

Multidimensionale Untersuchungen von Ionenstrukturen in der Gasphase

In a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur
Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von

Miriam Katharina Drayß

aus Bensheim

Köln, 2009

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. Hans-Günther Schmalz
Institut für Organische Chemie
Universität zu Köln

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. Carsten Schmuck
Institut für Organische Chemie
Universität Duisburg-Essen

Tag der mündlichen Prüfung: 11. Mai 2009

„So eine Arbeit wird eigentlich nie fertig, man muss sie für fertig erklären, wenn man nach der Zeit und den Umständen das Möglichste getan hat.“

Johann Wolfgang von Goethe

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Dr. Mathias Schäfer von Mai 2006 bis März 2009 am Institut für Organische Chemie der Universität zu Köln angefertigt.

Während dieser Zeit waren u. a. Teilergebnisse dieser Arbeit Gegenstand von Publikationen sowie von Postern und Kurzvorträgen.

Publikationen:

Mathias Schäfer, Miriam K. Drayß, Dirk Blunk, Jeremiah M. Purcell, Christopher L. Hendrickson, Alan G. Marshall, Abhigya Mookherjee and Peter B. Armentrout
Kinetic Determination of Potassium Affinities by IRMPD: Elucidation of Precursor Ion Structures

Journal of Physical Chemistry A, **2009**, submitted.

Miriam K. Drayß, Dirk Blunk, Jos Oomens, Bing Gao, Thomas Wytttenbach, Michael T. Bowers and Mathias Schäfer

Systematic study of gas-phase ion structures of tertiary amino acid compounds.

Journal of Physical Chemistry A, **2009**, submitted.

Miriam K. Drayß, Dirk Blunk, Jos Oomens, Nick Polfer, Carsten Schmuck, Bing Gao, Thomas Wytttenbach, Michael T. Bowers, Mathias Schäfer

Gas-phase structures of solution-phase zwitterions: Charge solvation or salt bridge?

International Journal of Mass Spectrometry **2009**, *281*, 97-100.

Miriam K. Drayß, Dirk Blunk, Jos Oomens, Mathias Schäfer

Infrared Multiple Photon Dissociation Spectroscopy of Potassiated Proline.

Journal of Physical Chemistry A **2008**, *112*, 11972-11974.

Mathias Schäfer, Miriam Drayß, Andreas Springer, Philipp Zacharias, Klaus Meerholz

Radical Cations in Electrospray Mass Spectrometry: Formation of Open-Shell Species, Examination of the Fragmentation Behaviour in ESI-MSⁿ and Reaction Mechanism Studies via Detection of Transient Radical Cations.

European Journal of Organic Chemistry, **2007**, *31*, 5162-5174.

Poster und Vorträge:

Miriam K. Drayß, Dirk Blunk, Frank Dreiocker, Jeremiah M. Purcell, Christopher L. Hendrickson, Alan G. Marshall, Jos Oomens, Peter Armentrout, Abhigya Mookherjee, Mathias Schäfer

Untersuchung von $[M + K]^+$ Molekülonen tertiärer Aminosäuren in der Gasphase: Molecular Modelling und Infrared Multi Photon Dissociation Spectroscopy (CO₂ Laser IRMPD und Free Electron Laser for Infrared Experiments).

42. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Massenspektrometrie, DGMS, Universität Konstanz, 08.-11. März 2009, V49.

Miriam Drayß, Mathias Schäfer, Carsten Schmuck, Dirk Blunk, Nick C. Polfer, Jos Oomens, Michael T. Bowers, Thomas Wyttenbach, Bing Gao

Examination of the Gas-Phase Ion Structure of Cationized Guanidiniocarbonyl Pyrrole Derivates (Na⁺) by Infrared Multi Photon Dissociation Spectroscopy (IRMPD), Computational Modelling and Ion Mobility Spectroscopy.

41. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Massenspektrometrie, DGMS, Justus-Liebig-Universität Gießen, 02.-05. März 2008.

Miriam Drayß, Mathias Schäfer, Carsten Schmuck, Dirk Blunk, Nick C. Polfer, Jos Oomens, Sebastian Schlund, Bernd Engels

Examination of gas-phase Ion Structures of Cationized Guanidiniocarbonyl pyrroles by Infrared multi Photon Dissociation Spectroscopy (IRMPD) and Computational Modeling. 55th ASMS Conference on Mass Spectrometry, June 3rd-7th 2007, Indianapolis IN, USA 2007.

Miriam Drayß, Mathias Schäfer, Carsten Schmuck, Dirk Blunk, Nick C. Polfer, Jos Oomens

Examination of the gasphase Ion Structure of Cationized Guanidiniocarbonyl pyrrole derivates (Na⁺) by Infrared multi Photon Dissociation Spectroscopy (IRMPD) and Computational Modelling.

40. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Massenspektrometrie, DGMS 2007, Universität Bremen, 11. - 14. März 2007.

Inhalt

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 1.1 | Elektrospray Ionisation (ESI)..... | 2 |
| 1.1.1 | Bildung der Ionen | 2 |
| 1.2 | Tandem-Massenspektrometrie (MS/MS)..... | 5 |
| 1.2.1 | Collision Induced Dissociation (CID)..... | 6 |
| 1.2.2 | Blackbody Infrared Radiative Dissociation (BIRD) | 7 |
| 1.2.3 | Infrared multiple photodissociation (IRMPD)..... | 12 |
| 1.3 | Ionenmobilitätsspektroskopie..... | 17 |
| 1.4 | Theoretische Methoden | 19 |
| 1.4.1 | Konformationsanalyse..... | 19 |
| 1.4.2 | Quantenmechanische Methoden..... | 22 |
| 2 | Aufgabenstellung | 27 |
| 3 | Ergebnisse und Diskussion | 29 |
| 3.1 | Guanidiniocarbonyl-Pyrrol-Verbindungen..... | 29 |
| 3.1.1 | Molekülmechanik-, DFT- und <i>ab initio</i> Rechnungen | 31 |
| 3.1.2 | QIT CID MS ² Experimente | 35 |
| 3.1.3 | Photodissoziations-Spektren mit FELIX | 37 |
| 3.1.4 | Bestimmung der Kollisionsquerschnitte mit IMS | 55 |
| 3.1.5 | Zusammenfassung | 57 |
| 3.2 | Aminosäuren | 58 |
| 3.2.1 | Molekülmechanik-, DFT- und <i>ab initio</i> Rechnungen | 60 |
| 3.2.2 | Photodissoziations-Spektren mit FELIX | 62 |
| 3.2.3 | Bestimmung der Kollisionsquerschnitte mit IMS | 74 |
| 3.2.4 | Strukturbestimmung mittels IRMPD..... | 77 |
| 3.2.5 | Zusammenfassung | 86 |
| 4 | Zusammenfassung und Ausblick | 87 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 5 | Experimenteller Teil | 91 |
| 5.1 | Synthese der Analyten..... | 91 |
| 5.1.1 | Darstellung von 6-Dimethylaminohexansäure-Hydrochlorid..... | 92 |
| 5.1.2 | Darstellung von 6-Dimethylaminopentansäure-Hydrochlorid..... | 93 |
| 5.1.3 | Darstellung von 1-Methylpyrrolidin-2-carbonsäure | 94 |
| 5.1.4 | Darstellung von 1-Methylpiperidin-2-carbonsäure..... | 95 |
| 5.1.5 | Darstellung von 1-Methylazetidin-2-carbonsäure | 96 |
| 5.2 | Molekülmechanik-, DFT- und <i>ab initio</i> - Rechnungen..... | 97 |
| 5.2.1 | Guanidiniocarbonyl-Pyrrol-Verbindungen..... | 97 |
| 5.2.2 | Zyklische Aminosäuren | 103 |
| 5.2.3 | Lineare Aminosäuren | 106 |
| 5.2.4 | Berechnung der Energiehyperflächen | 108 |
| 5.3 | CID..... | 110 |
| 5.4 | FELIX | 110 |
| 5.5 | IRMPD mit einem CO ₂ Laser | 112 |
| 6 | Anhang..... | 115 |
| 7 | Literaturverzeichnis | 148 |
| A | Danksagung | 159 |
| B | Erklärung | 161 |
| C | Lebenslauf | 163 |

Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die Gasphasenstrukturen von Metall-Addukt-Ionen synthetischer Verbindungen M_n [Gua-NH-(CH₂)_n-COOH] (Gua = Guanidiniocarbonyl-Pyrrole) sowie linearer und zyklischer Aminosäuren (C_n , R_n) mit Computational Modelling, IRMPD-Experimenten mit einem freien Elektronen Laser (Free Electron Laser for Infrared Experiments FELIX) und einem Laser mit monochromatischem CO₂ Licht sowie Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS) untersucht.

Die grundlegende Fragestellung dieser Arbeit war, ob Komplex-Ionen, die in Lösung vorwiegend zwitterionisch vorliegen, ihre *Salt Bridge* (SB) Struktur in der Gasphase behalten oder eine intern neutrale *Charge Solvation* (CS) Strukturen annehmen. Die für die Studie gewählten Analyten unterscheiden sich in der Länge der CH₂-Kette oder der Größe des Heterozyklus, so dass der Einfluß der Molekülstruktur auf die Bildung spezifischer Gasphasenstrukturen untersucht werden sollte.

Computerchemische Rechnungen lassen für die untersuchten Guanidiniocarbonyl-Pyrrol-Verbindungen $[M_n + X]^+$ ($X = Na, Li$) mit $n \geq 2$ SB-Strukturen in der Gasphase erwarten. Die entsprechenden Photodissoziations-Spektren der Ionen zeigen weitgehende Übereinstimmung mit denen eines Methylesters $[M_4Me + X]^+$ ($X = Na, Li$), der gezwungenermaßen eine CS-Konformation annimmt. Der Vergleich mit berechneten Spektren von SB- und CS-Konformeren als auch die IMS-Ergebnisse zeigen, dass die Ionen der Verbindungen M_n CS-Konformationen in der Gasphase annehmen.

Für die Kalium-Addukt-Ionen der tertiären Aminosäuren $[C_n + K]^+$ und $[R_n + K]^+$ werden mit Computational Modelling und Photodissoziations-Spektren übereinstimmend SB-Konformere in der Gasphase gefunden. Die Molekülonen von C_n und R_n erwiesen sich als zu klein für eine eindeutige Strukturbestimmung mit IMS, jedoch weisen die Daten auf das Vorliegen gleicher Gasphasenstrukturen der Ionen hin, da eine gleichmäßige Zunahme der Kollisionsquerschnitte beobachtet wird.

Durch IRMPD wurden die kritischen Energien des Kaliumionverlustes der $[R_n + K]^+$ Ionen bestimmt und durch Skalierung mit der absoluten Kaliumaffinität des *N*-Methylprolins (R_1) in absolute Kaliumaffinitäten $\Delta H_{(K^+)}$ der R_n Moleküle überführt. Die ermittelten Kaliumaffinitäten konnten zur Strukturidentifikation der Gasphasen-Konformation der untersuchten Ionen $[R_n + K]^+$ eingesetzt werden.

Wie die konsistenten Ergebnisse der multidimensionalen Studie zeigen, konnten die Stärken und Leistungsgrenzen der angewendeten analytischen Methoden zur Bestimmung von Ionenstrukturen in der Gasphase eindeutig aufgezeigt werden. Insgesamt eignen sich Computational Modelling, FELIX und IMS außerordentlich gut für diese komplexe Fragestellung.

Abstract

In the presented work gas-phase ion structures of metal ion adducts of synthetic compounds M_n [Gua-NH-(CH₂)_n-COOH] (Gua = guanidiniocarbonyl-pyrrole), linear and cyclic tertiary amino acids (C_n, R_n) have been studied by computational modelling, IRMPD experiments with a free electron laser (Free Electron Laser for Infrared Experiments FELIX) and a continuous wave CO₂ laser as well as ion mobility mass spectrometry (IMS).

The fundamental question for this study was to examine whether these complex ions that are predominantly zwitterionic in solution can conserve salt bridge structures (SB) in the gas phase or if internally neutral charge solvation structures (CS) are adopted in the solvation free environment. The series of analytes only differing in the length of a CH₂-chain or the size of a heterocycle was selected to enable a systematic elucidation of the influence of molecule structure on the formation of specific gas-phase ion structures.

Computational modelling proposed SB structures for the guanidiniocarbonyl-pyrrole-derivatives $[M_n + X]^+$ (X = Na, Li) with $n \geq 2$ ions. However, the respective photo dissociation spectra of all ions examined showed striking similarities with those of a methyl ester $[M_4\text{Me} + X]^+$ (X = Na, Li) adopting a CS conformation by necessity. In summary, the comparison of calculated spectra as well as IMS results allowed a convincing structure assignment: all molecular ions of M_n adopt CS conformers in the gas phase.

For the molecular ions of the potassiumated tertiary amino acids $[C_n + K]^+$ and $[R_n + K]^+$ computational modelling and photo dissociation spectra are in good agreement. SB conformers are found in the gas phase. Although the molecular ions of C_n and R_n turned out to be too small for an unambiguous structure assignment with IMS, the respective measurements point towards the presence of a uniform gas-phase structure for all ions, as a gradual increase of the collision cross sections was detected.

Relative critical energies of the potassium ion loss reaction of $[R_n + K]^+$ were determined by IRMPD and subsequently transformed into potassium affinities $\Delta H_{(K^+)}$ of the R_n molecules by scaling with the absolute potassium affinity of *N*-methylproline (R₁). With the potassium affinities gas-phase ion structures of the molecular ions $[R_n + K]^+$ were successfully assigned to be SB conformers.

The studies demonstrate the power and limitations of the analytical methods applied, i. e. IRMPD, computational modelling and IMS for structure elucidation of gas-phase ions.

1 Einleitung

Die Existenz zwitterionischer Strukturen in der Gasphase und deren Untersuchung haben in den letzten Jahren zunehmend an Interesse gewonnen. Dabei stellt sich vor allem die Frage, ob Moleküle, die in Lösung zwitterionisch (als Salt Bridge, SB) vorliegen, auch als solche in der Gasphase zu finden sind.¹⁻⁶

Untersuchungen isolierter Ionen in der Gasphase schließen Wechselwirkungen mit der Umgebung, wie bspw. der Solvathülle aus. In der Gasphase vorliegende Dimere⁷⁻⁹ sowie mit Metallionen¹⁰⁻¹⁴ oder Lösungsmittelmolekülen^{15,16} komplexierte Moleküle liefern gezielt Informationen über den Einfluss des komplexierenden Liganden auf die Stabilität zwitterionischer Strukturen in der Gasphase.

Die Elektrospray-Massenspektrometrie (ESI-MS) gibt das Masse-zu-Ladungsverhältnis der Molekülionen an, bietet jedoch keinen direkten Einblick in die Konformation des Molekülions (Salt Bridge, SB, gegen Charge Solvation, CS). Rückschlüsse auf diese können indirekt, etwa über das Fragmentierungsverhalten des Ions, geliefert werden. Die Collision Induced Dissociation (CID) bringt das Ion durch Stöße mit neutralen Gasmolekülen zu Fragmentierungen (siehe Kapitel 1.1). Diese können charakteristisch für die Konformation des Moleküls sein. Im Falle der Infrared Multiple Photodissociation (IRMPD) wird das selektierte Vorläuferion durch Bestrahlung mit einem Laser zur Fragmentierung gebracht. Bei Verwendung eines freien Elektronen Lasers wird infrarotes Licht unterschiedlicher Wellenlängen eingestrahlt. Durch das Auftreten von Produkt-Ionen bei verschiedenen Wellenlängen wird ein Photodissoziations-Spektrum erzeugt, welches einem IR-Spektrum des Molekülions in der Gasphase entspricht (Free Electron Laser for Infrared Experiments, FELIX) (siehe Kapitel 1.2.3.2). Zum Studium der Reaktionskinetik kann ein Laser mit monochromatischem Licht (z. B. CO₂-Laser) eingesetzt werden. So kann die kritische Energie einer monomolekularen Gasphasen-Dissoziationsreaktion bestimmt werden (siehe Kapitel 1.2.3.1). Mit der IRMPD könnten durch die Betrachtung der kritischen Energie einer selektiven Bindung Rückschlüsse auf die Konformation der Molekülionen in der Gasphase (SB oder CS) gezogen werden. Im Gegensatz zu CID und Photodissoziation kann auch mit der Ionenmobilitätsspektroskopie (IMS) indirekt auf die Konformation der Molekülionen geschlossen werden (siehe Kapitel 1.1). Dabei wird der Kollisionsquerschnitt der Molekülionen bestimmt, der je nach Konformation spezifisch ist.

Im Folgenden werden die einzelnen Methoden, die zur Aufklärung von Ionenstrukturen in der Gasphase verwendet werden, vorgestellt.

1.1 Elektrospray Ionisation (ESI)

Seit 1990 hat sich die Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie (ESI-MS) zu einer der derzeit am meisten verwendeten massenspektrometrischen Methoden für die Analyse nichtflüchtiger, thermisch labiler Moleküle entwickelt. 2002 wurde *John B. Fenn* für seine Arbeiten auf diesem Gebiet mit dem Chemie-Nobelpreis ausgezeichnet.¹⁷ Elektrospray ist eine Ionisierungstechnik, mit der auch Verbindungen mit einer molekularen Masse von $M \geq 10^5 \text{ g mol}^{-1}$ intakt aus der Lösung in die Gasphase überführt und mit einem Massenspektrometer untersucht werden können. Überdies können auch nicht kovalent gebundene Verbindungen intakt in die Gasphase transferiert werden.¹⁸ Hierzu finden sich zahlreiche Beispiele in der Literatur, wie z. B. komplexe organischer Moleküle oder Peptide^{19,21} bis zu supramolekularen Systemen²²⁻²⁴ und Proteinkomplexen mit nicht kovalent gebundenen Inhibitoren²⁵⁻²⁷ oder Cofaktoren.²⁸ Selbst Addukte mit Lösungsmittelmolekülen oder Metallionen können so in der Gasphase untersucht werden.²⁹

Durch sukzessives Verdampfen des Lösemittels wird beim Phasentransfer und der Ionisation den Verbindungen Energie entzogen, weshalb je nach Stabilität der Moleküle meist ausschließlich Molekülonen gebildet werden. Die ESI zählt daher zu den „sanften“ Ionisierungstechniken.

1.1.1 Bildung der Ionen

Die Ionenbildung mittels ESI kann als dreistufiger Prozess aufgefasst werden: Die Bildung der ladungstragenden Tropfen, die Verkleinerung dieser Tropfen und die Bildung gasförmiger Ionen.³⁰⁻³⁴ Bei der ESI wird eine Lösung des Analyten bei Atmosphärendruck durch eine Kapillare in ein starkes elektrisches Feld gesprüht. Die Hochspannung (2–6 kV) wird dabei zwischen der Kapillare und einer Gegenelektrode angelegt. Am Ende der Kapillare wird die Lösung einem elektrischen Feld von ca. 10^6 V m^{-1} ausgesetzt. In der aus der Kapillare austretenden Lösung erfolgt eine Ladungstrennung. Je nach angelegter Spannung werden positive oder negative Ladungsträger auf der Flüssigkeitsoberfläche angereichert. Der Meniskus der austretenden Flüssigkeit verformt sich zu einem Konus, dem sogenannten *Taylor-Konus* (Abbildung 1). An der Spitze des *Taylor-Konus* erfolgt eine zunehmende Destabilisierung, so dass sich Tropfen mit der jeweiligen Überschussladung bilden (liquid filament). Dieses Phänomen hatten schon *Zeleny* und *Taylor* theoretisch beschrieben und beobachtet.^{35,36} Kürzlich zeigte *Vertes et al.*, dass die experimentellen Einstellungen (Flussrate, angelegte Spannung) starke Auswirkungen auf den ESI-Spray haben und sich so verschiedene Spray Modi nachweisen lassen.³⁷⁻⁴⁰

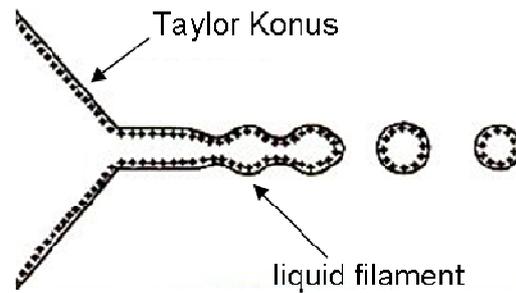


Abbildung 1. Bildung des *Taylor*-Konus und des liquid filaments.

Die Oberfläche der Tropfen bildet aufgrund wachsender Feldstärke ein Ellipsoid, wobei die Feldstärke durch die starke Krümmung zunimmt. Ab einer kritischen Feldstärke wird das *Raleigh*-Limit erreicht; es bildet sich der *Taylor*-Konus, an dessen Spitze sich durch Destabilisierung Tropfen bilden (liquid filament), die als feiner Flüssigkeitsstrahl zur Gegenelektrode strömen. Der Strahl trägt einen Überschuss an Ladungen gleicher Polarität, da er von dem Punkt der höchsten Ladungsdichte ausgeht. Dieser Strahl ist deswegen nicht über eine längere Strecke stabil und zerfällt daher in kleine Tropfen. Diese besitzen wie die an der Kapillare angelegte Spannung gleiche Ladungspolarität und stoßen sich aufgrund der *Coulomb*-Wechselwirkungen ab.⁴¹

Ab einem Schwellenwert der angelegten Spannung, der abhängig vom Lösungsmittel und der Oberflächenspannung ist, bildet sich ein stabiler Spray. Je nach angelegter Spannung können sowohl negative als auch positive Überschussladungen auf den Tropfen generiert werden. Eine pneumatische Unterstützung des Sprays, d.h. ein um die Kapillare konzentrisch angelegter Gasstrom (sheath gas), wird besonders bei hohen Flussraten (μl bis ml min^{-1}) und Lösungsmitteln mit hohen Oberflächenspannungen, wie z. B. Wasser, eingesetzt.

Die Größe der Tropfen korreliert mit den jeweiligen experimentellen Bedingungen, also der Flussrate des Lösemittels, dem Durchmesser der Kapillare, der Verwendung von sheath gas, der Oberflächenspannung sowie der angelegten Spannung und der Konzentration des Elektrolyten. Während des Verdampfens der Lösemittelmoleküle steigt die Ladungsdichte auf der Oberfläche der Tropfen stark an. Sobald die elektrostatische Abstoßung der Oberflächenladungen die der Oberflächenspannung übersteigt - man spricht vom Erreichen des *Rayleigh* Limits - werden kleinere Mikrotropfen emittiert. Dies geschieht aufgrund elastischer Oberflächenvibrationen der Tropfen, die zur Bildung einer *Taylor*-cone-ähnlichen Struktur führt (Abbildung 2).

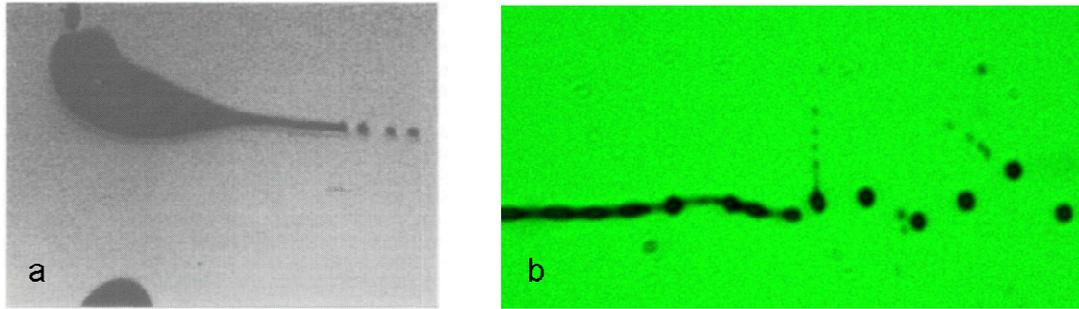


Abbildung 2. Emittierung der Mikrotropfen. a) Deutliche Ausbildung der *Taylor*-Konus ähnlichen Struktur des Ausgangstropfens.³¹ b) Bildung mehrerer Tropfen.³⁷

Die Mikrotropfen haben ca. 2% der Masse, jedoch 15% der Ladung des ursprünglichen Tropfens.³¹ Durch diesen ungleichen Zerfall des Vorläufertropfens erhöht sich pro Durchlauf der Tropfenbildung und Verdampfung bis zum *Rayleigh* Limit das Verhältnis der Oberflächenladung zur Zahl gepaarter Ionen im Tropfen drastisch. Nur die hochgeladenen Mikrotropfen sind daher für die erfolgreiche Ionenbildung verantwortlich und die verbleibenden Muttertropfen tragen den überwiegenden Teil der gepaarten Ionen (insbesondere in gepufferten Lösungen).^{42,43} Unterstützt wird die Desolvatation der Tropfen durch thermische Energie (beheizte Transferkapillare oder dem Sprühnebel entgegengesetzter beheizter Gasstrom) (Abbildung 3). Ohne diesen Prozess würden nicht nur die reinen Ionen, sondern auch Tropfen in den Hochvakuumbereich gelangen und einfrieren. Abbildung 3 zeigt den schematischen Aufbau eines pneumatisch unterstützten ESI-Interfaces.

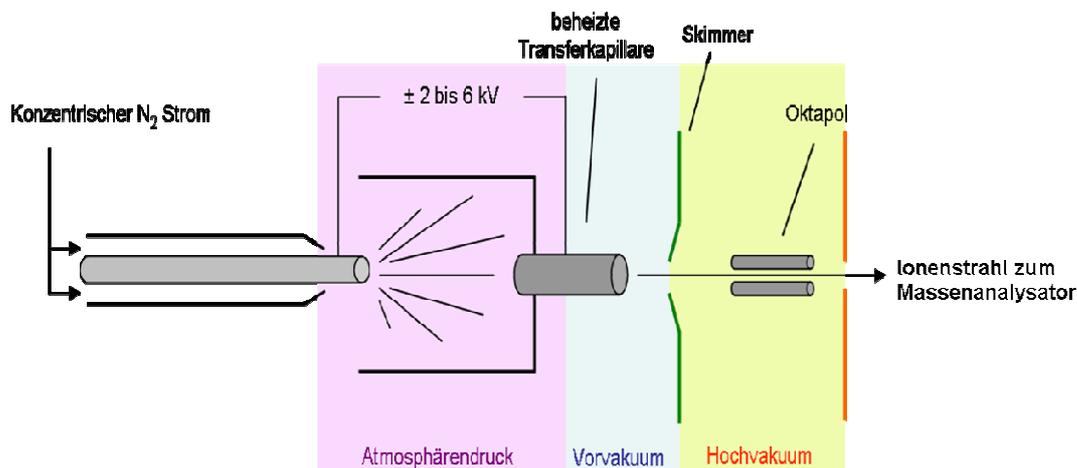


Abbildung 3. Schematischer Aufbau eines ESI-Interfaces.

Die Bildung gasförmiger Ionen aus Mikrotropfen bei ESI-Experimenten kann anhand zweier Modelle erklärt werden: Zunächst postulierte *Dole* das Modell des geladenen Rückstands (charged residue model, CRM).^{36,44} Diese Theorie besagt, dass aus extrem kleinen Tropfen mit einem Radius von ca. 1 nm, die nur noch ein Analytion enthalten, durch Lösemittelverdampfung gasförmige Ionen zurück-

bleiben. Die Oberflächenladungen dieses Tropfens werden letztlich auf das Analytmolekül übertragen. Dadurch können auch einfach geladene Molekülonen großer Peptide, wie *Cytochrom C*, gebildet werden.⁴⁵ Beispiele für das CRM sind die Bildung von Ionen quartärer Proteinkomplexe oder nonkovalent verknüpfter Komplexionen. *Iribarne* und *Thomson* führten später das Ionen-Emissions-Modell (ion evaporation model, IEM) ein.^{46,47} Hiernach erfolgt die Bildung gasförmiger Ionen aus hochgeladenen Mikrotropfen mit zahlreichen Elementarladungen. Die Ionenemission aus den Mikrotropfen steht beim IEM in Konkurrenz zum weiteren Zerplatzen der Tropfen beim Erreichen des *Rayleigh*-Limits. Insbesondere das Auftreten von Verteilungen verschiedener Ladungszustände eines isolierten Analyten deutet auf eine Ionenemission hin. So trägt ein natives Protein weniger Ladungen bei der Emission aus einem Tropfen als ein denaturiertes.⁴⁸

Die genaue Bildung der Ionen bei ESI steht noch immer im Fokus vieler Diskussionen.⁴⁹ Für labile Komplexe großer Moleküle (quartäre Peptidkomplexe, Enzyme etc.) ist das CRM- und für kleinere Moleküle das IEM-Modell zu bevorzugen.⁵⁰⁻⁵² Sehr wahrscheinlich wirken beide Modellvorstellungen in der Realität zusammen. *Karas et al.* postulierten, dass Proteine bei der Ionenbildung einen signifikanten Anteil der Überschussladungen eines Tropfens tragen. Dies führt zu einer inhomogenen Ladungsverteilung auf der Oberfläche des Tropfens und somit einer erleichterten Ionenbildung.⁵³

1.2 Tandem-Massenspektrometrie (MS/MS)

ESI-Experimente erlauben den Zugang zu polaren Verbindungen, wie Aminosäuren, in der Gasphase. Die gebildeten Molekülonen liefern Informationen über die Stöchiometrie der Verbindung, jedoch nicht über deren Konformation, wie das Vorliegen von SB- bzw. CS-Strukturen. Aus diesem Grund wurden Methoden entwickelt, die es ermöglichen, durch Aktivierung der gebildeten Ionen Strukturinformationen zu gewinnen.

Bei der Tandem-Massenspektrometrie werden in einem ersten Massenanalysator Ionen (Vorläuferionen) selektiv isoliert, die anschließend in einen zweiten Massenanalysator überführt werden.⁵⁴ Zerfälle der Vorläuferionen zwischen den beiden Analysatoren können entweder spontan (metastabile Ionen) oder durch zusätzliche Aktivierung, z. B. durch Stöße mit Neutralteilchen (Collision Induced Dissociation, CID, oder Guides Ion Beam MS),⁵⁵⁻⁵⁸ Photonen (Infrared Multiple Photon Dissociation, IRMPD, oder Blackbody Infrared Radiative Dissociation, BIRD, Kapitel 1.2.3 und 1.2.2), Wandstöße (Surface Induced Dissociation, SID)^{59,60} oder Elektronen (Electron Capture Dissociation, ECD)^{61,62} geschehen.

1.2.1 Collision Induced Dissociation (CID)

Die CID eignet sich besonders für stabile Ionen, bzw. für Ionisationsmethoden wie ESI, die bevorzugt stabile Molekülonen generieren.⁶³ Eine schematische Darstellung der CID-Fragmentierung ist in Abbildung 4 dargestellt.

CID-Experimente werden meist in Quadrupolionenfallen (Quadrupol Ion Trap, QIT) durchgeführt. Diese können einen linearen oder einen dreidimensionalen Aufbau besitzen und speichern die Ionen in elektrischen Wechselfeldern.⁶⁴⁻⁶⁸

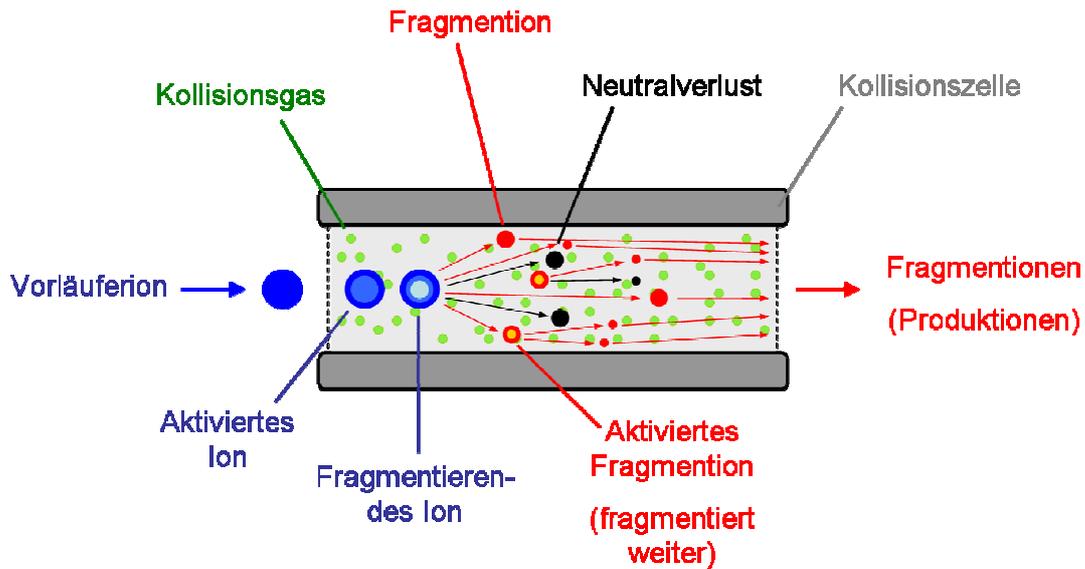


Abbildung 4. Schematische Darstellung der CID-Fragmentierung.

Charakteristische Fragmentierungen der Molekülonen können über die gebildeten Fragmente Informationen über die Molekülstruktur liefern. Diese Technik eignet sich für die Untersuchung von Metallionen-Ligand-Komplexen mit Aminosäuren⁶⁹, Peptiden⁷⁰⁻⁷² und komplexen Proteinen.^{73,74} Bei alkalimetall-komplexiertem Arginin konnte unter anderem mit Hilfe der CID zwischen zwitterionischer und neutraler Struktur unterschieden werden.⁷⁵ Dazu wurde Arginin mit verschiedenen Alkali-metallionen komplexiert und jeweils das Fragmentierungsverhalten der entsprechenden Komplexe untersucht. Während bei kleinen Metallionen Wasser eliminiert wird, kann bei großen Ionen eine Ammoniakabspaltung beobachtet werden.⁷⁵ Dieser charakteristische Unterschied im Fragmentierungsverhalten wurde als Hinweis auf das Vorliegen zwitterionischer Strukturen ($[\text{Arginin} + \text{K}]^+$) in der Gasphase interpretiert. Durch die Fragmentierungen metallkomplexierter Heterodimere kann die Metallionaffinität der Komponenten im Vergleich zu literaturbekannten Werten bestimmt werden.^{76,77} Durch die CID von nicht kovalent gebundenen Heterodimeren, z. B. der DNA und synthetischer Wirkstoffmoleküle, können Informationen über die Stabilisierung der Komplexe durch zwitterionische Strukturen ermittelt werden.⁷⁸

1.2.2 Blackbody Infrared Radiative Dissociation (BIRD)

Unimolekulare Zerfälle geben Informationen über die Molekülstruktur, wobei die Aktivierung der Moleküle, die zur Fragmentierung führt, auf unterschiedliche Weise erzielt werden kann (siehe Kapitel 1.1). Es wird generell zwischen schneller und langsamer Aktivierung unterschieden. Bei der schnellen Aktivierung wird die Energie schnell relativ zum Zeitverlauf einer unimolekularen Reaktion, z. B. durch ein Photon im sichtbaren Bereich oder eine Kollision, aufgenommen. Langsame Aktivierungen beruhen auf multiplen Aktivierungsschritten, z. B. mehreren Kollisionen oder der Aufnahme mehrerer Photonen.⁷⁹ Durch die Einführung von Ionenfallen und vor allem Ionencyclotronresonanz-Massenspektrometern besteht die Möglichkeit, isolierte Ionen unter kollisionsfreien Bedingungen minutenlang zu speichern und sie langsam zu aktivieren, um den Fragmentierungsmechanismus zu untersuchen.

Die Isolierung von Ionen in Ionenfallen ermöglicht MS/MS Experimente, wie BIRD oder IRMPD. Oft werden dazu magnetische Ionencyclotronresonanz-Fallen verwendet.^{80,81} Deren Grundlagen sollen nun im Folgenden erläutert werden.

Den Durchbruch hatte die FT-ICR 1974 durch grundlegende Arbeiten von *Marshall* und *Comisarow*.^{82,83} Wird ein beschleunigtes Ion einem starken Magnetfeld, das senkrecht auf seiner Bewegungsrichtung steht, ausgesetzt, bewegt sich dieses auf Grund der *Lorentz-Kraft* auf einer Kreisbahn. Durch Plattenelektroden an den Seiten der Ionenfalle, werden die kreisenden Ionen auf einen engen Raum eingegrenzt. Im Hochvakuum können die Ionen so stundenlang kreisen.⁸⁴

Werden die oszillierenden Ionen einem rf-Impuls (radio frequency impulse) ausgesetzt, welcher die Frequenz der Ionen trägt, werden diese abhängig von ihrer Masse als Ionenpakete gebündelt und auf einen größeren Radius hinaus beschleunigt. Ionen anderer Cyclotronfrequenz werden hingegen nicht beschleunigt.^{85,86} Im idealen Ultrahochvakuum ($< 10^{-10}$ bar) bleiben die Ionen auf ihrer neuen Umlaufbahn (Abbildung 5).

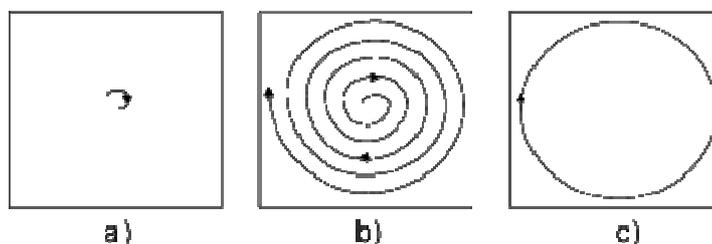


Abbildung 5. Verlauf der Anregung der Gasphasenionen in einer FT-ICR-Zelle. a) Vor der Anregung. b) Erreichen einer bestimmten Kreisbahn nach der Anregung. c) Ionen mit gleichem m/z Verhältnis bewegen sich zusammen und erzeugen einen Strom.

Kollidieren die Ionen jedoch mit, auch im Hochvakuum noch vorhandenen, Restgasmolekülen, so klingt die Anregung ab und sie fallen zurück auf ihre vorherige Umlaufbahn. Die Ionenpakete induzieren durch kontinuierliches Passieren der Kondensatorplatten mit ihrer spezifischen Cyclotronfrequenz einen Wechselstrom, welcher detektiert werden kann (nondestruktive Detektion). Die dadurch entstehende elektromagnetische Welle entspricht der Summe der Cyclotronfrequenzen aller Ionen gewichtet nach der Zahl der einzelnen Ionensorten.⁸⁴ Das Abklingen der Induktion (free induction decay, FID) wird gemessen und dann durch Fourier Transformation von der Zeit- in die Frequenz-Domäne überführt. Die Frequenzen werden dabei in m/z Werten angegeben, ihre Amplituden geben die Intensität des Signals an. Formel 1-1 beschreibt den Zusammenhang zwischen der Cyclotronfrequenz und des Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses der detektierten Ionensorten.

$$f = \frac{q \cdot B}{2\pi \cdot m} \quad 1-1$$

Dabei ist f die Cyclotronfrequenz, q die Ladung des Ions, B die Stärke des Magnetfeldes und m die Masse des Ions.

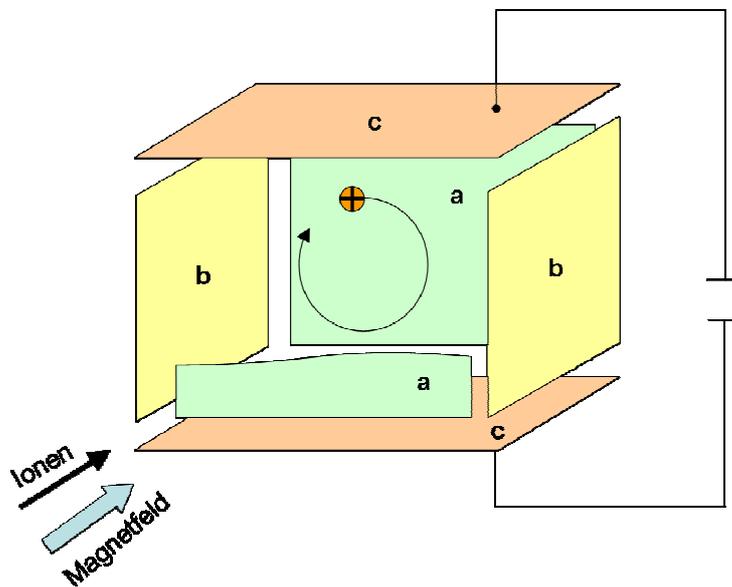


Abbildung 6. Schema einer ICR-Zelle: a) Trapping-Platten, b) rf-Senderplatten, c) Detektorplatten.

In einer ICR-Falle besteht die Möglichkeit eine bestimmte Ionensorte zu isolieren.⁸⁷ Das selektierte Ion kann mit weiteren Messtechniken, wie z. B. dem BIRD oder IRMPD untersucht werden.

Im Falle der langsamen Aktivierung konkurrieren Energieauf- und abnahme sowie die Equilibrierung im Molekül mit der Fragmentierung des Ions.⁸⁸ Findet die

Fragmentierung langsamer als Energieaustausch und –equilibrierung statt, so kann die innere Energie näherungsweise mit einer *Boltzmann*-Verteilung beschrieben werden (rapid energy exchange). Folglich ist die innere Energie der Moleküle direkt mit der inneren Temperatur korreliert und so kann die *Arrhenius*-Gleichung angewendet werden. Über den präexponentiellen Faktor der *Arrhenius*-Gleichung können Informationen über den Übergangszustand der Fragmentierungsreaktion des Moleküls erhalten werden.

In Abbildung 7 ist die Energieverteilung einer Ionenpopulation vor und während der langsamen Aktivierung zu sehen. Überschreiten Ionen die Energie E_0 , so tritt ein unimolekularer Zerfall ein.

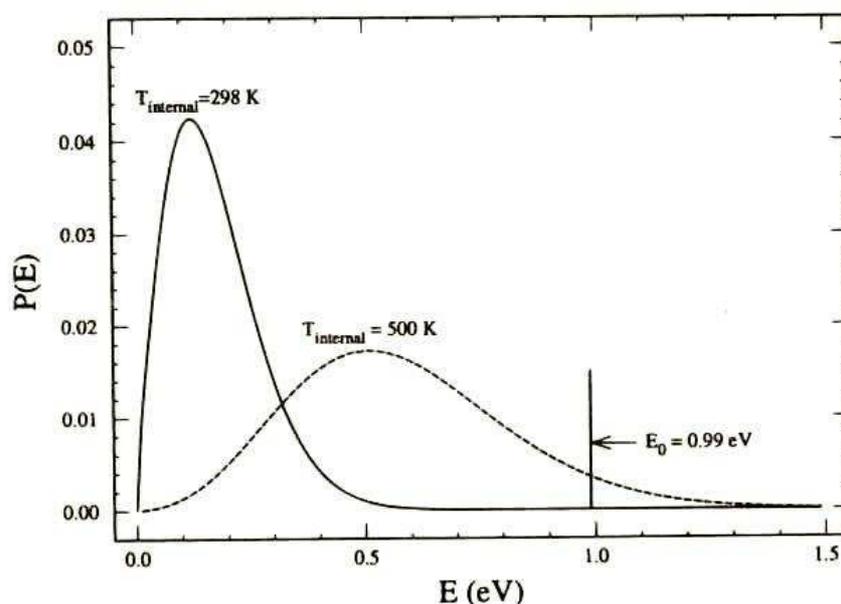


Abbildung 7. Hypothetische Verteilung der inneren Energie einer Ionenpopulation vor der Aktivierung ($T_{\text{int}} = 298 \text{ K}$) und während der langsamen Aktivierung ($T_{\text{int}} = 500 \text{ K}$).⁷⁹

Ist die Energieverteilung jedoch langsamer als der Zerfall des Moleküls, so können Ionen nach einem Aktivierungsschritt über die Aktivierungsenergie E_0 der Dissoziation gelangen und so dissoziieren, ehe sich die Energie auf das Molekül verteilen kann. In diesem Fall wird die Energieverteilung an der kritischen Zerfallsenergie des energetisch günstigsten Fragmentierungskanals abrupt abgeschnitten, was zu einer abgebrochenen *Boltzmann*-Verteilung führt (slow energy exchange) (Abbildung 8).

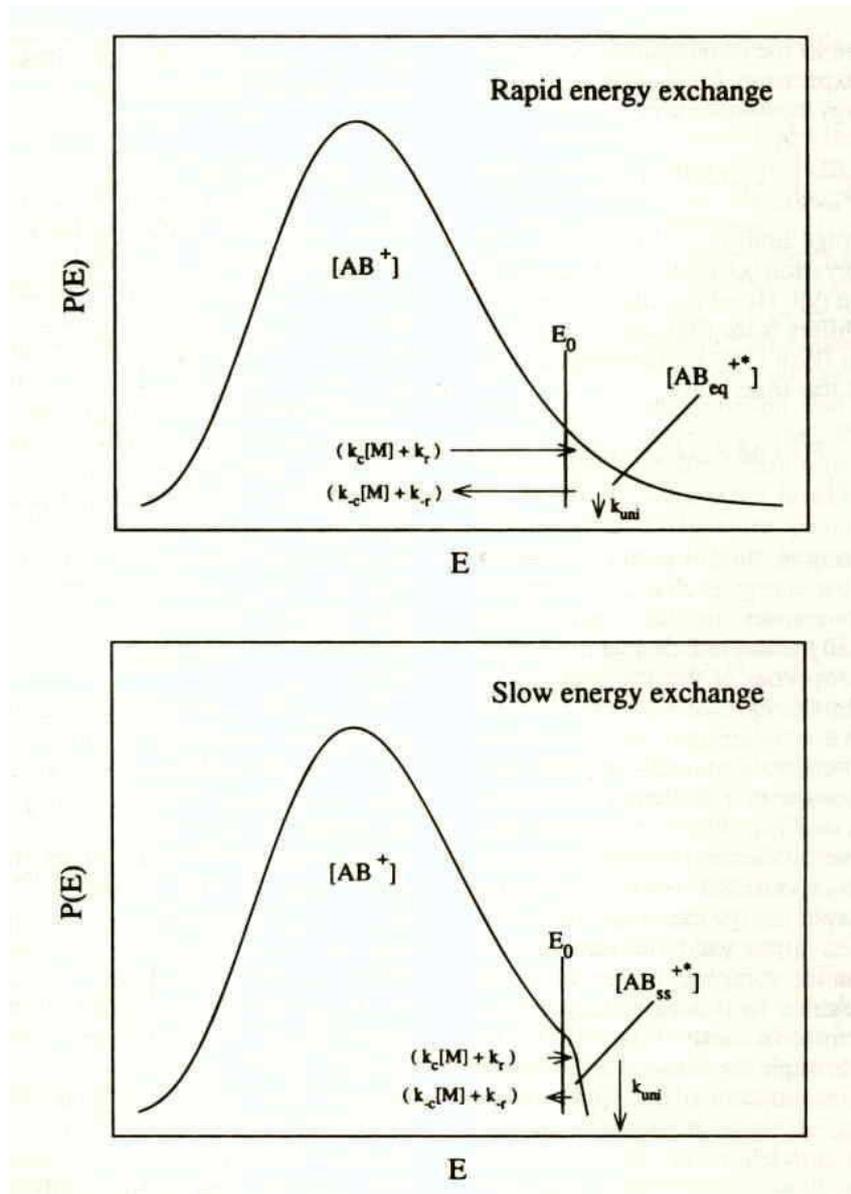


Abbildung 8. Verteilungen der Energie eines Ions nach langsamer Aktivierung. a) Der Energieaustausch ist schneller als die Dissoziation. b) Die Dissoziation ist schneller als der Energieaustausch.⁷⁹

BIRD (Blackbody Infrared Radiative Dissociation) ist eine Methode der langsamen Aktivierung von Ionen. Schon 1919 postulierte *Perrin*, dass unimolekulare Reaktionen durch die Absorption von Photonen schwarzer Strahler induziert werden können.⁸⁹ Auf dieser Grundlage basiert die BIRD Methode, die nach Vorarbeiten von *Dunbar* und *McMahon* 1996 von *Williams et al.* eingeführt wurde.^{90,91} Dabei werden Ionen bei sehr niedrigen Drücken ($< 10^{-8}$ Torr) in einer ICR-Messzelle gespeichert und durch Wechselwirkung mit der IR-Strahlung eines schwarzen Körpers, d. h. durch das Erhitzen der Messzelle, aktiviert. Da große Ionen mit vielen Oszillatoren in der Messzelle unter „rapid energy exchange“ Bedingungen (geringe Drücke von $< 10^{-9}$ bar) vorliegen, kann ihre Energie mit der *Boltzmann*-Verteilung beschrieben werden.⁹² Die Temperaturabhängigkeit der

Geschwindigkeitskonstanten unimolekularer Zerfälle liefert über die *Arrhenius*-Gleichung (Gleichung 1-2) kritische Energien der Reaktion.^{93,94}

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}} \quad 1-2$$

Dabei ist A der präexponentielle Faktor, E_a die Aktivierungsenergie, R die universelle Gaskonstante, T die Temperatur und k die Geschwindigkeitskonstante. Durch die Verwendung der *Arrhenius*-Gleichung können Werte für den präexponentiellen Faktor bestimmt werden, welcher die Struktur des Übergangszustandes beschreibt.⁹⁵ Für kompakte Übergangszustände nimmt der präexponentielle Faktor kleine Werte an, bei ausgedehnten Strukturen große Werte. Die Möglichkeit einer Aussage über den Reaktionsverlauf zeichnet die große Stärke der BIRD-Experimente aus.

Wurde die Methode zunächst für kleine Moleküle^{90,91} eingeführt, so fand sie schnell Anwendung in der Untersuchung von Dissoziationen von Biomolekülen und Peptiden,^{92,96-102} sowie Aminosäure-Dimeren.^{103,104} Basierend auf dieser Methode widmeten sich *Williams et al.* der Frage nach zwitterionischen Strukturen von Aminosäuren in der Gasphase und postulierten eine direkte Korrelation der Struktur der Aminosäure und der Größe des komplexierenden Metallkations.⁷⁵ Bis heute wird BIRD vor allem zur Untersuchung zwitterionischer Strukturen und deren stabilisierender Einflüsse, wie z. B. Metallionen oder zusätzliche Wassermoleküle, verwendet.^{95,105-112}

Mit BIRD können Dissoziationsenergien erfolgreich ermittelt werden, jedoch birgt die Methode auch Nachteile. Das Erhitzen der Messzelle auf einen definierten Wert benötigt einen enormen Zeitaufwand und die benötigten sehr geringen Drücke bei höheren Temperaturen der Messzelle können nur schwer über einen längeren Zeitraum eingestellt werden. Das Energiefenster der BIRD-Experimente ist durch die Vorgabe eines bestimmten Temperaturbereiches eingeschränkt. Selbst sehr hohe Temperaturen können zu wenig Energie liefern um große, stabile Ionen mit vielen Oszillatoren zum Zerfall zu bringen ($E = h \cdot \nu$). Kommerzielle Geräte beinhalten meist keine Heizfunktion der Messzelle. Einige Experimente basieren auf der Behandlung kalter Ionen, was durch das BIRD-Experiment nicht gewährleistet werden kann.

1.2.3 Infrared multiple photodissociation (IRMPD)

Meist werden die Ionen bei IRMPD-Experimenten in einem FT-ICR-Massenspektrometer gespeichert. Diese werden dann mit einem IR-Laser bestrahlt, um deren Stabilität zu untersuchen. Die induzierte Fragmentierung der Ionen wird als Infrared multiple photodissociation (IRMPD) bezeichnet. Dazu können je nach Fragestellung unterschiedliche Laser eingesetzt werden. Laser monochromatischer Strahlung, z. B. CO₂-Laser (10,6 μm), mit variabler Länge und Energiedichte des Laserpulses, können verwendet werden, um die kritische Energie der Fragmentierung zu bestimmen (siehe Kapitel 1.2.3.1). Auch freie Elektronen Laser (FEL) mit variabler Wellenlänge im infraroten Bereich werden eingesetzt (siehe Kapitel 1.2.3.2). Experimente mit solchen Lasern werden Free Electron Laser for Infrared Experiments (FELIX) benannt. Mit FELIX werden Photodissoziations-Spektren von Gasphasen-Ionen gemessen, welche charakteristisch für die Molekularstruktur sind.

1.2.3.1 IRMPD mit monochromatischem IR-Licht

Eine Möglichkeit Ionen zu untersuchen ist die stufenweise Aktivierung mit einem CO₂-Laser. Nach Vorarbeiten von *Beauchamp*¹¹³ schuf *Dunbar* 1991 die Basis für die mathematische Beschreibung der Untersuchung von Reaktionskinetiken unimolekularer Zerfälle, die durch das Bestrahlen der Gasphasen-Ionen mit CO₂-Lasern geringer Intensität induziert werden.¹¹⁴ Dabei wird in erster Näherung angenommen, dass die Strahlung des Lasers mit der eines schwarzen Körpers vergleichbar ist und so große Moleküle näherungsweise eine thermische Populationsverteilung einnehmen. Man nimmt also auch für diese Fälle an, dass die innere Energie der Moleküle mit vielen Oszillatoren direkt mit der inneren Temperatur korreliert. Die eingestrahnten IR-Photonen treten mit Oszillatoren des Ions in Resonanz, werden über alle Oszillatoren des Moleküls verteilt und so im Molekül gespeichert. Das Ion erreicht so vibratorisch angeregte Zustände. Die absorbierte Energiemenge ist von der Stärke des Laserpulses und der Bestrahlungsdauer abhängig. Insbesondere für kleine Moleküle mit wenigen Oszillatoren treffen die oben genannten Annahmen für die IRMPD immer weniger zu (slow energy exchange, Abbildung 8). Überschreitet die innere Energie eines Ions die kritische Energie einer Fragmentierungsreaktion und findet der Zerfall vor dem Energieaustausch mit den IR-Photonen statt, so wird die *Boltzmann*-Verteilung abrupt abgeschnitten.^{114,115} Folglich kann bei kleinen Molekülen die kritische Energie der Fragmentierung nicht über die *Arrhenius*-Gleichung beschrieben werden. Dies stellt einen deutlichen Nachteil gegenüber der BIRD Methode dar. Nach *Dunbar* kann die kritische Energie jedoch durch Gleichung 1-3 angenähert werden.

$$E_a^{laser} = qh\nu \frac{d \ln k_{diss}}{d \ln P_{laser}} \quad 1-3$$

Darin ist E_a^{laser} die kritische Energie der monomolekularen Gasphasen-Dissoziationsreaktion, q die Zustandsfunktion der absorbierenden IR-Modi, h das Planck'sche Wirkungsquantum, ν die Laserfrequenz, k_{diss} die Dissoziationskonstante erster Ordnung und P_{laser} die Energiedichte des Lasers (W cm^{-2}).

Die Dissoziationskonstante erster Ordnung wird bei IRMPD und BIRD experimentell bestimmt. Bei IRMPD wird die Intensität des Vorläuferions in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer des Lasers bei verschiedenen Laserstärken betrachtet, bei BIRD bei verschiedenen Temperaturen der Ionenfalle. Handelt es sich um eine unimolekulare Reaktion, so ergeben sich lineare Zusammenhänge.

Das Intensitätsverhältnis des Vorläuferions gegenüber dem des Fragmentation nach Bestrahlung bei verschiedenen Energiedichten des Lasers ergibt die entsprechenden Dissoziationskonstanten erster Ordnung, k_{diss} , der monomolekularen Dissoziationsreaktion. Die Auftragung der Dissoziationskonstanten gegen die Energiedichte des Lasers führt zu Geraden. Deren Steigungen ergeben durch Einsetzen in die von *Dunbar* eingeführte Gleichung (1-3) die kritische Energie der Reaktion. Eine solche Auftragung zeigt Abbildung 9 für die Messung protonierten Bradykinins.¹¹⁶

Das erste Beispiel für IRMPD mit einem CO_2 Laser mit großen Biomolekülen lieferten 1999 *Freitas et al.*¹¹⁷ Sie untersuchten die Dissoziation protonierten Ubiquitins und Bradykinins in verschiedenen Ladungszuständen. Sie verglichen die Werte der kritischen Energie mit denen der BIRD-Experimente.¹¹⁸

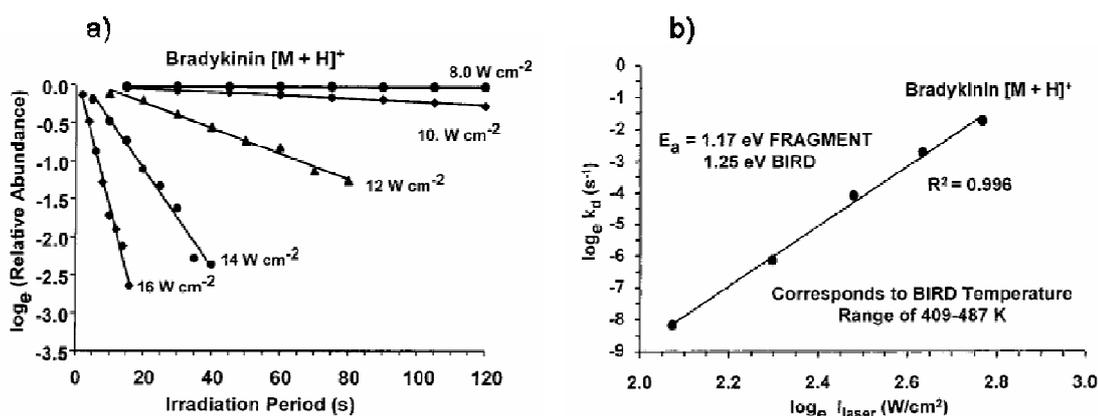


Abbildung 9. a) Beziehung zwischen dem Logarithmus der relativen Ausbeute und der Bestrahlungsdauer bei verschiedenen Laserstärken. b) Auftragung des natürlichen Logarithmus der unimolekularen Dissoziationskonstante erster Ordnung gegen den natürlichen Logarithmus der Laserintensität.¹¹⁸

Paech et al. schlugen daraufhin ein Modell zur Bestimmung der Aktivierungsenergien vor, in dem angenommen wird, dass die Energieverteilung von nicht-dissoziierenden großen Molekülen mit vielen Oszillatoren, die durch IR-Strahlung angeregt werden, nach *Boltzmann* betrachtet werden kann und so ein thermisches Gleichgewicht vorliegt.¹¹⁹ Die Dissoziationskonstante wird, wie beschrieben, aus den experimentellen Daten ermittelt und in Gleichung 1-4 eingesetzt.

$$E_a^{laser} = s k_b \frac{d \ln k_{diss}}{d \ln P_{laser}} \quad 1-4$$

Darin ist E_a^{laser} die Aktivierungsenergie der Gasphasen-Dissoziationsreaktion, s eine für Substanzklassen spezifische Variable, k_b die Boltzmannkonstante, k_{diss} die Dissoziationskonstante erster Ordnung und P_{laser} die Dichte der Laserstärke.

Die Unklarheit, welche Oszillatoren wirklich mit den Photonen interagieren, gestaltet die Bestimmung kritischer Energien monomolekularer Dissoziationen mit dieser Technik schwierig. Werden jedoch strukturell ähnliche Vorläufer mit analogen IR induzierten Fragmentierungsreaktionen untersucht, kann davon ausgegangen werden, dass ähnliche Oszillatoren für den Energieaustausch mit den IR-Photonen des Lasers verantwortlich sind. Basierend auf dieser Annahme können deren relative Aktivierungsenergien verglichen werden. Die kritischen Energien, die durch die theoretischen Modelle (Gleichung 1-3 und 1-4) ermittelten werden, sollten kritisch verwendet und mit literaturbekannten Werten verglichen werden.

Die von *Dunbar* eingeführte Methode zur Bestimmung der kritischen Energie bezog sich zunächst auf kovalente Bindungsbrüche kleiner Moleküle bis 50 Atome^{114,115,120,121}, wurde jedoch später auch für große Biomoleküle^{118,122} und organische Komplex-Ionen¹²³ angewandt. Mit der Untersuchung nicht-kovalenter Bindungen, wie der Dissoziation eines Peptid Substrats oder eines organometallischen Komplexes mittels IRMPD konnten weitere Anwendungsgebiete dieser Technik erschlossen werden.^{124,125} *Schäfer et al.* konnten so die relativen Natriumaffinitäten einer Reihe synthetischer Moleküle bestimmen.¹²⁶

1.2.3.2 Free Electron Laser for Infrared Experiments (FELIX)

Neben Lasern mit monochromatischem Licht wurde in der vorliegenden Arbeit ein freier Elektronen-Laser (FEL) im infraroten Bereich eingesetzt (FELIX, Free Electron Laser for Infrared Experiments). Mit solchen Lasern können Photodissoziations-IR-Spektren von Ionen aufgenommen werden. Ein Vergleich der berechneten IR-Spektren mit den experimentell ermittelten kann die Frage klären, in welcher Konformation, v. a. ob zwitterionisch oder nicht, das untersuchte Ion in der Gasphase vorliegt. Mit einem FEL kann die Wellenlänge der produzierten Strahlung in kurzer Zeit variiert werden.

Das Prinzip des FEL wurde 1971 erstmals von *Madey* vorgestellt.¹²⁷ In einem FEL werden Elektronen durch lineare Radiofrequenzbeschleuniger auf relativistische Geschwindigkeiten gebracht. Der Strahl wird in einen Undulator geleitet, der aus alternierend angeordneten Magneten besteht (Abbildung 10). Die Elektronen erfahren durch die Magnete eine *Lorentz-Kraft* und werden in eine transversale Wellenbewegung versetzt, in welcher ein Elektron während jeder Richtungsänderung Strahlung emittiert. Da der Undulator sehr lang ist, wechselwirkt die entstehende Synchrotronstrahlung mit den Elektronen. Da die Synchrotronstrahlung mit Lichtgeschwindigkeit und die Elektronen sich durch ihre Transversalbewegung etwas langsamer durch den Undulator bewegen, findet keine konstruktive Interferenz statt. Um eine solche Interferenz zu erreichen, werden Geschwindigkeit der Elektronen und Abstand der Magnete aufeinander abgestimmt.^{128,129}

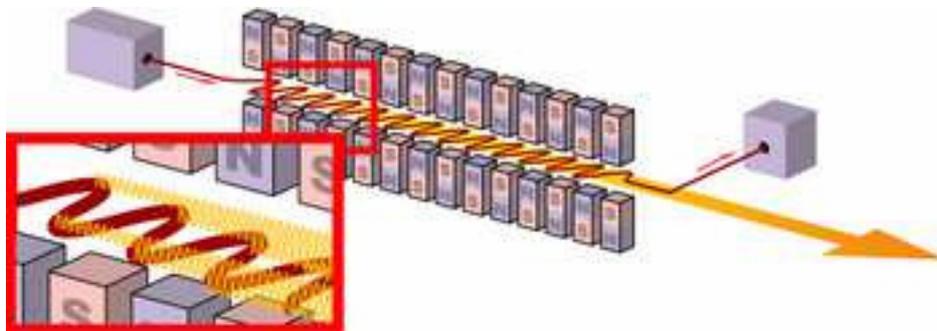


Abbildung 10. Schema eines freien Elektronen-Lasers. Der Elektronenstrahl ist in rot, die entstehende Synchrotronstrahlung in gelb dargestellt.

Da die Elektronen nicht in Phase emittieren, ist die gewonnene Strahlung schwach. Daher werden die Elektronen in extrem kurzen Paketen in den Undulator geführt. Für die Verstärkung der Strahlung werden auf beiden Seiten des Undulators Spiegel angebracht. Wird der Abstand der Magneten im Undulator variiert, so wird die Wellenlänge der emittierten Strahlung verändert. Der FEL kann so in einem festgelegten Bereich Strahlung beliebiger Wellenlänge produzieren ($600\text{-}200\text{ cm}^{-1}$). Nach der Weiterentwicklung der FELs¹³⁰⁻¹³³ wurde in den 90er Jahren über die ersten Beispiele für den Einsatz zur IRMPD an kovalent gebundenen Molekülen berichtet.¹³⁴⁻¹³⁶ FELs werden unter anderem zur Bestimmung der Gasphasenstrukturen (SB oder CS) selektierter Ionen eingesetzt.¹³⁷

Die in der vorliegenden Arbeit gemessenen IR-Spektren wurden im FOM Institut für Plasmaphysik in Nieuwegein, Niederlande, aufgenommen. Für diese Arbeiten war insbesondere die Kombination eines FEL mit einem FT-ICR-Massenspektrometer Voraussetzung (Abbildung 11).¹³⁸ Die zu untersuchenden Analyten werden mittels ESI in die Gasphase überführt und in einer ICR-Zelle isoliert, gespeichert und bestrahlt (Abbildung 11).

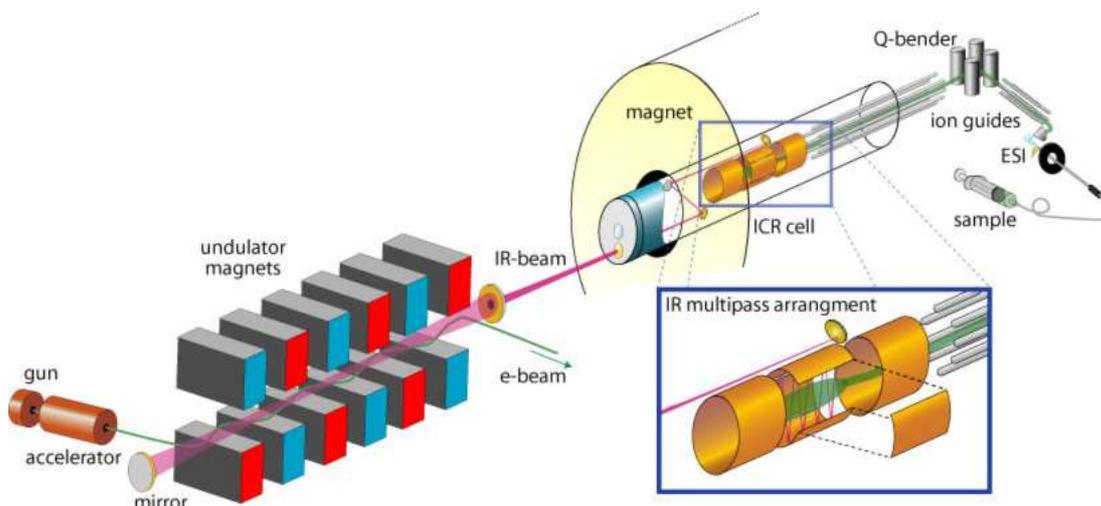


Abbildung 11. Aufbau des FELIX Experiments. Der Strahl des freien Elektronen Lasers trifft in der ICR-Zelle auf die Ionen.¹³⁹

Der zu untersuchende Wellenlängenbereich wird während des FELIX Durchgangs kontinuierlich variiert. Durch die Abnahme der Intensität des Vorläuferions und die Zunahme der Intensität eines Fragmentions oder mehrerer Fragmentionen bei einzelnen Wellenlängen, können abhängig von der Wellenlänge der IR-Strahlung Gasphasenspektren der Ionen aufgenommen werden.¹⁴⁰

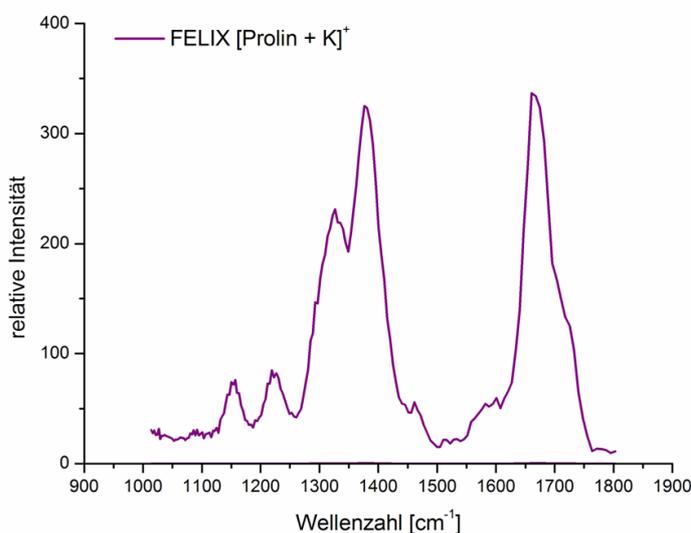


Abbildung 12. Photodissoziations-Spektrum von [Prolin + K]⁺ im Bereich von 1000 – 1800cm⁻¹.

