

## Über die Struktur des Ions $C_2H_3O^+$ im Massenspektrometer

Von

**Peter Krenmayr**

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

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 15. Juli 1974)

### *On the Structure of the $C_2H_3O^+$ Ion in the Mass Spectrometer*

In a previous paper<sup>1</sup> it has been shown that  $C_2H_3O^+$  ions generated from different compounds isomerize to a common structure (or mixture of structures) prior to decomposition in the field-free region of the mass spectrometer. In the present work metastable transitions of  $^{12}C^{13}CH_3O^+$  ions generated from acetone-2- $^{13}C$  are investigated, in order to find out if the isomerized structure is cyclic or linear. The results are in agreement only with a linear structure, about 8% of the ions showing migration of oxygen prior to decomposition. Isomerization to acetyl cation is assumed.

### Einleitung

In einer vorhergehenden Arbeit<sup>1</sup> wurde gezeigt, daß  $C_2H_3O^+$ -Ionen, die aus verschiedenen Verbindungen gebildet worden sind, sich vor dem Zerfall in der feldfreien Zone des Massenspektrometers zu einer gemeinsamen Struktur (oder Mischung von Strukturen) isomerisieren. Die  $C_2H_3O$ -Gruppierung in den Ausgangsverbindungen war linear (Ketone, Vinyläther, usw.) oder ringförmig (Propylenoxid). Wie *Gallegos* und *Kiser*<sup>2</sup> zeigten, ist diese Struktur an der Bildungsschwelle der  $C_2H_3O^+$ -Ionen vielfach noch erhalten: vermutlich besitzen in diesem Energiebereich die aus Aceton entstehenden Ionen lineare, die aus Propylenoxid gebildeten Ionen hingegen ringförmige Struktur. Dies sagt allerdings nichts über die Struktur aus, mit der die Ionen bei höheren Energien gebildet werden. *Bünau* und *Potzinger*<sup>3</sup> wiesen darauf hin, daß bei höheren Elektronenbeschleunigungsspannungen aus einer einzigen Verbindung gleichzeitig verschiedene Strukturen des  $C_2H_3O^+$ -Ions entstehen.

Ein Ion mit sehr ähnlicher Summenformel — das Ion  $C_2H_5O^+$  — ist ebenfalls von mehreren Autoren untersucht worden.  $C_2H_5O^+$ -Ionen aus einer Reihe von Verbindungen mit linearer Struktur und aus protoniertem Äthylenoxid lagern sich vor dem Zerfall in der feldfreien Zone zu einer gemeinsamen Struktur um<sup>4, 5</sup>. *Shannon* und *McLafferty*<sup>4</sup> nahmen ursprünglich an, daß es sich dabei um eine ringförmige Struktur handelt. Jetzt vermuten *McLafferty* und Mitarb.<sup>5</sup>, daß der Zerfall über eine lineare Struktur erfolgt.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, festzustellen, ob die gemeinsame Struktur, zu der sich die eingangs genannten Ionen der Summenformel  $C_2H_3O^+$  umlagern, cyclisch oder linear ist, oder ob es sich um eine Mischung aus cyclischen und linearen Strukturen handelt.

### Experimenteller Teil

Die Messungen wurden an einem doppelfokussierenden Massenspektrometer des Typs Varian-MAT SM 1-B durchgeführt. Um den Druck in der Ionenquelle für die Dauer einer Messung konstant zu halten, wurde der Dampf der untersuchten Verbindung dem Vorratsbehälter des Massenspektrometers über ein Drosselventil zugeführt<sup>1</sup>. In der Ionenquelle herrschte ein Druck von etwa  $2 \cdot 10^{-5}$  Torr und eine Temperatur von 165 °C. Die Elektronenenergie war, wenn nicht anders angegeben, 70 eV. Der Druck in der feldfreien Zone betrug etwa  $10^{-6}$  Torr.

