

FT-ICR- und Tandem-massenspektrometrische Untersuchungen:

**Gasphasenreaktionen protonengebundener
Heterodimere von Dicarboxamiden**

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Fakultät für Chemie
der Universität Bielefeld

vorgelegt von

Dirk Kreft

Bielefeld 2000

Erster Gutachter:

Prof. em. Dr. H.-F. Grützmaker

Zweiter Gutachter:

Prof. Dr. H. Brockmann

Tag der Abgabe:

19.09.2000

Tag der mündlichen Prüfung:

27.10.2000

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Oktober 1996 bis September 2000 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. em. H.-F. Grützmacher an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld durchgeführt.

Meinem akademischen Lehrer, Herrn Prof. Dr. em. H.-F. Grützmacher danke ich herzlich für die Überlassung des Themas, die zahlreichen hilfreichen Diskussionen und Denkanstöße sowie sein stetes Interesse an dieser Arbeit.

Herrn M. Terrey danke ich für die engagierte technische Unterstützung während der massenspektrometrischen Untersuchungen und Herrn Dr. U. Neuert für die Hilfsbereitschaft bei speziellen EDV-Problemen. Überdies gilt mein besonderer Dank Herrn Priv.-Doz. Dr. D. Kuck bei der Lösung arbeits- und verwaltungstechnischer Probleme.

Allen Kollegen des Arbeitskreises Organische Chemie I möchte ich an dieser Stelle für die gute Arbeitsatmosphäre, die viel zum Gelingen dieser Dissertation beigetragen hat, herzlich danken.

Herrn G. Lipinski und Herrn P. Mester danke ich für die Messung der NMR-Spektren.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 Zielsetzung der Arbeit	7
2. Grundlagen zur Untersuchung von Ionen in der Gasphase	11
2.1 Chemische Ionisierung	11
2.2 Theorie des unimolekularen Zerfalls	12
2.3 MIKE-Spektrometrie	15
2.4 Stoßaktivierungsspektrometrie	19
2.5 Bimolekulare Ion/Molekülreaktionen in der Gasphase	20
2.6 FT-ICR-Massenspektrometrie	26
2.6.1 Ionenerzeugung in FT-ICR-Spektrometern und Meßprinzip der ICR-Meßzelle	27
2.6.2 Ionenanregung	28
2.6.3 Ionen-Nachweis	30
2.6.4 Abfolge eines FT-ICR-Experiments	31
2.7 Auswertung kinetischer FT-ICR-Experimente	32
2.8 CERMS-Technik mit FT-ICR-Massenspektrometern	35
3. Bestimmung von Gasphasenbasizitäten und Protonenaffinitäten	40
3.1 Gasphasenbasizität und Protonenaffinität	40
3.2 Gleichgewichtsmethode	41
3.3 <i>Bracketing</i> -Methode	43
3.4 Kinetische Methode	44
3.5 Anwendung der <i>kinetischen</i> Methode bei unterschiedlicher innerer Energie	50
3.6 <i>Thermokinetische</i> Methode	52

4.	Massenspektrometrische Untersuchungen der Bicyclo[2.2.1]heptandicarboxamide	57
4.1	EI- und EI-MIKE-Massenspektren der Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamide	56
4.2	CI- und CI-MIKE-Massenspektren der Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamide	70
4.3	EI- und EI-MIKE-Massenspektren der Bicyclo[2.2.1]heptan-2,5-dicarboxamide	75
4.4	CI- und CI-MIKE-Massenspektren der Bicyclo[2.2.1]heptan-2,5-dicarboxamide	81
4.5	Zusammenfassung der Ergebnisse	84
5a.	Bestimmung von Protonenaffinitäten der Bicyclo[2.2.1]heptan-dicarboxamide mit Hilfe der kinetischen Methode	86
5a.1	Protonenaffinitäten von Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamiden	87
5a.2	Protonenaffinitäten von Bicyclo[2.2.1]heptan-2,5-dicarboxamiden	104
5a.3	Zusammenfassung der Ergebnisse	110
5b.	Protonenaffinitätsbestimmung der Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamide mit Hilfe der CERMS-Technik am FT-ICR-Spektrometer	112
5b.1	Protonenaffinität und effektive Entropie des N,N-Dimethylpropionsäureamids	115
5b.2	Fragmentierungsverhalten der protonengebundenen Heterodimere der Dicarboxamide 1b-3c bei unterschiedlicher <i>center-of-mass</i> -Energie E_{cm}	121
5b.3	Protonenaffinitäten und Entropiewerte der Protonierung der Bicyclo[2.2.1]-heptan-2,3-dicarboxamide	123
5b.4	Zusammenfassung der Ergebnisse	136
6.	Freisetzung kinetischer Energie (KER) bei der Dissoziation metastabiler, protonengebundener Dicarboxamid-Amin-Cluster	138
6.1	Freisetzung der kinetischen Energie bei der Dissoziation protonengebundener Dicarboxamid-Amin-Cluster	139
7.	Ligandenaustauschreaktionen protonengebundener Dicarboxamid-Cluster	148
7.1	Bestimmung der Auftrittenergie bei der Dissoziation der protonengebundenen Dicarboxamid-Amin-Cluster mit der CERMS-Methode	151

