

Metastabile Übergänge des Ions $C_2H_3O^+$ im Massenspektrometer

Von

P. Krenmayr

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien,
Österreich

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 23. Juli 1973)

Metastable Transitions of the $C_2H_3O^+$ Ion in the Mass Spectrometer

The metastable transitions of $C_2H_3O^+$ ions generated from ten different compounds have been investigated. The intensity ratios of the metastable peaks have been found to be independent of the structure of the initial compound. They are dependent however on the internal energy of the ions. The variation of the intensity ratios with the molecular size is in agreement with the degrees-of-freedom-effect. $C_2H_3O^+$ ions decompose from the same structure (mixture of structures) in all cases.

Einleitung

Die Struktur organischer Ionen, die im Massenspektrometer gebildet werden, ist noch in vielen Fällen unbekannt. Eine Ermittlung der physikalischen und chemischen Eigenschaften, die sonst zur Strukturaufklärung herangezogen werden, ist ja nicht möglich. So bleiben in erster Linie Bildungs- und Zerfallsreaktionen (oft in Verbindung mit einer Markierung durch stabile Isotope), die Aufschluß über die Ionenstruktur geben. Auch können aus den Auftrittspotentialen die Bildungsenthalpien der Ionen berechnet werden, wenn dies auch in vielen Fällen nicht mit der nötigen Genauigkeit möglich ist¹. Eine der wichtigsten Methoden zur Untersuchung von Ionenstrukturen wurde von *Shannon* und *McLafferty*² vorgeschlagen: Man vergleicht die Intensitäten verschiedener metastabiler Übergänge (dies sind Zerfälle in der feldfreien Zone des Massenspektrometers). Geben Ionen mit derselben Summenformel die gleichen metastabilen Übergänge im gleichen Intensitätsverhältnis, so kann man annehmen, daß sie dieselbe Struktur besitzen. In der vorliegenden Arbeit wird über die

metastabilen Übergänge des Ions $C_2H_3O^+$ aus verschiedenen Verbindungen berichtet.

Gallegos und *Kiser*³ untersuchten im Jahre 1961 die Entstehung des $C_2H_3O^+$ -Ions aus Propylenoxid und fanden für das Auftrittspotential den Wert 10,9 eV. Daraus erhielten sie eine Bildungsenthalpie von (umgerechnet) 8,6 eV. Die Bildungsenthalpie des $C_2H_3O^+$ -Ions aus Aceton war schon früher bestimmt worden, wobei sich ein wesentlich kleinerer Wert ergeben hatte. Daraus zogen *Gallegos* und *Kiser* den Schluß, daß das aus Propylenoxid gebildete Ion ringförmige Struktur besitzt, während das aus Aceton entstandene Ion die Acetyl-Struktur aufweist.

In der Zwischenzeit sind viele Auftrittspotentialmessungen für das $C_2H_3O^+$ -Ion aus Aceton durchgeführt worden. Wählt man die „besten“ Werte⁴ aus (10,3 eV), so erhält man für die Bildungsenthalpie 6,6 eV*. Da *Gallegos* und *Kiser* das Auftrittspotential des $C_2H_3O^+$ -Ions aus Propylenoxid nach einer anderen Methode bestimmt haben, dürfte der Vergleich mit einem Mittelwert der veröffentlichten Auftrittspotentiale angemessener sein. Als Mittel der Ergebnisse von acht Autoren^{5, 6} wurde für das Auftrittspotential des $C_2H_3O^+$ -Ions aus Aceton der Wert $10,7 \pm 0,4$ eV erhalten. Daraus ergibt sich die Bildungsenthalpie zu $7,1 \pm 0,4$ eV.

Die Bildungsenthalpien des $C_2H_3O^+$ -Ions aus Aceton und Propylenoxid unterscheiden sich demnach um ungefähr 1,5 eV. Dies kann mit theoretischen Berechnungen verglichen werden, die von *Bünau* und *Potzinger*⁷ durchgeführt worden sind. Für die Acetyl-Struktur und die dem Propylenoxid entsprechende cyclische Struktur des $C_2H_3O^+$ -Ions erhielten die genannten Autoren eine Energiedifferenz von 2,2 oder 2,5 eV (je nach der verwendeten Rechenmethode). Dies entspricht — bei Berücksichtigung der Ungenauigkeit, die für theoretische Rechnung und experimentelle Messung angenommen werden muß — der massenspektrometrisch ermittelten Differenz der Bildungsenthalpien.

