Untersuchung systeminhärenter Eigenschaften freier Mangan-Oxid- und Calcium-Mangan-Oxid-Cluster zur Aktivierung und Spaltung von Wasser

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

Dr. rer. nat.

der Fakultät für Naturwissenschaften

der Universität Ulm

vorgelegt von

Irene Fleischer

aus Hermannstadt

Amtierender Dekan: Prof. Dr. Peter Dürre

1. Gutachter: Prof. Dr. Thorsten M. Bernhardt
2. Gutachter: Prof. Dr. Ueli Heiz

Tag der Promotion: 12.12.2018

Zusammenfassung

Inspiriert von dem natürlichen System der Photosynthese, welches mit einem Calcium-Mangan-basierten, sauerstoffverbrückten Cluster-Kern in der Lage ist Wasser zu spalten, wurde in dieser Arbeit ein besonderes Augenmerk auf die Wasseraktiverung durch freie Mangan-Oxid- und Calcium-Mangan-Oxid-Cluster als biokatalytische Modellsysteme gelegt.

In ersten Experimenten der Mangan-Oxid-Cluster in Reaktion mit Wasser zeigte sich deutlich das Potential zur Wasserspaltung durch Aktivierung der Sauerstoff-Wasserstoff-Bindung. $Mn_2O_2^+$ reagierte mit D_2O unter Bildung eines hydrierten (deuterierten) Mangan-Oxid-Kerns zu einem Komplex mit bis zu fünf adsorbierten Wassermolekülen $Mn_2O_2D_2(D_2O)_n^+$ (n = 4 – 5). $Mn_4O_4^+$ legte ein ähnliches Adsorptionsverhalten in der Reaktion mit D_2O an den Tag und bildete die Produkte $Mn_4O_4(D_2O)_n^+$ (n = 4 – 5). Durch Experimente mit $H_2{}^{18}O$ konnte für beide Clustergrößen ein aktiver Austausch der Sauerstoff-Atome der verbrückten μ-oxo-Gruppen durch ^{18}O nachgewiesen werden. Weiterhin wurde die Reaktivität der Mangan-Oxide mit H_2S untersucht, um die Aussagen zur Metall-Chalkogen-Bindungsspaltung der vorherigen Experimente zu bestätigen.

Reaktivitätsexperimente der Calcium-Mangan-Oxid-Tetramere, $Ca_xMn_yO_4^+$, mit D_2O zeigten neben einem sehr selektiven Adsorptionsverhalten eine offensichtlich spezielle Reaktion des $CaMn_3O_4^+$. Die Stöchiometrie von $CaMn_3O_4^+$ ist analog der Zusammensetzung des natürlichen Cluster-Kerns des Photosystems II. Weitere Experimente mit $H_2{}^{18}O$ deuteten auch im Fall der Calcium-Mangan-Oxid-Cluster auf Austausch-Reaktionen der clusterinterenen μ-oxo-Brücken hin und auf die Bildung eines reaktiveren, wasserspaltenenden Cluster-Fragments. Durch systematische Variation der Reaktivgaskonzentration konnte ein zyklisch verlaufender Mechanismus für die Fragmentation und die Wasserspaltung aufgestellt werden. Der postulierte Mechanismus zeigt Parallelen zu dem im Photosystem II der biologischen Photosynthese vorliegenden Prozess der Wasserspaltung an dem entsprechenden anorganischen Cluster-Kern.

Ziel dieser Arbeit war es, generell ein Konzept zum Reaktionsverhalten von Mangan-Oxid- und Calcium-Mangan-Oxid-Clustern mit Wasser zu erhalten. Die untersuchten Cluster zeigten nicht nur selektive Adsorption von Wasser sondern auch ein hohes Potential zur Bindungsaktivierung. Überschneidungen der Reaktionskonzepte des $CaMn_3O_4^+$ mit dem natürlichen Prozess, der an dem anorganischen Zentral-Cluster im biologischen Photosystem II stattfindet, weisen auf die Notwendigkeit eines optimalen Zusammenspiels zwischen Calcium und Mangan-Oxid hin.

Abstract

Inspired by the natural process of photosynthesis, which is able to split water with the help of oxo-bridged calcium-manganese-cluster cores, this work focuses on the activation of water through manganese-oxide- and calcium-manganese-oxide-clusters as biocatalytical model systems.

In the first set of experiments the possibility of splitting the hydrogen-oxygen bond in water molecules was clearly demonstrated with manganese-oxide clusters. $Mn_2O_2^+$ reacts with D_2O, producing hydrogenated (deuterated) manganese oxo complexes with up to five adsorbed water molecules $Mn_2O_2D_2(D_2O)_n^+$ (n = 4 – 5). $Mn_4O_4^+$ exhibited similar reaction behavior, building the product $Mn_4O_4(D_2O)_n^+$ (n = 4 – 5). By introducing $H_2{}^{18}O$ to these reactions, it was possible to demonstrate an active exchange between ^{16}O oxygen atoms of the μ-oxo groups and ^{18}O atoms. Furthermore, the reactivity of the manganese oxide was investigated using H_2S to confirm the metal-chalcogen bond splitting behavior.

Reactivity experiments with calcium-manganese-oxide tetramers $Ca_xMn_yO_4^+$ and D_2O show, in addition to a very selective adsorption behavior, also the special role of the $CaMn_3O_4^+$reaction. The stoichiometry of $CaMn_3O_4^+$ is analogous to the composition of the biological form of the photosystem II cluster-core. Further experiments with calcium-manganese-oxide-clusters and $H_2{}^{18}O$ indicate an exchange reaction with the cluster μ-oxo-bridges and the formation of reactive, water-splitting-cluster fragments. By systematically varying the concentration of the reactive gas, it was possible to define a cyclical mechanism for fragmentation and water splitting. The postulated mechanism shows parallels to the natural water splitting process that occurs at the central inorganic cluster in photosystem II.

The intention of this work was to develop a general concept to explain the reaction behavior of manganese-oxide and calcium-manganese-oxide cluster with water. The investigated clusters not only show the selective adsorption of water but also a high potential for bond activation. The overlap between the reaction concept of the investigated clusters and that of the natural process, which occurs at the inorganic central cluster of the biological photosystem II, indicates the necessity of an ideal interaction between calcium and manganese-oxide.

Inhaltsverzeichnis

1. Clusterkatalyse auf den Spuren natürlicher Wasseraktivierung 1

1.1. Aspekte der Photosynthese 2

1.2. Photosystem II – Zentrum der Wasseroxidation 4

1.2.1. Struktur des Clusterzentrums 5

1.2.2. Wasserspaltprozess und Theorie zur Involvierung der Oxo-Brücken 7

1.2.3. Modellsysteme angelehnt an den Zentral-Cluster des Sauerstoff-entwickelnden Komplexes im Photosystem II 11

2. Experimentalteil 15

2.1. Clustererzeugung und Experiment 16

2.1.1. Clusterquelle 16

2.1.2. Quadrupol-System 18

2.1.3. Oktopol-Ionenfalle 20

2.1.4. Thermalisierung 23

2.2. Reaktionen in der Gasphase 23

2.3. Datenerfassung 33

2.3.1. Massenspektren 33

2.3.2. Kinetik 34

2.4. Datenanalyse 34

2.4.1. Auswertung der Kinetikdaten 35

3. Konzept der Erzeugung kleiner Mangan-Oxid-Cluster 37

3.1. $Mn_yO_z^+$ Clustererzeugung 38

3.1.1. Oxidationszahlen 39

3.1.2. Strukturen 41

4. Reaktionen kleiner Mangan-Oxid-Cluster $Mn_yO_z^+$ (y = z = 2, 4) 45

4.1. Untersuchung des Di-Mangan-Di-Oxo-Clusters $Mn_2O_2^+$ 49

4.1.1. Aktivierung der Sauerstoff-Wasserstoff-Bindung in Wassermolekülen durch eine [1,3]-Wasserstoffmigration 49

4.1.2. Wasseraktivierung durch dynamischen Austausch der μ-Oxo-Brücken 57

4.1.3. Reaktionen mit weiteren neutralen Molekülen – Wasseraffinität des Clusters 60

4.1.4. Zusammenfassung 66

4.2. Untersuchung des Tetra-Mangan-Tetra-Oxo-Clusters $Mn_4O_4^+$ 68

4.2.1. Durch Strukturdynamik induzierte Wasseraktivierung 68

4.2.2. μ-Hydroxo-Brücken-Austausch und kontinuierliche Sauerstoff-Wasserstoff-Bindungsaktivierung durch Wasserstoffatomtransfer 73

4.2.3. Reaktionen mit weiteren neutralen Molekülen 78

4.2.4. Zusammenfassung 82

4.3. Vergleich von $Mn_yO_z^+$ (y = z = 2, 4) mit $Mn_yO_z^+$ (y = z = 3, 5) und $Mn_3O_2^+$ in Bezug auf das Reaktionsverhalten mit Wasser 84

5. Konzept der Erzeugung kleiner Calcium-Mangan-Oxid-Cluster 89

5.1. $Ca_xMn_yO_z^+$-Cluster-Erzeugung 90

5.1.1. Oxidationszahlen 91

6. Reaktionen der Calcium-Mangan-Oxid-Tetramere 93

6.1. Untersuchung gemischter Calcium-Mangan-Oxid-Tetramere 96

6.1.1. Interaktion der Tetramere mit D_2O und $H_2{}^{18}O$ in Abhängigkeit von der Clusterzusammensetzung 96

6.1.2. Druckabhängige Reaktiosexperimente des $CaMn_3O_4^+$ mit D_2O 104

6.1.3. Aktivierung durch Fragmentierung–Mechanismus der Wasserspaltung an höher-oxidierten CaMnO-Spezies 109

6.1.4. Stabilität der höher-oxidierten Spezies – Experimente mit H_2 und CO 116

6.2. Vergleich mit dem Wasserspaltprozess im Sauerstoff-entwickelnden Komplex des biologischen Photosystems II 117

7. Zusammenfassung und Ausblick 119

8. Literaturverzeichnis 123

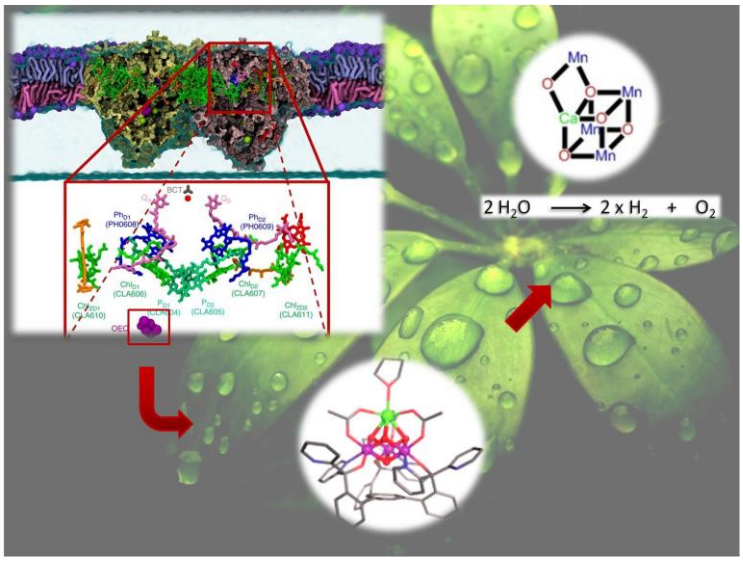
9. Publikationen 131

10. Danksagung 133

11. Curriculum Vitae 135

1.

Clusterkatalyse auf den Spuren natürlicher Wasseraktivierung



Der wasserspaltende anorganische Kern im Photosystem II (PS II) besteht aus einem Mangan-basierten anorganischen Cluster[1]. Er dient als Motivation für die in dieser Arbeit untersuchten Mangan-Oxid- und Calcium-Mangan-Oxid-Cluster und ihre Reaktionen mit Wasser. Dabei sei vermerkt, dass das zentrale Anliegen dieser Arbeit weniger im Verständnis der komplexen Prozesse der Photosynthese liegt, als vielmehr in der Erarbeitung grundlegender Prinzipien der Wasserspaltung an Mangan-Oxid-Nanomaterialien. (Die einzelnen Abbildungen stammen aus den Veröffentlichungen [1,2,4]. From [Ferreira, K. N., Iverson, T. M., Maghlaoui, K., Barber, J. & Iwata, S. *Science* **303**, 1831 (2004)]. Reprinted with permission from AAAS).

1.1. Aspekte der Photosynthese

Die Photosynthese ist eine der wichtigsten biogeochemischen Prozesse[2]. Das Titelbild des Kapitels illustriert schematisch die Komplexibilität des photosynthetischen Prozesses. Sie nutzt eingestrahlte Lichtquanten als Energielieferant, um eine Ladungstrennung zu erzeugen, welche als Anstoß zu einer Redoxkette führt, die CO_2 durch Umsatz mit H_2O in energiereiche Kohlenstoffverbindungen umwandelt. Somit wird die Lichtenergie chemisch gespeichert und ist für das biologische System bei Bedarf jederzeit abrufbar[1].

$$12\ H_2O + 6\ CO_2 \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + 6\ O_2 + 6\ H_2O \qquad (1.1)$$

In Gleichung 1.1 ist die Bruttoreaktion zur Erzeugung eines einfachen Zuckermoleküls durch die Photosynthese gezeigt. Zum Aufbau eines $C_6H_{12}O_6$ Zuckermoleküls werden insgesamt 12 Moleküle Wasser umgesetzt. Der im Wasser gebundene Sauerstoff wird nicht in den Zucker integriert, sondern als O_2 an die Umgebung abgegeben[1]. Abhängig von dem Reduktans, hier H_2O, wird die Photosynthese in zwei Gruppen eingeteilt. Wird H_2O umgesetzt und es entsteht O_2, ist es die oxygene Photosynthese. Sie findet statt bei eukaryotischen Lebewesen (Pflanzen, Algen) und phototrophen Cyanobakterien[3]. Weiterhin gibt es noch die anoxygene Photosynthese. Sie nutzt als Reduktans andere Elektronendonatoren. Diese können sein H_2S, Thiosulfat, elementarer Schwefel oder weitere Elektronendonormoleküle[3]. Anoxygene Photosynthese findet statt bei grünen Schwefel- und nicht-Schwefel-Bakterien, Purpurbakterien und Heliobakterien[3].

Unabhängig von dem Substrat lässt sich der Prozess der Photosynthese in drei große Umsatzblöcke einteilen, und auf grundlegende Schritte reduzieren:

i) Absorption von Lichtquanten zur Energieaufnahme

ii) Spaltung von Wasser in Protonen, Elektronen und Bildung von Sauerstoff im Photosystem II, sowie Erzeugung von dem für Redoxprozesse essenziellen Nicotinsäureamid-Adenin-Dinukleotid-Phosphat (NADPH) im Photosystem I

iii) Assimilation von CO_2 in Form von Kohlenhydraten durch den Calvin-Zyklus unter Verbrauch von NADPH und dem Regulator energieliefernder Prozesse Adenosintriphosphat (ATP)

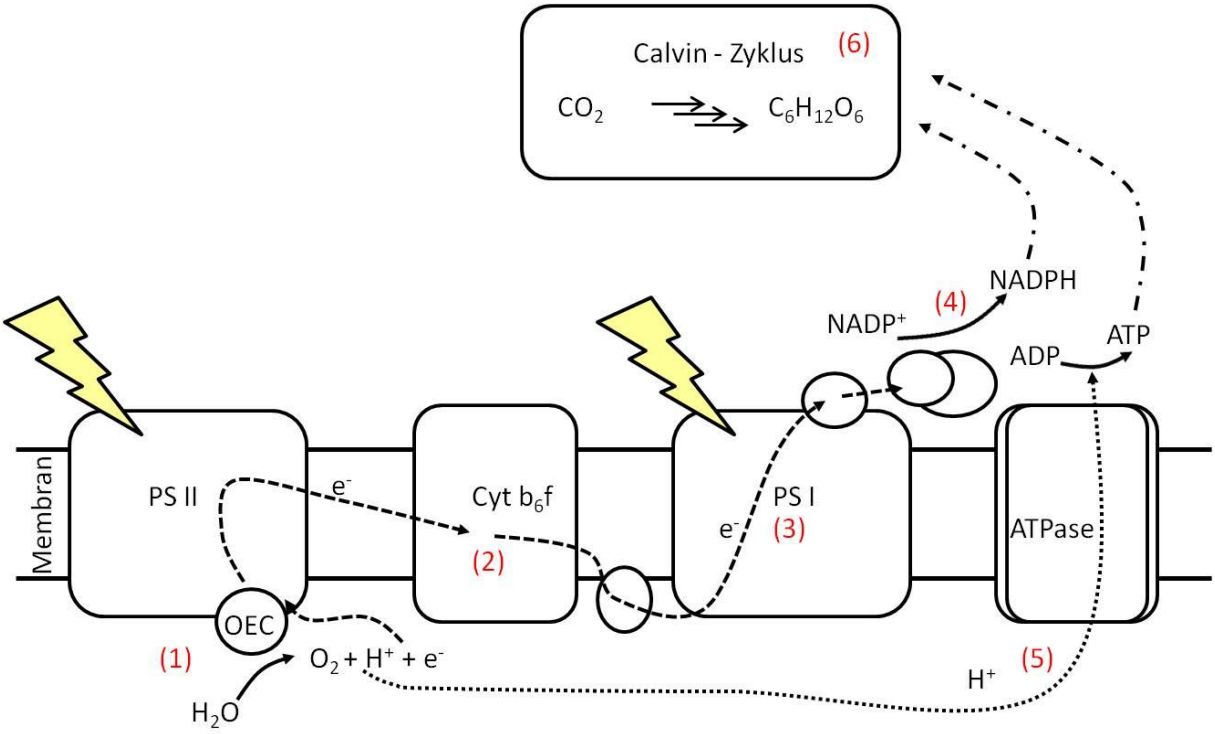


Abbildung 1.1. Schematische Darstellung der in die Tylakoidmembran eingebauten Proteinkomplexsysteme des Photosystems. Zur Erläuterung der einzelnen Schritte (1) – (6), siehe Text.

Als Bestandteil von pflanzlichen Zellen sind Chloroplasten die Kraftwerke der Zellen. In ihnen findet die Photosynthese statt. Dabei besteht ihr Innerstes aus gefalteten Thylakoidmembranen. In diese eingebettet befindet sich das Photosystem bestehend aus Photosystem II (PS II) und Photosystem I (PS I), siehe Abbildung 1.1. Beide Photosysteme setzten sich aus Lichtsammelkomplexen (bestehend aus Chlorophyl a und b und Carotinoiden) und den jeweiligen Reaktionszentren zusammen. PS II besitzt einen anorganischen Calcium-Mangan-Oxid-Cluster-Kern (ausführlich siehe Kapitel 1.2). Durch die Aufnahme von Lichtquanten über die Antennenkomplexe, bestehend aus Membranproteinen, kann eine Ladungstrennung im System der Membran erzeugt und auf die Reaktionszentren des PS II und PS I transferiert werden, wodurch eine Elektronenübertragungskette angestoßen wird. Zu Beginn kommt es im Reaktionszentrum des PS II zur Oxidation von vier Manganatomen und damit zur Abspaltung von vier Elektronen. Durch dieses aufgebaute Oxidationspotential werden zwei Moleküle Wasser oxidiert, wobei die Mangan-Atome wieder reduziert werden und O_2, vier Protonen und vier

Elektronen entstehen. Das Sauerstoffmolekül wird nach außen transportiert und an die Atmosphäre abgegeben (Abbildung 1.1. (1)). Die Elektronen werden durch den elektronenübertragenden Proteinkomplex Cytochrom b6f (2) zum PS I transportiert (3), wo sie zur Gewinnung von NADPH durch Reduktion von $NADP^+$ (oxidierte Form des NADPH) genutzt werden (4). Die Protonen diffundieren zu dem Enzym ATP-Synthase, welches ATP aus ADP (Adenosindiphoßsphat) erzeugt (5). Die erzeugten NADPH (Reduktionsmittel) und ATP (Energielieferant) werden im Calvin-Benson-Bassham Zyklus (6) genutzt, um CO_2 zu assimilieren. Dabei wird aus CO_2 zuerst ein Glycerin-3-Phosphat erzeugt, aus welchem dann in weiteren Schritten Kohlenhydrate aufgebaut werden[1].

1.2. Photosystem II – Zentrum der Wasseroxidation

Wie vorhergehend beschrieben, ist das Photosystem II Teil eines gigantischen Proteinkomplexes, eingebaut in die Thylakoidmembran der Chloroplasten. Aktivierung durch eingestrahltes Licht sorgt im PS II dafür, dass Wasser oxidiert wird. Dabei wirken viele enzymkatalysierte Prozesse miteinander, um eine Serie von Redoxprozessen durchzuführen. Das aktive Reaktionszentrum besteht hierbei aus einem anorganischen Calcium-Mangan-Oxid-Cluster, eingebettet in eine organische Matrix[1,3]. Dieser Clusterkern ist es, der die Motivation dieser Arbeit darstellt. Losgelöst von einer organischen Umgebung, sollen die intrinsischen Eigenschaften eines manganbasierten, von der Natur inspirierten Clusters untersucht werden. Um die Rolle der organischen Umgebung des natürlich vorkommenden Clusters aufzuzeigen, folgt eine ausführliche Beschreibung des Photosystems II.

Das PS II (Abbildung 1.2), eingebettet in die Thylakoidmembran, ist aus zwei Monomeren[4,5], die jeweils eine Masse von 350 kDa aufweisen[4-6], aufgebaut. Ein PS II-Monomer besteht aus 35 [4-7] (36[6,8]) Chlorophyll a und 11 β-Carotinen. Das Reaktionszentrum (Abbildung 1.2 roter Kasten) besteht aus einem CaMnO-Clusterkern mit dazugehörigen Antennenkomplexen (P680), die die aufgenommene Lichtenergie (Wellenlänge 680 nm)

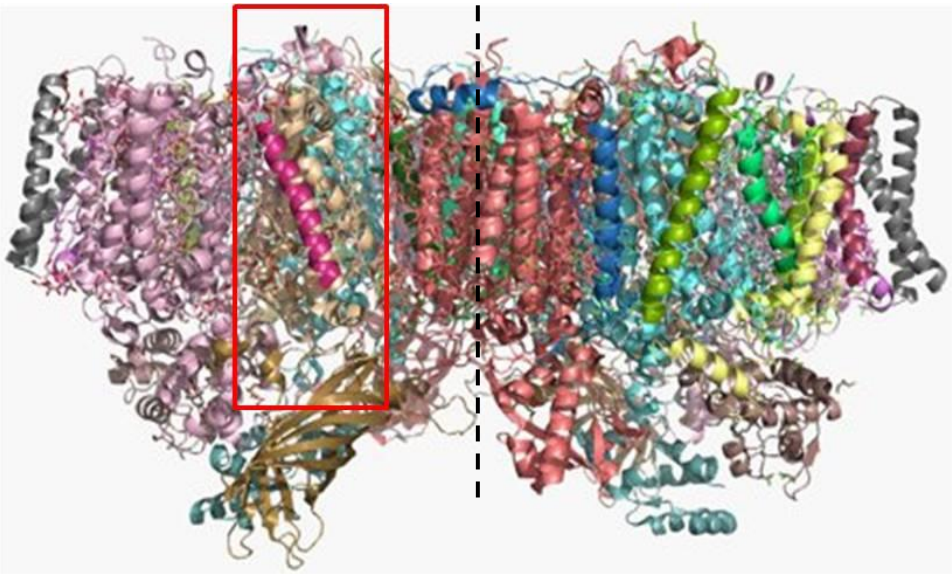


Abbildung 1.2 PS II nach der Kristallstrukturanalyse von Umena et al.[6] Beide Monomere (geteilt durch gestrichelte Linie) besitzen eine Masse von 350 kDa. Das Reaktionszentrum des PS II ist angedeutet durch die rote Umrandung. Genaueres über seinen Aufbau siehe Text Abschnitt 1.2.1. (Abbildung abgeändert aus der Veröffentlichung [6]. Copyright 2018 Nature. Abgedruckt mit Erlaubnis des Verlages).

direkt an das Reaktionszentrum weiterleiten[4,5-7,9]. Diese zwei Chlorophylle, die sich in unmittelbarer Nähe des Clusterkerns befinden, übertragen nach der Anregung ein Elektron durch oxidatives Quenchen auf die Elektronentransportkette[3-5,9,10]. P680 geht von dem angeregten Zustand P680* zu $P680^{\cdot+}$ über, wobei es Tyrosin (Y_Z) zum Radikal $Y_{Z}^{\cdot}$ oxidiert[9–13]. $P680^{\cdot+}$ ist eines der stärksten biologisches Oxidanzien[14–16]. $Y_{Z}^{\cdot}$ wiederum ist ein starkes Oxidationsmittel, welches nun die Mangan-Atome im Zentralcluster oxidieren kann. Dies sind die ersten Schritte, um Wasser oxidieren zu können[10].

1.2.1. Struktur des Clusterzentrums

Das anorganische Zentrum des PS II besteht aus einem $CaMn_4O_5$-Cluster[6]. Dieses Zentrum wird sauerstoffproduzierender Komplex genannt oder auch OEC (Oxygen Evolving Complex). Ein Ausdruck, der den Prozess ebenfalls beschreibt, wäre WOC (Water Oxidizing Complex). Unabhängig von der Betitelung tritt genau dies ein; es wird durch die Wasseroxidation Sauerstoff entwickelt.

Der Cluster besteht aus Calcium- und Mangan-Atomen, die durch μ-oxo-Brücken miteinander verbunden sind und wird durch koordinierte, oxidationsstabile Stickstoff- und Carboxylatgruppen der umgebenden Proteine stabilisiert. Die genaue Struktur ist noch nicht bis ins letzte Detail aufgeklärt. Es wurden viele Modelle aufgestellt, die durch die Röntgenstrukturanalyse, Rötgenabsorptionsspektroskopie (XAS), Elektronenspinresonanz (EPR) oder theoretisch untermauert werden. Aber mit keiner Methode konnte die Struktur vollständig geklärt werden. 2011 wurde durch Umena et al. eine Kristallstruktur veröffentlicht, die das PS II des Cyanobacteriums *Thermosynechococcus vulcanus* mit einer Auflösung von 1.9 Å zeigt[6]. Viele Einzelheiten bestätigten die schon vorher vorgeschlagenen Struktureinheiten, wie die Zusammensetzung aus $CaMn_4O_5$ oder die Orientierung der organischen Matrix. Die Struktur des Clusters zeigt sich als verzerrter $CaMn_3O_4$-Kubus. Das vierte Manganatom befindet sich henkelförmig durch einen Sauerstoff verbrückt an den Kubus angebunden. Ebenfalls deutlich aufgelöst wurden vier Wassermoleküle in direkter Nachbarschaft des Zentralclusters. Dabei sind zwei Wassermoleküle an das Calcium gebunden und die beiden anderen Wasser an jeweils ein Mangan. Die Mangan-Atome sind sechsfach und das Calcium siebenfach koordiniert durch die umgebenden Aminosäuren und die Wassermoleküle. Die Wassermoleküle, die an das Calcium-Atom gebunden vorliegen, koordinieren über H-Brücken das Tyrosin Y_Z, welches zur Oxidation der Manganatome dient.

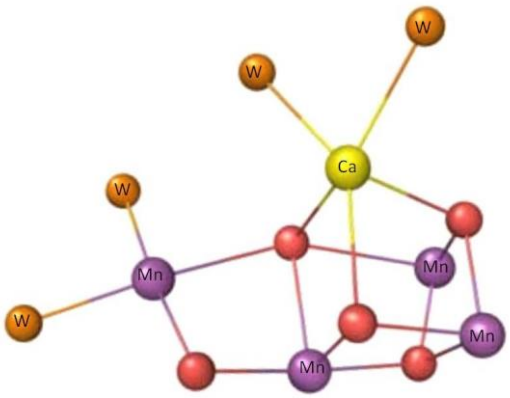


Abbildung 1.3 Struktur des $CaMn_4O_5$ Clusters nach Umena et al[6]. $CaMn_3O_4$ bildet einen Kubus, das vierte Mangan ist durch eine weitere Oxo-Brücke an den Cluster gebunden. Calcium in gelb. Mangan in lila. Sauerstoff-Brücken in rot. Wassermoleküle in orange. (Abbildung angepasst aus der Veröffentlichung [6]. Copyright 2018 Nature. Abgedruckt mit Erlaubnis des Verlages).

Untersuchungen durch Erzeugung von Streubildern mit Hilfe von Femtosekunden-Röntgenstrahlen eines Freien-Elektronen-Lasers aus dem Jahr 2014 bestätigten die Struktur erneut mit geringen Abweichungen der Mn-Mn Distanzen[17].

1.2.2. Wasserspaltprozeß und Theorie zur Involvierung der Oxo-Brücken

Die Forschungsarbeit von Joliot et al. zeigte in den sechziger Jahren des 20.Jahrhunderts, dass Algen oder Chloroplasten in Lösung bei Lichtaussetzung Sauerstoff produzieren[18]. Dies führte dazu, dass Kok et al. den Zusammenhang zwischen Lichteinwirkung und Sauerstoffproduktion untersuchten und vier Stufen eines Mechanismus postulierten, der einen Redoxzyklus eines Reaktionszentrums enthält. Dabei bestand das Zentrum aus Oxidationsäquivalenten, welche sie S_0, S_1 – S_4 nannten[19]. Der sogenannte Kok-Zyklus ist mittlerweile nur geringfügig verändert, weiterhin gültig. Zur Bildung eines Sauerstoffmoleküls O_2 wird der postulierte Redoxzyklus einmal komplett durchlaufen und daraufhin werden die Oxidationsstufen des Ausgangszustandes wieder erreicht.

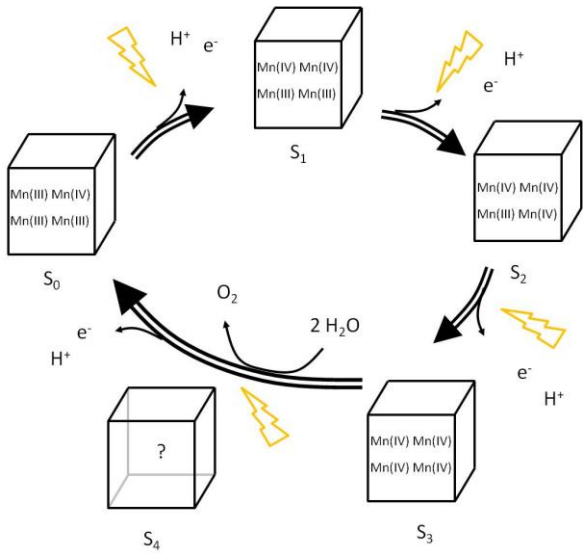


Abbildung 1.4. Schematische Darstellung des Kok-Zyklus[19]. Gezeigt sind die einzelnen Zustände S_x (x = 0 – 4), so wie der Umsatz von zwei Molekülen Wasser zu O_2 und die Abspaltung von vier H^+ und vier e^-. Ebenso sind die vier benötigten Lichtquanten schematisch eingezeichnet zwischen den Übergängen von S_0 zu S_1, S_1 zu S_2, S_2 zu S_3 und zwischen dem Übergang von S_3 über den kurzlebigen Zustand S_4 zum Ausgangszustand S_0. (Abbildung nachempfunden der Veröffentlichung [19]. Copyright 2018 Wiley. Abgedruckt mit Erlaubnis des Verlages).

Dieser Zyklus beinhaltet schematisch die Mangan-Redoxäquivalente und die Änderung deren Oxidationszahlen, die Umsetzung von Wasser wie auch die Separation von Protonen und Elektronen. Ebenso, bei welchen Stufenübergängen Lichtenergie in dem System benötigt wird.

Heutzutage steht fest, dass das Reaktionszentrum, das von Kok et al.[19] als Oxidationsequivalent beschrieben wurde, aus einem $CaMn_4O_5$-Cluster besteht. Dabei entsprechen die Mangan-Atome den oben beschriebenen Oxidationsequivalenten, die schrittweise verschiedene Oxidationszutände durchlaufen. In Abbildung 1.4 ist schematisch der Zyklus dargestellt. S_0 ist der Zustand mit den niedrigsten Oxidationstufen wobei sich ein Mangan-Atom im formalen Oxidationszustand +IV befindet und drei weitere in +III. Durch eine stufenweise Oxidation wird ein Mangan-Atom nach dem anderen oxidiert. Bei dem Übergang von Zustand S_2 zu S_3 ist nicht bestimmt, ob eine weitere Oxidation eines Mangan-Atoms eintritt[20–23] oder das Elektron aus einem umgebenden Liganden stammt[24–28]. Beim finalen Übergang von S_3 über den kurzlebigen S_4 wird der gesamte Mangan-Komplex spontan durch Abspaltung von O_2 wieder zum Ausgangszustand S_0 reduziert. Für die Übergänge von S_0 zu S_1, S_1 zu S_2, S_2 zu S_3 und S_3 über S_4 zu S_0 wird jeweils ein Lichtquant benötigt.

Durch die Einstrahlung von Lichtenergie wird Tyrosin Yz zu $Yz^{\cdot}$ oxidiert. $Yz^{\cdot}$ wiederum dient nun als Oxidanz für die schrittweise Oxidierung des Clusters. Durch die Übergänge der Oxidation ist es für das System notwendig, die Ladungsänderungen auszugleichen[10–13]. Dafür nutzt das System Protonen-gekoppelten-Elektronen-Transfer (PCET)[12,13,20,29,30]. Dies geschieht durch Einbeziehung von µ-Hydroxo-Brücken, gebundenen Wassermolekülen wie auch terminalen Hydroxo-Gruppen. Wie schon beschrieben, besteht der Cluster aus sauerstoffverbrücktem $CaMn_4$ (siehe Abbildung 1.3). Die Oxo-Brücken ermöglichen dem Cluster eine strukturelle Flexibilität[11,20,31]. Bei den Übergängen von S_3 über S_4 zu S_0 wird ein Substratmolekül Wasser durch ein H-Shift aktiviert. Das abgespaltenen Proton shiftet zu einer Oxo-Brücke, bildet eine Hydroxyl-Brücke und es verbleibt eine Hydroxyl-Gruppe an einem Mangan-Atom[20]. Die aktive Involvierung der Oxo-Brücken zeigt sich auch bei der Bildung der zusätzlichen Oxo-Brücke bei dem Übergang S_2 zu S_3. Dabei bildet sich die Oxo-Brücke aus einer Hydroxo-Gruppe nach Abtrennung eines Protons[11,20,31]. Bei fast allen

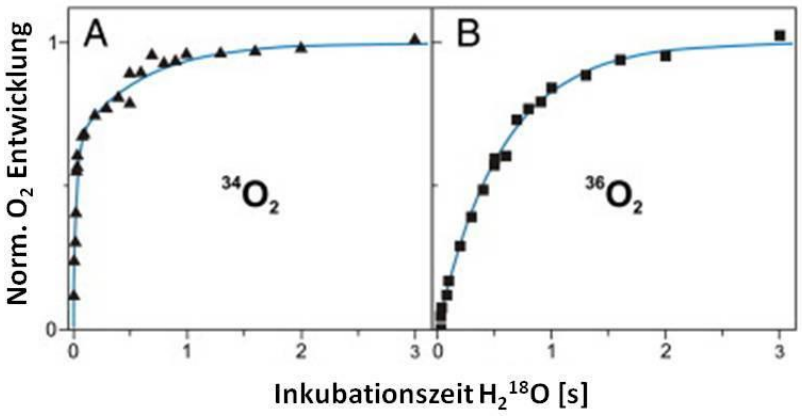


Abbildung 1.5. Kinetik Messungen des Substratwasseraustausch in dem natürlichen System extrahiert aus einer Spinattylakoidmembran. Im S_3 Zustand aufgenommen durch zeitaufgelöste Membraneinlass-Spektroskopie (TR-MIMS time-resolved membrane inlet mass spectrometry) für $^{16}O^{18}O$ (m/z = 34, A) und $^{18}O^{18}O$ (m/z = 36, B). Schwarze Symbole sind die Datenpunkte, wobei die blauen Linien angepasste Exponentialfunktionen sind. (Abbildung nach [24]. Reprinted from "Reflections on substrate water and dioxygen formation", 1827, Cox, N. & Messinger. J, 1020., Copyright (2013), with permission from Elsevier).

aktuellen Mechanismus-Theorien zur Bildung des Sauerstoffmoleküls zeigt sich die Einbeziehung der Oxo-Brücken des Clusters[11,13,32].

Dies wurde durch Isotopen-Austausch-Experimente mit $H_2{}^{18}O$ von N. Cox und J. Messinger bewiesen[24]. Dabei untersuchten sie den Austausch des Substrat-Wassers im S_3 Zustand in einer Spinatthylakoidmembran[24]. Es zeigte sich, dass es zwei Substrat-Wasser-Reaktionspfade und somit zwei Ausstauschgeschwindigkeiten zu unterscheiden gilt[24,33]. Abbildung 1.5 zeigt die Kinetik-Messungen für den Austausch des Substrat-Wassers. $^{34}O_2$ bildet sich wenn nur ein Sauerstoff aus einem $H_2{}^{18}O$ stammt. $^{36}O_2$ hingegen bildet sich, wenn zwei $H_2{}^{18}O$ aktiviert werden. Durch diese Messungen konnte gezeigt werden dass:

- Das Substrat-Wasser $H_2{}^{18}O$ an der O_2 Bildung beteiligt ist, und damit an den Cluster bindet
- Es zwei unterschiedliche Substrat-Wasser Austauschgeschwindigkeiten gibt, abhänging davon, an welcher Position Substrat-Wasser am Cluster bindet

Die Bildung eines gemischt-isotopischen Sauerstoff-Moleküls ($^{34}O_2$) weist zwei unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten auf. Die Bildung eines reinen aus ^{18}O bestehenden $^{36}O_2$ geht langsamer vonstatten mit nur einer der beiden Geschwindigkeitskonstanten[24]. Dabei entspricht der schnelle ^{18}O - Austausch der Integration eines Wasser-Moleküls, welches an eine terminale Position an ein Mangan-Atom gebunden vorliegt. Im Fall des langsameren ^{18}O-Austauschs (Bildung von $^{36}O_2$) muß zunächst ein Sauerstoffatom einer µ-Oxo-Brücke des $CaMn_4O_5$-Clusters durch ein ^{18}O-Atom aus dem $H_2{}^{18}O$ Substrat ausgetauscht werden bevor dieses mit dem terminalen ^{18}O am Mangan-Atom zu $^{36}O_2$ reduziert werden kann. Daher weist die langsamere Austauschgeschwindigkeit darauf hin, dass beide Wassermoleküle im S_3 Zustand gebunden sind, dies aber nicht an chemisch equivalenten Positionen[24,33].

Welchen Einfluss Calcium auf die Reaktion hat, ist noch nicht vollständig aufgeklärt. Experimente zeigen, dass Calcium zum einwandfreien Ablauf des Zyklus und zur Bildung von O_2 benötigt wird[24,34,35]. Durch Austausch mit Strontium zeigt sich zwar eine verringerte Aktivität [36–38], aber der Zyklus wird weiter durchlaufen. Wird Calcium aber durch andere Atome substituiert, wie zum Beispiel Magnesium, wird der Prozess des Wasserspaltens und der Sauerstoffentwicklung eingestellt[39–41]. Dies zeigt eindeutig, dass Calcium am Zyklus beteiligt ist. Welche genaue Funktion dabei Calcium zusteht, ist noch offen. Verschiedene Ansätze vermuten im Ca-Atom entweder eine Aktivierung der Substrat-Wasser oder auch eine Bindungsstelle für Wasser und involvierte Hydroxo-Gruppen[6,11,34,38,42–45]. Calcium wird dabei als Lewis Säure gekennzeichnet die durch ihren pK_a das Wasser aktiviert [42,43,46]. Desweiteren wird vermutet dass das redoxstabile Calcium zur Stabilisierung bei der Oxidationszustandsänderung der Mangan-Atome beim Durchlaufen des Redoxzyklus dient [34,38,47]. Ebenso wird von einem Einfluss auf die Regulierung des Redox-Potentials ausgegangen[48]. Als Cluster in einer natürlichen, biologischen Umgebung wird dem enthaltenen Calcium ein Einfluss auf die Stabilisierung der Wasserstoffbrücken der umgebenden organischen Matrix zugesprochen[49,50].

Das natürliche System benötigt zu der Spaltung von Wasser zusätzliche Kontrollmechanismen, die den Transport der einzelnen Komponenten zu und von den entsprechenden Lokalitäten garantieren[11,13-20,31]. Dazu sind Strukturen nötig, die die Energieübertragung effizient gestalten und die Unterbindung der Bildung von schädlichen

Nebenprodukten gewährleisten[20,34,35]. Diese für das System nötigen Prozesse werden durch die Einbindung des Ablaufs der Spaltung und die Umsetzung von Wasser in ein biologisches System gewährleistet. Unabhängig von den einzelnen Komponenten oder deren Zusammenspiel im Prozess der Photosynthese, dient der Komplex des Photosystem II als Inspiration für einen katalytischen Vorgang, der es möglich macht, aus einem universell verfügbaren Substrat wie Wasser, nutzbare Produkten bereit zu stellen. Der Ausgangspunkt des gesamten Ablaufes, das Wasserspalten an dem $CaMn_4O_5$-Cluster als Prozess an sich, ohne Einwirkung der organischen Matrix, offenbart ein hohes Potential als Modell in der Katalyse.

1.2.3. Modellsysteme angeleht an den Zentral-Cluster des OEC

Solche natürlichen Prozesse dienen als Inspiration für ein noch relativ junges Gebiet der Forschung, die Biomimetik oder auch Bionik[51]. Dieser liegt der Gedanke zugrunde, dass die Natur schon optimierte Prozesse aufweist und dieses Wissen übertragen werden kann auf technische Herausforderungen.

Unter den vielen Teilgebieten der Bionik bezieht sich die Verfahrensbionik[52] auf Abläufe wie sie in der Photosynthese auftreten. Das Zugänglichmachen eines abundanten Rohstoffes wie Wasser für einen alternativen, umweltschonenden und umweltneutralen Prozess der Energiegewinnung wäre demzufolge ein Ziel. Dabei gilt es nicht, dieses System, das sich in Jahrmillionen entwickelt und optimiert hat, nachzubauen, sondern der Idee des Wasserspaltungsprozess nachzugehen und durch ein Vertiefen des Verständnisses der ablaufenden Reaktionen diese auf umsetzbare und handhabbare Verfahren zu übertragen.

Der aktuelle Stand der Forschung im Bereich der „grünen“ Katalyse zeigt ein rapides Voranschreiten bedingt durch das wachsende Interesse an alternativen Energien. Modellsysteme mit Mangan-basierten Zentralclustern mit organischen Liganden finden sich in der homogenen Katalyse[53]. Immer mehr biomimetische, auf Mangan basierende Modellsysteme, konnten in der Vergangenheit synthetisiert werden, ausgehend vom „Bottom-up“-Ansatz. Dabei wurden vor allem Mn_2O_2[54–58], Mn_4O_4[53,59] und nur wenig CaMnO Zentralclusterkomplexe synthetisiert[48,60,61], aber nicht alle zeigten die Umwandlung von Wasser, und wenn, dann auch nur in Anwesenheit von Oxidationsmitteln [48,53–61]. Somit offenbart sich zwar das Potential der manganbasierten Komplexe, aber der Ablauf der

Reaktion benötigt immer ein Oxidationsmittel. Diese oxidativen Bedingungen können zu einer strukturellen Veränderung der Komplexe führen [53]. Dies führte zu einer heterogenen Umsetzung der Mangan-Komplexe, denn die Materialien in einem heterogenen Reaktionsumfeld sind weit stabiler gegenüber strukturellen Veränderungen durch äußere Reaktionsbedingungen[53].

Die Synthese von heterogenen Katalysatoren folgt einem „Top-down"-Ansatz. Dabei zeigt sich ein weites Feld der Synthese-Möglichkeiten auf. Ob als amorphe Mangan- und Calcium-Mangan-Oxide[60,62,63], nanokristalline Oxide[63,64], aus ionischen Flüssigkeiten als dünne Filme abgeschieden[65,66] , als Mangan-Pyridine eingebaut in MOFs (metal-organic framework, metallorganisches Gerüst)[67] oder in der Elektrochemie[12,13,63,68–71], manganbasierte Oxide weisen in jeder dieser Formen eine deutliche Wasserspaltaktivität auf.

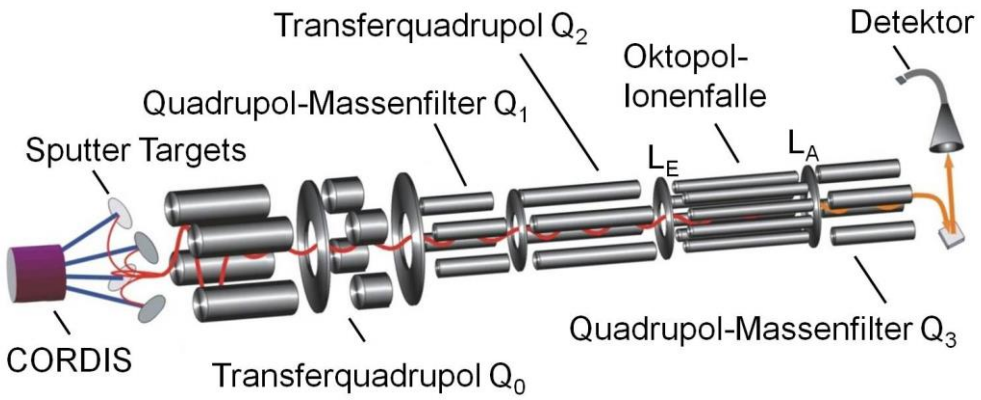
Im Besonderen zeigen Studien zu heterogenen Mangan-, Mangan-Oxid- und Calcium-Mangan-Oxid-Systemen, dass Reaktionen vor allem an Fehlstellen oder in der Nähe dieser stattfinden[32,72]. Charakterisiert sind solche Fehlstellen oft durch ungesättigte Bindungen, Kanten, Stufen oder kleine Partikel-Ansammlungen. Häufig sind nur wenige Atome an der eigentlichen Reaktion beteiligt[73]. An diesen Reaktionszentren finden lokalisiert katalytisch-chemische Reaktionen statt[74]. Dies ist eines der bedeutenden Konzepte der heterogenen Katalyse[75]. In diesem Zusammenhang zeigt sich die Clusterforschung als idealer Modellansatz. Freie Cluster in der Gasphase sind ideal um Schritt für Schritt die wichtigen einzelnen Komponenten eines Reaktionszentrums, die einen Einfluss auf die Reaktion ausüben, offenzulegen. Massenselektierte Cluster ermöglichen die systematische Untersuchung verschiedenster Einflüsse wie Clusterzusammensetzung oder größenabhängige Effekte. Ebenso lassen sich kontrolliert die Einflüsse der Substrate durch Koadsorbtionseffekte oder bevorzugte Adsorptionsstellen untersuchen[76]. Freie geladene Cluster ermöglichen zusätzlich die Simulation des Einflusses eines partialen Ladungstransfers wie er zum Beispiel durch Oxidsubstrate auftreten kann[77–79]. Gasphasen-Reaktionen beinhalten somit das Potential vielfältige Einblicke in den molekularen Prozess einer Reaktion zu erhalten.

