

ANGEWANDTE CHEMIE

99. Jahrgang 1987

Heft 9

Seite 829-966

**Erzeugung und Charakterisierung von Molekülen durch
Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie (NRMS)**

Von Johan K. Terlouw und Helmut Schwarz*

Professor John H. Beynon FRS gewidmet

Das in einem Massenspektrometer herrschende Hochvakuum eignet sich ideal für Stoßexperimente von schnellen Ionen mit Neutralmolekülen. Eine der dabei auftretenden Reaktionen ist die selektive Reduktion (d.h. Neutralisation) von Kationen. Durch diese Reaktion lassen sich in maßgeschneideter Weise Moleküle erzeugen, die in Lösung oder in einer Matrix infolge intermolekularer Prozesse oftmals nicht als stabile Teilchen faßbar sind. Unter den so erhaltenen Molekülen befinden sich hypervalente Spezies (Rydberg-Radikale) wie H_3^{\ominus} , van-der-Waals-Komplexe wie He_2 , mono- oder disubstituierte Acetylenederivate $\text{XC}\equiv\text{CY}$ ($\text{X}=\text{H}, \text{Y}=\text{OH}, \text{NH}_2$; $\text{X}=\text{Y}=\text{OH}, \text{NH}_2$) und Verbindungen wie Kohlensäure (H_2CO_3) oder Carbaminsäure ($\text{H}_2\text{NCO}_2\text{H}$) – alles Spezies, die nach den Schuldogmen der Chemie nicht existenzfähig sein sollten. Stoßexperimente ermöglichen es auch, die bei unimolekularen Zerfallsprozessen des Typs $m_1^{\oplus} \rightarrow m_2^{\oplus} + N$ erzeugten Neutralmoleküle N zu charakterisieren. So entsteht beim Zerfall von Anilin-Kationen neben $\text{C}_6\text{H}_5^{\oplus}$ nicht Blausäure, HCN , sondern Isocyansäure, HNC . Da die Gasphase die beste aller denkbaren Matrices ist (komplette Abwesenheit von jeglichen intermolekularen Wechselwirkungen), ist es nicht ausgeschlossen, daß die Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie (NRMS) in Zukunft verstärkt eingesetzt werden wird, um anders nicht zugängliche Moleküle zu erzeugen. Hierzu werden, um nur zwei Beispiele anzuführen, sowohl Neutralmoleküle in definierten Anregungszuständen als auch valenzmäßig ungesättigte Fragmente metallorganischer Verbindungen zu rechnen sein.

**Neue analytische
Methoden (33)**

1. Einleitung

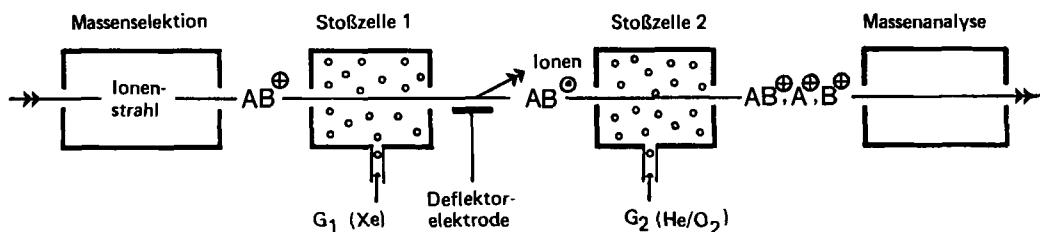
Viele Moleküle lassen sich oftmals nur in der Gasphase herstellen, da in Lösung oder auch im festen Zustand intermolekulare Wechselwirkungen eine rasche Isomerisierung zu thermodynamisch stabileren Isomeren bewerkstelligen^[1]. In der Gasphasenchemie von Ionen bedient man

sich oftmals massenspektrometrischer Einrichtungen, um Ionen unter speziellen Bedingungen maßgeschneidert zu erzeugen, und in jüngerer Zeit wurde über eine Fülle von interessanten methodischen Entwicklungen berichtet^[2], die es ermöglichen, Ionen höchst ungewöhnlicher Zusammensetzung und Konstitution in der Gasphase zu charakterisieren^[3]. Daß die Gasphase auch das ideale Medium sein kann, um Kationen unter massenspektrometrischen Bedingungen zu *neutralen* Molekülen zu reduzieren, wurde bereits 1966 von *Lavertu et al.*^[4a] und 1968 von *Devienne*^[4b] demonstriert, ohne daß von diesen grundlegenden Stoßexperimenten größere Notiz genommen worden wäre. Mehr als ein Jahrzehnt verging, bevor in mehreren Arbeitskreisen^[5] die Neutralisations-Reionisations-Massenspektrome-

[*] Prof. Dr. H. Schwarz
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12
Dr. J. K. Terlouw
Analytisch-chemisches Laboratorium der Universität
Croesestraat 77A, NL-3522 AD Utrecht (Niederlande)

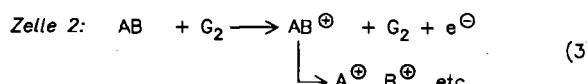
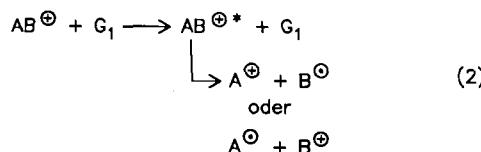
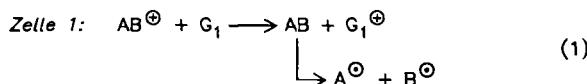
trie (NRMS) „wiederentdeckt“ und binnen kurzer Zeit belegt wurde, daß diese Methode eine wesentliche Bereicherung der Physikalisch-organischen Chemie bedeutet. Im vorliegenden Beitrag werden einige „Highlights“ der letzten Jahre vorgestellt, wobei der Schwerpunkt auf der Begründung typischer Beispiele liegt. Auf eine detaillierte Diskussion der den Stoßexperimenten zugrundeliegenden Theorie wie auch eine Interpretation von NR-Massenspektren wird verzichtet, da diese Aspekte in Übersichten von *Wesdemiotis* und *McLafferty*^[6a] bzw. *Holmes*^[6b] berücksichtigt sind.

Die wichtigsten Merkmale eines NRMS-Experiments lassen sich auf wenige Teilschritte zurückführen (siehe auch Schema 1):



Schema 1. Schematische Darstellung eines NRMS-Experiments.

- 1) Ein Kation AB^+ (open-shell- oder auch closed-shell-System) wird nach gängigen Methoden in einem Massenspektrometer erzeugt und strukturell charakterisiert^[7].
- 2) Das massenselektierte, auf mehrere keV kinetische Energie beschleunigte Ion AB^+ wird in der ersten Stoßzelle (Zelle 1) durch Elektronentransfer vom Neutralgas G_1 zum Neutralmolekül AB reduziert [Gl. (1)]. Alle AB^+ -Ionen, die nicht neutralisiert worden sind, sowie auch die durch Stoßaktivierung von AB^+ erzeugten Fragment-Ionen [Gl. (2)], werden mit einer Deflektor-elektrode aus dem Molekularstrahl entfernt. Die einzigen Teilchen, die in die zweite Stoßzelle (Zelle 2) gelangen, sind also Neutralmoleküle AB (die den Impuls von AB^+ haben) und ungeladene Dissoziationsprodukte A° , B° etc. (mit den Impulsen von A^+ und B^+).
- 3) Die Reionisierung von AB findet durch Kollision mit dem Neutralgas G_2 in der zweiten Stoßzelle statt [Gl.



(3)]. Dieser Oxidationsschritt sollte so durchgeführt werden, daß hierbei nicht nur Molekül-Ionen AB^\oplus , sondern auch Fragmente erzeugt werden; letztere können dann in einer massenspektrometrischen Analyse zur Charakterisierung von AB^\oplus herangezogen werden. Der Nachweis eines Signals AB^\oplus belegt, daß die Neutralmoleküle AB , die auch angeregt sein können (siehe unten), mindestens eine Lebensdauer von ca. 10^{-6} s haben, die für den Flug von Zelle 1 nach Zelle 2 ausreicht.

Die Wirkungsquerschnitte der Reaktionen (1) und (3) sowie die Lebensdauer und der elektronische Zustand der erzeugten Spezies AB [in Gl. (1)] bzw. AB^\oplus [in Gl. (3)] hängen stark von den Stoßpartnern G_1 und G_2 ab, für deren

Wahl aber auch praktische Gesichtspunkte nicht außer acht gelassen werden sollten. Für den Neutralisationsschritt [Gl. (1)] verwenden *McLafferty* et al.^[5c,d,6a,8a] bevorzugt Metalldämpfe (Hg, Na), während *Holmes*, *Terlouw* und *Burgers* et al.^[5e-h,6b] mit Xenon arbeiten, das nicht nur einen effizienten Elektronentransfer ermöglicht, sondern auch leichter als Metalldämpfe zu handhaben ist. Bei Verwendung von Metallen mit Ionisierungsenergien (IE), die deutlich geringer als die von AB sind, führt der Ladungsaustausch nach Gleichung (1) nicht zu AB , sondern zu hochangeregten Neutralmolekülen AB^* . Hierdurch kann die Lebensdauer t von AB so drastisch verkürzt werden, daß es während des Fluges von Zelle 1 nach Zelle 2 (Größenordnung 10^{-7} – 10^{-5} s je nach experimenteller Anordnung) zerfällt; im Reionisationsschritt kann somit kein AB^\oplus entstehen. Stattdessen werden nur die Dissoziationsprodukte A° oder B° reionisiert. Es ist aber keineswegs erforderlich, für die Neutralisation Gase zu verwenden, die der Bedingung genügen $IE_{(G_1)} < IE_{(AB)}$. Im Stoßexperiment kann auch dann Elektronentransfer nach Gleichung (1) stattfinden, wenn $IE_{(G_1)} > IE_{(AB)}$: Zum Beispiel ist $IE_{(Xe)}$ mit = 12.1 eV größer als die Ionisierungsenergie vieler organischer Moleküle. Trotzdem wird Neutralisierung beobachtet: das Energiedefizit der endothermen Elektronenübertragung wird durch die kinetische Energie der auf keV beschleunigten Ionen AB^+ gedeckt.

Für die Reionisierung [Gl. (3)] scheint O_2 am wirksamsten zu sein^[8b], was vielleicht mit der Bildung von O_2^\ominus beim Elektronentransfer zusammenhängen könnte. Aber auch He wird oft verwendet. Dies ist vor allem dann zweckmäßig, wenn die Reionisierung auch zur strukturcharakterisierenden Bruchstückbildung führen soll.

