

Analyse der chemischen Komposition von
supramolekularen Strukturen und anorganischen
Clustern mittels
Massenspektrometrie

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades des
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
eingereicht im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Dominik A. Sattler
aus Berlin
2018

Ich versichere, dass ich die Arbeit selbstständig verfasst habe und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Dominik Sattler

03.01.2018

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. C. A. Schalley am Institut für Chemie und Biochemie des Fachbereichs Biologie, Chemie und Pharmazie der Freien Universität Berlin in der Zeit von August 2009 bis Juni 2014 angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Christoph A. Schalley

2. Gutachter: Prof. Dr. Kevin Pagel

Disputation am: 25.4.2018

Keine Straße ist lang mit einem Freund an der Seite.

(Japanische Weisheit)

Inhaltsverzeichnis:

1. Supramolekulare Chemie	1
2. Rotaxane und Catenane	4
2.1. Rotaxane als molekulare Schalter	7
3. Analytische Methoden für Cluster und Supramolekulare Komplexe	12
3.1 Kernspinresonanzspektroskopie	12
3.2 Kristallstrukturanalyse	15
3.2.1 Kristallisation	15
3.2.2 Röntgenbeugung (XRD)	18
4. Massenspektrometrie in der Supramolekularen Chemie	21
4.1. Ionisierungstechniken	21
4.2. Analysatoren in der Massenspektrometrie	24
4.3. Fourier-Transform-Ionen-Zyklotronresonanz Massenspektrometrie	26
4.4. Tandem-Massenspektrometrie (MS/MS)	29
4.4.1. Kollisionsinduzierte Dissoziation (CID)	29
4.4.2. Infrarot-Multiphotonen-Dissoziation (IRMPD)	30
4.4.3. Mikroreaktor: Dynamische Verfolgung von Reaktionen durch Massenspektrometrie	30
5. Time-of-Flight Massenspektrometrie	32
5.1 IMS-Massenspektrometrie	35
6. Bismutoxid Cluster	40
7. Phenanthroline- und Terpyridine-Substituted Tetralactam Macrocycles: A Facile Route to Rigid Di- and Trivalent Receptors and Interlocked Molecules	44
7.1 Zusammenfassung der Veröffentlichung	44
7.2 Beiträge zu der Veröffentlichung	46
8. Deposition of Ordered Layers of Tetralactam Macrocylces and Ether	55
8.1 Zusammenfassung der Veröffentlichung	55
8.2 Beiträge zu der Veröffentlichung	58
9. [4]Pseudorotaxanes with Remarkable Self-Sorting Selectivities	95
9.1 Zusammenfassung der Veröffentlichung	95
9.2 Beiträge zu der Veröffentlichung	96

10. Generation of a Dynamic System of Three-Dimensional Tetrahedral Polycatenanes	110
10.1 Zusammenfassung der Veröffentlichung	110
10.2 Beiträge zu der Veröffentlichung	112
11. Mass Spectrometry and Gas-Phase Chemistry of Bismuth-Oxido Clusters	156
11.1 Zusammenfassung der Veröffentlichung	156
11.2 Beiträge zu der Veröffentlichung	158
12. Salicylate-Functionalized Bismuth Oxido Clusters: Hydrolysis Processes and Microbiological Activity	170
12.1 Zusammenfassung der Veröffentlichung	170
12.2 Beiträge zu der Veröffentlichung	172
13. Mass Spectrometry and Gas-Phase Chemistry of Bismuth-Oxido Clusters	189
13.1 Zusammenfassung der Veröffentlichung	189
13.2 Beiträge zu der Veröffentlichung	192
14. Kurzzusammenfassung	214
15. Summery	216
16. Danksagung	217
17. Lebenslauf	218
18. Publikationsliste	221
19. Literaturverzeichnis	222

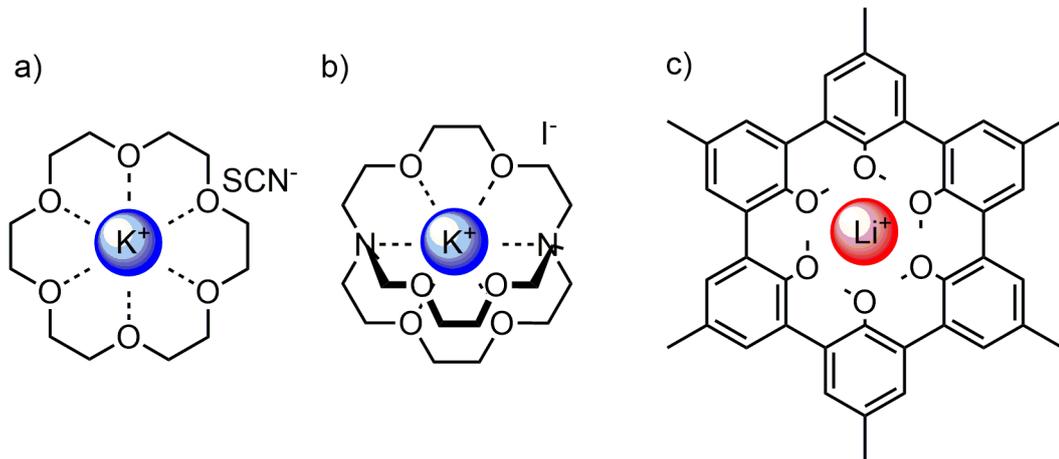
1. Supramolekulare Chemie

Die Supramolekulare Chemie umfasst, als Teilgebiet der Chemie, den Bereich von nicht-kovalenten Bindungen mehrerer Moleküle zu übergeordneten (Supra-)Strukturen und deckt damit ein breites Forschungsfeld der Selbstassemblierung von Molekülen^[2] und der Wirt-Gast-Chemie. Während die bis dahin etablierte Chemie sich auf die kovalenten Bindungen und deren Änderung zwischen den einzelnen Atomen des Moleküls bezog, rückten Mitte des 20. Jahrhunderts organisierte Komplexe, die aus einem Verbund zweier oder mehrerer chemischer Spezies entstanden, in das Blickfeld der Forschung. Diese wurden durch zwischenmolekulare Wechselwirkungen zusammengehalten, zu denen jene, die im direkten Vergleich zu kovalenten Bindungen schwach erscheinen (150 – 800 kJ/mol). Zu ihnen zählten u.a. elektrostatische Wechselwirkungen, koordinative Bindungen, Wasserstoffbrückenbindungen, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und Van-der-Waals-Wechselwirkungen zählen.^[3]

Bindungstyp Bindungsenergie [kJ/mol]		
Kovalente C-C-Bindung	120 – 500	Ethan
Koordinative Bindung	80 – 340	Metall-Pyridin
Ion-Ion-Wechselwirkung	40 - 380	NaCl
Ion-Dipol-Wechselwirkung	40 – 210	Ammonium-Kronenether
Wasserstoffbrücken	<12 – 160	Carbonsäuredimer
Kation- π -Wechselwirkung	4 – 80	K ⁺ -Benzol
Dipol-Dipol-Wechselwirkung	4 – 40	-CN Gruppen
π - π -Wechselwirkung	4 – 20	Benzol
van-der-Waals-Wechselwirkung	<4 – 20	Alkylketten

Tabelle. 1 Vergleich der Bindungsenergien der nicht-kovalenten Wechselwirkungen mit kovalenten Bindungen^[3]

Die ersten Wirt-Gast-Komplexe, die als solche bezeichnet wurden, waren von *Pedersen* 1967 beschriebene Komplexe aus Kronenethern mit Alkalimetall Ionen. Der von ihm veröffentlichte Artikel fand weite Anerkennung und Forschungsgruppen weltweit setzten die Erforschung der neuen Verbindungsklasse fort. Noch heute finden Kronenether sich in aktuellen Veröffentlichungen



wieder.^[4]

Abb. 1 a) Kronenether Komplex nach *Pedersen*, b) Kryptandkomplex nach *Lehn*, c) Wirt-Gast-Komplex nach *Cram*

Die Erforschung dieser Komplexe kann als der Beginn der Supramolekularen Chemie betrachtet werden.^[5] Für die darauf folgenden wegweisenden Arbeiten auf diesen Gebieten erhielten im Jahr 1987 Donald J. Cram, Jean-Marie Lehn und Charles Pedersen den Nobelpreis für Chemie für die „Entwicklung und Verwendung von Molekülen mit strukturspezifischer Wechselwirkung von hoher Selektivität“.

Inzwischen hat sich der Bereich der supramolekularen Chemie nicht nur fest etabliert, sondern hat sich aus der Nische der bimolekularen Wechselwirkungen, wie dem Schlüssel-Schloß-Prinzip oder Kryptanden, zu einem breiten Feld von supramolekularen Komplexen weiter entwickelt, die mittlerweile als Sensoren, zur Katalyse oder zum Transport verwendet werden können.

Zur Herstellung von Chemosensoren haben viele Forschungsgruppen verschiedene supramolekulare Strukturen mit molekularer Spezifität als geeignete Detektoren entwickelt.^[6]

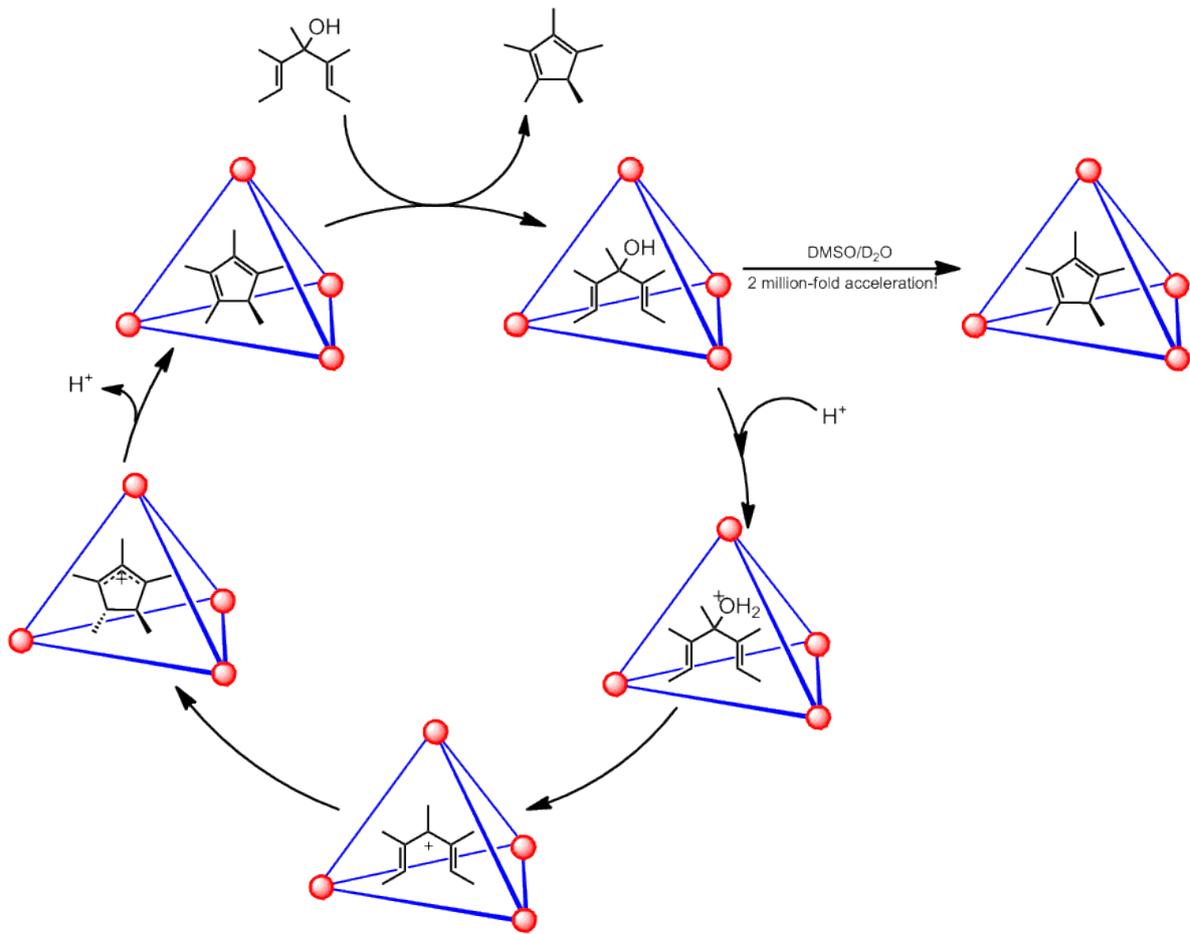


Abb. 2: enzymähnliche Katalyse der Nazarov Zyklisierung durch supramolekulare Einkapselung^[7]

Im Bereich der Katalyse sind supramolekulare Architekturen in Form von Kapseln^[125], selbstanordnenden Käfigen^[7] und anderen künstlichen, enzymähnlichen Strukturen^[126] nicht mehr wegzudenken. Durch den Einschluss des Gastmoleküls durch den Wirt entstehen so vorübergehend isolierte Spezies, welche signifikant veränderte Eigenschaften aufweisen. Häufig fungieren dabei makrozyklische Moleküle als Wirt. Im synthetischen Anteil der vorgestellten Arbeit wurde vor allem der Tetralactam-Makrozyklus nach Hunter als Wirt verwendet^[8], welcher im nächsten Kapitel näher beschrieben wird.

2. Rotaxane und Catenane

Rotaxane und Catenane gehören zu den mechanisch gebundenen Strukturen. Die mechanische Bindung gehört zu den nicht-kovalenten Bindungen und liegt vor, wenn zwei oder mehrere Moleküle ineinander verriegelt sind und nur durch den Bruch einer kovalenten Bindung voneinander getrennt werden können. Sowohl für die Rotaxane, als auch für die Catenane werden Makrozyklen als Vorstufe verwendet, durch deren Kavität der Vorläufer einer mit sterisch anspruchsvollen Gruppen gestoppten Achse oder im Falle der Catenane des zweiten Makrozyklus eingefädelt und geschlossen wird. Diese vom Ring komplexierten Vorläufer werden als Pseudorotaxane bezeichnet.

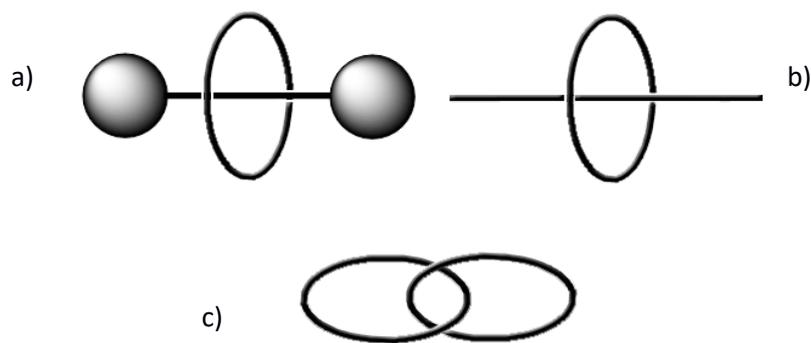


Abb. 3: Schema: Rotaxan (a), Pseudorotaxan (b) und Catenan (c)

Erste Darstellungen in den 60er Jahren^[9, 10] verliefen noch nach einem rein statistischen Ansatz und dementsprechenden geringen Ausbeuten. Auch in den folgenden Jahren wurden weitere mechanisch verriegelte Moleküle veröffentlicht^[11], die alle aufgrund der fehlenden Wechselwirkungen der Ausgangsverbindungen nur geringe Ausbeuten lieferten. Erst durch den 1983 veröffentlichten Templatansatz von *Savage et al.* revolutionierte die Darstellung von mechanisch verriegelten Molekülen. Durch die Präorganisation der Vorläufermoleküle mit Hilfe eines Kupferkomplexes wurden gute Ausbeuten bei der Catenansynthese möglich. In diesem kationischen Templat ordnen sich zwei Phenanthrolin-Derivate aufgrund der tetraedrischen Koordinationsgeometrie des Kupfer(I)-Ions orthogonal an. Nach dem anschließenden Ringschluss kann das Kupferion aus dem Catenan mit Kaliumcyanid entfernt werden und man erhält das Catenan. Im Jahr 1992 konnte mit derselben Strategie ein verwandtes Rotaxan (siehe Abb.4) dargestellt werden, indem der bereits geschlossene Phenanthrolin-Reif und das aus der Catenansynthese bekannte Phenanthrolin-Derivat aneinander koordiniert werden. Das Phenanthrolin-Derivat wird, anstatt durch eine Ringschlussreaktion geschlossen zu werden, mit zwei Tritylstoppnern versehen.

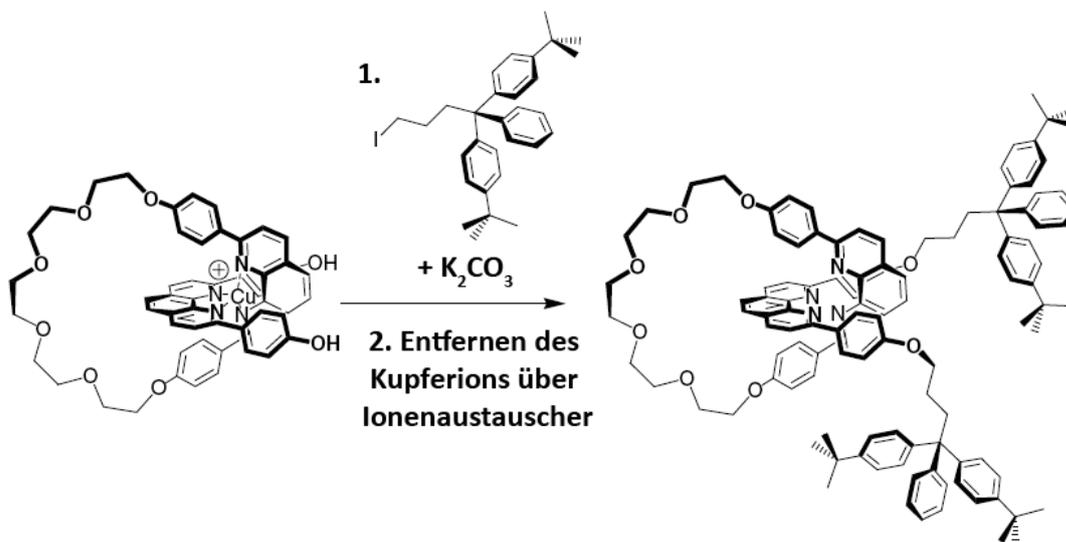


Abb. 4: Templat durch Kupfer(I)-Ionen bei der Rotaxansynthese^[12]

Durch die Entdeckung des Metallionen-Templateffekts wurde eine Reihe von Übergangsmetallionen (z.B. Zn, Ru, Ni)^[13] als Templat zur Synthese von Rotaxanen eingesetzt.

Neben der Metallkoordination für kationische Template ist die Koordination von Ammoniumionen an Kronenethern^[14] lange bekannt und wird in zahlreichen Synthesen für Rotaxansysteme verwendet.^[15] Aufgrund der leichten synthetischen Darstellung stellen diese immer noch Ausgangspunkt aktueller Forschung^[16] für molekulare Maschinen und Schalter dar.^[17]

Der in diesem Projekt genutzte Tetralactam-Markozyklus hingegen wurde ursprünglich als Rezeptor für 1,4-Benzochinon entwickelt (siehe Abb. 5). In seiner Kavität bieten Amidgruppen bis zu vier Wasserstoffbrücken-Donor-Stellen^[18] und stellen damit ein effektives Templat für Wasserstoffbrückenbindungen dar.

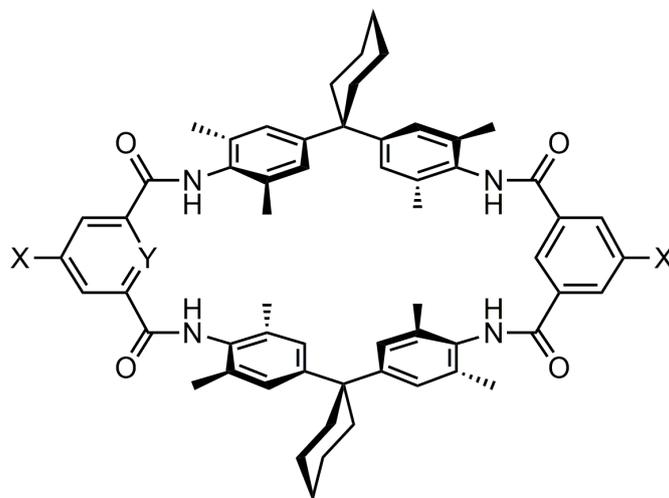


Abb. 5: Der Tetralactammakrozyklus als Rezeptor^[18] für 1,4-Benzochinon (Y = CH₂, N)

Über die Jahre hinweg hat sich gezeigt, dass nicht nur zyklische Diketone an den Ring koordinieren, sondern auch diverse weitere Wasserstoffbrücken-Akzeptoren (z.B. Monocarbonylverbindungen oder sekundäre Amine) dazu in der Lage sind. Insbesondere haben sich zyklische Dipeptide als hervorragende Gäste erwiesen.^[19] Ester und tertiäre Amide werden hingegen nur schwach gebunden. Erste Amid-basierte Rotaxane wurden von *Vögtle et al.* 1995 vorgestellt und seit dem stetig weiterentwickelt und modifiziert. Die in der ursprünglichen Synthese^[20] verwendeten Isophthalsäuren-Bausteine des Makrozyklus wurden mittlerweile auch durch Terephthalsäuren, Furane, Thiophene oder Sulfonamide ausgetauscht^[21] oder mit Substituenten modifiziert, so dass zahlreiche Variationen des Makrozyklus existieren. Speziell Substituenteneffekte an einem 2-Pyridin-Isophthalsäurebaustein weisen einen starken Einfluss auf das Bindungsverhalten gegenüber Gästen auf.^[22] So konnte nachgewiesen werden, dass elektronenziehende Substituenten am Makrozyklus die Bindungsenergie zum Gast drastisch erhöht, während elektronschiebende Gruppen zu schwächeren Wirt-Gast-Komplexen führen.

Die ersten anionischen Template wurden in Kontrollexperimenten zu dem oben aufgeführten Amid-Template-Effekt entdeckt. Trotz der Abwesenheit der sonst typischen Amide im Zentralteil der Achse, beobachtete man, entgegen der Erwartung, eine nahezu quantitative Ausbeute.^[23] Durch die starken Wasserstoffbrückenbindungen der Amide zum Anion liegt das Gleichgewicht während des *Threading*-Schrittes auf der Seite des eingefädelt der Vorläufer der Achse. Aufgrund dieser Eigenschaft konnte eine Vielzahl mit Estern, Carbonaten und Acetalen funktionalisierten Achsen hergestellt werden.^[24]

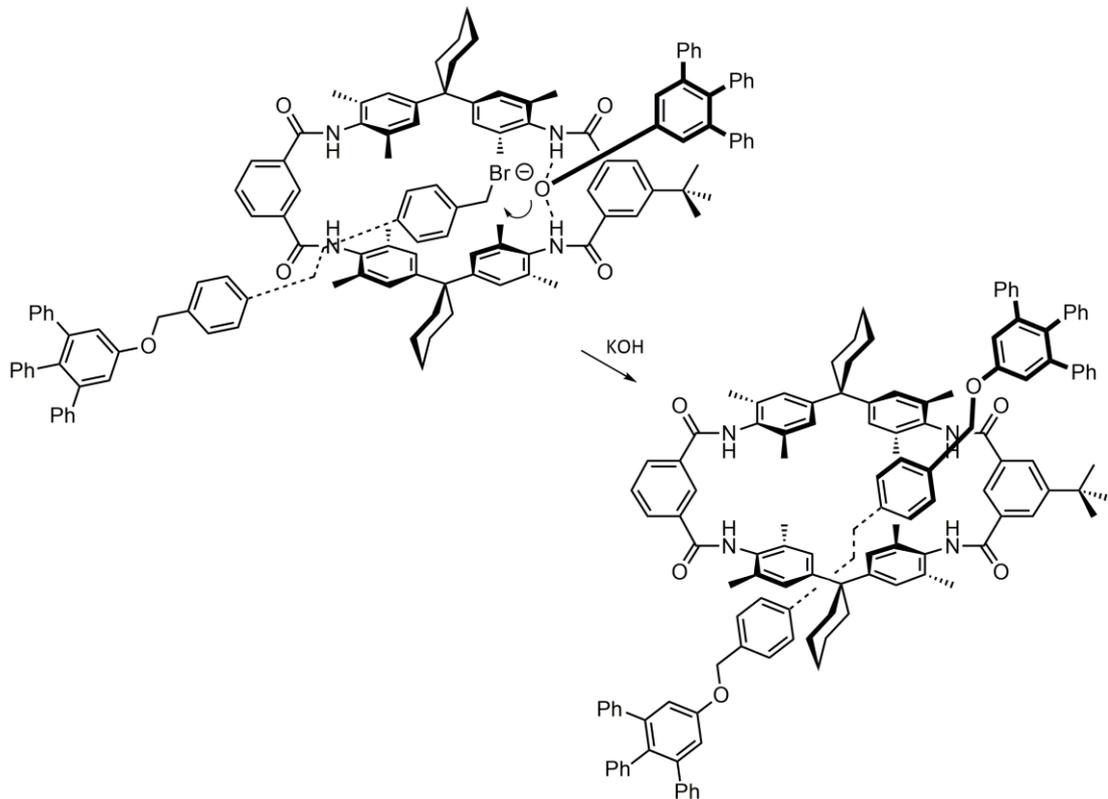


Abb. 6: anionisches Templat in der Rotaxansynthese nach Vöglte *et al.*^[23]

Aufgrund seiner Eigenschaften, wie die mannigfaltigen Möglichkeiten der Funktionalisierung und der im Vergleich mit anderen Makrozyklen, wie z.B. Kronenethern, relativ rigiden Aufbau stellt der Tetralactam-Makrozyklus eine idealen Ausgangspunkt in er vorliegenden Arbeit dar.

2.1 Rotaxane als molekulare Schalter

Rotaxane haben als Teil der Gruppe der mechanisch verriegelten Moleküle als molekulare Baugruppen zu Herstellung molekularer Maschinen an Bedeutung gewonnen. Insbesondere für den Einsatz als molekulare Schalter existieren mittlerweile eine Vielzahl von Lösungen.^[25, 26, 27]

Bei der Verwendung von je einer Bindungsstelle in dem Achsen-Molekül pro Zustand, den der Schalter einnehmen soll, kann der Ring auf der Achse lineare Bewegungen zwischen den Stationen ausführen. Sind zwei Stationen vollkommen äquivalent, so dass das Ring-Molekül keine Präferenz zeigt, spricht man von einem entarteten Rotaxan. Das erste Rotaxan dieser Art, in dem ein

Cyclobisparaquat-4-phenylen-Reif zwischen zwei identischen Hydrochinon-Stationen pendelt, wurde von *Stoddart et al.* ^[28] im Jahr 1991 publiziert.

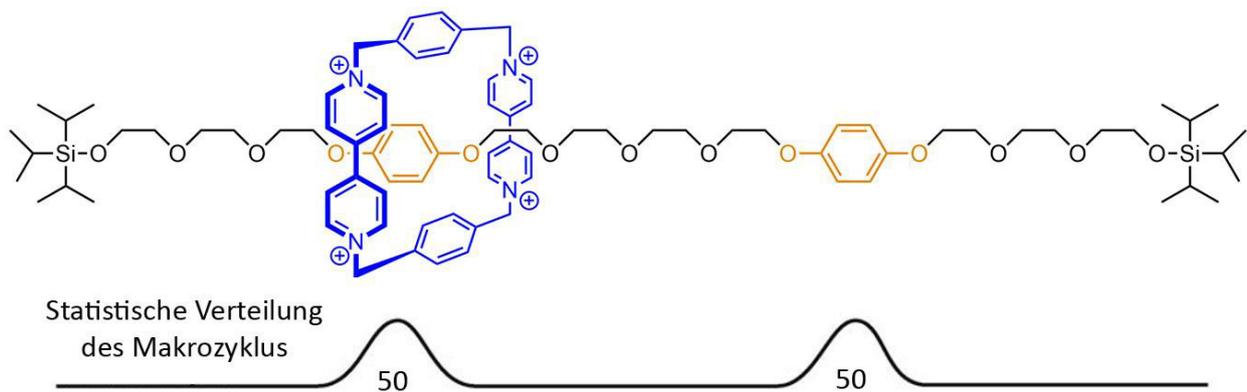


Abb. 7: Darstellung des entarteten Rotaxans nach *Stoddart, et al.* ^[28]

Bei der Anwesenheit von mehreren verschiedenen Bindungsmotiven innerhalb eines Achsen-Moleküls, welche durch Hilfe externer Stimulation die relativen Bindungsenergien umkehrt, ermöglicht die Nutzung des Rotaxans als Schalter. Die Einleitung der Pendelbewegung kann dabei durch chemische, elektrochemische oder photochemische Stimuli initiiert werden.^[25, 26] In dem dargestellten Fall (Abb. 8) präferiert der Makrozyklus, aufgrund der der höheren Bindungsaffinität, die blaue Bindungsstation. Dies kann durch die Gleichgewichtskonstante K_1 ausgedrückt werden. Durch die geeignete Anregung der zweiten grünen Bindungsstation, ändert diese ihre Bindungsaffinität zum Reif, so dass sich ein neues Gleichgewicht K_2 einstellt, in dem der Makrozyklus von der blauen zur grauen Station wechselt. Für solche Schalter sind diese Prozesse reversibel, so dass durch das Abklingen der induzierten Anregung oder einem weiterem äußerem Stimulus der Wandel von der grünen zur grauen Station rückgängig gemacht werden kann und der Ausgangszustand wieder hergestellt wird.

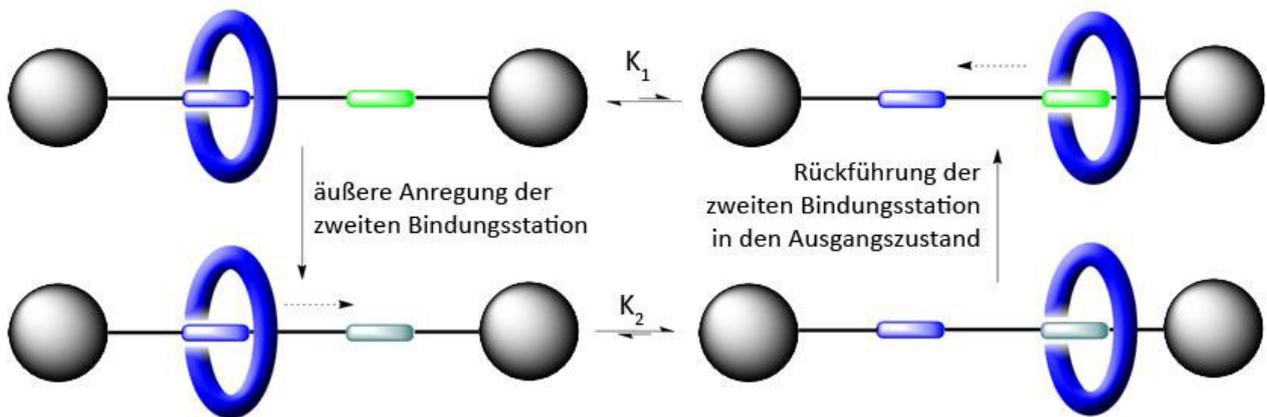


Abb. 8: Schematische Darstellung eines schaltbaren Rotaxans^[30]

Ein Beispiel für ein solches [2]Rotaxan, ist das von Stoddart und Sanders dargestellte Dinaphtho-Kronenether-Rotaxan^[29], in dessen Grundzustand der Reif aufgrund der π - π -Stapelwechselwirkungen auf der Naphthalen-Diimid-Station sitzt. Neben der elektrochemischen Anregung der Naphthalendiimid-Station kann durch Zugabe von Lithium-Ionen ebenso ein Schaltprozess initiiert werden. Die Entfernung der Lithium-Ionen erfolgt durch Zugabe eines Überschusses von [18]Krone-6. Die unbegrenzte Wiederholung des Schaltprozesses mit Hilfe der chemischen Anregung wird durch die zusätzliche Produktion von störenden Nebenprodukten begrenzt und ist für auf Oberflächen eingesetzte Schalter nicht praktikabel.