In dieser Arbeit werden Modelsysteme, die auf die Grundkomponenten des aktiven Clusterkerns des Photosystems II aufbauen, durch freie Cluster in der Gasphase modelliert

und Reaktionen durch Massenspektroskopie untersucht. Vor allem liegt der Fokus auf Mangan-Oxid- und Calcium-Mangan-Oxid-Clustern in Reaktion mit Wasser. Die Kapitel sind wie folgt aufgebaut: Zu Beginn wird der experimentelle Aufbau aus Clusterquelle und Oktopol-Ionenfalle, eingebettet in ein System aus Quadrupolen, in Kapitel 2 ausführlich beschrieben. Ebenso werden die fundamentalen Konzepte der Gasphasen-Reaktionen, Datenerfassung und Datenanalyse behandelt. Grundlegend teilt sich der darauf folgende Ergebnisteil in Reaktionen der Mangan-Oxid-Cluster (Kapitel 3 und Kapitel 4) und Calcium-Mangan-Oxid Cluster (Kapitel 5 und Kapitel 6). Kapitel 3 zeigt die Generierung der Mangan-Oxid-Cluster und ihre Systematisierung. Die experimentellen Daten der untersuchten Reaktionen zwischen Mangan-Oxid-Cluster und Neutralen Reaktivgasen werden in Kapitel 4 erläutert. In Kapitel 5 werden die produzierten Calcium-Mangan-Oxide systematisiert. Das darauf folgende Kapitel 6 stellt die Reaktionen der untersuchten Calcium-Mangan-Oxid Cluster wobei ein besonderes Augenmerk der Reaktion mit Wasser gilt. Abschließend wird ein Vergleich gezogen zwischen den hier produzierten freien CaMnO-Clustern und dem anorganischen Clusterkern im OEC. Kapitel 7 gibt die Zusammenfassung über die hier erzielten Ergebnisse.

2.

Experimentalteil



Der experimentelle Aufbau, die Erzeugung von freien Gasphasen Clustern und die Erläuterung der experimentellen Durchführung werden im nachfolgenden Kapitel ausführlich behandelt. Dabei wird der gesamte Aufbau in jeder Komponente aufgezeigt, wobei auf einzelne Elemente der Apparatur genauer eingegangen wird. Anschließend wird erläutert wie die Reaktionsuntersuchungen und die Datenanalyse durchgeführt werden. (Veränderte Abbildung angepasst aus der Veröffentlichung[76]. Republished with permission of Phys. Chem. Chem. Phys., from [Gas phase metal cluster model systems for heterogeneous catalysis, Sandra M. Lang and Thorsten M. Bernhardt, 14, 2012]; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.).

2.1. Clustererzeugung und Experiment

Um das reaktive Verhalten kleiner Mangan-Oxid- und Calcium-Mangan-Oxid-Cluster ohne Einfluss einer Oberfläche oder einer umgebenden Matrix zu untersuchen wurde der folgende experimentelle Aufbau einer Vakuumapparatur zur Erzeugung und zur Durchführung von Gasphasen Experimenten genutzt.

In der Titelgrafik ist der Aufbau schematisch dargestellt. Zur Clustererzeugung dient eine Cold Reflex discharge ion source (CORDIS)[88] die Xenon-Ionen erzeugt, welche auf Sputter Targets beschleunigt werden, aus denen die hochenergetischen Ionen-Cluster in unterschiedlichen Größen herauslösen. Aus den erzeugten Clustern wird eine Clustergröße durch einen Quadrupol-Massenfilter (Q_1) selektiert und anschließend durch einen Transfer-Quadrupol (Q_2) zu der Oktopol-Ionenfalle überführt in welcher die Experimente zur Untersuchung der kinetischen wie auch katalytischen Aktivität einer Clusterspezies dient. In die Oktopol-Ionenfalle werden die Cluster mit den Reaktivgasen bei unterschiedlichen Reaktionszeiten mit Hilfe der Eingangs- (L_E) und Ausgangslinse (L_A) gespeichert. Nach bestimmter Reaktionszeit werden die Reaktionsprodukte und alle Intermediate aus der Ionenfalle entlassen und durch einen weiteren Quadrupol-Massenfilter (Q_3) analysiert und durch einen Channeltron-Detektor detektiert. In den nachfolgenden Kapiteln wird nun auf die einzelnen Komponenten ausführlich eingegangen.

2.1.1. Clusterquelle

Die hier untersuchten Cluster wurden durch den Prozess des Sputterns erzeugt. Beim sputtern werden aus einer Oberfläche eines geeigneten Materials Cluster in unterschiedlichen Größen und Ladungszuständen durch hochenergetische Ionen herausgelöst. Zur Erzeugung dieser hochenergetischen Ionen wurde eine CORDIS (Cold Reflex discharge ion source)[88] genutzt, siehe Abbildung 2.1 Teil 1. Diese besteht aus sechs Tantalfilamenten (B) die bei einem Durchfluss von 160 bis 170 Ampere (bei einer Spannung von 6 – 8 V) Elektronen emittieren.

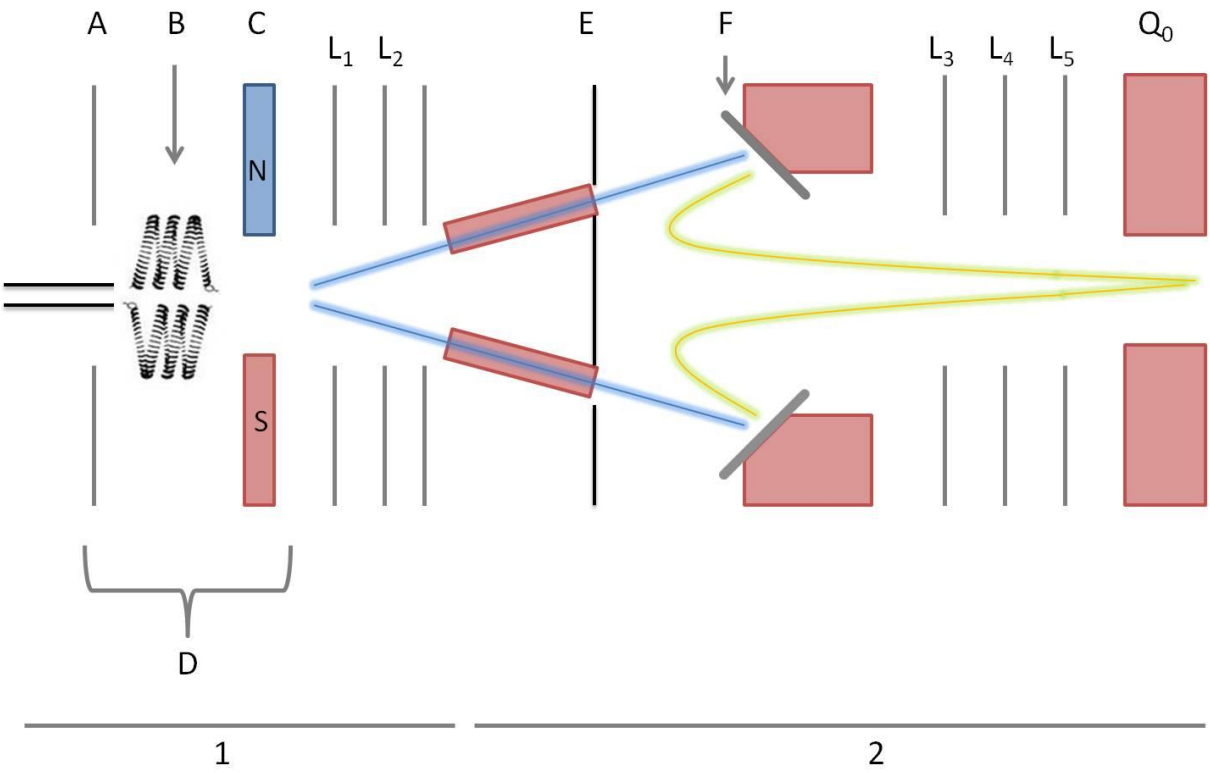


Abbildung 2.1. Schematische Darstellung der Clusterquelle, des Sputterprozesses und der Clusterextraktion. A – E Ionisierung des Xenon Gases und Lenkung des Ionenstrahls in Richtung der Targets (F). Herausgelöste kationische Cluster werden durch den Repeller (E) in das Kammerinnere umgelenkt, und durch Linsen (L_3 – L_5) weiter in den Quadrupol Q_0 transportiert.

Umgeben von 18 Cobald-Samarium-Magneten (C) werden die Elektronen kollimiert und durch eine Spannung (Discharge-Spannung) zwischen diesen und einem Reflektor (A) beschleunigt. Dabei wird mit einem Druck von 6 x 10^{-2} mbar Xenongas eingelassen. Durch die herrschenden Bedingungen wird das Xenon durch Elektronenstöße ionisiert.

Die Linse L_1 wie auch die gesamte CORDIS[88] Kammer liegen auf einem Potential von üblicherweise + 10 kV. Diese bedingen auch die kinetische Energie der Xenon-Ionen. Auf der folgenden Linse L_2 liegt ein negatives Potential von -1 bis zu -3 kV an. Diese negative Linse sorgt dafür, dass die Xenon-Ionen aus der Discharge-Kammer herausgezogen werden. Zusätzlich kollimiert diese Linse den Xenonstrahl. Die nachfolgende, dritte Linse ist geerdet.
Der Xenonstrahl wird auf vier separate Strahlen geteilt, welche auf die vier Sputter-Targets ausgerichtet sind. Die Xenon-Ionen treffen in einem Winkel von 55° auf die Targetoberfläche. Dieser Winkel zeigt sich in der Arbeit von Oliva-Florio et al.[89] als effizientester Winkel zur Clusterablösung aus einer Oberfläche. Die Targets sind auf

wassergekühlten Kupferblöcken angebracht. Durch das Auftreffen der Xenon-Ionen werden aus der Oberfläche der Targets negative, positive wie auch neutrale Cluster herausgelöst. An den Targethaltern wird zusätzlich eine Spannung angelegt, um das Herauslösen geladener Cluster zu erleichtern. Die herausgelösten Cluster werden durch einen Repeller (E) mit einer angelegten positiven Spannung umgelenkt. Die nachfolgenden Linsen L_3 – L_5 kollimieren den Clusterstrahl und leiten ihn zu dem nachfolgenden Transferquadrupol Q_0.

Der Vorteil dieser Clusterquelle liegt vor allem darin, dass durch den Sputterprozess schon geladene Clusterionen entstehen und diese nicht erst ionisiert werden müssen. Ebenso ermöglicht dieser Aufbau die Erzeugung eines kontinuierlichen, sehr stabilen Clusterstrahls. Von Nachteil ist allerdings ein relativ enger zugänglicher Bereich der Clustergrößenverteilung.

2.1.2. Quadrupol-System

Das Quadrupol-System, beginnend mit dem Transferquadrupol Q_0, besteht insgesamt aus vier Quadrupolen. Nach der Erzeugung der Clusterionen passieren diese den ersten Transferquadrupol Q_0. Dieser Quadrupol ist gefüllt mit 4 bis 8 x 10^{-2} mbar Helium.

Nach dem Sputterprozess ist die Geschwindigkeitsverteilung der Clusterionen mit ca 25 eV sehr breit. Durchläuft der Clusterstrahl Q_0 mit dem Stoßgas Helium, verlieren die Cluster bei jedem Stoß an kinetischer Energie. Dabei wird der Druck des Heliums individuell der untersuchten Clustergrößen angepasst um ein maximales Ionensignal zu erhalten. Der Druck wird dabei mit einem Pirani Vakuummeter kontrolliert. Beim Passieren des Transferquadrupols wird der Clusterstrahl dementsprechend weiter kollimiert und die kinetische Energiebreite verringert durch die Stöße mit Helium.

Durch nachfolgende Quadrupole Q_1 und Q_2 (siehe Abbildung 2.1), kann die Clustergrößenverteilung bestimmt werden. Wobei Q_1 massenselektierend ist und Q_2 als weiterer Transferquadrupol dient. Dabei wird das sich ergebende Clusterionensignal auf Q_2 gemessen. Als Beispiel ergibt sich für das Sputtern von Mangantargets eine Clustergrößenverteilung wie in Abbildung 2.2 gezeigt. Um ein Spektrum wie in Abbildung 2.2. aufzunehmen, selektiert Q_1 diskret jede einzelne Masse, während der Ionenstrom auf Q_2 gemessen wird. Q_2 wird dabei als Faraday Detektor genutzt. Ausführlich wird die Generation

der Mangan-Oxid- und Calcium-Mangan-Oxid-Cluster in Kapitel 3 (MnO) und 5 (CaMnO) behandelt.

Um eine Clustergröße untersuchen zu können wird auf Q_1 eine Clustermasse ausgewählt. Dabei wird auf die Q_1 Stäbe eine Kombination aus Wechselspannung und Gleichspannung gelegt wodurch nur eine bestimmte Clustergröße mit einem bestimmten Masse-zu-Ladungs Verhältnis hindurch transferiert wird. Somit kann die gewünschte Clustergröße herausgefiltert werden und zu der Oktopol-Ionenfalle transportiert werden.

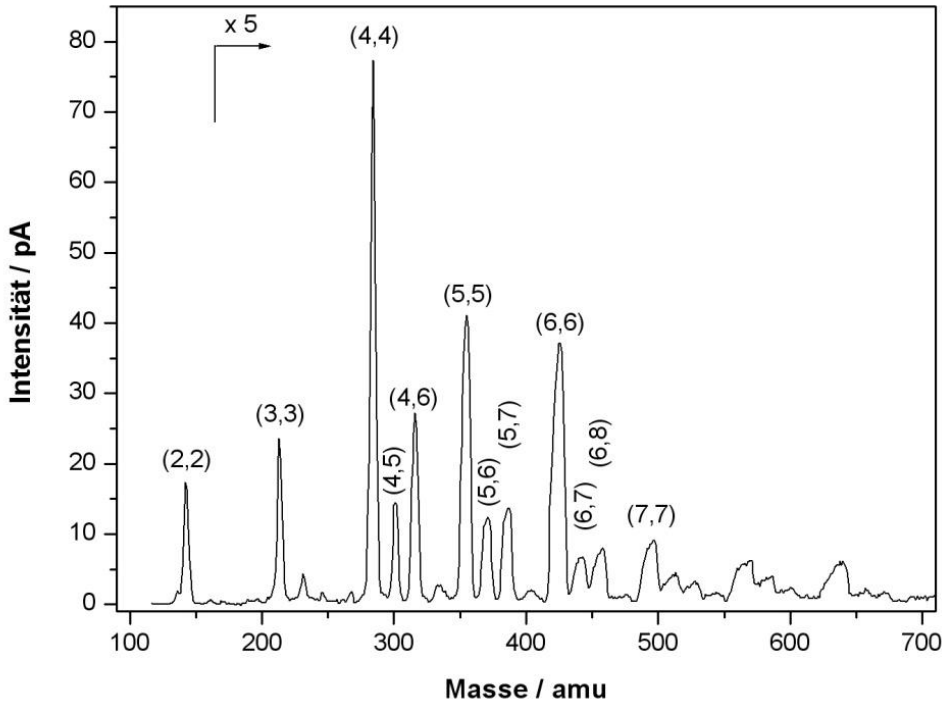


Abbildung 2.2. Clustergrößenverteilung nach Sputtern eines Mangan-Targets mit hochenergetischen Xenon-Ionen. Dabei steht die Beschriftung für die Clusterzusammensetzung $Mn_yO_z^+$ (y,z). Das Auftreten von ausschließlich Mangan-Oxiden rührt daher dass bei Kontakt mit Luftsauerstoff das Target-Material augenblicklich oxidiert wird.

2.1.3. Oktopol-Ionenfalle

Der Aufbau der Oktopol-Ionenfalle besteht im Wesentlichen aus einer Anordnung von acht Stäben begrenzt durch zwei elektrostatische Linsen. Die acht, 74 mm langen Stäbe, mit einem Durchmesser von 3 mm, sind kreisförmig angeordnet. Der Durchmesser der sich ergebenden kreisrunden Anordnung beträgt 13 mm, mit einem inneren Volumen von 4 cm^3, wodurch sich etwa 10^7 Ionen in der Falle aufhalten können. Die gesamte Anordnung befindet sich in einem Kupfergehäuse. Zwei elektrostatische Linsen begrenzen den Oktopol und bilden damit die Eingangs- und die Ausgangslinse (siehe schematische Darstellung in Abbildung 2.3).

Das Prinzip der Ionenfalle basiert darauf, dass Clusterionen durch zwei elektrostatische Linsen in dem Oktopol gefangen werden. Dabei herrscht in der Falle generell ein Helium-Druck von 1 Pa. Zum Füllen der Falle mit Clustern muss das Potential auf der Eingangslinse so gering sein dass zwar die kinetische Energie der Cluster verringert wird aber sie dieses trotzdem noch überwinden können und somit in die Oktopol-Ionenfalle eintreten.
Auf den Stäben des Oktopols liegt eine zwei-dimensionale Radio-Frequenz an, welche die Cluster radial begrenzt. Eine hohe Spannung an der Ausgangslinse (+50V) verhindert das die eingetretenen Cluster die Falle wieder verlassen und sorgt dafür dass sie wieder zurück in das Falleninnere reflektiert werden. Zum Fangen wird nun auf die Eingangslinse ebenfalls eine hohe Spannung (+50V) angelegt. Durch das Anlegen einer hohen Spannung an die Eingangslinse wird dadurch zusätzlich verhindert, dass weiteren Cluster während der untersuchten Reaktionszeit in die Falle eintreten können. Somit können die Cluster in der Falle für bestimmte Zeit gefangen werden. Dabei werden, bedingt durch die Raumladung 10^4 Ionen pro mm^3 gefangen. Nach gewählter Reaktionszeit kann die Ausgangslinse umgepolt werden, und alle Ionen, Produkte und Intermediate aus der Falle extrahiert werden.

In der Ionenfalle herrscht, wie oben schon erwähnt, generell ein Druck von 1 Pa Helium. Diese Druckbedingung führt dazu dass die eingetretenen Cluster durch Stöße weiter an kinetischer Energie verlieren und sich zentral in der Falle bewegen[91]. Zusätzlich wird je nach Experiment ein neutrales Reaktivgas zugegeben. Der Gaseinlass erfolgt über einen Teflonschlauch mit einem Durchmesser von 1 mm, der in die Oktopol-Ionenfalle reicht. Der Druck des zugegebenen Gases wird durch ein Baratron-Kapazitätsmanometer (MKS, Typ 627 B) gemessen.

Analysiert werden die extrahierten Ionen nach der Reaktion, mit einem massenselektierenden Quadrupol Q_3. Die Detektion erfolgt anschließend mit einem Channeltron-Detektor mit einer zuvor geschalteten Konversions-Dynode. Jeder Zyklus wird 10 mal wiederholt, wobei ein Oszilloskop (LeCroy 9400A 175 MHz) die analogen Signale mittelt und als digitales Signal an die Computersteuerung weiterleitet.

Die Computersteuerung erfolgt über ein Labview-Programm (National Instruments, Version 5.1). Manuell eingegeben werden können: Fallenfüllzeit $t_{Füll}$, Speicherzeit t_{Rkt}, Extrahierungszeit t_{Aus}, zu untersuchender Massenbereich, Anzahl an Datenpunkten und diskrete Massen auf Q_3. Für jedes Spektrum werden alle Parameter eingegeben. Daraus bestimmt der Computer den genauen Ablauf der Zyklen. Im Detail erfolgt eine Steuerung wie folgt (vergleiche Abbildung 2.3):

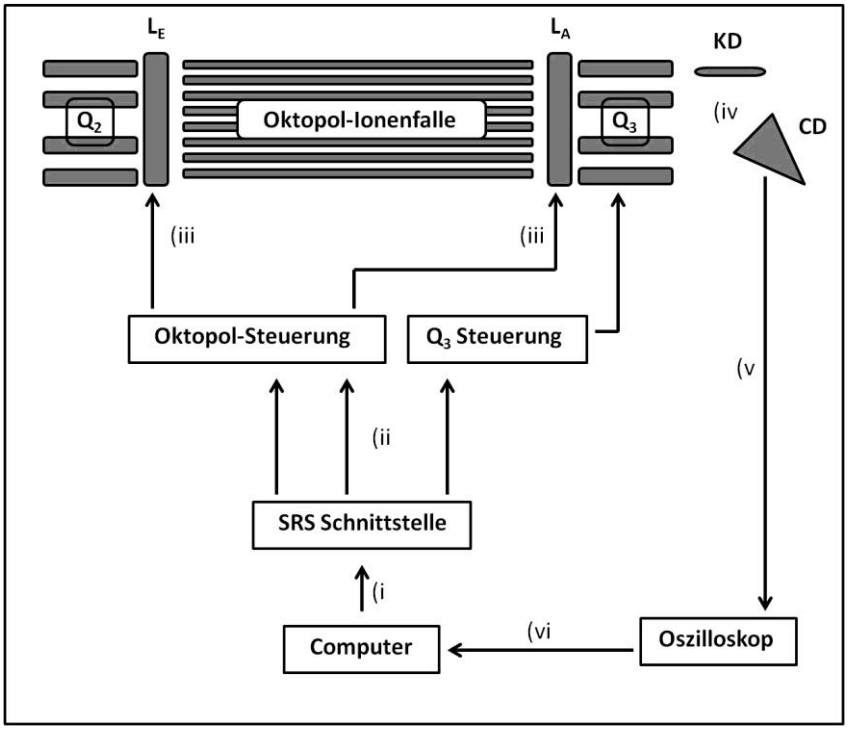


Abbildung 2.3. Schematische Darstellung der Steuerung der einzelnen Komponenten zur Datenerfassung. Transferquadrupol Q_2, Oktopol-Ionenfalle mit Eingangslinse L_E und Ausgangslinse L_A massenselektierender Quadrupol Q_3 KD ist die Konversions-Dynode, CD ist der Channeltrondetektor. i) – vi) siehe Beschreibung im Text.

i) Die experimentellen Parameter werden von dem Computer auf den die SRS Schnittstelle (Scientific Research Instruments, SRS 245) übermittelt

ii) Durch den SRS werden gleichzeitig mehrere Signale umgewandelt
   - Durch TTL Signale wird die Oktopol-Regelung angesteuert
   - Eine Gleichspannung mit einem bestimmten Wert zwischen 0 und 10V (dies entspricht einer spezifischen Masse) wird zu der Q_3 Steuerung gesendet. Diese übermittelt eine dementsprechende Spannung an den Quadrupol

iii) Zwei TTL Signale ändern die Spannungen an der Eingangs- und Ausgangslinse entsprechend einem Fallenzyklus mit Füllen, Speichern und Extrahieren

iv) Das Ionensignal wird durch einen Channeltron-Detektor detektiert (die Zwischenschaltung einer Konversions-Dynode verstärkt das einfallende Signal)

v) Das detektierte Signal wird zu einem Oszilloskop übermittelt

vi) Um das Rauschen-zu-Signal-Verhältnis klein zu halten, mittelt das Oszilloskop über 10 Zyklen und sendet diesen Wert als Datenpunkt an den Rechner

Diese einzelnen Schritte werden für jeden sich ändernden Parameter aufgenommen. Für die Aufnahme eines Massenspektrums bei einer bestimmten Reaktionszeit ist der sich ändernde Parameter die zu analysierende Masse, wobei alle anderen Parameter unverändert bleiben. Zur Aufnahme einer Kinetik wird eine Masse (Masse in Q_3 unverändert) in Abhängigkeit der Reaktionszeit (t_{Rkt} wird verändert) beobachtet.

Die Massenpunkt-für-Massenpunkt Aufnahme eines Quadrupols bedingt auch das Aussehen der Massenspektren. Durch die Funktionsweise eines Quadrupols kann immer nur eine bestimmte Masse detektiert werden. Um ein möglichst genaues Spektrum detektieren zu können, wird der massenselektierende Quadrupol in höchstmöglicher Auflösung betrieben. Bei hoher Massenauflösung verringert sich allerdings die Intensität des zu detektierende Signals. Da die Mittelung pro Massenpunkt zudem über 10 Zyklen betrieben wird, wird deutlich wie stabil das System aus Clusterstrahl und ineinander greifende experimentelle Komponenten arbeitet muß, um ein Massenspektrum mit guter Auflösung bei hinreichender Intensität aufnehmen zu können.

2.1.4. Thermalisierung

Die Reaktivität von freien Clustern weist eine starke Temperaturabhängig auf[90]. Daher ist es essentiell, dass die in die Falle eintretenden Cluster innerhalb kürzester Zeit auf eine definierte Temperatur thermalisiert werden. Zusätzlich wird durch Stöße mit dem Neutralgas Helium die kinetische Energie der eintretenden Cluster weiter verringert. Die Temperaturangleichung tritt schon nach ca. 1000 Stößen ein. Dabei werden nur wenige ms benötigt[91]. Es zeigt sich, dass die Größe des Clusters einen sehr geringen Einfluss auf die Thermalisierungszeit hat. Westergren et al.[90,92] zeigten, dass für einen dreiatomigen Cluster 1000 Stöße ausreichten um von einer Anfangstemperatur von 300 K auf 100 K zu thermalisieren. Für einen dreizehnatomigen Cluster werden ca. 3000 Stöße benötigt. Für das hier gezeigte Experiment bei 1 Pa Helium tritt durch eine Stoßfrequenz von 1 x 10^5 pro Sekunde die Thermalisierung bereits nach 10 ms ein[91].

2.2. Reaktionen in der Gasphase

Der Ablauf und der Erfolg einer katalytischen Reaktion hängen von vielen Faktoren ab. Oftmals sind die einzelnen Reaktionsschritte katalytischer Reaktionen, vor allem in der heterogenen Katalyse, nicht vollständig aufgeklärt. Das Aufklären einzelner elementarer Schritte und damit der Gewinn des Verständnisses der katalytischen Reaktion kann dazu genützt werden, die Reaktion zu einem Optimum zu führen.

In dem biologischen Prozess der diese Arbeit inspirierte, dient ein anorganischer Cluster als Kern einer katalytisch arbeitenden Maschinerie. Die Bemühungen den Prozess des Wasserspaltens in eine industriell nutzbare Form umzuwandeln bewegt sich mit großen Schritten voran. Es zeigt sich, dass trotz enormer Bemühungen die Überführung des gesamten Prozesses inklusive einer Matrix, die die natürliche Umgebung imitiert, sprich: Ein-Elektronen-Reduktanden, Antennenkomplexe und weitere empfindliche Bestandteile; dies nicht zwangsläufig dazu führen muß, dass die gewünschte Reaktion wie erhofft eintritt. Denn das natürliche System ist über Jahrmillionen zu seiner optimalen Form gereift, wohingegen eine künstliche Matrix oft nicht dieselben Ergebnisse erzielen kann. Probleme diesbezüglich

können an Diffusionsprozessen liegen oder zum Beispiel auch an ungewollten Nebenreaktionen.

Genau dies ist der Grund warum, noch vor der Umsetzung in eine anwendbare Form, unabhängig ob homogen oder heterogen, der entscheidende Moment der chemischen Umwandlung weit genauer untersucht werden sollte. Dieser Moment ist die Wechselwirkung von Wasser mit dem anorganischen Cluster. Losgelöst von äußeren Einflüssen zeigt die Untersuchung von freien Clustern in der Gasphase die Möglichkeit intrinsische Eigenschaften von Clustern und reaktionsbestimmende Faktoren der katalytisch aktiven Elemente genauer zu untersuchen.

Cluster dienen als Modell eines katalytisch aktiven Ortes oder Bereiches, an dem eine Reaktion in einen reaktiven Prozess eingekoppelt wird[74]. Unabhängig von der Reaktion oder der Umsetzung von beteiligten Stoffen, ist die Involvierung einer chemischen Bindung wie auch die Beteiligung einzelner Atome ein sehr lokalisierter Umstand, der in einem sehr kleinen atomar definierten Bereich stattfindet[73]. Dieser Umstand kann durch die Gasphasenkatalyse genauer untersucht werden. Massenselektierte Cluster können durch verschiedene Ansätze helfen herauszufinden, welche Faktoren einen Einfluss ausüben oder welche gering in den Ablauf eingreifen. Faktoren, die durch den Cluster gegeben sein können sind zum Beispiel:

- Zusammensetzung des Clusters und damit welchen Einfluss ein Element auf Zusammensetzung und die entsprechende untersuchte Reaktion ausübt
- Clustergröße; systematische Zusammenhänge zwischen Anzahl an Clusteratomen und Reaktion und damit Größe des aktiven Zentrums und Anzahl an Bindungsstellen
- Oxidationszahlen
- Koadsorbtionseffekte durch unterschiedliche Reaktivgase

Um Einsichten in Reaktionsverhalten und Beeinflussung von Reaktionsabläufen zu erhalten, muss zu Beginn eine Reaktion in der Gasphase mechanistisch beschrieben werden. Dies geschieht durch Darstellung einfacher, elementarer Wechselwirkungen zwischen Cluster-Kationen und neutralen Molekülen und dient zum Verständnis der Reaktionsabläufe.

Dazu wird die Entwicklung der einzelnen Reaktionskomponenten durch die Betrachtung von Konzentrationsänderungen beobachtet.

Eine Reaktion kann schematisch wie in Gleichung Gl.2.1 durch eine Reaktionsgleichung beschrieben werden:

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD \qquad \text{(Gl.2.1)}$$

Dabei sind A und B die Edukte, C und D die Produkte. a, b, c und d sind die stöchiometrischen Koeffizienten. Der Umsatz einer chemischen Reaktion kann durch die Reaktionsrate beschrieben werden, die sich direkt proportional zur Änderung der Konzentration einer beteiligten Spezies als Funktion der Zeit verhält:

$$R = -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b}\frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c}\frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d}\frac{d[D]}{dt} \qquad \text{(Gl.2.2)}$$

Die Reaktionsrate kann ebenso dargestellt werden als:

$$R = k\,[A]^m[B]^n \qquad \text{(Gl.2.3)}$$

k ist die Reaktionskonstante, die den Reaktionsumsatz angibt. m + n gibt die Reaktionsordnung an. Die Reaktionsordnungs-Exponenten geben die Beteiligung der Edukte am Umsatz einer Reaktion an. Dabei kann man unterschiedliche Reaktionsordnungen abgrenzen:

- Reaktionen erster Ordnung, oder auch unimolekulare Reaktionen, laufen nach dem Schema *A → Produkte* ab. Diese Ordnung beschreibt zum Beispiel einen radioaktiven Zerfall
- An einer Reaktion zweiter (*A + B → Produkte*) oder dritter Ordnung (*A + B + C → Produkte*) sind dem entsprechend zwei oder drei Edukte beteiligt. Die Gleichung Gl. 2.1 beschreibt eine bimolekulare Reaktion, bei der zwei Edukte eine Reaktion eingehen.

- Reaktionen nullter Ordnung sind vor allem Reaktionen, die wie zum Beispiel photochemische Prozesse, sich unabhängig ihrer Konzentration des Reaktanden zeigen (*A → Produkt*).
- Auf Reaktionen höherer Ordnung wurde noch nicht gestoßen. Dies ergibt sich mit der Unwahrscheinlichkeit einer Kollision von mindestens vier Edukten.
- Besteht eine Reaktion nicht nur aus einem Reaktionsschritt, ergibt sich eine Gesamtordnung bestehend aus den einzelnen Reaktionsschritten.

Um die zeitliche Änderung der Konzentration einer beteiligten Spezies aufzuzeigen, erfolgt eine Integration der Konzentration über die Zeit. Als Beispiel eine unimolekulare Reaktion:

$$\mathrm{R} = \mathrm{k[A]} = -\frac{\mathrm{d[A]}}{\mathrm{dt}} \qquad \text{(Gl.2.4)}$$

$$\int \frac{\mathrm{d[A]}}{\mathrm{[A]}} = -\int \mathrm{k}\,\mathrm{dt} \qquad \text{(Gl.2.5)}$$

Daraus ergibt sich ein Ausdruck für die Änderung der Konzentration der Spezies [A] nach der Zeit t:

$$[\mathrm{A}]_\mathrm{t} = [\mathrm{A}]_0 \cdot \mathrm{e}^{-\mathrm{kt}} \qquad \text{(Gl.2.6)}$$

k kann nun experimentell bestimmt werden, indem die Werte [A] in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen werden und durch eine entsprechende Funktion gefittet werden.
Wie schon erwähnt, bestehen die meisten Reaktionen nicht nur aus einem Reaktionsschritt. Für diese Arbeit von Bedeutung ist eine Reaktion zwischen Edukten, die mit dem einem Zwischenprodukt im Gleichgewicht stehen, aus welchem sich dann in einem weiteren Schritt (ohne Rückreaktion) ein Produkt bildet. Siehe Gl. 2.7 und Gl.2.8:

$$\mathrm{A} \rightleftharpoons \mathrm{B} \qquad k_1 , k_{-1} \qquad \text{(Gl. 2.7.)}$$

$$\mathrm{B} \longrightarrow \mathrm{C} \qquad k_2 \qquad \text{(Gl.2.8.)}$$

Das Edukt A reagiert zu einem Produkt B. Dieses kann durch eine Gleichgewichtsreaktion auch wieder in sein Edukt zerfallen. k_1 und k_{-1} sind die dazugehörigen Reaktionskonstanten

für die Hin- (k_1) und die Rückreaktion (k_{-1}). Das Produkt B kann aber nun auch weiter reagieren, und dadurch Produkt C bilden. Zu diesem Reaktionsschritt gehört k_2. Die einzelnen Schritten können beschrieben werden durch:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_{-1}[B] \quad \text{(Gl.2.9)}$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B] - k_2[B] \quad \text{(Gl.2.10)}$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B] \quad \text{(Gl.2.11)}$$

Um diese Gleichungen zu lösen, wird mit dem Quasistationaritätsprinzip gearbeitet. Dabei wird angenommen, dass sich die Konzentration [B] über den beobachteten Zeitraum der Reaktionen kontant bleibt:

$$\frac{d[B]}{dt} \cong 0 \quad \text{(Gl.2.12)}$$

Dadurch ergibt sich aus Gl.2.10:

$$0 = k_1[A] - k_{-1}[B] - k_2[B] \quad \text{(Gl.2.13)}$$

Des Weiteren folgen dann für die Gleichungen Gl.2.9 bis Gl.2.11 neue Differentialgleichungen der Form:

$$\frac{d[A]}{dt} = -\frac{k_1 k_2}{k_{-1}+k_2}[A] \quad \text{(Gl.2.14)}$$

$$[B] = -\frac{k_1}{k_{-1}+k_2}[A] \quad \text{(Gl.2.15)}$$

$$\frac{d[C]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}+k_2}[A] \quad \text{(Gl.2.16)}$$

Durch das Aufeinanderfolgen der verschiedenen Reaktionsschritte ergibt sich eine Verknüpfung der einzelnen Komponenten durch Änderung eines Reaktionsschrittes gegenüber der Gesamtreaktion. Bestimmt ein Reaktionsschritt den zeitlichen Verlauf, ist dies

der reaktionsbestimmende Schritt. Dies zeigt sich deutlich durch das Beispiel, wenn eine der Reaktionskonstanten sehr viel größer ist als andere beteiligte. Ist zum Beispiel $k_{-1} \gg k_2$, so wird die Reaktion mit hoher Wahrscheinlichkeit wieder in die Rückreaktion laufen, anstatt in Richtung der Bildung des Produktes [C]. Damit ist der Reaktionsschritt k_2 bestimmend über den Ablauf der vollständigen Reaktion.

Verläuft eine Reaktion zwischen zwei Edukten zur Bildung eines oder mehrerer Produkte, muss das System in der Regel eine gewisse Energie aufbringen. Die Aktivierungsenergie beschreibt die Höhe einer Energiebarriere, die während der Reaktion überwunden werden muss. Dabei bildet sich beim Durchlaufen der Reaktion ein Übergangszustand in der Höhe der Potentialbarriere. Dies kann ein angeregtes Molekül oder ein metastabiler Zustand sein. Beim Überwinden des Energiewalls gewinnt das System Energie und geht nach der Reaktion in einen energiegünstigeren Zustand über.

Dieser Beschreibung eines Reaktionsablaufes liegt die Arrhenius-Theorie[80] zugrunde. Dadurch bedingt sich allerdings eine kanonische Beschreibung. Dies bedeutet, dass das System vollständig durch die makroskopischen Größen Druck, Volumen und Temperatur beschrieben werden kann. Der in dieser Arbeit präsentierte Niedrig-Druck Bereich benötigt allerdings eine mikroskopische (mikrokanonische) Beschreibung.

Bei dem Durchlaufen der Reaktion müssen die gebildeten Produkte den Energiegewinn nach der Überwindung des Potentialwalls aufnehmen. Da aber die Stoßhäufigkeit des angeregten Produktes mit dem thermalisierten Stoßgas (siehe Kapitel 2.1.4.) kleiner ist als die Umverteilung in dem Komplex auf die verschiedenen Freiheitsgrade, kann das Produkt die Energie nicht schnell genug an die Umgebung abgeben. Dies bedeutet, dass es durch die Umverteilung der Energie in die Freiheitsgrade in dem Komplex zu einem Zerfall kommen kann. Genau dies kann aber nicht ausreichend durch die Arrhenius-Theorie beschrieben werden.

Besser geeignet, um eine Reaktion zwischen Ionen und neutralen Molekülen zu beschreiben, zeigt sich die von Langevin[81] aufgestellte Theorie. Diese beschreibt die Wechselwirkung zwischen einem Ion und einem neutralen Molekül:

$$V_{eff}(r) = U(r) + \frac{L^2}{2\mu r^2} = -\frac{1}{2}\frac{\alpha e^2}{r^4} + \frac{L^2}{2\mu r^2} \qquad \text{(Gl.2.17)}$$

U(r) ist ein durch das Clusterion induziertes Dipolmoment wobei der zweite Term die Abstoßung zwischen den zwei Körpern beschreibt und Drehimpulsbarriere genannt wird. L ist der Drehimpuls L = μ*v*b (*v* = Relativgeschwindigkeit der beiden Stoßpartner, b = Stoßparameter und μ die reduzierte Masse des Neutralgasmoleküls und des Clusterions). Mit der kinetischen Energie E = $\frac{1}{2}\mu v^2$ ergibt sich:

$$V_{eff}(r) = -\frac{1}{2}\frac{\alpha e^2}{r^4} + E\left(\frac{b}{r}\right)^2 \qquad \text{(Gl.2.18)}$$

Das Potential besitzt ein Maximum bei:

$$V_{max}(r_{max}) = \frac{1}{2}\frac{E^2 b^4}{\alpha e^2} \qquad \text{(Gl.2.19)}$$

Was einer Zentrifugalbarriere entspricht, die überwunden werden muss, damit die Reaktion stattfindet. Ersichtlich ist, dass das Potential direkt proportional zur kinetischen Energie ist. Durch diesen proportionalen Zusammenhang zeigt sich, dass wenn E → 0 verläuft (E auch als E = $\frac{3}{2}k_BT$) ändert sich dadurch auch V_{max} zu V → 0. Dies zeigt ein für Ionen-Molekül-Reaktionen typisches Phänomen – die negative Temparaturabhängigkeit. Bedingt durch das Potential ergibt sich ein Faktor der den kritischen Moment festmacht ab dem die Reaktion ablaufen wird:

$$b_c = \left(\frac{2\alpha e^2}{E}\right)^{1/4} \qquad \text{(Gl.2.20)}$$

Ist b ≤ b_c tritt die Reaktion mit hoher Wahrscheinlichkeit ein. Ist b ≥ b_c tritt keine Reaktion ein. Ähnlich einem elastischen Stoß zweier Kugeln mit einem Stoßquerschnitt σ = πb^2 kann für die Reaktion der Langevinsche Stoßquerschnitt bestimmt werden:

$$\sigma_L(E_{kin}) = \pi b^2 = \sqrt{\frac{2\pi^2\alpha e^2}{E_{kin}}} \qquad \text{(Gl.2.21)}$$

wodurch sich schlussendlich über Integration die Reaktionskonstante k_L ergibt:

$$k_L = \sqrt{\frac{4\pi^2 \alpha e^2}{\mu}} \qquad \text{(Gl.2.22)}$$

k_L enthält allerdings nur die reduzierte Masse und die Polarisierbarkeit des Moleküls. Um eine passende Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen Ionen und polaren Molekülen zu erreichen, wird das Wechselwirkungspotential U(r) angepasst:

$$U(r) = -\frac{1}{2}\frac{\alpha e^2}{r^4} - \frac{e\mu_D}{r^2}\cos\theta \qquad \text{(Gl.2.23)}$$

α und μ sind die Polarisierbarkeit und das permanente Dipolmoment des Reaktivmoleküls. T. Su, W. J. Chesnavich und M. T. Bowers[82,83] schlugen zur Involvierung der Temperatur folgende Erweiterung vor:

$$k_{cap}(T) = k_L K_{cap}(T_R, I^*) \qquad \text{(Gl.2.24)}$$

$K_{cap}(T_R,I^*)$ (´capture`) ist ein postulierter Korrekturfaktor, der eine temperaturabhängige Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k_{cap}(T)$ erzeugt. Es zeigt sich also der Effekt eines permanenten Dipols auf die Reaktion. $T_R = \frac{(2\alpha k_B T)}{\mu_D^2}$ ist die reduzierte Temperatur und $I^* = \frac{(\mu_D I)}{(\alpha e \mu)}$ das reduzierte Trägheitsmoment. Es ergeben sich empirische Ausdrücke für $K_{cap}(T_R,I^*)$ für $x = \frac{1}{\sqrt{T_R}}$.

Trotz einer ausführlichen Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen Ion und Reaktivmolekül beschreibt die Langevin Theorie nur die Hinreaktionen der Gasphasenreaktionen ausreichend. Eine weitere mikrokanonische Beschreibung wurde durch F. A. Lindemann[84] vorgeschlagen. Diese hilft Ionen – Molekül – Reaktionen in der Gasphase noch genauer zu beschreiben. Der Lindemann Mechanismus beschreibt die Anregung eines Teilchens durch einen Stoß zur Bildung eines angeregten Übergangszustandes auf den dann der Zerfall in Produkte erfolgt. Der inverse Lindemann beschreibt nun den inversen Fall, dass zwei Edukte durch Stoß miteinander reagieren und ein angeregtes Zwischenprodukt bilden. Dieses kann wieder zerfallen oder durch einen weiteren Stoß mit einem neutral Teilchen stabilisiert werden.

$$M^+ + L \rightleftharpoons (M\text{-}L)^{+*} \qquad k_1 , k_{-1} \qquad \text{(Gl.2.25)}$$

$$(M\text{-}L)^{+*} + He \longrightarrow (M\text{-}L)^+ + He \qquad k_2 \qquad \text{(Gl.2.26)}$$

Das Clusterkation M^+ reagiert durch einen Stoß mit einem neutralen Liganden L zu einem angeregten Komplex $(M\text{-}L)^{+*}$. Dieser angeregte und damit instabile Komplex kann sowohl wieder in seine Edukte zerfallen wie auch durch Stoß mit einem neutralen Stoßpartner, in diesem Experiment Helium, seine Energie auf diesen dritten Stoßpartner übertragen und dadurch stabilisiert werden.

Mit Annahme des Quasistationaritätsprinzips ergibt sich analog zur gezeigten Vorgehensweise die Gesamtreaktionskonstante:

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2[He]} [L][He] \qquad \text{(Gl.2.27)}$$

Abhängig vom herrschenden Druck zerfällt das angeregte Molekül wieder durch Umorganisation der zusätzlichen Energie wenn k_{-1} schneller ist als der Stoß mit einem neutralen Teilchen. Oder der Stoß mit einem weiteren Molekül stabilisiert den aktivierten Komplex bevor er zerfallen kann. Für beide Fälle ergeben sich dann wiederum angepasste Reaktionskonstanten:

$k_2 >> k_{-1}$ (Hoher-Druck-Bereich)

$$k_{HD} = k_1 [L] \qquad \text{(Gl.2.28)}$$

$k_{-1} >> k_2$ (Nieder-Druck-Bereich)

$$k_{ND} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [L][He] \qquad \text{(Gl.2.29)}$$

Da sich die hier untersuchten Experimente in einem Nieder-Druck-Bereich befinden, ist der reaktionsbestimmende Schritt der Stoß mit Helium-Atomen. Dieser Energietransfer-Mechanismus oder auch inverser Lindemann-Mechanismus[84] ist typisch für Reaktionen von Clusterionen mit Neutralgasen in der Gasphase im Niedrig-Druck Bereich.

Mit Hilfe der Langevin-Theorie können k_1 und k_2 sehr gut beschrieben werden. Zur Bestimmung der Dissoziationskonstante k_{-1} unter der Berücksichtigung der internen Energieumverteilung zwischen den Freiheitsgraden zeigt sich die RRK-Theorie[85,86] (Rice-Rampsperger-Kassel) als statistische Theorie geeignet, um unimolekulare Dissoziationsraten zu bestimmen. Diese Theorie beschreibt den Reaktionsmoment des angeregten Moleküls, in dem die Energie sich in die Vibrationsfreiheitsgrade verteilt, die zu einer Dissoziationsreaktion führen (kritische Moden). Die RRK-Theorie beschreibt den Übergangszustand als eine anharmonische Kopplung von S Oszillatoren, die die Energieumverteilung ermöglicht.

$$P_{E_0}^{E} = (1 - \frac{E_0}{E})^{s-1} \qquad \text{(Gl.2.30)}$$

P ist die Wahrscheinlichkeit, dass die benötigte Energie E_0 von der gesamt Energie E in die kritische Mode umverteilt wird, die zur Dissoziation führt. Da dieser Ansatz nur für Moleküle mit entarteten Niveaus angemessen ist und bei größeren Systemen nicht mehr zutrifft wurde durch Marcus[87] die RRKM-Theorie entwickelt, um die Involvierung der Zustandsdichten der zugänglichen Niveaus sowohl des Übergangszustandens wie auch des Ausgangszustandes erweitert:

$$k_d(E) = L^{\ddagger} \frac{W(E^{\ddagger})}{N(E)h} \qquad \text{(Gl.2.31)}$$

k_d ist die Zerfallskonstante der Reaktion. $L^{\ddagger}$ ist die Entartung des Reaktionsweges, $W(E^{\ddagger})$ ist die Zustandsdichte der aktiven Moden des Übergangszustandes. N(E) ist die Zustandsdichte der zugänglichen Moden der Reaktanden, h ist das Plancksche Wirkungsquantum.

$$W(E^{\ddagger}) = \frac{E^s}{s! \prod_{i=1}^{s} h\nu_i} \qquad \text{(Gl.2.32)}$$

$$N(E) = \frac{dW(E^{\ddagger})}{dE} = \frac{E^{s-1}}{(s-1)! \prod_{i=1}^{s} h\nu_i} \qquad \text{(Gl.2.33)}$$

Somit gehen die Schwingungs- und Rotationsfrequenzen in die Bestimmung der Reaktionskonstante mit ein, was einer genaueren Betrachtung der Reaktion dient. Mit den

oben gezeigten Konzepten können Reaktion in der Gasphase sehr gut beschrieben und grundlegend erfasst werden. Sie dienen dem Verständnis der Reaktionsabläufe, die in den nachfolgenden Kapiteln gezeigt werden.

