

*For mig er hverken den prægtige bolig, det fornemme embede,  
berømmelsen eller helbredet så vigtige som mine præparater  
blandt ovns røg og sod fra det gloende kul foran blæsebælgen.  
Mere ihærdig end Herkules i Augias' stald virker jeg til stadighed,  
endskønt næsten blindet af ildstedets stærke lys og kvalt af kviksølvets dampe,  
som en anden Mithridates mættet med gift.  
Frataget andres selskab og agtelse, som en tigger,  
lever jeg dog i åndernes rige som en Krøsus, trods plagerne dog så lykkelig  
at jeg hellere døde end byttede plads med persernes konge.*

Johann Joachim Becher (1667)

---

## 2 Reaktioner og reaktanter

---

Massespektrometri

metastabile molekylarioner

Ioniserede aminers simple spaltning

Konkurrerende spaltningssreaktioner

Metastabile ioner

Isomerisering

Reversibel H-atomflytning

Distoniske ioner

Omdannelse før spaltning

ved NH<sub>3</sub>-vandring

via cyclopropaner

Reaktion efter spaltning

Ion-molekylekomplekser.

Ioniserede aminers fysiske egenskaber

Dannelsesvarme

Struktur

Inter- og intramolekulære radikal-hydrogenbindinger

---

Bechers trosbekendelse (kapitlets forside) stammer fra forordet til hans *Physica Subterranea* (1667), en titel der viser at datidens kemikere ofte havde nær tilknytning til bjergværksdrift. Bogen blev genudgivet af Stahl (1703) og bar oprindelig titlen *Actorum Laboratorii Chymici Monacensis, Seu Physicæ Subterraneæ Libri Duo*. Becher udgav selv en egen tysk oversættelse uden det pgl. forord, *Chymisches Laboratorium Oder Under-erdische Naturkündigung* (1680), som i 2002 blev fotografisk genoptrykt, med forord af H.-W. Schütt (Olms-Weidmann, Hildesheim, 2002) (findes på læsesalen på KUB Nord). Sammen med Stahl stod Becher centralt i den sidste halvdel af 1600-tallets tyske (al)kemi, blandt andet som en af phlogiston-teoriens grundlæggere.

Forordets oprindelige latinske tekst findes gengivet i Schütts forord og frit oversat sammesteds og hos Partington (*A History of Chemistry*, Macmillan, London, 1961, bd. 2, p. 639). Citatet har i tilpasset form fået en vis udbredelse ved at indgå som et af de fyndord der forekommer i uddata fra enhver vellykket beregning med Gaussian programkomplekset. Den oversættende person har haft en heldig hånd.

*The chymists are a strange class of mortals impelled by an almost insane impulse to seek their pleasure among smoke and vapor, soot and flame, poisons and poverty. Yet among all these evils I seem to live so sweetly, that I may die if I would change places with the Persian king.*

## Sammendrag

Det almindelige massespektrum viser udfaldet af de hurtige reaktioner der finder sted i instrumentets ionkilde, såvel molekylarionens som fragment-ionernes. Spektret er dermed nyttigt i identifikationsøjemed, men et mere retvisende billede af reaktioner og egenskaber hos ioniserede molekyler med moderat indre energi fås fra MIKE spektret, der selektivt afbilder reaktionsforløbet for de ioner der reagerer lidt langsommere, de metastabile molekylarioner.

Dette kapitel omtaler kort ioniserede aminers spontane, unimolekylære reaktioner som de beskrives i de efterfølgende kapitler, for så at sige at kridte banen op, og for at introducere de reaktioner der som eksempler løbende ledsager observationer og begrundelser. De overordnede problemstillinger vedrører simpel spaltning af CC-enkeltbindinger og overførsel af hydrogenatomer og hydrogenioner i mættede systemer.

Med udgangspunkt i konkurrerende CC-spaltningsreaktioner hos tertiære alifatiske amin kationradikaler, prototypen på den simple spaltning, beskrives reaktionsforløbets afhængighed af reaktantens indre energi. For reaktioner nær tærsklen er de termokemiske forskelle afgørende, mens konkurrencen hos molekylarioner med relativt høj indre energi bedst tolkes ved hjælp af variationel transition state teori. Barriere(r) og overgangstilstande for de metastabile ioners reaktioner kan beskrives med valence bond teori, evt i den form som Shaik og Pross har foreslået.

Opdagelsen af distoniske ioner og ion-molekylekomplekser i 1980'erne gjorde det nødvendigt at inddrage disse hidtil upåagtede former for isomeri i beskrivelsen af kationradikaler, og gjorde det dermed også muligt at gøre tilfredsstillende rede for de reaktioner der konkurrerer med simple spaltninger. Reversibel intramolekylær hydrogenatom-afrivning og dannelse af distoniske isomere sker i direkte konkurrence med CC-spaltning og kan indlede gennemgribende skeletal omlejring ved  $\text{NH}_3$ -vandring og via cyclopropan-komplekser. Slutresultatet er også simpel spaltning af CC-bindinger, omend af andre bindinger end i den oprindelige molekylarion.

Tilsvarende isomeriseringsreaktioner finder sted hos andre mættede kationradikaler, som fx ioniserede ethere.

Reaktionernes forløb belyses med isotopmærkning og omfattende kortlægning af de termokemiske forhold for molekylarioner, stabile isomere og overgangstilstande ved hjælp af beregninger med sammensatte ab initio metoder. Disse anvendes også til undersøgelse af amin kationradikalernes struktur og egenskaber, og til at beskrive intramolekulære hydrogenbindinger hos en række  $\gamma$ - og  $\delta$ -distoniske kationradikaler og, mere generelt, til at gøre rede for de relativt stærke hydrogenbindinger der kan forekomme mellem alkylradikaler og ioniske protondonorer.

## Massespektrometri

Når en ny spektroskopiform med analytisk potentiel holder sit indtog i den organiske kemi er den første fase i udforskningen fortrinsvis naturhistorisk. Det undersøges, mere eller mindre systematisk, hvordan alkaner opfører sig, alkoholer, aldehyder, alkaloider, aromater, osv. Hvad adskiller forbindelsestyperne, hvilke er reglerne, hvordan og hvornår kan metoden anvendes. Som naturligt er halter forklaringerne efter; det er nødvendigt først at vide hvad der sker før vi søger at begrunde det.