Es sollte nicht unerwähnt bleiben, daß der Neutralisationsschritt auch unter apparativen Bedingungen durchge-

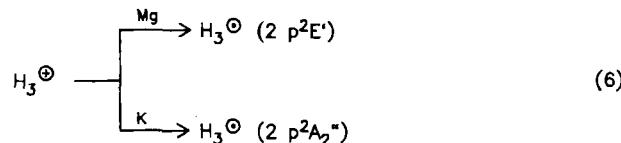
führt werden kann, die Zusatzinformationen zugänglich machen. Aus einer Linienformanalyse der beim Zerfall von AB^* freigesetzten kinetischen Energie können viele strukturelle und spektroskopische Details von AB^* erhalten werden. Diese von Porter et al. eingeführte Methode („Neutralized Ion Beam Spectroscopy“^[5b]) hat sich bei der Charakterisierung von vielen interessanten Molekülen (hypervalente Moleküle, van-der-Waals-Cluster etc.) als recht nützlich herausgestellt.

2. Hypervalente Moleküle (Rydberg-Radikale) XH_2^\ominus ($\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{NH}_2, \text{OH}, \text{F}, \text{Cl}$)

Moleküle, die die Oktettregel verletzen und deshalb hypervalent genannt werden, haben nicht zuletzt wegen ihrer ungewöhnlichen Bindungseigenschaften schon immer das Interesse von Chemikern und Physikern gefunden. Während viele dieser Moleküle im elektronischen Grundzustand instabil bezüglich ihrer Zerfälle nach Gleichung (4) und (5) sind und nur in hoch angeregten Zuständen (Rydberg-Zustand) als metastabile Moleküle eine endliche Lebensdauer haben, sagt die Theorie für einige dieser Spezies vorher, daß Ersatz von H durch D oder Cluster-Bildung von XH_2^\ominus mit $n(\text{XH})$ die Lebensdauer drastisch verlängern sollte. Einige instruktive Beispiele sollen dies verdeutlichen.



Das dreiatomige Wasserstoff-Radikal H_3^\ominus ^[9] ist seit mehr als 40 Jahren Gegenstand experimenteller und theoretischer Studien. Während der Grundzustand als repulsiv angesehen wird ($\text{H}_3^\ominus \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}^\ominus$), haben Herzberg et al. darauf hingewiesen^[9a], daß einige Zustände von H_3^\ominus eine Lebensdauer $t \geq 10^{-8}$ s haben sollten. Tatsächlich ließ sich bereits in den ersten NRMS-Experimenten^[4b, 5a] klar zeigen, daß H_3^\ominus , erzeugt durch Neutralisation von H_3^0 , eine merkliche Lebensdauer haben muß. Später gelang der Porter-Schule^[10] der Nachweis, daß H_3^\ominus durch Elektronentransfer nach Gleichung (6) in Abhängigkeit vom verwendeten Reduktionsmittel sowohl in einem dissoziativen Grundzustand ($2\text{p}^2\text{E}'$) als auch in einem metastabilen, elektronisch angeregten Zustand ($2\text{p}^2\text{A}_2'$) erzeugt werden kann. Ersatz von



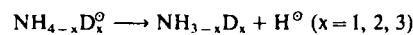
H_3^\ominus durch D_3^\ominus erhöht die Lebensdauer des $2\text{p}^2\text{A}_2''$ -Zustandes beträchtlich. Die Ionisierungsenergie von H_3^\ominus ($2\text{p}^2\text{A}_2''$) wurde zu 4.1 eV abgeschätzt.

Für das CH_3^\ominus -Radikal sagen frühe Berechnungen^[11] voraus, daß der Spezies kein Minimum auf der CH_3^\ominus -Hyperfläche entspricht, sondern daß CH_3^\ominus spontan zu $\text{CH}_4/\text{H}^\ominus$ oder CH_3^0/H_2 zerfallen sollte. In Übereinstimmung hiermit konnten Porter et al.^[10c, 12] im Neutralisationsspektrum auch kein Signal für ein stabiles CH_3^\ominus nachweisen; die Lebensdauer des perdeuterierten Analogons CD_3^\ominus wurde zu $t < 10^{-8}$ s abgeschätzt. Kürzlich berichteten Beynon et al.^[13] allerdings über die erfolgreiche Neutralisierung

$\text{CH}_3^\ominus \rightarrow \text{CH}_3^0$; die Lebensdauer des Radikals schätzen sie auf $t > 3.9 \times 10^{-7}$ s, und für die Ionisierungsenergie von CH_3^\ominus wird ein Wert von 8.0 ± 0.5 eV angegeben. Die Diskrepanz zu den Befunden von Porter et al. konnte nicht befriedigend erklärt werden^[*].

Das Ammonium-Radikal NH_4^\ominus war ebenfalls Gegenstand vieler experimenteller und theoretischer Untersuchungen^[14]; erste experimentelle Hinweise auf seine kurze Existenz stammen von Herzberg^[15]. Eingehende Studien, die Porter et al.^[5b, 10c, 12, 16] (siehe auch^[17, 18]) in den letzten Jahren durchführten, lassen folgende Schlüssefolgerungen zu:

1) Die Lebensdauer von NH_4^\ominus (erzeugt durch Reduktion von NH_4^0 mit diversen Metallen) reicht für einen experimentellen Nachweis nicht aus. Dies gilt auch, wenn bis zu drei der vier Wasserstoff- durch Deuteriumatome ersetzt werden. Da ND_4^\ominus hingegen eine Lebensdauer $t > 10^{-6}$ s hat, wird der rasche Zerfall



auf einen Tunnelprozeß zurückgeführt. Die Ionisierungsenergie von NH_4^\ominus (oder ND_4^\ominus) beträgt 4.73 eV; eine Xα-Rechnung sagt einen Wert von 4.85 eV voraus^[17]. Sollte es möglich sein, ND_4^\ominus auch in kondensierter Phase herzustellen und seine Lebensdauer durch stabilisierende Wechselwirkung mit seiner Umgebung zu erhöhen, so läge eine Substanz vor, der interessante metallische Eigenschaften zugeschrieben werden^[18].

2) Für Cluster des Typs $\text{NH}_n(\text{NH}_3)^\ominus$ ($n = 1-3$) und seine deuterierten Analoga, die durch Neutralisation der entsprechenden Cluster-Kationen mit Kalium zugänglich sind, wurden stabile Radikale mit $t > 10^{-6}$ s gefunden. Die Ionisierungsenergie der $\text{NH}_n(\text{NH}_3)^\ominus$ -Spezies sinkt drastisch mit steigendem n ($n = 0$, $IE = 4.73$ eV; $n = 1$, $IE = 4.0$ eV; $n = 3$, $IE = 2.5$ eV!).

3) Für das System $\text{CH}_3\text{NH}_3(\text{NH}_3)^\ominus$ ($n = 0, 1$) wurden ähnliche Resultate wie für das Stammsystem $\text{NH}_4(\text{NH}_3)^\ominus$ erhalten. Die Lebensdauer wird erhöht, wenn alle an Stickstoff gebundenen Wasserstoff- durch Deuteriumatome ersetzt ($\rightarrow \text{CH}_3\text{ND}_3$) oder Cluster mit $n = 1$ durch Neutralisation erzeugt werden. Die Ionisierungsenergien liegen bei 4.3 (für $\text{CH}_3\text{NH}_3^\ominus$) und 3.9 eV (für $\text{CH}_3\text{NH}_3(\text{NH}_3)^\ominus$).

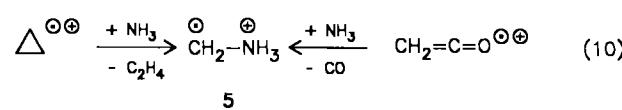
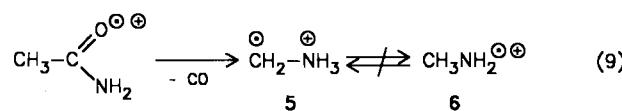
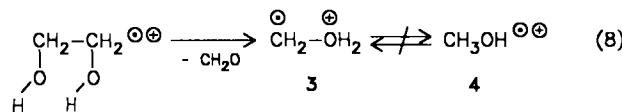
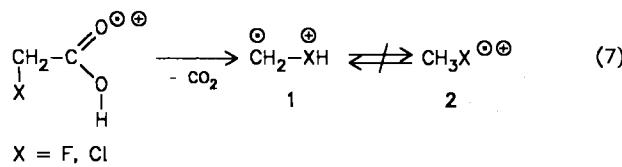
Auch die mögliche Existenz des Oxonium-Radikals $\text{H}_3\text{O}^\ominus$ hat Theorie und Experiment in den letzten 25 Jahren beschäftigt^[12, 19]. Die wichtigsten Befunde lassen sich wie folgt zusammenfassen: Wenn $\text{H}_3\text{O}^\ominus$ mit K neutralisiert wird, entsteht $\text{H}_3\text{O}^\ominus$ in einem dissoziativen und einem metastabilen Zustand; die Lebensdauer des metastabilen Zustandes ist, wie bei NH_4^\ominus , entscheidend abhängig von der Zahl der H- und D-Atome: $t > 6 \times 10^{-7}$ s für $\text{D}_3\text{O}^\ominus$ und $t < 7 \times 10^{-8}$ s für $\text{H}_3\text{O}^\ominus$ und $\text{HD}_2\text{O}^\ominus$. Hydratisierung bewirkt ebenfalls eine Zunahme der Lebensdauer ($\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})^\ominus$: $t \approx 2 \times 10^{-7}$ s; $\text{D}_3\text{O}(\text{D}_2\text{O})^\ominus$: $t > 7 \times 10^{-7}$ s). Auch die Ionisierungsenergie wird durch die Zahl der Clustermoleküle beeinflußt. Sie beträgt für $\text{D}_3\text{O}^\ominus$ 4.3 eV und für $\text{D}_3\text{O}(\text{D}_2\text{O})^\ominus \geq 3.4$ eV.

[*] Jüngste Experimente (J. L. Holmes, persönliche Mitteilung) zeigen allerdings, daß sowohl CH_3^\ominus als auch CD_3^\ominus nicht stabil sind, sondern unter Freisetzung eines großen Betrages an kinetischer Energie im status nascenti in $\text{CH}_4/\text{H}^\ominus$ bzw. $\text{CD}_4/\text{D}^\ominus$ zerfallen.

