



Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	5
2	Experimenteller Aufbau	9
2.1	Übersicht der FT-ICR-MS-Apparatur	9
2.2	Elektrosprayionenquellen	12
2.3	Ionentrichter und Hexapol	18
2.4	Hochspannungsoptik	21
2.5	FT-ICR-Massenspektrometrie bei tiefen Temperaturen	21
2.6	Restgasanalysator und Gaseinlasssystem	33
2.7	Steuerung der FTMS-Experimente und Datenauswertung.....	35
3	Theoretische Grundlagen	38
3.1	Grundlagen der Reaktionskinetik	38
3.2	Bimolekulare Ion-Molekül-Reaktionen: Langevin-Modell	43
3.3	Schwarzkörpervermittelte Dissoziation (BIRD)	45
3.4	Strahlungsvermittelte Assoziation	47
3.5	Mehrfach geladene Anionen.....	49
4	Ionenchemie von Metalloporphyrin-Anionen bei tiefen Temperaturen	53
4.1	Einführung	53
4.2	Struktur der Metalloporphyrin-Anionen.....	56
4.3	FT-ICR-Massenspektrometrie an Metalloporphyrin-Anionen.....	59
4.4	Adsorption von O ₂ an [M ^{II} Por] ⁴⁻ /[M ^{III} Por] ³⁻ mit M = Mn, Fe,Cu,H ₂	61
4.4.1	Experimentelles	61
4.4.2	Adsorption von O ₂ an [MPor] ⁴⁻ -Tetraanionen mit M = Mn, Fe,Cu,H ₂	61
4.4.3	Adsorption von O ₂ an [MPor] ³⁻ -Trianionen mit M = Mn, Fe.....	63
4.4.4	Temperaturabhängige Reaktionskinetiken von [(Mn/Fe)PorO ₂] ⁴⁻	66
4.5	Reaktionskinetik von [FePor] ⁴⁻ und CO	73
4.6	Diskussion der Ergebnisse.....	77
4.6.1	Abschätzung von ΔH _R für „nicht-reaktive“ Spezies [MPor] ⁴⁻ und [MPor] ³⁻ mit M=Mn,Fe,Cu,H ₂	81
4.7	Druckabhängigkeit	82
4.8	Interpretation der Ergebnisse.....	87
4.8.1	Bindungspositionen und Ladungsabhängigkeit.....	87
4.8.2	Betrachtungen zur Ligandenfeldtheorie und Ionenradien der 3d Übergangsmetalle	89
4.8.3	Vergleich der Ergebnisse mit Literaturwerten	92



4.9	FT-ICR-Massenspektrometrie an mehrkernigen Metalloporphyrin-Anionen	94
5	Strukturaufklärung des Tripledeckers Tb₂Pc₃	98
6	Wassereinlagernde Fulleren-Anionen.....	107
7	Spontane Elektronenemission von metastabilen dreifach geladenen Anionen	115
7.1	Lebenszeit der Pyren-Trisulfonat-Derivate.....	115
7.2	Elektronenautodetachment und Protonierung von [NTA] ³⁻	118
8	Zusammenfassung und Ausblick.....	129
Anhang A		132
A.1	Pulsprogramm für automatisierte Porphyrinexperimente	132
A.2	Experimentell ermittelte kinetische und thermodynamische Daten	136
Lebenslauf.....		141
Publikationsliste		142
Danksagung.....		143
Literaturverzeichnis.....		145