7.2	Reaktionen protonengebundener Heterodimere von primären Dicarboxamiden mit verschiedenen Basen	155
7.3	Reaktionen protonengebundener Heterodimere von tertiären Dicarboxamiden mit verschiedenen Basen	170
7.4	Reaktionen von [Dicarboxamid-H-Trimethylamin] ⁺ -Clustern mit verschiedenen Basen	179
7.5	Ligandenaustauschreaktionen protonengebundener Heterodimere aus N,N,N',N'-Tetramethyl(TM)bernsteinsäurediamid bzw. <i>endo,endo</i> ,-N,N,-N',N'-Tetramethyl-(TM)bicyclo[2.2.1]heptan-2,5-dicarboxamid (TM-2,5-NOEN) mit sterisch anspruchsvollen Aminen	185
7.6	Diskussion der Ergebnisse	193
7.7	Zusammenfassung der Ergebnisse	195
8.	Zusammenfassung	198
9.	Experimenteller Teil	202
9.1	Massenspektrometrische Untersuchungen	202
9.1.1	EI-(70 eV)-Massenspektren	202
9.1.2	CI-Massenspektren	202
9.1.3	MIKE- und CID-Spektren	202
9.1.4	FT-ICR-Messungen	203
9.2	Präparativer Teil	205
9.2.1	Allgemeines	205
9.2.2	Darstellung der Verbindungen	206
9.3	Referenzbasen für die massenspektrometrischen Untersuchungen	219
10.	Literaturverzeichnis	222
	Anhang	232

1. Einleitung

Zu den chemischen Elementarreaktionen gehört die Protonenwanderung von einem Donormolekül A zu einem Akzeptormolekül B. Diese Reaktion ist von großem Interesse, da zahlreiche wichtige Reaktionen, z. B. biologische Prozesse¹ (enzymatische Katalyse, molekulare Erkennung), durch solche Protonentransferreaktionen eingeleitet werden.² Die ionisierte Wasserstoffbrückenbindung, die beim Protonentransfer gebildet wird, ist daher aufgrund ihres Vorkommens in Lösungen, Kristallen und vor allem in biologischen Systemen von größter Bedeutung.^{3,4}

Bei einem frühen Modell der neutralen Wasserstoffbrückenbindung handelt es sich um die Wechselwirkung zwischen einem Protonendonator- und einem Protonenakzeptormolekül, bei der das Akzeptoratom entweder ein leicht polarisierbares *lone-pair*-Elektronenpaar oder π -Elektronen besitzt. Dieses sehr vereinfachte elektrostatische Modell wird aus heutiger Sicht der Natur einer Wasserstoffbrückenbindung nicht gerecht, da dabei Ladungsübergänge und Abstoßungskräfte vom Donatoratom zum Akzeptoratom bei der Bildung einer H-Brücke nicht berücksichtigt werden. Obwohl die Bedeutung der Wasserstoffbrückenbindung bereits 1920 von *Latimer* und *Rodebush* erkannt wurde⁵, kann ihre Natur letztlich nur quantenmechanisch verstanden werden.

Daß eine H-Brücke am stabilsten ist, wenn die drei Brückenatome eine lineare Anordnung einnehmen, ist schon lange bekannt. Eine Beziehung zwischen der Spannungsenergie E und dem von der Linearität abweichenden Winkel α wurde bereits von *Pauling* angegeben (Gl. 1.1).⁶

$$E = a \times 0.003 \text{ [kJ/mol]} \quad (1.1)$$

Zwischen zwei neutralen Molekülen liegt die Bindungsenergie einer H-Brücke zwischen 10 und 40 kJ/mol. Bei schwachen H-Brückenbindungen sind die H-Atome unsymmetrisch zwischen dem Donatoratom A und dem Donatoratom B angeordnet. In positiven ($\text{AH}^+ \cdots \text{B}$) und negativen ($\text{AH} \cdots \text{B}^-$) geladenen Systemen werden besonders starke Wasserstoffbrückenbindungen beobachtet.⁷ Die Bindungsenergie einer $\text{F} \cdots \text{HOH}$ -Bindung beträgt beispielsweise 97 kJ/mol⁸ und die Bindungsenergie von protonengebundenen Dimeren von Methanol $(\text{MeOH})_2\text{H}^+$ beträgt sogar 131 kJ/mol.⁹

Wasserstoffbrückenbindungen spielen bei der Selbstorganisation organischer Moleküle zu supramolekularen Gebilden eine besondere Rolle. Sie konnten z. B. an selbstorganisierten supramolekularen Nanostrukturen von 4[*trans*-2-(Pyrid-4-yl)vinyl]benzoesäure mittels der Rastertunnelmikroskopie nachgewiesen werden.¹⁰ Außerdem spielen Wasserstoffbrückenbindungen in biologischen Systemen eine maßgebliche Rolle. Die Desoxyribonukleinsäure (DNS bzw. DNA) ist das wohl wichtigste Beispiel eines Biopolymers, der ausschließlich in seiner doppelhelikalen Struktur durch Wasserstoffbrückenbindungen der komplementären Basenpaare (Abb. 1.2) gehalten wird (Abb. 1.1).¹¹ Kürzlich gelang der Nachweis von H-Brücken in Biopolymeren mittels der NMR-Spektroskopie. So konnten z. B. die H-Brücken in Watson-Crick-Basenpaaren von Uridin-Adenosin und Cytidin-Guanosin durch Auswertung der Kopplungsmuster in ¹H- und ¹⁵N-NMR-Spektren nachgewiesen werden.¹²

