

Negative Ionen durch Elektronenstoß an 2-Methoxy-2-hydroperoxy-propan

K. JÄGER, A. HENGLEIN und M. DOUMONT

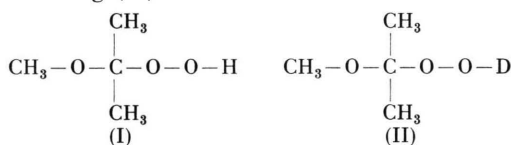
Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin, Sektor Strahlenchemie

(Z. Naturforsch. 25 a, 202–206 [1970]; eingegangen am 28. November 1969)

Electron attachment to 2-methoxy-2-hydroperoxy propane often leads to a breakage of the O—O bond. The resulting ion $\text{CH}_3\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{O}^-$ carries excess energy and frequently dissociates either into $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{O}^-$ and methanol or $\text{HC}(\text{CH}_3)_2\text{O}^-$ and formaldehyde. In addition, a methyl group may be split from the methoxy group. The resulting ion $^-\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{O}_2\text{H}$ has a high electron affinity (probably more than 3 eV). Other processes occurring frequently are the loss of H_2 to produce $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3^-$ and the formation of O_2^- . Many other ions with low abundances have also been observed.

Einleitung

Die Bildung negativer Ionen bei der Einwirkung von Elektronen auf organische Peroxyde ist bisher noch nicht im Massenspektrometer untersucht worden. Im folgenden wird über die Fragmentierung durch dissoziativen Elektroneneinfang des 2-Methoxy-2-hydroperoxy-propans (I) und der entsprechenden, an der Hydroperoxygruppe deuterierten Verbindung (II)



berichtet. Aus der konventionellen Chemie ist bekannt, daß die O—O-Bindung in Peroxyden leicht zu spalten ist; die Elektronenaufnahme ist z. B. in H_2O_2 mit der Dissoziation in $\text{OH} + \text{OH}^-$ verbunden¹. Wie gezeigt werden wird, können auch andere Bindungen primär gespalten werden, und es können sogar Bindungsbrüche im Anschluß an den O—O-Bruch erfolgen. Die Verbindungen (I) und (II) wurden uns freundlicherweise von Herrn Professor R. CRIEGEE, Karlsruhe, zur Verfügung gestellt; (II) wurde wie (I) synthetisiert², jedoch mit CH_3OD als Lösungsmittel. Der Deuterierungsgrad von (II) betrug mindestens 95%, wie aus dem NMR-Spektrum der Verbindung geschlossen werden konnte. Diese Verbindung wurde benötigt, um einen Vergleich der Massenzahlen der aus (I) und (II) gebildeten Ionen anzustellen; aus diesem Vergleich erhielt man oft Aufschluß über die Stelle im Molekül, an der ein H-Atom bzw. eine H enthaltende Gruppe abgespalten

wurde. Die Auftrittspotentiale wurden mit einem CH 4-Atlas-Massenspektrometer mit Fox-Ionenquelle gemessen. Über die experimentellen Einzelheiten ist bereits berichtet worden^{3, 4}.

Meßergebnisse

Tabelle 1 zeigt alle erhaltenen Meßergebnisse. In den Spalten 1 und 2 findet man die Massenzahl M bzw. die elementare Zusammensetzung der Ionen. Dann folgt in Spalte 3 die Formulierung der Reaktion, was freilich nicht immer eindeutig möglich war. Eine Reaktion wurde deshalb nur angeschrieben, wenn auf Grund der Stöchiometrie (Summenformel von Ausgangssubstanz und beobachtetem Anion) und der Exothermizität (unter Berücksichtigung der Energien aller Bindungsbrüche und Bindungsbildungen und der Elektronenaffinität des gebildeten Anions) mit Sicherheit auf die Struktur des neutralen Bruchstücks geschlossen werden konnte. In Spalte 4 sind die aufeinanderfolgenden Resonanzeinfänge nach steigender Energie des eingefangenen Elektrons numeriert, Spalten 5 und 6 enthalten die entsprechenden Auftrittspotentiale bzw. Energien der Maxima sowie Spalte 7 die Intensität des Ionenstroms im Maximum. Die Intensität wurde willkürlich in Skalenteilen angegeben. Wie man erkennt, tritt eine große Anzahl von Ionen auf, von denen die meisten allerdings sehr niedrige Intensität haben.

