
**Reaktivitätsstudien von Übergangsmetallclustern in
der Gasphase mittels Fourier-Transformation-Ionen-
Zyklotron-Resonanz-Massenspektrometrie
und
Infrarot-Multiphotonen-Dissoziation von Adipinsäure**

Am Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern
zur Erlangung des akademischen Grades „Doktor der Naturwissenschaften“
eingereichte

**Dissertation
(D 386)**

Vorgelegt von:
Dipl.-Chem. Stephanie Anna-Maria Jaberg

Betreuer:
Prof. Dr. G. Niedner-Schatteburg
Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 14.02.2008

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2004 bis Januar 2008 im Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern unter der Betreuung von Prof. Dr. G. Niedner-Schatteburg angefertigt.

Datum des Antrags auf Eröffnung des Promotionsverfahrens: 22.10.2007
Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 14.02.2008

Promotionskommission:

Vorsitzender: Prof. Dr. S. Ernst
1. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Niedner-Schatteburg
2. Berichterstatter: Prof. Dr. M. Gerhards

Nicht das Beginnen wird belohnt, sondern einzig und allein
das Durchhalten.

Katharina von Siena

Abkürzungsverzeichnis

FT-ICR-MS	<i>Fourier-Transform-Ion-Cyclotron-Resonance-Mass-Spectrometry</i>
p	Druck
m	Masse
q	Ladung
r	Radius
$\bar{\omega}$	Winkelgeschwindigkeit
$\bar{\nu}_c$	Zyklotronfrequenz
z	Ladungszahl
e	Elementarladung
T	Temperatur
RF	Radio-Frequenz
UHV	Ultra-Hoch-Vakuum
EI	Elektronenstoß-Ionisation
LVAP	<i>Laservaporisation</i> –(verdampfung)
ESI	Elektrospray-Ionisation
LILBID	<i>laser induced liquid bead ion desorption</i>
ρ	Dichte
R_x	Nachweisempfindlichkeit für ein Gas x
G	Multiplikativer Gerätefaktor
α	Polarisierbarkeit
I	Intensität
ADO	<i>average dipole orientation</i>
μ	reduzierte Masse
μ_D	Dipolmoment
SCC	<i>surface charge capture</i>
IRMPD	<i>infrared multiphotondissociation</i>
FEL	<i>free electron laser</i>
CLIO	<i>Centre Laser Infrarouge d'Orsay</i>
MICRA	<i>mobile ICR</i>
EPITOPES	<i>Electrons Plus Infrared To Probe and Elucidate Structures</i>
IVR	<i>internal vibrational relaxation</i>

EA	Elektronenaffinität
J	Stromdichte
DFT	Dichtefunktionaltheorie
Y	<i>yield</i>
OPO	Optisch Parametrischer Oszillator
GAMBIT	<i>Generalized Abstraction of Magnetic moments at BESSY by Ion Trapping</i>
MD	Molekül-Dynamik

1. EINLEITUNG	1
2. THEORETISCHER UND EXPERIMENTELLER HINTERGRUND..	3
2.1 Die Fourier-Transformation-Ionen-Zyklotron-Resonanz-Massenspektrometrie	3
2.1.1 Das FT-ICR-Massenspektrometer	3
2.1.2 Externe Ionenquellen und Ionentransfer in Kaiserslautern	7
2.1.3 Durchführung und Auswertung der Messungen	9
2.1.4 Kollisionsraten nach der <i>average-dipole-orientation</i> Theorie	13
2.2 Der Freie Elektronenlaser am <i>Centre Laser Infrarouge d'Orsay</i> und IRMPD.....	15
3. REAKTIONEN VERSCHIEDENER	
ÜBERGANGSMETALLCLUSTER MIT KOHLENWASSERSTOFFEN	18
3.1 Reaktionen von Niobclustern mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen	19
3.1.1 Reaktionen von Niobclustern mit aromatischen und heteroaromatischen Systemen	19
3.1.2 Vergleich der Reaktivität von Niobclustern mit Kohlenstoffmonoxid mit Daten aus der Literatur	24
3.2 Reaktionen von Vanadiumclustern mit Benzol und Acetonitril	34
3.2.1 Untersuchung der Reaktivität von Vanadiumclustern mit Benzol.....	35
3.2.2 Untersuchung der Reaktivität von Vanadiumclustern mit Acetonitril.....	43
3.3 Reaktion von Kobaltclustern mit Acetonitril	49
3.4 Reaktionen von Tantal mit Kohlenwasserstoffen	55
3.4.1 Reaktion von Tantalclustern mit Acetonitril	56
3.4.2 Untersuchung der Reaktivität von Tantalclustern mit Benzol	61
3.4.3 Untersuchung der Reaktivität von Tantalclustern mit methylysubstituierten Benzolderivaten.....	70
3.4.3.1 Reaktionen von Tantalclustern mit <i>o</i> -Xylol	70
3.4.3.2 Reaktionen von Tantalclustern mit <i>m</i> -Xylol	74
3.4.3.3 Reaktionen von Tantalclustern mit <i>p</i> -Xylol	78
3.4.3.4 Vergleich der Reaktivität der Tantalcluster mit <i>o</i> -, <i>m</i> - und <i>p</i> -Xylol	81
3.4.3.5 Reaktionen von Tantalclustern mit Toluol.....	85

3.4.3.6	Reaktionen von Tantalclustern mit Mesitylen	89
3.4.3.7	Vergleich der Reaktionen von Tantalclustern mit methylsubstituierten Benzolderivaten	94
3.4.4	Untersuchung der Reaktivität von Tantalclustern mit Kohlenstoffmonoxid	97
3.4.5	Untersuchung der Reaktivität von Tantalclustern mit Methan	103
4.	IRMPD VON ADIPINSÄURE, CARNOSIN-DIMER, CARNOSIN-ZINK	107
4.1	IRMPD von Adipinsäure	107
4.2	IRMPD von Carnosin-Dimer und Carnosin-Zink	116
5.	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	120
6.	LITERATURVERZEICHNIS	124
7.	ANHANG	132
8.	LEBENS LAUF	184

1. Einleitung

Die Reaktion von ionischen Übergangsmetall-Clustern mit unterschiedlichen Gasen in einer Ionen-Zyklotron-Resonanz-(ICR)-Zelle ist ein geeignetes Modellsystem um Reaktivitätsstudien unter streng definierten Bedingungen durchzuführen.^{1,2} Kleine Modellsysteme bieten den Vorteil, dass sie erfolgreich mit theoretischen ab initio Rechnungen verglichen werden können.^{3,4,5} Allerdings ist aufgrund der großen Anzahl an Elektronen und inneren Freiheitsgraden die Geometrieoptimierung von großen Übergangsmetall-Cluster-Komplexen mit ab initio Methoden auf hohem Niveau momentan noch nicht zugänglich.

Die Untersuchungen von Clustern stellen neue Herausforderungen an Theorie und Experiment.⁶ Zur Zeit besteht ein erhebliches Interesse an Systemen mit begrenzter Größe, da sie als effektive und experimentell steuerbare Modelle für Oberflächen und heterogene Katalysatoren dienen.⁷ Einige Cluster zeigen einzigartige Eigenschaften und Reaktivitäten, die sie zu faszinierenden Reaktanden machen.

Die Entdeckung der in dieser Arbeit untersuchten Metalle Vanadium, Niob und Tantal geht auf das frühe 19. Jahrhundert zurück. Lange Zeit hielt man Niob und Tantal für identisch, bis H. Rose 1844 zeigen konnte, dass es sich um zwei verschiedene Elemente handelte. Wegen ihrer chemischen Ähnlichkeit überrascht es nicht, dass Niob und Tantal stets zusammen auftreten. Die natürliche Häufigkeit dieser Elemente nimmt beim Übergang von Vanadium über Niob zu Tantal um jeweils eine Zehnerpotenz ab.⁸ Die Verwendung von Vanadiumoxid in der Katalyse war es, die zahlreiche Clusterstudien motiviert hat.⁹ Vanadiumoxide können als heterogene Katalysatoren für die Schwefelsäureproduktion (katalytische Oxidation von Schwefeldioxid) und als homogene Katalysatoren für zahlreiche weitere organische Prozesse (Ethylenpolymerisation, Darstellung von Maleinsäure aus Butan) eingesetzt werden.^{9,10,11}

Das in dieser Arbeit verwendete Fourier-Transformation-ICR-Massenspektrometer ermöglicht es, Ionen in einem Zeitintervall von Sekunden bis Minuten zu speichern, wenn nötig zu selektieren und chemische Reaktionen unter kontrollierten Bedingungen zu untersuchen.⁶ Daraus kann man Aussagen über die clustergrößenabhängige Reaktivität von definierten Metallclustern treffen. Aussagen über die geometrische Struktur einzelner Clustergrößen lassen sich mittels Spektroskopie, wie z. B. der Infrarot-Multiphotonen-Dissoziation (IRMPD)

in Kombination mit quantenchemischen Rechnungen treffen. Solche Untersuchungen dazu wurden in unserem Arbeitskreis bereits von B. Reinhard erfolgreich für die Umsetzung von Niob mit Acetonitril durchgeführt.¹² Ein Vergleich mit theoretisch berechneten Spektren ermöglichten die Aufklärung der Art der Koordinierung des Liganden an das Metall. Dabei stellte sich heraus, dass es bei Niob-Acetonitril-Komplexen $[\text{Nb}, n\text{CH}_3\text{CN}]^+$, nicht nur zu einer einfachen Koordinierung ($n = 4$), sondern zu einer internen Reaktion ($n = 5$) kam.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mittels einer externen Laserverdampfungsquelle verschiedene Übergangsmetallcluster erzeugt und auf ihre Reaktivität hinsichtlich unterschiedlicher Kohlenwasserstoffe (Kohlenmonoxid, Acetonitril, Benzol, Toluol, Mesitylen, Xylol-Derivate) untersucht. Die Arbeit gliedert sich in einen kurzen theoretischen Überblick über die Fourier-Transformation-Ionen-Zyklotron-Resonanz-Massenspektrometrie, eine Beschreibung der externen Laserverdampfungseinheit und des Ionen-Transfers und die Durchführung, Auswertung und Diskussion der Messdaten. Die Metallcluster $M_n^{+/-}$ ($M = \text{Nb}, \text{V}, \text{Co}, \text{Ta}$) wurden systematisch mit aromatischen, heteroaromatischen und nicht aromatischen Kohlenwasserstoffen unter Einzelstoßbedingungen umgesetzt und im Hinblick auf den ersten Schritt der C-H-Aktivierung untersucht. Aufgrund der bedeutenden Rolle von Vanadiumoxiden in der Katalyse, und um den Einfluss eines Heteroatoms auf die Reaktivität zu untersuchen, wurden auch Vanadiumoxide ($\text{V}_n\text{O}^{+/-}$) mit dem aromatischen System Benzol umgesetzt. Aus den kinetischen Daten ließen sich relative bzw. absolute Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit von der Clustergröße n bestimmen.

In einem zweiten Teil wird der experimentelle Aufbau des freien Elektronenlasers am *Centre Laser Infrarouge d'Orsay* in Paris kurz dargestellt. Hier wurden Untersuchungen von protonierter und deprotonierter Adipinsäure mittels IRMPD durchgeführt. Die spektroskopischen Ergebnisse werden diskutiert und mit neuesten ab initio Rechnungen verglichen.

Nach einer Zusammenfassung der Ergebnisse wird ein Ausblick auf künftige Experimente und Untersuchungen gegeben.

2. Theoretischer und experimenteller Hintergrund

2.1 Die Fourier-Transformation-Ionen-Zyklotron-Resonanz-Massenspektrometrie

2.1.1 Das FT-ICR-Massenspektrometer

Die ICR-Zelle ist das Kernstück eines FT-ICR-Massenspektrometers. Dort erfolgt die Speicherung, Selektion und der Nachweis der Ionen im Ultrahochvakuum ($p = 10^{-6}$ - 10^{-11} mbar). Die ICR-Zelle befindet sich im homogenen Bereich eines starken Magnetfeldes (hier 7 T). Es existieren verschiedene Geometrien von ICR-Zelltypen, die im Allgemeinen aus zwei Speicherelektroden und je zwei gegenüberliegenden Anregungs- und Detektionselektroden, mit wahlweise verschiedenen Geometrien, aufgebaut sind (z. B. kubische Zelle, zylindrische Zelle, hyperbolische Zelle).

Ein Ion mit der Masse m und der Ladung q erfährt im homogenen magnetischen Feld \bar{B} die Lorentzkraft:

$$\bar{F} = m \cdot \bar{a} = m \frac{d\bar{v}}{dt} = q\bar{v} \times \bar{B} \quad \text{Gl. 1}$$

In einem hinreichend ausgedehntem, homogenen Magnetfeld resultiert eine geschlossene Kreisbewegung mit der Zentrifugalbeschleunigung $\bar{a} = \frac{\bar{v}^2}{r}$:

$$|\bar{F}| = m \cdot |\bar{a}| = \frac{m|\bar{v}|^2}{r} = q|\bar{v}| \cdot \bar{B} \quad \text{Gl. 2}$$

Dabei ist r der Radius der Kreisbahn, mit der Winkelgeschwindigkeit $\bar{\omega}$ folgt:

$$\bar{\omega} = 2\pi \cdot \bar{v}_c = \frac{|\bar{v}|}{r} \quad \text{Gl. 3}$$

Aus Gl. 2 mit Gl. 3 ergibt sich nach Umformen die sogenannte Zyklotronfrequenz \bar{v}_c :

$$\bar{v}_c = \frac{q \cdot \bar{B}}{2\pi \cdot m} = \frac{z \cdot e \cdot \bar{B}}{2\pi \cdot m} \quad \text{Gl. 4}$$

Dabei sind z die Ladungszahl und e die Elementarladung. Anhand dieser Gleichung kann man erkennen, dass alle Ionen mit dem gleichen Masse/Ladungsverhältnis (m/z) die gleiche ICR-Frequenz unabhängig von ihrer Geschwindigkeit besitzen. Diese Eigenschaft macht ICR besonders nützlich für die Massenspektrometrie, weil eine Fokussierung der Translationsenergie für eine genaue Massenbestimmung von m/z nicht mehr notwendig ist.¹³

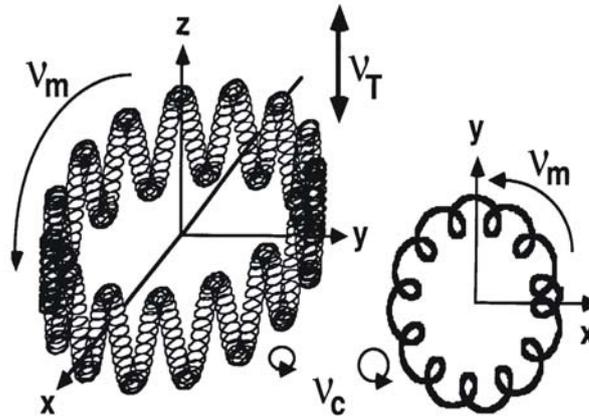


Abb. 1: Schematische Darstellung von allen drei Bewegungsanteilen eines Ions, das durch magnetische und elektrische Felder gespeichert wird.: v_c (*cyclotron*), v_t (*trap*) und v_m (*magnetron*). Die Magnetronbewegung verläuft kreisförmig um ein Zentrum, das der Kontur eines konstanten elektrischen Potentials folgt.¹⁴

Die anfänglich thermische Zyklotron-Bewegung der gespeicherten Ionen auf kleinem Radius ist inkohärent. Durch Einstrahlen von Radiofrequenz über die Anregungsplatten (*excitation plates*) wird eine In-Phase Bewegung der Ionen auf einen größeren Radius erzeugt. Dies führt zur Entstehung eines kohärenten Ionenpakets, das anschließend über die von ihm induzierten Bildladungen detektiert werden kann. Comisarow und Marshall erweiterten 1974 die ICR-Methode mit der Anwendung der Fourier-Transformation (FT), die die Aufnahme von Massenspektren durch gleichzeitiges Einstrahlen aller Frequenzen über einen kontinuierlichen Massenbereich ermöglichte.¹⁵ Im Gegensatz zu anderen Methoden erlaubt die FT-ICR-Methode einen zerstörungsfreien Nachweis der Ionen. Die Anregung zu Detektionszwecken erfolgt in Form einer Breitbandanregung. Die Bewegung der Ionenpakete im magnetischen Feld induziert nach Abschalten des Anregungsfeldes Bildströme an den sich gegenüberliegenden Detektionselektroden. Somit kann das Zeitverhalten der vorhandenen Ionen in der Zelle abgebildet werden (*detection*). Mit Hilfe der Fourier-Transformation können nun diese Signale von der Zeit- in die Frequenzdomäne umgewandelt werden. Nach Gl. 4 wird somit ein Massenspektrum generiert. Das Ionenpaket verliert langsam seine

Kohärenz durch Stöße mit dem Restgas und durch Coulombabstoßung der Ionen untereinander.

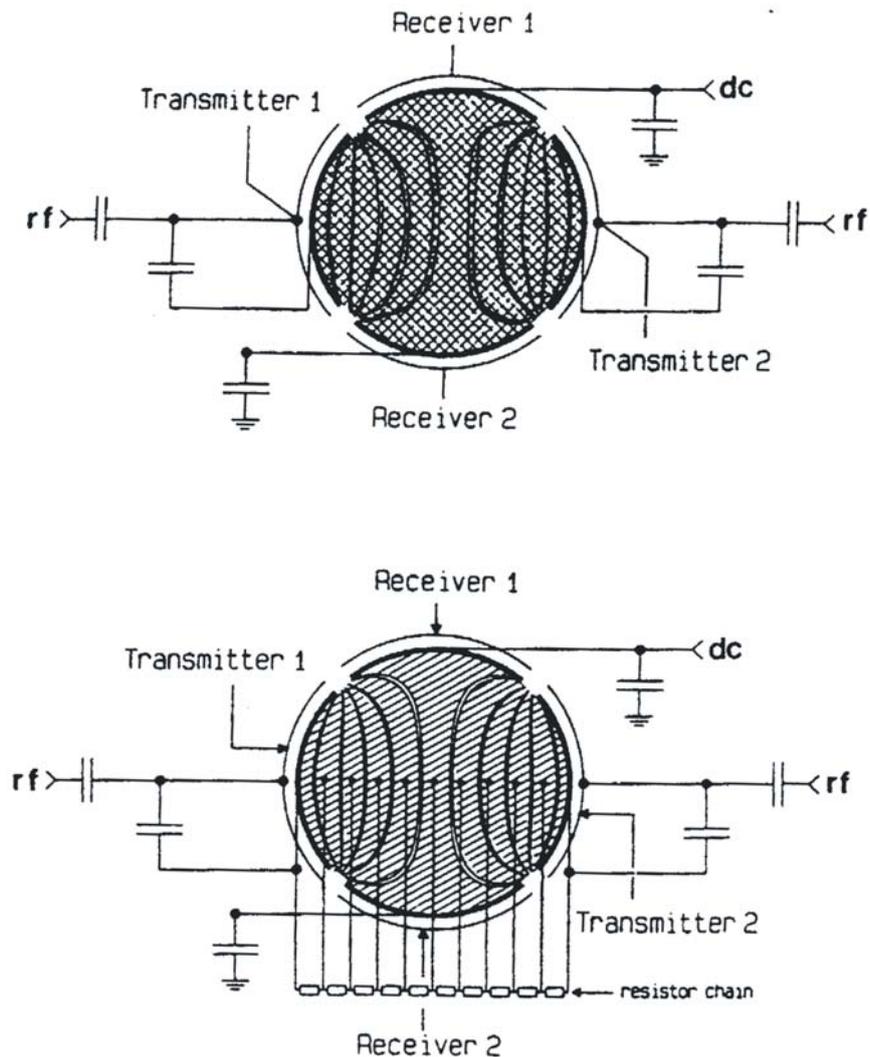


Abb. 2: Schaltbild der Speicherelektroden einer *infinity*-Zelle für eine Speicherung (oben) der Ionen in einem quadrupolförmigen Potential und für die Anregung der Ionen mit einem alternierenden Dipolpotential (unten). Zwischen beiden Belegungen wird automatisch umgeschaltet.¹⁶

Dieser schleichende Kohärenzverlust bewirkt einen zeitlichen exponentiellen Abfall der Amplitude des Signals. Eine Anregung der Ionen auf Zyklotronbahnen mit Radien gleich dem ICR-Zellenradius bewirkt eine Eliminierung (*ejection*). Die Ionen treffen dabei auf die Zellwände und werden neutralisiert. Dadurch ist eine Selektion einzelner oder mehrerer Ionen (bzw. eines m/z -Wertes oder Bereichs) möglich. So können in MS/MS- (oder sogar MS^n -) Experimenten, durch Isolieren ausgewählter Ionen und anschließender Reaktion oder Fragmentierung, komplexe Reaktionspfade aufgeklärt werden.

Ionen, die die ICR-Zelle mit axialer kinetischer Energie erreichen, die kleiner als das elektrostatische Potential der Frontelektrode ist, werden reflektiert. Ionen mit größerer axialer kinetischer Energie als das elektrostatische Potential der hinteren Speicherelektrode werden auf die Speicherelektrode prallen. In beiden Fällen ist eine Speicherung der Ionen in der Zelle nicht möglich. Eine Speicherung der Ionen ist jedoch möglich, wenn das Potential der Frontelektrode abgesenkt wird und das Potential der hinteren Elektrode stark erhöht wird. Nach dem Eintreten der Ionen in die Zelle werden sie an der hinteren Elektrode reflektiert und bevor sie wieder durch die Frontelektrode entweichen können, wird auch diese auf höheres Potential gelegt. Die so gespeicherten Ionen besitzen dann meist eine hohe kinetische Energie, die erst durch Stöße mit Neutralgasatomen verringert werden muss.

Eine andere Methode, extern erzeugte Ionen in der Zelle zu speichern, ist, die axiale Bewegung der Ionen in eine Zyklotronbewegung umzuwandeln. Dabei werden die Ionen bei der Methode nach Caravatti beim Eintritt in die Zelle durch einen elektrostatischen Potentialgradienten (einen sogenannten „sidekick“), der durch zwei gepulste Elektroden, die in die Eintrittsöffnung der Frontelektrode hineinragen, leicht aus der Symmetrieachse des Magnetfeldes abgelenkt und auf eine Kreisbahn gezwungen.^{17,18}

Die für diese Arbeiten verwendete ICR-Zelle wurde von P. Caravatti entwickelt (eine *infinity*-Zelle) und ermöglicht die Speicherung der Ionen bei niedrigen Potentialen von 1-2 V an den Speicherelektroden.¹⁶ Über eine Widerstandskette wird die RF-Spannung an den Anregungsplatten auf die Segmente der Speicherelektrode übertragen, so dass über einen möglichst großen Bereich der ICR-Zelle ein lineares Dipolpotential herrscht. Dadurch ist eine Anregung der Ionen auf Zyklotronradien von bis zu 90 % des Zellradius möglich. Dies ist mit einer Erhöhung der Empfindlichkeit gegenüber konventionellen zylindrischen ICR-Zellen verbunden. Das Schaltbild der Speicherelektroden der *infinity*-Zelle bei der Anregung oder Speicherung der Ionen ist in Abb. 2 dargestellt. Das in dieser Arbeit verwendete Gerät ist ein von der Firma BRUKER kommerziell erworbenes APEX III FT-ICR-MS, das im Arbeitskreis umgebaut und erweitert wurde.

2.1.2 Externe Ionenquellen und Ionentransfer in Kaiserslautern

Die ausgeprägte räumliche Trennung von externen Ionenquellen und dem Nachweis der Ionen in der ICR-Zelle ermöglicht mit Hilfe von differentiellen Pumpstufen die Nutzung von Ionenquellen mit einem hohen Gasanfall. Externe Ionenquellen bieten einen großen Vorteil: Der Umbau von Quellen, das Belüften, ein Targetwechsel oder sogar der Austausch einer kompletten Quelle kann erfolgen, ohne die UHV (Ultrahochvakuum)-Region der ICR-Zelle zu beeinträchtigen. Neben Elektronenstoßionisation (EI) in der ICR-Zelle sind an dem Gerät in Kaiserslautern mittlerweile drei verschiedene Ionenquellen im Einsatz: Eine selbstgebaute, gepulste Laserverdampfungsquelle (LVAP), eine Elektrospray-Quelle (ESI) vom Typ Apollo I der Firma BRUKER und eine *laser induced liquid bead ion desorption-* (LILBID) Quelle, die in der Arbeitsgruppe Brutschy (Uni-Frankfurt) entwickelt wurde, und momentan in unserer Gruppe in Betrieb genommen wird.¹⁹

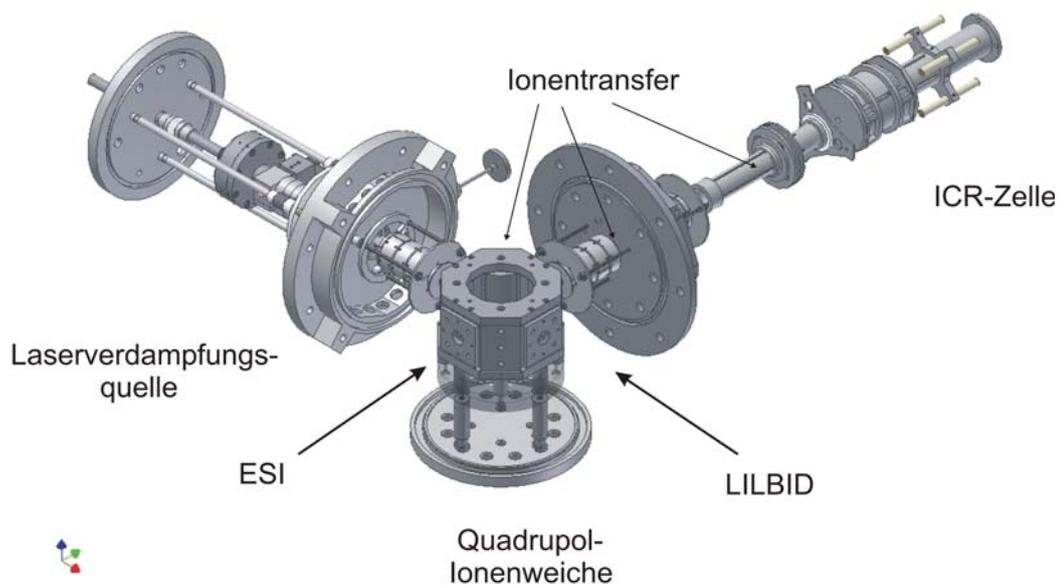
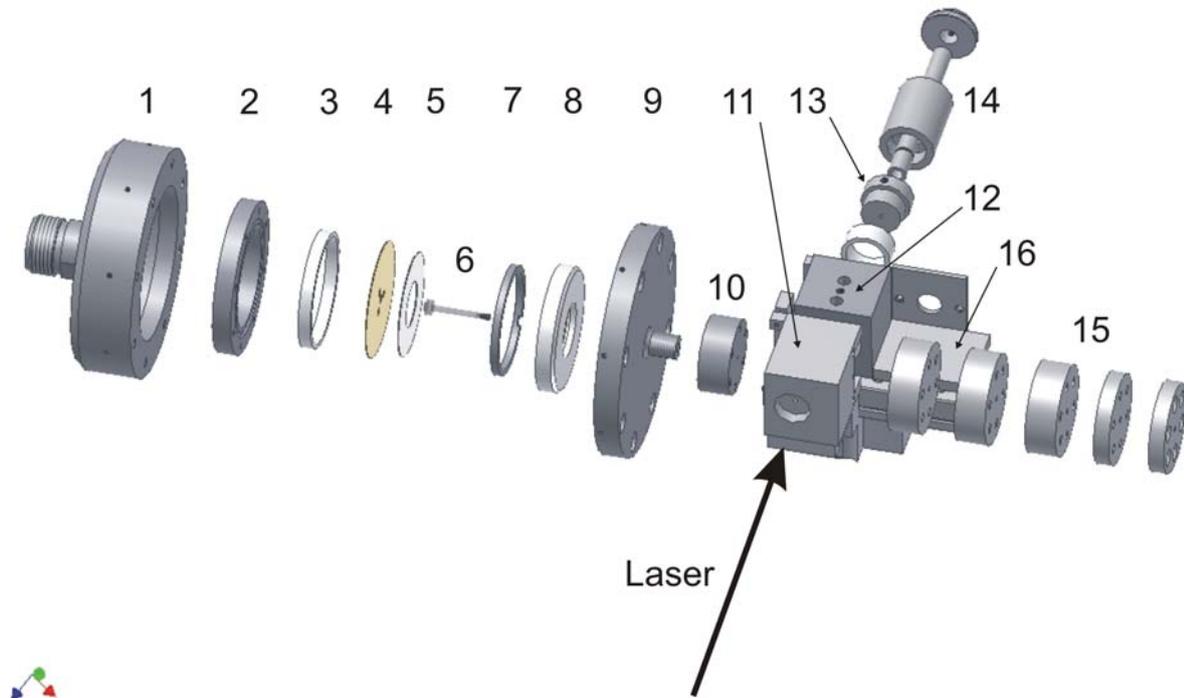


Abb. 3: Räumliche Darstellung des experimentellen Aufbaus des FT-ICR-MS, welches aus Laserverdampfungsquelle, Quadrupol-Ionenweiche, Ionentransfereinheiten und der ICR-Zelle aufgebaut ist. Die in der LVAP erzeugten Ionen werden in der Ionenweiche um 90° umgelenkt und anschließend in die ICR-Zelle überführt.²⁰ (Abb.: H. Kamp-schulte mit freundlicher Genehmigung)

Bei diesem experimentellen Aufbau des Kaiserslauterner ICR-MS sind die drei externen Ionenquellen an einer schaltbaren Umlenk-Ionenweiche (Quadrupol) der Apparatur angebaut. Die aus der jeweiligen Quelle stammenden Ionen werden dann in der Ionenweiche umgelenkt und auf die Symmetrieachse des Magneten und der ICR-Zelle transferiert. Bei Inbetriebnahme

des neu installierten und dann umgebauten und erweiterten ICR-MS-Gerätes in Kaiserslautern war die Ermittlung der idealen Quadrupolpotentiale für den Transfer der Ionen in die Zelle ein sehr kritischer und zeitaufwendiger Punkt.



1: hinteres Gehäuseteil (Gaszufuhr über Gyrolokverschraubung, zwei elektrische Durchführungen)
 2: Andruckplatte
 3: Isolier-Ring aus Teflon
 4: Titanscheibe
 5: Piezokeramik
 6: Acrylglas-Stößel mit Teflon (*Composit*) Dichtung
 7: HV (Hochspannungs)-Kontaktring

8: Teflon-Aufnahme
 9: vorderes Gehäuseteil
 10: Molekularstrahl-Düse
 11: Verdampfungsblock
 12: Kugellagergehäuse
 13: Targethalter
 14: kugelgelagerte Achse
 15: Expansionskanäle
 16: Rolltisch (Verschiebeeinheit)

Abb. 4: Räumliche Explosionszeichnung der Laserverdampfungsquelle, die aus Piezoventil und Laserverdampfungsquelle besteht.²⁰ Der Targethalter der Laserverdampfungsquelle ist kugelgelagert rotierbar und kann mittels eines Verschiebetisches horizontal verschoben werden. Zwei Kleinstgetriebemotoren sorgen für die Rotation und die Translation des Targets. (Abb.: H. Kampschulte, mit freundlicher Genehmigung)

Die Ionen müssen entlang der Symmetrieachse des Magnetfeldes und damit entlang der Magnetfeldlinien durch das Streufeld des Magneten geführt werden, um eine Reflexion der Ionen durch den magnetischen Spiegeleffekt zu vermeiden.^{21,22} Für den Transfer der Ionen in Richtung ICR-Zelle kommen bei diesem Aufbau elektrostatische Einzellinsensysteme zum Einsatz.^{21,22}

Die Methode der gepulsten Laserverdampfung zur Erzeugung von Metallclustern wurde zu Beginn der achtziger Jahre parallel von Bondybey und English und von Smalley et al. entwickelt.^{23,24,25} Mit dem fokussierten Licht eines Lasers mit Pulsenergien von einigen mJ/Puls wird auf einer Metalloberfläche ein Plasma hoher Temperatur ($\gg 1000$ K) erzeugt. Das Metallplasma wird von einem Heliumgaspuls (Trägergas) aufgenommen, das seitlich von einem mit 20 Hz gepulsten Ventil zugeführt wird. Dabei spielt die genaue Synchronisation und Reproduzierbarkeit von Laserpuls und Gaspuls eine große Rolle, wodurch eine hohe Anforderung an die Stabilität und Öffnungscharakteristik des verwendeten gepulsten Ventils gestellt wird.

Nach Passieren eines Expansionskanals, in dem das Wachstum neutraler wie auch zu einem geringen Anteil geladener Metallcluster stattfindet, erfolgt eine adiabatische Expansion ins Hochvakuum, die zu einer Abkühlung der Cluster führt. Die in dieser Arbeit verwendete Laserverdampfungsquelle im *disk*-Design wurde in der Gruppe von Smalley entwickelt.²⁶

Das selbstgebaute Piezovenil zur Generierung der kurzen und intensiven Helimpulse wurde bereits ausführlich beschrieben.²⁷ Bei guter Qualität der verwendeten Piezokeramiken und sorgfältiger Justage können lange Betriebszeiten von mehreren Monaten erreicht werden, bevor das Ventil nachgedichtet oder ausgetauscht werden muss.

2.1.3 Durchführung und Auswertung der Messungen

Die Metallcluster werden wie bereits beschrieben mittels gepulster Laserverdampfung erzeugt und es werden 40 Ionenpakete in der ICR-Zelle akkumuliert. Die Clustergrößenverteilungen können unter Ausnutzung von Flugzeiteffekten verschoben werden, um die Untersuchung der Reaktivität in Abhängigkeit der Clustergröße zu ermöglichen. Der Einlass von Reaktionsgasen in die ICR-Zelle erfolgt über ein Ultrahochvakuum-Feinventil. Zur Messung wird ein konstanter Wert zwischen 10^{-8} und 10^{-10} mbar Anzeige der Messröhre bei laufenden Pumpen eingestellt. Der tatsächliche Druck in der ICR-Zelle hängt gegenüber dem angezeigten Druck von dem Druckgradienten und von der Gasart ab, da sich die Messröhre nicht direkt in der ICR-Zelle befindet und dort den Druck messen kann, sondern sich ca. 50 cm außerhalb der ICR-Zelle befindet. Zur Bestimmung absoluter Geschwindigkeitskonstanten von Reaktionen muss die Messröhre dementsprechend skaliert werden.^{28,29} Verwendete Reaktionsgase werden direkt an das Feinventil angeschlossen. Die untersuchten Reaktions-Flüssigkeiten werden über ein Glasgefäß und Teflondichtungen an das Edelstahlstück des Feinventils angeschlossen. Die

untersuchten Flüssigkeiten werden vor der Messung durch dreimalige *pump and freeze* Vorgänge unter Verwendung von flüssigem Stickstoff weitestgehend von gelöster Luft befreit. Da die untersuchten Übergangsmetallcluster eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Wasser und Luft aufweisen, muss auf Wasserfreiheit der Reaktanden und der Zuleitungen geachtet werden.

Für die kinetischen Untersuchungen der einzelnen Reaktionen wurden Massenspektren über einen großen Massenbereich in Abhängigkeit von der Reaktionszeit (Verweildauer der Ionen in der mit Reaktionsgas gefüllten Zelle) aufgenommen. Unter Annahme einer Kinetik *pseudoerster* Ordnung erhält man die relativen Geschwindigkeitskonstanten k_{rel} . Die absoluten Geschwindigkeitskonstanten k_{abs} hängen mit den relativen Geschwindigkeitskonstanten k_{rel} über folgende Gleichung zusammen:

$$k_{\text{abs}} = \frac{k_{\text{rel}}}{\rho} \quad \text{Gl. 5}$$

wobei ρ die Dichte des Reaktionsgases darstellt. Mit dem allgemeinen Gasgesetz

$$p = \rho k_{\text{B}} T \quad \text{Gl. 6}$$

(k_{B} ist die Boltzmannkonstante $1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$) erhält man dann die absolute Geschwindigkeitskonstante zu:

$$k_{\text{abs}} = \frac{k_{\text{rel}} k_{\text{B}} T}{p_{\text{Zelle}}} \quad \text{Gl. 7}$$

wobei p_{Zelle} der absolute Druck des Reaktionsgases in der Zelle ist. Dieser lässt sich mit folgender Gleichung bestimmen:

$$p_{\text{Zelle}} = \frac{G p_{\text{IG}}}{R_x} \quad \text{Gl. 8}$$

wobei R_x die Nachweisempfindlichkeit für das Gas x , p_{IG} der von der Messröhre (*ion gauge*) angezeigte Druck und G die multiplikative Gerätekonstante ist. Die Gerätekonstante G wurde bereits in einer früheren Untersuchung zu $G = 40 \pm 2$ bestimmt.²⁸ Dieser Wert ist im Vergleich zu anderen geometrischen Gerätekonstanten aus Gruppen mit einer vergleichbaren Apparatur eine Größenordnung zu groß. Dies liegt vermutlich an der falsch eingestellten Druckanzeige für den UHV-Bereich. Diese gibt den Druck eine Größenordnung zu niedrig an. Die bestimmte Gerätekonstante gleicht somit die falsche Druckanzeige wieder aus. Aus diesem

Grund wird in dieser Arbeit die Gerätekonstante $G = 40$ und der abgelesene Druck an der Messröhre ohne Korrektur verwendet und dadurch absolute Geschwindigkeitskonstanten bestimmt. R_x wird aus Tabellen entnommen oder kann anhand von empirischen Formeln berechnet werden. Für den allgemeinen Fall, dass die Nachweisempfindlichkeiten nicht tabelliert sind, ist die Beziehung zwischen den Polarisierbarkeiten α der Gasmoleküle in Å^3 und R_x ausreichend genau.

$$R_x = 0,36\alpha + 0,3 \quad \text{Gl. 9}$$

Diese Gleichungen lassen sich nun folgendermaßen zusammenfassen:

$$k_{\text{abs}} = \frac{k_{\text{rel}} k_B T R_x}{G p_{\text{IG}}} \quad \text{Gl. 10}$$

Die relative Geschwindigkeitskonstante gibt die Anzahl der Reaktionen pro Sekunde, die absolute Geschwindigkeitskonstante die Anzahl der Reaktionen pro Sekunde und pro Anzahl der möglichen Reaktionspartner pro Volumen an.^{28,29} Auf eine Berechnung der absoluten Geschwindigkeitskonstanten wird in den meisten Fällen in dieser Arbeit verzichtet. Das Augenmerk dieser Arbeiten liegt auf den relativen Geschwindigkeitskonstanten und deren Abhängigkeit von den einzelnen Clustergrößen. Aufgrund von zwei schwer definierbaren Skalierungsfaktoren (R_x und G) ist der Fehler der absoluten Geschwindigkeitskonstanten deutlich größer (ca. 50 %) als der Fehler der relativen Geschwindigkeitskonstanten (10 % - 20 %). Die Bestimmung von absoluten Geschwindigkeitskonstanten würde für diese Untersuchungen keine weiteren Vorteile bringen und wird nur für ausgewählte Beispiele durchgeführt.

Für die Untersuchung der Massenspektren und deren Auswertung bis hin zur Bestimmung der relativen Geschwindigkeitskonstanten wurden verschiedene Programme verwendet. Die Programme *sort.pl* und *Peakpick.exe* wurden von H. Schulze entwickelt und erleichtern das Erstellen von Dateien, in denen nur die Massen-*peaks* mit den größten Intensitäten (keine Rausch-*Peaks*) dargestellt werden.³⁰ Die Programme *llcorr* und *c2n* wurden bereits in der Garchinger Gruppe verwendet. Sie ordnen den verschiedenen Ionen (Clustern) die Ionenintensitäten in Abhängigkeit verschiedener Reaktionszeiten zu.

Die untersuchten Cluster-Ionenintensitäten und die dazugehörigen Produkt-Ionenintensitäten werden den Massenspektren entnommen und auf die Gesamtintensität normiert. Diese

normierten Intensitäten werden dann gegen die Reaktionszeit aufgetragen. Die Reaktion zwischen den geladenen Metallclustern und dem in die ICR-Zelle eingelassenen Reaktionsgas findet bei einem Reaktionsgasdruck von ca. 10^{-8} - 10^{-10} mbar statt. Da die Teilchendichte des Reaktionsgases um Größenordnungen höher als die der Metallcluster ist, kann die Abnahme des Partialdruckes des Reaktionsgases im Verlauf der Reaktion vernachlässigt werden. Aus diesem Grund kann eine Reaktion nach *pseudoerster* Ordnung angenommen werden. Durch Anpassung der Kinetiken an eine Reaktion *pseudoerster* Ordnung:

$$k_{\text{rel}} = \frac{\ln(I(t)/I_0)}{t} \quad \text{Gl. 11}$$

werden relative Geschwindigkeitskonstanten für den ersten und die Folgeschritte ermittelt. I_0 ist die Intensität des Clusterions zu Beginn der Reaktion und $I(t)$ ist die Intensität des Clusterions nach der Zeit t . Die Ermittlung der relativen Geschwindigkeitskonstanten erfolgt wahlweise mit den Programmen *fit* von T. Schindler (visuell optimiertes Fitten, mit Hilfe des expliziten Eulerschemas) oder hauptsächlich mit dem Programm *evofit*, das von M. Graf im Rahmen seiner Diplomarbeit entwickelt wurde.^{29,31} Dieses Programm beruht auf Evolutionsstrategien (ES), die im Detail in der Arbeit von M. Graf beschrieben sind.

Den Fehler für die relativen Geschwindigkeitskonstanten anzugeben, ist nicht einfach, da viele Faktoren auf die Ermittlung von k_{rel} eingehen. Die Werte variieren in einem gewissen Rahmen von Messung zu Messung. Der qualitative Verlauf der relativen Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit von der Clustergröße ist jedoch immer identisch. Die Qualität der Messung hat ebenfalls einen Einfluss auf die relative Geschwindigkeitskonstante, da die Fit-Kurve den experimentellen Ergebnissen angepasst wird. Eine grobe Abschätzung des Fehlers liegt bei ca. 10% - 20%. Innerhalb einer Messung wird der Trend von k_{rel} in Abhängigkeit von der Clustergröße jedoch reproduzierbar wiedergegeben.

Das Rauschen in den Graphen zur Darstellung der relativen Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit von der Clustergröße wird folgendermaßen bestimmt: Es wird der Mittelwert über alle Rausch-*peaks* gebildet. Dann werden ein Mutter-*peak* und der Mittelwert der Rausch-*peaks* normiert und die Abnahme der Mutter so nach einer Kinetik *pseudoerster* Ordnung gefittet, dass die Zunahme der Rauschkurve knapp unterhalb des Rauschniveaus liegt. Dies ist dann die Obergrenze für die Nichtreaktivität von Clustergrößen. Dieses Verfahren wird nicht für alle Clustergrößen zur Bestimmung des Rauschniveaus durchgeführt,

sondern nur für ausgewählte Clustergrößen. Aus diesen Werten wird das Rauschniveau dann konservativ für die übrigen Clustergrößen abgeschätzt.

Für alle Reaktivitätsstudien der Übergangsmetallcluster, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, gilt, dass keine Selektion einzelner Clustergrößen stattgefunden hat. Das Phänomen von Fragmentierung eines Metallclusters tritt in den untersuchten Clustergrößenbereichen der untersuchten Übergangsmetallcluster (Niob, Vanadium, Kobalt und Tantal) nicht auf. Dies wird durch die sehr guten kinetischen Fits der betrachteten Reaktionen bestätigt, die die Abfolge der Elementarschritte dieser Reaktionen vollständig aufklären und somit ein gültiges Reaktionsmodell liefern. Käme es zu Fragmentierungsprodukten, dann würde der kinetische Fit nach dem zugrunde liegenden Modell nicht mehr zu den experimentell ermittelten Daten passen und eine Selektion und dadurch die separate Untersuchung einzelner Clustergrößen wäre nötig.

2.1.4 Kollisionsraten nach der *average-dipole-orientation* Theorie

In der Gasphasen-Ionen-Chemie wird die Kollisions- (oder Stoß-) rate zwischen ionischen und neutralen Reaktanden als oberes theoretisches Limit für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion angesehen.³² Um die in dieser Arbeit ermittelten relativen Geschwindigkeitskonstanten in Bezug auf die Stoßrate besser einschätzen zu können, werden diese für ausgewählte Beispiele in absolute Geschwindigkeitskonstanten umgerechnet und mit Stoßraten nach der ADO-Theorie verglichen.

Bei der Langevin-Betrachtung ist das langreichweitige Potential V_L zwischen Ion und Molekül durch den induzierten Dipol definiert:³³

$$V_L(r) = -\frac{1}{2} \left(\frac{\alpha q^2}{r^4} \right) \quad \text{Gl. 12}$$

Dabei ist q die Ladung des Ions, α die Polarisierbarkeit und r der Abstand zwischen Ion und Molekül. Der Ausdruck für die Einfang (*capture*)-Geschwindigkeitskonstante k_{cap} (Stoßrate) lautet dann:

$$k_{\text{cap}} = 2\pi q \sqrt{\frac{\alpha}{\mu}} \quad \text{Gl. 13}$$

in dem μ die reduzierte Masse ist. Zusätzlich zum ladungsinduzierten Potential wurde das Potential V_D zwischen Ion und permanentem Dipol von Theard und Hamill sowie Moran und Hamill eingeführt:^{34,35}

$$V_D = \left(\frac{-q\mu_D}{r^2} \right) \cos \theta \quad \text{Gl. 14}$$

wobei μ_D das Dipolmoment des Moleküls und θ der Winkel zwischen Dipolmoment und r ist. Unter der vereinfachten Annahme, dass sich der Dipol zum Ion mit $\theta = 0^\circ$ orientiert, führt dies zu einem zusätzlichen Term in dem Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante:

$$k = \pi \left(\sqrt{\frac{4q^2\alpha}{\mu}} + \left(\frac{2q\mu_D}{\mu v} \right) \right) \quad \text{Gl. 15}$$

in dem v die relative Geschwindigkeit ist.

Mit der mittleren thermischen Geschwindigkeit wird dieser Ausdruck zu:

$$\bar{k} = \left(\frac{2\pi q}{\sqrt{\mu}} \right) \left(\sqrt{\alpha} + \mu_D \sqrt{\frac{2}{\pi k_B T}} \right) \quad \text{Gl. 16}$$

Experimentell ermittelte Geschwindigkeitskonstanten für die Wechselwirkung von Ionen-Dipol-Reaktionen sind jedoch deutlich kleiner als nach Gl.12 und 14 vorhergesagt.³⁶ Gupta et al. nahmen an, dass die Orientierung des Dipols von $\theta = 0^\circ$ abweicht.³⁷ Wird ein Parameter c eingeführt, der die Effektivität der Orientierung der Ladung zum Dipol kompensiert, dann ändert sich Gl. 13 zu:^{36,38}

$$k_{ADO} = \left(\frac{q}{2\varepsilon_0\sqrt{\mu}} \right) \left(\sqrt{\alpha} + c\mu_D \sqrt{\frac{2}{\pi k_B T}} \right) \quad \text{Gl. 17}$$

Der Parameter c nimmt Werte zwischen 0 und 1 an und ist tabelliert.^{38,39} Mit Hilfe dieser *average dipole orientation* (ADO) Theorie wird häufig die Kollisionsrate von ionischen und neutralen Reaktanden berechnet. Die ADO-Theorie basiert auf der klassischen Flugbahn eines linearen Dipols im Feld einer Punktladung.

Experimentell ermittelte Werte für Geschwindigkeitskonstanten können bei Reaktionen von Metallclustern bis zu einem Faktor vier von den k_{ADO} -Werten abweichen.^{40,41} Aus diesem Grund wird mittlerweile im *surface charge capture* Modell (SCC) von Kummerlowe et al. die ADO-Theorie weiterentwickelt und modifiziert.³²

2.2 Der Freie Elektronenlaser am *Centre Laser Infrarouge d'Orsay* und IRMPD

Infrared multi photon dissociation (IRMPD) Spektren wurden am Freien Elektronenlaser (FEL) am “*Centre Laser Infrarouge d'Orsay*” (CLIO) aufgenommen. Der experimentelle Aufbau bei CLIO basiert auf einem 10-50 MeV Elektronenbeschleuniger. Der Wellenlängenbereich ist im Infraroten sehr groß und erstreckt sich von 3 bis 90 μm und kann kontinuierlich über einen weiten Spektralbereich variiert werden (vgl. Abb. 6). Dabei wird ein hochenergetischer, relativistischer Elektronenstrahl durch einen langen Undulator geleitet (vgl. Abb. 5). Dieser besteht aus alternierend angeordneten Magneten.

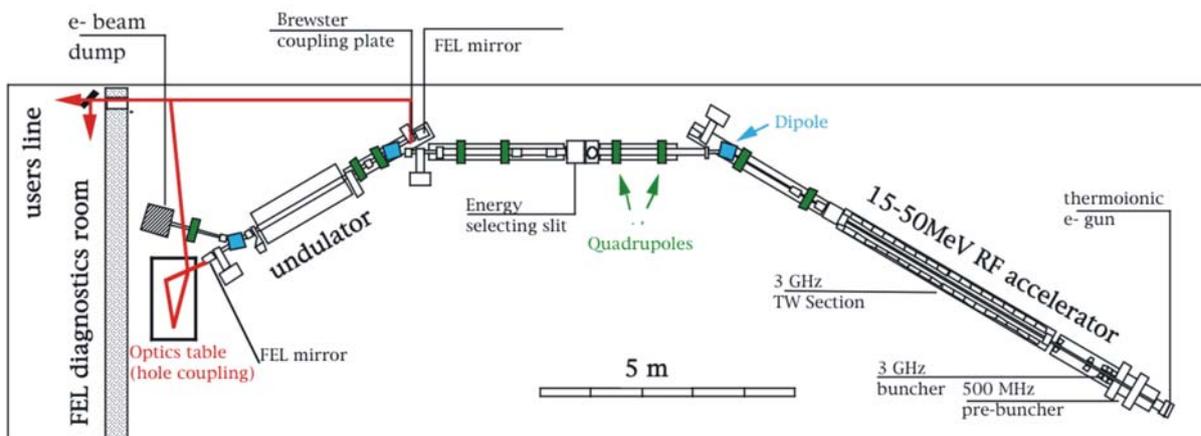


Abb. 5: Schematische Darstellung von CLIO. Der Laserstrahl kann zu verschiedenen Experimenten umgelenkt werden. Ein neues Experiment ist EPITOPES, bei dem die Photonen des freien Elektronenlaser in die Zelle eines hochauflösenden FT-ICR-MS eingestrahlt werden können.⁴²

Der Elektronenstrahl wird durch das alternierende Magnetfeld in eine transversale Bewegung abgelenkt. Dabei emittiert er die sogenannte Synchrotronstrahlung. Die Struktur des FEL besteht aus einer Serie von Makropulsen. Jeder Makropuls besteht wiederum aus 500 Mikropulsen, die nur wenige Pikosekunden lang sind.^{12,43} Die FEL Photonen können zu unterschiedlichen Experimenten umgelenkt und dort verwendet werden. Experimente in dieser Gruppe wurden an MICRA (mobile ICR-apparatus), an einem Esquire der Firma BRUKER und an einem neu installierten hochauflösenden FT-ICR-MS (EPITOPES) gemacht.⁴⁴ Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse wurden alle an dem Esquire-Gerät durchgeführt. Die Strahlung des FEL werden in eine Paul-Falle eines Massenspektrometers (BRUKER Esquire

3000 plus) fokussiert. Die untersuchten Ionen wurden mit Hilfe einer Elektrospray-Quelle erzeugt.

Bei dem IRMPD-Prozess absorbieren die untersuchten Ionen ein IR-Photon, wenn eine Schwingungsmode des untersuchten Ions mit der eingestrahlten Wellenlänge resonant ist. Da für diesen Prozess hohe Gesamtenergien der eingestrahlten Photonen nötig sind, wird für dieses Experiment ein Freier Elektronenlaser verwendet. Dieser bietet auch den Vorteil, dass eine Messung über einen großen Wellenzahlenbereich möglich ist. Diese Energie wird schnell innerhalb des Moleküls durch intermolekulare Schwingungs-Umverteilung (*internal vibrational redistribution*, IVR) verteilt. Dies erlaubt dann die Absorption eines weiteren Photons der gleichen Wellenlänge. Bei diesem Prozess werden viele Photonen resonant absorbiert, die dann im weiteren Verlauf zur Dissoziation des Ions führen können. Die IRMPD Spektroskopie basiert darauf, dass mindestens ein Fragmentierungskanal des untersuchten Ions effektiv aktiviert wird. Das IRMPD-Spektrum gibt das aktive IR-Spektrum ähnlich, jedoch nicht genau wieder. Die Probleme treten bei den sogenannten dunklen Absorptionen auf, bei denen zwar eine Schwingung resonant angeregt wird, eine Fragmentierung jedoch nicht auftritt. Dies ist auf ineffektive Multiphotonen-Absorption oder einen ineffektiven Energietransfer von der angeregten Mode zu einem Fragmentierungskanal zurückzuführen.

IRMPD *efficiency* Spektren erhält man, indem man die IR Multi Photonen Dissoziation eines ausgewählten Ions und alle Photoproducte dieses Ions als Funktion der eingestrahlten Wellenlänge beobachtet. Die IRMPD *efficiency* ist nach folgender Gleichung definiert:⁴⁵

$$\text{efficiency} = -\ln \left(\frac{I_{\text{parent}}}{I_{\text{parent}} + \sum_i I_{\text{fragment}(i)}} \right) \quad \text{Gl. 18}$$

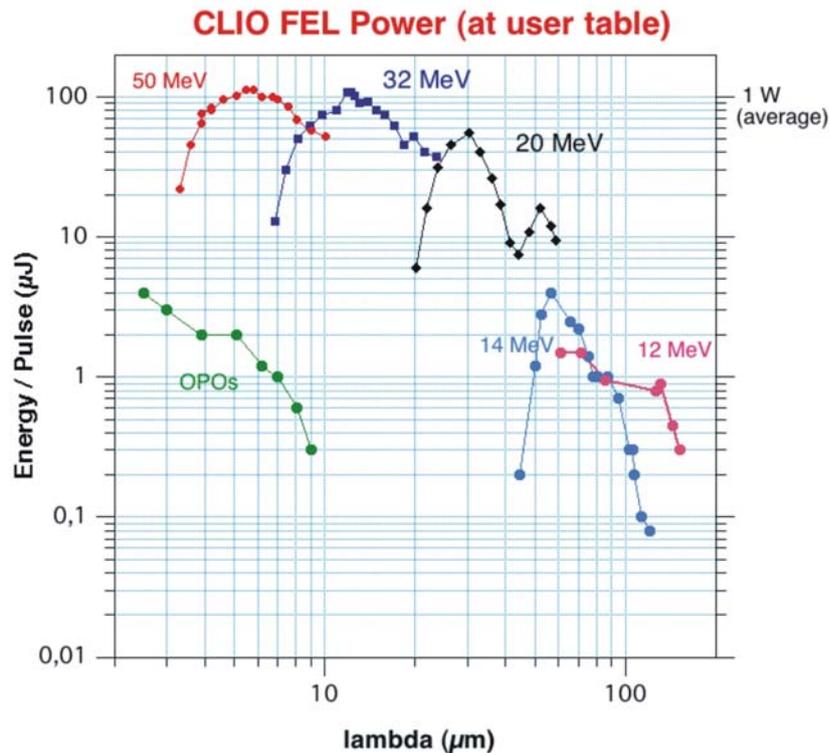


Abb. 6: Durchschnittliche Leistung des CLIO FEL aufgetragen gegen die Wellenlänge für verschiedene e^- -Energien.⁴²

Die somit erhaltenen IRMPD Spektren, die indirekt über Fragmentierung bestimmt werden, können mit berechneten Absorptionsspektren ergänzt und interpretiert werden. Bei den experimentell erhaltenen Spektren darf man jedoch das Phänomen von „dunklen Banden“ nicht außer Acht lassen: Bei der indirekten Bestimmung von IRMPD Spektren können Banden auch aus dem Grund nicht beobachtet werden, weil die Gesamtenergie des FEL-Strahls (Zahl der Photonen/s) nicht ausreicht, um eine Fragmentierung zu erzeugen. Das Fehlen einer Bande kann also auch auf die nicht ausreichende Gesamtenergie der Photonen pro Zeit zurückgeführt werden und muss nicht zwangsläufig die theoretischen Rechnungen in Frage stellen. Durch Photofragmentierung von gespeicherten Ionen erhält man wichtige Einblicke in die strukturellen Eigenschaften.

3. Reaktionen verschiedener Übergangsmetallcluster mit Kohlenwasserstoffen

Die große Dispersion und die räumliche Beschränkung der Elektronen von Clustern führen zu stark unterschiedlichen Eigenschaften der Cluster im Vergleich zu Oberflächen und Festkörpern. Um einfache Modelle zu bestätigen oder quantitative Aussagen treffen zu können, sind theoretische Rechnungen sehr wertvoll. Diese wurden für Alkalimetalle und Münzmetalle in großem Umfang bereits durchgeführt. Übergangsmetalle sind immer noch eine Herausforderung für theoretische Berechnungen, da die d-Elektronen sehr exakt behandelt werden müssen und so zu komplizierten elektronischen Strukturen mit vielen verschiedenen Konfigurationen führen können. Dies bedeutet einen hohen rechnerischen Aufwand, der systematisch für die hier vorgestellten Systeme bisher noch nicht durchgeführt wurde. Aus diesem Grund spielen die hier vorgestellten Untersuchungen von Übergangsmetallclustern in der Gasphase unter Einzelstoßbedingungen eine große Rolle, um mechanistische Details aufzuklären.⁴⁶

Die Übergangsmetalle Niob, Vanadium, Tantal und Dubnium gehören der V. Gruppe des Periodensystems an. Das Reaktionsverhalten von Dubnium spielt in der Literatur keine bedeutende Rolle, da es ein kurzlebiges Element ist (~60 s) und seine Eigenschaften noch nicht ausführlich studiert wurden.⁴⁷ Die übrigen Vertreter dieser Gruppe sind langlebig und haben nur ein natürlich vorkommendes Isotop (Vanadium hat nur 0.25 % eines selten vorkommenden Isotops ^{50}V , $t_{1/2} > 10^{17}$ Jahre und Tantal besitzt nur 0.012 % des sehr selten vorkommenden Isotops ^{180}Ta , $t_{1/2} > 10^{15}$ Jahre). Die Schmelzpunkte der drei Vertreter dieser Gruppe steigen in der Reihenfolge ihrer Ordnungszahl (V, Nb, Ta) von 1915 °C über 2468 °C bis zu 2989 °C an. In dieser Reihenfolge nimmt die Oxophilie dieser Elemente ab. Niob und Tantal ähneln sich in ihrem Reaktionsverhalten sehr. Dies wird durch die Tatsache bestätigt, dass diese beiden Elemente früher nur schwer voneinander getrennt werden konnten. In Bezug auf den katalytischen Aspekt der Gruppe V Metalle ist die biochemische Aktivität eines dieser Elemente zu erwähnen: zwei Klassen von Vanadiumenzymen wurden in der Natur gefunden. Die Vanadium Nitrogenase und die vanadatabhängige Haloperoxidase. Weder Niob noch Tantal spielen eine große biologische Rolle.⁴⁸ Eine übergeordnete Rolle spielen hingegen die Vanadiumoxide dieser Gruppe (z. B. V_2O_5). Dies wird durch die Tatsache betont, dass zwei

Spezialausgaben von *Catalysis Today* und eine Spezialausgabe von *Applied Catalysis* den katalytischen Eigenschaften von Vanadiumoxiden gewidmet sind.^{49,50,51}

Vanadiumoxide haben als Kathodenmaterialien in Lithiumbatterien⁵² in bolometrischen Detektoren⁵³ und als ferromagnetische Nanoröhren eine große Bedeutung.⁵⁴ Ihre Verwendung in der Katalyse war es allerdings, die die zahlreichen Clusterstudien motiviert hat.⁹ Vanadiumoxide sind heterogene Katalysatoren für die Schwefelsäureproduktion (katalytische Oxidation von Schwefeldioxid) und homogene Katalysatoren für zahlreiche weitere organische Prozesse (Ethylenpolymerisation, Darstellung von Maleinsäure aus Butan).^{9,10,11} Wegen der besonders großen Stoffumsätze sind Vanadiumoxide wahrscheinlich die wichtigsten Katalysatoren überhaupt.

3.1 Reaktionen von Niobclustern mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen

3.1.1 Reaktionen von Niobclustern mit aromatischen und heteroaromatischen Systemen

Frühere Arbeiten über aktiviertes Benzol durch gröbenselektierte Niobkationen und -anion-Cluster werden durch systematische Untersuchungen von aromatischen und heteroaromatischen Molekülen wie Naphthalin, Pyridin, Thiophen, Pyrrol, Furan und Benzofuran erweitert. Im Folgenden werden die erhaltenen Ergebnisse kurz zusammengefasst.⁵⁵ Als ein Beispiel wird der Heteroaromat Furan ausgewählt und näher erläutert.

Naphthalin reagiert mit Niobclustern (Niobfolie, 0,3 mm, Reinheit 99,8 % Alfa Aesar) unter Einzel-stoßbedingungen ähnlich wie Benzol. Einige Clustergrößen (insbesondere $n = 19$) können nicht alle C-H-Bindungen dieser beiden Aromaten aktivieren. Stattdessen zeigen sie intakte Adsorption des Aromaten an den Cluster, was die kinetische Hinderung dieser Aktivierung beweist. Cyclooctatetraen (kein aromatisches System) reagiert unter vollständiger Dehydrierung mit den Niobclustern. Pyridin reagiert mit den Niobclustern entweder unter vollständiger Dehydrierung (Abspaltung von fünf Wasserstoffatomen, vermutlich als zwei Wasserstoffmoleküle und ein Wasserstoffatom) oder unter molekularer Dehydrierung

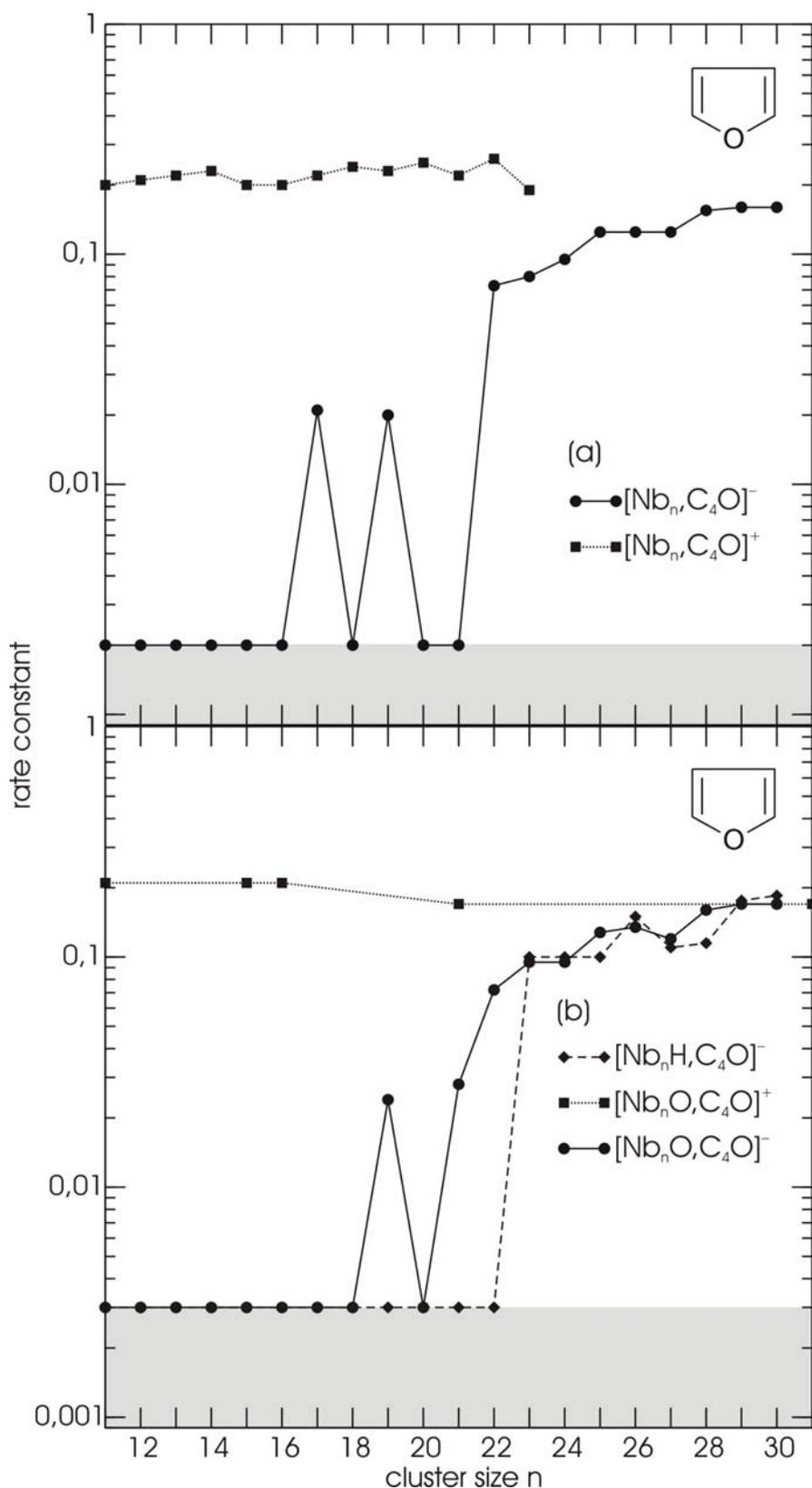
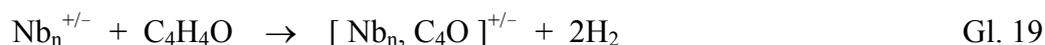


Abb. 7: Relative Geschwindigkeitskonstanten (*rate constants*) der Reaktion (a) $\text{Nb}_n^{+/-}$ mit Furan bei $5 \cdot 10^{-9}$ mbar. Im unteren Teil der Graphik (b) sind die relativen Geschwindigkeitskonstanten der Nioboxide und -hydride ($\text{Nb}_n\text{O}^{+/-}$ und Nb_nH^-) mit Furan dargestellt. Die Kationen reagieren unter vollständiger Dehydrierung des Furans. Die Anionen zeigen erst ab einer Clustergröße von $n = 22$ (Ausnahmen sind 17 und 19) eine Reaktion mit Furan.

(Eliminierung von zwei Wasserstoffmolekülen) bei der ein Wasserstoffatom am Cluster-Pyridin-Komplex verbleibt. Benzofuran reagiert mit allen untersuchten Niobclustern unter vollständiger Dehydrierung mit annähernd gleicher Geschwindigkeitskonstante.

Genau wie Benzofuran und im Gegensatz zu den Reaktionen mit Benzol und Naphthalin reagieren die heteroaromatischen Systeme ohne Vorbehalt unter kompletter Dehydrierung. Die Untersuchungen der Reaktivität der heterozyklischen Aromaten soll zeigen, ob eine η^6 oder η^5 Koordinierung (flach auf der Clusteroberfläche oder als ein Halb-Sandwich) über das π -System oder eine η^1 Koordinierung über ein freies Elektronenpaar des Heteroatoms stattfindet. Das Auftreten der komplett dehydrierten Reaktionsprodukte bei dieser Untersuchung wird als starker Beweis für die anfängliche Koordinierung über die freien Elektronenpaare der Heteroaromaten an den Metallcluster gesehen.

Furan, C_4H_4O , ist ein heterozyklisches, aromatisches System, genauso wie Pyrrol und Thiophen. Im Gegensatz zu Pyrrol besitzt Furan zwei freie Elektronenpaare am Sauerstoffatom. Diese können an die Niobclusteroberfläche koordinieren. Bei der Reaktion von Niobclustern mit Furan bei einem Reaktionsgasdruck von $5 \cdot 10^{-9}$ mbar findet der gleiche Mechanismus wie im Fall von Pyridin und Thiophen statt: eine effektive CH-Aktivierung in β -Position zum Heteroatom. Dieser folgt dann die konsekutive Aktivierung aller anderen CH-Bindungen. Aus diesem Grund ist es keine Überraschung, dass bei Furan die vollständige Dehydrierung bei der Reaktion mit Niobkationen von $n=11-23$ beobachtet wird.

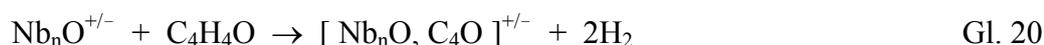


Innerhalb dieses untersuchten Clustergrößenbereichs ändern sich die Geschwindigkeitskonstanten kaum.

Für den Fall der Anionen sieht das ganze allerdings etwas anders aus. Bis zu einer Clustergröße von $n = 21$ ist keine Reaktion von Niobanionen-Clustern mit Furan zu beobachten. Die einzigen Ausnahmen sind die Clustergrößen Nb_{17}^- und Nb_{19}^- , die genau wie die größeren Cluster ab $n = 22$ mit Furan unter kompletter Dehydrierung reagieren. Eine Erklärung in Bezug auf Clusterformen und elektronische Strukturen für dieses Phänomen

kann hier nicht gegeben werden. Dazu müssten systematische theoretische Berechnungen der Clusterstruktur und -energetik herangezogen werden.

Weitere Details für solch ein Schwellenverhalten von Furan mit Niobanionen-Clustern werden aus den Untersuchungen der Clusteroxide und Clustermonohydride gewonnen. Diese Cluster mit zusätzlichen Fremdatomen werden ebenfalls in der Ionenquelle erzeugt. Korrespondierende protonierte Niobcluster werden nicht gebildet. Diese Cluster reagieren mit Furan wie die „nackten“ Cluster unter vollständiger Dehydrierung:



Wieder wird ein Schwellenverhalten beobachtet. Die Oxidierung der Niobcluster vor der Reaktion mit Furan führt dazu, dass die Reaktion des Clusters mit $n = 17$ unterdrückt wird, wohingegen eine Reaktion von Nb_{21}^- nun beobachtet wird.

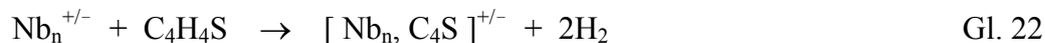
Die Niobmonohydrid-Cluster zeigen in ihrer Reaktion mit Furan ebenfalls ein Schwellenverhalten. Erst ab einer Clustergröße von $n = 23$ kann man eine Reaktion beobachten. Ausnahmen gibt es hier keine.



Bemerkenswert ist die Beobachtung, dass nur eine gerade Anzahl von Wasserstoffatomen (vermutlich als H_2) abgespalten wird. Das fünfte (ungerade) Wasserstoffatom verbleibt am Cluster. Die Verschiebung der reaktiven Schwelle der Reaktion von Niobhydriden mit Furan deutet auf eine Reduzierung der Aktivierung der C-H-Bindung hin.