Abb. 1.1 Modell einer DNA-Doppelhelix nach *Watson* und *Crick*

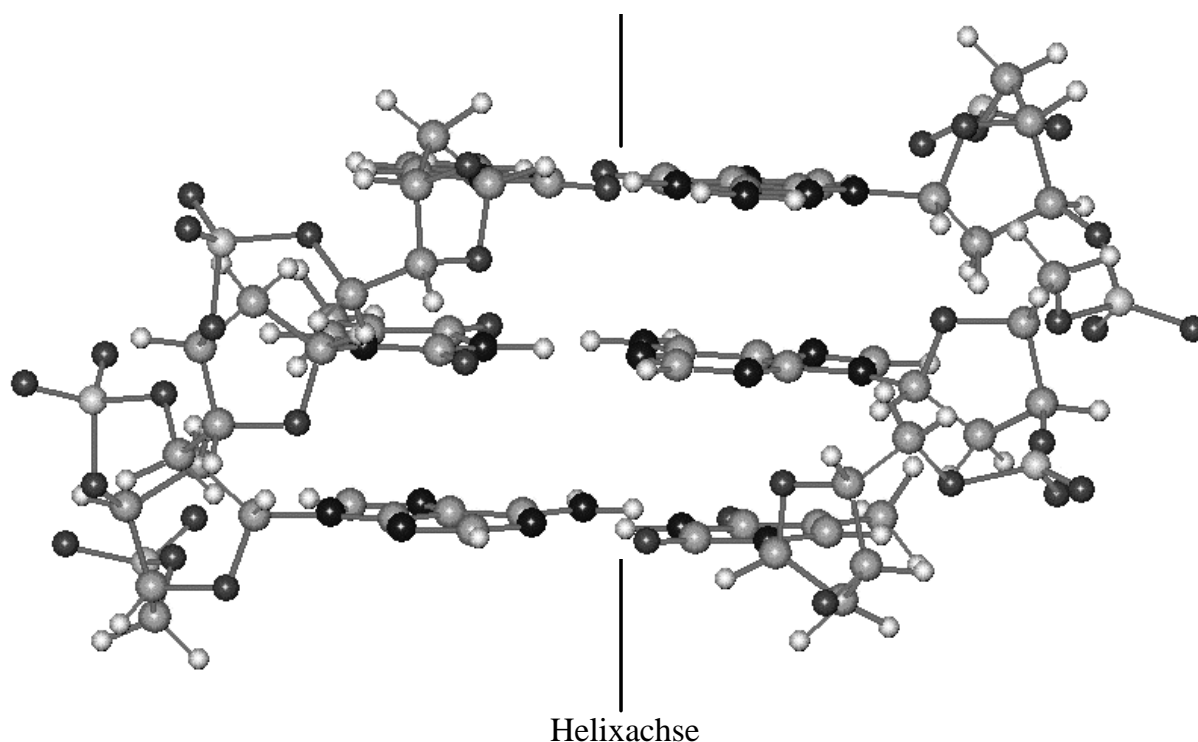
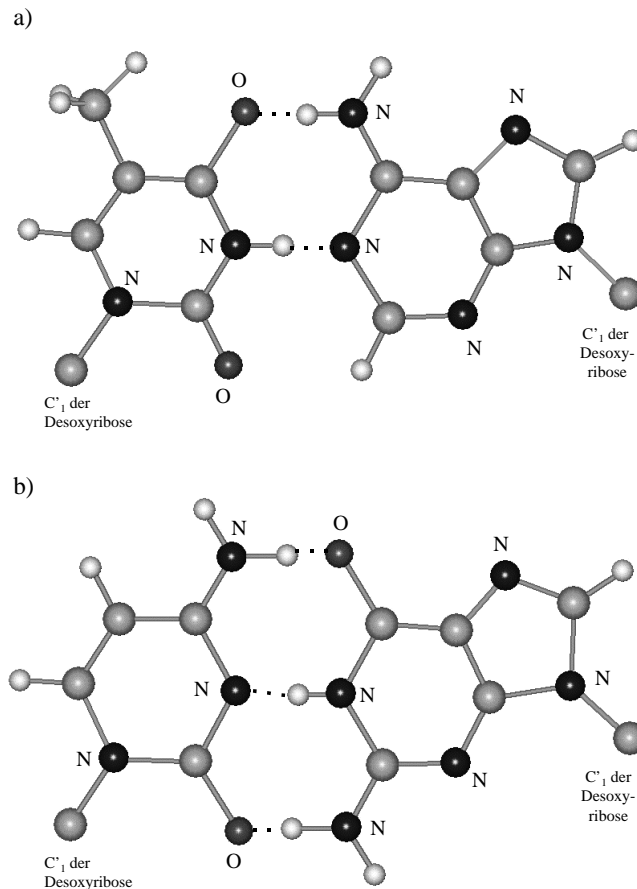
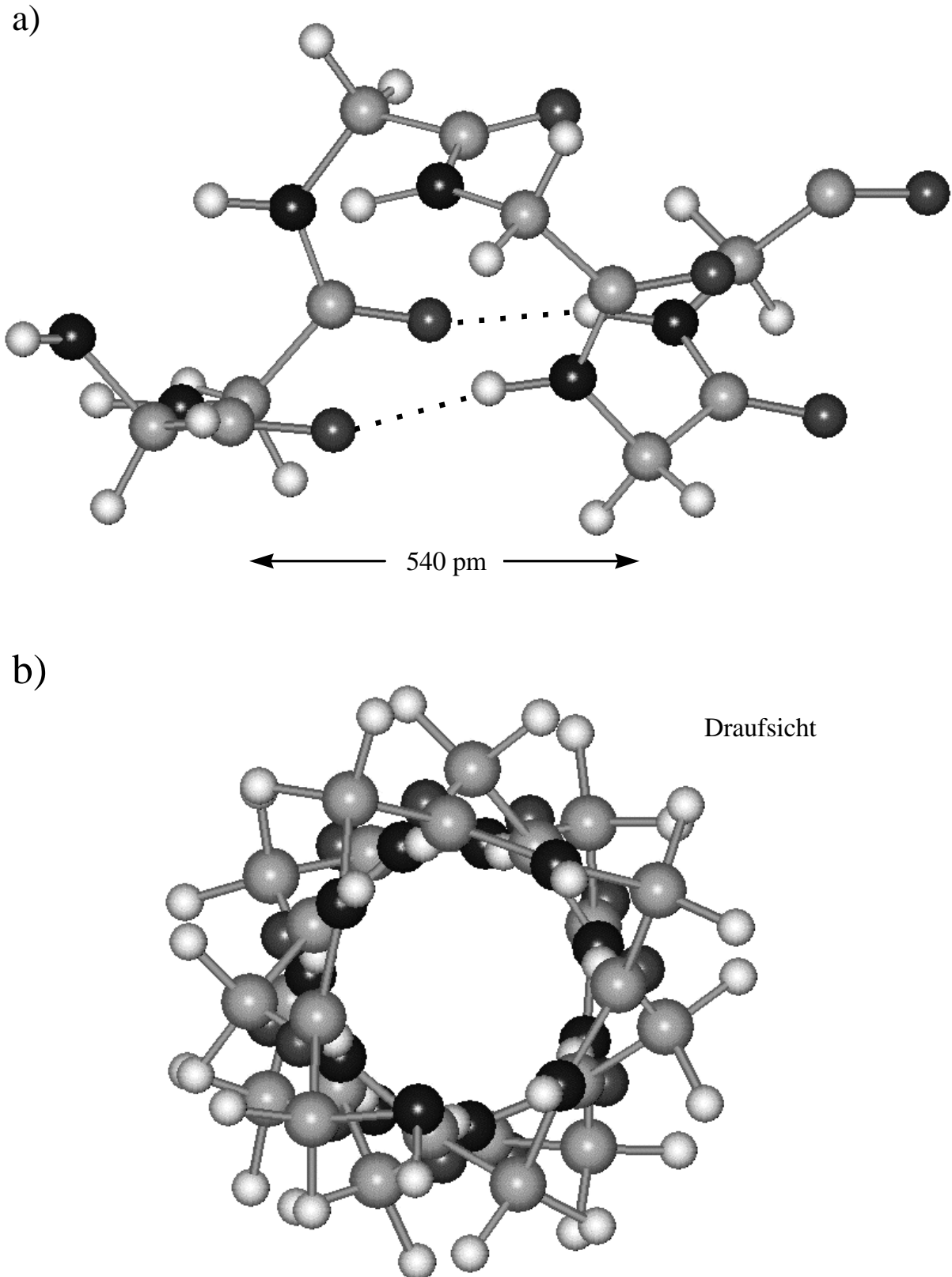