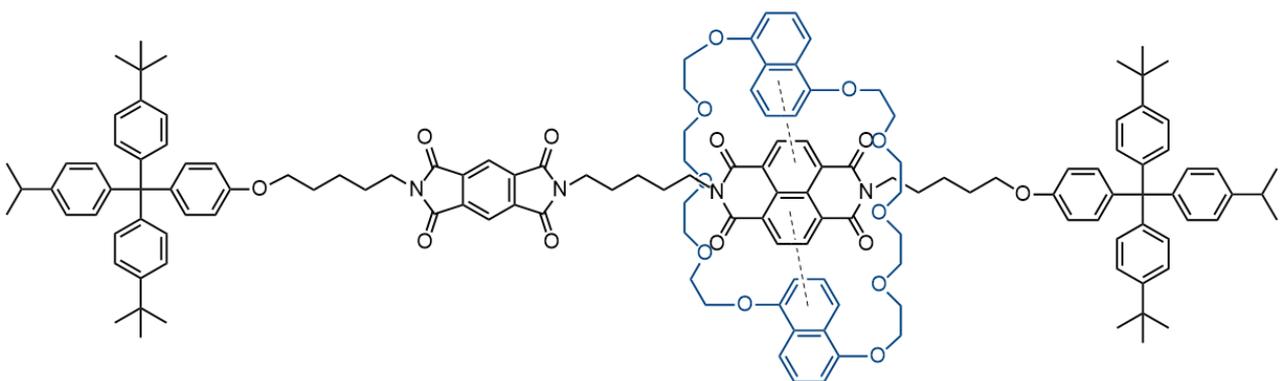


Abb. 9: Schematische Darstellung eines schaltbaren Rotaxans nach Stoddart und Sanders^[29]

Die photochemische oder elektrochemische Stimulation bietet hingegen einen Zugang zum Schalten, ohne dass die Notwendigkeit besteht Produkte abzubauen.

Ein solches photochemisch schaltbares Rotaxan wäre beispielsweise das von Leigh et al. vorgestellte molekulare Shuttle^[31], dessen Ring aus dem bekannten Makrozyklus^[32], der ebenfalls aufgrund seiner vier Amid-Bindungsstationen als Tetralactam-Makrozyklus beschrieben wird, und einem Achsen-Molekül mit je einer Succinamid-Station (*succ*) und einer 3,6-Di-*tert*-butyl-1,8-naphthalimid-Station (*ni*) besteht. Die *succ*-Seite der Achse bietet mit je zwei gegenüberliegenden Wasserstoffbrücken-Akzeptoren eine ideale Bindungsstation für den Ring, während die *ni*-Seite mit ihrem Naphthalimid nur einen schwachen Wasserstoffbrücken-Akzeptor darstellt. Solange dieses Gleichgewicht nicht durch äußere Einflüsse gestört wird, liegt das Rotaxan in der energieminierten Konformation A (Abb. 10) vor. Durch photochemische oder auch elektrochemische Anregung des Naphthalimids entsteht so das korrespondierende Radikalanion, welches eine weitaus größere Bindungsaffinität zum Tetralactam-Makrozyklus als die Succinamid-Station besitzt.^[32] Dieser Unterschied in der Potentialenergie erzeugt die Triebkraft zur Shuttle-Bewegung des Rings von seiner ursprünglichen Position zur *ni*-Station, so dass es in Konformation B verbleibt.

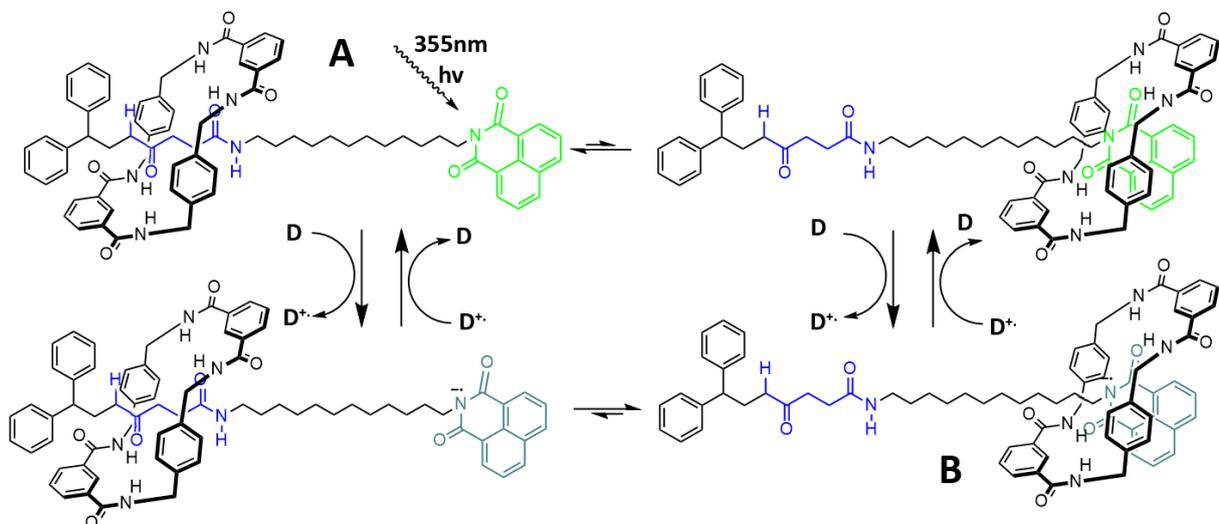


Abb. 10: molekularer Schalter nach Leigh et al. ^[32]

Um die in dieser Arbeit erzeugten Rotaxane als molekularen Schalter zu einer kollektiven Schaltung auf einer Oberfläche zu bringen, war einer der wichtigen Schritte für eine selbstorganisierte Monoschicht (*self-assembled monolayers* - SAMs) entsprechende Bindungsstellen zur Oberfläche einzuführen. Dies sollte über Terpyridyl- und Pyridyl- Metallbindungsstellen erfolgen, welche dann

über Metallionen mit entsprechenden Koordinationsstellen von bereits beschichteten Oberflächen koordinieren.

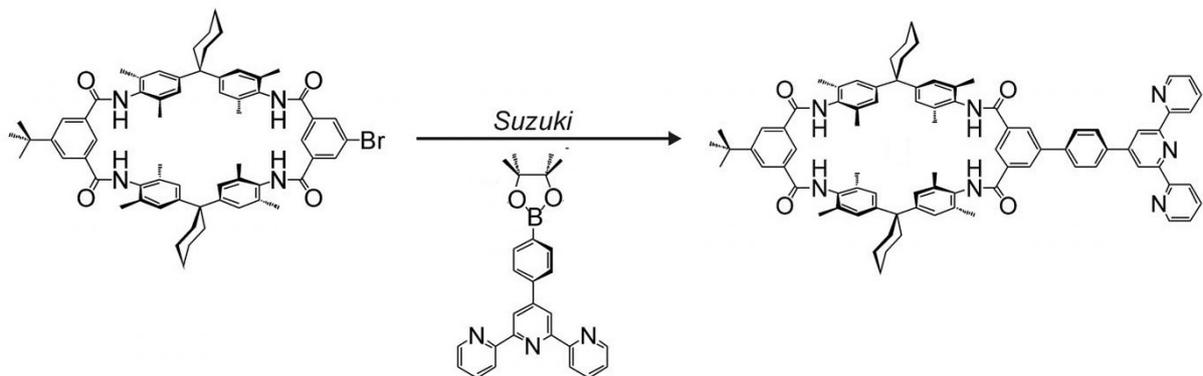


Abb. 11: Darstellung des Terpyridyl-etalactam-Makrozyklus^[1]

Über die bereits bekannten bromsubstituierten Tetralactam-Makrozyklen (TLMs) als wichtige Zwischenprodukte können durch Kreuzkupplungsreaktionen entsprechende Terpyridyl- und Pyridyl-Metallbindungsstellen hinzugefügt werden.^[1] Innerhalb dieser Arbeit wurden entsprechende

3. Analytische Methoden für Cluster und Supramolekulare Komplexe:

Ob eine Synthese zum gewünschten Produkt geführt hat, lässt sich nur durch sorgfältige Charakterisierung des Produktes beantworten. Die Techniken supramolekulare Komplexe oder anorganische Cluster zu analysieren, entstammen den Methoden, die in der normalen molekularen Synthese Anwendung finden. Hierbei stellen die gesteigerte Komplexität der Verbindungen, dynamische Natur der Systeme oder schlicht die Löslichkeit besondere Herausforderungen an die Methoden und Analysegeräte dar.^[33]

Daher sollen in den folgenden Kapiteln die Analysetechniken näher erläutert werden, die für diese Arbeit genutzt wurden.

3.1 Kernspinresonanzspektroskopie

Mit Hilfe der Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie) kann die elektronische Umgebung einzelner Atome und die Wechselwirkung zu ihren Nachbaratomen aufgeklärt werden. So sind etwaige Aussagen über die Struktur einzelner Moleküle nicht nur möglich, sondern erlauben darüber hinaus Aussagen über das strukturelle Verhalten von Bindungspartnern untereinander. Dabei können sowohl qualitative, als auch quantitative Informationen erhalten werden, einschließlich der Informationen über dynamische Prozesse des intra- oder intermolekularen Austausches. Das macht die NMR-Spektroskopie unverzichtbar für das Studium der Phänomene der Bildung und Selbstorganisation supramolekularer Komplexe. Zur Bestimmung einer Bindungskonstante muss die Empfindlichkeit dieser Technik zum Nachweis von freien und gebundenen Spezies (Gast, Gastgeber und Wirt-Gast-Komplex) in der Lösung ausreichend sein. Die NMR-Spektroskopie arbeitet auf einer recht langsamen Zeitskala. Die meisten nicht-kovalente Gleichgewichte sind schneller, wodurch die Durchschnittssignale der chemischen Verschiebungen $\Delta\delta$ der gebundenen und ungebundenen Spezies beobachtet werden.^[34]

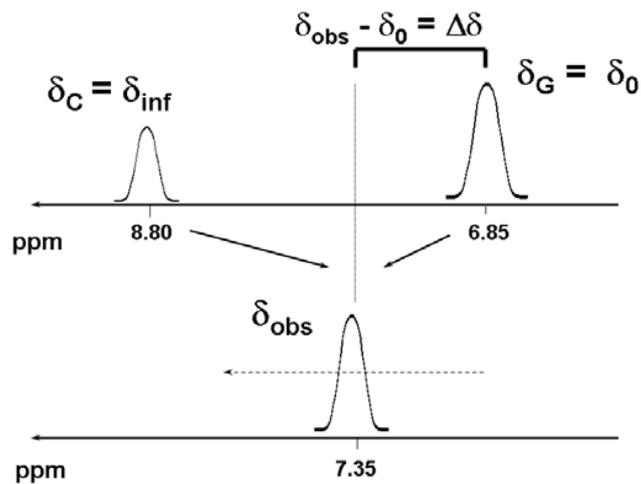


Abb. 12: Schema einer NMR-Signalmittlung einer freien und gebundenen Spezies bei einem schnellen Austausch^[34]

Eine folgende NMR-Titration ist geeignet, um Bindungskonstanten im Bereich von $K = 10 - 10^5$ ^[35] und die Stöchiometrie der untersuchten Systeme zu bestimmen. Die Methode zur Bestimmung der Stöchiometrie wird als „Continuous Variation Method“ bezeichnet.^[36] Durch die Mischung von äquimolaren Stammlösungen von Gast und Rezeptor in verschiedenen Verhältnissen, zeigt sich je nach Art des Komplexes ein spezifisches Signal für sein Maximum bei einem markanten Molenbruch (0,5 für einen 1:1-Komplex, 0,33 für einen 1:2-Komplex, etc.).

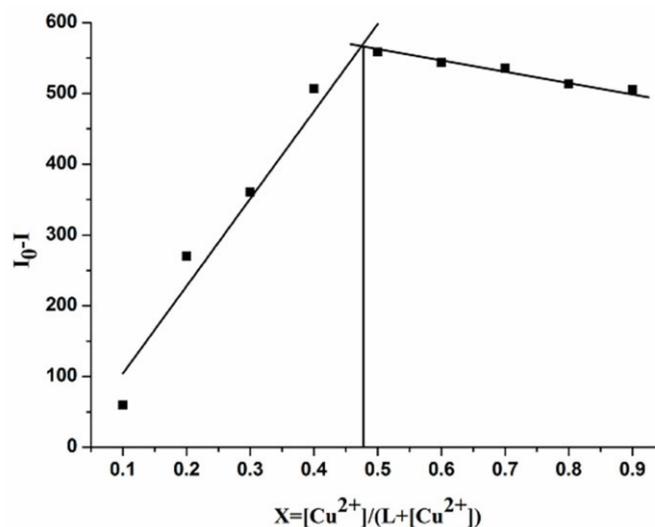


Abb. 13: Job-Plot zur Bestimmung der Stöchiometrie eines $[L-Cu^{2+}]$ - Komplexes in Lösung.^[37]

Um die Bindungskonstanten zu bestimmen unterscheidet man zwei Fälle: der einfachere Fall liegt vor, wenn der gebildete Komplex seinen Austausch langsamer durchläuft, als die Detektion auf der NMR-Zeitskala benötigt. Dann ist die Bindungskonstante gleich dem Quotienten aus der Konzentration des Komplexes C zu den Konzentrationen der freien Edukte.^[38]

$$K_a = \frac{[C]}{[H][G]} = \frac{[C]}{([H]_0 - [C])([G]_0 - [C])}$$

Bei den in der Regel schnell austauschenden Komplexen hingegen, wird ein konzentrationsgewichtetes Mittel der chemischen Verschiebung $\Delta\delta$ des Komplexes und der freien Edukte beobachtet.

$$d_{obs} = \frac{[G]_0 - [C]}{[G]_0} \cdot d_0 + \frac{[C]}{[G]_0} d_{inf}$$

Die Berechnung der Konzentration des Komplexes [C] ergibt sich aus folgender Gleichung:

$$[C] = \frac{1}{2} \cdot \left([H]_0 + [G]_0 + \frac{1}{K_A} \right) - \sqrt{\frac{1}{4} \cdot \left([G]_0 + [H]_0 + \frac{1}{K_A} \right)^2 - [G]_0[H]_0}$$

Durch das kombinieren beider Gleichungen erhält man:

$$d_{obs} = d_0 + \frac{d_{inf}}{2[H]_0} \left[\frac{1}{K_A} + [H]_0 + [G]_0 - \sqrt{\left(\frac{1}{K_A} + [H]_0 + [G]_0 \right)^2 - 4[H]_0[G]_0} \right]$$

So kann durch die beobachtete chemische Verschiebung $\Delta\delta$ des Komplexes und dem Wissen um die Startkonzentrationen der Edukte, mit Hilfe einer Titrationskurve, K bestimmt werden. Damit lassen sich somit auch aus der NMR-Spektroskopie alle thermodynamischen Größen wie ΔG° , ΔH° , ΔS° bestimmen.^[127]

Eine weitere NMR-Methode, die sich eignet, um supramolekulare Einschlusskomplexe nachzuweisen, ist die diffusionsgerichtete NMR-Spektroskopie oder „Diffusion Ordered Spectroscopy“ (DOSY).^[39,33] Mit dieser Methode werden die Diffusionskoeffizienten sowohl der Gastmoleküle, als auch der Komplexe bestimmt. Beim Vorliegen einer Verkapselung des Gastes, ergibt sich ein identischer Diffusionskoeffizient für sowohl Gast, als auch Komplex, was ein Hinweis auf einen stabilen Wirt-Gast Komplex darstellt.

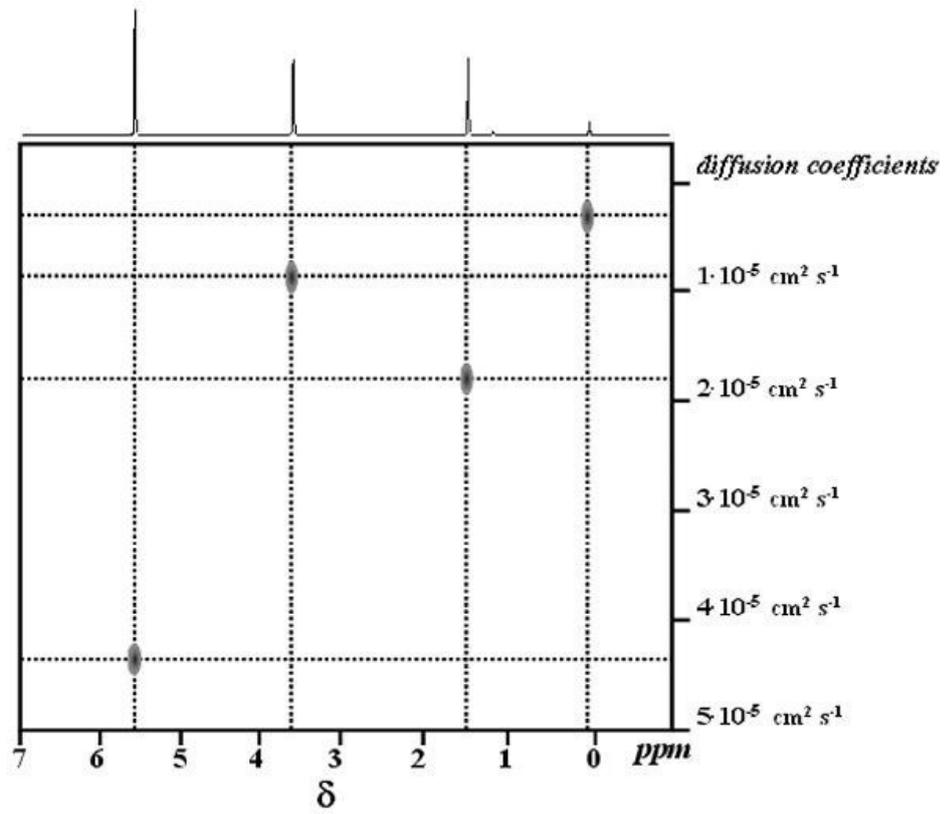


Abb. 14: Eine schematische Darstellung eines 2-D-DOSY-Spektrums, das vier verschiedene Spezies zeigt, die sich durch vier verschiedene Diffusionskoeffizienten unterscheiden.^[33]

3.2 Kristallstrukturanalyse

3.2.1 Kristallisation

Auch wenn die Kristallstrukturanalyse mit der Entwicklung chromatographischer und anderer Trennverfahren an Bedeutung verloren hat, gehört sie immer noch zu den fest etablierten Methoden in der Analytik. Insbesondere bei Supramolekularen Verbindungen stellt die Kristallstrukturanalyse zur direkten Auflösung der Stöchiometrie, der Konnektivität untereinander und strukturellen Charakteristika ein mächtiges Werkzeug dar. Für Verbindungen bei denen etablierte Techniken, wie NMR-Spektroskopie oder Massenspektrometrie versagen oder oft nur unter erschwerten Bedingungen anwendbar sind, ist diese Technik durch die gewaltigen Fortschritte der letzten Jahre eine praktikable Alternative, die mittlerweile in vielen Gebieten zur Routine gehört.^[40,41] Die Herausforderung liegt daher meist in dem Umstand die dafür geeigneten Einkristalle zu züchten.^[42] Die verbreitetste Methode ist der Ansatz der typischen Umkristallisation, bei der der gewünschte Kristall des Produktes, während des Abkühlens einer heißen gesättigten Lösung, keimt und wächst. Auf demselben Prinzip ansetzend hat sich auch die Methode bewehrt, in der das Produkt in einem flüchtigen Lösungsmittel oder -gemisch gelöst wird und man durch langsames Verdampfen das Löslichkeitsprodukt unterschreitet und so den Stoff zum Auskristallisieren bringt. Auch das Eindiffundieren eines weiteren schlechten Lösungsmittels in die Lösung stellt eine Option dar, die gerne für die Bismuthoxidcluster verwendet wurde, auf die in einem späteren Kapitel dieser Arbeit näher eingegangen wird. Alle diese Methoden folgen dem in Abb. 15 gezeigtem Schema, bei dem der Prozess in die Keimbildung und dem Kristallwachstum unterteilt werden kann.

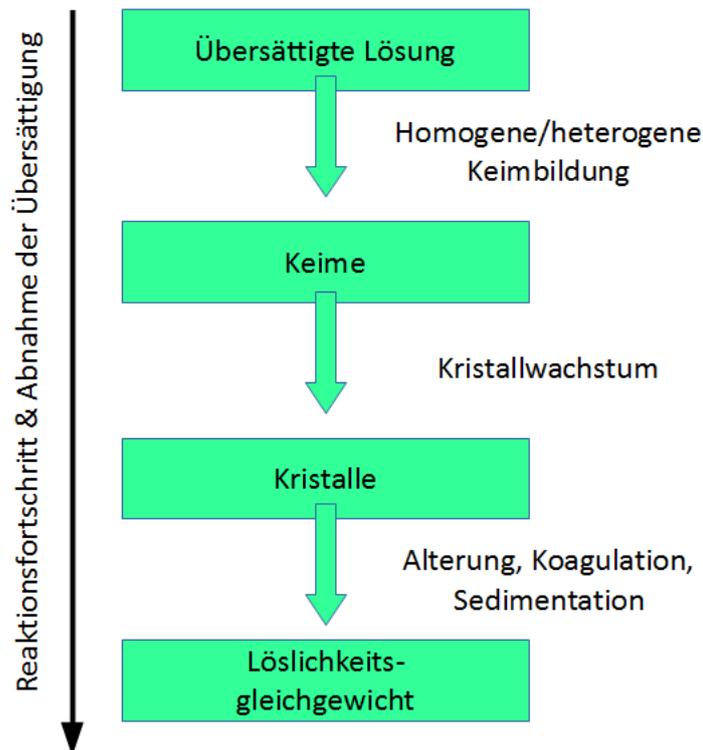


Abb. 15: Schritte zu Kristallisation

Diese Bildung der Kristallkeime von molekularen Stoffen stellt dabei den Modellfall der molekularen Selbstorganisation dar.^[43] Auch hier geht das System in einen Zustand niedriger Energie über, wenn der Keim gebildet wird. Damit setzt die Kristallisation beim Phasenübergang Energie frei und liefert Keimbildung entgegen gerichteten Energiebeitrag. Die neu entstandene Phasengrenze wirkt sich hingegen positiv auf das Wachstum des Keims auf. So kann beobachtet werden, dass kleinere Keime sich in der übersättigten Lösung wieder auflösen, während bereits größere Keime weiter wachsen.^[44] Das Kristallwachstum führt zum Aufbau der eigentlichen Morphologie des Kristalls, die später die Struktur und damit auch die Eigenschaften des Kristalls bestimmt.^[45] Dieser Wachstumsprozess kann in mehrere Unterprozesse gegliedert werden, die nacheinander aber auch zeitgleich ablaufen können. Zuerst werden die molekularen Bausteine durch Diffusion zur Kristalloberfläche transportiert, wo eine Adsorption auf der Oberfläche stattfindet. Hier können erste Umwandlungsprozesse stattfinden wie z.B. chemische Reaktionen, Desolvatation oder Änderung der Konformation. In einem nächsten Schritt findet der Transport zu einer Stufe auf der Oberfläche statt, wo erneut Umwandlungsprozesse eintreten können. Im letzten Schritt erfolgt der letzte Transport entlang der Stufe zu einem energetischen Ort der Anlagerung. Nach der letzten Möglichkeit der Umwandlung wird der Baustein Teil des Kristalls.

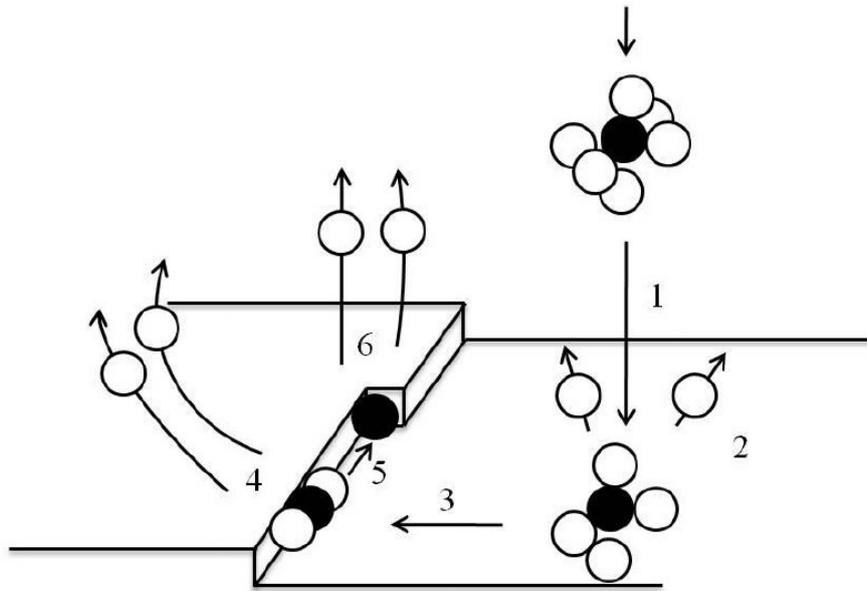


Abb. 16 Schematische Darstellung des Wachstums an der Grenzphase des Kristalls^[46]

Besonders reine Einkristalle können daher erhalten werden, wenn der erste Schritt - die Diffusion - kontrolliert wird, so dass der Stofftransport beständig ist und die folgenden Schritte im Vergleich schnell erfolgen können. ^[128]

3.2.2 Röntgenbeugung (XRD)

Um die Struktur aus den gezüchteten Einkristallen aufzuklären, wird das Standardverfahren der Röntgenbeugung verwendet. Im Jahre 1912 von Max von Laue postuliert^[47] und 1914 durch den Nobelpreis für Physik ausgezeichnet, nutzten William Henry Bragg und William Lawrence Bragg die Arbeiten von Max von Laue, um die Röntgenbeugung als Verfahren zur Strukturaufklärung von Kristallen einzusetzen. Nach ersten aufgeklärten Kristallstrukturen, wie z.B. Natriumchlorid, Diamant, Calcit, und weitere wurden auch diese Arbeiten 1915 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet. Sogar heutzutage liefert diese Technik erhebliche Beiträge zur Strukturaufklärung und spielte auch bei der Strukturaufklärung der DNA eine wichtige Rolle.^[48] Bei diesem Verfahren wird sich der physikalische Umstand zu Nutze gemacht, dass Photonen an Gitterlinien in der Größenordnung ihrer Wellenlänge gebeugt werden. Bei der Wellenlänge von Röntgenstrahlen, die eine Größenordnung von ca. 100 pm besitzen, entspricht dies dem ungefähren Abstand der Atome in einem Kristallgitter. Die

Röntgenstrahlung wird an der Elektronenhülle der Kristallatome gebeugt und interferiert miteinander, so dass in festen Winkeln zu konstruktiver oder destruktiver Interferenz kommt. Diese konstruktive Interferenz tritt an periodischen angeordneten Strukturen nur für bestimmte Winkel auf und lässt mit der Bragg-Gleichung in Beziehung zu den Netzebenen des Kristalls bringen.

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Dabei ist λ = Wellenlänge der Röntgenstrahlung, n ($n = 2, 3, \dots$) = Ordnung der Reflexe, d = Abstand der streuenden Netzebenen, θ = Braggwinkel

Beim Laue-Verfahren wird nicht-monochromatische Röntgenstrahlung zur Beugung an einem Einkristall verwendet. Historisch betrachtet ist es das älteste Verfahren, wird aber heutzutage aufgrund seiner Geschwindigkeit eingesetzt, um auch dynamische Prozesse innerhalb von Kristallen zu verfolgen. Nachteilig hingegen ist die Überlappung der vielen Reflexe, die bei der Datenverarbeitung schwierig und dementsprechend zeitaufwendig ist. Im Drehkristallverfahren hingegen wird mit monochromatischen Röntgenstrahlen gearbeitet. Der Kristall wird dabei senkrecht zum einfallenden Strahl gedreht, so dass die Laue-Bedingung für mehrere Gitterebenen erfüllt ist und so ermöglicht, den Netzebenenabstand und die Gitterkonstanten direkt zu ermitteln. Als letztes sei noch das Debye-Scherrer-Verfahren erwähnt, in dem auch mit kristallinen Pulverproben gearbeitet werden kann, so dass die schwierige Züchtung eines entsprechenden Einkristalls entfällt. Dabei trifft der feine monochromatische Röntgenstrahl auf die Probe und bildet auf dem Film ein Diffraktogramm aus kreisförmigen Mustern. Aus diesen lassen sich Reflexions-, Glanz- oder Bragg-Winkel bestimmen und so das vorliegende Kristallsystem mit seinen Gitterkonstanten ermitteln.

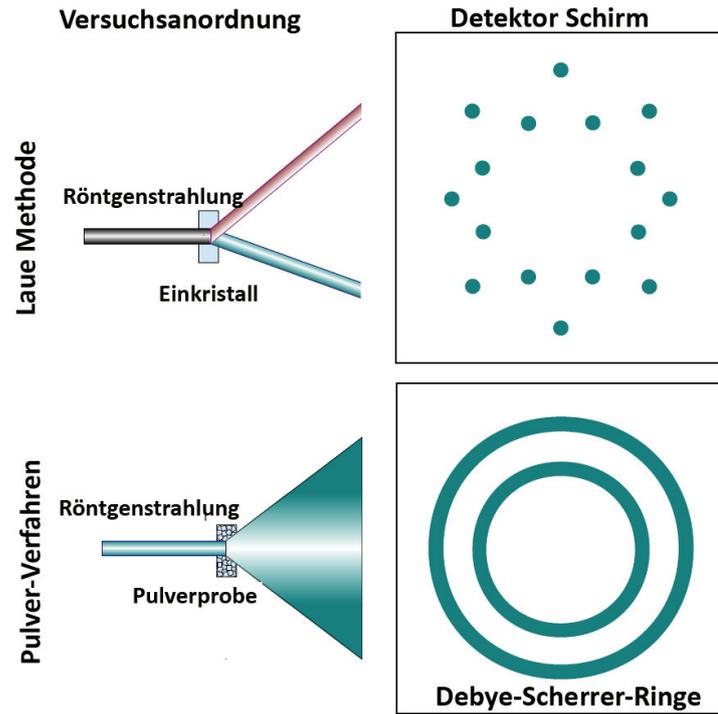


Abb. 17: Schematische Darstellung des Laue-Verfahren und Debye-Scherer-Verfahren

Die Bestimmung der Kristallstrukturen und deren Optimierung ist mit den fortschreitenden Entwicklungen im Bereich der Technik und Software, wie z.B. quantenmechanisch berechnete Strukturen^[49] in den letzten Jahren immer mehr zur Routine geworden^[50,33].