Isotopieeffekte wurden auch genutzt, um die Lebensdauer von H_2F° zu erhöhen, das selbst nicht als stabiles Radikal zu beobachten war, während D_2F° (hergestellt durch Reduktion von D_2F° mit Na) mindestens 4×10^{-7} s lebt^[20]. Gänzlich unerwartete Isotopieeffekte fanden McLafferty et al.^[21] in den NR-Massenspektren von Chloronium-Ionen. Die Beobachtung, daß die Lebensdauer der deuterierten Spezies der Sequenz $\text{HDCl}^\circ > \text{H}_2\text{Cl}^\circ > \text{D}_2\text{Cl}^\circ$ folgt und das Aussehen der Spektren stark von den Bedingungen abhängt, unter denen die Primärionen HDCl° , $\text{H}_2\text{Cl}^\circ$ bzw. $\text{D}_2\text{Cl}^\circ$ durch chemische Ionisation erzeugt werden, wurde von den Autoren durch eine der Neutralisierung vorgelagerte, exotherme Isomerisierung vom Typ $\text{H}-\text{Cl}-\text{H}^\circ \rightarrow \text{H}-\text{H}-\text{Cl}^\circ$ erklärt. Durch Neutralisation entsteht dann nach McLafferty ein stabiles Chloronium-Radikal $\text{H}-\text{H}-\text{Cl}^\circ$, während direkte Neutralisation von HClH° kein stabiles Radikal $\text{H}-\text{Cl}-\text{H}^\circ$ liefern sollte. Obwohl die experimentellen Daten durch ein solches Modell erklärt werden können, muß darauf hingewiesen werden, daß nach ab-initio-Berechnungen^[22] des „state of the art“-Typs eine exotherme Isomerisierung $\text{H}-\text{Cl}-\text{H}^\circ \rightarrow \text{H}-\text{H}-\text{Cl}^\circ$ mit Sicherheit auszuschließen ist: Das globale Minimum auf der $\text{H}_2\text{Cl}^\circ$ -Hyperfläche entspricht $\text{H}-\text{Cl}-\text{H}^\circ$, während $\text{H}-\text{H}-\text{Cl}^\circ$ um mindestens 80 kcal/mol energiereicher ist. Ferner gibt es keine Hinweise, daß $\text{H}-\text{H}-\text{Cl}^\circ$ auf der Hyperfläche der entsprechenden Chloronium-Rydikale existiert. Das einzige Minimum, das bisher sauber lokalisiert werden konnte, entspricht $\text{H}-\text{Cl}-\text{H}^\circ$ (C_{2v}). Möglicherweise werden bei der Neutralisation Rydberg-Zustände populiert, die weder von den Experimentatoren^[21] noch in den ab-initio-Berechnungen^[22] berücksichtigt worden sind.

3. Ylide CH_2XH ($\text{X} = \text{NH}_2, \text{OH}, \text{Cl}, \text{F}$) und Betaine $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{XH}$ ($\text{X} = \text{NH}_2, \text{OH}$)

In den vergangenen Jahren wurde mehrfach gezeigt^[23], daß Radikalkationen von Yliden bequem durch dissoziative Ionisierung [Gl. (7)-(9)] oder durch Ion-Molekül-Reaktionen [Gl. (10)] in der Gasphase zugänglich sind. Die so erhaltenen Radikalkationen 1, 3, 5 (und viele weitere, hier



nicht aufgeführte Beispiele) sind oftmals thermodynamisch und kinetisch stabiler als ihre Tautomere mit konventioneller Struktur (2, 4, 6), von denen sie außerdem durch signifikante Barrieren getrennt sind.

Es liegt auf der Hand, daß die NR-Massenspektrometrie eine interessante Methode sein sollte, um aus den leicht zugänglichen Radikalkationen die neutralen Ylide^[24] herzustellen. Diese Verfahrensweise ist nicht zuletzt deshalb attraktiv, weil viele Ylide auf anderem Weg grundsätzlich nicht zugänglich sind. Aber auch das NRMS-Experiment hat seine Tücken. Zunächst ist zu bedenken, daß die Neutralisation im NRMS-Experiment vermutlich ein vertikaler Prozeß ist und somit das Neutralmolekül bei differierenden Geometrien von Ion und Neutralmolekül nicht im Grundzustand erzeugt wird. Ferner weisen hochgezüchtete ab-initio-Rechnungen^[25] darauf hin, daß neutrale Ylide wie CH_2OH_2 oder CH_2ClH (oder auch Wasserstoff-überbrückte Isomere wie H_2CHF) relativ kleine Bindungsenergien bezüglich ihres Zerfalls in CH_2 und HX haben (12, 4 bzw. 7 kcal/mol) und auch die Barrieren der Isomerisierung $\text{CH}_2\text{XH} \rightarrow \text{CH}_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{OH}, \text{Cl}, \text{F}$) niedrig sein sollten (< 1, 11 bzw. 1.5 kcal/mol). Die Chancen, Ylide dieser Art in der Gasphase durch Neutralisation der entsprechenden Ylid-Ionen herzustellen, sind also gering^[26], und in der Tat gelang es der Holmes-Terlouw-Gruppe^[27] nicht, stabile Neutralmoleküle des Typs CH_2XH ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{OH}$) zu erzeugen. Das von Wesdemiotis et al.^[5c, 28] in den NR-Massenspektren von $\text{CH}_2\text{XH}^\oplus$ beobachtete Signal für CH_2XH ist, wie Holmes, Terlouw et al.^[27] zeigen konnten, teilweise auf Interferenzen von Isotopen und auf Spezies der konventionellen Struktur CH_3X zurückzuführen.

Die NR-Massenspektrometrie der distonischen Radikallionen^[1] $\overset{\oplus}{\text{CH}}_2\text{CH}_2\overset{\oplus}{\text{OH}}_2$ und $\overset{\oplus}{\text{CH}}_2\text{CH}_2\overset{\oplus}{\text{NH}}_3$ liefert Signale bei m/z 46 ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}^\oplus$) bzw. 45 ($\text{C}_2\text{H}_7\text{N}^\oplus$)^[30]. Hierbei kann es sich nicht um die Radikalkationen von Ethanol bzw. Ethylamin handeln, da die NR-Massenspektren die für solche Spezies typischen α -Spaltungsprodukte nicht enthalten. Die Autoren schlagen vor, daß die bei der Neutralisation mit Hg erzeugten Spezies entweder als Betaine $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}_2$ bzw. $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3$ oder als Komplexe von Ethylen mit H_2O bzw. NH_3 vorliegen. Eine Unterscheidung ist derzeit nicht möglich. Ungeachtet der tatsächlichen Konstitution müssen die ungewöhnlichen Neutralmoleküle eine Lebensdauer $t > 10^{-6}$ s haben.

4. Edelgas-Dimere X_2 ($\text{X} = \text{He}, \text{Ne}, \text{Ar}$)

Gellene und Porter^[31] erhielten durch Neutralisation von ionischen Edelgas-Dimeren X_2^\oplus ($\text{X} = \text{He}, \text{Ne}, \text{Ar}$; erzeugt durch Ion-Molekül-Reaktionen in einer Hochdruck-Ionenquelle) mit Kalium Neutralmoleküle X_2^* , die spektroskopisch charakterisiert wurden. Die eingehende Analyse ergibt, daß als Folge der relativ niedrigen Ionisierungsenergie von K ($IE = 4.3$ eV) die Neutralmoleküle X_2 zunächst im ersten angeregten Singulett- oder Triplett-Zustand entstehen. Aus der Linienformanalyse ließen sich für den ${}^3\Sigma_u^+$ -Zustand folgende Strahlungslebensdauern abschätzen: He_2^* , $t > 3.2 \times 10^{-6}$ s; Ne_2^* , $t > 7.2 \times 10^{-6}$ s; Ar_2^* , $t > 2.1 \times 10^{-6}$ s. Da der Elektronentransfer nach Gleichung

[*] Distonische Radikal-Ionen zeichnen sich dadurch aus, daß Radikal- und Ladungszentren sich an verschiedenen Atomen befinden [29].

(11) für $X = \text{He}, \text{Ne}$ mit 250 bzw. 180 \AA^2 sehr effizient ist und die so erzeugten Neutralströme von He_2^+ und Ne_2^+ hohe elektronische Energie haben (18.0 bzw. 16.5 eV), sollten diese Molekularstrahlen beim Studium von Energie-transferreaktionen von potentieller Bedeutung sein.



5. Neutralmoleküle, die in Lösung nicht lebensfähig sind

Die Aufmerksamkeit, die die NR-Massenspektrometrie in jüngster Zeit erfahren hat, hängt vermutlich nicht zuletzt damit zusammen, daß es gelang, durch Neutralisation von Ionen in der Gasphase spezielle kleine Neutralmoleküle herzustellen. Ihnen ist gemeinsam, daß sie in Lösung nur deshalb nicht faßbar sind, weil intermolekulare Reaktionen eine rasche Isomerisierung zu einem stabileren Isomer oder eine Derivatisierung bewirken. Als prototypische Beispiele sollen in diesem Abschnitt langgesuchte Acetylen-Derivate, ferner Kohlensäure, Carbaminsäure und einige Isomere des Acetaldehyds vorgestellt werden.

Decarbonylierung der Radikal-Kationen von Propiolsäure **7**^[32], Propiolsäureamid **10**^[33], Quadratsäure **13**^[5h] und Quadratsäureamiden **16** und **19**^[5h] liefert die Radikal-Kationen **8**, **11**, **14**, **17** bzw. **20** von Acetylen-Derivaten, die sich einwandfrei charakterisieren ließen. So belegen

z. B. die Stoßaktivierungsspektren von $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}^{\oplus\ominus}$ (Abb. 1), daß **11** sich von allen übrigen Ionen mit der gleichen Summenformel durch die Gegenwart eines strukturindikativen Signals bei m/z 16 (NH_2^+) auszeichnet. Neutralisation dieser Ionen liefert stabile Moleküle, deren Reionisierungsspektren (Abb. 2) zeigen als Beispiele die NR-Massenspektren von $\text{CH}_2=\text{C=O}^{\oplus\ominus}$ und $\text{HC}\equiv\text{COH}^{\oplus\ominus}$) keinen Zweifel

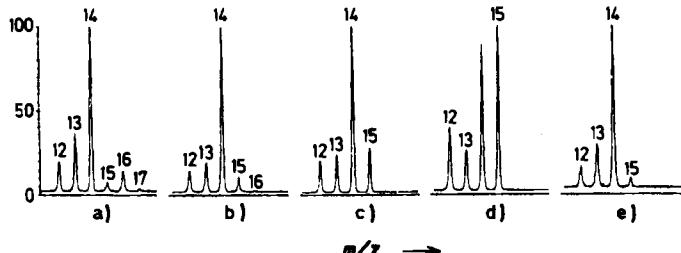
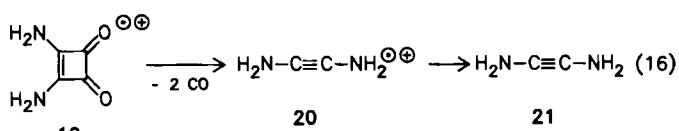
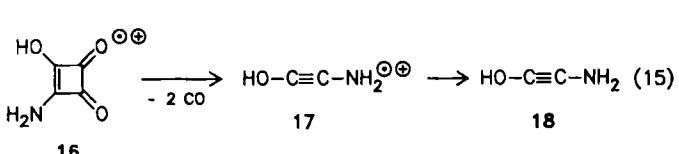
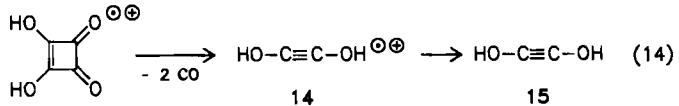
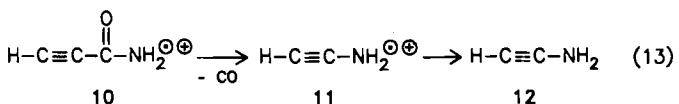
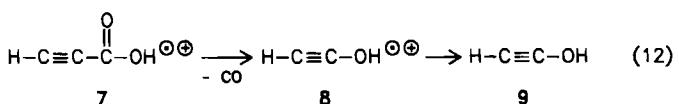


