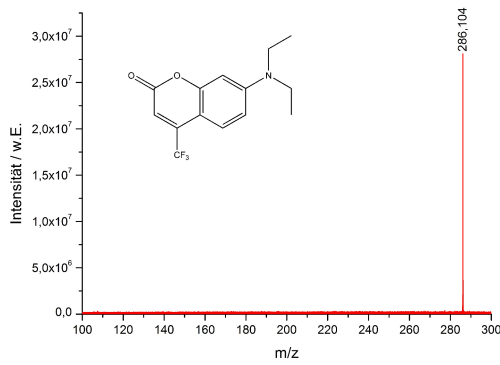
8.1. Farbstoffe mit Diethylaminoseitengruppe



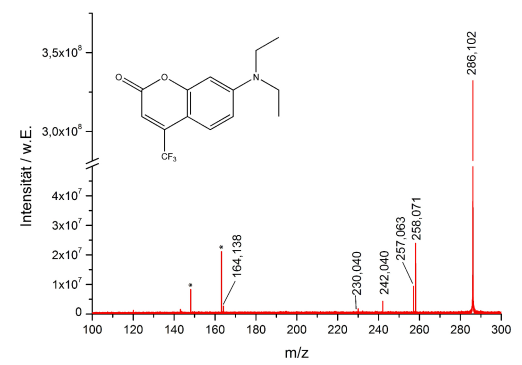
(a)



(b)



(c)



(d)

Abbildung 8.4.: Messergebnisse von Coumarin 152A , Spektren der CID-Messung (a) und Photodissoziation mit 532 nm (b) sowie unten mit 355 nm (c) und 266 nm (d).

8.1. Farbstoffe mit Diethylaminoseitengruppe

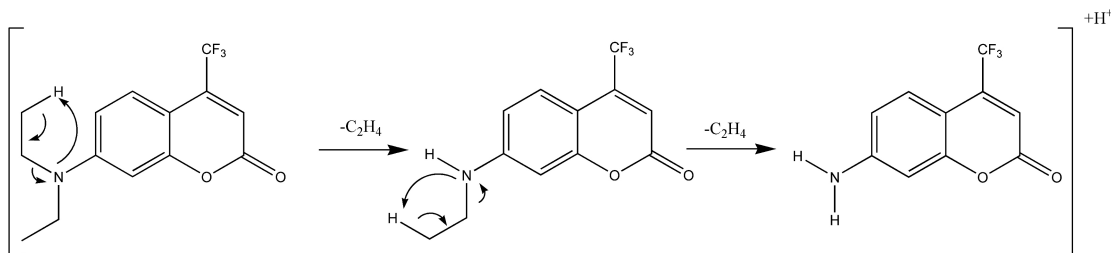


Abbildung 8.5.: Möglicher zweistufiger Mechanismus zur Bildung des C_4H_8 -Verlustes, zunächst Abspaltung von Ethen aus der Seitengruppe und anschließende zweite Abspaltung eines Ethens aus der verbliebenen Ethylaminogruppe.

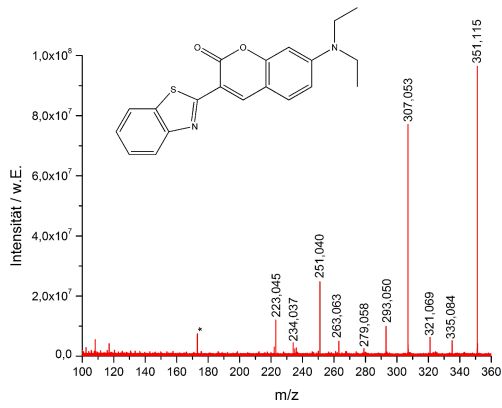
der zweifache Verlust ist jedoch sehr ungewöhnlich und bisher nicht aufgetreten. Möglicherweise spielt hierbei die hohe Energie der UV Photonen eine Rolle, sodass ein anderer Fragmentierungsweg möglich werden kann. Im Hinblick auf die Fragmentierung der Seitengruppe und somit der Abspaltung von C_3H_8 sind die erwarteten Fragmente zu beobachten, sodass hier keinen neuen Hinweise auf den Mechanismus gewonnen werden konnten.

8.1.3. Coumarin 6

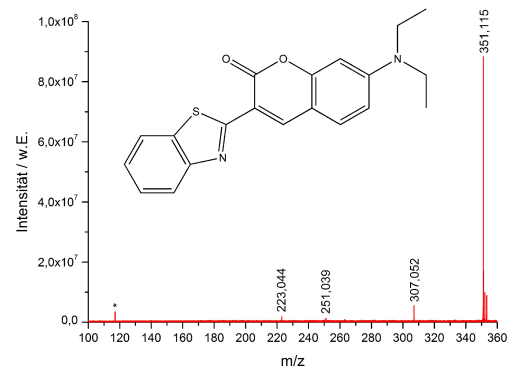
Coumarin 6 ist im Vergleich zu den vorherigen Coumarinen deutlich schwerer, da es an der anderen Seite der Doppelbindung des Heterozyklus mit einer $\text{C}_7\text{H}_4\text{NS}$ -Gruppe ausgestattet ist. Im Vergleich zu den vorherigen Coumarinen kann also ein Einfluss der Molekülgröße untersucht werden, da alle charakteristischen Seitengruppen ebenfalls vorhanden sind.

Auch hier konnten bei CID-Untersuchungen sowie bei 532 nm und 266 nm Fragmentierungen beobachtet werden, diese sind in Abbildung 8.6 zu sehen sowie die einzelnen Abspaltungen in den Tabellen B.41 und B.42 zusammengefasst und den aufgetretenen Peaks zugeordnet. Die CID-Untersuchungen an Coumarin 6 zeigen vor allem die erwarteten Fragmente aus der Diethylaminoseitengruppe. Neben den Abspaltungen von Methan (CH_4) bei m/z 335,084 und Ethan (C_2H_6) bei m/z 321,069 sowie C_3H_8 bei m/z 307,053. Ungewöhnlicher Weise zeigt sich auch eine kombinierte Abspaltung von C_3H_8 und CO_2 bei m/z 263,063 sowie eine weitere Kombination von $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}$ und CO_2 bei m/z 223,045.

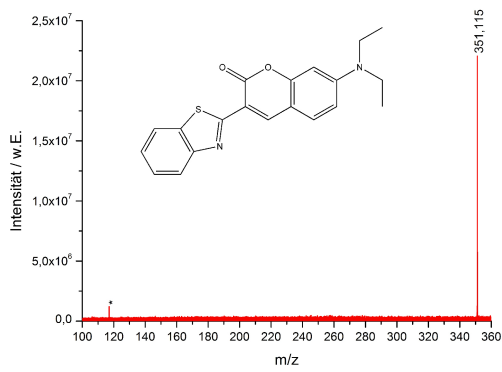
8.1. Farbstoffe mit Diethylaminoseitengruppe



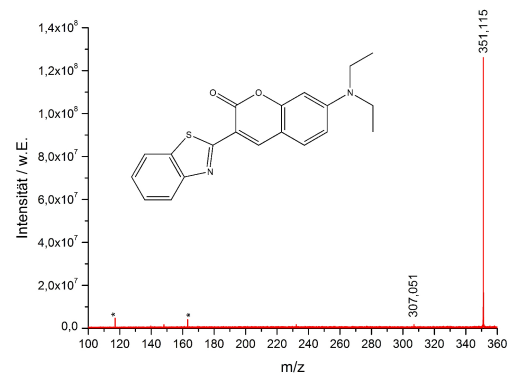
(a)



(b)



(c)



(d)

Abbildung 8.6.: Messergebnisse von Coumarin 6, Spektren der CID-Messung (a) und Photodissoziation mit 532 nm (b) sowie unten mit 355 nm (c) und 266 nm (d).

8.1. Farbstoffe mit Diethylaminoseitengruppe

Neben diesen Fragmenten ist die Abspaltung der kompletten Seitengruppe $C_4H_{11}N$ in Verbindung mit CO_2 bei m/z 234,037 zu sehen. Der Verlust eines einzelnen CO_2 oder von C_5H_9N wird hingegen nicht beobachtet. Es treten zwei weitere Fragmente unter Beteiligung der Diethylaminoseitengruppe auf. Zum einen bei m/z 293,050 der Verlust von C_3H_8N , sowie bei m/z 279,058 ein Verlust entsprechend $C_4H_{10}N$. Die radikalische Abspaltung entsprechend der kompletten Seitengruppe konnte vorher schon beobachtet werden, der Ursprung der C_3H_8N -Abspaltung ist jedoch unklar. Um dieses Fragment verlieren zu können muss eine Umlagerung am Molekül stattfinden, der Mechanismus dieser Umlagerung ist jedoch unklar. Ein weiteres Fragment kann nur unter Beteiligung der Seitengruppe entstehen. Das Fragment bei m/z 234,037 entspricht dem Verlust von C_5H_9OS . Die Bildung dieser Abspaltung ist ebenfalls nicht sofort ersichtlich, da auch hier eine Umlagerung zur Bildung erfolgen muss.

Die VisPD Untersuchungen unterscheiden sich deutlich von den Ergebnissen der CID-Untersuchung. Im Vergleich entstehen deutlich weniger Abspaltungen bei geringeren Fragmentintensitäten. Die vorher dominierende Abspaltung von ceC_3H_8 kann bei m/z 307,052 ebenfalls beobachtet werden, jedoch sind keine kleineren Fragmente aus dem Bereich der Diethylaminoseitengruppe zu beobachten. Im VisPD Spektrum sind nur zwei weitere Fragmente bei m/z 251,039 und m/z 223,044 zu erkennen, diese entsprechen den bei CID-Untersuchungen ebenfalls beobachteten Verlusten von C_5H_9N und CO_2 sowie C_5H_9OS .

Insgesamt sind die Fragmentierungsmuster der Coumarine mit Diethylaminoseitengruppe ähnlich, die Größe des Moleküls sowie die Eigenschaften der Seitengruppe am Heterozyklus scheinen aber einen Einfluss auf das Fragmentierungsmuster des jeweiligen Moleküls zu haben. Bei Coumarin 152a sind nur Fragmente aus der Diethylamino-Seitengruppe (C_2H_4 , C_2H_5 , C_2H_6 und C_3H_8), aber keine Abspaltung von CO_2 oder HF zu sehen. Gleiche Fragmente sind bei Coumarin 1 zu erkennen, zusätzlich CH_4 und der Verlust der kompletten Seitengruppe $C_4H_{10}N$, ebenfalls kein Verlust von CO_2 . Bei Coumarin 6 sind ähnliche Fragmente zu beobachten, des Weiteren noch Fragmente aus der erweiterten Seitengruppe. Zusammenfassend ist eine generelle Tendenz zu erkennen: Das Vorhandensein von CF_3 verringert das Auftreten von Radikalfragmenten, die Fragmentierung an der Stickstoffseitengruppe verhindert das Auftreten von sauerstoffhaltigen Fragmenten wie zum Beispiel CO_2 .

8.1. Farbstoffe mit Diethylaminoseitengruppe

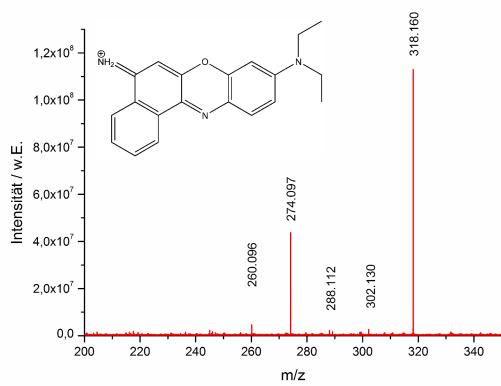
8.1.4. Nilblau

Neben den Coumarinen wurden auch Moleküle mit einem Xanthengrundgerüst untersucht, sodass neben der charakteristischen Seitengruppe ein erweitertes aromatisches System mit einem oder mehreren Heteroatomen Teil des Moleküls sind.

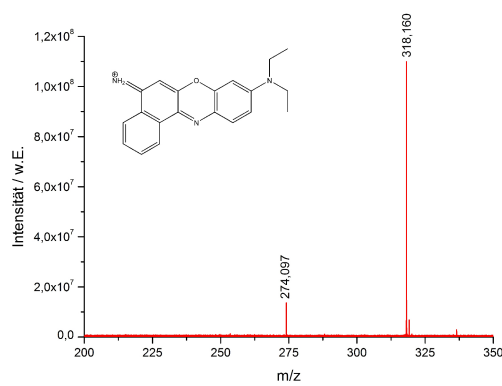
Zunächst werden im folgenden Abschnitt die Ergebnisse von Nilblau vorgestellt, da es im Gegensatz zu den weiteren Molekülen aus dieser Substanzklasse nur eine Diethylamino-Seitengruppe aufweist und die Spektren dementsprechend einfacher zu interpretieren sind. Obwohl Nilblau das gleiche Grundgerüst wie die Oxazine aufweist hat es aufgrund seiner besonderen farbigen Eigenschaften [164], [165] in der Literatur einen Trivialnamen. Strukturell entspricht es einem Oxazin mit einer Diethylaminoseitengruppe auf der einen Seite des aromatischen Systems und einer Aminogruppe, sowie einem zusätzlichen Benzolring auf der anderen Seite. Die Ergebnisse der CID, VisPD und UVPD-Untersuchungen sind in Abbildung 8.7 zu sehen und die beobachteten Abspaltungen in den Tabellen B.47, B.45, B.46 und B.44 zusammengefasst und den entsprechenden Peaks zugeordnet. Es konnten bei allen untersuchten Fragmentierungsmethoden Fragmente beobachtet werden, diese unterscheiden sich jedoch in ihrer Intensität und Anzahl.

Neben dem Molekülpeak bei m/z 318,160 ist bei allen Untersuchungen ein Verlust von C_3H_8 bei m/z 274,095 zu beobachten. Die Intensität dieses Fragments, das unabhängig von der Fragmentierungsmethode das intensivste Fragment ist, nimmt von einem intensiven Fragment bei CID-Messungen ab bis hin zu einer geringen Intensität bei UVPD Untersuchungen, um dann bei 266 nm wieder an Intensität zuzunehmen. Weitere Fragmente sind nur bei CID-Untersuchungen sowie Messungen mit 266 nm sichtbar, wobei diese auch hier nur in geringer Intensität auftreten. Neben dem Verlust von C_3H_8 sind drei weitere Fragmente aus dem Bereich der Diethylaminoseitengruppe zu sehen. Die neutralen Verluste von CH_4 bei m/z 302,130 und C_2H_6 bei m/z 288,112 sowie das radikalische Fragment bei m/z 260,096 entsprechend einem Verlust von C_3H_8N sind aus den bisherigen Untersuchungen an Rhodaminen schon bekannt und ihr Auftreten erwartet worden. Die Fragmente der Untersuchungen mit 266 nm unterscheiden sich hiervon etwas, da kein Verlust von CH_4 sowie von C_3H_8N zu beobachten ist. Jedoch ist ein zusätzliches Fragment bei m/z 245,086 zu erkennen, was dem Verlust der kompletten protonierten Seitengruppe $C_4H_{11}N$ entspricht. Das würde in diesem Fall aber den Verlust der Ladung

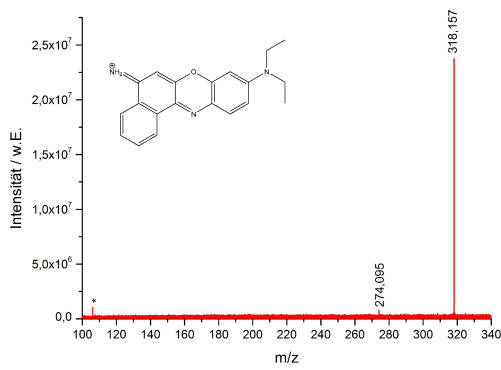
8.1. Farbstoffe mit Diethylamino-seitengruppe



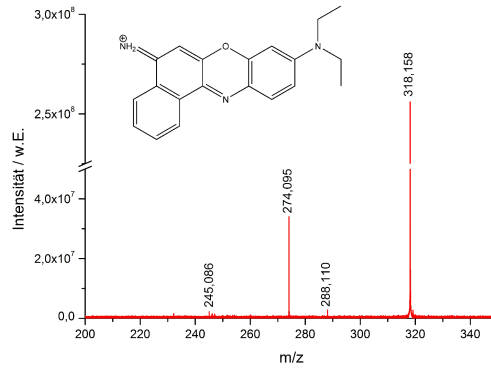
(a)



(b)



(c)



(d)

Abbildung 8.7.: Messergebnisse von Nilblau, Spektren der CID-Messung (a) und Photodissoziations mit 532 nm (b) sowie unten mit 355 nm (c) und 266 nm (d).

8.1. Farbstoffe mit Diethylaminoseitengruppe

bedeuten, sodass hier eine Wasserstoffverschiebung innerhalb des aromatischen Systems stattfinden muss.

Insgesamt zeigt Nilblau nur wenige Fragmente aus den Seitengruppen, eine Beteiligung des Ringsystems an der Fragmentierung konnte nicht beobachtet werden. Für das Verständnis der untersuchten Abspaltung von C_3H_8 sind bei Nilblau die Intensitätsverhältnisse der Fragmente interessant. Während der Verlust von C_3H_8 besonders intensiv zu erkennen ist, sind die kleineren Fragmente entsprechend Methan und Ethan nur wenig intensiv. Das ist ein Hinweis auf unterschiedliche Fragmentierungswege im Vergleich zu den anderen Molekülen oder eine andere Zeitskala der ablaufenden Fragmentierungsreaktionen, sodass die kleinen Fragmente nur wenig intensiv im Spektrum zu erkennen sind.

8.1.5. Rhodamin B

Rhodamin B besteht aus einem Xanthengrundgerüst mit einer Benzoessäureseitengruppe sowie zwei Diethylaminoseitengruppen und zeigt bei allen verwendeten Fragmentierungsmethoden Abspaltungen von unterschiedlichen Fragmenten, wobei hier besonders die Kombinationen der Seitengruppenfragmente beachtet werden müssen. Die Ergebnisse der Fragmentierungsuntersuchungen sind in Abbildung 8.8 dargestellt und die beobachteten Abspaltungen in Tabelle B.49, B.50, B.51 und B.52 zusammengefasst und den entsprechenden Peaks zugeordnet. Die Fragmentierungsmuster sind bei allen Methoden sehr ähnlich, nur bei 266 nm ist die Intensität der beobachteten Fragmente deutlich geringer. Insgesamt zeigt Rhodamin B nur Fragmente aus dem Bereich der zwei Diethylaminoseitengruppen und keine Fragmente unter Beteiligung der Säuregruppe.

Neben dem Molekülpeak bei m/z 443,231 werden als intensivste Fragmente der Verlust von C_3H_8 bei m/z 399,170 sowie von C_6H_{16} bei m/z 355,108 entsprechend einem doppelten Verlust von C_3H_8 beobachtet. Ein weniger intensives Fragment entsprechend eines Verlustes von C_2H_6 ist bei m/z 413,185 sichtbar, ebenso der Verlust von C_5H_{14} bei m/z 369,124, was wahrscheinlich der Kombination von C_3H_8 und C_2H_6 entspricht. Des Weiteren werden zwei stickstoffhaltige Abspaltungen bei m/z 385,168 entsprechend C_3H_8N sowie bei m/z 341,104 entsprechend $C_6H_{16}N$ beobachtet, wobei das letztere vermutlich durch eine Kombination eines Verlustes von C_3H_8 mit einer C_3H_8N Abspaltung entsteht.

8.1. Farbstoffe mit Diethylaminoseitengruppe

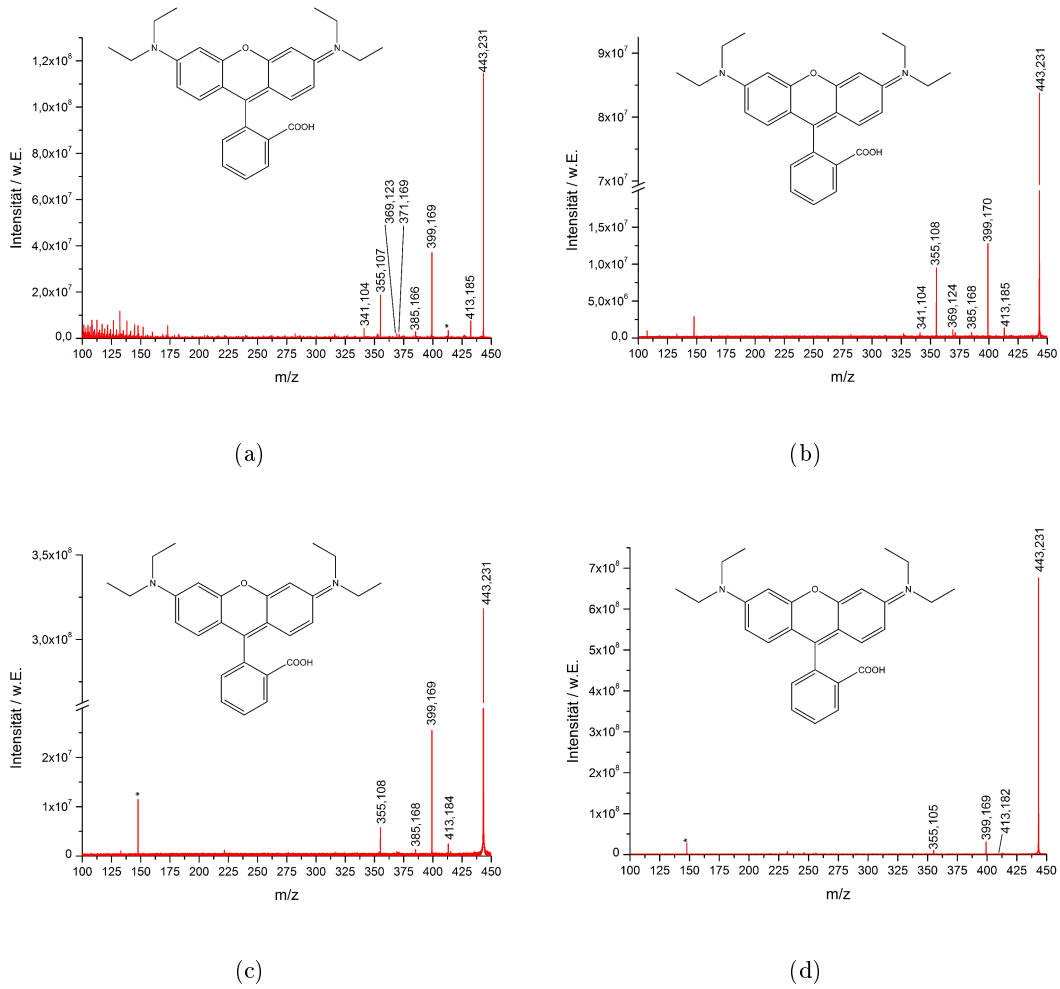


Abbildung 8.8.: Messergebnisse von Rhodamin B, Spektren der CID-Messung (a) und Photodissoziation mit 532 nm (b) ([166]) sowie unten 355 nm (c) und 266 nm (d).

8.1. Farbstoffe mit Diethylaminoseitengruppe

Bei Rhodamin B konnten keinem Fragment Ringbrüchen zugeordnet werden, auch sauerstoffhaltige Fragmente wurden nicht beobachtet. Dies ist besonders im Vergleich mit den untersuchten Oxazinen bemerkenswert. Das Zustandekommen der Fragmente aus der Diethylaminoseitengruppe ist am Beispiel des Rhodamin B's nur schlecht zu untersuchen, da aufgrund der doppelten Seitengruppe auch Kombinationen mehrere Abspaltungen auftreten und diese nicht eindeutig zugeordnet werden können. In diesem Fall kann auf [1] verwiesen werden, da hier auch verschiedene Derivate mit unterschiedlichen Substitutionsmustern untersucht wurden.

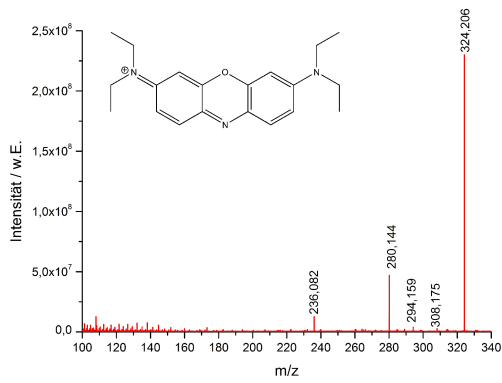
8.1.6. Oxazin 1

Oxazin 1 ist den Rhodamin B in der Grundstruktur sehr ähnlich, anstelle der Benzoesäure befindet sich an gleicher Stelle ein Stickstoffatom, sodass in der Mitte des Moleküls ein doppelter Heterozyklus entsteht. Oxazin 1 hat an beiden Seiten dieses Systems jeweils eine Diethylaminoseitengruppe und ist somit strukturell sehr nahe an Rhodamin B angelehnt. Bei den Untersuchungen an Oxazin 1 wurden bei allen verwendeten Fragmentierungsmethoden Fragmente, allerdings in sehr unterschiedlicher Intensität, beobachtet. Diese sind in in Tabelle B.56, B.55, B.53 und B.54 zusammengefasst und den entsprechenden Peaks, die auch in Abbildung 8.9 zu erkennen sind, zugeordnet.

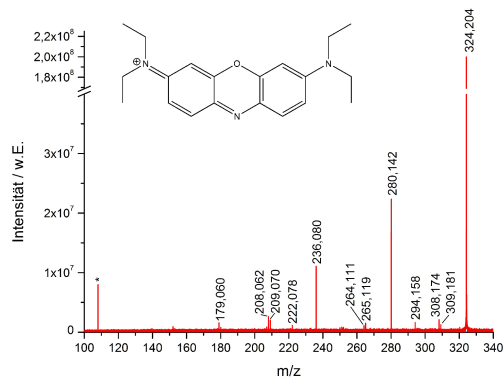
Neben dem Molekülpeak bei m/z 324,205 ist nur ein weiterer Peak bei m/z 280,143, also die Abspaltung von C_3H_8 , in allen Messungen zu finden. Bei den UVPD Messungen sind neben diesem Signal keine weiteren Fragmente zu beobachten. Die CID-Untersuchungen zeigen hingegen weitere Abspaltungen, die denen aus Rhodamin B sehr ähneln. Neben mehrfachen Verlust entsprechend C_6H_{16} bei m/z 236,080 sind zwei weitere kleinere Fragmente zu erkennen. Die Peaks bei m/z 308,174 entsprechend CH_4 sowie bei 294,158 entsprechend C_2H_6 sind ebenfalls nach den Untersuchungen an Rhodamin B zu erwarten gewesen.

Die VisPD Messungen zeigen neben den schon beschriebenen Abspaltungen zahlreiche weitere Fragmente, die vermutlich aus Kombinationen der bisher beschriebenen Fragmente aus beiden Aminoseitengruppen bestehen. So sind die Abspaltungen zu m/z 265,119 und m/z 264,111 die Kombination eines C_3H_8 -Verlustes mit einem $\bullet CH_3$ bzw. CH_4 -Verlust oder der zweifachen Verlust von C_2H_6 bzw. die Kombination eines Ethylradikals

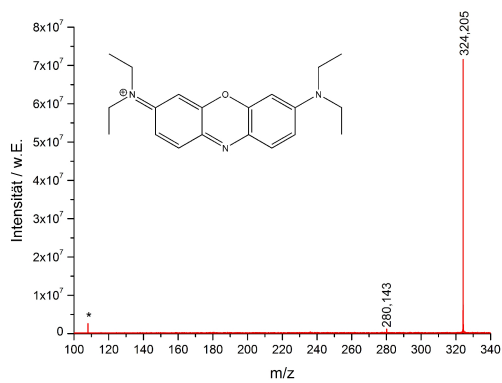
8.1. Farbstoffe mit Diethylaminoseitengruppe



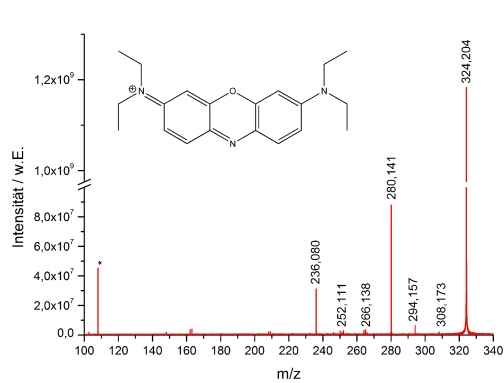
(a)



(b)



(c)



(d)

Abbildung 8.9.: Messergebnisse von Oxazin 1, Spektren der CID-Messung (a) und Photodissoziation mit 532 nm (b) sowie unten mit 355 nm (c) und 266 nm (d).

8.2. Modellsystem Diethylanilinderivate

mit einem Ethanverlust. Aufgrund der gleichen Zusammensetzung ist hier eine genaue Aussage nicht möglich. Das Auftreten eines Radikalverlustes aus größeren Molekülen ist bisher selten zu beobachten gewesen. Neben diesen reinen Alkanabspaltungen gibt es weitere Verluste, bei denen ein Stickstoffatom beteiligt ist. So konnten die Fragmente bei m/z 222,078 einer Abspaltung von C_3H_8N , bei m/z 209,070 einem Verlust von C_4H_8N und m/z 208,062 einer Abspaltung der kompletten Seitengruppe $C_4H_{10}N$ jeweils in Kombination mit einer C_3H_8 -Abspaltung zugeordnet werden. Ein ungewöhnliches Fragment tritt bei m/z 179,060 auf. Dies entspricht formal dem Verlust von $C_8H_{18}NO$. Der Verlust in Kombination mit einem Sauerstoffatom, welches sich in der Mitte des Moleküls befindet, ist nicht ohne weiteres erklärbar.

Insgesamt konnten bei Oxazin 1 durch die VisPD sowie 266 nm Messungen deutlich mehr Fragmente beobachtet werden, sodass hier neue Hinweise auf die zugrunde liegenden Fragmentierungsmechanismen gewonnen werden konnten. So sind im Bereich der zweifachen C_3H_8 -Abspaltung im Gegensatz zu Rhodamin B auch radikalische Fragmente zu beobachten. Diese unterstützen die Argumentation für einen radikalischen Anteil der Fragmentierungsreaktion der C_3H_8 -Abspaltung.

Sobald das Molekül größer wird oder die Diethylaminoseitengruppe mehrfach vorkommt wird die Interpretation der Spektren deutlich erschwert. Aus diesem Grund wurden für diese Seitengruppe Untersuchungen an einem Modellsystem durchgeführt, sodass Einflüsse der Seitengruppen oder der Ladungsposition ermittelt werden konnten.

8.2. Modellsystem Diethylanilinderivate

Um Effekte durch die doppelt vorhandene Seitengruppe auszuschließen wurden die Untersuchungen auch an dem eingeführten Modellsystem mit Diethylaminoseitengruppe durchgeführt.

8.2.1. N,N-Diethyl-4-(2-Methylpyridinium-4-ylvinyl)-Anilin (DEL)

Neben den bereits gezeigten Molekülen mit einer Dimethylaminoseitengruppe wurde das Modellsystem auch mit einer Diethylaminoseitengruppe untersucht. Die Ergebnisse der

8.2. Modellsystem Diethylanilinderivate

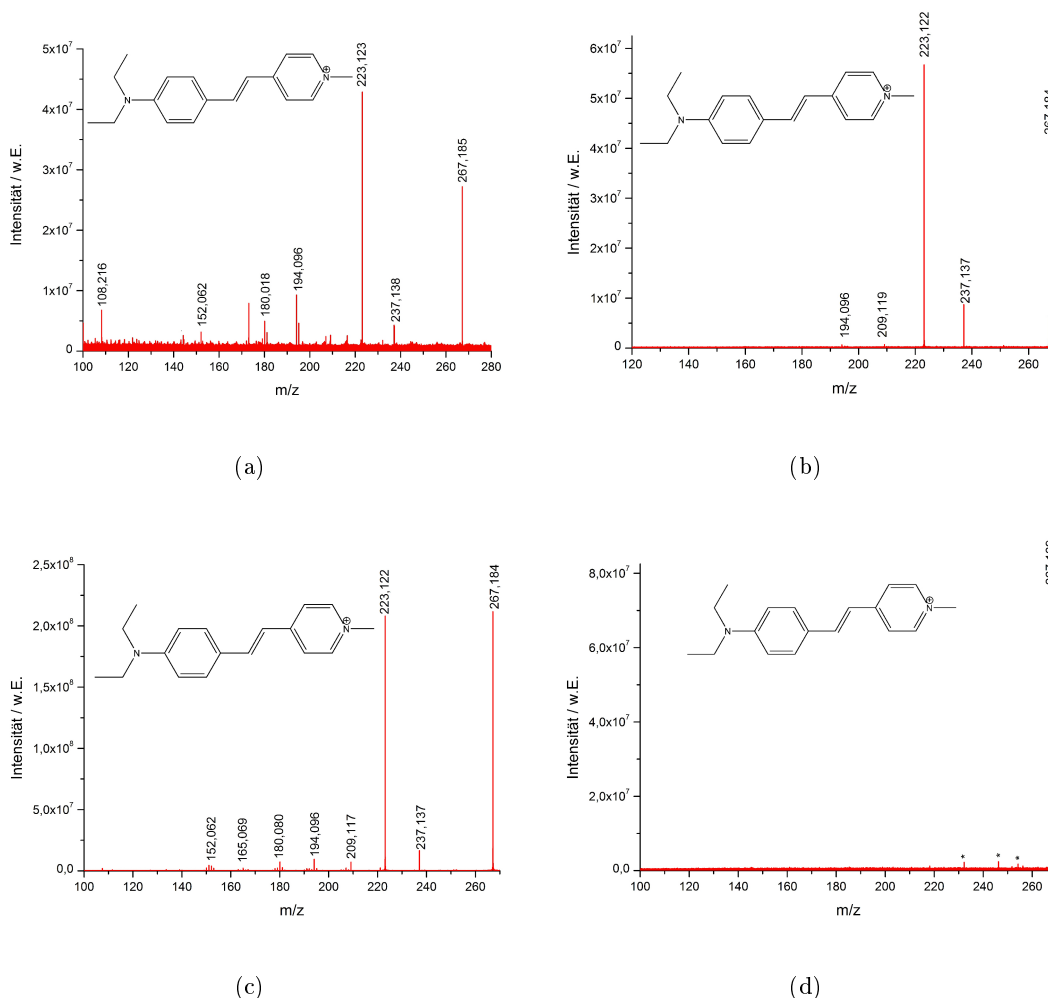


Abbildung 8.10.: Messergebnisse von DEL, Spektren der CID-Messung (a) und Photo-dissoziations mit 532 nm (b) sowie unten mit 355 nm (c) und 266 nm (d).

Untersuchungen am Molekül mit fixierter positiver Ladung DEL sind in Abbildung 8.10 zu sehen. Die einzelnen Abspaltungen sind ergänzend dazu in den Tabellen B.59 und B.60 zusammengefasst und entsprechenden Peaks zugeordnet.

DEL zeigt, abgesehen von 266 nm bei allen verwendeten Untersuchungsmethoden Fragmente. Während sich die Fragmentierungsmuster bei CID und VisPD ähneln sind bei

8.2. Modellsystem Diethylanilinderivate

UVPD Messungen Fragmentensignale bei deutlich höherer Intensität im Spektrum zu sehen.

Bei VisPD Messungen zeigen sich neben dem Molekülpeak bei m/z 267,184 vier weitere Fragmente. Am intensivsten ist im Spektrum die Abspaltung von C_3H_8 bei m/z 223,122 zu sehen. Neben dem Signal bei m/z 237,137, entsprechend einer Ethanabspaltung (C_2H_6), sind zwei weitere Signale mit geringer Intensität bei m/z 209,119 und 194,096 zu erkennen. Diese entsprechen dem radikalischen Verlust von $\bullet C_3H_8N$ sowie einer Kombination zweier Radikalabspaltungen, $\bullet CH_3$ und $\bullet C_3H_8N$ bei m/z 194,096. Die Beobachtung eines $\bullet C_3H_8N$ -Verlustes ist erstaunlich, da dieser nicht aus der Molekülstruktur zu erklären ist. Der $\bullet C_3H_8N$ -Verlust kann sich theoretisch auch aus verschiedenen Abspaltungen wie der Kombination von $\bullet CH_3$ und C_2H_5N zusammensetzen, da dieses Fragment aber bei dem Molekül ohne Methylgruppe am Heteroaromatenstickstoff auftritt, ist diese Kombination eher unwahrscheinlich. Auch die Bildung dieser Fragmente aus der Seitengruppe ist wenig wahrscheinlich, da das Fragment C_2H_5N aus der Diethylaminoseitengruppe ebenfalls eine aufwendige Umlagerung erfordert und so nicht beobachtet werden konnte. Ein vorgeschlagener Mechanismus für die Umlagerung der C_3H_8N -Abspaltung aus der Seitengruppe ist in Abbildung 8.11 gezeigt.

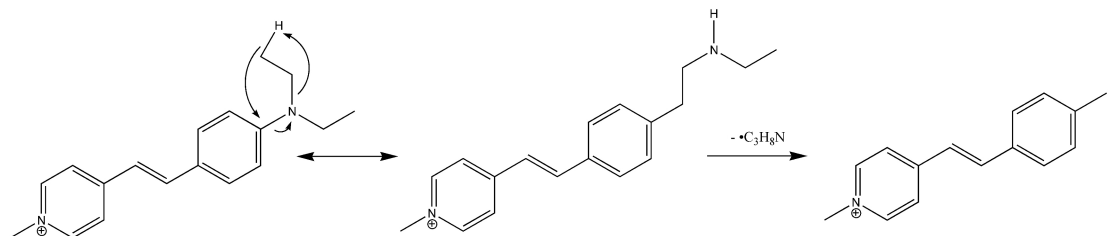


Abbildung 8.11.: Vorgeschlagener Mechanismus zur Bildung des $\bullet C_3H_8N$ -Fragments aus DEL über eine Umlagerung mit anschließendem radikalischen Bindungsbruch.

Durch die Umlagerung kommt es zur Insertion zweier Kohlenstoffatome in die Bindung des Stickstoffes mit dem aromatischen System, sodass das Elektronenpaar des Stickstoffes nicht mehr Teil des aromatischen Systems ist. Anschließend kann es zum radikalischen Bindungsbruch zwischen den Kohlenstoffatomen kommen, sodass formal C_3H_8N als Radikal abgespalten werden kann.

8.2. Modellsystem Diethylanilinderivate

Die CID-Untersuchungen an diesem Molekül zeigen eine ähnliche Fragmentierungen, jedoch zusätzlich noch die Abspaltung von $C_4H_{10}N+\bullet CH_3$, entsprechend des Verlustes der kompletten Seitengruppen in einem doppelten Radikalverlust auf beiden Seiten des Moleküls. Wahrscheinlich kommt es hier wie auch bei DML vermutet und in Abbildung 6.11 dargestellt zu einer anschließenden Wasserstoffübertragung zur Stabilisierung des Moleküls unter Bildung eines Dreiringssystems.

Die UVPD Messungen zeigen neben den schon beobachteten zahlreiche weitere Fragmente. Durch das sehr gute Signal-zu-Rauschverhältnis sind auch Fragmente mit geringen Intensitäten genau zuzuordnen. So sind bei einem m/z von 252,161 und m/z 251,153 die Abspaltungen von einem Methylradikal ($\bullet CH_3$) und einem Methan (CH_4) zu sehen, diese konnten bisher bei DEL nicht beobachtet werden. Auch die kombinierte Abspaltung von C_3H_8 in Kombination mit einem $\bullet CH_3/CH_4$ bei m/z 208,099 und m/z 207,091 konnten so bisher nicht beobachtet werden. Auffällig ist bei diesen Messergebnissen die Gruppenbildung neben den Fragmentpeaks, auch der Verlust der kompletten Diethylaminoseitengruppe in Kombination mit der einzelnen Methylgruppe ($\bullet CH_3$) bei m/z 182,096 und der Verlust von $C_3H_8N+\bullet CH_3$ bei m/z 194,096 werden von mehreren Wasserstoffverlusten begleitet. Dieses Phänomen wurde bei diesem Molekül bisher nicht beobachtet und ist besonders im Vergleich zu den VisPD und CID Untersuchungen interessant. In den CID-Untersuchungen sind möglicherweise weniger intensive Wasserstoffverluste zu erkennen, aufgrund des schlechteren Signal-zu-Rauschverhältnisses jedoch nicht eindeutig zuzuordnen.

Insgesamt zeigt DEL bei UVPD Untersuchungen die intensivsten Fragmente, diese korrespondieren mit den Ergebnissen der anderen verwendeten Fragmentierungsmethoden.

8.2.2. N,N-Diethyl-4-(2-pyridinium-4-ylvinyl)-Anilin (DE)

Im Vergleich zu DEL zeigt das Molekül DE ohne fixierte Ladung ein etwas anderes Fragmentierungsmuster. In Abbildung 8.13 sind die Ergebnisse der CID und PD Untersuchungen von DE zu sehen. Die einzelnen Abspaltungen sind in den Tabellen B.57 und B.58 zusammengefasst und beobachteten Peaks zugeordnet, wobei hier mit 266 nm keine Fragmente beobachtet werden konnten.

8.2. Modellsystem Diethylanilinderivate

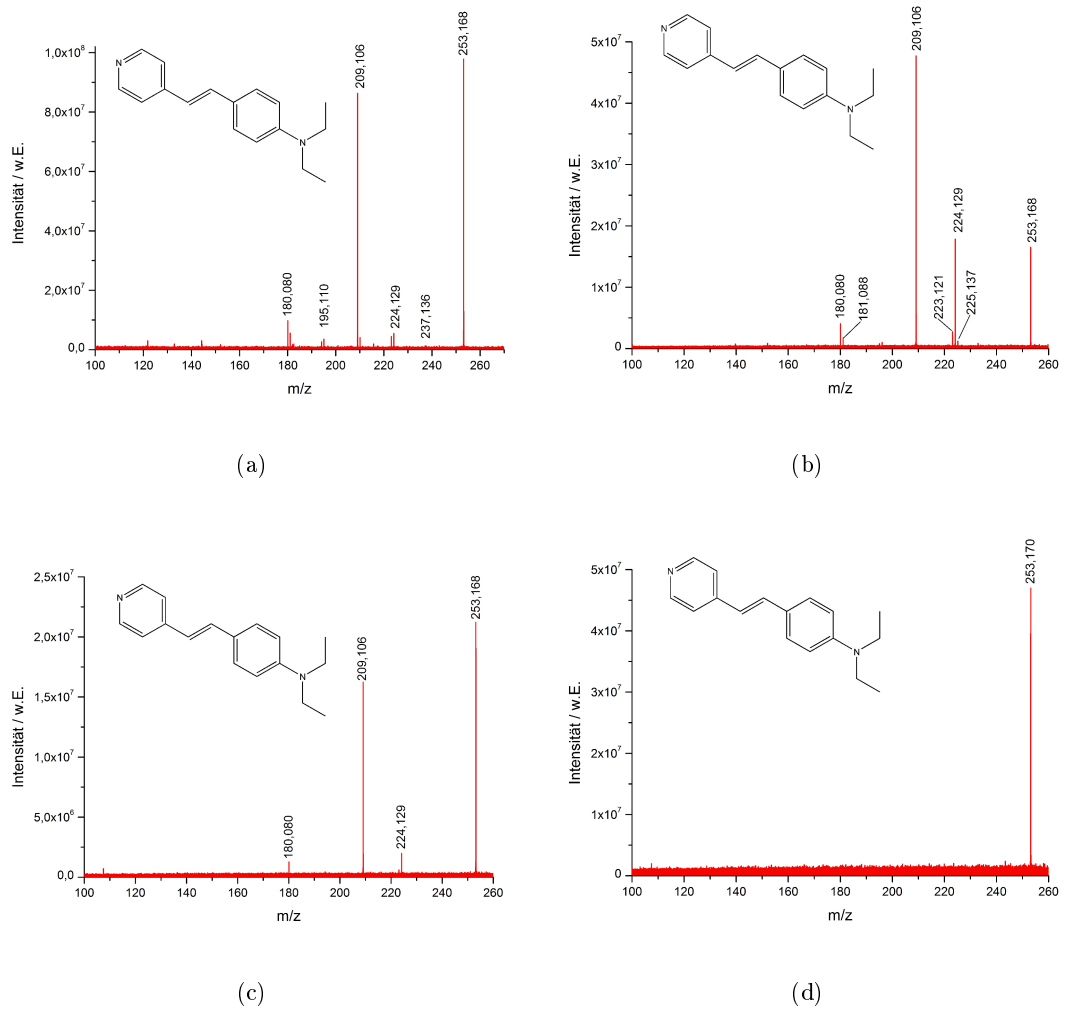


Abbildung 8.12.: Messergebnisse von DE, Spektren der CID-Messung (a) und Photodissoziation mit 532 nm (b) sowie unten mit 355 nm (c) und 266 nm (d).

8.2. Modellsystem Diethylanilinderivate

Neben dem Molekülpeak bei m/z 253,168 sind bei Messungen mit 355 nm drei Abspaltungen in den Spektren zu erkennen. Der erwartete sehr intensive Verlust von C_3H_8 bei m/z 209,106 sowie ein weiteres Signal bei m/z 224,130 sind zu beobachten, was dem Verlust eines Ethylradikals ($\bullet C_2H_5$) entspricht. Neben diesen Fragmenten tritt bei m/z 180,080 ein Verlust von $C_4H_{11}N$ auf, ein Mechanismus unter Protonenwanderung für diese Abspaltung wurde schon vorgestellt (vgl. Abbildung 8.16). Bei Untersuchungen mit 532 nm sind die Fragmente deutlich intensiver, sodass neben den Abspaltungen drei weitere Fragmente zugeordnet werden konnten. So ist bei m/z 181,088 der radikalische Verlust der kompletten Seitengruppe $C_4H_{10}N$ sichtbar. Hinzu kommen zwei Fragmente bei m/z 225,137 entsprechend eines Ethens C_2H_4 und bei m/z 223,121 entsprechend eines Ethans C_2H_6 . Die Beobachtung eines Ethanfragmentes ist ungewöhnlich, da bisher bei Molekülen ohne fixierte Ladung nur die Abspaltung eines Ethylradikals und/oder eines Ethens zu beobachten war. Möglicherweise spielt hier die hohe Intensität der Fragmente bei dieser Fragmentierungsmethode eine Rolle.

Bei CID-Messungen ist ein weiteres Fragment bei m/z 195,10 zu sehen, dieses entspricht dem bereits beobachteten Verlust von C_3H_8N aus der Diethylaminoseitengruppe. Insgesamt war es möglich mit drei der vier verfügbaren Fragmentierungsmethoden Abspaltungen von DE mit zu beobachten, wobei die meisten Fragmente bei den CID-Untersuchungen beobachtet wurden. Im Vergleich zwischen beiden Molekülen mit Diethylaminoseitengruppe sind die Fragmentierungsmuster ähnlich. Auffällig ist zum einen die Abspaltung des Ethylradikals ($\bullet C_2H_5$) bei dem Molekül ohne fixierte positive Ladung, zum anderen der Verlust von weiteren Radikalen wie $\bullet C_3H_7$. Hier scheint die durch ein zusätzliches Proton eingeführte Ladung, die vermutlich am Aminostickstoff angelagert wird, eine entscheidende Rolle zu spielen.