Die Abb. 1–3 zeigen einige Ionisationsausbeutekurven, d. h. die Auftragung der Ionenintensität (Ionenstromdifferenz nach der Fox-Methode) gegen die Energie der stoßenden Elektronen.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. HENGLEIN, Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung, — Sektor Strahlenchemie —, Technische Universität Berlin, D-1000 Berlin 39 (Wannsee), Glienickerstraße 100.

¹ F. HABER u. J. WEISS, Proc. Roy. Soc. London A **142**, 332 [1934].

² R. CRIEGEE, J. Liebigs Ann. Chem. **583**, 1 [1963].

³ K. JÄGER u. A. HENGLEIN, Z. Naturforsch. **21 a**, 1251 [1966]; **23 a**, 1122 [1968].

⁴ K. JÄGER u. A. HENGLEIN, Z. Naturforsch. **22 a**, 700 [1967].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Massen- zahl M	Ion	Reaktion	Resonanz- einfang	Auftritts- energie [eV]	Energie im Resonanz- max. [eV]	Intensität [Skalen- teile]
15	CH ₃ ⁻	C ₄ O ₃ H ₁₀ + e ⁻ → CH ₃ ⁻ + C ₃ O ₃ H ₇ vgl. Abb. 3	1	1,7	2,3	14
16	O ⁻		1	3,5	3,8	2
			2	3,8	4,3	2
			3	5,7	6,0	2
			4	6,5	7,0	10
			5	7,5	7,7	3
			6	7,9		etwa 25 (breite Bande mit Fein- struktur)
			7	8,2		
			8	8,4		
			9	8,6	9,0	
			10		9,4	etwa 15 (breite Bande mit Fein- struktur)
			11		9,8	
			12		10,2	
			13		10,4	
			14		10,8	
			15		11,6	
17	OH ⁻	→ OH ⁻ + C ₄ O ₂ H ₉	1	0,5	0,9	5
			2	0,8	1,5	12
			3	1,3	2,0	14
31	CH ₃ O ⁻	→ CH ₃ O ⁻ + C ₃ O ₂ H ₇	1	1,1	2,4	138
32	O ₂ ⁻	O ₂ ⁻ + C ₄ OH ₁₀	1	0	1,7	1 125
41	C ₃ H ₅ ⁻ oder C ₂ OH ⁻		1	1,4	1,7	3
			2	1,7	2,1	5
			3	2,1	2,6	6
			4	7,4	7,7	4
			5	7,7	8,0	4
			6	7,9	8,4	7
			7	8,3	9,1	10
			8	8,8	9,9	14
56	C ₃ OH ₄ ⁻ oder C ₂ O ₂ ⁻		1	0	0,5	63
57	C ₃ H ₅ O ⁻	→ C ₃ H ₅ O ⁻ + CH ₃ OH + OH	1	0,3	1,2	11 400
59	C ₃ H ₇ O ⁻	→ C ₃ H ₇ O ⁻ + CH ₂ O + OH	1	0	0,5	2 980
73	C ₄ H ₉ O ⁻ oder C ₃ H ₅ O ₂ ⁻		1	0	0,4	120
			2	0,2	1,0	197
			3		1,4	193
75	C ₃ H ₇ O ₂ ⁻	→ C ₃ H ₇ O ₂ ⁻ + CH ₃ O	1	0		
			2		0,9	153
79	C ₃ O ₃ H ₇ ⁻		1	0	0,2	37
81	C ₂ H ₉ O ₃ ⁻ oder C ₄ O ₂ H ⁻		1	0	0,2	35
89	C ₄ H ₉ O ₂ ⁻	→ C ₄ H ₉ O ₂ ⁻ + OH	1	0	0,2	590
91	C ₃ H ₇ O ₃ ⁻	→ C ₃ H ₇ O ₃ ⁻ + CH ₃	1	0	0,6	5 115
104	C ₄ O ₃ H ₈ ⁻	→ C ₄ O ₃ H ₈ ⁻ + H ₂	1	0	1,1	1 170
106	C ₄ O ₃ H ₁₀ ⁻	(Mutterion)	wird nicht gebildet			

Tab. 1. Aufttrittspotentiale, Resonanzmaxima und Intensitäten negativer Ionen aus 2-Methoxy-2-hydroperoxy-propan.