Die metastabilen Übergänge wurden mit Hilfe der *Barber—Elliott*-Technik<sup>6</sup> nachgewiesen. Die Intensitäten der Übergangssignale wurden durch Ausmessen der Peakhöhen am Oszillographenschirm ermittelt. Die Messungen wurden stets mehrmals — auch an verschiedenen Tagen — wiederholt. Die Reproduzierbarkeit des Intensitätsverhältnisses zweier Übergangssignale (Standardfehler der Einzelmessung) lag bei ungefähr  $\pm 5$  bis  $\pm 10\%$ .

Zur Messung stoßinduzierter Zerfälle wurde der Druck in der feldfreien Zone durch Einlassen eines Gases bis zu  $3 \cdot 10^{-5}$  Torr erhöht.

Das  $^{13}C$ -markierte Aceton stammte von der Fa. Stohler Isotope Chemicals. Der Gehalt an  $CH_3^{13}COCH_3$  wurde massenspektrometrisch zu 91% bestimmt.

### Ergebnisse und Diskussion

Um die Frage zu entscheiden, ob  $C_2H_3O^+$ -Ionen in der feldfreien Zone über eine lineare oder über eine cyclische Struktur zerfallen, wurden die Zerfälle metastabiler  $^{12}C^{13}CH_3O^+$ -Ionen aus Aceton, das am mittleren Kohlenstoffatom mit  $^{13}C$  markiert war, untersucht\*. Es wurde angenommen, daß bei Vorliegen einer cyclischen Struktur der  $^{12}C^{13}CH_3O^+$ -Ionen die Isotopen  $^{12}C$  und  $^{13}C$  im abgespaltenen Neutralteil mit gleicher Wahrscheinlichkeit enthalten wären.

\* Wie das Massenspektrum zeigt, bleibt bei der Abspaltung der Methylgruppe vom Molekül-Ion die Markierung vollständig erhalten.

Die metastabilen Übergänge der  $^{12}C_2H_3O^+$ -Ionen aus Aceton und der  $^{12}C^{13}CH_3O^+$ -Ionen aus markiertem Aceton wurden unter den gleichen Bedingungen untersucht. Dabei wurden nur diejenigen Zerfälle berücksichtigt, bei denen der abgespaltene Neutralteil ein Kohlenstoffatom enthält. Der Einfluß der größeren Masse des Kohlenstoffnuklids  $^{13}C$  auf die Geschwindigkeit der einzelnen Zerfallsreaktionen ist vernachlässigbar gering. Daher kann das Intensitätsverhältnis der Übergangssignale der  $^{12}C_2H_3O^+$ -Ionen (Tab. 1) als Ausgangspunkt für die Berechnung dienen.

Tabelle 1. *Metastabile Übergänge des Ions  $^{12}C_2H_3O^+$  aus Aceton* \*, \*\*

Masse des Tochter-Ions	Abgespaltener Neutralteil	Intensität, bez. auf die Peaksumme (%)
13	$CH_2O$	6
14	$CHO$	14,5
15	$CO$	76
28	$CH_3$	2
29	$CH_2$	1,5

\* Es sind nur diejenigen Übergänge angeführt, bei denen der abgespaltene Neutralteil ein Kohlenstoffatom enthält.

\*\* Geringe Abweichungen gegenüber den Intensitätswerten in <sup>1</sup> sind darauf zurückzuführen, daß bei den vorliegenden Versuchsreihen die Ionenquellenpotentiale in Vergleich zu <sup>1</sup> etwas verändert waren.

Nimmt man an, daß eine cyclische Struktur vorliegt, so erhält man für die Übergangssignale der  $^{12}C^{13}CH_3O^+$ -Ionen das in Tab. 2 angegebene Intensitätsverhältnis. Diejenigen Zerfälle, bei denen das Kohlenstoffnuklid  $^{13}C$  im abgespaltenen Neutralteil enthalten ist, überlagern sich mit den Zerfällen, bei denen der Neutralteil ein Wasserstoffatom mehr und das Kohlenstoffnuklid  $^{12}C$  enthält. So wird zum Beispiel das Übergangssignal  $44 \rightarrow 15$  durch die beiden folgenden Zerfälle hervorgerufen: Abspaltung von  $^{13}CO$  unter Bildung von  $^{12}CH_3^+$  und Abspaltung von  $^{12}CHO$  unter Bildung von  $^{13}CH_2^+$ . Nimmt man eine lineare Struktur der  $^{12}C^{13}CH_3O^+$ -Ionen an, so ergibt sich das Intensitätsverhältnis der Übergangssignale — unter der Voraussetzung, daß die  $CO$ -Bindung erhalten bleibt — direkt aus den Übergangssignalen des  $^{12}C_2H_3O^+$ -Ions (Tab. 2).