Uanset at massespektrometre allerede var kommercielt tilgængelige noget tidligere [1] falder denne fase for den organiske massespektrometri i 50'erne og 60'erne. Først på industrilaboratorier og universitetslaboratorier, siden for det meste på universiteter og andre højere læreanstalter, og næsten udelukkende med elektronionisering som metode til frembringelse af ioner. Resultaterne af en meget stor del af dette kortlægningsarbejde findes sammenfattet i Budzikiewicz, Djerassi og Williams' bog fra 1967 [2].

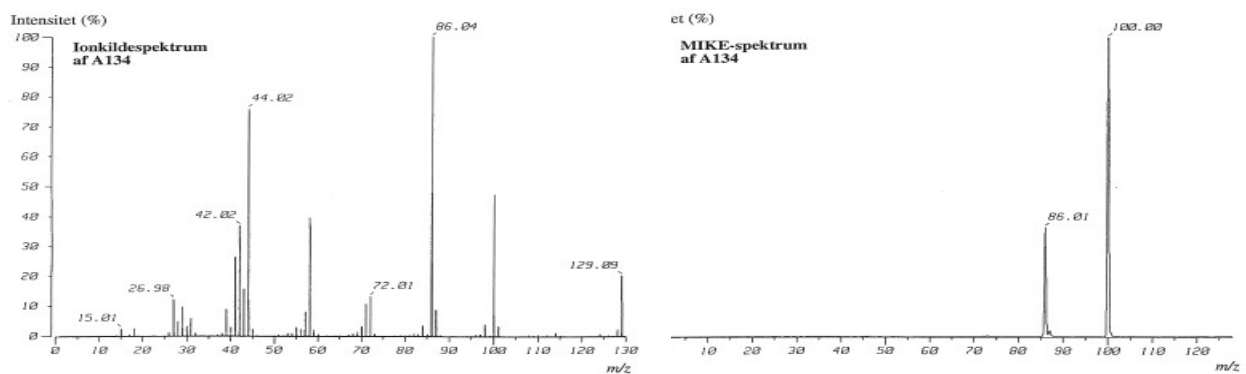
Beskrivelsen er stort set udelukkende baseret på det der kan uddrages af det almindelige massespektrum, dvs den omfatter alle reaktioner i instrumentets ionkilde. Sigtet er at forklare spektret, ved at finde de almene træk der ligger bag de reaktioner der fører til fremkomsten af de kraftigste og mest karakteristiske toppe. Da de fleste ioner nedbrydes ved en række konsekutive processer kommer meget dermed til at dreje sig om fragment-ioners reaktioner. Et gennemgående træk er, at molekylarionerne som kationradikaler reagerer meget forskelligt fra fragment-ionerne, der som oftest har et lige antal elektroner. Molekylarionerne nedbrydes ved typiske radikalreaktioner, og to sådanne forekommer gang på gang, intramolekylær H-atom flytning (der fx indleder McLafferty-omlejringen), og simpel spaltning af enkeltbindinger.

**Metastabile molekylarioner.** Henimod slutningen af denne udforskningsfase kunne det konstateres, at der kan være ret stor forskel på molekylarionernes reaktioner i massespektrometrets ionkilde, og deres reaktioner efter at have forladt ionkilden (de metastabile ioners reaktioner, Kapitel 3 og 4). Massespektret gengiver et analytisk meget anvendeligt men kemisk set noget ukarakteristisk billede af det ioniserede molekyles fragmentering, idet det af tekniske grunde

(apparatets opbygning) stort set udelukkende viser udfaldet af de hurtige reaktioner hos reaktanter med ret høj indre energi, og desuden ofte domineres af sekundære processers udfald (fragment-ionernes videre nedbrydning). Derimod er de langsommere reagerende ioners reaktioner oftere udtryk for egenskaberne hos nærmest termaliserede molekyler. Reaktionen i massespektrometrets ionkilde og de metastabile ioners reaktioner har dermed nogenlunde samme indbyrdes relation som pyrolyse og reaktioner ved stuetemperatur. Disse langsommere reaktioner kan observeres ved hjælp af MIKE metoden, som gør det muligt selektivt at følge de metastabile ioners spaltning (beskrives i Kapitel 3). Størstedelen af de eksperimentelle undersøgelser der indgår i dette arbejde bygger på MIKE spektre.

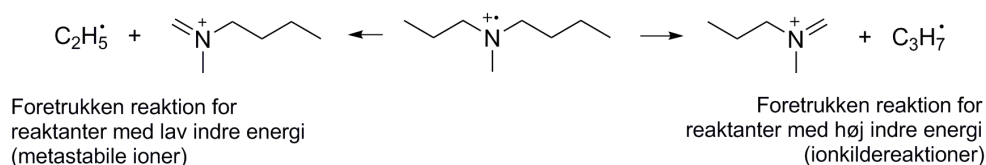
### Ioniserede aminers simple spaltning

**Konkurrerende spaltninger i ionkilden.** Allerede tidlige undersøgelser viste at ioniserede aminer i massespektrometrets ionkilde stort set udelukkende reagerer ved simpel spaltning [3]. Kan to næsten ens spaltningsreaktioner finde sted vil tab af det største radikal i reglen give anledning til den større top i massespektret; det samme gælder konkurrerende spaltningsreaktioner hos en lang række andre forbindelsestypers molekylarioner. Dette udfald er ret overraskende, idet elimination af det største radikal termokemisk set helt generelt er mindre favorabelt end elimination af det mindste. Forholdet kan belyses nærmere, da den simple spaltning som omtalt i Kapitel 1 er den fremherskende reaktion hos ioniserede tertiære aminer, uanset indre energi.



Figur 2.1 Tab af ethyl ( $\rightarrow m/z 100$ ) og propyl ( $\rightarrow m/z 86$ ) fra ioniseret N-methyl-N-propyl-butylamin; normalt massespektrum (70 eV), MIKE spektrum.

