

*When I use a word, Humpty Dumpty said
in a scornful tone of voice,
it means exactly what I choose it to mean,
neither more nor less.*

Lewis Carroll, *Through the Looking Glass* (1872)

8 Spaltning uden umiddelbar dissociation; ion-molekylekomplekser

Reaktionsligninger

Ion-Molekylekomplekser
Levetid

Alkantal fra ethere, alkoholer og aminer
H/D-udskiftning og KER

Brud på CN bindinger; NH₃-vandring

Spaltning kan være reversibel
CC bindingsbrud, CC bindingsdannelse; reversibilitet
CC bindingsbrud, CN bindingsdannelse; isomerisering

En tidlig (men forholdsvis grundig) beskrivelse af dannelse og omdannelse af ion-molekylekomplekser i gasfase findes i S. Hammerum, *Isomers and isomerization of molecular ions: the formation of stable ion-neutral complexes during unimolecular dissociation*, et kapitel i *Fundamental Aspects of Gas Phase Ion Chemistry*; red. K. R. Jennings; Kluwer, Dordrecht, 1991; pp 379-90. En lettere læselig (og lettere tilgængelig) udgave heraf findes på <http://www-mf.kiku.dk/art/odile.pdf>.

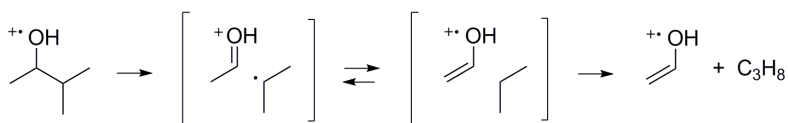
Derudover trækker dette kapitel på S. Hammerum, *The formation and stabilization of intermediate ion-neutral complexes in radical cation dissociation reactions*. J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1988**, 858, S. Hammerum og H. E. Audier, *Experimental verification of the intermediacy and interconversion of ion-neutral complexes as radical cations dissociate*. J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1988**, 860, P. Mourgues, H. E. Audier og S. Hammerum, *Hydrogen transfer and alkyl radical addition via [hydrocarbon/alcohol]⁺ ion-molecule complexes*. Org. Mass Spectrom., **26**, 339-41 (1991), S. Hammerum, M. M. Hansen og H. E. Audier, *On the release of translational energy when stable intermediate ion-neutral complexes dissociate*. Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc., **160**, 183-92 (1997), og 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).

December 2017, Steen Hammerum, steen@kiku.dk
(mindre rettelser, august 2018)

Sammenfatning

Ion-molekylekomplekser kan fremkomme ved ufuldstændig bindings-spaltning hos kationradikaler i gasfase; de indgår ofte i mekanisme-forslag, men deres eksistens dokumenteres kun sjældent.

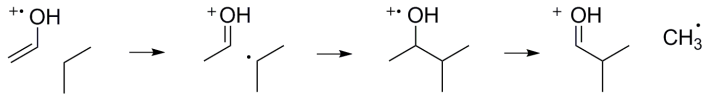
Brud på CC-bindinger i mættede alifatiske kationradikaler i gasfase fører ikke nødvendigvis til umiddelbar dissociation; nogle reaktioner forløber via intermediære ion-molekylekomplekser. Reaktionsforløb der involverer spaltning uden adskillelse foreslås ikke sjældent, men som oftest uden at kompleksernes eventuelle tilstedeværelse underbygges. Det springende punkt er om de findes tilstrækkeligt længe til at de kan tillægges egne egenskaber. At det under visse omstændigheder kan være tilfældet bekræftes af den reversible CH/CH udskiftning af hydrogenatomer der ledsager elimination af alkan-molekyler fra bestemte ioniserede sekundære alkoholer og deres ethere; gentagne flytninger tager tid, og viser dermed levetid.



Alkantalb fra forgrenede alifatiske molekylarioner involverer dog ikke altid intermediære ion-molekylekomplekser med levetid af betydning.

Komplekser med små, upolære, neutrale komponenter holdes sammen af ret svage elektrostatiske vekselvirkninger. Skal kompleksene ikke dissociere hurtigt må den indre energi være lav, og derfor vil de kun kunne dannes ved lidet energikrævende reaktioner. Den lave indre energi indebærer tillige at dissociation af komplekser med en vis levetid kun vil ledsages af ganske lille frigørelse af translationsenergi, dvs give anledning til ganske smalle metastabile toppe.

Den simple spaltning af mættede alifatiske kationradikaler er i princippet en reversibel reaktion, hvis modstykke er gasfaseaddition af alkylradikaler til protoniserede carbonylgrupper og iminer. Såvel addition som spaltning observeres når reaktion mellem oxoniumioner og alkylradikaler dannet in situ fører til alkohol molekylarioner hvis tilstedeværelse fremgår af de efterfølgende spaltningsreaktioner.

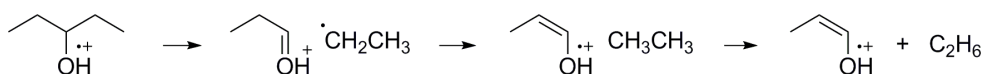


Flere forskellige isomeriseringsreaktioner hos amin kationradikaler kan tænkes at involvere intermediære ion-molekylekomplekser. CC-spaltning i β -forgrenede ioniserede aminer kan efterfølges af CN bindingsdannelse når ladningsoverførsel mellem alkylradikal og immoniumion er en reel mulighed, hvilket ligger bag hidtil upågtede isomeriseringsreaktioner. Dernæst kan NH_3 -vandring i γ -distoniske isomere af amin molekylarioner forløbe via $[\text{NH}_3\text{-cyclopropan}]^+$ ion-molekylekomplekser, hvorimod NH_3 -vandring i β -distoniske amin kationradikaler næppe indebærer adskillelse; disse reaktioner beskrives nøjere i Kapitel 10 og 11.