Nb_n^+ zeigen bei der Reaktion mit Thiophen unabhängig von der Clustergröße nur ein Reaktionsprodukt, die vollständige Eliminierung aller Wasserstoffatome. Aus diesem Grund wurden exemplarisch nur einige ausgewählte Clustergrößen quantitativ ausgewertet. Die relativen Geschwindigkeitskonstanten unterscheiden sich kaum voneinander. Nb_n^- reagieren bis $n = 20$ nicht mit Thiophen. Ab einer Clustergröße von $n = 21$ wird dann das gleiche Reaktionsprodukt wie bei den Kationen beobachtet. Die relativen Geschwindigkeitskonstanten

zeigen ebenso wie bei der Reaktion mit Furan ein Schwellenverhalten. Im Fall der Anionen nehmen die relativen Geschwindigkeitskonstanten ab $n = 21$ zu, bis sie das Niveau der relativen Geschwindigkeitskonstanten der Kationen erreichen.



Mit Pyrrol reagieren die Niobcluster analog zu den anderen Fünfring-Heteroaromaten unter Abspaltung einer geraden Anzahl an Wasserstoffatomen. Da Pyrrol jedoch ein ungerade Anzahl an Wasserstoffatomen besitzt, verbleibt eins am Cluster. Eine Metall-Wasserstoffbindung ist mit $\Delta_{\text{ads}}\text{H}(\text{Nb}^+-\text{H}) = 222 \text{ kJ/mol}$ ⁵⁶ bzw. $\Delta_{\text{ads}}\text{H}(\text{Rh}^+-\text{H}) = 176 \text{ kJ/mol}$ ⁵⁷ relativ schwach und die anschließende Abspaltung eines Wasserstoffmoleküls vom Cluster ein nahezu thermoneutraler Prozess ($\Delta_{\text{B}}\text{H}(\text{H}-\text{H}) = 432 \text{ kJ/mol}$) ⁵⁸.



Im Fall der Anionen wird wieder ein Schwellenverhalten beobachtet. Bis $n = 19$ wird keine Reaktion der Niobcluster mit Pyrrol innerhalb des untersuchten Zeitfensters detektiert.

Die Untersuchungen der Reaktivität der heterozyklischen Aromaten soll zeigen, ob eine η^6 oder η^5 Koordinierung (flach auf der Clusteroberfläche oder als ein Halb-Sandwich) über das π -System oder eine η^1 Koordinierung über ein freies Elektronenpaar des Heteroatoms stattfindet. Die untersuchten Reaktionen deuten stark auf die Bindung über das freie Elektronenpaar des Heteroatoms hin, da keine intakten Anlagerungsprodukte beobachtet werden.

3.1.2 Vergleich der Reaktivität von Niobclustern mit Kohlenstoffmonoxid mit Daten aus der Literatur

Die Reaktion von Niobclustern mit Kohlenstoffmonoxid (CO) (Messer, Reinheit 4.7) fand bei einem Reaktionsgasdruck von $5 \cdot 10^{-9}$ mbar statt. Es wurden bei den Kationen die Clustergrößen von $n = 2 - 21$ und bei den Anionen von $n = 2 - 24$ untersucht.

Für die Kationen wird nur ein Reaktionskanal beobachtet: Die Anlagerung von CO an den Cluster. In einer konsekutiven Reaktionsabfolge lagern bis zu 13 CO-Moleküle an die Clusteroberfläche an (vgl. Tabelle 1).



Gl. 24

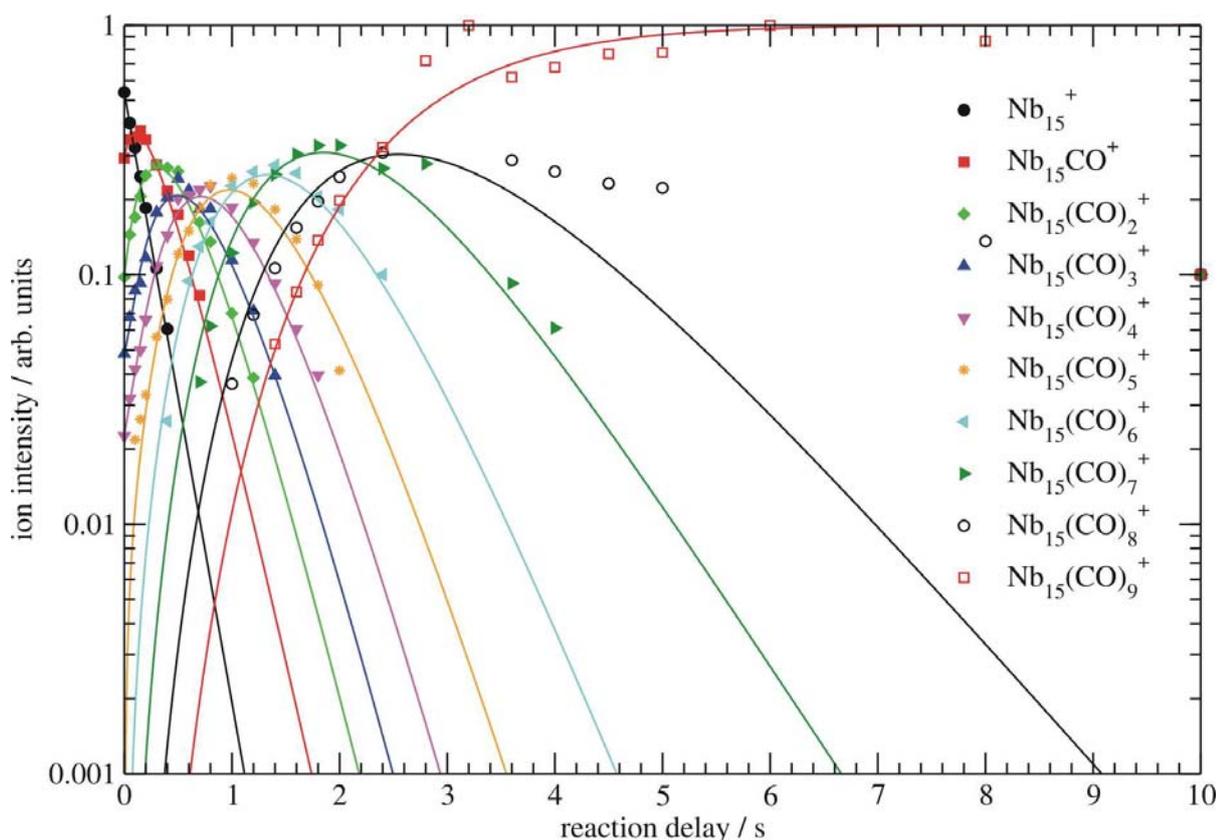


Abb. 8: Intensitäts-Zeit-Profil der Reaktion $\text{Nb}_{15}^+ + \text{CO}$ bei einem Reaktionsgasdruck von $5 \cdot 10^{-9}$ mbar. Die durchgezogenen Linien entsprechen dem Fit gemäß einer Reaktion *pseudoerster* Ordnung. Die dargestellten Symbole stellen die normierten Ionenintensitäten dar.

Die Reaktion von Niob mit CO ist eine sehr schnelle Reaktion, da man bereits nach einer Reaktionszeit von 1 s keine reinen Niobcluster mehr nachweisen kann (vgl. Abb. 8). Die einzige Ausnahme dieser Reaktion ist die Clustergröße mit $n = 12$. Dort wird keine Anlagerung von CO an die Clusteroberfläche beobachtet. Nb_{12}^+ scheint somit unter den gegebenen experimentellen Bedingungen unreaktiv gegenüber CO zu sein. Um die Besonderheit der Clustergröße mit $n = 12$ zu verdeutlichen, ist in Abb. 9 ein Ausschnitt eines Massenspektrums bei einer Reaktionszeit von 1 s dargestellt. Man sieht viele Reaktionsprodukte, die der Anlagerung von unterschiedlich vielen CO-Molekülen an die Cluster entsprechen. Der peak von Nb_{12}^+ tritt in dieser Abbildung deutlich hervor. Er hat nichts von seiner Anfangsintensität eingebüßt, da er mit CO keine Reaktion eingegangen ist. Die anderen Clustergrößen hingegen reagieren so schnell mit CO, dass die reinen Metallcluster zum Teil schon nicht mehr nachzuweisen sind.

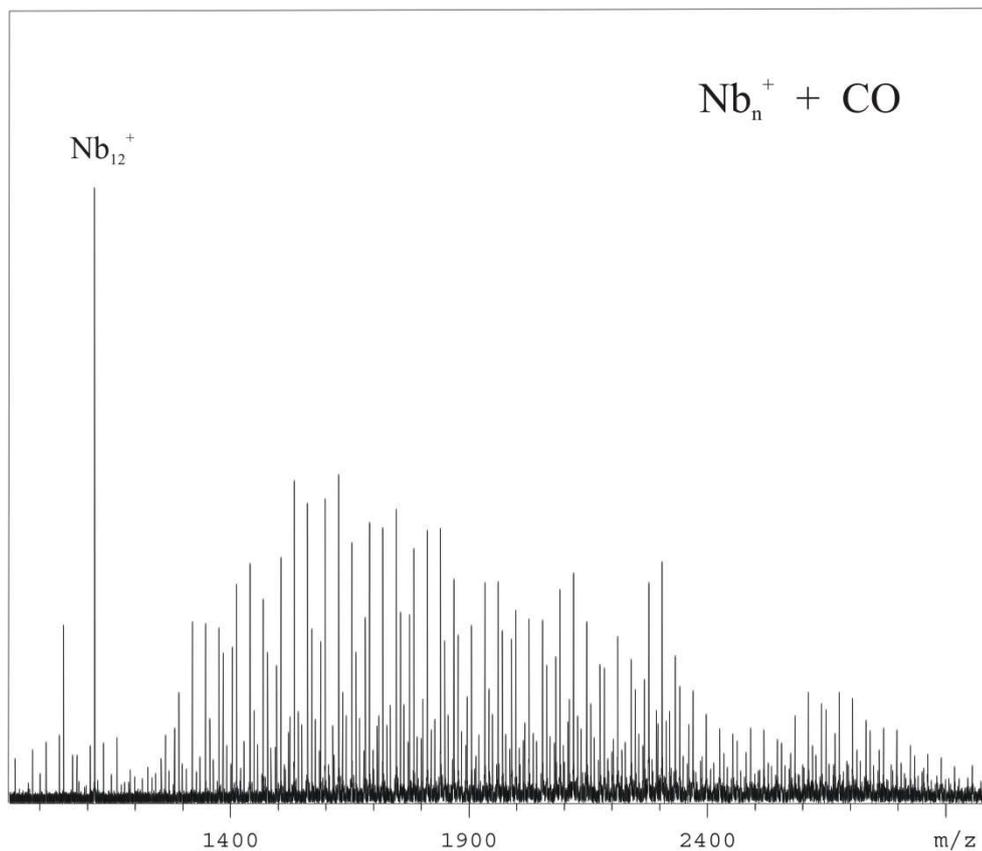


Abb. 9: Massenspektrum der Reaktion von Nb_n^+ mit Kohlenmonoxid bei einem Reaktionsgasdruck von $5 \cdot 10^{-9}$ mbar nach 1 s Reaktionszeit. Man sieht eine breite Produktverteilung der Anlagerung von CO an die Cluster. Nb_{12}^+ ist die einzige Ausnahme, da diese Clustergröße nicht mit CO reagiert.

Je größer der Cluster, desto höher ist auch die Anzahl der angelagerten CO-Moleküle. Durch Aufnahme von Massenspektren zu verschiedenen Reaktionszeiten können unter Annahme einer Kinetik *pseudoerster* Ordnung die relativen Geschwindigkeitskonstanten für die einzelnen Reaktionsschritte bestimmt werden.

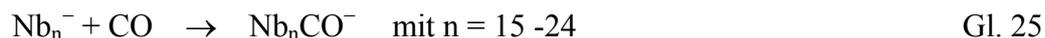
In Tabelle 1 sind die ermittelten relativen Geschwindigkeitskonstanten dargestellt. Für Nb_{12}^+ ist k_1 jedoch keine relative Geschwindigkeitskonstante, sondern eine Obergrenze für die Geschwindigkeitskonstante dieses Clusters mit CO.

Nb_n^+	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6	k_7	k_8	k_9	k_{10}	k_{11}	k_{12}	k_{13}
2	0,006												
3	0,030	0,523											
4	0,339	0,354	0,050										
5	2,667	0,378	0,725										
6	3,433	0,476	1,745	0,129									
7	4,070	2,430	1,664	1,800	0,024								
8	4,398	3,504	0,496	0,254	0,942								
9	4,661	2,909	3,105	2,736	1,417								
10	3,559	3,165	2,788	2,985	2,171	1,353	0,111						
11	3,818	0,889	3,544	3,487	3,001	1,637	0,586	0,082					
12	(0,0019)												
13	5,664	4,909	4,686	4,531	4,039	4,050	2,810						
14	5,509	5,090	4,749	4,654	4,278	3,900	3,562	2,635	0,709				
15	5,630	4,527	4,548	4,992	4,357	3,503	2,492	1,521	1,156				
16	4,436	4,800	4,362	4,229	3,806	3,243	4,436	2,060	0,295				
17	4,769	5,219	4,084	4,184	3,726	4,397	2,783	2,622	0,937	0,127			
18	6,071	4,316	4,843	4,134	4,375	4,359	3,508	2,123	0,583				
19	5,252	5,257	5,329	3,938	4,374	3,871	6,111	4,169	2,485	0,944	0,227		
20	5,841	5,660	5,659	4,573	4,665	5,033	5,076	4,255	3,218	1,788	0,943	0,183	0,628
21	5,755	5,709	6,018	5,889	5,314	3,883	3,352	3,101	2,286	1,402			

Tabelle 1: Übersicht der relativen Geschwindigkeitskonstanten (in s^{-1}) der Anlagerung von CO an Nb_n^+ . Der Index der relativen Geschwindigkeitskonstanten gibt die Anzahl der angelagerten CO-Moleküle an den Cluster an.

Ein freies Elektronenpaar des CO-Moleküls kann eine koordinative Bindung zu einem Komplex mit einem geeigneten Akzeptor-Orbital bilden. Dies kann z. B. ein d-Orbital eines Metallatoms sein.⁵⁹

Im Fall der Anionen können zwei Reaktionstypen beobachtet werden. Zum einen analog der Reaktion der Kationen die konsekutive Anlagerung von CO-Molekülen an die Clusteroberfläche und zum anderen ein Reaktionskanal, bei dem die Clusterionenintensität abnimmt, aber keine Reaktionsprodukte beobachtet werden. Die Reaktionsprodukte, die einer Anlagerung entsprechen, kann man von $n = 15-24$ beobachten. Bei der Anlagerung von CO an den Cluster können bis zu vier CO-Moleküle detektiert werden (vgl. Tabelle 2).



Bemerkenswert ist jedoch, dass die Clustergrößen mit $n < 15$ keine Anlagerungsprodukte zeigen, ihre Intensität im Massenspektrum mit steigender Reaktionszeit jedoch abnimmt. Dieser Reaktionsweg wird als dunkler Reaktionskanal bezeichnet.

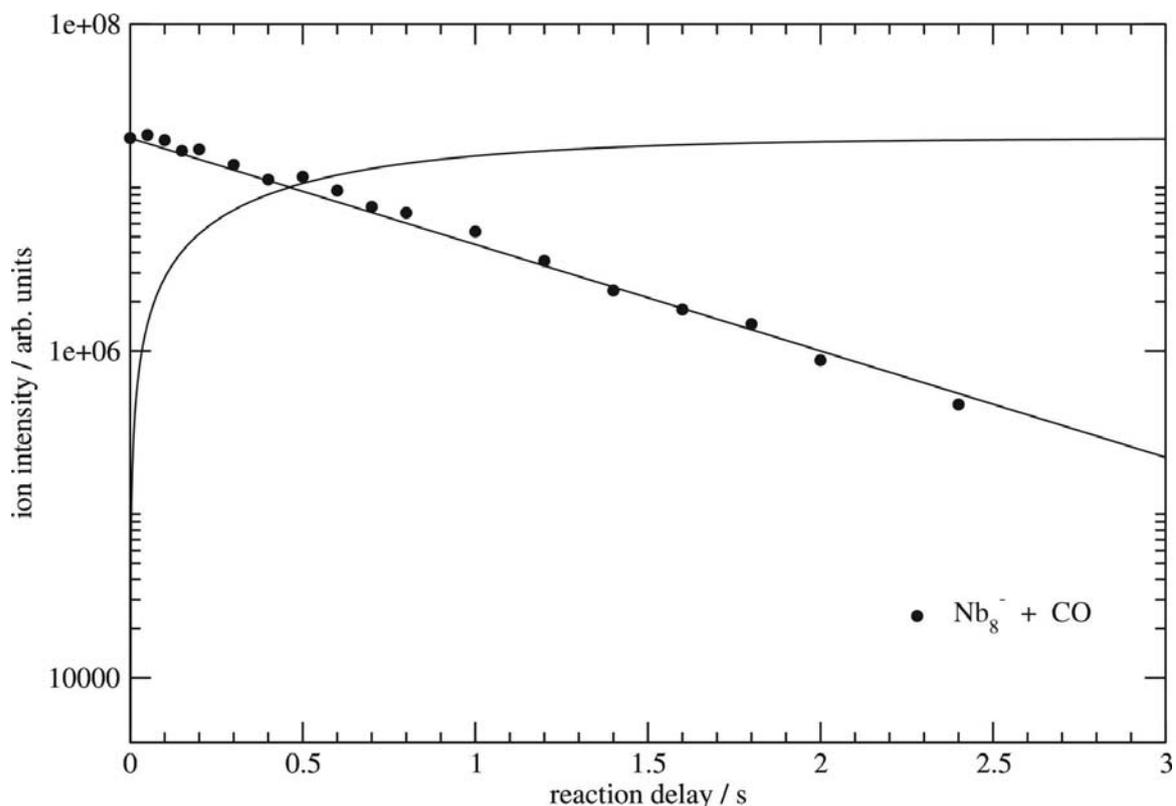


Abb. 10: Auftragung der absoluten Intensität von Nb_8^- gegen die Reaktionszeit. Man sieht deutlich den linearen Abfall der Ionenintensität, der einer Reaktion *pseudoerster* Ordnung entspricht. Es kann kein Reaktionsprodukt beobachtet werden, deswegen wird ein dunkler Reaktionskanal, ein neutrales Reaktionsprodukt unter Abspaltung des e^- , angenommen.

Trägt man den Intensitätsverlauf der absoluten Intensitäten der Clusterionen halblogarithmisch gegen die Reaktionszeit auf, so erhält man einen linearen Abfall. Diesen Abfall kann man nach einer Reaktion *pseudoerster* Ordnung fitten und erhält somit eine Geschwindigkeitskonstante, die der relativen Geschwindigkeitskonstanten eines dunklen Reaktionskanals entspricht.

Nb_n^-	k_1	k_2	k_3	k_4
15	0,547			
16	1,349			
17	1,667			
18	2,034	1,230		
19	2,347	0,868		
20	1,832	0,894		
21	2,576	1,256	1,619	
22	3,717	2,229	1,057	
23	3,680	2,634	1,978	1,232
24	3,082	1,478		

Tabelle 2: Übersicht der relativen Geschwindigkeitskonstanten der Anlagerung von CO an Nb_n^- . Der Index der relativen Geschwindigkeitskonstanten gibt die Anzahl der angelagerten CO-Moleküle an den Cluster an.

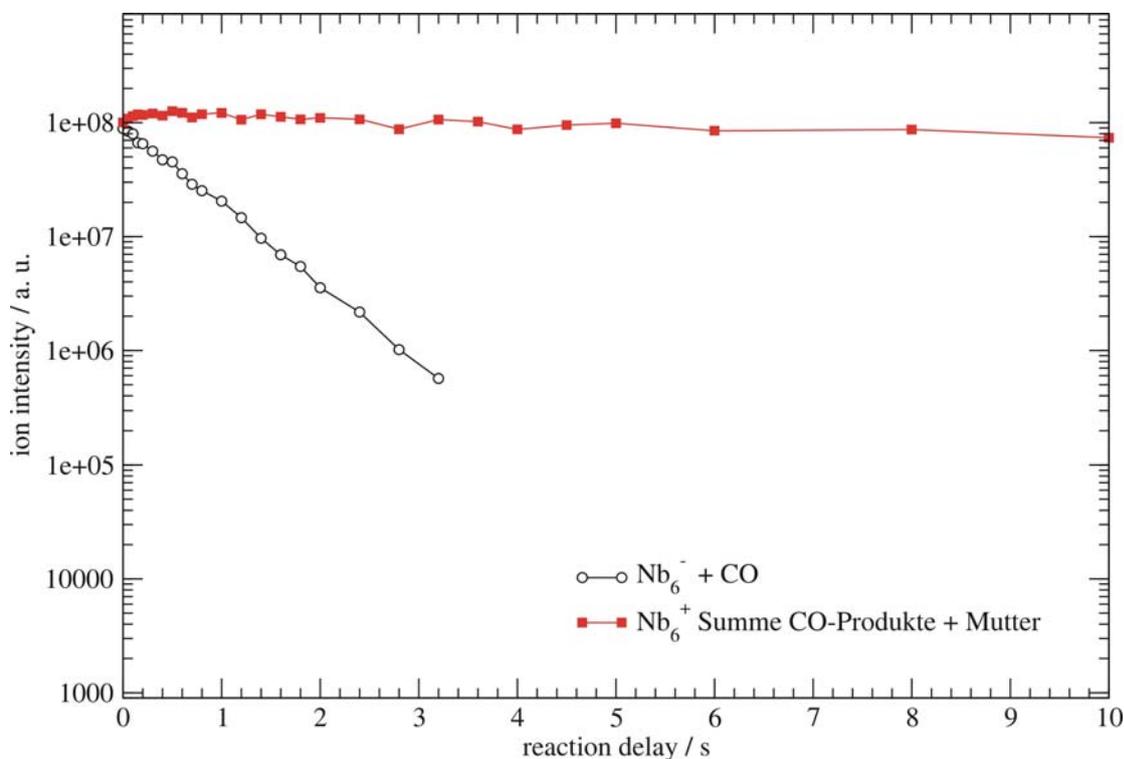
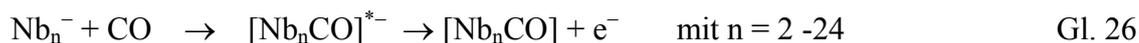


Abb. 11: Absolute Intensitäten von $\text{Nb}_6^{+/-}$ im zeitlichen Verlauf. Im Fall der Kationen wurden die absoluten Intensitäten des Clusters und aller entstehenden Produkte aufsummiert.

Als Erklärung für den beobachteten dunklen Kanal könnte man annehmen, dass der negativ geladene Niobcluster mit dem Kohlenmonoxid einen aktivierten Stoßkomplex bildet und dann seine Ladung in Form eines Elektrons abgibt. Das entstehende neutrale Produkt kann mit dieser hier verwendeten Methode nicht nachgewiesen werden. Die unterste Nachweisgrenze liegt hier bei 21 m/z. Das eliminierte e^- ist zu leicht, um es mit dem verwendeten experimentellen Aufbau detektieren zu können.



Eine Untersuchung der höheren Anionen-Cluster zeigt, dass auch Niobcluster ab $n = 15$ einen dunklen Reaktionskanal zeigen. Ab dieser Clustergröße wird sowohl die Anlagerung von CO als auch die Ablösung des e^- vom Cluster beobachtet. Mit zunehmender Clustergröße nimmt die relative Geschwindigkeitskonstante des dunklen Kanals ab, die relative Geschwindigkeitskonstante für die Anlagerung von CO zu. Die Summe aus beiden relativen Geschwindigkeitskonstanten bleibt nahezu konstant.

Das Experiment von Niob mit Kohlenmonoxid wurde unter fast identischen Bedingungen bereits von Balteanu et al. untersucht.⁶⁰ Das Phänomen von Nb_{12}^+ als unreaktive Clustergröße wurde in der Literatur nicht beobachtet. Dort nahm die Geschwindigkeitskonstante zwar um ca. 70 % im Vergleich zu den Geschwindigkeitskonstanten der übrigen Clustergrößen ab, konnte aber dennoch nachgewiesen werden. Dies deutet darauf hin, dass die Reaktion sehr langsam ist und innerhalb des beobachteten Zeitfensters bei den neuen Messungen nicht aufgetreten ist. Nb_{12}^+ scheint eine verminderte Reaktivität mit CO zu besitzen, was sowohl in den neuen als auch in den alten Messungen beobachtet wird.

Bei den Messungen der Niobanionen mit Kohlenmonoxid wurde in früheren Messungen in Garching kein dunkler Reaktionskanal beobachtet. Erst ab einer Clustergröße von $n = 15$ fand eine Reaktion mit CO statt. Bei kleineren Clustergrößen wurde keine Reaktivität mit Kohlenmonoxid festgestellt. Die Diskrepanz zwischen altem und neuem Experiment bei der Anlagerung von CO an die Anionen war aufgrund folgender Tatsachen nicht zu erwarten:

- 1) Beide Experimente benutzen identische Clusterquellen.
- 2) Beide Experimente benutzen bis auf die Magnetfeldstärke identische Massenspektrometer.
- 3) Bisher anderweitig wiederholte Experimente führten zu quantitativer oder mindestens semi-quantitativer Übereinstimmung (Bsp. $\text{Nb}_n^{+/-} + \text{Benzol}$).⁵⁵
- 4) Die Unterschiede treten nur für einen Ladungszustand (Anionen) auf, während der andere (Kationen) gut reproduziert wird.

Mögliche Gründe für die beobachteten Abweichungen könnten folgende sein:

- 1) Das Magnetfeld hat einen Einfluss auf die Reaktivität der Cluster. Das hieße, dass die CO-Bindungsenthalpie und/oder die Elektronenaffinität der Nb_n^- -Cluster durch Anlegen eines äußeren Magnetfeldes signifikant geändert wird. Diese Vermutung ist durchaus denkbar, aber hoch spekulativ.
- 2) Die Auswertung des Garchinger Experiments hat seinerzeit die Abnahme der Absolutintensitäten für Nb_n^- , $n \leq 14$, „übersehen“. Dies ist eine unbewiesene Vermutung.

Es kann zum jetzigen Zeitpunkt nicht entschieden werden, welcher Grund als Erklärung für die beobachteten Abweichungen herangezogen werden sollte. Zur Zeit wird in Berlin ein neues Experiment aufgebaut, das mit einem Magneten ausgestattet wird, dessen Magnetfeld variiert werden kann. Mit dieser Aussicht sind bereits Experimente in Planung, die die Reaktivität von Niobclustern mit CO in Abhängigkeit von der Magnetfeldstärke untersuchen sollen. Erst nachdem diese Experimente ausgewertet wurden, kann entschieden werden, welcher Grund für die Abweichungen von altem und neuem Experiment zutrifft.

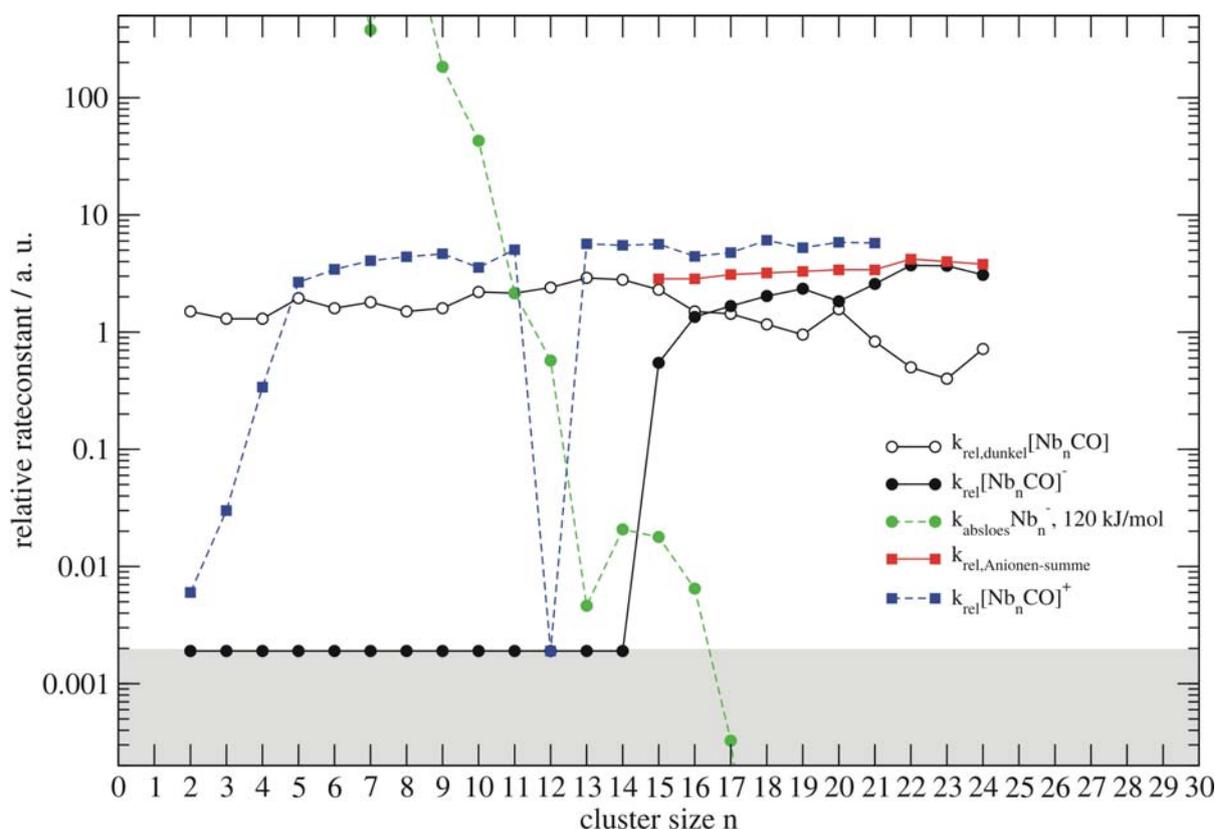


Abb. 12: Relative Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion $Nb_n^{+/-} + CO$, $n = 2-24$. Bei den Anionen wird von $n = 2 - 14$ das Phänomen eines dunklen Kanals beobachtet, Produkte sind im Massenspektrum nicht zu sehen, sie sind demnach nicht geladen. Bei den Kationen ist Nb_{12}^+ die einzige Clustergröße, die nicht mit CO reagiert. Der grau unterlegte Bereich symbolisiert das Rauschniveau. Zusätzlich wird noch die Ablösrate des e^- von den Niobanionen dargestellt, dabei wird die Adsorptionenthalpie von CO an die Niobcluster mit 120 kJ/mol für die nicht-dissoziative Adsorption geschätzt.

In Abb. 12 sind die neu ermittelten relativen Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen gegen die Clustergröße aufgetragen. Bei größeren Clustern nähern sich die relativen Geschwindigkeitskonstanten der Anionen und Kationen immer mehr an und scheinen einem konstanten Wert (wahrscheinlich der Stoßrate) anzustreben. Der Einfluss der Ladung verschwindet demnach mit zunehmender Clustergröße.

Die Bindungsenergie zwischen der Clusteroberfläche und dem Reaktand ist die freiwerdende Energie, die innerhalb des Cluster-Reaktand-Komplexes verteilt werden muss. Diese kann in erster Näherung als clustergrößenunabhängig angenommen werden. Während auf der einen Seite die Wärmekapazität mit zunehmender Clustergröße steigt, nimmt der Temperaturanstieg mit zunehmender Clustergröße ab.⁶¹

Zusätzlich zu den relativen Geschwindigkeitskonstanten ist in Abb. 12 noch die Ablöserate des e^- vom Clusteranion eingezeichnet. Diese kann man unter Verwendung der thermischen Elektronenemission bestimmen.

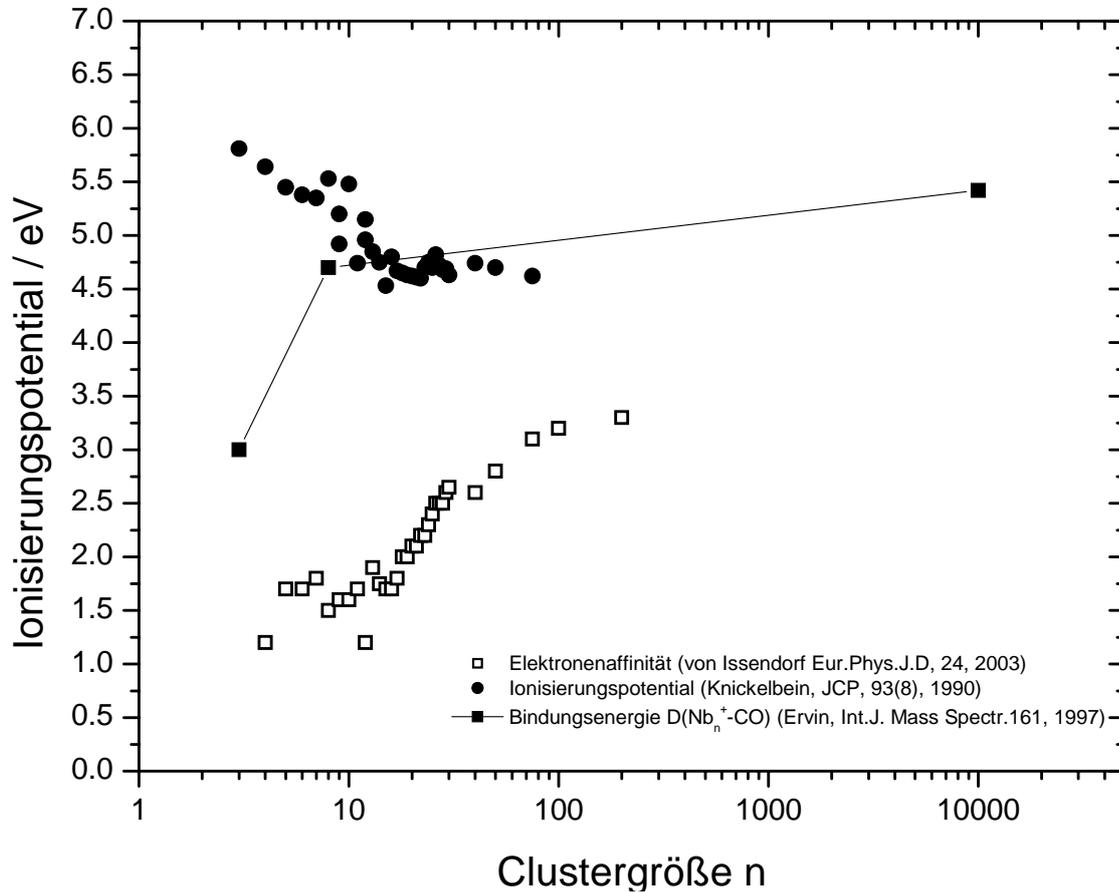


Abb. 13: Elektronenaffinitäten⁶² und Ionisierungspotentiale⁶³ von Niob als Funktion der Clustergröße. Zusätzlich werden noch die Bindungsenergien von CO an polykristallinem Niob und die Bindungsenergien von $[Nb_n^+-CO]$ für $n = 3, 8$ gezeigt, die dissoziative Adsorption nahelegen.⁶⁴

Man bestimmt zunächst die Enthalpie H von Nb_n^- , CO und Nb_nCO^- . Dies geschieht über das Äquipartitionstheorem, das besagt, dass im thermischen Gleichgewicht bei der Temperatur T_0 im Mittel jeder Freiheitsgrad die gleiche Energie $E = \frac{1}{2} k_B T$ besitzt.

$$H(X) = E_{\text{kin}}(X) + E_{\text{rot}}(X) + E_{\text{vib}}(X) \quad \text{Gl. 27}$$

$$H(Nb_n^-) = \frac{3}{2} k_B T_0 + \frac{3}{2} k_B T_0 + 2(3n - 6) \frac{1}{2} k_B T_0 \quad \text{Gl. 28}$$

$$H(\text{CO}) = \frac{3}{2} k_B T_0 + \frac{2}{2} k_B T_0 + \frac{2}{2} k_B T_0 \quad \text{Gl. 29}$$

Die Enthalpie des gebildeten Cluster-CO-Komplexes setzt sich aus der Summe der Enthalpien von Nb_n^- , CO und der Adsorptionenthalpie von CO an den Cluster zusammen:

$$\frac{6+6n}{2} k_B T_{\text{Komplex}} = H(\text{Nb}_n \text{CO}^-) = H(\text{Nb}_n^-) + H(\text{CO}) + H_{\text{ads}}(\text{Nb}_n^- - \text{CO}) \quad \text{Gl. 30}$$

$H_{\text{ads}}(\text{Nb}_n^- - \text{CO})$ wird mit 120 kJ/mol aus dem Wert für $\text{Nb}^+ - \text{CO}$ abgeschätzt.⁶⁵ Daraus lässt sich die Temperatur des aufgeheizten $\text{Nb}_n^- \text{CO}$ -Clusters für jede Clustergröße berechnen. Mit Hilfe der Richardson-Gleichung lässt sich nun die Stromdichte J der einzelnen Clustergrößen berechnen.

$$J = AT^2 e^{-\frac{E_A}{k_B T}} \quad \text{Gl. 31}$$

Mit

A = Richardson-Konstante (abgeschätzter Wert = $60 \text{ Acm}^{-2}\text{K}^{-1}$)⁶⁶

T = Temperatur des Clusters und

E_A = Elektronenaffinität der Nb_n^- aus Literaturstelle⁶² in J.

Die Ablöserate k_{abloes} erhält man über folgende Beziehung:

$$k_{\text{abloes}} = \frac{J \cdot O}{e} \quad \text{Gl. 32}$$

Dabei ist O die Oberfläche des Clusters (wird als Kugeloberfläche angenähert und über die Dichte $\rho = 8.57 \text{ g/cm}^3$ bestimmt) und e die Elementarladung.

Trägt man nun die so ermittelten Ablöseraten in Abb. 12 ein, so kann man deutlich sehen, dass die Ablösung eines e^- für kleinere Cluster eine mögliche Alternative zur Reaktion mit CO ist. Unter den verwendeten Näherungen ist bis $n = 16$ eine Ablösung des e^- ein potentieller Reaktionsweg. Wieso allerdings auch für größere Cluster ein solcher Reaktionsweg beobachtet wird, lässt sich mit diesem Modell nicht erklären. Eine hochspekulative These ist, dass sich bei einem höheren Magnetfeld die elektronische Struktur des Clusters von einem *low spin* Zustand zu einem *high spin* Zustand ändert. Diese Änderung könnte eine Verringerung der Elektronenaffinität bewirken und die Ablösung eines e^- zu einem potentiellen Reaktionskanal machen. Um diese These zu bestätigen oder zu widerlegen sind Wiederholungs-Messungen an einem neuen FT-ICR-MS in Berlin an BESSY (Berliner

Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung m. b. H.) geplant, die in Abhängigkeit vom Magnetfeld durchgeführt werden können.

In der Gruppe von Ervin wurden Niobanionen-Cluster (Nb_n^- , mit $n = 2-7$) in einer *flow tube reactor*-Apparatur mit Kohlenstoffmonoxid umgesetzt.⁶⁴ Dort wurde ebenfalls das Phänomen beobachtet, dass die Intensität der Cluster mit $n \geq 4$ abnehmen, ohne dass man eine Intensitätszunahme der Produkte erkennen konnte. Dies wurde auf Fragmentierungsprozesse zu kleineren Clustern zurückgeführt, da die Ionenintensitäten von Nb_2^- und Nb_3^- anstiegen. Eine Bildung von neutralen Produkten unter Abgabe eines e^- konnte dort jedoch nicht ausgeschlossen werden. Fragmentierung der Niobanionen-Cluster wird in den hier vorgestellten Ergebnissen nicht beobachtet. Ein Zeichen dafür wäre die Zunahme der Ionenintensitäten der kleinen Niobcluster, was nicht der Fall ist. Unterschiede zwischen dieser Messung und der von Ervin et al. können durchaus an den verschiedenen experimentellen Bedingungen (anderes Druckverhältnis und somit andere Anzahl der Stöße pro Sekunde) liegen.

Neutrale Niobcluster, die mit Kohlenmonoxid von Holmgren et al. untersucht wurden, reagierten für $n = 4-47$ mit CO. Die entstandenen Reaktionsprodukte wurden im Gegensatz zu den hier präsentierten neuen Messungen jedoch erst nach der Umsetzung mit CO ionisiert und in einem *time-of-flight*-Massenspektrometer nachgewiesen. Die Ergebnisse der neutralen Niobcluster stimmen sehr gut mit den Ergebnissen der Niobkationen-Cluster überein. Kleinere Cluster konnten aufgrund des hohen Ionisierungspotentials nicht untersucht werden.⁶⁷ Die Art, wie das CO an den Cluster anlagert, wurde von Grönbeck et al. mittels DFT Rechnungen untersucht.⁴⁶ Sie analysierten die elektronischen und geometrischen Eigenschaften von Niobclustern im Bereich von $n = 2-10$. Die offenen d-Schalen erlauben starke Bindungen und eine maximale Anzahl an nächsten Nachbarn wird angestrebt. Es wurden zwei Arten von Anlagerungen untersucht, einmal die *on-top* Anlagerung und die *hollow* (Höhle) Anlagerung. Die energetisch günstigste Anlagerung ist bis $n = 9$ die *on-top* Anlagerung, die *hollow* Variante wird erst bei $n = 10$ energetisch begünstigt.

3.2 Reaktionen von Vanadiumclustern mit Benzol und Acetonitril

Anhand der in der Literatur veröffentlichten zahlreichen Untersuchungen von Vanadiumoxiden wird die große Relevanz dieser Systeme in Bezug auf die technische Katalyse deutlich. Deswegen ist es wichtig, diese Untersuchungen auf andere Systeme

auszudehnen und mit anderen Methoden (wie z. B. Reaktivitätsstudien mittels FT-ICR-MS) zu untersuchen.

In der Gruppe von A. W. Castleman werden Vanadiumoxidkationen-Cluster in einem *guided ion beam* Massenspektrometer untersucht. Es zeigt sich, dass bei der Umsetzung mit 1-Buten und 1,3-Butadien das entstehende Reaktionsprodukt von der Zusammensetzung der Vanadiumoxidcluster und deren Oxidationszustand abhängt. $V_3O_6^+$ und $V_5O_{11}^+$ zeigen z. B. eine Assoziation der neutralen Reaktandenspezies, wohingegen $V_3O_7^+$ und $V_5O_{12}^+$ unter Sauerstoff-Transfer und Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsspaltung reagieren.⁶⁸

In dieser Gruppe werden der Einfluss von Clustergröße, Stöchiometrie und Zusammensetzung der Cluster auf die Reaktivität in Gegenwart von Methanol untersucht. Diverse Reaktionsprodukte werden beobachtet: die Anlagerung von H_2 , CH_3 , CH_3OH und C_2H_6O . Die zahlreichen unterschiedlichen Reaktionsprodukte werden durch unterschiedliche Faktoren beeinflusst. Sie hängen von der Anzahl der Atome im Cluster und deren Zusammensetzung ab.⁶⁹

Schwarz et al. untersuchten in einem QHQ (Quadrupol-Hexapol-Quadrupol)-Tandem-Massenspektrometer mittels *electrospray ionization* (ESI) generierte $V_3O_7^+$ mit 1-Buten und Propan und stellten den experimentellen Daten ab initio Rechnungen gegenüber. Beides zusammen klärte den mechanistischen Ablauf der Reaktion in der Gasphase.⁷⁰

Die in dieser Arbeit durchgeführten systematischen Untersuchungen von Vanadiumclustern mit Benzol und Acetonitril sollen einen Hinweis geben, inwiefern sich ähnelnde Übergangsmetalle wie Niob, Vanadium und Tantal in ihrer Reaktivität unterscheiden und welchen Einfluss die Clustergröße, die Ladung der Cluster und ein zusätzliches Sauerstoffatom am Cluster auf diese Reaktivität haben.

3.2.1 Untersuchung der Reaktivität von Vanadiumclustern mit Benzol

Da Vanadium und Niob in der gleichen Gruppe des Periodensystems der Elemente stehen und in ihrer Reaktivität verwandt sind, wird von den Vanadiumclustern ein ähnliches Reaktionsverhalten wie von Niobclustern erwartet. Deswegen wird in dieser Arbeit eine literaturbekannte Reaktion aus der Garchinger Gruppe von Niob mit Benzol mit einer noch nicht untersuchten Reaktion von Vanadiumclustern (Vanadiumfolie, 1 mm, Reinheit 99,5 %, Alfa Aesar) mit Benzol (99,9 %, Merck) verglichen.⁷¹ Sowohl in der Literatur als auch in der

praktischen Anwendung spielen Vanadiumoxid-Cluster eine bedeutende Rolle.⁴⁷ Deshalb können die Untersuchungen von Vanadiumoxidkationen mit Benzol einen tieferen Einblick über das Reaktionsverhalten mit Kohlenwasserstoffen liefern.

Es stellt sich unter anderem die Frage, ob es bei der Umsetzung mit dem aromatischen System Benzol zu einer intakten Anlagerung von Benzol über sein π -System kommen kann, oder ob die frei werdende Bindungsenergie bei der Bildung des Metall-Benzol-Komplexes ausreicht, um alle C-H-Bindungen zu aktivieren. Das Phänomen der intakten Anlagerung konnte bereits für den Nb_{19}^+ -Cluster nachgewiesen werden.⁶

Wie bei den anderen Untersuchungen, so wurden auch hier die Vanadiumclusterionen in einer Laserverdampfungsquelle erzeugt und mit diversen Ionenoptiken in das ICR-Massenspektrometer überführt (siehe Kapitel 2).

Aufgrund der großen Oxophilie von Vanadium war es jedoch sehr schwierig, „saubere“, also oxidfreie, Vanadiumcluster aus der Laserverdampfungsquelle zu generieren. Trotz großer Bemühungen gelang dies im Fall der Anionen-Cluster nicht. In diesem Fall konnten nur die Vanadiumoxid-Cluster mit Benzol umgesetzt und ausgewertet werden.

In der ICR-Zelle können die Cluster gespeichert, mit einem Reaktionspartner umgesetzt und detektiert werden. Der Hintergrundgasdruck in der ICR-Zelle liegt typischerweise bei ca. 10^{-11} mbar, dieser Druck wird für die kinetischen Untersuchungen mit Benzol auf $5 \cdot 10^{-9}$ mbar erhöht. Bei diesen Einzelstoßbedingungen reagieren die Metallcluster mit Benzol. In Abhängigkeit von der Reaktionszeit werden nun Massenspektren von der Reaktion der Vanadiumkationen- und Vanadiumoxidkationen-Cluster mit Benzol aufgenommen. In Abb. 14 ist ein Übersichtsspektrum der Vanadium-Cluster bei einem Druck von $5 \cdot 10^{-9}$ mbar nach 0 s Reaktionszeit dargestellt, bei dem man auch die Oxid- und Dioxidpeaks deutlich erkennen kann.

Weil mehrere Ionenpulse in der ICR-Zelle akkumuliert werden, haben die primär gespeicherten Clusterionenpakete zum Zeitpunkt $t = 0$ s bereits eine Zeit Δt in der Zelle verbracht, so dass sich erste Produkte gebildet haben. Dies wird in Form von Anfangsintensitäten bei der kinetischen Auswertung mit berücksichtigt und stellt kein Problem dar.

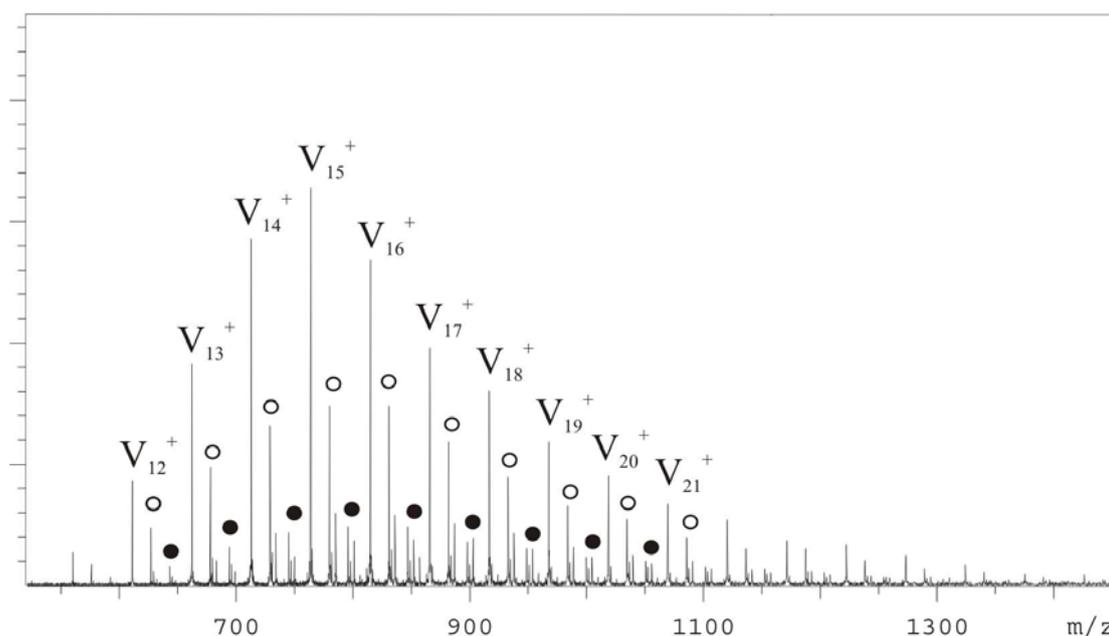


Abb. 14: Übersichtsmassenspektrum der Verteilung der Vanadiumcluster V_n^+ ($n = 12-21$) mit Benzol nach 0 s Reaktionszeit. Die ungefüllten Kreise symbolisieren die Oxide der Vanadiumcluster, die gefüllten Kreise die Dioxide, die sich bereits in der Quelle bilden.

Eine Analyse der Massenspektren (siehe Beispiel in Abb. 16) zeigt, dass die V_n^+ -Cluster in dem untersuchten Bereich ($n = 12-25$) durchweg die gleiche Reaktion aufweisen: Die komplette Dehydrierung des Benzols unter Ausbildung von Metallcarbiden, $V_nC_6^+$.



Eine partielle Dehydrierung oder sogar eine intakte Anlagerung von Benzol an die Vanadiumcluster wird für keine untersuchte Clustergröße beobachtet. Bereits zu Beginn der kinetischen Untersuchung ($t = 0$ s) zeigen sich Sekundärreaktionen in Form von Anlagerung eines zweiten Benzolmoleküls an die Cluster. Dieses Benzolmolekül wird ebenfalls vollständig dehydriert und es bildet sich ein weiteres Metallcarbid, $V_nC_{12}^+$.



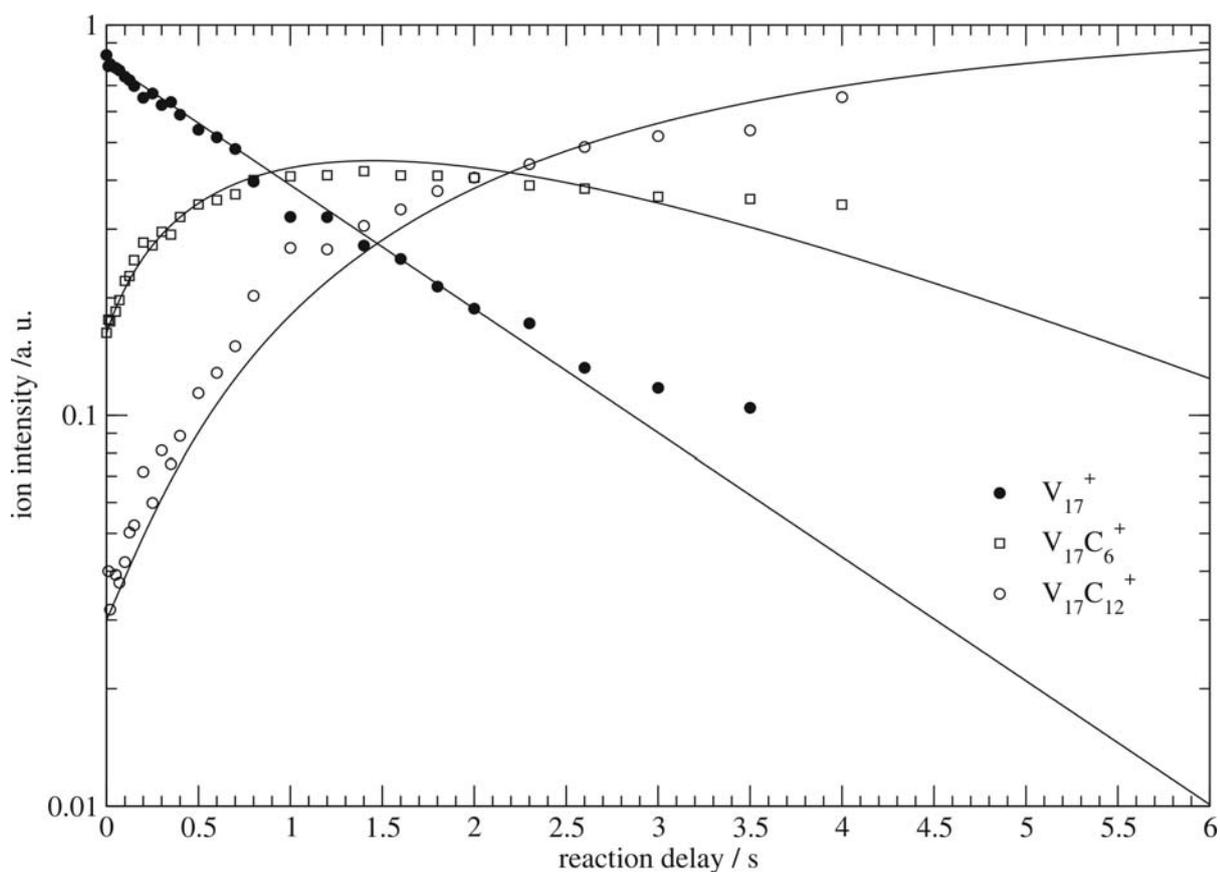


Abb. 15: Intensitäts-Zeit-Verlauf für V_{17}^+ mit C_6H_6 bei einem Reaktionsgasdruck von $5 \cdot 10^{-9}$ mbar. Die Symbole stellen die normierten Ionenintensitäten dar, die durchgezogenen Linien werden aus kinetischen Fits *pseudoerster* Ordnung erhalten. Die Reaktion mit einem zweiten Benzolmolekül wird bereits zu Beginn der Untersuchung beobachtet.

In Abb. 15 werden die normierten Intensitäten des V_{17}^+ -Clusters und der entstehenden Produkte halb-logarithmisch gegen die Zeit aufgetragen. Der kinetische Fit wird in Form durchgezogener Linien dargestellt.

Die angenommene Kinetik *pseudoerster* Ordnung wird bei logarithmischer Auftragung der Ionenintensitäten durch die lineare Abnahme der Intensität des Mutterpeaks bestätigt. Da die Reaktion unter Abspaltung von molekularem Wasserstoff irreversibel verläuft, kann die Rückreaktion ausgeschlossen werden.

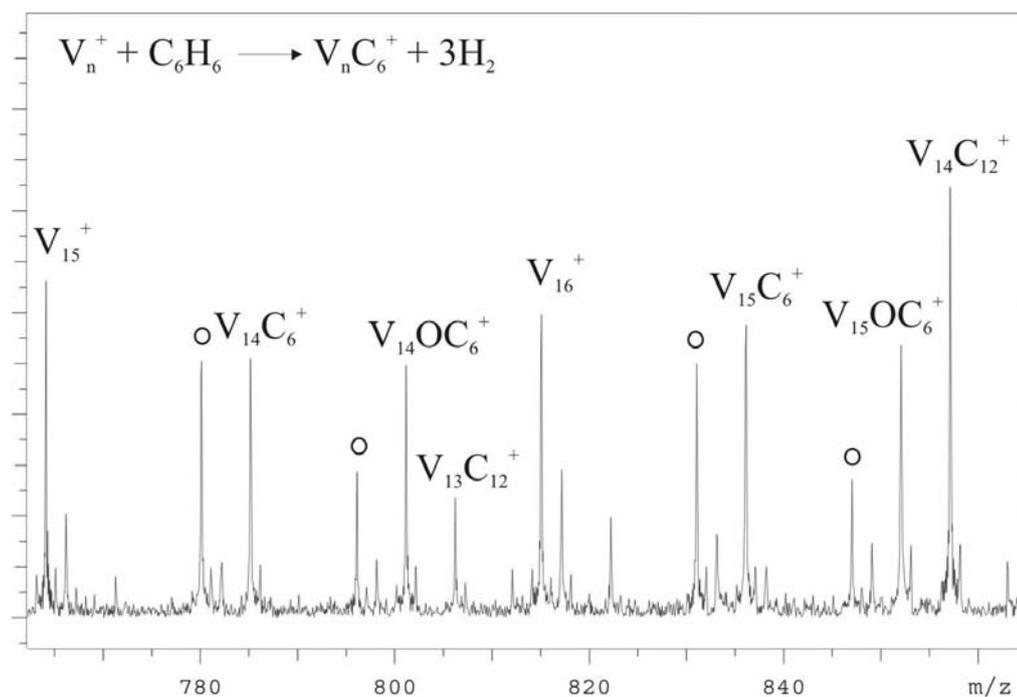
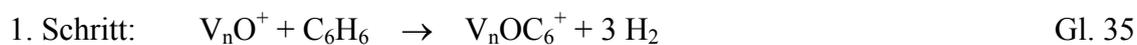


Abb. 16: Ausschnitt des Massenspektrums der Reaktion von V_n^+ mit C_6H_6 bei einem Reaktionsgasdruck von $5 \cdot 10^{-9}$ mbar und einer Reaktionszeit von 1 s. Die ungefüllten Kreise symbolisieren die Oxidpeaks in diesem Massenspektrum. Es sind deutlich die Reaktionsprodukte der Vanadiumcluster und Vanadiumoxidcluster zu erkennen.

Die bereits in der Ionenquelle erzeugten Vanadiumoxidkationen-Cluster V_nO^+ reagieren ebenfalls mit Benzol. Dass diese Cluster erst durch sauerstoffverunreinigtes Benzol in der ICR-Zelle entstehen, kann ausgeschlossen werden. Zum einen steigt ihre Intensität während der Messung nicht an und zum anderen werden sie auch ohne Reaktionsgas beobachtet. Sie reagieren nach dem gleichen Reaktionsschema wie die V_n^+ -Cluster und zeigen ebenfalls mehr als nur eine Anlagerung von Benzolmolekülen unter kompletter Dehydrierung.



In Abb. 16 ist ein Ausschnitt aus einem Massenspektrum dargestellt. Es zeigt die Intensität der auftretenden Vanadium-Cluster nach einer Reaktionszeit von 1 s. Bereits nach dieser Zeit sind die Produktpeaks $V_nC_6^+$ bzw. $V_nOC_6^+$ genauso groß wie die reinen Clusterpeaks. Der zweite Schritt der Reaktion, die Anlagerung eines zweiten Benzolmoleküls ist ebenfalls schon zu sehen. Für alle untersuchten Clustergrößen werden kinetische Fits angefertigt. Die dadurch

ermittelten relativen Geschwindigkeitskonstanten für den ersten Schritt variieren kaum, sie bewegen sich alle im gleichen Bereich. Gravierende Unterschiede der einzelnen Clustergrößen sind nicht zu erkennen, eine größenabhängige Reaktivität von V_n^+ kann in dem untersuchten Bereich ausgeschlossen werden. Alle beobachteten Clustergrößen zeigen eine C-H-Aktivierung. Sobald ein Vanadiumcluster eine einzige C-H-Bindung aktiviert, erfolgt durch die frei werdende Energie als Kettenreaktion die Aktivierung aller C-H-Bindungen. Die Wasserstoffatome des Benzols wandern auf die Clusteroberfläche, sie sind dort delokalisiert und verdampfen paarweise von der Oberfläche. Sie führen jedoch nicht genügend Energie ab, um partiell dehydrierte Produkte gegenüber weiterer Dehydrierung zu stabilisieren.

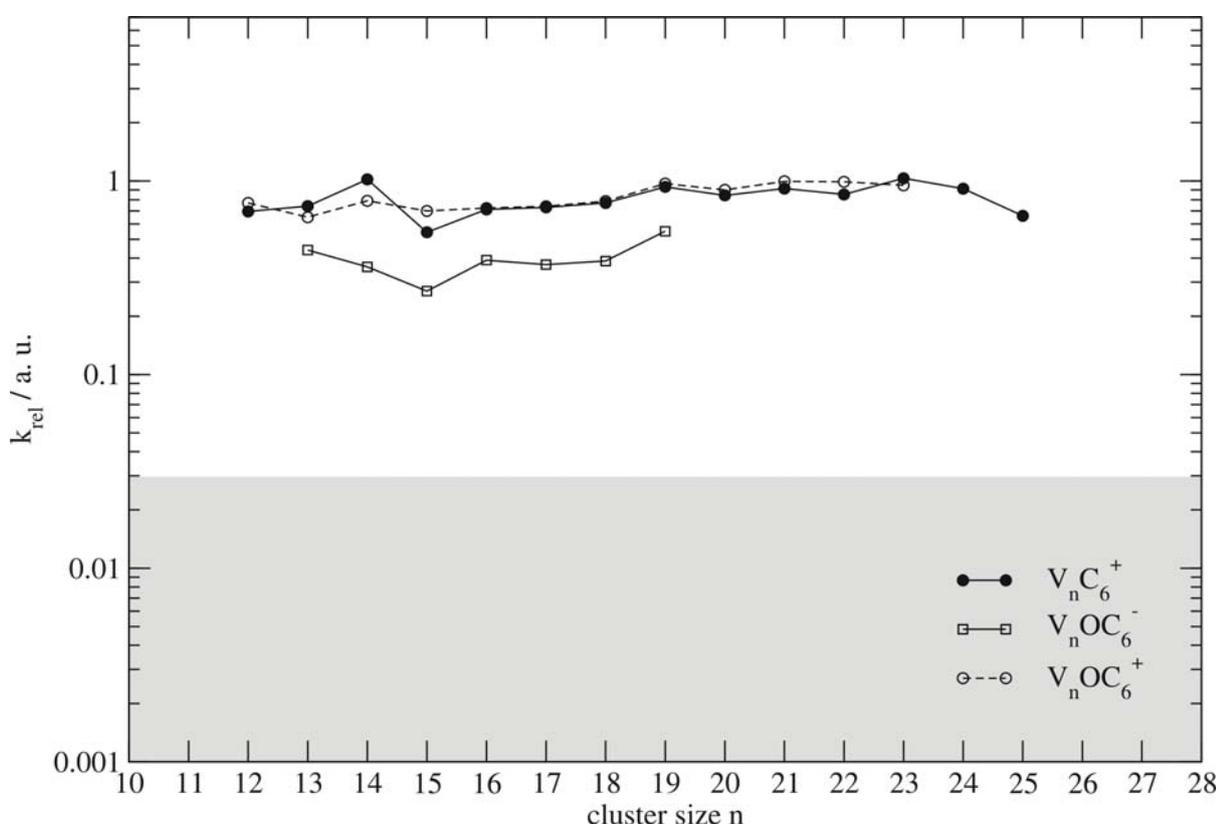


Abb. 17: Relative Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion V_n^+ bzw. $V_n O^{+/-}$ mit C_6H_6 , $n = 12-19$ (25,23) bei einem Reaktionsgasdruck von $5 \cdot 10^{-9}$ mbar. Die relativen Geschwindigkeitskonstanten variieren in dem betrachteten Größenbereich kaum. Die Reaktion scheint in diesem Bereich unabhängig von der Clustergröße zu sein. Der grau unterlegte Bereich symbolisiert das Rauschniveau.

Die Auswertung der Reaktionen der Vanadiumoxide erfolgte ebenfalls unter Annahme einer Kinetik *pseudoerster* Ordnung. Die aus den kinetischen Fits resultierenden relativen Geschwindigkeitskonstanten der Vanadiumoxidkationen mit Benzol unterscheiden sich kaum von denen der oxidfreien Vanadiumcluster. Die relativen Geschwindigkeitskonstanten der

Vanadiumoxidanionen sind, wie in Abb. 17 zu sehen, ca. 40% kleiner als die der Vanadiumoxidkationen.

Die Ladung der Cluster scheint also die Reaktivität in einem kleinen Maße zu beeinflussen. Es ist anzunehmen, dass die negative Ladung der Cluster die Wechselwirkung mit dem π -System des Benzols schwächt und somit die Reaktion verlangsamt. Dieser Effekt wurde auch bei der Reaktion von Nb_n^- -Clustern mit Benzol beobachtet.^{6,72} Bei den Kationen wird die Elektronenwolke des Benzols durch die positive Ladung des Clusters angezogen und es tritt eine starke Wechselwirkung ein (elektrische Anziehung). Die Reaktivität wird demnach durch die unterschiedlichen Ladungsverhältnisse beeinflusst. Es findet die Ausbildung von V-C-Bindungen statt, die den Cluster so weit aufheizen, dass alle Wasserstoffatome auf die Clusteroberfläche transferiert und vermutlich in Form von H_2 abgespalten werden, womit Energie wieder abgeführt wird. Bei den Vanadiumoxidanionen-Clustern findet zwar auch die Bildung von V-C-Bindungen statt, allerdings deutlich langsamer.

Die negativ geladenen Cluster stoßen das π -System des Benzols eher ab. Demzufolge ist die Reaktion der Anionen deutlich langsamer als die der Kationen. Sobald aber eine Reaktion stattfindet, werden analog zu der Reaktion der Vanadiumkationen alle Wasserstoffatome abgespalten.

Der Einfluss eines Fremdatoms (in diesem Fall Sauerstoff) auf der Clusteroberfläche ist nicht zu beobachten. Anhand der relativen Geschwindigkeitskonstanten sieht man, dass in dem untersuchten Clustergrößenbereich kein Unterschied für die einzelnen Clustergrößen der Kationen zu erkennen ist. Für die Reaktion von negativen Vanadiumclustern ist zu erwarten, dass sie analog der negativen Vanadiumoxid-Cluster und somit ca. 40% unter der relativen Geschwindigkeitskonstanten der Vanadiumkationen verlaufen. Da das Fremdatom (Sauerstoff) im Fall der Kationen innerhalb des beobachteten Clustergrößenbereichs keinen Einfluss gezeigt hat, kann man dieses Verhalten auch für die Anionen annehmen.

Der Unterschied zwischen der Reaktion der V_n^+ -Cluster im Vergleich zu den Nb_n^+ -Clustern liegt darin, dass die Niobcluster neben der dissoziativen Adsorption auch die intakte Anlagerung von Benzol an den Cluster zeigen. Dieses Phänomen wird im Fall der Vanadiumcluster nicht beobachtet. Sie bevorzugen die dissoziative Adsorption von Benzol und scheinen demnach reaktiver als die Niobcluster zu sein, da alle Clustergrößen durchweg

die C-H-Bindungen aktivieren. Die Messungen von Berg et al. fanden bei einem Reaktionsgasdruck von $6 \cdot 10^{-9}$ mbar statt.⁶ Der abgelesene Reaktionsgasdruck von Benzol bei der in dieser Arbeit untersuchten Messung lag bei $5 \cdot 10^{-9}$ mbar, der tatsächlich in der Zelle herrschende Druck liegt somit bei ca. $5 \cdot 10^{-8}$ mbar (Vgl. Kapitel 2.1.3). Ein Vergleich der von Berg ermittelten relativen Geschwindigkeiten von Niob mit Benzol zu denen der Vanadiumcluster zeigt, dass sich diese um eine Größenordnung unterscheiden. Die relativen Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion der Vanadiumcluster sind deutlich größer als die der Niobcluster. Dies lässt sich auf die unterschiedlichen Reaktionsgasdrücke während der Messungen zurückführen.

An dieser Stelle werden exemplarisch aus den relativen Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion der V_n^+ mit Benzol die absoluten Geschwindigkeitskonstanten nach Gl. 7 und Gl. 10 berechnet. Die Nachweisempfindlichkeit für Benzol lässt sich nach Gl. 9 und mit dem Polarisierbarkeitsvolumen von Benzol⁷³

$$\alpha = 1,04 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3 = 10,4 \text{ \AA}$$

zu einem Wert $R_x = 4,044$ berechnen. Die Gerätekonstante G wurde bereits in einer früheren Untersuchung zu $G = 40 \pm 2$ bestimmt.²⁸ Dieser Wert ist im Vergleich zu anderen geometrischen Gerätekonstanten aus Gruppen mit einer vergleichbaren Apparatur eine Größenordnung zu groß. Dies liegt vermutlich an der falsch eingestellten Druckanzeige für den UHV-Bereich. Diese gibt den Druck eine Größenordnung zu niedrig an. Die bestimmte Gerätekonstante gleicht somit die falsche Druckanzeige wieder aus. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit die Gerätekonstante $G = 40$ und der abgelesene Druck an der Messröhre ohne Korrektur verwendet und dadurch absolute Geschwindigkeitskonstanten bestimmt. Der an der Druckanzeige abgelesene Wert für den Druck muss in Pa umgerechnet werden, als Temperatur wird Raumtemperatur (300 K) angenommen.

Die Stoßraten für diese Reaktion werden nach der ADO-Theorie (vgl. Gl. 17) für verschiedene Clustergrößen unter der Verwendung von

$$q = 1,60219 \cdot 10^{-19} \text{ C} \quad \varepsilon_0 = 8,85419 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{J}^{-1} \text{m}^{-1} \quad \mu_D = 0 \text{ D}$$

und der reduzierten Masse μ

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \tag{Gl. 37}$$

bestimmt. Dabei ist m_1 die Masse des Clusters in kg und m_2 die Masse des Reaktanden in kg.

Ein qualitativer Vergleich von k_{ADO} und k_{abs} zeigt, dass die hier untersuchte Reaktion annähernd mit der Stoßrate stattfindet. Die auf diese Art bestimmten Werte für die absoluten Geschwindigkeitskonstanten haben einen abgeschätzten Fehler von ca. 50%. Innerhalb dieses Fehlers ist k_{abs} gleich k_{ADO} (vgl. Abb. 18).