2.3. Datenerfassung

Der hier gezeigte experimentelle Aufbau ermöglicht zwei Arten der Studien zur Untersuchung der Reaktionen von Clustern in der Gasphase. Durch die variable Konfiguration der Datenerfassung ermöglicht das Experiment sowohl die Aufnahme von Massenspektren wie auch die Erfassung der Kinetik einer Reaktion.

Durch Sputtern eines Targets werden freie Cluster erzeugt. Eine Clustergrößenverteilung nach dem Sputterprozess an einem Mangan-Target ist in Abbildung 2.2 gezeigt. Durch Massenselektion in Q_1 wird nur eine Clustergröße isoliert und durch den nachfolgenden Quadrupol Q_2 zu der Oktopol-Ionenfalle transferiert. Durch variierendes, kooperatives Schalten der Oktopol-Ionenfalle und des massenselektierende Quadrupols Q_3 können je nach Experiment Aufnahmen i) der gesamten Produktmassen bei einer festgelegten Reaktionszeit oder ii) Kinetik durch Beobachtung einer Produktmasse in Abhängigkeit der Reaktionszeiten erhalten werden.

2.3.1. Massenspektren

Ein Massenspektrum gibt Auskunft über die Reaktion eines Clusters und seiner Produkte durch Intensitäten der einzelnen Produktmassen in Abhängigkeit von einer bestimmten Reaktionszeit t_{Rkt}. Wie im vorherigen Kapitel gezeigt, ergibt sich ein Massenspektrum durch das Zusammenwirken von Q_3 und der Oktopol-Ionenfalle, gesteuert durch das Labview-Programm. Als Parameter werden eingegeben i) die Fallenöffnungzeit, ii) die Fallenspeicherzeit, iii) der zu scannende Massenbereich und die iv) Anzahl an Massen-Datenpunkte. Die Fallenöffnungzeit ist festgelegt auf 50 ms. Dies ist völlig ausreichend, um bei Umpolung der Ausgangslinse die Ionen aus der Falle zu extrahieren.

In einem kontinuierlichen Fluss werden 1 Pa Helium Stoßgas und eine vom Experiment abhängige Menge an Reaktivgas eingelassen. Die zuvor eingegebenen Parameter wie Füllzeit und Reaktionszeit bedingen die Speicherung der Cluster in Anwesenheit des Reaktivgases.

Anschließend werden alle Produkte und Intermediate für die gewählte Reaktionszeit extrahiert und analysiert. So ergibt sich für einen zuvor festgelegten Massenbereich ein Produktmassenspektrum für die gewählt Reaktionszeit. Produktmassenspektren zeigen Momentaufnahmen bei einer gewählten Reaktionszeit t_{Rkt}.

2.3.2. Kinetik

Durch die Beobachtung einer Produktmasse in Abhängigkeit von der Reaktionszeit kann die Entwicklung einer einzelnen Komponente einer Reaktion studiert werden. Dazu wird die Reaktion wie beschrieben in der Oktopol-Ionenfalle durchgeführt, wobei der sich ändernde Parameter während der Messung nur die Rektionszeit ist. Dabei wird durch Q_3 nur eine Masse während der Reaktion beobachtet. Werden alle auftretenden Produktmassen in Abhängigkeit von der Reaktionszeit aufeinander folgend detektiert, kann durch zusammenlegen die Dynamik der einzelnen Produkte im Verhältnis zueinander beobachtet werden. Durch die Entwicklung der Trajektorien kann auf einen Mechanismus geschlossen werden.

2.4. Datenanalyse

Die aufgenommen Kinetiktrajektorien zeigen den Verlauf der einzelnen Produktintensität während eines beobachteten Zeitraumes auf. Dabei wird, wie im vorherigen Kapitel erklärt, die Veränderung der Intensität einer Masse in Q_3 beobachtet.

2.4.1. Auswertung der Kinetikdaten

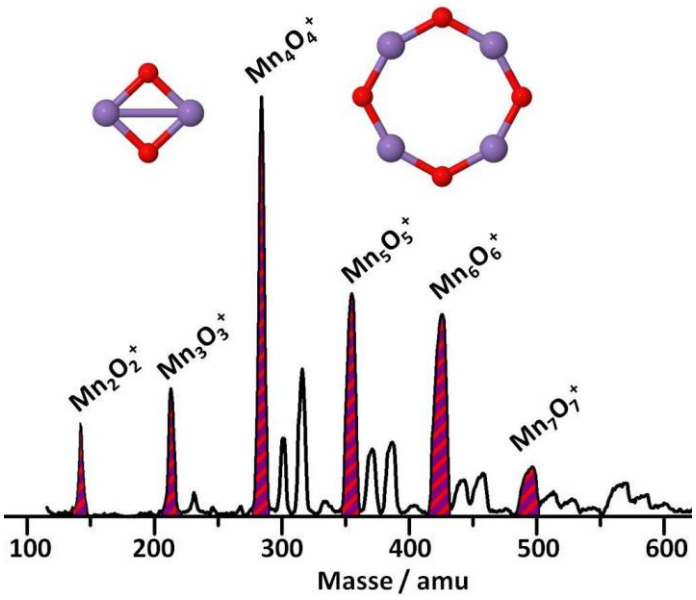
Um die aufgenommenen kinetischen Daten auswerten zu können, müssen die Signale normiert werden:

$$[X_i]_{norm} = \frac{[X_i]}{\sum_{j=1}^{j=n}[X_j]} \qquad \text{(Gl.3.1)}$$

Dabei werden sowohl die Eduktmassen wie auch Produktmassen normiert. X_i ist die Signalintensität von Masse i. n ist die gesamte Anzahl an auftretenden Massen. Anhand der aufgezeichneten Trajektorien wird ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen, der den möglichen Ablauf der untersuchten Reaktion beschreibt. Dieser vorgeschlagene Mechanismus kann durch das Programm DetMech[93] geprüft werden. Dabei wird direkt in das Programm der Mechanismus eingegeben wie auch erwartete Startwerte für die Reaktionskonstanten der einzelnen Schritte. Die eingespeisten Daten werden numerisch gefittet, wobei ein Runge-Kutta-Algorithmus angewandt wird. Die beste Übereinstimmung zwischen normierten Messdaten und der vorgeschlagenen Lösung des Differentialgleichungsystems ergibt den wahrscheinlichsten Mechanismus. Zusätzlich ergeben sich für die einzelnen Reaktionsschritte die optimierten Reaktionskonstanten. Dabei ist die Empfindlichkeit des genutzten Programmes sehr hoch. Dies zeigt sich bei fehlenden Gleichgewichten oder zu weit entfernten Reaktionskonstanten.

3.

Konzept der Erzeugung kleiner Mangan-Oxid-Cluster



Im nachfolgenden Kapitel wird aufgezeigt werden, wie Mangan-Oxid-Cluster mit der hier verwendeten Methode produziert werden. Anschließend wird das Mangan-Oxid-System durch formale Oxidationszahlen, experimentelle Änderung der Oxidationszahlen und theoretisch bestimmte Strukturen, die in Zusammenarbeit mit Uzi Landman entstanden, beschrieben. (Strukturen veröffentlicht in [104]. Reprinted with permission from (Lang, S. M., Fleischer, I., Bernhardt, T. M., Barnett, R. N. & Landman, U. *Nano Lett*. **13**, 5549 (2013)). Copyright (2013) American Chemical Society).

3.1. $Mn_yO_z^+$-Cluster-Erzeugung

Wie in Kapitel 2 schon gezeigt, werden beim Sputterprozess durch die hochenergetischen Xenonionen verschiedene Clustergrößen und Clusterzusammensetzungen aus den Sputter-Targets gelöst. Für die Mangan-Oxid-Cluster wurden reine Mangan-Targets verwendet. Durch Kontakt mit Atmosphärensauerstoff oxidierten sie innerhalb kürzester Zeit. In Folge dessen sind in den Q_2–Spektren ausschließlich Oxidcluster sichtbar. Die Aufnahme von Q_2 – Spektren wird ausführlich in Kapitel 2.1. behandelt. Eine typische Massenverteilung der $Mn_xO_y^+$-Cluster ist in Abbildung 3.1 zu sehen. Besonders auffällig ist, dass vor allem die stöchiometrischen Clusterzusammensetzungen eine verstärkte Intensität aufweisen, während die nichtstöchiometrischen Cluster in geringerer Intensität vorhanden sind. Dies weist auf eine erhöhte Stabilität der stöchiometrischen $Mn_YO_z^+$ (y = z, 2 - 7) hin. Reine Mangan-Cluster oder MnO^+ wurden nicht detektiert.

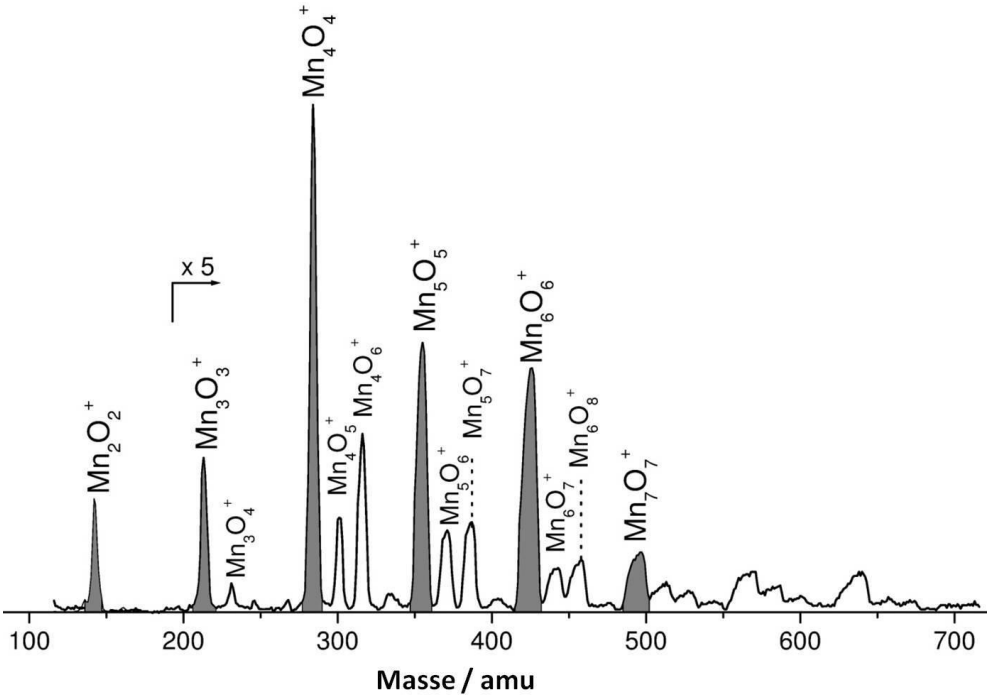


Abbildung 3.1. Clustergrößenverteilung durch Spektrenaufnahme auf Q_2. Zur besseren Übersicht wurden die Clustersignale ab $Mn_3O_3^+$ um einen Faktor 5 vergrößert. Die stöchiometrischen Cluster sind grau hinterlegt.

Eine ähnliche Verteilung mit erhöhtem Anteil an stöchiometrischen Clustergrößen wurde auch von Ziemann und Castlemann[94] experimentell mit einer Gasaggregationszelle erzeugt. Im Vergleich zu den in der vorliegenden Arbeit untersuchten kationischen Clustern, bilden anionische MnO-Cluster wie in der Arbeit von Pramann und Rademann[95] gezeigt, eine Serie von $Mn_yO_z^-$ (y = 2 - 12, z = 1 - 4) ohne eine herausstechende Intensität an stöchiometrischen oder nichtstöchiometrischen Strukturen. Erweiternd stammen aus der Forschung von Oliveira et al.[96] Experimente mit einer Laserverdampfungsquelle in der aus preoxidierten Manganpellets Serien von $Mn_yO_{y+1}^-$ und Mn_yO_{y+2} (y = 1 - 5) Anionen hergestellt wurden. Für neutrale Mangan-Oxid-Cluster gibt es momentan nur theoretisch bestimmte Ergebnisse, die sich eher auf strukturelle Eigenschaften beziehen[97,98] und nicht die Intensitäten-Verteilung erzeugter freier Cluster aufzeigen.

3.1.1. Oxidationszahlen

Mangan als ein Übergangsmetall kann durch seine Elektronenkonfiguration [Ar] $3d^5$ $4s^2$ mehrere Oxidationszustände annehmen. In Sauerstoffverbindungen sind vor allem +2 bis +7 die wichtigsten Oxidationszahlen[99]. Für die einfach positiv geladenen Cluster kann man durch die Gleichung 3.1 den Mittelwert der formalen Oxidationszahlen der Manganatome in $Mn_yO_z^+$ berechnen.

$$\text{Mittelwert der formalen Oxidationszahl} = \frac{2z+1}{y} \qquad \text{(Gl.3.1)}$$

Somit besitzen die Mn-Atome in $Mn_2O_2^+$ formal die Oxidationszahlen +II und +III. Für $Mn_3O_3^+$ ergeben sich +II/+II/+III. Für $Mn_4O_4^+$ wird ein weiteres Mn(II) dazugerechnet. Ebenso für $Mn_5O_5^+$. Für die nichtstöchiometrischen Cluster ergeben sich im Mittel höhere Oxidationszahlen.

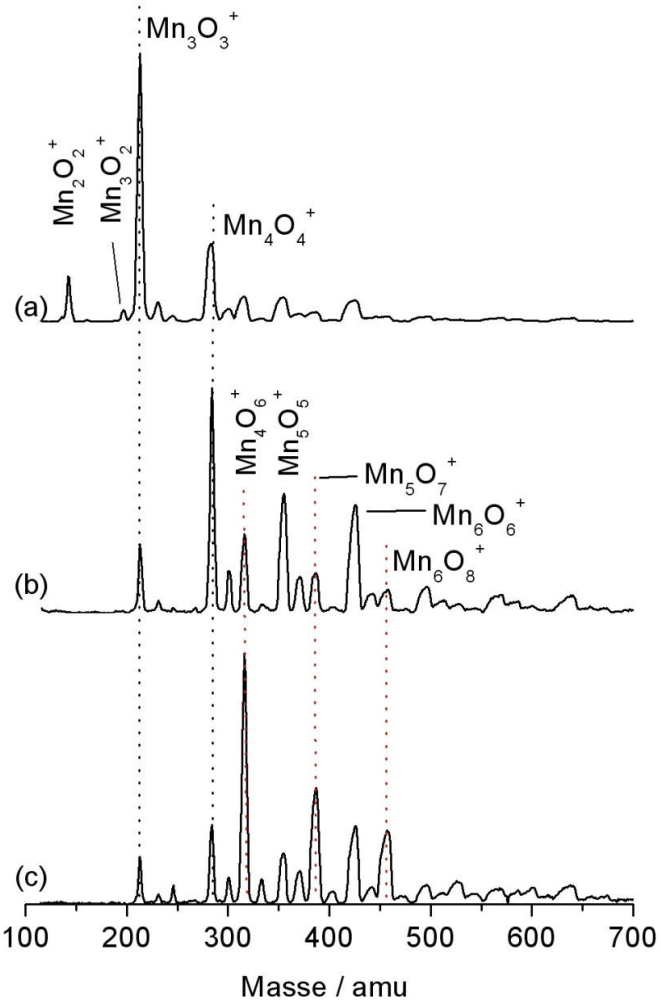


Abbildung 3.2. Clustergrößenverteilung auf Q_2 gemessen mit vorheriger Zugabe von Sauerstoff in den Targetraum: (a) Clustersignaljustage auf kleine Clustergrößen, (b) Justage auf höhere Clustermassen. (c) Clustergrößenverteilung mit Zugabe von Sauerstoff während des Sputterprozesses.

Die Oxidationszahl spielt insoweit eine Rolle, da durch sie die Redoxeigenschaft der Mangan-Atome beeinflusst wird[99,100]. Für freie positive Mangan-Oxid-Cluster zeigen dies auch die Studien von Jia et al.[100] Darin wird der Zusammenhang von Reaktionskonstanten und Oxidationszahlen aufgezeigt. Je höher die Oxidationszahl der Mangan-Atome, umso langsamer ist die Aktivität des Austausches des Sauerstoffes durch Schwefel aus H_2S. Ebenso zeigt sich in natürlichen Systemen wie Enzymen oder im Photosystem II der Photosynthese eine starke Abhängigkeit der Redoxeigenschaften von Oxidationszustand der beteiligten Mangan-Atome[24,32,37,101].

Zur Veränderung der Oxidationszahl der Mangan-Atome wurde im Targetraum zusätzlich Sauerstoff eingelassen. In Abbildung 3.2. sind drei Massenspektren aufgeführt. Die Spektren (a) und (b) wurden bei unterschiedlichen Justagen nach zusätzlicher Sauerstoffzugabe vor dem Sputterprozeß aufgenommen. (a) zeigt eine Verstärkung der stöchiometrischen Clustergrößen im Vergleich zu dem Spektrum in Abbildung 3.1. Die zusätzliche Sauerstoffzugabe vor dem Sputtern ermöglicht ein weiteres Oxidieren der Oberfläche der Targets. Für Spektrum (b) wurde auf höhere Massen justiert. Für Spektrum (c) wurde während des Sputterprozesses Sauerstoff eingelassen. Vor allem verstärken sich die $Mn_yO_z^+$ (z = y + 2)-Clustersignale. Die Signale $Mn_yO_z^+$ (z = y + 1) bleiben unverändert. Dies weist darauf hin, dass die Zunahme der Signalstärke nicht auf eine Dissoziation von O_2 zurück zu führen ist, sondern eher einer Adsorption von molekularem Sauerstoff entspricht.
Die Zugabe von Sauerstoff ermöglicht somit in diesem Falle offenbar keine Oxidationszahlerhöhung der Mangan-Atome.

3.1.2. Strukturen

Die genaue Struktur herauszufinden und zwischen möglichen Stereogeometrien zu unterscheiden ist unter den hier beschriebenen experimentellen Bedingungen nicht möglich. Daher wurden durch unterstützende theoretische Berechnungen von Uzi Landman und Robert Barnett die in dieser Arbeit aufgeführten Clustergrößen $Mn_yO_z^+$ (y = z = 2 - 5, y ≠ z y = 3, z = 2) strukturell analysiert (siehe Abbildung 3.3). Dazu wurden durch die BO-SDF-MD-Methode[102,103] (Born-Oppenheimer-Spin-Dichtefunktional-Moleküldynamik-Methode) die Geometrien der Mangan-Oxid-Cluster und die der später folgenden Wasserkomplexe bestimmt. Die BO-SDF-MD-Methode eignet sich besonders für die Betrachtung von gelandenen Systemen. Dabei wird die Struktur bei minimaler Energie mithilfe des Gradientenverfahrens ermittelt um die Clusterstruktur bestimmen zu können. Die Methode beruht auf die Dichtefunktionaltheorie die bei einem Vielelektronensystem den Grundzustand abhängig der ortsabhängingen Elektronendichte bestimmt. Genauer beschrieben findet sich dieser theoretische Ansatz für die $Mn_yO_z^+$-Cluster in der Veröffentlichung[104]. Ebenso entstammen die aufgezeigten Energien dieser Zusammenarbeit.
In Abbildung 3.3. sind die Strukturen mit der niedrigsten relativen Energie in der blauen Umrandung gezeigt. Für das Tetra-Mangan-Oxid und das Penta-Mangan-Oxid gibt es weitere

Strukturisomere, die eine geringfügig höhere Energie besitzen. Alle stöchiometrischen Clustergrößen bestehen aus $(MnO)_n^+$ Elementen, wobei die Sauerstoffe als µ-Oxo-Brücken zwischen den Mangan-Atomen dienen. Die Clustergrößen $Mn_2O_2^+$, $Mn_3O_3^+$ und $Mn_4O_4^+$ sind in ihrem Grundzustand ringförmig planar. $Mn_4O_4^+$ zeigt noch zwei weitere räumliche Isomere. Die kubische Struktur ist um 0.25 eV höher und die leiterförmige um insgesamt 0.46 eV. $Mn_5O_5^+$ besitzt als Zustand der niedrigsten Energie eine dreidimensionale räumliche Struktur und die ringförmige planare Struktur liegt um 0.20 eV höher.

Eine strukturelle Ausnahme bildet der lineare $Mn_3O_2^+$ Cluster. Er ist ein Beispiel für nichtstöchiometrische Clustergrößen. Andere nichtstöchiometrische Größen konnten nicht in ausreichender Intensität selektiert werden.

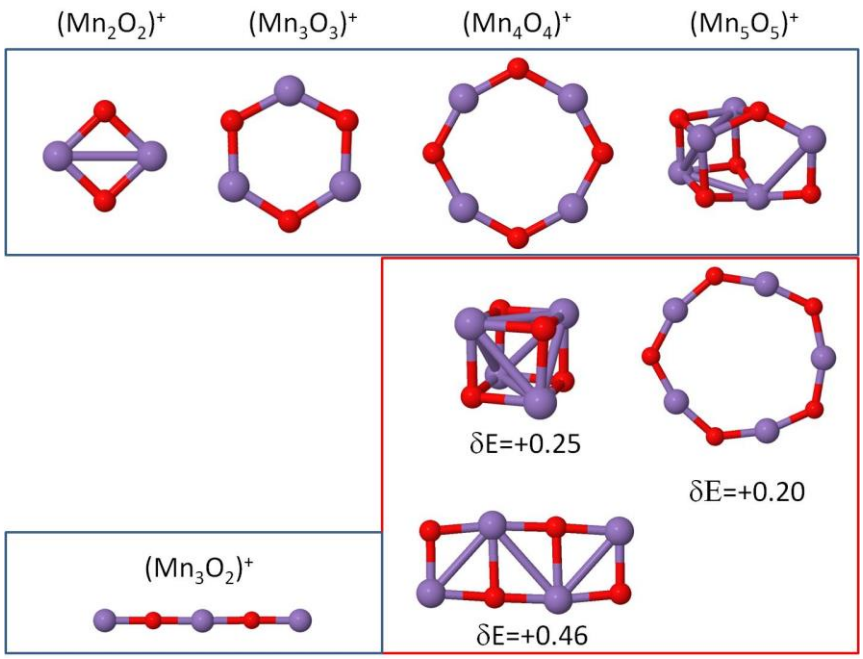


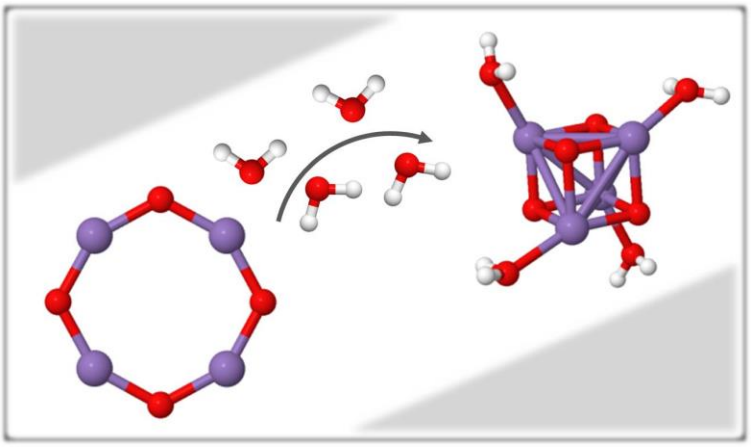
Abbildung 3.3. Von Uzi Landmann und Robert Barnett theoretisch bestimmte Strukturen der Mangan-Oxid-Cluster $Mn_2O_2^+$ und $Mn_4O_4^+$ (veröffentlicht in [104]). Mangan-Atome in Lila. Sauerstoff-Atome in Rot. Blaue Umrandung kennzeichnet Strukturen mit der kleinsten relativen Energie. Rot umrandet sind Strukturisomere mit höherer Energie. Energien in eV. (Strukturen veröffentlicht in [104]. Reprinted with permission from (Lang, S. M., Fleischer, I., Bernhardt, T. M., Barnett, R. N. & Landman, U. *Nano Lett*. 13, 5549 (2013)). Copyright (2013) American Chemical Society).

Die aufgeführten Strukturen zeigen freie Cluster-Kationen. In der Literatur gibt es nur wenige Studien zur Struktur von freien Mangan-Oxid-Clustern. Vergleichbar mit der Geometrie von $Mn_2O_2^+$ existieren vor allem vorgeschlagene Strukturen der neutralen Cluster[97,98,105,106] in einer eher rhombischen Struktur. Dau et al zeigen sowohl für den positiven Cluster, wie auch für den neutralen Cluster identische Strukturen[13,29].

Weitere neutrale Clustergrößen $(MnO)_n$ (n = 3 - 8) wurden von Gong et al.[107] veröffentlicht, sowie auch von Ziemann und Castleman[108] positiv geladene Cluster (n = 3, 6, 8, 12). Die aufgeführten Strukturstudien entsprechen den hier gezeigten Strukturen. Die erwähnten μ-Oxo-Brücken sind von hohem Interesse, da der anorganische Kern im PS II ebenfalls μ-Oxo-Brücken aufweist. Die Bedeutung der Oxo-Brücken für die Spaltung des Wassers ist noch nicht vollständig aufgeklärt[24,32,37,109].

4.

Reaktionen kleiner Mangan-Oxid-Cluster $Mn_yO_z^+$ (y = z = 2,4)



In Anlehnung an die elementaren Bestandteile des aktiven, wasserspaltenden Komplexes, wurde im nachfolgenden Kapitel die Wechselwirkung von Mangan-Oxid-Clustern mit Wasser untersucht. Dabei werden besonders ausführlich die Cluster $(MnO)_2^+$ und $(MnO)_4^+$ beschrieben. Um einen systematischen Überblick und einen tieferen Einblick in ein generelles Reaktionsverhalten und Wechselwirkungen mit weiteren Reaktivgasen zu erhalten, wurden weitere MnO-Clustergrößen untersucht. (Strukturen veröffentlicht in [104]. Reprinted with permission from (Lang, S. M., Fleischer, I., Bernhardt, T. M., Barnett, R. N. & Landman, U. *Nano Lett*. 13, 5549 (2013)). Copyright (2013) American Chemical Society).

Modell-Systeme, angelehnt an den OEC, sollen so einfach wie möglich gestaltet werden. Dabei geht es nicht um ein Imitieren des hochkomplexen OEC-Systems, sondern um ein grundlegendes molekulares Verständnis einzelner Schritte oder Komponenten, denn der biologische Prozess, der in der Photosynthese stattfindet, ist ein über Jahrmillionen optimierter Prozess aus ineinander greifenden Mechanismen, Proton-Elektronen-Transfer-Ketten, Photonensensibilisatoren und Wasser-Transport-Mechanismen.

Der Mangan-Oxid-basierte Cluster-Kern des OEC per se spaltet Wasser und setzt damit einen Prozess in Gang, bei dem Sauerstoff gebildet wird und Protonen und Elektronen mobilisiert werden, in dem sie mit der organischen Matrix interagieren. Der einleitende Schritt ist die Aktivierung des H_2O und die Spaltung der O-H-Bindungen des Wassers. Schon 1955 konnte Pirson zeigen, dass Mangan elementar für die Sauerstoffentwicklung in dem Photosystem ist[110]. Shilov at al. synthetisierten MnO_2-Verbindungen und zeigten das erste Mal, dass synthetische Mangan-Oxide in Anwesenheit starker Oxidmittel wie Ce(IV), $Ru(bpy)_3^{3+}$ und $Fe(bpy)_3^{3+}$ als Wasseroxidations-Katalysatoren dienen[111]. Seit den ersten Schritten wurde die Forschung um Mangan ebenso wie dessen Einfluss in der Photosynthese zu einem zentralen Thema in der biologisch inspirierten Katalyseforschung.

Die Mangan-Atome im sauerstoff-produzierenden Kern sind durch µ-oxo-Brücken in einer verzerrt-kubischen Form miteinander verbunden. Der Einfluss der Sauerstoff-Brücken des Mangan-Oxid-Clusters des OEC auf die O_2-Erzeugung ist nicht vollständig aufgeklärt. Eine Involvierung der µ-oxo-Brücken wird mittlerweile als sehr wahrscheinlich diskutiert[60,112,132], was der Ansicht widerspricht, dass die Sauerstoff-Brücken nicht direkt am Prozess der Sauerstoff-Erzeugung beteiligt sind. Dabei zeigt sich, dass durch die Sauerstoff-Brücken die Struktur des Clusters eine Flexibilität und Dynamik erhält[113], die essenziell für die Sauerstoff-Bildung ist. Unterschiedliche vorgeschlagene Mechanismen zeigen Möglichkeiten, in denen sowohl die Einbeziehung der µ-Oxo-Brücken stattfinden kann, wie auch die Involvierung endständiger Oxyl-/Oxo-/Hydroxo-Gruppen[13,24,32]. Dabei lassen sich zwei Geschwindigkeits-Konstanten für die Erzeugung von O_2 aus zwei H_2O bestimmen[24,33]. Dies läßt es wahrscheinlich erscheinen, dass das erste Molekül Wasser in einer terminalen Position an ein Mangan-Atom in den OEC Komplex mit eingebunden wird und das zweite Wassermolekül eine µ-Oxo-Brücke ersetzt, nachdem diese zur Sauerstoffentwicklung diente. Dabei ist die

erste terminale Sauerstoffeinbeziehung um eine Größenordnung schneller als die µ-Oxo-Brücken-Substitution.

Um einen ersten Einblick in das Reaktionsverhalten von reinen Mangan-Oxid-Clustern mit Wasser und in deren intrinsische Eigenschaften ohne die Beeinflussung von Liganden oder Oberflächen zu erhalten, wurden Experimente durchgeführt die fokussiert auf zwei Clustergrößen $Mn_yO_z^+$ (y = z = 2, 4) die Reaktion mit Wasser untersuchen.

Die katalytischen Fähigkeiten der Wasseraktivierung und Wasserspaltung, die dem manganbasierten OEC innewohnen, dienen als Anregung, diese Eigenschaften bei Mangan-Oxiden zu untersuchen. Die Spaltung von Wasser im OEC ist eine 4-Elektronen-4-Protonen-Reaktion, wobei aus zwei Molekülen Wasser ein Molekül O_2 entsteht und vier Protonen und vier Elektronen frei werden (Gleichung (4.1.)).

$$2\ H_2O \quad \rightleftharpoons \quad O_2 + 4H^+ + 4e^- \qquad \text{(Gl.4.1.)}$$

In diesem Kapitel wird gezeigt, dass Mangan-Oxide unabhängig von ihrer Größe ($Mn_yO_z^+$ (y = z = 2, 4)) als solches die intrinsische Fähigkeit besitzen, die Bindung zwischen Sauerstoff und Wasserstoff zu aktivieren. Dabei wurden die stöchiometrischen $Mn_yO_z^+$ (y = z = 2, 4) in Reaktion mit D_2O und $H_2{}^{18}O$ untersucht. Diese experimentelle Untersuchung wurde unterstützt durch Strukturen und Energien aus theoretischen Struktur-Berechnungen von Uzi Landmann et al. Darüber hinaus wird auf die Interaktion mit weiteren neutralen Molekülen eingegangen, um das besondere Reaktionsverhalten zwischen den Mangan-Oxid-Clustern und Wasser zu zeigen.

Experimentelle Bedingungen:

- Wie in Kapitel 3 gezeigt, wurden durch die Massenselektion in dem Quadupol Q_1 die gewählten Clustergrößen selektiert und dann zu der Ionenfalle transferiert.
- Die Massensignale der einzelnen Clustergrößen wurden in Anwesenheit von reinem Helium bestimmt.
- In der Oktopolionenfalle herrschten für die Reaktionen mit Wasser Bedingungen von 1 Pa Helium und je nach Experiment 0.001 Pa D_2O oder entsprechend 0.001 Pa $H_2{}^{18}O$.

- Als weitere Chalkogen-Wasserstoff-Verbindung wurde mit H_2S bei unterschiedlichen Drücken des Reaktivgases Experimente durchgeführt.
- Experimente mit weiteren neutralen Reaktivgasen dienen zur Veranschaulichung des Reaktionsverhaltens der untersuchten Cluster
- Alle Reaktionen wurden bei Fallenspeicherzeiten von 0 ms, 100 ms, 500 ms und 1-2s untersucht
- Alle aufgeführten Experimente wurden bei Raumtemperatur durchgeführt

➢ Die unterstützenden theoretisch bestimmten Strukturen wurden in Zusammenarbeit durch Uzi Landman und Robert Bernett erstellt. Genutzt wurde dabei für die räumliche Anordnung der Mangan-Oxid-Cluster die BO-SDF-MD[102,103] Methode mit zusätzlichen das System beschreibenden Erweiterungen. In Kapitel 3.1.2. wurde diese Theroie in Kürze erklärt, eine ausführliche Erläuterung wurde in der Veröffentlichung [104] aufgeführt.

4.1. Untersuchung des Di-Mangan-Di-Oxo-Clusters $Mn_2O_2^+$

4.1.1. Aktivierung der Sauerstoff-Wasserstoff-Bindung in Wassermolekülen durch eine [1,3]-Wasserstoffmigration

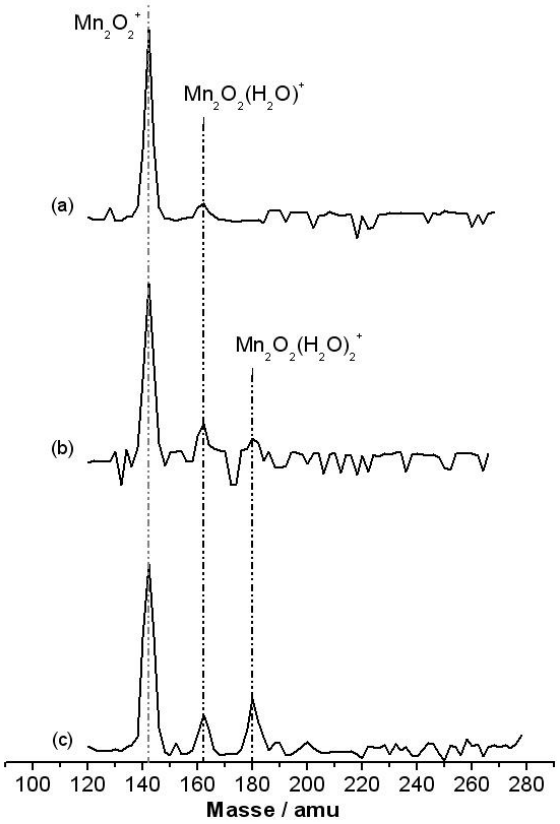


Abbildung 4.1. Massenspektrum des Oxo-Clusters $Mn_2O_2^+$ in Anwesenheit von 1 Pa Helium zum Bestimmen des reinen Cluster Signals bei (a) 0 s (b) 100 ms und (c) 500 ms Speicherzeit. Die erste Markierung zeigt das Clustersignal, die schwarze Markierung zeigt Adsorptionsprodukte mit Restgaswasser mit Produkten der Stöchiometrie $Mn_2O_2(H_2O)^+$ und $Mn_2O_2(H_2O)_2^+$.

Abbildung 4.1. zeigt die Massenspektren zur Bestimmung des Signals des Clusters $Mn_2O_2^+$ in der Oktopolionenfalle in Anwesenheit von Helium ohne ein Reaktivgas. Im Spektrum sind das Clustersignal und Adsorptionsprodukte des Clusters mit Wasser ersichtlich. Das Restgas Wasser ist in geringen Mengen z.B. im Helium Stoßgas enthalten oder als nicht-ausheizbare Restspuren in der Reaktionskammer, siehe Abbildung 4.2. Die Massen der

Adsorptionsprodukte entsprechen den Zusammensetzungen $Mn_2O_2(H_2O)_n^+$ (n = 1 - 2) (schwarze Linien). Die gebildeten Produkte weisen darauf hin, dass der Di-Mangan-Di-Oxo-Cluster schon mit äußerst geringen Spuren von Wasser reagiert.

Nachdem das reine Clustersignal bestimmt wurde, wurde D_2O als Reaktivgas eingelassen. D_2O wurde anstatt H_2O gewählt, da durch seine gerade Masse die Massenzuordnung viel genauer möglich ist und ein möglicher experimenteller Shift um 1 amu, der im Laufe eines Experimentzykluses auftreten kann, nicht zu einer Fehlinterpretation durch die Involvierung der Wasserstoffatome führt. In Abbildung 4.3. sind die Massenspektren des Clusters $Mn_2O_2^+$ nach der Reaktion mit D_2O bei Raumtemperatur aufgeführt. Die Speicherzeit betrug (a) 0 s (b) 100 ms und (c) 500 ms.

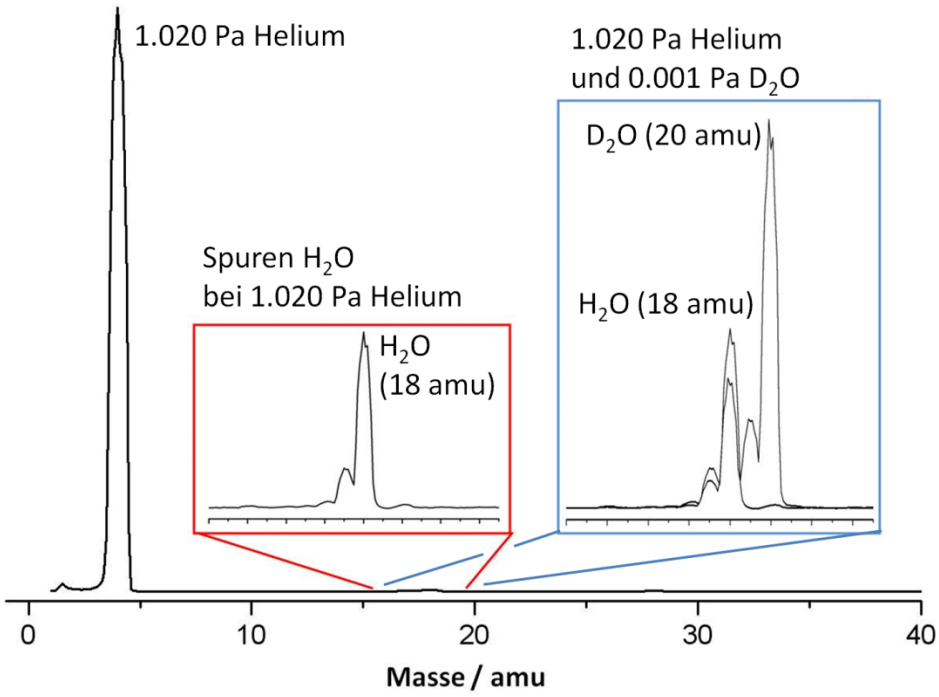


Abbildung 4.2. Massenspektren aufgenommen mit dem Restgasanalysator, um das Verhältnis zwischen Helium-Druck und Wasserdruck in der Fallenkammer zu veranschaulichen. Rot umrandet (Vergrößerung x50) sind die Spuren von Wasser, die auftreten, wenn Helium eingelassen wird. Zur Veranschaulichung blau umrandet (Vergrößerung x50) ist das Signal für D_2O im Vergleich zu den Spuren von H_2O bei experimentbedingtem Einlass von schwerem Wasser.

Unmittelbar nach Einlass des Reaktivgases reagierte der Cluster vollständig zu den in Abbildung 4.3. gezeigten Produktsignalen ohne Auftreten von Zwischenprodukten. Unabhängig von der Speicherzeit konnte kein reines Clustersignal mehr gemessen werden.
Die erste Markierung dient der Orientierung und markiert die Masse des reinen Clustersignals. Die beiden folgenden schwarzen Linien markieren Massen, die der Anzahl an adsorbierten Molekülen entsprechen.

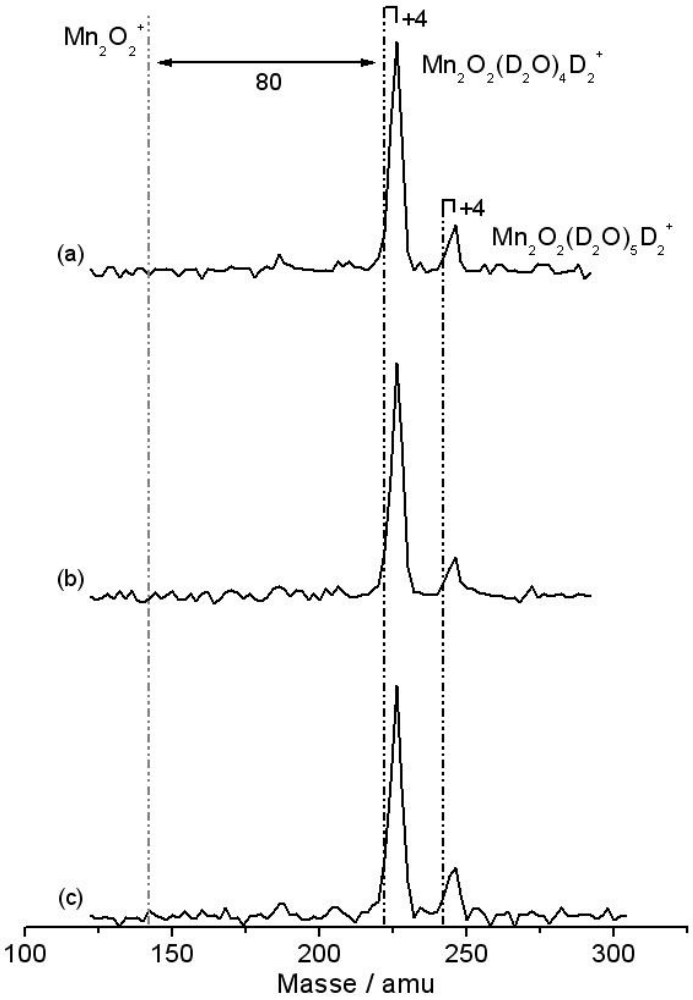


Abbildung 4.3. Produktmassenspektren der Clustergröße $Mn_2O_2^+$ nach Reaktion mit D_2O bei einer Reaktionszeit von (a) 0 s, (b) 100 ms und (c) 500 ms. In der Ionenfalle befanden sich 1 Pa Helium und 0.001 Pa D_2O (schwarze Linien markieren Massen entsprechend die Anzahl an adsorbierten Molekülen Wasser relativ zur Clustermasse (graue Linie)). Detektierte Produktmassen sind um 4 amu zu den entsprechenden Massen reiner Adsorption verschoben.

Dabei ist auffällig, das die gebildeten Produkte keiner reinen Adsorption entsprechen, sondern eine Verschiebung um 4 amu aufweisen. Offensichtlich zeigt der $Mn_2O_2^+$ Cluster keine reinen Adsorptionsprodukte, sondern reagiert mit dem Wasser. Entsprechend der Masse liegt die Vermutung nahe, dass zwei Deuterium Atome an dem Cluster verbleiben. Damit würde die Produkte $Mn_2O_2(D_2O)_4D_2^+$ und $Mn_2O_2(D_2O)_5D_2^+$ entsprechen. Ebenso zeigten die Spektren, unabhängig von der Speicherzeit, dass die Intensitäten der einzelnen Peaks unverändert bleiben. Dies bedeutet, dass sich die gebildeten Produkte in einem Gleichgewicht zueinander befinden, siehe Gleichung Gl.4.4. Das Fehlen von Zwischenprodukten erschwert die Bestimmung eines genauen Mechanismus für die angenommene Wasserstoffabspaltung und das Lösen einer Abgangsgruppe. Da das Abspalten eines atomaren Sauerstoffs durch den experimentellen Aufbau eher unwahrscheinlich ist, wird der Sauerstoff vermutlich in der Form D_2O_2 von dem Cluster gelöst werden. Da es zwischen Abgangsgruppe und Cluster zu keinem Ladungstransfer kommt, liegt die Abgangsgruppe als neutrales Molekül vor, wodurch diese nicht detektiert werden kann. Der Verlauf der Reaktion und das sofortige Erreichen eines Gleichgewichtes zwischen den Adsorptionsprodukten treten weit unterhalb der Detektionsgrenze des Experimentes auf. Mit dem hier verwendeten experimentellen Aufbau kann aber eine Untergrenze für die Geschwindigkeitkonstante von $k \geq 10\ s^{-1}$ abgeschätzt werden.

$$Mn_2O_2^+ + 2\ D_2O \longrightarrow Mn_2O_2D_2^+ + D_2O_2 \qquad \text{(Gl.4.2)}$$

$$Mn_2O_2D_2^+ + 4\ D_2O \longrightarrow Mn_2O_2(D_2O)_4D_2^+ \qquad \text{(Gl.4.3)}$$

$$Mn_2O_2(D_2O)_4D_2^+ + D_2O \rightleftharpoons Mn_2O_2(D_2O)_5D_2^+ \qquad \text{(Gl.4.4)}$$

Für $Mn_2O_2^+$ in Reaktion mit D_2O zeigt Abbildung 4.4 das theoretisch bestimmte Energiediagramm sequenzieller Adsorption der D_2O Moleküle und die entsprechenden Strukturen aus der Zusammenarbeit mit Uzi Landman und Robert Barnett[104]. Die Struktur

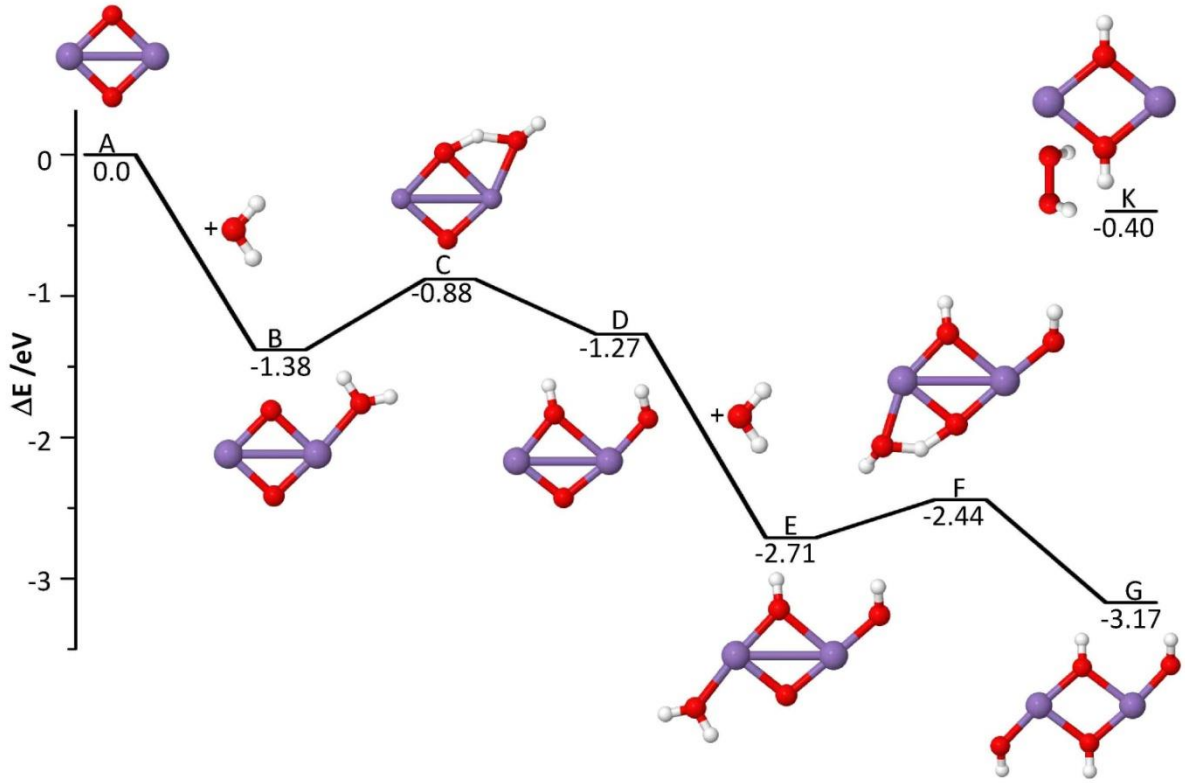


Abbildung 4.4. Theoretisch bestimmtes Energiediagramm und Strukturen der Clustergröße $Mn_2O_2^+$ in Reaktion mit D_2O. Struktur A bis G entsprechen der Reaktion einer sequentiellen Adsorption. Struktur K zeigt die dem Experiment entsprechende Struktur mit einem abgespaltenen D_2O_2 Molekül. (Manganatome in Lila, Sauerstoffatome in Rot und Wasserstoffatome in Weiß. Energien angegeben in eV). (Strukturen veröffentlicht in [104]. Reprinted with permission from (Lang, S. M., Fleischer, I., Bernhardt, T. M., Barnett, R. N. & Landman, U. *Nano Lett*. 13, 5549 (2013)). Copyright (2013) American Chemical Society).