Reaktionsligninger

Det kan være problematisk at beskrive reaktioners detaljerede forløb ved hjælp af kemiske ligninger. Omdannelsen illustreres gerne ved hjælp af afbildninger af formodede mellemtilstande, men disse bliver let læst som explicitte beskrivelser af konkrete stadier på reaktionens vej.

Som eksempel kan elimination af alkanmolekyler fra alkoholer kation-radikaler opskrives trinvis:



Figur 8.1. Tab af ethan fra ioniseret 3-pentanol afbildet som trinvis proces.

Dette kan nemt forstås som en angivelse af at processen forløber via noget der minder om et ionpar, et ion-molekylekomplex af $C_2H_5\cdot$ og $CH_3CH_2CH=OH^+$, dvs at reaktionsforløbet konkret involverer diskrete mellemtrin, uanset at hensigten måske blot var at angive den forventede rækkefølge når bindingerne blev brudt og dannet undervejs.

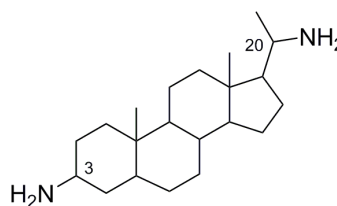
Så længe der er tale om en overordnet beskrivelse er det uden konsekvenser om det enkelte billede gengiver en flygtig konfiguration eller et veldefineret intermediat – de forhold der bestemmer hvor svært det er for reaktionen at forløbe som angivet afhænger næppe i særlig grad af om der er ujævnheder undervejs på potentialenergioverfladen. Imidlertid har billeder af den art det med at forlede både skriver og læser til at tro at de gengiver virkeligheden [1], og før man har fået set sig om er tilstedeværelsen af et intermediært ion-molekylekomplex blevet en del af forklaringen.

At dømme efter litteraturen er dette en hyppigt forekommende situation når flertrinsreaktioner skal beskrives. Finder andet end simpel dannelse og brydning af bindinger sted kan det være bekvemt at anskueliggøre forløbet med billeder af hypotetiske intermediater, og at begrunde detaljer med disses formodede egenskaber. Ikke mindst når alternativet er ubekymrede krumme pile. Dette er imidlertid ikke ret tilfredsstillende hvis de formodede intermediater kun har netop de egenskaber som forklaringen forudsætter, og deres eventuelle tilstedeværelse dermed ikke umiddelbart kan efterprøves.

Ion-molekylekomplexer

Analogt med ideen om ionpar ved substitutionsreaktioner i opløsning indgår antagelsen om ion-molekylekomplexer ofte i forklaringen når ioners reaktioner i gasfase beskrives; kompleksene er derved næsten umærkeligt forvandlet fra illustration til enheder med selvstændig eksistens.

Da de først dukkede op i litteraturen om kationradikalers unimolekylære spaltning var det som overbevisende tolkning af en overraskende observation, hvor Longevialle [2] viste at meget-langvejsvekselvirkninger finder sted ved spaltning af visse aminosteroider (reaktion mellem aminogrupe efter α -spaltning ved C-20).



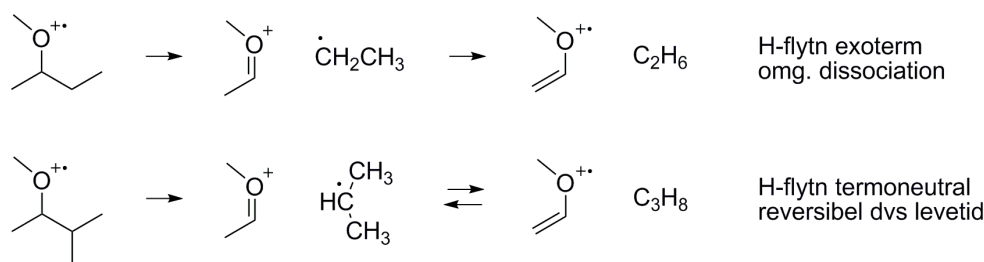
Indtil da havde det, mekanistiske overvejelser ufortalt [3], været en uimodsagt sandhed at bindingsspaltning i massespektrometret var irreversibel og ikke kunne efterfølges af intermolekylære reaktioner. Nu blev ideen om reaktion mellem endnu-ikke-adskilte spaltning-produkter indenfor et ion-molekylekomplex derimod til en ret almindelig ad hoc forklaring, dog uden almindelig enighed om hvorvidt kompleksene burde tænkes som overgangstilstande eller betragtes som veldefinerede intermediater, eller om deres tilstedeværelse burde kunne undersøges på anden måde end gennem de bekvemme forklaringer de frembød. De omtales ind imellem som 'ion-neutral kompleks', for at betone at den ikke-ioniske komponent ikke nødvendigvis er et lukket-skals molekyle.

Et tidligt forsøg på at afstikke retningslinier for samtalen herom [4] vandt ikke genklang. Tvært imod; nogenlunde samtidig sammenfattede en række oversigtsartikler med stor begejstring de til grund liggende observationer og afledte forklaringer, og blotlagde derved det bekymrende fravær af underbyggende kendsgerninger og argumenter [5].

Komplexernes tiltrækningskraft beror nok blandt andet på didaktiske forhold. Når mættede kationradikalers unimolekylære reaktioner søges beskrevet savnes ellers lærebøgernes angrebepunkter (som umættetheder eller Lewis-sure positioner) eller angrebsvåben (fx lone pairs), men forslaget om diskrete intermediater kompenserer delvis herfor.

