

**Technische Universität Kaiserslautern**  
**Fachbereich Chemie**

**IR/UV-Spektroskopie an isolierten  
ionischen Metall/Ligand-Aggregaten**

**Am Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern zur Verleihung  
des akademischen Grades „Doktor der Naturwissenschaften“ genehmigte**

**Dissertation**

**vorgelegt von**

**Dipl.-Chem. Philip Mathias Bialach**

**Betreuer: Prof. Dr. Markus Gerhards**

**Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 21.01.2011**

**D386 (Zeichen der TU Kaiserslautern im Bibliotheksverkehr)**

---

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 2007 bis Dezember 2010 im Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern angefertigt. Bis zum vollständigen Umzug der Apparaturen im April 2008, fanden die experimentellen Arbeiten in den Labors des Instituts für Physikalische Chemie I der Heinrich-Heine-Universität in Düsseldorf statt.

Datum des Antrags auf Eröffnung des Promotionsverfahrens: 16.06.2010

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 21.01.2011

Promotionskommission:

Vorsitzender: Prof. Dr. W. Thiel

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

---

## **Mein besonderer Dank gilt:**

Herrn Prof. Dr. Markus Gerhards für die freundliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe, die Vergabe des interessanten Themas und die umfassende Betreuung.

Herrn Prof. Dr. Gereon Niedner-Schatteburg für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Herrn Prof. Dr. Werner Thiel für die Übernahme des Kommissionsvorsitzes.

Meinen Kollegen Martin Weiler, Kirsten Schwing, Tobias Martin, Andreas Funk und Yvonne Schmitt, meinen ehemaligen Kollegen Dr. Kristina Bartl, Dr. Holger Fricke und Philipp Spindler für die gute Zusammenarbeit und Unterstützung bei Messungen, Rechnungen und Diskussionen.

Andreas Funk und Tobias Martin für die Durchführung der meisten Rechnungen, die für die Interpretation der Ergebnisse unerlässlich waren.

Martin Weiler dafür, dass er jahrelang das Büro mit mir teilen wollte, mich in allen Belangen tatkräftig unterstützt, unterhalten und ausgehalten hat.

Allen Mitarbeitern der Physikalischen und Theoretischen Chemie für das sehr gute Arbeitsklima.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung im Rahmen der Anträge GE 961/6-1 und GE 961/7-1.

Meinen Eltern, die mich während des Studiums und der Promotion unterstützt und motiviert haben.

Meiner Frau Nina danke ich von ganzem Herzen für ihre unermüdliche Unterstützung, ihre Geduld und Liebe. Meiner Frau und meiner Tochter Julia danke ich insbesondere für das Verständnis, wenn die Arbeitstage auch mal länger wurden.

---

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung .....</b>	<b>9</b>
<b>1.1 Anionische Kobalt/Alkohol-Cluster .....</b>	<b>9</b>
<b>1.2 Kationische Aluminium/Peptid-Cluster.....</b>	<b>12</b>
<b>2. Apparativer Aufbau .....</b>	<b>16</b>
<b>2.1 Laserablationsquelle .....</b>	<b>16</b>
<b>2.2 Molekularstrahlapparatur .....</b>	<b>18</b>
<b>2.5 Lasersysteme .....</b>	<b>22</b>
2.5.1 IR-Lasersystem .....	22
2.5.2 UV-Lasersystem .....	24
<b>3. Spektroskopische Methoden.....</b>	<b>25</b>
<b>3.1 Einführung in harmonische und anharmonische Schwingungen.....</b>	<b>25</b>
<b>3.2 IR-(Multi)-Photodissoziations-Spektroskopie – IR-(M)PD.....</b>	<b>27</b>
<b>3.3 Kombinierte Infrarot- und UV-Spektroskopie – IR+UV.....</b>	<b>29</b>
<b>4. Ergebnisse und Interpretation .....</b>	<b>32</b>
<b>4.1 Anionische Kobalt/Alkohol-Cluster – Co<sub>2</sub>(Alkohol)<sub>1</sub>.....</b>	<b>32</b>
<b>4.2 Anionische Kobalt/Alkohol-Cluster – Co<sub>n</sub>(Alkohol)<sub>m</sub> (n=1-4, m=1-3).....</b>	<b>33</b>
<b>4.3 Kationische Aluminium/AcPheOMe-Cluster .....</b>	<b>35</b>
4.3.1 Analyse des [Al-AcPheOMe] <sup>+</sup> -Clusters.....	36
4.3.2 Analyse des [Al-AcPheOMe] <sup>3+</sup> -Clusters .....	38
<b>4.4. Weitere kationische Aluminium/Peptid-Cluster .....</b>	<b>41</b>
4.4.1 Analyse von [Al-AcTyr(Me)OMe] <sup>+</sup> .....	41
4.4.2 Analyse von [Al-AcValOMe] <sup>+</sup> .....	43
4.4.3 Analyse von [Al-AcValNHMe] <sup>+</sup> .....	46
<b>4.5 Anionische Kobalt/Methan- bzw. Kobalt/Ethen-Cluster .....</b>	<b>49</b>

---

<b>4.6 Ionenbildung durch Elektronenstoßionisation.....</b>	<b>52</b>
4.6.1 Kationische Benzol-Cluster .....	52
4.6.2 Kationische Wasser-Cluster .....	56
<b>5. Zusammenfassung .....</b>	<b>59</b>
<b>6. Literatur .....</b>	<b>62</b>
<b>7. Anhang.....</b>	<b>66</b>

---

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: a) Diederwinkel zur Beschreibung des Rückgrats und der Seitenkette eines Peptids; b) Ramachandran-Plot .....	14
Abbildung 2: Laserablationsquelle zur Erzeugung von Kationen und Anionen.....	17
Abbildung 3: Molekularstrahlapparatur .....	20
Abbildung 4: Schematische Darstellung der zeitlichen Konfiguration, $T_0 = \text{Gaspuls}$ .....	21
Abbildung 5: IR-Lasersystem .....	24
Abbildung 6: vorgeschlagenes IR-MPD-Schema .....	29
Abbildung 7: IR+UV-Methode, IR wird durchgestimmt.....	30
Abbildung 8: IR+UV-Methode, UV wird durchgestimmt .....	31
Abbildung 9: Strukturbeispiele der [Co(Alkohol)]- Cluster .....	34
Abbildung 10: Massenspektrum von Aluminium/AcPheOMe .....	36
Abbildung 11: Massenspektrum von [Al-AcPheOMe] <sup>+</sup> .....	37
Abbildung 12: Berechnete Strukturen für [Al-AcPheOMe] <sup>+</sup> , erhalten mit B3LYP/TZVP .....	38
Abbildung 13: Massenspektrum von [Al-AcPheOMe] <sup>3+</sup> .....	40
Abbildung 14: Berechnete Strukturen für [Al-AcPheOMe] <sup>3+</sup> , erhalten mit B3LYP/TZVP .....	40
Abbildung 15: Massenspektrum von [Al-AcTyr(Me)OMe] <sup>+</sup> .....	41
Abbildung 16: UV-Photodissoziationsspektrum von [Al-AcTyr(Me)OMe] <sup>+</sup> im Bereich von 36400 – 36600 cm <sup>-1</sup> .....	42
Abbildung 17: IR-Photodissoziationsspektrum von [Al-AcTyr(Me)OMe] <sup>+</sup> im Bereich von 3250 – 3460 cm <sup>-1</sup> .....	43
Abbildung 18: Massenspektrum von [Al-AcValOMe] <sup>+</sup> .....	44
Abbildung 19: IR-Photodissoziationsspektrum von [Al-AcValOMe] <sup>+</sup> im Bereich von 3200 – 3460 cm <sup>-1</sup> .....	45
Abbildung 20: Strukturbeispiele für [Al-AcValOMe] <sup>+</sup> berechnet mit B3LYP/TZVP .....	46
Abbildung 21: Massenspektrum von [Al-AcValNHMe] <sup>+</sup> .....	47
Abbildung 22: IR-Photodissoziationsspektrum von [Al-AcValNHMe] <sup>+</sup> im Bereich von 3200 – 3460 cm <sup>-1</sup> .....	48

---

Abbildung 23: Strukturbeispiele für $[\text{Al-AcValNHMe}]^+$ berechnet mit B3LYP/TZVP .....	48
Abbildung 24: Massenspektren und berechnete Strukturen von $[\text{Co}_x(\text{Methan})]^-$ -Clustern .....	50
Abbildung 25: Massenspektren und berechnete Strukturen von $[\text{Co}_x(\text{Ethen})_y]^-$ -Clustern ( $x = 1-3, y = 1-2$ ).....	51
Abbildung 26: Glühfilamentquelle mit vier Filamenten .....	52
Abbildung 27: Glühfilamentquelle mit einem Filament .....	53
Abbildung 28: Massenspektrum von $[(\text{Benzol})_x]^+$ – Clustern in Argon ( $x = 1 - 22$ ) .....	54
Abbildung 29: Massenspektrum von $[(\text{Benzol-D6})_x]^+$ – Clustern in Argon ( $x = 1 - 20$ ) .....	55
Abbildung 30: Massenspektrum von $[(\text{H}_2\text{O})_n(\text{H}_3\text{O})]^+$ ( $n = 0$ bis $n = 4$ ) in Helium.....	57
Abbildung 31: Massenspektrum von $[(\text{H}_2\text{O})_n(\text{H}_3\text{O})]^+$ ( $n = 5$ bis $n = 18$ ) in Argon.....	57



## 1. Einleitung

In der vorliegenden Arbeit werden die Strukturen von geladenen Metall/Ligand-Systemen in Hinblick auf ihre Struktur und Reaktivität in Molekularstrahlexperimenten untersucht. Als Modellsysteme werden anionische Aggregate aus Kobalt mit einfachen linearen Alkoholen<sup>1,2</sup> sowie kationische Spezies aus Aluminium und geschützten Aminosäuren<sup>3</sup> betrachtet. Die hier untersuchten Aggregate sind interessante Modellsysteme zur Beschreibung der katalytischen Aktivierung funktioneller Gruppen. Im Fall der vorliegenden Liganden, bestehend aus einfachen linearen Alkanolen, ist die Fähigkeit zur Aktivierung von OH-Gruppen von großem Interesse.

Als Sonde zur Untersuchung der Struktur dieser Cluster werden die Schwingungsfrequenzen der Liganden im Bereich von  $3000\text{ cm}^{-1}$  –  $3500\text{ cm}^{-1}$  verwendet, die mit Hilfe verschiedener IR-spektroskopischer Verfahren erhalten werden. Strukturen und Schwingungsfrequenzen dieser Spezies werden durch *ab initio* Rechnungen, basierend auf der Dichtefunktionaltheorie (DFT), ermittelt und durch Vergleich mit experimentellen Ergebnissen zugeordnet.

Im Fall der Anionen wird eine IR-Photodissoziations- und IR-Photodetachment-Spektroskopie angewandt. Zur Analyse der Kationen wird IR-Photodissoziations-Spektroskopie sowie erstmals eine kombinierte IR- und UV-Spektroskopie eingesetzt.

### 1.1 Anionische Kobalt/Alkohol-Cluster

Die Untersuchung von Clustern aus Übergangsmetallen und Liganden liefert die Möglichkeit, den Übergang von kleineren molekularen Systemen zu Modellen für nanostrukturierte Phasen zu beschreiben: Es kann die sukzessive Anlagerung von Liganden an einen Metallcluster unterschiedlicher Größe verfolgt werden. Die elementaren, auf molekularer Ebene durchgeführten Untersuchungen können hierbei einen Beitrag zur Grundlagenforschung an Gasphasen-Reaktionen liefern, die durch Metalle katalysiert werden. In Gasphasen-Experimenten gelingt es insbesondere auch, reaktive Zwischenstufen einer durch Metalle katalysierten Reaktion zu analysieren.

Viele bekannte Katalysatoren basieren auf Übergangsmetallen, wobei die Cluster dieser Metalle von besonderem Interesse sind. Größenselektierte, angelagerte Cluster werden als

Basis einer neuen Generation von intelligent kreierten Katalysatoren angesehen<sup>4</sup>. Weiterhin werden Clustermodelle verwendet, um das Verhalten an ausgedehnten Metalloberflächen theoretisch erfassen zu können. Experimentelle Ergebnisse zu freien Clustern ermöglichen die direkte Validierung der theoretischen Methode.

Die Wechselwirkung von Metallionen mit kleinen Molekülen hat in den letzten Dekaden große Aufmerksamkeit erfahren<sup>5-9</sup>. Es wurden hierbei vorwiegend Untersuchungen an kationischen Metall/Ligand-Systemen durchgeführt<sup>10-18</sup>. Grund dafür ist ihr Verhalten in Lösungen und bei der Katalyse. Aus der Perspektive eines Chemikers ist insbesondere die Eigenschaft der streng größenabhängigen Reaktivität besonders interessant<sup>19,20</sup>. Ein berühmtes Beispiel in diesem Zusammenhang ist die Reaktivität von  $\text{Fe}_4^+$  bei der Katalyse der Bildung von Benzol aus Ethen in der Gasphase im Gegensatz zum unreaktiven Verhalten von  $\text{Fe}_3^+$  und  $\text{Fe}_5^+$ <sup>21</sup>. Solche starken Abhängigkeiten von der Clustergröße wurden auch für angelagerte Cluster beobachtet, wie z.B. bei der Niedrigtemperatur-Oxidation von Kohlenmonoxid an Gold-Clustern. Hier wurde eine katalytische Aktivität erst unterhalb einer definierten Clustergröße beobachtet<sup>22</sup>.

Anionische Spezies spielen ebenfalls eine wichtige Rolle in der Katalyse, da sie z. B. bei der Anlagerung von Metallen an spezifische Substrate auftreten können. Hierbei handelt es sich um Substrate, die anionische Defektstellen enthalten, wie Magnesium, Titan oder verschiedene Oxide von Übergangsmetallen<sup>23-34</sup>. Daher treten auch die Eigenschaften von anionischen Metall/Ligand- Systemen immer mehr in den Mittelpunkt der aktuellen Forschung, vor allem in Bezug auf ihre Struktur und Reaktivität<sup>35-55</sup>. Ihre Fähigkeit funktionelle Gruppen zu aktivieren, macht sie dabei besonders interessant. Durch die Kenntniss der Abhängigkeiten von Clustergröße, Struktur und Reaktivität wird es in Zukunft möglich sein, maßgeschneiderte Katalysatoren mit optimalem katalytischem Verhalten zu kreieren. Um diese strukturellen Eigenschaften zu untersuchen, stehen verschiedene experimentelle Methoden zur Verfügung.

Photoelektronenspektroskopie (PES) untersucht die elektronische Struktur von neutralen Clustern in der Struktur des Grundzustands des zugehörigen Anions. Die hieraus gewonnenen Spektren können neben der Aufschlüsselung der elektronischen Zustände auch zur Unterscheidung von sich daraus ergebenden verschiedenen Geometrien bei Isomeren eingesetzt werden. Die elektronische Struktur von unterschiedlichen Isomeren kann mit Hilfe

von quantenmechanischen Rechnungen vorhergesagt und mit den experimentellen Werten verglichen werden.

Eine etwas direktere Möglichkeit, um die Form von ionischen Clustern in der Gasphase zu untersuchen, ist die Messung ihrer Beweglichkeit in einer mit einem inerten Gas gefüllten Driftzelle. Clusterionen mit einem großen Stoßquerschnitt haben eine niedrigere Driftgeschwindigkeit als solche mit einem kleinen Stoßquerschnitt. Liegt eine massenselektierte Spezies in zwei isomeren Formen vor, welche sich grundsätzlich in ihrer Form unterscheiden, so können diese im Driftspektrum unterschieden werden. Im Vergleich mit rechnerisch bestimmten Stoßquerschnitten der verschiedenen Isomere können Aussagen über die Form der betreffenden Spezies getroffen werden<sup>56-58</sup>.

Durch den Beschuss von massenselektierten Clusterionen in einer Ionenfalle mit hochenergetischen Elektronen kann ein Beugungsspektrum aufgenommen werden<sup>59,60</sup>. Diese Methode gibt Aufschluss über die interatomaren Abstände und somit über die Struktur der vorliegenden Spezies. Hier wird die Strukturzuweisung ebenfalls durch den Vergleich mit rechnerisch simulierten Spektren der unterschiedlichen Isomere erhalten.

Die bevorzugte Methode um Informationen über die Struktur, Bindungsverhältnisse und molekulare Symmetrie zu erhalten, ist die Schwingungsspektroskopie, denn die Kraftkonstanten eines Clusters sind direkt abhängig von der räumlichen Anordnung der einzelnen Atome. Isolierte Cluster werden idealerweise in Molekularstrahlen in der Gasphase untersucht, damit Wechselwirkungen mit der Umgebung minimiert werden können und eine hohe Auflösung der Spektren möglich wird. Dies hat allerdings zur Folge, dass die Teilchendichte sehr gering wird und somit Messmethoden, die auf direkter Absorptionsspektroskopie basieren, schwierig durchzuführen sind.

Mit entsprechender Herangehensweise ist es allerdings sehr wohl möglich Absorptionsspektren aufzunehmen. Es besteht z. B. die Möglichkeit, die Cluster in einer Matrix einzufangen und zu akkumulieren, um so die Teilchendichte zu erhöhen<sup>61,62</sup>. Sollen allerdings die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen (nahezu) vollkommen eliminiert werden, muss doch auf eine massenspektrometrische Detektion zurückgegriffen werden, denn nur mit dieser Methode können Einzelereignisse, also einzelne Cluster, nachgewiesen werden. Die Verwendung von Massenspektrometrie setzt voraus, dass die untersuchte Spezies nach Absorption von IR-Licht eine Umwandlung erfährt. Dies kann eine Ionisation oder Fragmentation sein. Hierfür wird eine Photonenquelle mit adäquater Energie und Intensität

benötigt. Dies ermöglicht die Ablösung eines Elektrons aus dem untersuchten System und alternativ die Dissoziation dieser Spezies. Durch Detektion der frei gewordenen Elektronen oder Quantifizierung der Dissoziation mit einem Photoelektronenspektrometer bzw. einem Massenspektrometer in Abhängigkeit von der eingestrahlten Frequenz kann ein Absorptionsspektrum erhalten werden. Techniken dieser Art wurden bereits verwendet, um UV-, Vis- und Nah-Infrarot- Absorptionsspektren von verschiedenen Metallkomplexen aufzunehmen<sup>63-70</sup>.

Grundsätzlich ermöglicht eine intensive IR-Strahlungsquelle die Absorption von mehreren Photonen, was, allgemein betrachtet, zur sog. „infrared multiple photon excitation“ (IR-MPE) führt. Beim IR-MPE absorbiert ein Molekül bzw. Molekülcluster mehrere Photonen gleicher Energie, bis die innere Energie des Systems über die Ionisations- (IE) oder Dissoziationsenergie (DE) steigt. Es besteht also ein Konkurrenzkampf zwischen Ionisation und Dissoziation, der davon abhängt, welche Energieschwelle im jeweiligen System niedriger ist. Falls IE kleiner ist als DE, kann das IR-Spektrum der vorliegenden Spezies als „infrared resonant enhanced multiphoton ionization“ (IR-REMPI) aufgenommen werden<sup>71</sup>. Dies gilt besonders für sehr stark gebundene Systeme wie z.B. Fullerene<sup>72</sup>, Carbide<sup>73-75</sup> und Oxide<sup>76,77</sup>. Wenn allerdings DE kleiner als IE ist, wird das Spektrum als „infrared multiple photon dissociation“ (IR-MPD) detektiert. Zumeist unter Verwendung von „Freien Elektronen Lasern“ (FEL) fand diese Methode zunächst Anwendung bei Freonen<sup>78</sup> und polyaromatischen Kohlenwasserstoffen<sup>79</sup> und wurde schließlich bei geladenen Metall- und Metall/Ligand-Clustern eingesetzt<sup>10,80-82</sup>.

### 1.2 Kationische Aluminium/Peptid-Cluster

Von allen Klassen biologisch aktiver Makromoleküle bieten Peptide und Proteine, neben Zuckern, vermutlich die breiteste funktionelle und strukturelle Variabilität. Aufgrund dieser strukturellen Vielfalt nehmen Peptide und Proteine viele Funktionen in der Natur wahr, jedoch ist ihre Wirkungsweise in vielen Fällen nur ansatzweise verstanden. Die Bausteine der Peptide sind Aminosäuren. Je nach Position der Aminogruppe können verschiedene Typen unterschieden werden. Dabei folgt die Nomenklatur der Lage des C-Atoms, an dem die Aminogruppe gebunden ist, in Bezug zum C-Atom der Carboxylgruppe. So erhält man beispielsweise 2-Aminocarbonsäuren, 3-Aminocarbonsäuren. Alternativ werden diese auch

als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Aminosäuren bezeichnet, wobei die Carboxylgruppe als C- und die Aminogruppe als N-Terminus bezeichnet wird.

Die Proteine im menschlichen Körper sind aus  $\alpha$ -Aminosäuren, den sogenannten proteinogenen Aminosäuren, aufgebaut. Bisher sind 20 proteinogene Aminosäuren und 250 nichtproteinogene Aminosäuren bekannt. Die Aminosäuren werden nach ihren unterschiedlichen Seitenketten am  $C_\alpha$ -Atom unterschieden.

Peptide entstehen durch eine Kondensationsreaktion des N- und C-Terminus von zwei oder mehreren Aminosäuren. Hierbei wird die sogenannte Peptidbindung, NH-COR, gebildet. Diese Peptidbindung stellt demnach das chemische Bindeglied zwischen den einzelnen Aminosäuren dar und bestimmt somit einen großen Teil der chemischen Eigenschaften der Peptide. Die Amidgruppe ist planar aufgebaut, d.h. alle am Aufbau beteiligten Atome liegen in einer Ebene. Das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom kann in Konjugation zur Carbonylgruppe treten, wodurch die Amidbindung stark resonanzstabilisiert ist. Durch diesen Doppelbindungscharakter ist die Amidbindung relativ starr und nicht frei drehbar. Im Gegensatz dazu ist die Bindung zwischen dem  $\alpha$ -Kohlenstoffatom und dem Carbonylkohlenstoffatom eine Einfachbindung, genau wie jene zwischen dem  $\alpha$ -Kohlenstoffatom und dem Stickstoffatom. Die Bindungen beiderseits der starren Peptideinheit weisen folglich eine große Rotationsfreiheit auf. Das Wasserstoffatom der Amidgruppe kann in s-trans- oder s-cis-Position zum Sauerstoff der Carbonylgruppe stehen, wobei bei den meisten Peptiden und Proteinen die thermodynamisch stabilere trans-Form vorliegt. In der Amidgruppe stehen Sauerstoff und Stickstoff als zwei potentielle Bindungsatome zur Verfügung, um Protonen oder Metallionen zu komplexieren.