Diskussion*a) Einfacher O – O-Bindungsbruch*

Wenn die O – O-Bindung allein beim Elektroneneinfang gespalten würde, sollten die komplementären Ionen OH⁻ (*M* = 17) oder CH₃OC(CH₃)₂O⁻ (*M* = 89) gebildet werden. Solche Prozesse sind aber relativ selten, denn man erkennt aus Tab. 1, daß OH⁻ und CH₃OC(CH₃)₂O⁻ mit relativ geringer Intensität erscheinen. Da die Aufttrittsenergie von CH₃OC(CH₃)₂O⁻ null eV beträgt, ist zu schließen,

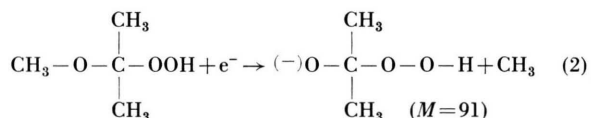
daß die Elektronenaffinität EA[CH₃OC(CH₃)₂O] größer als die Energie der O – O-Bindung ist. Die O – O-Bindungsenergie beträgt in verschiedenen Peroxyden etwa 1,4 eV⁵. Sie dürfte beträchtlich kleiner als EA[CH₃OC(CH₃)₂O] sein; zum Vergleich sei angeführt, daß EA(C₂H₅ – O) ≥ 1,9⁴ ist. Man wird deshalb erwarten können, daß beim Bruch der O – O-Bindung durch das Elektron den Produkten translatorische oder innere Energie mitgegeben wird.

⁵ T. L. COTTRELL, The Strengths of Chemical Bonds, Butterworths, London 1958, S. 279.

zesses nach Gl. (1 a), sondern gleichzeitig wird ein größerer Teil der gebildeten Ionen mit $M=89$ instabil. Diese beiden gegenläufigen Effekte lassen ein Ansteigen und baldiges Absinken des Ionenstroms bei $M=89$ mit steigender Elektronenenergie erwarten. Die Intensität der leichten Bruchstückionen nimmt dagegen weiter zu, im wesentlichen dadurch bedingt, daß der Wirkungsquerschnitt des Einfangprozesses nach Gl. (1 a) noch weiter ansteigt. Um das Ion der Massenzahl 57 zu bilden, ist mehr Anregungsenergie des Vorgängers erforderlich als zur Bildung des Ions der Massenzahl 59. Dies wirkt sich darin aus, daß das Ion mit $M=57$ erst oberhalb 0,3 eV zu beobachten ist. Ferner beginnt die Intensität des Ions der Masse $M=59$ früher, nämlich oberhalb 0,5 eV, wieder abzunehmen, während die des Ions mit $M=57$ erst oberhalb 1,2 eV absinkt.

c) CH_3 -O-Bindungsbruch

Das Ion $\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}_2\text{H}^-$ ($M=91$) entsteht nach Tab. 1 mit recht hoher Intensität, während das komplementäre CH_3^- -Ion recht selten gebildet wird. Der Bruch der CH_3 -O-Bindung nach



erfolgt also recht häufig und in Konkurrenz zum O-O-Bindungsbruch. Da die Auftretensenergie des Produkt-Ions null eV beträgt, ist zu schließen, daß die Elektronenaffinität von $\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{O}_2\text{H}$ größer als die CH_3 -O-Bindungsstärke ist. In organischen Äthern beträgt $D(\text{C}-\text{O})$ etwa 3,9 eV⁶. Über den Einfluß der O_2H -Gruppe am benachbarten C-Atom auf die CH_3 -O-Bindungsstärke ist nichts bekannt, jedoch erscheint es wenig wahrscheinlich, daß $D(\text{CH}_3-\text{O})$ hierdurch drastisch gesenkt wird. Man darf deshalb schließen, daß das Radikal $\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{O}_2\text{H}$ eine recht hohe Elektronenaffinität besitzt. Wegen der relativ hohen Stärke der CH_3 -O-Bindung kann die Differenz

$$\text{EA}[\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{O}_2\text{H}] - D(\text{CH}_3-\text{O})$$