Levetid. Det springende punkt var (og er) i reglen levetiden. Denne afhænger for et eventuelt ion-molekylekomplex af dets indre energi og af hvor stærkt kompleksets komponenter er bundet til hinanden; hvis svagt kan følge hurtig dissociation. Derfor kan dannelsen af komplekset heller ikke fordre synderligt; er den kritiske energi her ikke lav vil overskudsenergien være så høj at dissociation må følge stort set omgående, i det mindste når ikke den neutrale komponent har et anseeligt dipolmoment.

Dette forhold begrænser antallet af reaktioner der ville kunne finde sted via ion-molekylekomplekser med rimelig levetid, idet bindingsbrud med tilstrækkeligt lav kritisk energi i reglen kun gør sig gældende hos α -forgrenede alifatiske molekyllarioner, som fx af sekundære alkoholer. Andet koster oftest ret meget. Levetiden vil desuden begrænses af eventuelle exoterme intra-komplex reaktioner; sådanne vil bevirke hurtig dissociation.

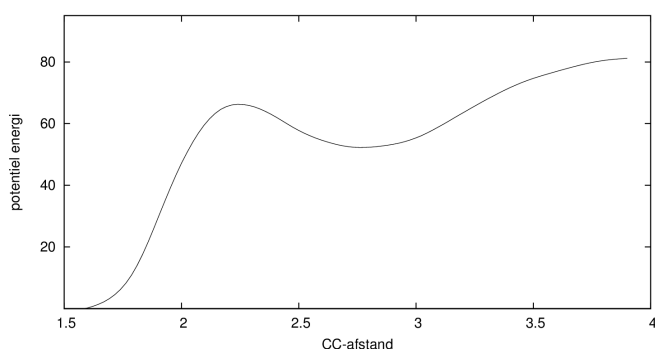


Figur 8.2. Alkantan fra forgrenede ether kationradikaler kan tænkes ske via ion-molekylekomplekser. Dissociation uden udskiftning når H-flytningen er exoterm, reversibel udskiftning når H-flytning er nogenlunde termoneutral.

Under unimolekylære reaktioner kan ion-molekylekomplekser fremkomme på forskellig vis. Nogle ved simpelt bindingsbrud, nogle ved videre omdannelse ved intra-komplex reaktion (fx H-atomafrivning), og derved dannelse af endnu et kompleks, af de endnu-ikke-adskilte endelige produkter. Denne sondring stod tidligt ikke alle klart, hvilket førte til kontroverser [6,7] der illustrerer at 'komplex' er et gummiord (jfr dette kapitels motto).

En skematisk gengivelse af potentiel energiforløbet for reaktioner med intermediære ion-molekylekomplekser er nært beslægtet med skjultbarriere beskrivelsen fra Kapitel 5 (Figur 8.3), hvor den egentlige bindingsbrydning fører reaktanten til og en smule forbi den første

barriere, og hvor produkternes videre adskillelse styres af de intermolekulære vekselvirkninger mellem disse (elektrostatik, hydrogenbindinger, H-overførsel, osv). Eventuelle komplekser antages at gøre sig gældende i basin'et (Figur 8.3); om disse kan siges at have en selvstændig eksistens undervejs bestemmes af deres levetid, som kun vil kunne være tilstrækkelig dersom den anden barriere (reaktionsvarmen) ikke adskiller sig særlig fra den første. Er den for høj beskriver basin'et blot én blandt flere dele af reaktantmanifolden, er den for lav beskriver basin'et blot produktadskillelsens første del.

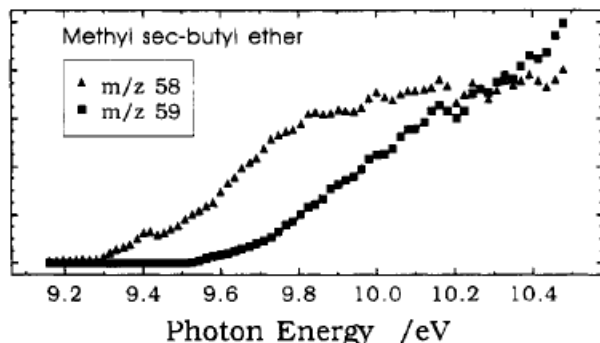


Figur 8.3. Kvalitativ gengivelse af den potentielle energis variation med CC-afstand ved spaltning med skjult barriere.

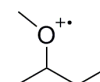
Alkantab fra ioniserede alkoholer og ethere

Mange α -forgrenede alifatiske kationradikaler kan foruden tab af alkylradikaler ved simpel spaltning eliminere alkan-molekyler, formelt set ved en 1,2-elimination, hvor alkylradikalet river et hydrogenatom fra nabo-carbon til sig (Figur 8.2). Dette blev opdaget af Cooks og medarbejdere (flere gange [8,9]). Alkantab observeres især hos metastabile molekylarioner, og omtales ind imellem som prototypen på reaktioner der forløber via ion-molekylekomplekser [4,10,11].

Når de metastabile molekylarioners indre energi er ret skarpt opadtil begrænset, dvs når ionkildespaltningernes kritiske energi er lav (Kapitel 4), er det muligt at undersøge om egentlige ion-molekylekomplekser optræder undervejs, om de lever længe nok til at vi kan tale om dem og se dem manifestere egne egenskaber. Netop ved alkantab fra sekundære alkohol og ether kationradikaler [12] har CC-bindingsbrydningen ret lav kritisk energi, og spaltning hos de metastabile molekylarioner vil kunne føre til et ikke-særlig-energirigt produkt-par (Figur 8.2).

