

Spektroskopische und massenspektrometrische
Untersuchungen an isolierten Metalloporphyrin-
Multianionen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

von der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl. Chem. Patrick Jäger

KIT-Dekan: Prof. Dr. W. Klopper

1. Referent: Prof. Dr. M. M. Kappes

2. Referent: PD Dr. Andreas-Neil Unterreiner

Tag der mündlichen Prüfung: 27.07.2017

Erklärung

Die vorliegende Arbeit wurde selbständig angefertigt.

Es wurden keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt.

Wörtlich oder sinngemäß übernommenes Gedankengut wurde als solches kenntlich gemacht.

Die Satzung des Karlsruher Institut für Technologie (KIT) zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis wurde in der jeweils gültigen Fassung beachtet.

Die elektronische Version der Arbeit stimmt mit der schriftlichen überein.

Die Abgabe und Archivierung der Primärdaten gemäß Abs. A(6) der Regeln zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis des KIT ist am Institut gesichert.

Datum, Ort

Unterschrift

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit behandelt Untersuchungen an Metalloporphyrin-Multianionen in der Gasphase. Hierzu wurden mittels Photodissoziationsspektroskopie in einem FT-ICR-Massenspektrometer die optischen und elektronischen Eigenschaften der monomeren und dimeren Formen dieser Moleküle untersucht. Für die monomeren Metalloporphyrine lag der Fokus auf der Änderung des Maximums der Absorptionsbanden im Bereich sichtbaren Lichts unter Variation des zentralen Metallions, der Gesamtladung des Multianions und seines Gegenions. Für die dimeren Metalloporphyrine wurde ein ähnlicher Ansatz verfolgt, jedoch lag hierbei der Fokus auf dem Einfluss der Struktur des Systems auf das optische Spektrum.

Zusätzlich wurden in einem weiteren Kapitel dieser Arbeit Strukturuntersuchungen an Metalloporphyrin-Trimeren mittels Ionen-Mobilitäts-Spektroskopie durchgeführt um in Kombination mit semiempirischen Rechnungen das Strukturmotiv der Spezies zu bestimmen. Hierbei wurde der Einfluss bestimmter Gegenionen auf die Strukturen dieser Moleküle in der Gasphase untersucht.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Theoretische Grundlagen.....	3
2.1	Photodissoziationsspektroskopie.....	3
2.1.1	Grundlagen der Photodissoziation.....	4
2.1.2	Grundlagen der action-Spektroskopie.....	8
2.2	Ionenmobilitätsmassenspektrometrie.....	9
2.2.1	Grundlagen.....	9
2.2.2	Traveling-Wave-Ionen-Mobilitätsspektroskopie.....	10
3	Experimenteller Aufbau.....	11
3.1	FT-ICR-Massenspektrometer.....	11
3.1.1	Vakuumsystem.....	13
3.1.2	Ionenerzeugung.....	13
3.1.2.1	Elektrospray-Ionisation.....	14
3.1.2.2	nano-ESI-Quelle.....	15
3.1.3	Ionentransfer.....	17
3.1.3.1	Desolvationskapillare.....	17
3.1.3.2	Ionentrichter.....	17
3.1.3.3	Hexapolspeicher.....	19
3.1.3.4	Ionenführung nach dem Hexapol.....	19
3.1.4	Ionenspeicherung und Ionennachweis.....	21
3.1.4.1	ICR-Zelle.....	21
3.1.4.2	Bewegungsmoden der Ionen.....	22
3.1.4.3	Ionennachweis.....	25
3.1.4.4	Ionenisolation.....	26
3.2	Lasersystem.....	27
3.3	Steuerung des Experiments.....	29
3.4	Waters SYNAPT G2S Massenspektrometer.....	30
3.4.1	Ionenquelle.....	31
3.4.2	Stepwave [®] -Ionenführung.....	31
3.4.3	Quadrupolionenfilter.....	31
3.4.4	Triwave [®] -Zelle.....	31
3.4.5	Flugzeitmassenanalysator.....	32
4	Photodissoziationsspektroskopie an monomeren Metalloporphyrin-Multianionen.....	35
4.1	Optische und elektronische Eigenschaften von Metalloporphyrinen.....	35
4.2	Chemische Struktur der monomeren Metalloporphyrine.....	38

4.3	Durchführung der Messungen zur Photodissoziationsspektroskopie	39
4.4	Photodissoziationsspektroskopie an monomeren Metalloporphyrin-Anionen.....	40
4.4.1	Photodissoziationsspektroskopie an Palladium-Metalloporphyrinen.....	41
4.4.1.1	Spektroskopie von $[\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{4-}$	42
4.4.1.2	Spektroskopie von $[\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS}+\text{H}]^{3-}$	47
4.4.1.3	Spektroskopie von $[\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS}+\text{Na}]^{3-}$	48
4.4.2	Photodissoziationsspektroskopie an Kupfer-Metalloporphyrinen.....	50
4.4.2.1	Spektroskopie von $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{4-}$	50
4.4.2.2	Spektroskopie von $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS}+\text{H}^+]^{3-}$	52
4.4.2.3	Spektroskopie von $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS}+\text{Na}]^{3-}$	53
4.4.3	Photodissoziationsspektroskopie an Zink-Metalloporphyrinen	55
4.4.3.1	Spektroskopie von $[\text{Zn}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{4-}$	55
4.4.3.2	Spektroskopie von $[\text{ZnTPPS}+\text{H}]^{3-}$	58
4.4.3.3	Spektroskopie von $[\text{ZnTPPS}+\text{Na}]^{3-}$	59
4.5	Diskussion der Ergebnisse der monomeren Metalloporphyrine.....	61
4.5.1	Allgemeine Effekte.....	61
4.5.2	Die elektronischen Zustände in $[\text{PdTPPS}]^{4-}$	67
5	Photodissoziationsspektroskopie an dimeren Metalloporphyrin-Multianionen	71
5.1	Struktur der dimeren Einheiten in der Gasphase	72
5.2	Überführung der dimeren Metalloporphyrine in die Gasphase	77
5.3	Fragmentkanäle der Metalloporphyrin-Dimere.....	78
5.4	Die Photodissoziationsspektren der dimeren Metalloporphyrine.....	79
5.4.1	Spektroskopie an Palladium-Metalloporphyrin-Dimeren	79
5.4.2	Spektroskopie an Kupfer-Metalloporphyrin-Dimeren	80
5.4.3	Spektroskopie an Zink-Metalloporphyrin-Dimeren.....	81
5.5	Photodissoziationsspektroskopie an gemischten Metalloporphyrin-Dimeren	83
5.5.1	Gemischte Palladium-Kupfer-Dimere	84
5.5.2	Gemischte Palladium-Zink-Dimere.....	85
5.5.3	Gemischte Silber-Zink-Dimere	86
5.6	Diskussion der Ergebnisse.....	87
5.6.1	Bandenverschiebung bezüglich des Monomers und des Strukturmotivs	87
5.6.2	Die Zusammensetzung der gemischtmetallischen Dimer-Spektren	89
6	Photodissoziationsspektroskopie an <i>confused</i>-Porphyrinen	93
6.1	Photodissoziationsspektroskopie von $[\text{AgTPPS}]^{4-}$	94
6.2	Photodissoziation von $[\text{AgNCTPPS}]^{4-}$	96
6.3	Photodissoziation von $[\text{PdNCTPPS}]^{4-}$	98
6.4	Einfluss des verdrehten Pyrrolrings auf die elektronischen Spektren	99
7	Ionenmobilitätsspektroskopie an Metalloporphyrin-Oligomeren....	101
7.1	Durchführung der Messung und Bestimmung des Stoßquerschnitts.....	102
7.2	Ionenmobilitätsspektroskopie von MnTPPS-Trimeren	103

7.2.1	$[(\text{MnTPPS})_3+5\text{H}]^{4-}$	103
7.2.2	$[(\text{MnTPPS})_3+4\text{H}+1\text{Na}]^{4-}$	105
7.2.3	$[(\text{MnTPPS})_3+3\text{H}+2\text{Na}]^{4-}$	106
7.2.4	$[(\text{MnTPPS})_3+2\text{H}+3\text{Na}]^{4-}$	106
7.3	Ionenmobilitätsspektroskopie von FeTPPS-Trimern	108
7.3.1	$[(\text{FeTPPS})_3+5\text{H}]^{4-}$	108
7.3.2	$[(\text{FeTPPS})_3+4\text{H}+1\text{Na}]^{4-}$	109
7.3.3	$[(\text{FeTPPS})_3+3\text{H}+2\text{Na}]^{4-}$	110
7.3.4	$[(\text{FeTPPS})_3+2\text{H}+3\text{Na}]^{4-}$	110
7.3.5	$[(\text{FeTPPS})_3+1\text{H}+4\text{Na}]^{4-}$	111
7.4	Bestimmung der Stoßquerschnitte der FeTPPS- und MnTPPS-Trimere	112
7.5	Berechnete Strukturen der FeTPPS und MnTPPS Trimere	115
7.6	Diskussion der Ergebnisse	119
8	Zusammenfassung und Ausblick	125
A	Anhang	129
A.1	Berechnung des Fehlers für die Photodissoziationsspektren	129
A.2	Berechnung der korrigierten Stoßquerschnitte	131
	Literaturverzeichnis	133
	Lebenslauf	145
	Publikationsliste	147
	Danksagung	149

1 Einleitung

Metalloporphyrine nehmen als aktive Zentren zahlreicher, lebenswichtiger Proteine eine Schlüsselrolle für sämtliches Leben auf der Erde ein. Eines der hierbei wohl bekanntesten Beispiele ist das Chlorophyll, das in den Lichtsammelkomplexen grüner Pflanzen die Energie für die Photosynthese-Reaktion bereitstellt^[1]. Für diesen Prozess sind die optischen Eigenschaften der Moleküle, welche maßgeblich durch die elektronischen Eigenschaften des aromatischen Liganden, aber auch durch die spezifische Elektronenkonfiguration des Metallions im Zentrum bestimmt werden, von entscheidender Bedeutung. Im Chlorophyll ist dieses zentrale Metall ein Magnesiumion (Mg^{2+}). Seine Struktur wurde erstmals von Fischer und Wenderoth beschrieben^[2]. In grünen Pflanzen und Cyanobakterien bilden mehrere Chlorophylleinheiten zusammen mit anderen Molekülen die Lichtsammelkomplexe, die die Energie für die Photosynthese-Reaktion bereitstellen. Man unterscheidet hierbei zwei unterschiedliche Systeme, welche als Photosystem I^[3] und Photosystem II^[4] bezeichnet werden. Ein elementarer Reaktionsschritt in diesen Komplexen ist hierbei, die Übertragung eines Elektrons, wodurch die eigentliche Photosynthese-Reaktion initiiert wird. Diese Übertragung erfolgt über ein photosynthetisches Reaktionszentrum^[5]. Am besten charakterisiert ist dieses Zentrum für Purpurbakterien. Hier konnten Deisenhofer *et al.* die Kristallstruktur des Protein-Komplexes des Reaktionszentrums von *Rhodospseudomonas viridis* bestimmen^{[6],[7]}. Der Elektronendonator in diesem Reaktionszentrum ist hierbei ein Bakteriochlorophyll-Dimer^[6]^[8], welches durch die Anordnung seiner monomeren Einheiten über besondere elektronische Eigenschaften verfügt. Dieses Dimer wird auch als „*special-pair*“ bezeichnet. Die elektronischen Eigenschaften des „*special-pair*“ unterscheiden sich von denen eines entsprechenden Monomers. Dies wird unter anderem durch exzitonische Kopplung der beiden Chlorophylleinheiten erklärt^{[9],[10]}. Analoge Effekte sind auch bei Tetraphenyl-Metalloporphyrinen in Lösung bekannt, welche durch Selbstorganisation dimere Einheiten bilden^{[11],[12]}. In diesem Zusammenhang wurden spezifische Strukturen dieser Aggregate gefunden^{[13],[14],[15]} und eine Änderung in den optischen Spektren im Vergleich zu den monomeren Metalloporphyrinen nachgewiesen^{[12],[16],[17]}. Eine Untersuchung solcher Aggregate in der kondensierten Phase gestaltet sich jedoch schwierig. Mit dem Transfer des Experiments in eine Ionenfalle, kann unter kontrollierten Bedingungen im Ultrahochvakuum eine Untersuchung dieser Systeme vorgenommen werden. Hierbei wird durch die Kopplung eines FT-ICR-Massenspektrometers mit einem durchstimmbaren Lasersystem sowohl die Bestimmung der genauen Anzahl der Einheiten in den Aggregaten über ihr Masse-zu-Ladungs-Verhältnis als auch die Untersuchung ihrer optischen Eigenschaften mittels Laserspektroskopie möglich. Ein zusätzlicher Vorteil der Gasphase gegenüber Messungen in kondensierter Phase ist die direkte Vergleichbarkeit mit

theoretischen Rechnungen, welche im Normalfall ebenfalls nur das isolierte Molekül berücksichtigen.

Hauptziel dieser Arbeit war es die optischen Eigenschaften verschiedener Metalloporphyrine zu untersuchen. Dabei lag der Fokus zunächst auf der Aufnahme von Gasphasenspektren der monomeren Systeme. Hier wurde durch Variation des zentralen Metallions, der Gesamtladung und des Gegenions die Änderung der optischen Spektren als Folge dieser Effekte untersucht. Diese Ergebnisse bilden die Basis für das Verständnis von Spektren dimerer Metalloporphyrin-Einheiten. Im nächsten Schritt erfolgte dann die Untersuchung dieser mit dem Ziel über die spektrale Information der Spektren Rückschlüsse auf die elektronischen Eigenschaften der Systeme zu ziehen und auf diese Weise Modelle wie exzitonische Kopplung zu bestätigen und eine Analogie zu den besonderen Eigenschaften des „*special-pair*“ zu ziehen. Hierbei wurden zwei Dimere mit unterschiedlicher Gesamtladung spektroskopisch untersucht. Die Struktur dieser beiden Dimere war schon im Vorfeld sowohl experimentell als auch durch theoretische Strukturberechnungen bestimmt worden, sodass aus eventuell vorhandenen spektralen Verschiebungen ein Bezug zur Anordnung der Porphyrin-Einheiten gezogen werden kann. Auch hier wurden die Spektren der Dimere mit unterschiedlichen Zentralionen aufgenommen. Zusätzlich wurden Dimere untersucht, welche aus zwei unterschiedlichen Metalloporphyrin-Einheiten aufgebaut sind. Eine vergleichbare Untersuchung in Lösung ist nur mit speziell synthetisierten Molekülen^[18] möglich.

Zusätzlich zur Gasphasenspektroskopie wurden Experimente zur Strukturbestimmung von Metalloporphyrinen in der Gasphase durchgeführt. Diese Information ist für die Interpretation der Eigenschaften dieser Moleküle essentiell. Eine Technik zur Strukturaufklärung von Molekülen in der Gasphase ist die Ionenmobilitätsspektroskopie. Hierbei werden Ionen durch Wechselwirkung mit einem elektrischen Feld durch eine Driftzelle geleitet, die mit einem bestimmten Partialdruck eines Stoßgases gefüllt ist. Durch die Anzahl der Stöße mit diesem Gas kann der spezifische Querschnitt des Ions bestimmt werden. Dieser führt durch den Vergleich mit theoretisch berechneten Strukturen zum Strukturmotiv der untersuchten Spezies. In dieser Arbeit wurde eine spezielle Methode zur Ionenmobilitätsspektroskopie, die *traveling-wave-ion-mobility*-Spektroskopie (TWIMS), in Kombination mit semiempirischen Rechnungen verwendet, um die Stoßquerschnitte von Metalloporphyrin-Trimeren zu bestimmen.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Photodissoziationsspektroskopie

In der klassischen Absorptionsspektroskopie in kondensierter Phase wird die Extinktion der Probe durch das Verhältnis der Intensität des eingestrahnten Lichts I_0 zur Intensität des beim durchdringen der Probe abgeschwächten Lichts I bestimmt. Dieser Zusammenhang wird durch das Lambert-Beer'sche-Gesetz beschrieben (Formel 2.1). Hierbei ist ϵ_λ der molare (dekadische) Absorptionskoeffizient, c die Konzentration der Probe und d die Weglänge des Lichtstrahls durch die Probe.

$$E_\lambda = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \epsilon_\lambda \times c \times d \quad (2.1)$$

Im Gegensatz zur Absorptionsspektroskopie in kondensierter Phase reicht für vergleichbare spektroskopische Experimente in der Gasphase die Teilchendichte nicht aus, um eine effektive Absorption der Probenmoleküle bzw. eine Extinktion des Lichtstrahls nach dem Lambert-Beer'schen-Gesetz zu detektieren^[19]. Da jedoch die Gasphase vor allem im Hinblick auf die Untersuchung struktureller Eigenschaften und der guten Vergleichbarkeit mit theoretischen Rechnungen für die Grundlagenforschung von besonderer Bedeutung ist, behilft man sich mit einer alternativen Methode. In der Photodissoziationsspektroskopie wird nicht die Abschwächung des Lichtstrahls beim Durchgang durch die Probe im Vergleich zu einer Referenz gemessen, sondern die durch Ein- oder Mehrphotonenabsorption induzierte Dissoziation des Analytmoleküls. Die Intensität des Analytmoleküls (Mutter-Ion, engl. *parent ion*) nach Photonenanregung oder die der entstehenden Photofragmente werden als Funktion der Wellenlänge des eingestrahnten Lichts in einem Massenspektrometer detektiert. Die generierten Daten einer solchen Messung bestehen aus mehreren Massenspektren, aus denen durch Integration über die Signale des Mutter-Ions und der Photofragmente ein Einbruch bzw. Anstieg der Intensitäten der jeweiligen Spezies im Resonanzfall detektiert werden kann. Diese Änderung der Signalintensitäten als Funktion der Wellenlänge des eingestrahnten Lichts führt zum Photodissoziationsspektrum.

Eines der ersten Experimente zur Photodissoziationsspektroskopie wurde bereits 1962 von Dehmelt zur Untersuchung von H_2^+ -Ionen durchgeführt^[20]. Dunbar untersuchte die Photodissoziation von CH_3Cl^+ und N_2O^+ und konnte die Photodissoziationsquerschnitte beider Moleküle bestimmen^[21]. Ein großer Schritt in der Etablierung dieser Methode für die chemischen Forschung wurde mit der Entwicklung des ersten FT-ICR-

Massenspektrometers von Marshall realisiert^{[22],[23]}, wodurch die stabile Speicherung der entstehenden Photofragmente in Kombination mit einem hochauflösenden Nachweis möglich wurde. Seither hat sich die Verwendung von FT-ICR-Massenspektrometern zur Untersuchung der Photofragmentierung von gespeicherten Ionen bewährt^{[24],[25]}. Ein weiterer Meilenstein in der Strukturuntersuchung gespeicherter Ionen in der Gasphase geht auf die Entwicklung Freier-Elektronen-Laser^[26] zurück, mit deren Hilfe es Oomens *et. al.* gelang über Multiphotonenabsorption im Infrarotbereich Photodissoziationsspektren polyaromatischer Kohlenwasserstoffe aufzunehmen^[27]. Diese als *infrared multi photon dissociation* (IRMPD) bezeichnete Technik stellt heute eine der wichtigsten Gasphasenmethoden zur Strukturaufklärung komplexer Moleküle dar^{[28],[29],[30]}. 2005 wurde diese Technik durch die Kombination eines FT-ICR-Massenspektrometers mit dem Freien-Elektronen-Laser erweitert^[31].

2.1.1 Grundlagen der Photodissoziation

Auch für Photodissoziationprozesse bildet das Lambert-Beer'sche-Absorptions-Gesetz die Grundlage. Im Falle eines Dissoziationsprozesses wird die Änderung der Teilchenzahl N nach Bestrahlung und Absorption eines oder mehrerer Photonen in Abhängigkeit des Photonenflusses ϕ und der Bestrahlungsdauer t ausgedrückt als:

$$\frac{dN}{dt} = -N(t)\sigma\phi t \quad (2.2)$$

Integration liefert die allgemeine Form des Lambert-Beer'schen-Gesetzes. Hierbei stellt die Größe $F = \phi t$ den Photonenfluss (engl. *fluence*) und N_0 die Gesamtteilchenzahl vor Lichtinteraktion dar.

$$\frac{N}{N_0} = \exp(-\sigma F) \quad (2.3)$$

Im Falle der Photodissoziationsspektroskopie von Ionen in einer Ionenfalle ergibt sich für die räumliche Orientierung des Laserstrahls relativ zur Ionenwolke häufig keine perfekte Überlappung^[32]. Daraus resultiert, dass nicht alle gespeicherten Ionen vom Laserpuls angeregt werden. Um dies zu berücksichtigen, wird das Lambert-Beer-Gesetz zusätzlich um den dimensionslosen Faktor α erweitert, welcher die prozentuale Überlappung des Laserstrahls mit der Ionenwolke repräsentiert. Daraus ergibt sich für Gleichung (2.3) im Falle eines Einphotonenprozesses:

$$\frac{N}{N_0} = 1 - \alpha + \alpha \exp(-\sigma F) \quad (2.4)$$

Und für einen Zweiphotonenprozess unter der Annahme, dass das erste und das zweite Photon den gleichen Absorptionsquerschnitt besitzen:

$$\frac{N}{N_0} = 1 - \alpha + \alpha(1 + \sigma F)\exp(-\sigma F) \quad (2.5)$$

Für eine detailliertere Betrachtung der Ausführungen aus diesem Abschnitt und der Herleitung von Gleichung (2.4) und (2.5) wird an dieser Stelle auf andere Arbeiten verwiesen^{[32] [33] [34]}.

Bei Auftreten mehrerer verschiedener Fragmente ist es im Prinzip denkbar, dass sowohl Ein- als auch Zweiphotonenprozesse für verschiedene Fragmente des gleichen Mutter-Ions vorliegen. Dies kann durch Einführen eines zusätzlichen Parameters, der den Anteil an Ein- bzw. Zweiphotonenprozessen bei der Dissoziation darstellt, berücksichtigt werden.

$$\frac{N}{N_0} = 1 - \alpha + \alpha(1 + (1 - \gamma)\sigma F)\exp(-\sigma F) \quad (2.6)$$

Der Parameter γ entspricht hierbei dem Anteil des jeweiligen Prozesses, wobei für den Grenzfall mit $\gamma = 1$ Gleichung (2.6) zu Gleichung (2.4) wird, also einen Einphotonenprozess beschreibt. Für $\gamma = 0$ hingegen entspricht Gleichung (2.6) einem Zweiphotonenprozess (Gleichung 2.5)^[33]. Gleichung (2.4) und (2.5) dienen der Beschreibung der Abnahme der Intensität eines Mutter-Ions nach Photonenanregung. Eine Zunahme der Intensitäten der entstehenden Photofragmente wird durch sie jedoch nicht wiedergegeben. Da jedoch in der vorliegenden Arbeit vordergründig die unterschiedlichen Fragmentkanäle der Analytionen in Bezug auf ihre Leistungsabhängigkeiten untersucht wurden, wird an dieser Stelle eine kurze Herleitung der zur Anpassung dieser Prozesse verwendeten Funktionen skizziert. Die ausführliche Herleitung des Problems wurde bereits in der Literatur beschrieben^[32] und die resultierenden Gleichungen für die Untersuchung der Fragmentkanäle nach Photodissoziation von IrBr_6^{2-} verwendet^{[33],[35]}. Ausgehend von Gleichung (2.2) und der Annahme, dass sich vor Photonenanregung alle Ionen im elektronischen Grundzustand befinden, ergibt sich:

$$N(t) = N_0 \exp(-\sigma Ft) \quad (2.7)$$

Hierbei ist $N(t)$ wiederum die Teilchenzahl zum Zeitpunkt t und N_0 die Gesamtzahl der Teilchen zum Zeitpunkt $t = 0$. Somit gilt für die Anzahl an Mutter-Ionen, die mindestens ein Photon absorbiert haben (N_1):

$$N_1(t) = N_0(1 - \exp(-\sigma Ft)) \quad (2.8)$$

Daraus ergibt sich für Einphotonenfragmentierung unter Berücksichtigung des Überlappungsgrades α des Laserstrahls mit der Ionenwolke:

$$\frac{N_1}{N_0} = \alpha(1 - \exp(-\sigma F)) \quad (2.9)$$

Sind mehr als ein Photon zur Dissoziation in diesen Kanal nötig, so muss folgende Differentialgleichung berücksichtigt werden:

$$\frac{dN_2}{dt} = (I_1 - I_2)\sigma F = (I_0(1 - \exp(-\sigma Ft)) - I_2)\sigma F \quad (2.10)$$

N_2 steht für die Anzahl an Teilchen die mindestens zwei Photonen absorbiert haben. Unter der Annahme $N_2(t=0) = 0$ ergibt sich nach Lösen von Gleichung (2.10) und Einführen des Überlappungsgrades α :

$$\frac{N_2}{N_0} = \alpha(1 - (1 + \sigma F) \exp(-\sigma F)) \quad (2.11)$$

Dies entspricht der verwendeten Anpassungsfunktion für Photofragmente nach Zweiphotonenabsorption.

Das Schema der aus resonanter Anregung folgenden Dissoziation lässt sich in drei verschiedene Mechanismen unterteilen, welche abhängig von der Form des Potentials des angeregten Zustands beobachtet werden können^[36].

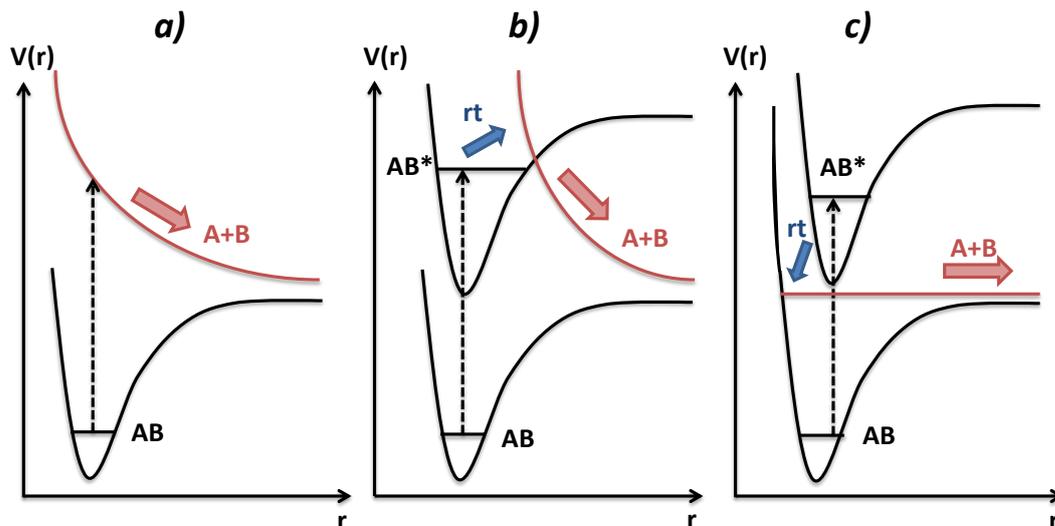


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der verschiedenen elektronischen Photodissoziationsprozesse. In a) ist die direkte Photodissoziation zu sehen. Hier geht das Molekül AB nach Anregung direkt in einen dissoziativen Zustand über. In b) ist die indirekte Photodissoziation durch elektronische Prädissoziation dargestellt. Und in c) der Mechanismus des unimolekularen Zerfalls. Der blaue Pfeil stellt hierbei einen strahlungslosen Übergang (engl. radiationless transition) dar. Darstellungen in Anlehnung an^{[33],[36]}.

Wird in einen repulsiven Zustand angeregt, so zerfällt das Ausgangsmolekül auf einer Zeitskala unterhalb einer Schwingungsperiode^[36]. Dieser Vorgang wird als direkte Photodissoziation bezeichnet (Abb. 2.1a). Im Falle eines metastabilen angeregten Zustands unterscheidet man zwei unterschiedliche Mechanismen. Bei der elektronischen Prädissoziation (Abb. 2.1b) erfolgt ein strahlungsloser Übergang (radiationless transition (rt)) in einen die Potentialbarriere überlappenden repulsiven Zustand, aus diesem die Spezies dann dissoziiert. Basiert die Dissoziation auf einem strahlungslosen Übergang in einen Schwingungszustand des elektronischen Grundzustands, welcher energetisch über der Dissoziationsschwelle des Moleküls liegt, spricht man von einem unimolekularen Zerfall (Abb.2.1c). In beiden Fällen überdauert das angeregte Molekül mehrere Schwingungsperioden, bevor ein Zerfall eintritt^[36].

Im Falle mehrfach negativ geladener Spezies, wie sie in Form metastabiler Multianionen in der Gasphase vorliegen können^[37], muss zusätzlich ein weiterer Prozess in Betracht gezogen werden.

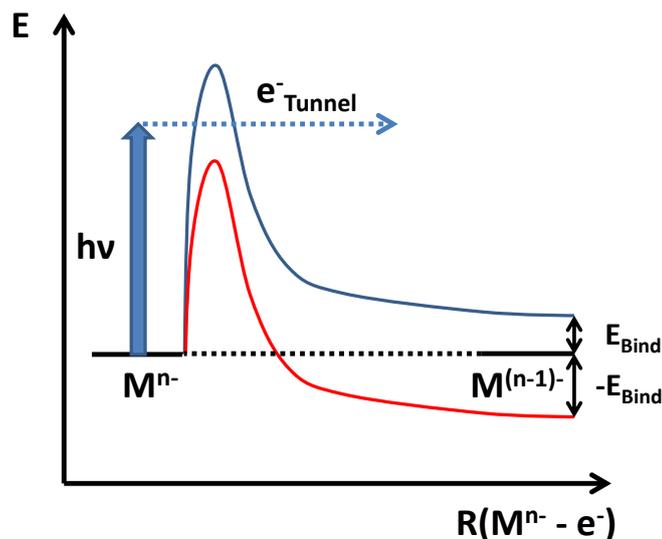


Abb. 2.2: Schematische Darstellung des Prozesses des Elektronenverlusts aus einem Multianion. Die Form des Potentials der repulsiven Coulomb-Barriere des angeregten Zustands erlaubt den Verlust eines Elektrons aus dem Multianion durch einen Tunnelprozess. Die blaue Kurve zeigt das Potential eines stabilen Multianions. Die rote Kurve zeigt ein metastabiles Multianion mit negativer Bindungsenergie des Elektrons. Abbildung in Anlehnung an^[38] und^[39].

In derart hochgeladenen Spezies muss in Bezug auf das Herauslösen eines Elektrons aus dem System zusätzlich zur anziehenden Kern-Elektron-Wechselwirkung noch die abstoßende Wirkung der negativen Ladungen berücksichtigt werden^{[38],[40]}. Diese zusätzliche Wechselwirkung lässt sich über die in solchen Molekülen vorhandene *Repulsive Coulomb Barriere* erklären^[41], welche durch Kombination der Bindungsenergie des Elektrons und der Coulombrepulsion der Ladungsträger im Molekül gebildet wird. Die Barriere stabilisiert ein im Molekül gebundenes Elektron und sorgt so dafür, dass auch

metastabile Moleküle mit formal negativer Bindungsenergie in Bezug auf das Herauslösen eines Elektrons stabil in der Gasphase gespeichert und nachgewiesen werden können^[42]. Der Verlust des Elektrons kann nun sowohl durch Überwinden dieser Potentialbarriere als auch durch Tunnelprozesse^{[38],[43]} erfolgen. Für die den in dieser Arbeit untersuchten Porphyrinen ähnlichen Phthalocyanin-Multianionen konnten solche Tunnelprozesse in der Gasphase bereits sowohl experimentell als auch theoretisch nachgewiesen werden^[44].

2.1.2 Grundlagen der action-Spektroskopie

Es existieren prinzipiell zwei Möglichkeiten, um aus den Photofragmenten im Massenspektrum ein Dissoziationsspektrum zu erhalten. Die Erste besteht in der Detektion der Intensität des Mutter-Ions nach Laseranregung und dem Vergleich dieser mit einer Referenzmessung ohne Laser. Die erhaltenen Intensitäten können gegeneinander normiert werden, um einen Wert I/I_0 zu erhalten, der analog zur Extinktion im Lambert-Beer'schen-Gesetz ist. Diese Variante wird auch als *depletion*-Messung bezeichnet (Formel 2.12) und stellt für alle Massenanalytoren, die nicht nach dem Prinzip der Ionenfalle arbeiten, die einzige Möglichkeit dar, Photodissoziationsspektroskopie zu betreiben. Hierbei steht der Ausdruck I/I_0 für den Ionenfluss, welcher analog zum Photonenfluss im Lambert-Beer'schen-Gesetz gesehen werden kann.

$$I_{rel}^{depletion} = \frac{I}{I_0} = -\ln\left(\frac{I_{parent}^{sig}}{I_{parent}^{ref}}\right) \quad (2.12)$$

Für den in dieser Arbeit verwendeten Aufbau ergibt sich zusätzlich die Möglichkeit, die Normierung auf Basis der Intensitäten der entstehenden Photofragmente durchzuführen. Diese Methode wird auch als *action*-Spektroskopie bezeichnet. Die Normierung erfolgt nach Formel 2.13.

$$I_{rel}^{action} = \frac{I}{I_0} = \frac{\sum I_{fragment}^{sig}}{I_{parent}^{sig} + \sum I_{fragment}^{sig}} \quad (2.13)$$

Man nutzt hierbei, dass, sofern kein systematischer Verlust der Moleküle aus der Speicherung in der ICR-Zelle ohne Lichteinstrahlung erfolgt, die Summe der Intensitäten des Mutter-Ions nach Laseranregung und aller entstehenden Photofragmente wieder der Ausgangsintensität I_0 ohne Lasereinstrahlung entspricht.

2.2 Ionenmobilitätsmassenspektrometrie

Eine Schwäche der konventionellen Massenspektrometrie liegt darin, dass Strukturisomere, also Verbindungen gleicher Summenformel, aber unterschiedlicher Struktur, nicht getrennt nachgewiesen werden können, sondern als ein gleiches Signal im Massenspektrum detektiert werden. Eine Möglichkeit, in der Gasphase dennoch zwischen solchen Verbindungen zu unterscheiden, bietet die Ionenmobilitätsmassenspektrometrie^[45]^[46]. Das grundlegende Prinzip der Ionenmobilitätsspektroskopie (IMS) in der Gasphase besteht darin, ein ionisiertes Analyt ion mithilfe eines elektrischen Feldes durch eine Driftzelle zu beschleunigen, welche mit einem definierten Partialdruck eines neutralen, nicht reaktiven Stoßgases gefüllt ist. Abhängig von der Größe seines Querschnitts erfährt das Ion eine bestimmte Anzahl an Kollisionen mit dem Stoßgas auf seinem Weg durch die Driftzelle. Dadurch verliert es einen Teil seiner kinetischen Energie und wird langsamer. Je größer der Querschnitt, desto länger braucht das Ion, um den Weg temporär durch die Driftzelle zurückzulegen. Auf diese Weise kommt es zur Auftrennung der unterschiedlichen Ionen nach ihrem Stoßquerschnitt und eine Trennung isomerer Verbindungen wird ermöglicht^[47]. Dies ebnete den Weg für zahlreiche analytische Anwendungen. Clemmer *et al.* zeigten, dass es mit Ionenmobilitätsspektroskopie möglich ist, Proteinkonformationen des Cytochrom c in der Gasphase zu trennen und nachzuweisen^[48]. Clowers *et al.* gelang die Trennung isomerer Di- und Trisaccharide mittels IMS^[49] und Dwivedi *et al.* führten mithilfe chiraler Stoßgase die Trennung von Racematen durch^[50]. Dieser Entwicklung folgend entstanden über die letzten Jahre verschiedene Varianten der klassischen Driftzelle, von denen die Traveling wave Ionenmobilität (TWIMS)^[51] die in dieser Arbeit verwendete Methode darstellt.

2.2.1 Grundlagen

Die klassische Driftzelle zur Messung der Ionenmobilität basiert auf dem zuvor skizzierten Prinzip. Die Ionen werden durch ein elektrisches Feld beschleunigt und erfahren eine spezifische Anzahl an Stößen mit einem Stoßgas (meist Helium), wodurch sie temporär abgebremst werden und die Zeit zum Passieren der Driftzelle verlängert wird. Sind die sogenannten Niedrigfeldbedingungen (engl. *low-field conditions*) erfüllt, ist die Geschwindigkeit der Ionen direkt proportional zur Stärke des elektrischen Feldes.

$$\vec{v} = K\vec{E} \quad (2.14)$$

Die Proportionalitätskonstante K ist hierbei verknüpft mit dem Stoßquerschnitt (Ω) des Ions.

$$K = \left(\frac{3q}{16N}\right) \left(\frac{2\pi}{kT}\right)^{1/2} \left(\frac{m+M}{nM}\right)^{1/2} \left(\frac{1}{\Omega}\right) \quad (2.15)$$

Hierbei ist q die Ladung des Ions, N die Teilchendichte des Stoßgases, k die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur, m die Masse des Stoßgases und M die Masse des Analytens. Für eine detaillierte Herleitung von Gleichung 2.15 und die zugrunde liegenden Theorien sei auf die entsprechende Literatur verwiesen^[52].

2.2.2 Traveling-Wave-Ionen-Mobilitätsspektroskopie

Eine Weiterentwicklung der klassischen Driftzelle ist die Traveling-Wave-Ionen-Mobilitätsspektroskopie (TWIMS)^{[51],[53]}. Hierbei verwendet man eine Ringelektronenanordnung zur Ionenführung. Über die Ringelektronen wird ein wellenförmiges Potential generiert, welches die Ionen vor sich herschiebt^[51]. Die Ionen „surfen“ auf der Potentialwelle durch die Ionenführung. Durch einen Partialdruck eines Stoßgases werden sie hierbei abgebremst und es besteht die Möglichkeit, dass Ionen nach mehreren Stößen die Potentialwelle überwinden und zurück auf die nachfolgende Wellenfront fallen. Dies geschieht umso wahrscheinlicher, je öfter die entsprechenden Ionen Kollisionen mit dem Stoßgas eingehen. Für Ionen mit kleinem Stoßquerschnitt ist dies weniger wahrscheinlich. Sie kommen also schneller durch den Bereich der Ringelektrodenführung als solche mit großem Stoßquerschnitt. Dadurch wird eine Trennung nach dem Stoßquerschnitt der Ionen möglich^[54].

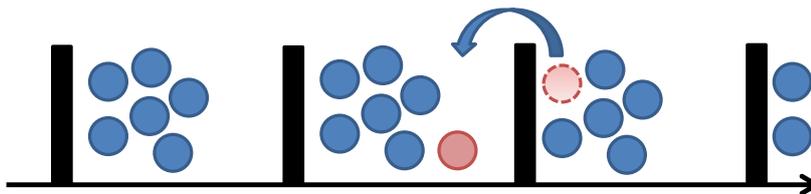


Abb. 2.3: Darstellung des Wellenpotentials in einer Ringelektroden Ionenführung zur TWIMS. Die schwarzen Balken repräsentieren die Wellenpotentiale, welche die Ionen (blaue Kugeln) vor sich her schieben. Wird ein Ion durch Stöße mit dem Gas in der Zelle zu hinreichend hohen Energien angeregt, kann es die Potentialbarriere überwinden (rote Kugel.)

Der Vorteil der Methode sind die hohen Transmissions- und Repetitionsraten der Ionen^[54]. Ein Nachteil ist, dass mit der TWIMS nicht mehr direkt aus der Stärke des elektrischen Feldes auf die Geschwindigkeit der Ionen und damit auf deren Stoßquerschnitt geschlossen werden kann. Dies erfordert eine Bestimmung des Stoßquerschnitts des Analytens über eine Eichung gegen die Ankunftszeiten bekannter Substanzen^[55]. Das spezielle Vorgehen für die in dieser Arbeit verwendeten Multianionen wird im entsprechenden Kapitel detaillierter erläutert.

3 Experimenteller Aufbau

3.1 FT-ICR-Massenspektrometer

Seit den 1950er Jahren hat sich die Massenspektrometrie zu einer analytischen Standardmethode zahlreicher naturwissenschaftlicher Fachrichtungen entwickelt. Ihr Anwendungsgebiet erstreckt sich inzwischen weit über den ursprünglichen Einsatz in der physikalisch-chemischen Grundlagenforschung hinaus und fand unter anderem Einzug in Biochemie^{[56],[57],[58]}, Polymerchemie^{[59],[60]}, Pharmazie und Medizin^{[61],[62],[63]}. Grundlegendes Ziel der Massenspektrometrie aller Fachrichtungen ist hierbei die Identifizierung des Analyten anhand der Masse seiner einzelnen atomaren Bestandteile und molekularer Fragmente. Für diesen Nachweis muss die zu untersuchende Substanz zunächst ionisiert und in die Gasphase überführt werden, bevor der eigentliche Nachweis erfolgen kann. Hierfür existieren zahlreiche Varianten von Ionenquellen, von denen sich in den letzten Jahren die sanften Ionisierungsmethoden wie die *matrix assisted laser desorption ionisation* (MALDI)^{[64],[65]} und die *electrospray ionisation* (ESI)^[66] als Standardmethoden etabliert haben. Auch für den Ionennachweis, der letztendlich zum Massenspektrum führt, stehen mehrere unterschiedliche Massenanalytoren zur Verfügung. Die ersten Massenspektrometer waren einfache Sektorfeldgeräte, die durch elektromagnetische Felder die unterschiedlichen Ionen auf zu ihrer Masse proportionale Trajektorien zwingen konnten, um sie auf diese Weise nach ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis (m/z) zu trennen. Das erste funktionsfähige Massenspektrometer von Francis William Aston arbeitete nach diesem Prinzip. Aston konnte damit die Isotope verschiedener Elemente nachweisen^[67], wofür ihm 1922 der Nobelpreis für Chemie verliehen wurde^[68]. Heute werden die Sektorfeldgeräte eher selten verwendet und wurden beispielsweise durch Flugzeitmassenspektrometer (engl. *time-of-flight* (TOF)), welche einen großen Massenbereich messen können, ersetzt. Das erste Flugzeitmassenspektrometer wurde 1946 von W. E. Stephens entwickelt^[69] und nutzt aus, dass Ionen beim Durchfliegen eines gasfreien Rohres, bei gleicher Startbeschleunigung durch ein elektrisches Feld, unterschiedliche Ankunftszeiten besitzen, welche proportional zu ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis sind. Eine andere Klasse von Analytoren, die sogenannten Ionenfallen, ermöglichen eine Speicherung der Ionen sowie über einen nicht-destruktiven Nachweis die Möglichkeit für MS/MS-Experimente, wie beispielsweise die Isolation bestimmter Ionen vor dem eigentlichen Nachweis^[70]. Ein Vertreter dieser Spezies ist das in dieser Arbeit verwendete Fourier-Transform-Ionen-Zyctron-Resonanz-Massenspektrometer (FT-ICR). FT-ICR-Spektrometer bilden die Geräteklasse mit der höchsten Auflösung aller Analytoren^[71]. Pionier auf diesem Gebiet war Hans Dehmelt, welchem 1987 in Anlehnung an Arbeiten von Frans Michel Penning^[72] die Speicherung

von Elektronen und Positronen und die Bestimmung ihrer g-Faktoren gelang^[73]. Für die Speicherung geladener Teilchen wurde Dehmelt schließlich zusammen mit Wolfgang Paul 1989 der Nobelpreis für Physik verliehen^[74]. Ihr entscheidender Vorteil liegt jedoch nicht ausschließlich im hohen Auflösungsvermögen, sondern im bereits angesprochenen, nicht-destruktiven Nachweis des Ionensignals, was eine Kopplung mit Spektroskopie-Methoden oder die Durchführung von Ionen-Molekül-Reaktionen *in situ* ermöglicht. Dies wird in der vorliegenden Arbeit maßgeblich genutzt, um spektroskopische Informationen unter isolierten Bedingungen im Ultrahochvakuum über die gespeicherten Moleküle zu gewinnen.

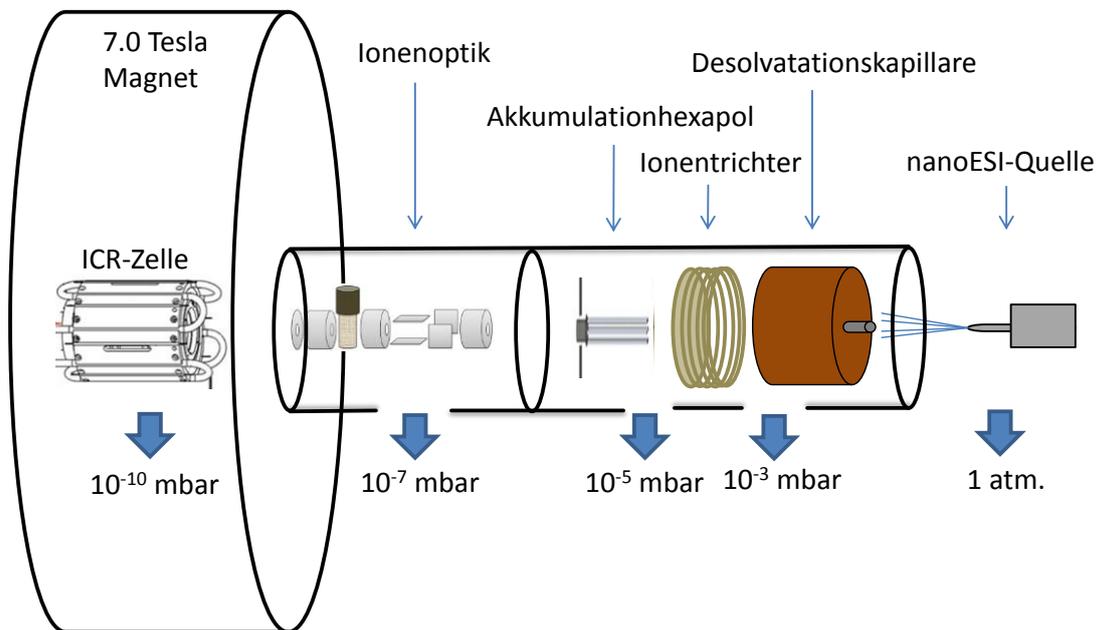


Abb.3.1: Schematische Darstellung des Bruker APEX II FT-ICR-Massenspektrometers mit wichtigen Bauteilen der Ionenführung und der ICR-Zelle im Innern des 7.0 Tesla supraleitenden Magneten. Die einzelnen Pumpstufen und ihr jeweiliger Druckbereich sind durch blaue Pfeile gekennzeichnet.

Das hierfür verwendete Massenspektrometer ist ein BioAPEX II FT-ICR der Firma Bruker (Bruker-Daltonics, Billerica, MA, USA), welches für spektroskopische Messungen in der Gasphase mit zwei OPO-Lasersystemen gekoppelt wurde. Sowohl die Kopplung als auch bestimmte Teile und Komponenten dieses Aufbaus wurden im Laufe der Jahre in dieser Arbeitsgruppe entwickelt und in das kommerzielle Spektrometer implementiert. Deshalb sollen zunächst einige theoretische und experimentelle Grundlagen erläutert werden, um den Einstieg in diese komplexe Analysemethode zu erleichtern. Der vorliegende experimentelle Aufbau wurde bereits in anderen Dissertationen dieses Arbeitskreises beschrieben^{[40] [75] [76]}, an diesen sich die folgenden Beschreibungen in Teilen orientieren.

3.1.1 Vakuumsystem

Um einen Messbetrieb unter Ultrahochvakuum-Bedingungen zu gewährleisten und so eine effektive Speicherung und Detektion der Ionen in der ICR-Zelle zu erreichen, ist das Bruker APEX II Spektrometer in vier Pumpstufen unterteilt, die eine sukzessive Reduzierung des Druckes von Normaldruck auf $\sim 1 \times 10^{-10}$ mbar ermöglichen. Die erste Pumpstufe schließt an die Desolvatationskapillare an. An deren Eingangsöffnung erfolgt der Übergang von der unter Normaldruck betriebenen nano-ESI Ionenquelle in das Innere des Massenspektrometers. Der hierfür nötige Druckgradient wird mit Hilfe einer Wälzkolbenpumpe (BOC Edwards, EH 250, 70l/s) mit vorgeschalteter Drehschieberpumpe (BOC Edwards, E2M30, 30m³/h), welche den Druck auf 1×10^{-2} mbar reduzieren, erreicht. In der anschließenden zweiten Pumpstufe, welche im Bereich des Ionentrichters und des Akkumulationshexapols lokalisiert ist, wird der Druck durch eine Turbomolekularpumpe (BOC-Edwards EXT-255H, 250l/s) und ihrer zugehörigen Vorpumpe (Oerlikon Leybold vacuum, Trivac NT25, 25 m³/h) auf 4×10^{-5} mbar gebracht. Im Bereich der Ionentransferoptiken bis zum Sperrventil des Ultrahochvakuums wird durch eine weitere Kombination aus einer Turbomolekularpumpe (Varian, V-550, 550 l/s) und einer Drehschiebervorpumpe (BOC-Edwards, E2M18, 17 m³/h) der Druck auf 8×10^{-7} mbar erniedrigt. Nach dem Sperrventil erfolgt in der finalen Pumpstufe die Reduzierung des Drucks im Inneren der ICR-Zelle auf $\sim 1 \times 10^{-10}$ mbar. Hierfür wurden zwei Turbomolekularpumpen (Pfeiffer, TPU 521, 500l/s und BOC-Edwards, EXT-70Hi, 70l/s) gekoppelt und von einer zweistufigen Drehschieberpumpe (Oerlikon Leybold vacuum, Trivac NT16, 16 m³/h) vorgepumpt. Die angeführten Druckangaben für das UHV beziehen sich auf den Basisdruck der Apparatur. Im Betriebsmodus mit geöffnetem Sperrventil und direkter Verbindung der Pumpstufen drei und vier erhöht sich der Druck auf $\sim 3 \times 10^{-10}$ mbar.

3.1.2 Ionenerzeugung

Der erste Schritt in der Charakterisierung von Analytmolekülen in einem Massenspektrometer besteht aus ihrer Überführung von der kondensierten Phase in die Gasphase. Zusätzlich besteht eine wichtige Voraussetzung für die Detektion darin, dass ausschließlich Ionen von einem Massenspektrometer detektiert werden können. Dies setzt voraus, dass die zu untersuchende Probe als isoliertes Anion oder Kation vorliegt, welches frei von Lösungsmitteln oder anderen Neutralteilchen ist. Ursprünglich wurde die Probe zur Überführung in die Gasphase thermisch verdampft und per Stoß mit einem Elektronenstrahl ionisiert. Diese vergleichsweise energiereiche Methode führte jedoch, vor allem bei empfindlicheren organischen Molekülen häufig zur Fragmentierung des Analyten, wodurch eine massenspektrometrische Untersuchung der Ausgangssubstanz unter Umständen erschwert werden kann. Ein Durchbruch gelang erst mit den sogenannten

sanften Ionisierungsmethoden, von denen sich insbesondere die *electrospray ionisation* (ESI)^[66] neben der *matrix assisted laser desorption ionisation* (MALDI)^[64] als Standardmethode etabliert haben. Die in dieser Arbeit hauptsächlich verwendete nano-ESI-Quelle stellte eine Weiterentwicklung der herkömmlichen ESI dar. In diesem Abschnitt werden zunächst die allgemeinen physikalischen Grundlagen des Electrospray-Prozesses diskutiert und anschließend der Spezialfall nano-ESI genauer beleuchtet.

3.1.2.1 Elektrospray-Ionisation

Die Entwicklung der *electrospray ionisation* als Ionenquelle für die moderne Massenspektrometrie geht auf Masamichi Yamashita und John B. Fenn zurück^{[66],[77]}, wofür letzterer 2002 für die „*Entwicklung von weichen Desorption/Ionisation-Methoden zur massenspektrometrischen Analyse von biologischen Makromolekülen*“ mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet wurde^[78]. Durch die schonende Überführung der Analytione in die Gasphase und die Möglichkeit zur Bildung von mehrfach geladenen Spezies konnte mit Hilfe der *electrospray ionisation* der bisher zugängliche Massenbereich zu höheren Massen erweitert werden^[79]. Dies ermöglichte die Charakterisierung von empfindlichen Biopolymeren, wie beispielsweise Proteinen und Peptiden^{[80],[81]}.

Das Prinzip der *electrospray ionisation* beruht darauf, dass eine hochverdünnte Lösung ($\sim 10^{-3}$ mol/l) des Analyten durch eine dünne Kapillare gedrückt wird. Zwischen dieser und einer im Abstand weniger Millimeter befindlichen Gegenelektrode wird durch Anlegen von Hochspannung ein elektrisches Feld erzeugt. Dadurch kommt es zur Akkumulierung geladener Spezies im Bereich der Phasengrenzschichten, wodurch die Flüssigkeit aus der Kapillaröffnung herausgedrückt wird. Es bildet sich ein sogenannter Taylor-Konus^[82]. Nach Überschreiten eines kritischen Verhältnisses zwischen Feldstärke und Oberflächenspannung des Lösungsmittels werden einzelne Tröpfchen aus dem Taylor-Konus herausgelöst. Im nächsten Schritt verdampfen die Lösungsmittelmoleküle des Tröpfchens durch Aufnahme thermischer Umgebungsenergie bis wieder ein kritischer Wert des Verhältnisses der zurückbleibenden, geladenen Analytmoleküle und der Oberflächenspannung des Tröpfchens überschritten ist. Dieser kritische Wert wird durch das Rayleigh-Limit beschrieben^[83].

$$q_R \geq 8\pi\sqrt{\epsilon_0\gamma R^3} \quad (3.1)$$

Hier stellt q_R die Gesamtladung des Tröpfchens, γ die Oberflächenspannung, ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante und R den Radius des Tröpfchens da. Nach Überschreiten des Rayleigh-Limits kann die Oberflächenspannung die immer größer werdende Repulsion der Ladungsträger nicht mehr kompensieren und es kommt zu einer Coulomb-Explosion des Tröpfchens, wodurch die verbleibenden Analytione und Solvatmoleküle auf immer

kleinere Tröpfchen verteilt werden. Der detaillierte Ablauf des finalen Schritts, in dem es zur Bildung der isolierten Analytionen kommt, ist auch heute noch Gegenstand wissenschaftlicher Diskussionen. Über die Jahre haben sich zwei Modelle etabliert, die diesen Mechanismus unterschiedlich beurteilen. Das „*charge residue model*“^[84] postuliert eine Kaskade von Coulomb Explosionen, wie sie nach Überschreiten des Rayleigh-Limits auftreten, bis schließlich alle Solvatmoleküle verdampft sind und das freie Analytion vorliegt. Dem gegenüber steht das „*ion evaporation model*“^{[85],[86]}, dem zufolge die Bildung der freien Ionen auf einer Abspaltung des Analytions direkt aus den Tröpfchen beruht. Dies ist Folge eines immer größer werdenden elektrischen Feldes an der Tröpfchenoberfläche aufgrund der größer werdenden Ladungsdichte nach Verdampfen des Lösungsmittels. Bei hinreichend kleiner Tröpfchengröße ist diese Feldstärke so groß, dass einzelne Analytionen durch starke Coulombabstoßung aus dem Tröpfchen herausgedrückt werden.

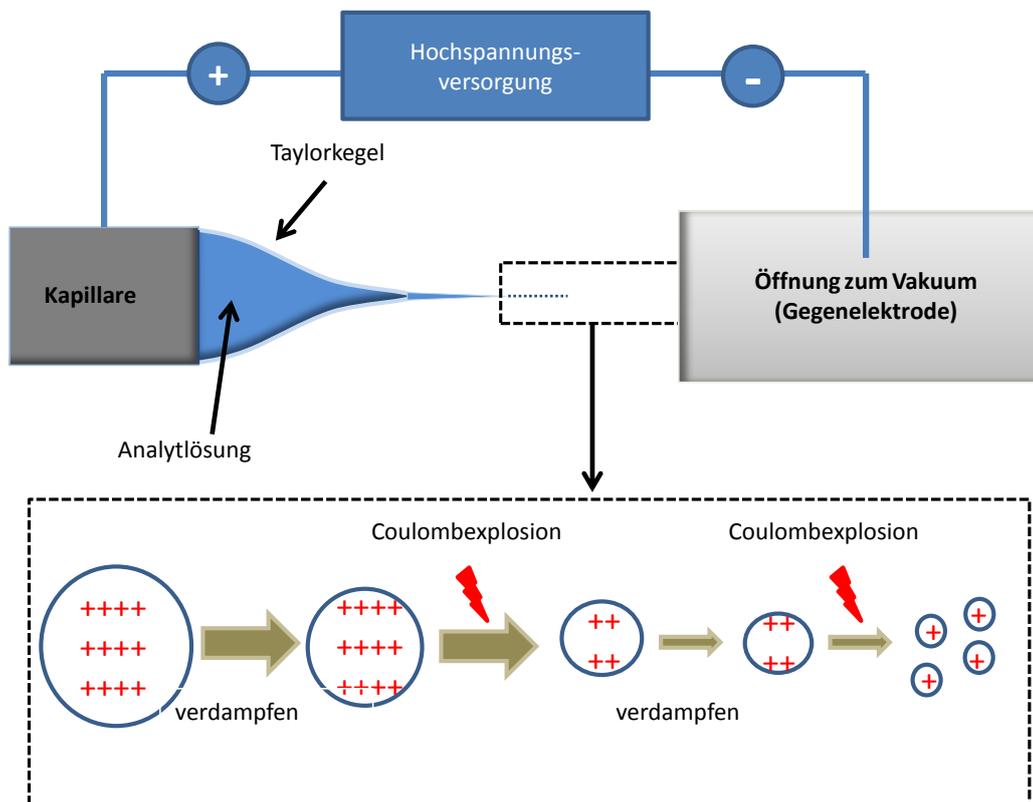


Abb. 3.2: Schematische Darstellung des Prozesses der Ionenbildung im ESI Prozess. Abbildung in Anlehnung an ^[76] und ^[87]

3.1.2.2 nano-ESI-Quelle

Die im Zuge dieser Arbeit verwendete nano-ESI-Quelle wurde speziell in diesem Arbeitskreis entwickelt und in einer früheren Dissertation ausführlich beschrieben^[76]. Die nano-ESI stellt eine Erweiterung des Konzepts der herkömmlichen ESI-Quelle dar. Die nano-ESI beruht auf Arbeiten von M. S. Wilm und M. Mann^[88] und erhielt ihren Namen in

Anlehnung an die geringeren Flussraten im Bereich von Nanoliter pro Minute. Dies wird erreicht, indem die in der herkömmlichen ESI verwendete Kapillare durch eine Glasnadel mit deutlich verringertem Durchmesser ersetzt wird. Der Durchmesser dieser Nadel beträgt je nach gewählten Herstellungsparametern nur etwa $0.5 \mu\text{m}$. Diese kleine Öffnung führt neben den bereits erwähnten Flussraten auch zu einer verringerten Tröpfchengröße und damit zu einer effektiveren Desolvatisierung und Überführung der Ionen^[89]. Zusätzlich wird nur eine sehr geringe Menge des Analytmoleküls benötigt. Die geringe Probenmenge wirkt sich auch positiv auf die Verschmutzung der Ionenoptischen Bauteile im Spektrometer aus und kann Verunreinigungen durch Analytmoleküle früherer Messungen im Massenspektrum entgegenwirken. Abbildung 3.3 zeigt den schematischen Aufbau der verwendeten nano-ESI-Quelle.

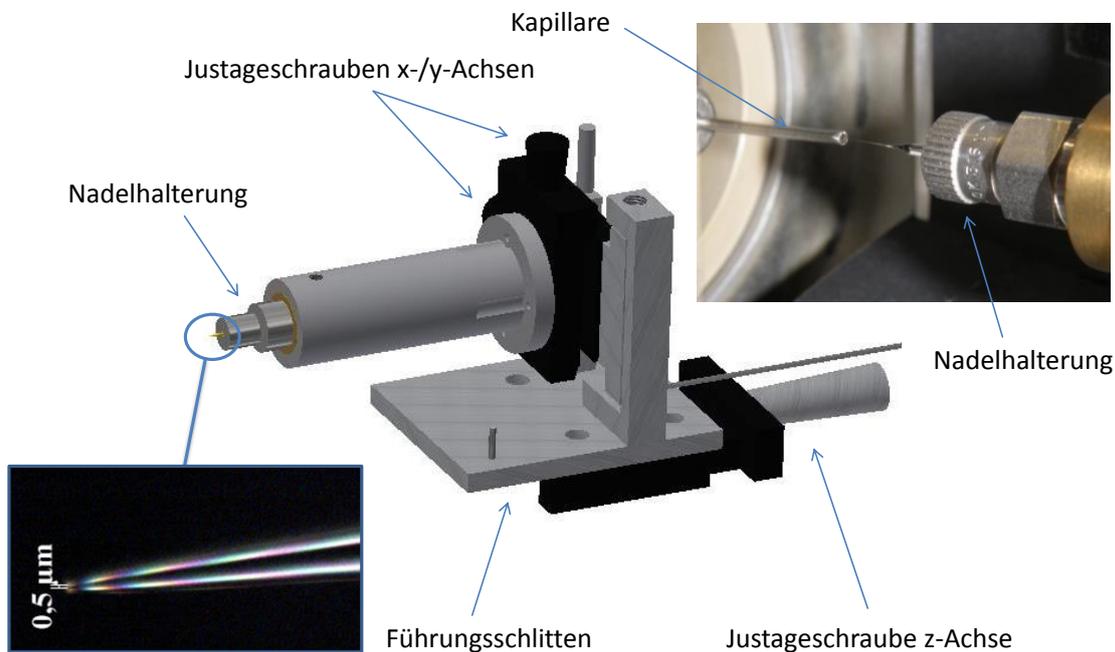


Abb.3.3: Technische Zeichnung der verwendeten nano-ESI-Quelle mit Beschreibung der wichtigsten Bauteile. Das Foto links zeigt die Vergrößerung einer Nadelspitze unter einem Lichtmikroskop. Das rechte Foto zeigt den experimentellen Aufbau der Ionenquellenfront und den Übergang in die Kapillare des Massenspektrometers. Abbildung in Anlehnung an^[90].