8.2.3. N,N-Diethyl-4-(2-Methylpyridinium-4-ylethyl)-Anilin (DEH)

Neben den zuvor gezeigten Molekülen mit einem durchkonjugierten aromatischen System wurde ein Molekül mit Diethylaminoseitengruppe durch Hydrierung modifiziert, um das aromatische System zu verkleinern. Die Ergebnisse der Untersuchungen am hydrierten Molekül mit fixierter positiver Ladung, DEH, sind in Abbildung 8.13 zu sehen. Die

8.2. Modellsystem Diethylanilinderivate

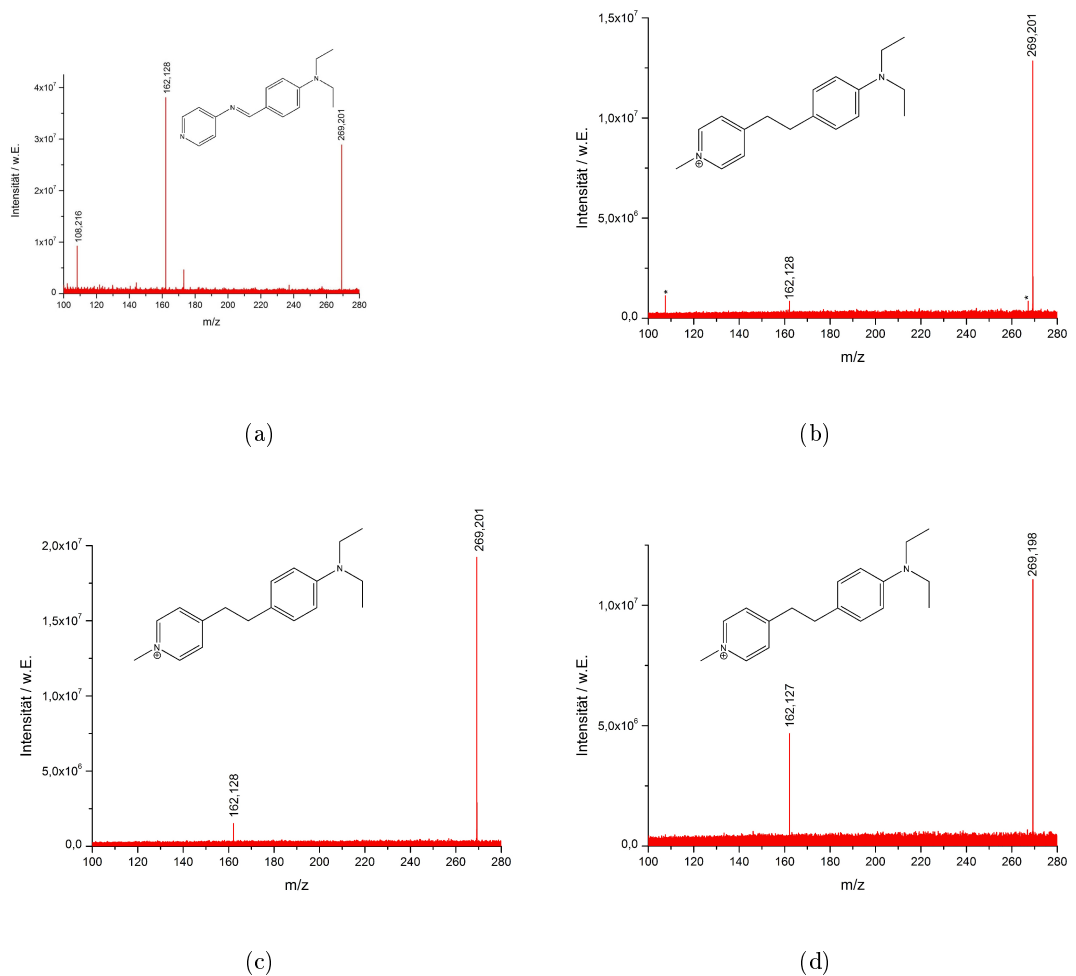


Abbildung 8.13.: Messergebnisse von DEH, Spektrum der CID-Messung (a) und Photo-dissoziation mit 532 nm (b) sowie unten mit 355 nm (c) und 266 nm (d).

einzelnen Abspaltungen bei den unterschiedlichen verwendeten Fragmentierungsmethoden sind ergänzend dazu in Tabelle B.59 und B.60 zusammengefasst und entsprechenden Peaks zugeordnet, wobei bei diesem Molekül mit allen verwendeten Methoden Fragmente erzeugt werden konnten.

8.2. Modellsystem Diethylanilinderivate

Das hydrierte Molekül zeigt bei allen Fragmentierungsmethoden neben dem Molekülpeak bei m/z 269,201 nur zwei Fragmente bei m/z 162,128 entsprechend C_7H_9N und m/z 108,216, was dem Verlust von $C_7H_{10}N$ entspricht. Das Fragment bei m/z 162,128 entsteht durch einen Bindungsbruch der C-C Bindung zwischen den aromatischen Systemen, ein wahrscheinlicher Mechanismus für diese Fragmentierung ist in Abbildung 8.14 dargestellt. Da C_7H_9N als Fragment beobachtet wird, muss ein geladenes Molekül entsprechend

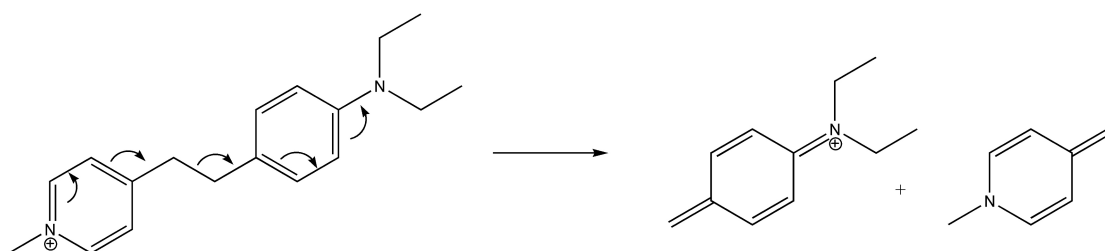


Abbildung 8.14.: Möglicher Reaktionsweg zur Bildung des MS^3 Fragmentes durch eine Umlagerungsreaktion

$C_{11}H_{16}N$ bei der Reaktion gebildet werden. Um das zu erreichen muss die Ladung auf die andere Seite des Moleküls übertragen werden. Durch das formale Umklappen der Bindungen wie in Abbildung 8.14 gezeigt, werden beide Bedingungen erfüllt, sodass neben dem Fragment ein Toluidin-ähnliches Molekül gebildet wird. Die Beobachtung dieses Fragments bei Untersuchungen mit 266 nm ist erstaunlich, da ohne Hydrierung keine Fragmente mit dieser Wellenlänge erzeugt werden konnten. Wahrscheinlich wird die Absorption durch die aufgehobene Konjugation zu niedrigeren Wellenlängen verschoben, sodass es zu einer Anregung durch Photonen kommen kann.

Die gute Intensität des Fragmentpeaks bei m/z 162,128 ermöglichte die Aufnahme von MS^3 -Untersuchungen. Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist im Anhang unter A.20 zu finden. Der Hauptfragmentpeak bei m/z 162,128 (entsprechend $F^+ M^+ - C_7H_9N$) zerfällt bei der SORI-Messung in vier erkennbare Fragmente. Neben dem Peak bei m/z 147,104, was der Abspaltung eines Methylradikals entspricht ($F^+ - CH_3\bullet$) sowie dem Peak bei m/z 146,096, der Abspaltung eines Methans ($F^+ - CH_4$), tritt auch ein Peak bei m/z 118,065 auf, was einer Abspaltung von C_3H_8 entspricht. Zusätzlich zu den bisher beobachteten Abspaltungen ist ein Peak bei m/z 134,097 zu erkennen, was den Verlust eines Ethens ($F^+ - C_2H_4$) bedeutet.

8.2. Modellsystem Diethylanilinderivate

Nach der Hydrierung wurden keine Fragmente aus der Diethylaminoseitengruppe beobachtet, die Untersuchungen am MS³-Fragment hingegen zeigen wieder die erwarteten Fragmente der Seitengruppe. Die Bindung zwischen den zyklischen Aromaten ist demzufolge schwächer als die Bindungen innerhalb der Diethylaminoseitengruppe, weshalb keine Fragmentierung der Seitengruppe im ersten Fragmentierungsschritt auftritt. Durch die Verkleinerung des Moleküls war es dennoch möglich, Fragmente der Seitengruppe zu beobachten. Aufgrund der Größe des Moleküls wurde das gebildete Fragment als Modellmolekül für weitere theoretische Berechnungen verwendet, diese sind in Abschnitt 8.3.1 gezeigt.

8.2.4. N,N-Diethyl-4-(2-pyridinium-4-ylvinyl-N)-Anilin (DEB)

Die Bildung des MS³-Fragmentes bei den Anilinderivaten lässt sich mechanistisch durch eine Umlagerungsreaktion erklären. Deshalb sollte diese Bindung zwischen den aromatischen Ringen stabilisiert werden, um einen Bindungsbruch an dieser Stelle zu verhindern. Dazu wurde die Brücke zwischen den aromatischen Ringen modifiziert, indem ein Stickstoffatom zwischen diesen eingesetzt wurde. Die Ergebnisse der Fragmentierungen sind in Abbildung 8.15 dargestellt. Dieses Molekül zeigt bei den verwendeten Fragmentierungsmethoden Abspaltungen, diese sind in Tabelle B.62, B.63 und B.61 den entsprechenden Peaks zugeordnet. Einzig bei 266 nm konnten keine Fragmente neben dem Molekülpeak bei m/z 254,163 beobachtet werden. Auch wenn die erhaltenen Messergebnisse unterschiedlich erscheinen, treten zwei Fragmente bei allen Messungen auf. So sind die Abspaltungen als intensivstes Signal bei m/z 210,101, entsprechend dem Verlust von C₃H₈, sowie bei m/z 181,075 der Verlust der kompletten Diethylaminoseitengruppe unter Umlagerung eines oder mehrerer Wasserstoffatome mit C₄H₁₁N immer zu erkennen. Ein möglicher Reaktionsweg hierzu ist in Abbildung 8.16 gezeigt. Unter Umlagerung eines Wasserstoffatoms kann es durch eine zyklische Reaktion zum Verlust von C₄H₁₁N aus der Diethylaminoseitengruppe kommen. Denkbar wäre auch der Verlauf über eine radikalische Reaktion, sodass es zum Verlust von einem C₄H₁₀N-Radikal und anschließend zu einem Wasserstoffradikalverlust zur Stabilisierung kommt. Dieses Fragment wird bei CID- und VisPD-Messungen weniger intensiv auch bei m/z 182,082 beobachtet. Eine dritte Reaktionsvariante ist der Verlust von C₄H₉N und anschließen

8.2. Modellsystem Diethylanilinderivate

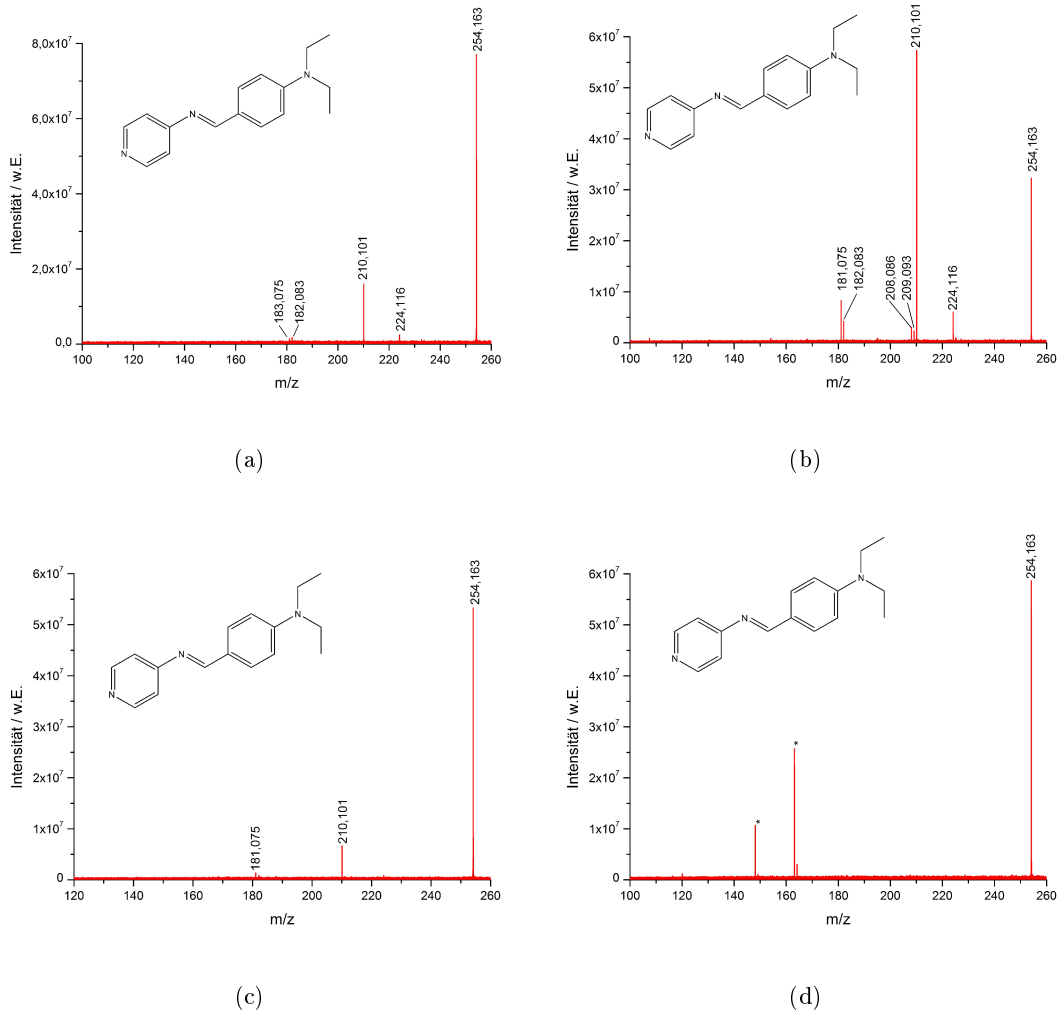


Abbildung 8.15.: Messergebnisse von DEB, Spektren der CID-Messung (a) und Photo-dissoziation mit 532 nm (b) sowie unten mit 355 nm (c) und 266 nm (d).

8.2. Modellsystem Diethylanilinderivate

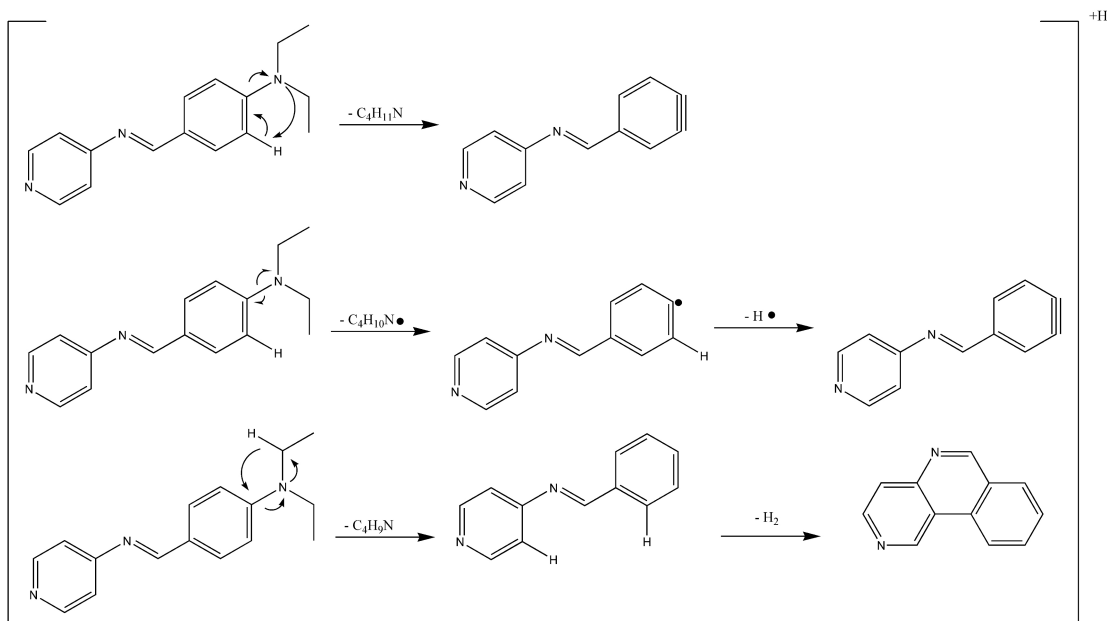


Abbildung 8.16.: Mögliche Reaktionswege zur Bildung der $C_4H_{11}N$ -Abspaltung aus der Diethylaminoseitengruppe entweder über einen Konzierten Mechanismus mit anschließender Protonenwanderung oder über Bildung zweier Radikale. Ein dritter Reaktionsweg ist die Bildung eines Dreiringsystems unter Protonenwanderung.

die Rearomatisierung des Systemes unter Bildung eines dritten aromatischen Ringes. Für diesen Reaktionspfad spricht, dass bisher keine Abspaltung von $C_4H_{11}N$ aus der Diethylaminoseitengruppe beobachtet werden konnte, wenn die Bildung dieses Ringes nicht möglich ist, wohingegen der Verlust von C_4H_9N und $\bullet C_4H_{10}N$ zum Beispiel bei den Coumarinen beobachtet werden konnten.

Bei CID-Messungen ist weiterhin noch ein Fragment entsprechend C_2H_6 bei m/z 224,116 zu erkennen. Alle bisher beschriebenen Fragmente treten ebenfalls bei VisPD Messungen auf, wobei dort noch zwei weitere Abspaltungen zu beobachten sind. Bei m/z 209,093 und m/z 208,086 sind zwei weitere Peaks zu erkennen. Durch die Hochemlöfung des verwendeten ICR-Massenspektrometers können diesen Abspaltungen die Summenformeln $\bullet C_3H_9$ und C_3H_{10} zugeordnet werden. Bisher sind diese Fragmente bei keiner Untersuchung der Anilinderivate beobachtet worden. Die Bildung dieser Abspaltungen ist

8.2. Modellsystem Diethylanilinderivate

auch nicht zu erklären. Eine Entstehung alleine aus der Diethylaminoseitengruppe ist unwahrscheinlich, da bei keinem bisher untersuchten Molekül eine derartige Abspaltung zu beobachten war. Der Verlust von C_3H_{10} könnte durch eine Brückenbildung zwischen den aromatischen Ringen erfolgen, ein Mechanismus ist in Abbildung 8.17 zu sehen. Zunächst kommt es zu einem Verlust von C_3H_8 , dieser Mechanismus wird in nächsten Abschnitt (8.3) ausführlich diskutiert. Anschließend kommt es zu einer Ausbildung einer neuen Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung zwischen den aromatischen Ringen, sodass unter Verlust von H_2 ein größeres aromatisches System gebildet wird. Die Bildung des $\bullet C_3H_9$ -Fragmentes ist demzufolge ein Zwischenschritt der Reaktion, wobei das Auftreten dieses Radikals für einen radikalischen Mechanismus anstelle einer konzertierten Reaktion spricht. Bei diesem Molekül gibt es verschiedene Stickstoffatome, an denen die Anlage-

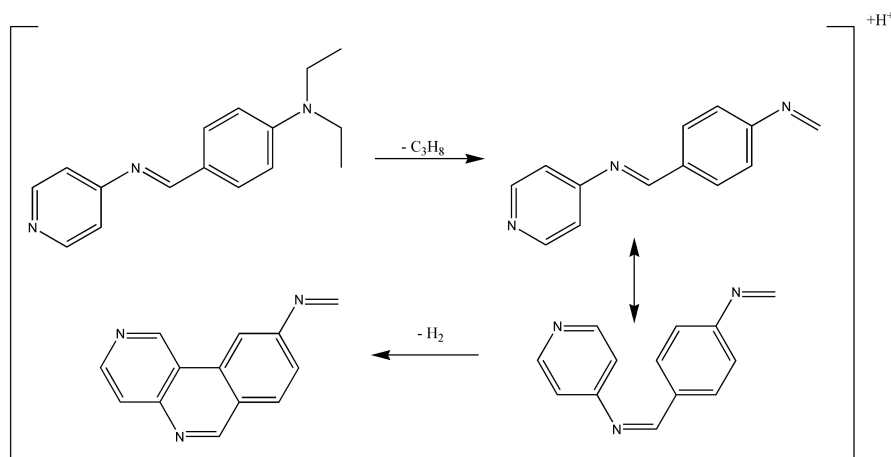


Abbildung 8.17.: Vorgeschlagener Mechanismus zur Bildung des C_3H_{10} -Fragmentes aus dem Brückenmolekül. Zunächst kommt es zu einem C_3H_8 Verlust, anschließend kann die $C=N$ -Bindung zwischen den aromatischen Ringen *cis/trans*-isomerisieren und es kommt unter H_2 -Verlust zur Bildung eines durchkonjugierten Dreiringsystems.

ung des Wasserstoffes zur Bildung der positiven Ladung stattfinden kann. Aufgrund der beobachteten Abspaltung eines Ethans und keines Ethylradikals bzw. Ethens kann von einer Ladung abseits der Diethylaminoseitengruppe ausgegangen werden. Ob das Proton nun am Heterostickstoff oder in der Brücke angelagert wird kann nicht festgestellt

8.3. Untersuchungen zum Mechanismus

werden, wobei das Aussehen der Spektren (Beobachtung von C_2H_6 , siehe auch 8.3.4) für eine Anlagerung am Heterostickstoff oder am Brückenstickstoff spricht.

Aus dem Messergebnissen ist klar ersichtlich, dass die Propanabspaltung zumeist den Hauptprozess der Fragmentierung von Molekülen mit Diethylaminoseitengruppe darstellt, diese jedoch von unterschiedlichsten Fragmenten begleitet wird. Um hier Zusammenhänge feststellen zu können werden im nächsten Abschnitt weiterführende Untersuchungen vorgestellt.

8.3. Untersuchungen zum Mechanismus

Die Abspaltung von C_3H_8 ist aufgrund der größeren Anzahl von Reaktionsmöglichkeiten deutlich komplexer und in der Charakterisierung somit auch viel aufwendiger als die zuvor vorgestellten Mechanismen. Um überhaupt Aussagen zum Mechanismus machen zu können werden im nächsten Abschnitt zunächst die denkbaren Reaktionswege vorgestellt, diese wurden auf Basis des MS^3 -Fragmentes der Untersuchungen an DEH abgebildet und die Energien theoretisch berechnet.

8.3.1. Grundlegende Überlegungen

In den Abbildungen 8.18, 8.19 und 8.20 sind alle Möglichkeiten zur Bildung der C_3H_8 -Abspaltung an dem Modellsystem unter Berücksichtigung der beobachteten Fragmente und Erkenntnissen aus ZAB-Messungen [167] an ähnlichen Systemen schematisch dargestellt. Hierbei wurden zunächst keine Reaktionswege ausgeschlossen, um alle denkbaren Bildungswege zu zeigen.

In Abbildung 8.18 sind die Bildungswege der C_3H_8 -Abspaltung, wie von Peters [1] vorgeschlagen, abgebildet. Der C_3H_8 -Verlust kann über einen konzertierten Mechanismus erfolgen (schwarz)(a), bei dem über einen zyklischen Übergangszustand C_3H_8 abgespalten wird. Für diesen Reaktionsschritt wurde von Lünig [168] ein alternativer Übergangszustand vorgeschlagen. In einer 1,5 sigmatropen Umlagerung kommt es zur simultanen Abspaltung von C_2H_4 und CH_4 , sodass formal wieder C_3H_8 als Fragment zu beobachten

8.3. Untersuchungen zum Mechanismus

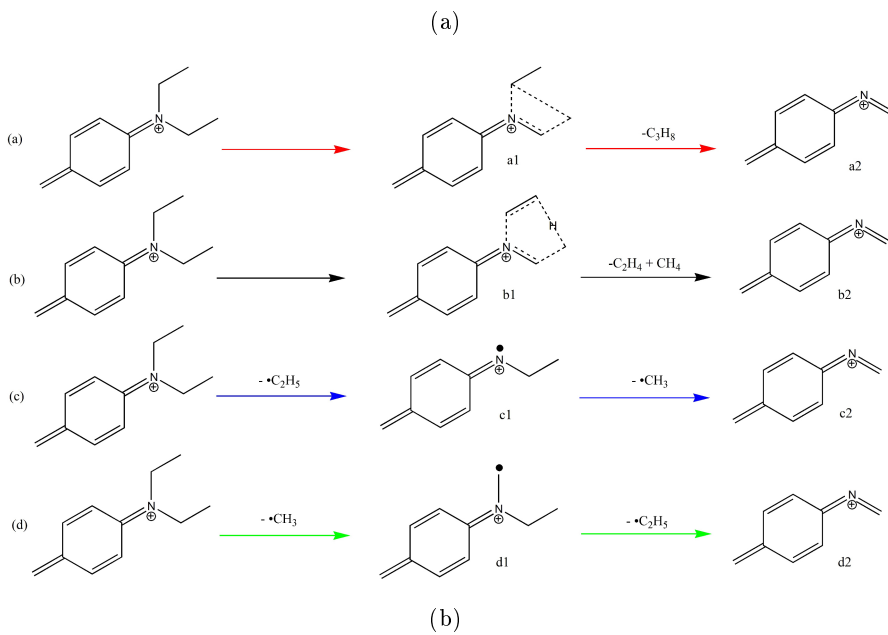
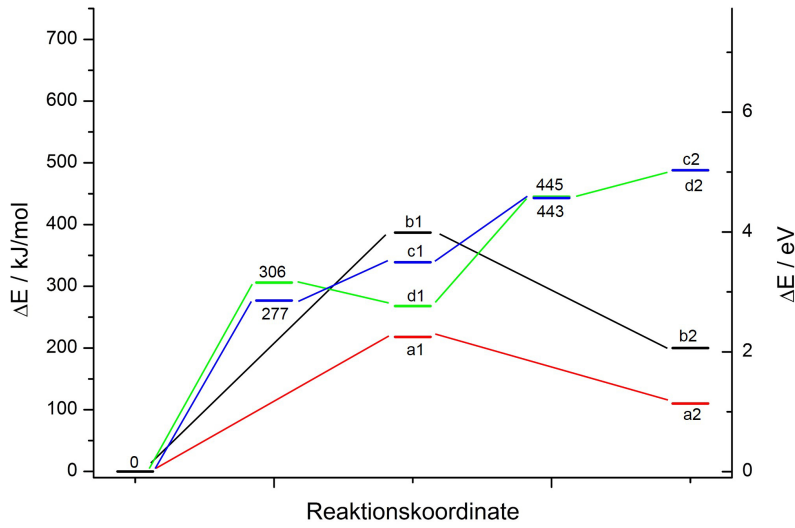


Abbildung 8.18.: Theoretische Reaktionswege für einen C_3H_8 -Verlust aus der Diethylamino-seitengruppe über unterschiedliche Zwischenstufen und/oder mehrere Zwischenprodukte mit den jeweiligen Energiedifferenzen in Bezug auf das Ausgangsmolekül.

8.3. Untersuchungen zum Mechanismus

ist (rot)(b). Die benötigte Energie der einfachen C_3H_8 -Abspaltung ist mit einem Übergangszustand (a1) mit 218 kJ/mol energetisch deutlich geringer als der Übergangszustand der zweiteiligen Abspaltung (b1) mit 387 kJ/mol. Dieses Ergebnis der DFT-Rechnungen ist nachvollziehbar, da der doppelte Verlust einen Dreierstoß darstellt und somit neben der größeren benötigten Energie auch unwahrscheinlich ist. Zudem muss für eine sigmatrope Umlagerung [169] ein nahezu planares System vorliegen [170], was durch die Diethylaminoseitengruppen nicht gegeben ist und der Übergangszustand somit sterisch sehr anspruchsvoll ist. In den Untersuchungen von Peters [1] an gemischt substituierten Diethylaminoseitengruppen ist zudem kein Hinweis auf einen derartigen Mechanismus zu finden.

Eine weiterer Reaktionsweg ist der Verlust zweier Radikale, wobei entweder zunächst ein Ethylradikal gefolgt von einem Methylradikal abgespalten wird (blau)(c) oder die Fragmentierung in umgekehrter Reihenfolge erfolgt (grün)(d). Hierbei entsteht ein Produkt (c2) mit einer Energiedifferenz von 488 kJ/mol, was im Vergleich zu den zuvor vorgestellten Reaktionswegen eine Erhöhung um mindestens 288 kJ/mol bedeutet. Unterschiedlich ist bei beiden Reaktionswegen die Energie des Zwischenproduktes, wobei der Ethylradikalverlust (c1) mit einer Energie von 339 kJ/mol energetisch höher liegt als der Methylradikalverlust (d1) mit 268 kJ/mol und somit ungünstiger ist. Zusätzlich muss beim Methylradikalverlust ein Übergangszustand mit einer Energie von 306 kJ/mol überwunden werden, wohingegen der Übergangszustand der Ethylradikalabspaltung mit 277 kJ/mol energetisch unter dem gebildeten Produkt mit 339 kJ/mol liegt. Dieser Effekt lässt sich durch die Erweiterung des aromatischen Systems im Fall des Methylradikalverlustes erklären. Die größere Bindungsstärke der C-C-Bindung mit 348 kJ/mol im Vergleich zur C-N-Bindung mit 305 kJ/mol [171] ist zwar zunächst ein Widerspruch, da der Ethylradikalverlust energetisch begünstigt sein müsste. Da das gebildete Radikal aber in einem σ -Orbital liegt und somit nicht über das π -System delokalisiert werden kann liegt diese Abspaltung energetisch höher. Die darauf folgende Radikalabspaltung liegt in beiden Fällen mit einem Übergangszustand bei 443 kJ/mol beziehungsweise 445 kJ/mol im selben Bereich und weist keine Energiebarriere auf, da beide Übergangszustände unterhalb der Energie der Produkte mit 488 kJ/mol liegen.

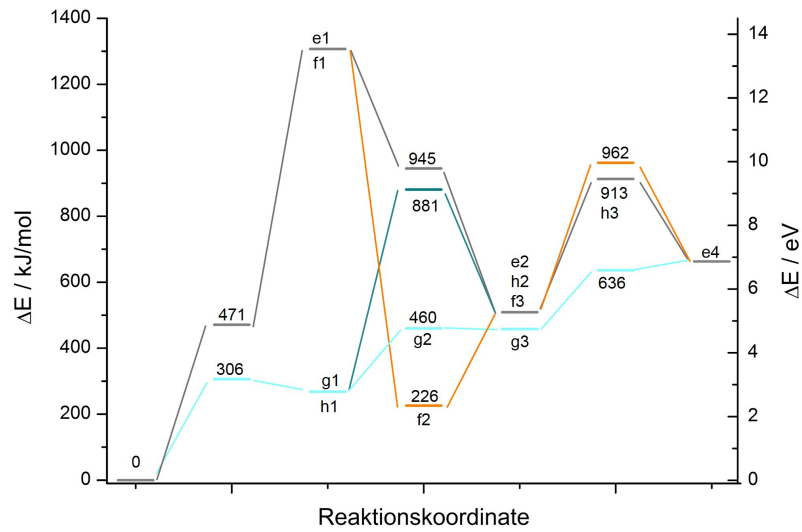
Basierend auf den Ergebnissen der Sektorfeldexperimente [172] sind ausgehend von radikalischen Fragmenten in Kombination mit einer C_2H_4 -Abspaltung vier weitere Reakti-

8.3. Untersuchungen zum Mechanismus

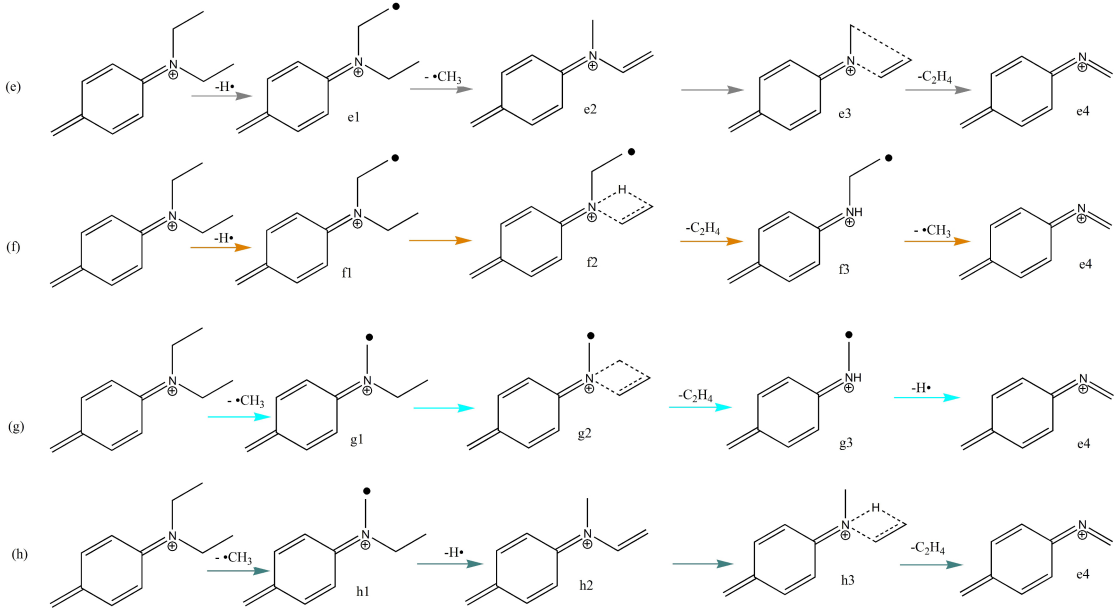
onswege möglich, diese sind in Abbildung 8.19 dargestellt. Aus Platzgründen sind hier nicht alle Übergangszustände in Abbildung 8.19 (b) gezeigt. Aus dem Methylradikalverlust sind noch zwei weitere Reaktionswege denkbar, da das $\bullet\text{C}_2\text{H}_5$ -Fragment auch aus einem $\text{H}\bullet$ -Radikal sowie einem C_2H_4 -Molekül zusammengesetzt sein kann. Nach Abspaltung des Methylradikals (g1) wird ein Zwischenprodukt mit einer Energie von 268 kJ/mol gebildet. Der darauf folgende Verlust von C_2H_4 (türkis)(g2) hat mit 460 kJ/mol einen Übergangszustand, der nahezu eine gleiche Energie wie das gebildete Produkt (g3) mit 458 kJ/mol aufweist. Die anschließende Abspaltung eines $\text{H}\bullet$ -Radikals mit einem Übergangszustand bei 636 kJ/mol führt dann zu den Produkten mit einer Energie von 663 kJ/mol, wobei diese Produktenergie für die Reaktionswege (e)-(h) immer gleich ist, da dieselben Produkte in einer unterschiedlichen Reihenfolge gebildet werden. Bei dem in dunkelgrün dargestellten Reaktionsweg sind die letzten beiden Fragmentierungsschritte vertauscht, sodass es zunächst zu einer an den Methylradikalverlust anschließenden Abspaltung eines $\text{H}\bullet$ -Radikals kommt, was zu einem Produkt (h2) mit einer Energie von 510 kJ/mol und einem Übergangszustand bei 881 kJ/mol führt. Die Energie des Übergangszustandes ist in der Komplexität begründet, da neben der C-H-Bindungspaltung eine Wasserstoffübertragung stattfinden muss, um eine stabile Struktur zu ermöglichen. Durch die Erweiterung des aromatischen Systems mit einer zusätzlichen Doppelbindung liegen die Zwischenprodukte dann trotz radikalischer Anteile niedriger bei einer Energie von 510 kJ/mol (h2). Die Abspaltung von C_2H_4 über einen konzertierten Reaktionsschritt mit einem hohen Übergangszustand mit 913 kJ/mol (h3) vervollständigt diese Reaktionsfolge. Die Höhe des Übergangszustandes hat zwei Gründe, zum einem die Anzahl der Moleküle (3) mit zwei Radikalen, zum anderen die Verkleinerung des aromatischen Systems durch den C_2H_4 -Verlust.

Ausgehend von einem Wasserstoffradikalverlust sind zwei weitere Kombinationen möglich, diese sind in grau und orange dargestellt. Der Reaktionsweg des Wasserstoffverlustes weist einen Übergangszustand mit 471 kJ/mol auf, wohingegen das Zwischenprodukt (e1 bzw. f1) mit einer Energie von 1307 kJ/mol deutlich erhöht ist. Zwar ist keine Energiebarriere vorhanden, dennoch ist dieser Reaktionsweg aufgrund der Höhe der Energie unwahrscheinlich. Die Höhe der Energie hat zum einem die Bindungsstärke der C-H-Bindung mit 413 kJ/mol [171] als Ursache, zum anderen wird das entstehende Radikal nicht als Erweiterung des aromatischen Systems verwendet und ist somit thermodyna-

8.3. Untersuchungen zum Mechanismus



(a)



(b)

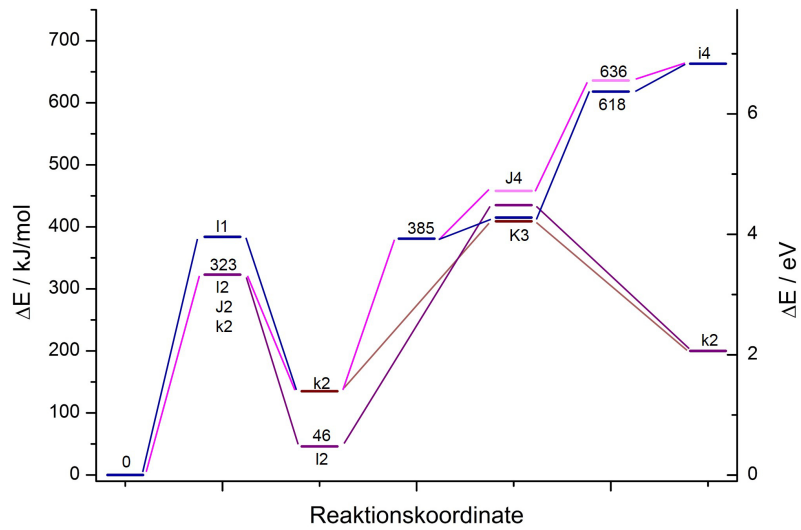
Abbildung 8.19.: Theoretische Reaktionswege für einen C_3H_8 -Verlust aus der Diethylamino-seitengruppe über unterschiedliche Zwischenstufen und/oder mehrere Zwischenprodukte mit den jeweiligen Energiedifferenzen in Bezug auf das Ausgangsmolekül beginnend mit einer Radikalabsplattung.

8.3. Untersuchungen zum Mechanismus

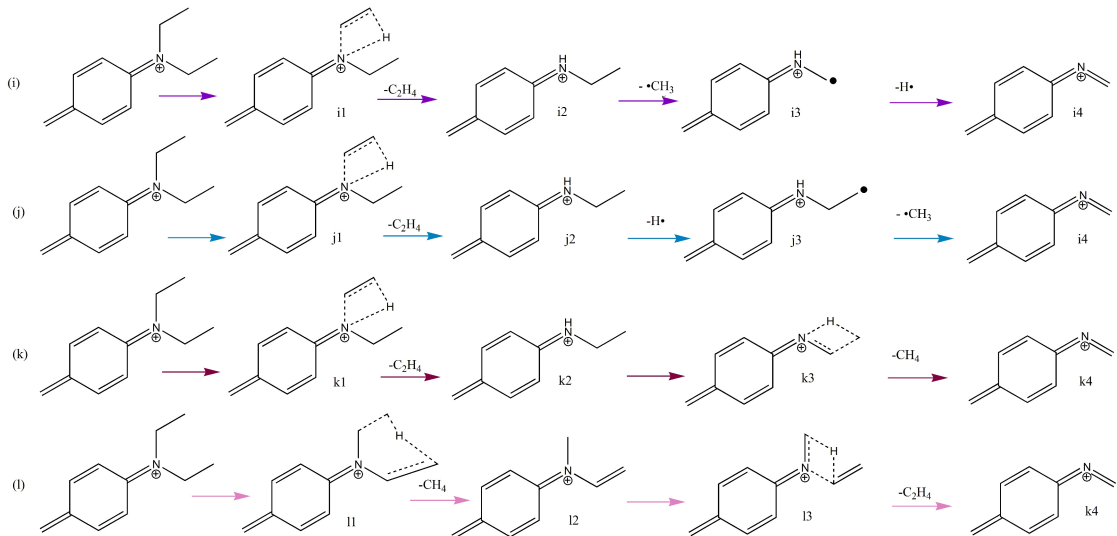
misch nicht bevorzugt, da es nicht delokalisiert werden kann. Der in Grau dargestellte Reaktionspfad zeigt im nächsten Reaktionsschritt einen Methylradikalverlust, wobei der Übergangszustand mit 945 kJ/mol deutlich über dem Zwischenprodukt (e2) mit 510 kJ/mol liegt, da dieses wie auch beim Reaktionsweg (h) über die Erweiterung des aromatischen Systems stabilisiert wird. Der folgende Ethenverlust wurde im Reaktionsweg (grün) schon beschrieben. Im Orange dargestellten Reaktionspfad wird nach dem Wasserstoffradikal ein Ethen in einem konzertierten Reaktionsschritt abgespalten. Dieser weist eine Energie von 226 kJ/mol (f2) auf und liegt somit deutlich niedriger als die zuvor vorgestellten Reaktionswege, was an der Geometrie mit einem viergliedrigen Übergangszustand liegen kann, sodass ein Zwischenprodukt mit 509 kJ/mol gebildet wird. Der anschließende Methylradikalverlust hat mit einem Übergangszustand mit einer Energie von 962 kJ/mol eine Energiebarriere, da die Produkte (e4) mit 663 kJ/mol energetisch günstiger sind. Die Höhe der Energiebarriere liegt auch hier an der nötigen Übertragung eines Wasserstoffradikals an die andere Seitengruppe des Moleküls, somit muss neben der C-C-Bindung auch eine N-H-Bindung gebrochen werden.

Eine weitere Gruppe an Reaktionswegen zum Verlust von C_3H_8 beginnt mit konzertierten Reaktionsschritten, diese sind in Abbildung 8.20 gezeigt. Auch hier sind einige der Übergangszustände nicht in der Abbildung 8.20 (b) dargestellt. Ein Reaktionspfad startet mit einem Methanverlust und ist in pink (l) dargestellt. Der Übergangszustand ist mit einer Energie (l1) von 384 kJ/mol höher als das Produkt (l2) mit 46 kJ/mol, sodass eine Energiebarriere vorliegt. Die geringe Energie des Produktes ist wieder in der Erweiterung des aromatischen Systems begründet. Die im folgenden Schritt stattfindende Ethenabspaltung hat mit einem Übergangszustand (l3) bei 447 kJ/mol wieder eine Energiebarriere, da die Produkte (k4) nur eine Energie von 200 kJ/mol aufweisen. Die Höhe des Übergangszustandes ist hier ebenfalls in dem zweifachen Bindungsbruch (C-H und C-N) begründet, der zur Bildung der Produkte notwendig ist. Dieser Reaktionsweg kann auch in umgekehrter Reihenfolge ablaufen. Dies beeinflusst zwar die Energien der einzelnen Reaktionsschritte, grundsätzlich ist der Verlauf (k) aber ähnlich. Die Energiebarriere der C_2H_4 -Abspaltung (k1) ist mit 323 kJ/mol ebenso wie der Verlust von CH_4 (k3) im zweiten Schritt mit 409 kJ/mol etwas niedriger, dieser Reaktionsweg ist in dunkelrot abgebildet.

8.3. Untersuchungen zum Mechanismus



(a)



(b)

Abbildung 8.20.: Theoretische Reaktionswege für einen C_3H_8 -Verlust aus der Diethylamino-seitengruppe über unterschiedliche Zwischenstufen und/oder mehrere Zwischenprodukte mit den jeweiligen Energiedifferenzen in Bezug auf das Ausgangsmolekül bei verschiedenen konzertierten Reaktionswegen.

8.3. Untersuchungen zum Mechanismus

Der Methanverlust im zweiten Schritt kann ebenso aus zwei Radikalen zusammengesetzt sein, sodass ein Methylradikal und ein Wasserstoffradikal abgespalten werden. Dies führt zu einem Produkt (i4) mit einer Energie von 663 kJ/mol und wird durch die Reaktionswege (i) (lila) und (j) (dunkelblau) gezeigt. Auch hier ähnelt sich der Verlauf stark, das Produkt nach einmaligen Radikalverlust ist im Fall des Methylverlustes (i3) energetisch mit 458 kJ/mol etwas höher als beim Wasserstoffradikalverlust mit 429 kJ/mol (j3). Auch die Übergangszustände des zweiten Radikalverlustes unterscheiden sich mit 618 kJ/mol zu 636 kJ/mol kaum. Die Radikalverluste weisen in beiden Fällen keine Energiebarriere auf, sodass die Bildung der Produkte der bevorzugte Prozess ist.

Da die DFT-Rechnungen nur die thermodynamischen Effekte berücksichtigen können die Werte durch kinetische Einflüsse verändert werden. Im Vergleich mit dem Experiment lassen sich für die Mechanismen im ICR jedoch erste Schlüsse ziehen. Die Zusammensetzung von C_3H_8 aus drei Bestandteilen zeigt jeweils ein Produkt mit 663 kJ/mol. Dies ist im Vergleich mit den übrigen Produkten ein hoher Wert, sodass die anderen Prozesse bevorzugt werden. Des Weiteren ist die Fragmentierung in vier Bestandteile sehr ungünstig und somit nicht sehr wahrscheinlich. Zusätzlich ist der in den Reaktionswegen (e) und (f) angegebene Verlust eines Wasserstoffradikals im ICR noch nicht beobachtet worden und tritt wenn überhaupt nur bei kurzen Reaktionszeiten auf. Die Bildungswege über eine Kombination zweier konzertierter Reaktionsschritte oder zweier Radikalverluste sowie die Bildung in einem einstufigen Prozess können nicht ausgeschlossen werden, sodass die Bildungswege (b), (c), (d), (k) und (l) infrage kommen. Insgesamt scheint die Geometrie eine wichtige Rolle zu spielen, sodass eine Verschiebung der Ladungsposition Einfluss auf die stattfindenden Mechanismen haben kann. Dies wird im Abschnitt 8.3.4 weiter untersucht, zusätzlich können energieabhängige Messungen sowie der Vergleich mit den experimentellen Daten weitere Hinweise auf die Mechanismen liefern.

8.3.2. Abspaltung von C_2H_6

In den gemessenen Spektren ist die C_3H_8 -Abspaltung neben kleineren Radikalfragmenten und der Ethenabspaltung, die wahrscheinlich Teil der Abspaltung von C_3H_8 ist, auch der Verlust von C_2H_6 aufgetreten. Bisher ist unklar, ob dieses Fragment ein Nebenprodukt der C_3H_8 -Abspaltung ist oder ein eigener Reaktionsweg zur Bildung führt.