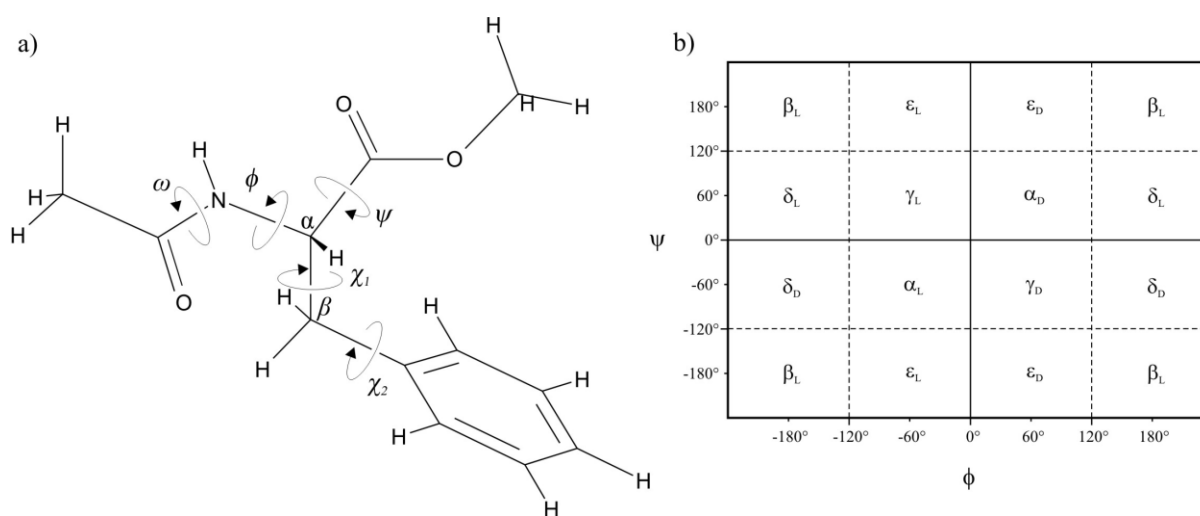
Die Primärstruktur oder Sequenz der Peptide bezeichnet die Abfolge der Aminosäuren innerhalb des Peptids; hierbei erfolgt die Benennung vom N- zum C-Terminus. Als Sekundärstruktur innerhalb einer Kette wird die Nahordnung beschrieben. Die Tertiärstruktur kennzeichnet wiederum die Abfolge und Orientierung der Sekundärstrukturelemente innerhalb des Polypeptids. Besteht ein Protein aus mehreren Polypeptidketten, so beschreibt die Quartärstruktur diese Anordnungen.

Die Konformation von Aminosäureeinheiten innerhalb einer Peptidkette läßt sich mit Hilfe verschiedener Diederwinkel beschreiben. Die Orientierung der Peptidbindung NH-CO wird durch den Diederwinkel  $\omega$  beschrieben. Hierbei gibt es die Möglichkeit der cis- und trans-Anordnung mit Winkeln von  $0^\circ$  bzw.  $180^\circ$ . Die Orientierung des Rückgrats wird durch die

## 1. Einleitung

Diederwinkel  $\Phi$  (C-N-C $_{\alpha}$ -C) und  $\Psi$  (N-C $_{\alpha}$ -C-C) beschrieben. Die Kombination aus diesen Diederwinkeln führt zu neun verschiedenen Konformationen, die man im sogenannten Ramachandran-Plot (siehe *Abbildung 1*) auftragen kann<sup>83,84</sup>. Eine vereinfachte Bezeichnung dieser Konformationen beschreibt diese als  $\alpha_L$ ,  $\alpha_D$ ,  $\beta_L$ ,  $\gamma_L$ ,  $\gamma_D$ ,  $\delta_L$ ,  $\delta_D$ ,  $\epsilon_L$  und  $\epsilon_D$ .

Zur Charakterisierung der Seitenkette werden, abhängig von der Aminosäure, weitere Diederwinkel eingeführt. Um die Drehung um die C $_{\alpha}$ -C $_{\beta}$  Bindung zu beschreiben wird der Diederwinkel  $\chi_1$  eingeführt, der die drei Minima *gauche+* ( $g^+ = 60^\circ$ ), *anti* ( $a = 180^\circ$ ) und *gauche-* ( $g^- = 300^\circ$ ) besitzt. Komplexere Seitenketten bedürfen weiterer Diederwinkel zur eindeutigen Beschreibung.



*Abbildung 1: a) Diederwinkel zur Beschreibung des Rückgrats und der Seitenkette eines Peptids; b) Ramachandran-Plot*

Peptide und  $\alpha$ -Aminosäuren sind multifunktionelle, chirale Verbindungen und somit vielseitige Liganden. Als geeigneten Liganden für Metallionen zählen zum einen die C-terminale Carbonyl-Gruppe und die N-terminale Amino-Gruppe, zum anderen die Seitenketten von Histidin, Aspartat, Cystein oder Tyrosin.

Metallionen spielen in vielen biologischen Systemen eine große Rolle. Dies gilt sowohl für Organismen wie Pflanzen, Pilze und Bakterien, als auch für tierische Organismen und den menschlichen Organismus. Die verschiedenen Metalle erfüllen in biologischen Systemen Aufgaben wie die Speicherung und den Transport von Elektronen für den Energiehaushalt der Zelle (Nervenleitung) und die Stabilisierung von Proteinen oder DNA. Proteine fungieren dabei als Koordinationspartner für die Metallionen. In den meisten Fällen sind die Metalle für

katalytische Prozesse des Proteins wie Aktivierung, Transport und Speicherung von Sauerstoff, Hydrolysen oder Redoxprozesse (Photosynthese, Sauerstoff-Stoffwechsel, Nukleinsäuresynthese) verantwortlich. In der Natur treten Metallo-Proteasen auf, um Ester, Peptide und Phosphatester selektiv zu spalten<sup>85</sup>. Diese Verbindungen besitzen eine große Halbwertszeit und demzufolge Stabilität, so dass der Einsatz von Metallionen die Spaltgeschwindigkeit beschleunigen könnte. Das Metallion hat drei Möglichkeiten, die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrolyse zu beschleunigen: Aktivierung der Abgangsgruppe, Aktivierung des Nucleophils oder Aktivierung des Substrates<sup>86</sup>. Aus diesem Grund sind metall-komplexierende Peptide eine der attraktivsten Zielverbindungen und viele Forschungsgruppen untersuchen die Hydrolyse von Ester-, Peptid- und Phosphatesterbindungen mit Hilfe von Peptid-Metall-Komplexen<sup>87-92</sup>.

## 2. Apparativer Aufbau

### 2.1 Laserablationsquelle

Die Technik der Laserablationsquelle wurde in den 1980er Jahren von *Smalley*<sup>93-95</sup> und *Bondybey*<sup>96</sup> entwickelt.

Der Grundkörper der Ablationsquelle ist ein quaderförmiger Aluminiumblock, in den ein Metallstab (Kobalt bzw. Aluminium) eingeführt werden kann (*Abbildung 2*). Der Metallstab kann über eine spezielle Antriebsmechanik (variabel betriebener 12V Motor, Fa. Faulhaber) eine kombinierte translatorisch-rotatorische Bewegung durchführen, d.h. die zu untersuchenden Metallionen werden dann durch Ablation eines sich spiralförmig bewegenden Stabs erzeugt. Diese Bewegung ermöglicht es, dass kontinuierlich eine frische Probenoberfläche zur Verfügung steht, und zwar bei gleichzeitig maximaler Ausnutzung der Staboberfläche. Im praktischen Betrieb zeigte sich, dass für den Durchgang eines 5 cm langen Stabes ca. 6 Stunden gemessen werden kann. Ob ein Stab mehrfach durchlaufen werden kann (z.B. Hin- und Rücklauf), ohne eine deutliche Verschlechterung der Signalstabilität zu erhalten, hängt stark von den untersuchten Systemen ab.

Sowohl für Ablationslaser als auch für den Molekularstrahl stehen in dem Quader zwei weitere Durchgänge zur Verfügung, die senkrecht zu dem Metallstab stehen (siehe *Abbildung 2*). Als Ablationslaser wird ein gepulster (10 Hz) frequenzverdoppelter Nd:YAG Laser (532 nm) mit einer Energie von ca. 1 - 12 mJ pro Puls verwendet. Der Laserstrahl wird über mehrere Prismen und eine Linse durch ein Quarzfenster in die Apparatur geleitet und kann dort nochmals mittels zweier Prismen in den Ablationsblock justiert und auf den Stab fokussiert werden. Der Molekularstrahl wird durch die frontal angebrachte Pulsdüse, mit einer Öffnung von 500 µm, (Iota One, Serie 9, General Valve) in die Ablationsquelle eingeführt. Auf der Rückseite des Aluminiumblocks wird eine Ionenoptik montiert (A in *Abbildung 2* und *Abbildung 3*), die als Vorbeschleunigung und somit als Teil eines Massenfilters für die entstandenen ionischen Cluster dient. Die Optik besteht aus vier Lochelektroden (bzw. in einer Variante auch Netzelektroden). Die beiden äußeren Platten sind auf Erdpotential und die inneren Platten werden einer Wiley-McLaren-Anordnung entsprechend mit einer gepulsten Spannung beschaltet.



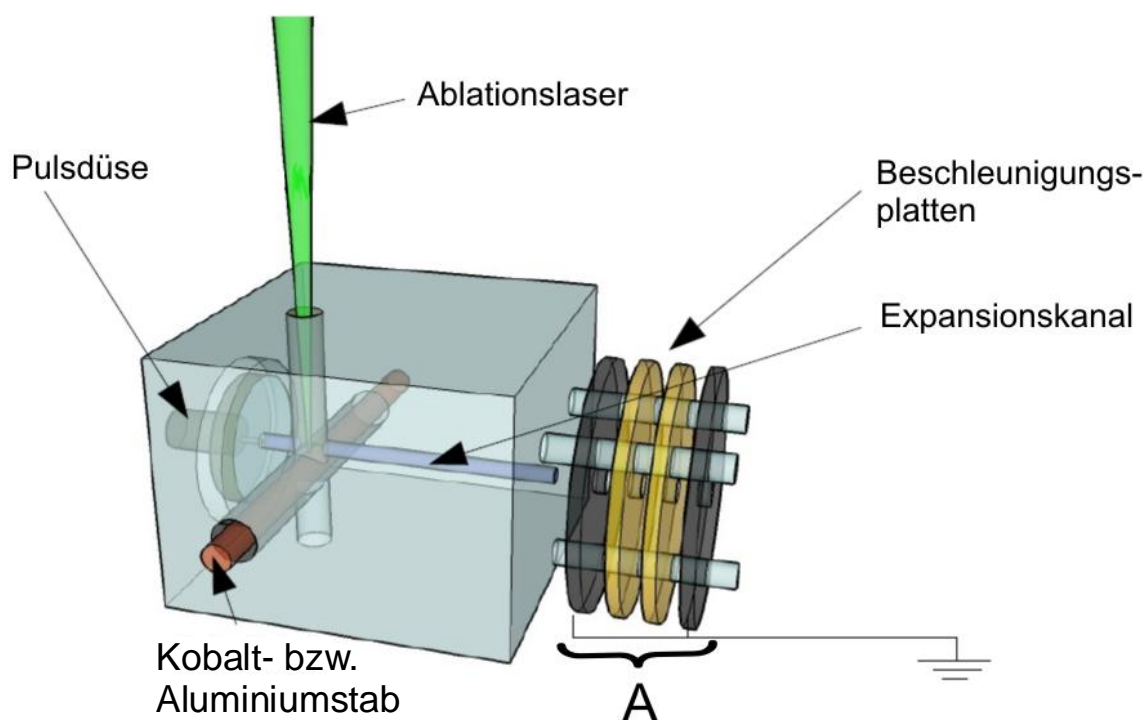


Abbildung 2: Laserablationsquelle zur Erzeugung von Kationen und Anionen

Um Cluster aus Metallionen und Liganden zu generieren, muss das Trägergas (Helium) mit den Liganden „angereichert“ werden. Die flüssigen Liganden befinden sich in einem vor der Apparatur angebrachten Vorratsgefäß aus Edelstahl, über welches das Trägergas geleitet wird. Das Vorratsgefäß ist temperierbar und evakuierbar. Über einen Bypass kann ebenfalls das reine Trägergas in die Zugangsleitungen zur Pulsdüse geführt werden. Die geschützten Aminosäuren werden in einem heizbaren Probenhalter aus V2A-Stahl, der dicht vor der Pulsdüse montiert ist, in die Gasphase überführt. Dieser Halter besteht aus einem zylinderförmigen Topf, durch den das Trägergas geleitet wird. Unterhalb der Durchflusshöhe des Gases ist ein Glastiegel eingelassen, der die zu untersuchende Aminosäure enthält. Durch die Verwendung des Glastiegels wird ein direkter Kontakt der Probe mit dem Stahl vermieden und somit eine eventuelle katalytische Zersetzung unterbunden.

Geheizt werden der Probenkopf, die Gaszuleitung vor und hinter dem Probenkopf, sowie die Pulsdüse, inklusive der Pulsdüsenkappe. Der Expansionsdruck variiert je nach Ligand von ca. 2 bar bis 7 bar, wobei die Öffnungsdauer der Pulsdüse ca. 250 – 350  $\mu$ s beträgt.

### 2.2 Molekularstrahlapparatur

Die Laserablationsquelle ist in eine dreistufig differenziell gepumpte Hochvakuumapparatur eingebaut, die über ein Reflektronmassenspektrometer verfügt und verschiedene Detektoren enthält. Weiterhin ist der Anschluss einer Magnetischen Flasche möglich.

Mittels eines Vorpumpenstandes, der aus einer zweistufigen Drehschieberpumpe (TRIVAC D40B, 40 m<sup>3</sup>/h, Fa. Leybold) und einer Wälzkolbenpumpe (RUVAC WAU 251, 253 m<sup>3</sup>/h, Fa. Leybold) besteht und über eine nachgeschaltete Öldiffusionspumpe (3000 l/s, DI 3000, Fa. Leybold) wird der Rezipient I evakuiert. Der Vorpumpenstand des Rezipienten I wird weiterhin als Vorpumpe für die Turbomolekularpumpe (Turbovac 361, Fa. Leybold) des Rezipienten II eingesetzt. Unter Verwendung einer Turbomolekularpumpe (Turbovac 361, Fa. Leybold), der eine zweistufige Drehschieberpumpe (TRIVAC D40B, 40 m<sup>3</sup>/h, Fa. Leybold) vorgeschaltet ist, wird das Vakuum in der Flugstrecke des ReTOF (Rezipient III) erzeugt.

Um eine massenspektrometrische Analyse der in der Ablationsquelle gebildeten Ionen durchführen zu können, werden die Ionen zunächst über einen Skimmer ( $d = 2$  mm, Fa. Beam Dynamics) von Rezipient I (Druck bei eingeschalteter Pulsdüse:  $6 \cdot 10^{-6}$  mbar) in den Rezipienten II überführt (Druck:  $10^{-7}$  mbar) (siehe *Abbildung 3*). Hinter dem Skimmer befindet sich eine Ionenoptik B, bestehend aus einem (Massen)filter bzw. Beschleunigungsfeld (3 Netzelektroden) und einer Einzellinse (3 Lochplatten). Im Falle des Filters liegen die beiden äußeren Platten auf Erdpotential, während an der mittleren Platte eine Hochspannung anliegt, die für eine definierte Zeit (im  $\mu$ s Bereich) abgeschaltet werden kann, so dass ein definiertes Ionenpaket durchgelassen wird. Die Ionenoptik dient letztlich dazu, ein Ionenpaket zwischen die Abzugsplatten des ReTofs (Rezipient II) zu fokussieren. Mittels dieser gepulst betriebenen Abzugsplatten in der Wiley-McLaren-Anordnung werden die Ionen anschließend über das ReTOF massenselektiert und auf den Detektor fokussiert. Die Ionenoptik B kann alternativ zu der auf die Ablationsquelle montierten Optik A verwendet werden. Die über diese Optik beschleunigten Ionen lassen sich dann in Kombination mit den Abzugsplatten des ReTofs in definierten Massenbereichen auf den Detektor abbilden, d.h. in das ReTOF treten bereits nur Ionenpakete des gewünschten kleinen Massenbereichs ein. Wie bereits erwähnt müssen bei der Analyse geladener Teilchen die Abzugs- und Beschleunigungsplatten gepulst betrieben werden, da sonst eine gezielte Abbildung auf den

Detektor nicht möglich ist. Hierzu wurden Hochspannungsschaltungen für Kationen bzw. Anionen konzipiert, die verschiedene Hochspannungsschalter der Fa. Behlke beinhalten (HTS 50 OT-10 $\mu$ s, HTS 50 OT-100 $\mu$ s).

Zur Kompensation einer Drift innerhalb der Flugstrecke können sowohl in x- als auch in y-Richtung Ablenkspannungen geschaltet werden. Die Ionenpakete werden schließlich mit einem „micro channel plate“ (MCP) Detektor nachgewiesen. Der MCP-Detektor wird mit einer Gesamtspannung von +4800 V (Anionenbetrieb) bzw. -3750 V (Kationenbetrieb) betrieben. Diese Spannung wird mit einer Widerstandskaskade in drei Spannungen aufgeteilt und an die MCP angelegt (VD1 = 44 %, VD2 = 24 %, VD3 = 4 %). Das Signal des Detektors kann zusätzlich verstärkt werden (HVA-200M-40-B, 40dB Verstärkung, Fa. Femto) bevor es auf einem digitalen Oszilloskop (TDS 520, Fa. Tektronix) dargestellt wird. Die Messdatenerfassung wird mit einem Labview basierten Messprogramm durchgeführt. Über eine GPIB-Schnittstelle steuert das Messprogramm das Oszilloskop und die Verzögerungspulsgeneratoren.

Die Apparatur wird mit einer Frequenz von 10 Hz gepulst betrieben. Das erste Ereignis innerhalb einer Pulssequenz ist das Öffnen der Pulsdüse, daher wird dieser Zeitpunkt als Mastertrigger für alle weiteren Ereignisse des Experiments verwendet (siehe *Abbildung 4*). Die zeitlichen Abhängigkeiten zwischen diesen Ereignissen werden von Verzögerungspulsgeneratoren (DG 535, Fa. Stanford Research) gesteuert.

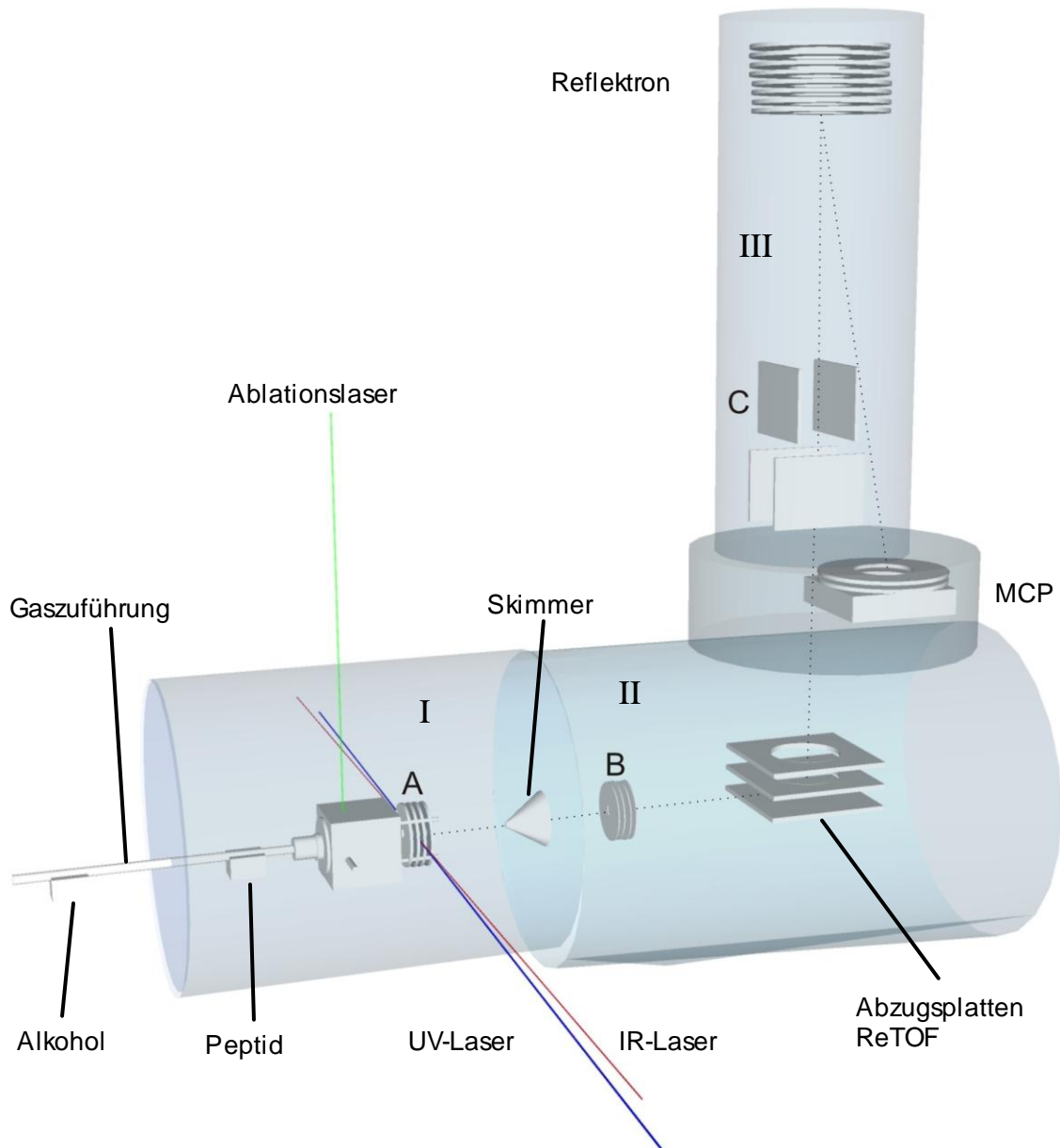


Abbildung 3: Molekularstrahlapparatur

Rezipient I (Probenkammer), II (Abzugsplatten ReTOF), III (ReTOF). Ionenoptiken A bis C umfassen Beschleunigungsfelder bzw. Massenfiter (A-C), Einzellinsen (B) sowie vertikale und horizontale Ablenkungen (C). MCP: Mikrokanalplatten (Detektor).

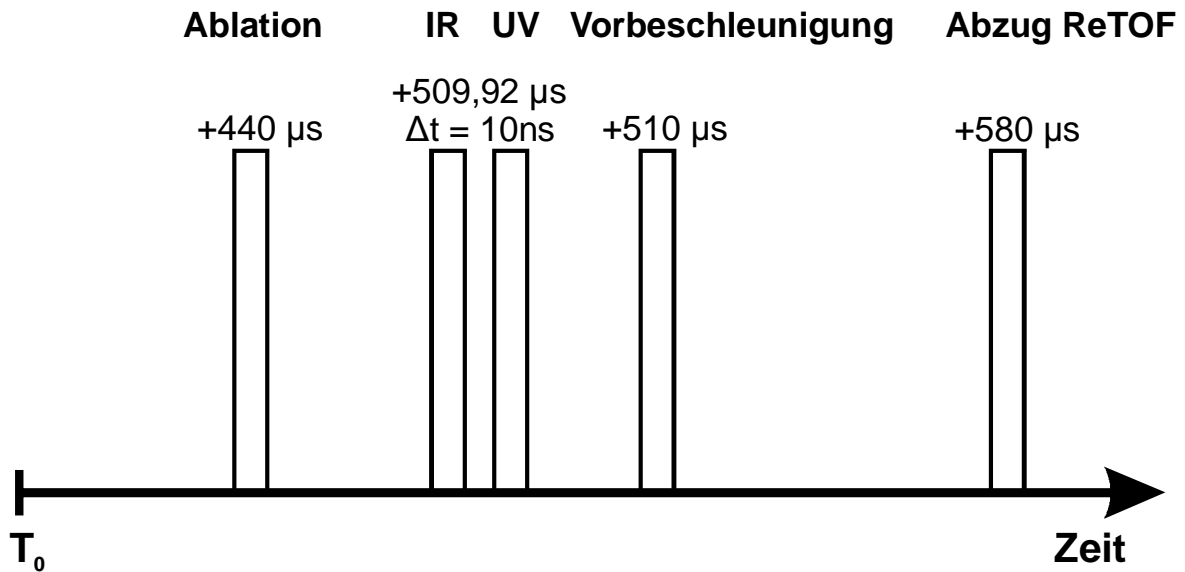


Abbildung 4: Schematische Darstellung der zeitlichen Konfiguration,  $T_0 = \text{Gaspuls}$

Ziel der Untersuchungen ist allerdings nicht nur die massenspektrometrische Analyse der in der Ablationsquelle gebildeten Ionen, sondern auch deren IR-spektroskopische Charakterisierung. Hierzu wird die Abnahme eines Ionensignals bzw. die Zunahme eines Fragmentationensignals in Folge einer (resonanten) IR-Anregung betrachtet (z.B. über IR-Photodissoziations-Spektroskopie). Es gibt nun verschiedene Möglichkeiten, die gebildeten Ionen mit dem IR-Laser zu kreuzen. Dies kann zum einen in Rezipient II in der Mitte der Abzugsplatten des ReTofs erfolgen, zum anderen aber auch zwischen den Abzugsplatten der Ionenoptik A, die auf den Ablationsblock montiert ist. Letztere Variante besitzt den Vorteil, ein definiertes Probenvolumen vollständig mit dem IR-Laser zu kreuzen und über die nach IR-Bestrahlung zugeschalteten Spannungen gezielt herauszufiltern und auf den Detektor abzubilden.