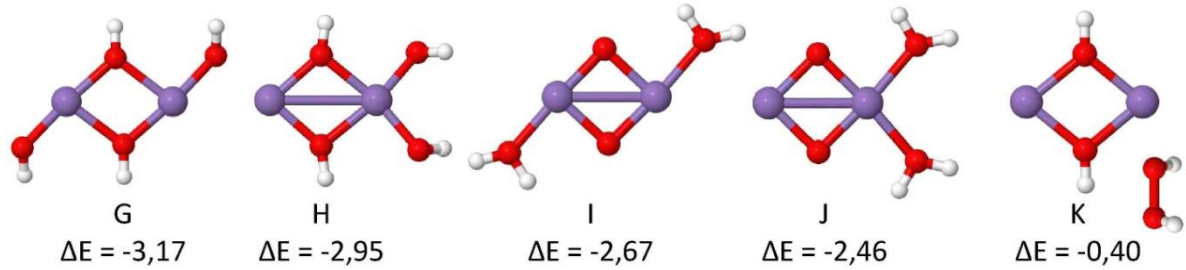


Abbildung 4.5. G bis K Strukturisomere des Komplexes $Mn_2O_2(D_2O)_2^+$ (Energien relativ zu $Mn_2O_2^+$ in eV). (Strukturen veröffentlicht in [104]. Reprinted with permission from (Lang, S. M., Fleischer, I., Bernhardt, T. M., Barnett, R. N. & Landman, U. *Nano Lett*. 13, 5549 (2013)). Copyright (2013) American Chemical Society).

A des reinen Clusters in Abbildung 4.4 stimmt überein mit den Ergebnissen der unter Einzel-Stoß-Bedingungen bestimmten Strukturen von Oliviera et al.[96] und den spektroskopischen Daten von Gong et al.[107] Der reine Cluster A reagiert mit einem Molekül Wasser (D_2O) zuerst zu einem Adsorbtionsprodukt B, wobei der Sauerstoff des Wassers an das Manganatom koordiniert. Die Energie des Systems wird durch die Adsorption um -1.38 eV erniedrigt. Durch den Übergangszustand (C) mit der Aktivierungsbarriere von ΔE_a = 0.5 eV erfolgt eine Migration eines Deuteriumatoms von einem Wassermolekül zu einer Oxo-Brücke durch einen [1,3]-Shift. Dies führt zu einer Hydroxylierung der Oxo-Brücke und damit zur Bildung einer µ-Hydroxo-Brücke und eines Hydroxyls, gebunden an ein Mangan-Atom des Clusters (Struktur D). Ein [1,2]-Shift wäre ist thermodynamisch eher unwahrscheinlich. Aufgrund der Ergebnisse von Magnera et al.[114] wurde ein [1,2]-H-Shift eines an ein Mangan-Kation Mn^+ adsorbierten Wassers als endotherm nachgewiesen. Der erreichte energetische Zustand der Sturktur D ist zwar um δE = 0.11 eV höher als der Zustand B der reinen Adsorption, aber durch die Adsorption eines weiteren, zweiten Moleküls Wasser wird die relative Energie des Clusters anschließend um δE = - 1.44 eV weiter erniedrigt. Ein weiterer Übergangszustand (F), mit einer Aktivierungsenergie von ΔE_a = 0.27 eV wird überwunden, wobei die zweite Oxo-Brücke ebenfalls hydriert wird.

Dieser Reaktionsverlauf resultiert in der Bildung des Tetra-Hydroxy-Komplexes G. In Abbildung 4.5 sind die Strukturisomere des Tetra-Hydroxy-Komplexes (G bis J) mit ihren jeweiligen relativen Energien aufgeführt. Unter anderem ist in Abbildung 4.5 auch die Struktur K gezeigt. Um die in den Massenspektren gezeigten Produkte $Mn_2O_2(D_2O)_4D_2^+$ und $Mn_2O_2(D_2O)_5D_2^+$ zu bilden, muss sich D_2O_2 abspalten, damit demzufolge $Mn_2O_2D_2^+$ (Struktur K) entsteht. Dies ist aber ausgehend von den Isomeren G bis J thermodynamisch nicht möglich. Dies bedeutet, dass, gezeigt durch die experimentellen Ergebnisse, sich vielmehr ein weiterer Mechanismus mit einer konzertierten Reaktion (siehe Abbildung 4.6) ergibt. In dieser exothermen Reaktion wird durch Bildung der µ-Hydroxo-Brücke das Wasser aktiviert und gleichzeitig eine Bindung zwischen den Sauerstoffen ausgebildet, wodurch ein hydriertes Produkt $Mn_2O_2D_2^+$ mit einer relativen Energie von -0.4 eV entsteht und D_2O_2 als Abgangsgruppe gelöst wird. In Übereinstimmung des Experimentes und der Theorie, zeigen Beobachtungen anderer Forschungsgruppen unter Einzelstoß Bedingungen ebenfalls die Bildung eines Bis-hydroxo-Intermediat[96,115].

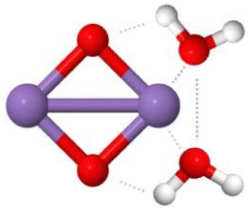


Abbildung 4.6. Mögliche Struktur des konzertierten Reaktionszustandes, der zur Aktivierung der Wassermoleküle führt, und damit zur Bildung der µ-Hydroxo-Brücken und zur Bildung und Abspaltung des D_2O_2. (Strukturen veröffentlicht in [104]. Reprinted with permission from (Lang, S. M., Fleischer, I., Bernhardt, T. M., Barnett, R. N. & Landman, U. *Nano Lett*. 13, 5549 (2013)). Copyright (2013) American Chemical Society).

Nach der Bildung des $Mn_2O_2D_2^+$ folgt entsprechend der experimentellen Beobachtungen eine sequenzielle Adsorption weiterer, molekular gebundener Wassermoleküle bis hin zur Bildung der Produkte $Mn_2O_2(D_2O)_4D_2^+$ und $Mn_2O_2(D_2O)_5D_2^+$ (siehe Abbildung 4.7). Struktur M besitzt ein Isomer, in Abbildung 4.7 als M2 bezeichnet, das eine höhere Energie besitzt, obwohl es von seiner Struktur mit seinen gegenüberliegend adsorbierten Wassermolekülen unter sterischen Gesichtspunkten als energieniedriger vermutet werden würde. Es ist für das System daher offensichtlich energetisch günstiger, Wasser durch Wasserstoffbrücken zu binden, anstatt dass das Wasser Wechselwirkungen mit dem Manganatom eingeht. Das energieniedrigere Produkt M adsorbiert weitere D_2O Moleküle bis hin zu dem Produkt Q ($Mn_2O_2(D_2O)_5D_2^+$).

Durch die Bildung einer $Mn_2O_2(D_2O)_nD_2^+$-Spezies zeigt sich, dass der Di-Mangan-Di-Oxo-Cluster in der Lage ist, die Bindung zwischen dem Wassersauerstoff und dem Wasserstoff zu aktivieren und zu trennen. Eine Sauerstoff-Deuterium-Bindung von D_2O besitzt eine Energie von 5.1 eV (H_2O 4,7 eV)[116].

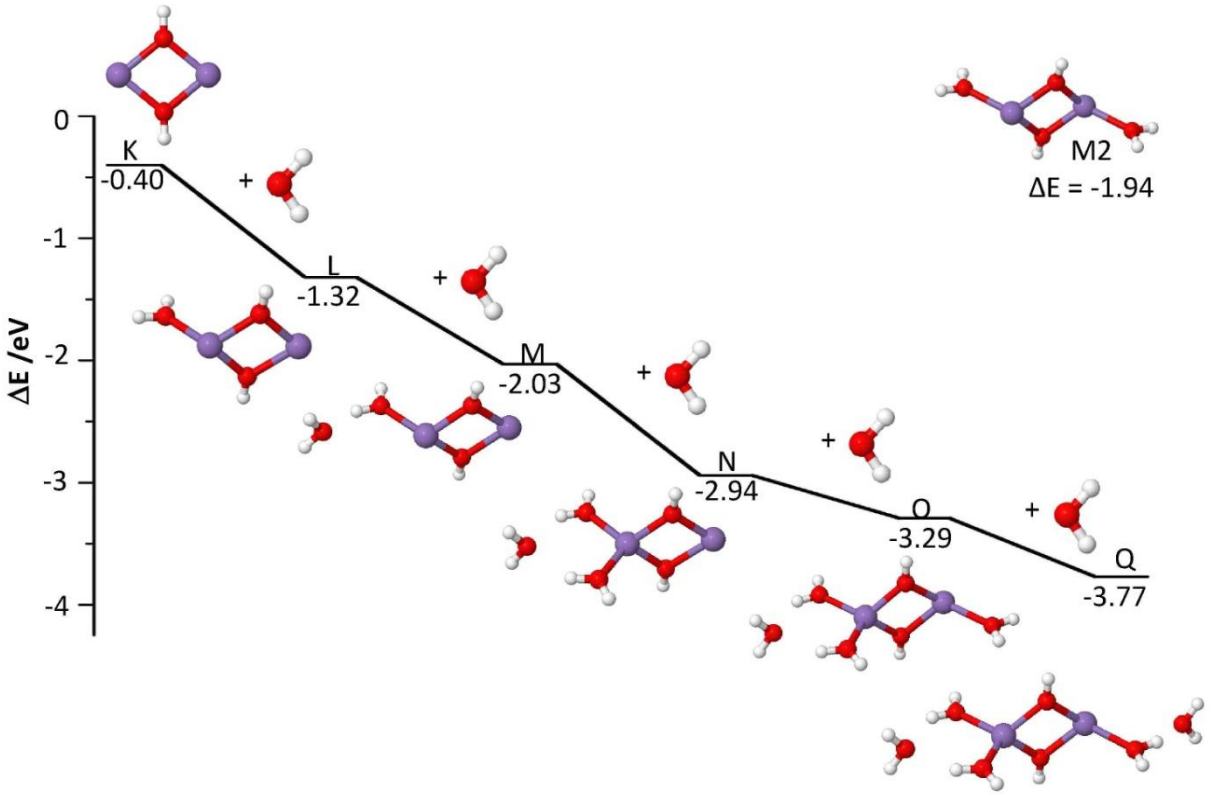


Abbildung 4.7. Adsorption weiterer Wassermoleküle ausgehend von der Bis-Hydroxy-Struktur K ($Mn_2O_2D_2^+$) bis zu $Mn_2O_2D_2(D_2O)_5^+$ (Manganatome in lila, Sauerstoffatome in rot, Wasserstoffatome in weiß. Energien relativ zu $Mn_2O_2^+$ in eV). (Strukturen veröffentlicht in [104]. Reprinted with permission from (Lang, S. M., Fleischer, I., Bernhardt, T. M., Barnett, R. N. & Landman, U. *Nano Lett*. 13, 5549 (2013)). Copyright (2013) American Chemical Society).

In den Untersuchungen von Oliveira et al.[96] konnte gezeigt werden, dass eine Reoxidierung von $Mn_2O_2H_2^+$ zu dem reinen $Mn_2O_2^+$ Cluster unter Einzelstoß-Bedingungen möglich ist. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist dabei die Reoxidierung an sich. In unserem Experiment zeigt sich, dass die Adsorption der Wassermoleküle und die Abspaltung von D_2O_2 mit einer Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von $k > 10\ s^{-1}$ weit oberhalb des experimentell detektierbaren Limits liegt. Dies bedeutet, dass, auch wenn eine Umsetzung des Sauerstoffs mit den Wasserstoffatomen unter Rückbildung des ursprünglichen Cluster geschehen würde, dies in den Massenspektren nicht detektierbar wäre, da sofort die Adsorption von D_2O aufschließen würde und sich erneut die μ-Hydroxo-Brücken bilden würden.

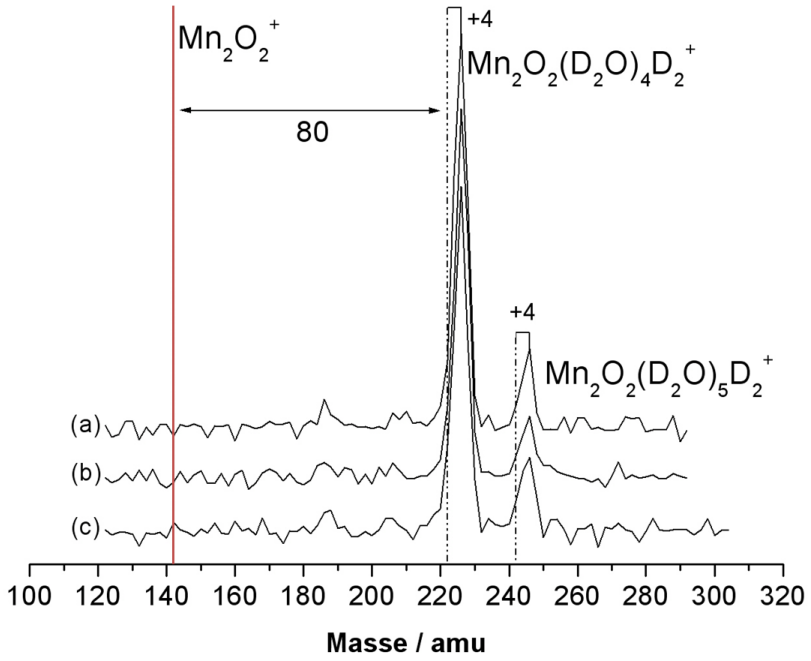


Abbildung 4.8. Reaktion des $Mn_2O_2^+$ Cluster in Anwesenheit von 0.001 Pa Sauerstoff und 0.001 Pa D_2O, bei unterschiedlichen Speicherzeiten ((a) 100 ms (b) 500 ms (c) 1 s). Die rote Markierung kennzeichnet die Masse des reinen Clustersignals, während die schwarzen Linien Adsorptionsmassen von vier bzw. fünf D_2O markieren.

In Abbildung 4.8. sind die Massenspektren des $Mn_2O_2^+$ nach Reaktion mit O_2 und D_2O nach (a) 100 ms, (b) 500 ms und (c) 1s Speicherzeit dargestellt. Im Vergleich zur Reaktion nur mit D_2O ist keine Massenverschiebung oder ein neues Produkt detektierbar. Dies bedeutet, dass von einer Reoxidierung des $Mn_2O_2D_2^+$-Clusters zu dem ursprünglichen $Mn_2O_2^+$-Cluster ausgegangen werden kann. In Anwesenheit von D_2O bildet sich wie in den vorherigen Experimenten gezeigt, sofort die hydrierte Spezies $Mn_2O_2D_2^+$ die wiederum durch die Anwesenheit des Sauerstoffs zu dem ursprünglichen Cluster reoxidiert wird.

4.1.2. Wasseraktivierung durch dynamischen Austausch der µ-Oxo-Brücken

Analog zu den Experimenten mit D_2O wurde $H_2{}^{18}O$ als neutrales Reaktivgas in die Falle eingelassen. D_2O und $H_2{}^{18}O$ besitzen in der Summe die identische Masse. Damit wird der Ansatz verfolgt, durch die geringere Massenverschiebung beim Verbleib von zwei

Wasserstoffen (2 amu) im Vergleich zu zwei Deuteriumatomen (4 amu), die Theorie der Wasseraktivierung zu beweisen. Identisch zu den vorangegangenen Messungen reagierte der $Mn_2O_2^+$ Cluster vollständig mit $H_2{}^{18}O$ und erreichte sofort das charakteristische Adsorptionsschema, das auch schon bei den Messungen mit D_2O auftrat. Die Intensitäten der Massenpeaks blieben unabhängig von der Speicherzeit unverändert. In Abbildung 4.9 sind Massenspektren bei Raumtemperatur und unterschiedlichen Speicherzeiten dargestellt. Für $Mn_2O_2^+$ befinden sich zwischen dem reinen Clustersignal und dem ersten deutlichen Massensignal 84 amu Differenz. Dieselbe Differenz von 84 amu zwischen Cluster und dem ersten deutlichen Produktsignal trat bereits bei den Messungen mit D_2O auf. Der Abstand zum nächsten Produkt beträgt 20 amu.

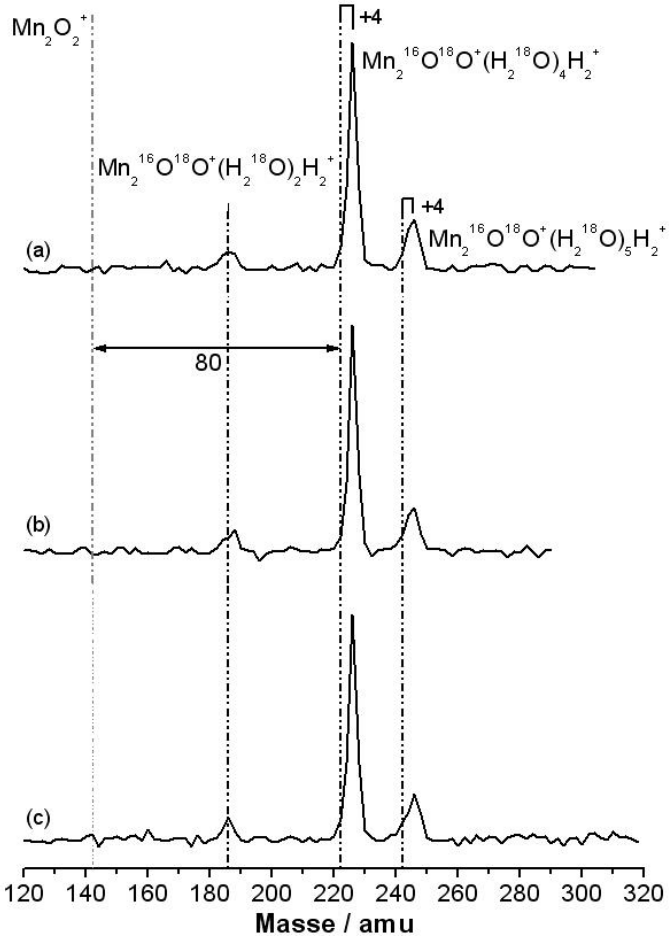


Abbildung 4.9. Produktmassenspektren des $Mn_2O_2^+$ nach Reaktion mit $H_2{}^{18}O$ nach (a) 0 s (b) 100 ms und (c) 500 ms. Der Druck betrug 1 Pa Helium und 0.001 Pa $H_2{}^{18}O$. Die hellgrau Linie markiert das reine Clustersignal die schwarzen Linien stehen für reine Adsorptionsmassen.

Die Differenz zwischen den Produkten (20 amu) deutet, wie auch bei der vorangegangenen Reaktion mit D_2O, auf ein zusätzlich adsorbiertes Wassermolekül hin. Des Weiteren zeigt sich auch ein weniger intensives Zwischenprodukt mit einer Massendifferenz zum Cluster von 44 amu.
Für die Übereinstimmung der Massendifferenzen zwischen den einzelnen Produkten bei den Reaktionen mit D_2O und $H_2{}^{18}O$ gibt es nun zwei Erklärungsansätze.

Ansatz 1: In Übereinstimmung mit den D_2O Messungen, sprich es blieben zwei Protonen an dem Cluster, würde ein partieller $^{16}O/^{18}O$ Austausch eines Brücken-Sauerstoffs eintreten. Dies würde bedeuten, dass sich die Produkte $Mn_2O^{18}OH_2(H_2{}^{18}O)_4{}^+$ und $Mn_2O^{18}OH_2(H_2{}^{18}O)_5{}^+$ bilden. Dem Zwischenprodukt könnte dann dementsprechend die Zusammensetzung $Mn_2O^{18}OH_2(H_2{}^{18}O)_2{}^+$ zugeordnet werden. Die Möglichkeit eines einzelnen Austausches wie auch das Verbleiben von zwei Wasserstoffatomen an dem Cluster wurde auch in der Veröffentlichung von Chiavarino et al.[115] gezeigt. Zusätzlich wurde auch ein vollständiger Austausch detektiert, dieser lässt sich den hier gezeigten Ergebnissen allerdings nicht zuordnen, da nur zwei Reaktionsmassen detektiert wurden.

Ansatz 2: Ein Austausch beider ^{16}O-Brücken findet statt. Diese Bedingung würde aber schon die Differenz von 84 amu erfüllen, was bedeuten würde dass keine zu sätzlichen Protonen am Cluster verbleiben würden. Während bei den D_2O Experimenten die Annahme gemacht wurde, dass zwei Deuterium Atome an dem Cluster verbleiben, würde sich bei den Experimenten mit $H_2{}^{18}O$ dieser Reaktionsmechanismus nicht ergeben und es würden nach einem Oxo-Brückentausch intakte H_2O Moleküle abgespalten werden. Dies könnte ein Isotopeneffekt sein. In der Veröffentlichung von Lovejoy, Hanson und Huey[132] wurde für die Gasphasenreaktion des Schwefeloxids mit Wasser gezeigt dass deuterisiertes Wasser durch den kinetischen Isotopeneffekt zweimal so langsam wie normales Wasser reagiert. Unter dieser Annahme wären die Produktmassen die Komplexe $Mn_2{}^{18}O_2(H_2{}^{18}O)_4{}^+$ und $Mn_2{}^{18}O_2(H_2{}^{18}O)_5{}^+$. Dementsprechend wäre das Zwischenprodukt $Mn_2{}^{18}O_2(H_2{}^{18}O)_2{}^+$.

Durch die Experimente mit $H_2{}^{18}O$ wird gezeigt dass mehr als nur eine Wasserstoff-Migrations-Reaktion auftreten kann. Die Massenspektren können nicht alleine durch die

Migration der Wasserstoff-Atome erklärt werden, es muss auch ein Austausch eines Brücken-Sauerstoff-Atoms stattfinden. Ebenso kann das Auftreten des Zwischenproduktes dem Produkt M oder dem Strukturisomer M2 entsprechend zugeordnet werden. Somit ist der Ansatz 1 am wahrscheinlichsten.

4.1.3. Reaktionen mit weiteren neutralen Molekülen – Wasseraffinität des Clusters

Um den µ-Oxo-Brücken-Austausch weiter zu untersuchen, wurden zusätzliche Experimente mit H_2S durchgeführt. Abbildung 4.10. zeigt Massenspektren nach der Reaktion von $Mn_2O_2^+$ mit H_2S bei unterschiedlichen Speicherzeiten und unterschiedlichen Gasdrücken sowie nach der Reaktion mit einer Mischung aus H_2S und H_2O. H_2S wurde als Dihydrogenchalkogenid entsprechend zu D_2O und $H_2{}^{18}O$ gewählt und besitzt eine Masse von 34 amu. Die in diesem Kapitel gezeigten Experimente wurden mit $H_2{}^{16}O$ durchgeführt. Aufgrund der Massenäquivalenz von $2x^{16}O$ und ^{32}S erweisen sich die gemessenen Produkt-Massenspektren jedoch als sehr komplex. Experimente mit $H_2{}^{18}O$ stellten keine gangbare Alternative dar, da sich der Verdacht erhob, dass $H_2{}^{16}O$ mit der Zuleitung von H_2S eingetragen wurde (zusätzlich zum vorhandenen Restgas). Die so entstehende $H_2{}^{16}O$, $H_2{}^{18}O$, H_2S-Reaktionsmischung verhinderte die Massenzuordung in den Experimenten mit $H_2{}^{18}O$ gänzlich.

In den Experimenten bei Zugabe von H_2S bildeten sich immer Mischprodukte mit vorhandenen Spuren von H_2O (Restgas und möglicherweise mit H_2S eingetragen). Als Beispiel kann Produktsignal V in Abbildung 4.10. (a) bei einer Speicherzeit von 0 ms dienen: Die Masse kann für verschiedene Zusammensetzungen stehen. Nach einer Reaktion ohne Austausch einer O-Brücke würde sich das Produkt $Mn_2O_2(H_2S)_4H_2^+$ bilden, nach Austausch einer Brücke wäre dies entsprechend $Mn_2OS(H_2S)_3(H_2O)H_2^+$ und nach vollständigem Austausch $Mn_2S_2(H_2S)_2(H_2O)_2H_2^+$. Alle drei gezeigten Komplexe besitzen dieselbe Stöchiometrie und damit dieselbe Masse. Abbildung 4.10 (b) zeigt bei denselben Druckverhältnissen die gleichen Produktmassen bei einer längeren Speicherzeit von 500 ms.

Um die Zuordnung zu erleichtern, wurden Messungen bei erhöhtem H_2S-Druck durchgeführt, wobei davon ausgegangen werden kann, dass dann die Bildung der H_2S-haltigen Produkte wahrscheinlicher wird (Abbildung 4.10(c)). Durch Zugabe von zusätzlichem

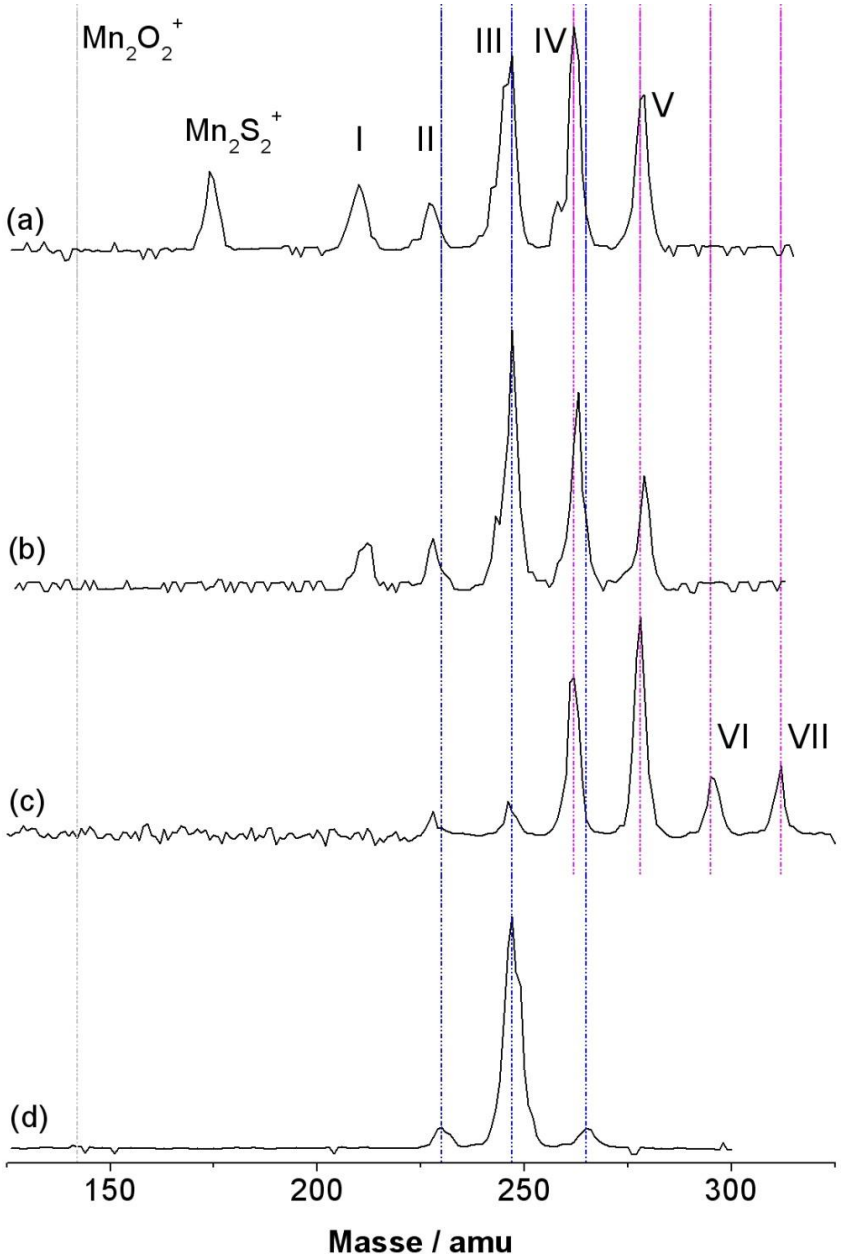


Abbildung 4.10 Massenspektren nach Reaktion des $Mn_2O_2^+$ bei Raumtemperatur mit unterschiedlichen H_2S Drücken und einem H_2S/H_2O Gemisch: (a) 0.001 Pa H_2S bei 0 ms (Restgas H_2O), (b) 0.001 Pa H_2S, 500 ms (Restgas H_2O), (c) 0.05 Pa H_2S, 500 ms (Restgas H2O) und (d) 0.001 Pa H_2S und 0.001 Pa H_2O bei 500 ms. Die hellgraue Markierung repräsentiert das Clustersignal, magentafarbene Markierungen markieren Produkte mit höherem H_2S-Adsorptionsanteil, blaue Markierungen Produkte mit einem höherem H_2O Anteil.

H_2O resultieren wiederum gemischte H_2O/H_2S-Adsorptionsprodukte mit größerem Sauerstoffanteil (Abbildung 4.10(d)). Abbildung 4.10 demonstriert also, daß alle auftretenden Produktmassen durch Druckänderung in der Intensität (Verhältnis H_2S/H_2O) zueinander verschoben werden können. Im Hinblick auf die möglichen Zusammensetzungen, ergeben sich durch Beachtung der Druckeinflüsse und die dadurch resultierende Beeinflussung der Adsorptionszusammensetzung und des möglichen Austausches der µ-Brücken vor allem Produkte, die eine Zusammensetzung aufweisen die $Mn_2OS(H_2O)_n(H_2S)_m^+$ (n + m = 3 – 5) entsprechen, das heißt einen Mn_2OS Cluster-Kern enthalten.

Einen unvollständigen Austausch bei $Mn_2O_2^+$ durch den Schwefel aus H_2S zu Mn_2OS^+ wurde auch unter Einzelstoßbedingungen bei Chiavarino et al.[115] gezeigt. Nach längerer Reaktionszeit bildete sich dabei auch $Mn_2S_2^+$. $Mn_2S_2^+$ wurde auch in diesem Experiment detektiert (siehe Abbildung 4.10. (a)), aber nur bei einer sehr kurzen Fallenspeicherzeit und H_2S Überschuß. In Gegenward von Wasser konnten Adsorptionsprodukte der Stöchiometrie $Mn_2S_2(H_2S)_n(H_2O)_m^+$ allerdings nicht detektiert werden (Abbildung 4.10 (d)).

Wie bei der Reaktion von $Mn_2O_2^+$ mit D_2O (und $H_2{}^{18}O$) ist auch hier eine Zuordnung der Massen nur möglich, wenn von einem Verbleiben von zwei zusätzlichen Wasserstoffen am Cluster ausgegangen wird. Ebenso zeigt sich für die anderen Produktmassen zusätzlich zu den zwei Wasserstoffen dass immer gemischt-adsorbierter Komplexe vorliegen. Da schon $H_2{}^{18}O$ den Austausch von nur einer µ-Oxo-Brücke gezeigt hat, ist dies bei H_2S ebenfalls sehr wahrscheinlich.

Der sehr ausgeprägte Zusammenhang zwischen den Intensitäten der Massensignale und der H_2S/H_2O-Druckverhältnisse unterstützt einen rein sequentiellen Adorptionsmechanismus und weist somit auf die schnelle Bildung eines stabilen Cluster-Kerns hin, worauf dann weitere H_2S- bzw. H_2O–Anlagerung erfolgt. Als wahrscheinlichste Möglichkeit für den „Cluster-Kern“ wird Mn_2OS^+ angenommen. Der nicht-vollständige Austausch der Brücken-Sauerstoffe durch den Schwefel ist interessanterweise in Einklang mit den $H_2{}^{18}O$ Experimenten in denen festgestellt wurde, dass (Erklärungsansatz 1 der Massenspektren) nur eine von zwei ^{16}O-Brücken im $Mn_2{}^{16}O_2$ durch ^{18}O aus $H_2{}^{18}O$ ausgetauscht wird. Ebenso in der erwähnten Veröffentlichung von Chiavarion et al.[115].

Die Schlussfolgerung, dass bevorzugt $Mn_2SO(H_2S)_n(H_2O)_m^+$ vorliegt soll auch an Signal-Peak III in Abbildung 4.10 als Beispiel erklärt werden:

Generell können auf die Masse des Peaks III drei verschiedenen Stöchiometrien zugeordnet werden: $Mn_2O_2(H_2O)(H_2S)_2H_2^+$, $Mn_2SO(H_2O)_2(H_2S)H_2^+$ und $Mn_2S_2(H_2O)_3H_2^+$. Durch die unterschiedlichen Druckverhältnisse können aber sowohl $Mn_2O_2^+$ Cluster-Kern wie auch $Mn_2S_2^+$ ausgeschlossen werden. In Abbildung 4.10 (c) ist bei einem erhöhten H_2S Druck ein vollständiger Austausch zwar durchaus möglich, eher unwahrscheinlich ist die zusätzliche Adsorption von drei Wassermolekülen. Denn durch den hohen H_2S Druck müsste mindestens noch ein zusätzlich adsorbiertes Molekül H_2S an den Cluster gebunden sein. Das Ausbleiben eines Austausches ist daher unwahrscheinlich da dieses Massen-Signal auch zu detektieren ist wenn H_2S im Überfluss eingeleitet wird.
Als weitere Anhaltspunkte die der Zuordnung dienten, sind aufzuführen:

- Liegt ein höherer H_2S Druck vor, muss von einem höheren Anteil an Schwefelkomponenten im Cluster ausgegangen werden, wird H_2O zugegeben müssten Mischadsorbate vorliegen
- Massendifferenzen zwischen den einzelnen Peaks zeigen durch typische Massen die genaue Änderung der Komplexkomponenten (Differenzen von 16 amu weisen auf einen Austausch von H_2O durch H_2S hin (I→II, III → IV → V, VI → VII). Eine Differenz von 18 amu zeigt Adsorption von einem weiteren H_2O (II → III, V→ VI)
- Komplexzusammensetzungen können nur dann bestimmt werden wenn von einem Verbleib von Wasserstoff ausgegangen wird

Damit lassen sich für die einzelnen Peaks in Abbildung 4.10 folgende Zusammensetzungen festlegen:

I $Mn_2OS(H_2O)_3H_2^+$

II $Mn_2OS(H_2O)_2(H_2S)H_2^+$

III $Mn_2OS(H_2O)_2(H_2S)H_2^+$

IV $Mn_2OS(H_2O)_2(H_2S)_2H_2^+$

V $Mn_2OS(H_2O)(H_2S)_3H_2^+$

VI $Mn_2OS(H_2O)_2(H_2S)_3H_2^+$

VII $Mn_2OS(H_2O)(H_2S)_4H_2^+$

Zusammenfassend lässt sich für die Experimente mit H_2S sagen, dass es zu einem Austausch von nur einer µ-Oxo-Brücke kommt, ebenso zeigt sich der tatsächliche Verbleib von zwei zusätzlichen Wasserstoffatomen an dem Cluster. Dies ist in Übereinstimmung mit den vorherigen Experimenten. Interessanterweise zeigt sich bei Zugabe von H_2O wieder die Bildung des charakteristischen Adsorptionsspektrums analog zu D_2O und $H_2{}^{18}O$.

Wie aus der Literatur bekannt, agieren vor allem die hochoxidierten Mangan-Spezies katalytisch aktiv[113]. Der hier untersuchte Di-Mangan-Di-Oxo-Cluster hat an den Mangan-Atomen formal die Oxidationsstufen von II und III. Aus diesem Grund wurden Reaktion mit O_2 und N_2O durchgeführt, um zu testen ob eine weitere Oxidation der Cluster möglich ist. In Abbildung 4.11. sind die Produktmassenspektren des $Mn_2O_2^+$ nach den Reaktionen mit Sauerstoff (linke Spalte) und N_2O (rechte Spalte) bei unterschiedlichen Speicherzeiten aufgeführt. Bei diesen Reaktionen wird deutlich, dass der Cluster bevorzugt mit Wasser reagiert. Obwohl beide Reaktivgase mindestens einen Druck von 0.03 Pa aufweisen, zeigen sich verstärkt Massenpeaks, die reinen Wasseradsorbaten zugeordnet werden können. Das Wasserrestgas reicht völlig aus, um die Adsorption oder mögliche Oxidation mit den Reaktivgasen zu unterbinden. Bei der Reaktion mit Sauerstoff zeigen sich zwar Zwischenprodukte mit O_2, $O_2(H_2O)$ und $(O_2)_2$, aber diese Adsorptionsprodukte sind nur kurzlebig. Nach einer Speicherzeit von 1 s sind nur noch reine Wasseradsorptionspeaks vorhanden. Einen ähnlichen Verlauf weist auch die Reaktion mit N_2O auf. Es werden kurzzeitig Adsorptionsprodukte der Zusammensetzung $Mn_2O_2(N_2O)^+$, $Mn_2O_2(N_2O)(H_2O)^+$ und $Mn_2O_2(N_2O)(H_2O)_2^+$ beobachtet. Vergleicht man die Spektren beider Reaktionen nach einer Speicherzeit von 1 s (Abbildung 4.11. (c) und(f)) zeigt sich ein sehr ähnliches Adsorptionsbild: Die resultierenden Adsorptionsprodukte beider Reaktionen sind $Mn_2O_2(H_2O)_2^+$, $Mn_2O_2(H_2O)_3^+$ und $Mn_2O_2(H_2O)_4^+$. Ebenso wurden auch keine sauerstoffreicheren Mangan-Oxidspezies detektiert. Sowohl der Sauerstoff wie auch N_2O sind molekular adsorbiert. Dies zeigt sich dadurch, dass die intakten Moleküle leicht durch H_2O ausgetauscht werden können.

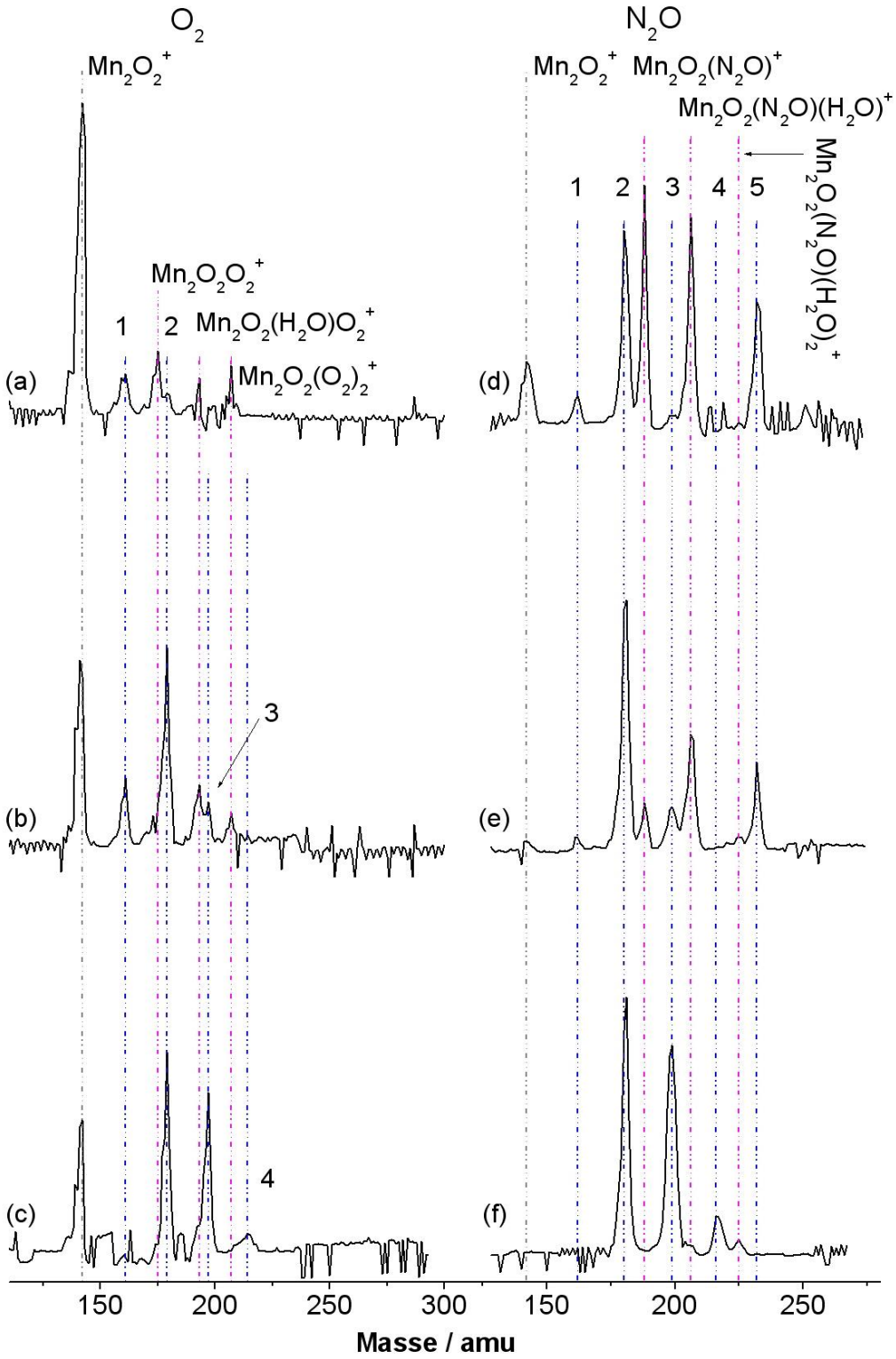


Abbildung 4.11. Produktmassenspektren des $Mn_2O_2^+$ in Reaktion mit O_2 (linke Spalte (a)-(c)) und N_2O (rechte Spalte (d)-(f)). Für beide Reaktivgase wurden die Experimente bei einem relativ hohen Druck von 0.03 Pa Reaktivgas und 1 Pa Helium durchgeführt. (a) und (d) 0 s Speicherzeit, (b) und (e) 100 ms und (c) und (f) 500 ms. Blau markiert sind reine H_2O Adsorptionsprodukte, Mischadsorbate in lila.

4.1.4. Zusammenfassung

Aufgrund der hier aufgeführten Daten konnte für den $Mn_2O_2^+$ Cluster gezeigt werden dass:

- Durch die Experimente mit D_2O eine Aktivierung der O-D Bindung über einen [1,3]-Wasserstoffshift zur Bildung von μ-Hydroxo-Brücken führt. Experimentell detektierte Verschiebungen der Massensignale (2 H/D zusätzlich am Cluster adsorbiert) gegenüber einer reinen Wasser Adsorption weisen auf die Wasseroxidation und Eliminierung von H_2O_2 hin. Diese Resultate wurden unterstützt durch Strukturen und theoretisch bestimmte Energien von Uzi Landmann et al.
- Durch eine entsprechende Massenverschiebung bei den Experimenten mit $H_2{}^{18}O$ zeigt sich, dass eine μ-Oxo-Brücke in die Reaktion mit Wasser involviert sein muss.
- Die Reaktion des Clusters $Mn_2O_2^+$ mit den Wassermolekülen weist eine Reaktionsgeschwindigkeit von $k > 10\ s^{-1}$ auf.
- H_2S als Chalkogenanalogon zu Wasser zeigt trotz hohem H_2S-Druck und nur Restgaswasserspuren gemischte Adsorbate von H_2S und H_2O. Variierende Reaktivgasdrücke führen zwar zu einer hohe Varianz der Zusammensetzung, ermöglichen aber auch die eindeutige Zuordnung der stöchiometrischen Zusammensetzung.
- Eine Oxidierung der Mangan-Atome durch O_2 oder N_2O ist nicht möglich. Nach Bildung von reinen O_2/N_2O Adsorbaten und Mischadsorbaten entstehen nach längerer Reaktionszeit reine Wasseradsorptionsprodukte. Der leichte Austausch der Reaktivgase O_2 und N_2O lässt auf eine molekulare Adsorption schließen.

Für Di-Mangan-Oxo-Kern-Komplexe gibt es durchaus vergleichbare Experimente von anderen Forschungsgruppen:

- In der Gasphase zeigten Chiavarino et al. einen teilweisen oder vollständigen Austausch der Sauerstoffbrücken durch ^{18}O und S unter Einzelstoß-Bedingungen für $Mn_2O_2^+$ (FT-ICR)[115]. Ebenso beobachteten sie das Auftreten sowohl von einer $Mn_2O_2H_2^+$ -Spezies wie auch von höheren Adsorptionsprodukte aller erwähnten

Cluster, wobei die Reaktionskonstante kleiner als die hier aufgeführte Geschwindigkeitskonstante war.