Ein Vergleich mit den experimentell ermittelten Intensitätsverhältnissen zeigt, daß eine zur Gänze cyclische Struktur ausgeschlossen werden kann (Tab. 2). Doch stimmen auch die Intensitätsverhältnisse,

die für eine lineare Struktur zu erwarten sind, nicht mit dem experimentellen Ergebnis überein, wenn man voraussetzt, daß die CO-Bindung erhalten geblieben ist. Nimmt man hingegen an, daß vor dem Zerfall zum Teil eine Sauerstoffwanderung erfolgt ist, so läßt sich das experimentelle Ergebnis erklären. Die beste Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment erhält man, wenn man davon ausgeht, daß in 8% der metastabilen Ionen das Sauerstoffatom zum anderen Kohlenstoffatom gewandert ist (Tab. 2).

Eine genaue Vermessung des äußerst schwachen Übergangssignales  $44 \rightarrow 28$  ergab, daß innerhalb der Meßfehlergrenzen folgende Beziehung

Tabelle 2. *Relative Intensitäten der Übergangssignale des Ions  $^{12}\text{C}^{13}\text{CH}_3\text{O}^+$  (aus Aceton-2- $^{13}\text{C}$ ). Berechnete und experimentell ermittelte Werte*

	$44 \rightarrow 13$	$44 \rightarrow 14$	$44 \rightarrow 15$	$44 \rightarrow 16$	$44 \rightarrow 28$	$44 \rightarrow 29$	$44 \rightarrow 30$
Cyclisch	3	10	45	38	1	2	1
Linear, ohne Sauerstoffwanderung	6	14,5	76	—	—	2	1,5
Linear, mit 8% Sauerstoffwanderung	6	14	71	6	0,2	2	1
Experimentelles Ergebnis	6,5	14,5	70	6	0,2	2	1

gilt: Die Häufigkeiten der  $^{13}\text{CO}$ - und der  $^{12}\text{CO}$ -Abspaltung stehen im umgekehrten Verhältnis zueinander wie die Häufigkeiten der  $^{13}\text{CH}_3$ - und der  $^{12}\text{CH}_3$ -Abspaltung\*. Dies ist für eine lineare Struktur zu erwarten und schließt auch eine Mischung aus verschiedenen linearen Strukturen nicht aus. Es spricht jedoch gegen eine Mischung aus linearen und cyclischen Strukturen. Denn lineare und cyclische Strukturen müßten  $^{13}\text{CO}$  und  $^{12}\text{CO}$  (und ebenso  $^{13}\text{CH}_3$  und  $^{12}\text{CH}_3$ ) in sehr verschiedenen Verhältnissen abspalten und das oben genannte Ergebnis wäre nur dann zu erwarten, wenn das Intensitätsverhältnis von CO- zu  $\text{CH}_3$ -Abspaltung in beiden Fällen gleich groß wäre; dies ist aber äußerst unwahrscheinlich. Noch ein anderer Grund spricht dagegen,

\* Die Übergangssignale  $44 \rightarrow 28$  und  $43 \rightarrow 28$  (aus unmarkiertem Aceton) waren überlagert und konnten nicht aufgelöst werden. Der registrierte Peak mußte daher rechnerisch in die beiden Übergangssignale zerlegt werden (unter Berücksichtigung ihrer relativen Lage). Es wurden folgende Intensitätsverhältnisse erhalten:  $(44 \rightarrow 15) : (44 \rightarrow 16) = 11,7 \pm \pm 0,5$ ;  $(44 \rightarrow 29) : (44 \rightarrow 28) = 11,1 \pm 1,5$ .

daß eine Mischung aus linearen und cyclischen Strukturen vorliegt, u. zw. das experimentelle Ergebnis, daß  $C_2H_3O^+$ -Ionen, die aus verschiedenen Verbindungen stammen, sich zur gleichen Struktur (Mischung von Strukturen) isomerisieren. Wenn es sich um eine Mischung aus linearen und cyclischen Strukturen handelte, so würden diese beiden Arten von Ionen wahrscheinlich weitgehend miteinander im Gleichgewicht stehen. Dann müßte aber in der linearen Struktur ein Ausgleich der Positionen von  $^{12}C$  und  $^{13}C$  erfolgen, was durch den experimentellen Befund widerlegt wird.