Nimmt man dies als Hinweis für verschiedene Strukturen des $C_2H_3O^+$ -Ions an der Bildungsschwelle, so kann man daraus noch nicht den Schluß ziehen, daß sich die $C_2H_3O^+$ -Ionen aus Aceton und Propylenoxid ganz allgemein in ihrer Struktur unterscheiden. Sie könnten sich ja vor ihrem Zerfall in eine gemeinsame Struktur (Mischung von Strukturen) umlagern. Eine solche Umlagerung wurde u. a. für $C_4H_9^+$ -Ionen aus Verbindungen mit unterschiedlicher Struktur nachgewiesen⁸. Allerdings sind bei Ionen, die Heteroatome enthalten, die Isomerisierungsreaktionen meist weniger vorherrschend als bei Kohlenwasser-

* Für die Bildungsenthalpien des Acetons und des CH_3 -Radikals wurden die Werte — 2,24 eV und + 1,40 eV verwendet.

stoffen. So konnten beispielsweise für das $C_2H_5O^+$ -Ion² und für das $C_3H_8N^+$ -Ion⁹ durch Messung der metastabilen Übergänge mehrere Strukturen nachgewiesen werden.

Bünau und *Potzinger*⁷ fanden, daß aus Verbindungen, die das Strukturelement CH_3CO- enthalten, bei verschiedenen Energien der stoßenden Elektronen verschiedene Strukturen des $C_2H_3O^+$ -Ions entstehen. Die Ionenausbeutekurve von $C_2H_3O^+$ zeigte zwei Knickpunkte bei 0,7 und 1,2 eV über dem Auftrittspotential*. Da diese Knicke bei allen untersuchten Verbindungen an denselben Stellen auftraten, sind sie offenbar ein Charakteristikum des $C_2H_3O^+$ -Ions. Theoretische Rechnungen ergaben für den niedrigsten elektronischen Anregungszustand des Acetyl-Ions einen Wert von etwa 6 eV über dem Grundzustand. *Bünau* und *Potzinger* schlossen daher elektronische Anregungszustände aus ihren Überlegungen aus und führten die Knicke auf verschiedene Strukturen des $C_2H_3O^+$ -Ions zurück.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, festzustellen, ob die Struktur des $C_2H_3O^+$ -Ions im Massenspektrometer von der Struktur der Ausgangsverbindung abhängt.

Experimenteller Teil

Die Messungen wurden an einem doppelfokussierenden Massenspektrometer des Typs Varian-MAT SM 1-B durchgeführt. Die Länge der feldfreien Zone zwischen Eintrittsspalt und elektrischem Ablenkkfeld betrug 707 mm. Metastabile Ionen, die innerhalb dieser Zone zerfielen, wurden mit Hilfe der Refokussierungstechnik (metastable refocussing technique) nachgewiesen: Ist m_1 die Masse des metastabilen Ions und m_2 die Masse des Tochter-Ions, das sich bei einem metastabilen Übergang bildet, so muß die Beschleunigungsspannung um den Faktor $\frac{m_1}{m_2}$ erhöht werden, damit das Tochter-Ion den Kondensator passieren kann.¹⁰ Um die Beschleunigungsspannung unabhängig von der Ablenkspannung erhöhen zu können, wurde das Massenspektrometer mit einem Hochspannungssteuerggerät versehen, das eine kontinuierliche Veränderung der Beschleunigungsspannung im Bereich von etwa 3 000 bis 10 000 V ermöglicht. Die Messung der Spannung erfolgte über einen Spannungsteiler mit Hilfe eines Digitalvoltmeters mit vierstelliger Anzeige.

Die Registrierung der Übergangssignale erfolgte zuerst auf Photoplaten. Die Beschleunigungsspannung wurde von Aufnahme zu Aufnahme geändert. Der Vorteil dieser Methode war, daß alle metastabilen Übergänge erkannt werden konnten, ohne daß das Magnetfeld auf das jeweilige Tochter-Ion eingestellt werden mußte. Ein großer Nachteil war der hohe Zeitaufwand für die Expositionen, der notwendig war, um auch schwache Übergangssignale nachzuweisen.