Abb. 1.2 Modelle von DNA-Basenpaaren: a) Adenin-Tymin, b) Guanin-Cytosin



Eine weitere bedeutsame Gruppe von Biopolymeren, deren Sekundärstruktur maßgeblich von der Ausbildung von H-Brücken mit geprägt wird, sind Proteine. Bei diesen Molekülen werden die β -Faltblatt- sowie die α -Helixstruktur maßgeblich von der Bildung von $N-H \cdots O$ -Brücken bestimmt. Bei der α -Helixstruktur bilden sich *intramolekulare* H-Brücken zwischen jeder Iminogruppe und der jeweils drittnächsten Carbonylgruppe aus.¹³ Dabei hat die Wasserstoffbrücke eine Länge von 272 pm (N-H-O) (Abb. 1.3).¹⁴ Die Stabilisierung der β -Faltblattstruktur, die in einer parallelen und einer antiparallelen Anordnung vorliegt, wird durch *intermolekulare* H-Brücken bewirkt. Weiterhin wird auch die Konformation der Tertiärstruktur von Proteinen durch die Ausbildung von H-Brücken mit beeinflusst.¹⁵ Theoretisch sind beliebig viele Konformationen von Proteinen möglich, da zwar die Peptidbindung relativ starr ist, aber über die benachbarten Bindungen der Peptidkette nahezu ungehinderte Drehungen erfolgen können.

Abb. 1.3 Ausschnitt einer α -Helix eines Proteins: a) α -Helix in der Längsachse (die H-Brücken sind gestrichelt dargestellt), b) Draufsicht auf eine α -Helix

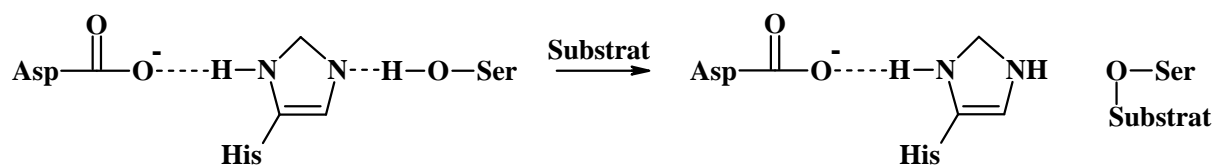


Man findet dennoch unter physiologischen Bedingungen nur sehr wenige und ähnliche Konformationen für Proteine. Neben den Wasserstoffbrückenbindungen sind aufgrund der entassoziierenden Wirkung des Wassers noch andere hydrophobe Wechselwirkungen der Alkylreste bei der Konformationsbildung eines Proteins verantwortlich.¹⁶ Durch Röntgenstrukturanalyse konnte der Nachweis erbracht werden, daß *intramolekulare* H-Brücken im Kristall für die spezifische Struktur von Peptiden verantwortlich sind.¹⁷

Bei biologischen Protonentransferreaktionen und enzymatischen Katalyseprozessen spielen Wasserstoffbrückenbindungen oft die entscheidende Rolle.¹⁸ Dabei sind die Wirkmechanismen der Enzyme bei der Anlagerung und Reaktion mit spezifischen Substratmolekülen von besonderem Interesse. Insbesondere der stabilisierende Effekt des Übergangszustandes bei der enzymatischen Reaktion ist entscheidend von H-Brücken geprägt.¹⁹

Es ist daher von besonderem Interesse, den Mechanismus von Protonentransferreaktionen bei der enzymatischen Katalyse von biologisch relevanten Substraten zu untersuchen. Ein wichtiges Beispiel für ein katalytisch aktives Zentrum eines Enzyms ist die katalytische Triade Serin-Histidin-Aspartat im Peptid spaltenden Chymotrypsin.¹ Der in Abbildung 1.4 dargestellte Mechanismus bei der Anlagerung eines Substratmoleküls zeigt das Zusammenspiel dreier aktiver Bereiche des Enzyms, die über H-Brücken miteinander in Wechselwirkung stehen.¹