4. Massenspektrometrie in der Supramolekularen Chemie

Zu den wichtigsten analytischen Methoden der supramolekularen Chemie gehören die NMR-Spektroskopie, die Einkristallstrukturanalyse und Massenspektrometrie.^[51] Besonders die Massenspektrometrie liefert auf dem Gebiet der Koordinationschemie häufig wichtige Informationen über die Struktur und Stoichiometrie der dargestellten Verbindungen und Komplexe. Neben dem gewöhnlichen Masse-zu-Ladungs-Verhältnis, können auch bei unbekanntem oder schwer charakterisierbarem Verbindungen aufgrund der Isotopenmuster Rückschlüsse auf die elementare Zusammensetzung gezogen werden. Bei sehr komplexen Proben lassen sich mit Zerfallsreihen aus Tandem-Massenspektrometrie-Experimenten^[52], Gasphasenexperimenten wie dem H-D-Austausch^[53] oder gekoppelten Chromatographieverfahren, wie Gaschromatographie (GC/MS), Flüssigchromatographie (LC/MS) oder auch Ionenmobilitäts-Spektrometrie (IMS/MS) [129] zusätzliche Informationen gewinnen. Ein weiterer Vorteil ist die erheblich höhere Empfindlichkeit gegenüber anderen Analysemethoden, die zu Lasten eines geringen Verbrauchs an benötigter Analysesubstanz bei der Ionisation geht. Bedeutend ist dabei die Möglichkeit die intrinsischen Eigenschaften der Ionen zu betrachten, da im Hochvakuum eine Wechselwirkung der Ionen untereinander und ihrem Lösungsmittel vernachlässigt werden kann. Bei einem entsprechenden Versuchsaufbau, wie z.B. einem vorgeschalteten Reaktionsreaktor können sogar reaktive Zwischenspezies aus Lösungen beobachtet werden. Bei so mannigfaltigen Anwendungsmöglichkeiten ist es nicht verwunderlich, dass in diesem Forschungsbereich Arbeiten mit dem Chemie- und Physik-Nobelpreis ausgezeichnet wurden.^[54, 55]

4.1 Ionisierungstechniken

Zur Analyse der Probe muss der Analyt ionisiert und in die Gasphase transferiert werden. Eine der gebräuchlichsten Ionisierungstechniken in der Supramolekularen Massenspektrometrie stellt die Elektrosprayionisierung (ESI) dar. Weil in der vorliegenden Arbeit die Ionisierung der untersuchten Verbindungen hauptsächlich über ESI erfolgte, soll in dem folgenden Kapitel ausschließlich nur auf diese Methode eingegangen werden. Erste Arbeiten zur Elektrosprayionisierung wurden Ende der 60er Jahre dazu veröffentlicht^[56] und das Verfahren 1984 durch John B. Fenn^[57] fest im Bereich in der Massenspektrometrie etabliert. Im Jahr 2002 wurden diese Forschungsarbeiten mit dem Nobelpreis geehrt.^[55] Im Gegensatz zu den anderen etablierten Ionisierungstechniken, wie der Elektronenstoßionisierung (EI), Chemischer Ionisierung (CI), „Fastatombombardment“ (FAB) oder

Matrixassistierte-Laser-Desorbition/Ionisierung (MALDI) bietet ESI bei sanften Ionisationsbedingungen ein enormes Potential zur Untersuchung schwacher Wechselwirkungen, wie koordinativen Metall-Ligand- oder Wasserstoffbrückenbindungen.^[55]

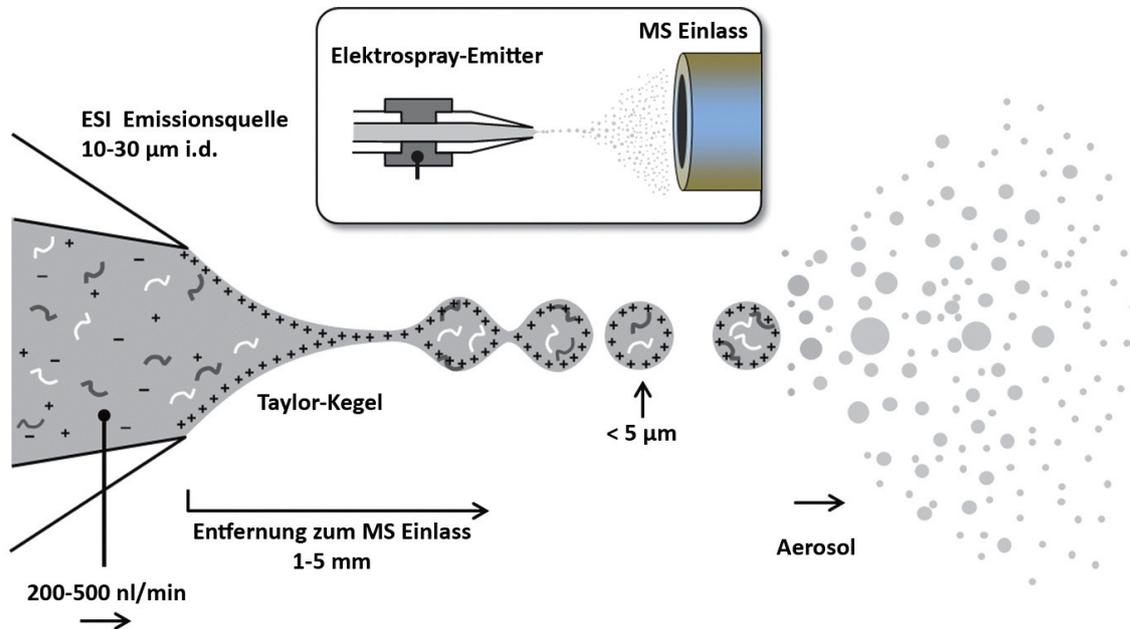


Abb. 18: Schema Elektrosprayquell ^[58]

Insbesondere bei metallosupramolekularen Koordinationsverbindungen ist die Überführung in die Gasphase häufig mühelos durchführbar, da viele Komplexe bereits durch den Verlust ihrer meist schwach koordinierenden Gegenionen ionisiert werden (*counter ion stripping*). Bei der Elektrosprayionisierung wird die Analytsubstanz in einem flüchtigen und ausreichend leitfähigen Lösungsmittel gelöst und dann mithilfe einer an der dünnen Sprühkapillare angelegten elektrischen Hochspannung (2 - 5 kV) zerstäubt. Durch die Potentialdifferenz zwischen der Kapillare und einer Gegenelektrode entsteht an der Spitze der Stahlkapillare der sogenannte Taylor-Kegel (siehe Abb. 18), in dem aufgrund der hohen Ladungsdichte monodisperses Aerosol abgespalten wird. Diese Tröpfchen beschleunigen in Richtung der Gegenelektrode. Innerhalb dieser Tröpfchen steigt diese Ladungsdichte durch Verdunstung des Lösungsmittels durch einen entgegen gerichteten Gasstrom weiter an, bis diese die Rayleigh-Grenze erreichen, instabil werden und durch eine Coulombexplosion in kleinere Fragmente und letztendlich desolvatisierte Ionen zerfallen. (siehe Abb. 19) ^[130]

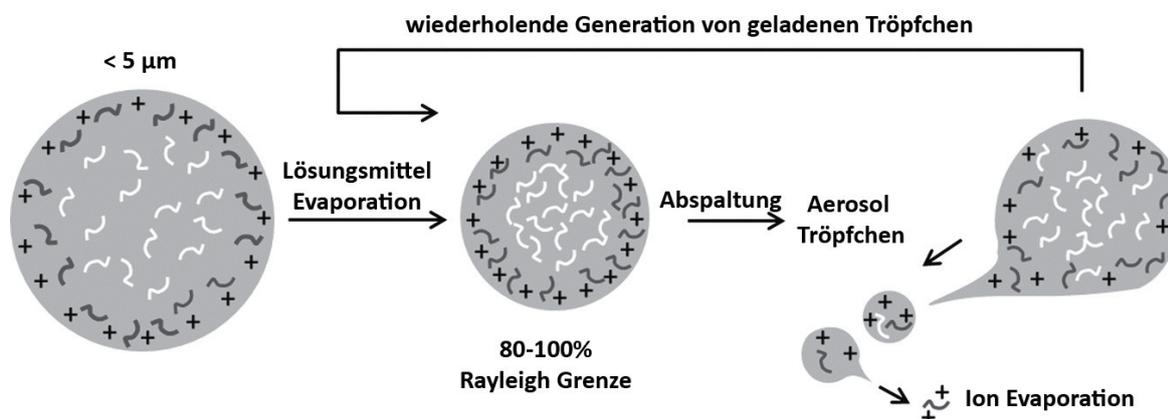


Abb. 19: Schema der Rayleigh-Grenze zur Coulomb-Explosionen ^[58]

Der Zerfallsprozess setzt unter diesen Umgebungsbedingungen weiter fort bis nur noch die Ionen übrigbleiben. Die Polarität der Spannung entscheidet dabei, ob im Ionisierungsprozess Kationen oder Anionen des Analyten entstehen. Die so entstehenden Ionen haben im Vergleich zu den meistens anderen Ionisierungstechniken eine relativ niedrige interne Energie, so dass es zu keinen oder nur im geringen Umfang zu Fragmentierungsreaktionen kommt. Damit erklärt sich die große Beliebtheit als Analytikmethode innerhalb der Supramolekularen Chemie, in der häufig nicht-kovalente Komplexe untersucht werden oder in dem Fall der hier vorliegenden Forschungsarbeit höher geladene Spezies von nichtflüchtigen Cluster oder anderen makromolekularen Komplexen in die Gasphase transferiert werden können, ohne dass es zu Dissoziation kommt. Auch weist die Elektrosprayionisierung bei der Wahl des Lösungsmittels oder Additiven auf kaum Einschränkungen auf, so dass auch schwer lösliche Stoffe aus Lösungsmitteln, wie Dimethylsulfoxid oder Dimethylformamid^[59], in die Gasphase gebracht werden können.

Weiterentwicklungen in den 90er Jahren in diesem Bereich^[60] führten zu Techniken, die mit geringen Flussraten von bis zu 20 nl/min und kleinsten Kapillaren operieren^[61] und mittlerweile unter dem Begriff nano-ESI bekannt sind. Mit dieser Technik lässt sich nicht nur die Empfindlichkeit bzgl. des Analyten steigern, sondern weist aufgrund der geringen Flussraten bezüglich des Ausgangsmaterials eine höhere Effizienz auf. Eine weitere Variante, die mit gekühlten Kapillaren arbeitet und so eine Spray-Temperatur von -80°C bis 10°C ermöglicht, ist die Cold-Spray-Ionisierung (CSI), mit der sich auch sehr labile (insbesondere nicht kovalente) Verbindungen sehr einfach und präzise

charakterisieren lassen.^[62] Eine letzte hier erwähnte Methode soll die „Desorption-Electrospray-Ionization“ (DESI) sein, da sich die Methode, auch wenn sie in dieser Arbeit nicht verwendet wurde, anbietet auf Oberflächen absorbierte Verbindungen nachzuweisen und zu charakterisieren. Sie stellt eine Kombination aus ESI und den Desorptionsionisationsmethoden dar.^[63] Durch ein auf die Oberfläche gelenktes, elektrisch geladenes Aerosol, werden die Moleküle auf der Oberfläche ionisiert und anschließend in ähnlich dem ESI-Verfahren in Richtung der Gegenelektrode zum Einlass des Massenspektrometers beschleunigt.

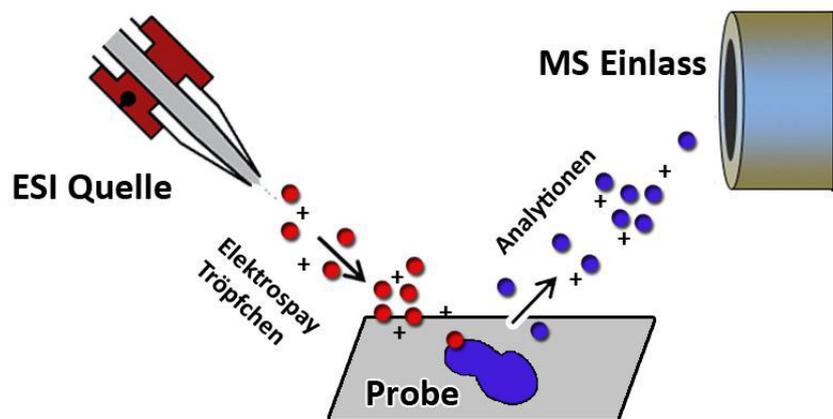


Abb. 20: Schema für Desorption-Electrospray-Ionisation

4.2 Analysatoren in der Massenspektrometrie

Neben der breiten Auswahl an Ionisierungsmethoden hat sich eine ebenso große Menge an verfügbaren Massenanalysatoren etabliert. Quadrupol-Analysatoren haben trotz ihrer relativ niedrigen Auflösung ($R = 1.000$ bis 4.000) eine hohe Verbreitung aufgrund ihrer preiswerten und kompakten Bauweise. Die Auftrennung der Massen der einzelnen Ionenspezies erfolgt über eine Ablenkung mittels elektrischer Felder. Aufgrund der schlechten Auflösung, Massengenauigkeit und des kleinen verfügbaren Massenbereichen stellen diese Verfahren im Bereich der Supramolekularen Analytik für sich allein nur eine untergeordnete Rolle. Doch gerade wegen ihrer kompakten und preiswerten Bauweise lassen sich diese Analysatoren in Kombination mit anderen leistungsstärkeren Verfahren einsetzen, um z.B. eine Vorselektion der Ionen oder Gasphasenexperimente vor der finalen Selektion bzw. Detektion zu ermöglichen.

Bei einem Sektorfeld-Massenspektrometer werden die gebildeten Ionen durch statisch magnetische Felder gelenkt (optional: zusätzliche räumlich abgegrenzte, statische, elektrische Felder). Der dadurch resultierende Radius der Kreisbahnen der Ionen, der durch die Felder erzeugt wird, ist abhängig von der Energie im elektrischen Feld bzw. vom Impuls im magnetischen Feld. Durch die Erfassung der Energie, der Ladung und des Impulses, lässt sich die Masse des Ions bestimmen. Bis zur Einführung der FT-Ionenfalle, bot diese Technik die höchste Auflösung ($R = 100.000$) bei guter Massengenauigkeit. Dafür waren die Anschaffungskosten und der Platzbedarf solcher Spektrometer recht hoch.

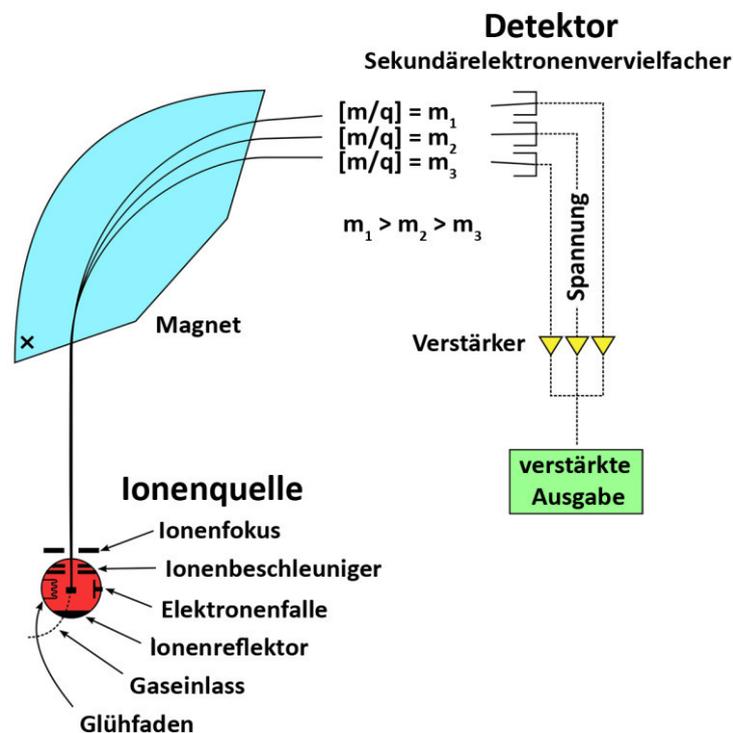


Abb. 21: Schema eines Sektorfeld-Massenspektrometers

„Time of Flight“ - Analysatoren (TOF) machen sich die unterschiedliche Flugzeit von Ionen unterschiedlicher Masse zu Nutze. Durch einen schnellen Detektor am Ende des Flugrohres wird dann die Flugzeit erfasst und aus dieser die entsprechenden Massen berechnet. Dieses Verfahren ermöglicht eine hohe Massengenauigkeit und einem sehr hohen verfügbaren Massenbereich bei relativ geringen Anschaffungs- und Unterhaltskosten. Die in den Anfängen eher schlechte Auflösung ($R = 15.000$) konnte mittlerweile durch technologische Feinheiten, wie z.B. dem Einbau von „Ionenspiegeln“ (Reflektron) weiter gesteigert werden, so dass Auflösungen wie an Sektorfeld-

Massenspektrometer erreicht werden können und zusätzlich sehr schnelle Scanraten aufweisen. Eine Vertiefung über die Funktionen eines TOFs wird im Kapitel 4.5 anhand des Synapt G2s gegeben.

Das Konzept der Ionenfalle wurde 1953 vom Physiker Wolfgang Paul aus den eingangs beschriebenen Quadrupolmassenfiltern weiterentwickelt.^[64] Das Konzept der nach ihm benannten Paul-Falle war nur von untergeordnetem Interesse, da in dem zeitlich veränderlichen elektromagnetischen Feld nur Ionen eines bestimmten Masse-zu-Ladung-Verhältnisses speicherbar waren. Erst 1983 wurde das Konzept durch George Stafford aufgegriffen und um die Möglichkeit zur Speicherung aller Massen und selektiven Entnahme erweitert. Vorteile der Ionenfalle sind die hohe Nachweisempfindlichkeit, die kompakte Bauform des Geräts und der vergleichsweise hohe Massenbereich. Des Weiteren bieten Ionenfallen-Massenspektrometer eine Möglichkeit zur mehrfachen Wiederholung von Anregung und Massenselektion ohne weitere Anbauten. Ebenfalls zu den Ionenfallen gehört die sogenannte Penning-Falle, die 1987 von Hans Georg Dehmelt nach Konzepten von 1936 des Physikers Frans. M. Penning erstmalig verwirklicht wurde. Im Gegensatz zur Paul-Falle wird sich in der Penning-Falle eines homogenen Magnetfeldes bedient, um die Ionen auf eine Kreisbahn zu zwingen. Elektrische Felder verhindern das Entweichen der Teilchen entlang der Magnetfeldlinien. Für beide Entwicklungen an den Ionenfallen wurde 1989 der Nobelpreis für Physik vergeben.^[65] Die Penning-Falle stellt für die Fouriertransformation-Ionenzyklotronresonanz-Massenspektrometrie (FTICR-MS) das Herzstück dar. Im folgenden Kapitel (4.3), soll die FTICR-Massenspektrometrie anhand des, für diese Arbeit genutzten, Spektrometers erläutert werden.

4.3 Fourier-Transform-Ionen-Zyklotronresonanz Massenspektrometrie

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen massenspektrometrischen Charakterisierungen wurden mit Hilfe eines FT-ICR (Fourier-Transform-Ionen-Zyklotronresonanz) Massenspektrometers durchgeführt.

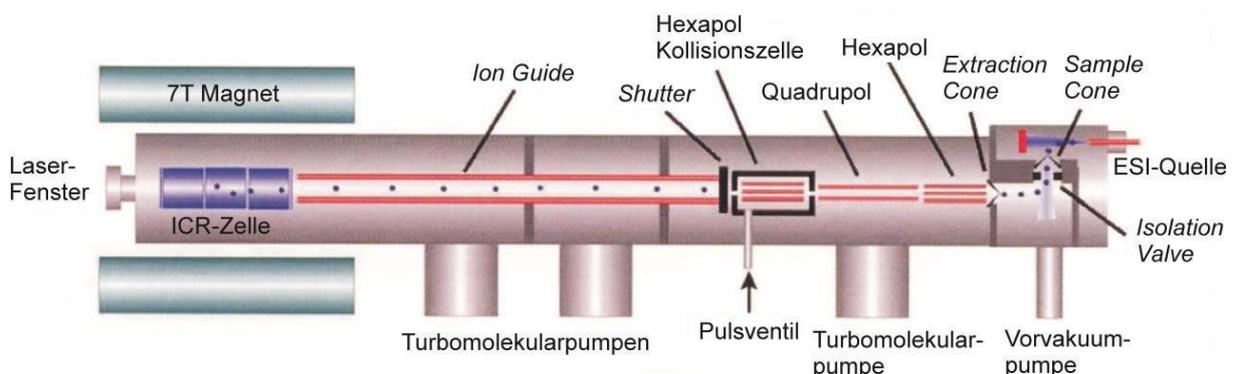


Abb. 22: Schematische Darstellung des FT-ICR-Massenspektrometers ^[131]

Die Ionisierung erfolgt in diesem über die im Kapitel 4.1 beschriebene ESI-Quelle. Durch ein System von Ionenoptiken und Multipolen, die zur Vorselektion und beim zweiten Hexapol auch für Gasphasen-Experimente genutzt werden können, gelangen die Ionen in die entsprechende ICR-Zelle. Aufgrund der sehr guten Auflösung (bis zu $R = 2 \times 10^6$), der extremen Massengenauigkeit ($m = 10^{-4}$ u) und des großen Massenbereiches ($m/z = 100 - 10000$) eignet es sich hervorragend zur Aufklärung der Struktur der anorganischen Cluster und der Charakterisierung großer Supramoleküle. Die Grundlagen der ICR-Technik gehen auf erste Arbeiten im Jahr 1932 zurück.^[124] Der Durchbruch in der Massenspektrometrie erfolgte mit der von Marshall entwickelten FTICR-Technik.^[66] Das Kernstück des FT-ICR bildet die im vorigen Kapitel beschriebene Penning-Falle. Innerhalb des supraleitenden Magneten (bis zu 15 T) ist die ICR-Zelle untergebracht, die in einer zylindrischen Anordnung aus jeweils einem Paar Detektions-, Anregungs- und Begrenzungsplatten besteht (siehe Abb. 23).^[67]

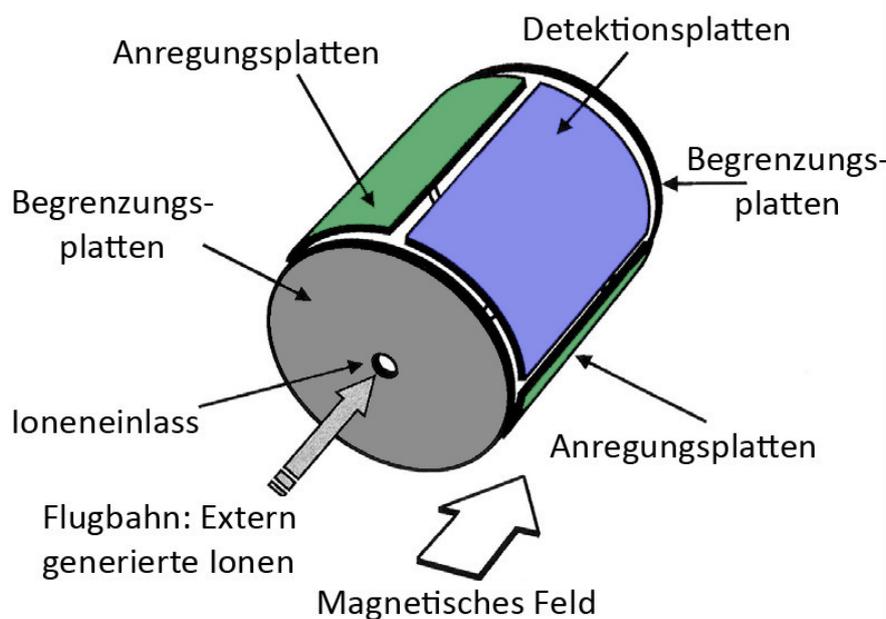


Abb. 23: Schematischer Aufbau einer FTICR-Zelle^[67]

In dieser Zelle werden die Ionen nach dem Einlass durch die Lorentzkraft des angelegten Magnetfeldes auf eine Kreisbahn gezwungen. Während der Bewegung auf einer stabilen Kreisbahn entspricht die anliegende Lorentzkraft der Zentrifugalkraft der Ionen.

$$\vec{F}_L = q\vec{v}\vec{B} = \frac{mv^2}{r} = \vec{F}_c$$

Die angelegte Spannung gleicher Polarität an den Begrenzungsplatten verhindert das Entkommen senkrecht zum Magnetfeld und hält die Ionen gefangen. Die Anregungsplatten dienen zur Anregung der Ionen auf höhere Zyklotronorbits durch eine spezifische Radiofrequenz. Der Radius der Ionen in dem Magnetfeld ist dabei abhängig von ihrer Masse m und der Ladung z .

$$r_m = \frac{m\vec{v}}{q\vec{B}}$$

Um die Zyklotronfrequenz ω eines Ions zu erhalten, wird Geschwindigkeit v des Ions auf der Kreisbahn durch $r\omega$ ersetzt.

$$\omega_c = \frac{q\vec{B}}{m}$$

Durch diese Gleichung wird bewiesen, dass die Zyklotronfrequenz des Ions aufgrund des konstanten Masse-zu-Ladungs-Verhältnis einzig von der Feldstärke des Magnetfeldes abhängig ist. Da sich die Feldstärke in der Regel während eines Experimentes nicht ändert, können für Ionen von unterschiedlichen Masse-zu-Ladungs-Verhältnissen sowohl eigene Winkelfrequenzen, als auch Radien angenommen werden. Beim Passieren der Detektorplatten induzieren diese Ionen einen Strom an den Detektorplatten, der gemessen und verstärkt wird. Das gemessene Interferogramm wird wiederum mit Hilfe der Fourier-Transformation in ein Frequenzspektrum umgewandelt, welches in ein Massenspektrum überführt werden kann. Dieser Vorgang findet während einer Detektionssequenz mehrfach statt, so dass die Detektion um eine vielfache Auflösung (bis zu $R = 10^6$) und Massengenauigkeit ($m = 10^{-4} - 10^{-3}$ u) bietet, als bei anderen Detektoren möglich wäre. Bei idealen Bedingung könnten Ionen so unbegrenzt lang gespeichert werden. Durch die restlichen Gasmoleküle, die bei einem Vakuum bei $p = 10^{-11}$ vorliegen, Aufweitung der Ionenwolke durch Coulomb-Abstoßung und durch Stöße mit Ionen einen Zerfall induzieren, wird die Lebensdauer begrenzt.

Durch die beschriebene Anregung können die Ionen definierter m/z -Bereiche nicht nur zur Detektion angeregt werden, sondern auch durch selektive, scharfe Pulse aus der Zelle entfernt werden. Durch geschickte Kombination solcher Pulse ist so die Isolierung einzelner Ionen eines m/z -Bereiches möglich. Damit kann innerhalb der ICR-Zelle Tandem-MS-, bzw. MS^n -Experimente durchgeführt werden, ohne dass zusätzliche Anbauten nötig sind. Für Fragmentationsstudien kann nach der Isolierung der Ionen mit verschiedenen Techniken gearbeitet werden. Durch das Bestrahlen der Ionen in der Zelle mithilfe eines CO_2 -IR-Laser von regelbarer Leistung ($P = 5-15$ W) kann durch die Leistung und Bestrahlungsdauer der Fragmentierungsgrad variiert werden. Voraussetzung für diese *Infrared-Multiphoton-Dissociation-Experimente* (IRMPD) ist, dass die zu betrachtenden Ionen eine

durch IR-Strahlung anregbare Schwingungsbande besitzen. Eine weitere Methode wäre die *Collision-Induced-Dissociation* (CID), bei der nach der Isolierung der Ionen ein Stoßgas (in der Regel Inertgase) bis zu einem Druck von $p = 10^{-7}$ mbar in die Zelle eingeleitet wird. Bei diesem Druck kommt es zu Stößen zwischen den kreisenden Ionen und dem Stoßgas, so dass ein Zerfall der Ionen initiiert wird. Der Fragmentierungsgrad kann durch den angelegten Druck, sowie durch die Einstrahlung von Hochfrequenzpulsen reguliert werden.

Für Gasphasenexperimente, wie den H/D-Austausch, kann anstatt der bekannten Inertgase auch Deuteronenquellen (wie deuteriertes Methanol) eingepulst werden. So können über einen längeren Zeitraum (bis 1,5 Stunden an dem genutzten FT-ICR-Gerät) Reaktionen in der Gasphase durchgeführt und anschließend charakterisiert werden.

4.4 Tandem-Massenspektrometrie (MS/MS)

ESI-Experimente erlauben den Zugang zu polaren Verbindungen in der Gasphase. Die gebildeten Ionen liefern Informationen über die Stochiometrie der Verbindung, jedoch nicht über deren Konformation, bzw. Aufbau. Aus diesem Grund wurden Methoden entwickelt, die es ermöglichen, durch Aktivierung der gebildeten Ionen Strukturinformationen zu erhalten. Bei der Tandem-Massenspektrometrie werden in einem ersten Massenanalysator Ionen selektiv isoliert, die anschließend in einen zweiten Massenanalysator überführt werden.^[68] Im Falle des FT-ICR-Massenspektrometers kann dieser Schritt auch geschlossen innerhalb der FT-ICR-Zelle geschehen. Zerfälle dieser Vorläuferionen zwischen den beiden Analysatoren können entweder spontan (metastabile Ionen) oder durch zusätzliche Aktivierung, z. B. durch Kollisionsinduzierte Dissoziation (*Collision Induced Dissociation* - CID) oder Photonen (*Infrared Multiple Photon Dissociation* – IRMPD) oder Schwarzkörperstrahlung-induzierte Dissoziation (*Blackbody Infrared Radiative Dissociation* - BIRD) entstehen.