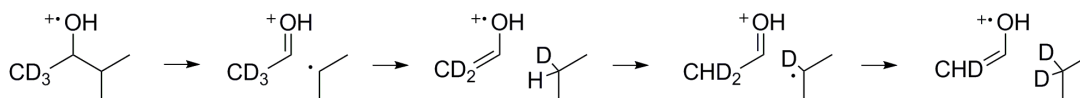


Figur 8.4. Fotoionisering af methyl-sec-butylether; ionudbytte som funktion af fotonenergi. Nær tærsklen er tab af ethan (m/z 58) betydeligt hurtigere end tab af ethyl (m/z 59) (taget fra [10]).



Fotoioniseringsmålinger [10,13] (eksempel i Figur 8.4) viser således at alkantab finder sted fra reaktanter med indre energi i et bestemt, ret lille interval lige over tærsklen, hvor det tilsvarende alkylradikal endnu ikke kan tabes.

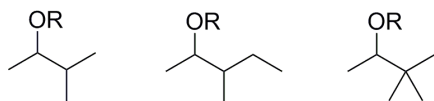
H/D-udskiftning og KER. Det er uklart om den metastabile alkohol eller ether molekylarion før dissociation har en forlænget α -CC-binding [14,15], eller om denne bør betragtes som helt brudt og reaktanten omdannet til to relativt selvstændige enheder (et kompleks). Hvis den H-overførsel efter CC-bindingsbrud der fører til alkan-tab er exoterm vil den omgående efterfølges af dissociation; er den omtrent termoneutral kan den være reversibel og medføre H/D udskiftning hos isotopmærkede reaktanter (Figur 8.5) [12,16].



Figur 8.5. Gensidig omdannelse af alkyl- og alkan-komplexer bevirker H/D udskiftning, som for 3-methyl-2-butanol tilmed udviser en betydelig isotopeffekt (resulterer fortrinsovis i tab af propan- d_2 fra den trideutererede molekylarion).

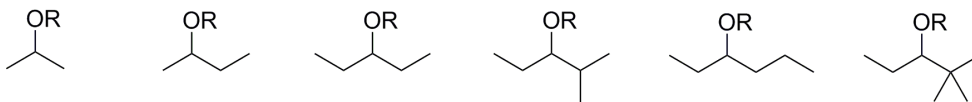
Hvor H/D udskiftning observeres [12] er ion-molekylekomplexets tilstedeværelse dermed dokumenteret; det er ved disse reaktioner ikke blot en bekvem forklaring. De gentagne H-flytninger tager tid, hvilket bekræfter at komplekset lever længe nok til at det kan tillægges en selvstændig eksistens. I de konkrete tilfælde er forudsætningen at reaktanten er forgrenet og at H-afrivningen finder sted på CH_3 (Figur 8.6). Kompleksets tilstedeværelse undervejs underbygges yderligere af at den endelige dissociation giver anledning til rigtig smalle metastabile

toppe [16,17], dvs stort set ingen frigørelse af translationsenergi, ganske som forventet når svagt bundne associaters komponenter ved dissociation blot glider fra hinanden.



Figur 8.6. Ether og alkohol kationradikaler der fraspalter alkan-molekyler efter omtrent termoneutral H-flytning; i netop disse tilfælde ledsages dissociationen af meget små metastabile toppe. $R=H, CH_3, C_2H_5$ (tabellarisk oversigt i [17]).

Når H-flytningen er exoterm sker ingen H/D-udveksling; dissociation følger omgående og der er intet grundlag for at antage at molekylarionen skulle have været omdannet til et kompleks med rimelig levetid før H-flytning og dissociation (Figur 8.7). De metastabile toppes bredde afspejler i disse tilfælde nogenlunde reaktionsvarmen ved den afsluttende H-overførsel [17], når denne beregnes som var der tale om reaktion mellem de fri reaktanter; nok en rimelig tilnærmelse til forløbet indenfor komplekset.



Figur 8.7. Etere og alkoholer hvis fragmentering indebærer alkantab efter exoterm H-flytning. $R=H, CH_3, C_2H_5$.

Det kan være bekvemt at antage at alkantab fra ioniserede alkoholer og ethere altid finder sted på samme måde, via komplekser, men dette er hverken eksperimentelt eller teoretisk underbygget. Det er dog usikkert om det giver megen mening at sondre skarpt mellem processer der forløber i ét trin, delvis koncerteret, eller har meget kortlivede intermediater.

Det ligger imidlertid fast at intermediære ion-molekylekomplekser kan vises at være til stede når de har påviselige egenskaber, der ikke følger af sig selv fra den forklaring der førte til formodningen om deres tilstedeværelse.

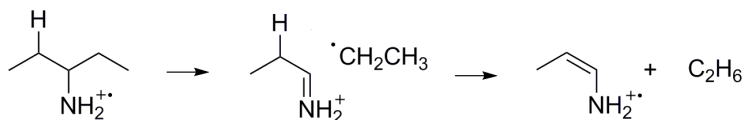
Alkantab fra ioniserede sekundære alkoholer og deres ethere er kun vigtig indenfor et snævert energiområde nær tærsklen og kan ellers ikke rigtig konkurrere med simpel spaltning. Alkantab forudsætter tillige at reaktant-ionerne er så tilpas små (dvs begrænset antal frihedsgrader og dermed lav overskudsenergi) at de ikke effektivt kan fungere som deres eget varmebad (jfr Kapitel 4). Dertil kommer at omdannelse til distoniske isomere for ioner med lange alkylsubstituenten kan udkonkurrere alkantab.

Den meget begrænsede indre energi hos de metastabile ioner der reagerer ved tab af alkanmolekyler illustreres også af de ledsagende ganske betydelige isotopeffekter (omtalt i Kapitel 7).