Ved alifatiske aminers simple spaltning fremkommer et alkylradikal og en immoniumion. Det fremgik af Levsen og McLafferty's undersøgelser [4] at immoniumionens struktur (konnektivitet) svarer til den oprindeligeamins, og Rudat og McEwen [5] viste sidenhen at alkylradikalet ligeledes har bevaret sin struktur. Reaktionen forløber således i ionkilden uden omlejring.



**Metastabile ioner.** De metastabile amin kationradikaler har tilstrækkelig indre energi til at reagere, men ikke tilstrækkeligt til at reagere hurtigt (dvs i ionkilden). Deres reaktioner kan beskrives tilfredsstillende indenfor ret enkle RRKM-rammer, hvor det vigtigste forhold er hvordan reaktanternes energifordeling (og dermed reaktionsmuligheder) afstikkes af de dominerende ionkildespaltningers termokemi.

Er de hyppigste ionkildespaltninger relativt energikrævende, som fx brud på CC bindinger i uforgrenede alkylgrupper, vil de metastabile molekylarioner have en relativt bred energifordeling, og dermed vil en række forskellige reaktioner være mulige. Stiller ionkildereaktionerne mere beherskede krav, som når spaltning sker ved forgrening, er de metastabile ioners energifordeling langt mere snæver, og dermed begrænsende (dette beskrives nærmere i Kapitel 4).

Tilsyneladende ukompliceret spaltning finder sted når uforgrenede alkylgruppers CC-bindinger brydes hos ioniserede tertiære aminer, og Kapitlerne 5-7 tager udgangspunkt i disse reaktioner.

I Kapitel 5 beskrives naturhistorie og termokemi for konkurrerende simple spaltninger, dels hos reaktanter der reagerer relativt langsomt (metastabile ioner), dels hos reaktanter som har overskudsenergi i betydeligt omfang og derfor reagerer hurtigt; her vægtes entalpi- og entropiovervejelser forskelligt.

Spaltning ved simpelt brud på CC bindinger finder som hovedregel sted i den intakte molekylarion, omend primære aminer med endestillet NH<sub>2</sub>-gruppe ofte først spaltes efter omlejring (se nedenfor). Kan konkurrerende spaltningssreaktioner finde sted taber de metastabile

ioner fortrinsvis det mindste radikal, den entalpimæssigt foretrukne proces. For ioner med høj indre energi sker det modsatte, fortrinsvis tab af det største, hvilket kan forstås ved hjælp af variationel transition state teori.

I Kapitel 6 betragtes selve spaltningens forløb, og eventuelle entalpi-barrierers tilstedeværelse søges begrundet. Det undersøges om barrieren kan observeres (metastabile topformer), hvordan den kan bestemmes (kvantekemiske metoder), og hvordan den kan forklares (valence bond teori). Tab af methylradikaler viser sig vanskeligere end tab af andre, hvilket skyldes formindsket stabilisering ved ladningsoverførsel i overgangstilstanden.

$\alpha$ -Spaltning i ioniserede aminers uforgrenede alkylgrupper, brud på  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}-$ , er i reglen en barrierefri, kontinuert endoterm proces, men sker reaktionen ved et forgreningspunkt kan intermediære barrierer gøre sig gældende. De afgørende forhold er reaktionsvarmen og graden af ladningsoverførsel i overgangstilstanden. Begge afhænger afgørende af reaktantens forgrening ved spaltningepunktet: ingen forgrening indebærer begrænset ladningsoverførsel, og dermed i reglen barrierefri spaltning. Forgorening bevirker derimod lavere reaktionsvarme og bedre ladningsstabilisering hos produkterne, dvs spaltningen kan have en barriere.

For ioner med lav indre energi gør simple valence bond overvejelser tilfredsstillende rede for overgangstilstandenes egenskaber og barrierernes tilstedeværelse; denne beskrivelse kan udbygges til en Shaik-Pross kurvekrydsningsmodel (Kapitel 6).

I Kapitel 7 beskrives de ret anseelige sekundære kinetiske isotopeffekter der indvirker på deuterium-mærkede kationradikalers simple spaltninger og på de eventuelle konkurrerende processer, for yderligere at belyse reaktionsforløbet og undersøge om den anvendte RRKM-beskrivelse (Kapitel 4) er fyldestgørende.

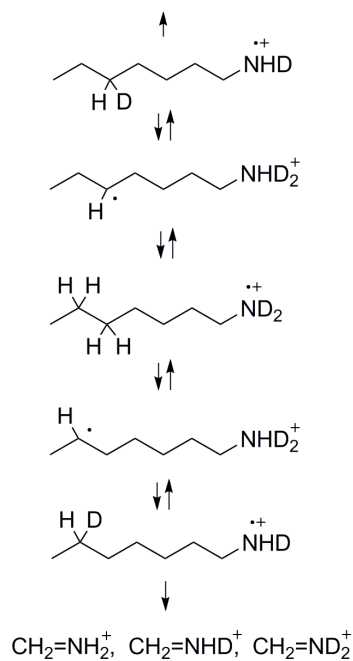
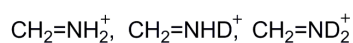
Isomerisering af ioniserede aminer via  $\beta$ - og  $\gamma$ -distoniske ioner kan komplicere tolkningen af de observerede tab af alkylradikaler fra metastabile molekylarioner (Kapitlerne 9-11). Dette gør sig i særlig udpræget grad gældende når alkylgruppen er primær, idet CC-spaltning i  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}-$  er forholdsvis bekostelig. Når disse omdannelser resulterer i forøget reaktantforgorening vil en efterfølgende spaltning stille lavere energikrav (Figur 2.3). Isomerisering er relativt langsom



sammenlignet med ionkildespaltning; dens konsekvenser ses derfor i MIKE spektrene, men er ikke fremtrædende i det almindelige masse-spektrum. Det afsluttende trin er i de fleste tilfælde CC-spaltning, og derved kan disse reaktioner blive taget for simple spaltninger – hvad de sådan set også er, blot ikke simple spaltninger i den oprindelige molekylarion.