8.3. Untersuchungen zum Mechanismus

Da der grundsätzliche Mechanismus nicht einfach zu erklären ist, müssen die einzelnen Bildungswege zunächst isoliert betrachtet werden. Für die Ethanabspaltung sind vier verschiedene Mechanismen denkbar. Die möglichen Bildungswege sowie die berechneten Energiedifferenzen sind in Abbildung 8.21 dargestellt. Ein möglicher Reaktionsweg ist die Bildung des C_2H_6 -Fragments über einen konzertierten Mechanismus (schwarz) mit einem zyklischen Übergangszustand, bei dem ein Wasserstoffatom von der einen Ethylamino-seitengruppe auf die andere übertragen wird und gleichzeitig ein Wasserstoffatom an den Stickstoff übertragen wird, sodass unter Ausbildung einer Doppelbindung Ethan abgespalten wird. Dieser Mechanismus hat einen Übergangszustand (F1) mit einer Energie von 270 kJ/mol und führt zu einem Produkt (MSP) mit 54 kJ/mol, welches im Vergleich zu den Produkten der anderen Reaktionswege die geringste Energie aufweist.

Möglich ist die Bildung auch über verschiedene Kombinationen radikalischer Fragmente, wobei entweder ein Ethylradikal und ein Wasserstoffradikal in unterschiedlicher Reihenfolge kombiniert werden oder ein zweifacher Methylradikalverlust vorliegt. Einen ersten Hinweis auf die tatsächlich ablaufenden Mechanismen liefern die berechneten Energien der Übergangszustände sowie der Produkte. Die höchste Energiedifferenz bezogen auf das Ausgangsmolekül hat der Verlust eines Wasserstoffradikals (H2) mit 1307 kJ/mol, wobei der Übergangszustand (H1) mit 471 kJ/mol eine deutlich geringere Energie aufweist und somit keine Energiebarriere für diesen Reaktionsschritt vorliegt. Dieser Reaktionskanal ist in grün dargestellt. Der anschließende Ethylradikalverlust hat mit 706 kJ/mol ebenfalls keinen echten Übergangszustand (H3), da das entstandene Produkt (MSP) nur eine Energie von 456 kJ/mol hat. Im Vergleich mit den übrigen vorgeschlagenen Mechanismen ist die Differenz zwischen den gebildeten Zwischenprodukten mindestens dreimal höher, sodass dieser Reaktionsweg aufgrund der Energiedifferenz sehr unwahrscheinlich ist. In den experimentellen Spektren wird ein Wasserstoffradikalverlust nie beobachtet, sodass dies ein weiteres Argument gegen den Mechanismus ist.

Eine weitere Möglichkeit ist der in Pink gezeigte Reaktionsweg, wo zunächst ein Ethylradikal und anschließend ein Wasserstoffradikal abgespalten werden, sodass ein Produkt (MSP) mit einer Energiedifferenz von 456 kJ/mol entsteht. Hier sind die Übergangszustände mit 277 kJ/mol (G1) und 447 kJ/mol (G3) jeweils niedriger als das Endprodukt (MSP) mit 456 kJ/mol, sodass dieser Bildungsweg ohne Energiebarriere ablaufen kann. Der erste Reaktionsschritt, der Ethylradikalverlust, ist eine einfache Bindungsspaltung

8.3. Untersuchungen zum Mechanismus

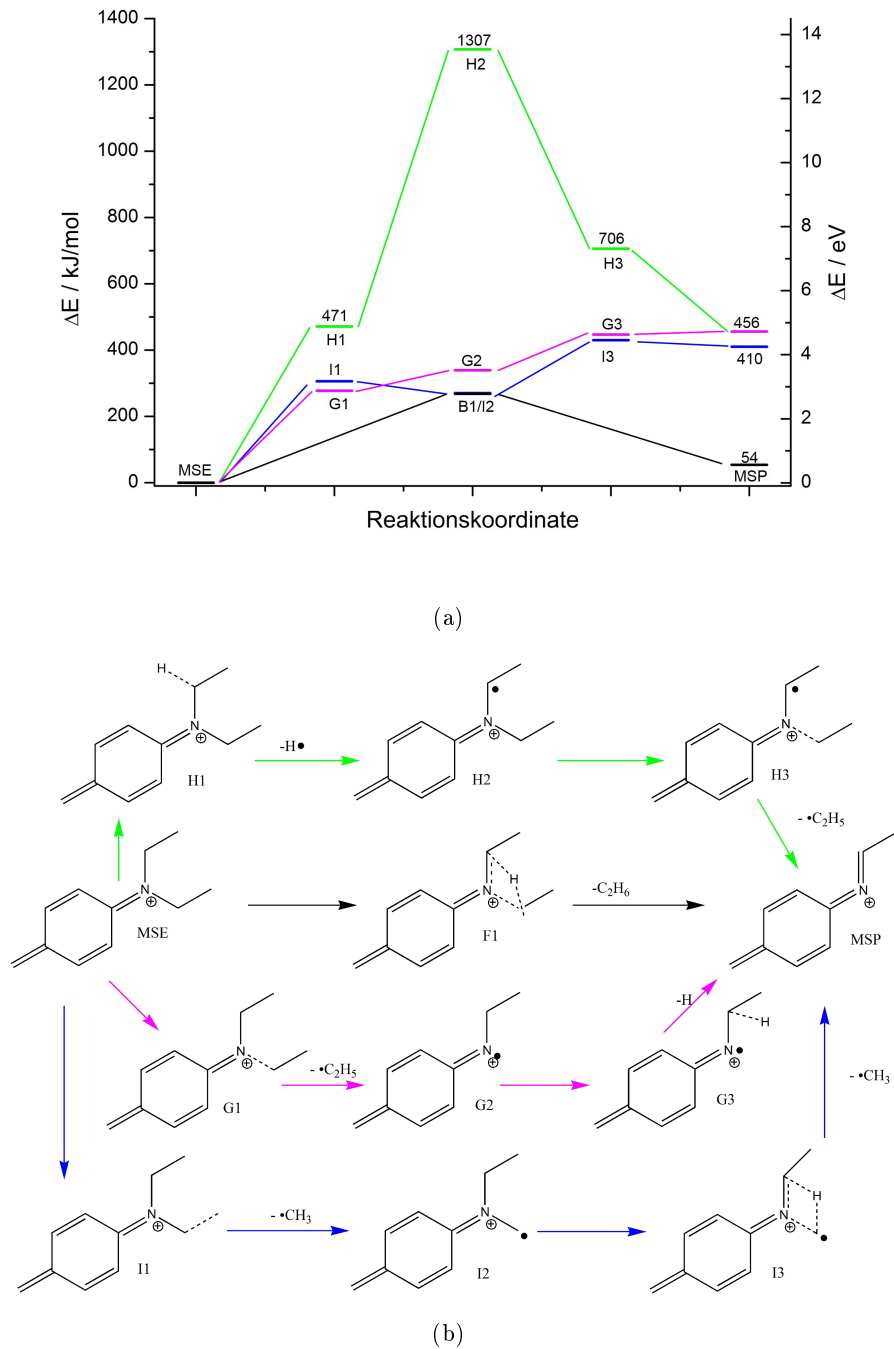


Abbildung 8.21.: Denkbare Reaktionswege zur Bildung der C_2H_6 -Abspaltung (b) und die dazugehörigen Energien aus den DFT-Rechnungen zum Reaktionsmechanismus (a).

8.3. Untersuchungen zum Mechanismus

und kann auch Teil des Reaktionsweges sein, der zur Abspaltung von C_3H_8 führt, sodass dieser Bildungsweg eine Konkurrenzreaktion darstellen kann.

Ein vierter Reaktionsweg ist unter (a) in blau dargestellt, hier setzt sich die Ethanabspaltung aus zwei einzelnen Methylradikalverlusten zusammen. Im Gegensatz zu den zuvor vorgestellten radikalischen Mechanismen stellen die Übergangszustände bei 306 kJ/mol (I1) und 430 kJ/mol (I3) Energiebarrieren dar, da sie energetisch über dem Zwischenprodukt (I2) mit 268 kJ/mol und dem Endprodukt (MSP) mit 410 kJ/mol liegen. Energetisch ist das Endprodukt mit 410 kJ/mol günstiger als bei den übrigen radikalischen Reaktionswegen mit 456 kJ/mol, sodass dieser Reaktionsweg thermodynamisch begünstigt ist. Im Experiment ist dieser Reaktionsweg aber unwahrscheinlich, da neben der Umlagerung des Radikals ein Wasserstoffradikal auf die CH_2 -Gruppe erfolgen muss. Es sind somit zwei Umlagerungen und zwei Bindungsbrüche erforderlich, um die beobachtete Abspaltung zu erzeugen. Insgesamt sind somit die Bildung über einen konzentrierten Mechanismus (schwarz) und über einen Ethylradikalverlust gefolgt von einem Wasserstoffradikalverlust (pink) am wahrscheinlichsten.

8.3.3. Energieabhängigkeit

Um weitere Hinweise auf die Bildungswege der C_3H_8 -Abspaltung zu bekommen wurden von DE energieabhängige Messungen durchgeführt. Hier wurden die Einflüsse durch die Position der positiven Ladung berücksichtigt, indem die gleichen Messungen für ein Molekül mit fixierter Ladung, DEL, durchgeführt wurden. Da beide Moleküle bei Bestrahlung sowohl mit 532 nm als auch 355 nm Fragmente mit hohen Intensitäten zeigen, können durch den Vergleich der Fragmententwicklungen bei beiden Wellenlängen zusätzliche Informationen über die zugrunde liegenden Prozesse gewonnen werden. Die Intensitätsentwicklung von DE ist in Abbildung 8.22 dargestellt. Bei Verwendung von 532 nm zur Fragmentierung (a) nimmt die Intensität des Molekülpeaks (schwarz) zunächst bis zu einer Energie von 2 mJ ab, um dann bei steigenden Leistungen auf einem konstanten Intensitätsniveau zu verbleiben. Die Intensitätsentwicklung der drei Hauptfragmente unterscheidet sich deutlich. Das Fragment entsprechend dem Verlust von $C_4H_{11}N$, also der kompletten Diethylaminoseitengruppe (cyan), zeigt eine sehr geringe Intensitätszunahme bei steigender Energie, wobei auch hier ab 2,5 mJ keine weitere Intensitätssteigerung zu

8.3. Untersuchungen zum Mechanismus

beobachten ist. Die beiden weiteren Fragmente sind deutlich intensiver. Die Abspaltung eines Etylradikals (rot) nimmt bis zu einer Energie von 2 mJ zu um dann bei weiter steigenden Energien wieder an Intensität zu verlieren. Das Fragment entsprechend C_3H_8 (blau) erreicht bei 2,5 mJ ein Maximum, um im Anschluss ebenfalls an Intensität zu verlieren. Die doppelt logarithmische Auftragung für 532 nm zeigt, dass die Ethylradikalabspaltung eine Steigung von 1,2 aufweist und somit weniger Energie als der Verlust von C_3H_8 mit 1,9 benötigt. Die Abspaltung der kompletten Seitengruppe weist eine Steigung von 1,3 auf. Dieser Wert ist wahrscheinlich zu niedrig, da die Abspaltung der Seitengruppe energetisch ungünstig ist und bei den Molekülen mit Dimethylaminoseitengruppe immer höher als die Werte der Methanabspaltung waren.

Bei Verwendung von 355 nm zur Fragmentierung zeigt sich ein ähnliches Bild (c). Der Verlust der Seitengruppe (cyan) hat nur eine geringe Fragmentintensität, die auch bei steigender Energie nicht weiter zunimmt. Ein ähnliches Bild zeigt sich bei der Ethylradikalabspaltung, da die Intensität ebenfalls nur gering ist. Ein Maximum der Intensität wird hier bei 1,5 mJ erreicht, danach nimmt die Signalintensität bei steigender Energie wieder ab. Das Fragment entsprechend dem Verlust von C_3H_8 nimmt bis zu einer Energie von 2,5 mJ zu um dann wieder abzunehmen, allerdings ist die Intensität hier etwa viermal höher als bei den beiden anderen Fragmenten. Die unterschiedlichen Verläufe haben eindeutige Auswirkungen auf die Steigung der doppelt logarithmischen Auftragung (d). Die Ethylradikalabspaltung hat mit 0,4 eine geringere Steigung als das C_3H_8 -Fragment mit 0,6, wohingegen der Verlust der Seitengruppe mit 0,1 die geringste Steigung aufweist. Diese geringe Steigung liegt wahrscheinlich an der Intensität des Fragmentes in den Messungen, aufgrund der geringen Signalintensität sind Änderungen in der Intensität nicht so deutlich und werden dementsprechend nicht ausreichend berücksichtigt.

Zur besseren Beurteilung der vorherrschenden Prozesse wurden für DE die beobachteten Reaktionswege theoretisch berechnet. Diese sind in Abbildung 8.23 dargestellt. Der Verlust von C_3H_8 über einen konzertierten Mechanismus hat einen Übergangszustand (K1) mit einer Energie von 261 kJ/mol und führt zu einem Endprodukt (DE3) mit 54 kJ/mol, sodass der Übergangszustand eine Energiebarriere darstellt. Das beobachtete Ethylradikalfragment hat einen Übergangszustand (J1) mit einer Energie von 179 kJ/mol und weist somit dieselbe Energie wie das Zwischenprodukt (J2) auf. Aus diesem kann durch Verlust eines weiteren Methylradikals ebenfalls ein formaler Verlust von C_3H_8 auftreten,

8.3. Untersuchungen zum Mechanismus

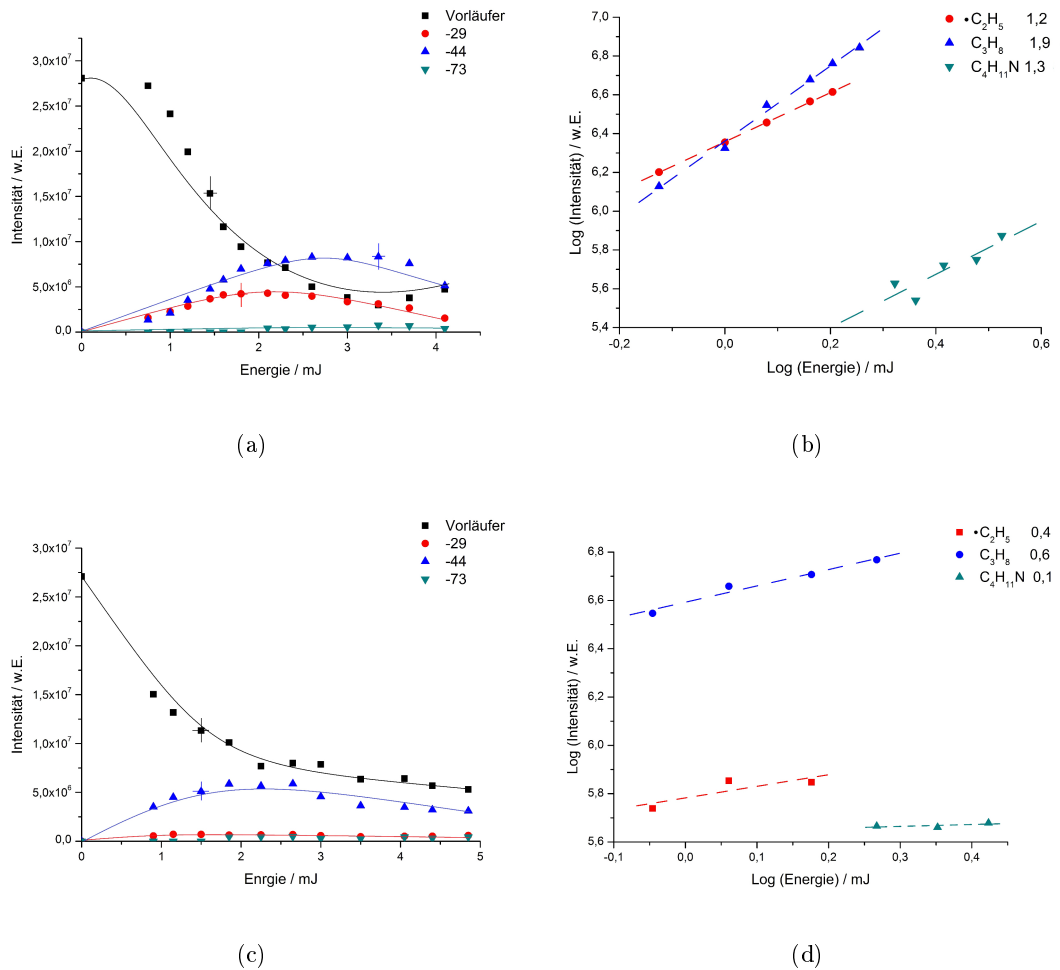


Abbildung 8.22.: Energieabhängige Messung an DE bei einer Bestrahlungsdauer von 1 s im sichtbaren Bereich bei 532 nm (a) und im ultravioletten Bereich bei 355 nm (c). Rechts daneben jeweils die doppelt logarithmische Auftragung zur Energiebetrachtung der Hauptfragmente.

8.3. Untersuchungen zum Mechanismus

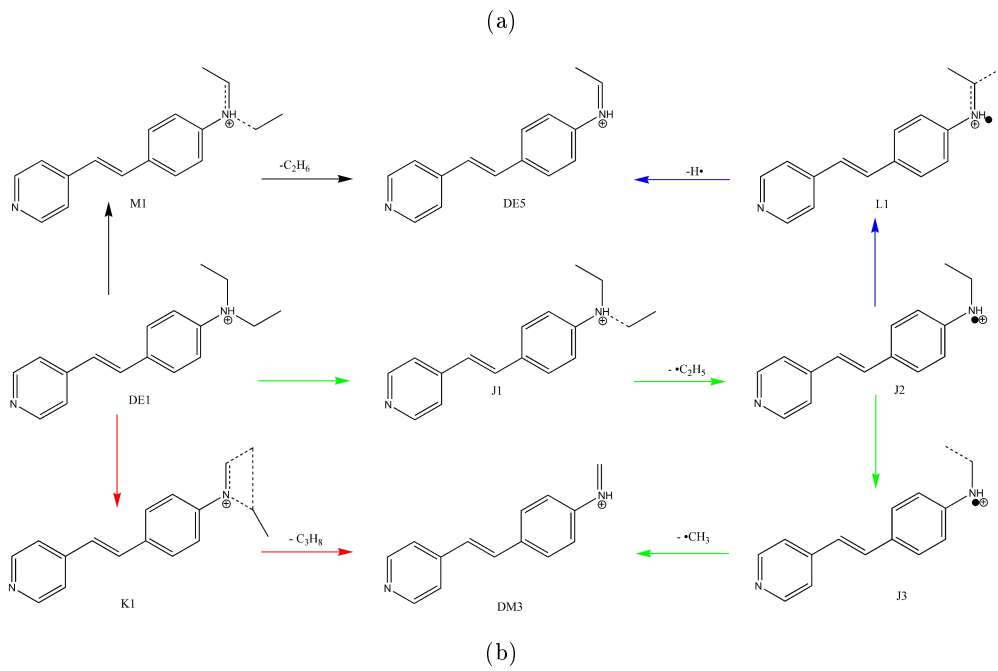
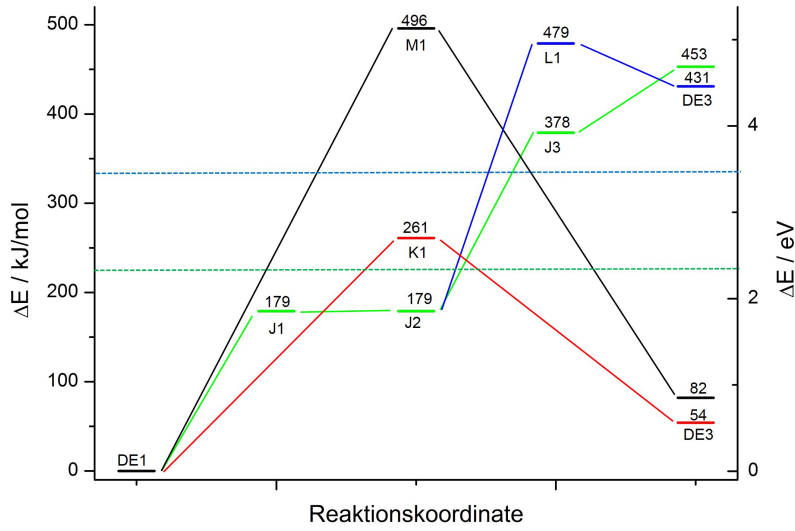


Abbildung 8.23.: Berechneten Energien der Reaktionsprodukte von DE sowie der Übergangszustände (a) und das dazugehörige Reaktionsschema (b). Die Energie eines einzelnen Photons bei 532 nm (grün) und 355 nm (blau) ist jeweils mit einer Linie gekennzeichnet.

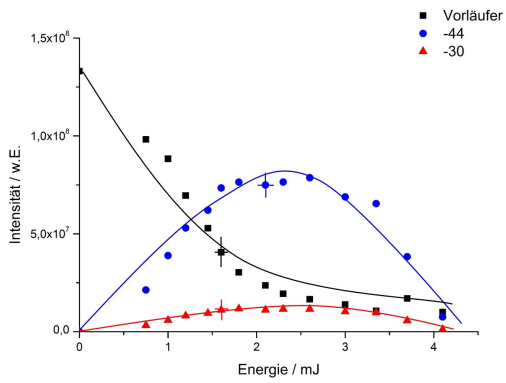
8.3. Untersuchungen zum Mechanismus

sodass ein Endprodukt mit einer Energie von 453 kJ/mol entsteht. Dieser Methylradikalverlust weist einen Übergangszustand (J3) mit einer Energie von 479 kJ/mol auf, sodass zur Bildung der $\bullet\text{CH}_3$ -Abspaltung eine Energiebarriere überwunden werden muss. Der theoretisch denkbare Verlust von C_2H_6 hat einen Übergangszustand (M1) mit einer Energie von 496 kJ/mol, was im Vergleich zu den übrigen Mechanismen die höchste Energiebarriere bedeutet. Diese Beobachtung stimmt insofern mit dem Experiment überein, da hier im Fall von DE keine Abspaltung von C_2H_6 beobachtet wird.

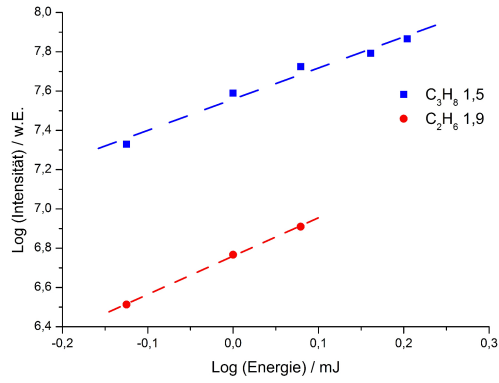
Insgesamt deuten die Ergebnisse von DE auf zwei verschiedene Bildungswege der C_3H_8 -Abspaltung hin. Zum einen der direkte Weg über einen konzertierten Mechanismus, da dieser energetisch deutlich günstiger ist ($\Delta E = 261$ kJ/mol) als die Kombination aus dem doppelten Radikalverlust ($\Delta E = 431$ kJ/mol). Hierfür sprechen auch die Intensitätsverläufe der energieabhängigen Messungen, da bei geringerer Energie zunächst der einfache Radikalverlust und die Propanabspaltung gebildet werden, bei höheren Energien aber nur die Propanabspaltung an Intensität zunimmt während der Radikalverlust an Intensität abnimmt. Bei höheren Photonenenergien durch Verwendung von 355 nm ist der einfache Radikalverlust nur mit geringer Intensität zu sehen, während der C_3H_8 -Verlust intensiv zu beobachten ist. Das bedeutet, dass das entstehende Zwischenprodukt vermutlich weiter umgesetzt wird und so formal ebenfalls das C_3H_8 -Fragment in einem zweistufigen Prozess gebildet werden kann.

Um den Effekt der positiven Ladung zu untersuchen wurden die gleichen Messungen auch an DEL durchgeführt. Ein direkter Ladungseinfluss ist sofort ersichtlich, da kein Ethylradikal zu beobachten ist, dafür aber ein bei DE nicht aufgetretener Verlust von C_2H_6 . Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 8.24 zu sehen. Bei Verwendung von 532 nm zur Photodissoziation ist bei steigender Energie ein deutlicher Abfall der Intensität zu beobachten, bis ab 3 mJ ein konstantes Intensitätsniveau erreicht wird. Die Intensität des C_3H_8 -Verlustes nimmt schon ab einer niedrigen Energie (0,6 mJ) stark zu, um bei 2,3 mJ ein Intensitätsmaximum zu erreichen. Bei weiter zunehmender Energie nimmt die Intensität des Fragmentensignals wieder ab, vermutlich ist dieser Abfall auf die schon bei DM und DML diskutierten Effekte zurückzuführen. Das ebenfalls beobachtete Fragment C_2H_6 hat einen sehr ähnlichen Intensitätsverlauf, dennoch ist die Intensität um den Faktor fünf geringer. Die dazugehörige doppelt logarithmische Auftragung zeigt, dass für die Abspaltung von C_3H_8 mindestens zwei Photonen notwendig sind, da die Steigung

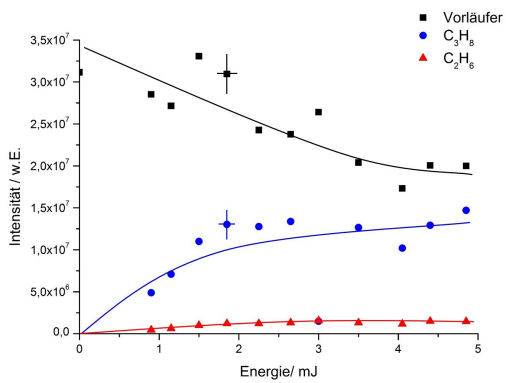
8.3. Untersuchungen zum Mechanismus



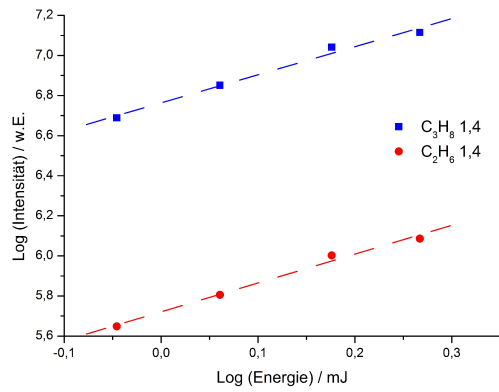
(a)



(b)



(c)



(d)

Abbildung 8.24.: Energieabhängige Messung an DEL bei einer Bestrahlungsdauer von 1 s im sichtbaren Bereich bei 532 nm (a) und im ultravioletten Bereich bei 355 nm (c). Rechts daneben jeweils die doppelt logarithmische Auftragung zur Energiebetrachtung der Hauptfragmente.

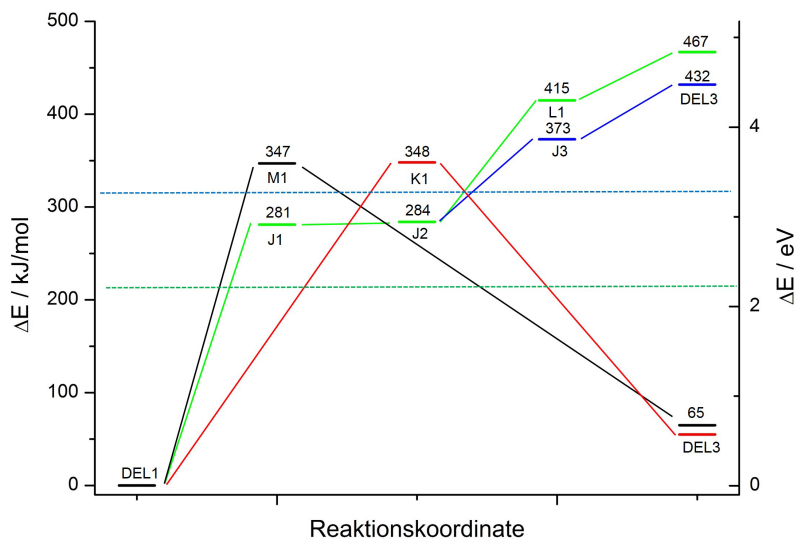
8.3. Untersuchungen zum Mechanismus

1,58 beträgt. Der Verlust von C_2H_6 weist eine Steigung von 1,95 auf und benötigt somit mehr Energie als der Verlust von C_3H_8 , wobei auch hier zwei Photonen nötig sind um die Fragmentierung zu induzieren.

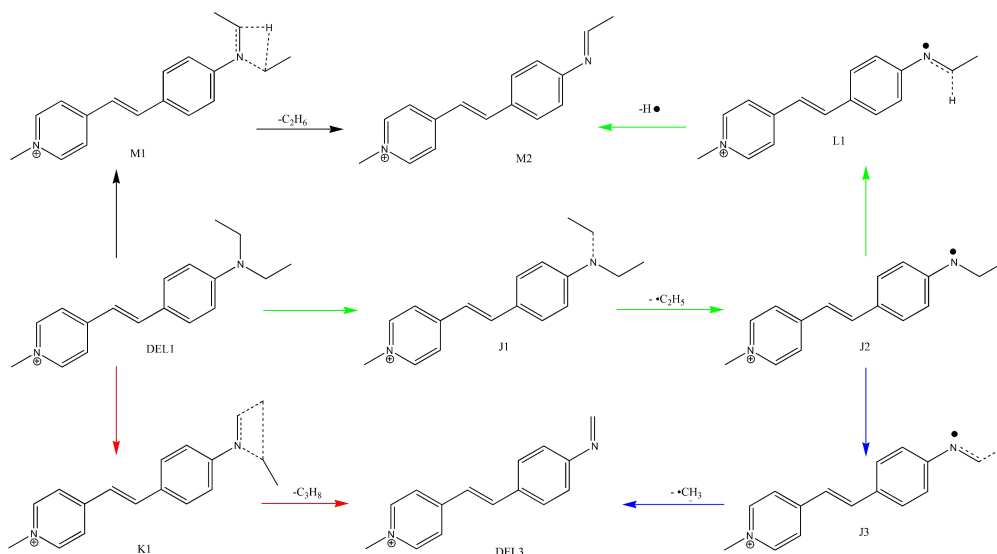
Die Intensität der Fragmente ist bei Verwendung von 355 nm insgesamt deutlich geringer. Die Höhe der C_2H_6 -Abspaltung nimmt bis 2 mJ zu um dann auf einem konstanten Niveau zu bleiben. Ein ähnliches Bild zeigt sich auch für den C_3H_8 -Verlust, allerdings ist die Intensität, wie auch bei Verwendung von 532 nm beobachtet, deutlich höher. Die Steigungen der doppelt logarithmischen Auftragung zeigen, dass auch hier jeweils 2 Photonen zur Fragmentierung nötig sind, allerdings sind die Steigungen mit 1,4 und 1,4 geringer als bei 532 nm.

Die theoretischen Berechnungen der Reaktionsprodukte sowie deren mutmaßlichen Bildungswege sind in Abbildung 8.25 dargestellt. Die Bildungswege der C_3H_8 -Abspaltung als auch des C_2H_6 -Verlustes sind sowohl über einen konzertierten Mechanismus als auch über einen mehrstufigen radikalischen Mechanismus denkbar. Der konzertierte Reaktionsweg für die C_3H_8 -Abspaltung (rot) hat einen Übergangszustand (K1) mit einer Energie von 348 kJ/mol. Dieser ist energetisch nahezu gleichwertig mit dem Übergangszustand der C_2H_6 -Abspaltung (M1) mit 347 kJ/mol (schwarz), wobei die gebildeten Produkte mit 55 kJ/mol beziehungsweise 65 kJ/mol energetisch deutlich niedriger liegen. Obwohl im Experiment keine Ethylradikalabspaltung zu beobachten ist wurde der radikalische Reaktionsweg für DEL ebenfalls berechnet. Der Übergangszustand (J1) des $\bullet C_2H_5$ -Verlustes (grün) liegt mit einer Energie von 281 kJ/mol unterhalb des gebildeten Zwischenproduktes (J2) mit 284 kJ/mol, was die Abwesenheit einer Energiebarriere für diesen Reaktionsschritt bedeutet. Der Übergangszustand ist weiterhin energetisch deutlich niedriger als die zuvor vorgestellten Übergangszustände ($\Delta E = 66$ kJ/mol), was eine Bevorzugung dieses Reaktionsschrittes zur Folge haben sollte. Ausgehend von diesem Zwischenprodukt kann ein Wasserstoffatom radikalisch abgespalten werden, was zu einem Produkt mit einer Energie von 467 kJ/mol (L1) führt. Hier ist der Übergangszustand energetisch unter dem gebildeten Produkt, sodass keine Energiebarriere vorhanden ist. Auch der auf die Ethylradikalabspaltung folgende Verlust eines Methylradikals (dunkelblau) weist einen Übergangszustand (J3) mit einer Energie von 373 kJ/mol auf, der energetisch unterhalb des Produktes (M2) mit 432 kJ/mol liegt. Zusammenfassend zeigen die Rechnungen an DEL, dass die Ethylradikalabspaltung der thermodynamisch bevorzugte

8.3. Untersuchungen zum Mechanismus



(a)



(b)

Abbildung 8.25.: Berechneten Energien der Reaktionsprodukte von DEL sowie der Übergangszustände (a) und das dazugehörige Reaktionsschema (b). Die Energien eines einzelnen Photons bei 532 nm (grün) und 355 nm (blau) ist jeweils mit einer Linie gekennzeichnet.

8.3. Untersuchungen zum Mechanismus

Prozess ist, gefolgt von den konzertierten Mechanismen für den C_2H_6 - und C_3H_8 -Verlust, welche in etwa die gleiche Energie zur Bildung der Fragmente benötigen.

Diese Ergebnisse werden nicht durch das Experiment bestätigt, da hier zum einen keine Ethylradikalabspaltung beobachtet wird und zum anderen das C_3H_8 -Fragment deutlich intensiver ist als das C_2H_6 -Fragment. Es muss demzufolge weitere Prozesse geben, die zur Bildung der beobachteten Fragmente führen. Unter Berücksichtigung der radikalischen Reaktionswege ist der beobachtete Verlauf im Experiment nicht zu erklären, da hier die Energiedifferenz der Reaktionswege mit 35 kJ/mol nicht groß genug ist um die Abweichungen zu erklären.

Im Vergleich mit DE ist der größte Unterschied in den Ergebnissen der theoretischen Berechnungen die Energie des Übergangszustandes für die Ethanabspaltung in einem konzertierten Mechanismus. Diese ist bei DE energetisch deutlich höher als die übrigen Reaktionswege, im Fall von DEL energetisch aber gleichwertig mit der Propanabspaltung. Möglicherweise ist bei DEL die Ethylradikalabspaltung schneller, da die elektronische Struktur des Stickstoffatoms durch das Vorhandensein des freien Elektronenpaares verändert ist. Wenn die darauf folgende Abspaltung schneller ist wird sie im ICR nicht detektiert und das Ethylradikal nicht beobachtet. Das spricht für die Existenz eines radikalischen Reaktionsweges zur Bildung des C_3H_8 -Fragmentes. Im Fall von DE liegen der Übergangszustand und das Zwischenprodukt mit 179 kJ/mol unterhalb der Schwelle von 224 kJ/mol, welche mehr als ein Photon zur Dissoziation voraussetzt. Bei DEL ist dieser Übergangszustand mit 281 kJ/mol deutlich höher, sodass hier mindestens zwei Photonen benötigt werden. In diesem Fall sind aber auch die Übergangszustände und Produkte der übrigen Reaktionswege (abgesehen vom radikalischen Bildungsweg des C_2H_6 -Fragmentes) mittels zwei Photonen erreichbar, sodass hier die stabileren Produkte ohne radikalische Bestandteile gebildet werden können. Das kann auch ein Hinweis auf die geringere Intensität des C_2H_6 -Fragmentes sein.

Die energieabhängigen Messungen an DE und DEL zeigen deutlich, dass mehrere Prozesse zur Bildung des C_3H_8 -Verlustes führen und mindestens zwei Photonen für die Bildung der Propanabspaltung notwendig sind. Ein radikalischer Anteil am Mechanismus ist sehr wahrscheinlich, wobei ein konzertierter Mechanismus energetisch günstiger ist, dieser aber nicht direkt nachgewiesen kann.

8.3.4. Weitere Faktoren

Ein weiterer Faktor zur Beeinflussung der Fragmentierungsmechanismen und Fragmentierungswege kann, wie auch schon bei der Dimethylaminoseitengruppe angesprochen die Größe des Moleküls und die damit zusammenhängende Stabilisierung der Ladung und entstehender Intermediate sein. In Abbildung 8.26 sind die entstandenen Hauptfragmente in Abhängigkeit der Molekülmasse aufgetragen, wobei die Masse von links nach rechts zunimmt.

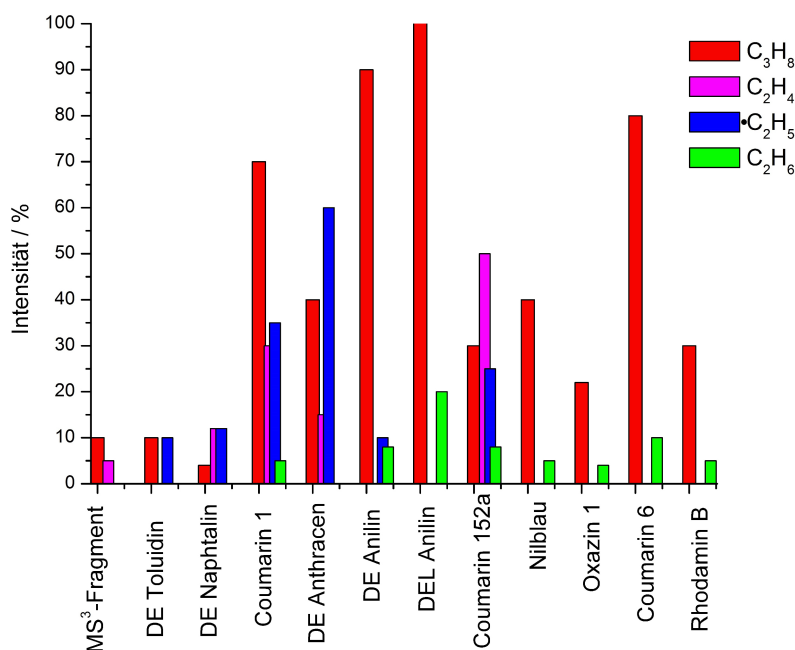


Abbildung 8.26.: Intensität der Hauptfragmente in Abhängigkeit von der Molekülmasse und somit auch der Molekülgröße, die Masse ist zunehmend von links nach rechts.

Es ist eindeutig zu sehen, dass das Auftreten des C_3H_8 -Verlustes (rot) unabhängig von der Größe des Moleküls das Hauptfragment bildet, da es bis auf Messungen an Diethylaminoanthracen und Coumarin 152a immer mit der höchsten Intensität auftritt. Die beobachteten Nebenfragmente unterscheiden sich jedoch deutlich, wobei hier eine Ten-

8.3. Untersuchungen zum Mechanismus

denz zu beobachten ist. Bei größeren Molekülmassen ist als Nebenprodukt zumeist nur eine Abspaltung von Ethan sichtbar, während bei kleineren Molekülen die Ethanabspaltung wenn überhaupt mit einer sehr geringen Intensität auftritt. Bei diesen kleineren Molekülen tritt zumeist die Ethylradikalabspaltung als intensivstes Nebenprodukt auf. Die Messungen an Coumarin 1 und Coumarin 152a unterscheiden sich von allen anderen untersuchten Molekülen, da in diesen Fällen neben der Propanabspaltung sowohl die Ethenabspaltung, ein Ethylradikalverlust sowie ein Ethanfragment zu beobachten sind.

Insgesamt ist im Fall der Diethylaminoseitengruppe ein Größeneinfluss sichtbar, neben der Propanabspaltung tritt bei größeren Molekülen nur ein Ethanfragment als Nebenprodukt auf. Bei Betrachtung der Struktur der untersuchten Moleküle ist auffällig, dass der Ethanverlust vor allem bei Molekülen mit delokalisierte Ladung am Molekül zu finden ist. Hier sind als Beispiel das Rhodamin B oder das Nilblau zu nennen. Da Coumarin 6 ein sehr ähnliches Fragmentierungsmuster wie die genannten Moleküle zeigt, aber keine Verteilung der Ladung möglich ist, muss auch die Größe des Moleküls an sich eine Rolle spielen. Vermutlich sind hier Stabilisierungsprozesse über das aromatische System entscheidend, wodurch die Zeitskala der Fragmentierungsreaktion verändert wird und somit andere Fragmente als bei Molekülen beobachtet werden, wo diese Stabilisierung nicht möglich ist.

Neben der Größenabhängigkeit muss die Fragmentierung auch noch von anderen Faktoren abhängig sein. Darauf geben die Molekülpaare DE /DEL oder MS^3 /DE Toluidin einen Hinweis. Diese Moleküle unterscheiden sich jeweils in der Position der Ladung. Während bei dem MS^3 -Fragment die Ladung über das gesamte Molekül verteilt ist kann sie bei DE Toluidin nur am Stickstoff der Seitengruppe liegen, da kein weiteres polares Atom im Molekül vorhanden ist. Obwohl sich die Masse nur um 1 Da unterscheidet, ist ein anderes Begleitfragment zu sehen, was auf unterschiedliche Prozesse der Fragmentierung hindeutet und Einflüsse durch die Molekülgröße ausgeschlossen werden können.

Ein Ladungseffekt lässt sich auch bei DE/ DEL beobachten. Während die Ladung bei DEL am Heterostickstoff fixiert ist und die Diethylaminoseitengruppe somit ohne Ladungseinfluss ist, kann die Ladung bei DE Anilin entweder ebenfalls am Heterostickstoff liegen oder am Stickstoff der Seitengruppe. Im Fall der fixierten positiven Ladung ist neben der Propanabspaltung nur ein Ethanverlust sichtbar, im Fall der freien Ladungspos-

8.3. Untersuchungen zum Mechanismus

sition zusätzlich noch ein Ethylradikalfragment. Diese Kombination zweier Begleitfragmente lässt sich erklären, da die Protonierung hier an zwei Positionen im Molekül möglich ist, wobei die Protonierung am Stickstoff der Seitengruppe zum Ethylradikalfragment führt, während diese am Heterostickstoff zur Beobachtung eines Ethanfragment führt. Im Hinblick auf diese Ergebnisse lassen sich die ungewöhnlichen Begleitfragmente der Propanabspaltung bei Coumarin 1 und Coumarin 152a erklären. Da bei den Coumarinen die Protonierung nicht nur am Stickstoffatom sondern auch an den Sauerstoffatomen und der CF_3 -Seitengruppe möglich ist sind bei den Untersuchungen an diesen Molekülen viele unterschiedliche Begleitfragmente zu beobachten. Insgesamt lassen sich über den Vergleich der beobachteten Fragmente auch Aussagen über die Ladungsposition machen, was zur Vorhersage der Fragmente bei unbekanntem Substanzen von Vorteil ist.

So muss im Fall der Coumarine 1 und 152a die Ladung nicht ausschließlich am Stickstoff der Diethylaminoseitengruppe positioniert sein, obwohl diese Position über die höchste Protonenaffinität verfügt. Verschiedene Ladungspositionen sind auch im Fall von DE möglich, da beide Stickstoffe mögliche Ladungspositionen darstellen. Auch wenn die Protonenaffinität des Seitengruppenstickstoffes höher als die des Pyridinringes ist scheint die Ladung teilweise auch hier lokalisiert zu sein, da neben der Ethylradikalabspaltung sowie dem C_3H_8 -Fragment auch ein Verlust von C_2H_6 zu beobachten ist, sodass die Merkmale beider Ladungspositionen auftreten.

Das bedeutet, dass auch im Fall der Diethylaminoseitengruppe die Position der positiven Ladung einen deutlichen Einfluss auf die Fragmentierung des Moleküls hat. Einen weiteren Hinweis liefern die theoretisch berechneten räumlichen Strukturen der Moleküle, wobei hier das Molekülpaar DE/ DEL als Beispiel verwendet wird. Bei genauerer Betrachtung der optimierten Strukturen, die in Abbildung 8.27 dargestellt sind, wird deutlich warum sich die Fragmentierungen so stark unterscheiden. Im Fall der delokalisierten Ladung befinden sich die ersten Kohlenstoffatome der Diethylaminoseitengruppen in der Ebene des aromatischen Systems, die zweiten Kohlenstoffatome stehen in einem Winkel von etwa 80 Grad fast senkrecht zum aromatischen System. Von der Seite betrachtet ist dieser Winkel für beide Ethylgruppen gleich, sodass sie parallel mit einer leichten Spreizung nebeneinander liegen. Theoretisch ist auch die Anordnung einer Ethylgruppe in der Ebene denkbar, sodass eine scherenartige Struktur entsteht. Diese Struktur hat in den

8.3. Untersuchungen zum Mechanismus

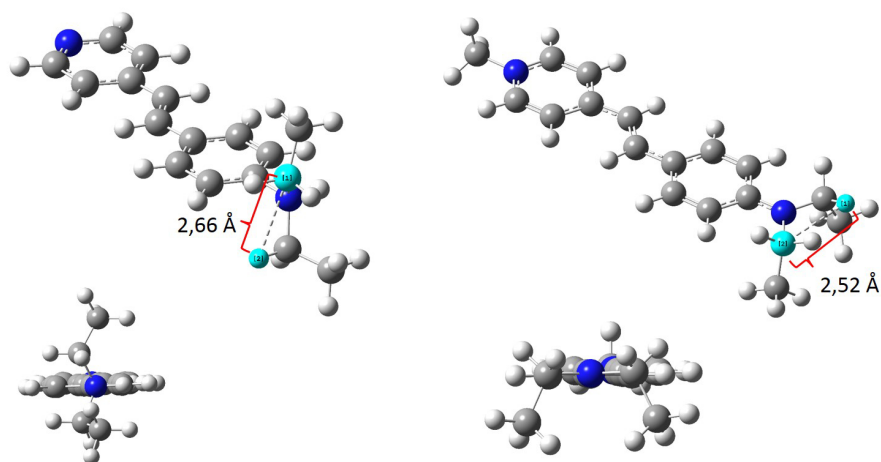


Abbildung 8.27.: Einfluss der Ladungsposition auf die Geometrie der Diethylaminoseiten- gruppe am Beispiel von DE (links) und DEL (rechts). Es ist eine Veränderung des Abstandes des Kohlenstoffatoms und des Wasserstoffatoms zu beobachten, was einen Einfluss auf die gebildeten Fragmente hat.

theoretischen Rechnungen eine höhere interne Energie und ist somit unwahrscheinlich, weshalb sie für die weiteren Rechnungen ausgeschlossen wurde.

Im Fall der fixierten positiven Ladung am Stickstoffatom ändert sich die Geometrie an dieser Stelle drastisch. Das zusätzliche Wasserstoffatom, welches für die Ladung verantwortlich ist, liegt in einer Ebene mit dem planaren aromatischen System, wohingegen die Ethylgruppen ober und unterhalb dieser Ebene liegen. Während die eine Ethylgruppe fast senkrecht zum aromatischen System liegt befindet sich die zweite Ethylgruppe fast parallel zum aromatischen System, sodass die Seitengruppe insgesamt einen viel größeren Raum einnimmt. Durch die weitere Entfernung der Ethylgruppen zueinander kann es zu anderen Wechselwirkungen kommen, was dann einen Einfluss auf die Fragmentierungsmechanismen hat. Der Abstand des ersten Kohlenstoffatom der Ethylgruppe beträgt im Fall von DE, also dem Molekül mit der Ladung auf dem Stickstoffatom der Seitengruppe, $2,66 \text{ \AA}$. Wenn die Ladung am entfernten Stickstoffatom lokalisiert ist, verkürzt sich dieser Abstand zu $2,52 \text{ \AA}$. Hierdurch werden die Geometrie und die Energetik zur Bildung der Übergangszustände beeinflusst, was zu einem direkten Einfluss auf die Fragmentierung führt.