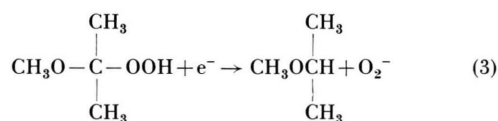
nicht groß sein, d. h. das Produkt-Ion nach Gl. (2) kann nicht mit viel Anregungsenergie entstehen.

Ein weiterer Zerfall wie nach Gl. (1 b) und (1 c) für das Ion $\text{CH}_3\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{O}^-$ war deshalb kaum zu erwarten. Die Ionisationsausbeute-Kurve des Ions mit $M=91$ (Abb. 2) hat ein breiteres Maximum als die Kurve für das instabile Ion der Masse 89 [vgl. Gl. (1 a)], was dafür spricht, daß auch bei höheren Energien des eingefangenen Elektrons noch kein nennenswerter Zerfall des $\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}_2\text{H}^-$ -Ions erfolgt.

d) H_2 -Abspaltung und O_2^- -Bildung

Mit erheblicher Intensität tritt auch das Ion $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3^-$ ($M=104$) auf, das zwei H-Atome weniger enthält als die Ausgangssubstanz (I). Da die Auftretensenergie null eV beträgt, muß die Elektronenaffinität des Teilchens $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$ größer sein als die Summe der Energien für die eingetretenen Bindungsbrüche und -bildungen. Deshalb kann der Prozeß nicht in der Abspaltung von 2 H-Atomen, sondern von H_2 bestehen. Aus der deuterierten Verbindung (II) entstand ausschließlich das Ion mit der Massenzahl 104 wie aus Verbindung (I). Dies zeigt, daß eines der H-Atome in der abgespaltenen Wasserstoff-Molekel aus der Hydroperoxygruppe herrührt.

O_2^- ($M=32$) wird ebenfalls bei null eV gebildet. Da die Elektronenaffinität von O_2 mit 0,9 eV recht gering ist, kann die Bildung von O_2^- nicht von der Erzeugung radikalischer neutraler Bruchstücke begleitet sein. Vielmehr erscheint es wahrscheinlich, daß das H-Atom der Hydroperoxygruppe bei der Dissoziation an das C-2-Atom wandert:

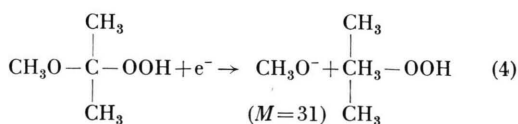


e) Ionen geringer Intensität

Neben den bereits besprochenen Ionen tritt eine große Anzahl von Fragmentionen in recht kleiner Intensität auf, wie ebenfalls aus Tab. 1 zu entnehmen ist. In vielen Fällen besitzen diese Ionen eine große Anzahl von Resonanzmaxima in der Ionisationsausbeute-Kurve. Als Beispiel zeigt Abb. 3 die Ionisationsausbeute-Kurve des O^- -Ions. Die verschiedenen Maxima dürften daher rühren, daß verschiedene Fragmentierungsprozesse unter Bildung mehrerer neutraler Produkte eintreten. Bemerkenswert ist noch das CH_3O^- -Ion ($M=31$), das aus der Spal-

⁶ K. TARAMA, Bond Dissociation Energy, in: Handbook of Organic Structural Analysis, Benjamin, New York 1965, S. 542.

tung



herrührt. Die Elektronenaffinität des CH_3O -Radikals dürfte ähnlich wie die des $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ -Radikals gleich

oder größer als 1,9 eV sein⁴. Mit dem Auftretspotential von 1,1 eV des CH_3O^- -Ions ergibt sich, daß die in Gl. (4) zu spaltende C—O-Bindung eine Stärke von weniger als 3 eV hat.

Herrn LEHMANN danken wir für die Hilfe bei den Experimenten. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die finanzielle Förderung dieser Untersuchungen zu Dank verbunden.