Im Jahr 2000 wurde das erste Photodissoziations-Spektrum erfolgreich im Wellenlängenbereich 600-1800 cm⁻¹ aufgenommen.¹⁴¹ Daraufhin wurden vor allem kleine organische Moleküle und deren Dimere^{7,8,142-151} und Übergangsmetallkomplexe¹⁵²⁻¹⁵⁴ untersucht. Seit einigen Jahren wurde ein Schwerpunkt auf die Untersuchung zwitterionischer Aminosäure-Strukturen in der Gasphase und deren Stabilisierung gelegt.^{10-14,9,155-168} Die Spektren zur Strukturidentifizierung der Amino-

säuren wurden in diesen Wellenlängenbereichen aufgenommen, da dort charakteristische Schwingungen der Carboxylgruppe für zwitterionische und CS-Strukturen erwartet werden. Die freie OH-Schwingung der Aminosäuren wird bei wesentlich höheren Wellenzahlen, um 3000 cm^{-1} erwartet.

Der Vergleich berechneter mit aufgenommenen FELIX Photodissoziations-Spektren kann Hinweise darauf geben, welche Konformation in der Gasphase vorliegt. FELIX Ergebnisse nach *Williams et al.*, belegen die Stabilisierung der SB-Strukturen mit großen Metallionen. Dies ist vor allem auf die höhere Polarisierbarkeit großer Metallkationen, wie Rb^+ und Cs^+ , im Gegensatz zu kleinen Metallkationen, z. B. Li^+ , zurückzuführen. Abhängig von der Aminosäure wurde der Übergang von nichtzwitterionischer Charge Solvation (CS) zu Salt Bridge (SB) Struktur für Arginin und *N*-Methyllysin bei dem entsprechenden $[\text{AA} + \text{K}]^+$ und für Serin und Threonin bei dem entsprechenden $[\text{AA} + \text{Rb}]^+$ Molekülion ausgemacht.^{10,157,161,163} Die Erhöhung der Metallion-Ladung von +I bei Alkalimetallen zu +II bei Erdalkalitionen führt zu einer weiteren Stabilisierung zwitterionischer Strukturen.¹² Um zu einer exakten Strukturidentifizierung zu gelangen, werden die Photodissoziationspektren mit entsprechend berechneten Spektren verglichen. Bisher konnten meist die stabilsten Strukturen den FELIX-Ergebnissen korreliert werden, in den Spektren wurden jedoch oft Anteile anderer, wenig stabiler, Strukturen postuliert.^{10,161,163}

1.3 Ionenmobilitätsspektroskopie

Die Ionenmobilitätsspektroskopie-Massenspektrometrie bietet die Möglichkeit, massenselektierte Ionen in der Gasphase auf der Basis von Kollisionsquerschnitten zu analysieren.¹⁶⁹⁻¹⁷² Seit den 90er Jahren wird diese Technik eingesetzt, um Informationen über die Struktur von Molekülen zu erlangen.¹⁷³⁻¹⁷⁸

Die Ionenmobilität eines Ions in der Gasphase beschreibt das Maß, wie schnell ein Ion ein gasgefülltes Flugrohr (driftcell) unter dem Einfluß eines schwachen elektrischen Feldes durchfliegt. Kompakte Ionen mit kleinen Kollisionsquerschnitten bewegen sich demnach bei gleicher Ladung wesentlich schneller als voluminösere, aufgefaltete Ionen mit großen Kollisionsquerschnitten. Dies lässt sich mit dem Effekt vergleichen, dass ein entfaltetes Blatt Papier langsam unter dem Einfluss von Luft und Gravitation zur Erde fällt, während ein geknülltes Blatt wesentlich schneller den Boden erreicht. Folglich können anhand der Mobilität eines Ions Informationen über seine räumliche Struktur und seine Konformation erzielt werden. So können Mischungen nach ihrer räumlichen Ausdehnung voneinander getrennt werden.¹⁷⁹ Eine Strukturzuweisung mittels IMS ist jedoch nur mit dem Vergleich berechneter Strukturen möglich. Der Aufbau von IMS Geräten ist variabel. Die in dieser Arbeit verwendeten IMS Experimente wurden in der Arbeitsgruppe von *Prof. Michael T. Bowers* an der Universität von Santa Barbara durchgeführt. Das Herzstück des dort verwendeten IMS-MS ist die Driftzelle, in die

massenselektierte Ionen geleitet werden. Typischerweise ist eine Driftzelle thermostatiert und mit Heliumgas gefüllt.

Wird nun ein Puls zuvor massenselektierter Ionen in die Zelle überführt, so bewegen sich diese proportional zu ihrem Kollisionsquerschnitt durch das Flugrohr. Dabei wirkt das elektrische Feld und dem entgegen die Reibung mit dem Puffergas auf die Ionen. Die Ionen erreichen abhängig von ihrer Konformation das Ende der Driftzelle und werden nach ihren Ankunftszeiten detektiert (arrival time distribution).

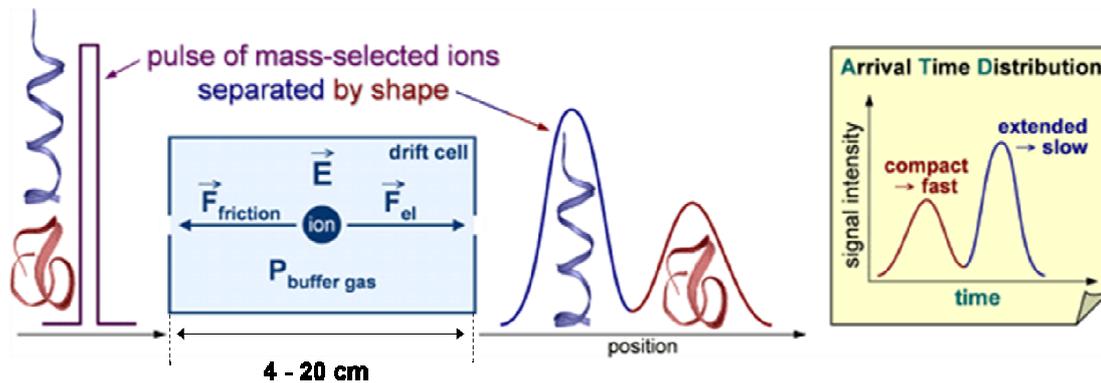


Abbildung 13. Schema der Trennung von Ionen in einer Driftzelle mit der Verteilung der Ankunftszeiten (arrival time distribution).¹⁸⁰

Die Proportionalitätskonstante entspricht der Ionenmobilität. Durch die Zeit, die die Ionen benötigen, um durch die Driftzelle zu gelangen, kann also die Ionenmobilität bestimmt werden, aus welcher der Kollisionsquerschnitt der Ionen ermittelt werden kann. Der experimentelle Kollisionsquerschnitt kann dann mit dem berechneten Wert verglichen werden. Da die Konformere von Aminosäuren und Peptiden unterschiedliche Kollisionsquerschnitte besitzen können, kann mit der IMS-MS zwischen SB- und CS-Konformeren unterschieden werden, indem theoretische und experimentelle Werte verglichen werden.¹⁸¹⁻¹⁸⁴ *Wytenbach et al.* berechneten für die zwitterionischen Konformation des Komplexes $[\text{Arginin} + \text{Na}]^+$ eine kompaktere Struktur und somit einen kleineren Kollisionsquerschnitt als für eine CS-Konformation. Mittels IMS-MS des massenselektierten Komplexes konnte gezeigt werden, dass eine zwitterionische SB-Struktur in der Gasphase vorliegt.^{182,182}

1.4 Theoretische Methoden

Durch die rasante Entwicklung der Computertechnologie haben theoretische Betrachtungen chemischer Systeme an Bedeutung gewonnen. Die theoretischen Modelle bieten die Möglichkeit Aussagen über Moleküle in Lösung sowie in der Gasphase und deren physikalische Eigenschaften zu treffen. Allein in den letzten Jahren wurden zahlreiche theoretische Studien über Molekülstrukturen und Reaktionen veröffentlicht. Auch auf dem Gebiet der Gasphasenstrukturen und der Stabilisierung von Zwitterionen reiner Aminosäuren¹⁸⁵⁻¹⁹¹ sowie ihrer Komplexe mit Wasser^{192,193}, organischen Kationen¹⁹⁴, und Metallkationen¹⁹⁵⁻²⁰⁵ wurden viele computerchemische Studien durchgeführt. Neben der strukturellen Betrachtung wurde auch die Kaliumaffinität zu verschiedenen Liganden berechnet.²⁰⁶⁻²⁰⁸

In der vorliegenden Arbeit wurden zur Interpretation der experimentellen Daten verschiedene theoretische Studien der Ionenstrukturen in der Gasphase durchgeführt. Da viele computerchemische Rechnungen sehr aufwendig sind, muss zwischen der Exaktheit der Rechnung und dem Rechenaufwand abgewogen werden. Die in der Arbeit verwendeten Methoden können in zwei Felder unterteilt werden, die Konformationsanalyse und quantenmechanische Rechnungen.

1.4.1 Konformationsanalyse

Die Betrachtung elektronischer und struktureller Eigenschaften von Molekülen im energetischen Grundzustand setzt die Kenntnis des globalen Minimums der Energiehyperfläche voraus (Abbildung 14). Da die Anzahl möglicher Strukturen mit der Molekülgröße stark zunimmt, ist eine adäquate Konformationsanalyse nötig. Diese Analysen basieren auf Kraftfeldern. Es werden Konformere niedriger Energie in einem definierten Energiefenster bestimmt.

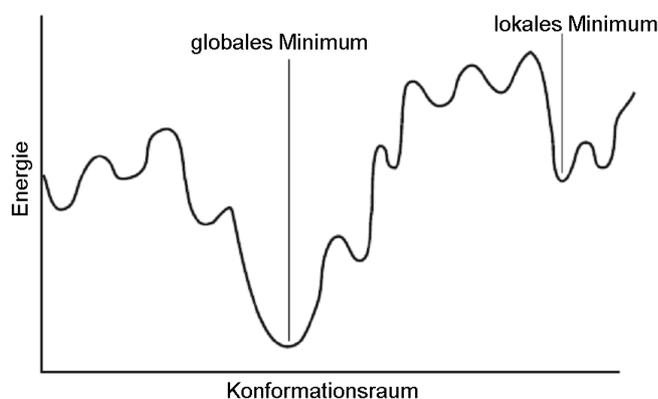


Abbildung 14. 2D Skizze eines schematischen Konformationsraums eines Moleküls. Eingezeichnet sind das globale und eines der lokalen Minima.

1.4.1.1 Molekülmechanik

Kraftfeld-Methoden beschreiben Moleküle mit Mitteln der klassischen Physik, weswegen sie auch Molekülmechanik (engl. molecular mechanics) genannt werden. Dabei werden Atome vereinfacht als „Bälle“ betrachtet, die durch „Federn“ zusammengehalten werden. Die Stärke der Bindung entspricht der Federkonstante, die mit einem harmonischen Potential beschrieben wird. Atomkerne und Elektronen werden nicht explizit behandelt und so ist die Energie des Systems weder durch eine Wellenfunktion, noch durch Elektronendichte beschrieben. Für jede Bindung zwischen zwei Atomen wird eine typische Bindungslänge und eine dazugehörige Kraftkonstante, die die Energie bei Abweichungen angibt, angegeben. Das Gleiche gilt für Winkel, Diederwinkel und die Energiebeiträge nicht gebundener Atome (*van-der-Waals*-Kräfte und weitreichende *Coulomb*-Kräfte).^{209,210} Für jeden dieser Beiträge wird eine mathematische Formel aufgestellt, die die Energie in Abhängigkeit von Variablen und Konstanten angibt. Die Gesamtheit dieser Gleichungen entspricht der Gesamtenergie des Systems und wird Kraftfeld genannt. Ein Kraftfeld ist so durch die Energiefunktion und die Konstanten charakterisiert. Diese Konstanten werden Parameter genannt und werden entweder aus spektroskopischen Daten oder *ab initio* Rechnungen herangezogen.²¹¹ Zur Parametrisierung zählen neben der Einführung von Atomtypen (sp^2 , sp^3 , sp^2 (im Ring), ...) auch die Bindungen zwischen verschiedenen Atomen (C-C und C=O sind unterschiedlich lang und flexibel).²¹² Da die Parameter auf experimentelle Daten zurückgeführt werden, können Kraftfelder auf bestimmte Molekülklassen „zugeschnitten“ sein, indem die nötigen Parameter an ähnlichen Molekülen bestimmt werden. Bisher wurden viele Kraftfelder für unterschiedliche Anwendungen entwickelt, die auch in vielen Softwarepaketen implementiert sind. Dazu zählen Kraftfelder speziell für Biomoleküle (AMBER²¹³, CHARMM²¹⁴, GROMOS²¹⁵), organische Moleküle (MM2²¹⁶, MMFF²¹⁷, OPLS²¹⁸) und das gesamte Periodensystem (UFF²¹⁹).

1.4.1.2 Suchalgorithmen

Eine Konformationssuche dient der Lokalisierung der Minima einer Potentialhyperfläche (engl. potential energy surface, PES) eines gegebenen Moleküls. Die Methoden der Energieminimierung spielen dabei eine entscheidende Rolle. Sie führen in das zur Ausgangsstruktur strukturell am ähnlichsten liegende Minimum der PES. Daher ist es unabdingbar, dass die Erzeugung der Startstrukturen einem unabhängigen Algorithmus folgt. Es muss zwischen der Konformationssuche und der moleküldynamischen oder *Monte-Carlo* simulierten Erzeugung der Startstrukturen unterschieden werden. Erstere befasst sich lediglich mit der Suche von Minima auf der PES während die Moleküldynamik oder *Monte-Carlo* Simulation auch Zustände ungünstiger Energien erzeugt.

Die Methoden der Konformationssuche können in verschiedene Kategorien unterteilt werden: systematische Suchalgorithmen, Ansätze der Zufallssuche, eigenvektorfolgende Ansätze, molekülmechanische Konformationssuche und globale Optimierungsmethoden.²²⁰ Systematische Suchen sind sehr zeitaufwendig, da sie vollständig durchlaufen müssen um sämtliche Strukturen zu finden. Daher wurde in der vorliegenden Arbeit eine Mischung aus dem *Monte-Carlo* und Low-Mode Ansatz verwendet.

1.4.1.2.1 Monte-Carlo multiple minimum (MCMM) Ansatz

Im Gegensatz zur systematischen Suche des Systematic Unbound (SUMM) Ansatzes tastet die Monte-Carlo Methode, die von *Chang et al.* eingeführt wurde, die PES durch ein Zufallsverfahren ab.²²¹ Dabei werden Torsionswinkel durch zufällige Änderungen variiert. So kann durch eine Zufallssuche in nur einem Schritt von einem Punkt der PES zu einem weit entfernten gesprungen werden. Bei jedem Zyklus wird durch eine zufällige Variation die aktuelle Konformation ermittelt, deren Energie mit einem vorgegebenen Algorithmus minimiert wird. Anschließend wird eine neue Ausgangsstruktur gebildet. Der Zyklus endet nach einer gegebenen Anzahl an Schritten. Nachteil des *Monte-Carlo* Ansatzes ist die unzureichende Generierung neuer Startstrukturen. Abbildung 15 zeigt den Algorithmus der MCMM Suche.

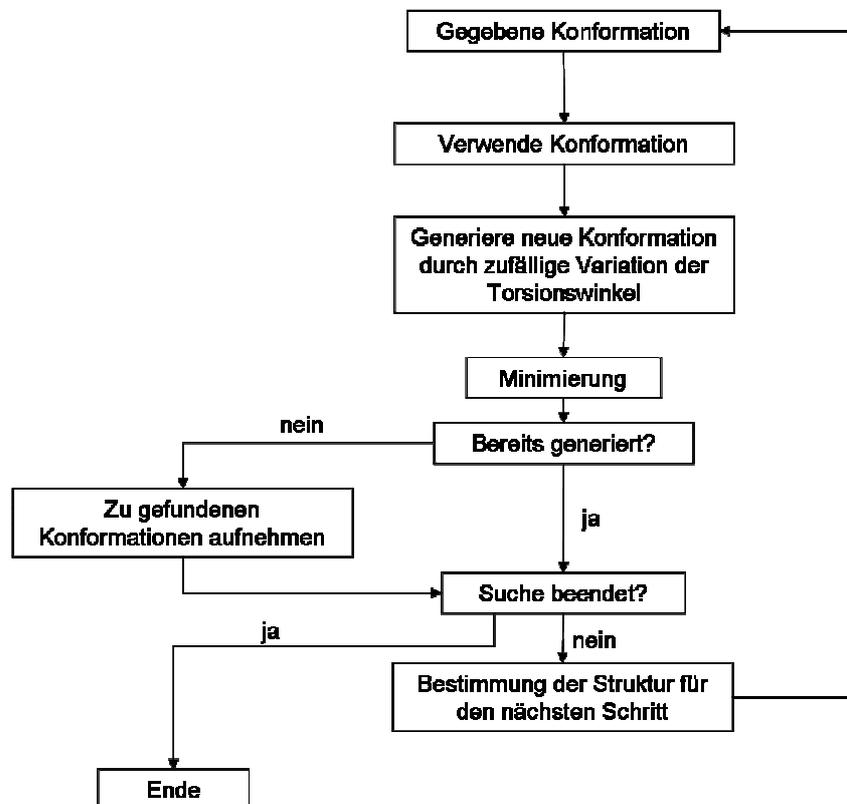


Abbildung 15. Flussdiagramm des MCMM-Algorithmus.

1.4.1.2.2 *Low-Mode Ansatz*

Der Low-Mode Ansatz basiert auf einem mathematischen Vektor-Verfahren, wobei zunächst die Normalmodi der Struktur analysiert werden.^{222,223} Dabei wird von einem beliebigen Minimum der PES ausgegangen. Durch das Verwenden einer vektorfolgenden Methode kann ein zu dem Minimum gehörender Sattelpunkt lokalisiert werden, durch den ein weiteres, neues Minimum zugänglich ist. Im zweiten Schritt kann entweder erneut vom ersten Minimum mit einem anderen Eigenvektor oder von dem zweiten Minimum ausgegangen werden. So können immer neue Sattelpunkte und dadurch neue Minima gefunden werden.

Der Low-Mode Algorithmus weist durch die Untersuchung der Nachbarschaft der Ausgangsstruktur auf der PES einen lokalen Suchcharakter auf.

Durch Kombination verschiedener Suchstrategien kann die Konformationsuche verfeinert werden. So werden oft das eher globale MCMM Verfahren mit dem lokalen Low-Mode Ansatz kombiniert (LM/MCMM).

1.4.2 Quantenmechanische Methoden

Mit quantenmechanischen Methoden können chemische und physikalische Moleküleigenschaften beschrieben werden. Die zentrale Relation der Quantenmechanik ist die *Schrödinger*-Gleichung.

$$H\Psi = E\Psi \qquad 1-5$$

Darin beschreibt H den *Hamilton*-Operator, Ψ die Wellenfunktion und E die Gesamtenergie des Systems. Da eine exakte Lösung nur für Einelektronensysteme möglich ist, gibt es verschiedene Ansätze, die näherungsweise Lösungen erlauben. Eine Annahme beruht darauf, dass die Bewegung der Atomkerne unabhängig von der Elektronenbewegung betrachtet werden kann.²²⁴ Diese grundlegende Näherung wurde von *Born* und *Oppenheimer* eingeführt.²²⁵ Die quantenmechanischen Methoden werden in *ab initio*, semiempirische Ansätze und die Dichtefunktionaltheorie unterteilt. Im Folgenden werden die unterschiedlichen Verfahren vorgestellt.

1.4.2.1 *Ab initio* Rechnungen

Ab initio Methoden basieren auf der *Schrödinger*-Gleichung und ihren Näherungen. Es werden außer Naturkonstanten keine empirischen Parameter, die durch experimentelle Methoden ermittelt wurden, eingesetzt. Die zentrale Theorie der *ab initio* Rechnungen basiert auf der 1928 von *Hartree* eingeführten *Hartree-Fock* Methode (HF).²²⁶ Die *Hartree-Fock* Gleichungen ergeben sich durch die *Schrödinger*-Gleichung und ihre Näherungen und stellen Einelektronensysteme für jedes Orbital dar.

$$F_i \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad 1-6$$

Darin beschreibt F den *Fock*-Operator, φ die Ein-Elektron-Wellenfunktion und ε die Orbitalenergie.

Jede Gleichung wird iterativ gelöst, da die anderen Orbitale als gemittelt Potential betrachtet werden. Dabei wirkt auf ein Elektron das gemittelte Potential der restlichen Elektronen. So wird in jedem Schritt die Wellenfunktion eines einzelnen Elektrons korrigiert. Dies wird so oft für alle Elektronen wiederholt, bis die Wellenfunktionen sich nicht mehr ändern und ein selbst-konsistentes Feld (self consistent field SCF) entsteht.

In der Regel können mit der HF-Methode über 99% der Energie ausreichend exakt beschrieben werden. Dabei werden die Elektronen unabhängig von einander betrachtet, tatsächlich sind deren Aufenthaltswahrscheinlichkeiten aber voneinander abhängig, also korreliert. Diese Ungenauigkeit der Berechnung wird Korrelationsenergie genannt. Sie kann mit post-HF-Methoden, wie z.B. durch störungstheoretische Ansätze nach *Möller-Plesset* (MP2, MP3)²²⁷ oder der Coupled Cluster Theorie, näherungsweise berechnet werden.

Die in dieser Arbeit verwendete MP2-Theorie basiert auf dem Konzept, dass ein mehrdimensionales Problem näherungsweise durch das Lösen eines kleineren und somit auch lösbar Problems ersetzt werden kann. So wird das eigentliche Problem „gestört“, weswegen von einem störungstheoretischen Ansatz gesprochen wird. Der Hamiltonoperator wird dabei in zwei Teile aufgespalten, von denen einer exakt berechnet werden kann und somit „ungestört ist“. Der gestörte Teil wird durch eine Potenzreihenentwicklung angenähert. Je nachdem, wie weit die Potenzreihe entwickelt wird, werden die Ansätze nach erster, zweiter oder höherer Ordnung benannt. Die MP2-Theorie ist folglich eine Entwicklung bis zur zweiten Potenz.

1.4.2.2 Semi-empirische Methoden

Die semi-empirischen Methoden basieren ebenfalls auf der *Schrödinger*-Gleichung und der SCF Theorie. Im Gegensatz zu *ab initio* Methoden sind jedoch Vereinfachungen eingeführt. So werden lediglich die Valenzelektronen im Gegensatz zu einem „effektiven Rumpf“, explizit betrachtet. Zusätzlich werden alle Vier- und Dreizentrenintegrale und einige Zwei-Elektronen-Integrale vernachlässigt. Der daraus resultierende Fehler wird durch empirische Parameter, wie Bildungsenergien, Ionisationspotenziale oder spektroskopische Eigenschaften ausgeglichen. Die grundlegende Näherung wird als ZDO (zero differential overlap) Approximation bezeichnet. Dabei werden bei der Berechnung der Integrale die Ladungsverteilungen, die aus der Überlappung verschiedener Atomorbitale entstehen, vernachlässigt.^{228,229}

1.4.2.3 Dichtefunktionaltheorie

War für *ab initio*- und semi-empirische Methoden die Wellenfunktion zentrale Größe, so tritt nun die Elektronendichte an ihre Stelle. Sie gibt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons im Raum an. Die Dichtefunktionaltheorie (DFT), für deren Einführung *W. Kohn* 1998 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurde, basiert auf dem *Hohenberg-Kohn* Theorem.²³⁰ Dieses beweist, dass die elektronische Energie eines Systems im Grundzustand vollständig durch die Elektronendichte beschrieben werden kann.

Das Energiefunktional in Abhängigkeit der Elektronendichte kann unterteilt werden in die kinetische Energie, die Kern-Elektron-Anziehung und die Elektron-Elektron-Abstoßung. Die Abstoßung der Atomkerne wird in der *Born-Oppenheimer*-Näherung als konstant betrachtet. Die kinetische Energie wird für nicht-wechselwirkende Elektronen berechnet. Da die Elektronen jedoch interagieren, kann ihre kinetische Energie so nicht exakt beschrieben werden. Die Elektron-Elektron-Wechselwirkungen können in *Coulomb*- und Austauschenergie unterteilt werden, wobei die erstere exakt beschrieben werden kann. Die Austauschenergie beschreibt die Wechselwirkung der Elektronen gleichen Spins untereinander und kann nicht genau berechnet werden. Da die Wechselwirkungen der Elektronen nicht exakt bestimmt werden kann, wird eine zusätzliche Korrektur, der Austausch-Korrelations-Term, integriert. Die allgemeine Gleichung zur Beschreibung der Energie mit der DFT lautet:

$$E_{DFT}[\rho] = T_S[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad 1-7$$

Dabei beschreibt E_{DFT} die Gesamtenergie des Systems, T_S die kinetische Energie für nicht korrelierende Elektronen, E_{ns} die Anziehung zwischen Kern und Elektronen, J die *Coulomb*-Wechselwirkungen und E_{xc} den Austausch-Korrelations-Term. Die größte Herausforderung der DFT ist das Aufstellen eines Funktionals, das die Austausch-Korrelations-Energie möglichst exakt beschreibt.

Mit der *Kohn-Sham* Theorie, die 1965 eingeführt wurde, wird ein Großteil der Energie exakt berechnet, so dass die nur näherungsweise bestimmbare Korrektur klein gehalten werden kann.²³¹ Die Elektronendichte wird dabei aus den sogenannten *Kohn-Sham*-Funktionen errechnet. Dabei werden N Einelektronen-Wellenfunktionen eingesetzt, die N Lösungen der *Schrödinger*-Gleichung in einem effektiven Potenzial sind. Durch das Betrachten der einzelnen Elektronen werden voneinander unabhängige Lösungen der *Schrödinger*-Gleichung errechnet. Der Zeitaufwand der Rechnung ist so wesentlich geringer als das Lösen der *Schrödinger*-Gleichung mit N Elektronen. Das Lösen der Gleichungen erfolgt wie bei der HF-Methode iterativ, ist also eine SCF-Methode. Verschiedene Ansätze haben

Funktionale entwickelt, die den Austausch-Korrelations-Term der Energie des Systems beschreiben.

Die lokale Dichtenäherung (engl. local density approximation, LDA) ist einer dieser Ansätze. Sie betrachtet die Austauschenergie eines Teilchens als die eines idealen Gases, wobei die Elektronendichte der des idealen Gases entspricht. Eine exaktere Lösung des Austausch-Korrelations-Terms kann durch die Annahme eines nicht idealen Gases erzielt werden.

Die Gradientennäherung (generalized gradient approximation, GGA) betrachtet nicht nur die Elektronendichte selbst, sondern auch deren Gradienten. Für diese Näherung existieren mehrere Ansätze, die meist nach deren Autoren benannt sind. Zu den bekanntesten Austauschfunktionalen der GGA zählen die nach *Perdew* und *Wang* (PW86)²³², *Becke* (B)²³³, *Becke* und *Roussel* (BR)²³⁴ und *Perdew*, *Burke* und *Ernzerhof* (PBE).²³⁵

Hybrid-Methoden berechnen die Austausch-Energie einerseits aus der Elektronendichte und andererseits aus der Wellenfunktion. Die bekannteste Hybrid-Methode ist das *Becke*-3-Parameter Funktional B3.²³⁶

Beliebte Korrelationsfunktionale sind vor allem das von *Lee*, *Yang* und *Parr* (LYP)²³⁷ und das 1986 von *Perdew* eingeführte (P86)^{238,239}.

Um die Austausch-Korrelations-Energie zu beschreiben wird ein Austausch- mit einem Korrelationsfunktional kombiniert, z. B. B3LYP.

Obwohl diese Funktionale gute Ergebnisse erzielen, beinhalten sie jedoch noch immer Fehler in der Beschreibung der Energie.^{240,241} Daher befasst sich die aktuelle Forschung mit der Weiterentwicklung der Funktionale zur Beschreibung der Austausch-Korrelations-Energie.

1.4.2.4 Basissätze

Die meisten quantenmechanischen Methoden beginnen die Rechnung mit der Wahl der Basisfunktionen, welche die Molekülorbitale beschreiben. Die Wahl eines adequaten Basissatzes ist Bedingung für eine erfolgreiche Beschreibung des Systems. Zunächst muss die Anzahl der Basisfunktionen bestimmt werden, die die Atomorbitale beschreiben. Diese werden durch mathematische Funktionen im *Gauß*- oder *Slater*-Typ beschrieben.

Der kleinste Basissatz verwendet genauso viele Basisfunktionen wie Molekülorbitale. Der Minimal-Basissatz STO-3G besteht aus einem Molekülorbital des *Slater*-Typs (*Slater*-Type Orbital), das durch eine Linearkombination von drei *Gauß*-Funktionen beschrieben wird. Die Funktionen beschreiben gerade alle Elektronen der neutralen Atome. Bessere Ergebnisse erzielen die „Mehrfach-Zeta“ Basissätze (Verdoppeln der Funktionen führt zu Double Zeta Basissätzen). So kann sich die Ausdehnung eines Atomorbitals entsprechend der Bindungssituation (σ - oder π -Bindung) durch unterschiedliche Gewichtung zweier Funktionen anpassen.

Weit verbreitet sind die split-valence-Basissätze. Hierbei werden innere und Valenzelektronen explizit betrachtet. 3-21G bedeutet so, dass die Atomorbitale der inneren Schalen durch drei Gauss-Funktionen, die Valenzschale durch eine Linearkombination zweier Gausfunktionen und einer einfachen Funktion beschrieben wird. Zu allen split-valence-Basissätzen können diffuse und oder polarisierende Funktionen angegeben werden. Diffuse Funktionen verbessern die Beschreibung der Moleküle mit diffuser Elektronenverteilung, wie z. B. Anionen oder einsamen Elektronenpaaren. Eine bessere Überlappung der Orbitale kann durch Beimischung höherer Nebenquantenzahlen, wodurch eine Polarisation der Orbitale resultiert, herbeigeführt werden.²⁰⁹

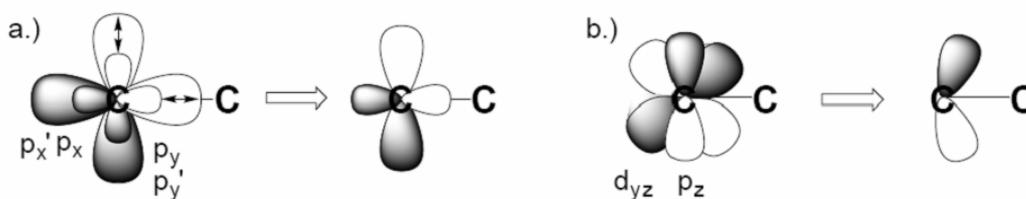


Abbildung 16. Flexibilität des Basissatzes. a) Größenanpassung durch mehrfache Beschreibung des Valenzbereichs. b) Polarisation durch zusätzliche Funktionen mit höherer Nebenquantenzahl.²⁰⁹

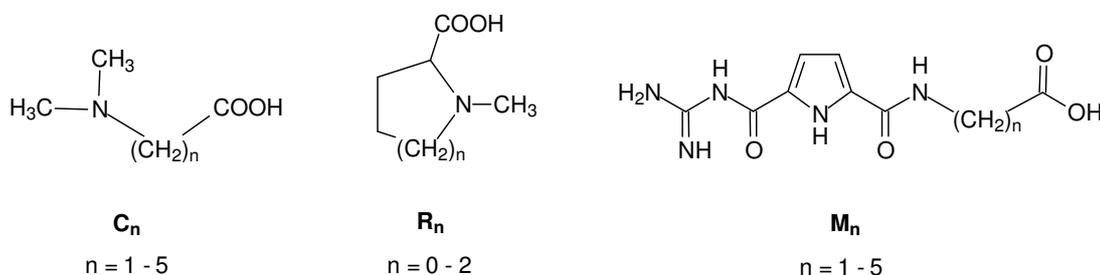
In der vorliegenden Arbeit wurden die DFT- und *ab initio*-Rechnungen mit dem Programmpaket Gaussian03 durchgeführt.²⁴²

Die Frequenzrechnungen, die mit Hilfe von Gaussian03 durchgeführt werden, geben die Wellenzahl jedes einzelnen Vibrationsmodus im Grundzustand und dessen Intensität an. Obertöne und Kombinationsschwingungen werden nicht berechnet.

2 Aufgabenstellung

Im Rahmen der Dissertation sollen die Gasphasenstrukturen Alkalimetall-komplexierter Ionen verschiedener synthetischer Aminosäuren bestimmt werden.

Die untersuchten Substanzen lassen sich auf drei Grundstrukturen zurückführen, lineare *N,N*-Dimethylaminosäuren (C_n), zyklische *N*-Methyl-Aminosäuren (R_n) und Guanidiniocarbonyl-Pyrrol-Verbindungen (M_n) ([Gua-NH-(CH_n)-COOH] mit Gua = Guanidiniocarbonyl-Pyrrol).



Schema 1. Eingesetzte Analyten C_n , R_n und M_n . n bezeichnet die Anzahl der Methylengruppen CH₂ der Alkylkette.

Da alle Analytmoleküle über eine ausreichend basische tertiäre Aminosäure- oder Guanidiniumgruppe und eine Säurefunktion verfügen, sind sie formal in der Lage intramolekulare Salzstrukturen auszubilden. Die Serien der untersuchten Verbindungen unterscheiden sich jeweils in der Länge der Alkylketten oder der Ringgröße. Ziel der Arbeit war es, die Gasphasenstrukturen der Alkalimetall-Addukt-Ionen der Molekülserien (Vorliegen zwitterionischer SB- oder neutraler CS-Strukturen) in Abhängigkeit der Molekülstruktur zu untersuchen.

Im ersten Teil werden die Arbeiten zu den synthetischen Guanidiniocarbonyl-Pyrrol-Derivaten M_n , [Gua-NH-(CH_n)-COOH] vorgestellt, anschließend die Serien der tertiären Aminosäuren C_n und R_n untersucht. Die Gasphasenstrukturen der Alkalimetall-Komplex-Ionen wurden mit Hilfe der Computerchemie sowie verschiedener tandem-massenspektrometrischer Methoden, wie CID, IRMPD und FELIX Experimenten sowie Ionenmobilitätsspektrometrie untersucht.

Bei FELIX werden Photodissoziations-Spektren aufgezeichnet. Die Identifikation individueller Gasphasenstrukturen erfolgt durch den Vergleich mit berechneten Spektren möglicher Konformere der Verbindungen M_n , C_n und R_n .

Mit IMS werden Kollisionsquerschnitte der Molekülionen experimentell ermittelt. Für die möglichen Konformationen der Ionen werden Kollisionsquerschnitte berechnet und zur Identifikation mit den ermittelten Werten verglichen.

Neben den spektroskopischen Eigenschaften und den Kollisionsquerschnitten soll die Reaktionskinetik des monomolekularen Zerfalls der Kaliumaddukte der Verbindungen C_n und R_n mit IRMPD mit einem CO_2 Laser untersucht werden. Dabei soll erstmals getestet werden, ob mit dieser Methode Kaliumaffinitäten der tertiären Aminosäuren C_n und R_n bestimmt werden können. Somit wäre auch eine Überprüfung der ermittelten Gasphasenstrukturen möglich.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Guanidiniocarbonyl-Pyrrol-Verbindungen

Die Verbindungsklasse der Guanidiniocarbonyl-Pyrrole wurde 1999 in der Gruppe von Prof. Carsten Schmuck als synthetische Rezeptormoleküle für das selektive Binden von Carboxylaten in polaren Lösungen eingeführt.²⁴³ Überdies zeigte diese Verbindungsklasse interessante supramolekulare Eigenschaften in Lösung.²⁴⁴⁻²⁵¹ 2007 konnten Schmuck *et al.* die Selbstaggregation der in Lösung als Zwitterionen vorhandenen Guanidiniumcarbonyl-Pyrrol-Verbindungen mittels NMR Experimenten nachweisen (Abbildung 17).

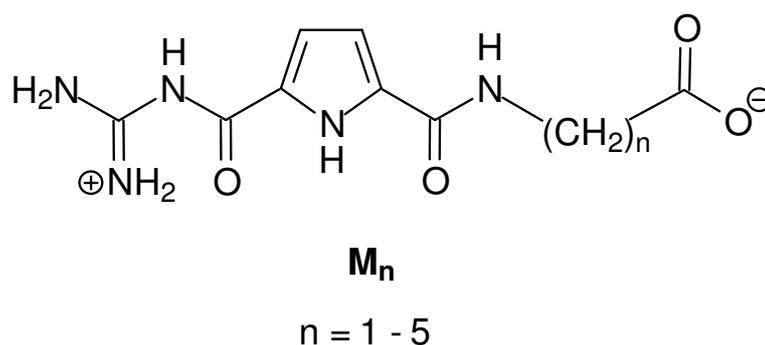


Abbildung 17. Struktur der Guanidiniocarbonyl-Pyrrol-Verbindungen. n bezeichnet die Anzahl der Methylengruppen in der Seitenkette.

Wie sich zeigte, formte das Zwitterion mit der kürzesten Alkylkette (n = 1) schon bei niedrigen Konzentrationen in DMSO lineare Multimere, wohingegen die flexibleren Zwitterionen (n ≥ 2) bei wesentlich höheren Konzentrationen bestenfalls Dimere bildeten. Die zunehmende Flexibilität der Ionen mit längerer Alkylkette ermöglicht die Ausbildung intramolekularer Salzbrücken, die Monomere stabilisieren und so die Bildung von Oligomeren zunehmend verhindern (Abbildung 18). Die in Lösung zwitterionischen Verbindungen wurden mit massenspektrometrischen Methoden in der Gasphase untersucht. Es sollte überprüft werden, ob sie auch in der Gasphase intramolekulare Salzstrukturen ausbilden. Dabei wurde angenommen, dass die Basizität und Acidität aller Verbindungen M_n in der Gasphase konstant bleiben und unabhängig von der Kettenlänge sind.

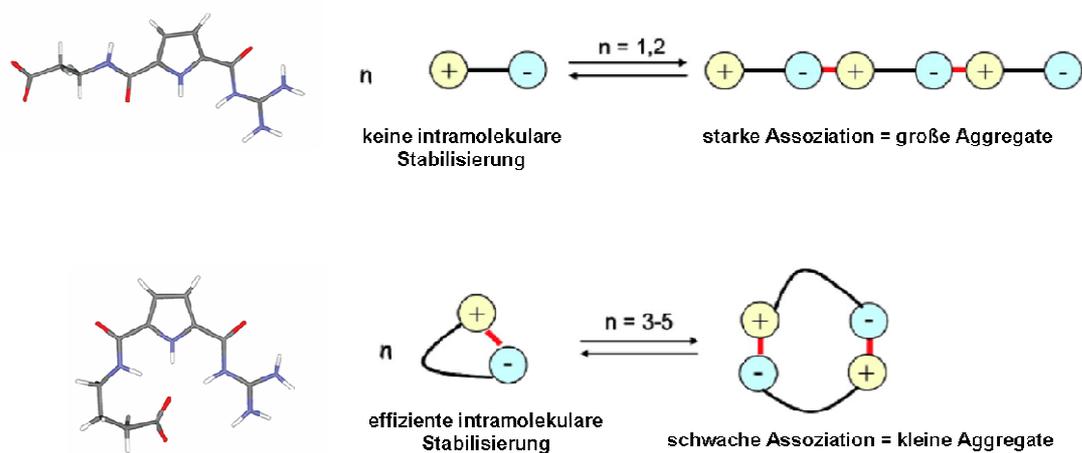


Abbildung 18. Bildung intramolekularer Salzbrücken bei den flexiblen Zwitterionen (unten) verringern die Stabilität der Dimere im Vergleich zu den rigiden Zwitterionen mit kurzer Alkylkette (oben).²⁴⁴ Neben den schematischen Darstellungen der Verbindungen sind mit DFT optimierte Strukturen dargestellt.

Mit der ESI-MS werden geladene Moleküle, meist protonierte Vorläuferionen in die Gasphase gebracht und untersucht. Für die Bestimmung von entweder SB- oder CS-Konformationen eignen sich die protonierten Addukte $[M_n + H]^+$ nicht, da das Proton mit großer Sicherheit an das Carboxylat bindet. Werden hingegen Komplexe der Analyten mit Metallkationen untersucht, entfällt dieses Problem. Allerdings ist die Stabilisierung von SB-Strukturen in der Gasphase abhängig von der Größe des Metallkations: große Ionen, wie K^+ oder Rb^+ , begünstigen die Bildung von Zwitterionen, wohingegen kleine, wie Li^+ , zur Bildung entsprechender CS-Strukturen führen. Um die Konformation der Verbindungen M_n durch die Wahl des Metallkations möglichst wenig zu beeinflussen, wurden die Molekülion-Komplexe mit einem Kation mittlerer Größe (Na^+) gewählt ($[M_n + Na]^+$ mit $n = 2 - 5$), die nach Elektrospray Ionisation in ausreichender Konzentration in der Gasphase vorgefunden wurden.

3.1.1 Molekülmechanik-, DFT- und *ab initio* Rechnungen

Die Strukturen und Energien (ΔH) der Natrium-Addukt-Ionen $[M_n + Na]^+$ wurden mit $n = 1 - 5$ mit Molekülmechanik, DFT- und *ab initio* Methoden berechnet. Dazu wurde eine Konformationsanalyse der Komplex-Ionen durchgeführt. Für den Komplex $[M_1 + Na]^+$ mit der kürzesten Seitenkette wurde die Analyse testweise mit zwei Kraftfeldern, MMFF und OPLS, mit MacroModel 8.1 (Schroedinger Inc.) durchgeführt. Für die sechs verschiedenen CS-Ausgangsstrukturen, bei denen das Natriumion jeweils an einem anderen Ort des Moleküls lokalisiert war (vergleiche Kapitel 5.2.1), konnten mit dem MMFF Kraftfeld 523 Konformere gebildet werden, das OPLS Kraftfeld ergab lediglich 378 Konformere. Um eine genaue Betrachtung der Energiehyperfläche der Komplexe zu gewährleisten, wurde für alle weiteren Komplexe das MMFF Kraftfeld für die Konformationsuche verwendet, da dieses für $[M_1 + Na]^+$ eine höhere Anzahl Konformere ergab.

Nach Geometrie- und Energieoptimierung mit DFT-Methoden wurden ähnliche Strukturen in Strukturfamilien zwitterionischer und neutraler Analyten gruppiert. Die energetisch günstigsten Vertreter dieser Familien wurden miteinander verglichen. Es ergibt sich so eine energetische Abfolge (ΔH) möglicher Gasphasenstrukturen. Vertreter aller Strukturfamilien sind im experimentellen Teil (siehe Kapitel 5.2.1) abgebildet.

Tabelle 1. Energien (ΔH) relevanter Konformere verglichen mit dem energetisch günstigsten Konformer der Komplexe $[M_n + Na]^+$ mit $n = 1 - 5$ in kJ mol^{-1} . B3LYP Optimierungen wurden mit dem 6-311++G(2d,2p) Basissatz durchgeführt und beinhalten Nullpunktskorrekturen. MP2 Energieberechnungen basieren auf den mit DFT optimierten Strukturen und wurden mit dem 6-311++G(2d,2p) Basissatz berechnet.

| | $[M_1 + Na]^+$ | | $[M_2 + Na]^+$ | | $[M_3 + Na]^+$ | | $[M_4 + Na]^+$ | | $[M_5 + Na]^+$ | |
|------|----------------|------|----------------|------|----------------|------|----------------|------|----------------|------|
| | B3LYP | MP2 |
| SB1 | 38,3 | 11,9 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 12,3 | 14,7 |
| SB2 | - | - | 12,7 | 7,7 | 9,1 | 9,9 | 6,1 | 13,4 | 0 | 0 |
| SB12 | - | - | - | - | - | - | - | - | 39,5 | 42,8 |
| CSa1 | 0 | 0 | 3,4 | 30,4 | 35,7 | 66,9 | 41,9 | 75,1 | 65,3 | 99,2 |
| CSa6 | - | - | - | - | 23,1 | 51,9 | 29,3 | 52,2 | 54,2 | 74,6 |
| CSb1 | 21,6 | 20,9 | 10,4 | 40,9 | 18,0 | 52,3 | 21,8 | 55,5 | 44,7 | 77,0 |
| CSc1 | 46,2 | 66,7 | 27,3 | - | 34,5 | - | 28,6 | 19,8 | 38,3 | 82,1 |
| CSc3 | 33,2 | 21,0 | 27,7 | 41,5 | 28,8 | 47,6 | 20,4 | 42,4 | 39,5 | 72,1 |

Die DFT ergab, dass für den Komplex $[M_1 + Na]^+$ eine CS-Konformation, für die Komplexe mit $n \geq 2$ zwitterionische SB-Strukturen begünstigt sind (Tabelle 1). Energien aller Konformere sind im Anhang aufgeführt (Seiten 137 - 140). Der energetische Unterschied zwischen dem stabilsten CS- und SB-Konformer steigt mit zunehmender Kettenlänge der Alkylkette an ($[M_2 + Na]^+$ 3,4 kJ mol⁻¹; $[M_3 + Na]^+$ 18,0 kJ mol⁻¹; $[M_4 + Na]^+$ 20,4 kJ mol⁻¹; $[M_5 + Na]^+$ 38,3 kJ mol⁻¹).

So werden zwitterionische Strukturen mit steigender Anzahl an Methylengruppen in der Seitenkette begünstigt. Dieser Trend ist in Abbildung 19 dargestellt. Eine Erklärung dafür bietet die zunehmend begünstigte Bildung intramolekularer Salzbrücken, welche bei langen Alkylketten durch höhere Flexibilität einfacher möglich ist.

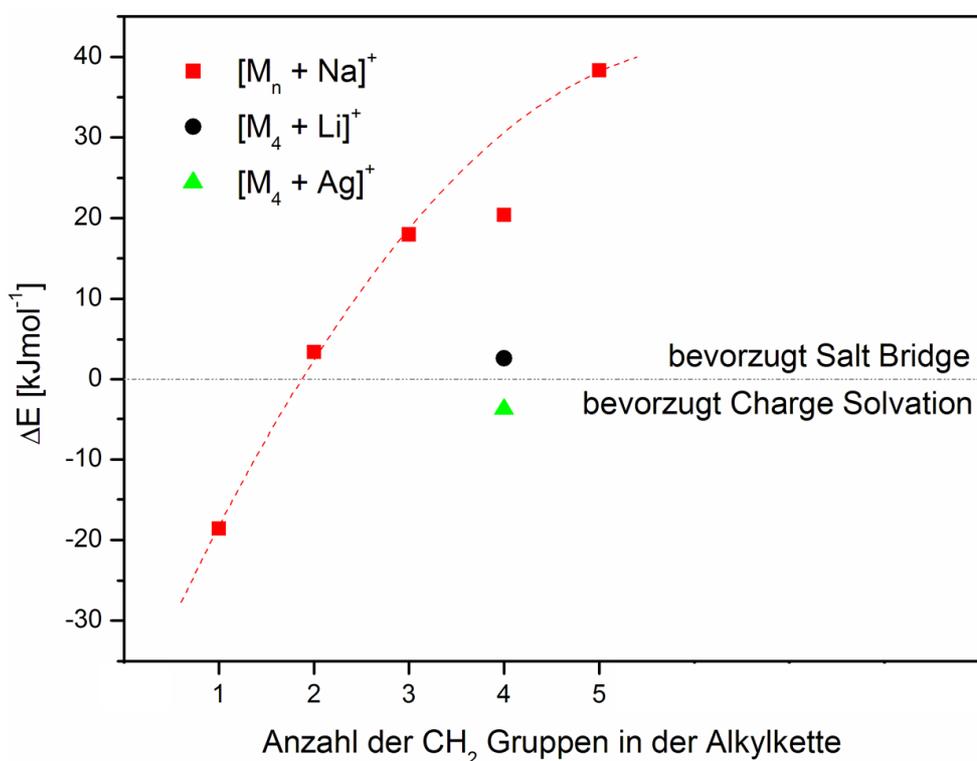


Abbildung 19. Korrelation zwischen der Anzahl der Methylengruppen in der Alkylkette und der relativen Stabilität des stabilsten CS-Konformers in Bezug auf das stabilste SB-Konformer für $[M_n + Na]^+$ mit $n = 1 - 5$, $[M_4 + Li]^+$ und $[M_4 + Ag]^+$.

Analog zu den Komplex-Ionen $[M_n + Na]^+$ wurde das Natrium-Addukt-Ion des Methylesters von M_4 , $[M_4Me + Na]^+$, berechnet. Dieser nimmt durch die Methylierung der Carboxylgruppe gezwungenermaßen eine CS-Struktur ein.

Analog zu den Komplex-Ionen von M_4 und M_4Me wurden auch die entsprechenden Lithiumkomplexe berechnet. Das Lithiumion (60 pm) besitzt einen kleineren Radius als das Natriumion (95 pm).²⁵² Insofern sollte ein $[M_n + Li]^+$ Ion eine sehr starke Tendenz zur Bildung von CS-Strukturen zeigen. Die Berechnungen für das Komplex-Ion $[M_4 + Li]^+$ zeigen nahezu isoenergetische CS- und SB-Strukturen, wobei das SB-Konformer 2,6 kJ mol⁻¹ entgegen der aufgestellten Prognose günstiger

ist. Beim entsprechenden Natrium-Addukt-Ion $[M_4 + Na]^+$ ist das SB-Konformer mehr als 20 kJ mol^{-1} stabiler als die stabilste CS-Struktur.

Tabelle 2. Energien (ΔH) der relevanten Konformere verglichen mit dem energetisch günstigsten Konformer der Komplexe $[M_4 + X]^+$ mit $X = Na, Li$ und $[M_4Me + X]^+$ mit $X = Na, Li$ in kJ mol^{-1} . B3LYP Optimierungen wurden mit dem 6-311++G(2d,2p) Basissatz durchgeführt und beinhalten Nullpunktskorrekturen. MP2 Energieberechnungen basieren auf den mit DFT optimierten Strukturen und wurden mit dem 6-311++G(2d,2p) Basissatz berechnet.

| | $[M_4 + Na]^+$ | | $[M_4 + Li]^+$ | | $[M_4Me + Na]^+$ | | $[M_4Me + Li]^+$ | |
|------|----------------|------|----------------|------|------------------|------|------------------|------|
| | B3LYP | MP2 | B3LYP | MP2 | B3LYP | MP2 | B3LYP | MP2 |
| SB1 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | - | - | - | - |
| SB2 | 6,1 | 13,4 | 0 | 8,1 | - | - | - | - |
| CSa1 | 41,9 | 75,1 | 4,7 | 67,2 | 27,3 | 39,3 | 2,5 | 39,3 |
| CSa6 | 29,3 | 52,2 | 3,2 | 43,0 | 12,8 | 17,3 | 0,3 | 25,8 |
| CSb1 | 21,8 | 55,5 | 3,1 | 52,0 | 0,5 | 15,5 | 0,6 | 27,3 |
| CSc1 | 28,6 | 19,8 | 2,6 | 24,0 | 10,7 | 16,6 | 0 | 0 |
| CSc3 | 20,4 | 42,4 | 4,8 | 24,8 | 0 | 0 | 3,1 | 1,2 |

M_4 wurde neben den Alkalimetallionen auch mit dem Silberkation komplexiert. Dies besitzt einen Ionenradius von 126 pm^{252} und ist somit größer als das Natriumion mit 95 pm . Es sollte so rein von der Ionengröße die Bildung einer zwitterionischen Struktur begünstigen. Das Silberion zählt nach dem HSAB Konzept nach Pearson zu den weichen Metallen.²⁵³ So besitzt es eine geringe Ladungsdichte und einen großen Radius. Weiche Metalle sind leicht polarisierbar, jedoch wenig polarisierend. Während die Bindung zwischen Lewis-Säure und Lewis-Base in Addukten, die von weichen Spezies gebildet werden, einen eher kovalenten Charakter besitzt, weist die zweier harter Spezies einen eher elektrostatischen (ionischen) Charakter auf. In dem hier untersuchten Komplex $[M_4 + Ag]^+$ bindet das Silberion elektrostatisch an die Guanidiniocarbonyl-Pyrrol-Verbindung M_4 . Durch den weichen Charakter des Silberkations und somit der bevorzugten Bildung eher kovalenter Bindungen wird für den Komplex $[M_4 + Ag]^+$ jedoch eine CS-Konformation in der Gasphase erwartet. Mit dem Silberkation kann der Einfluß eines weichen Metalls neben den harten Alkalimetallionen untersucht werden.

Die Ausgangsstrukturen für die DFT-Rechnungen des Komplexes $[M_4 + Ag]^+$ wurden nicht wie bisher durch eine Konformationsanalyse ermittelt. Es wurden die Geometrien der optimierten Strukturen des Komplexes $[M_4 + Na]^+$ verwendet. Dabei wurde der Ligand M_4 analog zu den Alkalimetall-Addukt-Ionen mit

B3LYP/6-311++G(2d,2p) berechnet, für das Silberion wurde der Basissatz SDD verwendet.

Wie erwartet wird für $[M_4 + Ag]^+$ eine CS-Konformation als globales Minimum berechnet. Die energetische Differenz zum stabilsten SB-Konformer ist gering und liegt bei $3,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Abbildung 19 und Tabelle 3).

Tabelle 3. Energien (ΔH) der relevanten Konformere verglichen mit dem energetisch günstigsten Konformer der Komplexe $[M_4 + X]^+$ mit $X = Na, Li, Ag$ in kJ mol^{-1} . B3LYP Optimierungen wurden mit dem 6-311++G(2d,2p) Basissatz durchgeführt und beinhalten Nullpunktkorrekturen.

| | $[M_4 + Na]^+$ | $[M_4 + Li]^+$ | $[M_4 + Ag]^+$ |
|------|----------------|----------------|----------------|
| | B3LYP | B3LYP | B3LYP |
| SB1 | 0 | 0,1 | 3,8 |
| SB2 | 6,1 | 0 | 9,2 |
| CSa1 | 41,9 | 4,7 | 30,1 |
| CSa6 | 29,3 | 3,2 | 16,5 |
| CSb1 | 21,8 | 3,1 | 19,1 |
| CSc1 | 28,6 | 2,6 | 0 |
| CSc3 | 20,4 | 4,8 | 0,5 |

Die Berechnung der Komplexe favorisiert SB-Strukturen für Lithium- und Natrium-Addukt-Ionen in der Gasphase, für das Silber-Komplex-Ion sollte eine CS-Struktur stabiler sein.

Mit Hilfe von dichtefunktionaltheoretischen Frequenzrechnungen wurden die IR-Spektren der Komplex-Ionen in der Gasphase berechnet. Dabei wurden alle berechneten Spektren mit einem Faktor von 0,98 skaliert. Dieser Faktor hat sich in der Literatur als geeigneter Skalierungswert für den verwendeten Basissatz bewährt.¹⁵⁶

3.1.2 QIT CID MS² Experimente

Schäfer et al. untersuchten die Struktur dieser Komplexe in der Gasphase mit Hilfe von CID-Experimenten in einer Quadrupol-Ionenfalle.¹²⁶ Charakteristische Fragmentierungen, wie der Verlust von Guanidin (HN=C(NH₂)₂), Ammoniak und von entsprechenden Aminocarbonsäure (NH₂(CH₂)_nCOOH) sollten Information über die Struktur der Komplexe geben.

Tabelle 4. Ergebnisse der QIT CID MS² Experimente für [M_n + Na]⁺ (n = 1 – 5) und [M₄Me + Na]⁺ Vorläuferionen.

| Vorläuferion | MS ² Produkt-Ionen Experimente: Charakteristische Reaktionen neutraler Verluste (% relative Ausbeute) |
|---------------------------------------|---|
| [M ₁ + Na] ⁺ | -HO ₂ CCH ₂ NH ₂ <i>m/z</i> 75 u (100) -HN=C(NH ₂) ₂ <i>m/z</i> 59 u (20) |
| [M ₂ + Na] ⁺ | -HO ₂ C(CH ₂) ₂ NH ₂ <i>m/z</i> 89 u (60) -HN=C(NH ₂) ₂ <i>m/z</i> 59 u (100) -NH ₃ (10) |
| [M ₃ + Na] ⁺ | -HO ₂ C(CH ₂) ₃ NH ₂ <i>m/z</i> 103 u (10) -HN=C(NH ₂) ₂ <i>m/z</i> 59 u (100) -NH ₃ (10) |
| [M ₄ + Na] ⁺ | -HO ₂ C(CH ₂) ₄ NH ₂ <i>m/z</i> 117 u (10) -HN=C(NH ₂) ₂ <i>m/z</i> 59 u (100) -NH ₃ (18) |
| [M ₄ Me + Na] ⁺ | -CH ₃ O ₂ C(CH ₂) ₄ NH ₂ <i>m/z</i> 131 u (10) -HN=C(NH ₂) ₂ <i>m/z</i> 59 u (100) -NH ₃ (18) |
| [M ₅ + Na] ⁺ | -HO ₂ C(CH ₂) ₅ NH ₂ <i>m/z</i> 131 u (5) -HN=C(NH ₂) ₂ <i>m/z</i> 59 u (100) -NH ₃ (5) |

Der Verlust der Aminocarbonsäuren wird mit zunehmender Anzahl der Methylengruppen geringer. Dieses Verhalten wurde durch die ungünstige Abspaltung der Seitenkette bei zwitterionischen Strukturen erklärt, die nach dieser Hypothese für die Vorläuferionen mit $n \geq 2$ wahrscheinlich sind.

Als Kontrollexperiment wurde der Ester von M_4 , $[M_4Me + Na]^+$, untersucht, da dieser gezwungenermaßen eine CS-Struktur bildet. Nach der aufgestellten Hypothese sollte dieser Komplex wegen seiner CS-Konformation einen erhöhten Verlust der Aminocarbonsäuren aufzeigen.

Im Gegensatz zu den kurzkettingen Guanidiniocarbonyl-Pyrrol-Verbindungen zeigte das Komplex-Ion jedoch eine geringe Abspaltung der Seitenkette und widerlegte so die bisherigen Annahmen, dass die neutralen Moleküle im Gegensatz zu den Zwitterionen die Seitenkette leichter abspalten. Die Intensität des Seitenkettenverlustes ist abhängig von der Anzahl der Methylengruppen n , jedoch gibt sie keine Aussage über das Vorliegen von SB- oder CS-Struktur.

3.1.3 Photodissoziations-Spektren mit FELIX

3.1.3.1 $[M_n + Na]^+$ mit $n = 2 - 5$

Von den Natriumkomplexen $[M_n + Na]^+$ mit $n = 2 - 5$ wurden am FOM Institut Photodissoziations-Spektren mit FELIX im Wellenlängenbereich von 1400 – 1800 cm^{-1} aufgenommen. Die charakteristische asymmetrische Streckschwingung der Carbonylgruppe (C=O), die für die Anwesenheit von CS- oder SB-Struktur indikativ ist, wird in diesem Wellenlängenbereich prognostiziert. Für SB-Strukturen wird sie zwischen 1650 und 1700 cm^{-1} , für CS-Strukturen weiter im Blauen zwischen 1700 und 1800 cm^{-1} erwartet.^{9,254}

Abbildung 20 zeigt starke Übereinstimmungen der vier Photodissoziations-Spektren. Diese zeichnen sich durch die Anwesenheit vier relativ breiter Hauptbanden bei 1460, 1520, 1620 und 1720 cm^{-1} sowie einer weniger intensiven Bande bei 1550 cm^{-1} aus. Die Verschiebung der Bande nach 1720 cm^{-1} lässt eine Abhängigkeit mit der Anzahl der Methylengruppen in der Seitenkette vermuten.

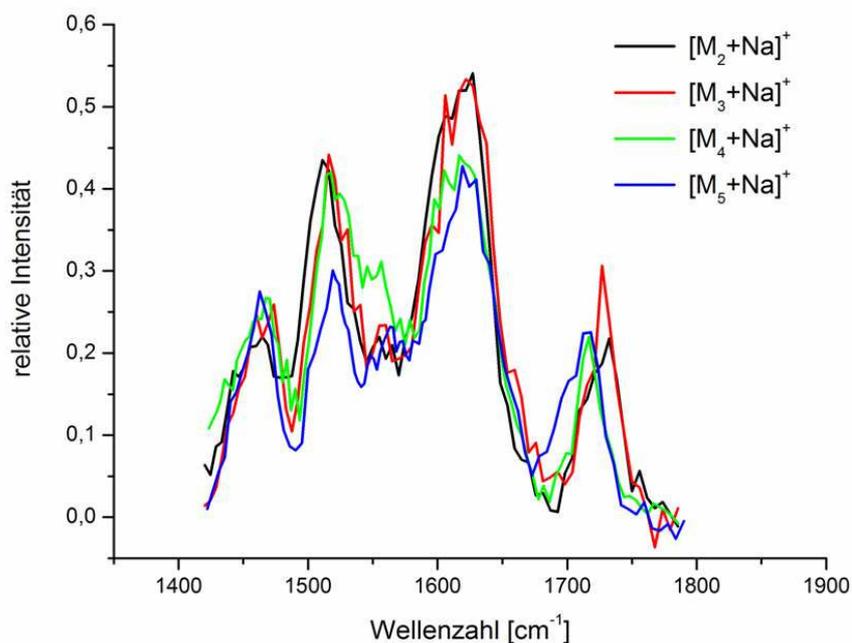


Abbildung 20. Photodissoziations-Spektren von $[M_n + Na]^+$ mit $n = 2 - 5$ im Bereich von 1400 – 1800 cm^{-1} .

Die starken Übereinstimmungen der Spektren führen zu der Annahme, dass die Komplexe $[M_n + Na]^+$ mit $n = 2 - 5$ ähnliche oder sogar gleiche Konformationen in der Gasphase annehmen. Die Bande bei etwa 1720 cm^{-1} könnte auf Grund ihrer Lage im erwarteten Bereich der C=O Bande der Carboxylgruppe auf das Vorliegen neutraler CS-Molekülstrukturen hinweisen.

Abbildung 22 zeigt das Photodissoziations-Spektrum des Komplexes $[M_2 + Na]^+$ im Vergleich zu den berechneten IR-Spektren der fünf energetisch relevanten Konformere SB1, CSa1, CSb1, SB2 und CSc3 (Abbildung 23). Die Komplexität der IR-Absorptionen durch die verschiedenen funktionellen Gruppen des Moleküls führt zu einer erschwerten Zuordnung der Banden. Die berechnete charakteristische asymmetrische Streckschwingung der Carbonylgruppe der Carboxylatfunktion (C=O Bande) der SB-Konformere wird durch IR-Absorption weiterer funktioneller Gruppen des Moleküls überdeckt. Im berechneten Spektrum des Konformers CSa1 ist deutlich eine intensive Bande bei 1680 cm^{-1} zu erkennen, während im experimentellen Spektrum keine Absorption in diesem Bereich vorliegt. Zusätzlich zeigt dieses Konformer keine Absorption im Bereich der intensivsten Bande im Photodissoziations-Spektrum ($1600 - 1630\text{ cm}^{-1}$) weshalb die Anwesenheit dieses Konformers ausgeschlossen werden kann.

Im Spektrum des Konformers CSb1 sind ebenfalls Absorptionen bei 1660 und 1680 cm^{-1} berechnet, welche sich deutlich vom Photodissoziations-Spektrum unterscheiden. Da Konformere der Strukturfamilien CSa und CSb ausgeschlossen werden können, nimmt der Komplex in der Gasphase voraussichtlich eine Konformation an, in welcher die Carboxylgruppe mit der Guanidiniumgruppe wechselwirkt (CSc- und SB-Familien). Während es sich bei den relevanten zwitterionischen Strukturen um echte Salzbrücken über Wasserstoffbrückenbindungen handelt, sitzt bei der CSc3-Konformation das Natriumion zwischen den beiden funktionellen Gruppen. Das Natriumion wechselwirkt bei den SB1- und SB2-Konformeren mit dem Sauerstoff der C=O Gruppe der Carboxylatgruppe und dem Sauerstoff der Carbonylgruppe auf der gleichen Seite des Pyrrols. Der zweite Sauerstoff der Carboxylatgruppe bildet über drei Wasserstoffbrückenbindungen (zwei zu Wasserstoffen der Guanidiniumgruppe und eine zum Wasserstoff des Pyrrol-Stickstoffs) die Salzbrücke der SB1-Konformation. Bei der CSc3-Konformation ist das Natriumion zwischen einem Stickstoffatom der Guanidiniumgruppe, und den beiden C=O Gruppen auf der Seite der Carboxylgruppe des Pyrrolrings lokalisiert. Der Wasserstoff des Pyrrolstickstoffs bildet dabei eine Brücke zur Guanidiniumgruppe und verstärkt die Stabilisierung dieser Konformation (Abbildung 21).

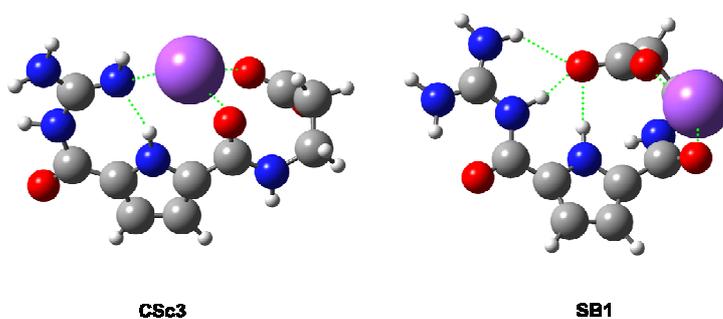


Abbildung 21. Konformere CSc3 und SB1 des Komplexes $[M_2 + Na]^+$ mit den entsprechenden Wechselwirkungen.

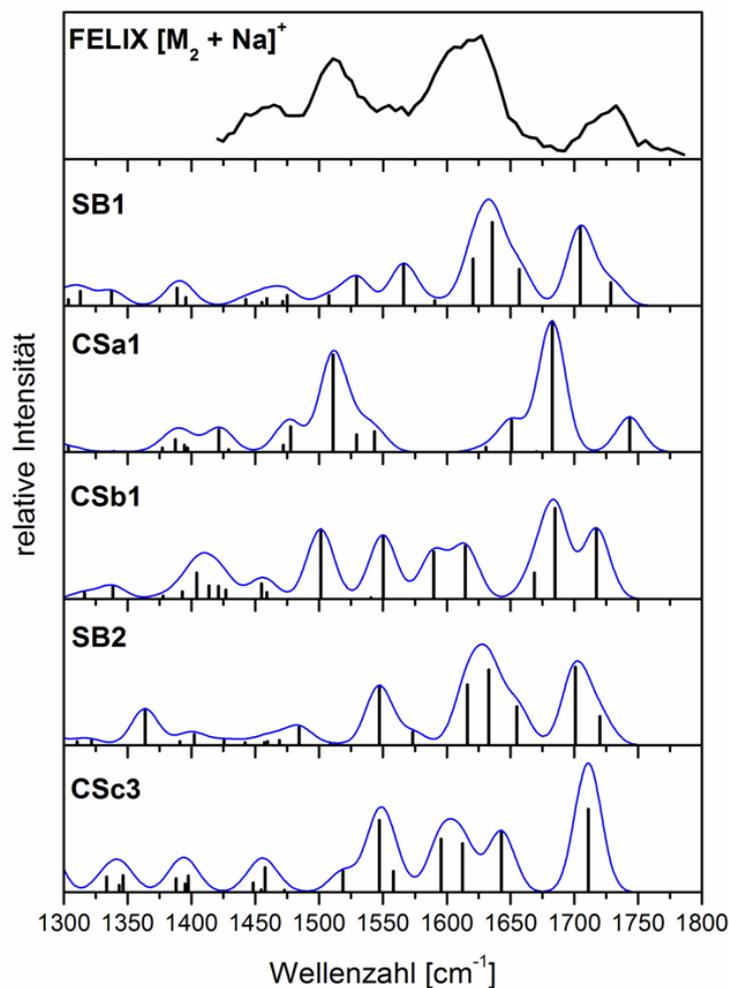


Abbildung 22. Photodissoziations-Spektrum des Komplexes $[M_2 + Na]^+$ verglichen mit berechneten IR-Spektren von fünf energetisch relevanten Konformeren.