Abb. 1. Stoßaktivierungsspektren (auszugsweise mit m/z 12 bis m/z 17) von $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}^{\oplus\ominus}$ -Isomeren. a) $\text{HC}\equiv\text{CNH}_2^{\oplus\ominus}$ **11** [erzeugt nach Gl. (13)], b) $\text{H}_2\text{C}\equiv\text{C=NH}^{\oplus\ominus}$ (aus $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{CN}^{\oplus\ominus}$), c) $\text{H}_3\text{CCN}^{\oplus\ominus}$, d) $\text{H}_3\text{CNC}^{\oplus\ominus}$, e) $\text{H}_2\text{C=N=CH}^{\oplus\ominus}$ (aus $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NC}^{\oplus\ominus}$).

daran lassen, daß es sich bei den Neutralmolekülen um die lange gesuchten Acetylen-Derivate $\text{XC}\equiv\text{CY}$ ($\text{X} = \text{H}; \text{Y} = \text{OH}, \text{NH}_2$) handelt, von denen z. B. Ethinylamin **12** als potentiell interstellares Molekül^[34] von allgemeinem Interesse sein dürfte. Daß die hier vorgestellten Acetylen-Derivate so bequem in der Gasphase zugänglich sind, überrascht nicht weiter, sind doch die Barrieren für *unimolekulare* Zerfalls- wie auch Isomerisierungsreaktionen recht

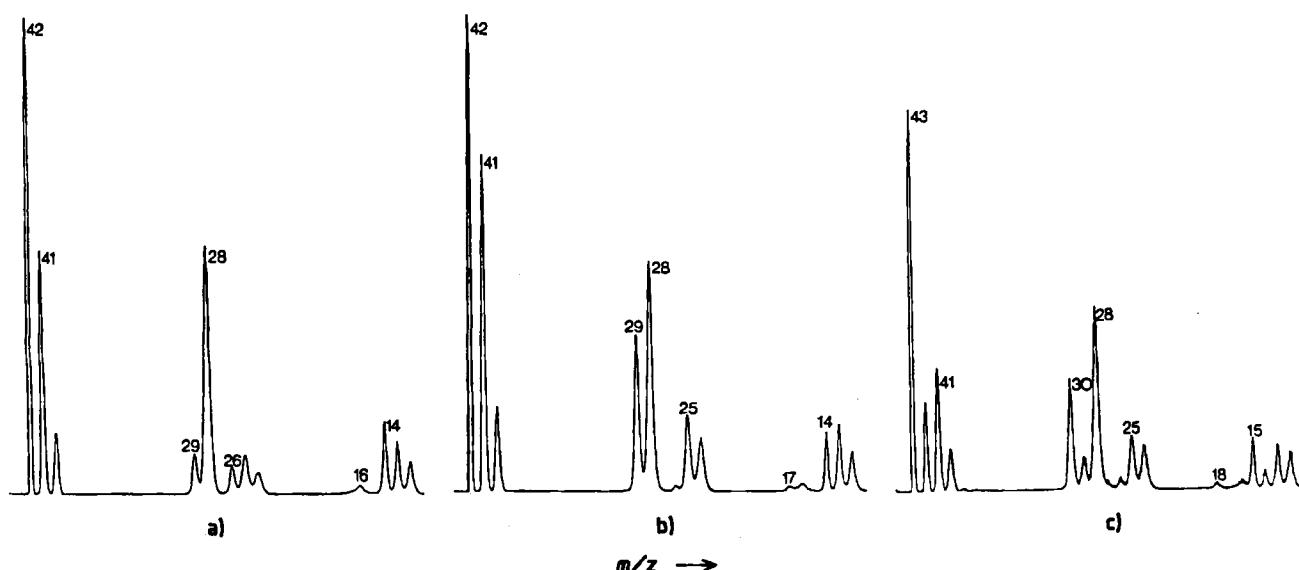


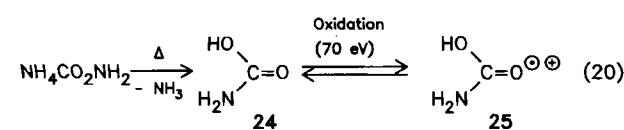
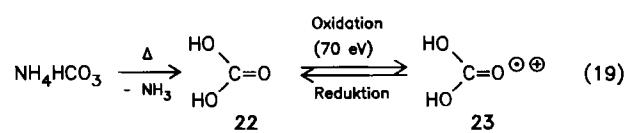
Abb. 2. NRMS von a) $\text{H}_2\text{C}\equiv\text{C=O}^{\oplus\ominus}$, b) $\text{HC}\equiv\text{COH}^{\oplus\ominus}$ **8** [erzeugt nach Gl. (12)], c) $\text{HC}\equiv\text{COD}$ (erzeugt nach Decarbonylierung von $\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{D}^{\oplus\ominus}$): Zur Neutralisation wurde Xe und zur Reionisierung He verwendet.

hoch^[32, 33, 35]. Es sollte nicht unerwähnt bleiben, daß 8 und 11 nicht nur zu den Neutralmolekülen 9 bzw. 12 reduziert, sondern unter „charge stripping“-Bedingungen^[36] auch zu den Dikationen oxidiert werden konnten^[32, 33].

Feststellungen der Art, daß „Kohlensäure, $(HO)_2CO$, und Carbaminsäure, H_2NCO_2H , im freien Zustand nicht existenzfähig sind“^[37], gehören zu den Schuldogmen der Chemie und sind insofern gerechtfertigt, als es bisher nicht gelungen war, diese Verbindungen in Lösung in stabiler Form zu erzeugen. Dieses Resultat ist allerdings nicht eine Konsequenz der inhärenten Instabilität dieser Moleküle, sondern eine Folge der Säure-Base- oder Lösungsmittel-katalysierten Dehydratisierung, und, im Falle der Kohlensäure, der raschen Deprotonierung zum Hydrogencarbonat-Ion [Gl. (17, 18)].



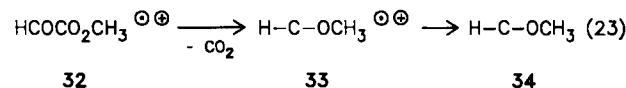
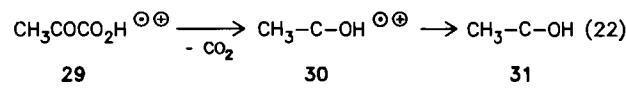
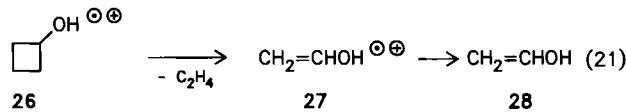
In der Gasphase liegen jedoch völlig andere Verhältnisse vor; der unimolekulare Zerfall von H_2CO_3 bzw. $\text{H}_2\text{NCO}_2\text{H}$ zu CO_2 und H_2O bzw. CO_2 und NH_3 ist nach ab-initio-Berechnungen^[38] mit signifikanten Barrieren verknüpft (> 40 kcal/mol) – mit der Folge, daß beide Moleküle existieren sollten. Tatsächlich gelang es kürzlich^[39], sowohl die Neutralmoleküle als auch die Radikalkationen von Kohlensäure und Carbaminsäure in der Gasphase zu erzeugen [Gl. (19, 20)] und zu charakterisieren: Fein gepulvertes Ammoniumhydrogencarbonat bzw. Ammoniumcarbamat zerfallen jeweils beim Erhitzen auf ca. 120°C; leitet man die gasförmigen Produkte in ein Massenspektrometer ein, so beobachtet man nach Ionisierung mit 70-eV-Elektronen u. a. Signale bei m/z 62.00002 (aus NH_4HCO_3) bzw. 61.01604 (aus $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$), die nur mit den Elementarzusammensetzungen CH_2O_3 bzw. CH_3NO_2 verträglich sind. Die Experimente belegen ferner^[39], daß die Ionen bei m/z 62 bzw. 61 durch direkte Ionisierung der entsprechenden Neutralmoleküle entstanden sein müssen, und aus dem Fragmentierungsverhalten ist zu schließen, daß es sich bei den Ionen um die Radikalkationen 23 und 25 der Kohlensäure bzw. der Carbaminsäure handelt. Durch NRMS-Experimente läßt sich leicht zeigen, daß 23 und 25



durch Gasphasenreduktion wieder in die Neutralmoleküle **22** bzw. **24** umgewandelt werden können [Gl. (19, 20)]. Die NR-Massenspektren sind nur mit den Strukturen **22–25** verträglich.

Zwei Isomere des Acetaldehyds, und zwar Vinylalkohol **28** und Hydroxymethylcarben **31**, die in Lösung in reiner Form nur bedingt oder gar nicht zugänglich sind^[40], lassen sich in der Gasphase bequem durch Reduktion der Radikalkationen **27** bzw. **30** herstellen^[6]. Da **27** und **30** (und

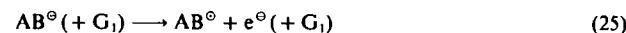
auch weitere $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^{\bullet\bullet}$ -Spezies, z. B. das Methoxycarben-Radikalkation 33^[41d]) erstens durch hohe Barrieren getrennt sind und zweitens aus verschiedenen Vorläufern gewonnen werden können^[40c, 41], ist somit ein direkter Weg aufgezeigt, diverse Isomere der $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ -Hyperfläche zu erzeugen.



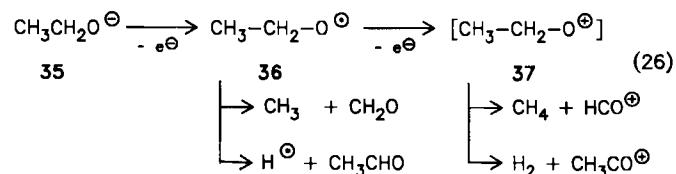
Daß die Gasphasenreduktion von „closed-shell“-Ionen M^\ominus [Gl. (24)] ein einfacher Weg zur Herstellung von Radikalen M^\bullet sein sollte, liegt auf der Hand; das Potential der Methode mag durch eine summarische Auflistung der durch NRMS erzeugten und charakterisierten Radikale angedeutet werden: CH_3^\bullet ^[28, 42], $\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$ ^[42], $\text{C}_3\text{H}_7^\bullet$ ^[30], $\text{C}_4\text{H}_9^\bullet$ ^[8a], $\text{C}_7\text{H}_9^\bullet$ (= Toluol + H^\bullet)^[5c], $\text{CH}_2\text{NH}_2^\bullet$ ^[8b], $\text{CH}_2\text{OH}^\bullet$ ^[28, 42], $\text{CH}_2\text{F}^\bullet$ ^[27], $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$ ^[8b, 27], $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}^\bullet$ ^[6], $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}^\bullet$ ^[6], $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NH}_2^\bullet$ ^[30], $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^\bullet$ ^[30], $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{OH}^\bullet$ ^[30], HCO^\bullet ^[5f, 43], $\text{CH}_3\text{CO}^\bullet$ ^[5c, 15, 28] und $\text{CO}_2\text{H}^\bullet$ ^[5f, 28].