8.3.4.1. Radikalische Reaktionswege

Um den vermuteten Größeneinfluss sowie die Veränderung durch die Position weiter zu untersuchen wurden zusätzliche theoretische Rechnungen an drei verschiedenen Systemen durchgeführt. Neben dem MS^3 -Fragment aus den Messungen an DEH wurden Diethylaminotoluidin und das bereits vorgestellte Modellmolekül für Rhodamin B verwendet. Um eine Vergleichsmöglichkeit zu bekommen werden zunächst die radikalischen Reaktionswege mit dem konzertierten Mechanismus gegenübergestellt. Für die beiden kleineren Modellsysteme sind die berechneten Energieverläufe in Abbildung 8.28 dargestellt. Die berechneten Energien für das MS^3 -Fragment sind unter (a) zusammengefasst. Der C_3H_8 -Verlust über einen konzertierten Übergangszustand (K1) mit 218 kJ/mol führt zu den energetisch günstigsten Produkten (M2) mit 110 kJ/mol. Der radikalische Reaktionsschritt beginnend mit einem Ethylradikalverlust (schwarz) hat ein Zwischenprodukt (J2) mit einer Energie von 339 kJ/mol und führt zu einem Produkt (MS2) mit 486 kJ/mol. Die beiden nötigen Übergangszustände ((J1) und (J3)) haben jeweils eine geringere Energie als die Produkte, sodass für diesen Reaktionsweg keine Energiebarriere vorhanden ist. Der dritte Reaktionsweg (rot) beginnt mit einem Übergangszustand (N1) von 306 kJ/mol und ist somit energetisch höher als das gebildete Zwischenprodukt (N2) nach dem Methylradikalverlust mit 268 kJ/mol. Der folgende Verlust eines Ethylradikals (N3) ist wie auch beim anderen radikalischen Reaktionsweg niedriger als das Endprodukt, sodass der beschriebene Übergangszustand die einzige Energiebarriere ist. Die berechneten Energien für dieses Molekül stimmen auch mit den beobachteten Fragmenten im Experiment (siehe A.20) überein, da hier der C_3H_8 -Verlust intensiver ist als die radikalischen Fragmente, wobei das Methylradikal intensiver als das Ethylradikalfragment ist. Bei diesem Vergleich können mögliche Folgereaktion jedoch nicht mit einbezogen werden, da das Experiment zu langsam ist, um diese zu erfassen.

Für das Diethylaminotoluidin ist ein anderes Bild zu sehen (b). Der radikalische Ethylverlust (schwarz) ist energetisch deutlich niedriger mit einer Energie von 203 kJ/mol (J2), wobei auch hier keine Energiebarriere zu beobachten ist. Der C_3H_8 -Verlust hat einen Übergangszustand (K1) bei einer Energie von 332 kJ/mol und führt zu einem Produkt (T2) mit 46 kJ/mol, welches auch hier die niedrigste Energie aller Produkte aufweist. Der Übergangszustand liegt im Vergleich zum MS^3 -Fragment jedoch 114 kJ/-

8.3. Untersuchungen zum Mechanismus

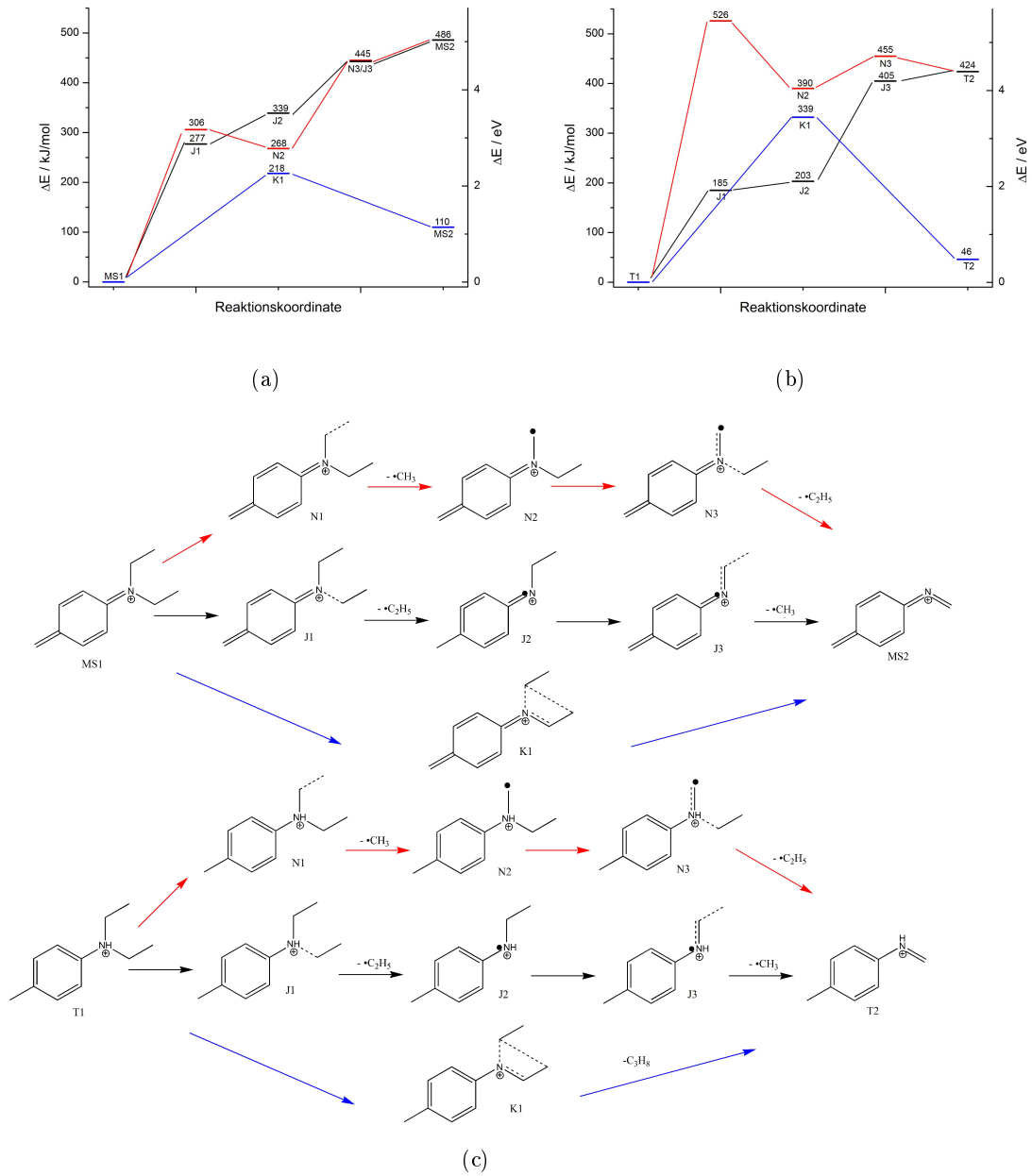


Abbildung 8.28.: Wahrscheinliche Reaktionswege für einen Verlust von C_3H_8 aus der Diethylaminoseitengruppe, Vergleich zwischen einem Molekül mit delokalierter Ladung (a) und fixierter Ladung am Stickstoff (b). Propanverlust über einen konzertierten Reaktionsschritt (blau) und radikalische Reaktionswege, beginnend mit einem Methylradikalverlust (rot) oder Ethylradikalverlust (schwarz).

8.3. Untersuchungen zum Mechanismus

mol höher. Die mit Abstand höchste Energie ist bei dem Übergangszustand (N1) der Methylradikalabspaltung (rot) sichtbar, die 526 kJ/mol beträgt. Auch die darauf folgende Ethylradikalabspaltung (N3) weist einen Übergangszustand mit 455 kJ/mol auf, sodass für diesen Reaktionsweg zwei Energiebarrieren zu beobachten sind.

Insgesamt sind im Vergleich zum MS^3 -Fragment ein signifikanter Unterschied zu beobachten. Die Energie der Methylradikalabspaltung ist hier deutlich niedriger als beim Diethylaminotoluidin ($\Delta E = 220$ kJ/mol), wohingegen der Ethylradikalverlust beim Diethylaminotoluidin um 92 kJ/mol niedriger ist. Der Unterschied ist in der Stabilisierung des gebildeten Radikals zu finden. Im Fall des Methylradikalverlustes wird beim MS^3 -Fragment das aromatische System erweitert und die Struktur somit mesomeriestabilisiert. Der Ethylradikalverlust hingegen führt zu einem Radikal in einem σ -Orbital, welches nicht vom aromatischen System stabilisiert wird und deswegen energetisch ungünstig ist. Im Fall des Diethylaminotoluidins ist es genau umgekehrt, ein Ethylradikalverlust erweitert das aromatische System und ist somit energetisch günstiger als der Methylradikalverlust, welcher aufgrund des fehlenden freien Elektronenpaares am Stickstoffatom nicht stabilisiert werden kann. Der Übergangszustand des konzertierten Mechanismus (blau) liegt im Fall des Diethylaminotoluidins um 114 kJ/mol höher, was vermutlich auf den größeren Abstand der Ethylgruppen aufgrund des zusätzlichen Wasserstoffes am Stickstoffatom zurückzuführen ist und somit einen Effekt der Ladungsposition darstellt.

Aufgrund der berechneten Energien ist der Reaktionsweg des Methylradikalverlustes (rot) im Diethylaminotoluidin als unwahrscheinlich anzusehen, das Methylradikal wird im Experiment auch nicht beobachtet. Die Intensität des Ethylradikalverlustes und des C_3H_8 -Fragmentes sind im Experiment nahezu identisch, was aus den berechneten Energien nicht abzusehen ist, da der konzertierte Reaktionsweg um 129 kJ/mol höher liegt und somit eine geringere Intensität aufweisen sollte. Diese Beobachtung kann ein weiterer Hinweis auf den radikalischen Mechanismus sein, da bei genügender Energie auch die Folgefragmentierung ermöglicht wird und somit der C_3H_8 -Verlust im Spektrum intensiver zu sehen ist.

Bei der Erweiterung des aromatischen Systems sowie der Einführung einer zweiten Diethylaminoseitengruppe kommt es zu einer deutlichen Veränderung der Energien zuein-

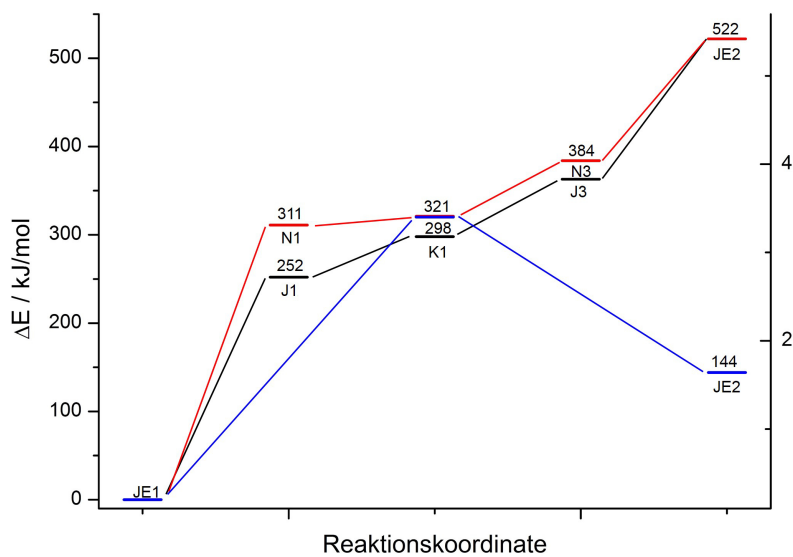
8.3. Untersuchungen zum Mechanismus

ander. Die Ergebnisse der Mechanismen an dem Modellsystem für Rhodamin B sind in Abbildung 8.29 gezeigt.

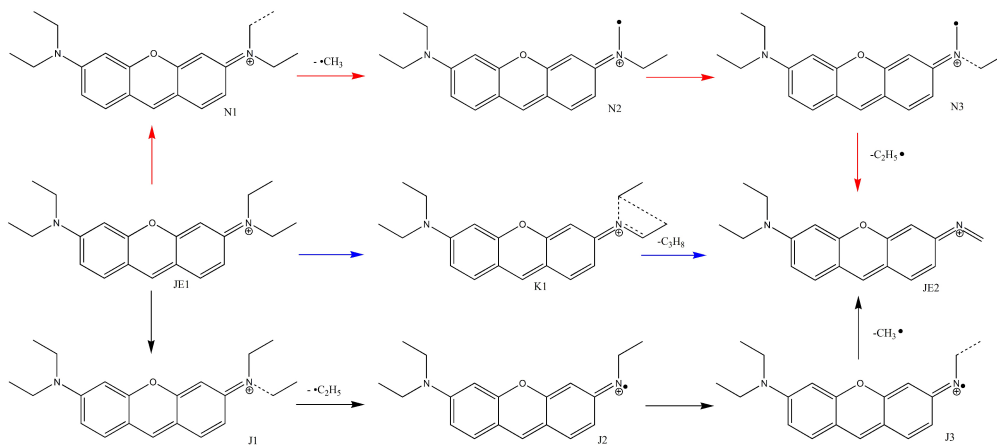
Der Übergangszustand (K1) für den Verlust von C_3H_8 in einem konzertierten Reaktionsschritt (blau) liegt bei 321 kJ/mol und stellt wie erwartet eine Energiebarriere dar, da die Produkte (JE2) mit einer Energie von 144 kJ/mol energetisch deutlich abgesenkt sind. Interessant ist, dass beide radikalischen Reaktionswege einen ersten Übergangszustand mit einer geringeren Energie zeigen. So ist der Übergangszustand für einen Methylradikalverlust (N1)(rot) mit 311 kJ/mol zwar höher als der Übergangszustand des Ethylradikalverlustes (J1) mit einer Energie von 252 kJ/mol, dennoch liegen beide energetisch unter der Energie des Übergangszustandes des konzertierten Mechanismus (K1). Das Zwischenprodukt nach einem Ethylradikalverlust (J2) liegt mit 298 kJ/mol ebenfalls unterhalb des Übergangszustandes (rot), sodass dieser Reaktionskanal bevorzugt sein sollte. Die anschließende zweite Radikalabspaltung (N3 und J3) liegt jeweils ca 60 kJ/mol oberhalb der Zwischenprodukte und führt zu einem Produkt mit einer Energie von 522 kJ/mol. Der Reaktionsweg beginnend mit einem Ethylradikalverlust ist energetisch am günstigsten, wohingegen ein Methylradikalverlust und die Abspaltung von C_3H_8 als gleichwertig anzusehen sind.

Im Experiment sollte demzufolge neben der Abspaltung von C_3H_8 ein intensiver Verlust von $\bullet C_2H_5$ zu erkennen sein. In den Massenspektren von Rhodamin B ist neben der C_3H_8 -Abspaltung nur der Verlust von C_2H_6 zu beobachten, sodass hier keine Übereinstimmung mit den theoretischen Rechnungen vorhanden ist. Im Vergleich mit den zuvor vorgestellten Berechnungen zu dem MS^3 -Fragment und Diethylaminotoluidin ist zu beobachten, dass das Modellsystem Merkmale beider Ladungspositionen vereint. So ist der Reaktionsweg der Ethylradikalabspaltung (schwarz) dem Verlauf im Diethylaminotoluidin sehr ähnlich, der Reaktionskanal des Methylradikalverlustes (rot) jedoch dem des MS^3 -Fragmentes. Das bedeutet, dass hier die Stabilisierungseffekte beider Ladungspositionen vereint werden und es somit zu einer Abweichung im Vergleich mit dem Experiment kommt. Da die Fragmentierung im ICR Experiment, wie von Peters [1] gezeigt, aber isoliert an einer Seitengruppe abläuft sind die Ergebnisse der DFT-Rechnung hier vermutlich nicht auf die Mechanismen im Experiment zu übertragen. Im Vergleich zu DEL, wo die Geometrie der Seitengruppe sowie die Größe des aromatischen Systems vergleichbar sind, ist die geringe Energie der $\bullet C_2H_5$ -Abspaltung dennoch auffällig und

8.3. Untersuchungen zum Mechanismus



(a)



(b)

Abbildung 8.29.: Berechneten Energien der Reaktionsprodukte des erweiterten Modellsystems für Rhodamin B sowie der Übergangszustände (a) und das dazugehörige Reaktionsschema (b). Verlust von C_3H_8 über einen konzertierten Reaktionsschritt (blau) und radikalische Reaktionswege, beginnend mit einem Methylradikalverlust (rot) oder Ethylradikalverlust (schwarz).

8.3. Untersuchungen zum Mechanismus

kann nicht direkt mit den experimentellen Daten in Übereinstimmung gebracht werden. Eine Erklärung ist, dass das Molekül durch den erstmaligen Radikalverlust so destabilisiert wird, dass die folgende Methylradikalabspaltung stärker begünstigt wird als von den DFT-Rechnungen angenommen und es somit zu dem vermuteten zweistufigen Mechanismus kommt, dieser aber aufgrund des schnellen zweiten Fragmentierungsschrittes nicht beobachtet wird. Es ist auch nicht auszuschließen, dass weitere Reaktionskanäle ermöglicht werden, die ebenfalls schneller als die ICR-Detektion ablaufen und somit nicht zu erkennen sind.

8.3.4.2. Konzertierte Reaktionswege

Neben den radikalischen Reaktionswegen sind auch konzertierte Mechanismen an der Fragmentierung der Diethylaminoseitengruppe beteiligt. So ist zum Beispiel der Verlust von C_2H_4 nicht über einen radikalischen Mechanismus zu erklären. Auch im Fall der Verluste von C_2H_6 und C_3H_8 sind konzertierte Mechanismen möglich. Als Vergleichswert ist zusätzlich der Ethylradikalverlust dargestellt, da dieser oder das C_2H_6 -Fragment auch in den gemessenen Spektren zu erkennen ist und somit als Referenz verwendet werden kann. In Abbildung 8.30 sind die Reaktionswege für das MS^3 -Fragment ((a) und (c)) sowie Diethylaminotoluidin ((b) und (d)) dargestellt. Die schon zuvor gezeigte Abspaltung von C_3H_8 ist in grün hervorgehoben wobei der Übergangszustand (K1) bei 218 kJ/mol und somit deutlich über dem gebildeten Produkt (K2) mit 110 kJ/mol liegt. Das Produkt mit der niedrigsten Energie (54 kJ/mol) wird durch die Abspaltung von C_2H_6 gebildet (P2), wobei dieser in blau dargestellte Reaktionsweg einen Übergangszustand (P1) mit einer Energie von 270 kJ/mol aufweist. Die höchste Energiebarriere muss bei dem Verlust von Ethen (O1) mit 323 kJ/mol überwunden werden, wobei in diesem Fall die Produkte (O2) mit 135 kJ/mol ebenfalls energetisch ungünstiger als die zuvor vorgestellten Mechanismen sind. Die Abspaltung eines Ethylradikals (J1) hat mit einem Übergangszustand von 277 kJ/mol ebenfalls einen hohen Energiebedarf, wobei das Produkt (J2) mit 339 kJ/mol nochmals höher liegt und somit keine Energiebarriere vorliegt. Im Fall der konzertierten Reaktionswege kommt es zur Ausbildung einer zusätzlichen Doppelbindung, sodass das aromatische System erweitert wird. Im Fall der Ethylradikalabspaltung wird das Radi-

8.3. Untersuchungen zum Mechanismus

kal nicht resonanzstabilisiert und nicht Teil des aromatischen π -Systems, wodurch der Energieunterschied erklärt wird.

Im Vergleich dazu ist im experimentell gemessenen Spektrum (siehe A.20) die Intensität des Methylradikal-Fragmentes geringer als das der Methanabspaltung. Die berechneten Energien zeigen, dass der Übergangszustand zur Bildung des Methylradikals mit 277 kJ/mol energetisch deutlich unter dem des Methanfragmentes mit 384 kJ/mol liegt, wobei die Methanabspaltung einen Übergangszustand mit einer nochmals höheren Energiedifferenz aufweist. Da das Produkt der Methanabspaltung energetisch deutlich günstiger ist stimmt die Rechnung in diesem Fall mit dem Experiment überein. Ein gleiches Bild zeigt sich auch bei den Ethylradikal/Ethen-Fragmenten. Im Spektrum ist die Intensität des Radikalverlustes geringer als die der Ethenabspaltung, im Vergleich zu den vorherigen Fragmenten ist die Intensität insgesamt jedoch geringer. Das bestätigen auch die theoretischen Rechnungen, da hier die Energiedifferenzen der Produkte deutlich höher liegen, wobei die Energiedifferenz des Radikalverlustes höher ist als bei dem neutralen Verlust. Die C_3H_8 -Abspaltung liegt energetisch zwischen dem Methanfragment und dem Ethenfragment. Das spiegelt sich auch im Spektrum wieder, da die Intensität des C_3H_8 -Verlustes höher als der Ethenverlust, jedoch kleiner als der Methanverlust ist.

Im Experiment wird jedoch kein Verlust von C_2H_6 beobachtet, obwohl der Übergangszustand im Bereich von ebenfalls beobachteten Fragmenten liegt und die gebildeten Produkte die niedrigste Energiedifferenz aufweisen. Als Ursache kommt neben der Geometrie des Übergangszustandes, der unter Umständen die Geometrie in der Gasphase nicht abbildet, die Bildungsweise der C_2H_6 -Abspaltung in Frage. Da eine Weiterreaktion nach C_2H_6 -Verlust nicht wahrscheinlich ist können Folgereaktionen in diesem Fall ausgeschlossen werden, sodass die Abwesenheit dieses Verlustes auch ein Hinweis auf einen radikalischen Mechanismus sein kann. Hier kann es nach dem Verlust von $\bullet C_2H_5$ aber nicht zu einem Wasserstoffradikalverlust kommen, da die Bildung des C_3H_8 -Verlustes über eine folgende $\bullet CH_3$ -Abspaltung bevorzugt wird.

Wie auch schon bei den radikalischen Reaktionswegen zeigt sich bei Diethylaminotoluidin ((b) und (d)) ein anderes Ergebnis der theoretischen Rechnungen. Der energetisch günstigste Übergangszustand (J1) bei 185 kJ/mol ist der des Ethylradikalverlustes (schwarz), wobei das Produkt (J2) mit 203 kJ/mol nur wenig höher liegt und somit keine Energieb-

8.3. Untersuchungen zum Mechanismus

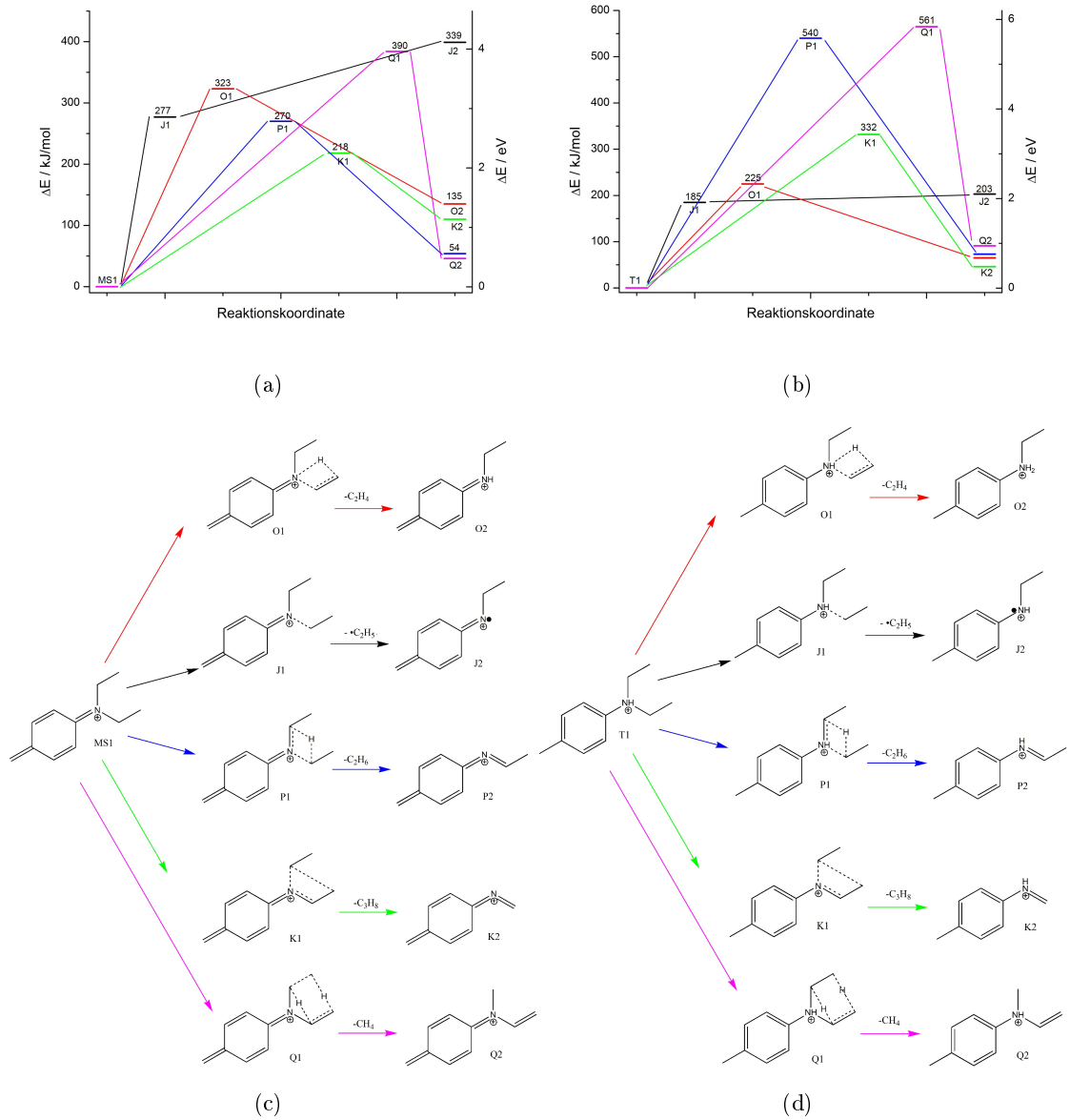


Abbildung 8.30.: Mögliche Reaktionswege für die Hauptfragmente aus der Diethylamino-seitengruppe, Vergleich zwischen einem Molekül mit delocalisierter Ladung (a) und fixierter Ladung am Stickstoff (b). Verlust von: Ethen (rot), Ethylradikal (schwarz), Ethan (blau), Methan (pink) und C_3H_8 (grün).

8.3. Untersuchungen zum Mechanismus

arriere für diesen Reaktionspfad vorhanden ist. Im Vergleich mit dem MS³-Fragment liegen sowohl Übergangszustand als auch die Produkte energetisch deutlich niedriger, was wahrscheinlich auf die Erweiterung des aromatischen Systems durch das Radikal im Fall des Diethylaminotoluidins zu erklären ist. Das energetisch günstigste Produkt (K2) entsteht beim Reaktionspfad des Propanverlustes (grün) mit 46 kJ/mol, wobei der Übergangszustand (K1) mit 332 kJ/mol vergleichsweise hoch ist. Eine große Energiebarriere weist der Reaktionsweg des C₂H₆-Verlustes (blau)(P1) mit 540 kJ/mol auf. Die große Energiebarriere ist wahrscheinlich in der Entfernung der Ethylgruppe von weiteren Wasserstoffatomen begründet, dies wurde in Abschnitt 8.3.4 diskutiert. Die höchste Energiebarriere (Q1) hat mit 565 kJ/mol die Abspaltung von CH₄ (pink). Auch hier ist der Übergangszustand strukturell sehr anspruchsvoll, da neben dem C-C-Bindungsbruch mehrere Wasserstoffatome übertragen werden müssen. Der Verlust von C₂H₄ (rot)(O1) hat mit 227 kJ/mol nur eine niedrige Energiebarriere und mit Produkten (O2) bei 65 kJ/mol auch energetisch günstige Produkte, allerdings wird diese Abspaltung im Experiment A.21 nicht beobachtet. Denkbar ist hier ein Abschirmungseffekt durch das Wasserstoffatom am Stickstoffatom, sodass die Übertragung eines weiteren Wasserstoffatoms an das Stickstoffatom gehemmt wird und deswegen nicht auftritt. Der Ethanverlust wird im Experiment nicht beobachtet und ist aufgrund der Höhe der Energiebarriere auch nicht zu erwarten, sodass die Rechnungen und das Experiment hier gut übereinstimmen. Im Experiment wird nur der Verlust von •C₂H₅ und C₃H₈ mit fast gleicher Intensität beobachtet. Aus den Rechnungen ist eine doppelt so hohe Intensität des Ethylradikalverlustes zu erwarten, da die Produkte bei 203 kJ/mol und somit deutlich unter dem Übergangszustand der C₃H₈-Abspaltung mit 332 kJ/mol liegen.

Dies ist ein weiterer Hinweis für die Zusammensetzung des C₃H₈-Verlustes aus zwei radikalischen Abspaltungen. Das gebildete Produkt nach Ethylradikalverlust kann ein Methylradikal verlieren, sodass formal auch eine C₃H₈-Abspaltung beobachtet wird. Durch die Folgereaktion kommt es zum Intensitätsverlust der Ethylradikalabspaltung, wohingegen die C₃H₈-Abspaltung an Intensität zunimmt und es somit zu der beobachteten Intensitätsverteilung kommt.

Die Berechnungen für das Rhodamin B Modellsystem wurden ebenfalls für die konzentrierten Reaktionswege durchgeführt und sind in Abbildung 8.31 dargestellt. Wie auch

8.3. Untersuchungen zum Mechanismus

schon bei den radikalischen Reaktionswegen unterscheiden sich die Ergebnisse deutlich von den zuvor vorgestellten kleinen Modellsystemen.

Der niedrigste Übergangszustand (O1) ist bei der Ethenabspaltung (rot) mit 248 kJ/mol zu beobachten, diese führt auch zu den energetisch günstigsten Produkten (O2) mit einer Energie von 40 kJ/mol. Die Übergangszustände der Ethylradikalabspaltung (schwarz) sowie der Ethanabspaltung (blau) sind mit 252 kJ/mol (J1 und P1) identisch, die gebildeten Produkte sind im Fall der Ethanabspaltung (P2) mit 70 kJ/mol jedoch energetisch günstiger als im Fall des radikalischen Reaktionsweges mit 298 kJ/mol (J2). Der Propanverlust (grün) weist mit 321 kJ/mol (K1) die höchste Energiebarriere auf, das Produkt (K2) liegt mit 144 kJ/mol ebenfalls deutlich höher als bei den übrigen konzertierten Reaktionswegen.

Im Vergleich mit den zuvor gezeigten kleineren Molekülen ist auffällig, dass das Modellsystem für Rhodamin B beide Seitengruppeneffekte vereint. Die Ethanabspaltung sowie die Propanabspaltung liegen energetisch ähnlich wie beim Diethylaminotoluidin, also dem Molekül mit der Ladung am Stickstoffatom. Der Ethylradikalverlust sowie die Abspaltung von Ethan sind von der Energetik dem Molekül mit delokalisierte Ladung ähnlicher, es kommt also zu einer Vermischung der Ergebnisse beider Seitengruppensysteme. Für die Verwendung als Interpretationshilfe ist diese Erkenntnis problematisch, da wie von Peters [1] nachgewiesen beide Seitengruppen isoliert voneinander behandelt werden müssen. Im Experiment sind im Fall von Rhodamin B nur die Abspaltung von C_3H_8 und C_2H_6 sichtbar. Die energetisch günstigste Ethenabspaltung wird nicht beobachtet. Ein Grund hierfür kann die Entfernung des Wasserstoffatoms vom Stickstoffatom sein, sodass hier die kinetischen Effekte stärker als die thermodynamische Stabilität sind. Die gleiche Energie der Übergangszustände des Ethylradikalverlustes und der Ethanabspaltung sowie die höhere Energie der Propanabspaltung lassen eine höhere Intensität der kleineren Verluste im Vergleich zur Propanabspaltung erwarten. Im Experiment ist die Propanabspaltung das intensivste Fragment, wohingegen der Radikalverlust nicht zu beobachten ist. Wahrscheinlich ist auch hier eine Folgereaktion aus dem Ethylradikal hin zum Verlust von C_3H_8 , wohingegen die konzertierten Reaktionswege nur eine untergeordnete Rolle spielen.

8.3. Untersuchungen zum Mechanismus

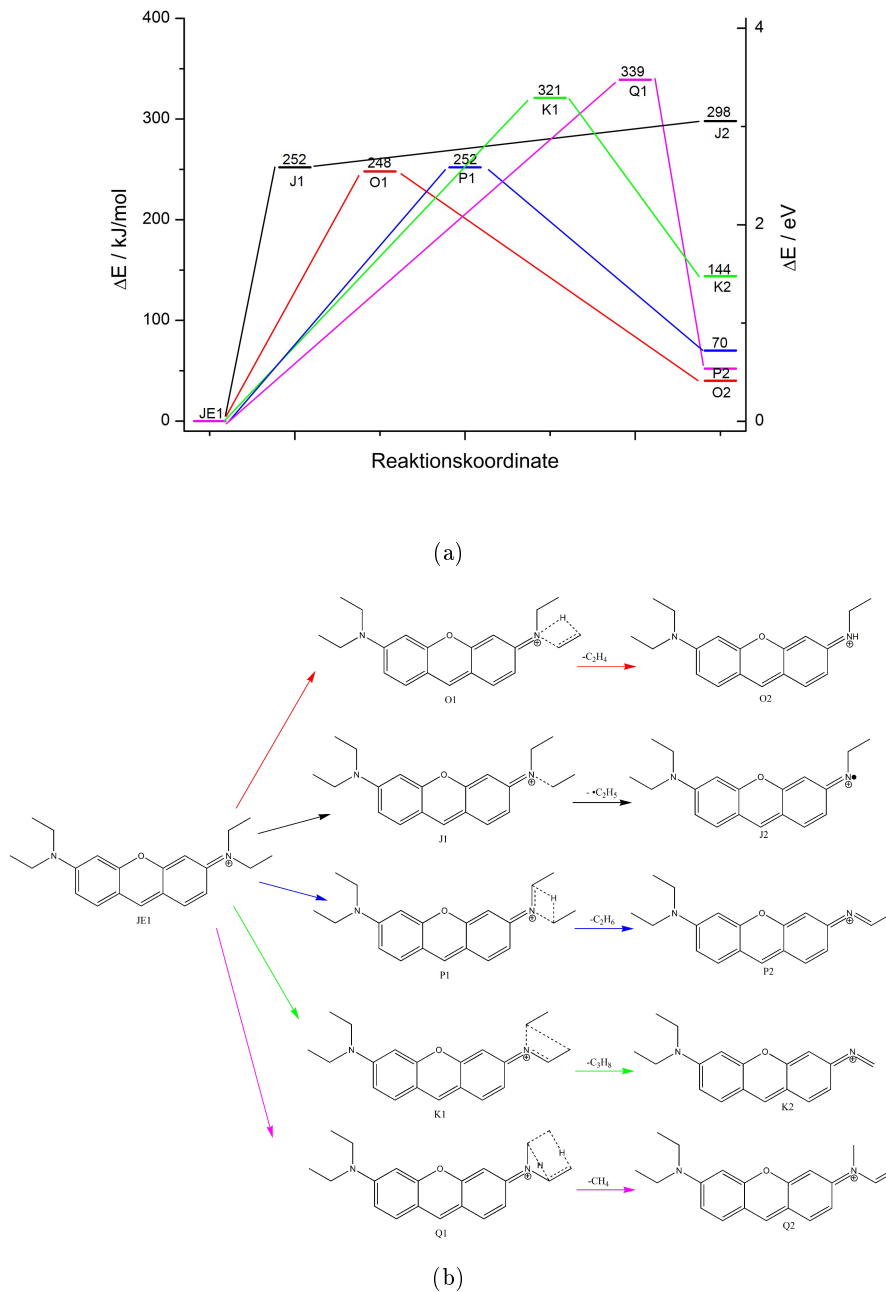


Abbildung 8.31.: Berechneten Energien der Reaktionsprodukte des erweiterten Modellsystems für Rhodamin B sowie der Übergangszustände (a) und das dazugehörige Reaktionsschema (b). Verlust von: Ethen (rot), Ethylradikal (schwarz), Ethan (blau), Methan (pink) und C₃H₈ (grün).

8.4. Zusammenfassung

Insgesamt ist ein deutlicher Ladungseinfluss auf die Fragmentierung zu beobachten, welcher auch anhand von theoretischen Rechnungen und dem Vergleich verschiedener Moleküle mit unterschiedlichen Ladungspositionen nachgewiesen werden konnte. Die Position der Ladung hat eine direkte Auswirkung auf die Geometrie der Seitengruppe, wodurch die ablaufenden Fragmentierungsprozesse sowie deren Energetik beeinflusst werden.

Anhand der energieabhängigen Messungen sowie der Vergleiche von Intensitätsverhältnissen und berechneten Energien gibt es viele Hinweise auf einen zweistufigen radikalischen Mechanismus, welcher zum Verlust von C_3H_8 führt. Aufgrund der experimentellen Beobachtungen sowie den berechneten Übergangszuständen ist es sehr wahrscheinlich, dass sich dieser aus einem Ethylradikalverlust mit einem anschließenden Methylradikalverlust zusammensetzt, wobei eine umgekehrte Reihenfolge zwar möglich, aber nicht wahrscheinlich ist. Der ebenfalls beobachtete Verlust von C_2H_6 ist vermutlich ein zweiter Reaktionskanal, der ausgehend vom Ethylradikalverlust stattfinden kann. Ob dieser im Experiment stattfindet hängt auch hier von der Geometrie der Seitengruppe ab. Ausgehend vom C_2H_6 -Verlust konnten keine Folgereaktionen beobachtet werden. Dies erklärt auch die Beobachtung bei größeren Molekülen wie Rhodamin B, da keine weitere Fragmentierung möglich ist. Die Abwesenheit des Ethylradikalverlustes bei größeren Molekülen deutet auf einen Größeneinfluss hin, da die radikalischen Zwischenstufen ab einer bestimmten Größe des aromatischen Systems nicht mehr beobachtet werden. Wahrscheinlich ändert sich durch die Größe des konjugierten Systems die Stabilisierung der Radikale, sodass eine Folgefragmentierung beschleunigt wird.

Ein Reaktionsweg über die Kombination zweier konzertierter Reaktionsschritte (Verlust von C_2H_4 und CH_4) ist zwar möglich aber nicht sehr wahrscheinlich. Hier müssen zwei Energiebarrieren überwunden werden, zudem werden die Zwischenstufen nur in wenigen Fällen beobachtet und es müssen sterisch anspruchsvolle Übergangszustände überwunden werden, sodass die Wahrscheinlichkeit für diese Mechanismen gering ist.

Anhand der energieabhängigen Messungen konnten die drei Hauptprozesse als Zwei-Photonen-Prozesse identifiziert werden, wobei der Verlust von $\bullet C_2H_5$ energetisch günstiger als der C_3H_8 -Verlust ist. Am aufwendigsten ist den Messungen zufolge der Verlust

8.4. Zusammenfassung

von C_2H_6 , dies konnte auch mit den Ergebnissen der theoretischen Rechnungen verifiziert werden.

8.4. Zusammenfassung

9. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnte durch Modifikationen der Steuerungssoftware und des ICR-Experimentes eine erweiterte Fragmentierungsmethode eingeführt werden. So sind nun energieabhängige Fragmentierungsexperimente innerhalb der ICR-Zelle mit *ns*-Pulsen möglich, wobei in Zukunft auch andere Lasertypen verwendet werden können. Das PD-Experiment wurde zeit- und energieabhängig charakterisiert und, neben der CID-Fragmentierung als Referenz, PD Experimente mit drei Wellenlängen durchgeführt. Das modifizierte Experiment wurde anschließend verwendet, um die verschiedenen Prozesse innerhalb der Aminoseitengruppe mit verschiedenen Substituenten zu untersuchen. Hierzu wurden bekannte Farbstoffe sowie synthetisierte Modellsysteme verwendet, sodass es möglich war verschiedenste Einflüsse auf entstehende Fragmente zu beobachten und mittels DFT-Rechnungen und energieabhängigen Messungen zu charakterisieren. Hierdurch konnten viele Hinweise auf die zugrunde liegenden Mechanismen gewonnen werden, sodass es jetzt möglich ist die Reaktionsmechanismen einzuschränken und wahrscheinliche Reaktionswege aufzuzeigen. Für Modellsysteme konnten außerdem die benötigten Energien für die Fragmentierung theoretisch berechnet und experimentell bestimmt werden, sodass in den meisten Fällen von Zwei-Photonen-Prozessen ausgegangen werden kann.

Für Moleküle mit Dimethylaminoseitengruppe ist der in Abbildung 9.1 gezeigte radikalische Mechanismus der Hauptprozess, wobei der konzertierte Mechanismus als Konkurrenzprozess nicht vollständig ausgeschlossen werden kann.

Für den radikalischen Mechanismus gibt es zahlreiche Argumente:

- Ein Verlust von $\bullet\text{CH}_3$ wird bei fast allen untersuchten Molekülen beobachtet. Obwohl der einfache Radikalverlust ($\bullet\text{CH}_3$) bei allen Rechnungen einen ähnlichen Energiebedarf aufweist, ist die CH_4 -Abspaltung fast immer das intensivere Fragment. In einigen Fällen wird nur die Radikalabspaltung beobachtet. Dies lässt sich

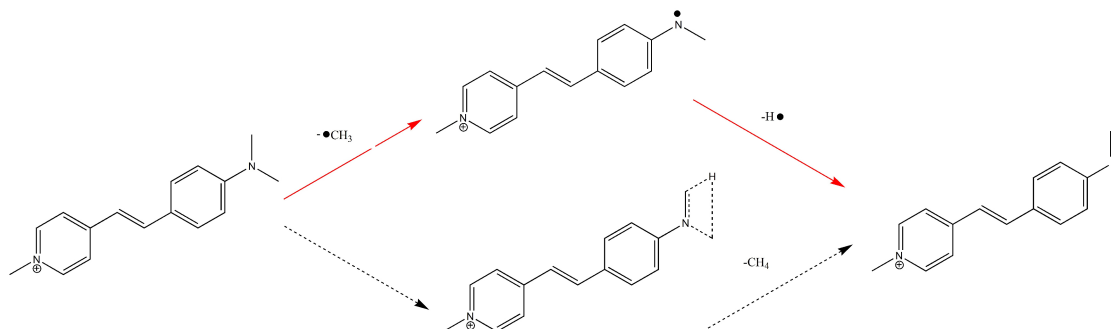


Abbildung 9.1.: Reaktionswege für ein Molekül mit Dimethylaminoseitengruppe, für den Reaktionsweg über Radikale (rot) sprechen viele Beobachtungen und Argumente, der konzertierte Reaktionsweg (schwarz) kann nicht nachgewiesen werden.

durch den Protonierungsort in diesem Molekül begründen, da dieser die Geometrie verändert.

- Bei energieabhängigen Messungen ist beim Einstrahlen von geringen Energien zunächst ein starker Intensitätsanstieg des Radikalverlustes ($\bullet\text{CH}_3$) zu beobachten, bei höheren Energien nimmt dieser aber ab, während die Intensität des CH_4 -Fragmentes weiter zunimmt. Der Effekt kann unabhängig vom vermuteten Absorptionsbereich der Fragmente beobachtet werden, wodurch dieser Effekt der ansteigenden Intensitäten des $\bullet\text{CH}_3$ / CH_4 -Signals vernachlässigt werden kann. Das spricht unter der Annahme, dass die Absorptionsbereiche von Vorläufer und den Fragmenten ähnlich sind, für einen Abbau des Radikalfragmentes und die Bildung eines Verlustes von CH_4 ausgehend vom $\text{M}^+(\bullet\text{CH}_3)$ -Kation, sodass die CH_4 -Abspaltung aus zwei einzelnen Radikalen zusammengesetzt ist.
- Abhängig vom Absorptionsbereich (da dieser hier für beide gebildeten Fragmente ($\text{M}^+(\bullet\text{CH}_3)$ und $\text{M}^+(\text{CH}_4)$) nahezu identisch berechnet wurde) ist bei Verwendung von 355 nm eine geringere Intensität des $\bullet\text{CH}_3$ -Radikals zu beobachten. Aufgrund der höheren Energie der Photonen kann der zweistufige Prozess schneller ablaufen, weshalb die Intensität des Radikalverlustes deutlich geringer als bei Verwendung von 532 nm ist. Einen Hinweis geben hier die DFT-Rechnungen, wonach

bei Verwendung von 532 nm zwei Photonen notwendig sind wohingegen bei 355 nm ein Photon zur Bildung der Fragmente ausreichend ist.

- Bei größeren aromatischen Systemen wird fast ausschließlich der Verlust von CH_4 beobachtet, die berechnete Energiebarriere ist für beide Prozesse hier aber gleich hoch, was zunächst zu einem Widerspruch führt. Bei Vergrößerung des aromatischen Systems sollte das entstehende Radikal ($\text{M}^+(\bullet\text{CH}_3)$) besser stabilisiert werden, sodass hier ein radikalisches Fragment zu beobachten sein sollte. Allerdings sind durch die die Größe des Systems deutlich mehr Reaktionskanäle aufgrund der Freiheitsgrade des Moleküls möglich, sodass die Abspaltung des zweiten Radikals beschleunigt wird und deshalb kein oder nur ein wenig intensiver Verlust von $\bullet\text{CH}_3$ im Spektrum zu beobachten ist.
- Obwohl der zweifache Radikalverlust auch mit einer $\text{H}\bullet$ -Abspaltung beginnen kann, ist dieser Reaktionsweg sehr unwahrscheinlich. Zum einen wird dieses Fragment bei keinem Molekül beobachtet, zum anderen ergeben die DFT-Rechnungen für diesen Reaktionsweg eine sehr hohe Energiebarriere, sodass dieser Reaktionspfad sehr unwahrscheinlich ist.

Der konzertierte Reaktionsweg konnte nicht nachgewiesen werden. Aufgrund derselben Masse des Ausgangsmoleküls und des Übergangszustandes des konzertierten Reaktionsweges können diese nicht unterschieden werden. Des Weiteren ist das ICR-Experiment zu langsam um mögliche Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten zu detektieren. Aus den Ergebnissen ergibt sich nur ein Hinweis auf einen konzertierten Mechanismus:

- Die DFT-Rechnungen zeigen, dass die berechneten Energien für den konzertierten Reaktionsweg im Bereich der Energien der $\bullet\text{CH}_3$ -Abspaltung liegen, sodass dieser Reaktionspfad als Konkurrenzprozess zum radikalischen Mechanismus ablaufen kann.

Insgesamt gesehen ist bei Molekülen der Reaktionsweg über einen zweifachen Radikalverlust ($\bullet\text{CH}_3$ gefolgt von $\text{H}\bullet$) sehr wahrscheinlich der Hauptprozess, wobei der konzertierte Reaktionsweg nicht ausgeschlossen werden kann.