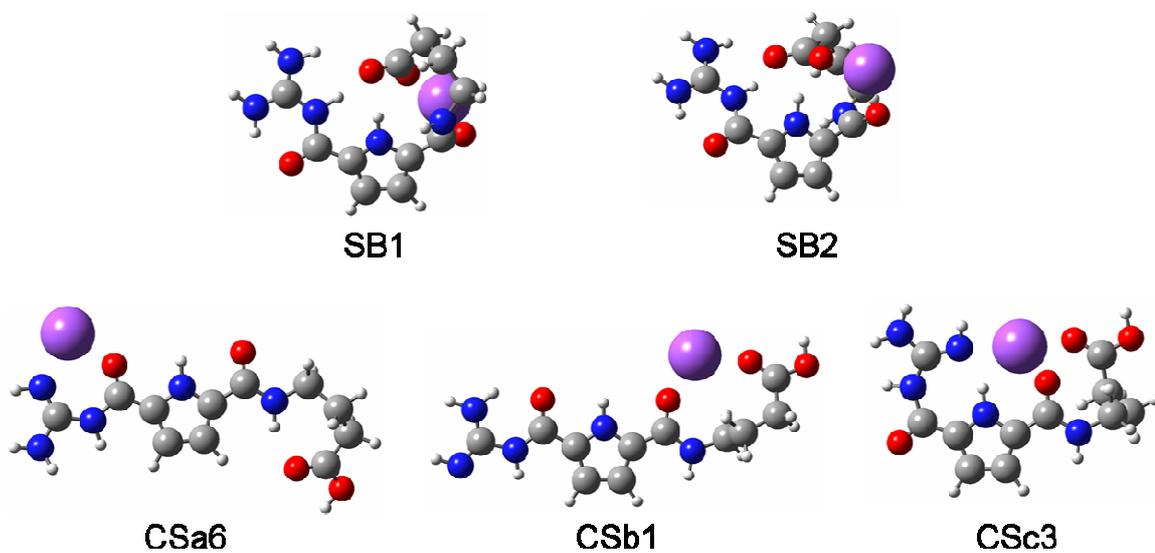


Abbildung 23. Strukturen der energetisch günstigsten Konformere des Komplexes $[M_2 + Na]^+$.

Die berechneten Spektren der Konformere SB1 und SB2 zeigen starke Ähnlichkeiten, was auf die Tatsache zurückzuführen ist, dass die beiden bis auf die Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung gleiche intramolekulare Wechselwirkungen besitzen, jedoch ist das Natriumion auf unterschiedlichen Seiten des Moleküls lokalisiert (Abbildung 23).

Abbildung 24 zeigt den direkten Vergleich der berechneten IR-Intensitäten der Konformere SB1 und CSc3 zum gemessenen Photodissoziations-Spektrum. Die sehr intensive Bande der charakteristischen CO Schwingung der zwitterionischen SB1-Struktur liegt bei ca. 1565 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{O})^{\text{Carboxylat}}$) und ist so weiter ins Rote verschoben als erwartet (zwischen 1650 und 1700 cm^{-1}). Sie liegt jedoch im Bereich der Bande um 1555 cm^{-1} des FELIX-Spektums. In der Nähe der Bande um 1730 cm^{-1} im experimentellen Spektrum werden zwei Schwingungen des SB1-Konformers berechnet. Eine weniger intensive ist bei 1730 cm^{-1} lokalisiert und resultiert von einer N-H Schwingung der Guanidiniumgruppe ($\nu(\text{N-H})^{\text{Gua}}$). Die zweite Bande liegt bei 1704 cm^{-1} und somit weiter entfernt vom Maximum der Schwingung bei ca. 1730 cm^{-1} . Sie beschreibt eine kombinierte C=O und C=N Schwingung auf der Guanidiniumseite des Pyrrolrings ($\nu(\text{C}=\text{N}, \text{C}=\text{O})^{\text{Gua}}$). Die Gruppe der intensiven Schwingungen bei 1620 - 1655 cm^{-1} ist im Gegensatz zum Photodissoziations-Spektrum ins Blaue verschoben.

Die berechnete Bande des CSc3-Konformers bei 1710 cm^{-1} umfasst zwei Schwingungen gleicher Wellenzahl, die C=O Schwingung der Carboxylgruppe und eine Kombinationsschwingung der Carbonylgruppe und des nebenstehenden N-H auf der Seite der Guanidiniumgruppe des Pyrrols ($\nu(\text{C}=\text{O})^{\text{Carboxyl}}$, $\nu(\text{C}=\text{N}, \text{C}=\text{O})^{\text{Gua}}$). Diese Schwingung ist im Vergleich zum Photodissoziations-Spektrum ins Rote verschoben, liegt aber im Bereich der Absorption um 1725 cm^{-1} . Die Lage dieser Bande im FELIX-Spektrum scheint sich leicht mit der Länge der Alkylkette zu verändern, was darauf schließen lässt, dass es sich um die charakteristische Absorption der Carboxylgruppe handelt. Diese Übereinstimmung gibt weitere Hinweise auf das Vorliegen eines CS-Konformers. Die Gruppe der intensiven Schwingungen im Bereich von 1595 – 1645 cm^{-1} kann der FELIX-Bande im selben Bereich zugeordnet werden. Auch den weiteren drei Banden bei 1460 , 1520 und 1560 cm^{-1} können bei diesem berechneten Spektrum IR-Intensitäten zugewiesen werden. Die berechneten Schwingungen bei 1457 , 1519 , 1546 , und 1560 cm^{-1} beschreiben N-H und Kohlenstoff-Gerüstschwingungen im gesamten Molekül.

In der Literatur zeigt sich oft das Abweichen berechneter von experimentellen Intensitäten der IR-Schwingungen in Photodissoziations-Spektren. Dies wird auf die Tatsache zurückgeführt, dass bei FELIX ein Multiphotonen-Prozess abläuft während die berechneten Intensitäten auf Absorptionen einzelner Photonen basieren.¹⁶¹

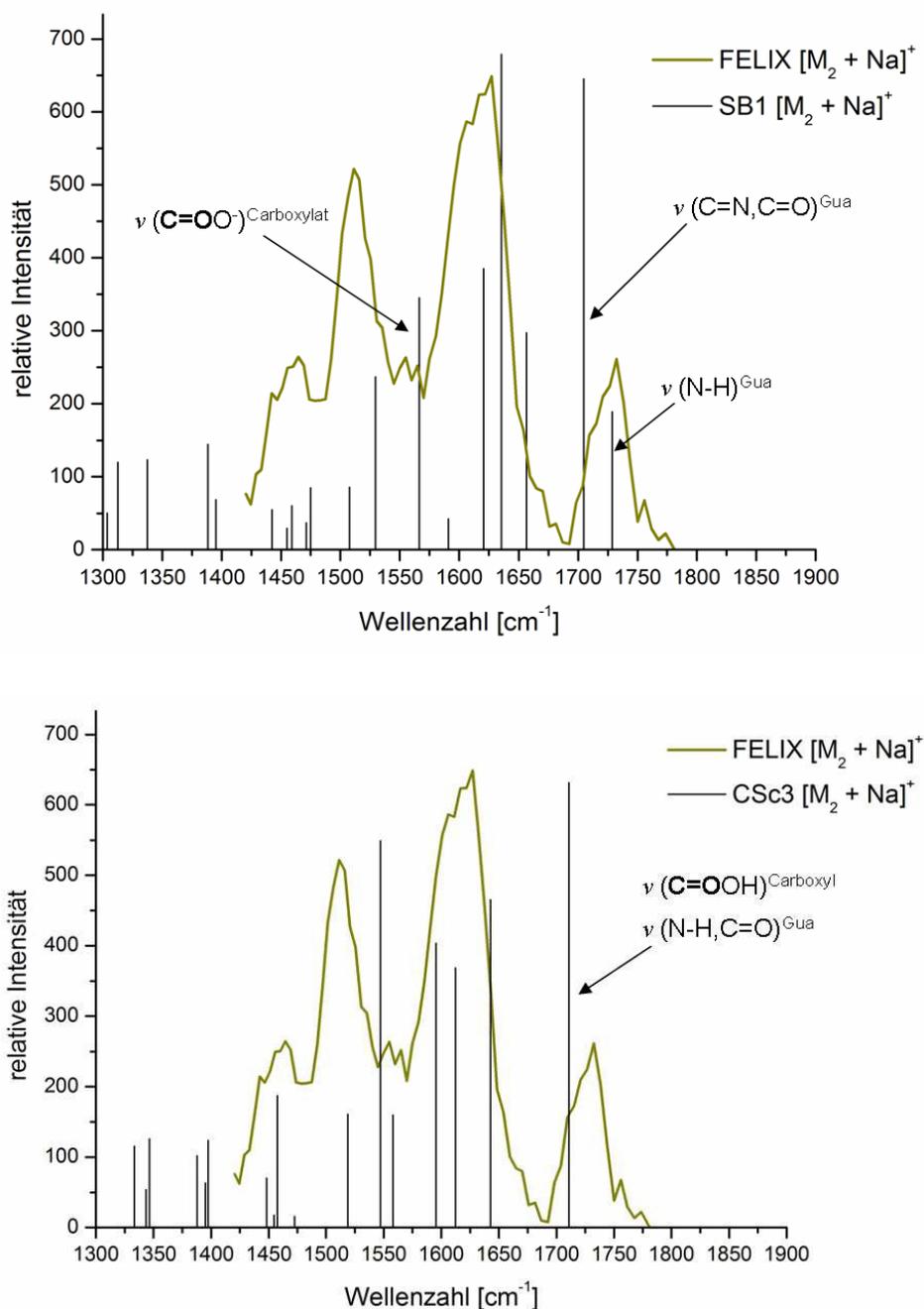


Abbildung 24. Direkter Vergleich der berechneten IR-Intensitäten der Konformere SB1 und CSc3 mit dem Photodissoziations-Spektrum des Komplexes $[M_2 + Na]^+$.

Der Vergleich der experimentellen mit den berechneten Spektren des Komplexes $[M_2 + Na]^+$ weist auf die Anwesenheit eines neutralen CSc3-Konformers in der Gasphase hin, obwohl dieses energetisch $27,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ über dem stabilsten Konformer SB1 liegt. In der Literatur sind Beispiele bekannt, in denen neben dem stabilsten Konformer auch Populationen anderer Konformere anteilig in der Gasphase existieren.^{161,163} Die Interpretation der Photodissoziations-Spektren kann wegen der anspruchsvollen Zuordnung der wenig aufgelösten Banden die Anwesenheit einer Population anderer Konformere nicht eindeutig ausschließen. Da die Photodissoziations-Spektren der Komplexe längerer Kettenlänge dem des

diskutierten Komplexes stark ähneln, wird angenommen, dass auch diese CSc3-Konformere in der Gasphase bilden.

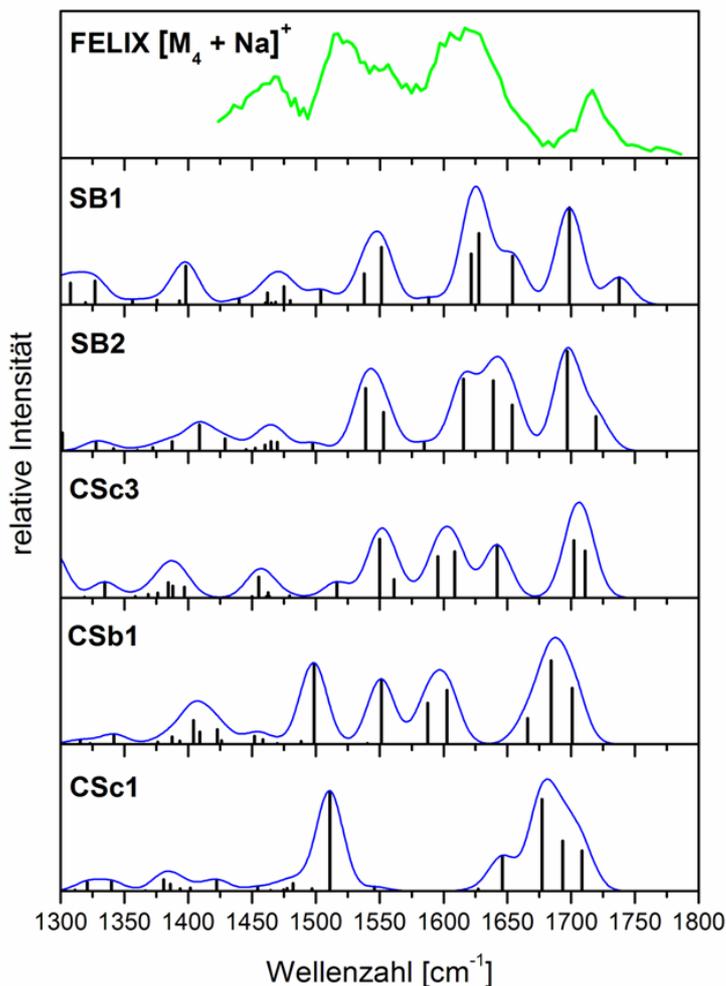


Abbildung 25. Photodissoziations-Spektrum des Komplexes $[M_4 + Na]^+$ verglichen mit berechneten IR-Spektren von fünf energetisch relevanten Konformeren.

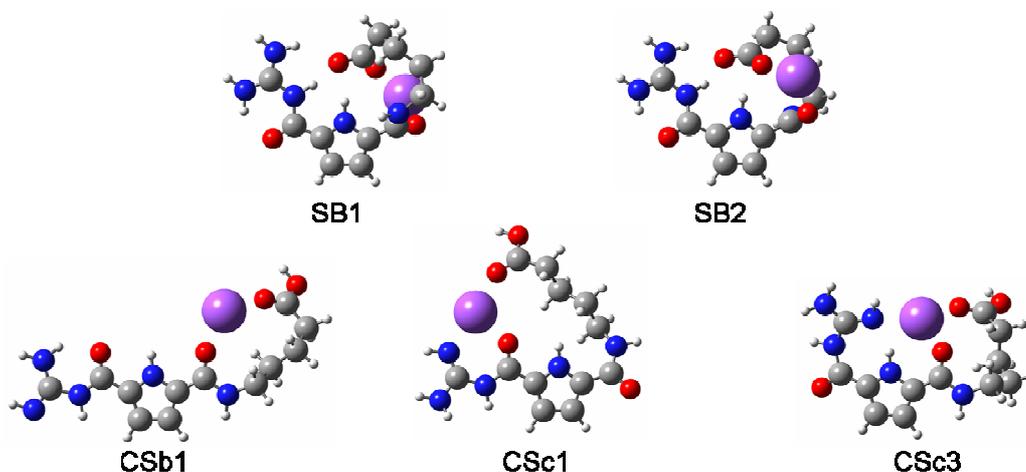


Abbildung 26. Strukturen der fünf energetisch günstigsten Konformere des Komplexes $[M_4 + Na]^+$.

Abbildung 25 zeigt den Vergleich des Photodissoziations-Spektrums des Komplexes $[M_4 + Na]^+$ mit den berechneten Spektren der fünf energetisch relevanten Konformere. Das Konformer CSc1 kann hier aus den gleichen Gründen wie CSa1 bei der Diskussion von $[M_2 + Na]^+$, wegen fehlender IR-Absorptionen im Bereich von $1600 - 1630 \text{ cm}^{-1}$, ausgeschlossen werden. Auch Konformer CSb1 lässt sich nicht mit dem experimentellen Spektrum in Einklang bringen. Das berechnete Spektrum des Konformers zeigt vor allem von $1610 - 1630 \text{ cm}^{-1}$, also im Bereich der intensiven Bande im Photodissoziations-Spektrum, keine IR-Intensitäten.

Der Vergleich der berechneten IR-Intensitäten der Konformere SB1 und CSc3 führt zu den gleichen Schlüssen wie bei $[M_2 + Na]^+$. Die Bande am blauen Ende des Photodissoziations-Spektrums ist zu kleineren Wellenlängen im Vergleich zu den Derivaten mit kürzeren Alkylketten verschoben (1720 cm^{-1}). Die berechneten Schwingungen des SB1-Konformers in diesem Bereich liegen bei 1737 und 1698 cm^{-1} und sind Schwingungen auf der Seite der Guanidiniumgruppe des Pyrrols zugeordnet ($\nu(\text{C}=\text{N}, \text{C}=\text{O})^{\text{Gua}}$), werden also von der Kettenlänge der Alkylkette wenig beeinflusst. Die C=O Schwingung der Carboxylgruppe liegt bei 1551 cm^{-1} und ist durch die längere Alkylkette im Vergleich zu $[M_2 + Na]^+$ zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Sie deckt sich mit der FELIX-Absorption bei gleicher Wellenlänge, deren Lage sich jedoch durch die variierenden Kettenlängen der Derivate nicht verschiebt. Die Gruppe der NH Schwingungen bei 1653 , 1627 und 1621 cm^{-1} ist im Gegensatz zur intensiven Absorption im Photodissoziations-Spektrum bei $1600 - 1630 \text{ cm}^{-1}$ ins Blaue verschoben.

Diese Schwingungen sind bei dem Spektrum des Konformers CSc3 bei 1642 , 1607 und 1596 cm^{-1} lokalisiert und liegen so genau im Bereich dieser FELIX-Bande.

Die C=O Schwingung der Carboxylgruppe ($\nu(\text{C}=\text{O})^{\text{Carboxyl}}$) der CSc3-Konformation, die bei $[M_2 + Na]^+$ bei der gleichen Wellenzahl wie die Kombinationsschwingung der Carbonylgruppe und des nebenstehenden N-H auf der Seite der Guanidiniumgruppe des Pyrrols ($\nu(\text{C}=\text{N}, \text{C}=\text{O})^{\text{Gua}}$) auftritt, ist weiter ins Rote zu 1702 cm^{-1} verschoben. Somit bleiben die Schwingungen auf der Seite der Guanidiniumgruppe unabhängig von der Länge der Alkylkette bei gleicher Position bestehen, während die $\text{C}=\text{O}^{\text{Carboxyl}}$ Schwingung mit flexibler Seitenkette zu kleineren Wellenzahlen verschoben wird. Diese Verschiebung kann im Vergleich der vier Photodissoziations-Spektren bei der entsprechenden Bande beobachtet werden, was deutlich auf das Vorliegen eines gemeinsamen CS-Konformers hinweist. Jedoch lässt sich keine Spaltung dieses FELIX-Signals in zwei Signale bei längeren Alkylketten erkennen, was darauf hindeuten kann, dass die angesprochene Kombinationsschwingung im Experiment eine weniger intensive Absorption aufweist, als theoretisch vorhergesagt wird. Wie bei $[M_2 + Na]^+$ liegt das CSc3-Konformer $20,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ höher als das stabilste Konformer SB1.

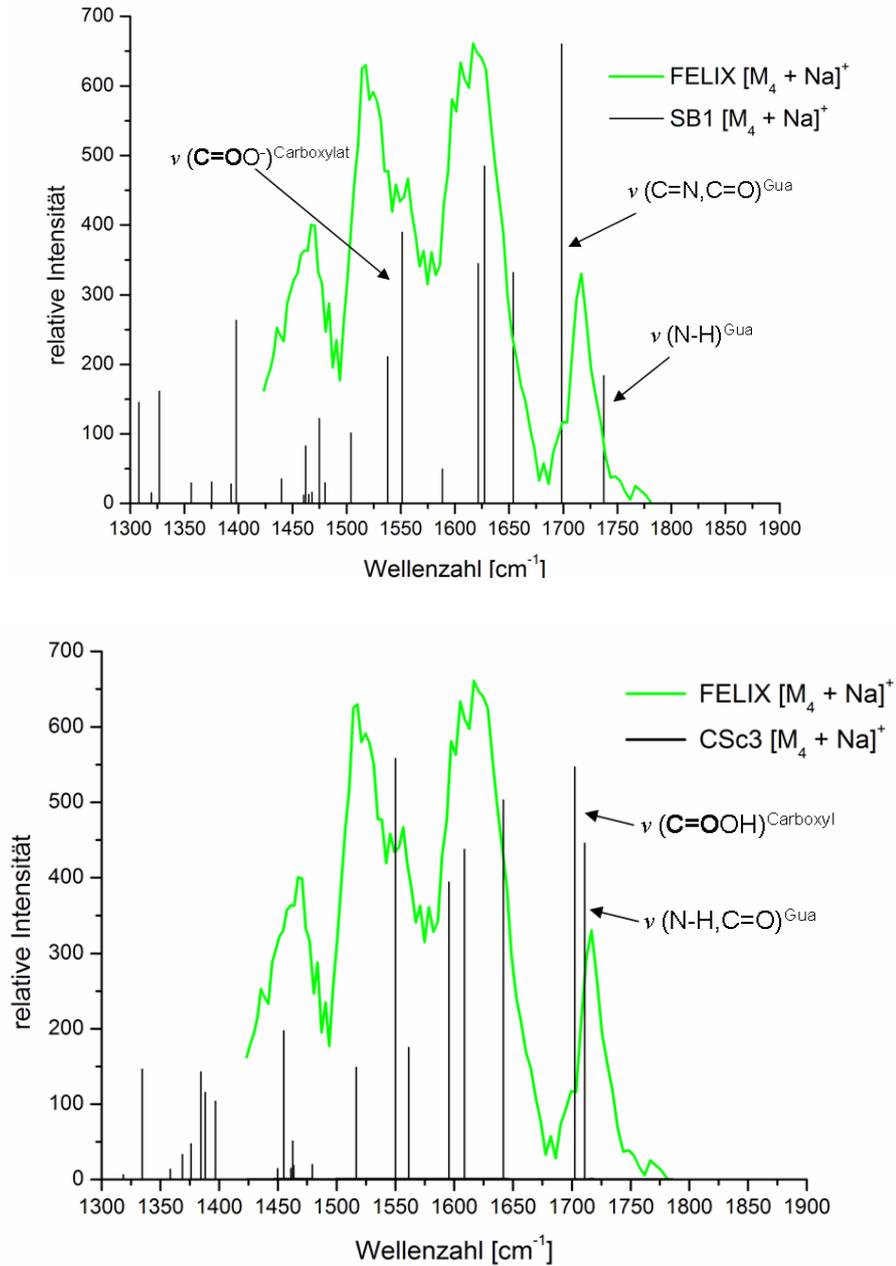


Abbildung 27. Direkter Vergleich der berechneten IR Intensitäten der Konformere SB1 und CSc3 mit dem Photodissoziations-Spektrum des Komplexes $[M_4 + Na]^+$.

Analoge Spektren für die Komplexe $[M_3 + Na]^+$ und $[M_5 + Na]^+$ sind im Anhang (Seite 116 - 117) abgebildet.

3.1.3.2 $[M_4Me + Na]^+$

Der Natriumkomplex des Esters von M_4 , $[M_4Me + Na]^+$, der gezwungenermaßen eine CS-Konformation bildet, wurde als Referenz für FELIX eingesetzt. Das resultierende Photodissoziations-Spektrum kann so eindeutig einer CS-Struktur der untersuchten Molekülserie zugewiesen werden.

Das Photodissoziations-Spektrum des Komplexes $[M_4Me + Na]^+$ im Vergleich zu dem von $[M_4 + Na]^+$ zeigt deutlich, dass die vier Banden bei 1460, 1520, 1550 und 1620 cm^{-1} fast bei identischen Wellenlängen liegen. Die Bande bei 1720 cm^{-1} ist nach der Methylierung der Carboxylgruppe weiter ins Rote zu ca. 1700 cm^{-1} verschoben. Die starke Abhängigkeit der Lage dieser Bande von der chemischen Umgebung der Carboxylgruppe lässt darauf schließen, dass es sich wie im vorherigen Abschnitt besprochen bei dieser Absorption um die C=O Schwingung der Carboxylgruppe handelt. Desweiteren lässt sich aus der verblüffenden Ähnlichkeit der weiteren Absorptionen von $[M_4Me + Na]^+$ zu denen von $[M_4 + Na]^+$ und somit auch zu denen von $[M_n + Na]^+$ mit $n = 2, 3, 5$ schließen, dass alle Komplexe die gleiche Konformation, also CSc3, in der Gasphase einnehmen.

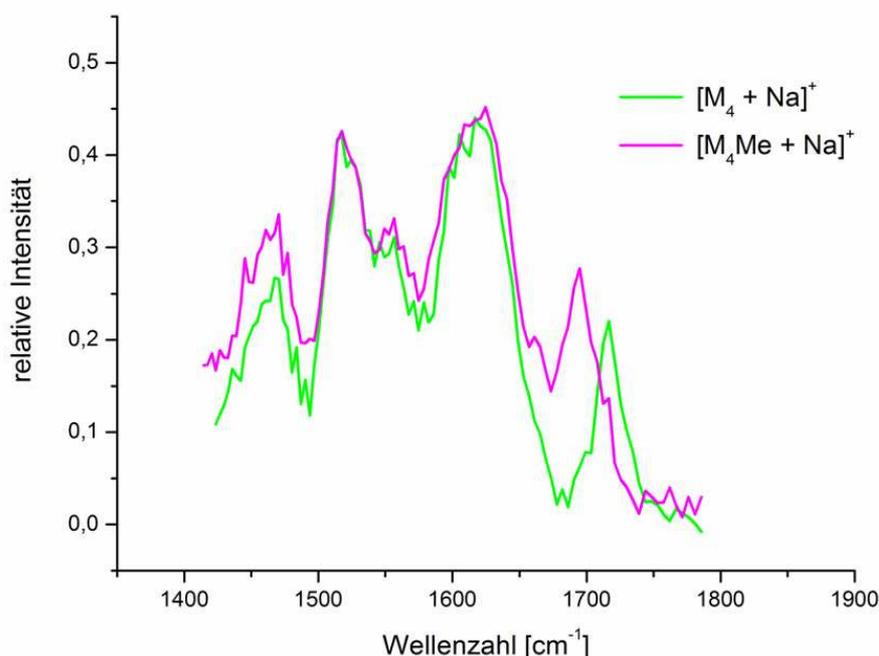


Abbildung 28. Photodissoziations-Spektren von $[M_4 + Na]^+$ und $[M_4Me + Na]^+$ im Bereich von 1400 – 1800 cm^{-1} .

Der Vergleich des Photodissoziations-Spektrums mit den Spektren dieser fünf Konformere ist im Anhang (Seite 118) abgebildet und zeigt deutlich, dass die vier Konformere CSa1, CSa5, CSb1 und CSc1 im Gegensatz zu CSc3 keine Absorptionen im Bereich der intensiven Bande um 1600 – 1630 cm^{-1} aufweisen.

Abbildung 29 vergleicht die berechneten Absorptionen des CSc3-Konformers des Addukt-Ions $[M_4Me + Na]^+$ mit dem Photodissoziations-Spektrum. Wie der Vergleich der Photodissoziations-Spektren der Verbindungen $[M_4Me + Na]^+$ und $[M_4 + Na]^+$ zeigen auch die berechneten Spektren der entsprechenden Konformere CSc3 verblüffende Übereinstimmungen. So zeigen diese im Bereich der vier Banden, die in den Photodissoziations-Spektren bei gleichen Wellenzahlen liegen, identische Schwingungen bei 1454, 1516, 1549, 1561, 1595, 1608 und 1641 cm^{-1} .

Auch die C=O, N-H Kombinationsschwingung bei der Guanidiniumgruppe ($\nu(C=N, C=O)^{Gua}$) liegt erneut bei 1710 cm^{-1} . Lediglich die C=O^{Carboxyl} Schwingung ($\nu(C=O)^{Carboxyl}$) des Komplex-Ions $[M_4Me + Na]^+$ ist zu kleineren Wellenzahlen verschoben und bei 1674 cm^{-1} lokalisiert. Obwohl diese beiden Schwingungen 35 cm^{-1} auseinander liegen, zeigt das Photodissoziations-Spektrum nur ein Signal, das im Vergleich zu den nicht methylierten Verbindungen $[M_n + Na]^+$ mit $n = 2 - 5$ deutlich ins Rote verschoben ist.

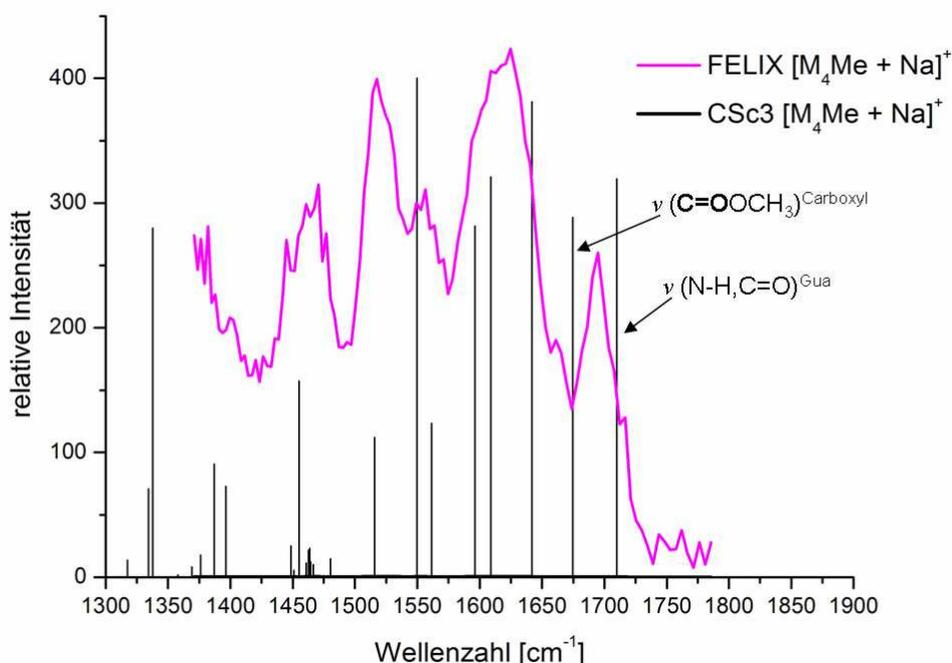


Abbildung 29. Direkter Vergleich der berechneten IR-Intensitäten des Konformers CSc3 mit dem Photodissoziations-Spektrum des Komplexes $[M_4Me + Na]^+$.

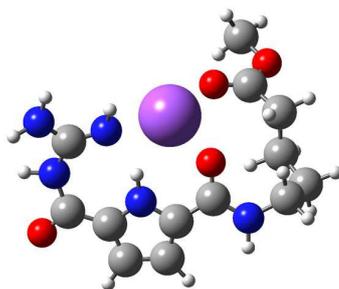


Abbildung 30. Struktur des CSc3-Konformers des Komplexes $[M_4Me + Na]^+$.

Wie bei der Diskussion des Spektrums von $[M_4 + Na]^+$ könnte dies darauf hinweisen, dass die Rechnungen die Intensität der Kombinationsschwingung überschätzen. Den Natrium-Addukt-Ionen der nicht methylierten Verbindungen können durch das Vergleichen der berechneten und experimentellen Spektren auf CSc3-Konformere in der Gasphase zugewiesen werden. Der Wellenlängenbereich der Untersuchung der Komplexe $[M_4Me + Na]^+$ und $[M_4 + Na]^+$ wurde weiter ausgedehnt um weitere Übereinstimmungen oder Diskrepanzen der Photodissoziations-Spektren zu untersuchen. Mit Ausnahme der Bande um 1700 cm^{-1} zeigen die beiden Spektren im Bereich von $600 - 1800\text{ cm}^{-1}$ identische Absorptionen. Um 1150 cm^{-1} zeigt der Ester eine Absorption, die bei $[M_4 + Na]^+$ nicht stattfindet. In diesem Bereich wird im berechneten CSc3-Spektrum des Esters eine Schwingung der Methylgruppe bei 1147 cm^{-1} vorhergesagt, die jedoch eine kaum sichtbare Intensität besitzt.

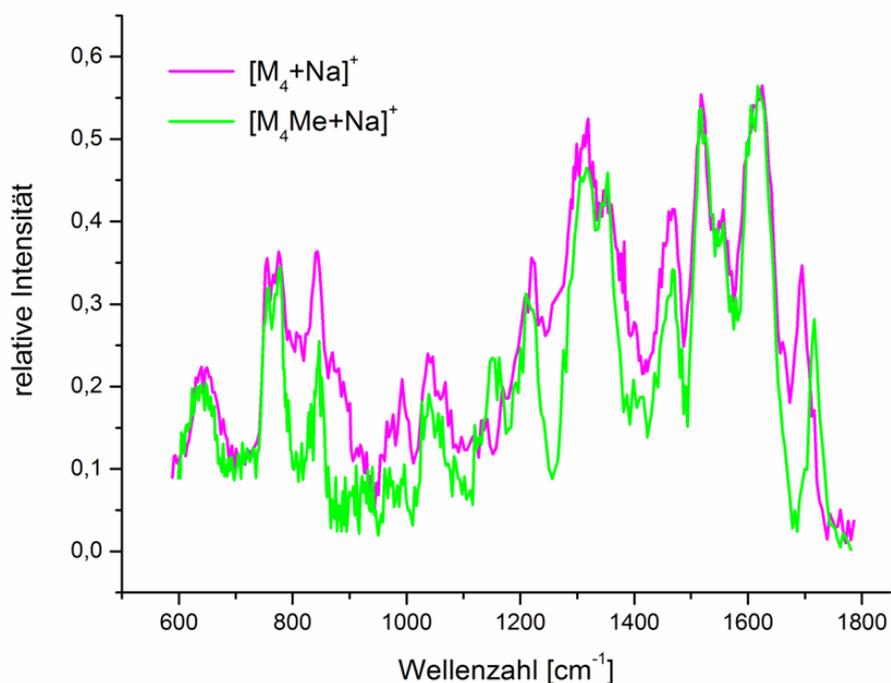


Abbildung 31. Photodissoziations-Spektren von $[M_4 + Na]^+$ und $[M_4Me + Na]^+$ im Bereich von $600 - 1800\text{ cm}^{-1}$.

Um die Möglichkeit auszuschließen, dass eine Absorption bei $[M_4 + Na]^+$ bei gleicher Wellenzahl durch geringere Intensität nicht sichtbar ist, wurde das Spektrum von $[M_5 + Na]^+$ in diesem Wellenlängenbereich aufgenommen. Dieses ist im Anhang (Seite 115) abgebildet und zeigt deutlich eine Absorption um 1150 cm^{-1} , was verdeutlicht, dass es sich nicht um eine spezifische Absorption des Esters handelt (vergleiche Abbildung 74).

Für $[M_4Me + Na]^+$ weisen die Ergebnisse eindeutig auf eine CSc3-Konformation in der Gasphase hin, die auch mit DFT als stabilste Struktur berechnet wurde.

3.1.3.3 $[M_4 + Li]^+$ und $[M_4Me + Li]^+$

Zum Vergleich wurden auch Lithium-Komplexe von M_4 und dessen Ester, $[M_4 + Li]^+$ und $[M_4Me + Li]^+$ mit FELIX untersucht. Abbildung 32 zeigt die Photodissoziations-Spektren der Natrium- und Lithiumkomplexe von M_4 und M_4Me . Alle vier Spektren besitzen gleiche Absorptionen in den Bereichen um 1460, 1520, 1550 und 1620 cm^{-1} . Die beiden Spektren des M_4 -Derivats zeigen die schon als $C=O^{Carboxyl}$ Schwingung identifizierte Bande bei 1720 cm^{-1} , während diese bei den methylierten Analoga zu kleineren Wellenlängen bei ca. 1700 cm^{-1} verschoben ist. Die Ähnlichkeit der Spektren lässt auf das Vorliegen gleicher Strukturen in der Gasphase schließen.

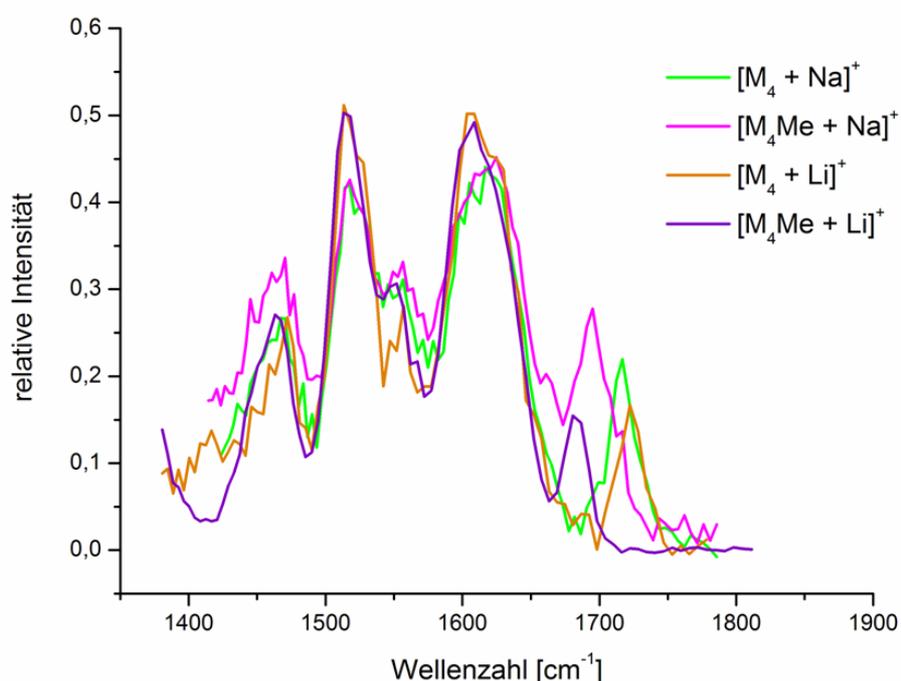


Abbildung 32. Photodissoziations-Spektren von $[M_4 + X]^+$ und $[M_4Me + X]^+$ mit $X = Li, Na$ im Bereich von 1400 – 1800 cm^{-1} .

Wie schon bei den Diskussionen der Photodissoziations-Spektren der Natrium-Addukt-Ionen im Vergleich mit den berechneten Spektren der energetisch relevanten Konformere können bei $[M_4 + Li]^+$ bis auf die Familien CSc3 und SB die anderen Konformere ausgeschlossen werden. Der Vergleich des Photodissoziations-Spektrums des Lithium-Addukt-Ions von M_4 mit den Spektren fünf relevanter Konformere ist im Anhang (Seite 119) abgebildet. Im Gegensatz zum Natrium-Addukt-Ion von M_4 , bei dem die SB1-Konformation als stabilste berechnet wird, ist bei $[M_4 + Li]^+$ das Konformers SB2 um 6 $kJ mol^{-1}$ stabiler als SB1. Der Vergleich des berechneten SB2 zum Photodissoziations-Spektrum zeigt deutliche Diskrepanzen in der Lage und Intensität der Banden. Die $CO^{Carboxylat}$ Bande ist bei 1542 cm^{-1}

lokalisiert und somit im Bereich der FELIX-Absorption bei 1550 cm^{-1} . Im Bereich der sehr intensiven FELIX-Bande bei 1520 cm^{-1} werden jedoch keine IR-Intensitäten berechnet. Die berechneten Schwingungen auf der Seite der Guanidiniumgruppe bei 1733 und 1701 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{N},\text{C}=\text{O})^{\text{Gua}}$, $\nu(\text{N}-\text{H})^{\text{Gua}}$) liegen im Bereich der Bande um 1725 cm^{-1} . Im Vergleich des CSc3 zum Photodissoziations-Spektrum können allen gefundenen Banden berechnete Schwingungen zugeordnet werden.

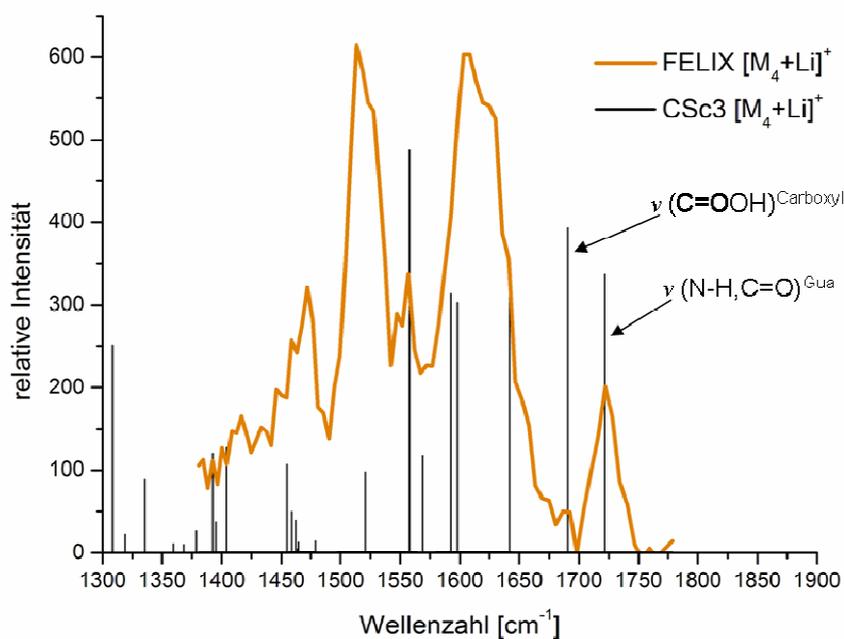
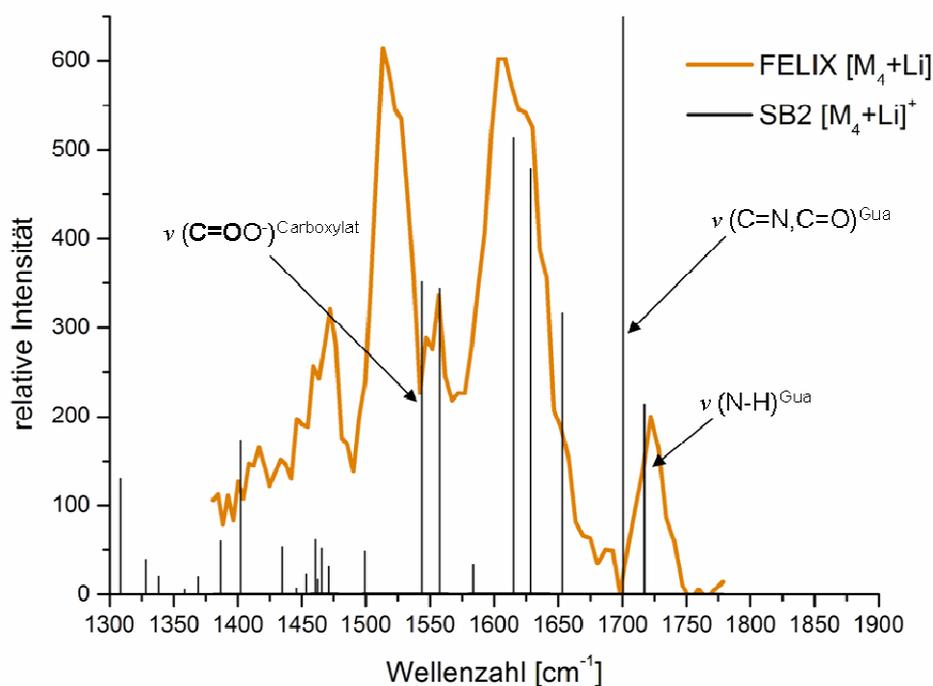


Abbildung 33. Direkter Vergleich der berechneten IR-Intensitäten der Konformere SB2 und CSc3 mit dem Photodissoziations-Spektrum des Komplexes [$\text{M}_4 + \text{Li}$]⁺.

Lediglich die $\text{C}=\text{O}^{\text{Carboxyl}}$ Schwingung bei 1691 cm^{-1} befindet sich nicht unter einer Absorptionsbande des Photodissoziations-Spektrums, jedoch die Kombinations-schwingung $\nu(\text{C}=\text{N}, \text{C}=\text{O})^{\text{Gua}}$ bei 1724 cm^{-1} . Der Vergleich des Photodissoziations-Spektrums von $[\text{M}_4\text{Me} + \text{Li}]^+$ mit denen der fünf relevanten Konformere ist im Anhang (Seite 120) abgebildet. Obwohl das CSc3-Konformer nicht das energetische Minimum ist, zeigt der Vergleich sogleich, dass die mit DFT als günstiger beschriebenen Strukturen nicht mit dem experimentellen Spektrum übereinstimmen. Abbildung 34 zeigt den Vergleich des FELIX zum berechneten Spektrum für das Konformer CSc3. Wie auch bei dem nicht methylierten Komplex können allen FELIX Absorptionen IR-Intensitäten zugewiesen werden. Die Zuordnung der $\text{C}=\text{O}$, N-H Kombinationsschwingung auf der Seite der Guanidiniumgruppe und der $\text{C}=\text{O}^{\text{Carboxyl}}$ Schwingung gestalten sich hier jedoch erneut als schwierig. Die $\nu(\text{C}=\text{N}, \text{C}=\text{O})^{\text{Gua}}$ Schwingung liegt mit 1721 cm^{-1} bei wesentlich höheren Wellenzahlen und die CO Schwingung $\nu(\text{C}=\text{O})^{\text{Carboxyl}}$ mit 1664 cm^{-1} bei niedrigeren als die FELIX Bande bei 1680 cm^{-1} .

Die berechnete $\text{C}=\text{O}^{\text{Carboxyl}}$ Schwingung verschiebt sich jedoch mit der Methylierung der Carboxylgruppe des Lithium-Addukts $[\text{M}_4 + \text{Li}]^+$ ($1691\text{ cm}^{-1} \rightarrow 1664\text{ cm}^{-1}$) wie auch im Photodissoziations-Spektrum zu kleineren Wellenzahlen ($1725\text{ cm}^{-1} \rightarrow 1680\text{ cm}^{-1}$), was ein deutlicher Hinweis auf das CSc3-Konformer ist.

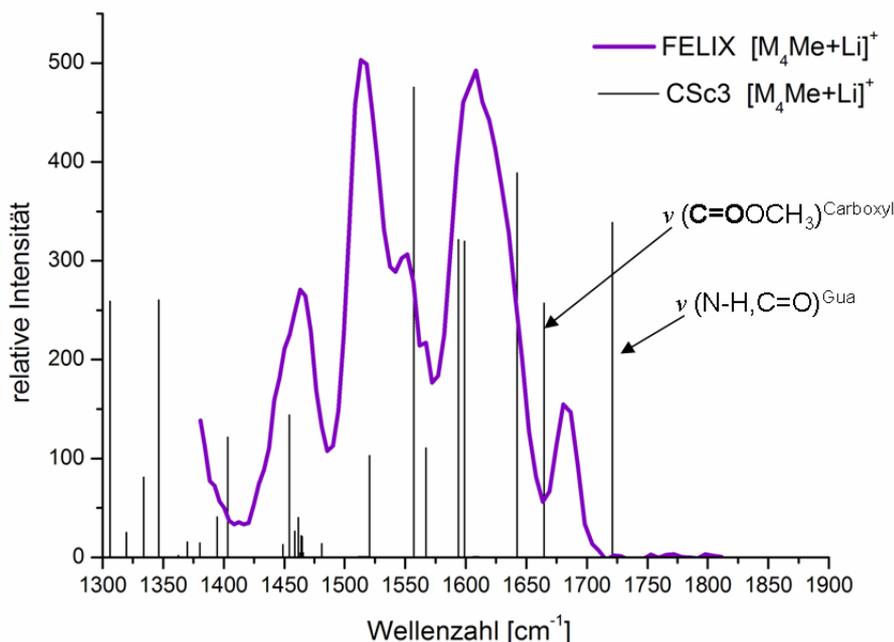


Abbildung 34. Direkter Vergleich der berechneten IR-Intensitäten des Konformers CSc3 mit dem Photodissoziations-Spektrum des Komplexes $[\text{M}_4\text{Me} + \text{Li}]^+$.

Bei allen mit Lithium komplexierten Molekülen ist der energetische Unterschied der gefundenen Konformere sehr gering. Dies könnte zur Folge haben, dass ein Gemisch aus verschiedenen Konformeren in der Gasphase vorliegt. Die extreme

Ähnlichkeit der Photodissoziations-Spektren zu denen der Natrium-Addukte lässt jedoch auf das Vorliegen gleicher Gasphasen-Strukturen schließen. Obwohl nicht alle Schwingungen des CSc3 mit den Absorptionen des Photodissoziations-Spektrums eindeutig erklärt werden können, deutet der Vergleich der berechneten mit den experimentellen Spektren auf die Anwesenheit des CSc3-Konformers hin.

Zusammenfassend kann nach den ausgeführten Diskussionen folgendes Fazit gezogen werden: Die experimentellen Photodissoziations-Spektren der Natrium- und Lithium-Addukt-Ionen zeigen starke Ähnlichkeiten, was auf das Vorliegen einer gemeinsamen Gasphasenstruktur schließen lässt. Auch die Spektren der Methylester-Addukte, die gezwungenermaßen eine CS-Struktur einnehmen, stimmen bis auf eine Absorption mit den Spektren überein, was für alle Verbindungen CS-Konformationen vermuten lässt.

Dem Lithium-Komplex-Ion $[M_4 + Li]^+$ kann durch den Vergleich mit dem $[M_4Me + Li]^+$ eindeutig eine CSc3-Konformation in der Gasphase zugewiesen werden. Obwohl die energetische Abstufung (ΔH) der berechneten Konformere sowohl für die Lithium- als auch für die Natrium-Addukt-Ionen SB-Strukturen erwarten lässt, kann nun die zuvor getroffene Strukturzuweisung der Natrium-Komplex-Ionen, dass CSc3-Konformere in der Gasphase vorliegen, bestätigt werden.

3.1.3.4 $[M_4 + Ag]^+$

Der Vergleich der Photodissoziations-Spektren der Komplexe $[M_4 + X]^+$ mit $X = Na, Li, Ag$ zeigt deutlich, dass sich das Spektrum des Silberkomplexes stark von denen der Alkalimetalle unterscheidet. Es zeigt vier gleich intensive Banden bei 1450, 1540, 1600 und 1660 cm^{-1} sowie eine weniger intensive Absorption bei 1730 cm^{-1} .

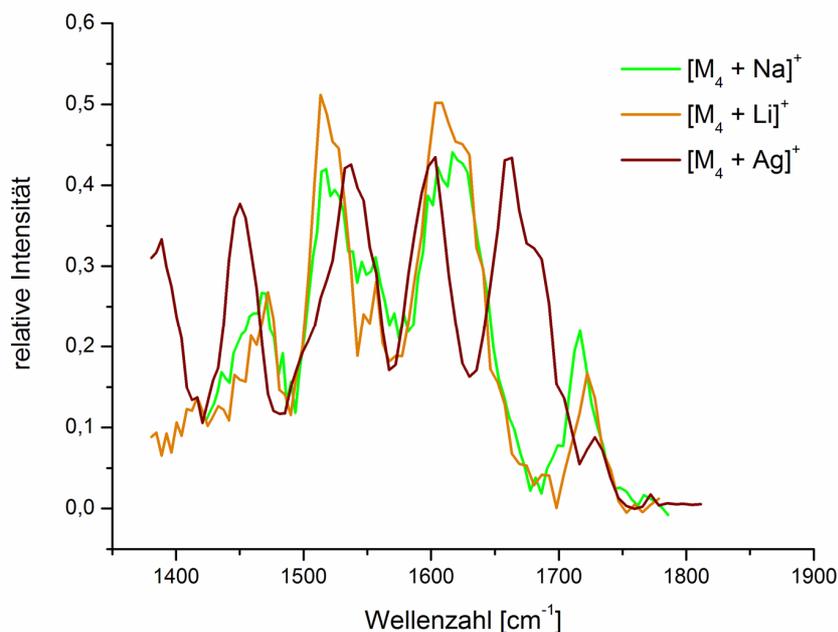


Abbildung 35. Photodissoziations-Spektren von $[M_4 + X]^+$ mit $X = Li, Na, Ag$ im Bereich von 1400 – 1800 cm^{-1} .

Das Photodissoziations-Spektrums im Vergleich mit den berechneten Spektren relevanter Konformere (Abbildung 36) zeigt, dass das Spektrum des stabilsten Konformers CSc1 in der Lage und Intensität der Banden nicht mit dem experimentellen in Einklang zu bringen ist. Auch das berechnete Spektrum des Konformers CSc2 passt nicht zu dem aufgenommenen Spektrum. Die Konformere CSc3 und SB1 scheinen jedoch zumindest von der Lage der Banden dem FELIX-Spektrum zu ähneln. Um diese beiden Konformere genauer diskutieren zu können, sind die entsprechend berechneten Absorptionen im direkten Vergleich zum Photodissoziations-Spektrum abgebildet (Abbildung 38).

Wegen der unterschiedlichen Eigenschaften des Silberions im Gegensatz zu den Alkalimetallionen gleicht das berechnete Spektrum des Konformers nicht denen der entsprechenden Alkalimetall-Addukt-Ionen. Die berechneten Schwingungen des CSc3-Konformers liegen klar in den Bereichen der experimentellen Absorptionen.

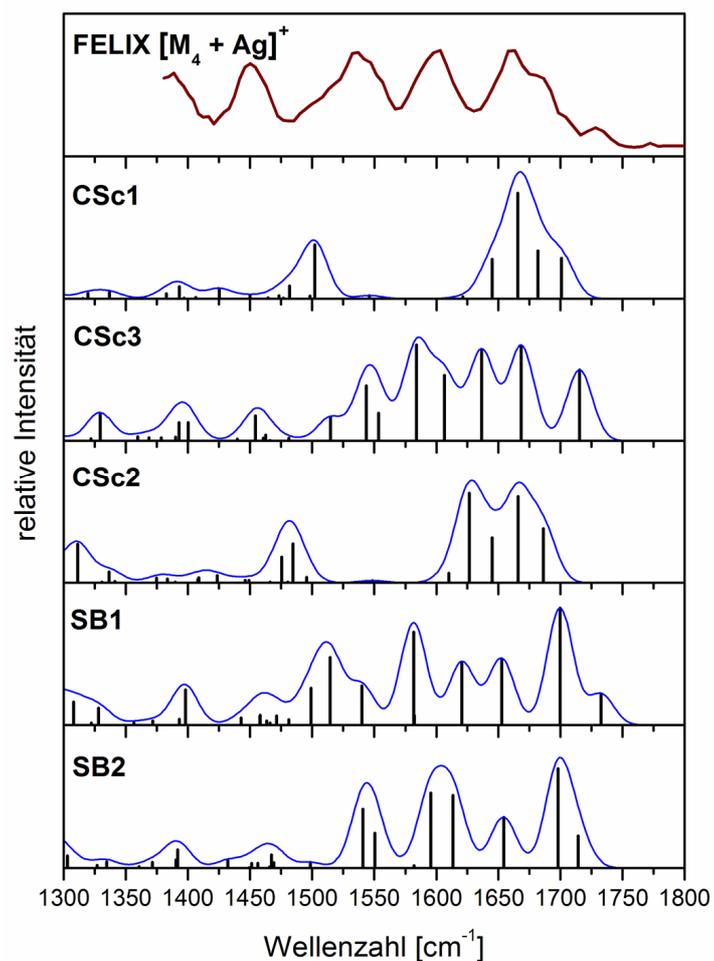


Abbildung 36. Photodissoziations-Spektrum des Komplexes $[M_4 + Ag]^+$ verglichen mit berechneten IR-Spektren von fünf energetisch relevanten Konformeren.

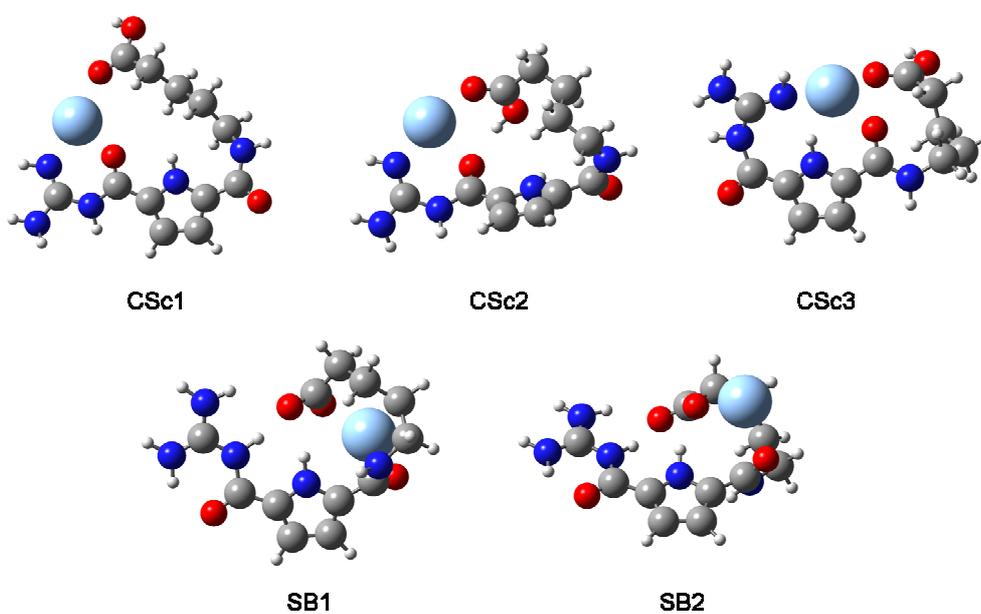


Abbildung 37. Strukturen der fünf stabilsten Konformere des Komplexes $[M_4 + Ag]^+$.

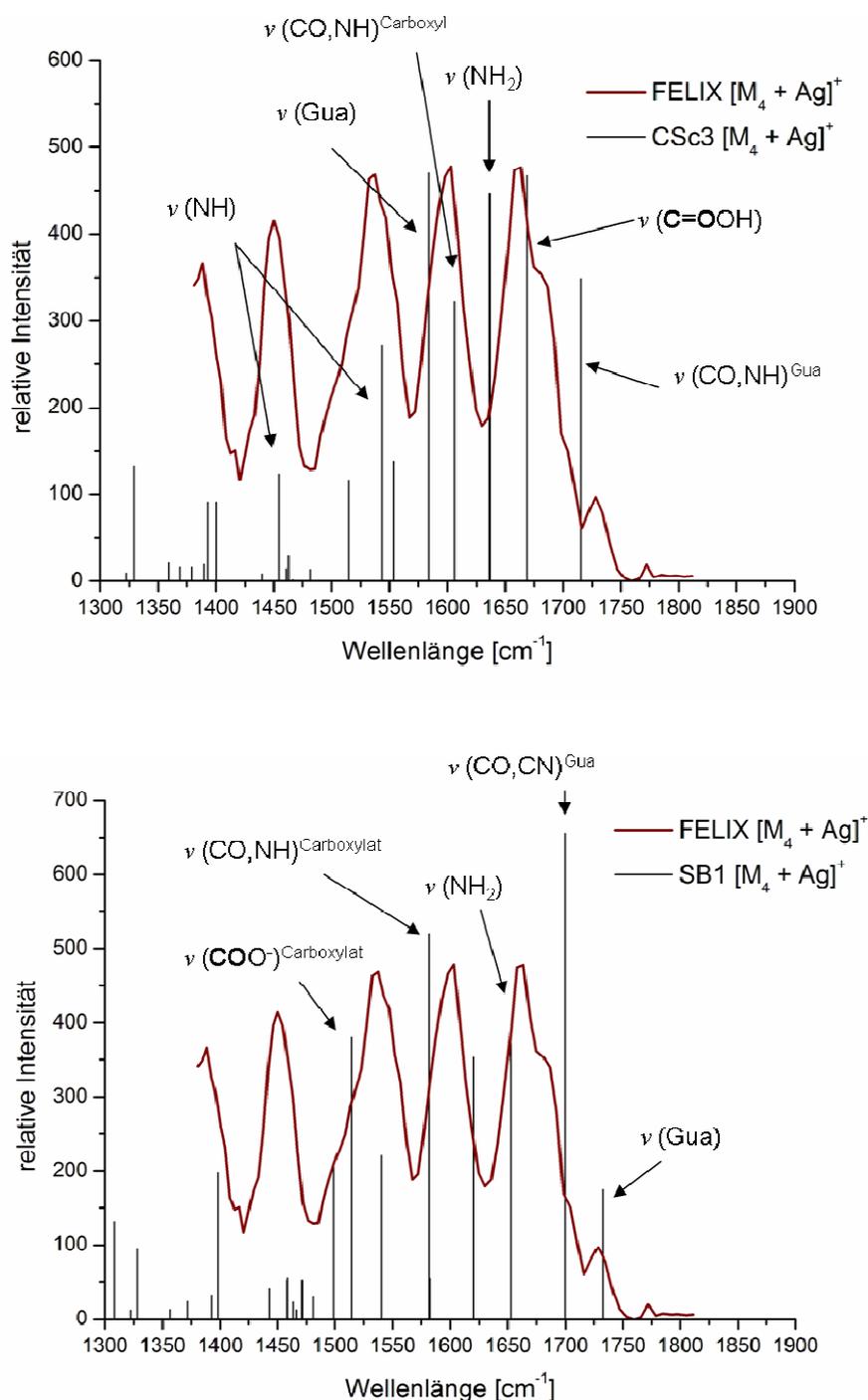


Abbildung 38. Direkter Vergleich der berechneten IR-Intensitäten der Konformere CSc3 und SB1 zum Photodissoziations-Spektrum des Komplexes [M₄ + Ag]⁺.

Die Schwingung der Carbonylgruppe und des N-H auf der Seite der Guanidiniumgruppe ist bei 1720 cm⁻¹ berechnet und liegt so nur knapp neben der schwächeren Absorption bei 1730 cm⁻¹. Die C=O Schwingung der Carboxylgruppe liegt mit der NH₂ Schwingung der Guanidiniumgruppe genau im Bereich der intensiven Bande um 1670 cm⁻¹. Der ebenfalls intensiven Bande um 1600 cm⁻¹ kann die C=O^{Carboxyl}

Schwingung auf der Seite der Carboxylgruppe zugeschrieben werden. Im Bereich der Absorptionen bei 1540 und 1450 cm^{-1} wurden verschiedene NH Schwingungen berechnet. Insgesamt stimmen sowohl die Lage der Banden als auch die Intensitäten des CSc3-Spektrums mit denen des experimentellen Spektrums überein.

Zwar werden für das SB1-Konformer im Bereich zwischen 1500 und 1750 cm^{-1} zahlreiche IR-Absorptionen berechnet, jedoch liegen diese meist neben den Banden des Photodissoziations-Spektrums. So stimmt im Gegensatz zum CSc3-Spektrum die Lage der intensiven Carbonylschwingungen weniger mit der Lage der Banden im Photodissoziations-Spektrum überein.

Für das Silber-Komplex-Ion $[\text{M}_4 + \text{Ag}]^+$ kann so, wie für die bisher diskutierten Molekülonen, eine CSc3-Konformation in der Gasphase angenommen werden.

3.1.4 Bestimmung der Kollisionsquerschnitte mit IMS

Mit der Ionenmobilitätsspektrometrie wurden die Kollisionsquerschnitte der Komplex-Ionen $[\text{M}_n + \text{Na}]^+$ mit $n = 3, 4$ und $[\text{M}_4\text{Me} + \text{Na}]^+$ experimentell bestimmt. Diese lassen durch den Vergleich mit berechneten Werten eine Strukturzuweisung in der Gasphase zu. Die IMS bietet durch die Bestimmung einer anderen Moleküleigenschaft als bei den IRMPD-Experimenten die Möglichkeit die Gasphasen-Strukturen durch eine vollkommen unabhängige Messung zu identifizieren. Die bisherige Zuordnung der Gasphasenstrukturen soll so überprüft werden. Die Experimente wurden von *Bing Gao* und *Dr. Thomas Wyttenbach* in der Gruppe von *Prof. Michael T. Bowers* an der Universität von Santa Barbara, Californien, durchgeführt.

Der Kollisionsquerschnitt der Molekülonen wurde experimentell ermittelt und mit den theoretisch berechneten verglichen. Für die theoretische Berechnung wurde die Sigma Software der *Bowers* Gruppe verwendet. Diese berechnet die Kollisionsquerschnitte auf Basis der kartesischen Koordinaten der Moleküle. Der dabei verwendete Algorithmus wird als Projektionsapproximation bezeichnet und ähnelt der Monte Carlo Integration. Die Berechnung ist mit einem Fehler von $\pm 1 \text{ \AA}^2$ behaftet.

Für jedes Molekülon wurde der Kollisionsquerschnitt 20 Mal berechnet und anschließend der Mittelwert gebildet. Tabelle 5 zeigt die experimentell ermittelten Stoßquerschnitte der Komplexe $[\text{M}_n + \text{Na}]^+$ mit $n = 3, 4$ und $[\text{M}_4\text{Me} + \text{Na}]^+$ im Vergleich zu den theoretischen der relevanten Konformere der Komplexe. Die experimentellen Werte besitzen einen Fehler von $\pm 2 \text{ \AA}^2$. Die Kollisionsquerschnitte der Komplexe $[\text{M}_4 + \text{Na}]^+$ und $[\text{M}_4\text{Me} + \text{Na}]^+$ stimmen deutlich mit den berechneten Werten der Konformere CSc3 überein und bestätigen so die zuvor durch die Photodissoziations-Spektren getroffene Zuordnung. Der für den Komplex $[\text{M}_3 + \text{Na}]^+$ ermittelte Wert des Kollisionsquerschnittes ist nicht aussagekräftig und ist in Tabelle 15 im Anhang (Seite 121) aufgeführt.

Tabelle 5. Mit Sigma berechnete Kollisionsquerschnitte der fünf relevanten Konformere der Molekülonen $[M_4 + Na]^+$ und $[M_4Me + Na]^+$ im Vergleich zu den experimentell ermittelten Werten [\AA^2].

| | Konformer | Energetische Abstufung (DFT) (kJ mol ⁻¹) | Berechneter Kollisions- querschnitt ($\text{\AA}^2 \pm 1\text{\AA}^2$) | Experimenteller Kollisions- querschnitt ($\text{\AA}^2 \pm 2\text{\AA}^2$) |
|------------------|-----------|---|---|---|
| $[M_4 + Na]^+$ | SB1 | 0 | 106 | 110 |
| | SB2 | 6,1 | 106 | |
| | CSc3 | 20,4 | 112 | |
| | CSb1 | 21,8 | 121 | |
| | CSc1 | 28,6 | 112 | |
| $[M_4Me + Na]^+$ | CSc3 | 0 | 118 | 119 |
| | CSb1 | 0,5 | 127 | |
| | CSc1 | 10,7 | 115 | |
| | CSa6 | 12,3 | 126 | |
| | CSa1 | 27,3 | 128 | |

3.1.5 Zusammenfassung

Der Vergleich der Photodissoziations-Spektren mit den berechneten Spektren der Konformere $[M_n + Na]^+$ mit $n = 2 - 5$ und $[M_4Me + Na]^+$, sowie den Komplexen $[M_4Me + Li]^+$ und $[M_4Me + Li]^+$ weist deutlich auf das Vorliegen CS-Strukturen in der Gasphase hin. Die starke Ähnlichkeit aller Photodissoziations-Spektren lässt für alle Komplex-Ionen eine gemeinsame Konformation in der Gasphase erwarten. Die Lage der Bande über 1700 cm^{-1} im Photodissoziations-Spektrum verschiebt sich für alle diskutierten Spektren mit Variation der Länge der Alkylkette und deutet darauf hin, dass es sich dabei um die für CS-Konformationen charakteristische asymmetrische Streckschwingung der Carbonylgruppe der Carboxylfunktion handelt. Diese Bande ist nur bei neutralen CS-Strukturen in diesem Bereich zu finden. Desweiteren zeigt der Vergleich der Photodissoziations-Spektren mit den berechneten Spektren der relevanten Konformere eindeutige Übereinstimmungen mit denen des Konformers CSc3.