### Amin molekylarioners isomerisering

**Reversibel H-atomflytning.** Omløjringernes første trin er som oftest intramolekylær hydrogenatom-afrivning (Kapitel 9). Det er på sin vis overraskende at denne reaktion ikke blev opdaget tidligere, idet hydrogenatomffiniteten hos  $\text{RNH}_2^+$  ligesom hos  $\text{RO}^\cdot$  er tilstrækkeligt stor til at det er energetisk favorabelt at rive H-atomer fra fx  $\text{CH}_2$ -grupper; dette kendes blandt andet fra Hofmann-Löffler-Freytag reaktionen [6].



findes hos ioniserede aminer i gasfase, og med opdagelsen af intramolekylær H/D-udskiftning hos *N*-deutererede alifatiske aminers metastabile molekylarioner kunne det slås fast, at H-atomafrivning er almindeligt forekommende og at den er reversibel; den kan forløbe via 5-, 6-, 7- og 8-leddede overgangstilstande (Kapitel 9).

Figur 2.2. Mange metastabile amin kationradikaler reagerer ved intramolekylær H-udskiftning mellem C og N før spaltning.

Hydrogenatomaffiniteten er særligt høj for  $-\text{NH}_2^+$  grupper, hvilket stemmer godt med at intramolekylær H-afrivning er særlig udpræget for ioniserede primære aminer. Imidlertid finder H-afrivning sted i direkte konkurrence med spaltningen, og det foretrukne udfald styres af termokemien. Her er CC-spaltning mere favorabel når den finder sted ved et forgreningspunkt, dvs når aminens alkylgruppe er sekundær eller tertiær. Sekundære aminer isomeriserer kun i begrænset omfang ad denne vej, og for ioniserede tertiære aminer

er der kun indirekte eksperimentel evidens for tilsvarende opførsel (sidst i Kapitel 5).

**Distoniske ioner.** Ved intramolekylær flytning af et H-atom fra C til N dannes distoniske isomere af de ioniserede aminer, isomere hvor ladning og radikal ikke er knyttet til samme atom i en sædvanlig Lewis beskrivelse [8]. Disse er kationradikaler uden et tilsvarende neutralt molekyle, og de mindste (molvægt) er ikke sjældent af lavere energi end den tautomere 'normale' molekylarion.  $\cdot\text{CH}_2\text{NH}_3^+$  og  $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$  er karakteristiske eksempler på  $\alpha$ - og  $\beta$ -distoniske ioner. Sådanne kan ikke dannes direkte ved ionisering af neutrale molekyler, men må frembringes ved bimolekylære reaktioner, ved omlejring, eller ved fragmentering af større ioner.

$\cdot\text{CH}_2\text{OH}_2^+$  er mere stabil end  $\text{CH}_3\overset{+}{\text{O}}\text{H}$

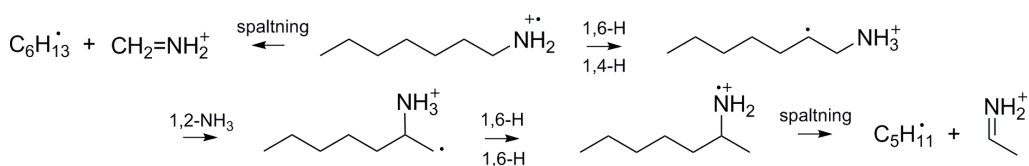
$\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$  er mere stabil end  $\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2$

Omdannelsen af små distoniske ioner til de tilsvarende konventionelle isomere kan involvere betragtelige entalpibarrierer, og den gensidige omdannelse finder derfor i nogle tilfælde kun vanskeligt sted [9]. Distoniske ioner med ladning og radikal placeret adskillige bindinger fra hinanden er dog gerne tilgængelige ved isomerisering af det ioniserede molekyle. De kan udvise intramolekylære N-H...C hydrogenbindinger, hvilket førte til opdagelsen af at alkyllradikaler er gode hydrogenbindingsacceptorer [10] (Kapitel 12).

### Spaltning efter omdannelse

Intramolekylær H-afrivning er nøgletrinnet ved de omlejring der fører til elimination af andre alkyllradikaler end de der tabes ved CC-spaltning i den ikke-isomeriserede molekylarion. Primære amin kationradikaler kan spaltes efter omlejring af carbon-skelettet via  $\gamma$ -distoniske isomere og cyclopropan-intermediater. Primære og sekundære amin kationradikaler kan tillige eliminere alkyllradikaler efter omlejring ved 1,2-NH<sub>3</sub> flytning i  $\beta$ -distoniske isomere, og sekundære og tertiære amin kationradikalers  $\alpha$ -distoniske isomere kan eliminere alkyllradikaler ved CN-spaltning. Omlejringerne får betydning i de tilfælde hvor omdannelse af tung-atom skelettet forøger graden af forgrening, da dette som omtalt gør mindre energikrævende spaltningreaktioner mulige (se Figur 2.3 og 2.4).

**Isomerisering ved  $\text{NH}_3$ -vandring i en  $\beta$ -distonisk ion.** Lige-kædede primære og sekundære aminers metastabile molekylarioner reagerer oftest ved spaltning af den oprindelige binding mellem C-2 og C-3, ikke som i ionkilden ved spaltning af bindingen mellem C-1 og C-2. Dette finder sted (Figur 2.3) ved  $\alpha$ -spaltning i en omlejret molekylarion, efter 1,2-flytning af nitrogenatomet i en  $\beta$ -distonisk isomer og (flere) H-atom flytninger mellem C og N og mellem C og C. Reaktionen og mekanisme beskrives i Kapitlerne 4 og 11.

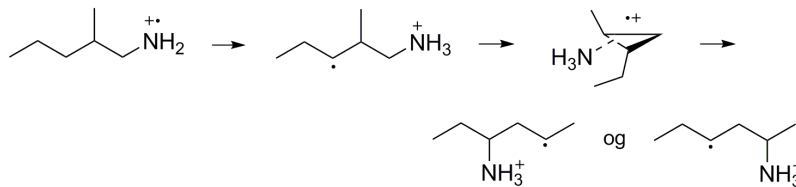


Figur 2.3. Isomerisering ved  $\text{NH}_3$ -vandring i  $\beta$ -distonisk intermediat; omdannelse af heptylammin kationradikal til 2-heptylammin, efter Audier [11]. Uforgrenede reaktanter uden tilstrækkelig energi til umiddelbar spaltning ( $E_0 \sim 110 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) kan omlejre og derpå fragmentere ( $E_0 \sim 50 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).