Nach dem vorstehend Gesagten kann angenommen werden, daß die Struktur, zu der sich  $C_2H_3O^+$ -Ionen aus verschiedenen Verbindungen isomerisieren, linear ist. Von den metastabilen Übergängen des  $C_2H_3O^+$ -Ions ist die CO-Abspaltung besonders intensiv, was darauf hindeutet, daß dieser Vorgang eine geringe Aktivierungsenergie besitzt. Dies wurde durch Messung der stoßinduzierten Zerfälle bestätigt: Bei Erhöhung des Druckes in der feldfreien Zone nimmt die Intensität der CO-Abspaltung relativ zu den anderen Zerfallsvorgängen ab. Die leichte Abspaltung von CO spricht dafür, daß das Acetyl-Kation  $CH_3-CO^+$  vorliegt. (*Mead und Williams*<sup>7</sup> fanden beim Propionyl-Ion, *McLafferty et al.*<sup>5</sup> beim Pentanoyl-Ion die CO-Abspaltung als intensivste Zerfallsreaktion.)

Die Annahme, daß sich die  $C_2H_3O^+$ -Ionen zum Acetyl-Ion isomerisieren, steht in Einklang mit theoretischen Rechnungen von *Büнау* und *Potzinger*<sup>3</sup>. Von allen berechneten Strukturen des  $C_2H_3O^+$ -Ions besitzt die Struktur  $CH_3-C\equiv\bar{O}^+$  die geringste Energie. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß geringe Mengen der metastabilen  $C_2H_3O^+$ -Ionen auch in anderen linearen Strukturen (z. B.  $CH_2=C=\bar{O}H^+$  oder  $CH\equiv C-\bar{O}H_2^+$ ) vorliegen.

Beim Aceton zeigen etwa 8% der metastabilen  $C_2H_3O^+$ -Ionen eine Sauerstoffwanderung (Tab. 2). Um die Abhängigkeit dieser Sauerstoffwanderung von der inneren Energie der Ionen festzustellen, wurde das Verhältnis von  $^{13}CO$ - zu  $^{12}CO$ -Abspaltung \* bei verminderter Elektronenbeschleunigungsspannung gemessen (Abb. 1). In dem Energiebereich, in dem die Übergangssignale eine meßbare Intensität haben, ändert sich dieses Verhältnis relativ wenig; doch ist eine geringe Verminderung der Sauerstoffwanderung beim Absinken der Elektronenbeschleunigungsspannung zu bemerken.

Für das Zustandekommen der Sauerstoffwanderung gibt es zwei Möglichkeiten:

Einmal können beim Zerfall der Aceton-Ionen lineare  $C_2H_3O^+$ -Ionen

\* Dies entspricht ungefähr dem Verhältnis der Übergangssignale  $44 \rightarrow 15$  und  $44 \rightarrow 16$ .

entstehen, wonach in einem Teil dieser Ionen eine Sauerstoffwanderung eintritt. In diesem Fall müßten im untersuchten Energiebereich O-Wanderung und CO-Abspaltung mit vergleichbarer Geschwindigkeit ablaufen. Da die O-Wanderung wahrscheinlich einen geringeren Frequenzfaktor besitzt als die CO-Abspaltung, könnte wegen der Konkurrenz der beiden Reaktionen vermutet werden, daß die O-Wanderung auch eine etwas geringere Aktivierungsenergie hätte. Dann müßte aber das Verhältnis von  $^{13}\text{CO}$ - zu  $^{12}\text{CO}$ -Abspaltung bei Verminderung der Elektronenbeschleunigungsspannung kleiner werden. Dies ist nicht der Fall.