### 2.5 Lasersysteme

#### 2.5.1 IR-Lasersystem

Das verwendete IR-Lasersystem liefert IR-Strahlung im Bereich von ca.  $2600 - 4200 \text{ cm}^{-1}$  sowie ca.  $1000 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ <sup>97</sup>. Hierbei wird einerseits die strukturelevante Region der CH-, NH- und OH-Streckschwingungen der untersuchten Liganden abgedeckt und andererseits der Zugang zu den für Peptide sehr charakteristischen CO-Streckschwingungen ermöglicht. Das System besteht aus einem Pumplaser, einem Farbstofflaser und einer Einheit zur Frequenzmischung und Verstärkung (*Abbildung 5*).

Die Fundamentale (1064 nm) eines geseedeten Nd:YAG-Lasers (Spectra Physics PRO 230) wird in einem nichtlinearen optischen Prozess in einem Kaliumdiphosphat-Kristall (KDP) frequenzverdoppelt. Die entstandene zweite harmonische Wellenlänge (532 nm) wird von der restlichen Fundamentalen durch einen dichroitischen Spiegel abgetrennt. Die zweite Harmonische fungiert als Pumplaser für einen Farbstofflaser (Sirah Precision Scan). Als Farbstoffe wurden Styryl 8, Styryl 9 (Fa. Exciton Inc.) sowie ein Gemisch aus beiden, gelöst in Dimethylsulfoxid (DMSO) bzw. Methanol, eingesetzt. Dies entspricht einer Emissionswellenlänge von ca. 733 – 839 nm. In der folgenden Lasereinheit wird die Strahlung des Farbstofflasers mit einem Teil der Fundamentalen des Nd:YAG-Lasers abgemischt. Dazu werden beide Strahlen räumlich und zeitlich in einem LiNbO<sub>3</sub>-Kristall (dotiert mit MgO) überlagert. Dort findet ein „difference frequency mixing“ (DFM)-Prozess statt, der in der verwendeten Konfiguration IR-Strahlung im Bereich von etwa  $2600 - 4200 \text{ cm}^{-1}$  liefert.

Die resultierende Strahlung wird mit Hilfe eines weiteren nichtlinearen Prozesses verstärkt. Hierbei handelt es sich um die sog. „optical parametrical amplification“ (OPA). In einem zweiten LiNbO<sub>3</sub>-Kristall wird die IR-Strahlung aus dem DFM-Prozess mit der restlichen Nd:YAG-Fundamentalen überlappt. Der OPA-Prozess verstärkt die Strahlung aus dem ersten Prozess, die sog. „Idler“-Strahlung und führt zusätzlich zur „Signal“-Strahlung. Es teilt sich ein Photon der Fundamentalen in eine Hilfswelle, den „idler“, und die Ausgangswelle „signal“ auf. Hierbei wird zunächst wiederum eine Differenz zwischen Fundamental- und

Pumpstrahlung erzeugt. Die so erzeugte Strahlung kann wiederum eine Differenz mit der Fundamentalen bilden. Durch diesen Verstärkungsprozess kann die Idlerstrahlung aus der DFM-Stufe um den Faktor 10 verstärkt werden, so dass Energien von 10 – 15 mJ erreicht werden können. Für die hier durchgeführten Messungen kann der „Idler“ mit einem dichroitischen Spiegel vom „Signal“ abgetrennt werden. Messungen können also mit reinem Idler erfolgen oder, falls mehr Photonenenergie nötig ist, mit Signal und Idler zusammen. Die Auflösung der hier erhaltenen IR-Strahlung liegt bei unter  $0,04 \text{ cm}^{-1}$ . Aufgrund einer Eigenabsorption des DFM-Kristalls im Bereich von  $3460 - 3520 \text{ cm}^{-1}$  ist dieser Spektralbereich nicht ohne Weiteres zugänglich. Abhilfe schafft ein  $\text{LiNbO}_3$ -Kristall mit höherem MgO-Anteil, was zu einer Verschiebung des Bereichs der Eigenabsorption führt. Da für den fraglichen Bereich noch kein OPA-Kristall verfügbar ist, muss mit einer höheren Farbstofflaserintensität im DFM-Prozess gearbeitet werden, um die fehlende Verstärkung zumindest teilweise zu kompensieren. Ein typischer Wert für die Ausgangsintensität wäre hier 5 mJ/Puls. Im Rahmen dieser Arbeit war es allerdings nicht zwingend notwendig, Messungen in diesem Bereich durchzuführen, sodass auf einen Wechsel des DFM-Kristalls verzichtet werden konnte. Weiterhin ist es zweifelhaft, ob die verringerte Intensität der IR-Strahlung ausreichend für die verwendete Methode (IR-(M)PD) wäre. Eine Erweiterung des Systems um einen OPA-Kristall in der „Lückenregion“ stand bei Fertigstellung dieser Arbeit kurz bevor.

Der Wellenlängenbereich der CO-Streckschwingungen, der OH- und NH-Biegeschwingungen sowie der sog. „fingerprint“-Bereich kann durch einen dritten nichtlinearen Prozess zugänglich gemacht werden. Hierzu wird der „signal“ und „idler“ in einem  $\text{AgGaSe}_2$ -Kristall abgemischt. Da dieser Frequenzbereich innerhalb der vorliegenden Arbeit nicht verwendet wurde, wird auf eine detaillierte Beschreibung verzichtet.

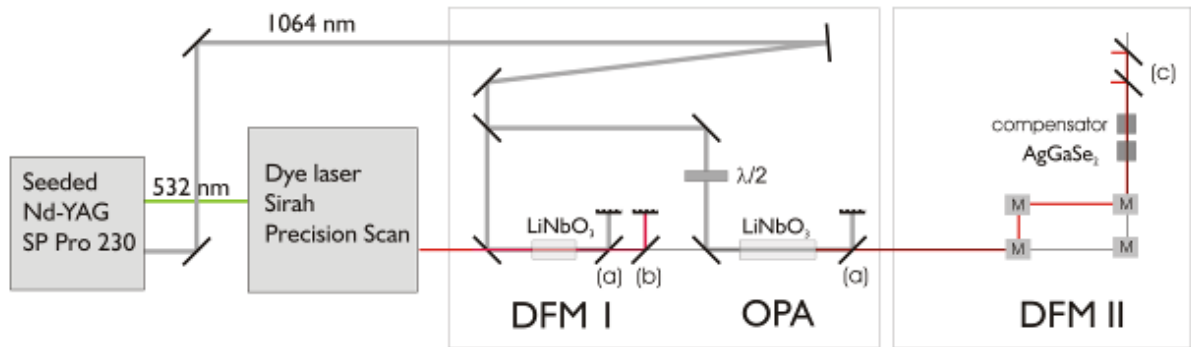


Abbildung 5: IR-Lasersystem

### 2.5.2 UV-Lasersystem

Das UV-Lasersystem besteht aus einem Nd:YAG-Pumplaser (HY 750, Fa. Lumonics), einem Farbstofflaser (HD-300, Fa. Lumonics) sowie einer Einheit zur Frequenzverdoppelung (HT 1000, Fa. Lumonics). Der Nd:YAG-Laser wird mittels KDP-Kristall frequenzverdoppelt und pumpt einen Farbstofflaser mit den Farbstoffen Fluorescein 27, Pyromethen 580 sowie Rhodamin 6G. Das entspricht einem Farbstoffbereich von 540 bis 576 nm. Anschließend wird der Output mit Hilfe eines Beta-Bariumborat-Kristalls (BBO) erneut frequenzverdoppelt, sodass ein UV-Frequenzbereich von  $34700$  bis  $37000 \text{ cm}^{-1}$  erreicht wird.

Die hier untersuchten aromatischen Aminosäuren enthalten die Chromophore Phenylalanin und Tyrosin. Je nach eingesetzter Methode und vorhandenem Chromophor wird der entsprechende Farbstoff verwendet.



### 3. Spektroskopische Methoden

#### 3.1 Einführung in harmonische und anharmonische Schwingungen

Eine quantenmechanische Beschreibung von Molekülschwingungen wird durch die Lösung der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung erhalten

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (1)$$

wobei  $\hat{H}$  der Hamiltonoperator und  $\psi$  die Wellenfunktion des Systems ist,  $E$  der Eigenwert und  $\mathbf{r}$ ,  $\mathbf{R}$  die Koordinaten von Elektron bzw. Kern sind.

Im Modell des harmonischen Oszillators wächst die Rückstellkraft, die auf die Atome wirkt, linear mit steigendem Abstand von der Gleichgewichtslage. Das Potential kann dann angegeben werden als

$$V = \frac{1}{2}kx^2 \quad (2)$$

mit der Kraftkonstante der Schwingung  $k$  und der Auslenkung  $x$ .

Wenn die Schrödinger-Gleichung für die Kerne mit dem Hamiltonian

$$\hat{H}_n = \hat{T}_n + \hat{V}_n = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 + \frac{1}{2}kx^2 \quad (3)$$

gelöst wird, sind die Eigenwerte

$$E_v = hv\left(v + \frac{1}{2}\right) \quad (4)$$

wobei  $v$  die Schwingungsquantenzahl ist und die Werte 0, 1, 2, ... einnehmen kann. Die Frequenz der Schwingung kann mit

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (5)$$

ausgedrückt werden.

Wie aus Gleichung (4) ersichtlich, existiert für den Grundzustand eine sogenannte Nullpunktsenergie

$$E_0 = \frac{1}{2} h\nu \quad (6)$$

Weiterhin haben die Schwingungszustände, gemäß der harmonischen Näherung, gleiche Abstände voneinander. Diese Näherung ist allerdings nur gültig, solange die Auslenkung aus der Gleichgewichtslage gering ist. Um eine Anpassung des Potentials auch darüber hinaus zu erhalten, kann ein kubischer Term hinzugefügt werden

$$V = \frac{1}{2} kx^2 - x_e x^3 \quad (7)$$

wobei ( $k \gg x_e$ ). Die Eigenwerte ergeben sich zu

$$E_v = h\nu_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - h\nu_e x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (8)$$

mit der korrigierten Frequenz  $\nu_e$  und der Anharmonizitätskonstante  $x_e$ . Aufgrund des kubischen Terms im Potential rücken die Energiezustände bei steigender Quantenzahl immer näher zusammen.

Eine weitere Beschreibung des Potentials eines zweiatomigen Moleküls wurde von Morse<sup>98</sup> eingeführt. Dieses Modell berücksichtigt, dass bei größeren Entfernungen die Anziehungskräfte zwischen den Atomen nachlassen und das Molekül dissoziiert. Die potentielle Energie hat dann einen konstanten Wert, den der Dissoziationsenergie  $D_e$ .

Das Morse-Potential hat die Form

$$V = D_e [1 - e^{-ax}]^2 \quad (9)$$

mit dem Parameter  $a$ , welcher die Breite der Potentialkurve beschreibt und folgendermaßen definiert ist

$$a = \sqrt{\frac{2\mu}{D_e} \pi \nu_e} . \quad (10)$$

Die Anharmonizität ist für das Auftreten von Obertönen und Kombinationsbanden verantwortlich und spielt eine entscheidende Rolle im IR-MPD-Prozess.

Innerhalb dieser Arbeit werden Schwingungsspektren von gasförmigen Clustern, nach erfolgter Absorption von elektromagnetischer Strahlung im infraroten Bereich, aufgenommen. Die Wechselwirkung der Cluster mit der Strahlung kann zu Übergängen zwischen Schwingungszuständen führen. Dazu muss zum einen die Frequenz der Strahlung mit der Frequenz einer Normalschwingung des Clusters übereinstimmen, zum anderen muss sich durch die Schwingungsbewegung die Ladungsverteilung insoweit ändern, dass sich auch das Dipolmoment ändert. Normalschwingungen, bei denen sich das Dipolmoment ändert, sind infrarot-aktiv.

### 3.2 IR-(Multi)-Photodissoziations-Spektroskopie – IR-(M)PD

Eine Methode zur Untersuchung von CH-, NH-, CO- oder OH-Streckschwingungen in neutralen und geladenen Clustern ist die IR-(Multi)-Photodissoziations-Spektroskopie. Hierbei wird mit Hilfe von IR-Photonen eine Schwingung resonant angeregt. Diese aufgenommene Energie kann zur Dissoziation von intermolekularen van-der-Waals- oder Wasserstoffbrückenbindungen führen. Die Anregung der verschiedenen Schwingungen wird somit durch die Abnahme des Cluster-Signals und eine Zunahme des Fragmentationensignals detektiert.

Der Mechanismus von IR-MPD lässt sich am besten mit drei (überlappenden) Bereichen erklären<sup>99</sup>: dem resonanten, dem quasi-kontinuum und dem Dissoziationsbereich. Innerhalb

des resonanten Bereichs absorbiert das Molekül Photonen und „klettert“ über die diskreten Energiezustände die Schwingungsleiter empor. Die hier auftretenden Anharmonizitäten können mit Hilfe der vorhandenen Rotationszustände kompensiert werden.

Mit jedem absorbierten Photon steigt die innere Energie des Clusters und somit auch die Dichte an Schwingungszuständen. So besitzt auch ein Cluster aus nur wenigen Atomen eine Zustandsdichte von mehreren Zuständen pro  $\text{cm}^{-1}$  bei einer inneren Energie von  $> 1000 \text{ cm}^{-1}$ . Die hohe Zustandsdichte führt dann zu einer sehr schnellen internen Schwingungsumverteilung (*internal vibrational redistribution*, IVR) im ps-Bereich. IVR depopuliert also den angeregten Zustand und verteilt die Energie auf andere Schwingungszustände, sodass der „Flaschenhals“ der Anharmonizität umgangen werden kann und der Cluster wieder in der Lage ist, Photonen zu absorbieren<sup>100</sup>. Obwohl der Name quasi-kontinuum Bereich so klingt, als könnten hier Photonen verschiedener Wellenlänge absorbiert werden, handelt es sich eher um eine semi-resonante Anregung in nächster Nähe zur ursprünglichen Fundamentalen Wellenlänge. Diese Verbreiterung repräsentiert die Hintergrundschwingungen, auf welche die Intensität übertragen wird (siehe *Abbildung 6*).

Als konkurrierender Prozess zum *infrared multi photon excitation* (IR-MPE) versucht der Cluster, die innere Energie wieder zu senken. Dies ist möglich durch die Emission von Photonen, Elektronen oder durch Fragmentation. Bei niedrigen inneren Energien ist die Emission von Photonen der dominierende Kanal, wobei die Emission von Elektronen und die Fragmentation bei höheren Energien überwiegen. Welcher Kanal tatsächlich bevorzugt wird, hängt natürlich auch davon ab, wie groß die Ionisationsenergie bzw. Elektronenaffinität und die Dissoziationsenergie sind. Falls die innere Energie über die Dissoziationsenergie steigt, öffnen sich die Dissoziationskanäle. Bei einer weiteren Anregung in einen nicht bindenden Zustand dissoziiert der Cluster. Bei Anregung in einen bindenden Zustand oberhalb der DE findet ebenfalls eine Dissoziation statt, da dieser Zustand aufgrund der Kopplung an die nichtbindenden Zustände metastabil wird.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, IR-Spektren mit Hilfe von IR-MPD aufzunehmen. Zwei zentrale Techniken sollen hier kurz genannt werden. Bei Clustern, deren Dissoziationsenergie im Verhältnis zur Energie des angeregten Schwingungsübergangs nicht zu groß ist, kann eine *Depletion*-Spektroskopie durchgeführt werden. Hierbei wird die Abnahme des Muttermassensignals in Abhängigkeit von der eingestrahnten Frequenz beobachtet. Diese Methode kann um die Detektion des Fragmentsignals ergänzt werden, was

neben einem untergrundfreien Spektrum auch Informationen über die Fragmentationspfade liefern kann. Ist der Cluster allerdings sehr stabil und die Schwingungsenergien eher klein, wie z.B. bei reinen Übergangsmetallclustern, ist es problematisch, die nötige Energie dem Cluster zuzuführen, um eine Dissoziation zu bewirken. Diese Schwierigkeit lässt sich mit der *Messenger*-Technik geschickt umgehen<sup>101,102</sup>. Es wird ein lose gebundener Ligand verwendet, der möglichst wenig Einfluss auf die Struktur und Schwingungszustände hat, wie z.B. Argon. Die Bindungsenergie des entstehenden Clusters ist deutlich niedriger und es kann somit deutlich leichter eine Dissoziation erreicht und Informationen über die Schwingungsfrequenzen erhalten werden.

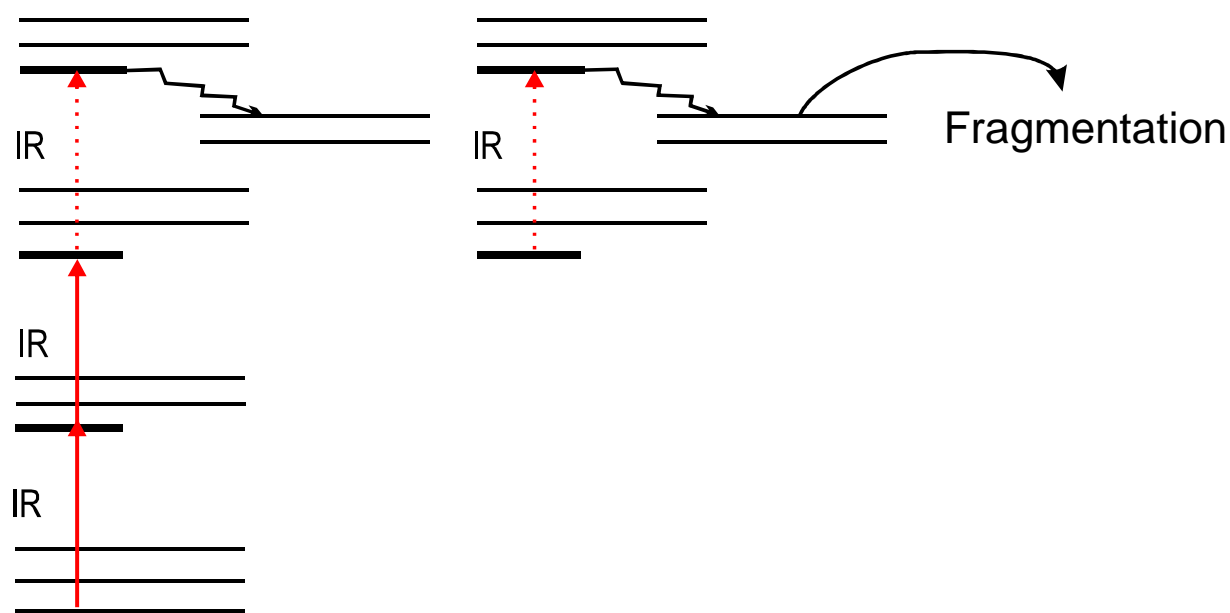


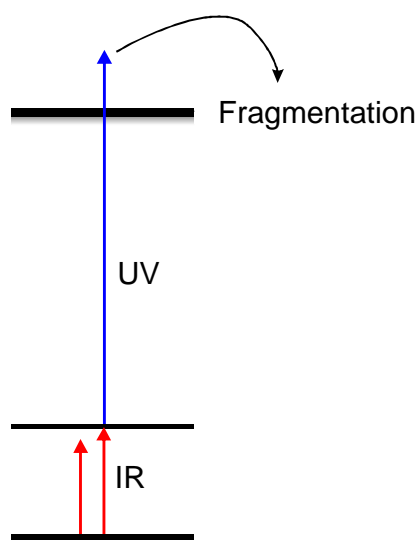
Abbildung 6: vorgeschlagenes IR-MPD-Schema

### 3.3 Kombinierte Infrarot- und UV-Spektroskopie – IR+UV

Die hier verwendete Methode zur Dissoziation von stark gebundenen kationischen Clustern unter Verwendung einer Kombination aus IR- und UV-Anregung ist eine Weiterentwicklung der *nonresonant ionization detected IR spectroscopy* (NID-IR), entwickelt von *Fujii*<sup>103,104</sup>. Bei der NID-IR-Methode wird ein UV-Laser auf eine Wellenlänge eingestellt,

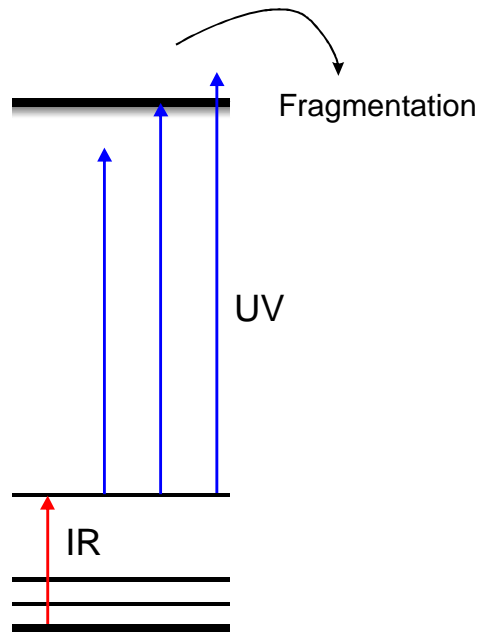
die, abhängig vom Molekül, kleiner als das Ionisationspotential, oder, bei 2-Photonen-Ionisation, kleiner als  $IP/2$  ist. Auf diese Art kann ein Molekül im Schwingungsgrundzustand nicht vom UV-Laser ionisiert werden. Findet allerdings zunächst eine Schwingungsanregung durch einen IR-Laser statt, ist eine effiziente Ionisation aus dem schwingungsangeregten Zustand möglich. Das Ergebnis ist die Zunahme des Ionensignals abhängig von der IR-Anregung. Die Methode kann somit für neutrale Moleküle oder Cluster verwendet werden, die einen entsprechenden Chromophor enthalten.

Innerhalb dieser Arbeit wurde die Technik weiterentwickelt, um die Schwingungen von kationischen Clustern untersuchen zu können. Zunächst wird vom zu untersuchenden Cluster ein UV-Photodissoziationsspektrum aufgenommen, danach positioniert man den UV-Laser deutlich unterhalb der Dissoziationsschwelle (z. B.  $1000\text{ cm}^{-1}$ ). Mit dieser Einstellung ist eine Fragmentation durch reine UV-Anregung nicht möglich. Wird zuvor ein IR-Laser eingestrahlt, der eine Schwingung anregen kann, so ist aus dem schwingungsangeregten Zustand eine Fragmentation durch den UV-Laser möglich (siehe *Abbildung 7*). Detektiert wird demnach die Abnahme des Mutterionensignals in Abhängigkeit von der eingestrahlichten IR-Wellenlänge.