- Übereinstimmung mit hier gezeigten Ergebnissen des einfachen μ-Oxo-Brücken Austausches
- Cooper et al. zeigten für Mn_2O_2 mit organischen Liganden wie 2,2´-Bipyridin, dass ein Austausch der μ-Oxo-Brücken erst bei sehr hohen Temperaturen eintritt[117]

  → Alle hier gezeigten Experimente, und damit der gezeigte Austausch der μ-Oxo-Brücken, wurden bei Raumtemperatur durchgeführt
- Tagore et al. untersuchten durch Elektrospray-Massenspektroskopie die Austauschraten der μ-Oxo-Brücken von Mn_2O_2, allerdings mit sehr großen organischen Liganden wie 4´-mesityl-2,2´:6,2´´-terpyridine. Sie fanden heraus, dass der Austausch der Sauerstoffbrücken durch ein terminal gebundenes Wasser in einem konzertierten Reaktionsschritt eintritt. Die Reaktionskonstante des Austausches der μ-Oxo-Brücken variierte je nach Ligand in Abhängigkeit vom pH – Wert[118]. Der beobachtete Wert (7.5×10^{-2} s^{-1}) nähert sich dem Wert des langsamsten gemessenen Austausches im Zustand S_1 (2.2×10^{-2} s^{-1}) an, ist aber immer noch geringer[112].

  → Für die Clustergröße $Mn_2O_2^+$ wird ebenfalls bei der Austauschreaktion von einer konzertierten Reaktion ausgegangen.

4.2. Untersuchung des Tetra-Mangan-Tetra-Oxo-Clusters $Mn_4O_4^+$

4.2.1. Durch Strukturdynamik induzierte Wasseraktivierung

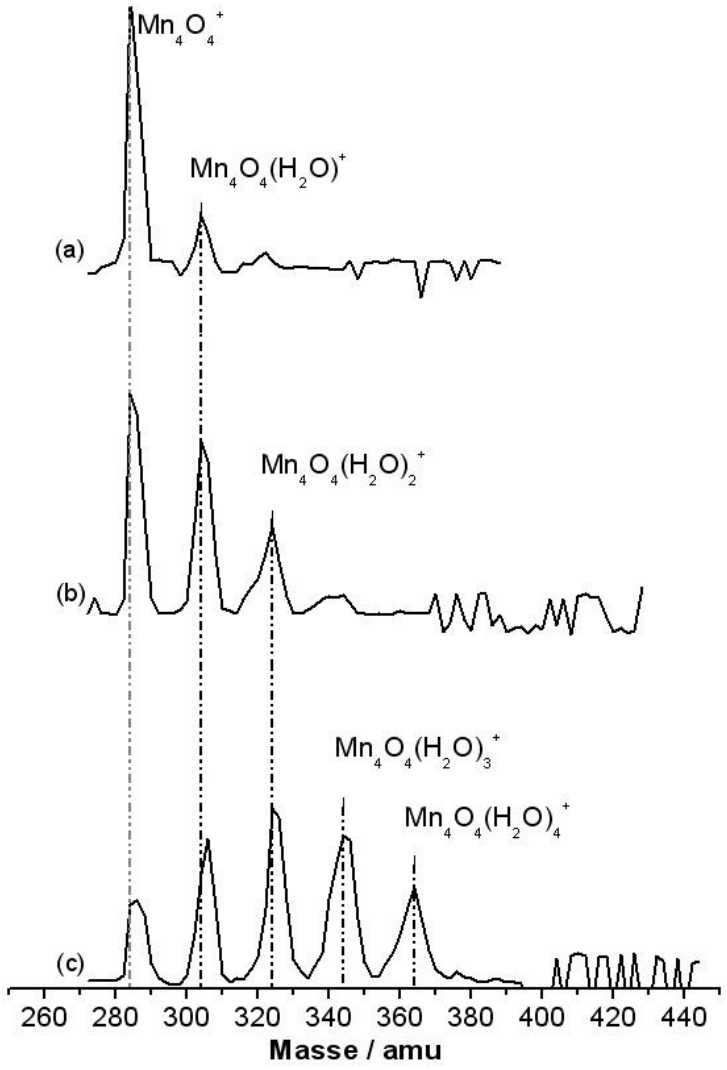


Abbildung 4.12. Massenspektrum des $Mn_4O_4^+$ Clusters in Anwesenheit von 1 Pa Helium zum Bestimmen der Lage des reinen Cluster-Signals bei (a) 100 ms, (b) 500 ms und (c) 1 s Speicherzeit. Es treten Produkte mit bis zu vier adsorbierten Molekülen Wasser auf, $Mn_4O_4(H_2O)_n^+$ (n = 1 – 4).

Wie im vorherigen Unterkapitel 4.1.1. mit $Mn_2O_2^+$ gezeigt, wurde zu Beginn das Signal des reinen Clusters $Mn_4O_4^+$ zur Kalibirierung der Massenskala bestimmt. Dies geschah bei 1 Pa Helium in der Oktopolionenfalle. Wie in Abbildung 4.12. dargestellt, reagiert $Mn_4O_4^+$, wie auch $Mn_2O_2^+$ zuvor, schon mit Spuren von Wasser. Im Vergleich zu $Mn_2O_2^+$ mit den Adsorptionsprodukten $Mn_2O_2(H_2O)_n^+$ (n = 1, 2) zeigt sich allerdings, dass $Mn_4O_4^+$ eine größere Wasseraffinität besitzt, da nach einer Speicherzeit von 500 ms bereits Produkte mit bis zu vier adsorbierten Wassermolekülen detektiert wurden.

Um das Reaktionsverhalten mit Wasser genauer zu untersuchen, wurden wiederum Experimente mit D_2O durchgeführt. Nach Einlass von 0.001 Pa D_2O als Reaktivgas reagiert $Mn_4O_4^+$ instantan, ohne dass Zwischenprodukte beobachtet werden können, zu den Produkten $Mn_4O_4(D_2O)_4^+$ und $M_4O_4(D_2O)_5^+$ (Abbildung 4.13.). Das Signal des reinen Clusters konnte nach Zugabe von D_2O nicht mehr detektiert werden. Die gemessenen Produkte zeigen keine Verschiebung zu den Massen der reinen $(D_2O)_n$-Adsorption, wie sie bei den Reaktionen von $Mn_2O_2^+$ nach Zugabe von D_2O auftraten. Unabhängig von der Länge der Speicherzeiten trat keine Änderung der Signalintensität der einzelnen Peaks auf. Dies lässt darauf schließen, dass die Produkte im Gleichgewicht zueinander vorliegen. Das Fehlen von detektierbaren Zwischenprodukten und das sofortige Auftreten des Tetra-Aqua-Komplexes zeigen eine sehr hohe Reaktionsgeschwindigkeit zur Bildung von $Mn_4O_4(D_2O)_4^+$. Die Adsorption geschieht unterhalb der Zeitauflösung des Experimentes und zeigt damit $k \geq 10\ s^{-1}$. Der Mechanismus ist in den folgenden Reaktionsgleichungen zusammengefasst:

$$Mn_4O_4^+ + 4\ D_2O \longrightarrow Mn_4O_4(D_2O)_4^+ \qquad (4.5)$$

$$Mn_4O_4(D_2O)_4^+ + D_2O \rightleftharpoons Mn_4O_4(D_2O)_5^+ \qquad (4.6)$$

Wie in Kapitel 3 schon gezeigt, gibt es für $Mn_4O_4^+$ zwei mögliche theoretisch bestimmte Strukturen. Die energieniedrigste Struktur und damit günstigere, ist die zwei-dimensionale Ringstruktur. Eine räumlich kubische Struktur hingegen ist um 0.25 eV erhöht. Für beide Strukturen sind in Abbildung 4.14. das Energiediagramm und die Produktgeometrien, die sich durch die Reaktion mit D_2O ergeben, gezeigt.

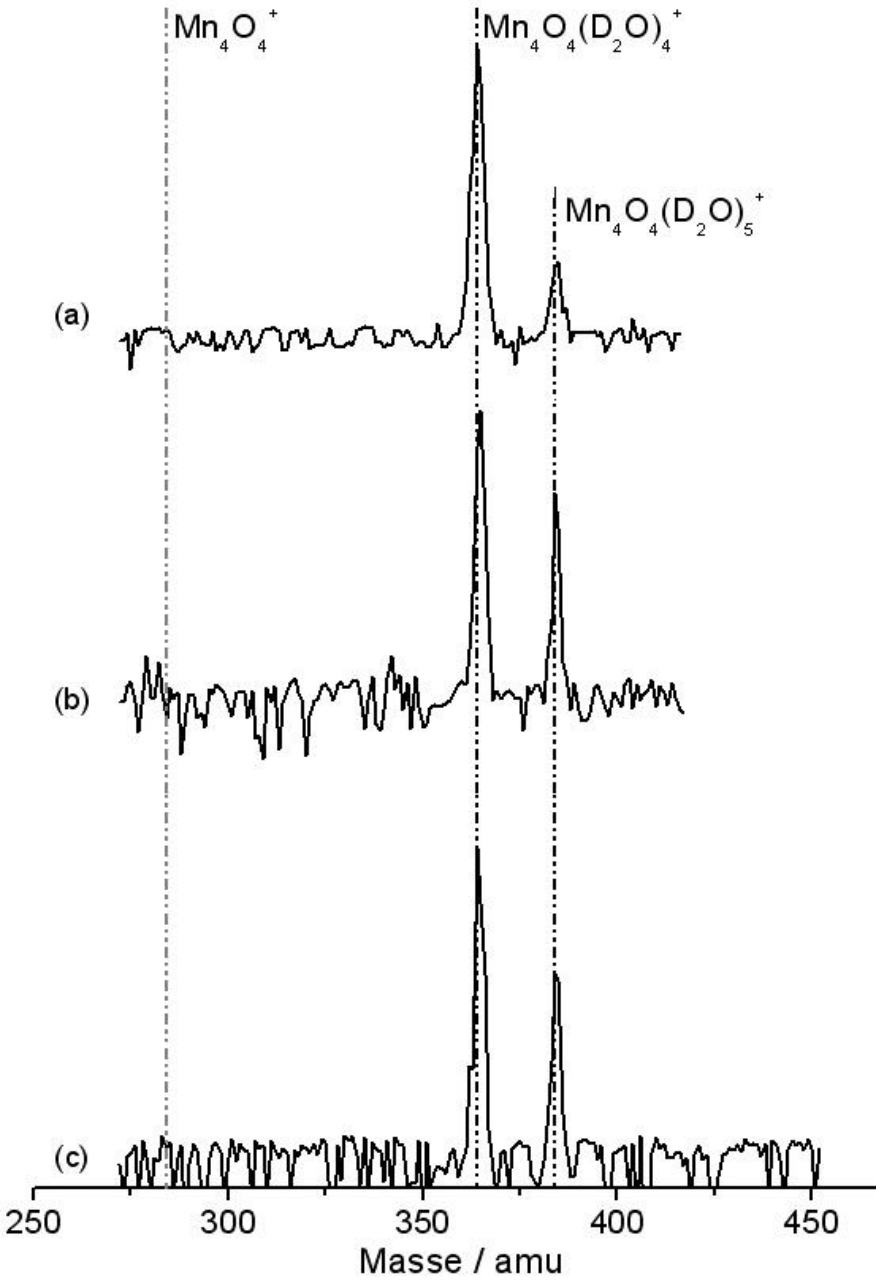


Abbildung 4.13. Produktmassenspektren der Clustergröße $Mn_4O_4^+$ nach der Reaktion mit D_2O bei einer Reaktionszeit von (a) 0 s (b) 100 ms und (c) 500 ms. In der Ionenfalle befanden sich 1 Pa Helium und 0,001 Pa D_2O. Es bilden sich die Adsorptionsprodukte $Mn_4O_4(D_2O)_4^+$ und $Mn_4O_4(D_2O)_5^+$, wobei das reine Clustersignal nicht mehr zu detektieren war.

Für beide räumliche Strukturen zeigt sich eine Wasseraktivierung durch einen [1,3]-Shift von dem adsorbierten Wassermolekül zu einer μ-Oxo-Brücke und damit zur Bildung von μ-Hydroxo-Brücken. Die Energieverläufe der kontinuerlichen Adsorption der ersten vier

Wassermoleküle an beide Clusterstrukturen weisen eine Überschneidung auf. Die Adsorption der ersten Wassermoleküle und damit die Bildung des Komplexes $Mn_4O_4(D_2O)^+$ führt zu relativen Energien entsprechend für die 2D-Struktur von -0.93 eV und für die 3D-Struktur von -0.79 eV. Damit liegt die zwei-dimensionale Struktur um 0.14 eV energetisch günstiger. Für $Mn_4O_4(D_2O)_2^+$ ergeben sich relative Energien mit Werten von -1.82 eV für die 2D-Struktur und -1.83 eV für die 3D-Struktur. Damit liegen diese Strukturen fast energiegleich. Durch eine weitere Adsorption erniedrigt sich die Energie der 2D-Struktur auf -2.63 eV und die der 3D-Struktur auf -2.84 eV. Die Adsorption des vierten Wassermoleküls zeigt nun eine weit stabilere 3D-Struktur mit -3.75 eV gegenüber der 2D-Struktur mit -3.29 eV.

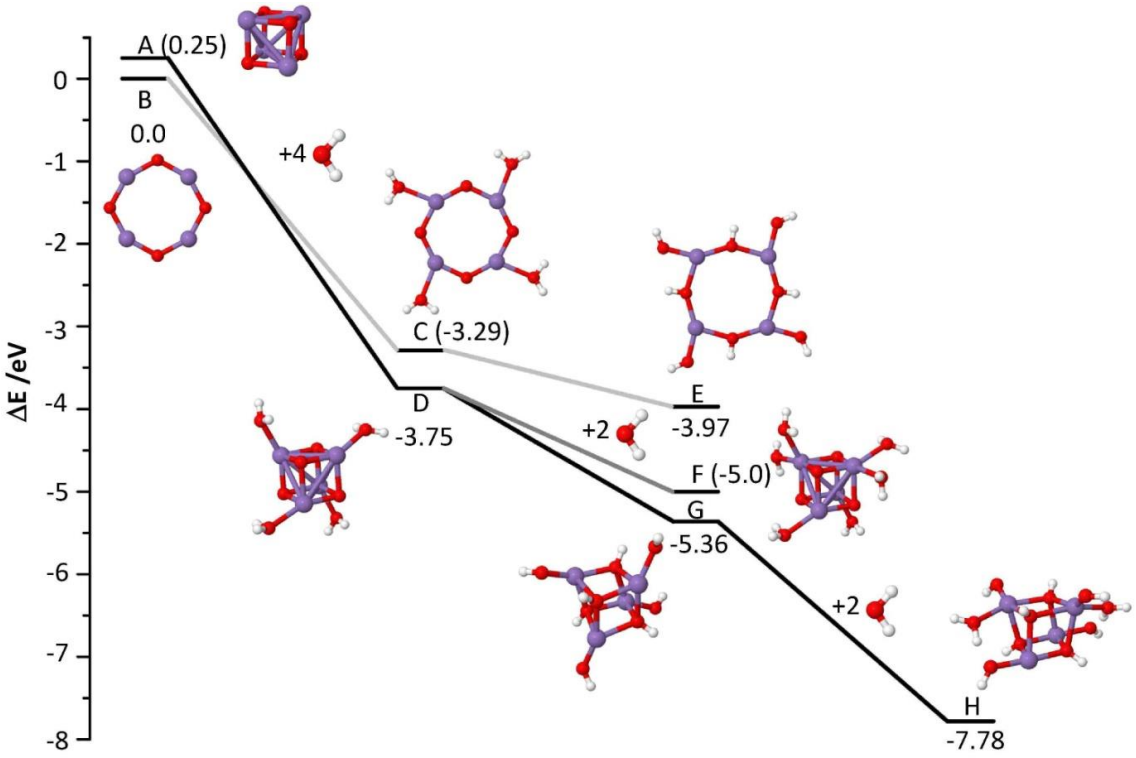


Abbildung 4.14. Strukturen und Energien in eV für die Reaktion von $Mn_4O_4^+$ mit Wasser. Ausgehend von reinen Cluster bis zur Bildung Clusterkomplexes $Mn_4O_4(D_2O)_6^+$. Überschneidung der Energieverläufe während der Adsorption der ersten Wassermoleküle weisen auf eine räumliche Strukturänderung hin. [1,3]-Wasserstoffshift zwischen C und E, D und G. (Manganatome in lila, Sauerstoffatome in rot, Wasserstoffatome in weiß). (Strukturen veröffentlicht in [104]. Reprinted with permission from (Lang, S. M., Fleischer, I., Bernhardt, T. M., Barnett, R. N. & Landman, U. *Nano Lett*. 13, 5549 (2013)). Copyright (2013) American Chemical Society).

Durch die Überschneidung der Energiekurven deutet sich eine räumliche Umstrukturierung des Clusters zwischen der Adsorption des zweiten und des vierten Wassermoleküls an. Die Bildung der kubischen Struktur zeigt sich von Vorteil bei der D_2O-Dissoziation. Während die Ringstruktur eine Dissoziationsenergie des ersten Wassermoleküls von 0.15 eV aufweist, zeigt sich für das zweite Molekül schon eine Dissoziationsenergie von 0.21 eV. Dahingegen ist die Dissoziationsbarriere des ersten D_2O bei der 3D-Struktur sehr gering ($\Delta E_D < 0.05$ eV) und die zweite Dissoziationsbarriere sogar noch niedriger $\Delta E_D = 0.03$ eV. Die Verringerung der zweiten Aktivierungsenergie der Wasserspaltung verdeutlicht, dass die Anwesenheit der ersten Hydroxo-Gruppe, gebunden an ein Manganatom, und die erste hydroxoylierte Oxo-Brücke folgenden Wasseraktivierungen erleichtert. Durch die theoretische Unterstützung kann gezeigt werden, dass die Adsorption der Wassermoleküle eine drei-dimensionale Struktur forcieren, aber erst die kubische Struktur erleichtert die diskrete Dissoziation und die Migration der Wasserstoffe zu den Oxo-Brücken. Wie auch im Experiment gezeigt, adsorbieren noch weitere Wassermoleküle an den Cluster. Das fünfte und das sechste Molekül binden molekular an die Mangan-Atome. Die energetisch bedingte Umstrukturierung führt zu der dreidimensionalen Struktur, die wiederum der Geometrie des Zentralclusters im OEC stark ähnelt.

4.2.2. μ-Hydroxo-Brücken-Austausch und kontinuierliche Sauerstoff-Wasserstoff-Bindungsaktivierung durch Wasserstoffatomtransfer

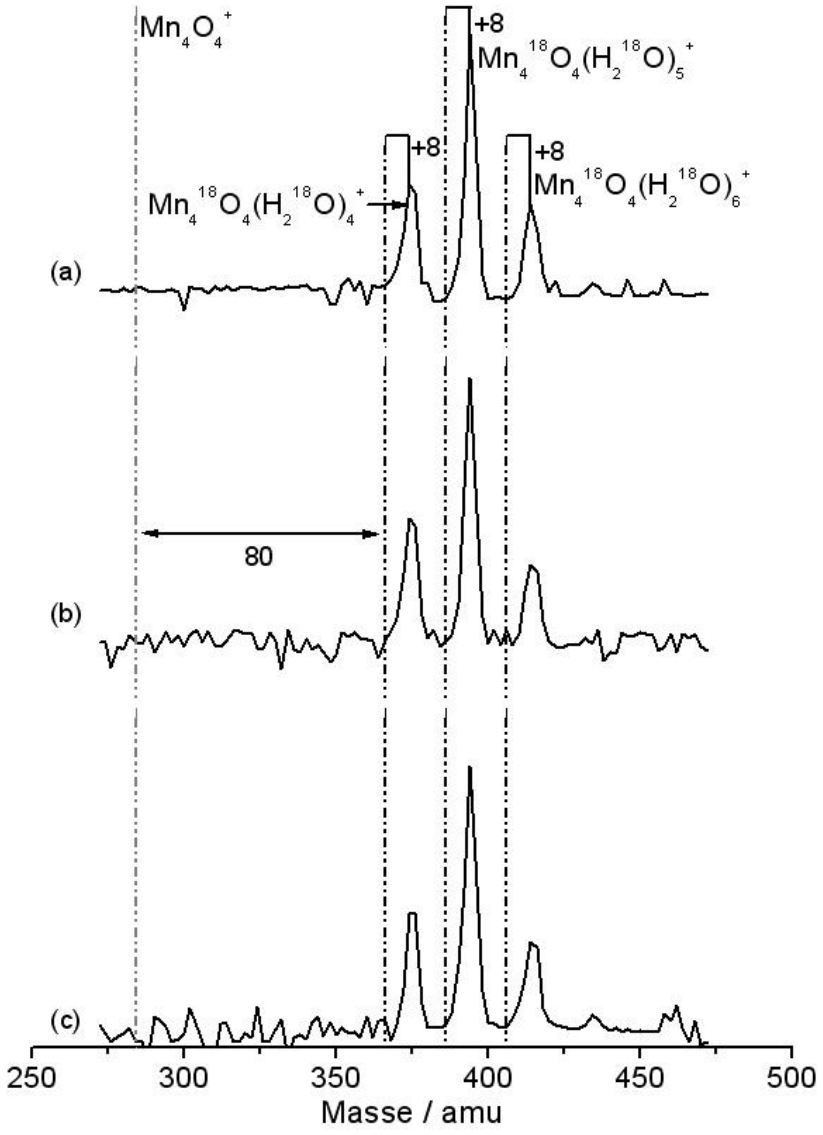


Abbildung 4.15. Produktmassenspektren des $Mn_4O_4^+$ nach Reaktion mit $H_2{}^{18}O$. Reaktionszeiten: (a) 0 s, (b) 100 ms und (c) 500 ms, bei Druckverhältnissen von 1 pa Helium und 0.001 Pa $H_2{}^{18}O$. Die Produktmassen zeigen eine Verschiebung um +8 amu im Vergleich zu einer reinen Adsorptionsreaktion von $H_2{}^{18}O$.

Um die Wechselwirkungen zwischen $Mn_4O_4^+$ und Wasser weiter zu studieren, wurden Experimente mit $H_2{}^{18}O$ durchgeführt. Die Produktmassenspektren nach Reaktionszeiten von (a) 0 s, (b) 100 ms und (c) 500 ms sind in Abbildung 4.15. gezeigt. Nach Einlass des Reaktivgases reagierte der Cluster sofort ohne Bildung von detektierbaren Zwischenprodukten. Die gemessenen Massenspektren für $Mn_4O_4^+$ in Abbildung 4.15. weisen eine Massendifferenz zwischen Clustersignal und Produktpeaks von 88 amu, 108 amu und 128 amu auf. Im Vergleich zu den Messungen mit D_2O zeigt sich eine Verschiebung um 8 amu gegenüber einer reinen Adsorption von mehreren $H_2{}^{18}O$-Molekülen.

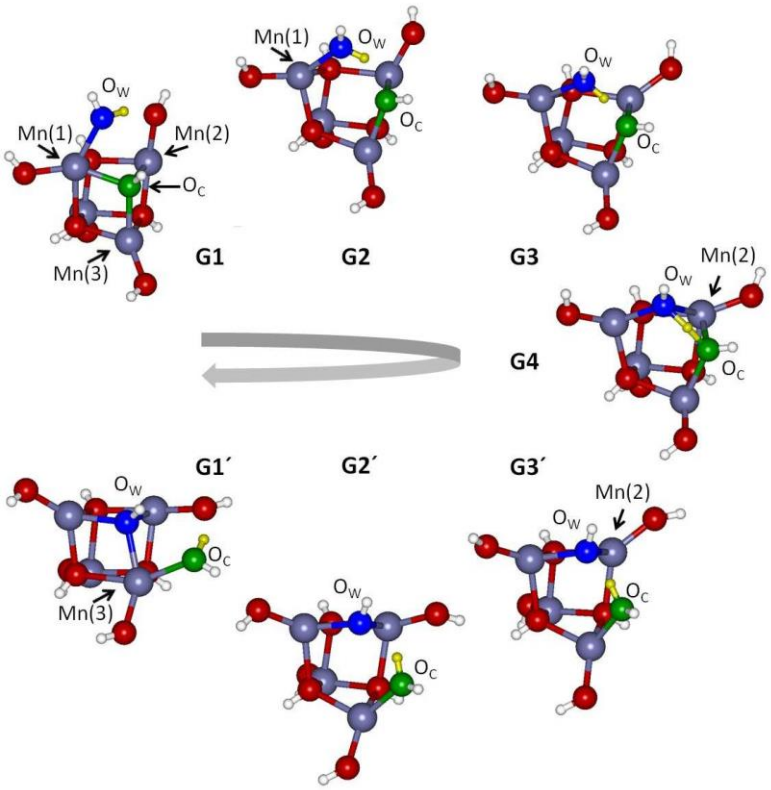


Abbildung 5.16. Durch Uzi Landman et al.[119] theoretisch bestimmter Ablauf des µ-Oxo-Brücken-Austausches des Octo-Hydroxo-Komplexes durch ein adsorbiertes Wassermolekül O_W mit einem Wasserstofftransfer zu der geöffneten µ-Oxo-Brücke. Manganatome in lila. Sauerstoffatome in rot. Wasserstoffatome in weiß. Zur übersichtlichen Gestaltung: µ-Oxo-Brücke, die in den Austausch involviert ist (O_C) in grün. Das molekular adsorbierte Wassermolekül, das am Austausch beteiligt ist (O_W) in blau. Das Wasserstoffatom, das übertragen wird, von O_W zu der Hydroxo-Gruppe O_C in gelb. (Strukturen veröffentlicht in [119]. Reprinted with permission from (Lang, S. M., Fleischer, I., Bernhardt, T. M., Barnett, R. N. & Landman, U. *J. Phys. Chem. C* 119, 10881 (2015) Copyright (2015) American Chemical Society).

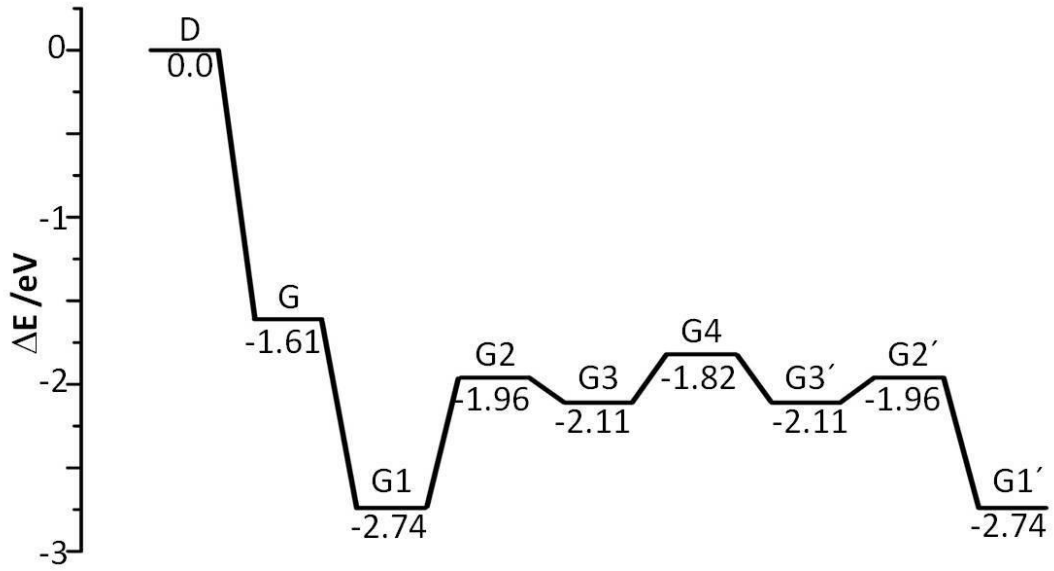


Abbildung 4.17. Theoretisch bestimmter Verlauf der niedrigsten Energien bei der Abfolge der einzelnen Schritte des μ-Oxo-Brücken-Austausches aus der Zusammenarbeit mit Uzi Landman und Robert Barnett[119]. D entspricht dem kubischen Cluster mit vier molekular adsorbierten Wassermolekülen. Die Strukturen zu den mit Buchstaben markierten Energien finden sich in den Abbildungen 4.14. und 4.16. (Strukturen veröffentlicht in [119]. Reprinted with permission from (Lang, S. M., Fleischer, I., Bernhardt, T. M., Barnett, R. N. & Landman, U. *J. Phys. Chem. C* 119, 10881 (2015) Copyright (2015) American Chemical Society).

Da durch die Experimente mit D_2O gezeigt wurde, dass nicht, wie bei $Mn_2O_2^+$, zusätzliche Wasserstoffatome an dem Cluster verbleiben, weist die Verschiebung um 8 amu auf einen vollständigen Austausch der μ-Oxo-Brücken hin. Somit entsprechen die gebildeten Produkte den Zusammensetzungen $Mn_4{}^{18}O_4(H_2{}^{18}O)_4^+$, $Mn_4{}^{18}O_4(H_2{}^{18}O)_5^+$ und $Mn_4{}^{18}O_4(H_2{}^{18}O)_6^+$. In Abbildung 4.16. sind die theoretisch bestimmten Strukturen des $^{16}O/^{18}O$ Austausch-Mechanismus gezeigt (G1 bis G4, G4 bis G1´). Die Ausgangsstruktur entspricht dem nach einer intramolekularen Dehydration[133] entstandenen Octa-Hydroxo-Komplexes (Struktur G in Abbildung 4.16.) mit einem zusätzlichen molekular adsorbierten Wassermolekül. Ausgehend von diesem Komplex ist der sukzessive Verlauf des μ_3-Hydroxo-Brücken-Austausches dargestellt.

Die Bezeichnungen sind wie folgt zu verstehen: Die involvierten Mangan-Atome sind markiert mit Mn(1) bis Mn(3). Die Wasserstoff-Atome in weiß und die Sauerstoff-Atome in rot, während die clusterinterne Oxo-Brücke O_C, die am Austausch beteiligt ist, in grün gezeichnet ist. Das fünfte Wassermolekül mit dem Sauerstoff-Atom O_W ist das

Substratmolekül, das in den Austausch involviert ist. O_w ist in blau dargestellt und das Wasserstoff-Atom, das übertragen wird, in gelb. Struktur G1 zeigt den Okta-Hydroxo-Cluster mit einem fünften, zu Beginn molekular gebundenen Wassermolekül. Die entsprechenden Energien der in dem Austausch-Mechanismus involvierten Strukturen sind, relativ zur Struktur D (Abbildung 4.14.) mit vier adsorbierten Wassermolekülen vor der Dehydration, in Abbildung 4.17. dargestellt. Die Adsorptionsenergie des fünften $H_2{}^{18}O$ Moleküls beträgt E_a = -1,13 eV. Nach der Adsorption des fünften Wassers verringert sich die relative Energie des Clusters auf -2,74 eV. In Struktur G1 und G2 zeigt sich, dass sich zuerst die Bindung zwischen Mn(1) und O_C löst und sich dadurch die kubische Struktur des Clusters öffnet. Das Wassermolekül O_W orientiert sich hin zu der Hydroxygruppe mit dem Sauerstoffatom O_C (Struktur G3). Das Öffnen und die neuorientierte Struktur benötigen eine Aktivierungsenergie von 0,63 eV. Von dieser Struktur ausgehend findet eine Übertragung des Wasserstoffs (gelb) statt und die Ausbildung einer neuen Bindung zwischen O_W und Mn(2). Dieser Übergangszustand G4 zeigt dementsprechend die Ausbildung einer neuen Hydroxo-Brücke durch O_W. Die darauffolgenden Strukturen G3´ und G4´ sind energetisch gleich mit G3 und G4 und zeigen die Lösung der Bindung zwischen O_C und Mn(2). In Struktur G1´ erreicht der Clusterkomplex wieder das Energieminimum und eine wieder geschlossenen kubische Struktur durch Ausbildung einer Bindung zwischen O_W und Mn(3). Die Strukturen G1 und G1´ sind durch den Austausch der Sauerstoff-Atome zueinander Strukturisomere. Das gebildete $H_2{}^{16}O_C$ kann durch überwinden der Energiebarriere von E_b = 1.13 eV vom Cluster abgespalten werden. Die Adsorptionsenergie des Wassermoleküls und die nötige Energie zum Abspalten des Wassers mit substituiertem Sauerstoff sind identisch.

Zu Beginn koordiniert das Wasser mit dem Sauerstoff-Atom O_W molekular an den Cluster. Der Austausch der µ-Oxo-Brücke geschieht, wie durch Langford und Gray schon 1965 beschrieben, als assoziativer Mechanismus[120](Gleichung 4.7). Dabei wird im ersten Schritt ein Molekül (Y) an den Cluster (MX_n) koordiniert wobei sich ein Intermediat (MX_nY) bildet, welches anschließend unter Abspaltung eines Substratmoleküls (X) zum Produkt $MX_{n-1}Y$ reagiert.

$$MX_n + Y \rightleftharpoons MX_nY \rightleftharpoons MX_{n-1}Y + X \quad (4.7)$$

Der assoziative Mechanismus für $Mn_4O_4(H_2O_C)_4^+$ mit H_2O_W wird in den Gleichungen 4.8 und 4.9 dargestellt:

$$Mn_4O_4(H_2O_c)_4^+ + H_2O_w \rightleftharpoons Mn_4O_4(H_2O_c)_4(H_2O_w)^+ \quad (4.8)$$

$$Mn_4O_4(H_2O_c)_4(H_2O_w)^+ \rightleftharpoons Mn_4O_4(H_2O_c)_3(H_2O_w)^+ + H_2O_c \quad (4.9)$$

Dass die Adsorption per se sehr schnell ist, kann man daran sehen, dass, sobald Wasser in die Falle gelassen wurde, der Cluster augenblicklich abreagierte. Dass auch die Reaktionsgeschwindigkeit des Austauschs über dem Detektionslimit des experimentellen Aufbaus liegt, erkennt man daran, dass in den Massenspektren kein unvollständiger Austausch oder ein adsorbiertes $H_2{}^{16}O$ Molekül detektiert wurde. Das zeigt, dass, im Hinblick auf die experimentelle Auflösung ($k \geq 10\ s^{-1}$), der Austausch und auch deren Abgang des neu gebildeten Wassers sehr schnell bleibt. Die erhöhte Reaktivität eines an einen Cluster gebundenen H_2O erklärten Houston et al. an Rh_3^+ in Reaktion mit H_2O durch den Einfluss einer O-H-Gruppe und eines Brückensauerstoffs[121]. Dabei tritt eine Verschiebung der Elektronendichte des Clusteroxids ein, welche die Orbitalüberlappung zwischen Metall und H_2O beeinflusst.

$Mn_4O_4^+$ zeigt mit H_2O eine besonders schnelle Reaktion die zur Bildung der Produkte $Mn_4O_4(H_2O)_n^+$ (n = 4 – 6) führt, ohne dabei detektierbare Zwischenprodukte zu bilden. Die starke Wasseraffinität des $Mn_4O_4^+$ und der assoziative Mechanismus des µ-Oxo-Brücken-Austauschs zeigen wie prädestinierte dieser Clusterkomplex für die katalytische Wasseraktivierung ist.

4.2.3. Reaktionen mit weiteren neutralen Molekülen

Durch die Experimente mit $H_2{}^{18}O$ wurde gezeigt, dass alle vier µ-Oxo-Brücken austauschen. Als weiteres Experiment zur Verifizierung der Aktivierung der Bindungen in einem Wassermolekül durch den Austausch der µ-Oxo-Brücken wurden Experimente wie im vorherigen Kapitel mit H_2S als Chalkogen-Analogon zu H_2O durchgeführt. Abbildung 4.18. zeigt die Produktmassenspektren von $Mn_4O_4^+$ nach Reaktionen mit 0.001 Pa H_2S nach (a) 500 ms. (b) zeigt ein Massenspektrum bei einem erhöhten H_2S Druck von 0.08 Pa. Massenspektrum (c) enthält die Produktmassenverteilung nach einer Reaktion von $Mn_4O_4^+$ mit 0.001 Pa H_2S und 0.001 Pa H_2O.

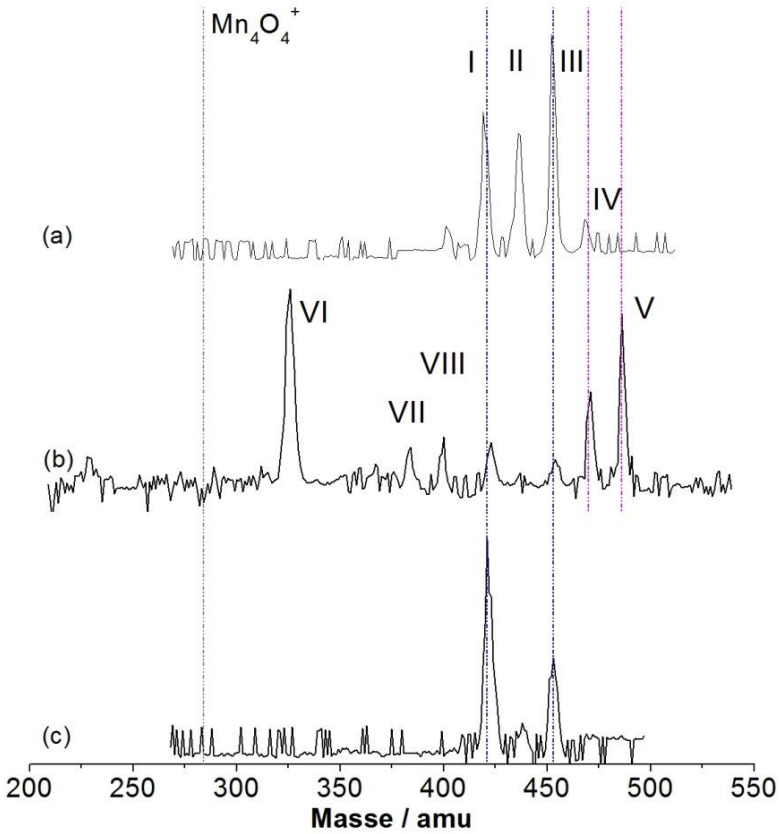


Abbildung 4.18. Massenspektren nach Reaktion des $Mn_4O_4^+$ bei Raumtemperatur mit H_2S bei unterschiedlichen Drücken und mit einem H_2S/H_2O Gemisch: (a) 0.001 Pa H_2S, 500 ms, (b) 0.08 Pa H_2S, 1 s, (d) 0.001 Pa H_2S und 0.001 Pa H_2O nach 500 ms. Mit der Markierung für das Clustersignal, magentafarbene Markierung markiert Produkte mit höherem H_2S-Adsorptionsanteil, blaue Markierung für Produkte mit höherem H_2O-Anteil. Die Symbole I – VII kennzeichnen die Produkte mit gemischter H_2O / H_2S Zusammensetzung.

Wie in Abbildung 4.18 (a) zu sehen ist, bilden sich vier Produkte. Eine eindeutige Zuordnung der Massen ist allerdings nicht möglich. Die detektieren Massen sind Mischprodukte, die neben H_2S auch aus Restgas-Wasser bestehen. Dies bedeutet, dass die Zusammensetzung der Komplexe keine eindeutige strukturelle Zuordnung im Bezug auf Adsorbate und einen etwaigen O/S – Austausch ermöglicht, sondern nur eine stöchiometrische Darstellung gestattet. Die stöchiometrischen Zusammensetzungen sind in der folgenden Tabelle 4.2 aufgeführt.

Tabelle 4.2. Stöchiometrien der Produktmassen in Abbildung 4.18. (a)

	Stöchiometrie	Adsorbierte Moleküle
I	$Mn_4O_4S_4H_8$	(4)
II	$Mn_4O_5S_4H_{10}$	(5)
III	$Mn_4O_4S_5H_{10}$	(5)
IV	$Mn_4O_3S_6H_{10}$	(5)

Die möglichen Kombinationen der Zusammensetzung des Clusters und der Adsorbate sollen beispielhaft an Produkt II erklärt werden:

Die Masse könnte den Zusammensetzungen $Mn_4O_4(H_2S)_4(H_2O)^+$ entsprechen, ebenso $Mn_4O_3S(H_2S)_3(H_2O)_2^+$, $Mn_4O_2S_2(H_2S)_2(H_2O)_3^+$, $Mn_4OS_3(H_2S)(H_2O)_4^+$ und $Mn_4S_4(H_2O)_5^+$

Bei dem Produkt IV allerdings muss anhand der stöchiometrischen Zusammensetzung $Mn_4O_3S_6H_{10}$ mindestens ein O/S - Austausch stattgefunden haben, da ein höherer Anteil an Schwefel vorhanden ist, und dies bei vier Mangan-Atomen.

Bei einem höheren H_2S Druck (Abbildung 4.18 (b) 0.08 Pa H_2S) bilden sich noch weiter Produkte (V – VIII). Die möglichen stöchiometrischen Zusammensetzungen sind in der Tabelle 4.3 aufgeführt.

Tabelle 4.3. Stöchiometrien der Produktmassen in Abbildung 4.18. (b)

Stöchiometrie	Adsorbierte Moleküle
V $Mn_4O_2S_7H_{10}$	(5)
VI $Mn_2O_3S_5H_8$	(4)
VII $Mn_3O_3S_5H_{10}$	(5)
VIII $Mn_3O_2S_6H_{10}$	(5)

Durch das Produkt V bestätigt sich die Annhame eines O/S – Austausches. Für die auftretenden Komplexe mit niedrigeren Massen, wird von einer Fragmentation ausgegangen. Dies sind die Produkte VI – VIII.

Dass eine Fragmentation auftritt, ist durchaus wahrscheinlich, da Schwefel einen größeren Atomradius besitzt als Sauerstoff (Atomradius O 60 pm, Atomradius S 100 pm[99]). Dies kann zu einer Verzerrung der Geometrie führen, worauf durchaus eine Fragmentation folgen kann. Die Vermutung liegt nahe, dass solange genügend Wasser vorhanden ist, der Austausch der Brücken so stattfindet, dass ein Austausch nicht unweigerlich zu einer Fragmentation führt, sondern der Cluster immer eine gewisse Flexibilität aufweist, durch die Möglichkeit des Rückaustausches mit Sauerstoff aus einem Wassermolekül. Dadurch ist vor allem bei einem erhöhten H_2S Druck die Wahrscheinlichkeit einer Fragementation gegeben. Abbildung 4.18 (c) zeigt die Produktverteilung für die Reaktionen mit 0.001 Pa H_2S und 0.001 Pa H_2O nach 500 ms. Die Produkte I und III mit der H_2O-reichen stöchiometrischen Zusammensetzung $Mn_4O_4S_4H_8$ (I) und $Mn_4O_4S_5H_{10}$ (III) treten dominant hervor. Beide Zusammensetzungen können nicht auf einen definitiven Austausch hinweisen. Ob ein µ-Oxo-Brücken-Austausch stattfindet, ist bei dieser Stöchiometrie nicht klar erkennbar.

Allerdings zeigen die Produkte IV und V, dass mindestens eine µ-Oxo-Brücke durch Schwefel ersetzt werden kann. Damit kann der µ-Oxo-Brücken-Austausch eindeutig experimentell auch hier bestätigt werden.

Dass höheroxidierte Manganspezies auch eine erhöhte Aktivität in katalytischen Prozessen aufzeigen[113], wurde im vorherigen Unterkapitel schon erwähnt. Im Zuge dessen wurde $Mn_4O_4^+$ in Reaktion mit Sauerstoff untersucht. Abbildung 4.19. zeigt die Produktmassenspektren nach Speicherzeiten von (a) 0 s, (b) 100 ms und (c) 500 ms. Das Clustersignal klang nach Einlass des Reaktivgases rasch ab. Das Einzige reine Adsorptionsprodukt das detektiert wurde ist $Mn_4O_4(O_2)^+$. Weitere Produkte konnten Koadsorbtionsprodukten zugeordnet werden, die den Zusammensetzungen $Mn_4O_4(O_2)(H_2O)_x^+$ (x = 1 – 4) entsprechen. Die Spuren von Restgas-Wasser dominieren auch bei der Reakion mit O_2 die Bildung der Adsorbtionsprodukte.

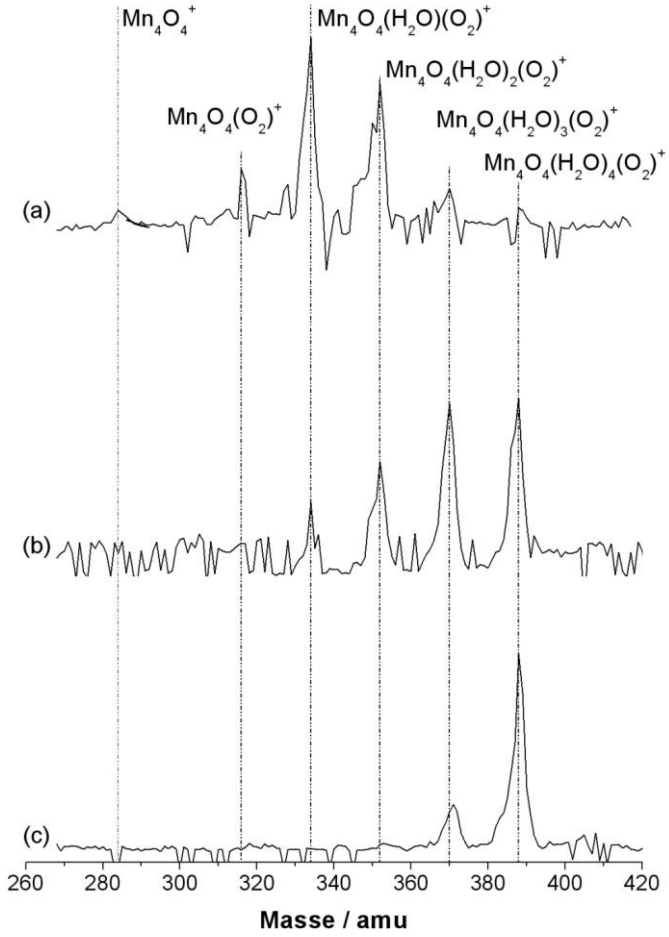


Abbildung 4.19. Produktmassenspektren nach der Reaktion von $Mn_4O_4^+$ mit O_2 bei (a) 0 s, (b) 100 ms und (c) 500 ms. Druckverhältnisse: 1 Pa Helium und 0.001 Pa Sauerstoff. Das Produkt $Mn_4O_4(O_2)^+$ tritt als einziges sauerstoffreines Adsorptionsprodukt auf. Weitere Produkte erweisen sich als H_2O/O_2-Koadsorptionsprodukte mit Wassermolekülen des Restgases.

Der Sauerstoff wird molekular an den Cluster gebunden. Dies ergibt sich durch Experimente mit nachträglich eingelassenem Wasser. Sobald Wasser eingelassen wird, zeigt $Mn_4O_4^+$ sein characteristisches Adsorbtionsverhalten mit der Bildung der Produkte $Mn_4O_4(D_2O)_x^+$ (x = 4,5) wie in Kapitel 4.2.1. Dies bedeutet, dass das Wasser als Adorbat den molekularen Sauerstoff verdrängt.