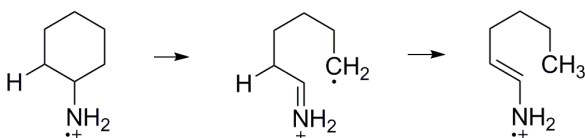
Baer [18] har fremført det synspunkt, at komponenternes mulighed for indbyrdes rotation og translation indenfor et ion-molekylekompleks skulle bevirke en særligt høj tilstandstæthed, langt højere end for et tilsvarende kovalent bundet molekyle. Måske findes heri begrundelsen for at ioner med reaktionsveje med så lave energikrav som fx alkantab fra ethers molekylarioner kan overleve længe nok til at kunne observeres som metastabile ioner i et sektor massespektrometer.

Elimination af alkanmolekyler finder ligeledes sted fra en del simple ketoner og fra korte α -forgrenede primære aminer (men ikke fra sekundære eller tertiære aminer) [9,11]. Også her observeres reaktionen kun indenfor et snævert energiinterval umiddelbart over tærsklen, og den kan give anledning til meget smalle metastabile toppe; er andre reaktioner energetisk mulige er de i reglen også hurtigere.

Alkantab minder formelt meget om de tilsvarende cykliske forbindelsers reaktioner, hvor α -spaltning heller ikke følges af hurtig dissociation (Figur 8.8).



Figur 8.8. Tab af ethan fra ioniseret 3-pentylamin forløber analogt med de indledende trin af ioniseret cyclohexylamins fragmentering.

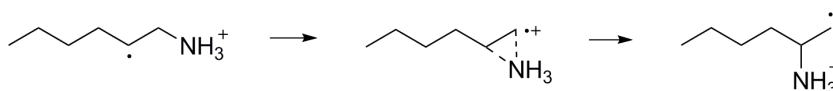


Komplexernes mulige tilstedeværelse ved spaltningsreaktioner har givet anledning til interessante (omend spekulative) alternative beskrivelser af simpel CC-spaltning nær tærsklen (Kapitel 5). Eksempelvis antager Longevialle [19] at kompleksernes levetid er betydelig, og at spaltningsreaktionernes udfald bl.a. beror på fragmenternes indbyrdes reorganisering før adskillelse.

McAdoo har påpeget [20] at ion-molekylekomplexers indre energi ikke blot afhænger af den indledende spaltningsreaktions termokemi, men også af de stabiliserende intra-kompleks vekselvirkningers styrke; med større alkylgruppe følger fx øget polarisabilitet. Dette skulle bl.a. påvirke hvordan balancen mellem tab af alkyl og alkan fra ioniserede ethere påvirkes af kædelængden.

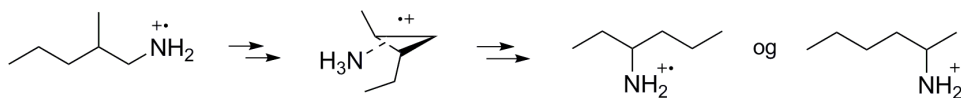
Brud på C-N bindinger; NH₃-vandring

Ved de reaktioner der omtales nærmere i Kapitel 10 og 11 isomeriseres amin molekylarioner ved flytning af NH₃ på et intakt carbon-skelet (Kapitel 11) eller på et omdannet (Kapitel 10). I det første tilfælde kunne 1,2-flytningen i den β -distoniske isomer beskrives som en dissociation-addition eller som en vandring med en 3-leddet overgangstilstand (Figur 8.9), men forskellen beror egentlig kun på afstanden mellem C og N undervejs. Som omtalt i Kapitel 11 er der ikke nogen særlig grund til at antage at reaktionen skulle forløbe via et intermediært alken-NH₃ kompleks med vel adskilte komponenter.



Figur 8.9. NH₃-vandring i en β -distonisk ion.

Derimod forekommer det rimeligt at antage at NH₃-flytning via γ -distoniske isomere har et ion-molekylekomplex mellem NH₃ og en ioniseret cyclopropan som mellemtrin (Figur 8.10). Dette er et beregningsmæssigt velkarakteriseret fælles intermediat for forskellige konkurrerende spaltningsreaktioner. Det har ikke været muligt at underbygge at komplekset skulle have særlig lang levetid, men det er hensigtsmæssigt at tillægge det en konkret eksistens, da det er kompleksets egenskaber, fx termokemi og ringåbningsreaktioner, der styrer de metastabile molekylarioners forskellige konkurrerende isomeriserings- og fragmenteringsreaktioner.



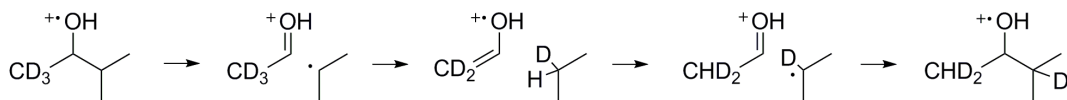
Figur 8.10. NH₃-vandring via cyclopropan-komplex.

Måske er overvejelser som disse mest af alt en illustration af den begrænsede nytte man har af at sondre mellem overgangstilstande og intermediater for såvidt angår reaktioner på forholdsvis flade potential-energioverflader.