Eine zweite Möglichkeit, in der Gasphase intermedier Radikale zu erzeugen, besteht in der *Oxidation* von Anionen via spontane oder stoßinduzierte Abspaltung von Elektronen [Gl. (25)]^[5g, 44].



Tatsächlich gelang es, aus dem leicht zugänglichen Alk-oxid-Ion RO^\ominus ($\text{R} = \text{C}_1\text{- bis C}_3\text{-Alkyl}$) in einem Stoßprozeß zunächst ein Elektron abzuspalten und anschließend die



so erzeugten Alkoxyradikale zu ionisieren^[44a,b]. Während für die intermediär erzeugten Alkoxyradikale 36 die β -Spaltung typisch ist, zeichnen sich die nicht faßbaren Oxe-nium-Ionen 37 durch eine extrem leicht verlaufende 1,1-Eliminierung von H₂ aus. Ein typisches Beispiel ist in Glei-chung (26) gegeben.

6. Charakterisierung von Neutralmolekülen N bei ionischen Zerfällen $m_1^{\oplus} \rightarrow m_2^{\oplus} + N$

Der Frage nach der Struktur von Neutralteilchen N , die bei unimolekularen Zerfällen von Ionen [Gl. (27)] erzeugt werden, ist bis vor kurzem verhältnismäßig wenig Auf-

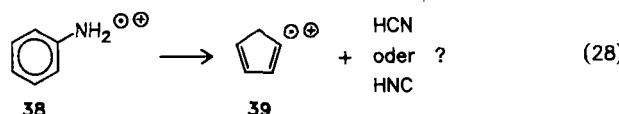
merksamkeit geschenkt worden. Dies hängt mit mehreren Faktoren zusammen: 1) Für viele kleine Moleküle gibt es praktisch nur ein stabiles Isomer (z. B. H_2O , CH_3 , CH_4 , CO_2), so daß sich die Frage nach der Struktur des Neutralteilchens gar nicht stellt. 2) Für Zerfälle metastabiler Ionen wird gemeinhin angenommen (obwohl dies keineswegs zwingend ist), daß immer die energieärmsten Produkte erzeugt werden, man sich also um die energiereichereren Isomere gar nicht zu kümmern braucht. 3) Während für die Ableitung der Struktur von Ionen m_1° , m_2° ein ganzes Arsenal von massenspektrometrischen Methoden zur Verfügung steht^[2, 7, 36], war man bei der strukturellen Charakterisierung von N auf indirekte Methoden angewiesen, wenn man von wenigen Ausnahmen absieht^[45]. Mit einer Variante der NR-Massenspektrometrie, der stoßinduzierten dissoziativen Ionisierung (CIDI)^[46] von Neutralmolekülen, läßt sich diese Lücke in vielen Fällen schließen. Ein CIDI-Experiment kann in einer Apparatur nach Schema 1 durchgeführt werden, wobei aber die Stoßzelle 1 entweder fehlt oder nicht in Betrieb ist. Praktisch verfährt man so, daß alle massenselektierten Ionen m_1° und ihre ionischen Folgeprodukte m_2° durch eine Defektorelektrode daran gehindert werden, in die Stoßzelle 2 einzutreten. Neutralmoleküle N , die nach Gleichung (27) entstehen, werden natürlich nicht abgelenkt.



Wenn die Neutralmoleküle N in Zelle 2 eintreten, haben sie eine kinetische Energie $E_N = (N/m_1) \times E_{m_1}$ (wobei E_{m_1} die kinetische Energie der Primärionen m_1° ist). Innerhalb der Zelle wird N durch Stöße ionisiert, und da es sich um ein isoliertes System handelt, wird die Ionisierungsenergie der Reaktion $N \rightarrow N^\circ$ der kinetischen Energie von N entnommen; anders ausgedrückt: $E_{N^\circ} = E_N - IE_{(N)}$. Hieraus folgt, daß es im Prinzip möglich sein sollte, $IE_{(N)}$ durch eine genaue Messung von E_{N° zu bestimmen, ein Verfahren, das sich bei der Ermittlung von Ionisierungsenergien von Ionen in „charge stripping“-Experimenten ($m^\circ \rightarrow m^{2\circ} + e^\circ$)^[36] bestens bewährt hat. Die Zerfälle von N° , die massenspektrometrisch registriert werden, dienen zur Charakterisierung von N . Drei Beispiele aus jüngerer Zeit mögen genügen, um das Potential der Methode zu verdeutlichen.

6.1. HCN versus HNC

Metastabile Anilin-Radikalkationen **38** zerfallen hauptsächlich zu $\text{C}_5\text{H}_6^\circ$ und CHN [Gl. (28)]. Während für $\text{C}_5\text{H}_6^\circ$ früh gezeigt werden konnte, daß es sich um **39**, das Radikalkation von Cyclopentadien, handelt^[47], wurde aufgrund von Stabilitätsüberlegungen das Neutralteilchen als HCN und nicht als HNC „identifiziert“^[48].



Eine akribische Analyse der Thermochemie von Reaktion (28), zusammen mit einer verlässlichen Bestimmung der erforderlichen Auftrittsenergie, veranlaßten Lifshitz et al.^[49] zur Schlußfolgerung, daß aus **38** nicht HCN, son-

dern die thermodynamisch um ca. 15 kcal/mol instabilere Form HNC^[50] erzeugt werden sollte, so wie dies früher bereits anhand „chemischer Plausibilitätsüberlegungen“ vorgeschlagen worden ist^[51]. Eine überzeugende experimentelle Bestätigung für diese Vermutung liefert das CIDI-Experiment^[46]. Abbildung 3 zeigt das Ergebnis: HCN (erzeugt aus ionisiertem Pyridin) und HNC (erzeugt aus **38**) liefern wohlunterscheidbare CIDI-Spektren, die anhand der strukturdagnostischen Signale eine klare Zuordnung der beiden Isomere ermöglichen und somit belegen, daß beim Zerfall von **38** tatsächlich HNC und nicht HCN entsteht.

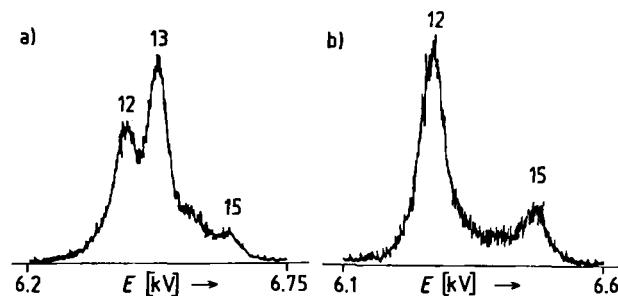
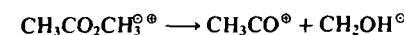


Abb. 3. CIDI-Spektren von a) HCN (erzeugt aus Pyridin $^{\circ\circ}$) und b) HNC (erzeugt aus Anilin $^{\circ\circ}$ **38**).

In ähnlich kontroversen Fällen konnte mit dieser Methode gezeigt werden, daß beim Zerfall der Radikalkationen von Pyrazol^[52], Imidazol^[52], Benzonitril^[53] und Benzylcyanid^[53] ausschließlich HCN entsteht; dies wurde für Benzonitril und Benzylcyanid bereits früher vermutet^[54, 55].

6.2. $\text{CH}_3\text{O}^\circ$ versus $\text{CH}_2\text{OH}^\circ$

Das beim unimolekularen Zerfall von $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3^\circ$ **40** entstehende $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^\circ$ -Ion entspricht unstrittig dem Acetyl-Kation, $\text{CH}_3\text{CO}^\circ$ ^[56]. Die Struktur des entstehenden Radikals (Methoxyradikal, $\text{CH}_3\text{O}^\circ$, versus Hydroxymethylradikal, $\text{CH}_2\text{OH}^\circ$) blieb lange unklar. CIDI-Experimente wurden in mehreren Laboratorien durchgeführt^[42, 44, 53, 57-61], und nach längeren Kontroversen bezüglich der Interpretation der CIDI-Daten scheint nun Einigkeit zu herrschen, daß ca. 80% der erzeugten Radikale ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^\circ$) als $\text{CH}_3\text{O}^\circ$ und ca. 20% als $\text{CH}_2\text{OH}^\circ$ vorliegen. Während $\text{CH}_3\text{O}^\circ$ aus **40** durch α -Spaltung erzeugt wird, bildet sich das thermodynamisch um ca. 10 kcal/mol stabile $\text{CH}_2\text{OH}^\circ$ auf komplizierterem Weg. $\text{CH}_2\text{OH}^\circ$ entsteht nicht durch nachträgliche Isomerisierung von $\text{CH}_3\text{O}^\circ$ ^[42], sondern seine Bildung ist darauf zurückzuführen, daß in **40** vor dem Zerfall intensive Skelettumlagerungen stattfinden, die kürzlich durch ab-initio-MO-Berechnungen analysiert worden sind^[62]. Der Weg geringster Energie für den Zerfall von **40** verläuft über das distonische Ion **41**, aus dem der Wasserstoff-überbrückte Komplex **42** entsteht. Dieser (vermutlich im ersten angeregten Zustand ${}^2\text{A}'$) dient als direkter Vorläufer zur Erzeugung von $\text{CH}_3\text{CO}^\circ$ und $\text{CH}_2\text{OH}^\circ$ (Abb. 4). Der Mehrstufenprozeß



erfordert ca. 4–5 kcal/mol weniger Energie als der direkte Zerfall von **40** zu $\text{CH}_3\text{CO}^\ominus$ und $\text{CH}_3\text{O}^\ominus$. Der direkte Weg ist aber entropisch favorisiert und dürfte deshalb vor allem bei Zerfällen von jenen $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3^\ominus$ -Ionen eine Rolle spielen, die eine höhere innere Energie haben.