4.2.4. Zusammenfassung

Die hier vorgestellten Experimente in Verbindung mit den theoretischen Simulationen von U. Landman zeigen:

- $Mn_4O_4^+$ bildet mit geringsten Spuren von Wasser Adsorbtionsprodukte
- Bei der Reaktion mit D_2O stellt sich sehr schnell ein Gleichgewicht der Produkte ein, ohne dass die Bildung von Zwischenprodukten beobachtet werden kann. Es wird daher eine Geschwindigkeitskonstante $k \geq 10\ s^{-1}$ abgeschätzt
- Die theoretischen Berechnungen zeigen, dass die Wasserstoffmigration bedingt ist durch eine dynamische Strukturänderung zur Bildung eines kubischen Clusters
- Experimente mit $H_2{}^{18}O$ deuten auf einen vollständigen Austausch der µ-Oxo-Brücken durch den Sauerstoff des Substratwassers hin und liefern dadurch den experimentelle Beweis der Aktivierung des Wassers
- Die experimentellen Ergebnisse werden unterstützt durch theoretische Berechnungen und ein vorgeschlagener Mechanismus für den Austausch wird vorgestellt
- Experimente mit H_2S zeigen definitiv einen Austausch. Ebenso beweist die Bildung von Fragmenten eine dynamische Öffnung des Clusters
- Höher Oxidierte Produkte treten durch Fragmentation auf
- Die Oxidation durch Sauerstoff ist nicht möglich. Es treten nur Produkte auf mit molekular gebundenem Sauerstoff

In den vorangegangenen Experimenten wurde gezeigt, dass der Tetra-Mangan-Tetra-Oxo-Cluster stark und selektiv mit Wasser reagiert. Ebenso zeigt sich durch den Austausch der Sauerstoff-Brücken ein dynamisches Verhalten. Der kubische Cluster zeichnet sich

insbesonder durch die Fähigkeit aus, die Bindungen flexibel zu öffnen, den Austausch durchzuführen und dabei in seiner Form erhalten zu bleiben.

Die Eigenschaften der Flexibilität und des Austausches des Clustersauerstoffs durch den Sauerstoff eines Substratwassers besitzt auch der anorganische Mangan-Oxid-basierte Zentral-Cluster im Photosystem II[11,112,113].

Um die Austauschraten der Sauerstoffe zu untersuchen, wurden auch schon zuvor naßchemische Model-Systeme entwickelt, die angelehnt an den OEC-Cluster aus Mn_yO_z (y=z=2-4) Einheiten bestehen[41,48,118,122]. Obwohl alle Systeme Sauerstoffaustausch aufwiesen, waren alle gemessenen Austauschraten weit unterhalb der realen Geschwindigkeit des Austausches im OEC[24]. Die hier untersuchten Systeme zeigen hingegen eine Austauschrate, die sich nahe an der realen Geschwindigkeit befindet. Mit Hilfe der RRKM Theorie wurde, wie in Kapitel 2 schon beschrieben, die Aktivierungsenergie für den Austausch genutzt um die Reaktionskonstante zu bestimmen. Mit der Aktivierungsenergie von ΔE_a = 88 kJ/mol wurde für den µ-Hydroxo-Brücken Austausch des Komplexes $Mn_4(OH)_4H_2O^+$ eine Geschwindigkeitskonstante von 6 s^{-1} bestimmt. Diese Geschwindigkeit stimmt mit dem zuerst angenommenen Grenzwert der Geschwindigkeit von 10 s^{-1} überein. Verglichen mit experimentell bestimmten Austauschraten des natürlichen OEC-Systems für die Zustände S_0 (10s^{-1}), S_2 (2 s^{-1}) und S_3 (2s^{-1}) [24], liegt die hier bestimmte Austauschrate in einem sehr ähnlichen Bereich. Nur die Austauschrate für den Dunkelzustand S_1 (0.02 s^{-1}) weicht etwas weiter ab.

Die starke Abweichung der hier bestimmten Austauschrate im Gegensatz zu anderen Modell-Systemen rührt daher, dass mit Abnahme der Oxidationsstufen der Mangan-Atome sich die Austauschgeschwindigkeit der µ-Oxo-Brücken erhöht[118,123,124]. Die hier untersuchten freien Mangan-Oxid-Cluster, ins Besondere der $Mn_4O_4^+$ weisen formale Oxidationstufen zwsichen II und III auf, wohingegen Mangan-Atome in anorganischen Komplexen mit großen Liganden eher hohe Oxidationsstufen (III – IV) aufweisen. Zusätzlich zeigte sich auch, dass äußere Hydrathüllen, die nicht direkt an ein Manganatom gebunden sind, ebenfalls die Austauschrate erhöhen[124]. Beide Gründe sind in den hier untersuchten freien $Mn_4(OH)_8^+$ Cluster-Komplexen gegeben.

Nichtsdestotrotz zeigt sich $Mn_4O_4^+$im Vergleich mit dem anorganischen Cluster Kern im OEC in guter Übereinstimmung mit wichtigen Punkten die zur Wasserspaltung nötig sind.

In der theoretischen Arbeit von C. M. Aikens[132] wurde der kubische Cluster $Mn_4O_4(H_2O)_x(OH)_y$ x= 4 - 8, y = 8 – 4 und seine Fähigkeit der Wasserspaltung und Sauerstoffbildung untersucht. Die Berechnungen zeigen, und bestätigen damit, die Annahme der möglichen Wasserspaltung abhängig von den Oxidationsstufen der Mangan-Atome, ebenso wie die Involvierung von μ-Hydroxo-Gruppen in den Reaktionsprozess. Dies allerdings ohne den Austausch von Sauerstoffbrücken.

4.3. Vergleich von $Mn_yO_z^+$ (y = z = 2, 4) mit $Mn_yO_z^+$ (y = z = 3, 5) und $Mn_3O_2^+$ in Bezug auf das Reaktionsverhalten mit Wasser

Um eine Systematik des Reaktionsverhaltens mit Wasser in Abhängigkeit von der Clustergröße zu erhalten, wurden neben $Mn_2O_2^+$ und $Mn_4O_4^+$ noch weitere Mangan-Oxid-Cluster-Größen untersucht. Systematisch wurden die Reaktionen aller untersuchten Größen mit D_2O und $H_2{}^{18}O$ betrachtet. Wie In Kapitel 3. Gezeigt, sind während des Sputterprozesses die stöchiometrischen Clustergrößen $Mn_yO_z^+$ (y = z) mit der höchsten Intensität vertreten. Nichtstöchiometrische Cluster $Mn_yO_z^+$ (y ≠ z) waren nur in sehr geringer Intensität zu detektieren. Die hier aufgezeigte Reihe an Clustergrößen enthält neben den bereits untersuchten $Mn_2O_2^+$ und $Mn_4O_4^+$ auch $Mn_3O_3^+$, $Mn_5O_5^+$ und als nichstöchiometrische Clustergröße $Mn_3O_2^+$.

- Alle Experimente wurden mit 1 Pa Helium und 0.001 Pa D_2O oder entsprechend 0.001 Pa $H_2{}^{18}O$ bei Raumtemperatur durchgeführt
- Die Reaktionszeiten betrugen 0 s, 100 ms, 500 ms , 1 s und 2s

Wie in den vorherigen Unterkapiteln beschrieben, wurden die Clustersignale zu Beginn nur in Anwesenheit von Helium detektiert. Die stöchiometrischen Clustergrößen ($Mn_yO_z^+$ (y = z = 2 - 5) zeigen bei der Signaldetektion, dass alle Größen mit Restgaswasser reagieren, (siehe Abbildung 4.20). Der nichtstöchiometrische Cluster $Mn_3O_2^+$ (siehe Abbildung 4.21.) hingegen weist zusätzlich eine Fragmentation in die nächstkleinere stöchiometrische Clustergröße $Mn_2O_2^+$ auf. Dies bestätigt die Annahme, dass die stöchiometrischen Clustergrößen unter den hier herrschenden Bedingungen stabiler sind als die nichtstöchiometrischen.

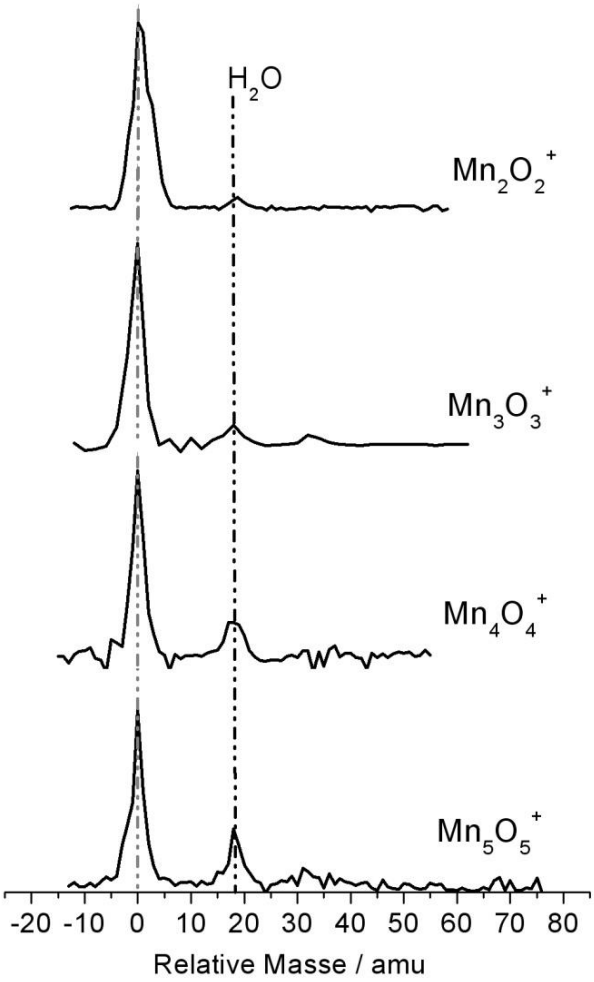


Abbildung 4.20. Massenspektren der Clustergrößen $Mn_yO_z^+$ (y = z = 2 - 5) in Anwesenheit von 1 Pa Helium. Die graue Markierung zeigt das reine Clustersignal. Die schwarze Linie markiert das Adsorptionsprodukt mit einem Molekül Wasser relativ zu dem Clustersignal.

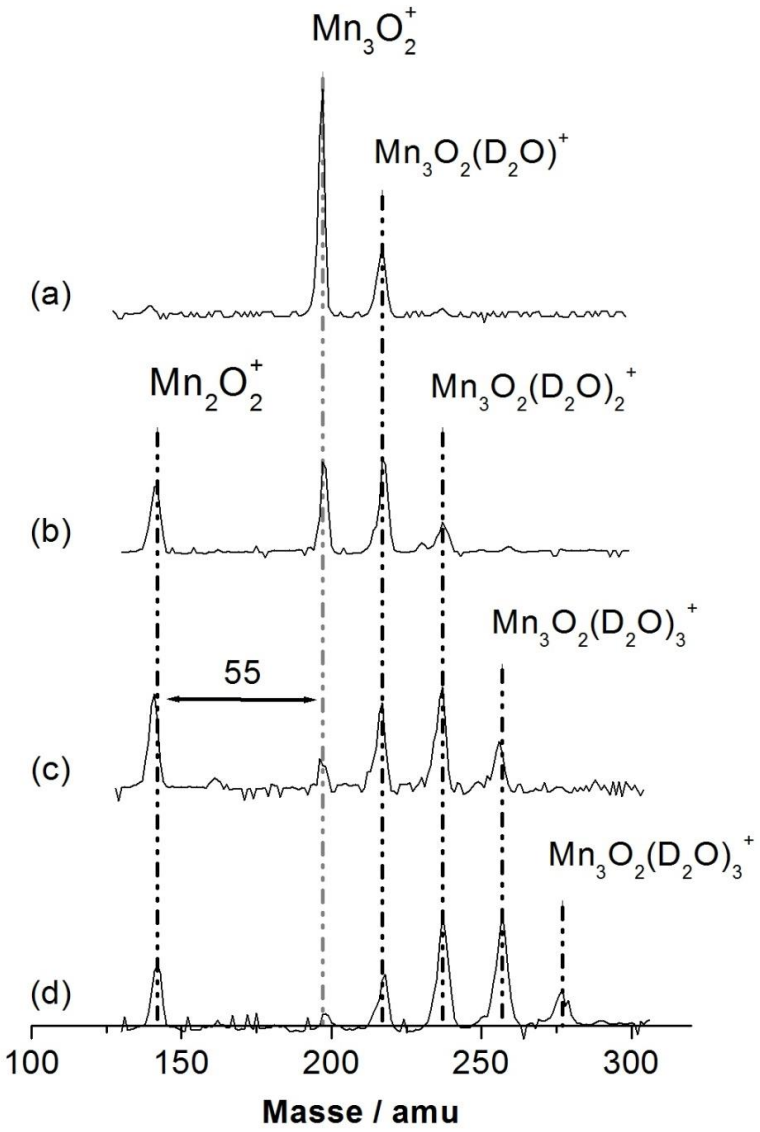


Abbildung 4.21. Massenspektren des reinen Clustersignals von $Mn_3O_2^+$ mit 1 Pa Helium bei (a) 0 s, (b) 100 ms, (c) 500 ms und (d) 1 s Fallenspeicherzeit. $Mn_3O_2^+$ zeigt Adsorptionsprodukte mit Restgaswasser mit bis zu 3 adsorbierten Molekülen Wasser zur Bildung von $Mn_3O_2(H_2O)_n^+$ (n = 1 – 3). Die Fragmentation in die nächstkleinere stöchiometrische Clusterzusammensetzung $Mn_2O_2^+$ ist in (b) bis (d) erkennbar.

In Abbildung 4.21. (a) sieht man das reine Clustersignal und ein Produkt mit einem adsorbierten Molekül Restgas H_2O. Abbildung (b) zeigt neben dem reinen Clustersignal, dem $Mn_3O_2(H_2O)^+$ eine weiteres Adsorptionsprodukt $Mn_3O_2(H_2O)_2^+$ und die Fragmentierung in $Mn_2O_2^+$. Die Tendenz zu Fragmentieren untermauert die These, dass stöchiometrische Clustergrößen stabiler sind als nichtstöchiometrische.

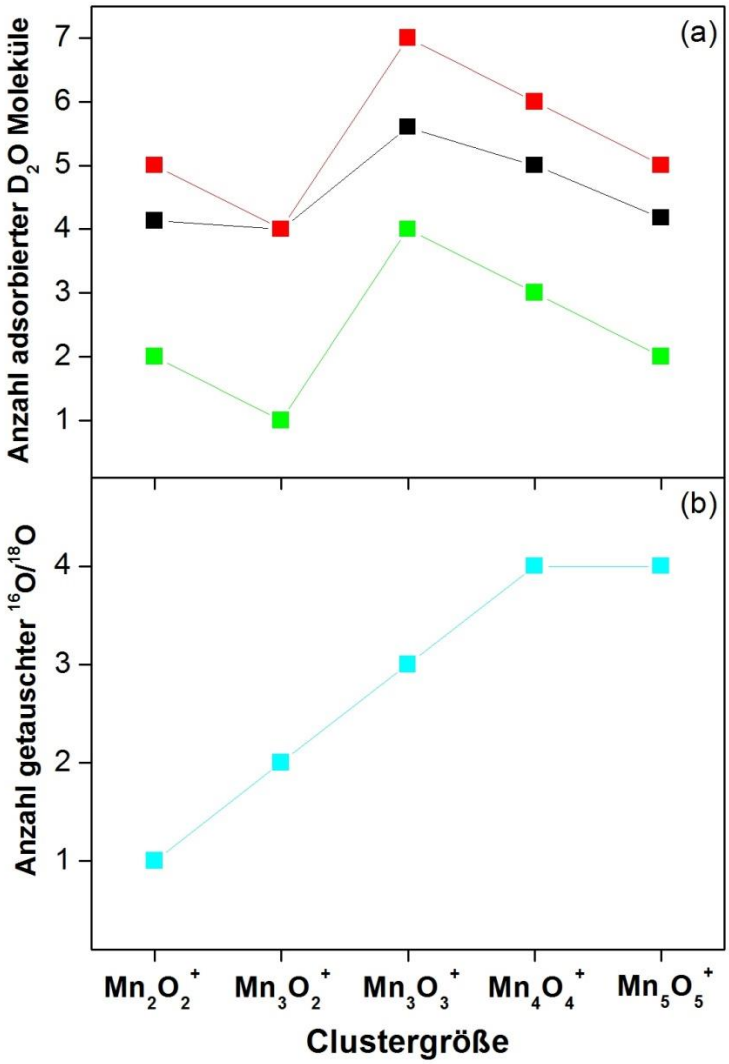


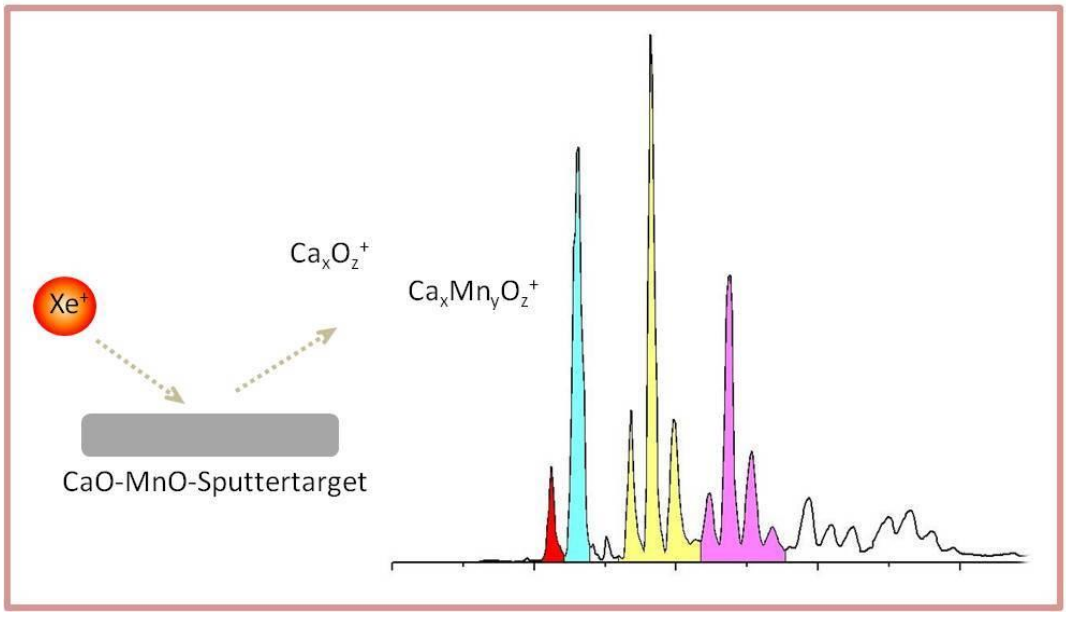
Abbildung 4.22. Zusammenfassung der Reaktionen aller untersuchter MnO-Cluster mit D_2O und $H_2{}^{18}O$. (a) Rote Quadrate: Maximale Anzahl an adsorbierten Wassermolekülen, schwarze Quadrate: Adsorptionsprodukt mit maximaler Intensität, grüne Quadrate: Anzahl an Produkt-Signalen (b) Anzahl an ausgetauschten ^{16}O-Brücken durch ^{18}O.

In Abbildung 4.22. sind die Reaktionen der untersuchten Cluster $Mn_yO_z^+$ (y = z = 2 – 5, y ≠ z : y = 3, z = 2) mit D_2O und $H_2{}^{18}O$ aufgeführt. $Mn_5O_5^+$ zeigt ein ähnliches Adsorptionsverhalten wie $Mn_2O_2^+$. Beide Clustergrößen haben zwei Adsorptionsprodukte, die maximale Produktintensität zeigt sich jeweils bei dem Produkt mit vier adsorbierten Molekülen Wasser, und bei beiden ist das Produkt mit fünf adsorbierten Molekülen Wasser das größte

Adsorptionsprodukt. $Mn_3O_3^+$ zeigt sich sehr reaktiv, sowohl bei der Adsorption durch Bildung von vier Adsorptionsprodukten, wobei Produkt $Mn_3O_3(D_2O)_4^+$ und $Mn_3O_3(D_2O)_5^+$ eine ähnlich hohe Intensität aufweisen, als auch bei dem Produkt mit der höchsten Anzahl an adsorbierten Molekülen. $Mn_4O_4^+$ zeigt wie schon bekannt, Adsorptionsprodukte mit vier und fünf adsorbierten Molekülen Wasser auf. Einzig $Mn_3O_2^+$ zeigt in der Adsorption mit D_2O die Bildung nur eines Produktes mit vier Molekülen Wasser $Mn_3O_2(D_2O)_4^+$. Desweiteren tritt keine Fragmentation mehr auf. Durch die Adsorption von vier Wassermolekülen wird das metastabile $Mn_3O_2^+$ stabilisiert.

5.

Konzept der Erzeugung kleiner Calcium-Mangan-Oxid-Cluster



Die Generierung und die Zuordnung der Massenspektren kleiner Calcium-Mangan-Oxid-Cluster wird im nachfolgenden Kapitel genau beschrieben. Zudem werden analog zu den Mangan-Oxid-Clustern die formalen Oxidationszahlen der Mangan-Atome in den $Ca_xMn_yO_z^+$ Clustern diskutiert.

5.1. $Ca_xMn_yO_z^+$-Cluster-Erzeugung

Zur Erzeugung von gemischten Calcium-Mangan-Oxid-Clustern wurden Mischtargets gesputtert, die CaO und Mn_2O_3 im Verhältnis 1:2 enthielten. In Abbildung 5.1. ist eine typische Massenverteilung, wie sie durch den Sputterprozess erhalten wird, aufgeführt. Deutlich zeigt sich, dass Serien mit konstantem z für Clustergrößen der Zusammensetzung $Ca_xMn_yO_z^+$ (x + y = z) auftreten, die in Abbildung 5.1. farblich hinterlegt sind. Mit gleicher Farbe gekennzeichnet sind die einzelnen Serien der Clustergrößen mit identischem z: In lila hervorgehoben sind die Trimere $Ca_3O_3^+$, $Ca_2MnO_3^+$ und $CaMn_2O_3^+$, in hellblau die Tetramere mit $Ca_4O_4^+$, $Ca_3MnO_4^+$, $Ca_2Mn_2O_4^+$ und $CaMn_3O_4^+$, in gelb drei Pentamere; $Ca_4MnO_5^+$, $Ca_3Mn_2O_5^+$ und $Ca_2Mn_3O_5^+$, in grau gehalten die Hexamere $Ca_5MnO_6^+$, $Ca_4Mn_2O_6^+$ und $Ca_3Mn_3O_6^+$.

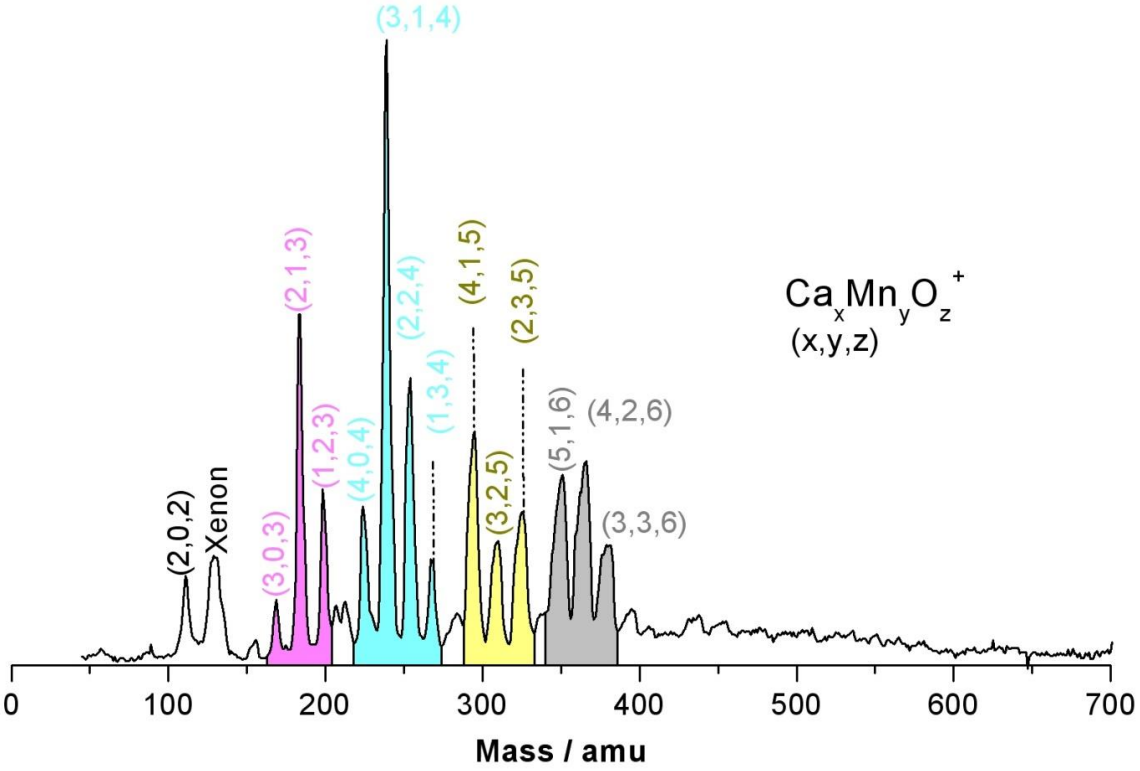


Abbildung 5.1. Clustergrößenverteilung erhalten durch Spektrenaufnahme mit Q_1. Zur besseren Übersicht sind die Clustergrößenserien farblich hinterlegt. Trimere in lila, Tetramere in hellblau, Pentamere in gelb, Hexamere in grau. Die Peaks wurden gekennzeichnet durch (x,y,z) = $Ca_xMn_yO_z^+$.

Reine Mangan-Oxid-Cluster wurden nicht detektiert. Die Serien repräsentieren die stöchiometrischen Zusammensetzungen gleicher Anzahl an Metall- und Sauerstoff-Atomen. Nichtstöchiometrische Größen konnten nicht in genügender Intensität erzeugt werden.

5.1.1. Oxidationszahlen

Um formal die Oxidationszahlen der Mangan-Atome in den Clustern zu bestimmen, wurde die im Kapitel 3.1.1. angewendete Formel modifiziert. Calcium mit der Elektronenkonfiguration [Ar] $4s^2$ ist ein sehr redoxstabiles Element, wodurch bei Calcium fast ausschließlich von +II als Oxidationszahl ausgegangen wird. Ebenso ist der Sauerstoff konsistent bei einer Oxidationszahl von -II. Dadurch ergibt sich für die Bestimmung der mittleren Oxidationszahl der Mangan-Atome in Clustern der Zusammensetzung $Ca_xMn_yO_z^+$ die folgende Formel:

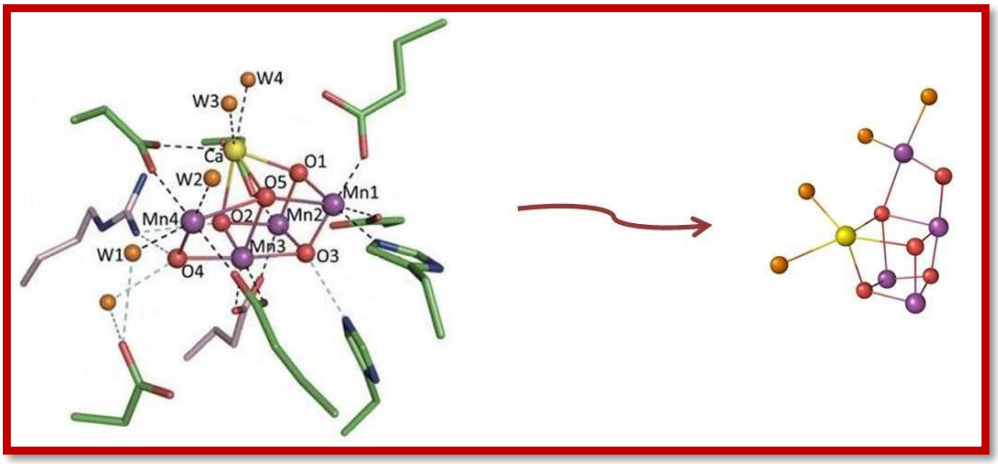
Mittelwert der formalen Oxidationszahl der Mangan-Atome = $\frac{2z-2x+1}{y}$

Somit erhält man zum Beispiel für $Ca_2Mn_2O_4^+$ für die Mangan-Atome eine mittlere Oxidationszahl von +2,5. Dies entspricht $Ca_2Mn(II)Mn(III)O_4^+$. Experimente die zu einer Erhöhung der Oxidationszahl führen sollten, wie die Zugabe von zusätzlichem Sauerstoff im Targetraum, führten im Gegensatz zum Fall der Mangan-Oxid-Cluster nicht zu einer veränderten Clusterverteilung, was die Stabililtät der erzeugten Cluster unterstreicht.

Für freie Calcium-Mangan-Oxid-Cluster liegen bisher in der Literatur keine Ergebnisse in der Gasphase vor. Auch strukturelle Vorhersagen aufgrund theoretischer Simulationen existieren bisher nicht.

6.

Reaktionen der Calcium-Mangan-Oxid-Tetramere



Der sauerstoffproduzierende Komplex des Photosystems II besteht, wie in Kapitel 1 ausführlich beschrieben, aus einem Calcium-Mangan-Oxid-Cluster. Inspiriert durch diesen anorganischen Cluster wurden freie CaMnO-Cluster-Tetramere in Reaktion mit Wasser und anderen neutralen Molekülen untersucht. (Strukturen veröffentlicht in [6]. Copyright 2018 Macmillan Publishers Ltd. Abdruck mit Erlaubnis des Verlages).

Wie in Kapitel 1 gezeigt, besteht der Zentralcluster des PS II aus den anorganischen Komponenten Calcium und Mangan, verbunden durch µ-Oxo-Brücken. Die genaue Struktur konnte mit einer Genauigkeit von 1,9 Å aufgelöst werden. Dabei zeigt sich, dass $CaMn_3O_4$ eine kubische Untereinheit bildet. Ein weiteres Mangan-Atom wird durch eine Sauerstoffbrücke, ähnlich eines Henkels, an den kubischen Kern gebunden[6,17]. Die Funktion des Calciums und dessen Wirken im Prozess der Photosynthese wurden genau untersucht. In Kapitel 1 wurden die Annahmen zum Calcium-Einfluß ausführlich besprochen (siehe Kapitel 1.2.2).

Reine Mangan-Oxid Cluster weisen, wie in Kapitel 4 beschrieben, ein hohes Potenzial zur Adsorption von Wasser, zu dessen Aktivierung und zur Spaltung der O-H-Bindungen des Wassers auf. Die Untersuchungen mit $H_2{}^{18}O$ erbrachten den experimentellen Beweis der Aktivierung von Wasser, indem nachgewiesen werden konnte, dass die clusterinternen ^{16}O-Sauerstoffatome der µ-Oxo-Brücken durch die ^{18}O-Atome des Reaktivgases ausgetauscht werden können.

Obwohl die reinen Mangan-Oxid-Cluster zwar ein deutliches Potential zur Spaltung der O-H-Bindung des Wassers aufweisen, kristallisiert sich dennoch heraus, dass die katalytischen Fähigkeiten der reinen Mangan-Oxid-Cluster nicht ausreichen, um die Bildung von O_2 bzw. H_2 zu ermöglichen. Vorangegangene Forschungen anderer Arbeitsgruppen zeigten, dass die Calciumseite des Clusters im biologischen System der Ort der katalytischen Reaktion ist[4]. Ebenso unumstritten ist mittlerweile die Beteiligung des Calciums an der Spaltung der Wassermoleküle und deren Aktivierung, sowie der Bildung von O_2[113]. Auch im Fall der nanoskaligen Festerkörperoxide zeigte sich, dass sich durch die Anwesenheit eines bestimmten Anteils an Calcium in anorganischen Mangan-Oxid-Materialien die katalytischen Fähigkeiten stark erhöhen[69,72,125]. Das Calcium als Lewis-Säure, nimmt Einfluss auf die Sauerstoff-Wasserstoff-Bindung des Wassers[46]. In diesen Materialien wird Calcium dieselbe Rolle zugesprochen wie im natürlichen System des PS II. Dies bedeutet, dass Calcium zur Anbindung von Wasser dient, aber anderseits auch die Stabilisierung des optimalen Oxidationsverhältnisses der Mangan-Atome zueinander fördert[125].

Trotz des starken Interesses an diesem System gibt es momentan keine Untersuchungen von freien Calcium-Mangan-Cluster in der Gasphase. Gerade die freien Cluster können zeigen, wie die Einflüsse der einzelnen Komponenten in einem solchen

gemischten Ca-Mn-System ihren Einfluss aufeinander und in einer Reaktion ausüben, ohne dass Liganden oder Lösungsmittel durch weitere Effekte Einfluss ausüben.

Daher wurden in der vorliegenden Arbeit freie Calcium-Mangan-Oxid-Cluster und der Einfluß ihrer Elementzusammensetzung auf die Wechselwirkung mit Wasser und auch mit weiteren kleinen Molekülen untersucht.

Für die aufgeführten Ergebnisse galten die folgenden experimentellen Bedingungen:

- Wie in Kapitel 2 allgemein gezeigt, wurden durch die Massenselektion in dem Quadupol Q_1 die gewählten Clustergrößen selektiert und zu der Ionenfalle transferiert
- Die Massensignale der einzelnen Clustergrößen wurden in Anwesenheit von reinem Helium bestimmt
- In der Oktopol-Ionenfalle herrschten für die Reaktionen Bedingungen von 1 Pa Helium
- Die D_2O Partialdrücke zusätzlich zu dem Heliumdruck betrugen in den Reaktionsexperimenten Restgasspuren ($8*10^{-8}$ Pa) bis zu 0.01 Pa
- Die Experimente mit $H_2{}^{18}O$ wurden mit einem Reaktivgaspartialdruck von 0.001 Pa durchgeführt
- Weitere neutrale Reaktivgase wurden untersucht zur Veranschaulichung des Reaktionsverhaltens der Cluster (CO, D_2 und O_2)

6.1. Untersuchung gemischter Calcium-Mangan-Oxid-Tetramere

6.1.1. Interaktion der Tetramere mit D_2O und $H_2{}^{18}O$ in Abhängigkeit von der Clusterzusammensetzung

Die Grundstruktur des anorganischen Kerns des PS II besteht aus einem kubischen $CaMn_3O_4$-Cluster (siehe Kapitel 1). Um die intrinsischen Fähigkeiten des Clusters zu untersuchen, wurde sowohl der der natürlichen Zusammensetzung entsprechende Cluster $CaMn_3O_4^+$ untersucht, sowie auch weitere Calcium-Mangan-Tetramer-Zusammensetzungen ($Ca_xMn_yO_4^+$ (x + y = 4)). Durch den unterschiedlichen Anteil an Calcium-Atomen sollte der Einfluss des Calciums auf die reaktiven Eigenschaften des Mangan-Oxid-Clusters untersucht werden.

Für alle Zusammensetzungen $Ca_xMn_yO_z^+$ (x + y = z = 4) sind die Massenspektren in Abbildung 6.1 bei 0 s (linke Spalte) und 100 ms (rechte Spalte) Speicherzeit aufgeführt. Wie bei Mangan-Oxid beobachtet, reagieren auch die Calcium-Mangan-Oxid-Cluster schon mit geringsten Spuren von Wasser. Jede Clusterzusammensetzung reagiert augenblicklich mit dem Restgaswasser und bildet ein Produkt mit einem adsorbiertem Molekül Wasser. $Mn_4O_4^+$ ist der Systematik wegen mit aufgeführt. Eine Auffälligkeit zeigt $CaMn_3O_4^+$: Neben dem Adsorptionsprodukt $CaMn_3O_4(H_2O)^+$ tritt ein Massensignal auf, das mit einer Massendifferenz von 32 amu im Bezug zum reinen Clustersignal einem Sauerstoffmolekül O_2 entspricht (grau schattiert in Abbildung 6.1). Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass sich auch geringe Spuren von Sauerstoff als Hintergrundgas in der Reaktionskammer befinden.

Durch Aufnahme von Massenspektren des $CaMn_3O_4^+$ bei längeren Reaktionszeiten und 1 Pa Helium, zeigt sich, wie in Abbildung 6.2. zu sehen, dass sich zusätzlich zu den Massen der Zusammensetzung $CaMn_3O_4(H_2O)^+$ und $CaMn_3O_4(O_2)^+$ noch weitere Produkte bilden. Sowohl reine Wasseradsorptionsprodukte $CaMn_3O_4(H_2O)_n^+$ (n = 2 - 4), wie auch gemischte Sauerstoff/Wasser Produkte $CaMn_3O_4(O_2)_m(H_2O)_n^+$ (m = 1 - 2, n = 1 – 3) werden beobachtet. Durch Bestimmung der Kinetik, d.h. Entwicklung der Massensignale in Abhängigkeit der Reaktionszeit, konnte der Verlauf der Reaktion detektiert werden. Der zeitliche Verlauf der Intensität der einzelnen Massensignale ist in Abbildung 6.2 II gezeigt. Durch Annahme verschiedener Mechanismen konnte durch nummerische Annäherung mit Hilfe des

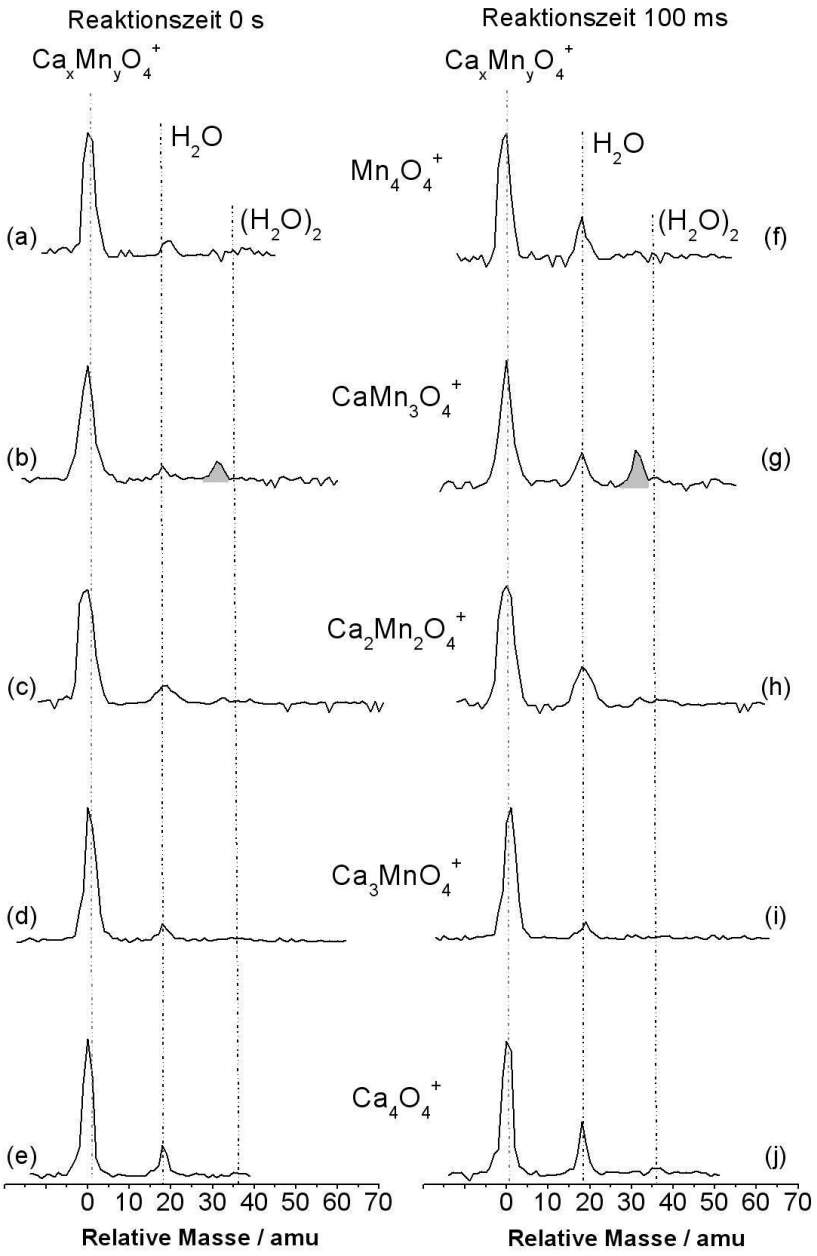
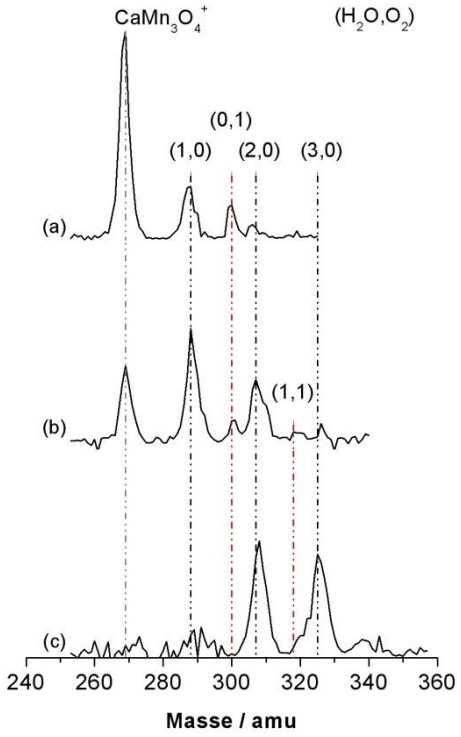
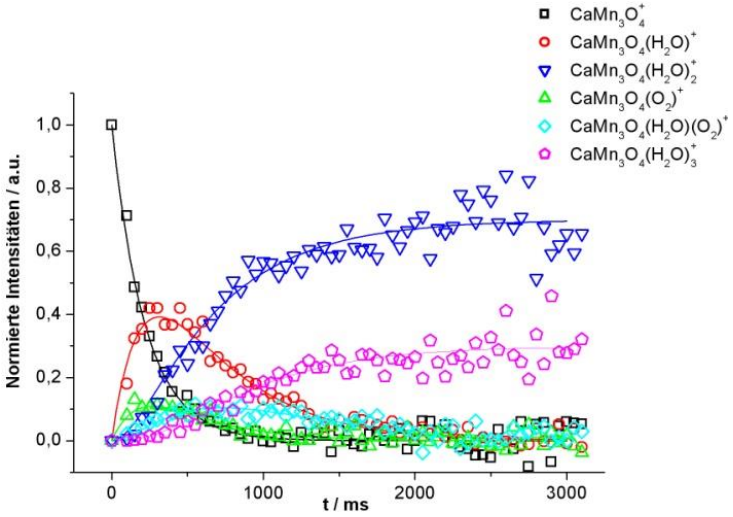


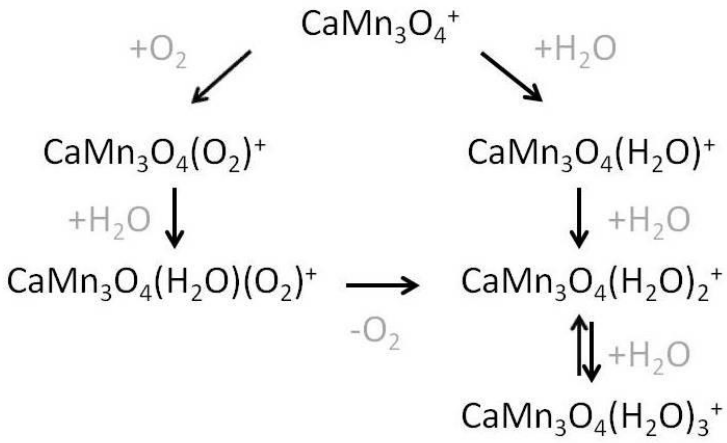
Abbildung 6.1. Massenspektren der Oxid-Cluster $Ca_xMn_yO_4^+$ in Anwesenheit von 1 Pa Helium zum Bestimmen der Lage des reinen Cluster Signals bei 0 s (linke Spalte) und 100 ms (rechte Spalte) Speicherzeit. Die Spektren zeigen die relative Masse des reinen Clustersignal zu den Adsorptionsprodukten mit Restgaswasser. Alle Clustergrößen adsorbieren bei 100 ms Speicherzeit ein Molekül Wasser. Die Clustergrzusammensetzung $CaMn_3O_4^+$ zeigt zusätzlich ein Produkt mit einer Massendifferenz zu dem reinen Cluster mit 32 amu. Dies entspricht einem Molekül O_2.



I



II



III

Abbildung 6.2. Zusammenstellung des Massenspektrums (**I**) des $CaMn_3O_4^+$ in Anwesenheit von Helium (a) 100 ms, (b) 500 ms und (c) 1s Speicherzeit und der Kinetik-Messungen (**II**). Der vorgeschlagene Mechanismus (**III**), der die Kinetik-Daten am besten fittet (Linien in II), zeigt, dass der Sauerstoff als molekular adsorbiertes Molekül an den Cluster bindet.

Programms DetMech[93] der wahrscheinlichste Reaktionsmechanismus bestimmt werden (Abbildung 6.2. III). Dieser enthält die Adsorption des Sauerstoffmoleküls und schließt eine Bildung von Sauerstoff durch Reduktion des Wassermoleküls aus. Wie in Abbildung 6.2. gezeigt, adsorbiert der Cluster sowohl Wasser wie auch Sauerstoff in einer Gleichgewichtsreaktion.

Eine Affinität zu Wasser legten auch schon die Mangan-Oxide an den Tag. Um die Interaktion zwischen den gemischten Calcium-Mangan-Oxid-Clustern und Wasser weiter zu untersuchen, wurde in die Oktopolionenfalle zu dem 1 Pa Helium Stoßgas 0.001 Pa D_2O auch zugelassen. D_2O wurde wieder aus Gründen der handhabbareren Massenzuordnung gewählt. Nach Zugabe des Reaktivgases reagierten alle Clustergrößen augenblicklich mit D_2O ohne detektierbare Zwischenprodukte. Die Intensität aller Produkte einer Clustergröße blieb auch bei langen Speicherzeiten (bis zu 2 s) konstant, was auf ein Gleichgewicht zwischen den Produkten schließen lässt. Wie aus Abbildung 6.3 zu sehen ist, bildet $Mn_4O_4^+$ die Adsorptionsprodukte mit vier ($Mn_4O_4(D_2O)_4^+$) und fünf Molekülen D_2O ($Mn_4O_4(D_2O)_5^+$). $Ca_2Mn_2O_4^+$ (Abbildung 6.3 (c)) bildet Produkte mit fünf, sechs und sieben Molekülen Wasser. $Ca_3MnO_4^+$ (Abbildung 6.3 (d)) reagiert ebenfalls zu deutlichen Produkten mit fünf, sechs und sieben adsorbierten Wassermolekülen und einem Massensignal entsprechend vier adsorbierten Molekülen Wasser mit geringer Intensität. Der reine $Ca_4O_4^+$ Cluster bildet Produkte der Zusammensetzung $Ca_4O_4(D_2O)_n^+$ (n = 4 – 6), wie in Abbildung 6.3 (e) zu sehen ist.