4.4.1 Kollisionsinduzierte Dissoziation (CID)

Die CID eignet sich besonders für Ionisationsmethoden, die bevorzugt stabile Molekülionen generieren (wie z.B. ESI).^[69] Charakteristische Fragmentierungen der Molekülionen können über die gebildeten Fragmente Informationen über die ursprüngliche Struktur des Mutterions liefern. Diese Technik eignet sich für die Untersuchung von Metallionen-Ligand-Komplexen mit Aminosäuren^[70] oder Peptiden^[71]. Unter anderem kann mit Hilfe der CID zwischen zwitterionischer und neutraler Struktur von Aminosäuren unterschieden werden.^[72]

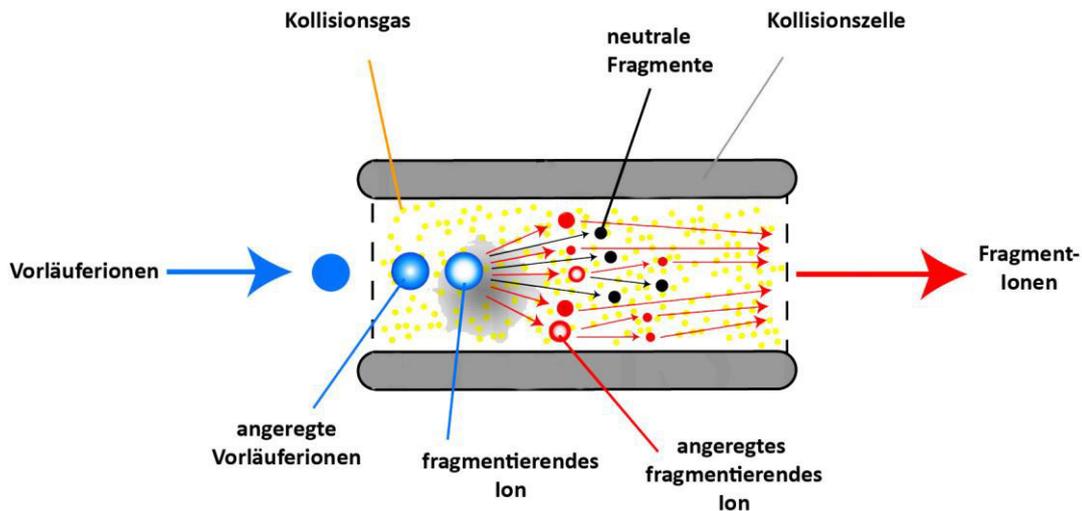


Abb. 24: Schematische Darstellung der CID-Fragmentierung.

4.4.2 Infrarot-Multiphotonen-Dissoziation (IRMPD)

Wie in dieser Arbeit werden die Ionen häufig bei IRMPD-Experimenten in einem FT-ICR-Massenspektrometer gespeichert und bei Bedarf selektiert. Diese werden dann mit einem IR-Laser bestrahlt, um deren Stabilität zu untersuchen. Die induzierte Fragmentierung der Ionen wird als Infrarot-Multiphotonen-Dissoziation (*Infrared multiple photodissociation* - IRMPD) bezeichnet. Dazu können in Abhängigkeit der Fragestellung unterschiedliche Laser eingesetzt werden. Laser monochromatischer Strahlung, wie der genutzte CO₂-Laser (10,6 μm) mit variabler Länge und Energiedichte des Laserpulses, können verwendet werden, um die kritische Energie der Fragmentierung zu erreichen. ^[73]

4.4.3 Mikroreaktor: Dynamische Verfolgung von Reaktionen durch Massenspektrometrie

In vielen Fällen werden gängige Analysemethoden dadurch behindert, dass sie schnelle Prozesse nicht in geeigneter Weise überwachen können. Die benötigte Zeit, um eine Probe zur Analytik vorzubereiten, kann für schnelle Reaktionen (z.B. Austauschreaktion oder Wachstumsexperimente) sich möglicherweise als zu lang erweisen, um die Informationen zu erhalten. Die Massenspektrometrie bietet jedoch eine Möglichkeit, entsprechende Intermediate chemischer

Reaktionen zeitgleich zu beobachten. Diese massenspektrometrische Methode verwendet einen Mischfluss-Mikroreaktor, der an ein ESI-FTICR-Massenspektrometer gekoppelt ist (Abb. 25).

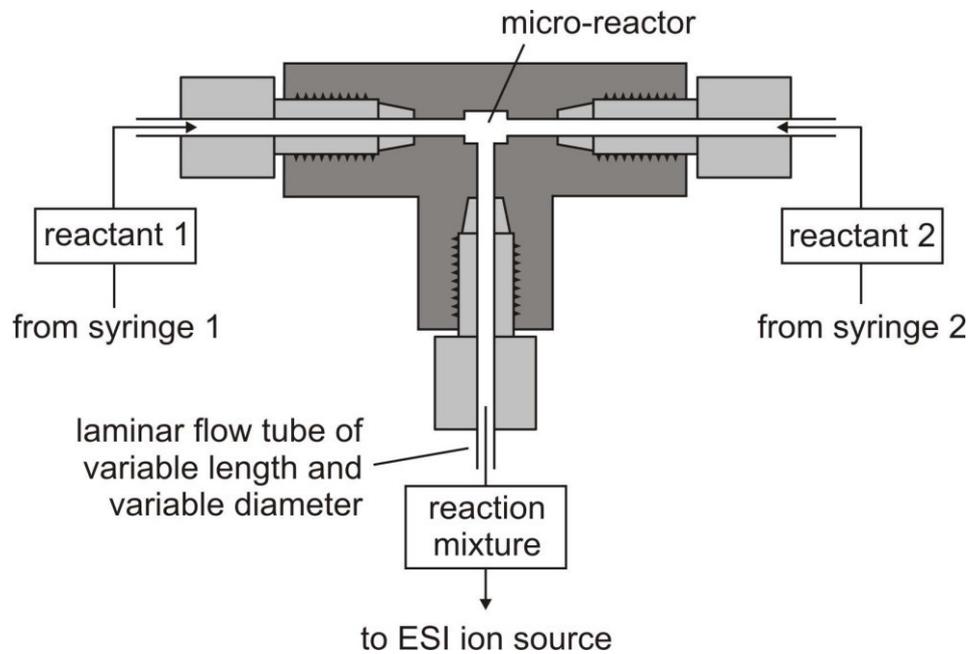


Abb. 25: Schema des Aufbaus eines Mikroreaktor^[74]

Die Reaktanten werden separat in dem gleichen oder verschiedenen Lösungsmittel gelöst. Diese Lösungen werden in zwei verschiedenen Spritzen platziert und mit einer definierten Flussrate in den Mikroreaktor überführt. Innerhalb des Mikroreaktors wird die gemischte Lösung durch eine Kapillare zur ESI-Quelle des Massenspektrometers transportiert. Um verschiedene mechanistische Schritte und Zwischenprodukte zu identifizieren kann eine Änderung der Durchflussrate oder der Länge oder Durchmessers der Kapillare erfolgen.

5. Time-of-Flight Massenspektrometrie

Der Flugzeit-Massenanalysator (Time of Flight - ToF) zählt vom Aufbau her zu den weit verbreiteten Massenanalysatoren. Die ersten Grundprinzipien zur Trennung von Ionen durch Flugzeit-Massenspektrometrie wurde 1946 von Stephens^[75] postuliert. Bereits zwei Jahre später stellten *Cameron* und *Eggers* den ersten ToF-Detektor vor^[76], der aufgrund seiner schlechten Auflösung kaum nutzbar war. Wenige Jahre später folgten die ersten Geräte mit einem praktischen Nutzen^[77] In einem evakuierten Flugrohr werden die Ionen mit einem elektrischen Feld beschleunigt, durchqueren danach eine feldfreie Flugstrecke und werden auf der Grundlage ihrer Geschwindigkeitsunterschiede aufgetrennt.

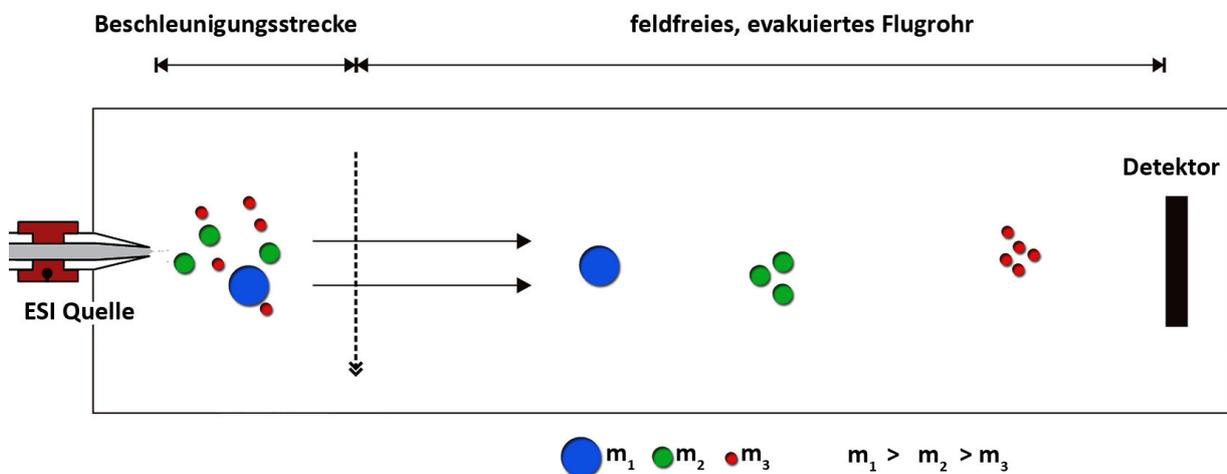


Abb. 26: Schematische Darstellung eines linearen Flugzeitmassenspektrometers

Die dabei aufgenommene kinetische Energie E_{kin} kann nach Gleichung 1 berechnet werden:

$$\text{Gleichung 1: } E_{kin} = \frac{1}{2}mv^2 = z \cdot e \cdot V$$

Durch das Umstellen der Gleichung erhält man die Geschwindigkeit v der Ionen, welche durch ein Potential V beschleunigt werden. Dies entspricht dabei einer inversen Funktion ihres Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses (siehe Gl. 2)

$$\text{Gleichung 2: } v = \sqrt{\frac{2 \cdot z \cdot eV}{m}}$$

Aus der Gleichung geht hervor, dass die leichteren Ionen den Detektor am Ende des Flugrohres schneller erreichen, als die schwereren Ionen. Durch das Einsetzen der Driftstrecke D pro Zeit t für die Geschwindigkeit v und nach dem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis umstellt erhält man:

$$\text{Gleichung 3: } \frac{m}{z} = \frac{2 \cdot e \cdot V}{D^2} * t^2$$

Für die exakte Bestimmung muss noch die Flugzeit in der Beschleunigungsstrecke ermittelt werden. In der Praxis findet die Kalibration durch Ionen bekannter Massen statt. Die Unschärfe der detektierten Massen hängt, dabei vom unterschiedlichen Startort und Startgeschwindigkeit bei der Ionisation ab. Dadurch divergieren Ionen mit gleichen Massen in ihren Flugzeiten und dies trägt zur einer schlechten Auflösung bei.

Das Auflösungsvermögen R wird als Quotient der Masse und Peakbreite auf halber Höhe des Peakmaximums (*FWHM – full width at half maximum*) definiert.

$$\text{Gleichung 4: } R = \frac{m}{\Delta m_{1/2}}$$

Eine wesentliche Verbesserung des Auflösungsvermögens kann durch die verzögerte Ionenextraktion [78] bei MALDI-Quellen, bzw. durch Kombination mit Ionenfallen für kontinuierlich arbeitende Ionenquellen (ESI / APACI) erreicht werden. Ebenso verbessert der Einsatz eines elektrostatischen Reflektors die Auflösung. Neben dem Effekt der damit einhergehenden Verlängerung des Driftweges dringen schnellere Ionen gleicher Masse tiefer in das Reflektorfeld ein, als langsamere Ionen und haben dadurch etwas längere Laufwege, was zur einer Korrektur der Energiedispersion der Ionen aus der Ionisierung führt.

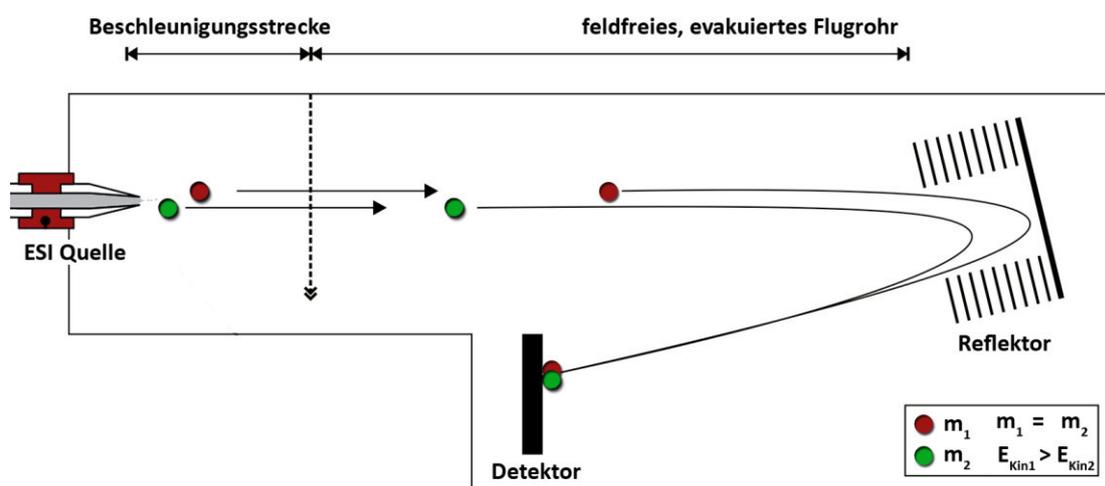


Abb. 27: Schematische Darstellung der Funktion eines Reflektors

Durch die Kombination beider Techniken sind Auflösungen von $R = 50000$ bei einer Massengenauigkeit von 2-5 pm (interne vs. Externe Kalibrierung) erreichbar. Zu den weiteren Vorteilen eines Flugzeitanalysators zählen sein in der Theorie nahezu unbegrenzter Massenbereich und die Fähigkeit bei einer annähernd quantitativen Ionentransmission auch Ionen mit geringer Intensität nachzuweisen. Des Weiteren können Scangeschwindigkeiten um den Massenbereich bei dieser Auflösung mit besser als 0.1 s/Scan erreicht werden. Lineare Flugzeit-Analysatoren bieten zudem die Möglichkeit auch neutrale Teilchen zu detektieren.

5.1. IMS-Massenspektrometrie

Die Ionisation von Luft durch radioaktives Material wurde bereits 1890 durch Roentgen nachgewiesen.^[79] Anfang des 20. Jahrhunderts begannen erste Untersuchungen zur Geschwindigkeit der Ionen in elektrischen Feldern. Thompson und Rutherford^[80] fanden dabei eine Proportionalität zwischen Feldstärke, Geschwindigkeit und Beweglichkeit heraus.

$$\text{Gleichung 5: } v_d = KE$$

Langevin experimentierte mit Ionen in der Gasphase bei schwachen angelegten elektrischen Feldern und konnte 1903 nachweisen, dass die ionisierte Luft aus einem Gemisch mehrerer chemischer Spezies besteht und veröffentlichte 1905 mathematische und chemische Modellbeschreibungen für die Bewegung von Ionen in elektrischen Feldern.^[82] Diese Gleichungen legten die Grundlagen für die Untersuchungen in einem Ionenmobilitätsspektrometer. Mason et al.^[81] entwickelten die Mason-Schamp-Gleichung, die die Beweglichkeit der Ionen mit der Ladung und Größe des Ions miteinander in Verbindung setzte:^[83]

$$\text{Gleichung 6: } K = \frac{3}{16N} \cdot \left(\frac{2\pi}{\mu kT} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{ze}{\Omega_D}$$

in der N für die Dichte des Stoßgases, μ ist die reduzierte Masse, k die Boltzmann-Konstante, T ist der Temperatur des Gases, z die Ladung des Ions und Ω_D der Stoßquerschnitt des Ions. Um experimentell bestimmte Werte der Ionenmobilitätskonstante miteinander vergleichen zu können, wird die reduzierte Ionenmobilitätskonstante verwendet, welche unter identischen Bedingungen eine stoffspezifische Stoffgröße ist und das den aus den experimentellen Werten durch Korrektur von Druck und Temperatur erhalten werden kann:

$$\text{Gleichung 7: } K_0 = K \cdot \left(\frac{P_1}{P_0} \cdot \frac{T_0}{T_1} \right)$$

Die Ionen-Mobilitäts-Spektrometrie (IMS) ist ein analytisches Trennverfahren, in dem die Separation der Ionen anhand ihrer Ladung, Masse und unterschiedlicher Größe und Form stattfindet. Dabei werden die Ionen mit einem elektrischen Feld durch ein Stoßgas innerhalb einer Driftzelle gezogen. Durch die Kollision mit den Gasmolekülen werden die Ionen aufgrund ihres unterschiedlichen Stoßquerschnittes unterschiedlich stark gebremst und aufgetrennt. Die Ionen mit dem größeren Stoßquerschnitt erreichen dementsprechend eine langsamere mittlere Geschwindigkeit und treffen zeitlich später auf den Detektor am Ende der Driftzelle.

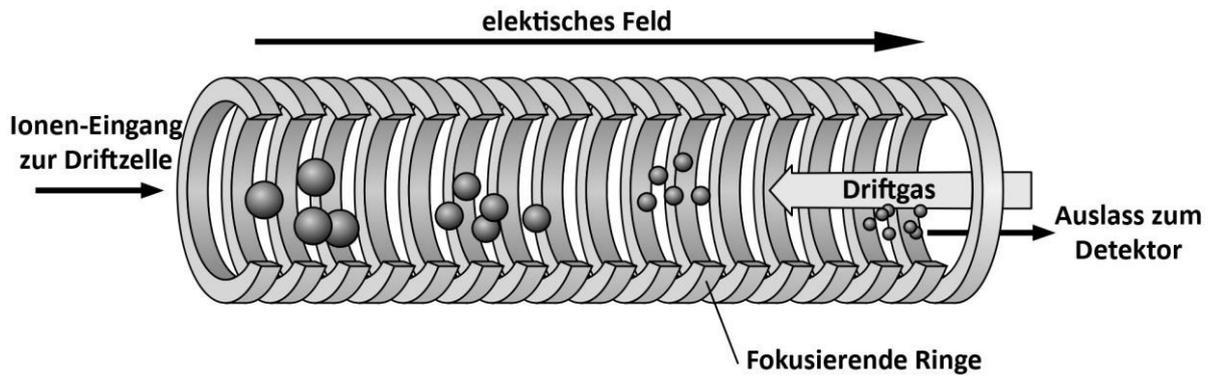


Abb. 28: Schema der Driftzelle^[84]

Während in klassischen Transferwegen von Massenspektrometern im Hochvakuum die Wahrscheinlichkeit der Zusammenstöße von Ionen mit Gasmolekülen möglichst gering gehalten wird, werden in Driftzellen die Zusammenstöße fokussiert, so dass nur ca. 1% der Ionen, die in die Zelle eingeleitet werden, am Ende den Detektor erreichen.^[85]

Die Ionenmobilitätsspektrometrie für sich allein zeichnet sich durch eine vielseitige Anwendungsbereiche aus, da IMS-Geräte im Allgemeinen sehr einfach im Aufbau und damit preiswerte Geräte darstellen. Durch die Möglichkeit diese Geräte in kleinen Größen herzustellen bei gleichzeitig empfindlicher Detektion von Probesubstanzen in Echtzeit, ermöglicht ihnen den Einsatz als portable Geräte.^[86,87] Kombiniert mit einem Massenspektrometer bietet IMS so eine extrem breite Auswahl an Anwendungen. Zu den heute üblichen Anwendungen von Ionenmobilitätsspektrometrie gehört am häufigsten die Detektion von Droge^[88], biologischen^[89] und chemischen Kampfstoffen, bzw. Explosivstoffen.^[90] Im Bereich der Forschung sind IMS-Massenspektrometer mittlerweile fähig sogar die Massen von Isotopen von Ionen niedriger Massen (< 200)^[91] exakt zu bestimmen. Durch die Koppelung mehrerer Driftzellen mit Ionenfallen ermöglicht die Separation von Ionen anhand ihrer Ionenmobilität und anschließende Fragmentationsstudien.^[92] Sogar die Separation von Enantiomeren, die normalerweise einen identischen Stoffquerschnitt besitzen, ist durch enantiomerenreines Driftgas möglich.^[93] Insgesamt bietet IMS-Massenspektrometrie eine einzigartige Möglichkeit zur Charakterisierung der Struktur von supramolekularen und biologischen Komplexen.^[94]

Weitverbreitete Driftzellen können in zwei Kategorien unterteilt werden, die für die vorliegende Arbeit von Bedeutung waren und hier näher erläutert werden sollen.

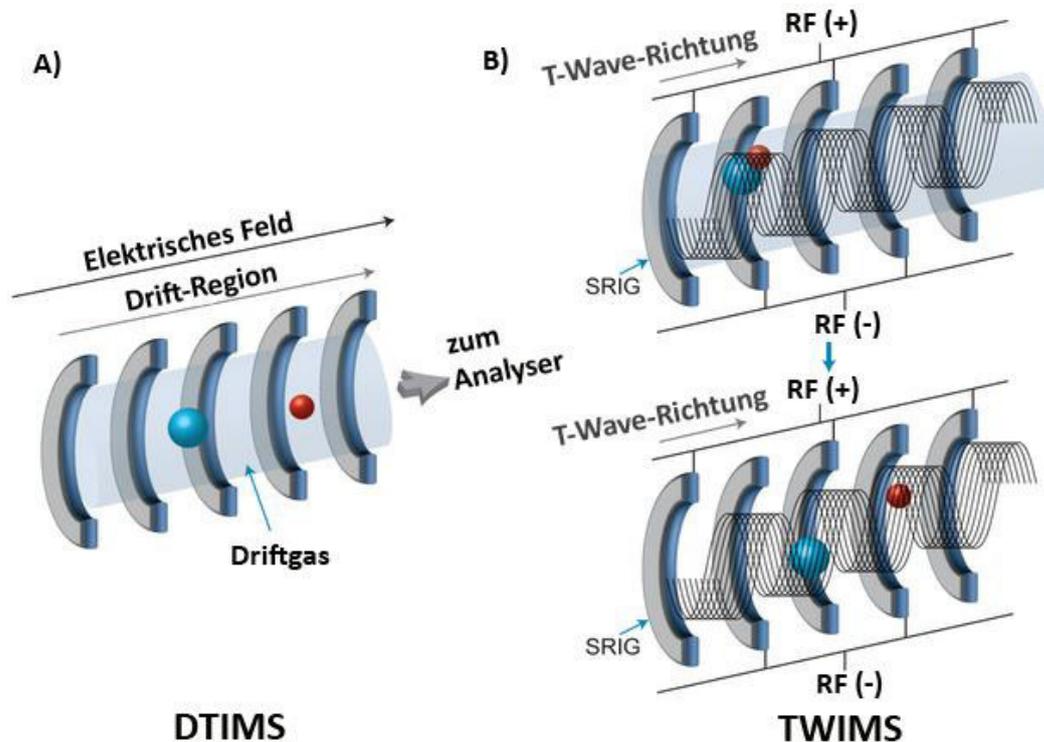


Abb. 29: a) Drift-Rohr-Ionen-Mobilitäts-Spektrometer (DTIMS) b) Travelling-Wave-Ionen-Mobilitäts-Spektrometer (TWIMS)^[94]

In klassischen Driftzellen (DTIMS) besteht die gesamte Driftröhre aus Metall- und Isolatorringen (Driftringe), die durch Isolatoren getrennt sind. Die einzelnen Metallringe erhalten durch die Spannungsleiter unterschiedliche Potentiale, wodurch beliebige Gradienten einstellbar sind. Die Spannungen variieren dabei in der Regel zwischen 1000 und 5000 V, so dass sich in der Driftzelle Feldstärken zwischen 150 bis 350 V/cm ergeben. Die Homogenität des elektrischen Feldes hängt dabei vom Radius und den Abständen der Metallringe zueinander ab. Mittlerweile gibt es auch andere Methoden zur Erzeugung eines elektrischen Feldgradienten, indem die Innenseite eines keramischen Zylinders mit einem leitfähigen Material beschichtet wird, wie z.B. in dem in dieser Forschungsarbeit genutzten DT-IMS-Massenspektrometer der Arbeitsgruppe von G. von Helden.^[95] Als Folge des homogenen Feldes und des konstanten Gasdruckes erreichen die Ionen kurz nach dem Eintritt ihre Driftgeschwindigkeit, so dass die Gleichungen 6 und 7 Anwendung finden.

Während in den oben beschriebenen DT-IMS-Spektrometern der Auslastungsgrad nur gering ist und durch die bisherige Forschung an effektiverer Ionensammlung und -einleitung oder Multiplexverfahren zwar deutlich verbessert wurde, bleibt der Auslastungsgrad dennoch optimierbar.^[96] Für den weiteren Fortschritt auf diesem Feld entwickelten 2004 Giles *et al.* die sogenannte *Travelling-Wave-Technologie*^[97] die in aktuellen IMS-Spektrometern der Firma Waters zum Einsatz kommt. Die Verwendung von Radiofrequenz-Ringionenführungen (SRIG) dient zum effizienten Transport von Ionen durch Bereiche des Massenspektrometers, wo der Gasdruck relativ hoch ist. Dies ist mit dem Vorteil verbunden, dass bei erhöhten Drücken es zur Kollisionskühlung kommt. Das heißt die innere Energie der Ionen kann durch Kollisionen mit Gasatomen bei Licht-Emission verringert werden. Bei niedrigen Druckzuständen liefert die elektrische Spannung eine Basis für den effektiven Transport der Ionen entlang des Ringgehäuses.

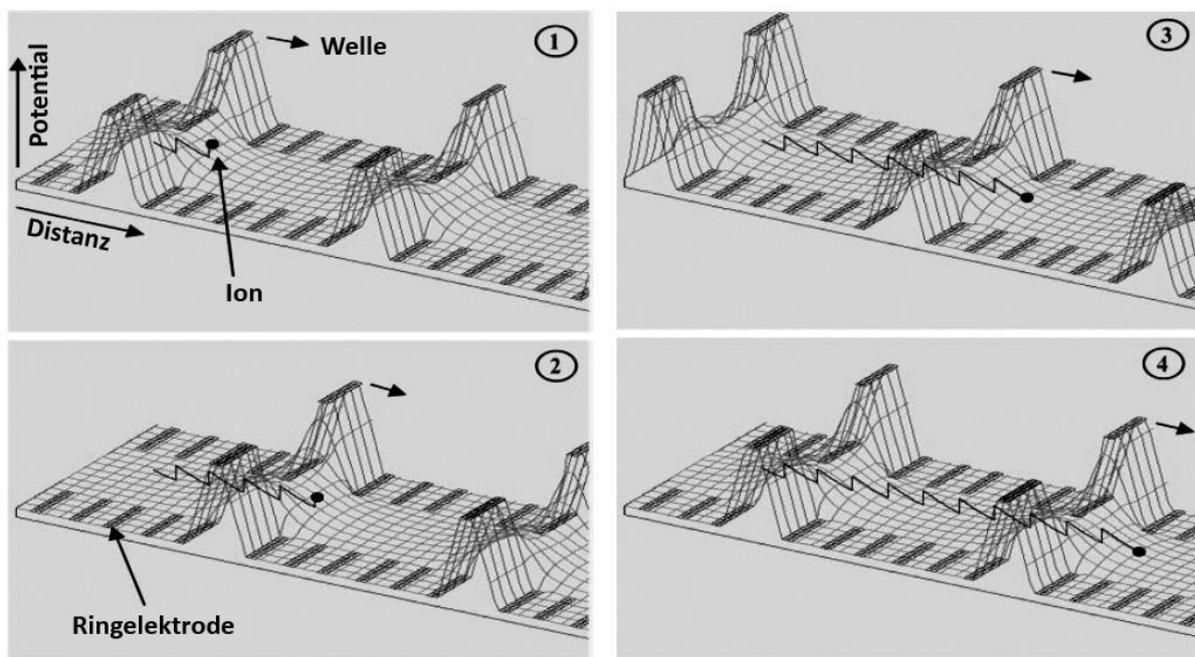


Abb. 30 Traveling wave angetriebene Ionen in einem Synapt G2s System^[97]

Die in die SRIG eintretenden Ionen werden in den Potentialtiefen der elektrischen Felder in der Nähe der Ionenführung gefangen. Jedoch werden sie gleichzeitig durch die SRIG die *Travelling-Waves* angetrieben und durch Kollisionen mit dem Driftgas abgebremst (siehe Abb. 29). Ionen mit einer geringeren Mobilität werden durch das Driftgas in einem höheren Ausmaß verzögert wird, und folglich halten sie häufiger in den Potentialtiefen gefangen und erreichen das Ende des SRIG später, im Vergleich zu Ionen mit einer höheren Mobilität.

Durch geeignete Wahl der Wanderwelle mit den Variablen Impulshöhe, Geschwindigkeit (Frequenz) und Gasdruck wurde gezeigt,^[97] dass die gestapelten Ringionenführung mit der *Travelling-Wave* als Kollisionszelle in einem Tandem-Massenspektrometer, bei denen schnelle Massenabtastung oder Schalten erforderlich ist, sowohl als Ionenmobilitätsseparator bei Druckzuständen um 0,2 mbar, als auch als Ionenabgabevorrichtung zur Verbesserung des Auslastungsgrades auf einem orthogonalen Beschleunigungszeit-Flug (oa-TOF) Massenanalysator und dazu zur Ionenfragmentierung bei höheren Wellengeschwindigkeiten genutzt werden kann.

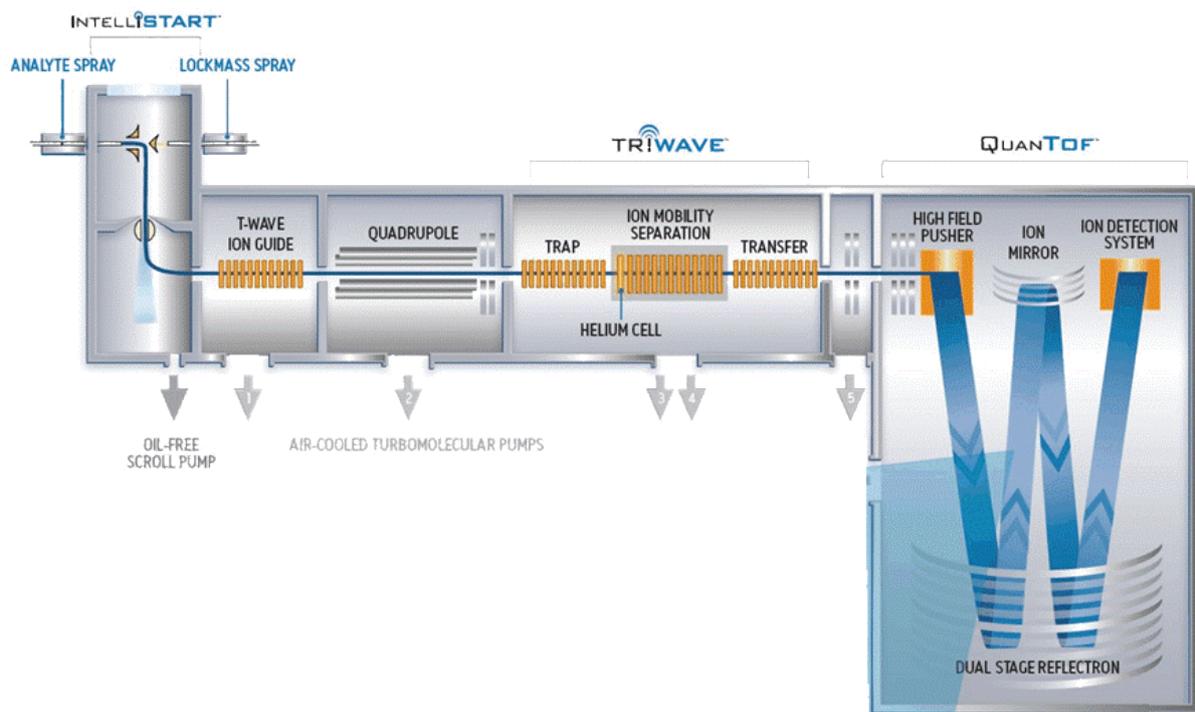


Abb. 31: Schema des SYNAPT G2 HDMS-Massenspektrometers^[132]

Im Waters Synapt G2-S Massenspektrometer werden Quadrupol, *“travelling wave ion mobility mass spectrometry”* (TWIMS) und Flugzeitmassenspektrometer kombiniert. Durch die ESI-Ionenquelle gelangen die Analytionen in das Massenspektrometer und werden durch *“StepWave”* - eine Ionentransfereinheit zum Quadrupol geleitet, dem die *“TriWave”*-Einheit nachgeschaltet ist. *“TriWave”* beinhaltet drei *“Travelling-Wave-Ion-Guide”* (TWIG) Geräte, die neben der Trennung nach Ionenmobilität als Ionenfalle und Kollisionszelle konfiguriert werden können. Schließlich werden die Ionen der Detektoreinheit zugeführt.