Sowohl für Moleküle mit Dimethylaminoseitengruppe als auch mit Diethylaminoseitengruppe konnte eine Abhängigkeit der Fragmente von der Ladungsposition im Molekül

nachgewiesen werden. Im Fall der Dimethylaminoseitengruppe kommt es bei Protonierung am Stickstoffatom der Seitengruppe ausschließlich zur Abspaltung des Methylradikals, wohingegen es bei einer delokalisierten Ladung zur Beobachtung beider Fragmente ($\bullet\text{CH}_3$ und CH_4) kommt. Im Fall der Diethylaminoseitengruppe kommt es bei delokalisierte Ladung zur Abspaltung von C_2H_6 und C_3H_8 , wohingegen die Ladungsposition auf dem Stickstoffatom zur Bildung von $\bullet\text{C}_2\text{H}_5$ und C_3H_8 führt. Durch den Vergleich vieler unterschiedlicher Moleküle und den Ergebnissen der DFT-Rechnungen konnte gezeigt werden, dass dieser Effekt nicht nur von der Größe des Moleküls abhängt, sondern es durch die Position der Ladung zu einer Geometrieänderung kommt. Die Ergebnisse der DFT-Rechnungen zeigen an den Beispielen DE/DEL und DM/DML, dass hierdurch die erforderlichen Energien zur Fragmentierung beeinflusst werden, sodass unterschiedliche Reaktionskanäle bevorzugt werden.

Für Moleküle mit Diethylaminoseitengruppe wurden zunächst alle denkbaren Reaktionsmöglichkeiten zur Bildung der C_3H_8 -Abspaltung an einem Modellsystem berechnet. Es konnten verschiedene Reaktionswege aufgrund der hohen Energiebarrieren ausgeschlossen werden, sodass neben den radikalischen Reaktionswegen aus Abspaltungen von $\bullet\text{C}_2\text{H}_5$ und $\bullet\text{CH}_3$ und dem konzertierten Verlust von C_3H_8 auch die Kombination zweier Fragmente entsprechend CH_4 und C_2H_4 als mögliche Mechanismen in Betracht gezogen werden mussten. In Einzelfällen wird im Experiment der Verlust von CH_4 oder C_2H_4 beobachtet, wenn aber nur mit geringer Intensität. Da beide Übergangszustände aufgrund der Verschiebung von Wasserstoffatomen von einer auf die andere Ethylseitengruppe sterisch sehr anspruchsvoll und die Energiebarrieren höher als die der radikalischen Reaktionswege sind, ist diese Kombination unwahrscheinlich. Zumindest der Reaktionsweg beginnend mit einer CH_4 -Abspaltung kann aufgrund der Höhe der Energiebarriere ausgeschlossen werden. Der radikalische Mechanismus kann theoretisch auch in umgekehrter Reihenfolge ablaufen, allerdings wird nur in Ausnahmefällen der Verlust eines Methylradikals im Experiment beobachtet. Das bestätigen auch die DFT-Rechnungen, da hier in fast allen Fällen der Verlust eines Methylradikals energetisch deutlich ungünstiger als der Ethylradikalverlust ist.

Die vorgeschlagenen Reaktionswege sind in Abbildung 9.2 zusammengefasst. Es sprechen viele Argumente dafür, dass ein radikalischer Mechanismus den Hauptprozess darstellt,

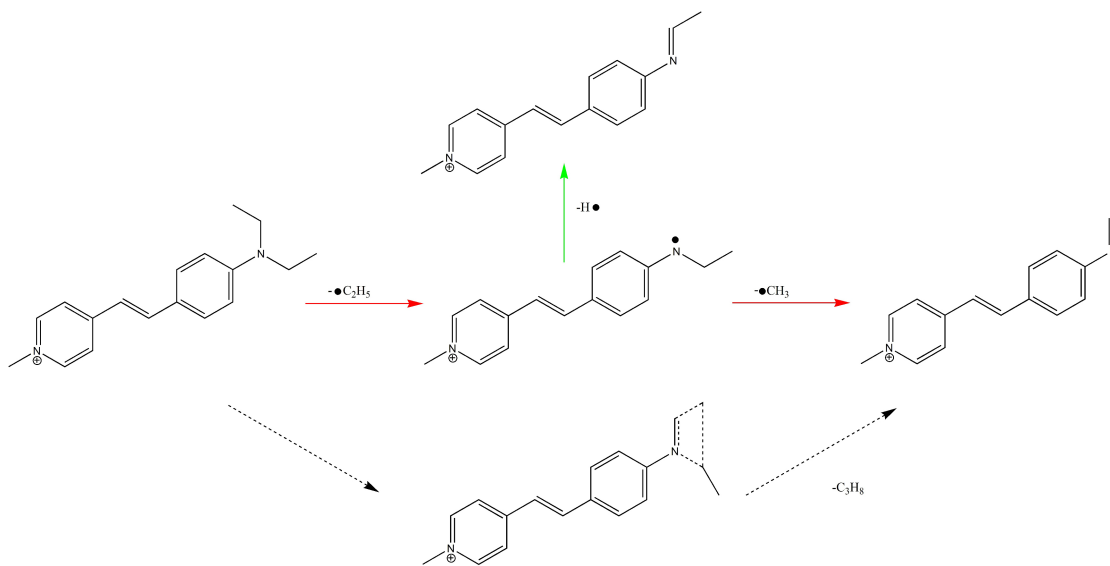


Abbildung 9.2.: Reaktionswege für ein Molekül mit Diethylaminoseitengruppe, für den Reaktionsweg über Radikale (rot) sprechen die aufgeführten Argumente, der konzertierte Reaktionsweg (schwarz) kann nicht nachgewiesen werden. Für den Verlust von C_2H_6 wird der radikalische Mechanismus vorgeschlagen.

wohingegen der Verlust von C_2H_6 ein Nebenprodukt des eigentlichen Fragmentierungsprozesses ist.

- Bei Molekülen mit der Ladung lokalisiert am Stickstoffatom der Seitengruppe ist ein Verlust von $\bullet\text{C}_2\text{H}_5$ immer zu beobachten. Das Auftreten dieses Fragmentes spricht für einen radikalischen Anteil am Mechanismus. Diese Beobachtung wird auch durch die DFT-Rechnungen sowie das Experiment bestätigt, da dieser Prozess jeweils die geringste Energie erfordert.
- Obwohl der Verlust von $\bullet\text{C}_2\text{H}_5$ der thermodynamisch begünstigte Prozess ist, sind im Experiment die Intensitäten des C_3H_8 -Verlustes deutlich höher. Das spricht für einen Prozess, der die Intensität des $\bullet\text{C}_2\text{H}_5$ -Signals verringert und die des C_3H_8 -erhöht, da nur ein konzertierter Reaktionskanal diese Diskrepanz nicht erklären kann.

-
- Einen weiteren Hinweis geben die energieabhängigen Messungen am Modellsystem DE, da die Intensität des $\bullet\text{C}_2\text{H}_5$ -Fragment bei zunehmender eingestrahlter Energie abnimmt, wohingegen die Intensität des C_3H_8 -Fragments weiter zunimmt. Auch das deutet auf einen Prozess hin, der ausgehend vom $\bullet\text{C}_2\text{H}_5$ -Fragment zur Bildung des C_3H_8 -Fragments führt. Folgereaktionen zu anderen Prozessen sind hier zwar denkbar, werden wenn aber nur mit sehr geringen Intensitäten beobachtet und können somit vernachlässigt werden. Effekte durch die Absorption der Fragmente können nicht ausgeschlossen werden, da es bei diesem Molekül wahrscheinlich zu einer starken Verschiebung der Absorptionsbereiche kommt, wozu die berechneten Absorptionsspektren einen weiteren Hinweis geben. Da aber beide entstehenden Fragmente in ähnlichem Maße absorbieren, sollten dadurch entstehende Effekte zumindest im Bereich von niedrigen Energien keine entscheidende Rolle spielen.
 - Für Moleküle mit delokalisierte Ladung wird kein Verlust von $\bullet\text{C}_2\text{H}_5$ beobachtet, was zunächst gegen einen radikalischen Mechanismus spricht. In diesen Fällen wird neben dem C_3H_8 -Fragment der Verlust von C_2H_6 beobachtet. Hier musste zunächst überprüft werden, ob diese Fragmente in einem Zusammenhang stehen. Hierzu wurden alle untersuchten Moleküle mit Diethylaminoseitengruppe verglichen, sodass auch hier eine Abhängigkeit von der Ladungsposition festgestellt werden konnte. Dies konnte mit Hilfe der DFT-Rechnungen an verschiedenen Modellsystemen bestätigt werden, da ein direkter Einfluss auf die Geometrie der Seitengruppe zu erkennen ist. Das hat eine deutliche Verschiebung der Energien der Übergangszustände zur Folge, sodass die Unterschiede in den beobachteten Fragmenten zu erklären sind.
 - Die energieabhängigen Untersuchungen zeigen, dass der Verlust von C_2H_6 mehr Energie benötigt als der dominierende Verlust von C_3H_8 . Einen zusätzlichen Hinweis geben die Intensitäten der Fragmente, da hier der C_3H_8 -Verlust deutlich intensiver ist. Die DFT-Rechnungen zeigen, dass der Übergangszustand für die konzentrierten Reaktionswege in beiden Fällen bei einer ähnlichen Energie liegt, sodass die Unterschiede der beobachteten Intensitäten nicht zu erklären sind. Auch Effekte durch die Absorption der Fragmente können hier ausgeschlossen werden, da diese in etwa im selben Bereich wie das Molekül an sich liegen. Demzufolge müssen andere Bildungsprozesse vorherrschend sein, da auch eine Folgefragmentierung aus

dem C_2H_6 -Fragment unwahrscheinlich ist. Wahrscheinlich ist zunächst die Bildung der $\bullet C_2H_5$ -Abspaltung, von der ausgehend dann die beobachteten Fragmente in einem zweistufigen Prozess gebildet werden. Dafür sprechen auch die Verläufe der energieabhängigen Messungen, da sowohl Anstieg als auch Abfall der Intensitäten bei ähnlichen eingestrahelten Energien auftreten.

- Bei größeren Molekülen werden keine radikalischen Fragmente beobachtet. Grund hierfür sind neben der delokalisierten Ladung wahrscheinlich auch die vielen Freiheitsgrade des Moleküls, sodass mehr Reaktionskanäle zur Verfügung stehen können und die Folgereaktionen damit schneller ablaufen. Diese Prozesse überwiegen den Stabilisierungseffekt durch das größere aromatische System, welches die Radikale nach Verlust von $\bullet C_2H_5$ besser stabilisieren kann und somit die Beobachtung radikalischer Fragmente begünstigen sollte.

Für den konzertierten Reaktionsweg gibt es nur wenige Hinweise:

- Die Intensitätsverläufe können darauf hindeuten, dass der konzertierte Mechanismus neben dem radikalischen Mechanismus abläuft und somit die hohe Intensität der C_3H_8 -Abspaltung erklärt. Außerdem ist der zweifache Radikalverlust nach den Ergebnissen der DFT-Rechnungen thermodynamisch ungünstiger als der Übergangszustand des konzertierten Reaktionsweges, sodass dieser trotz möglicher kinetischer Hemmungen ablaufen sollte.
- Bei größeren Molekülen (z.B. Rhodamin B) werden keine radikalischen Intermediate beobachtet, was ein Hinweis auf einen anders ablaufenden Mechanismus sein kann.

Anhand der ermittelten Ergebnisse scheint der radikalische Mechanismus der dominierende zu sein. Bei größeren Molekülen sind jedoch keine radikalische Intermediate in den Spektren zu erkennen, was auf eine schnelle Reaktion der zweifachen Radikalabspaltung hindeutet. Aufgrund dieser Beobachtung kann ein konzertierter Mechanismus nicht ausgeschlossen werden, wobei die Beobachtung des C_2H_6 -Verlustes wahrscheinlich ebenfalls ein Hinweis auf den radikalischen Reaktionsweg darstellt.

Eine Abspaltung von C_3H_8 konnte ebenfalls bei Molekülen mit Ethylaminoseitengruppe mit benachbarter Methylgruppe beobachtet werden. Dieser Mechanismus wurde ebenfalls

in dieser Arbeit untersucht, wobei der in Abbildung 9.3 gezeigte radikalische Mechanismus am wahrscheinlichsten ist.

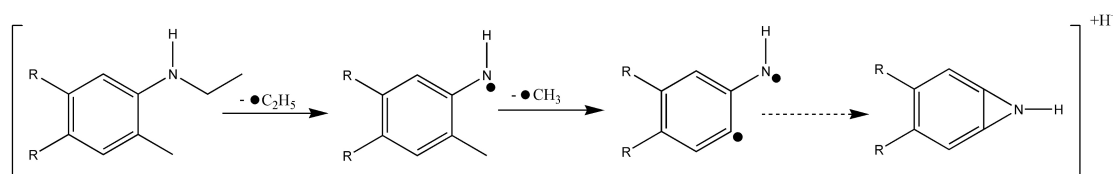


Abbildung 9.3.: Reaktionswege für ein Molekül mit Ethylaminoseitengruppe mit benachbarter Methylgruppe am aromatischen System. Es wird die Bildung einer Azarinstruktur vermutet.

- Der Verlust von C_3H_8 konnte nur bei Vorhandensein einer Methylgruppe in der Nähe der Ethylaminoseitengruppe beobachtet werden. Das spricht für eine Beteiligung dieser Gruppe am zugrunde liegenden Fragmentierungsmechanismus.
- Die Beteiligung von aromatischen Wasserstoffatomen und des Wasserstoffatoms am Stickstoffatom der Seitengruppe konnte durch Deuterierungsexperimente ausgeschlossen werden, sodass die Fragmentierung nur an den Seitengruppen stattfinden muss.
- Durch Vergleich mit anderen Farbstoffsystemen konnte eine Größenabhängigkeit nachgewiesen werden. Nur bei größeren aromatischen Systemen kann eine derartige Fragmentierung an der Ethylaminoseitengruppe beobachtet werden. Grund hierfür sind wahrscheinlich die Stabilisierung der radikalischen Zwischenstufen sowie die Labilität der untersuchten Coumarine am Sauerstoffheterozyklus, welche auch von Lopez [173] und Voigt [174] beobachtet wurde.
- Anhand von MS^3 -Untersuchungen am Beispiel Oxazin 170 konnte eine radikalische Zusammensetzung des C_3H_8 -Fragmentes aus $\bullet C_2H_5$ und $\bullet CH_3$ nachgewiesen werden, was eindeutig für einen radikalischen Mechanismus spricht.
- Die DFT-Rechnungen zeigen im Fall der C_3H_8 -Abspaltung eine sehr hohe Energiebarriere für den konzertierten Reaktionsweg, wodurch die Zusammensetzung aus zwei radikalischen Abspaltungen thermodynamisch bevorzugt ist.

-
- Die Verläufe der energieabhängigen Messungen zeigen einen parallelen Intensitätsverlauf der Abspaltungen von $\bullet\text{C}_2\text{H}_5$, C_3H_8 und C_4H_{10} , wobei sich das C_4H_{10} -Fragment aus zwei $\bullet\text{C}_2\text{H}_5$ -Abspaltungen zusammensetzt, was ebenfalls auf einen radikalischen Mechanismus hindeutet.
 - Die Intensität des $\bullet\text{C}_2\text{H}_5$ -Fragmentes nimmt bei den energieabhängigen Messungen zu höheren eingestrahlten Energien ab, während die Intensität des C_3H_8 -Fragmentes weiter zunimmt. Da die Absorptionsbereiche der Fragmente sehr ähnlich sind deutet dieser Verlauf auf eine Folgefragmentierung hin, sodass auch hier ein zweistufiger radikalischer Mechanismus wahrscheinlich ist.

Durch die radikalischen Fragmente aus den Seitengruppen stellt sich die Frage nach den entstehenden Strukturen der Moleküle, da durch Deuterierung an den Stickstoffen der Seitengruppen sowie der aromatischen Ring-Wasserstoffe eine Beteiligung dieser ausgeschlossen werden konnte. Weil aromatischen Wasserstoffe nicht an der Fragmentierung teilnehmen deutet vieles auf die Bildung einer Azarinstruktur hin, da so die Diradikalstruktur stabilisiert werden kann und es keine Hinweise in der Literatur für Diradikale in der Gasphase gibt. Allerdings zeigen die DFT-Rechnungen, dass die gebildeten Azarine thermodynamisch ungünstiger als die Diradikale sind, sodass ein Beweis der Azarinstruktur nicht erbracht werden kann.

Im Fall der Moleküle mit Ethylaminoseitengruppe gibt es keine Hinweise auf einen konzentriert ablaufenden Mechanismus, sodass von einem radikalischen Reaktionsverlauf ausgegangen werden kann.

Für alle untersuchten Aminoseitengruppensysteme konnte sowohl ein Einfluss der Größe des aromatischen Systems als auch der Ladungsposition am Molekül festgestellt werden. Dies ist durch den Vergleich der Moleküle miteinander und die Ergebnisse der DFT-Rechnungen möglich, da so die Effekte einzelner Seitengruppen (z.B. CF_3 oder CH_3) beobachtet werden konnten. Insbesondere die Verschiebung der berechneten Absorption in der Gasphase ist in guter Übereinstimmung mit den beobachteten Fragmentintensitäten, sodass hier ein weiterer Hinweis auf den Einfluss der Ladungsposition beobachtet werden kann. Aufgrund der großen Anzahl an untersuchten Molekülen ist es durch den Vergleich von experimentellen Daten in Kombination mit DFT-Rechnungen möglich, eine Vorhersage für die wahrscheinlichsten Hauptfragmente zu treffen.

Am Beispiel des Oxazin 170 sind auch die Grenzen der Methode zu erkennen, da aufgrund der Komplexität des Moleküls viele Reaktionswege denkbar sind. So sind auch Reaktionspfade denkbar, bei denen die Ladung des Moleküls verloren wird und die Fragmente somit im Massenspektrum nicht mehr zu erkennen sind. Außerdem muss die Zeitskala des ICR-Experiments berücksichtigt werden, womit schnelle Prozesse nicht als solche zu erkennen sind. Hierdurch wird die Interpretation der Fragmentspektren erschwert.

Die ermittelten Werte für die Anzahl der Photonen sind nur bedingt vergleichbar, da diese direkt mit der Intensität der Fragmente sowie der aufgewendeten Energie zusammenhängen. Aufgrund der geringen Anzahl der an auswertbaren Messpunkten kann es hier zu Abweichungen kommen, sodass die erhaltenen Werte verfälscht werden. Deshalb ist der Vergleich innerhalb eines Moleküls anhand der Werte möglich, zwischen verschiedenen Molekülen aber schwierig. Auch sind die erhaltenen Werte bei starker Fragmentierung bei geringen eingestrahnten Energien zu niedrig.

Insbesondere bei den Untersuchungen an den Oxazinen wurde in dieser Arbeit die Bildung von Azarinen aus Diradikalen vorgeschlagen, wobei auch bei den verwendeten Modellsystemen Diradikale zu beobachten sind. Die Beobachtung von Diradikalen ist in der Literatur bisher nicht beschrieben worden, sodass hier noch weitergehende Untersuchungen nötig sind. Denkbar sind hier Modifikationen am aromatischen System der Moleküle, wodurch die ablaufenden Stabilisierungs- und Fragmentierungsprozesse besser nachvollzogen werden können.

10. Ausblick

Im Vergleich zu weiteren Arbeiten an den Diethylaminoseitengruppen [159, 145, 167] zeigen sich neben vielen Übereinstimmungen auch Unterschiede. So sind bei Messungen am ZAB (Micromass ZAB-2F) neben dem radikalischen Reaktionsweg auch Hinweise auf einen konzertierten Mechanismus zu beobachten, wohingegen bei ICR-Messungen an Azofarbstoffen zwar ein radikalischer Mechanismus bestätigt werden konnte, dieser jedoch nicht das erwartete Hauptfragment bildet. Die beobachteten Fragmente und die Bildungswege sind demzufolge auch von der verwendeten Ionenspezies, den jeweiligen Bedingungen im Massenspektrometer und weiteren labilen Seitengruppen abhängig. Zur Untersuchung dieser Unterschiede ist als Ansatz die Verwendung einer *low-temperature-plasma* (LTP)-Quelle als Ionisationsquelle am ICR-Massenspektrometer. Diese Kopplung wurde schon im Arbeitskreis realisiert [175] und bietet die Möglichkeit, Radikalkationen anstelle von protonierten Kationen als Ausgangsmoleküle zu bilden, womit ein direkter Vergleich mit den ZAB-Messungen möglich wird.

Ein anderer Ansatz zum Verständnis der ablaufenden Prozesse ist ausgehend von dem Einfluss der Ladungsposition möglich. Die beobachtete Verschiebung der Absorption ist in guter Übereinstimmung mit den durchgeführten DFT-Rechnungen und den Ergebnissen von Zenobi et al. [86], die theoretisch ebenfalls eine Änderung der Absorption berechnet haben. Um diesen Effekt weitergehend zu charakterisieren sind die verwendeten drei Wellenlängen nicht genug, sodass die Verwendung eines durchstimmbaren Lasers notwendig ist. Über die Auftragung der Fragmentintensität gegen die verwendete Wellenlänge lassen sich indirekt die Absorptionsbereiche messen, sodass die Absorption der Moleküle genauer untersucht werden kann. So ist es dann auch möglich genauere Aussagen über die Verschiebung der Absorption in Lösung und in der Gasphase zu treffen, da hier bisher nur wenig belastbare Daten in der Literatur zu finden sind [176]. Über den so veränderten Aufbau ist es weiterhin möglich, die vermutete veränderte Absorption

der gebildeten Fragmente zu charakterisieren, da diese in der ICR-Zelle gespeichert und isoliert untersucht werden können. Hierzu gibt es erste Arbeiten von Jokusch et al. [91], die allerdings unter anderen Druckbedingungen aufgenommen wurden.

Zum tiefer gehenden Verständnis der ablaufenden Prozesse im Molekül, welche dann zur Dissoziation führen, ist es notwendig mit höheren Energiedichten zu arbeiten. Mit dem verwendeten Setup sind selbst bei Einzelschussmessungen Prozesse analog zum *ladder-switch*-Modell [146] oder dem *Autoionization*-Modell [151] möglich und können aufgrund geringer Fragmentintensitäten und überlagernde Effekte nicht voneinander unterschieden werden. Hier kann die Verwendung eines *fs*-Lasers weitere Hinweise liefern, da aufgrund der höheren Energiedichte eine Änderung des beobachteten Fragmentspektrums zu erwarten ist. Hieraus lassen sich dann Rückschlüsse auf die ablaufenden Prozesse ziehen.

Einige der untersuchten Farbstoffe, insbesondere die Rhodamine, sind für eine hohe Fluoreszenzausbeute bekannt, sodass davon auszugehen ist, dass diese Moleküle große Teile der aufgenommenen Energie durch Fluoreszenz wieder abgeben, ohne zu fragmentieren. Dieser Energiebetrag müsste von den ermittelten Energien abgezogen werden, um so genauere Daten zu den benötigten Dissoziationsenergien zu bekommen. Dies ist mittels Fluoreszenzspektroskopie innerhalb der ICR-Zelle möglich und wurde von Zenobi et al [97] schon an einem Modellsystem durchgeführt. Hierzu sind jedoch Modifikationen an der ICR-Zelle notwendig, weil der notwendige Anregungslaserpuls von außerhalb der z-Achse eingespiegelt werden muss, da ansonsten die Messung der Fluoreszenz nicht möglich ist und der Platz an dieser Stelle des ICR-Experiments sehr eingeschränkt ist.

Literaturverzeichnis

- [1] J. Peters, Fragmentierungsverhalten von Rhodamin-Farbstoffen unter Stoß- und Laser-Aktivierung im ICR-Massenspektrometer, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2015**.
- [2] N. Rifai, M. Gilette, S. Carr, Protein biomarker discovery and validation: the long and uncertain path to clinical utility, *Nature Biotechnology* **2006**, *24* (8), 971.
- [3] L. Marvin, M. Roberts, L. Fay, Matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry in clinical chemistry, *Clinica Chimica Acta* **2003**, *337*, 11.
- [4] K. McAdam, H. Kimpton, S. Essen, P. Davis, C. Vas, C. Wright, A. Porter, B. Rodu, Analysis of hydrazine in smokeless tabaccoproducts by gas chromatography-mass spectrometry, *Chemistry Central Journal* **2015**, *9*(13), 1.
- [5] G. Cook, P. LaPuma, G. Hook, B. Eckenrode, Using Gas Chromatography with Ion Mobility Spectrometry to Resolve Explosive Compounds in the Presence of Interferents, *J. Forensic Sci.* **2010**, *55*(6), 1582.
- [6] K. Dzepina, J. Arey, L. Marr, D. Worsnop, D. Salcedo, Q. Zhang, T. Onasch, L. Molina, M. Molina, J. Jimenez, Detection of particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons in Mexico City using an aerosol mass spectrometer, *Int. Journal. Mass. Spectrom.* **2007**, *263*, 152.
- [7] R. Chalkley, P. Baker, I. Huang, K. Hansen, N. Allen, M. Rexach, A. Burlingame, Comprehensive Analysis of a Multidimensional Liquid Chromatography Mass Spectrometry Data Acquired on a Quadrupole Selecting, Quadrupole Collision Cell, Time-of-flight Mass Spectrometer, *Molecular & Cellular Proteomics* *4.8* **2005**, *4*(8), 1194.

Literaturverzeichnis

- [8] M. Giannini, P. Olivia, M. Ramorino, Automatic Data Analysis in Mass Spectrometry, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics* **1976**, *19*, 335.
- [9] X. Li, H. Zhang, J. Ranish, R. Aebersold, Automated Statistical Analysis of Protein Abundance Ratios from Data Generated by Stable-Isotope Dilution and Tandem Mass Spectrometry, *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 6648.
- [10] K. Pendarvis, R. Kumar, S. Burgess, B. Nanduri, An automated proteomic data analysis workflow for mass Spectrometry, in *BMC Bioinformatics*, Bd. 10, **2009**, p. S17.
- [11] P. Jagtap, S. Bandhakavi, L. Higgins, T. McGowan, R. Sa, M. Stone, J. Chilton, E. Arriaga, S. Seymour, T.J.Griffin, Workflow for analysis of high mass accuracy salivary data set using MaxQuant and ProteinPilot search algorithm, *Proteomics* **2012**, *12*(11), 1726.
- [12] M. Brosch, L. Yu, T. Hubbard, J. Choudhary, Accurate and Sensitive Peptide Identification with Mascot Percolator, *J. Proteome Res.* **2009**, *8*(6), 3176.
- [13] N. Manicke, P. Abu-Rabie, N. Spooner, Z. Quyang, R. Cooks, Quantitative Analysis of Therapeutic Drugs in Dried Blood Spot Sample by Paper Spray Mass Spectrometry: An Avenue to Therapeutic Drug Monitoring, *J. Am. Soc. Mass Spectrom* **2011**, *22*, 1501.
- [14] L. Politi, A. Groppi, A. Poletini, Applications of Liquid Chromatography-Mass Spectrometry in Doping Control, *Journal of Analytical Toxicology* **2005**, *29*, 1.
- [15] J. Peters, J. .Grottemeyer, 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*, 1169.
- [16] M. Clemen, C. Gernert, J. Grottemeyer, Fragmentation reactions of labeled and unlabeled Rhodamine B in a high-resolution Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometer, *Europ. J. Mass. Spectrom.* **2013**, *19*, 135.

-
- [17] K. Lech, E. Wilicka, J. Witowska-Jarosz, M. Jarosza, Early synthetic dyes- a challenge for tandem mass spectrometry, *J. Mass Spectrom.* **2013**, *48*, 141.
- [18] M. Karni, A. Mandelbaum, The Even-Electron Rule, *Organic Mass Spectrometry* **1980**, *15*(2), 53.
- [19] K. Levsen, H. Schiebel, J. Terlouw, K. Jobst, M. Elend, A. Preiss, H. Thiele, A. Ingendoh, Even-electron ions: a systematic study of the neutral species lost in the dissociation of quasi-molecular ions, *J. Mass Spectrom.* **2007**, *42*(8), 1024.
- [20] R. Bowen, A. Harrison, Loss of Methyl Radical From Some Small Immonium Ions: Unusual Violation of the Even-electron Rule, *Organic Mass Spectrometry* **1981**, *16*(4), 180.
- [21] K. Chen, N. Rannulu, Y. Cai, P. Lane, A. Liebl, B. Rees, C. Corre, G. Challis, R. B. Cole, Unusual Odd-Electron Fragments from Even-Electron Protonated Prodiginine Precursors Using Positive-Ion Electrospray Tandem Mass Spectrometry, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2008**, *19*, 1856.
- [22] A. Harrison, Y. Tu, Site of protonation of N-alkylanilines, *Int. Journal. Mass. Spectrom.* **2000**, *195/196*, 33.
- [23] A. Hahn, J. Grotemeyer, Fragmentation of chromophore labelled oligosaccharides induced by photodissociation with visible light, *Anal. Methods* **2013**, *5*, 503.
- [24] J. Wilson, J. Brodbelt, Ultraviolet photodissociation at 355 nm of fluorescent labeled oligosaccharides, *Anal. Chem.* **2008**, *80*(13), 5186.
- [25] B. Ko, J. Brodbelt, Ultraviolet photodissociation of chromophore-labeled oligosaccharides via reductive animation and hydrazine conjugation, *J. Mass Spectrom.* **2011**, *46*(4), 359.
- [26] T. T. J.W. Gauthier, D. Jacobson, Sustained off-resonance irradiation for collision-activated dissociation involving Fourier transform mass spectrometry. Collision-activated dissociation technique that emulates infrared multiphoton dissociation, *Analytica Chimica Acta* **1991**, *246*, 211.

Literaturverzeichnis

- [27] D. Little, J. Speir, M. Senko, P. C. F. McLafferty, Infrared Multiphoton Dissociation of Large Multiply-Charged Ions for Biomolecule Sequencing, *Anal. Chem.* **1994**, *18*, 2809.
- [28] S. Guan, A. Marshall, M. Wahl, MS/MS with High Detection Efficiency and Mass Resolving Power for Product Ions in Fourier-Transform Ion-Cyclotron Resonance Mass-Spectrometry, *Anal. Chem.* **1994**, *8*, 1363.
- [29] N. Polfer, Infrared multiple photon dissociation spectroscopy of trapped Ions, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2211.
- [30] J. Reilly, Ultraviolet photofragmentation of biomolecular Ions, *Mass Spectrom. Rev.* **2009**, *28*, 425.
- [31] J. Thomson, Some problems in the theory of probability, *Philos. Mag.* **1911**, *6*, 752.
- [32] E. O. Lawrence, M. S. Livingston, The Production of High Speed Light Ions Without the Use of High Voltages, *Phys. Rev.* **1932**, *1*, 15.
- [33] A. G. Marshall, M. B. Comisarow, G. Parisod, Relaxation and spectral line shape in Fourier transform ion resonance spectroscopy, *The Journal of Chemical Physics* **1979**, *71*, 4434.
- [34] M. B. Comisarow, A. G. Marshall, Fourier transform ion cyclotron resonance spectroscopy, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *25*, 282.
- [35] Q. Hu, R. J. Noll, H. Li, A. Makarov, M. Hardman, R. G. Cooks, The Orbitrap: a new mass spectrometer, *Journal of Mass Spectrometry* **2005**, *40*, 430.
- [36] A. G. Marshall, T. Blackney, T. Chen, N. Kaiser, A. M. McKenna, R. Rodgers, B. Ruddy, F. Xian, Mass Resolution and Mass Accuracy: How Much Is Enough?, *Mass Spectrometry* **2013**, *2*, 1.
- [37] P. Caravatti, M. Allemann, The "Infinity Cell": a New Trapped-ion Cell with Radiofrequency Covered Trapping Electrodes for Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry, *Organic Mass Spectrometry* **1991**, *26*, 514.

- [38] R. Zenobi, R. Knochenmuss, Ion Formation in MALDI Mass Spectrometry, *Mass Spectrometry Reviews* **1998**, *17*, 337.
- [39] M. Cadene, B. T. Chai, A Robust, Detergent-Friendly Method for Mass Spectrometric Analysis of Integral Membrane Proteins, *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 5655.
- [40] M. Stoeckli, P. Chaurand, D. E. Hallahan, R. M. Caprioli, Imaging mass spectrometry: A new technology for the analysis of protein expression in mammalian tissues, *Nature Medicine* **2001**, *7*(4), 493.
- [41] D. B. Robb, T. R. Covey, A. P. Bruins, Atmospheric Pressure Photoionization: An Ionization Method for Liquid Chromatography-Mass Spectrometry, *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 3653.
- [42] A. Raffaelli, A. Saba, Atmospheric Pressure Photoionization Mass Spectrometry, *Mass Spectrometry Reviews* **2003**, *22*, 3018.
- [43] T. M. Schaub, C. L. Henrickson, K. Qian, J. P. Quinn, A. G. Marshal, Ion Formation in MALDI Mass Spectrometry, *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 2172.
- [44] R. M. Capriolo, T. Fan, J. S. Cottrell, Continuous-Flow Sample Probe for Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry, *Anal. Chem.* **1986**, *58*, 2949.
- [45] R. B. Cody, J. A. Larame, H. D. Durs, Versatile New Ion Source for the Analysis of Materials in Open Air under Ambient Conditions, *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 2297.
- [46] J. Liu, H. Wang, N. E. Manicke, J. Lin, R. G. Cooks, Z. Ouyang, Development, Characterization, and Application of Paper Spray Ionization, *Anal. Chem.* **2010**, *82*, 2463.
- [47] S. Chapman, Carrier Mobility Spectra of Spray Electrified Liquids, *Physical Review* **1937**, *52*, 184.
- [48] M. Dole, L. L. Mack, R. L. Hines, R. C. Mobley, L. D. Ferguson, M. B. Alice, Molecular Beams of Macroions, *Journal of Chemical Physics* **1968**, *49*(5), 2240.
- [49] M. Yamashita, J. B. Fenn, Electrospray Ion Source. Another Variation on the Free-Jet Theme, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 4451.

Literaturverzeichnis

- [50] A. Bruins, Mechanistic aspects of electrospray ionization, *Journal of Chromatography A* **1998**, *794*, 345.
- [51] J. Schmidt, A. Penzkofer, Fluorescence spectroscopic investigations of rhodamine dye vapors, *Chem. Phys.* **1989**, *133*, 297.
- [52] J. Gross, Mass Spectrometry, 2 . Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2004**.
- [53] S. Banerjee, S. Mazumdar, Electrospray Ionization Mass Spectrometry: A Technique to Access the Information beyond the Molecular weight of the Analyte, *International Journal of Analytical Chemistry* **2012**, *2012*, 1.
- [54] L. Rayleigh, On the equilibrium of liquid conducting masses charged with electricity, *Philos. Mag.* **1882**, *14*, 184 ff.
- [55] L. Konermann, E. Ahadi, A. D. Rodriguez, S. Vahidi, Unraveling the Mechanism of electrospray ionization, *analytical chemistry* **2012**, *85*, 2.
- [56] S. Crotti, R. Seraglia, P. Traldi, Some thoughts on electrospray ionization mechanisms, *Eur.J. Mass Spectrom.* **2011**, *17*, 85.
- [57] G. Taylor, Disintegration of Water Drops in an Electric Field, *Proc. Royal Soc. London A* **1964**, *280*, 383.
- [58] M. Peschke, U. H. Verkerk, P. Kebarle, Features of the ESI Mechanism that Affect the Observation of Multiply Charged Noncovalent Protein Complexes and the Determination of the Association Constant by the Titration Method, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2004**, *14*, 1424.
- [59] L. Tang, P. Kebarle, Dependence of Ion Intensity in Electrospray Mass Spectrometry on the Concentration of the Analytes in the Electro sprayed Solution, *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 3654.
- [60] R. March, Quadrupole Ion Traps, *Mass Spectrometry Reviews* **2009**, *28*, 961.
- [61] D. Douglas, Linear quadrupoles in mass spectrometry, *Mass Spectrometry Reviews* **2009**, *28*, 937.
- [62] CBB, Q-Interface User and Service Manual, Bruker Daltonics, **2004**.

- [63] CBB, Transfer Optics Power Supply, Bruker Daltonics, **2002**.
- [64] D. J. Wineland, Trapped Ions, Laser cooling and better clocks, *Science* **1984**, *226*, 395.
- [65] H. Jackson, Fourier Transform Ion cyclotron resonance mass spectrometry. a primer, *Mass Spectrometry Reviews* **1998**, *17*, 1.
- [66] W. Paul, Electromagnetic traps for charged and neutral particles, *Rev. Mod. Phys.* **1990**, *62*, 531.
- [67] J. L. Elkind, F. D. Weiss, J. M. Alford, R. T. Laaksonen, R. E. Smalley, Fourier transform ion cyclotron resonance studies of H₂ chemisorption on niobium cluster cations, *The Journal of Chemical Physics* **1988**, *88*, 5215.
- [68] I. Boldin, E. Nikolaev, Fourier transform ion cyclotron resonance cell with dynamic harmonization of the electric field in the whole volume by shaping of the excitation and detection electrode assembly, *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **2011**, *25*, 122.
- [69] K. O. Nagornov, K. O. Zhurov, A. N. Kozhinov, Y. O. Tsybin, Novel mass analyzers for rapid high-performance FTMS, in *Genf 2014*, **2014**, .
- [70] Y. Kostyukevich, G. Vladimirov, E. Nikolaev, Dynamically harmonized FTICR cell with specially shaped electrodes for compensation of inhomogeneity of the magnetic field, in *IMSC Kyoto*, **2012**, .
- [71] I. Bruker Daltonics, Infinity Cell Service Manual, Technical report, Bruker Daltonics, Inc., **2005**.
- [72] S. Kim, M. Choi, S. Kim, M. Hur, H. Kim, J.S.Yoo, Modification of Trapping Potential by Inverted Sidekick Electrode Voltage during Detection To Extend Time-Domain Signal Duration for Significantly Enhanced Fourier Transform ion Cyclotron Resonance Mass Resolution, *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 3575.
- [73] L. Brown, G. Gabrielse, Geonium Theorie: Physics of a single electron or ion in a penning Trap, *Rev. Mod. Phys.* **1986**, *58*(1), 233.

Literaturverzeichnis

- [74] O. Y. Tsybin, Y. O. Tsybin, Time-dependent frequency of ion motion in Fourier transform mass spectrometry, *International Journal of mass spectrometry* **2015**, *376*, 75.
- [75] F. McLafferty, Tandem mass spectrometry, *Scienc* **1981**, *214*(4518), 280.
- [76] L. Sleno, D. Volmer, Ion activation methods for tandem mass spectrometry, *Journal of Mass Spectrometry* **2004**, *39*, 1091.
- [77] R. Cooks, Collision Spectroscopy, Plenum Press: New York, **1979**.
- [78] K. Busch, G. Glish, S. McLuckey, Mass Spectrometry: Techniques and Applications of Tandem Mass Spectrometry, VCH: New York, **1988**.
- [79] R. M. Moision, P. B. Armentrout, An Electrospray Ionization Source for Thermochemical Investigation with the Guided Ion Beam Mass Spectrometer, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2007**, *18*, 1124.
- [80] E. Hoffmann, Tandem Mass Spectrometry : A Primer, *Journal of Mass Spectrometry* **1996**, *31*, 129.
- [81] A. Marshall, Milestones in fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry technique development, *J. Mass Spectrom* **2000**, *200*, 331.
- [82] Y. Mei, D. C. Duckworth, P. R. Cable, R. K. Marcus, Effects of target gas in collision-induced dissociation using a double-quadrupole mass spectrometer and radiofrequency glow discharge, *J. Am. Soc. Mass Spectrom* **1991**, *5*(9), 845.
- [83] T. J. Carlin, B. S. Freiser, Pulsed valve addition of collision and reagent gases in Fourier transform mass spectrometry, *Anal. Chem.* **1983**, *55*, 571.
- [84] J. Laskin, J. H. Futrell, Activation of large ions in FT-ICR Mass Spectrometry, *Mass Spectrometry Reviews* **2005**, *24*, 135.
- [85] A. Hahn, FT-ICR-massenspektrometrische Untersuchungen zur Fragmentierung isomerer Oligosaccharide, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2013**.

- [86] R. Nieckarz, J. Omens, G. Berden, P. Sagulenko, R. Zenobi, Infrared multiple photon dissociation (IRMPD) spectroscopy of oxazine dyes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 5049.
- [87] J. Grotemeyer, Ergebnisse aus dem Arbeitskreis, **2014**.
- [88] F. Zehentbauer, C. Moretto, R. Stephen, T. Thevar, J. Gilchrist, D. Pokrajac, K. Richard, J. Kiefer, Fluorescence spectroscopy Rhodamine 6G: Concentration and solvent effects, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2014**, *121*, 147.
- [89] K. Chingin, R. Balabin, V. Frankevich, H. Chen, K. Barylyuk, R. Nieckarz, A. Fedorov, R. Zenobi, Optical properties of protoproton Rhodamine 19 isomers in solution and in the gas phase, *Phy* **2010**, *12*, 14121.
- [90] K. C. C. Balabin, K. Barylyuk, H. Chen, V. Frankevich, R. Zenobi, Rhodamine in the gas phase: cations, neutrals, anions, and adducts with metal cations, *Phy* **2010**, *12*, 11710.
- [91] M. W. Forbes, R. A. Jockusch, Gas-Phase Fluorescence Excitation and Emission Spectroscopy of three Xanthene Dyes (Rhodamine 575, Rhodamine 590 and Rhodamine 6G) in a Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometer, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2011**, *22*, 93.
- [92] N. Sassin, S. Everhart, B. Dangi, K. Ervin, J. Cline, Fluorescence and Photodissociation of Rhodamine 575 Cations in a Quadrupole Ion Trap, *J Am Soc Mass Spectrom* **2009**, *20*, 96.
- [93] N. A. Sassin, S. C. Everhart, J. Cline, K. Ervin, Photodissociation and collisional cooling of rhodamine 575 cations in a quadrupole ion trap, *The Journal of Chemical Physics* **2008**, *128*, 234305.
- [94] J. Greisch, M. Harding, M. Kordel, W. Klopfer, M. Kappes, D. Schooss, Intrinsic fluorescence properties of rhodamine cations in gas-phase: triplet lifetimes and dispersed fluorescence spectra, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 8162.

Literaturverzeichnis

- [95] M. Kordel, D. Schooss, C. Neiss, L. Walter, M. M. Kappes, Laser-Induced Fluorescence of Rhodamine 6G Cations in the Gas Phase: A Lower Bound to the Lifetime of the First Triplet State, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 5509.
- [96] A. Nagy, F. Talbot, M. Czar, R. Jockusch, Fluorescence lifetimes of rhodamine dyes in vacuo, *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry* **2012**, *244*, 47.
- [97] K. Chingin, H. Chen, G. Gamez, R. Zenobi, Exploring Fluorescence and Fragmentation of Ions Produced by Electrospray Ionization in Ultrahigh Vacuum, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2009**, *20*, 1731.
- [98] M. Born, B. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln, *Analen der Physik* **1927**, *84*(20), 457.
- [99] E. Schrödinger, An Undulatory Theorie of the Mechanics of Atoms and Molecules, *Physical Review* **1926**, *28*(6), 1049.
- [100] D. Kosloff, R. Kosloff, A Fourier Method Solution for the Time dependent Schrödinger Equation as a Tool in Molecular Dynamics, *Journal of Computational Physics* **1983**, *52*, 35.
- [101] J. Foresman, A. Frisch, Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, 2 . Auflage, Gaussian Inc., **1996**.
- [102] W. Kohn, L. J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Physical Review* **1965**, *140*(4a), 1133.
- [103] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Physical Review* **1964**, *136*(3B), 864.
- [104] A. Becke, Densityfunctional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *Journal of Chemical Physics* **1**, *98*, 5648.
- [105] A. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior., *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.

- [106] W. Hehre, R. Ditchfield, J. Pople, self-Consistent Molecular Orbital Method. XII. Further Extensions of Gaussian-Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules, *The Journal of Chemical Physics* **1972**, *56*(5), 2257.
- [107] T. Clark, J. Chandrasekhar, G. Spitznagel, P. Schleyer, Efficient Diffuse Function-Augmented Basis Sets for Anion Calculations. III The 3-21+G Basis Set for First Row Elements, *Journal of Computational Chemistry* **1983**, *4*(3), 294.
- [108] H. Schlegel, Optimization of Equilibrium Geometries and Transition Structures, *Journal of Computational Chemistry* **1982**, *3*(2), 214.
- [109] C. Gonzalez, H. Schlegel, Reaction Path Following in Mass-Weighted Internal Coordinates, *J Phys. Chem* **1990**, *94*, 5523.
- [110] T. Yanai, D. Tew, N. Handy, A New Hybrid Exchange-Correlation Functional using the Coulomb-Attenuating Method (CAM-B3LYB), *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *51*, 393.
- [111] F. Duarte, L. Hillman, Dye Laser Principles, with Applications, Academic Press Inc, **1990**.
- [112] C. Kontogiorgis, D. Hadjipavlou-Litina, Biological evaluation of several coumarin derivatives designed as possible anti-inflammatory/antioxidant agents, *J Enzyme Inhib Med Chem* **2003**, *18*(1), 63.
- [113] K. Hara, T. Sato, R. Katoh, A. Furube, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, H. Sugihara, H. Arakawa, Molecular Design of Coumarin Dyes for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 597.
- [114] K. H. H. Wang, T. S. S. Furube, R. Katoh, H. Sugihara, Y. Dan-oh, C. Kasada, A. Shinpo, S. Suga, Oligothiopene-Containing Coumarin Dyes for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 15476.
- [115] K. Drexhage, Fluorescence Efficiency of Laser Dyes, *Journal of research of the National Bureau of Standards -A Physics and Chemistry* **1976**, *80a*(3), 421.
- [116] T. Wu, G. Liu, J. Zhao, H. Hidaka, N. Serpone, Photoassisted Degredation of Dye Pollutants. V. Self-Photosensitized Oxidative TransTransform of Rhodamine

Literaturverzeichnis

- B under Visible Light Irridation in Aqueous TiO₂ Dispersions, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 5845.
- [117] K. Kolmakov, V. Belov, J. Bierwagen, C. Ringemann, V. Müller, C. Eggeling, S. Hell, Red-Emitting Rhodamine Dyes for Fluorescence Microscopy and Nanoscopy, *Chem* **2010**, *16*, 158.
- [118] S. Sagoo, R. Jockusch, The fluorescence properties of cationic rhodamine B in the gas phase, *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry* **2011**, *220*, 173.
- [119] K. Selanger, J. Falnes, T. Sikkeland, Fluorescence Lifetime Studies of Rhodamine 6G in Methanol, *The Journal of Physical Chemistry* **1977**, *81*(20), 1960.
- [120] R. Sens, K. Drexhage, Fluorescence Quantum Yield of oxazine and carbazine laser Dyes, *Journal of Luminescence* **1981**, *24/25*, 709.
- [121] A. Grofcsik, M. Kubinyi, W. J. Jones, Intermolecular photoinduced proton transfer in Nile blue and oxazine 720, *Chemical Physics Letters* **1996**, *250*, 261.
- [122] P. Greenspan, E. Mayer, S. Fowler, Nile Red: A Selective Fluorescent Stain for Intercellular Lipid Droplets, *The Journal of Cell Biology* **1985**, *100*, 965.
- [123] J. Vogelsang, T. Cordes, C. Forthmann, C. Steinhauer, P. Tinnefeld, Controlling the fluorescence of ordinary oxazine dyes for single-molecule switching and super-resolution microscopy, *PNAS* **2009**, *106*(20), 8107.
- [124] M. Marques, A. Taniguti, E. Minatel, H. Neto, Nerve Terminal Contributes to Acetylcholine Receptor Organization at the Dystrophic Neuromuscular Junction of mdx Mice, *The Anatomical Record* **2007**, *290*, 181.
- [125] A. Mishra, G. Behera, M. Krishna, N. Periasamy, Time-resolved fluorescence studies of aminotryl pyridinium dyes in organic solvents and surfactant solutions, *Journal of Luminescence* **2001**, *92*, 175.
- [126] A. M. M. Behera, B. K. Mishra, G. Behera, Dye-surfactant interaction: chain folding during solubilization of tryl pyridinium dyes in sodium dodecyl sulfate aggregates, *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry* **1999**, *121*, 63.