*Abbildung 7: IR+UV-Methode, IR wird durchgestimmt*

Um die Überschussenergie zu minimieren und die Dissoziationsschwelle der kombinierten Methode zu ermitteln, wird der IR-Laser auf die ermittelte Schwingungsfrequenz gestellt und der UV-Laser durchgestimmt (siehe *Abbildung 8*).



*Abbildung 8: IR+UV-Methode, UV wird durchgestimmt*

Falls die Summe der Energien von IR- und UV-Photon der Dissoziationsenergie aus dem UV-Photodissoziationsspektrum entspricht, kann davon ausgegangen werden, dass es sich um einen 1+1 Photonenprozess handelt. Es kann also ein lineares IR-Spektrum aufgenommen werden. Diese weiterentwickelte Technik ermöglicht eine „sanfte“ Dissoziationsspektroskopie von stark gebundenen ionischen Clustern.

### 4. Ergebnisse und Interpretation

Innerhalb der vorliegenden Arbeit wird der durch das Übergangsmetall Kobalt induzierte Einfluss auf die Struktur und die Fähigkeit OH-Gruppen zu aktivieren untersucht. Als Vorarbeit wurde das Aggregationsverhalten von Kobalt an Alkane und Alkene geprüft. Im weiteren Verlauf werden die Einflüsse von Aluminiumkationen auf die Konformation von einigen Aminosäuren analysiert. Die Erschließung von Alkali- bzw. Erdalkalimetallkationen für die Untersuchungen lieferte nicht den gewünschten Erfolg, allerdings entstand hierbei eine effiziente Quelle zur Ionisation durch Elektronenstöße.

#### 4.1 Anionische Kobalt/Alkohol-Cluster – $\text{Co}_2(\text{Alkohol})_1$

Es wurden die primären Alkohole Methanol, Ethanol und n-Propanol ausgewählt und die Cluster mit Kobalt analysiert. Massenspektrometrisch konnten Cluster mit einem bis drei Kobaltatomen (ein- bis dreikernige Spezies) für alle drei Alkohole, sowie eine vierkernige Spezies mit dem Liganden Propanol nachgewiesen werden. Die IR-Messungen wurden unter Verwendung des reinen Idlers im Bereich von  $3100 - 3350 \text{ cm}^{-1}$  vorgenommen, so dass die OH-Streckschwingungen analysiert werden konnten. Wie in den Publikationen *1* und *2* detailliert dargelegt, konnten bei den anionischen Kobalt/Alkohol-Systemen IR-Spektren aufgenommen werden, wobei die Abnahme des Muttermassen-Signals analysiert worden ist.

In der ersten Publikation *1* werden die anionischen  $\text{Co}_2(\text{Alkohol})_1$ -Cluster behandelt. Zur Erklärung der Strukturen mussten umfangreiche Rechnungen durchgeführt werden, wozu eine Kooperation mit Prof. Lüchow (Theoretische Chemie, RWTH Aachen) durchgeführt worden ist. Es wurde zunächst die Anwendbarkeit der DFT-Methode für das anionische Kobalt-Dimer getestet, indem Vergleichsrechnungen mit der CASPT2-Methode vorgenommen wurden. Basierend auf diesen Ergebnissen wurden dann mit dem BLYP-Funktional und dem 6-311+G(d) Basissatz (für Kobalt) bzw. dem 6-311G(d,p) Basissatz für die Alkohol-Liganden, DFT-Rechnungen für die anionischen Cluster durchgeführt (Sextett-Multiplizität), wobei bei den erhaltenen Strukturen die OH-Gruppe der Alkohole auf die  $\text{Co}\cdots\text{Co}$  Bindung zeigt. Die Schwingungsfrequenzen der OH-Schwingung sind gegenüber denen des Alkoholmonomers sehr stark rotverschoben, was ein Hinweis auf die Aktivierung der OH-Gruppe ist. Weiterhin



wird eine Rotverschiebung der Frequenzen von Methanol über Ethanol zu Propanol beobachtet.

Mechanistisch wurde nachgewiesen, dass sowohl Photodissoziation (zu  $\text{Co}_2^-$  und einem Alkoholmolekül) als auch Photodetachment (Bildung des neutralen  $\text{Co}_2(\text{Alkohol})$  Clusters) auftritt. Dieses Ergebnis steht auch in Übereinstimmung mit den Berechnungen der Elektronenaffinität und der Dissoziationsenergie des  $[\text{Co}_2(\text{Methanol})]^-$ -Clusters. Beide Energien sind in diesem Fall praktisch identisch.

### 4.2 Anionische Kobalt/Alkohol-Cluster – $\text{Co}_n(\text{Alkohol})_m$ ( $n=1-4$ , $m=1-3$ )

Die Analyse der größeren zwei- bzw. dreikernigen Cluster mit mehr als einem Alkoholmolekül erforderte weitere umfangreiche Rechnungen, die von Andreas Funk durchgeführt wurden und Teil seiner Dissertation sind (siehe Publikation 2). Bereits zur Struktur des reinen  $\text{Co}_3^-$  gibt es keine eindeutigen Ergebnisse. Photoelektronenspektren und Berechnungen lassen sowohl auf eine zyklische wie auch auf eine lineare Anordnung schließen, wobei in der jüngeren Literatur die lineare Anordnung als bevorzugte Struktur beschrieben wird<sup>105</sup>. Außerdem müssen auch verschiedene Multiplizitäten diskutiert werden, so dass letztlich als energetisch günstigste Anordnung eine lineare Struktur mit Septett-Multiplizität und eine zyklische Nonett- bzw. Septett-Struktur zu berücksichtigen sind.

Aufbauend auf diese Rechnungen wurden eine Vielzahl verschiedener Geometrien für die Cluster des anionischen Cobalttrimers mit Alkohol-Liganden (siehe. z. B. *Abbildung 9* und Publikation 2) und deren zugehörigen IR-Spektren berechnet. Durch Vergleich mit IR-Spektren konnten für die verschiedenen diskutierten ein- bis drei- (bzw. z. T. auch vier-) kernigen Spezies Strukturen zugeordnet werden.

Obwohl sehr unterschiedliche Strukturtypen zu berücksichtigen sind (z.B. Anordnungen mit Alkohol...Metall oder Alkohol...Alkohol Bindungen) zeigte sich, dass in allen untersuchten Spezies stets H-Brücken zwischen der OH-Gruppe und Co...Co Bindungen ausgebildet werden und z.B. keine Alkohol...Alkohol Bindungen beobachtet werden. Weiterhin ist ersichtlich, dass, wie schon bei der  $[\text{Co}_2\text{Alkohol}]^-$  Spezies beschrieben, die OH-Streckschwingungsfrequenzen starke Rotverschiebungen zwischen den reinen Alkoholen und den an die Metalle H-brückengebundenen Alkoholen von mehr als  $300\text{ cm}^{-1}$  aufweisen. Es ergibt sich eine sehr systematische Frequenzverschiebung bei Steigerung der Anzahl der Co-

Atome bzw. Alkohol-Moleküle im Cluster, d. h. bei gleicher Anzahl von Co-Atomen und steigender Anzahl der Alkoholmolekülen erfolgt eine Rotverschiebung der OH-Streckschwingungen. Bei steigender Zahl von Co-Atomen und gleicher Zahl von Alkohol-Molekülen erfolgt dagegen eine Blauverschiebung.

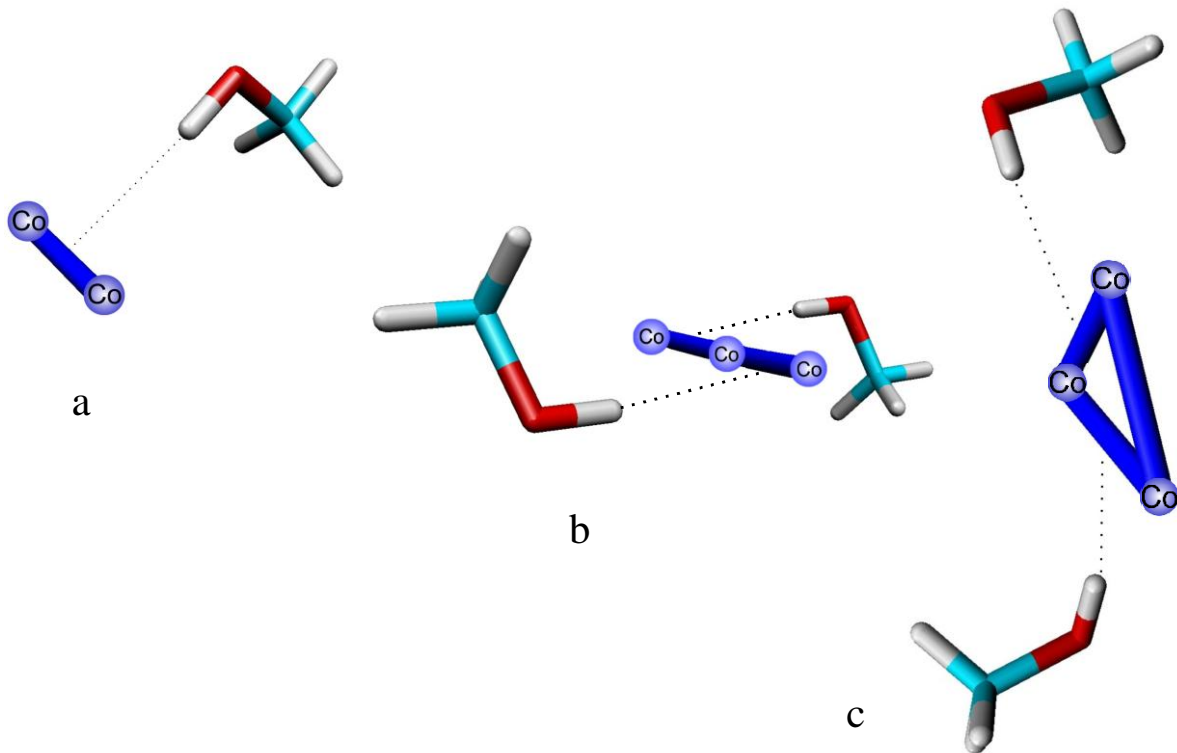


Abbildung 9: Strukturbeispiele der  $[Co(\text{Alkohol})]^-$ -Cluster

(a)  $[Co_2(\text{Methanol})_1]^-$  Cluster, (b)  $[Co_3(\text{Methanol})_2]^-$  Cluster in der energetisch stabilsten Septett-Konfiguration, (c)  $[Co_3(\text{Methanol})_2]^-$  Cluster mit zyklischem Kobalt-Trimer in der Nonett Konfiguration

Bei den dreikernigen Clustern müssen neben der Anordnung der Alkoholmoleküle an die Metalle auch (wie im Fall des reinen anionischen Kobalt-Trimers) verschiedene strukturelle Anordnungen der Co-Atome diskutiert werden. Für die unterschiedlichen Anordnungen sind allerdings auch noch verschiedene Multiplizitäten (Septett und Nonett) zu betrachten. Über die reine Diskussion der energetischen Abfolge lässt sich hier keine eindeutige

Diskriminierung vornehmen. Die erhaltenen IR-Frequenzen lassen allerdings einen Rückschluss auf den Strukturtyp und die vorliegende Multiplizität zu. Somit kann gefolgert werden, dass die verwendete Methode nicht nur eine hervorragende Sonde für strukturelle Zuordnungen, sondern auch für den Spinzustand eines Übergangsmetall-haltigen Clusters ist.

Detaillierte Informationen zu Struktur und Spin der anionischen Co/Alkohol-Cluster befinden sich in den Publikationen *1* und *2*.

### 4.3 Kationische Aluminium/AcPheOMe-Cluster

In der vorliegenden Arbeit wurden kationische Aggregate von Aluminium und der geschützten aromatischen Aminosäure N-Acetylphenylalaninmethylester (AcPheOMe) gebildet und deren UV- und Infrarotspektren im NH-Streckschwingungsbereich aufgenommen. Das Massenspektrum zeigt neben den reinen  $\text{Al}^+$  bzw.  $\text{Al}^{3+}$  Ionen auch deren Cluster mit AcPheOMe (*Abbildung 10*). Beobachtet wurden lediglich die 1:1 Spezies  $[\text{Al-AcPheOMe}]^+$  und  $[\text{Al-AcPheOMe}]^{3+}$ . Obwohl man prinzipiell eine höhere Intensität der  $\text{Al}^{3+}$  Spezies erwarten würde, erreicht diese lediglich 40 % der Signalintensität von  $\text{Al}^+$ . Die Gründe dafür sind u.a. die für die Ablösung von drei Elektronen nötige hohe Energie bei der Bildung der Spezies und die fehlende Solvation, also Stabilisierung, der hohen Ladung in der Gasphase. Die Intensitäten hängen zudem von weiteren kinetischen, sterischen und thermodynamischen Faktoren ab, über die in diesem Versuchsaufbau nur wenige Informationen erhalten werden können. Diese Arbeit konzentriert sich auf die infrarotspektroskopischen Untersuchungen der massenspektrometrisch erhaltenen Spezies und den sich daraus ergebenden strukturellen Informationen.

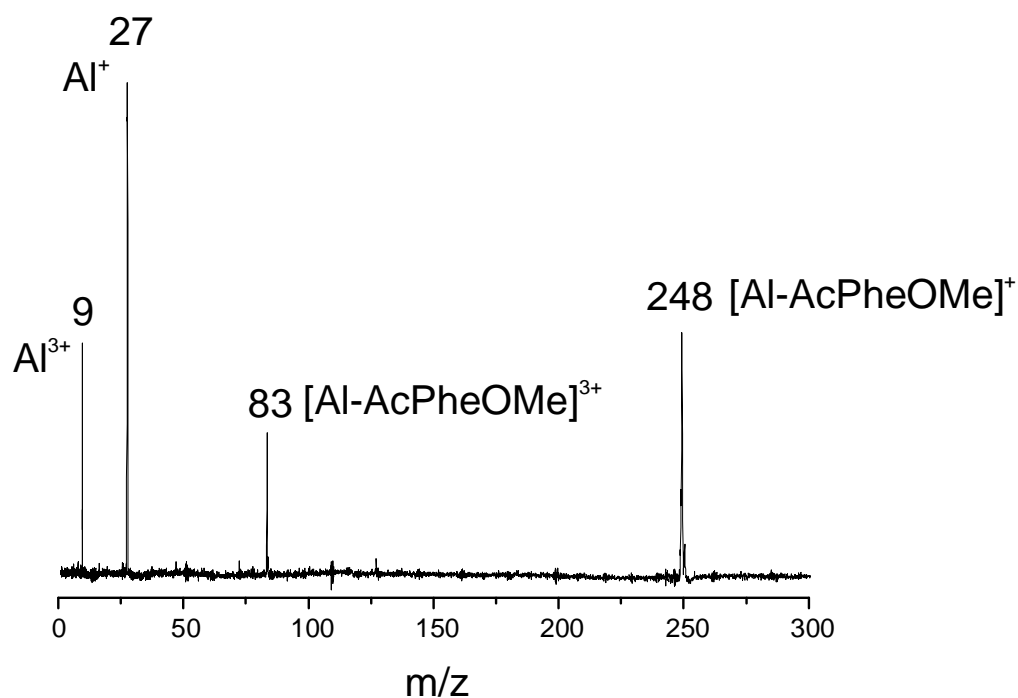


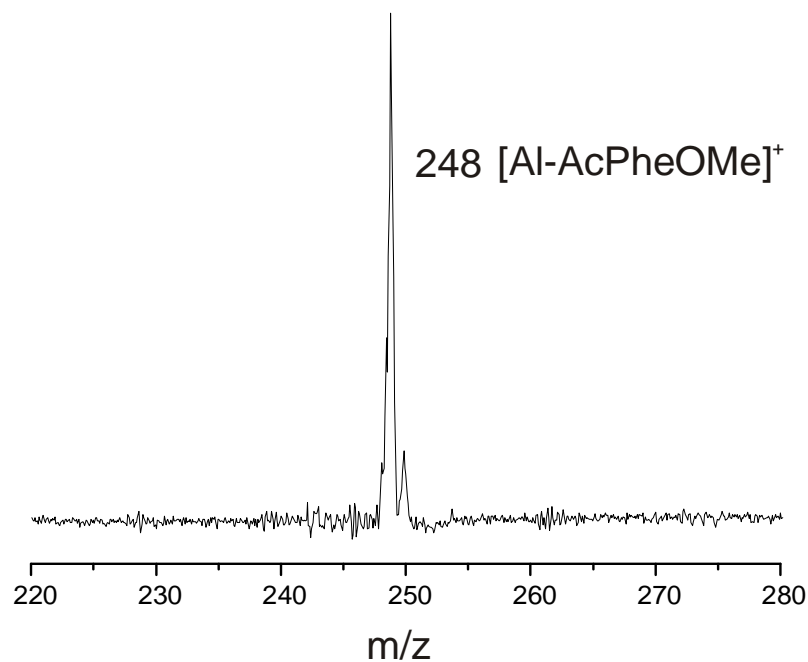
Abbildung 10: Massenspektrum von Aluminium/AcPheOMe

#### 4.3.1 Analyse des [Al-AcPheOMe]<sup>+</sup>-Clusters

Die IR-Messungen der einfach geladenen Spezies wurden analog zu den Messungen an Kobalt/Alkohol-Clustern im Bereich von 3250 – 3460 cm<sup>-1</sup> vorgenommen. Wie in der Publikation 3 ausführlich beschrieben, konnten in diesem Bereich zwei Schwingungsbanden bei 3418 cm<sup>-1</sup> und 3440 cm<sup>-1</sup> beobachtet werden. Diese Banden sind sowohl als Abnahme auf dem Clusterionensignal als auch als Zunahme auf dem [AcPheOMe]<sup>+</sup>-Fragmentsignal zu beobachten. Da der Cluster lediglich eine NH-Gruppe enthält, werden entweder zwei verschiedene Konformere beobachtet oder es tritt eine Fermi-Resonanz auf. Überdies ist es gelungen UV-Photodissoziationsspektren im Bereich von 37300 – 37900 cm<sup>-1</sup> aufzunehmen. Hierbei ist auf beiden Spuren eine Bande bei 37387 cm<sup>-1</sup> aufgetreten. Um eine Strukturzuweisung durchführen zu können, wurden die umfangreichen Rechnungen zum AcPheOMe-Monomer<sup>106–109</sup> als Basis verwendet. An die dort gefundenen optimierten Konformere wurde das Aluminiumkation an je eine CO-Gruppe angelagert und die somit gebildeten Strukturen als Singulett und Triplett mit der DFT-Methode unter Verwendung des B3LYP-Funktional und des TZVP-Basissatzes optimiert und die Schwingungsfrequenzen

#### 4. Ergebnisse und Interpretation

ermittelt. Im Gegensatz zum neutralen AcPheOMe-Monomer, das eine gestreckte  $\beta_L(g+)$  Struktur aufweist, bevorzugt der geladene  $[\text{Al-AcPheOMe}]^+$ -Cluster eine helicale Struktur. Nach Berücksichtigung der stabilsten Spezies und Vergleich mit den experimentell erhaltenen Schwingungsfrequenzen können zwei Strukturen zugeordnet werden, die sich lediglich in der Stellung der Seitengruppe unterscheiden (siehe *Abbildung 12*). Es handelt sich hierbei um eine  $\alpha_L$  Konformation mit einer *gauche*- bzw. *anti*-stehenden Seitengruppe. Die Abweichung von der gestreckten  $\beta$ -Form ist darin begründet, dass sich beide CO-Gruppen des Rückgrats zum Aluminium hin orientieren. Die Seitenkette steht frei und ist nicht direkt an der Komplexierung des Aluminiums beteiligt. Berechnete NH-Streckschwingungsfrequenzen sind  $3428\text{ cm}^{-1}$  für  $\alpha_L(g-)$  und  $3452\text{ cm}^{-1}$  für  $\alpha_L(a)$ . Dies entspricht einer Abweichung von nur  $10\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $12\text{ cm}^{-1}$  gegenüber den experimentell bestimmten Werten. Eine Fermi-Resonanz kommt für diesen Fall nicht in Frage, da die berechneten CO-Schwingungen der stabilsten Spezies ( $1627\text{ cm}^{-1}$  und  $1672\text{ cm}^{-1}$ ) zu niedrig liegen, um in Kombination einen Wert von über  $3400\text{ cm}^{-1}$  zu erreichen.



*Abbildung 11: Massenspektrum von  $[\text{Al-AcPheOMe}]^+$*

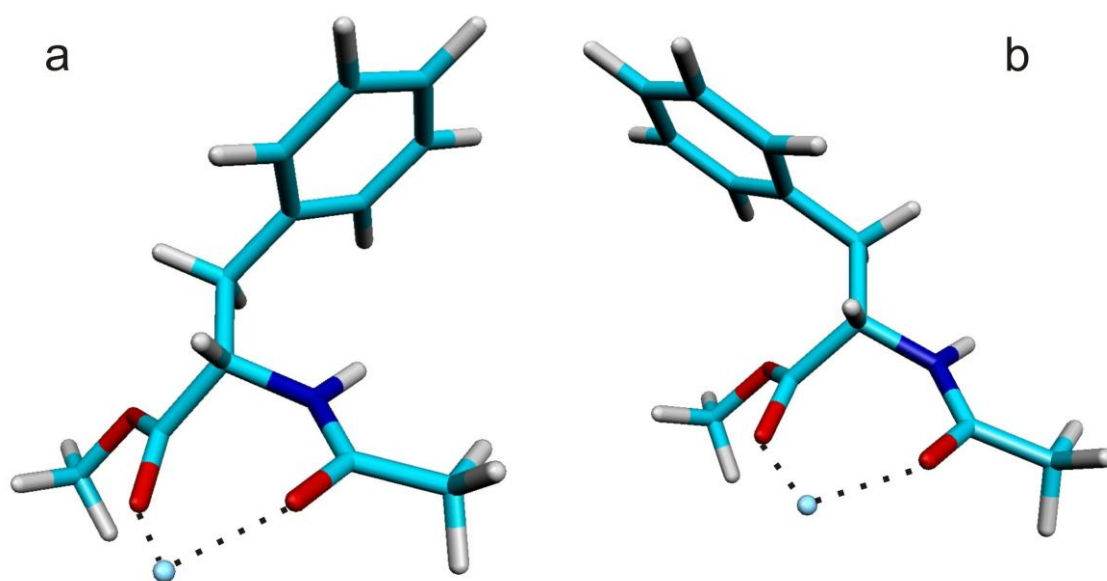


Abbildung 12: Berechnete Strukturen für  $[Al-AcPheOMe]^+$ , erhalten mit B3LYP/TZVP

a): Singulett  $\alpha_L(g-)$ , b): Singulett  $\alpha_L(a)$

#### 4.3.2 Analyse des $[Al-AcPheOMe]^{3+}$ -Clusters

Die Anwendung der reinen IR-Photodissoziationsspektroskopie auf den  $[Al-AcPheOMe]^{3+}$ -Cluster brachte keine Ergebnisse. Allerdings konnte im Bereich von  $37300 - 37900 \text{ cm}^{-1}$  ein UV-Photodissoziationsspektrum aufgenommen werden (siehe Publikation 3). Es zeigt eine breite Absorption, die aus der Überlagerung von zwei Banden bei  $37424 \text{ cm}^{-1}$  und  $37480 \text{ cm}^{-1}$  resultiert. Um strukturelevante Informationen zu erhalten und eine schwingungssensitive Dissoziation zu erreichen, wurde erstmalig bei kationischen Clustern die kombinierte IR+UV Methode angewendet. Hierbei wird der UV-Laser auf eine Energie deutlich unterhalb der Dissoziationsschwelle gestellt (ca.  $1100 \text{ cm}^{-1}$  unterhalb der UV-Absorption) und der IR-Laser im Bereich von  $3250 - 3460 \text{ cm}^{-1}$  durchgestimmt. Der IR-Laserpuls liegt dabei ca. 10 ns vor dem UV-Laserpuls. Mit Hilfe dieser kombinierten Technik ist es möglich, durch resonante Anregung einer Schwingungsfrequenz und anschließende

Anregung im UV-Bereich auch bei sehr stabilen Clustern eine Dissoziation durchzuführen. Das Spektrum zeigt eine Bande bei  $3408\text{ cm}^{-1}$ , was auf das Vorhandensein genau eines Konformers hindeutet. Die Besonderheit dieses Clusters ist, dass die Stabilisierung einer dreifachen Ladung gewährleistet sein muss. Daher sollten Strukturen, bei denen der Phenylring der aromatischen Seitenkette an der Komplexierung beteiligt ist, als sehr wahrscheinlich gelten. Die möglichen Strukturen wurden entsprechend dem Vorgehen in *Abschnitt 4.3.1* ermittelt. Die Rechnungen favorisieren zwei verschiedene Strukturtypen,  $\alpha$  und  $\varepsilon$ , wobei die  $\alpha$  Form als Singulett vorliegt und deutlich stabiler ist als die  $\varepsilon$  Form im Triplett-Zustand (siehe *Abbildung 14*). Bei der Struktur  $\alpha_L(g^-)$  handelt es sich um eine globulare Form, in deren Inneren das Aluminiumkation komplexiert wird, so dass eine hohe Stabilität erreicht werden kann. Die NH-Schwingungsfrequenz dieser Spezies liegt bei  $3382\text{ cm}^{-1}$  gegenüber  $3402\text{ cm}^{-1}$  für die  $\varepsilon_D(g^-)$  Spezies, der experimentell bestimmte Wert beträgt  $3408\text{ cm}^{-1}$ . Aufgrund der ungünstigen Geometrie und der niedrigen Stabilisierungsenergie ( $+7385\text{ cm}^{-1}$ ) kann die  $\varepsilon$  Form allerdings ausgeschlossen werden, so dass eine Zuordnung zur  $\alpha_L(g^-)$  Singulett Form durchgeführt wird. Weitere Strukturen und geometrische Parameter sind der Publikation **3** zu entnehmen.