Abweichend von dem reinen Adsorptionsverhalten der aufgeführten Clustergrößen, zeigt $CaMn_3O_4^+$ ein deutlich unterschiedliches Reaktionsverhalten. In Abbildung 6.1 (b) ist das Produktmassenspektrum von $CaMn_3O_4^+$ nach einer Reaktionszeit von 100 ms gezeigt. Auch bei längeren Reaktionszeiten verändert sich die Produktverteilung nicht mehr. Deutlich zu erkennen ist, dass neben zwei Signalen, die der Adsorption von Wassermolekülen zugeordnet werden können ($CaMn_3O_4(D_2O)_4^+$ und $CaMn_3O_4(D_2O)_5^+$), weitere Massensignale detektiert werden. Dies sind zum einen zusätzliche Massenpeaks, die als Schultern an den ersten beiden Massensignalen auftreten (Abbildung 6.3 I und II), mit einer Differenz von 5 amu zu dem reinen Adsorptionspeak, und zum anderen eine Verschiebung und eine deutlichen Verbreiterung der beiden Peaks bei höheren Massen (III und IV). Das

Massensignal (III) ist mit einer Differenz zu dem Signal der Schulter (II) um 16 amu verschoben. Der darauffolgende Peak (IV) wiederum ist um 20 amu höher als der Peak (III).

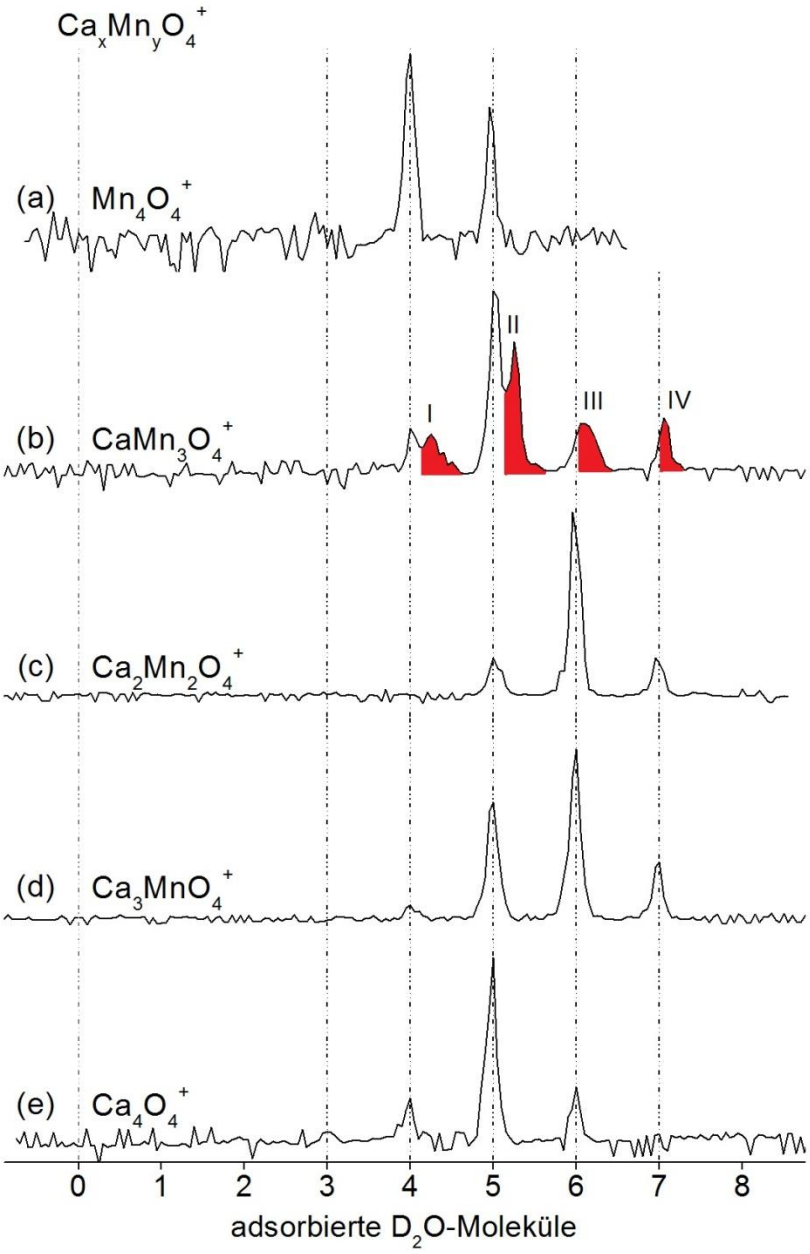


Abbildung 6.3 (a) – (e) Massenverteilung nach der Reaktion von $Ca_xMn_yO_z^+$ (x + y = z = 4) mit 0.001 Pa D_2O bei 1 Pa Helium Stoßgas. Die gestrichelten Linien entsprechen den Massensignalen der reinen Cluster und den Produkten, die einer reinen Adsorption von Wassermolekülen entsprechen würden. Wie aus Spektrum (b) ersichtlich ist zeigt $CaMn_3O_4^+$ Produkte, die nicht einer reinen Adsorptionsreaktion zugeordnet werden können. Die entsprechenden Produkte sind rot untermalt und mit I bis IV gekennzeichnet.

Um die auftretenden zusätzlichen Produkte im Fall der Reaktion von $CaMn_3O_4^+$ mit D_2O experimentell zu identifizieren, wurde das Experiment mit $H_2{}^{18}O$ wiederholt. Durch eine eventuelle Verschiebung der Massenpeaks könnte so ein Hinweis auf die Zusammensetzung der Produkte oder die ablaufende Reaktion erhalten werden. Um eine systematische Abhängigkeit zu erkennen, wurden alle Clusterzusammensetzungen $Ca_xMn_yO_z^+$ in Reaktion mit $H_2{}^{18}O$ untersucht, siehe Abbildung 6.4. Die nach der Reaktion mit $H_2{}^{18}O$ aufgenommenen Massenspektren für die Clusterzusammensetzungen $Mn_4O_4^+$, $Ca_2Mn_2O_4^+$, $Ca_3MnO_4^+$ und $Ca_4O_4^+$ zeigen, dass diese Cluster sofort reagieren, ohne dass eine Detektion von Zwischenprodukten möglich ist. Die erhaltenen Produktmassenverteilungen entsprechen denen der Reaktion mit D_2O, wobei nur Signale beobachtet werden, die reinen Wasser-Adsorptionsprodukten entspechen. Diese weisen allerdings eine Verschiebung um 8 amu auf, wie aus Abbildung 6.4 zu erkennen ist. Dies würde bedeuten, dass die vier ^{16}O Cluster-Sauerstoffatome vollständig ausgetauscht werden gegen ^{18}O Sauerstoffe aus dem zugegebenen Reaktivgas $H_2{}^{18}O$. Dies weist wiederum auf die Aktivierung der Wassermoleküle hin.

$CaMn_3O_4^+$ zeigt erneut die Produktmassenverteilung wie in der Reaktion mit D_2O, jedoch mit einer deutlichen Verschiebung. Allerdings sind nicht alle Massen um +8 amu verschoben, was einem Austausch der Oxo-Brücken entsprechen würde. Nur die beiden ersten, einer reinen Wasser-Adsorption zugeordneten Massen in Abbildung 6.4 (b) sind um 8 amu verschoben. Die Signale, die nicht Produkten mit Massen einer reinen Adsorptionsreaktion und eines Austausches übereinstimmen, sind in Abbildung 6.4. (b) rot untermalt.

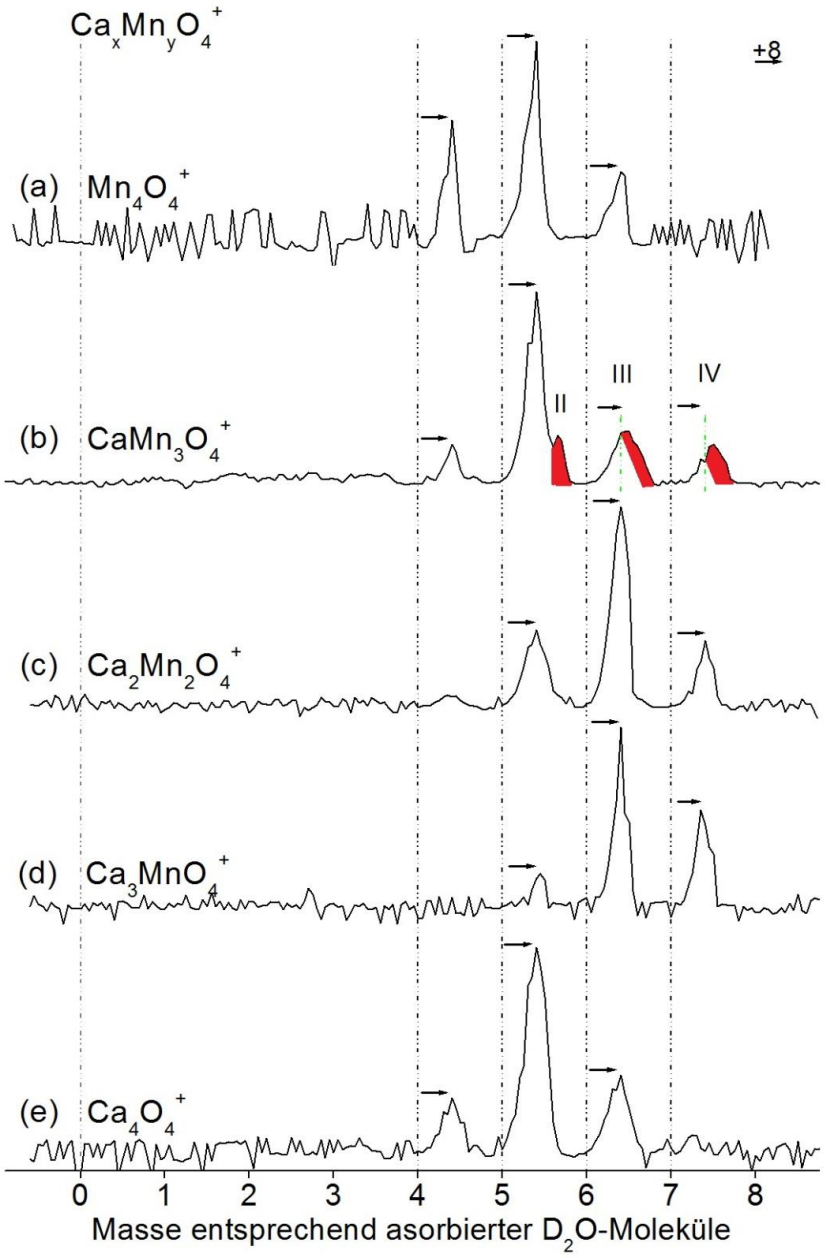


Abbildung 6.4. (a) – (e) Reaktionen der Clusterzusammensetzung $Ca_xMn_yO_z^+$ (x + y = z = 4) in Reaktion mit 0.001 Pa $H_2{}^{18}O$ bei 1 Pa Helium Stoßgasdruck. Hellgraue Markierung zeigt die reinen Clustersignale. Die schwarze gestrichelte Linie würde reinen Adsorptionsprodukten der Art $Ca_xMn_yO_z(H_2{}^{18}O)_n{}^+$ entsprechen. Die Pfeile geben Massen einer Verschiebung um 8 amu an. In (b) sind die zusätzlichen Massensignale, die keiner reinen $H_2{}^{18}O$ Adsorption entsprechen würden, rot unterlegt. Für die Signale III und IV ist die Masse, die einer Veschiebung um erwartete 8 amu entsprechen würde grün markiert.

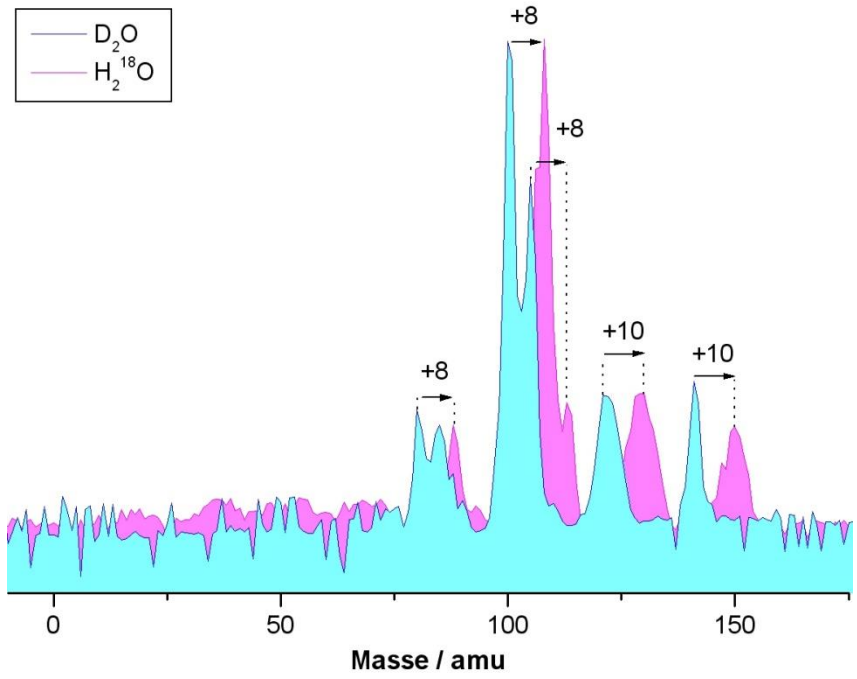


Abbildung 6.5. Veranschaulichung der Verschiebung des $CaMn_3O_4$ + $H_2{}^{18}O$ (lila)-Spektrums im Vergleich zu $CaMn_3O_4$ + D_2O (hellblau). Die Peaks in dem $H_2{}^{18}O$ Spektrum mit der niedrigeren Masse sind um 8 amu zu den D_2O Spektren verschoben, während die Peaks höherer Masse um 10 amu verschoben sind.

Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 6.5 nochmals d zwei Massenspektren der Produkte des $CaMn_3O_4{}^+$ nach der Reaktion mit D_2O (blaues Spektrum) beziehungsweise $H_2{}^{18}O$ (lila Spektrum) im direkten Vergleich gezeigt. Die Verschiebung der einzelnen Peaks zueinander ist durch die Angabe der Massendifferenz über den Pfeilen dargestellt. Die Differenz der ersten detektierten Massen beträgt konstant 8 amu. Wohingegen die beiden hohen Produktmassen um 10 amu verschoben sind.

Sowohl die Adsorption der Wassermoleküle wie auch der Austausch der µ-Oxo-Brücken der Cluster sind ohne Zwischenprodukte detektierbar. Die kombinierte Reaktion der Adsorption und des Austausch zeigen damit eine Reaktionsgeschwindigkeit die sich oberhalb des Detektionslimit der Experimentauflösung befindet, was einer Reaktionskonstante von $k \geq 10\ s^{-1}$ entspricht. Für die aufgeführten Cluster gibt es momentan noch keine Unterstützung durch theoretische Berechnungen.

6.1.2. Druckabhängige Reaktionsexperimente des $CaMn_3O_4^+$ mit D_2O

Die D_2O- und $H_2{}^{18}O$-Messungen wurden in den vorhergehenden Kapiteln mit 0.001 Pa Partialdruck des jeweiligen Reaktivgases durchgehführt. Dies entsprach dem Dampfdruck des Wassers bei Raumtemperatur unter den herrschenden Druckbedingungen. Um die Reaktion des $CaMn_3O_4^+$ Clusters mit Wasser präziser zu bestimmen, wurde der Druck des Reaktivgases varriert.

Kühlung des Wasserreservoirs: Der Edelstahlzylinder, der das Wasser für den Einlass in die Reaktionskammer enthält, wurde durch entsprechende Kältemischungen von außen gekühlt. Dabei wurde vor Experimentbeginn das Reservoir mindestens 3 Stunden temperiert, um sicher zu stellen, dass sich Wasserdampf und Flüssigkeit im Gleichgewicht befinden. Da der experimentelle Aufbau eine genaue Bestimmung des Wasserdrucks nicht möglich macht, wurde mit Hilfe der angenäherten Clausius-Clapeyron Gleichung nach Feistel und Wagner[126,127] der Druck des Wassers in der Reaktionskammer bestimmt. Zu Beachten ist, dass in einem so niedrigen Druckbereich und bei Temperaturen unter 0°C die Wassermoleküle durch Sublimation in die Gasphase übergehen. Zur Berechnung des herrschenden Wasserdrucks wird auf einen Punkt Bezug genommen, bei dem alle Parameter bekannt sind[127].

$$\mathrm{p} = \mathrm{p_{Bez}} * \exp\left\{\frac{\Delta \mathrm{H}}{\mathrm{R}}\left(\frac{1}{\mathrm{T_{Bez}}} - \frac{1}{\mathrm{T}}\right)\right\} \qquad \text{(Gl.6.1)}$$

p ist der berechnete Wasserdruck bei den herrschenden Bedingungen. P_{Bez} und T_{Bez} sind Druck und Temperatur an einem Bezugspunkt mit bekannten Parametern. T ist die Temperatur des Wasserreservoirs. ΔH ist, unterhalb von 0°C, die Sublimationsenthalpie des Wassers, oberhalb wiederum die Verdampfungsenthalpie. R ist die universelle Gaskonstante mit 8.3145 kJ/mol. Die Werte von ΔH für die Sublimationsenthalpie wurden übernommen

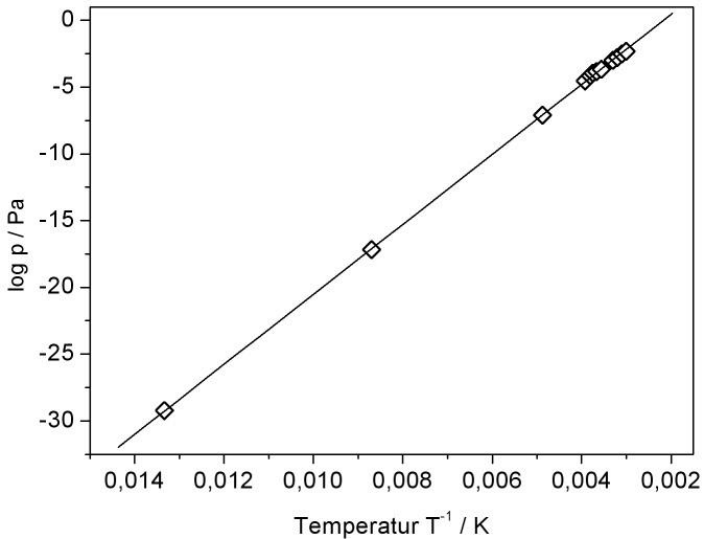


Abbildung 6.6. Die Sublimationskurve durch Auftragung log p gegen die reziproke Temperatur T^{-1}.

aus der Veröffentlichung von Feistel und Wagner [127]. Die Verdampfungsenthalpien stammen aus dem Handbook of Chemistry and Physics[128]. Mit der Annahme, dass bei geringer Temperaturänderung sich die Enthalpie nicht ändert, kann der Druck p über Bezug auf einen bekannten Punkt berechnet werden. Die so berechneten Drucke sind im linearen Zusammenhang in der Sublimationskurve in Abbildung 6.6. graphisch dargestellt.

Abbildung 6.7. zeigt die verschiedenen Massenspektren der Reaktion von $CaMn_3O_4^+$ mit D_2O bei den unterschiedlichen Wasserdruckverhältnissen. Alle Spektren zeigen die Produktverteilung nach einer Speicherzeit von 500 ms. Die Spektren (a) und (b) weisen auf ein Adsorbtionsverhalten entsprechend den Messungen in Anwesenheit mit Helium und Restgas H_2O hin. Dementsprechend sind nur Adsorptionsprodukte mit H_2O zu beobachten, was wiederum zeigt, dass keine D_2O Moleküle bei den Temperaturbedingungen von -197°C und -160°C in die Reaktionskammer gelangen.

Bei einer Reservoirtemperatur von -70°C (c) hingegen zeigt sich eine Verschiebung der Massen der Adsorptionsprodukte auf eine D_2O entsprechende Masse von 20 amu. Demzufolge beginnt bei den Druckverhältnissen von $8*10^{-8}$ Pa D_2O das D_2O das Restgas H_2O zu verdrängen. Ab einer Temperatur von -15 °C (d) ($3*10^{-5}$ Pa D_2O) konnten bereits größere Adsorptionsprodukte mit bis zu $CaMn_3O_4(D_2O)_n^+$ (n = 2 – 5) detektiert werden.

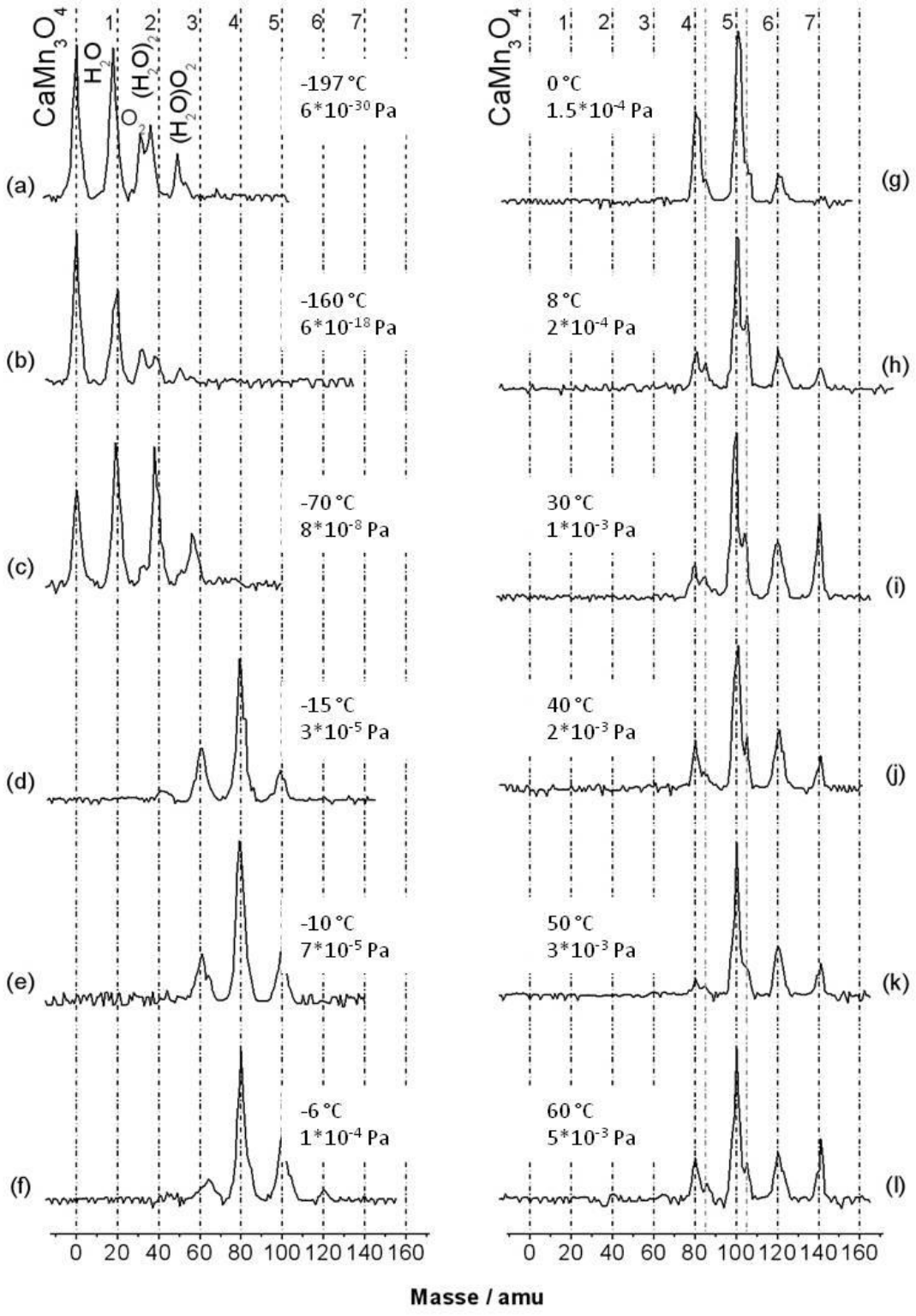


Abbildung 6.7. Produktmassenspektren in Abhängigkeit von den unterschiedlichen Druckverhältnissen bei unterschiedlichen Reservoirtemperaturen. Gestrichelte Linien markieren die Massen entsprechend einer D_2O-Adsorption an den $CaMn_3O_4^+$-Cluster. Alle Spektren zeigen die Produktverteilung nach 500 ms Speicherzeit.

Bei einer Temperatur von -10 °C ($7*10^{-5}$ Pa D_2O) zeigen sich die erste Schultern an den reinen Wasser-Adsorptionssignalen mit Differenz 5 amu zu dem Adsorptionsprodukt $CaMn_3O_4(D_2O)_3^+$. Der
kritische Druckübergang geschieht zwischen den Spektren (d) bis (h). Während bei (d) sich nur höhere Adsorptionsprodukte zeigen, weist das Spektrum (h) schon offensichtlich alle Unterschiede zu einer reinen Adsorptionsreaktion auf. Ab einer Wasserreservoirtemperatur von 8°C (Spektrum (h)) über Raumtemperatur (Spektrum (i)) bis zu erhöhten Wasserdrücken (Spektrum (j) – (l)) zeigt sich keine prinzipielle Veränderung mehr in der Produktmassenverteilung.

In Abbildung 6.8. sind die Massenspektren für die Druckverhältnisse bei den Temperaturen -15 °C (I), -6 (II) und +8 °C (III) bei (a) 0 s, (b) 100 ms, (c) 500 ms und (d) 2 s Speicherzeit aufgeführt. Deutlich ist zu sehen, dass bei (I), was einem Druck von $3*10^5$ Pa D_2O entspricht, fast nur Produkte, die der Adsorption von Wassermolekülen entsprechen, detektiert werden, während bei (II) ($1.1*10^{-4}$ Pa D_2O) sich bei längerer Reaktionszeit bereits Schultern an den Massensignalen ausbilden. Bei (III), was einem Druck von 0,0002 Pa entspricht, reagiert der Cluster ohne sukzessive Adsorptionsschritte sofort zu der charakteristischen Massenverteilung. Die gemessenen Massenspektren zeigen, dass nach einer Reaktionszeit von ca. 100 ms keine weiteren Veränderungen der gebildeten Massen mehr auftreten. Dies bedeutet, dass das System sich im Gleichgewicht befindet. Selbiges zeigt sich auch sehr deutlich in den Kinetik-Daten im nächsten Kapitel.

Die Reaktion des $CaMn_3O_4^+$ mit Wasser zeigt eine starke Abhängigkeit vom Wasser-Partialdrücken in den niedrigen Druckbereichen. Bis zu einem Druck von $3*10^{-5}$ Pa Wasser treten nur Wasser-Adsorptionsprodukte auf. Darauffolgend treten, bis zu einem Druck von $2.1*10^{-4}$ Pa Wasser Produkte auf, die nicht mehr der Adsorption eines oder meherer Wassermoleküle zugeschrieben werden können. Ab diesem Druck finden keine weiteren Veränderungen der Massenspektren mehr statt und das System befindet sich unabhängig von dem Wasser-Partialdruck in einem Gleichgewicht.

Auffällig ist vor allem, dass die Schultern um 5 amu zu den Adsorbtionsprodukten verschoben sind. Um diesen zusätzlichen Produkten eine Stöchiometrie zuordnen zu können, muß berücksichtigt werden, dass fast alle beteiligten Atome (D, O, Ca) gerade Massenzahlen besitzen. Nur Mn weist mit 55 amu eine ungerade Massenzahl auf. Die Differenz über 5 amu

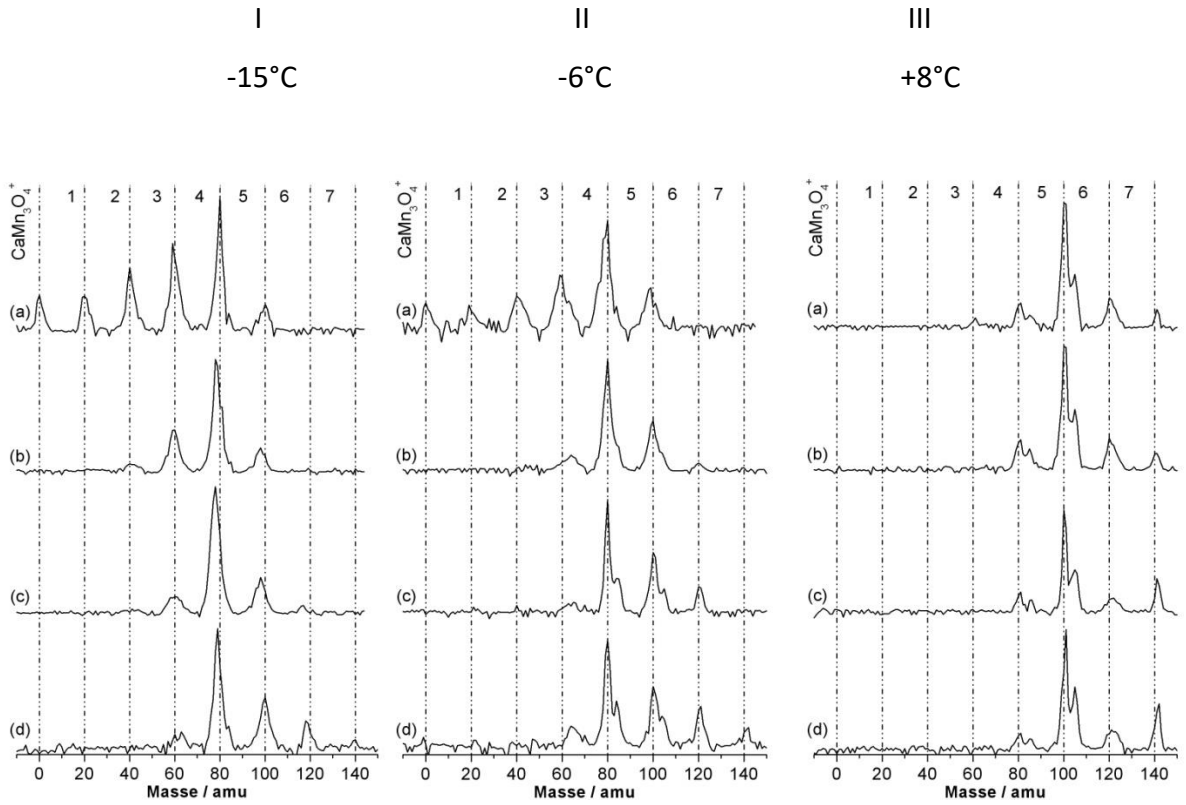


Abbildung 6.8. Massenspektren der Reaktion $CaMn_3O_4^+$ mit D_2O bei I -15 °C, II -6 °C, III 8 °C. Für (a) 0 s (b) 100 ms (c) 500 ms und (d) 2 s bei Raumtemperatur.

ist nur möglich, wenn sich durch Fragmentation ein Manganatom von dem Cluster löst und sich an dieses Fragment erneut Wassermoleküle anlagern. Dies sind die Signale II und III in Abbildung 6.4.

Alle untersuchten Druckverhältnisse wurden im nächsten Kapitel durch kinetische Messungen erweitert.

Mit Hilfe der Experimente mit D_2O und $H_2{}^{18}O$ können eindeutige Aussagen getroffen werden, mit deren Hilfe den Massensignalen entsprechende Produkte zugeordnet werden:

- Produkte, die bei der Reaktion mit D_2O einer reinen Adsorptionsreaktion eines Wassermoleküls zugeordnet werden können, zeigen bei Reaktion mit $H_2{}^{18}O$ eine Verschiebung um zusätzliche 8 amu. Das bedeutet, daß der Cluster, wie bei reinen Mangan-Oxiden beobachtet, die O-H Bindungen aktiviert und die µ-Oxo-Brücken des Clusters mit dem Sauerstoff des Reaktivgases austauscht.

- Die Schulterpeaks mit einer Differenz von 5 amu zu den Adsorptionspeaks ganzer Wassermoleküle bei den Experimenten mit D_2O zeigen die identische Verschiebung wie die Adsorptionspeaks auch bei den $H_2{}^{18}O$ Experimenten (5 amu Differenz können bei Experimenten mit D_2O und bei $H_2{}^{18}O$ nur dann auftreten, wenn davon ausgegangen wird, dass es zu einem Verlust eines Mangan-Atomes kommt und das Produkt keine veränderte Sauerstoffanzahl im Cluster besitzt)
- Die beiden Peaks bei höheren Massen zeigen bei der Reaktion mit D_2O eine Verschiebung um 1 amu gegenüber den Signalen der Adsorption von Wassermolekülen auf. Bei Experimenten mit $H_2{}^{18}O$ weisen die Peaks eine Verschiebung um 3 amu auf im Gegensatz zu reinen Wasseradsorptionspeaks. Bei D_2O zeigt sich eine Differenz zwischen Schulter II und Produkt III (Abbildung 6.4. und 6.5.) eine Differenz von 16 amu, bei $H_2{}^{18}O$ eine Differenz von 18 amu. Durch die Zunahme der Verschiebung zeigt sich, dass dies in Abhängig vom Sauerstoffanteil im Cluster geschieht.

6.1.3. Aktivierung durch Fragmentierung – Mechanismus der Wasserspaltung an höher oxidierten CaMnO - Spezies

In diesem Kapitel wird mit Hilfe der Kinetik-Messungen gezeigt, dass unabhängig von den Druckverhältnissen, das System immer in einem Gleichgewicht oder Zyklus endet. Durch die Erkenntnisse aus dem vorherigen Kapitel konnten den Massen entsprechende Produkte zugeordnet werden (Abbildung 6.9 (a)).

Zur Bestimmung eines möglichen Mechanismus wurden für alle Druckbedingungen Kinetik-Daten aufgenommen. Dies bedeutet, dass für jede detektierte Masse der Reaktion von $CaMn_3O_4^+$ bei entsprechendem D_2O Druck das jeweilige Signal des Produktes in Abhängigkeit von der Reaktionszeit aufgenommen wurde. Durch anschließende Normierung konnten die einzeln aufgenommenen Kinetiken zusammengefügt werden, wodurch die Entwicklung der einzelnen Produkte im Verhältnis zueinander während der Reaktion deutlich wurde Die Kinetik-Messungen sind in Abbildung 6.9. (b) dargestellt.

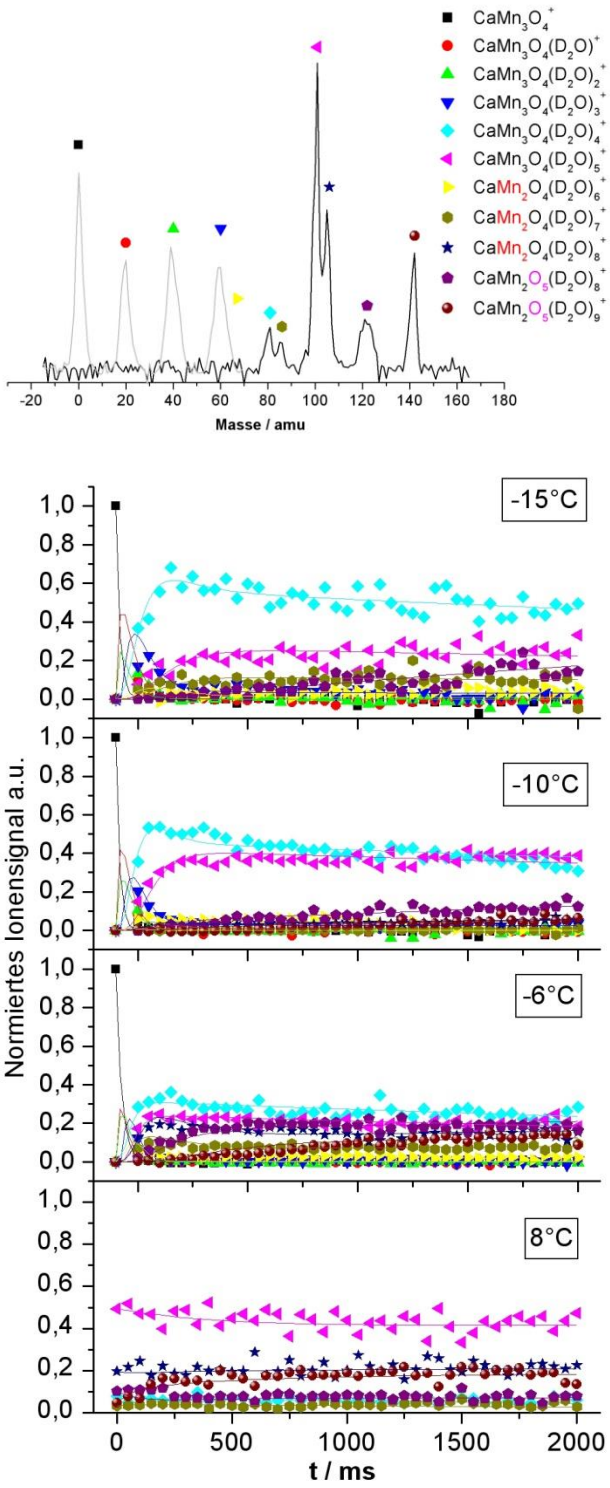


Abbildung 6.9. (a) Zuordnung der Produkte der Reaktion $CaMn_3O_4^+$ mit D_2O. Zur Übersicht sind zwei Spektren vereint worden um alle sich ergebenen Produkte zu markieren. (b) Die Kinetik der Reaktion bei unterschiedlichen Reservoirtemperaturen und demzufolge unterschiedlichen D_2O Drücken. -15 °C entspricht einem D_2O Druck von 0,00003 Pa, -10 °C (0.00007 Pa), -6 °C (0.0001 Pa) und 8 °C (0.0004 Pa).

Mit den aus dem vorherigen Kapitel gewonnen Erkenntnissen und Beobachtungen und den bestimmten Kinetiken wurde ein möglicher Mechanismus postuliert. Durch Annahmen verschiedener Reaktionen und Fragmentaionskanäle zeigte sich durch den Fit-Prozess der Kinetik-Daten mit dem Programm DetMech, dass der folgende Mechanismus die gemessenen Daten mit größter Übereinstimmung wiedergibt:

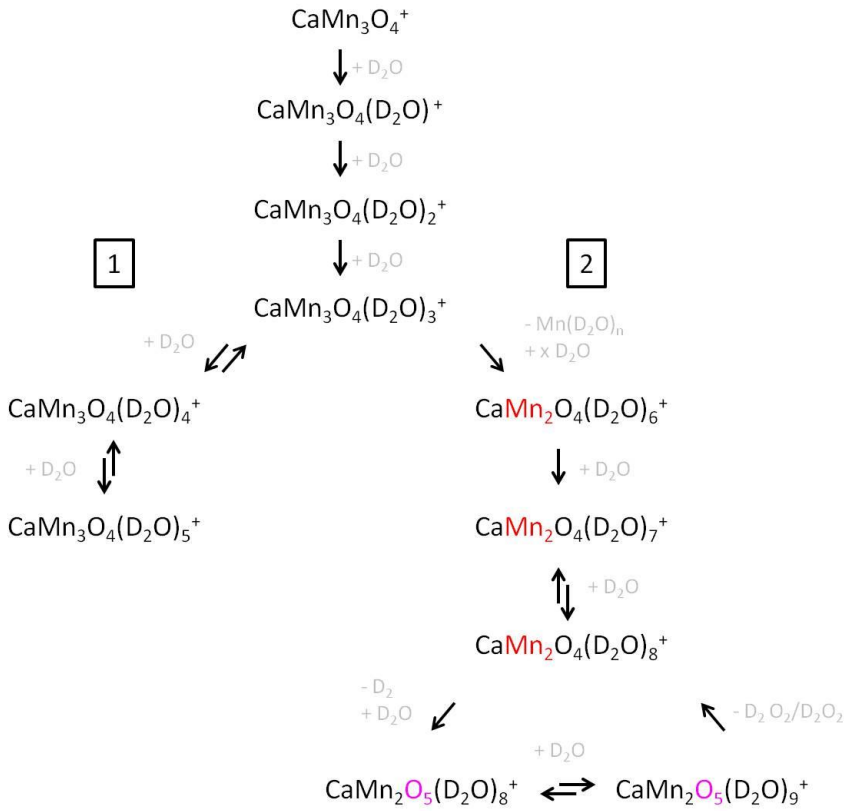


Abbildung 6.10. Vorgeschlagener Mechanismus der Reaktion von $CaMn_3O_4^+$ mit D_2O mit zwei Reaktionspfaden. Reaktionsweg 1 zeigt ein reines Adsorptionsverhalten. Reaktionsweg 2 beinhaltet eine Fragmentation von $CaMn_3O_4(D_2O)_3^+$ in $CaMn_2O_4(D_2O)_m^+$.

Auffälligkeiten des Mechanismus:

- <u>Adsorption ohne Gleichgewicht</u>

  Die ersten Adsorptionsschritte sind reine Hinreaktionen die ohne Rückreaktion kein Gleichgewicht aufweisen. Der letzte Reaktionsschritt ohne Rückreaktion ist die Bildung des $CaMn_3O_4(D_2O)_3^+$. Das Fehlen von möglichen Rückreaktionen lässt auf eine Aktivierung der adsorbierten Wassermoleküle schließen. Nach der Bildung des $CaMn_3O_4(D_2O)_3^+$ gibt es zwei mögliche Reaktionswege.

- Adsorptionsgleichgewicht

  Reaktionsweg 1 zeigt Adsorptionsreaktionen, die zur Bildung der Adsorptionsprodukte $CaMn_3O_4(D_2O)_4^+$ und $CaMn_3O_4(D_2O)_5^+$ führen, die im Gleichgewicht zueinander stehen

- Fragmentierung

  Ausgehend von $CaMn_3O_4(D_2O)_3^+$ ergibt sich auch ein zweiter Reaktionsweg, der in einen Fragmentationskanal führt: Der Fragmentationskanal zeigt sich ebenfalls in zwei Elemente unterteilt. Zu Beginn wird formal ein Mangan-Atom vom Cluster gelöst. Ein Loslösen eines einzelnen Mangans ist eher unwahrscheinlich, wahrscheinlicher bildet sich ein neutraler Komplex der Form $Mn(D_2O)_n$. Es muss sich um einen neutralen Komplex handeln, da keine geladenen Fragmente detektiert werden konnten die einer Masse eines $Mn(D_2O)_n$ entsprachen. Durch das Fragmentieren bildet sich ein geladener Clusterkomplex mit der Zusammensetzung $CaMn_2O_4(D_2O)_n^+$. In welche Zusammensetzung der Cluster tatsächlich zerfällt, konnte nicht detektiert werden, da die darauffolgenden Adsorptionen von Wasser schneller erfolgen als das Detektions-Limit des Experiments. Das erste Produkt, das eindeutig detektiert werden konnte, entspricht der Zusammensetzung $CaMn_2O_4(D_2O)_6^+$.

  Ein Fit mit dem Mechanismus einer Fragmentierung ausgehend aus dem Produkt $CaMn_3O_4(D_2O)_6^+$ zeigte jedoch keine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, was die Fragmentierung von $CaMn_3O_4(D_2O)_3^+$ bestätigt. Das Produkt $CaMn_2O_4(D_2O)_6^+$ zeigt erneut eine Adsorptionsreaktion ohne Rückreaktion zur Bildung von $CaMn_2O_4(D_2O)_7^+$. Zwischen $CaMn_2O_4(D_2O)_7^+$ und dem folgenden Adsorptionsprodukt $CaMn_2O_4(D_2O)_8^+$ tritt ein Adsorptionsgleichgewicht auf. Von dem neugebildeten $CaMn_2O_4(D_2O)_8^+$ zeigt sich, dass durch die weitere Adsorption eines D_2O Moleküls ein D_2 Molekül von dem Cluster abgespalten wird. $CaMn_2O_5(D_2O)_8^+$ steht durch Adsorption eines D_2O im Gleichgewicht mit $CaMn_2O_5(D_2O)_9^+$. Aus diesem Produkt wiederum spalten sich entweder D_2 und O_2 ab, oder ein D_2O_2 Molekül, wobei der Clusterkomplex wieder zu $CaMn_2O_4(D_2O)_8^+$ reagiert. Da die möglichen Produkte keine positive Ladung besitzen konnten diese nicht detektiert werden. Das Vorhandensein eines Zyklus wird dadurch bestätigt, dass, wenn dieser Zyklus nicht postuliert würde, schlussendlich nach einer bestimmten Reaktionszeit nur noch die

Produkte $CaMn_2O_5(D_2O)_8^+$ und $CaMn_2O_5(D_2O)_9^+$ detektiert werden müßte. Da aber auch bei langer Reaktionszeit alle Produkte von $CaMn_2O_4(D_2O)_7^+$ bis einschließlich $CaMn_2O_5(D_2O)_9^+$ detektierbar sind, müssen diese Produkte teilweise durch Gleichgewichtsreaktionen mit einander verbunden sein. Die Wiederaufnahme der abgespaltenen Reaktionsprodukte, und damit die Rückreaktion, ist höchst unwahrscheinlich. Die einzelnen Reaktionsschritte, die keine Rückreaktion zeigen, wurden durch die Qualität der Fit-Prozedur bestätigt.

Das gleichzeitige Vorhandensein beider Reaktionswege, d.h. die Adsorption und die Fragmentation, deuten auf das Vorliegen von zwei Strukturisomeren des $CaMn_3O_4^+$ hin. Denn würden beide Reaktionskanäle aus demselben Produkt entstehen, müsste nach längerer Reaktionszeit alles in einen Kanal hinein reagieren. Da dies nicht der Fall ist, sowohl bei langer Reaktionszeit, wie auch bei erhöhtem D_2O Druck, ist es sehr wahrscheinlich, dass zwei Strukturisomere vorhanden sind, wobei ein Isomer durch Adsorption stabilisiert werden kann, das zweite aber fragmentiert.

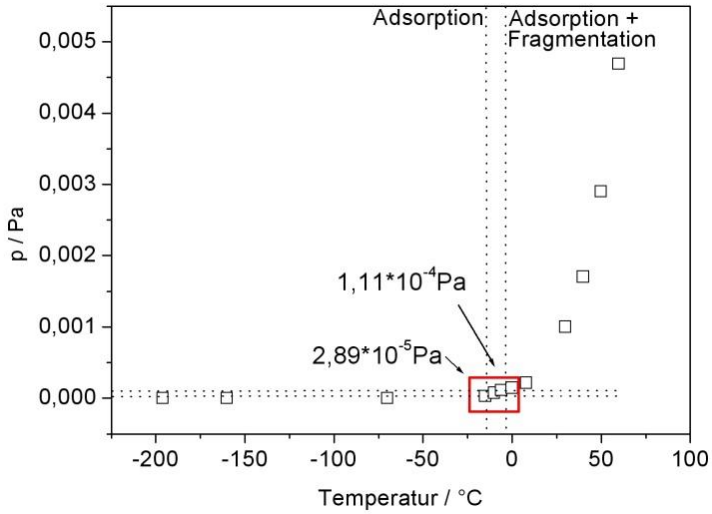


Abbildung 6.11. „Druckfenster“ des Übergangs zwischen reiner Adsorbtion und gleichzeitigem vorhanden sein von Adsorbtion und Fragmentation. In diesem Bereich konnte das Signal des Clusters noch klar detektiert werden.