-
- [127] S. Parida, B. Mishra, Adsorption of Styryl Pyridinium Dyes on Silica Gel, *Journal of colloid and interface Science* **1996**, *182*, 473.
- [128] A. Turshatov, D. Möbius, M. Bossi, S. Hell, A. Verdernikov, N. Lobova, S. Gromov, M. Alfimov, S. Zaitsev, Molecular Organization of an Amphilic Styryl Pyridinium Dye in Monolayers at the Air/Water Interface in the Presence of Various Anions, *Langmuir* **2006**, *22*, 1571.
- [129] L. Magrassi, D. Purves, J. Lichtman, Fluorescent Probes that Stain Living Nerve Terminals, *The Journal of Neuroscience* **1987**, *7*(4), 1207.
- [130] G. Hammond, J. Saltiel, A. Lamola, N. Turro, J. Bradshaw, D. Cowan, R. Counsell, V. Vogt, C. Dalton, Mechanism of Photochemical Reactions in Solution. XXII. Photochemical cis-trans Isomerization, *Journal of Molecular Structure* **1964**, *86*, 3197.
- [131] T. Majima, S. Tojo, A. Ishida, S. Takamuka, Cis-Trans Isomerization and Oxidation of Radical Cations of Stilbene Derivates, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7793.
- [132] M. Traettenberg, E. Frantsen, A Gas Electron Diffraction Study of the molecular structure of trans-stilbene, *Journal of Molecular Structure* **1975**, *26*, 57.
- [133] G. Fischer, K. A. Muszkat, E. Fischer, The Thermodynamic Equilibrium between Cis- and Trans-Isomers in Stilbene and some Derivatives, *J. Chem. Soc. B* **1998**, *0*, 1156.
- [134] D. Schulte-Frohlinde, H. Blume, H. Günsten, Photochemical cis-trans-Isomerization of Substituted Stilbenes, *Journal of Molecular Structure* **1962**, *66*, 2486.
- [135] W. Fuß, C. Kosmidis, W. Schmid, S. Trushin, The Photochemical cis-trans Isomerization of Free Stilbene Molecules Follows a Hula-Twist Pathway, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4178.
- [136] F. Santoro, A. Lami, R. Improta, V. Barone, Efficient method to compute vibrationally resolved optical spectra of large molecules at finite temperature in the gas phase and in solution, *The Journal of Chemical Physics* **2007**, *126*, 148102.

Literaturverzeichnis

- [137] J. Dokic, M. Goethe, J. Wirth, M. Peters, J. Schwarz, S. Hecht, P. Snaalfrank, Quantum Chemical Investigation of Thermal Cis-to-Trans Isomerization of Azobenzene Derivatives: Substituent Effects, Solvent Effects and Comparison to Experimental Data, *J. Phys. Chem.* **2009**, *113*, 6763.
- [138] P. Lefin, C. Fiorini, J. Nunzi, Anisotropy of the photoinduced translation diffusion of azo-dyes, *Optical Materials* **1998**, *9*, 323.
- [139] C. Gernert, Fragmentierungsverhalten von n-Alkyl-substituierten Anilinderivaten, Diplomarbeit, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2012**.
- [140] E. P. Linstrom, W. Mallard (eds.), "Proton Affinity Evaluation", Bd. National Institute of Standards and Technology, E.P. Hunter and S.G. Lias, Gaithersburg MD, 20899, **2015**.
- [141] J. Elm, M. Stockett, J. Houmoller, M. Petersen, K. Mikkelsen, M. Nielsen, S. Nielsen, Gas-Phase Spectroscopy of a Vinylheptafulvene Chromophore, *Eur. J. Mass Spectrom* **2015**, *21*, 569.
- [142] S. Flemming, A. Mills, T. Tuttle, Predicting the UV-vis spectra of oxazine Dyes, *Beilstein Journal of Organic Chemistry* **2011**, *7*, 732.
- [143] A. Laurent, C. Adamo, D. Jacquemin, Dye chemistry with time-dependent density functional theory, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 14334.
- [144] C. Freudenhammer, Massenspektrometrische Dissoziation bioorganischer Moleküle, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2011**.
- [145] M. Clemen, aktuelle Arbeiten, **2015**.
- [146] W. Dietz, H. Neusser, U. Boesl, E. Schlag, A model for multiphoton ionisation mass spectroscopy with application to benzene, *Chem. Phys.* **1982**, *66*, 105.
- [147] P. Hering, A. Maaswinkel, K. Kompa, Picosecond UV laser-induced multiphoton ionization and fragmentation of benzene, *Chemical Physical Letters* **1981**, *83*(2), 222.
- [148] T. Dietz, Resonant Multiphoton Ionization of large molecules in supersonic beam environments, Dissertation, Rice University, **1981**.

- [149] Z. Wang, P. Ying, P. Li, D. Zhang, H. Huang, H. Tian, Y. Zhang, Switching suppression and enhancement of fluorescence and six-wave mixing by phase modulation, *Scientific Reports* **2013**, *3*(3417), 1.
- [150] X. Zhu, V. Lozovoy, J. Shah, M. Dantus, Photodissociation Dynamics of Acetophenone and Its Derivatives with Intense Nonresonant Femtosecond Pulses, *Journal of Physical Chemistry A* **2011**, *115*, 1305.
- [151] F. Reberstrost, K. Kompa, A. B. Shaul, A Statistical Model for the Fragmentation of Benzene by Multiphoton Ionization, *Chemical Physical Letters* **1981**, *77*(2), 394.
- [152] F. Reberstrost, A. Shaul, On the fragmentation of benzene by multiphoton ionization, *J. Phys. Chem.* **1981**, *77*, 3255.
- [153] C. Weickhardt, F. Moritz, J. Grotemeyer, Multiphoton ionization mass spectrometry: principles and fields of application, *Eur. Mass. Spectrom.* **1996**, *2*, 151.
- [154] H. Li, H. Song, W. Wang, K. Chen, In vitro photodynamic therapy based on magnetic-luminescent Gd₂O₃:Yb,Er nanoparticles with bright three-photon up-conversion fluorescence under near-infrared light, *Dalton Transactions* **2015**, *44*, 16081.
- [155] X. Wei, W. Wang, K. Chen, ZnO:Er,Yb,Gd Particles DeDesign for Magnetic-Fluorescent Imaging and Near-Infrared Light Triggered Photodynamic Therapy, *J. Phys. Chem. 3* **2013**, *117*, 23716.
- [156] G. White, K. Litvinenko, S. Meech, D. Andrews, A. Thomson, Multiphoton-excited luminescence of lanthanide ion in a protein complex: Tb³⁺ bound to transferrin, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2004**, *3*, 47.
- [157] J. Grotemeyer, Massenspektrometrische Untersuchungen der Elementarreaktionen bei Isomerisierungen und Fragmentierungen von C₈H₁₀⁺ und C₉H₁₄O Molekülionen, Dissertation, Universität Bielefeld, **1982**.
- [158] H. Grützmacher, J. Grotemeyer, Rechnung für DGMS Posen, unpublished data, **2012**.
- [159] H. Bannick, Fragmentierungsreaktionen von Xanthenfarbstoffen und funktionalisierten Anthracenen, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2015**.

Literaturverzeichnis

- [160] L. Boyer, Untersuchung des Fragmentierungsverhaltens von Oxazinen unter ESI-Bedingungen im ICR-Massenspektrometer, Bachelorarbeit, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2013**.
- [161] D. Grote, C. Finke, S. Kossmann, F. Neese, W. Sander, 3,4,5,6-tetrafluorophenylnitren-2-yl: A Ground State Quartet Trindical, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 4496.
- [162] I. Cisse, A. Tine, I. Kabore, A. Saba, Mass Spectrometry Study of Coumarin: Correlation Between Charges of Atoms and Fragmentation Processes, *Spectroscopy Letters* **2009**, *42*, 95.
- [163] M. T. Hussain, N. Rama, Electron Ionization Mass Spectrometric Studies of Homalicine tetraacetate, Dihydrohomalicine tetraacetate and Related Compounds, *Turk J. Chem.* **2002**, *26*, 23.
- [164] J. Jose, K. Burgess, benzophenoxazine-based fluorescent dyes for labeling biomolecules, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 11021.
- [165] H. J. Staveren, O. Speelman, M. Witjes, L. Concotta, W. Star, Fluorescence Imaging and Spectroscopy of Ethyl Nile Blue A in Animal Models of (Pre)malignancies, *Photochemistry and Photobiology* **2001**, *73*(1), 32.
- [166] S. Schatz, Photodissoziation von Fluoreszenzfarbstoffen, Bachelorarbeit, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2013**.
- [167] S. Seulen, aktuelle Arbeiten, **2015**.
- [168] U. Lüning, Diskussion Dissertation Bannick, **2015**.
- [169] J. Hendrickson, Die Vielfalt thermischer perizyklischer Reaktionen, *Angew. Chem.* **1974**, *2*, 71.
- [170] K. Fukui, The Role of Frontier Orbitals in Chemical Reactions, *Angewandte Chemie, International Edition* **1982**, *21*(11), 801.
- [171] HCP, L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie, **1976**.
- [172] S. Seulen, Untersuchungen zum Kinetic Energy Release bei der Fragmentierung substituierter Amine, Masterarbeit, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2013**.

- [173] A. Saba-Avila, G. Yefchak, Mass Spectra Fragmentation Studies of Coumarin-Type Compounds Using GC High-Resolution MS, *The Open Analytical Chemistry Journal* **2011**, *5*, 27.
- [174] D. Voigt, J. Schmidt, K. Schreiber, Vergleichende anionenmassenspektroskopische Untersuchungen von Coumarin-Derivaten, *Journal f. prakt. Chemie* **1977**, *5*, 767.
- [175] B. Raupers, Entwicklung und Aufbau einer Niedertemperatur-Plasma-Quelle zur Ionengenerierung, Masterarbeit, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2015**.
- [176] J. Zhang, D. Nagra, L. Li, Measurement of Gas-Phase Ultraviolet-Visible Absorption Spectra of Thermally Labile Molecules with a Pulsed Rapid Heating Technique for Sample Vaporization, *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 2995.
- [177] D. M. Cleland, G. Irwin, P. Wagner, D. I. Officer, K. C. Gordon, Linker Konjugation Effects in Rhenium(1) Bifunctional Hole-Transport/ Emitter Molecules, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3682.
- [178] F. Tessore, E. Cariat, F. Cariat, D. Robert, R. Ugo, P. Mussin, C. Zuccaccia, A. Macchioni, The Role of ion Pairs in the Second-Order NLO Response of 4-X-1 Methylpyridinium Salts, *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 495.
- [179] A. F. Thomas, Deuterium labeling in organic chemistry, Appleton-Century-Crofts, **1971**.
- [180] T. Muskat, Private Diskussion, **2013**.

Literaturverzeichnis

A. Anhang

A.1. Synthese

Im folgenden Abschnitt werden die unterschiedlichen Synthesen vorgestellt, mit denen die unterschiedlichen Farbstoffsysteme modifiziert wurden um weitere Hinweise auf deren Fragmentierungsverhalten zu bekommen.

A.1.1. Synthese von N,N-Dimethyl-4-(2-Pyridin-4-ylethyl)-Anilin (DMH)

Die Synthese von DMH wurde, wie in Abbildung A.1 zu sehen analog zu einer Vorschrift von Deidre M Cleland [177] durchgeführt. Hierzu wurde 0,228 g (1 mmol) DM in 20 mL Ameisensäure in einem Dreihalskolben unter Stickstoffatmosphäre sowie einem Gasballon gelöst und mit 0,324 g (1,5 mmol) 10 % Pd/C versetzt. Der Versuchsaufbau wurde evakuiert und mit Wasserstoff gespült, anschließend erneut evakuiert und unter Wasserstoffatmosphäre gesetzt. Die Lösung wurde für 3 Stunden auf 60°C erhitzt und nach Ablauf der Reaktionszeit auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und vom Kohlenstoff getrennt, wobei eine klare Lösung gewonnen wurde.

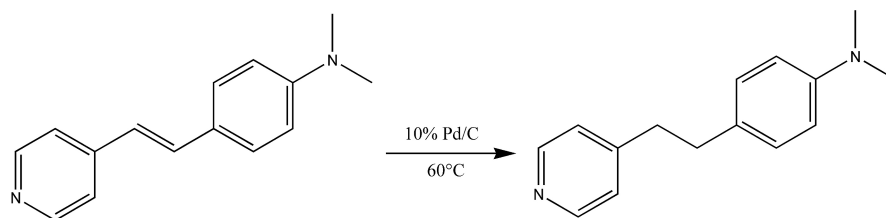


Abbildung A.1.: Reaktionsgleichung der Synthese von DMH

A.1. Synthese

Die Lösung wurde mit konzentrierter Ammoniaklösung neutralisiert, wodurch ein farbloser Feststoff ausgefallen ist. Dieser wurde abfiltriert und das Filtrat getrocknet. Die Ausbeute der Reaktion betrug 95 %.

A.1.2. Synthese von N,N-Dimethyl-4-(2-Methylpyridinium-4-ylvinyl)-Anilin (DML)

Zur Synthese von DML wurden 0,209 g (0,87 mmol) DM in 50 mL Dichlormethan in einem Rundkolben gelöst. Dazu wurden 3 mL Iodmethan, gelöst in 2 mL Dichlormethan, tropfenweise analog zu einer Vorschrift von Francesca Tessore [178] hinzugegeben. Die Reaktionsgleichung ist in Abbildung A.2 zu sehen. Anschließend wurde die abgedunkelte Lösung 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde eine rote Lösung erhalten. Durch Zugabe von n-Hexan bei Raumtemperatur ist ein Feststoff ausgefallen, dieser wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute der Reaktion betrug 72 %.

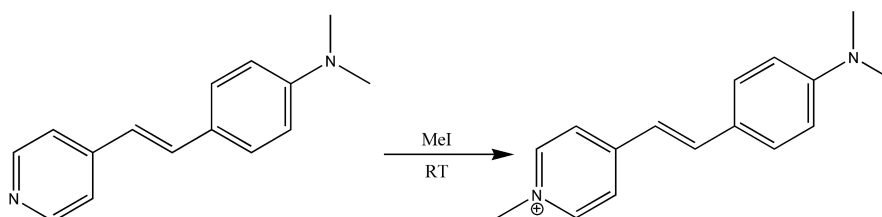


Abbildung A.2.: Reaktionsgleichung zur Synthese von DML

A.1.3. Synthese von N,N-Diethyl-4-(2-Methylpyridinium-4-ylethyl)-Anilin (DELH)

Zur Synthese von DELH wurden 0,20 g (0,8 mmol) DEL in 20 ml Ameisensäure gelöst und mit 0,432 g (1,6 mmol) 10 % Pd/C versetzt. Der zu Reaktion von DEH analoge Versuchsaufbau wurde zweimal evakuiert und unter Wasserstoffatmosphäre gesetzt. Die

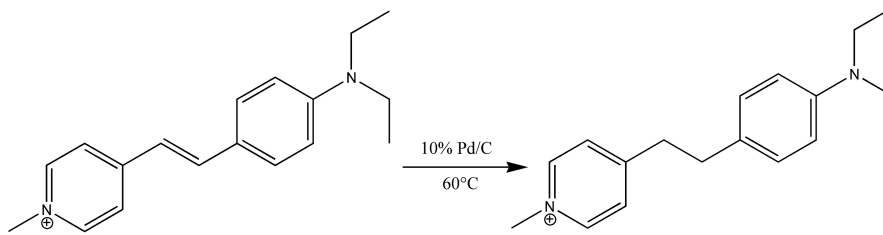


Abbildung A.3.: Reaktionsgleichung zur Synthese von DELH.

gelbliche Lösung wurde für 4 Stunden auf 60°C erhitzt und nach Ablauf der Reaktionszeit auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und der Kohlenstoff abgetrennt, wobei eine klare Lösung gewonnen wurde. Die Lösung wurde mit konzentrierter Ammoniaklösung neutralisiert, wobei ein farbloser Feststoff ausgefallen ist. Dieser wurde abfiltriert und das Filtrat getrocknet. Die Ausbeute der Reaktion, deren Reaktionsgleichung in Abbildung A.3 zu sehen ist, betrug 54 %.

A.1.4. Synthese von N,N-Diethyl-4-(2-Pyridin-4-ylvinyl)-Anilin (DE)

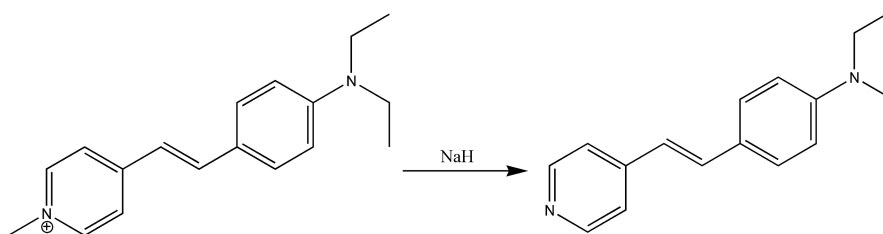


Abbildung A.4.: Reaktionsgleichung zur Synthese von DE

Zur Synthese von DE wurden in einem 250 mL Dreihalskolben mit Tropftrichter, Gasballon und Gasanschluss 20 ml trockenes Tetrahydrofuran zusammen mit 0,5 g NaH vorgelegt. Der Versuchsaufbau wurde zweimal evakuiert und mit Stickstoff geflutet. In die gekühlte Mischung wurde langsam unter Stickstoffatmosphäre eine Lösung von 0,01 g (0,04 mmol) DEL in 5 mL trockenem Tetrahydrofuran getropft und für 3 Stunden gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Natriumhydrid abfiltriert und die

A.1. Synthese

erhaltene Lösung eingengt. Es wurde ein brauner Feststoff gewonnen. Die Ausbeute der Reaktion, deren Reaktionsgleichung in A.4 zu sehen ist, betrug 67 %.

A.1.5. Synthese von N,N-Diethyl-4-(2-Pyridin-4-ylethyl)-Anilin (DEH)

Zur Synthese von DEH wurden 0,05 g (0,2 mmol) DEL in 20 mL Ameisensäure gelöst und mit 0,100 g (0,4 mmol) 10 % Pd/C versetzt. Der 250 mL Dreihalskolben mit zwei Gasanschlüssen sowie Gasballon wurde zweimal evakuiert und unter Wasserstoffatmosphäre gesetzt. Die braune Lösung wurde für 4 Stunden auf 60°C erhitzt und nach Ablauf der Reaktionszeit auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und der Kohlenstoff abgetrennt, wobei eine klare Lösung gewonnen wurde. Die Lösung wurde mit konzentrierter Ammoniaklösung neutralisiert, wobei ein farbloser Feststoff ausgefallen ist. Dieser wurde abfiltriert und das Filtrat getrocknet. Die Ausbeute der Reaktion, deren Reaktionsgleichung in Abbildung A.5 zu sehen ist, betrug 22 %.

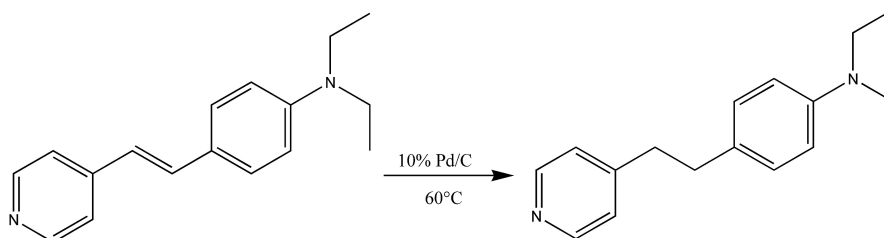


Abbildung A.5.: Reaktionsgleichung zur Synthese von DEH

A.1.6. Iminsynthese

Um die Beweglichkeit der Doppelbindung zwischen den aromatischen Systemen einzuschränken wurde ein Stickstoffatom in diese eingebunden. Um ein derartiges Molekül herzustellen wurde eine Reaktion analog zur Schiffschen Base durchgeführt. Eine Reaktionsgleichung ist in Abbildung A.6 dargestellt.

Zur Synthese wurde 1 mL Benzaldehyd in 10 mL Ethanol in einem Rundkolben über einen Eisbad auf 0°C abgekühlt und anschließend 1 ml Hexylamin langsam hinzugegeben. Es

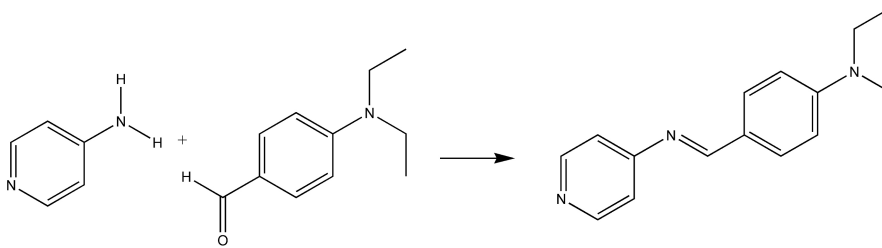


Abbildung A.6.: Reaktionsgleichung der Iminbildung von Pyridin-4-Amin und 4-Diethylamino-Benzaldehyd.

entstand eine gelbliche Lösung. Diese Lösung wurde anschließend mittels FT-ICR-MS Technik untersucht. Da sich das Lösungsmittel nicht vollständig entfernen ließ wurden die flüssigen Proben bei -18°C gelagert.

A.1.7. Synthese zur Deuterierung definierter Wasserstoffatome

Im folgenden Abschnitt werden die Synthesevorschriften für die durchgeführten Austauschreaktionen bestimmter Wasserstoffatome durch Deuteriumatome am Beispiel des Oxazin 170 gezeigt. Für die weiteren Moleküle wurde die Synthese analog nach einer Literaturvorschrift aus [179] durchgeführt. Für den Austausch der Wasserstoffatome an den Ethyl-Aminoseitengruppen wurde Oxazin 170 in Ethanol gelöst und anschließend mit D_2O versetzt. Nach 10 Minuten rühren, konnte im Massenspektrum bereits der Austausch von zwei Wasserstoffatomen durch Zunahme der Masse um 2 Da beobachtet werden. Da die Reaktion nicht gestoppt wurde, kann für diese Synthese keine Ausbeute angegeben werden.

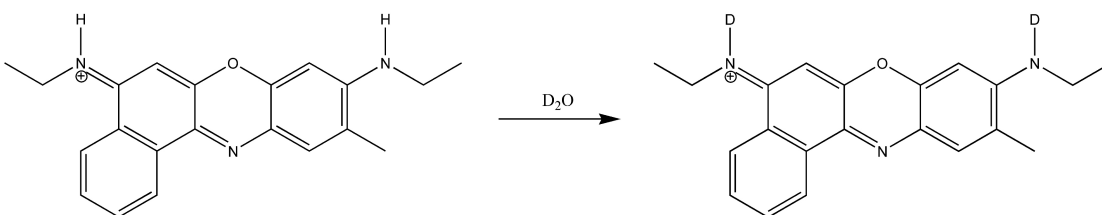


Abbildung A.7.: Reaktionsgleichung zur Synthese von Oxazin 170 D2 als Beispiel für die Deuterierung von aliphatischen H-Atomen.

A.1. Synthese

Um die am aromatischen System befindlichen Wasserstoffatome auszutauschen wurde ebenfalls eine Synthesevorschrift aus [179], wie in Abbildung A.8 zu sehen durchgeführt. In einem 20 ml Rundkolben mit Rückflusskühler 0,02 g Oxazin 170 in 10 ml Ethanol gelöst und die Reaktionsmischung für 24 Stunden unter Zugabe von 2 ml D₂O und 0,5 ml DCl bei 8 °C unter Rückfluss gerührt. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel und überschüssige Deuterierungsmittel im Vakuum entfernt und ein blauer Feststoff erhalten. Die Ausbeute der Reaktion betrug 82 %.

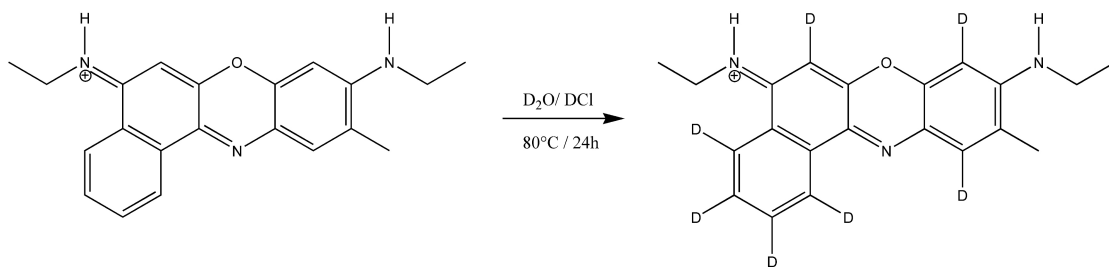


Abbildung A.8.: Reaktionsgleichung zur Synthese von Oxazin 170 D7 als Beispiel für die Deuterierung von aromatischen H-Atomen.

A.2. UV/VIS Spektren

Im folgenden Abschnitt sind die gemessenen Lösungsmittelspektren sowie die berechneten Absorptionsbereiche für die verwendeten Moleküle abgebildet. Die gemessenen Lösungsmittelspektren wurden in Ethanol an einem Shimadzu UV-2600 Spektrometer gemessen. Da keine Daten für die Absorption in der Gasphase verfügbar sind wurden theoretische Berechnungen für die Absorptionsbereiche in der Gasphase durchgeführt, hierfür wurde neben dem B3LYB auch das CAM Funktional verwendet. Um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu ermöglichen wurden die Spektren auf das höchste Signal normiert.

In den folgenden Abbildungen A.9, A.10 und A.11 sind die Lösungsmittelspektren in rot, die Ergebnisse der CAM Rechnungen in blau und der TD-DFT Rechnungen in grün dargestellt.

Da die Modifikationen der Anilinderivate nicht in ausreichender Reinheit für die Aufnahme von UV/VIS Spektren vorlagen sind die Modifikationen nur theoretisch berechnet worden. Die Auswirkungen auf den Absorptionsbereich sind in Abbildung A.12 dargestellt.

Um Hinweise auf die Absorptionsbereiche der entstehenden Fragmente bei den PD-Untersuchungen zu bekommen wurden diese für das Anilin-Modellsystem mit den zwei in dieser Arbeit verwendeten Basissätzen berechnet. Die Ergebnisse dieser theoretischen Berechnungen ist in Abbildung A.13 dargestellt.

A.2. UV/VIS Spektren

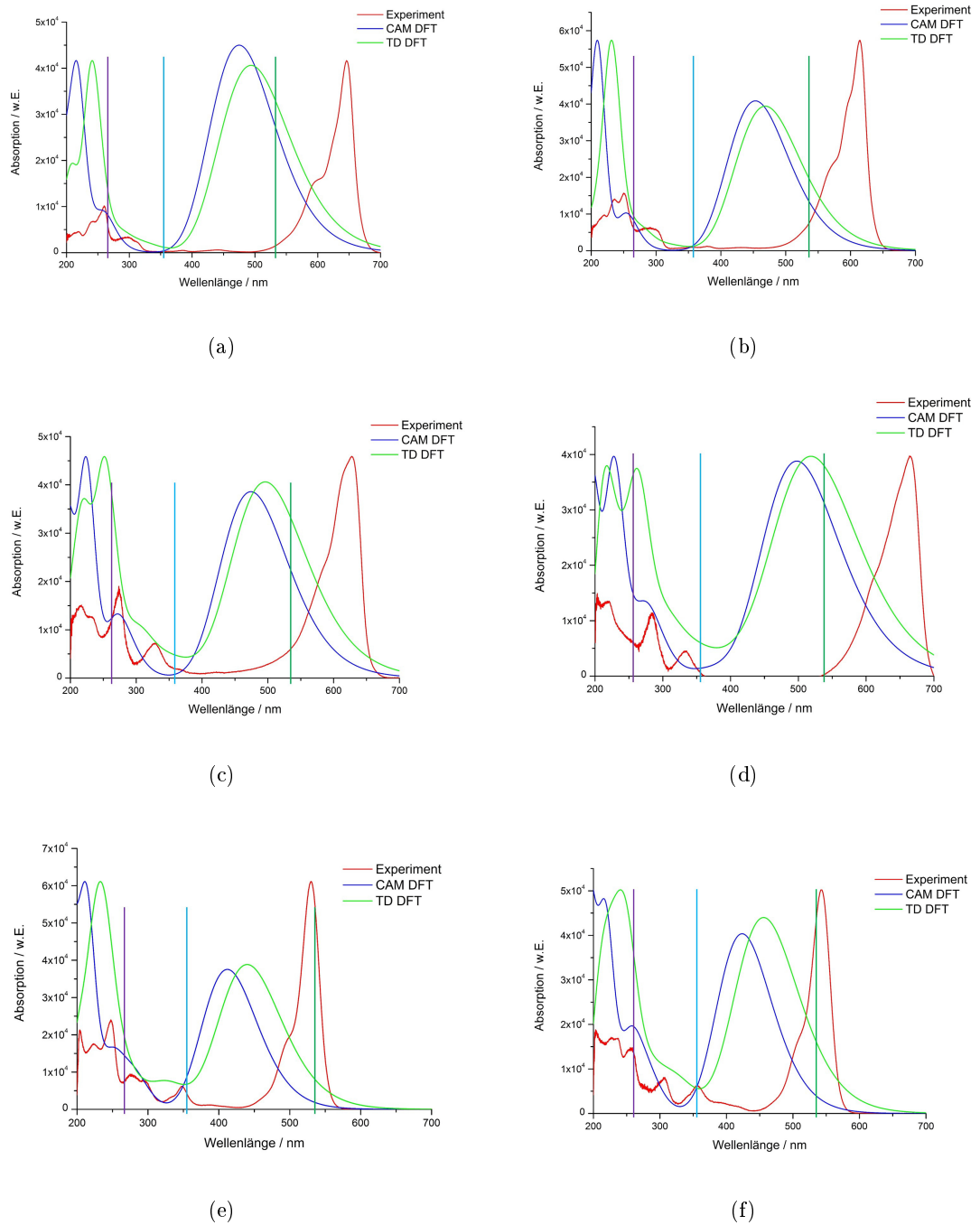
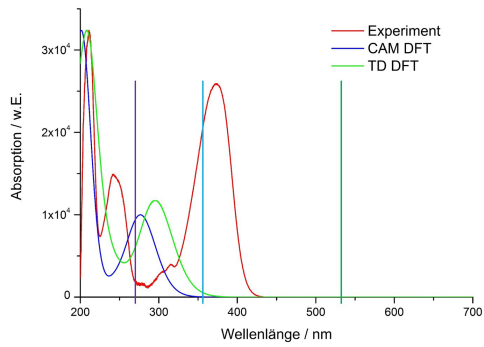
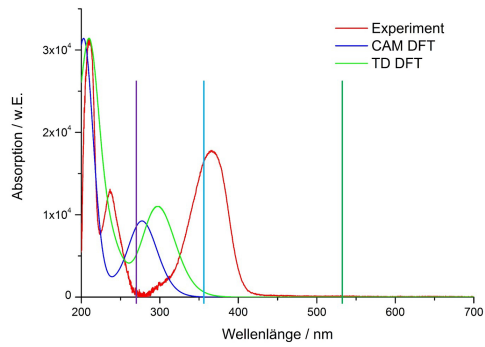


Abbildung A.9.: UV/VIS Spektren von Oxazin 1 (a), Oxazin 4 (b), Oxazin 170 (c), Oxazin 750 (d), Rhodamin 6G (e) und Rhodamin B (f).

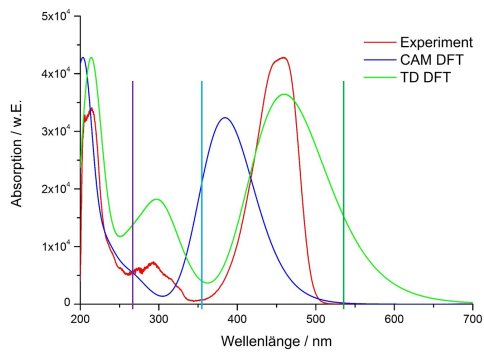
A.2. UV/VIS Spektren



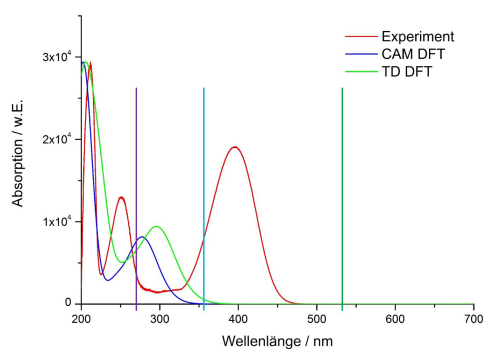
(a)



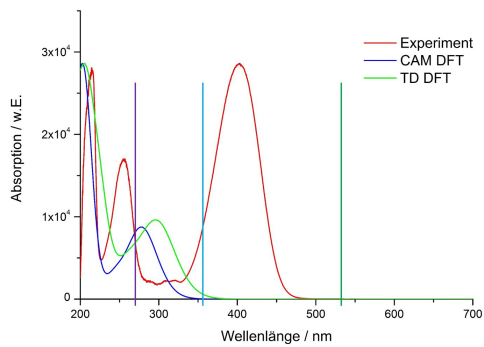
(b)



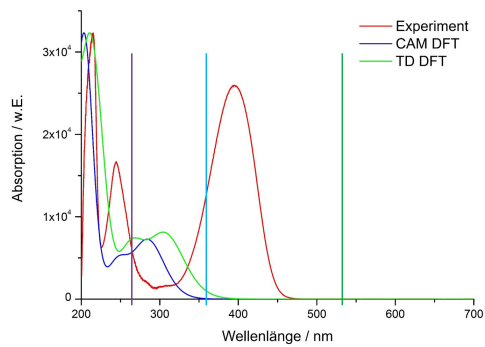
(c)



(d)



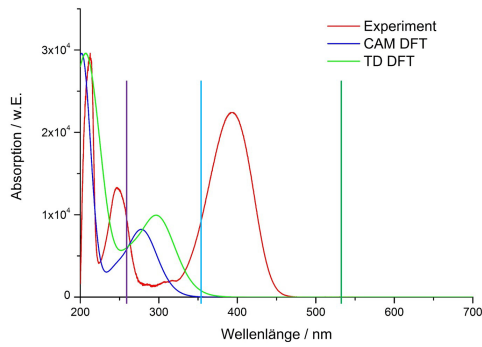
(e)



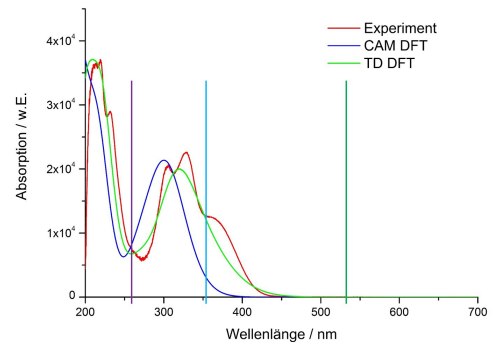
(f)

Abbildung A.10.: UV/VIS Spektren von Coumarin 1 (a), Coumarin 2 (b), Coumarin 6 (c), Coumarin 152 (d), Coumarin 152a (e) und Coumarin 307 (f) .

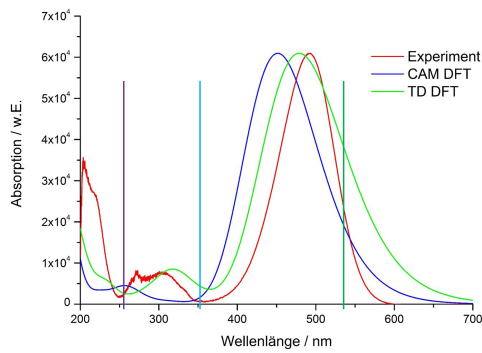
A.2. UV/VIS Spektren



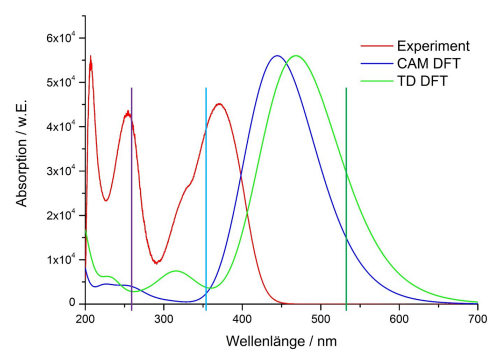
(a)



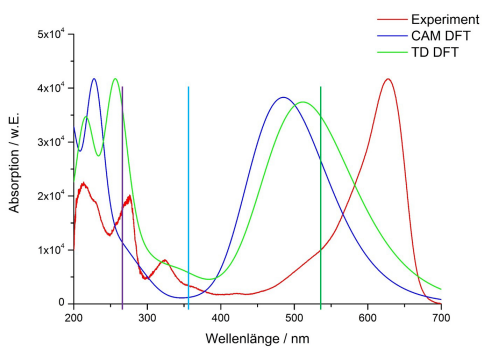
(b)



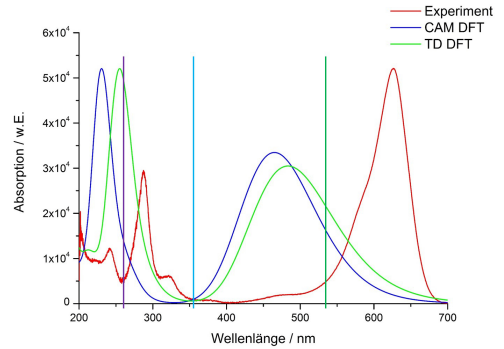
(c)



(d)



(e)



(f)

Abbildung A.11.: UV/VIS Spektren von Coumarin 500 (a), Coumarin CR (b), DEL (c), DM (d), Nilblau (e) und Toluidinblau (f) .

A.2. UV/VIS Spektren

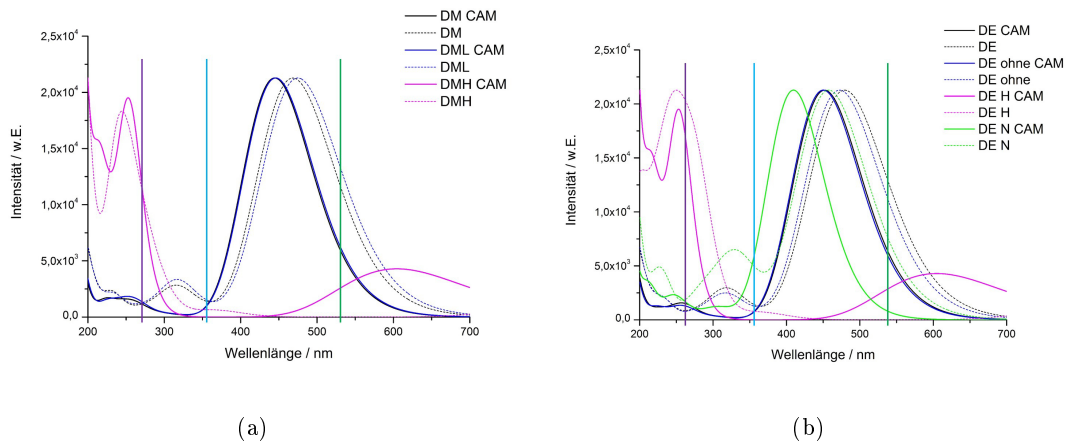
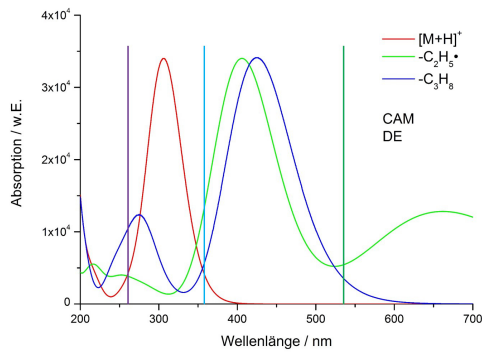
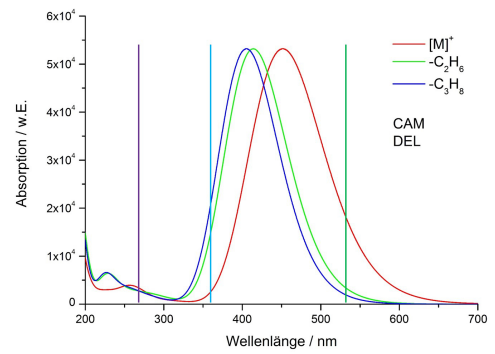


Abbildung A.12.: Vergleich der UV/VIS Spektren der Modifikationen von DM (a) und DE (b).

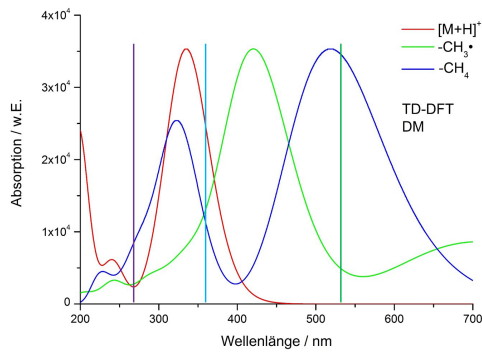
A.2. UV/VIS Spektren



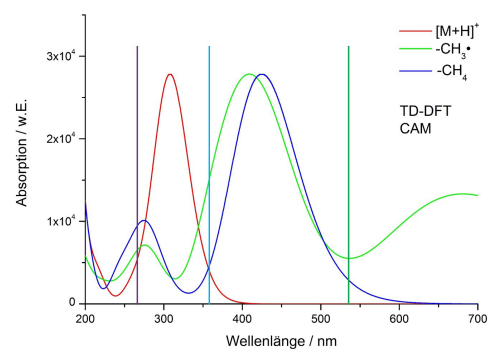
(a)



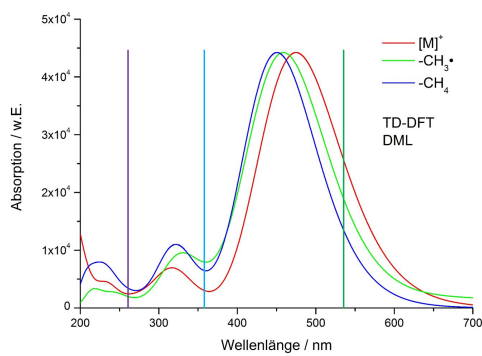
(b)



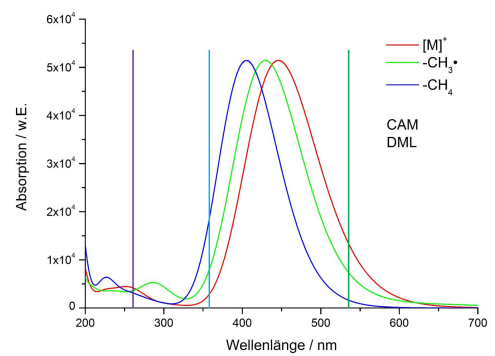
(c)



(d)



(e)



(f)

Abbildung A.13.: UV/VIS Spektren von DE (a) und DEL (b) mit CAM berechnet sowie DM (c) und (d) sowie DML (e) und (f) mit beiden Basissätzen berechnet.

A.3. Spektren

Im folgenden Abschnitt sind weiterführende Spektren zusammengefasst, auf die in den vorherigen Kapiteln verwiesen wird. Je nach Molekül und Fragmentierungsmethode konnten unterschiedliche Fragmentintensitäten beobachtet werden, wobei hier nur das Spektrum mit den intensivsten Fragmenten abgebildet ist.

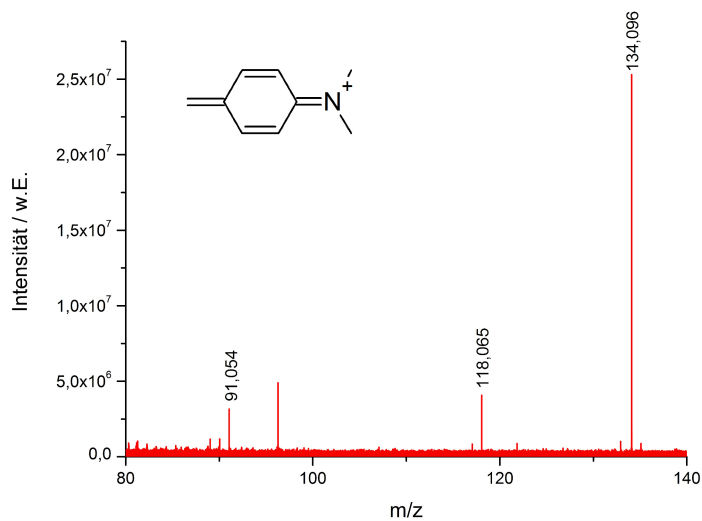


Abbildung A.14.: MS^3 -Fragment der Messungen an DM.

A.3. Spektren

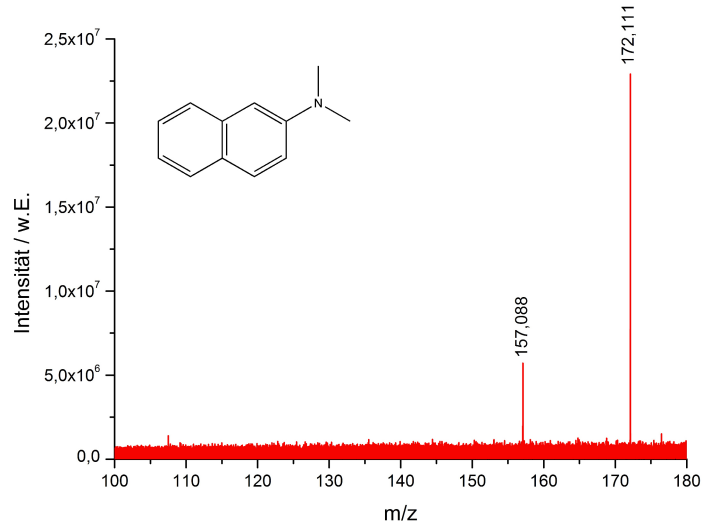


Abbildung A.15.: CID Spektrum von Dimethylnaphtalin.

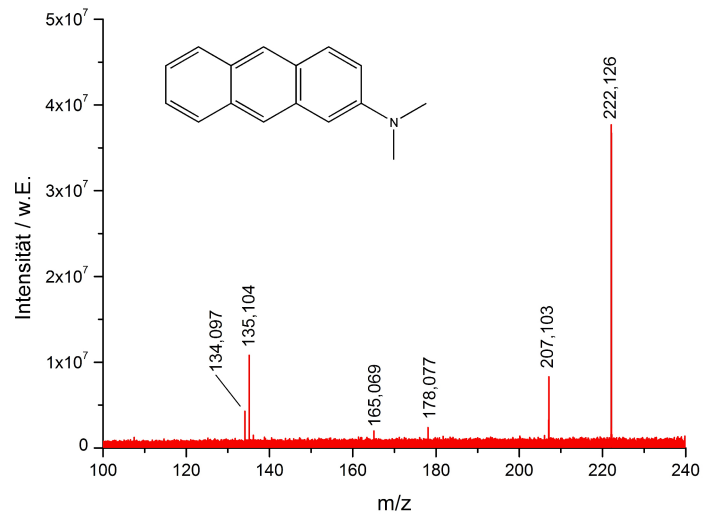


Abbildung A.16.: PD Spektrum von Dimethylantracen bei Verwendung von 266 nm.