Nachdem die Schwingungsfrequenz von  $3408\text{ cm}^{-1}$  ermittelt wurde, konnte diese Schwingung gezielt angeregt und die darauf aufbauende UV-Anregung variiert werden, um die Überschussenergie zu minimieren. Bei einer Anregung von  $34022 \pm 5\text{ cm}^{-1}$  zusätzlich zur IR-Anregung bei  $3408\text{ cm}^{-1}$  wird die Dissoziationsschwelle erreicht. Die Summe beider Anregungen stimmt in etwa mit dem im UV-Photodissoziationsspektrum erhaltenen Wert von  $37424\text{ cm}^{-1}$  überein. Geringe Abweichungen lassen sich aufgrund der ungenauen Bestimmung des Maximums im UV-Spektrum mit Hilfe der Bandenanalyse erklären. So kann davon ausgegangen werden, dass es sich um einen 1+1 Photonenprozess handelt. Mit Hilfe dieser Methode wird ein reines lineares IR-Spektrum aufgenommen, das demnach direkt vergleichbar ist mit Rechnungen in Bezug auf Intensität und Bandenlage. Dies ist ein erster Schritt zur Etablierung einer neuen Methode zur Schwingungsanalyse für hochgeladene Systeme.

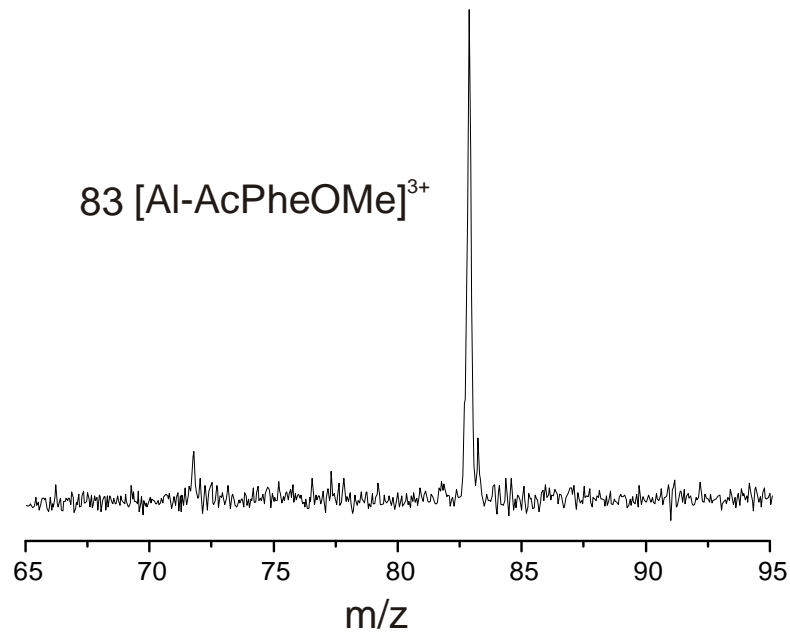


Abbildung 13: Massenspektrum von [Al-AcPheOMe]<sup>3+</sup>

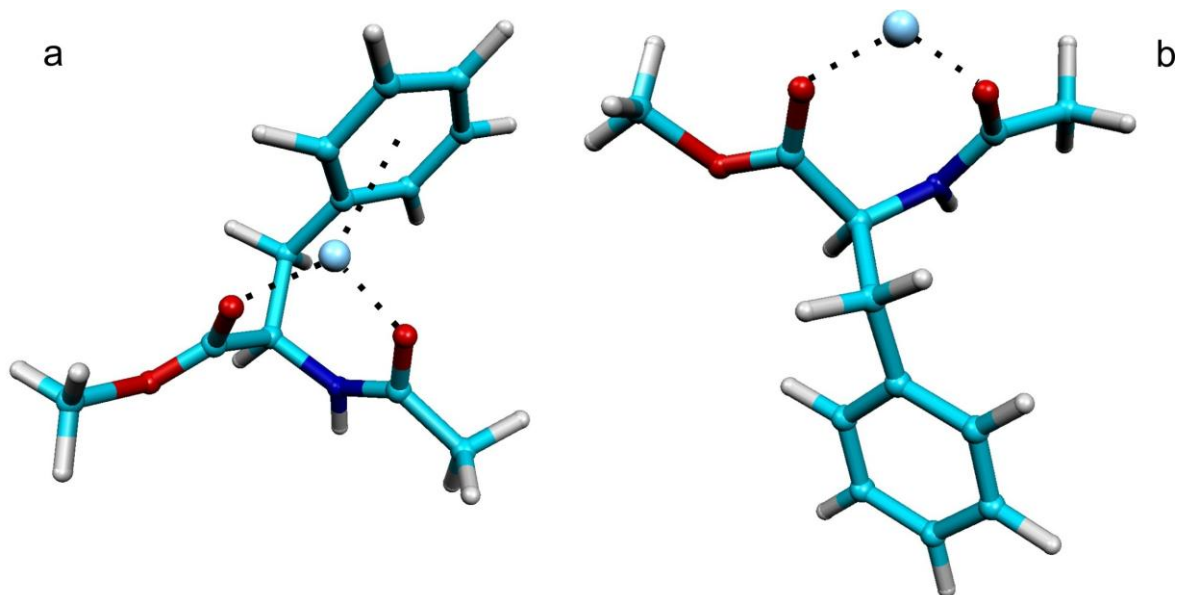


Abbildung 14: Berechnete Strukturen für [Al-AcPheOMe]<sup>3+</sup>, erhalten mit B3LYP/TZVP

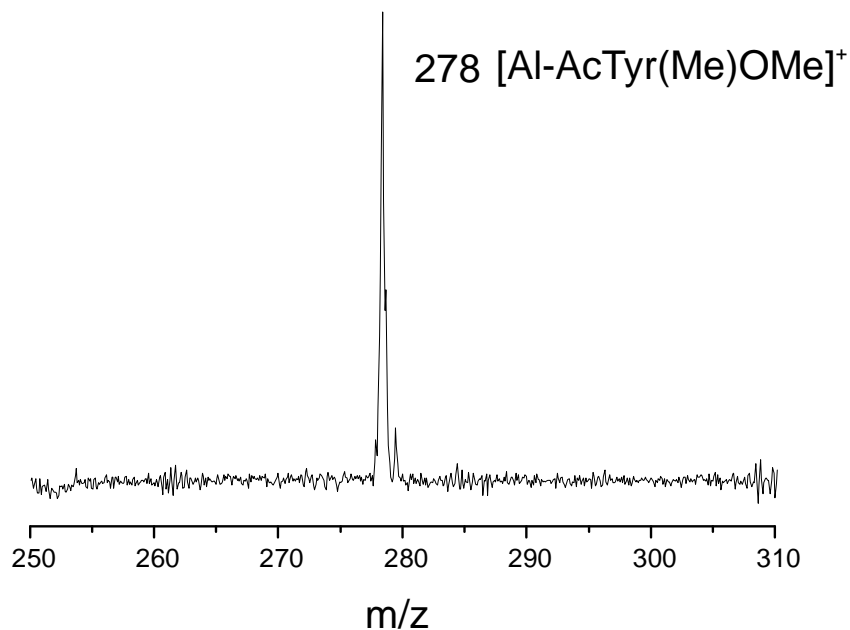
a): Singulett  $\alpha_L(g^-)$ , b): Triplett  $\epsilon_D(g^-)$



#### 4.4. Weitere kationische Aluminium/Peptid-Cluster

##### 4.4.1 Analyse von $[\text{Al-AcTyr}(\text{Me})\text{OMe}]^+$

Durch die Erweiterung der Seitenkette von Phenylalanin um eine OH-Gruppe erhält man die Aminosäure Tyrosin. Hierbei kann diese OH-Gruppe mit einer Methylgruppe geschützt werden, um intermolekulare H-Brücken zu inhibieren. Somit können die Messungen an einem weiteren Cluster aus Aluminium und einer aromatischen Aminosäure durchgeführt werden. Hier kann insbesondere der Einfluss einer vergrößerten Seitenkette auf die vom Aluminiumkation induzierte Konformationsänderung untersucht werden. Massenspektrometrisch wird  $[\text{Al-AcTyr}(\text{Me})\text{OMe}]^+$  als einziger Cluster beobachtet (*Abbildung 15*). Das UV-Photodissoziationsspektrum im Bereich von  $36400 - 36600 \text{ cm}^{-1}$  ist in *Abbildung 16* gezeigt. Es zeigt eine Bande bei  $36536 \text{ cm}^{-1}$  sowohl im Depletionspektrum des Clusters als auch auf dem Fragmentensignal von  $\text{AcTyr}(\text{Me})\text{OMe}^+$ .



*Abbildung 15: Massenspektrum von  $[\text{Al-AcTyr}(\text{Me})\text{OMe}]^+$*

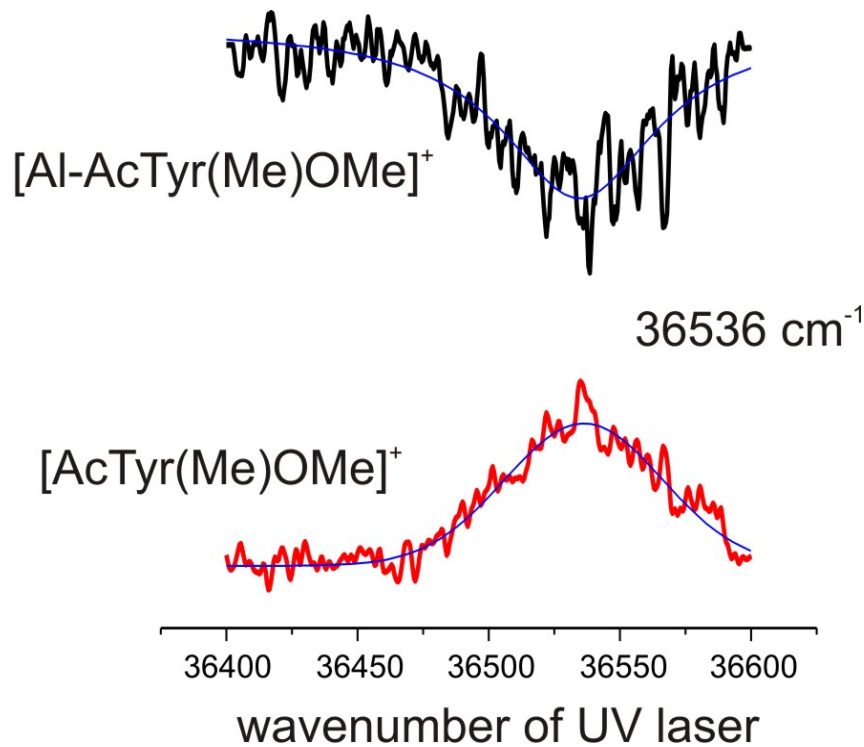


Abbildung 16: UV-Photodissoziationsspektrum von  $[Al-AcTyr(Me)OMe]^+$  im Bereich von  $36400 - 36600\text{ cm}^{-1}$ ; Bandenform angenähert durch Gaußkurven.

Eine Anregung mittels IR-Laser im Bereich der NH-Streckschwingung führt ebenfalls zur Dissoziation des Clusters wie in *Abbildung 17* zu sehen ist. Das Spektrum zeigt hier eine Abnahme des Clusterionensignals bei  $3425\text{ cm}^{-1}$  und eine Zunahme auf dem Ionensignal des Fragments. Aufgrund der Tatsache, dass lediglich eine Schwingungsbande in diesem Bereich beobachtet wird, liegt die Vermutung nahe, dass es sich nur um ein einziges Isomer handelt. Da für diesen Cluster bis zum jetzigen Zeitpunkt noch keine Rechnungen vorliegen, kann leider noch keine Aussage über Strukturen getroffen werden. Aufgrund der Ähnlichkeit zum  $[Al-AcPheOMe]^+$ -Cluster ist es wahrscheinlich, dass das Rückgrat im AcTyr(Me)OMe-Liganden aus der gestreckten Form im Monomer zu einer gewinkelten Form im kationischen Cluster mit Aluminium übergeht. Mit dieser Struktur ist es möglich, dass sich das Aluminium an beide CO-Gruppen anlagert, was den Cluster stark stabilisieren kann. Ungeklärt bleibt allerdings noch die Frage, inwieweit sich die vergrößerte Seitenkette des Tyrosins auf die Struktur des Clusters auswirkt.

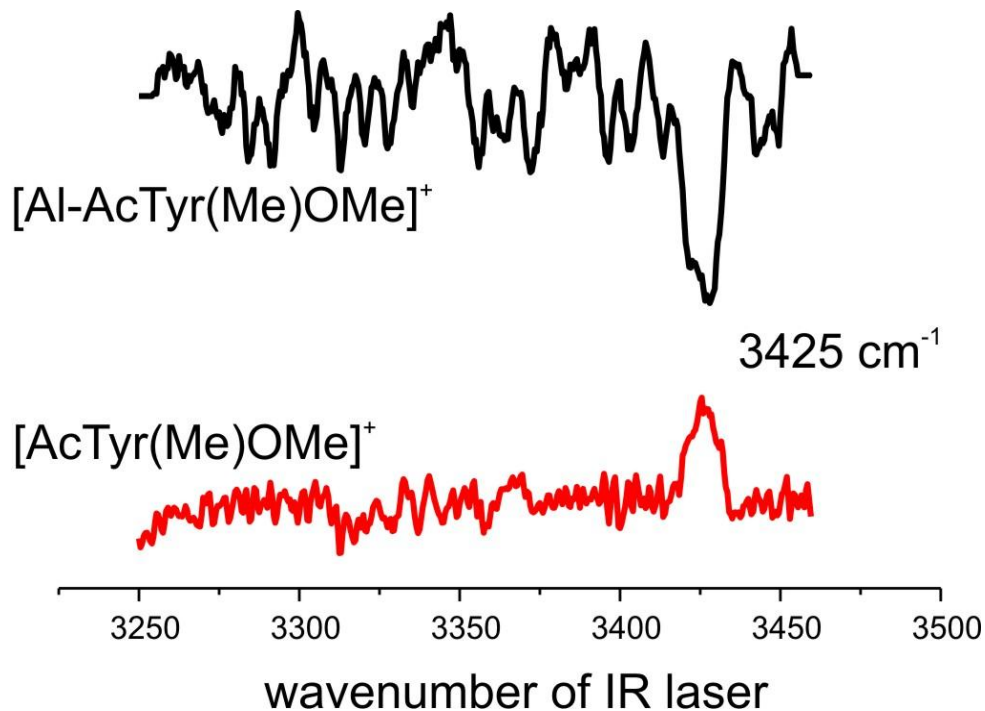


Abbildung 17: IR-Photodissoziationspektrum von  $[Al-AcTyr(Me)OMe]^+$  im Bereich von  $3250 - 3460\text{ cm}^{-1}$

#### 4.4.2 Analyse von $[Al-AcValOMe]^+$

Die bereits bei den aromatischen Aminosäuren erfolgreich eingesetzte IR-Photodissoziations-Spektroskopie wurde auch für die Verwendung bei aliphatischen Aminosäuren und aliphatischen Dipeptidmodellen getestet.

Es wurde die Aminosäure Valin, geschützt mit einer Acetylgruppe am N-Terminus und einer Estergruppe am C-Terminus, auf ihr Aggregationsverhalten an Aluminiumkationen hin untersucht. Das Massenspektrum liefert bei den gegebenen Einstellungen eine Spezies der Form  $[Al-AcValOMe]^+$  (Abbildung 18).

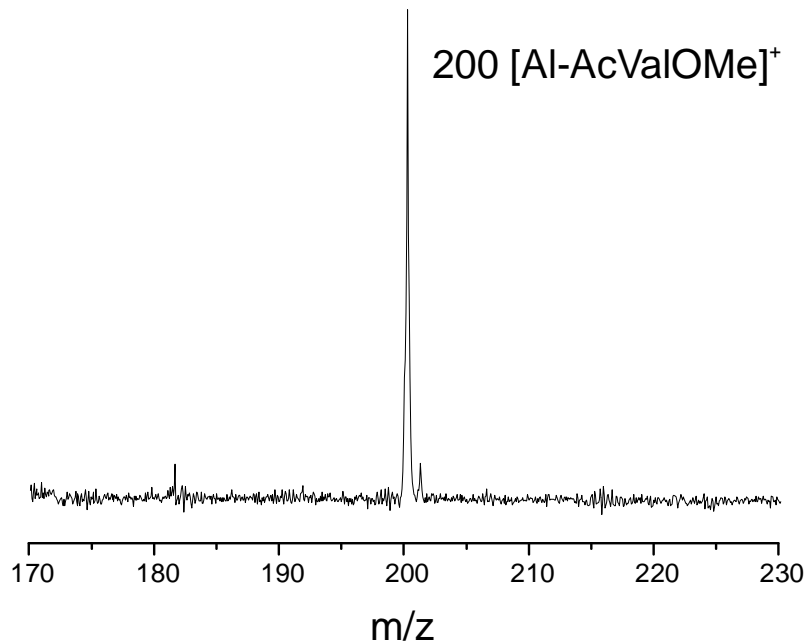


Abbildung 18: Massenspektrum von  $[Al-AcValOMe]^+$

Diese Spezies wurde im Bereich von  $3200 - 3460 \text{ cm}^{-1}$  IR-spektroskopisch untersucht (Abbildung 19). Es zeigt sich, dass Intensität und Energie der Photonen ausreichend sind, um diesen Cluster zu dissoziieren. Hierbei ist die Kopplung der angeregten NH-Streckschwingung an die Bindungskordinate  $CO \cdots Al$  derart effizient, dass eine Ablösung des Aluminiumkations erfolgen kann.

Es wird lediglich eine NH-Schwingungsbande bei  $3401 \text{ cm}^{-1}$  detektiert, so dass davon ausgegangen werden kann, dass nur ein Isomer dieser Spezies beobachtet wird. Da die bisher durchgeführten Rechnungen dieser Spezies noch nicht vollständig sind, kann keine endgültige Strukturzuordnung vorgenommen werden. Mögliche Strukturen werden in Abbildung 20 gezeigt. Die bis dato wahrscheinlichste Struktur ist  $\text{amid-}\alpha_L$  (siehe Struktur a), wobei sich das Aluminium an der amidischen CO anlagert. Die skalierte NH-Schwingungsfrequenz dieser Struktur liegt bei  $3398 \text{ cm}^{-1}$  (vgl.  $3401 \text{ cm}^{-1}$  im Experiment). Diese Struktur besitzt eine Stabilisierungsenergie von  $-6268 \text{ cm}^{-1}$ , was in etwa der Energie von zwei IR-Photonen entspricht.

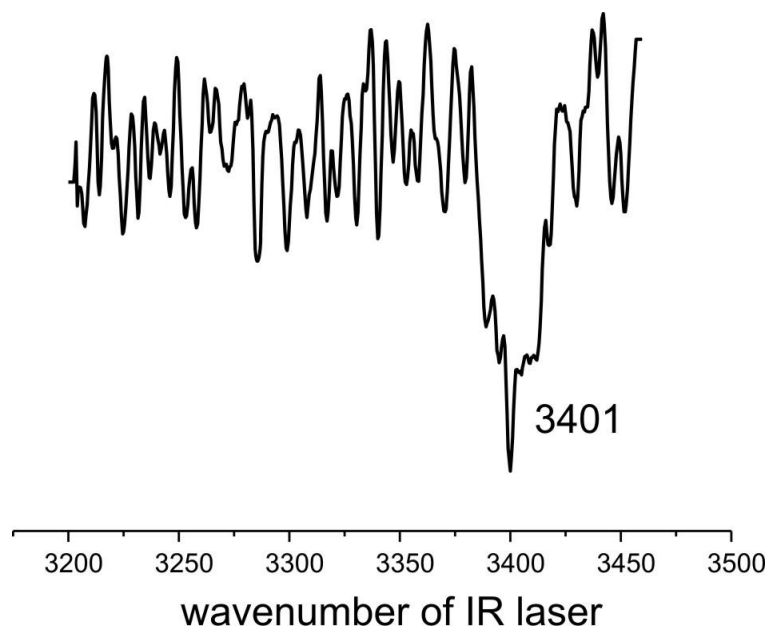


Abbildung 19: IR-Photodissoziationsspektrum von  $[\text{Al-AcValOMe}]^+$  im Bereich von 3200 – 3460  $\text{cm}^{-1}$

Mittels FT-IR wurde für das AcValOMe-Monomer in der Gasphase eine Schwingungsbande bei  $3454 \text{ cm}^{-1}$  ermittelt<sup>110</sup>. Durch die Anlagerung von Aluminium wird demnach eine Rotverschiebung um ca.  $50 \text{ cm}^{-1}$  erhalten. Diese Verschiebung liegt in der Größenordnung der Werte bei  $[\text{Al-AcPheOMe}]^+$ . Aufgrund der Tatsache, dass das Aluminium sich an der CO-Gruppe anlagert und die NH-Gruppe angeregt wird, ist keine derart große Schwächung der Bindung zu erwarten, wie bei den Kobalt/Alkohol-Clustern (mehr als  $300 \text{ cm}^{-1}$ , vgl. Abschnitt 4.2).