6. Bismutoxid Cluster:

Bismutverbindungen bieten ein breites Spektrum an Anwendungsmöglichkeiten. Seit dem 18. Jahrhundert sind Bismutverbindungen bekannt und wurden im pharmazeutischen und medizinischen Bereich als Mittel, aufgrund seiner Wirksamkeit und geringen Giftigkeit bakterielle Infektionen^[98], Geschwüre oder Diarrhö verwendet.^[99] Das gegenwärtige Interesse an Bismutoxidmaterialien gründet sich auf deren Verwendung als Katalysatoren, z.B dem SOHIO-Prozess in dem Bismut in Form eines Bi₂O₃/MoO₃ zur Herstellung von Acetonitril^[100] oder in der Anwendung für ferroelektrische Bauelemente^[101] und nichttoxische Pigmente.^[102] Im Bereich der Kosmetik wird Bismutoxidchlorid zur Erzeugung von Perlmuttglanzeffekten verwendet, in Farben und Lacken werden Pigmente auf Basis von Bismutvanadat eingesetzt.^[103] Strukturell definierte und entsprechend funktionalisierte Cluster werden auch als Bausteine im Nanomaßstab für den Aufbau organischer, anorganischer Hybridnetzwerke verwendet.^[104] In der Legierung mit Blei, Cadmium und Zinn bildet es das sogenannte *Woodsche Metall*, welches aufgrund seiner geringen Schmelztemperatur von 70°C Verwendung als Schmelzsicherung in automatischen Brandmeldern findet. Dabei kommt dem Bismut im Vergleich zu anderen schweren Metallen, wie Blei, Quecksilber, Zinn, Cadmium oder Arsen seine geringe Toxizität zu Gute, so dass in den letzten Jahren Bismutlegierungen mit Zinn oder Silber immer mehr bleihaltige Legierungen z.B. im Bereich der Lötmetalle verdrängen.^[102] Auch im medizinischen Umfeld wird Bismut gerne aufgrund seines hohen Maßes an Röntgenopazität als Kontrastmittelzusatz für Knochenzement oder in bildgebenden Verfahren, wie der Computertomographie als Bestandteil von Kontrastmitteln verabreicht.

Für eine Vielzahl weiterer heterometallischer Bismutoxide und ihrer Anwendung sei an dieser Stelle auf den umfangreichen Übersichtsartikel von *Mehring et al.* hingewiesen.^[103]

Der Arbeitskreis von Prof. Mehring befasst sich mehreren Jahren mit der Synthese von Bismutoxid-Cluster als molekulare Vorstufen für neuartige bismutoxidische Materialien. Die Fähigkeit deren Zusammensetzung und Strukturbeschaffenheit zu steuern, setzt ein tiefgehendes Verständnis für die Entstehungsprozesse vom Ausgangsmaterial zum Produkt voraus. Im Falle des Bismuts weisen unterschiedliche Modifikationen des Metalloxids erhebliche physikalische Unterschiede auf. Bei Raumtemperatur und Normaldruck liegt Bismut(III)oxid als thermodynamisch stabile α -Modifikation vor. Beim Erhitzen geht diese bei einer Temperatur von 730 °C in die Hochtemperaturphase δ -Bi₂O₃ über, welche zwischen 730 °C und 824 °C stabil ist. Nach dem Abkühlen wird die unter Normalbedingungen metastabile Modifikation β -Bi₂O₃ erhalten. Aufgrund des Polymorphismus der Bismut(III)oxidverbindungen gestaltet sich momentan eine gezielte Synthese und Stabilisierung der beiden Modifikationen schwierig und werden bereits durch Spuren von Verunreinigungen

beeinträchtigt.^[103, 105] Das β -Bi₂O₃ (2.1 eV bis 2.8 eV) absorbiert im Gegensatz zu üblichen Photokatalysatoren wie TiO₂ (E_g : 3.0-3.2 eV) einen Großteil des sichtbaren Lichts und zeigt bei natürlichen Lichtverhältnissen photokatalytische Eigenschaften.^[106] Die δ -Modifikation des Bismutoxids hingegen gehört zu den effektivsten O₂-Ionenleitern mit Leitfähigkeiten von mehr als 1 S/cm ($T \sim 770$ °C), während die anderen Bismutpolymorphe nur sehr geringe Ionenleiterfähigkeiten aufweisen.^[107, 108] So stellt diese Modifikation ein passendes Material für dotierte Fluorit-Elektrolyte dar, welche in Feststoffoxid-Brennstoffzellen Verwendung finden.^[109]

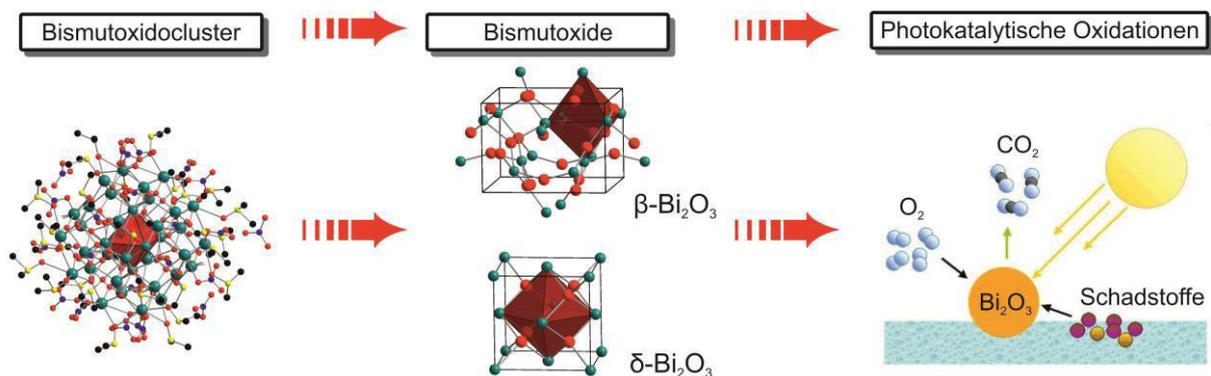


Abb. 32: Vom Cluster über thermisch induzierte Zersetzung zum photoaktivem Bi₂O₃^[110]

Daher stehen im Fokus des Interesses die Ähnlichkeit zwischen den Bismut-Sauerstoff-Gerüststrukturen der Bismutoxid-Cluster und den Festkörperstrukturen der Bismutoxid-Polymorphe, wodurch auf vergleichbare Bildungs- und Nukleationsprozesse geschlossen werden kann. In Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Professor Michael Mehring an der TU Chemnitz und Professor Dirk Zahn der Universität Erlangen/Nürnberg wurden verschiedene Bismutoxid-Cluster hergestellt und charakterisiert. In den folgenden Kapiteln werden zur Darstellung des Gesamtbildes auch die Ergebnisse der Kooperationspartner mit aufgeführt. In den folgenden Untersuchungen übernahm unsere Arbeitsgruppe ausschließlich den Teil der massenspektrometrischen Versuchsdurchführungen und dazugehörigen Auswertungen. Da häufig eine Einkristall-Röntgenstrukturanalysen auf Grund von starker Fehlordnung in Kristallen nicht möglich sind, bieten diese massenspektrometrischen Untersuchungen neben dynamischer Lichtstreuung (DLS) die einzige Möglichkeit des Nachweises auf die spezifische Struktur von einzelnen Clustern. Teile dieser Ergebnisse wurden in ChemPlusChem^[111] und *Eur. J. Inorg. Chem.*^[112] bereits veröffentlicht.

Homo- und heterometallische Bismutalkoxide, -diketonate und -carboxylate stellen potenzielle Ausgangsverbindungen für die Synthese von Bismutoxidmaterialien durch Sol-Gel-Prozesse oder chemische Gasphasenabscheidung dar.^[113, 114] Verbreitete Synthesewege für die Einführung der Oxidgruppen während der Clusterformierung basieren auf Mirkohydrolyse, Etherelimination und Oxidation.^[115] Eine Reihe von Bismutoxidclustern $[\text{Bi}_m\text{O}_n]^{(3m-2n)+}$ mit verschiedenen Liganden, wie z.B. Hydroxide^[116] Alkoxide,^[117] Aryloxide,^[118] Siloxide,^[119] Carboxylate,^[120] und Phosphonate^[121] konnten in letzter Zeit mit solcolytischen Methoden isoliert werden. In dieser Arbeit werden die Studien des Wachstums der Struktureinheiten anhand von Clustern mit Nitrat-, bzw. Salicylsäure-Liganden fokussiert. Diese Cluster als Vorläuferverbindungen weisen eine strukturelle Verwandtschaft zu $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ und $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ auf und sollten in einer theoretischen Herstellung von Bismutoxidmaterialien und der damit einhergehenden thermisch induzierten Zersetzung der theoretischen Berechnungen zufolge Bi_2O_3 in den gewünschten Modifikationen ergeben. Am Beispiel der Bismutsilanolate wurden bereits erste Einblicke in den Hydrolyse-/Kondensationsprozess dieser Verbindungen erhalten.^[122] Dieser scheint über eine Vielzahl von modularen, polynuklearen Bismutoxido-Clustern zu erfolgen, welche als zentrales Strukturelement $[\text{Bi}_6\text{O}_8]^{2+}$ -Einheiten enthalten.

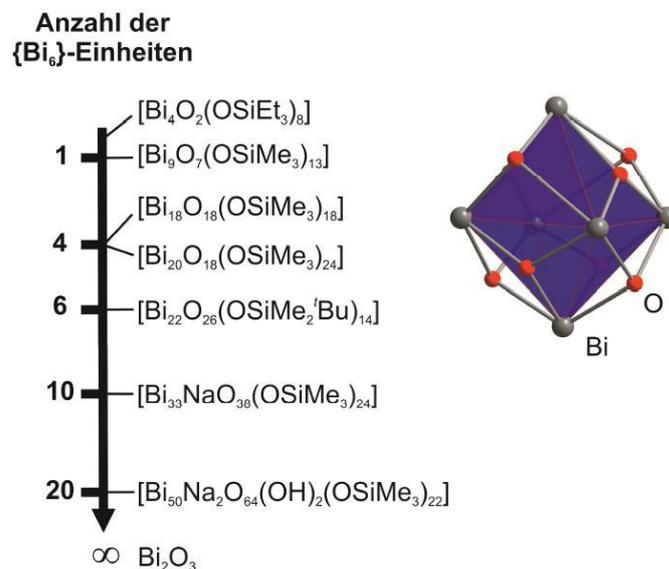


Abb. 33: Zusammenhang zwischen der Anzahl der $[\text{Bi}_6\text{O}_8]^{2+}$ -Einheiten und der Größe der Metalloxo-Cluster.^[103]

In diesem gemeinsamen Strukturmotiv besetzen die Bismutatome die Ecken eines Oktaeders und jeweils ein Sauerstoffatom, das eine Fläche des Oktaeders überkappt (siehe Abb. 33). Die Verknüpfung der einzelnen Oktaeder erfolgt über eine Kantenverknüpfung der gebildeten Einheiten.

Es koordinieren also im Falle eines $[\text{Bi}_{38}\text{O}_{45}]^{24+}$ -Kern eines Clusters vier weitere $[\text{Bi}_6\text{O}_8]^{2+}$ -Einheiten kantenverknüpft die zentrale $[\text{Bi}_6\text{O}_9]$ - bzw. $[\text{Bi}_6\text{O}_8]^{2+}$ -Einheit in der mittleren Ebene.

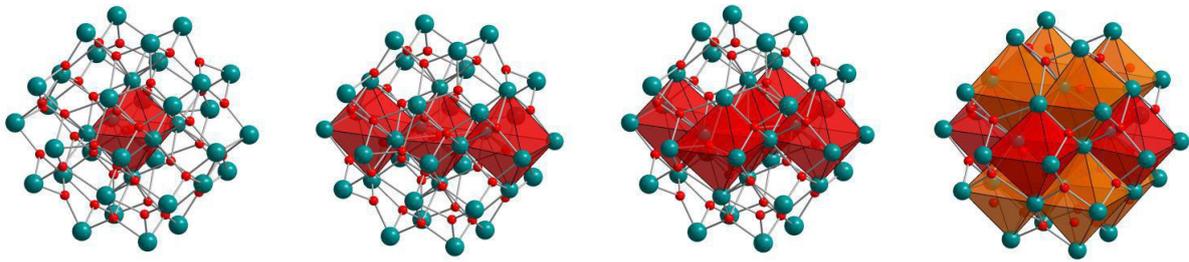


Abb. 34: Aufbau der Bismutoxidcluster am Beispiel eines $[\text{Bi}_{38}\text{O}_{45}]^{24+}$ -Kerns^[110]

Davon ausgehend, dass dieses Aufbauprinzip sich bei theoretisch größeren Spezies fortsetzt (siehe Abb. 34), erhält man die angestrebte kubisch-flächenzentrierte Packung der Bismutatome, welche sich auch in dem tetragonalen $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ und kubischen $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ wiederfindet. Vom CaF_2 -Strukturtyp ausgehend, liegen im Falle des Clusters eine Vollbesetzung der Tetraederlücken des Bismutatomteilgitters mit Sauerstoffatomen vor, während die Bismutpolymorphe eine Besetzung von nur 75% aufweisen. So konnten bereits in einem Vergleich der Atompositionen zwischen der $[\text{Bi}_{38}\text{O}_{45}]^{24+}$ -Kernstruktur der Bismutoxidcluster mit den beiden Modifikationen eine hohe Ähnlichkeit mit geringen Unterschieden in den Bismut-Sauerstoff-Bindungslängen und -winkeln nachgewiesen werden.^[123]

Trotz dieser erreichten Fortschritte ist über die Bildung der Bismutoxidclustern und dem damit verbundenen Hydrolyseprozess nur wenig bekannt. Die nächsten Kapitel sollen einen tieferen Einblick in die Prozesse während der durchgeführten Hydrolyse zur Bildung verschiedener Bismutoxid-Cluster gewähren und damit die Steuerung der Ausbildung kristalliner Strukturen ermöglichen.

7. Phenanthroline- and Terpyridine-Substituted Tetralactam Macrocycles: A Facile Route to Rigid Di- and Trivalent Receptors and Interlocked Molecules

Egor V. Dzyuba, Bilge Baytekin, Dominik Sattler, Christoph A. Schalley

Eingereicht am 23. August 2011, veröffentlicht am 28. Dezember 2011. Veröffentlicht in European Journal of Organic Chemistry und in der vorliegenden Arbeit vollständig reproduziert mit freundlicher Genehmigung der WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (Copyright 2012).

Der Artikel ist elektronisch verfügbar unter: <https://doi.org/10.1002/ejoc.201101231>. Im Sonderdruck zu der vorliegenden Arbeit befindet sich ein vollständiger Ausdruck des Artikels, inklusive ergänzender Informationen (supplementary information).

7.1 Zusammenfassung der Veröffentlichung

Die bromsubstituierten Tetralactam-Makrozyklen (TLMs) nach Hunter/Vögtle stellen wichtige Zwischenprodukte für die Befestigung von Terpyridyl- und Phenanthrolin-Metallbindungsstellen durch Kreuzkupplungsreaktionen dar. Aus ihnen werden in dem zweistufigen Verfahren zur Einführung der Koordinationsstellen unter Verwendung der Suzuki-Kreuzkupplung die monovalenten Vorstufen zu den hier untersuchten Komplexen erhalten.

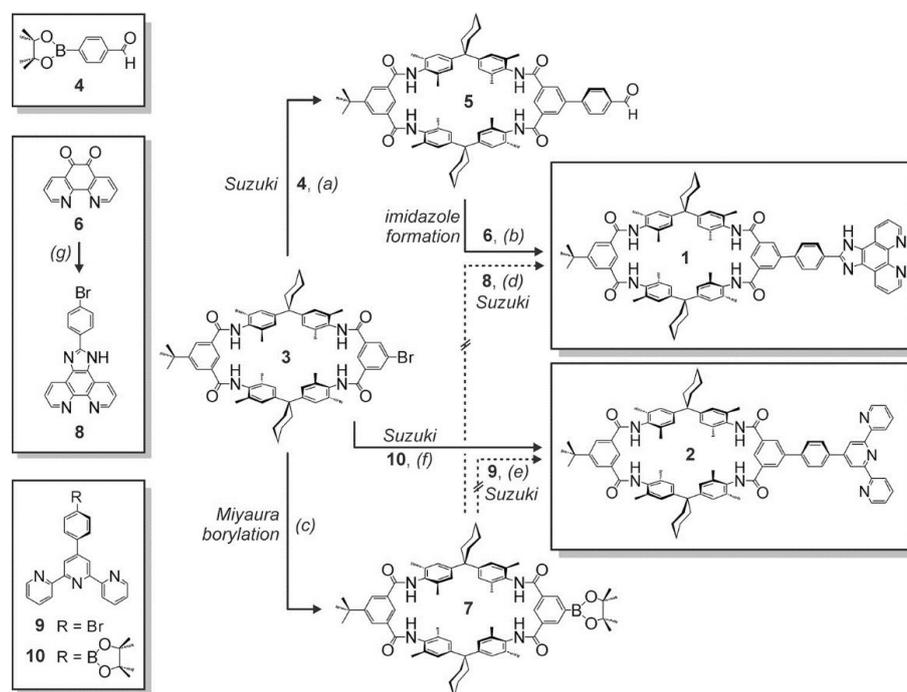


Abb. 35 Synthesen der mit Phenanthrolin und Terpyridin dekorierten TLM **1** und **2** aus bromsubstituiertem Vorläufer **3**

Aus diesen monovalenten Vorstufen lassen sich leicht Metallkomplexe erhalten, die die Makrozyklen multivalent darstellen und als Wirtsmoleküle für weitere Untersuchungen von mehrwertigen verzahnten Molekülen nützlich sind. In dieser Arbeit wird gezeigt, dass durch die Wahl des genutzten Metallions, die Eigenschaften der Komplexe zum einen bezüglich Wertigkeit bestimmt wird (Divalent: Phen-TLM + Fe(II), trivalent: z.B. phen-TLM + Cu(I)) und zum anderen das Verhalten des Ligandenaustausch gesteuert werden kann ((Cu(I): langsam, aber reversibler Austausch, Ru(II)Cl₂: kinetisch inert).

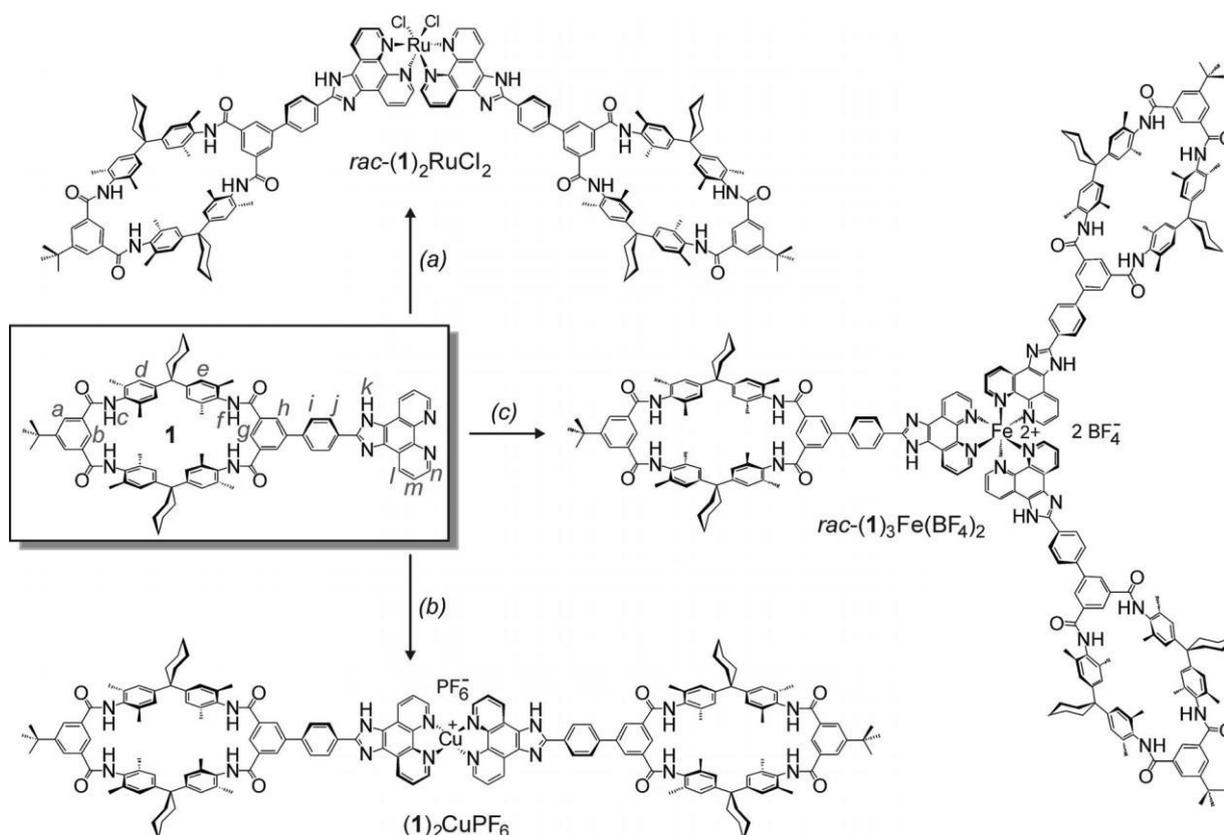


Abb. 36: Synthese der zwei- und dreiwertigen Host-Komplexe von **1**: (a) [Ru (DMSO)₄Cl₂], nBuOH, 120 ° C, 18 h, 18%; (b) [Cu (MeCN) 4-(PF₆)], CH₃CN / CH₂Cl₂ (1:2 v / v), 25 ° C, 3 d, quant .; (c) [Fe(BF₄)₂ · 6H₂O], EtOH, 80 ° C, 2 d, quant.

Als eine Ergänzung wurden die Fe(II)-Komplexe eines Terpyridin-substituierten TLM und seines entsprechenden Rotaxans hergestellt und charakterisiert. Zusammen mit Pyridin-substituierten TLMs, die in einer früheren Studie beschrieben wurden, demonstriert die vorliegende Arbeit die Vielseitigkeit des Kreuzkupplungsansatzes. Da die verschiedenen Metallbindungscentren nachträglich am Brom-substituierten TLM angebracht werden, können ihre unterschiedlichen Eigenschaften, wie

Oxidationsstufen, Koordinationsgeometrien, kinetische Stabilitäten und mehr untersucht werden. Der Kreuzkopplungsansatz stellt sicher, dass Bindungen zu den Metallbindungszentren starr sind, wodurch die entropischen Kosten der multivalenten Bindung verringert werden und die Bildung von mehrfach ineinandergreifenden Rotaxanen erleichtert wird.

7.2 Beiträge zu der Veröffentlichung und den darin vorgestellten Arbeiten

Die Synthese der Phenanthrolin-Makrozyklen und Rotaxane, sowie deren Komplexe und die Planung und Koordination aller Analyseexperimente geschahen durch Egor Dzybua. Die Synthese des Terpyridin-substituierten TLM in Eigenleistung durchgeführt. Die ursprünglichen Synthesevorschriften und Teile der verwendeten Substanzen stammen von Bilge Baytekin. Die Kontroll- und IRMPD-Zerfallsexperimente mittels Massenspektrometrie wurden in Eigenleistung durchgeführt und ausgewertet. Die Interpretation der Ergebnisse geschah in Zusammenarbeit mit Egor V. Dzyuba und Bilge Baytekin. Das Erstellen des Konzepts und das Verfassen des Manuskripts geschahen durch Egor V. Dzyuba. Alle Autoren trugen zur endgültigen Fassung des Manuskripts bei.

**Eine Kopie der Originalarbeit ist in der Online-Version
aus verlagsrechtlichen Gründen nicht enthalten.**

8. Deposition of Ordered Layers of Tetralactam Macrocycles and Ether

Rotaxanes on Pyridine-Terminated Self-Assembled Monolayers on Gold

Sebastian Richter, Johannes Poppenberg, Christoph H.-H. Traulsen, Erik Darlatt, Anja Sokolowski, Dominik Sattler, Wolfgang E. S. Unger, Christoph A. Schalley

Eingereicht am 26. Juni 2012, veröffentlicht am 04. September 2012. Veröffentlicht in Journal of the American Chemical Society und in der vorliegenden Arbeit vollständig reproduziert mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society (Copyright 2012).

Der Artikel ist elektronisch verfügbar unter: <https://doi.org/10.1021/ja306212m>. Im Sonderdruck zu der vorliegenden Arbeit befindet sich ein vollständiger Ausdruck des Artikels, inklusive ergänzender Informationen (supplementary information).

8.1 Zusammenfassung der Veröffentlichung

In dieser Veröffentlichung wurden erstmals Tetralactammakrozyklen (TLM) und Tetralactammakrozyklus-Etherrotaxane auf selbstorganisierten Monoschichten (engl. self-assembled monolayer, SAM) aufgebracht. Die beiden unterschiedlichen SAMs waren zum einen die bereits eingeführte 12-(pyridine-4-yl)dodecane-1-thiol-SAM (PDT-SAM) und zum anderen eine SAM, bestehend aus einem Pyridin-terminierten Stilbenthio((E)-4-(Pyridin-4-yl)stilbenthio - PST) als Grundlage (Abbildung 37).

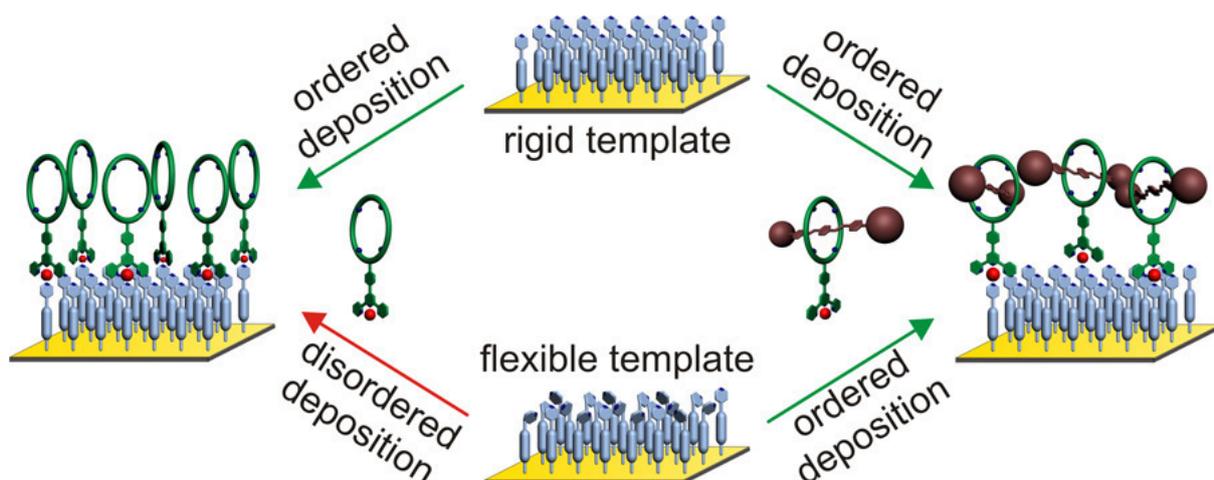


Abbildung 37: Schematische Darstellung der hergestellten selbstorganisierten Monoschichten und deren Modifikation mit Pd(II)-Ionen komplexierten TLM und TLM-Etherrotaxanen.

Es konnte mit Hilfe von NEXAFS-Spektroskopie bewiesen werden, dass die terminale Pyridingruppe der PDT-SAM ohne Vorzugsorientierung vorliegt und daher flexibel ist. Im Gegensatz hierzu ist PST durch seine eher starren Stilbenspacer sehr rigide, was auch auf die terminale Pyridingruppe zutrifft. Dieser neue PST-SAM wurde mittels XPS, ToF-SIMS und NEXAFS detailliert charakterisiert. In den winkelabhängigen NEXAFS-Messungen der N und C K-Kante wurde beobachtet, dass die PST-Moleküle eine aufrechte Vorzugs-orientierung innerhalb der SAM einnehmen. Im Vergleich dazu zeigten die PDT-SAMs in bereits zuvor erschienen Untersuchungen keinerlei Vorzugsorientierung der Pyridine. Die Unterschiede bezüglich Orientierung und Flexibilität der Pyridine sollten signifikante Auswirkungen auf nachfolgende Abscheidungen von Makrozyklen bzw. Rotaxanen haben. Um dies zu untersuchen, wurden einseitig mit Terpyridin funktionalisierte Tetralactam-Makrozyklen und entsprechenden terpyridin-funktionalisierten Ether-Rotaxane unter gleichen Bedingungen auf PDT- und PST-SAMs abgeschieden. Zur besseren Identifizierung der Rotaxane auf den Oberflächen wurden diese mit Iod-funktionalisierten Stoppnern synthetisiert. (Abbildung xxx).