Die für die Methode benötigten Glasnadeln als Sprühkapillare für die Analytlösung wurden mit Hilfe eines Micropipetten Pullers (P-1000 Micropipette Puller, Fa. Sutter instruments, Novato, CA) eigens hergestellt. Für die Herstellung der Nadeln wurden Rohlinge aus Borosilicatglas (640780, Harvard Apparatus, Holliston (Ma)) mit einer Länge von 100 mm und einem Durchmesser von 0.94 mm verwendet. Über die am Micropipette Puller einstellbaren Parameter *Pull*, *Heat* und *Velocity* kann Länge und Durchmesser der entstehenden Nadelöffnung eingestellt werden. Die Rohlinge werden hierfür in eine Halterung gespannt, in deren Zentrum sich ein ringförmiges Heizelement befindet, welches den Rohling einhüllt. Die Halterung selbst besteht aus einem zweiteiligen Schlitten, der in entgegengesetzte Richtung laufend, den Rohling bis zum Bruch des erhitzten Materials

auseinanderzieht. Durch die nun einstellbare Heizrate des Filaments (*Heat*), der Kraft (*Pull*) und der Geschwindigkeit (*Velocity*) mit der die Schlitten auseinandergezogen werden, lassen sich Sprühnadeln unterschiedlicher Form, optimiert für das jeweils verwendete Lösungsmittel, herstellen.

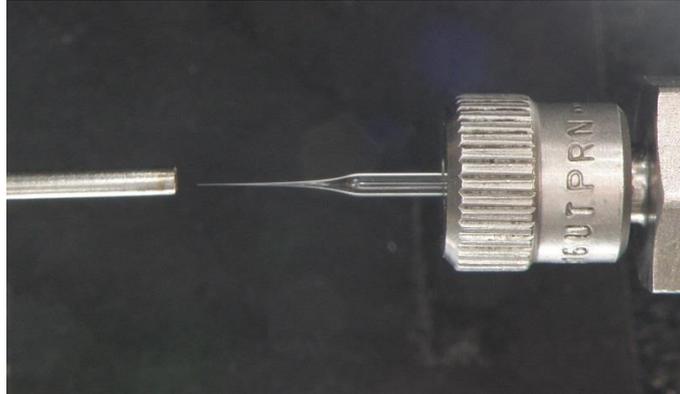


Abb. 3.4: Fotografie einer nanoElectrospray-Nadel in der verwendeten Ionenquelle. Links ist die Kapillare mit der Öffnung zum Massenspektrometer gezeigt.

3.1.3 Ionentransfer

Neben dem durch die verschiedenen Pumpstufen entstehenden Druckgradienten (siehe 2.1.1) werden vor allem verschiedene elektrische Potentiale benötigt, die den entstehenden Ionenstrahl führen und fokussieren, um so eine effektive Überführung in die ICR-Zelle zu ermöglichen. Dies wird durch eine Abfolge verschiedener ionenoptischer Komponenten erreicht, welche teilweise speziell für diesen Aufbau entwickelt wurden und im Folgenden kurz vorgestellt werden sollen.

3.1.3.1 Desolvationskapillare

Hierbei handelt es sich um eine 200 mm lange Metallkapillare mit einem Innendurchmesser von 0.5 mm, welche in einen beheizbaren Kupferblock eingeführt wird. Der Kupferblock erreicht im Messbetrieb bei geöffneter Kapillarenfront eine Temperatur von ca. 120 °C, wodurch die Desolvation der Analytmoleküle verbessert werden soll. Das Ende der Kapillare ragt hierbei ca. 5 mm in das nächste ionenoptische Bauteil: Den Ionentrichter (*Ion-funnel*).

3.1.3.2 Ionentrichter

Die folgenden Ausführungen orientieren sich an der Beschreibung einer modifizierten Version des Ionentrichters mit Strahlunterbrecherelektrode die im Zuge der Dissertation von T. Karpuschkin in den bestehenden Aufbau implementiert wurde^[40]. Um die desolvatisierten Analytmoleküle zu fokussieren und somit eine Bündelung des Ionenstrahls zur besseren Überführung in die ICR-Zelle zu ermöglichen, folgt auf die Desolvationskapillare ein Ionentrichter (*Ion-funnel*)^{[91],[92]}. Dieser besteht aus 48

separierten Messingringe Elektroden, deren Innendurchmesser kontinuierlich abnimmt, wodurch eine konische Bauform erreicht wird. Der Durchmesser der 1. Elektrode misst hierbei noch 25.4 mm und wird bis zur letzten Elektrode auf einen Innendurchmesser von 1.93 mm reduziert. Die Ionen durchlaufen im Inneren des Trichters ein Potential, welches durch ein 180° phasenverschobenes RF-Potential zwischen je zwei benachbarten Elektroden erzeugt wird. Der so entstehende Potentialgradient wirkt in Nähe der Elektrodenoberflächen stark repulsiv auf den Ionenstrahl und nimmt zur Mitte hin immer weiter ab, wodurch das Zentrum des Trichters nahezu feldfrei bleibt^{[76] [91]}. Dadurch wird die Ausdehnung der Ionen stark eingeschränkt und der Strahl zum Potentialminimum im Zentrum hin fokussiert. Zusätzlich zum fokussierenden RF-Potential wird zwischen der ersten und der letzten Elektrode ein Gleichspannungspotential angelegt, um die axiale Führung der Ionen in Richtung der folgenden Pumpstufe und des Akkumulationshexapols zu ermöglichen. Eine zusätzliche technische Erweiterung dieses Ionentrichters stellt Elektrode Nr. 11 dar, welche im Zuge einer vorherigen Dissertation implementiert wurde^[40]. Diese fungiert als Strahlunterbrecher-Elektrode (*jet-disruptor electrode*), wodurch verbleibende Neutralmoleküle effektiver entfernt werden können. Dies wird ermöglicht, da der *jet-disruptor* im Gegensatz zu den übrigen Elektroden über eine zusätzliche Rundelektrode (Durchmesser: 6.00 mm) im Trichterzentrum verfügt, auf die ein für die entsprechenden Analytationen repulsives Potential gelegt wird. Auf diese Weise umfliegen geladene Teilchen die zentrale Rundelektrode des *jet-disruptors* während neutrale Moleküle mit dieser kollidieren und auf diese Weise vom Ionenstrahl getrennt werden. Das Prinzip dieses *jet-disruptors* wurde aus Arbeiten von Smith *et al.*^[93] adaptiert und ermöglicht eine Verbesserung des UHV-Drucks im Messbetrieb um eine Größenordnung^[40]. Sowohl die Spannung der Funnelelektroden (*funnel entrance*), als auch der *jet-disruptor* und die Elektrode Nr. 48 (*funnel exit*) lassen sich über die Steuerungssoftware des Xmass des FT-ICR-Massenspektrometers variieren. Damit kann die Fokussierung des Trichters für die zu untersuchende Ionenspezies optimiert und die Überführung in den folgenden Hexapolspeicher verbessert werden.

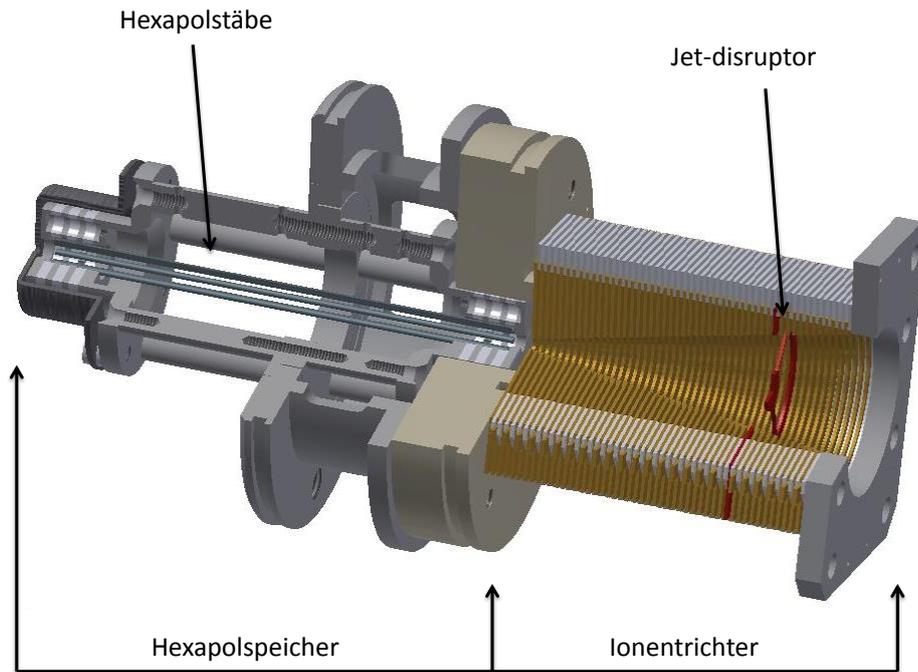


Abb. 3.5: Technische Zeichnung des Iontrichters und des Akkumulationshexapols. Der jet-disruptor im Iontrichter ist rot hervorgehoben. Abbildung wurde entnommen aus^[90].

3.1.3.3 Hexapolspeicher

Das Überführen eines kontinuierlichen Ionenstrahls in eine im Pulsbetrieb arbeitende ICR-Zelle wirkt sich negativ auf die Detektionszeit und Nachweisgrenze des Spektrometers aus^[94]. Um diesem Problem entgegenzuwirken, schließt an den Iontrichter ein Hexapol an, der eine gepulste Weitergabe einzelner Ionenpakete ermöglicht. Zusätzlich wird durch variable Speicherzeiten von 0.2 bis 4 Sekunden eine Akkumulation der Analytionen erreicht. Ein besonderes Merkmal des Hexapolspeichers ist sein Aufbau mit zusätzlichen konisch auseinanderlaufenden Drähten. Dieses Design orientiert sich an Arbeiten von Marshall^[95] und wurde in diesem Arbeitskreis eigens angefertigt. Eine ausführliche Beschreibung unter Berücksichtigung von Simulationen mit SIMION 8.0 und ausführlicher Evaluierung der Hexapolparameter findet sich in der Dissertation von Florian Schinle^[76]. Die zusätzlichen Drähte erlauben es die kinetische Energie der Ionen durch Anlegen eines zusätzlichen Potentialgradienten zu modulieren. Dadurch wird die Extraktion der Ionen aus dem Hexapol heraus entscheidend verbessert^[76]. In der ursprünglichen Bauform erfahren die Ionen nur im Bereich der Endkappen des Hexapols ein für die Extraktion ausreichendes Potential. Somit kann eine simultane Extraktion aller Ionen nicht gewährleistet werden. Durch den zusätzlichen Potentialgradienten der Drähte werden die Ionen im Extraktionsschritt gleichmäßig zum Ausgang des Hexapols beschleunigt^[76].

3.1.3.4 Ionenführung nach dem Hexapol

Auf den Hexapol folgend reiht sich eine Ansammlung verschiedener ionenoptischer Komponenten zur Führung und Fokussierung des Ionenpaketes. Die erste dieser Elektroden,

mit der internen Bezeichnung PL1, reduziert den Streuwinkel des Ionenpaketes, der durch die Extraktion aus dem Hexapol entsteht^[96]. Darauf folgen zwei Halbringelektrodenpaare (PL2 und PL4) zur Führung des Ionenpakets und anschließend je zwei Plattenelektrodenpaare (XDFL und YDFL) zur räumlichen Anpassung der Ionen in x- bzw. y-Richtung des virtuellen Koordinatensystems mit der Flugachse der Ionen in z-Richtung. Nach einer nicht steuerbaren Führungselektrode und Passieren des Sperrventils werden die Ionenpakete durch zwei Fokussierlinsen (FL1 und FL2) mit zwischengeschalteter, kurzer Führung (PL9) nochmals komprimiert, um eine effektivere Überführung und eine geringere räumliche Ausdehnung der Ionenwolke beim Einfangen in der ICR-Zelle zu gewährleisten.

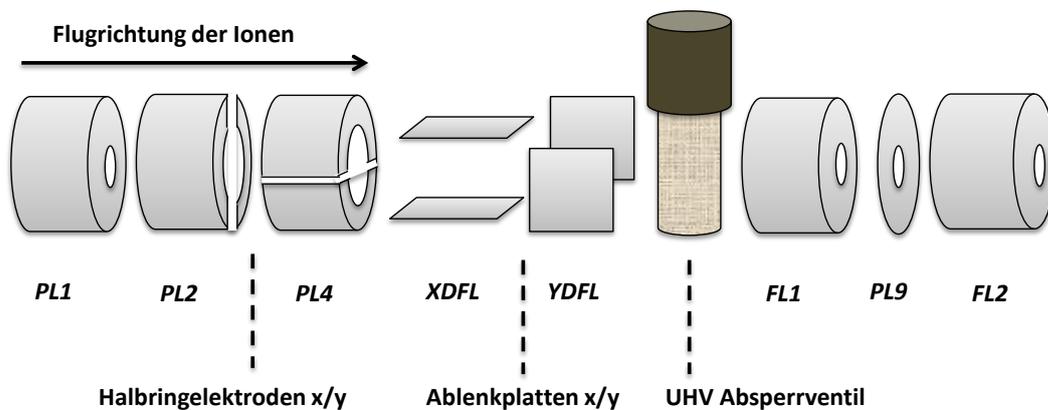


Abb. 3.6: Schematische Darstellung der einzelnen Elektroden der Ionenoptik des Massenspektrometers. In kursiver Schrift sind die internen Bezeichnungen angeführt, unter denen die jeweiligen Elektroden in der Steuerungssoftware Xmass angewählt werden können. Entnommen aus^[90] in Anlehnung an^[96]

Die aufgeführten Elektroden können über die Steuerungssoftware Xmass in gewissen Grenzen variiert werden. Ihre Spannungsversorgung erfolgt über eine Hochspannungsquelle (*Transfer Optics Power Supply (TOPPS)*; Bruker Daltonics Inc., Billerica, MA, USA)^[96]. Die x- und y-Deflektoren bilden zusammen mit den Führungselektroden die Hochspannungssektion der Ionenoptik. Hier erfahren die Ionen ein Beschleunigungspotential von ca. 2700 V. Diese starke Beschleunigung ist notwendig, damit die Ionen die Druckbarriere, die durch den Übergang von der dritten- in die vierte Pumpstufe entsteht, überwinden können^[96]. Ausgehend von diesem Potential wird über einen Spannungsteiler das jeweilige Potential der anderen Elektroden und Linsen generiert. Dieser Spannungsverlauf der Referenzpotentiale dieser einzelnen Komponenten ist in Abb. 3.7 dargestellt.

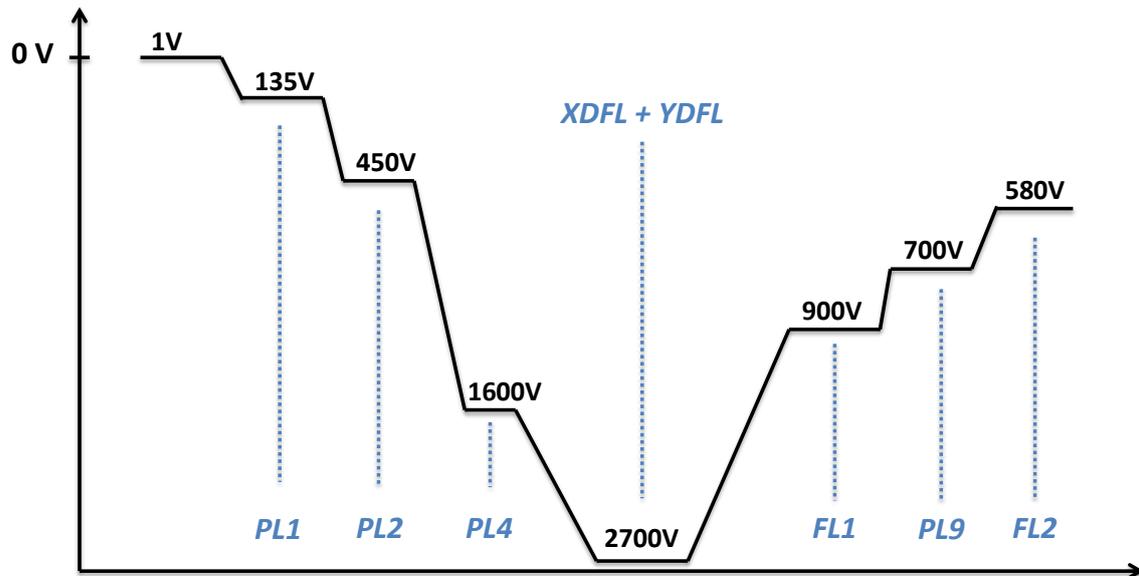


Abb.3.7: Spannungsverlauf der ionenoptischen Komponenten (nicht skaliert). Dargestellt sind die einzelnen Spannungen in schwarzer und die dazugehörigen Elektroden in blauer Schrift. Abbildung in Anlehnung an^[96].

3.1.4 Ionenspeicherung und Ionennachweis

Im experimentellen Aufbau des in dieser Arbeit verwendeten FT-ICR-Massenspektrometers wird das in der Einleitung genannte Konzept der Penning-Falle zur Speicherung geladener Teilchen in einem Magnetfeld auf die Massenspektrometrie angewandt. Hierbei macht man sich das Prinzip der Fourier-Transform-Ionen-Zyklotron-Resonanz (engl. *Ion cyclotron resonance* (ICR)) zu nutze, welches 1974 erstmals von Comisarow und Marshall beschrieben wurde^[22]. Ihnen gelang es durch Einführung der Ringelektroden für die axiale Speicherung der Ionen und unter Verwendung eines zuvor von Cooley und Tuckey entwickelten Algorithmus zur Fourier-Transformation des Masse zu Ladungsverhältnisses der Ionen in ein Frequenzband^[97] das erste Massenspektrum in einer solchen Zelle zu generieren. Dieser ursprüngliche experimentelle Aufbau wurde in der Folgezeit stetig weiterentwickelt und verbessert, um den steigenden Anforderungen an Speicherverhalten und Auflösungsvermögen Rechnung zu tragen^{[71],[98]}.

3.1.4.1 ICR-Zelle

Die für diese Arbeit verwendete zylindrische Zelle (Infinity-cell, Bruker Daltonics, Billerica, MA, USA)^[99] besteht aus zwei gegenüberliegenden Speicherelektroden axial in Flugrichtung der Ionen sowie aus je zwei Anregungs- und Detektionselektroden, paarweise gegenüberliegend, in radialer Ebene. Die Höhe der Sendeelektroden beträgt hierbei 63 mm, die der Detektionselektroden 54 mm. Der Durchmesser des Speicherelektrodenpaares mit 60 mm und deren Abstand von 63 mm definieren das Volumen des Zylinders und die maximal mögliche Ausdehnung der Ionenwolke. Das zur Speicherung der Ionen in axialer

(z-)Richtung an die Elektroden angelegte RF-Potential wird durch speziell aufgedampfte Segmentierungen auf deren Oberfläche so moduliert, dass ein möglichst homogenes Feld entsteht. Der Gradient des Potentials wird hierbei über eine Kette von Widerständen, die an die einzelnen Segmente gekoppelt sind, kontrolliert eingestellt^[99]. Dadurch wird ein Ionenverlust während der Speicherzeit entlang der z-Achse reduziert und gleichzeitig der Radius der Ionenwolke vergrößert^[99], woraus eine höhere Signalintensität resultiert. Die Speicherung der Ionen in radialer Richtung erfolgt über ein homogenes Magnetfeld von 7.0 Tesla.

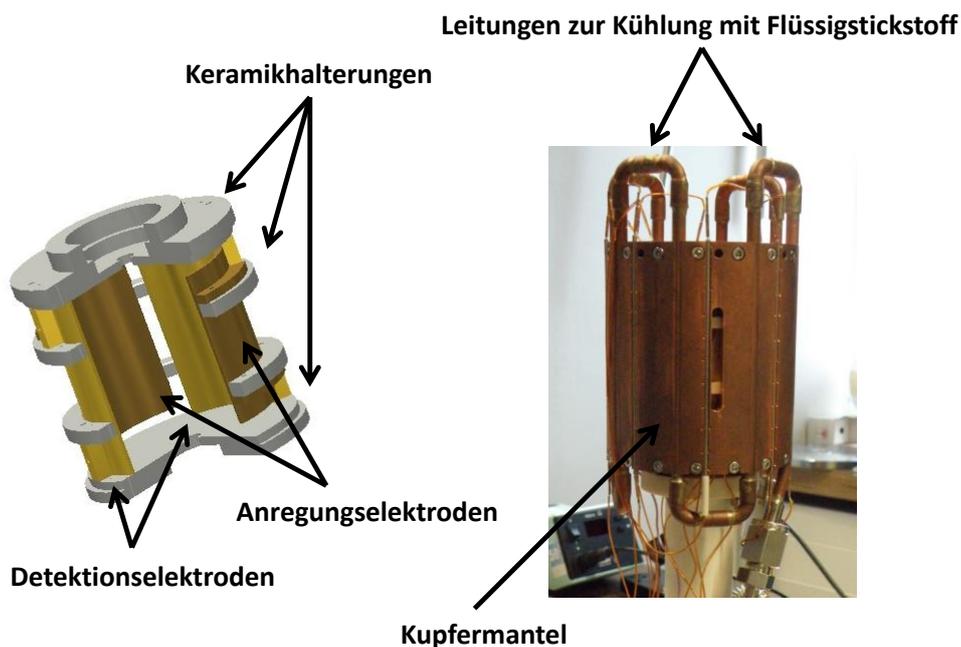


Abb.3.8: Technische Zeichnung der verwendeten ICR Zelle (links). Die paarweise gegenüber angeordneten Anregungs- und Detektionselektroden sind farblich hervorgehoben. In der rechten Bildhälfte ist ein Foto der Zelle dargestellt. Die einzelnen Elektroden sind hier nicht sichtbar, da der Kupfermantel und die Leitungen zur Kühlung mit Flüssigstickstoff diese einhüllen.

Diese kommerzielle ICR-Zelle wurde innerhalb des Arbeitskreises durch einen zusätzlichen Kupfermantel modifiziert (Abb. 3.8 rechts), welcher durch Leitungen für flüssigen Stickstoff bzw. durch Heizdrähte ein kontrolliertes Abkühlen bzw. Aufheizen der Zelle ermöglicht. Diese Ummantelung steht über Shepal®-Keramikhalterungen im thermischen Gleichgewicht mit der Zelle und erlaubt eine Temperaturkontrolle in einem Bereich von ~90 bis 400 K. Da die Temperaturregulierung für die in dieser Arbeit gezeigten Experimente nicht verwendet wurde, wird für eine detaillierte Beschreibung auf andere Arbeiten verwiesen^{[40],[100],[101]}.

3.1.4.2 Bewegungsmoden der Ionen

Der folgende Abschnitt behandelt die physikalischen Grundlagen zur Bewegung und Speicherung der Ionen in einer ICR-Zelle und wurde in Anlehnung an^{[98],[102],[103]} zusammengefasst. Die Speicherung der Ionen in einer ICR-Zelle erfolgt durch die

Überlagerung eines homogenen Magnetfeldes mit einem elektrostatischen Potential. Der Anteil der Speicherung in radialer Richtung (xy-Ebene) erfolgt durch das Magnetfeld. Hierbei erfährt das Teilchen beim Eintritt in die Zelle eine Kraft, die senkrecht zur Feldrichtung des Magnetfeldes wirkt und wird dadurch auf eine Kreisbahn mit dem Radius r gezwungen. Diese Kraft bezeichnet man als die Lorentzkraft (\vec{F}_L).

$$\vec{F}_L = q(\vec{v} \times \vec{B}) \quad (3.2)$$

Abhängig von der angelegten Magnetfeldachse kreisen positive Ionen entgegen und negative Ionen mit dem Uhrzeigersinn. Um eine stabile Kreisbahn im Innern der Zelle zu folgen und damit eine Speicherung zu ermöglichen, muss die Lorentzkraft mit der Zentrifugalkraft (\vec{F}_Z), die auf die rotierenden Ionen wirkt, im Gleichgewicht stehen:

$$\vec{F}_L = \vec{F}_Z \quad (3.3)$$

$$q|\vec{v} \times \vec{B}| = \frac{mv^2}{r} \quad (3.4)$$

Aus dieser Beziehung erhält man den Ausdruck für den Radius der stabilen Kreisbahnen der einzelnen Ionen:

$$\vec{r} = \frac{m\vec{v}}{qB_z} \quad (3.5)$$

Wird nun für $\vec{v} = r\omega$ eingesetzt, führt dies zum Ausdruck für die Zyklotron-Winkelfrequenz:

$$\vec{\omega}_c = \frac{q\vec{B}}{m} \quad (3.6)$$

Aus dem Ausdruck (5) wird direkt ersichtlich, dass die Zyklotronfrequenz unabhängig von der kinetischen Energie der Ionen, aber direkt proportional zum reziproken Masse-zu-Ladungsverhältnis m/q ist.

Zur Speicherung der Ionen in axialer Richtung (z-Achse) muss zusätzlich ein elektrostatisches Potential angelegt werden, da die Komponente des magnetischen Feldes ausschließlich in radialer Ebene wirkt. Dieses Potential wird zwischen den Trapping-Elektroden der ICR-Zelle aufgebaut (siehe Abb. 3.9) und resultiert in einer Schwingungsbewegung der Ionen entlang der z-Achse. Die Frequenz dieser Schwingung wird als *Trapping-Frequenz* (ω_z) bezeichnet.

$$\omega_z = \sqrt{\frac{2q\alpha V_{trap}}{mr_0^2}} \quad (3.7)$$

Hierbei stellt V_{trap} die an den Trapping-Elektroden angelegte Spannung und α einen zellenspezifischen Geometrieparameter dar (siehe unten). Das überlagerte elektrostatische Potential muss der Laplace-Gleichung gehorchen:

$$\Delta\phi = \frac{\partial^2\phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\phi}{\partial z^2} = 0 \quad (3.8)$$

Nach Transformation von kartesischen in zylindrische Koordinaten über $\rho = \sqrt{x^2 + y^2}$ und unter Berücksichtigung der Zellengeometrie ergibt sich die Lösung des Potentials:

$$\phi(z, \rho) = \phi_z \left[\gamma - \frac{\alpha}{d^2} \left(-z^2 + \frac{1}{2}\rho^2 \right) \right] \quad (3.9)$$

Diese Gleichung gilt für die verwendete zylindrische ICR-Zelle. Die Werte α und γ sind Geometrieparameter und d ist der Zellendurchmesser, der für die Infinity-Zelle mit 63.0 mm angegeben ist^[75]. Die Lösung dieser Gleichung führt in z -Richtung zur Trapping-Frequenz ω_z . Für die Radialkoordinate ergibt sich:

$$\omega_{\pm} = \frac{\omega_c}{2} \pm \sqrt{\frac{\omega_c^2}{4} - \frac{\omega_z^2}{2}} \quad (3.10)$$

Die Frequenz ω_+ wird als *reduzierte Zyklotronfrequenz* und ω_- als *Magnetronfrequenz* bezeichnet.

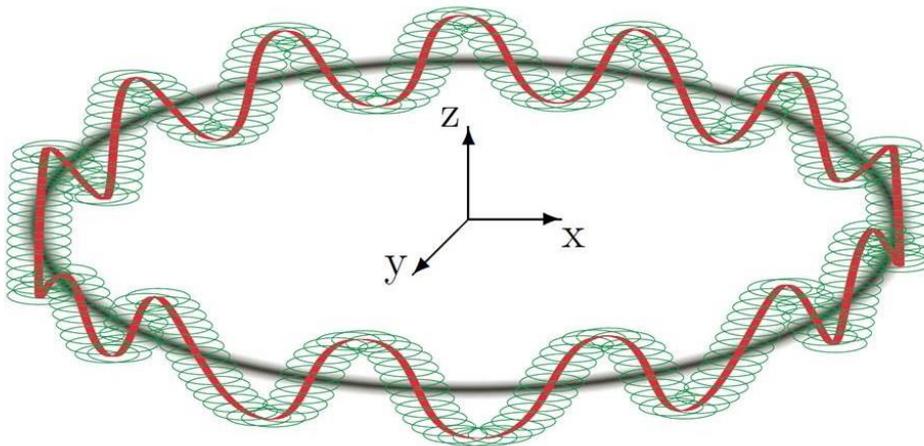


Abb. 3.9: Schematische Darstellung der einzelnen Bewegungsmoden der Ionen in einer ICR-Zelle. Hierbei sind die Magnetronbewegung in schwarz, die Trappingbewegung in rot in die reduzierte Zyklotronbewegung in grün dargestellt. Grafik entnommen aus^[75].

3.1.4.3 Ionennachweis

Die in 3.1.4.3 diskutierten Frequenzen zeigen individuelle Abhängigkeiten zum Masse-zu-Ladungs-Verhältnis der gespeicherten Ionen. Während die Magnetronfrequenz jedoch nur eine geringe Abhängigkeit zum Masse-zu-Ladungsverhältnis zeigt^[104], ist die Trappingfrequenz proportional zu:

$$\omega_z \sim \sqrt{z/m}$$

Und die reduzierte Zyklotronfrequenz weist sogar direkte Proportionalität zu z/m auf:

$$\omega_+ \sim z/m$$

Sie liegt bei einem Magnetfeld von 7 Tesla im Bereich von Kilohertz bis hin zu Megahertz^[104] und wird allgemein in der FT-ICR-Massenspektrometrie zur Detektion der Ionen in der Zelle verwendet. Nach Einfang und Thermalisierung der Ionen kreisen diese zunächst statistisch verteilt und mit ihren entsprechenden Zyklotronradien in der Zelle. Diese statistische Verteilung und der kleine Radius verhindern jedoch eine effektive Detektion^[98]. Für den Nachweisprozess werden die inkohärent in der Zelle kreisenden Ionen daher durch einen dipolaren Anregungspuls, der von den Sendelektroden generiert wird und die gesamte Bandbreite der reduzierten Zyklotronfrequenz abdeckt, zunächst kohärent auf größere Zyklotronradien angeregt^[98]. Durch diese kohärente Anregung kreisen die Ionen nun mit fester Phasenbeziehung in der Zelle und induzieren bei Passieren der Detektionselektroden einen Bildladungsstrom.

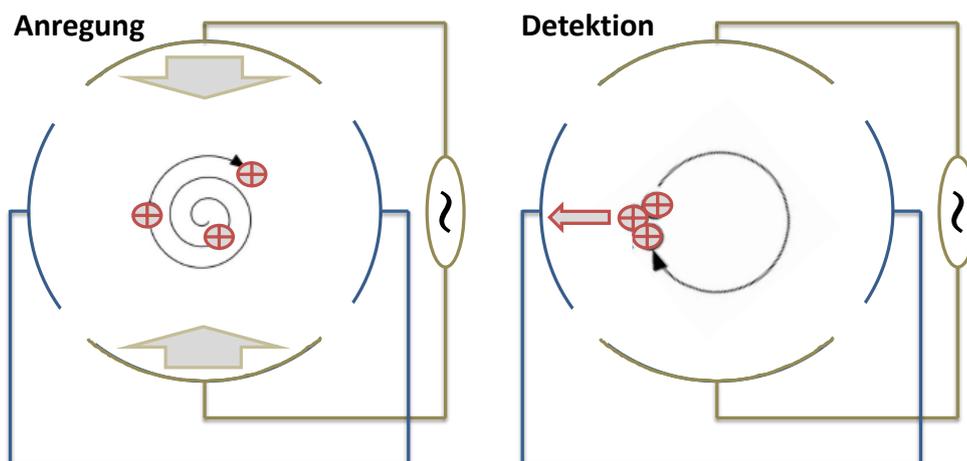


Abb. 3.10: Schematische Darstellung des Vorgangs zur Detektion des Ionensignals in einer ICR-Zelle. Links ist der Anregungsprozess dargestellt. Über die Sendelektroden (braun) wird ein Breitbandpuls gesendet, der die Ionen kohärent auf größere Zyklotronradien anregt. Rechts ist gezeigt wie im Detektionsprozess die in Phase kreisenden Ionen einen Bildladungsstrom an den Detektionselektroden (blau) induzieren. Darstellung in Anlehnung an^[105] und^[106].

Das resultierende Signal wird als *free induction decay* (FID-Signal) bezeichnet. Es besteht aus einer Summe von exponentiell gedämpften Sinuskurven^[107].

$$f(t) \sim \sum_{i=1} N_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \cos(\omega_{+,i}t) \quad (3.11)$$

Hierbei ist N die Teilchenzahl, i die Ionensorte, t die Zeit und τ die Abklingrate. Die Relaxation durch Verlust der Kohärenzbeziehung folgt einer Kinetik erster Ordnung, wodurch sich ein exponentieller Abfall des Signals ergibt.

3.1.4.4 Ionenisolation

Ein großer Vorteil der ICR-Zelle stellt die Möglichkeit dar, gezielt einzelne Ionen für eine detailliertere Untersuchung zu isolieren. Dies ist im Folgenden speziell für die spektroskopischen Untersuchungen an definierten Spezies von großer Bedeutung. Grundsätzlich stellt das Bruker APEX II zwei Varianten der Ionenisolation zur Verfügung. Grundlegendes Prinzip beider ist es, die gespeicherten Ionen auf so große Zyklotronradien anzuregen, dass diese mit den Elektroden der Zelle kollidieren und somit aus der Speicherung entfernt werden. Dies kann sowohl mit der sogenannten *correlated sweep*- als auch mit der *correlated shots*-Methode erreicht werden. Die standardmäßig in dieser Arbeit verwendete Isolationmethode ist der *correlated sweep*. Hierbei wird ein Breitband Anregungspuls gesendet, welcher die entsprechenden resonanten reduzierten Zyklotronfrequenzen des gewählten Masse-zu-Ladungsbereichs enthält. Somit werden formal alle in diesem Massenbereich vorhandenen Ionen angeregt und eliminiert. An der Stelle des zu untersuchenden Analytiums wird jedoch eine Lücke in diesem Frequenzband generiert, sodass diese Spezies nicht dem Anregungspuls zum Opfer fällt. Die Parameter dieses Breitbandpulses können über die Messsoftware *Xmass* eingestellt werden. Für die Qualität der Isolation in Bezug auf Signalverlust und Stabilität des Analytiums bei der Anregung ist der sogenannte *safety belt* von entscheidender Bedeutung. Dieser repräsentiert die Breite der Frequenzlücke und ist in *Xmass* in der Einheit Hz einstellbar. Er ist notwendig, weil es sich bei der Frequenzlücke nicht um einen idealen Rechteckpuls handelt, sondern seine Flanken mit sinkender Intensität nach unten hin zusammenlaufen. Dadurch würde ohne ausreichenden *safety belt* ein großer Teil des Ionensignals der zu isolierenden Spezies verloren gehen, was sich nachteilig auf folgende Experimente, insbesondere auf die Spektroskopie auswirken würde. Typische Werte des *safety belts* liegen im Bereich von 1000-5000 Hz. Die zweite Möglichkeit der gezielten Isolation einzelner Ionen in der Zelle stellt die Methode der *correlated shots* dar. Hierbei wird im Gegensatz zur *correlated sweep*-Methode kein Breitbandpuls gesendet, sondern durch eine eigens angefertigte Liste der zu entfernenden Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse nur diese gezielt angeregt und so aus der Speicherung entfernt. Detailliertere Beschreibungen und Beispiele zur Ionenisolation wurden bereits in vorherigen Arbeiten an dieser Apparatur gegeben^{[75],[76]}.

3.2 Lasersystem

Der Aufbau des Lasersystems und die Kopplung der Komponenten mit dem FT-ICR - Massenspektrometer wurde bereits in einer vorherigen Dissertation von F. Schinle geplant und durchgeführt. Die folgenden Beschreibungen und experimentellen Aufbauten zur Durchführung der Photodissoziations-Experimente orientieren sich an dieser Arbeit^[76, 108].

Um einen zur Photodissoziation der untersuchten Moleküle hinreichend starken Laserpuls über den gesamten Bereich des sichtbaren Lichts zu erzeugen, kam im Zuge dieser Arbeit eine Kombination aus einem Festkörperlaser und einem optisch parametrischen Oszillator (OPO) zum Einsatz. Hierfür wurde ein Nd:YAG-Laser (Continuum Powerlite DLS 8020, Continuum Lasers, San Jose, CA(USA)) und ein OPO für den ultravioletten und sichtbaren Bereich (Panther EX OPO, Continuum Lasers, San Jose, CA(USA)) verwendet. Der OPO wird vom Nd:YAG-Laser gepumpt um die nötige Energie für den nichtlinearen optischen Effekt, der zur Generierung der jeweiligen Wellenlänge führt, zu initialisieren. Daher wird dieser Laser im Allgemeinen auch als Pumplaser bezeichnet. Es wurde die dritte Harmonische des Nd:YAG-Strahls bei 355 nm verwendet. Ihre typische Leistung lag in den Experimenten dieser Arbeit zwischen ca. 4.0 und 4.5 Watt bei einer Repetitionsrate von 20 Hertz. Für die physikalischen Grundlagen dieser Prozesse wird auf Lehrbücher zu diesem Thema verwiesen^[109].

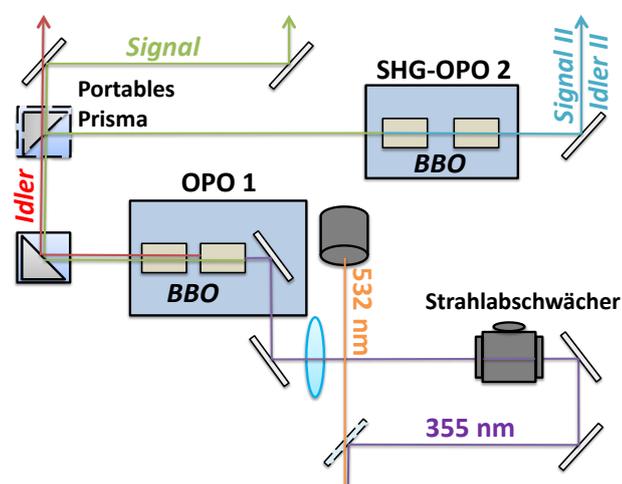


Abb. 3.11: Schematische Darstellung des Panther EX OPO mit den relevanten optischen Komponenten. Der Pumpstrahl der dritten Harmonischen ist violett, der Idler rot und das Signal in grün dargestellt. Ferner sind die frequenzverdoppelten Laserpulse blau dargestellt. Abbildung in Anlehnung an^[90].

Nach Eintritt des Pumpstrahls in den optischen Aufbau wurde seine Leistung durch einen Strahlabschwächer auf ca 3,4 Watt reduziert, um die OPO-Kristalle nicht zu überlasten. Nach anschließender Fokussierung durch eine Teleskopanordnung wurde er in den eigentlichen OPO geleitet und dort aus dem Pumpstrahl durch einen *beta-Bariumborat* (BBO)-Kristall über nichtlineare Drei-Wellen-Wechselwirkung die *Signal*- und die *Idler*-

Welle erzeugt. Der zweite BBO-Kristall wird als Kompensator bezeichnet und dient dem Ausgleich der Abweichung von *Signal* und *Idler* von der optischen Achse. Beide Kristalle sind mit einer Halterung auf Schrittmotoren befestigt, die über die Steuersoftware des Messcomputers kontrolliert werden. Entsprechend ihres Winkels zur optischen Achse des Kristalls kann über einen Doppelbrechungseffekt die jeweilige Wellenlänge auf die zweite Nachkommastelle genau erzeugt werden. Die Wellenlänge des generierten Signalpulses erstreckt sich über einen Bereich von 410 bis 700 nm und wurde folgerichtig für die Messungen im sichtbaren Bereich verwendet. Der Idlerpuls wird nach dem OPO mit Hilfe eines dichroitischen Spiegels aus dem Strahlengang entfernt. Zusätzlich bietet der Panther-EX OPO die Möglichkeit durch *second harmonic generation* die eingestrahlten *Signal*- und *Idler*-Wellen zu verdoppeln, wodurch Wellenlängen zur UV-Spektroskopie im Bereich von 205 bis 410 nm zugänglich werden. Im Anschluss an den OPO wurde der Laserstrahl mit Hilfe zweier Kaltlichtspiegel (Unaxis BD 103 079 05 Vis) auf einen zweiten Lasertisch hinter dem Spektrometer geleitet und dort über einen aluminiumbeschichteten Spiegel (Silflex, Thorlabs, Newton, NJ, USA) in die ICR-Zelle eingekoppelt. Zur zeitlichen Kontrolle des Experiments wurde zusätzlich ein Lasershutter (SH-05, Thorlabs Inc, Newton, NJ, USA) im Strahlengang nach den beiden Kaltlichtspiegeln implementiert. Über diesen kann im Experiment auch die genaue Anzahl an Laserpulsen, die die Ionenwolke treffen, eingestellt werden. Für die leistungsabhängigen Messungen und zur Regulierung der absoluten Pulsenergie während des Spektroskopie-Experiments ist im Aufbau zusätzlich eine Rotationshalterung mit Polarisationsfilter enthalten, welche unmittelbar nach dem Ausgang des Signals aus dem Panther EX OPO eingebaut wurde. Da die vom OPO generierte Laserleistung nicht über den gesamten verwendeten Spektralbereich konstant ist, wurde zu Beginn jedes Messtages eine Leistungskurve der jeweiligen Laserleistung aufgenommen, um diese später zur Normierung der aufgenommenen Spektren zu verwenden. Hierfür wurde ein thermischer Messsensor (LM30-V, Coherent Inc., Santa Clara, CA(USA)) verwendet. Abbildung 3.12 zeigt einen typischen Verlauf dieser Kurve im Bereich von 410 bis 650 nm.

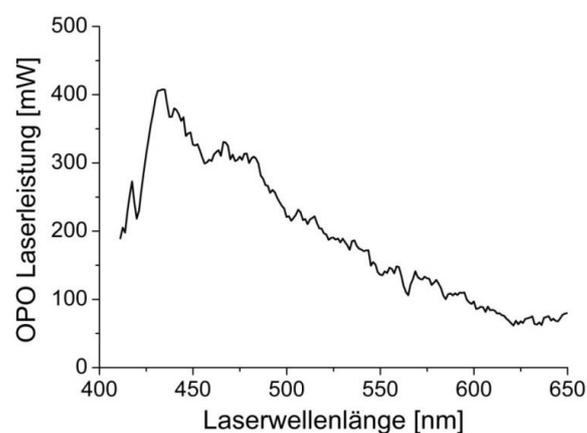


Abb.3.12: Leistungskurve des Panther EX OPO im Bereich von 410 bis 650 nm. Das Maximum der Leistung befindet sich bei ca. 430 nm und fällt dann zu größeren Wellenlängen hin ab.

3.3 Steuerung des Experiments

Die Steuerung des Spektroskopie-Experiments erfolgt über ein selbstgeschriebenes Programm in der Programmiersprache Visual Basic^{[76],[108]}. Die Steuerung des FT-ICR-Massenspektrometers erfolgt über die Steuersoftware Xmass (Version 7.0.2, Bruker Daltonics, Billerica, MA, USA). Diese verwendet zur Synchronisation der Messabläufe ein Spannungspulsprogramm basierend auf TTL-Pulsen. Der genaue zeitliche Ablauf wird hierbei durch eine spezifische Folge von Pulsen und Pausen (*delays*) definierter Länge gesteuert. Dies erfolgt sequentiell mit dem Start beim Entleeren des Hexapols (Puls p2), welcher den Startpunkt des Experiments definiert^[76] und endet mit der Detektion in der ICR-Zelle (Pause d30). In Abb. 3.13 ist ein typischer Verlauf des Spannungspulsprogramms mit den entsprechenden internen Bezeichnungen der Pulse (p) und Pausen (d) dargestellt.

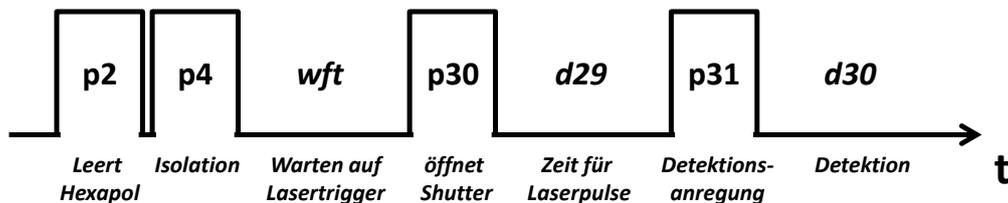


Abb. 3.13: Skizzierung des Ablaufs eines typischen Spannungspulsprogramms zum Spektroskopie-Experiment in der Steuerungssoftware Xmass des FT-ICR-Spektrometers.

3.4 Waters SYNAPT G2S Massenspektrometer

Zusätzlich zum bereits eingeführten Bruker FT-ICR-Massenspektrometer zur Photodissoziationsspektroskopie wurde in der vorliegenden Arbeit noch ein zweites Massenspektrometer verwendet. Bei dem Waters SYNAPT G2S (Waters Corporation, Milford, MA, USA) handelt es sich um ein Flugzeitmassenspektrometer mit zusätzlicher Driftzelle zur Traveling wave ion mobility Massenspektrometrie (TWIMS)^{[54],[110]}. Bei der TWIMS handelt es sich um eine Spezialentwicklung der Ionenmobilitätspektroskopie (IMS)^[46]. Durch Ionenmobilität wird es möglich, unter Berücksichtigung des spezifischen Stoßquerschnitts (engl. *collisional cross section* (CCS)) des Analytmoleküls eine zusätzliche Auftrennung vorzunehmen. Somit kann auch zwischen isomeren Verbindungen, also Molekülen mit identischer Summenformel, aber unterschiedlicher chemischer Struktur unterschieden werden. Diese werden, bei Masseanalytoren ohne vorgeschaltete Ionenmobilität, aufgrund ihrer identischen Masse als ein Signal detektiert und sind somit nicht getrennt nachweisbar. Der grundlegende Aufbau des SYNAPT G2S besteht aus einer Ionenquelle, einer Stepwave[®]-Ionenführung, einem Quadrupol zur Massenisolierung, der Triwave[®]-Zelle zur Ionenmobilität und einem Flugzeitmassenspektrometer. Die einzelnen Komponenten sollen im Folgenden kurz näher erläutert werden.

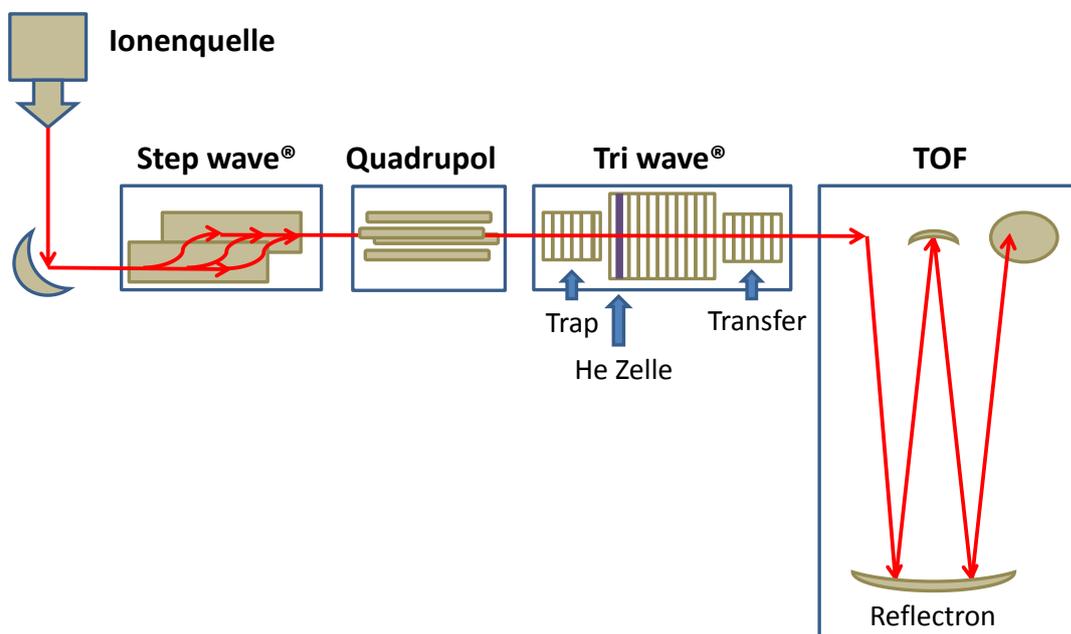


Abb. 3.14: Schematische Darstellung des SYNAPT G2S Massenspektrometers. Die wichtigsten Komponenten werden im Folgenden kurz beschrieben. Der Verlauf der Ionen ist als roter Pfeil gekennzeichnet.

3.4.1 Ionenquelle

Für die in dieser Arbeit dargestellten Experimente wurde ausschließlich eine nano-ESI-Quelle verwendet. Der grundlegende Aufbau hierbei ist ähnlich wie der bereits im Kapitel 3.1.2 beschriebene. Erwähnt sei jedoch die um 90° zur Gegenkapillare angeordnete Realisierung der Quelle. Dadurch werden Neutralteilchen, beispielsweise Lösungsmittelmoleküle, effektiver entfernt und erst gar nicht, wie in der vergleichbaren linearen Anordnung des FT-ICR, in den Bereich der ersten Pumpstufe des Spektrometers gezogen. Dies verhindert ein Verstopfen der Kapillare bei hohen Analytkonzentrationen^[106].

3.4.2 Stepwave[®]-Ionenführung

Bei der Stepwave[®] ^[111] handelt es sich um einen ionenoptischen Aufbau, der aus zwei Elektroden-Reihen besteht, die in ihrer Höhe zueinander versetzt angeordnet sind. Durch die Höhenverschiebung der Bauteile entsteht in der Flugbahn der Ionen eine Art Stufe. Dies ermöglicht eine effektivere Entfernung von Neutralteilchen aus dem Ionenstrahl, da diese aufgrund der fehlenden Wechselwirkung mit dem Elektrodenpotential nicht in der Lage sind ihre Flugbahn zu ändern. Auch erlaubt der Aufbau eine effektivere Überführung der Ionen in das Massenspektrometer^[111].

3.4.3 Quadrupolionenfilter

Der Quadrupolionenfilter ermöglicht MS/MS-Experimente im SYNAPT G2S. Für die verwendete Apparatur stehen unterschiedliche Spannungsversorgungen zur Verfügung, die den maximal möglichen Massenbereich definieren. Es existieren Varianten bis maximal 4, 8 und 32 Kilodalton. Für die in dieser Arbeit beschriebenen Experimente wurde die 4-Kilodalton-Variante verwendet. Die Schärfe der Isolation kann über die Steuersoftware eingestellt werden, indem man die DC-Spannung des Quadrupols erhöht.

3.4.4 Triwave[®]-Zelle

Einer der Hauptbausteine des SYNAPT G2S und wesentlicher Bestandteil zur Trennung der Ionen nach ihrer Mobilität ist die TriWave[®]-Einheit^[111]. Sie besteht aus drei Hauptteilen. Einer Trap-Ionenführung vor der eigentlichen IMS-Zelle und im Anschluss daran ein Transferbereich, um die Ionenpakete in den Time-of-flight- Massenanalysator zu überführen. Es konnte gezeigt werden, dass eine hohe Amplitude der Traveling-Wave sich positiv auf das Auflösungsvermögen der Ionenmobilitäten auswirkt^[51]. Dafür wird jedoch auch ein höherer Stickstoffdruck in der Zelle benötigt. Durch den höheren Druck in der IMS-Zelle entsteht jedoch auch ein stärkerer Fluss der Stickstoffmoleküle aus der Zelle

heraus, wodurch die Ionenpakete zum Eintritt in diesen Bereich mit höheren Feldstärken beschleunigt werden müssen, um den Stickstoff-Gegenstrom zu überwinden. Dies kann unter Umständen zu Fragmentierung und Verlust der Analytionen führen^[110]. Um dies zu vermeiden, ist eine kurze Heliumzelle vor der eigentlichen Stickstoff-IMS-Zelle eingebaut. Die größere Mobilität der Ionen in Helium im Vergleich zu Stickstoff führt dazu, dass kleinere Feldstärken für den Transfer notwendig werden. Die Heliumzelle hat eine Länge von ca. 7 mm und besteht aus vier RF- Ringelektroden. Die folgende IMS-Zelle besteht hingegen aus 168 RF-Ringelektroden. Damit kommt das Bauteil auf eine Länge von 254 mm. Der Stickstoffpartialdruck beträgt ungefähr 0.5 mbar. Das Auflösungsvermögen der TWIMS-Zelle des SYNAPT G2S beträgt in etwa 25-30. Sowohl im Trap- als auch im Transferbereich der TriWave[®]-Einheit sind *collision induced dissociation* (CID)-Experimente möglich. Als Stoßgas wird Argon verwendet. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit sowohl vor der IMS Zelle als auch danach gezielt Fragmente des Analytions zu erzeugen, um so weitere Informationen über die Struktur der Ionen zu erhalten. Die Stoßenergie der Argonatome ist hierbei mit der internen Bezeichnung Collision Energy (CE) angegeben und kann nicht ohne weiteres in eine gebräuchliche physikalische Einheit, wie beispielsweise Elektronenvolt, umgerechnet werden.

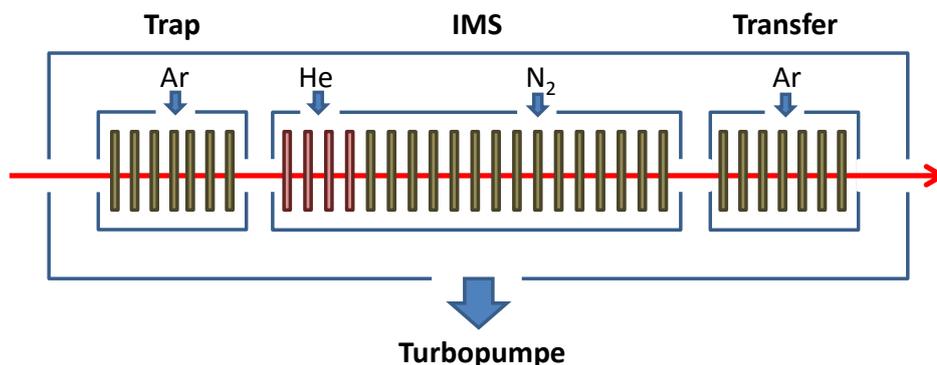


Abb. 3.15: Schema der Triwave[®]-Zelle des SYNAPT G2S. Es sind jeweils die Untereinheiten der Trap-, IMS- und Transferzelle mit den jeweiligen Stoßgasen dargestellt. Die Flugrichtung der Ionen ist durch einen roten Pfeil gekennzeichnet.

3.4.5 Flugzeitmassenanalysator

Zur genauen Bestimmung des Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses wird im SYNAPT G2S auf ein Flugzeitmassenspektrometer (engl. *time-of-flight*, kurz TOF) zurückgegriffen. Im Speziellen handelt es sich um einen orthogonal beschleunigenden Doppelreflektron-Analysator. Dieser beschleunigt die Ionen aus dem Transferbereich orthogonal zu ihrer bisherigen Flugrichtung in den Massenanalysator, wo sie durch ein Reflektron auf den Detektor umgelenkt werden. Durch die Verwendung eines Reflektrons werden mögliche unterschiedliche kinetische Energien von Ionen gleicher Massen angeglichen^[112]. Ionen mit höherer, kinetischer Energie fliegen weiter in das Reflektron hinein, bis es durch das an

den Elektroden anliegende Potential zu einer Umkehr der Flugbahn kommt. Ionen mit niedrigerer, kinetischer Energie fliegen hingegen nicht so weit in das Reflektron. Der Potentialverlauf ist hierbei so eingestellt, dass alle Ionen das Reflektron zeitgleich wieder verlassen. Es kommt auf diese Weise zu einer Korrektur unterschiedlicher Flugzeiten bedingt durch Energiedispersion der Ionen und dadurch zu einer Verbesserung des Auflösungsvermögens des Spektrometers^{[106],[113]}. Im SYNAPT G2S stehen drei unterschiedliche Betriebsmodi für das TOF zur Verfügung. Der *Sensitivity* Modus ist der Modus mit der niedrigsten Auflösung, aber der höchsten Ionensensitivität. Hier werden die Ionen orthogonal auf das Reflektron beschleunigt und von dort aus direkt auf den Detektor gelenkt. Der *Resolution*-Modus nutzt das gleiche Prinzip wie der *Sensitivity*-Modus, jedoch mit den internen Einstellungen für die maximale Auflösung. Im Gegensatz dazu nutzt der *High-Resolution*-Modus einen zusätzlichen Ionenspiegel, um die Ionen das Reflektron zweimal passieren zu lassen und auf diese Weise die Flugstrecke und damit die Auflösung zu erhöhen. Die maximal zugängliche Masse reduziert sich in diesem Modus auf 32 000 Dalton^[111], die Auflösung wird jedoch auf ca. 60 000 erhöht.

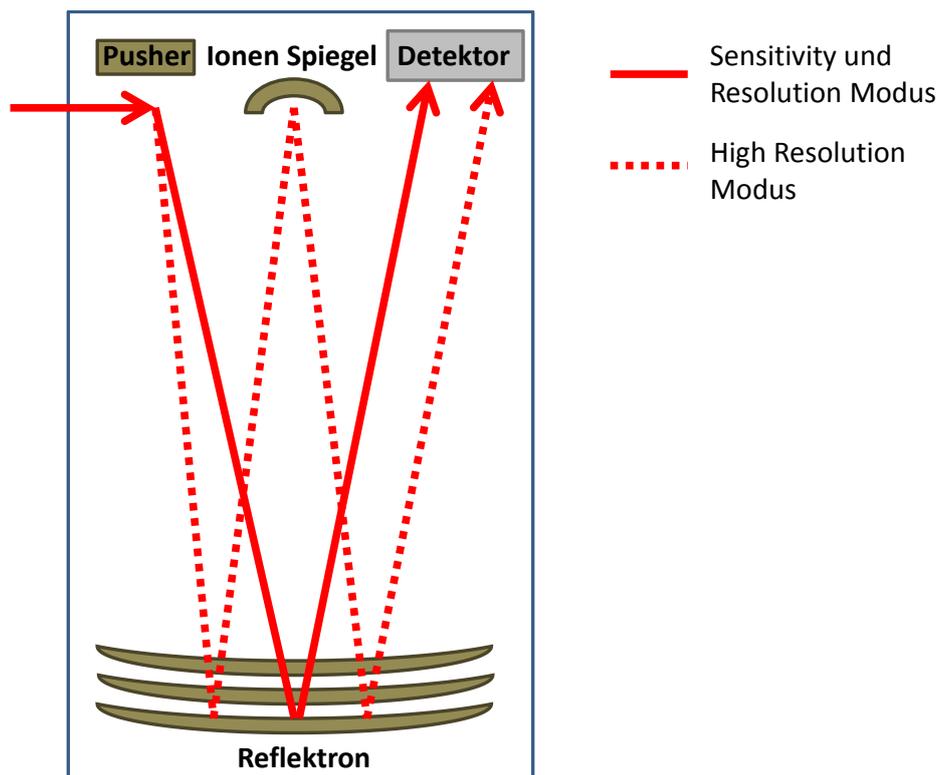


Abb. 3.16: Schematische Darstellung des Flugzeitmassenanalysators. Dargestellt sind die wichtigsten Komponenten. Die unterschiedliche Flugbahn der Ionen für die jeweiligen Modi ist als roter Pfeil dargestellt, wobei der Sensitivity- und der Resolution-Modus als durchgängiger-, der High Resolution Modus als gepunkteter Pfeil dargestellt ist.

4 Photodissoziationsspektroskopie an monomeren Metalloporphyrin-Multianionen

Das Grundgerüst aller Metalloporphyrine bildet der aromatische Ligand Porphin (Abb. 4.1). Es handelt sich hierbei um eine heteroaromatische Verbindung, die formal aus vier verknüpften Pyrrolringen besteht. Das konjugierte π -System des Porphins ist auch maßgeblich für die intensive Färbung der Metalloporphyrine verantwortlich.

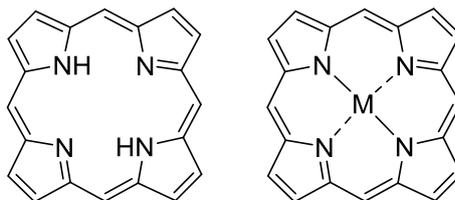


Abb.4.1: Chemische Struktur des Porphinliganden (links) und eines Metalloporphyrins (rechts). Im Metalloporphyrin werden die beiden Protonen durch das zentrale Metallion ersetzt.

Neben der in der Einleitung angesprochenen biochemischen Relevanz der Metalloporphyrine haben sich aufgrund ihrer einzigartigen optischen- und redoxchemischen Eigenschaften zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten etabliert. So werden Metalloporphyrine beispielsweise als Chromophore in Solarzellen eingesetzt^[114]^{[115],[116]} oder finden Anwendung als Katalysatoren in der organischen Synthese^{[117],[118]}.