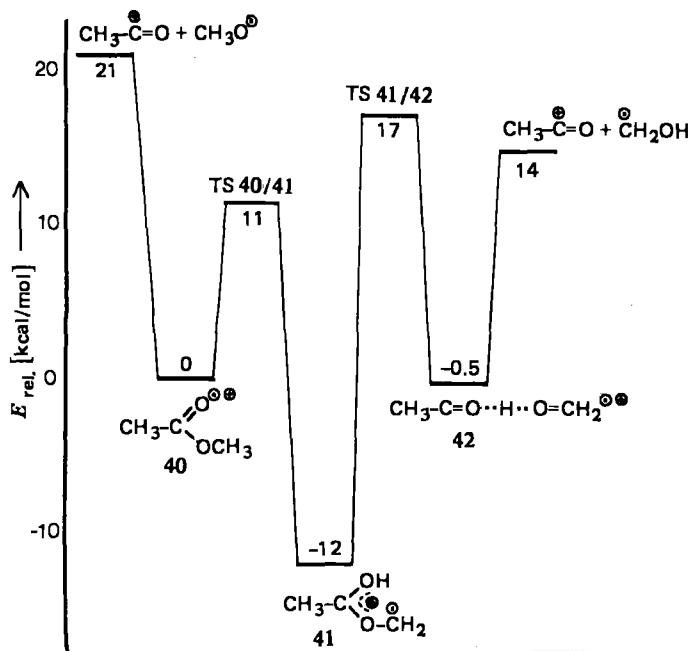
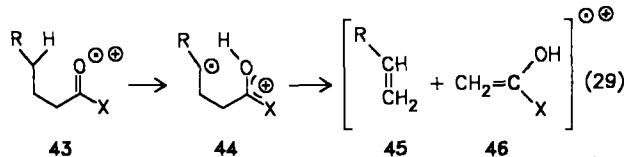


Abb. 4. Wege geringster Energie für Isomerisierung und Zerfall von $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3^\ominus$ **40** (MP2/6-31G(d)//3-21G+ZPE). Relative Energien sind in kcal/mol angegeben. TS = Übergangsstruktur.

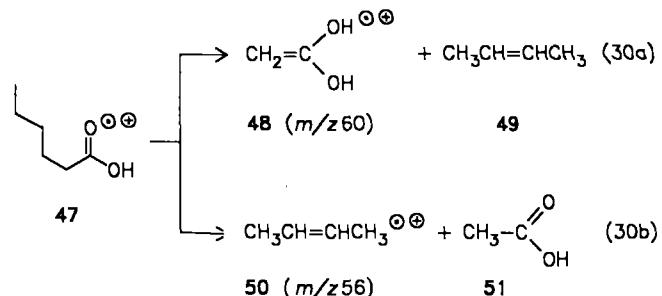
6.3. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ versus $\text{CH}_2=\text{C}(\text{OH})_2$

Der wohl am häufigsten studierte^[63] massenspektrometrische Zerfallsprozeß ist die McLafferty-Umlagerung [Gl. (29)]. Hierbei wird zunächst ein γ -Wasserstoffatom auf einen ionisierten Acceptor übertragen (z. B. eine Carbonylgruppe; **43** → **44**), und zum Schluß bricht die $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$ -Bindung. Die Ladungsverteilung bei den Bruchstücken **45** und **46** hängt von energetischen Faktoren (Stevenson/Audier-Regel) ab.



Ein interessantes Beispiel wurde kürzlich diskutiert^[64], das vermutlich eine Neuinterpretation des Mechanismus der McLafferty-Umlagerung erzwingt. *n*-Hexansäure liefert im Massenspektrum über das Radikalkation **47** Signale bei m/z 60 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2^\ominus$) und m/z 56 ($\text{C}_4\text{H}_8^\ominus$), die formal auf McLafferty-Umlagerungen zurückzuführen sind. Eine Feldionisationskinetik-Untersuchung von **47** hatte früher bereits belegt^[65], daß die Produktverteilung m/z 60 versus m/z 56 stark von der Lebensdauer t (und somit der inneren Energie) von **47** abhängt: Für Ionen geringerer Energie dominiert die Bildung von m/z 56. Offensichtlich ist die mit Ladungstransfer verknüpfte McLafferty-Umlagerung von **47** nach Gleichung (30b) thermodynamisch favorisiert gegenüber der nach Gleichung (30a). Nach thermochemischen Untersuchungen und Stoßaktivierungsstu-

dien^[66] handelt es sich bei $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2^\ominus$ um **48**, das Radikalkation der Enolform der Essigsäure; das $\text{C}_4\text{H}_8^\ominus$ -Fragment ist vermutlich 2-Buten **49**. Nach thermochemischen Überlegungen^[64] läßt sich vermuten, daß Reaktion (30b) dann und nur dann mit Reaktion (30a) konkurrieren kann, wenn $\text{C}_4\text{H}_8^\ominus$ ionisiertes 2-Buten und das Neutralteilchen $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ Essigsäure **51** ist. Dies wurde durch CIDI-Untersuchungen gesichert. Das aus **47** erzeugte Neutralteilchen $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ entspricht Essigsäure **51** und nicht, wie ein einfacher Mechanismus analog Gleichung (29) erwarten ließe, ihrer Enolform. Die mechanistischen Implikationen sind offenkundig. Wenn man die Ergebnisse der CIDI-Untersuchungen mit denen von Markierungsexperimenten^[65] kombiniert, dann muß gefolgt werden^[64], daß bei der McLafferty-Umlagerung langlebige *Ion/Dipol-Intermediate* und *Wasserstoff-überbrückte Zwischenstufen* durchlaufen werden, bevor eine Dissoziation eintritt. Das distonische Ion **44** dient nicht als direkter Vorläufer für die Erzeugung von **45** und **46**.



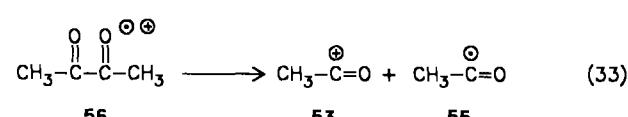
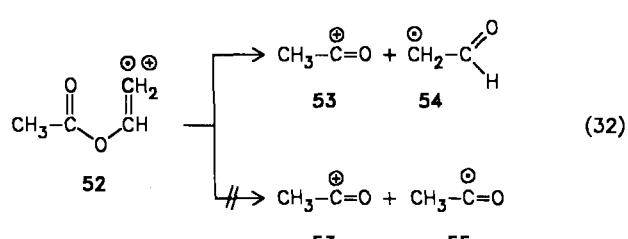
6.4. Das $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^\ominus$ -Radikal: $\text{CH}_2\text{CHO}^\ominus$ versus $\text{CH}_3\text{CO}^\ominus$ ^[67]

Lossing und *Holmes*^[68] zeigten, daß sich aus der Auftrittsenergie (ΔE) eines Fragmentes A^\ominus [Gl. (31a)] die Bildungsenthalpie von B^\ominus nach Gleichung (31b) ermitteln läßt, vorausgesetzt, $\Delta H_{f,\text{AB}}^\ominus$ und $\Delta H_{f,\text{A}^\ominus}^\ominus$ sind bekannt.



$$\Delta H_{f,\text{B}^\ominus}^\ominus = \Delta E(\text{A}^\ominus) + \Delta H_{f,\text{AB}}^\ominus - \Delta H_{f,\text{A}^\ominus}^\ominus \quad (31\text{b})$$

Auf diese Weise konnte entschieden werden, welche Struktur das Radikal $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^\ominus$ hat, das nach Gleichung (32) ent-



steht. Die Bildungsenthalpie von $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^\ominus$ entspricht der des Oxaallylradikals **54** und nicht der des thermodynamisch stabileren Acetylradikals **55**, wie unmittelbar aus den CIDI-Spektren der beiden Isomeren folgt. Ionisierung von $\text{CH}_3\text{CO}^\ominus$ **55** [erzeugt nach Gl. (33)]^[64a] liefert stabiles

$\text{CH}_3\text{CO}^\circ$ (*m/z* 43) (Abb. 5b), während aus $\text{CH}_2\text{CHO}^\circ$ ein Kation $\text{CH}_2\text{CHO}^\circ$ entsteht, das in Übereinstimmung mit der Theorie^[69] nicht stabil ist, sondern zerfällt (Abb. 5a).

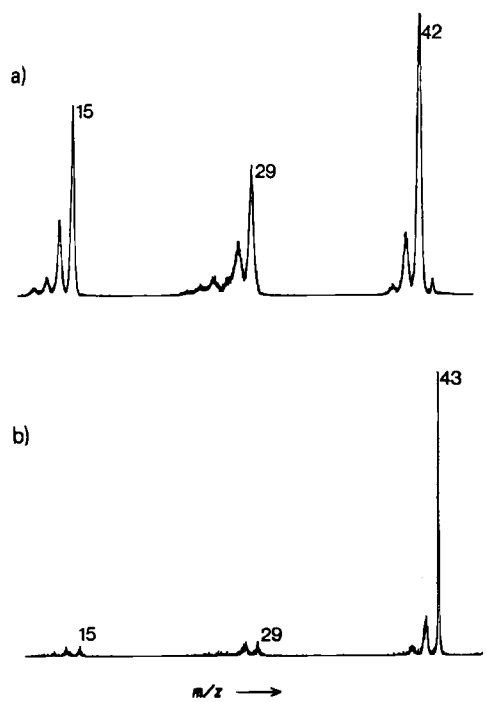


Abb. 5. CIDI-Spektren von a) $\text{CH}_3\text{CHO}^\circ$ 54 (erzeugt aus 52) und b) $\text{CH}_3\text{CO}^\circ$ 55 (erzeugt aus 56). Zur Ionisierung wurde O_2 verwendet.

7. Ausblick

Die NR-Massenspektrometrie, eine noch relativ junge, vielversprechende Methode zur Erzeugung und Charakterisierung von Neutralmolekülen aus Kationen oder Anionen, hat ein viel größeres Potential, als dies in einem knappen Aufsatz vermittelt werden könnte. Es sei deshalb noch einmal auf die umfangreichen Übersichten von *Porter* et al.^[5b], *McLafferty* et al.^[6a] und *Holmes*^[6b] verwiesen, die weitere Anwendungsmöglichkeiten diskutieren. Hier sollen nur noch wenige Gebiete kurSORisch behandelt werden.

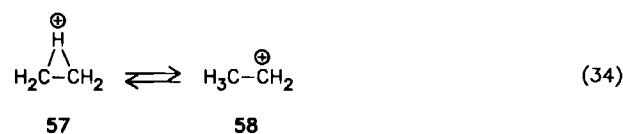
7.1. Erzeugung von Neutralmolekülen in angeregten Zuständen

Verwendet man zur Reduktion von AB^{\oplus} ein Metall M, dessen Ionisierungsenthalpie deutlich kleiner ist als die Elektronenaffinität von AB^{\oplus} , so erzeugt man angeregte Neutralmoleküle AB^* . Durch geeignete Wahl von M lassen sich so Zustände populieren, die z. B. durch optische Übergänge nicht zugänglich sind, da diese infolge von Auswahlregeln verboten sind. Interessante Beispiele werden für CH_n^* -Spezies berichtet, die durch Neutralisation von CH_n^{\oplus} mit Na- oder K-Atomen in der Gasphase in diversen Spinzuständen erzeugt werden konnten^[70].