Die Intensitäten der Übergangssignale wurden durch Ausmessen der Peakhöhen am Oszillographenschirm bei geringer Ablenkfrequenz ermittelt.

* *Kanomata*⁶ fand für das $C_2H_3O^+$ -Ion aus Aceton als Lage der Knickpunkte 1,0 und 2,0 eV über dem Auftrittspotential.

Die Messung mit einem DC-Mikrovoltmeter, das an der Ionenstrommeßeinrichtung angeschlossen wurde, brachte weniger gute Resultate. Intensitätsmessungen aus der Schwärzung der Photoplatten (mit Hilfe experimentell ermittelter Schwärzungskurven für jedes der untersuchten Ionen) waren schlecht reproduzierbar.

Die Substanzen wurden über einen ungeheizten Vorratsbehälter von etwa 700 cm^3 Inhalt in die Ionenquelle eingeführt. Unter normalen Bedingungen sinkt der Druck im Vorratsbehälter und damit auch in der Ionenquelle relativ rasch ab. Die Intensitätsverhältnisse von Übergangssignalen können dann nicht mit ausreichender Genauigkeit gemessen werden. Diese Schwierigkeit wurde auf folgende Weise umgangen: An dem Gasanschluß des Vorratsbehälters wurde ein Drosselventil angebracht, das es erlaubt, den Gaseinstrom über etwa 5 Zehnerpotenzen kontinuierlich zu regeln (Einlaßsystem CS 1 der Firma Varian-MAT). Der Methyl-vinyl-äther befand sich in einem Gasballon, der mit dem Drosselventil verbunden war. Flüssige Substanzen wurden in einen kleinen Glaskolben mit gebogenem Hals gebracht. Dieser Kolben war mittels einer Schlifff Verbindung an einem Glasrohr befestigt, das über eine feste Glas—Metall-Verbindung an dem Drosselventil angeflanscht war. Während des Evakuierens wurde die Substanz mit flüssiger Luft eingefroren. Dann wurde der gewünschte Druck in der Ionenquelle eingestellt und anschließend das Drosselventil so reguliert, daß ebensoviel Dampf in den Vorratsbehälter einströmte, wie vom Vorratsbehälter in die Ionenquelle gelangte.

Der Druck in der Ionenquelle betrug etwa $2 \cdot 10^{-5}$ Torr (Ableseung an einem Ionisationsmanometer, dessen Meßröhre am Analysatorkopf — in dem sich die Ionenquelle befindet — angeflanscht war). Die Temperatur in der Ionenquelle war 180°C ; die Elektronenenergie, wenn nicht anders angegeben, 70 eV . Der Druck im Analysator betrug etwa $5 \cdot 10^{-7}$ Torr.

Die verwendeten Substanzen wurden von den Firmen Schuchardt-Merck, Fluka und Baker (Methyl-vinyl-äther) bezogen. Ihre Reinheit lag zwischen 97,5 und 99,8% (gaschromatographisch bestimmt). Die Photoplatten waren vom Typ Ilford Q 2.

Ergebnisse und Diskussion

Die metastabilen Übergänge des $C_2H_3O^+$ -Ions wurden für 10 verschiedene Verbindungen untersucht. In Tab. 1 sind die Ergebnisse für Aceton zusammengestellt. Bei allen anderen Verbindungen wurden dieselben Übergänge gefunden, und zwar in ungefähr gleichen Verhältnissen. Eine sorgfältige Messung der Intensitäten zeigte jedoch Unterschiede. In Tab. 2 sind die Verhältnisse der drei intensivsten Übergänge angegeben, die naturgemäß mit der größten Genauigkeit gemessen werden können. Wie man sieht, besteht kein direkter Zusammenhang zwischen dem Intensitätsverhältnis und der Struktur der Ausgangsverbindung.