4.1 Optische und elektronische Eigenschaften von Metalloporphyrinen

Nach Untersuchungen von Gouterman besteht das optische Spektrum eines Tetraphenylporphyrins aus einer Folge von vier Banden moderater Intensität im sichtbaren Bereich zwischen 500 und 660 nm und einer deutlich intensiveren Bande bei ca. 400 nm^[119]. Letztere wird nach ihrem Entdecker Jacques-Luis Soret auch als Soret-Bande bezeichnet^[120]. Die schwächeren Banden im Bereich ab 500 nm bezeichnet man allgemein als Q-Banden. Die Aufspaltung dieser Q-Bande in 4 separate Banden konnte Gouterman mithilfe eines Vier-Orbital-Modells erklären. Hierfür nutzte er die Hückel-Theorie für aromatische Systeme in Kombination mit Molekülorbital-Berechnungen von Longuet-Higgins *et al.*^[121], um ein 16-Zentren-18 π -Elektronen-Modell zu etablieren, mit dessen Hilfe sich die einzelnen Banden erklären lassen^[119]. Seine Ausführungen werden im Folgenden kurz zusammengefasst. Im Falle eines Metalloporphyrins liegt D_{4h} -Symmetrie vor. In diesem Fall sind für die elektronischen π - π^* -Übergänge der Dipolübergang in x- und der Dipolübergang in y-Richtung äquivalent. Im freien Porphinliganden wird durch die zusätzlichen Wasserstoffe an den Koordinationsstellen von zwei der vier Stickstoffatome

im Ringzentrum die D_{4h} -Symmetrie gebrochen. Dies hat zur Folge, dass die Übergänge in x- bzw. in y-Richtung nicht mehr äquivalent sind, was zu zwei unterschiedlichen Übergängen im elektronischen Spektrum führt. Die hierdurch entstehenden Banden werden als Q_x - und Q_y -Bande bezeichnet. Zusätzlich werden in der Nomenklatur von Gouterman die Bezeichnungen $Q_x(0-0)$ bzw. $Q_y(0-0)$ für den Schwingungsgrundzustand und $Q_x(0-1)$ bzw. $Q_y(0-1)$ für den ersten schwingungsangeregten Zustand diskutiert^[119]. Damit lässt sich die nachgewiesene Aufspaltung der Q-Bande in vier Einzelbanden für die freie Porphyrinbase und in zwei Einzelbanden für Metalloporphyrine erklären (siehe Abbildung 4.2). Dies wurde experimentell bereits 1951 von Dorough *et al.* für Tetraphenylporphyrine nachgewiesen^[122]. Abbildung 4.2 zeigt das Originalspektrum der freien Tetraphenylporphyrinbase aus dieser Arbeit.

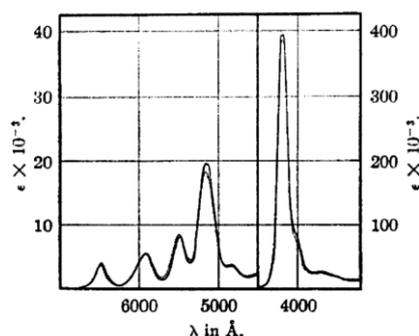


Abb. 4.2: Absorptionsspektrum der freien Porphyrinbase eines Tetraphenylporphyrins gemessen in Benzol. Zu erkennen ist die unterschiedliche Anzahl der Banden resultierend aus der Symmetrie der Moleküle. Entnommen mit Genehmigung aus^[122] (Copyright 1951 American Chemical Society).

Zur Überprüfung des beschriebenen Modells von Gouterman für die vorliegenden Gasphasenmessungen, wurde der Bereich der Q-Bande des Porphinliganden (ohne Metall im Zentrum) gemessen und ein Vergleich mit Messungen in Lösung angestrebt.

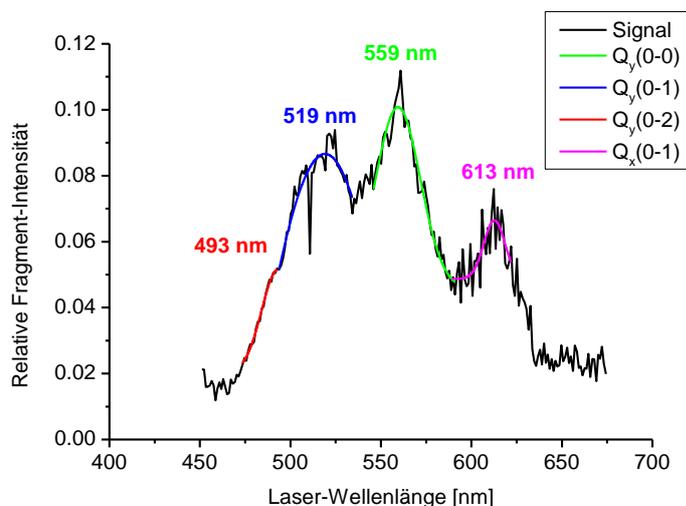


Abb. 4.3: Gasphasenspektrum der Q-Bande eines $[H_2TPPS]^{4-}$ -Moleküls. Gezeigt ist der Bereich von 450 bis 675 nm intensitätsnormiert auf die Laserleistung bei der jeweiligen Wellenlänge. Die Aufspaltung der Banden wurde auf geometrie- und schwingungsanregungs Effekte nach Gouterman zurückgeführt. Angegeben sind die Maxima der jeweiligen Banden ermittelt durch Anpassung mit einer Gauss-Funktion.

Eine detaillierte Betrachtung des Spektrums über den gesamten sichtbaren Bereich und eine Diskussion zum Fragmentierungsverhalten findet sich bereits in der Arbeit von F. Schinle^[76]. Das hier gezeigte Spektrum wurde jedoch mit einer höheren Auflösung im Bereich der Q-Bande gemessen um die diskutierte Aufspaltung dieser Bande zu reproduzieren. Deutlich zu erkennen ist die Aufspaltung der Bande in drei Unterbanden (519 nm, 559 nm und 611 nm), wobei die erste bei 519 nm eine zusätzliche Schulter vermuten lässt, deren Maximum sich durch eine Gauss-Anpassung zu 495 nm ergab. Die Zuordnung der Unterbanden zu Q_x und Q_y ergab sich durch Vergleich mit dem Spektrum in Lösung, welches in Abb. 4.2 gezeigt ist.

4.2 Chemische Struktur der monomeren Metalloporphyrine

Zur effektiven Überführung in die Gasphase mittels Elektrospray-Ionisation (ESI) sind polare Gruppen bzw. ionische Strukturen unverzichtbar. Da in dieser Arbeit eine Variante der ESI, die sogenannte nano-ESI (siehe Kapitel 3.1.2), als Ionenquelle verwendet wurde, musste das Gerüst des Porphinliganden durch zusätzliche Substituenten modifiziert werden. Hierfür fiel die Wahl auf das Molekül *meso*-tetrakis(4-sulfonato-phenyl) Porphyrin (TPPS). In diesem System ist der Porphinligand in α -, β -, γ - und δ -Position mit Sulfonatophenylgruppen substituiert, in welchen die Sulfonsäurefunktionen als Natriumsalz vorliegen. Durch diese vier funktionellen Gruppen lassen sich mithilfe der verwendeten nano-ESI-Ionenquelle stabile Multianionen in die Gasphase transferieren.

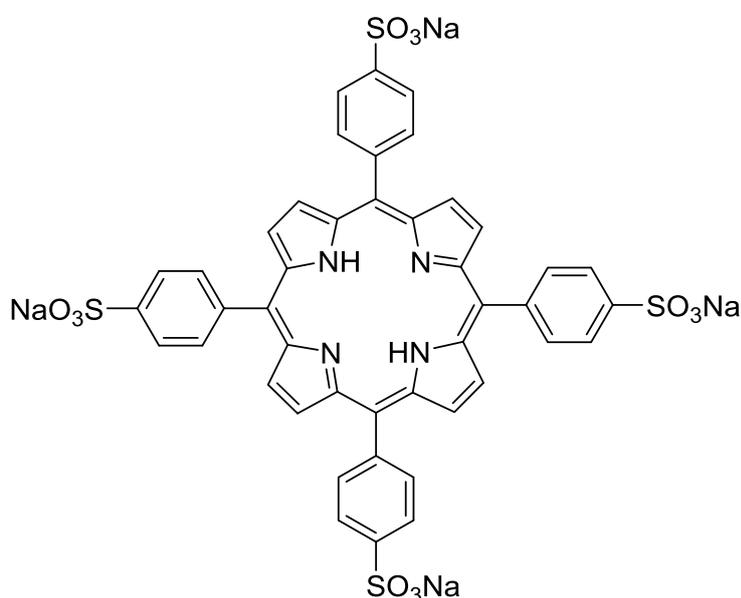


Abb. 4.4: Chemische Struktur des in dieser Arbeit verwendeten *meso*-tetrakis(4-sulfonato-phenyl) Porphyrinliganden (TPPS).

Hierbei sind je nach Einstellungen des Massenspektrometers Ladungszustände 4-, 3-, 2- und 1- möglich. Zusätzlich zu berücksichtigen ist die Oxidationsstufe des Zentralatoms. Im Falle von beispielsweise Eisen und Mangan sind mehrere Oxidationsstufen des Metalls möglich, welche wahrscheinlich durch Redoxchemie während des ESI-Prozesses gebildet werden und simultan im Massenspektrum nachweisbar sind. Außerdem kann es zur Bildung von Oligomeren aus mehreren MTPPS Einheiten kommen. Hierbei wurden bei den verwendeten Konzentrationen (10^{-3} bis 10^{-4} M) hauptsächlich Di- und Trimere beobachtet und im Zuge dieser Arbeit teilweise spektroskopisch charakterisiert (siehe Kapitel 5).

4.3 Durchführung der Messungen zur Photodissoziationsspektroskopie

Die in dieser Arbeit verwendeten Metalloporphyrine wurden allesamt kommerziell erworben (Frontier Scientific Inc., Logan, UT, USA). Zur Probenpräparation wurden die jeweiligen Porphyrine mit einer Konzentration von $\sim 10^{-3}$ mol/l in einer Mischung aus Methanol und deionisiertem Wasser im Verhältnis 2:1 gelöst. Alle Messungen am FT-ICR-Massenspektrometer wurden mit der in Abschnitt 3.1.2.2 beschriebenen nano-ESI-Quelle durchgeführt. Die Sprühspannung lag hierbei im Bereich zwischen 1000 bis 2500 Volt. Zur Aufnahme eines Photodissoziationsspektrums wurden die Ionen in der Penningfalle gespeichert und mit einer festen Anzahl von Laserpulsen bestrahlt. Typische Schusszahlen für die monomeren Metalloporphyrine lagen zwischen 2 bis 5 Laserschüssen. Die Anzahl der Laserschüsse wurde hierbei individuell so eingestellt, um in jeder Messung die höchstmögliche Intensität der entstehenden Fragmente zu erreichen. Gleiches gilt für die Laserleistung, welche vor jeder Messung mittels eines Polarisationsfilters optimiert wurde. Zur Durchführung der eigentlichen Messung wurde der OPO kontinuierlich mit Schrittgeschwindigkeiten von 0.03 bzw. 0.04 nm/s betrieben, wodurch sich für Messungen im Bereich von 410 bis 650 nm Messzeiten von ca 130 bzw. 100 Minuten ergaben. Parallel wurden Massenspektren des Mutter-Ions und der entstehenden Fragmente aufgenommen. Es wurden pro Datenpunkt jeweils drei Massenspektren mit Laserbeschuss und drei ohne Laserbeschuss als Referenz aufgenommen, welche anschließend akkumuliert und im Format ASCII gespeichert wurden. Im Anschluss an jede Messung wurden die einzelnen Isotope des Mutter-Ions und der Fragmente mit Hilfe eines Integrationsprogramms der Messsoftware von F. Schinle^[76] integriert, nach Gleichung 2.13 normiert und als Funktion der jeweiligen Wellenlänge aufgetragen. Als Auswertungsprogramm wurde Origin 8.6G (OriginLab Corporations, Northhampton, MA, USA) verwendet.

Für die leistungsabhängigen Messungen der Fragmentintensitäten wurde die eingestrahlte Laserleistung mithilfe eines Polarisationsfilters mit rotierbarer Winkelskala variiert. Hierzu wurde zunächst mit einem Powermeter (Fieldmaster GS, Coherent Inc, Santa Clara, CA, USA) die Laserleistung in Abhängigkeit des Winkels aufgenommen. Danach wurden die gespeicherten Ionen bei diesem definierten Winkel mit je einem Laserpuls bestrahlt und ein Massenspektrum des resultierenden Mutter-Ions und der jeweiligen Fragmente aufgenommen. Um zufällige Intensitätsschwankungen im Spektrometer auszugleichen wurden pro Winkel mehrere (50-70) Massenspektren aufgenommen und anschließend akkumuliert. Am Ende wurden die Fragmentintensitäten bei der jeweiligen Laserleistung, analog zu den Spektroskopieexperimenten, integriert, normiert und als Funktion der jeweiligen Laserleistung aufgetragen. Zur Anpassung an die Messdaten wurden die Formeln für den Ein- bzw. Zweiphotonenprozess aus Kapitel 2.1.1 verwendet.

4.4 Photodissoziationsspektroskopie an monomeren Metalloporphyrin-Anionen

Ein Hauptaugenmerk dieser Dissertation lag auf der spektroskopischen Charakterisierung monomerer Metalloporphyrin-Multianionen. Hierbei knüpft die Arbeit an Untersuchungen von F. Schinle an, der sich in seiner Dissertation unter anderem mit dem Einfluss der Oxidationsstufe von Eisen- und Mangan-Zentralatomen des Porphyrinsystems auf das optische Spektrum beschäftigt hat^[76]. Für die vorliegende Arbeit wurden jedoch in Bezug auf die spektroskopischen Messungen ausschließlich Metallionen in der Oxidationsstufe +II untersucht. Dies waren im wesentlichen Palladium-, Kupfer- und Zinkmetalloporphyrine. Aufgrund ihrer einzigartigen elektronischen Eigenschaften finden diese Systeme Anwendung in unterschiedlichen Bereichen. Ein wichtiges Einsatzgebiet ist unter anderem der Einsatz als Photosensibilisatoren in der photodynamischen Krebstherapie^{[123],[124]}. Die Untersuchungen in diesem Kapitel diskutieren zwei unterschiedliche Gesichtspunkte für die folgenden Experimente: Zum Einen sollten anhand der Position der Banden mögliche Einflüsse des zentralen Metallions auf die elektronischen Eigenschaften des Systems gezeigt und der Einfluss der Gesamtladung des Systems sowie der Einfluss von Gegenionen systematisch untersucht werden, zum Anderen dienen die Messungen an den monomeren Porphyrinen dem Verständnis der in Kapitel 5 folgenden Spektren der Porphyrin-Dimere und erlauben eine Einordnung der möglichen Verschiebung der Banden. Im Folgenden wurden die drei Metallionen Pd²⁺, Cu²⁺ und Zn²⁺ untersucht. Es werden die Spektren der vierfach- und der dreifach negativ geladenen Spezies diskutiert. Bei den letzteren sind die Spektren jeweils mit einem Proton und einem Natrium gezeigt um einen möglichen Einfluss des Gegenions auf das Spektrum zu diskutieren. Zur Diskussion wird hierbei hauptsächlich die Q-Bande der Metalloporphyrine herangezogen, da die Soret-Bande in allen Fällen an der Grenze des durchstimmbaren Bereichs des OPO Lasersystems lag und somit immer zu kürzeren Wellenlängen hin abgeschnitten wurde, was eine genaue Bestimmung ihres Maximums verhinderte. Die Q-Bande hingegen befindet sich mit einem Absorptionsmaximum zwischen 500-600 nm in einem gut messbaren Bereich.

4.4.1 Photodissoziationspektroskopie an Palladium-Metalloporphyrinen

Die folgenden Unterkapitel behandeln die Spektroskopie an monomerem Palladium *meso*-tetrakis(4-sulfonato-phenyl)-Porphyrinen (PdTPPS). Untersucht wurden die Multianionen $[\text{PdTPPS}]^{4-}$, $[\text{PdTPPS}+\text{H}]^{3-}$ und $[\text{PdTPPS}+\text{Na}]^{3-}$. Das PdTPPS findet Anwendung als Photosensibilisator in der photodynamischen Therapie. Hier erzielt es aufgrund seiner guten Löslichkeit in Wasser und seiner hohen Effektivität in der Erzeugung von Singulett Sauerstoff gute Ergebnisse^[125]. Letzteres ist vor allem auf seine lange Triplett-Lebensdauer^[126] und die hohe Phosphoreszenzquantenausbeute zurückzuführen^[127].

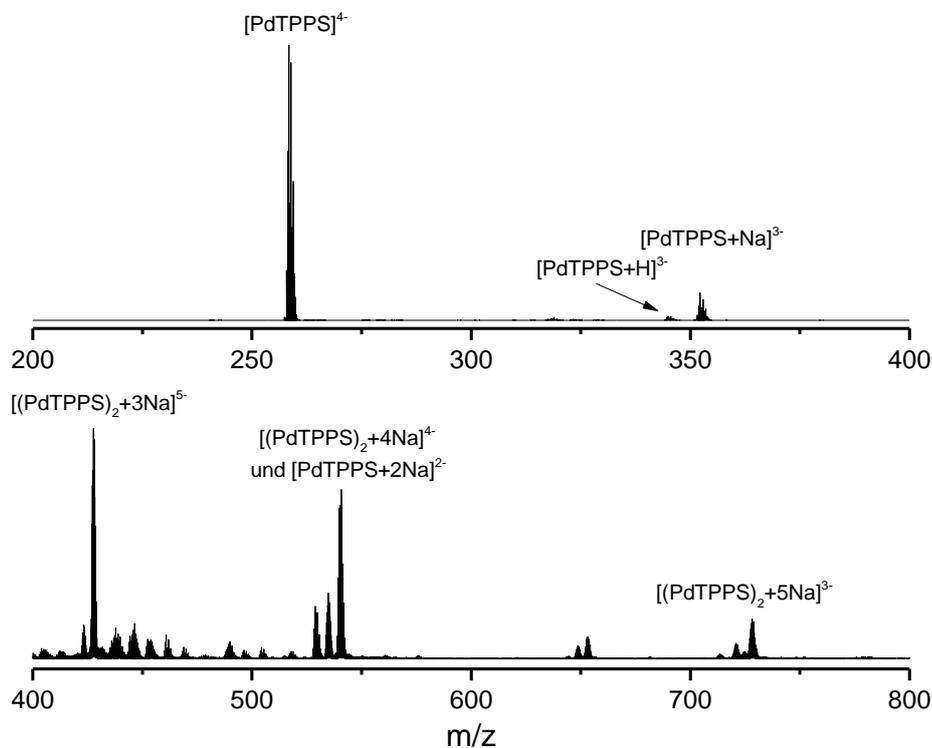


Abb. 4.5: Übersichtsmassenspektrum von PdTPPS aufgenommen an einem Waters SYNAPT G2S mit nanoElektrospray Ionenquelle. Der untere Teil (ab 400 m/z) ist in zweihundertfacher Vergrößerung dargestellt.

Abbildung 4.5 zeigt ein Massenspektrum des PdTPPS aufgenommen am SYNAPT G2S. Die unterschiedlichen Ladungszustände sind gut im Massenspektrum zu erkennen, wobei die intensivste Spezies das vierfach negativ geladene Multianion $[\text{PdTPPS}]^{4-}$ ist. Bei vergleichsweise deutlich niedrigeren Intensitäten finden sich auch Dimere wie das $[(\text{PdTPPS})_2+3\text{Na}]^{5-}$ und das $[(\text{PdTPPS})_2+5\text{Na}]^{3-}$ welche in Kapitel 5.4 detaillierter untersucht wurden.

4.4.1.1 Spektroskopie von $[\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{4-}$

Abbildung 4.6 zeigt das action-Photodissoziationspektrum des $[\text{PdTTPPS}]^{4-}$. Dieses ist bereits Teil einer erschienenen Publikation^[128], die in Teilen gegen Ende des Kapitels diskutiert wird. Man erkennt deutlich die beiden Hauptübergänge der Soret- und der Q-Bande. Die relative Fragmentintensität wurde durch die Normierung der Intensitäten aller Fragmentkanäle durch die Summe der Intensität des verbleibenden Mutter-Ions und aller Fragmente ermittelt (Gleichung 2.13). Diese Normierung wurde auch für alle folgenden Photodissoziationspektren verwendet. Das Maximum der Q-Bande wurde mit Hilfe des Datenauswertungsprogramms Origin (Version 8.6, OriginLab Corporations, Northampton, MA, USA) durch eine Gauss-Anpassung bestimmt. Das Maximum wurde bei 524 ± 4 nm ermittelt. Zur Größe des angegebenen Fehlers auf dem Maximum der Q-Bande sei auf die Diskussion im Anhang A.1 verwiesen. Da das Maximum der Soret-Bande unter der kleinsten zugänglichen Wellenlänge (410 nm) lag, wurde kein Maximum ermittelt und die Diskussion auf die Q-Bande beschränkt. Dies gilt auch für alle folgenden Messungen. Das Spektrum dieser Spezies wurde bereits in der Diplomarbeit des Autors aufgenommen und dieselben Fragmentkanäle beobachtet^[90]. Jedoch ergaben sich durch eine schlechtere Auflösung und Signalschwankungen Zweifel am absoluten Maximum der Bande, so dass das Spektrum für diese Dissertation nochmals reproduziert wurde.

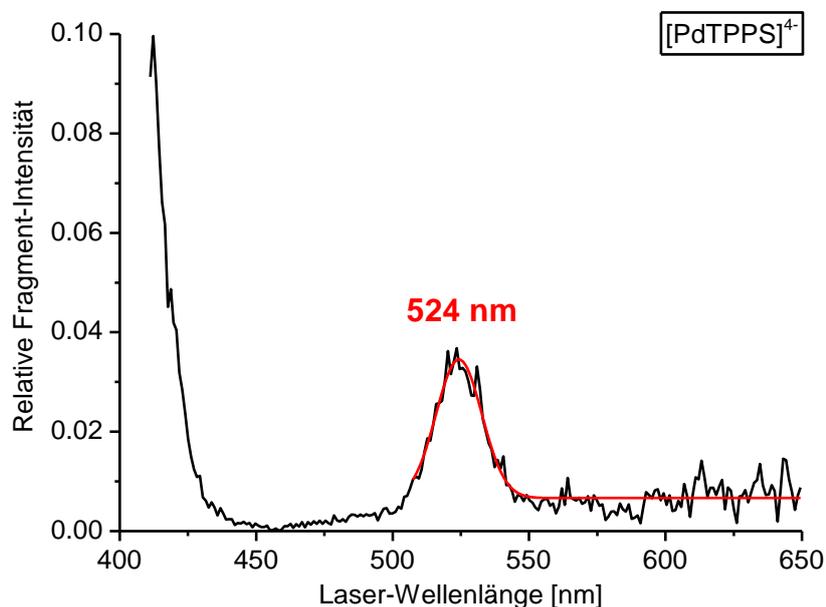


Abb .4.6: Photodissoziationspektrum des $[\text{PdTTPPS}]^{4-}$ im Bereich von 410 bis 600 nm. Die Relative Fragment-Intensität wurde nach Formel 2.13 berechnet und das Maximum der Q-Bande mittels einer Gaussfunktion bei 524 ± 4 nm bestimmt.

Als Fragmentkanäle wurde der Verlust geladener Teilchen beobachtet. Im gemessenen Bereich finden sich sowohl SO_2^- - und SO_3^- -Fragmentierung aus den Sulfonatgruppen der Phenylringe als auch ein reiner Elektronenverlustkanal. Letzterer spielt in den Bereichen

niedrigerer Photonenenergien eine dominierende Rolle. Abb. 4.7 zeigt die entstehenden Fragment-Ionen nach Laseranregung des Mutter-Ions.

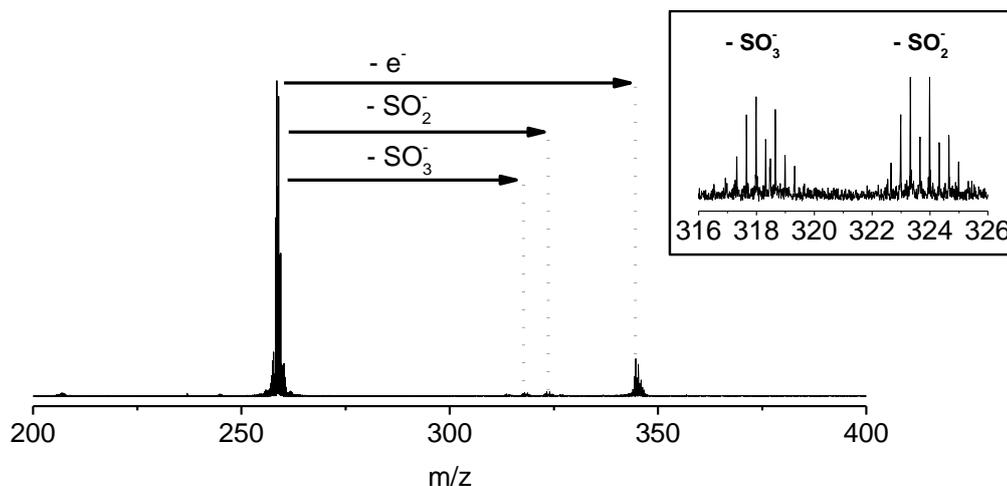


Abb. 4.7: Fragmentierungskanäle von $[\text{PdTPPS}]^{4-}$ nach Laseranregung. Zu sehen ist das Mutter-Ion und die charakteristischen Fragmente SO_2^- , SO_3^- und Elektronenverlust. Aufgrund der geringen Intensitäten der SO_2^- und SO_3^- Fragmentkanäle wurde das Massenspektrum für diesen Bereich in einem zweiten Fenster nochmals fünfzigfach vergrößert dargestellt.

Im Vergleich mit Messungen in kondensierter Phase kann der Photodissoziationsquerschnitt des Moleküls in der Gasphase nicht automatisch mit dem Absorptionsquerschnitt in Lösung gleichgesetzt werden. Dies ist mit der Tatsache zu erklären, dass nicht jedes absorbierte Photon auch eine Dissoziation des Moleküls zur Folge haben muss. Um diesem Problem Rechnung zu tragen, wurden leistungsabhängige Messungen durchgeführt, um die Anzahl der zur Dissoziation nötigen Photonen für die einzelnen Fragmentkanäle zu ermitteln. Es wurde dabei wie in Kapitel 4.3 beschrieben vorgegangen. Abbildung 4.8 zeigt den Verlauf des Mutter-Ions bei ansteigender Laserleistung (depletion; Formel 2.12). Zur Anpassung wurden im linken Teil die Gleichungen für einen reinen Ein- bzw. Zweiphotonenprozess (Gleichung 2.4 und 2.5) verwendet. Rechts ist zum Vergleich die Anpassung mit Gleichung 2.6 vorgenommen, welche über den Parameter γ die Anteile an Ein- und Zweiphotonenprozessen bei Dissoziation in Fragmente mit unterschiedlicher Leistungsabhängigkeit berücksichtigt^[33].

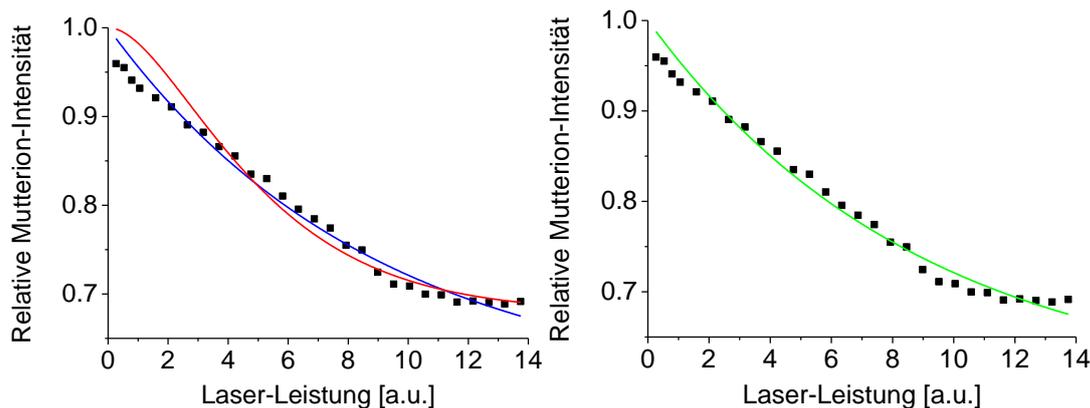


Abb. 4.8: Verlauf der Intensität des Mutter-Ions bei steigender Laserleistung. Das Ion wurde mit einem Laserpuls bei fester Wellenlänge (Soret-Bande 415 nm) bestrahlt und danach ein Massenspektrum aufgenommen. Zur Vermeidung von Signalschwankungen wurde für jeden Datenpunkt 50 solcher Massenspektren akkumuliert. Nach Integration und Normierung wurden die Intensitäten bei den jeweiligen Leistungen mit den in Kapitel 2.1 beschriebenen modifizierten Lambert-Beer-Gesetzen angepasst. Hier ist links die Anpassung für reine Ein- (blau) und Zweiphotonenprozesse (rot) dargestellt. Für die rechte Seite wurde mit Formel 2.6 für gemischte Ein- und Zweiphotonenprozesse angepasst (grün).

Die Parameter der Anpassungsfunktionen sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. R^2 entspricht hierbei dem Bestimmtheitsmaß der Anpassung. Es zeigte sich, dass für die Abnahme des Mutter-Ions der Anteil an Fragmenten, die nach Absorption eines Photons dissoziieren, überwiegt. Dies wird insbesondere durch den hohen γ -Wert von 0,93 deutlich, da dieser im Grenzfall von $\gamma=1$ einem reinen Einphotonenprozess entspricht. Dadurch ähnelt die Anpassung rechts in Abbildung 4.8 (grüne Kurve) sehr der Anpassung für den Einphotonenprozess links (blaue Kurve).

Tab. 4.1: Bestimmtheitsmaße der Anpassungsfunktionen für einen 1- und einen 2-Photonenprozess am Verlauf der Mutter-Ionintensität gegen die Laserleistung. Bei der gemischten Anpassung ist zusätzlich noch der Parameter γ angegeben.

	R^2 für 1-Photon	R^2 für 2-Photon	R^2 für Gemischt
Mutterion [PdTPPS] ⁴⁻	0,981	0,943	0,981; $\gamma = 0,93$

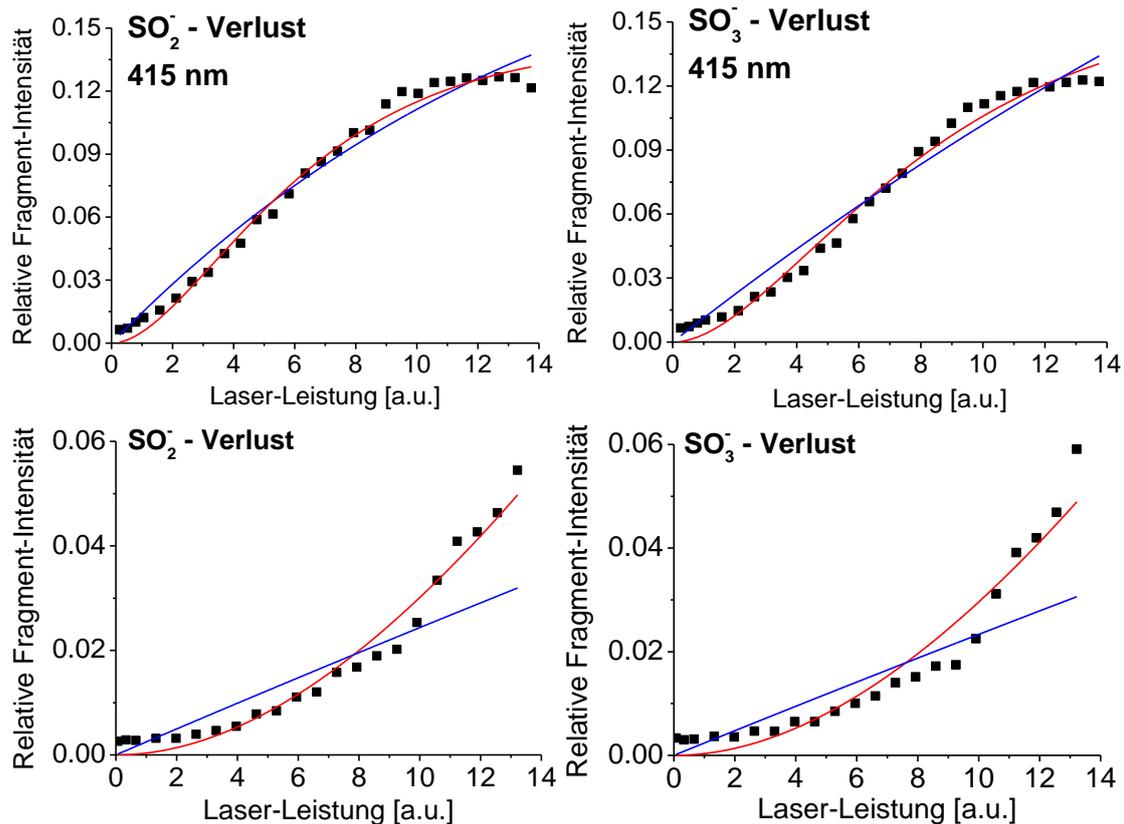


Abb. 4.9: Leistungsabhängige Intensitätsverteilungen der Photofragmente SO_2^- und SO_3^- . Das Mutter-Ion wurde mit einem Laserpuls bei fester Wellenlänge bestrahlt. Für die Soret-Bande (oben) wurde bei 415nm und in der Q-Bande (unten) bei 525 nm bestrahlt und danach ein Massenspektrum aufgenommen. Zur Vermeidung von Signalschwankungen wurde für jeden Datenpunkt 50 solcher Massenspektren akkumuliert. Anschließend wurden die Intensitäten integriert, nach Formel 2.13 normiert und gegen die angepasste Laserleistung aufgetragen. Das Ergebnis wurde mit den Funktionen für einen 1- und einen 2-Photonenprozess (Formel 2.9 und 2.11) angepasst.

Abbildung 4.9 zeigt die Abhängigkeiten der einzelnen Fragmente von der Laserleistung. Es wurde sowohl im Bereich der Soret-Bande bei 415 nm (obere Hälfte) als auch im Bereich der Q-Bande (untere Hälfte) bei 525 nm gemessen und die Ergebnisse mit modifizierten Lambert-Beer-Gesetzen für einen Ein- und einen Zweiphotonenprozess nach Formel 2.9 und 2.11 angepasst. Die Anpassung für den Zweiphotonenprozess erfolgte unter der Annahme gleicher Photodissoziationsquerschnitte für das erste und das zweite Photon. In den vorliegenden Graphen ist die Einphotonenanpassung blau, die Zweiphotonenanpassung rot dargestellt. Sowohl für den SO_2^- als auch für den SO_3^- Fragmentkanal ergeben sich bessere Bestimmtheitsmaße (R^2) für einen Zweiphotonenprozess. Die entsprechenden Parameter sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. In allen Graphen der Abbildung 4.9 fällt auf, dass auch in Bereichen, in denen die Laserleistung auf Null absinkt, trotzdem in geringem Maße Fragmentintensitäten vorhanden sind. Dies könnte mit der geringen Stabilität des Multianions begründet werden. Durch interionische Wechselwirkungen und Stöße mit Restgas während der Speicherung in der ICR-Zelle zerfällt offensichtlich ein kleiner Teil der Ionen auch ohne Laseranregung in

die entsprechenden Fragmentkanäle, da der Anteil dieser Ionen jedoch sehr gering ist, wird angenommen dass dadurch kein signifikanter Effekt für die dargestellten Messungen vorliegt.

Tab. 4.2: Bestimmtheitsmaße der Anpassungsfunktionen für einen 1- und einen 2-Photonenprozess am Verlauf der Fragmentintensitäten gegen die Laserleistung. Es sind jeweils die Bestimmtheitsmaße für die entsprechenden Kanäle der Soret- und der Q-Bande angegeben.

	R ² für 1-Photonenanpassung	R ² für 2-Photonenanpassung
SO ₂ ⁻ Verlust (Soret)	0,975	0,990
SO ₃ ⁻ Verlust (Soret)	0,971	0,988
SO ₂ ⁻ Verlust (Q)	0,822	0,970
SO ₃ ⁻ Verlust (Q)	0,768	0,938

Zusätzlich zeigen vor allem die Messungen im Bereich der Soret-Bande den für einen 2-Photonenprozess charakteristischen Wendepunkt im Verlauf der Datenpunkte. Für den Elektronenverlustkanal (siehe Abbildung 4.10) konnte keine physikalisch sinnvolle Anpassung vorgenommen werden. Ergänzende Photoelektronenspektren zeigen jedoch einen komplexen Mechanismus, der auf mehreren energetisch unterschiedlichen Elektronen beruht^[128]. Die Messungen des Zerfalls des Mutter-Ions lassen jedoch vermuten, dass zumindest ein großer Anteil Elektronen nach Einphotonenabsorption aus dem Molekül herausgelöst wird. Eine detailliertere Darstellung des Problems wird am Ende dieses Kapitels diskutiert.

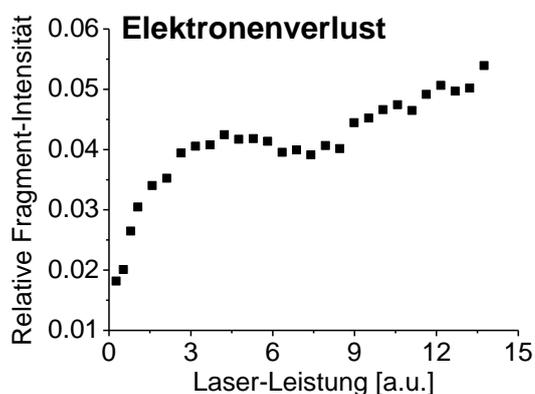


Abb. 4.10: Leistungsabhängigkeitsmessung des Elektronenverlustkanals in [PdTPPS]⁴⁻ bei 415 nm. Der Verlauf lässt sich nicht mit den Funktionen aus Gleichung 2.9 und 2.11 beschreiben. Gründe hierfür werden gegen Ende des Kapitels diskutiert.

Für alle gezeigten Spektren wird in dieser Arbeit die Normierung für einen 1-Photonenprozess angewandt. Hierzu wird das gemessene Photodissoziationspektrum einmal durch die Leistung des OPO-Systems bei der jeweiligen Wellenlänge geteilt. In den meisten Spektren wurde hierzu vorher eine Basislinienkorrektur durch Subtraktion eines festen Wertes über den gesamten spektralen Bereich vorgenommen. Auf eine Normierung unter Berücksichtigung von 2-Photonenprozessen, wurde aufgrund der Verschlechterung

des Signal-Rausch Verhältnisses im Spektrum verzichtet. Die durch die zusätzliche Normierung entstehende kleine Verschiebung der Q-Bande wurde durch die Fehlergrenzen berücksichtigt und beträgt für die meisten Systeme nicht mehr als 3 nm (siehe Anhang A.1). Es bleibt jedoch anzumerken, dass dadurch eine Diskussion der Bandenintensitäten nicht möglich war, sodass man sich hier und in allen folgenden Messungen ausschließlich auf eine qualitative Beurteilung der Bandenposition beschränkte.

4.4.1.2 Spektroskopie von $[\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS}+\text{H}]^{3-}$

Das Spektrum von $[\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS}+\text{H}]^{3-}$ zeigte für die Q-Bande ein Maximum bei 529 ± 4 nm und damit eine leichte Rotverschiebung der Bande im Vergleich zum vierfach geladenen Multianion. Hier wurde wie schon beim $[\text{PdTPPS}]^{4-}$ das dargestellte Spektrum einmal mit der Laserleistung bei der entsprechenden Wellenlänge normiert.

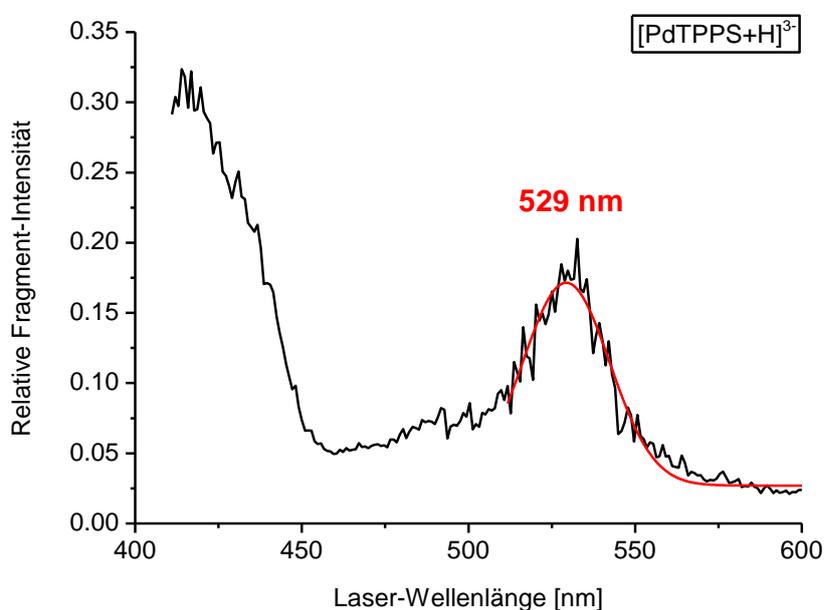


Abb. 4.11: Photodissoziationsspektrum des $[\text{PdTPPS}+\text{H}]^{3-}$ im Bereich von 410 bis 600 nm. Das Maximum der Q-Bande wurde mittels einer Gaussfunktion bei 529 ± 4 nm bestimmt.

Als Fragmentkanal tritt diesmal primär der Verlust von neutralem SO_3 auf. Der Verlust von neutralem SO_2 konnte nur in sehr geringem Maße beobachtet werden, sodass die *action*-Normierung des gezeigten Spektrums ausschließlich mit dem SO_3 -Verlustkanal erfolgte.

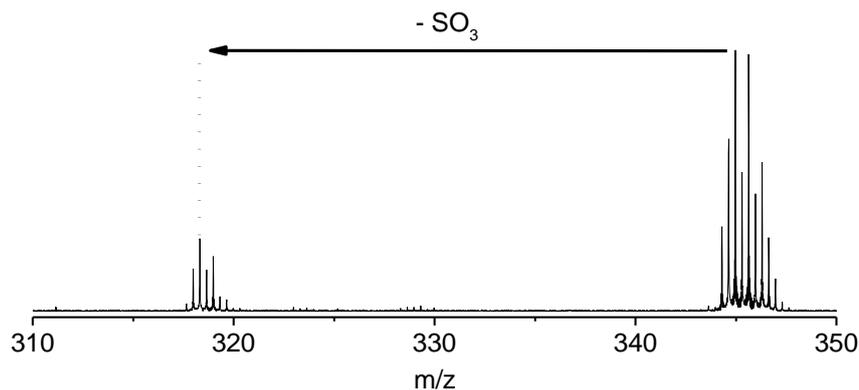


Abb. 4.12: Das Massenspektrum im Bereich von 310 bis 350 m/z zeigt den Photofragmentkanal des $[\text{PdTPPS}+\text{H}]^{3-}$ und das Mutter-Ion. Es wurde der Verlust von neutralem SO_3 in den Massenspektren detektiert.

4.4.1.3 Spektroskopie von $[\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS}+\text{Na}]^{3-}$

Das Spektrum des $[\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS}+\text{Na}]^{3-}$ mit einem Maximum der Q-Bande bei 530 nm zeigte ein schlechteres Signal-Rausch-Verhältnis als das $[\text{PdTPPS}]^{4-}$, was zu einer schlechten Auflösung im Bereich der Soret-Bande und einer Verbreiterung der Q-Bande führte. Durch das Rauschen im Bereich von 600 bis 650 nm kommt es zusätzlich durch die Normierung mit in diesem Bereich geringer Laserleistung zu starken Schwankungen in der relativen Intensität. Aus diesem Grund wurde der Bereich zur besseren Darstellung des Spektrums nur von 410 bis 600 nm angegeben. Da oberhalb von 600 nm für die untersuchten Porphyrine ohnehin keine Absorptionsbanden zu erwarten sind, sollte dieses Vorgehen für die Beurteilung der Spektren keine Rolle spielen. Das schlechte Signal-Rausch-Verhältnis lässt sich sowohl durch die geringere Gesamtintensität der Spezies als auch mit einer weniger effektiven Fragmentatierung aufgrund der geringeren Gesamtladung des Systems im Vergleich zum $[\text{PdTPPS}]^{4-}$ erklären.

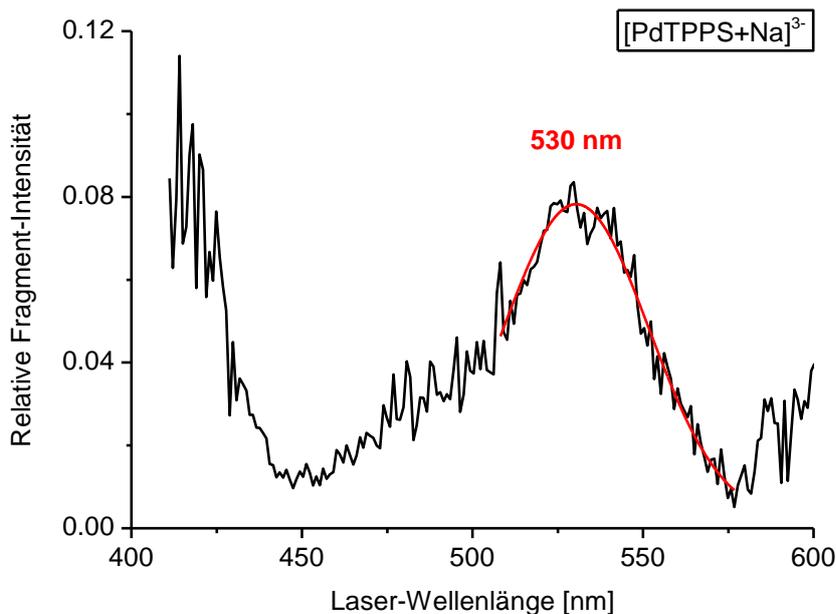


Abb. 4.13: Photodissoziationsspektrum des $[\text{PdTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ im Bereich von 410 bis 600 nm. Das Maximum der Q-Bande wurde mittels einer Gaussfunktion bei 530 ± 4 nm bestimmt.

Das Maximum der Q-Bande liegt mit 530 nm quasi an derselben Position wie im $[\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS}+\text{H}]^{3-}$. Der erneute Anstieg im Bereich ab ca 575 nm lässt sich auf den Einbruch der Intensität des Mutter-Ions im Zuge der Messung zurückführen und ist vermutlich ein Artefakt. Im Unterschied zum $[\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS}+\text{H}]^{3-}$ verliert die Spezies mit Natrium als Gegenion nach Photonenabsorption jedoch geladene Fragmente. Der detektierte Kanal ist der Verlust von SO_3^- , was durch den niedrigeren Ladungszustand des Fragments zu höheren m/z als die des Mutter-Ions führt. Im Vergleich zu $[\text{PdTPPS}]^{4-}$ wurde jedoch kein Elektronenverlust beobachtet.

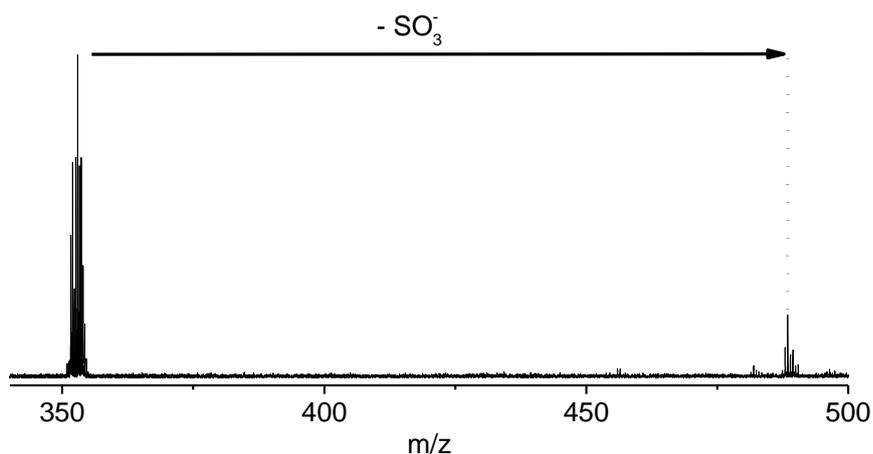


Abb. 4.14: Das Massenspektrum nach Laseranregung im Bereich von 340 bis 500 m/z zeigt den Verlust von SO_3^- als Photofragment des $[\text{PdTPPS}+\text{Na}]^{3-}$.

4.4.2 Photodissoziationspektroskopie an Kupfer-Metalloporphyrinen

Im Massenspektrum des Kupfer-Metalloporphyrins (CuTPPS) zeigen sich im Wesentlichen die gleichen Spezies wie bei PdTPPS. Das Massenspektrum wurde unter ähnlichen Bedingungen an dem SYNAPT G2S Massenspektrometer aufgenommen. Auch hier wurde das vierfach negative Multianion $[\text{CuTPPS}]^{4-}$ als intensivste Spezies beobachtet. Ferner finden sich die auch schon für das PdTPPS diskutierten dreifach negativen Anionen und auch die beiden intensivsten Dimerspezies das $[(\text{CuTPPS})_2+5\text{Na}]^{3-}$ und das $[(\text{CuTPPS})_2+3\text{Na}]^{5-}$, die in Kapitel 5.5 genauer untersucht werden.

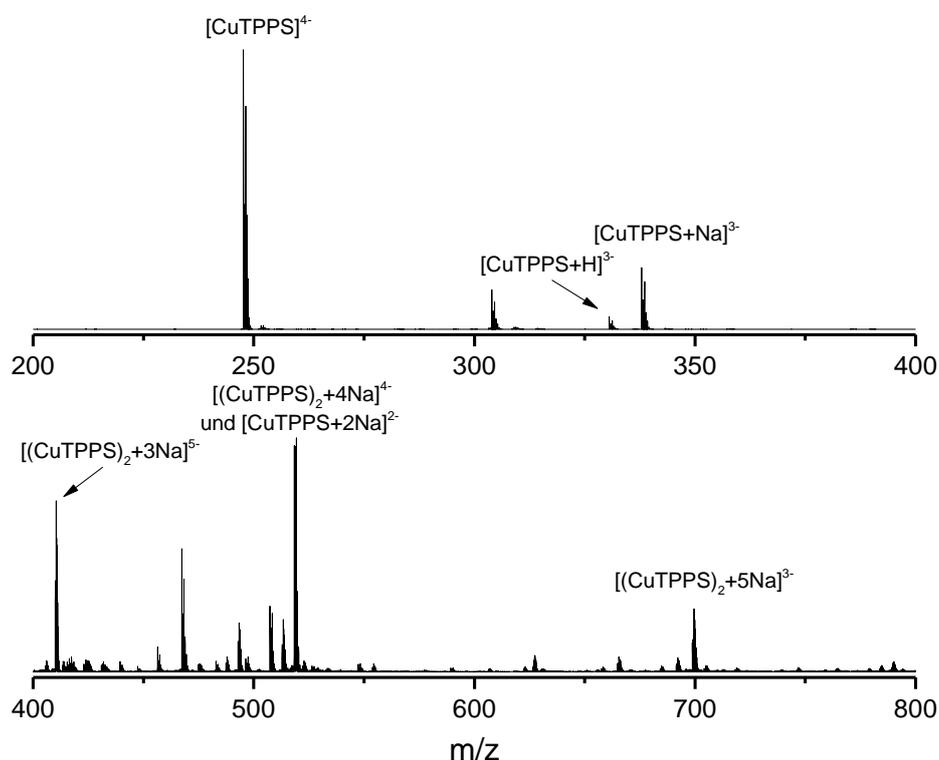


Abb. 4.15: Übersichtsmassenspektrum von CuTPPS aufgenommen an einem Waters SYNAPT G2S mit nano-Elektrospray Ionenquelle. Die untere Hälfte im Massenbereich von 400 bis 800 m/z ist zur besseren Übersicht in 65facher Vergrößerung dargestellt.

4.4.2.1 Spektroskopie von $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{4-}$

Durch die hohe Ladungsdichte ist eine Fragmentierung des $[\text{CuTPPS}]^{4-}$ nach Lichtabsorption am wahrscheinlichsten. Aus Photoelektronenspektren dieses Systems ist bekannt, dass die *adiabatische detachment Energie* zum Herauslösen des Elektrons bei ca. -0.2 eV liegt^[129]. Das System ist also metastabil in Bezug auf den Verlust eines Elektrons, welches nur durch die vorhandene Repulsive Coulomb Barriere im System erhalten bleibt und dadurch durch zusätzliche Energie besonders leicht und effektiv dissozierbar ist. Zu beobachten ist der Verlust geladener Fragmente, was dazu führt, dass der geladene Porphyrin-Rest bei höheren m/z als das Mutter-Ion zu finden ist. Die beiden Hauptfragmentierungskanäle sind der Verlust von negativ geladenem SO_2^- und SO_3^- ,

zusätzlich wird bei hohen Laserleistungen noch ein formaler Verlust von „SO₃⁻CH“ beobachtet. Hier scheint nach Verlust der geladenen SO₃ Gruppe evtl. durch zusätzliche Energieabsorption eine neutrale CH-Gruppe, wahrscheinlich als Radikal, aus dem Systems zu dissoziieren. Ein Elektronenverlust wie bei [PdTPPS]⁴⁺ wurde trotz der niedrigen *adiabatischen detachment Energie* nur in äußerst geringen Intensitäten beobachtet (siehe Abbildung 4.15) und war in den meisten Messungen gar nicht nachweisbar. Folglich konnte dieser Kanal in den Messungen des [CuTPPS]⁴⁺ nicht für die Auswertung des Photodissoziationspektrums verwendet werden. Ein erstes Spektrum dieser Spezies (allerdings ohne Normierung auf die Laserleistung) findet sich bereits in der Diplomarbeit des Autors^[90]. Hier wurde ein Maximum bei 553 nm ermittelt.

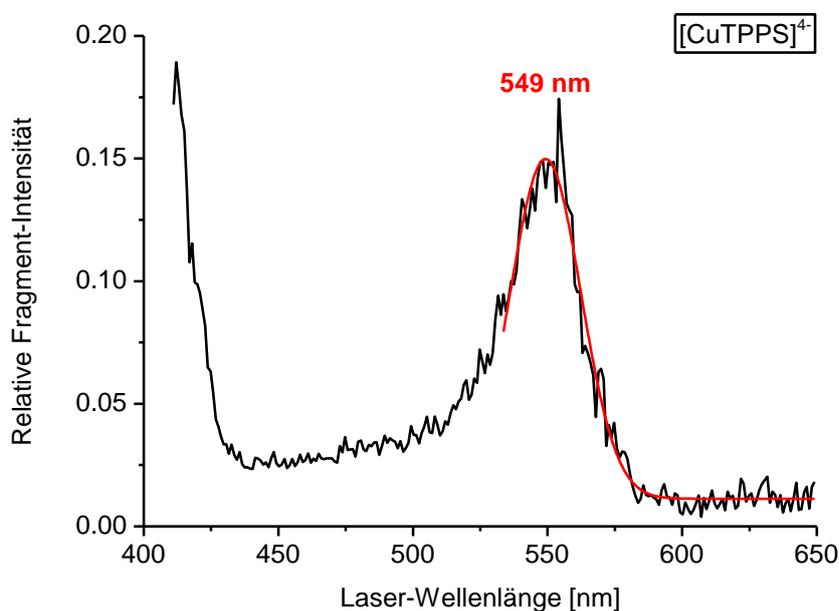


Abb. 4.16: Photodissoziationspektrum des [CuTPPS]⁴⁺ im Bereich von 410 bis 650 nm. Das Maximum der Q-Bande wurde mittels einer Gaussfunktion bei 549±4 nm bestimmt.

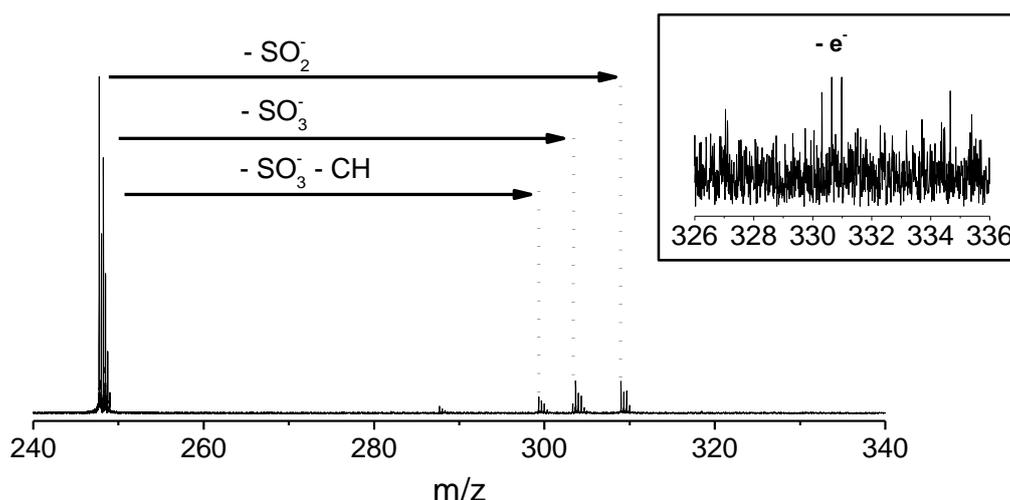


Abb .4.17: Vergleich der Massenspektren des isolierten $[\text{CuTPPS}]^{4-}$. Zu sehen sind neben dem Mutter-Ion bei 247,74 m/z auch die entstehenden Fragmentationen nach SO_2^- , SO_3^- und $(\text{SO}_3^- + \text{O})$ Verlust. In sehr geringen Intensitäten ist auch ein reiner Elektronenverlust detektierbar, welcher nicht in der Auswertung berücksichtigt wurde. Dieser ist in einem zusätzlichen Grafen in 250facher Vergrößerung dargestellt.

Für die Darstellung des Photodissoziationsspektrums wurden die Intensitäten der Fragmentationen mit der Summe aus dem Mutter-Ion und wiederum der Fragmente normiert (Formel 2.13). Auf zusätzliche leistungsabhängige Messungen wurde verzichtet, da angenommen wurde dass diese den selben Abhängigkeiten folgen wie die analogen Verlustkanäle des $[\text{PdTPPS}]^{4-}$ und des $[\text{ZnTPPS}]^{4-}$.

4.4.2.2 Spektroskopie von $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS}+\text{H}^+]^{3-}$

Da das CuTPPS im Festkörper als Natriumsalz vorlag, ist die protonierte Spezies nicht das Hauptsignal dieses Ladungszustandes im Massenspektrum (Abb. 4.15). Durch das Lösen und Sprühen aus protischen Lösungsmitteln war das $[\text{CuTPPS}+\text{H}]^{3-}$ zwar in hinreichender Intensität für die spektroskopischen Untersuchungen vorhanden, die Qualität des Spektrums reicht jedoch nicht an die des $[\text{CuTPPS}]^{4-}$ oder $[\text{CuTPPS}+\text{Na}^+]^{3-}$ heran. Die Spezies zeigte auch bei der maximal verfügbaren Laserleistung nur eine sehr geringe Dissoziation, wodurch das Signal-Rausch-Verhältnis der Messung signifikant verschlechtert wurde. Aus diesem Grund wurde im in Abb 18 dargestellten Spektrum auf die bisher übliche Normierung verzichtet und direkt der Intensitätsverlauf des Fragments gegen die Wellenlänge aufgetragen. Damit steht in der Abbildung nicht die relative Fragmentintensität auf der y-Achse, sondern die tatsächliche Intensität des Fragments im Massenspektrum. Es wurde angenommen, dass der Fehler in der Bandenposition derselbe bleibt wie in den normierten Spektren.

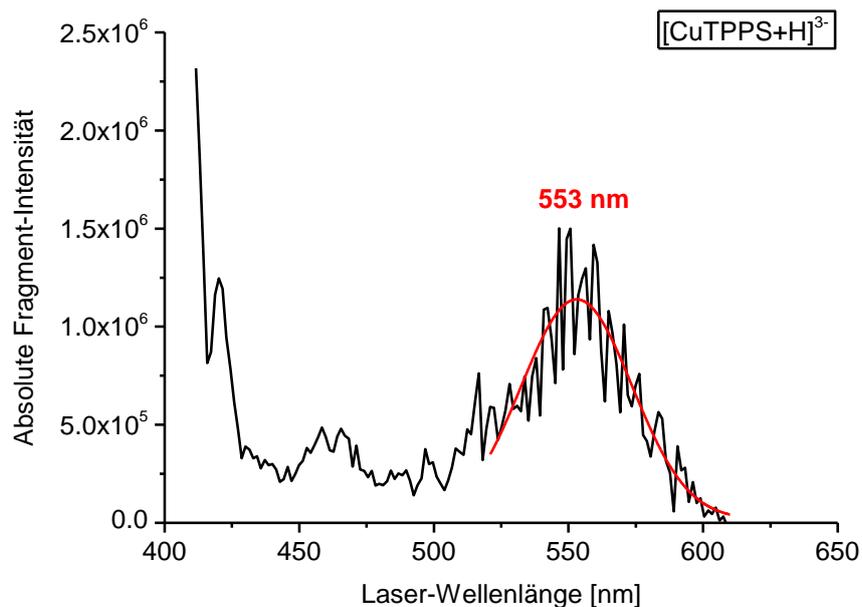


Abb. 4.18: Photodissoziationspektrum des $[\text{CuTPPS}+\text{H}]^{3-}$ im Bereich von 410 bis 600 nm. Das Maximum der Q-Bande wurde mittels einer Gaussfunktion bei 553 ± 4 nm bestimmt. Die angegebenen Intensitäten beziehen sich auf die gemessene Intensität des Fragments im Massenspektrum. Auf eine Normierung nach Gleichung 2.13 wurde hierbei verzichtet.