7.2. Unterscheidung isomerer Ionen

Viele Ionen lassen sich massenspektrometrisch nicht eindeutig charakterisieren, sei es, weil die Potentialhyperfläche zu flach ist und man es mit einem Satz äquilibrie-

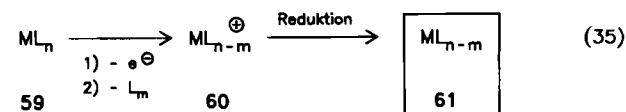
render Ionen zu tun hat, sei es, weil die Methode die Isomere zu wenig diskriminiert. Ein Beispiel für die erste Kategorie ist das $C_2H_5^{\bullet}$ -Problem (offene versus verbrückte Struktur), und für die zweite Kategorie mag die Frage nach dem Ort der Protonierung von substituierten Arenen in der Gasphase typisch sein. Bei der Neutralisation der Ionen friert man praktisch die Ionen in ihrer räumlichen Gestalt ein, und da Umlagerungen bei Radikalen oftmals deutlich weniger ausgeprägt stattfinden als bei Ionen, ermöglichen die radikaltypischen Zerfälle Rückschlüsse auf die Konstitution der Ionen. In der Tat gelang es auf diese Weise, beim $C_2H_5^{\bullet}$ -Problem zu zeigen, daß ΔG^0 für Reaktion (34) 0.8 ± 0.1 kcal/mol beträgt^[5b, 71], und ferner, daß Elektronenstoßionisation von C_2H_5I die beiden Ionen 57 und 58 im Verhältnis ca. 2 : 1 erzeugt^[6].



Ähnlich vielversprechend sind erste Experimente^[6, 72], durch NR-Massenspektrometrie den Ort der Gasphasen-protonierung von substituierten Arenen festzulegen.

7.3. Elektronisch ungesättigte Fragmente metallorganischer Verbindungen

Aus Organometallverbindungen **59** lassen sich via dissoziative Gasphasen-Ionisierung leicht ionische Fragmente **60** erzeugen [Gl. (35)], die im Hinblick auf den Elektronenbedarf des Metalls und die Zahl der Liganden als ungesättigt anzusehen sind. Durch NRMS-Experimente mit **60** sollte sich prüfen lassen, ob auch die Neutralverbindungen **61** existenzfähig sind. Erste Experimente^[73] mit Fe(CO)₅ und CoNO(CO)₃ sind, nicht völlig unerwartet, erfolgversprechend, und es ist nicht vermessens zu postulieren, daß die NRMS-Methode einen bisher nicht zugänglichen Bereich der metallorganischen Chemie erschließen wird.



7.4. Ergänzung (1. Juli 1987)

Durch NR-Massenspektrometrie ließen sich zum ersten Mal stabile Moleküle des Typs FeCH_x , ($x=0-3$) herstellen, die als Intermediate bei homogen- und heterogenkatalytischen Reaktionen diskutiert werden^[74].

$\text{NH}_2\text{O}^\circ$ und NHOH° , die nicht zuletzt als Katalysatoren bei der Zerstörung der Ozonschicht der Erde vermutet werden, wurden kürzlich zusammen mit den Monokationen ebenfalls einwandfrei als stabile Teilchen charakterisiert^[75]. Erwähnenswert ist auch, daß $\text{CH}_3\text{CONHOH}^\circ$ zu $\text{CH}_3\text{CO}^\circ$ und $\text{NH}_2\text{O}^\circ$ (und nicht NHOH°) zerfällt. Hier gibt es eine interessante Analogie mit dem in Abschnitt 6.2 diskutierten Zerfall von $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3^\circ$ zu $\text{CH}_3\text{CO}^\circ$ und $\text{CH}_3\text{O}^\circ$ versus $\text{CH}_3\text{CO}^\circ$ und $\text{CH}_3\text{OH}^\circ$.

Auch Knallsäure (HCNO) und Isocyanösäure (HNCO), die für die Geschichte der Chemie nicht ohne Bedeutung

sind (Isomeriebegriff), ließen sich zusammen mit den Kationen durch NRMS einwandfrei charakterisieren^[76], und das Iminomethylradikal (HCNH^\bullet), das seit vielen Jahren das Interesse der Astrochemiker findet, wurde kürzlich ebenfalls durch NRMS identifiziert^[77].

Für die kontinuierliche Unterstützung unserer Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Technischen Universität Berlin und der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin. Den im Literaturverzeichnis erwähnten Kollegen und Mitarbeitern danken wir herzlich für Anregungen und Beiträge, ohne die die vorliegende Arbeit nicht zustande gekommen wäre.

Eingegangen am 21. Mai 1987 [A 635]

- [1] a) C. Wentrup: *Reactive Molecules: The Neutral Reactive Intermediate in Organic Chemistry*, Wiley-Interscience, New York 1984; b) W. W. Duley, D. A. Williams: *Interstellar Chemistry*, Academic Press, London 1984; c) G. Winniweiser, E. Herbst, *Top. Curr. Chem.* 139 (1987) 119.
- [2] a) R. G. Cooks, J. H. Beynon, R. M. Caprioli, G. R. Lester: *Metastable Ions*, Elsevier, Amsterdam 1973; b) M. T. Bowers (Hrsg.): *Gas Phase Ion Chemistry*, Vol. 1-3, Academic Press, Orlando 1984; c) T. A. Miller, V. E. Bondyberg (Hrsg.): *Molecular Ions: Spectroscopy, Structure and Chemistry*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1983; d) F. W. McLafferty (Hrsg.): *Tandem Mass Spectrometry*, Wiley-Interscience, New York 1983; e) M. B. Comisarow, N. M. M. Nibbering, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 72 (1986) 1; f) J. H. Futrell (Hrsg.): *Gaseous Ion Chemistry and Mass Spectrometry*, Wiley-Interscience, New York 1986; g) C. Lifshitz, *Int. Rev. Phys. Chem.* 6 (1987) 35; h) K. Vékey, A. G. Brenton, J. H. Beynon, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 70 (1986) 277.
- [3] Als eine unter den vielen zitierwürdigen Quellen sei genannt: P. Ausloos, S. Lias (Hrsg.): *Structure/Reactivity and Thermochemistry of Ions* (Proc. NATO ASI), Reidel, Dordrecht 1987.
- [4] a) R. Laveru, M. Catte, A. Pertenero, P. Le Goff, C. R. *Hebd. Séances Acad. Sci. Ser. C* 263 (1966) 1099; b) F. M. Devienne, *Entropie* 24 (1968) 35.
- [5] a) M. J. Gaillard, A. G. de Pinho, J. C. Poizat, J. Remillieux, R. Saoudi, *Phys. Rev. A* 28 (1983) 1267; b) G. I. Gellene, R. F. Porter, *Acc. Chem. Res.* 16 (1983) 200; c) P. O. Danis, C. Wesdemiotis, F. W. McLafferty, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7454; d) C. Wesdemiotis, P. O. Danis, R. Feng, E. R. Williams, F. W. McLafferty, *ibid.* 107 (1985) 8059; e) J. K. Terlouw, W. M. Kieskamp, J. L. Holmes, A. A. Mommers, P. C. Burgers, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 64 (1985) 245; f) J. L. Holmes, A. A. Mommers, J. K. Terlouw, C. E. C. A. Hop, *ibid.* 68 (1986) 249; g) S. Villeneuve, P. C. Burgers, *Org. Mass Spectrom.* 21 (1986) 733; h) J. K. Terlouw, P. C. Burgers, B. L. M. van Baar, T. Weiske, H. Schwarz, *Chimia* 40 (1986) 357; i) R. E. March, A. B. Young, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 76 (1987) 11.
- [6] a) C. Wesdemiotis, F. W. McLafferty, *Chem. Rev.* 87 (1987) 485; b) J. L. Holmes, unveröffentlicht.
- [7] Übersichten zu den derzeit wichtigsten Methoden für die Ableitung der Struktur von Ionen in der Gasphase (wobei unter Struktur, streng besehen, immer nur Konstitution gemeint ist): a) J. L. Holmes, *Org. Mass Spectrom.* 20 (1985) 169; b) K. Levens: *Fundamental Aspects of Organic Mass Spectrometry*, Verlag Chemie, Weinheim 1978.
- [8] a) P. O. Danis, R. Feng, F. W. McLafferty, *Anal. Chem.* 58 (1986) 348; b) *ibid.* 58 (1986) 355.
- [9] a) G. Herzberg, J. T. Honger, J. K. G. Watson, *Can. J. Phys.* 60 (1982) 1261, zit. Lit.; b) zur Erzeugung und Charakterisierung von H_3^\bullet an Oberflächen unter dem Einfluß von starken elektrischen Feldern und weiterführende Literatur siehe: N. Ernst, J. H. Block, *Phys. Rev. B* 29 (1984) 7092.
- [10] a) G. I. Gellene, R. F. Porter, *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 5975; b) S.-J. Jeon, A. B. Raksit, G. I. Gellene, R. F. Porter, *ibid.* 82 (1985) 4916; c) G. I. Gellene, R. F. Porter, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 64 (1985) 55.
- [11] W. A. Lathan, W. J. Hehre, L. A. Curtis, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 6377.
- [12] B. W. Williams, R. F. Porter, *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 5598.
- [13] W. J. Griffiths, F. M. Harris, A. G. Brenton, J. H. Beynon, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 74 (1986) 317.
- [14] Detaillierte Literaturangaben siehe [5b]. Kürzlich publizierte theoretische Arbeit: E. Kassab, E. M. Eyleth, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 1653.
- [15] G. Herzberg, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 71 (1981) 165.
- [16] a) G. I. Gellene, D. A. Cleary, R. F. Porter, *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 3471; b) G. I. Gellene, R. F. Porter, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 6680; c) S.-J. Jeon, A. B. Raksit, G. I. Gellene, R. F. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4129.
- [17] E. Broclawik, J. Mrozek, V. H. Smith, Jr., *Chem. Phys.* 66 (1982) 417.
- [18] J. K. S. Wan, *J. Chem. Educ.* 45 (1968) 40.
- [19] G. I. Gellene, R. F. Porter, *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 5570, zit. Lit.
- [20] A. B. Raksit, S.-J. Jeon, R. F. Porter, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 2298.
- [21] C. Wesdemiotis, R. Feng, F. W. McLafferty, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 5656.
- [22] a) W. Koch, H. Schwarz, unveröffentlichte Resultate; b) L. Radom, persönliche Mitteilung, September 1986.
- [23] Übersichten und ausgewählte Beispiele: a) L. Radom, W. J. Bouma, R. H. Nobes, B. F. Yates, *Pure Appl. Chem.* 56 (1984) 1831; b) H. Schwarz, *Mass Spectrosc. (Tokyo)* 32 (1984) 3; c) W. J. Bouma, J. K. MacLeod, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2930; d) J. L. Holmes, F. P. Lossing, J. K. Terlouw, P. C. Burgers, *ibid.* 104 (1982) 2931; e) H. Halim, B. Ciommer, H. Schwarz, *Angew. Chem.* 94 (1982) 547; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 528; f) J. K. Terlouw, W. Heerma, G. Dijkstra, J. L. Holmes, P. C. Burgers, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 47 (1983) 147; g) J. L. Holmes, F. P. Lossing, J. K. Terlouw, P. C. Burgers, *Can. J. Chem.* 61 (1983) 2305; h) E. Weger, K. Levens, I. Ruppert, P. C. Burgers, J. K. Terlouw, *Org. Mass Spectrom.* 18 (1983) 327; i) F. Maquin, D. Stahl, A. Sawaryn, P. von R. Schleyer, W. Koch, G. Frenking, H. Schwarz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 504; j) T. M. Sack, R. L. Cerny, M. L. Gross, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4562; k) T. Drewello, N. Heinrich, W. P. Maas, N. M. M. Nibbering, T. Weiske, H. Schwarz, *ibid.* 109 (1987), im Druck; l) S. Hammerum, *Mass Spectrom. Rev.*, im Druck.
- [24] Hervorragende Übersicht über Ylide: D. G. Morris, *Surv. Prog. Chem.* 10 (1983) 189.
- [25] B. F. Yates, W. J. Bouma, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 5805; 109 (1987) 2250, zit. Lit.
- [26] Dies gilt nicht für Ylide des Typs CH_2NH_3^+ , CH_2PH_3 und CH_2SH_3 , die im NRMS-Experiment zugänglich sein sollten, da 1) die Ylide in ausreichend tiefen Potentialmulden vorliegen und 2) bei der vertikalen Neutralisierung der Ylid-Radikalkationen wahrscheinlich angeregte Neutral-Ylide entstehen, die aber energetisch unterhalb der Übergangsstruktur für den Zerfall zu CH_2/XH ($\text{XH} = \text{NH}_3^+, \text{PH}_3^+, \text{SH}_3^+$) oder die Isomerisierung zu $\text{CH}_2\text{X}^\bullet$ liegen. Tatsächlich konnten McLafferty et al. [5c] aus CH_2NH via NRMS CH_2NH_3^+ herstellen (vgl. [27]).
- [27] a) J. K. Terlouw, W. M. Kieskamp, J. L. Holmes, A. A. Mommers, P. C. Burgers, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 64 (1985) 245; b) C. E. C. A. Hop, J. Bordas-Nagy, J. L. Holmes, J. K. Terlouw, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [28] C. Wesdemiotis, R. Feng, P. O. Danis, E. R. Williams, F. W. McLafferty, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 5847.
- [29] Zur Definition von „distonisch“ siehe a) B. F. Yates, W. J. Bouma, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 5805; b) *Tetrahedron* 42 (1986) 6225.
- [30] C. Wesdemiotis, P. O. Danis, R. Feng, J. Tso, F. W. McLafferty, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 8059.
- [31] G. I. Gellene, R. F. Porter, *High Temp. Sci.* 17 (1984) 171.
- [32] B. van Baar, T. Weiske, J. K. Terlouw, H. Schwarz, *Angew. Chem.* 98 (1986) 275; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 282.
- [33] a) B. van Baar, W. Koch, C. B. Lebrilla, J. K. Terlouw, T. Weiske, H. Schwarz, *Angew. Chem.* 98 (1986) 834; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 827; b) J. M. Buschek, J. L. Holmes, F. P. Lossing, *Org. Mass Spectrom.* 21 (1986) 729.
- [34] S. Green, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 32 (1981) 103.
- [35] S. Saebo, L. Farnell, N. V. Riggs, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 5047, zit. Lit.
- [36] a) R. G. Cooks (Hrsg.): *Collision Spectroscopy*, Plenum Press, New York 1978; b) T. Ast, C. J. Porter, C. J. Proctor, J. H. Beynon, *Bull. Soc. Chim. Beograd* 46 (1981) 135; c) K. Levens, H. Schwarz, *Mass Spectrom. Rev.* 2 (1983) 77; d) W. Koch, F. Maquin, D. Stahl, H. Schwarz, *Chimia* 39 (1985) 376.
- [37] a) H. Beyer, W. Walter: *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 20. Aufl., S. Hirzel Verlag, Stuttgart 1984, S. 324; b) *Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie: Kohlenstoff*, Teil C3, 8. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1973, S. 117; c) J. Paetsch in *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, Bd. 9, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1975, S. 115; d) [37b], Teil D1, 1973, S. 385; e) D. L. Frasco, *J. Chem. Phys.* 41 (1964) 2134.
- [38] M. T. Nguyen, T.-K. Ha, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 599, zit. Lit.
- [39] a) J. K. Terlouw, C. B. Lebrilla, H. Schwarz, *Angew. Chem.* 99 (1987) 352; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 354; b) K. J. van den Berg, C. B. Lebrilla, J. K. Terlouw, H. Schwarz, *Chimia* 41 (1987) 122.
- [40] a) H. Hart, *Chem. Rev.* 79 (1979) 515; b) B. Capon, A. K. Siddhanta, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 255; c) siehe auch H. Schwarz, *Adv. Mass Spectrom.* 10 (1986) 13.
- [41] a) C. C. Van de Sande, F. W. McLafferty, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 4613; b) B. Ciommer, G. Depke, G. Frenking, S. Meyn, J. Schmidt, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 59 (1984) 21; c) J. K. Terlouw, J. Wezenberg, P. C. Burgers, J. L. Holmes, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1121; d) J. Buschek, J. L. Holmes, J. K. Terlouw, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.