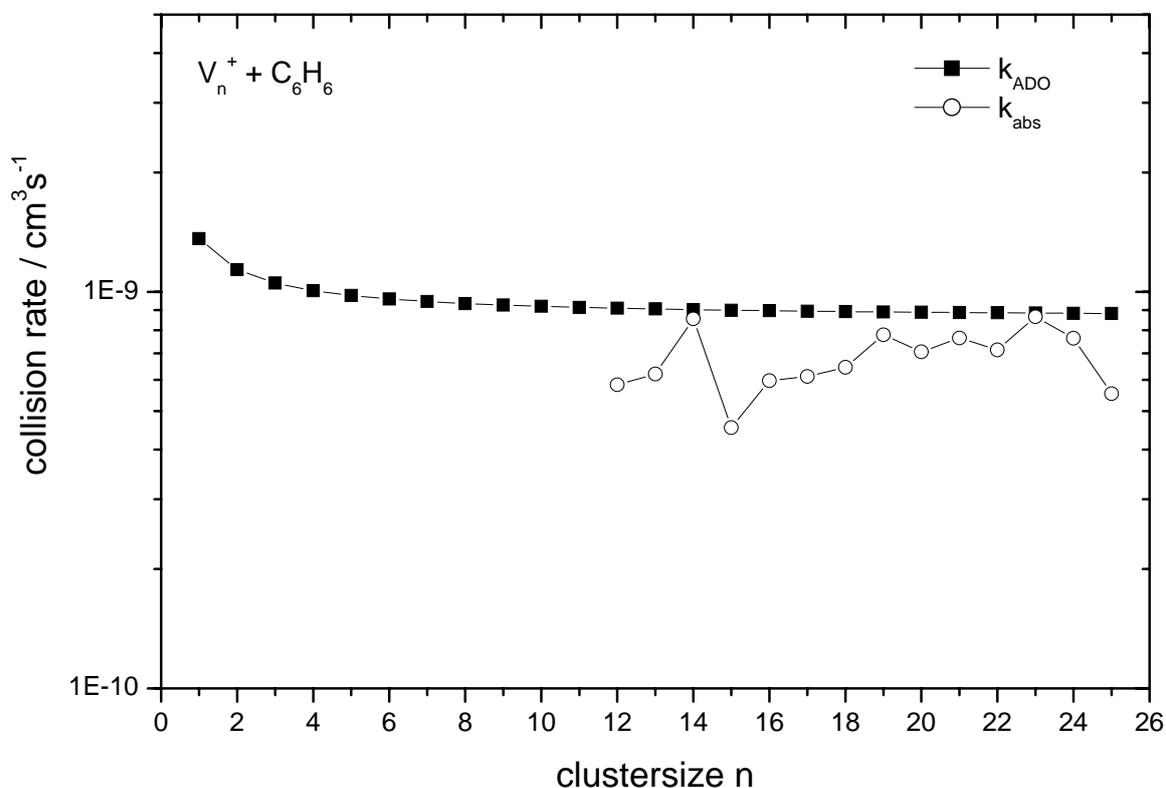


Abb. 18: Vergleich der absoluten Geschwindigkeitskonstanten k_{abs} mit der Stoßrate k_{ADO} , die nach der ADO-Theorie bestimmt wurde. Innerhalb des Fehlers verläuft die Reaktion der untersuchten Vanadiumcluster annähernd mit Stoßrate.

3.2.2 Untersuchung der Reaktivität von Vanadiumclustern mit Acetonitril

Die Reaktion von Vanadiumclustern mit Acetonitril (99,7 %, Aldrich) unterscheidet sich von dem vorherigen System darin, dass ein Acetonitrilmolekül eine ungerade Anzahl von Wasserstoffatomen besitzt. Wie schon frühere Untersuchungen zeigten, bildet sich das Hauptprodukt bei der Umsetzung von Übergangsmetallclustern mit Kohlenwasserstoffen unter paarweiser Abspaltung von Wasserstoffatomen (vermutlich als H_2).^{6,71,74} Dabei ist die Abspaltung von H_2 energetisch günstiger als die Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen. Es ist nun von Interesse zu beobachten, wie die Dehydrierung bei einer ungeraden Anzahl von Wasserstoffatomen verläuft. In den Messungen von Berg et al. wurden Niob- und Rhodiumcluster in der Reaktion mit Acetonitril untersucht und es zeigte sich, dass wiederum

H_2 -Abspaltung der bevorzugte Reaktionsweg war.^{27,71} Als schwächer auftretende Nebenreaktion wurde die Abspaltung einer ungeraden Anzahl an Wasserstoffatomen ebenfalls beobachtet.

Für V_n^+ (mit $n = 2-8$) konnte eine Umsetzung mit Acetonitril in Abhängigkeit von der Reaktionszeit aufgenommen und nach einer Kinetik *pseudoerster* Ordnung ausgewertet werden. Diese Reaktion konnte bei einem deutlich geringeren Reaktionsgasdruck ($8 \cdot 10^{-10}$ mbar) aufgenommen werden als die Reaktion mit Benzol ($5 \cdot 10^{-9}$ mbar), da die Reaktion sehr schnell verläuft. Bei einem vergleichbaren Reaktionsgasdruck, wie er bei der Umsetzung mit Benzol benutzt wurde, wären die einzelnen Reaktionsschritte nicht mehr nachvollziehbar.

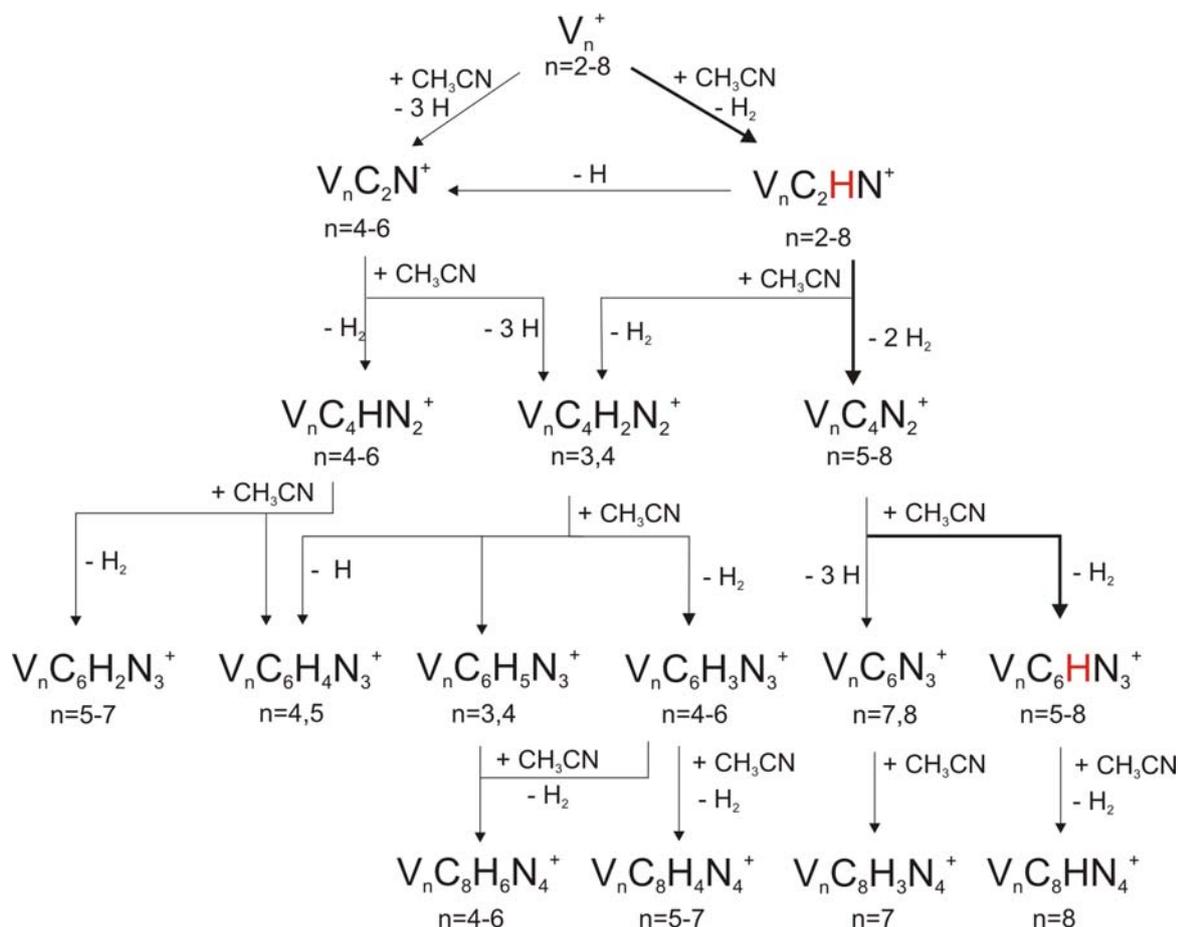


Abb. 19: Beobachtete Reaktionswege der untersuchten Reaktion von V_n^+ ($n = 2-8$) mit CH_3CN . Die hervorgehobenen Pfeile illustrieren den Hauptreaktionskanal, die paarweise Eliminierung von Wasserstoffatomen.

In Abb. 19 ist eine Übersicht über die beobachteten Reaktionswege dargestellt. Wie man deutlich erkennt, sind die Reaktionsverläufe sehr komplex.

Allerdings hat sich als Hauptreaktionskanal ebenfalls die paarweise Abspaltung von Wasserstoffatomen herauskristallisiert. Andere Reaktionsprodukte, wie die Abspaltung einer ungeraden Anzahl an Wasserstoffatomen, werden auch beobachtet und müssen bei der kinetischen Auswertung berücksichtigt werden. Für V_n^+ mit $n = 4, 5$ wurde als Hauptreaktionsprodukt das vollständig dehydrierte Cluster-Acetonitril-Addukt gefunden. Dabei werden drei Wasserstoffatome eliminiert. Diese Art der Reaktion wurde auch schon bei kleinen Nb_n^+ -Clustern beobachtet.⁷¹

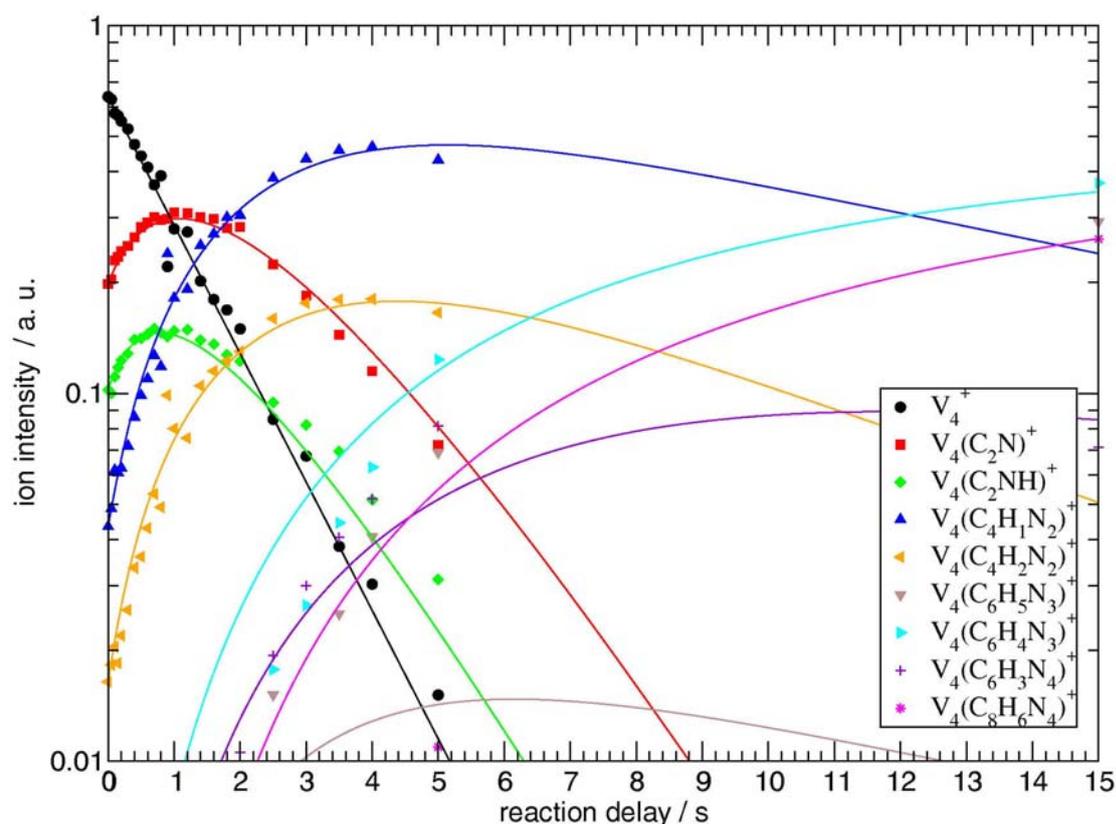


Abb. 20: Intensitäts-Zeit-Profil der Reaktion $V_4^+ + CH_3CN$ bei einem Reaktionsdruck von $8 \cdot 10^{-10}$ mbar Acetonitril. Neben kompletter Dehydrierung (rote Quadrat-Symbole) tritt im ersten Reaktionschritt auch die partiell dehydrierte Spezies auf (grüne Rauten-Symbole). Die Folgeprodukte sind alle partiell dehydriert.

In Abb. 20 ist als typisches Beispiel das Intensitäts-Zeit-Profil der Umsetzung von V_4^+ mit Acetonitril dargestellt. Dabei reagiert der Vanadiumcluster mit Acetonitril im ersten Reaktionsschritt sowohl zu dem vollständig dehydrierten Reaktionsprodukt, d.h. Abspaltung

von drei Wasserstoffatomen, als auch zum partiell dehydrierten Produkt unter paarweiser Abspaltung von Wasserstoffatomen. Diese Reaktionsprodukte reagieren dann im zweiten Schritt weiter unter Dehydrierung zu den Folgeprodukten.

Eine Übersicht (Abb. 21) der relativen Geschwindigkeitskonstanten für den ersten Reaktionsschritt, aufgetragen gegen die Clustergröße, zeigt deutlich die Unterschiede im Reaktionsverhalten der einzelnen Clustergrößen.

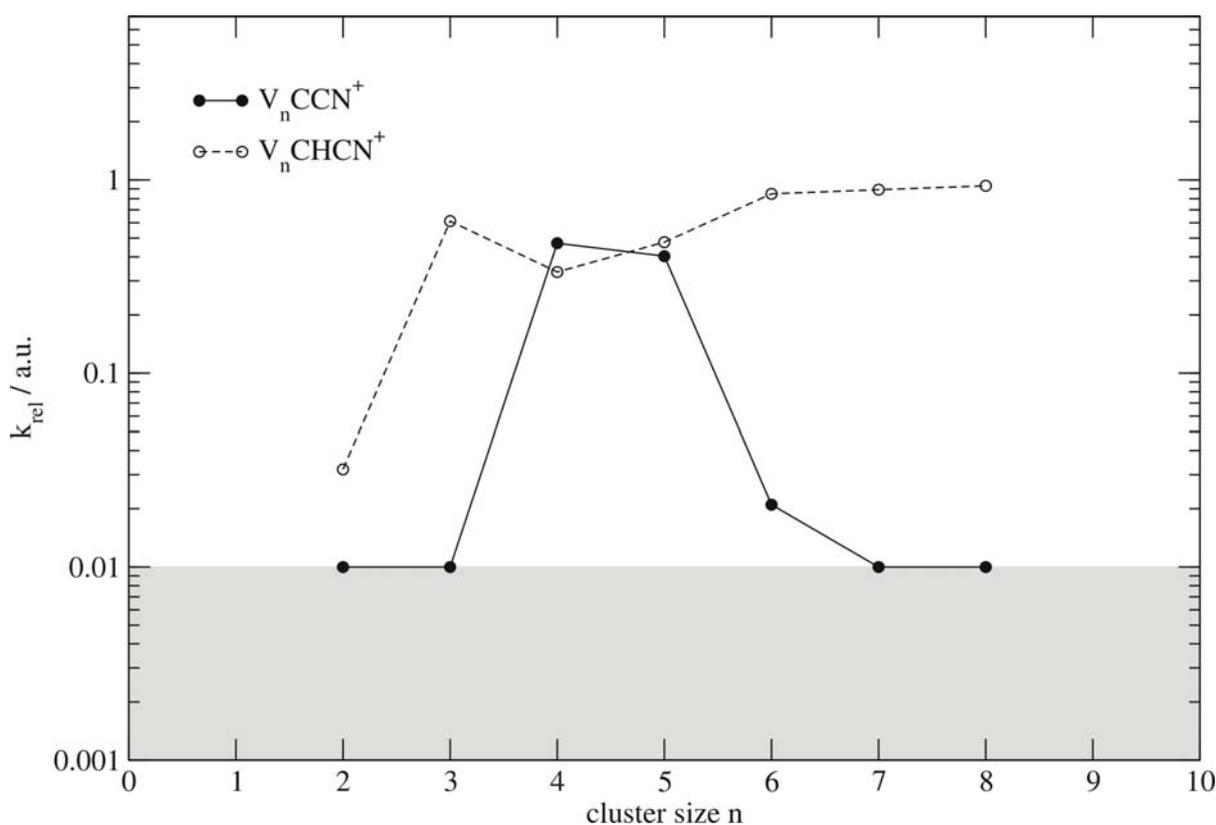


Abb. 21: Relative Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion $V_n^+ + \text{CH}_3\text{CN}$, für $n = 2-8$. Zur besseren Übersicht sind nur die relativen Geschwindigkeitskonstanten für den ersten Reaktionsschritt dargestellt. Man sieht, dass V_4^+ und V_5^+ als Hauptprodukt das vollständig dehydrierte Acetonitriladdukt aufweisen. V_6^+ ist ebenfalls ein Cluster, der sowohl das vollständig dehydrierte als auch das partiell dehydrierte Reaktionsprodukt zeigt, jedoch überwiegt hier die paarweise Abspaltung von Wasserstoffatomen. Der grau unterlegte Bereich symbolisiert das Rauschniveau.

Alle beobachteten Clustergrößen ($n = 2-8$) reagieren mit Acetonitril unter paarweiser Abspaltung von Wasserstoffatomen. Zusätzlich wurde ein besonderer Bereich ($n = 4-6$) gefunden, in dem zusätzlich vollständige Dehydrierung stattfindet, wobei eine ungerade Anzahl an Wasserstoffatomen ($- 3\text{H}$) abgespalten wird. Dies ist nicht ungewöhnlich, ein

„magischer Bereich“ oder sogenannte „magische Clustergrößen“ wurden in der Literatur schon häufiger beobachtet.^{27,71,75} Diese besonderen Clustergrößen können auf geometrische Besonderheiten oder besondere elektronische Strukturen zurückgeführt werden.

Denkbar wäre jedoch auch, dass die frei werdende Bindungsenergie $\Delta_r H_{VC}$ bei der Bildung der V-C-Bindung bei diesen Clustergrößen deutlich größer ist als bei den übrigen Clustergrößen. $\Delta_r H_{VC}$ ist eine Funktion der Clustergröße n und der Ladung, bei kleinen Clustern variiert $\Delta_r H_{VC}$ stark. Der durch die frei werdende Energie stark aufgeheizte Cluster kann die Energie durch Eliminierung aller H-Atome wieder abgeben.

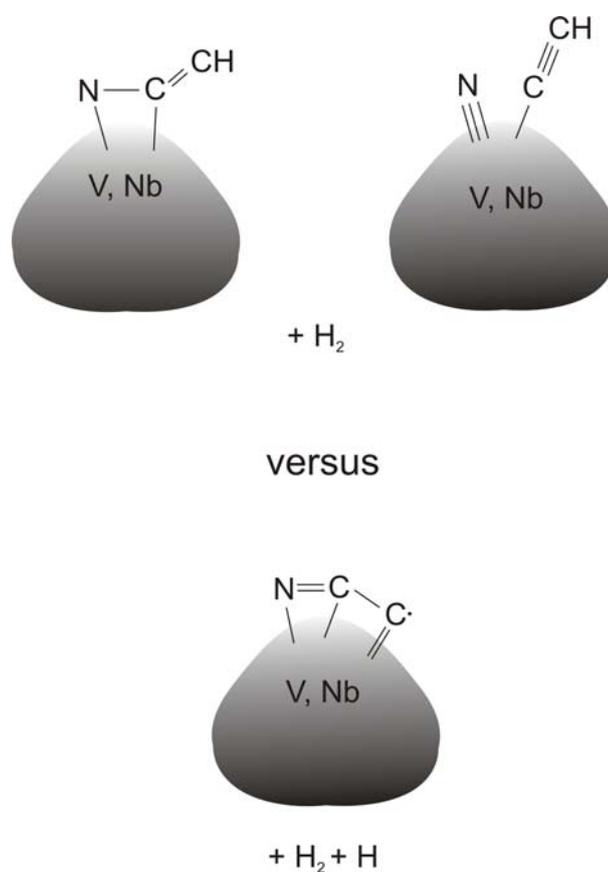


Abb. 22: Mögliche geometrische Anordnungen der Anlagerung von partiell und vollständig dehydriertem Acetonitril an die Clusteroberfläche. Bei der partiellen Dehydrierung von Acetonitril binden nicht alle Kohlenstoffatome an die Clusteroberfläche. Dadurch kann ein Wasserstoffatom an einem Kohlenstoffatom gebunden bleiben. Bei der vollständigen Dehydrierung des Acetonitrils bilden alle Kohlenstoffatome eine Bindung zur Clusteroberfläche aus. Die frei werdende Energie reicht aus, um alle Wasserstoffatome abzuspalten.

Aus dem Vergleich dieser Daten mit denen aus der Reaktion der Niobkationen-Cluster mit Acetonitril ($p = 1 \cdot 10^{-8}$ mbar) ergibt sich ein ähnliches Reaktionsverhalten.⁷¹ Da die Reaktionen bei unterschiedlichen Reaktionsgasdrücken durchgeführt wurden, können diese Reaktionen nur qualitativ aber nicht quantitativ miteinander verglichen werden.

Bei beiden Reaktionen wird im ersten Schritt keine Anlagerung von intaktem Acetonitril an die Cluster beobachtet. Das Hauptprodukt ist in beiden Fällen das partiell dehydrierte Acetonitril-Cluster-Addukt (für Nb_n^+ mit $n = 2,3,7-26$ und V_n^+ mit $n = 2-8$). Einige kleine Clustergrößen (Nb_n^+ mit $n = 4-9$ und V_n^+ mit $n = 4,5$) dehydrieren im ersten Schritt das Acetonitril völlig unter Eliminierung von drei Wasserstoffatomen. Niobcluster mit $n = 4-6$ liefern im ersten Reaktionsschritt ausschließlich das vollständig dehydrierte Reaktionsprodukt, wohingegen die Cluster mit $n = 7-9$ auch das partiell dehydrierte Produkt zeigen. Treten beide Reaktionsprodukte, wie im Fall der Nb_n^+ -Cluster mit $n = 7-9$ auf, so wird als Hauptreaktionspfad die Abspaltung einer geraden Anzahl an Wasserstoffatomen bevorzugt.⁷¹

Der Unterschied zwischen diesen beiden Typen von Clusterionen liegt darin, dass der besondere Clustergrößenbereich für die vollständige Dehydrierung im Fall von Niobclustern deutlich größer ist, als der für die Vanadiumcluster. Es gibt sogar einen kleinen Bereich, der ausschließlich die komplett dehydrierten Produkte aufweist. Im Fall der Vanadiumcluster existiert so ein Bereich nicht. Dort ist nur ein kleiner Bereich zu finden, in dem beide Reaktionsprodukte gemeinsam auftreten.

Die Ausbildung einer Metall-Kohlenstoff-Bindung (M-C-Bindung) ist für die Übergangsmetalle Niob und Vanadium stark exotherm. Durch die Ausbildung einer geringeren Anzahl dieser M-C-Bindungen wird der Cluster weniger aufgeheizt. Deswegen ist es möglich, dass eine ungerade Anzahl an H-Atomen am Produkt verbleibt. Ein Wasserstoffatom könnte außerdem an einem Kohlenstoffatom und nicht an der Clusteroberfläche binden (vgl. Abb. 22). Bei den vollständig dehydrierten Produkten könnten alle Kohlenstoffatome an den Cluster binden, diesen weiter aufheizen und somit auch die Eliminierung einzelner H-Atome ermöglichen. Wie die Bindung von Acetonitril an die Clusteroberfläche stattfindet, scheint stark abhängig von der Clustergröße zu sein, da die Geometrie des Clusters die Ausbildung der Bindung von Kohlenstoff an den Cluster stark beeinflusst. Je kleiner der Cluster, desto schwieriger ist es, aufgrund geometrischer Hindernisse, C-H-Bindungen zu aktivieren.

3.3 Reaktion von Kobaltclustern mit Acetonitril

Das Übergangsmetall Kobalt (Co) gehört wie Rhodium (Rh) und Iridium (Ir) zur IX. Gruppe des Periodensystems. Es kommt in der Natur als „Begleiter des Nickels“ vor. Kobalt wird zur Blaufärbung (Kobaltblau) von Glas und als Legierungsbestandteil eingesetzt. Einige Verbindungen des Kobalts wirken als Katalysatoren für Hydrierungs- und Dehydrierungsreaktionen oder für die Oxosynthese (z. B. Hydroformylierung).⁷⁶

Die bekannte Reaktion von Rhodiumclustern mit Acetonitril wird im Folgenden mit der bisher unbekanntem Reaktion von Kobaltclustern mit Acetonitril verglichen.²⁷

Die Reaktion der Kobaltcluster (Kobaltfolie, 0,3 mm, Reinheit 99,8 %, Alfa Aesar) mit Acetonitril (99,7 %, Aldrich) wurde ebenso wie die Umsetzung von Vanadiumclustern mit Acetonitril bei einem Reaktionsgasdruck von $8 \cdot 10^{-10}$ mbar untersucht.

Bei der Umsetzung von Kobaltanionen-Clustern mit Acetonitril wird im ersten Schritt hauptsächlich das dehydrierte Reaktionsprodukt beobachtet. Der Reaktionspfad für die Umsetzung der Kobaltanionen mit Acetonitril ist in Abb. 23 dargestellt.

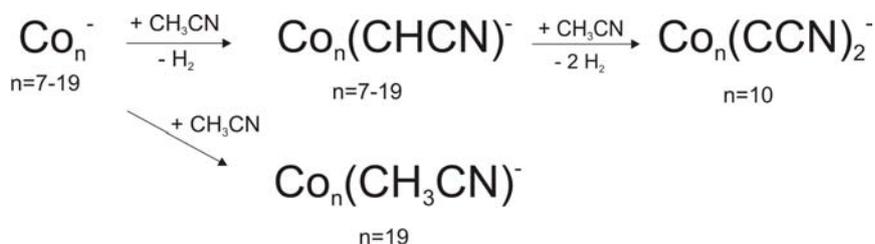


Abb. 23: Reaktionspfad der Umsetzung von Co_n^- ($n = 7-19$) mit Acetonitril bei $8 \cdot 10^{-10}$ mbar. Als einzige beobachtete Clustergröße zeigt Co_{19}^- die intakte Anlagerung von Acetonitril. Alle anderen Clustergrößen reagieren unter paarweiser Abspaltung von Wasserstoffatomen mit Acetonitril.

Eine einzige Clustergröße, Co_{19}^- , zeigt ein anderes Reaktionsverhalten: Zum einen die intakte Anlagerung von einem Acetonitrilmolekül und zum anderen die Anlagerung von Acetonitril unter paarweiser Abspaltung von Wasserstoffatomen. Man kann diese Clustergröße somit als besonderen Cluster bezeichnen, da er ein völlig anderes Reaktionsverhalten zeigt als die

anderen Clustergrößen. Dies könnte daran liegen, dass der Cluster, der aus 19 Metallatomen besteht, eine besondere geometrische Struktur aufweist, die die intakte Anlagerung von einem Acetonitrilmolekül begünstigt. Dieser Fall tritt auch bei der Reaktion von Niobclustern mit Benzol auf. Dort bildet ebenfalls die Clustergröße, die aus 19 Metallatomen besteht, die Ausnahme. Bei $\text{Nb}_{19}^{+/-}$ überwiegt das intakt adsorbierte Benzol als Reaktionsprodukt im Vergleich zum vollständig dehydrierten Produkt.⁶ Eine besonders glatte, geschlossene Struktur dieser Clustergröße (wie z. B. ein überkappter Ikosaeder) und das Fehlen von niedrig koordinierten Atomen, die als Reaktionszentren dienen, könnte die Anlagerung von intakten Molekülen erklären.²⁷ Eine andere mögliche Erklärung für die Ausnahme wäre eine besondere elektronische Struktur des Co_{19}^- -Clusters. Eine fundierte Begründung dafür gibt es allerdings nicht. Eine weitere Möglichkeit für das Auftreten des intakt adsorbierten Acetonitrils an Co_{19}^- ist die Form der Koordinierung an das Metall. Diese könnte über das Stickstoffatom erfolgen, mit der Auswirkung, dass aus geometrischen Gründen keine M-C-Bindung ausgebildet wird, die den Cluster stark aufheizen könnte. Zwei H-Atome verbleiben an einem Kohlenstoffatom des Acetonitrils und ein Wasserstoffatom migriert auf die Clusteroberfläche. Diese drei aufgelisteten Möglichkeiten sind allerdings nur spekulativ und nicht gesichert.

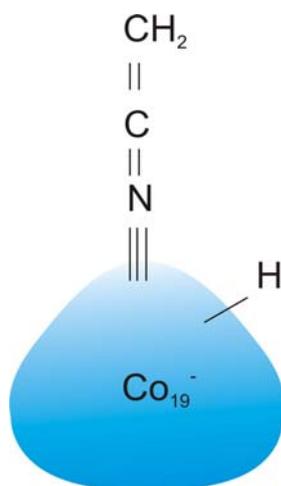


Abb. 24: Mögliche geometrische Anlagerung von intaktem Acetonitril an den Kobaltcluster. Das Acetonitrilmolekül koordiniert über das Stickstoffatom an den Cluster. Zwei Wasserstoffatome bleiben an ein Kohlenstoffatom gebunden und ein Wasserstoffatom kann auf die Clusteroberfläche wandern.

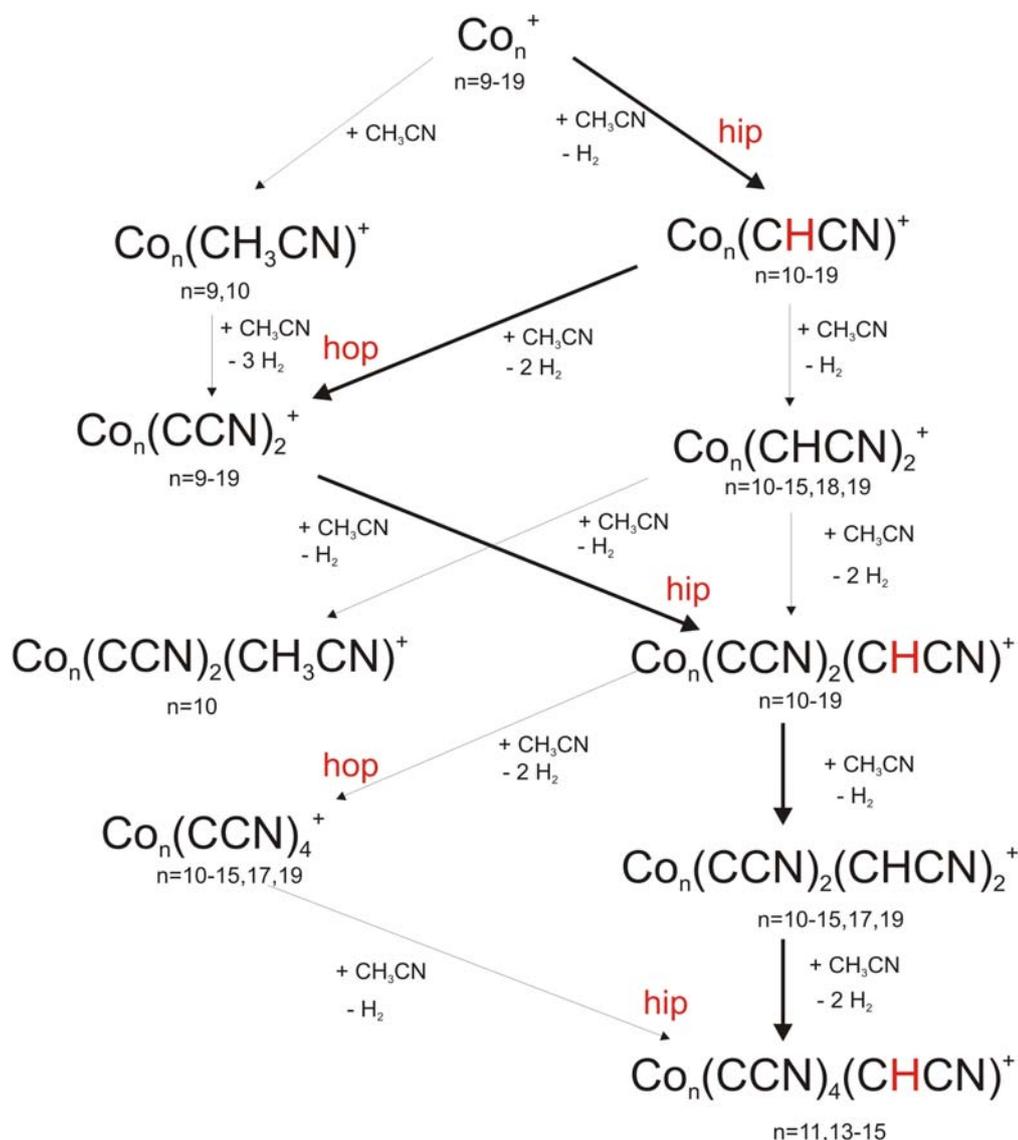


Abb. 25: Reaktionsschema der Reaktion von Co_n^+ ($n = 9-19$) mit Acetonitril bei einem Reaktionsgasdruck von $8 \cdot 10^{-10}$ mbar. Die hervorgehobenen Pfeile symbolisieren den Hauptreaktionsweg. Der Hauptreaktionsweg ist bei dieser Reaktion die paarweise Abspaltung von Wasserstoffatomen („hip-hop“-Mechanismus).

Für Co_{10}^- wird noch die zweite Anlagerung von einem Acetonitrilmolekül beobachtet. Dabei werden alle Wasserstoffatome paarweise abgespalten. Dass dieses weitere Reaktionsprodukt bei anderen Clustergrößen nicht beobachtet wird, liegt entweder daran, dass die Ionenintensitäten bei den anderen Clustergrößen nicht ausreichen, um ein weiteres Reaktionsprodukt zu detektieren, oder dass die Reaktion für den beobachteten Zeitraum zu langsam verläuft.

Diese Reaktion wurde wieder gemäß einer Kinetik *pseudoerster* Ordnung ausgewertet. Die sich daraus ergebenden relativen Geschwindigkeitskonstanten für den ersten Reaktionsschritt sind in Abb. 27 in Abhängigkeit von der Clustergröße dargestellt.

Die Kobaltkationen hingegen (vgl. Abb. 23 und Abb. 25) zeigen ein komplexeres Reaktionsverhalten als die Anionen. Es wird nicht nur die Anlagerung von einem Acetonitrilmolekül beobachtet, sondern bis zu fünf Acetonitrilmoleküle adsorbieren an den Cluster. Im ersten Reaktionsschritt finden wieder in Abhängigkeit von der Clustergröße unterschiedliche Reaktionen statt. Kleine Kobaltcluster ($n = 9,10$) adsorbieren das Acetonitrilmolekül intakt, wohingegen große Kobaltcluster nur unter paarweiser Abspaltung von Wasserstoffatomen mit Acetonitril reagieren („*hip-hop*“-Mechanismus). Als einzige Clustergröße zeigt Co_{10}^+ beide Reaktionen. Eine Auswertung der Ergebnisse nach einer Kinetik *pseudoerster* Ordnung liefert wieder die relativen Geschwindigkeitskonstanten.

In Abb. 26 ist der kinetische Fit von Co_{11}^+ mit Acetonitril dargestellt. Der Fit gibt nicht nur den ersten Reaktionsschritt (Anlagerung von einem partiell dehydrierten Acetonitrilmolekül) sehr gut wieder, sondern sogar die konsekutive Anlagerung von bis zu vier Molekülen Acetonitril. Dies bedeutet, dass die Abfolge der Elementarschritte dieser Reaktion vollständig aufgeklärt wurde und ein gültiges Reaktionsmodell vorliegt.

Bemerkenswert ist auch die Tatsache, dass in einem zweiten Reaktionsschritt zwei verschiedene Reaktionsprodukte beobachtet werden. Zum einen das vollständig dehydrierte Produkt und zum anderen ein Produkt, das noch zwei Wasserstoffatome enthält. Das Auftreten des letzteren Produktes deutet darauf hin, dass in diesem Fall die zwei Wasserstoffatome noch an das Kohlenstoffatom koordiniert sind und nicht an die Clusteroberfläche. Dies würde eine Koordinierung des Acetonitrils über ein freies e^- -Paar des Stickstoffs und keine Bildung einer Metall-Carbid-Bindung implizieren.

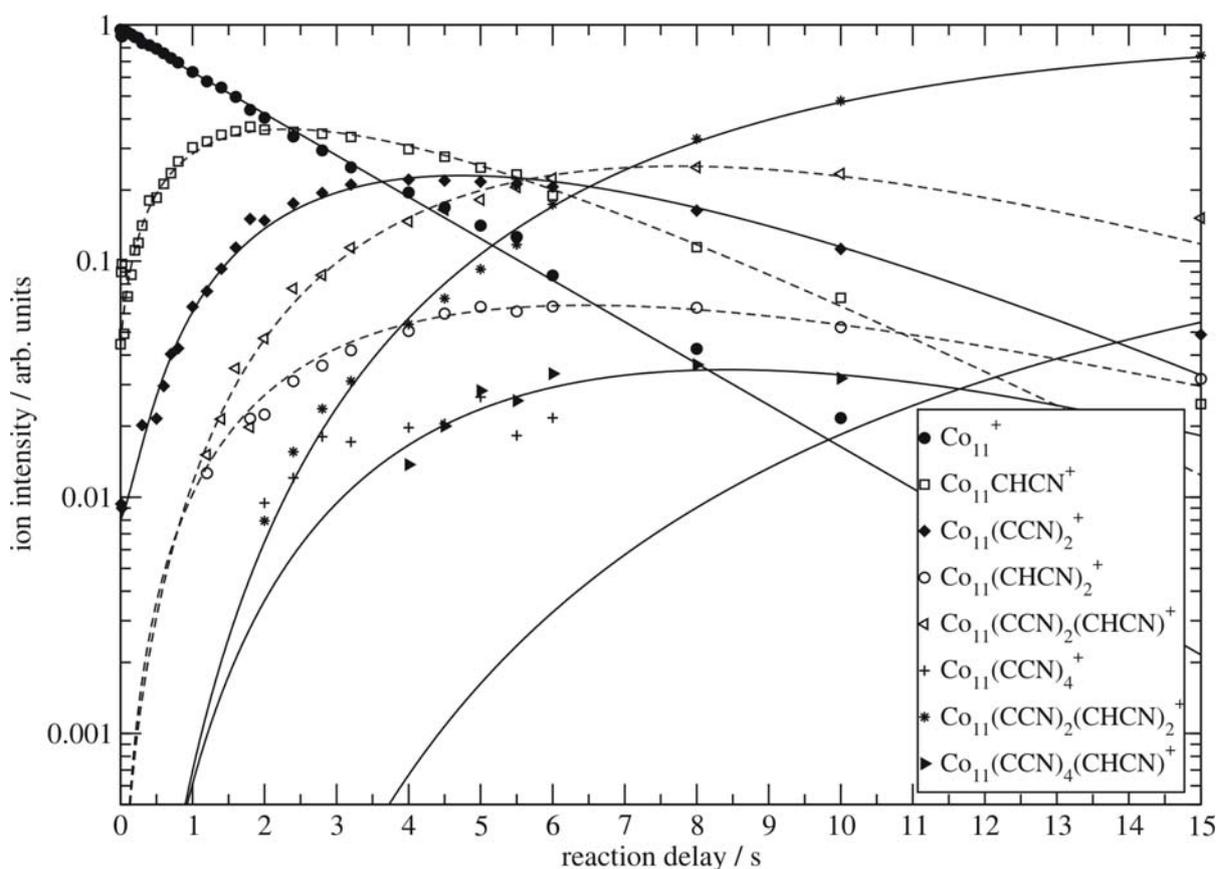


Abb. 26: Intensitäts-Zeit-Verlauf der Reaktion von Co_{11}^+ mit Acetonitril. Im ersten Reaktionsschritt wird das partiell dehydrierte Reaktionsprodukt unter Abspaltung von einem Wasserstoffmolekül gebildet. Dieses reagiert dann mit einem weiteren Molekül Acetonitril zu den Folgeprodukten.

Der Fit von Co_{11}^+ wurde nach dem in Abb. 25 dargestellten Reaktionsschema generiert. Da diese Reaktion sehr komplex ist, wird zur vereinfachten Darstellung im Folgenden nur der erste Reaktionsschritt betrachtet. Wie man in Abb. 27 sehr gut sehen kann, reagieren die Kobaltkationen deutlich schneller mit Acetonitril als die Anionen. Die relativen Geschwindigkeitskonstanten unterscheiden sich um eine Größenordnung. Die Anionen zeigen bis auf eine Ausnahme in dem betrachteten Bereich die gleiche Reaktion: Partielle Dehydrierung von Acetonitril unter paarweiser Abspaltung von Wasserstoffatomen als H_2 -Molekül. Die einzige Ausnahme ist der Co_{19}^- -Cluster, der auch die intakte Anlagerung von Acetonitril zeigt. Interessant wäre zu wissen, wie die Reaktion für Cluster mit $n \geq 20$ verläuft um einschätzen zu können, ob Co_{19}^- eine Ausnahme bleibt, oder ob die größeren Cluster alle dieses Reaktionsverhalten zeigen.

Bei den Kobaltkationen hingegen treten die Unterschiede in der Reaktivität bei den kleinen Clustergrößen auf. $\text{Co}_{9,10}^+$ adsorbieren Acetonitril intakt, für Co_{11-19}^+ wird ausschließlich das teilweise dehydrierte Produkt beobachtet. Co_{10}^+ zeigt als einziger Cluster beide Reaktionsprodukte.

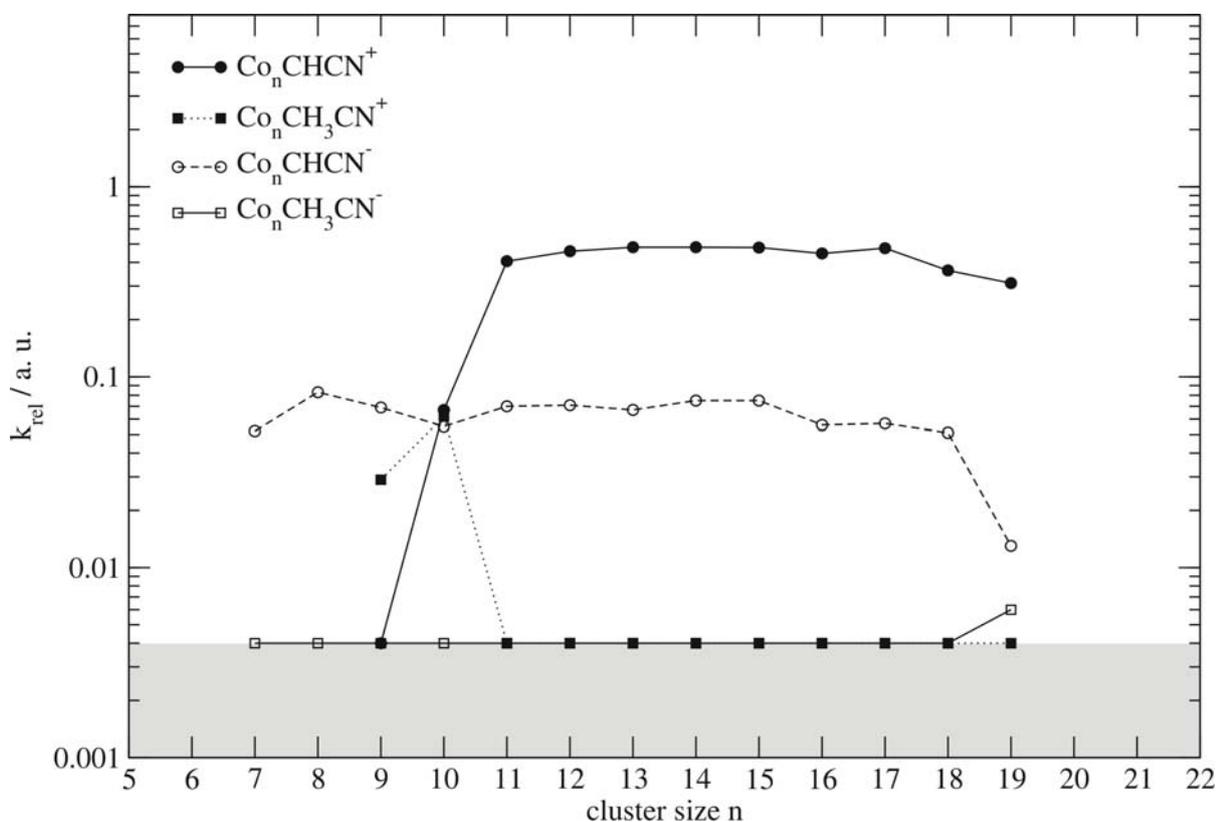


Abb. 27: Relative Geschwindigkeitskonstante der Reaktion $\text{Co}_n^{+/-} + \text{CH}_3\text{CN}$, für $n = 7-19$ für die Anionen und $n = 9-19$ für die Kationen. Die Kobalt-Cluster reagieren mit Acetonitril unter paarweiser Abspaltung von Wasserstoffatomen. Ausnahmen bilden $\text{Co}_{9,10}^+$ und Co_{19}^- , die mit Acetonitril unter intakter Anlagerung reagieren. Der grau unterlegte Bereich illustriert das Rauschniveau.

Da die Reaktion von Rhodiumkationen-Clustern mit Acetonitril bei einem anderen Reaktionsgasdruck ($p = 1 \cdot 10^{-8}$ mbar) durchgeführt wurde, können die Ergebnisse nur qualitativ miteinander verglichen werden.²⁷ Es ergeben sich aber klare Ähnlichkeiten. Kleine Rhodium-Cluster ($n = 7-11$) adsorbieren ebenfalls intaktes Acetonitril. Cluster mit $n = 7, 9, 10$ adsorbieren im ersten Reaktionsschritt vorwiegend Acetonitril. Rh_8^+ zeigt zu gleichen Teilen das intakte und das dehydrierte Produkt, wohingegen bei Rh_{11}^+ das dehydrierte Reaktionsprodukt überwiegt. Bei den größeren Rhodiumclustern verläuft die Reaktion analog zu Kobaltclustern. Die einzige Ausnahme findet sich bei der Clustergröße mit 19 Metallatomen. Rh_{19}^+ reagiert ausschließlich zu dem intakt adsorbierten Acetonitril-

Metallcluster-Addukt. Bei den Kobaltclustern wird dieses Verhalten jedoch nicht für die Kationen, sondern für die Anionen beobachtet. Dies deutet wieder auf die besondere elektronische oder geometrische Struktur dieser Clustergröße $n = 19$ hin.

Kobalt und Rhodium stehen als Übergangsmetalle beide in der gleichen Gruppe. Da Kobalt über Rhodium in dieser Gruppe steht und die Reaktivität bei vielen Reaktionen (z. B. mit Sauerstoff) nach unten hin abnimmt, sind die Ergebnisse jedoch überraschend. Die Kobaltcluster sind in Bezug auf die Dehydrierung von Acetonitril unreaktiver als die Rhodiumcluster. Die Rhodiumcluster zeigen in dem Bereich von $n = 11-15$ die vollständige Dehydrierung des Acetonitrils (wenn auch um einen Faktor 8 niedriger als die Produkt-Ionen unter partieller Dehydrierung), wohingegen die Kobaltcluster bei keiner untersuchten Clustergröße dieses Reaktionsverhalten zeigen.

Ein Vergleich der Anionencluster von Kobalt und Rhodium ist nicht möglich, da es zu der Reaktion von Rh_n^- mit Acetonitril noch keine Untersuchungen gibt. Es ist aber zu vermuten, dass die Reaktionen der Rhodiumcluster analog der Reaktionen der Kobaltcluster verlaufen. Wahrscheinlich findet man sowohl die intakte Anlagerung als auch die partiell dehydrierten Produkte bei der Umsetzung mit Acetonitril. Die relativen Geschwindigkeitskonstanten werden vermutlich analog zu den Beobachtungen mit Kobalt eine Größenordnung kleiner sein als die der Kationen.

3.4 Reaktionen von Tantal mit Kohlenwasserstoffen

Die Umsetzung des Übergangsmetalls Tantal in Form von kationischen und anionischen Metallclustern mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen in der Gasphase spielt eine wichtige Rolle im Verständnis von Elementarschritten wie z. B. in Katalyseprozessen. Es wurden schon einige Vorarbeiten geleistet, die allerdings unter anderen Bedingungen durchgeführt wurden.^{77,78,79,80,81,82} Es stellt sich nun die Frage, ob diese Vorarbeiten mit den hier durchgeführten Experimenten verglichen werden können und analoge Produkte beobachtet werden.

In der Gruppe von Castleman wurden ausführlich Übergangsmetalloxide M_nO_y ($n = 1-7$, $y = 1-18$) der V. Gruppe untersucht. Sie wurden unter anderem mit Ethan, Ethylen, 1-Buten, 1,3-

Butadien, Benzol, n-Butan und deuteriertem Benzol umgesetzt. Die beobachteten Systeme wurden in einem Tripelquadrupol-Massenspektrometer auf ihre Reaktivität hin untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass die Tantaloxidkationen-Cluster wesentlich reaktiver in Gegenwart der Kohlenwasserstoffe sind als die Vanadiumoxide. In den verschiedenen Reaktionen werden unterschiedliche Prozesse beobachtet: z. B. der Bindungsbruch der C-C-Bindung des Kohlenwasserstoffs oder die Dehydrierung und Abspaltung von O₂ aus dem Clusteroxid. Sogar bei der Umsetzung von Tantaloxiden mit Benzol wurde der Bindungsbruch des stabilen Benzolgerüsts beobachtet.⁷⁸

Im Folgenden werden die Elemente der V. Gruppe (V, Nb, Ta) und ihre Reaktionen miteinander und mit denen der Metalloxide verglichen. Die untersuchten Reaktionen waren im Fall von Tantal die Umsetzung mit Acetonitril, Benzol, Toluol, Mesitylen, o-, m-, p-Xylol, CO und Methan.

3.4.1 Reaktion von Tantalclustern mit Acetonitril

Ebenso wie die Vanadiumcluster werden die Tantalcluster (Tantalfolie, 0,5 mm, Reinheit 99,95 %, Alfa Aesar) mit Acetonitril (99,7 % , Aldrich) umgesetzt und ihre Reaktivität beobachtet. Die Reaktion findet bei einem Reaktionsgasdruck von $8 \cdot 10^{-10}$ mbar statt. Es wurden sowohl Tantal-kationen-Cluster als auch Tantal-anionen-Cluster untersucht. Wie schon bei den Cobaltclustern zu beobachten war, ist die Reaktivität der Kationen wesentlich größer als die der Anionen. In Abb. 28 ist der Verlauf der Reaktion für die Tantal-kationen dargestellt. Im ersten Reaktionsschritt wird entweder die vollständige Dehydrierung des Acetonitrils (Abspaltung von 3 H) oder die paarweise Abspaltung von Wasserstoffatomen beobachtet. Im zweiten Schritt findet wieder die Anlagerung eines Acetonitrilmoleküls statt. Dies geschieht erneut unter kompletter oder partieller Dehydrierung. Bei dieser Reaktion wird eine Anlagerung von bis zu vier Acetonitrilmolekülen beobachtet.

Die Auswertung der kinetischen Fits nach einer Kinetik *pseudoerster* Ordnung liefert die relativen Geschwindigkeitskonstanten für jede einzelne Clustergröße.

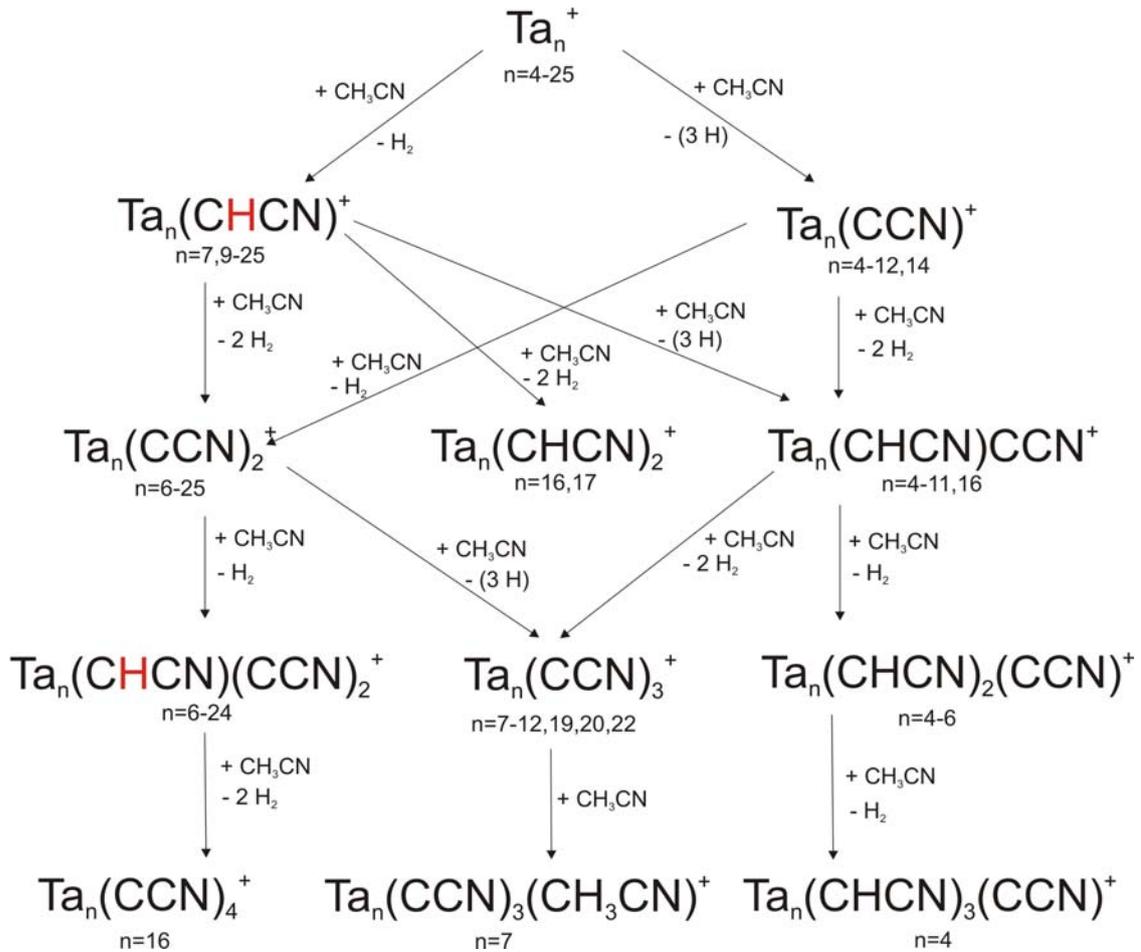


Abb. 28: Reaktionsschema der Umsetzung von Ta_n^+ mit CH_3CN bei einem Druck von $8 \cdot 10^{-10}$ mbar. Es findet sowohl die paarweise Abspaltung von Wasserstoffatomen als auch die Abspaltung von drei Wasserstoffatomen statt.

Im Allgemeinen neigen die kleinen Cluster ($n = 4-12,14$) eher dazu, Acetonitril vollständig zu dehydrieren, wohingegen die größeren Cluster ($n = 7,9-25$) Acetonitril nur teilweise dehydrieren.

In einem 0. Reaktionsschritt greift vermutlich das freie Elektronenpaar des Stickstoffs an die positiv geladene Tantaloberfläche an. Dieser Reaktionsschritt wurde bereits in theoretischen Berechnungen von Nb^+ mit Acetonitril bestätigt.¹² Die weitere Reaktion hat als Triebkraft die Ausbildung einer Metall-Carbid-Bindung. Als Erklärung für die Reaktivität der kleinen Tantalcluster könnte man davon ausgehen, dass durch die frei werdende Bindungsenergie, die durch die Bildung der Metall-Carbid-Bindung entsteht, der Cluster aufgeheizt wird. Die frei werdende Energie wird auf die inneren Vibrationsfreiheitsgrade der Cluster verteilt. Kleine Tantalcluster (vgl. Abb. 29 oben) werden durch die Metall-Carbid-Bindung stärker aufgeheizt als größere Cluster, da sich die Energie in kleineren Clustern über deutlich weniger

Freiheitsgrade verteilen kann. Die Temperatur der kleineren Cluster steigt somit deutlich an und ist auch deutlich höher als die Temperatur der größeren Cluster. Die Temperatur der unterschiedlichen Cluster wird in Abb. 29 durch die Farbwahl verdeutlicht. Die Farbe Rot bedeutet, dass die Temperatur sehr hoch ist. Bei der Farbe Orange ist die Temperatur des Clusters etwas niedriger und nimmt bei der Farbe Grün weiter ab. Die Wärmekapazität der Cluster nimmt mit zunehmender Clustergröße zu, dadurch nimmt die Temperatur der entstehenden Komplexe ab.⁶¹ Die effektive interne Temperatur eines Cluster-Reaktand-Stoßkomplexes ist nicht bekannt und experimentellen Messungen in der Regel nicht zugänglich.

Durch die Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen (vermutlich als H_2) kühlt sich der Cluster ab. Allerdings ist er noch so heiß, dass er es schafft, das verbleibende einzelne H-Atom zu eliminieren. Dabei kühlt sich der Cluster weiter ab ($T_1 > T_2 > T_3$, von Rot über Orange zu Grün).

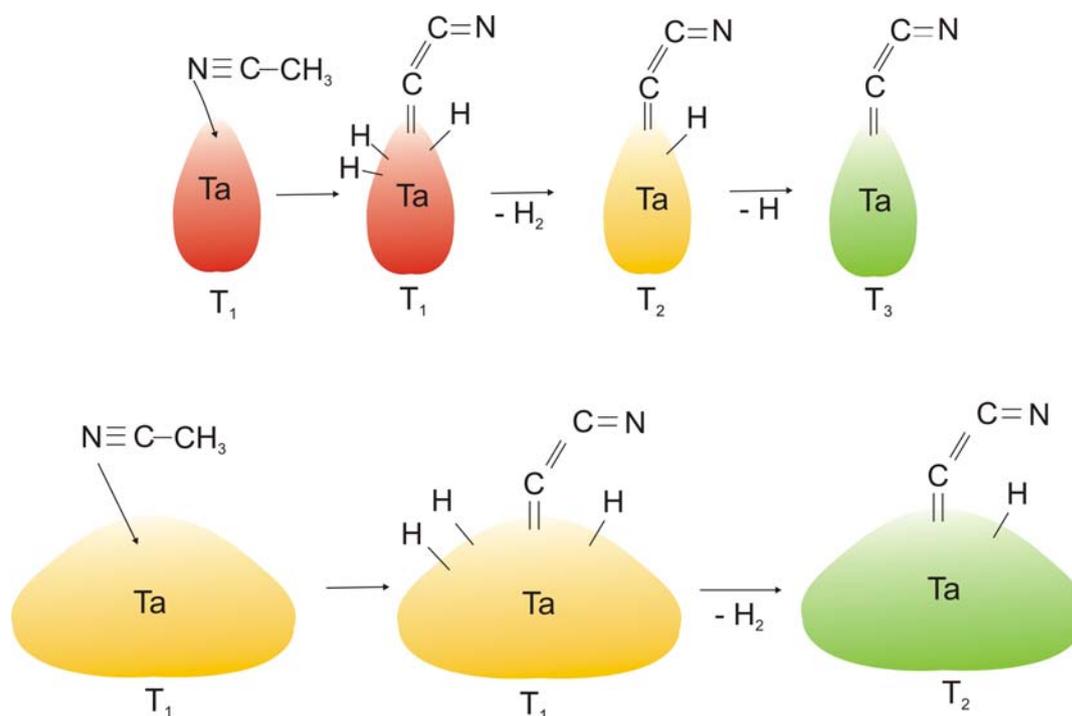


Abb. 29: Schematische Darstellung der Anlagerung von Acetonitril an die Tantal-Clusteroberfläche. Im oberen Teil der Abbildung ist die Anlagerung für kleinere Cluster dargestellt ($T_1 > T_2 > T_3$). Der untere Bereich zeigt das Schema für größere Tantalcluster ($T_1 > T_2$).

Größere Tantalcluster (für $n = 7, 9-25$) dehydrieren das Acetonitril nicht vollständig, da sie als ihr eigenes Wärmebad fungieren können. Die frei werdende Bindungsenergie der Carbiddbindung, die fast gleiche Energie, die auch bei den kleinen Clustern frei wird, verteilt sich über deutlich mehr Freiheitsgrade. Dadurch heizt sich der Cluster weniger stark auf (vgl. Abb. 29 unten). Durch die Abspaltung von H_2 kühlt sich der Cluster dann soweit ab, dass nicht mehr genügend Energie übrig bleibt, die die Abspaltung eines einzelnen H-Atoms ermöglicht.

Die anionischen Tantalcluster unterscheiden sich in ihrem Reaktionsverhalten deutlich von den Kationen. Bis zu einer Clustergröße von einschließlich $n = 14$ können gar keine Reaktionsprodukte mit Acetonitril beobachtet werden. Der negativ geladene Metallcluster ist nicht elektrophil und reagiert deswegen im ersten Reaktionsschritt nicht mit dem Elektronenpaar des Stickstoffs. Ab einer Clustergröße von $n = 15$ verschwindet der Einfluss der Ladung und eine Reaktion findet statt. Diese unterscheidet sich jedoch von denen der Kationen. Alle beobachteten Clustergrößen reagieren mit Acetonitril unter paarweiser Abspaltung von Wasserstoffatomen.

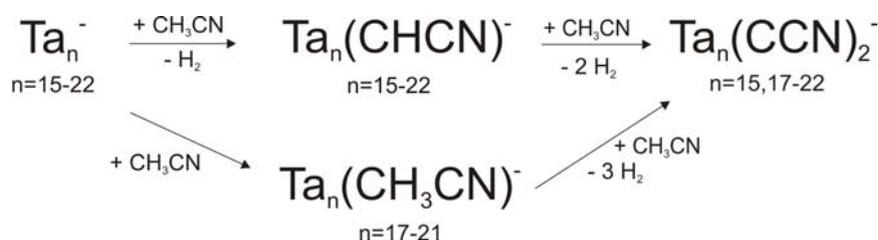


Abb. 30: Reaktionsverlauf der Umsetzung von $\text{Ta}_n^- + \text{CH}_3\text{CN}$ für $n = 15-22$. Für kleinere Tantalcluster werden keine Reaktionsprodukte beobachtet.

Zusätzlich zu diesem Reaktionsschritt findet bei $n = 17-21$ auch die intakte Anlagerung von Acetonitril an den Cluster statt. Im zweiten Reaktionsschritt kann auch die Anlagerung von einem weiteren Acetonitrilmolekül beobachtet werden. Dies geschieht unter Abspaltung aller vorhandenen Wasserstoffatome. Der komplette Reaktionsverlauf ist in Abb. 30 dargestellt.

Trägt man die relativen Geschwindigkeitskonstanten gegen die Clustergröße auf, sieht man, dass die kleinen Kationen-Cluster ($n = 4-12,14$) dazu neigen, Acetonitril vollständig zu dehydrieren, wohingegen die größeren Cluster ($n = 7,9-25$) Acetonitril nur teilweise dehydrieren. Bei den Tantal-anionen-Clustern fällt besonders auf, dass kleine Clustergrößen (n

= 3-14) nicht mit Acetonitril reagieren. Eine Reaktion mit Acetonitril kann erst ab einer gewissen Clustergröße beobachtet werden ($n = 15$). So ein Schwellenverhalten wurde schon bei anderen Übergangsmetallclustern beobachtet, wie z. B. bei den Untersuchungen von Niobanionen-Clustern mit diversen Heteroaromaten.⁵⁵

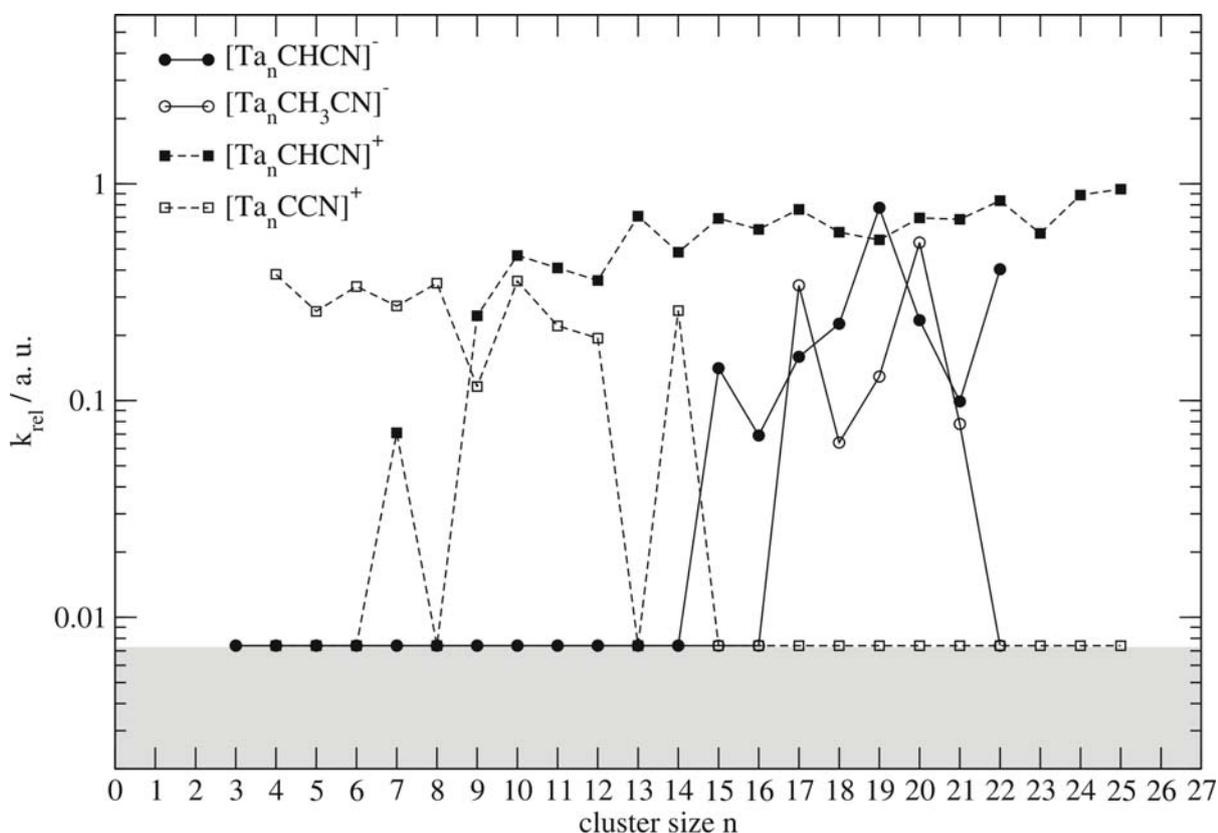


Abb. 31: Relative Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion $Ta_n^{+/-} + CH_3CN$, mit $n = 3-25$. Kleine Tantal-kationen-Cluster dehydrieren das Acetonitril komplett, wohingegen ab einer Clustergröße von $n = 9$ die paarweise Abspaltung von Wasserstoffatomen der bevorzugte Weg ist. Tantal-anionen reagieren erst ab einer Clustergröße von $n = 15$ sowohl unter intakter Anlagerung als auch unter paarweiser Abspaltung von Wasserstoffatomen mit Acetonitril. Der grau unterlegte Bereich illustriert das Rauschniveau.

Vergleicht man die Reaktionen der Tantalcluster mit denen der Niob- und Rhodium-Cluster, fällt auf, dass die intakte Adsorption von Acetonitril an den Cluster nur bei ausgewählten Rhodiumkationen-Clustern auftritt ($n = 7-11, 19$). Tantal-kationen reagieren im ersten Reaktionsschritt nach dem gleichen Reaktionsprinzip wie die Niobkationen, kleinere Cluster dehydrieren Acetonitril komplett (Nb_n^+ , mit $n = 4-9$), wohingegen größere Cluster dazu neigen Acetonitril nur partiell zu dehydrieren. Niob und Tantal verhalten sich in ihrer Reaktivität gegenüber Acetonitril auf den ersten Blick gleich. Im Detail lässt sich feststellen, dass

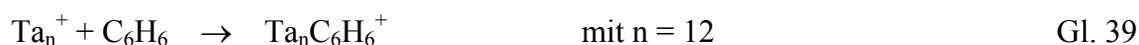
Tantalkationen-Cluster (Abb. 28) in ihren Reaktionen ab dem 2. Reaktionsschritt von denen der Niobkationen abweichen. Hier wird auch die Abspaltung einer ungeraden Anzahl an Wasserstoffatomen beobachtet. Dieses Phänomen tritt bei Nb_n^+ mit Acetonitril nicht auf. Dieses Verhalten der Tantalcluster deutet darauf hin, dass die Tantalclusterprodukte heißer als diejenigen des Niobs sind.

3.4.2 Untersuchung der Reaktivität von Tantalclustern mit Benzol

Bei der Umsetzung von Tantalclustern mit Benzol (99,9 %, Merck) stellt sich ebenso wie bei der Reaktion von Vanadiumclustern mit Benzol die Frage, ob es möglich ist, die intakte Anlagerung von Benzol an einen Cluster zu beobachten. Neutrale Tantalcluster wurden bereits von Bernstein et al. in einer *pickup* Zelle mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen umgesetzt (Ethylen, Benzol und Toluol).⁸³ Die Bedingungen in dieser Zelle sind denen in einem FT-ICR sehr ähnlich, da sie beide bei geringem Druck stattfinden. Die Reaktionen finden also auch bei Einzelstoßbedingungen statt.

Im Vergleich zu diesen Experimenten werden nun sowohl die Reaktionen von Tantalkationen-Clustern, als auch die Reaktionen von Tantal anionen-Clustern mit Benzol untersucht. Die erzeugten $Ta_n^{+/-}$ -Cluster wurden bei einem Reaktionsgasdruck von $5 \cdot 10^{-9}$ mbar mit Benzol umgesetzt. In diesem Druckbereich reagieren die Tantalcluster mit einer Geschwindigkeit, die es ermöglicht, die einzelnen Reaktionsschritte zu analysieren.

Für alle Clustergrößen wird die Ausbildung von Carbiden unter vollständiger Dehydrierung von Benzol an den Cluster beobachtet, wie bei den Vanadiumclustern. Es gibt allerdings kleine Unterschiede im Reaktionsverhalten. Im ersten Reaktionsschritt wird neben der Anlagerung des komplett dehydrierten Benzols für eine einzige Clustergröße ($n = 12$) zusätzlich noch intakte Adsorption beobachtet.