Simpel spaltning kan være reversibel; dissociation-addition

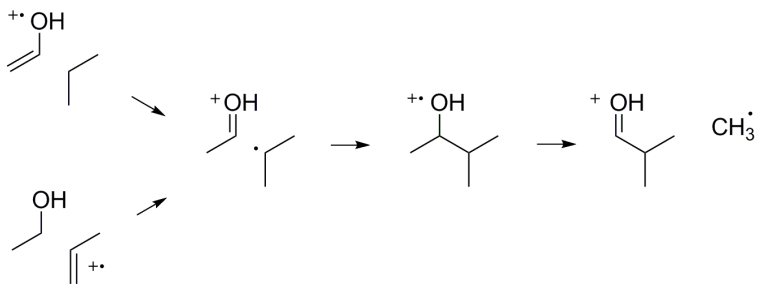
CC-spaltning i kationradikaler kan efterfølges af dissociation eller af simpel reaktion mellem de nu adskilte dele – fx H-afrivning. Spaltningen kan også efterfølges af dannelse af nye bindinger mellem tunge atomer, hvilket kan bevirke gendannelse af den oprindelige reaktant eller føre til en isomer heraf.

CC bindingsbrydning, CC bindingsdannelse. Simpel α -spaltning i en ioniseret alkohol fører til alkylradikal og protoniseret keton (aldehyd). At denne reaktion er reversibel kan konstateres eksperimentelt i særlige tilfælde. Udsættes 3-methyl-2-butanols molekylarioner for kollisionsaktivering tabes blandt andet $\text{CH}_3\cdot$; ved den tilsvarende d_3 -mærkede ions kollisionsinducerede reaktioner ses både tab af $\text{CD}_3\cdot$ og $\text{CHD}_2\cdot$ [16]. En sådan udskiftning tolkes bedst som konsekvens af spaltning, H/D-udskiftning i kompleks, gendannelse af CC-binding, kollisionsaktivering (Figur 8.11).



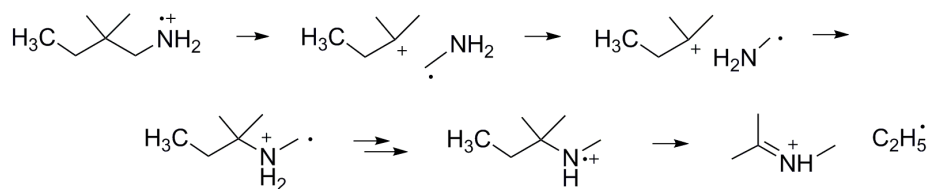
Figur 8.11. Reversibel bindingsspaltning og H-flytning bevirker at 3-methyl-2-butanol- d_3 molekylarionen kan tabe såvel CD_3 som CHD_2 efter kollision.

Addukter af oxoniumioner og alkylradikaler kan dannes ved bimolekylære reaktioner i gasfase, fx når alkaner reagerer med ioniserede enoler, eller ioniserede alkener reagerer med alkoholer [21] (Figur 8.12). I addukterne finder addition sted som efterfølges af spaltning, hvilket eksemplificerer at protoniserede carbonylgrupper i gasfase kan addere alkylradikaler, dvs at den simple spaltning er reversibel. Tilsvarende reaktioner ses også i neutrale systemer [22].



Figur 8.12. Alkylradikaler dannet ved bimolekylære reaktioner in situ kan adderes til protoniserede carbonylgrupper; reaktionen kan efterfølges af simpel spaltning.

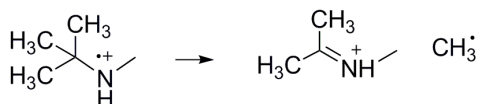
CC bindingsbrydning, CN bindingsdannelse. 2,2-Dimethylbutylamins kationradikal eliminerer $C_2H_5\cdot$. Dette er ikke en simpel fraspaltning af et β -stillet radikal, og heller ikke resultatet af NH_3 -vandring eller cyclopropanomlejring (Kapitlerne 10 og 11), men eksemplificerer en hidtil upåagtet isomeriseringsreaktion [23]. Denne indbærer spaltning af α -CC-bindingen og umiddelbart derpå reaktion mellem spaltningsprodukterne indbyrdes ved dannelse af en CN-binding (Figur 8.13). Efter H-afrivning fremkommer herved en sekundær amins molekylarion som efterfølgende spaltes.



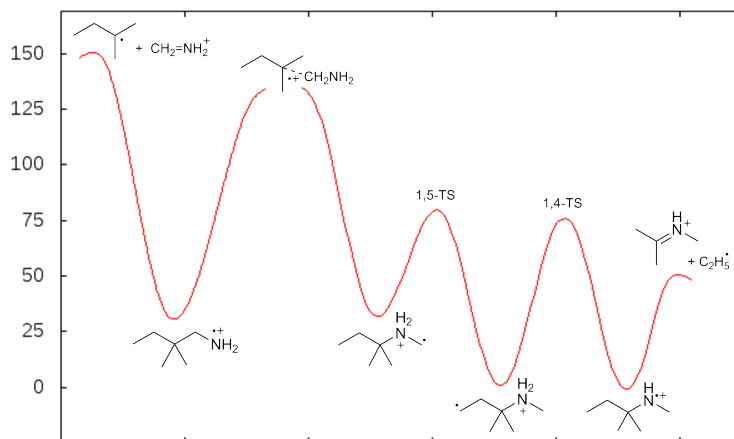
Figur 8.13. 2,2-Dimethylbutylamin taber $C_2H_5\cdot$ efter dissociation-rekombination (se også Figur 8.15).

Fragmenteringen, tab af $C_2H_5\cdot$, giver anledning til en usædvanligt bred top i MIKE spektret, konsistent med at en intermediær barriere passeres førend en særligt stabiliseret produkt-ion dannes (Kapitel 6) [23]. Tilsvarende reaktioner kan også i andre tilfælde føre til tab af et alkylradikal fra C-2, når hverken 1,2- NH_3 -vandring eller cyclopropan-dannelse er attraktive alternativer.