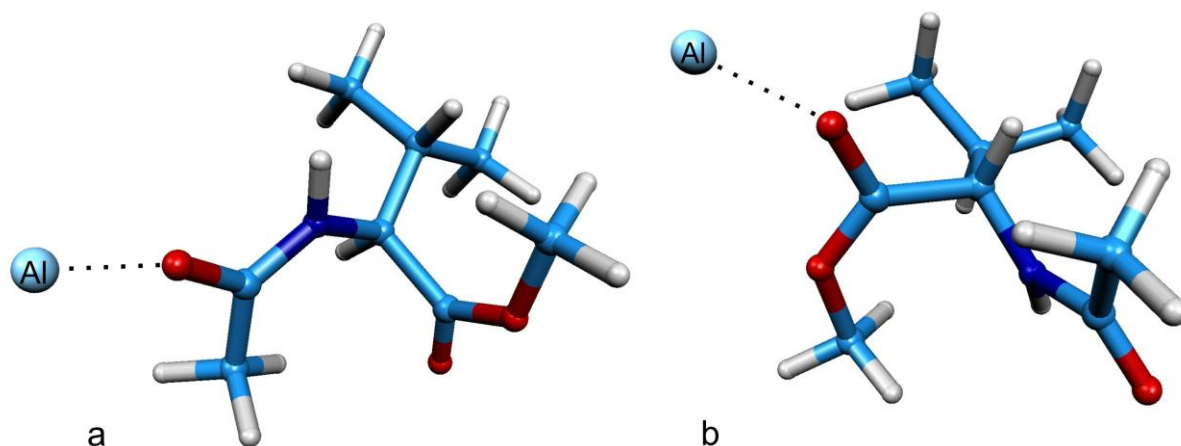


Abbildung 20: Strukturbeispiele für  $[Al-AcValOMe]^+$  berechnet mit B3LYP/TZVP

#### 4.4.3 Analyse von $[Al-AcValNHMe]^+$

Durch den Tausch der Esterschutzgruppe im AcValOMe durch eine NHMe-Schutzgruppe kann ein Dipeptidmodell konstruiert werden. Das resultierende AcValNHMe verfügt über zwei Peptidbindungen und besitzt somit zwei  $N-H$  Bindungen die hier untersucht und mit den Ergebnissen von  $[Al-AcValOMe]^+$  verglichen werden.

Massenspektrometrisch wird eine Spezies der Form  $[Al-AcValNHMe]^+$  beobachtet. Das Aggregationsverhalten mit Aluminium ist vergleichbar mit dem von AcValOMe, wobei die Signalintensität ca. 10 – 20 % niedriger ausfällt. Dies liegt u.a. am niedrigeren Dampfdruck von AcValNHMe, da dieser stark von den möglichen Wechselwirkungen der H-Brücken abhängt (Abbildung 21).

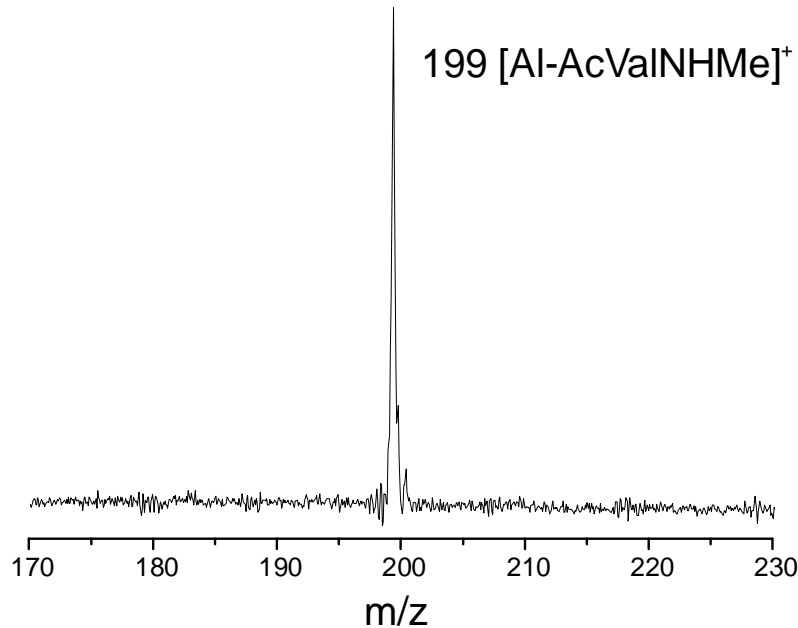


Abbildung 21: Massenspektrum von  $[Al-AcValNHMe]^+$

Auch dieser Cluster lässt sich durch Anregung im NH-Streckschwingungsbereich dissoziieren. Dies zeigt ein IR-Photodissoziationsspektrum im Bereich von  $3200 - 3460 \text{ cm}^{-1}$ . Beobachtet werden zwei Schwingungsbanden (siehe *Abbildung 22*), die auf das Vorhandensein von einem Isomer schließen lassen.

Für diese Spezies stehen umfangreich theoretische Berechnungen ebenfalls noch aus, sodass die hier durchgeführte Strukturzuweisung lediglich vorläufigen Charakter hat. Von den diskutierten Strukturen seien an dieser Stelle zwei erwähnt (siehe *Abbildung 23*). Das Aluminium kann sich einerseits an der amidischen CO-Gruppe der Acetylgruppe (*a* in *Abbildung 23*) oder andererseits an der amidischen CO-Gruppe an der NHMe-Schutzgruppe (*b* in *Abbildung 23*) anlagern. Die berechneten Schwingungsfrequenzen der stabileren Spezies *a* liegen bei  $3412 \text{ cm}^{-1}$  und  $3439 \text{ cm}^{-1}$  bei einer Stabilisierungsenergie von  $8545 \text{ cm}^{-1}$ , wobei die Spezies *b* Schwingungsfrequenzen von  $3430 \text{ cm}^{-1}$  und  $3439 \text{ cm}^{-1}$  besitzt. Eine Dissoziation des Clusters *a* mit der Energie von etwa drei IR-Photonen wäre daher sehr wahrscheinlich.

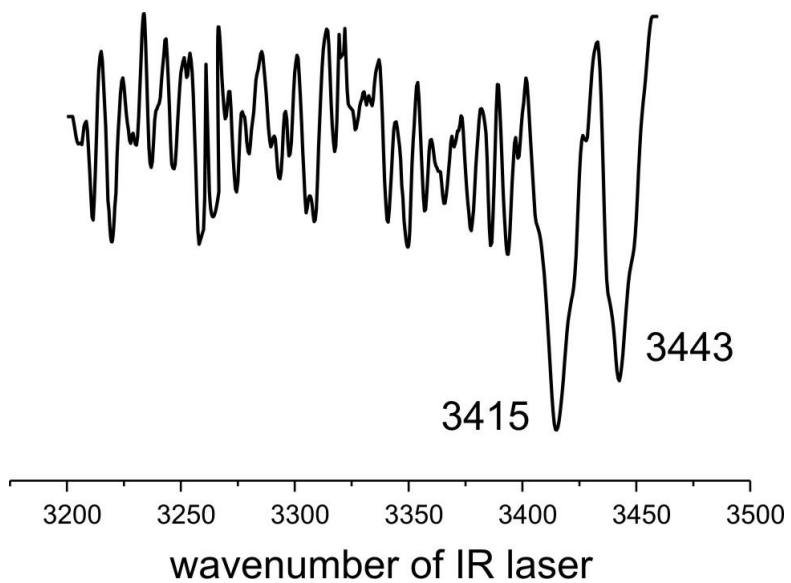


Abbildung 22: IR-Photodissoziationsspektrum von  $[\text{Al-AcValNHMe}]^+$  im Bereich von 3200 – 3460  $\text{cm}^{-1}$

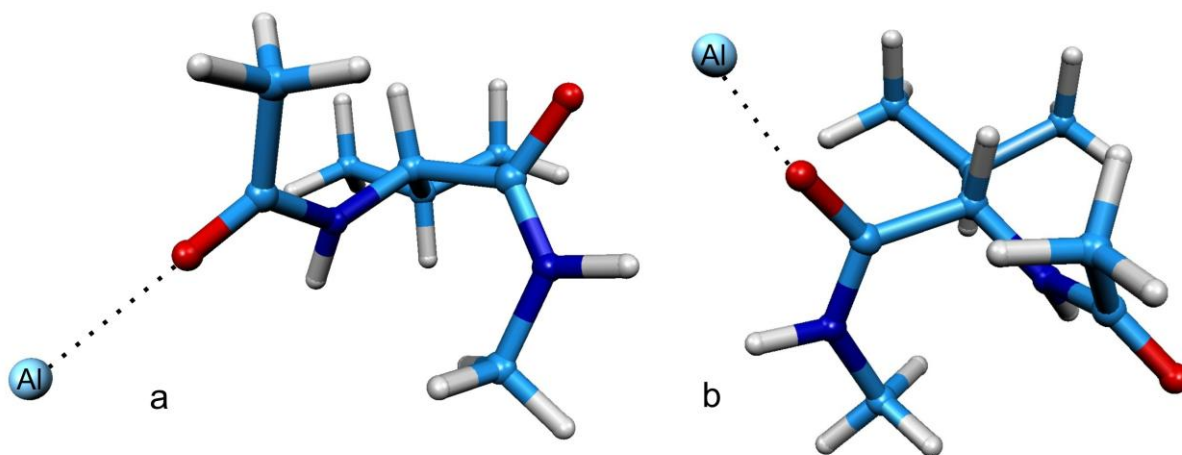


Abbildung 23: Strukturbeispiele für  $[\text{Al-AcValNHMe}]^+$  berechnet mit B3LYP/TZVP



#### 4.5 Anionische Kobalt/Methan- bzw. Kobalt/Ethen-Cluster

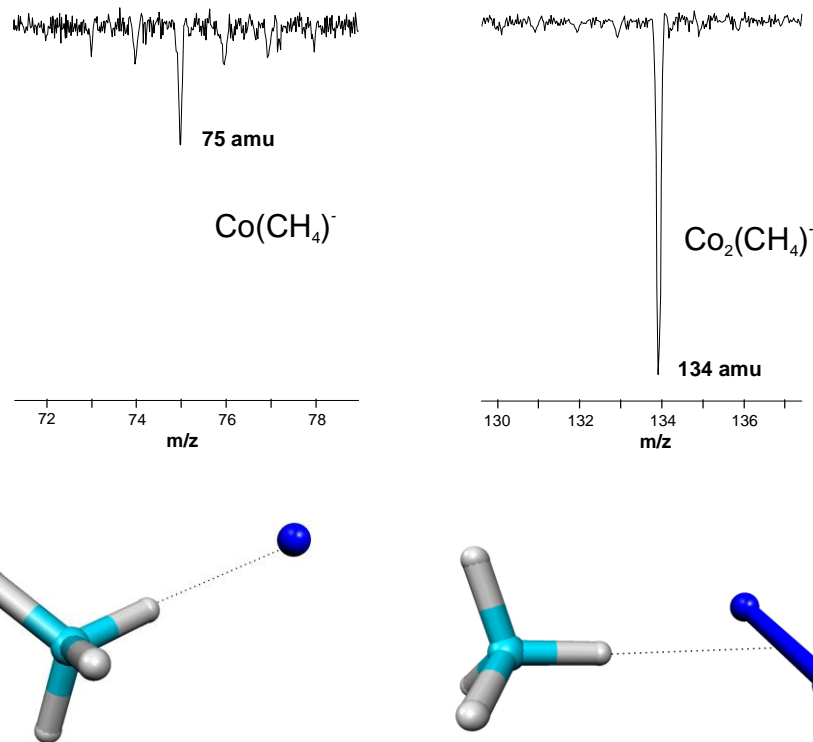
Als Vorarbeiten zu den hier vorgestellten Messungen wurden Untersuchungen an Kobalt/Methan- bzw. Kobalt/Ethen-Clustern durchgeführt.

Da es sich bei Methan und Ethen um gasförmige Kohlenwasserstoff-Liganden handelt, wird zunächst eine Mischung aus Trägergas (He bzw. Ar) und Methan bzw. Ethen hergestellt. Es wurden verschiedene Gasmischungen in Bezug auf die Bildung möglichst prominenter  $[\text{Co}_n(\text{Methan})_m]^-$  bzw.  $[\text{Co}_n(\text{Ethen})_m]^-$  Cluster getestet. Die besten Massenspektren wurden im Fall des Methans für eine Mischung von 1% Methan in He (bei 7 bar Expansionsdruck) bzw. im Fall des Ethens für eine Mischung von 2,5% in He (bei 4 bar Expansionsdruck) erhalten. Entsprechende Massenspektren sind in *Abbildung 24* und *Abbildung 25* dargestellt, wobei Cluster erzeugt worden sind, die in Bezug auf Co sowohl ein- als auch zwei- und dreikernig sind. Durch Optimierung der Ionen-Abzugszeit, der Laserablationsleistung und des Auftreffpunkts des Laserfokus auf den Kobaltstab kann beispielweise die Bildung von Oxiden oder Hydriden eliminiert bzw. minimiert werden und auf diese Weise können „saubere“ Massenspektren generiert werden, welche (fast) nur die gewünschten Muttermassen der Co/Methan- bzw. Co/Ethen-Cluster Anionen enthalten.

In Bezug auf das Kobalt/Methan-System wurden der  $[\text{Co}(\text{CH}_4)]^-$  sowie der  $[\text{Co}_2(\text{CH}_4)]^-$  Cluster massenspektrometrisch detektiert, wobei letzterer deutlich prominenter ist (siehe *Abbildung 24*). Im Fall des anionischen Co/Ethen-Systems konnten insgesamt sieben Spezies eindeutig charakterisiert werden (siehe *Abbildung 25*). Neben den einkernigen Clustern  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_{1,2}]^-$  treten die zweikernigen  $[\text{Co}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_{1-3}]^-$  und dreikernigen  $[\text{Co}_3(\text{C}_2\text{H}_4)_{1,2}]^-$  Spezies auf, wobei der  $[\text{Co}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$ -Cluster, wie auch schon im Fall der Kobalt/Alkohol-Cluster, die intensivste Spezies darstellt. Um eine Aussage zur Struktur der Cluster zu erhalten, wurden DFT-Rechnungen mit BPW91 Funktional und der TZVP-Basis durchgeführt. Im Fall von Methan können nur Bindungen zwischen einer CH-Gruppe und dem Metall bzw. dem Metalldimer auftreten (siehe *Abbildung 24*). Die bei diesen Clustern erwarteten Bindungsenergien sind sehr gering und betragen gemäß der DFT-Rechnungen (die nur eine grobe Abschätzung liefern können) zwischen 700 und 2200  $\text{cm}^{-1}$ . Das anionische Kobaltmonomer besitzt hierbei eine Triplett-Multiplizität, während das Dimer eine Sextett-Multiplizität aufweist. Im Fall der Cluster mit Ethen zeigen die Optimierungen, dass keine

#### 4. Ergebnisse und Interpretation

CH...Metall-, sondern eine  $\pi$ -Wechselwirkung bevorzugt wird. Exemplarisch wurden hier die Strukturen des  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$ ,  $[\text{Co}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$  und  $[\text{Co}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2]^-$ -Clusters (siehe *Abbildung 25*) berechnet. Wie im Fall der Cluster mit Methan bilden die einkernigen Spezies einen Triplett-Zustand, während die zweikernigen Cluster einen Sextett-Zustand aufweisen. Die berechneten Stabilisierungsenergien der Cluster mit Ethen werden zwischen  $7000$  und  $10000 \text{ cm}^{-1}$  (pro Ethen Molekül) abgeschätzt.



*Abbildung 24: Massenspektren und berechnete Strukturen von  $[\text{Co}_x(\text{Methan})]^-$ -Clustern*

Um eine struktursensitive spektroskopische Analyse durchzuführen, sollten nach der massenspektrometrischen Charakterisierung wiederum IR-Spektren im Bereich der CH-Streckschwingungen aufgenommen werden. Gemäß der durchgeführten DFT-Rechnungen waren Frequenzen im Bereich um  $3000 \text{ cm}^{-1}$  zu erwarten. Um besonders effiziente Messungen vornehmen zu können, wurde der Strahl des IR-Lasers (Idler bzw. Signal+Idler) wiederum durch die Abzugsoptik an der Ablationsquelle geleitet, wobei der Frequenzbereich von  $2750 - 3100 \text{ cm}^{-1}$  abgedeckt wurde.

#### 4. Ergebnisse und Interpretation

Obwohl alle Bedingungen optimal eingestellt sind und aufgrund der berechneten Stabilisierungsenergien, zumindest im Fall des  $[\text{Co}(\text{Methan})]^-$  Clusters, auch ein einziges IR-Photon (Idler) zur Dissoziation ausreichen würde, konnte kein IR-Photodissoziations- bzw. Photodetachment-Spektrum erhalten werden. Die genaue Erklärung hierfür ist noch unklar, es könnte an der schlechten Ankopplung der CH-Streckschwingung an die Dissoziationskoordinate oder die Elektronenablösung liegen oder evtl. auch am zu geringen IR-Absorptionsquerschnitt der CH-Streckschwingungen. Daher wurden im weiteren Verlauf der Arbeiten Liganden untersucht, bei denen die analysierten Schwingungsfrequenzen eine deutlich höhere IR-Intensität aufweisen (siehe *Abschnitt 4.1*).

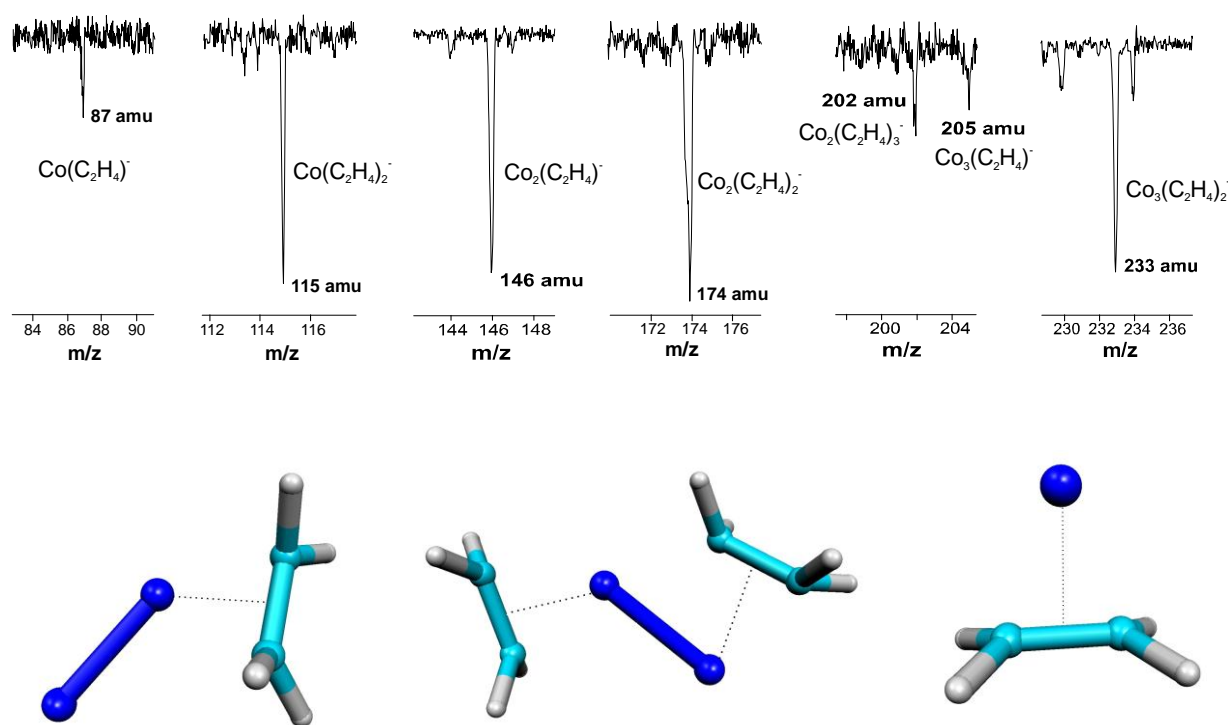


Abbildung 25: Massenspektren und berechnete Strukturen von  $[\text{Co}_x(\text{Ethen})_y]^-$ -Clustern ( $x = 1-3$ ,  $y = 1-2$ )

## 4.6 Ionenbildung durch Elektronenstoßionisation

### 4.6.1 Kationische Benzol-Cluster

Innerhalb der vorliegenden Arbeit wurde ebenfalls versucht, Cluster aus Alkalimetall-Kationen und Benzol darzustellen. Die Darstellung der Alkalikationen sollte mit Hilfe von Glühfilamenten, die mit einer angereicherten Molekularsiebpaste überzogen sind, gelingen<sup>111</sup>. Da dieser Aufbau keine Ergebnisse lieferte, wurden einige Modifikationen eingeführt.