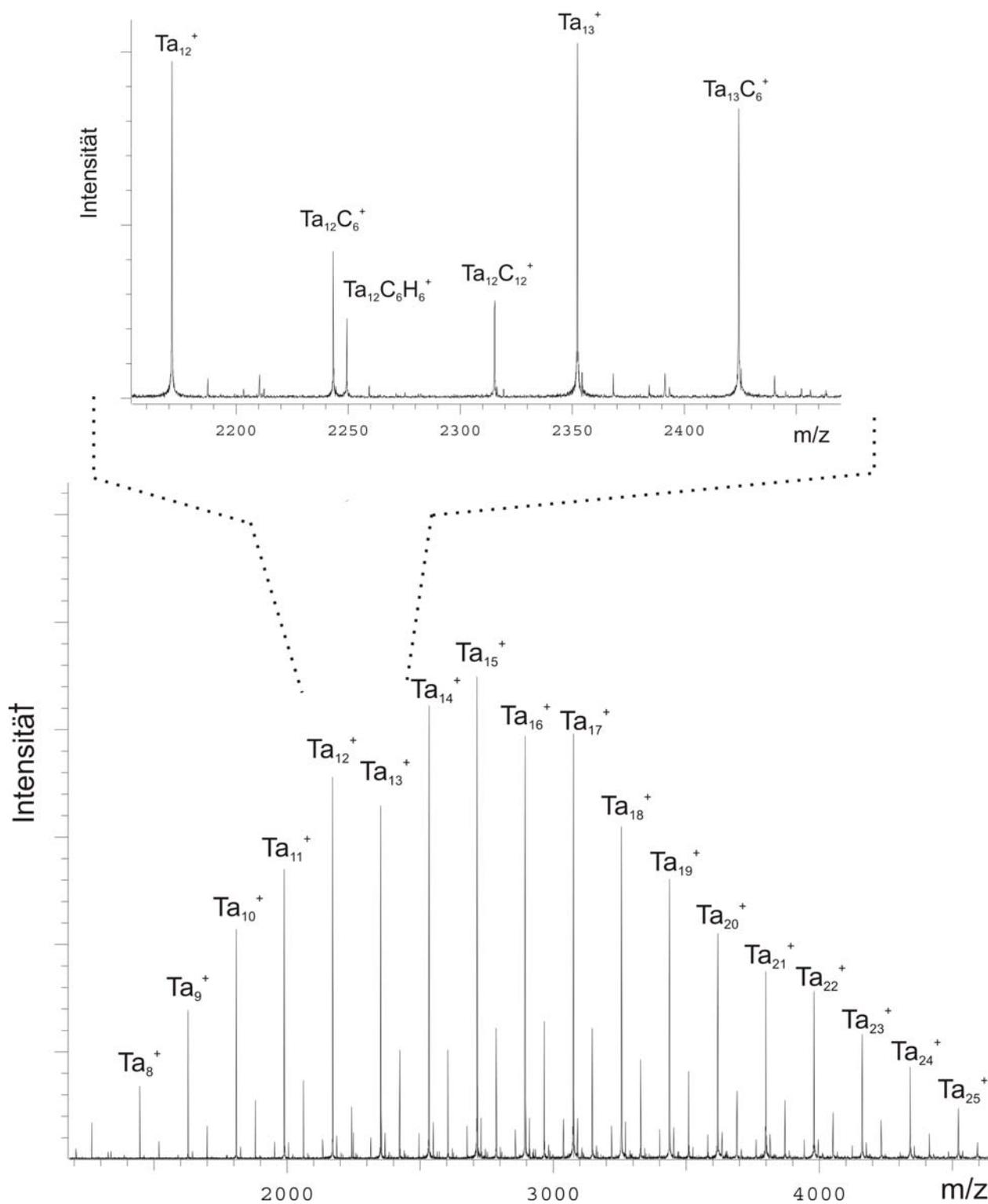


Abb. 32: Übersichtsmassenspektrum und Ausschnitt des Massenspektrums für die Reaktion von Ta_n^+ mit C_6H_6 bei $5 \cdot 10^{-9}$ mbar. Ta_{12}^+ zeigt als einzige Clustergröße sowohl die Anlagerung von intaktem als auch komplett dehydriertem Benzol an den Cluster.

Vergleicht man die Reaktion mit der der Niobcluster, so fällt ebenfalls ein Unterschied auf. Bei den Niobclustern reagiert nicht nur eine einzige Clustergröße nach diesem Reaktionsschema, sondern ein ganzer Clustergrößenbereich ($n = 12-19,22$). Es muss also eine besondere geometrische oder elektronische Struktur des Ta_{12}^+ geben, die die schwache Bindung zum aromatischen π -System des Benzols begünstigt.

Die Aktivierungsbarriere, die das flache Potentialminimum, das einer intakten Anlagerung von Benzol an den Cluster entspricht, von einem sehr tiefen Potentialminimum, das der vollständig dehydrierten Anlagerung von Benzol an den Metallcluster entspricht, scheint für Ta_{12}^+ somit zu hoch zu liegen, dass eine Weiterreaktion zum vollständig dehydrierten Produkt nicht mehr möglich ist.

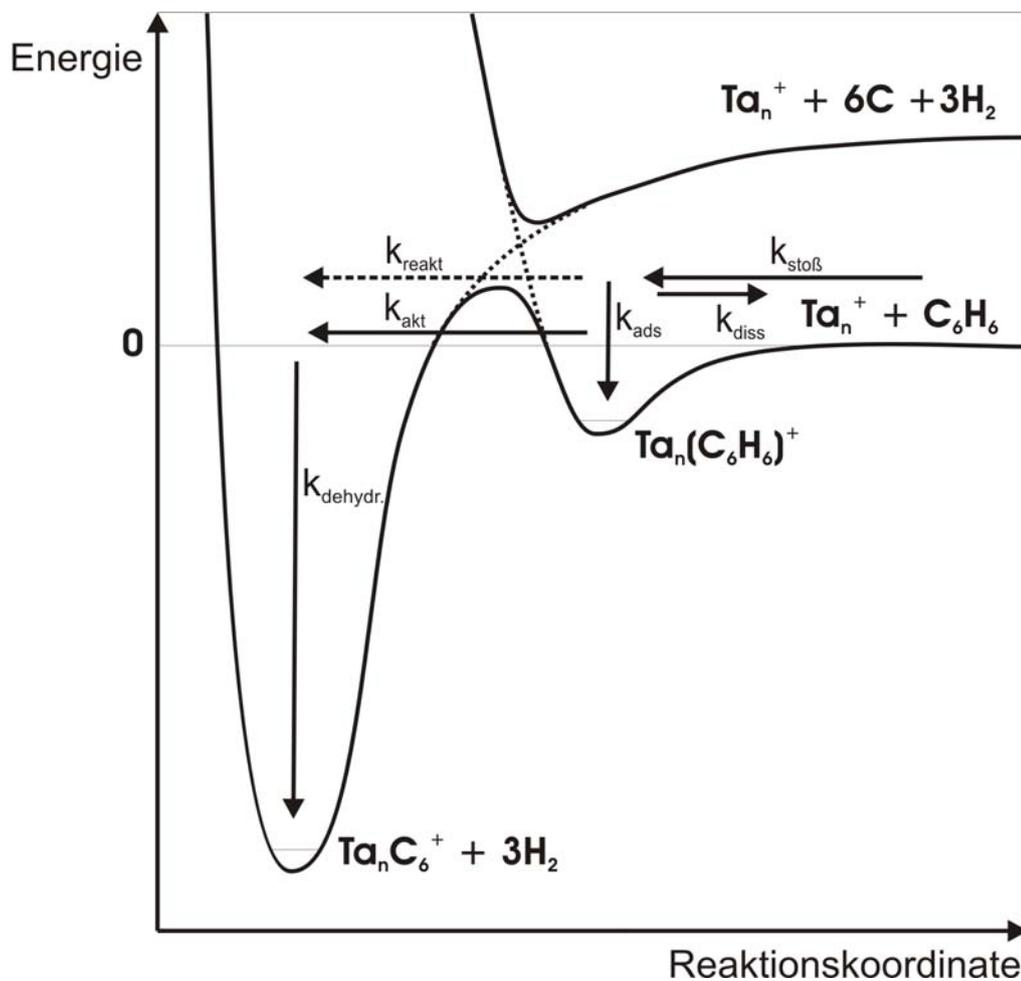
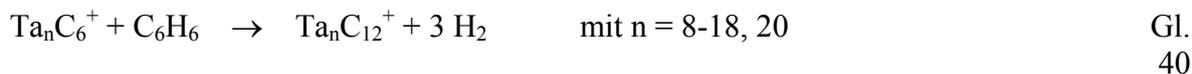


Abb. 33: Schematisches Energiediagramm der Reaktion von Tantalclusterkationen mit Benzol. Die Höhe der Aktivierungsbarriere zwischen den zwei Minima ist unbekannt und stark abhängig von der Clustergröße n . Das flache Minimum entspricht der

intakten Anlagerung von Benzol an den Metallcluster, das sehr tiefe Minimum entspricht der Anlagerung von Benzol unter vollständiger Dehydrierung.

Im zweiten Reaktionsschritt bei der Umsetzung mit Benzol reagieren die Clustergrößen mit $n = 8-18,20$ zum vollständig dehydrierten Reaktionsprodukt.



Alle Wasserstoffatome werden bei dieser Reaktion abgespalten, und es werden Carbide erhalten. Stöchiometrische Präferenzen für die Ausbildung von Metallo-carbohedrenen (MetCars), wie sie in der Literatur für andere Übergangsmetalle berichtet werden (Titan, Molybdän), sind nicht zu erkennen.^{83,84} Die ermittelten relativen Geschwindigkeitskonstanten liegen alle in der gleichen Größenordnung und unterscheiden sich kaum.

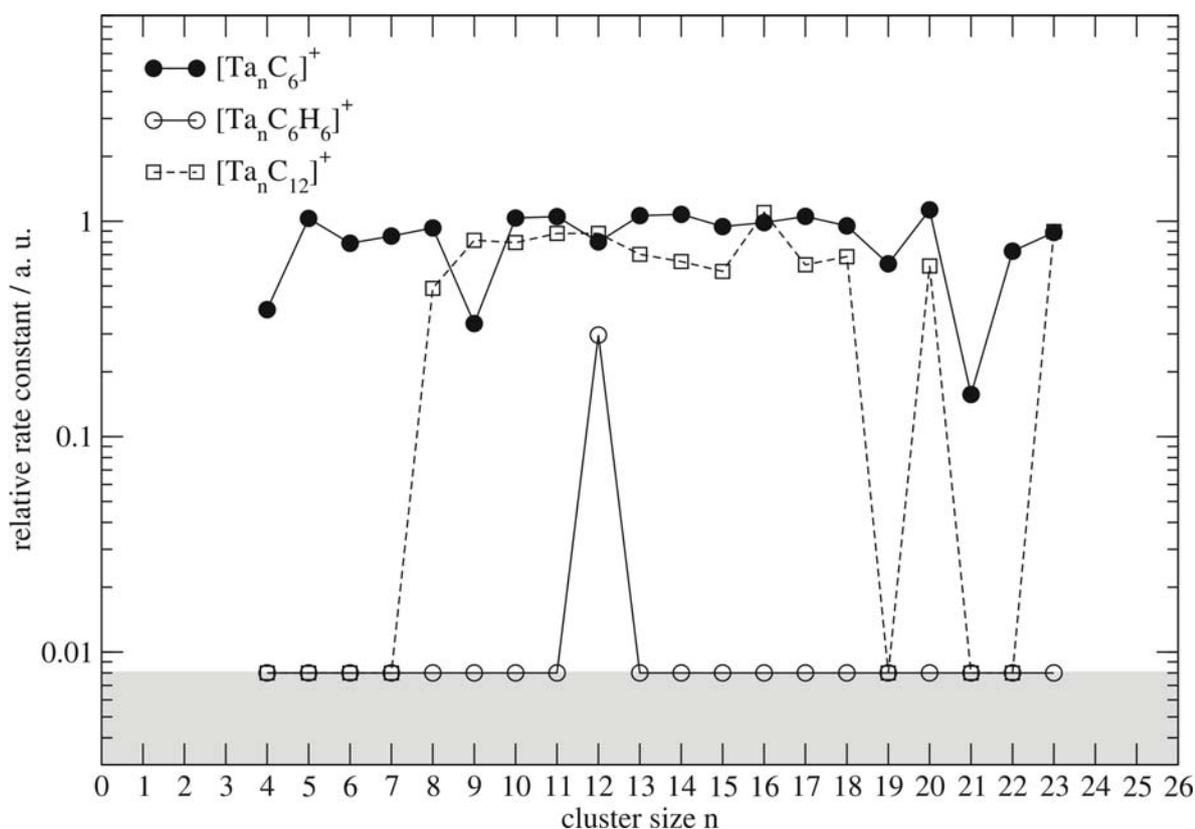


Abb. 34: Relative Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion Ta_n^+ mit C_6H_6 , $n = 4-22$, bei einem Reaktionsgasdruck von $5 \cdot 10^{-9}$ mbar. Die relativen Geschwindigkeitskonstanten für den ersten Reaktionsschritt der Anlagerung von dehydriertem Benzol variieren in dem betrachteten Bereich kaum. Als einzige Clustergröße reagiert Ta_{12}^+ mit Benzol unter intakter Adsorption. Der grau unterlegte Bereich stellt das Rauschniveau dar.

Bei den Clustergrößen, die keine zweite Anlagerung eines Benzolmoleküls an den Cluster zeigen, kann allerdings grundsätzlich die Reaktivität in Bezug auf ein zweites Benzolmolekül nicht ausgeschlossen werden. Dass kein Produkt beobachtet wird, kann auch daran liegen, dass das Signal-Rausch-Verhältnis zu schlecht war, um solch ein Produkt innerhalb des beobachteten Zeitfensters zu erkennen.

An dieser Stelle werden die relativen Geschwindigkeitskonstanten in absolute Geschwindigkeitskonstanten, wie in Kapitel 2.1.3 beschrieben, umgerechnet und mit den Stoßraten nach der ADO-Theorie verglichen (vgl. Kapitel 2.1.3). In Abb. 35 sind beide Geschwindigkeitskonstanten (k_{abs} , k_{ADO}) gegen die Clustergröße aufgetragen. Ebenso wie bei der Untersuchung von V_n^+ mit Benzol ist die Reaktion der Tantalcluster mit Benzol so schnell, dass sie innerhalb des experimentellen Fehlers mit der Stoßrate nach der ADO-Theorie reagieren.

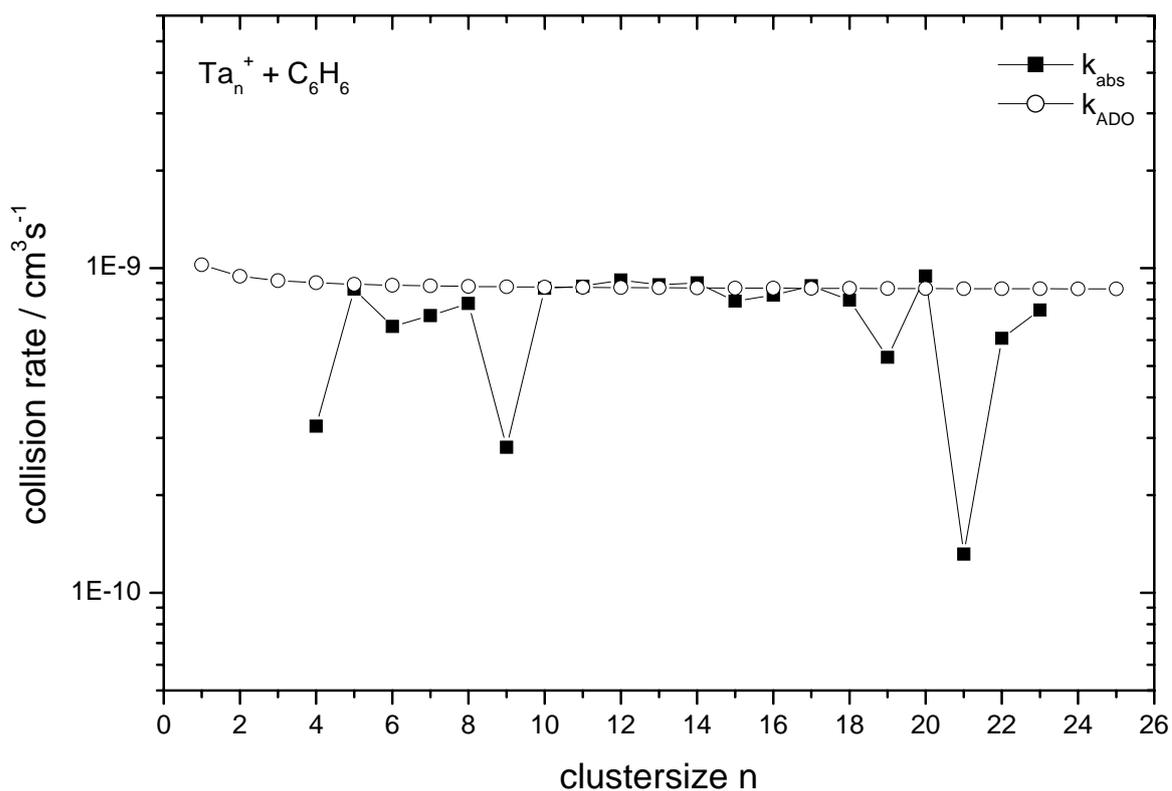
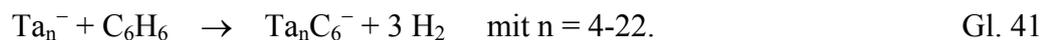


Abb. 35: Vergleich der absoluten Geschwindigkeitskonstanten k_{abs} mit der Stoßrate k_{ADO} . Innerhalb des Fehlers verläuft die Reaktion der Ta_n^+ mit Benzol annähernd mit Stoßrate.

Die Tantalcluster reagieren mit Benzol ausschließlich nach folgendem Schema:



Bei den Anionen wird keine Ausnahme im Reaktionsverhalten gefunden. Die relativen Geschwindigkeitskonstanten steigen mit der Clustergröße an und erreichen ab $n = 12$ ein konstantes Plateau (Abb. 36). Die Aktivierungsbarriere zur Reaktion der Tantalcluster mit Benzol unter vollständiger Dehydrierung scheint bei den Anionen sehr klein und unabhängig von der Clustergröße zu sein (vgl. Abb. 33).

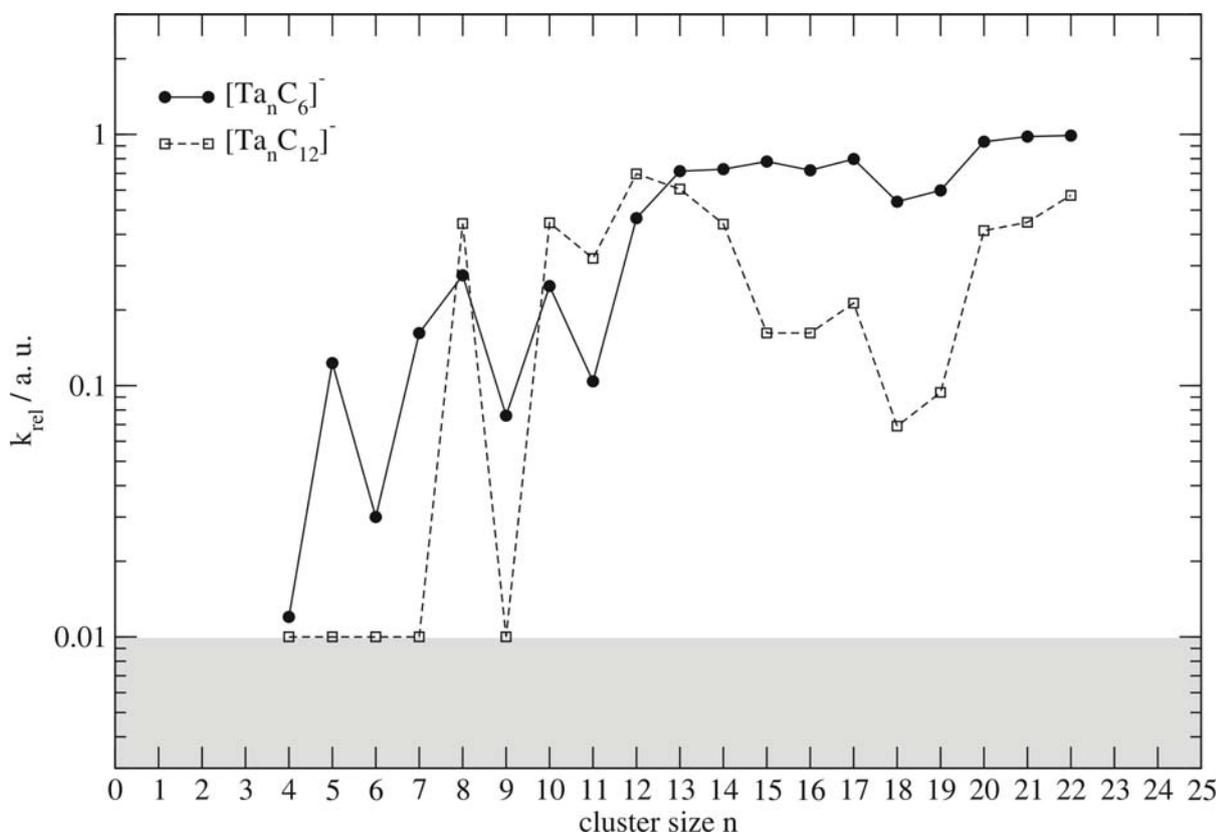


Abb. 36: Relative Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion Ta_n^- ($n = 4-22$) mit C_6H_6 , bei einem Reaktionsgasdruck von $5 \cdot 10^{-9}$ mbar. Die relativen Geschwindigkeitskonstanten für den ersten Reaktionsschritt steigen mit der Clustergröße an bis sie ein Plateau erreichen. Für den zweiten Reaktionsschritt ($n = 8, 10-22$) liegen die relativen Geschwindigkeitskonstanten im gleichen Bereich, Ausnahmen bilden $n=15-19$, dort sind die Geschwindigkeitskonstanten kleiner.

Es kann auch eine Anlagerung von einem weiteren Benzolmolekül an Ta_n^- ($n = 8, 10-22$) beobachtet werden, welches auch unter vollständiger Dehydrierung reagiert.



Vergleicht man nun die relativen Geschwindigkeitskonstanten der Anionen mit denen der Kationen, stellt man fest, dass sich die Geschwindigkeitskonstanten der Anionen denen der Kationen mit zunehmender Clustergröße annähern. Die Geschwindigkeitskonstanten der Kationen sind weitestgehend unabhängig von der Clustergröße, wohingegen die relativen Geschwindigkeitskonstanten der Anionen mit der Anzahl der Metallatome des Clusters steigen. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass sich die negative Ladung auf kleinen Metallclustern aufgrund der räumlichen Beschränktheit nicht gut verteilen kann und somit eine verstärkte Abstoßung zum π -System des Benzols auftritt. Bei größeren Clustern verteilt sich die negative Ladung besser auf den ganzen Cluster und die Abstoßung mit dem π -System wird geringer.

Bemerkenswert ist die Beobachtung, dass sowohl bei den Anionen als auch bei den Kationen keine partiell dehydrierten Reaktionsprodukte beobachtet werden. Bei der Umsetzung von neutralen Tantalclustern mit Benzol in einer *pickup* Zelle wurden im Gegensatz zu dieser Untersuchung auch partiell dehydrierte Produkte beobachtet.⁸³ Diese Produkte traten jedoch nur für kleine Tantalcluster ($n \leq 3$) auf. Diese Clustergrößen wurden in der ICR-Zelle bei den anionischen und kationischen Tantalclustern nicht untersucht, da die anionischen Tantalcluster ($n < 3$) nicht erzeugt werden konnten. Die neutralen Tantalcluster mit $n = 4-11$ reagieren im ersten Schritt genauso wie die geladenen Cluster unter vollständiger Dehydrierung des Benzols. Es ist nun die spannende Frage, ob sich Ta_{12}^+ in der *pickup* Zelle gegenüber Benzol genauso verhalten würde wie in einer ICR-Zelle, und zwei Reaktionsprodukte zeigt: sowohl die intakte Anlagerung von Benzol an den Cluster als auch die Anlagerung des vollständig dehydrierten Produkts. Im zweiten Reaktionsschritt unterscheiden sich die Reaktionsprodukte nicht, sowohl die von Bernstein untersuchten neutralen Tantalcluster als auch die hier untersuchten positiven und negativen Tantalcluster dehydrieren die zwei Benzolmoleküle völlig.

In den Reaktionen der Übergangsmetalle Nb_n^+ und Rh_n^+ mit Benzol werden diverse Unterschiede zu der Reaktion von Ta_n^+ mit Benzol beobachtet. Rhodiumcluster mit $n < 20$ zeigen alle Stufen der Dehydrierung von Benzol. Für größere Cluster mit $n \geq 20$ wird ausschließlich die intakte Anlagerung des Benzols beobachtet.^{6,75} Zusätzlich wird für Rh_2^+

noch die Fragmentierung zu Rh^+ beobachtet. Das Reaktionsverhalten der Rhodiumanionen sieht deutlich komplexer aus. Clustergrößen von $n = 4-16$ zeigen sowohl die intakte Anlagerung von Benzol als auch die partielle bis vollständige Dehydrierung des Benzols. Ab Rh_{17}^- tritt nur noch ein einziger Reaktionskanal auf, nämlich die intakte Anlagerung eines Benzolmoleküls an den Cluster.⁶ Dieses Phänomen der Fragmentierung eines Metallclusters tritt in dem untersuchten Clustergrößenbereich von Tantal ($n = 4-22$) nicht auf. Dies wird durch die sehr guten kinetischen Fits dieser Reaktion bestätigt, die die Abfolge der Elementarschritte dieser Reaktion vollständig aufklären und somit ein gültiges Reaktionsmodell liefern. Käme es zu Fragmentierungsprodukten, dann würde der kinetische Fit nach dem zugrunde liegenden Modell nicht mehr zu den experimentell ermittelten Daten passen.

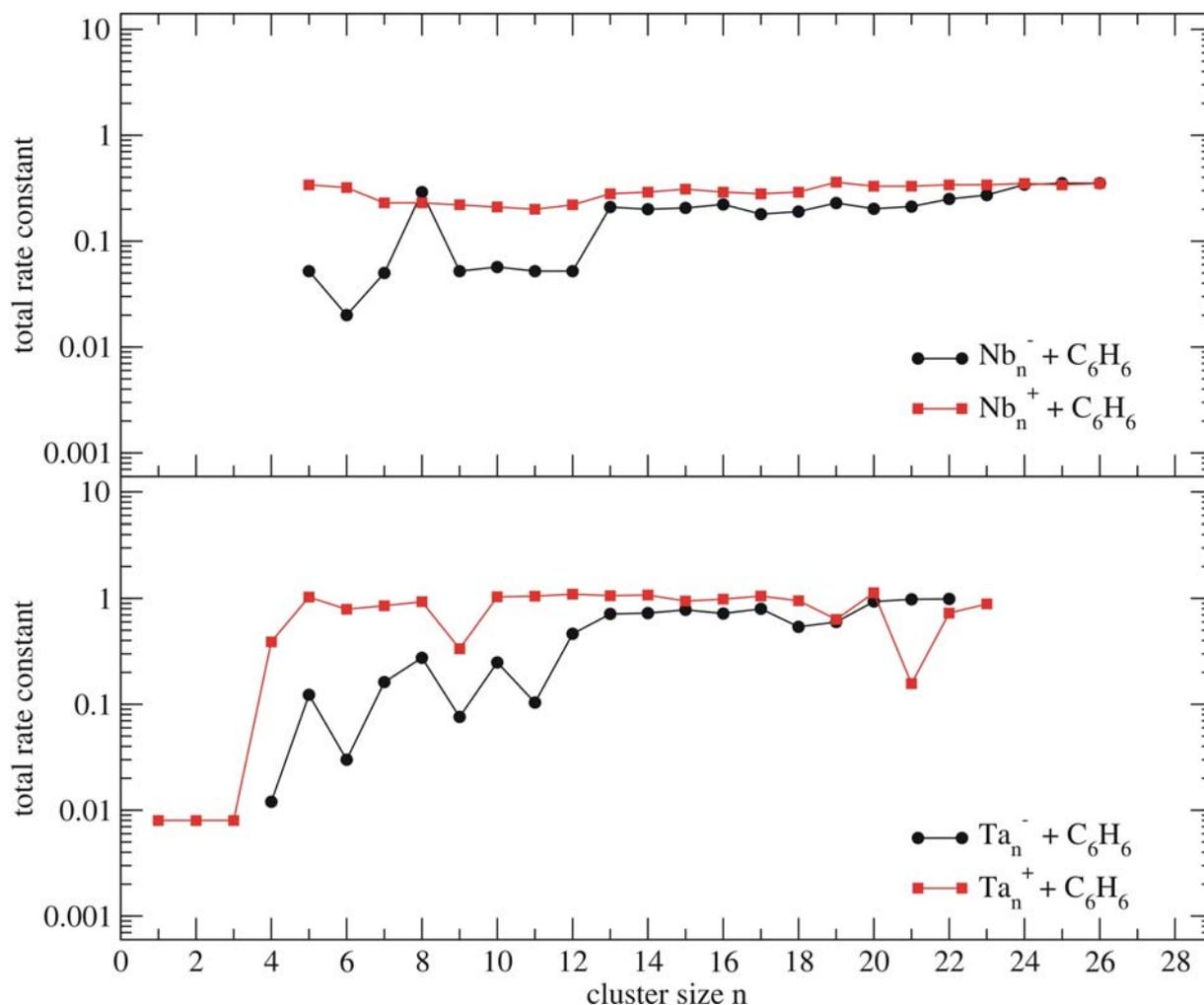


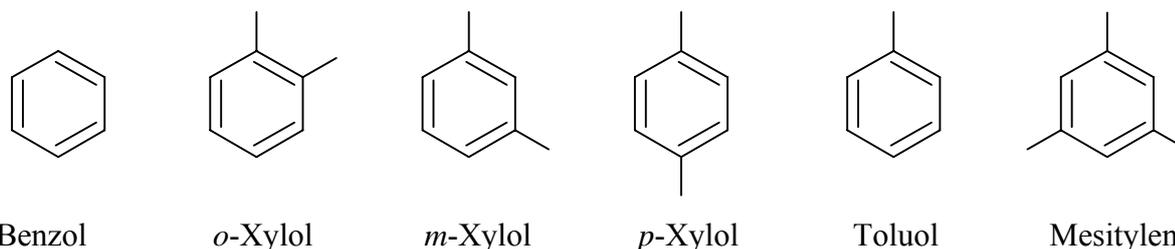
Abb. 37: Vergleich der totalen Geschwindigkeitskonstanten (die Summe aus den relativen Geschwindigkeitskonstanten für unterschiedliche Reaktionsprodukte) in Abhängigkeit von der Clustergröße für die Reaktion von $\text{Ta}_n^{+/-}$ und $\text{Nb}_n^{+/-}$ mit Benzol. Die totalen Geschwindigkeitskonstanten der Anionen nehmen mit steigender Clustergröße zu, bis sie bei $n = 12$ für Tantal und für $n = 13$ für Niob einen konstanten Wert erreichen.

Niobcluster zeigen genauso wie Rhodiumcluster auch mehrere Reaktionskanäle. Im Gegensatz zu den Rhodiumclustern dehydrieren sie ab $n > 4$ Benzol fast immer vollständig unter Bildung von Niobcarbiden $Nb_nC_6^+$. Ausnahmen bilden die Clustergrößen mit $n = 12-19,22$, die in einem parallelen Reaktionskanal ein Benzol intakt adsorbieren. Niobanionen zeigen in der Reaktion mit Benzol nur zwei mögliche Reaktionsprodukte: Entweder die intakte Anlagerung von Benzol ($n = 13,15,17-19,22$) oder die vollständige Dehydrierung von Benzol ($n = 3-28$).^{6,27} Die Tantalcluster zeigen bei den Anionen ein sehr einfaches Reaktionsverhalten: Komplette Dehydrierung von Benzol. In Abb. 37 sind die totalen Geschwindigkeitskonstanten (die Summe aus den relativen Geschwindigkeitskonstanten für unterschiedliche Reaktionsprodukte) in Abhängigkeit von der Clustergröße für die Reaktionen von Tantal- und Niobclustern mit Benzol dargestellt. Der Trend ist für beide Übergangsmetalle der gleiche: Die totalen Geschwindigkeitskonstanten steigen für die Anionen mit zunehmender Clustergröße an. Im Fall der Anionen ist die totale Geschwindigkeitskonstante weitestgehend unabhängig von der Clustergröße.

Die Untersuchungen von Andrews et al. über Tantalatome mit Benzol in einer Argonmatrix lieferten andere Reaktionsprodukte.⁸⁵ Dort wurde die intakte Anlagerung von Benzol an das Metall beobachtet. Sogar das zweite Benzolmolekül konnte völlig intakt an das Tantalatom anlagern. Da die Reaktion bei niedrigen Temperaturen (7 K) stattfindet und alles in einer Argonmatrix eingebettet ist, reicht die frei werdende Energie als Aktivierungsenergie nicht aus, um die Barriere zur Dehydrierung des Benzols zu überwinden. Die Bildung intakter Benzol-Metall-Verbindungen wird dort somit durch die experimentellen Bedingungen favorisiert.

3.4.3 Untersuchung der Reaktivität von Tantalclustern mit methylsubstituierten Benzolderivaten

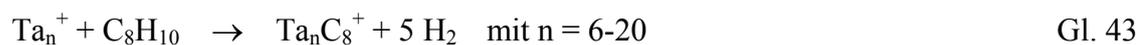
Die Untersuchungen von Tantalclustern mit Benzol wurden in systematischer Weise auf die methylsubstituierten Benzolderivate *o*-Xylol, *p*-Xylol, *m*-Xylol (99 %, Aldrich), Toluol (99,7 %, Aldrich) und Mesitylen (99%, Fluka) ausgedehnt. Dies ermöglicht eine systematische Untersuchung der verschiedenen Benzolderivate in Bezug auf die entstehenden Reaktionsprodukte.



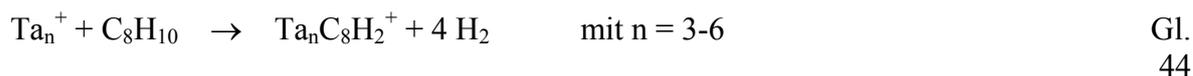
3.4.3.1 Reaktionen von Tantalclustern mit *o*-Xylol

Die Reaktion von Tantalclustern mit *o*-Xylol wurden bei einem Reaktionsgasdruck von $5 \cdot 10^{-9}$ mbar untersucht. Die relativen Geschwindigkeitskonstanten wurden aus der kinetischen Untersuchung dieser Reaktion unter Annahme einer Kinetik *pseudoerster* Ordnung gewonnen. Tantal-kationen-Cluster wurden im Größenbereich von $n = 1-20$ und die Anionen für $n = 3-20$ untersucht.

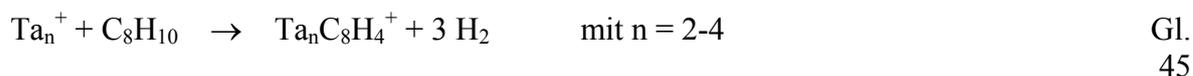
Es werden im ersten Reaktionsschritt mehrere Reaktionswege beobachtet. Ab einer Clustergröße von $n = 6$ wird als Hauptprodukt die vollständige Dehydrierung von *o*-Xylol unter Bildung von Carbiden beobachtet.



Für Cluster im Bereich von $n = 3-6$ wird die Anlagerung eines unvollständig dehydrierten *o*-Xylol Moleküls an die Clusteroberfläche beobachtet. Es werden dabei acht Wasserstoffatome paarweise abgespalten (vermutlich als vier H_2).



Des Weiteren wird im ersten Reaktionsschritt auch die Abspaltung von sechs Wasserstoffatomen beobachtet (vermutlich als drei H_2).



Für Cluster mit $n = 1, 7-8$ wird das Produkt, welches aus der paarweisen Eliminierung von vier Wasserstoffatomen (vermutlich als zwei H_2) besteht, nachgewiesen.

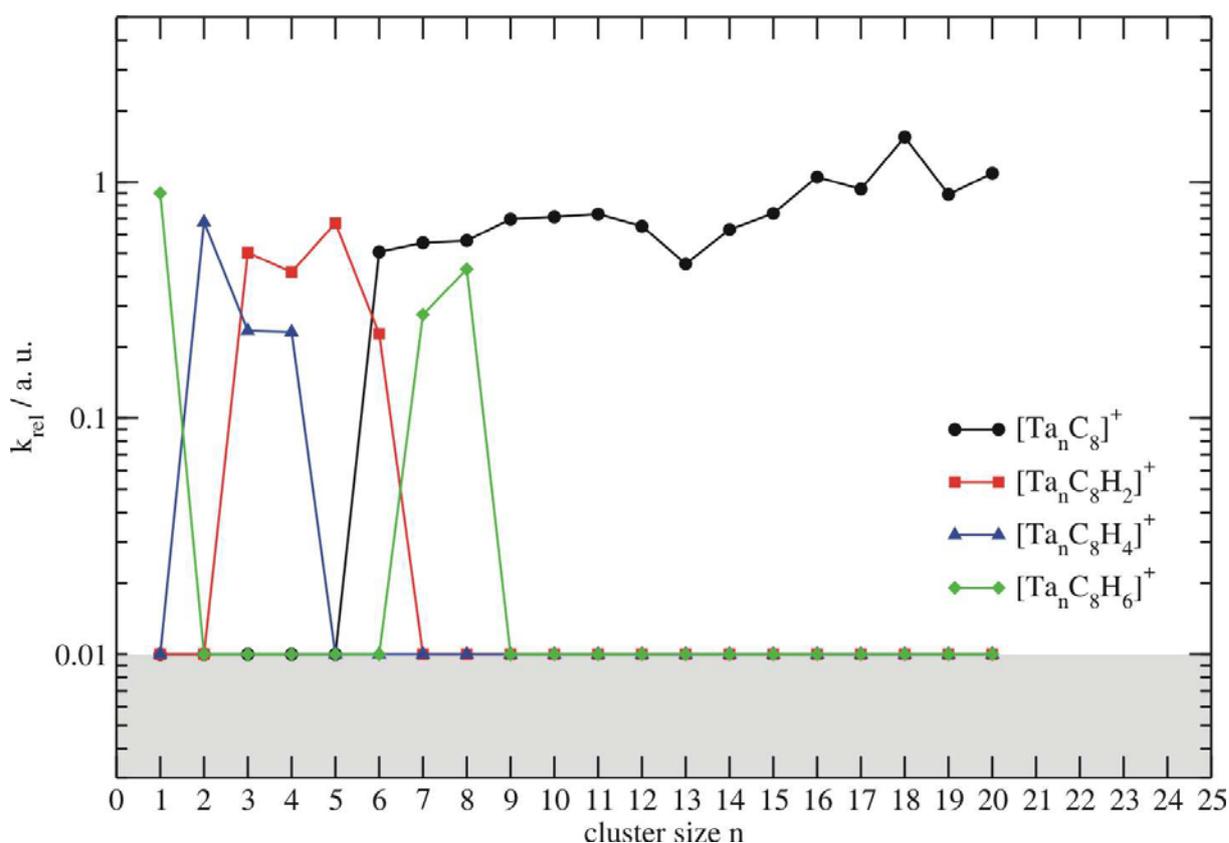
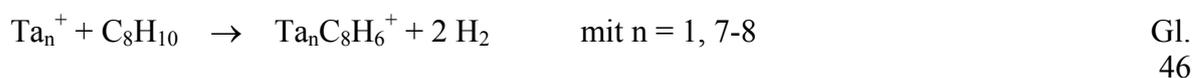


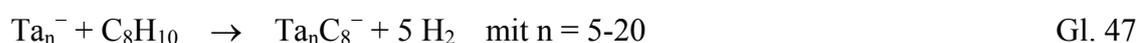
Abb. 38: Relative Geschwindigkeitskonstanten des ersten Reaktionsschritts der Reaktion Ta_n^+ mit *o*-Xylol bei einem Reaktionsgasdruck von $5 \cdot 10^{-9}$ mbar. Je größer der Cluster, desto höher ist die Dehydrierung des Xylolisomers.

Zusammengefasst kann man die Tantalcluster in zwei Gruppen einteilen: kleine Tantalcluster ($n = 1-6$) dehydrieren *o*-Xylol nicht vollständig, wohingegen die großen Tantalcluster unter vollständiger Dehydrierung mit *o*-Xylol reagieren. Für dieses Verhalten gibt es mehrere Deutungsversuche:

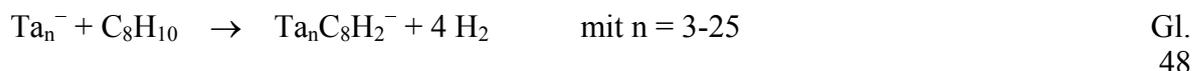
- Die Energie im Stoßkomplex reicht aus, die Aktivierungsbarriere zu überwinden. Es wird eine stark exotherme Reaktion eingeleitet, in deren Verlauf sich der Cluster durch sukzessive Bildung starker Ta-C-Bindungen (Carbide) stark aufheizt. Die auf den Metallcluster migrierten Wasserstoffatome verdampfen paarweise von der Oberfläche, sind jedoch nicht dazu in der Lage, genug Energie abzuführen, um die Produkte einer partiellen Dehydrierung gegenüber weiterer sukzessiver Dehydrierung zu stabilisieren. Dies könnte die Reaktionen der großen Tantalcluster erklären.
- Für kleine Cluster beobachtet man partielle Dehydrierung. Aus geometrischen Gründen können diese Cluster nur eine beschränkte Anzahl von Ta-C-Bindungen ausbilden. Der Cluster ist aus diesem Grund weniger stark aufgeheizt, und somit verdampfen auch weniger Wasserstoffatome. Eine andere Ursache könnte auch sein, dass die noch vorhandenen Wasserstoffatome noch an das Kohlenstoffgerüst gebunden sind und nicht auf die Clusteroberfläche transferiert wurden.
- Kleine Tantalcluster könnten allerdings auch eine für das aromatische π -System ungünstige Geometrie haben, so dass die Bindung über eine Alkylkette des *o*-Xylols erfolgt. Der aromatische Ring dreht sich dann von der Clusteroberfläche weg, und es ist nicht mehr möglich, die CH-Bindungen im aromatischen Ring zu aktivieren. Dies führt dann ebenfalls zu den partiell dehydrierten Produkten.

Je größer der Cluster, desto höher ist der Grad der Dehydrierung des Reaktionsprodukts. Dies wird auch in Abb. 38 deutlich, in der die relativen Geschwindigkeitskonstanten gegen die Clustergröße aufgetragen werden.

Tantalaneionen reagieren im ersten Reaktionsschritt analog der Tantal-kationen mit *o*-Xylol. Größere Cluster reagieren unter vollständiger Dehydrierung.



Als weitere Reaktionsprodukte werden partiell dehydrierte *o*-Xylolmoleküle am Cluster beobachtet. Für $n = 3-25$ werden paarweise acht Wasserstoffatome abgespalten.



Als einzige Clustergröße zeigt Ta_4^- ein Produkt unter Eliminierung von sechs Wasserstoffatomen.

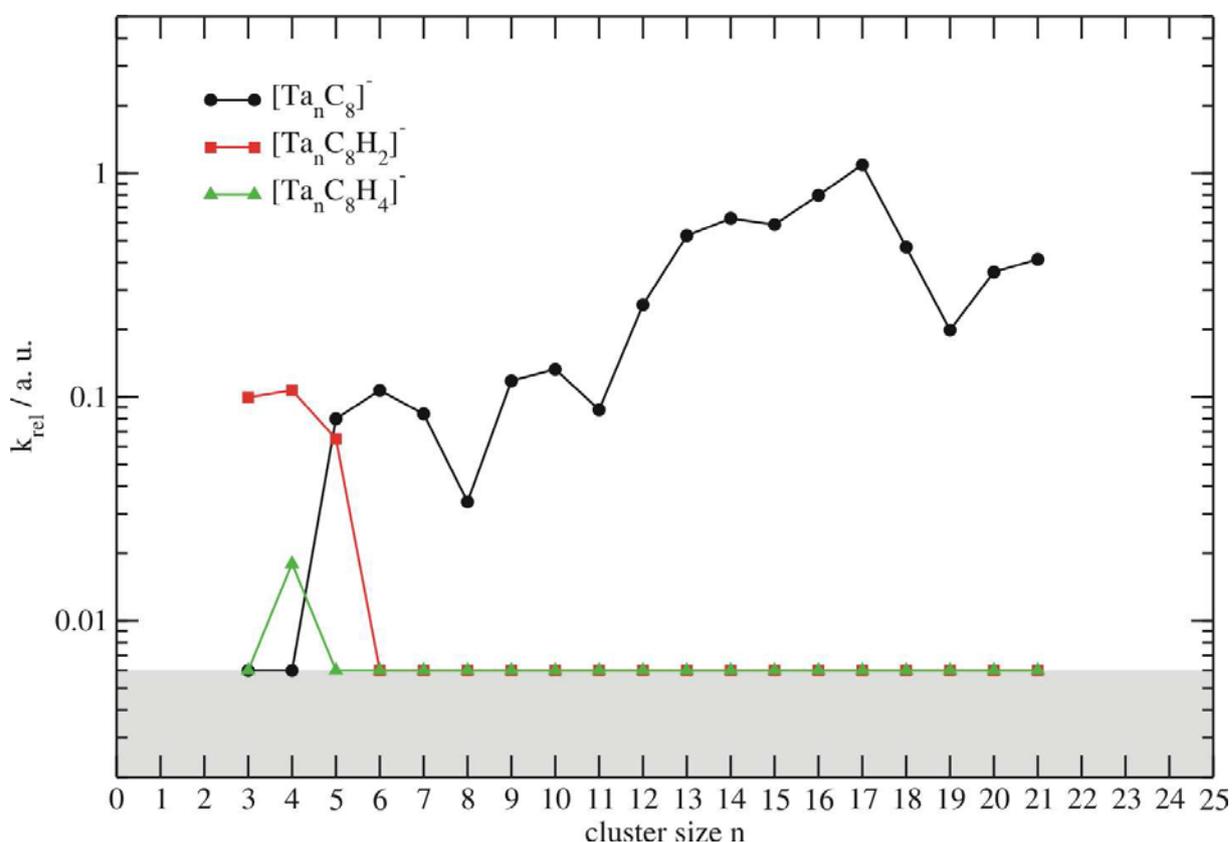
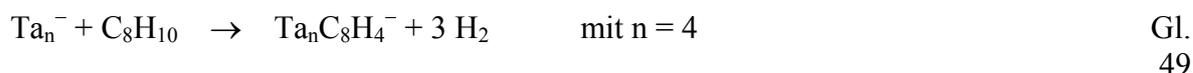


Abb. 39: Relative Geschwindigkeitskonstanten des ersten Reaktionsschritts der Reaktion Ta_n^- mit *o*-Xylol bei einem Reaktionsgasdruck von $5 \cdot 10^{-9}$ mbar. Je größer der Cluster, desto höher ist die Dehydrierung des Xylolisomers.

Genau wie bei den Tantal-kationen kann man die Anionen in zwei Gruppen einteilen. Die eine Gruppe, die das *o*-Xylol vollständig dehydriert und die andere Gruppe, die nur partiell dehydrierte Reaktionsprodukte zeigt. Große Cluster ($n \geq 5$) reagieren unter kompletter

Dehydrierung mit dem *o*-Xylol, wohingegen die kleinen Cluster das *o*-Xylol nur partiell dehydrieren.

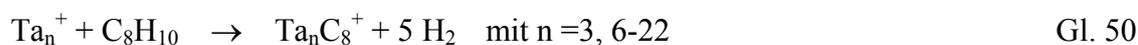
Vergleicht man diese Ergebnisse mit denen aus der Messung von Niobclustern Nb_n^+ mit *o*-Xylol, dann stellt man fest, dass es sowohl Ähnlichkeiten als auch Unterschiede im Reaktionsverhalten gibt. Beide Systeme zeigen bei kleinen Clustergrößen partiell dehydrierte Produkte und bei großen Clustergrößen vollständige Dehydrierung. Im Gegensatz zu den Niobclustern gibt es bei den Tantalclustern allerdings keinen „magischen Bereich“ ($n = 14-19$), in dem wieder partiell dehydrierte Produkte auftreten.

Stellt man nun noch die relativen Geschwindigkeitskonstanten der Tantal-Anionen den Geschwindigkeitskonstanten der Kationen gegenüber, sieht man erneut, dass die Anionen deutlich langsamer reagieren als die Kationen. Bis $n = 10$ sind die relativen Geschwindigkeitskonstanten der Anionen ca. eine Größenordnung kleiner als die der Kationen. Zu größeren Clustern hin nähern sich die relativen Geschwindigkeitskonstanten an. Der Einfluss der Ladung des Clusters spiegelt sich in der Geschwindigkeit der Reaktion wieder. Negativ geladene Cluster sind nicht elektrophil und reagieren demnach deutlich langsamer mit dem aromatischen System als die elektrophilen positiv geladenen Cluster. Der Einfluss der Ladung verringert sich jedoch mit zunehmender Clustergröße.

3.4.3.2 Reaktionen von Tantalclustern mit *m*-Xylol

Die Reaktionen von Tantalclustern mit *m*-Xylol wurden bei einem Reaktionsgasdruck von $5 \cdot 10^{-9}$ mbar untersucht. Die relativen Geschwindigkeitskonstanten wurden aus der kinetischen Untersuchung dieser Reaktion unter Annahme einer Kinetik *pseudoerster* Ordnung gewonnen. Tantal-kationen-Cluster wurden im Größenbereich von $n = 1-22$ und die Anionen für $n = 3-27$ untersucht.

Im ersten Reaktionsschritt werden unterschiedliche Produkte beobachtet. Ab einer Clustergröße von $n = 6$ wird als Hauptprodukt die Ausbildung von Carbiden unter vollständiger Dehydrierung des *m*-Xylols beobachtet.



Für Cluster im Bereich von $n = 3-6$ beobachtet man die Anlagerung eines unvollständig dehydrierten *m*-Xylolmoleküls an die Clusteroberfläche. Es werden dabei unterschiedlich viele Wasserstoffatome paarweise abgespalten.

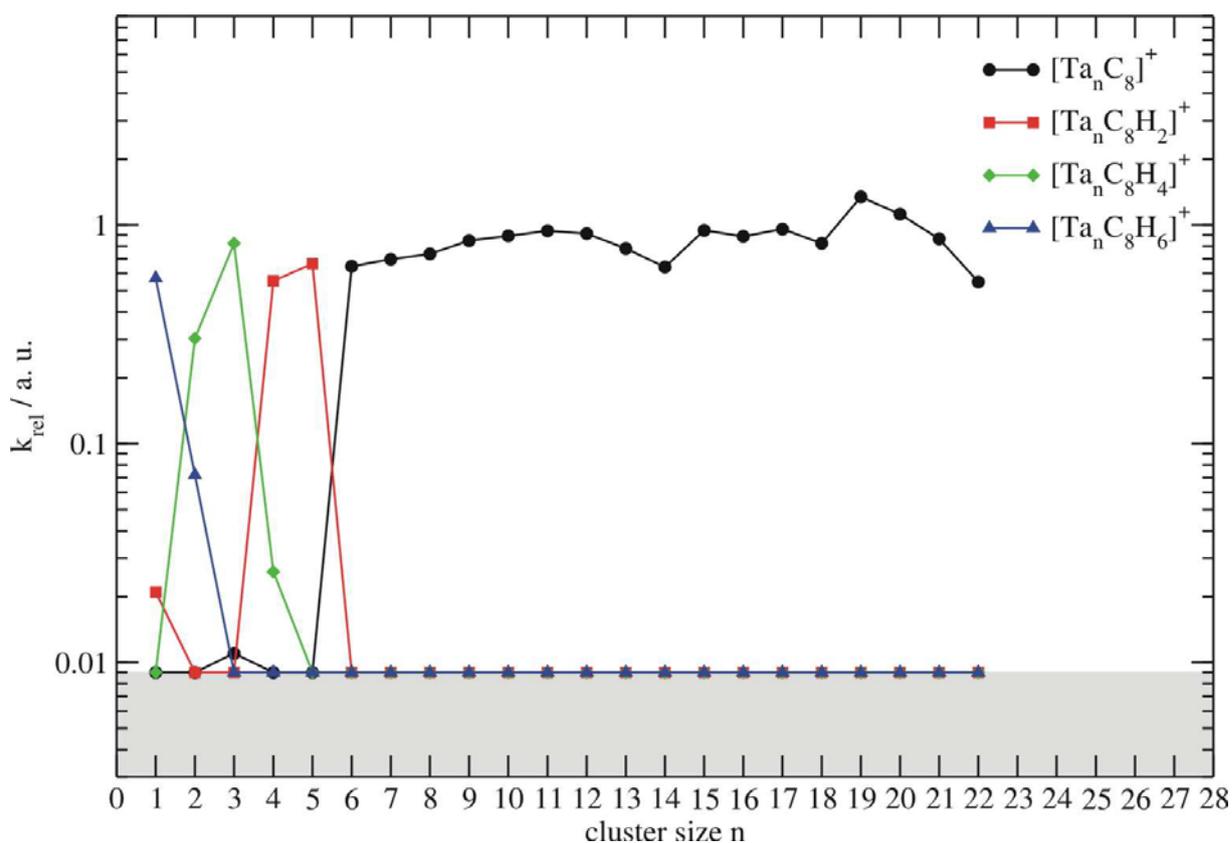
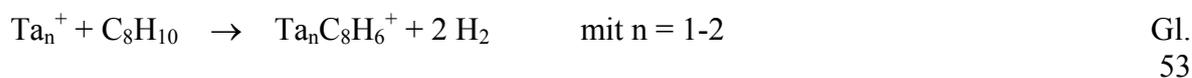
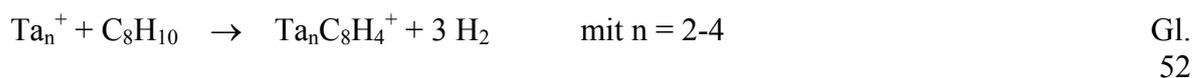
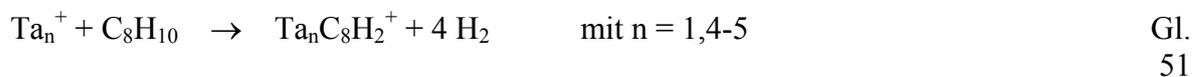
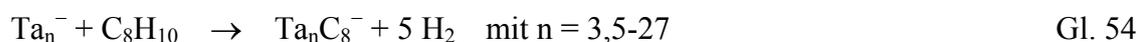


Abb. 40: Relative Geschwindigkeitskonstanten des ersten Reaktionsschritts der Reaktion Ta_n^+ mit *m*-Xylol bei einem Reaktionsgasdruck von $5 \cdot 10^{-9}$ mbar. Je größer der Cluster, desto höher ist die Dehydrierung des Xylolisomers.

Genauso wie bei der Reaktion mit *o*-Xylol, kann man die Tantalcluster wieder in zwei Gruppen einteilen: kleine Tantalcluster ($n = 1-6$) dehydrieren *m*-Xylol nicht vollständig. Je größer der Cluster, desto höher ist der Grad der Dehydrierung des Reaktionsprodukts. Dies wird auch in Abb. 40 deutlich, in der die relativen Geschwindigkeitskonstanten gegen die Clustergröße aufgetragen wurden. Im Gegensatz zur Reaktion mit *o*-Xylol findet ab der Clustergröße $n = 6$ nur noch die komplette Dehydrierung des *m*-Xylols statt. Die Deutung für dieses Reaktionsverhalten ist die gleiche wie bereits im Abschnitt über *o*-Xylol beschrieben.

Tantalcluster reagieren im ersten Reaktionsschritt analog der Tantalcluster mit *m*-Xylol. Größere Cluster reagieren unter vollständiger Dehydrierung.



Als weitere Reaktionsprodukte werden partiell dehydrierte *m*-Xylolmoleküle am Cluster beobachtet. Für $n = 3-5,7$ werden paarweise acht Wasserstoffatome abgespalten.

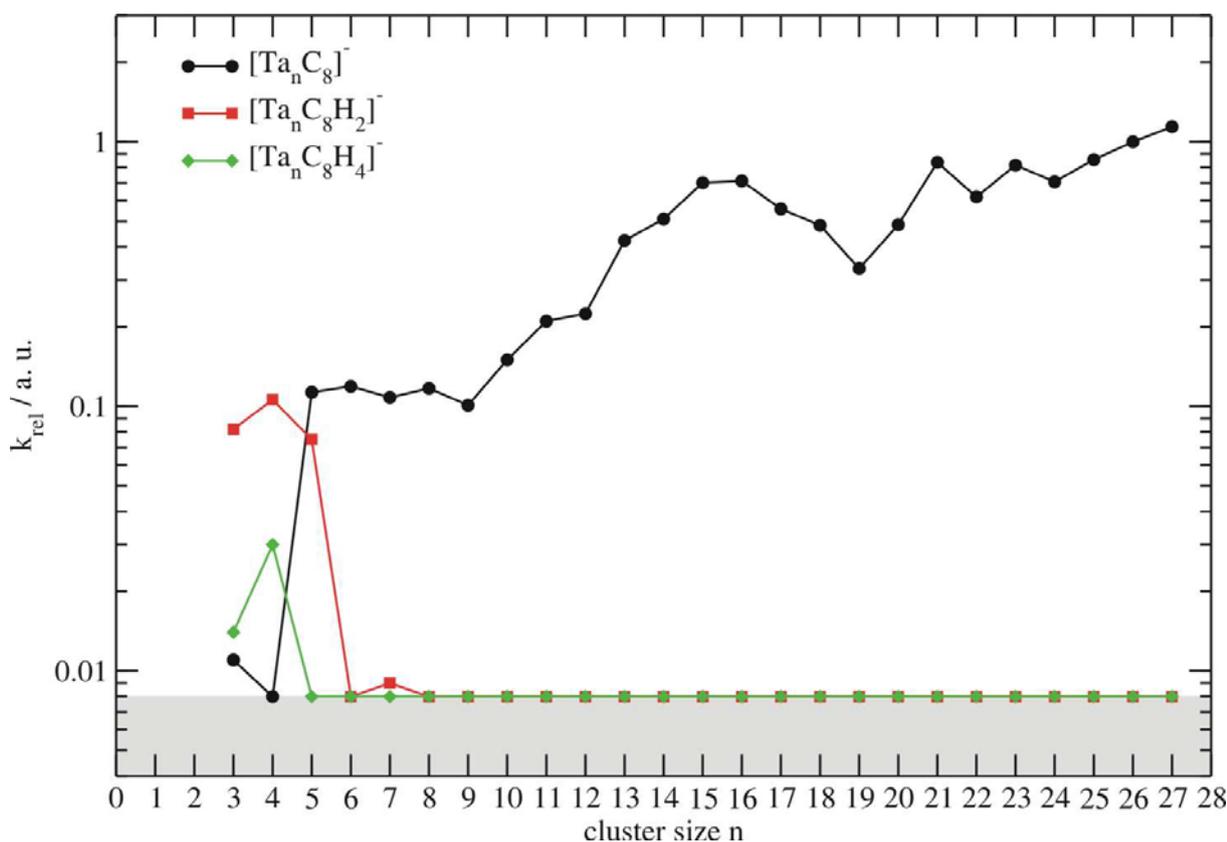
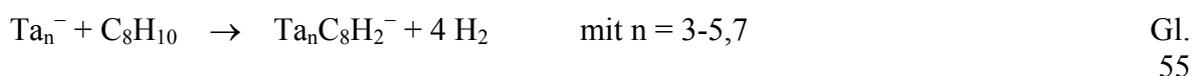
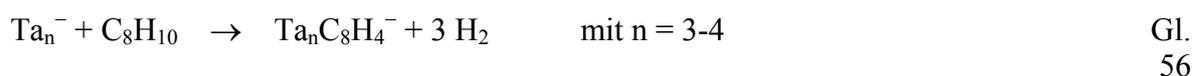


Abb. 41: Relative Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion Ta_n^- mit *m*-Xylol bei einem Reaktionsgasdruck von $5 \cdot 10^{-9}$ mbar. Je größer der Cluster, desto höher ist die Dehydrierung des Xylolisomers. Der grau unterlegte Bereich stellt das Rauschniveau dar.

Als einzige Clustergrößen zeigen Ta_3^- und Ta_4^- ein Produkt unter Eliminierung von sechs Wasserstoffatomen.



Genau wie bei den Tantal-kationen kann man die Anionen in zwei Gruppen einteilen. Die eine, die das *m*-Xylol vollständig dehydriert und die andere Gruppe, die nur partiell dehydrierte Reaktionsprodukte zeigt. Große Cluster ($n \geq 5$) reagieren unter kompletter Dehydrierung mit dem *m*-Xylol, wohingegen die kleinen Cluster das *m*-Xylol nur partiell dehydrieren. Eine Ausnahme bilden die Clustergrößen $n = 3, 5, 7$, die sowohl partiell als auch komplett dehydrierte Anlagerungsprodukte des *m*-Xylols an den Cluster zeigen.

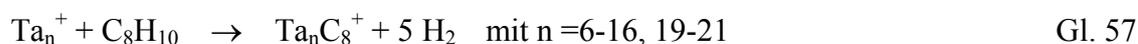
Ein Vergleich der Ergebnisse dieser Reaktion mit denen aus der Messung von Niobclustern Nb_n^+ mit *m*-Xylol zeigt, dass es sowohl Ähnlichkeiten als auch Unterschiede im Reaktionsverhalten gibt. Beide Systeme zeigen bei kleinen Clustergrößen partiell dehydrierte Produkte und bei großen Clustergrößen vollständige Dehydrierung. Im Gegensatz zu den Niobclustern gibt es bei den Tantalclustern allerdings keinen „magischen Bereich“ ($n = 14-19$), in dem wiederum partiell dehydrierte Produkte auftreten. Dieses Reaktionsverhalten ist genau das Gleiche wie bei der Umsetzung der Tantalcluster mit *o*-Xylol.

Vergleicht man nun die relativen Geschwindigkeitskonstanten der Tantal-Anionen mit denen der Kationen, stellt man fest, dass die Anionen und die Kationen fast gleich schnell reagieren. Die relativen Geschwindigkeitskonstanten der Kationen haben sich allerdings ab der Clustergröße $n = 6$ auf einen konstanten Wert eingestellt. Bei den Anionen dauert dies etwas länger, sie steigen mit der Clustergröße kontinuierlich an und erreichen ihr Plateau ab Clustergröße $n = 14$. Der Einfluss der Ladung des Clusters wird bei dieser Reaktion deutlich.

3.4.3.3 Reaktionen von Tantalclustern mit *p*-Xylol

Wie bei den Reaktionen der Tantalcluster mit den anderen Xylolisomeren findet die Umsetzung der Cluster mit *p*-Xylol bei einem Reaktionsgasdruck von $5 \cdot 10^{-9}$ mbar statt. Der Clustergrößenbereich der untersuchten Tantalcluster-Kationen reichte von $n = 1-21$, der Bereich der Anionen von $n = 3-25$. Es wird ein ähnliches Reaktionsverhalten wie bei den anderen Xylol-Isomeren gefunden.

Das Hauptreaktionsprodukt hängt wieder stark von der Clustergröße ab. Das vollständig dehydrierte Anlagerungsprodukt findet man ab einer Clustergröße von $n = 6$.



Die einzigen Ausnahmen bilden Ta_{17}^+ und Ta_{18}^+ , die keine vollständige Dehydrierung des *p*-Xylols zeigen. Sie reagieren genauso wie Ta^+ mit dem *p*-Xylol unter Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen.

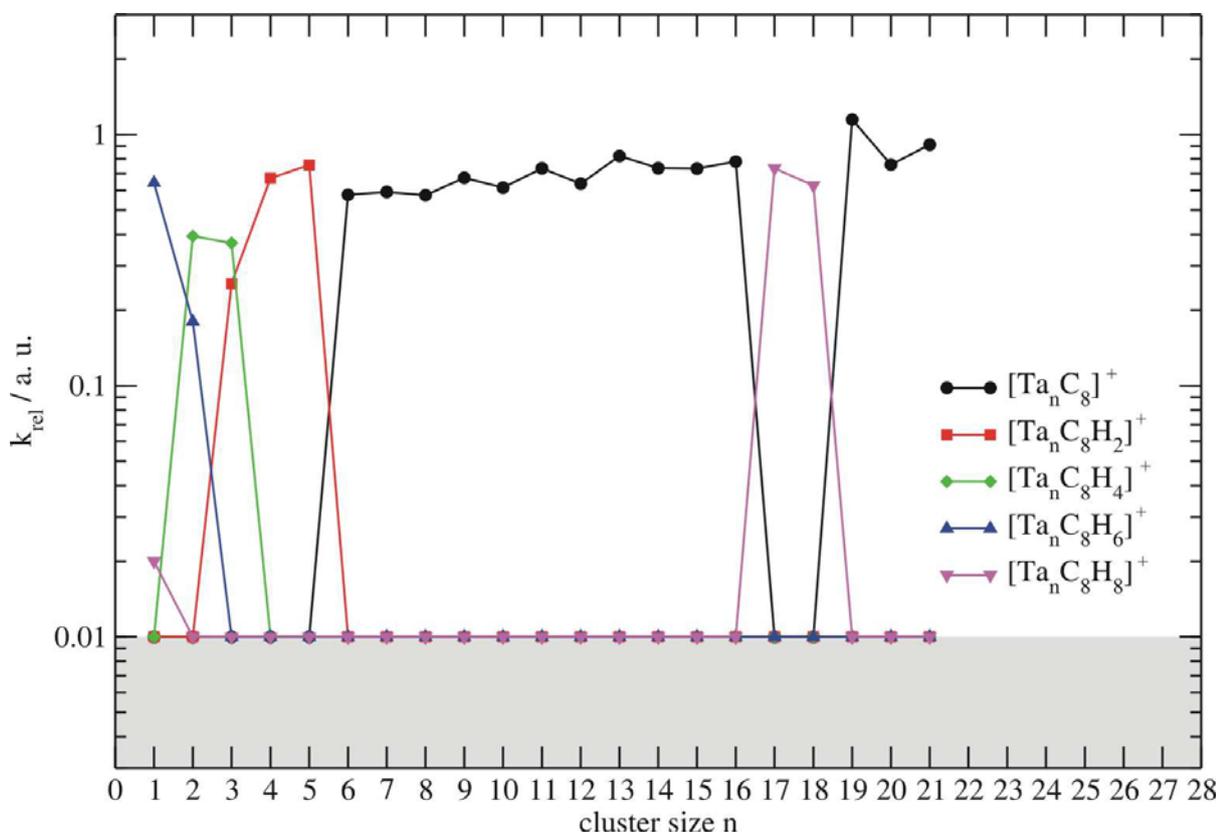
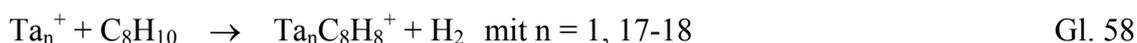
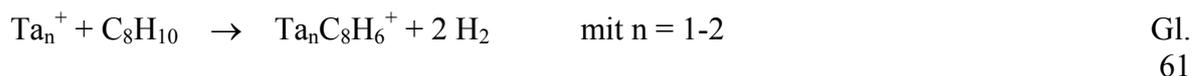
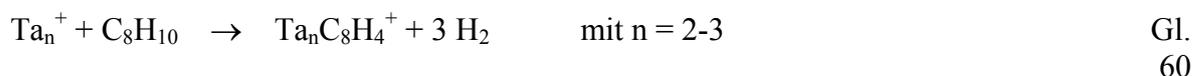
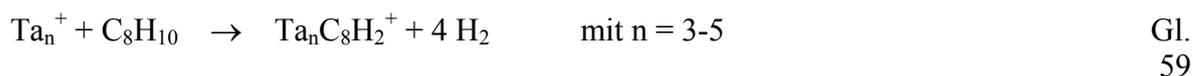


Abb. 42: Die relativen Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Ta_n^+ mit *p*-Xylol aufgetragen gegen die Clustergröße. Kleine Tantalcluster reagieren mit *p*-Xylol unter

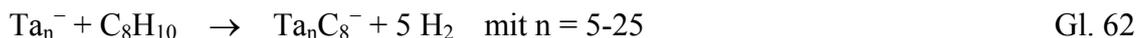
partieller Dehydrierung. Größere Cluster ab $n = 6$ reagieren unter vollständiger Dehydrierung des *p*-Xylols. Die Clustergrößen $n = 17, 18$ bilden eine Ausnahme, da sie ein unvollständig dehydriertes Reaktionsprodukt zeigen. Der grau unterlegte Bereich stellt das Rauschniveau dar.



Für Cluster im Bereich von $n = 1-6$ wird die Anlagerung eines unvollständig dehydriertem *p*-Xylol Moleküls an die Clusteroberfläche beobachtet. Es werden dabei unterschiedlich viele Wasserstoffatome paarweise abgespalten.



Die Tantalationen-Cluster reagieren mit *p*-Xylol ähnlich wie mit den anderen Xylol-Isomeren. Ab der Clustergröße $n = 6$ tritt als Hauptprodukt die Anlagerung des vollständig dehydrierten Produkts auf.



Mit Ausnahme von $n = 6$ findet man von $n = 3-7$ die Bildung partiell dehydrierter Reaktionsprodukte.

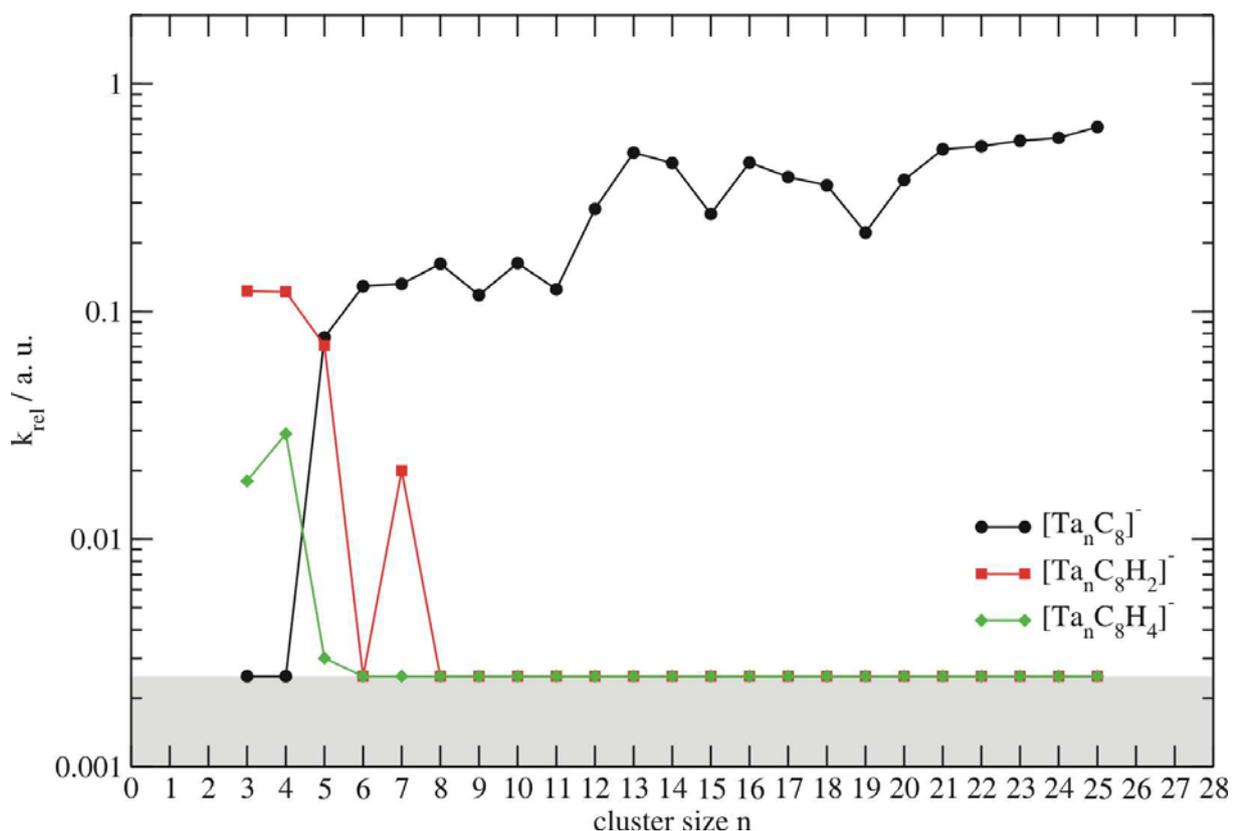
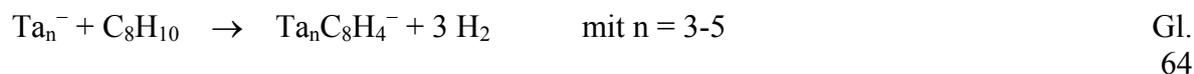
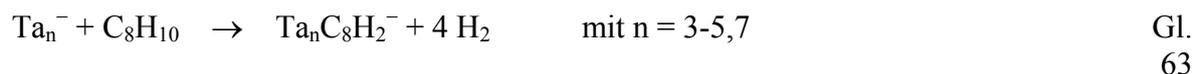


Abb. 43: Die relativen Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Ta_n^- mit *p*-Xylol aufgetragen gegen die Clustergröße. Kleine Tantalcluster reagieren mit *p*-Xylol unter partieller Dehydrierung. Größere Cluster ab $n = 5$ reagieren unter vollständiger Dehydrierung des *p*-Xylols. Der grau unterlegte Bereich illustriert das Rauschniveau.