Obwohl die energetische Abstufung der berechneten Konformere (ΔH) für die Lithium- und Natrium-Addukt-Ionen $[M_n + X]^+$ ($X = Na, Li$) zwitterionische Strukturen erwarten lässt, kann eine solche Zuordnung durch die Diskussion der Photodissoziations-Spektren eindeutig widerlegt werden. Die theoretische Beschreibung der Verbindungen scheint die Basizität der Guanidiniumgruppe zu überschätzen und so die Bildung von Zwitterionen zu favorisieren.

Bei der Ionenmobilitätsspektrometrie wird im Gegensatz zur IRMPD eine andere Eigenschaft des Moleküliens, nämlich der Kollisionsquerschnitt, betrachtet. Diese Methode führt zu einer unabhängigen Bestätigung der Strukturzuordnung in der Gasphase. Für die Komplexe $[M_4 + Na]^+$ und $[M_4Me + Na]^+$ kann so eindeutig eine CSc3-Konformation in der Gasphase identifiziert werden. Da die Photodissoziations-Spektren der Natrium- und Lithium-Addukt-Ionen auf eine gemeinsame Gasphasenstruktur schließen lassen, bestätigen die IMS Experimente für alle Alkalimetall-Addukt-Ionen das Vorliegen einer CS-Konformation.

3.2 Aminosäuren

Um die Struktur von biologischen Molekülen in ihrer natürlichen Umgebung zu verstehen ist es meist hilfreich zunächst die Eigenschaften der isolierten Moleküle zu untersuchen. Kleine Systeme wie Aminosäuren können in kontrollierter Umgebung als Modelle dienen um den individuellen Einfluss verschiedener Effekte auf die Stabilität zwitterionischer Strukturen zu studieren. In den letzten Jahren wurde zunehmend der Einfluss von Metallkationen auf die Gasphasenstruktur von Aminosäuren untersucht.¹⁰⁻¹⁴ Dabei wurden Aminosäuren ausgewählt, mit verschiedenen Metallkationen komplexiert und untersucht.

Die Untersuchungen der Guanidiniocarbonyl-Pyrrol-Verbindungen in Kapitel 3.1 wiesen die Leistungsgrenzen der Photodissoziations-Spektroskopie auf. Die Spektren besaßen breite Banden, die die Zuordnung definierter Konformere durch den Vergleich mit den jeweiligen berechneten Spektren erschwerten.

In der vorliegenden Studie wurden Verbindungen auf der Basis zweier Grundstrukturen, dem zyklischen *N*-Methylprolin und dem linearen *N,N*-Dimethylglycin, als auch Prolin eingesetzt. Diese einfachen Moleküle basieren auf den Aminosäuren Prolin und Glycin und besitzen so biologische Relevanz. Durch die Methylierung der Aminofunktion besitzen die Moleküle eine erhöhte Gasphasenbasizität. Durch die ausreichend saure Carboxylgruppe und die stark basische tertiäre Aminfunktion, können alle Verbindungen im Prinzip intramolekulare Salzstrukturen ausbilden. Die Serien der untersuchten Verbindungen unterscheiden sich in der Länge der Alkylketten oder der Ringgröße.

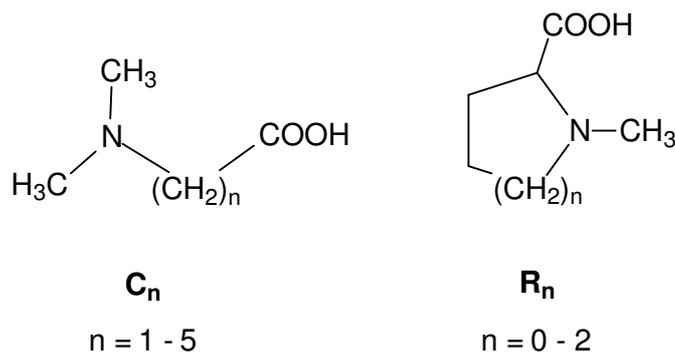


Abbildung 39. Strukturen der eingesetzten Verbindungen. Die Strukturen basieren auf zwei Grundstrukturen, dem zyklischen *N*-Methylprolin und dem linearen *N,N*-Dimethylglycin.

Die Verbindungen sind im Gegensatz zu den Guanidiniocarbonyl-Pyrrol-Verbindungen klein und besitzen keine überflüssigen Chromophore. So sollte die Photodissoziations-Spektroskopie einfache, überschaubare Spektren der Metall-Addukt-Ionen liefern. Auf Grund ihrer dezidierten Größe sind die Verbindungen mit überschaubarem Aufwand rechenbar.

Wie bei den Guanidiniocarbonyl-Pyrrol-Derivaten werden für alle Verbindungen konstante Acidität und Basizität unabhängig von der Länge der Alkylkette angenommen.

Um die Gasphasenstruktur möglichst wenig durch die Wahl des Metallkations zu beeinflussen, sollte wie bei den Guanidiniocarbonyl-Pyrrol-Verbindungen ein Kation mittlerer Größe, wie Na^+ , eingesetzt werden. QIT MS² Experimente der Natrium-Addukt-Ionen wiesen neben dem gewünschten Metallkation-Ligand Bindungsbruch auch zusätzliche Fragmentierungen auf, wohingegen die CID-Voruntersuchungen der entsprechenden Kalium-Addukt-Ionen nur einen Fragmentierungskanal, den Verlust des neutralen Liganden zeigten.

Daher wurden in der vorliegenden Arbeit die Gasphasenstrukturen der Kaliumion-Komplexe $[\text{C}_n + \text{K}]^+$ und $[\text{R}_n + \text{K}]^+$ mittels massenspektrometrischer Experimente untersucht.

Mit IRMPD mit einem monochromatischen Laser sollte die Dissoziation der Metall-Ligand Bindung untersucht werden, welche mit der Metallionaffinität korreliert. Dazu dürfen bei der Aktivierung des Komplex-Ions außer diesem Bindungsbruch keine anderen Fragmentierungen auftreten. Um die Ergebnisse der IRMPD Experimente mit denen der FELIX und IMS Studien vergleichen zu können, wurden für alle Experimente Kalium-Addukte eingesetzt.

3.2.1 Molekülmechanik-, DFT- und *ab initio* Rechnungen

Analog zu den Guanodiniocarbonyl-Pyrrolen wurde auch für die Aminosäuren $[C_n + K]^+$, $[R_n + K]^+$ und $[Prolin + K]^+$ eine Konformationsanalyse durchgeführt. Nach Geometrie- und Energieoptimierung mit DFT-Methoden wurden verschiedene Familien ähnlicher Strukturen zwitterionischer und neutraler Kalium-Addukt-Ionen gebildet. Die energetisch günstigsten Vertreter dieser Familien wurden miteinander verglichen. Auch bei dieser Studie wurde so eine energetische Abfolge der möglichen Gasphasenstrukturen erstellt. Vertreter aller Strukturfamilien sind im experimentellen Teil (vergleiche Kapitel 5.2.2) abgebildet. Tabelle 6 und Tabelle 8 zeigen die Energien (ΔH) energetisch relevanter Konformere in Relation zum stabilsten Konformer. Energien aller Konformere sind im Anhang (Seiten 141 - 143) aufgeführt.

Tabelle 6. Energien (ΔH) der zum Vergleich zu den Photodissoziations-Spektren relevanten Konformere verglichen mit dem energetisch günstigsten Konformer der Komplexe $[R_n + K]^+$ mit $n = 0, 1, 2$ in kJ mol^{-1} . B3LYP Optimierungen wurden mit dem 6-311++G(2d,2p) Basissatz durchgeführt und beinhalten Nullpunktskorrekturen. MP2 Energieberechnungen basieren auf den mit DFT optimierten Strukturen und wurden mit dem 6-311++G(2d,2p) Basissatz berechnet.

| | $[R_0 + K]^+$ | | $[R_1 + K]^+$ | | $[R_2 + K]^+$ | |
|-------|---------------|------|---------------|------|---------------|------|
| | B3LYP | MP2 | B3LYP | MP2 | B3LYP | MP2 |
| SB1 | 0 | 0 | 4,5 | 0 | 0,4 | 0 |
| SB1a | - | - | 0 | 6,5 | 0 | 0,9 |
| SB2 | 31,5 | 27,6 | 37,2 | 34,8 | - | - |
| SB3 | 34,7 | 30,1 | 37,8 | 34,9 | 18,0 | 17,2 |
| SB4 | - | - | - | - | 11,7 | 11,1 |
| CSz1 | 24,3 | 21,8 | 27,5 | 25,0 | 29,0 | 28,4 |
| CSz1a | - | - | 32,2 | 32,4 | 30,3 | 30,2 |
| CSx1 | 27,3 | 24,0 | 37,2 | 36,8 | 26,9 | 24,4 |

Tabelle 7. Energien (ΔH) der relevanten Konformere relativ zum energetisch günstigsten Konformer des Komplexes [Prolin + K]⁺ in kJ mol⁻¹. B3LYP Optimierungen wurden mit dem 6-311++G(2d,2p) Basissatz durchgeführt. MP2 Optimierungen basieren auf den mit DFT optimierten Strukturen und wurden mit dem 6-311++G(2d,2p) Basissatz berechnet. Alle Optimierungen beinhalten Nullpunktskorrekturen.

| | [Prolin + K] ⁺ | |
|------|---------------------------|------|
| | B3LYP | MP2 |
| SB1 | 0 | 5,52 |
| SB1a | 4,3 | 0 |
| CS1 | 18,9 | 15,6 |
| CS1a | 20,5 | 17,6 |
| CS2 | 26,0 | 22,3 |

Tabelle 8. Energien (ΔH) relevanter Konformere relativ zum energetisch günstigsten Konformer der Komplexe [C_n + K]⁺ mit n = 1 - 5 in kJ mol⁻¹. B3LYP Optimierungen wurden mit dem 6-311++G(2d,2p) Basissatz durchgeführt. MP2 Optimierungen basieren auf den mit DFT optimierten Strukturen und wurden mit dem 6-311++G(2d,2p) Basissatz berechnet. Alle Optimierungen beinhalten Nullpunktskorrekturen.

| | [C ₁ + K] ⁺ | | [C ₂ + K] ⁺ | | [C ₃ + K] ⁺ | | [C ₄ + K] ⁺ | | [C ₅ + K] ⁺ | |
|------|-----------------------------------|-----|-----------------------------------|------|-----------------------------------|------|-----------------------------------|------|-----------------------------------|------|
| | B3LYP | MP2 | B3LYP | MP2 | B3LYP | MP2 | B3LYP | MP2 | B3LYP | MP2 |
| SB1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| SB5 | 25,5 | 6,6 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| CSx1 | 26,4 | 2,7 | 36,2 | 6,5 | 37,7 | 7,1 | 24,1 | 4,8 | 16,2 | 32,3 |
| CSx2 | 45,7 | 7,0 | 52,7 | 10,1 | 52,0 | 10,8 | 37,6 | 7,9 | 27,9 | 43,2 |
| CSy1 | - | - | 67,2 | 14,4 | 67,3 | 14,7 | 62,6 | 13,3 | 54,1 | 81,7 |
| CSz1 | 20,2 | 2,3 | 16,4 | 0,1 | 19,5 | 0,1 | 18,1 | 0,2 | 21,8 | 6,2 |

Sowohl die DFT als auch die *ab initio* Rechnungen ergaben für alle untersuchten Ionen Zwitterionen als stabilste Strukturen in der Gasphase. Die CS-Strukturen liegen mehr als 20 kJ mol⁻¹ darüber.

3.2.2 Photodissoziations-Spektren mit FELIX

3.2.2.1 Zyklische Aminosäuren

Von den Kaliumkomplexen $[R_n + K]^+$ mit $n = 0 - 2$ wurden am FOM Institut Gasphasen-IR-Spektren (FELIX) im Wellenlängenbereich von $1000 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen. Die charakteristische assymetrische Carbonyl-Streckschwingung (C=O), die für die Anwesenheit von CS- oder SB-Strukturen indikativ ist, wird in diesem Wellenlängenbereich erwartet. Für SB-Strukturen wird sie zwischen 1650 und 1700 cm^{-1} , für CS-Strukturen weiter im Blauen zwischen 1700 und 1800 cm^{-1} prognostiziert.^{9,254} Die Photodissoziations-Spektren der drei Kalium-Addukt-Ionen zeigen deutliche Ähnlichkeiten in Bezug auf die Lage und die Intensität der Banden. Sie alle besitzen Banden im Bereich von 1375 , 1470 und 1660 cm^{-1} . Eine vierte Bande um 1325 cm^{-1} wird mit steigender Ringgröße weiter zum blauen Ende der Skala verschoben und interferiert zunehmend mit der Bande bei 1470 cm^{-1} ($[R_0 + K]^+$ bei 1300 cm^{-1} , $[R_1 + K]^+$ bei 1325 cm^{-1} und $[R_2 + K]^+$ bei 1345 cm^{-1}). Eine zusätzliche Bande bei 1600 cm^{-1} ist deutlich in den Spektren des Vier- und Sechsrings, beim Fünfring nur als Bande mit äußerst geringer Intensität zu erkennen. Die starke Ähnlichkeit der Spektren lässt darauf schließen, dass die drei Komplexe ähnliche oder gleiche Konformationen in der Gasphase annehmen.

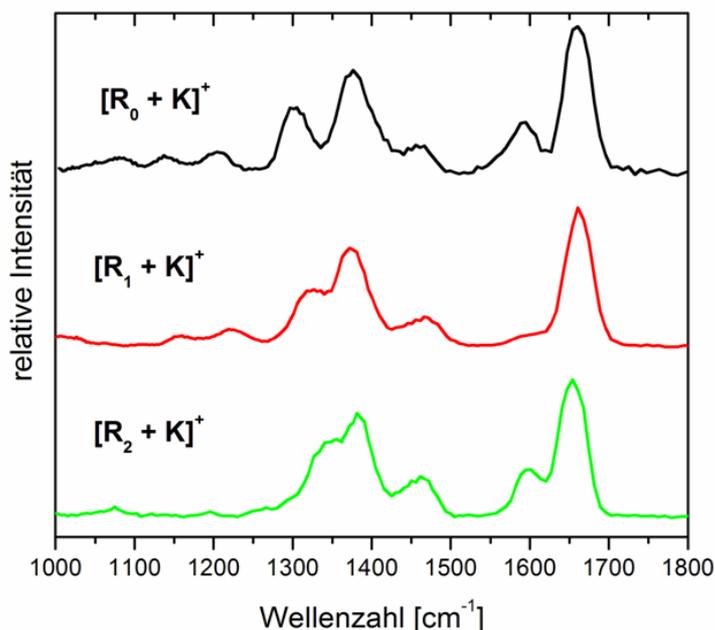


Abbildung 40. Photodissoziations-Spektren der Komplexe $[R_n + K]^+$ mit $n = 0, 1, 2$ im Wellenlängenbereich von $1000 - 1800 \text{ cm}^{-1}$.

Abbildung 41 zeigt den Vergleich des Photodissoziations-Spektrums von *N*-Methylprolin, $[R_1 + K]^+$, zu den berechneten der fünf energetisch relevanten Konformere.

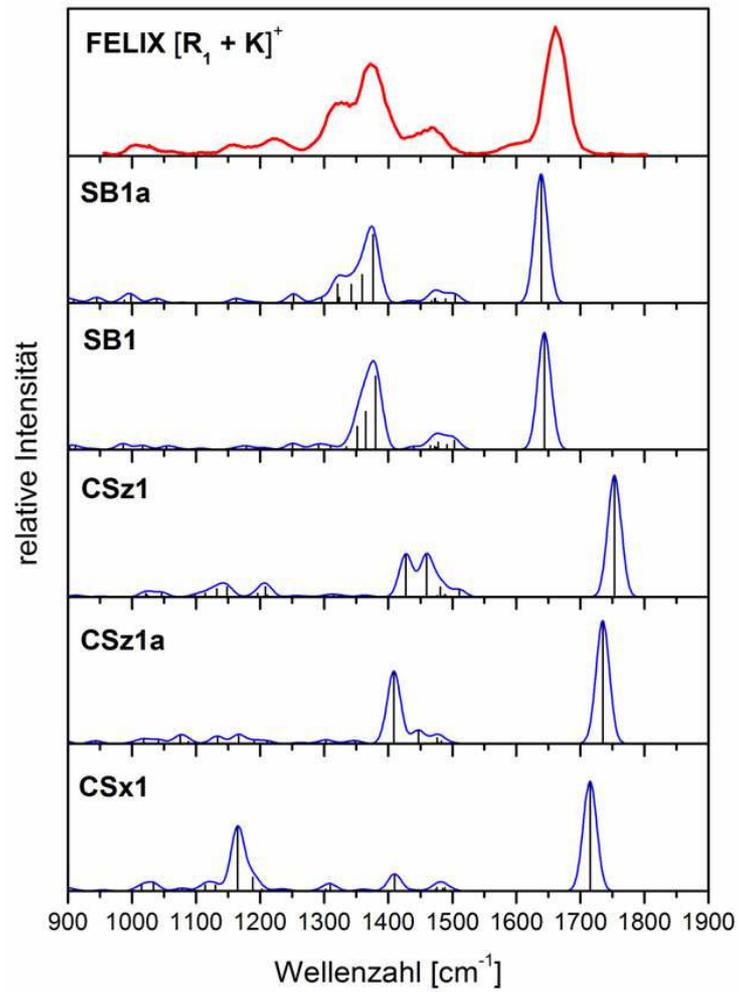


Abbildung 41. Photodissoziations-Spektrum des Komplexes $[R_1 + K]^+$ verglichen mit den berechneten IR-Spektren von fünf energetisch relevanten Konformeren.

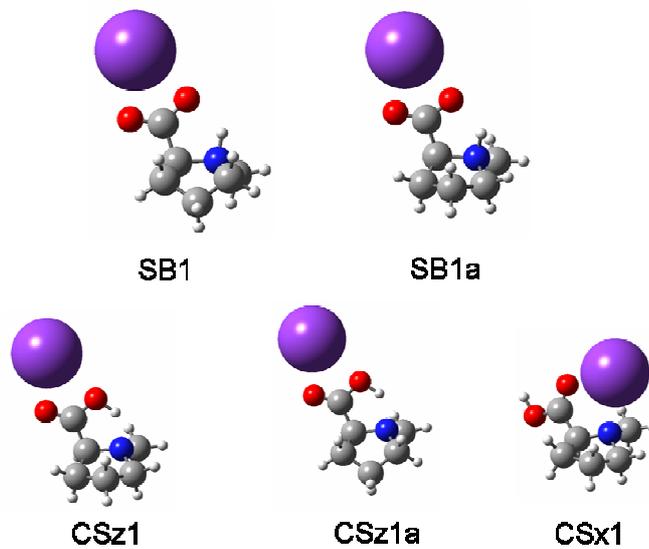


Abbildung 42. Strukturen der fünf energetisch günstigsten Konformere des Komplexes $[R_1 + K]^+$.

Die berechneten Spektren zeigen je nach Konformation einen deutlichen Unterschied in der Lage der charakteristischen C=O Schwingung. Diese ist unabhängig von den Konformeren die intensivste Bande im betrachteten Bereich und liegt bei den SB-Strukturen bei ca. 1645 cm^{-1} . Bei den CS-Strukturen ist die Lage der Bande stark von der Komplexierung des Kaliumions abhängig. Befindet sich dieses wie bei den energetisch günstigen zwitterionischen Strukturen bei der Carboxylgruppe und wechselwirkt mit beiden Sauerstoffatomen (CSz-Konformere), so ist die C=O Bande bei höheren Wellenzahlen lokalisiert ($1745 - 1760\text{ cm}^{-1}$). Wechselwirkt sie jedoch mit einem Sauerstoffatom der Carboxylgruppe und dem Stickstoff (CSx-Konformere), so liegt sie bei ca. 1710 cm^{-1} (Abbildung 42). Die Übereinstimmung der Lage und Intensität der C=O Bande der Carboxylatgruppe der SB1a- bzw. SB1-Konformere mit der entsprechenden im Photodissoziations-Spektrum deutet klar darauf hin, dass eine zwitterionische Struktur vorliegt.

Im Bereich von 1300 bis 1375 cm^{-1} befinden sich bei den Spektren der CS-Konformere keine IR-Absorptionen. Im Gegensatz dazu stimmen die berechneten Banden der stabilsten Struktur SB1a sowohl in ihrer Lage als auch den relativen Intensitäten mit den Banden im experimentellen Spektrum überein. Der direkte Vergleich der Spektren der Konformere SB1 und CSz1 zeigt die überzeugende Übereinstimmung der IR-Absorptionen des zwitterionischen Komplexes SB1a zum Photodissoziations-Spektrum. Lediglich die Bande um 1600 cm^{-1} kann nicht erklärt werden. Die Bande bei $1430 - 1500\text{ cm}^{-1}$ entsteht aus zahlreichen kleinen Gerüstschwingungen des Moleküls.

Der Vergleich des Photodissoziations-Spektrums mit dem der CSz1-Konformation der Aminosäure schließt das Vorkommen einer solchen Struktur aus. Die charakteristische C=O Bande der Carboxylgruppe ist im Gegensatz zum experimentellen Spektrum weit ins Blaue verschoben. Auch die beiden intensiven OH Schwingungen der Carboxylgruppe bei 1425 und 1455 cm^{-1} können dem Spektrum nicht zugeordnet werden. Im Bereich der Banden um $1300 - 1400\text{ cm}^{-1}$ zeigt das berechnete Spektrum nur wenige Gerüstschwingungen mit sehr geringer Intensität.

Für die Komplexe $[\text{R}_0 + \text{K}]^+$ und $[\text{R}_2 + \text{K}]^+$ ist der Spektrenvergleich im Anhang (Seiten 122 - 123) abgebildet. Bei ihnen kann wie bei dem diskutierten Beispiel dem Photodissoziations-Spektrum eindeutig eine zwitterionische Struktur zugeordnet werden. Nur der Bande um 1600 cm^{-1} , die beim Vier- und Sechsring ausgeprägter als beim diskutierten Beispiel ist, kann keine berechnete Schwingung zugeordnet werden. Die Kaliumkomplexe der drei zyklischen Aminosäuren nehmen alle SB-Strukturen ein und stimmen so mit den Voraussagen der DFT überein.

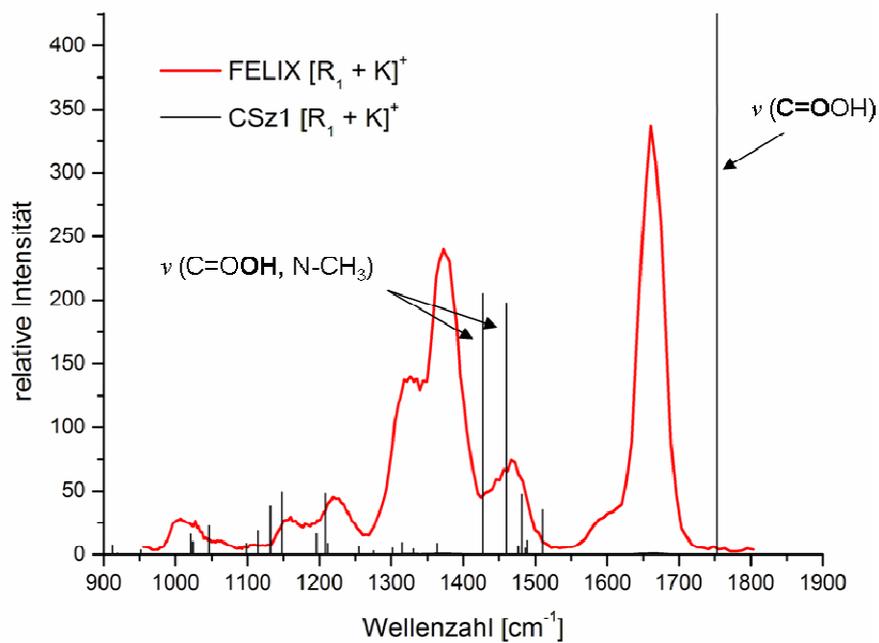
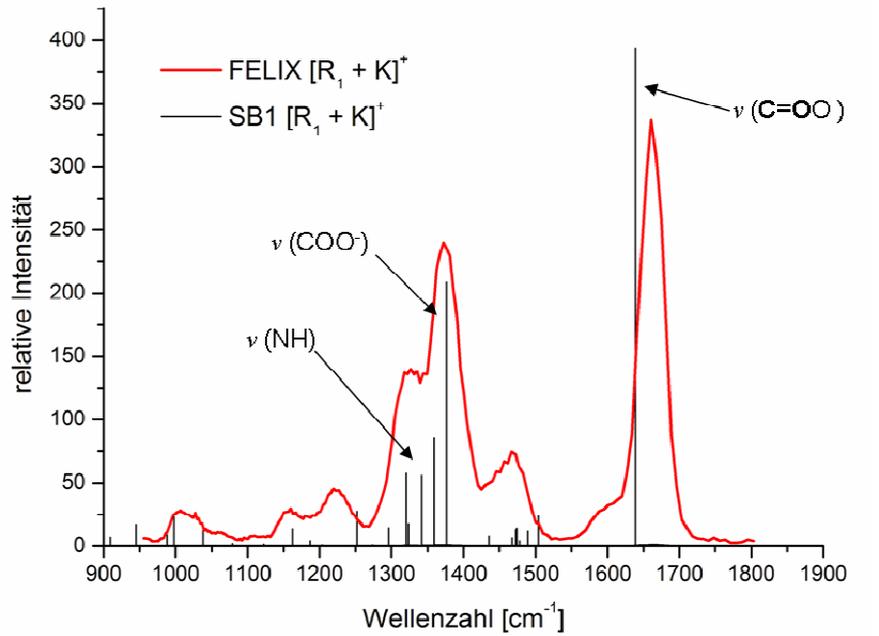


Abbildung 43. Direkter Vergleich der berechneten IR-Intensitäten der Konformere SB1 und CSz1 mit dem Photodissoziations-Spektrum des Komplexes $[\text{R}_1 + \text{K}]^+$.

3.2.2.2 Prolin

Abbildung 44 zeigt die Photodissoziations-Spektren der Komplexe $[R_1 + K]^+$ ($R_1 = N$ -Methylprolin) und $[\text{Prolin} + K]^+$ im Bereich von $1000 - 1800 \text{ cm}^{-1}$. Der Vergleich zeigt deutlich, dass sich die beiden Spektren in der Lage und relativen Intensität der IR-Absorptionen gleichen. Das intensive Signal bei 1700 cm^{-1} im Spektrum von $[\text{Prolin} + K]^+$ ist nicht vollständig aufgelöst und besitzt eine Schulter bei 1720 cm^{-1} . Wie auch bei den methylierten Analoga wird auch eine schwache Absorption bei ca. 1600 cm^{-1} detektiert. Diese konnte bei den Methylprolin-Derivaten keiner berechneten Schwingung zugeordnet werden.

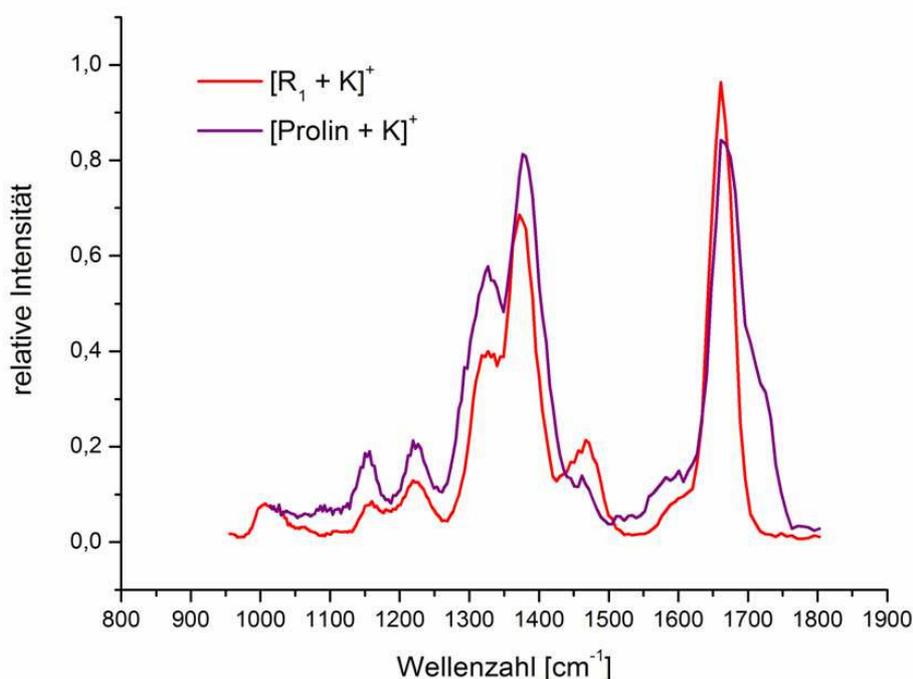


Abbildung 44. Photodissoziations-Spektren der Komplexe $[R_1 + K]^+$ und $[\text{Prolin} + K]^+$ im Wellenlängenbereich von $1000 - 1800 \text{ cm}^{-1}$.

Abbildung 45 zeigt den Vergleich des Photodissoziations-Spektrums von $[\text{Prolin} + K]^+$ mit den Spektren relevanter Konformere. Wie auch schon beim Beispiel des Methylprolins zeigt das Spektrum des stabilsten Konformers SB1 deutliche Übereinstimmungen zum experimentellen Spektrum. Anhand der offensichtlichen Übereinstimmungen der Spektren kann auf das Vorliegen ähnlicher Konformere geschlossen werden. Der direkte Vergleich des berechneten Spektrums des Konformers SB1 mit dem experimentellen zeigt folgendes: die $C=O$ Schwingung der Carboxylatgruppe ist im Gegensatz zum Photodissoziations-Spektrum etwas ins Rote verschoben, jedoch noch immer Bereich der FELIX-Absorption lokalisiert. (siehe Abbildung 47).

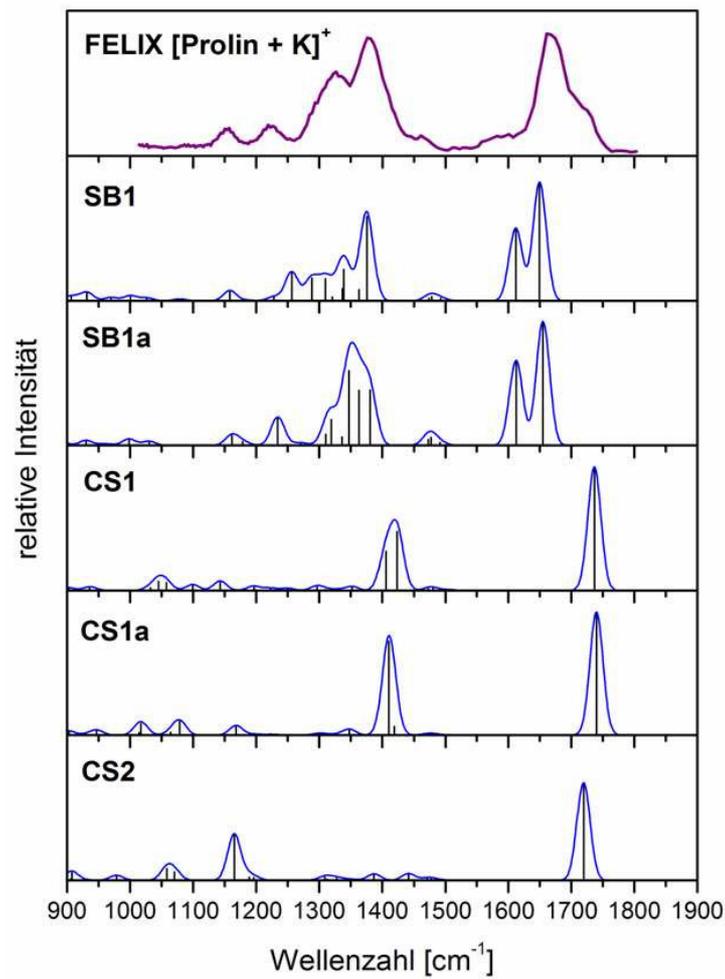


Abbildung 45. Photodissoziations-Spektrum des Komplexes [Prolin + K]⁺ verglichen mit den berechneten IR-Spektren von fünf energetisch relevanten Konformeren.

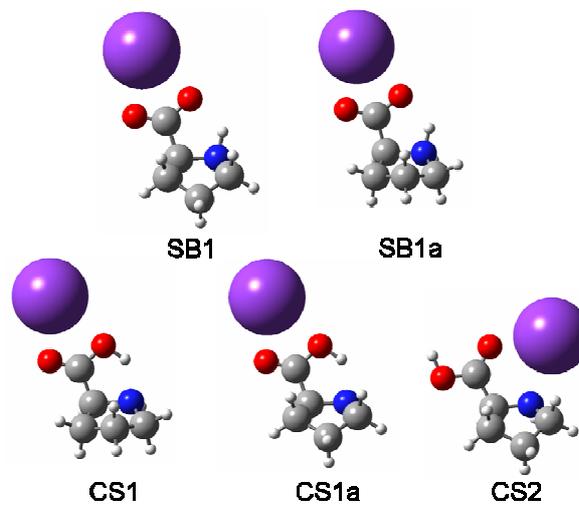


Abbildung 46. Strukturen der fünf energetisch günstigsten Konformere des Komplexes [Prolin + K]⁺.

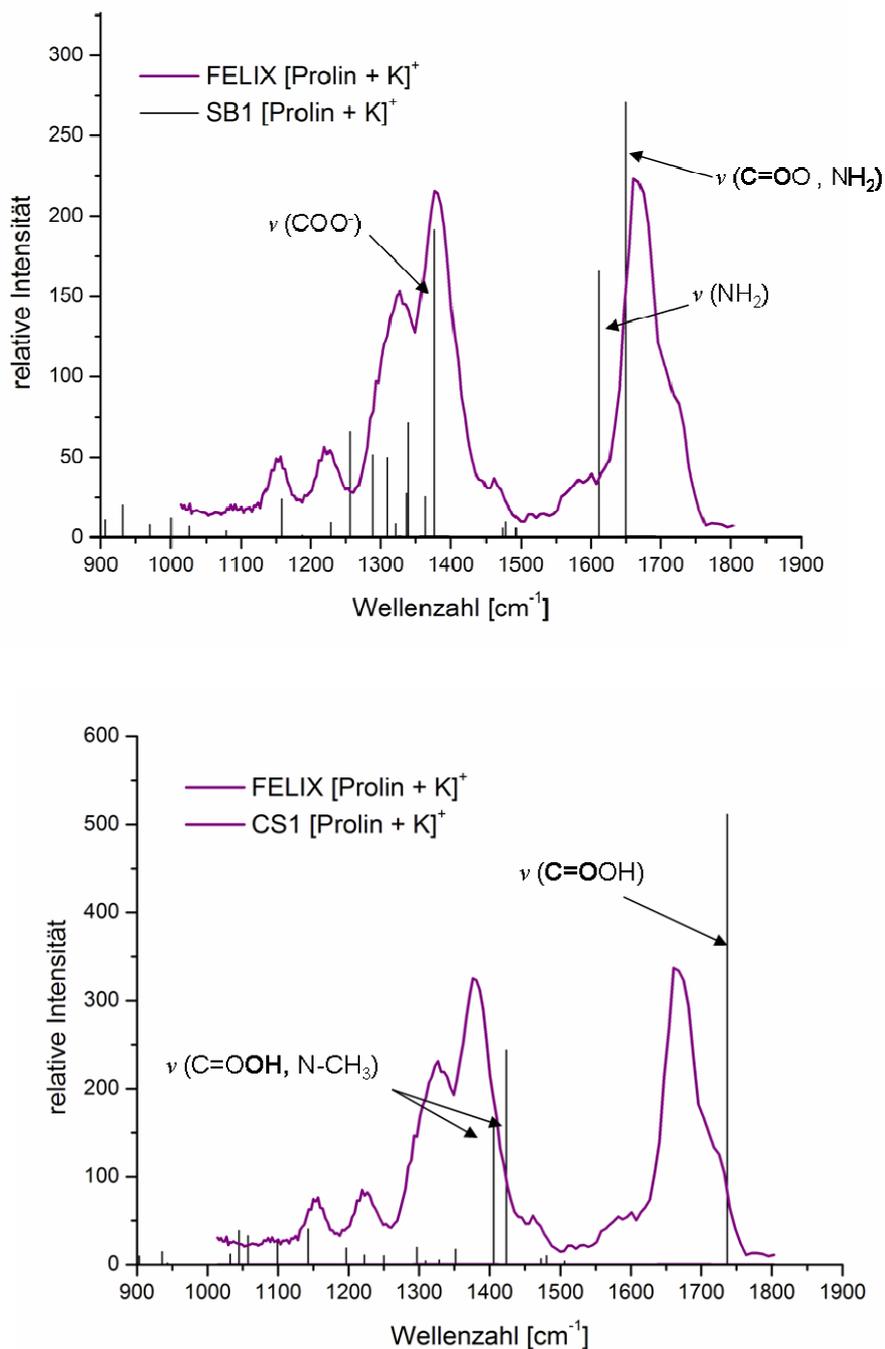


Abbildung 47. Direkter Vergleich der berechneten IR-Intensitäten der Konformere SB1 und CS1 zum Photodissoziations-Spektrum des Komplexes $[\text{Prolin} + \text{K}]^+$.

Dem weniger intensiven Signal um 1600 cm^{-1} , dem bei den methylierten Analoga keine Schwingung zugeordnet werden konnte, kann hier eine NH_2 Biegeschwingung zugewiesen werden.

Eine weitere Schwingung der Carboxylatgruppe entspricht der Absorption bei 1375 cm^{-1} . Lediglich das Signal bei 1720 cm^{-1} kann mit dem Spektrum des SB1-Konformers nicht erklärt werden.

Der Vergleich des Spektrums mit dem des stabilsten CS-Konformers (CS1) zeigt in diesem Bereich die intensive Streckschwingung der Carbonylgruppe der Carboxylfunktion. Obwohl dieses Konformer $18,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ über dem SB1-Konformer liegt, deutet diese Absorption im Photodissoziations-Spektrum auf die Anwesenheit von CS-Konformeren hin.

Wie sich zeigt, ist die höhere Gasphasenbasizität des N-Methylprolins im Vergleich mit Prolin dafür verantwortlich, dass das Komplex-Ion $[\text{R}_1 + \text{K}]^+$ ausschließlich zwitterionische Strukturen in der Gasphase einnimmt. Die geringere Gasphasenbasizität des Prolins führt dazu, dass neben den entsprechenden Kaliumkomplexen mit SB-Konformation auch CS-Strukturen in der Gasphase angenommen werden und so Banden beider Konformere im Photodissoziations-Spektrum gefunden werden können, obwohl die CS-Konformation deutlich weniger stabil ($18,9 \text{ kJ mol}^{-1}$) sein sollte als die energetisch günstigste SB1-Struktur.

Eine weitere Erklärung für das Auftreten der C=O Schwingung der Carboxylgruppe und somit das Vorliegen einer CS-Konformation wurde kürzlich von *Armentrout et al.* vorgeschlagen.¹⁶² Da zwischen der SB- und CS-Konformation lediglich ein Proton verschoben wird (vergleiche Abbildung 48) sind die Potentialkurven von SB- und CS-Konformation über einen Übergangszustand (TS) miteinander verknüpft. Werden für die SB-, CS- und TS-Strukturen Nullpunktkorrekturen der Energien berücksichtigt, ändert sich der Potentialverlauf. Dieser Aspekt der theoretischen Beschreibung von SB-, CS- und TS-Strukturen wird weiter untersucht.

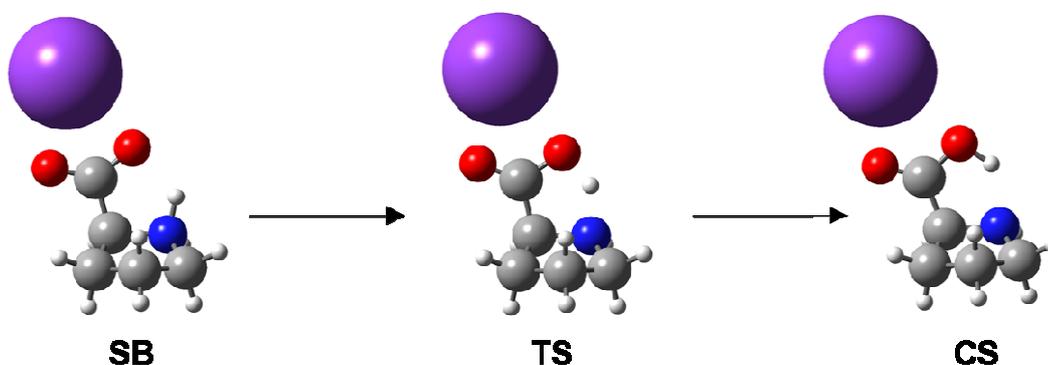


Abbildung 48. Übergang von SB- über TS- zu CS-Struktur des Komplexes $[\text{Prolin} + \text{K}]^+$ durch Verschieben des Protons.

3.2.2.3 Lineare Aminosäuren

Von den Kaliumkomplexen $[C_n + K]^+$ mit $n = 1 - 5$ wurden ebenfalls Gasphasen IR-Spektren (FELIX) im Wellenlängenbereich von $1000 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen. Für SB-Strukturen wird die charakteristische Streckschwingung der Carbonylgruppe der Carboxylfunktion zwischen 1650 und 1700 cm^{-1} , für CS-Strukturen weiter im Blauen zwischen 1700 und 1800 cm^{-1} erwartet.^{9,254} Das Photodissoziations-Spektrum des Komplexes $[C_1 + K]^+$ zeigt drei Hauptbanden bei 1370 , 1470 und 1675 cm^{-1} . Die Lage der intensiven Bande bei 1675 cm^{-1} verschiebt sich mit zunehmender Länge der Alkylkette der Aminosäuren zu kleineren Wellenzahlen (ca. 1675 , 1650 , 1630 , 1610 , 1600 cm^{-1} , $n = 1-5$). Diese Bande liegt im Bereich der charakteristischen C=O Schwingung der Carboxylatgruppe und deutet so auf das Vorliegen zwitterionischer Strukturen hin. Mit dem Verschieben zu kleineren Wellenzahlen interferiert die Bande mit der um 1470 cm^{-1} , was zu breiten, unaufgelösten Banden führt.

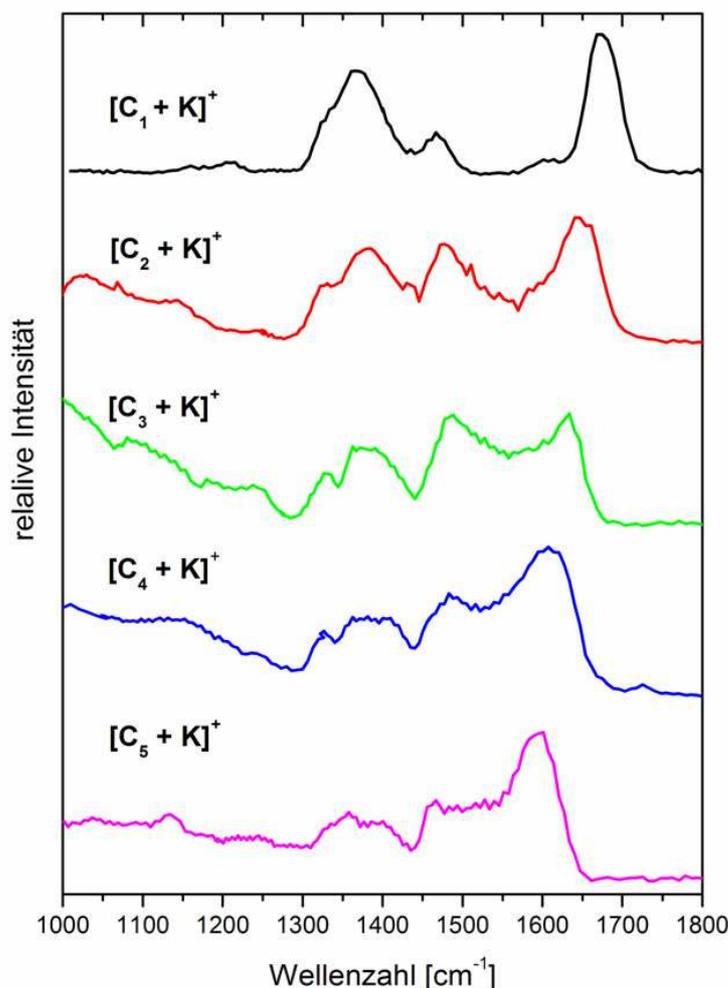


Abbildung 49. Photodissoziations-Spektren der Komplexe $[C_n + K]^+$ mit $n = 1 - 5$ im Wellenlängenbereich von $1000 - 1800 \text{ cm}^{-1}$.

Mit steigender Länge der Alkylkette nimmt die Flexibilität der Verbindungen zu. Durch diese Flexibilität können umso mehr Konformere gebildet werden, was zu breiten Banden im Photodissoziations-Spektrum führt. So lässt auch die Auflösung der Bande um 1370 cm^{-1} mit wachsender Länge der Alkylkette nach. Dabei spaltet dieses Signal zunächst in zwei Absorption, eine bei 1325 und eine schlecht aufgelöste bei ca. 1370 cm^{-1} auf ($[\text{C}_n + \text{K}]^+$ mit $n = 2 - 4$). Die kontinuierliche Veränderung der Spektren im Bezug auf die Lage der Banden lässt auf das Vorliegen einer gemeinsamen Konformation in der Gasphase schließen.

Der Vergleich des Photodissoziations-Spektrums des Komplexes $[\text{C}_1 + \text{K}]^+$ mit den berechneten Spektren relevanter Konformere ist in Abbildung 50 dargestellt. Das Spektrum zeigt überzeugende Übereinstimmungen mit dem Spektrum der stabilsten Struktur SB1. Wie erwartet zeigen die Spektren zwitterionischer Strukturen eine intensive Bande zwischen 1600 und 1700 cm^{-1} , wohingegen die Spektren der CS-Konformere eine entsprechende Bande bei höheren Wellenzahlen zwischen 1700 und 1800 cm^{-1} aufweisen. Zusätzlich stimmen die berechneten IR-Absorptionen des Konformers SB1 im Gegensatz zu denen anderer Konformere mit den Banden bei 1370 und 1470 cm^{-1} überein. Entsprechende Abbildungen der Komplexe $[\text{C}_n + \text{K}]^+$ mit $n = 2 - 4$ sind im Anhang (Seiten 124 - 129) abgebildet.

Abbildung 52 zeigt den direkten Vergleich der Photodissoziations-Spektren mit den entsprechenden Spektren der Konformere SB1 der Komplexe $[\text{C}_1 + \text{K}]^+$ und $[\text{C}_5 + \text{K}]^+$. Die berechnete C=O Schwingung der Carboxylatgruppe stimmt sowohl in ihrer Lage als auch der Intensität mit der Bande im Photodissoziations-Spektrums des Komplexes $[\text{C}_1 + \text{K}]^+$ überein. Im Bereich der wenig intensiven Bande bei 1600 cm^{-1} wurde keine IR-Absorption des Komplexes berechnet.

Die zweite intensive Bande bei 1370 cm^{-1} liegt im Bereich einer N-H Schwingung, welche nur bei der Protonierung des Stickstoffs, also bei Zwitterionen, auftauchen kann, und einer weiteren Schwingung der Carboxylatgruppe. Im Bereich der dritten Absorption um 1470 cm^{-1} befinden sich zahlreiche Gerüstschwingungen des Komplexes. Die klare Übereinstimmung der Absorptionen bestätigt das Vorliegen der zwitterionischen SB1-Struktur in der Gasphase.

Die Lage der Absorption der C=O Bande der Carboxylatgruppe verschiebt sich mit größerer Kettenlänge des Komplexes $[\text{C}_5 + \text{K}]^+$ deutlich zu kleineren Wellenlängen und ist bei 1590 cm^{-1} , genau im Bereich der Absorption des Photodissoziations-Spektrums, lokalisiert. Die Gerüstschwingungen des Komplexes sind wie bei dem kurzketigen C_1 im Bereich von $1450 - 1500\text{ cm}^{-1}$ lokalisiert. Die entsprechende Bande im Photodissoziations-Spektrum interferiert mit der bei 1590 cm^{-1} und besitzt eine geringe Auflösung. Wie auch im berechneten Spektrum des Komplexes $[\text{C}_1 + \text{K}]^+$ ist um 1350 cm^{-1} eine Schwingung der Carboxylatgruppe lokalisiert. Die zugehörige Bande im Photodissoziations-Spektrum ist deutlich zu erkennen, besitzt jedoch eine geringere Auflösung als die entsprechende Bande der Moleküle mit kürzerer Alkylkette.

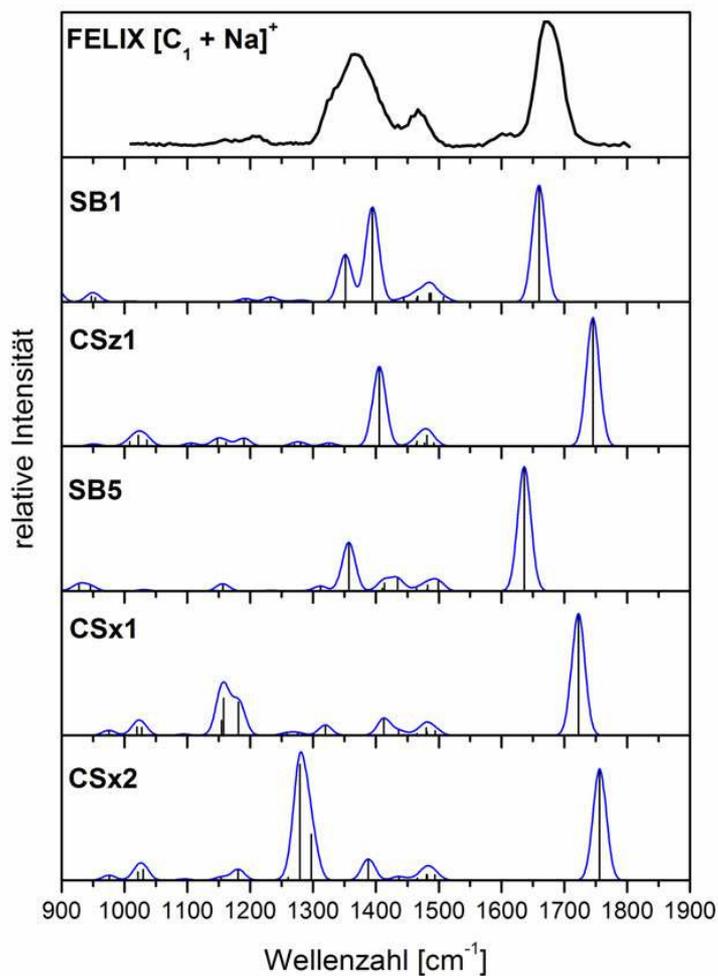


Abbildung 50. Photodissoziations-Spektrum des Komplexes $[C_1 + K]^+$ verglichen mit den berechneten IR-Spektren von fünf energetisch relevanten Konformeren.

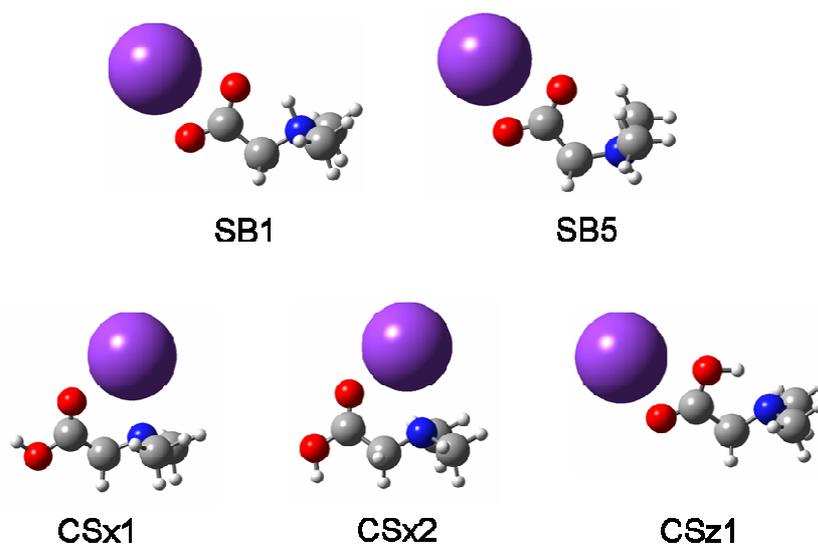


Abbildung 51. Strukturen der fünf energetisch günstigsten Konformere des Komplexes $[C_1 + K]^+$.

Wie bei der Betrachtung der Photodissoziations-Spektren festgestellt, verschiebt sich die für zwitterionische Strukturen charakteristische C=O Schwingung der Carboxylatgruppe auch in den berechneten Spektren mit wachsender Länge der Alkylkette zu geringeren Wellenzahlen. Trotz der geringen Auflösung der Banden bei den Molekülen, die längere Alkylketten besitzen, können allen Spektren eindeutig SB1-Konformere zugewiesen werden. Diese sind nach DFT Rechnungen bei allen Komplexen die stabilsten Strukturen.

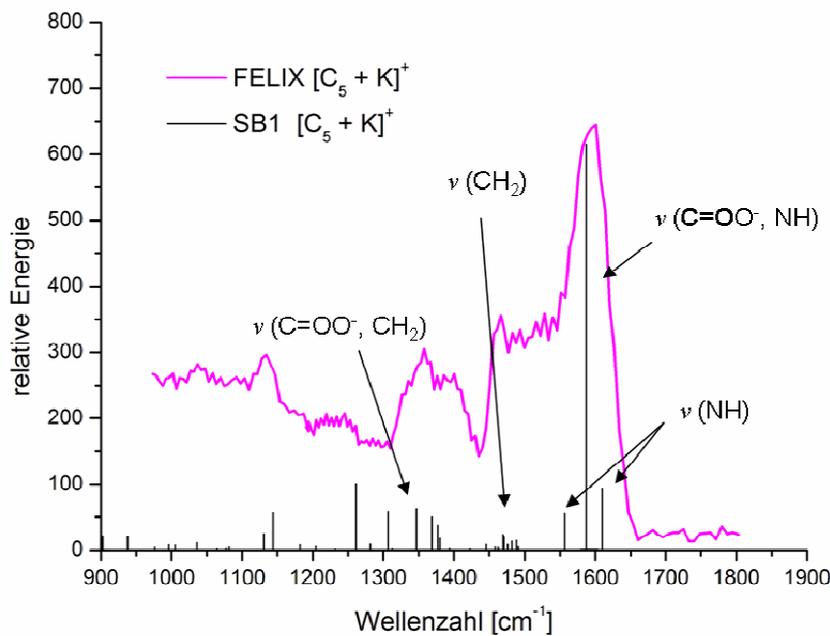
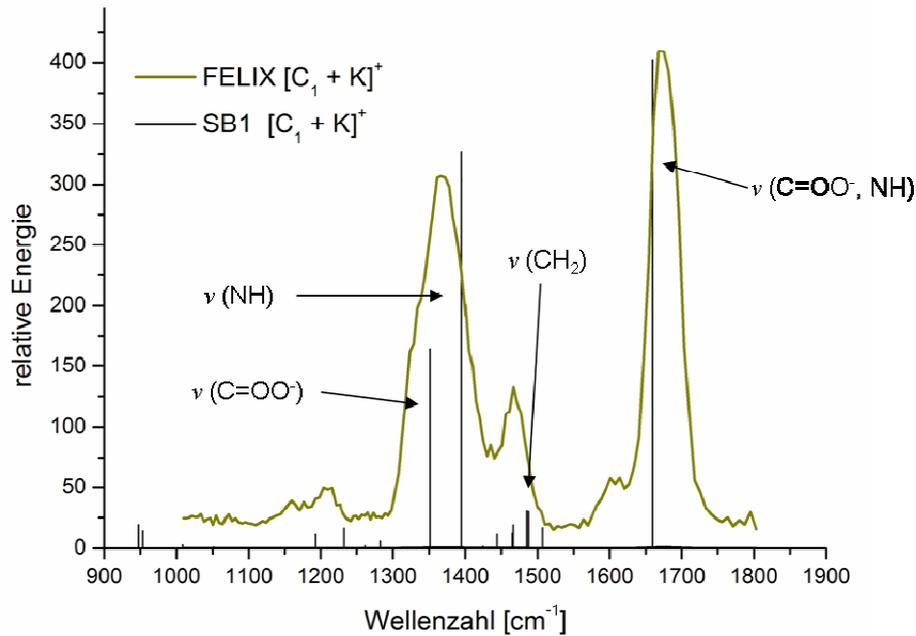


Abbildung 52. Direkter Vergleich der berechneten IR-Intensitäten des Konformers SB1 zum Photodissoziations-Spektrum der Komplexe [C₁ + K]⁺ und [C₅ + K]⁺.

3.2.3 Bestimmung der Kollisionsquerschnitte mit IMS

Neben den IRMPD Untersuchungen wurden Ionenmobilitätsspektrometrie-Experimente der Komplex-Ionen $[R_n + K]^+$ mit $n = 0 - 2$ und $[C_n + K]^+$ mit $n = 1 - 5$ durchgeführt. Diese wurden analog zu den Messungen von $[M_4 + Na]^+$ und $[M_4Me + Na]^+$ von *Bing Gao* und *Dr. Thomas Wytttenbach* in der Gruppe von *Prof. Michael T. Bowers* an der Universität von Santa Barbara, Californien, durchgeführt. Die experimentellen Rahmenbedingungen sind in Kapitel 3.1.4 beschrieben.

Neben den Kalium-Addukt-Ionen wurden auch die protonierten Verbindungen $[R_n + H]^+$ mit $n = 0 - 2$ und $[C_n + H]^+$ mit $n = 1 - 5$ mit IMS vermessen. Das Proton bindet bei diesen Komplexen an die Stelle der größten Basizität, also dem Stickstoff. Da die Verbindungen so eindeutig nur eine Konformation annehmen können, dienen sie als Referenz der Messung. Die protonierten Strukturen sind in Abbildung 53 dargestellt.

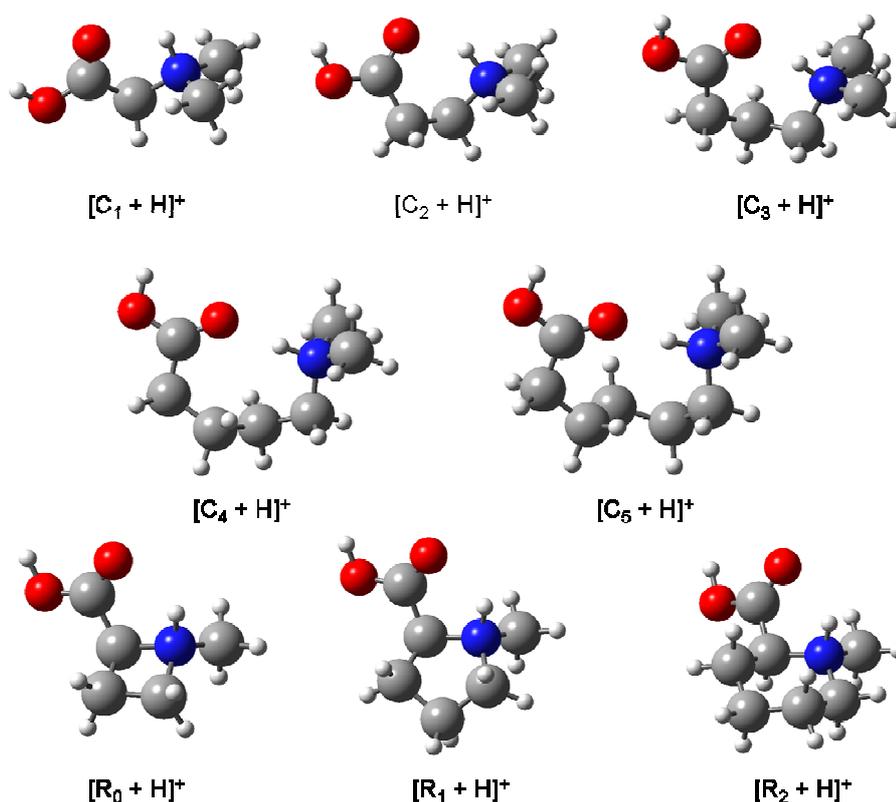


Abbildung 53. Strukturen der protonierten Verbindungen $[R_n + H]^+$ mit $n = 0 - 2$ und $[C_n + H]^+$ mit $n = 1 - 5$.

Die experimentell ermittelten Kollisionsquerschnitte der Komplexe $[R_n + K]^+$ mit $n = 0 - 2$ und $[C_n + K]^+$ mit $n = 1 - 5$ sind in Abbildung 54 im Vergleich mit den entsprechenden protonierten Verbindungen dargestellt. Die Darstellung zeigt sowohl für die protonierten, als auch für die Kalium-Addukte der Komplexe eine

gleichmäßige Vergrößerung der Kollisionsquerschnitte mit steigender Größe des Moleküls. Dies deutet darauf hin, dass die Ionenstrukturen in einer Familie ($[C_n + H]^+$, $[R_n + H]^+$, $[C_n + K]^+$ und $[R_n + K]^+$) unabhängig von der Länge der Alkylkette dem gleichen Typ angehören (entweder SB oder CS). Die Darstellung gibt keine Hinweise auf einen Wechsel der Konformation in Abhängigkeit der Größe der Ionen in der Serie der Verbindungen. Die Rechnungen ergeben drei Familien von Konformeren der Kalium-Komplex-Ionen, die auf Grund der energetischen Abstufung als relevant betrachtet werden können (SB, CSz, CSx).

Abbildung 55 B - D zeigt, dass die berechneten Kollisionsquerschnitte der drei Familien alle ungefähr gleich gut mit den experimentellen Werten übereinstimmen.

Zusammenfassend kann die Aussage getroffen werden, dass alle Serien der Kalium-Addukt-Ionen die gleichen Gasphasenstrukturen annehmen und somit kein Strukturwechsel zu sehen ist. Die IMS Messungen können jedoch nicht zwischen SB- und CS-Konformation unterscheiden.

Da die Interpretation der Photodissoziations-Spektren eindeutig auf zwitterionische SB-Strukturen in der Gasphase hinweist, kann dies mit Sicherheit für alle Ionen der Kalium-Addukte angenommen werden.

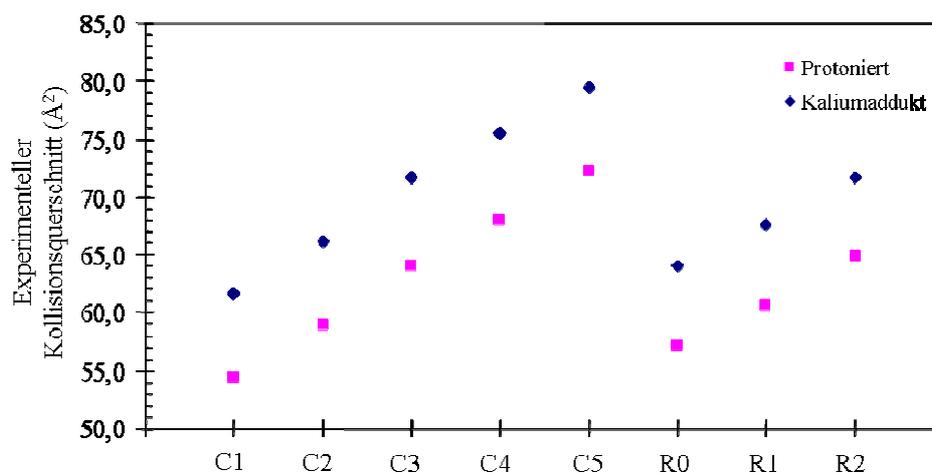


Abbildung 54. Experimentell gemessene Kollisionsquerschnitte der protonierten Komplexe und Kalium-Addukte der Verbindungen C_n mit $n = 1 - 5$ und R_n mit $n = 0 - 2$.

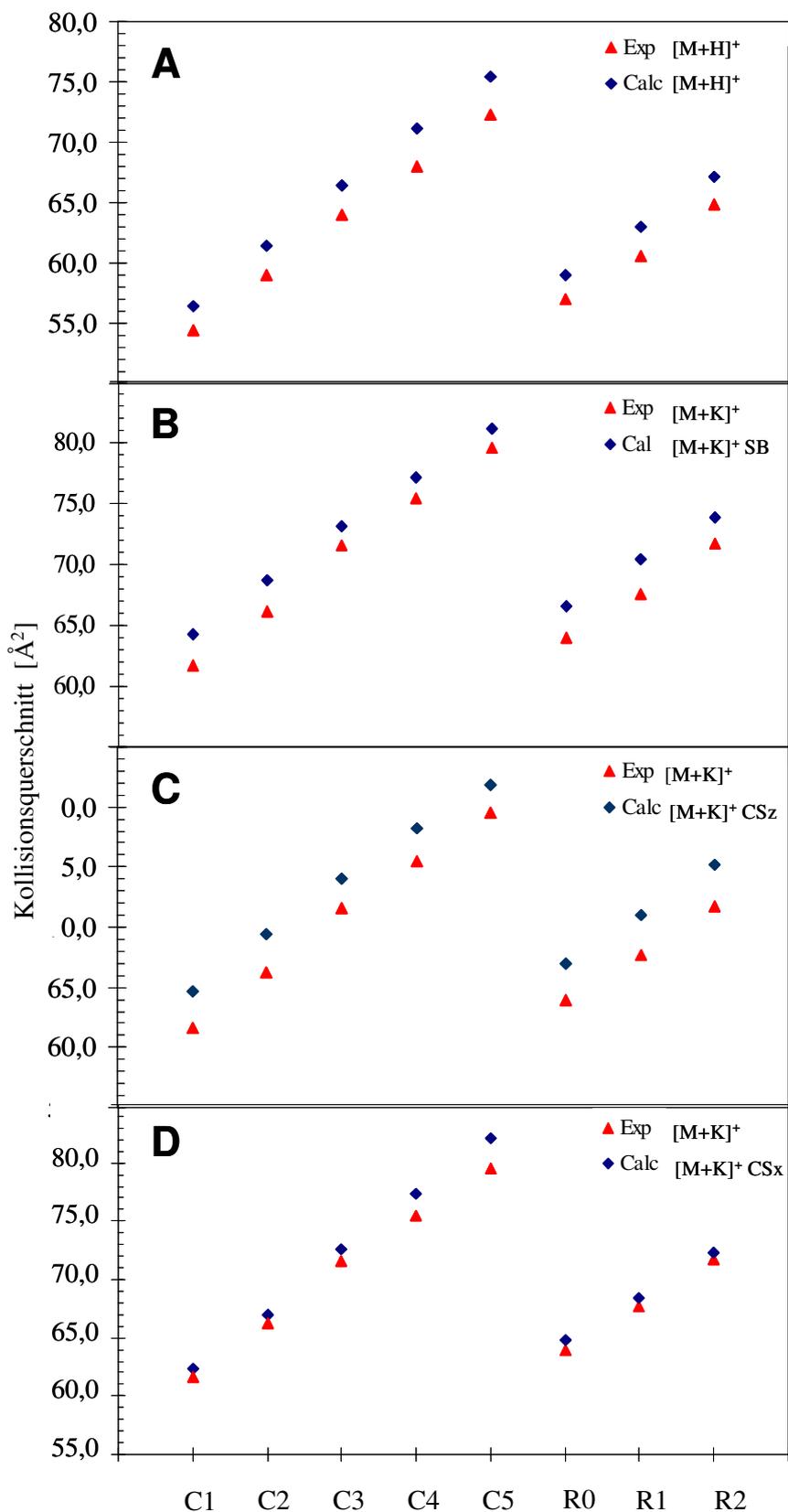


Abbildung 55. Experimentell bestimmter und berechneter Kollisionsquerschnitt der protonierten Komplexe und Kalium-Addukte der Verbindungen C_n mit $n = 1 - 5$ und R_n mit $n = 0 - 2$. A-D zeigen die experimentellen Kollisionsquerschnitte mit den berechneten von (A) $[\text{M}_n + \text{H}]^+$ (B) $[\text{M}_n + \text{K}]^+$ (SB1) (C) $[\text{M}_n + \text{K}]^+$ (CSz1) (D) $[\text{M}_n + \text{K}]^+$ (CSx1).