Abb. 1.4 Katalytische Triade Serin-Histidin-Aspartat im Chymotrypsin¹



In den letzten Jahren sind aufgrund des großen Interesses an den Wechselwirkungen von Peptiden und Proteinen diese vermehrt in der Gasphase untersucht worden.²⁰ Aufschluß über *intramolekulare* Wechselwirkungen wie z. B. Wasserstoffbrückenbindungen geben dabei die Protonenaffinitäten^{21,22,23} und H,D-Austauschreaktionen^{24,25}. Durch *ab initio*-Rechnungen konnten die basischen Zentren eines Peptids der Reihe nach eingeordnet werden (Basizität: Amino N > Amid-Carbonyl O > Carboxyl-Carbonyl O > Amid N).²¹

Bei der Ausbildung von *intra-* und *intermolekularen* H-Brückenbindungen und bezüglich ihrer Protonenaffinität sind Amide und Diamide von besonderem Interesse, da sie das Strukturmerkmal der Peptide und Proteine, die Amid- bzw. Peptidbindung, besitzen.

Die experimentellen Ergebnisse der Untersuchungen an Benzamiden²⁶ in der Gasphase, daß diese bevorzugt am Carbonylsauerstoff protoniert werden, konnten durch *ab initio*-Rechnungen bestätigt werden.²⁷ Durch neuere *ab initio*-Rechnungen wurde festgestellt, daß nur bei gespannten Amid- (z. B. N-Formylazetidin) die N-Protonierung energetisch günstiger verläuft als die O-Protonierung.²⁸

Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen wurden schon bei protonierten Diaminen beobachtet.^{29,30} Dabei ist die Stabilität solcher Protonenbrücken von der Orientierung der beiden funktionellen Gruppen abhängig, da sich dies auf die Spannungsenergie der Protonenbrücke auswirkt. Weiterhin konnte bereits 1973 durch Gleichgewichtsmessungen bei verschiedenen Temperaturen an α,ω -Diaminen^{29,30} gezeigt werden, daß sich die Ausbildung von *intramolekularen* Protonenbrücken auf die Protonenaffinität auswirkt. In späteren Arbeiten wurden Untersuchungen an di- und polyfunktionalisierten chemischen Verbindungen, wie Polyether, Kronenether, Diketonen und α,ω -Hydroxylaminen und Triaminen durchgeführt. Die protonierten Spezies dieser Verbindungen können *intramolekulare* Protonenbrücken ausbilden.³¹ Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigten, daß die Protonenbrücken sowohl einen entropischen als auch enthalpischen Effekt auf die Gasphasenbasizitäten ausüben.

Ein Protonentransfer zwischen Monoaminen ist durch keine signifikante Entropieänderung $\Delta(\Delta S)$ gekennzeichnet.^{29,30} Aus diesem Grund kann das Auftreten von $\Delta(\Delta S)$ bei der Protonenwanderung zwischen einem Monoamin und einem α,ω -Diamin nur auf das Vorhandensein bzw. die Bildung *intramolekularer* Protonenbrücken zurückgeführt werden, die mit einem Verlust an Rotationsfreiheitsgraden einher geht. Ein Vergleich von Monoaminen mit α,ω -Diaminen gleicher Kettenlänge hat gezeigt, daß die Protonenaffinität in Abhängigkeit von der Kettenlänge um bis zu 77 kJ/mol aufgrund der *intramolekularen* Protonenbrücke größer ist. Somit beträgt die Bildungsenthalpie einer solchen *intramolekularen* Wasserstoffbrückenbindung ca. 80 kJ/mol. Es konnten Entropieänderungen von bis zu $\Delta(\Delta S^0) = -100 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bei der Bildung dieser Protonenbrücken gemessen werden. Bei deutlich gespannten Systemen wie dem protonierten Ethylendiamin, das eine interne H^+ -Brücke nur unter erheblicher Spannung ausbilden kann, beobachtet man Entropieänderungen von nur $\Delta(\Delta S^0) = -45 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und einen enthalpischen Effekt von 33 kJ/mol, so daß offenbar keine H^+ -

Brücke entsteht. Aufgrund dieser Werte kommt man zu der Aussage, daß die Stabilität einer N-H⁺...N-Brücke in protonierten α,ω -Diaminen von der Ringgröße und Geometrie der cyclischen Struktur abhängig ist.^{29,30}

1.1 Zielsetzung der Arbeit

Die Struktur von Peptiden und Proteinen wird entscheidend durch ihre Amidbindung geprägt, die aufgrund der Amid-Resonanz die freie Rotation um die C-N-Bindung behindert.¹ *Intramolekulare* Wasserstoffbrückenbindungen, die zwischen zwei Amidgruppen oder einer Amidgruppe und einem polaren Rest gebildet werden können, sind ein weiterer wichtiger Baustein bei der Ausbildung der Peptid- bzw. Proteinstruktur. Zur Untersuchung solcher Struktureffekte haben sich Modellverbindungen, die andere Effekte minimieren, als vorteilhaft erwiesen. Im Fall einer ionisierten Wasserstoffbrücke zwischen Amidgruppen eignen sich besonders gut die aliphatischen Dicarboxamide, die als protonierte Spezies in der Gasphase in Abhängigkeit von der Molekülstruktur *intramolekulare* Protonenbrücken zwischen den beiden Carbonylsauerstoffatomen ausbilden können.