3.4.3.4 Vergleich der Reaktivität der Tantalcluster mit *o*-, *m*- und *p*-Xylol

Um die gesammelten Ergebnisse der Reaktionen von $Ta_n^{+/-}$ mit *o*-, *m*- und *p*-Xylol besser miteinander vergleichen zu können, wird hier der mittlere Dehydrierungsgrad eingeführt. Dieser dient der Datenreduktion und der Übersichtlichkeit. Der mittlere Dehydrierungsgrad $\langle \chi_n \rangle$ ist definiert als die normierte Summe der Geschwindigkeitskonstanten $k_n(m_i)$ aller auftretenden Reaktionskanäle, die jeweils mit der Anzahl der abgegebenen Wasserstoffatome m_i gewichtet werden.⁸⁶

$$\langle \chi_n \rangle = \frac{1}{m} \frac{1}{K_n} \sum_{m_i=1}^m m_i k_n(m_i) \quad \text{Gl. 65}$$

wobei m die Anzahl der anfänglich vorhandenen Wasserstoffatome ist und

$$K_n = \sum_{m_i=1}^m k_n(m_i) \quad \text{Gl. 66}$$

die ungewichtete Summe aller Geschwindigkeitskonstanten, der Normierungsfaktor ist.

Ein maximaler Dehydrierungsgrad von $\langle \chi_n \rangle = 1$ bedeutet, dass vollständige Dehydrierung in der Reaktion für diese Clustergröße stattfindet. Ein Wert von $\langle \chi_n \rangle = 0$ bedeutet dagegen, dass der Kohlenwasserstoff auf dem Metallcluster intakt adsorbiert wird.

Trägt man die ermittelten Werte für den Dehydrierungsgrad gegen die Clustergröße auf, so sieht man, dass sich die Reaktionen der Tantalcluster mit *o*-, *m*- und *p*-Xylol kaum voneinander unterscheiden.

Die Anionen verhalten sich für *o*-, *m*- und *p*-Xylol identisch. Bei den Kationen ist allerdings die Umsetzung mit *p*-Xylol auffallend, da es dort zwei Clustergrößen gibt, die sich von den anderen Clustergrößen unterscheiden. Ta_{17}^+ und Ta_{18}^+ bilden in dieser Reaktion einen eigenen kleinen Bereich, der keine vollständige Dehydrierung des *p*-Xylol zeigt, sondern ein partiell dehydriertes Produkt aufweist.

Anhand dieses Beispiels sieht man, dass die Reaktion der Tantalcluster mit Xylol teilweise isomerenspezifisch verlaufen kann. Auch wenn die Unterschiede in der Reaktivität im Fall von *o*- und *m*-Xylol nicht auftreten, so werden sie doch im Fall von *p*-Xylol für zwei Clustergrößen sehr deutlich.

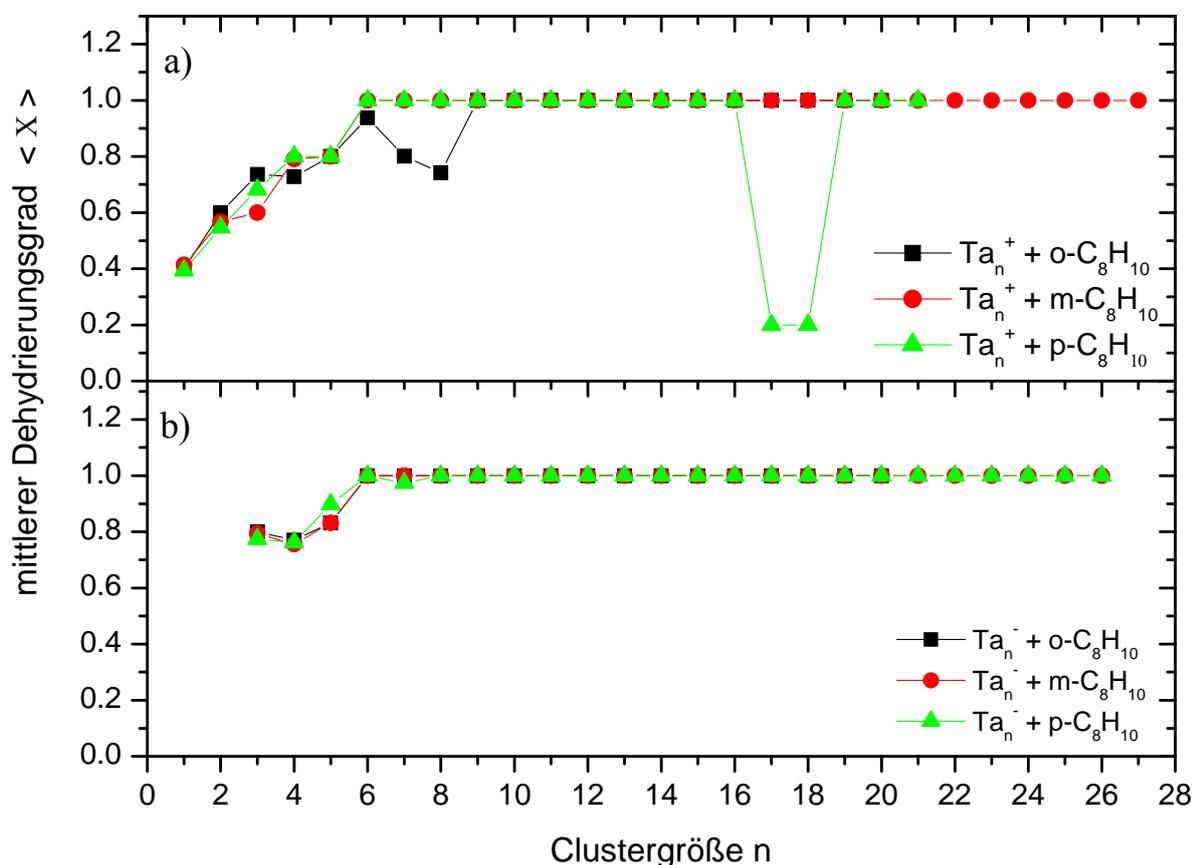


Abb. 44: Vergleich mittlerer Dehydrierungsgrade der Reaktion von Tantalclustern Ta_n^{+/-} mit *ortho*-, *meta*- und *para*-Xylol. Die mittleren Dehydrierungsgrade sind ab ca. n = 6 alle gleich 1, dies bedeutet vollständige Dehydrierung des Xylols. Nur die kleinen Tantalcluster dehydrieren Xylol nicht vollständig.

Für Ta_{17,18}⁺ wird statt vollständiger Dehydrierung des *p*-Xylols nur die Eliminierung von zwei Wasserstoffatomen beobachtet. Vermutlich findet die Anlagerung des *p*-Xylols über die zwei gegenüberliegenden Methylgruppen statt (vgl. Abb. 45). Auch wenn in Abb. 45 das Benzolgerüst intakt dargestellt ist, wird es wahrscheinlich nach dem ersten Reaktionsschritt aufbrechen. Das entstehende Reaktionsprodukt wird vermutlich durch die besonderen geometrischen Strukturen der zwei Clustergrößen begünstigt und eine weitere C-H-Aktivierung ausgeschlossen. Eine besonders symmetrische Struktur des entstehenden Komplexes könnte das partiell dehydrierte Produkt erklären. Da nur zwei Clustergrößen dieses

Reaktionsverhalten zeigen, weist dies auf die herausragenden strukturellen Formen dieser Clustergrößen hin. Bei weniger symmetrischen Clustergrößen werden die entstehenden partiell dehydrierten Produkte nicht stabilisiert, sondern es findet eine unspezifische Aktivierung der C-H-Bindungen statt.

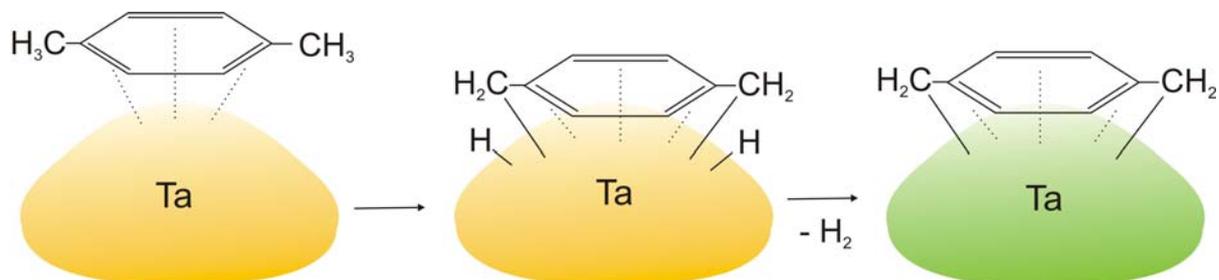


Abb. 45: Schematische Darstellung der Reaktion von *p*-Xylol mit $\text{Ta}_{17,18}^+$. Dort wird statt vollständiger Dehydrierung des *p*-Xylols nur die Eliminierung von zwei Wasserstoffatomen beobachtet. Vermutlich findet die Anlagerung des *p*-Xylols über die zwei gegenüberliegenden Methylgruppen statt. Das entstehende Reaktionsprodukt wird wahrscheinlich durch die besonderen geometrischen Strukturen der zwei Clustergrößen begünstigt und eine weitere C-H-Aktivierung ausgeschlossen.

Um die Reaktivität der Tantalationen und -kationen-Cluster besser miteinander vergleichen zu können, wird der Quotient aus den totalen relativen Geschwindigkeitskonstanten der Anionen und Kationen für den ersten Reaktionsschritt gebildet.

$$k_Q = \frac{k_{\text{Anionen,total}}}{k_{\text{Kationen,total}}} \quad \text{Gl. 67}$$

Nimmt der Quotient k_Q den Wert 1 an, dann sind die relativen Geschwindigkeitskonstanten der Anionen und Kationen gleich groß. Ist der Wert größer als 1, dann reagieren die Anionen schneller als die Kationen. Bei einem Wert, der kleiner 1 ist, reagieren die Kationen schneller als die Anionen. In Abb. 46 werden die so bestimmten Quotienten der Reaktionen der Tantalcluster mit *o*-, *m*- und *p*-Xylol gegen die Clustergröße aufgetragen. Bis zur Clustergröße $n = 11$ reagieren die Kationen deutlich schneller als die Anionen. Ab dieser Clustergröße nähern sich die relativen Geschwindigkeitskonstanten einander an.

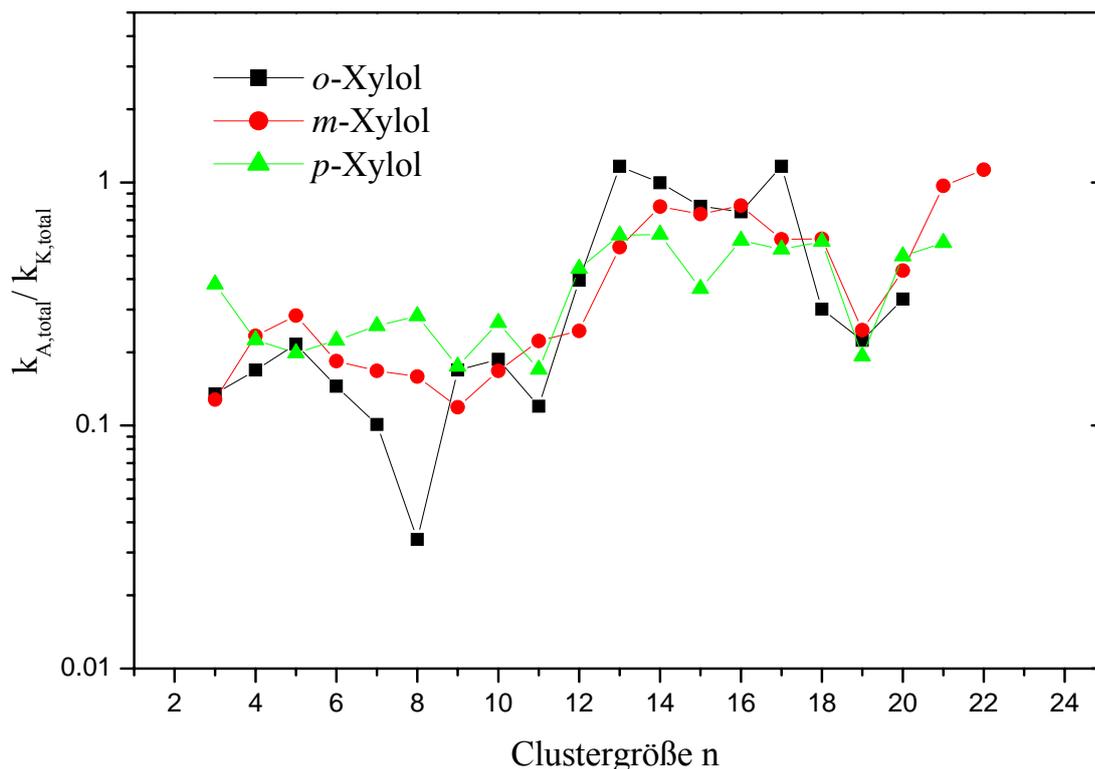


Abb. 46: Verhältnis der totalen relativen Geschwindigkeitskonstanten der Anionen zu denen der Kationen in Abhängigkeit der Clustergröße. Mit zunehmender Clustergröße nähern sich die relativen Geschwindigkeitskonstanten an. Eine Ausnahme ist bei $n = 19$ zu sehen: Dort ist die relative Geschwindigkeitskonstante der Anionen deutlich kleiner als die der Kationen (ca. eine halbe Größenordnung).

Die Clustergröße mit $n = 19$ bildet eine Ausnahme, dort reagieren die Kationen wieder deutlich schneller als die Anionen, der Quotient der relativen Geschwindigkeitskonstanten liegt deutlich unter dem Wert 1. Danach wird der Quotient wieder größer. In den Abb. 39, Abb. 41 und Abb. 43 ist bei $n = 19$ auch immer ein Minimum zu finden. Die relative Geschwindigkeitskonstante der Tantal-anionen wird für diese besondere Clustergröße kleiner. Die relativen Geschwindigkeitskonstanten der Ta_{19}^+ -Cluster zeigen keine Auffälligkeiten.

Vergleicht man diese Ergebnisse mit denen der Niobkationen und Xylol, so ergibt sich folgendes Bild: Tantalcluster (mit Clustergrößen $n = 17, 18$) zeigen zwar im Fall von *p*-Xylol ein isomerenspezifisches Verhalten, Unterschiede zwischen *o*- und *m*-Xylol sind jedoch nicht festzustellen. Niobcluster unterscheiden jedoch deutlich zwischen den einzelnen Xylolisomeren und liefern unterschiedliche Reaktionsprodukte. Clustergrößen von $n = 15-19$ zeigen unterschiedliche mittlere Dehydrierungsgrade. Aus diesen Ergebnissen ergibt sich, dass

Niob- und Tantalcluster durch unterschiedliche Geometrien und elektronische Strukturen unterschiedliches Reaktionsverhalten zeigen.

Im zweiten Reaktionsschritt lagert sich ein zweites oder drittes Xylolmolekül unter partieller bis hin zu kompletter Dehydrierung an den Cluster an. Dies wird für Tantal bei den Anionen und bei den Kationen mit allen Xylolisomeren beobachtet.

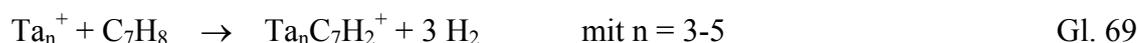
3.4.3.5 Reaktionen von Tantalclustern mit Toluol

Die Reaktion von Tantalclustern $Ta_n^{+/-}$ mit Toluol wurde bei einem Reaktionsgasdruck von $5 \cdot 10^{-9}$ mbar untersucht. Der untersuchte Clustergrößenbereich ging bei den Kationen von $n = 1-22$ und bei den Anionen von $n = 3-27$.

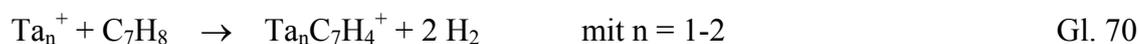
In Abhängigkeit von der Clustergröße ergeben sich unterschiedliche Reaktionsprodukte im ersten Schritt. Ab einer Clustergröße von $n = 5$ liegt bei den Tantal-kationen-Clustern als Hauptreaktionsprodukt das vollständig dehydrierte Metallcluster-Toluol-Addukt vor.

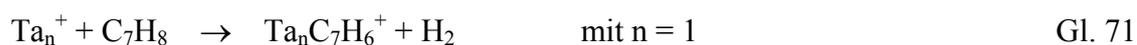


Dabei werden alle Wasserstoffatome vermutlich als H_2 abgespalten. Für kleinere Tantalcluster findet man analog zu den Reaktionen der anderen Benzolderivate wie *o*-, *m*-, und *p*-Xylol auch die Anlagerung von partiell dehydrierten Produkten.



Für Clustergrößen $n = 3-4$ findet die Reaktion von Ta_n^+ mit Toluol unter Abspaltung von sechs Wasserstoffatomen statt. Ta_5^+ ist neben Ta_1^+ die einzige Clustergröße bei der zwei Reaktionsprodukte im ersten Reaktionsschritt beobachtet werden: Zum einen die komplette Dehydrierung, zum anderen die partielle Dehydrierung von Toluol. Kleinere Clustergrößen eliminieren weniger Wasserstoffatome bei der Reaktion mit Toluol.





Das Ta^+ -Kation zeigt ebenfalls zwei Reaktionsprodukte. Zum einen die Eliminierung von vier Wasserstoffatomen und zum anderen die Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen.

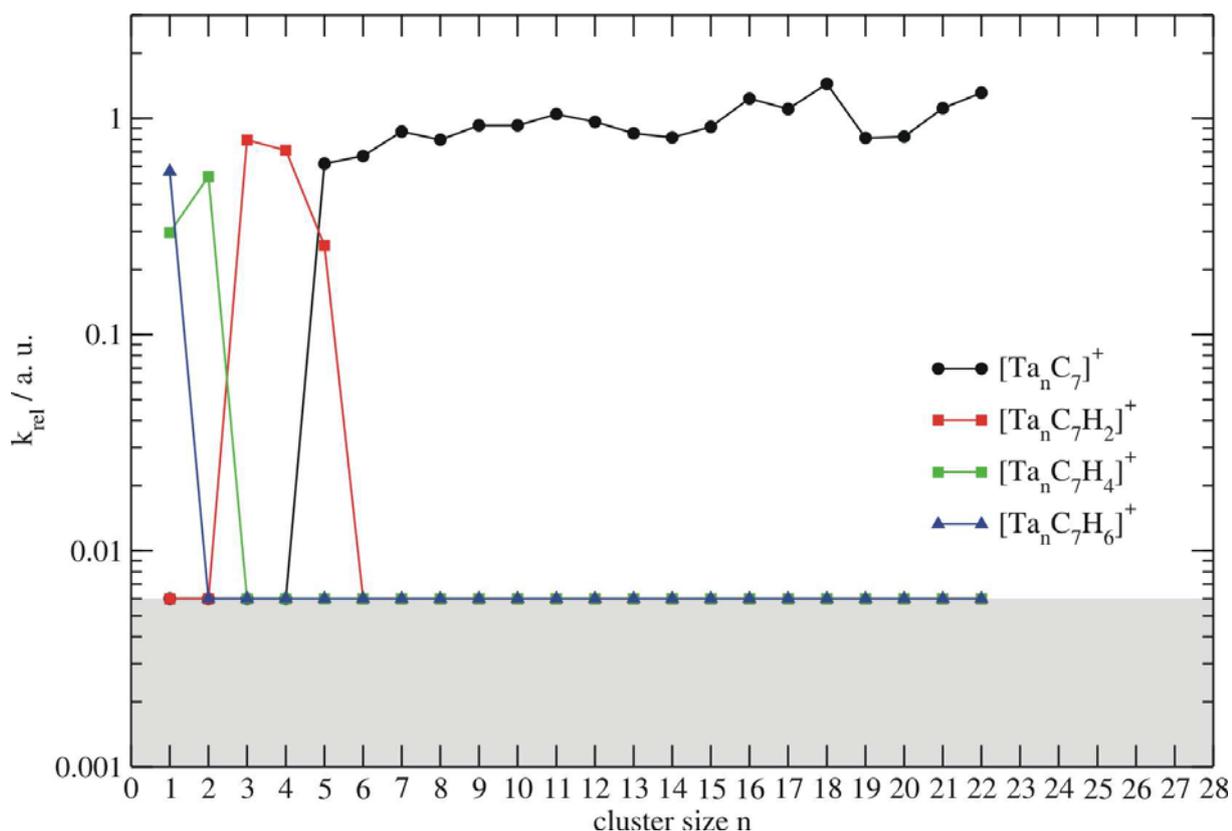


Abb. 47: Darstellung der relativen Geschwindigkeitskonstanten gegen die Clustergröße n mit $n = 1 - 22$ für die Reaktion von Ta_n^+ -Clustern mit Toluol. Ab einer Clustergröße von $n = 5$ ist die vollständige Dehydrierung des Toluols der dominierende Prozess. Kleinere Clustergrößen zeigen nur die partielle Dehydrierung. Der grau unterlegte Bereich symbolisiert das Rauschniveau.

Trägt man nun die relativen Geschwindigkeitskonstanten dieser Reaktion gegen die Clustergröße auf, so sieht man deutlich, dass die relativen Geschwindigkeitskonstanten ab einer Clustergröße von $n = 6$ konstant bleiben. Sie befinden sich alle in der gleichen Größenordnung, große Abweichungen sind nicht zu erkennen.

Zusammengefasst zeigt sich, dass, je kleiner die Clustergröße des Tantalclusters, desto kleiner ist auch der mittlere Dehydrierungsgrad (vgl. Abb. 49) für diese Reaktion.

Bei den Anionen können nur zwei Reaktionsprodukte im ersten Schritt beobachtet werden: Die vollständige Dehydrierung und die Abspaltung von sechs Wasserstoffatomen des Toluols.

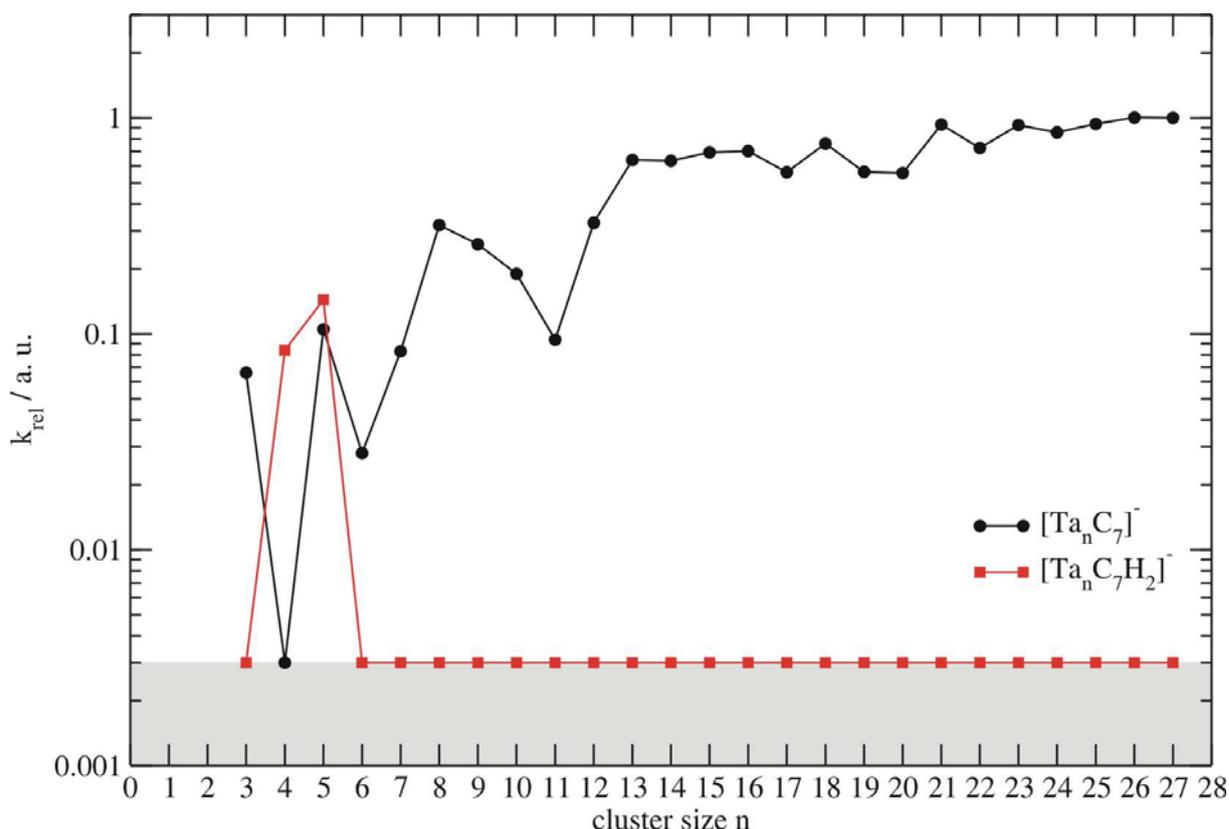
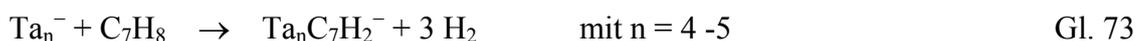
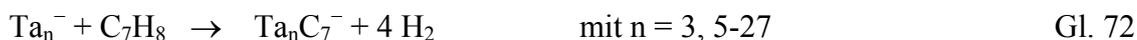


Abb. 48: Übersicht der relativen Geschwindigkeitskonstanten aufgetragen gegen die Clustergröße n der Reaktion von Ta_n^- mit Toluol. Es werden zwei Reaktionsprodukte beobachtet, die vollständige Dehydrierung und die Abspaltung von sechs Wasserstoffatomen. Ab $n = 6$ dominiert die vollständige Dehydrierung als Reaktionskanal. Der grau unterlegte Bereich symbolisiert das Rauschniveau.

Trägt man wiederum die relativen Geschwindigkeitskonstanten dieser Reaktion gegen die Clustergröße n auf (vgl. Abb. 48), so ergibt sich ein analoges Bild zu den Kationen. Ab $n = 6$ dominiert die vollständige Dehydrierung.

Errechnet man wieder den mittleren Dehydrierungsgrad und trägt diesen gegen die Clustergröße auf, so unterscheiden sich Anionen und Kationen kaum von einander (vgl. Abb. 49). Je größer der Cluster, desto größer ist auch der mittlere Dehydrierungsgrad. Dieses

Verhalten kann man auch bei den anderen Benzolderivaten beobachten. Dies liegt daran, dass die kleineren Tantalcluster partiell dehydrierte Produkte zeigen, wohingegen große Cluster vollständig Toluol dehydrieren.

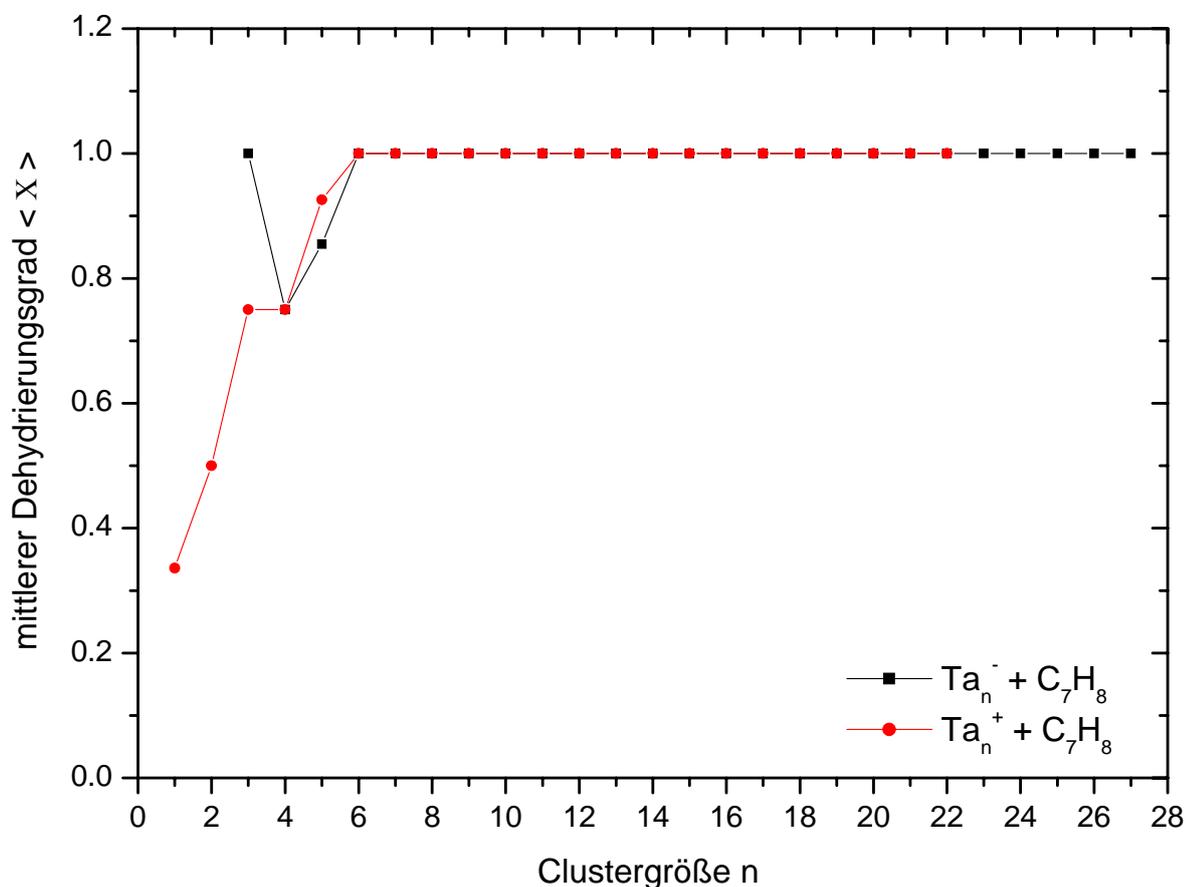


Abb. 49: Mittlerer Dehydrierungsgrad der Reaktion von Tantalclustern $Ta_n^{+/-}$ mit Toluol (C_7H_8). Je größer die Clustergröße, desto größer ist auch der mittlere Dehydrierungsgrad. Dieses Phänomen ist unabhängig von der Ladung der Cluster.

Vergleicht man nun diese Ergebnisse mit denen von Nb_n^+ mit $n = 5 - 28$, fällt auf, dass bei den Tantalclustern kein besonderer Bereich für größere Cluster existiert, der eine partielle Dehydrierung oder die intakte Anlagerung von Toluol an die Clusteroberfläche zeigt. $Nb_{17,18}^+$ zeigen die intakte Anlagerung von Toluol und Nb_{15-18}^+ reagieren mit Toluol unter Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen. Zusätzlich wird zu diesen Produkten auch die vollständige Dehydrierung als weiterer Reaktionskanal beobachtet.

Im Unterschied zu den Reaktionen von Tantalclustern mit Benzol, werden bei der Umsetzung mit Toluol auch partiell dehydrierte Produkte beobachtet.

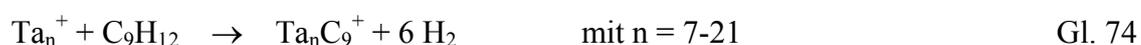
Betrachtet man nun die Reaktion von Bernstein et al. von geladenen Tantalclustern mit neutralen Tantalclustern ($n = 1-11$) und Toluol in einer *pickup* Zelle, so stellt man fest, dass auch die neutralen Tantalcluster ab $n = 5$ das vollständig dehydrierte Produkt zeigen.⁸³ Zusätzlich zu diesem Reaktionsprodukt wurden allerdings auch wieder Fragmentierungsprodukte beobachtet. Man fand dort auch Ta_nC_6 -Produkte bei der Umsetzung mit Toluol. Bei kleineren Clustergrößen wurde auch die Anlagerung von unvollständig dehydrierten Toluolmolekülen an den Cluster beobachtet. Analog zu den Reaktionen der geladenen Tantalcluster steigt auch bei den neutralen Tantalclustern mit zunehmender Clustergröße die Dehydrierung des Toluols bis zur vollständigen Dehydrierung. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit thermodynamischen Betrachtungen, die besagen, dass mit zunehmender Clustergröße auch mehr Metall-Kohlenstoff-Bindungen ausgebildet werden können. Die Energie kann sich zwar auf einen größeren Cluster besser verteilen: Sie reicht aber dennoch aus, um den Cluster stärker aufzuheizen und somit mehr Wasserstoffatome freizusetzen.⁸⁷

Außer bei $Ta_{2,3}$ wurden bei allen untersuchten neutralen Clustergrößen neben der Anlagerung von Toluol auch Fragmentierungsprodukte beobachtet. Dies ist der einzige Unterschied zwischen den neutralen und den geladenen Tantalclustern bei der Umsetzung mit Benzol.

3.4.3.6 Reaktionen von Tantalclustern mit Mesitylen

Die Reaktion von Tantalclustern $Ta_n^{+/-}$ mit Mesitylen (C_9H_{12}) wurde wieder bei einem Reaktionsgasdruck von $5 \cdot 10^{-9}$ mbar untersucht. Der untersuchte Clustergrößenbereich ging bei den Kationen von $n = 1-21$ und bei den Anionen von $n = 3-25$.

Das Reaktionsverhalten bei diesen Reaktionen verläuft analog zu denen der anderen Benzolderivate. In Abhängigkeit von der Clustergröße ergeben sich im ersten Reaktionsschritt unterschiedliche Reaktionsprodukte. Ab einer Clustergröße von $n = 7$ findet bei den Tantalkationen-Clustern als Hauptreaktionsweg unter vollständiger Dehydrierung des Mesitylens die Bildung von Metallcarbiden statt.



Dabei werden alle Wasserstoffatome vermutlich als H_2 abgespalten. Für kleinere Tantalcluster findet man analog zu den Reaktionen der anderen Benzolderivate auch die Anlagerung von partiell dehydrierten Produkten.

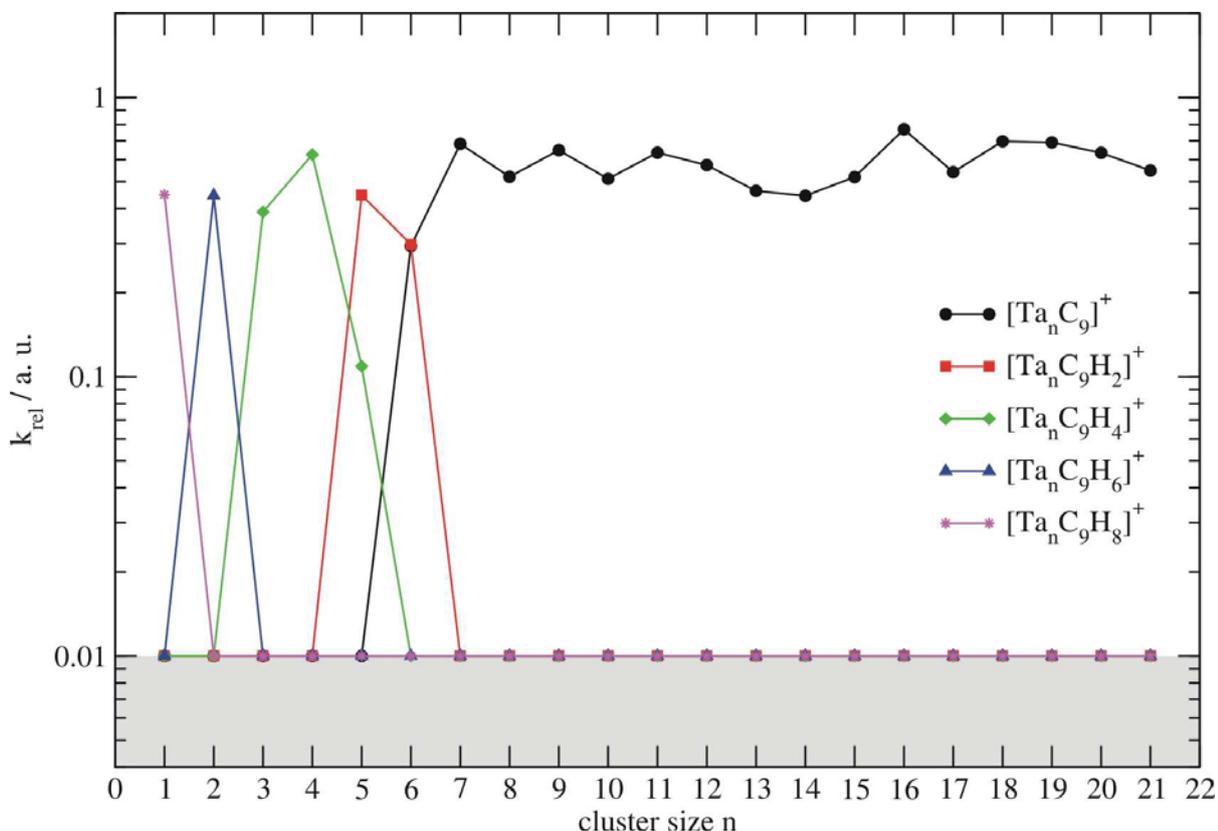


Abb. 50 Darstellung der relativen Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Ta_n^+ mit Mesitylen (C_9H_{12}). Es werden mehrere Reaktionsprodukte beobachtet: Die vollständige und die partielle Dehydrierung von Mesitylen. Ab $n = 8$ findet ausschließlich vollständige Dehydrierung als Reaktionskanal statt. Der grau unterlegte Bereich symbolisiert das Rauschniveau.

Je kleiner die Clustergröße ist, desto weniger Wasserstoffatome werden bei der Reaktion eliminiert (vgl. Abb. 50). Das am wenigsten dehydrierte Reaktionsprodukt taucht bei Ta_1^+ auf, dort findet man noch acht Wasserstoffatome im Reaktionsprodukt.



Je größer die Cluster werden, desto einheitlicher verläuft der Reaktionsweg. Ab einer Clustergröße von $n = 7$ wird nur noch ein Produkt gefunden (vgl. Gl.74). Die zu dieser Reaktion zugehörigen relativen Geschwindigkeitskonstanten sind von $n = 7-21$ weitestgehend konstant. Im zweiten Reaktionsschritt dieser Reaktion wird bei den Kationen die Anlagerung von zwei Mesitylenmolekülen an den Cluster beobachtet. In Abhängigkeit von der Clustergröße werden dort ebenso wie im ersten Reaktionsschritt unterschiedlich viele Wasserstoffatome paarweise abgespalten (vermutlich als H_2). Der zweite Reaktionsschritt hat allerdings noch eine Gemeinsamkeit mit dem ersten Reaktionsschritt: Je größer der Cluster, desto mehr Wasserstoffatome werden abgespalten. Ab $n = 16$ findet man im zweiten Schritt unter vollständiger Dehydrierung der zwei Mesitylenmoleküle die Bildung von Tantalcarbiden.



Bei den Tantal-anionen-Clustern zeigt sich ein ähnliches Reaktionsverhalten. Die Hauptreaktionsprodukte sind wieder die vollständige Dehydrierung des Mesitylens und die partielle Dehydrierung unter Abspaltung von H_2 .

Ab Ta_6^- findet man die Bildung von Tantalcarbiden unter vollständiger Dehydrierung. Für $n = 3-8$ werden auch die partiell dehydrierten Produkte beobachtet.

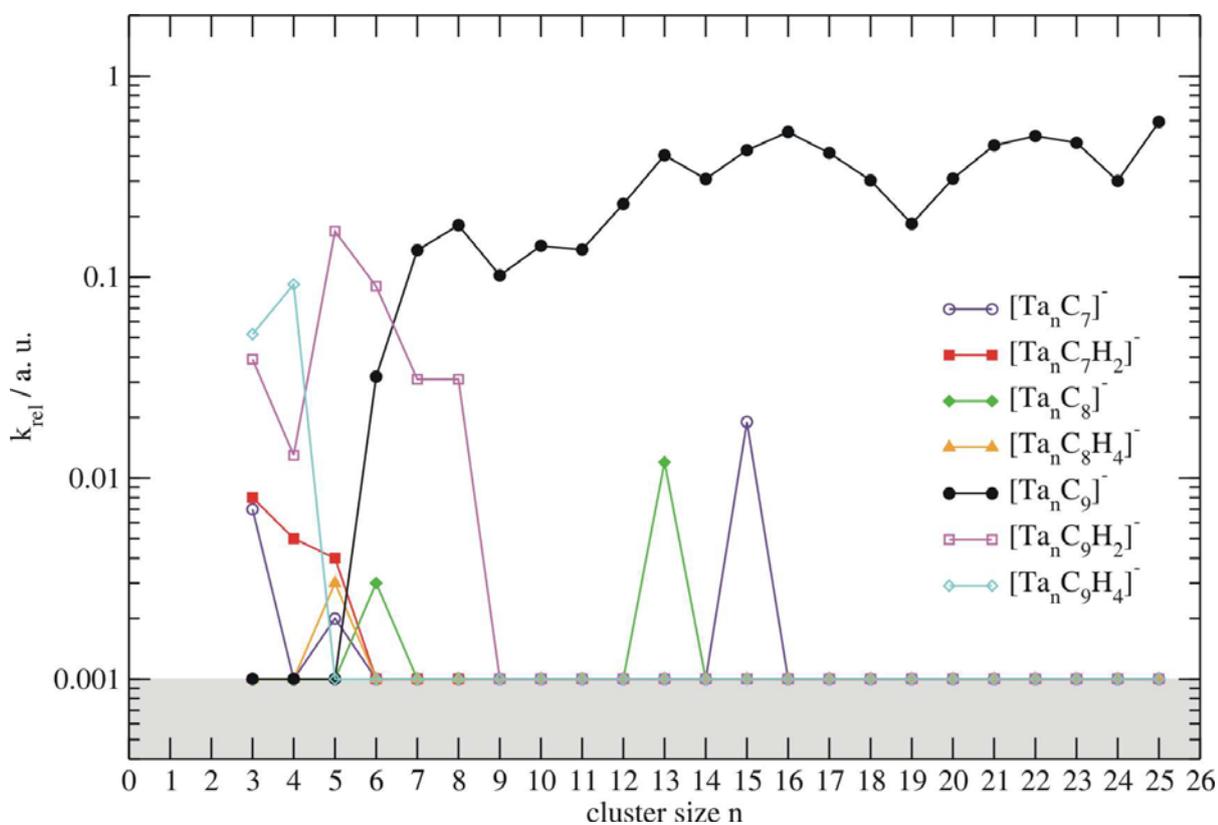
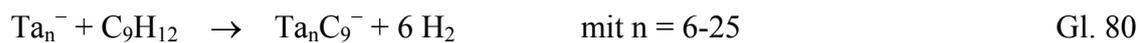
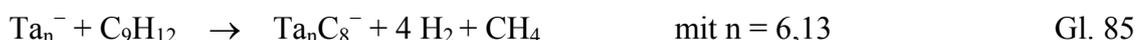
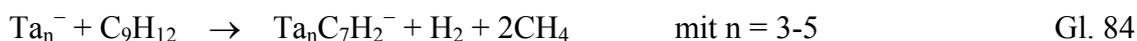
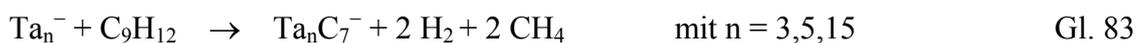


Abb. 51: Auftragung der relativen Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Ta_n^- mit Mesitylen (C_9H_{12}). Es werden mehrere Reaktionswege beobachtet, Fragmentierung, partielle und vollständige Dehydrierung des Mesitylens. Mit zunehmender Clustergröße steigt der Trend zur vollständigen Dehydrierung.



Hier zeigt sich ebenfalls wieder das Verhalten, dass, je größer der Cluster, desto höher ist der Grad der Dehydrierung.

Interessanterweise werden bei der Reaktion von Tantal-anionen-Clustern mit Mesitylen neben der Dehydrierung als Nebenreaktion noch Fragmentierungsprodukte beobachtet. Diese Nebenreaktion ist allerdings nicht so stark ausgeprägt wie die Dehydrierungsreaktion. Bei der Fragmentierung wird die zusätzlich Abspaltung von einem oder zwei Kohlenstoffatomen beobachtet. Diese könnten als Methan (gute Abgangsgruppe) eliminiert werden.



Vergleicht man nun die Ergebnisse dieser Reaktion mit denen der Niobkationen-Cluster mit Mesitylen, dann fallen Gemeinsamkeiten, aber auch Unterschiede, auf.²⁷ Die beiden Systeme haben gemeinsam, dass sie Mesitylen nicht intakt anlagern, sondern komplett oder partiell dehydrieren. Fragmentierungsprodukte werden bei den Kationen in beiden Fällen nicht beobachtet. Sie unterscheiden sich jedoch in der Beziehung, dass die Niobkationen einen besonderen Clustergrößenbereich aufweisen ($n = 15-19$), bei dem das Mesitylen nicht komplett, sondern nur teilweise dehydriert wird. Clustergrößen, die kleiner und größer sind als dieser besondere Bereich, dehydrieren Mesitylen vollständig. So ein Reaktionsverhalten wird für größere Tantalcluster nicht beobachtet. Eine partielle Dehydrierung des Mesitylens findet man bei Tantal nur bis $n = 6$.

Da keine Messungen zur Reaktion von Niobanionen-Clustern mit Mesitylen durchgeführt wurden, kann hier kein Vergleich gezogen werden. Vergleicht man allerdings die Tantal-anionen mit den -kationen, so fällt eine Besonderheit sofort ins Auge: Bei den Anionen wird neben der Dehydrierung auch Fragmentierung beobachtet. Zusätzlich zur Abspaltung von Wasserstoffatomen werden ein oder zwei Kohlenstoffatome mitabgespalten: Das Mesitylen fragmentiert. In der Literatur sind bei geladenen Übergangsmetallclustern auch

selten Fragmentierungsprodukte beobachtet worden: Ein Beispiel ist $\text{Nb}_4^+ + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{Nb}_4\text{C}_3\text{H}^+ + \text{H}_2 + \text{CH}_3\cdot$. Im Fall von neutralen Tantalclustern in einer *pickup* Zelle wurde dies jedoch häufiger beobachtet.⁸³ Die Fragmentierung von Toluol wurde von $n = 1-11$ beobachtet. Dort wird ebenfalls Methan als Abgangsgruppe vorgeschlagen.

3.4.3.7 Vergleich der Reaktionen von Tantalclustern mit methylsubstituierten Benzolderivaten

Um den Einfluss der Derivatisierung der einzelnen Benzolderivate bei der Reaktion der Tantalcluster besser beurteilen zu können, werden die ermittelten Daten verglichen. Dafür verwendet man zwecks Datenreduktion wiederum den mittleren Dehydrierungsgrad $\langle \chi \rangle$. In Abb. 52 sind die mittleren Dehydrierungsgrade von Niob mit *o*-, *m*- und *p*-Xylol (a) und von Tantal mit Benzol (b), Mesitylen (c), Toluol (d) und den Xylolisomeren (e) gegen die Clustergröße aufgetragen. Bei fast allen Reaktion steigt der mittlere Dehydrierungsgrad bis ungefähr $n = 7$ an. Ab dieser Clustergröße findet man nur noch komplett dehydrierte Reaktionsprodukte. Je größer der Cluster, desto höher ist auch der mittlere Dehydrierungsgrad. Benzol wird als einziges Benzolderivat von einer Clustergröße (Ta_{12}^+) intakt adsorbiert.

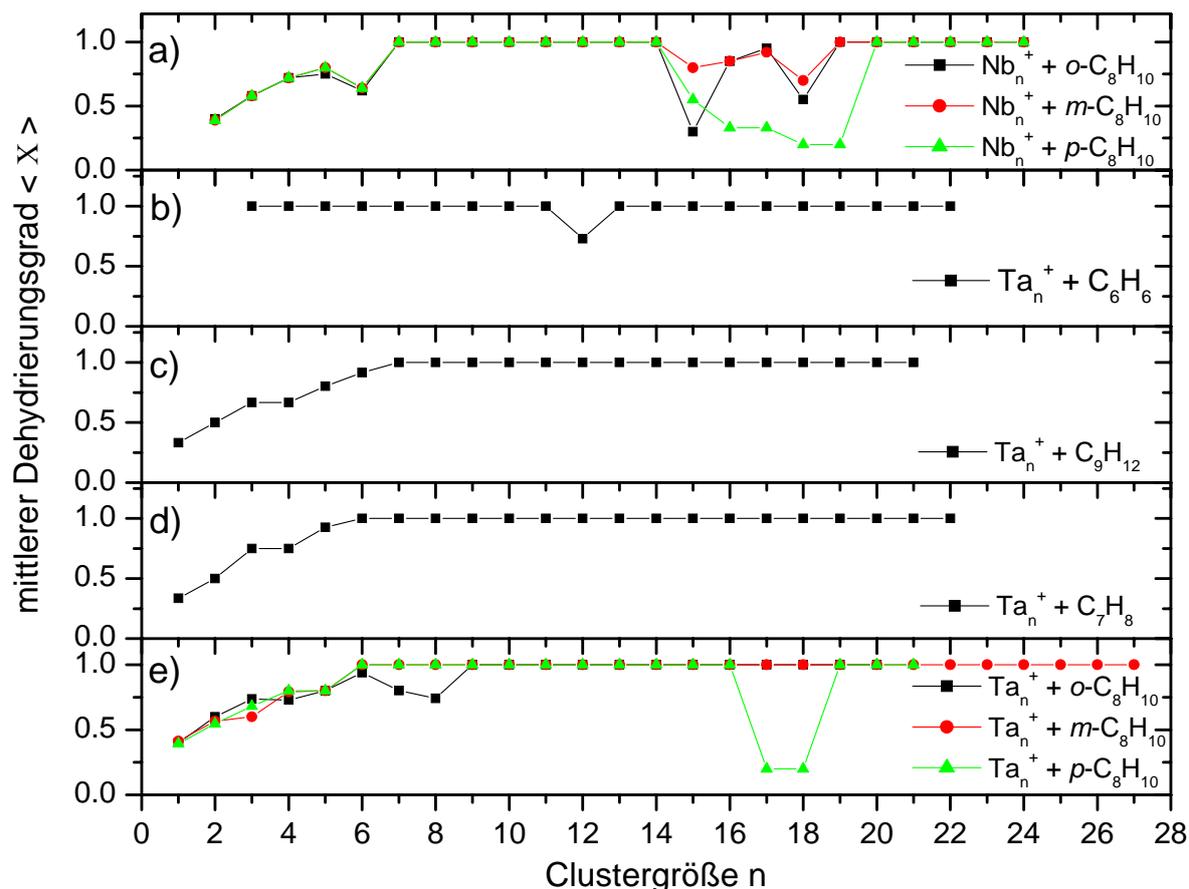


Abb. 52: Vergleich der mittleren Dehydrierungsgrade $\langle X \rangle$ der Reaktionen von Nb_n^+ mit *o*-, *m*- und *p*-Xylol (a) und Ta_n^+ mit (b) Benzol, (c) Mesitylen, (d) Toluol und (e) *o*-, *m*-, und *p*-Xylol. Die Reaktionen der Tantalcluster mit den unterschiedlichen Benzolderivaten verlaufen relativ einheitlich. Die einzige Ausnahme bilden Ta_{17}^+ und Ta_{18}^+ : Sie zeigen ein isomerenspezifisches Verhalten bei der Reaktion mit *p*-Xylol.

Dort scheint die Geometrie des Clusters besonders glatt zu sein und somit eine intakte Anlagerung über das π -System zu ermöglichen. Alle anderen Clustergrößen dehydrieren Benzol völlig, und somit ist der mittlere Dehydrierungsgrad für die übrigen Clustergrößen gleich eins. Bei der Reaktion von Ta_n^+ mit *p*-Xylol findet man jedoch eine weitere Ausnahme. Ta_{17}^+ und Ta_{18}^+ sind die einzigen größeren Clustergrößen, die dieses Xylolisomer nicht komplett dehydrieren. Dort hat die geometrische Struktur des Xylolisomers einen deutlichen Einfluss auf das Reaktionsprodukt.

Die C-H-Aktivierung bei *p*-Xylol scheint somit etwas anders zu verlaufen als bei den übrigen Benzolderivaten. Vermutlich bildet sich eine Metall-Carbid-Bindung über die zwei sich gegenüberliegenden Methylgruppen aus. Diese besonders symmetrische geometrische Anordnung zwischen Cluster und *p*-Xylol ermöglicht dann, dass die übrigen C-H-Bindungen nicht aktiviert werden können und somit eine vollständige Dehydrierung ausbleibt. Die für die

Reaktion günstige geometrische Anordnung scheint für Ta_{17}^+ und Ta_{18}^+ besonders ausgeprägt zu sein (vgl. Abb. 45).

Das Reaktionsverhalten bei den Tantal anionen in Bezug auf die Reaktionen mit Benzolderivaten ist gegenüber dem der Tantal kationen deutlich monotoner. Man findet bei den Tantal anionen keine besonderen Clustergrößen, die eine spezielle (Nicht-) Reaktivität aufweisen. Analog zu den Kationen findet man bei den Anionen bis zu Ta_7^- einen Anstieg des mittleren Dehydrierungsgrads.

Ab dieser Clustergröße findet man bei allen Clustergrößen in den Reaktionen mit Benzolderivaten ohne Ausnahme vollständige Dehydrierung. Dies sieht man in Abb. 53 an dem konstanten Verhalten des mittleren Dehydrierungsgrades sehr deutlich. Bei den Anionen scheint es somit keine besonderen geometrischen oder elektronischen Strukturen zu geben, die Produkte, die einer intakten Anlagerung oder einer partiellen Dehydrierung entsprechen, begünstigen.

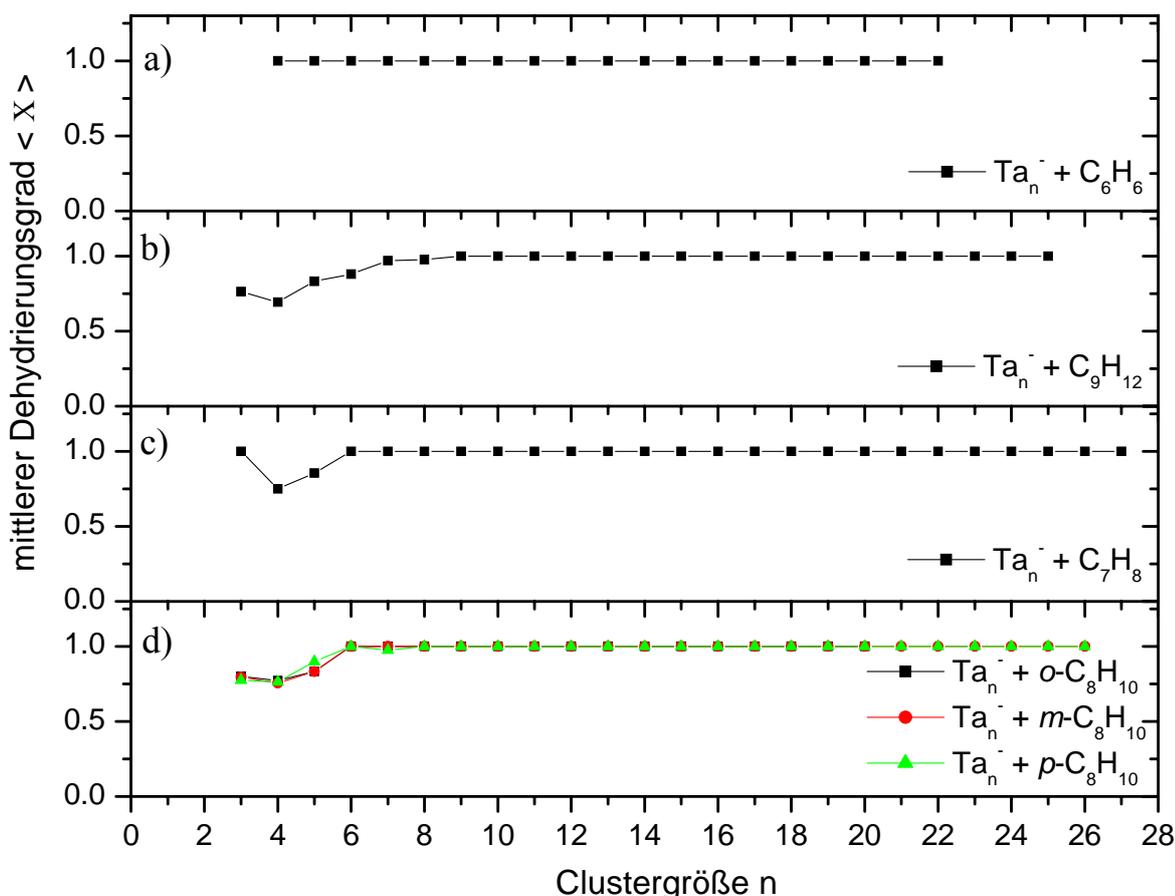


Abb. 53: Vergleich der mittleren Dehydrierungsgrade $\langle X \rangle$ der Reaktionen von Ta_n^- mit (a) Benzol, (b) Mesitylen, (c) Toluol und (d) *o*-, *m*-, und *p*-Xylol. Die Reaktion mit den

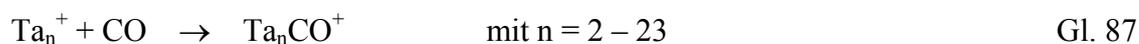
Benzolderivaten verläuft einheitlich, Unterschiede sind kaum zu erkennen. Als Hauptreaktionsweg findet die komplette Dehydrierung der Benzolderivate statt.

Die Unterschiede der einzelnen Benzolderivate scheinen bei den Anionen keine Rolle zu spielen. Dies könnte daran liegen, dass die Cluster-Anionen aufgrund ihrer negativen Ladung weniger stark mit den elektronenreichen Benzolderivaten reagieren. Wenn sie aber reagieren, dann relativ unspezifisch unter vollständiger Dehydrierung. Kleine Tantalcluster können mit den Benzolderivaten aus Mangel an freien Bindungsstellen nicht unter kompletter Dehydrierung reagieren. Die Temperatur des Clusters reicht dann nicht mehr aus, um alle Wasserstoffatome zu eliminieren, oder die Wasserstoffatome sind nicht auf der Clusteroberfläche, sondern am Kohlenstoffgerüst des Benzolderivats lokalisiert. In diesem Fall findet man nur partiell dehydrierte Produkte.

3.4.4 Untersuchung der Reaktivität von Tantalclustern mit Kohlenstoffmonoxid

Die Reaktion von Tantalclustern mit Kohlenstoffmonoxid fand bei einem angezeigten Reaktionsgasdruck von $5 \cdot 10^{-9}$ mbar statt. Es wurden bei den Kationen Clustergrößen von $n = 1 - 23$ und bei den Anionen von $n = 3 - 22$ untersucht. Dies geschieht im Hinblick auf die starken Unterschiede, die sich bei der Reaktion von Niobclustern und CO (vgl. Kapitel 3.1.2) im Vergleich zur literaturbekannten Messung ergeben. Die Reaktion der Tantalcluster mit Kohlenmonoxid wurde bereits von Balteanu et al. ($p = 5 \cdot 10^{-9}$ mbar) an einer vergleichbaren Apparatur durchgeführt.⁶⁰ Es stellt sich nun die Frage, ob sich die Tantalcluster analog der in dieser Arbeit untersuchten Niobcluster verhalten oder den in der Literatur veröffentlichten Reaktionsweg einschlagen.

Für die Kationen wird nur ein Reaktionskanal beobachtet: die Anlagerung von CO an den Cluster. In einer konsekutiven Reaktionsabfolge lagern bis zu 9 CO-Moleküle an die Clusteroberfläche an.



Es gibt zwei Ausnahmen bei dieser Reaktion. Zum einen reagiert Ta_1^+ nicht mit CO, zum anderen verläuft die Reaktion für $n = 12$ auf anderem Weg als die Reaktionen der anderen Clustergrößen. Die Besonderheit von $n = 12$ ist auch schon bei der Reaktion von Niobclustern mit CO in Erscheinung getreten. Dort konnten für diese Clustergröße keine Reaktionsprodukte mit Kohlenmonoxid beobachtet werden. Im Fall der Tantalcluster zeigt sich allerdings ein anderes Verhalten: Es wird eine Anlagerung von CO an die Clusteroberfläche beobachtet, aber der Abfall der Primärionenintensität von Ta_{12}^+ ist nicht monoexponentiell wie bei den anderen Clustergrößen, sondern biexponentiell.

Ta_n^+	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6	k_7	k_8	k_9
1	0,001								
2	0,003								
3	0,150	0,414							
4	0,906	0,911	1,134	0,364					
5	1,585	1,380	1,274						
6	2,825	1,616	1,610	1,405	0,002	1,302			
7	2,355	2,231	2,115	1,964	0,126				
8	2,709	2,537	2,034	2,203	1,070	0,253			
9	2,710	2,328	2,520	2,292	1,103	0,693	0,074		
10	3,435	2,781	2,867	3,074	2,171	1,638	0,365		
11	3,343	1,670	2,655	2,945	2,407	1,999	0,874		
12	3,117	2,743	3,388	3,053	2,745	1,625	0,956	0,238	
13	4,562	3,203	3,702	3,722	2,992	1,338	1,136	0,498	0,163
14	5,096	3,558	4,331	3,686	3,465	3,108	2,382	1,298	0,877
15	5,611	3,979	4,011	3,345	2,922	2,274	1,798	0,861	
16	5,327	4,183	4,511	5,456	4,556	3,318	2,882	0,738	
17	8,442	3,298	4,794	2,114	6,200	4,290	1,200	0,636	7,149
18	5,449	5,578	4,134	4,061	4,623	2,768	2,328	1,452	0,567
19	5,773	4,595	4,313	4,447	4,087	4,544	4,389	3,105	1,250
20	6,962	4,947	6,214	7,539	3,742	3,261	2,272	1,489	0,812
21	5,726	4,042	3,971	4,439	4,408	3,499	3,435	1,325	0,272
22	4,968	4,599	4,192	4,789	3,668	7,272	2,051	1,442	0,497
23	8,865	3,514	7,380	3,636	2,176				

Tabelle 3: Übersicht der relativen Geschwindigkeitskonstanten der Anlagerung von CO an Ta_n^+ . Der Index der relativen Geschwindigkeitskonstanten gibt die Anzahl der angelagerten CO-Moleküle an den Cluster an.

Die Ionenintensitäten von Ta_{12}^+ und den dazugehörigen Produkten ist in Abb. 54 dargestellt. Der Verlauf der Ionenintensitäten lässt sich nur unter der Annahme erklären, dass der Ta_{12}^+ -Cluster nicht nur aus einem Isomer, wie bisher angenommen, sondern aus zwei Isomeren besteht. Eines dieser Isomere (Anteil von ca. 20%) ist reaktiv in Bezug auf Kohlenmonoxid, für das andere (Anteil von ca. 80%) wird eine verschwindende Reaktivität angenommen. Die gute Übereinstimmung der Fitkurven mit den experimentell ermittelten Messpunkten bestätigt diese Annahme.

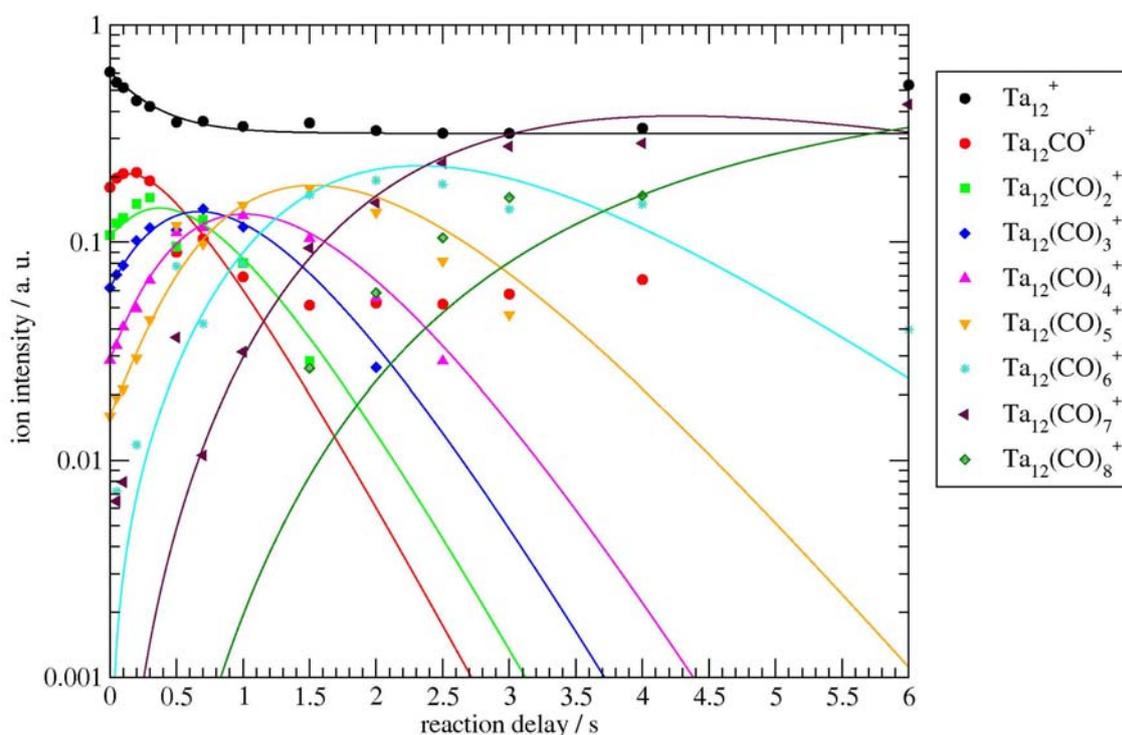


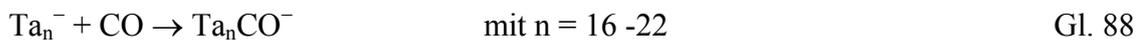
Abb. 54: Zeitlicher Verlauf der Ionenintensitäten der Reaktion von Ta_{12}^+ mit CO. Auffällig ist, dass der Abfall des Ta_{12}^+ Clusters nicht linear ist und somit auf ein Isomergemisch hinweist.

Das Auftreten von strukturellen Isomeren wurde für Niobcluster bereits beobachtet. In der Reaktion von Nb_n^+ mit Ethylen (C_2H_4) wurden solche strukturellen Isomere für $n = 10$ und $n = 12$ gefunden.⁷¹ Die stark unterschiedliche Reaktivität der zwei vermuteten Isomere könnte man auf *high spin* und *low spin* Isomere des Übergangsmetalls zurückführen. Einige Übergangsmetallkationen besitzen einen *high spin* Grundzustand, der nahe am *low spin*

Zustand liegt.⁸⁸ Besonders die Clustergröße 12 scheint häufig eine Ausnahme aufzuweisen. In dieser Arbeit wurden bei den Messungen von Tantalclustern mit Benzol und Kohlenstoffmonoxid und von Niobclustern mit Kohlenstoffmonoxid Ausnahmen bei M_n^+ ($M = \text{Ta}, \text{Nb}$ mit $n = 12$) gefunden. Diese Beobachtungen deuten auf strukturelle oder elektronische Besonderheiten dieser Clustergröße hin.

Die Beobachtung von zwei unterschiedlichen Isomeren von Ta_{12}^+ bei der Reaktion mit Kohlenstoffmonoxid wurde in der Literatur nicht beschrieben.⁶⁰ Dort nahm die Geschwindigkeitskonstante zwar ab, aber ein Hinweis auf mehrere Isomere ist dort nicht zu finden, es wird nur von einer verringerten Reaktivität gesprochen.⁶⁰

Im Fall der Anionen können zwei Reaktionskanäle beobachtet werden. Zum einen analog der Reaktion bei den Kationen die konsekutive Anlagerung von CO-Molekülen an die Clusteroberfläche, zum anderen ein Reaktionskanal, bei dem die Ionenintensität des Clusters abnimmt, ohne dass ionische Reaktionsprodukte nachweisbar sind. Die Reaktionsprodukte, die einer konsekutiven Anlagerung entsprechen, kann man von $n = 16-22$ beobachten. Bei der Anlagerung von CO an die Clusteroberfläche von anionischen Tantal-Clustern können bis zu sieben an den Cluster angelagerte CO-Moleküle beobachtet werden.



Ta_n^-	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6	k_7
16	1,149	1,325					
17	2,802	1,780	2,331	1,224			
18	2,847	1,528	1,200	1,949			
19	2,365	1,868	1,356	0,232			
20	3,545	2,300	2,746	2,626	1,891	1,832	
21	3,647	3,048	3,269	2,966	2,900	1,989	1,216
22	3,961	2,958	2,518	1,799	1,077		

Tabelle 4: Übersicht der relativen Geschwindigkeitskonstanten der Anlagerung von CO an Ta_n^- . Der Index der relativen Geschwindigkeitskonstanten gibt die Anzahl der angelagerten CO-Moleküle an den Cluster an.

Bemerkenswert ist, dass ebenso wie bei der Reaktion von Niobelustern mit CO die Clustergrößen mit $n < 16$ keine Anlagerungsprodukte zeigen, ihre Intensitäten im Massenspektrum mit steigender Reaktionszeit jedoch abnehmen. Dieser Reaktionskanal wird wiederum als „dunkler“ Reaktionskanal bezeichnet. Der dunkle Reaktionskanal wird zusätzlich zur Anlagerung von CO auch für Clustergrößen bis $n = 21$ gefunden.

Trägt man den Intensitätsverlauf der absoluten Intensitäten der Clusterionen halblogarithmisch gegen die Reaktionszeit auf, so erhält man einen linearen Abfall. Dies deutet wiederum auf dunkle Reaktionskanäle hin. Um einen besseren Überblick über das Verhalten von absoluten Ionenintensitäten von unterschiedlicher Reaktionen zu erhalten, wird in Abb. 55 der Verlauf der absoluten Ionenintensitäten von $Ta_3^{+/-}$ -Clustern in Abhängigkeit von der Reaktionszeit dargestellt. Dabei werden unterschiedliche Reaktionen betrachtet. Bei der Reaktion von Ta_3^- mit CO wird der Abfall des Primärions dargestellt.