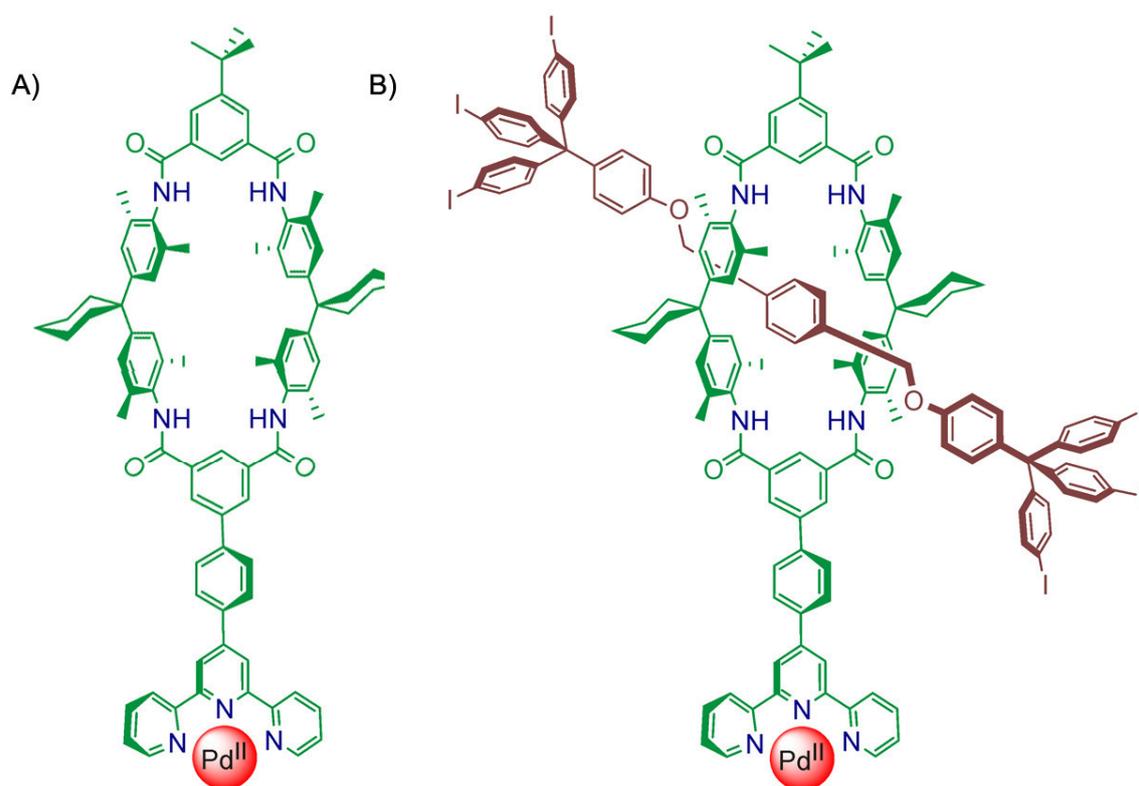


Abbildung 38: Darstellung des zur Oberflächenbeschichtung verwendeten Tetralactam-Makrozyklus (A) und Etherrotaxans (B), komplexiert mit Pd(II).

Die Abscheidung des Palladium(II)-Ionen-komplexierten TLM und des Rotaxans auf PDT und PST konnte mit Hilfe von XP-Spektroskopie nachgewiesen werden. Das Palladium wurde in der BE Region des Pd 3d5/2 nachgewiesen und es wurde darüber hinaus ein Anstieg des Kohlenstoff/Gold Verhältnisses nach der Abscheidung detektiert. Durch entsprechende Kontrollexperimente mit nicht-funktionalisierten Monoschichten sowie ToF-SIMS- und NEXAFS-Untersuchungen haben ebenfalls die Abscheidung bewiesen. Die abgeschiedene TLM-Pd-Menge auf einer PST-SAM wurde mit Hilfe der NEXAF-Spektroskopie und ToF-SIMS nach unterschiedlichen Beschichtungszeiten quantitativ analysiert, um eine ausreichende Depositionszeit für die vollständige Bedeckung der SAM mit Makrozyklen zu ermitteln. Eine vollständige Bedeckung der Monoschicht konnte erst nach 24 Stunden Beschichtungszeit erreicht werden. Um Unterschiede in der Disposition auf der flexibleren PDT- oder starren PST-SAM der TLM-Pd-Komplexe festzustellen, wurde ebenfalls mittels ToF-SIMS die quantitative Menge des abgeschiedenen Makrozyklus auf beiden SAMs bestimmt und festgestellt, dass die PST-SAM die bevorzugte Templatschicht darstellt. Die koordinierten Makrozyklen zeigen nur auf der PST-SAM und nicht auf der PDT-SAM eine Vorzugsorientierung zeigen, während die Rotaxane auf beiden Templatschichten geordnet vorliegen. Diese Studie zeigt zum ersten Mal, dass mit Hilfe des layer-by-layer selfassembly Ansatzes mittels Koordinationschemie eine geordnete Monoschicht aus Tetralactam-Makrozyklen (auf PST) und TLM-Etherrotaxanen (auf PST und PDT) möglich ist. Trotz der Vielzahl unterschiedlich orientierter aromatischer Einheiten existiert ein linearer Dichroismus im Bereich der π^* -Resonanz (Abbildung 39).

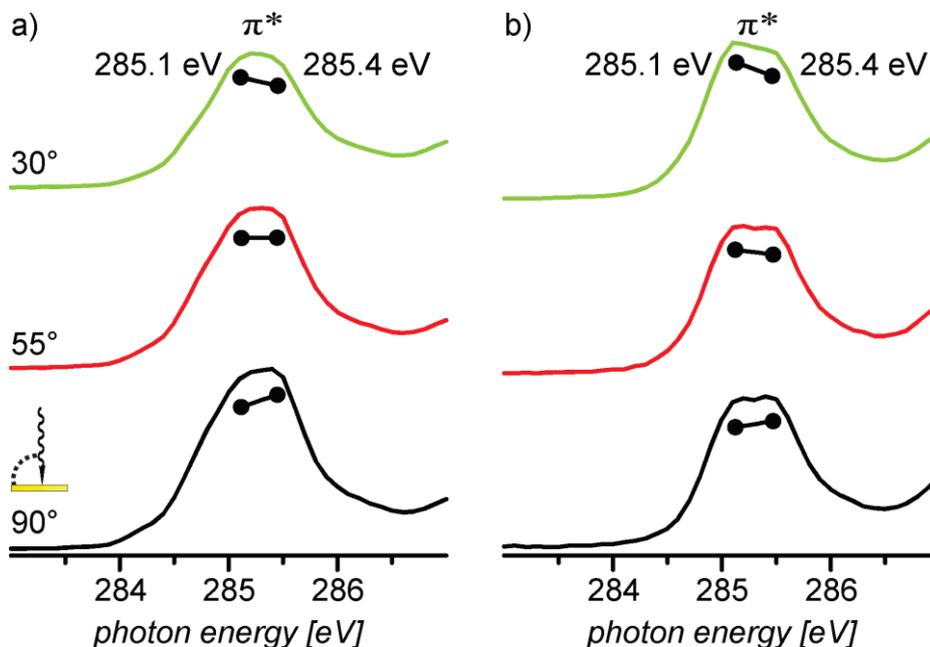


Abbildung 39: Region der π^* -Resonanz der winkelabhängigen NEXAFS C K-Kanten Spektren von TLM Etherrotaxanen abgeschieden auf einer a) PST- und b) PDT-SAM.

Durch diese Veröffentlichung konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, mit Hilfe von Koordinationschemie geordnete Schichten auf SAMs auf Gold abzuscheiden. Außerdem wurde die optimale Beschichtungszeit ermittelt. Auf dem Weg zur Abscheidung von geordneten Multischichten weitgehend geordneter molekularer Maschinen oder mechanisch verriegelter Schalter stellt dies einen essentiellen Beitrag dar.

8.2 Beiträge zu der Veröffentlichung und den darin vorgestellten Arbeiten

Die Synthese der Makrozyklen und Rotaxane sowie deren Palladiumkomplexe und die damit erfolgten Beschichtungsexperimente, die Herstellung der PDT-SAMs und die Planung und Koordination aller Analyseexperimente geschah durch Sebastian Richter. Die Synthese des Stilbenthiois und dessen Abscheidung auf Goldoberflächen wurde von Johannes Poppenberg durchgeführt. Die Kontrollexperimente bezüglich der unfunktionalisierten Monoschichten wurden durch Christoph Traulsen durchgeführt. Startmaterialien für die Synthese wurden in Zusammenarbeit mit Anja Sokolowski und in Eigenleistung hergestellt. Die XPS-, NEXAFS und ToF-SIMS-Messungen wurden von Erik Darlatt durchgeführt. Die Interpretation der Ergebnisse geschah in Zusammenarbeit mit Sebastian Richter, Johannes Poppenberg, Christoph Traulsen und Erik Darlatt. Das Erstellen des Konzepts und das Verfassen des Manuskripts geschahen durch Sebastian Richter. Alle Autoren trugen zur endgültigen Fassung des Manuskripts bei.

**Eine Kopie der Originalarbeit ist in der Online-Version
aus verlagsrechtlichen Gründen nicht enthalten.**

9. [4]Pseudorotaxanes with Remarkable Self-Sorting Selectivities

Wei Jiang, Dominik Sattler, Kari Rissanen, and Christoph A. Schalley

Eingereicht am 16. Juni 2011, veröffentlicht am 28. Juli 2011. Veröffentlicht in *Organic Letters* ^[16] und in der vorliegenden Arbeit vollständig reproduziert mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society (Copyright 2011).

Der Artikel ist elektronisch verfügbar unter: <https://doi.org/10.1021/ol201618f>. Im Sonderdruck zu der vorliegenden Arbeit befindet sich ein vollständiger Ausdruck des Artikels, inklusive ergänzender Informationen (supplementary information).

9.1 Zusammenfassung der Veröffentlichung

Templateeffekte, Selbstorganisation und Selbstsortierung sind Strategien, um eine effiziente supramolekulare Synthese durch einfache Bausteine zu erreichen, die die endgültige supramolekulare Architektur bilden.

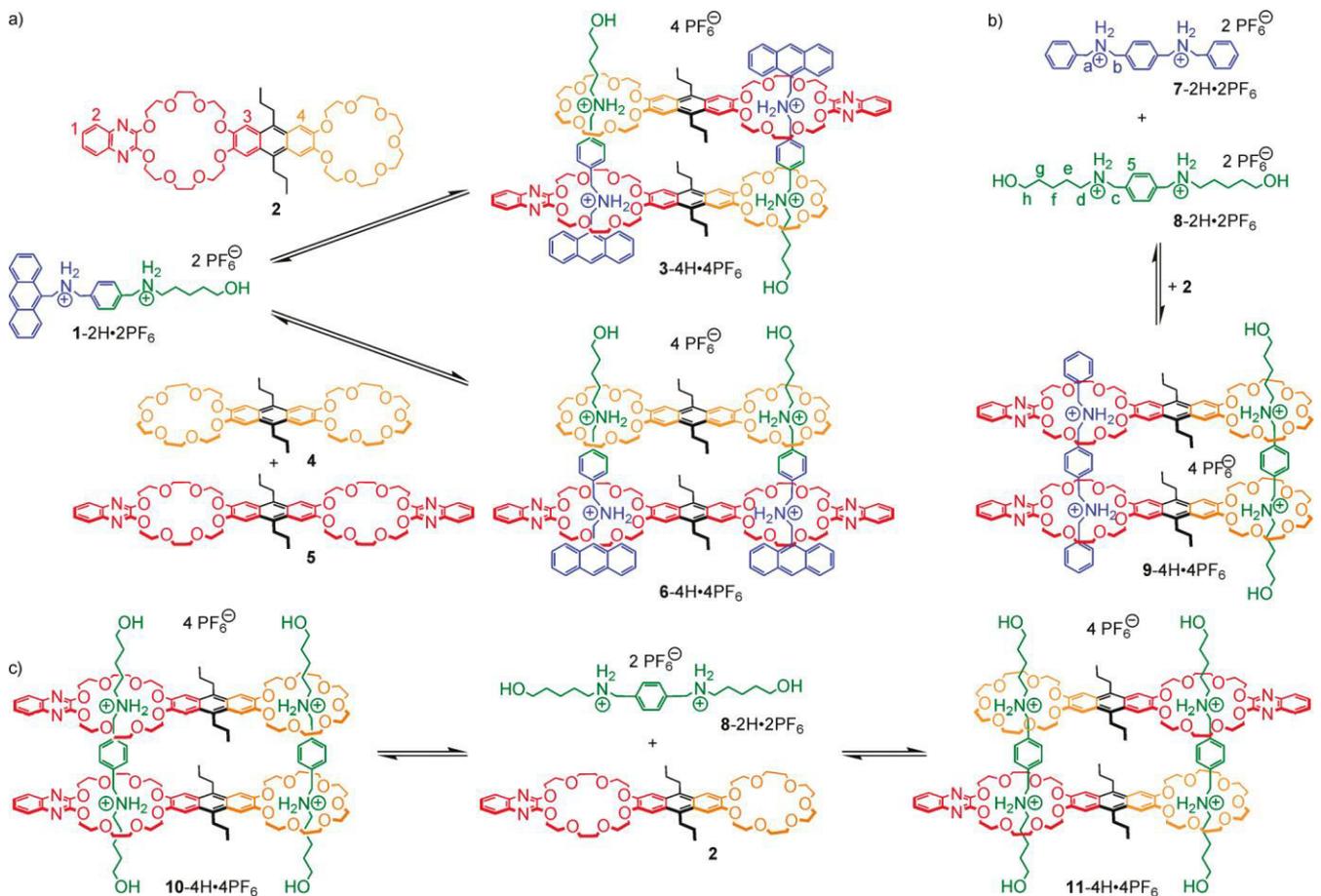


Abb. 40 Selbstorganisation von [4] Pseudorotaxanen aus heterodivalenten Achsen und Kronenetherdimeren ^[16]

Um natürliche und biologische Systeme nachzuahmen, wurden in dieser Arbeit miteinander verknüpfte Moleküle wie (Pseudo-) Rotaxane untersucht. Um die Programmierbarkeit von Pseudorotaxan-Anordnungen zu erweitern, haben wir kürzlich den etablierten Kronen / Sekundär-Ammoniumionen-Templateffekt genutzt, indem wir zwei orthogonale Bindungsmotive in einen Baustein eingebaut haben. In der vorliegenden Arbeit wurde die Synthese und Charakterisierung von mehreren selbstorganisierten [4]Pseudorotaxanen beschrieben, von denen einige eine ortho-basierte Kronen- und / oder sekundäre Ammoniumionen-Bindungsmotive bilden. Bausteine für die Bildung eines [4]Pseudorotaxans mit einer antiparallelen, statt der parallelen, Ausrichtung eines Etherbausteins werden sogar in Abwesenheit solcher orthogonalen Bindungsstellen beobachtet, sobald eine homodivalente Achse verwendet wird.

9.2 Beiträge zu der Veröffentlichung und den darin vorgestellten Arbeiten

Die sämtliche Synthesen der heterodivalenten Achsen, Kronenetherdimeren und Rotaxane sowie die Planung und Koordination aller Analyseexperimente geschahen durch Wei Jiang. Teile der Kontroll- und IRMPD-Zerfallsexperimente mittels Massenspektrometrie sowie die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse unter der Anleitung von Kari Rissanen wurden in Eigenleistung durchgeführt und ausgewertet. Die Interpretation der Ergebnisse geschah in Zusammenarbeit mit Wei Jiang. Das Erstellen des Konzepts und das Verfassen des Manuskripts geschahen durch Wei Jiang. Alle Autoren trugen zur endgültigen Fassung des Manuskripts bei.

**Eine Kopie der Originalarbeit ist in der Online-Version
aus verlagsrechtlichen Gründen nicht enthalten.**

10. Generation of a Dynamic System of Three-Dimensional Tetrahedral Polycatenanes

Samuel P. Black, Artur R. Stefankiewicz, Maarten M. J. Smulders, Dominik Sattler,

Christoph A. Schalley, Jonathan R. Nitschke, and Jeremy K. M. Sanders

Eingereicht am 4. Dezember 2012, veröffentlicht am 18. April 2013. Veröffentlicht in *Angewandte Chemie International Edition* und in der vorliegenden Arbeit vollständig reproduziert mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society (Copyright 2012).

Der Artikel ist elektronisch in der internationalen Ausgabe verfügbar unter: <https://doi.org/10.1002/anie.201209708>. Die deutsche Version kann unter: <https://doi.org/10.1002/ange.201209708> erhalten werden.

Im Sonderdruck zu der vorliegenden Arbeit befindet sich ein vollständiger Ausdruck des Artikels, inklusive ergänzender Informationen (supplementary information).

10.1 Zusammenfassung der Veröffentlichung

In dieser Studie wird eine neue Gruppe dreidimensionaler Catenane bis hin zu komplexem tetraedrischen [7]Catenan vorgestellt. Dabei wurden verschiedene reversible Prozesse parallel verwendet, um die Bildung von metallorganischen tetraedrischen Polycatenane zu ermöglichen, nämlich die Bildung der Iminbindung, Metall-Ligand-Koordination und Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen.

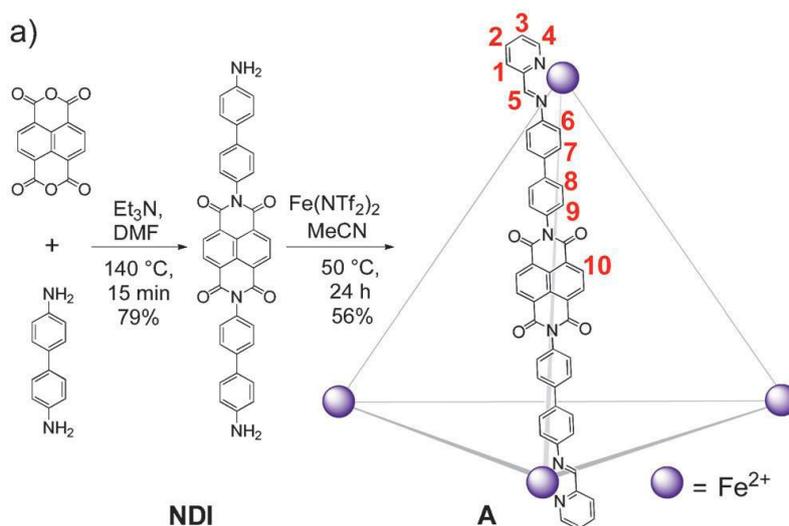


Abb. 41: Synthese des tetraedrischen Käfigs ^[133]

Diese dynamische kombinatorische Bibliothek (DCL) polycatenierter Tetraeder resultierte aus der Komplexbildung zwischen einem dynamischen tetraedrischen Fe₄L₆-Käfig, aufgebaut aus Liganden mit

elektronenarmem Naphthalindiimidkern und einem elektronenreichen aromatischen Kronenether, 1,5-Dinaphtho[38]krone-10.

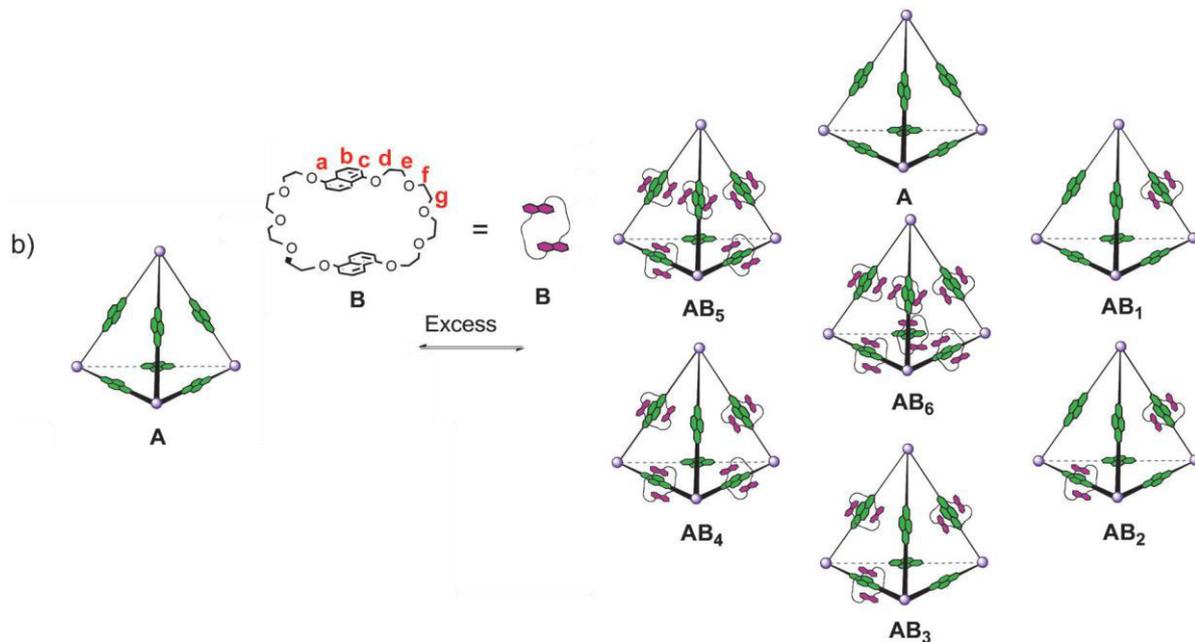


Abb. 42: Darstellung einer DCL, die bei Zugabe von überschüssigem Kronenether B entsteht. ^[133]

Es wird eine vollständige Charakterisierung einer solchen komplexen Dynamik mit Hilfe einer weiten Bandbreite von analytischen Techniken vorgestellt. Die $^1\text{H-NMR}$ -Analyse ergab, dass in der äquilibrierten DCLs die Bindung an den Käfig von **B** am besten durch ein nicht kooperatives Modell beschrieben werden kann, in dem für die Bindung vom Kronenether zum NDI eine Bindungskonstante von $794 \pm 34 \text{ mol L}^{-1}$ erhalten wurde. Die erwartete M_4L_6 -Struktur wurde durch ESI-MS-, COSY- und NOESY-NMR-Spektroskopie bestätigt.

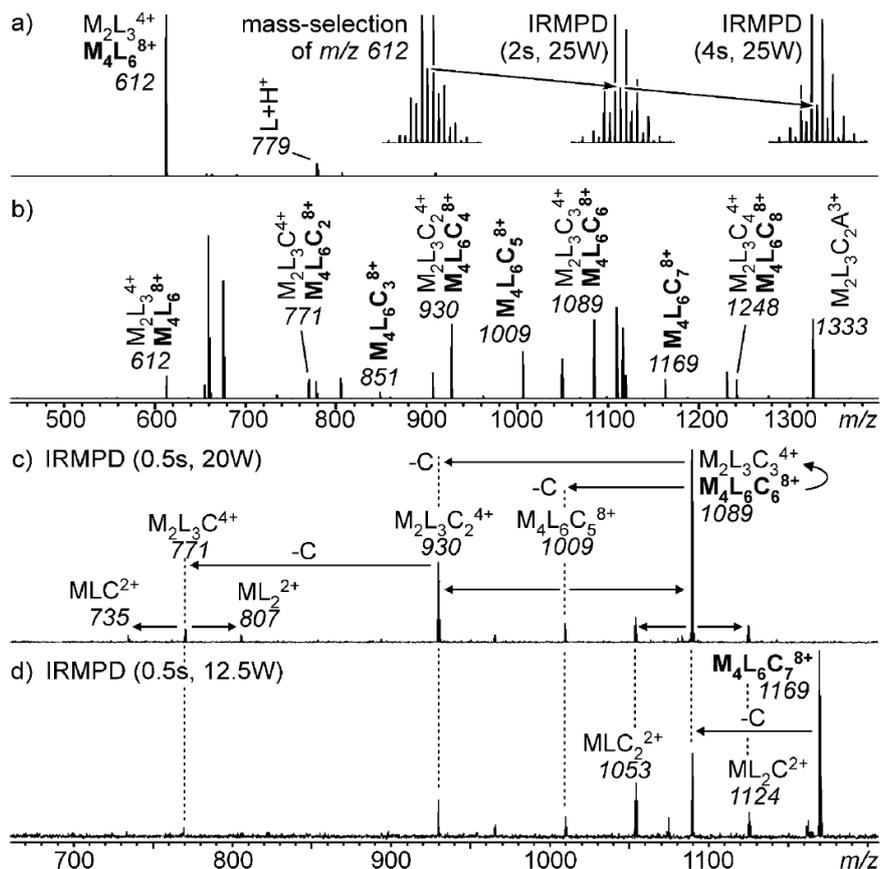


Abb. 43: a) ESI-FTICR-Massenspektrum von A. Die Ausschnitte zeigen Isotopenmuster nach Massenselektion zu verschiedenen Zeitintervallen der Bestrahlung in einem IR-Multiphotonen-Dissoziationsexperiment. b) ESI-FTICR-Massenspektrum eines 1:10-Käfig / Kronenether-Gemisches. c), d) erhaltenen Spektren von IRMPD durchgeführten Experimenten mit massenselektierten $[M_4L_6C_6]^{8+}$ und $[M_4L_6C_7]^{8+}$ Ionen ^[133]

Weitere Studien sollen die Verwendung von der Komplexierung von Kronenether und Achse als Mechanismus zur dynamischen Blockierung von Gästen innerhalb des Tetraeders untersuchen.

10.2 Beiträge zu der Veröffentlichung und den darin vorgestellten Arbeiten

Die Synthese der Naphthalindiimid-Achse und Kronenether, sowie die Planung und Koordination aller Analyseexperimente geschah durch Samuel P. Black. Die Planung und Auswertung aller massenspektrometrischen Analyseexperimente und IRMPD-Zerfallsexperimente erfolgten in Eigenleistung. Die Interpretation der Ergebnisse geschah in Zusammenarbeit mit Samuel P. Black. Das Erstellen des Konzepts und das Verfassen des Manuskripts geschahen durch Samuel P. Black. Alle Autoren trugen zur endgültigen Fassung des Manuskripts bei.

**Eine Kopie der Originalarbeit ist in der Online-Version
aus verlagsrechtlichen Gründen nicht enthalten.**

11. Mass Spectrometry and Gas-Phase Chemistry of Bismuth-Oxido Clusters

Dominik Sattler, Maik Schlesinger, Michael Mehring and Christoph A. Schalley

Eingereicht am 5. April 2013, veröffentlicht am 17. Juni 2013. Veröffentlicht in *ChemPlusChem* ^[111] und in der vorliegenden Arbeit vollständig reproduziert mit freundlicher Genehmigung der WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (Copyright 2012).

Der Artikel ist elektronisch verfügbar unter: <https://doi.org/10.1002/cplu.201300122>. Im Sonderdruck zu der vorliegenden Arbeit befindet sich ein vollständiger Ausdruck des Artikels, inklusive ergänzender Informationen (supplementary information).

11.1 Zusammenfassung der Veröffentlichung

In dieser Studie wurde die massenspektrometrische Charakterisierung von Bismut-Oxido-Clustern zusammen mit den Tandem-Massenspektrometrie-Experimenten zur Untersuchung ihrer Gasphasenchemie beschrieben. Die hier beschriebenen Experimente zeigen, dass ESI (Tandem) - Massenspektrometrie ein wertvolles Werkzeug für die Charakterisierung von Metalloxid-Clustern darstellt. Für diese Studie wurden Cluster mit unterschiedlichen Ligandenhüllen (Nitrat, Salicylate und Methacrylat) und verschiedenen Größen (Bi_6O_8 , $\text{Bi}_{22}\text{O}_{26}$ und $\text{Bi}_{38}\text{O}_{45}$) für diese Studie ausgewählt.

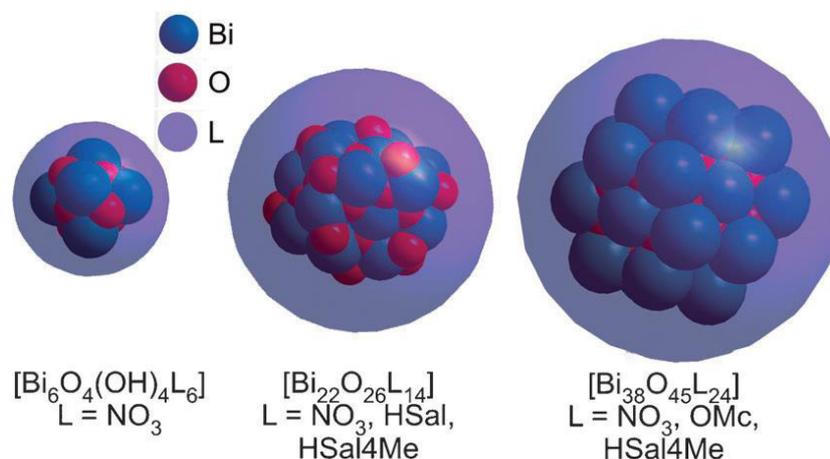


Abb. 44: Bismut-Oxido-Cluster verschiedener Oxidkerne bestehend aus 6 (links), 22 (Mitte) und 38 (rechts) Bismutatomen umgeben von verschiedenen Ligandensphären (HSal = Salicylat, HSal4Me = 4-Methylsalicylat, OMc = Methacrylat). ^[111]

Es wurden mit Hilfe verschiedener Bedingungen innerhalb des Elektrospray-Ionisation-Verfahren intakte Clusterionen erhalten, welche aber in der Detektion via Tandem-ESI-FTICR-Massenspektrometrie zu komplizierten Verteilungen der Ladungszustände und Lösungsmitteladdukte

führt. Die detektierten Clusterkerne selbst blieben dabei während der Ionisation intakt und konnten entsprechen charakterisiert werden.

In einem weiteren Schritt wurde eine Beobachtung von Clusterwachstumsexperimenten via Massenspektrometrie durchgeführt, um das Clusterwachstum von $\{\text{Bi}_6\text{O}_8\}$ zu $\{\text{Bi}_{22}\text{O}_{27}\}$ und schließlich zu $\{\text{Bi}_{38}\text{O}_{45}\}$ Clustern zu verfolgen. Diese Experimente zeigten, dass sorgsame Einstellungen der Ionisationsbedingungen und Wachstumslösung erforderlich sind, um zu verhindern, dass Präzipitate den Ionisationsprozess behindern, indem sie die ESI-Kapillare blockieren. Dadurch ist das Verfahren auf Bedingungen beschränkt, unter denen Reaktanten, Zwischenprodukte und Produkte löslich bleiben. Diese Bedingungen können sich von denen unterscheiden, welche ansonsten unter den regulären Laborbedingungen zum Erreichen der maximalen Ausbeute bei der Herstellung von Clustern verwendet werden. Lösungsphasen-Liganden-Austauschreaktionen auf $\text{Bi}_{22}\text{O}_{26}$ -Salicylat-Cluster wurden qualitativ durch Massenspektrometrie überwacht, wurden aber durch die komplizierte Serie gebildeter Ionen beschränkt, die zu Spektren von sich überlappenden Isotopenmuster führten. Während in Lösung, dynamische Austauschprozesse herrschen, zeigen die Gasphasenexperimente die intrinsische Reaktivität isolierter Cluster. Alle Austauschprozesse werden im Hochvakuum innerhalb eines Massenspektrometers effizient unterdrückt.

Durchgeführte IR-Fragmentations-Experimente in der Gasphase mit dem $\text{Bi}_{22}\text{O}_{27}$ -Cluster, welche in den Wachstumsexperimenten erhalten worden, führten zur bevorzugten Bildung von Bi_6O_8 -Fragmenten und weisen auf die besondere Stabilität dieses Clusters und seine Rolle in dem Wachstum der Cluster hin. Außerdem werden innerhalb dieser Studie weitere Infrarot-Multiphotonen-Dissoziationsexperimenten-Experimente von Clustern, die von einer organischen Ligandenhülle umgeben sind, gezeigt. Diese führen zu Fragmentierungen innerhalb der Ligandenschale. In diesen Fällen wird keine Fragmentierung des Clusters beobachtet. Da die untersuchten Cluster leicht mit Lösungsmittel Addukte, wie z.B. DMSO, Acetonitril oder Aceton bilden, wäre es interessant, Reaktionen in der Gasphase zwischen dem Cluster und ihrer Lösungsmittelhülle zu untersuchen. Ein potenzielles Ziel einer solchen Untersuchung wären die Cluster, die mit H_2^{18}O mikrosolvatisiert sind, um den Austausch von Sauerstoffatomen zwischen dem Clusterkern und dem umgebenden Wasser zu überwachen.