3.2.4 Strukturbestimmung mittels IRMPD

3.2.4.1 IRMPD-Theorie

Das Studium der Kinetik einer Dissoziationsreaktion mit IRMPD Experimenten hat sich als effektive Methode zur Bestimmung kritischer Energien von Fragmentierungsreaktionen erwiesen.^{117-119,123-126,255-257} Hierzu werden Dissoziationskonstanten der monomolekularen Fragmentierungsreaktion erster Ordnung als Funktion der Energiedichte des Lasers, der zur Ionenaktivierung verwendet wird, bestimmt. Das theoretische Verständnis der IRMPD setzt u. a. voraus, dass die absorbierte Energie statistisch über alle Schwingungsfreiheitsgrade des dissoziierenden Ions verteilt wird. Überdies muss die Fragmentierungsreaktion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein, d. h. die Dissoziationsreaktion muss substanziell langsamer als die Energieaufnahme und -equilibration sein. Insbesondere für kleine Moleküle mit wenigen Oszillatoren verliert diese Annahme ihre Gültigkeit. Für diese Analyten ist die Verteilung $P(E)$ der aktivierten Vorläuferionenpopulation bei hohen Energiewerten (oberhalb der Schwellenenergie für die betrachtete Fragmentierung) abgeschnitten. Bei der Aktivierung mit IR-Photonen kann die Energieverteilung der aktivierten Vorläuferionen nicht mit einer *Boltzmann*-Verteilung beschrieben werden. Deshalb kann auch die *Arrhenius*-Gleichung nicht zur Berechnung von Aktivierungsenergien verwendet werden. *Dunbar* führte einen Ansatz zur IRMPD kleiner Moleküle (< 50 Atome) ein, bei dem er die abgeschnittene *Boltzmann*-Verteilung und ein modifiziertes Tolman-Theorem zur Korrektur des reaktiven Zerfalls der Vorläuferionen-Population berücksichtigte. Durch die Messung der Dissoziationskinetik kann mit Gleichung 1-3 die kritische Energie einer betrachteten monomolekularen Fragmentierungsreaktion ermittelt werden.

$$E_a^{laser} = qh\nu \frac{d \ln k_{diss}}{d \ln P_{laser}} \quad 1-3$$

Darin ist E_a^{laser} die kritische Energie der monomolekularen Gasphasen-Dissoziationsreaktion, q die Zustandsfunktion der absorbierenden IR-Modi, h das Planck'sche Wirkungsquantum, ν die Laserfrequenz, k_{diss} die Dissoziationskonstante erster Ordnung und P_{laser} die Energiedichte des Lasers (W cm^{-2}).

In der vorliegenden Studie sollte erstmals mittels IRMPD und einem monochromatischen CO_2 Laser die Kaliumaffinität ($\Delta H_{(K^+)}$) von Aminosäuren bestimmt werden um diese zur Strukturidentifikation von Konformationen der untersuchten Ionen zu benutzen. Wie in IRMPD-MS² Experimenten bereits festgestellt, wird bei Aktivierung der Komplex-Ionen $[\text{C}_n + \text{K}]^+$ mit $n = 1 - 5$ und $[\text{R}_n + \text{K}]^+$ mit $n = 0 - 2$ ausschließlich die Kaliumion-Ligand Bindung gebrochen, so dass als

einziges Produkt-Ion das K^+ Ion bei m/z 39 gefunden wird. Mit IRMPD soll nun die kritische Energie E_a^{laser} der Dissoziation der Kaliumion-Ligand Bindung, welche der Kaliumaffinität ($\Delta H_{(K^+)}$) entspricht, ermittelt werden.^{118,255,256} Die Dissoziationskonstante kann mittels IRMPD experimentell bestimmt werden.

Um die Konformation der Gasphasenionen experimentell über deren Kaliumaffinität zu bestimmen müssen zwei Voraussetzungen erfüllt sein.

- Die Energiedifferenz der Kaliumaffinitäten der CS- und SB-Konformationen muss substantiell größer sein als der experimentelle Fehler der IRMPD-Messreihe.
- Der Fragmentierungsmechanismus muss ein einfacher Bindungsbruch sein, bei dem die Rückreaktion vernachlässigbar ($\bar{E}_a = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$) ist. So läuft die Reaktion nach dem *Hammond*-Prinzip über einen lockeren Übergangszustand ab. Dieser ist energetisch den Produkten ähnlich. (später Übergangszustand).²⁵⁸

Abbildung 56 zeigt eine Skizze des Reaktionsverlaufs. Die DFT-Rechnungen ergeben für alle Kalium-Komplex-Ionen SB-Konformere als stabilste Strukturen, deren Anwesenheit in der Gasphase eindeutig durch Photodissoziations-Spektren und IMS bestätigt werden konnte. Wie für die Kalium-Komplex-Ionen $[C_n + K]^+$ und $[R_n + K]^+$ wurde eine Konformationsanalyse mit anschließender Struktur- und Energieoptimierung für die neutralen Aminosäuren C_n und R_n durchgeführt. Diese ergaben neutrale CS-Strukturen als stabilste Konformere für alle Verbindungen. Der Verlust von K^+ verläuft ausgehend vom zwitterionischen Kalium-Komplex-Ion über eine CS-Struktur des Kalium-Addukt-Ions zur neutralen Aminosäure mit CS-Konformation.

Tabelle 9 zeigt die berechneten Kaliumaffinitäten der Verbindungen auf Basis der mit B3LYP/6-311++G(2d,2p) optimierten Energien. Dazu wurde die Differenz zwischen den BSSE (Basis Set Superposition Error) korrigierten Energien der stabilsten SB- und CS-Konformere der Kalium-Addukt-Ionen und den Energien der neutralen CS-Struktur und des Kaliumions berechnet. Der Unterschied der berechneten Energien für SB- und CS-Konformationen liegt für die linearen Aminosäuren bei $16 - 20 \text{ kJ mol}^{-1}$, für die zyklischen zwischen 19 und 27 kJ mol^{-1} . Der experimentelle Fehler der IRMPD Experimente muss daher für die linearen Aminosäuren kleiner als 16 kJ mol^{-1} und für die zyklischen kleiner als 19 kJ mol^{-1} sein, damit eine Aussage über die Konformation der Kalium-Addukt-Ionen in der Gasphase getroffen werden kann.

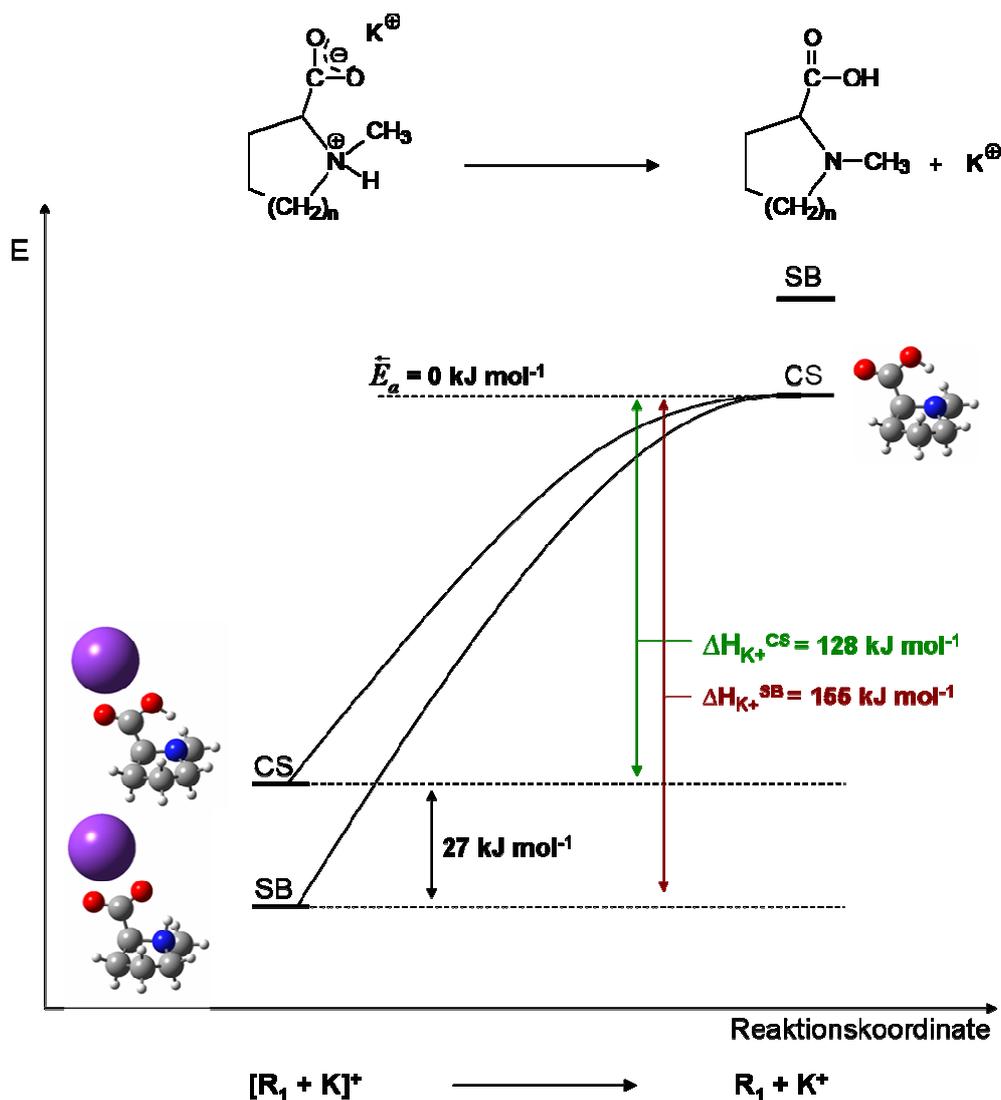


Abbildung 56. Schema des Kaliumion-Verlustes am Beispiel des Komplexes $[\text{R}_1 + \text{K}]^+$. Die Strukturen wurden mit B3LYP/6-311++G(2d,2p) berechnet.

Für die Dissoziation der Kaliumion-Ligand Bindung wird ein einfacher Bindungsbruch erwartet. Die Wechselwirkung des K^+ Ions mit der Aminosäure besitzt einen überwiegend elektrostatischen Charakter und ist schwach. Bei der Abspaltung des Kaliumions wird folglich ein Übergangszustand mit einer lockeren Assoziation angenommen. Dieser wird nach dem *Hammond*-Prinzip als später Übergangszustand bezeichnet, der energetisch den Produkten ähnelt.²⁵⁸⁻²⁶²

Armentrout et al. bewiesen am Beispiel von Kalium-Addukt-Ionen von Kronenethern,^{263,264} Aminosäuren^{265,58} und Peptiden²⁶⁶, dass einfache Bindungsbruchmechanismen den Verlust des K^+ Ions gut beschreiben.

Tabelle 9. Berechnete Kaliumaffinität ($\Delta H_{(K^+)}$) der Komplexe $[C_n + K]^+$ mit $n = 1 - 5$, [Prolin + K] $^+$ und $[R_n + K]^+$ mit $n = 0 - 2$ auf Basis der B3LYP/6-311++G(2d,2p) Energien. Alle Werte beinhalten Nullpunktskorrekturen und wurden mit BSSE berichtigt.

| | Kaliumaffinität [kJ mol^{-1}] | | $\Delta E_{\text{SB/CS}}$ |
|--------|--|-------|---------------------------|
| | SB | CS | |
| C_1 | 142,6 | 122,5 | 20,1 |
| C_2 | 154,8 | 138,0 | 16,8 |
| C_3 | 163,5 | 144,0 | 19,5 |
| C_4 | 154,3 | 136,4 | 17,9 |
| C_5 | 147,8 | 131,2 | 16,6 |
| Prolin | 147,5 | 128,2 | 19,3 |
| R_0 | 147,4 | 123,2 | 24,2 |
| R_1 | 154,9 | 127,5 | 27,4 |
| R_2 | 151,9 | 123,9 | 26,0 |

Um zu überprüfen, dass es sich um einen einfachen Bindungsbruch handelt, wurde die Energiehyperfläche der Kalium-Addukt-Ionen in Abhängigkeit der Variablen, die sich beim Bindungsbruch ändern, also dem O – H Bindungsabstand und dem Abstand der $C(\text{OO}^-) - K^+$ Bindung, ohne Berücksichtigung der Nullpunktschwingungsenergie (Zeropoint Correction Energy = ZPE) berechnet. Die Vorgehensweise dazu ist im experimentellen Teil der Arbeit beschrieben (vergleiche Kapitel 5.2.4). Die Energiehyperfläche des Komplexes $[R_1 + K]^+$ wird nun exemplarisch beschrieben (Abbildung 57).

In die PES ist in rot der Weg des geringsten Energiewiderstandes beim Verlust des Kaliumions eingezeichnet. Folgt man dem Reaktionsverlauf von der stabilsten SB-Konformation des Komplexes verkleinert sich zunächst der Abstand der O – H Bindung, so dass das Proton vom Stickstoff zunehmend zum Sauerstoff verschoben wird und so eine CS-Konformation bildet. Diese Struktur ist zugleich die stabilste CS-Konformation des Komplexes. Anschließend vergrößert sich der Abstand zwischen der Carboxylgruppe und dem Kaliumion immer weiter. In der PES wurde der Abstand bis 14 Å berechnet. Bis zu diesem Wert kann keine Barriere, also kein Übergangszustand der Reaktion beobachtet werden. Da sich im weiteren Reaktionsverlauf lediglich der $C(\text{OO}^-) - K^+$ Abstand weiter vergrößert, wird kein Übergangszustand erwartet.²⁵⁹

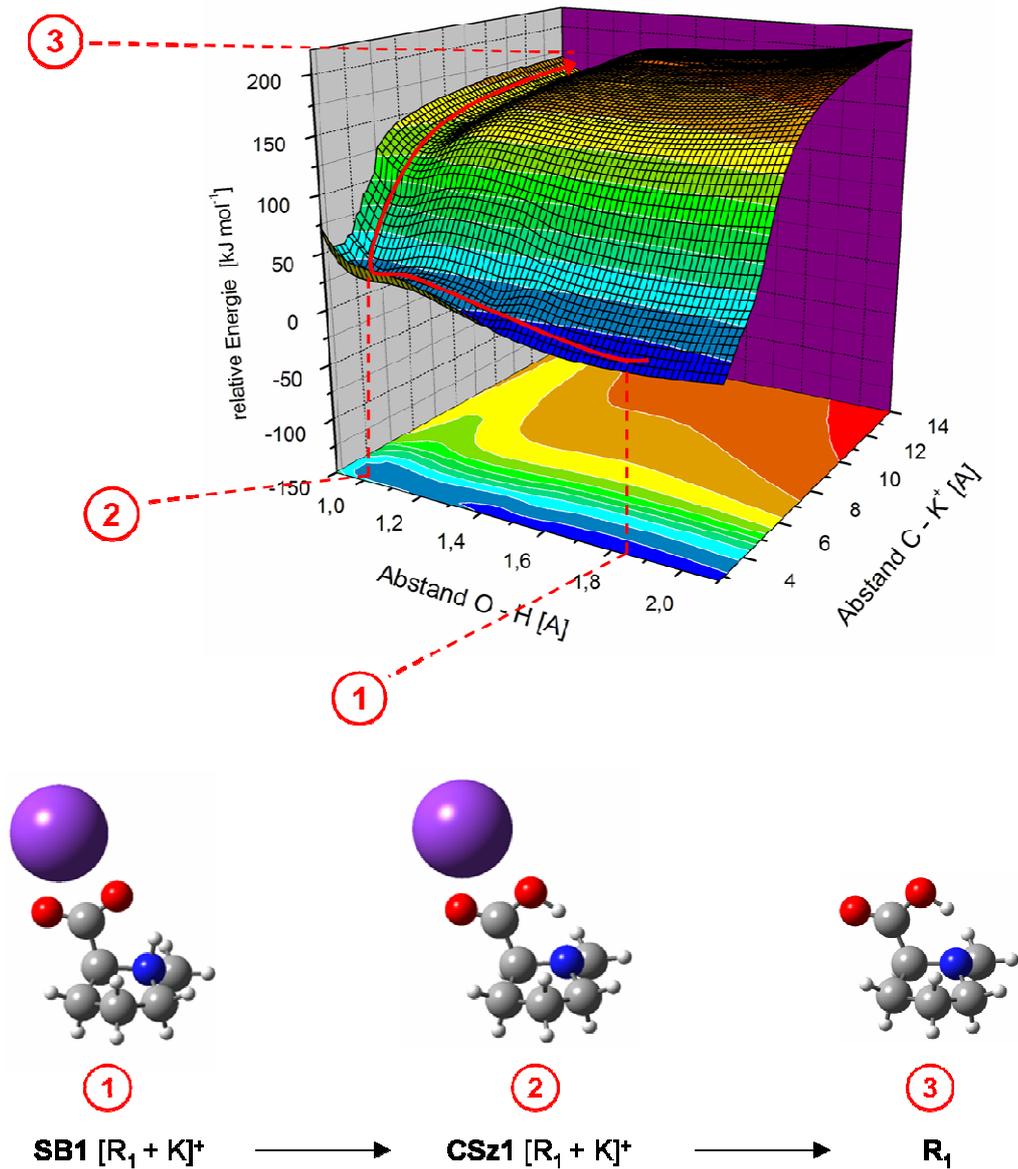


Abbildung 57. Potentialhyperfläche des Komplexes $[\text{R}_1 + \text{K}]^+$ in Abhängigkeit der Abstände O-H und C-K⁺. Eingezeichnet ist der Weg minimaler Energie, der zum Verlust des Kaliumions führt.

3.2.4.2 IRMPD-Experimente

Für die IRMPD-Experimente wurden die Komplex-Ionen $[C_n + K]^+$, $[\text{Prolin} + K]^+$ und $[R_n + K]^+$ eingesetzt. Bei den Komplexen $[C_n + K]^+$, vor allem bei $n \leq 3$, wurde eine starke Streuung der experimentellen Werte festgestellt. Diese könnte auf die geringe Anzahl an Oszillatoren der Verbindungen zurückzuführen sein. Der dadurch resultierende große Abstand der Schwingungsniveaus kann mit der Theorie der IRMPD nur grenzwärtig beschrieben werden. Wegen der hohen Energiedichte des Lasers ($\geq 18,1 \text{ W cm}^{-2}$) waren die Bestrahlungsdauern relativ kurz (< 4 Sekunden). Durch die kurzen Messzeiten könnte eine erhöhte Ungenauigkeit der experimentellen Daten und damit der nicht idealen Regression der Geraden erklärbar sein (Abbildung 59). Die Diskussion der IRMPD-Experimente ist deswegen auf die zyklischen Aminosäure-Komplexe beschränkt. Die Daten der linearen Kalium-Addukt-Ionen sind im Anhang (Seiten 130 - 132) aufgeführt.

Alle Komplex-Ionen wurden mittels ESI in die Gasphase überführt, isoliert und in einer magnetischen Ionenfalle (FT-ICR) gespeichert. Dort wurden die Ionen mit dem Licht eines monochromatischen CO_2 Lasers ($10,6 \mu\text{m}$) bei definierten Energiedichten bestrahlt und der K^+ Verlust detektiert. Abbildung 58 zeigt das Massenspektrum bei Bestrahlung des Komplexes $[R_1 + K]^+$ mit dem Laser. Bei der Photoaktivierung von $[R_n + K]^+$ wird ausschließlich der Verlust des neutralen Liganden und des Produkt-Ions K^+ bei $m/z = 39$ detektiert.

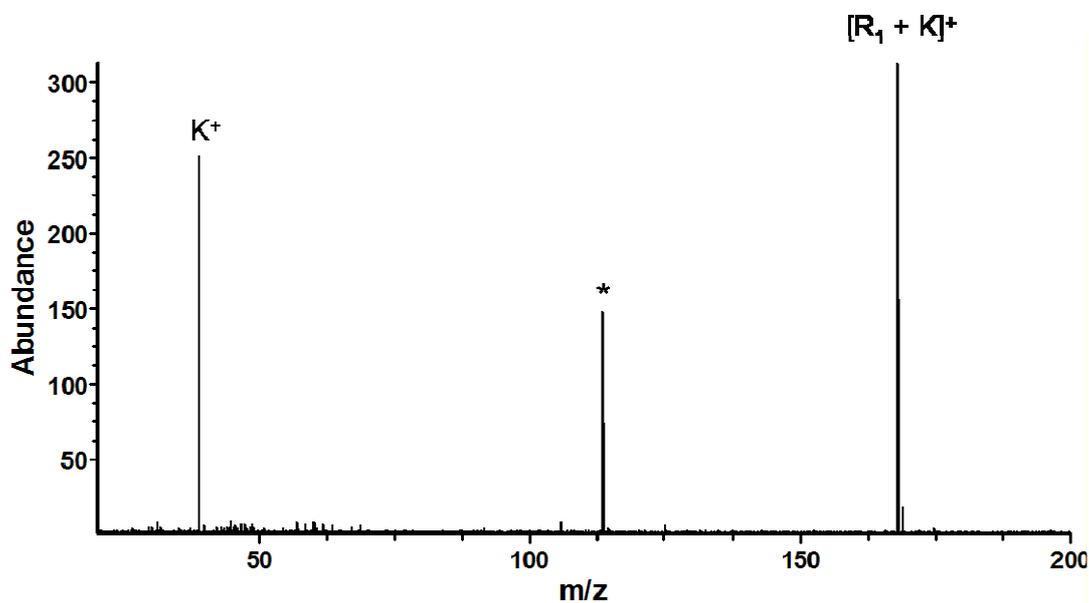


Abbildung 58. Massenspektrum des Komplexes $[\text{R}_1 + \text{K}]^+$ bei Bestrahlung mit einem CO_2 Laser.
* Elektronisches Störsignal bei m/z 115.

Wird die relative Intensität des Vorläuferions ($[\text{R}_n + \text{K}]^+/\text{K}^+$) gegen die Bestrahlungsdauer des Lasers aufgetragen, zeigt sich ein linearer Zusammenhang. Die Steigung der jeweiligen Geraden entspricht der Dissoziationskonstanten k_{diss}

einer Reaktion erster Ordnung bei bekannter Energiedichte des Lasers. Diese Geraden sind in Abbildung 59 für die Dissoziation von $[R_1 + K]^+$ dargestellt. Die entsprechenden Abbildungen der weiteren Kalium-Addukt-Ionen sind im Anhang (Seite 133) gezeigt.

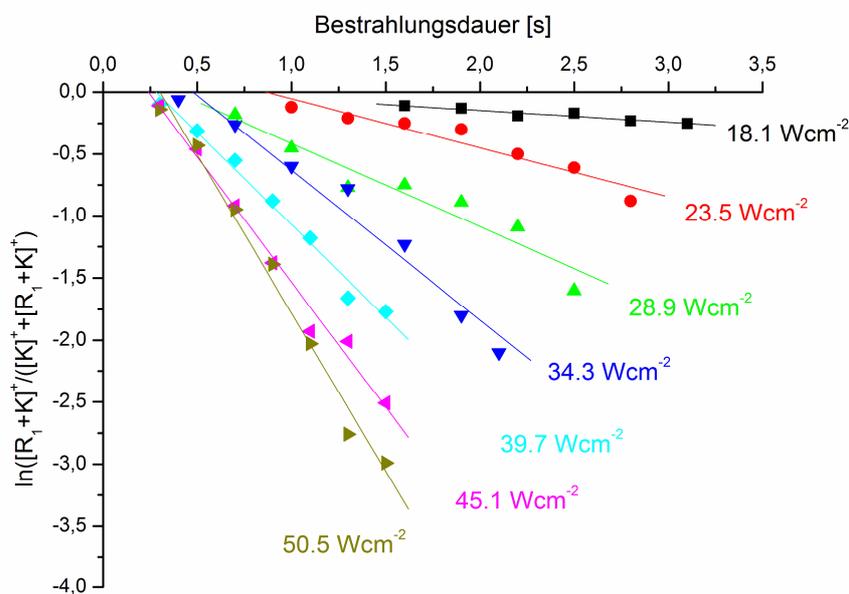


Abbildung 59. Auftragung des Verhältnisses des Vorläufer- zum Produkt-Ion gegen die Bestrahlungsdauer für sieben verschiedene Energiedichten des Lasers für $[R_1 + K]^+$.

Abbildung 60 zeigt die Auftragung des natürlichen Logarithmus der Dissoziationskonstanten k_{diss} erster Ordnung gegen den jeweiligen natürlichen Logarithmus der Energiedichte P_{laser} des Lasers. Die Fehlerbalken der einzelnen Datenpunkte ergeben sich aus der Regression der entsprechenden Geraden in Abbildung 59. Das Verhältnis der Dissoziationskonstante zur Energiedichte des Lasers, d. h. die Steigung der Geraden, werden in Gleichung 1-3 eingesetzt, um die kritische Energie der Fragmentierung zu ermitteln.

Da alle $[R_n + K]^+$ Ionen ausschließlich den K^+ Verlust zeigen kann angenommen werden, dass die Anregung der dissoziierenden Vorläuferionen über einen Energieaustausch zwischen ähnlichen, wenn auch nicht bekannten Oszillatoren abläuft. Aufgrund dieser Tatsache kann die Stabilität der $[R_n + K]^+$ Ionen mit IRMPD untereinander verglichen werden. Mit anderen Worten kann eine relative Abstufung der kritischen Bindungsenergien der entsprechenden $R_n - K^+$ Bindung durch Gleichung 1-3 aufgestellt werden.

Da die Kaliumaffinität des Prolins kürzlich für die Gasphase gemessen wurde, sollte $[Prolin + K]^+$ bei der Messung als Referenzsystem eingesetzt werden.⁵⁸ Die geringere Basizität der sekundären Aminfunktion des Prolins im Vergleich mit den tertiären Aminosäuren könnte jedoch die Ursache sein, weshalb Prolin sich nicht als

Referenz eignet (siehe Abbildung 60). Daher wurde die Kaliumaffinität des *N*-Methylprolins R_1 analog zu der des Prolins mit einem Schwellenwert-CID-Experiment (Threshold-CID) Experiment in einem *guided ion beam* Massenspektrometer in der Gruppe von *Prof. Armentrout* gemessen ($148,8 \pm 7,6 \text{ kJ mol}^{-1}$) und anschließend als Referenzwert eingesetzt.⁵⁸

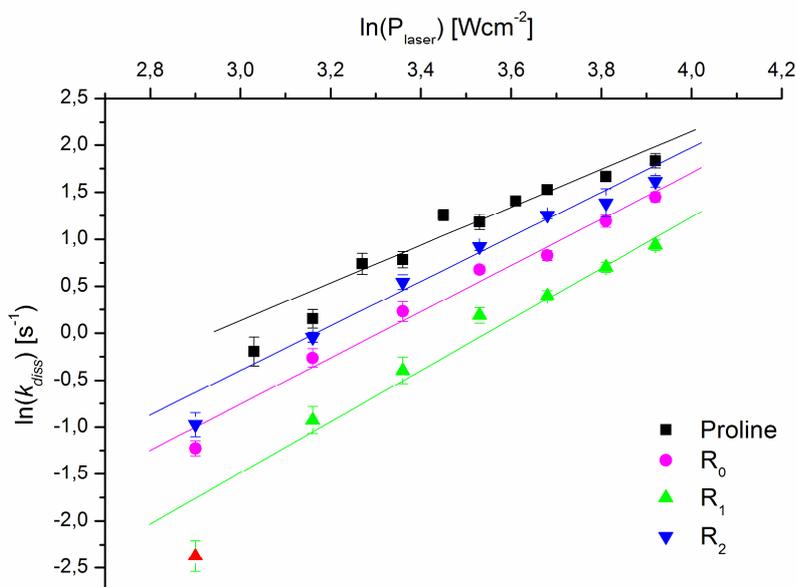


Abbildung 60. Natürlicher Logarithmus der Dissoziationskonstanten erster Ordnung, k_{diss} [s^{-1}], gegen den natürlichen Logarithmus der Energiedichte des Lasers, P_{laser} [W cm^{-2}], für die Vorläuferionen $[\text{R}_n + \text{K}]^+$ mit $n = 0-2$ und $[\text{Prolin} + \text{K}]^+$. Die roten Datenpunkte wurden aufgrund der starken Streuung nicht in die lineare Anpassung einbezogen.

Tabelle 10 zeigt die experimentellen und theoretischen Werte der Kaliumaffinitäten der Aminosäuren R_0 , R_1 und R_2 .

Um die experimentellen Kaliumaffinitäten zu ermitteln, werden die Steigungen der Geraden in Abbildung 60 in die Gleichung 1-3 eingesetzt. Die so berechneten kritischen Energien bzw. Kaliumaffinitäten besitzen unrealistisch kleine Werte. Auf Grund des Referenzwertes des *N*-Methylprolins wird ein Skalierungsfaktor M von 6,46 eingesetzt um die relativen Werte (E_a^{laser}) in absolute ($\Delta H_{(\text{K}^+)}^{\text{IRMPD}}$) zu überführen. Für die Verbindungen R_0 und R_1 stimmen die mittels IRMPD ermittelten Werte $\Delta H_{(\text{K}^+)}^{\text{IRMPD}}$ mit den berechneten Werten $H_{(\text{K}^+)}^{\text{SB}}$ überein, der Wert von R_2 liegt ausserhalb des Fehlerbereiches. Die experimentell ermittelten Werte für $\Delta H_{(\text{K}^+)}^{\text{IRMPD}}$ entsprechen insgesamt den berechneten Kaliumaffinitäten der SB-Konformere deutlich besser als den $\Delta H_{(\text{K}^+)}$ Werten für die CS-Konformere und können so zur Strukturidentifikation herangezogen werden.

Tabelle 10. Experimentell ermittelte Werte der kritischen Energie k_{diss} , mit und ohne eingeführten Faktor M , sowie berechnete Werte der Kaliumaffinität von SB- bzw. CS-Konformer und Literaturwert der Kaliumaffinität des Methylprolins R_1 .

| | $[R_0 + K]^+$ | $[R_1 + K]^+$ | $[R_2 + K]^+$ |
|--|------------------|------------------|------------------|
| $\ln(k_{diss})/\ln(P_{laser})^a$ | $1,92 \pm 0,08$ | $1,86 \pm 0,15$ | $1,90 \pm 0,11$ |
| $E_a^{laser,b}$ | $22,8 \pm 1,0$ | $22,1 \pm 1,8$ | $22,6 \pm 1,3$ |
| $M * E_a^{laser,c} \equiv \Delta H_{(K+)}$ | $153,6 \pm 16,2$ | $148,8 \pm 12,0$ | $152,0 \pm 17,0$ |
| $\Delta H_{(K+)}^{CS,d}$ | 123,2 | 127,5 | 123,9 |
| $\Delta H_{(K+)}^{SB,d}$ | 147,4 | 154,9 | 151,9 |
| Literaturwert $\Delta H_{(K+)}^e$ | - | $148,8 \pm 7,6$ | - |

^aSteigung der Geraden aus Abbildung 60. Der Fehler ergibt sich aus der Regression der Geraden in Abbildung 59. ^bWerte der kritischen Energie und deren Fehler nach Einsetzen in die *Dunbar*-Gleichung 1-3. ^cWerte der kritischen Energie und deren Fehler nach Einsetzen in die *Dunbar*-Gleichung 1-3 mit Faktor $M = 5,43$. ^dBerechnete Werte der Kaliumaffinität von CS- und SB-Konformer. ^eDer Literaturwert der Kaliumaffinität des Methylprolins wurde mit einem beam type Experiment in der Gruppe von *Armentrout et al.* ermittelt.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Kaliumaffinitäten der Prolin-Derivate R_0 , R_1 und R_2 erfolgreich mit IRMPD bestimmt wurden. Die experimentell ermittelten Werte $\Delta H_{(K+)}^{IRMPD}$ weisen eindeutig auf das Vorliegen zwitterionischer Strukturen in der Gasphase hin.

Wie schon angedeutet, ist die Regression der linearen Aminosäuren C_n , vor allem für $n \leq 3$, für eine Interpretation der Messdaten unzureichend. Der große Messfehler könnte auf die relativ hohen ($\geq 18,2 \text{ W cm}^{-2}$) Energiedichten des Lasers zurückzuführen sein. Um eine bessere Regression der Geraden zu erlangen, sollten die Messungen bei niedrigeren Energiedichten des Lasers und somit längeren Bestrahlungsdauern durchgeführt werden.

Unklar bleibt jedoch, weshalb die experimentell ermittelten Werte nach Einsetzen in Gleichung 1-3 unrealistisch kleine Werte für die kritische Energie der Fragmentierungsreaktion ergeben.

Die ermittelten Werte der Kaliumaffinitäten der Aminosäuren R_n liegen bei ca. 148 kJ mol^{-1} . Dieses Resultat bestätigt die Grundannahme der Studie, dass die Basizität der Molekülserie unabhängig von der Anzahl der Methylengruppen bzw. der Ringgröße konstant ist.

3.2.5 Zusammenfassung

Der Vergleich der Photodissoziations-Spektren mit den berechneten Spektren der Konformere $[C_n + K]^+$ mit $n = 1 - 5$ und $[R_n + K]^+$ mit $n = 0 - 2$ zeigt für alle Addukt-Ionen überzeugende Übereinstimmungen mit den stabilsten Konformeren. So können allen Kalium-Addukt-Ionen zwitterionische SB-Strukturen in der Gasphase zugewiesen werden. Das Photodissoziations-Spektrum des Komplexes $[Prolin + K]^+$ zeigt ebenfalls deutliche Übereinstimmungen mit dem Spektrum des stabilsten SB-Konformers. Eine schwache Bande im Spektrum, die als asymmetrische Streckschwingung der Carbonylgruppe der Carboxylfunktion identifiziert wurde, weist auf die Anwesenheit von CS-Konformeren neben den hauptsächlich vorliegenden SB-Konformeren hin. Diese CS-Struktur liegt $18,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ über dem stabilsten SB-Konformer. In der Literatur sind Beispiele bekannt, in denen neben dem stabilsten Konformer auch die Anwesenheit physikalisch nicht wahrscheinlicher Konformere anteilig in der Gasphase postuliert wird.^{161,163}

Im Gegensatz zum *N*-Methylprolin ist Prolin weniger basisch, was die Bildung eines CS-Konformers begünstigt. Eine weitere Erklärung für das Auftreten der C=O Schwingung der Carboxylgruppe wurde kürzlich von *Armentrout et al.* vorgeschlagen. Danach könnten durch Intersystemcrossing der Potentialverläufe der CS- und SB-Konformation neben der stabilen SB-Struktur auch energetisch eindeutig ungünstige CS-Strukturen populiert werden.

Bei der Ionenmobilitätsspektrometrie wird im Gegensatz zur IRMPD eine andere Eigenschaft des Molekülions, nämlich der Kollisionsquerschnitt, betrachtet. Diese Methode führt zu einer unabhängigen Bestätigung der Strukturzuordnung in der Gasphase. Für die Kalium-Addukt-Ionen der Serien R_n und C_n konnte mittels IMS das Vorliegen einheitlicher Gasphasenstrukturen ermittelt werden. Mit steigender Anzahl der Methylengruppen in der Seitenkette wird kein Strukturwechsel der Gasphasenstrukturen gefunden. Wegen der limitierten Molekülgröße der Aminosäuren R_n und C_n besitzen die berechneten Konformere sehr ähnliche Kollisionsquerschnitte, so dass die Auflösung der ATD (*Arrival Time Distribution*) zu gering ist um eine eindeutige Strukturidentifikation in der Gasphase mittels IMS zu gewährleisten. Erstmals wurden mittels IRMPD erfolgreich die Kaliumaffinitäten ($\Delta H_{(K^+)}$) von den tertiären Aminosäuren R_n bestimmt und zur Strukturidentifikation von Konformationen der untersuchten Ionen benutzt. Dabei stellte sich heraus, dass Prolin wahrscheinlich wegen seiner geringeren Basizität im Vergleich mit den tertiären Aminosäuren nicht als Referenzsystem geeignet ist. Folglich eignen sich als Referenz im Grunde nur ähnliche Verbindungen. Um bessere lineare Anpassungen der Messwerte zu erlangen bzw. die Streuung der Messdaten zu limitieren, sollten die Messungen bei niedrigeren Energiedichten des Lasers und somit längeren Bestrahlungszeiten durchgeführt werden.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Gegenstand dieser Arbeit war die Bestimmung der Gasphasenstrukturen Alkalimetall-komplexierter Ionen verschiedener synthetischer Aminosäuren. Die untersuchten Substanzen, die auf drei Grundstrukturen, Guanidiniocarbonyl-Pyrrol-Verbindungen (M_n) ($[Gua-NH-(CH_n)-COOH]$ mit Gua = Guanidiniocarbonyl-Pyrrol), linearen *N,N*-Dimethylaminosäuren (C_n) und zyklischen *N*-Methyl-Aminosäuren (R_n), basieren, wurden dazu mittels verschiedener tandemmassenspektrometrischer Methoden und IMS untersucht.

Die Photodissoziations-Spektren der Metall-komplexierten Guanidiniocarbonyl-Pyrrol-Verbindungen besitzen durch die große Anzahl an Chromophoren eine hohe Komplexität. Durch das Interferieren verschiedener Schwingungen und das Auftreten breiter IR-Banden war eine Strukturidentifikation erschwert. Die Ähnlichkeit der Spektren der Natrium-Addukt-Ionen $[M_n + Na]^+$ mit $n = 2 - 5$ zu dem des Addukt-Ions des Methylesters von M_4 , $[M_4Me + Na]^+$, wies jedoch klar auf das Vorliegen einer CS-Konformation für alle Natrium-Addukt-Ionen hin. Bei Komplexierung der Verbindungen M_4 und M_4Me mit dem kleineren Lithiumion sollte das Vorliegen von CS-Konformeren wahrscheinlicher als bei den Natrium-Addukt-Ionen sein. Die aufgenommenen Spektren waren fast identisch mit denen der Natrium-Addukt-Ionen. Durch den Vergleich mit Spektren berechneter Konformere konnte, wie auch für die mit Natrium komplexierten Verbindungen, eine CSc3-Konformation identifiziert werden.

Das Photodissoziations-Spektrum des Komplexes $[M_4 + Ag]^+$ unterscheidet sich deutlich von denen der Alkalimetalle. Dies ist auf den weicheren Charakter des Silberions im Gegensatz zu den Alkalimetallionen zurückzuführen. Im Vergleich mit Spektren berechneter Konformere kann dem Silber-Addukt-Ion ebenfalls eindeutig eine CSc3-Konformation in der Gasphase zugeschrieben werden. Im Gegensatz zu den Alkalimetall-Addukt-Ionen, die eine rein elektrostatische Bindung zwischen Metallion und Ligand besitzen, führt der weichere Charakter des Silberions zu einem geringen kovalenten Anteil der elektrostatischen Bindung zwischen dem Silberion und dem Liganden. Dies hat deutliche Auswirkungen auf die IR-Absorptionen des Molekülions. Im Vergleich mit identischen CSc3-Konformeren der Alkalimetall-komplexierten Verbindungen resultieren so unterschiedliche Photodissoziations-Spektren.

Neben den Photodissoziations-Spektren wurden IMS-Experimente der mit Natrium komplexierten Verbindungen M_4 und M_4Me durchgeführt. Die IMS bietet durch die Messung der Kollisionsquerschnitte der Addukt-Ionen im Gegensatz zu den IR-Absorptionen die Möglichkeit eine vollkommen unabhängige Strukturzuweisung der Komplex-Ionen zu treffen. So konnten den untersuchten Addukt-Ionen eindeutig CSc3-Konformationen in der Gasphase zugeschrieben werden.

Nach den FELIX- und IMS-Experimenten können für alle untersuchten Komplex-Ionen der Guanidiniocarbonyl-Pyrrol-Verbindungen CSc3-Konformationen identifiziert werden. DFT und *ab initio* Rechnungen prognostizieren jedoch für alle Komplex-Ionen zwitterionische SB-Strukturen. Da die experimentellen Daten eindeutig das Vorliegen zwitterionischer Strukturen widerlegen, scheinen die computerchemischen Rechnungen diese Systeme nicht exakt beschreiben zu können. Die Rechnungen scheinen die Basizität der Guanidiniumgruppe zu überschätzen und so die Bildung von zwitterionischen Strukturen zu favorisieren.

Neben den Guanidiniocarbonyl-Pyrrol-Verbindungen wurden einfachere synthetische Aminosäuren und Prolin untersucht. Diese basieren auf zwei Grundstrukturen, dem zyklischen *N*-Methylprolin und dem linearen *N,N*-Dimethylglycin. Sie besitzen wenige Chromophore, so dass übersichtliche Photodissoziations-Spektren zu erwarten waren. Im Gegensatz zu den zuvor untersuchten großen Molekülen, bei denen komplexe Spektren eine Strukturzuweisung erschwerten, konnten hier klare Spektren mit hoher Auflösung aufgenommen werden. Allen Komplex-Ionen $[R_n + K]^+$ und $[C_n + K]^+$ konnten so eindeutig SB-Konformere in der Gasphase zugeordnet werden. Die mit DFT und *ab initio* als stabilste Strukturen berechneten SB-Konformere konnten so verifiziert werden. Folglich konnten die Aminosäuren mit theoretischen Rechnungen exakt beschrieben werden.

Bei der Untersuchung der Verbindungen stieß die IMS an ihre Leistungsgrenze. Auf Grund der geringen Molekülgröße ähneln sich die Kollisionsquerschnitte möglicher Gasphasen-Konformere stark, was eine eindeutige Strukturzuweisung verhinderte. Durch die gleichmäßige Zunahme des Kollisionsquerschnittes der Molekülionen-Serien konnte jedoch ein Strukturwechsel mit wachsender Anzahl von Methylengruppen in der Seitenkette ausgeschlossen werden und somit die getroffene Strukturzuweisung mit IMS gestützt werden.

Die beiden Studien zeigen deutlich die Stärken und Leistungsgrenzen der theoretischen Berechnungen mit DFT, FELIX und IMS Methoden. Während große Moleküle komplexe Photodissoziations-Spektren liefern, unterscheiden sich die Kollisionsquerschnitte möglicher Konformere stark genug, so dass mit IMS eine eindeutige Strukturidentifikation möglich ist. Im Gegensatz dazu liefern die Aminosäuren klare FELIX-Spektren, besitzen jedoch für eine Bestimmung mittels IMS eine zu kleine Molekülgröße.

In der vorliegenden Arbeit wurde erstmals erfolgreich die IRMPD mit einem monochromatischen CO_2 Laser für die Bestimmung von Ionenstrukturen

eingesetzt. Diese wurden zur Strukturidentifikation von Konformationen der untersuchten zyklischen Aminosäuren verwendet. Leider waren für die Experimente keine Energiedichten des Lasers unter $18,1 \text{ W cm}^{-2}$ zugänglich. Mit diesen wären längere Bestrahlungsdauern und somit bessere lineare Anpassung der Messdaten möglich. Neben den zyklischen Aminosäuren wurde auch das Kalium-Addukt-Ion des Prolins mit IRMPD Experimenten untersucht. *N*-Methylprolin sollte durch seine Methylierung eine basischere Aminfunktion als Prolin, jedoch eine Kaliumaffinität im gleichen Bereich besitzen. Der Einsatz von Prolin als Referenzsystem für die Messung war nicht möglich, da der ermittelte Wert der kritischen Energie weit entfernt sowohl von dem erwarteten, als auch von den ermittelten der zyklischen Aminosäuren lag. Die durch die *Dunbar*-Gleichung erzielten Werte wurden mit einem Skalierungsfaktor (auf der Basis von $\Delta H_{(K^+)}$ des Methylprolins) von 6,46 multipliziert um zu den erwarteten Werten zu gelangen.

Die zu Beginn der Studie aufgestellte Hypothese, dass die Basizität und Acidität der Molekülserien mit Variation der Alkylkette konstant bleiben, konnte anhand der IRMPD Ergebnisse überzeugend bestätigt werden. Die experimentell ermittelten Werte für $\Delta H_{(K^+)}^{\text{IRMPD}}$ entsprechen insgesamt den berechneten Kaliumaffinitäten der SB-Konformere deutlich besser als den $\Delta H_{(K^+)}$ Werten für die CS-Konformere und können so zur Strukturidentifikation herangezogen werden. Mit der Methode können jedoch keine sensitiven Messungen durchgeführt werden. Die absoluten Kaliumaffinitäten $\Delta H_{(K^+)}^{\text{IRMPD}}$ waren nur im Vergleich zur experimentell durch Threshold-CID ermittelten Kaliumaffinität des Methylprolins R_1 zugänglich.

Wegen des großen experimentellen Aufwand bietet sich diese Methode nicht als gängige Technik zur Bestimmung von Metallionaffinitäten an. Vielmehr konnte die vorgestellte Studie die Anwendbarkeit der IRMPD zur Strukturzuweisung von Gasphasenionen verifizieren (*Proof of Principle*).

Der Stärke der vorgestellten Untersuchungen ist die Strukturzuweisung mit multi-dimensionalen massenspektrometrischen Experimenten. Eignete sich auf Grund spezifischer Moleküleigenschaften eine Methode weniger, so konnte mit einer anderen Technik eine eindeutige Strukturzuweisung erlangt werden. So konnten für alle untersuchten Komplex-Ionen mit den eingesetzten Techniken Gasphasenstrukturen identifiziert werden.

5 Experimenteller Teil

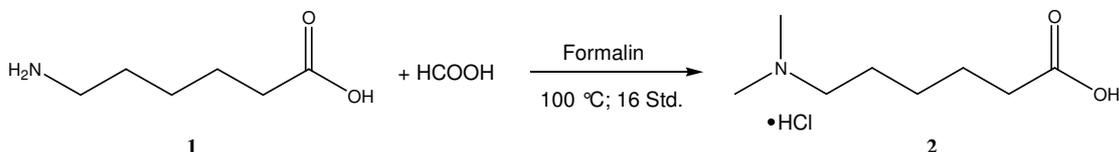
5.1 Synthese der Analyten

Die Guanidiniocarbonyl-Pyrrol-Derivate wurden in der Arbeitsgruppe von *Prof. Schmuck* an der Universität Würzburg synthetisiert und uns freundlicherweise zur Verfügung gestellt.²⁴⁴

Die Aminosäuren 4-Dimethylaminopropansäure-Hydrochlorid (Reinheitsgrad > 98 %) und 3-Dimethylaminobutansäure Hydrochlorid (Reinheitsgrad > 98 %) wurden von der Firma ABCR, *N,N*-Dimethylglycin Hydrochlorid (Reinheitsgrad > 99 %) wurde von der Firma TCI Europe bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

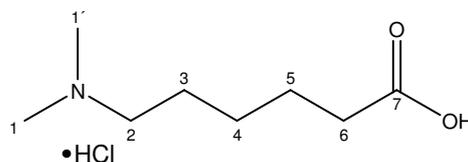
Die Aminosäuren 6-Dimethylaminopentansäure-Hydrochlorid, 6-Dimethylaminohexansäure-Hydrochlorid, 1-Methylpyrrolidin-2-carbonsäure, 1-Methylpiperidin-2-carbonsäure und 1-Methylazetidin-2-carbonsäure wurden freundlicherweise von *Herrn Dipl.-chem. Frank Dreiocker* (Universität zu Köln, Organische Chemie, Arbeitsgruppe *Dr. Mathias Schäfer*) synthetisiert und für weitere Experimente zur Verfügung gestellt. Die Synthese der fünf Aminosäuren soll im Folgenden erläutert werden.

5.1.1 Darstellung von 6-Dimethylaminohexansäure-Hydrochlorid



In einem 100 ml Rundkolben wurden 2.62 g (20 mmol) 6-Aminohexansäure (1) in 25 ml Formalin und 25 ml Ameisensäure gelöst. Die Lösung wurde 16 Stunden unter Rückfluß erhitzt, auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene weiße Feststoff wurde in konzentrierter Salzsäure aufgenommen und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das resultierende farblose Öl wurde in Aceton heiß gelöst und zur Kristallisation über Nacht im Kühlschrank gelagert. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Aceton gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. So konnten 2.33 g (11,9 mmol; 60 %) 2 als weißer Feststoff isoliert werden.

2 $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{ClNO}_2$ (MG = 195,69)



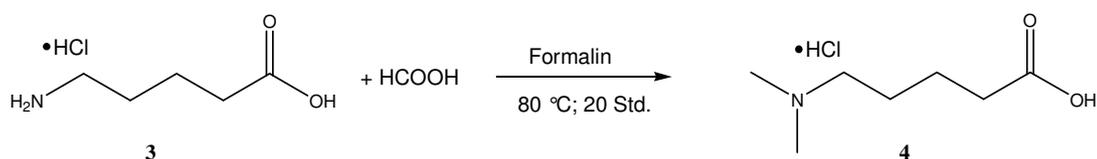
Ausbeute 2,33 g (60 %)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, D_2O): δ [ppm] = 1,96 (q, 2H, $J = 7,5$ Hz, H-4), 1,62 (p, 2H, $J = 7,5$ Hz, H-5), 1,72 (p, 2H, $J = 7,8$ Hz, H-3), 2,39 (t, 2H, $J = 7,5$ Hz, H-6), 2,85 (s, 6H, H-1, H-1'), 3,12 (t, 2H, $J = 8,4$ Hz, H-2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, D_2O): δ [ppm] = 23,6 (t, C-5), 23,64 (t, C-4), 24,96 (t, C-3), 33,39 (t, C-6), 42,57 (q, C-1, C-1'), 57,53 (t, C-2), 178,60 (s, C-7).

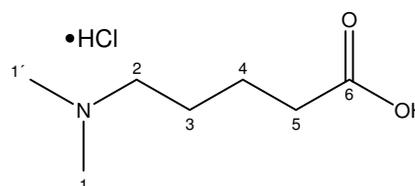
HRMS (Peak-Matching): $[\text{C}_8\text{H}_{18}\text{ClNO}_2 + \text{H}]^+$, ber.: 160,134; gef.: 160,134 \pm 0,001.

5.1.2 Darstellung von 6-Dimethylaminopentansäure-Hydrochlorid



In einem 100 ml Rundkolben wurden 3.07 g (20 mmol) 5-Aminopentansäure-Hydrochlorid (**3**) in 30 ml Formalin und 30 ml Ameisensäure gelöst. Die Lösung wurde 20 Stunden bei 80 °C gerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene weiße Feststoff wurde in konzentrierter Salzsäure aufgenommen und das Lösungsmittel im Vakuum befreit. Das resultierende farblose Öl wurde in Wasser aufgenommen und das Produkt durch Zugabe von Aceton ausgefällt. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Aceton gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es wurden 2.68 g (14.7 mmol; 74 %) **4** als weißer Feststoff isoliert.

4 $C_7H_{16}ClNO_2$ (MG = 181,66)



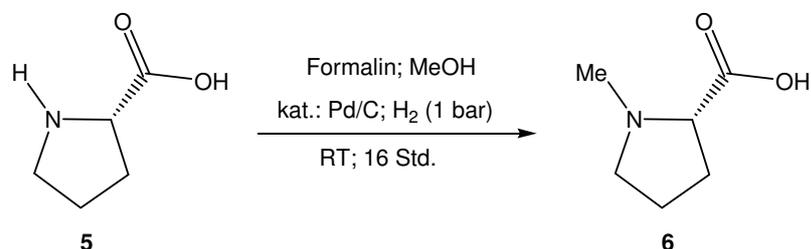
Ausbeute 2.68 g (74 %)

1H -NMR (300 MHz, D_2O): δ [ppm] = 1,59 (q, 2H, $J = 6,9$ Hz, H-4), 1,70 (m, 2H, H-3), 2,39 (t, 2H, $J = 7,2$ Hz, H-5), 2,82 (s, 6H, H-1, H-1'), 3,10 (t, 2H, $J = 7,5$ Hz, H-2).

^{13}C -NMR (75 MHz, D_2O): δ [ppm] = 21,00 (t, C-4), 23,34 (t, C-3), 32,98 (t, C-5), 42,65 (q, C-1, C1'), 57,21 (t, C-2), 177,68 (s, C-6).

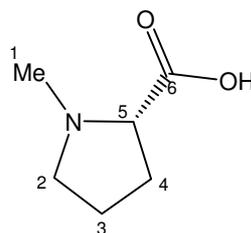
HRMS (Peak-Matching): $[C_7H_{16}ClNO_2 + H]^+$, ber.: 146,118; gef.: 146,118 \pm 0,001.

5.1.3 Darstellung von 1-Methylpyrrolidin-2-carbonsäure



In einem 100 ml Rundkolben wurden 4.0 g (34.8 mmol) L-Prolin (**5**) in 40 ml Methanol gelöst und nach Zugabe von 4 ml Formalin und 1.0 g Palladium auf Aktivkohle (10 %ig; 50 % Wasser) für 16 Stunden mit Wasserstoff (1 bar) begast. Nach Filtration über Celite wurde diese mit Methanol nachgewaschen und das Filtrat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde zweimal in Methanol aufgenommen und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es wurden 4.25 g (32.9 mmol) **6** gelblicher Feststoff in einer Ausbeute von 95 % isoliert.

6 $C_6H_{11}NO_2$ (MG = 129,16)



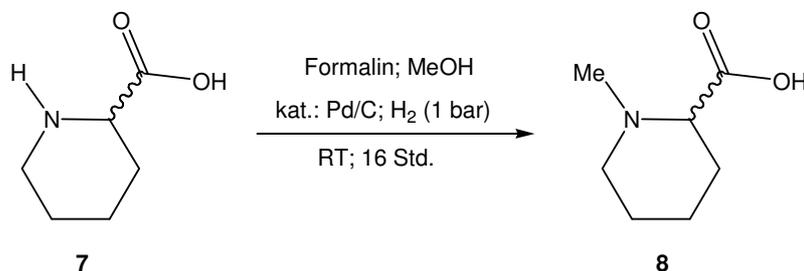
Ausbeute 4.25 g (95 %)

1H -NMR (300 MHz, MeOD): δ [ppm] = 1,56 (m, 1H, H-3), 1,67 (m, 1H, H-3), 1,71 (m, 1H, H-4), 2,05 (m, 1H, H-4), 2,71 (m, 1H, H-2), 3,38 (m, 2H, H-2, H-5).

^{13}C -NMR (75 MHz, MeOD): δ [ppm] = 24,04 (t, C-3), 30,14 (t, C-4), 41,36 (q, C-1); 57,15 (t, C-2), 71,98 (s, C-5), 173,02 (s, C-6).

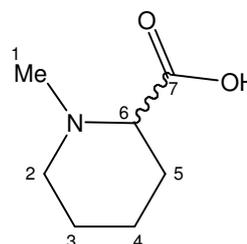
HRMS (Peak-Matching): $[C_6H_{11}NO_2 + H]^+$, ber.: 130,087; gef.: 130,087 \pm 0,001.

5.1.4 Darstellung von 1-Methylpiperidin-2-carbonsäure



In einem 100 ml Rundkolben wurden 2.58 g (20 mmol) Piperidin-2-carbonsäure (7) in 30 ml Methanol gelöst. Nach Zugabe von 2.5 ml Formalin und 0.6 g Palladium auf Aktivkohle (10 %ig; 50 % Wasser) wurde für 16 Stunden mit Wasserstoff (1 bar) begast. Nach Filtration über Celite wurde mit viel Methanol nachgewaschen und das Filtrat im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde zweimal in Methanol aufgenommen und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es wurden 2.66 g (18.6 mmol) 8 gelber Feststoff in einer Ausbeute von 93 % isoliert.

8 $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_2$ (MG = 143,18)



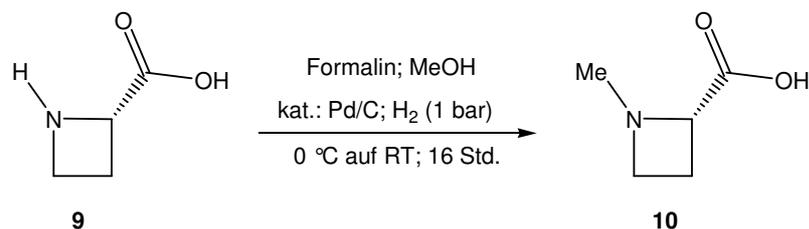
Ausbeute 2.66 g (93 %)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, MeOD): δ [ppm] = 1,28 (m, 1H, H-4), 1,45 (s, 1H, H-5), 1,50 (s, 1H, H-4), 1,55 (d, 1H, $J = 2,3$ Hz, H-3), 1,93 (m, 1H, H-5), 2,59 (s, 3H, H-1), 2,72 (td, 1H, $J = 8,1$ Hz, $J = 4,6$ Hz, H-2), 3,12 (dd, 1H, $J = 11,4$ Hz, $J = 3,0$ Hz), 3,20 (d, 1H, $J = 12,3$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, MeOD): δ [ppm] = 22,72 (t, C-4), 24,04 (t, C-3), 29,50 (t, C-5), 43,01 (q, C-1), 55,20 (t, C-2), 70,11 (s, C-6), 173,59 (s, C-7).

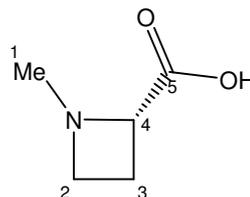
HRMS (Peak-Matching): $[\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_2 + \text{H}]^+$, ber.: 144,102; gef.: 144,102 \pm 0,001.

5.1.5 Darstellung von 1-Methylazetidin-2-carbonsäure



In einem 50 ml Rundkolben wurden 50 mg (0.5 mmol) Azetidin-2-carbonsäure (**9**) in 20 ml Methanol und 2 ml Wasser gelöst. Bei 0 °C wurden 0.1 ml Formalin und 15 mg Palladium auf Aktivkohle (10 %ig; 50 % Wasser) zugegeben und für 16 Stunden mit Wasserstoff (1 bar) begast, wobei sich die Mischung auf RT erwärmte. Nach Filtration über Celite wurde mit Methanol nachgewaschen und das Filtrat im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde in Methanol aufgenommen und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. So wurden 48 mg (18.6 mmol) **10** als weißer Feststoff in einer Ausbeute von 83 % erhalten.

10 $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_2$ (MG = 115,13)



Ausbeute 48 mg (83 %)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, MeOD): δ [ppm] = 2,29 (p, 1H, $J = 9,3$ Hz, H-3), 2,53 (q, 1H, $J = 8,5$ Hz, H-3), 2,69 (s, 3H, H-1), 3,63 (q, 1H, $J = 8,5$ Hz, H-2), 3,84 (h, 1-H, $J = 5,1$ Hz, H-2), 4,35 (t, 1H, $J = 9,3$ Hz, 1-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, MeOD): δ [ppm] = 22,62 (t, C-3), 41,17 (q, C-1), 52,60 (t, C-2), 69,69 (d, C-4), 173,02 (s, C-5).

HRMS (Peak-Matching): $[\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_2 + \text{H}]^+$, ber.: 138,053; gef.: 138,053 \pm 0,001.

5.2 Molekülmechanik-, DFT- und *ab initio*-Rechnungen

5.2.1 Guanidiniocarbonyl-Pyrrol-Verbindungen

Für jeden Natriumkomplex der Guanidiniocarbonyl-Pyrrol-Verbindungen (M) wurden eine zwitterionische Salt Bridge (SB) und eine intern neutrale Charge Solvation (CS) Struktur, bei der die Guanidiniumgruppe nicht protoniert und der C-Terminus eine Carboxylgruppe (COOH) ist, als Ausgangspunkt für die Konformationsanalyse gewählt. Das Natriumion wurde je an sechs möglichen Positionen der SB- und CS-Strukturen lokalisiert, woraus für jedes Molekül 12 unterschiedliche Ausgangsstrukturen für die Konformationsuche resultieren (Abbildung 61). Durch die Eingabe mehrerer Strukturen soll eine adäquate Untersuchung der Potentialhyperfläche der Ionen gewährleistet werden.

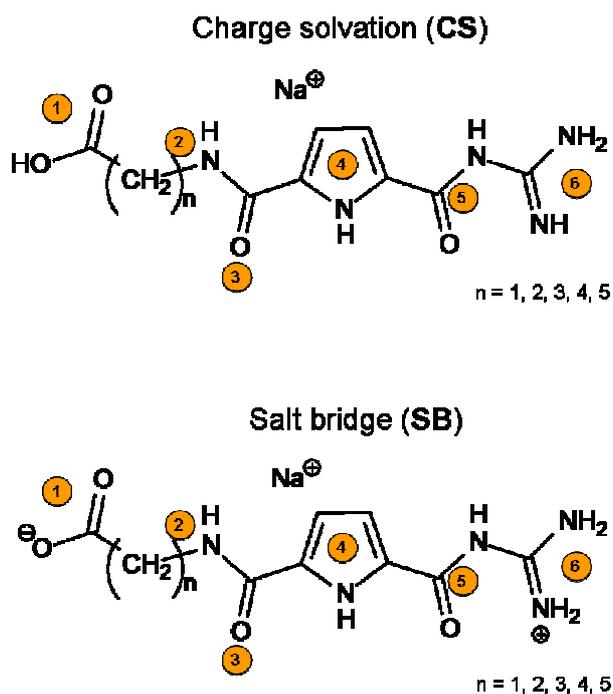


Abbildung 61. Eingabestrukturen der Guanidiniocarbonyl-Pyrrol-Strukturen zur Konformationsuche. Die gelben Kreise geben die möglichen Plätze des Natriumions an.

Diese Strukturen wurden als Eingabe für eine gemischte Low Mode/Monte Carlo Minimum (LCMM) Konformationsuche mit dem MacroModel 8.1 Softwarepaket der Firma Schroedinger Inc. (Portland, OR) verwendet.²⁶⁷ Für jede Struktur wurde eine Suche mit 5000 LCMM Schritten mit dem Merck Molecular Force Field (MMFF94s) durchgeführt. Jedes der so erzeugten Konformere wurde anschließend

dem Polak-Ribiere Algorithmus folgend einer Minimierung mit 500 Schritten unterzogen.

Alle während der Konformationssuche gefundenen Strukturen wurden in einem Energiefenster von 50 kJ mol^{-1} abgespeichert. Viele der generierten Konformere zeigen geometrisch starke Ähnlichkeiten zu anderen und konnten somit mit Hilfe des XCluster Tools des MacroModel Pakets in Cluster zusammengefasst werden.

Die Suche wurde für die Komplexe $[\text{M}_n + \text{Na}]^+$ mit $n = 1, 2, 3, 4$ und 5 , sowie für den Methylester von M_4 , $[\text{M}_4\text{Me} + \text{Na}]^+$ durchgeführt. Neben den Natriumkomplexen wurden auch Konformationssuchen für die Lithiumkomplexe der Strukturen M_4 und M_4Me , $[\text{M}_4 + \text{Li}]^+$ und $[\text{M}_4\text{Me} + \text{Li}]^+$ durchgeführt.

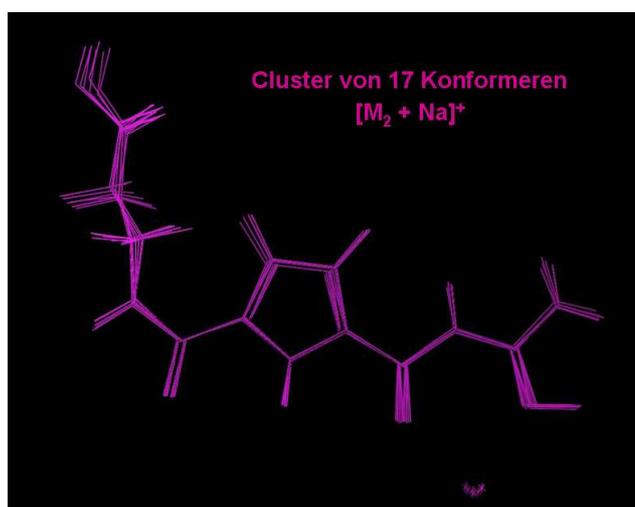


Abbildung 62. Beispiel einer Clusterfamilie. Das XCluster Programm fasst 17 Konformere aller gefundenen für $[\text{M}_2 + \text{Na}]^+$ zu einer Familie geometrisch ähnlicher Konformere zusammen.

Strukturen niedriger Energie wurden ausgewählt und mit DFT weiter optimiert. Die Strukturen wurden zunächst mit dem B3LYP Funktional in Kombination mit dem 3-21G Basissatz voroptimiert. Dabei fielen viele der Konformere in das gleiche Energieminimum auf der PES, was sich durch gleiche Energie und Geometrie auszeichnet. Unterschiedliche Strukturen wurden anschließend mit dem 6-311++G(2d,2p) Basissatz optimiert. Mit der gleichen Kombination wurde eine Frequenzanalyse durchgeführt, die die Strukturen als Minima auf der PES verifizierte. Diese Kombination von Funktional und Basissatz wurde schon vorher zur Struktur- und IR-Frequenz-Berechnung erfolgreich eingesetzt.

Die berechneten Konformere der Natrium-Addukt-Ionen wurden in Familien mit ähnlichen intramolekularen Wechselwirkungen und Lokalisation des Natriumions zusammengefasst. Für die Guanidiniocarbonyl-Pyrrol-Derivate wurden so 33 Strukturfamilien, zwölf für zwitterionische SB- und 21 für CS-Strukturen aufgestellt. Die CS Familien wurden in drei Gruppen, abhängig von der Lokalisation des Natriumions, unterteilt, CSa-, CSb- und CSc-Konformere. Bei CSa-Familien wechselwirkt das Natriumion mit der Guanidiniumgruppe und der in naher

Nachbarschaft liegenden Carbonylgruppe (Abbildung 63). CSb-Familien lokalisieren das Natriumion zwischen der Carboxylgruppe und der nebenstehenden Carbonylgruppe (Abbildung 64). Bei den CSa- und CSb-Familien interagiert die Guanidiniumgruppe nicht mit der Carboxylgruppe. CSc-Familien zeigen das Metallion zwischen Guanidinium- und Carboxylgruppe, wobei es meist noch mit weiteren Atomen des Moleküls wechselwirkt (Abbildung 65). Die Familien der zwitterionischen SB-Strukturen wurden unabhängig von ihrer intramolekularen Wechselwirkungen durchnummeriert (Abbildung 66).

Die berechneten Konformere des Methylesters von M_4 bilden wegen der Blockierung der Carboxylgruppe durch die Methylgruppe gezwungenermaßen eine intern neutrale CS-Struktur aus. Die CS-Konformere wurden wie oben beschrieben unterteilt und sind im Anhang (Seite 134) abgebildet.

Die Strukturfamilien der Lithium-Addukt-Ionen wurden analog zu den Natrium-komplexen benannt und sind im Anhang (Seiten 135 - 136) abgebildet.