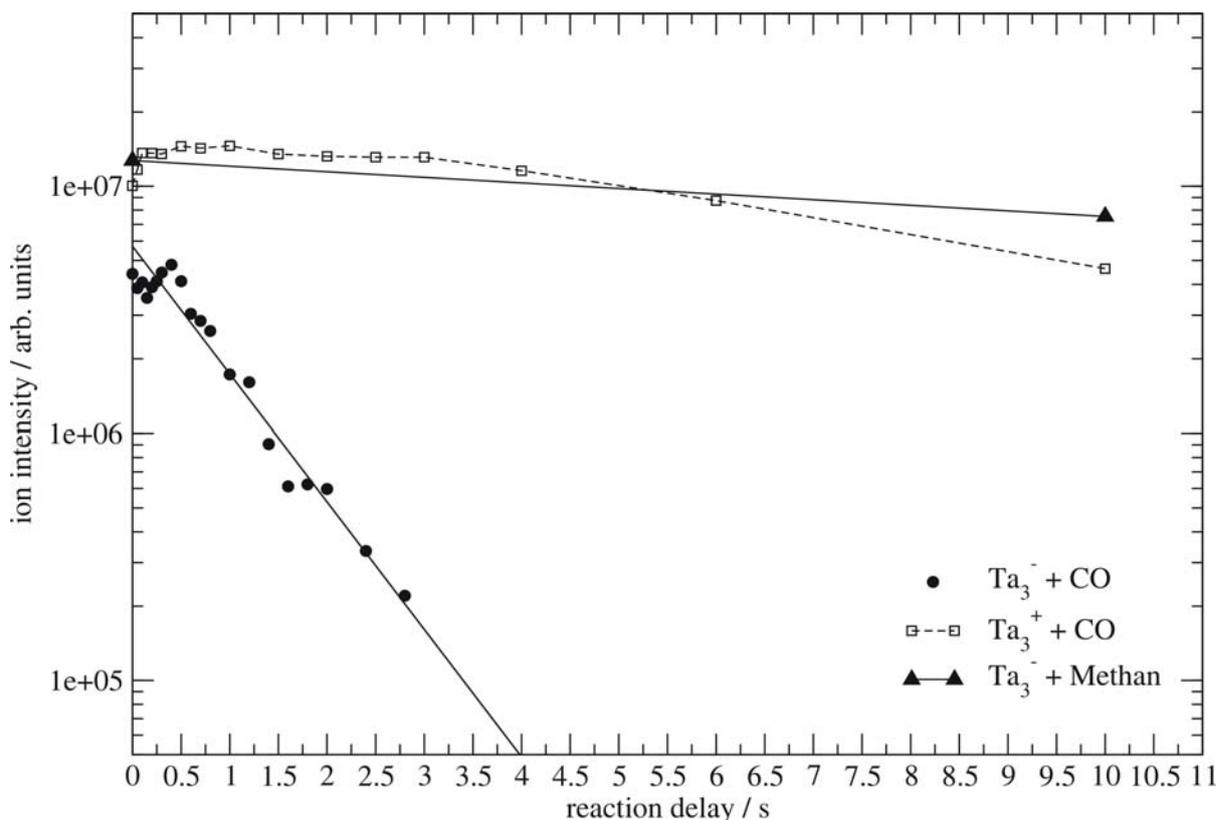


Abb. 55: $Ta_3^{+/-}$ -Ionenintensitäten für verschiedene Reaktionen in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. Für die Reaktion von Ta_3^- mit CO zeigt sich ein Abfall des Primärions, ohne dass Produkt-Ionen beobachtet werden können. Im Fall der Reaktion von Ta_3^+ mit CO werden alle beobachteten Produkte und das Mutterion aufsummiert und gegen die Reaktionszeit aufgetragen. Für die Reaktion von Ta_3^- mit Methan werden keine Reaktionsprodukte und kein dunkler Kanal beobachtet. In diesem Fall wird die absolute Intensität von Ta_3^- aufgetragen.

Im Fall der Reaktion von Ta_3^+ mit CO werden alle beobachteten Produkte und das Mutterion aufsummiert und gegen die Reaktionszeit aufgetragen. Ta_3^- zeigt keine Reaktion mit Methan. In diesem Fall wird die absolute Intensität (analog zu Ta_3^- mit CO) von Ta_3^- gegen die Reaktionszeit aufgetragen. Man sieht sehr deutlich, dass die Gesamtintensität aller Anionen für die Reaktion mit Methan und die Gesamtintensität aller Kationen in der Reaktion mit CO konstant bleibt. Der Intensitätsverlauf für die Reaktion der Anionen mit CO nimmt jedoch exponentiell ab. Die Ta_3^- scheinen also analog der Niobanionen in einen dunklen Reaktionskanal zu reagieren. Der Abfall der Tantalnanionen kann gemäß einer Reaktion *pseudoerster* Ordnung gefittet werden. Die daraus erhaltenen relativen Geschwindigkeitskonstanten werden mit den übrigen ermittelten relativen Geschwindigkeitskonstanten gegen die Clustergröße aufgetragen (vgl. Abb. 56). Das hier gefundene Reaktionsbild entspricht nahezu dem der Niobcluster. Aus Mangel an Daten für die Elektronenaffinitäten von Ta_n^- werden diese aus den Daten für die Elektronenaffinität von Ta^- (0.322 eV)⁸⁹ und der Austrittsarbeit (4.25 eV)⁹⁰ von Ta in Bezug zu den Niobdaten abgeschätzt. Sie liegen ca. 0.5 eV unter den Werten der Niobcluster. Daraus wird dann die Ablöserate bestimmt. Sie verlaufen analog zu den Niobdaten, allerdings hat sich die Kurve zu größeren Clustergrößen hin verschoben, so dass die Ablösung eines e^- für Clustergrößen bis ungefähr $n = 20$ ein potentieller Reaktionskanal ist.

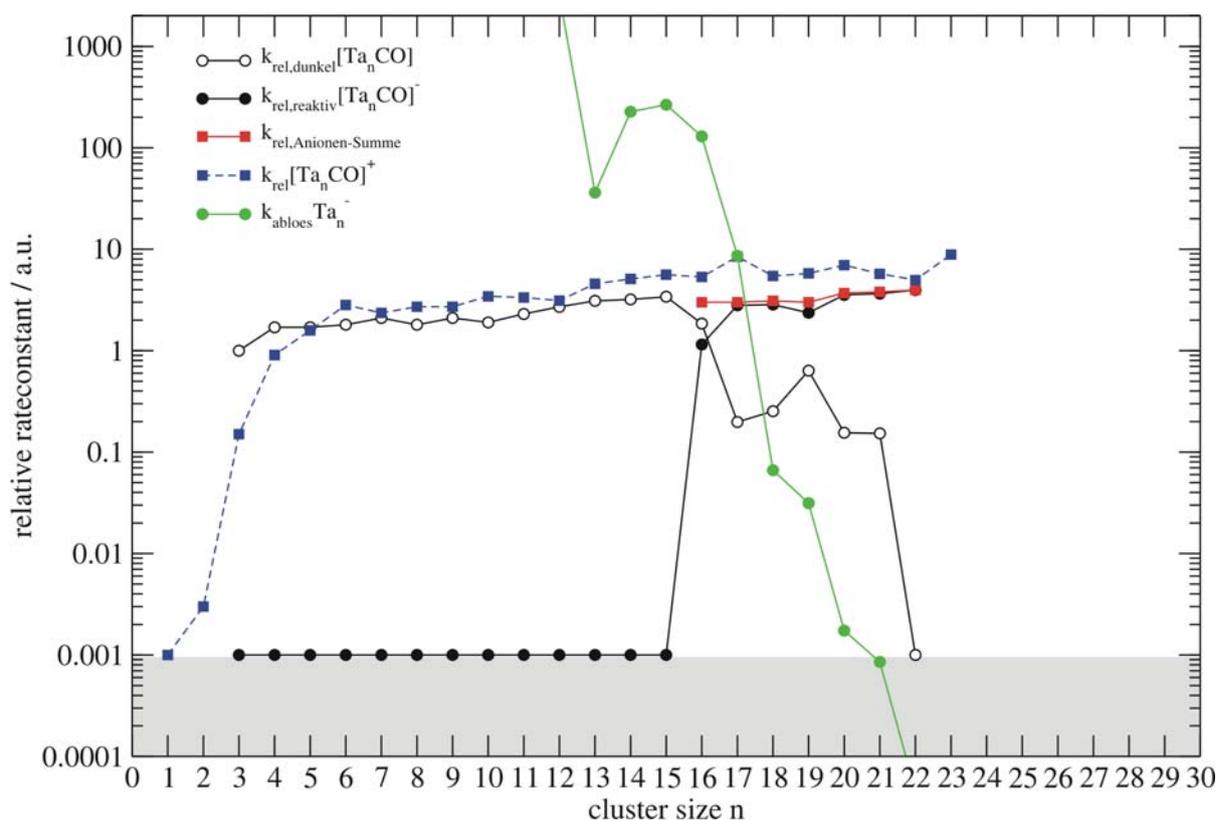


Abb. 56: Relative Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von $Ta_n^{+/-}$ mit CO bei einem Reaktionsgasdruck von $5 \cdot 10^{-9}$ mbar. Tantal anionen zeigen bis zu $n = 15$ einen dunklen Reaktionskanal. Größere Anionen-Cluster und die Tantal kationen-Cluster reagieren mit CO unter konsekutiver Anlagerung. Der grau unterlegte Bereich symbolisiert das Rauschniveau. Zusätzlich wird noch die Ablöserate des e^- von den Niobanionen dargestellt.

Erstaunlich ist, dass für die gleiche Reaktion in der Literatur keine dunklen Kanäle beobachtet wurden. In dieser Beziehung unterscheiden sich die neu ermittelten Ergebnisse zu den älteren. Die Deutung dieser Beobachtung verläuft analog zur Deutung der Beobachtung von Nb_n^- mit CO (vgl. Kap. 3.1.2).

3.4.5 Untersuchung der Reaktivität von Tantalclustern mit Methan

Die Reaktion von Tantalclustern $Ta_n^{+/-}$ mit Methan (Messer, Reinheit 5.5) wurde bei einem Reaktionsgasdruck von $1 \cdot 10^{-8}$ mbar durchgeführt. Für die Kationen wurden die Clustergrößen von $n = 1-24$ und für die Anionen die Clustergrößen von $n = 3-28$ untersucht. Die Tantal anionen-Cluster zeigten in dem beobachteten Zeitraum von 40 s keine Reaktionsprodukte mit Methan. Bei den Tantal kationen beobachtete man, wie bereits erwartet, dass nur das Monomer Reaktionsprodukte mit Methan bildete. Der Grund für die drastisch reduzierte Reaktivität von Methan mit den Clustern ist die sehr kleine Methan-Metall-Bindungsenergie.⁹¹

Die Untersuchung von Tantalmonomer mit Methan wurde bereits von Wesendrup et al. unter ähnlichen Bedingungen, in Bezug auf die Kupplung von CH₄ und CO₂ zu Essigsäure, durchgeführt.⁹² Ta⁺ reagiert mit Methan stark exotherm unter Bildung des entsprechenden Carbenkomplexes, wobei molekularer Wasserstoff freigesetzt wird.⁹² Dieser Carbenkomplex (als „aktiviertes Methanäquivalent“) wurde dann weiter mit CO₂ zu TaCH₂O⁺ umgesetzt.

Der Mechanismus der C-H-Aktivierung in Methan durch Ta⁺ wurde von Sändig et al. mit Dichtefunktionaltheorie (DFT) theoretisch untersucht.⁹³ Es bildet sich eine Metallcarbidbindung, unter H-Transfer auf das Metall, mit Methan aus. Im Anschluss daran erfolgt ein weiterer Übergang eines H-Atoms auf das Metall. Die zwei H-Atome werden als molekularer Wasserstoff (H₂) von Ta⁺ eliminiert.

Trägt man die normierten Intensitäten gegen die Reaktionszeit auf, so sieht man, dass die Abnahme von Ta₁⁺ nicht linear verläuft, was man bei einer Reaktion *pseudorderster* Ordnung erwarten würde. Bis zu ca. 0,4 s hat die Kurve eine geringere Steigung als danach. Dies deutet auf heiße Ionen hin (kinetischer Energieeffekt), die sich erst durch Stöße thermalisieren müssen, um mit Methan zu reagieren. Mit zunehmender Reaktionszeit beschleunigt sich die Reaktion, bevor sie nach ca. 0,4 s einen nahezu monoexponentiellen Verlauf nimmt. Ab dieser Reaktionszeit kann man die Abnahme nach *pseudoorderster* Ordnung betrachten. Das Monomer reagiert unter konsekutiver Methananlagerung unter H₂-Eliminierung.

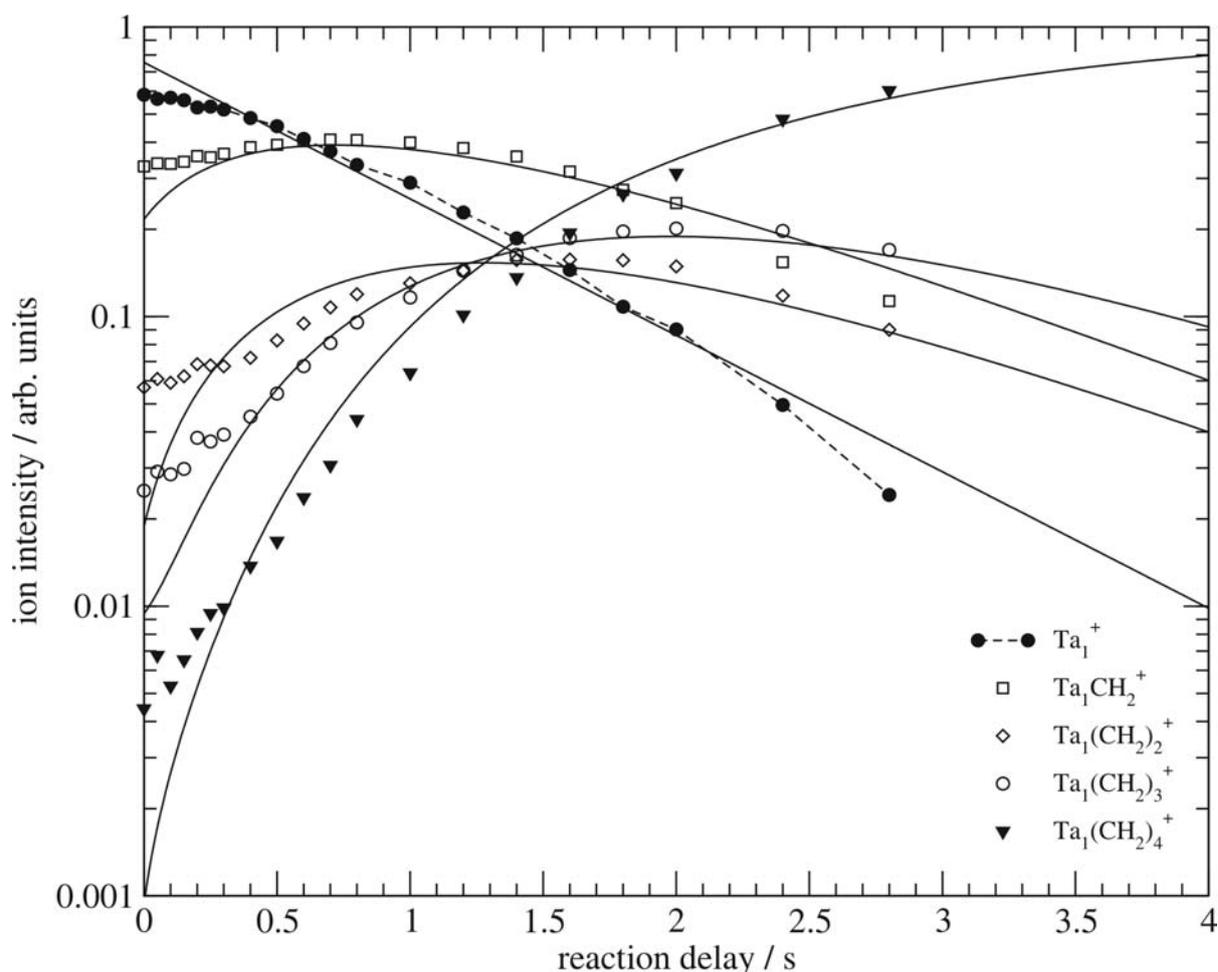
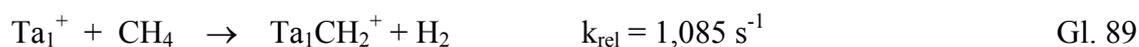


Abb. 57: Intensitäts-Zeit-Profil der Reaktion von Ta^+ mit Methan. Bis zu ca. 0,4 s hat die Kurve der Abnahme des Ta^+ eine viel geringere Steigung als danach. Dies deutet auf heiße Ionen hin (kinetischer Energieeffekt), die sich erst durch Stöße thermalisieren müssen, um mit Methan zu reagieren. Mit zunehmender Reaktionszeit beschleunigt die Reaktion, bevor sie nach ca. 0,4 s einen nahezu monoexponentiellen Verlauf nimmt. Ab dieser Reaktionszeit kann man die Abnahme nach einer Reaktion *pseudoerster* Ordnung betrachten.



Reaktionsträge Moleküle wie O_2 ⁹⁴, NH_3 ⁹⁵ und SF_6 ⁹⁶ werden durch hochreaktive Ta^+ -Ionen aktiviert. Deswegen überrascht es nicht, eine C-H-Aktivierung in Methan zu finden. Größere Tantalcluster zeigen diese Aktivierung jedoch nicht.

Einen ähnlichen Kurvenverlauf wie hier (keine monoexponentielle Abnahme des Mutterions) wurde bereits von Berg bei der Reaktion von Rh^+ mit Benzol ($p = 6 \cdot 10^{-9}$ mbar) beobachtet.²⁷

Dort verlief die Reaktion jedoch bedeutend langsamer, eine Annahme einer Reaktion *pseudoerster* Ordnung war dort erst ab einer Reaktionszeit von 25 s sinnvoll.

Das untersuchte Monomer zeigte bei Schwarz et al. eine Reaktion nach *pseudoerster* Ordnung. Allerdings wurde das Monomer dort nach der Erzeugung durch eine externe Laserdesorptions/-ionisationsquelle, der Überführung in die ICR-Zelle und nach der Isolation des gewünschten Monomers durch zugespulsten Stickstoff thermalisiert.⁹² Aus diesen unterschiedlichen experimentellen Bedingungen ergeben sich die hier beobachteten Unterschiede.

4. IRMPD von Adipinsäure, Carnosin-Dimer, Carnosin-Zink

Experimentelle IRMPD-Spektren wurden am Freien Elektronenlaser *Centre Laser Infrarouge d'Orsay* (CLIO) in Frankreich aufgenommen. Die untersuchten Systeme sind deprotonierte und protonierte Adipinsäure, das L-Carnosin-Dimer und ein L-Carnosin-Zn-Komplex. Das zu untersuchende Ion wurde mit Hilfe einer Ionenfalle isoliert und anschließend mit IR-Photonen bestrahlt. In Abhängigkeit von der eingestrahnten Wellenlänge des Lasers wurden Massenspektren aufgenommen. Fragmente können beobachtet werden, wenn die Anregung durch das eingestrahlte Licht des freien Elektronenlasers resonant erfolgt. Die Abnahme des isolierten Mutterpeaks und die Zunahme des neu entstehenden Tochterpeaks kann im Massenspektrum beobachtet werden. Die berechnete IRMPD *efficiency* und der *yield* werden nach Gl. 18 und Gl. 90 bestimmt und gegen die Wellenzahl aufgetragen und somit ein IRMPD-Spektrum erhalten.

4.1 IRMPD von Adipinsäure

Adipinsäure (1,6-Hexandicarbonsäure) ist eine Dicarbonsäure. Sie wird in der Nylonproduktion und als Ersatz für die Weinsäure in Backpulvern und Limonaden eingesetzt.

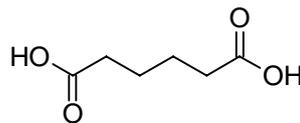


Abb. 58: Struktur von Adipinsäure (1,6-Dicarbonsäure).

In der EU ist Adipinsäure als Lebensmittelzusatzstoff E 355 zugelassen und spielt als Säuerungsmittel eine Rolle.

Im Folgenden werden sowohl die protonierte als auch die deprotonierte Form mittels IRMPD untersucht. Die Ionen werden in Lösung hergestellt, die eine Konzentration von $7 \cdot 10^{-4}$ mol/L Adipinsäure in Wasser/Methanol (1:1, v:v) mit 1 % Essigsäure besitzt. Die protonierte und deprotonierte Adipinsäure wird mit Hilfe einer Elektrosprayquelle ins Vakuum gebracht. Mit

einer Flussrate von 100 $\mu\text{L}/\text{h}$ wird die Lösung während der Untersuchung versprüht. Je nach eingestellter Polarität, kann aus der gleichen Lösung wahlweise die deprotonierte oder die protonierte Form der Adipinsäure untersucht werden.

In Abb. 59 wird das IRMPD Spektrum von deprotonierter Adipinsäure $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO}^-$ ($\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4^-$, MW = 145 m/z) in Abhängigkeit der IR Wellenzahl von 1100 – 2350 cm^{-1} dargestellt.

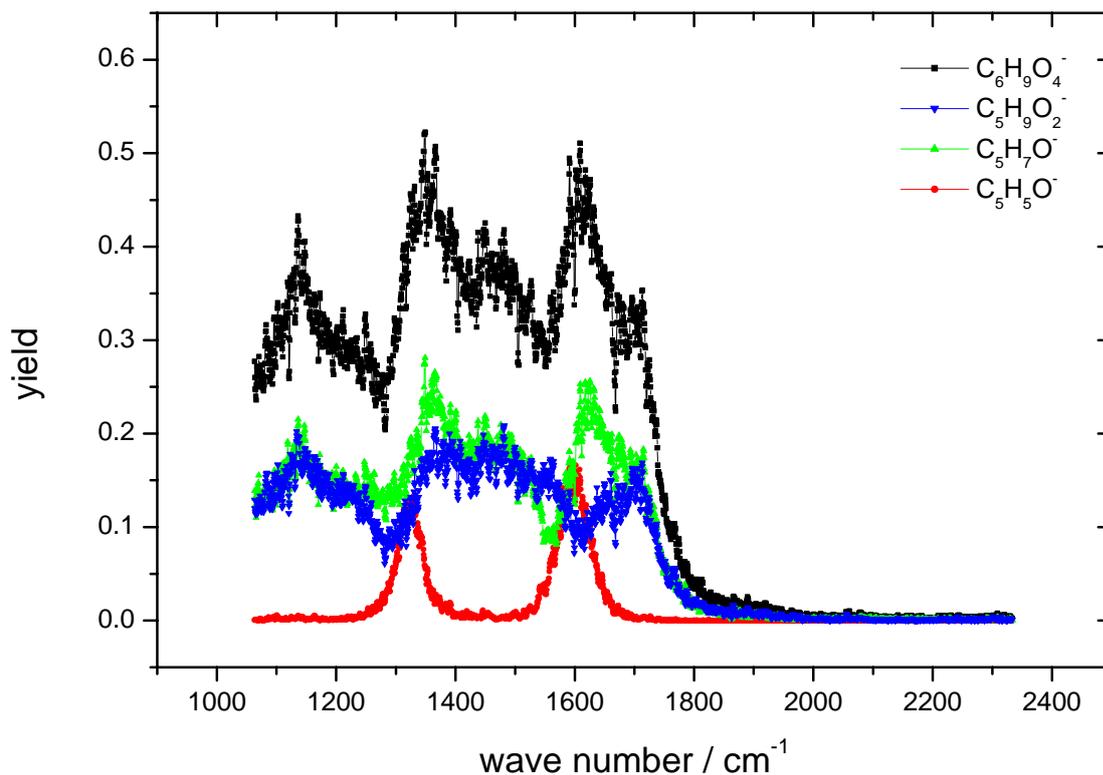


Abb. 59: IRMPD Spektrum von deprotonierter Adipinsäure ($\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4^-$) aufgenommen mit einem BRUKER Esquire-Massenspektrometer.

Es gibt unterschiedliche Arten, wie ein IRMPD Spektrum ausgewertet werden kann. Zum einen kann die *efficiency* nach Gl. 18 bestimmt werden (eine logarithmische Auswertung) und zum anderen kann man den *yield* (lineare Auswertung) bestimmen. Diese zwei Größen werden dann gegen die Wellenzahl aufgetragen. Der *yield* berechnet sich für die Abnahme des Mutterions folgendermaßen:

$$Y = 1 - \left(\frac{\sum_i I_{\text{Mutter}}}{\sum_i I_{\text{alles}}} \right) \quad \text{Abnahme der Mutter} \quad \text{Gl. 90}$$

Und für die Bildung der einzelnen Fragmente:

$$p_{\text{Frag}} = \frac{\sum_i I_{\text{Fragment}}}{\sum_i I_{\text{alles}}}$$

Bildung der Fragmente

Gl. 91

Dabei ist I die Intensität des Mutterions, des Fragments oder die Intensität von allen Ionen zusammen. Die Auswertung mittels *yield* und p_{Frag} dient der Überprüfung von Modenspezifischer Fragmentierung. Diese Art von Fragmentierung wurde jedoch bei der Untersuchung von Adipinsäure nicht beobachtet.

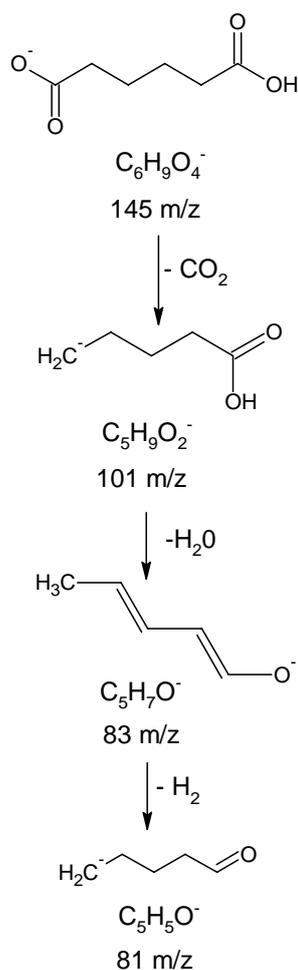


Abb. 60: Möglicher Reaktionsweg der Entstehung der beobachteten Fragmentierungsprodukte von deprotonierter Adipinsäure.

Bei der Untersuchung von isolierter, deprotonierter Adipinsäure (Hexandicarbonsäure) werden Fragmente mit Massen von 101 m/z , 83 m/z und 81 m/z beobachtet. Das Fragment mit der Masse 101 m/z wird durch Abspaltung von CO_2 gebildet. Dieses Fragment spaltet dann weiter H_2O ab und Fragment 83 m/z entsteht. Dieses reagiert unter H_2 -Eliminierung weiter zu Fragment 81 m/z .

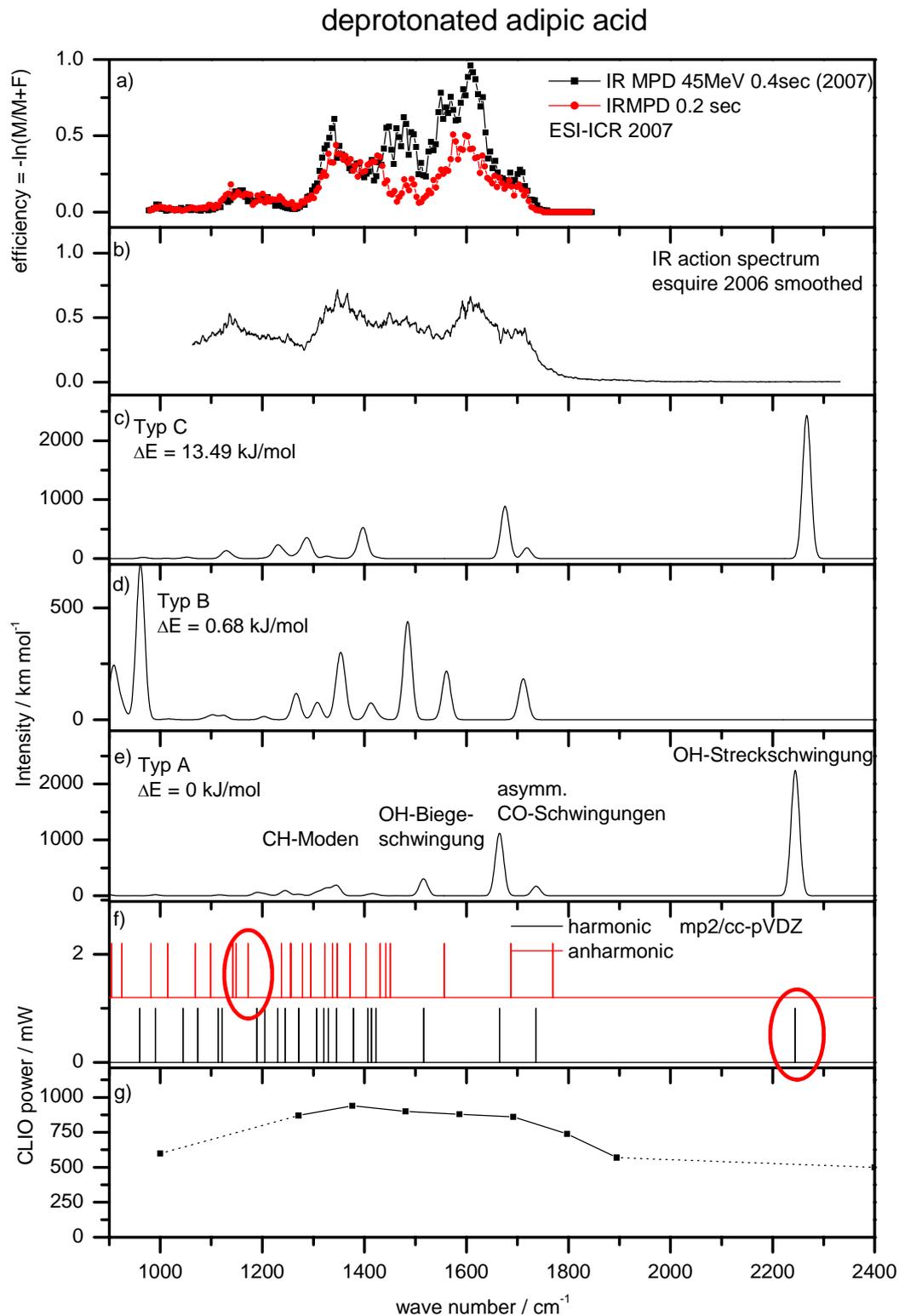


Abb. 61: Übersicht der IRMPD-Spektren von deprotonierter Adipinsäure. Die experimentell aufgenommenen Spektren (a)⁹⁷ und (b) sind den theoretisch berechneten Spektren (c), (d), (e) und (f) gegenüber gestellt. Der Skalierungsfaktor für die Frequenzen aus den harmonischen Rechnungen ist 0.956. Das Experiment wurde zweimal durchgeführt, einmal in einer Quadrupol-Falle mit einem Esquire-Massenspektrometer (b) und ein anderes mal in einem hochauflösendem FT-ICR-MS (a). In beiden Fällen wurden die Ionen mit einer ESI-Quelle unter ähnlichen Bedingungen generiert.

In Abb. 61 sind die experimentell erhaltenen IRMPD-Spektren (drei experimentelle Spektren mit zwei unterschiedlichen experimentellen Aufbauten: Einmal mit einem Esquire Gerät und einmal mit einem FT-ICR-MS) den ab initio IR-Spektren gegenüber gestellt. Die experimentellen Daten zeigen ein relativ breites IRMPD-Spektrum. Die ab initio Rechnungen wurden von A. Lagutschenkov im Rahmen ihrer Doktorarbeit durchgeführt.⁹⁸ Es sind die IR Spektren der drei energetisch niedrigsten Strukturen dargestellt. Dabei hat sich eine zyklische Struktur über eine Wasserstoffbrückenbindung der zwei Säuregruppen als besonders günstig herausgestellt (vgl. Abb. 62). Die nach den harmonischen Rechnungen vorhergesagte O-H-O-Streckschwingung bei ca. 2230 cm^{-1} konnte im experimentellen Spektrum nicht beobachtet werden. Es stellt sich nun die Frage, ob die dadurch entstandene O-H-O-Bindung symmetrisch oder asymmetrisch vorliegt, oder ob sie schnell von einem Zustand in den anderen Zustand übergehen kann. Erste indirekte Beweise für eine symmetrische Protonenlokalisierung in einer ionischen Wasserstoffbrückenbindung wurden in den IR-Fragmentierungsspektren von protonierten Wasser-Clustern in der O-H-Region bereits gefunden.⁹⁹

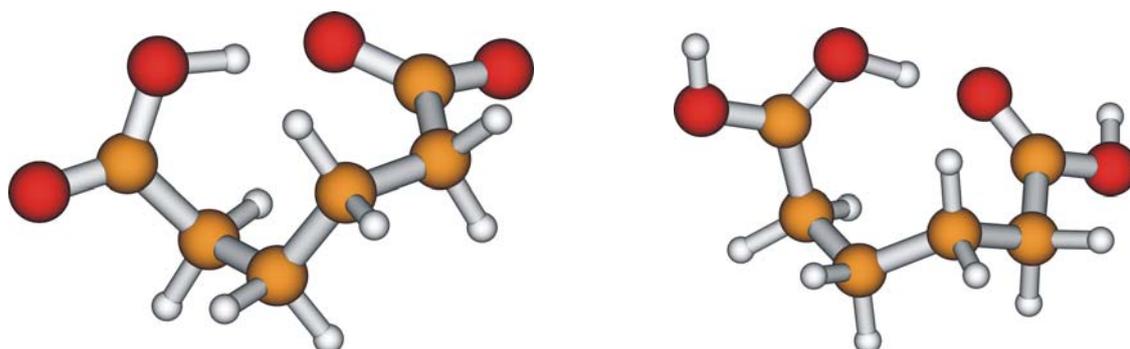


Abb. 62: Geometrische Strukturen von deprotonierter Adipinsäure (links, Struktur Typ A) und protonierter Adipinsäure (rechts, Struktur Typ1). Dies sind die energetisch günstigsten Strukturen, die bis jetzt gefunden wurden (MP2/cc-pVDZ).⁹⁸

Die im experimentellen Spektrum beobachtete, breite O-H-O-Bande könnte auf verschiedene Ursachen zurückgeführt werden. Zum einen könnte die Verbreiterung auf thermische Anregung zurückgeführt werden, da keine kalten Ionen untersucht wurden, zum anderen könnte der eigentliche spektrale Charakter der Protonen-Brücke die Ursache sein. Bei der Untersuchung von Roscioli et al. wurden kalte Ionen untersucht, die ebenfalls über eine Protonenbrücke verfügen.¹⁰⁰ Dort wurde in Abhängigkeit der Protonenaffinitätsdifferenz ΔPA der beteiligten Moleküle eine Verschiebung der O-H-O-Streckschwingung zu niedrigeren Wellenzahlen hin beobachtet. Mit steigender ΔPA nimmt die Verschiebung zu kleineren

Wellenzahlen hin ab. Dies bedeutet auch, dass bei stark unterschiedlichen Protonenaffinitäten der beteiligten Moleküle die Wasserstoffbrückenbindung stärker an ein beteiligtes Molekül lokalisiert ist. Im Fall der Adipinsäure findet eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen zwei Carbonsäuregruppen statt, die zu einer delokalisierten Wasserstoffbrückenbindung führt. Der berechnete Potentialverlauf für die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung in einer Dicarbonsäure ist stark abhängig von der Kettenlänge (dem „Henkel“ an den zwei verknüpften funktionellen Gruppen) des Moleküls.^{98,101} Im Fall der Adipinsäure ist es ein breiter asymmetrischer Potentialtopf. Aus diesem Grund kann die O-H-O-Streckschwingung mit harmonischen Rechnungen nicht richtig beschrieben werden. Deswegen wurde für die energetisch günstigste Struktur zusätzlich zu der harmonischen Rechnung eine anharmonische Rechnung durchgeführt. Man sieht sehr deutlich, dass sich die Bande der O-H-O-Streckschwingung (in Abb. 61 rot eingekreist) dadurch stark zu niedrigeren Wellenzahlen hin verschiebt. Diese Beobachtung stimmt sehr gut mit den experimentellen Ergebnissen überein, kann die starke Verbreiterung jedoch nicht erklären. Diese lässt sich jedoch auf die hohen Temperaturen der untersuchten Ionen zurückführen. Um dies endgültig zu bestätigen, müssten die Experimente mit kalten Ionen in einem neuen experimentellen Aufbau mit einer kalten ICR Zelle noch einmal durchgeführt werden.

In der Gruppe von Kwang Kim werden momentan weitergehende Rechnungen auf Car-Parrinello-MD-Niveau durchgeführt. Die Ergebnisse dazu sind in Vorbereitung und werden demnächst veröffentlicht.⁹⁷

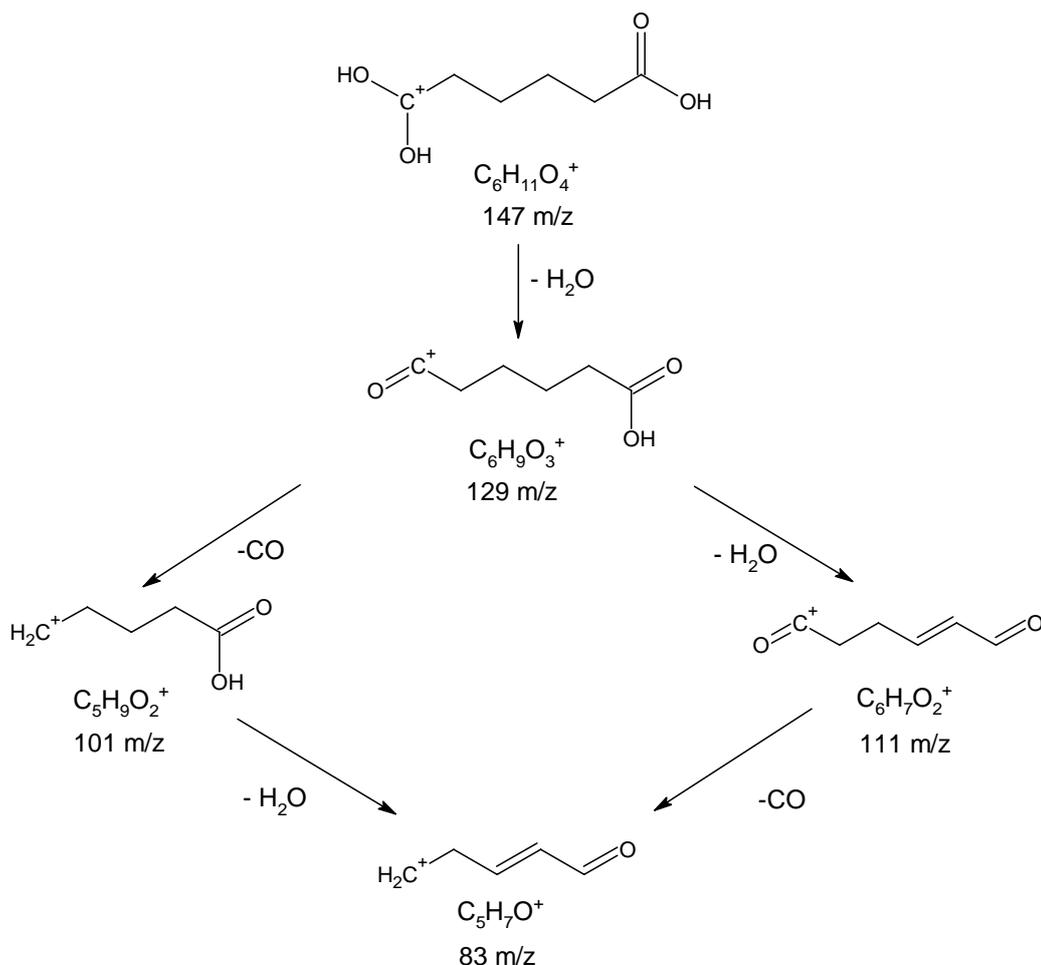


Abb. 63: Möglicher Reaktionsweg der Bildung der beobachteten Fragmente von protonierter Adipinsäure. Im ersten Schritt wird H_2O abgespalten, danach folgt die Eliminierung von CO oder einem weiteren H_2O -Molekül. Im letzten Schritt wird erneut CO oder H_2O abgespalten.

Die protonierte Adipinsäure ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4^+$, MW = 147 m/z) wird unter gleichen Bedingungen ebenfalls in Paris an CLIO untersucht. Nach Einstrahlen von Photonen kann man aus der protonierten Adipinsäure unter Abspaltung von H_2O das Fragment 129 m/z beobachten. Dieses fragmentiert dann weiter sowohl zu Fragment 111 m/z unter Eliminierung von einem weiteren Molekül H_2O als auch zu Fragment 101 m/z unter Abspaltung von CO . Diese Fragmente können dann unter Abspaltung von CO bzw. H_2O zu Fragment 83 m/z zerfallen.

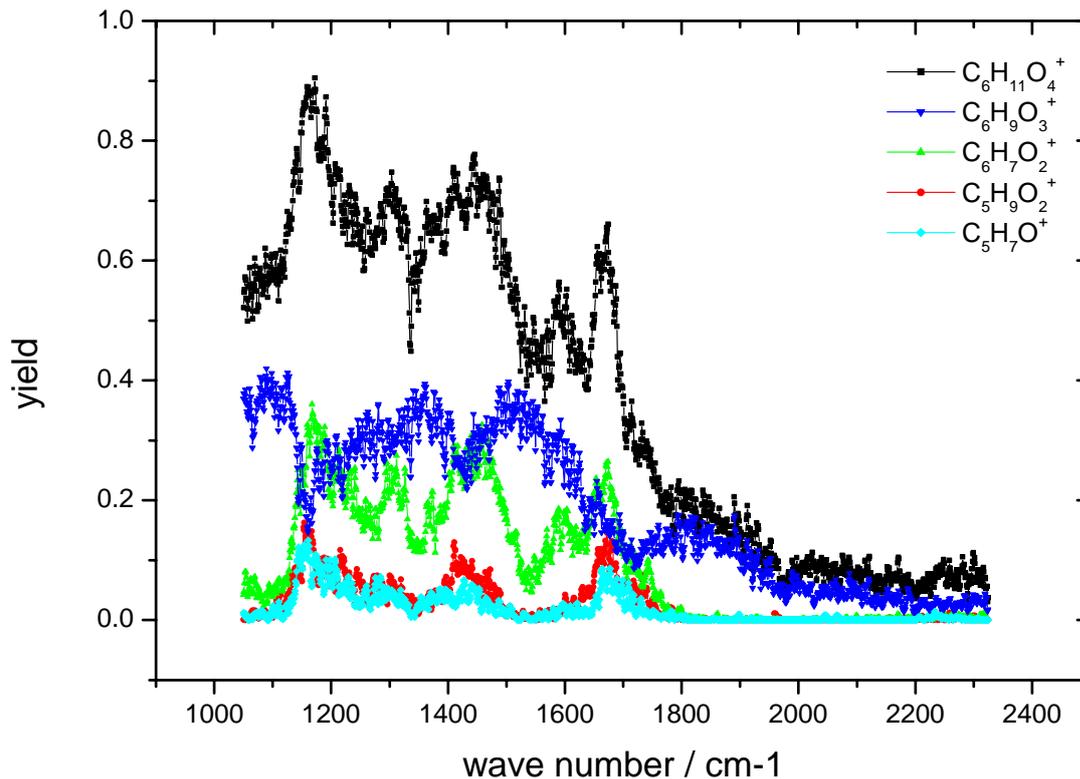


Abb. 64: IRMPD-Spektrum von isolierter, protonierter Adipinsäure ($C_6H_{11}O_4^+$) aufgenommen mit einem Bruker Esquire Massenspektrometer.

Die erhaltenen experimentellen Spektren werden den theoretischen Spektren gegenüber gestellt (vgl. Abb. 65). Man sieht sofort, dass der große *peak* bei ca. 1980 cm^{-1} für die O-H-O-Streckschwingung in der harmonischen Rechnung von Struktur 1 im experimentellen Spektrum nicht zu finden ist. Dies deutet darauf hin, dass entweder die energetisch günstigste Struktur noch nicht gefunden wurde, oder die ab initio Rechnungen in harmonischer Näherung keine zufriedenstellenden Ergebnisse liefern. Die anharmonisch gerechneten Spektren zeigen wieder sehr deutlich, dass die Bande für die O-H-O-Streckschwingung bei 1980 cm^{-1} stark zu kleineren Wellenzahlen hin verschoben wird. Um dieses Phänomen zu bestätigen, werden in der Gruppe von Kwang Kim weitergehende Car-Parrinello-MD-Rechnungen durchgeführt.⁹⁷

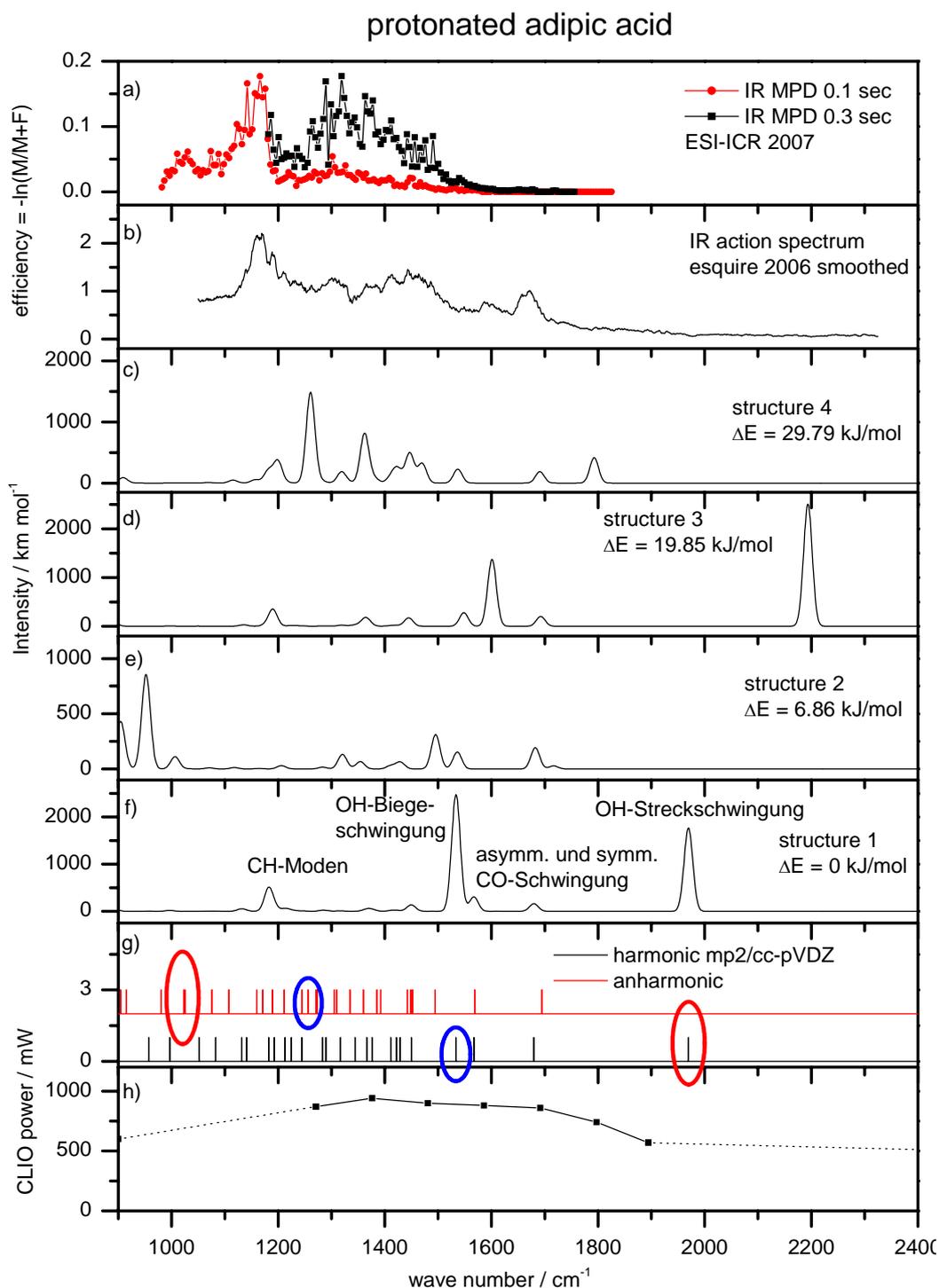


Abb. 65: Übersicht der IRMPD-Spektren der protonierten Adipinsäure. Den experimentell erhaltenen Spektren (a)⁹⁷ und (b) sind die theoretisch berechneten Spektren (c), (d), (e), (f) und (g) gegenüber gestellt. Der Skalierungsfaktor für die Frequenzen aus den harmonischen Rechnungen ist 0.956. Das Experiment wurde zweimal durchgeführt, einmal in einer Quadrupol-Falle mit einem Esquire-Massenspektrometer (b) und ein anderes mal in einem hochauflösendem FT-ICR-MS (a). In beiden Fällen wurden die Ionen mit einer ESI-Quelle unter ähnlichen Bedingungen generiert.

4.2 IRMPD von Carnosin-Dimer und Carnosin-Zink

Als weiteres System wird das Dimer des Dipeptids L-Carnosin (β -Alanyl-L-Histidin) mit Hilfe von IRMPD untersucht.

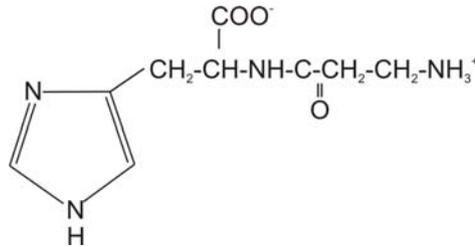


Abb. 66: Zwitterionische Struktur von Carnosin-Monomer.

Die Ionen werden in Lösung (Wasser/Methanol 1:1, v:v) mit 5 % Essigsäure analog zur Herstellung von Adipinsäure-Ionen hergestellt. Die Sprühlösung wird mit einer Flussrate von 100 μ L/h während der Untersuchung versprüht.

Das erhaltene Spektrum (vgl. Abb. 67) sieht dem in der Literatur veröffentlichten Spektrum von Carnosin-Monomer sehr ähnlich.¹⁰² Dies überrascht nicht, da als Hauptfragment bei der Untersuchung des Dimers das Monomer entsteht. Dies deutet darauf hin, dass in der Dimer-Struktur die intakte Monomer-Struktur erhalten bleibt und somit die Spektren sehr ähnlich bzw. nur leicht verschoben sind. Das Monomer kann dann durch die Einstrahlung der IR-Photonen weiter zerfallen und zusätzliche Fragmente bilden.

Als ein weiteres großes Fragmentierungsprodukt wird ein Fragment bei 210 m/z beobachtet. Dieses resultiert aus Carnosin-Monomer unter Abspaltung von NH_3 . Dieses Fragment tritt beim post-source-decay in der Elektrosprayquelle bei einer großen Spannungsdifferenz ΔU zwischen CapExit und Skimmer 1 ebenfalls auf und ist eine gute Abgangsgruppe. Die zusätzlich auftretenden Fragmentierungsprodukte zwischen 1-200 m/z sind relativ klein und werden aufsummiert und gemeinsam betrachtet. Um einen größeren Wellenzahlenbereich zu untersuchen, ist das Spektrum in drei verschiedenen Messungen entstanden. Die erste Messung reichte von 680 – 1400 cm^{-1} , die zweite Messung von 1100 – 2100 cm^{-1} und die dritte Messung von 1080 – 2200 cm^{-1} .

Das erhaltene IRMPD-Spektrum ist aufgrund der heißen Ionen relativ breit. Die Hauptbanden werden bei ca. 1150 cm^{-1} und 1730 cm^{-1} beobachtet. Theoretische Rechnungen haben die Protonierung des Carnosin-Monomer am N-Atom des Imidazolrings vorhergesagt. Diese Möglichkeit ist energetisch günstiger als die Protonierung der terminalen Aminogruppe. Eine eindeutige Übereinstimmung von berechneten geometrischen Strukturen und den experimentellen Daten konnte in der Literatur nicht gefunden werden. Aufgrund der heißen Ionen, die untersucht wurden, geht man davon aus, dass verschiedene Peptidstrukturen ihren Beitrag zum experimentellen Spektrum leisten, wobei in allen Fällen die Protonierung am Stickstoff des Imidazolrings stattfindet.¹⁰² Da der dargestellte Wellenzahlenbereich nicht in einer einzigen Messung abgedeckt werden kann, sind für diese Darstellung drei Messungen durchgeführt worden, die alle drei in dieser Abbildung dargestellt wurden.

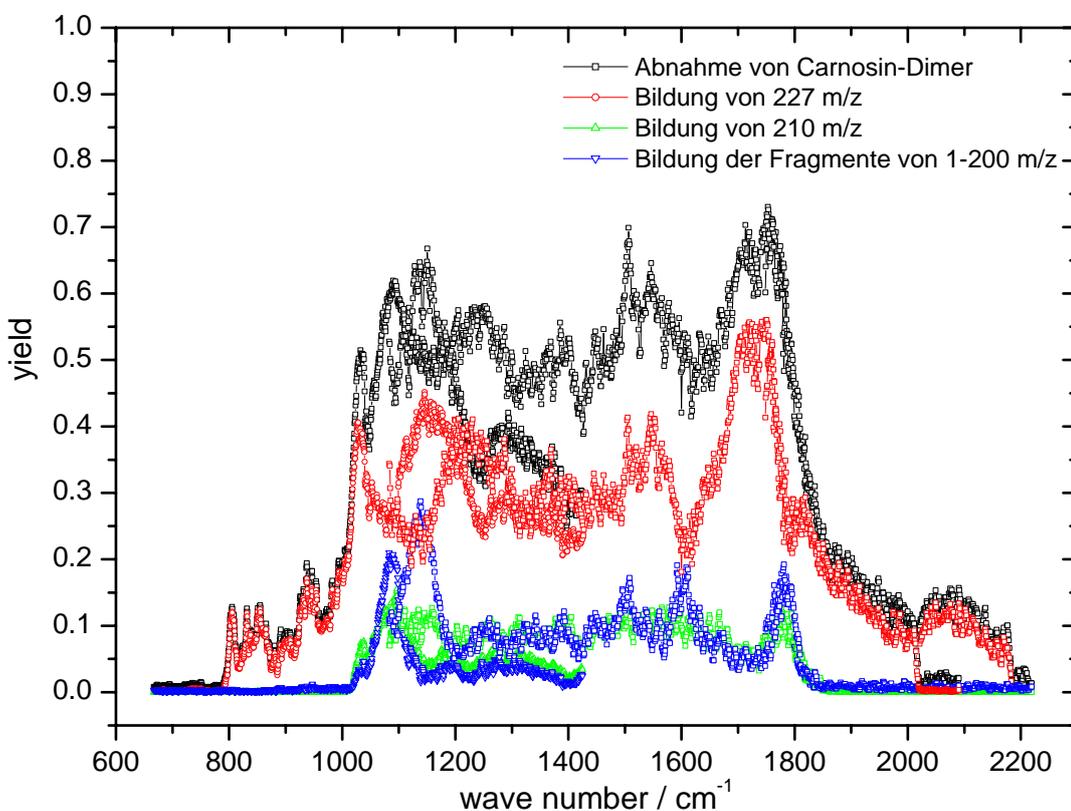


Abb. 67: Übersicht des IRMPD-Spektrums von protoniertem Carnosin-Dimer. Das Dimer zerfällt zum protonierten Carnosin Monomer. Dies zerfällt unter Abspaltung von NH_3 zu Fragment 210 m/z und zu weiteren kleinen Produkten. Da der dargestellte Wellenzahlenbereich nicht in einer einzigen Messung abgedeckt werden kann, sind für diese Darstellung drei Messungen durchgeführt worden, die alle drei in dieser Abbildung dargestellt wurden.

Alle wesentlichen Banden konnten in den verschiedenen Messungen reproduziert werden. Intensitätsschwankungen beruhen auf der Abnahme der CLIO-Laserleistung hin zu den Rändern des jeweils eingestellten Scanbereichs. Einen anti-korrelierten Bereich des

Tochterpeaks 227 m/z (Carnosin-Monomer) zu weiteren Fragmenten findet man sehr ausgeprägt bei 1600 cm^{-1} und 1780 cm^{-1} . Dies könnten CO-Streckschwingungen aus den unterschiedlichen funktionellen Gruppen sein.

Zusätzlich zum Carnosin-Dimer wird noch ein Carnosin-Zn Komplex mit Hilfe von IRMPD untersucht. Das Spektrum ist in Abb. 68 dargestellt. Die Auswertung der Massenspektren ist aufgrund der zahlreichen Fragmentierungsprodukte und der vielen Zn-Isotope sehr komplex und noch nicht bis zum Ende durchgeführt. Diese Messung wurde an einem Esquire-Massenspektrometer durchgeführt, an dem die Auflösung nicht so gut ist wie an einem FT-ICR-MS, deshalb gibt es bei der Zuordnung der Fragmente noch Schwierigkeiten.

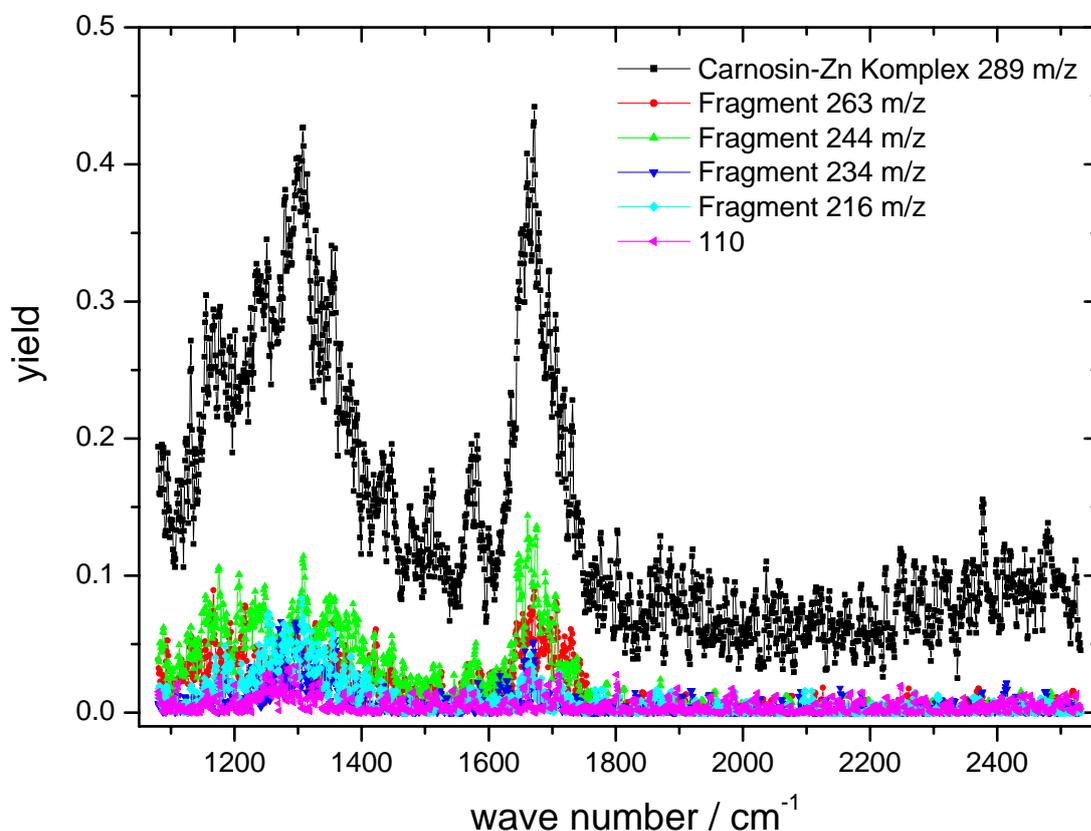


Abb. 68: IRMPD-Spektrum des Carnosin-Zn Komplexes. Die Analyse des Fragmentierungsmusters dieser Messung ist sehr aufwendig und kompliziert aufgrund der zahlreichen Fragmentierungsprodukte und der vielen Zn-Isotope.

Das IRMPD Spektrum zeigt einen großen peak bei ca. 1680 cm^{-1} . Dieser große peak könnte wieder auf die CO-Streckschwingung im Peptid zurückgeführt werden. Für den Carnosin-Zn Komplex wurden von B. Reinhard bereits erste theoretische Rechnungen durchgeführt, jedoch noch nicht veröffentlicht. Ein Vergleich der berechneten IR-Frequenzen mit dem

experimentellen Spektrum zeigt eine gewisse Übereinstimmung, eine eindeutige Zuordnung zu einer bestimmten Struktur ist aufgrund des sehr breiten IRMPD-Spektrums nicht möglich. Die Untersuchung von kalten Carnosin-Zn-Ionen wird wahrscheinlich ein viel schärferes Spektrum liefern, was einen Vergleich zu theoretischen Daten ermöglichen würde.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Dissertation wurde eine Laserverdampfungsquelle an einem neu installierten und anschließend umgebauten FT-ICR-Massenspektrometer in Betrieb genommen. Es konnten sowohl anionische als auch kationische Metallcluster erzeugt und in die ICR-Zelle überführt werden. Größenselektierte Übergangsmetallcluster (wie Niob, Vanadium, Kobalt und Tantal) wurden unter Einzelstoßbedingungen ($8 \cdot 10^{-10}$ - $1 \cdot 10^{-8}$ mbar) auf ihre Eigenschaften in Bezug zur C-H-Aktivierung hin untersucht. Gemäß einer Reaktion *pseudoerster* Ordnung konnten relative Geschwindigkeitskonstanten für verschiedene Reaktionen bestimmt werden. Von Interesse ist hierbei die clustergrößenabhängige Reaktivität. Die untersuchten Systeme werden im Folgenden kurz zusammengefasst.

Niobcluster $\text{Nb}_n^{+/-}$ wurden systematisch mit diversen Fünfring-**Heteroaromaten** (Pyrrol, Furan, Thiophen) umgesetzt. Ziel dieser Untersuchung war ein Vergleich der Heteroaromaten mit dem aromatischen System Benzol. Durch den Einfluss des Heteroatoms auf die Produktbildung soll ein Hinweis auf die geometrische Koordinierung des Systems gegeben werden. Es sind mehrere Möglichkeiten Koordinierung des Heteroaromaten an den Cluster denkbar: Zum einen eine η^5 Koordinierung (flach auf der Clusteroberfläche bzw. als ein Halb-Sandwich) über das π -System und zum anderen eine η^1 Koordinierung über ein freies Elektronenpaar des Heteroatoms. Als Hauptreaktionsprodukt war die Eliminierung aller Wasserstoffatome zu beobachten. Da Pyrrol eine ungerade Anzahl an Wasserstoffatomen besitzt, bildete es eine Ausnahme. In diesem Fall wurden nur vier Wasserstoffatome abgespalten (vermutlich als H_2), das fünfte verblieb am Cluster. Die Niobanionencluster zeigen in Abhängigkeit des Reaktanden ein Schwellenverhalten. Unterhalb dieser Schwelle (eine bestimmte Clustergröße) konnte keine Reaktion beobachtet werden. Die untersuchten Reaktionen deuten stark auf die Bindung über das freie Elektronenpaar des Heteroatoms hin, da keine intakten Anlagerungsprodukte beobachtet werden.

$\text{Nb}_n^{+/-}$ und $\text{Ta}_n^{+/-}$ wurden mit **Kohlenstoffmonoxid** umgesetzt und zeigten durch konsekutive Anlagerung von CO Molekülen ein analoges Reaktionsverhalten. Diese Reaktionen sind literaturbekannt, jedoch trat bei diesen Untersuchungen eine Überraschung auf. Die Clusteranionen zeigten nicht nur eine konsekutive Anlagerung von CO Molekülen, sondern es konnte auch ein dunkler Reaktionskanal beobachtet werden.

Die Bestimmung der Ablöserate für ein e^- in Abhängigkeit von der Clustergröße nach einem einfachen thermochemischen Modell ergab, dass das Ablösen eines e^- ein möglicher Reaktionsweg für die Clusteranionen ist. Beide Metalle zeigten für ein $n=12$ ein besonderes Reaktionsverhalten: Nb_{12}^+ reagierte nicht mit CO, wohingegen Ta_{12}^+ bei der Umsetzung mit CO sowohl ein reaktives (20%) als auch ein unreaktives (80%) Isomer aufwies.

Vanadiumcluster V_n^+ , $V_nO^{+/-}$ und **Tantalcluster** $Ta_n^{+/-}$ wurden mit dem aromatischen System **Benzol** umgesetzt. Unabhängig von der Clustergröße zeigten sowohl die Vanadiumcluster als auch die Vanadiumoxide die komplette Dehydrierung des Benzols. Cluster mit intakt adsorbiertem oder partiell dehydriertem Benzol wurden nicht beobachtet. Die absoluten Geschwindigkeitskonstanten wurden aus den relativen Geschwindigkeitskonstanten bestimmt und liegen im Bereich der nach der ADO-Theorie bestimmten Stoßrate. Tantalcluster reagieren mit Benzol analog zu den Vanadiumclustern unter vollständiger Dehydrierung des Benzols. Nur Ta_{12}^+ bildet eine Ausnahme: dort wurde zusätzlich noch der Cluster mit einem intakt adsorbiertem Benzolmolekül als weiterer Reaktionskanal beobachtet.

Die Untersuchung von methylsubstituierten **Benzolderivaten** (Toluol, *o*-, *m*- und *p*-Xylol, Mesitylen) mit **Tantalclustern** lieferte für fast alle untersuchten Systeme die gleichen Trends. Kleinere Tantalcluster (bis $n = 8$) dehydrieren die Benzolderivate nur partiell, wohingegen größere Tantalcluster die Benzolderivate vollständig dehydrieren. Diese Beobachtung wird sowohl für die Anionen als auch für die Kationen von Tantal beobachtet. Die einzige Ausnahme bilden Ta_{17}^+ und Ta_{18}^+ : Sie zeigen ein isomerspezifisches Verhalten bei der Reaktion mit *p*-Xylol. Diese Ausnahme liegt vermutlich an der besonderen Geometrie der Anlagerung von *p*-Xylol an diese beiden Cluster. Ein besonderer Clustergrößenbereich, bei dem mehrere Clustergrößen keine vollständige Dehydrierung zeigen, wie es im Fall von Niob beobachtet wurde, kann bei Tantal nicht bestätigt werden. Tantalcluster zeigen ein eher unspezifisches Reaktionsverhalten zu den untersuchten aromatischen Systemen.

Von den untersuchten **Tantalclustern** zeigte nur Ta^+ eine C-H-Aktivierung bei **Methan**. Unter Eliminierung von zwei Wasserstoffatomen bildete sich $TaCH_2^+$. Alle anderen Clustergrößen, unabhängig von ihrer Ladung, zeigten keine Reaktion mit Methan.

Vanadiumkationen, Kobaltcluster und **Tantalcluster** wurden mit **Acetonitril** untersucht. Interessant ist dabei, dass Acetonitril eine ungerade Anzahl an Wasserstoffatomen enthält und die paarweise Eliminierung von Wasserstoffatomen (vermutlich als H_2) überprüft werden soll. Dabei wurde jeweils ein sehr komplexer Reaktionspfad beobachtet, der stark vom untersuchten Metall und der Clustergröße abhängt. Im ersten Reaktionsschritt ist für alle untersuchten Übergangsmetalle der Hauptreaktionsweg, wie im Fall der Niobcluster mit Acetonitril, die paarweise Abspaltung von Wasserstoffatomen. Allerdings wird im ersten Reaktionsschritt für kleine Clustergrößen (Ta_n^+ , V_n^+) auch die komplette Dehydrierung des Acetonitril beobachtet. Eine Ausnahme bilden Co_{19}^- , $Co_{9,10}^+$ und Ta_{17-21}^- sie reagieren mit Acetonitril unter intakter Anlagerung. Kleine Tantalcluster Ta_n^- zeigen bis $n = 14$ gar keine Reaktion mit Acetonitril. Dieses Schwellenverhalten wurde bereits bei den Reaktionen von Nb_n^- mit den Heteroaromaten beobachtet.

Tantalcluster zeigen zum größten Teil keine intakte Anlagerung der untersuchten aromatischen Systeme, sondern die Dissoziation der Reaktanden. Eine sandwichartige Koordinierung der Aromaten an die Clusteroberfläche kann demnach für Tantal ausgeschlossen werden. Eine Ausnahme ist Ta_{12}^+ . Dort liegen durch die entstandenen Produkte Hinweise vor, die sowohl eine Halbsandwich-Koordinierung des Benzols an die Clusteroberfläche beschreiben, als auch eine dissoziative Anlagerung.

Für protonierte, deprotonierte **Adipinsäure** und für das protonierte **Carnosin-Dimer** und einen **Carnosin-Zink-Komplex** wurden **IRMPD**-Spektren an CLIO in Orsay/Paris aufgenommen. Diese experimentell ermittelten Spektren für Adipinsäure konnten sowohl mit anharmonischen als auch mit harmonischen ab initio Rechnungen verglichen werden. Die harmonischen Rechnungen konnten das experimentelle Spektrum jedoch nicht zufriedenstellend erklären, da die O-H-O-Streckschwingung aus den Rechnungen im Experiment nicht zu beobachten war. Die anharmonischen Rechnungen zeigten dann, dass die O-H-O-Streckschwingung zu kleineren Wellenzahlen hin verschoben wird. Die Untersuchung der heißen Ionen, die aufgrund der experimentellen Bedingungen gebildet werden, lässt noch keine eindeutige Zuordnung der O-H-O-Streckschwingung zu einer bestimmten Wellenzahl zu. Die beobachteten Banden sind zu breit, um scharfe spektrale Eigenschaften bestimmen zu können. Ein Vergleich der Daten von Carnosin-Dimer und des Carnosin-Zink-Komplexes mit theoretischen Rechnungen steht aus Mangel an theoretischen Ergebnissen noch aus.

Eine **Fortführung** der systematischen Untersuchungen von Übergangsmetallclustern mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen ist geplant. Durch den Einsatz einer neuen Clusterquelle nach Freiburger Design (Aggregationsquelle) können in Zukunft auch größere Cluster untersucht werden. Durch die neuen Apparaturen in Paris (**EPITOPES**) und Berlin (**GAMBIT**) können die in Kaiserslautern begonnenen Experimente dort weiterentwickelt werden. In Paris ist mit Hilfe des Freien Elektronenlasers und eines OPO (Optisch Parametrischer Oszillator)-Lasers Spektroskopie an selektierten Metallcluster-Systemen möglich. Diese Untersuchungen geben wichtige Einblicke in die geometrischen Strukturen der untersuchten Systeme. Nach der erfolgreichen Entwicklung einer kalten ICR-Zelle (20 K) wird es in Paris möglich sein eine bessere Auflösung der IRMPD-Spektren zu erhalten. Außerdem ermöglicht es die kalte Zelle an BESSY in Berlin, magnetische Momente der untersuchten Cluster zu bestimmen. Dies liefert dann wichtige Informationen über die elektronische Struktur der Cluster.