Denne beskrivelse understøttes direkte af eksperimentelle resultater [23,24], som viser at de $C_4H_{10}N^+$ ioner der dannes ved tab af $C_2H_5\cdot$ fra metastabile 2,2-dimethylbutylamin kationradikaler (Figur 8.13) er identiske med *N*-methyl-*tert*-butylamins [$M - CH_3\cdot$] ioner (Figur 8.14); deres kollisionsinducerede reaktioner er helt de samme. Dermed bekræftes at reaktionen indebærer bindingsdannelse mellem C og N, som angivet i Figur 8.13. Konnektivitetsændringen kunne også beskrives som en 1,2-alkylvandring fra C til N, uanset at dette vist savner fortilfælde.

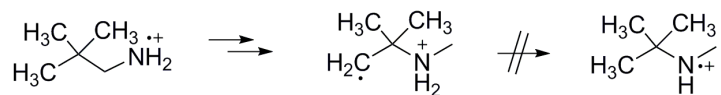


Figur 8.14. Tab af methyl fra ioniseret *N*-methyl-*tert*-butylamin fører til samme produkt som tab af ethyl fra ioniseret 2,2-dimethylbutylamin (Figur 8.13).



Figur 8.15. Potentiel-energi-profil for tab af ethyl fra 2,2-dimethylbutylamins kationradikal.

Ioniseret neopentylamin kunne nok reagere ved tilsvarende dissociation-rekombination, men barrieren for 1,3-H-flytning er så høj (Kapitel 9) at den efterfølgende isomerisering ikke finder sted, og dermed kommer simpel spaltning efter omlejring ikke i spil (Figur 8.16). I stedet dannes stort set udelukkende CH_3NH_3^+ , ved spaltning af $\alpha\text{-CC}$ -bindingen, efterfulgt af flere $\text{H}^+/\text{H}^\cdot$ flytninger [25].



Figur 8.16. Dissociation-rekombination fører for neopentylamin ikke til en omlejret molekylarion; kæderne er ikke lange nok til at muliggøre de nødvendige H-skift.

Litteraturhenvisninger og noter til Kapitel 8

- 1 Allerede de første stregformler (Crum Brown, ca 1860) gav anledning til tilsvarende bekymringer. "[These formulas are] used to express constitutional formulae, and by which, it is scarcely necessary to remark, I do not mean to indicate the physical, but merely the chemical position of the atoms. [...] and while it is no doubt liable, when not explained, to be mistaken for a representation of the physical position of the atoms, this misunderstanding can easily be prevented."

A. Crum Brown, *On the Theory of Isomeric Compound*. Transactions of the Royal Society of Edinburgh, **23**, 707–19 (1864). Sidetallene henviser til et genoptryk i J. Chem. Soc., **18**, 230–45 (1865).
- 2 (a) P. Longevialle og R. Botter, *Evidence for intramolecular interaction between ionic and neutral fragments in the mass spectrometer*. J. Chem. Soc., Chem. Comm., **1980**, 823-25.
 (b) P. Longevialle og R. Botter, *Electron-impact mass spectra of bifunctional steroids – the interaction between ionic and neutral fragments derived from the same parent ion*. Org. Mass Spectrom., **18**, 1-8 (1983).
- 3 (a) T. H. Morton, *Ion-molecule complexes in unimolecular fragmentation of gaseous cations. Alkyl phenyl ether molecular ions*. J. Am. Chem. Soc., **102**, 1596-1602 (1980).
 (b) T. H. Morton, *Gas-phase analogs of solvolysis reactions*. Tetrahedron, **38**, 3195-3243 (1982).
 (c) R. D. Bowen, B. J. Stapleton og D. H. Williams, *Non-concerted unimolecular reactions of ions in the gas phase – isomerization of weakly coordinated carbonium ions*. J. Chem. Soc., Chem. Comm., **1978**, 24-26.
 (d) R. D. Bowen og D. H. Williams, *Potential energy profiles for unimolecular reactions of organic ions – C₄H₉O⁺*. J. Am. Chem. Soc., **100**, 7454-59 (1978).
 (e) R. D. Bowen og D. H. Williams, *Unimolecular reactions of isolated organic ions – the importance of ion-dipole interactions*. J. Am. Chem. Soc., **102**, 2752-56 (1980).
- 4 S. Hammerum, *Isomers and isomerization of molecular ions: the formation of stable ion-neutral complexes during unimolecular dissociation*. I *Fundamental Aspects of Gas Phase Ion Chemistry*, red. K.R. Jennings; Kluwer, Dordrecht, 1991; pp 379-90. En lettere læselig (og lettere tilgængelig) udgave heraf findes på <http://www-mf.kiku.dk/art/odile.pdf>.
- 5 (a) D. J. McAdoo, *Ion neutral complexes in unimolecular decompositions*. Mass Spectrom. Rev., **7**, 363-93 (1988).
 (b) R. D. Bowen, *Ion-neutral complexes*. Acc. Chem. Res., **24**, 364-71 (1991).
 (c) T. H. Morton, *The reorientation criterion and positive ion-neutral complexes*. Org. Mass Spectrom., **27**, 353-68 (1992).
 (d) P. Longevialle, *Ion-neutral complexes in the unimolecular reactivity of organic cations in the gas phase*. Mass Spectrom. Rev., **11**, 157-92 (1992).
 (e) D. J. McAdoo og T. H. Morton, *Gas-phase analogs of cage effects*. Acc. Chem. Res., **26**, 295-302 (1993).
- 6 D. J. McAdoo, J. C. Traeger, C. E. Hudson og L. L. Griffin, *Decompositions of ionized isopropyl methyl ether: Complex-mediated processes in unimolecular dissociations*. J. Phys. Chem., **92**, 1524-30 (1988).