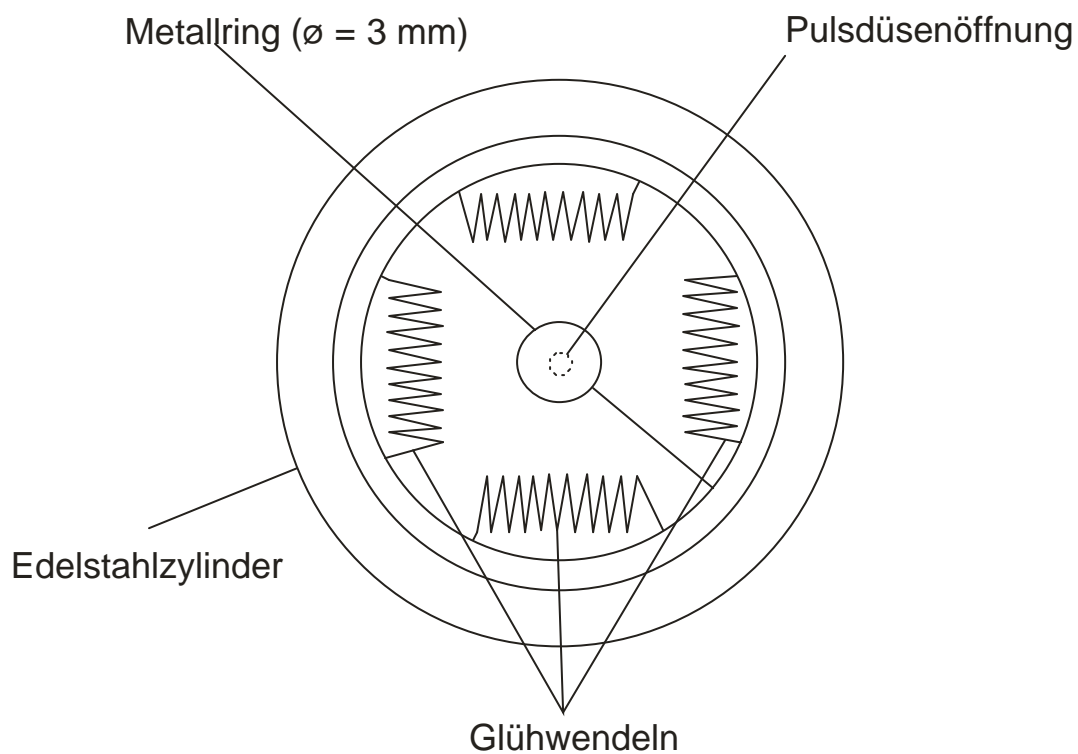


Abbildung 26: Glühfilamentquelle mit vier Filamenten

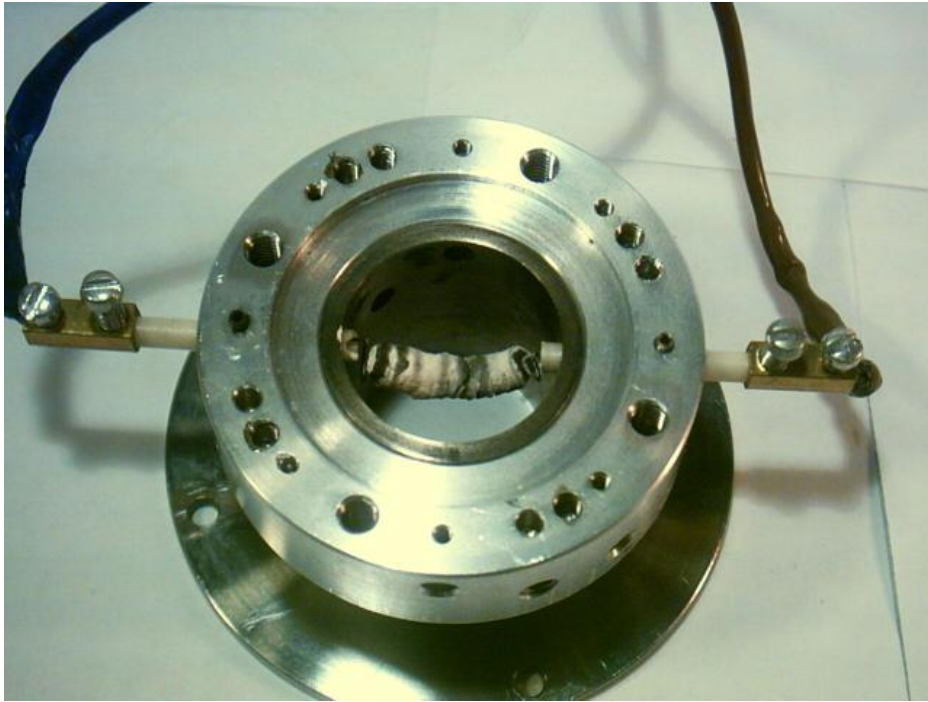


Abbildung 27: Glühfilamentquelle mit einem Filament

Der Einsatz eines Metallrings um die Pulsdüsenöffnung, welcher mittels negativem Potential die gebildeten Kationen auf den Molekularstrahl lenken sollte, brachte nicht den gewünschten Erfolg, sondern führte zur Bildung von Ionen durch Elektronenstoßionisation (Abbildung 26 und Abbildung 27). Bei Anreicherung des Trägergases mit Benzol erhielt man in Kombination mit den ringsum angeordneten glühenden Filamenten, eine Serie von Benzolkationen unterschiedlicher Größe. Die für den optimalen Effekt nötige Ringspannung beträgt mindestens -180 V. Eine höhere Spannung verstärkt die Intensität beträchtlich, führt allerdings ab etwa -240 V zu vermehrter Bildung der kleineren Cluster ( $n < 3$ ), insbesondere des  $Bz^+$ -Kations, bis hin zu deren Fragmentierung (siehe Abbildung 28). Als Trägergas erwies sich Argon als bestens geeignet. Der Injektionsdruck sollte im Bereich von 4 bis 5,5 bar liegen und die Pulsdüsenöffnungszeit etwa 300  $\mu s$  betragen. Eine Heizung der Filamente ist für die Reaktion ebenfalls essentiell, da hierdurch die Elektronen emittiert werden, welche für die Stoßionisation benötigt werden. Eine Beschichtung der Glühwendeln ist in diesem Falle aber nicht notwendig, wie sich durch direkten Vergleich mit blanken Wendeln bestätigen ließ.

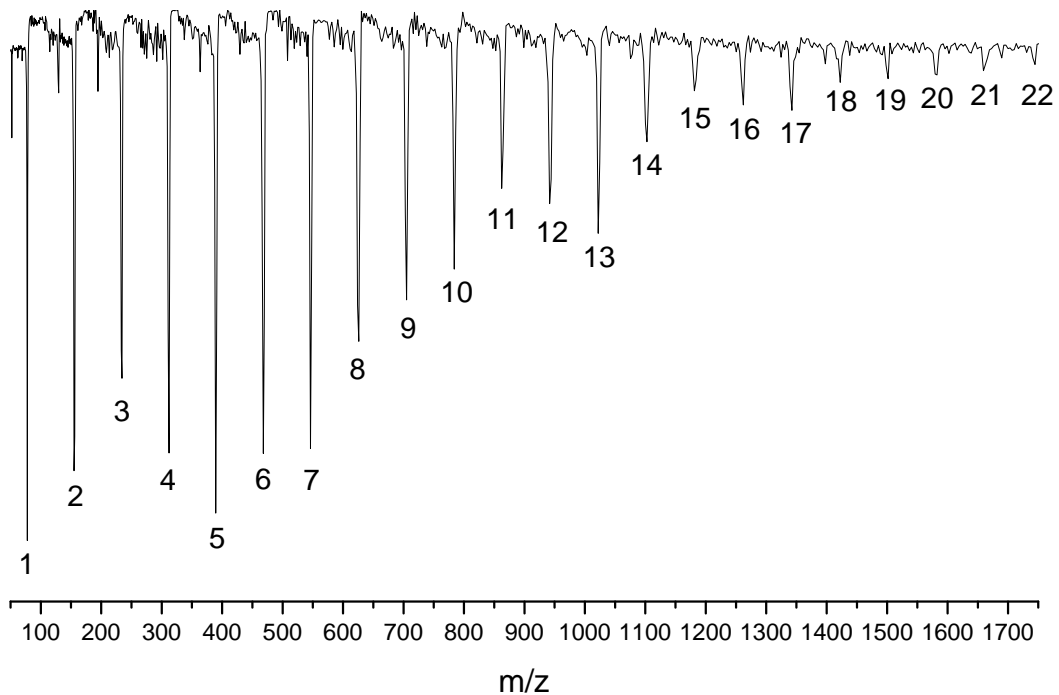


Abbildung 28: Massenspektrum von  $[(\text{Benzol})_x]^+$ -Clustern in Argon ( $x = 1 - 22$ )

Um die Messungen zunächst so einfach wie möglich zu halten, wurde bei diesen Untersuchungen, im Gegensatz zu den Kobalt-Clustern, eine lineare Detektionsanordnung verwendet. So musste keine Anpassung der Reflektorkonfiguration an diese neue Quelle durchgeführt werden. Als Nachteil ist hier eine schlechtere Massenauflösung zu nennen und die Tatsache, dass die Masseneichung nicht übernommen werden konnte.

Da eine Massenzuordnung nicht direkt möglich war und die Art der entstandenen Spezies zunächst unklar schien, wurde die Messung mit deuteriertem Benzol wiederholt (Abbildung 29). Durch die um 6 amu höhere Masse bei Benzol-D6 und bei Beachtung der Verschiebung einander entsprechender Signale konnte eine erste Aussage über die Massen getroffen werden.

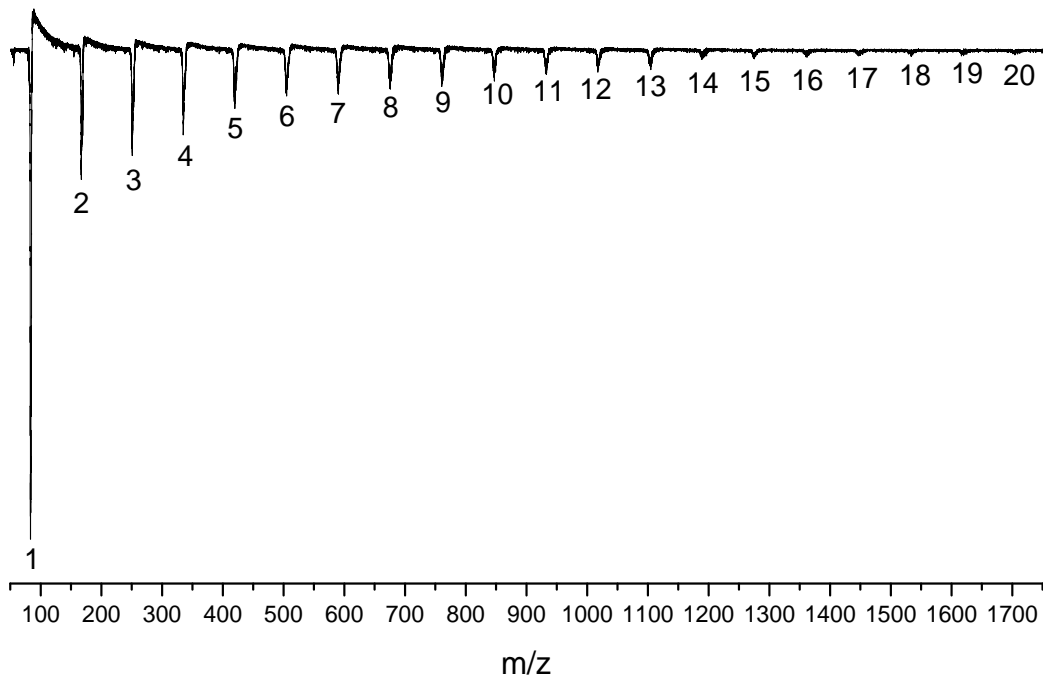


Abbildung 29: Massenspektrum von  $[(\text{Benzol-D6})_x]^+$ -Clustern in Argon ( $x = 1 - 20$ )

Weiterhin wurde eine Massenkalisierung durchgeführt, um schließlich eine genaue Massenzuordnung vornehmen zu können.

Dafür wurde die Flugzeit der Serie der ersten vier Peaks im Massenspektrum der Benzol-Cluster bei 14 verschiedenen Spannungspaaren der Wiley-McLaren-Anordnung bestimmt. Der erste Peak wird der Masse von Benzol zugeordnet. Bezogen auf diese Masse müssen sich für alle Spannungspaare die folgenden Peaks jeweils den gleichen Massen zuordnen lassen. Diese werden mittels der Gleichung

$$m = \left( \frac{\sqrt{m_{ref}}}{t_{ref}} \cdot t \right)^2 \cdot z \quad (11)$$

(mit der Masse der Referenzsubstanz  $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^-$   $m_{ref}$ , ihrer Flugzeit  $t_{ref}$  und der Ladung  $z$ ) und der jeweiligen Flugzeit berechnet (Tabelle 3 und Tabelle 4 im Anhang).

Um eine optimale Übereinstimmung zu erreichen, wurde je ein Offset von 375 ns von den Flugzeiten abgezogen. Dies bedeutet, dass das Signal der am Detektor auftreffenden Masse mit einer gewissen Verzögerung detektiert und registriert wird. Eine genauere Untersuchung von Verzögerungen und apparativen Details in Massenspektrometern findet man z. B. bei *Boesl et. al.*<sup>112</sup>. Neben den dort beschriebenen Effekten sind z. B. auch Verzögerungen bei gepulster Hochspannungsschaltung zu berücksichtigen.

Bei den Benzolkationen fällt auf, dass eine vollständige Reihe bis hin zu hohen Clustern ( $n = 22$ ) gebildet werden kann. Die Quelle scheint zudem also auch die Aggregation zu begünstigen.

Den Intensitäten der einzelnen Signale konnte eine starke Abhängigkeit von der Ringspannung nachgewiesen werden. Ab einer Schwellspannung von etwa 180 V sind Signale zu beobachten. Bei deutlich höheren Spannungen nehmen die Intensitäten der höheren Cluster signifikant ab, sodass nur noch das Monomer- bzw. Dimerkation in zunehmender Intensität detektiert werden kann.

### 4.6.2 Kationische Wasser-Cluster

Die Anlagerung von Alkalikationen an Benzol brachte keine zufriedenstellenden Ergebnisse, sodass ein stärkerer Aggregationspartner (Wasser) eingesetzt wurde. Durch die hohe Polarität sollte eine bessere Anlagerung der Alkalikationen erfolgen. Diese konnte bereits bei *Lisy and coworkers* beschrieben werden<sup>111</sup>.

Hier zeigte sich wiederum eine Aggregation der reinen Probensubstanz, ohne dass Alkalikationen nachgewiesen werden konnten. In den Spektren konnte eine große Abhängigkeit vom Trägergas beobachtet werden.

Mit Helium bilden sich ausschließlich kleinere Cluster. Das  $\text{H}_2\text{O}^+$ -Kation kann der Masse von 18 amu zugeordnet werden. Darauf folgt der prominenteste Peak des Spektrums bei 19 amu, welcher der Masse von  $\text{H}_3\text{O}^+$  entspricht. Ab hier startet eine Serie im Abstand einer Masseneinheit von Wasser bis hin zum  $[(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_3\text{O})]^+$  bei 91 amu (*Abbildung 30*).



#### 4. Ergebnisse und Interpretation

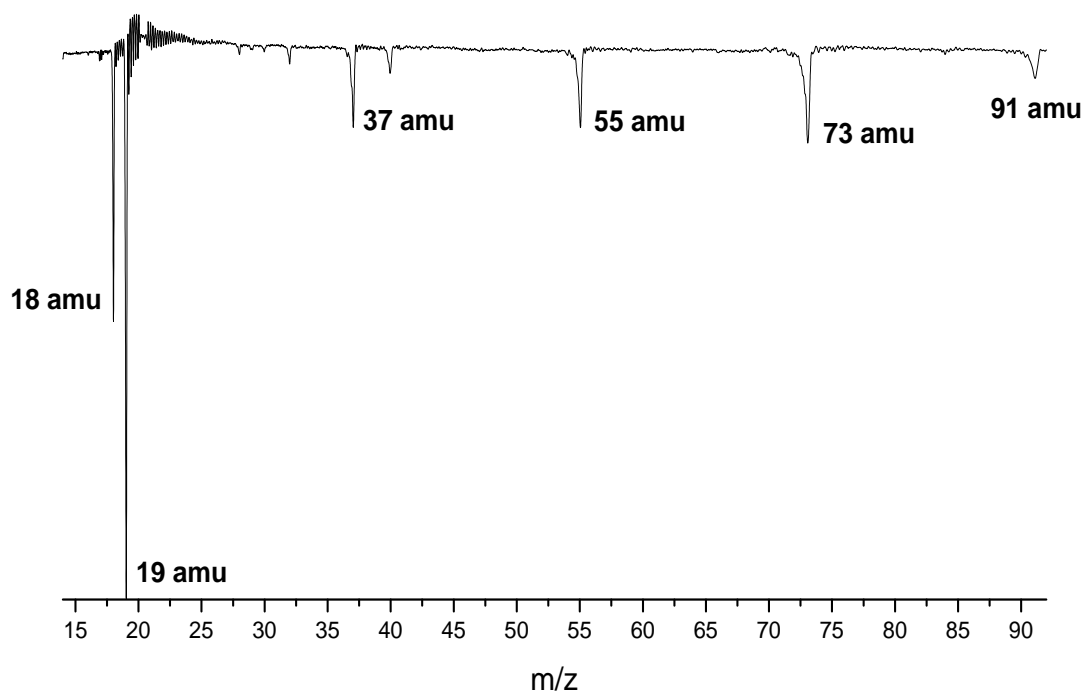


Abbildung 30: Massenspektrum von  $[(\text{H}_2\text{O})_n(\text{H}_3\text{O})]^+$  ( $n = 0$  bis  $n = 4$ ) in Helium

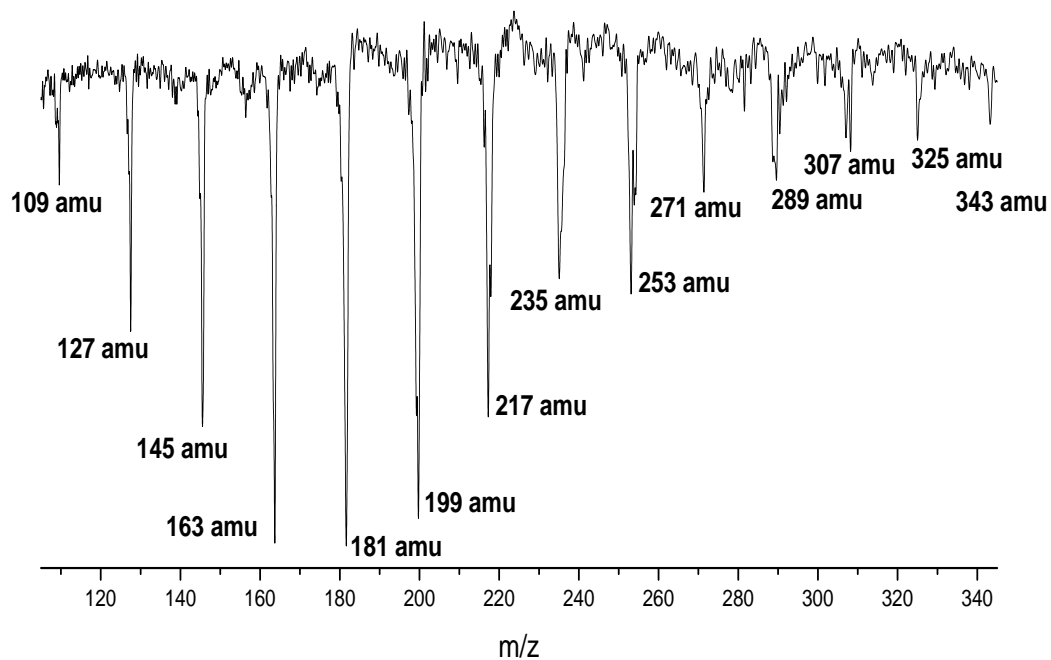


Abbildung 31: Massenspektrum von  $[(\text{H}_2\text{O})_n(\text{H}_3\text{O})]^+$  ( $n = 5$  bis  $n = 18$ ) in Argon

Argon ermöglicht eine Serie höherer Cluster. Diese schließt sich direkt an die bei Helium beobachtete Reihe an und ist bis  $[(\text{H}_2\text{O})_{18}(\text{H}_3\text{O})]^+$  zu sehen (*Abbildung 31*).

Die Bildung von Wasser-Cluster-Kationen durch Elektronenstoß wurde u.a. von *Jordan and coworkers*<sup>113</sup> untersucht. Es wurden Schwingungsspektren im Bereich der OH-Streckschwingung von Clustern der Form  $[(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}]^+$  ( $n = 6$  bis  $n = 27$ ) aufgenommen. Hier wurde die bereits von *Searcy and Fenn*<sup>114</sup> beschriebene besondere Bedeutung des Clusters mit  $n = 21$  deutlich. Diese Spezies bildet eine besonders geschlossene Variante der dodecaedrischen Struktur von  $n = 20$  und hat im Massenspektrum eine höhere Intensität als die Nachbarsignale. Weiterhin wird der Aspekt der überaus hohen Beweglichkeit des Protons untersucht, was zu den sog. Eigen-  $\text{H}_3\text{O}^+$  und Zundel-  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  Formen des Kations führt<sup>115,116</sup>. Im Falle der hier aufgenommenen Spektren endet die Messreihe bei  $n = 19$ .

Eine Zusammenfassung von experimentellen und quantenmechanischen Herangehensweisen, um die Isomerisierung der Eigen- und Zundel-Formen zu untersuchen wurde von *Niedner-Schatteburg*<sup>117</sup> verfasst.

### 5. Zusammenfassung

Innerhalb der vorliegenden Arbeit wurden ionische Cluster mittels IR- und kombinierter IR+UV-Spektroskopie untersucht und durch Vergleich mit theoretischen Untersuchungen Strukturen zugeordnet. Die Arbeit behandelt zum einen anionische Cluster aus Kobalt und Liganden (Alkohole, Alkane, Alkene) und zum anderen kationische Cluster aus Aluminium und Aminosäuren bzw. Peptiden.

Es wurde IR-Photodissoziationsspektroskopie an isolierten anionischen Clustern aus 1-4 Kobalt und 1-3 Alkohol Einheiten im Molekularstrahl angewendet und mit Hilfe von DFT-Rechnungen Strukturen und Spinzustände zugeordnet. In allen untersuchten Spezies wurden lediglich Wasserstoffbrücken der Form  $\text{OH}^{\cdots}\text{Co}$  beobachtet, aber keine Wasserstoffbrücken zwischen den Alkohol Molekülen. Es findet demnach eine sehr effiziente Anlagerung der Alkoholmoleküle an das Metall bzw. den Metallcluster statt. Weiterhin gibt es Hinweise darauf, dass  $\text{CO}_3$ -Einheiten eine wichtige Rolle beim Aufbau von Kobalt/Alkohol-Clustern spielen. Um diesem Sachverhalt weiter nachzugehen, müssen die Untersuchungen auf größere Cluster ausgeweitet werden. Die große Rotverschiebung der OH-Streckschwingungsfrequenz vom reinen Alkohol zur gebundenen Spezies weist auf starke H-Brücken und eine starke Aktivierung der OH-Gruppe(n) durch den anionischen Metallcluster hin. Diese Spezies sind demnach gut geeignet, um OH-Gruppen für weitere Reaktionen zu aktivieren. Durch die deutlichen Einflüsse der Multiplizität der Cluster auf die Schwingungsfrequenzen können mit Hilfe der DFT-Rechnungen auch Aussagen über die Spinzustände getroffen werden.

Die vorgestellten Untersuchungen zeigen somit, dass die Anwendung von IR-Spektroskopie neben der Strukturaufklärung auch Hinweise auf die Multiplizität geben kann. Ferner liefert die massen- und strukturelektive IR-Spektroskopie die Möglichkeit, die Aktivierung und Aggregation von Liganden an Metallcluster auf molekularer Ebene zu untersuchen.

Innerhalb dieser Arbeit gelang es ebenfalls, anionische Kobalt-Methan- und Kobalt-Ethen-Cluster zu erzeugen und massenspektrometrisch zu detektieren. Es gelang aber leider nicht, ein IR-Spektrum der dargestellten Spezies aufzunehmen.

Weiterhin wurden IR-, UV- und eine neu entwickelte kombinierte IR+UV-Photodissoziationsspektroskopie zur Strukturanalyse von Clustern aus Aluminiumkationen und geschützten Aminosäuren sowie Dipeptidmodellen in der Gasphase durchgeführt. Durch

den Vergleich mit theoretischen Analysen konnten Strukturen und Spinzustände für die  $[\text{Al-AcPheOMe}]^{+3+}$ -Spezies zugeordnet werden. Dabei wurden die berechneten Schwingungsfrequenzen mit den experimentellen Werten verglichen und zusätzlich die berechneten relativen Stabilitäten berücksichtigt.

Die Untersuchung des  $[\text{Al-AcPheOMe}]^+$  Clusters zeigte einige interessante Ergebnisse. Es konnten zwei verschiedene Konformere beobachtet werden, die sich nur bezüglich der Orientierung ihrer Seitenkette unterscheiden. Zudem konnte gezeigt werden, dass sich die Konformation des Rückgrats von AcPheOMe bei der Anlagerung von  $\text{Al}^+$  von einer  $\beta$ -Faltblatt-analogen Anordnung zu einer helicalen Form ändert, so dass sich Aluminium an beide CO-Gruppen anlagern kann. Im Falle des dreifach geladenen Clusters konnte erstmalig eine kombinierte IR+UV-Photodissoziationsspektroskopie auf Kationen angewendet werden. Hierbei handelt es sich um eine Weiterentwicklung der *nonresonant ionization detected IR spectroscopy* (NID-IR), die für neutrale Spezies entwickelt wurde. Diese Methode ermöglicht es, auch für stark gebundene Cluster, eine schwingungssensitive Dissoziation zu erhalten. Auf diese Art konnte ein Isomer beobachtet werden, das sich vom einfach geladenen Cluster ableiten lässt. Im Vergleich zum gestreckten AcPheOMe-Monomer beobachtet man insbesondere beim  $[\text{Al-AcPheOMe}]^{3+}$  eine stark globulare Form, die das Aluminium über die CO-Gruppen und den Phenylring einschließt und somit der Ladungsstabilisierung dient.