Das Photodissoziationspektrum zeigt für die Q-Bande ein Maximum bei 553 ± 4 nm. Das Spektrum ist im Bereich von 600 nm abgeschnitten, da der folgende Bereich ohne zu erwartende Bande ist und aufgrund von Signal Fluktuationen und Leistungsnormierung ein sehr schlechtes Signal-Rauschen aufweist. Wie schon beim $[\text{PdTPPS}+\text{H}]^{3-}$ ist der einzige zu beobachtende Fragmentkanal der Verlust von neutralem SO_3 (siehe Abb. 4.19).

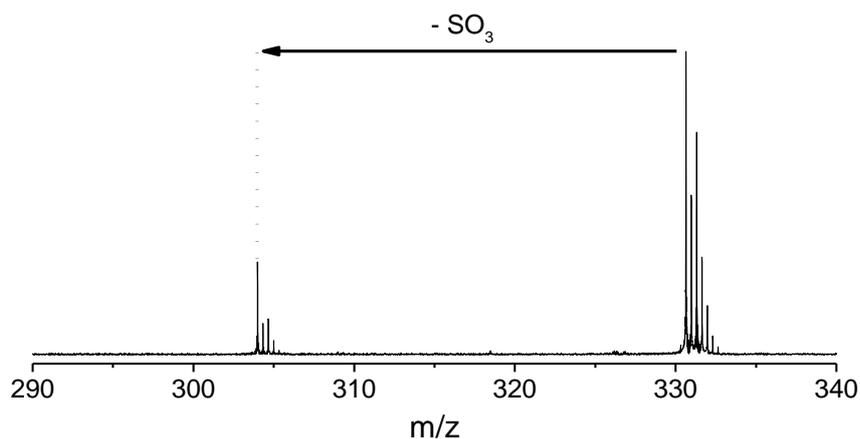


Abb. 4.19: Massenspektren des isolierten $[\text{CuTPPS}+\text{H}]^{3-}$ im Bereich von 290 bis 340 m/z . Das Hauptsignal bei 330,63 m/z gehört zum Mutter-Ion. Der einzige beobachtete Fragmentkanal ist der Verlust von neutralem SO_3 .

4.4.2.3 Spektroskopie von $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS}+\text{Na}]^{3-}$

Das $[\text{CuTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ ist im Vergleich zur protonierten Spezies in größerer Intensität im Massenspektrum zu beobachten. Das Maximum der Q-Bande wurde bei 552 ± 4 nm

ermittelt und zeigt damit nur eine leichte Rotverschiebung im Vergleich zum vierfach negativen Multianion. Der Fragmentkanal ist hier, wie auch schon im vergleichbaren Palladiumporphyrin ein Verlust von SO_3^- .

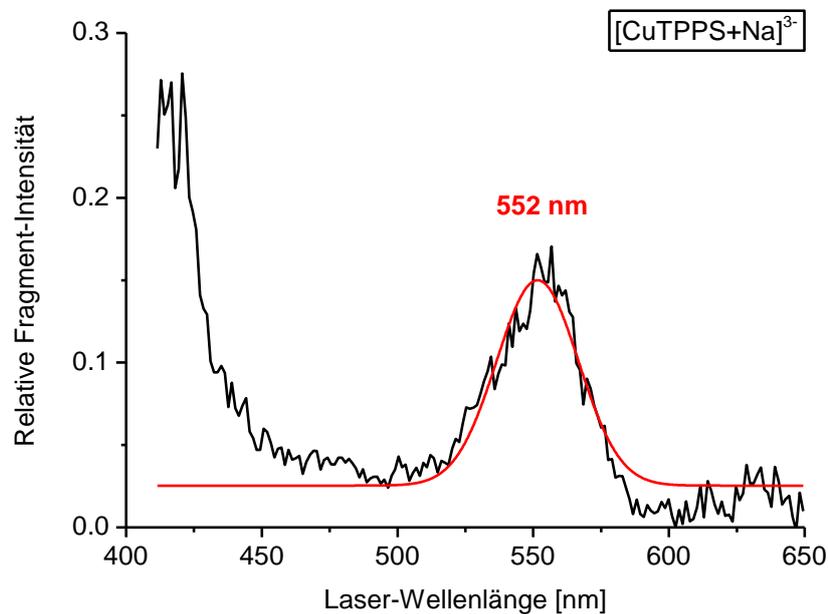


Abb. 4.20: Photodissoziationsspektrum des $[\text{CuTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ im Bereich von 410 bis 650 nm. Das Maximum der Q-Bande wurde mittels einer Gaussfunktion bei 552 ± 4 nm bestimmt.

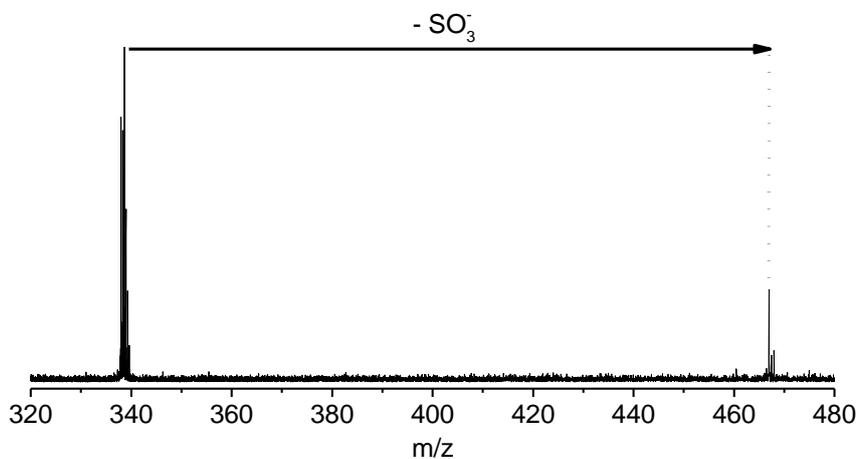


Abb. 4.21: Massenspektrum des $[\text{CuTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ nach Laseranregung. Dargestellt ist der Bereich von 320 bis 480 m/z mit dem Photofragment resultierend aus dem Verlust von SO_3^- . Das Mutter-Ion hat sein Hauptsignal bei 337,98 m/z .

4.4.3 Photodissoziationspektroskopie an Zink-Metalloporphyrinen

ZnTPPS findet wie auch das PdTPPS Anwendung in der Photodynamischen Krebstherapie^[125]. Hierbei weist es die höchsten Werte an produziertem Singulett Sauerstoff im Vergleich zu PdTPPS und H₂TPPS auf^[125]. Dies geht vermutlich auf die sehr lange Triplettlebensdauer zurück (1,40 ms)^[127], was einen Energietransfer auf Sauerstoff wahrscheinlicher macht. Im Massenspektrum sind auch beim ZnTPPS die Intensitätsverhältnisse der einzelnen Ladungszustände und Oligomere analog zu den vorher diskutierten PdTPPS und CuTPPS verteilt.

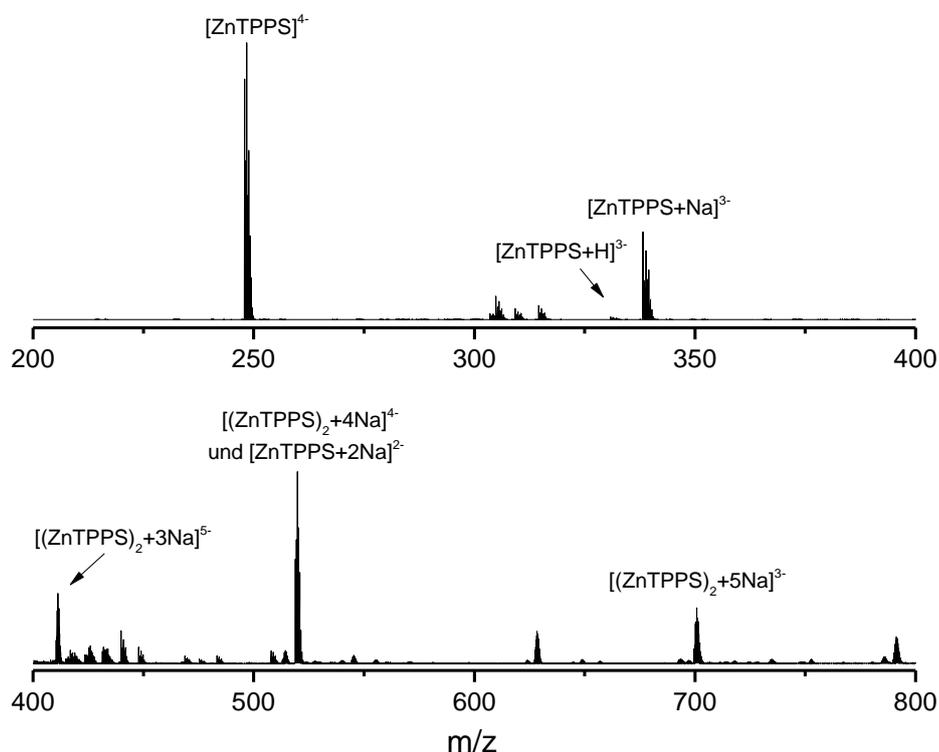


Abb. 4.22: Übersichtsmassenspektrum von ZnTPPS aufgenommen an einem Waters SYNAPT G2S mit nano-Elektrospray Ionenquelle. Die untere Hälfte im Massenbereich von 400 bis 800 m/z ist zur besseren Übersicht in 25facher Vergrößerung dargestellt.

4.4.3.1 Spektroskopie von [Zn^{II}TPPS]⁴⁻

Das vierfach geladene Multianion zeigt im Photodissoziationspektrum der Q-Bande ein Maximum bei 554±4 nm und zusätzlich bei 588±4 nm eine Schulter. Ein solches Phänomen konnte in dieser Deutlichkeit bisher bei keinem der untersuchten Systeme beobachtet werden. Das in Abbildung 4.23 gezeigte Spektrum setzt sich aus drei verschiedenen Fragmentkanälen zusammen, welche analog auch schon beim [PdTPPS]⁴⁻ beobachtet wurden. Auch hier zeigte sich neben dem Verlust von SO₂⁻ und SO₃⁻ auch ein reiner Elektronenverlust aus dem hochgeladenen System (Abb. 4.24).

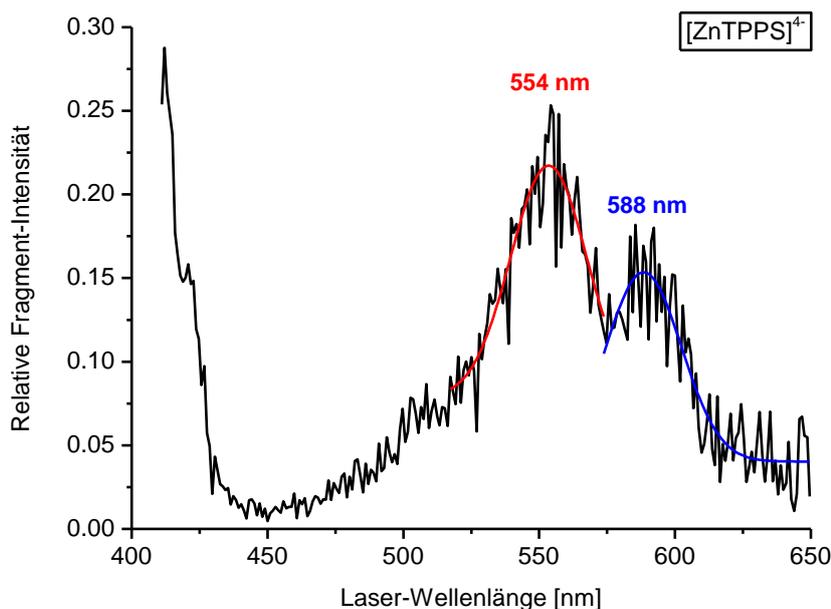


Abb. 4.23: Photodissoziationsspektrum des $[\text{ZnTPPS}]^{4-}$ im Bereich von 410 bis 650 nm. Das Maximum des Hauptpeaks der Q-Bande wurde mittels einer Gaussfunktion bei 557 ± 4 nm bestimmt, das der Schulter bei 582 ± 4 nm.

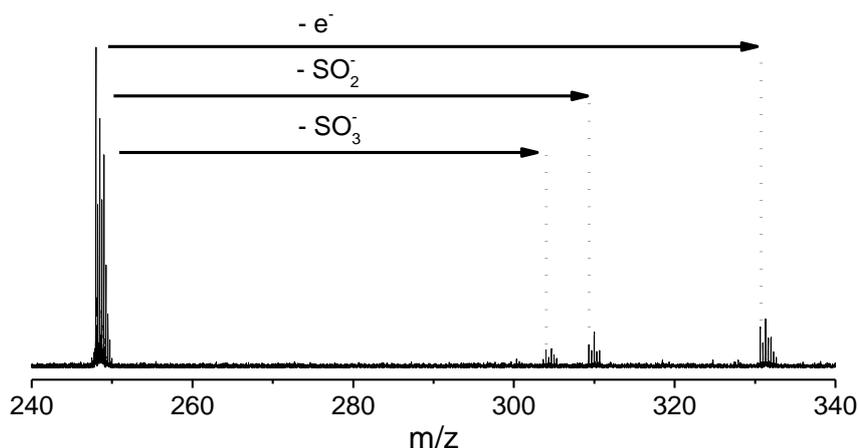


Abb. 4.24: Massenspektrum im Bereich von 240 bis 340 m/z nach Laseranregung. Zu sehen sind die drei charakteristischen Fragmentkanäle des $[\text{ZnTPPS}]^{4-}$.

Die Ursache der Schulter wird deutlich, wenn man die einzelnen Fragmentkanäle separat normiert und als Funktion der Wellenlänge aufträgt (Abbildung 4.25). Hier zeigt sich, dass der Hauptpeak sowohl aus den SO_2^- - und SO_3^- -Fragmenten als auch aus dem Elektronenverlust gebildet wird. Die zu höheren Wellenlängen verschobene Schulter zeigt sich hingegen nur für den Elektronenverlustkanal. Dies spricht für mindestens zwei energetisch unterschiedliche Arten von Elektronen, aus denen sich dieser Prozess zusammensetzt. Aufschluss über mechanistische Details können mit der vorliegenden Methode nicht geliefert werden, jedoch könnten komplementäre Photoelektronenspektren in Gasphase dazu beitragen, den Prozess besser zu verstehen.

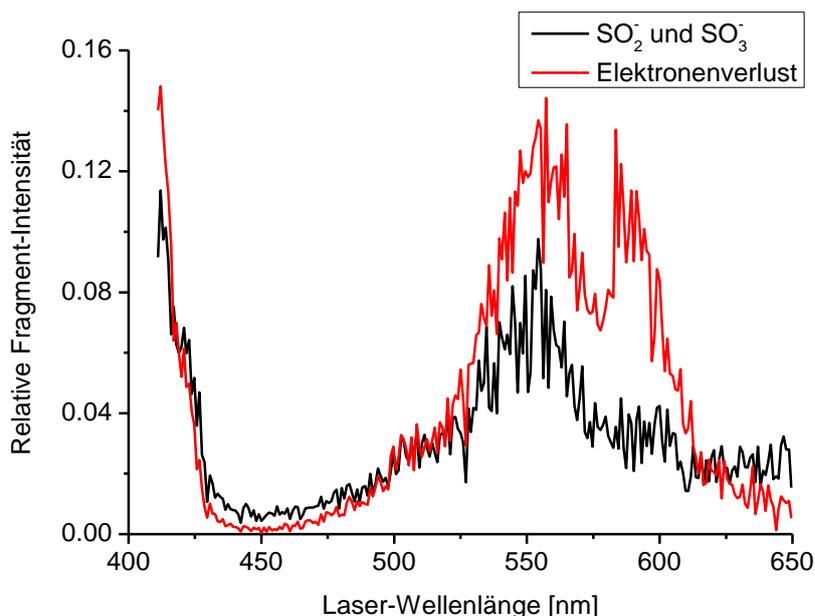


Abb. 4.25: Separate Darstellung der unterschiedlichen Photofragmente als Funktion der Laserwellenlänge. In schwarz sind die summierten Intensitäten des SO_2^- - und SO_3^- -Verlusts nach action-Normierung dargestellt. In rot ist analog der Verlust des Elektrons aus dem $[\text{ZnTPPS}]^+$ gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die in Abb. 4.23 gefundene Schulter fast ausschließlich aus dem Elektronenverlustkanal gebildet wird.

Für die leistungsabhängigen Messungen ergab sich das schon vom $[\text{PdTPPS}]^{4+}$ bekannte Problem, dass der Verlauf der Intensität des Elektronenverlustkanals auf den ersten Blick keiner physikalisch sinnvollen Form entspricht (Abbildung 4.27). Daraus ergab sich, dass eine Anpassung mit den modifizierten Lambert-Beer-Gesetzen aus Abschnitt 2.1.1 nicht möglich war. Es sei an dieser Stelle direkt auf die Diskussion des $[\text{PdTPPS}]^{4+}$ am Ende dieses Kapitels verwiesen. Für den SO_2^- - und den SO_3^- -Kanal ergab sich im Bereich der Soret-Bande der in Abb. 4.26 dargestellte Verlauf, der jeweils mit Gleichung 2.9 und 2.11 angepasst wurde. Die Bestimmtheitsmaße für beide Anpassungen sind in Tabelle 4.3 angegeben. Der charakteristische Verlauf der Datenpunkte mit einem Wendepunkt bei mittleren Laserleistungen deutet aber auf einen Zweiphotonenprozess für beide Kanäle hin.

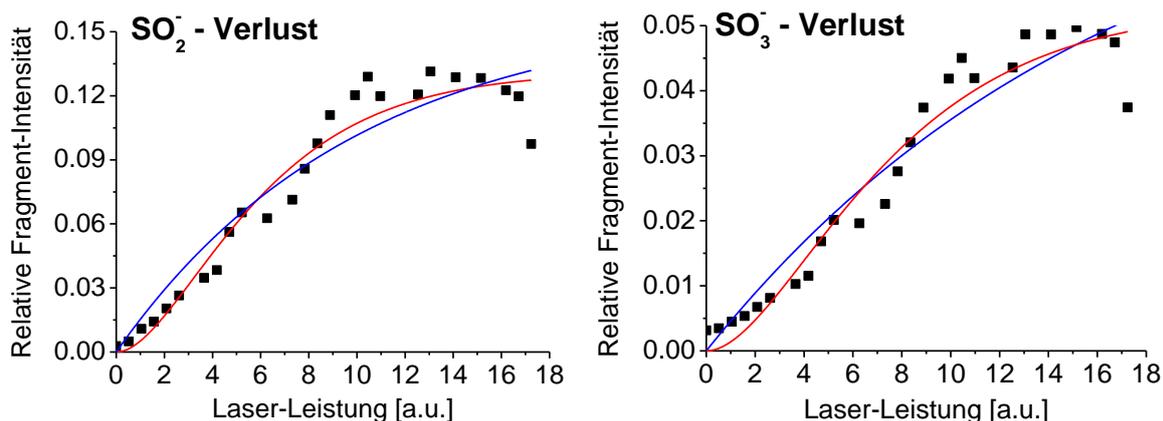


Abb. 4.26: Leistungsabhängige Intensitätsverteilungen der Photofragmente SO_2^- und SO_3^- des $[\text{ZnTPPS}]^{4-}$ aufgenommen im Bereich der Soret Bande (415 nm). Das parent-Ion wurde mit einem Laserpuls bei fester Wellenlänge bestrahlt und danach ein Massenspektrum aufgenommen. Zur Vermeidung von Signalschwankungen wurde für jeden Datenpunkt 50 solcher Massenspektren akkumuliert. Anschließend wurden die Intensitäten integriert, nach Formel 2.13 normiert und gegen die angepasste Laserleistung aufgetragen. Das Ergebnis wurde mit den Funktionen für einen Ein- (blau) und einen Zwei-Photonenprozess (rot) angepasst (Formel 2.9 und 2.11).

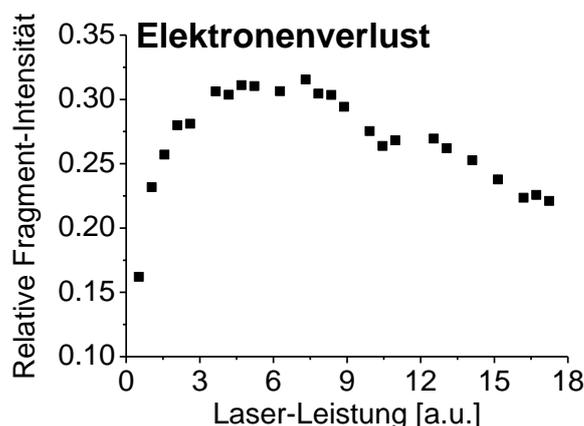


Abb. 4.27: Leistungsabhängigkeitsmessung des Elektronenverlustkanals in $[\text{ZnTPPS}]^{4-}$ bei 415 nm. Der Verlauf lässt sich nicht mit den Funktionen aus Gleichung 2.9 und 2.11 beschreiben. Gründe hierfür werden am Beispiel des $[\text{PdTPPS}]^{4-}$ gegen Ende des Kapitels diskutiert.

Tab. 4.3: Zusammenfassung des Bestimmtheitsmaßes für die Anpassung nach Ein- oder Zweiphotonenabsorption mit Formel 2.9 und 2.11. Sowohl für den SO_2^- als auch für den SO_3^- Kanal ergeben sich leicht bessere Werte im Falle der Zweiphotonenanpassung.

	R^2 für 1-Photonenanpassung	R^2 für 2-Photonenanpassung
SO_2^- Verlust (Soret)	0,914	0,948
SO_3^- Verlust (Soret)	0,920	0,947

4.4.3.2 Spektroskopie von $[\text{ZnTPPS}+\text{H}]^{3-}$

Für das Spektrum des $[\text{ZnTPPS}+\text{H}]^{3-}$ zeigte sich wiederum das schon von der entsprechenden Kupfer- und Palladiumspezies bekannte Problem, dass die protonierte Version des dreifach geladenen Multianions nicht die bevorzugt gebildete ist, da der verwendete Ausgangsstoff als Natriumsalz vorlag. Dennoch konnte das Spektrum der protonierten Spezies mit akzeptablem Signal-Rausch-Verhältnis gemessen werden.

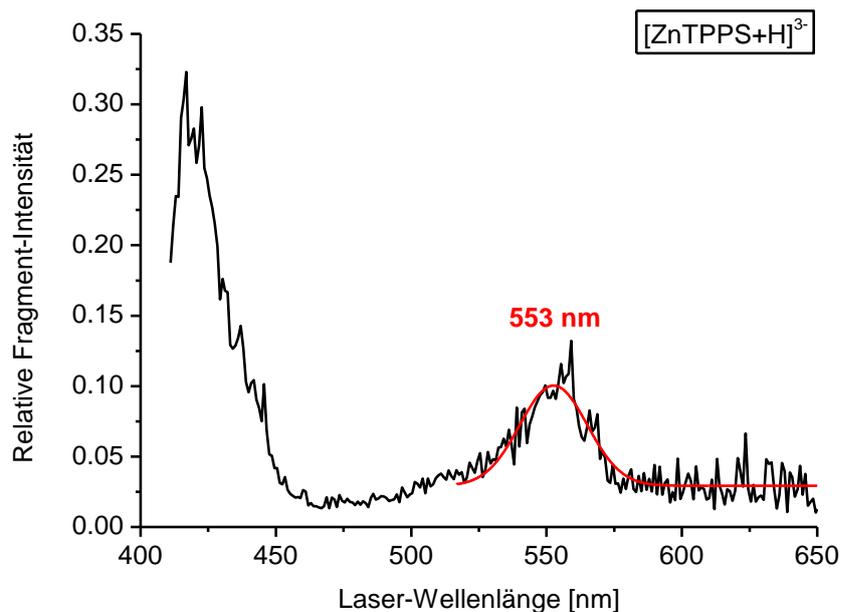


Abb. 4.28: Photodissoziationspektrum des $[\text{ZnTPPS}+\text{H}]^{3-}$ im Bereich von 410 bis 650 nm. Das Maximum des Hauptpeaks der Q-Bande wurde mittels einer Gaussfunktion bei 553 ± 4 nm bestimmt.

Der beobachtete Fragmentkanal ist analog zu den bisher diskutierten Spektren der vergleichbaren Metalloporphyrine der Verlust von neutralem SO_3 .

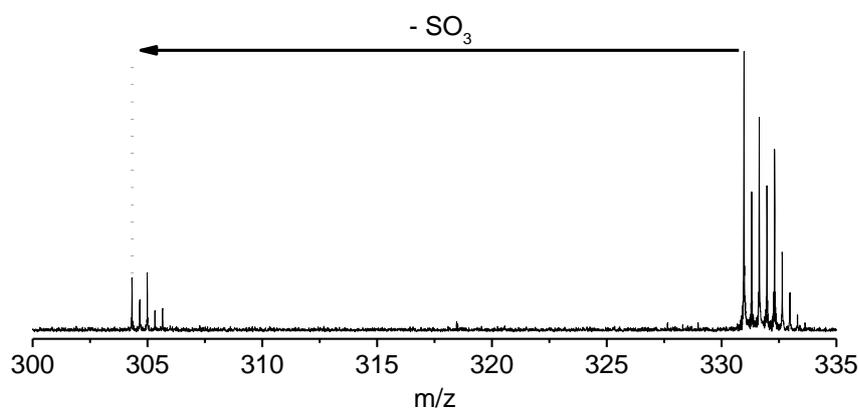


Abb. 4.29: Massenspektrum des $[\text{ZnTPPS}+\text{H}]^{3-}$ nach Laseranregung im Bereich von 300 bis 335 m/z. Zu sehen sind das Mutter-Ion und das Photofragment nach SO_3 Verlust.

4.4.3.3 Spektroskopie von $[\text{ZnTPPS}+\text{Na}]^{3-}$

Das dreifach negative Hauptsignal im Massenspektrum gehört zum $[\text{ZnTPPS}+\text{Na}]^{3-}$. Abb. 4.30 zeigt das Photodissoziationspektrum dieses Moleküls. Dargestellt ist der Bereich von 410 bis 600 nm. Die erhöhte Basislinie ist durch die Leistungsnormierung zu begründen. Die für die Untersuchung relevante Q-Bande konnte jedoch in guter Auflösung ermittelt werden. Ihr Maximum liegt bei 555 ± 4 nm und ist damit etwa an derselben Position wie das der vergleichbaren protonierten Spezies.

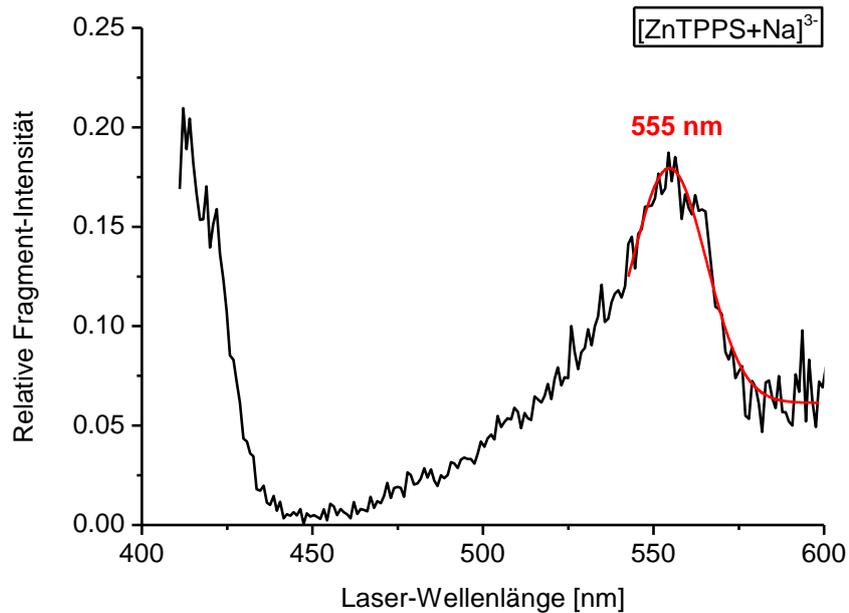


Abb. 4.30: Photodissoziationsspektrum des $[\text{ZnTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ im Bereich von 410 bis 600 nm. Anpassung mit einer Gaussfunktion an die Q-Bande ergab ein Maximum von 555 ± 4 nm.

Als Fragmente wurden, wie auch schon in den Spektren der vorangegangenen $[\text{MTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ -Ionen, Verluste geladener Teilchen detektiert.

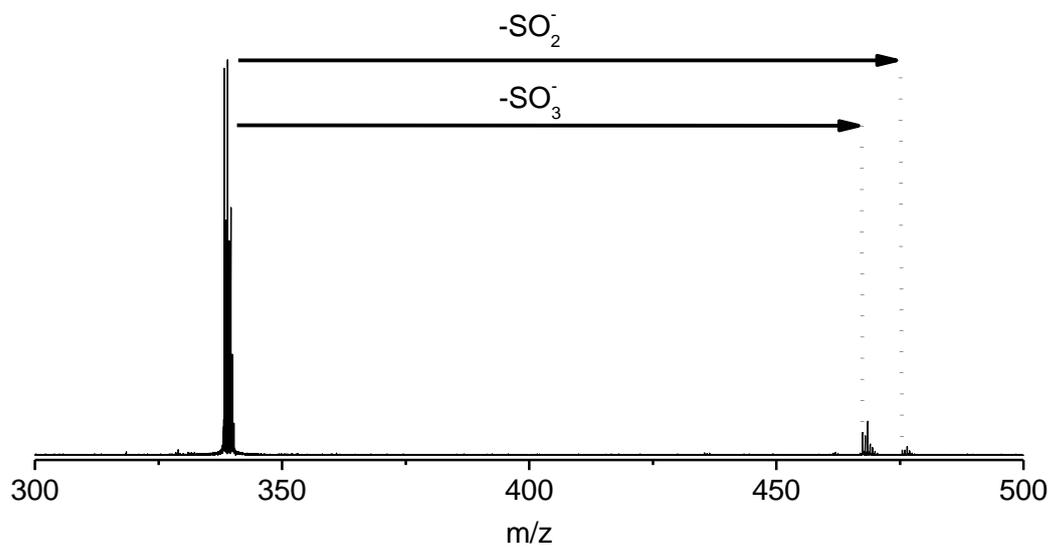


Abb. 4.31: Massenspektrum des $[\text{ZnTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ im Bereich von 300 bis 500 m/z. Nach Laseranregung wurde der Verlust von SO_2^- und SO_3^- detektiert.

4.5 Diskussion der Ergebnisse der monomeren Metalloporphyrine

4.5.1 Allgemeine Effekte

Der Einfluss des zentralen Metallions

Schon in der Diplomarbeit des Autors konnte der Einfluss des Metallions auf die elektronischen Eigenschaften von Metalloporphyrinsystemen gezeigt werden^[90]. Hier wurden bereits die vierfach negativ geladenen Ionen von Palladium- und Kupfermetalloporyrinen miteinander verglichen. Es zeigt sich auch in den Messungen dieser Arbeit, dass der Einfluss des Metallions der größte unter den hier diskutierten Effekten ist. Zur Veranschaulichung sind die Spektren der $[\text{MTPPS}]^{4-}$ in Abbildung 4.32 nochmals übereinander gelegt dargestellt. Die Maxima der Q-Banden sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst.

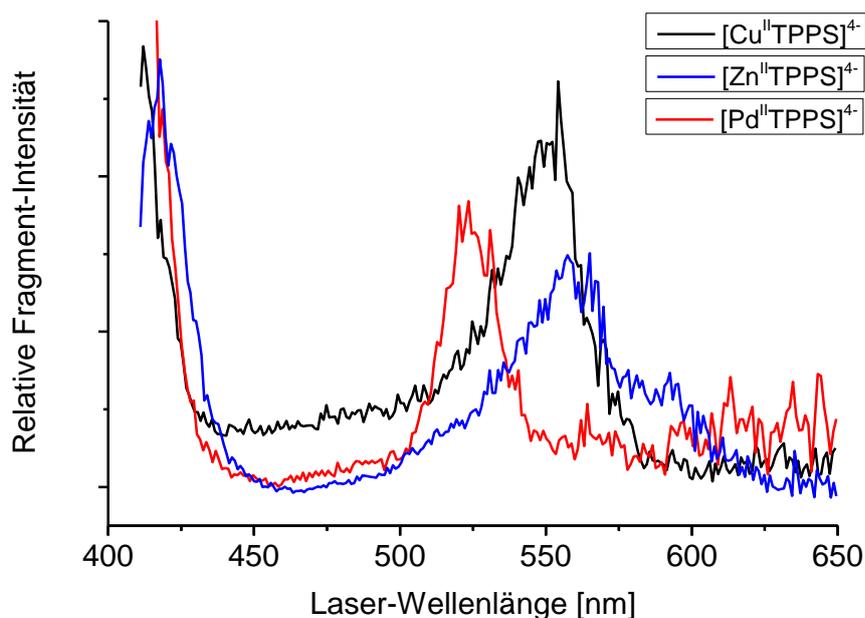


Abb. 4.32: Vergleich der Spektren der unterschiedlichen $[\text{MTPPS}]^{4-}$ -Ionen. Dargestellt sind die Lage der Banden im $[\text{CuTPPS}]^{4-}$ (schwarz), $[\text{ZnTPPS}]^{4-}$ (blau) und $[\text{PdTPPS}]^{4-}$ (rot). Die relativen Intensitäten der einzelnen Spektren sind nicht vergleichbar.

Tab. 4.4: Vergleich der Q-Banden-Maxima aller untersuchten Metalloporphyrin-Monomere, unterteilt nach Ladungszustand und Gegenion. Zusätzlich sind die Maxima des jeweiligen Metalloporphyrins in Lösung und das Ergebnis der theoretischen Rechnungen (TDDFT/def-SVP-2c bzw. dhf-TZVPP-2c (*)) angegeben.

Metall	$[\text{MTPPS}]^{4-}$	$[\text{MTPPS}+\text{H}]^{3-}$	$[\text{MTPPS}+\text{Na}]^{3-}$	Lösung	Theorie $[\text{MTPPS}]^{4-}$
Pd	524 nm	530 nm	530 nm	521 nm	514/523* nm
Cu	549 nm	553 nm	552 nm	537 nm	534 nm
Zn	557/582 nm	553 nm	555 nm	556/595 nm	544 nm

Um eine Vergleichbarkeit mit der Lage der Absorptionsbanden in kondensierter Phase zu ermöglichen, wurden von PdTPPS, CuTPPS und ZnTPPS zusätzlich entsprechende UV/Vis-Spektren in Lösung aufgenommen. Die Messungen wurden an einem Carry 500 UV/Vis-NIR Spektrometer (Varian Inc, Palo Alto, CA, USA) durchgeführt. Hierfür wurde eine Küvette aus Quarzglas mit einer ca. 10^{-4} molaren Lösung des entsprechenden Metalloporphyrins gefüllt. Als Lösungsmittel wurde eine Mischung aus Methanol und Wasser im Verhältnis (2:1) gewählt, wie sie auch in der Probenpräparation für die Messungen in der Gasphase verwendet wurde. Der Vergleich der Gasphasenspektren mit den in Lösung aufgenommenen UV/Vis-Spektren zeigt für das untersuchte PdTPPS eine leichte Blauverschiebung der Bande in Lösung im Vergleich mit der Gasphase, die jedoch noch an der Grenze des experimentellen Fehlers liegt. Das CuTPPS zeigt als einzige Spezies eine deutlichere Abweichung zwischen Gasphase und Lösung. Hier beträgt die Blauverschiebung der Bande mindestens 8 nm. Für das Zink-Metalloporphyrin ergibt sich hingegen eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse aus der Gasphase mit dem Lösungsspektrum. Für diese Spezies wurde zusätzlich noch eine zweite Bande bei 595 nm detektiert. Diese könnte der Q(0-0)-Bande entsprechen (siehe Vergleich dazu Abbildung 4.2). Die im Gasphasenspektrum des $[\text{ZnTPPS}]^{4-}$ detektierte Schulter bei 588 ± 4 nm stimmt gut mit der Position dieser 2. Bande im Lösungsmittelspektrum überein. Dies lässt vermuten, dass es sich hierbei ebenfalls um die Q(0-0)-Bande handelt, die jedoch in keinem anderen Metalloporphyrin in dieser Deutlichkeit gemessen werden konnte. Hier scheint das ZnTPPS eine Sonderrolle verglichen mit PdTPPS und CuTPPS einzunehmen. Die Ergebnisse der Spektren in Lösung sind in Abb. 4.33 gezeigt und die Maxima der Q-Banden aus diesen Spektren zusätzlich in Tabelle 4.4 eingetragen.

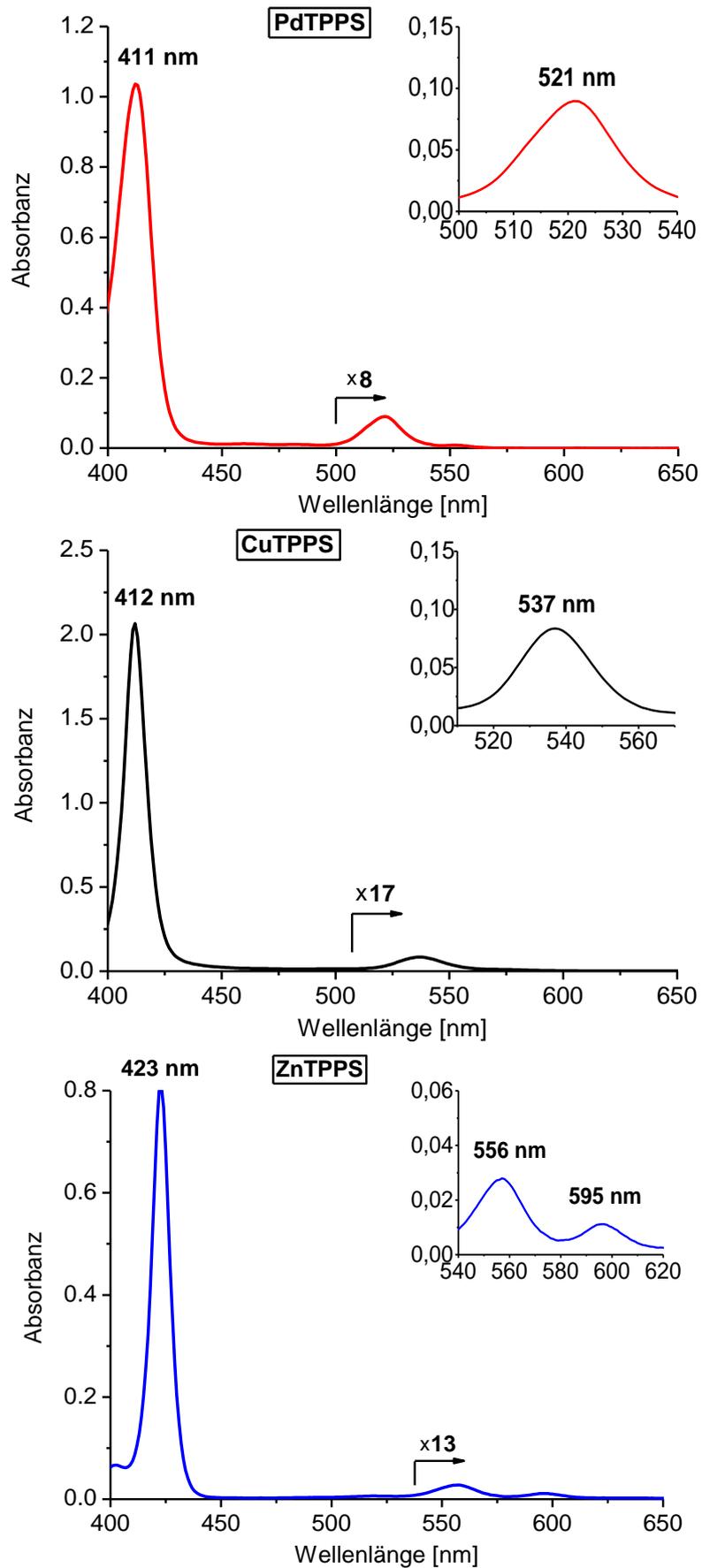


Abb. 4.33: UV/Vis Spektren gemessen in Methanol/Wasser (Verhältnis 2:1). Dargestellt ist der Bereich von 400 bis 650 nm für die in diesem Kapitel untersuchten Metalloporphyrine: PdTPPS (rot), CuTPPS (schwarz) und ZnTPPS (blau).

Die komplementären theoretischen Rechnungen (TDDFT) an den $[\text{MTPPS}]^{4-}$ Ionen wurden von Dr. Markus Armbruster^[130] mit dem Turbomole Paket^[131] durchgeführt. Hierfür wurden die Strukturparameter auf BP86 Level^{[132],[133]} mit dem def-SVP-2c Basissatz voroptimiert. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Abb. 4.34 zusammengefasst und die entsprechenden Maxima der Q-Banden in Tabelle 4.4 gelistet. Für das $[\text{PdTPPS}]^{4-}$ wurde zusätzlich eine Berechnung mit dem größeren dhf-TZVPP-2c^[134] vorgenommen. Hier ergab sich als Ergebnis für den schwingungsfreien S_1 -Zustand 2,37 eV, was einem Q-Banden Maximum von 523 nm entspricht und damit sehr gut mit dem gemessenen Wert übereinstimmt. Dieses Ergebnis wurde bereits im Rahmen einer Publikation diskutiert^[128]. Es ist davon auszugehen, dass auch die berechneten Maxima des $[\text{CuTPPS}]^{4-}$ und $[\text{ZnTPPS}]^{4-}$ bei Verwendung dieses größeren Basissatzes mit den experimentell bestimmten Maxima besser übereinstimmen als jene welche mit dem kleineren def-SVP-2c Basissatz berechnet wurden.

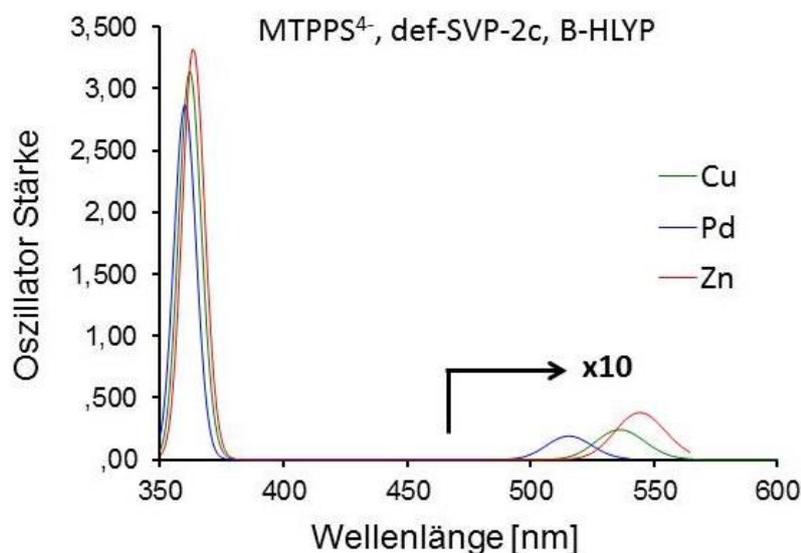
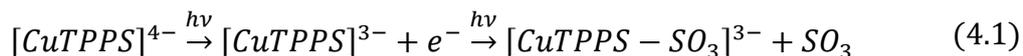


Abb. 4.34: Darstellung der theoretisch berechneten Spektren von $[\text{MTPPS}]^{4-}$ mit $M = \text{Cu}, \text{Pd}, \text{Zn}$. Als DFT Basissatz wurde def-SVP-2c verwendet. Um die Lage der Q-Bande besser darzustellen, wurde die Oszillatorstärke ab 450 nm in 10facher Vergrößerung dargestellt. Die Lage der Banden ist in Tabelle 4.4 zusammengefasst. Die Rechnungen wurden von Dr. Markus Armbruster am Institut für Physikalische Chemie des KIT durchgeführt.

In Bezug auf das Fragmentierungsverhalten in Abhängigkeit vom Metallion zeigten alle untersuchten $[\text{MTPPS}]^{4-}$ -Ionen den Verlust von SO_2^- und SO_3^- . Exemplarisch für das $[\text{PdTPPS}]^{4-}$ und das $[\text{ZnTPPS}]^{4-}$ konnte gezeigt werden, dass es sich hierbei um einen Zweiphotonenprozess handelt. Zusätzlich wurde für das $[\text{PdTPPS}]^{4-}$ und das $[\text{ZnTPPS}]^{4-}$ ein Elektronenverlust beobachtet, der mit keiner weiteren Fragmentierung einhergeht und direkt zur jeweiligen $[\text{MTPPS}]^{3-}$ -Spezies führt. Der Mechanismus dieses Verlustes wird unter im nächsten Abschnitt am Beispiel des $[\text{PdTPPS}]^{4-}$ im Detail diskutiert. Das $[\text{CuTPPS}]^{4-}$ zeigte keinen solchen Elektronenverlust in relevanten Intensitäten. Jedoch wurden in entsprechenden Experimenten zur Photoelektronenspektroskopie an diesem

Molekül durchaus Photoelektronen in guten Ausbeuten erhalten^[135]. Eine mögliche Ursache hierfür könnte in einem zweistufigen Zerfall auf kurzen Zeitskalen liegen, der durch die vergleichsweise langsame Detektion im FT-ICR-Massenspektrometer nicht separiert detektiert werden kann. Hierbei erfolgt im ersten Schritt der Verlust des Elektrons, wodurch $[\text{CuTPPS}]^{3-}$ entsteht. Relativ schnell wird dann durch Absorption eines zweiten Photons der Verlust von neutralem SO_2 bzw. SO_3 induziert und die detektierten Fragmente des Mutter-Ions gebildet (siehe Formel 4.1).



Auch für die entsprechenden $[\text{MTPPS}+\text{H}]^{3-}$ und $[\text{MTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ wurden unabhängig vom zentralen Metallion weitestgehend dieselben Fragmentkanäle beobachtet. Lediglich für das $[\text{ZnTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ wurde zusätzlich zum SO_3^- Fragment auch der Verlust von SO_2^- beobachtet. Die einzelnen Fragmentkanäle sind nochmals übersichtlich in Tabelle 4.5 dargestellt.

Tab. 4.5: Darstellung der jeweiligen Fragmentkanäle der untersuchten Metalloporphyrine in Abhängigkeit von Ladungszustand, Gegenion und Metallzentrum. Zur besseren Übersicht sind die unterschiedlichen Gruppen der Fragmente nochmals farblich gekennzeichnet. Hierbei sind geladene Fragmente in grün, ungeladene in rot und reiner Elektronenverlust in blau dargestellt.

	$[\text{MTPPS}]^{4-}$	$[\text{MTPPS}+\text{H}]^{3-}$	$[\text{MTPPS}+\text{Na}]^{3-}$
Palladium	$-\text{SO}_2^-, -\text{SO}_3^-, -e^-$	$-\text{SO}_3$	$-\text{SO}_3^-$
Kupfer	$-\text{SO}_2^-, -\text{SO}_3^-$	$-\text{SO}_3$	$-\text{SO}_3^-$
Zink	$-\text{SO}_2^-, -\text{SO}_3^-, -e^-$	$-\text{SO}_3$	$-\text{SO}_3^-, -\text{SO}_2^-$

Der Einfluss der Gesamtladung des Systems

Vergleicht man die Werte der Maxima der Q-Banden aus Tabelle 4.4 unter Berücksichtigung der Gesamtladung des Systems, finden sich nur geringe Abweichungen. Es ergeben sich nur für das PdTPPS Abweichungen von mehr als 4 nm zwischen einer vierfach- und einer dreifach geladenen Spezies, wobei für das $[\text{ZnTPPS}]^{4-}$ in dieser Diskussion nur der Hauptpeak und nicht etwa die Schulter berücksichtigt wurde. Die Tendenz zeigt, dass für die dreifach geladenen Spezies des PdTPPS und CuTPPS eine leichte Rotverschiebung der Banden vorliegt, welche jedoch unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen von ± 4 nm für das PdTPPS lediglich 2 nm beträgt und für das CuTPPS sogar innerhalb der Fehlergrenzen liegt und somit nicht zweifelsfrei als Verschiebung identifiziert werden kann. Für das ZnTPPS zeigen die dreifach geladenen Spezies tendenziell eher eine Blauverschiebung der Banden im Vergleich zum $[\text{ZnTPPS}]^{4-}$, allerdings sind auch hier wiederum die Effekte unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen des Experiments zu vernachlässigen.

Der Einfluss eines Natriumgegenions

Für den Einfluss des Natriumions im Vergleich zum Proton als Gegenion gilt gleiches wie schon für den Einfluss der Gesamtladung. Bei den Palladium-Systemen zeigte sich keine Abweichung zwischen den Maxima. Beim Kupfer und Zink nur eine sehr schwache innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen. Ein deutlicherer Effekt fand sich in den Fragmentkanälen. Hier verloren die protonierten Spezies ausschließlich neutrale Fragmente (SO_2 und SO_3), während mit Natrium als Gegenion der Verlust entsprechender geladener Teilchen beobachtet wurde. Eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen liefert die Tatsache, dass das Proton in der Lage ist, über einen radikalischen Mechanismus, welcher über die Photofragmentierung initiiert wird, an die Stelle der Sulfonatgruppe am aromatischen Ring zu treten. So entsteht eine Phenylgruppe und neutrales Schwefeltrioxid. Im Falle von Natrium ist dies nicht möglich, sodass die Ladung am SO_3^- -Fragment verbleibt.

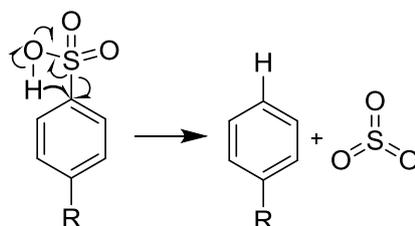


Abb. 4.35: Vorgeschlagener Mechanismus der Photodissoziation der Phenylsulfonat-Seitengruppe. Halb Pfeile kennzeichnen hierbei radikalische Mechanismen.

Vergleich mit der Literatur

Absorptionsspektren der untersuchten Metalloporphyrine in Lösung finden sich mehrfach in der Literatur. Kalyanasundaram und Neumann-Spallart untersuchten die photophysikalischen- und redoxchemischen Eigenschaften verschiedener wasserlöslicher Metalloporphyrine^[127]. Sie bestimmten das Q-Bandenmaximum von PdTPPS und ZnTPPS in wässriger Lösung bei 520 nm bzw. 555 nm. Für das CuTPPS fanden Chen *et al.* eine maximale Absorption der Q-Bande bei 539 nm^[136]. Diese Ergebnisse stimmen weitestgehend mit den in Methanol/Wasser gemessenen Spektren dieser Arbeit überein und zeigen die gleichen Abweichungen zu den Gasphasenspektren wie bereits weiter oben diskutiert. Während in der kondensierten Phase eine Fülle an Publikationen existiert, welche die Absorptionseigenschaften von Metalloporphyrinen untersuchen, gibt es kaum Untersuchung solcher Systeme in der Gasphase. Zu den untersuchten MTPPS existieren nach Kenntnis des Autors keine direkt vergleichbaren Messungen. Einige wenige Arbeiten untersuchen mit Hilfe der Photodissoziationspektroskopie die optischen Eigenschaften von Chlorophyll-ähnlichen Systemen^{[137],[138]}. Hier ist jedoch der Vergleich mit den Molekülen dieser Arbeit aufgrund des unterschiedlichen Metallzentrums und der veränderten Struktur des Porphyrinliganden nicht zielführend.

4.5.2 Die elektronischen Zustände in [PdTPPS]⁴⁻

Wie in 4.4.1 bereits angesprochen war es nicht möglich, mit der in dieser Arbeit verwendeten Methode eine sinnvolle Leistungsabhängigkeit des Elektronenverlustkanals von [PdTPPS]⁴⁻ zu messen. Deshalb wurden mittels Photoelektronenspektroskopie in der Gasphase an einer weiteren Apparatur dieses Arbeitskreises von Katrina Brendle komplementäre Photoelektronenspektren aufgenommen, um den Prozess dieses Elektronenverlustes besser zu verstehen. Die Ergebnisse sind bereits Gegenstand einer Publikation^[128] und sollen hier nochmals zusammenfassend erläutert werden. Die Photoelektronenspektren und zugehörigen Kontur-Diagramme wurden dafür an einem speziell in diesem Arbeitskreis entwickelten Aufbau für kombinierte Messungen von Ionenmobilität zur Trennung von Isomeren und anschließender Photoelektronenspektroskopie aufgenommen, welcher bereits in der Literatur beschrieben wurde^[139]. Abbildung 4.36 zeigt den schematischen Aufbau dieser Apparatur. Dieses Experiment erlaubt es, den Laserstrahl auf zwei unterschiedliche Arten in die Apparatur einzukoppeln. In dem parallelen Laser-Aufbau wird das Licht kollinear gegen die Flugrichtung der Ionen eingestrahlt, was zu Bestrahlungszeiten der Ionen von mehreren zehn Mikrosekunden führt. In dem rechtwinkligen Laser-Aufbau hingegen, wo der Laser den Ionenstrahl im 90° Winkel kreuzt, ergeben sich lediglich Interaktionszeiten von einer Mikrosekunde^[128].

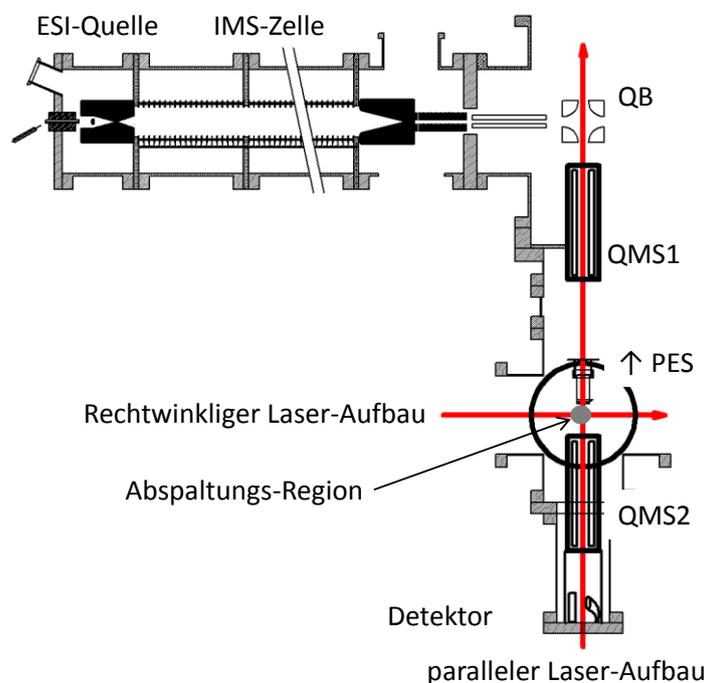


Abb. 4.36: Schematischer Aufbau der IMS-PES-Apparatur. Nachdem die Ionen das Ionen-Mobilitäts-Spektrometer (IMS) passiert haben, werden sie über einen quadrupolaren Strahlbeuger (QB) in Richtung der beiden Quadrupol-Massenfilter (QMS1/2) geleitet. Der Laserstrahl für die beiden Möglichkeiten der Einstrahlung ist als roter Pfeil dargestellt. In der Abspaltungsregion (grauer Punkt) werden die herausgelösten Elektronen in das Photoelektronenspektrometer überführt, welches nicht explizit dargestellt ist, da es aus der Seitenebene heraus nach oben führt. Abbildung mit Genehmigung entnommen aus^[128] (Copyright 2016 American Chemical Society).

Die Ergebnisse der Messungen zeigen, dass der im Photodissoziationsspektrum als einzelner Kanal detektierte Elektronenverlust einem komplexen Prozess zu Grunde liegt, welcher sich aus drei verschiedenen Arten von Elektronen zusammensetzt. Aufgrund der langen Speicherzeiten im FT-ICR-Massenspektrometer war der dort detektierte Kanal eine Überlagerung dieser Elektronen-Signale. Dies erklärt die nicht sinnvollen Ergebnisse der Leistungsmessungen. Die von K. Brendle gemessenen Photoelektronenspektren bei 213 und 266 nm zeigen, dass das $[\text{PdTPPS}]^{4-}$ für den Elektronenverlust eine *adiabatische detachment* Energie von $0 \pm 0,1$ eV aufweist. Die repulsive Coulombbarriere, die durch die vier geladenen Seitengruppen aufgebaut wird, hat eine Größe von $3,5 \pm 0,2$ eV. Abb. 4.37 zeigt eine Auftragung der Anregungsenergie gegen die kinetische Energie der erzeugten Elektronen (Kontur-Diagramme).

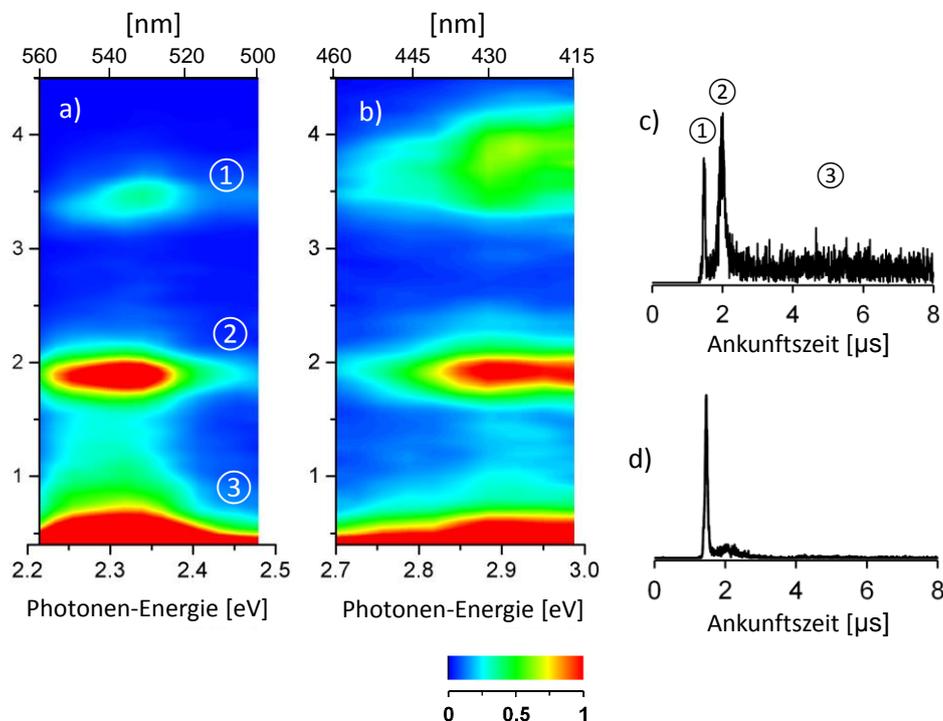


Abb. 4.37: Kontur-Diagramm der Photoelektronensignale, welche an der IMS-PES Apparatur detektiert wurden. Aufgetragen ist die kinetische Energie der Photoelektronen als Funktion der Photonenenergie des Lasers im parallelen Aufbau, sowohl für den Bereich der Q-Bande (links) als auch für die Soret-Bande (rechts). Zusätzlich sind die beiden Ankunftszeitverteilungen für den parallelen Aufbau (c) und den rechtwinkligen Aufbau (d) gezeigt. Die einzelnen Elektronensignale sind analog zum Text mit ①②③ gekennzeichnet. Abbildung mit Genehmigung entnommen aus^[128] (Copyright 2016 American Chemical Society).

Es sind deutlich drei unterschiedliche Signale zu erkennen, welche je einem energetisch unterschiedlichen Elektron zugeordnet werden konnten. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde eine Einteilung in Elektronen mit hoher Energie, Elektronen mit niedriger Energie und signifikant verzögerte Elektronen vorgenommen. Die Elektronen bei hoher Energie (ca. 3.5 eV) konnten einem Zweiphotonenprozess zugeordnet werden (siehe Abb. 4.37 Signal ①). Das Elektron wird hierbei nach der Absorption von zwei Photonen des selben

Laserpulses (Pulslänge 5-7 ns) aus dem S_1 und/oder T_1 des Systems herausgelöst. Hierzu konnten zeitaufgelöste Messungen in Lösung bereits zeigen, dass Prozesse wie *internal-conversion* ($S_1 \rightarrow S_2$) und *inter-system-crossing* ($S_1 \rightarrow T_1$) in vergleichbaren Systemen sehr effizient und auf Zeitskalen unter 1 ns ablaufen^{[140],[141],[142]}. Die Elektronen mit geringerer Energie (Signal ②) zeigen eine Bande bei ca. 1,9 eV, deren Lage unabhängig von der Energie der eingestrahlten Photonen ist. Zusätzlich weisen die leistungsabhängigen Messungen an diesem Signal eine Steigung von 1 auf, was charakteristisch für einen Einphotonenprozess ist. Diese beiden Beobachtungen legen nahe, dass es sich bei Signal ② um einen Tunnelprozess aus dem S_1 -Zustand des $[\text{PdTPPS}]^{4-}$ handelt. Vergleichbare Phänomene sind aus ähnlichen Systemen bekannt^{[143] [144]}. Hierbei ist für Signal ① und ② zu beachten, dass beide eine niedrigere kinetische Energie aufweisen als die der eingestrahlten Photonen (für ②) oder der Summe der Energie zweier Photonen (für ①). Legt man die gemessenen *adiabatische detachment*-Energie von $0 \pm 0,1$ eV zugrunde, so muss ein nicht unerheblicher Teil der Photonenenergie auf die Schwingungsfreiheitsgrade des Zustands verteilt sein. Das intensivste Signal zeigt Elektronen mit sehr geringer kinetischer Energie unter 0,7 eV (Signal ③). Wie aus Abb. 4.37 c) ersichtlich tritt dieses Signal nur bei kollinearer Lasereinstrahlung auf, was auf einen verzögerten Prozess schließen lässt, der innerhalb der kurzen Detektionszeit nach 90° -Bestrahlung nicht mehr nachgewiesen werden kann. Das lange Nachziehen des Signals in der Ankunftszeitverteilung (Abb. 4.37 c)) auf einer Zeitskala von über $10 \mu\text{s}$ lässt einen Elektronenverlust aus einem sehr langlebigen Zustand vermuten. Aus Messungen in wässriger Lösung ist bekannt, dass der Triplettzustand des PdTPPS eine Lebensdauer von 0,35 ms aufweist^[127]. Dies legt nahe, dass es sich bei dem langlebigen Elektronensignal der verzögerten Elektronen ③ um einen Tunnelprozess aus dem T_1 -Zustand des Systems handelt. Für die einzelnen Elektronenverlustkanäle ergibt sich also folgender Befund: Die Elektronen mit hoher Energie resultieren aus dem Verlust aus dem S_1 - bzw. T_1 -Zustand nach Zweiphotonenanregung. Die Elektronen mit niedriger Energie ergeben sich aus einem Tunnelprozess aus dem S_1 -Zustand und die verzögerten Elektronen entstehen durch einen Tunnelprozess durch die Repulsive Coulombbarrieren des T_1 -Zustands. Auf Basis dieser Erkenntnisse wurde ein Jablonski-Diagramm erstellt, in dem die vorliegenden Prozesse verdeutlicht werden (Abb. 4.38).