A.3. Spektren

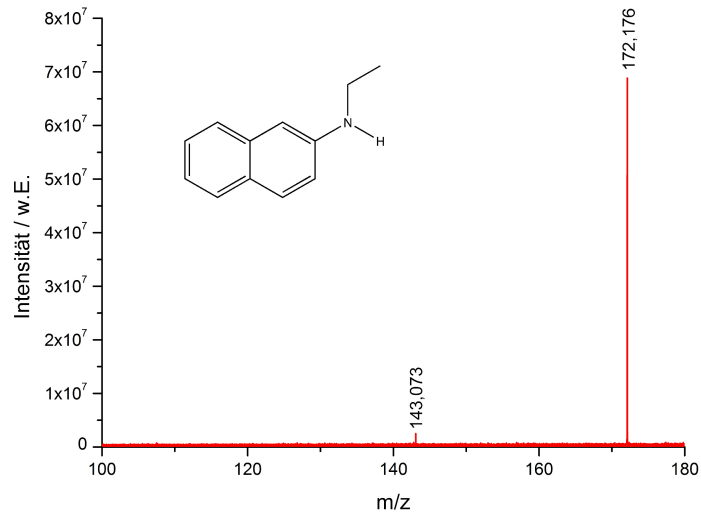


Abbildung A.17.: CID Spektrum von Ethylnaphthalin.

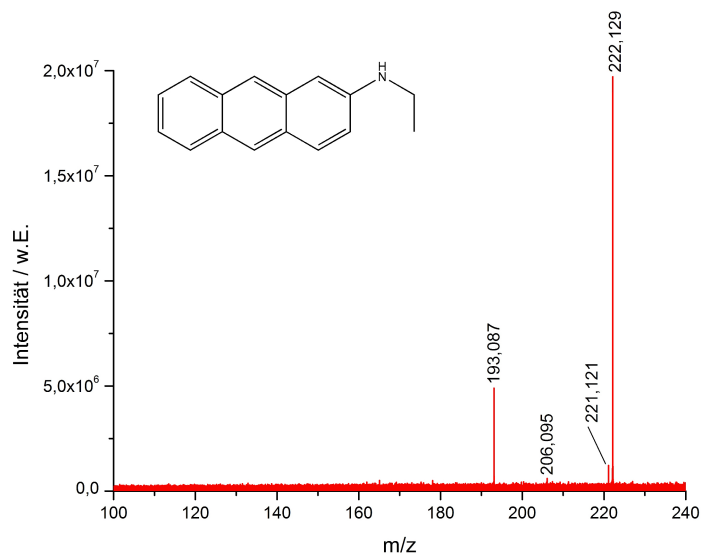


Abbildung A.18.: PD Spektrum von Ethylanthracen bei Verwendung von 266 nm.

A.3. Spektren

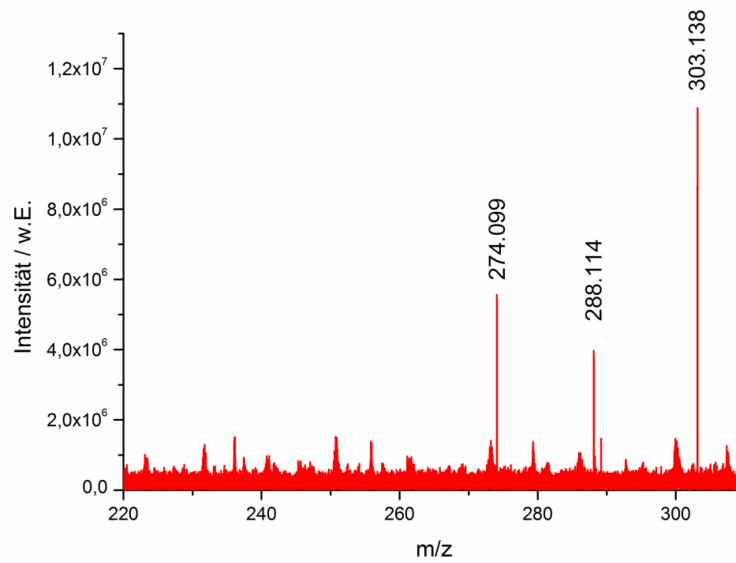


Abbildung A.19.: CID-Spektrum der MS³-Untersuchungen an Oxazin 170, Vorläufer m/z 303,137.

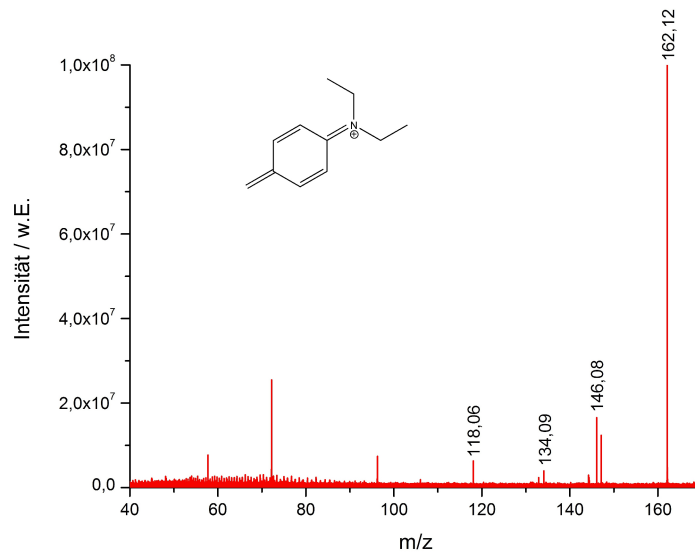


Abbildung A.20.: MS³-Fragment der Messungen an DE.

A.3. Spektren

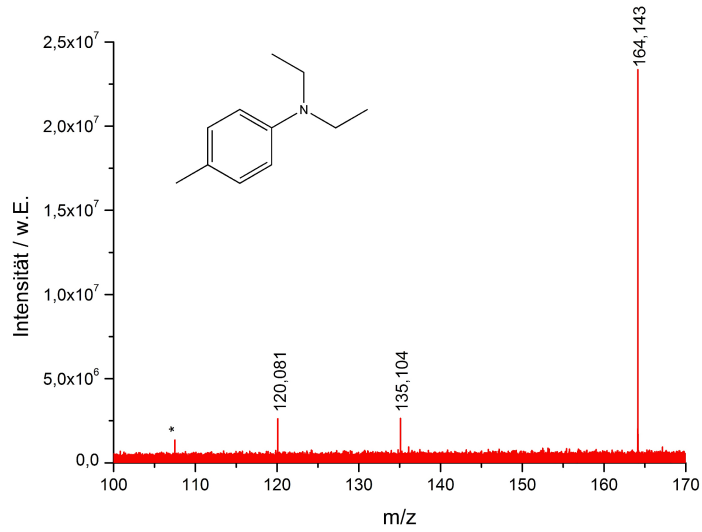


Abbildung A.21.: CID Spektrum von Diethyltoluidin.

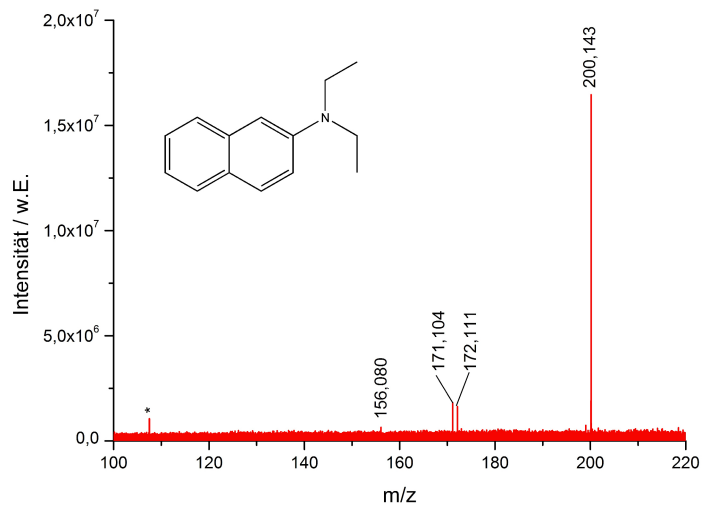


Abbildung A.22.: CID Spektrum von Diethylnaphtalin.

A.3. Spektren

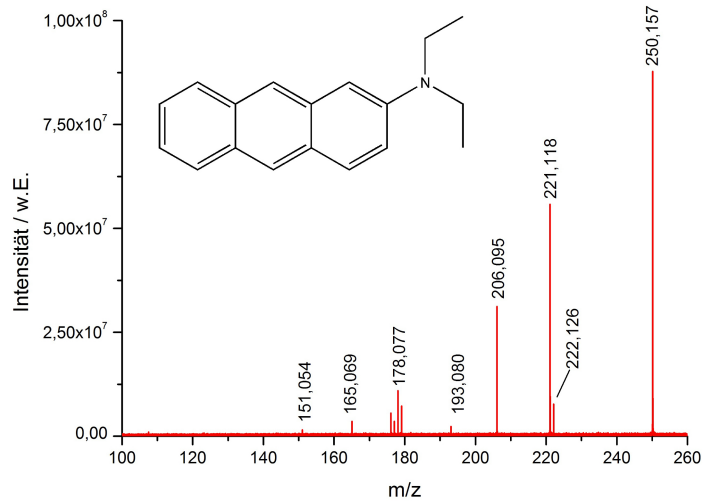


Abbildung A.23.: CID Spektrum von Diethylantracen.

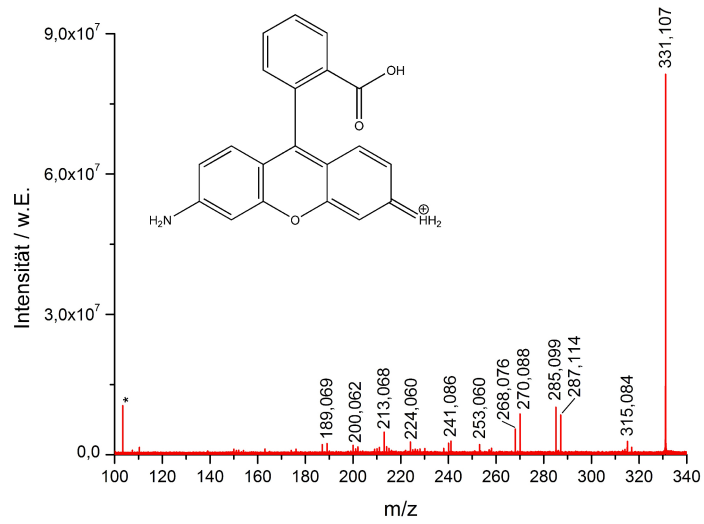


Abbildung A.24.: CID Spektrum von Rhodamin 101.

A.4. Deuterierungen

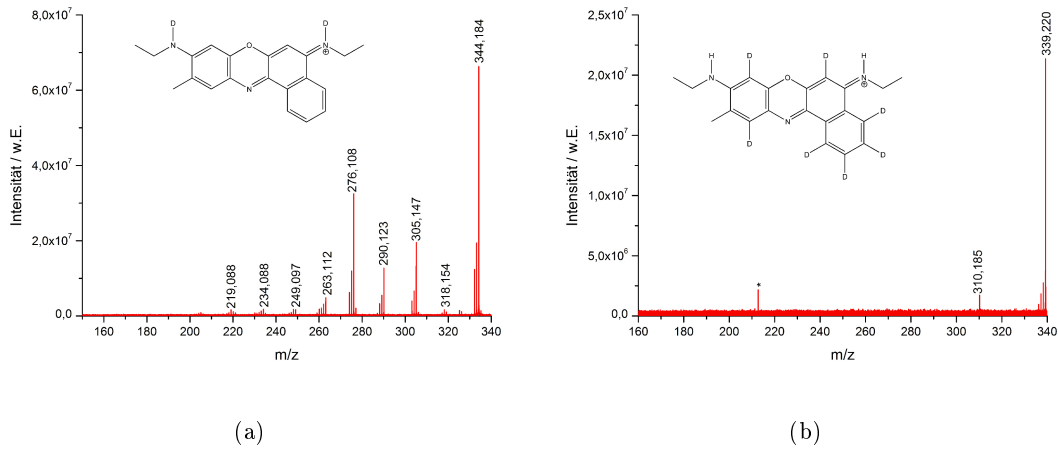


Abbildung A.25.: Messergebnisse der Deuterierungsexperimente von Oxazin 170 bei 532 nm, links D2 und rechts D7.

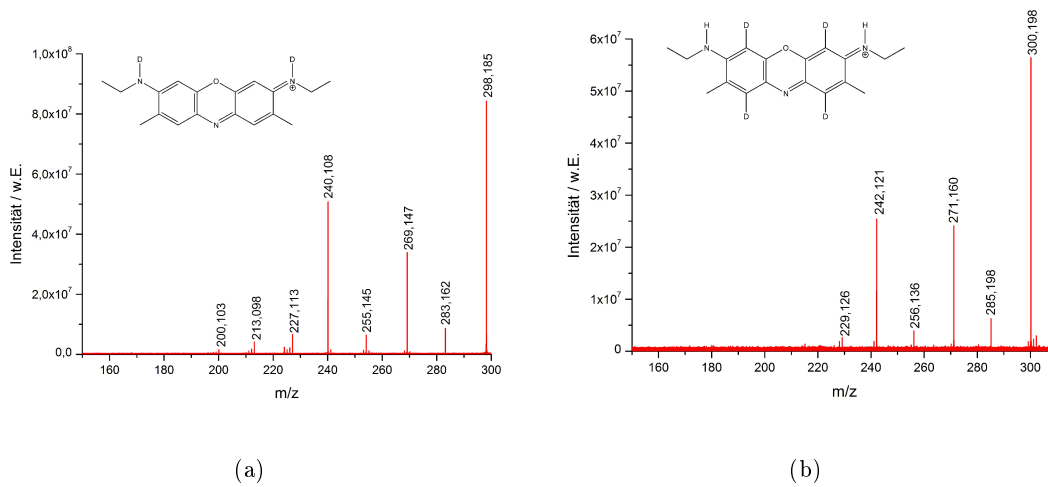
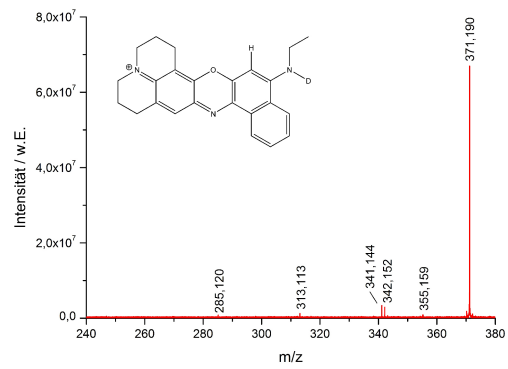


Abbildung A.26.: Messergebnisse der Deuterierungsexperimente von Oxazin 4 bei 532 nm, links D2 und rechts D4.

A.4. Deuterierungen



(a)

Abbildung A.27.: Messergebnisse der Deuterierungsexperimente von Oxazin 750 bei 532 nm und einem ausgetauschtem Wasserstoffatom an der Aminoseiten-
gruppe.

A.5. Laseransteuerung

Um Fragmentierungen innerhalb der ICR Zelle mit unterschiedlichen Wellenlängen durchführen zu können mussten zunächst mehrere Probleme gelöst werden. Da das ICR Experiment nicht wie der Laser mit 20 Hz betrieben wird sondern mit einer etwas niedrigeren Frequenz von etwa 19,8 Hz war eine zeitliche Kopplung der beiden Bauteile zwingend notwendig, da ansonsten die Belichtung der Ionenwolke durch den Laserpuls nicht sichergestellt werden kann. Hierzu wurde der IRMPD Puls der ICR Software (XMASS) verwendet, um anschließend eine Kopplung wie in Abbildung A.28 dargestellt zu realisieren.

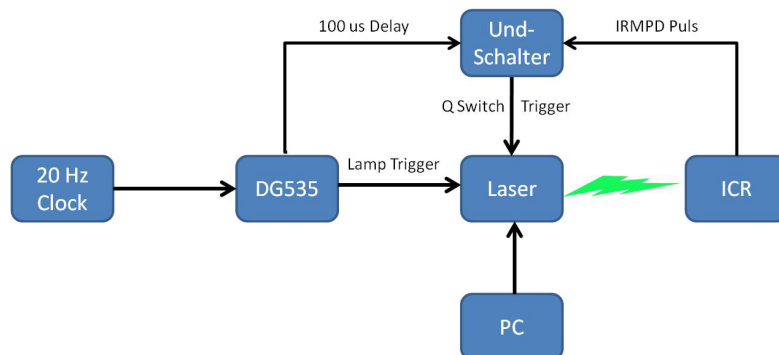


Abbildung A.28.: Schematische Übersicht über die Laseransteuerung [180]

Hierbei werden die Pulse des ICR Experimentes mit denen der Pocketzelle abgeglichen. Nur wenn beide Pulse zur selben Zeit auftreten wird ein Signal an die Blitzlampe weitergegeben und es kommt zur Auslösung eines Lichtpulses mit einer Länge von mehreren Nanosekunden. Um die Anzahl der Laserpulse verändern zu können wurde in der Software ein neues Experiment erstellt, sodass die Belichtungsdauer als Maß für die Anzahl der Pulse verwendet werden konnte. Im weiteren Verlauf wurde die Software weiter modifiziert, sodass auch die Isolierung einzelner Massen oder die Durchführung von MS^3 Experimenten ermöglicht wurde. Die grundsätzlich verwendete Programmroutine ist in Abbildung A.29 dargestellt, je nach benötigtem Experiment wurde diese durch zusätzliche Experimentblöcke erweitert. Auch die Kombination von CID und PD Fragmentierungen konnte realisiert werden.

A.5. Laseransteuerung

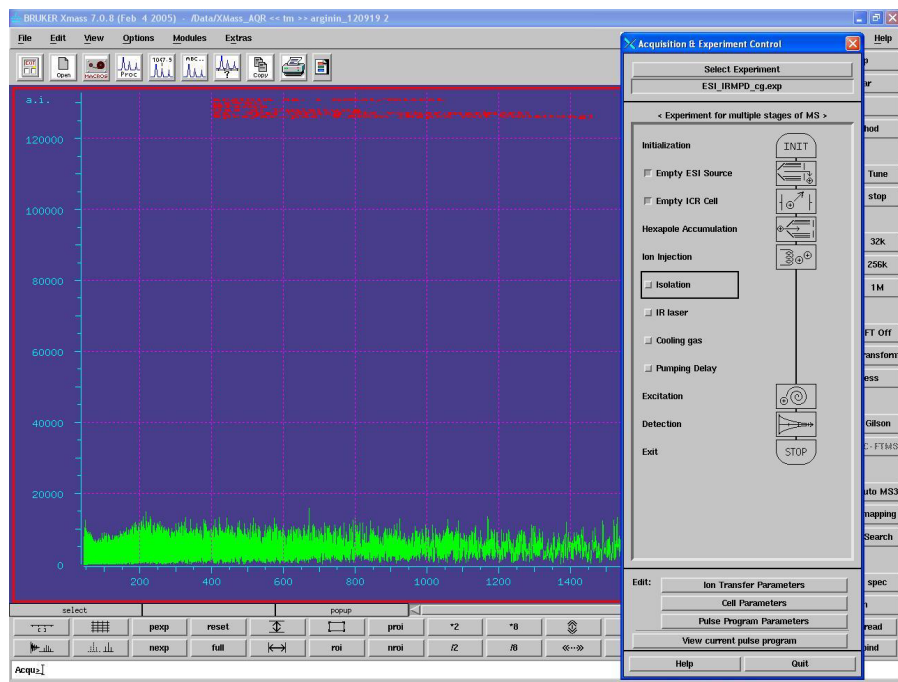


Abbildung A.29.: Xmass Programmroutine

B. Tabellenanhang

B.1. Moleküle mit Dimethylamino-Seitengruppe

Tabelle B.1.: Übersicht über die aufgetretenen Fragmente bei CID Messungen von Coumarin 152.

| Peak bei m/z | Summenformel | Abspaltung/ Da | Summenformel |
|--------------|-----------------------|----------------|-------------------|
| 258,074 | $C_{12}H_{11}F_3NO_2$ | | |
| 243,051 | $C_{11}H_8F_3NO_2$ | 15,023 | $\bullet CH_3$ |
| 238,068 | $C_{12}H_{10}F_2NO_2$ | 20,016 | HF |
| 232,160 | Störung | 25,914 | Störung |
| 215,056 | $C_{10}H_6F_3O_2$ | 43,018 | C_2H_5N |
| 214,084 | $C_{11}H_{11}F_3N$ | 43,990 | CO_2 |
| 214,048 | $C_{10}H_5F_3O_2$ | 44,026 | $\bullet C_2H_6N$ |

B.1. Moleküle mit Dimethylamino-Seitengruppe

Tabelle B.2.: Übersicht über die aufgetretenen Fragmente bei VisPD Messungen von Coumarin 152 mit 532 nm.

| Peak bei m/z | Summenformel | Abspaltung/ Da | Summenformel |
|--------------|-----------------------|----------------|----------------------|
| 258,078 | $C_{12}H_{11}F_3NO_2$ | | |
| 242,044 | $C_{11}H_7F_3NO_2$ | 16,034 | CH_4 |
| 238,069 | $C_{12}H_{10}F_2NO_2$ | 20,009 | HF |
| 230,080 | $C_{11}H_{11}F_3NO$ | 27,998 | CO |
| 215,056 | $C_{10}H_6F_3O_2$ | 43,022 | C_2H_5N |
| 214,085 | $C_{11}H_{11}F_3N$ | 43,993 | CO_2 |
| 210,073 | $C_{11}H_{10}F_2NO$ | 48,005 | CO + HF |
| 202,085 | $C_{10}H_{11}F_3N$ | 55,993 | C_2O_2 |
| 199,061 | $C_{10}H_8F_3N$ | 59,017 | $C_2H_3O_2$ |
| 194,076 | $C_{12}H_{11}F_3NO_2$ | 64,002 | $CO_2 + HF$ |
| 164,088 | $C_{10}H_{11}FN$ | 93,990 | $CO_2 + CF_2$ |
| 161,084 | $C_{10}H_{11}NO$ | 96,994 | $CO + \bullet CF_3$ |
| 160,076 | $C_{10}H_{10}NO$ | 98,002 | $HCO + \bullet CF_3$ |

Tabelle B.3.: Übersicht über die aufgetretenen Fragmente bei Messungen mit 266 nm von Coumarin 152.

| Peak bei m/z | Summenformel | Abspaltung/ Da | Summenformel |
|--------------|-----------------------|----------------|----------------|
| 258,071 | $C_{12}H_{11}F_3NO_2$ | | |
| 243,048 | $C_{11}H_8F_3NO_2$ | 15,023 | $\bullet CH_3$ |
| 214,082 | $C_{11}H_{11}F_3NO$ | 43,989 | CO_2 |

B.1. Moleküle mit Dimethylamino-Seitengruppe

Tabelle B.4.: Übersicht über die aufgetretenen Fragmente bei CID Messungen von Coumarin CR.

| Peak bei m/z | Summenformel | Abspaltung/ Da | Summenformel |
|--------------|-----------------------|----------------|----------------|
| 240,100 | $C_{15}H_{14}F_3NO_2$ | | |
| 225,077 | $C_{14}H_{11}F_3NO_2$ | 15,023 | $\bullet CH_3$ |
| 224,069 | $C_{14}H_{10}F_2NO_2$ | 16,031 | CH_4 |
| 196,051 | $C_{13}H_9F_2O_2$ | 44,049 | C_2H_5N |

Tabelle B.5.: Übersicht über die aufgetretenen Fragmente bei Messungen von Coumarin CR mit 266 nm.

| Peak bei m/z | Summenformel | Abspaltung/ Da | Summenformel |
|--------------|-----------------------|----------------|----------------|
| 240,100 | $C_{15}H_{14}F_3NO_2$ | | |
| 225,077 | $C_{14}H_{11}F_3NO_2$ | 15,023 | $\bullet CH_3$ |
| 224,069 | $C_{14}H_{10}F_2NO_2$ | 16,031 | CH_4 |

B.1. Moleküle mit Dimethylamino-Seitengruppe

Tabelle B.6.: Übersicht über die aufgetretenen Fragmente bei CID Messungen von Toluidinblau.

| Peak bei m/z | Summenformel | Abspaltung/ Da | Summenformel |
|--------------|--|----------------|---|
| 270,103 | C ₁₅ H ₁₆ N ₃ S | | |
| 255,080 | C ₁₄ H ₁₃ N ₃ S | 15,023 | •CH ₃ |
| 254,072 | C ₁₄ H ₁₂ N ₃ S | 16,031 | CH ₄ |
| 228,070 | C ₁₃ H ₁₂ N ₂ S | 42,033 | C ₂ H ₄ N |
| 227,062 | C ₁₃ H ₁₁ N ₂ S | 43,041 | C ₂ H ₅ N |
| 226,054 | C ₁₃ H ₁₀ N ₂ S | 44,049 | •C ₂ H ₆ N |
| 225,046 | C ₁₃ H ₉ N ₂ S | 45,057 | C ₂ H ₇ N |
| 213,046 | C ₁₂ H ₉ N ₂ S | 57,056 | •C ₃ H ₇ N |
| 212,039 | C ₁₂ H ₈ N ₂ S | 58,064 | C ₃ H ₈ N |
| 211,031 | C ₁₂ H ₇ N ₂ S | 59,072 | C ₃ H ₉ N |
| 186,036 | C ₁₁ H ₈ NS | 84,067 | C ₄ H ₈ N ₂ |
| 185,028 | C ₁₁ H ₇ NS | 85,074 | C ₄ H ₉ N ₂ |
| 184,020 | C ₁₁ H ₆ NS | 86,082 | C ₄ H ₁₀ N ₂ |

Tabelle B.7.: Übersicht über die aufgetretenen Fragmente bei PD Messungen von DM bei 532 nm.

| Peak bei m/z | Summenformel | Abspaltung/ Da | Summenformel |
|--------------|--|----------------|----------------------------------|
| 225,139 | C ₁₅ H ₁₇ N ₂ | | |
| 210,116 | C ₁₄ H ₁₄ N ₂ | 15,023 | •CH ₃ |
| 209,108 | C ₁₄ H ₁₃ N ₂ | 16,031 | CH ₄ |
| 182,097 | C ₁₃ H ₁₂ N | 43,042 | C ₂ H ₅ N |
| 181,089 | C ₁₃ H ₁₁ N | 44,050 | •C ₂ H ₆ N |
| 180,081 | C ₁₃ H ₁₀ N | 45,057 | C ₂ H ₇ N |

B.1. Moleküle mit Dimethylamino-Seitengruppe

Tabelle B.8.: Übersicht über die aufgetretenen Fragmente bei UV Messungen von DM bei 355 nm.

| Peak bei m/z | Summenformel | Abspaltung/ Da | Summenformel |
|--------------|-------------------|----------------|-------------------|
| 225,138 | $C_{15}H_{17}N_2$ | | |
| 210,115 | $C_{14}H_{14}N_2$ | 15,023 | $\bullet CH_3$ |
| 209,107 | $C_{14}H_{13}N_2$ | 16,031 | CH_4 |
| 182,096 | $C_{13}H_{12}N$ | 43,042 | C_2H_5N |
| 181,088 | $C_{13}H_{11}N$ | 44,050 | $\bullet C_2H_6N$ |
| 180,080 | $C_{13}H_{10}N$ | 45,057 | C_2H_7N |

Tabelle B.9.: Übersicht über die aufgetretenen Fragmente bei PD Messungen von DML bei 532 nm.

| Peak bei m/z | Summenformel | Abspaltung/ Da | Summenformel |
|--------------|-------------------|----------------|-------------------|
| 239,154 | $C_{16}H_{19}N_2$ | | |
| 224,130 | $C_{15}H_{16}N_2$ | 15,023 | $\bullet CH_3$ |
| 223,122 | $C_{15}H_{15}N_2$ | 16,031 | CH_4 |
| 209,107 | $C_{14}H_{14}N_2$ | 30,046 | C_2H_6 |
| 195,104 | $C_{14}H_{14}N$ | 44,049 | $\bullet C_2H_6N$ |

B.1. Moleküle mit Dimethylamino-Seitengruppe

Tabelle B.10.: Übersicht über die aufgetretenen Fragmente bei PD Messungen von DML bei 355 nm.

| Peak bei m/z | Summenformel | Abspaltung/ Da | Summenformel |
|--------------|-------------------|----------------|----------------------------------|
| 239,153 | $C_{16}H_{19}N_2$ | | |
| 224,130 | $C_{15}H_{16}N_2$ | 15,023 | •CH ₃ |
| 223,122 | $C_{15}H_{15}N_2$ | 16,031 | CH ₄ |
| 209,107 | $C_{14}H_{14}N_2$ | 30,046 | C ₂ H ₆ |
| 195,104 | $C_{14}H_{14}N$ | 44,049 | •C ₂ H ₆ N |
| 194,096 | $C_{14}H_{13}N$ | 45,057 | C ₂ H ₇ N |
| 181,088 | $C_{13}H_{11}N$ | 58,065 | •C ₃ H ₈ N |
| 180,080 | $C_{13}H_{10}N$ | 59,073 | C ₃ H ₉ N |

Tabelle B.11.: Übersicht über die aufgetretenen Fragmente bei PD Messungen von DMH bei 532 nm.

| Peak bei m/z | Summenformel | Abspaltung/ Da | Summenformel |
|--------------|-------------------|----------------|----------------------------------|
| 227,155 | $C_{16}H_{20}N_2$ | | |
| 134,097 | C_7H_8N | 93,058 | C ₉ H ₁₂ N |

B.2. Moleküle mit Ethylamino-Seitengruppe

Tabelle B.12.: Übersicht über die aufgetretenen Fragmente bei CID Messungen von Coumarin 2.

| Peak bei m/z | Summenformel | Abspaltung/ Da | Summenformel |
|--------------|---|----------------|--|
| 218,118 | C ₁₃ H ₁₆ NO ₂ | | |
| 189,079 | C ₁₁ H ₁₁ NO ₂ | 29,039 | •C ₂ H ₅ |
| 188,071 | C ₁₁ H ₁₀ NO ₂ | 30,047 | C ₂ H ₆ |
| 175,099 | C ₁₁ H ₁₀ O ₂ | 43,019 | C ₂ H ₅ N |
| 162,128 | C ₁₀ H ₁₀ O ₂ | 56,052 | C ₃ H ₆ N |
| 160,076 | C ₁₀ H ₈ O ₂ | 58,042 | C ₃ H ₈ N |
| 144,081 | C ₁₀ H ₁₀ N | 74,037 | C ₃ H ₆ O ₂ |
| 132,081 | C ₉ H ₁₀ N | 86,037 | C ₄ H ₆ O ₂ |
| 115,054 | C ₉ H ₇ | 103,064 | C ₄ H ₁₁ NO ₂ |

Tabelle B.13.: Übersicht über die aufgetretenen Fragmente bei CID Messungen von Coumarin 307.

| Peak bei m/z | Summenformel | Abspaltung/ Da | Summenformel |
|--------------|--|----------------|-----------------------------------|
| 272,090 | C ₁₃ H ₁₃ F ₃ NO ₂ | | |
| 252,089 | C ₁₃ H ₁₂ F ₂ NO ₂ | 20,001 | HF |
| 224,089 | C ₁₁ H ₈ F ₂ NO ₂ | 48,001 | C ₂ H ₄ +HF |
| 214,048 | C ₁₀ H ₇ F ₃ NO | 58,042 | C ₃ H ₆ O |

B.2. Moleküle mit Ethylamino-Seitengruppe

Tabelle B.14.: Übersicht über die aufgetretenen Fragmente bei Messungen mit 266 nm von Coumarin 307.

| Peak bei m/z | Summenformel | Abspaltung/ Da | Summenformel |
|--------------|-----------------------|----------------|-----------------------------------|
| 272,086 | $C_{13}H_{13}F_3NO_2$ | | |
| 252,031 | $C_{13}H_{12}F_2NO_2$ | 20,055 | HF |
| 244,092 | $C_{12}H_{13}F_3NO$ | 27,994 | CO |
| 228,097 | $C_{12}H_{13}F_3N$ | 43,989 | CO ₂ |
| 224,086 | $C_{11}H_8F_2NO_2$ | 48,000 | C ₂ H ₄ +HF |
| 214,046 | $C_{10}H_7F_3NO$ | 58,040 | C ₃ H ₆ O |

Tabelle B.15.: Übersicht über die aufgetretenen Fragmente bei CID Messungen von Coumarin 500.

| Peak bei m/z | Summenformel | Abspaltung/ Da | Summenformel |
|--------------|-----------------------|----------------|---------------------------------------|
| 258,074 | $C_{12}H_{11}F_3NO_2$ | | |
| 238,068 | $C_{12}H_{10}F_2NO_2$ | 20,066 | HF |
| 228,064 | $C_{10}H_5F_3NO_2$ | 30,010 | C ₂ H ₆ |
| 214,084 | $C_{11}H_{11}F_3N$ | 43,990 | CO ₂ |
| 210,073 | $C_{10}H_7F_3NO_2$ | 48,001 | C ₂ H ₄ +HF |
| 201,040 | $C_9H_6F_3NO$ | 57,034 | •C ₂ H ₅ + CO |
| 164,087 | $C_{10}H_{11}FN$ | 93,987 | CO ₂ +CF ₂ |
| 146,060 | C_9H_8NO | 112,014 | CO+•CH ₃ +•CF ₃ |

B.2. Moleküle mit Ethylamino-Seitengruppe

Tabelle B.16.: Übersicht über die aufgetretenen Fragmente bei Messungen mit 266 nm von Coumarin 500.

| Peak bei m/z | Summenformel | Abspaltung/ Da | Summenformel |
|--------------|-----------------------|----------------|--------------|
| 258,073 | $C_{12}H_{11}F_3NO_2$ | | |
| 238,065 | $C_{12}H_{10}F_2NO_2$ | 20,066 | HF |
| 230,076 | $C_{11}H_{11}F_3NO$ | 27,997 | CO |
| 230,040 | $C_{10}H_7F_3NO_2$ | 28,033 | C_2H_4 |
| 214,082 | $C_{11}H_{11}F_3N$ | 43,990 | CO_2 |

B.2. Moleküle mit Ethylamino-Seitengruppe

Tabelle B.17.: Übersicht über die aufgetretenen Fragmente bei CID Messungen von Rhodamin 6G.

| Peak bei m/z | Summenformel | Abspaltung/ Da | Summenformel |
|--------------|---|----------------|---|
| 443,231 | C ₂₈ H ₃₁ N ₂ O ₃ | | |
| 415,201 | C ₂₆ H ₂₇ N ₂ O ₃ | 28,030 | C ₂ H ₄ |
| 399,164 | C ₂₅ H ₂₃ N ₂ O ₃ | 44,067 | C ₃ H ₈ |
| 386,155 | C ₂₄ H ₂₂ N ₂ O ₃ | 57,076 | •C ₄ H ₉ |
| 365,164 | C ₂₅ H ₂₁ N ₂ O | 78,067 | C ₃ H ₁₀ O ₂ |
| 355,180 | C ₂₄ H ₂₃ N ₂ O | 88,051 | C ₄ H ₈ O ₂ |
| 341,159 | C ₂₃ H ₂₁ N ₂ O | 102,072 | C ₅ H ₁₀ O ₂ |
| 327,144 | C ₂₂ H ₁₉ N ₂ O | 116,087 | C ₆ H ₁₂ O ₂ |
| 326,135 | C ₂₂ H ₁₈ N ₂ O | 117,096 | C ₆ H ₁₃ O ₂ |
| 313,128 | C ₂₁ H ₁₇ N ₂ O | 130,103 | C ₇ H ₁₄ O ₂ |
| 312,121 | C ₂₁ H ₁₆ N ₂ O | 131,110 | C ₇ H ₁₅ O ₂ |
| 311,112 | C ₂₁ H ₁₅ N ₂ O | 132,119 | C ₇ H ₁₆ O ₂ |
| 297,110 | C ₂₁ H ₁₅ NO | 146,121 | C ₇ H ₁₆ NO ₂ |
| 284,108 | C ₂₀ H ₁₄ N ₂ O ₃ | 159,123 | C ₈ H ₁₇ NO ₂ |
| 284,103 | C ₁₉ H ₁₂ N ₂ O | 159,128 | C ₉ H ₁₉ O ₂ |
| 283,095 | C ₂₀ H ₁₃ NO | 160,136 | C ₈ H ₁₈ NO ₂ |
| 270,087 | C ₁₉ H ₁₂ NO | 173,144 | C ₉ H ₁₉ NO ₂ |
| 255,077 | C ₁₈ H ₉ NO | 188,154 | C ₁₀ H ₂₂ NO ₂ |
| 239,082 | C ₁₈ H ₉ N | 204,149 | C ₁₀ H ₂₂ NO ₃ |
| 226,075 | C ₁₈ H ₁₀ | 217,156 | C ₁₀ H ₂₁ N ₂ O ₃ |

B.2. Moleküle mit Ethylamino-Seitengruppe

Tabelle B.18.: Übersicht über die aufgetretenen Fragmente bei Messungen mit 355 nm von Rhodamin 6G.

| Peak bei m/z | Summenformel | Abspaltung/ Da | Summenformel |
|--------------|----------------------|----------------|--------------|
| 443,236 | $C_{28}H_{31}N_2O_3$ | | |
| 415,185 | $C_{26}H_{27}N_2O_3$ | 28,031 | C_2H_4 |
| 399,169 | $C_{25}H_{23}N_2O_3$ | 44,062 | C_3H_8 |

Tabelle B.19.: Übersicht über die aufgetretenen Fragmente bei Messungen mit 266nm von Rhodamin 6G.

| Peak bei m/z | Summenformel | Abspaltung/ Da | Summenformel |
|--------------|----------------------|----------------|------------------|
| 443,233 | $C_{28}H_{31}N_2O_3$ | | |
| 427,198 | $C_{27}H_{27}N_2O_3$ | 16,034 | CH_4 |
| 415,150 | $C_{26}H_{27}N_2O_3$ | 28,031 | C_2H_4 |
| 399,162 | $C_{25}H_{23}N_2O_3$ | 44,064 | C_3H_8 |
| 387,170 | $C_{25}H_{23}NO_3$ | 56,062 | C_3H_8N |
| 386,161 | $C_{24}H_{22}N_2O_3$ | 57,071 | $\bullet C_4H_9$ |
| 385,155 | $C_{24}H_{21}N_2O_3$ | 58,077 | C_4H_{10} |
| 341,161 | $C_{23}H_{21}N_2O$ | 102,071 | $C_5H_{10}O_2$ |
| 327,146 | $C_{22}H_{19}N_2O$ | 116,087 | $C_6H_{12}O_2$ |
| 326,151 | $C_{22}H_{17}N_2O$ | 117,081 | $C_6H_{13}O_2$ |
| 313,130 | $C_{21}H_{17}N_2O$ | 130,103 | $C_7H_{14}O_2$ |
| 312,122 | $C_{21}H_{16}N_2O$ | 131,110 | $C_7H_{15}O_2$ |
| 311,114 | $C_{21}H_{15}N_2O$ | 132,118 | $C_7H_{16}O_2$ |
| 298,125 | $C_{21}H_{16}NO$ | 145,108 | $C_7H_{15}NO_2$ |
| 297,111 | $C_{21}H_{15}NO$ | 146,121 | $C_7H_{16}NO_2$ |
| 296,104 | $C_{21}H_{14}NO$ | 147,128 | $C_7H_{17}NO_2$ |
| 284,104 | $C_{19}H_{12}N_2O$ | 159,129 | $C_9H_{19}O_2$ |

B.2. Moleküle mit Ethylamino-Seitengruppe

Tabelle B.20.: Übersicht über die aufgetretenen Fragmente bei CID Untersuchungen an Oxazin 170.

| Peak bei m/z | Summenformel | Abspaltung/ Da | Summenformel |
|--------------|--------------------|----------------|-----------------------------------|
| 332,176 | $C_{21}H_{22}N_3O$ | | |
| 316,145 | $C_{20}H_{18}N_3O$ | 16,030 | CH_4 |
| 303,137 | $C_{19}H_{17}N_3O$ | 29,038 | $\bullet C_2H_5$ |
| 289,134 | $C_{18}H_{15}N_3O$ | 43,041 | $\bullet CH_3 + C_2H_4$ |
| 288,114 | $C_{18}H_{14}N_3O$ | 44,061 | C_3H_8 |
| 274,098 | $C_{17}H_{12}N_3O$ | 58,077 | $\bullet C_2H_5 + \bullet C_2H_5$ |
| 261,103 | $C_{17}H_{13}N_2O$ | 71,072 | $\bullet C_4H_9N$ |
| 247,086 | $C_{16}H_{11}N_2O$ | 85,085 | $C_5H_{11}N$ |

B.2. Moleküle mit Ethylamino-Seitengruppe

Tabelle B.21.: Übersicht über die aufgetretenen Fragmente bei VisPD Messungen mit 532 nm von Oxazin 170.

| Peak bei m/z | Summenformel | Abspaltung/ Da | Summenformel |
|--------------|--------------------|----------------|-----------------------------------|
| 332,172 | $C_{21}H_{22}N_3O$ | | |
| 316,142 | $C_{20}H_{18}N_3O$ | 16,030 | CH_4 |
| 303,134 | $C_{19}H_{17}N_3O$ | 29,038 | $\bullet C_2H_5$ |
| 289,132 | $C_{18}H_{15}N_3O$ | 43,040 | $\bullet CH_3 + C_2H_4$ |
| 288,111 | $C_{18}H_{14}N_3O$ | 44,061 | C_3H_8 |
| 287,104 | $C_{18}H_{13}N_3O$ | 45,068 | $\bullet C_3H_9$ |
| 286,095 | $C_{18}H_{12}N_3O$ | 46,077 | C_3H_{10} |
| 275,103 | $C_{17}H_{13}N_3O$ | 57,069 | $\bullet C_2H_5 + C_2H_4$ |
| 274,095 | $C_{17}H_{12}N_3O$ | 58,077 | $\bullet C_2H_5 + \bullet C_2H_5$ |
| 261,100 | $C_{17}H_{13}N_2O$ | 71,072 | $C_4H_9N\bullet$ |
| 260,092 | $C_{17}H_{12}N_2O$ | 72,079 | $C_4H_{10}N$ |
| 259,085 | $C_{17}H_{11}N_2O$ | 73,087 | $C_4H_{11}N$ |
| 247,085 | $C_{16}H_{11}N_2O$ | 85,087 | $C_5H_{11}N$ |
| 246,077 | $C_{16}H_{10}N_2O$ | 86,095 | $C_5H_{12}N$ |
| 233,082 | $C_{15}H_9N_2O$ | 99,090 | $C_6H_{13}N$ |
| 231,090 | $C_{16}H_{11}N_2$ | 101,082 | $C_5H_{11}NO$ |
| 229,075 | $C_{16}H_9N_2$ | 103,097 | $C_5H_{13}NO$ |
| 219,091 | $C_{15}H_{11}N_2$ | 113,081 | $C_6H_{11}NO$ |
| 218,083 | $C_{15}H_{10}N_2$ | 114,089 | $C_6H_{12}NO$ |
| 204,080 | $C_{15}H_{10}N$ | 128,092 | $C_6H_{12}N_2O$ |
| 203,073 | $C_{15}H_9N$ | 129,099 | $C_6H_{13}N_2O$ |
| 191,072 | $C_{14}H_9N$ | 141,100 | $C_7H_{13}N_2O$ |

B.2. Moleküle mit Ethylamino-Seitengruppe

Tabelle B.22.: Übersicht über die aufgetretenen Fragmente bei UVPD Messungen mit 355 nm von Oxazin 170.

| Peak bei m/z | Summenformel | Abspaltung/ Da | Summenformel |
|--------------|--|----------------|---|
| 332,172 | C ₂₄ H ₂₄ N ₃ O | | |
| 316,142 | C ₂₃ H ₂₀ N ₃ O | 16,030 | CH ₄ |
| 303,134 | C ₂₂ H ₁₈ N ₃ O | 29,038 | •C ₂ H ₅ |
| 288,111 | C ₂₁ H ₁₆ N ₃ O | 44,062 | C ₃ H ₈ |
| 274,095 | C ₂₀ H ₁₄ N ₃ O | 58,077 | •C ₂ H ₅ + •C ₂ H ₅ |
| 261,100 | C ₂₀ H ₁₅ N ₂ O | 71,072 | C ₄ H ₉ N |
| 247,085 | C ₁₉ H ₁₃ N ₂ O | 85,087 | C ₅ H ₁₁ N |

Tabelle B.23.: Übersicht über die aufgetretenen Fragmente bei Messungen mit 266 nm von Oxazin 170.

| Peak bei m/z | Summenformel | Abspaltung/ Da | Summenformel |
|--------------|--|----------------|-----------------------------------|
| 332,173 | C ₂₁ H ₂₂ N ₃ O | | |
| 316,141 | C ₂₀ H ₁₈ N ₃ O | 16,031 | CH ₄ |
| 304,141 | C ₁₉ H ₁₈ N ₃ O | 28,031 | C ₂ H ₄ |
| 303,133 | C ₁₉ H ₁₇ N ₃ O | 29,039 | •C ₂ H ₅ |
| 288,110 | C ₁₈ H ₁₄ N ₃ O | 44,063 | C ₃ H ₈ |
| 287,102 | C ₁₈ H ₁₃ N ₃ O | 45,070 | •C ₃ H ₉ |
| 275,103 | C ₁₇ H ₁₃ N ₃ O | 57,070 | •C ₄ H ₉ |
| 274,095 | C ₁₇ H ₁₂ N ₃ O | 58,078 | C ₄ H ₁₀ |
| 261,100 | C ₁₇ H ₁₃ N ₂ O | 71,073 | C ₄ H ₉ N |
| 260,092 | C ₁₇ H ₁₂ N ₂ O | 72,081 | C ₄ H ₁₀ N |
| 259,084 | C ₁₇ H ₁₁ N ₂ O | 73,089 | C ₄ H ₁₁ N |
| 247,084 | C ₁₆ H ₁₁ N ₂ O | 85,088 | C ₅ H ₁₁ N |
| 232,216 | C ₁₅ H ₉ N ₂ O | 99,956 | C ₆ H ₁₃ N |
| 218,083 | C ₁₅ H ₁₀ N ₂ | 114,090 | C ₆ H ₁₂ NO |

B.2. Moleküle mit Ethylamino-Seitengruppe

Tabelle B.24.: Übersicht über die aufgetretenen Fragmente bei Messungen mit 532 nm von Oxazin 170 D7.

| Peak bei m/z | Summenformel | Abspaltung/ Da | Summenformel |
|--------------|-----------------------|----------------|--------------------------------|
| 339,220 | $C_{21}H_{15}D_7N_3O$ | | |
| 338,212 | $C_{21}H_{14}D_7N_3O$ | 1,012 | H |
| 337,211 | $C_{21}H_{13}D_7N_3O$ | 2,013 | H ₂ |
| 336,197 | $C_{21}H_{12}D_7N_3O$ | 3,027 | H ₃ |
| 310,185 | $C_{19}H_{10}D_7N_3O$ | 29,034 | •C ₂ H ₅ |