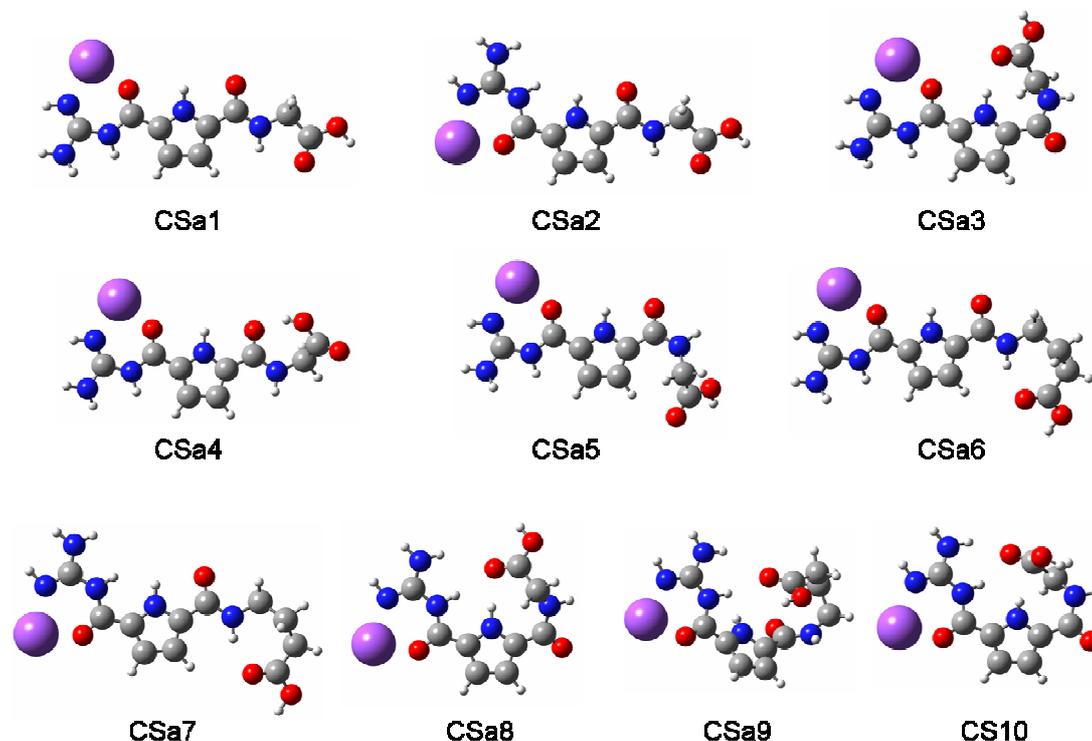


Abbildung 63. Mit DFT optimierte Konformere der Strukturfamilie CSa der Komplexe $[M_n + Na]^+$ mit $n = 2-5$ (B3LYP/6-311++G(2d,2p)).

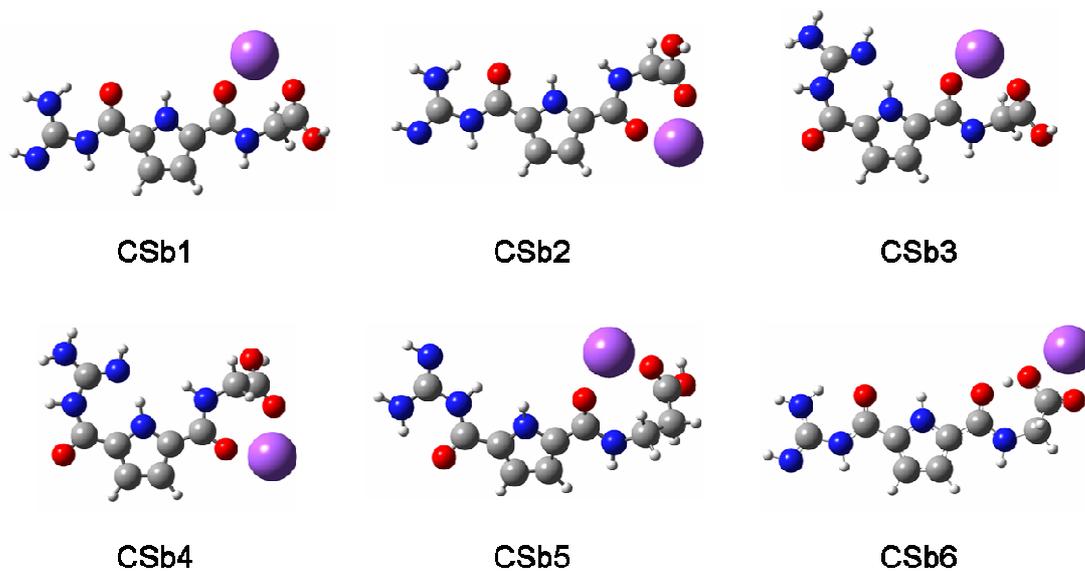


Abbildung 64. Mit DFT optimierte Konformere der Strukturfamilie CSb der Komplexe $[M_n + Na]^+$ mit $n = 2-5$ (B3LYP/6-311++G(2d,2p)).

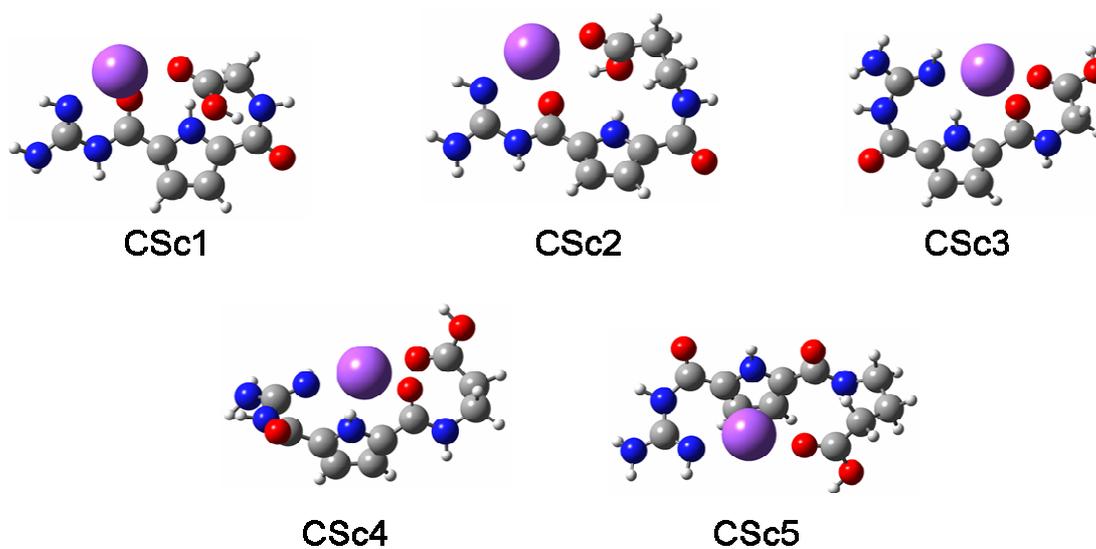


Abbildung 65. Mit DFT optimierte Konformere der Strukturfamilie CSc der Komplexe $[M_n + Na]^+$ mit $n = 2-5$ (B3LYP/6-311++G(2d,2p)).

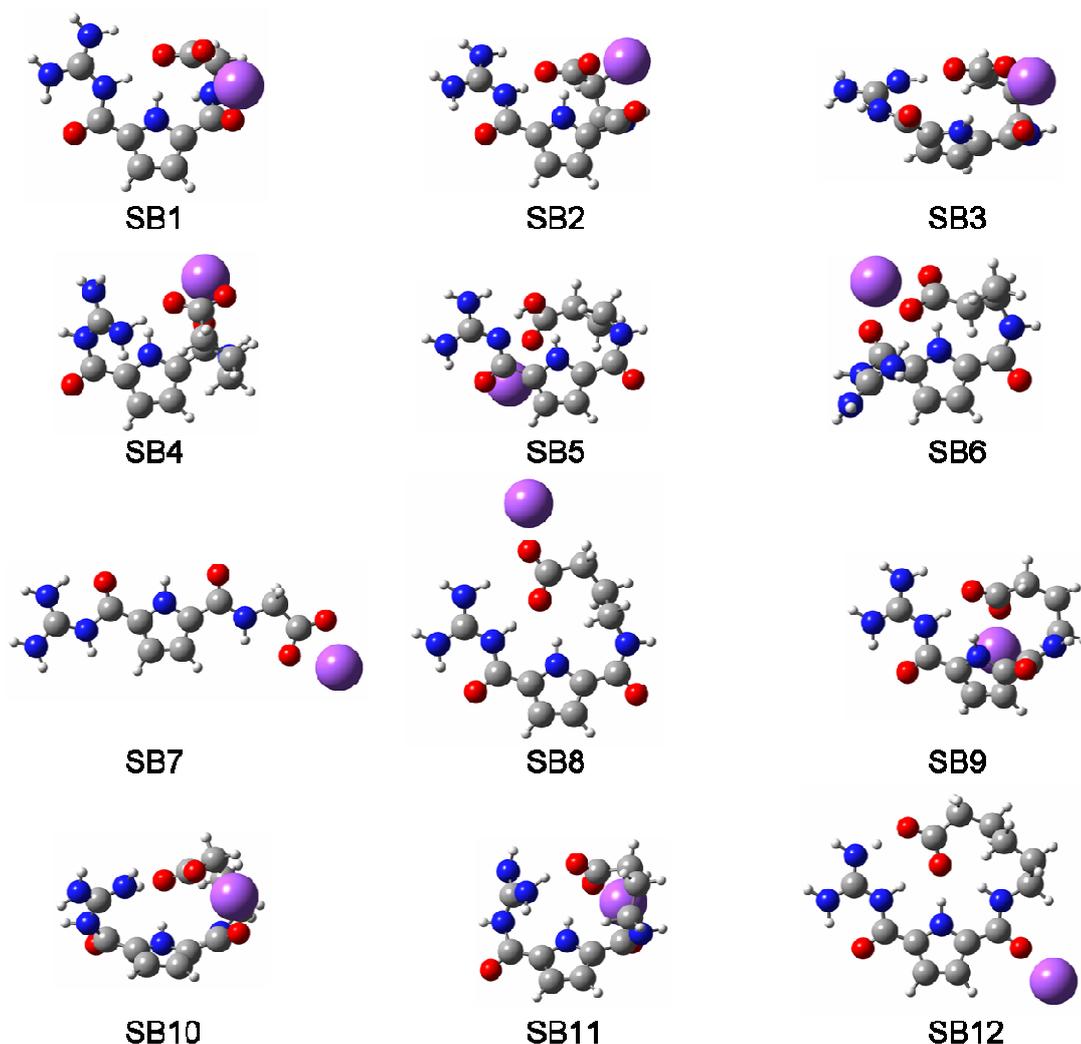


Abbildung 66. Mit DFT optimierte Konformere der SB-Strukturfamilie der Komplexe $[M_n + Na]^+$ mit $n = 2 - 5$ (B3LYP/6-311++G(2d,2p)).

Tabelle 11 zeigt die Anzahl der Konformere, die für jede Struktur während der Konformationssuche gefunden wurde. Die zwitterionischen SB-Strukturen ergeben deutlich weniger Konformere in dem vorgegebenen Energiefenster von 50 kJ mol^{-1} . Die fixierten Ladungen an der Carboxyl- und der Guanidiniumgruppe führen zu starken intramolekularen Wechselwirkungen. Lediglich bei $[M_3 + Na]^+$ können deutlich mehr Strukturen gebildet werden. Bei den Addukt-Ionen mit einer größeren oder niedrigeren Anzahl an Methylengruppen ($[M_2 + Na]^+$ und $[M_4 + Na]^+$) wurde eine geringere Anzahl an SB-Konformeren beobachtet. So werden für $[M_3 + Na]^+$ zehn Strukturfamilien gefunden, für alle anderen Komplexe nur zwei oder drei. Die Konformationssuche mit den ungeladenen CS-Startstrukturen ergibt eine große Vielfalt an verschiedenen Konformationen, was schließlich zu deutlich mehr Strukturfamilien führt.

Tabelle 11. Anzahl der Konformere, die nach der Konformationssuche gefunden und mit DFT weiteroptimiert wurden sowie die Anzahl der gefundenen Strukturfamilien.

| | Gefundene Konformere mit MMFF | | Voroptimierte Konformere mit B3LYP/3-21G | | Optimierte Konformere mit B3LYP/6-311++G(2d,2p) | | Struktur-Familien | |
|---------------------------------------|-------------------------------|-----|--|-----|---|----|-------------------|----|
| | CS | SB | CS | SB | CS | SB | CS | SB |
| [M ₁ + Na] ⁺ | 523 | 16 | 293 | 4 | 42 | 3 | 14 | 2 |
| [M ₂ + Na] ⁺ | 963 | 18 | 299 | 3 | 68 | 3 | 14 | 3 |
| [M ₃ + Na] ⁺ | 1902 | 374 | 338 | 184 | 169 | 59 | 16 | 10 |
| [M ₄ + Na] ⁺ | 4041 | 124 | 347 | 42 | 192 | 24 | 14 | 3 |
| [M ₅ + Na] ⁺ | 6048 | 136 | 342 | 48 | 210 | 21 | 15 | 3 |
| [M ₄ Me + Na] ⁺ | 5098 | - | 401 | - | 101 | - | 10 | - |
| [M ₄ + Li] ⁺ | 3712 | 229 | 360 | 43 | 168 | 19 | 17 | 2 |
| [M ₄ Me + Li] ⁺ | 3898 | - | 323 | - | 83 | - | 10 | - |

Die Konformere jeder Strukturfamilie, welche die günstigste DFT-Energie besitzen wurden anschließend einer Energieberechnung mit MP2 unterzogen, um eine genauere energetische Beschreibung der Strukturen zu erhalten. Dazu wurde wie bei den DFT Rechnungen der 6-311++G(2d,2p) Basissatz auf die mit DFT optimierten Strukturen verwendet. Die korrigierten Energiewerte der DFT- und die MP2-Rechnungen aller Komplexe sind im Anhang (Seiten 137 - 140) aufgeführt.

5.2.2 Zyklische Aminosäuren

Die zyklischen Aminosäuren (R) wurden analog zu den Guanidiniocarbonyl-Pyrrol-Komplexen berechnet. Es wurden für SB- und CS-Strukturen je zwei Startstrukturen für die Konformationssuche gebildet, bei denen das Kaliumion an Carboxylgruppe bzw. am Stickstoffatom lokalisiert ist (Abbildung 67).

Aufgrund der zyklischen Struktur der Aminosäuren ist die Flexibilität eingeschränkt, weshalb nur maximal 30 verschiedene Konformere für die Kalium-Komplexe gebildet wurden. Diese wurden wegen ihrer kleinen Größe und somit geringer Rechenzeit alle mit DFT optimiert.

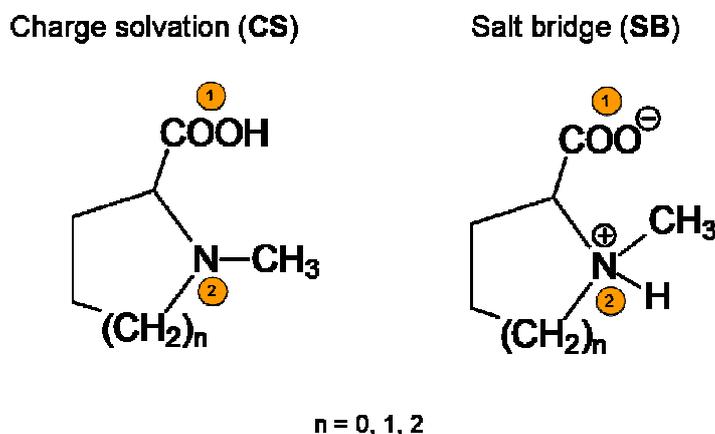


Abbildung 67. Eingabestructuren der zyklischen Aminosäuren zur Konformationssuche. Die gelben Kreise geben die möglichen Plätze des Kaliumions an.

Die berechneten Konformere wurden abhängig von ihren intramolekularen Wechselwirkungen in Strukturfamilien eingeteilt. So wurden drei CS-Familien klassifiziert, CS_x, CS_y und CS_z. Konformere der Familie CS_z zeichnen sich durch die Lokalisation des Kaliumions an der Carboxylgruppe aus, wo es mit beiden Sauerstoffatomen wechselwirkt. Das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe ist in Richtung des Stickstoffatoms gerichtet und bildet eine Wasserstoffbrückenbindung aus. Bei den CS_x-Familien wechselwirkt das Kaliumion mit einem Sauerstoffatom und dem Stickstoffatom. Vertreter der Familie CS_y zeigen wie bei CS_z das Kaliumion an der Carboxylgruppe, jedoch wechselwirkt es nur mit einem der Sauerstoffatome.

Bei Strukturen der Komplexe $[R_1 + K]^+$ und $[R_2 + K]^+$ können sich durch das Umklappen von Ecken der Envelope-Struktur bzw. der Sesselform Diastereomere einiger Konformationen ergeben, welche mit dem Index „a“ gekennzeichnet werden. Vertreter aller Strukturfamilien der Komplexe $[R_0 + K]^+$, $[R_1 + K]^+$ und $[R_2 + K]^+$ sind in Abbildung 68 dargestellt.

Die Strukturfamilien des Prolin-Komplexes $[\text{Prolin} + \text{K}]^+$ wurden nicht in Analogie zu den Bezeichnungen der methylierten Aminosäuren benannt, sondern durchnummeriert.

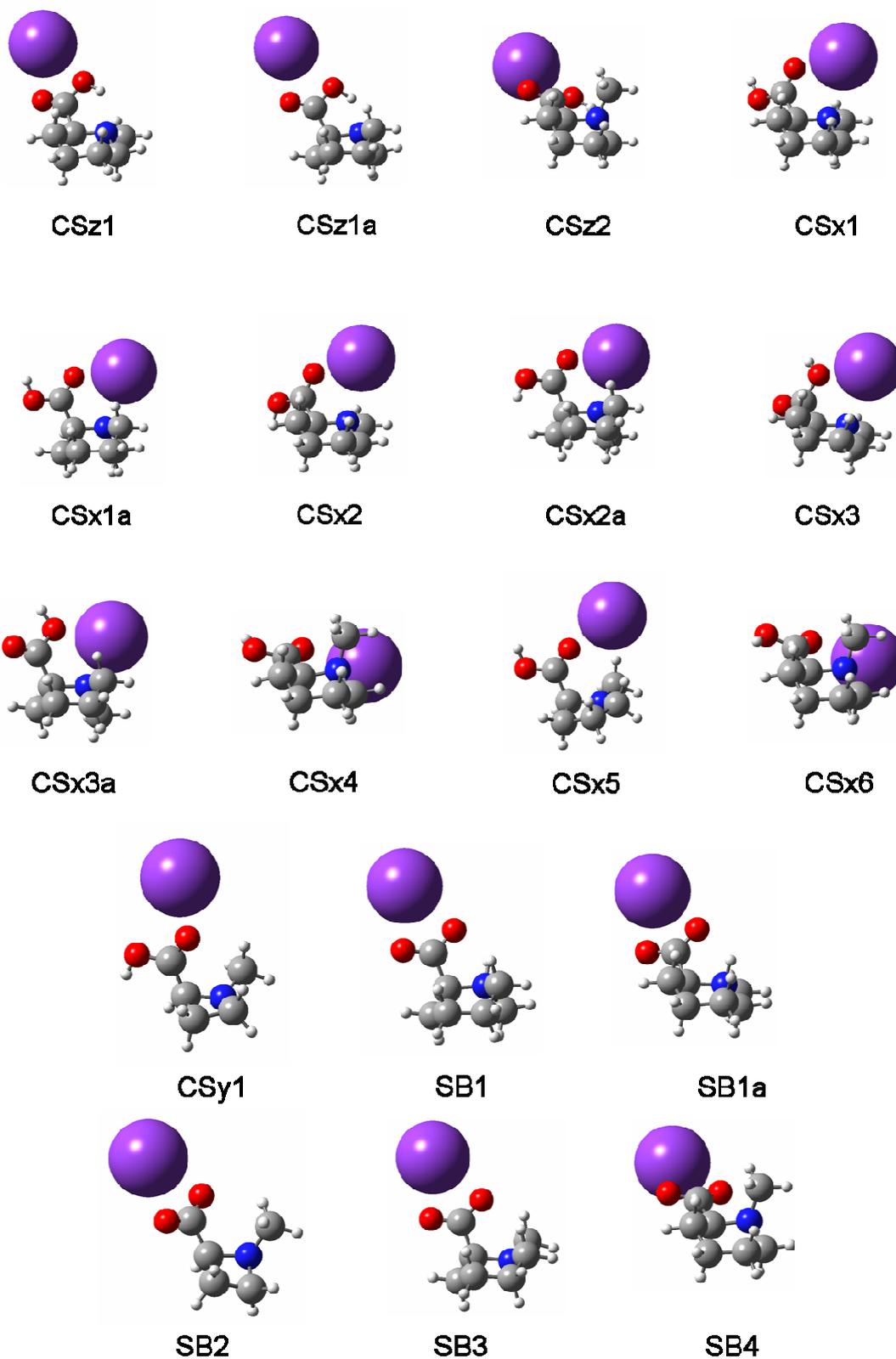


Abbildung 68. Mit DFT optimierte Vertreter aller Strukturfamilien der Komplexe $[\text{R}_0 + \text{K}]^+$, $[\text{R}_1 + \text{K}]^+$ und $[\text{R}_2 + \text{K}]^+$ (B3LYP/6-311++G(2d,2p)).

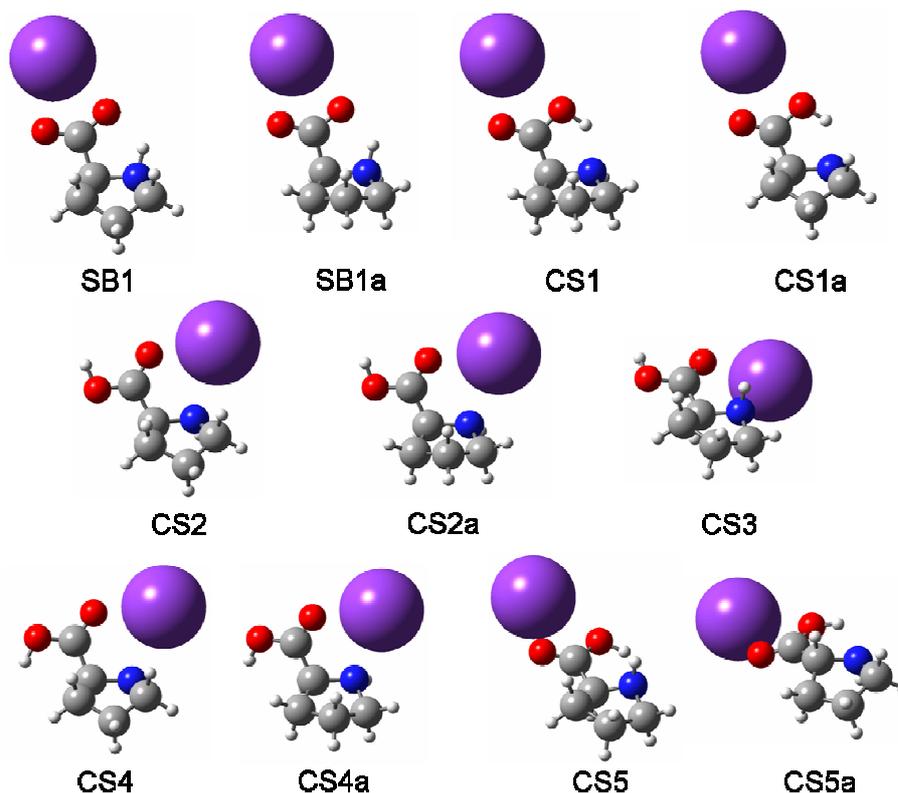


Abbildung 69. Mit DFT optimierte Vertreter aller Strukturfamilien des Komplexes [Prolin + K]⁺ (B3LYP/6-311++G(2d,2p)).

Tabelle 12. Anzahl der Konformere, die nach der Konformationsuche gefunden und mit DFT weiteroptimiert wurden sowie die Anzahl der gebildeten Strukturfamilien.

| | Gefundene Konformere mit MMFF | | Voroptimierte Konformere mit B3LYP/3-21G | | Optimierte Konformere mit B3LYP/6-311++G(2d,2p) | | Strukturfamilien | |
|-----------------------------------|-------------------------------|----|--|----|---|----|------------------|----|
| | CS | SB | CS | SB | CS | SB | CS | SB |
| [R ₀ + K] ⁺ | 2 | 2 | 16 | 14 | 16 | 14 | 5 | 3 |
| [R ₁ + K] ⁺ | 2 | 2 | 15 | 19 | 15 | 19 | 10 | 4 |
| [R ₂ + K] ⁺ | 2 | 2 | 28 | 32 | 28 | 32 | 11 | 4 |
| [Pro + K] ⁺ | 2 | 2 | 16 | 4 | 16 | 4 | 9 | 2 |

Die Konformere jeder Strukturfamilie, welche die günstigste DFT-Energie besitzen wurden anschließend mit MP2 erneut optimiert, um eine genauere Beschreibung der Strukturen zu erhalten. Dazu wurde wie bei den DFT Rechnungen der 6-311++G(2d,2p) Basissatz verwendet. Mit der gleichen Methode wurden auch Frequenzrechnungen durchgeführt. Die korrigierten Energiewerte der DFT- und MP2-Rechnungen aller Komplexe sind im Anhang (Seiten 141 - 142) aufgeführt.

5.2.3 Lineare Aminosäuren

Die linearen Aminosäuren (C) wurden analog zu den Guanidiniocarbonyl-Pyrrol Komplexen berechnet. Als Startstrukturen der Konformationsuche wurden für CS- und SB-Strukturen je vier Strukturen eingegeben. Dazu wurden zwei Strukturen verwendet die eine unterschiedliche relative Anordnung der Carboxyl- und Aminogruppe besitzen. Das Kaliumion wurde bei beiden Strukturen jeweils an der Carboxylgruppe bzw. an das Stickstoffatom platziert. Für die CS-Komplexe mit längerer Alkylkette, $[C_4 + K]^+$ und $[C_5 + K]^+$, wurde das Kaliumion bei beiden Strukturen zusätzlich an der Alkylkette lokalisiert um zu gewährleisten, dass die PES adäquat abgesucht werden kann (Abbildung 70).

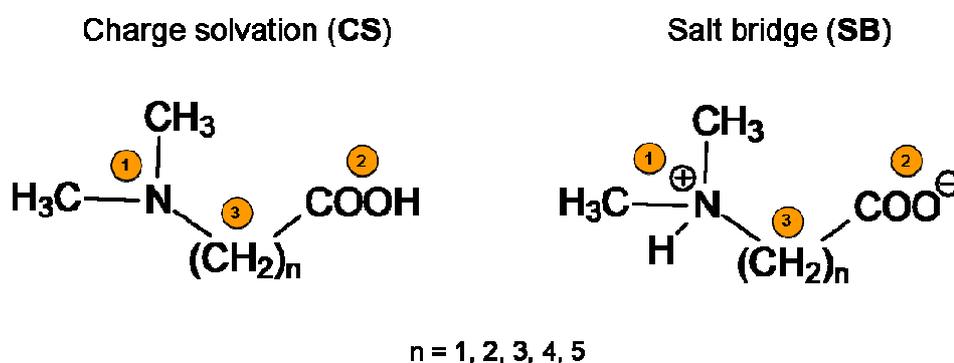
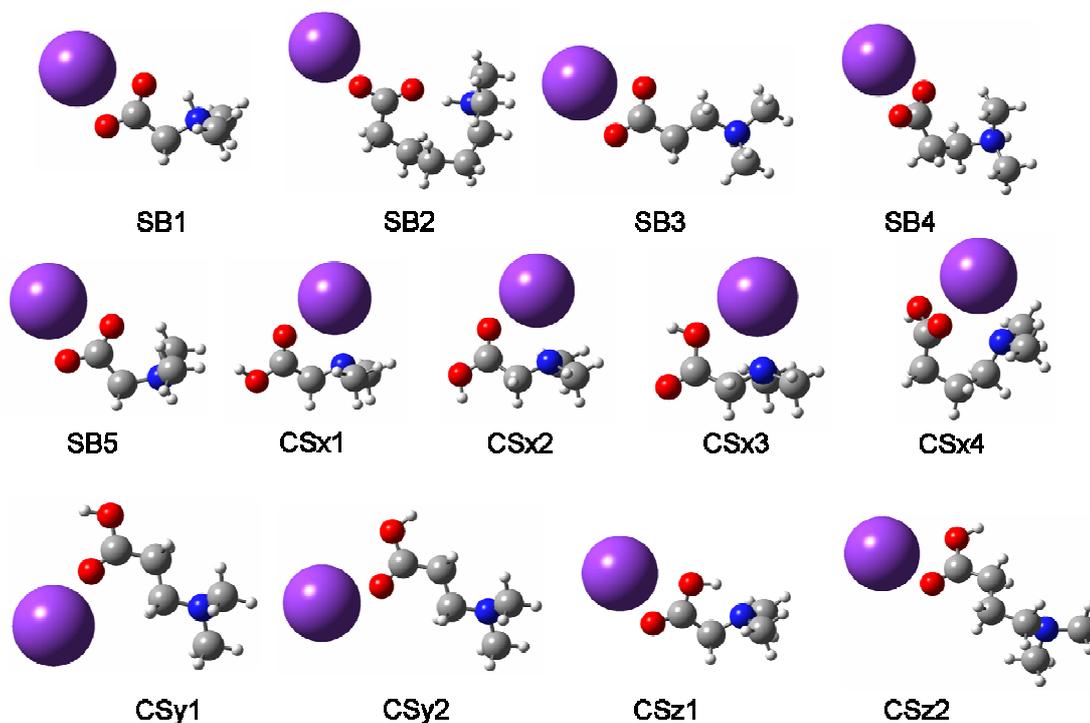


Abbildung 70. Eingabestructuren der linearen Aminosäuren zur Konformationsuche. Die gelben Kreise geben die möglichen Plätze des Kaliumions an.

Wie erwartet wurde für längere Alkylketten zwischen den funktionellen Gruppen eine größere Anzahl an CS-Konformeren gefunden. Analog zu den bisher besprochenen Strukturen wurden ausgewählte Konformere mit DFT optimiert und anschließend in Strukturfamilien unterteilt. Abhängig von den intramolekularen Wechselwirkungen ergaben sich so drei Klassen an CS-Strukturfamilien, CSx, CSy und CSz. Bei Konformeren der Familie CSx ist das Kaliumion an der Alkylkette lokalisiert und wechselwirkt mit dem Stickstoffatom der Aminogruppe und mindestens einem der Sauerstoffatome der Carboxylgruppe. Bei Familie CSy befindet sich das Metallion an der Carboxylgruppe und wechselwirkt mit einem der Sauerstoffatome, während es bei Konformeren der Familie CSz mit beiden in Wechselwirkung tritt. Die SB-Strukturfamilien wurden ohne weitere Klassifizierung durchnummeriert.

Tabelle 13. Anzahl der Konformere, die nach Konformationsuche gefunden und mit DFT weiteroptimiert wurden sowie die Anzahl der gebildeten Strukturfamilien.

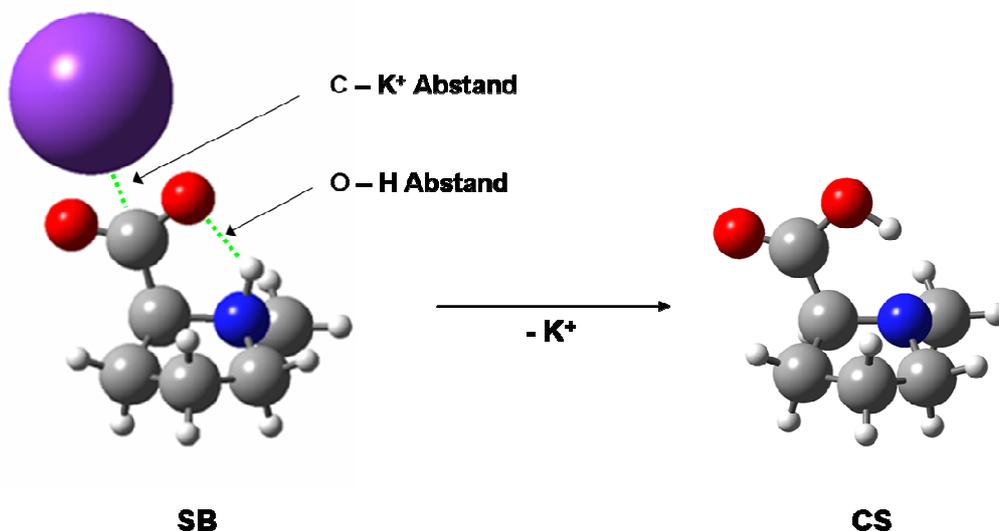
| | Gefundene Konformere mit MMFF | | Voroptimierte Konformere mit B3LYP/3-21G | | Optimierte Konformere mit B3LYP/6-311++G(2d,2p) | | Struktur-Familien | |
|---------------|-------------------------------|----|--|----|---|----|-------------------|----|
| | CS | SB | CS | SB | CS | SB | CS | SB |
| $[C_1 + K]^+$ | 4 | 4 | 11 | 21 | 11 | 21 | 7 | 8 |
| $[C_2 + K]^+$ | 4 | 4 | 36 | 35 | 19 | 18 | 11 | 13 |
| $[C_3 + K]^+$ | 4 | 4 | 44 | 10 | 27 | 10 | 14 | 5 |
| $[C_4 + K]^+$ | 6 | 4 | 150 | 12 | 84 | 12 | 47 | 5 |
| $[C_5 + K]^+$ | 6 | 4 | 788 | 36 | 346 | 32 | 173 | 15 |

Abbildung 71. Mit DFT optimierte Vertreter aller Strukturfamilien der Komplexe $[C_n + K]^+$ mit $n = 1 - 5$ (B3LYP/6-311++G(2d,2p)).

Die Konformere jeder Strukturfamilie, welche die günstigste DFT-Energie besitzen wurden anschließend mit MP2 erneut optimiert, um eine genauere Beschreibung der Strukturen zu erhalten. Dazu wurde wie bei den DFT Rechnungen der 6-311++G(2d,2p) Basissatz verwendet. Mit der gleichen Methode wurden auch Frequenzrechnungen durchgeführt. Die korrigierten Energiewerte der DFT- und MP2-Rechnungen aller Komplexe sind im Anhang (Seite 143) aufgeführt.

5.2.4 Berechnung der Energiehyperflächen

Für die zyklischen Prolin- und linearen Glycinderivate wurde der energetische und strukturelle Verlauf der Moleküle bei der Entfernung des Kaliumions berechnet. Die Konformationsanalyse aller Komplex-Ionen $[C_n + K]^+$ und $[R_n + K]^+$ führte zu SB-Konformeren als stabilste Strukturen. Ohne das Kaliumion führte die Konformationsanalyse zu neutralen CS-Strukturen für die Aminosäuren C_n und R_n . Zur Berechnung der Energiehyperfläche der Komplexe müssen, so wie aus Schema 2 ersichtlich wird, zwei Parameter verändert werden, der Abstand zwischen dem Kohlenstoff der Carboxylgruppe und dem Kaliumion sowie der Abstand zwischen dem Proton am Stickstoff und dem Sauerstoff der Carboxylgruppe. Die Struktur des Kalium-Addukt-Ions und dessen Energie wurde jeweils bei festgelegten Werten dieser beiden Abstände mit B3LYP/6-311++G(2d,2p) optimiert.



Schema 2. Schema Berechnung der Potentialhyperflächen des Kaliumverlustes der Moleküle am Beispiel von *N*-Methylprolin. Es werden die Abstände C - K⁺ und O - H variiert.

Durch das Auftragen der resultierenden Energiewerte gegen die beiden gewählten Abstände entsteht eine Energiehyperfläche. Abbildung 72 zeigt die berechnete Energiehyperfläche des Komplexes $[R_1 + K]^+$. Die Energiehyperflächen der Komplexe $[C_n + K]^+$ mit $n = 1 - 5$, $[Prolin + K]^+$ und $[R_n + K]^+$ mit $n = 0 - 2$ sind im Anhang (Seiten 144 - 147) abgebildet.

Mit dem Keyword `int=ultrafine` wurde ein engeres Integrationsgitter gewählt. Die Konvergenzkriterien wurden durch das Keyword `opt=loose` herabgesetzt. Der Bereich der PES von O - H = 0,9 - 1,4 Å und C - K⁺ = 2,8 - 4,9 Å wurde mit kleinen Schritten (O - H 0,05 Å Schritte, C - K⁺ 0,1 Å Schritte) berechnet, da in diesem Bereich eine Änderung der Molekülstruktur von SB- zu CS-Konformation

stattfindet. In den weiteren Bereichen der PES wurden die Strukturen in größeren Abständen berechnet (O – H 0,1 Å Schritte, C – K⁺ 0,2 Å Schritte).

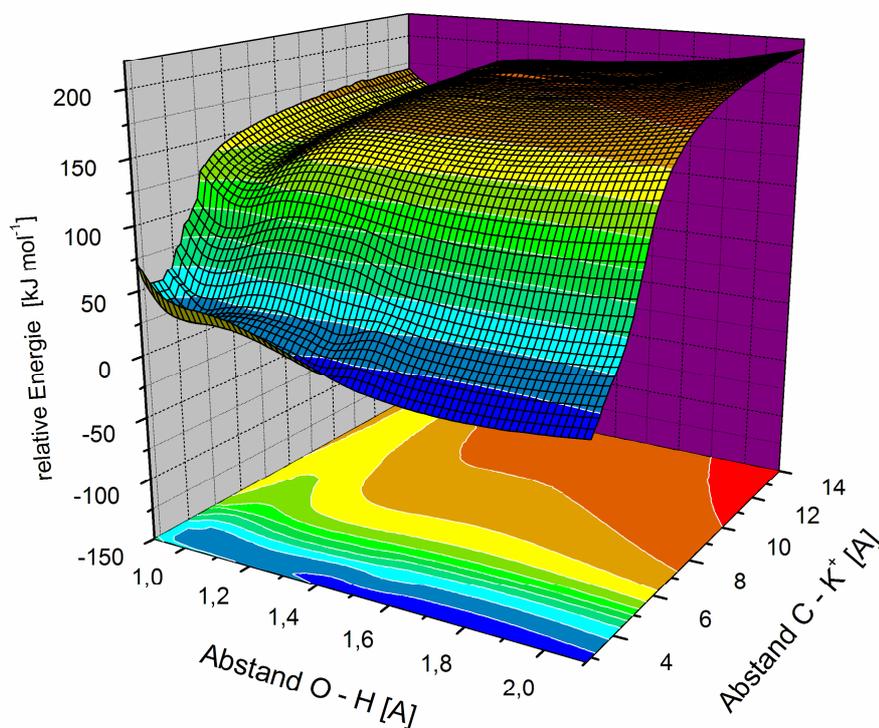


Abbildung 72. Energiehyperfläche für den Kaliumion Verlust des Komplexes [R₁ + K]⁺.

Tabelle 14. Bereiche in denen die Energiehyperfläche der Kalium-Addukt-Ionen berechnet wurden.

| | Abstand O – H (Å) | Abstand C – K ⁺ (Å) |
|-----------------------------------|-------------------|--------------------------------|
| [C ₁ + K] ⁺ | 0,9 – 2,1 | 2,8 – 4,9 |
| [C ₂ + K] ⁺ | 0,9 – 1,7 | 2,8 – 18,0 |
| [C ₃ + K] ⁺ | 0,9 – 1,9 | 2,8 – 18,0 |
| [C ₄ + K] ⁺ | 0,9 – 1,8 | 2,8 – 9,0 |
| [C ₅ + K] ⁺ | 0,9 – 2,1 | 2,8 – 14,0 |
| [Prolin + K] ⁺ | 0,9 – 2,1 | 2,8 – 14,0 |
| [R ₀ + K] ⁺ | 0,9 – 2,1 | 2,8 – 18,0 |
| [R ₁ + K] ⁺ | 0,9 – 2,1 | 2,8 – 14,0 |
| [R ₂ + K] ⁺ | 0,9 – 2,1 | 2,8 – 14,0 |

Die berechneten Hyperflächen beschreiben den energetisch günstigsten Reaktionsweg des Ausgangsmoleküls beim Verlust des Kaliumions. Dabei verschiebt sich zunächst das Proton am Stickstoff der SB-Struktur zum Sauerstoff der Carboxylatgruppe und bildet so eine CS-Struktur. Diese ist zugleich für alle der untersuchten Moleküle die stabilste CS-Struktur. Ausgehend von dieser vergrößert sich der Abstand des Kaliumions ohne dabei einen Übergangszustand zu durchlaufen. Die Parameter der Molekülstruktur der CS-Konformation des Moleküls selbst bleiben konstant.

Da sich beim Verlust des Kaliumions die stabilste SB-Konformation in die stabilste CS-Konformation umwandelt, war es nicht nötig eine separate PES für den Kaliumion-Verlust der stabilsten CS-Konformation zu berechnen.

5.3 CID

Die CID Experimente wurden alle in der Abteilung für Massenspektrometrie in der Organischen Chemie der Universität zu Köln durchgeführt.

ESI-MSⁿ Messungen wurden in einer Quadrupol-Ionenfalle (QIT) eines Finnigan MAT 900S doppelfokussierenden Sektorfeld Massenspektrometers mit einer EB-QIT Konfiguration (Thermo Finnigan, Bremen, Deutschland) durchgeführt. Es wurde eine konventionelle Elektrospray Quelle mit einer Flussrate von 3 $\mu\text{l min}^{-1}$ und einer Spannung von 3,5 – 3,7 kV verwendet.

5.4 FELIX

Die infrarote Strahlung für die Versuche wurde mit dem free electron laser for infrared experiments (FELIX) am Fundamenteel Onderzoek der Materie (FOM) Institut für Plasma Physik in Rijnhuizen (Niederlande) erzeugt. Die Versuche wurden freundlicherweise von *Herrn Dr. Jos Oomens* und *Herrn Dr. Nick Polfer* unterstützt.

Die Experimente wurden an einem 4,7 Tesla Fouriertransformations-Ionen-cyclotronresonanz-Massenspektrometer durchgeführt. Für die ersten Versuch wurde das FT-ICR mit dem MIDAS Datensystem gesteuert,²⁶⁸ FELIX über ein Userterminal mit der LabVIEW Software (National Instruments, Austin, Texas, USA). Etwas später entwickelte Ron Heeren in Amsterdam ein auf C++ basierendes Programm zur Steuerung. Dieses wurde in Rijnhuizen so verändert, dass FELIX automatisch den eingegebenen Scanbereich abfährt und die entsprechenden IR-Spektren gesammelt werden.²⁶⁹

Die Metallion-Komplexe der Glycin- und Prolinderivate wurden durch ESI von 10⁻³ molaren Lösungen der Analyten mit 10⁻³ molaren Metallsalzlösungen (1:1) bei einer Flussrate von 10 $\mu\text{l min}^{-1}$ gebildet (95% Methanol, 5% Wasser). Die Analyten

wurden in Methanol gelöst, das Kaliumacetat (Sigma, Zwijndrecht, Niederlande) in Wasser.

Die Guanidiniocarbonyl-Pyrrol Derivate wurden in DMSO suspendiert und zentrifugiert. Der Überstand wurde mit Methanol verdünnt, so dass Lösungen mit einer Molarität von ca. 10^{-4} entstanden. Die Metallsalze (Natriumacetat, Lithiumchlorid und Silbernitrat von Sigma, Zwijndrecht, Niederlande) wurden in Wasser gelöst. Die Guanidiniocarbonyl-Pyrrol-Derivate wurden mit den Metallsalzlösungen in Konzentrationen von 1-5 mM, um optimale Signalintensitäten zu erreichen, bei einer Flussrate von $10 \mu\text{l min}^{-1}$ in die Gasphase gebracht.

Ionen wurden für 500 ms bis 2 s in einem Speicher-Hexapol gesammelt bevor sie durch einen Quadrupol-Bender und einen RF-Octapol in die Ionenfalle geleitet wurden. Die zu untersuchenden Ionen wurden durch SWIFT (Software: MIDAS später auf C^{++} basierende Software von Heeren) in der Ionenfalle isoliert. Dabei wurde darauf geachtet, dass Ionenintensitäten bekannter Fragmente ausgeschlossen wurden. Der FELIX Strahl (ca. 4 mm Durchmesser) erreichte die Vakuumkammer des FT-ICR-Geräts durch ein ZnSe Fenster und wurde dort durch einen gebogenen Spiegel auf ca. 1 mm Durchmesser fokussiert. Der Strahl durchdrang die Ionenwolke mehrmals durch Reflektion an den polierten Kupferoberflächen der Anregungsplatten der ICR-Ionenfalle. Die gespeicherten Ionen wurden für eine Dauer von 1 – 3 s, was 5 - 15 Makropulsen entspricht, mit einer Rate von 5Hz Pulsen bestrahlt. Makropulse ($5 \mu\text{s}$) bestehen aus einer Serie von Mikropulsen (1 ps) in Abständen von 1 ns, woraus Signale im MW Bereich resultieren, die zu einem Gesamtsignal von 35 mJ pro Makropuls führen. Die Länge der Mikropulse kann variiert werden und bestimmt die Bandbreite der Strahlung. Diese lag bei den Messungen bei ca. 0.5% FWHM der zentralen Wellenlänge. Die durchschnittliche Leistung eines Makropulses beträgt ca. 7 kW und die eines Mikropulses ca. 7 MW. Der freie Elektronenlaser wird in Inkrementen von $0,02 - 0,05 \mu\text{m}$ ($3 - 10 \text{ cm}^{-1}$), abhängig vom untersuchten Wellenlängenbereich ($12,5 - 5,25 \mu\text{m}$ entsprechen $800 - 1900 \text{ cm}^{-1}$) variiert. Für jede Wellenlänge wurden drei Massenspektren aufgenommen, die gemittelt wurden.

5.5 IRMPD mit einem CO₂ Laser

Die IRMPD Messungen mit einem CO₂ Laser wurden im National High Magnetic Field Laboratory (NHFML) der Florida State University in der Gruppe von *Prof. Alan G. Marshall* unter freundlicher Betreuung von *Dr. Christopher L. Hendrickson* und *Dr. Jeremiah M. Purcell* durchgeführt.

Die Experimente wurden an einem im NHMFL gebauten 9,4 Tesla Fouriertransformations-Ionencyclotronresonanz-Massenspektrometer mit einer ESI-Quelle durchgeführt.

Das FT-ICR ist mit einem passiv abgeschirmten Oxford 9,4 Tesla Magneten ausgestattet.^{268,270} Das Massenspektrometer wird durch ein modulares ICR Daten-system gesteuert.²⁷¹ Die Ionen werden in einer externen ESI Quelle produziert und durch eine beheizte Transferkapillare in das Vorvakuum des Skimmer Bereiches überführt, durch den sie in den ersten rf-Oktapol gelangen. Dort werden die Ionen 7 Sekunden gespeichert bevor sie durch einen Transfer-Quadrupol in einen zweiten rf-Oktapol geleitet werden. Nachdem die Ionen dort durch Kollisionen mit Helium abgekühlt (10 – 20 ms) wurden, werden sie durch einen weiteren Oktapol in eine offene zylindrische Penning-Falle überführt (30 cm lang, 10 cm Durchmesser).

Ein Synrad 40 W kontinuierlicher CO₂-Laser (10,6 µm) wurde verwendet um die gespeicherten Ionen vor der Anregung zu bestrahlen. Um sicher zu gehen, dass der Laserstrahl alle Ionen in der Ionenfalle bestrahlt, wurde dieser mit einem beam expander ausgestattet, der einen Laserstrahl von 9 mm Ø in der Mitte der Ionenfalle produziert. Durch Breitband Frequenz-sweep Anregung werden die Ionen auf detektierbare Zyklotronradien beschleunigt. Für jede Einstellung der Energiedichte des Lasers und Bestrahlungsdauer wurden zehn Massenspektren aufgenommen und gemittelt. Alle betrachteten Ionen waren einfach geladen.

Um positive Ionen mittels ESI in die Gasphase zu überführen, wurde eine fused silica-Kapillare mit einem inneren Durchmesser von 50 µm verwendet (Sprühspannung : 2,0 kV, Tube lens Spannung : 350 V, Strom der beheizten Transferkapillare : 4,0 A).²⁷²

Vor dem Einsetzen des Lasers für die IRMPD-Experimente wurde eine Eichkurve der Laserintensität gegen die erbrachte Leistung angefertigt.

Die Eichkurve ergab, dass für Spannungen zwischen 1,5 und 9,0 Volt ein linearer Zusammenhang zwischen Spannung und Leistung des Lasers besteht. Der Laser wurde daraufhin in diesem Bereich für die Experimente eingesetzt.

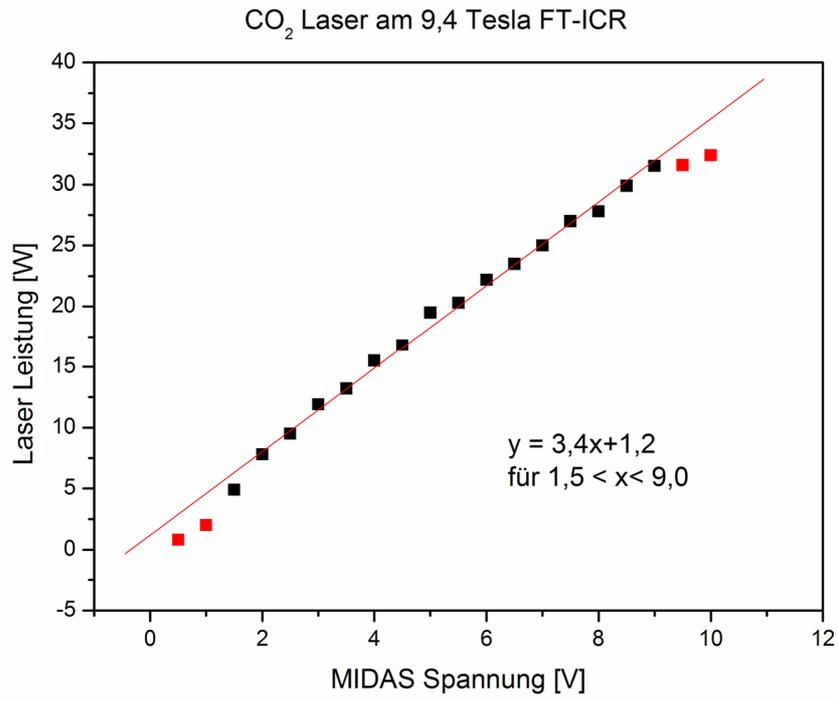


Abbildung 73. Eichkurve des CO₂ Lasers am 9,4 T FT-ICR-MS.

6 Anhang

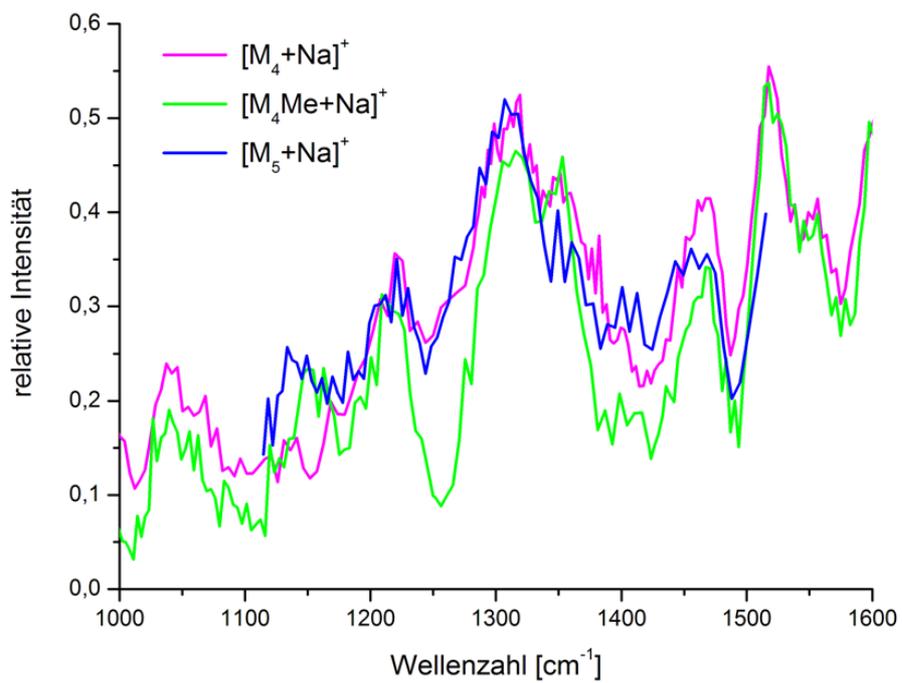


Abbildung 74. Photodissoziations-Spektren von $[M_4 + Na]^+$, $[M_5 + Na]^+$ und $[M_4Me + Na]^+$ im Bereich von 1000 – 1600 cm⁻¹.

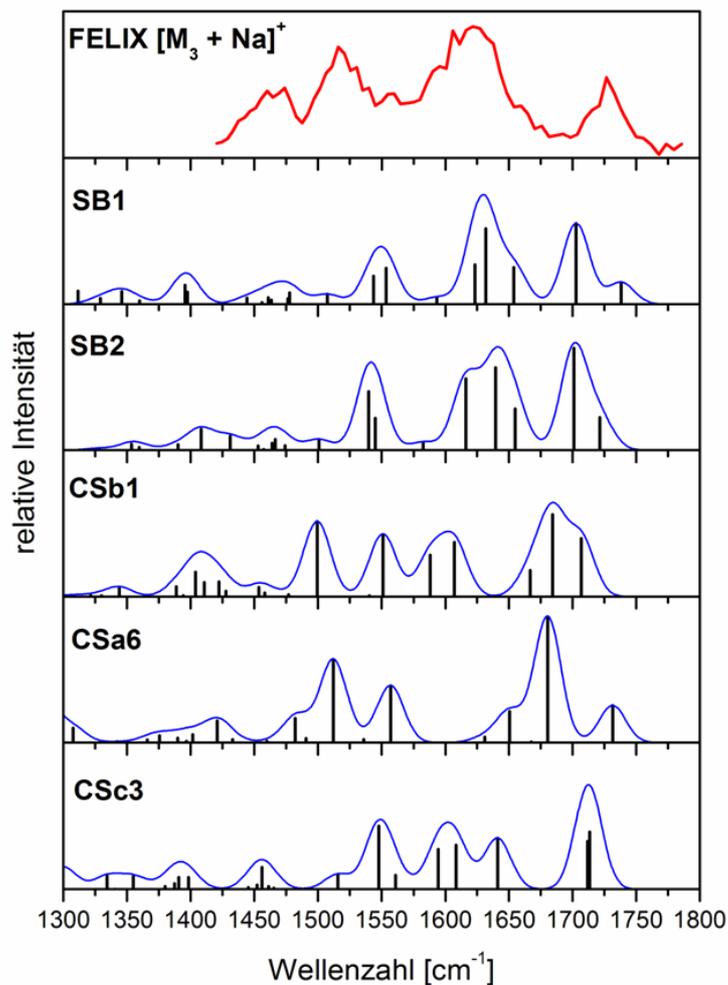


Abbildung 75. Photodissoziations-Spektrum des Komplexes $[M_3 + Na]^+$ verglichen mit den berechneten IR-Spektren von fünf energetisch relevanten Konformeren.

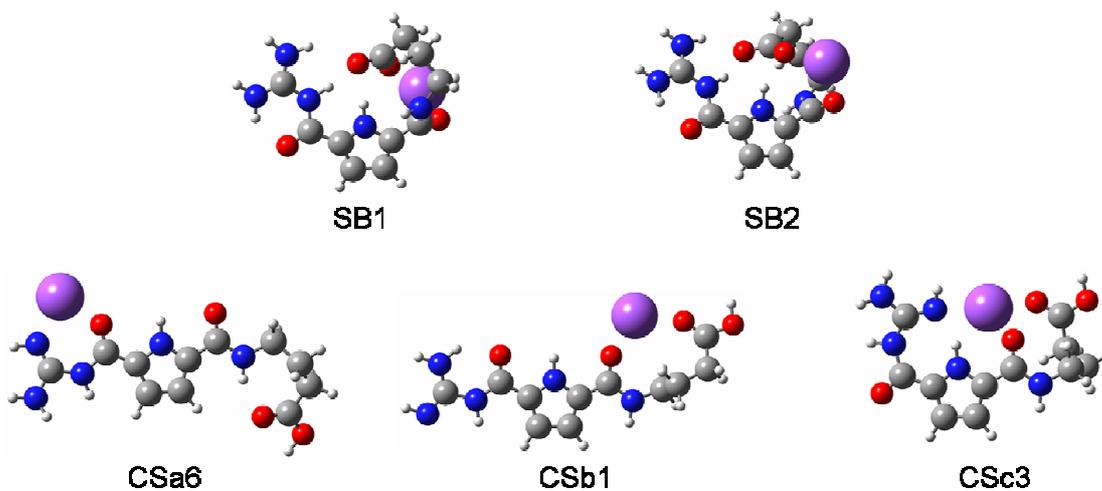


Abbildung 76. Strukturen der fünf energetisch günstigsten Konformere des Komplexes $[M_3 + Na]^+$.

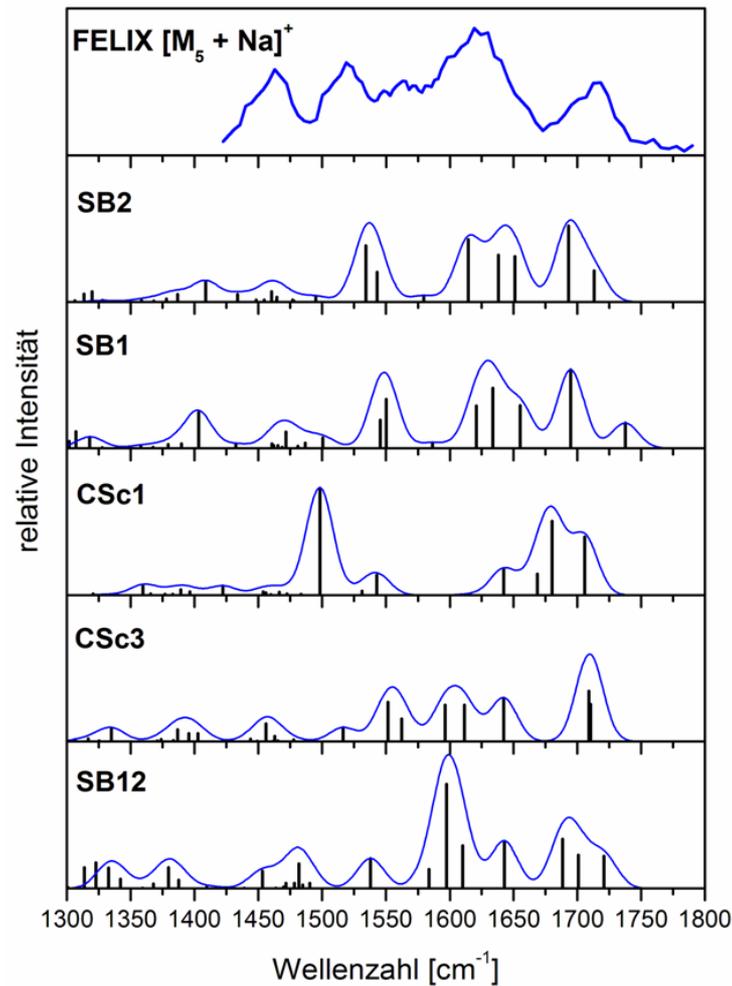


Abbildung 77. Photodissoziations-Spektrum des Komplexes $[M_5 + Na]^+$ verglichen mit den berechneten IR-Spektren von fünf energetisch relevanten Konformeren.

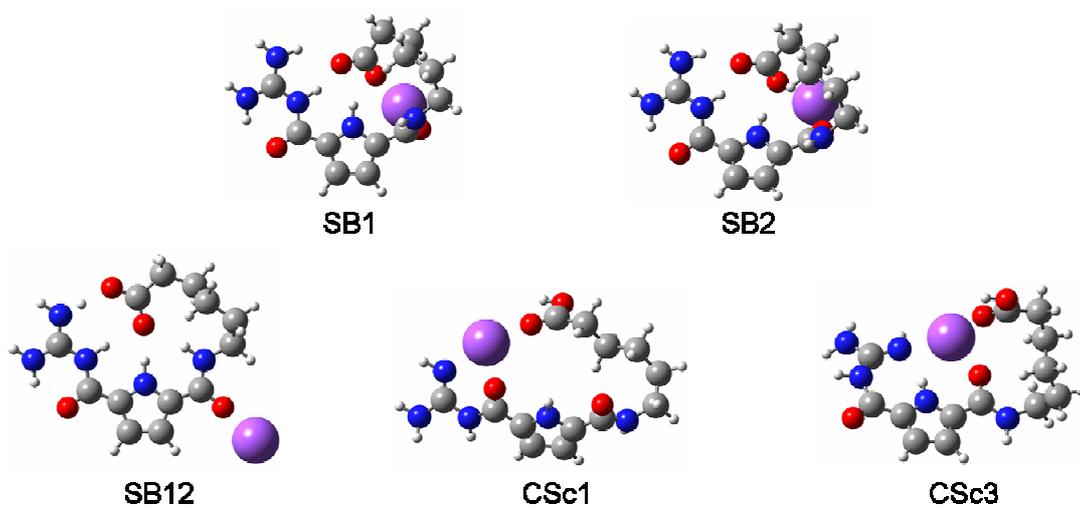


Abbildung 78. Strukturen der fünf energetisch günstigsten Konformere des Komplexes $[M_5 + Na]^+$.

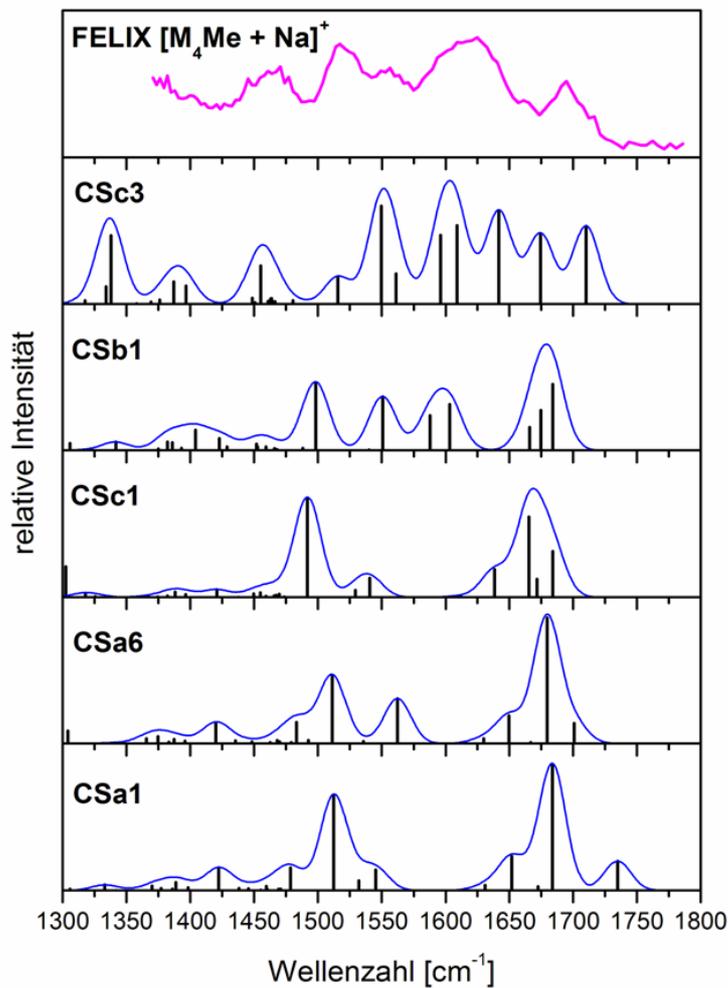


Abbildung 79. Photodissoziations-Spektrum des Komplexes $[M_4Me + Na]^+$ verglichen mit den berechneten IR-Spektren von fünf energetisch relevanten Konformeren.

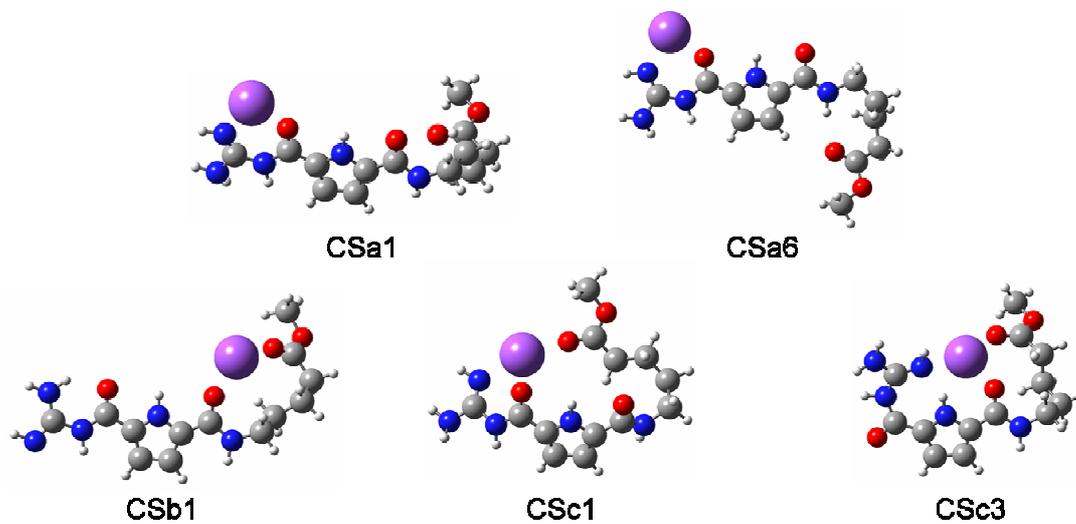


Abbildung 80. Strukturen der fünf energetisch günstigsten Konformere des Komplexes $[M_4Me + Na]^+$.

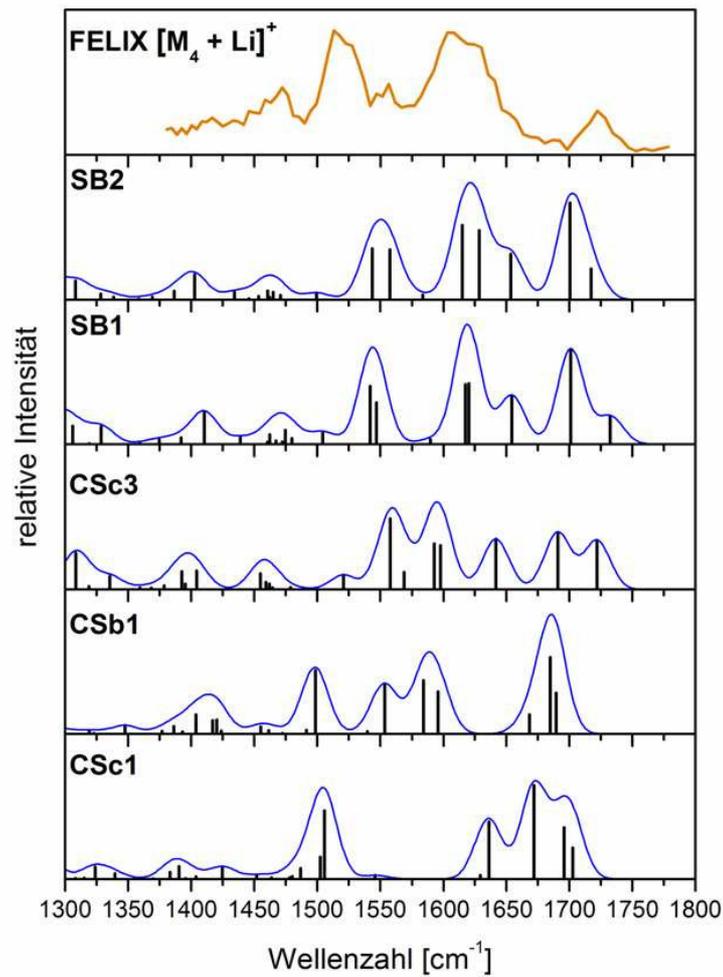


Abbildung 81. Photodissoziations-Spektrum des Komplexes $[M_4 + Li]^+$ verglichen mit den berechneten IR-Spektren von fünf energetisch relevanten Konformeren.