At fragmenteringen fortrinsvis foregår ad denne vej skyldes ikke at omdannelsen af fx heptylammin $^+$  til 2-heptylammin $^+$  i sig selv er særlig favorabel, men at  $\alpha$ -spaltning i 2-heptylammin $^+$  stiller betydeligt lavere energikrav end  $\alpha$ -spaltning i den oprindelige molekylarion.

**Isomerisering via  $\gamma$ -distoniske ioners ringslutning til cyclopropaner.** I tilstedeværelse af forgrening på C-2 eller C-3 kan primære aminers metastabile molekylarioner desuden spaltes efter omdannelse af carbonskelettet. Dette finder sted ved cyklisering-ringåbning i  $\gamma$ -distoniske isomere, med [cyclopropan- $\text{NH}_3$ ] $^+$  komplekser som mellemtrin (Figur 2.4). Også her sker den afsluttende bindingsbrydning ved  $\alpha$ -spaltning i en omlejret molekylarion (Kapitel 10).

Ioniserede aminers isomerisering ad den vej viser sig at forudsætte at den intermediære cyclopropan er i det mindste disubstitueret. En tilsvarende begrænsning gør sig af termokemiske grunde ikke gældende for fx ioniserede ethere, der kan omlejre på lignende måde (Kapitel 10).

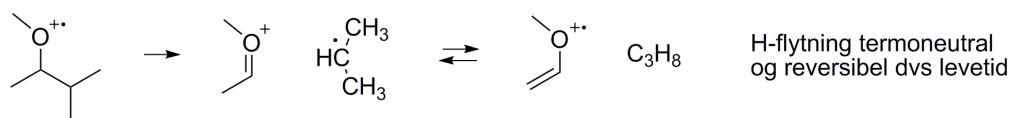


Figur 2.4. Isomerisering ved ringslutning-ringåbning via et cyclopropan-komplex; omdannelse af 2-methylpentylamins kationradikal til 2- og 3-hexylamins, efter Audier [12]. Åbner mulighed for mindre energikrævende spaltninger.

### Reaktion efter spaltning

**Ion-molekylekomplekser.** Den simple spaltning kan nær tærsklen tænkes at foregå trinvis, idet dissociation ikke nødvendigvis sker omgående efter at CC-bindingen brydes. Er reaktantens indre energi lav nok vil de to fragmenter-in-spe kunne udgøre et svagt bundet addukt, et ion-molekylekomplex; ellers vil dissociation følge umiddelbart (Kapitel 8). Ion-molekylekomplekser foreslås ikke sjældent som intermediater ved kationradikalers fragmentering, men det skorter i reglen på underbyggende argumentation for deres eksistens.

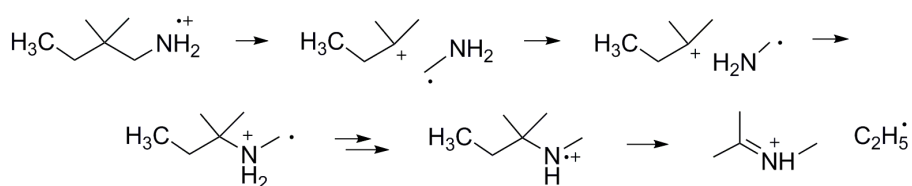
Det springende punkt er levetiden, om de findes længe nok til at kunne manifestere egne egenskaber eller reaktioner. Tab af alkan-molekyler fra bestemte forgrenede alkohol og ether kationradikaler indebærer gentagne, nogenlunde termoneutral hydrogenatom-udvekslinger efter CC-spaltning; sådanne tager tid, og fremhæver derved at intermediet, komplekset, i disse tilfælde lever længe nok til at vi kan tale om det (Kapitlerne 5 og 8).



Figur 2.5. Tab af alkanmolekyler fra ioniserede alkoholer, ethere og aminer kan forløbe via ion-molekylekomplekser.

Også andre  $\alpha$ -forgrenede metastabile alifatiske molekylarioner eliminerer neutrale alkaner i stedet for alkylradikaler. Det er uklart om disse reaktioner ligeledes forløber via ion-molekylekomplekser; den indledende CC-bindingsbrydning involverer i alle tilfælde samme binding som  $\alpha$ -spaltningen.

Foruden omlejring initieret af H-flytning findes for forgrenede aminer en hidtil upåagtet reaktionsvej, der indebærer dissociation-rekombination, dannelse af en C-N binding umiddelbart efter CC-spaltning (Figur 2.6). Dersom de efterfølgende H-skift lader sig gøre åbnes herved endnu en mulighed for spaltning efter omlejring [13] (Kapitel 8).



Figur 2.6. Spaltning af CC-binding hos  $\beta$ -forgrenede aminer efterfulgt af addition ved dannelse af CN-binding. Er carbonkæden lang nok kan dette føre til spaltning af den næste CC-binding.

**Beslægtede kationradikaler.** En del af de heri omtalte spaltnings- og omdannelsesreaktioner genfindes hos neutrale alkoxy- og alkoxyalkylradikaler, og hos ethers kationradikaler. Sammenligninger og analogier er fremhævet i de respektive kapitler.

## Ioniserede aminers fysiske egenskaber

**Dannelsesvarme.** Molekylarionernes dannelsesvarme kan bestemmes eksperimentelt ud fra deres ioniseringsenergi, og litteraturen indeholder data for de almindeligste alifatiske aminer [14]. Nøjagtig bestemmelse af ioniseringsenergi bygger imidlertid på vanskelige og tidskrævende målinger med specialinstrumenter, hvortil kommer at ionisering af aminer bevirker ret betydelige strukturændringer (se nedenfor). Dermed bliver der betydelig forskel på de vertikale og adiabatisk ioniseringsenergier, og slutresultatet, den eksperimentelle bestemmelse af molekylarionens dannelsesvarme, er derfor forbundet med kendelig usikkerhed.

Alternativet er at bestemme dannelsesvarmen ved kvantekemisk beregning, hvilket idag kan gøres med nogenlunde samme nøjagtighed som målingen (Kapitel 14). Dertil kommer at beregningsresultater for en større gruppe forbindelser er internt konsistente i langt højere grad end de eksperimentelt baserede resultater (som gerne stammer fra forskellige laboratorier og er bestemt med forskellige metoder), hvilket gør det betydeligt nemmere at afdække evt systematiske træk og at identificere suspekte resultater.