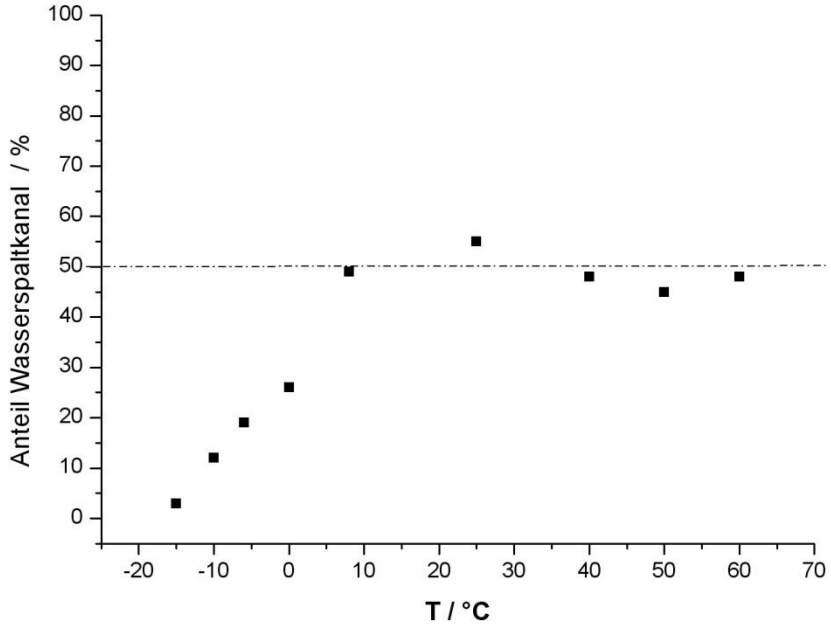


Abbildung 6.12. Durch die Temperatur des Wasserreservoirs sich ergebene Druckabhängigkeit des prozentualen Anteils des Fragmentationskanals (siehe Abbildung 6.10).

Der Übergang zwischen reiner Adsorption der Wassermoleküle und den auftretenden Reaktionen findet in einem Druckbereich zwischen $2{,}89*10^{-5}$ Pa und $1{,}11*10^{-4}$ Pa D_2O Partialdruck (Abbildung 6.11) statt.

Abbildung 6.12. zeigt den prozentualen Anteil der gebildeten Produkte, die dem Fragmentationskanal (Reaktionsweg 2 in Abbildung 6.10) zugeordnet werden können. Bei einer Wassertemperatur von 8°C und einem entsprechenden Wasserdruck von 0.0002 Pa erreicht das System einen Zustand, in dem ca. 50 Prozent der $CaMn_3O_4$ Spezies in den Fragmentationskanal einlaufen. Dieser prozentuale Anteil bleibt auch erhalten bei höheren Wasserdrucken.

Der Fragmentationskanal an sich erweist sich als äußerst interessant. Denn durch den Verlust des Mangan-Atoms, unabhängig der Anzahl an adsorbierten D_2O Moleküle, erhalten die verbleibenden Mangan-Atome eine erhöhte formale Oxidationszahl. Somit ergibt sich aus $CaMn(II)Mn(II)Mn(III)O_4(D_2O)_n^+$ $CaMn(IV)Mn(III)O_4(D_2O)_n^+$. Im Voranschreiten des Fragmentationskanals wird der Cluster weiter oxidiert. In dem Reaktionsschritt zur Abspaltung des D_2 Moleküls, ausgehend von $CaMn_2O_4(D_2O)_8^+$, werden die Mangan-Atome in

ihrer formalen Oxidationszahl weiter erhöht, $CaMn(V)Mn(IV)O_5(D_2O)_8^+$. Beim Durchlaufen des Zyklus zeigt sich, dass die Mangan-Atome ihre Oxidationszahlen periodisch ändern. Dabei erhöht sich die Oxidationszahl von (III)(IV) auf (IV)(V) und wird wieder reduziert zu (III)(IV). Das Durchlaufen der einzelnen Oxidationszahlen ist in Abbildung 6.13. gezeigt.

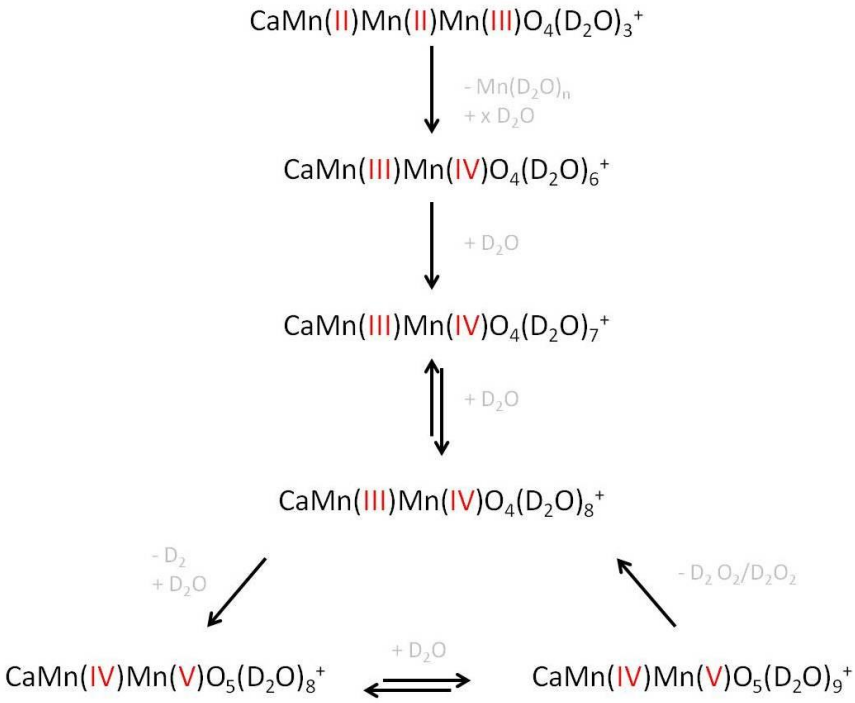


Abbildung 6.13. Darstellung der sich ändernden formalen Oxidationszahlen der Mangan-Atome

Der gezeigte Redox-Zyklus bleibt unabhängig von der Speicherzeit erhalten und zeigt auf, dass adsorbierte Wassermoleküle periodisch gespalten werden. Die aktive Wasserspaltung, mit Abspaltung der neugebildeten Moleküle von dem Clusterkomplex, unterscheidet sich von der Wasserspaltung, die an den reinen Mangan-Oxid-Clustern beobachtet werden konnte (Kapitel 4). Die Wasserspaltung geschieht aber nur an den höher oxidierten $CaMn_2O_4(D_2O)_n^+$ beziehungsweise $CaMn_2O_5(D_2O)_n^+$. Durch die Erhöhung der Oxidationsstufe vergrößert sich das Potential der Mangan-Atome zur Oxidation anderer Partner. Da Calcium redoxstabil ist und beide Mangan-Atome dasselbe Potential aufweisen, bleibt dem System nur die Oxidation von Wasser.

Sowohl in biologischen Systemen[113], in organischen Komplexen[53], wie auch in Nanomaterialien[60] spielt Calcium eine wichtige Rolle. Vor allem wird davon ausgegangen dass Calcium das Redoxpotential und die Oxidationsstufen der Mangan-Atome stabilisiert, die einen Ablauf der Wasserspaltung katalysieren[46,50,129]. Dies könnte auch durchaus bei dem hier untersuchten Cluster der Fall sein. Denn erst beim Erreichen des höheroxidierten Zustandes tritt die Spaltung des Wassers auf und die Beständigkeit des Zyklus der die Wassermoleküle spaltet zeigt, wie stabil das gebildete System ist.

6.1.4. Stabilität der höher oxidierten Spezies – Experimente mit H_2 und CO

Eine herausragende Stabilität von $CaMn_3O_4^+$ und $CaMn_2O_4^+$, wie auch von $CaMn_2O_5^+$ zeigt sich nicht nur durch Erhalt des Zyklus bei der Reaktion mit D_2O, sondern auch dadurch, dass trotz der Anwesenheit anderer möglicher Reaktionspartner die Cluster sehr selektiv mit Wasser reagierten, ungeachtet der möglichen anderen Reaktionspartner.

Um dies zu demonstrieren, wurden in die Reaktionskammer eingelassen: D_2, O_2, CO und Mischungen aus dem jeweiligen Reaktivgas mit D_2O. Die Untersuchungen wurden im ersten Schritt in alleiniger Anwesenheit der einzelnen Reaktivgase durchgeführt. Bei allen drei Gasen zeigte sich erneut eine sehr wasseraffine Reaktion. Für D_2 traten nur Wasserprodukte sowohl mit Restgas Wasser wie auch in Anwesenheit von Wasser auf. Dies gilt ebenso für CO. Für O_2 gibt es neben den reinen Wasserprodukten auch Produkte, identisch mit $Mn_4O_4^+$, in einer Koadsorptionsreaktion mit einem Sauerstoffmolekül und bis zu fünf Wassermolekülen. Dies deutet auf eine erhöhte Oxidationsbereitschaft des Clusters hin. Unabhängig von jeweiligen Reaktionspartnern zeigte sich bei Einlass von D_2O die schon gezeigte charakteristische Massenverteilung. Es gibt keine Hinweise auf Koadsorbtionsprodukte oder neu entstandene Produkte. Insbesoder zeigt sich eine erhöhte Stabilität der hochoxidierten Form in Reaktion mit CO. Die zusätzlichen Sauerstoffatome können nicht durch CO von dem Cluster abgespalten werden. Der gebildete hochoxidierte Cluster, wie auch der sich bildende Zyklus der Wasserspaltung, bleiben unbeeinträchtigt von den neuen Reaktionspartnern.

6.2. Vergleich mit dem Wasserspaltprozess im Sauerstoff-entwickelnden Komplex des biologischen Photosystems II

An dem hier genauer untersuchten Cluster $CaMn_3O_4^+$ zeigt sich das Potential einer Wasseraktivierung und -spaltung durch diese Clusterzusammensetzung und Komponentenzusammenwirkung. Sowohl die Reaktion mit D_2O wie auch die Reaktion mit $H_2{}^{18}O$ zeigen eine Wasserspaltung wie auch eine Involvierung der µ-Oxo-Brücken. Die durch die Fragmentation gebildete höheroxidierte Spezies beweist die Fähigkeit der aktiven Wasserspaltung, ebenso die Bildung und Ablösung von Wasserstoff.
Da diese Arbeit inspiriert wurde durch den natürlich vorkommenden Calcium-Mangan-Oxid-Cluster, werden die grundlegenden Fähkigkeiten des natürlichen Clusters im Beziehung gesetzt zu dem hier erzeugten freien Calcium-Mangan-Oxid-Cluster.

- In erster Linie ist natürlich zu beachten, dass der natürliche Cluster umgeben ist von einer organischen Matrix, die benötig wird, um die katalytische Reaktion zu steuern und auch eventuell entstehende schädliche Nebenprodukte zu verhindern. Ebenso benötigt das System kontrollierte Abläufe wie die Energieübertragung vom Antennenkomplex zum Zentrum oder den Weitertransport des H^+, wohingegen der freie Cluster ungehindert mit dem Reaktionspartner interagieren kann. Weiterhin können bei freien Clustern alle gebildeten Produkte direkt an die Umgebung abgegeben werden.
- Im Vergleich mit den neusten Strukturaufklärungen des reaktiven Zentrums im OEC, sind an dem sterischen Prozess der Wasserspaltung an sich das Calcium-Atom und zwei Mangan-Atome beteiligt[6]. Dies ist nach der Fragmentierung auch bei dem freien Cluster offensichtlich. Erst die Fragmentierung in $CaMn_2O_4$ macht es dem Cluster möglich, in den reaktiven Zyklus einzutreten
- Ebenso zeigt sich sowohl im natürlichen System wie auch in dem freien Cluster die Involvierung der Oxo-Brücken
- In beiden Systemen erhöhen sich die Oxidationszahlen der Mangan-Atome. Erst die oxidierte Form macht es möglich, Wasser zu spalten. Dabei ist offensichtlich das Calcium-Atom beteiligt dieses System zu stabilisieren. In dem freien Cluster zeigt sich dies im Unterschied zwischen der CaMnO Spezies und dem MnO Cluster und der

fähigkeit des Calcium-Mangan-Oxides nach der Aktivierung durch Austausch eine Wasserspaltung durchzuführen

- Die offensichtlichste Übereinstimmung der beiden Systeme ist das Durchlaufen eines Zyklus mit periodischer Änderung der Oxidationszahlen der beteiligten Mangan-Atome

Zum Veranschaulichen der Idee der hier gezeigten Reaktion ist in Abbildung 6.14. (a) eine schematische Darstellung der Reaktion der Wasserspaltung an dem $CaMn_4O_X^+$ Cluster gezeigt. Unmittelbar an dem Prozess der Wasserbindung an den Cluster, der Aktivierung der Wassermoleküle, wie auch der Bildung des Sauerstoffmoleküls sind das Calcium-Atom beteilig wie auch zwei Mangan-Atome in unmittelbarer Nähe des Calciums. Ebenso wird mindestens eine Oxo-Brücke in die Bildung des Sauerstoffs involviert[112,113]. Aus diesem Zusammenhang heraus zeigt sich der gebildete Cluster $CaMn_2O_4^+$ hervorragend als vereinfachtes Modell, um Grundschritte der Wasseraktivierung zu modellieren. Abbildung 6.14. (b) zeigt in schwarz hervorgehoben die Zusammensetzung, die dem hier untersuchten Cluster entspricht. Die weiteren Mangan-Atome, die nicht direkt in die Wasserbindung oder Spaltung involviert sind, dienen dem natürlichen System eher als eine Art „Batterie“ zur Durchführung der einzelnen Redox-Schritte, die erst dem System das Potential geben, die Wasserspaltung und den Abtransport der Protonen und Elektronen durchzuführen.

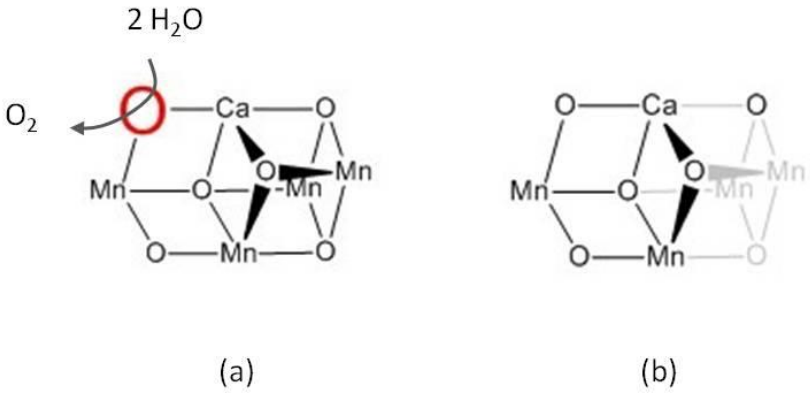


Abbildung 6.14. Schematische Darstellung des Prozesses der Spaltung des Wassers und der Bildung von O_2 an (a) $CaMn_4O_5$. Aktiv beteiligt an Wasserbindung und Aktivierung wie auch Bildung von O_2 sind die in (b) dunkel hervorgehobenen Atome $CaMn_2O_4$.

7.

Zusammenfassung und Ausblick

Die in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse der Wasserspaltaktivität mangan-basierter Oxo-Cluster sind inspiriert durch die am Zentral-Cluster in dem „Oxygen Evolving Complex“ (OEC) stattfindende Wasseroxidation. Der natürliche Prozess der Wasserspaltung geschieht an einem Calcium-Mangan-Oxid-Cluster umgeben von einer organischen Matrix. Ohne äußere Einflüsse durch eine Matrix oder eine Oberfläche wurden freie Mangan-Oxid- und Calcium-Mangan-Oxid-Cluster-Kationen als Modelsysteme für den aktiven Cluster-Kern, an dem die Wasseraktiverung und Wasserspaltung stattfindet, untersucht.

Das hohe Potential von Materialien einer solchen Zusammensetzung zeigte sich schon deutlich durch katalytische Aktivität sowohl in der homogenen[53–61] wie auch in der heterogenen Katalyseforschung[32,61–69,71,130].

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, Absorptions-, Aktivierungs- und mögliche Spaltungsprozesse von Wassermolekülen an mangan-basierten Modellsystemen aufzuzeigen und grundlegende Reaktionsmuster offenzulegen, um damit das inhärente Potential der von der Natur inspirierten Cluster zu präsentieren.

Zu Beginn wurden Mangan-Oxide $Mn_yO_z^+$ (y = z = 2 , 4) auf ihre Reaktion mit Wasser untersucht. Es zeigte sich, dass die Mangan-Oxid-Cluster eine starke Wechselwirkung mit Wasser aufweisen. $Mn_2O_2^+$ reagiert mit Wasser durch einen [1,3]-Wasserstoff-Shift zu einem Di-Mangan-Di-μ-Hydroxo Komplex, der weitere Wassermoleküle adsorbiert und Komplexe mit vier und fünf adsorbierten Wassermolekülen bildet. Produkte ebenfalls mit vier und fünf Molekülen Wasser zeigt auch $Mn_4O_4^+$, allerdings ohne Hinweise auf Bildung eines hydrierten Produktes. Theoretische Berechnungen durch die Gruppe von Uzi Landman unterstützen die

experimentellen Ergebnisse durch Strukturen und Energien der gebildeten Produktkomplexe. Aus dieser Zusammenarbeit wurde die Aktiverung der Wasserstoff-Sauerstoff-Bindungen im Wassermolekül durch die Bildung von µ-Hydroxo-Brücken in den Clustern vorgeschlagen, ebenso wie eine Umstrukturierung des $Mn_4O_4^+$ aus einer ursprünglichen 2D-Ringstruktur zu einer 3D-kubischen Struktur, eingeleitet durch die Adsorption der Wassermoleküle. Erst diese Umstrukturierung legt das Potential zur Wasserspaltung offen.

Durch Experimente mit $H_2{}^{18}O$ folgte der experimentelle Beweis einer Wasseraktivierung, denn sowohl $Mn_2O_2^+$ wie auch $Mn_4O_4^+$ reagierten mit $H_2{}^{18}O$ unter µ-Oxo-Brücken-Austausch zu neuen Cluster-Kernen, die aktiv die ursprünglichen ^{16}O Brücken durch ^{18}O austauschen. Durch Kombination von experimentellen Daten und theoretische Simulation aus der Zusammenarbeit mit Uzi Landman konnte für die Mangan-Oxid-Modellsysteme ein Mechanismus sowohl der Wasseraktivierung wie auch des Austausches der µ-Oxo-Brücken aufgestellt werden. Ebenso zeigten sich durch weitere Experimente, die Bestätigung der Wasseraktivierung durch 1,3-Wasserstoff-Shifts und der µ-Oxo-Brücken-Austausch durch H_2S, wie auch ein selektives, wasseraffines Adsorptionsverhalten der Mangan-Oxide.

Dem natürlicheren System näherkommend, wurden entsprechend Calcium-Mangan-Oxid-Tetramere in Reaktion mit Wasser untersucht. Zu Beginn wurden Experimente mit Wasser durchgeführt, die eine Reaktion abhängig von der Clusterzusammensetzung zeigten. Die untersuchten Systeme waren dabei $Ca_xMn_yO_z^+$ (x + y = z = 4). Alle Systeme reagierten augenblicklich mit Wasser. Ebenso konnte erneut ein Auftreten eines µ-Oxo-Brücken-Austausches nachgewiesen werden. Interessanterweise erwies sich der Cluster mit der Zusammensetzung $CaMn_3O_4^+$, welcher der natürlichen Zusammensetzung des Kerns im OEC entspricht, durch zusätzliche Produktsignale als herausragend. Eine Fragmentation in einen Cluster mit höherem Sauerstoffanteil führt zu einem aktiveren, weil höher oxidierten, neuen Cluster-Kern, der Wasser spalten kann und eine Abspaltung von H_2 und H_2/O_2 zeigt. Es konnte ein Mechanismus der „Aktivierung durch Fragmentierung“ vorgeschlagen werden, der eine zyklische Wasserspaltung beinhaltet.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sowohl die Mangan-Oxide Wasseraktivierung ermöglichen, wie auch die Calcium-Mangan-Oxide. Beide Systeme zeigen

ein wasseraffines Verhalten auch in Anwesenheit anderer Moleküle. Aber nur eine Clusterzusammensetzung ermöglicht die zyklische Wasserspaltung. Diese entspricht auch am ehesten der Zusammensetzung des natürlichen Cluster-Kerns des OEC. Somit zeigt sich das im Besonderen die Kombination aus sauerstoffverbrücktem redoxstabilem Calcium und redoxaktivem Mangan ohne äußeren Einfluss ein hohes Potential zur Wasserspaltung aufweist.

Die Experimente in dieser Arbeit ermöglichten es, einen Einblick in die Wechselwirkung zwischen mangan-basierten Modellsystemen und Wasser in der Gasphase zu gewinnen. Es konnte gezeigt werden, dass die gewählten Systeme selektiv mit Wasser reagierten. Ebenso konnte gezeigt werden, dass die Oxo-Brücken Teil der Wasseraktiverung sind. Dieser Aspekt der Wasserspaltung wird momentan noch in vielen wissenschaftlichen Arbeiten diskutiert[32,113,131]. Besonders zeigt sich, dass die Zusammensetzung, die dem natürlichen System am nächsten ist, durchaus am reaktivsten ist.

Durch die hier präsentierten Ergebnisse konnte gezeigt werden, das Cluster mit einem bestimmten Calcium- zu Mangan-Oxid-Verhältnis in der Lage sind, Wasser aktiv und zyklisch ohne Einsatz eines zusätzlichen Oxidationsmittels zu spalten. Die aufgezeigten Konzepte der Reaktion ermöglichen einen tieferen Einblick in die Gewichtung einzelner Teilschritte, wie zum Beispiel die Involvierung der Oxo-Brücken. Da der Oxidationszustand der Mangan-Atome Triebkraft des Zykluses ist, sollte der nächste Schritt sein, herauszufinden wie alle Cluster von Beginn an in diesen Zustand der katalytischen Aktivität überführt werden können.

8.

Literaturverzeichnis

1. Stryer, L., Berg, J. M. & Tymoczko, J. L. *Biochemie.* W. H. Freeman and Company, Dritte Edition, New York (2007)

2. Schlesinger, W. H. *Biogeochemistry: An Analysis of Global Change*. Academic Press Inc., Erste Edition, Oxford (1997)

3. Madigan, M. T. & Martinko, J. M. *Brock Mikrobiologie*. Addison-Wesley Verlag, Neunte Edition, Bonn (2006)

4. Ferreira, K. N., Iverson, T. M., Maghlaoui, K., Barber, J. & Iwata, S. *Science* **303**, 1831 (2004)

5. Loll, B., Kern, J., Saenger, W., Zouni, A. & Biesiadka, J. *Nature* **438**, 1040 (2005)

6. Umena, Y., Kawakami, K., Shen, J.-R. & Kamiya, N. *Nature* **473**, 55 (2011)

7. Guskov, A., Kern, J., Gabdulkhakov, A., Broser, M., Zouni, A., Saenger, W. *Nat. Struct. Mol. Biol.* **16**, 334 (2009)

8. Kamiya, N. & Shen, J.-R. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **100**, 98 (2003)

9. Murray, J. W. & Barber, J. *J. Struct. Biol.* **159**, 228 (2007)

10. Lubitz, W., Reijerse, E. J. & Messinger, J. *Energy Environ. Sci.* **1**, 15 (2008)

11. McEvoy, J. P. & Brudvig, G. W. *Chem. Rev.* **106**, 445 (2006)

12. Dau, H. & Haumann, M. *Coord. Chem. Rev.* **252**, 273 (2008)

13. Dau. H., Limberg, C., Reier, T., Risch, M., Roggan, S., Strasser, P. *ChemCatChem* **2**, 724 (2010)

14. Ryan, M. F. Fiedler, A., Schrijder, D. & Schwarz, H. *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 2033 (1995)

15. Grabolle, M., Haumann, M., Müller, C., Liebisch, P. & Dau, H. *J. Biol. Chem*. **281**, 4580 (2006)

16. Pappaport, F., Guergova-Kuras, M., Nixon, P. J., Diner, B. A. & Lavergne, J. *Biochemistry* **41**, 8518 (2002)

17. Suga, M., Akita, F., Hirata, K., Ueno, G., Murakami, H., Nakajima, Y., Shimizu, T., Ymashita, K., Yamamoto, M., Ago, H., Shen, J. – R. *Nature* **517**, 99 (2014)

18. Joliot, P. & Joliot, A. *Biochim. Biophys. Acta* **153**, 625 (1968)

19. Kok, B., Forbush, B. & McGloin, M. *Photochem. Photobiol.* **11**, 457 (1970)

20. Haumann, M., Müller, C., Liebisch, P., Iuzzolino, L., Dittmer, J., Grabolle, M., Neisius, T., Meyer-Klaucke, W., Dau, H. *Biochemistry* **44**, 1894 (2005)

21. Ono, T., Noguchi, T., Inoue, Y.,Kusunoki, M., Matsushita, T. & Oyanagi, H. *Science* **258**, 1335 (1992)

22. Iuzzolino, L., Dittmer, J., Doerner, W., Meyer-Klaucke, W. & Dau. H. *Biochemistry* **37**, 17112 (1998)

23. Dau, H., Liebisch, P. & Haumann, M. *Anal. Bioanal. Chem*. **376**, 562, (2003)

24. Cox, N. & Messinger. J. *Biochim. Biophys. Acta* **1827**, 1020 (2013)

25. Messinger, J. *PCCP* **6**, 4764, (2004)

26. Roelofs, T. A., Liang, W., Latimer, M. J., Cinco, R. M., Rompel, A., Andrews, J. C., Sauer, K., Yachndra, V. K., Klein, M. P. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **93**, 3335 (1996)

27. Liang, W., Roelofs, T. A., Cinco, R. M., Rompel, A., Latimer, M. J., Yu, W. O., Sauer, K., Klein, M. P. & Yachandra, V. K. *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 3399 (2000)

28. Messinger, J., Robblee, J. H., Bergmann, U., Fernandez, C., Glatzel, P., Visser, H., Cinco, R. M. McFarlane, K. L., Bellacchio, E., Pizarro, S. A., Cramer, S. P., Sauer, K., Klein, M. P., Yachandra, V. K. *J. Am. Chem. Soc.* **123**,7804 (2001)

29. Dau, H. & Haumann, M. *Photosynth. Res.* **84**, 325 (2005)

30. Siegbahn, P. E. M. *Phys. Chem. Chem. Phys*. **14**, 4849 (2012)

31. Dau, H., Iuzzolino, L. & Dittmer, J. *Biochim. Biophys. Acta - Bioenerg*. **1503**, 24 (2001)

32. Wiechen, M., Najafpour, M. M., Allakhverdiev, S. I. & Spiccia, L. *Energy Environ. Sci.* **7**, 2203 (2014)

33. Siegbahn, P. E. M. *J. Am. Chem. Soc*. **135**, 9442 (2013)

34. Yocum, C. F. *Coord. Chem. Rev.* **252**, 296 (2008)

35. Miqyass, M., Marosvo, M. A., Nagel. Z., Yocum, C. F. & VanGorkom, H. J. *Biochemistry* **47**, 7915 (2008)

36. Boussac, A., Rappaort, F., Carrier, P., Verbavatz, J.-M., Gobin, R., Kirilovsky, D., Rutherford, A. W., Sugiura, M. *J. Biol. Chem.* **279**, 22809 (2004)

37. Cox, N., Retegan, M., Neese, F., Pantazis, D. A., Boussac, A., Lubitz, W. *Science* **345**, 804 (2014)

38. Yachandra, V. K. & Yano, J. *J. Photochem. Photobiol. B. Biol.***104**, 51 (2011)

39. Ghanotakis, D. F., Babcock, G. T. & Yocum, C. F. *FEBS Lett.* **167**,127 (1984)

40. Ono, T. & Inoue, Y. *FEBS Lett.* **227**,147 (1988)

41. Kanady, J. S., Mendoza-Cortes, J. L., Tsui, E. Y., Nielsen, R. J., Goddard, W. A. & Agapie, T. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 1073 (2013)

42. Pecoraro, V. L., Baldwin, M. J., Caudle, M. T., Hsieh, W. – Y. & Law, N. A. *Pure Appl. Chem.* **70**, 925 (1998)

43. Vrettos, J. S., Limburg, J. & Brudvig, G. W. *Biochim. Biophys. Acta – Bioenerg.* **1503**, 229 (2001)

44. McEvoy, J. P. & Brudvig, G. W. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 4754 (2004)

45. Sproviero, E. M., Gascón, J. McEvoy, J. P., Brudvig, G. W. & Batista, V. S. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3428 (2008)

46. Lee, C. I., Lakshmi, K. V. & Brudvig, G. W. *Biochemistry* **46**, 3211 (2007)

47. Zhang, Z. Coats, K. L., Chen, Z., Hubin, T. J. & Yin, G. *Inorg. Chem*. **53**, 11937 (2014)

48. Kanady, J. S., Tsui, E. Y., Day, M. W. & Agapie, T. *Science* **333**, 733 (2011)

49. Polander, B. C. & Barry, B. *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 786 (2013)

50. Saito, K. & Ishikita, H. *Biochim. Biophys. Acta – Bioenerg.* **1837**, 159 (2014)

51. Malik, F. *Bionics Fascination of Nature.* MCB Verlag, Berlin (2007)

52. Nachtigall, W. *Bionik* , Springer, Zweite Edition, Berlin (2008)

53. Karkas, M. D., Verho, O., Johnson, E. V. & Akermark, B. *Chem. Rev*. **114**, 11863 (2014)

54. Limburg, J., Vrettos, J. S., Liable-Sands, L. M., Rheingold, A. L., Crabtree, R. H. & Brudvig, G. W. *Science* **283**,1524 (1999)

55. Shimazaki, Y., Nagano, T., Takesue, H., Ye, B.-H., Tani, F. & Naruta, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 98 (2004)

56. Yagi, M., Narita, K., Sciences, H. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 8084 (2004)

57. Beckmann, K., Uchtenhagen, H., Berggren, G., Anderlund, M. F., Thapper, A., Messinger, J., Styring, S. & Kurz, P. *Energy Environ. Sci.* **1**, 668 (2008)

58. Poulsen, A. K., Rompel, A. & McKenzie, C. J. *Angew. Chemie*. Int. Ed. **2**, 7076 (2005)

59. Brlmblecombe, R., Koo, A., Dismukes, G. C., Swlegers, G. F. & Spiccia, L. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 2892 (2010)

60. Najafpour, M. M., Abbasi Isaloo, M., Abasi, M. & Holynska, M. *New. J. Chem*. **38**, 852 (2014)

61. Liao, R., Ka, M. D., Lee, B., Akermark, B. & Siegbahn, P. E. M. *Inorg. Chem*. **54**, 342 (2015)

62. Najafpour, M. M. Ehrenberg, T. Wiechen, M. & Kurz, P. *Angew. Chem*. Int. Ed. **122**, 2281 (2010)

63. Zahariev, I., Najafpour, M. M., Wiechen, M., Haumann, M., Kurz, P. & Dau, H. *Energy Enviro. Sci*. **4**, 2400 (2011)

64. Hocking, R. K., Brimblecombe, R., Chang, L.-Y., Singh, A., Cheah, M. H., Glover, C., Casey, W. H. & Spiccia, L. *Nat. Chem*. **3**, 461 (2011)

65. Fekete, M., Hocking, R. K., Chang, S. L. Y., Italiano, C., Patti, A. F., Arena, F. & Spiccia, L. *Energy Environ. Sci.* **6**, 2222 (2013)

66. Zhou, F. Izgorodin, A., Hocking, R. K., Spiccia, L. & McFarlane, D. R. Adv. Energy Mater. 2, 1013 (2012)

67. Nepal, B. & Das, S. *Angew. Chemie – Int. Ed*. **52**, 7224 (2013)

68. Gorlin, Y., Chung, C.-J., Benck, J. D., Nordlund, D., Seitz, L., Wenig, T.-C., Sokaras, D., Clemens, B. M. & Jaramillo, T. F. *JACS* **136**,4920 (2014)

69. Wiechen, M., Zaharieva, I., Dau, H. & Kurz, P. *Chem. Sci*. **3**, 2330 (2012)

70. Zaharieva, I., Chernev, P., Risch, M., Klingen, K., Kohlhoff, M., Fischer, A. & Dau, H. *Energy Environ. Sci*. **5**,7081 (2012)

71. Takashima, T., Hashimoto, K. & Nakamura, R. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 18153 (2012)

72. Frey, C. E., Wiechen, M. & Kurz, P. *Dalton Trans*. **43**, 4370 (2014)

73. Guo, H. Ji, W., Polanyi, J. & Yang, J. *ACS Nano* **2**, 699 (2008)

74. Taylor, H. S. *Proc. R. Soc. London Ser. A* **108**, 105 (1925)

75. Freund, H.-J., Meijer, G., Scheffler, M., Schlögl, R. & Wolf, M. *Angew. Chem. Int. Ed*. **123**,10242 (2011)

76. Lang, S. M. & Bernhardt, T. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 9255 (2012)

77. Pacchioni, G. *ChemPhysChem* **4**, 1041 (2003)

78. Yoon, B., Häkkinen, H., Landmann, U., Wörz, A. S., Antonietti, J.-M., Abbet, S., Judai, K. & Heiz, U. *Science* **307**, 403 (2005)

79. Sterrer, M., Risse, T., Pozzoni, U. M., Giordano, L., Heyde, M., Rust, H.-P., Pacchioi, G. & Freund, H.-J. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 96107 (2007)

80. Arrhenius, S. *Z. Phys. Chem*. **4**, 226 (1889)

81. Langevin, P. *Ann. Chem. Phys*. **5**, 245 (1905)

82. Su, T. *J. Chem. Phys.* **76**, 5183 (1982)

83. Su, T. *J. Chem. Phys.* **89**, 5355 (1988)

84. Herbst, E. J. *J. Chem. Phys*. **70**, 2201 (1979)

85. Rice, O. K. & Ramsperger, H. C. *J. Am. Chem. Soc.* **50**,617 (1928)

86. Kassel, L. S. *J. Am. Chem. Soc.* **225**, 1617 (1928)

87. Marcus, R. *J. Chem. Phys*. **20**, 359 (1952)

88. Keller, R., Spiidtke, P. & Emig, H. *Vacuum* **36**, 833 (1986)

89. Oliva-Floiro, A. Baragiola, R. A., Jakas, M. M., Alonso, E. V. & Ferrn, *J. Phys. Rev. B.* **35**, 2198 (1987)

90. Westergren, J., Grönbeck, H., Kim, S.-G. & Tomanek, D. *J. Chem. Phys*. **107**, 3071 (1997)

91. Hess, C. Dissertation, Freie Universität Berlin, Berlin, Deutschland (2001)

92. Westergren, J., Grönbeck, H., Rosén, A. & Nordholm, S. *J. Chem. Phys*. **109**, 9848 (1998)

93. Schumacher, E. DETMECH – Chemical Reaction Kinetics Software, Universität Bern, Schweiz (2003)

94. Ziemann, P. J. & Castlemann, A. W. *Phys. Rev. B*. **46**, 13480 (1992)

95. Pramann, P. J. & Castlemann, A. W. *Int. J. Mass Spectrom*. **185**, 673 (1999)

96. Oliveira, M., Marcalo, J., Vieira, M. & Ferreiraac, M. A. *Int. J. Mass Spectrom.* **185**, 825 (1999)

97. Nayak, S. & Jena, P. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2970 (1998)

98. Nayak, S. & Jena, P. *Chem. Phys. Lett.* **289**, 473 (1998)

99. Riedel, E. *Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin, Dritte Edition (1988)

100. Jia, M. Y., Bo, Y., Ding, X.-L., He, S.-G. & Ge, M.-F. *J. Phys. Chem. C* **116**, 9043 (2012)

101. Horsburgh, M. J., Wharton, S. J., Karavolos, M. & Foster, S. J. *Trends Microbiol.* **10**, 496 (2002)

102. Troullier, N. & Martins, J. L. *Phys. Rev. B* **43**, 8861 (1991)

103. Barnett, R. N. & Landman, U. *Phys. Rev. B* **48**, 2081 (1993)

104. Lang, S. M., Fleischer, I., Bernhardt, T. M., Barnett, R. N. & Landman, U. *Nano Lett*. **13**, 5549 (2013)

105. Krewald, V., Neese, F. & Pantizis, D. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 5726, (2013)

106. Gong, Y., Zhou, M. & Andrews, L. *Chem. Rev*. **109**, 6765 (2009)

107. Gong, Y., Wang, G. & Zhou, M. *J. Phys. Chem. A* **112**, 4936 (2008)

108. Ziemann, P. & Castleman, A. *Phys. Rev. B. Condens. Matter* **46**, 13480 (1992)

109. Collomb, M.-N. & Deronzier, A. *Eur. J. Inorg. Chem*. **2009**, 2025 (2009)

110. Pirson, A. *Annu. Rev. Plant. Physiol*. **6**, 71 (1955)

111. Shafirovich, V. Y., Khannonov, N. K. & Shilov. A. E. *J. Inorg. Biochem*. **15**, 113 (1981)

112. Najafpour, M. M., Isaloo, M. A., Eaton-Rye, J. J., Tomo, T., Nishihara, H., Satoh, K., Carpentier, R., Shen, J.-R. & Allakhverdiev, S. I. *Biochim. Biophys. Acta* **1937**, 1395 (2014)

113. Yano, J. & Yachandra, V. *Chem. Rev*. **114**, 4175 (2014)

114. Magnera, T. F., Davie, D. E. & Michl, J. *J. Am. Chem. Soc*. **11**, 4100 (1989)

115. Chiavarino, B., Crestoni, M. E. & Boyarkin, O. V. *Chemistry*. **8**, 2740, (2002)

116. Maksyutenko, P., Rizzo, T. R. & Boyarkin, O. V. *J. Chem. Phys*. **125**, 1 (2006)

117. Cooper, S. R. & Calvin, M. *Cooper. Calvin* **7**, 6623 (1974)

118. Tagore, R., Chen, H., Crabtree, R. H. & Brudvig, G. W. *J. Am. Chem. Soc*. **128**, 9457 (2006)

119. Lang, S. M., Fleischer, I., Bernhardt, T. M., Barnett, R. N. & Landman, U. *J. Phys. Chem. C* **119**, 10881 (2015)

120. Langford, C. H. & Gray, H. B. *Ligand Substitutions Process*, W. A. Benjamin, Inc. Erste Edition, New York (1965)

121. Houston, J. R., Yu, P. & Casey, W. H. *Inorg. Chem*. **44**, 5181 (2005)

122. Ohlin, C. A., Bimblecombe, R., Spiccia, L. & Casey, W. H. *Dalton Trans*. **2009**, 5278 (2009)

123. Dubois, L., Pécaut, M.-F. C., Baffert, C., Collomb, M.-N., Deronzier, A. & Latour, J.-M. *Chem. Eur. J*. **14**, 3013 (2008)

124. Hillier, W. & Wydrzynski, T. *Coord. Chem. Rev*. **252**, 306 (2008)

125. Birkner, N., Nayeri, S., Pashaei, B., Najafpour, M. M., Casey, W. H. & Navrotsky, A. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A*. **110**, 8801 (2013)

126. Feistel. R. & Wagner, W. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **35**, 1021 (2006)

127. Feistel, R. & Wagner, W. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 36 (2007)

128. Lide, D. R. *Handbook of Chemistry and Physiks*, CRC Press, 73 Edition, Boca Raton (1996)

129. Vrettos, J. S., Stone, D. A. & Brudvig, G. W. *Biochemistry* **40**, 7937 (2001)

130. Bergmann, A., Zaharieva, I., Dau, H. & Strasser, P. *Energy Enviro. Sci*. **6**, 2745 (2013)

131. Najafpour, M. M., Ghobadi, M. Z., Haghighi, B., Eaton-Rye, J. J., Tomo, T., Shen, J.-R. & Allakhverdiev, S. I. *Biochemistry (Moscow)* **79**, 324 (2014)

132. Fernando, A. & Aikens, C. M. *J. Phys. Chem*. **120**, 21148 (2016)

9.

Publikationen

- Fleischer, D. M. Popolan, M. Kristic, V. Bonacic-Koutecky, T. M. Bernhardt: *Composition dependent selectivity in the coadsorption of H_2O and CO on pure and binary silver-gold clusters*, Chem. Phys. Lett. 565, 74 (2013)
- S. M. Lang, I. Fleischer, T. M. Bernhardt, R. Barnett, U. Landman: *$Pd_6O_4^+$: An oxidation resistant yet highly catalytically active nano-oxide cluster*, J. Am. Chem. Soc. 134, 20654 (2012)
- S. M. Lang, I. Fleischer, T. M. Bernhardt, R. Barnett, U. Landman: *Size-Dependent Self-Limiting Oxidation of Free Palladium Clusters,* J. Phys. Chem. A, 118, 37 (2014)
- S. M. Lang, I. Fleischer, T. M. Bernhardt, R. N. Barnett, U. Landman: *Dimensionality dependent water splitting mechanism on free manganese oxide clusters*, Nano Lett. 113, 5549 (2013)
- S.M.Lang, A.Frank, I.Fleischer, T.M.Bernhardt: *Is gold actor or spectator in the reaction of small $Au_nPd_m^+$ cluster with O_2?* Eur. Phys. J. D 67, 19 (2013)

10.

Danksagung

Die Anfertigung meiner Arbeit war sehr lange ein großer Bestandteil meines Lebens. Und da es einfach eine wundervolle Zeit war, trotz mancher Rückschläge, möchte ich einigen Personen danken durch die dies alles erst möglich war und soviel Spaß gemacht hat:

- **Herr Prof. Bernhardt**, für die Möglichkeit in seiner Abteilung zu arbeiten, und an einem so spannenden Projekt forschen zu können. Und vorallem für seine vielen aufmunterneden Worte, tolle Ideen auch für seine manchmal unendlich scheinende Geduld.
- **Dr. Sandra Lang**, für die Gelegenheit mit ihr auf einem neuen Gebiet zu arbeiten. Ihre ausdauernde Arbeit und ihre enorme Stärke hat großen Eindruck bei mir gemacht, und vorallem die freundschaftliche und starke Zusammenarbeit hat mich viel über mich selbst lernen lassen und mir bei vielem die Augen geöffnet. Das kommunizieren durch die Wand wird mir fehlen.
- Meinen lieben Kollegen **Kira**, **Flo** und **Heiko** die eine doch sehr lange Zeit sehr viel mehr waren als nur Laborkumpanen. Durch euch war ich immer ein Stück Zuhause im Labor.
- **Gerd Bräht** und **Thomas Häring** die die auf geheimnisvolle Weise ausgefallenen Controller oder merkwürdig surrenden Pumpen wieder instand setzen konnten. Und danke Gerd für die Arbeiten des Spatzen.

- **Iris Terwedow** als beste Institutssekretärin aller Zeiten, die auch mal für einen Mittagspausen-IKEA-Einkaufsbummel zu haben war.
- All meinen lieben Freunden (**Resi, Simone**) die mich trotz Abwesenheit an manchen Tagen weiterhin im Herzen behalten haben und mich mein Leben ausserhalb der Uni nicht vergessen ließen.
- Ein riesen Dankeschön an meine **Eltern**, meinem **Bruder** und meinem **Patenonkel Werner**. Ihr habt mir den Rücken frei gehalten. Und habt mir geholfen wo ihr nur konntet.
- Und ganz besonders möchte ich Danke sagen den **suicidal scientists** (Tom, Jules und Claudi). Ihr wart hier meine Weggefährten die immer verstanden haben was einen quält. Und egal wie es einem zumute war, ihr habt es immer geschaft dass ich neu durchstarte und gutgelaunt die schwersten Tage locker nehme.
- **Claudette** darf ich nicht vergessen. Denn mit ihr steht und fällt jede Laborarbeit. Es war eine schöne Zeit, und auch wenn es manchmal kriselte zwischen uns, denke ich gern an jede verbrachte Stunde. (Und ich bin mir immer noch sicher ohne Voodoo funktioniert das nicht……ebenso sicher wie es die Laborwichtel gibt).

  ➢ Schön wars!

Curriculum Vitae

Irene Fleischer

geboren 1984 in Hermannstadt, Rumänien

Schulischer und akademischer Werdegang

Seit Jan.2015 **Fachreferentin**, Roche Pharma AG, Angestellte

Jun. 2011 – Dez. 2014 **Akademische Angestellte an der Universität Ulm**, *Institut für Oberflächenchemie und Katalyse*, Promotion

Promotionsthema: Untersuchung systeminhärenter Eigenschaften freier Mangan-Oxid- und Calcium-Mangan-Oxid-Cluster zur Aktivierung und Spaltung von Wasser

Okt. 2004 – Jun. 2011 **Studentin an der Universität Ulm**, Studiengang Diplom Chemie,

Vertiefung: Makromolekulare Chemie

Diplom im Fachbereich Physikalische Chemie

Thema: Untersuchung zur Adsorption von Wasser und Kohlenstoffmonoxid an gemischten Silber-Gold-Clustern und reine Silber-Clustern

Sept. 2001 – Jun. 2004 **Allgemeine Hochschulreife**, Ernährungswissenschaftliches Gymnasium, Maria-von-Linden Schule, Heidenheim

Sept. 1995 – Jun. 2001 **Mittlere Reife**, Hillerschule, Steinheim am Albuch

Berufserfahrung

Seit 2014	**Fachreferentin**, Roche Pharma AG, Angestellte
2011 – 2014	**Akademische Angestellte**, Institut für Oberflächenchemie und Katalyse, Universität Ulm, Tätigkeiten: Promotion, Durchführung weiterer wissenschaftlicher Projekte, Erfüllung des Lehrauftrages
2008 – 2009	**Wissenschaftliche Hilfskraft**, Institut für Organische Chemie, Abteilung Service Center Massenspektrometrie, Universität Ulm
	Betreuung des Grundpraktikums Organische Chemie für Biologen
2006 – 2008	**Wissenschaftliche Hilfskraft**, Institut für Anorganische Chemie II, Universität Ulm
	Betreuung des Grundpraktikums Anorganische Chemie für Chemiker

Konferenzbeiträge

2014	Gas Phase Model Systems for Catalysis in Ulm, Teilnahme an Poster Session
	Konferenz 113. Bunsentagung in Hamburg, Teilnahme an Poster Session
2013	Einwöchige Tagung, Symposium on Size Selected Clusters, Teilnahme Poster-Session, in Davos, Schweiz
2012	Konferenz, International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters, Teilnahme Poster-Session, in Leuven, Belgien

2011	Einwöchige Summer school, Storage Devices and Ion Traps, University of Gothenburg, Schweden
2011	Mehrtägige Tagung, 2nd Ion Chemistry Meeting, Teilnahme mit durch Vortrag, in Dolní Malá Úpa, Tschechien
2011	Einwöchige Tagung, Symposium on Size Selected Clusters, mit Teilnahme an Poster-Session, in Davos, Schweiz