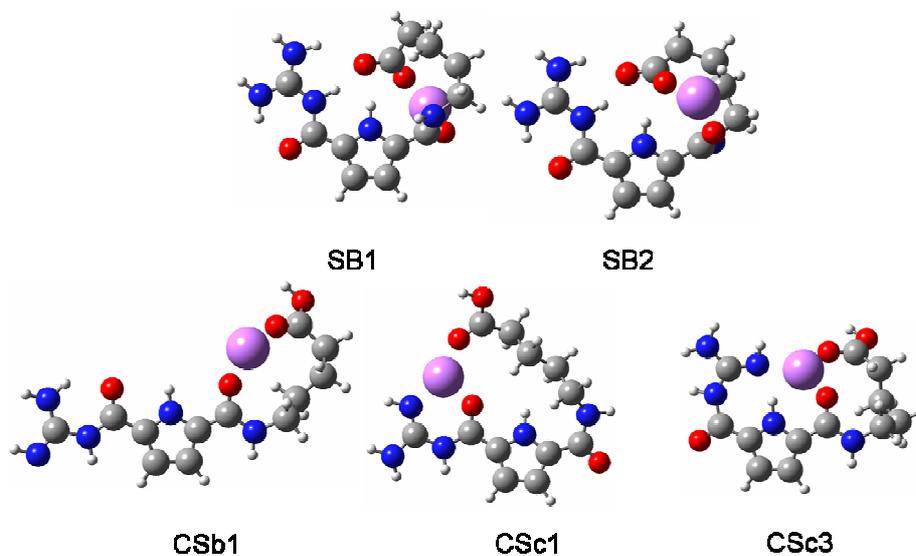


Abbildung 82. Strukturen der fünf energetisch günstigsten Konformere des Komplexes $[M_4 + Li]^+$.

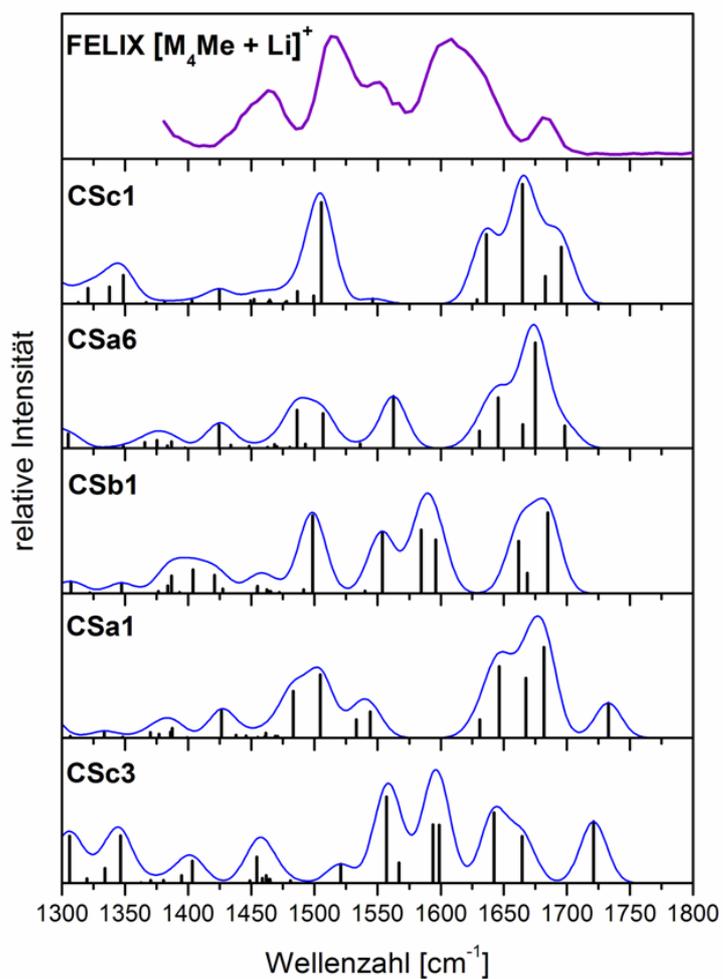


Abbildung 83. Photodissoziations-Spektrum des Komplexes $[M_4Me + Li]^+$ verglichen mit den berechneten IR-Spektren von fünf energetisch relevanten Konformeren.

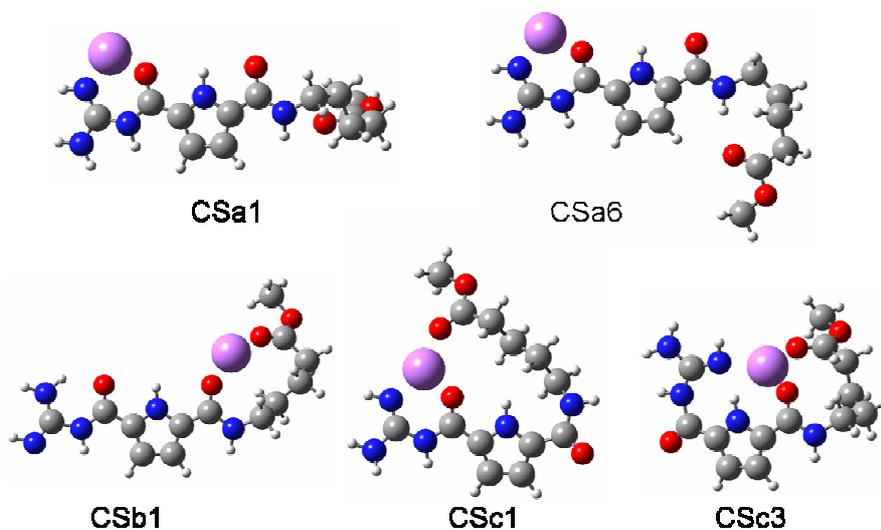


Abbildung 84. Strukturen der fünf energetisch günstigsten Konformere des Komplexes $[M_4Me + Li]^+$.

Tabelle 15. Mit Sigma berechnete Kollisionsquerschnitte der fünf relevanten Konformere des Moleküls $[M_3 + Na]^+$ im Vergleich mit den experimentell ermittelten Werten [\AA^2].

| | Konformer | Energetische Abstufung (DFT) (kJ mol ⁻¹) | Berechneter Kollisions- querschnitt (\AA^2) \pm 1 \AA | Experimenteller Kollisions- querschnitt (\AA^2) |
|----------------|-----------|---|--|---|
| | SB1 | 0 | 102 | |
| | SB2 | 9,1 | 102 | |
| $[M_3 + Na]^+$ | CSb1 | 18,0 | 116 | $117 \pm 2\text{\AA}^2$ |
| | CSa6 | 23,1 | 116 | |
| | CSc3 | 28,8 | 106 | |

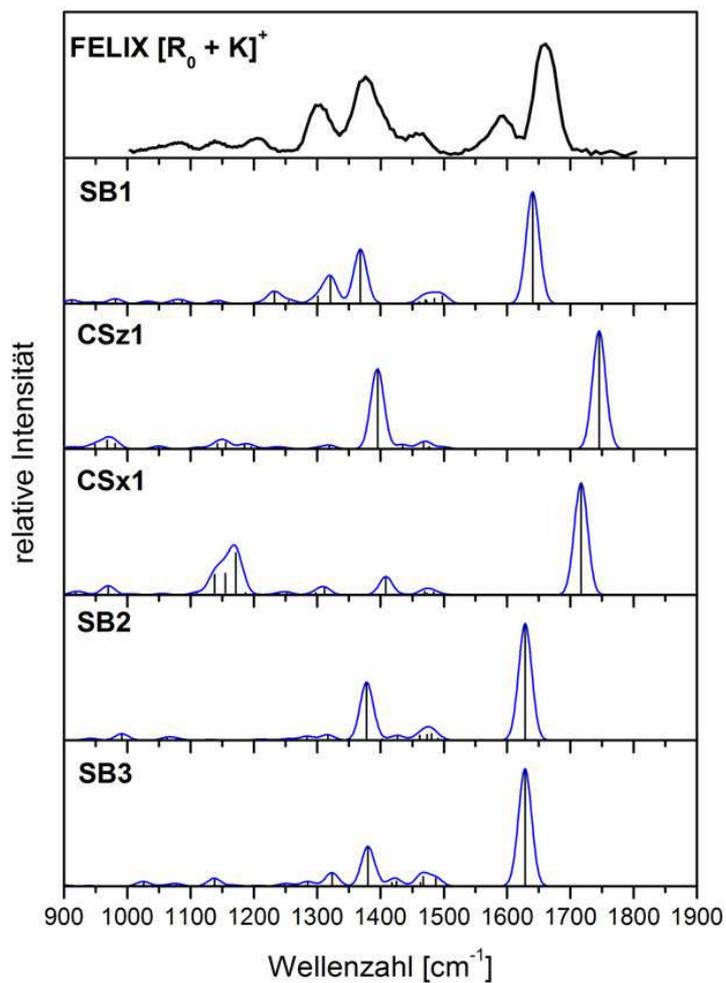


Abbildung 85. Photodissoziations-Spektrum des Komplexes $[R_0 + K]^+$ verglichen mit den berechneten IR-Spektren von fünf energetisch relevanten Konformeren.

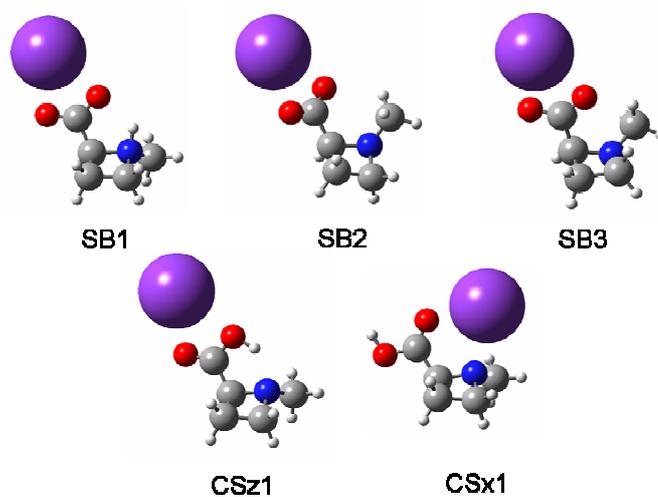


Abbildung 86. Strukturen der fünf energetisch günstigsten Konformere des Komplexes $[R_0 + K]^+$.

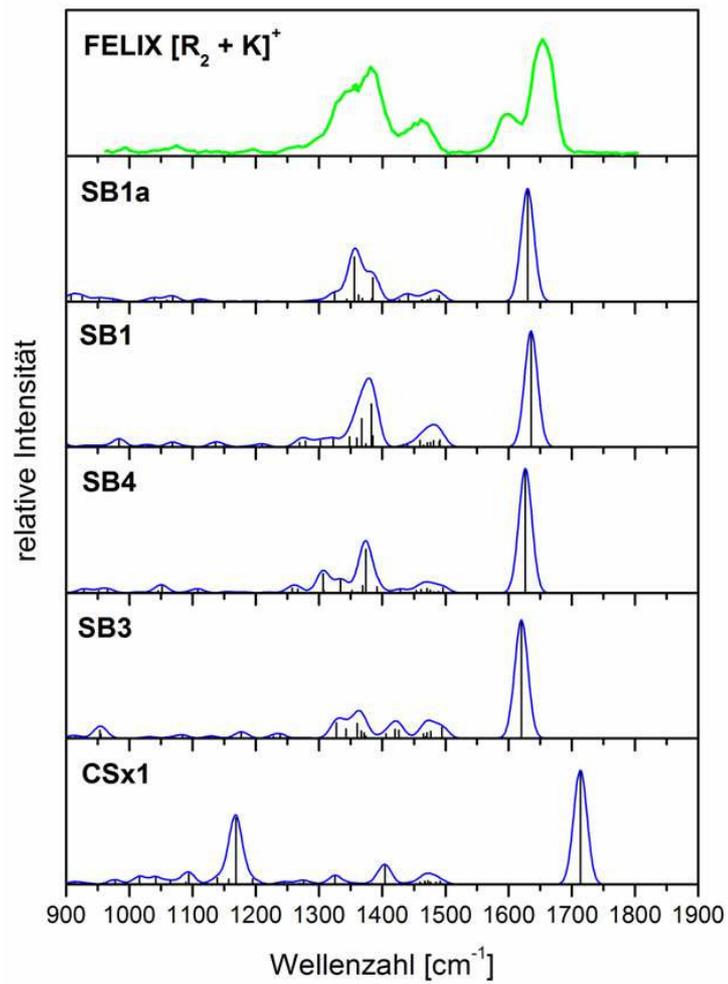


Abbildung 87. Photodissoziations-Spektrum des Komplexes $[R_2 + K]^+$ verglichen mit den berechneten IR-Spektren von fünf energetisch relevanten Konformeren.

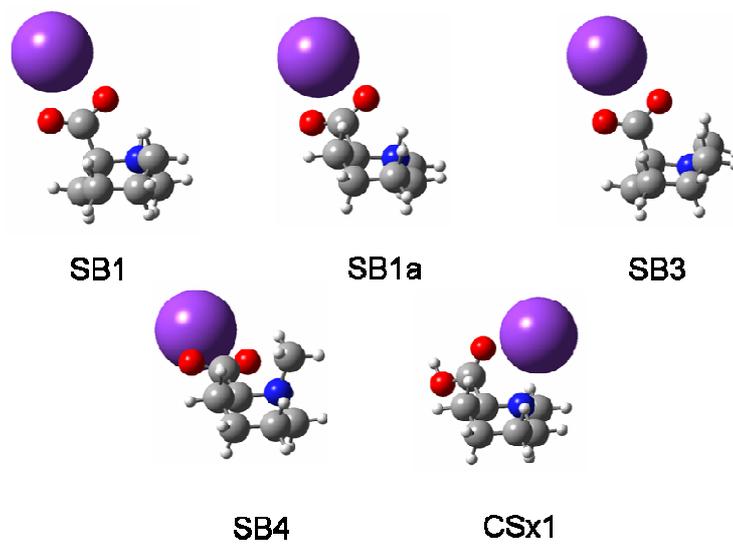


Abbildung 88. Strukturen der fünf energetisch günstigsten Konformere des Komplexes $[R_2 + K]^+$.

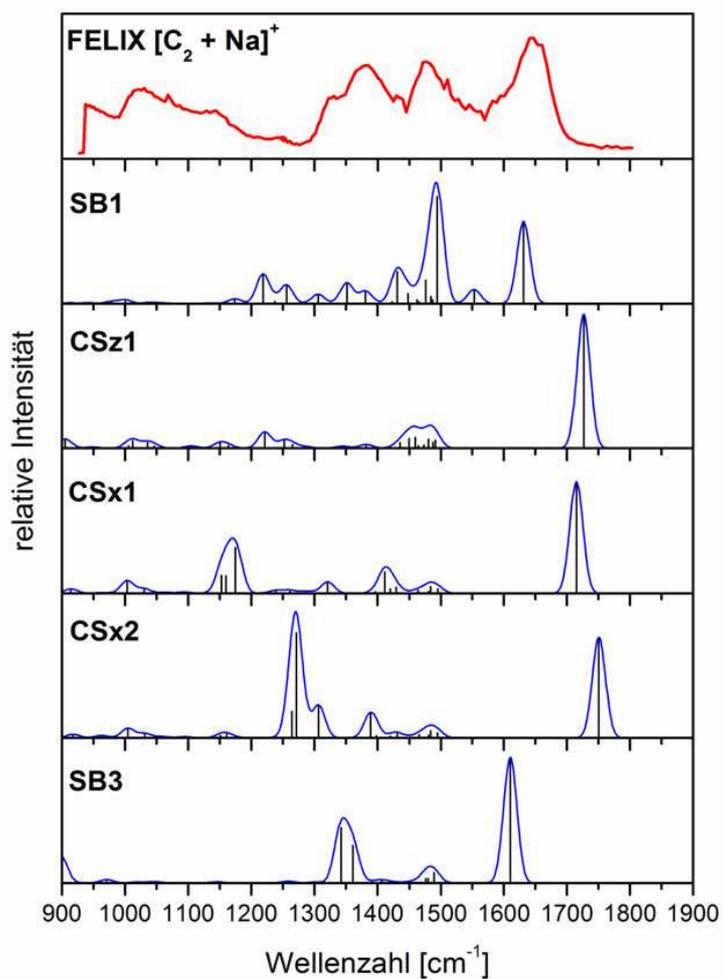


Abbildung 89. Photodissoziations-Spektrum des Komplexes $[C_2 + K]^+$ verglichen mit den berechneten IR-Spektren von fünf energetisch relevanten Konformeren.

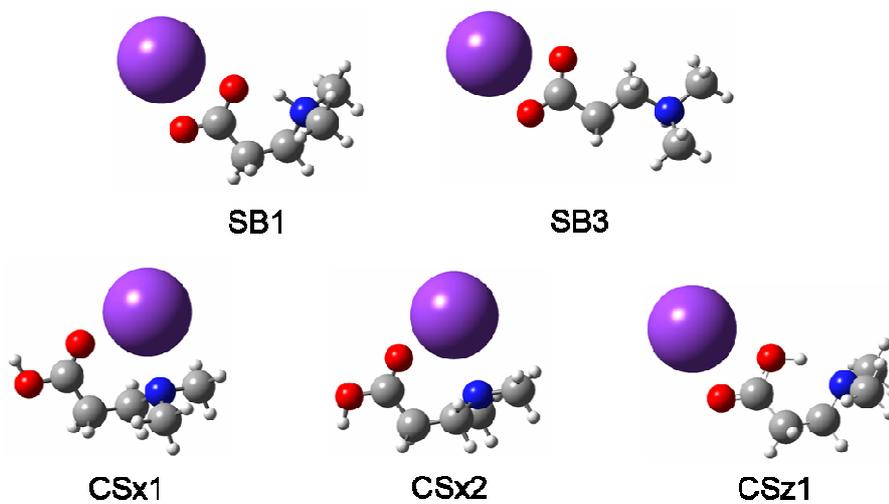


Abbildung 90. Strukturen der fünf energetisch günstigsten Konformere des Komplexes $[C_2 + K]^+$.

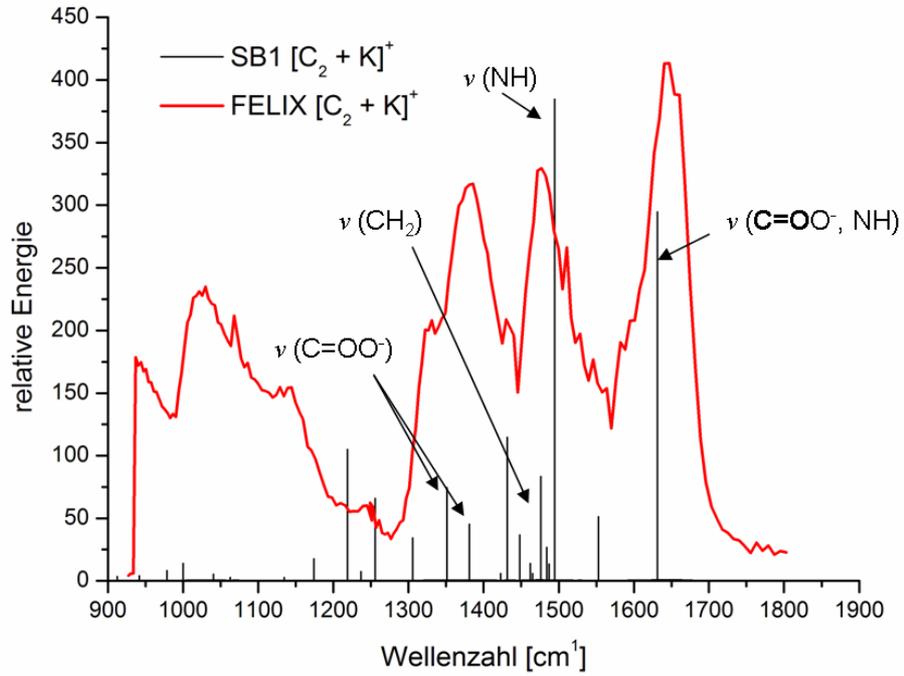


Abbildung 91. Direkter Vergleich des Konformers SB1 des Komplexes $[C_2 + K]^+$ mit dem entsprechenden Photodissoziations-Spektrum.

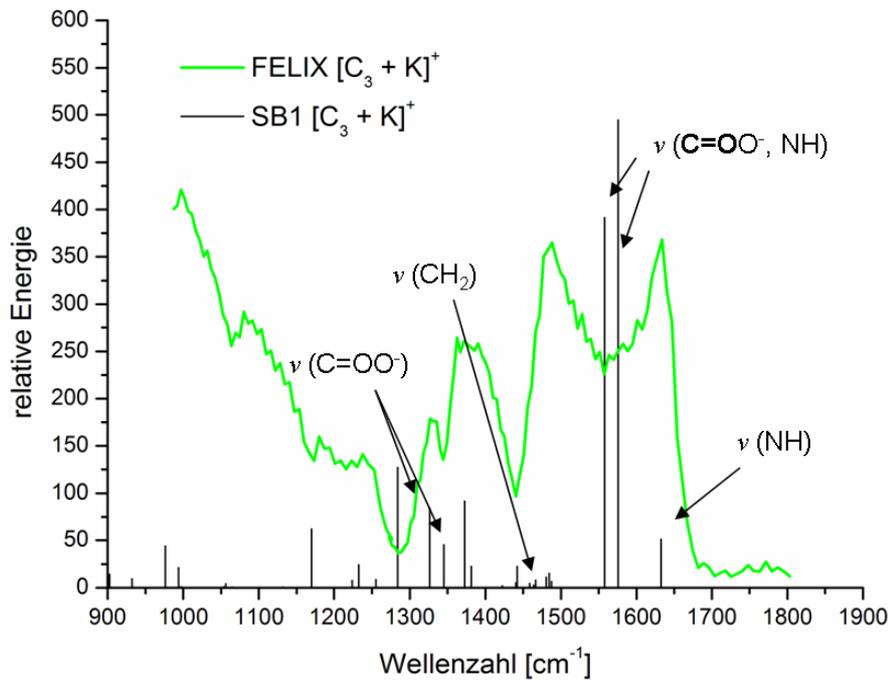


Abbildung 92. Direkter Vergleich des Konformers SB1 des Komplexes $[C_3 + K]^+$ mit dem entsprechenden Photodissoziations-Spektrum.

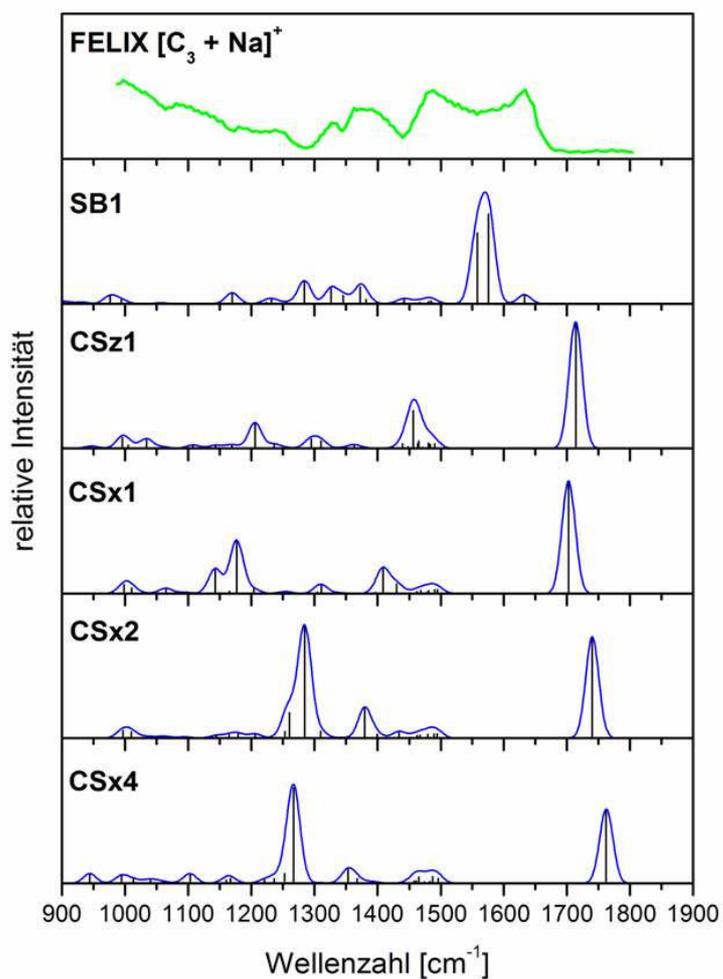


Abbildung 93. Photodissoziations-Spektrum des Komplexes $[\text{C}_3 + \text{K}]^+$ verglichen mit den berechneten IR-Spektren von fünf energetisch relevanten Konformeren.

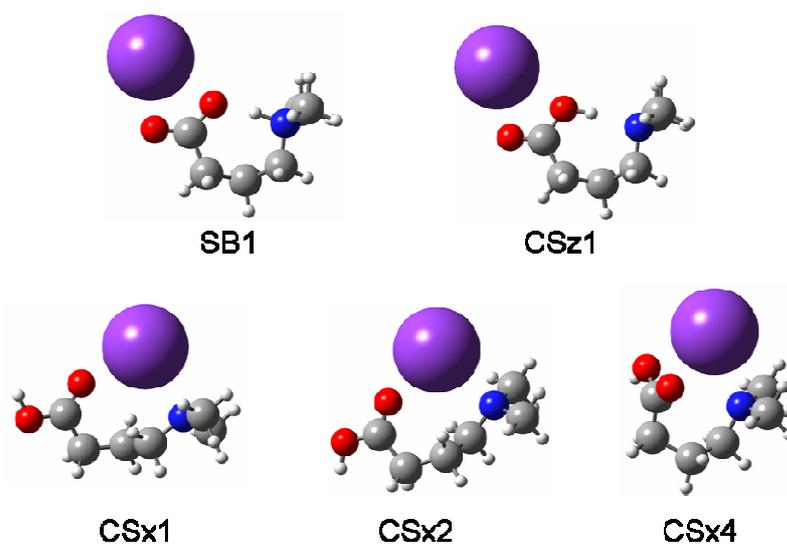


Abbildung 94. Strukturen der fünf energetisch günstigsten Konformere des Komplexes $[\text{C}_3 + \text{K}]^+$.

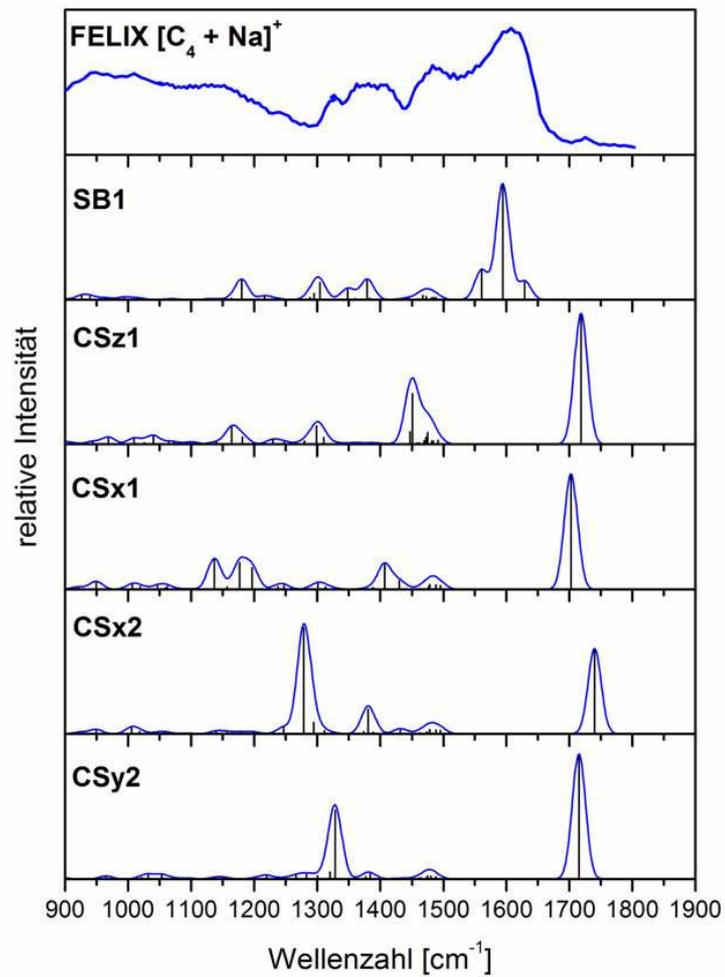


Abbildung 95. Photodissoziations-Spektrum des Komplexes $[C_4 + K]^+$ verglichen mit den berechneten IR-Spektren von fünf energetisch relevanten Konformeren.

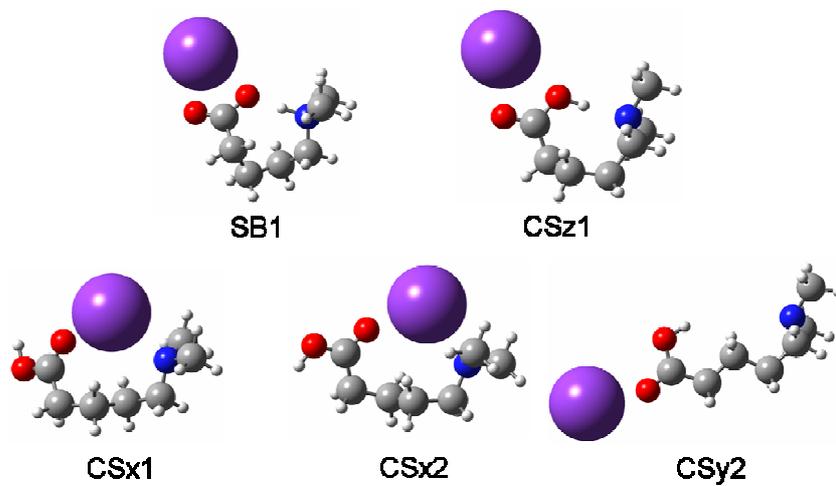


Abbildung 96. Strukturen der fünf energetisch günstigsten Konformere des Komplexes $[C_4 + K]^+$.

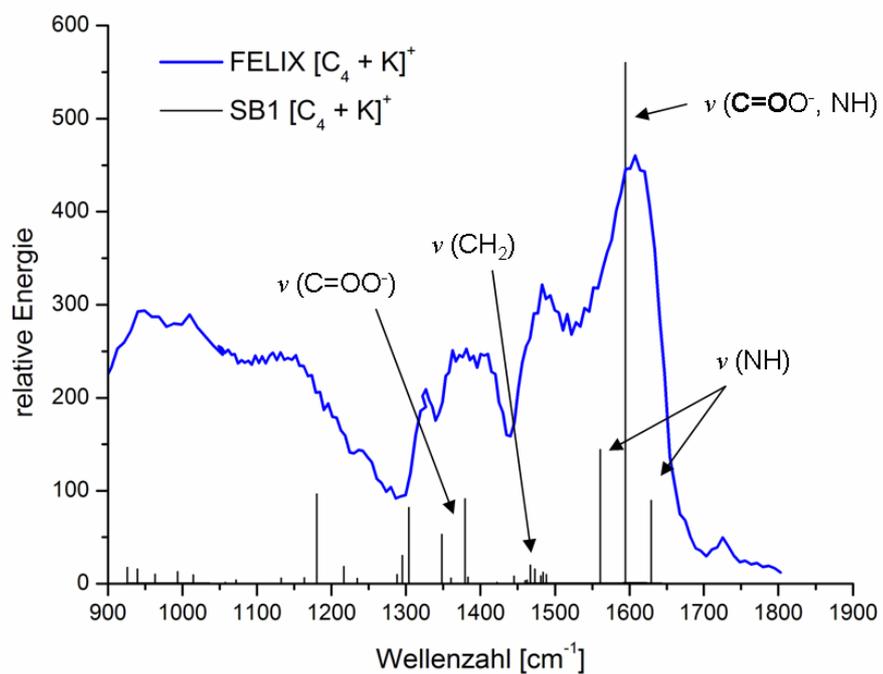


Abbildung 97. Direkter Vergleich des Konformers SB1 des Komplexes $[\text{C}_4 + \text{K}]^+$ mit dem entsprechenden Photodissoziations-Spektrum.

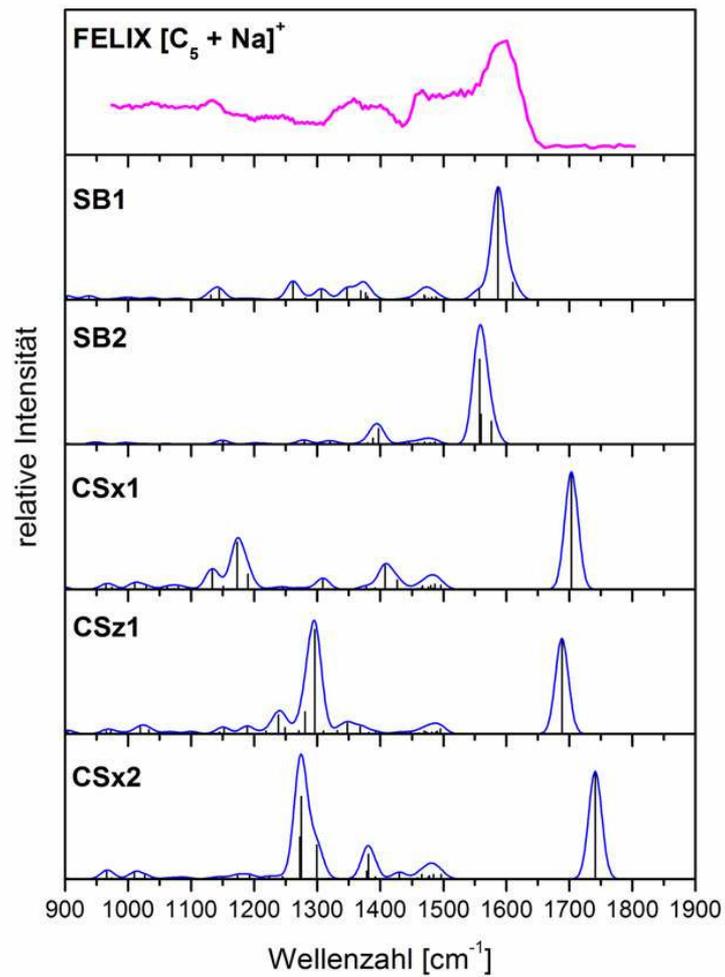


Abbildung 98. Photodissoziations-Spektrum des Komplexes $[C_5 + K]^+$ verglichen mit den berechneten IR-Spektren von fünf energetisch relevanten Konformeren.

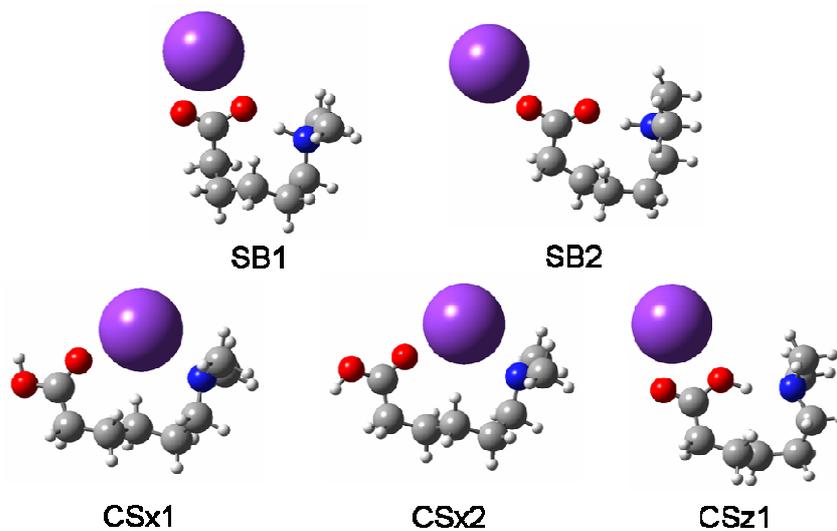


Abbildung 99. Strukturen der fünf energetisch günstigsten Konformere des Komplexes $[C_5 + K]^+$.

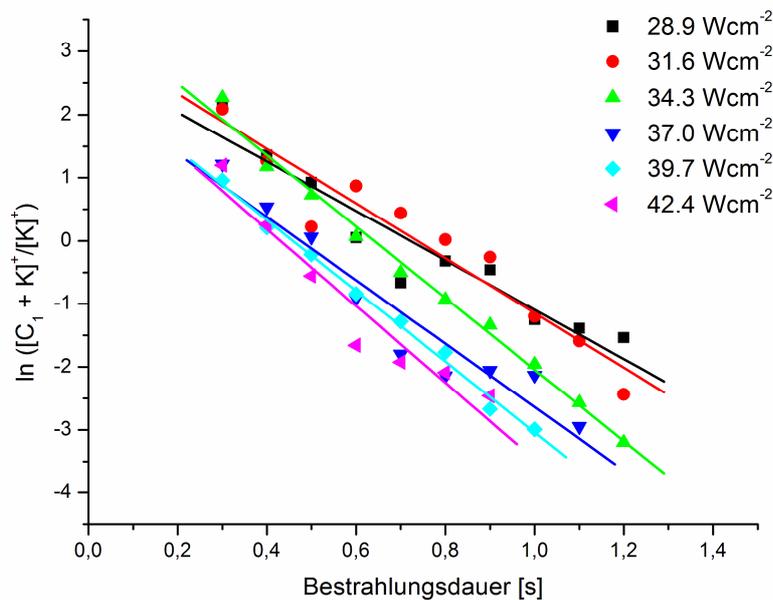


Abbildung 100. Auftragung des Verhältnisses des Vorläufer- zum Produkt-Ion gegen die Bestrahlungsdauer für sieben verschiedene Energiedichten des Lasers für $[C_1 + K]^+$.

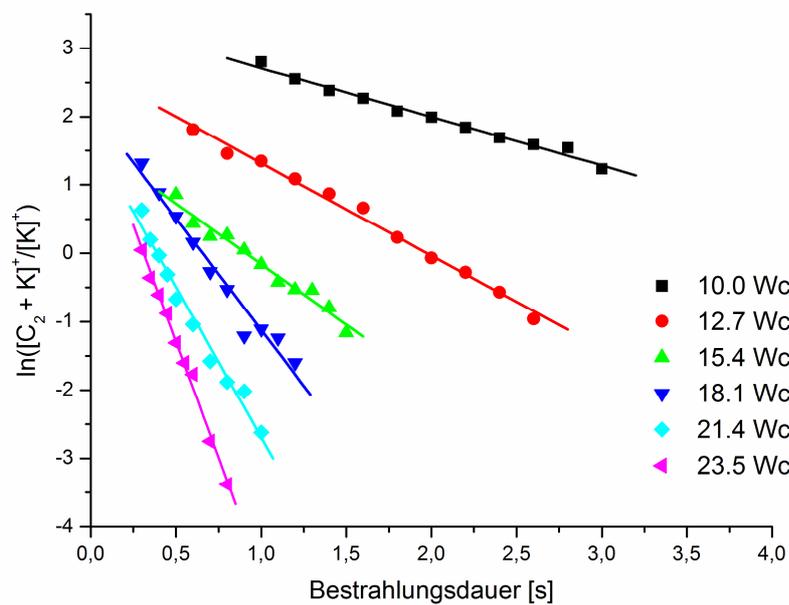


Abbildung 101. Auftragung des Verhältnisses des Vorläufer- zum Produkt-Ion gegen die Bestrahlungsdauer für sieben verschiedene Energiedichten des Lasers für $[C_2 + K]^+$.

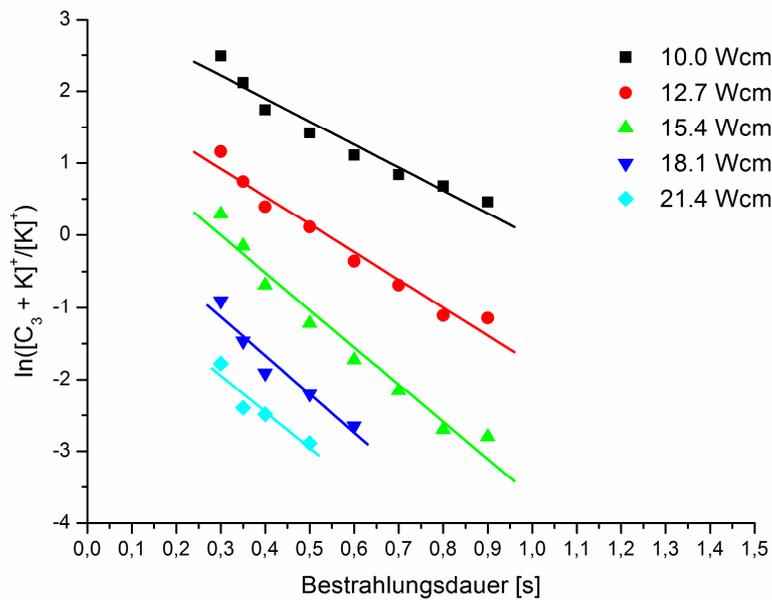


Abbildung 102. Auftragung des Verhältnisses des Vorläufer- zum Produkt-Ion gegen die Bestrahlungsdauer für sieben verschiedene Energiedichten des Lasers für $[C_3 + K]^+$.

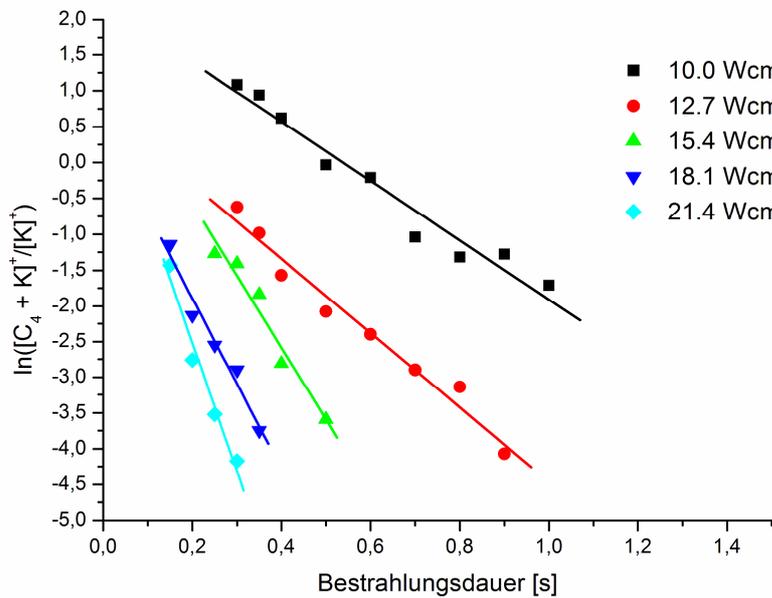


Abbildung 103. Auftragung des Verhältnisses des Vorläufer- zum Produkt-Ion gegen die Bestrahlungsdauer für sieben verschiedene Energiedichten des Lasers für $[C_4 + K]^+$.

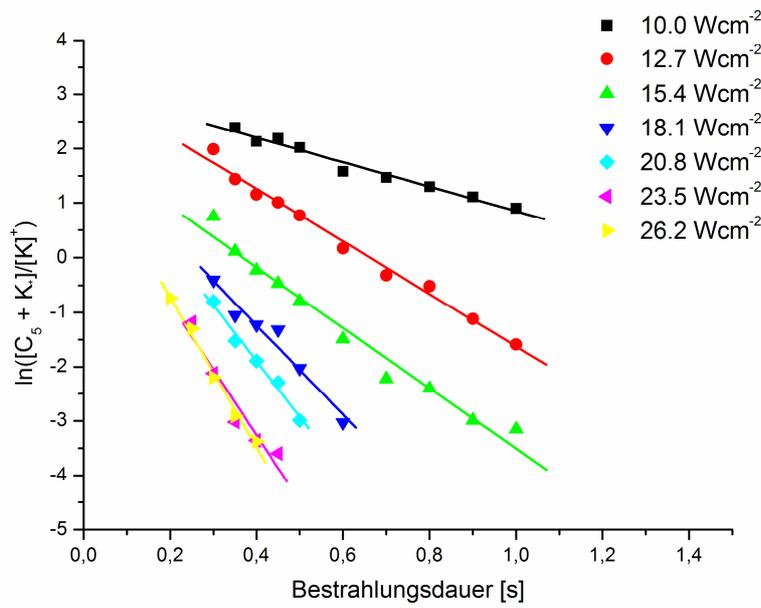


Abbildung 104. Auftragung des Verhältnisses des Vorläufer- zum Produkt-Ion gegen die Bestrahlungsdauer für sieben verschiedene Energiedichten des Lasers für $[C_5 + K]^+$.

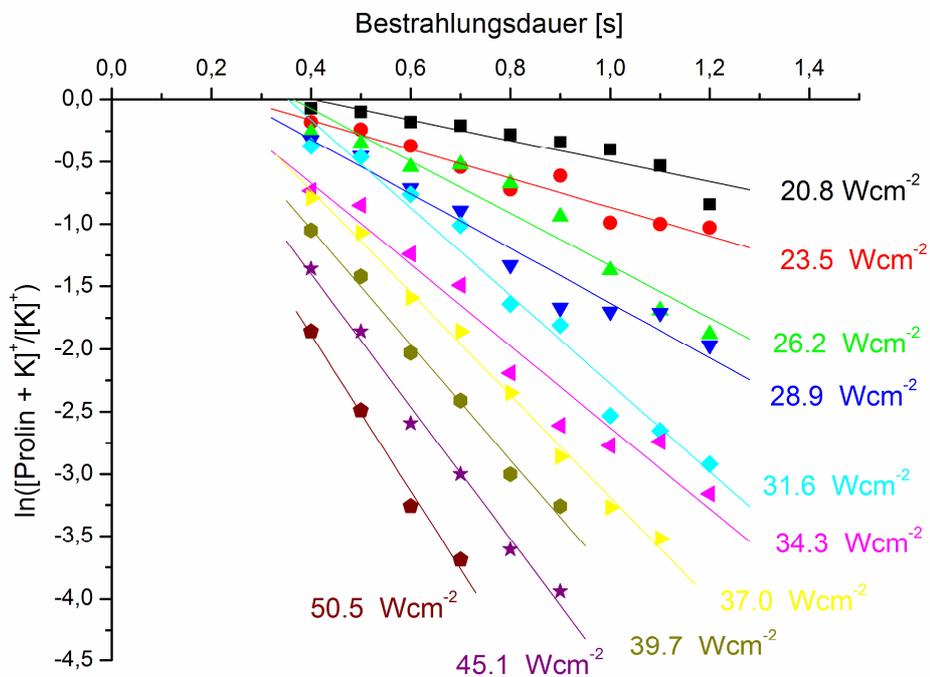


Abbildung 105. Auftragung des Verhältnisses des Vorläufer- zum Produkt-Ion gegen die Bestrahlungsdauer für sieben verschiedene Energiedichten des Lasers für $[Prolin + K]^+$.

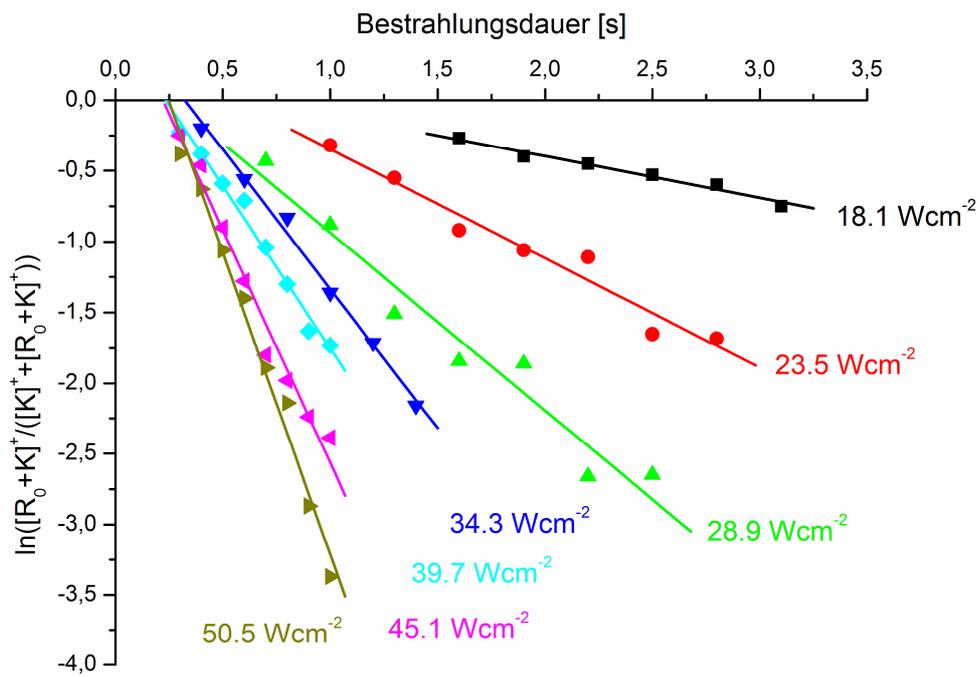


Abbildung 106. Auftragung des Verhältnisses des Vorläufer- zum Produkt-Ion gegen die Bestrahlungsdauer für sieben verschiedene Energiedichten des Lasers für $[R_0 + K]^+$.

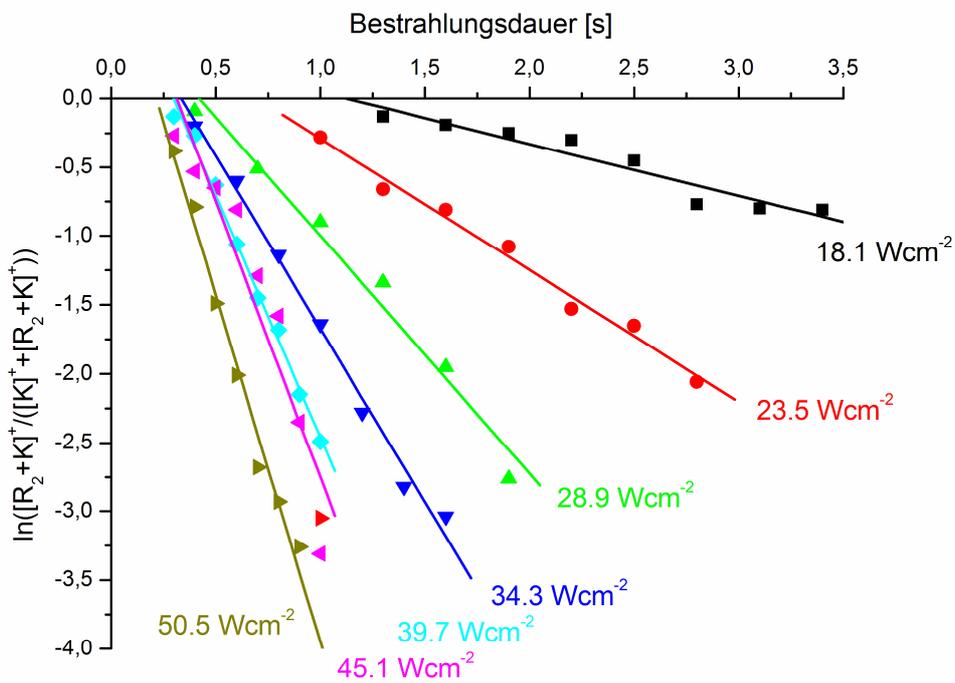


Abbildung 107. Auftragung des Verhältnisses des Vorläufer- zum Produkt-Ion gegen die Bestrahlungsdauer für sieben verschiedene Energiedichten des Lasers für $[R_2 + K]^+$.

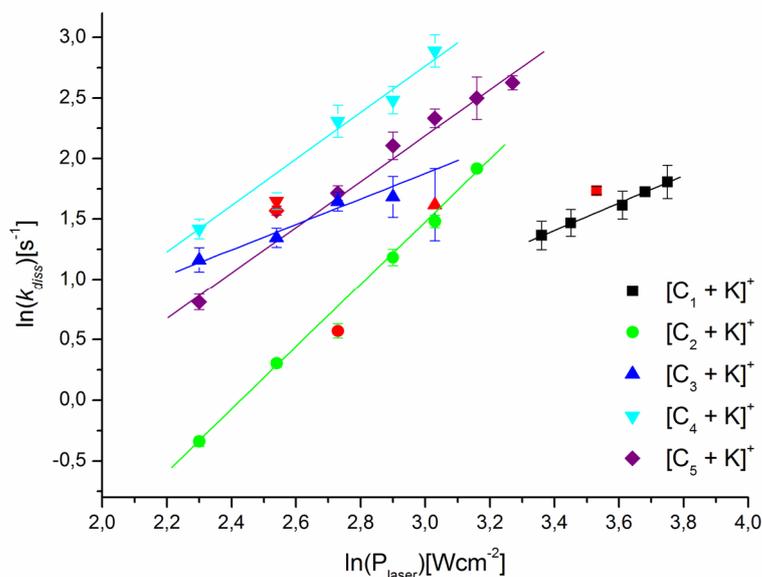


Abbildung 108. Natürlicher Logarithmus der Dissoziationskonstanten erster Ordnung, k_{diss} [s^{-1}], gegen den natürlichen Logarithmus der Energiedichte des Lasers, P_{laser} [$W\text{ cm}^{-2}$], für die Vorläuferionen $[C_n + K]^+$ mit $n = 1 - 5$. Die roten Datenpunkte wurden wegen der großen Streuung nicht in die lineare Anpassung einbezogen.

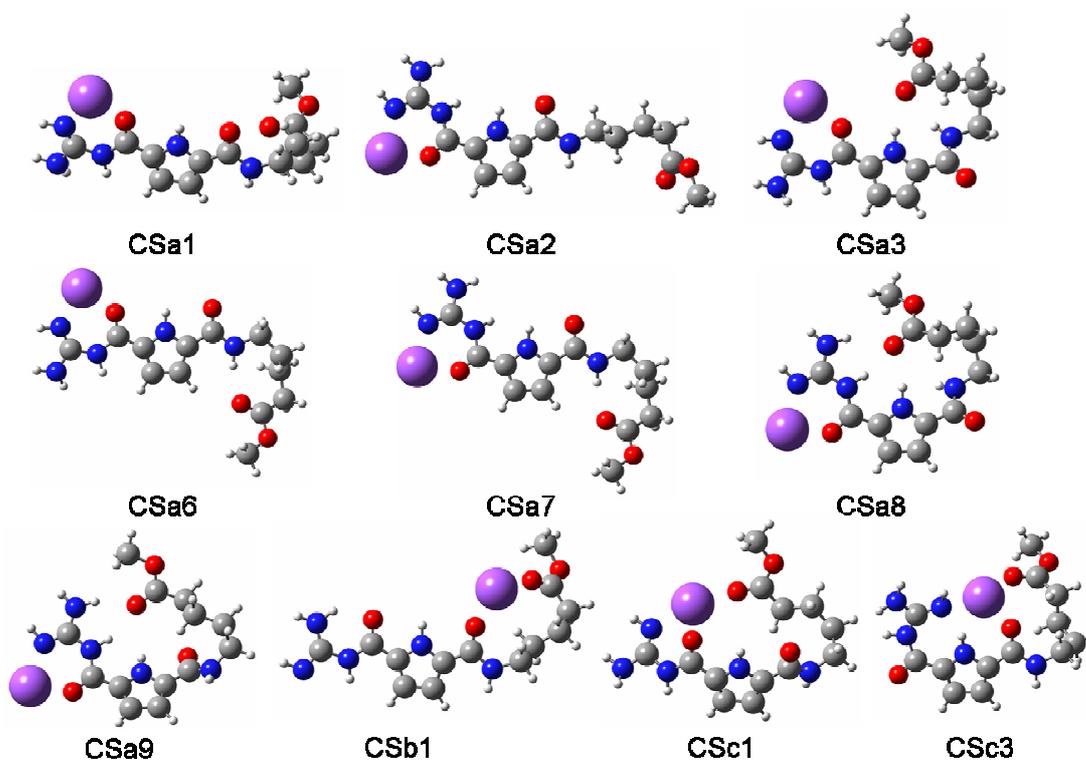


Abbildung 109. Mit DFT optimierte Konformere aller Strukturfamilien des Komplexes $[M_4Me + Na]^+$ (B3LYP/6-311++G(2d,2p)).

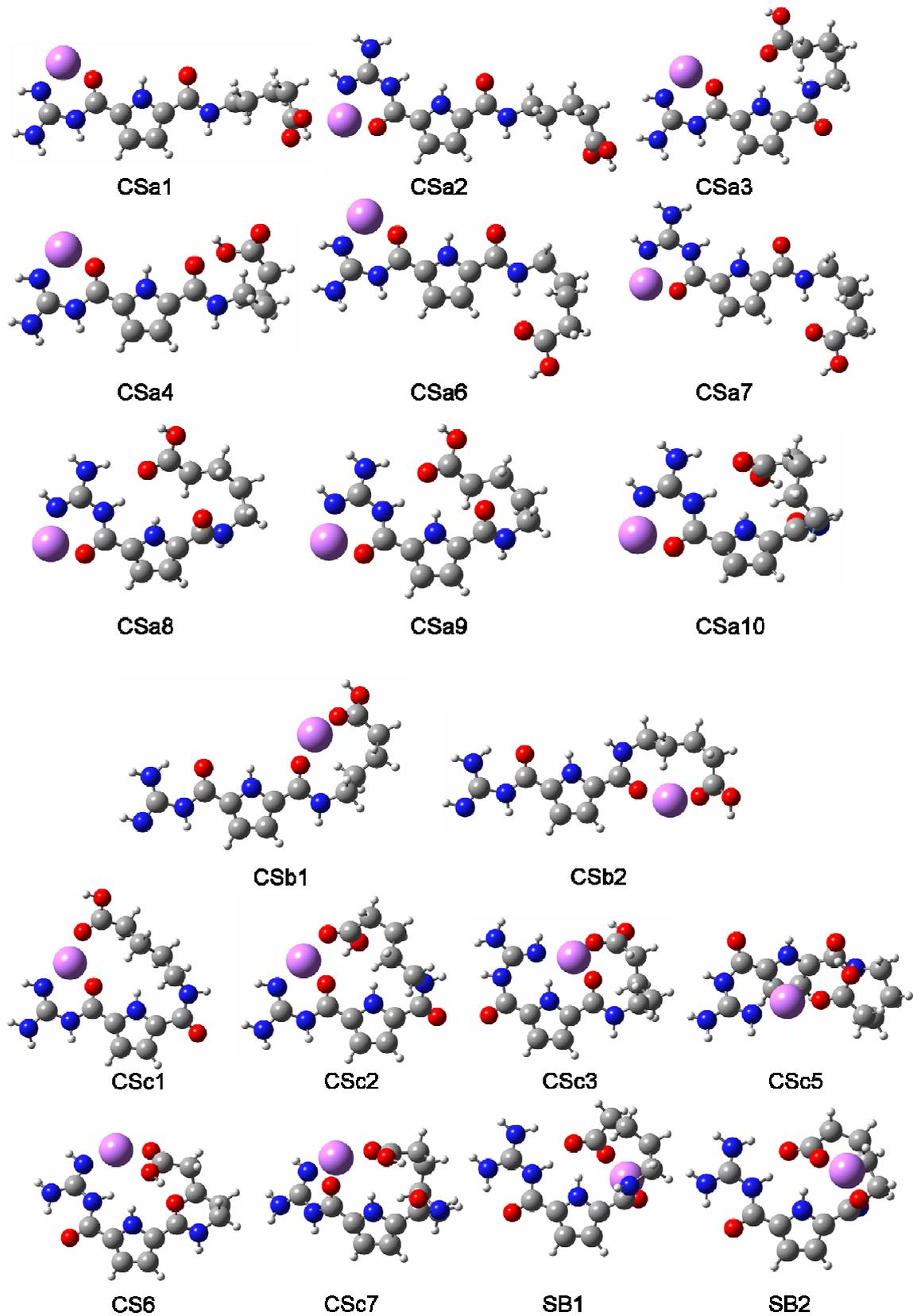


Abbildung 110. Mit DFT optimierte Konformere aller Strukturfamilien des Komplexes $[M_4 + Li]^+$ (B3LYP/6-311++G(2d,2p) (B3LYP/6-311++G(2d,2p)).

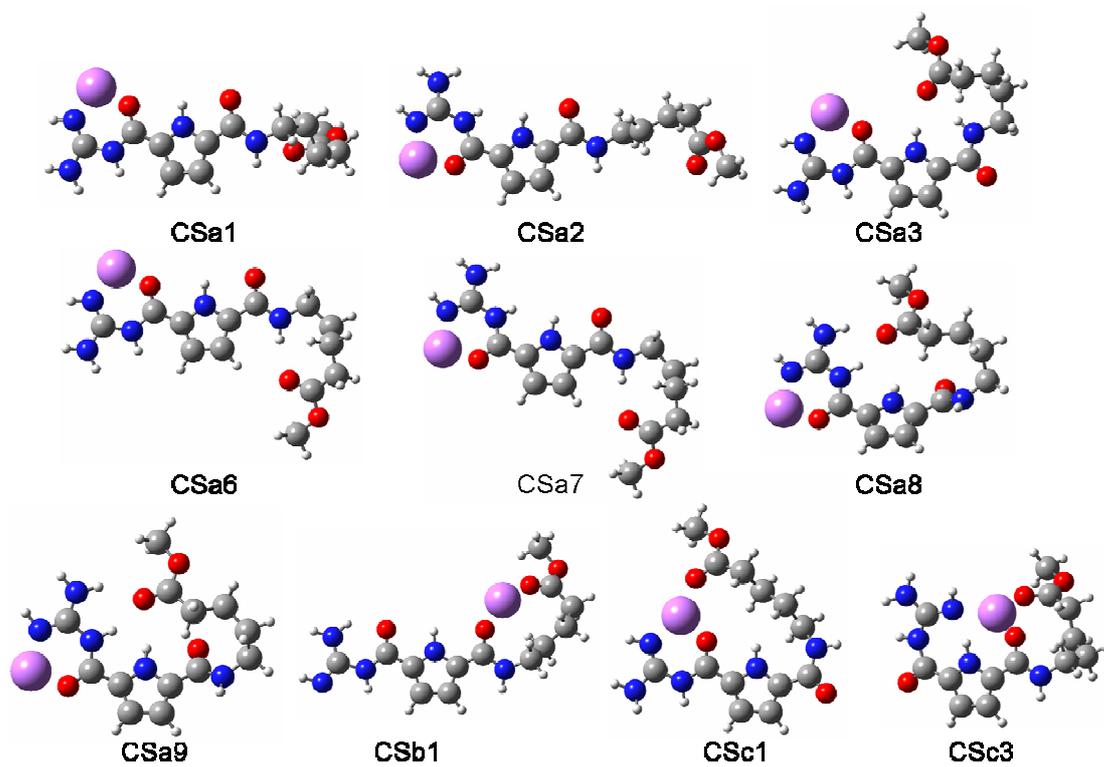


Abbildung 111. Konformere aller Strukturfamilien des Komplexes $[M_4Me + Li]^+$ (B3LYP/6-311++G(2d,2p)).