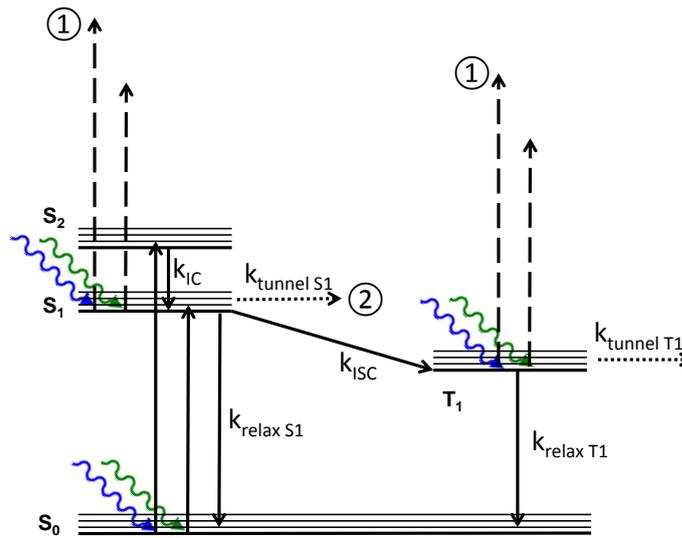


Abb. 4.38: Jablonski Diagramm zur Verdeutlichung der unterschiedlichen Verlustkanäle. ① Elektronen mit hoher Energie, die nach Zweiphotonenanregung aus dem S_1 - bzw. T_1 -Zustand entfernt werden. ② Elektronen mit niedriger Energie, die durch Tunnelprozesse aus dem S_1 Zustand entstehen. ③ verzögerte Elektronen durch Tunneln aus dem langlebigen T_1 -Zustand. Abbildung mit Genehmigung entnommen aus^[128] (Copyright 2016 American Chemical Society).

5 Photodissoziationsspektroskopie an dimeren Metalloporphyrin-Multianionen

Neben den in Kapitel 4 angeführten Anwendungen und Forschungsgebieten, hat die supramolekulare Chemie von Metalloporphyrinen großes Interesse auf sich gezogen^[145]. In der supramolekularen Chemie bilden Moleküle durch Selbstorganisation spezifische Ordnungszustände, wodurch eine Vielzahl unterschiedlicher molekularer Architekturen und Anordnungen entstehen können^{[146],[147]}. Im Falle der Metalloporphyrine geschieht dies meist über Koordinationschemie der metallorganischen Komplexe^[148]. Die Koordination kann für Metalloporphyrine hierbei über axiale Liganden^[149] oder über funktionelle Seitengruppen erfolgen. Für Letzteres ergibt sich aufgrund der Möglichkeit, mehrere funktionelle Seitengruppen an das Grundgerüst synthetisch anzukoppeln, eine große Vielfalt möglicher Strukturen^[145]. Eine Anwendung solcher Porphyringerüste ist das Erstellen neuer Werkstoffe wie beispielsweise organische Zeolithen^[150] oder photoaktiver Materialien^[151]. Neben der Organisation basierend auf Koordinationschemie existiert zusätzlich die Möglichkeit Ordnungszustände über schwächere Wechselwirkung, wie beispielsweise π - π -Wechselwirkung^[13] oder Wasserstoffbrücken^{[152],[153]} zu erzeugen. Für den in dieser Arbeit untersuchten TPPS-Liganden existieren zwei bekannte Struktur motive in wässriger Lösung: Die linearen J-Aggregate und die gestapelten H-Aggregate^{[154],[155]}^[156]. Beide Strukturen lassen sich durch Zusatz von Tensiden bei einem bestimmten pH-Wert ineinander überführen. Hierzu konnten spezifische Gleichgewichte in Abhängigkeit der Tensidkonzentration beobachtet werden^[156]. Es ist bekannt, dass die Anordnung der Komplexe Einfluss auf das optische Spektrum der Metalloporphyrine hat^[17], jedoch sind genaue Strukturbestimmungen in Lösung schwierig in Bezug auf die Anteile des jeweiligen Strukturmotivs und der Bestimmung der genauen Größe der Aggregate. Mit der vorliegenden Technik der Photodissoziationsspektroskopie massenselektierter Aggregate besitzt man jedoch ein Werkzeug, um solche Effekte am isolierten System zu untersuchen. Hierfür muss zunächst die Struktur der MTPPS-Oligomere in Gasphase bestimmt werden. Anschließend können mit Hilfe der Photodissoziationsspektroskopie gezielte Untersuchungen der optischen Eigenschaften solcher Systeme vorgenommen werden. Für die vorliegende Dissertation wurden die Photodissoziationsspektren von Metalloporphyrin-Dimeren in Abhängigkeit ihres Strukturmotivs vorgenommen. Hierbei wurden der Einfluss des zentralen Metallatoms und die Gesamtladung des Systems diskutiert.

5.1 Struktur der dimeren Einheiten in der Gasphase

Neben den monomeren Multianionen bilden sich beim sanften Überführen in die Gasphase durch Elektrospray-Ionisation zusätzliche oligomere Aggregate aus mehreren [MTPPS]^{x-}-Einheiten. Abhängig von der Konzentration der Analytlösung und der Nachweisempfindlichkeit des verwendeten Spektrometers können Oligomere von Dimeren bis hin zu Heptameren (mit der LTQ Orbitrap von Thermo Fisher)^[157] beobachtet werden. Dabei nehmen die relativen Intensitäten von den Dimeren hin zu höheren Oligomeren stark ab, was eine experimentelle Diskussion zunehmend erschwert. Die Struktur dieser Oligomere hängt von mehreren Faktoren ab. Vor allem die Gesamtladung des Systems und die damit verbundene Anzahl an Gegenionen, aber auch die Oxidationsstufe des Metallzentrums spielen eine wichtige Rolle und definieren die spezifischen Struktur motive der Einheiten in der Gasphase^{[158],[159]}. Abb. 5.1 zeigt ein hochauflösendes Massenspektrum von ZnTPPS. Die wichtigen Signale sind mit der Anzahl der TPPS-Einheiten und der Gesamtladung des Komplexes gekennzeichnet.

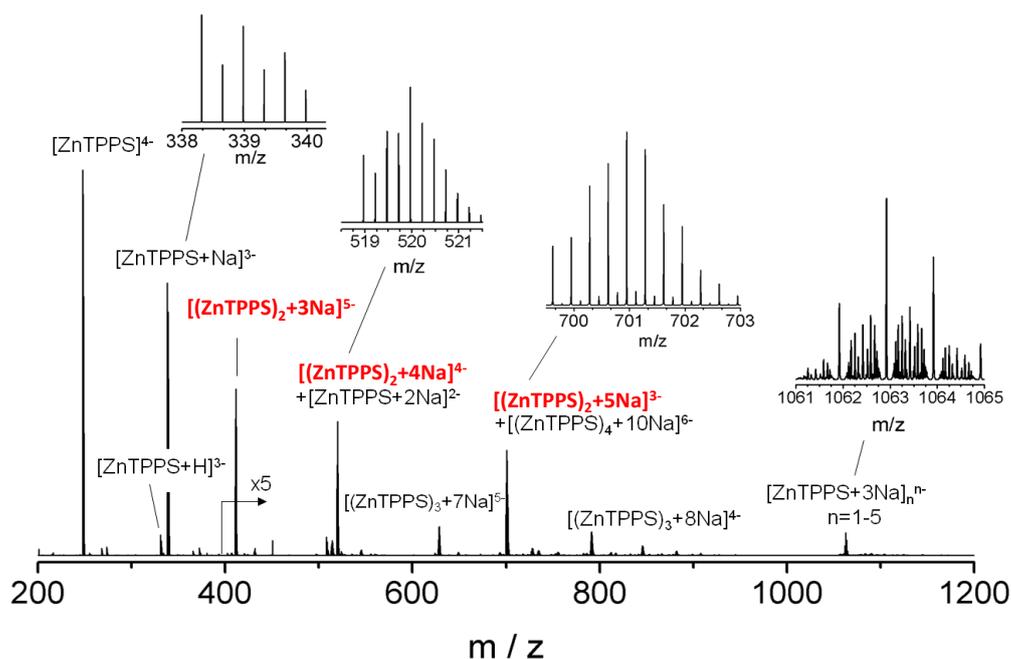


Abb. 5.1: Hochauflösendes Massenspektrum von ZnTPPS, gemessen an einer LTQ Orbitrap von Thermo Fisher. Die intensivsten Dimerspezies sind in rot hervorgehoben. Der Bereich ab 400 m/z ist in fünfacher Vergrößerung dargestellt. Spektrum mit Genehmigung entnommen aus^[158] (Copyright 2016 American Chemical Society).

Die Struktur motive, welche sich von den Stoßquerschnitten der Ionen ableiten wurden in dieser Arbeitsgruppe mit Hilfe von Ionenmobilitätsspektroskopie in Kombination mit theoretischen Berechnungen (PM7, DFT) bestimmt^[158]. Für die experimentelle Bestimmung des Stoßquerschnitts wurde eine speziell in diesem Arbeitskreis entwickelte Apparatur verwendet (siehe Kapitel 4.5.2). Diese besteht im Wesentlichen aus einer Elektrospray-Ionenquelle und einer Driftzelle, die mit Heliumstoßgas gefüllt ist. Darauf

folgen zwei Quadrupolmassenfilter, in deren Mitte eine magnetische Flasche zur Photoelektronenspektroskopie angebracht ist. Eine detailliertere Beschreibung des Aufbaus wird an anderer Stelle diskutiert^{[139],[160],[161]}. Die experimentell ermittelten Stoßquerschnitte wurden zur Identifizierung des Motivs mit berechneten Strukturen abgeglichen. Hierfür wurde sowohl die semiempirische Methode PM7 aus MOPAC 12^[162] als auch aufwändigere DFT-Berechnungen mit dem TURBOMOLE-Paket^[131] durchgeführt.

Eine grundsätzliche Unterteilung ergibt sich hierbei aus der Oxidationsstufe des Metallatoms. Die dreiwertigen Metalle wie Eisen und Mangan bilden überbrückende Strukturen, die in diesem Kapitel nicht Gegenstand der Diskussion sind, sondern in Kapitel 7 beschrieben werden. Hierbei bildet sich die Brücke zwischen dem Metallzentrum und einer Sulfonatgruppe der anderen MTPPS-Einheit. Für detailliertere Informationen hierzu sei auch auf die Dissertation und Publikationen von U. Schwarz *et al.* verwiesen^{[161],[159]}. Die zweiwertigen Metallionen Palladium, Zink und Kupfer sind wesentlicher Bestandteil der spektroskopischen Untersuchungen in dieser Arbeit und deren spezifische Strukturen wichtig für die Interpretation der elektronischen Eigenschaften der Komplexe. Aus diesem Grund sei an dieser Stelle detailliert auf deren unterschiedliche Struktur motive eingegangen.

Die folgenden Erläuterungen orientieren sich hierbei an einer bereits erschienen Publikation^[158]. Prinzipiell sind im Massenspektrum verschiedene Dimere detektierbar, welche sich jeweils in ihrer Gesamtladung unterscheiden. Man findet zweifach-, dreifach-, vierfach-, und fünffach geladene Spezies. Die zweifachgeladenen Dimere (Abbildung 5.1; vergrößerter Bereich ganz rechts) sind hierbei durch das einfach geladene Monomer und zusätzlich durch mehrere höhere Oligomere, bis hin zum Pentamer, überlagert. Es ist nicht Gegenstand der Untersuchungen dieser Arbeit. Die zum Ladungsausgleich in den Dimeren vorhandene Anzahl an Natriumgegenionen ergibt sich daraus, dass das Zentrum des Porphyrinliganden schon durch das zweiwertige Metallion ausgeglichen ist und nur noch die vier (im Dimer acht) Sulfonatgruppen jedes TPPS-Liganden berücksichtigt werden müssen. Damit ergeben sich die in Tabelle 5.1 zusammengefassten Summenformeln.

Tab. 5.1: Daten der dimeren Spezies von Pd-, Zn- und CuTPPS. Gezeigt ist die Summenformel, die Ladung des Gesamtsystems und die Masse (jeweils 1. Isotop der simulierten Isotopenverteilung).

Spezies	Summenformel	Ladung	Masse (1. Isotop)
Palladium			
$[(\text{PdTPPS})_2+5\text{Na}^+]^{3-}$	$\text{C}_{88}\text{H}_{48}\text{N}_8\text{S}_8\text{O}_{24}\text{Pd}_2\text{Na}_5$	3fach negativ	726,60
$[(\text{PdTPPS})_2+4\text{Na}^+]^{4-}$	$\text{C}_{88}\text{H}_{48}\text{N}_8\text{S}_8\text{O}_{24}\text{Pd}_2\text{Na}_4$	4fach negativ	539,21
$[(\text{PdTPPS})_2+3\text{Na}^+]^{5-}$	$\text{C}_{88}\text{H}_{48}\text{N}_8\text{S}_8\text{O}_{24}\text{Pd}_2\text{Na}_3$	5fach negativ	426,77
Zink			
$[(\text{ZnTPPS})_2+5\text{Na}^+]^{3-}$	$\text{C}_{88}\text{H}_{48}\text{N}_8\text{S}_8\text{O}_{24}\text{Pd}_2\text{Na}_5$	3fach negativ	699,62
$[(\text{ZnTPPS})_2+4\text{Na}^+]^{4-}$	$\text{C}_{88}\text{H}_{48}\text{N}_8\text{S}_8\text{O}_{24}\text{Pd}_2\text{Na}_4$	4fach negativ	518,97
$[(\text{ZnTPPS})_2+3\text{Na}^+]^{5-}$	$\text{C}_{88}\text{H}_{48}\text{N}_8\text{S}_8\text{O}_{24}\text{Pd}_2\text{Na}_3$	5fach negativ	410,58
Kupfer			
$[(\text{CuTPPS})_2+5\text{Na}^+]^{3-}$	$\text{C}_{88}\text{H}_{48}\text{N}_8\text{S}_8\text{O}_{24}\text{Pd}_2\text{Na}_5$	3fach negativ	698,95
$[(\text{CuTPPS})_2+4\text{Na}^+]^{4-}$	$\text{C}_{88}\text{H}_{48}\text{N}_8\text{S}_8\text{O}_{24}\text{Pd}_2\text{Na}_4$	4fach negativ	518,47
$[(\text{CuTPPS})_2+3\text{Na}^+]^{5-}$	$\text{C}_{88}\text{H}_{48}\text{N}_8\text{S}_8\text{O}_{24}\text{Pd}_2\text{Na}_3$	5fach negativ	410,18

Für die spektroskopischen Untersuchungen problematisch ist, dass das vierfach negativ geladene Dimer zusätzlich vom Signal des zweifach negativ geladenen Monomers ($[\text{MTPPS}+2\text{Na}]^{2-}$) überlagert wird. Durch die hohe Massenauflösung ist es zwar möglich, die beiden Spezies aus den Abständen ihrer Isotope zu unterscheiden, jedoch kann jedes 2. Isotop nicht für die Auswertung herangezogen werden, was das ohnehin schon schwache Dimer-Signal noch weiter reduziert und somit das Signal-Rausch-Verhältnis für die Spektroskopie verschlechtert. Aus diesem Grund wurde der Fokus in dieser Arbeit auf den Vergleich des dreifach negativen Dimers mit dem fünffach negativen Dimer gelegt, da in diesen keine Überlagerung mit Monomeren möglich war. Da die zugrundeliegenden Gasphasenstrukturen nur eine geringe Abhängigkeit vom Metallzentrum zeigen, wird im Folgenden die allgemeine Form $[(\text{MTPPS})_2+3\text{Na}]^{5-}$ und $[(\text{MTPPS})_2+5\text{Na}]^{3-}$ verwendet.

Für $[(\text{MTPPS})_2+5\text{Na}]^{3-}$ ergeben sich aus den Ionenmobilitätsmessungen Stoßquerschnitte von 359 \AA^2 (Zn), 366 \AA^2 (Pd), und 368 \AA^2 (Cu)^[158]. Die Differenz dieser Werte liegt innerhalb des experimentellen Fehlers von 2 Prozent. Somit bestätigt sich der geringe Beitrag des Metallzentrums zur Struktur der Dimer-Komplexe. Um aus diesen Werten eine Strukturinformation zu generieren, wurden die Werte mit denen von 20 Kandidat-Strukturen abgeglichen, welche sowohl mit PM7 als auch mit DFT berechnet wurden. Beide theoretischen Methoden kamen für die energetisch niedrigste Struktur zum gleichen Ergebnis: einer gestapelten Anordnung, in der die beiden Porphyrinringe übereinander liegen. Diese Konformation wird auch als „*cofacial*“ bezeichnet^[158]. Die fünf Natriumionen formieren sich hierbei zwischen den Sulfonatgruppen der Liganden und wirken elektrostatisch auf beide Ringe. Dadurch stabilisieren sie die Struktur und es entstehen Motive welche mit den H-Aggregaten in Lösung vergleichbar sind^[156]. Abb. 5.2 zeigt die energetisch niedrigste Struktur (Struktur (I); roter Rahmen) und zwei weitere der 20 Kandidatstrukturen am Beispiel des ZnTPPS. Der Querschnitt dieser berechneten

Struktur stimmt mit dem experimentell bestimmten Wert fast überein. Struktur (II) wäre sowohl energetisch als auch von ihrem Stoßquerschnitt her ebenfalls noch möglich. Das Strukturmotiv (III) kommt jedoch sowohl aufgrund seiner Energie als auch aufgrund seines deutlich zu großen Querschnitts nicht in Frage. Damit haben sowohl die Theorie als auch das Experiment die gestapelte Anordnung der beiden TPPS-Einheiten zum Ergebnis, welches somit zweifelsfrei als vorliegendes Strukturmotiv des $[(\text{MTPPS})_2+5\text{Na}]^{3-}$ angesehen werden kann.

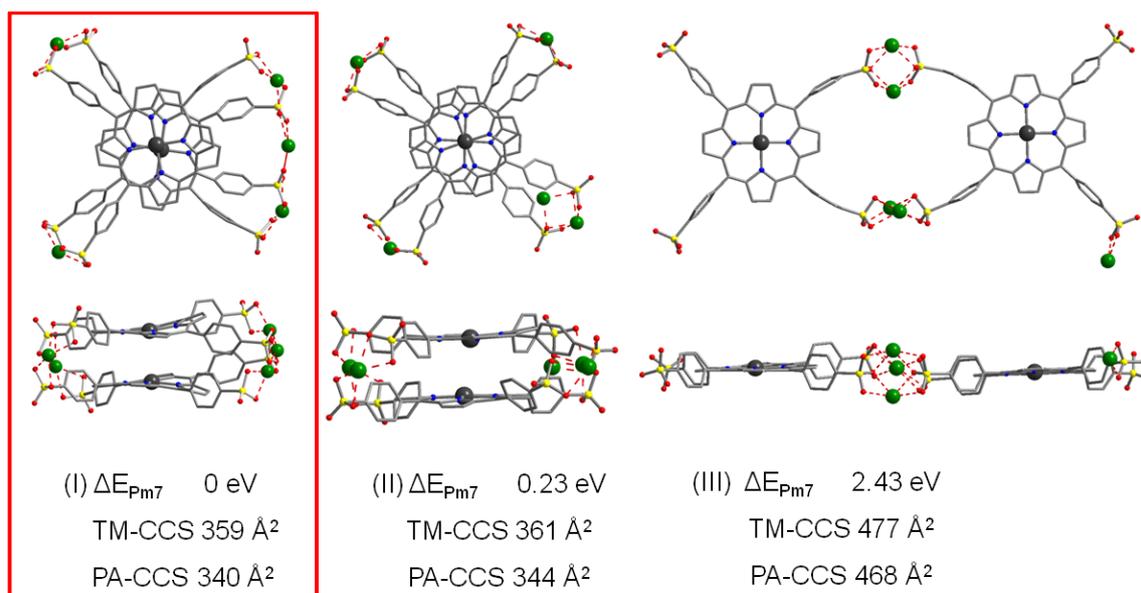


Abb. 5.2: Berechnete Struktur des $[(\text{ZnTPPS})_2+5\text{Na}]^{3-}$. Dargestellt sind die berechneten Stoßquerschnitte nach PM7 und DFT. Der experimentell bestimmte Stoßquerschnitt beträgt 359 Å². Das für diesen Ladungszustand identifizierte Motiv ist rot markiert. Abbildung mit Genehmigung entnommen aus^[158] (Copyright 2016 American Chemical Society).

Für das $[(\text{MTPPS})_2+3\text{Na}]^{5-}$ wurde für die Bestimmung des Strukturmotivs analog zu den $[(\text{MTPPS})_2+5\text{Na}]^{3-}$ vorgegangen. Hier ergeben sowohl die experimentellen Stoßquerschnitte als auch die zugehörigen theoretisch berechneten Strukturen ein komplett anderes Strukturmotiv. Die aus Ionenmobilitätsspektroskopie bestimmten Querschnitte sind für Zink 476 Å², für Palladium 478 Å² und für Kupfer 472 Å² [158]. Abbildung 5.3 zeigt drei der zwanzig berechneten Kandidatstrukturen. Die theoretisch berechneten Strukturen nach PM7/DFT ergeben eine lineare Anordnung der beiden TPPS-Einheiten als energetisch günstigste Struktur (siehe Struktur (I) in Abbildung 5.3). Eine gestapelte Anordnung, wie sie für das $[(\text{MTPPS})_2+5\text{Na}]^{3-}$ als Strukturmotiv identifiziert wurde scheidet sowohl aufgrund seiner relativen Energie als auch aufgrund seines zu kleinen Stoßquerschnitts aus. Der Querschnitt der linearen Struktur (I) stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem experimentellen Wert überein. Damit ergibt sich Struktur (I) als Strukturmotiv für die $[(\text{MTPPS})_2+3\text{Na}]^{5-}$.

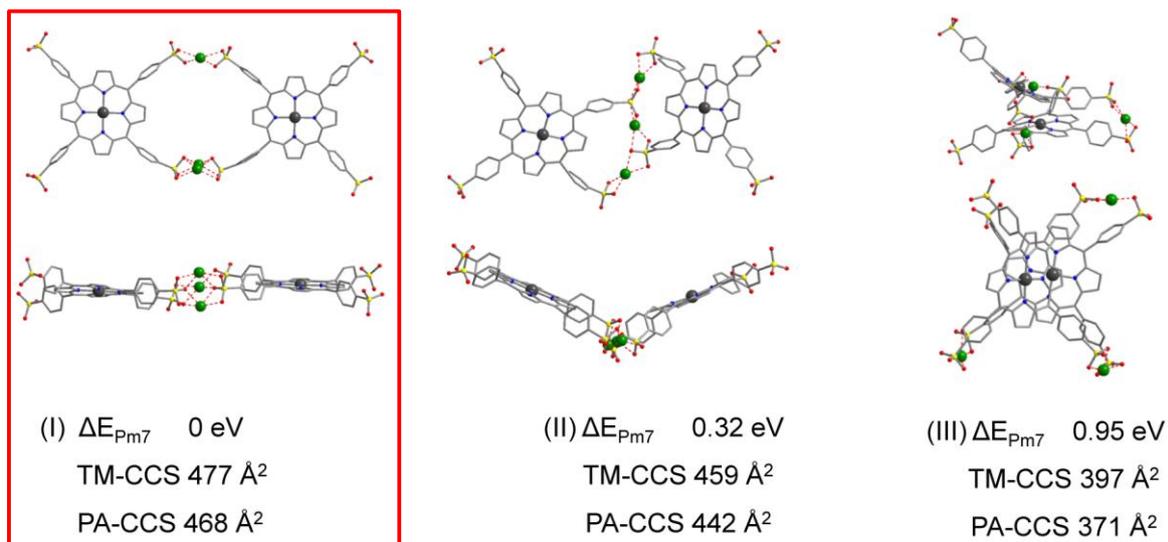


Abb. 5.3: Energetisch niedrigste berechnete Strukturen für $[(MTPPS)_2 + 5Na]^{3-}$, hier am Beispiel $M = Zn^{2+}$. Es sind jeweils, wie in Abb.5.2, die berechneten Stoßquerschnitte nach PM7 und DFT angegeben. Die energetisch niedrigste Struktur zeigt eine lineare Anordnung der beiden Metalloporphyrine. Das für diesen Ladungszustand identifizierte Motiv ist rot markiert. Abbildung mit Genehmigung entnommen aus^[158] (Copyright 2016 American Chemical Society).

Aus den berechneten Strukturen ergibt sich in Kontrast zur gestapelten „*cofacial*“-Struktur des Dimers 5- eine Struktur mit linearer Anordnung der beiden Metalloporphyrine. Diese wird als „*coplanar*“ bezeichnet^[158]. Sie kommt dadurch zustande, dass aufgrund der geringeren Gesamtladung die nötige Anzahl Gegenionen im Vergleich zum Dimer 3- fehlt, um eine gestapelte Anordnung zu stabilisieren. Aus diesen Messungen wird deutlich, dass die entscheidende Größe, welche das Strukturmotiv der Dimere bestimmt, die Gesamtladung des Komplexes ist.

5.2 Überführung der dimeren Metalloporphyrine in die Gasphase

Zur Überführung der MTPPS Dimere in die Gasphase wurde, wie schon für die entsprechenden monomeren Metalloporphyrine, die nano-ESI als Ionenquelle des Spektrometers verwendet. Es wurden die gleichen Proben der Metalloporphyrine wie in Kapitel 4 verwendet. Um die Bildung oligomerer Metalloporphyrin-Spezies zu fördern, wurde für die Spektroskopie der Dimere eine etwas höher konzentrierte Probenlösung verwendet (ca. 10^{-3} mol/l). Die allgemeine Durchführung der spektroskopischen Messungen wurde nicht variiert und analog zur Beschreibung in Kapitel 4.3 durchgeführt. Für die Messungen an den gemischtmetallischen Dimeren wurden beide Metalloporphyrine zunächst einzeln in gleicher Konzentration in einem Methanol/Wasser Gemisch (Verhältnis 2:1) gelöst und anschließend je 200 μ l beider Lösungen vereinigt und wenige Sekunden durch Rotation des Probengefäßes durchmischt. Die so entstandene Lösung wurde analog zu den homometallischen Dimeren in die Gasphase transferiert.

5.3 Fragmentkanäle der Metalloporphyrin-Dimere

Für die beiden untersuchten Dimere ergaben sich unterschiedliche Fragmentkanäle, welche mit der Gesamtladung des jeweiligen Dimers bzw. der daraus resultierenden Struktur erklärbar sind. Das niedrig geladene $[(\text{MTPPS})_2+5\text{Na}]^{3-}$ ist aufgrund der geringen Gesamtladung und der kompakten, gestapelten Struktur nur bei hoher Laserleistung effektiv dissoziierbar. Die entstehenden Fragmentkanäle sind analog zum dreifach geladenen, protonierten Monomer der Verlust von neutralem SO_2 und SO_3 aus den Sulfonatophenyl-Seitengruppen des TPPS-Liganden. Das linear angeordnete $[(\text{MTPPS})_2+3\text{Na}]^{5-}$ hingegen zerfällt aufgrund seiner hohen Ladung in seine monomeren Einheiten. Hierbei entstehen jeweils ein $[\text{MTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ und ein $[\text{MTPPS}+2\text{Na}]^{2-}$. Da das Fragmentierungsverhalten unabhängig vom Metallzentrum war, sind in Abb. 5.4 jeweils exemplarisch die Fragmentkanäle nach Photonenanregung der beiden Dimere von ZnTPPS dargestellt.

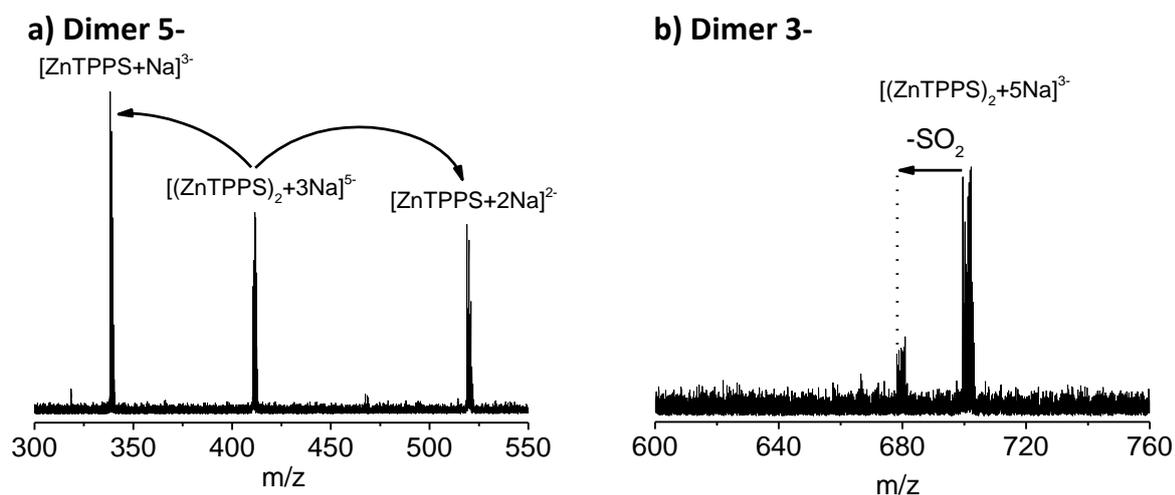


Abb. 5.4: Vergleich der unterschiedlichen Fragmentkanäle der beiden untersuchten Dimere am Beispiel des ZnTPPS. Für das fünffach geladene Dimer ergibt sich ein Zerfall in die zwei- und dreifach geladenen Monomere. Für das dreifach geladene Dimer erfolgt der Verlust von SO_2 .

Aufgrund der geringen Intensitäten der Mutter-Ionen und dadurch einer noch geringeren Intensität der entstehenden Fragmentionen der Dimere im Massenspektrum, war es nicht möglich leistungsabhängige Messungen vorzunehmen. Für die Darstellung der Spektren wurde analog zu den monomeren Metalloporphyrinen vorgegangen und das Photodissoziationspektrum je einmal mit der Laserleistung bei der jeweiligen Wellenlänge normiert. Der Fehler des Maximums der Q-Bande wurde ebenfalls in Anlehnung an Anhang A.1 in derselben Größenordnung wie bei den Monomeren angegeben.

5.4 Die Photodissoziationsspektren der dimeren Metalloporphyrine

5.4.1 Spektroskopie an Palladium-Metalloporphyrin-Dimeren

Die Dimere $[(\text{PdTPPS})_2+5\text{Na}]^{3-}$ (gestapelt) und $[(\text{PdTPPS})_2+3\text{Na}]^{5-}$ (coplanar) zeigen jeweils die unter 4.2 beschriebenen Fragmentkanäle. Das Spektrum des gestapelten Dimers ist in Abbildung 5.5 dargestellt und zeigt ein Maximum der Q-Bande bei 537 nm. Damit ergibt sich für das Dimer eine Rotverschiebung der Bande um 7 nm im Vergleich zum Monomer $[\text{PdTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ mit einem Maximum der Q-Bande bei 530 nm.

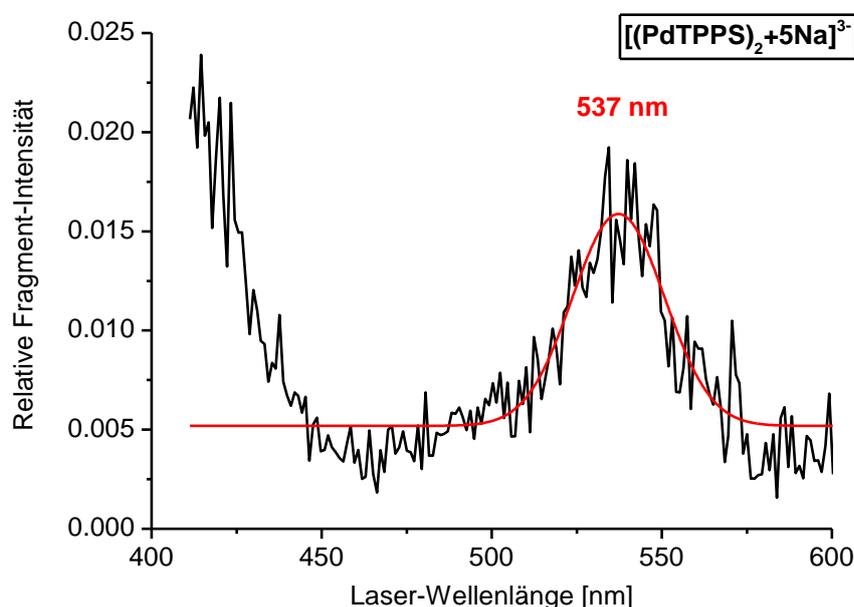


Abb. 5.5: Photodissoziationsspektrum des $[(\text{PdTPPS})_2+5\text{Na}]^{3-}$ im spektralen Bereich von 400 bis 600 nm. Das Maximum der Q-Bande wurde mit einer Gauss-Anpassung bei 537 ± 4 nm bestimmt.

Für das coplanare $[(\text{PdTPPS})_2+3\text{Na}]^{5-}$ (Abbildung 5.6) liegt das Maximum hingegen bei 529 nm und somit bei einem ähnlichen Wert wie im monomeren $[\text{PdTPPS}+\text{Na}]^{3-}$. Damit ergibt sich für die beiden Dimere eine Differenz ihrer Q-Banden Maxima von 8 nm.

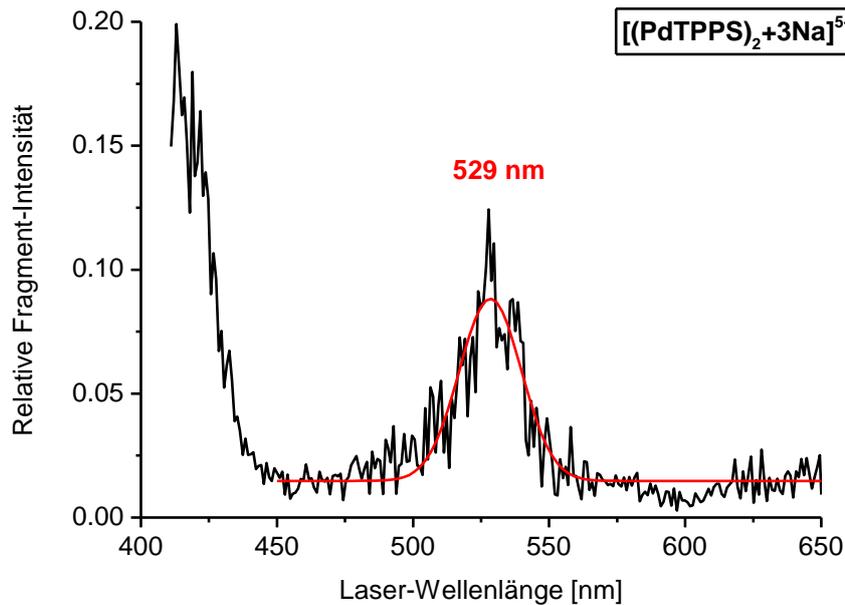


Abb. 5.6: Photodissoziationspektrum von $[(\text{PdTPPS})_2+3\text{Na}^+]^{5-}$ im Bereich von 400 bis 650 nm. Die Gauss-Funktion zeigt ein Maximum der Q-Bande bei 529 ± 4 nm.

5.4.2 Spektroskopie an Kupfer-Metalloporphyrin-Dimeren

Der Vergleich der beiden entsprechenden CuTPPS-Dimere, des $[(\text{CuTPPS})_2+5\text{Na}]^{3-}$ und $[(\text{CuTPPS})_2+3\text{Na}]^{5-}$, ergibt einen ähnlichen Befund: das Q-Banden-Maximum der dreifach geladenen Spezies wurde bei 554 nm ermittelt, das des fünffach geladenen Dimers hingegen bei 540 nm, was wiederum einer Rotverschiebung der Bande in der gestapelten Anordnung entspricht. Die Fragmentkanäle sind bei beiden Spezies identisch mit denen der jeweiligen PdTPPS-Dimere.

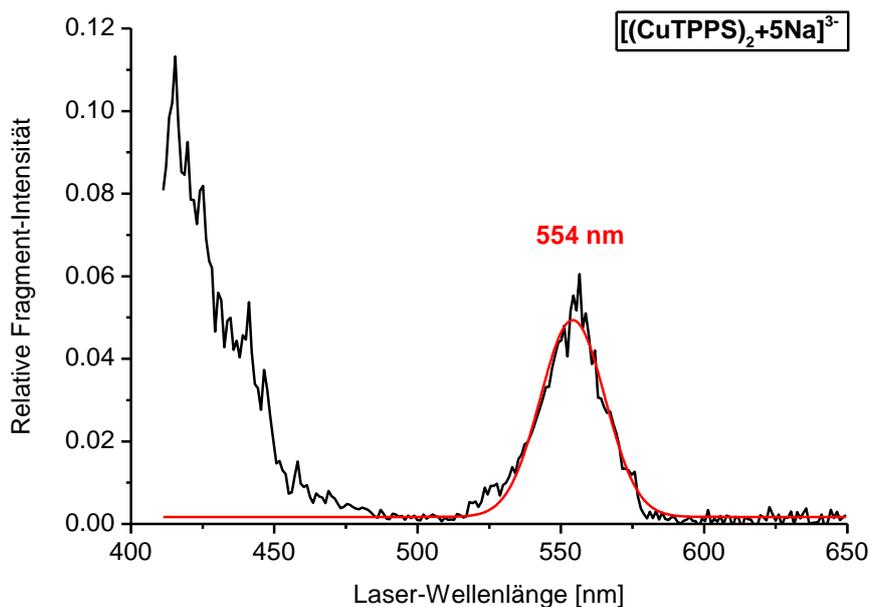


Abb. 5.7: Photodissoziationspektrum von $[(\text{CuTPPS})_2+5\text{Na}]^{3-}$ im Bereich von 410 bis 650 nm. Die Gauss-Funktion zeigt ein Maximum der Q-Bande bei 554 ± 4 nm.

Jedoch zeigt sich, dass diesmal die Lage der Q-Bande im dreifach geladenen Monomer $[\text{CuTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ mit 554 nm eher der Lage der Bande im gestapelten Dimer entspricht. Die schwache Bande zwischen 450 und 500 nm ist vermutlich ein Artefakt.

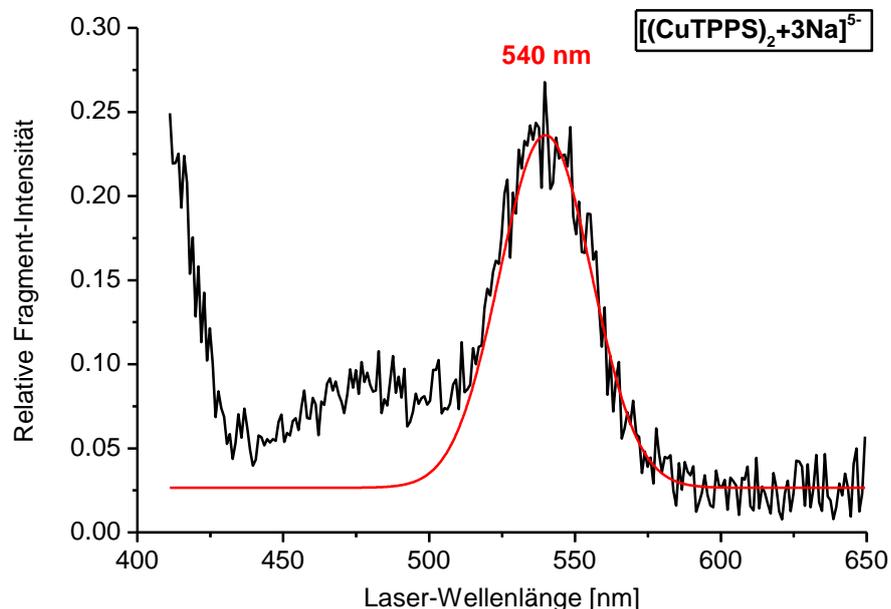


Abb. 5.8: Photodissoziationsspektrum von $[(\text{CuTPPS})_2+3\text{Na}]^{5-}$ im Bereich von 400 bis 650 nm. Das Maximum der Q-Bande wurde mit Hilfe einer Gauss-Funktion bei 540 ± 4 nm ermittelt.

5.4.3 Spektroskopie an Zink-Metalloporphyrin-Dimeren

Die Maxima der Q-Banden der beiden Dimere von ZnTPPS bestätigen die Trends der vorherigen Messungen. Für das $[(\text{ZnTPPS})_2+5\text{Na}]^{3-}$ liegt das Maximum bei 557 ± 4 nm. Das entsprechende $[(\text{ZnTPPS})_2+3\text{Na}]^{5-}$ besitzt ein Q-Banden Maximum bei 548 ± 4 nm. Damit ergibt sich eine Rotverschiebung der Q-Bande im gestapelten Dimer von 9 nm im Vergleich zum coplanaren Dimer. Die Spektren der beiden Dimere sind in Abb. 5.9 dargestellt.

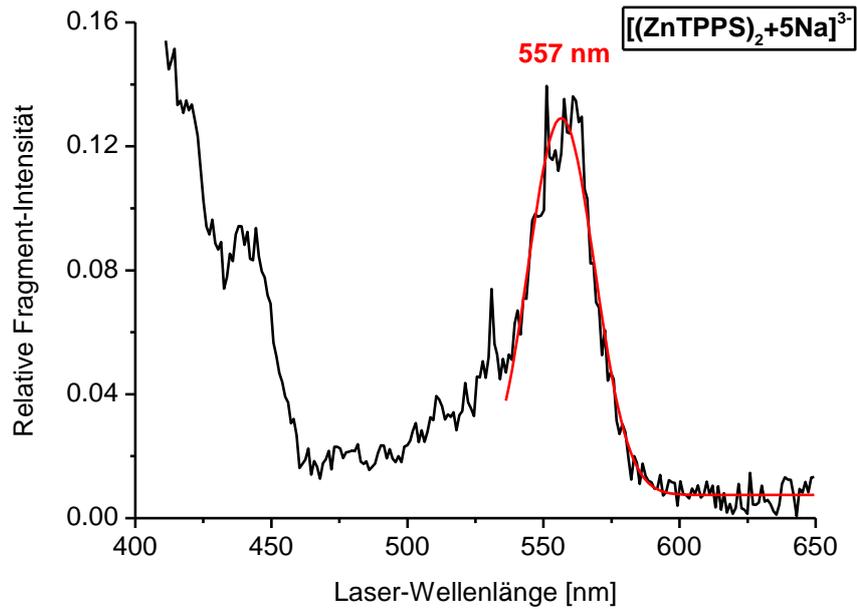


Abb. 5.9: Dargestellt ist das Photodissoziationspektrum von $[(\text{ZnTPPS})_2+5\text{Na}]^{3-}$ im Bereich von 410 bis 650 nm. Das Maximum der Q-Bande liegt bei 557 ± 4 nm.

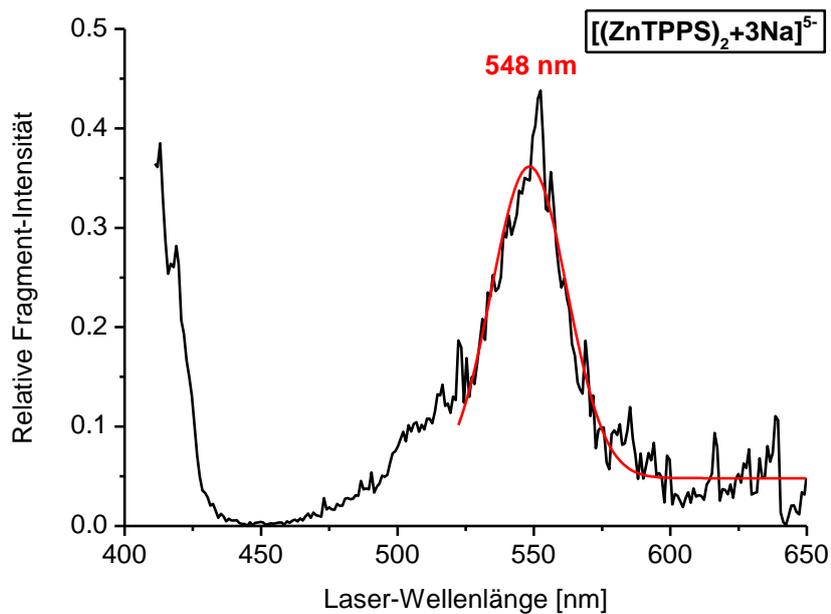


Abb. 5.10: Photodissoziationspektrum des linearen ZnTPPS Dimers. Das Maximum der Q-Bande von $[(\text{ZnTPPS})_2+3\text{Na}]^{5-}$ wurde bei 548 ± 4 nm bestimmt.

5.5 Photodissoziationsspektroskopie an gemischten Metalloporphyrin-Dimeren

Die folgenden Messungen untersuchten die Änderung der elektronischen Spektren der Metalloporphyrin-Dimere in denen zwei TPPS-Einheiten mit unterschiedlichem Zentralmetall vorlagen. Für die bisher untersuchten Spezies ergaben sich hierbei folgende Kombinationsmöglichkeiten: Palladium-Kupfer-Dimere und Palladium-Zink-Dimere, jeweils in den bereits bekannten Ladungszuständen. Die Kombination Kupfer-Zink konnte aufgrund der sehr ähnlichen Massen der beiden Elemente und der daraus resultierenden Überlagerung der Isotopenverteilungen bei den vorliegenden hohen Ladungszuständen nicht realisiert werden. Zwar liefert das FT-ICR-Massenspektrometer die hierfür nötige Auflösung, die geringen Intensitäten der entstehenden Fragmente, vor allem im Falle des dreifach geladenen Dimers, machten eine zweifelsfreie Charakterisierung jedoch schwierig. Das Fragmentierungsverhalten der gemischten Dimere erwies sich in den durchgeführten Experimenten als ebenso wenig abhängig vom Metallzentrum wie für die homometallischen Dimere. Es wurden für beide Dimere die durch die Gesamtladung bestimmten, charakteristischen Fragmentkanäle detektiert, welche auch schon bei den homometallischen Dimeren nachgewiesen wurden (Abb. 5.4). Als Unterschied bleibt zu beachten, dass das fünffach negativ geladene Dimer nun vier Fragmentkanäle besitzt, da die beiden unterschiedlichen Ladungszustände der monomeren Fragmente durch beide im gemischten Dimer enthaltenen Metallionen repräsentiert sein können (Abb. 5.11). Hierbei ergab sich keine Tendenz, dass eines der beiden Metalle bevorzugt einen Ladungszustand bildete. Die Verteilung der Fragmente nach Metallzentrum und Ladungszustand blieb weitestgehend homogen bzw. statistisch. Es wurden, obwohl nicht explizit experimentell bestimmt, auch für die Struktur motive dieselbe Abhängigkeit von der Gesamtladung wie für die homometallischen Dimere angenommen. Dies schien wahrscheinlich, da schon in Kapitel 5.1 dargelegt wurde, dass das Metallatom so gut wie keinen Einfluss auf das vorliegende Strukturmotiv besitzt, welches hauptsächlich durch den Ladungszustand bzw. die damit verbundene Anzahl an Gegenionen definiert wird.

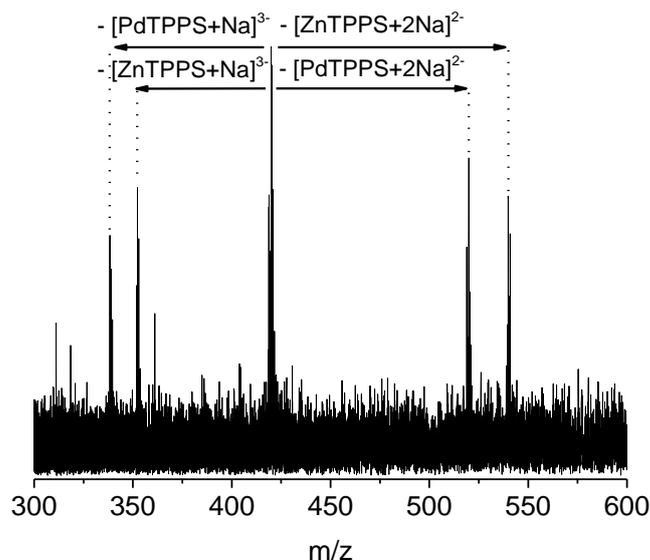


Abb. 5.11: Photofragmente des fünffach negativ geladenen, gemischten Dimers $[(\text{PdTPPS})(\text{ZnTPPS})+3\text{Na}]^{5-}$. Durch die unterschiedlichen Metallzentren besteht die Möglichkeit des Zerfalls in vier Fragmente, welche die jeweils zwei- bzw. dreifach-geladenen Monomere beider Metalle bilden.

5.5.1 Gemischte Palladium-Kupfer-Dimere

Abbildung 5.12 zeigt die gemessenen Massenspektren (aufgenommen am SYNAPT G2S) der beiden heterometallischen Dimere $[(\text{PdTPPS})(\text{CuTPPS})+5\text{Na}]^{3-}$ und $[(\text{PdTPPS})(\text{CuTPPS})+3\text{Na}]^{5-}$ im Vergleich mit simulierten Isotopenverteilungen bei dem jeweiligen Ladungszustand. Für beide Spezies fand sich eine gute Übereinstimmung mit den theoretischen Werten.

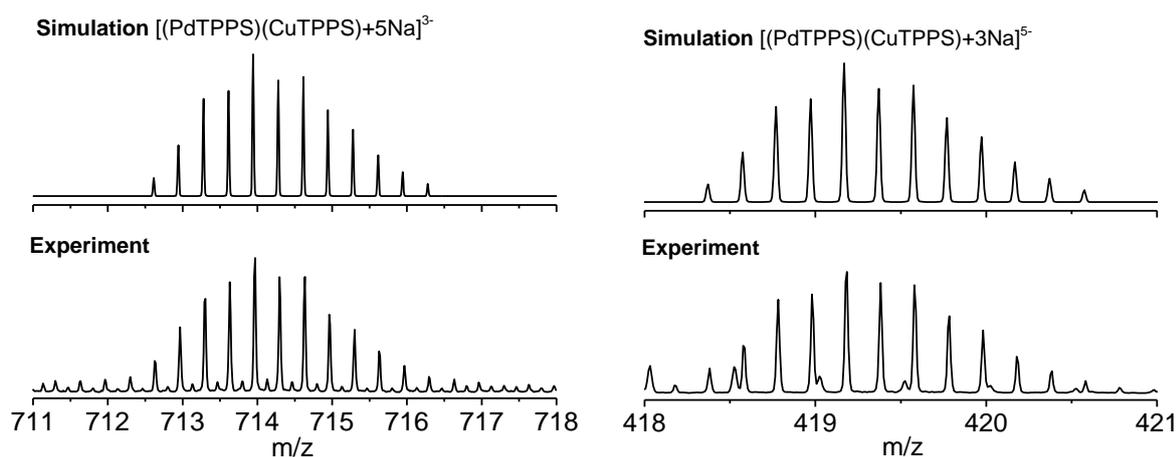


Abb. 5.12: Vergleich der Massenspektren der gemischten Dimere des Pd-Cu-TPPS (unten) mit den entsprechenden simulierten Isotopenverteilungen (oben). Links ist das Spektrum des $[(\text{PdTPPS})(\text{CuTPPS})+5\text{Na}]^{3-}$ dargestellt, rechts das des $[(\text{PdTPPS})(\text{CuTPPS})+3\text{Na}]^{5-}$.

Zusätzlich sind in Abbildung 5.13 die elektronischen Spektren der beiden Dimere dargestellt. Für das dreifach geladene Hetero-Dimer ergab sich ein Maximum der Q-Bande bei 546 ± 4 nm und für die fünffach geladene Spezies ein Maximum bei 535 ± 4 nm. Damit

wurde für das $[(\text{PdTPPS})(\text{CuTPPS})+5\text{Na}]^{3-}$ eine Rotverschiebung der Bande von 10 nm im Vergleich zum $[(\text{PdTPPS})(\text{CuTPPS})+3\text{Na}]^{5-}$ detektiert.

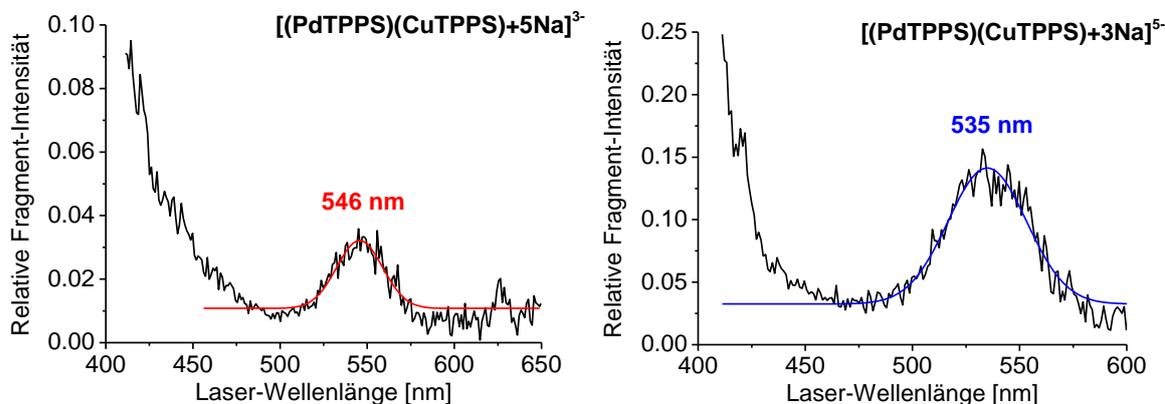


Abb. 5.13: Vergleich der Photodissoziationspektren der beiden gemischten Dimere $[(\text{PdTPPS})(\text{CuTPPS})+5\text{Na}]^{3-}$ (links) und $[(\text{PdTPPS})(\text{CuTPPS})+3\text{Na}]^{5-}$ (rechts). Das Maximum der dreifach geladenen Spezies wurde bei 546 ± 4 nm und das der fünfmal geladenen bei 535 ± 4 nm bestimmt.

5.5.2 Gemischte Palladium-Zink-Dimere

Die Massenspektren (aufgenommen am SYNAPT G2S) der gemischtmetallischen Spezies $[(\text{PdTPPS})(\text{ZnTPPS})+5\text{Na}]^{3-}$ und $[(\text{PdTPPS})(\text{ZnTPPS})+3\text{Na}]^{5-}$ sind in Abb. 5.14 dargestellt. Im Massenspektrum des dreifach geladenen Dimers scheint zusätzlich in kleinen Intensitäten noch das sechsfach geladene Tetramer bei gleichen m/z mit dem Dimer-Signal zu überlagern. Dies konnte in den Messungen am FT-ICR-Massenspektrometer nicht nachgewiesen werden.

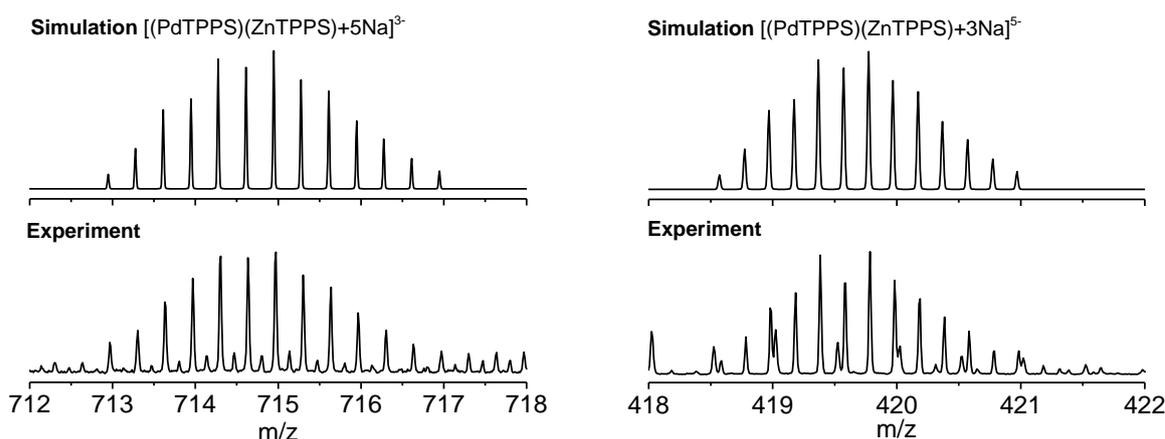


Abb. 5.14: Vergleich der Massenspektren der gemischten Dimere des Pd-Zn-TPPS (unten) mit den entsprechenden simulierten Isotopenverteilungen (oben). Auf der linken Seite ist das Spektrum des $[(\text{PdTPPS})(\text{CuTPPS})+5\text{Na}]^{3-}$ dargestellt. Das Massenspektrum des $[(\text{PdTPPS})(\text{CuTPPS})+3\text{Na}]^{5-}$ ist rechts gezeigt.

Die zugehörigen Photodissoziationspektren zeigen für das $[(\text{PdTPPS})(\text{ZnTPPS})+5\text{Na}]^{3-}$ ein Q-Bandenmaximum bei 536 ± 4 nm und für das $[(\text{PdTPPS})(\text{ZnTPPS})+3\text{Na}]^{5-}$ eine maximale Dissoziation bei 542 ± 4 nm. Beide Spektren sind in Abb. 5.15 zusammengefasst.

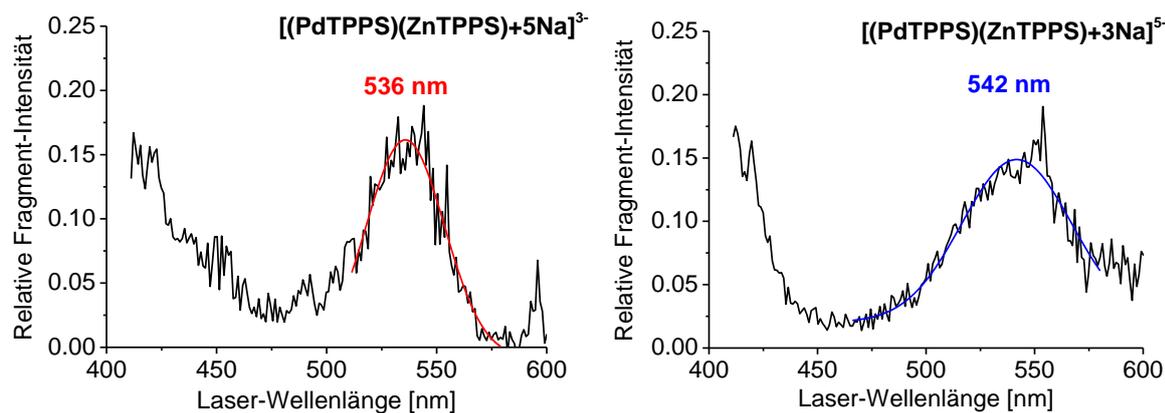


Abb. 5.15: Vergleich der Photodissoziationspektren der beiden gemischten Dimere $[(\text{PdTPPS})(\text{ZnTPPS})+5\text{Na}]^{3-}$ (links) und $[(\text{PdTPPS})(\text{ZnTPPS})+3\text{Na}]^{5-}$ (rechts). Das Maximum der dreifach geladenen Spezies wurde bei 536 ± 4 nm und das der fünfmal geladenen bei 542 ± 4 nm bestimmt.

5.5.3 Gemischte Silber-Zink-Dimere

Analog zu den bisher präsentierten gemischten Dimeren wurde zusätzlich eine Spezies ohne eine PdTPPS-Einheit im Molekül gemessen. Die Wahl fiel auf das $[(\text{AgTPPS})(\text{ZnTPPS})+3\text{Na}]^{5-}$, da hier die Überlagerung der Isotopenverteilung, im Gegensatz zu einer Mischung aus ZnTPPS und CuTPPS, aufgrund der Masse des Silberions ausgeschlossen ist. Das Silber-Zink Dimer konnte im Ladungszustand 5- in ausreichender Intensität in der ICR-Zelle gespeichert werden. Ein Massenspektrum des Ions und die zugehörige simulierte Isotopenverteilung sowie das Photodissoziationspektrum sind in Abb 16 zusammengefasst.