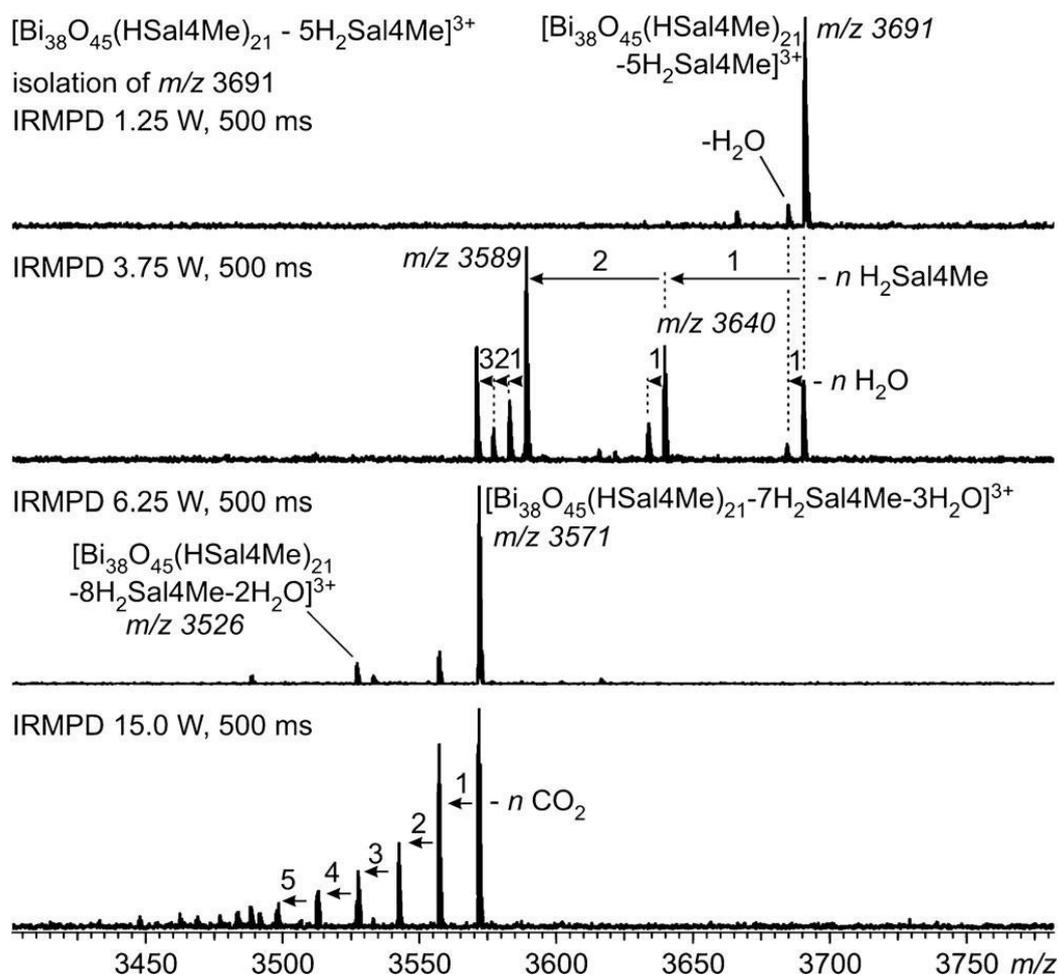


Abb. 45: IRMPD-Experimente von Massenauswahl $[\text{Bi}_{38}\text{O}_{45}(\text{HSal4Me})_{21} - 5\text{H}_2\text{Sal4Me}]^{3+}$. [111]

Außerdem würde die Isotopenmarkierung mehr Einblick in die Mechanismen geben, denen die Fragmentierungsreaktionen folgen.

11.2 Beiträge zu der Veröffentlichung und den darin vorgestellten Arbeiten

Die Vorschriften zur Synthese der verschiedenen Bismuthoxidcluster und sowie zum Austausch der Ligandenhüllen wurde von Maik Schlesinger angefertigt. Die Analytik mit Hilfe Elementaranalyse, sowie die Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden ebenfalls von Maik Schlesinger durchgeführt und ausgewertet. Die Planung und Koordination aller massenspektrometrischen Analyseexperimente erfolgten in Eigenleistung. Die Synthesen der verschiedenen Cluster zur zeitabhängigen Analyse wurden in Eigenleistung durchgeführt. Die Kontroll- und IRMPD-Zerfallsexperimente mittels Massenspektrometrie wurden in Eigenleistung durchgeführt und ausgewertet. Die Interpretation der

Ergebnisse geschah in Zusammenarbeit mit Maik Schlesinger. Das Erstellen des Konzepts und das Verfassen des Manuskripts geschahen in Eigenleistung. Alle Autoren trugen zur endgültigen Fassung des Manuskripts bei.

**Eine Kopie der Originalarbeit ist in der Online-Version
aus verlagsrechtlichen Gründen nicht enthalten.**

12. Salicylate-Functionalized Bismuth Oxido Clusters: Hydrolysis Processes and Microbiological Activity

Maik Schlesinger, Amita Pathak, Sebastian Richter, Dominik Sattler, Andreas Seifert, Tobias Rüffer, Philip C. Andrews, Christoph A. Schalley, Heinrich Lang und Michael Mehring

Eingereicht am 2. Juni 2014, veröffentlicht am 18. Juli 2014. Veröffentlicht European Journal of Inorganic Chemistry und in der vorliegenden Arbeit vollständig reproduziert mit freundlicher Genehmigung der WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (Copyright 2012).

Der Artikel ist elektronisch verfügbar unter: <https://doi.org/10.1002/ejic.201402493>. Im Sonderdruck zu der vorliegenden Arbeit befindet sich ein vollständiger Ausdruck des Artikels, inklusive ergänzender Informationen (supplementary information).

12.1 Zusammenfassung der Veröffentlichung

In der vorliegenden Studie wurde der Bismutoxido-Cluster $[\text{Bi}_{38}\text{O}_{45}(\text{HSal}^4\text{Me})_{24}(\text{DMSO})_{14} - (\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**1** · 4H₂O) synthetisiert und charakterisiert. Zusätzlich wird eine alternative Synthese von $\text{Bi}(\text{HSal}^4\text{Me})_3$ (**A**) durch eine Ligandenaustauschreaktion ausgehend von $\text{Bi}(\text{OSiMe}_2\text{tBu})_3$ und 4-Methylsalicylsäure in Tetrahydrofuran in quantitativer Ausbeute gezeigt.

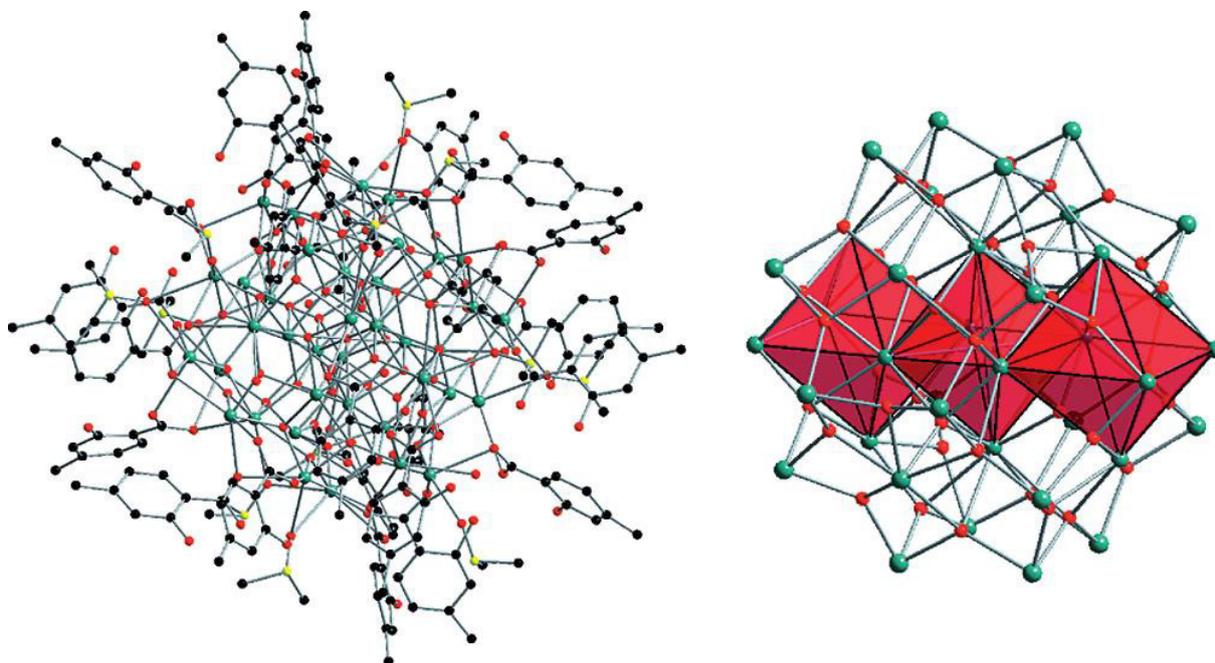


Abb. 46: Links: Kugel-Stab-Modell von $[\text{Bi}_{38}\text{O}_{45}(\text{HSal}^4\text{Me})_{24}(\text{DMSO})_{14} - (\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; Rechts: $[\text{Bi}_{38}\text{O}_{45}]^{24+}$ -Kerncluster in **1** · 4H₂O markiert drei kantenverknüpfte $[\text{Bi}_6\text{O}_{8-x}]_2^{(x+1)+}$ -Einheiten ^[112]

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass langsame Verdunstung von DMSO aus einer Lösung zum Erhalt von **A** oder den Bismutoxidcluster $[\text{Bi}_{22}\text{O}_{26}(\text{HSal}^4\text{Me})_{14}]$ (**B**) in Gegenwart von Luftfeuchtigkeit führte zur Bildung von Cluster $\mathbf{1} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Dies zeigt, dass die Bildung von $\{\text{Bi}_{38}\text{O}_{45}\}$ -Kernclustern in DMSO-Lösung bevorzugt und unabhängig von der Nuklearität der Ausgangsmaterialien stattfindet. FTICR-ESI-MS-Analyse von Verbindung **B** zeigte die Bildung von neuen Bi_{23} -Spezies mit einer hohen Stabilität in der Gasphase, jedoch scheint die Bildung dieser Spezies durch Hydrolyse unwahrscheinlich.

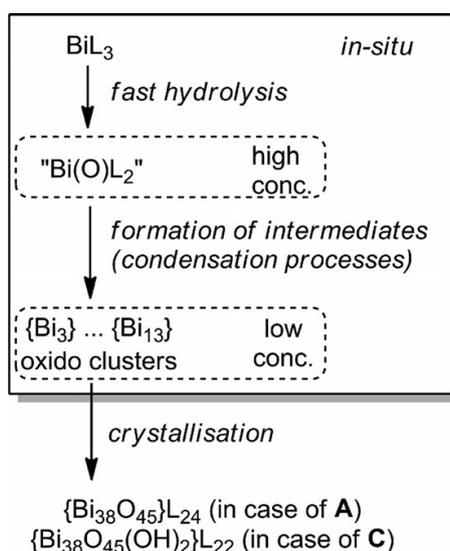


Abb. 47: Vorgeschlagener Prozess der Bildung von Bismutoxidcluster zunehmender Kerngröße ausgehend von DMSO-Lösungen von $\text{Bi}(\text{HSal}^4\text{Me})_3$ (**A**) und $\text{Bi}(\text{HSal})_3$ (**C**). ^[112]

^1H -DOSY-NMR- und ESI-FTICR-MS-Techniken wurden verwendet, um den Hydrolyseprozess zu verfolgen. Die Hydrolyse von **A** und $\text{Bi}(\text{HSAL})_3$ (**C**) zeigte einen laufenden Wachstumsprozess zu größere Arten mit einschließlich Clustern von 3 bis 13 Atomen Bismut. Somit wurden neue Zwischenprodukte der Hydrolyse von einkernigen Bismutverbindungen zugeordnet. Als Ergebnis von Dissoziations- und dynamischen Austauschprozessen erlaubten die ^1H -DOSY-NMR-Untersuchungen jedoch die Bestimmung von Selbstdiffusionskoeffizienten, die kleiner sind als für intakte Bismutoxidcluster erwartet, und daher wird eine partielle Ligandendissoziation angenommen. Der Vergleich von ESI-MS-Studien mit **A** und **C** in DMSO haben gezeigt, dass das grundlegende Verhalten der 4-Methylsalicylate in **A** die Hydrolyse- und Kondensationsprozesse auf Grund einer Zunahme der Clusterstabilität beschleunigt. Es entstehen die zwei verschiedene Hydrolyseprodukte $[\text{Bi}_{38}\text{O}_{45}(\text{HSal}^4\text{Me})_{24}(\text{DMSO})_{14}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\mathbf{1} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) im Fall von **A** und $[\text{Bi}_{38}\text{O}_{44}(\text{HSAL})_{22}(\text{OH})_2(\text{DMSO})_{16,5}]$ (**D**) im Fall von **C**.

Abschließend wurden die Verbindungen **A**, **B** und Cluster **1** · 4H₂O wurden auf ihre mikrobiologische Aktivität gegen drei Stämme von *H. pylori* (251, 26695 und B128) getestet. Die höchste Aktivität wurde für Verbindung **A** mit MIC-Werten von 6,25 µg mL⁻¹ beobachtet. Die Bismutoxid-Cluster **1** · 4H₂O (MIC = 12,5-25 µg mL⁻¹) und **B** (MIC = 25-50 µg mL⁻¹) zeigten geringere Aktivitäten als Ergebnis einer geringeren Anzahl von 4-Methylsalicylat und der stärkeren Bindung zu den Liganden zur Bismutspezies. Die Ergebnisse zeigen, dass der Bismutoxidkern einen vernachlässigbaren Einfluss auf die mikrobiologische Aktivität hat und somit auf Bismutspezies mit niedrigerer Atomanzahl in Hinsicht auf die biologische Wirksamkeit bevorzugt werden können. Dabei sollte beachtet werden, dass einkernigen Bismutcarboxylate leicht zu Bismutoxid-Cluster wie **1** · 4H₂O hydrolysieren, zwar die geringeren Aktivitäten aufweisen, aber ähnliche Werte wie kommerzielle BSS zeigt (12,5 µg ml⁻¹).

12.2 Beiträge zu der Veröffentlichung und den darin vorgestellten Arbeiten

Die Vorschriften zur Synthese der verschiedenen Bismuthoxidcluster und sowie zum Austausch der Ligandenhüllen wurde von Maik Schlesinger angefertigt und durchgeführt. Die Analytik mit Hilfe Elementaranalyse, sowie die Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden ebenfalls von Maik Schlesinger durchgeführt und ausgewertet. Amita Pathak übernahm die Durchführung und Auswertung der NMR-Spektroskopie-Experimente. Philip C. Andrews arbeitete an Bestimmung der biologischen Aktivitäten. Theoretische Berechnungen erfolgten durch Tobias Ruffer. Die Planung und Auswertung der massenspektrometrischen Analyseexperimente erfolgten in Eigenleistung und wurden später von Sebastian Richter übernommen und bezüglich des Hydrolysevorganges ergänzt. Die Synthesen der verschiedenen Cluster zur zeitabhängigen Analyse bei der Hydratation wurden gemeinsam mit Sebastian Richter durchgeführt. Die Interpretation der Ergebnisse geschah in Zusammenarbeit mit Maik Schlesinger, Sebastian Richter, Andreas Seifert, Amita Pathak und Tobias Ruffer. Das Erstellen des Konzepts und das Verfassen des Manuskripts geschahen durch Maik Schlesinger. Alle Autoren trugen zur endgültigen Fassung des Manuskripts bei.

**Eine Kopie der Originalarbeit ist in der Online-Version
aus verlagsrechtlichen Gründen nicht enthalten.**

13. A Cubic Fe₄Mo₄ Oxo Framework and Its Reversible Four-Electron Redox Chemistry

Jan P. Falkenhagen, Beatrice Braun, Eckhard Bill, Dominik Sattler, and Christian Limberg*,

Eingereicht am 19. März 2014, veröffentlicht am 1 Juli 2014. Veröffentlicht in *Inorganic Chemistry* und in der vorliegenden Arbeit vollständig reproduziert mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society (Copyright 2014).

Der Artikel ist elektronisch verfügbar unter: <https://doi.org/10.1021/ic500584a>. Im Sonderdruck zu der vorliegenden Arbeit befindet sich ein vollständiger Ausdruck des Artikels, inklusive ergänzender Informationen (supplementary information).

13.1 Zusammenfassung der Veröffentlichung

In dem verbreiteten Formox-Prozess wird eine Mischung aus Eisenoxid mit Molybdän oder Vanadium verwendet, um die Reaktion von Methanol und Sauerstoff bei 300-400 °C zu katalysieren.



Während bisher nur rein inorganische Polymetalloxide [Mo₃] und einige Koordinationspolymere [Mo₄] publiziert wurden, sind bisher nur wenige strukturell charakterisierte Komplexe bekannt, in denen Eisenionen durch Molybdat verbrückt vorliegen. [Mo₅] Die Arbeitsgruppe um Limberg et al. erweiterte dieses Feld um Organomolybdat verbrückte Eisenkomplexe, welche als effiziente Katalysatoren für Autooxidationen dienen. [Mo₆] Um die Effizienz weiter zu steigern wurde nun der Tris(2-pyridylmethyl)-amin-Ligand (TPA) am Eisen durch den dreizähligen 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane-Ligand (Me₃TACN) ersetzt. So entsteht ein höherer Grad der Vernetzung des kubischen Fe-O-Mo-Gerüst, so dass das Molybdat ohne organische Liganden als reaktivierte Stelle vorliegt.

A Mo/Fe 1:1 Cluster

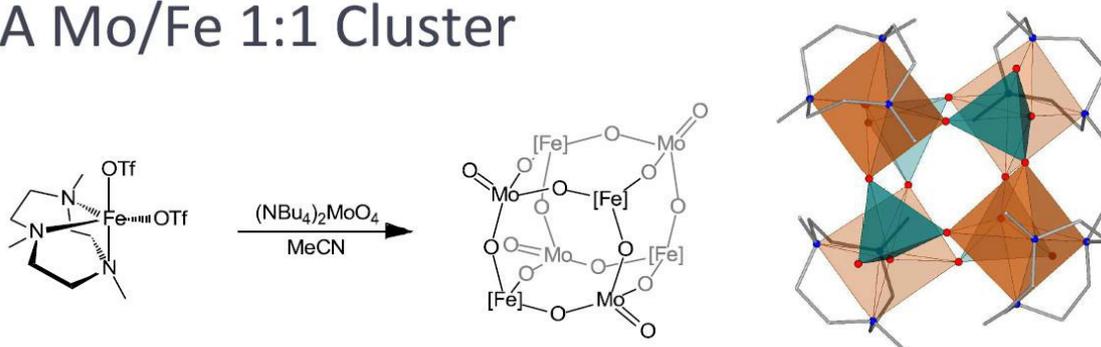


Abb. 48: Synthese von $[[(\text{Me}_3\text{TACN})\text{Fe}][\mu\text{-(MoO}_4\text{-}\kappa\text{3O,O',O'')}]_4]^{134}$

Die Reaktion von äquimolaren Mengen von $[(\text{Me}_3\text{TACN})\text{Fe}](\text{OTf})_2$ mit $(\text{nBu}_4\text{N})_2[\text{MoO}_4]$ führt zu dem Eisen-Molybdän-Komplex (siehe Abb. XXX) mit einer Ausbeute von 85%. Die Struktur konnte durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden. Es besteht in einer verzerrten kubischen Struktur in der jedes der $(\text{Me}_3\text{TACN})\text{Fe}^{2+}$ mit drei der vier $[\text{MoO}]^{4+}$ -Ionen über eine Oxidbrücke verbunden ist, so dass eine verzerrte oktaedrische Koordination des Eisens und eine Tetraedrische Koordinationspeere vom das Molybdän besteht.

Untersuchungen mittels Voltametrie zeigen vier reversible Redox-Prozesse. In folgenden Experimenten konnte durch die Darstellung von $\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Mo}^{\text{VI}}_4$, $\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Mo}^{\text{VI}}_4$, $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{Mo}^{\text{VI}}_4$ und $\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Mo}^{\text{VI}}_4$ die Fragestellung geklärt werden, ob diese Oxidationsstufen stufenweise - wie es das Voltammogramm vermuten lässt - durch geeignete Oxidationsreagenzien eingestellt werden können. Diese konnten vollständig charakterisiert werden und weisen einen hohen Grad der Ladungsdelokalisierung auf.

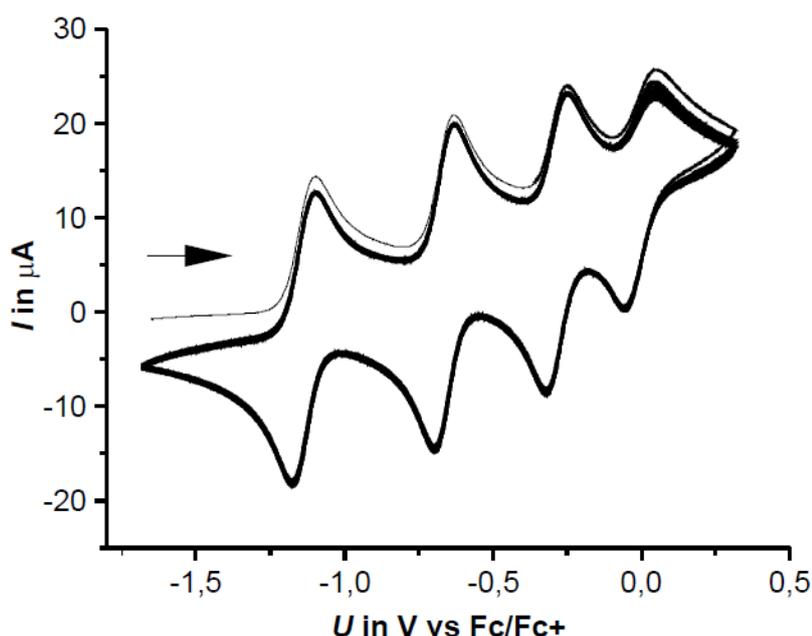


Abb. 49: Voltammogramm des Fe-MoO-Clusters in einer 0,001 M Acetonitrillösung mit vier reversiblen Redox-Ereignissen bei $-0,005 \text{ V}$ ($\Delta E_p = 100 \text{ mV}$), $-0,284 \text{ V}$ ($\Delta E_p = 71 \text{ mV}$), $-0,661 \text{ V}$ ($\Delta E_p = 65 \text{ mV}$) und $-1,135 \text{ V}$ ($\Delta E_p = 77 \text{ mV}$) vs Fc/Fc^+ ^[134]

$^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Austauschexperimente mit Isotopen-markiertem Wasser zeigen interessante Parallelen zum klassischen Formox-Katalysator. Die Austauschreaktion wurde in einer Acetonitrillösung mit 50 equiv.

^{18}O -markiertem Wasser (91%) über 48h bei Raumtemperatur durchgeführt. Die dadurch entstehende Massenverschiebung von 28 amu entspricht einem Austausch von 14 von 16 möglichen Sauerstoffatomen im Cluster. In Abhängigkeit der Menge und Reinheit des ^{18}O -markiertem Wasser kann der Austausch als vollständig angesehen werden. Um diesen Austausch besser verfolgen zu können, wurden Gasphasenexperimente per massenspektrometrischen Untersuchung im Hochvakuum (ca. 1.0×10^{-4} mbar) der Sammelzelle des Instruments beobachtet. Beim technischen Limit der Reaktionszeit von 2000s und den beobachteten Reaktionsraten in Lösung kann natürlich dabei von keinem vollständigen Austausch ausgegangen werden.

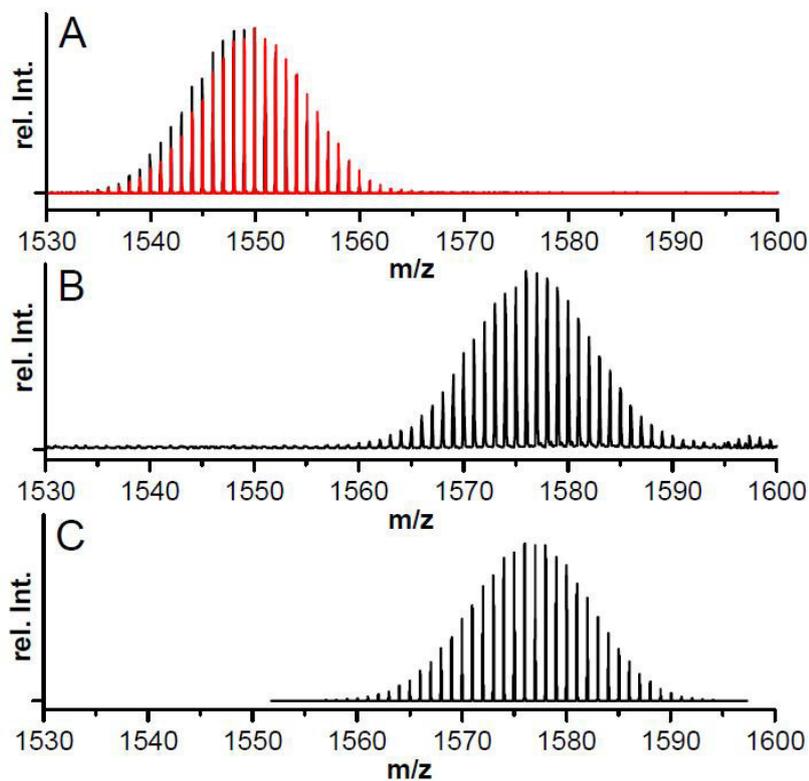


Abb. 50: a) Vergleich des Isotopenmusters nach und vor dem $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Austausch in Gasphase; b) Massenspektrum des Produktes vom Austausch in Lösung nach 48h; c) theoretische Berechnung des Spektrum des umgesetzten Produktes mit dem genutzten isotopenmarkiertem Wassers. ^[134]

Für den ausschließlich aus Fe(II)-bestehenden Komplex konnte der qualitative Austausch der Saueratome in der Gasphase nachgewiesen werden. Mit dieser hohen Anionen-Mobilität zeigt der Komplex dieselbe katalytische Eigenschaft, wie die in der Industrie eingesetzten Eisen-Molybdän-Katalysatoren.

13.2 Beiträge zu der Veröffentlichung und den darin vorgestellten Arbeiten

Die Synthese der Komplexe sowie deren oxidierten Folgeprodukte und die Planung und Koordination aller Analyseexperimente geschah durch Jan P. Falkenhagen. Die Kontrollexperimente mittels Massenspektrometrie sowie die Gasphasenexperimente am selbigen Gerät wurden in Eigenleistung durchgeführt und ausgewertet. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erfolgte durch Beatrice Braun. Die Analysen via Mößbauerspektroskopie und EPR (Multi-frequency electron-paramagnetic-resonance spectroscopy) wurde durch Eckhard Bill bereitgestellt. Die Interpretation der Ergebnisse geschah in Zusammenarbeit mit Jan P. Falkenhagen, Beatrice Braun, Eckhard Bill und Dominik Sattler. Das Erstellen des Konzepts und das Verfassen des Manuskripts geschahen durch Jan P. Falkenhagen. Alle Autoren trugen zur endgültigen Fassung des Manuskripts bei.

**Eine Kopie der Originalarbeit ist in der Online-Version
aus verlagsrechtlichen Gründen nicht enthalten.**

14. Kurzzusammenfassung:

In der vorliegenden Arbeit wird die Charakterisierung von supramolekularen Komplexen und Metalloxidclustern beschrieben. Dabei kam der Aufklärung mittels Massenspektrometrie von Bildungsprozessen von neuartigen, polynuklearen Bismutoxid-Cluster, aufgrund deren Potential zur Verwendung als Bausteine zum Aufbau organisch-anorganischer Hybridmaterialien und Katalysatoren, eine besondere Bedeutung zu. Potentiell interessante Materialien für den Einsatz als photokatalytische Katalysatoren oder Sauerstoffionenleiter sind die metastabilen Modifikationen des Bismut β - Bi_2O_3 und die Hochtemperaturmodifikation δ - Bi_2O_3 . Durch den Polymorphismus der Bismut(III)oxidverbindungen gestaltet sich momentan eine gezielte Synthese und Stabilisierung der beiden Modifikationen und damit auch die Charakterisierung schwierig.

Die dabei gewonnene Expertise wurde in weiteren Kooperationen genutzt, um neuartige Metallcluster (AlF , TiO_2 , FeMoO_4) zu beschreiben. Die zu untersuchenden Cluster unterscheiden sich dabei sowohl in ihrer Kernstruktur, als auch der Art ihrer Liganden. Zerfallsstudien mittels Tandem MS-Experimenten mit entsprechend gewählten Massenselektionen der Edukte wie Produkte vereinfachte die Zuordnung und ermöglichten selbst bei anspruchsvollen Spektrogrammen sowohl eine Strukturaufklärung, als auch relative Vergleiche der Stabilität der Cluster. Durch Kombination des ESI-FTICR-MS-Spektrometers mit einem Mikroreaktor konnten erste Stufen während des Nukleationsprozesses nachgewiesen werden und so Einsicht in das Wachstumsverhalten der Cluster gewonnen werden. Anschließende Gasphasenexperimente mit anderen Metalloxid-Clustern konnten auch im Fall der Eisenmolybdän-Cluster den Austauschreaktionen mit Sauerstoff nachweisen.

Eine dynamische kombinatorische Bibliothek von polycatenierter Tetraeder wurde mit ESI-FTICR-MS- und IRMPD-Experimenten und IM-MS untersucht, wobei eine qualitative Bestimmung aller konstitutionellen Isomere und theoretische Berechnungen zu ihren jeweiligen Konformationen durchgeführt wurde.

Der weitere Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Synthese von Tertalactam-Makrozyklen und den davon abgeleiteten Rotaxanen, die Verwendung als Schalter in metallo-supramolekularen Multischichten auf Oberflächen finden. Dabei wurden verschiedene Pyridin-/Terpyridin-funktionalisierte Spezies synthetisiert und verschiedene Synthesestrategien erprobt, um auf Oberflächen durch Koordination von Übergangsmetallen selbstorganisierte Schichten aufzubauen.^[1] Als kurzer Exkurs wurden während eines Kooperationsaustausches verschiedene Supramoleküle mit Hilfe von verschiedenen Kristallisationsverfahren und Röntgenstrukturanalyse näher beschrieben.

Um die Wechselwirkungen unter dem Ausschluss störender Einflüsse zwischen Wirt-Gast-Komplexen oder sich selbst organisierenden Strukturen zu studieren, bietet die Massenspektrometrie die

Möglichkeit die betreffenden Komplexe als Ionen in Gasphase zu bringen und damit von extrinsischen Einflüssen zu isolieren.

Stichworte: Bismut, nanoskalige Bismutoxido-Cluster, ESI-FTICR-Massenspektrometrie, Eisenmolybdän-Cluster IMS-ToF-Massenspektrometrie, supramolekulare Komplexe, Tertalactam-Makrozyklen, Rotaxane, Polycatenane, Mikroreaktorexperimente, Gasphasenchemie, Isotopenaustausch.