De dannelsesvarmer for alifatiske amin kationradikaler der fremkommer ved beregning med sammensatte ab initio metoder af G3-familien (Kapitel 14) stemmer ret godt overens med de bedste eksperimentelle bestemmelser. Det forekommer i denne forbindelse en anelse aparte at den store NIST-oversigt over ioners eksperimentelt bestemte termokemi [14] indeholder adskillige anslåede værdier for ioniserede aminers dannelsesvarme, uden at det oplyses hvad overslaget bygger på. De har dog for det meste gættet ret godt, visse problemer ufortalt [15].

For neutrale aminer gør der sig det lidt overraskende forhold gældende, at indførelse af en methylgruppe på N bevirker en svag forøgelse af dannelsesvarmen. For methyl- til butylamin og deres *N*-methylerede analoger høves fx (i kJ mol<sup>-1</sup>) -19/-15, -48/-44, -69/-65, -90/-86 for  $\Delta H_f(\text{RNH}_2)/\Delta H_f(\text{RNHCH}_3)$ . Forlænges en alkan på tilsvarende måde falder dannelsesvarmen derimod typisk med omkring 20 kJ mol<sup>-1</sup> for hver tilføjet CH<sub>2</sub>-gruppe [16]. Der er ikke nogen iøjnefaldende god forklaring på at *N*-methylering termokemisk set skiller sig ud på denne måde.

For ioniserede aminer gælder, at indførelse af en *N*-methylgruppe bevirker at ionens dannelsesvarme falder med 60-70 kJ mol<sup>-1</sup>, hvilket peger på at den konventionelle afbildning af ionen med den positive ladning lokaliseret på aminogruppen er ganske rimelig. Indføres en methylgruppe på  $\alpha$ -carbon falder neutrale aminers dannelsesvarme med ~35 kJ mol<sup>-1</sup>; for aminers kationradikaler er ændringen kun lidt større, 40-50 kJ mol<sup>-1</sup>. Generelt gælder for isomere, neutrale aminer at de primære har lavere dannelsesvarme end de sekundære, som igen har lavere dannelsesvarme end de tertiære. For ioniserede aminer gælder de modsatte relationer, og forskellene er noget større.

Er aminogruppen i isomere ioniserede aminer lokaliseret på et primært carbonatom er dannelsesvarmen lidt højere end når aminogruppen befinder sig på et sekundært carbon, dvs isomerisering af fx pentylamin<sup>+</sup> til 2-pentylamin<sup>+</sup> ville være svagt exoterm. Forskellen er 10-20 kJ mol<sup>-1</sup>, lidt afhængig af hvorvidt sammenligningen vedrører primære, sekundære eller tertiære amin kationradikaler. Neutrale aminers dannelsesvarmer varierer på helt tilsvarende vis; ladning og uparret elektron har ingen større indvirkning på disse forhold.

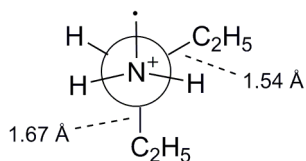
De systematiske træk ved dannelsesvarmerne lader formode at disse på rimelig måde vil kunne forudsiges ud fra additivitetsprincipper som Bensons [16], for neutrale med noget større nøjagtighed end for kationradikalerne; et eksempel indgår i Kapitel 14.

**Struktur.** Ved adiabatisk ionisering af alifatiske aminer finder en iøjnefaldende strukturændring sted, idet det pyramidisk koordinerede nitrogenatom omdannes til et hvor N befinder sig i samme plan som liganderne (sådan nogenlunde); dette kan ses som en følge af at ioniseringen indebærer tab af en af nitrogens lone-pair elektroner.

Beregningerne viser dertil, at i den mest favorable konformation er bindingen mellem C-1 og C-2 i alkylkæden nogenlunde parallel med den enkelt-besatte orbital på N, dvs at HNCC toplansvinklen i fx CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup> er ca 90° [17,18]; hos neutrale aminer har den mest stabile rotamer en C-H binding parallel med nitrogenatomets lone pair. Vekselvirkningen hos primære aminers kationradikaler er tilmed af en sådan art at bindingen mellem C-1 og C-2 er noget længere end normale CC-bindinger, i visse tilfælde betragteligt meget længere [17].

Dette illustreres af 3-pentylamin kationradikalets struktur (Figur 2.7). Her optræder den usædvanlige bindingslængde når CC-bindingen er

parallel med den enkelt-besatte orbital på N. Afvigelsen fra det 'normale' er mest udpræget i de tilfælde hvor  $\alpha$ - og/eller  $\beta$ -carbon-atomet bærer substituent. Hos sekundære og tertiære aminers kationradikaler gør effekten sig gældende i mindre udpræget grad, og usædvanlige bindingslængder af denne art observeres ikke hos ammoniumioner eller hos distoniske isomere af amin kationradikaler.



Figur 2.7. Newman projektion af 3-pentylamins kationradikal. HNCC toplansvinklen med den 'nederste' ethylgruppe er tæt på  $90^\circ$ .

At visse CC-bindinger i kationradikaler kan være særligt lange blev først bemærket af Bauld [19], og en meget omhyggelig undersøgelse fra Radom [20] af CC-bindingslængden i ethanols kationradikal underbygger at der ikke er tale om en beregningsmæssig artefakt. Forhold af denne art spiller en særlig rolle når carbonskelettet er forgrenet [21], og Bouchoux og medarbejdere [22] har fremført, at disse egenskaber lader sig tolke ved hjælp af valence bond modeller.

Den forøgede bindingslængde kan ses som forspil til spaltning af den pågældende CC-binding. Den skyldes hyperkonjugationsvekselvirkninger med den enkeltbesatte orbital på N, af samme art som de der ligger bag  $\beta$ -sekundære deuterium isotopeffekter (Kapitel 7). Arnold [23] har påpeget at vekselvirkninger af denne art også indvirker på alifatiske kationradikalers spaltning i kondenseret fase.