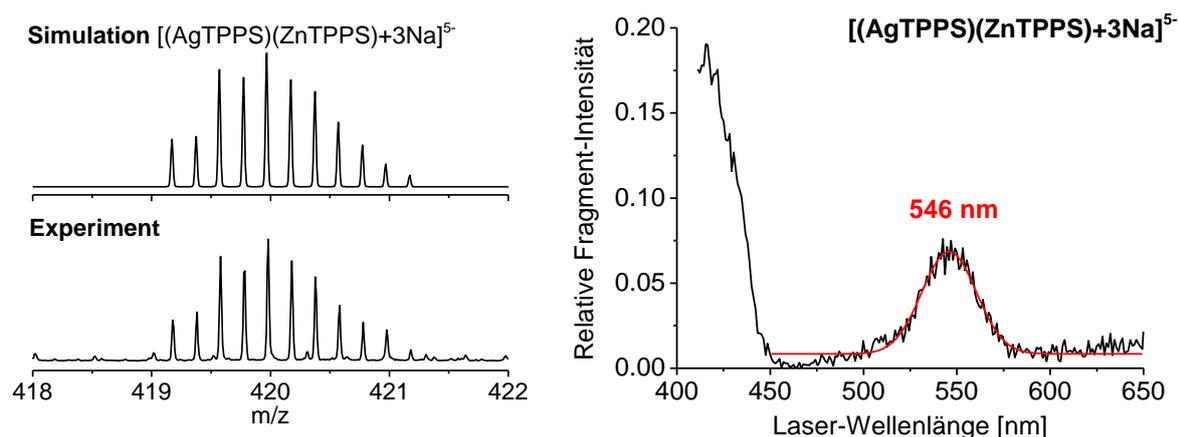


Abb. 5.16: Zusammenfassung der Messungen zum $[(\text{AgTPPS})(\text{ZnTPPS})+3\text{Na}]^{5-}$. Auf der linken Seite ist das Massenspektrum der Spezies, aufgenommen am SYNAPT G2S (unten) und die zugehörige simulierte Isotopenverteilung (oben) dargestellt. Das Bild auf der rechten Seite zeigt das Photodissoziationspektrum der Spezies im Bereich von 400 bis 650 nm.

Als Photofragmente wurde, wie für alle fünfmal negativ geladenen Dimere, der Zerfall in die entsprechenden Monomere beobachtet. Das Photodissoziationspektrum zeigt eine maximale Absorption in der Q-Bande bei 546 ± 4 nm.

5.6 Diskussion der Ergebnisse

5.6.1 Bandenverschiebung bezüglich des Monomers und des Strukturmotivs

Beim Vergleich der Maxima der Absorptionsbanden der Dimere mit den jeweiligen Monomeren zeigen sich keine eindeutigen Trends. Während für Palladium als Metallzentrum das Absorptionsmaximum des dreifach geladenen Monomers in guter Übereinstimmung mit dem fünffach geladenen Dimer steht, gilt dies nicht für Kupfer und Zink. Andererseits stimmen hier die Maxima des Monomers mit denen der gestapelten dreifach geladenen Spezies innerhalb des experimentellen Fehlers überein. Die Unterschiede in den Q-Bandenmaxima sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst. Hierbei ist farblich hervorgehoben, ob die Bande im Dimer im Vergleich zum Monomer zu längeren (rot) oder kürzeren (blau) Wellenlängen verschoben ist.

Tab. 5.2: Übersicht der Absorptions-Maxima der Dimere relativ zum dreifach negativ geladenen Monomer. Die spektrale Richtung der Verschiebung ist farblich gekennzeichnet. Hierbei steht rot für eine Verschiebung zu längeren Wellenlängen und blau für eine Verschiebung zu kürzeren Wellenlängen.

	$[\text{MTPPS}+\text{Na}]^{3-}$	$[(\text{MTPPS})_2+5\text{Na}]^{3-}$	Delta	$[(\text{MTPPS})_2+3\text{Na}]^{5-}$	Delta
Pd	530 nm	537 nm	+7 nm	529 nm	-1 nm
Cu	552 nm	554 nm	+2 nm	540 nm	-12 nm
Zn	555 nm	557 nm	+2 nm	548 nm	-7 nm

Betrachtet man die Absorptions-Maxima der Q-Banden der $[(\text{MTPPS})_2+5\text{Na}]^{3-}$ und $[(\text{MTPPS})_2+3\text{Na}]^{5-}$ relativ zueinander, so findet man Abweichungen je nach Metallzentrum von 8 bis 14 nm. Hierbei sind die Maxima der $[(\text{MTPPS})_2+3\text{Na}]^{5-}$ stets bei kürzeren Wellenlängen als die der entsprechenden $[(\text{MTPPS})_2+5\text{Na}]^{3-}$. In Bezug auf das Strukturmotiv der Dimere bedeutet dies, dass die Absorptionsbanden der gestapelten Anordnung im Vergleich mit der linearen, coplanaren Anordnung rotverschoben sind.

Tab. 5.3: Übersicht über die Absorptions-Maxima der Q-Banden der gemessenen Metalloporphyrin-Dimere sortiert nach Metallzentrum und Gesamtladung des Dimers. Zusätzlich ist die Differenz der beiden Maxima in der dritten Spalte ausgerechnet worden.

	$[\text{MTPPS}+5\text{Na}]^{3-}$	$[\text{MTPPS}+3\text{Na}]^{5-}$	Delta
Palladium	537 nm	529 nm	8 nm
Kupfer	554 nm	540 nm	14 nm
Zink	557 nm	548 nm	9 nm

Das Phänomen der Änderung der optischen Eigenschaften von Porphyrin-Oligomeren im Vergleich zu den Monomeren ist aus spektroskopischen Untersuchungen in Lösung schon

lange bekannt^{[11],[12],[163]}. Die Aggregation mehrerer Porphyrin-Einheiten konnte auch schon für Tetraphenylporphyrine durch Änderung des Absorptionsverhaltens der Probenlösung nachgewiesen werden^{[15],[164]}. Ribo *et al.* zeigten, dass die Bildung gestapelter, anionischer TPPS-H-Aggregate zu einer geringen Blauverschiebung relativ zur Lösung der monomeren Metalloporphyrine führt. Eine lineare Konformation wie sie in den J-Aggregaten vorliegt, führt hingegen zu einer deutlichen Rotverschiebung im Absorptionsspektrum^[17]. Die Bildung der entsprechenden Strukturen wurde hierbei über die Konzentration der Analytlösung eingestellt. Obwohl die genaue Größe der Aggregate spektroskopisch nicht bestimmt werden konnte, postulieren Ribo *et al.* eine Zunahme der Größe der Aggregate bei höheren Konzentrationen aufgrund der Verbreiterung in den Absorptionsbanden im UV/Vis-Spektrum^[17]. Eine mögliche Erklärung dieser Phänomene liefert das Modell der exzitonischen Kopplung zwischen den Porphyrineinheiten in den Aggregaten^{[165],[166]}. Grundlage hierzu ist die Wechselwirkung zweier elektronischer Übergangsdipolmomente unterschiedlicher Moleküle in enger räumlicher Nähe. Wie in Kapitel 4.1 erwähnt liegen Metalloporphyrine in D_{4h} -Symmetrie vor^[119]. Die Übergangsdipolmomente in x- bzw. y-Richtung bezüglich der Molekülebene sind folglich energetisch entartet. Diese Entartung kann durch die Kopplung mit einem zweiten Metalloporphyrin aufgehoben werden, sofern dieses in einer geeigneten räumlichen Orientierung vorliegt. Die Übergangsdipolmomente sind dann nicht mehr bezüglich ihrer räumlichen Orientierung entartet und es kommt zu einer Änderung in den elektronischen Spektren des Moleküls (siehe Abb 5.17).

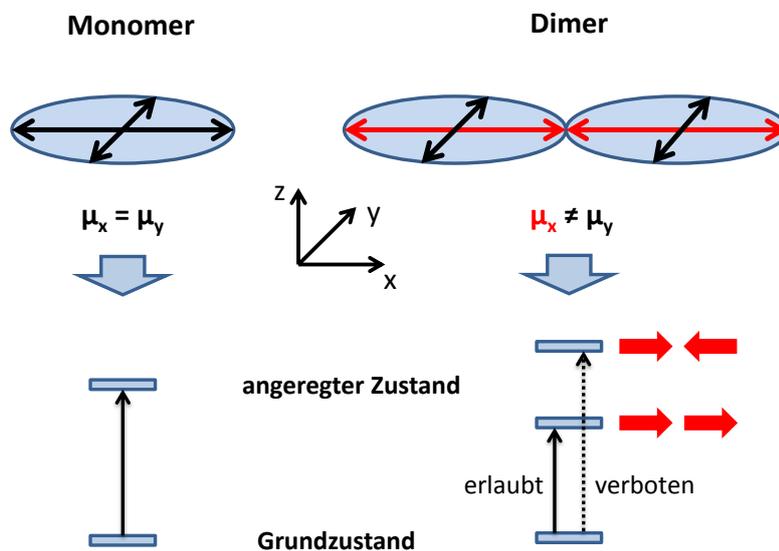


Abb. 5.17: Schematische Darstellung des Prinzips der exzitonischen Kopplung in Metalloporphyrin-Dimeren. Auf der linken Seite ist ein Monomer dargestellt. Durch die hohe Symmetrie im Molekül sind die Dipolmomente in x- und in y-Richtung (μ_x und μ_y) entartet. Im Dimer kann es durch die räumliche Orientierung der beiden Moleküle zur Kopplung der Dipolmomente in x-Richtung kommen. Abhängig von einer parallelen (erlaubt) oder antiparallelen (verboten) Orientierung kommt es zu einer Änderung im elektronischen Spektrum des Dimers. Im Falle der dargestellten linearen Anordnung wäre die Folge eine Rotverschiebung der Bande. Abbildung in Anlehnung an^[167].

Pescitelli *et al.* diskutieren dieses Modell in Bezug auf die Wechselwirkungen in dimeren Tetraarylporphyrinen, welche über ein chirales Brückenmolekül miteinander verbunden sind^[168]. Jedoch beschränken sie sich dabei auf die Effekte bezüglich der Soret-Bande, da der Bereich um 400 nm bei Kopplung zweier Porphyrinsysteme größtenteils durch Exziton-Kopplung zwischen Soret-Übergängen bestimmt ist^[168]. Für die Q-Bande sagen die Autoren einen vernachlässigbaren Effekt durch Exziton-Kopplung voraus.

Messungen in der Gasphase an vergleichbaren Systemen finden sich selten in der Literatur. Milne *et al.* untersuchten mit einer ähnlichen Methode die Absorptionsspektren von Chlorophyll-Monomeren^[138] und -Dimeren^[169] in der Gasphase. Zusätzlich führten sie Strukturberechnungen mit DFT/PBE/Def2-SVP Geometrieoptimierungen durch und kamen auf vergleichbare Struktur motive wie die MTPPS-Dimere dieser Arbeit. Hier wurden jedoch die Struktur motive nicht zusätzlich experimentell mittels IMS bestimmt, sodass keine genaue Information der Struktur zu den Spektren vorlag. Ihre Ergebnisse zeigen eine Rotverschiebung der Spektren der Chlorophyll-Dimere relativ zum Chlorophyll-Monomer um 23 nm, während die komplementären Rechnungen eine weniger starke Rotverschiebung in Abhängigkeit der Struktur um 15 nm für die gestapelte und 9 nm für die lineare Struktur voraussagen^[169].

Da der in den Spektren dieser Arbeit beobachtete Effekt sich jedoch auf eine Verschiebung der Q-Bande beschränkt und zusätzlich auch nicht den postulierten Rot- bzw. Blauverschiebungen des Modells folgt, kann nicht von einer exzitonischen Kopplung als Hauptursache der Bandenverschiebung der Porphyrine ausgegangen werden. Es scheint ein anderer Effekt für die Verschiebung der Q-Banden der beiden Dimere verantwortlich zu sein. Es wäre naheliegend, dass die unterschiedliche Gesamtladung die elektronischen Eigenschaften des Systems verändert und die Verschiebung verursacht. Dies könnte durch aktuell laufende quantenchemische Rechnungen von angeregten elektronischen Zuständen des $[(\text{ZnTPPS})_2+5\text{Na}]^{3-}$ und $[(\text{ZnTPPS})_2+3\text{Na}]^{5-}$ bestätigt werden.

5.6.2 Die Zusammensetzung der gemischtmetallischen Dimer-Spektren

Die heterometallischen Dimere wurden gemessen, um die Bandenverschiebung der homometallischen Dimerspektren besser zu verstehen und Trends bzw. Einflüsse in Abhängigkeit der Art des Metallzentrums abschätzen zu können. Deshalb bietet sich zunächst der Vergleich zwischen reinmetallischen und gemischtmetallischen Spektren in Bezug auf das Maximum ihrer Q-Banden an. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 5.4 und Tabelle 5.5 zusammengefasst.

Tab. 5.4: Vergleich der Q-Banden-Maxima der gemischten Palladium-Kupfer-Dimeren mit den homometallischen Palladium- und Kupfer-Dimeren.

	M=Pd/Cu	M=2xPd	$\Delta(\text{Pd/Cu-Pd})$	M=2xCu	$\Delta(\text{Pd/Cu-Cu})$
$[(\text{MTPPS})_2+5\text{Na}]^{3-}$	546 nm	537 nm	-9 nm	554 nm	+8 nm
$[(\text{MTPPS})_2+3\text{Na}]^{5-}$	535 nm	529 nm	-6 nm	540 nm	+5 nm

Tab. 5.5: Vergleich der Q-Banden-Maxima der gemischten Palladium-Zink-Dimeren mit den homometallischen Palladium- und Zink-Dimeren.

	M=Pd/Zn	M=2xPd	$\Delta(\text{Pd/Zn-Pd})$	M=2xZn	$\Delta(\text{Pd/Zn-Zn})$
$[(\text{MTPPS})_2+5\text{Na}]^{3-}$	536 nm	537 nm	+1 nm	557 nm	+21 nm
$[(\text{MTPPS})_2+3\text{Na}]^{5-}$	542 nm	529 nm	-13 nm	548 nm	+6 nm

Tab. 5.6: Vergleich der Q-Banden-Maxima der gemischten Silber-Zink-Dimeren mit den homometallischen Zink-Dimeren (die Lage der Q-Bande in reinen Silber-Dimeren wurde in dieser Arbeit nicht bestimmt).

	M=Ag/Zn	M=2xAg	$\Delta(\text{Ag/Zn-Ag})$	M=2xZn	$\Delta(\text{Ag/Zn-Zn})$
$[(\text{MTPPS})_2+3\text{Na}]^{5-}$	546 nm	nicht gemessen	nicht gemessen	548 nm	+2 nm

Die Ergebnisse aus den Tabellen zeigen keine einheitlichen Trends. Während das Q-Banden-Maximum für die Palladium-Kupfer-Dimere in erster Näherung den Mittelwert der beiden entsprechenden homometallischen Dimere darstellt, ergaben sich für die Palladium-Zink-Dimere andere Abhängigkeiten. Hier zeigte sich, dass das dreifach geladene Dimer in seinem Absorptions-Maximum dem des entsprechenden Palladium-Dimers entspricht, aber im vergleichbaren Zink-Dimer um 21 nm verschoben vorliegt. Für das fünffach geladene Dimer gilt hingegen das Gegenteil: hier ist die große Abweichung im Vergleich mit dem Palladium-Dimer zu finden, während für das Zink-Dimer eine kleinere Verschiebung der Bande um nur 6 nm beobachtet wurde. Man könnte daraus ableiten, dass die elektronischen Eigenschaften des Systems für das $[(\text{PdTPPS})(\text{ZnTPPS})+5\text{Na}]^{3-}$ maßgeblich durch das Palladium-Ion bestimmt werden, während im $[(\text{PdTPPS})(\text{ZnTPPS})+3\text{Na}]^{5-}$ die optischen Eigenschaften durch die ZnTPPS-Einheit dominiert werden. Auch für das $[(\text{AgTPPS})(\text{ZnTPPS})+3\text{Na}]^{5-}$ entspricht das Maximum der Bande dem vergleichbaren Zink-Dimer, jedoch muss berücksichtigt werden, dass das Spektrum des entsprechenden Silber-Dimers nicht gemessen wurde und so keine endgültigen Aussagen möglich sind.

Um einen Vergleich der Q-Banden in Bezug auf die monomeren Einheiten zu ermöglichen aus denen das jeweilige Dimer gebildet wird, wurden die Spektren der jeweiligen Metalloporphyrine überlagert. Hierzu wurde der Mittelwert aus zwei Monomerspektren

gebildet. Die so konstruierten Spektren und ihre jeweilige maximale Absorption im Bereich der Q-Bande sind in Abbildung 5.18 dargestellt.

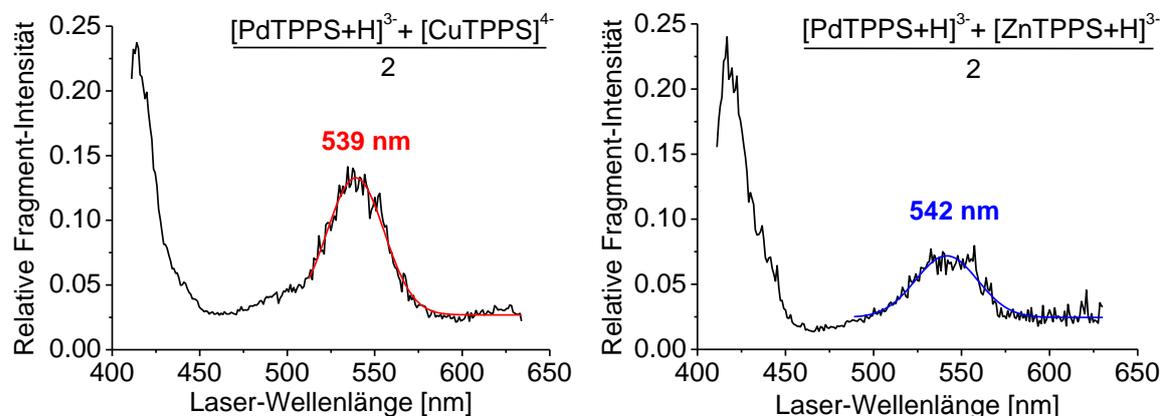


Abb. 5.18: Konstruierte Spektren, die durch Mittelwertbildung der jeweiligen Monomerspektren erstellt wurden. Links ist eine Kombination aus $[\text{PdTPPS}+\text{H}]^{3-}$ und $[\text{CuTPPS}]^{4-}$ gezeigt. Rechts das Spektrum, welches aus dem Mittelwert der Spektren des $[\text{PdTPPS}+\text{H}]^{3-}$ und $[\text{ZnTPPS}+\text{H}]^{3-}$ entsteht. Die Maxima der Q-Banden wurden über eine Gaussiaanpassung ermittelt.

Das linke Spektrum wurde aus dem Mittelwert der Photodissoziationsspektren von $[\text{PdTPPS}+\text{H}]^{3-}$ und $[\text{CuTPPS}]^{4-}$ gebildet. Um die relativen Fragmentintensitäten beider Spektren anzugleichen, wurde vorher die Intensität des PdTPPS mit dem Faktor zwei multipliziert. Das Maximum der so konstruierten Q-Bande ergibt sich bei 539 nm. Dies entspricht einer Abweichung von 4 nm von der Q-Bande des linearen, fünffach negativ geladenen Dimers. Für das gestapelte dreifach negative $[(\text{PdTPPS})(\text{CuTPPS})+3\text{Na}]^{5-}$ ergibt sich eine Abweichung von 7 nm. Für das Mittelwertspektrum des $[\text{PdTPPS}+\text{H}]^{3-}$ und $[\text{ZnTPPS}]^{3-}$ ergibt sich ein Maximum der Q-Bande bei 542 nm. Dies entspricht der maximalen Absorption im fünffach negativen Pd-Zn-Dimer. Für das $[(\text{PdTPPS})(\text{ZnTPPS})+5\text{Na}]^{3-}$ ergibt sich eine Abweichung von 6 nm. Diese Daten deuten darauf hin, dass für das lineare Dimer mit den beiden Metalloporphyrinen nebeneinander, das Spektrum aus einer Kombination der Spektren dieser beiden Einheiten entsteht. Für die gestapelte Konfiguration ist es möglich, dass zusätzlich noch weitere Faktoren eine Rolle spielen, welche die elektronischen Eigenschaften der einzelnen Porphyrine beeinflussen.

6 Photodissoziationsspektroskopie an *confused*-Porphyrinen

Furuta *et al.* und Chmielewski *et al.* gelangen 1994 unabhängig voneinander die Synthese und Charakterisierung eines neuen Porphyrinisomers. In diesem liegt einer der Pyrrolringe des Porphinliganden in einer gedrehten Konformation vor, sodass das entstandene Porphyrin als *N-confused porphyrin* bezeichnet wurde^{[170],[171]}. Durch die veränderte Struktur des Ringsystems ist in metallfreien N-confused Porphyrinen ein tautomeres Gleichgewicht zweier Strukturen möglich (siehe Abb. 6.1)^[172]. Die Lage des Gleichgewichts kann über die Polarität des Lösungsmittels beeinflusst werden. Das Tautomer mit drei Protonen im inneren des Ringsystems (H_3) liegt hierbei bevorzugt in unpolaren Lösungsmittel vor, das mit nur zwei Protonen (H_2) im inneren Ringsystem hingegen in polaren Lösungsmitteln^{[172],[173]}. Durch das zusätzliche Proton der H_3 -Form werden die Elektronendichten dahingehend beeinflusst, dass ein aromatisches 18- π -Elektronensystem entsteht (roter Verlauf Abb.6.1). Dies ist in dem H_2 -Tautomer nicht möglich und hat zur Folge, dass die H_3 -Form das stabilere Tautomer darstellt, was durch quantenchemische Rechnungen bestätigt wurde^{[174],[175]}. Durch diese Änderung der elektronischen Eigenschaften lassen sich beide tautomere Formen auch anhand ihrer Absorptionsspektren unterscheiden^[172].

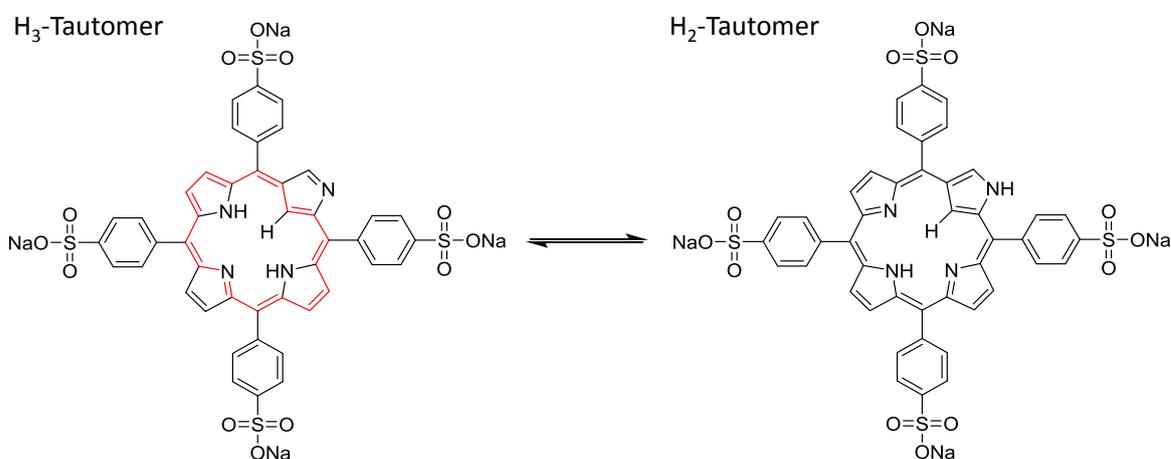


Abb. 6.1: Chemische Strukturen der beiden Tautomere des NCTPPS. Links ist das H_3 -Tautomer und rechts das H_2 -Tautomer dargestellt. Für das 3-H ist zusätzlich das aromatische 18- π -Elektronensystem farblich hervorgehoben.

Beim Komplexieren eines Metallions in N-confused Porphyrinen muss ebenfalls zwischen zwei Fällen unterschieden werden. Die H_2 -Form kann analog zum normalen Porphyrinliganden die beiden inneren Protonen durch ein zweiwertiges Metallzentrum (M^{2+}) ersetzen^[171]. Durch das H_3 -Tautomer besteht in N-confused Porphyrinen aber auch zusätzlich die Möglichkeit, Metalle in höheren Oxidationsstufen aufzunehmen. So gelang es Furuta erstmals einen stabilen Silber(III)-Komplex eines N-confused Porphyrins zu

bilden^[176]. In diesem Zusammenhang wurde auch gezeigt, dass im Absorptionsspektrum des Ag(III)-N-confused Porphyrins die Banden im Vergleich zum Ag(II) Tetraphenylporphyrin (Ag(II)TPP) zu kürzeren Wellenlängen verschoben sind^[176]. Die beiden Spezies können massenspektrometrisch dadurch unterschieden werden, dass im Ag(III)NCTPPS aufgrund der höheren Oxidationsstufe ein Proton weniger vorhanden sein muss. Das Ziel der folgenden Experimente war es, diese in Lösung beobachtete Verschiebung auch erstmals in Gasphase zu reproduzieren. Hierfür wurden im Rahmen der Masterarbeit von E. Sitte^[177], welche im Arbeitskreis von Prof. Bräse am KIT angefertigt wurde, N-confused-*meso*-tetrakis(4-sulfonato-phenyl)Ag(III)-Metalloporphyrine (AgNCTPPS) und N-confused-*meso*-tetrakis(4-sulfonato-phenyl)Pd(II)-Metalloporphyrine synthetisiert und für die folgenden Messungen zu Verfügung gestellt.

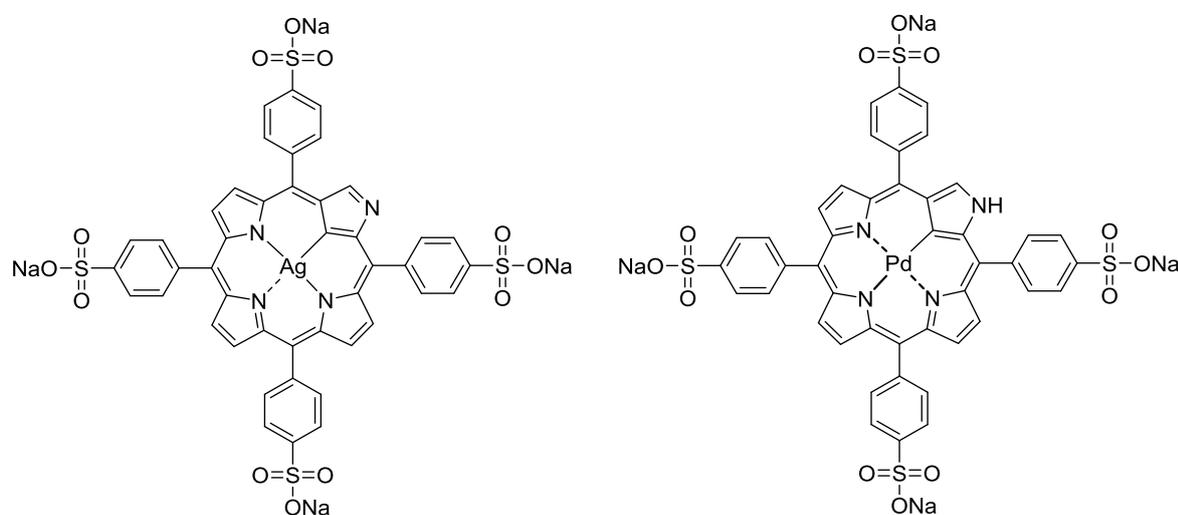


Abb. 6.2: Chemische Strukturen des Ag(III)NCTPPS und des Pd(II)NCTPPS.

6.1 Photodissoziationsspektroskopie von [AgTPPS]⁴⁻

Als Referenz für den Vergleich mit AgNCTPPS, wurde zunächst das Photodissoziationsspektrum des „normalen“ AgTPPS aufgenommen. Hierfür wurde das vierfach negativ geladene Monomer gemessen, da in diesem Ladungszustand sowohl die Intensität des Mutter-Ions im Massenspektrum am größten, als auch die Fragmentierung aufgrund der hohen Gesamtladung als am effektivsten zu erwarten war. Abb. 6.3 zeigt das Massenspektrum des AgTPPS gemessen am SYNAPT G2S Massenspektrometer. Auch hier sind die typischen Ladungszustände der Monomere und Dimere, wie auch schon für die vorherig diskutierten MTPPS, nachzuweisen (siehe Kapitel 4.4).

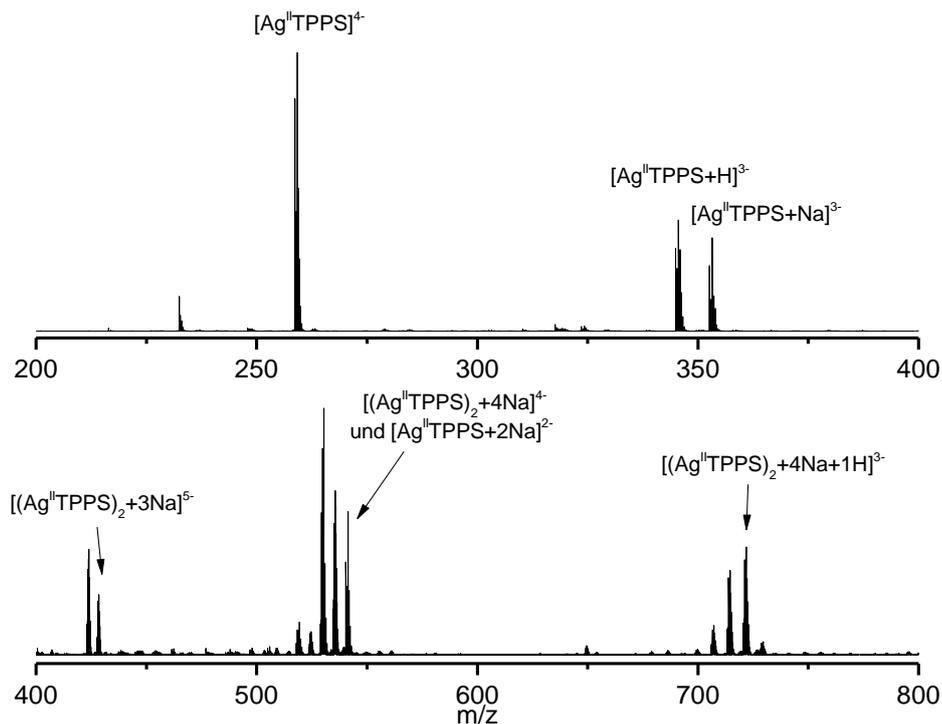


Abb. 6.3: Übersichtsmassenspektrum von $\text{Ag}^{\text{II}}\text{TPPS}$ aufgenommen an einem Waters SYNAPT G2S mit nanoElektrospray Ionenquelle. Der untere Teil (ab 400 m/z) ist mit zwanzigfacher Vergrößerung dargestellt.

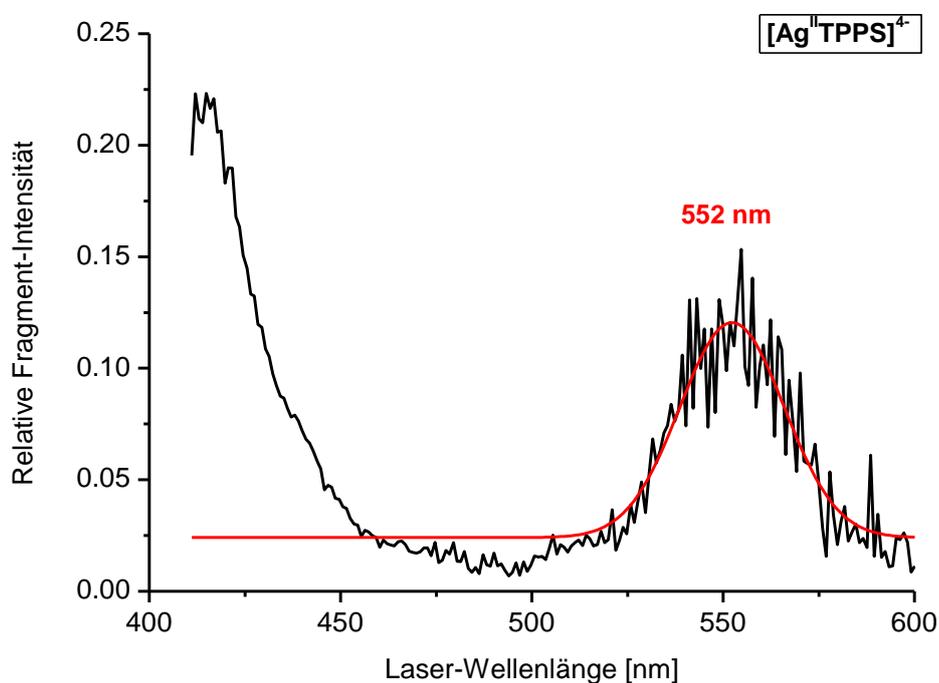


Abb. 6.4: Photodissoziationspektrum von $[\text{Ag}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{4-}$ im Bereich von 400 bis 600 nm. Nach Gauss-Anpassung wurde das Maximum der Q-Bande bei 553 ± 4 nm bestimmt.

Das Photodissoziationspektrum des $[\text{Ag}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{4-}$ zeigt ein Q-Banden-Maximum bei 552 ± 4 nm. Als Fragmentkanäle wurde der Verlust von SO_2^- und SO_3^- detektiert.

6.2 Photodissoziation von $[\text{Ag}^{\text{III}}\text{NCTPPS}]^{4-}$

Im Massenspektrum des AgNCTPPS (Abb. 6.5) lassen sich im Wesentlichen die gleichen Spezies nachweisen wie für das entsprechende AgTPPS . Lediglich die Intensität der gebildeten Dimere ist geringer. Das fünffach negativ geladene Dimer konnte nur in sehr geringen Intensitäten am SYNAPT G2S detektiert werden. Am FT-ICR-Spektrometer lagen keine Dimere in ausreichender Intensität für Photodissoziationsexperimente vor. Die simulierten Isotopenverteilungen (Abb. 6.6) zeigen klar, dass beim $[\text{Ag}^{\text{III}}\text{NCTPPS}]^{4-}$ das Silber als $\text{Ag}(\text{III})$ vorlag.

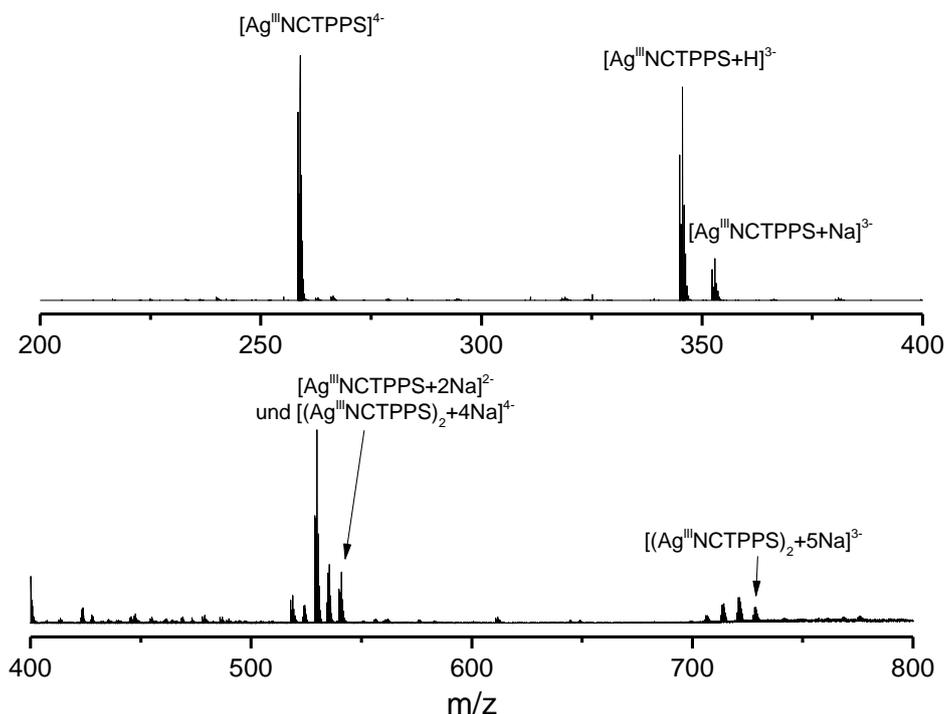


Abb. 6.5: Massenspektrum des AgNCTPPS im Bereich von 200 bis 800 m/z . Die wichtigsten Spezies im Massenspektrum sind gekennzeichnet. Der untere Bereich von 400 bis 800 m/z ist in dreißigfacher Vergrößerung dargestellt. Bei den zusätzlichen Signalen im unterem Spektrum handelt es sich um dieselben Spezies mit H^+ statt Na^+ als Gegenion.

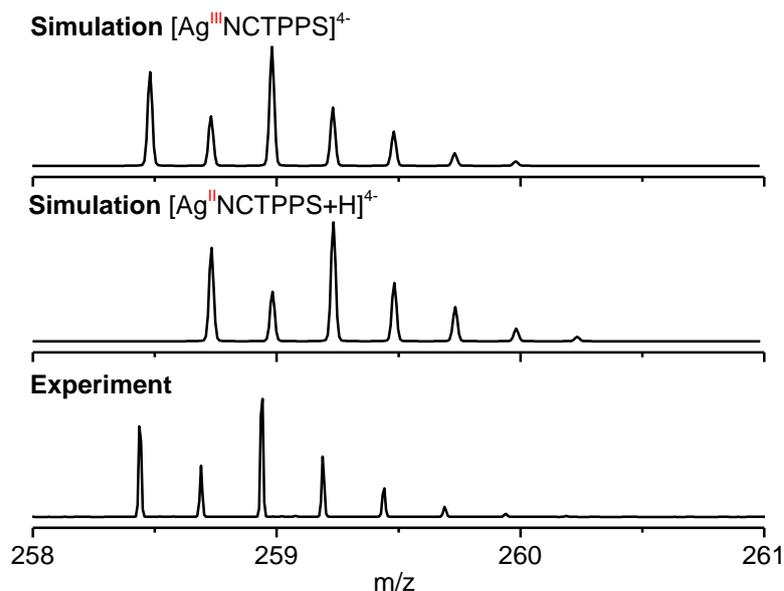


Abb. 6.6: Vergleich des gemessenen Massenspektrums des $[\text{AgNCTPPS}]^{4-}$ (unten) mit den simulierten Isotopenverteilungen des $[\text{Ag}^{\text{III}}\text{NCTPPS}]^{4-}$ (oben) und des $[\text{Ag}^{\text{II}}\text{NCTPPS}]^{4-}$ (Mitte). Die simulierten Spektren zeigen, dass es sich bei der gemessenen Spezies um die mit Silber in der Oxidationsstufe +III handelt.

Das Photodissoziationsspektrum des $[\text{AgNCTPPS}]^{4-}$ zeigt eine im Vergleich zum $[\text{AgTPPS}]^{4-}$ deutlich blauverschobene Q-Bande mit einem Maximum bei 530 ± 4 nm. Das entspricht einer Verschiebung von 23 nm aufgrund der Drehung des Pyrrolrings und einer erhöhten Oxidationsstufe des Zentralmetalls. Als Fragmentkanäle wurden analog zum $[\text{AgTPPS}]^{4-}$ der Verlust von SO_2^- und SO_3^- gemessen.

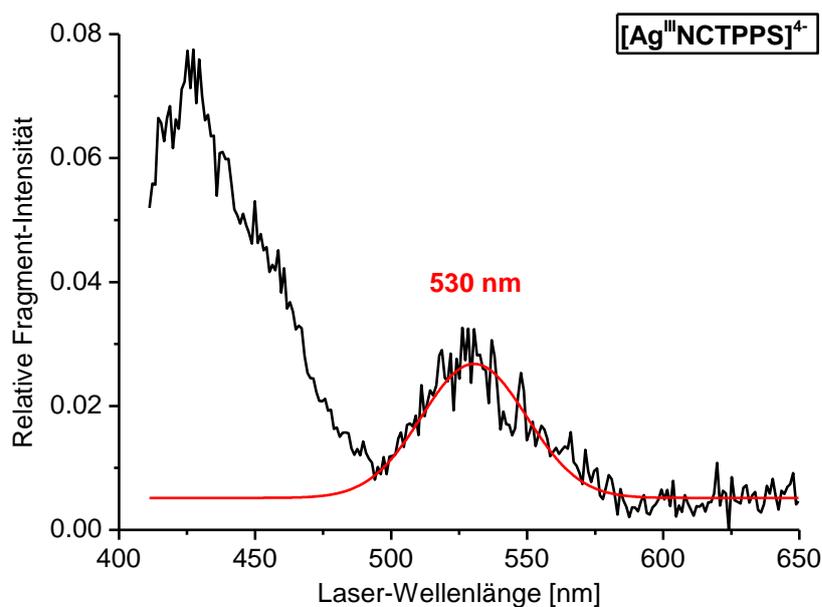


Abb. 6.7: Photodissoziationsspektrum von $[\text{AgNCTPPS}]^{4-}$ im Bereich von 400 bis 650 nm. Das Maximum der Q-Bande wurde mittels einer Gauss-Anpassung bei 530 ± 4 nm bestimmt.

6.3 Photodissoziation von $[\text{PdNCTPPS}]^{4-}$

Um zu unterscheiden, ob die bei der Spektroskopie beobachteten Effekte durch den veränderten Porphyrinliganden oder durch die erhöhte Oxidationsstufe des Zentralatoms bedingt sind, wurde ein analoges Spektrum eines N-confused Porphyrins gemessen, in der das Metallion in der Oxidationsstufe +II vorlag. Hierfür fiel die Wahl auf das $[\text{PdNCTPPS}]^{4-}$. In den Massenspektren wird durch Vergleich mit simulierten Isotopenverteilungen deutlich, dass das zentrale Metallion in der Oxidationsstufe +II vorliegt.

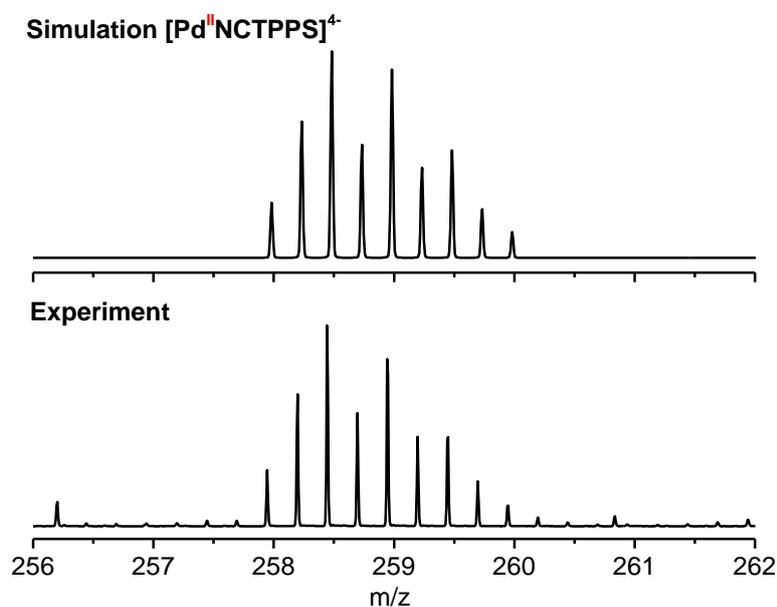


Abb. 6.8: Vergleich der simulierten Isotopenverteilung des $[\text{Pd(II)NCTPPS}]^{4-}$ mit dem experimentell aufgenommenen Massenspektrum. Es wird deutlich, dass das zentrale Metallion in der Oxidationsstufe +II vorliegt.

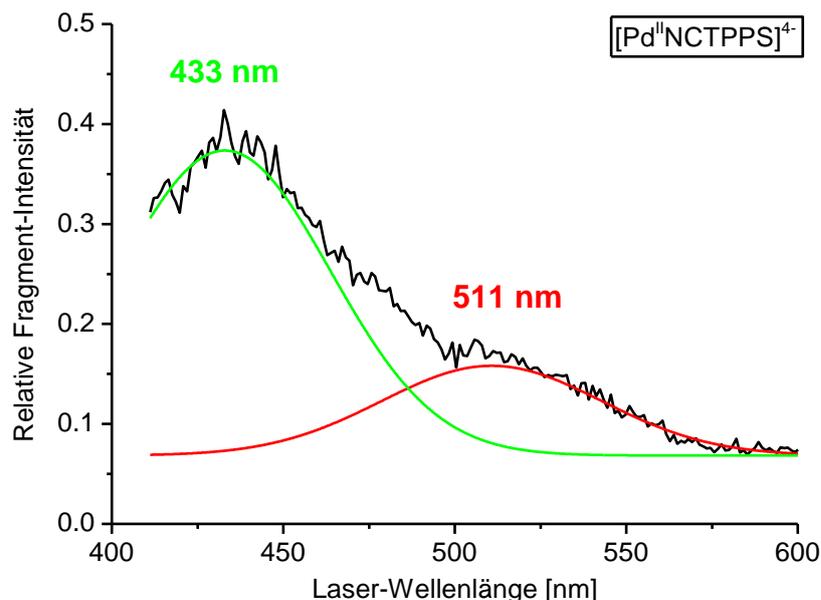


Abb. 6.9: Photodissoziationspektrum von $[PdNCTPPS]^{4+}$ aufgenommen über den Bereich von 410 bis 600 nm. Das Maximum der Soret-Bande wurde mit einer Gauss-Funktion bei 433 ± 4 nm, das der Q-Bande bei 511 ± 4 nm bestimmt.

Das Photodissoziationspektrum der Spezies zeigt eine breite Soret-Bande, die ab ca. 500 nm eine Schulter aufweist, welche erst im Bereich von circa 575 nm vollständig abgefallen ist. Diese Schulter ist vermutlich der Q-Bande zuzuordnen, welche aufgrund der breiten, rotverschobenen Soret-Bande mit dieser überlappt und deshalb nicht separiert aufgelöst vorliegt. Das Maximum dieser Bande konnte bei 511 ± 4 nm bestimmt werden. Die Fragmentkanäle entsprechen den bereits im $[AgNCTPPS]^{4+}$ und in den $[MTPPS]^{4+}$ detektierten Verlusten von SO_2^- und SO_3^- .

6.4 Einfluss des verdrehten Pyrrolrings auf die elektronischen Spektren

Beim Vergleich von $[AgTPPS]^{4+}$ und $[AgNCTPPS]^{4+}$ in Bezug auf die Maxima ihrer Q-Banden ergab sich eine große Differenz in deren Lage. Das Maximum des $AgNCTPPS$ zeigt eine starke Blauverschiebung um 30 nm relativ zum $AgTPPS$. Dies kann prinzipiell zwei verschiedene Effekte zur Ursache haben. Der offensichtliche ist die durch die Drehung des Pyrrolrings am Liganden und die damit verbundene Änderung der elektronischen Eigenschaften des aromatischen Systems. Der zweite ist die ungewöhnliche Oxidationsstufe des Zentralmetalls (Ag^{III}) im Vergleich zum Ag^{II} des TPPS Systems. In Studien zur Photodissoziationspektroskopie von Mangan und Eisenporphyrinen unter Berücksichtigung der Oxidationsstufe des Zentralmetalls konnte bereits gezeigt werden, welcher großen Einfluss die Oxidationsstufe auf die Lage und Form der Absorptionsbanden

haben kann^[176]. Diese Messungen zeigen, dass eine Verschiebung der Bande um 30 nm als Resultat einer geänderten Oxidationsstufe durchaus im Bereich des Möglichen liegt. Das Absorptionsspektrum aus der Literatur (gemessen in Dichlormethan) zeigt im Bereich der Q-Bande vier separate Banden, von denen die Intensivste ihr Maximum bei 520 nm besitzt^[176]. Dies repräsentiert eine Blauverschiebung um 10 nm im Vergleich mit dem Photodissoziationsspektrum. Das Spektrum des AgNCTPPS, gemessen in Methanol:Wasser (Verhältnis 2:1) zeigt ein Maximum der Q-Bande bei 521 nm. Das Spektrum wurde hierbei an demselben UV/Vis-Spektrometer aufgenommen, wie die schon in Kapitel 4.6 gezeigten MTPPS-Spektren. Damit ergibt sich in diesem Fall eine Blauverschiebung der Bande um 8 nm im Vergleich mit dem Gasphasenspektrum. Diese Blauverschiebung fand sich analog auch beim AgTPPS in Lösung. Hier ist die Q-Bande im Vergleich zur Gasphase sogar um 14 nm verschoben.

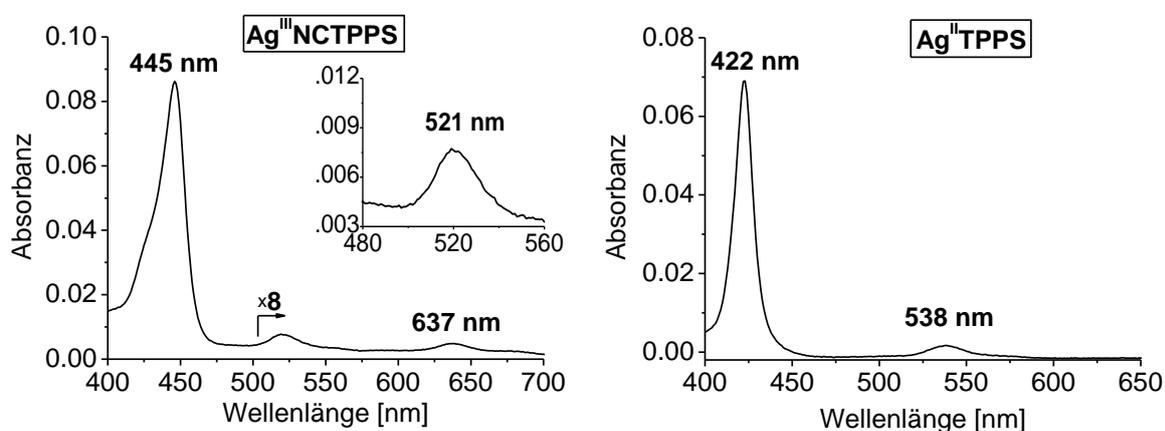


Abb. 6.10: Absorptionsspektren in Lösung im Bereich von 400 bis 700 nm, gemessen in einer Mischung aus Methanol und Wasser (Verhältnis 2:1). Links ist das Spektrum des AgNCTPPS gezeigt. Die Soret-Bande wurde bei 445 nm und die Q-Bande (nochmals zusätzlich in achtfacher Vergrößerung dargestellt) bei 521 nm detektiert. Zusätzlich wurde bei 637 nm eine dritte Bande gemessen. Rechts ist zum Vergleich das Absorptionsspektrum des AgTPPS gezeigt. Hier findet sich die Soret-Bande bei 422 nm und die Q-Bande bei 538 nm.

Zusätzlich ist aus Absorptionsspektren in Lösung bekannt, dass die Soret-Bande in Silber(III)-N-confused Porphyrinen relativ zu den entsprechenden „normalen“ Porphyrinen eine Rotverschiebung zeigt (~ 9 nm)^[176]. Dies konnte auch in der Gasphase beobachtet werden und führt insbesondere im $[\text{PdNCTPPS}]^{4+}$ zu einer Überlagerung der blauverschobenen Q-Bande mit der rotverschobenen Soret-Bande. Das Maximum der Q-Bande wurde in $[\text{PdNCTPPS}]^{4+}$ bei 511 nm bestimmt, was einer Blauverschiebung der Bande um 14 nm zu der Bande des $[\text{PdTPPS}]^{4+}$ entspricht. Basierend auf diesem Ergebnis bleibt zu vermuten, dass die ungewöhnlich starke Verschiebung um 22 nm im $[\text{AgNCTPPS}]^{4+}$ nicht allein durch die geänderte Konformation des Ringsystems, sondern auch durch die erhöhte Oxidationsstufe bedingt ist. Die Summe beider Effekte könnte die Ursache für eine derart starke Verschiebung der Q-Bande in diesem System sein.

7 Ionenmobilitätsspektroskopie an Metalloporphyrin-Oligomeren

Bereits in der Dissertation von F. Schinle konnte gezeigt werden, dass die dreiwertigen Metalle in $\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS}$ und $\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS}$ beim Überführen in die Gasphase mit Electrospray-Ionisation zum zweiwertigen Metall reduziert werden können^[76]. Schinle untersuchte den Einfluss der Oxidationsstufe des zentralen Metallions auf die optischen Eigenschaften des Porphyrinsystems. Auch in Bezug auf die Bestimmung des Strukturmotivs verschiedener Metalloporphyrin-Oligomere mittels IMS wurden in diesem Arbeitskreis bereits zahlreiche Untersuchungen durchgeführt^{[159],[161],[158]}. Diese Experimente wurden jedoch in einer selbstentwickelten, klassischen Driftzelle durchgeführt^[139] (siehe Kapitel 4.5.2 und 5.1). Die Massenbestimmung erfolgt hierbei über einen Quadropol-Massenfilter mit vergleichsweise geringer Auflösung (maximal 200, abhängig vom Massenbereich^[157]). Die folgenden Experimente stellen eine Kombination und Weiterführung dieser Untersuchungen dar: die Untersuchung des Strukturmotivs von Metalloporphyrin-Oligomeren unter Berücksichtigung der Oxidationsstufe und der Anzahl bzw. Art der Gegenionen. Ersteres war in der klassischen Driftzelle aufgrund der geringen Massendifferenz der Spezies (1 Proton mehr beim $\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPPS}$ gegenüber des $\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS}$ bei gleicher Gesamtladung des Komplexes) nicht möglich. Das in Kapitel 2.3 beschriebene SYNAPT G2S verfügt jedoch über die nötige Massenauflösung, um diese Spezies im Massenspektrometer nachzuweisen und mittels TWIMS ihr Strukturmotiv zu bestimmen.

7.1 Durchführung der Messung und Bestimmung des Stoßquerschnitts

Die für die folgenden Messungen verwendeten Metalloporphyrine wurden kommerziell erworben (Frontier Scientific Inc., Logan, UT, USA). Es handelte sich um die bereits in Kapitel 4 und 5 beschriebenen MTPPS-Systeme. Verwendet wurde diesmal jedoch die protonierte Form (Säureform) des Fe^{III}TPPS und Mn^{III}TPPS. Zur Probenvorbereitung wurden die Metalloporphyrine analog zu den vorherigen Messungen in einer 10⁻³ molaren Lösung, einer Mischung aus Methanol und Wasser im Verhältnis 2:1 gelöst. Das verwendete Massenspektrometer war das in Kapitel 3.4 beschriebene SYNAPT G2S (Waters Corporation, Milford, MA, USA). Die Probenlösungen wurden mit der nano-ESI-Quelle des SYNAPT G2S bei einer Sprühspannung zwischen 2 und 5 kV in die Gasphase überführt. Um maximale Auflösung und Trennung in den TWIMS-Experimenten zu erreichen, können im SYNAPT G2S die Geschwindigkeit und die Amplitude des Traveling-Wave Potentials optimiert werden. Typische Werte beider Parameter für die vorliegenden Experimente waren eine Geschwindigkeit von 700-1200 m/s und eine Amplitude 30-40 V. Als Stoßgas wurde Stickstoff verwendet, was in der Berechnung der Stoßquerschnitte berücksichtigt werden muss. Auf eine Isolation der zu untersuchenden Spezies wurde verzichtet, da keine Überlagerungen mit anderen Metalloporphyrinen im Massenspektrum zu erwarten waren.

Wie bereits in Kapitel 2.2.2 angeführt, kann in der TWIMS im Gegensatz zur klassischen IMS in einer Driftzelle der Stoßquerschnitt nicht direkt aus den experimentellen Parametern abgeleitet werden. Man bedient sich deshalb einer Kalibrierung mit Substanzen bekannter Stoßquerschnitte, die im entsprechenden Stoßgas (N₂) gemessen wurden. Es existieren hierfür in der Literatur verschiedene Tabellen mit Kalibriersubstanzen für positive und negative Ionen^{[178] [179]}. Hierbei muss neben dem Massenbereich auch der passende Ladungszustand von Kalibriersubstanz und Analyt berücksichtigt werden. Dies führt für die untersuchten, hochgeladenen Metalloporphyrine zu Problemen, da die gängigen Kalibriersubstanzen nicht in hohen Ladungszuständen bei vergleichsweise kleinen Massen vorliegen. Daher wurde für die Bestimmung des Stoßquerschnitts auf eine alternative Kalibrierung ausgewichen, die in Kapitel 7.4 und Anhang A.2 im Detail erläutert wird.

7.2 Ionenmobilitätsspektroskopie von MnTPPS- Trimeren

Schwarz *et al.* untersuchten bereits Trimere des Mn^{III}TPPS und Fe^{III}TPPS^[159]. Hierbei lag der Fokus auf Ionenmobilitätsmessungen und CID Studien von [(MTPPS)₃+3H]⁶⁻ und [(MTPPS)₃+4H]⁵⁻ (mit M = Fe³⁺ oder Mn³⁺). Es wurde entdeckt, dass die Trimere in der Gasphase zweifach verbrückte Strukturen bilden, bei denen jeweils eine deprotonierte Sulfonatgruppe an das dreiwertige Metallion im Zentrum koordiniert. Hierbei wurde davon ausgegangen, dass das Zentral-Metall ausschließlich in der Oxidationsstufe +III vorlag, was durch die gefundenen Strukturmodelle belegt wurde. Es existiert jedoch ein weiteres Trimer in der Gasphase, welches im Zuge dieser Publikation nicht experimentell untersucht wurde: Das [(MTPPS)₃+5H]⁴⁻. Dieses Molekül sollte im Folgenden unter Berücksichtigung der Oxidationsstufe und der Anzahl und Art seiner Gegenionen genauer bestimmt werden. Hierfür wurden der Probenlösung einige Tropfen hochverdünnte Kochsalzlösung (~10⁻⁴ M) zugegeben, um die Konzentration an Natriumionen zu erhöhen und die entsprechenden Spezies im Sprühprozess zu bilden. Das Ergebnis ist in Abb. 7.1 dargestellt, welche die im Folgenden untersuchten MnTPPS-Trimere mit aufsteigender Anzahl an Natrium-Gegenionen zeigt.

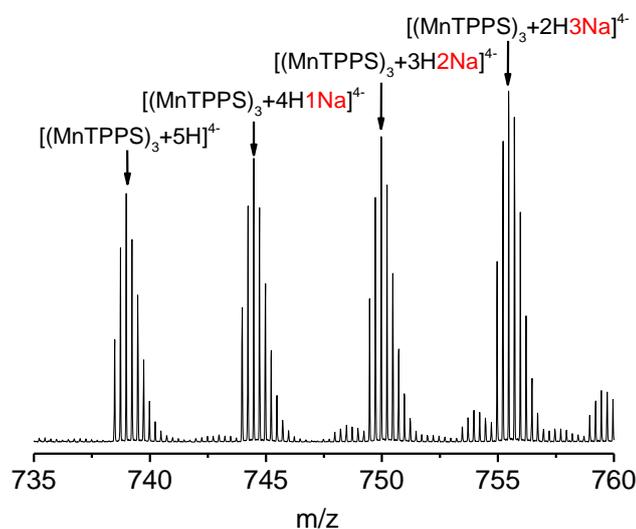


Abb. 7.1: Auszug aus dem Massenspektrum des MnTPPS. Dargestellt ist der Bereich von 735 bis 760 m/z, in dem die im Folgenden näher untersuchten Trimere liegen. Es ist deutlich eine Kaskade erkennbar, die zu einer größeren Zahl Natriumionen im Molekül hin ansteigt. Dies ist auf die Zugabe von Kochsalzlösung zur Probenlösung zurückzuführen.

7.2.1 [(MnTPPS)₃+5H]⁴⁻

Für die reine Säureform des MnTPPS-Trimers wurde zunächst überprüft, in welcher Oxidationsstufe die Manganionen im Zentrum der Porphyrinringe vorlagen. Dafür wurde das gemessene Massenspektrum mit simulierten Spektren, in denen die Metalle jeweils in unterschiedlichen Oxidationsstufen vorlagen, verglichen, was aufgrund des

Ladungsausgleichs einem Unterschied von einem zusätzlichen Proton entspricht. Das Ergebnis zeigt, dass der Hauptanteil im Ionensignal der Spezies mit allen Manganoionen in Oxidationsstufe +III entspricht (Abb. 7.2 blaues Spektrum). Lediglich ein sehr kleiner Anteil scheint der Spezies zugeordnet zu sein, in der eines der Manganoionen in der Oxidationsstufe +II vorliegt (Abb. 7.2 rotes Spektrum). In der Ankunftszeitverteilung sind zwei Signale erkennbar, die deutlich getrennt voneinander auftraten. Das intensivere Signal besitzt eine Ankunftszeit von 5,23 ms und das schwächere eine Ankunftszeit von 6,32 ms.