15. Summary:

In this thesis the characterization of supramolecular complexes and metal oxide clusters is described. The clarification of the development processes of the novel, polynuclear bismuth oxide clusters was of a particular importance, because these clusters have a quite big potential for the use in the construction of organic-inorganic hybrid materials and catalysts. The metastable modifications of bismuth β - Bi_2O_3 and the high-temperature modification δ - Bi_2O_3 are potentially interesting materials for the use as photocatalytic catalysts or oxygen ion conductors. In the case of the polymorphism of the bismuth (III) oxide, a selective synthesis and stabilization of the two modifications and also a characterization is a difficult task.

The reached expertise was further used, to describe the new metal clusters (AlF , TiO_2 , FeMoO_4). The examined clusters differ in their core structure and also in their ligands. Fragmentation studies using the tandem-MS-experiments, including mass selections of the starting materials, like products, simplified the assignment and allowed insight into their structure, as well as relative comparisons of the stability of the clusters, even in demanding spectrograms. By the combination of the ESI-FTICR-MS spectrometer with a microreactor, it was possible to detect initial stages during the nucleation process and to get an insight into the behavior of the growing clusters. In the following gas-phase experiments with the FeMoO_4 -cluster we were also able to prove isotope exchange reactions.

A dynamic combinatoric selection of polycatenierter tetraeder was analysed by ESI-FTICR-MS- und IRMPD-Experiments und IM-MS, while a qualitative determination of all constitutional isomers and theoretical calculations of their conformations was made.

The next part of this thesis deals with the synthesis of tertalactam-marcocycles and their derived rotaxanes, which are used as switches in metallo-supramolecular multilayers on surfaces. During the synthesis, different pyridil-/terpyridil-funktionalized spezies were synthesized and various synthetic strategies have been tested, to build self-assembled layers, by combining with transition metals.^[1]

As a short digression, various supramolekules were described more detailed, using different methods of crystallization and X-ray crystallography, while during a cooperation exchange.

To study the interactions, disturbing influences between host-guest-complexes or self-organizing structures excluded, the mass spectrometry offers to set the complexes into the gas phase as ions and therefore to isolate them from extrinsic influences.

16. Danksagung

Herrn Prof. Dr. Christoph A. Schalley danke ich sehr für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, für das interessante Thema meiner Dissertation, die exzellente Betreuung und die Erweiterung meines geistigen Horizonts in diversen Diskussionsrunden.

Herrn Prof. Dr. Kevin Pagel danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Herr Dr. Andreas Springer und Fabian Klautzsch danke ich für die Einweisung in die FT-ICR-Massenspektrometrie und der damit verbundenen Aufnahme in die „MS-Familie“, den unzähligen „nur kurz“ angefertigten Spektren und für die Hilfestellung bei diversen Fragen und Problemen.

Des Weiteren danke ich all den Kollegen und Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Schalley, von denen mir auch viele als Freunde an Herz gewachsen sind:

Als erstes möchte ich mich deshalb bei meinen Laborkollegen **Ralf Troff, Dominik Weimann und Luca Cera** für das sehr angenehme Arbeitsklima und die wirklich gut funktionierende Zusammenarbeit bedanken. Bei **Bilge Baytekin** für die Möglichkeit an ihrem Thema anzuknüpfen. Ebenso für die mir entgegengebrachte Unterstützung, Hilfestellungen von allen den anderen Mitgliedern: **Boris Brusilowskij, Wei Jiang, Qi Wang, Henrik Winkler, Karol Nowosinski, Lena Kaufmann, Johannes Poppenberg und Sebastian Richter**.

Frau Andrea Schulz für die Bearbeitung all der notwendigen, aber leidigen Bestellungen und für Einweisung an Arbeitsgruppengeräten.

Ein weiterer Dank der **NMR-Abteilung** für die Aufnahme zahlreicher Spektren.

Meiner Familie für ihre stetige Unterstützung während meines gesamten Studiums und besonders während der Masterarbeit.

Und zu guter Letzt **Anne Wernitz**, ohne die ich während meines Berufsanfanges meine Ziele aus dem Auge verloren hätte und die mir stets Rückhalt und Motivation war und hoffentlich lange bleiben wird.

**Der Lebenslauf ist in der Online-Version
aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten**

18. Publikationsliste

7. Salicylate-Functionalized Bismuth Oxido Clusters: Hydrolysis Processes and Microbiological

Activity

M. Schlesinger, A. Pathak, S. Richter, D. Sattler, A. Seifert, T. Ruffer, P. C. Andrews, C. A. Schalley, H. Lang, M. Mehring, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, 4218-4227

6. A Cubic Fe₄Mo₄ Oxo Framework and Its Reversible Four-Electron Redox Chemistry

J. P. Falkenhagen, B. Braun, E. Bill, D. Sattler, C. Limberg, *Inorg. Chem.*, **2014**, 53 (14), pp 7294–7308

5. Mass Spectrometry and Gas-Phase Chemistry of Bismuth Oxido Clusters

D. Sattler, M. Schlesinger, M. Mehring, C. A. Schalley, *ChemPlusChem* **2013**, 78, 1005-1014

4. Generation of a Dynamic System of Three-Dimensional Tetrahedral Polycatenanes

S. P. Black, A. R. Stefankiewicz, M. M. J. Smulders, D. Sattler, C. A. Schalley, J. R. Nitschke, J. K. M. Sanders, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 5749-5752; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 5861-5864

3. Deposition of Ordered Layers of Tetralactam Macrocycles and Ether Rotaxanes on Pyridine-Terminated SAMs on Gold

S. Richter, J. Poppenberg, C. H.-H. Traulsen, E. Darlatt, A. Sokolowski, D. Sattler, W. E. S. Unger, C. A. Schalley, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 16289–16297

2. Phenanthroline- and Terpyridine-Substituted Tetralactam Macrocycles: A Facile Route to Rigid Di- and Trivalent Receptors and Interlocked Molecules

E. V. Dzyuba, B. Baytekin, D. Sattler, C. A. Schalley, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 1171-1178

1. [4]Pseudorotaxanes with Remarkable Self-Sorting Selectivities

W. Jiang, D. Sattler, K. Rissanen, C. A. Schalley, *Org. Lett.* **2011**, 13, 4502-4505

19. Literaturverzeichnis

- [1] E. V. Dzyuba, B. Baytekin, D. Sattler, C. A. Schalley, *Eur. J. Org. Chem.*, **2012**, 1171
- [2] D. K. Roy, P. Balanarayan, S. R. Garde, *J. Chem. Sci.* **2009**, *121*, 815
- [3] a) A. J. Goshe, J. D. Crowley, B. Bosnich, *Helv. Chim. Acta.* **2001**, *84*, 2971 b) D. B. Varshey, J. R. G. Sander, T. Friščić, L. R. MacGillivray, *Supramolecular Interactions. In Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials*; P. Gale, J. Steed, Wiley, Chichester, **2012**
- [4] V. Balzani, A. Credi, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3349-3391; V. Balzani, M. Clemente-León, A. Credi, J. N. Lowe, J. D. Badjić, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5348
- [5] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7017
- [6] a) F. C. J. M. Van Veggel in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 10 (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, D. N. Reinhoudt), Pergamon, Oxford, **1996**, 171
b) F. L. Dickert, A. Haunschild, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 887 c) K. D. Schierbaum, W. Göpel, *Synth. Met.* **1993**, *61*, 37 d) F. L. Dickert, U. P. A. Bäumler, G. K. Zwissler, *Synth. Met.* **1993**, *61*, 47 e) K. D. Schierbaum, T. Weiss, E. U. Thoden van Velzen, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, W. Göpel, *Science* **1994**, *265*, 1413
- [7] a) R. M. Kellog, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 782; b) F. Diedrich, *J. Chem. Educ.* **1990**, *67*, 813 c) F. Diedrich, *J. Chem. Educ.* **1990**, *67*, 813
d) J.-M. Lehn, *Appl. Catal. A* **1994**, *113*, 105; e) A. J. Kirby, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 707 f) M. C. Feiters, *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, (Eds.), Bd. 11, 267; g) J. K. M. Sanders, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1378
- [8] a) Hunter, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5303-5311. b) F. Vögtle, S. Meier, R. Hoss, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1619
- [9] a) H. L. Frisch, E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3789-3795. b) I. T. Harrison, S. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5723
- [10] a) C. Yamamoto, Y. Okamoto, T. Schmidt, R. Jaeger, F. Vögtle, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10547; b) C. Reuter, A. Mohry, A. Sobanski, F. Vögtle, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1674
- [11] G. Schill, N. Schweickert, H. Fritz, W. Vetter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, *22*, 889-891.
- [12] J. C. Chambron, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1131 (1992)

- [13] a) L. Hogg, D. A. Leigh, P. J. Lusby, A. Morelli, S. Parsony, J. K. Y. Wong, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1238-1241; *Angew. Chem.* **2004**, *43*, 1218. b) J.-C. Chambron, J.-P. Collin, V. Heitz, D. Jouvenot, J.-M. Kern, P. Mobian, D. Pomeranc, J.-P. Sauvage, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**. c) D. A. Leigh, P. J. Lusby, A. M. Z. Slawin, D. B. Walker, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4633-4640; *Angew. Chem.* **2005**, *44*, 4557
- [14] I. O. Sutherland, *Chem. Soc. Rev.* **1986**, *15*, 63
- [15] a) S. H. Chiu, S. J. Rowan, S. J. Cantrill, J. F. Stoddart, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 5170.
b) J. Cao, M. C. T. Fyfe, J. F. Stoddart, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1937. c) A. F. M. Kilbinger, S. J. Cantrill, A. W. Waltman, M. W. Day, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3403; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3281
- [16] W. Jiang, D. Sattler, K. Rissanen, C. A. Schalley, *Org. Lett.*, 2011, *13* (17), 4502–4505
- [17] a) M.-V. Martínez-Díaz, N. Spencer, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* 1997, *109*, 1991-1994; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1997, *36*, 1904-1907; b) P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, I. Baxter, A. Credi, M. C. T. Fyfe, M. T. Gandolfi, M. Gómez-López, M.-V. Martínez-Díaz, A. Piersanti, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. Venturi, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* 1998, *120*, 11932-11942. c) V. Balzani, A. Credi, F. M. Raymo und J. F. Stoddart *Angew. Chem.* 2000, *112*, 3484-3530
- [18] C. A. Schalley, K. Beizai, F. Vögtle, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 465
- [19] C. Allott, H. Adams, P. L. Bernard, C. A. Hunter, C. Rotger, J. A. Thomas, *Chem. Commun.* **1998**, 2449
- [21] F. Vögtle, R. Jager, M. Handel, S. Ottens-Hildebrandt, W. Schmidt, *Synthesis* **1996**, 353
- [20] C. A. Hunter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 749.
- [22] S.-Y. Chang, H. S. Kim, K.-J. Chang, K.-S. Jeong, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 181.
- [23] G. M. Hubner, J. Glaser, C. Seel, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 395
- [24] C. Reuter, W. Wienand, G. M. Hubner, C. Seel, F. Vögtle, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2692.
- [25] V. Balzani, A. Credi, B. Ferrer, S. Silvi, M. Venturi, Artificial Molecular Motors and Machines: Design Principles and Prototype Systems. In *Molecular Machines*, Kelly, T. R., Ed. Springer Berlin Heidelberg: **2005**; 262, 1-27.
- [26] a) Balzani, V.; Credi, A.; Raymo, F. M.; Stoddart, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3348-3391 b) E. R. Kay, D. A. Leigh, F. Zerbetto, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, *46*, 72-191 c) R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, M. T. Gandolfi, M. Venturi, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 445-455 d) P. A. Liddell, G. Kodis, J. Andreasson, L. De la Garza, S. Bandyopadhyay, R. H. Mitchell, T. A. Moore, A. L. Moore, D. Gust, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, *126*, 4803-4811

- [27] A. Coskun, M. Banaszak, R. D. Astumian, J. F. Stoddart, B. A. Grzybowski, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 19-30
- [28] P. L. Anelli, N. Spencer, J. F. Stoddart ; Molecular Shuttle; *J. Am. Chem. Soc.*; 1991; *113*; 5131.
- [29] T. Iijima, S. A. Vignon, H.-R. Tseng, T. Jarrosson, J. K. M. Sanders, F. Marchioni, M. Venturi, E. Apostoli, V. Balzani, J. F. Stoddart, *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*; 6375
- [30] A. M. Brouwer, C. Frochot, F. G. Gatti, D. A. Leigh, L. Mottier, F. Paolucci, S. Roffia, G. W. H. Wurpel, *Science*, **2001**, *291*, 2124-2128.
- [31] A. M. Brouwer, C. Frochot, F. G. Gatti, D. A. Leigh, L. Mottier, F. Paolucci, S. Roffia, G. W. H. Wurpel, *Science* **2001**: 2124
- [32] A. Niemz, V. M. Rotello, *Acc. Chem. Res.* **32**, 44 (1999)
- [33] C. A. Schalley, *Analytical Methods in Supramolecular Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**
- [34] B. König, *Universität Regensburg: Vorlesung Supramolekulare Chemie* , **2015** , 49
- [35] Hirose, K. *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **2001**, *39*, 193
- [36] Job, P. *Ann. Chim.* **1928**, 113
- [37] F. Ye, Q. Chai, X.-M. Liang, M.-Q. Li, Z.-Q. Wang, Y. Fu, *Molecules* **2017**, *22*, 1741
- [38] C.-F. Lee, D. A. Leigh, R. G. Pritchard, D. Schultz, S. J. Teat, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Nature* **2009**, *458*, 314
- [39] a) G. Morris, *Encyclopedia of Nucl. Magn. Reson.* **2002**, *9*, 35. b) E. Cabrita, S. Berger, *Magn. Reson. Chem.* **2001**, *39*, S142. c) C. J. Jr., *Progr. Nuc. Magn. Reson. Spect.* **1999**, *34*, 203
- [40] L. Kaufmann, N. L. Traulsen, A. Springer, H. V. Schröder, T. Mäkelä, K. Rissanen, C. A. Schalley *Org. Chem. Front.*, **2014**, *1*, 521
- [41] W. Jiang, D. Sattler, K. Rissanen, C. A. Schalley *Org. Lett.*, **2011**, *13* (17), 4502
- [42] Spingler, B.; Schnidrig, S.; Todorova, T.; Wild, F. *CrystEngComm* **2012**, *14*, 751
- [43] a) P. J. Fagan, M. D. Ward, *Spektrum Wiss.* **1992**, *12*, 56. b) H. Bock, *Nova Acta Leopoldina* **1993**, *38*, 221
- [44] L. H. Lieser, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 206
- [45] J. Hulliger, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 151
- [46] K. T. Wilke, J. Bohm, *Kristallzüchtung*, Joh. Ambrosius. Barth, Leipzig, **1993**
- [47] a) W. Friedrich, P. Knipping, M. Laue, *Letter: „The undersigned are engaged since 21 April 1912 with experiments about interference of x-rays passing through crystals”* , **1912** b) M. v. Laue, *Ann. Phys.* **1913**
- [48] D. T. Crouse *J. Chem. Educ.*, **2007**, *84* (5), 803
- [49] T. P. Martin, *Mum. Sci.* **1988**, *6*, 2

- [50] Rissanen, K. *Crystallography and Crystal Engineering In Analytical Methods in Supramolecular Chemistry*; Wiley-VCH: Weinheim, **2012**
- [51] a) M. Kogej, C. A. Schalley, *Mass Spectrometry and Gas Phase Chemistry of Supramolecules, Analytical Methods in Supramolecular Chemistry*, (Hrsg.: C. A. Schalley), Wiley-VCH: Weinheim, **2007**. b) *Mass Spectrometry and Gas-Phase Chemistry of Non-Covalent Complexes*, C. A. Schalley, A. Springer, Wiley, Hoboken/NJ **2009**
- [52] J. H. Gross, *Mass Spectrometry - A Textbook*, Springer, Heidelberg **2004**
- [53] a) H. D. F. Winkler, D. P. Weimann, A. Springer, C. A. Schalley, *Angew. Chem.*, **2009**, *121*, 7382
b) H. D. F. Winkler, D. P. Weimann, A. Springer, C. A. Schalley, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 7246
- [54] a) K. Tanaka, *Angew. Chem.* **2003**, *115 (33)*, 3989 b) J. B. Fenn, *Angew. Chem.* **2003**, *115 (33)*, 3999. c) A. W. T. Bristow, *Mass Spec. Rev.*, **2006**, *25*, 99 d) J. B. Fenn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3871
- [55] A. W. T. Bristow, *Mass Spec. Rev.*, **2006**, *25*, 99
- [56] M. Dole, L. L. Mack, R. L. Hines, R. C. Mobley, L. D. Ferguson, M. B. Alice, *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 2240
- [57] a) M. Yamashita, J. B. Fenn, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 4451 b) M. Yamashita, J. B. Fenn, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 4671 c) C. M. Whitehouse, R. N. Dreyer, M. Yamashita, J. B. Fenn, *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 675 d) J. B. Fenn, M. Mann, C. K. Meng, S. F. Wong, C. M. Whitehouse, *Science* **1989**, *246*, 64 e) J. B. Fenn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3871 f) J. B. Fenn, M. Mann, C. K. Meng, S. F. Wong, C. M. Whitehouse, *Mass Spectrom. Rev.* **1990**, *9*, 37
- [58] A. M. Hawkrige, *Quantitative Proteomics*, **2014**, 1
- [59] P. T. Szabó, Z. Kele, *Rapid Commun Mass Spectrom.* **2001**; *15(24)*:2415
- [60] M. Wilm, M. Mann, *Anal. Chem.* **1996** *68 (1)*: 1 b) M. Gibson; M. Samuel; R. D. Oleschuk, *Mass Spectrometry Reviews* **2009**, *8 (6)*: 918
- [61] A. Schmidt, M. Karas, T. Dülcks, *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.* **2003**; *14(5)*: 492
- [62] K. Yamaguchi, *J. Mass. Spectrom.* **2003**; *38(5)*: 473
- [63] a) Z. Takáts, J.M. Wiseman, B. Gologan, R.G. Cooks *Science* **2004** *306 (5695)*: 471 b) Z. Takáts, J.M. Wiseman, R.G. Cooks *Journal of mass spectrometry : JMS* **2005** *40 (10)*: 1261
- [64] a) W. Paul, H. Steinwedel, *Zeitschrift für Naturforschung A*, **1953**, *8 (7)*: 448
- [65] N. F. Ramsey, H. G. Dehmelt, W. Paul, *The Nobel Prize in Physics - Press Release*, **1989**
- [66] a) M. B. Comisarow, A. G. Marshall, *Chem. Phys. Lett.* 1974, *25 (2)*, 282 b) M. B. Comisarow, A. G. Marshall, *J. Chem. Phys.* 1976, *64 (1)*, 110
- [67] C. A. Schalley, A. Springer, *Mass Spectrometry and Gas-Phase Chemistry of Non-Covalent*

- Complexes*, Wiley, Hoboken **2009**.
- [68] E. de Hoffmann, *J. Mass Spectrom.* **1996**, *31*, 129
- [69] R. G. Cooks, *J. Mass Spectrom.* **1995**, *30*, 1215
- [70] P. Y. I. Shek, J. Zhao, Y. Ke, K. W. M. Siu, A. C. Hopkinson, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110*, 8282
- [71] a) I. K. Chiu, X. Guo, T.-C. Lau, K. W. M. Siu, *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 2364 b) I. K. Chiu, ; T. Shoeib, X. Guo, C. F. Rodriguez, T.-C. Lau, A. C. Hopkinson, K. W. M. Siu, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2001**, *12*, 163
- [72] R. A. Jockusch, W. D. Price, E. R. Williams, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 9266
- [73] R. C. Dunbar, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 2537.
- [74] C. A. Schalley, A. Springer, *Mass Spectrometry and Gas-Phase Chemistry of Non-Covalent Complexes*, Wiley, Hoboken **2009**.
- [75] Stephens W. E. , A pulsed mass spectrometer with time dispersion, *Physical Review*, **1946** , *69*, 691
- [76] A. E. Cameron, D. E. Eggers, *Rev. Sci. Instrum.* **1948**, *19*, 605
- [77] a) N. I. Ionov, M. A. Mamyrin, *J. Tech. Phys.*, **1953**, *23*, 2101 b) W. C. Wiley, I. H. McLaren, *Rev. Sci. Instrum.* , **1955** , *26*, 1150
- [78] Brown et al. **1995**
- [79] a) W. C. Röntgen, *Science* **1886**, *3*, 726 b) J. S. Townsend, *Philos. Trans. R. Soc. London*, **1899**, *A193* , 129 c) X. Zhao, J. Yinon, *Journal of Chromatography A* **2002**, *977*, 59
- [80] G. R. Asbury, J. Klasmeier, H. H. Jr. Hill, *Talanta* **2000**, *50*, 1291
- [81] C. Wu, W. F. Siems, H. H. Jr. Hill, *Analytical Chemistry* **2000**, *72*, 396
- [82] a) P. Langevin, *Ann. de Chim. Phys.* **1905**, *5*, 245 b) J. A. Hornbeck, *Physical Review* **1951**, *84*, 615 c) R. N. Varney, *Physical Review* **1952**, *88*, 362 d) J. T. Moseley, I. R. Gatland, D. W. Martin, E. W. McDaniel, *Physical Review* **1969**, *178*, 234
- [83] E. A. Mason, H. W. Schamp, *Ann. Phys.* **1958**, *4*, 233.
- [84] J. Dahl, Wikimedia-Commons, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Ion_mobility_spectrometry_diagram.svg (abgefragt 10.04.2015).
- [85] A. A. Shvartsburg, R. D. Smith *Analytical Chemistry*, Vol. 80, No. 24, December 15, **2008**
- [86] H. H. Hill, W. F. Siems, R. H. S. Louis, D.G. McMinn, *Anal. Chem.*, **1990**, *62*(23); 1201A
- [87] G. A. Eiceman, Z. Karpas: *Ion mobility spectrometry; 2nd ed.* CRC Press, Boca Raton, FL, **2005**
- [88] a) T. Keller, A. Miki, M. Tatsuno, M. Katagi, M. Nishikawa, H. Tsuchihashi, P. Regenscheit, R. Dirnhofer *IJIMS* **1998**, *1*(1), 38 b) T. Keller, A. Schneider, E. Tutsch-Bauer, J. Jaspers, R. Aderjan, G. Skopp *IJIMS*, **1999**, *2*(1), 22 c) C.W. Su, K. Babcock, S. Rigdon, *IJIMS*, **1998**, *1*(1), 15

- [89] R.T. Vinopal, J.R. Jadamec, P. deFur, A.L. Demars, S. Jakubielski, C. Green, C.P. Anderson, J.E. Dugas, R.F. DeBono, *Anal. Chim. Acta*, **2002**, 21745; 1
- [90] a) S. Nyholm, G. Olofsson, L. Rittfeld, *IJIMS*. **1998**, 1(1); 54 b) S. Sielemann, F. Li, H. Schmidt, J. I. Baumbach, *IJIMS* 4(2); 81-84, **2001**. c) S.J. Taylor, L.J. Piper, J.A. Connor, J. FitzGerald, J.H. Adams, C.S. Harden, D.B. Shoff, D.M. Davis, R.G. Ewing, *IJIMS* **1998**, 1(1); 58
- [91] S. J. Valentine, D. E. Clemmer, *Anal. Chem.* **2009**, 81, 5876
- [92] S. L. Koeniger, S. I. Merenbloom, S. J. Valentine, M. F. Jarrold, H. R. Udseth, R. D. Smith, D. E. Clemmer, *Anal. Chem.* **2006**, 78, 4161
- [93] P. Dwivedi, C. Wu, L. M. Matz, B. H. Clowers, W. F. Siems, H. H. Hill, *Anal. Chem.* **2006**, 78, 8200
- [94] F. Lanucara, S. W. Holman, C. J. Gray & C. E. Eyers, *Nature Chemistry*, **2014**, 6, 281
- [95] a) J. O. Carrico, ; D. W. Sickenberger, ; G. E. Spangler, ; K. N. Vora, *J. Phys. E.*, **1983**, 16, 1058
b) G. E. Spangler, ; K. N. Vora, ; J. P. Carrico, *J. Phys. E.*, **1986**, 19
- [96] a) Tang, K.; Shvartsburg, A. A.; Lee, H.-N.; Prior, D. C.; Buschbach, M. A.; Li, F.; Tolmachev, A. V.; Anderson, G. A.; Smith, R. D. *Anal. Chem.* **2005**, 77, 3330 b) Belov, M. E.; Buschbach, M. A.; Prior, D. C.; Tang, K.; Smith, R. D. *Anal. Chem.* **2007**, 79, 2451
- [97] K. Giles, S. D. Pringle, K. R. Worthington, D. Little, J. L. Wildgoose, R. H. Bateman, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2004**, 18, 2401
- [98] N. Yang, H. Sun, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 2354-2366.
- [99] S. Serefis, *Arch. Dermatol. Syph.* **1934**, 171, 1-98.
- [100] T. A. Hanna, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 429-440.
- [101] a) J. H. Thurston, A. Kumar, C. Hofmann, K. H. Whitmire, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 8427
- [102] a) G. G. Briand, N. Burford, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2601; b) N. Yang, H. Sun, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 2354.
- [103] M. Mehring, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 974.
- [104] a) G. Fornasieri, L. Rozes, S. Le Calve, B. Alonso, D. Massiot, M. N. Rager, M. Evain, K. Boubekeur, C. Sanchez, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 4869; b) U. Schubert, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2004, 31, 19; c) F. R. Kogler, M. Jupa, M. Puchberger, U. Schubert, *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 3133
- [105] L. G. Sillen, *Ark. Kem. Mineral. Geol.* **1937**, 12 A, 1-15.
- [106] Q. Huang, S. Zhang, C. Cai, B. Zhou, *Mater. Lett.* **2011**, 65, 988-990.
- [107] S. Hull, S. T. Norberg, M. G. Tucker, S. G. Eriksson, C. E. Mohn, S. Stolen, *Dalton Trans.* **2009**, 8737

- [108] M. Heise, B. Rasche, A. Isaeva, A. I. Baranov, M. Ruck, K. Schäfer, R. Pöttgen, J.-P. Eufinger, J. Janek *Angewandte Chemie*, **2014**, *126*, 28, 7472
- [109] a) D. S. Aidhy, J. C. Nino, S. B. Sinnott, E. D. Wachsman, S. R. Phillpot, *J. Am. Ceram. Soc.* **2008**, *91*, 2349-2356. b) A. Matsumoto, Y. Koyama, I. Tanaka, *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 094117.
- [110] M. Schlesinger, Dissertation „Über nanoskalige Bismutoxidocluster zu (metastabilen) Polymorphen des Bismut(III)-oxids und deren photokatalytische Aktivität“ , **2013**
- [111] D. Sattler, M. Schlesinger, M. Mehring, C. A. Schalley, *ChemPlusChem* 2013, *78*, 1005 – 1014
- [112] M. Schlesinger, A. Pathak, S. Richter, D. Sattler, A. Seifert, T. Ruffer, P. C. Andrews, C. A. Schalley, H. Lang, M. Mehring, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 4218
- [113] a) K. H. Whitmire, *Chemtracts: Inorg. Chem.* **1995**, *7*, 167 – 181; b) S. Parola, R. Papiernik, L. G. Hubert-Pfalzgraf, S. Jagner, M. Hakansson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 4631 – 4635; c) Y. Kim, H. K. Chae, K. S. Lee, W. I. Lee, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2317 – 2319; d) Y. T. Kim, C. Hwang, H. K. Chae, Y. K. Lee, W. I. Lee, Y.W. Dong, H. Yun, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2000**, *19*, 301 - 304; e) E. P. Turevskaya, V. B. Bergo, K. A. Vorotilov, A. S. Sigov, D. Benlian, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1998**, *13*, 889 – 893; f) F. Soares Carvalho, P. Thomas, J. P. Mercurio, B. Frit, S. Parola, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1997**, *8*, 759 – 763.
- [114] a) J. H. Thurston, K. H. Whitmire, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4194 – 4205; b) P. A. Williams, A. C. Jones, M. J. Crosbie, P. J. Wright, J. F. Bickley, A. Steiner, H. O. Davies, T. J. Leedham, G. W. Critchlow, *Chem. Vap. Deposition* **2001**, *7*, 205 – 209
- [115] a) N. Ya. Turova, *Russ. Chem. Rev.* **2004**, *73*, 1041. b) V. G. Kessler, *Chem. Commun.* **2003** , 1213;
- [116] J. H. Thurston, D. C. Swenson, L. Messerle, *Chem. Commun.* **2005** , 4228.
- [117] K. H. Whitmire, S. Hoppe, O. Sydora, J. L. Jolas, C. M. Jones, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 85.
- [118] L. Liu, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, T. A. Hanna, *Chem. Commun.* **2004** , 1472.
- [119] a) D. Mansfeld, M. Mehring, M. Schürmann, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 250; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 245; b) M. Mehring, D. Mansfeld, S. Paalasmaa, M. Schürmann, *Chem. Eur.* **2006**, *12*, 1767.
- [120] V. V. Sharutin, I. V. Egorova, O. K. Sharutina, T. K. Ivanenko, N. Yu. Adonin, V. F. Starichenko, M. A. Pushilin, A. V. Gerasimenko, *Russ. J. Coord. Chem.* **2005**, *31*, 2
- [121] M. Mehring, M. Schürmann, *Chem. Commun.* **2001**, 2354
- [122] M. Mehring, D. Mansfeld, S. Paalasmaa, M. Schürmann, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1767-1781
- [123] L. Miersch, M. Schlesinger, R. W. Troff, C. A. Schalley, T. Ruffer, H. Lang, D. Zahn, M. Mehring, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6985.
- [124] E. O. Lawrence, M. S. Livingston, *Phys. Rev.* **1932**, *40* (1), 19

- [125] J. R. Nitschke, P. Mal, B. Breiner, K. Rissanen, *Science* **2009** 324 (5935): 1697
- [126] a) J. Jr. Rebek, R. Wyler, J. de Mendoza **1993** *Angew. Chem. Int. Ed.* 32 (12): 1699
b) J. Kang, J. J. Rebek, *Nature* **1997**, 385, 50
- [127] M. D. Pluth, K. N. Raymond, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 161
- [128] Li, L. A. Estroff, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 5480
- [129] a) B. C. Bohrer, S. I. Merenbloom, S. L. Koeninger, A. E. Hilderbrand, D. E. Clemmer, *Annu. Rev. Anal. Chem.* **2008**, 1, 293 b) C. Uetrecht, R. J. Rose, E. van Duijn, K. Lorenzen, A. J. R. Heck, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 5, 1633 c) F. Lanucara, S. W. Holman, C. J. Gray, C. E. Eyers, *Nature Chem.* **2014**, 6, 281
- [130] a) J. V. Iribarne, B. A. Thomson, *J. Chem. Phys.* **1976**, 64 (6), 2287 b) B. A. Thomson, J. V. Iribarne, *J. Chem. Phys.* **1979**, 71 (11), 4451
- [131] Software „OMEGA“ Version 9.2.30, Varian Inc.
- [132] J. Ponthus, E. Riches, *Int. J. Ion Mobil. Spec.*, **2013**, 16, 95
- [133] S. P. Black, A. R. Stefankiewicz, M. M. J. Smulders, D. Sattler, C. A. Schalley, J. R. Nitschke, J. K. M. Sanders, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 5749-5752; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 5861-5864
- [134] J. P. Falkenhagen, B. Braun, E. Bill, D. Sattler, C. Limberg, *Inorg. Chem.*, **2014**, 53 (14), pp 7294–7308