Wie bereits vorhergehende Untersuchungen an aliphatischen Dicarboxamiden zeigen konnte, hängt die Ausbildung einer *intramolekularen* Wasserstoffbrückenbindung stark von der Kettenlänge zwischen den beiden Amidgruppen ab.³² Durch die Verwendung konformativ starrer Systeme ist es weiterhin möglich, die Ausbildung solcher Protonenbrücken ganz zu unterdrücken. Bei den Dicarboxamiden werden Protonenbrücken durch eine O-H⁺...O-Brückenbildung gebildet.³² Der Winkel der O-H⁺...O-Brückenbindung des protonierten Wasser-Dimers wurde durch *ab initio*-Rechnungen auf 180° bestimmt.^{33,34} Dieser Winkel ist nicht nur der optimale Bindungswinkel für Protonenbrücken, sondern auch für anionische Wasserstoffbrückenbindungen.³⁵

Ähnliche Effekte wie bei den α,ω -Diaminen auf *GB*, *PA* und $\Delta(\Delta S_{H^+})$ wurden auch bei aliphatischen α,ω -Dicarboxamiden unterschiedlicher Kettenlänge gefunden. Durch systematische Strukturänderung von aliphatischen Diamiden, die unterschiedliche Bindungswinkel und Bindungslängen zwischen den beiden Amid-Gruppen zulassen, wurden solche Effekte genauer untersucht.³² So konnte ein Zusammenhang zwischen dem Ansteigen der Protonenaffinität und der zunehmenden Kettenlänge dieser α,ω -Diamide festgestellt

werden. Die ermittelten $\Delta(\Delta S_{H^+})$ -Werte steigen bis zu einer Kettenlänge von 3 Methylengruppen zwischen den Amid-Gruppen dieser Diamide an. Bei Kettenlängen von mehr als 3 Methylengruppen zwischen den Amidgruppen bleiben die $\Delta(\Delta S_{H^+})$ -Werte in etwa konstant. Die Bindungsenergie der H-Brückenbindung bzw. die *PA*-Differenz zwischen den Mono- und Diamiden gleicher C-Kettenlänge steigt mit der Methylenkettenlänge zwischen den Amidgruppen der Diamide bis zur Anzahl von 3 Methylengruppen an. Stereoisomere primäre Diamide mit starrer Molekülstruktur unterscheiden sich sehr. So beträgt die Differenz der *PA*-Werte von Maleinsäurediamid und Fumarsäurediamid 80 kJ/mol. Dies ist auf die unterschiedliche Geometrie der Doppelbindung zurückzuführen. Maleinsäurediamid mit einer *cis*-C=C-Doppelbindung ist im Gegensatz zu Fumarsäurediamid mit einer *trans*-C=C-Doppelbindung in der Lage, eine *intramolekulare* Wasserstoffbrückenbindung auszubilden.³² Vor diesem Hintergrund ist die Untersuchung von Diamiden mit starren gesättigten Molekülgerüsten interessant, die in benachbarter 1,2-Position ihre Amidgruppen tragen. Es stellt sich die Frage, ob bei starrem Molekülgerüst benachbarte Amidgruppen in der Lage sind, *intramolekulare* Protonenbrücken auszubilden. Besonders starre Molekülgerüste findet man bei den bicyclischen Kohlenstoffgerüsten wie z. B. Bicyclo[2.2.1]heptan oder Bicyclo[2.2.2]octan. Der Vorteil der starren Gerüststrukturen liegt darin, daß zum einen Konformationsänderungen des Molekülgerüsts ausgeschlossen sind, die zu schwer bestimmbarbeitragenden Beiträgen in den Entropieeffekten führen. Zum anderen können an diesen Systemen nicht nur Wechselwirkungen benachbarter Diamidgruppen betrachtet werden, sondern auch die von Amid-Gruppen, die voneinander weiter entfernt sind. Für diese Arbeit wurde das relativ leicht zugängliche bicyclische Norbornangerüst ausgewählt. Es wurden neben den *cis*-(*endo,endo* bzw. *exo,exo*)-Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamiden und den *trans*-Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamiden auch die *endo,endo*-Bicyclo[2.2.1]heptan-2,5-dicarboxamide auf ihre Fähigkeit zur Bildung *intramolekularer* Wasserstoffbrückenbindungen untersucht.

Da diese Diamide bei Raumtemperatur einen sehr kleinen Partialdruck besitzen, können Gleichgewichtsmessungen bei unterschiedlichen Temperaturen für die Bestimmung der Gasphasenbasizitäten und Protonenaffinitäten nicht verwendet werden. Eine Alternative zu dieser Methode ist die Anwendung der *kinetischen* Methode bei unterschiedlicher innerer Energie der Ionen. Dazu wird die Dissoziation der protonengebundenen metastabilen und

stoßaktivierten Heterodimere $[\text{Diamid} \cdots \text{H} \cdots \text{Referenzbase}]^+$ mit der MIKE-Technik untersucht.

Protonengebundene Dicarboxamid-Amin-Cluster gehören zur Gruppe der Ion/Molekül-Komplexe und können unter Verwendung der Massenspektrometrie untersucht werden.

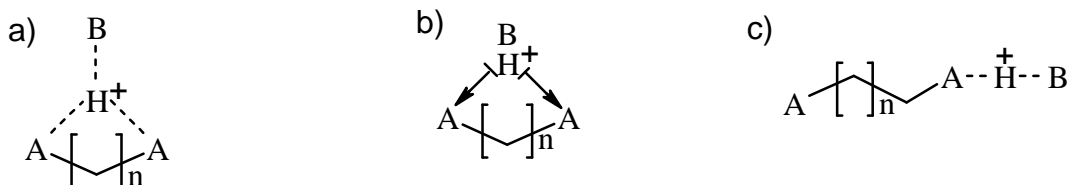
Aufgrund der Verwandtschaft der Amide und Diamide zu den Peptiden sind Ligandenaustauschreaktionen solcher Cluster mit verschiedenen Basen von großer Bedeutung. Bei diesen Austauschreaktionen konkurrieren Amid bzw. Diamid und angreifende Base um die Protonenbrücke. Die Kinetik der Austauschreaktionen erlaubt daher einen Einblick in die Struktur und Energetik dieser protonengebundenen Molekülcluster und in die Dynamik des Protonentransfers zwischen verschiedenen Liganden. Somit können wichtige Informationen zu Protonentransferreaktionen erhalten werden, an denen Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt sind. Die Reaktion eines protonengebundenen Dicarboxamid-Amin-Clusters mit einer Base ist in Schema 1.1 dargestellt.