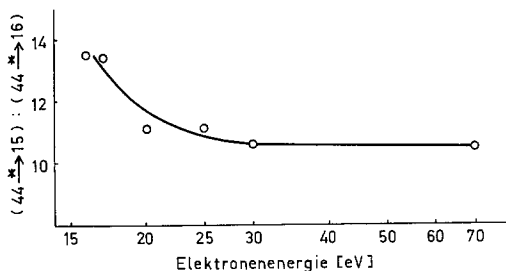


Abb. 1. Intensitätsverhältnis der metastabilen Übergänge  $44 \rightarrow 15$  und  $44 \rightarrow 16$  in Abhängigkeit von der Elektronenbeschleunigungsspannung (Aceton-2- $^{13}\text{C}$ )

Die andere Möglichkeit ist folgende: Beim Zerfall der Aceton-Ionen bilden sich  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen zum Teil mit linearer und zum Teil mit cyclischer Struktur. Die cyclischen Ionen lagern sich vor dem Zerfall in der feldfreien Zone in die lineare Struktur um. Je nachdem, welche C—O-Bindung dabei gelöst wird, bleibt das Sauerstoffatom am „ursprünglichen“ Kohlenstoffatom oder nicht.

Um Hinweise auf die Struktur instabiler  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen aus Aceton zu finden, wurde das 70 eV-Massenspektrum von Aceton-2- $^{13}\text{C}$  bei hoher Auflösung vermessen. Tab. 3 zeigt für einige Ionen das Verhältnis von  $^{12}\text{C}$  zu  $^{13}\text{C}$ .\*

Die Aussagen, die aus dem 70 eV-Spektrum gemacht werden können, sind wegen der Überlagerung verschiedener Zerfallsvorgänge sehr unsicher. So stammt z. B.  $^{12}\text{CH}_3^+$  sowohl aus  $^{12}\text{C}^{13}\text{CH}_3\text{O}^+$  als auch aus dem Molekül-Ion. Die Menge an  $^{13}\text{CH}_3^+$  ist jedoch so gering — sie entspricht etwa der Menge der  $^{12}\text{CH}_3^+$ -Ionen, die beim metastabilen Übergang des  $^{12}\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$  beobachtet werden! —, daß die Gesamtmenge der  $\text{CH}_3^+$ -Ionen, die sich aus  $^{12}\text{C}^{13}\text{CH}_3\text{O}^+$  gebildet haben, sicher sehr

\* Der natürliche Gehalt an  $^{13}\text{C}$  wurde subtrahiert. Für den Gehalt an unmarkiertem Aceton wurde eine Korrektur angebracht.

viel größer ist. Vermutlich geht daher der Zerfall von  $C_2H_3O^+$  zu  $CH_3^+$  zum Großteil von einer linearen Struktur aus. Ähnliche Überlegungen kann man über  $CH_2^+$  und  $CH^+$  anstellen.  $CO^+$  und  $CHO^+$  andererseits enthalten im 70 eV-Spektrum des Aceton-2- $^{13}C$  die Nuklide  $^{12}C$  und  $^{13}C$  in etwa gleichem Ausmaß. Dies könnte darauf hinweisen, daß sich diese Ionen zum Teil aus einer cyclischen Struktur des  $C_2H_3O^+$  bilden. Es muß allerdings mit einer teilweisen Überlagerung durch Zerfallsprodukte anderer Ionen gerechnet werden. So konnte ein Übergangssignal für den Zerfall des Molekül-Ions zu  $CO^+$  nachgewiesen werden, das allerdings außerordentlich schwach ist\*. Auch aus  $^{12}C^{13}CH_2O^+$

Tabelle 3. Verhältnis von  $^{12}C$  zu  $^{13}C$  für einige Ionen im 70 eV-Massenspektrum des Aceton-2- $^{13}C$  (gerundet)