- 7 T. Weiske, S. Akkök og H. Schwarz, *Gas-phase dissociations of ionized methyl isopropyl ether: A case for ion/neutral complexes?* Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc., **76**, 117-19 (1987).
- 8 (a) R. G. Cooks, A. N. H. Yeo og D. H. Williams, *Metastable transitions in mass spectra of ketals and ketones. Competition between loss of small and large radicals.* Org. Mass Spectrom., **2**, 985-95 (1969).
(b) J. F. Litton, T. L. Kruger og R. G. Cooks, *Alkane elimination in mass spectrometry. A counterpart to the McLafferty rearrangement.* J. Am. Chem. Soc., **98**, 2011-13 (1976).
- 9 S. Hammerum, K. F. Donchi og P. J. Derrick, *Alkane loss from the molecular ions of alcohols, ketones and amines in the μsec timeframe.* Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., **47**, 347-50 (1983).
- 10 J. C. Traeger, C. E. Hudson og D. J. McAdoo, *Energy dependence of ion-induced dipole complex mediated alkane eliminations from ionized ethers.* J. Phys. Chem. A., **94**, 5714-17 (1990).
- 11 D. J. McAdoo og R. D. Bowen, *Alkane eliminations from ions in the gas phase.* Europ. Mass Spectrom, **5**, 389-409 (1999).
- 12 (a) S. Hammerum, *The formation and stabilization of intermediate ion-neutral complexes in radical cation dissociation reactions.* J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1988**, 858-59.
(b) S. Hammerum og H. E. Audier, *Experimental verification of the intermediacy and interconversion of ion-neutral complexes as radical cations dissociate.* J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1988**, 860-61.
(c) S. Hammerum og H. E. Audier, *Stable ion-neutral complexes – intermediates when simple aliphatic radical cations dissociate.* Adv. Mass Spectrom., **11**, 894-95 (1988).
- 13 K. M. A. Refaey og W. A. Chupka, *Photoionization of the lower aliphatic alcohols with mass analysis.* J. Chem. Phys., **48**, 5205-19 (1968).
- 14 (a) D. J. Bellville og N. L. Bauld, *The elongated (one electron) carbon-carbon bond in σ 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).
(c) J. W. Gauld og L. Radom, *Accurate theoretical structures of radical cations containing unusually long bonds: the structures of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}^+$, $\text{CH}_3\text{CHOH}_2^+$ and $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}_2^+$.* Chem. Phys. Lett., **275**, 28-34 (1997).
- 15 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).
- 16 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).
- 17 S. Hammerum, M. M. Hansen og H. E. Audier, *On the release of translational energy when stable intermediate ion-neutral complexes dissociate.* Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc., **160**, 183-92 (1997).
- 18 J.-D. Shao, T. Baer, J. C. Morrow og M. L. Fraser-Monteiro, *The dissociation dynamics of energy-selected ion-dipole complexes. The cyclopropane-water complex $[\text{c-C}_3\text{H}_6^+-\text{OH}_2]$.* J. Chem. Phys., **87**, 5242-50 (1987).

- 19 (a) P. Longevialle, *The role of ion-neutral reorientation in the unimolecular reactivity of e-ionized amines. The influence of the size of the fragments*. Rapid Comm. Mass Spectrom., **9**, 1189-94 (1995).
- (b) P. Longevialle og O. Lefèvre, *The role of ion-neutral reorientation in the unimolecular reactivity of metastable electron-ionized amines. Competing influences of the size of the fragments and the polarity of the neutral*. Rapid Comm. Mass Spectrom., **10**, 621-26 (1996).
- (c) P. Longevialle, O. Lefèvre, N. Mollova og G. Bouchoux, *Further arguments concerning a 'rotational effect' in the unimolecular fragmentations of organic ions in the gas phase*. Rapid Comm. Mass Spectrom., **12**, 57-60 (1998).
- 20 D. J. McAdoo, C. E. Hudson, J. C. Traeger, A. Grose og L. L. Griffin, *Size effects in ion-neutral complex-mediated alkane eliminations from ionized aliphatic ethers*. J. Am. Soc. Mass Spectrom., **2**, 261-69 (1991).
- 21 P. Mourgues, H. E. Audier og S. Hammerum, *Hydrogen transfer and alkyl radical addition via [hydrocarbon/alcohol]⁺ ion-molecule complexes*. Org. Mass Spectrom., **26**, 339-41 (1991).
- 22 (a) H. Knoll, G. Richter og R. Schliebs, *On the gas-phase free radical displacement reaction $CH_3 + CD_3COCD_3 \rightarrow CD_3 + CH_3COCD_3$* . Int. J. Chem. Kinet., **12**, 623-35 (1980).
- (b) R. M. Drew og J. A. Kerr, *Kinetics of the gas-phase addition of methyl radicals to hexafluoroacetone: an extension of the temperature range*. J. Chem. Res.(S), **1983**, 254.
- 23 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).
- 24 Strukturbestemmelse ved kollisionsaktivering af ioner der dannes ved metastabile ioners henfald er ikke helt ligetil eksperimentelt. Med et sektorinstruments magnet udvælges de produkt-ioner der er dannet ved molekylarionernes fragmentering i det feltfrie område umiddelbart foran magneten (med tilsyneladende masse m_2^2/m_1), og efter kollision (med luft) i det feltfrie område mellem magnet og den efterfølgende elektriske sektor scannes feltet i den sidstanførte, fra den oprindelige værdi reduceret med en faktor på m_2/m_1 til nul. Disse eksperimenter blev udført af Gustav Bojesen.
- 25 S. Hammerum og P. J. Derrick, *Thermodynamics of intermediate ion-molecule complexes or kinetics of competing reactions? The reactions of low-energy isobutylamine and neopentylamine molecular ions*. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, **1986**, 1577-80.