B.2. Moleküle mit Ethylamino-Seitengruppe

Tabelle B.25.: Übersicht über die aufgetretenen Fragmente bei Messungen mit 532 nm von Oxazin 170 D2.

| Peak bei m/z | Summenformel | Abspaltung/ Da | Summenformel |
|--------------|---|----------------|---|
| 334,185 | C ₂₁ H ₂₀ D ₂ N ₃ O | | |
| 333,178 | C ₂₁ H ₁₉ D ₂ N ₃ O | 1,011 | H |
| 332,171 | C ₂₁ H ₁₈ D ₂ N ₃ O | 2,018 | H ₂ |
| 319,162 | C ₂₀ H ₁₇ D ₂ N ₃ O | 15,027 | •CH ₃ |
| 318,154 | C ₂₀ H ₁₆ D ₂ N ₃ O | 16,035 | CH ₄ |
| 305,147 | C ₁₉ H ₁₅ D ₂ N ₃ O | 29,038 | •C ₂ H ₅ |
| 304,140 | C ₁₉ H ₁₄ D ₂ N ₃ O | 30,049 | C ₂ H ₆ |
| 303,133 | C ₁₉ H ₁₅ DN ₃ O | 31,056 | •C ₂ H ₅ D |
| 290,123 | C ₁₈ H ₁₂ D ₂ N ₃ O | 44,066 | C ₃ H ₈ |
| 289,116 | C ₁₈ H ₁₃ DN ₃ O | 45,072 | C ₃ H ₇ D |
| 288,110 | C ₁₈ H ₁₄ N ₃ O | 46,079 | C ₃ H ₆ D ₂ |
| 277,116 | C ₁₇ H ₁₁ D ₂ N ₃ O | 57,073 | •C ₄ H ₉ |
| 276,108 | C ₁₇ H ₁₂ D ₂ N ₃ O | 58,081 | C ₄ H ₁₀ |
| 275,101 | C ₁₇ H ₉ D ₂ N ₃ O | 59,088 | •C ₄ H ₁₁ |
| 274,095 | C ₁₇ H ₈ D ₂ N ₃ O | 60,094 | C ₄ H ₁₂ |
| 263,112 | C ₁₇ H ₁₁ D ₂ N ₂ O | 71,076 | C ₄ H ₉ N |
| 262,102 | C ₁₇ H ₁₀ D ₂ N ₂ O | 72,082 | C ₄ H ₁₀ N |
| 261,100 | C ₁₇ H ₉ D ₂ N ₂ O | 73,089 | C ₄ H ₁₁ N |
| 260,090 | C ₁₇ H ₈ D ₂ N ₂ O | 74,098 | C ₄ H ₁₂ N |
| 249,097 | C ₁₆ H ₉ D ₂ N ₂ O | 85,092 | C ₅ H ₁₁ N |
| 248,091 | C ₁₆ H ₈ D ₂ N ₂ O | 86,098 | C ₅ H ₁₂ N |
| 247,084 | C ₁₆ H ₇ D ₂ N ₂ O | 87,104 | C ₅ H ₁₃ N |
| 234,088 | C ₁₆ H ₈ D ₂ NO | 100,101 | C ₅ H ₁₂ N ₂ |
| 233,082 | C ₁₆ H ₇ D ₂ NO | 101,107 | C ₅ H ₁₃ N ₂ |
| 232,096 | C ₁₆ H ₈ D ₂ N | 102,093 | C ₅ H ₁₂ N ₂ O |
| 220,097 | C ₁₅ H ₈ D ₂ N | 114,092 | C ₆ H ₁₂ N ₂ O |
| 219,088 | C ₁₅ H ₇ D ₂ N | 115,100 | C ₆ H ₁₃ N ₂ O |
| 205,086 | C ₁₅ H ₇ D ₂ | 129,103 | C ₆ H ₁₃ N ₃ O |

B.2. Moleküle mit Ethylamino-Seitengruppe

Tabelle B.26.: Übersicht über die aufgetretenen Fragmente bei CID Messungen von Oxazin 750.

| Peak bei m/z | Summenformel | Abspaltung/ Da | Summenformel |
|--------------|--|----------------|---|
| 370,193 | C ₂₄ H ₂₄ N ₃ O | | |
| 354,162 | C ₃ H ₂₀ N ₃ O | 16,031 | CH ₄ |
| 341,153 | C ₂₂ H ₁₉ N ₃ O | 29,040 | •C ₂ H ₅ |
| 340,145 | C ₂₂ H ₁₈ N ₃ O | 30,048 | C ₂ H ₆ |
| 312,114 | C ₂₀ H ₁₄ N ₃ O | 58,079 | •C ₂ H ₅ + •C ₂ H ₅ |

Tabelle B.27.: Übersicht über die aufgetretenen Fragmente bei PD Messungen mit 532 nm von Oxazin 750.

| Peak bei m/z | Summenformel | Abspaltung/ Da | Summenformel |
|--------------|--|----------------|---|
| 370,189 | C ₂₄ H ₂₄ N ₃ O | | |
| 354,159 | C ₃ H ₂₀ N ₃ O | 16,030 | CH ₄ |
| 342,158 | C ₂₂ H ₂₀ N ₃ O | 28,011 | C ₂ H ₄ |
| 341,150 | C ₂₂ H ₁₉ N ₃ O | 29,038 | •C ₂ H ₅ |
| 340,142 | C ₂₂ H ₁₈ N ₃ O | 30,046 | C ₂ H ₆ |
| 338,127 | C ₂₂ H ₁₆ N ₃ O | 32,060 | CH ₄ +CH ₄ |
| 326,127 | C ₂₁ H ₁₆ N ₃ O | 44,060 | C ₃ H ₈ |
| 312,112 | C ₂₀ H ₁₄ N ₃ O | 58,077 | •C ₂ H ₅ + •C ₂ H ₅ |
| 310,131 | C ₂₁ H ₁₆ N ₃ | 60,057 | C ₃ H ₈ O |
| 284,116 | C ₁₉ H ₁₄ N ₃ | 86,071 | C ₅ H ₁₀ O |
| 282,100 | C ₁₉ H ₁₂ N ₃ | 88,087 | C ₅ H ₁₂ O |

B.2. Moleküle mit Ethylamino-Seitengruppe

Tabelle B.28.: Übersicht über die aufgetretenen Fragmente bei Messungen mit 532 nm von Oxazin 750 D1.

| Peak bei m/z | Summenformel | Abspaltung/ Da | Summenformel |
|--------------|---|----------------|----------------------------------|
| 371,190 | C ₂₁ H ₁₅ D ₇ N ₃ O | | |
| 355,159 | C ₂₁ H ₁₂ D ₇ N ₃ O | 16,030 | CH ₄ |
| 342,152 | C ₂₁ H ₁₄ D ₇ N ₃ O | 29,037 | •C ₂ H ₅ |
| 341,144 | C ₂₁ H ₁₃ D ₇ N ₃ O | 30,045 | C ₂ H ₆ |
| 313,113 | C ₂₁ H ₁₂ D ₇ N ₃ O | 58,076 | C ₄ H ₁₀ |
| 285,120 | C ₁₉ H ₁₀ D ₇ N ₃ O | 86,070 | C ₅ H ₁₀ O |

Tabelle B.29.: Übersicht über die aufgetretenen Fragmente bei UVPD Messungen mit 355 nm von Oxazin 750.

| Peak bei m/z | Summenformel | Abspaltung/ Da | Summenformel |
|--------------|--|----------------|--|
| 370,189 | C ₂₄ H ₂₀ N ₃ O | | |
| 354,159 | C ₂₄ H ₂₀ N ₃ O | 16,030 | CH ₄ |
| 341,151 | C ₂₄ H ₂₀ N ₃ O | 29,038 | •C ₂ H ₅ |
| 340,142 | C ₂₄ H ₂₀ N ₃ O | 30,046 | C ₂ H ₆ |
| 312,112 | C ₂₄ H ₂₀ N ₃ O | 58,077 | •C ₂ H ₅ +•C ₂ H ₅ |

B.2. Moleküle mit Ethylamino-Seitengruppe

Tabelle B.30.: Übersicht über die aufgetretenen Fragmente bei Messungen mit 266 nm von Oxazin 750.

| Peak bei m/z | Summenformel | Abspaltung/ Da | Summenformel |
|--------------|--------------------|----------------|------------------|
| 370,190 | $C_{24}H_{24}N_3O$ | | |
| 334,157 | $C_{23}H_{20}N_3O$ | 16,032 | CH_4 |
| 342,158 | $C_{22}H_{20}N_3O$ | 28,031 | C_2H_4 |
| 341,150 | $C_{22}H_{19}N_3O$ | 29,039 | $\bullet C_2H_5$ |
| 340,143 | $C_{22}H_{18}N_3O$ | 30,046 | C_2H_6 |
| 312,110 | $C_{20}H_{14}N_3O$ | 58,080 | C_4H_{10} |

B.2. Moleküle mit Ethylamino-Seitengruppe

Tabelle B.31.: Übersicht über die aufgetretenen Fragmente bei VisPD Messungen von Oxazin 4 mit 532 nm.

| Peak bei m/z | Summenformel | Abspaltung/ Da | Summenformel |
|--------------|--|----------------|---|
| 296,173 | C ₁₈ H ₂₂ N ₃ O | | |
| 281,150 | C ₁₇ H ₁₉ N ₃ O | 15,023 | •CH ₃ |
| 268,142 | C ₁₆ H ₁₈ N ₃ O | 28,031 | C ₂ H ₄ |
| 267,134 | C ₁₆ H ₁₇ N ₃ O | 29,038 | •C ₂ H ₅ |
| 266,126 | C ₁₆ H ₁₃ N ₃ O | 30,046 | C ₂ H ₆ |
| 253,132 | C ₁₆ H ₁₇ N ₂ O | 43,090 | C ₂ H ₅ N |
| 252,112 | C ₁₅ H ₁₄ N ₃ O | 44,062 | C ₃ H ₈ |
| 238,096 | C ₁₄ H ₁₂ N ₃ O | 58,077 | •C ₂ H ₅ + •C ₂ H ₅ |
| 225,101 | C ₁₄ H ₁₃ N ₂ O | 71,072 | C ₄ H ₉ N |
| 224,093 | C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O | 72,097 | C ₄ H ₁₀ N |
| 223,085 | C ₁₄ H ₁₁ N ₂ O | 73,087 | C ₄ H ₁₁ N |
| 211,086 | C ₁₃ H ₁₁ N ₂ O | 85,087 | C ₅ H ₁₁ N |
| 210,078 | C ₁₃ H ₁₀ N ₂ O | 86,094 | C ₅ H ₁₂ N |
| 209,070 | C ₁₃ H ₉ N ₂ O | 87,102 | C ₅ H ₁₃ N |
| 198,091 | C ₁₃ H ₁₂ NO | 98,082 | C ₅ H ₁₀ N ₂ |
| 197,083 | C ₁₃ H ₁₁ NO | 99,089 | C ₅ H ₁₁ N ₂ |
| 196,075 | C ₁₃ H ₁₀ NO | 100,097 | C ₅ H ₁₂ N ₂ |
| 195,091 | C ₁₃ H ₁₁ N ₂ | 101,081 | C ₅ H ₁₁ NO |
| 194,071 | C ₁₂ H ₈ N ₃ | 102,101 | C ₁₄ H ₁₀ O |
| 193,075 | C ₁₃ H ₉ N ₂ | 103,097 | C ₅ H ₁₃ NO |
| 192,068 | C ₁₃ H ₈ N ₂ | 104,104 | C ₅ H ₁₄ NO |
| 184,076 | C ₁₂ H ₁₀ NO | 112,097 | C ₆ H ₁₂ N ₂ |
| 183,092 | C ₁₂ H ₁₁ N ₂ | 113,081 | C ₆ H ₁₁ NO |
| 182,083 | C ₁₂ H ₁₀ N ₂ | 114,089 | C ₆ H ₁₂ NO |
| 181,076 | C ₁₂ H ₉ N ₂ | 115,096 | C ₆ H ₁₃ NO |
| 180,081 | C ₁₃ H ₁₀ N | 116,091 | C ₅ H ₁₂ N ₂ O |
| 169,076 | C ₁₁ H ₉ N ₂ | 127,096 | C ₇ H ₁₃ NO |
| 168,081 | C ₁₂ H ₁₀ N | 128,091 | C ₆ H ₁₂ N ₂ O |
| 167,073 | C ₁₂ H ₉ N | 129,099 | C ₆ H ₁₃ N ₂ O |

B.2. Moleküle mit Ethylamino-Seitengruppe

Tabelle B.32.: Übersicht über die aufgetretenen Fragmente bei UVPD Messungen von Oxazin 4 bei 355 nm.

| Peak bei m/z | Summenformel | Abspaltung/ Da | Summenformel |
|--------------|--------------------|----------------|-----------------------------------|
| 296,173 | $C_{18}H_{22}N_3O$ | | |
| 281,150 | $C_{17}H_{19}N_3O$ | 15,023 | $\bullet CH_3$ |
| 268,142 | $C_{16}H_{18}N_3O$ | 28,031 | C_2H_4 |
| 267,134 | $C_{16}H_{17}N_3O$ | 29,038 | $\bullet C_2H_5$ |
| 253,132 | $C_{16}H_{17}N_2O$ | 43,090 | C_2H_5N |
| 252,112 | $C_{15}H_{14}N_3O$ | 44,062 | C_3H_8 |
| 238,096 | $C_{14}H_{12}N_3O$ | 58,077 | $\bullet C_2H_5 + \bullet C_2H_5$ |
| 225,101 | $C_{14}H_{13}N_2O$ | 71,072 | C_4H_9N |

Tabelle B.33.: Übersicht über die aufgetretenen Fragmente bei Messungen mit 266 nm von Oxazin 4.

| Peak bei m/z | Summenformel | Abspaltung/ Da | Summenformel |
|--------------|--------------------|----------------|------------------|
| 296,172 | $C_{18}H_{22}N_3O$ | | |
| 267,134 | $C_{16}H_{17}N_3O$ | 29,038 | $\bullet C_2H_5$ |
| 238,095 | $C_{14}H_{12}N_3O$ | 58,072 | C_4H_{10} |

B.2. Moleküle mit Ethylamino-Seitengruppe

Tabelle B.34.: Übersicht über die aufgetretenen Fragmente bei Messungen mit 532 nm von Oxazin 4 D4.

| Peak bei m/z | Summenformel | Abspaltung/ Da | Summenformel |
|--------------|-----------------------|----------------|------------------|
| 300,198 | $C_{18}H_{18}D_4N_3O$ | | |
| 285,175 | $C_{17}H_{15}D_4N_3O$ | 15,023 | $\bullet CH_3$ |
| 271,160 | $C_{16}H_{13}D_4N_3O$ | 29,038 | $\bullet C_2H_5$ |
| 270,152 | $C_{16}H_{12}D_4N_3O$ | 30,046 | C_2H_6 |
| 256,136 | $C_{15}H_{10}D_4N_3O$ | 44,062 | C_3H_8 |
| 242,121 | $C_{14}H_8D_4N_3O$ | 58,077 | C_4H_{10} |
| 241,114 | $C_{14}H_7D_4N_3O$ | 59,038 | C_4H_{11} |
| 229,126 | $C_{14}H_9D_4N_2O$ | 71,076 | C_4H_9N |
| 228,119 | $C_{14}H_8D_4N_2O$ | 72,082 | $C_4H_{10}N$ |

B.2. Moleküle mit Ethylamino-Seitengruppe

Tabelle B.35.: Übersicht über die aufgetretenen Fragmente bei Messungen mit 532 nm von Oxazin 4 D2.

| Peak bei m/z | Summenformel | Abspaltung/ Da | Summenformel |
|--------------|---|----------------|-----------------------------------|
| 298,185 | C ₁₈ H ₂₀ D ₂ N ₃ O | | |
| 283,162 | C ₁₇ H ₁₇ D ₂ N ₃ O | 15,027 | •CH ₃ |
| 270,154 | C ₁₆ H ₁₆ D ₂ N ₃ O | 28,035 | C ₂ H ₄ |
| 269,147 | C ₁₆ H ₁₅ D ₂ N ₃ O | 29,038 | •C ₂ H ₅ |
| 268,139 | C ₁₆ H ₁₄ D ₂ N ₃ O | 30,045 | C ₂ H ₆ |
| 255,145 | C ₁₆ H ₁₅ D ₂ N ₂ O | 43,040 | C ₂ H ₅ N |
| 254,124 | C ₁₅ H ₁₂ D ₂ N ₃ O | 44,061 | C ₃ H ₈ |
| 253,130 | C ₁₆ H ₁₃ D ₂ N ₂ O | 45,055 | C ₂ H ₇ N |
| 241,113 | C ₁₄ H ₁₁ D ₂ N ₃ O | 57,069 | •C ₄ H ₉ |
| 240,108 | C ₁₄ H ₁₀ D ₂ N ₃ O | 58,076 | C ₄ H ₁₀ |
| 227,113 | C ₁₄ H ₁₁ D ₂ N ₂ O | 71,076 | C ₄ H ₉ N |
| 226,107 | C ₁₄ H ₁₀ D ₂ N ₂ O | 72,082 | C ₄ H ₁₀ N |
| 225,099 | C ₁₄ H ₉ D ₂ N ₂ O | 73,090 | C ₄ H ₁₁ N |
| 224,091 | C ₁₄ H ₈ D ₂ N ₂ O | 74,098 | C ₄ H ₁₂ N |
| 213,098 | C ₁₃ H ₉ D ₂ N ₂ O | 85,091 | C ₅ H ₁₁ N |
| 212,092 | C ₁₃ H ₈ D ₂ N ₂ O | 86,097 | C ₅ H ₁₂ N |
| 211,084 | C ₁₃ H ₇ D ₂ N ₂ O | 87,106 | C ₅ H ₁₃ N |
| 200,103 | C ₁₃ H ₁₀ D ₂ NO | 98,086 | C ₅ H ₁₀ NO |
| 199,096 | C ₁₃ H ₁₁ DNO | 99,093 | C ₅ H ₉ NOD |

B.3. Moleküle mit Diethylamino-Seitengruppe

B.3. Moleküle mit Diethylamino-Seitengruppe

Tabelle B.36.: Übersicht über die aufgetretenen Fragmente bei CID Messungen von Coumarin 1.

| Peak bei m/z | Summenformel | Abspaltung/ Da | Summenformel |
|--------------|---|----------------|----------------------------------|
| 232,134 | C ₁₄ H ₁₈ NO ₂ | | |
| 216,144 | C ₁₃ H ₁₄ NO ₂ | 15,989 | CH ₄ |
| 204,102 | C ₁₂ H ₁₄ NO ₂ | 28,031 | C ₂ H ₄ |
| 203,094 | C ₁₁ H ₁₃ NO ₂ | 29,039 | •C ₂ H ₅ |
| 202,067 | C ₁₂ H ₁₂ NO ₂ | 30,047 | C ₂ H ₆ |
| 188,071 | C ₁₁ H ₁₀ NO ₂ | 44,063 | C ₃ H ₈ |
| 175,099 | C ₁₁ H ₁₃ NO | 57,034 | C ₃ H ₅ O |
| 160,076 | C ₁₀ H ₈ O ₂ | 72,057 | C ₄ H ₁₀ N |

Tabelle B.37.: Übersicht über die aufgetretenen Fragmente bei Messungen mit 266 nm von Coumarin 1.

| Peak bei m/z | Summenformel | Abspaltung/ Da | Summenformel |
|--------------|---|----------------|--------------------------------|
| 232,123 | C ₁₄ H ₁₈ NO ₂ | | |
| 204,100 | C ₁₂ H ₁₄ NO ₂ | 28,032 | C ₂ H ₄ |
| 203,093 | C ₁₂ H ₁₃ NO ₂ | 29,039 | •C ₂ H ₅ |
| 188,069 | C ₁₁ H ₁₀ NO ₂ | 44,063 | C ₃ H ₈ |

B.3. Moleküle mit Diethylamino-Seitengruppe

Tabelle B.38.: Übersicht über die aufgetretenen Fragmente bei CID Messungen von Coumarin 152A.

| Peak bei m/z | Summenformel | Abspaltung/ Da | Summenformel |
|--------------|--|----------------|--------------------------------|
| 286,106 | C ₁₄ H ₁₅ F ₃ NO ₂ | | |
| 258,074 | C ₁₂ H ₁₁ F ₃ NO ₂ | 28,032 | C ₂ H ₄ |
| 257,067 | C ₁₂ H ₁₀ F ₃ NO ₂ | 29,039 | •C ₂ H ₅ |
| 256,059 | C ₁₂ H ₉ F ₃ NO ₂ | 30,047 | C ₂ H ₆ |
| 242,043 | C ₁₁ H ₇ F ₃ NO ₂ | 44,063 | C ₃ H ₈ |

Tabelle B.39.: Übersicht über die aufgetretenen Fragmente bei PD Messungen mit 532 nm von Coumarin 152A.

| Peak bei m/z | Summenformel | Abspaltung/ Da | Summenformel |
|--------------|--|----------------|-------------------------------|
| 286,103 | C ₁₄ H ₁₅ F ₃ NO ₂ | | |
| 242,045 | C ₁₁ H ₁₇ F ₃ NO ₂ | 44,058 | C ₃ H ₈ |

Tabelle B.40.: Übersicht über die aufgetretenen Fragmente bei Messungen mit 266 nm von Coumarin 152a.

| Peak bei m/z | Summenformel | Abspaltung/ Da | Summenformel |
|--------------|--|----------------|--------------------------------|
| 286,102 | C ₁₄ H ₁₅ F ₃ NO ₂ | | |
| 258,071 | C ₁₂ H ₁₃ F ₃ NO ₂ | 28,031 | C ₂ H ₄ |
| 257,063 | C ₁₂ H ₁₃ F ₃ NO ₂ | 29,039 | •C ₂ H ₅ |
| 242,040 | C ₁₁ H ₇ F ₃ NO ₂ | 44,062 | C ₃ H ₈ |

B.3. Moleküle mit Diethylamino-Seitengruppe

Tabelle B.41.: Übersicht über die aufgetretenen Fragmente bei CID Messungen von Coumarin 6.

| Peak bei m/z | Summenformel | Abspaltung/ Da | Summenformel |
|--------------|---|----------------|---|
| 351,115 | C ₂₀ H ₁₉ N ₂ O ₂ S | | |
| 335,084 | C ₁₉ H ₁₅ N ₂ O ₂ S | 16,031 | CH ₄ |
| 321,069 | C ₁₈ H ₁₃ N ₂ O ₂ S | 30,046 | C ₂ H ₆ |
| 307,053 | C ₁₇ H ₁₁ N ₂ O ₂ S | 44,062 | C ₃ H ₈ |
| 293,050 | C ₁₇ H ₁₁ NO ₂ S | 58,065 | C ₃ H ₈ N |
| 279,058 | C ₁₆ H ₉ NO ₂ S | 72,057 | C ₄ H ₁₀ N |
| 263,063 | C ₁₆ H ₁₁ N ₂ S | 88,052 | C ₃ H ₈ +CO ₂ |
| 251,040 | C ₁₅ H ₉ N ₂ O ₂ | 100,075 | C ₅ H ₉ OS |
| 234,037 | C ₁₅ H ₈ NS | 117,078 | C ₅ H ₁₁ NO ₂ |
| 223,045 | C ₁₄ H ₉ NS | 128,070 | C ₅ H ₉ N+CO ₂ |

Tabelle B.42.: Übersicht über die aufgetretenen Fragmente bei PD Messungen mit 532 nm von Coumarin 6.

| Peak bei m/z | Summenformel | Abspaltung/ Da | Summenformel |
|--------------|---|----------------|---|
| 351,115 | C ₂₀ H ₁₉ N ₂ O ₂ S | | |
| 307,052 | C ₁₇ H ₁₁ N ₂ O ₂ S | 44,063 | C ₃ H ₈ |
| 251,039 | C ₁₅ H ₉ N ₂ O ₂ S | 100,076 | C ₅ H ₉ OS |
| 223,044 | C ₁₄ H ₉ NS | 128,071 | C ₅ H ₉ N+CO ₂ |

B.3. Moleküle mit Diethylamino-Seitengruppe

Tabelle B.43.: Übersicht über die aufgetretenen Fragmente bei Messungen mit 266 nm von Coumarin 6.

| Peak bei m/z | Summenformel | Abspaltung/ Da | Summenformel |
|--------------|---|----------------|-------------------------------|
| 351,115 | C ₂₀ H ₁₉ N ₂ O ₂ S | | |
| 307,051 | C ₁₇ H ₁₁ N ₂ O ₂ S | 44,064 | C ₃ H ₈ |

Tabelle B.44.: Übersicht über die aufgetretenen Fragmente bei Messungen mit 266 nm von Nilblau.

| Peak bei m/z | Summenformel | Abspaltung/ Da | Summenformel |
|--------------|--|----------------|----------------------------------|
| 318,158 | C ₂₀ H ₂₀ N ₃ O | | |
| 288,110 | C ₁₈ H ₁₄ N ₃ O | 30,047 | C ₂ H ₆ |
| 274,095 | C ₁₇ H ₁₂ N ₃ O | 44,063 | C ₃ H ₈ |
| 245,068 | C ₁₆ H ₉ N ₂ O | 73,089 | C ₄ H ₁₁ N |

Tabelle B.45.: Übersicht über die aufgetretenen Fragmente bei Messungen mit 532 nm von Nilblau.

| Peak bei m/z | Summenformel | Abspaltung/ Da | Summenformel |
|--------------|--|----------------|-------------------------------|
| 318,160 | C ₂₀ H ₂₀ N ₃ O | | |
| 274,097 | C ₁₇ H ₁₂ N ₃ O | 44,063 | C ₃ H ₈ |

Tabelle B.46.: Übersicht über die aufgetretenen Fragmente bei Messungen mit 355 nm von Nilblau.

| Peak bei m/z | Summenformel | Abspaltung/ Da | Summenformel |
|--------------|--|----------------|-------------------------------|
| 318,157 | C ₂₀ H ₂₀ N ₃ O | | |
| 274,095 | C ₁₇ H ₁₂ N ₃ O | 44,062 | C ₃ H ₈ |

B.3. Moleküle mit Diethylamino-Seitengruppe

Tabelle B.47.: Übersicht über die aufgetretenen Fragmente bei CID-Messungen von Nilblau.

| Peak bei m/z | Summenformel | Abspaltung/ Da | Summenformel |
|--------------|--|----------------|---------------------------------|
| 318,160 | C ₂₀ H ₂₀ N ₃ O | | |
| 302,130 | C ₁₉ H ₁₆ N ₃ O | 16,030 | CH ₄ |
| 288,112 | C ₁₈ H ₁₄ N ₃ O | 30,047 | C ₂ H ₆ |
| 274,097 | C ₁₇ H ₁₂ N ₃ O | 44,063 | C ₃ H ₈ |
| 260,096 | C ₁₇ H ₁₂ N ₂ O | 58,064 | C ₃ H ₈ N |

Tabelle B.48.: Übersicht über die aufgetretenen Fragmente bei CID Messungen von Toluidinblau.

| Peak bei m/z | Summenformel | Abspaltung/ Da | Summenformel |
|--------------|--|----------------|---|
| 270,103 | C ₁₅ H ₁₆ N ₃ S | | |
| 255,080 | C ₁₄ H ₁₃ N ₃ S | 15,023 | •CH ₃ |
| 254,072 | C ₁₄ H ₁₂ N ₃ S | 16,031 | CH ₄ |
| 228,070 | C ₁₃ H ₁₂ N ₂ S | 42,033 | C ₂ H ₄ N |
| 227,062 | C ₁₃ H ₁₁ N ₂ S | 43,041 | C ₂ H ₅ N |
| 226,054 | C ₁₃ H ₁₀ N ₂ S | 44,049 | •C ₂ H ₆ N |
| 225,046 | C ₁₃ H ₉ N ₂ S | 45,057 | C ₂ H ₇ N |
| 213,046 | C ₁₂ H ₉ N ₂ S | 57,056 | C ₃ H ₇ N |
| 212,039 | C ₁₂ H ₈ N ₂ S | 58,064 | C ₃ H ₈ N |
| 211,031 | C ₁₂ H ₇ N ₂ S | 59,072 | C ₃ H ₉ N |
| 186,036 | C ₁₁ H ₈ NS | 84,067 | C ₄ H ₈ N ₂ |
| 185,028 | C ₁₁ H ₇ NS | 85,074 | C ₄ H ₉ N ₂ |
| 184,020 | C ₁₁ H ₆ NS | 86,082 | C ₄ H ₁₀ N ₂ |

B.3. Moleküle mit Diethylamino-Seitengruppe

Tabelle B.49.: Übersicht über die aufgetretenen Fragmente bei CID Messungen von Rhodamin B.

| Peak bei m/z | Summenformel | Abspaltung/ Da | Summenformel |
|--------------|----------------------|----------------|--------------|
| 443,231 | $C_{28}H_{31}N_2O_3$ | | |
| 413,185 | $C_{26}H_{25}N_2O_3$ | 30,046 | C_2H_6 |
| 399,169 | $C_{25}H_{23}N_2O_3$ | 44,062 | C_3H_8 |
| 385,166 | $C_{25}H_{23}NO_3$ | 58,065 | C_3H_8N |
| 371,169 | $C_{23}H_{19}NO_3$ | 72,062 | C_5H_{12} |
| 369,123 | $C_{23}H_{17}N_2O_3$ | 74,108 | C_5H_{14} |
| 355,107 | $C_{22}H_{15}N_2O_3$ | 88,124 | C_6H_{16} |
| 341,104 | $C_{22}H_{15}NO_3$ | 102,127 | $C_6H_{16}N$ |

Tabelle B.50.: Übersicht über die aufgetretenen Fragmente bei Messungen mit 532 nm von Rhodamin B.

| Peak bei m/z | Summenformel | Abspaltung/ Da | Summenformel |
|--------------|----------------------|----------------|--------------|
| 443,231 | $C_{28}H_{31}N_2O_3$ | | |
| 413,185 | $C_{26}H_{25}N_2O_3$ | 30,045 | C_2H_6 |
| 399,170 | $C_{25}H_{23}N_2O_3$ | 44,061 | C_3H_8 |
| 385,168 | $C_{25}H_{23}NO_3$ | 58,063 | C_3H_8N |
| 369,124 | $C_{23}H_{17}N_2O_3$ | 74,106 | C_5H_{14} |
| 355,108 | $C_{22}H_{15}N_2O_3$ | 88,123 | C_6H_{16} |
| 341,104 | $C_{22}H_{15}NO_3$ | 102,127 | $C_6H_{16}N$ |

B.3. Moleküle mit Diethylamino-Seitengruppe

Tabelle B.51.: Übersicht über die aufgetretenen Fragmente bei Messungen mit 355 nm von Rhodamin B.

| Peak bei m/z | Summenformel | Abspaltung/ Da | Summenformel |
|--------------|----------------------|----------------|--------------|
| 443,230 | $C_{28}H_{31}N_2O_3$ | | |
| 413,184 | $C_{26}H_{25}N_2O_3$ | 30,045 | C_2H_6 |
| 399,169 | $C_{25}H_{23}N_2O_3$ | 44,062 | C_3H_8 |
| 385,168 | $C_{25}H_{23}NO_3$ | 58,061 | C_3H_8N |
| 355,108 | $C_{22}H_{15}N_2O_3$ | 88,123 | C_6H_{16} |

Tabelle B.52.: Übersicht über die aufgetretenen Fragmente bei Messungen mit 266nm von Rhodamin B.

| Peak bei m/z | Summenformel | Abspaltung/ Da | Summenformel |
|--------------|----------------------|----------------|--------------|
| 443,231 | $C_{28}H_{31}N_2O_3$ | | |
| 413,182 | $C_{26}H_{25}N_2O_3$ | 30,048 | C_2H_6 |
| 339,169 | $C_{25}H_{23}N_2O_3$ | 44,062 | C_3H_8 |
| 355,105 | $C_{22}H_{15}N_2O_3$ | 88,126 | C_6H_{16} |

B.3. Moleküle mit Diethylamino-Seitengruppe

Tabelle B.53.: Übersicht über die aufgetretenen Fragmente bei PD Messungen mit 532 nm von Oxazin 1.

| Peak bei m/z | Summenformel | Abspaltung/ Da | Summenformel |
|--------------|--------------------|----------------|----------------|
| 324,205 | $C_{20}H_{26}N_3O$ | | |
| 309,181 | $C_{20}H_{26}N_3O$ | 15,023 | $\bullet CH_3$ |
| 308,174 | $C_{20}H_{26}N_3O$ | 16,030 | CH_4 |
| 294,158 | $C_{20}H_{26}N_3O$ | 30,146 | C_2H_6 |
| 280,143 | $C_{17}H_{18}N_3O$ | 44,062 | C_3H_8 |
| 265,119 | $C_{20}H_{26}N_3O$ | 59,085 | C_4H_{11} |
| 264,111 | $C_{20}H_{26}N_3O$ | 60,093 | C_4H_{12} |
| 236,080 | $C_{20}H_{26}N_3O$ | 88,124 | C_6H_{16} |
| 222,078 | $C_{20}H_{26}N_3O$ | 102,126 | C_6H_6N |
| 209,070 | $C_{20}H_{26}N_3O$ | 115,134 | $C_7H_{17}N$ |
| 208,062 | $C_{20}H_{26}N_3O$ | 116,142 | $C_7H_{18}N$ |
| 179,060 | $C_{20}H_{26}N_3O$ | 145,144 | $C_8H_{19}NO$ |

B.3. Moleküle mit Diethylamino-Seitengruppe

Tabelle B.54.: Übersicht über die aufgetretenen Fragmente bei PD Messungen mit 355 nm von Oxazin 1.

| Peak bei m/z | Summenformel | Abspaltung/ Da | Summenformel |
|--------------|--|----------------|-------------------------------|
| 324,205 | C ₂₀ H ₂₆ N ₃ O | | |
| 280,143 | C ₁₇ H ₁₈ N ₃ O | 44,062 | C ₃ H ₈ |

Tabelle B.55.: Übersicht über die aufgetretenen Fragmente bei Messungen mit 266nm von Oxazin 1.

| Peak bei m/z | Summenformel | Abspaltung/ Da | Summenformel |
|--------------|--|----------------|--------------------------------|
| 324,204 | C ₂₀ H ₂₆ N ₃ O | | |
| 308,173 | C ₁₉ H ₂₂ N ₃ O | 16,030 | CH ₄ |
| 294,157 | C ₁₈ H ₂₀ N ₃ O | 30,046 | C ₂ H ₆ |
| 280,141 | C ₁₇ H ₁₈ N ₃ O | 44,062 | C ₃ H ₈ |
| 266,138 | C ₁₆ H ₁₆ N ₃ O | 58,070 | C ₄ H ₁₀ |
| 265,118 | C ₁₆ H ₁₅ N ₃ O | 59,085 | C ₄ H ₁₁ |
| 264,110 | C ₁₆ H ₁₄ N ₃ O | 60,093 | 4H ₁₂ |
| 252,111 | C ₁₅ H ₁₆ N ₃ O | 72,093 | C ₅ H ₁₀ |
| 250,095 | C ₁₅ H ₁₄ N ₃ O | 74,109 | C ₅ H ₁₂ |
| 236,080 | C ₁₄ H ₁₀ N ₃ O | 88,123 | C ₆ H ₁₆ |

B.3. Moleküle mit Diethylamino-Seitengruppe

Tabelle B.56.: Übersicht über die aufgetretenen Fragmente bei CID-Messungen von Oxazin 1.

| Peak bei m/z | Summenformel | Abspaltung/ Da | Summenformel |
|--------------|--|----------------|--------------------------------|
| 324,206 | C ₂₀ H ₂₆ N ₃ O | | |
| 308,173 | C ₁₉ H ₂₂ N ₃ O | 16,032 | CH ₄ |
| 294,159 | C ₁₈ H ₂₀ N ₃ O | 30,047 | C ₂ H ₆ |
| 280,144 | C ₁₇ H ₁₈ N ₃ O | 44,062 | C ₃ H ₈ |
| 236,082 | C ₁₄ H ₁₀ N ₃ O | 88,124 | C ₆ H ₁₆ |

Tabelle B.57.: Übersicht über die aufgetretenen Fragmente bei PD Messungen von DE bei 532 nm.

| Peak bei m/z | Summenformel | Abspaltung/ Da | Summenformel |
|--------------|--|----------------|----------------------------------|
| 253,168 | C ₁₇ H ₂₁ N ₂ | | |
| 225,137 | C ₁₅ H ₁₇ N ₂ | 28,073 | C ₂ H ₄ |
| 224,130 | C ₁₅ H ₁₆ N ₂ | 29,038 | •C ₂ H ₅ |
| 223,121 | C ₁₅ H ₁₅ N ₂ | 29,038 | C ₂ H ₆ |
| 209,106 | C ₁₄ H ₁₃ N ₂ | 44,062 | C ₃ H ₈ |
| 196,099 | C ₁₄ H ₁₄ N | 57,069 | C ₃ H ₇ N |
| 181,088 | C ₁₃ H ₁₁ N | 72,079 | C ₄ H ₁₀ N |
| 180,080 | C ₁₃ H ₁₀ N | 73,087 | C ₄ H ₁₁ N |

B.3. Moleküle mit Diethylamino-Seitengruppe

Tabelle B.58.: Übersicht über die aufgetretenen Fragmente bei PD Messungen von DE bei 355 nm.

| Peak bei m/z | Summenformel | Abspaltung/ Da | Summenformel |
|--------------|-------------------|----------------|------------------|
| 253,168 | $C_{17}H_{21}N_2$ | | |
| 224,129 | $C_{15}H_{16}N_2$ | 29,039 | $\bullet C_2H_5$ |
| 209,106 | $C_{14}H_{13}N_2$ | 44,061 | C_3H_8 |
| 180,080 | $C_{13}H_{10}N$ | 73,087 | $C_4H_{11}N$ |

Tabelle B.59.: Übersicht über die aufgetretenen Fragmente bei PD Messungen von DEL bei 532 nm.

| Peak bei m/z | Summenformel | Abspaltung/ Da | Summenformel |
|--------------|-------------------|----------------|--------------|
| 267,187 | $C_{18}H_{23}N_2$ | | |
| 237,140 | $C_{16}H_{17}N_2$ | 30,046 | C_2H_6 |
| 223,122 | $C_{15}H_{15}N_2$ | 44,065 | C_3H_8 |
| 209,119 | $C_{15}H_{15}N_1$ | 58,068 | C_3H_8N |
| 194,096 | $C_{14}H_9N_1$ | 73,091 | $C_4H_{11}N$ |

B.3. Moleküle mit Diethylamino-Seitengruppe

Tabelle B.60.: Übersicht über die aufgetretenen Fragmente bei PD Messungen von DEL bei 355 nm.

| Peak bei m/z | Summenformel | Abspaltung/ Da | Summenformel |
|--------------|--|----------------|--|
| 267,184 | C ₁₈ H ₂₃ N ₂ | | |
| 252,161 | C ₁₇ H ₂₀ N ₂ | 15,023 | •CH ₃ |
| 251,153 | C ₁₇ H ₁₉ N ₂ | 16,031 | CH ₄ |
| 237,137 | C ₁₆ H ₁₅ N ₂ | 30,047 | C ₂ H ₆ |
| 223,122 | C ₁₅ H ₁₇ N ₂ | 44,062 | C ₃ H ₈ |
| 209,119 | C ₁₅ H ₁₅ N ₁ | 58,065 | C ₃ H ₈ N |
| 208,099 | C ₁₄ H ₁₂ N ₂ | 59,065 | •CH ₃ + C ₃ H ₈ |
| 207,091 | C ₁₄ H ₁₁ N ₂ | 60,093 | CH ₄ + C ₃ H ₈ |
| 206,083 | C ₁₄ H ₁₀ N ₂ | 61,101 | C ₄ H ₁₃ |
| 205,075 | C ₁₄ H ₉ N ₂ | 62,109 | C ₄ H ₁₄ |
| 195,104 | C ₁₄ H ₁₃ N | 72,080 | C ₄ H ₁₀ N |
| 194,096 | C ₁₄ H ₁₂ N | 73,088 | C ₄ H ₁₁ N |
| 193,088 | C ₁₄ H ₁₁ N | 74,096 | C ₄ H ₁₂ N |
| 192,080 | C ₁₄ H ₁₀ N | 75,104 | C ₄ H ₁₃ N |
| 191,072 | C ₁₄ H ₉ N | 76,112 | C ₄ H ₁₄ N |
| 190,064 | C ₁₄ H ₈ N | 77,120 | C ₄ H ₁₅ N |
| 182,096 | C ₁₃ H ₁₂ N | 85,088 | C ₅ H ₁₁ N |
| 181,088 | C ₁₃ H ₁₁ N | 86,096 | C ₅ H ₁₂ N |
| 180,080 | C ₁₃ H ₁₀ N | 87,104 | C ₅ H ₁₃ N |
| 179,072 | C ₁₃ H ₉ N | 88,112 | C ₅ H ₁₄ N |
| 178,060 | C ₁₃ H ₈ N | 89,124 | C ₅ H ₁₅ N |
| 167,085 | C ₁₃ H ₁₁ | 100,099 | C ₅ H ₁₂ N ₂ |
| 167,073 | C ₁₂ H ₉ N | 100,111 | C ₆ H ₁₄ N |
| 166,065 | C ₁₂ H ₈ N | 101,119 | C ₆ H ₁₅ N |
| 165,069 | C ₁₃ H ₉ | 102,115 | C ₅ H ₁₄ N ₂ |
| 163,054 | C ₁₃ H ₇ | 104,130 | C ₅ H ₁₆ N ₂ |
| 153,070 | C ₁₂ H ₉ | 114,114 | C ₆ H ₁₄ N ₂ |
| 152,062 | C ₁₂ H ₈ | 115,122 | C ₆ H ₁₅ N ₂ |
| 151,054 | C ₁₂ H ₇ | 116,130 | C ₆ H ₁₆ N ₂ |
| 150,046 | C ₁₂ H ₆ | 117,138 | C ₆ H ₁₇ N ₂ |

B.3. Moleküle mit Diethylamino-Seitengruppe

Tabelle B.61.: Übersicht über die aufgetretenen Fragmente bei CID Messungen von DEB.

| Peak bei m/z | Summenformel | Abspaltung/ Da | Summenformel |
|--------------|-------------------|----------------|--------------|
| 254,163 | $C_{16}H_{20}N_3$ | | |
| 224,116 | $C_{14}H_{14}N_3$ | 30,047 | C_2H_6 |
| 210,101 | $C_{13}H_{12}N_3$ | 44,062 | C_3H_8 |
| 182,082 | $C_{12}H_{10}N_2$ | 72,080 | $C_4H_{10}N$ |
| 181,075 | $C_{12}H_9N_2$ | 73,088 | $C_4H_{11}N$ |

Tabelle B.62.: Übersicht über die aufgetretenen Fragmente bei PD Messungen mit 532 nm von DEB.

| Peak bei m/z | Summenformel | Abspaltung/ Da | Summenformel |
|--------------|-------------------|----------------|--------------|
| 254,163 | $C_{16}H_{20}N_3$ | | |
| 224,116 | $C_{14}H_{14}N_3$ | 30,047 | C_2H_6 |
| 210,101 | $C_{13}H_{12}N_3$ | 44,062 | C_3H_8 |
| 209,093 | $C_{13}H_{12}N_3$ | 45,070 | C_3H_9 |
| 208,086 | $C_{13}H_{12}N_3$ | 46,077 | C_3H_{10} |
| 182,083 | $C_{12}H_{10}N_2$ | 72,079 | $C_4H_{10}N$ |
| 181,075 | $C_{12}H_9N_2$ | 73,088 | $C_4H_{11}N$ |

Tabelle B.63.: Übersicht über die aufgetretenen Fragmente bei PD Messungen von DEB mit 355 nm.

| Peak bei m/z | Summenformel | Abspaltung/ Da | Summenformel |
|--------------|-------------------|----------------|--------------|
| 254,163 | $C_{16}H_{20}N_3$ | | |
| 210,101 | $C_{13}H_{12}N_3$ | 44,062 | C_3H_8 |
| 181,075 | $C_{12}H_9N_2$ | 73,088 | $C_4H_{11}N$ |

Publikationen und Poster

2015

C.Gernert und J. Grotemeyer: Fragmentierung von Amininen mittels Fotodissoziation in der ICR-Zelle und DFT-Rechnungen *FTMS Fachgruppenmeeting September 2015*, Bonn.

E. Mitrofanov, C.Gernert und J. Grotemeyer: Photodissoziation von Oxazin 170 mittels verschiedener Laserquellen *FTMS Fachgruppenmeeting September 2015*, Bonn.

C. Gernert und J. Grotemeyer: Photodissociation at different wavelengths: Fragmentation studies on Oxazine 170 using nanosecond laser pulses *European Journal of Mass Spectrometry*, **2015**, 21, 3, 599-608.

C. Gernert and J. Grotemeyer: Fragmentierung von Ethylaminosubstituierten Farbstoffen mittels CID und PD, *48. DGMS-Jahrestagung*, Wuppertal.

J. Schottenheim, C. Gernert, B. Herzigkeit, J. Krahmer and F. Tuzcek: Catalytic Models of Tyrosinase: Reactivity Differences between Systems Based on Mono- and Binucleating Ligands *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2015**, 21, 3501-3511.

C. Gernert, H. Bannick and J. Grotemeyer: Cyclic Ring Closure reactions of Xanthene dyes observed by Collision induced Dissociation and Photo Dissociation *63rd ASMS Conference*, St. Louis.

2014

C. Gernert, S. Seulen and J. Grotemeyer: Propane loss from diethylamines, investigation of the fragmentation mechanism using FT-ICR and sector-field experiments in combination with DFT calculations *20th International Mass Spectrometry Conference*, Genf.

C. Gernert, S. Seulen and J. Grotemeyer: Investigation of the fragmentation process of amines by VisPD experiments in an FT-ICR *62rd ASMS Conference*, Baltimore.

C. Gernert and J. Grotemeyer: Fragmentation of organic ions induced by laser radiation in a FT-ICR Mass Spectrometer: Influence of the laser wavelength and the pulse duration *Sanibel Conference*, Clearwater Beach.

C. Gernert und J. Grotemeyer: Fragmentierung von Alkylsubstituierten Coumarinen mittels CID und Vis-mPD *47. DGMS-Jahrestagung*, Frankfurt.

2013

C. Gernert and J. Grotemeyer: Höchstaufösende Massenspektrometrie *Weihnachtskolloquium 2013*, Kiel.

M. Clemen, C. Gernert, J. Peters and J. Grotemeyer: 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, 135-139.

J. Peters, C. Gernert, M. Clemen, T. Muskat and J. Grotemeyer: Fragmentation of Fluorescence Dye Labels Activated by Collisions or Photons *61rd ASMS Conference*, Mineapolis.

C. Gernert and J. Grotemeyer: Fragmentierungsverhalten von n-Alkyl-substituierten Anilinderivaten in einem FT-ICR Massenspektrometer *46. DGMS-Jahrestagung*, Berlin.

Erklärung der Urheberschaft

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit ohne Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher in gleicher oder ähnlicher Form in keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und auch noch nicht veröffentlicht.

Ort, Datum

Unterschrift