Weiterhin wurden weitere geschützte Aminosäuren auf ihr Aggregationsverhalten mit Aluminiumkationen untersucht.  $[\text{Al-AcTyr(Me)OMe}]^+$  konnte nachgewiesen und spektroskopisch untersucht werden. Analog zu den Untersuchungen von  $[\text{Al-AcPheOMe}]^+$  wurden UV- und IR-Photodissoziationsspektren aufgenommen. Um jedoch den Einfluss der größeren Seitenkette des Tyrosins im Vergleich zu der des Phenylalanins zu ermitteln, sind noch detaillierte theoretische Strukturanalysen notwendig.

IR-Photodissoziationsspektroskopie wurde auch bei kationischen Clustern aus Aluminium und der geschützten aliphatischen Aminosäure Valin durchgeführt. Hierbei konnte ebenfalls über die Anregung im NH-Streckschwingungsbereich eine Dissoziation des Clusters induziert werden. Da bisher nur wenige Rechnungen zu diesen beiden Systemen vorliegen, konnten noch keine eindeutigen Strukturzuweisungen erfolgen. Allerdings ist die Tendenz zu einer helicalen Konformation des Peptidrückgrats zu erkennen.

In einem anderen Ansatz wurden Versuche durchgeführt, um Alkalikationen darzustellen und daran Liganden anzulagern. Als Ionenquelle wurde angereichertes Molekularsieb auf

Glühfilamenten verwendet. Eine Anlagerung von Alkalikationen konnte innerhalb der experimentellen Arbeiten allerdings nicht nachgewiesen werden. Eine Erweiterung des Aufbaus zeigte, dass sich durch Anlegen einer relativ geringen Spannung Moleküle, die sich im Gaspuls befinden, sehr leicht ionisieren lassen. Kationische Benzol- und Wasser-Cluster konnten auf diesem Wege massenspektrometrisch dargestellt werden.

Diese Arbeit beschreibt die erstmalige Anwendung von IR-Photodissoziationsspektroskopie an anionischen Kobalt/Ligand-Aggregaten sowie die Entwicklung einer neuen Technik, um hochgeladene ionische Cluster infrarotspektroskopisch untersuchen zu können. Mit Hilfe von DFT-Rechnungen können darüber hinaus Strukturen zugeordnet und Aussagen über Spinzustände getroffen werden.

## 6. Literatur

1. P. M. Bialach, M. Braun, A. Lüchow and M. Gerhards, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **44**, 10403 (2009).
2. P. M. Bialach, A. Funk, M. Weiler and M. Gerhards, *J. Chem. Phys.*, **133**, 194304 (2010).
3. P. M. Bialach, T. C. Martin and M. Gerhards.
4. B. Yoon, H. Häkkinen, U. Landman, A. S. Wörz, J. -M Antonietti, S. Abbet, K. Judai and U. Heiz, *Science*, **307**, 403 (2005).
5. D. C. Parent and S. L. Anderson, *Chem. Rev. Washington D.C.*, **92**, 1541 (1992).
6. B. S. Freiser, *J. Mass Spectrom.*, **31**, 703 (1996).
7. M. B. Knickelbein, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **50**, 79 (1999).
8. H. Schwarz, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**, 4442 (2003).
9. H. Schwarz, *Int. J. Mass. Spectrom.*, **237**, 75 (2004).
10. D. van Heijnsbergen, G. von Helden, G. Meijer, P. Maitre and M. A. Duncan, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 1562 (2002).
11. M. A. Duncan, *Int. Rev. Phys. Chem.*, **22**, 407 (2003).
12. B. M. Reinhard, A. Lagutschenkov, J. Lemaire, P. Maitre, P. Boiss, L. Liu and J. M. Lisy, *J. Chem. Phys.*, **89**, 605 (1988).
13. J. M. Lisy, *Int. Rev. Phys. Chem.*, **16**, 267 (1997).
14. D. van Heijnsbergen, G. von Helden, M. A. Duncan, A. J. A. van Roij and G. Meijer, *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 4983 (1999).
15. M. A. Duncan, *Int. J. Mass. Spectrom.*, **200**, 545 (2000).
16. G. von Helden, A. Kirilyuk, D. van Heijnsbergen, B. Sartakov, M. A. Duncan and G. Meijer, *Chem. Phys.*, **262**, 31 (2000).
17. A. Fielicke, G. Meijer and G. von Helden, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 3659 (2003).
18. T. D. Vaden, C. J. Weinheimer and J. M. Lisy, *J. Chem. Phys.*, **121**, 3102 (2004).
19. M. B. Knickelbein, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **50**, 79 (1999).
20. P. B. Armentrout, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **52**, 423 (2001).
21. P. Schnabel, K. G. Weil and M. P. Irion, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **31**, 636 (1992).
22. M. Haruta, *Cat. Today*, **36**, 153 (1997).
23. U. Heiz, F. Vanolli, A. Sanchez and W. D. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 9668 (1998).
24. A. Sanchez, S. Abbet, U. Heiz, W. D. Schneider, H. Häkkinen, R. N. Barnett and U. Landman, *J. Phys. Chem. A*, **103**, 9573 (1999).
25. S. Abbet, U. Heiz, H. Häkkinen and U. Landman, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 5950 (2001).
26. S. Abbet, A. Sanchez, U. Heiz and W. D. Schneider, *J. Catal.*, **198**, 122 (2001).
27. W. D. S. U. Heiz, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, **26**, 251 (2001).
28. A. S. Worz, K. Judai, S. Abbet, J. M. Antonietti, U. Heiz, A. Del Vitto, L. Giordano and G. Pacchioni, *Chem. Phys. Lett.*, **399**, 266 (2004).
29. K. Judai, S. Abbet, A. S. Worz, U. Heiz and C. R. Henry, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 2732 (2004).
30. U. Heiz and E. L. Bullock, *J. Mater. Chem.*, **14**, 564 (2004).
31. M. Aizawa, S. Lee and S. L. Anderson, *Surf. Sci.*, **542**, 253 (2003).
32. S. S. Lee, C. Y. Fan, T. P. Wu and S. L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 5682 (2004).
33. S. Lee, C. Y. Fan, T. P. Wu and S. L. Anderson, *Surf. Sci.*, **578**, 5 (2005).
34. S. Lee, C. Y. Fan, T. P. Wu and S. L. Anderson, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 381 (2005).

35. A. W. Castleman, A. C. Harms and R. E. Leuchtner, *Z. Phys. D: At., Mol. Clusters*, **19**, 343 (1991).
36. E. Kapiloff and K. M. Ervin, *J. Phys. Chem. A*, **101**, 8460 (1997).
37. C. Berg, M. Beyer, U. Achatz, S. Joos, G. Niedner-Schatteburg and V. E. Bondybey, *J. Chem. Phys.*, **108**, 5398 (1998).
38. U. Boesl and W. J. Knott, *Mass Spectrom. Rev.*, **17**, 275 (1998).
39. D. K. Böhme and H. Schwarz, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **44**, 2336 (2005).
40. R. E. Leuchtner, A. C. Harms and A. W. Castleman, *J. Chem. Phys.*, **94**, 1093 (1991).
41. Y. Shi and K. M. Ervin, *J. Chem. Phys.*, **108**, 1757 (1998).
42. D. Schröder, S. Barsch and H. Schwarz, *Int. J. Mass. Spectrom.*, **192**, 125 (1999).
43. U. Achatz, C. Berg, S. Joos, B. S. Fox, M. K. Beyer, G. Niedner-Schatteburg and V. E. Bondybey, *Chem. Phys. Lett.*, **320**, 53 (2000).
44. F. Furche, R. Ahlrichs, P. Weis, C. Jacob, S. Gilb, T. Bierweiler and M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.*, **117**, 6982 (2002).
45. M. Gerhards, O. C. Thomas, J. M. Nilles, W. J. Zheng and K. H. Bowen, *J. Chem. Phys.*, **116**, 10247 (2002).
46. L. D. Socaciu, J. Hagen, T. M. Bernhardt, L. Wöste, U. Heiz, H. Häkkinen and U. Landman, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 10437 (2003).
47. W. T. Wallace and R. L. Whetten, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 7499 (2002).
48. W. T. Wallace, R. B. Wyrwas, R. L. Whetten, R. Mitric and V. Bonacic-Koutecky, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 8408 (2003).
49. J. Hagen, L. D. Socaciu, U. Heiz, T. M. Bernhardt and L. Wöste, *Eur. Phys. J. D*, **24**, 327 (2003).
50. I. Balteanu, O. P. Balaj and B. S. Fox-Beyer, *Organometallics*, **23**, 1978 (2004).
51. D. Schröder, J. Loos and M. Engeser et al., *Inorg. Chem.*, **43**, 1976 (2004).
52. M. L. Kimble, A. W. Castleman, R. Mitric, C. Burgel and V. Bonacic-Koutecky, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 2526 (2004).
53. W. H. Robertson, E. A. Price, J. M. Weber, J. W. Shin, G. H. Weddle and M. A. Johnson, *J. Phys. Chem. A*, **107**, 6527 (2003).
54. M. S. Taylor, F. Muntean, W. C. Lineberger and A. B. McCoy, *J. Chem. Phys.*, **121**, 5688 (2004).
55. F. Muntean, M. S. Taylor, A. B. McCoy and W. C. Lineberger, *J. Chem. Phys.*, **121**, 5676 (2004).
56. G. von Helden, M.-T. Hsu, P. R. Kemper and M. T. Bowers, *J. Chem. Phys.*, **95**, 3835 (1991).
57. M. T. Bowers, P. R. Kemper, G. von Helden and P. A. M. van Koppen, *Science*, **260**, 1446 (1993).
58. E. Oger, N. R. M. Crawford, R. Kelting, P. Weis, M. M. Kappes and R. Ahlrichs, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **46**, 8503 (2007).
59. D. Schlooss, M. N. Blom, J. H. Parks, B. v. Issendorff, H. Haberland and M. M. Kappes, *Nano Lett.*, **5**, 1972 (2005).
60. X. Xing, R. M. Danell, I. L. Garzon, K. Michaelian, M. N. Blom, M. M. Burns and J. H. Parks, *Phys. Rev. B*, **72**, 81405 (2005).
61. E. C. Honea, A. Ogura, C. A. Murray, K. Raghavachari, W. O. Sprenger, M. F. Jarrold and W. L. Brown, *Nature*, **366**, 42 (1993).
62. L. Andrews and X. Wang, *Science*, **299**, 2049 (2003).
63. S. Minemoto, A. Terasaki, H. Imoto and T. Kondow, *J. Chem. Phys.*, **109**, 9737 (1998).
64. S. Minemoto, A. Terasaki and T. Kondow, *J. Electron Spect. Rel. Phen.*, **106**, 171 (2000).

65. J. M. Antonietti, A. Chatelain and S. Fedrigo, *J. Chem. Phys.*, **114**, 2981 (2001).
66. W. J. C. Menezes and M. B. Knickelbein, *J. Chem. Phys.*, **98**, 1856 (1993).
67. M. B. Knickelbein, *J. Chem. Phys.*, **100**, 4729 (1994).
68. B. A. Collings, *J. Chem. Phys.*, **101**, 3506 (1994).
69. S. Minemoto, A. Terasaki and T. Kondow, *J. Chem. Phys.*, **104**, 5770 (1996).
70. A. Schweizer, J. M. Weber, S. Gilb, H. Schneider, D. Schlooss and M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.*, **119**, 3699 (2003).
71. G. von Helden, D. van Heijnsbergen and G. Meijer, *J. Phys. Chem. A*, **107**, 1671 (2003).
72. G. von Helden, I. Holleman, G. M. H. Knippels, A. F. G. van der Meer and G. Meijer, *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 5234 (1997).
73. D. van Heijnsbergen, G. von Helden, M. A. Duncan, A. J. A. van Roij and G. Meijer, *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 4983 (1999).
74. G. von Helden, A. G. G. M. Tielens, D. van Heijnsbergen, M. A. Duncan, S. Hony, L. B. F. M. Waters and G. Meijer, *Science*, **288**, 313 (2000).
75. D. van Heijnsbergen, A. Fielicke, G. Meijer and G. von Helden, *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 13401 (2002).
76. G. von Helden, A. Kirilyuk, D. van Heijnsbergen, B. Sartakov, M. A. Duncan and G. Meijer, *Chem. Phys.*, **262**, 31 (2000).
77. D. van Heijnsbergen, G. von Helden, G. Meijer and M. A. Duncan, *J. Chem. Phys.*, **116**, 2400 (2002).
78. J. L. Lyman, B. E. Newnam, J. W. Early and A. F. G. van der Meer, *J. Phys. Chem. A*, **101**, 49 (1997).
79. J. Oomens, A. J. A. van Roij, G. Meijer and G. von Helden, *Astrophys. J.*, **542**, 404 (2000).
80. T. D. Jaeger, D. van Heijnsbergen, S. J. Klippenstein, G. von Helden, G. Meijer and M. A. Duncan, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 10981 (2004).
81. D. T. Moore, J. Oomens, J. R. Eyler, G. Meijer, G. von Helden and D. P. Ridge, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 14726 (2004).
82. G. von Helden, D. van Heijnsbergen and G. Meijer, *J. Phys. Chem. A*, **107**, 1671 (2003).
83. G. N. Ramachandran, V. Sasisekharan and C. Ramakrishnan, *Biochim. Biophys. Acta*, **112**, 168 (1966).
84. A. Perczel, J. G. Angyan, M. Kajtar, W. Viviani, J. L. Rivail, J. F. Marcocchia and I. G. Csizmadia, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 6256 (1991).
85. J. Woessner, *FASEB J.*, **5**, 2145 (1991).
86. P. Hendry and A. M. Sargeson, *Prog. Inorg. Chem.*, **38**, 201 (1990).
87. A. Berkessel and D. A. Herault, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **38**, 102 (1999).
88. F. Namuswe and D. P. Goldberg, *Chem. Commun.*, 2326 (2006).
89. C. Sissi, P. Rossi, F. Felluga, F. Formaggio, M. Palumbo, P. Tecilla, C. Toniolo and P. Scrimin, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 3169 (2001).
90. N. M. Kostic, *Inorg. Chem.*, **37**, 2141 (1998).
91. N. M. Milovic and N. M. Kostic, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 4759 (2002).
92. N. M. Milovic, L. M. Dutca and N. M. Kostic, *Chem. Eur. J.*, **9**, 5097 (2003).
93. T. G. Dietz, M. A. Duncan, D. E. Powers and R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.*, **74**, 6511 (1981).
94. D. E. Powers, S. G. Hansen, M. E. Geusic, A. C. Puiu, J. B. Hopkins, T. G. Dietz, M. A. Duncan, P. R. R. Langridge-Smith and R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.*, **86**, 2556 (1982).
95. D. E. Powers, S. G. Hansen, M. E. Geusic, D. L. Michalopoulos and R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.*, **78**, 2866 (1983).



- 
96. V. E. Bondybey and J. H. English, *J. Chem. Phys.*, **74**, 6978 (1981).
  97. M. Gerhards, *Opt. Commun.*, **241**, 493 (2004).
  98. P. M. Morse, *Phys. Rev.*, **34**, 57 (1929).
  99. J. G. Black, E. Yablonovitch, N. Bloembergen and S. Mukamel, *Phys. Rev. Lett.*, **38**, 1131 (1977).
  100. J. Oomens, B. G. Sartakov, G. Meijer and G. von Helden, *Int. J. Mass. Spectrom.*, **254**, 1 (2006).
  101. M. Okumura, L. I. Yeh, J. D. Myers and Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.*, **85**, 2328 (1986).
  102. M. Okumura, L. I. Yeh, J. D. Myers and Y. T. Lee, *J. Phys. Chem.*, **94**, 3416 (1990).
  103. T. Omi, H. Shitomi, N. Sekiya, K. Takazawa and M. Fujii, *Chem. Phys. Lett.*, **252**, 287 (1996).
  104. S.-i. Ishiuchi, H. Shitomi, K. Takazawa and M. Fujii, *Chem. Phys. Lett.*, **283**, 243 (1998).
  105. A. Sebetci, *Chem. Phys.*, **354**, 196 (2008).
  106. M. Gerhards and C. Unterberg, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 1760 (2002).
  107. M. Gerhards, C. Unterberg and A. Gerlach, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 5563 (2002).
  108. H. Fricke, A. Gerlach and M. Gerhards, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 1660 (2006).
  109. H. Fricke, K. Schwing, A. Gerlach, C. Unterberg and M. Gerhards, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 3511 (2010).
  110. *Unveröffentlichte Ergebnisse der AG Gerhards.*
  111. J. A. Draves, Z. Luthey-Schulten, W. -L. Liu and J. M. Lisy, *J. Chem. Phys.*, **93**, 4589 (1990).
  112. U. Boesl, J. Grotemeyer, K. Walter and E. W. Schlag, *Analytical Instrumentation*, **16**, 151 (1987).
  113. J. W. Shin, N. I. Hammer, E. G. Diken, M. A. Johnson, R. S. Walters, T. D. Jaeger, M. A. Duncan, R. A. Christie and K. D. Jordan, *Science*, **304**, 1137 (2004).
  114. J. Q. Searcy and J. B. Fenn, *J. Chem. Phys.*, **61**, 5282 (1974).
  115. M. Eigen, *Angew. Chem.*, **75**, 489 (1963).
  116. G. Zundel and H. Metzger, *Z. Phys. Chem.*, **58**, 222 (1968).
  117. G. Niedner-Schatteburg, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **47**, 1008 (2008).

## 7. Anhang

### 7.1 Liste der Publikationen

#### **Structures of isolated $\text{Co}_2(\text{alcohol})_1$ cluster anions**

P. M. Bialach, M. Braun, A. Lüchow and M. Gerhards, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **44**, 10403 (2009).

#### **IR spectroscopy on isolated $\text{Co}_n(\text{alcohol})_m$ cluster anions ( $n = 1-4$ , $m = 1-3$ ):**

##### **Structures and spin states**

P. M. Bialach, A. Funk, M. Weiler and M. Gerhards, *J. Chem. Phys.*, **133**, 194304 (2010).

#### **IR and IR+UV spectroscopy on isolated $[\text{Al-AcPheOMe}]^{n+}$ cluster cations**

P. M. Bialach, T. C. Martin and M. Gerhards, *in Vorbereitung zur Publikation.*

## 7.2 Tabellen

**Tabelle 1: Typische Spannungskonfigurationen**

	Spannung/V im Anionenbetrieb	Spannung/V im Kationenbetrieb
<b>VB1</b>	-20	+12
<b>VB2</b>	-12	+7
<b>Ionenlinse</b>	+30	0
<b>VA1</b>	-2490	+4090
<b>VA2</b>	-2010	+3356
<b>VR1</b>	-1500	+2291
<b>VR2</b>	-2952	+4228
<b>VX</b>	-84	0
<b>VD</b>	+4980	-3780

(VB – Vorbeschleunigung; VA – Abzug im ReTOF; VR – Reflektronspannung; VX – Ablenkung in x-Richtung; VD – Detektor)

**Tabelle 2: Typische zeitliche Konfigurationen**

	Zeiten/ $\mu$ s im Anionenbetrieb	Zeiten/ $\mu$ s im Kationenbetrieb
<b>Pulsdüsenöffnung</b>	330	370
<b>Ablationslaser</b>	+440 (inkl. Q-Switch)	+480 (inkl. Q-Switch)
<b>IR Laser</b>	+509,92 (inkl. Q-Switch)	+529,92 (inkl. Q-Switch)
<b>UV Laser</b>	+509,93 (inkl. Q-Switch)	+529,93 (inkl. Q-Switch)
<b>VB</b>	+510	+530
<b>VA</b>	+580	+620

**Tabelle 3: Massenkalibrierung für Benzol**

<b>Spannungen in V</b>		<b>Benzol</b>				
<b>VA1</b>	<b>VA2</b>	<b>Flugzeiten in <math>\mu\text{s}</math></b>				
2438	2210	20,8	29,3	35,9	41,4	
2363	2160	21,2	29,7	36,4	42,0	
2288	2065	21,4	30,2	36,9	42,6	
2213	1970	21,7	30,6	37,3	43,1	
2140	1905	22,0	31,0	37,9	43,7	
2065	1850	22,4	31,5	38,5	44,5	
1990	1800	22,8	32,1	39,3	45,3	
1885	1705	23,4	32,9	40,2	46,4	
1810	1630	23,8	33,5	40,9	47,2	
1735	1570	24,2	34,2	41,8	48,2	
1660	1500	24,7	34,8	42,6	49,2	
1585	1430	25,2	35,6	43,5	50,2	
1510	1375	25,9	36,5	44,6	51,5	
1435	1300	26,5	37,3	45,6	52,6	
		<b>Theoret. Massen in amu</b>	<b>78,1</b>	<b>156,2</b>	<b>234,3</b>	<b>312,4</b>
				156,1	234,3	312,4
				155,3	234,3	312,7
				156,0	234,3	312,6
				156,1	234,1	312,4
				156,0	233,9	312,0
				156,0	234,1	312,8
				156,1	234,3	312,7
				156,1	234,4	312,7
				156,2	234,6	313,0
				156,2	234,6	313,0
				156,1	234,5	312,9
				156,1	234,5	312,9
				156,2	234,4	312,7
				156,2	234,6	312,6
		<b>Mittelwert</b>		<b>156,1</b>	<b>234,3</b>	<b>312,7</b>

**Tabelle 4: Massenkalibrierung für Benzol-D6**

Spannungen in V		Benzol-D6			
VA1	VA2	Flugzeiten in $\mu\text{s}$			
2438	2210	21,6	30,4	37,2	43,0
2363	2160	22,0	31,0	37,8	43,7
2288	2065	22,3	31,3	38,3	44,2
2213	1970	22,5	31,7	38,7	44,7
2140	1905	22,8	32,2	39,3	45,4
2065	1850	23,2	32,7	40,0	46,1
1990	1800	23,7	33,3	40,7	47,0
1885	1705	24,2	34,1	41,7	48,2
1810	1630	24,6	34,7	42,5	49,0
1735	1570	25,2	35,4	43,3	50,0
1660	1500	25,6	36,1	44,2	50,9
1585	1430	26,2	36,9	45,1	52,1
1510	1375	26,8	37,8	46,3	53,4
1435	1300	27,4	38,7	47,3	54,6
<b>Theoret. Massen in amu</b>		<b>84,1</b>	<b>168,2</b>	<b>252,3</b>	<b>336,4</b>
			167,9	252,5	337,2
			168,1	252,3	336,7
			168,1	252,2	336,5
			168,2	252,0	336,4
			168,2	252,6	337,1
			168,0	252,3	336,3
			168,0	252,3	336,6
			168,1	252,3	336,7
			168,2	252,3	336,6
			168,2	252,3	336,6
			168,3	252,6	336,2
			168,1	252,5	336,9
			168,1	252,3	336,7
			168,3	252,4	336,5
<b>Mittelwert</b>			<b>168,1</b>	<b>252,3</b>	<b>336,6</b>