Den beregnede afstand mellem C-1 og C-2 varierer noget med beregningsmetoden, men dannelsesvarmen ændrer sig ikke tilsvarende (uændret, indenfor en  $\text{kJ mol}^{-1}$  eller to). Eksempelvis er G3-værdierne for isobutylamins kationradikals dannelsesvarme  $740 \text{ kJ mol}^{-1}$  og  $741 \text{ kJ mol}^{-1}$ , beregnet med hhv MP2-geometrien ( $r_{\text{CC}} 1.65 \text{ \AA}$ ) og B3LYP-geometrien ( $r_{\text{CC}} 1.71 \text{ \AA}$ ) som udgangspunkt.

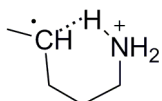
Begge de omtalte strukturændringer bidrager til at gøre eksperimentel bestemmelse af alifatiske aminers (og alkoholors) adiabatisk ioniseringsenergi vanskelig, hvilket understreger nytten af at basere bestemmelsen af ioniserede aminers termokemiske egenskaber på kvantekemiske beregningsresultater.



De konformationelle forhold hos ioniserede alkylaminer synes ikke iøjnefaldende forskellige fra dem man antræffer hos neutrale aminer, når bortses fra at en usædvanlig *gauche*-effekt gør sig gældende. *Gauche* vekselvirkninger der involverer aminogruppen synes ikke at være synderlig destabiliserende; dette kunne tilskrives en stabiliserende vekselvirkning mellem CH og  $\text{NH}_2^+$  af samme størrelse som den normale *gauche* effekt (men med modsat fortegn). Alifatiske ammoniumioner viser tilsvarende vekselvirkninger. Konformere med CH/CH *gauche* vekselvirkninger er derimod som forventet destabiliseret med 3-4 kJ mol<sup>-1</sup>; CH/NH og CH/CH *gauche* vekselvirkninger i neutrale aminer synes normale (lidt i modstrid med hvad Benson [16] skriver).

## Inter- og intramolekulære hydrogenbindinger

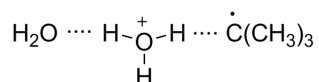
At der i ammoniumioner og hos ioniserede primære aminer skulle være en tiltrækkende vekselvirkning mellem methylengrupper og  $\text{-NH}_2^+$  eller  $\text{NH}_3^+$  grupper stemmer godt overens med de betydelige stabiliserende vekselvirkninger der gør sig gældende mellem fx  $\text{H}_3\text{O}^+$  og alkaner [24]. Endnu mere udprægede er de vekselvirkninger i  $\gamma$ - og  $\delta$ -distoniske isomere af ioniserede alkylaminer som skyldes hydrogenbindinger mellem  $\text{CH}^+$  og  $\text{NH}_3^+$  [17]. Disse er årsag til at de *gauche* konformere her er betydeligt mere stabile end *trans* formerne (Kapitlerne 9 og 12).



Figur 2.8. Intramolekylær hydrogenbinding i pentylamin kationradikalets  $\delta$ -distoniske isomer.

Helt tilsvarende vekselvirkninger forekommer hos alkoholor og carbonylforbindelsers  $\gamma$ - og  $\delta$ -distoniske kationradikaler.

Beregningsmæssige undersøgelser viser at intermolekulære hydrogenbindinger til alkylradikaler i gasfase er fuldt så stærke som hydrogenbindinger til 'almindelige' acceptorer, og at de manifesterer sig på samme måde, gennem bindingslængdeændringer og markante IR rødsift. Alkylradikaler udviser i særdeleshed gode acceptoregenskaber overfor kationiske protondonorer [10] (beskrevet nærmere i Kapitel 12), hvilket er afgørende for de intramolekulære vekselvirkninger i distoniske alifatiske kationradikaler, uanset heteroatomets art.



Figur 2.9. Hydrogenbindingen fra  $\text{H}_3\text{O}^+$  til tert-butyl radikalet er stærkere end den til vand.

Alkylradikalernes styrke som hydrogenbindingsacceptorer viser sig at afhænge af deres ioniseringsenergi snarere end af deres baseegenskaber, hvilket fremhæver at ladningsoverførsel spiller en stor rolle for hydrogenbindingers styrke.