6. Literaturverzeichnis

- ¹ M. P. Irion, A. Selinger, and R. Wendel, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **96** (1), 27 (1990).
- ² K. Eller and H. Schwarz, *Chemical Reviews* **91** (6), 1121 (1991).
- ³ M. Pavlov, M. R. A. Blomberg, P. E. M. Siegbahn, R. Wesendrup, C. Heinemann, and H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A* **101** (8), 1567 (1997).
- ⁴ H. H. Buker, P. Maitre, and G. Ohanessian, *J. Phys. Chem. A* **101** (21), 3966 (1997).
- ⁵ U. Achatz, M. Beyer, S. Joos, B. S. Fox, G. Niedner-Schatteburg, and V. E. Bondybey, *J. Phys. Chem. A* **103** (41), 8200 (1999).
- ⁶ C. Berg, M. Beyer, U. Achatz, S. Joos, G. Niedner-Schatteburg, and V. E. Bondybey, *J. Chem. Phys.* **108** (13), 5398 (1998).
- ⁷ B. D. Leskiw and A. W. Castleman, *Chem. Phys. Lett.* **316** (1-2), 31 (2000).
- ⁸ N. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemie der Elemente* (VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim), 1988.
- ⁹ B. M. Weckhuysen and D. E. Keller, *Catal. Today* **78** (1-4), 25 (2003).
- ¹⁰ F. Cavani, S. Ligi, T. Monti, F. Pierelli, F. Trifiro, S. Albonetti, and G. Mazzoni, *Catal. Today* **61** (1-4), 203 (2000).
- ¹¹ A. Urbanek and M. Trela, *Catalysis Reviews-Science and Engineering* **21** (1), 73 (1980).
- ¹² B. M. Reinhard, A. Lagutschenkov, J. Lemaire, P. Maitre, P. Boissel, and G. Niedner-Schatteburg, *J. Phys. Chem. A* **108** (16), 3350 (2004).
- ¹³ A. G. Marshall and P. B. Grosshans, *Anal. Chem.* **63** (4), A215 (1991); A. G. Marshall, C. L. Hendrickson, and G. S. Jackson, *Mass Spectrom. Rev.* **17** (1), 1 (1998).
- ¹⁴ A. G. Marshall and F. G. Verdun, *Fourier Transforms in NMR, Optical, and Mass Spectrometry - A User's Handbook* (Elsevier), 1990.
- ¹⁵ Comisaró.Mb and A. G. Marshall, *Chem. Phys. Lett.* **25** (2), 282 (1974).
- ¹⁶ P. Caravatti and M. Allemann, *Org. Mass Spectrom.* **26** (5), 514 (1991).
- ¹⁷ M. T. Rodgers, S. Campbell, E. M. Marzluff, and J. L. Beauchamp, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **137**, 121 (1994).
- ¹⁸ P. Caravatti, USA Patent Nr. 4 924 089 (vergeben am 8. Mai 1990).
- ¹⁹ N. Morgner, H. D. Barth, and B. Brutschy, *Aust. J. Chem.* **59** (2), 109 (2006).

-
- ²⁰ H. Kampschulte, TU Kaiserslautern, Fachbereich Chemie, unveröffentlicht, 2007.
- ²¹ P. Kofel, M. Allemann, H. Kellerhals, and K. P. Wanczek, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **65** (1-2), 97 (1985).
- ²² J. M. Alford, F. D. Weiss, R. T. Laaksonen, and R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **90** (19), 4480 (1986).
- ²³ V. E. Bondybey and J. H. English, *J. Chem. Phys.* **74** (12), 6978 (1981).
- ²⁴ T. G. Dietz, M. A. Duncan, D. E. Powers, and R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **74** (11), 6511 (1981).
- ²⁵ R. E. Smalley, *Laser Chem.* **2** (1-6), 167 (1983).
- ²⁶ S. Maruyama, L. R. Anderson, and R. E. Smalley, *Rev. Sci. Instrum.* **61** (12), 3686 (1990).
- ²⁷ C. Berg, Dissertation, TU München, 1996.
- ²⁸ S. Wies, Diplomarbeit, TU Kaiserslautern, Fachbereich Chemie, 2003.
- ²⁹ T. Schindler, Diplomarbeit, TU München, Fakultät für Physik, 1992.
- ³⁰ H. Schulze, TU Kaiserslautern, Fachbereich Chemie, unveröffentlicht, 2007.
- ³¹ M. Graf, TU Kaiserslautern, Fachbereich Chemie, Diplomarbeit, 2006.
- ³² G. Kummerlowe and M. K. Beyer, *Int. J. Mass Spectrom.* **244** (1), 84 (2005).
- ³³ P. Langevin, *Annales De Chimie Et De Physique* **5**, 245 (1905).
- ³⁴ L. P. Theard and W. H. Hamill, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (7), 1134 (1962).
- ³⁵ T. F. Moran and W. H. Hamill, *J. Chem. Phys.* **39** (6), 1413 (1963).
- ³⁶ T. Su and M. T. Bowers, *J. Chem. Phys.* **58** (7), 3027 (1973).
- ³⁷ S. K. Gupta, E. G. Jones, A. G. Harrison, and J. J. Myher, *Can. J. Chem.* **45** (24), 3107 (1967).
- ³⁸ T. Su and M. T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (5), 1370 (1973).
- ³⁹ T. Su and M. T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (23), 7609 (1973); T. Su and M. T. Bowers, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics* **12**, 347 (1973).
- ⁴⁰ O. P. Balaj, C. K. Siu, I. Balteanu, M. K. Beyer, and V. E. Bondybey, *Chemistry-a European Journal* **10** (19), 4822 (2004).
- ⁴¹ O. P. Balaj, I. Balteanu, T. T. J. Rossteuscher, M. K. Beyer, and V. E. Bondybey, *Angewandte Chemie-International Edition* **43** (47), 6519 (2004).
- ⁴² http://clio.lcp.u-psud.fr/clio_eng/E7.html offizielle CLIO homepage (2007).
- ⁴³ R. Prazeres, F. Glotin, C. Insa, D. A. Jaroszynski, and J. M. Ortega, *European Physical Journal D* **3** (1), 87 (1998).

- ⁴⁴ G. Mauclaire, J. Lemaire, P. Boissel, G. Bellec, and M. Heninger, *Eur. J. Mass Spectrom.* **10** (2), 155 (2004).
- ⁴⁵ T. D. Fridgen, L. MacAleese, T. B. McMahon, J. Lemaire, and P. Maitre, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8** (8), 955 (2006).
- ⁴⁶ H. Gronbeck and A. Rosen, *Physical Review B* **54** (3), 1549 (1996).
- ⁴⁷ I. E. Wachs, Y. Chen, J. M. Jehng, L. E. Briand, and T. Tanaka, *Catal. Today* **78** (1-4), 13 (2003).
- ⁴⁸ N. N. Greenwood, *Catal. Today* **78** (1-4), 5 (2003).
- ⁴⁹ J. C. Vedrine, *Catal. Today* **56** (4), (special issue) (2000).
- ⁵⁰ B. GrzybowskaSwierkosz and F. Trifiro, *Applied Catalysis a-General* **157** (1-2), (special issue) (1997).
- ⁵¹ G. C. Bond and J. C. Vedrine, *Catal. Today* **20** (1), (special issue) (1994).
- ⁵² M. S. Whittingham, *Chemical Reviews* **104** (10), 4271 (2004).
- ⁵³ L. A. L. de Almeida, G. S. Deep, A. M. N. Lima, I. A. Khrebtov, V. G. Malyarov, and H. Neff, *Appl. Phys. Lett.* **85** (16), 3605 (2004).
- ⁵⁴ L. Krusin-Elbaum, D. M. Newns, H. Zeng, V. Derycke, J. Z. Sun, and R. Sandstrom, *Nature* **431** (7009), 672 (2004).
- ⁵⁵ B. Pfeffer, S. Jaberg, and G. Niedner-Schatteburg, *J. Chem. Phys.* **in preparation** (2007).
- ⁵⁶ J. L. Elkind and P. B. Armentrout, *Inorg. Chem.* **25** (8), 1078 (1986).
- ⁵⁷ M. L. Mandich, L. F. Halle, and J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (16), 4403 (1984).
- ⁵⁸ A. A. Radzig and B. M. Smirnov, *Reference Data on Atoms, Molecules and Ions* (Springer, Berlin), 1985.
- ⁵⁹ G. Blyholder, *J. Phys. Chem.* **68** (10), 2772 (1964).
- ⁶⁰ I. Balteanu, U. Achatz, O. P. Balaj, B. S. Fox, M. K. Beyer, and V. E. Bondybey, *Int. J. Mass Spectrom.* **229** (1-2), 61 (2003).
- ⁶¹ V. E. Bondybey and M. K. Beyer, *J. Phys. Chem. A* **105** (6), 951 (2001).
- ⁶² G. Wrigge, M. A. Hoffmann, B. von Issendorff, and H. Haberland, *European Physical Journal D* **24** (1-3), 23 (2003).
- ⁶³ M. B. Knickelbein and S. Yang, *J. Chem. Phys.* **93** (8), 5760 (1990).
- ⁶⁴ J. Mwakapumba and K. N. Ervin, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **161** (1-3), 161 (1997).

-
- ⁶⁵ B. S. Freiser, *Organometallic Ion Chemistry* (Kluwer Academic Publishers, The Netherlands), 1996.
- ⁶⁶ N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Festkörperphysik*, (Oldenburg Wissenschaftsverlag), 2001.
- ⁶⁷ L. Holmgren, M. Andersson, and A. Rosen, *Surf. Sci.* **333**, 231 (1995).
- ⁶⁸ R. C. Bell, K. A. Zemski, and A. W. Castleman, *J. Cluster Sci.* **10** (4), 509 (1999).
- ⁶⁹ D. R. Justes, N. A. Moore, and A. W. Castleman, *J. Phys. Chem. B* **108** (12), 3855 (2004).
- ⁷⁰ S. Feyel, D. Schroder, X. Rozanska, J. Sauer, and H. Schwarz, *Angewandte Chemie-International Edition* **45** (28), 4677 (2006).
- ⁷¹ C. Berg, T. Schindler, G. Niedner-Schatteburg, and V. E. Bondybey, *J. Chem. Phys.* **102** (12), 4870 (1995).
- ⁷² T. Pankewitz, Diplomarbeit, TU Kaiserslautern, 2005.
- ⁷³ P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, Tabelle 24-1, 1990.
- ⁷⁴ C. Berg, T. Schindler, A. Lammers, G. Niedner-Schatteburg, and V. E. Bondybey, *J. Phys. Chem.* **99** (42), 15497 (1995).
- ⁷⁵ C. Berg, M. Beyer, T. Schindler, G. Niedner-Schatteburg, and V. E. Bondybey, *J. Chem. Phys.* **104** (20), 7940 (1996).
- ⁷⁶ A. F. Holleman and E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 1995.
- ⁷⁷ K. A. Zemski, R. C. Bell, and A. W. Castleman, *Int. J. Mass Spectrom.* **184** (2-3), 119 (1999).
- ⁷⁸ K. A. Zemski, R. C. Bell, and A. W. Castleman, *J. Phys. Chem. A* **104** (24), 5732 (2000).
- ⁷⁹ K. A. Zemski, R. C. Bell, and A. W. Castleman, *J. Phys. Chem. A* **104** (31), 7408 (2000).
- ⁸⁰ K. A. Zemski, A. W. Castleman, and D. L. Thorn, *J. Phys. Chem. A* **105** (19), 4633 (2001).
- ⁸¹ K. A. Zemski, D. R. Justes, R. C. Bell, and A. W. Castleman, *J. Phys. Chem. A* **105** (18), 4410 (2001).
- ⁸² K. A. Zemski, D. R. Justes, and A. W. Castleman, *J. Phys. Chem. A* **105** (45), 10237 (2001).
- ⁸³ S. G. He, Y. Xie, F. Dong, and E. R. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **125** (16) (2006).
- ⁸⁴ N. Akman, E. Durgun, T. Yildirim, and S. Ciraci, *Journal of Physics-Condensed Matter* **18** (41), 9509 (2006); G. K. Gueorguiev and J. M. Pacheco, *Phys. Rev. Lett.* **88** (11)

- (2002); J. O. Joswig, M. Springborg, and G. Seifert, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** (23), 5130 (2001).
- ⁸⁵ J. T. Lyon and L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **109** (3), 431 (2005).
- ⁸⁶ G. Niedner-Schatteburg, *Habilitationsschrift*, TU München, 1996.
- ⁸⁷ J. M. Parnis, E. Escobar-Cabrera, M. G. K. Thompson, J. P. Jacula, R. D. Lafleur, A. Guevara-Garcia, A. Martinez, and D. M. Rayner, *J. Phys. Chem. A* **109** (32), 7046 (2005).
- ⁸⁸ D. Schroder, S. Shaik, and H. Schwarz, *Acc. Chem. Res.* **33** (3), 139 (2000).
- ⁸⁹ H. Hotop and W. C. Lineberger, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **14** (3), 731 (1985).
- ⁹⁰ B. A. Collings, D. M. Rayner, and P. A. Hackett, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **125** (2-3), 207 (1993).
- ⁹¹ V. E. Bondybey, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **35**, 591 (1984).
- ⁹² R. Wesendrup and H. Schwarz, *Angewandte Chemie-International Edition in English* **34** (18), 2033 (1995).
- ⁹³ N. Sandig and W. Koch, *Organometallics* **16** (24), 5244 (1997).
- ⁹⁴ Y. Matsuo, H. Maeda, and M. Takami, *Chem. Phys. Lett.* **201** (1-4), 341 (1993).
- ⁹⁵ S. W. Buckner, J. R. Gord, and B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (20), 6606 (1988).
- ⁹⁶ C. Q. Jiao and B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **115** (14), 6268 (1993).
- ⁹⁷ K. S. Kwang, K. M. Seung, P. Chaeho, S. Jaberg, B. Pfeffer, A. Lagutschenkov, L. Barzen, C. Merkert, H. Kampschulte, and G. Niedner-Schatteburg, to be published (2008).
- ⁹⁸ A. Lagutschenkov, *Dissertation*, TU Kaiserslautern, Fachbereich Chemie, 2008.
- ⁹⁹ J.-C. Jiang, Y.-S. Wang, H.-C. Chang, S. H. Lin, Y. T. Lee, G. Niedner-Schatteburg, and H.-C. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **122** (7), 1398 (2000).
- ¹⁰⁰ J. R. Roscioli, L. R. McCunn, and M. A. Johnson, *Science* **316** (5822), 249 (2007).
- ¹⁰¹ C. Merkert, *Diplomarbeit*, TU Kaiserslautern, 2007.
- ¹⁰² B. Lucas, G. Gregoire, J. Lemaire, P. Maitre, F. Glotin, J. P. Schermann, and C. Desfrancois, *Int. J. Mass Spectrom.* **243** (2), 105 (2005).

Danksagung

Bedanken möchte ich mich bei folgenden Personen:

Herrn **Prof. Dr. Gereon Niedner-Schatteburg** möchte ich für die Betreuung und die interessante Themenstellung und den mir eingeräumten Freiraum während meiner Arbeit danken.

Bei **Britta Pfeffer**, meiner unermüdlichen Mitstreiterin, bedanke ich mich für die ausgezeichnete Zusammenarbeit, die vielen aufmunternden Worte, die gemeinsame Signalsuche und Problembehebung am ICR. Auf sie konnte ich mich blind verlassen, ohne sie wäre diese Arbeit nie in dieser Form entstanden.

Bernd Hofferberth danke ich für die tolle Unterstützung, Zuverlässigkeit und die wertvollen Ratschläge im Labor.

Den aktiven und ehemaligen Kollegen der physikalischen und theoretischen Chemie: **Anita Lagutschenkov**, **Lars Barzen**, **Heinrich Kampschulte**, **Fabian Menges**, **Nicole Menges**, **Christine Merkert**, **Tanja Walter**, **Michael Graf**, **Tobias Pankewitz**, **Christoph Riehn**, **Hartmut Schulze**, **Martin Albert**, **Stefan Ambrus** und **Matthias Stolte** danke ich für die sehr gute Zusammenarbeit, Hilfe und das tolle Arbeitsklima.

Inge Krull, **Sibylle Heieck** und **Waltraud Bresse** danke ich für die Hilfestellung bei bürokratischen Fragestellungen und die vielen aufmunternden Worten.

Bei **Thomas Weber** und **Markus Mang** bedanke ich mich für die schnelle und hilfreiche Unterstützung bei Computerproblemen.

Meinen Praktikanten **Tobias Pankewitz**, **Jochen Christ**, **Xiaojuan Tang**, **Kevin Muller**, **Frederick Deicke**, **Stefan Ambrus** sage ich ein herzliches Dankeschön für die Unterstützung dieser Arbeit und die gute Zusammenarbeit.

Den **Metall-** und **Elektrowerkstätten** für die gute Zusammenarbeit und ihre Geduld mit einer ahnungslosen Chemikerin.

Den Mitarbeitern bei CLIO: **Philippe Maitre**, **Joel Lemaire** und **Luke MacAleese** danke ich für die Unterstützung während und nach den Messungen und die Beantwortung vieler Fragen.

Bei meiner **Familie** und meinen **Freunden**, die mich während meines Studiums und meiner Promotion unterstützt und begleitet haben, bedanke ich mich herzlich.

Thorsten danke ich für die Unterstützung, Aufmunterung, Geduld, Zuversicht, Ruhe und Liebe während des Wachstums dieser Arbeit. Danke dass es dich gibt!

7. Anhang

Concepts for publication, to be submitted

Reactions of simple aromatic heterocycles with Niobium cluster ions

Intramolecular hydrogen bonding in protonated and deprotonated adipic acid ions probed by Free-Electron-Laser IR multiphoton dissociation

Reactions of simple aromatic heterocycles with Niobium cluster ions

Britta Pfeffer¹, Stephanie Jaberg¹, and Gereon Niedner-Schatteburg²

Fachbereich Chemie, Technische Universität Kaiserslautern, 67663 Kaiserslautern, Germany

Abstract

Prior work on benzene activation by size selected Niobium cluster cations and anions is extended systematically through studying aromatic poly- and heterocyclic molecules such as naphthalene, pyridine, thiophene, pyrrole, furan, and benzofuran. Naphthalene is found to act much like benzene when reacting under single collision conditions with individual clusters. Clusters of particular sizes (most notably $n=19$) fail to activate both homocyclic molecules unconditionally. Instead intact absorption is observed which proves that activation is kinetically hindered in these cases. In contrast, all of the five studied heterocyclic aromatic molecules react unconditionally and by complete dehydrogenation. This is taken as strong evidence for initial coordination to the metal cluster through their lone pair orbitals. The paper comprehends the observations in terms of cluster surface structure and reactivity. It tries to sort out language problems and incompatible definitions of coordination chemistry and surface science to make those more compatible for the use in cluster science.

¹ These two authors contributed equally.

² Corresponding Author, E.mail: gns@chemie.uni-kl.de

1. Introduction

C-H bond activation at unsaturated and aromatic hydrocarbon molecules is achieved routinely by transition metal coordination compounds or by transition metal bulk surfaces. Activation of saturated hydrocarbon molecules is somewhat more demanding yet feasible through some metals of the second or third transition period. Gas phase studies of isolated metal ions¹²³⁴ have added much to the fundamental understanding of such activation, which is also known as bond insertion for historical reasons. The gas phase reactions of Niobium ions with hydrocarbons have received some attention⁵ while some other metal ions have been studied much more thoroughly.

Conceptual understanding of transition metal to molecule interaction advanced by the advent of the Dewar model for carbon monoxide (CO) stabilization in a complex with a single d-metal atom⁶ through the electron donor acceptor synergism. This model was subsequently extended to describe olefin coordination⁷ and now serves to illustrate any kind of π electron interaction with open d-shell metal atoms. The conceptual impact of this model was recently paid tribute to⁸. A contemporary overview over the nature of bonding in transition metal compounds⁹, and a recent account on so called organometallic (gas phase) ion chemistry² can be found elsewhere.

At this point it may be pointed out that it is empirically well established that lone pair donating Lewis bases act as so called σ ligands. In considerable contrast delocalized π systems give rise to π bonding. Aromatic ligands form so called sandwich complexes. The electronic structure of half sandwich like compounds of first row transition metals with benzene in η^6 complexes, was recently elucidated through hybrid DFT studies. It was confirmed that the electron donation towards the metal center leads to a softening of the carbon ring¹⁰.

Surface science investigations have advanced our microscopic understanding of metal to molecule interactions through another perspective¹¹¹², such as e.g. the kinetic studies of surface induced alkane activation¹³ and the pyridine and benzene absorption on Rh(111) surface¹⁴ - to name a few test cases. The most often studied reactant compound for the check of surface chemical properties is carbon monoxide, CO. Its surface coordination was soon understood within the MO picture. The nowadays so called Blyholder model for surface interaction¹⁵ of carbonmonoxide with d-metal surfaces basically adopts the prior Dewar-

concept. More recent studies of elementary processes of the Fischer-Tropsch reaction of CO on Rhodium concluded in limitations of the Blyholder model, however¹⁶

The advent of laser vaporization in combination with supersonic nozzle expansion occurred twice¹⁷¹⁸ and opened new possibilities to generate neutral and charged clusters not only of carbon but of almost any metal or non-metallic element. It thus became possible to investigate isolated transition metal species on a broad scale and by application of contemporary beam technique in combination with optical spectroscopy and mass spectrometry.

The investigation of such transition metal clusters and of their reactivity towards hydrocarbon molecules is motivated by the aim of interpolating between the atomic and the bulk size domain. In this respect Niobium clusters have served as model systems since the very beginning. In studying them one rather aims at conceptual understanding than at practical application. Cluster size selection is mandatory in so far as each atom matters and may (or may not) modulate reaction efficiencies and product propensities in a non-predictable way (“non scalable size regime”).

Fast flow reactor studies of the ionic Niobium clusters have revealed the dissociative chemisorption of hydrogen and molecular chemisorption of nitrogen and carbonmonoxide¹⁹²⁰²¹²². The oxygenation of small Niobium clusters ($n \leq 6$) was studied by the flow tube technique²³ as well as in a guided ion beam setup²⁴. Various fast flow reactor and drift cell experiments served to investigate the reactions of neutral and positively charged Niobium clusters with benzene²⁵²⁶²⁷²⁸ where partial molecular dehydrogenation was observed. It is common to all of these techniques that an inert carrier gas served as a heat bath which eventually dissipates the released heats of absorption.

Without such a sink present such cluster reactions were studied under single collision conditions e.g. when utilizing the Fourier-Transform-Ion-Cyclotron-Resonance (FT-ICR) technique in combination with an external laser vaporization source. Such studies of Niobium cluster cations investigated the dissociative chemisorption of hydrogen²⁹³⁰³¹ and the prevailing H₂/D₂ isotope effects³². Subsequent studies check for the reactivity with various hydrocarbons³³ of Niobium cluster cations and also in part that of the anions³⁴. The single collision exposure of cationic Niobium clusters to benzene preferentially lead to unconditional dehydrogenation³³. This finding signals the lack of a dissipating heat bath, especially when

compared to the less effectively dehydrogenating flow reactor studies²⁵. The recorded differences could, in principle, be evaluated more quantitatively e.g. by equating an average degree of dehydrogenation, as has been done before when investigating Niobium cluster cation reactions with o-, m-, and p-Xylol³⁵. The reactive properties of numerous other transition metals have been reviewed elsewhere³⁶.

Early studies revealed evidence for prevailing structural isomers in small Niobium clusters³⁷. Kinetic discrimination of reactive versus unreactive isomers helped to unravel their existence for neutral Niobium clusters $n = 9, \dots, 12$ ³⁸. Subsequent reactivity studies determined the relative abundance of corresponding isomers for Nb_{10}^+ and Nb_{12}^+ ³⁹. Single Niobium atom substitution against isoelectronic Vanadium was shown to quench the unreactive isomers.

Two independent photoelectron studies of Niobium cluster anions concluded that charge has either little effect or "... roughly no effect ..." on their reactivity. Seemingly some odd-even modulation of IP's and hydrogen adsorption efficiency run parallel in any case^{40,41}. When exploring hydrocarbon chemistry and related C-H bond activation this does not hold, however. The definite influence of charge on reactivity of Niobium cluster ions was explored in particular for the benzene case, and it was found that clusters up to about $n = 15$ exhibit charge dependent rate constants for adsorption and activation while only the larger clusters seem to disregard their charge polarity when reacting³⁴. A subsequent study of CO adsorption supported this finding⁴². Very recently the cluster size dependent influence of net charge polarity was elucidated through IR spectroscopy of carbon monoxide when adsorbed on nickel clusters or on rhodium clusters⁴³. A recent study of the photoelectron spectra of cobalt pyridine complexes found evidence for both reactive stabilization through C-H bond insertion and for metal to nitrogen coordination⁴⁴. Surface enhanced Raman scattering (SERS) experiments of pyridine chemisorbed on eCu, Ag or Au surfaces were interpreted such that the molecular plane stood almost perpendicular to the metal surface with the nitrogen atom coordinating. Indeed, pyridine shows a very strong preference for σ -coordination via its nitrogen lone pair. It is reported that it took methylation of the 2 and 6 positions to allow for the direct synthesis of a η^6 -coordinating heterocyclic complex⁴⁶

All of the previous work has restricted itself to the study of "simple" molecules interacting with transition metal clusters. It is mandatory, however, to advance our knowledge on cluster

surface interactions with more complex molecules. We chose to utilize several aromatic heterocycles in this regard. Under single collision conditions niobium clusters were exposed to aromatic molecules (benzene, naphthalene), to a monocyclic non-aromatic hydrocarbon (cyclooctatetraene) and to heteroaromatic compounds (pyrrole, furan, and thiophene) and reaction kinetics recorded. The present paper serves to document and discuss the findings of these studies. In order to be able to do so we first clarify our usage of prospectively conflicting language and present some unambiguous nomenclature. When subsequently presenting the results of our current investigations we discuss the possible structural implications that derive from our findings and conclude on possible future experiments to perform.

2. Nomenclature

The association of molecules to metals has been described in many contexts. Coordination chemistry⁴⁷ classifies complexes of single metal atoms with multiple ligand molecules which coordinate to form regular coordination shells with high symmetry. The molecular orbital (MO) picture naturally embeds the ligand field and valence bond schemes. It moreover serves to describe attractive and repulsive interactions. The balancing geometries and bond strengths are – by and large – well predictable, once the computational effort is adjusted properly. For coordination complexes and organometallic compounds of single main group and transition metal centers this is achieved routinely through application of contemporary *ab initio* theories. Heavy elements need an appropriate description of the relativistic inner shell electrons which is done routinely these days through application of effective core potentials (ECP). The MO picture moreover serves to treat reactive rearrangements within a coordination complex e.g, such that activation barriers and issues of spin conservation may be treated these days³ - albeit some times only at a qualitative level.

Early surface science, which dates back as far as into the second half of the 19. century, has established its own terminology that was coined in parallel to early adsorption experiments. The classification of results arose largely through phenomenological rather than mechanistic criteria - the advent of a modern quantum mechanical picture of the molecular microcosmos still far ahead. Contemporary surface chemistry⁴⁸¹¹ has provided for concepts of single molecules that interact and react with extended regular metal surfaces. Surface imperfections (such as steps, kinks, adatoms, dislocations) and modifications (such as heteroatoms) enter this scheme as a perturbation of an otherwise regular structure. Surface chemistry originates historically from physics laboratories. Its maturity is recognized by the fact that it has coined its own terminology which is widely in use and accepted in general. Due to its ongoing usage over centuries some of these terms have undergone a gradual shift of their meaning, however.

The terms “physisorption” and “chemisorption” have been introduced by Langmuir in 1916⁴⁹. Rather than suggested by their names these categories do not classify mechanistic differences. Instead these terms help to distinguish apparent differences in experimental observation. Physisorption of molecules to surfaces is reversible under laboratory conditions. Chemisorption leads to permanent bonding between adsorbate molecules and surface atoms in an irreversible manner. Desorption of chemisorbed molecules occurs only at elevated

temperatures where pyrolysis starts to compete. By now, experimental values for the observable heats of desorption, $\Delta_d H$, become easily accessible through modern thermochemical methods such as differential scanning calorimetry, DSC. Through compilation of such data it was found that there is no clear cut limit between physisorption and chemisorption rather than a gradual transition from weak to strong adsorption. Strong physisorption of highly polarizable atoms such as Xenon may lead to $\Delta_d H$ values that are on the order of those for e.g. CO chemisorption. This finding motivated further classification. Subsequently it was said¹¹ that vdW interaction leads to physisorption while orbital overlap leads to covalent bonds/chemisorption (Blyholder model)¹⁵ and Chatt-Duncanson-Model⁷.

While even these criteria are not unambiguously accepted it - by and large - coincides with the saying that Xenon atoms lead to the strongest physisorption no matter which surface is considered [Ref.; maybe Christmann]. For all practical purposes physisorbed species, such as e.g. small molecules in the first monolayer of an otherwise clean metal surface, may thermally desorb from a surface without necessarily suffering pyrolysis. They exchange dynamically with the gas phase under equilibrium conditions.

Molecules that are said to chemisorb, such as e.g. larger and often unsaturated hydrocarbon molecules, undergo swift pyrolysis when desorbing from the first monolayer by "heating". [In other words they get cracked, and insoluble/undesorbable metal carbide remain.] This outcome necessarily involves large scale activation of molecular C-H and C-C bonds. It is mandatory to point out at this point that the classification of the adsorbed species as "chemisorbed" in itself does not provide any insight at which stage the activation occurs. This may well happen e.g. only prior to desorption and/or at elevated temperatures. The process of activation as well as the outcome often are labelled as dissociative chemisorption.

When investigating and classifying polynuclear transition metal cluster complexes in condensed phases it was tried to establish a so called "cluster surface analogy"⁵⁰ which found its limitations when describing reactivity. Gas phase cluster science when dealing with metal clusters that interact with single molecules is intermediate to coordination chemistry and to surface chemistry. Either of both "nomenclatures" may apply while none of both suffices to describe all observable effects completely. In preceding publications we documented the reactions that numerous hydrocarbon molecules undergo when interacting with size selected clusters of Niobium and of Rhodium^[33355134]. In order to emphasize the underlying

mechanisms and in order to classify the coordination geometries and the resulting products we had at that time chosen to utilize the terms “physisorption” and “chemisorption”. This has led to possible misunderstandings e.g. in the case of benzene. Through its high coordination number (hapto-6) an adsorbed benzene molecule is strongly bound to the cluster surface (cf. Fig.1). In the case of a Niobium-cluster surface the strength of this bond (equaling the heat of adsorption $\Delta_{\text{ads}}H$) was estimated to ~ 280 kJ/mol³³. This value is high enough to prevent any intact desorption without fragmentation. Instead any kind of thermal activation will lead to pyrolysis with subsequent dehydrogenation and highly exoergic metal carbide formation. It therefore seems appropriate to classify the adsorption of an intact benzene molecule to e.g. a Niobium surface as chemisorption (or intact adsorption). We agree to use this term in the above outlined way and we emphasize that this “overrules” our previous use of terms. Further bond activation then leads to dissociative chemisorption and desintegration of the ligand molecule.

In the spirit of the above clarification it must be said that the term “physisorption” shall best be used in the current context only when one concerns weakly coordinating ligands such as short saturated alkanes or other small close shell molecules. For all of the substrates of the present study, namely homo- and hetero-aromatic mono- and bi-cyclic hydrocarbon molecules there is no evidence for any “physisorption” whatsoever.

Finally, we want to address the issue of how to label reaction products. We obtain in general no particular structural information from our reactive investigations. Since most of the observed processes are strongly exothermic we anticipate products to emerge from “hot chemistry” which implies that significant structural rearrangements might take place. It would thus be justified to label product compounds by plain sum formulas. For the convenience of the reader, and in order to allow for systematic comparisons at ease, we adopt another notation, however. We label product compounds by listings of molecular entities, from which they derive. In order to emphasize that we do not imply a particular structure, such labels appear in rectangular parantheses’. E.g. a label such as $\text{Nb}_n\text{C}_6\text{H}_6^{+/-}$ implies that there indeed is an intact benzene entity adsorbed to the cluster surface. When writing $[\text{Nb}_n, \text{C}_6]^{+/-}$ we do emphasize that we have no information about the actual connectivity of the six carbon atoms with respect neither towards each other nor towards the Niobium atoms. Such labelling has been introduced in similar context before⁴ and references therein.

3. Experimental Methodology

The experiments were performed in a modified FT-ICR mass spectrometer (Bruker Apex III) equipped with an external ion source chamber for molecular beam sources, a homebuilt quadrupol ion wedge for using several external ion sources parallel, a 7 T superconducting magnet, and a 60 x 60 mm cylindrical infinity cell⁵². Niobium clusters were produced by pulsed laser vaporization in a setup that is similiar to previous disk type setups³³⁵³. Niobium clusters were produced off a Niobium foil (0.3 mm, Alfa Aesar) by the second harmonic of a Continuum Nd:YAG laser (50 mJ/pulse at 20 Hz) that was focussed to a spot size < 100 µm. The initial metal plasma is hot, mainly monoatomic, and partially ionized. It is subsequently cooled and clustered by coexpansion with a short transverse pulse of helium carrier gas through a channel 40 mm long and 2 mm in diameter and subsequent supersonic expansion into vacuum. A homebuilt piezoelectric valve - modified from previous design⁵⁴ - with a 40 µs opening time supplies this carrier gas pulse. Helium backing pressures between 5 and 10 bar are currently used with 20 bar and more achievable. The cluster ions produced without postionization were accelerated downstream from a 1,4 mm skimmer, transferred through a quadrupol ion wedge into the high field region of the superconducting magnet, decelerated and stored inside the ICR-cell. Switching between anions and cations is accomplished by changing the polarity of the ion transfer optics and trapping voltages of the ICR-cell.

To study the bimolecular cluster ion-molecule reaction the pressure inside the ICR-cell was raised from the base value of around $3 \cdot 10^{-11}$ mbar to about $5 \cdot 10^{-9}$ mbar by controlled admission of reaction gas. Commercially available benzene (Aldrich?), furan (Aldrich?), thiophene (Aldrich) and naphthalene (Aldrich) was used without further purification after pump and freeze. Pyrrole (Aldrich) was purified by distillation under reduced pressure out of MgSO₄. Mass spectra were taken after varying reaction times. Relative rate constants for the first reaction step were extracted from fits of the parent and product cluster ion intensities assuming pseudo-first order kinetics.

No attempt was made to deduce absolute rate constants and absolute efficiencies quantitatively. It can be said, however, that the highest observed relative rates of the present study are certainly close to or identical with the collision rate. Note, that a recent publication

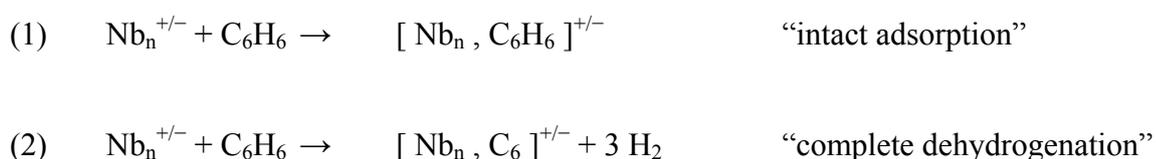
discussed a possible enhancement beyond collision rate of association reactions on transition metal clusters through their metallic conductivity⁵⁵.

4. Results and discussion

4.1. Reactions with homocyclic hydrocarbon molecules

4.1.1. Reactions with benzene

Reactions of benzene with Niobium clusters have been studied before^{33, 34, 22,25,27}. In repeating such experiments we found a qualitative confirmation of the previous data. The following reaction channels are observed (cf. Fig.2a):



These two reaction channels indicate the following: The benzene is adsorbed to the cluster surface as an intact molecular species either without any further activation, reaction (1), or it experiences stepwise C-H bond activation. The activated H-atoms migrate freely on the “hot” cluster surface and possibly into the cluster until mutually encountering each other. By consideration of the prevailing bond strengths³³ it shows that desorption of di-hydrogen H₂ from the Niobium cluster is about thermoneutral. Further support for this picture arises from the fact that hydrocarbon reactions with an odd number of C-H bonds proceed only under loss of even numbers of H-atoms from the reaction complex³³. Eventually, a complete dehydrogenation, reaction (2), has taken place. It is driven by the highly exothermicity of the carbide product formation.

In the present case of benzene Niobium cluster cation and -anion reactions (with n>11 in this study and n>4 previously) there is no evidence whatsoever for any products that undergo partial dehydrogenation. This confirms strongly that once the activation of the substrate has started it proceeds unconditionally to the very end which is metal carbide formation at the expense of complete dehydrogenation. The previous study had confirmed that small Niobium clusters of n<5 do show partial dehydrogenation of benzene. This is attributed to coordinative

saturation of the carbide products and is fully in line with the above outlined picture for the larger clusters.

Given the above general picture it is most noteworthy that particular cluster sizes fail to activate benzene molecules at all. The previous investigation has highlighted the $n=19$ case which holds for cluster cations and anions alike. It seemed reasonable to assume a smooth cluster surface void of activating centers (kinks, steps, less coordinated surface atoms). This may be accounted for by highly regular cluster shape. Many isolated gas phase clusters of non-transition metals and of similar sizes as studied here are known to prefer an icosahedral arrangement - largely irrespective of the lattice of their bulk phases. For transition metal clusters much less structure information is available with Niobium being among the best studied cases. Density functional calculations by a combination of soft pseudo potentials and plane wave basis sets predict body centered cubic (bcc) motives and/or hexagonal arrangements to occur as most stable structures for neutral Niobium clusters of size $n=10-20$ ⁵⁶ with $n=15$ providing for an HOMO-LUMO bandgap that exceeds those of neighboring cluster sizes. Recalling that bulk Niobium forms bcc structures nicely matches these findings. It remains an open question, however, what degree of predictive power emanates from this study. Subsequent photoelectron spectroscopy studies of Niobium cluster anions nicely confirm part of the calculations - assuming similar geometries of anions and of neutrals - while leaving open questions e.g. for small clusters⁴¹. It is a remarkable fact that neither of both studies finds any special or outstanding feature of the Nb_{19} clusters. We recall that upon benzene adsorption an enthalpy of certainly more than 250 kJ/mol is released. It might be conceivable that $Nb_{19}^{+/-}$ is special in thermalizing this energy while maintaining a smooth cluster surface. In this respect our studies probe the robustness of the prevailing structures³ rather than their absolute minimum configuration.

Although not closely related to the present issue we like to point out, however, that some transition metal clusters of 19 atoms indeed do form highly symmetric shapes with a smooth surface, such as Pt_{19} , a capped icosahedron, when stabilized by carbonyl ligands⁵⁷. We therefore assume icosahedral motives as a working hypothesis without putting too much

³ A simple estimate reveals that the release of 280 kJ/mol heats a Nb_{19} - C_6H_6 complex to about 614 Kelvin, when assuming heat capacities by Dulong Petit and when distributing the energy equally among all degrees of freedom.

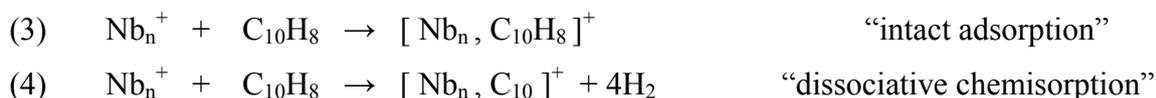
emphasize on it, however. Should a bcc like cubic cluster structure prevail, however, we would anticipate to find “magic effects” for $n=15$. This is clearly not the case.

The rate constants of our new measurements with cluster cations show somewhat more “intact absorption” than in the old study. E.g. there is “intact adsorption” (channel(1)) for $n=19$ and for $n=22$ only with no “dissociative chemisorption” (channel (2)) occurring at all. The previous study found some channel (2) products at $n=19$ while at $n=22$ the channel (2) was dominant. We conclude that this indicates colder conditions in the new experiments that may limit kinetic activation. Similarly the $n=12$ cation case reveals higher “intact absorption” in the new experiments than before. While all of this is conclusive it remains somewhat puzzling that the $n=13$ and $n=14$ measurements do not fit this scheme. Having obtained minor amounts of “intact absorption” in the old experiment we now find none of those at all. While, in principle, there might have been some inaccuracy in the old experiment the one participating author (G.N.S.) does not recall any particular reason for such an assumption. To the best of all knowledge the old experiments were conducted up to highest standards - such as the new ones have been undertaken as well. This leads us to wonder where the observed systematic deviation may come from. Utilizing almost identical technical setups in both studies - and in particular identical cluster ion sources - there is little room for interpretation. The main difference is in the field strength of the superconducting magnet that provides the B-field which is necessary for the FT-ICR storage and analysis process. The old setup utilized 4.7 Tesla while the new one works with 7 Tesla. Of course, the stored clusters themselves may be influenced by the field in such a way that their electronic structure responds to it. It is well conceivable - while highly speculative - that the coupling of the Niobium atoms spin and orbital momenta depend on an external magnetic field and that a spin crossover from low to high total spin occurs when going from 4.7 to 7 Tesla. This implies the reasonable assumption of a superparamagnetic behaviour of the Niobium clusters, and it is obvious that such behaviour strongly depends on size and geometry of the particular clusters. Finally, it is well justified to assume that the height of any C-H bond activation barrier of a Niobium cluster of given size does depend on the prevailing spin and orbit coupling within the cluster. It is possible that in particular the cluster sizes $n=13$ and $n=14$ are most sensitive in this regard since these are the smallest cluster sizes with fully coordinated non-surface atoms within their “interior bulk”. Decisive evidence for all of this speculation, however, can arise only through an explicit check for spin and orbit momenta. Such future experiments are in planning.

When comparing the previous experiments on cluster anion - benzene reactions with the new data it seems to be the other way round. There is good agreement with respect to the occurrence of “intact adsorption” (channel(1)) at cluster sizes $n = 15, 17,$ and 19 in both sets of data with more intact adsorption occurring in the previous experiments. In line with these deviations the old data had revealed intact adsorption for $n=13$ and 22 both of which are missing in the new data. It thus seems as if the new anion data have been taken under somewhat “hotter” conditions as before. It is our aim to elucidate these differences further in a subsequent study where - in particular - we plan to utilize a cluster aggregations source which will allow to per-determine the actual cluster temperature. For the time being we conclude, however, that the gross features of the previous experiments can be well reproduced by our new experimental setup.

4.1.2. Reactions of naphthalene

It is outermost instructive to check the validity of the above outlined picture of aromatic intact coordination by inspection of naphthalene reactions. In doing so we find (cf. Fig.2b) indeed once more just two reaction channels populated:



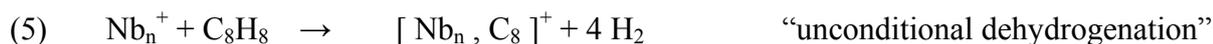
The relative rate constants confirm that naphthalene reacts much like benzene with all of the investigated clusters Nb_{12-25}^+ : There is complete dehydrogenation (4) dominating for almost all cluster sizes examined while intact adsorption (3) occurs only on a few, “exceptional” clusters. It is only (once more) the Nb_{19}^+ cluster which has naphthalene preferentially coordinated through intact adsorption with C-H activation occurring less likely. We thus conclude that two annealed aromatic rings (naphthalene) coordinate to the Niobium cluster surface much like a single one (benzene), namely through initial η^6 coordination in a half-sandwich like structure. By plain geometrical inspection it becomes obvious that six carbons go with three Niobium atoms when coordinating benzene. This nicely corresponds to the case of a benzene molecule that lays flat on an extended metal surface¹¹. In contrast, it is hardly conceivable that naphthalene has both rings bent in order to achieve enhanced coordination higher than η^6 . We believe that naphthalene instead coordinates one of its rings like benzene

while the extra C_4H_4 moiety keeps dangling. Future spectroscopic experiments shall elucidate this further.

4.1.3. Reactions of cyclooctatetraene

Benzene and naphthalene are prototypes of planar Hückel aromatic molecules that donate $4n+2$ electrons into the delocalized π system. Cyclooctatetraene (COT), C_8H_8 , provides $4n$ π -electrons. This makes it a prototype of an anti-aromatic molecule, which implies, in particular, that its π bonds do not delocalize. Instead, pair wise π -MO repulsion minimizes through twisting the ring into a nonplanar chair configuration.

When exposing this molecule to the Niobium cluster surface under single collision conditions one might anticipate two types of interaction. First of all there will be a considerable attraction through one of the localized COT π orbitals that donates into the partially filled Niobium s- and d-bands. This should result in a strong adsorption such as observed for olefins before³³. Such initial coordination is most likely η^2 in a metallacyclobutene like conformation. We expect this unstable, however. Any C-H bonds in β position inevitably must come close to the Niobium cluster surface. This shall lead to unconditional C-H bond activation and ultimately to complete dehydrogenation. It is exactly the outcome of this scenario that is indeed observed experimentally for all cluster sizes with no exemption prevailing:



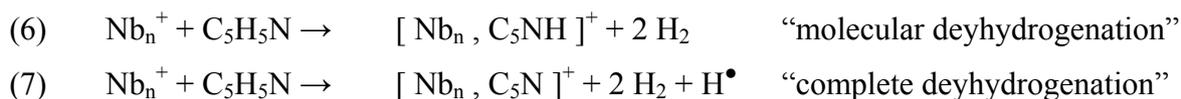
No indication for any intact absorption is evident at any cluster size while studying $11 \leq n \leq 27$ and irrespective of cluster charge. The C-H activation of cyclooctatetraene thus proceeds barrierless and driven by the initial considerable heat of absorption.

4.2. Reactions with heterocyclic aromatic hydrocarbon molecules

In order to verify and extend our picture for the coordination of homocyclic aromatic hydrocarbon molecules through π coordination in a half sandwich like structure (“flat on a surface”) we chose to investigate a couple of heterocyclic aromatic hydrocarbon molecules.

4.2.1. Reactions of pyridine

The reactions of the heterocyclic hydrocarbon pyridine, C_5H_5N , with Niobium cluster cations reveal that no intact adsorption of pyridine is observed for clusters of any size $9 \leq n \leq 24$. All of these clusters activate the heterocyclic molecule unconditionally with two dehydrogenation schemes observed:



If any half-sandwich like η^6 coordination would prevail in the association complexes, one would expect to observe some intact adsorption of pyridine on e.g. Nb_{19}^+ and other clusters in parallel to our findings with homo-aromatic substrates. This is not the case, however. Therefore we conclude that the pyridine's aromatic electron system does not serve to stabilize a “flat” coordination geometry. Instead the pyridine's lone electron pair, which is located at the nitrogen heteroatom, overlaps with the Niobium's d-bands. This leads to strong σ -bonding. We checked for this hypothesis through inspection of the electronic energetics. Indeed the nitrogen lone pair is almost isoenergetic to the π -aromatic HOMO within the pyridine and it possesses an orbital energy that matches the d-band position of the Niobium clusters well, which in turn we estimated from bulk density of states and known ionisation energies. We thus find strong evidence for a “flat” η^6 coordination through the π -electron cloud and for a “perpendicular” η^1 coordination through the lone pair. Note, that in coordination chemistry, which deals with single atomic metal centers, pyridine is known as a so called “ σ directing ligand”. Only when bonding to a “cluster surface” in the η^1 coordination geometry the C-H bond in β position points towards a neighbouring Niobium atom that readily serves as activating centre. Once a first C-H activation with subsequent carbide formation has heated the complex all other C-H bonds follow with molecular dehydrogenation (+ 2 H_2) occurring. From our results we conclude that the scenario eventually takes place with any of the investigated cluster sizes. Only clusters with 13 atoms or smaller heat up further such that the fifth, “odd” hydrogen atom may desorb as well.

We can not rule out that some initial η^6 coordination may take place. If so the heat of adsorption helps to interchange from possible η^6 to η^1 coordination with subsequent reactions taking place as outlined above.

4.2.2. Reactions of thiophene

The reaction of Niobium cluster cations with the heterocyclic aromatic hydrocarbon molecule thiophene, C₄H₄S unconditionally yield products that reveal complete dehydrogenation:



Neither intact adsorption of thiophene nor partial dehydrogenation is observed when reacting with Niobium cluster cations of any size n where $16 \leq n \leq 28$, cf. Fig. 4a. The reaction seems to take place close to unit efficiency with apparently no cluster size dependency prevailing.⁴

The reaction of Niobium cluster anions with thiophene yield the corresponding products as in the cationic case according to reaction (8). However, the anionic clusters Nb_n^- form recordable products with thiophene only when $n \geq 21$. An equally steep threshold behaviour has been observed before in the CO adsorption on Niobium cluster anions⁴², with the threshold size of $n=15$, however. Note, that the rather smooth rise of the anions reactivity with benzene (present study and³⁴) is in considerable contrast. We take this as indicators for the following: Firstly, CO and thiophene have in common to adsorb effectively on Niobium through their lone electron pairs at C and S, respectively. Thiophene subsequently activates and dehydrogenates from this precursor state of intact adsorption. Secondly, the thiophene adsorption seems to lead to a stronger bound complex as compared to that of carbonyl. Thus it takes a larger cluster to act as heat bath for dissipation of the adsorption enthalpy in order to sustain the adsorption for a sufficiently long period of time such that subsequent activation may take place in competition to possible intact desorption. Thereby, we find a conclusive explanation for the observed thresholds.

It is conceivable in principle, that the molecular absorption and the thereby induced heating may cause a thermionic electron emission from the cluster anions. Rough estimates of the

⁴We therefore refrained from undertaking kinetic fits for all cluster sizes but chose to do so only for four sizes ($n = 16, 20, 24,$ and 28). By obtaining more or less the same relative rate constants for all of these four cases and by inspection of the data for the remaining, not yet fitted cluster sizes in between, we conclude, that no significant deviations from the determined rates would result from further data evaluation.

possible order of magnitude of this effect renders the effect possible on the time scale of the experiment for clusters of investigated sizes. Its occurrence would become detected by simple decay of the total ion counts by the time within the ion trap that holds the adsorbing gas in high dilution. In present and previous studies no indication of such an effect was found, however. We thus conclude that the unknown electron affinities of the cluster adsorbate complexes increase with respect to those of the bare clusters, which are known and readily available⁴¹. A further, more systematic study of this effect seems worthwhile to pursue.

The comparison of the anions and cations shows that the relative rate constants are of the same order of magnitude beyond this size threshold such that then net cluster charge does not matter anymore with respect to reactivity of the cluster. This is in line with the increase of the density of states towards the metallic bulk limit where electronic states are coupled into delocalized bands. In such a situation a change of electron count by +/-1 does not influence the frontier orbitals (then bands), and the HOMO-LUMO gap, then equivalent to a band gap, is the same irrespective of charge.

It seemed outermost instructive to test the threshold behaviour of the anion reactions when starting with a doped cluster surface. It showed feasible to generate copious amounts of oxides, Nb_nO^- and hydrides, Nb_nH^- from our cluster source demonstrate a cluster size depending behaviour, complete dehydrogenation of thiophene (Fig. 4b). In the case of Nb_xO^- the reaction starts at $n \geq 20$.



For reactions of Nb_xH^- it starts at $n \geq 22$. The relative rate constants have almost the same value in both cases. Most notably, the reactions of both “doped” cluster anions yield relative reaction rates that coincide - by and large - with those of the “clean” anionic clusters. The oxide or hydride ad-atoms therefore seem to have no influence on the reactivity of the cluster, which is thus governed by the intrinsic Niobium properties themselves. We take this as further evidence for preferred η^1 coordination through σ -bonding. Otherwise (which would be the η^6 case) the ad-atoms would make a difference and might serve to enhance coordination and / or activation. This thus should lead to a downwards shift of the reactivity threshold with respect

to the “clean” anion case. Since this is not observed, our η^1 coordination assumption is strengthened.

It comes as somewhat of a surprise that the particular electronic situation of the thiophene itself makes little of a difference with respect to its reactivity with Niobium clusters and as compared to pyridine. Exchanging oxygen for sulphur yields isoelectronic heterocycles but leads to a significant shift of the lone electron pair at the heteroatom by about 2 eV. When reacting either of both heterocycles with Niobium cluster ions one would expect to see some difference in observable reactivity. This is not the case, however. We rationalize this finding by concluding that in either of both cases different parts of the broad d- and s-bands within the Niobium cluster overlap with the lone pair orbital of the substrate, yielding similar σ -bonding.

4.2.3. Reactions of pyrrole cations, anions, kinetics

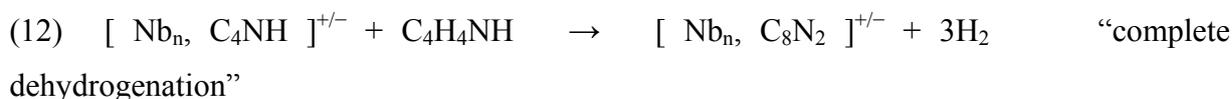
Pyrrole, C_4H_4NH , is formally a heterocyclopentadiene. It becomes aromatic by conjugating the two π -bonds and the doubly occupied lone pair of the nitrogen atom. Its π electron cloud is thus isoelectronic to that of benzene. Both are the prototypes of electron rich hetero- and homocyclic aromatic compounds, respectively. We aimed to check whether this structural analogy is followed by an analogous reactivity upon encounters with a Niobium cluster surface.

In reactions of pyrrole with Niobium cluster cations and with anions we find no intact adsorption on any cluster size n , where $11 \leq n \leq 30$, cf. Fig. 5. Instead, molecular dehydrogenation takes place with the “odd” fifth hydrogen sticking to the metal carbide product cluster:



The exclusive loss of an even number of hydrogen atoms is - once more - indicative of molecular H_2 formation, which is indeed strongly favoured on thermodynamic reasons. Other than in the benzene case we do not find any exceptions such as intact adsorption on particular clusters, such as especially $n=19$. This leads us to conclude that C-H activation from a heterocyclic aromatic compound is easier than from a homocyclic one. While we do not know whether the odd H-atom rests at C, N or Nb we easily check for our hypothesis of neutral H_2

formation by inspecting the second, subsequent reaction step, which involves a second pyrrole molecule encountering:



It shows that the second step exclusively yields products that are void of any hydrogen. It is well justified to assume that 3 H₂ molecules have formed.

Despite the occurrence of formally equivalent products in reactions of pyrrole with cationic and with anionic clusters there is - once more - a remarkable difference in product yield as evidenced through the relative rate constants. Reactions of the cationic Niobium clusters proceed at equal pace and yield, irrespective of cluster size. In contrast, we find the anionic clusters to adsorb and activate pyrrole only once the clusters possess a minimum size of 19 atoms. This threshold size is comparable to those of the benzene and thiophene cases where similar threshold behaviour was observed.

When inspecting the rate constants of clusters beyond the threshold size one sees that the rate constants of the anions and cations converge to about the same values. Beyond a minimum cluster size charge does not matter anymore. This finding is reminiscent of the prior thiophene case. It is one more instance that yields evidence for gradual convergence towards bulk properties such as electron delocalization.

4.2.4. furan cations, anions (incl.hydrate), kinetics

Furan, C₄H₄O, is formally a heterocyclopentadiene, as is pyrrole. Other than pyrrole, furan offers a non bonding oxygen lone pair. This serves for prospective coordination to the Niobium cluster surface. The same mechanisms as in the case of pyridine and thiophene may operate to induce effective C-H bond activation in β position which then is followed by further activation of all other C-H bonds. Therefore, it does not come as a surprise that furan undergoes unconditional dehydrogenation when encountering cluster cations of size n, where $11 \leq n \leq 23$:



Within this range of cluster sizes there is little to no change of the rate constant, and we assume that this holds for clusters of at least up to 30 atoms as well. No other reaction products emerge.

Furan only associates with Niobium cluster anions of particular sizes and the sole products are $[\text{Nb}_n, \text{C}_4\text{O}]^-$ complexes.

First of all we find an activation threshold of $n \geq 22$ which is in close correspondence to the thiophene case where $n_{\text{react}} \geq 21$. Secondly - and to our own surprise - there are two more “exceptional” sizes of cluster anion which do react with furan, namely $n = 17$ and $n = 19$.

While we do not have a conclusive explanation for the exceptions, it is possible to risk an educated guess on possible reasons. The $n=17$ and 19 exceptions surely relate to a significant difference in the orbital interactions between the “proto-metallic” Niobium cluster and the polarized molecular orbitals of either thiophene or of furan (where the exceptions are not observed). Upon inspection of the ab initio generated MO energies of the isolated molecules we find a very close and almost quantitative correspondence of the two MO pictures - with the exception of the $1b_2(\pi)$ orbital⁵⁸. In furan it is stabilized stronger than in thiophene with the difference amounting to about 2 eV. Thus this doubly occupied orbital, which is HOMO-3 in thiophene and HOMO-6 in furan, surely interacts differently with the partially filled d- and s-bands of the Niobium clusters. A conclusive interpretation should moreover take into account that the molecular polarizability tensors (α_{ij}) of thiophene and of furan are different. Thus the strength (and orientation) of interaction with charged Niobium clusters is different as well. Why any (or both) of these effects make a difference when interacting with cluster anions Nb_{17}^- or Nb_{19}^- while seemingly none of them is of relevance when interacting with cluster anions of other size or with any cluster cation - this is not obvious at all. Any interpretation in terms of particular cluster shapes and / or electronic structures is at this point highly speculative.

4.2.4.1. Furan reactions with Niobium oxides and hydrides

Further details on the threshold reactivity with furan of Niobium cluster anions arises from studying cluster oxides and cluster mono-hydrides. Such “doped” cluster anions emerge from our cluster ion source in copious amounts when supplying vaguely humid carrier gas. Corresponding Niobium hydride cations do not form. We take this difference as indication for negative oxide and hydride centers on the Niobium cluster surface or within their “bulk” if any. These cluster react with furan much alike the naked cluster anions, cf. Fig.6b.



We find once more the threshold behaviour that is so far typical for the reaction of Niobium cluster anions with any hydrocarbon molecule. The prior oxidation of the cluster, however, suppresses the attachment of furan in the case of the cluster sizes $n = 17$ while it helps to enable it at $n = 21$. Once more we are not able to provide a convincing interpretation at this stage - aside of the general deliberations as outlined above.

The Niobium cluster monohydride anion reactions also yield a threshold like onset of furan association (Fig. 6b):

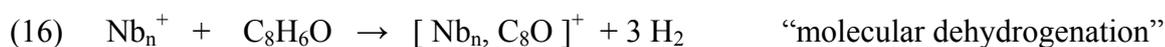


As compared to the reactivity of “naked” cluster anions, product formation at clusters of the size $n = 17, 19,$ and 22 is missing, however. Note, that the “odd” H-atom unconditionally sticks to the cluster while molecular dehydrogenation of the associated furan takes place. A future study with labeled reactands shall elucidate whether hydrogen scrambling takes place.

When comparing the three anionic cases we conclude, that oxidation of the cluster (surface?) may enhance or reduce observable reactivity with furan. Whichever applies depends on the actual cluster size. Doping the naked cluster with a single H-atom, however, reduces the association and activation probability in Niobium-cluster-anion furan encounters. We aim to elucidate in particular this finding within the MO picture in the future.

4.2.5. benzofuran cations, qualitative kinetics only

Benzofuran C_8H_6O , also known as cumaron, constitutes of a six member homocycle that is annealed to a five member heterocycle. The oxygen heteroatom is adjacent to one of the two tertiary carbon atoms. For the present purpose it may be viewed as a (formal) composite of benzene and furan. In investigating its reactions with Niobium cluster cations we aimed to find out whether a η^6 coordination through the aromatic π cloud of the benzene would be stable against possibly competing interaction between Niobium s- and d-bands with the lone pair at the oxygen atom of the furan ring. If so we anticipate to see intact adsorption on some cluster cations of particular size, e.g. Nb_{19}^+ . The experiments reveal, that this is not the case (no figure):



All investigated cluster cations ($9 \leq n \leq 23$) activate benzofuran and induce complete dehydrogenation at about equal rate which is close to the collision rate. We thus find no evidence for stable η^6 coordination of an intact benzofuran on the surface of the Niobium cluster cation. The interaction through the adjacent oxygen lone pair seems to be stronger and thereby favoured. We conclude that furan like σ bonding operates initially and subsequent C-H activation becomes inevitable. Investigation of anions were not undertaken. We would expect to see results in parallel to the furan findings.

5. Summary

We have undertaken a systematic survey of Niobium cluster cation and anion reactions with eight cyclic hydrocarbon compounds. We confirm and extend previous findings on reactions with benzene. Through the direct comparison we confirm that our cluster cations are somewhat more efficiently cooled than before while the anions seem to be somewhat warmer. These are some small but significant differences which shall be investigated further.

The reactions of naphthalene and of cyclooctatetraene provide experimental data that fall in line with our established picture and thereby strengthen our previous interpretations.

In investigating the reactivity of five heterocyclic aromatic compounds we aimed to check whether the benzene like η^6 coordination (“flat on the cluster surface” or as a “half sandwich”) is stable enough to sustain against other prospective interactions among cluster and substrate. We find reaction products that are indicative for unconditional C-H activation by all cluster cations and by all cluster anions beyond a certain threshold size. We interpret this finding by the strongly justified assumption that η^1 coordination by σ bonding through lone pair orbitals at the heteroatoms (oxygen, sulphur, nitrogen) unconditionally wins against the prospective η^5 or η^6 stabilization through the aromatic ring.

The electron rich heterocycle pyrrole is activated by Niobium clusters unconditionally as well, although it does not provide a lone pair for enhanced coordination. This shows that the half sandwich type of stabilization against C-H activation is indeed very particular and may further be regarded as an exception that holds for homocyclic aromatic compounds. It is the more surprising the closer it is investigated.

In the course of our investigation we have tried to establish a clear and unambiguous nomenclature that “interpolates” between surface science and coordination chemistry. Our own previous usage of the term “physisorption”³³ showed to bear potential for possible misunderstandings and we have abandoned its usage in the current context.

Acknowledgements

Financial support by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, Nie 325/9-1) and by the state of Rhineland-Palatia (HBFNG) is gratefully acknowledged. Several junior students helped to undertake measurements: Jens Brück (benzene, naphthalene), Tobias Pankewitz (furan, benzofuran, benzene), Matthias Vetter (pyridine). An undergraduate student, Martin Albert, helped to obtain MO energies. Our engineers Stefan Joos and Bernd Hofferberth helped to set up the new experiment. We want to thank all of them.

References

- ¹ K. Eller and H. Schwarz, *Chemical Reviews* **91** (6), 1121 (1991).
- ² *Organometallic chemistry*, edited by B. S. Freiser (Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, 1996).
- ³ S. Shaik, S. P. de Visser, F. Ogliaro, H. Schwarz, and D. Schroder, *Current Opinion In Chemical Biology* **6** (5), 556 (2002).
- ⁴ D. K. Bohme and H. Schwarz, *Angewandte Chemie-International Edition* **44** (16), 2336 (2005).
- ⁵ S. W. Buckner, T. J. MacMahon, G. D. Byrd, and B. S. Freiser, *Inorg. Chem.* **28**, 3511 (1989).
- ⁶ Dewar, (1951).
- ⁷ J. Chatt and L. A. Duncanson, *Journal Of The Chemical Society*, 2939 (1953).
- ⁸ D. Michael and P. Mingos, *Journal Of Organometallic Chemistry* **635** (1-2), 1 (2001); G. J. Kubas, *Journal Of Organometallic Chemistry* **635** (1-2), 37 (2001).
- ⁹ G. Frenking and N. Frohlich, *Chemical Reviews* **100** (2), 717 (2000).
- ¹⁰ P. Chaquin, D. Costa, C. Lepetit, and M. Che, *Journal Of Physical Chemistry A* **105** (18), 4541 (2001).
- ¹¹ G. A. Somorjai, *Introduction to surface chemistry and catalysis*. (Wiley Interscience, New York, 1994).
- ¹² K. Christmann, New York, 1991 (unpublished).
- ¹³ W. H. Weinberg, in *Dynamics of Gas-Surface Interactions*, edited by C. T. Rettner and M. N. R. Ashfold (The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1991).
- ¹⁴ C. M. Mate, G. A. Somorjai, H. W. K. Tom, X. D. Zhu, and Y. R. Shen, *Journal Of Chemical Physics* **88** (1), 441 (1988).
- ¹⁵ G. Blyholder, *J.Phys.Chem.* **68**, 2772 (1964).
- ¹⁶ R. A. Vansanten, A. Dekoster, and T. Koerts, *Catalysis Letters* **7** (1-4), 1 (1991).
- ¹⁷ T. G. Dietz, M. A. Duncan, D. E. Powers, and R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **74**, 6511 (1981).
- ¹⁸ V. E. Bondybey and J. H. English, *J. Chem. Phys.* **74**, 6978 (1981).
- ¹⁹ M. E. Geusic, M. D. Morse, and R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **82**, 590 (1985).
- ²⁰ M. D. Morse, M. E. Geusic, J. R. Heath, and R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **83**, 2293 (1985).
- ²¹ Y. M. Hamrick and M. D. Morse, *J.Phys.Chem.* **93**, 6494 (1989).

- ²² M. R. Zakin, R. O. Brickman, D. M. Cox, and A. Kaldor, *Journal Of Chemical Physics* **88** (6), 3555 (1988).
- ²³ P. P. Radi, G. Vonhelden, M. T. Hsu, P. R. Kemper, and M. T. Bowers, *International Journal Of Mass Spectrometry And Ion Processes* **109**, 49 (1991).
- ²⁴ S. K. Loh, L. Lian, and P. B. Armentrout, *J. Chem. Phys.* **91**, 6148 (1989).
- ²⁵ M. R. Zakin, R. O. Brickman, D. M. Cox, and A. Kaldor, *Journal Of Chemical Physics* **88** (9), 5943 (1988).
- ²⁶ R. J. St. Pierre, E. L. Chronister, and M. A. El-Sayed, *J.Phys.Chem.* **91**, 5228 (1987); R. J. St. Pierre, E. L. Chronister, L. Song, and M. A. El-Sayed, *J.Phys.Chem.* **91**, 4648 (1987); R. J. St. Pierre and M. A. El-Sayed, *J.Phys.Chem.* **91**, 763 (1987).
- ²⁷ M. R. Zakin, D. M. Cox, and A. Kaldor, *Journal Of Physical Chemistry* **91** (20), 5224 (1987).
- ²⁸ M. T. Bowers, P. R. Kemper, G. von Helden, and M.-T. Hsu, in *Fundamentals of Gas Phase Ion Chemistry*, edited by K. R. Jennings (Kluwer Academic, London, 1991).
- ²⁹ J. M. Alford, F. D. Weiss, R. T. Laaksonen, and R. E. Smalley, *J.Phys.Chem.* **90**, 4480 (1986).
- ³⁰ J. L. Elkind, F. D. Weiss, J. M. Alford, R. T. Laaksonen, and R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **88**, 5218 (1988).
- ³¹ A. B. Vakhtin, E. M. Markin, and K. Sugawara, *Chemical Physics* **262** (1), 93 (2000); A. B. Vakhtin and K. Sugawara, *Chemical Physics Letters* **299** (6), 553 (1999); A. B. Vakhtin and K. Sugawara, *Journal Of Chemical Physics* **111** (24), 10859 (1999).
- ³² A. B. Vakhtin and K. Sugawara, *European Physical Journal D* **9** (1-4), 433 (1999).
- ³³ C. Berg, T. Schindler, G. Niederschattburg, and V. E. Bondybey, *Journal Of Chemical Physics* **102** (12), 4870 (1995).
- ³⁴ C. Berg, M. Beyer, U. Achatz, S. Joos, G. Niedner-Schattburg, and V. E. Bondybey, *Journal Of Chemical Physics* **108** (13), 5398 (1998).
- ³⁵ C. Berg, T. Schindler, A. Lammers, G. Niedner-Schattburg, and V. E. Bondybey, *Journal Of Physical Chemistry* **99** (42), 15497 (1995).
- ³⁶ M. B. Knickelbein, *Annual Review Of Physical Chemistry* **50**, 79 (1999).
- ³⁷ Y. Hamrick, S. Taylor, G. W. Lemire, Z. W. Fu, J. C. Shui, and M. D. Morse, *Journal Of Chemical Physics* **88** (6), 4095 (1988).
- ³⁸ M. B. Knickelbein and S. Yang, *Journal Of Chemical Physics* **93** (8), 5760 (1990).
- ³⁹ C. Berg, T. Schindler, M. Kantlehner, G. Niedner-Schattburg, and V. E. Bondybey, *Chemical Physics* **262** (1), 143 (2000).

- ⁴⁰ H. Kietzmann, J. Morenzin, P. S. Bechthold, G. Gantefor, and W. Eberhardt, *Journal Of Chemical Physics* **109** (6), 2275 (1998).
- ⁴¹ G. Wrigge, M. A. Hoffmann, B. von Issendorff, and H. Haberland, *European Physical Journal D* **24** (1-3), 23 (2003).
- ⁴² I. Balteanu, U. Achatz, O. P. Balaj, B. S. Fox, M. K. Beyer, and V. E. Bondybey, *International Journal Of Mass Spectrometry* **229** (1-2), 61 (2003).
- ⁴³ A. Fielicke, G. von Helden, G. Meijer, D. B. Pedersen, B. Simard, and D. M. Rayner, *Journal Of Chemical Physics* **124** (19) (2006).
- ⁴⁴ B. D. Edmonds, A. K. Kandalam, S. N. Khanna, X. Li, A. Grubisic, I. Khanna, and K. H. Bowen, *Journal Of Chemical Physics* **124** (7) (2006).
- ⁴⁵ D. Y. Wu, M. Hayashi, Y. J. Shiu, K. K. Liang, C. H. Chang, Y. L. Yeh, and S. H. Lin, *Journal Of Physical Chemistry A* **107** (45), 9658 (2003); D. Y. Wu, M. Hayashi, C. H. Chang, K. K. Liang, and S. H. Lin, *Journal Of Chemical Physics* **118** (9), 4073 (2003).
- ⁴⁶ L. H. Simons, P. E. Riley, R. E. Davis, and J. J. Lagowski, *Journal Of The American Chemical Society* **98** (4), 1044 (1976).
- ⁴⁷ J. E. Huheey, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity, Pt. 2.* (1985).
- ⁴⁸ G. Doyen and G. Ertl, *Surface Science* **43** (1), 197 (1974).
- ⁴⁹ Langmuir, (1916).
- ⁵⁰ E. L. Muetterties, T. N. Rhodin, E. Band, C. F. Brucker, and W. R. Pretzer, *Chem. Rev.* **79**, 91 (1979).
- ⁵¹ C. Berg, M. Beyer, T. Schindler, G. Niedner-Schatteburg, and V. E. Bondybey, *Journal Of Chemical Physics* **104** (20), 7940 (1996).
- ⁵² P. Caravatti and M. Allemann, *Organic Mass Spectrometry* **26** (5), 514 (1991).
- ⁵³ S. Maruyama, L. R. Anderson, and R. E. Smalley, *Rev.Sci.Instrum.* **61**, 3686 (1990).
- ⁵⁴ D. Proch and T. Trickl, *Review Of Scientific Instruments* **60** (4), 713 (1989).
- ⁵⁵ G. Kummerlowe and M. K. Beyer, *International Journal Of Mass Spectrometry* **244** (1), 84 (2005).
- ⁵⁶ V. Kumar and Y. Kawazoe, *Physical Review B* **65** (12), 125403 (2002).
- ⁵⁷ D. M. Washechek, E. J. Wucherer, L. F. Dahl, A. Ceriotti, G. Longoni, M. Manassero, M. Sansoni, and P. Chini, *Journal Of The American Chemical Society* **101** (20), 6110 (1979).
- ⁵⁸ M. Albert and G. Niedner-Schatteburg, to be published (2008).