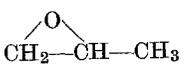
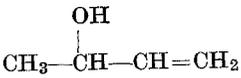
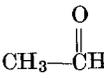
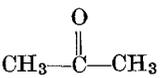
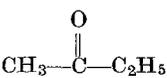
Alle angeführten Werte sind Mittelwerte mehrerer Messungen. Die Reproduzierbarkeit des Intensitätsverhältnisses zweier Übergänge lag, wenn die Messungen am selben Tag durchgeführt wurden, bei ungefähr $\pm 5\%$ (Stan-

Tabelle 1. *Metastabile Übergänge des Ions C₂H₃O⁺ aus Aceton*

Tochter-Ion	Abgespaltener Neutralteil	Intensität, bez. auf das Mutter-Ion (%)	Intensität, bez. auf die Peaksumme*
CH ⁺	CH ₂ O	0,014	7
CH ₂ ⁺	CHO	0,032	16
CH ₃ ⁺	CO	0,138	70
C ₂ H ⁺	H ₂ O	0,001	0,5
CO ⁺	CH ₃	0,007	4
CHO ⁺	CH ₂	0,005	2,5

* Die Werte sind gerundet.

Tabelle 2. *Relative Intensitäten der metastabilen Übergänge C₂H₃O⁺ → CH⁺, C₂H₃O⁺ → CH₂⁺ und C₂H₃O⁺ → CH₃⁺*

Ausgangsverbindung	CH ⁺ : CH ₂ ⁺ : CH ₃ ⁺	CH ₂ ⁺ : CH ⁺	CH ₃ ⁺ : CH ₂ ⁺
	6 : 13 : 81	2,2	6,0
	14 : 30 : 56	2,1	1,8
CH ₂ =CH—O—CH ₃	7 : 18 : 75	2,5	4,1
CH ₂ =CH—O—C ₂ H ₅	11 : 22 : 67	2,1	3,0
	5 : 13 : 82	2,5	6,5
	8 : 17 : 75	2,2	4,3
	12 : 24 : 64	2,0	2,7
2—Pentanon	13 : 26 : 61	2,0	2,3
2—Hexanon	15 : 27 : 58	1,9	2,1
2—Octanon	16 : 29 : 55	1,9	1,9

dardfehler der Einzelmessung). Da die Intensitätsverhältnisse von den Bedingungen in der Ionenquelle abhängen, wurden auch Messungen an verschiedenen (nicht aufeinanderfolgenden) Tagen durchgeführt. Der Standardfehler der Einzelmessung (Einzelmessung = Mittelwert der an einem Tag durchgeführten Messungen) betrug im Durchschnitt etwa $\pm 10\%$. Die Werte für Acetaldehyd sind weniger sicher, da das Übergangssignal für

den Zerfall $C_2H_3O^+ \xrightarrow{*} CH_2^+$ von dem fast ebenso intensiven Signal für den Übergang $CH_3CHO^+ \xrightarrow{*} CH_2^+$ überlagert war. Die beiden Peaks konnten auch durch Verengung der Energieblende nicht getrennt werden. Es wurden die Peakprofile gezeichnet und die Intensitäten an der Stelle des Maximums für den Übergang $C_2H_3O^+ \xrightarrow{*} CH_2^+$ subtrahiert.

Wie eine Untersuchung der Druckabhängigkeit ergab, handelt es sich bei den in Tab. 2 angeführten metastabilen Übergängen nicht um stoßinduzierte¹¹ Zerfälle. Die auf das $C_2H_3O^+$ -Ion bezogenen Inten-

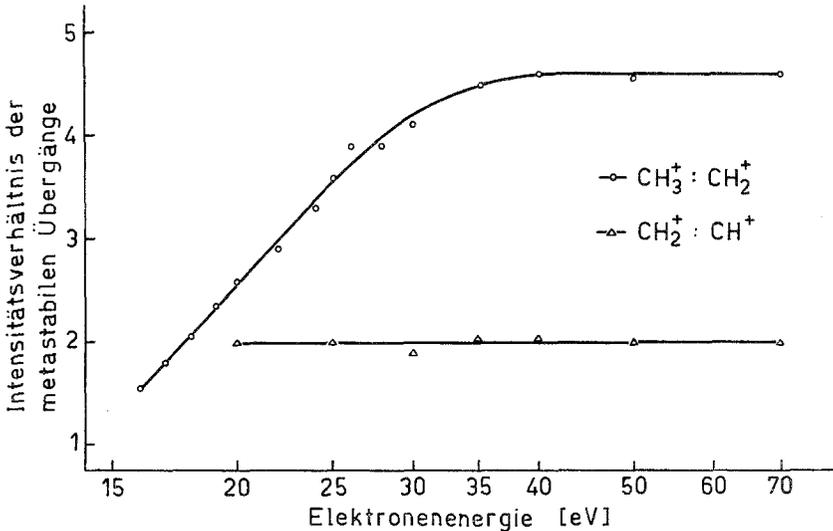


Abb. 1. Intensitätsverhältnisse der metastabilen Übergänge $C_2H_3O^+ \xrightarrow{*} CH_3^+$, $C_2H_3O^+ \xrightarrow{*} CH_2^+$ und $C_2H_3O^+ \xrightarrow{*} CH^+$ in Abhängigkeit von der Elektronenenergie (für Aceton)