Diese protonenverbrückten Strukturen zeichnen sich durch eine große Stabilität aus. Ionen/Molekül-Reaktionen dieser Spezies können auch dazu dienen, Lücken zwischen der Chemie in Lösung und in der Gasphase zu schließen.

Weiterhin stellt sich die Frage, ob die Untersuchung solcher Austauschreaktionen Informationen zu den möglichen Strukturen Diamid-H⁺-Amin liefern kann.

Abb. 1.5 Mögliche Strukturen eines protonierten Heteroclusters $[\text{A}_2\text{BH}]^+$, a und b, und eines Dicarboxamid-Clusters, c, d und e



Wie in Abbildung 1.5 zu erkennen ist, sind mehrere Molekülstrukturen protonengebundener Diamid-H⁺-Amin-Cluster denkbar. Zum einen kann das Proton zentral zwischen den beiden

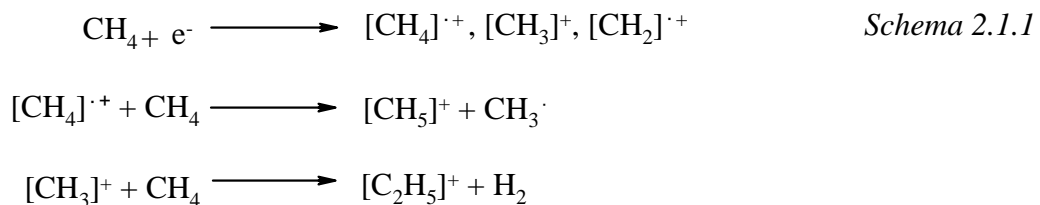
Carbonylsauerstoffen des Diamids und der Amingruppe desamins lokalisiert sein (Abb. 1.5a). Eine weitere Möglichkeit der Molekülstruktur solcher Cluster ist ein durch beide Amidgruppen solvatisiertes protoniertes Amin (Abb. 1.5b). Als dritte Anordnungsmöglichkeit kommt eine offene Diamidstruktur in Frage, bei der über eine Amidgruppe eine Protonenbrücke zum Amin ausgebildet wird (Abb. 1.5c). Um auf diese Fragen zur Struktur dieser protonenverbrückten Diamid-Amin-Cluster zu finden, müssen sowohl Diamid und Amin variiert werden.

2. Grundlagen zur Untersuchung von Ionen in der Gasphase

2.1 Chemische Ionisierung^{36,37}

Eine häufig verwendete Methode zur Darstellung von Quasi-Molekülonen MH^+ ist die chemische Ionisierung (CI). Bei dieser 1966 entwickelten Methode³⁸ handelt es sich um ein schonendes Ionisierungsverfahren. Hierbei wird zunächst durch Elektronenionisierung ein Reaktandgas, z. B. Methan oder Isobutan, ionisiert. Die gebildeten Radikalkationen reagieren in einer anschließenden Ion/Molekül-Reaktion weiter zu Sekundär- und Tertiärionen.

Bei der Verwendung von Methan als Reaktandgas werden überwiegend die Reaktandionen $[CH_5]^+$ und $[C_2H_5]^+$ im Verhältnis 1:1 gebildet (Schema 2.1.1).

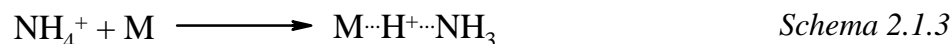


Im Falle von Isobutan als Reaktandgas entstehen hauptsächlich die Reaktandionen $[C_3H_7]^+$ und $[t-C_4H_9]^+$ im Verhältnis 1:10.

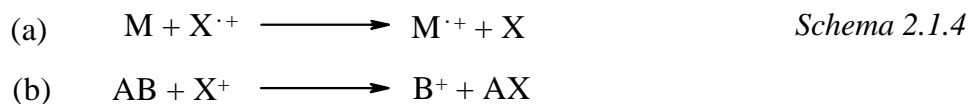
Die sich ebenfalls in der Quelle befindenden Probenmoleküle werden aufgrund ihrer viel geringeren Konzentration nicht durch Elektronen direkt ionisiert, sondern gehen mit den Reaktandionen RH^+ bimolekulare Reaktionen ein. Dabei werden die Probenmoleküle M durch Protonentransfer ionisiert (Schema 2.1.2).



Ein Protonentransfer auf das Probenmolekül findet aber nur dann statt, wenn die Protonenaffinität von M größer ist als die der korrespondierenden Base R des Reaktandions RH^+ . Wenn das Probenmolekül eine ähnliche Protonenaffinität wie R besitzt, wird häufig eine Adduktbildung beobachtet. Diese Adduktbildung findet oft bei der Verwendung von Ammoniak als Reaktandgas statt, wobei eine Adduktion $[MHNH_3]^+$ entsteht, das formal dem protonengebundenen Heterodimer des Probenmoleküls und Ammoniak entspricht (Schema 2.1.3).



Weitere wichtige chemische Ionisierungsprozesse sind die Ladungsübertragung (a) und die Anionenabstraktion (b)³⁹ (Schema 2.1.4).