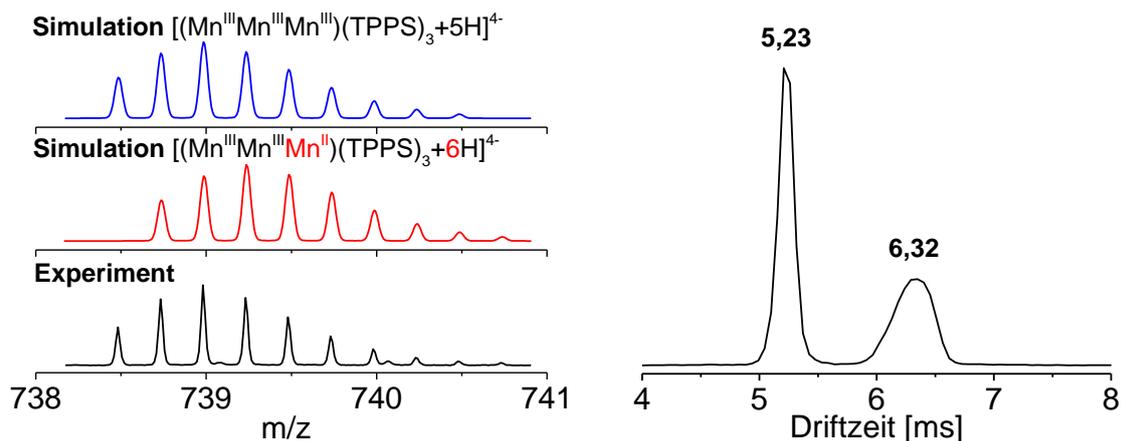


Abb. 7.2: Auswertung der Massenspektren und der Ankunftszeitverteilung des $[(MnTPPS)_3+5H]^4$. Links ist das Massenspektrum des Moleküls (schwarz) und die beiden simulierten Isotopenverteilungen mit allen Manganoionen in Oxidationsstufe +III (blau) und einem Mangan in +II und den beiden anderen in +III (rot) dargestellt. In der Ankunftszeitverteilung auf der rechten Seite sind deutlich zwei Signale zu erkennen. Das intensivere bei einer kürzeren Ankunftszeit von 5,23 ms und das schwächere Signal bei 6,32 ms.

Um zu überprüfen, ob es sich bei diesen beiden Isomeren um eine Folge der unterschiedlichen Oxidationsstufen handelt, wurden das erste und das letzte Isotop der Messung nochmals getrennt ausgewertet. Das erste Isotop enthält ausschließlich die dreiwertigen Mn^{3+} -Ionen und das letzte Isotop sollte nur die Spezies mit den Manganoionen in gemischten Oxidationsstufen enthalten (siehe Simulationen Abb. 7.3). Es zeigte sich jedoch in den Ankunftszeitverteilungen der beiden Isotope, dass kein Unterschied in der Verteilung und Form der Signale besteht (Abb. 7.3 unten). Die Ankunftszeit und das Intensitätsverhältnis änderten sich nicht. Die kleine Abweichung in den Ankunftszeitverteilungen ist wohl auf das schlechte Signal-Rauschen des letzten Isotopes aufgrund dessen geringer Intensität im Massenspektrum zurückzuführen.

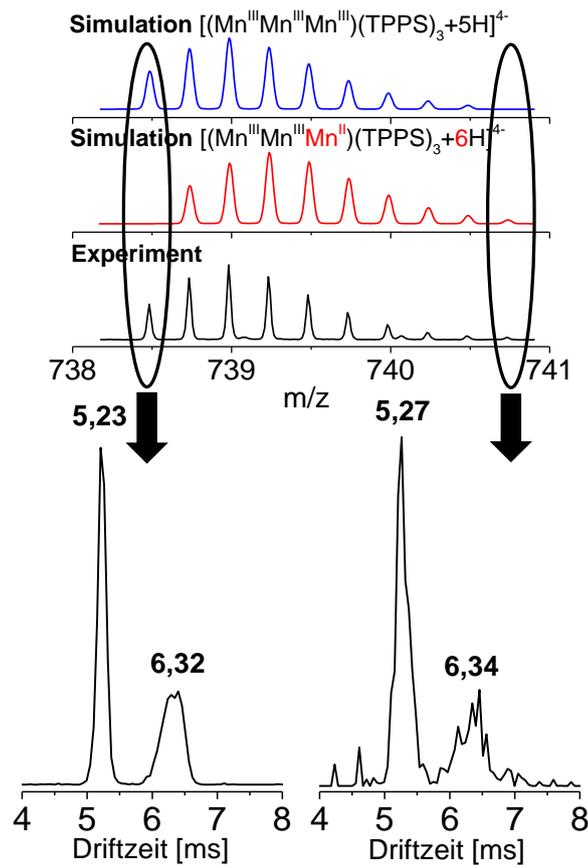


Abb. 7.3: Separate Auswertung der Ankunftszeitverteilungen des ersten und letzten Isotopes des Massensignals von $[(\text{MnTPPS})_3+5\text{H}]^{4-}$. Es ist keine Veränderung als Resultat möglicher unterschiedlicher Oxidationsstufen der Manganionen zu erkennen. Sowohl die Ankunftszeiten als auch das Verhältnis der Isomeren bleibt innerhalb des experimentellen Fehlers unverändert.

7.2.2 $[(\text{MnTPPS})_3+4\text{H}+1\text{Na}]^{4-}$

Wird ein Proton gegen ein Natriumion ausgetauscht, hat dies schon einen erheblichen Einfluss auf die Ankunftszeitverteilung. Auf der rechten Seite von Abb. 7.4 ist zu sehen, dass die Intensität des Signals bei größeren Ankunftszeiten (6,48 ms) im Vergleich zur voll protonierten Spezies abnimmt. Zusätzlich bildete sich ein zweites Isomer mit kürzerer Ankunftszeit (5,97 ms). Die Intensität des ersten Isomers (5,25 ms) stieg relativ zu den anderen beiden an.

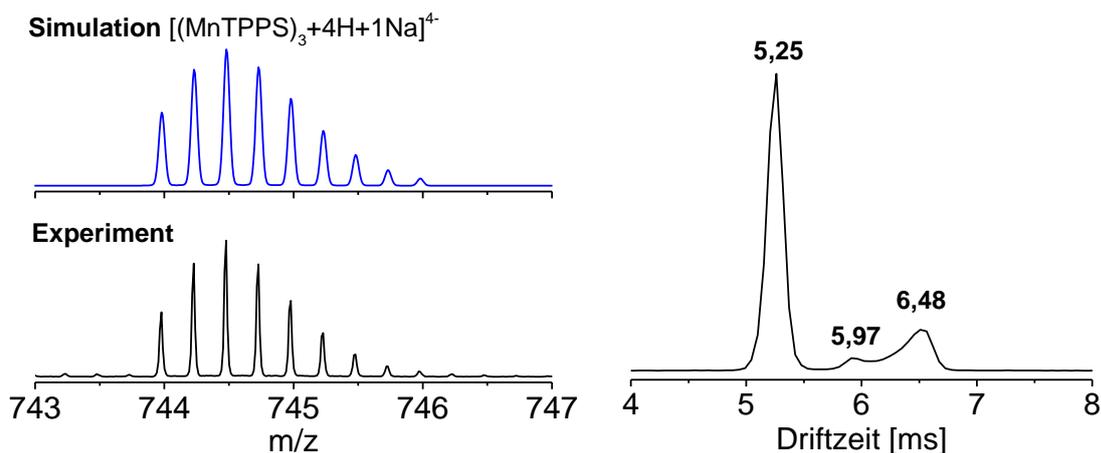


Abb. 7.4: Links ist das Massenspektrum des $[(\text{MnTPPS})_3+4\text{H}+1\text{Na}]^{4+}$ und die zugehörige simulierte Isotopenverteilung dargestellt. Rechts die Ankunftszeitverteilung des Trimers mit drei Signalen bei 5,25 ms, 5,97 ms und 6,48 ms.

7.2.3 $[(\text{MnTPPS})_3+3\text{H}+2\text{Na}]^{4+}$

Das Massenspektrum des $[(\text{MnTPPS})_3+3\text{H}+2\text{Na}]^{4+}$ zeigt gute Übereinstimmung mit der Isotopenverteilung des simulierten Spektrums der Spezies mit ausschließlich Mn^{3+} -Ionen im Molekül. Die Ankunftszeitverteilung ist ähnlich der des $[(\text{MnTPPS})_3+4\text{H}+1\text{Na}]^{4+}$, wobei die Intensität der Ankunftszeitsignale bei 5,98 ms und 6,60 ms im Vergleich zur intensiven Spezies bei 5,29 ms noch weiter abnimmt.

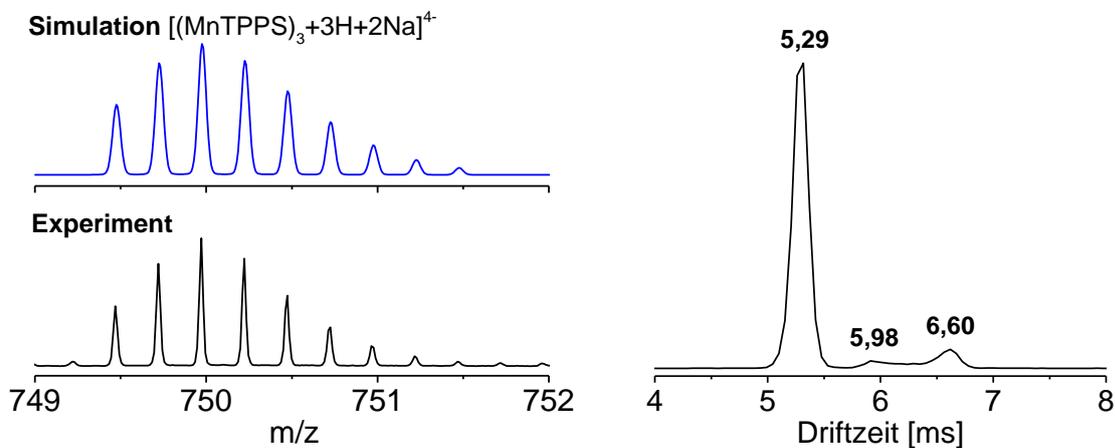


Abb. 7.5: Vergleich des Massenspektrums des $[(\text{MnTPPS})_3+3\text{H}+2\text{Na}]^{4+}$ und seiner simulierten Isotopenverteilung (links). In der rechten Hälfte ist die entsprechende Ankunftszeitverteilung dargestellt. Das intensivste Signal besitzt eine Ankunftszeit von 5,29 ms und die beiden schwächeren Signale jeweils eine Ankunftszeit von 5,98 ms und 6,60 ms.

7.2.4 $[(\text{MnTPPS})_3+2\text{H}+3\text{Na}]^{4+}$

Als letztes Molekül der Reihe wurde das MnTPPS-Trimer mit drei Natriumionen und zwei Protonen als Gegenionen untersucht. Auch in diesem Fall zeigt die simulierte Isotopenverteilung gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum (Abb.7.6).

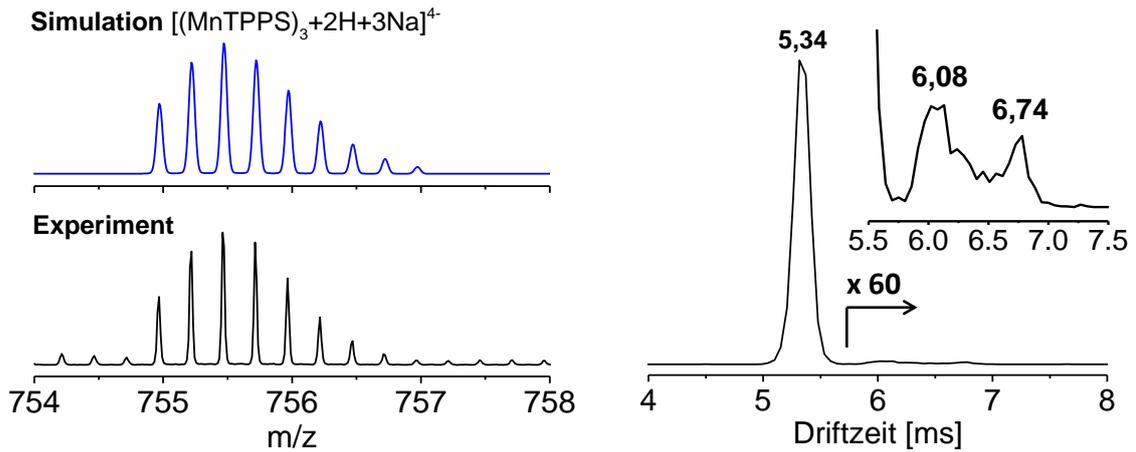


Abb. 7.6: Zusammenfassung der Messung am $[(\text{MnTPPS})_3+2\text{H}+3\text{Na}]^{4+}$. Rechts ist das gemessene Massenspektrum in schwarz und das simulierte Spektrum in blau dargestellt. Links ist die Ankunftszeitverteilung nach der TWIMS-Zelle abgebildet. Es ist nur noch ein Haupt-Signal bei 5,34 ms vorhanden. Erst in sechzigfacher Vergrößerung werden die Signale bei längeren Ankunftszeiten sichtbar.

In der Ankunftszeitverteilung war nun nur noch ein Signal klar aufgelöst bei 5,34 ms erkennbar. Die beiden langsameren Signale waren nur noch in sehr geringen Intensitäten vorhanden (siehe Einschub Abbildung 7.6 rechts).

7.3 Ionenmobilitätsspektroskopie von FeTPPS-Trimeren

Analog zum $[(\text{MnTPPS})_3+4\text{H}]^{4-}$ wurde auch das entsprechende Eisenporphyrin im SYNAPT G2S gemessen und seine Strukturisomere als Funktion der Anzahl an Protonen und Natrium-Gegenionen untersucht. Die Trimere des FeTPPS $[(\text{FeTPPS})_3+3\text{H}]^{6-}$ und $[(\text{FeTPPS}+4\text{H})]^{5-}$ wurden ebenfalls schon von Schwarz *et al.* mit IMS gemessen und ihre Stoßquerschnitte in Gasphase bestimmt^[159]. Durch Vergleich mit quantenchemischen Rechnungen wurden ähnliche Struktur motive wie für die MnTPPS-Trimere gefunden. Das hier diskutierte $[(\text{FeTPPS})_3+5\text{H}]^{4-}$ war wiederum jedoch nicht Teil der Publikation. Im Massenspektrum wurden, wie schon für die Mangan-Trimere, neben dem $[(\text{FeTPPS})_3+5\text{H}]^{4-}$ noch die entsprechenden Trimere detektiert, in denen ein oder mehrere Protonen durch Na^+ -Ionen ersetzt waren. Zur Bildung dieser wurde analog zu 7.2 vorgegangen. Die Mobilitäten der Spezies wurden ebenfalls mittels TWIMS detektiert und auf mögliche Strukturisomere untersucht.

7.3.1 $[(\text{FeTPPS})+5\text{H}]^{4-}$

Da das Fe^{III} TPPS standardmäßig in der Säureform vorlag, entstanden die entsprechenden Natriumvarianten nur durch ionische Rückstände im verwendeten Wasser oder durch gezielte Zugabe von Natriumionen zur Analytlösung. Deshalb wurde an dieser Spezies exemplarisch für alle folgenden Spezies die vorliegende Oxidationsstufe des Metallzentrums überprüft (Abb. 7.7 links). Es zeigte sich, dass unter den gewählten Bedingungen das Eisen hauptsächlich in der Oxidationsstufe +III vorlag. Eventuell vorhandenes Fe^{2+} konnte nur in sehr geringen Mengen detektiert werden. Dennoch wurden zwei unterschiedliche Isomere mit verschiedenen Driftzeiten detektiert (Abb. 7.7 rechts): die Hauptspezies mit einer Driftzeit von 6,20 ms und eine zweite, deutlich schwächere bei 5,14 ms.

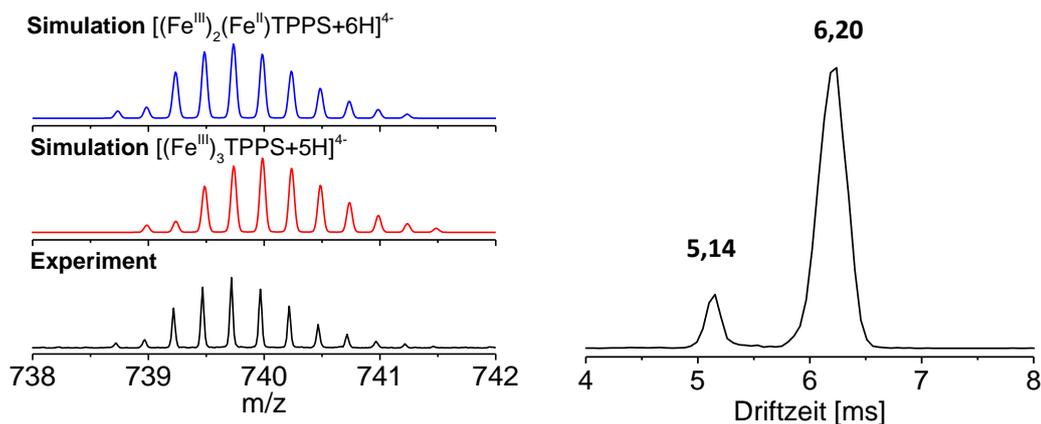


Abb. 7.7: Übersicht der Messungen zu $[(\text{FeTPPS})_3+5\text{H}]^{4-}$. Links ist das Massenspektrum, aufgenommen am SYNAPT G2S im Bereich von 738 bis 742 m/z dargestellt. Dazu sind in blau bzw. rot die simulierten Massenspektren der Spezies mit drei Eisenionen in der Oxidationsstufe +III (blau) und mit zwei Eisenionen in der Oxidationsstufe +III und einem in der Oxidationsstufe +II (rot) dargestellt. Rechts ist die Ankunftszeitverteilung der beiden Isomere des Moleküls gezeigt. Ein Isomer hat eine Ankunftszeit von 5,14 ms, das andere eine Ankunftszeit von 6,20 ms.

7.3.2 $[(\text{FeTPPS})_3+4\text{H}+1\text{Na}]^{4-}$

Beim $[(\text{FeTPPS})_3+4\text{H}+1\text{Na}]^{4-}$ wird ein Proton durch ein Natriumion ausgetauscht, sodass die Gesamtladung des Moleküls erhalten bleibt. In Abbildung 7.8 ist die Isotopenverteilung der Spezies im Massenspektrum dargestellt und mit einer simulierten Verteilung des Moleküls verglichen. Es zeigte sich, dass eine gute Übereinstimmung der beiden Spektren besteht und dass damit wieder die maßgeblich vorliegende Oxidationsstufe das Fe^{III} war.

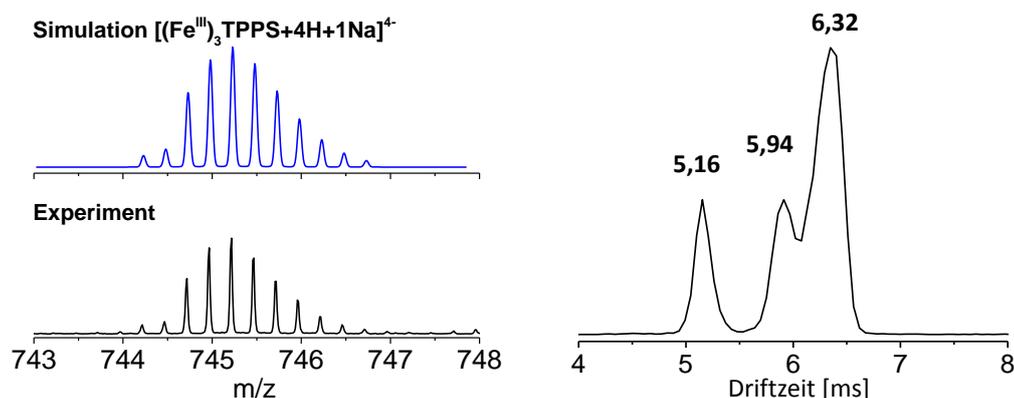


Abb. 7.8: Übersicht der Messungen zu $[(\text{FeTPPS})_3+4\text{H}+1\text{Na}]^{4-}$. Links ist das Massenspektrum, aufgenommen am SYNAPT G2S im Bereich von 743 bis 748 m/z , dargestellt. Dazu ist in blau das simulierte Massenspektrum der Spezies mit drei Eisenionen in der Oxidationsstufe +III dargestellt. Rechts ist die Ankunftszeitverteilung der Strukturisomere des Moleküls gezeigt. Ein Isomer hat eine Ankunftszeit von 5,16 ms, das andere eine Ankunftszeit von 5,94 ms im Maximum des Signals und zusätzlich eine Schulter bei 6,32 ms.

Jedoch zeigen die Ankunftszeitverteilungen diesmal neben der Hauptspezies bei 6,32 ms und der Nebenspezies bei 5,16 ms eine Schulter bei 5,94 ms. Des Weiteren wurde die

Spezies bei 5,16 ms in größeren Intensitäten relativ zum Hauptsignal nachgewiesen als in der vergleichbaren protonierten Spezies.

7.3.3 $[(\text{FeTPPS})_3+3\text{H}+2\text{Na}]^{4-}$

Die bereits im $[(\text{FeTPPS})_3+4\text{H}+1\text{Na}]^{4-}$ detektierte Schulter wurde durch ein weiteres Natrium anstelle eines Protons noch verstärkt. Es konnte nun deutlich eine dritte Spezies in der Ankunftszeitverteilung nachgewiesen werden, welche ihr Maximum bei 5,93 ms besitzt. Die beiden anderen Signale haben ihr Maximum bei 5,19 ms bzw. bei 6,46 ms.

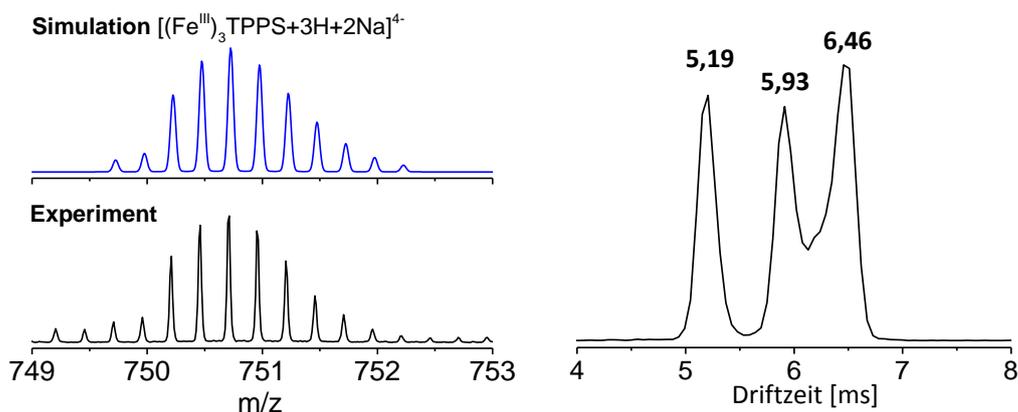


Abb. 7.9: Übersicht der Messungen zu $[(\text{FeTPPS})_3+3\text{H}+2\text{Na}]^{4-}$. Auf der linken Seite ist das Massenspektrum im Bereich von 749 bis 753 m/z und das entsprechende simulierte Spektrum dargestellt. Rechts sind die Signale der einzelnen Strukturisomere in der Ankunftszeitverteilung nach der TWIMS-Zelle gezeigt. Das erste Signal hat eine Ankunftszeit von 5,19ms, der folgende Doppelpeak hat seine beiden Maxima bei 5,93 bzw. 6,46 ms.

Zusätzlich änderten sich die Intensitätsverhältnisse durch das zusätzliche Natrium-Gegenion. Die beiden Signale bei 5,19 ms bzw 5,93 ms besitzen nun fast identische Intensität. Auch das erste Signal der Ankunftszeitverteilung wurde verstärkt.

7.3.4 $[(\text{FeTPPS})_3+2\text{H}+3\text{Na}]^{4-}$

Dieser Trend setzte sich auch in der Spezies mit 2 Protonen und 3 Natriumionen als Gegenionen fort. Erstmals übersteigt die Zahl der Natriumionen die der Protonen. Als Resultat sieht man in der Ankunftszeitverteilung nun das zweite Signal bei 5,24 ms als intensivstes Isomer. Die Intensität des ursprünglich größten dritten Signals (6,60 ms) ist nun am geringsten und die schnellste Ankunftszeit bei 5,24 ms ist in ihrer relativen Intensität nochmals deutlich gestiegen.

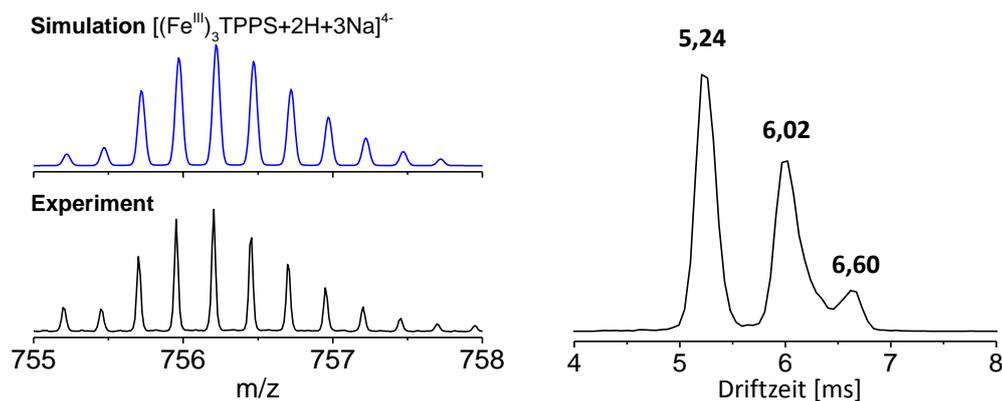


Abb. 7.10: Übersicht der Messungen zu $[(\text{FeTPPS})_3+2\text{H}+3\text{Na}]^{4+}$. Links ist das Massenspektrum, aufgenommen am SYNAPT G2S im Bereich von 755 bis 758 m/z, abgebildet. Dazu ist in blau das simulierte Massenspektrum der Spezies mit drei Eisenionen in der Oxidationsstufe +III dargestellt. Rechts ist die Ankunftszeitverteilung der Strukturisomere des Moleküls gezeigt. Ein Isomer hat eine Ankunftszeit von 5,24 ms, das zweite braucht 6,02 ms, um die TWIMS-Zelle zu passieren und das dritte entsprechend 6,60 ms.

7.3.5 $[(\text{FeTPPS})_3+1\text{H}+4\text{Na}]^{4+}$

Mit vier Natriumionen besitzt das $[(\text{FeTPPS})_3+1\text{H}+4\text{Na}]^{4+}$ die größte Anzahl dieser Gegenionen aller hier untersuchten Moleküle. Dadurch bedingt setzen sich auch die bisher beobachteten Trends in der Ankunftszeitverteilung fort, welche nun wieder hauptsächlich, wie das $[(\text{FeTPPS})_3+5\text{H}]^{4+}$, aus nur zwei Signalen besteht. Jedoch sind im Vergleich zur protonierten Spezies die Intensitäten invertiert. Hauptsignal ist nun das Isomer mit der schnellsten Ankunftszeit von 5,31 ms. Das zweite Signal entspricht mit 6,08 ms tendenziell der ursprünglich nur als Schulter detektierten Spezies und das entsprechende Hauptisomer aus dem $[(\text{FeTPPS})_3+5\text{H}]^{4+}$ ist nun kaum noch vorhanden.

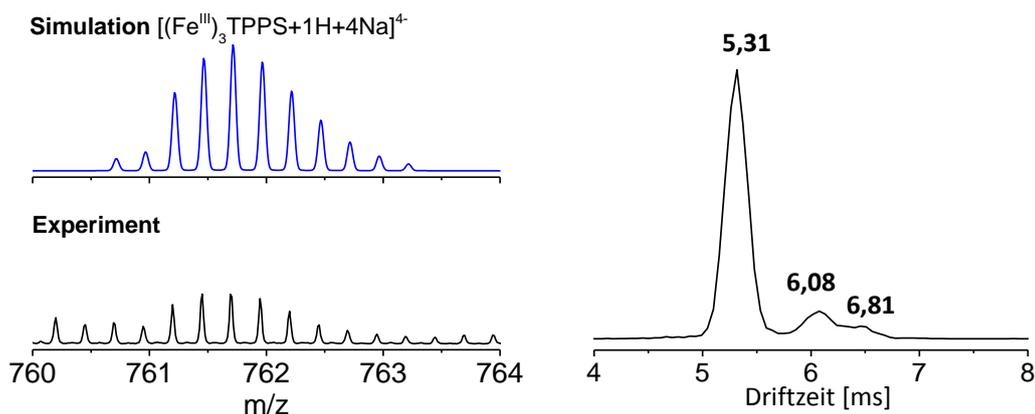


Abb. 7.11: Übersicht der Messungen zu $[(\text{FeTPPS})_3+1\text{H}+4\text{Na}]^{4+}$. Das linke Bild zeigt das Massenspektrum, aufgenommen am SYNAPT G2S im Bereich von 760 bis 764 m/z. Darüber ist zusätzlich das simulierte Massenspektrum der Spezies mit drei Eisenionen in der Oxidationsstufe +III in blau dargestellt. Das rechte Bild zeigt die Ankunftszeitverteilung der Strukturisomere des Moleküls. Es sind zwei unterschiedliche Strukturisomere mit einer Ankunftszeit von 5,31 ms bzw. 6,08 und 6,81 ms nachweisbar.

7.4 Bestimmung der Stoßquerschnitte der FeTPPS- und MnTPPS-Trimere

Wie unter 7.1 erwähnt, führte die hohe Gesamtladung in Kombination mit der geringen Masse der untersuchten Metalloporphyrine zu Problemen bei der Bestimmung des Stoßquerschnitts. Die gängigen Kalibriersubstanzen sind nicht geeignet, um die Querschnitte hochgeladener Multianionen wie die der vorliegenden Trimere zu bestimmen^{[180],[181],[179, 182]}. Aus diesem Grund wurde zur Bestimmung des Stoßquerschnitts aus den Ankunftszeitverteilungen des Spektrometers auf eine alternative Methode zurückgegriffen. Hierbei wurden bereits in Helium gemessene Stoßquerschnitte vergleichbarer Metalloporphyrine des gleichen Ladungszustandes verwendet^[158], um eine Eichkurve aufzunehmen und damit eine Kalibrierung zur Bestimmung der Stoßquerschnitte der gemessenen Trimere zu ermöglichen. Es wurde wie folgt vorgegangen: zunächst wurden das Monomer, das Dimer und das Trimer des ZnTPPS unter identischen Bedingungen wie die zu analysierende Spezies im SYNAPT G2S gemessen. Die Aussage „identische Bedingungen“ bezieht sich hierbei insbesondere auf die Traveling-Wave-Parameter „*wave velocity*“ und „*wave height*“ sowie den Messmodus und den Massenbereich des Spektrometers. Die Quellbedingungen der nano-ESI wurden zur Erzeugung eines möglichst stabilen Ionensignals optimiert. Auf diese Weise wurden die Ankunftszeiten des $[\text{ZnTPPS}]^{4+}$, des Dimers $[(\text{ZnTPPS})_2+4\text{Na}]^{4+}$ und des Trimers $[(\text{ZnTPPS})_3+8\text{Na}]^{4+}$ aufgenommen und gegen die in Helium gemessenen Stoßquerschnitte^[158] aufgetragen. In Abbildung 7.12 ist die Ankunftszeitverteilungen und die entsprechende Kalibrierkurve dargestellt. Das zweite Signal in der Ankunftszeitverteilung des $[(\text{ZnTPPS})_2+4\text{Na}]^{4+}$ gehört hierbei zum zweifach geladenen Monomer, welches im Massenspektrum dasselbe m/z besitzt. Es wurde aufgrund des falschen Ladungszustands nicht für die Kalibrierung berücksichtigt. Die Parameter aus der Anpassung an die drei Messpunkte wurden sowohl für die Berechnung der Stoßquerschnitte der untersuchten Eisen- als auch der Mangan-Trimere verwendet. Dies war möglich, da die dargestellten Messungen für $[(\text{FeTPPS})_3+5\text{H}]^{4+}$ und $[(\text{MnTPPS})_3+5\text{H}]^{4+}$ am selben Tag und mit denselben Traveling-Wave-Parametern gemessen wurden. Eine Reproduktion beider Messungen an anderen Tagen führte innerhalb der Fehlergrenzen zu gleichen Ergebnissen. Mit dieser Methode konnten quasi-Helium-Stoßquerschnitte Ω für die Trimere aus Kapitel 7.2 und 7.3 nach Formel (7.1) berechnet werden.

$$\Omega = At_D^b \quad (7.1)$$

Hierbei ist t_D die Driftzeit des Ions und A und b die Fitparameter die zur Berechnung der Querschnitte verwendet wurden. Die Formel zur Anpassung ergibt sich aus der Literatur

zur Bestimmung des Stoßquerschnitts beim SYNAPT G2S^[183]. Ein generelles Problem der TWIMS-Methode ist, dass keine homogenen und konstanten elektrischen Felder zur Trennung der Ionen verwendet werden^[184]. Daraus folgt, dass der klassische Stoßquerschnitt mit einem Korrekturfaktor verrechnet werden muss, der diese Probleme berücksichtigt. Für die hier gezeigten Ergebnisse wurde jedoch auf die ausführliche Korrektur von Ω und t_D verzichtet, da die daraus resultierenden Abweichungen unter 2 Prozent der berechneten Querschnitte liegen und bei dem Fehler durch die geringe Anzahl an Punkten der Kalibrierkurve nicht wesentlich ins Gewicht fallen (für eine ausführliche Korrektur der Stoßquerschnitte siehe Anhang A.2). Die Werte der Parameter A und b sind in Abbildung 7.13 abgebildet. Die damit berechneten Stoßquerschnitte sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst.

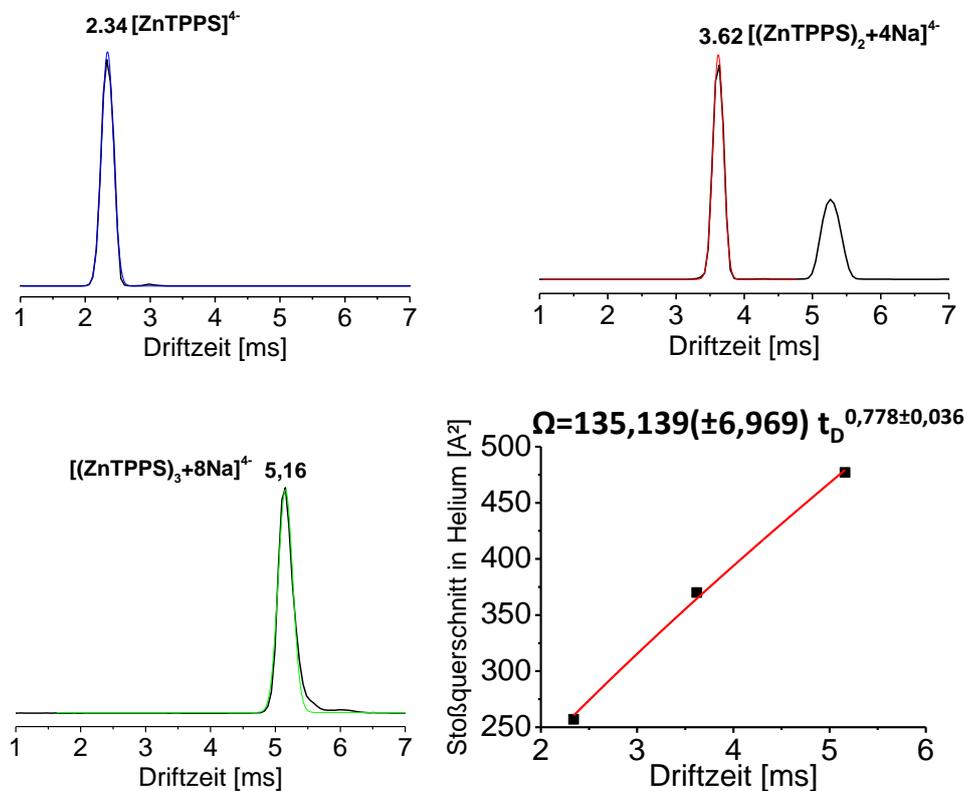


Abb. 7.12: Ankunftszeiten der als Referenzsubstanz verwendeten ZnTPPS-Ionen, welche zum Erstellen einer Kalibrierkurve verwendet wurden. Hierbei ist links oben das $[ZnTPPS]^+$ mit einer Ankunftszeit von 2,35 ms, rechts oben das $[(ZnTPPS)_2+4Na]^+$ bei 3,62 ms und links unten das $[(ZnTPPS)_3+8Na]^+$ mit einer Ankunftszeit von 5,16 ms dargestellt. Dazu ist rechts unten die entsprechende Kalibrierkurve dargestellt, welche aus diesen Ankunftszeiten und den Stoßquerschnitten aus der Literatur gebildet wurde

Tab. 7.1: Experimentelle Stoßquerschnitte in \AA^2 der untersuchten Trimere. Die Einordnung erfolgt nach der Art des Metallzentrums und der Anzahl Natriumionen. Der Fehler aus der Anpassung ergab sich zu zehn Prozent.

	$\Omega [\text{\AA}^2]$ mit $M = \text{Fe}^{\text{III}}$			$\Omega [\text{\AA}^2]$ mit $M = \text{Mn}^{\text{III}}$		
	Isomer 1	Isomer 2	Isomer 3	Isomer 1	Isomer 2	Isomer 3
$[(\text{MTPPS})_3+5\text{H}]^{4-}$	478	-	552	484	-	560
$[(\text{MTPPS})_3+4\text{H1Na}]^{4-}$	479	534	560	486	536	571
$[(\text{MTPPS})_3+3\text{H2Na}]^{4-}$	481	533	570	488	537	579
$[(\text{MTPPS})_3+2\text{H3Na}]^{4-}$	485	540	579	492	-	-
$[(\text{MTPPS})_3+1\text{H4Na}]^{4-}$	490	544	594	-	-	-

Der Fehler für die berechneten Stoßquerschnitte ergab sich aus den Anpassungsparametern und wurde mit zehn Prozent bestimmt. Dieser recht große Fehler ergibt sich durch die Anpassung an nur drei Punkte. Jedoch bleibt zu beachten, dass dieser dem absoluten Fehler der Messung nach Anpassung entspricht. Der relative Fehler in Bezug auf die prozentualen Unterschiede in der Ankunftszeitverteilung der Isomere (bzw. der daraus berechneten Querschnitte) in der Messung am SYNAPT G2S ist jedoch als deutlich kleiner einzuordnen (etwa drei Prozent). Das heißt es kann durch einen Vergleich mit den prozentualen Unterschieden der berechneten Stoßquerschnitte aus dem folgenden Abschnitt eine gute Abschätzung der vorliegenden Strukturformel getroffen werden. Dies wird in der Diskussion am Ende des Kapitels nochmals detaillierter erläutert.

7.5 Berechnete Strukturen der FeTPPS und MnTPPS Trimere

Um den gemessenen Stoßquerschnitten ein Strukturmotiv zuzuordnen zu können, wurden zusätzlich semiempirische Geometrie-Optimierungen mit PM7 durchgeführt. Hierbei orientierte man sich an dem Vorgehen, welches schon für die Dimere in Kapitel 5.1 beschrieben wurde. Es wurde das MOPAC Programmpaket von 2012 verwendet^[162], um verschiedene Kombinationen der Verhältnisse von Protonen und Natriumionen als Gegenionen zu berechnen und ihren Einfluss auf die relativen Energien der Strukturen zu untersuchen. Anschließend wurde mit Hilfe der Trajektorien-Methode^[185] ein Querschnitt der jeweiligen Struktur ermittelt, um diesen mit den experimentellen Werten abzugleichen. In bereits erschienenen Publikationen zu Strukturberechnungen ähnlicher Metalloporphyrine wurden hierbei zunächst die Geometrie von bis zu 20 Kandidatstrukturen optimiert und ihre Stoßquerschnitte bestimmt^{[158],[159]}. Durch die beste Übereinstimmung der Theorie mit den experimentell bestimmten Werten wurde das Strukturmotiv des jeweiligen Metalloporphyrins ermittelt. Da sich für die vorliegenden Daten durch die unterschiedlichen Kombinationen von Gegenionen bei analogem Vorgehen jedoch ein enormer zeitlicher Aufwand ergeben hätte, wurden für die Berechnungen dieser Arbeit nur vier verschiedene Startgeometrien verwendet. Diese ergaben sich durch Vergleich mit den bisherigen Ergebnissen von Schwarz *et al.*^[159] und Brendle *et al.*^[158]. Die Wahl fiel auf vier Hauptmotive, die den Bereich der wahrscheinlichen Strukturen der Trimere möglichst breit abdecken und dabei auch eine Variation an möglichen Querschnitten liefern, die es erlaubt, zumindest das vorliegende Strukturmotiv, nicht aber zweifelsfrei die tatsächliche, genaue Struktur, zu identifizieren. Hierbei handelte es sich um eine doppelt verbrückte Struktur, welche schon von Schwarz *et al.* als Strukturmotiv für die Eisen- und Mangan-Trimere $[(\text{MTPPS})_3+3\text{H}]^{6-}$ und $[(\text{MTPPS})_3+4\text{H}]^{5-}$ bestimmt wurde^[159]. In diesem Motiv orientiert sich je eine negative Sulfonat-Seitengruppe des Metalloporphyrins zum positiven Metallzentrum des jeweils anderen. Es bilden sich zwei Brücken zwischen den TPPS-Einheiten (siehe Abbildung 7.13 rechts unten). Zusätzlich zu diesem Motiv wurden noch eine gestapelte Anordnung analog zu den „cofacial“ Strukturen der Dimere (Kapitel 5), eine lineare Kette aus drei TPPS-Einheiten und eine Mischung aus der gestapelten und der verbrückten Struktur, in der zwei TPPS-Einheiten einen Stapel bilden, während die dritte mit der Sulfonatgruppe an einem der Metallzentren des Stapels koordiniert, berechnet. Die Energien dieser vier Strukturen wurden für die folgenden Kombinationen an Gegenionen mit dem MOPAC-Programmpaket berechnet und ihre Stoßquerschnitte mittels Trajektorien-Methode (TM)^[185] bestimmt: $[(\text{MTPPS})_3+5\text{H}]^{4-}$, $[(\text{MTPPS})_3+4\text{H}+1\text{Na}]^{4-}$, $[(\text{MTPPS})_3+3\text{H}+2\text{Na}]^{4-}$, $[(\text{MTPPS})_3+2\text{H}+3\text{Na}]^{4-}$, $[(\text{MTPPS})_3+1\text{H}+4\text{Na}]^{4-}$ und $[(\text{MTPPS})_3+5\text{Na}]^{4-}$. Hierbei wurden durch Kalibrierung an den Stoßquerschnitten der Monomere skalierten Atomradien für die

Berechnung der Stoßquerschnitte verwendet^[158]. Diese Anpassung hatte sich bereits in früheren Messungen für die genaue Bestimmung der Stoßquerschnitte von TPPS-Molekülen mit Hilfe der Trajektorien-Methode als zielführend erwiesen^[158]. Die auf diese Weise berechneten Strukturen sind für das $[(\text{MnTPPS})_3+5\text{H}]^4$ in Abbildung 7.13 und für das $[(\text{FeTPPS})_3+1\text{H}+4\text{Na}]^4$ in Abbildung 7.13 dargestellt.

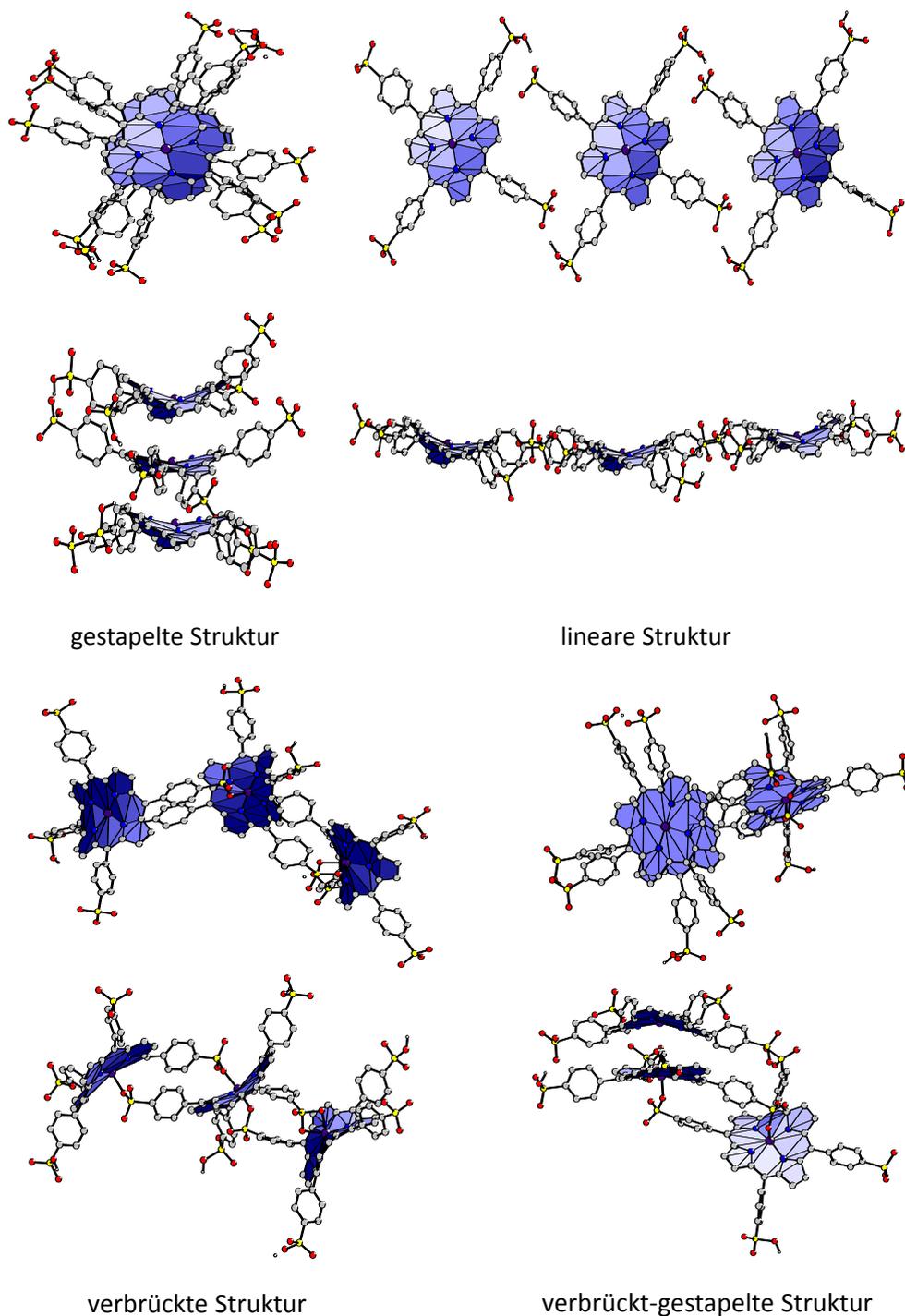


Abb. 7.13: PM7-berechnete Geometrien für das $[(\text{MnTPPS})_3+5\text{H}]^4$. Oben links ist das gestapelte-, oben rechts das lineare-, unten links das verbrückte- und unten rechts das verbrückt-gestapelte Strukturmotiv dargestellt (jeweils in der Ansicht von Oben und von der Seite). Die Stoßquerschnitte der Strukturen sind in Tabelle 7.2 zusammengefasst.

Für die Interpretation der relativen Energien solch großer Übergangsmetallkomplexe ist PM7 nicht geeignet. Deshalb wurden zusätzlich in diesem Arbeitskreis DFT-Rechnungen an $[(\text{MnTPPS})_3+5\text{H}]^{4+}$ und $[(\text{MnTPPS})_3+5\text{Na}]^{4+}$ durchgeführt^[157], welche am Ende des Kapitels erläutert werden. Für das Eisen-Trimer konnten nicht alle theoretischen Berechnungen wegen der Elektronenkonfiguration bzw. dem Spinzustand des Eisen(III) zur Konvergenz gebracht werden. Die entsprechenden Stoßquerschnitte fehlen folglich in Tabelle 7.3.

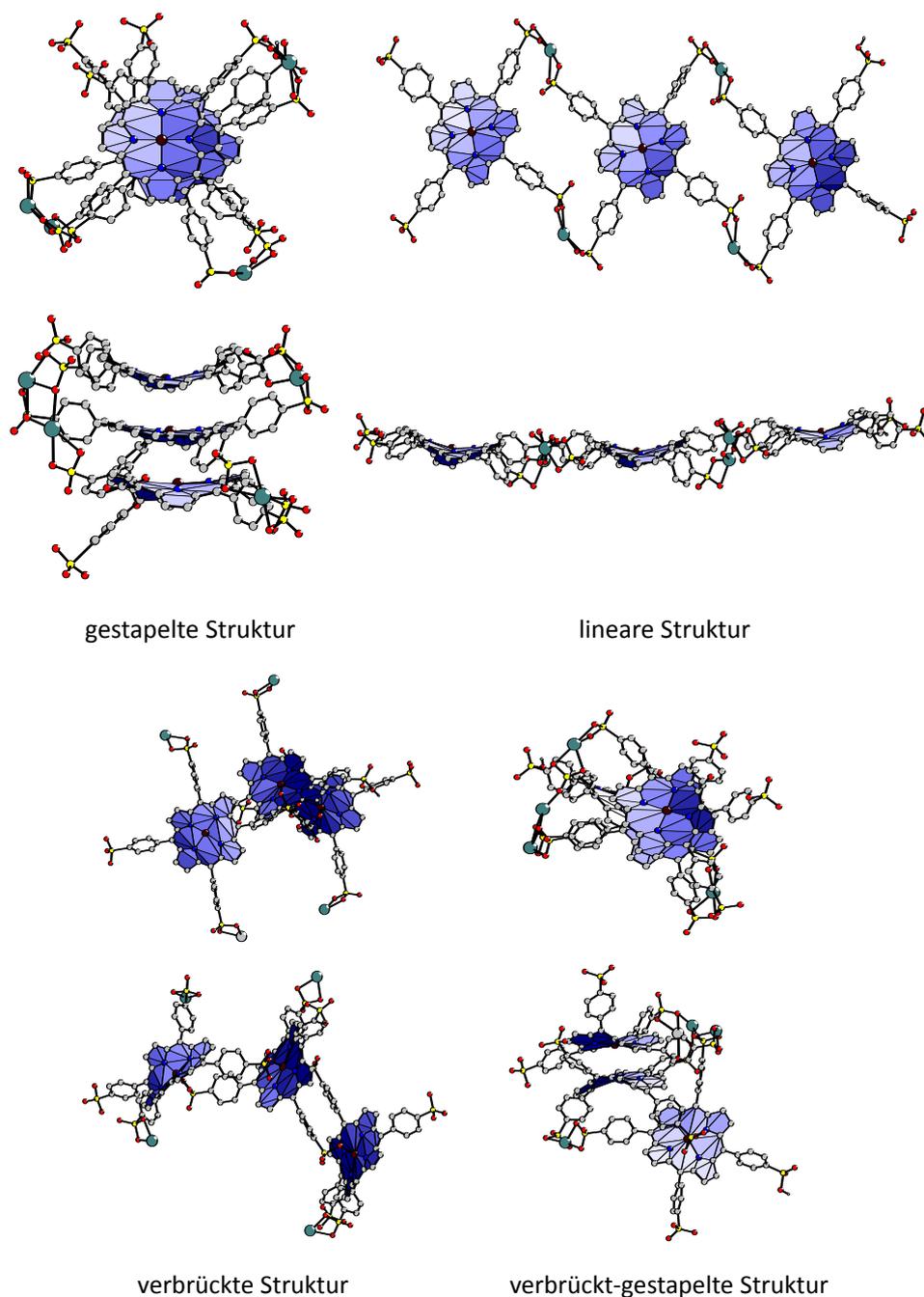


Abb. 7.14: PM7-berechnete Geometrien für das $[(\text{FeTPPS})_3+1\text{H}+4\text{Na}]^{4+}$. Oben links ist das gestapelte-, oben rechts das lineare-, unten links das verbrückte und unten rechts das verbrückt-gestapelte Strukturmotiv dargestellt (jeweils in der Ansicht von Oben und von der Seite). Die Stoßquerschnitte der Strukturen sind in Tabelle 7.3 zusammengefasst.

Zusätzlich wurden, wie bereits erwähnt, die Querschnitte der unterschiedlichen Strukturen mit der oben genannten Methode berechnet. Dies ermöglicht einen Vergleich mit den experimentell über TWIMS bestimmten Stoßquerschnitten und somit eine Identifizierung des vorliegenden Strukturmotivs. Die berechneten Querschnitte für das Mangan-Trimer nach der Trajektorienmethode sind in Tabelle 7.2 für die konvergierten Strukturen des Eisen-Trimers in Tabelle 7.3 zusammengefasst.

Tab. 7.2: Zusammenfassung der berechneten Querschnitte der unterschiedlichen Struktur motive und Gegenion-Kombinationen für das Mangan-Trimer.

Strukturmotiv/Kombination der Gegenionen	5H ⁺	4H ⁺ 1Na ⁺	3H ⁺ 2Na ⁺	2H ⁺ 3Na ⁺	1H ⁺ 4Na ⁺	5Na ⁺
verbrückte Struktur	597 Å ²	598 Å ²	599 Å ²	601 Å ²	603 Å ²	599 Å ²
gestapelte Struktur	515 Å ²	508 Å ²	500 Å ²	494 Å ²	489 Å ²	490 Å ²
verbrückt-gestapelte Struktur	545 Å ²	541 Å ²	534 Å ²	530 Å ²	530 Å ²	532 Å ²
lineare Struktur	666 Å ²	660 Å ²	660 Å ²	659 Å ²	656 Å ²	658 Å ²

Tab. 7.3: Zusammenfassung der berechneten Querschnitte der unterschiedlichen Struktur motive und Gegenion-Kombinationen für das Eisen-Trimer. Die fehlenden Einträge gehören zu Strukturen, die nicht konvergiert sind.

Strukturmotiv/Kombination der Gegenionen	5H ⁺	4H ⁺ 1Na ⁺	3H ⁺ 2Na ⁺	2H ⁺ 3Na ⁺	1H ⁺ 4Na ⁺	5Na ⁺
verbrückte Struktur	603 Å ²	602 Å ²	602 Å ²	604 Å ²	605 Å ²	605 Å ²
gestapelte Struktur	519 Å ²	504 Å ²	-	-	488 Å ²	490 Å ²
verbrückt-gestapelte Struktur	544 Å ²	-	-	530 Å ²	532 Å ²	-
lineare Struktur	687 Å ²	-	-	658 Å ²	661 Å ²	658 Å ²

Die berechneten Querschnitte zeigen in ihren relativen Abweichungen folgende Prozentuale Zusammenhänge (auf Basis der Mangan-Trimere): Die verbrückte Struktur ist um 14 bis 19 Prozent größer als die gestapelte Struktur und um 12 bis 9 Prozent größer als die verbrückt-gestapelte Anordnung.

7.6 Diskussion der Ergebnisse

Ergebnisse der MnTPPS-Trimere

Die Ankunftszeitverteilungen der Mangan-Trimere zeigen im Wesentlichen zwei Hauptisomere. Für das $[(\text{MnTPPS})_3+4\text{H}+1\text{Na}]^{4-}$ und das $[(\text{MnTPPS})_3+3\text{H}+2\text{Na}]^{4-}$ wurde zusätzlich eine kleine Schulter detektiert, deren Ursprung bei den Eisen-Trimeren im Detail diskutiert wird. Für die rein protonierte Spezies sind beide Isomere noch am deutlichsten vertreten. Hier fand sich das intensivste Signal bei kurzen Ankunftszeiten und ein zweites mit einem Integral von ca. 65 Prozent des Hauptpeaks bei längeren Ankunftszeiten. Die Intensität dieses zweiten Signals nimmt stetig mit steigender Zahl Natrium-Gegenionen ab, bis es ab einer Zahl von drei Natriumionen fast gänzlich aus der Ankunftszeitverteilung verschwunden ist.

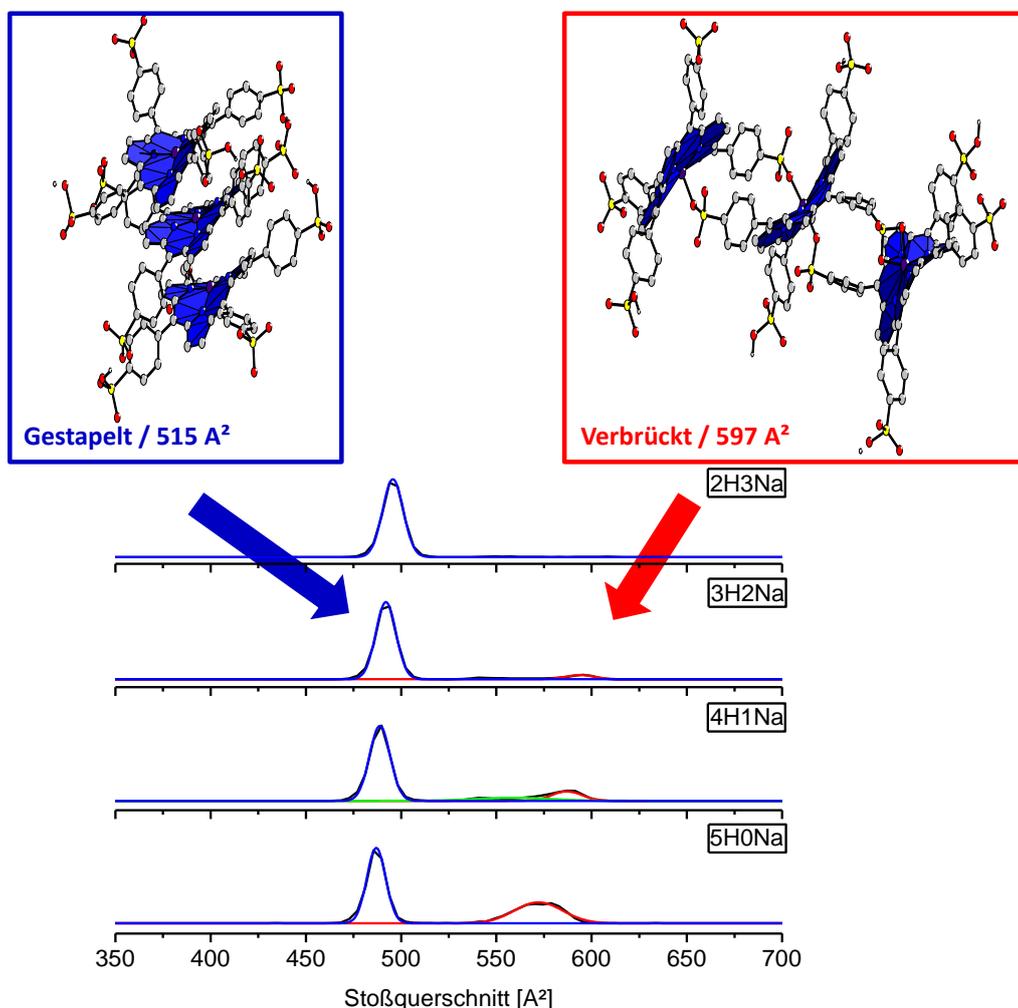


Abb. 7.15: Darstellung der Ankunftszeitverteilungen des MnTPPS-Trimers mit unterschiedlichen Gegenion-Kombinationen. Zusätzlich sind die beiden ermittelten Strukturmodelle (mit dem berechneten Querschnitt) für die beiden Hauptsignale dargestellt.

Die verbrückte Struktur entspricht nach Vergleich mit den experimentellen Daten dem Signal bei längeren Ankunftszeiten. Hier ergaben sich experimentelle Querschnitte, welche abhängig von der Anzahl an Natriumionen zwischen 560 \AA^2 und 579 \AA^2 liegen (Tabelle 7.1). Die zum Vergleich herangezogenen nach der Trajektorienmethode berechneten Querschnitte fanden sich im Bereich von 597 bis 603 \AA^2 (Tabelle 7.2) Damit liegen alle Strukturen in einer ähnlichen Größenordnung wie die berechneten Querschnitte. Das intensive Signal bei kürzeren Ankunftszeiten kann einer gestapelten Struktur zugeordnet werden. Die experimentellen Querschnitte (484 \AA^2 bis 492 \AA^2) stimmen für dieses Motiv gut mit dem TM-berechneten (515 bis 490 \AA^2) überein. Die relativen Energien der Moleküle schätzt das MOPAC-Programm in seinen Näherungen falsch ein. Komplementäre DFT-Rechnungen mit dem bp-98 Funktional und dem def-SV(p)-Basissatz an $[(\text{MnTPPS})_3+5\text{H}]^{4-}$ und $[(\text{MnTPPS})_3+5\text{Na}]^{4-}$ kommen zu realistischeren Energiedifferenzen der verbrückten und gestapelten Strukturen^[157]. Hier ergibt sich für die protonierte Spezies die verbrückte Struktur nach wie vor als $2,3 \text{ eV}$ günstiger als die gestapelte Anordnung. Für das Trimer mit ausschließlich Natrium als Gegenionen dreht sich dieser Befund jedoch. Hier ist die gestapelte Struktur tatsächlich um $2,2 \text{ eV}$ günstiger als die vergleichbare verbrückte Struktur der Spezies. Durch diese Berechnungen werden die Intensitäten in der Ankunftszeitverteilung besser erklärbar und die postulierten Struktur motive sind konsistent für Theorie und Experiment. Bezüglich der berechneten Querschnitte ergab sich ein entgegengesetzter Trend was, die Zu- bzw. Abnahme mit steigender Anzahl Natriumionen betrifft. Die experimentellen Daten zeigen eine Zunahme des Querschnitts mit steigender Zahl an Natriumionen. Für die Querschnitte, welche über TM berechnet wurden, ergab sich jedoch eine Abnahme des Querschnitts. Hier überschätzt die Trajektorienmethode offensichtlich die Stärke der Wechselwirkung eines Natriumions mit den Sulfonatgruppen der MnTPPS-Einheiten, wodurch kompaktere Strukturen entstehen.