Bestimmung der Kraftkonstanten der Hexafluoro-Komplexe des Technetium(IV) und Rhenium(IV) auf der Basis der D_{4h} -Symmetrie

WOLFGANG KRASSER

Zentrallabor für Chemische Analyse der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

und KLAUS SCHWOCHAU

Arbeitsgruppe „Institut für Radiochemie“ der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

(Z. Naturforsch. **25 a**, 206—210 [1970]; eingegangen am 9. Dezember 1969)

The infrared spectra of potassium and cesium hexafluorotechnetate(IV) and -rhenate(IV) show a D_{4h} -distortion of the octahedral complex ions. The splitting of degeneracies is not due to site symmetry. The linear combinations of the force constants of the irreducible representations A_{2u} and E_u are determined in the valence force field on the basis of D_{4h} -symmetry. As expected the force constants of stretching vibrations of $[\text{TcF}_6]^{--}$ are then smaller than those of $[\text{ReF}_6]^{--}$.

Die IR- und Raman-Spektren der Hexahalogeno-Komplexe des Technetium(IV) und Rhenium(IV) wurden von uns kürzlich beschrieben und die Kraftkonstanten nach dem Valenzkraftfeld sowie dem einfachen Urey-Bradley-Kraftfeld unter der Voraussetzung regulär oktaedrischer Symmetrie der Komplexionen berechnet¹. Während sich die Streck-schwingungskonstanten der Chloro-, Bromo- und Jodo-Komplexe des Technetiums ausnahmslos kleiner als die der analogen Verbindungen des Rheniums ergaben, wurden entgegen den Erwartungen für die Fluoro-Komplexe des Technetiums um nahezu 10% höhere Kraftkonstanten als für die Fluoro-rhenate gefunden. Da die IR-Spektren der Komplexsalze auf eine von den Jodo- zu den Fluoro-Verbindungen wachsende Verzerrung der Oktaedersymmetrie hinweisen, lag die Annahme nahe, daß für Fluorotechnetate und -rhenate die Symmetriepunktgruppe O_h zur Bestimmung der Kraftkonstanten eine unzureichende Näherung ist².

In den IR-Spektren der Kalium- und Cäsiumsalze der Fluoro-Komplexe des Tc(IV) und Re(IV) hat

nicht nur die dreifach entartete F_{1u} -Streckschwingungsbande — wie bei den Chloro- und Bromo-Komplexsalzen — eine Schulter, sondern es ist auch eine starke Aufspaltung der F_{1u} -Deformationsschwingung in zwei Komponenten zu beobachten. Außerdem tritt zwischen 200 und 210 cm^{-1} eine schwache Bande auf. Fünf infrarotaktive Schwingungen sind dann zu erwarten, wenn gestauchte oder gedehnte Oktaeder der Punktgruppe D_{4h} vorliegen (Tab. 1).

O_h	D_{4h}
A_{1g}	A_{1g}
E_g	$A_{1g} + B_{1g}$
F_{2g}	$B_{2g} + E_g$
$2 F_{1u}$	$2 A_{2u} + 2 E_u$
F_{2u}	$B_{2u} + E_u$

Tab. 1.
Korrelation der
Symmetriepunktgruppen
 O_h und D_{4h} .

Die infrarotaktive Streckschwingung $F_{1u}^{(1)}$ und Deformationsschwingung $F_{1u}^{(2)}$ spalten in je zwei infrarotaktive Schwingungen der Symmetrieklasse A_{2u} und E_u auf. Darüber hinaus muß durch Aufspaltung der infrarot- und Raman-inaktiven Deformationsschwingung F_{2u} neben der ebenfalls inaktiven De-

Sonderdruckanforderungen an Dr. W. KRASSER, Zentrallabor für Chemische Analyse der Kernforschungsanlage Jülich GmbH, D-5170 Jülich, Postfach 365.

¹ K. SCHWOCHAU u. W. KRASSER, Z. Naturforsch. **24 a**, 403 [1969].

² W. KRASSER, Berichte der Kernforschungsanlage Jülich GmbH, JÜL-CA (im Druck).