	$CH^+$	$CH_2^+$	$CH_3^+$	$C_2H_2^+$	$C_2H_3^+$	$C_2H_4^+$	$C_2H_5^+$	$CO^+$	$CHO^+$
Intensität, bez. auf $C_2H_3O^+$ (%)	1	5	20	3	5	1	2	1,5	2
$^{12}C : ^{13}C$	14 : 1	60 : 1	95 : 1	1 : 1	2 : 1	2 : 1	6 : 1	1 : 1	1 : 1

könnten  $CO^+$ - und  $CHO^+$ -Ionen entstehen. Die  $C_2H_2O^+$ -Ionen, deren Intensität — bezogen auf  $C_2H_3O^+$  — 7% beträgt, dürften allerdings nur mit relativ geringer Überschußenergie gebildet werden\*\*.

Nach dem eben Gesagten scheint es immerhin möglich, daß die instabilen  $C_2H_3O^+$ -Ionen aus Aceton zum Teil lineare und zum Teil cyclische Struktur besitzen. Wie Tab. 3 zeigt, enthalten die Ionen  $C_2H_5^+$ ,  $C_2H_4^+$  und  $C_2H_3^+$  im 70 eV-Spektrum des Aceton-2- $^{13}C$  zum überwiegenden Teil kein  $^{13}C$ . Daraus ist zu ersehen, daß die instabilen Molekül-Ionen, aus denen diese Ionen entstehen, zum Großteil über eine cyclische Struktur zerfallen, wobei die  $CO$ -Bindung erhalten bleibt. Daneben ist offensichtlich noch eine andere Zerfallsreaktion vorhanden, bei der vor dem Zerfall eine Sauerstoffwanderung eintritt.

Zusammenfassend kann gesagt werden:  $C_2H_3O^+$ -Ionen, die in der Ionenquelle mit verschiedener (linearer oder cyclischer) Struktur

\* Die Intensität beträgt etwa 0,0007%, bezogen auf das Molekül-Ion. (Durch Erhöhung der Auflösung konnte dieses Übergangssignal von dem wesentlich intensiveren Signal für den Zerfall des Molekül-Ions zu  $C_2H_4^+$  getrennt werden.)

\*\* Diese Ionen entstehen hauptsächlich durch Methanabspaltung aus dem Molekül-Ion (intensives Übergangssignal). Bei hohen Energien kann die Umlagerungsreaktion nicht mehr wirksam mit der  $\alpha$ -Spaltung konkurrieren.

gebildet werden, lagern sich vor dem Zerfall in der feldfreien Zone praktisch vollständig zum Acetyl-Ion um.

Herrn Prof. Dr. *A. Maschka* möchte ich für seine freundliche Unterstützung meinen besonderen Dank aussprechen. Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr. *E. Proksch* vom Forschungszentrum Seibersdorf für sein freundschaftliches Entgegenkommen.

Die Mittel zum Ankauf des Massenspektrometers Varian SM 1-B wurden der Technischen Hochschule Wien von der Oesterreichischen Nationalbank zur Verfügung gestellt, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

### Literatur

- <sup>1</sup> *P. Krenmayr*, *Mh. Chem.* **105**, 30 (1974).
- <sup>2</sup> *E. J. Gallegos* und *R. W. Kiser*, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 773 (1961).
- <sup>3</sup> *G. Bünau* und *P. Potzinger*, *Ber. Bunsenges.* **73**, 473 (1969).
- <sup>4</sup> *T. W. Shannon* und *F. W. McLafferty*, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 5021 (1966).
- <sup>5</sup> *F. W. McLafferty*, *R. Kornfeld*, *W. F. Haddon*, *K. Levsen*, *I. Sakai*, *P. F. Bente III*, *Shih-Chuan Tsai* und *H. D. R. Schuddemage*, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 3886 (1973).
- <sup>6</sup> *M. Barber* und *R. M. Elliott*, 12th Annual Conference on Mass Spectrometry, Montreal, Canada, ASTM E-14, 1964.
- <sup>7</sup> *T. J. Mead* und *D. H. Williams*, *J. Chem. Soc.* **B 1971**, 1654.
- <sup>8</sup> *I. Kanomata*, *Bull. Chem. Soc. Japan* **34**, 1864 (1961).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

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