sitäten blieben unverändert, wenn der Druck im Bereich von etwa 1 : 3 variiert wurde.

Das Verhältnis der Übergänge $C_2H_3O^+ \xrightarrow{*} CH_2^+$ und $C_2H_3O^+ \xrightarrow{*} CH^+$ ist im Rahmen der Meßgenauigkeit für alle untersuchten Verbindungen gleich groß (Mittelwert: $2,1 \pm 0,1$). Das Verhältnis der Übergänge $C_2H_3O^+ \xrightarrow{*} CH_3^+$ und $C_2H_3O^+ \xrightarrow{*} CH_2^+$ hängt von der Ausgangsverbindung ab. Um die Ursache dieser Abhängigkeit festzustellen, wurde die Energie der stoßenden Elektronen variiert. Abb. 1 zeigt den Zusammenhang zwischen der Elektronenenergie und den gefundenen Intensitätsverhältnissen. Wie man sieht, ist das Verhältnis $CH_2^+ : CH^+$ auch in diesem Fall konstant. Die beiden Übergänge gehen sicher von derselben Struktur des $C_2H_3O^+$ -Ions aus. Das Verhältnis $CH_3^+ : CH_2^+$ sinkt bei Verringerung der Elektronenenergie ab. Die Ursache dafür,

daß die Intensitätsverhältnisse der metastabilen Übergänge von der Ausgangsverbindung abhängen, liegt also in der unterschiedlichen inneren Energie des $C_2H_3O^+$ -Ions.

Man kann nun aus dem Verhältnis $CH_3^+ : CH_2^+$ (Tab. 2) Aussagen machen über den Energieinhalt des $C_2H_3O^+$ -Ions aus verschiedenen Verbindungen. Das von Propylenoxid stammende Ion z. B. hat eine höhere innere Energie als das entsprechende Ion aus Aceton, was in Einklang steht mit seiner höheren Bildungsenthalpie an der Schwelle. Ist die Struktur der C_2H_3O -Gruppierung in der Ausgangs-

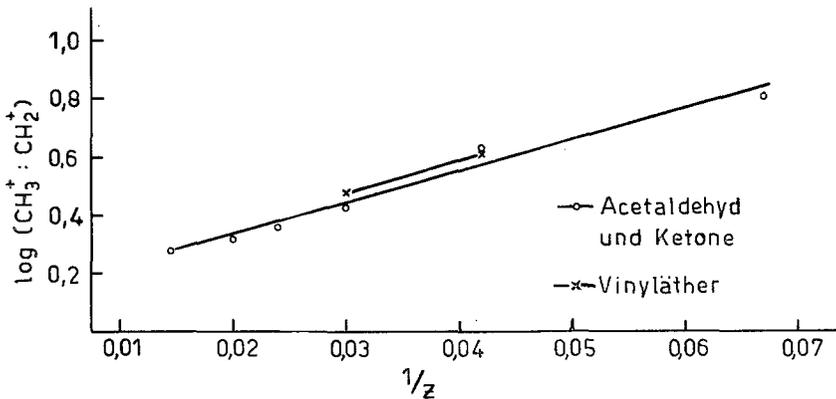


Abb. 2. Einfluß der Molekülgröße auf das Verhältnis der metastabilen Übergänge $C_2H_3O^+ \xrightarrow{*} CH_3^+$ und $C_2H_3O^+ \xrightarrow{*} CH_2^+$ (Z = Zahl der Schwingungsfreiheitsgrade in der Ausgangsverbindung)

verbindung gleich, so sinkt der Energieinhalt des $C_2H_3O^+$ -Ions mit zunehmender Molekülgröße ab (von Acetaldehyd über Aceton zu den länger-kettigen Ketonen und vom Methyl-vinyl-äther zum Äthyl-vinyl-äther). Dies kann auf den „degrees of freedom“-Effekt¹² zurückgeführt werden. (Beim Zerfall der Molekül-Ionen wird die Überschußenergie im Verhältnis der Zahl der Schwingungsfreiheitsgrade auf die Zerfallsprodukte verteilt.)