Tabelle 16. Energien (ΔH) der CS-Strukturfamilien relativ zum energetisch stabilsten Konformer der Komplexe $[M_n + Na]^+$ mit $n = 1 - 5$ in kJ mol^{-1} . B3LYP Optimierungen wurden mit dem 6-311++G(2d,2p) Basissatz durchgeführt und beinhalten Nullpunktkorrekturen. MP2 Energieberechnungen basieren auf den mit DFT optimierten Strukturen und wurden mit dem 6-311++G(2d,2p) Basissatz berechnet.

| | $[M_1 + Na]^+$ | | $[M_2 + Na]^+$ | | $[M_3 + Na]^+$ | | $[M_4 + Na]^+$ | | $[M_5 + Na]^+$ | |
|------|----------------|------|----------------|------|----------------|------|----------------|------|----------------|-------|
| | B3LYP | MP2 |
| CSa1 | 0 | 0 | 3,4 | 30,4 | 35,7 | 66,9 | 41,9 | 75,1 | 65,3 | 99,2 |
| CSa2 | 14,5 | 14,9 | 17,7 | 44,9 | 46,8 | 70,3 | 55,7 | 89,8 | 83,9 | 118,5 |
| CSa3 | 36,0 | 25,1 | 31,2 | 50,5 | 45,7 | 75,3 | 42,2 | 66,6 | 68,5 | 74,3 |
| CSa4 | 29,5 | 23,3 | - | - | - | - | 57,6 | 78,3 | 74,8 | 93,5 |
| CSa5 | 33,1 | 23,0 | 32,0 | 52,5 | - | - | - | - | - | - |
| CSa6 | - | - | - | - | 23,1 | 51,9 | 29,3 | 52,2 | 54,2 | 74,6 |
| CSa7 | - | - | - | - | 36,5 | 66,0 | 42,6 | 66,3 | 66,9 | 87,9 |
| CSa8 | 39,3 | 22,8 | 32,4 | 43,9 | 50,3 | 60,4 | 47,6 | 57,9 | 55,8 | 54,7 |
| CSa9 | - | - | - | - | 66,4 | 69,2 | 42,2 | 46,0 | 55,9 | 60,8 |
| CSa1 | 54,1 | 26,9 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| CSb1 | 21,6 | 20,9 | 10,4 | 40,9 | 18,0 | 52,3 | 21,8 | 55,5 | 44,7 | 77,0 |
| CSb2 | 30,8 | 59,4 | 23,0 | 53,8 | 30,2 | 65,2 | 33,4 | 68,0 | 55,1 | 90,4 |
| CSb3 | 31,7 | 26,9 | 21,9 | 47,6 | 32,5 | 63,0 | - | - | - | - |
| CSb4 | 34,2 | 29,0 | 25,5 | 52,0 | 33,7 | 63,8 | - | - | - | - |
| CSb5 | - | - | 41,4 | 61,5 | - | - | - | - | - | - |
| CSb6 | 38,3 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| CSc1 | 46,2 | 66,7 | 27,3 | - | 34,5 | - | 28,6 | 19,8 | 38,3 | 82,1 |
| CSc2 | - | - | 35,1 | 64,0 | 47,5 | 62,1 | 41,4 | 61,2 | 44,2 | 65,8 |
| CSc3 | 33,2 | 21,0 | 27,7 | 41,5 | 28,8 | 47,6 | 20,4 | 42,4 | 39,5 | 72,1 |
| CSc4 | - | - | 43,6 | 53,5 | 51,8 | 66,3 | - | - | 49,4 | 76,0 |
| CSc5 | - | - | - | - | 50,2 | 59,2 | 53,4 | 52,6 | 65,1 | 65,7 |

Tabelle 17. Energien (ΔH) der SB-Strukturfamilien relativ zum energetisch stabilsten Konformer der Komplexe $[M_n + Na]^+$ mit $n = 1 - 5$ in kJ mol^{-1} . B3LYP Optimierungen wurden mit dem 6-311++G(2d,2p) Basissatz durchgeführt und beinhalten Nullpunktskorrekturen. MP2 Energieberechnungen basieren auf den mit DFT optimierten Strukturen und wurden mit dem 6-311++G(2d,2p) Basissatz berechnet.

| | $[M_1 + Na]^+$ | | $[M_2 + Na]^+$ | | $[M_3 + Na]^+$ | | $[M_4 + Na]^+$ | | $[M_5 + Na]^+$ | |
|------|----------------|------|----------------|-----|----------------|------|----------------|------|----------------|------|
| | B3LYP | MP2 | B3LYP | MP2 | B3LYP | MP2 | B3LYP | MP2 | B3LYP | MP2 |
| SB1 | 38,3 | 11,9 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 12,3 | 14,7 |
| SB2 | - | - | 12,7 | 7,7 | 9,1 | 9,9 | 6,1 | 13,4 | 0 | 0 |
| SB3 | - | - | - | - | 83,0 | 77,0 | - | - | - | - |
| SB4 | - | - | - | - | 68,9 | 66,6 | 35,1 | 28,7 | - | - |
| SB5 | - | - | - | - | 50,1 | 48,1 | - | - | - | - |
| SB6 | - | - | - | - | 84,3 | 88,8 | - | - | - | - |
| SB7 | 18,6 | 25,6 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| SB8 | - | - | - | - | 64,3 | 77,3 | - | - | - | - |
| SB9 | - | - | - | - | 74,1 | 70,7 | - | - | - | - |
| SB10 | - | - | - | - | 76,8 | 74,2 | - | - | - | - |
| SB11 | - | - | - | - | 82,1 | 76,5 | - | - | - | - |
| SB12 | - | - | - | - | - | - | - | - | 39,5 | 42,8 |

Tabelle 18. Energien (ΔH) der Strukturfamilien relativ zum energetisch stabilsten Konformer der Komplexe $[M_4Me + Na]^+$ und $[M_4Me + Li]^+$ in kJ mol^{-1} . B3LYP Optimierungen wurden mit dem 6-311++G(2d,2p) Basissatz durchgeführt und beinhalten Nullpunktskorrekturen. MP2 Energieberechnungen basieren auf den mit DFT optimierten Strukturen und wurden mit dem 6-311++G(2d,2p) Basissatz berechnet.

| | $[M_4Me + Na]^+$ | | $[M_4Me + Li]^+$ | |
|-------|------------------|------|------------------|------|
| | B3LYP | MP2 | B3LYP | MP2 |
| CSa1 | 27,3 | 39,3 | 2,5 | 39,3 |
| CSa2 | 40,8 | 57,5 | 7,6 | 65,2 |
| CSa3 | 37,3 | 31,7 | 6,8 | 36,6 |
| CSa6 | 12,8 | 17,3 | 0,3 | 25,8 |
| CSa7 | 26,2 | 31,2 | 5,1 | 37,8 |
| CSa8 | 29,1 | 18,2 | 6,2 | 10,7 |
| CSa9 | 27,7 | 11,5 | 6,1 | 10,8 |
| CSb1 | 0,5 | 15,5 | 0,6 | 27,3 |
| CScl | 10,7 | 16,6 | 0 | 0 |
| CScl3 | 0 | 0 | 3,1 | 1,2 |

Tabelle 19. Energien (ΔH) der Strukturfamilien relativ zum energetisch stabilsten Konformer der Komplexe $[M_4 + Na]^+$ und $[M_4 + Li]^+$ in kJ mol^{-1} . B3LYP Optimierungen wurden mit dem 6-311++G(2d,2p) Basissatz durchgeführt und beinhalten Nullpunktskorrekturen. MP2 Energieberechnungen basieren auf den mit DFT optimierten Strukturen und wurden mit dem 6-311++G(2d,2p) Basissatz berechnet.

| | $[M_4 + Na]^+$ | | $[M_4 + Li]^+$ | |
|-------|----------------|------|----------------|------|
| | B3LYP | MP2 | B3LYP | MP2 |
| CSa1 | 41,9 | 75,1 | 4,7 | 67,2 |
| CSa2 | 55,7 | 89,8 | 8,0 | 81,7 |
| CSa3 | 42,2 | 66,6 | 7,6 | 54,7 |
| CSa4 | 57,6 | 78,3 | 9,5 | 71,1 |
| CSa6 | 29,3 | 52,2 | 3,2 | 43,0 |
| CSa7 | 42,6 | 66,3 | 6,2 | 56,6 |
| CSa8 | 47,6 | 57,9 | 7,3 | 33,8 |
| CSa9 | 42,2 | 46,0 | 7,3 | 33,8 |
| CSa10 | - | - | 15,6 | 44,8 |
| CSb1 | 21,8 | 55,5 | 3,1 | 52,0 |
| CSb2 | 33,4 | 68,0 | 5,4 | 64,5 |
| CSc1 | 28,6 | 19,8 | 2,6 | 24,0 |
| CSc2 | 41,4 | 61,2 | 7,7 | 35,7 |
| CSc3 | 20,4 | 42,4 | 4,8 | 24,8 |
| CSc5 | 53,4 | 52,6 | 12,3 | 47,2 |
| CSc6 | - | - | 6,7 | 26,8 |
| CSc7 | - | - | 14,6 | 42,5 |
| SB1 | 0 | 0 | 0,1 | 0 |
| SB2 | 6,1 | 13,4 | 0 | 8,1 |
| SB4 | 35,1 | 28,7 | - | - |

Tabelle 20. Energien (ΔH) der Strukturfamilien relativ zum energetisch stabilsten Konformer des Komplexes $[\text{Prolin} + \text{K}]^+$ in kJ mol^{-1} . B3LYP Optimierungen wurden mit dem 6-311++G(2d,2p) Basissatz durchgeführt. MP2 Optimierungen basieren auf den mit DFT optimierten Strukturen und wurden mit dem 6-311++G(2d,2p) Basissatz berechnet. Alle Optimierungen beinhalten Nullpunktskorrekturen.

| | $[\text{Prolin} + \text{K}]^+$ | |
|------|--------------------------------|-------|
| | B3LYP | MP2 |
| SB1 | 0 | 5,52 |
| SB1a | 4,3 | 0 |
| CS1 | 18,9 | 15,6 |
| CS1a | 20,5 | 17,6 |
| CS2 | 26,0 | 22,3 |
| CS2a | 29,8 | 25,1 |
| CS3 | 39,7 | 36,2 |
| CS4 | 46,6 | 42,9 |
| CS4a | 49,8 | 45,5 |
| CS5 | 55,0 | 52,31 |
| CS5a | 55,0 | 52,31 |

Tabelle 21. Energien (ΔH) der Strukturfamilien relativ zum energetisch stabilsten Konformer der Komplexe $[R_n + K]^+$ mit $n = 0 - 2$ in kJ mol^{-1} . B3LYP Optimierungen wurden mit dem 6-311++G(2d,2p) Basisatz durchgeführt. MP2 Optimierungen basieren auf den mit DFT optimierten Strukturen und wurden mit dem 6-311++G(2d,2p) Basissatz berechnet. Alle Optimierungen beinhalten Nullpunktskorrekturen.

| | $[R_0 + K]^+$ | | $[R_1 + K]^+$ | | $[R_2 + K]^+$ | |
|-------|---------------|------|---------------|------|---------------|------|
| | B3LYP | MP2 | B3LYP | MP2 | B3LYP | MP2 |
| SB1 | 0 | 0 | 4,5 | 0 | 0,4 | 0 |
| SB1a | - | - | 0 | 6,5 | 0 | 0,9 |
| SB2 | 31,5 | 27,6 | 37,2 | 34,8 | - | - |
| SB3 | 34,7 | 30,1 | 37,8 | 34,9 | 18,0 | 17,2 |
| SB4 | - | - | - | - | 11,7 | 11,1 |
| CSz1 | 24,3 | 21,8 | 27,5 | 25,0 | 29,0 | 28,4 |
| CSz1a | - | - | 32,2 | 32,4 | 30,3 | 30,2 |
| CSz2 | - | - | 77,7 | 72,6 | 46,3 | 44,3 |
| CSx1 | 27,3 | 24,0 | 37,2 | 36,8 | 26,9 | 24,4 |
| CSx1a | - | - | - | - | 40,7 | 38,0 |
| CSx2 | 46,5 | 43,7 | 56,1 | 56,5 | 46,6 | 44,5 |
| CSx2a | - | - | - | - | 61,1 | 59,2 |
| CSx3 | 63,6 | 54,7 | 72,8 | 65,9 | 59,7 | 51,2 |
| CSx3a | - | - | - | - | 72,5 | 61,5 |
| CSx4 | - | - | 63,7 | 57,2 | 44,3 | 42,2 |
| CSx5 | - | - | 72,6 | 79,1 | - | - |
| CSx6 | - | - | 82,8 | 80,4 | 63,1 | 61,5 |
| CSy1 | 74,8 | 74,4 | 76,2 | 80,0 | - | - |

Tabelle 22. Energien (ΔH) der Strukturfamilien relativ zum energetisch stabilsten Konformer der Komplexe $[C_n + K]^+$ mit $n = 1 - 5$ in kJ mol^{-1} . B3LYP Optimierungen wurden mit dem 6-311++G(2d,2p) Basissatz durchgeführt. MP2 Optimierungen basieren auf den mit DFT optimierten Strukturen und wurden mit dem 6-311++G(2d,2p) Basissatz berechnet. Alle Optimierungen beinhalten Nullpunktkorrekturen.

| | $[C_1 + K]^+$ | | $[C_2 + K]^+$ | | $[C_3 + K]^+$ | | $[C_4 + K]^+$ | | $[C_5 + K]^+$ | |
|------|---------------|-----|---------------|------|---------------|------|---------------|------|---------------|------|
| | B3LYP | MP2 | B3LYP | MP2 | B3LYP | MP2 | B3LYP | MP2 | B3LYP | MP2 |
| SB1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | | 0 | 0 | 0 | 0 |
| SB2 | - | - | - | - | - | - | - | - | 5,7 | 10,5 |
| SB3 | - | - | 54,6 | 15,7 | - | - | - | - | - | - |
| SB4 | - | - | 55,4 | 15,7 | - | - | - | - | - | - |
| SB5 | 25,5 | 6,6 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| CSx1 | 26,4 | 2,7 | 36,2 | 6,5 | 37,7 | 7,1 | 24,1 | 4,8 | 16,2 | 32,3 |
| CSx2 | 45,7 | 7,0 | 52,7 | 10,1 | 52,0 | 10,8 | 37,6 | 7,9 | 27,9 | 43,2 |
| CSx3 | 61,7 | 8,7 | 80,6 | 6,5 | 84,2 | 16,0 | 70,0 | 13,1 | 65,3 | 74,2 |
| CSx4 | - | - | - | - | 65,6 | 11,5 | 62,0 | 11,5 | - | - |
| CSy1 | - | - | 67,2 | 14,4 | 67,3 | 14,7 | 62,6 | 13,3 | 54,1 | 81,7 |
| CSy2 | - | - | 68,7 | 14,8 | 74,9 | 16,9 | 58,2 | 13,7 | 56,1 | 88,7 |
| CSz1 | 20,2 | 2,3 | 16,4 | 0,1 | 19,5 | 0,1 | 18,1 | 0,2 | 21,8 | 6,2 |
| CSz2 | - | - | - | - | 67,8 | 13,6 | 60,6 | 12,9 | 61,7 | 84,6 |

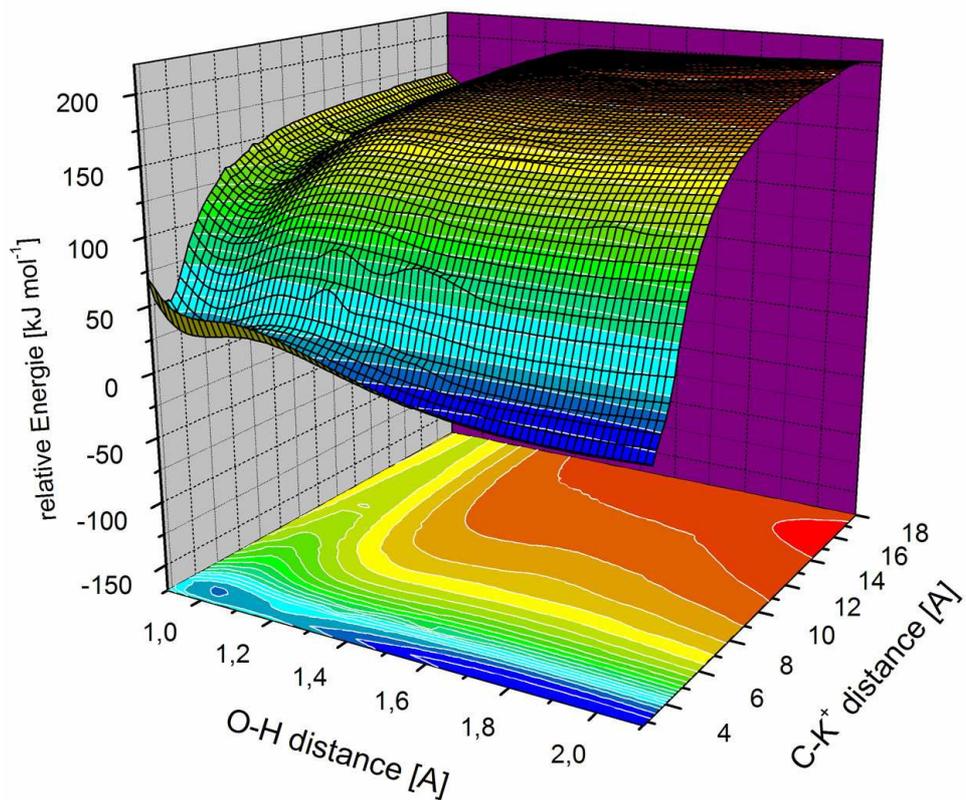


Abbildung 112. Energiehyperfläche für den Kaliumion Verlust des Komplexes $[\text{R}_0 + \text{K}]^+$.

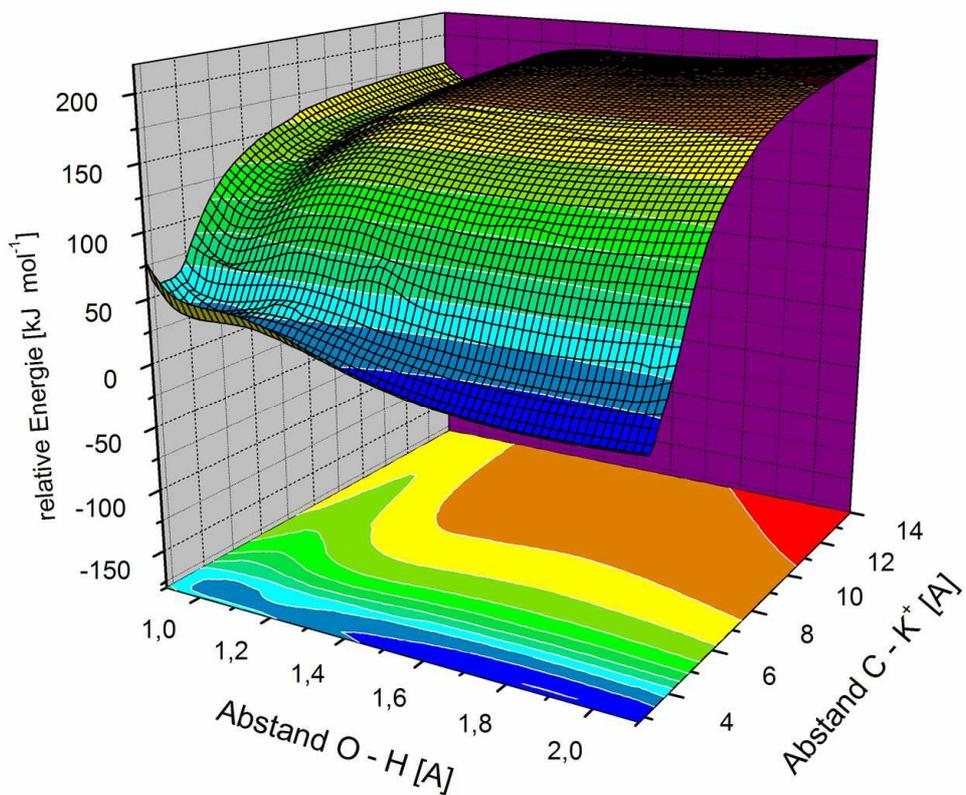


Abbildung 113. Energiehyperfläche für den Kaliumion Verlust des Komplexes $[\text{R}_2 + \text{K}]^+$.

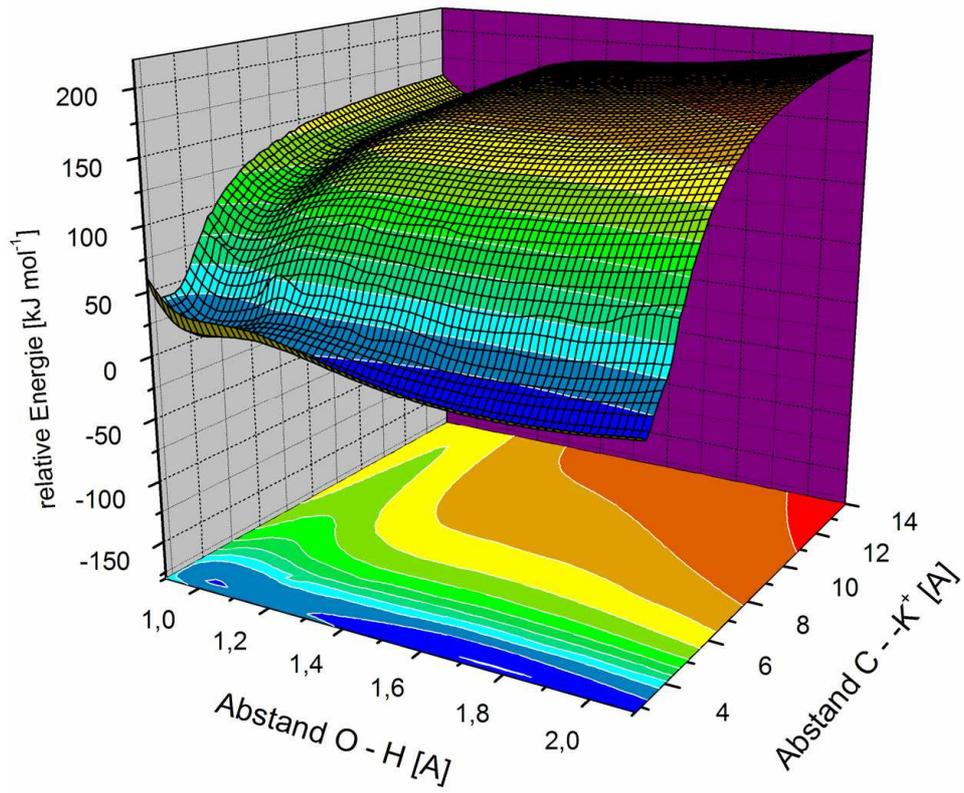


Abbildung 114. Energiehyperfläche für den Kaliumion Verlust des Komplexes $[\text{Prolin} + \text{K}]^+$.

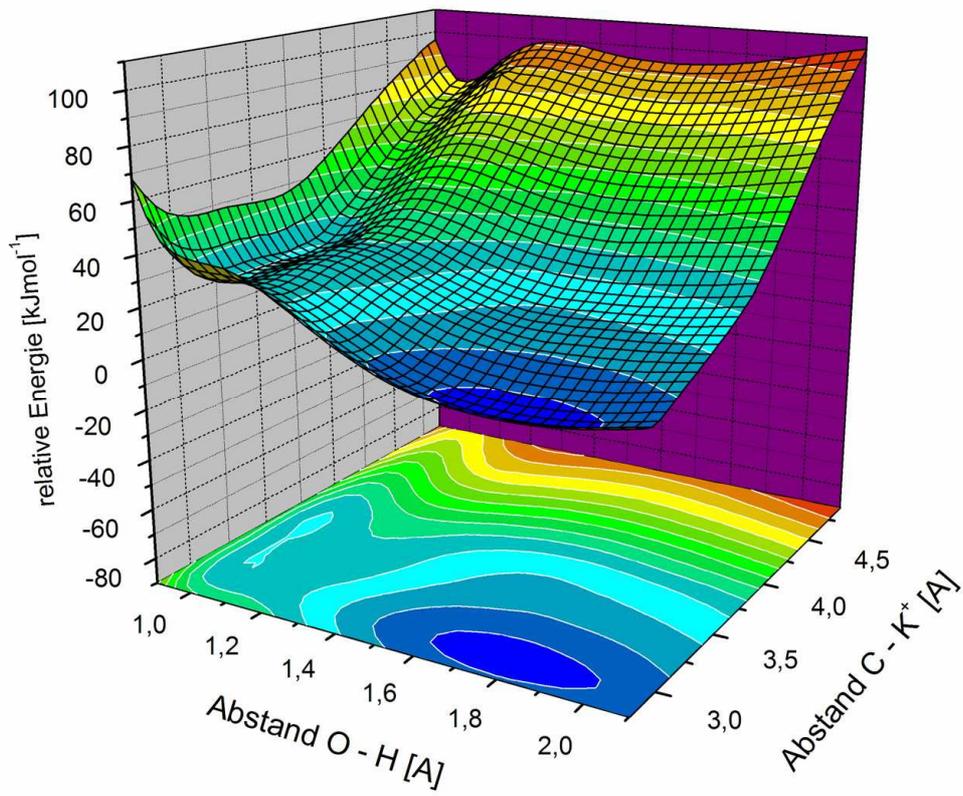
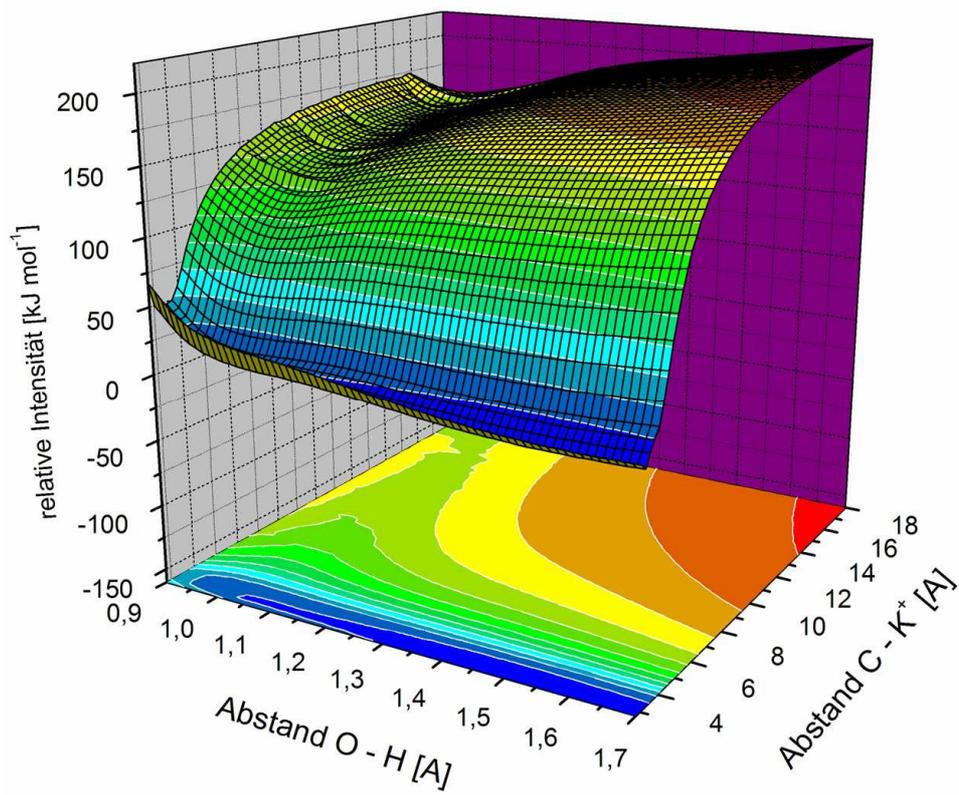
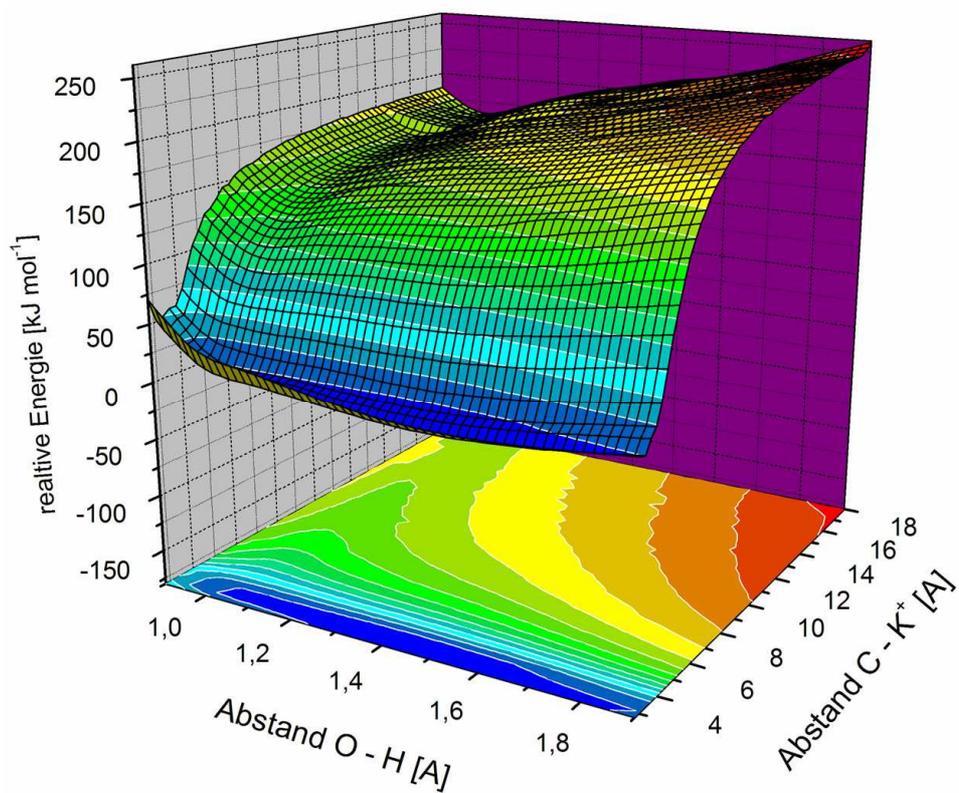


Abbildung 115. Energiehyperfläche für den Kaliumion Verlust des Komplexes $[\text{C}_1 + \text{K}]^+$.

Abbildung 116. Energiehyperfläche für den Kaliumion Verlust des Komplexes $[C_2 + K]^+$.Abbildung 117. Energiehyperfläche für den Kaliumion Verlust des Komplexes $[C_3 + K]^+$.

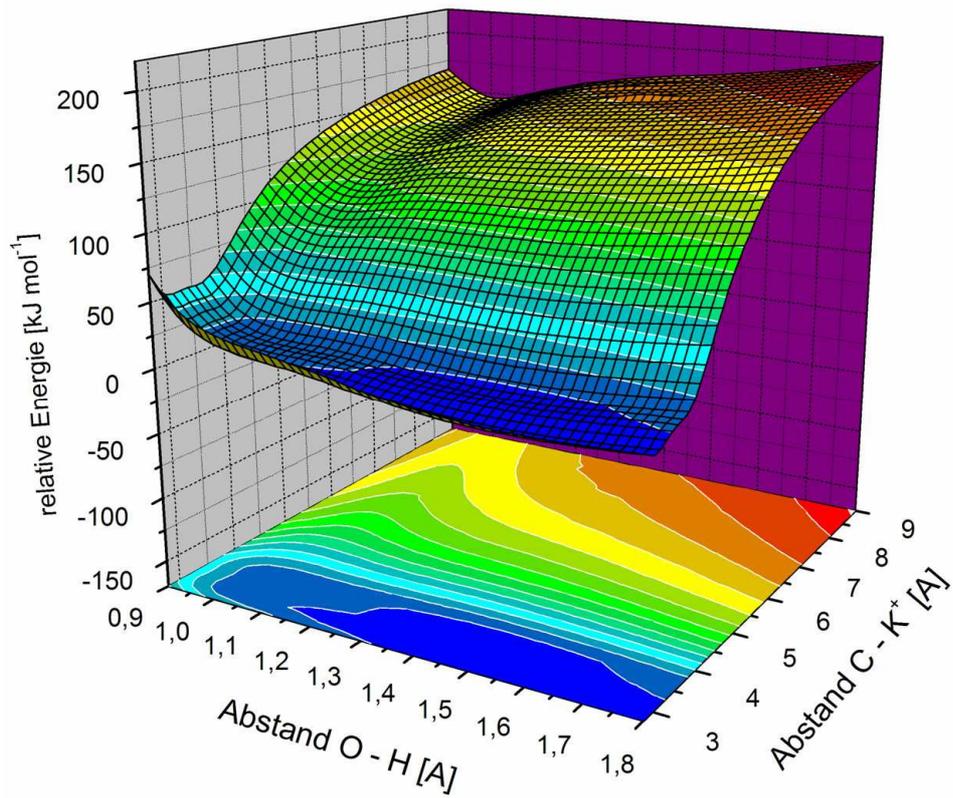


Abbildung 118. Energiehyperfläche für den Kaliumion Verlust des Komplexes $[\text{C}_4 + \text{K}]^+$.

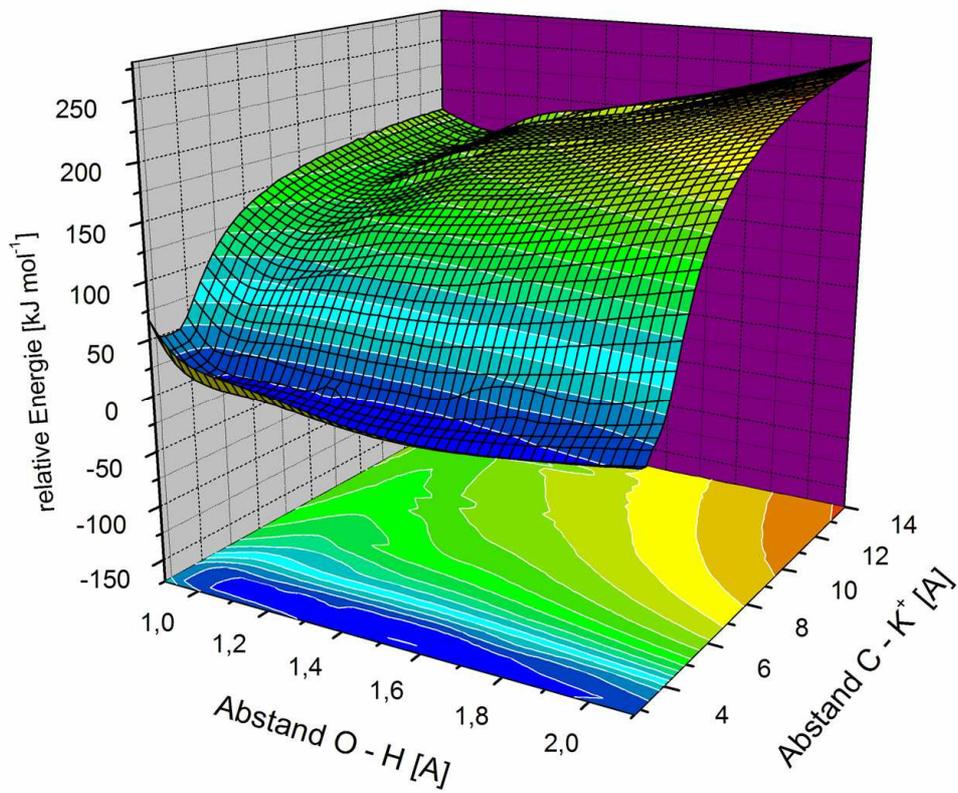


Abbildung 119. Energiehyperfläche für den Kaliumion Verlust des Komplexes $[\text{C}_5 + \text{K}]^+$.

7

Literaturverzeichnis

- ¹ Grenie, Y.; Lassegues, J.-C.; Garrigou-Lagrange, C. *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 2980.
- ² Locke, M. J.; McIver, T. Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4226.
- ³ Rizzo, T. R.; Park, Y. D.; Levy, D. H. *J. Chem. Phys.* **1985**, *12*, 6945.
- ⁴ Jensen, J.; Gordon, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7917.
- ⁵ Csaszar, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9568.
- ⁶ Hu, C.-H.; Shen, M.; Schaefer, H. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2923.
- ⁷ Fridgen, T. D.; McMahon, T. B.; MacAleese, L.; Lemaire, J.; Maitre, P. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 9008.
- ⁸ Fridgen, T. D.; MacAleese, L.; Maitre, P.; McMahon, T. B.; Boissel, P.; Lemaire, J. *J. Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 2747.
- ⁹ Wu, R.; McMahon, T. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4864.
- ¹⁰ Polfer, N.; Oomens, J.; Moore, D. T.; von Helden, G.; Meijer, G.; Dunbar, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 517.
- ¹¹ Dunbar, R. C.; Polfer, N.; Oomens, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14562.
- ¹² Bush, M. F.; Oomens, J.; Saykally, R. J.; Williams, E. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6463.
- ¹³ Kapota, C.; Lemaire, J.; Maitre, P.; Ohanessian, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1836.
- ¹⁴ Forbes, M. W.; Bush, M. F.; Polfer, N.; Oomens, J.; Dunbar, R. C.; Williams, E. R.; Jockusch, R. A. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 11759.
- ¹⁵ Bush, M. F.; Prell, J. S.; Saykally, R. J.; Williams, E. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13544.
- ¹⁶ Price, W. D.; Jockusch, R. A.; Williams, E. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3474.
- ¹⁷ Fenn, J. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 3871.
- ¹⁸ Cole, R. B. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2000**, *35*, 763.
- ¹⁹ Crowe, M. C.; Brodbelt, J. S. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2003**, *14*, 1148.
- ²⁰ Schäfer, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1869.
- ²¹ Jorgensen, T. J. D.; Roepstorff, P.; Heck, A. J. R. *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 4427.
- ²² Benesch, J. L. P.; Sobott, F.; Robinson, C. V. *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 2208.
- ²³ Schalley, C. A. *Int. J. Mass Spectrom.* **2000**, *194*, 11.
- ²⁴ Schalley, C. A. *Mass Spectrom. Rev.* **2001**, *20*, 253.
- ²⁵ Daniel, J. M.; Friess, S. D.; Rajagopalan, S.; Wendt, S.; Zenobi, R. *Int. J. Mass Spectrom.* **2002**, *216*, 1.

-
- ²⁶ Daniel, J. M.; McCombie, G.; Wendt, S.; Zenobi, R. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2003**, *14*, 442.
- ²⁷ Cheng, X.; Chen, R.; Bruce, J. E.; Schwartz, B. L.; Anderson, G. A.; Hofstadler, S. A.; Gale, D. C.; Smith, R.; D.; Gao, J.; Sigal, G. B.; Mammen, M.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8859.
- ²⁸ Robinson, C. V.; Chung, E. W.; Kragelund, B. B.; Knudsen, J.; Aplin, R. T.; Poulsen, F. M.; Dobson, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8646.
- ²⁹ Van Berkel, G. J. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2000**, *35*, 773.
- ³⁰ Gaskell, S. J. *J. Mass Spectrom.* **1997**, *32*, 677.
- ³¹ Kebarle, P.; Tang, L. *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 972.
- ³² Banks, J. F.; Whitehouse, C. M. *Methods Enzymol.* **1996**, *270*, 486.
- ³³ Kebarle, P. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2000**, *35*, 804.
- ³⁴ Gaskell, S. J. *J. Mass Spectrom.* **1997**, *32*, 677.
- ³⁵ Dole, M.; Mack, L. L.; Hines, R. L.; Mobley, R. C.; Ferguson, L. D.; Alice, M. *B. J. Chem. Phys* **1968**, *49*, 2240.
- ³⁶ Dole, M.; Hines, R. L.; Mack, L. L.; Mobley, R. C.; Ferguson, L. D.; Alice, M. B. *Macromolecules* **1968**, *1*, 96.
- ³⁷ Nemes, P.; Marginean, I.; Vertes, A. *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 3105.
- ³⁸ Nemes, P.; Goyal, S.; Vertes, A. *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 387.
- ³⁹ Marginean, I.; Nemes, P.; Vertes, A. *Phys. Rev.* **2007**, *76*, 1.
- ⁴⁰ Marginean, I.; Nemes, P.; Parvin, L.; Vertes, A. *Appl. Phys. Rev.* **2006**, *89*, 1.
- ⁴¹ Gross, J. H. *Mass Spectrometry-A Textbook*. Springer: Heidelberg, **2004**.
- ⁴² <http://www.oc.uni-koeln.de/ms-oc/esi.htm>.
- ⁴³ Kebarle, P. *J. Mass Spectrom.* **2000**, 804.
- ⁴⁴ Dole, M.; Mack, L. L.; Hines, R. L.; Mobley, R. C.; Ferguson, L. D.; Alice, M. B. *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 2240.
- ⁴⁵ Winger, B. E.; Light-Wahl, K.; Loo, R. R. O.; Udseth, H. R.; Smith, R. D. *Am. Soc. Mass Spectrom.* **1993**, *4*, 536.
- ⁴⁶ Iribane, J. V.; Thomson, B. A. *J. Chem. Phys* **1976**, *64*, 2287.
- ⁴⁷ Thomson, B. A.; Iribane, J. V. *J. Chem. Phys* **1979**, *71*, 4451.
- ⁴⁸ Fenn, J. B. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1997**, *8*, 1147.
- ⁴⁹ Gamero-Castano, M.; De la Mora, J. F. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2000**, *35*, 790.
- ⁵⁰ Fenn, J. B. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1993**, *4*, 524.
- ⁵¹ Kebarle, P. Peschke, M. *Anal. Chim. Acta* **2000**, *406*, 11.
- ⁵² Wang, G.; Cole, R. B. *Anal. Chim. Acta* **2000**, *406*, 53
- ⁵³ Karas, M. *Anal. Chem.* **2000**, *366*, 669.
- ⁵⁴ Hoffmann, E. de *J. Mass Spectrom.* **1996**, *31*, 129.
- ⁵⁵ Erwin, K. M.; Armentrout, P. B. *J. Phys. Chem.* **1985**, *83*, 166.
- ⁵⁶ Muntean, F.; Armentrout, P. B. *J. Phys. Chem.* **2001**, *115*, 1213.

- ⁵⁷ Rodgers, M. T.; Armentrout, P. B. *Mass Spectrom. Rev.* **2000**, *19*, 215.
- ⁵⁸ Moison, R. M.; Armentrout, P. B. *J. Chem. Phys. A* **2006**, *110*, 3933.
- ⁵⁹ Mabud, Md. A.; Dekrey, M. J.; Cooks, R.G. *Int. J. Mass Sepctrom.* **1985**, *67*, 285.
- ⁶⁰ Lammerst, S. A.; Cooks, R. G. *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.* **1991**, *2*, 487.
- ⁶¹ Zubarev, R. A.; Kelleher, N. L.; McLafferty, F. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3265.
- ⁶² Hakansson, K.; Emmet, M. R.; Hendrickson, C. L.; Marshall, A. G. *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 3605.
- ⁶³ Cooks, R. G. *J. Mass Spectrom.* **1995**, *30*, 1215.
- ⁶⁴ March, R. E. *J. Mass Spectrom.* **1997**, *32*, 351.
- ⁶⁵ Paul, W. *Nobel Prize Lectures in Physics 1981.1990* **1993**, 601.
- ⁶⁶ Paul, W. *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 780.
- ⁶⁷ Mao, D.; Douglas, D. J. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2003**, *14*, 62.
- ⁶⁸ Paul, W.; Steinwedel, H. A. *Naturforsch.* **1953**, *8A*, 448.
- ⁶⁹ Shek, P. Y. I.; Zhao, J.; Ke, Y.; Siu, K. W. M.; Hopkinson, A. C. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 8282.
- ⁷⁰ Lee, V. W.-M.; Li, H.; Lau, T.-C.; Siu, K. W. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7302.
- ⁷¹ Chiu, I. K.; Guo, X.; Lau, T.-C.; Siu, K. W. M. *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 2364.
- ⁷² Chiu, I. K.; Shoeib, T.; Guo, X.; Rodriguez, C. F.; Lau, T.-C.; Hopkinson, A. C.; Siu, K. W. M. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2001**, *12*, 163.
- ⁷³ Senko, M. W.; Speir, P. J.; McLafferty, F. W. *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 2801.
- ⁷⁴ Hofstadler, S. A.; Griffey, R. H. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 377.
- ⁷⁵ Jockusch, R. A.; Price, W. D.; Williams, E. R. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 9266.
- ⁷⁶ Cerda, B. A.; Wesdemiotis, C. *Analyst* **2000**, *125*, 657.
- ⁷⁷ Schäfer, M.; Schmuck, C.; Geiger, L.; Chalmers, M. J.; Hendrickson, C. L.; Marshall, A. G. *Int. J. Mass Spectrom.* **2004**, *237*, 33.
- ⁷⁸ Xu, Y.; Afonso, C.; Wen, R.; Tabet, J.-C. *J. Mass Sepctrom.* **2008**, *43*, 1531.
- ⁷⁹ Mc Luckey, S. A.; Goeringer, D. E. *J. Mass Spectrom.* **1997**, *32*, 461.
- ⁸⁰ Williams, E. A. *Trends in Anal. Chem.* **1994**, *13*, 247.
- ⁸¹ Williams, E. A. *Anal. Chem. News & Feat.* **1998**, 179A.
- ⁸² Comisarow, M. B.; Marshall, A. G. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *25*, 282.
- ⁸³ Comisarow, M. B.; Marshall, A. G. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *26*, 489.
- ⁸⁴ Budzikiewicz, H., Schäfer, M. *Massenspektrometrie*, Wiley & Sons, **2005**.
- ⁸⁵ Comisarow, M. B.; Marshall, A. G. *J. Mass Spectrom.* **1996**, *31*, 581.
- ⁸⁶ Marshall, A. G.; Grosshans, P. B. *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 215A.
- ⁸⁷ Marshall, A. G.; Wang, T.-C. L.; Ricca, T. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7893.
- ⁸⁸ Dunbar, R. C. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 2537.
- ⁸⁹ Perrin, J. *Ann. Phys.* **1919**, *11*, 1.

- ⁹⁰ Dunbar, R. C.; McMahon, T. B.; Thölmann, D.; Tonner, D. S.; Salahub, D. R.; Wie, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12819.
- ⁹¹ Price, W. D.; Schnier, P. D.; Williams, E. R. *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 859.
- ⁹² Price, W. D.; Schnier, P. D.; Jockusch, R. A.; Strittmatter, E. F.; Williams, E. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10640.
- ⁹³ Dunbar, R. C.; McMahon, T. B. *Science*, **1998**, *279*, 194.
- ⁹⁴ Dunbar, R. C. *Mass Spectrom. Rev.* **2004**, *23*, 127.
- ⁹⁵ Schnier, P. D.; Price, W. D.; Jockusch, R. A.; Williams, E. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7178.
- ⁹⁶ Gross, D. S.; Zhao, Y.; Williams, E. R. *Am. Soc. Mass Spectrom.* **1996**, *8*, 519.
- ⁹⁷ Price, W. D.; Williams, E. A. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 8844.
- ⁹⁸ Jockusch, R. A.; Schnier, P. D.; Price, W. D.; Strittmatter, E. F.; Demirev, P. A.; Williams, E. A. *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 1119.
- ⁹⁹ Rodriguez-Cruz, S. E.; Klassen, J. S.; Williams, E. A. *Am. Soc. Mass Spectrom.* **1997**, *8*, 565.
- ¹⁰⁰ Klassen, J. S.; Schnier, P. D.; Williams, E. R. *Am. Soc. Mass Spectrom.* **1998**, *9*, 1117.
- ¹⁰¹ Strittmatter, E. F.; Schnier, P. D.; Klassen, J. S.; Williams, E. R. *Am. Soc. Mass Spectrom.* **1999**, *10*, 1095.
- ¹⁰² Ge, Y.; Horn, M.; McLafferty, F. W. *Int. J. Mass Spectrom.* **2001**, *210/211*, 203.
- ¹⁰³ Price, W. D.; Schnier, P. D.; Williams, E. A. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 664.
- ¹⁰⁴ Jockusch, R. A.; Williams, E. R. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 4543.
- ¹⁰⁵ Price, W. D.; Jockusch, R. A.; Williams, E. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11988.
- ¹⁰⁶ Jockusch, R. A.; Lemoff, A. S.; Williams, E. R. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 10929.
- ¹⁰⁷ Jockusch, R. A.; Lemoff, A. S.; Williams, E. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12255.
- ¹⁰⁸ Lemoff, A. S.; Bush, M. F.; Williams, E. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13576.
- ¹⁰⁹ Lemoff, A. S.; Bush, M. F.; Williams, E. R. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 1903.
- ¹¹⁰ Lemoff, A. S.; Bush, M. F.; Wu, C.-C.; Williams, E. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10276.
- ¹¹¹ Lemoff, A. S.; Wu, C.-C.; Bush, M. F.; Williams, E. R. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 3662.
- ¹¹² Lemoff, A. S.; Bush, M. F.; O'Brian, J. T.; Williams, E. R. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 8433.
- ¹¹³ Woodlin, R. L.; Bomse, D. S.; Beauchamp, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3248.
- ¹¹⁴ Dunbar, R. C. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 2537.

- ¹¹⁵ Dunbar, R. C. *J. Chem. Phys.* **1994**, *98*, 8705.
- ¹¹⁶ Jockusch, R. A.; Paech, K.; Williams, E. R. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 3188.
- ¹¹⁷ Freitas, M. A.; Hendrickson, C. L.; Marshall, A. G. *Rapid Comm. Mass Spectrom.* **1999**, *13*, 1639.
- ¹¹⁸ Freitas, M. A.; Hendrickson, C. L.; Marshall, A. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7768.
- ¹¹⁹ Paech, K.; Jockusch, R. A.; Williams, E. R. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 9761.
- ¹²⁰ Dunbar, R. C.; Zaniewski, R. C. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 5069.
- ¹²¹ Uechi, G. T.; Dunbar, R. C. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 8897.
- ¹²² Jockusch, R. A.; Paech, K.; Williams, E. R. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 3188.
- ¹²³ Leslie, A. D.; Daneshfar, R.; Volmer, D. A. *Am. Soc. Mass Spectrom.* **2007**, *18*, 632.
- ¹²⁴ Khitrov, G. A.; Hoffmann, N. W.; Wicker, B; Traylor, R.; Davis, J. H. Jr.; Kwan, M. L.; Carfagna, C.; Ozerov, O. V.; Lei, F.; Clark, R. J.; Marshall, A. G. 55th ASMS Conference, 3. -7. Juli **2007**, Indianapolis, USA, MPG118.
- ¹²⁵ Schäfer, M.; Schmuck, C.; Heil, M.; Cooper, H. J.; Hendrickson, C. L.; Chalmers, M. J.; Marshall, A. G. *Am. Soc. Mass Spectrom.* **2003**, *14*, 1282.
- ¹²⁶ Schäfer, M.; Schmuck, C.; Geiger, L.; Chalmers, M. J.; Hendrickson, C. L.; Marshall, A. G. *Int. J. Mass Spectrom.* **2004**, *237*, 33.
- ¹²⁷ Madey, J. M. J. *J. Appl. Phys.* **1971**, *42*, 1906.
- ¹²⁸ Oomens, J.; Sartakov, B. G.; Meijer, G.; von Helden, G. *Int. J. Mass Spectrom.* **2006**, *254*, 1.
- ¹²⁹ Krishnagopal, S.; Kumar, V.; Maiti, S.; Prabhu, S. S.; Sarkar, S. K. *Curr. Science* **2004**, *87*, 1066.
- ¹³⁰ Deacon, D. A. G.; Elias, L. R.; Madey, J. M. J.; Ramian, G. J.; Schwettman, H. A.; Smith, T. I. *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *38*, 892.
- ¹³¹ Knippels, G. M. H.; Mols, R. F. X.; van der Meer, A. F. G.; Oepts, D.; Amersfort, P. W. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *75*, 1755.
- ¹³² Bakker, R. J.; van der Geer, C. A. J.; Jaroszynski, D. A.; van der Meer, A. F. G.; Oepts, D.; Amersfoort, P. W. *J. Appl. Phys.* **1993**, *74*, 1501.
- ¹³³ Putter, M.; von Helden, G.; Meijer, G. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *258*, 118.
- ¹³⁴ Petrov, A. K.; Chesnokov, E. N.; Gorelik, S. R.; Straub, K. D.; Szarmes, E. B.; Madey, J. M. J. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 7200.
- ¹³⁵ Kuribayashi, S.; Tomimasu, T.; Kawanishi, S.; Arai, S. *Appl. Phys. B* **1997**, *65*, 393.
- ¹³⁶ Lyman, J. L.; Newman, B. E.; Early, J. W.; van der Meer, A. F. G. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 49.
- ¹³⁷ Prazeres, R.; Glotin, F.; Insa, C.; Jarozynski, D. A.; Ortega, J. M. *Eur. Phys. J.* **1998**, *D3*, 87.

- ¹³⁸ Valle, J. J.; Eyler, J. R.; Oomens, J.; More, D. T.; van der Meer, A. F. G.; von Helden, G.; Meijer, G.; Hendrickson, C. L.; Marshall, A. G.; Blakney, G. T. *Rev. Sci. Instrum.* **2005**, *76*, 1.
- ¹³⁹ http://www.rijnh.nl/research/guthz/molecular_dynamics.
- ¹⁴⁰ Polfer, N. C.; Oomens, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 3804.
- ¹⁴¹ Oomens, J.; Joji, A. J. A.; Meijer, G.; von Helden, G. *Astrophys. J.* **2000**, *542*, 404.
- ¹⁴² Satink, R. G.; Meijer, G.; von Helden, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15714.
- ¹⁴³ Bakker, J. M.; MacAleese, L.; von Helden, G.; Meijer, G. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 11180.
- ¹⁴⁴ Moore, D. T.; Oomens, J.; van der Meer, L.; von Helden, G.; Meijer, G.; Valle, J.; Marshall, A. G.; Eyler, J. R. *Chem. Phys. Chem.* **2004**, *5*, 740.
- ¹⁴⁵ Pivonka, N. L.; Kaposta, C.; von Helden, G.; Meijer, G.; Wöste, L.; Neumark, D. M.; Asmis, K. R. *J. Chem. Phys. Lett.* **2002**, *117*, 6493.
- ¹⁴⁶ Oomens, J.; Moore, D. T.; Meijer, G.; von Helden, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 710.
- ¹⁴⁷ Fridgen, T. D.; McMahon, T. B.; Maitre, P.; Lemaire, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 2483.
- ¹⁴⁸ Chiavarino, B.; Crestoni, M. E.; Fornarini, S.; Dopfer, O.; Lemaire, J.; Maitre, P. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 9352.
- ¹⁴⁹ Fridgen, T. D.; MacAleese, L.; McMahon, T. B.; Lemaire, J.; Maitre, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 955.
- ¹⁵⁰ Chiavarino, B.; Crestoni, M. E.; Fornarini, S.; Lemaire, J.; Maitre, P.; McMahon, T. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12553-.
- ¹⁵¹ Lorenz, U. J.; Solca, N.; Lemaire, J.; Maitre, P.; Dopfer, O. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6714.
- ¹⁵² Simon, A.; Jones, W.; Ortega, J.-M.; Boissel, P.; Lemaire, J.; Maitre, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11666.
- ¹⁵³ Bakker, J. M.; Besson, T.; Lemaire, J.; Scuderi, D.; Maitre, P. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 13415.
- ¹⁵⁴ MacAleese, L.; Maitre, P. *Mass Spectrom. Rev.* **2007**, *26*, 583.
- ¹⁵⁵ Bakker, J. M.; MacAleese, L.; Meijer, G.; von Helden, G. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 203003.
- ¹⁵⁶ Polfer, N.; Oomens, J.; Dunbar, R. C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 2744.
- ¹⁵⁷ Bush, M. F.; Forbes, M. W.; Jockusch, R. A.; Oomens, J.; Polfer, N.; Saykally, R. J.; Williams, E. R. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 7753.
- ¹⁵⁸ Polfer, N.; Oomens, J.; Suhai, S.; Paizs, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5887.
- ¹⁵⁹ Blom, N. M.; Compagnon, I.; Polfer, N.; von Helden, G.; Meijer, G.; Suhai, S.; Paizs, B.; Oomens, J. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 7309.

- ¹⁶⁰ von Helden, G.; Compagnon, I.; Blom, N. M.; Frankowski, M.; Erlekam, U.; Oomens, J.; Brauer, B.; Gerber, R. B.; Meijer, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 1248.
- ¹⁶¹ Bush, M. F.; Oomens, J.; Saykally, R. J.; Williams, E. R. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 8578.
- ¹⁶² Armentrout, P. B.; Rodgers, M. T.; Oomens, J.; Steill, J. D. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 2248.
- ¹⁶³ Rodgers, M. T.; Armentrout, P. B.; Oomens, J.; Steill, J. D. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 2258.
- ¹⁶⁴ Simon, A.; MacAleese, L.; Maitre, P.; Lemaire, J.; McMahon, T. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2829.
- ¹⁶⁵ Wu, R.; McMahon, T. B. *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3742.
- ¹⁶⁶ Rajabi, K.; Fridgen, T. D. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 23.
- ¹⁶⁷ Rajabi, K.; Fridgen, T. D. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 43.
- ¹⁶⁸ Atkins, C. D.; Rajabi, K.; Gillis, E. A. L.; Fridgen, T. D. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 10220.
- ¹⁶⁹ Clemmer, D. E. *J. Mass Spectrom.* **1997**, *32*, 577.
- ¹⁷⁰ Wyttenbach, T.; Bowers, M. T. *Topics in Current Chemistry*, Springer Heidelberg, **2003**.
- ¹⁷¹ Verbeck, G. F.; Ruotolo, B. T.; Sawyer, H. A.; Gillig, K. J.; Russell, D. H. *J. Biomolec. Tech.* **2002**, *13*, 56.
- ¹⁷² Wyttenbach, T.; Bowers, M. T. *Top. Curr. Chem.* **2003**, *225*, 207.
- ¹⁷³ Von Helden, G.; Hsu, M. T.; Kemper, P. R.; Bowers, M. T. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 3835.
- ¹⁷⁴ Jarrold, M. S.; Bower, J. E. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 9180.
- ¹⁷⁵ Von Helden, Hsu, M. T.; Gotts, N. G.; Kemper, P. R.; Bowers, M. T. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *95*, 15.
- ¹⁷⁶ Von Helden, Gotts, N. G.; Bowers, M. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4363.
- ¹⁷⁷ Wittmer, D.; Chen, Y. H.; Luckenbill, B. C.; Hill, H. H. *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 2348.
- ¹⁷⁸ Mesleh, M. F.; Hunter, J. M.; Shvartsburg, A. A.; Schatz, G. C.; Jarrold, M. F. *J. Chem. Phys.* **1996**, *100*, 16082.
- ¹⁷⁹ Hoaglund-Hyzer, C. S.; Clemmer, D. E. *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 177.
- ¹⁸⁰ <http://bowers.chem.ucsb.edu>
- ¹⁸¹ Wyttenbach, T.; Bushnell, J. E.; Bowers, M. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5098.
- ¹⁸² Wyttenbach, T.; Witt, M.; Bowers, M. T. *Int. J. Mass Sepctrom.* **1999**, *182/183*, 243.
- ¹⁸³ Wyttenbach, T.; Witt, M.; Bowers, M. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3458.

- ¹⁸⁴ Wong, R. L.; Williams, E. R.; Counterman, A. E.; Clemmer, D. E. *Am. Soc. Mass Spectrom.* **2005**, *16*, 1009.
- ¹⁸⁵ Headley, A. H.; Starnes, S. D. *J. Mol. Struct.* **1998**, *453*, 247.
- ¹⁸⁶ Skurski, P.; Gutowski, M.; Barrios, R.; Simons, J. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *337*, 143.
- ¹⁸⁷ Strittmatter, E. F.; Williams, E. R. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 6069.
- ¹⁸⁸ Fernandez-Ramos, A.; Cabaleiro-Lago, E.; Hermida-Ramon, J. M.; Martinez-Nunez, E.; Pena-Gallego, A. *J. Mol. Struct.* **2000**, *498*, 191.
- ¹⁸⁹ Julian, R. R.; Beauchamp, J. L.; Goddard III, W. A. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 32.
- ¹⁹⁰ Csonka, I. P.; Paizs, B.; Suhai, S. *J. Mass Spectrom.* **2004**, *39*, 1025.
- ¹⁹¹ Schlund, S.; Schmuck, C.; Engels, B. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6644.
- ¹⁹² Jensen, J. H.; Gordon, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8159.
- ¹⁹³ Ahn, D.-S.; Park, S.-W.; Jeon, I.-S.; Lee, M.-K.; Kim, N.-H.; Han, Y.-H.; Lee, S. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 14109.
- ¹⁹⁴ Wu, R.; McMahon, T. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3065.
- ¹⁹⁵ Pulkkinen, S.; Nuguera, M.; Rodriguez-Santiago, L.; Sodupe, M.; Bertran, J. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4393.
- ¹⁹⁶ Dunbar, R. C. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 8067.
- ¹⁹⁷ Julian, R. R.; Hodyss, R.; Beauchamp, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3577.
- ¹⁹⁸ Rozmann, M. *J. Mass Spectrom.* **2000**, *40*, 1357.
- ¹⁹⁹ Remko, M.; Rode, B. M. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 1960.
- ²⁰⁰ Marino, T.; Russo, N.; Toscano, M. *J. Inorg. Chem.* **2000**, *79*, 179.
- ²⁰¹ Remko, M.; Fitz, D.; Rode, B. M. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 7652.
- ²⁰² Marino, T.; Toscano, M.; Russo, N.; Grand, A. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 24666.
- ²⁰³ Fleming, G. J.; McGill, P. R.; Idriss, H. *J. Phys. Org. Chem.* **2007**, *20*, 1032.
- ²⁰⁴ Wong, C. H. S.; Ma, N. L.; Tsang, C. W. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4909.
- ²⁰⁵ Moision, R. M.; Armentrout, P. B. *Phys. Chem. Cem. Phys.* **2004**, *6*, 2588.
- ²⁰⁶ Siu, F. M.; Ma, N. L.; Tsang, C. W. *J. Phys. Chem.* **2001**, *114*, 7045.
- ²⁰⁷ Marino, T.; Russo, N.; Toscano, M. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 2588.
- ²⁰⁸ Lau, J. K.-C.; Wong, C. H. S.; Ng, P. S.; Siu, F. M.; Ma, L. M.; Tsang, C. W. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3383.
- ²⁰⁹ Hofmann, M. *Computerchemie Skript*, Universität Heidelberg, **2003**.
- ²¹⁰ Schönberger, H. Diplomarbeit, Universität Erlangen **1996**.
- ²¹¹ Young, D. C. *Computational Chemistry*, John Wiley & Sons Inc. **2001**.
- ²¹² Dykstra, C. E. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2339.

- ²¹³ Cornell, W. D.; Cieplak, P.; Bayly, C. P.; Gould, I. R.; Merz, K. M.; Ferguson, D. M.; Spellmeyer, D. C.; Fox, T. Caldwell, D. T.; Kollmann, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5179.
- ²¹⁴ Brooks, R.; Bruccoleri, R. I.; Olafson, B. D.; States, D. J.; Swaminathan, S.; Karplus, M. *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 187.
- ²¹⁵ Van Gunsteren, W. F.; Berendsen, H. J. C. *Groningen Molecular Simulation library manual*.
- ²¹⁶ Allinger, N. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8127.
- ²¹⁷ Halgren, T. A. *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 490.
- ²¹⁸ Damm, W.; Frontera, A.; Tirado-Rives, J.; Jorgensen, W. L. *J. Comput. Chem.* **1997**, *18*, 1995.
- ²¹⁹ Rappe, A. K.; Casewit, C. J.; Colwell, K. S.; Goddard III, W. A.; Skiff, W. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10024.
- ²²⁰ Leach, A. R.; *Molecular Modelling*, Longman **1996**.
- ²²¹ Chang, G.; Guida, W. C.; Still, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4379.
- ²²² Kolossvary, I.; Guida, W. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 5011.
- ²²³ Kolossvary, I.; Guida, W. C. *J. Comp. Chem.* **1999**, *20*, 1671.
- ²²⁴ Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley & Sons, **1999**.
- ²²⁵ Born, M.; Oppenheimer, R. *Ann. Phys.* **1927**, *84*, 457.
- ²²⁶ Hartree, D. R. *Proc. Cambridge Phil Soc.* **1928**, *24*, 98.
- ²²⁷ Möller, C.; Plesset, M. *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.
- ²²⁸ Pariser, R.; Parr, R. G.; *J. Chem. Phys.* 1953, *21*, 466.
- ²²⁹ Pople, J. A., Santry, D. P.; Segal, G. A. *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 129.
- ²³⁰ Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864.
- ²³¹ Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev. A* **1965**, *140*, 1133.
- ²³² Perdew, J. D.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8800.
- ²³³ Becke, A. D.; *Phys. Rev. B* **1988**, *38*, 3098.
- ²³⁴ Becke, A. D.; Roussel, M. R. *Phys. Rev. A* **1989**, *39*, 3761.
- ²³⁵ Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- ²³⁶ Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- ²³⁷ Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1987**, *37*, 5.
- ²³⁸ Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- ²³⁹ Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 7406.
- ²⁴⁰ Mura, M. E.; Knowles, P. J.; Reynolds, C.A. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 9659.
- ²⁴¹ Laird, B.B. *Chemical Applications of Density-Functional Theory*, American Chemical Society, Chapter 2, **1996**.
- ²⁴² Frisch, M. J. *Gaussian 03*, revision B3; Gaussian Inc.: Pittsburgh, PA, **2005**.
Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J.

- C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A., *Gaussian 03*, revision D.01; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, **2005**.
- ²⁴³ Schmuck, C. *Chem. Comm.* **1999**, 843.
- ²⁴⁴ Schmuck, C.; Rehm, T.; Geiger, L.; Schäfer, M. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6162.
- ²⁴⁵ Rehm, T.; Stepanenko, V.; Zhang, X.; Würthner, F.; Gröhn, F.; Klein, K.; Schmuck, C. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1469.
- ²⁴⁶ Schmuck, C.; Rehm, T.; Gröhn, F.; Klein, K.; Reinhold, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1430.
- ²⁴⁷ Rehm, T.; Schmuck, C. *Chem. Comm.* **2008**, 801.
- ²⁴⁸ Schlund, S.; Schmuck, C.; Engels, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11115.
- ²⁴⁹ Schmuck, C.; Geiger, L. *Curr. Org. Chem.* **2003**, *7*, 1485.
- ²⁵⁰ Schmuck, C.; Wienand, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 452.
- ²⁵¹ Schmuck, C.; Rehm, T.; Gröhn, F.; Klein, K.; Reinhold, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1430.
- ²⁵² <http://www.periodensystem.info/elemente/>
- ²⁵³ Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533.
- ²⁵⁴ Polfer, N.; Paizs, B.; Snoek, L. C.; Compagnon, I.; Suhai, S.; Meijer, G.; Von Helden, G.; Oomens, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8571.
- ²⁵⁵ Flora, J. W.; Muddiman, D. C. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2004**, *15*, 121.
- ²⁵⁶ Hannis, J. C.; Muddiman, D. C. *Int. J. Mass Spectrom.* **2002**, *19*, 139.
- ²⁵⁷ Flora, J. W.; Muddiman, D. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6546.
- ²⁵⁸ Budzikiewicz, H. *Fundamental Aspects of Organic Mass Spectrometry*, Verlag Chemie, **1978**, Levsen, K. Chapter 4.
- ²⁵⁹ Armentrout, P. B.; Ervin, K. M.; Rodgers, M. T. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 10071.
- ²⁶⁰ Rodgers, M. T.; Ervin, K. M.; Armentrout, P. B. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 4499.
- ²⁶¹ Rodgers, M. T.; Armentrout, P. B. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 1787.

- ²⁶² More, M. B.; Ray, D.; Armentrout, P. B. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 7007.
- ²⁶³ More, M. B.; Ray, D.; Armentrout, P. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 417.
- ²⁶⁴ More, M. B.; Ray, D.; Armentrout, P. B. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 7007.
- ²⁶⁵ Heaton, A. L.; Moision, R. M.; Armentrout, P. B. *J. Phys Chem. A* **2008**, *112*, 3319.
- ²⁶⁶ Heaton, A. L.; Armentrout, P. B. *J. Phys Chem. B* **2008**, *112*, 12056.
- ²⁶⁷ Schrödinger, Inc., 101 SW Main Street, Suite 1300, Portland, OR, 97204.
- ²⁶⁸ Senko, M. W.; Canterbury, J. D.; Guan, S. H.; Marshall, A. G. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1996**, *10*, 1839.
- ²⁶⁹ Mize, T. H.; Taban, I.; Duursma, M.; Seynen, M.; Konijnenburg, M.; Vijftigschild, A.; Doornik, C. V.; Rooij, G. V.; Heeren, R. M. A. *Int. J. Mass Spectrom.* **2004**, *235*, 243.
- ²⁷⁰ Hakansson, K.; Chalmers, M. J.; Quinn, J. P.; McFarland, M. A.; Hendrickson, C. L.; Marshall, A. G. *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 3256.
- ²⁷¹ Blakney, G. T.; Chalmers, M. J.; Lam, T. T.; Emmet, M. R.; Hendrickson, C. L.; Marshall, A. G. *Abstract of Papers*, 51st ASMS Konferenz, American Society for Mass Spectrometry, Montreal, PQ, Canada, **2003**.
- ²⁷² Emmet, M. R.; Caprioli, R. M. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1994**, *5*, 605.90

A Danksagung

An erster Stelle gilt mein Dank meinem Betreuer Dr. Mathias Schäfer. Durch zahlreiche fachliche Diskussionen und die hervorragende Betreuung hat er mich stets unterstützt und darüber hinaus führten viele persönliche Gespräche zu einer ausgezeichneten Arbeitsatmosphäre. Die Kooperationen mit verschiedenen internationalen Arbeitsgruppen, die er mir ermöglichte, trugen in großem Maße dazu bei, mein Thema von allen Seiten zu beleuchten und meine Ideen zu verwirklichen. Eine bessere Betreuung kann ich mir nicht vorstellen.

Außerdem bedanke ich mich bei Prof. Dr. Schmalz für die Betreuung meiner Dissertation und für die Bereitstellung hervorragender Rahmenbedingungen.

Ebenso gilt mein Dank Herrn Dr. Dirk Blunk für die Betreuung in Bezug auf die computerchemischen Rechnungen und ein immer offenes Ohr bei damit verbundenen Problemen.

Für die Übernahme des Zweitgutachtens und die stets freundliche Unterstützung danke ich Herrn Prof. Dr. Carsten Schmuck.

Der Deutschen Forschungsgesellschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung des Projekts.

Frau Anja Bitners und den Damen des Geschäftszimmers danke ich für die Organisation im Hintergrund.

Ich danke meinem gesamten Arbeitskreis und unserer kleinen MS-Truppe für die gute Zusammenarbeit.

Dem regionalen Rechenzentrum der Universität zu Köln danke ich für die Unterstützung und die Möglichkeit, in großen Dimensionen zu rechnen (1127975,8 CPU-Stunden \equiv 46999 CPU-Tage \equiv 128,8 CPU-Jahre).

Ohne die vielen Kooperationen wäre diese Arbeit nicht das geworden, was sie ist. Ich möchte mich daher bei dem Team des FOM, besonders Dr. Jos Oomens und Dr. Nick Polfer, dem Arbeitskreis von Prof. Marshall in Tallahassee, insbesondere Dr. Jerry Purcell und Dr. Chris Hendrickson, und der Gruppe von Prof. Bowers in Santa Barbara, vor allem bei Bing Gao und Dr. Thomas Wyttenbach, sowie bei Prof. Dr. Bernd Engels und Herrn Dr. Sebastian Schlund für ihre Unterstützung und fachliche Diskussionen bedanken.

Bedanken möchte ich mich auch bei den fleißigen Korrektur-Lesern Nadine Körber, Stephanie Spieß, Daniela Eisenhauer und Prof. Dr. Günter Ehret sowie bei Stefanie Ritter und Heike Böhm für die Unterstützung bei der Formatierung und dem Einarbeiten in Origin.

Ein großer Dank gilt meinen Mädels, die mich nicht nur tatkräftig unterstützt haben, sondern auch stets für die erforderliche Abwechslung sorgten.

Ein sehr herzlicher Dank gilt meiner Familie und Torsten, die alle zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

B Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit – einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen –, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie – abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen – noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen der Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Dr. Mathias Schäfer und Prof. Hans-Günther Schmalz betreut worden.

.....

Miriam Drayß

Köln, März, 2009

C Lebenslauf

Miriam Katharina Drayß

- 30.05.1981 Geburt in Bensheim
- 07 / 1987 – 06 / 1991 **Grundschule**, Bensheim
- 07 / 1991 – 06 / 2000 **Gymnasium**, Liebfrauenschule Bensheim
- 10 / 2000 – 09 / 2005 **Chemie-Studium an der Ruprecht-Karls Universität zu Heidelberg**
- 02 / 2005 – 09 / 2005 **Diplomarbeit** an der Ruprecht-Karls Universität zu Heidelberg, Thema: „Oberflächenanalytik mittels Desorptions Elektrospray Ionisation an einem Tripelquadrupolmassenspektrometer“
- 10 / 2005 – 04 / 2006 Forschungsarbeiten im Bereich Katalyse im Arbeitskreis von Prof. Hofmann an der Universität zu Heidelberg
- seit 05 / 2006 **Doktorarbeit** an der Universität zu Köln