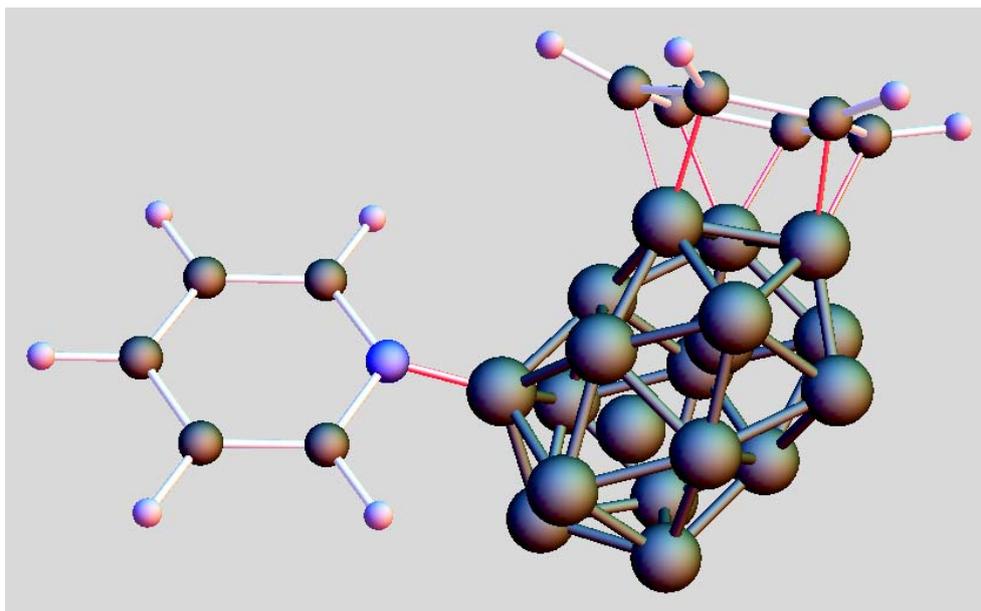


Figure 1

3D scheme of presumably η^6 coordination of benzene and of presumable η^1 coordination of pyridine on a Nb_{19} cluster surface. The relative dimensions are to scale while exact values are, of course, unknown. It is obvious, however, that dehydrogenation of η^6 coordinated benzene asks for a more demanding H-atoms transfer (across a longer distance) towards the Niobium cluster surface than η^1 coordinated pyridine, where quite close proximity seemingly allows for swift C-H-bond activation through β -hydrogen transfer. The displayed Nb_{19} cluster assumes an icosahedral structure that allows for a smooth surface that is void of particularly low coordinated surface atoms that would otherwise act as possible reaction centers. The true cluster geometry is not determined yet, it may be either cubic (bcc) or hexagonal (hcp) as well.

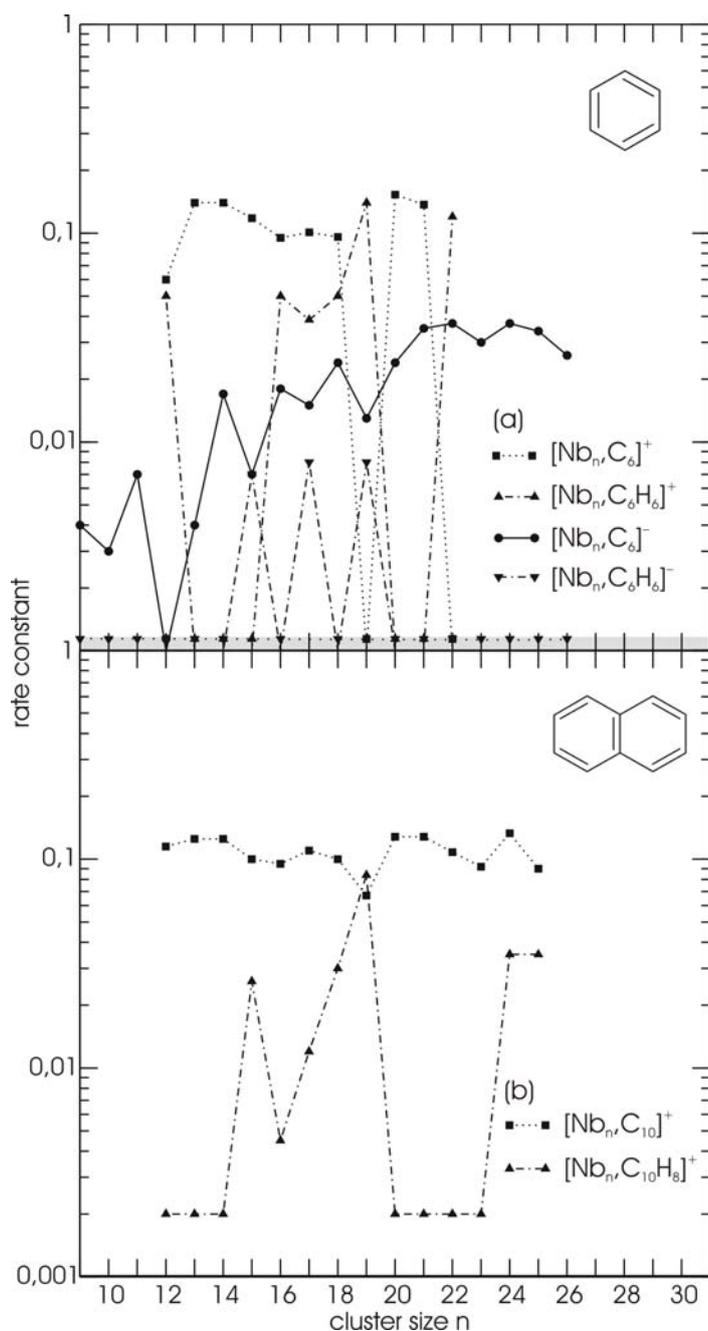
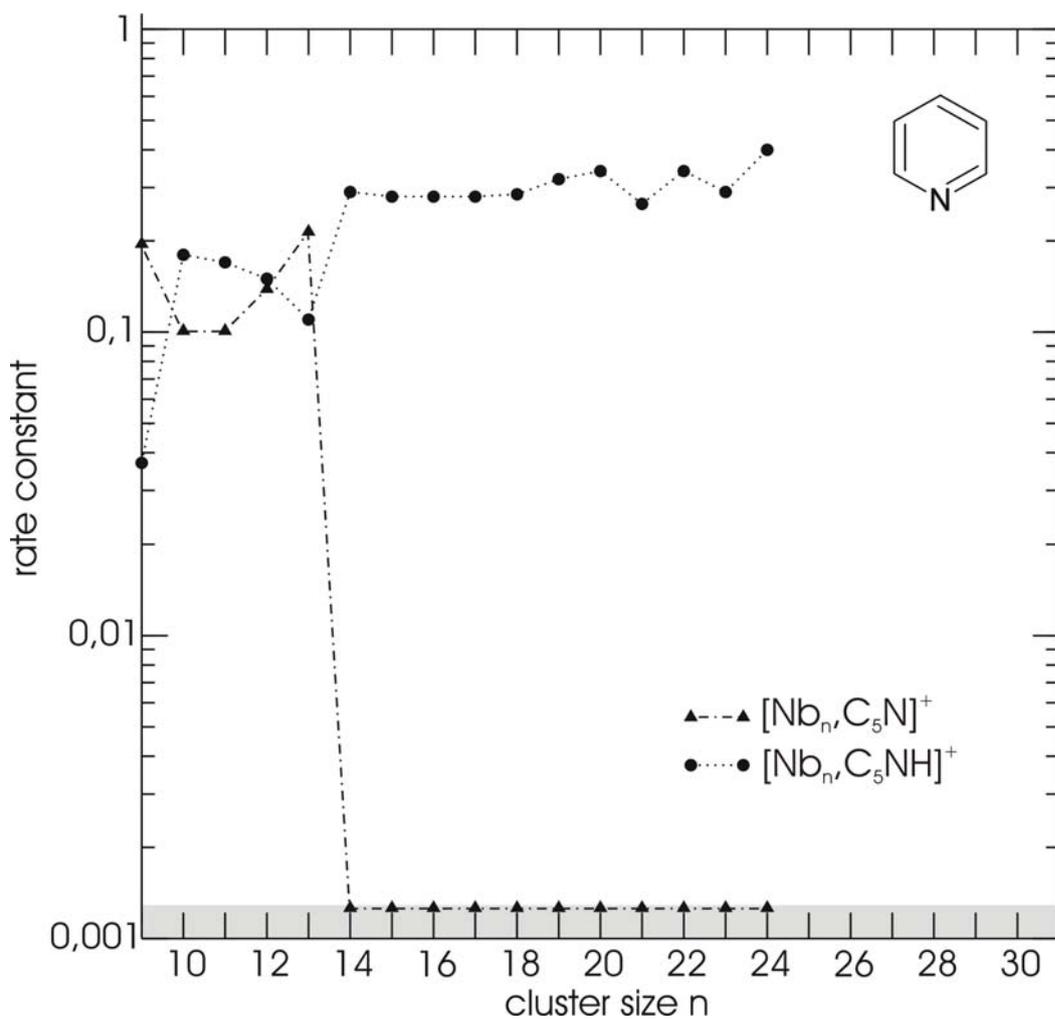


Figure 2

Relative rate constants for the reactions of (a) Nb_n^+ ($n=12-22$) and Nb_n^- ($n=9-26$) with benzene (C6H6) and (b) for the reaction Nb_n^+ ($n=12-25$) with naphthalene (C10H8). In (a) two different products can be seen. Benzene can intact adsorb to the cluster or the reaction takes place under complete dehydrogenation. A size dependence for the reactivity can be seen especially for Nb_{19}^+ . For (b) the dominant reaction is the intact adsorption of naphthalene for Nb_n^+ with $n=12-18$ and $n=20-25$. The complete dehydrogenation can be observed for $n=15-19, 24, 25$. Nb_{19}^+ favours the intact adsorption, it shows a special reactivity.

**Figure 3**

Relative rate constants for the reactions of cationic Niobium clusters ($n=9-24$) with pyridine ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$). The product $[\text{Nb}_n, \text{C}_5\text{NH}]^+$ can be observed for all clusters sizes. For smaller clusters Nb_n^+ ($n=9-13$) the elimination of a single H-atom is possible and leads to the second product $[\text{Nb}_n, \text{C}_5\text{N}]^+$.

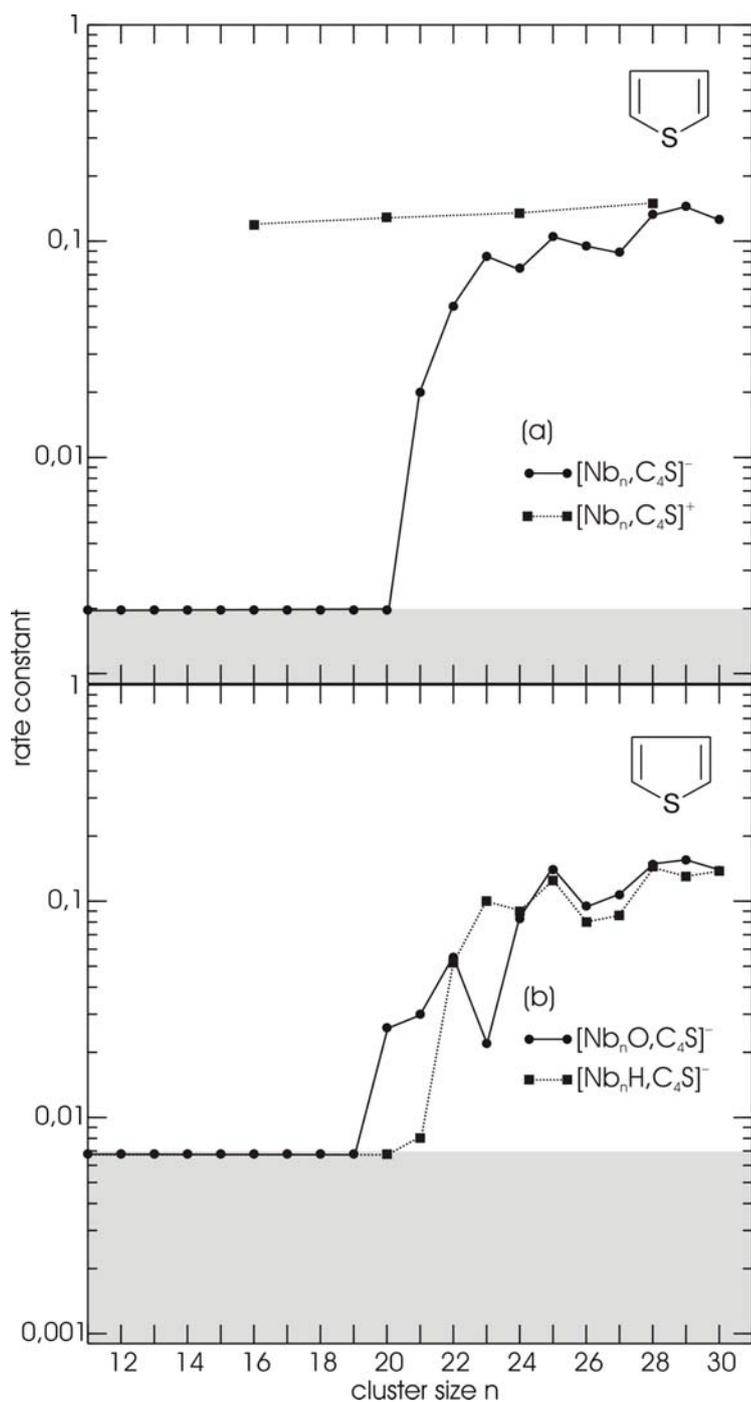
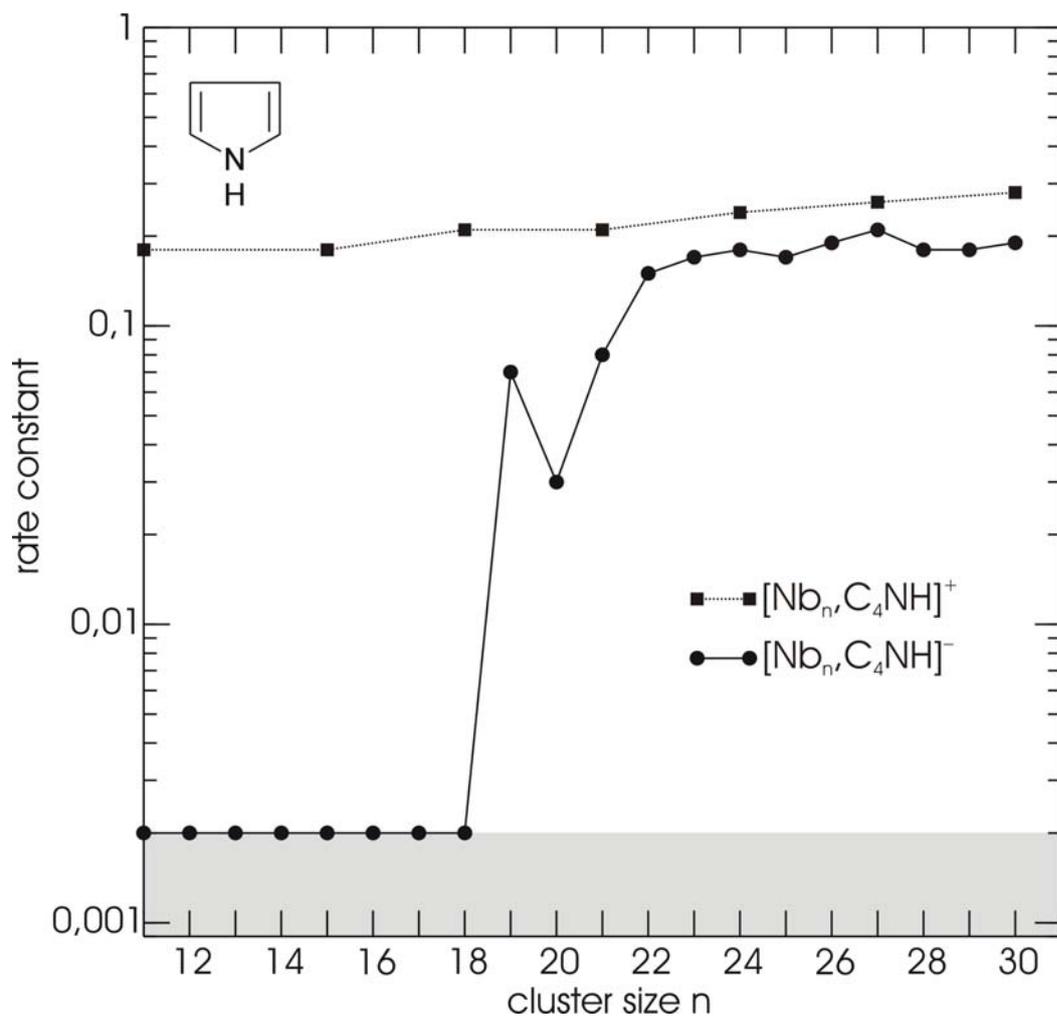


Figure 4

Relative rate constants for the reaction of (a) Nb_{*n*}⁺ (*n*=16-28) and Nb_{*n*}⁻ (*n*=11-30) and (b) Niobium oxide anion clusters Nb_{*n*}O⁻ (*n*=11-30) and Niobium hydride anion clusters Nb_{*n*}H⁻ (*n*=20-30) with the five-membered heteroaromatic ring thiophene (C₄H₄S). All observed products are formed under complete dehydrogenation. The reaction of all the anionic clusters takes place only for larger cluster sizes (*n*=20,21).

**Figure 5**

Relative rate constants for the reactions of $\text{Nb}_n^{+/-}$ ($n=11-30$) with pyrrole ($\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$). The only observed product for the cationic clusters is $[\text{Nb}_n, \text{C}_4\text{NH}]^+$ formed under double H_2 -elimination. The relative rate constants for the cluster sizes are close to collision rate. The product of the anionic clusters is the same, but the reaction starts at cluster size $n=19$.

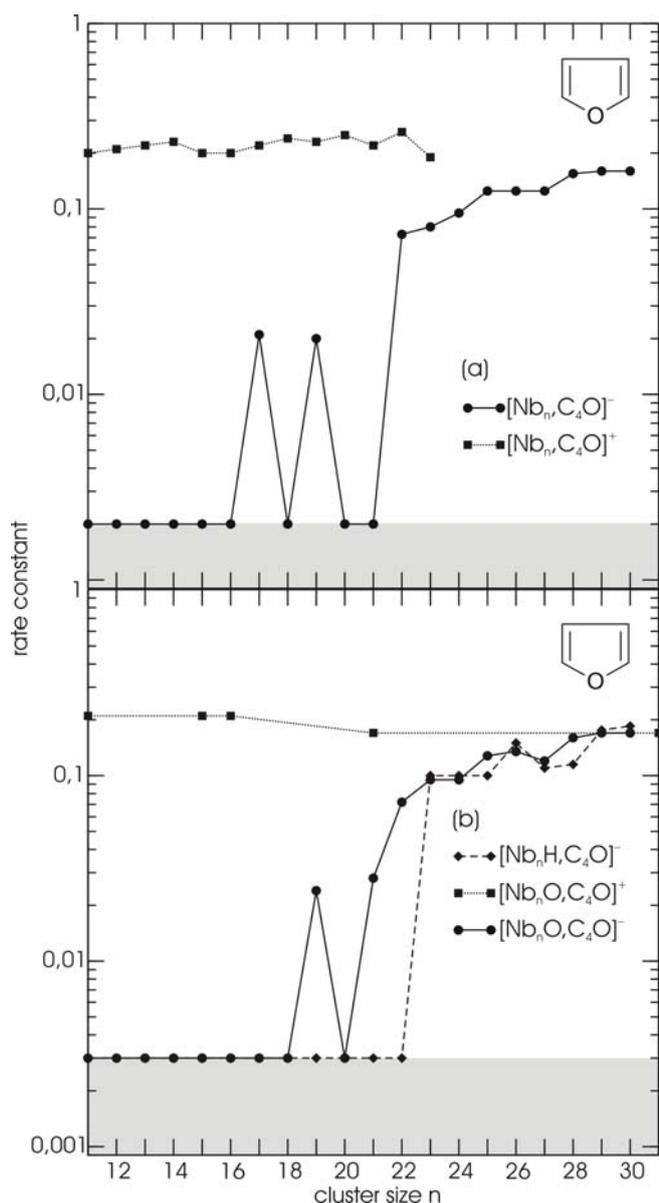


Figure 6

Relative rate constants for the reactions of (a) Nb_n^+ ($n=11-23$) and Nb_n^- ($n=11-30$) with furan and (b) for the reaction of Nb_nH^- ($n=11-30$) and $\text{Nb}_n\text{O}^{+/-}$ ($n=11-30$) with furan ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$). The observed products are formed under complete dehydrogenation. The cationic Niobium and the cationic Niobium oxide clusters do not show a cluster size dependent reactivity. In contrast to that, the reaction for anionic Niobium clusters starts at larger cluster sizes ($n=22$). In the middle range of cluster size ($n=17-21$) only clusters with $n=17,19$ react with furan. The reactivity for anionic Niobium hydride clusters Nb_nH^- starts at $n=23$ and shows no size dependency. The anionic Niobium oxide clusters Nb_nO^- react with furan at a cluster size of $n=21$. The only observed exception is at the already known cluster size $n=19$.

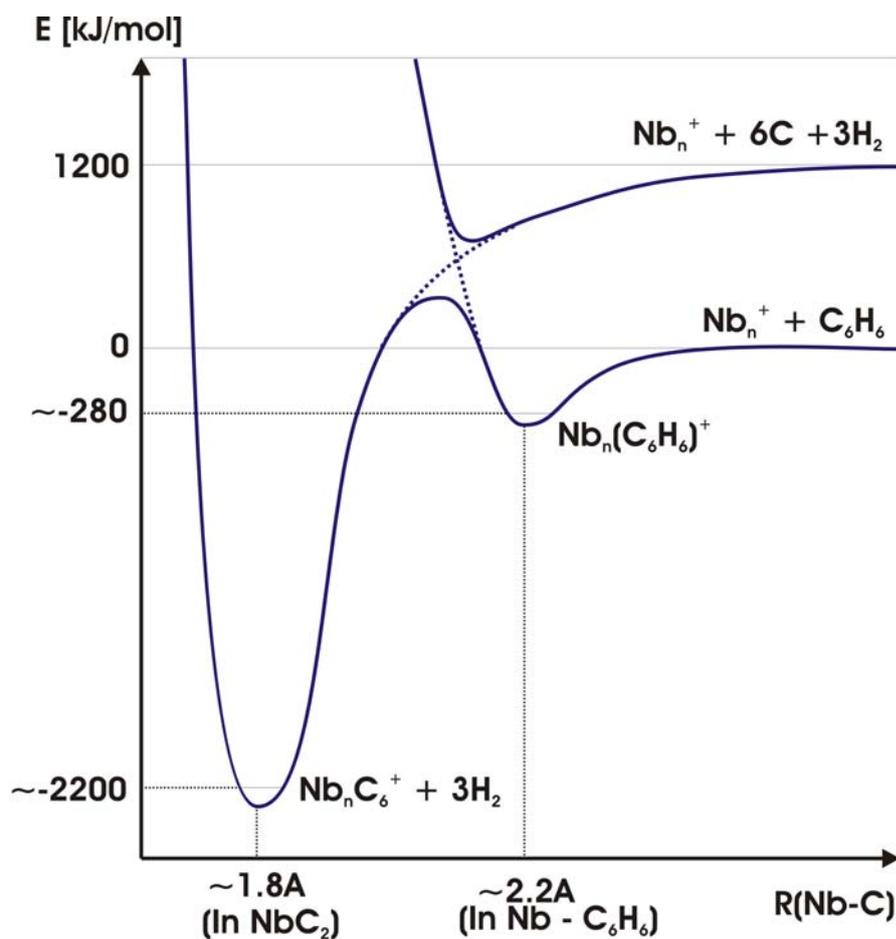


Figure 7

Generalized potential energy diagram for the hydrocarbon activation on the surface of a Niobium cluster. Intact absorption leads to a precursor state that is considerably bound by itself. A fully dissociative asymptote (at large Nb-C distances) and carbidic structures (at short distances) correlate with each other. The avoided curve crossing with the intact absorption provides for an activation barrier that determines the reaction efficiency. It is cluster size dependent and subject of investigation through the present study.

**Intramolecular hydrogen bonding
in protonated and deprotonated adipic acid ions
probed by Free-Electron-Laser IR multiphoton dissociation**

Stephanie Jaberg^{1*}, Britta Pfeffer¹¹, Anita Lagutschenkov^{1*}, Gereon Niedner-Schatteburg¹²,
Joël Lemaire², and Philippe Mâitre²

¹ *TU Kaiserslautern, Fachbereich Chemie, Erwin-Schrödinger-Str. 52, 67663 Kaiserslautern, Germany,*

² *Laboratoire Chimie Physique, Université de Paris-Sud, Orsay 91405, France*

The infrared spectra of protonated and deprotonated adipic acid ions were probed by Free-Electron-Laser (FEL) CLIO (Centre Laser Infrarouge d'Orsay) through the recording of IR induced multiphoton dissociation (IR-MPD). The protonated and deprotonated ions were generated by Electrospray Ionization (ESI) and the selected ions were stored in a Paul ion trap. These experimental IR-MPD spectra (1060 to 2300 cm^{-1}) are compared to high level ab-initio (MP2//cc-pVDZ) calculations. The experimental spectra lack evidence for any bound O-H-O stretching frequency within the range of the harmonic predictions (around 2000 cm^{-1}). Instead a considerably broadened and largely unstructured range of continuous absorption occurs at lower frequencies. This broadening is conceivably a result of large amplitude anharmonic motion, which was identified in prior cluster studies before. Tentative identification of structural isomers, both for the protonated and the deprotonated forms, is possible, although challenging. We assume a superposition of four and three isomers for the protonated and deprotonated adipic acid, respectively. Perturbative anharmonic calculations render the above picture possible.

Introduction

Dicarboxylic acids have been under spectroscopic review ever since. Early studies on the deprotonation of solvated succinic acid, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{COOH})(\text{COO})^-$, have revealed strong evidence for intramolecular hydrogen-bonding¹. Subsequent NMR investigations of monoanions of

¹ These authors contributed equally.

² To whom correspondence should be addressed: gns@chemie.uni-kl.de

succinic, of maleic acid $\text{CH}_2(\text{COOH})(\text{COO})^-$ and of phthalic acid (benzene-1,2-dicarboxylic acid) have found equilibrating tautomers in aqueous solution and single symmetric structures in nonpolar solvents². This difference has been attributed to the disorder of the aqueous environment. DFT-calculated geometry changes of glutaric acid $\text{C}_3\text{H}_6(\text{COOH})_2$ and adipic acid $\text{C}_4\text{H}_8(\text{COOH})_2$ between gas and aqueous phases were found most markedly in those conformers which contain an intramolecular hydrogen bond. The strength of such intramolecular hydrogen bonds were estimated to 28–29 kJ/mol³. A prior investigation of proton bound heterodimers of dicarboxylic acids for their gas phase acidities stayed inconclusive about possible cyclization⁴. An evaluation of crystal structure data of mono-deprotonated polycarboxylic acid and zwitterionic molecules elucidated the influence of charge localisation onto the deprotonated carboxylate groups. This was seen as a means of exploiting the stabilising contribution of dipole-dipole interactions in conjunction with charge-assisted O-H...O interactions. A few cases of symmetric or nearly symmetric O-H...O interactions were identified⁵.

Similar intramolecular hydrogen bonding may be found in various non-ionic compounds which comprise –OH and –O functionalities in close proximity. Most prominent among those may be tropolone (2-hydroxy-2,4,6-cycloheptatrien-1-one), $\text{C}_7\text{H}_5(\text{O})\text{OH}$. In tropolone and in its symmetric derivatives, several tunneling splittings are increased significantly by excitation of vibrations which have significant C-O/C-O in-plane wag character, while several other modes effectively suppress the tunneling. This enhancement arises because the symmetric C–O in-plane wag modulates the O–O distance, and the H-atom tunneling rate sensitively depends on this distance⁶. IR-UV-double resonance spectra have documented the competition of intramolecular and intermolecular hydrogen bonding within small clusters of hydrated tropolone and methanolated tropolone⁷. Subsequent investigations have revealed evidence for anharmonic (quartic) coupling of O-H stretch to low frequency modes⁸. Even heavy atom tunneling (C=O to C-O) was found of equal importance as compared to H atom tunneling (from O to O)⁹, and a particular tautomerization model was carved. Several further publications dwell on the very details of intramolecular proton tunneling within tropolone and its hydrates¹⁰.

These and further studies on other compounds have helped to establish a general picture on intramolecular hydrogen bonding. The recorded data have sufficed to reconfirm an empirical correlation between stretching vibration redshifts and hydrogen bond length in A-H...B

complexes¹¹. Investigations on isolated ionic complexes such as $\text{H}^+(\text{NH}_3)_2$ ¹², H_5O_2^+ ¹³, and $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_n$ ¹⁴ have added further insight into the correlation between the red shifting of hydrogen bound OH stretching frequencies and partial proton affinities¹⁵.

Up to now there have been no IR spectra published on the intramolecular hydrogen bonding within dicarboxylic acids in the gas phase. Adipic acid is moderately acidic in aqueous media ($\text{pK}_{\text{a}1} = 4.42$ and $\text{pK}_{\text{a}2} = 5.42$). Single and double deprotonation is thus possible. It remains open whether the singly deprotonated ion sustains a cyclic structure with intramolecular hydrogen bond when either isolated or hydrated. We chose to endeavor an initial attempt of elucidating the corresponding ions which originate from protonation and deprotonation of adipic acid, $\text{C}_4\text{H}_8(\text{COOH})\text{C}(\text{OH})_2^+$ and $\text{C}_4\text{H}_8(\text{COOH})\text{COO}^-$, respectively. Our then performed infrared-multiphoton dissociation (IR-MPD) experiments – utilizing a Free-Electron-Laser (FEL) - were substantiated by subsequent ab initio modeling in order to drive forward a meaningful structural elucidation. The present contribution reports on the achieved status of investigation, and it outlines further studies to come.

Experimental and Computational Methods

Infrared-multiphoton dissociation spectra were recorded at the Free Electron Laser (FEL) of CLIO (*Centre Laser Infrarouge d'Orsay*). The IR radiation from the FEL operated at 48 (Fig.2a), 36 and 45 MeV (Fig.2b). When running at an electron energy of 48 MeV it provides intense tunable IR radiation from $1060\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$ with $8\text{ }\mu\text{s}$ long macro pulses of typically $\sim 50\text{ mJ/pulse}$ at 10 Hz repetition rate. Further details of the FEL have been published elsewhere¹⁶. The photon beam was delivered through a well purged beam line and fed into a Paul trap mass spectrometer (Bruker Esquire 3000) which was modified as follows. An extra 0.7 mm hole in the ring electrode provided optical access through a 25 cm focal lens for irradiation (5 to 10 macro pulses) of the ions when stored inside the trap at an elevated buffer gas pressure of $\sim 6 \times 10^{-6}\text{ mbar}$. The adipic acid ions originate from the adjacent electrospray ion source that operated on a sample of $7 \cdot 10^{-4}\text{ mol/L}$ adipic acid and 1% acetic acid in water/methanol (1:1, v:v) and at a flow rate of $100\text{ }\mu\text{L/h}$.

In a further experiment the radiation was fed into an ICR (Ion-Cyclotron-Resonance) trap, a new installed FT-ICR-MS equipped with a Bruker Apollo II ESI-Source. The used solution was of a concentration of $7 \cdot 10^{-4}\text{ mol/L}$ adipic acid in water/methanol (1:1, v:v) with 1% of acetic acid and at a flow rate of $100\text{ }\mu\text{L/h}$. The ions can be stored in the ICR cell and the radiation took place for 0.1 and 0.3 s .

The IRMPD efficiency is defined as followed:

$$-\ln \left(\frac{I_{\text{parent}}}{I_{\text{parent}} + \sum_i I_{\text{fragment}(i)}} \right)$$

Ab initio geometry optimization took place at MP2 level of theory¹⁷ and with cc-pVDZ basis sets¹⁸ as provided by the GAUSSIAN 03 program package^{19,21}. Some test calculations with extended basis sets on B3LYP-level of theory (aug-cc-pVDZ or cc-pVTZ)¹⁸ confirmed the convergence at the lower level of the prior results on energies, geometries and vibrational fundamentals. Typical cyclic structures are displayed in Fig. 1a and Fig. 1b. The concomitant disproportional increase in the use of computational resources when utilizing the extended basis sets was thus not justified. A single linear scaling factor of 0.956 accounts for anharmonic corrections to convert the calculated vibrational fundamentals into observable transition frequencies. An additional attempt was pursued to account for mode specific anharmonicities explicitly since it is anticipated that the harmonic normal mode analysis reaches its limits in the context of the ionic hydrogen bonds. We therefore chose to apply the second order vibrational perturbation scheme²⁰. It provides closed expressions for most of the spectroscopic constants needed for obtaining anharmonic frequencies, and it is conveniently implemented in the GAUSSIAN 03 code²¹. Ab initio geometry optimization of the different structures in the fragmentation path ways took place at a B3LYP-level of theory with the NWCHEM program package.

Results and Discussion

A. IR-MPD spectrum of protonated adipic acid

Irradiation of protonated adipic acid when stored within the Paul trap lead to the action spectra as recorded from 1060 cm⁻¹ to 2300 cm⁻¹ (fig. 2 b) as compared to store the ions in the new FT-ICR instrument (fig 2 a). Absorption and concomitant fragmentation occurs throughout all of the investigated range with the yield rising towards low photon energies. The spectrum is clearly structured, and the recorded bands have been qualitatively reproduced by successive measurements in both apparatuses. Relative intensities vary, however, upon particular conditions of ion storage and upon irradiation times. In particular the band at 1680 cm⁻¹ of the

Paul trap spectrum (fig. 2b) is only faintly recognizable in the FT-ICR spectrum (fig. 2a). We relate this finding to differences in ion thermalization and leave the elucidation of this effect to further studies when a cryo trap becomes available.

The individual recorded bands are not fully resolved. By simple inspection of the target molecule one might anticipate about 10 stretch vibrations (C-O or C-C) and about 8 bending modes (-CH₂ or -COH) within this range. Cyclization through hydrogen bonding puts one more mode in this range. In total, there are about twenty modes part of which are near degenerate. The recorded spectrum tells us that band like features of 20 to 30 cm⁻¹ width are resolved. Under such conditions a single absorbing species should give rise to a better resolved spectrum. The instead observed broadening may, in principle, come from either of the following three effects – or from a combination of those: (1) At 300 K the protonated molecule persists as a mixture of more than a single isomer. (2) Strong anharmonic coupling renders the harmonic normal mode picture invalid. (3) High flux IR radiation populates non thermal isomers prior to dissociation. It is not possible to decide among these possibilities a priory.

We conducted a systematic search for stable structures of low lying isomers. The utilized DFT calculations revealed four such isomers within 30 kJ/mol. Any other candidate structure (e.g. linear structures without any hydrogen bonding) are much too high in total energy and – in addition – are in contradiction to the experimental IR spectra. Very clearly, hydrogen bonding stabilizes cyclic isomers of protonated adipic acid. The C₄ backbone, together with the -C-O..H⁺..O-C- bridge, provides sufficient flexibility of torsional twisting to enable the ring closure without straining the ring. At the same time the ring closure fixes the otherwise floppy hydrocarbon chain into a more rigid confirmation. This narrowing of configuration space takes place at the expense of some entropy loss. While this is effect is not covered by our ab initio modeling we feel safe to conclude that this effect is small and that the enthalpy gain through the hydrogen bonding overcompensates it.

Upon ring closure a -C-O..H⁺..O-C- bridge forms. It is worthwhile to investigate whether this ionic hydrogen bond is asymmetric, with the proton well localized at either of the participating oxygen atoms, or symmetric, with the proton delocalized in between. The answer is: It depends! Two of the predicted isomers, labeled “structure 1” and “structure 3”, possess an asymmetric -O-H...O- motive while the other isomers, named “structure 2” and “structure 4”,

reveal a symmetric binding of that proton. Temperature effects are known to alter the 0 Kelvin picture significantly. Nevertheless, it is outermost instructive to reveal the reasoning for the predicted difference at the latter level as covered by the present ab initio calculations. Structural differences among the four isomers arise from seemingly marginal twistings of the C₆ backbone. These small changes suffice, however, to switch the overall structures back and forth amongst those, which are symmetric with respect to the H-bond (“structure 2” and “structure 4”), and those, which are asymmetric (“structure 1” and “structure 3”). We thus recognize a pattern that has been revealed in the context of intermolecular proton hydration within clusters before^{13,22}. The present case deals with the stabilization of an extra proton within an intramolecular ionic hydrogen bonding, however. Nevertheless, similar criteria govern the aggregates choice of symmetry.

The isomers predicted IR spectra vary significantly (cf. Fig. 2b through 2f). All scaled normal modes above 1600 cm⁻¹ relate to stretching vibrations within the -C-O..H⁺..O-C- bridge. Note the strong variation of predicted strength and position of these modes. We take this as an indication for considerable anharmonicities which may eventually lead to double well situations for the bridging proton. Such cases are much beyond the harmonic normal mode approximation. Thus, the present predictions (for these modes) are at best of qualitative value – if of any at all. A more elaborate multidimensional treatment with explicit coverage of the prevailing couplings has been achieved recently in the case of a considerably smaller system (H₅O₂⁺, for an overview see¹³). It remains challenging – and therefore beyond the scope of the present contribution – to extend such an approach towards successively larger species.

The frequency range below 1600 cm⁻¹ is well crowded by modes that arise from heavy atom stretching vibrations and from methylene group bending modes predominantly. By and large the predicted and observed patterns may come into mutual agreement – provided that a participation of at least the four lowest isomers is assumed.

Clearly, an unambiguous identification of structural isomers is hindered by the prevailing broadening of the recorded spectrum. It is obvious that it is not possible to describe the experimental spectrum by the calculated data of the lowest-energy isomer (structure 1) only. The calculated data from cyclic 1 to 4 does not suffice to explain all vibration modes. Structure 1 lacks an intense IR mode in the range of 1200 – 1400 cm⁻¹ and 1600 – 1800 cm⁻¹.

For structure 2 modes ranging from 1060 – 1250 cm^{-1} and from 1500 – 1600 cm^{-1} are absent. Structure 3 is not able to explain the vibration modes between 1060 and 1450 cm^{-1} .

The frequency range of 1060 – 1500 cm^{-1} is only well-described by the calculated spectrum of structure structure 4. None of the four discussed isomers explains the experimentally observed spectrum above 1700 cm^{-1} . We thus assume that the O-H stretching vibration results in a broad and not a significant peak. Rapid interconversion between the four different isomers has major contribution to the broadening. A good overall agreement can be achieved by assuming an isomer mixture ranging from the lowest-energy isomer (structure 1) to isomer (structure 4) which is about 30 kJ/mol higher in energy according to our calculations. This value is reasonable, as the experimental conditions from IR-MPD and ion generation at room temperature expected us to have hot ions present. Consequential, an inclusion of several higher-energy conformers to the spectrum is probable. Especially structure structure 4 seems to contribute to a significant extend by virtue of its symmetric and asymmetric coupled carbonyl stretches.

Further insight arises from the coverage of anharmonic effects beyond a linear scaling factor but explicitly per mode as feasible through the VPT2 scheme. While the calculation is very time consuming the result is outermost intriguing (cf. the two traces in Fig. 2 g). While most modes obtain similar frequencies through both schemes, the scaled harmonic picture (bottom trace) and the VPT2 anharmonically corrected picture (top trace) deviate dramatically for exactly two modes. It is the proton vibration parallel and perpendicular to the O-H..O hydrogen bond which redshift by as much as 1000 cm^{-1} and by about 250 cm^{-1} , respectively. This is a clear indication of the conceptual failure of the harmonic normal mode picture. It even puts the VPT2 scheme to its limits and asks for more advanced treatments (cf. ref. 13 and references therein). However, even the VPT2 predictions nicely support the experimental finding, that there is no hydrogen bonded stretching vibrations observed in the 2000 cm^{-1} range. Instead it shifts to the very red end of the observation window.

B. Fragmentation pathway of protonated adipic acid:

Our structural analysis goes beyond the mere parent ion. Fragmentation by IR-MPD allows for the investigation of the fragment ions as well. The experimentally observed fragment ions fit into a scheme of fragmentation pathways (Fig. 3). All “m/z”-labeled ions are experimentally

confirmed while their depicted structures arise from concomitant ab initio calculations. Where ever necessary calculated intermediates are postulated.

The initial fragmentation of the parent ion, protonated adipic acid $m/z = 147$, takes place through loss of a water molecule. The resulting fragment ion ($m/z = 129$) is an unstable ketene. Its cumulated double bonds are volatile for an attack of the activated α -carbon atom within the adjacent carboxylic acid group. This enables the formation of a five-membered ring structure which is kinetically favored and is most stable according to our DFT calculations.

Subsequent absorption of further IR photons leads to further elimination of water and yields the $m/z = 111$ ion $C_6O_2H_7^+$ which is hard to interpret at first glance. While there is no obvious structure that comes into mind by “chemical intuition” DFT calculations predict a single stable isomer. It stabilizes through delocalization of charge across conjugated double bonds while maintaining the fivefold ring intact. The next fragmentation channel is obvious and may be read off the structure itself: It is CO elimination to yield $m/z = 83$ as observed. Note, that a subsequent rearrangement may form a six-membered ring which is 22 kJ/mol lower in energy according to our calculations. It is unknown if (and how) both structures for $m/z = 83$ can isomerize into each other, a prediction about the activation barrier is difficult without further calculations. These are planned for the near future.

Most of the observed fragment ions are well explained by this pathway (depicted to the right of fig. 3). It is only $m/z=101$ that needs further consideration. It may form by CO elimination from the ketene intermediate $m/z=129$ (as depicted to the left of fig. 3). A loss of carbon monoxide out of the five-membered ring of $m/z = 129$ is only reasonable before cyclization of $m/z = 129$ takes place. Instead the postulated CO elimination from the ionic ketene intermediate ends up in a carbenium ion that further stabilizes by coordinating a carbonyl-oxygen-lone-pair of the carboxylic acid group. This enables to form a six-membered ring which easily yields the conjugated π -system of $m/z = 83$ by further elimination of a water molecule.

Other fragmentation pathways are well conceivable. None of them is confirmed by our calculations. In particular, it is not confirmed that a simultaneous loss of CO_2 and H_2 from the parent ion $m/z = 147$ may lead directly to the $m/z = 101$ product. Instead, we postulate the depicted pathway via H_2O and CO elimination. In parallel, the cyclization leads to the

proposed five-membered ring geometry of ions of $m/z = 129$ and 111 . Despite not being capable to form an intramolecular hydrogen bond, a ketene structure is still favorable. Any calculated total energy of $m/z = 129$ ions with other than a ketene geometry is at least 70 kJ/mol higher.

C. IR-MPD spectrum of deprotonated adipic acid

We have studied deprotonated adipic acid anions in parallel and we recorded IR action spectra from 1060 to 2300 cm^{-1} within the Paul trap instrument (fig. 4 b) and within the new FT-ICR-instrument (Fig. 4 a). Our concomitant ab initio calculations revealed three low lying isomers (type A, B and C) that are close in energy. All of them are cyclic through hydrogen bonding while ring convolution distributes differently.

The experimental spectra of the deprotonated adipic acid anions bears certain similarities with those of protonated adipic acid. Both spectra reveal two partially resolved bands at 1620 cm^{-1} and 1700 cm^{-1} well within the carbonyl stretch region. Further bands are neighboring to the red and all the way down to the end of the recorded spectra. Lack of resolution hampers further interpretation of these bands. Our calculations suggest, however, that it takes more than a single isomer in order to explain the recorded absorption throughout all of the range of 1060 cm^{-1} to 1650 cm^{-1} (cf. Fig. 4 c - e).

Little or no IR-MPD signal occurs to the blue of the two carbonyl bands in either case of adipic acid (deprotonated and protonated), respectively. It is remarkable, however, that the IR action spectrum of the deprotonated adipic acid sharply ends with the carbonyl bands whereas some small signal within the spectrum of the protonated adipic acid stretches out much beyond 2000 cm^{-1} . It is this difference that we try to interpret in the following.

As already discussed above the vibration of an O-H oscillator becomes strongly anharmonic when hydrogen bonded. This effect increases further upon involvement of net charges – no matter whether cationic or anionic. As a consequence normal mode predictions within the harmonic approximation, which is the standard procedure in all ab initio codes, become unreliable. Application of empirically deduced linear scaling factors does not help this problem. In summary, the computed values of the H-bonded O-H oscillator frequencies,

which happen to occur above 2000 cm^{-1} are seriously misleading. Instead we need to assume IR induced transitions at significantly lower energies than computed. This leads to strong coupling of the O-H stretching motion to either of the carbonyl stretching vibrations with overall anharmonic motion of the $\text{-C-O}\cdots\text{H}^+\cdots\text{O-C-}$ motif. We thus anticipate structureless IR absorption from considerable broadening of these bands. Nevertheless, the carbonyl stretch range ($1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$) reveals a partially resolved doublet that is indicative of some localized carbonyl stretches which couple either symmetrically or antisymmetrically. Obviously, some of the prevailing isomers do not involve the above described and “strong” $\text{-C-O}\cdots\text{H}^+\cdots\text{O-C-}$ coupling

A comparison to the experimental IR spectra shows that type A describes the peaks around 1600 and 1700 cm^{-1} well, these are the asymmetric and symmetric CO stretch vibrations. The experimentally observed vibration bands in the region of $1060\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ cannot be found though. The strong peak from calculated data at 2080 cm^{-1} represents an OH stretch vibration. This normal mode is not clearly traceable in the experiment. The calculated IR spectrum of cyclic type B represents the experimental data quite well in the range of $1200\text{ - }1700\text{ cm}^{-1}$ except for the peak at 1680 cm^{-1} which does not appear in the theoretical calculations. The spectrum for cyclic type C would fit into the low-wave-number area from $1060\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ (C-H modes), but cannot explain the broad peak from $1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$. As seen in structure cyclic A the OH stretch mode is not observed in the experiment.

Overall, all indications point towards a highly symmetrical gas-phase structure arising from dynamic effects: The low energy barriers from calculations between types A, B and C suggest the experimental spectrum to be interpretable as an isomer mixture, additionally a high rate proton exchange is likely to explain the lacking OH stretch vibration. From the experimental conditions, once again we assume that the OH stretch vibration results in a broad and not a significant peak. Rapid interconversion between the three different isomers has major contribution to the broadening. When we compare anions to cations from adipic acid, we assume that anions possess numerous different isomers close in energy. We expect them to contribute to a broad spectrum under present the experimental conditions. Related to relative energies obtained from calculations, for the low-energy isomers we may assume a superposition of three structures (types A, B and C). These isomers are close in energy and all less than 20 kJ/mol above the lowest-energy isomer. Other calculated structures are

remarkably higher in energy and we have no evidence that these structures fit to the present experimental data.

As a matter of fact the above discussion bears a non negligible amount of speculation. The more gratifying it is to have additional insight from explicit VPT2 calculations of anharmonic effects at hand. The stick spectra of scaled harmonic modes (bottom trace in Fig. 4f) once more compare favorably with the VPT2 values (top trace in Fig. 4f) – expect for a single mode. This is readily identified as the proton (stretching) vibration along the O-H...O hydrogen bond. It red shifts through anharmonicity by almost 1100 cm^{-1} . Note the astounding difference as compared to the protonated adipic acid where two modes provide for extreme anharmonicities that amount much beyond the “average”. It is the proton motion perpendicular to the ionic hydrogen bond that seems to be most sensitive to the net charge. We are not aware of any previous finding in line with this observation, and we fail to provide a ready explanation for this observation. While the limited resolution of our present spectra does not allow for explicit comparison with theoretical prediction we do note in passing that the lack of any IR-MPD detectable vibration in the 2000 cm^{-1} range provides strong support for the VPT2 predictions. Clearly, experimental spectra of cold ions are needed. Efforts in this directions are underway.

D. Fragmentation pathway of deprotonated adipic acid:

For deprotonated adipic acid the fragment ions were theoretically investigated by comparing the relative energies of several isomers for the corresponding fragments, either. Starting from a cyclic form of deprotonated adipic acid (fig. 5) a loss of carbon dioxide is the initial fragmentation step. This decarboxylation leads to a carbanion, which quickly stabilizes by a proton transfer to a carboxylate. Subsequent cyclization followed by the elimination of water leads to a cyclic enolate. This molecule seems to lose hydrogen under the experimental conditions to give a cyclic conjugated enolate.

A cyclic structure for $m/z = 83$ is more probable to lose H_2 in order to form fragment $m/z = 81$ than the slightly more stable linear isomer. According to our calculations this finally resulting fragment ion does not result in a linear structure.

Summary and conclusions

The present IR-MPD investigation of gaseous adipic acid cations and anions as obtained from their protonation and deprotonation provides for a viable model system of sterically constrained ionic hydrogen bonds and once again demonstrates how IR-MPD recording by the CLIO-FEL may serve as a powerful tool for structural determination. From concomitant high level ab initio calculations we managed to identify multiple cyclic structures as likely candidates for both ions. Thereby, the obtained experimental spectra may be approximately described by a superposition of multiple low lying isomers. In addition, we propose reasonable fragmentation pathways by substantiating the proposed fragment structures with further calculations. The moreover conducted perturbative determination of anharmonic effects through the VPT2 scheme revealed an unprecedented sensitivity of the ionic hydrogen bond to the net charge of the otherwise similar ion species. The proton vibration perpendicular to the ionic hydrogen bond is explicitly affected. Further investigations in this respect are warranted. Therefore, in any future investigations an effective ion cooling process is mandatory. For such purposes, a cryogenic ion trap is currently under development.

References

- ¹ J. L. Haslam, E. M. Eyring, W. W. Epstein, R. P. Jensen, and C. W. Jaeger, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (19), 4247 (1965).
- ² C. L. Perrin and J. D. Thoburn, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (22), 8559 (1992).
- ³ T. H. Nguyen, D. E. Hibbs, and S. T. Howard, *J. Comput. Chem.* **26** (12), 1233 (2005).
- ⁴ M. R. Kumar, S. Prabhakar, V. Nagaveni, and M. Vairamani, *Rapid. Comm. Mass. Spectrom.* **19** (8), 1053 (2005).
- ⁵ D. Braga, J. J. Novoa, and F. Grepioni, *New J. Chem.* **25** (2), 226 (2001).
- ⁶ R. K. Frost, F. C. Hagemeister, C. A. Arrington, T. S. Zwier, and K. D. Jordan, *J. Chem. Phys.* **105** (7), 2595 (1996).
- ⁷ A. Mitsuzuka, A. Fujii, T. Ebata, and N. Mikami, *J. Chem. Phys.* **105** (7), 2618 (1996).
- ⁸ M. J. Wojcik, M. Boczar, and M. Stoma, *Int. J. Quant. Chem.* **73** (3), 275 (1999).
- ⁹ R. L. Redington, *J. Chem. Phys.* **113** (6), 2319 (2000).

- ¹⁰ R. L. Redington, *J. Phys. Chem. A* **110** (4), 1600 (2006); R. L. Redington, T. E. Redington, and J. M. Montgomery, *J. Chem. Phys.* **113** (6), 2304 (2000); R. L. Redington, T. E. Redington, and R. L. Sams, *J. Phys. Chem. A* **110** (31), 9633 (2006); R. L. Redington and R. L. Sams, *J. Phys. Chem. A* **106** (33), 7494 (2002).
- ¹¹ M. Rozenberg, A. Loewenschuss, and Y. Marcus, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2** (12), 2699 (2000).
- ¹² K. R. Asmis, Y. G. Yang, G. Santambrogio, M. Brummer, J. R. Roscioli, L. R. McCunn, M. A. Johnson, and O. Kuhn, *Angewandte Chemie-International Edition* **46** (45), 8691 (2007).
- ¹³ G. Niedner-Schatteburg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** (6), 1008 (2008).
- ¹⁴ C. Chaudhuri, Y. S. Wang, J. C. Jiang, Y. T. Lee, H. C. Chang, and G. Niedner-Schatteburg, *Mol. Phys.* **99** (14), 1161 (2001).
- ¹⁵ J. R. Roscioli, L. R. McCunn, and M. A. Johnson, *Science* **316** (5822), 249 (2007).
- ¹⁶ B. M. Reinhard, A. Lagutschenkov, J. Lemaire, P. Maitre, P. Boissel, and G. Niedner-Schatteburg, *J. Phys. Chem. A* **108** (16), 3350 (2004).
- ¹⁷ A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98** (7), 5648 (1993); A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98** (2), 1372 (1993); P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, and M. J. Frisch, *Journal of Physical Chemistry* **98** (45), 11623 (1994).
- ¹⁸ A. Schafer, H. Horn, and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **97** (4), 2571 (1992); F. Weigend and R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7** (18), 3297 (2005).
- ¹⁹ D. E. Bernholdt, E. Apra, H. A. Fruchtl, M. F. Guest, R. J. Harrison, R. A. Kendall, R. A. Kutteh, X. Long, J. B. Nicholas, J. A. Nichols, H. L. Taylor, and A. T. Wong, *Int. J. Quant. Chem.*, 475 (1995); S. Hirata, C. G. Zhan, E. Apra, T. L. Windus, and D. A. Dixon, *J. Phys. Chem. A* **107** (47), 10154 (2003).
- ²⁰ D. A. Clabo Jr., W. D. Allen, R. B. Remington, Y. Yamaguchi, and H. F. Schaefer III, *Chem. Phys.* **123**, 187 (1988); W. D. Allen, Y. Yamaguchi, A. G. Császár, D. A. Clabo Jr., R. B. Remington, and H. F. Schaefer III, *Chem. Phys.* **145**, 427 (1990); W. H. Miller, R. Hernandez, N. C. Handy, D. Jayatilaka, and A. Willets, *Chem. Phys. Lett.* **172**, 62 (1990); V. Barone, *J. Chem. Phys.* **101** (12), 10666 (1994); V. Barone, *J. Chem. Phys.* **120** (7), 3059 (2004); V. Barone, *J. Chem. Phys.* **122** (1), 014108 (2005).
- ²¹ M. J. Frisch and e. al., *Gaussian 98, Revision A.9* (Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1998); M. J. Frisch and e. al., *Gaussian 03, Revision C.02* (Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2004).

- ²² J. C. Jiang, Y. S. Wang, H. C. Chang, S. H. Lin, Y. T. Lee, and G. Niedner-Schatteburg, *J. Am. Chem. Soc.* **122** (7), 1398 (2000); G. Niedner-Schatteburg and V. E. Bondybey, *Chem. Rev.* **100** (11), 4059 (2000).

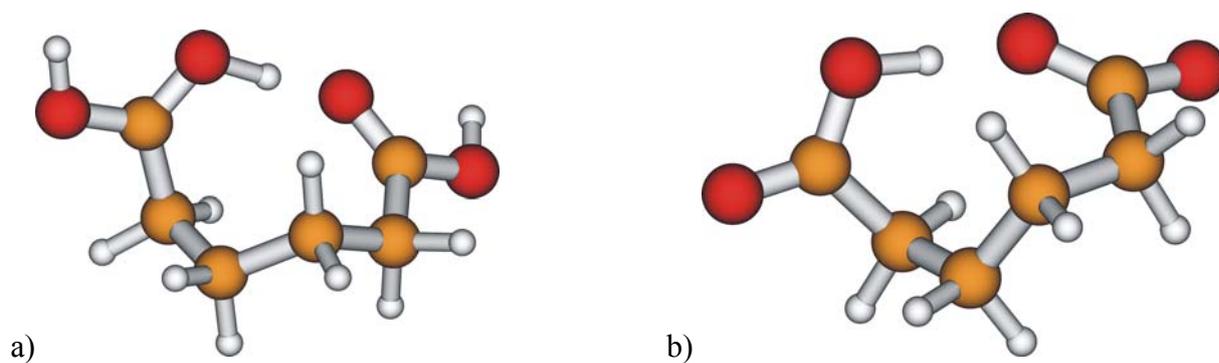


Figure 1 (a) Calculated protonated adipic acid mono-cation as most stable isomer “structure 1” (b) Calculated deprotonated adipic acid mono-anion as most stable isomer “Typ A”. Note the cyclic structures with seemingly asymmetric O-H...O ionic hydrogen bonds prevailing in both cases.

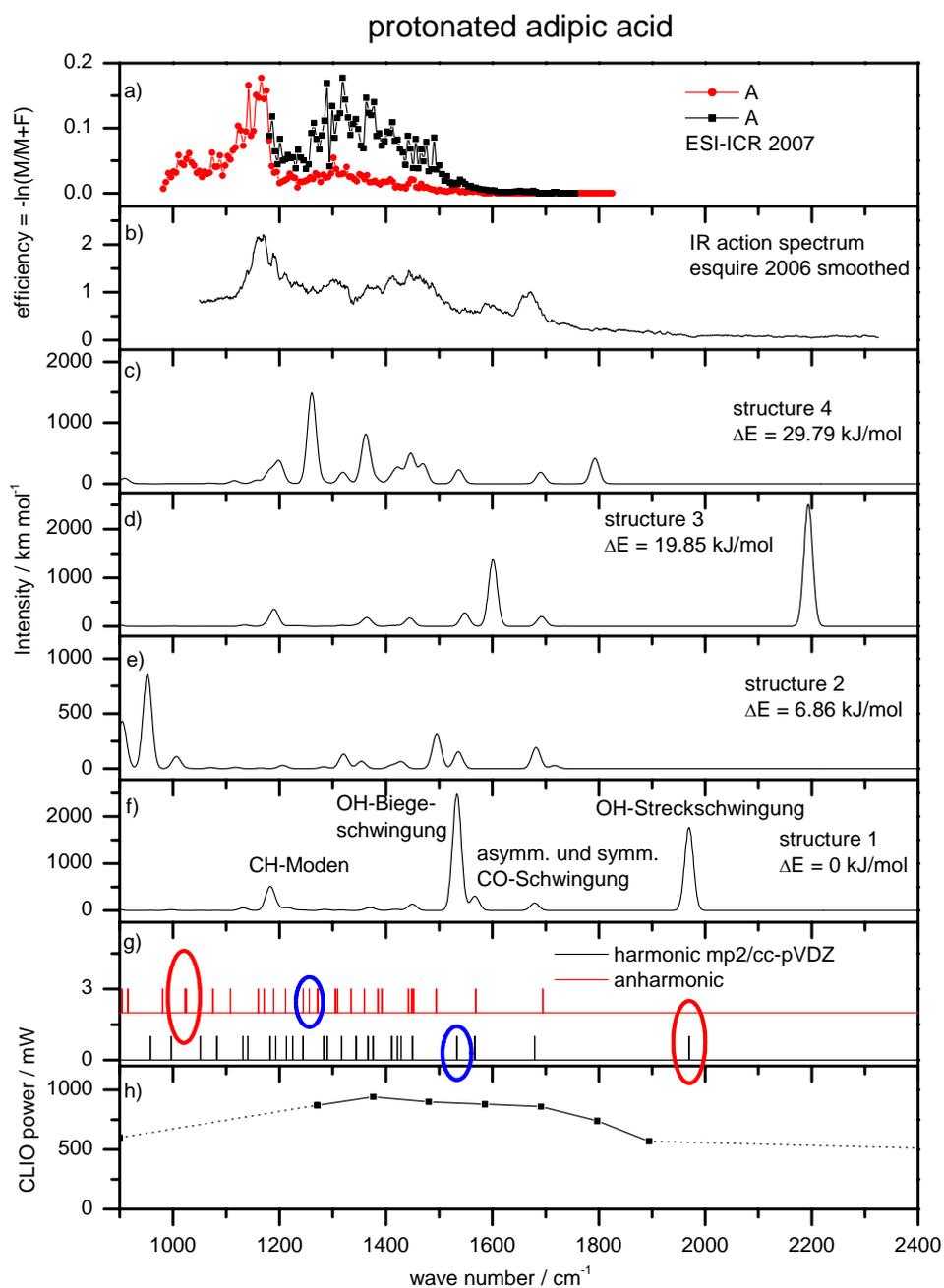


Figure 2 Protonated adipic acid: (a) experimental IR-MPD spectra by the new FT-ICR instrument; (b) experimental IR-MPD spectra by the Paul trap instrument; (c)-(f) calculated IR absorption spectra of low lying isomers in harmonic normal mode approximation; (g) stick spectra of calculated vibrational modes of “structure 1” isomer in harmonic approximation (bottom trace) and by anharmonic VPT2 calculations (top trace); (h) average CLIO radiation power at the experiment. Note the extremely large red shift of the two indicated modes upon anharmonic corrections in (g). These modes correspond to proton vibration parallel and perpendicular to the O-H...O bond.

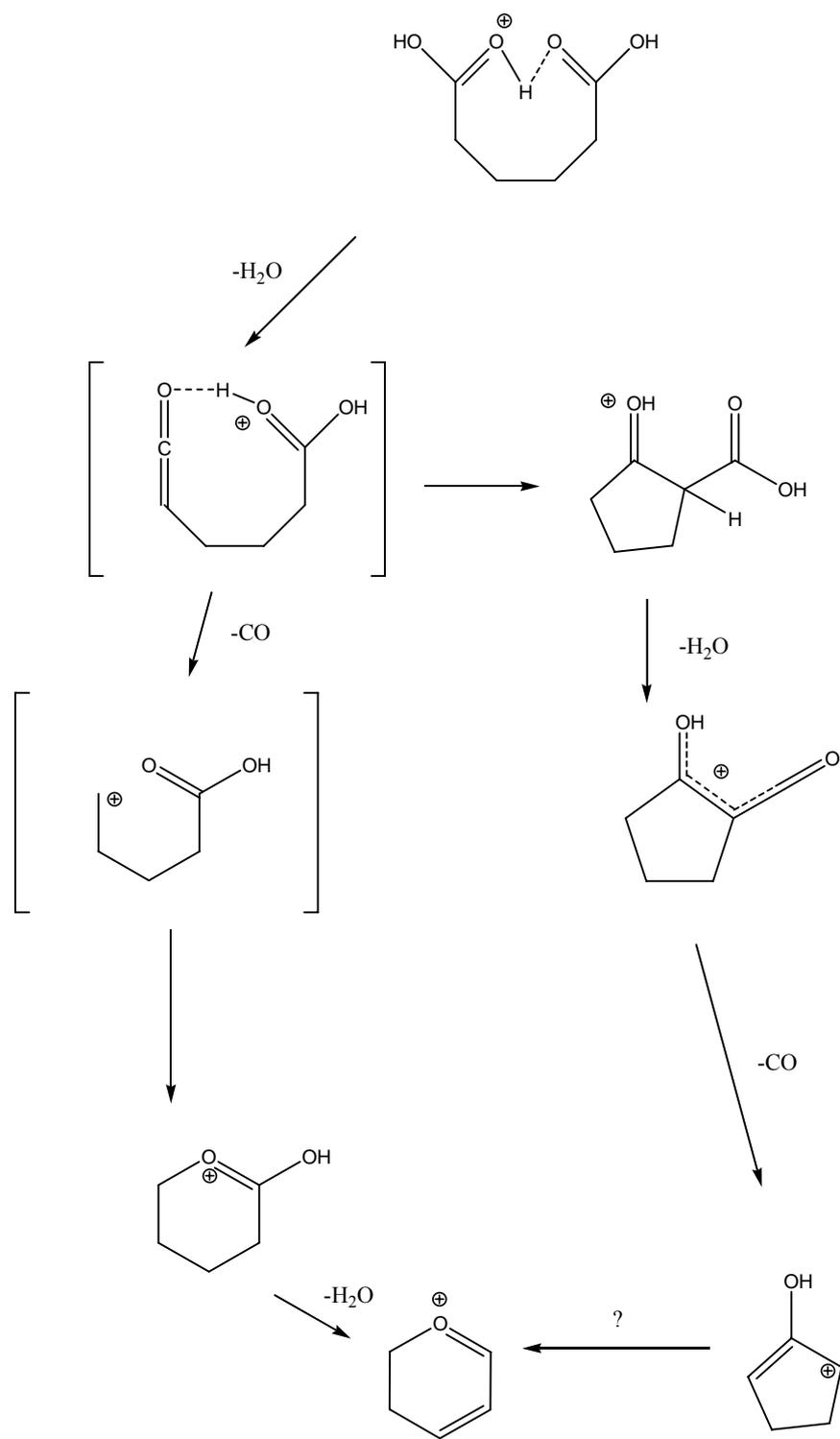


Figure 3 Likely interpretation of the observed fragmentation pathways upon IR-MPD of protonated adipic acid cations.

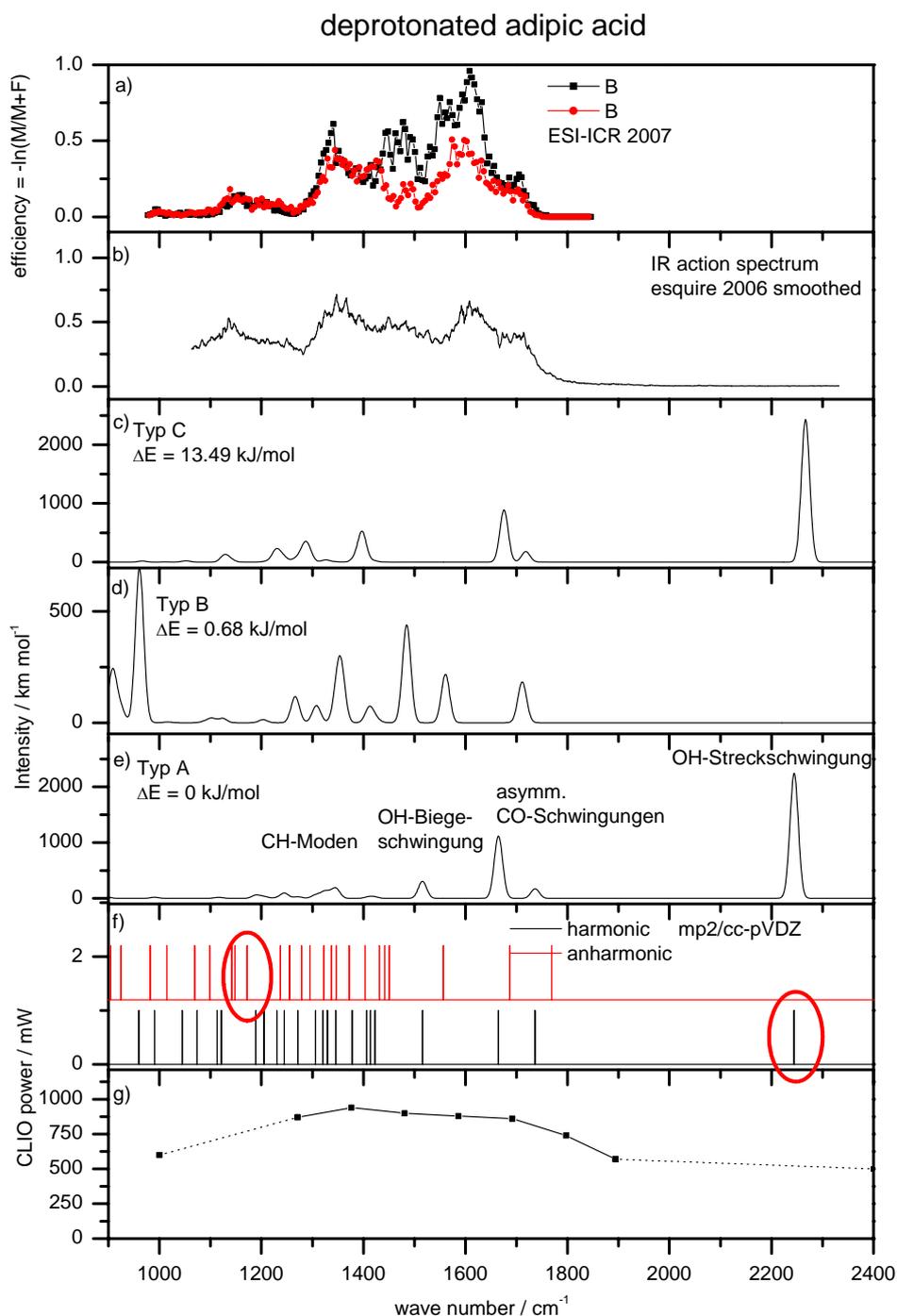


Figure 4 Deprotonated adipic acid: (a) experimental IR-MPD spectra by the new FT-ICR instrument; (b) experimental IR-MPD spectra by the Paul trap instrument; (c)-(e) calculated IR absorption spectra of low lying isomers in harmonic normal mode approximation; (f) stick spectra of calculated vibrational modes of “Typ A” isomer in harmonic approximation (bottom trace) and by anharmonic VPT2 calculations (top trace); (h) average CLIO radiation power at the experiment. Note the extremely large red shift of the two indicated modes upon anharmonic corrections in (f). These modes correspond to proton vibration parallel and perpendicular to the O-H..O bond.

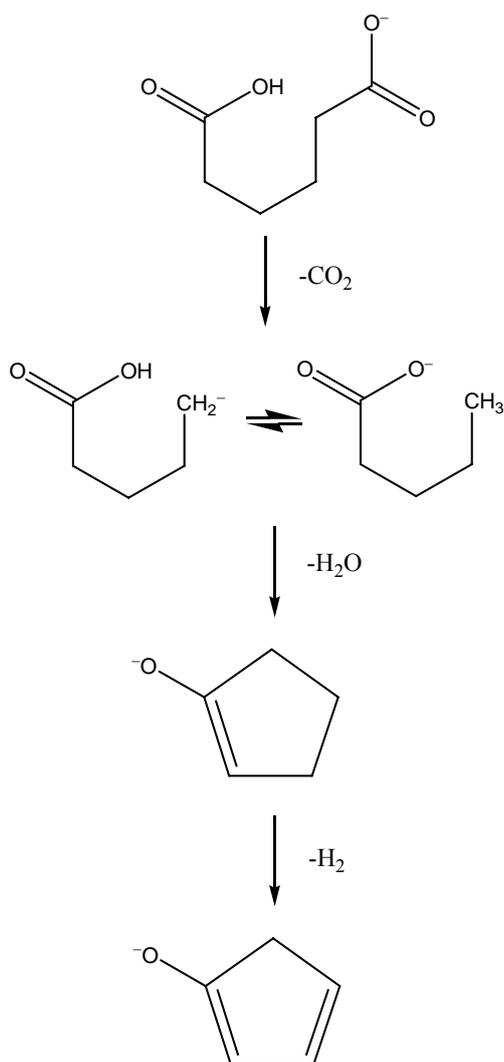


Figure 5 Likely interpretation of the observed fragmentation pathways upon IR-MPD of deprotonated adipic acid anions.

8. Lebenslauf

Name Stephanie Anna-Maria Jaberg, geb. Wies
Geburtsdaten 02. Februar 1979 in Traben-Trarbach

Schulische Ausbildung

1985 – 1989 Grundschule Blankenrath
1989 – 1998 Gymnasium Traben-Trarbach
06/1998 Erwerb der allgemeinen Hochschulreife

Studium

10/1998 – 12/2003 Studium im Fachbereich Chemie an der TU
Kaiserslautern, Abschluss: Diplom Chemie
10/2001-02/2002 Auslandsaufenthalt an der ENSCL in Lille/Frankreich
(ERASMUS)
01/2004-02/2008 Promotion an der TU Kaiserslautern im Fachbereich
Chemie (Physikalische Chemie), AK Prof. Niedner-
Schatteburg