McLafferty und *Pike*¹² fanden bei der Untersuchung des „degrees of freedom“-Effekts folgende empirische Beziehung: Der Logarithmus der Intensität des metastabilen Überganges (bezogen auf die Intensität des Mutter-Ions) nimmt linear mit $1/Z$ zu, wobei Z die Zahl der Schwingungsfreiheitsgrade in der Ausgangsverbindung ist. Wenn diese Beziehung im vorliegenden Fall gilt, so muß auch der Logarithmus des Verhältnisses der beiden Übergänge $C_2H_3O^+ \xrightarrow{*} CH_3^+$ und $C_2H_3O^+ \xrightarrow{*} CH_2^+$ linear von $1/Z$ abhängen. Wie Abb. 2 zeigt, ist dies — im Rahmen der Meßgenauigkeit — der Fall.

Zusammenfassend kann gesagt werden: $C_2H_3O^+$ -Ionen, die von verschiedenen Ausgangsverbindungen stammen, lagern sich im Massenspektrometer zur gleichen Struktur (Mischung von Strukturen) um. Die Unterschiede in den Intensitätsverhältnissen der Übergangssignale beruhen auf unterschiedlichen inneren Energien der Ionen.

Die Mittel zum Ankauf des Massenspektrometers Varian SM1-B wurden der Technischen Hochschule Wien von der Oesterreichischen Nationalbank zur Verfügung gestellt, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

Literatur

- ¹ *R. G. Cooks, I. Howe und D. H. Williams*, *Org. Mass Spectr.* **2**, 137 (1969).
- ² *T. W. Shannon und F. W. McLafferty*, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 5021 (1966).
- ³ *E. J. Gallegos und R. W. Kiser*, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 773 (1961).
- ⁴ *F. H. Field und J. L. Franklin*, *Electron Impact Phenomena*, S. 242, 360. New York-London: Academic Press. 1970.
- ⁵ *H. Hurzeler, M. G. Inghram und J. D. Morrison*, *J. Chem. Phys.* **28**, 76 (1958); *R. I. Reed und J. C. D. Brand*, *Trans. Farad. Soc.* **54**, 478 (1958); *J. R. Majer, C. R. Patrick und J. C. Robb*, *Trans. Farad. Soc.* **57**, 14 (1961); *A. Foffani, S. Pignataro, B. Cantone und F. Grasso*, *Nuovo Cimento* **29**, 918 (1963); *E. Murad und M. G. Inghram*, *J. Chem. Phys.* **40**, 3263 (1964); *F. H. Dorman*, *J. Chem. Phys.* **42**, 65 (1965); *P. Potzinger und G. Büнау*, *Ber. Bunsenges.* **73**, 466 (1969).
- ⁶ *I. Kanomata*, *Bull. Chem. Soc. Japan* **34**, 1864 (1961).
- ⁷ *G. Büнау und P. Potzinger*, *Ber. Bunsenges.* **73**, 473 (1969).
- ⁸ *B. Davis, D. H. Williams und A. N. H. Yeo*, *J. Chem. Soc.* **B 1970**, 81.
- ⁹ *N. A. Uccella, I. Howe und D. H. Williams*, *J. Chem. Soc.* **B 1971**, 1933.
- ¹⁰ *M. Barber und R. M. Elliott*, 12th Annual Conference on Mass Spectrometry, Montreal, Canada, ASTM E-14, 1964; *J. H. Futrell, K. R. Ryan und L. W. Sieck*, *J. Chem. Phys.* **43**, 1832 (1965).
- ¹¹ *W. F. Haddon und F. W. McLafferty*, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 4745 (1968); *K. R. Jennings*, *J. Mass Spect. Ion Phys.* **1**, 227 (1968).
- ¹² *F. W. McLafferty und W. T. Pike*, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 5951 (1967).

Dr. P. Krenmayr
Institut für Allgemeine Chemie
Technische Hochschule Wien
Getreidemarkt 9
A-1060 Wien
Österreich