Ergebnisse der FeTPPS-Trimere

In Bezug auf die Ankunftszeitverteilungen des Eisen-Trimers zeigt sich ebenfalls ein systematischer Übergang zwischen mehreren Isomeren als Funktion der Anzahl an Natrium-Gegenionen (siehe Abbildung 7.16).

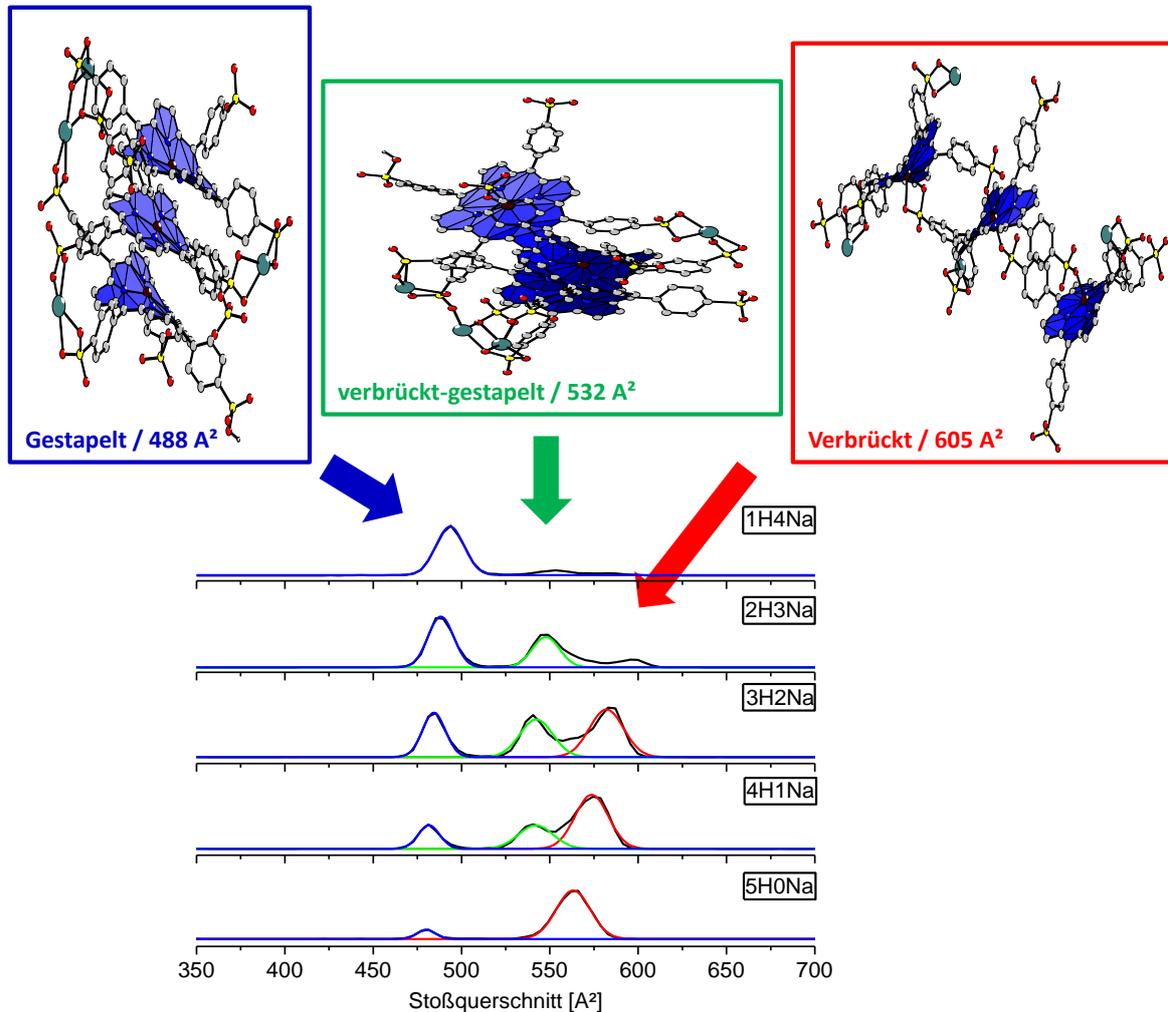


Abb. 7.16: Gemeinsame Darstellung der Ankunftszeitverteilungen für die unterschiedlichen Gegenionkombinationen. Zusätzlich sind die berechneten Strukturmodelle (mit berechnetem Stoßquerschnitt) den passenden Signalen zugeordnet.

Auf Basis der experimentell bestimmten Stoßquerschnitte und dem Vergleich mit den berechneten Strukturen konnte eine Interpretation der Ankunftszeitverteilungen erfolgen. Es ergab sich, dass in der protonierten Spezies $[(\text{FeTPPS})_3+5\text{H}]^{4-}$ zunächst hauptsächlich die verbrückte Struktur vorlag. Dies deckt sich mit bisherigen Messungen zu vergleichbaren $[(\text{FeTPPS})_3+3\text{H}]^{6-}$ und $[(\text{FeTPPS})_3+4\text{H}]^{5-}$, welche ebenfalls in diesem Strukturmotiv vorliegen^[159]. Die experimentell bestimmten Querschnitte steigen von 552 Å² bis 594 Å² an. Hierbei erfolgte der Anstieg des Querschnitts analog zur steigenden Anzahl Natriumionen in der Struktur. Die berechneten Querschnitte nach der Trajektorien-Methode ergaben Werte zwischen 602 und 605 Å² und liegen damit weitestgehend in der

Größenordnung der experimentellen Querschnitte. Durch sukzessive Erhöhung der Anzahl an Natriumionen im Molekül veränderte sich auch die Ankunftszeitverteilung. Es entsteht eine Schulter des Hauptsignals bei kleineren Ankunftszeiten, welche Stoßquerschnitten von 534 \AA^2 bis 544 \AA^2 entsprechen. Zusätzlich stieg die Intensität eines weiteren Isomers bei deutlich kürzeren Ankunftszeiten stark an. Durch Vergleich mit den Rechnungen konnte die Schulter einer Übergangsstruktur, der verbrückt-gestapelten Struktur, zugeordnet werden. Die berechneten Querschnitte lagen hierbei für die unterschiedlichen Gegenion-Kombinationen im Bereich zwischen 530 \AA^2 und 544 \AA^2 . Dies stimmt mit den experimentellen Werten gut überein. Das Isomer bei kurzen Zeiten entspricht in seinem Querschnitt (Experiment: 478 \AA^2 bis 490 \AA^2) einer gestapelten Anordnung aller drei TPPS-Einheiten (Rechnungen: 488 \AA^2 bis 519 \AA^2). Dies scheint sinnvoll, da über die Bildung der gestapelten Anordnung eine überbrückte Koordination eines Gegenions mit zwei Sulfonatgruppen unterschiedlicher TPPS-Einheiten benötigt wird. Dies ist für die größeren Natriumionen im Vergleich zu den kleinen Protonen als effektiver anzusehen. Damit steigt mit zunehmender Zahl an Natrium-Gegenionen auch die Stabilität der gestapelten Konfiguration der Trimere an.

Fazit

Abschließend lässt sich feststellen, dass für beide untersuchten Trimere eine Änderung des Strukturmotivs als Funktion der Zahl an Natriumionen und Protonen im Molekül erfolgte. Insbesondere die experimentellen Ankunftszeitverteilungen des Eisen-Trimers zeigen einen systematischen Übergang. Mit steigender Anzahl Natriumionen erfolgt ein Übergang von einer verbrückten Struktur über eine Zwischenstufe zu einer gestapelten Struktur der FeTPPS-Moleküle. Für das Mangan-Trimer ist dieser Übergang nicht so eindeutig, da hier schon zu Beginn die gestapelte Struktur das dominante Motiv darstellt. Es fanden sich hier jedoch dieselben Motive und ähnliche Tendenzen wie für die Eisen-Trimere. Die experimentellen und berechneten Werte stimmen hierbei für die postulierten Struktur motive gut überein. Hier bleibt jedoch der relativ große absolute Fehler, der aus der Anpassung an lediglich drei Punkte zur Kalibrierung und Berechnung der Stoßquerschnitte resultiert zu beachten. Betrachtet man jedoch die relativen Abweichungen zwischen Experiment und Theorie so finden sich gute Übereinstimmungen. Dies wird durch den Vergleich der prozentualen Unterschiede der experimentellen Querschnitte mit den prozentualen Unterschieden der verschiedenen berechneten Struktur motive deutlich. Im Experiment ergibt sich für die Querschnitte der einzelnen Isomere ein Verhältnis von $0,86 : 0,94 : 1$ in Bezug auf ihre relative Abweichung zueinander. Dieses Verhältnis besitzt einen deutlich kleineren Fehler ($0,03$), da die Ankunftszeitverteilung der Signale im SYNAPT G2S sehr genau bestimmt werden kann. Vergleicht man dieses prozentuale Verhältnis zusätzlich mit den berechneten Querschnitten der in Frage kommenden Struktur motive, welches sich zu $0,83 : 0,91 : 1$ ergibt, wird deutlich, dass zumindest die

vorliegenden Strukturmodelle (nicht aber zwangsläufig die tatsächliche Struktur) der Metalloporphyrin-Trimere korrekt bestimmt wurden. Die relativen Energien, welche über PM7 berechnet wurden eignen sich nicht um verlässliche Aussagen über die Energien und Stabilität bei solch komplexen Molekülen zu treffen. Komplementäre DFT-Rechnungen ergaben jedoch Werte, welche die detektierten Phänomene besser erklären können.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Photodissoziationsspektroskopie genutzt, um Gasphasenspektren gespeicherter Metalloporphyrinmultianionen aufzunehmen. Hierfür wurde eine Kombination aus einem FT-ICR-Massenspektrometer und einem OPO-Lasersystem verwendet. Das verwendete Lasersystem erlaubte die Aufnahme von Photodissoziationsspektren im Bereich des sichtbaren Lichts zwischen 410 und 700 nm. Zusätzlich kam die TWIMS-Technik zum Einsatz, mit der sich Strukturisomere in einer Driftzelle voneinander trennen lassen, bevor sie mittels Massenspektrometrie detektiert werden. Hierfür wurde ein SYNAPT G2S-Massenspektrometer verwendet. Durch Vergleich dieser experimentell bestimmten Querschnitte mit komplementären semiempirischen Strukturoptimierungen lassen sich die Struktur motive der untersuchten Moleküle bestimmen. Mit Hilfe der erstgenannten Methode zur Photodissoziationsspektroskopie wurden zunächst die *action*-Spektren verschiedener Metalloporphyrin-Monomere aufgenommen. Bei den hierbei untersuchten Molekülen handelte es sich um *meso*-tetrakis(4-sulfonato-phenyl) Metalloporphyrin-Multianionen in verschiedenen Gesamtladungszuständen ($[MTPPS]^{x-}$). Anhand des Maximums der Q-Bande der unterschiedlichen Systeme wurde die Änderung der elektronischen Eigenschaften der Porphyrine als Funktion verschiedener Parameter überprüft. Hierbei wurde sowohl das Metallzentrum (Pd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) als auch der Ladungszustand (4- und 3-) und das Gegenion (H^+ und Na^+) des dreifach negativen Multianions variiert, um den Einfluss dieser Parameter auf das optische Spektrum der Metalloporphyrine zu untersuchen. Die Änderung des Metallzentrums ergab hierbei den größten Einfluss der untersuchten Effekte. Der Ladungszustand und das Gegenion hatten nur einen sehr geringen Effekt auf die Position der Q-Bande im Spektrum. Jedoch wurde für die beiden letztgenannten Fälle eine Änderung des Fragmentierungsverhaltens nachgewiesen. Während die hochgeladenen $[MTPPS]^{4-}$ alle geladene Fragmente (SO_2^- und SO_3^-) nach Laseranregung verlieren, oder sogar einen reinen Elektronenverlust zeigen ($[PdTPPS]^{4-}$ und $[ZnTPPS]^{4-}$), verlieren die protonierten $[MTPPS+H]^{3-}$ neutrales SO_2 oder SO_3 . Für die $[MTPPS+Na]^{3-}$ erfolgte wiederum der Verlust von geladenen SO_2^- und SO_3^- . In diesen Molekülen wurde jedoch kein Elektronenverlust beobachtet. Für den Elektronenverlust von $[PdTPPS]^{4-}$ wurden detailliertere Untersuchungen durchgeführt und mit Hilfe komplementärer Photoelektronenspektren, welche ebenfalls in der Gasphase von K. Brendle gemessen wurden, ein komplexer Mechanismus entdeckt. Dieser zeigt, dass der beobachtete Elektronenverlust-Kanal sich aus drei energetisch unterschiedlichen Elektronenverlust-Prozessen zusammensetzt, welche auf verschiedenen Wegen aus dem Molekül entfernt werden, besteht. Hierzu wurden sowohl der Verlust nach Zwei-Photonenabsorption als auch Tunnelprozesse durch die repulsive Coulomb-Barriere des Multianions nachgewiesen.

Auf den Photodissoziationsspektren der Monomere aufbauend wurden im nächsten Kapitel dieser Arbeit die Spektren verschiedener Metalloporphyrin-Dimere gezeigt. Es wurden jeweils die Dimere des PdTPPS, des CuTPPS und des ZnTPPS in zwei verschiedenen Ladungszuständen ($[(\text{MTPPS})_2+5\text{Na}]^{3-}$ und $[(\text{MTPPS})_2+3\text{Na}]^{5-}$) gemessen. Aus IMS-Messungen war im Vorfeld bereits die Gasphasenstruktur dieser beiden Dimere bekannt. Das $[(\text{MTPPS})_2+5\text{Na}]^{3-}$ liegt in einer gestapelten Anordnung der beiden TPPS-Einheiten vor, während diese im $[(\text{MTPPS})_2+3\text{Na}]^{5-}$ planar nebeneinander vorliegen. Aus diesen beiden Strukturmotiven wurde eine Analogie zu den bekannten H- und J-Aggregaten in kondensierter Phase gezogen und versucht die strukturellen Effekte auf die optischen Eigenschaften, welche in Lösung für diese Aggregate bekannt sind, in den definierten Dimeren in der Gasphase zu reproduzieren. Zwar konnte für die unterschiedlichen Spezies eine Verschiebung der Q-Bande detektiert werden, jedoch verliefen die Trends entgegen der durch das Modell der Exziton-Kopplung prognostizierten Effekte für die H- und J-Aggregate in Lösung. Es scheint, dass in der Gasphase andere Effekte wie beispielsweise die Gesamtladung des Komplexes eine größere Rolle spielen. Zusätzlich wurden in diesem Kapitel noch heterometallische Dimere diskutiert, in denen das Dimer aus zwei monomeren Einheiten unterschiedlicher Metalloporphyrine gebildet wird. Hierzu wurde in den gleichen Ladungszuständen wie schon für die homometallischen Dimere die Metallkombinationen Palladium-Kupfer, Palladium-Zink und Silber-Zink gemessen. Durch Vergleich mit simulierten Spektren, welche durch einfache Überlagerung zweier Monomerspektren gebildet wurden zeigte sich, dass das Spektrum des linearen Dimers $[(\text{MTPPS})_2+3\text{Na}]^{5-}$ wohl aus der Superposition der Spektren seiner jeweiligen monomeren Untereinheiten entsteht, während sich für die gestapelte Anordnung des $[(\text{MTPPS})_2+5\text{Na}]^{3-}$ Abweichungen von diesem Befund ergaben. Die dafür zugrundeliegenden Effekte konnten mit den zur Verfügung stehenden experimentellen Methoden jedoch nicht eindeutig ermittelt werden. In Kapitel 6 wurden mit derselben Methode die Spektren von N-confused-Metalloporphyrinen gemessen. Es wurde das $[\text{Ag}^{\text{III}}\text{NCTPPS}]^{4-}$ mit dem normalen $[\text{Ag}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{4-}$ verglichen und die Verschiebung der Banden unter Berücksichtigung der geänderten Oxidationsstufe des Metalls und der veränderten elektronischen Struktur des Liganden resultierend aus dem verdrehten Pyrrolring im AgNCTPPS erörtert. Hierbei wurde zusätzlich das Spektrum des $[\text{Pd}^{\text{II}}\text{NCTPPS}]^{4-}$ als Vergleich herangezogen. Es wurde die Möglichkeit diskutiert, dass die starke Blauverschiebung der Q-Bande aus einer Kombination beider Veränderungen resultieren könnte. In Kapitel 7 wurden die Ankunftszeiten der Trimere $[(\text{FeTPPS})_3+5\text{Na}/\text{H}]^{4-}$ und $[(\text{MnTPPS})_3+5\text{Na}/\text{H}]^{4-}$ in verschiedenen Kombinationen der Gegenionen mit TWIMS bestimmt und ihre Stoßquerschnitte ermittelt. Zur Bestimmung der Stoßquerschnitte dieser Multianionen wurde hierbei auf eine alternative Kalibrierung zurückgegriffen und deren Genauigkeit anhand zusätzlicher Messungen an Dimeren-Spezies validiert. Ergänzend wurden semiempirische Berechnungen mit PM7 zur Bestimmung des Strukturmotivs der Moleküle

durchgeführt. In den experimentell bestimmten Ankunftszeiten fand sich ein systematischer Übergang von einem Isomer mit längerer Driftzeit über eine Zwischenstufe hin zu einem Isomer bei kürzeren Ankunftszeiten. Dieser Übergang erfolgte analog zur steigenden Anzahl an Natriumgegenionen in den Trimeren. Der Vergleich mit semiempirischen Rechnungen legt hierbei nahe, dass es sich um einen Übergang von einer verbrückten Struktur hin zu einer gestapelten Anordnung der TPPS-Liganden handelte. Hierbei wurden die gemessenen und berechneten Querschnitte der Moleküle für die Bestimmung der Struktur motive berücksichtigt.

Hinsichtlich der Durchführung zukünftiger Experimente bergen die untersuchten Metalloporphyrin-Systeme noch viel Potential. Für die Photodissoziationsspektroskopie in der ICR-Zelle bietet sich bezüglich der Untersuchungen von dimeren Metalloporphyrinen der Übergang zu kovalent gebundenen Systemen an. Synthetisch existieren dazu bereits Beispiele^{[186],[145]}, welche durch polare Seitengruppen erweitert für die genutzte Methode geeignet wären. Diese Untersuchungen wären besonders in Bezug auf die Frequenzverschiebung in den Spektren als Funktion des Struktur motivs interessant. Möglicherweise wären diese Systeme besser geeignet, um das Modell der exzitonischen Kopplung in diesen Molekülen zu modulieren^[187], da sie unter Anderem eine systematische Variation der elektronischen Kopplung zwischen den Metalloporphyrin-Zentren erlauben. Die N-confused Metalloporphyrine bieten ebenfalls noch Raum für weitere Untersuchungen. Auch hier könnten die Spektren der dimeren Einheiten Aufschluss über die elektronischen Eigenschaften dieser speziellen Moleküle liefern. Zusätzlich wäre mittels TWIMS und der im Zuge dieser Arbeit aufgestellten Methodik zur Bestimmung der Stoßquerschnitte auch eine Bestimmung des Struktur motivs dieser Systeme durchführbar, welches möglicherweise von denen der MTPPS in der Gasphase abweicht^[188]. Hier bestände ebenfalls die Möglichkeit kovalent gebundene Dimere zu untersuchen^[189]. Ein Weiteres, interessantes Feld zu diesen Molekülen wäre, die in dieser Arbeit nicht genutzte Möglichkeit des FT-ICR-Spektrometers durch Zupulsen kleiner gasförmiger Moleküle in die ICR-Zelle Anlagerungsexperimente durchzuführen und Reaktionskinetiken durch temperaturabhängige Messungen zu verfolgen. Dies wurde bereits in einer früheren Dissertation am Beispiel der Bindung von Sauerstoff an Eisen- und Manganporphyrine realisiert^[101]. Ein interessanter Aspekt wären hierbei die Redoxeeigenschaften des Ag(III) in N-confused-Metalloporphyrinen, welche diese Moleküle für katalytische Anwendungen interessant macht^[190].

A Anhang

A.1 Berechnung des Fehlers für die Photodissoziationsspektren

Die Abschätzung des Fehlers für das Absorptionsmaximum der Q-Banden in den Photodissoziationsspektren dieser Arbeit erfolgte durch das Spektrum des $[\text{ZnTPPS}]^{4+}$. Das Spektrum dieser Spezies wurde in guter Auflösung hinreichend oft gemessen um die Standardabweichung des Q-Bandenmaximums für die Messreihe zu ermitteln. Hierzu sind in Abbildung A.1 alle Spektren der Messreihe mit ihren jeweiligen Q-Bandenmaxima dargestellt.

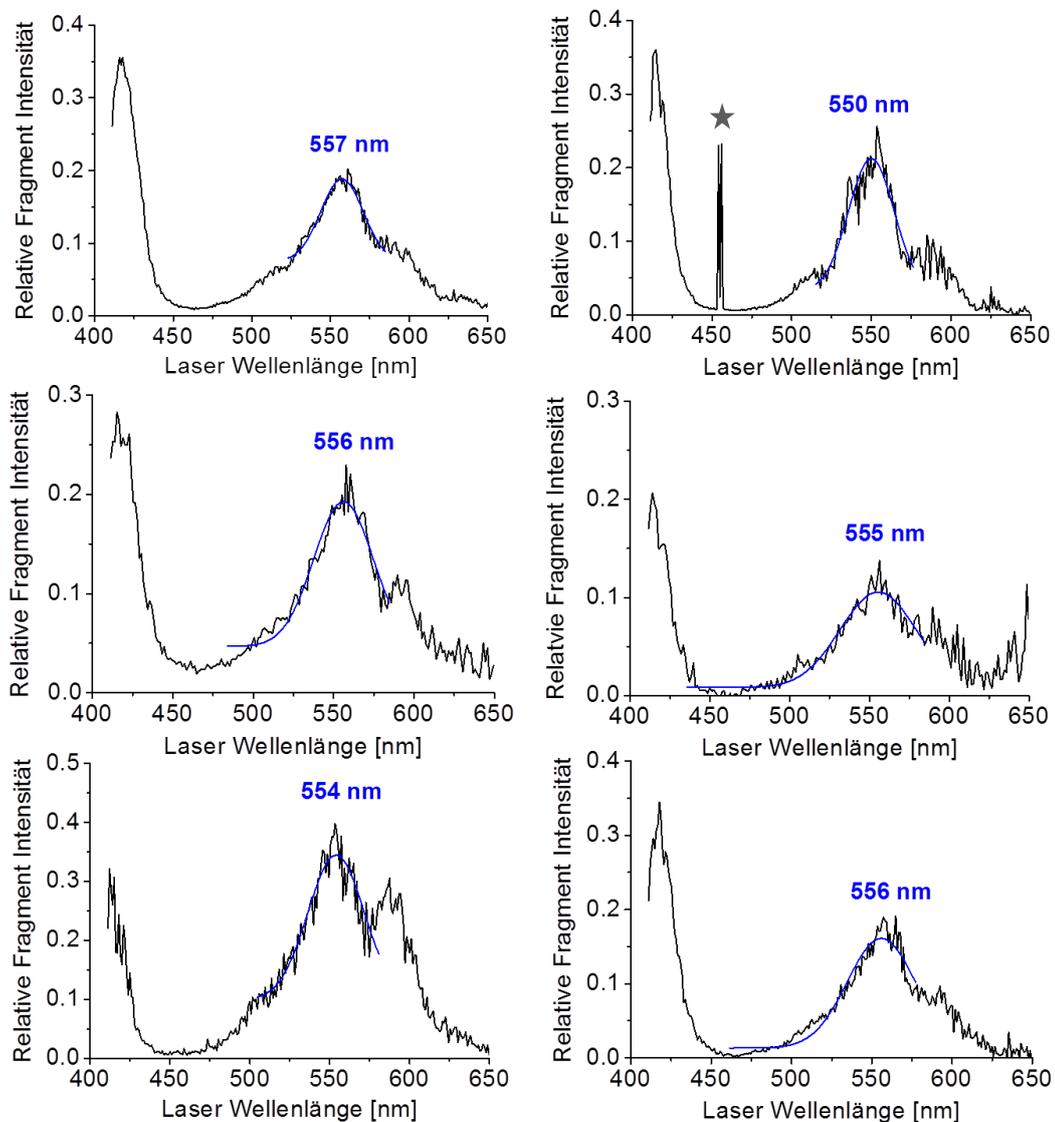


Abb. A.1: Photodissoziationsspektren der $[\text{ZnTPPS}]^{4+}$ Messreihe. Aus der Standardabweichung der Q-Banden wurde der experimentelle Fehler bestimmt. Bei dem gekennzeichneten Signal im zweiten Spektrum handelt es sich um ein Artefakt.

Bestimmt man aus den in Abbildung A.1 gezeigten Maxima und dem Maximum des Spektrums aus Kapitel 4.4.3 (554 nm) die Standardabweichung ergibt sich ein Wert von 2,1. Somit wäre ein angegebener Fehler für das Bandenmaximum von ± 2 nm sinnvoll. Man muss jedoch zusätzlich berücksichtigen, dass alle in dieser Arbeit gezeigten Spektren in Bezug auf die Laserleistung unter Annahme eines Einphotonenprozesses ausgewertet wurden, was durch eine Normierung mit der einfachen Laserleistung bei der jeweiligen Wellenlänge berücksichtigt wurde. Dies ist, wie in Kapitel 4 diskutiert, nur bedingt richtig, da für alle Spezies deren Leistungsabhängigkeiten gemessen wurden ($[\text{PdTPPS}]^{4-}$ und $[\text{ZnTPPS}]^{4-}$) eine Mischung aus Ein- und Zweiphotonenprozessen gefunden wurden. Auf eine Normierung gemäß einem Zweiphotonenprozess (in diesem würde die Laserleistung quadratisch berücksichtigt werden) wurde nur aufgrund des sich dadurch verschlechternden Signal-Rausch-Verhältnis verzichtet. Die dadurch entstehende Verschiebung des Q-Banden-Maximums muss ebenfalls beachtet werden. In Abbildung A.2 ist daher exemplarisch am Beispiel des $[\text{ZnTPPS}]^{4-}$ die Auswirkung einer Zweiphotonen-Normierung auf die Banden im Photodissoziationsspektrum dargestellt. Für die Normierung nach einem reinen Zweiphotonenprozess ergibt sich eine Abweichung der Maxima gegenüber dem reinen Einphotonenprozess von 3 nm. Es besteht jedoch die Möglichkeit, dass eine Kombination aus Ein- und Zweiphotonenprozessen bei verschiedenen Fragmentkanälen für dasselbe Spektrum berücksichtigt werden muss. Dies wurde am Beispiel der unterschiedlichen Fragmentkanäle von $[\text{PdTPPS}]^{4-}$ in Kapitel 4.5.2 gezeigt. Deshalb wurde ein Fehler von ± 4 nm im Bandenmaximum für die Spektren dieser Arbeit als Kombination des Fehlers der beiden diskutierten Effekte angenommen und im Sinne der Konsistenz für alle gezeigten Metalloporphyrin-Photodissoziationsspektren verwendet.

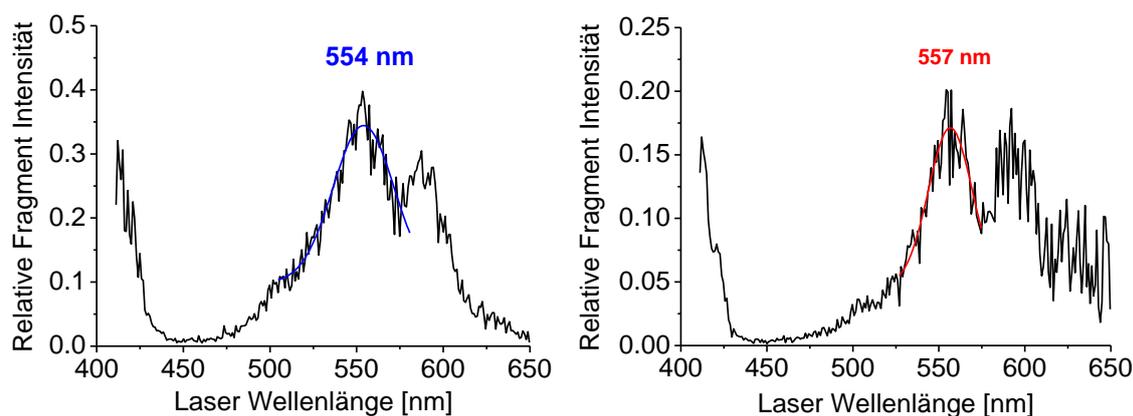


Abb.A.2: Vergleich der Ein- und Zweiphotonen-Normierung am Beispiel des $[\text{ZnTPPS}]^{4-}$. Auf der linken Seite ist das Spektrum nach der in dieser Arbeit standardmäßig verwendeten Einphotonen-Näherung dargestellt. Auf der rechten Seite das selbe Spektrum nach Zweiphotonen-Normierung. Die Differenz der Q-Bandenmaxima ergibt sich zu 3 nm.

A.2 Berechnung der korrigierten Stoßquerschnitte

Wie in Kapitel 7.4 bereits erwähnt, müssen bei der Methode der TWIMS für eine sehr genaue Berechnung des Stoßquerschnitts sowohl Ω als auch die Ankunftszeit t_D in einer korrigierten Form berechnet werden. Das hierfür angewandte Prozedere ist in der Literatur genau tabelliert und wird an dieser Stelle kurz zusammengefasst^[191].

Zunächst werden die Driftzeiten der Kalibriersubstanzen angepasst. Dies erfolgt nach Formel A.1. Hierbei ist c ein gerätspezifischer Parameter, der für alle Messungen 1,41 betrug.

$$t_D' = t_D - c\sqrt{m/z}/1000 \quad (\text{A.1})$$

Ebenso wird der Stoßquerschnitt (Ω) der Kalibriersubstanz mit der Ladung und der reduzierten Masse korrigiert (Ω_C):

$$\Omega_C = \frac{\Omega}{z\sqrt{\frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_M}}} \quad (\text{A.2})$$

Die Parameter m_i und m_M sind hier die Massen des Ions bzw. des Stoßgases. Die erhaltenen Werte werden doppelt logarithmisch aufgetragen nach:

$$\ln(\Omega_C) = b\ln(t_D') + A \quad (\text{A.3})$$

Mit den so erhaltenen Parametern A und b können nun die Driftzeiten der Analytionen angepasst werden. Dies erfolgt nach:

$$t_D'' = zt_D'^b \sqrt{\frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_M}} \quad (\text{A.4})$$

Aus den so angepassten Zeiten t_D'' können die korrigierten Stoßquerschnitte der untersuchten Moleküle berechnet werden.

$$\Omega' = \exp(A)t_D'' \quad (\text{A.5})$$

Die Abweichung für die gezeigten Messungen ist gering verglichen mit dem Fehler der durch die geringe Anzahl an Datenpunkten entsteht. Die mit dieser Methode erhaltenen Werte sind dennoch in Tab A.1 zusammengefasst.

Tab. A.1: Mit der oben beschriebenen Korrektur berechnete Stoßquerschnitte der Metalloporphyrin-Trimere.

	Ω [\AA^2] mit M = Fe ^{III}			Ω [\AA^2] mit M = Mn ^{III}		
	<i>Isomer</i> 1	<i>Isomer</i> 2	<i>Isomer</i> 3	<i>Isomer</i> 1	<i>Isomer</i> 2	<i>Isomer</i> 3
[(MTPPS)₃+5H]⁴⁻	481	-	558	488	-	567
[(MTPPS)₃+4H1Na]⁴⁻	481	540	567	489	542	579
[(MTPPS)₃+3H2Na]⁴⁻	485	539	577	492	543	588
[(MTPPS)₃+2H3Na]⁴⁻	488	546	587	496	-	-
[(MTPPS)₃+1H4Na]⁴⁻	494	550	602	-	-	-

Literaturverzeichnis

- [1] W. Ternes, *Biochemie der Elemente : Anorganische Chemie biologischer Prozesse*, Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, **2013**.
- [2] H. Fischer, H. Wenderoth, *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, **1940**, 545, 140-147.
- [3] P. R. Chitnis, *Annual Review of Plant Physiology & Plant Molecular Biology*, **2001**, 52, 593.
- [4] G. Renger, T. Renger, *Photosynthesis Research*, **2008**, 98, 53-80.
- [5] R. A. Marcus, N. Sutin, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Reviews on Bioenergetics*, **1985**, 811, 265-322.
- [6] J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Huber, H. Michel, *Journal of Molecular Biology*, **1984**, 180, 385-398.
- [7] J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Huber, H. Michel, *Nature*, **1985**, 318, 618-624.
- [8] D. Holten, M. W. Windsor, W. W. Parson, J. P. Thornber, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics*, **1978**, 501, 112-126.
- [9] R. van Grondelle, J. P. Dekker, T. Gillbro, V. Sundstrom, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics*, **1994**, 1187, 1-65.
- [10] J. R. Durrant, D. R. Klug, S. L. Kwa, R. van Grondelle, G. Porter, J. P. Dekker, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **1995**, 92, 4798-4802.
- [11] E. B. Fleischer, J. M. Palmer, T. S. Srivastava, A. Chatterjee, *Journal of the American Chemical Society*, **1971**, 93, 3162-3167.
- [12] R. F. Pasternack, P. R. Huber, P. Boyd, G. Engasser, L. Francesconi, E. Gibbs, P. Fasella, G. Cerio Venturo, L. d. Hinds, *Journal of the American Chemical Society*, **1972**, 94, 4511-4517.
- [13] C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *Journal of the American Chemical Society*, **1990**, 112, 5525-5534.
- [14] O. Ohno, Y. Kaizu, H. Kobayashi, *The Journal of Chemical Physics*, **1993**, 99, 4128-4139.

- [15] K. Kano, K. Fukuda, H. Wakami, R. Nishiyabu, R. F. Pasternack, *Journal of the American Chemical Society*, **2000**, *122*, 7494-7502.
- [16] T. K. Chandrashekar, H. Van Willigen, M. H. Ebersole, *The Journal of Physical Chemistry*, **1984**, *88*, 4326-4332.
- [17] J. M. Ribo, J. Crusats, J.-A. Farrera, M. L. Valero, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **1994**, 681-682.
- [18] J. P. Collman, C. S. Bencosme, R. R. Durand, R. P. Kreh, F. C. Anson, *Journal of the American Chemical Society*, **1983**, *105*, 2699-2703.
- [19] A. M. H. Rijs, J. H. Oomens, *Gas-Phase IR Spectroscopy and Structure of Biological Molecules*, Springer, Cham, **2015**.
- [20] H. G. Dehmelt, K. B. Jefferts, *Physical Review*, **1962**, *125*, 1318-1322.
- [21] R. C. Dunbar, *Journal of the American Chemical Society*, **1971**, *93*, 4354-4358.
- [22] M. B. Comisarow, A. G. Marshall, *Chemical Physics Letters*, **1974**, *25*, 282-283.
- [23] A. G. Marshall, P. B. Grosshans, *Analytical Chemistry*, **1991**, *63*, 215A-229A.
- [24] R. C. Dunbar, *International Journal of Mass Spectrometry*, **2000**, *200*, 571-589.
- [25] M. A. Duncan, *International Journal of Mass Spectrometry*, **2000**, *200*, 545-569.
- [26] D. A. G. Deacon, L. R. Elias, J. M. J. Madey, G. J. Ramian, H. A. Schwettman, T. I. Smith, *Physical Review Letters*, **1977**, *38*, 892-894.
- [27] J. Oomens, A. J. A. van Roij, G. Meijer, G. v. Helden, *The Astrophysical Journal*, **2000**, *542*, 404.
- [28] N. C. Polfer, J. Oomens, *Mass Spectrometry Reviews*, **2009**, *28*, 468-494.
- [29] L. MacAleese, P. Maître, *Mass Spectrometry Reviews*, **2007**, *26*, 583-605.
- [30] T. D. Fridgen, *Mass Spectrometry Reviews*, **2009**, *28*, 586-607.
- [31] J. J. Valle, J. R. Eyler, J. Oomens, D. T. Moore, A. F. G. v. d. Meer, G. v. Helden, G. Meijer, C. L. Hendrickson, A. G. Marshall, G. T. Blakney, *Review of Scientific Instruments*, **2005**, *76*, 023103.

- [32] C. Walther, S. Becker, G. Dietrich, H.-J. Kluge, M. Lindinger, K. Lützenkirchen, L. Schweikhard, J. Ziegler, *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*, **1996**, 38, 51-58.
- [33] J. Friedrich, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), **2002**.
- [34] A. N. Glöß, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), **2007**.
- [35] J. Friedrich, S. Gilb, O. T. Ehrler, A. Behrendt, M. M. Kappes, *The Journal of Chemical Physics*, **2002**, 117, 2635-2644.
- [36] R. Schinke, *Photodissociation dynamics : spectroscopy and fragmentation of small polyatomic molecules*, Cambridge Univ. Pr., Cambridge [u.a.], **1993**.
- [37] M. K. Scheller, R. N. Compton, L. S. Cederbaum, *Science*, **1995**, 270, 1160-1166.
- [38] X.-B. Wang, C.-F. Ding, L.-S. Wang, *Chemical Physics Letters*, **1999**, 307, 391-396.
- [39] X.-B. Wang, C.-F. Ding, L.-S. Wang, *Physical Review Letters*, **1998**, 81, 3351-3354.
- [40] T. Karpuschkin, Dissertation, KIT, **2013**.
- [41] C. Jin, R. L. Hettich, R. N. Compton, A. Tuinman, A. Derecskei-Kovacs, D. S. Marynick, B. I. Dunlap, *Physical Review Letters*, **1994**, 73, 2821-2824.
- [42] X.-B. Wang, L.-S. Wang, *Nature*, **1999**, 400, 245-248.
- [43] P. Weis, O. Hampe, S. Gilb, M. M. Kappes, *Chemical Physics Letters*, **2000**, 321, 426-432.
- [44] K. Arnold, T. S. Balaban, M. N. Blom, O. T. Ehrler, S. Gilb, O. Hampe, J. E. van Lier, J. M. Weber, M. M. Kappes, *The Journal of Physical Chemistry A*, **2003**, 107, 794-803.
- [45] D. Collins, M. Lee, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **2002**, 372, 66-73.
- [46] A. B. Kanu, P. Dwivedi, M. Tam, L. Matz, H. H. Hill, *Journal of Mass Spectrometry*, **2008**, 43, 1-22.
- [47] C. Wu, W. F. Siems, J. Klasmeier, H. H. Hill, *Analytical Chemistry*, **2000**, 72, 391-395.

- [48] D. E. Clemmer, R. R. Hudgins, M. F. Jarrold, *Journal of the American Chemical Society*, **1995**, *117*, 10141-10142.
- [49] B. H. Clowers, P. Dwivedi, W. E. Steiner, H. H. Hill, B. Bendiak, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, **2005**, *16*, 660-669.
- [50] P. Dwivedi, C. Wu, L. M. Matz, B. H. Clowers, W. F. Siems, H. H. Hill, *Analytical Chemistry*, **2006**, *78*, 8200-8206.
- [51] K. Giles, S. D. Pringle, K. R. Worthington, D. Little, J. L. Wildgoose, R. H. Bateman, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, **2004**, *18*, 2401-2414.
- [52] H. E. Revercomb, E. A. Mason, *Analytical Chemistry*, **1975**, *47*, 970-983.
- [53] A. A. Shvartsburg, R. D. Smith, *Analytical Chemistry*, **2008**, *80*, 9689-9699.
- [54] S. D. Pringle, K. Giles, J. L. Wildgoose, J. P. Williams, S. E. Slade, K. Thalassinou, R. H. Bateman, M. T. Bowers, J. H. Scrivens, *International Journal of Mass Spectrometry* **2007**, *261*, 1-12.
- [55] B. T. Ruotolo, J. L. P. Benesch, A. M. Sandercock, S.-J. Hyung, C. V. Robinson, *Nat. Protocols*, **2008**, *3*, 1139-1152.
- [56] H. R. Schulten, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, **1979**, *32*, 97-283.
- [57] G. Siuzdak, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **1994**, *91*, 11290-11297.
- [58] A. Pandey, M. Mann, *Nature*, **2000**, *405*, 837-846.
- [59] H. Räder, W. Schrepp, *Acta Polymerica*, **1998**, *49*, 272-293.
- [60] S. D. Hanton, *Chemical Reviews*, **2001**, *101*, 527-570.
- [61] R. G. Cooks, Z. Ouyang, Z. Takats, J. M. Wiseman, *Science*, **2006**, *311*, 1566-1570.
- [62] C. Fenselau, P. A. Demirev, *Mass Spectrometry Reviews*, **2001**, *20*, 157-171.
- [63] M. S. Lee, E. H. Kerns, *Mass Spectrometry Reviews*, **1999**, *18*, 187-279.
- [64] M. Karas, D. Bachmann, F. Hillenkamp, *Analytical Chemistry*, **1985**, *57*, 2935-2939.

- [65] M. Karas, U. Bahr, U. Gießmann, *Mass Spectrometry Reviews*, **1991**, *10*, 335-357.
- [66] M. Yamashita, J. B. Fenn, *The Journal of Physical Chemistry*, **1984**, *88*, 4451-4459.
- [67] F. W. Aston, *Journal of the Chemical Society, Transactions*, **1921**, *119*, 677-687.
- [68] F. W. Aston, *nobelprize.org*, **1922**.
- [69] W. E. Stephens, *Physical Review*, **1946**, *69*, 674-674.
- [70] K. Blaum, *Physics Reports*, **2006**, *425*, 1-78.
- [71] A. G. Marshall, *International Journal of Mass Spectrometry*, **2000**, *200*, 331-356.
- [72] F. M. Penning, *Physica*, **1936**, *3*, 873-894.
- [73] R. S. Van Dyck, P. B. Schwinberg, H. G. Dehmelt, *Physical Review Letters*, **1987**, *59*, 26-29.
- [74] N. F. Ramsey, W. Paul, H. G. Dehmelt, *Physik in unserer Zeit*, **1989**, *20*, 192-194.
- [75] M. Neumaier, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), **2008**.
- [76] F. Schinle, Dissertation, KIT, **2013**.
- [77] M. Yamashita, J. B. Fenn, *The Journal of Physical Chemistry*, **1984**, *88*, 4671-4675.
- [78] J. B. Fenn, *nobelprize.org*, **2002**.
- [79] J. B. Fenn, M. Mann, C. K. Meng, S. F. Wong, C. M. Whitehouse, *Science*, **1989**, *246*, 64-71.
- [80] J. A. Loo, H. R. Udseth, R. D. Smith, *Analytical Biochemistry*, **1989**, *179*, 404-412.
- [81] S. K. Chowdhury, V. Katta, B. T. Chait, *Biochemical and Biophysical Research Communications*, **1990**, *167*, 686-692.
- [82] G. Taylor, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, **1964**, *280*, 383-397.
- [83] L. Rayleigh, *Philosophical Magazine Series 5*, **1882**, *14*, 184-186.
- [84] M. Dole, L. L. Mack, R. L. Hines, R. C. Mobley, L. D. Ferguson, M. B. Alice, *The Journal of Chemical Physics*, **1968**, *49*, 2240-2249.

- [85] J. V. Iribarne, B. A. Thomson, *The Journal of Chemical Physics*, **1976**, *64*, 2287-2294.
- [86] B. A. Thomson, J. V. Iribarne, *The Journal of Chemical Physics*, **1979**, *71*, 4451-4463.
- [87] P. Kebarle, L. Tang, *Analytical Chemistry*, **1993**, *65*, 972A-986A.
- [88] M. Wilm, M. Mann, *Analytical Chemistry*, **1996**, *68*, 1-8.
- [89] R. Juraschek, T. Dülcks, M. Karas, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, **1999**, *10*, 300-308.
- [90] P. Jäger, Diplomarbeit, KIT, **2013**.
- [91] S. A. Shaffer, K. Tang, G. A. Anderson, D. C. Prior, H. R. Udseth, R. D. Smith, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, **1997**, *11*, 1813-1817.
- [92] S. A. Shaffer, D. C. Prior, G. A. Anderson, H. R. Udseth, R. D. Smith, *Analytical Chemistry*, **1998**, *70*, 4111-4119.
- [93] T. Kim, K. Tang, H. R. Udseth, R. D. Smith, *Analytical Chemistry*, **2001**, *73*, 4162-4170.
- [94] M. W. Senko, C. L. Hendrickson, M. R. Emmett, S. D. H. Shi, A. G. Marshall, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, **1997**, *8*, 970-976.
- [95] B. E. Wilcox, C. L. Hendrickson, A. G. Marshall, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, **2002**, *13*, 1304-1312.
- [96] Bruker Daltonics, *Preliminary Transfer Optics Power Supply (TOPPS)*, Bruker Daltonics Inc., Billerica, USA, **2001**.
- [97] J. W. Cooley, J. W. Tukey, *Mathematics of Computation*, **1965**, *19*, 297-301.
- [98] A. G. Marshall, C. L. Hendrickson, G. S. Jackson, *Mass Spectrometry Reviews* **1998**, *17*, 1-35.
- [99] P. Caravatti, M. Allemann, *Organic Mass Spectrometry*, **1991**, *26*, 514-518.
- [100] O. Hampe, T. Karpuschkin, M. Vonderach, P. Weis, Y. Yu, L. Gan, W. Klopper, M. M. Kappes, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2011**, *13*, 9818-9823.
- [101] T. Karpuschkin, M. M. Kappes, O. Hampe, *Angewandte Chemie International Edition*, **2013**, *52*, 10374-10377.

- [102] L. Schweikhard, J. Ziegler, H. Bopp, K. Lützenkirchen, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, **1995**, *141*, 77-90.
- [103] S. Guan, A. G. Marshall, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, **1995**, *146*, 261-296.
- [104] I. J. Amster, *Journal of Mass Spectrometry*, **1996**, *31*, 1325-1337.
- [105] M. B. Comisarow, A. G. Marshall, *Journal of Mass Spectrometry*, **1996**, *31*, 581-585.
- [106] J. H. Gross, *Massenspektrometrie : Ein Lehrbuch*, Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, **2013**.
- [107] A. G. Marshall, M. B. Comisarow, G. Parisod, *The Journal of Chemical Physics* **1979**, *71*, 4434-4444.
- [108] F. Schinle, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH), **2009**.
- [109] G. I. Stegeman, R. A. Stegeman, *Nonlinear optics : phenomena, materials, and devices*, Online-Ausg. ed., Wiley, Hoboken, N.J, **2012**.
- [110] K. Giles, J. P. Williams, I. Campuzano, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, **2011**, *25*, 1559-1566.
- [111] Waters Cooperation, *Waters SYNAPT G2-S High Definition Mass Spectrometry System Operator's Overview and Maintenance Guide*, Milford, MA, USA, **2011**.
- [112] B. A. Mamyrin, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **1994**, *131*, 1-19.
- [113] D. Ioanoviciu, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, **1995**, *9*, 985-997.
- [114] M. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, D. L. Officer, W. M. Campbell, A. K. Burrell, M. Grätzel, *Langmuir*, **2004**, *20*, 6514-6517.
- [115] K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Coordination Chemistry Reviews*, **1998**, *177*, 347-414.
- [116] L. L. Li, E. W.-G. Diau, *Chemical Society Reviews*, **2013**, *42*, 291-304.
- [117] B. Meunier, *Chemical Reviews* **1992**, *92*, 1411-1456.
- [118] J. P. Collman, X. Zhang, V. J. Lee, E. S. Uffelman, J. I. Brauman, *Science*, **1993**, *261*, 1404-1411.

- [119] M. Gouterman, *Journal of Molecular Spectroscopy*, **1961**, *6*, 138-163.
- [120] J. L. Soret, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, **1883**, *97*, 1269-1270.
- [121] H. C. Longuet-Higgins, C. W. Rector, J. R. Platt, *The Journal of Chemical Physics* **1950**, *18*, 1174-1181.
- [122] G. D. Dorough, J. R. Miller, F. M. Huennekens, *Journal of the American Chemical Society*, **1951**, *73*, 4315-4320.
- [123] D. E. J. G. J. Dolmans, D. Fukumura, R. K. Jain, *Nat Rev Cancer*, **2003**, *3*, 380-387.
- [124] R. Bonnett, *Chemical Society Reviews*, **1995**, *24*, 19-33.
- [125] H. Kolarova, R. Bajgar, K. Tomankova, P. Nevrelva, J. Mosinger, *Toxicology in Vitro*, **2007**, *21*, 1287-1291.
- [126] R. H. Schmehl, D. G. Whitten, *The Journal of Physical Chemistry*, **1981**, *85*, 3473-3480.
- [127] K. Kalyanasundaram, M. Neumann-Spallart, *The Journal of Physical Chemistry* **1982**, *86*, 5163-5169.
- [128] P. Jäger, K. Brendle, U. Schwarz, M. Himmelsbach, M. K. Armbruster, K. Fink, P. Weis, M. M. Kappes, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **2016**, *7*, 1167-1172.
- [129] U. Schwarz, M. Vonderach, M. K. Armbruster, K. Fink, M. M. Kappes, P. Weis, *The Journal of Physical Chemistry A*, **2014**, *118*, 369-379.
- [130] M. K. Armbruster, Persönliche Mitteilung **2017**.
- [131] F. Furche, R. Ahlrichs, C. Hättig, W. Klopper, M. Sierka, F. Weigend, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, **2014**, *4*, 91-100.
- [132] A. D. Becke, *Physical Review A*, **1988**, *38*, 3098-3100.
- [133] J. P. Perdew, *Physical Review B*, **1986**, *33*, 8822-8824.
- [134] F. Weigend, A. Baldes, *The Journal of Chemical Physics*, **2010**, *133*, 174102.
- [135] K. Brendle, Persönliche Mitteilung **2017**.

- [136] D.-M. Chen, Y.-H. Zhang, T.-J. He, F.-C. Liu, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2002**, *58*, 2291-2297.
- [137] S. M. J. Wellman, R. A. Jockusch, *Chemistry – A European Journal*, **2017**, *23*, 7728-7736.
- [138] B. F. Milne, Y. Toker, A. Rubio, S. B. Nielsen, *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54*, 2170-2173.
- [139] M. Vonderach, O. T. Ehrler, P. Weis, M. M. Kappes, *Analytical Chemistry*, **2011**, *83*, 1108-1115.
- [140] V. N. Knyukshto, A. M. Shul'ga, E. I. Sagun, É. I. Zen'kevich, *Optics and Spectroscopy*, **2006**, *100*, 590-601.
- [141] U. Tripathy, D. Kowalska, X. Liu, S. Velate, R. P. Steer, *The Journal of Physical Chemistry A*, **2008**, *112*, 5824-5833.
- [142] Y. Liang, M. Bradler, M. Klinger, O. Schalk, M. C. Balaban, T. S. Balaban, E. Riedle, A.-N. Unterreiner, *ChemPlusChem*, **2013**, *78*, 1244-1251.
- [143] O. T. Ehrler, J.-P. Yang, A. B. Sugiharto, A. N. Unterreiner, M. M. Kappes, *The Journal of Chemical Physics*, **2007**, *127*, 184301.
- [144] P. D. Dau, H.-T. Liu, J.-P. Yang, M.-O. Winghart, T. J. A. Wolf, A.-N. Unterreiner, P. Weis, Y.-R. Miao, C.-G. Ning, M. M. Kappes, L.-S. Wang, *Physical Review A*, **2012**, *85*, 064503.
- [145] I. Beletskaya, V. S. Tyurin, A. Y. Tsivadze, R. Guilard, C. Stern, *Chemical Reviews* **2009**, *109*, 1659-1713.
- [146] J.-M. Lehn, *Angewandte Chemie International Edition in English*, **1988**, *27*, 89-112.
- [147] J.-M. Lehn, *Angewandte Chemie International Edition in English*, **1990**, *29*, 1304-1319.
- [148] J. Wojaczyński, L. Latos-Grażyński, *Coordination Chemistry Reviews*, **2000**, *204*, 113-171.
- [149] I. Bouamaied, T. Coskun, E. Stulz, in *Non-Covalent Multi-Porphyrin Assemblies* (Ed.: E. Alessio), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2006**, pp. 1-47.
- [150] M. E. Kosal, J.-H. Chou, S. R. Wilson, K. S. Suslick, *Nat Mater*, **2002**, *1*, 118-121.

- [151] T. S. Balaban, *Accounts of Chemical Research*, **2005**, 38, 612-623.
- [152] J. L. Sessler, B. Wang, A. Harriman, *Journal of the American Chemical Society* **1995**, 117, 704-714.
- [153] P. J. F. de Rege, S. A. Williams, M. J. Therien, *Science*, **1995**, 269, 1409-1413.
- [154] K. M. Kadish, G. B. Maiya, C. Araullo, R. Guillard, *Inorganic Chemistry*, **1989**, 28, 2725-2731.
- [155] R. Rubires, J. Crusats, Z. El-Hachemi, T. Jaramillo, M. Lopez, E. Valls, J.-A. Farrera, J. M. Ribo, *New Journal of Chemistry*, **1999**, 23, 189-198.
- [156] N. C. Maiti, S. Mazumdar, N. Periasamy, *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, 102, 1528-1538.
- [157] P. Weis, Persönliche Mitteilung, **2017**.
- [158] K. Brendle, U. Schwarz, P. Jäger, P. Weis, M. Kappes, *The Journal of Physical Chemistry A*, **2016**, 120, 8716-8724.
- [159] U. Schwarz, M. Vonderach, M. Kappes, R. Kelting, K. Brendle, P. Weis, *International Journal of Mass Spectrometry*, **2013**, 339–340, 24-33.
- [160] M. Vonderach, Dissertation, KIT, **2012**.
- [161] U. Schwarz, Dissertation, KIT, **2016**.
- [162] J. J. P. Stewart, MOPAC 2012, *Stewart Computational Chemistry*, Colorado Springs, CO, USA, **2012**.
- [163] R. F. Pasternack, *Annals of the New York Academy of Sciences*, **1973**, 206, 614-630.
- [164] D. C. Barber, R. A. Freitag-Beeston, D. G. Whitten, *The Journal of Physical Chemistry*, **1991**, 95, 4074-4086.
- [165] M. Kasha, *Radiation Research*, **1963**, 20, 55-70.
- [166] C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, A. J. Stone, *Chemical Physics*, **1989**, 133, 395-404.
- [167] M. Kasha, M. A. El-Bayoumi, W. Rhodes, *J. Chim. Phys.*, **1961**, 58, 916-925.
- [168] G. Pescitelli, S. Gabriel, Y. Wang, J. Fleischhauer, R. W. Woody, N. Berova, *Journal of the American Chemical Society*, **2003**, 125, 7613-7628.

- [169] B. F. Milne, C. Kjær, J. Houmøller, M. H. Stockett, Y. Toker, A. Rubio, S. B. Nielsen, *Angewandte Chemie International Edition*, **2016**, *55*, 6248-6251.
- [170] H. Furuta, T. Asano, T. Ogawa, *Journal of the American Chemical Society*, **1994**, *116*, 767-768.
- [171] P. J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, K. Rachlewicz, T. Glowiak, *Angewandte Chemie International Edition in English*, **1994**, *33*, 779-781.
- [172] H. Furuta, T. Ishizuka, A. Osuka, H. Dejima, H. Nakagawa, Y. Ishikawa, *Journal of the American Chemical Society*, **2001**, *123*, 6207-6208.
- [173] H. Furuta, H. Maeda, A. Osuka, *Chemical Communications*, **2002**, 1795-1804.
- [174] L. Szterenberga, L. Latos-Grażyński, *Inorganic Chemistry*, **1997**, *36*, 6287-6291.
- [175] A. Ghosh, T. Wondimagegn, H. J. Nilsen, *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102*, 10459-10467.
- [176] H. Furuta, T. Ogawa, Y. Uwatoko, K. Araki, *Inorganic Chemistry*, **1999**, *38*, 2676-2682.
- [177] E. Sitte, Master Thesis, Karlsruhe Institute of Technology (KIT), **2016**.
- [178] J. G. Forsythe, A. S. Petrov, C. A. Walker, S. J. Allen, J. S. Pellissier, M. F. Bush, N. V. Hud, F. M. Fernandez, *Analyst*, **2015**, *140*, 6853-6861.
- [179] M. F. Bush, I. D. G. Campuzano, C. V. Robinson, *Analytical Chemistry*, **2012**, *84*, 7124-7130.
- [180] R. Salbo, M. F. Bush, H. Naver, I. Campuzano, C. V. Robinson, I. Pettersson, T. J. D. Jørgensen, K. F. Haselmann, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, **2012**, *26*, 1181-1193.
- [181] I. Campuzano, M. F. Bush, C. V. Robinson, C. Beaumont, K. Richardson, H. Kim, H. I. Kim, *Analytical Chemistry*, **2012**, *84*, 1026-1033.
- [182] M. F. Bush, Z. Hall, K. Giles, J. Hoyes, C. V. Robinson, B. T. Ruotolo, *Analytical Chemistry*, **2010**, *82*, 9557-9565.
- [183] F. Maire, G. Coadou, L. Cravello, C. M. Lange, *Journal of The American Society for Mass Spectrometry*, **2013**, *24*, 238-248.

- [184] D. P. Smith, T. W. Knapman, I. Campuzano, R. W. Malham, J. T. Berryman, S. E. Radford, A. E. Ashcroft, *European Journal of Mass Spectrometry*, **2009**, *15*, 113-130.
- [185] M. F. Mesleh, J. M. Hunter, A. A. Shvartsburg, G. C. Schatz, M. F. Jarrold, *The Journal of Physical Chemistry*, **1996**, *100*, 16082-16086.
- [186] H. L. Anderson, *Inorganic Chemistry*, **1994**, *33*, 972-981.
- [187] J. J. Piet, P. N. Taylor, B. R. Wegewijs, H. L. Anderson, A. Osuka, J. M. Warman, *The Journal of Physical Chemistry B*, **2001**, *105*, 97-104.
- [188] H. Furuta, N. Kubo, H. Maeda, T. Ishizuka, A. Osuka, H. Nanami, T. Ogawa, *Inorganic Chemistry*, **2000**, *39*, 5424-5425.
- [189] I. Schmidt, P. J. Chmielewski, *Chemical Communications*, **2002**, 92-93.
- [190] M. Font, F. Acuña-Parés, T. Parella, J. Serra, J. M. Luis, J. Lloret-Fillol, M. Costas, X. Ribas, *Nature Communications*, **2014**, *5*, 4373.
- [191] I. Michaelevski, N. Kirshenbaum, M. Sharon, *Journal of visualized Experiments*, **2010**, *41*, e1985.

Lebenslauf

Nicht Teil der elektronisch veröffentlichten Version

Publikationsliste

- Brendle K.; Schwarz U.; Jäger P.; Weis P.; Kappes M. M.; “Structures of Metalloporphyrin-Oligomer Multianions: Cofacial versus Coplanar Motifs as resolved by Ion Mobility Spectrometry”. *J. Phys. Chem. A*, **2016**, 120, 8716.
- Jäger P.; Brendle K.; Schwarz U.; Himmelsbach M.; Armbruster M. K.; Fink K.; Weis P.; and Kappes M. M.; “Q and Soret Band Photoexcitation of Isolated Palladium Porphyrin Tetraanions Leads to Delayed Emission of Nonthermal Electrons over Microsecond Time Scales”. *J. Phys. Chem. Lett*, **2016**, 7, 1167.
- Kondinski A.; Vankova N.; Schinle F.; Jäger P.; Hampe O.; Kortz U. and Heine T.; “How Counterions Affect the Solution Structure of Polyoxoaurates: Insights from UV/Vis Spectral Simulations and Electrospray Mass Spectrometry”. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, 23, 3771.
- Izarova N. V.; Kondinski A.; Vankova N.; Heine T.; Jäger P.; Schinle F.; Hampe O.; Kortz U.; “The Mixed Gold-Palladium Polyoxo-Noble-Metalate $[\text{NaAu(III)}_4\text{Pd(II)}_8\text{O}_8(\text{AsO}_4)_8]^{(11-)}$ ”. *Chem. Eur. J.*, **2014**, 20, 8556.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die mich während meiner Promotionszeit unterstützt haben.

PD Dr. Oliver Hampe, der uns leider viel zu früh verlassen hat. Ohne ihn wäre es nie zu dieser Dissertation gekommen. Ihm widme ich diese Arbeit.

Prof. Dr. Manfred Kappes für die Betreuung, die interessante Themenstellung und die fachliche wie finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

PD Dr. Andreas Neil Unterreiner für die Übernahme des Korreferats.

PD Dr. Patrick Weis für seine Hilfsbereitschaft bei experimentellen und fachlichen Fragen. Für seine Einweisungen zu den PM7-Rechnungen und das Korrekturlesen dieser Arbeit.

PD Dr. Karin Fink und *Dr. Markus Armburster* für ihre Berechnungen der Metalloporphyrinspektren.

Sven Helfrich für die Hilfe bei technischen Fragen und das Füllen des Magneten.

Dr. Jean-Francois Greisch für die angenehme Atmosphäre im Büro und seine Unterstützung bei vielerlei Fragen.

Eugen Waldt und *Dennis Bumüller* für die zahlreichen Diskussionen komplexer Themen und anspruchsvoller Sachverhalte.

Allen *aktuellen und ehemaligen Kollegen* am Campus Nord und Campus Süd für die gute Zeit in dieser Arbeitsgruppe.

Meinen Kommilitonen *Julia, Johanna, Nils, Kai, Niklas, Alex* und *Benni* für die Freundschaft und Unterstützung, welche die Zeit am KIT zu einer schönen Erinnerung machen.

Meiner *Familie* und meinen *Freunden* danke ich für die fortdauernde Unterstützung während meiner ganzen Studiums- und Promotionszeit.

Alexandra für so viel mehr als ich hier schreiben kann und so viel wichtigeres als alle Ergebnisse dieser Arbeit.