- [42] C. Wesdemiotis, R. Feng, E. R. Williams, F. W. McLafferty, *Org. Mass Spectrom.* 21 (1986) 689.
- [43] P. C. Burgers, J. L. Holmes, A. A. Mommers, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1099.
- [44] a) R. Clair, J. L. Holmes, A. A. Mommers, P. C. Burgers, *Org. Mass Spectrom.* 20 (1985) 207; b) R. S. Mercer, A. G. Harrison, *ibid.*, im Druck; c) B. L. M. van Baar, N. Heinrich, W. Koch, R. Postma, J. K. Terlouw, H. Schwarz, *Angew. Chem.* 99 (1987) 153; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 140.
- [45] C. A. Liefer, J. A. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 4028.
- [46] P. C. Burgers, J. L. Holmes, A. A. Mommers, J. K. Terlouw, *Chem. Phys. Lett.* 102 (1983) 1.
- [47] T. Baer, T. E. Carney, *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 1304.
- [48] a) P. N. Rylander, S. Meyerson, E. L. Eliel, J. D. McCollum, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 2723; b) D. Proch, D. M. Rider, R. N. Zare, *Chem. Phys. Lett.* 81 (1981) 430.
- [49] C. Lifshitz, P. Gotchiguon, R. Roller, *Chem. Phys. Lett.* 95 (1983) 106.
- [50] P. K. Pearson, H. F. Schaefer, U. Wahlgren, *J. Chem. Phys.* 62 (1975) 350.
- [51] H. Schwarz, K. Levsen in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of Functional Groups, Supplement F: The Chemistry of Amino, Nitroso and Nitro Compounds and their Derivatives*. Wiley, Chichester 1985, S. 85.
- [52] J. Main-Bobo, S. Olesik, W. Gase, T. Baer, A. A. Mommers, J. L. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 677.
- [53] P. C. Burgers, J. L. Holmes, A. A. Mommers, J. E. Szulejko, J. K. Terlouw, *Org. Mass Spectrom.* 19 (1984) 442.
- [54] H. M. Rosenstock, R. Stockbauer, A. C. Parr, *J. Chem. Phys.* 77 (1980) 745, zit. Lit.
- [55] J. van der Greef, T. A. Molenaar-Langeveld, N. M. M. Nibbering, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 29 (1979) 11.
- [56] a) H. Schwarz, C. Wesdemiotis, *Org. Mass Spectrom.* 14 (1979) 25; b) J. H. Vajda, A. G. Harrison, A. Hiraoka, F. W. McLafferty, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 36; c) P. C. Burgers, J. L. Holmes, J. E. Szulejko, A. A. Mommers, J. K. Terlouw, *Org. Mass Spectrom.* 18 (1983) 254; d) C. Wesdemiotis, R. Csencsits, F. W. McLafferty, *ibid.* 20 (1985) 98.
- [57] J. L. Holmes, A. A. Mommers, *Org. Mass Spectrom.* 19 (1984) 460.
- [58] J. K. Terlouw, J. L. Holmes, P. C. Burgers, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 66 (1985) 239.
- [59] P. C. Burgers, J. L. Holmes, C. E. C. A. Hop, J. K. Terlouw, *Org. Mass Spectrom.* 21 (1986) 549.
- [60] A. G. Harrison, R. S. Mercer, E. J. Reiner, A. B. Young, R. K. Boyd, R. E. March, C. J. Porter, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 74 (1986) 13.
- [61] J. L. Holmes, C. E. C. A. Hop, J. K. Terlouw, *Org. Mass Spectrom.* 21 (1986) 776.
- [62] N. Heinrich, J. Schmidt, H. Schwarz, Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 1317, zit. Lit.
- [63] Übersicht: D. G. I. Kingston, J. T. Bursey, M. M. Bursey, *Chem. Rev.* 74 (1974) 216.
- [64] B. L. M. van Baar, J. K. Terlouw, S. Akkök, W. Zummack, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, im Druck.
- [65] R. Weber, K. Levsen, C. Wesdemiotis, T. Weiske, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 43 (1982) 131.
- [66] K. Levsen, H. Schwarz, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1976, 1231.
- [67] J. L. Holmes, F. P. Lossing, J. K. Terlouw, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1086.
- [68] J. L. Holmes, F. P. Lossing, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 58 (1984) 113.
- [69] R. H. Nobes, W. J. Bouma, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 309.
- [70] G. I. Gellene, B. W. Williams, R. F. Porter, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 5636.
- [71] G. I. Gellene, N. S. Kleinrock, R. F. Porter, *J. Chem. Phys.* 78 (1983) 1795.
- [72] J. K. Terlouw, H. Schwarz, unveröffentlicht.
- [73] T. Drewello, C. B. Lebrilla, H. Schwarz, unveröffentlicht.
- [74] C. B. Lebrilla, T. Drewello, H. Schwarz, unveröffentlicht.
- [75] C. Lifshitz, P. J. A. Ruttink, G. Schaftenaar, J. K. Terlouw, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, im Druck.
- [76] C. E. C. A. Hop, K. J. van den Berg, J. L. Holmes, J. K. Terlouw, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, im Druck.
- [77] A. B. Rakshit, D. M. Hudgins, S. Buchan, R. F. Porter, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, im Druck.