## Litteraturhenvisninger og noter til Kapitel 2

- 1 Det første kommercielle instrument blev i 1942 leveret af Consolidated Engineering Corporation til Atlantic Refining Company. Det første danske massespektrometer blev bygget på Københavns Universitet af E. Buch Andersen tidligt i 1920'erne, med henblik på undersøgelse af ammoniakdannelse ved elektrisk udladning (disputats 1926, *Studier over Dannelsen af Ammoniak ved Elektronstød*). Da dette arbejde var tilendebragt blev instrumentet kannibaliseret. Først i 1951 anskaffedes et kommercielt instrument herhjemme, ligeledes fra CEC, med henblik på isotopanalyse. Se E. Larsen, *Massespektrometri i Danmark før og nu*. Fysisk Tidsskrift, **84**, 162-76 (1986).
- 2 H. Budzikiewicz, C. Djerassi og D. H. Williams, *Mass Spectrometry of Organic Compounds*. Holden-Day, San Francisco, 1967.
- 3 R. S. Gohlke og F. W. McLafferty, *Mass spectrometric analysis. Aliphatic amines*. Anal. Chem., **34**, 1281-87 (1962).
- 4 K. Levsen og F. W. McLafferty, *Structure and unimolecular reactions of gaseous ethyl- and propylimmonium ions*. J. Am. Chem. Soc., **96**, 139-44 (1974).
- 5 (a) M. A. Rudat og C. N. McEwen, *Radical trapping in a mass spectrometer ion source*. J. Am. Chem. Soc., **103**, 4343-49 (1981).  
 (b) M. A. Rudat og C. N. McEwen, *Gas-phase radical structures. Radical trapping*. J. Am. Chem. Soc., **103**, 4349-54 (1981).  
 (c) M. A. Rudat og C. N. McEwen, *Isomerization of gas-phase hydrocarbon ions. Radical trapping*. J. Am. Chem. Soc., **103**, 4355-59 (1981).
- 6 (a) S. Wawzonek og P. J. Thelen, *Preparation of N-methylgranatanine*. J. Am. Chem. Soc., **72**, 2118-20 (1950).  
 (b) E. J. Corey og W. R. Hertler, *A study of the formation of haloamines and cyclic amines by the free radical chain decomposition of N-haloammonium ions (Hofmann-Löffler reaction)*. J. Am. Chem. Soc., **82**, 1657-68 (1960).  
 (c) M. E. Wolff, *Cyclization of N-halogenated amines (the Hofmann-Löffler reaction)*. Chem. Rev., **63**, 55-64 (1963).  
 (d) Y. L. Chow, W. C. Danen, S. F. Nelsen og D. H. Rosenblatt, *Nonaromatic aminium radicals*. Chem. Rev., **78**, 243-74 (1978).
- 7 H. O. Krabbenhoft, *The Hofmann-Löffler hydrogen abstraction process in the mass spectrometry of 1-alkoxy-9-methyl-9-azabicyclo[3,3,1]nonanes*. J. Org. Chem., **41**, 1774-77 (1976).
- 8 (a) Betegnelsen skyldes Radom og blev hurtigt alment anvendt, med græske bogstaver som afstandsangivelse. B. F. Yates, W. J. Bouma og L. Radom, *Detection of the prototype phosphonium, sulfonium og chloronium ylides by neutralization-reionization mass spectrometry: A theoretical prediction*. J. Am. Chem. Soc., **106**, 5805-08 (1984).  
 (b) S. Hammerum, *Distonic radical cations in gaseous and condensed phase*. Mass Spectrom. Rev., **7**, 123-202 (1988).
- 9 (a) J. W. Gauld, H. E. Audier, J. Fossey og L. Radom, *Water-catalyzed interconversion of conventional and distonic radical cations: methanol and the methyleneoxonium radical cations*. J. Am. Chem. Soc., **118**, 6299-6300 (1996).  
 (b) J. W. Gauld og L. Radom, *Effects of neutral bases on the isomerization of conventional radical cations,  $\text{CH}_3\text{X}^+$ , to their distonic counterparts,  $\cdot\text{CH}_2\text{XH}^+$ : proton transport catalysis and other mechanisms*. J. Am. Chem. Soc., **119**, 9831-39 (1997).

- 10 S. Hammerum, *Alkyl radicals as hydrogen bond acceptors: computational evidence*. J. Am. Chem. Soc., **131**, 8627-35 (2009).
- 11 H. E. Audier, G. Sozzi og J. P. Denhez, *Réactions unimoléculaires des cations radicaux  $[CH_3(CH_2)_{n-1}NH_2]^+$  en phase gazeuse*. Tetrahedron, **42**, 1179-90 (1986).
- 12 H. E. Audier, J. P. Denhez, A. Milliet og G. Sozzi, *Transposition des cations radicaux aminés en spectrométrie de masse*. Can. J. Chem., **62**, 931-38 (1984).
- 13 A. H. Pedersen, C. B. O. Nielsen, G. Bojesen og S. Hammerum, *Isomerization of metastable amine radical cations by dissociation-recombination*. Europ. J. Mass Spectrom., **20**, 635-39 (2015).
- 14 (a) S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin og W. G. Mallard, *Gas-phase ion and neutral thermochemistry*. J. Phys. Chem. Ref. Data, **17** suppl. vol. 1 (1988).  
(b) NIST Chemistry WebBook. <http://webbook.nist.gov/chemistry>.
- 15 J. L. Holmes og C. Aubry, *Neutral and ion thermochemistry; an account of its present status and significance*. Mass Spectrom. Rev., **28**, 694-700 (2009).
- 16 S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*. Wiley, New York, 1976.
- 17 S. Hammerum og C. B. Nielsen, *Intramolecular hydrogen bonding and hydrogen atom abstraction in aliphatic amine radical cations*. J. Phys. Chem. A, **109**, 12046-53 (2005).
- 18 I. Janovsky, W. Knolle, S. Naumov og F. Williams, *EPR studies of amine radical cations: thermal and photoinduced rearrangements of n-alkylamine radical cations to their distonic forms in low-temperature freon matrices*. Chem. Eur. J., **10**, 5524-34 (2004).
- 19 (a) D. J. Bellville og N. L. Bauld, *The elongated (one electron) carbon-carbon bond in  $\sigma$  and n organic cation radicals*, J. Am. Chem. Soc., **104**, 5700-02 (1982).  
(b) D. J. Bellville, R. A. Pabon og N. L. Bauld, *Long bonds in cation radicals of vicinally difunctional molecules*. J. Am. Chem. Soc., **107**, 4978-79 (1985).
- 20 J. W. Gauld og L. Radom, *Accurate theoretical structures of radical cations containing unusually long bonds: the structures of  $CH_3CH_2OH^+$ ,  $CH_3CHOH_2^+$  and  $\cdot CH_2CH_2OH_2^+$* . Chem. Phys. Lett., **275**, 28-34 (1997).
- 21 S. Hammerum, L. B. Jensen og M. Mohr, *Isotope effects on the unimolecular dissociation of ionized 3-methyl-2-butanol: reactions via a long-lived C-H-C hydrogen-bridged ion-neutral complex*. J. Phys. Chem. A, **109**, 3159-65 (2005).
- 22 G. Bouchoux, F. Berruyer, P. C. Hiberty og W. Wu, *Classical and distonic radical cations: a valence bond approach*. Chem. Eur. J., **13**, 2912-19 (2007).
- 23 A.L. Perrott, H. J. P. de Lijser og D. R. Arnold, *The importance of conformational effects on the carbon-carbon bond cleavage of  $\beta$ -phenethyl ether radical cations*. Can. J. Chem., **75**, 384-97 (1997).
- 24 (a) S. G. Olesen og S. Hammerum, *Hydrogen bonding to alkanes: computational evidence*. J. Phys. Chem. A, **113**, 7940-44 (2009).  
(b) S. G. Olesen, T. L. Gausco, G. H. Weddle, S. Hammerum og M. A. Johnson, *Vibrational predissociation spectra of the Ar-tagged  $[CH_4 \cdots H_3O^+]$  binary complex: spectroscopic signature of hydrogen bonding to an alkane*. Mol. Phys., **108**, 1191-97 (2010).