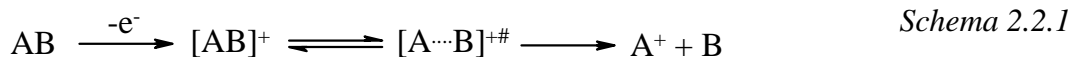


2.2 Theorie des unimolekularen Zerfalls

Die Ionisierungsenergie eines neutralen organischen Moleküls beträgt in der Regel 8 - 10 eV.⁴⁰ Bei der Aufnahme von Standard-EI-Massenspektren erfolgt eine Ionisierung organischer Moleküle mit Elektronen, die eine kinetische Energie von 70 eV aufweisen. Überschüssige Energie wird bei diesem Prozeß teilweise in innere Anregungsenergie des neu gebildeten Ions konvertiert. Ein spontaner Zerfall des gebildeten Ions erfolgt dann, wenn die Überschußenergie größer als die Aktivierungsenergien für die Dissoziationen ist. Die Häufigkeit für eine bestimmte Dissoziation des betreffenden Teilchens ist dabei abhängig von der Geschwindigkeitskonstanten k der Zerfallsreaktion.

Um die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der inneren Energie E der Ionen zu beschreiben, wurden verschiedene Theorien entwickelt. Die bekannten Theorien gehen dabei von einem statistischen Ansatz aus.⁴¹ Zu den bekanntesten gehören die *Rice-Ramsberger-Kassel-Marcus*(RRKM)-Theorie⁴², die *Quasi-Equilibrium*-Theorie (QET)^{43,44} sowie die *QET-Phase-Space*-Theorie.⁴⁵

Die QET setzt folgende grundlegende Annahmen voraus. 1) Die innere Anregungsenergie E wird vor dem Zerfall statistisch auf alle inneren Freiheitsgrade des Ions verteilt. 2) Die Ionen unterliegen keiner Wechselwirkung mit der Umgebung, und 3) deren Zerfall aus dem angeregten Zustand $[\text{AH}^+]$ erfolgt über ein Quasi-Gleichgewicht mit dem aktivierten Komplex $[\text{A}^+ \cdots \text{B}]^\ddagger$ in die Produkte $\text{A}^+ + \text{B}$ (Schema. 2.2.1).



Nach der RRKM- und QET-Theorie ergibt sich aus den aufgeführten Annahmen für die Zerfallsgeschwindigkeitskonstante des Ions $[AB]^+$ in Abhängigkeit von dessen Energie die Gleichung (2.2.1).

$$k(E) = \frac{sQ^\ddagger(E - E_0)}{hr(E)} \quad (2.2.1)$$

Hierbei ist E_0 die kritische Energie der Reaktion und $Q^\ddagger(E - E_0)$ die Anzahl der Schwingungs- und Rotationszustände des aktivierten Komplexes mit einer Energie $\leq (E - E_0)$.

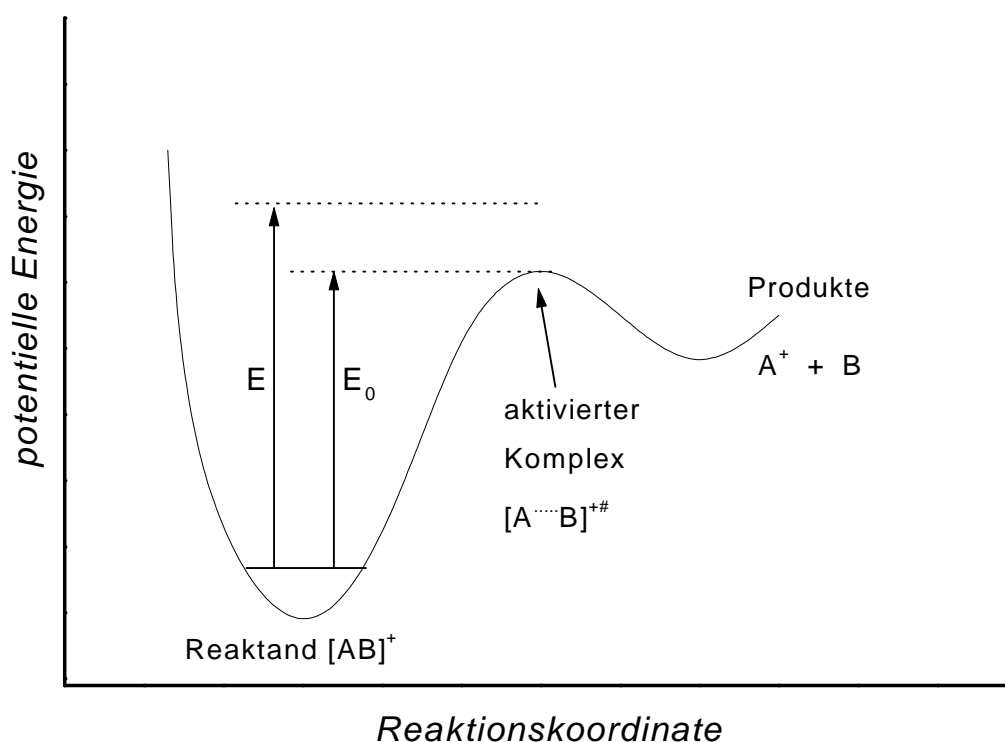


Abb. 2.2.1 Energiediagramm für den unimolekularen Zerfall des Ions $[AB]^+$

Der Symmetriefaktor s gibt die Anzahl entarteter Reaktionskanäle gleicher Übergangsgeometrie an, h ist das Planck'sche Wirkungsquantum und $\rho(E)$ die Zustandsdichte des angeregten Ions bei der Energie E .

Mit Hilfe der klassischen Näherung für einen harmonischen Oszillator bei einem statistischen Ansatz läßt sich unter der Annahme, daß elektronische Anregungen bei einem Zerfall keine

Rolle spielen und Rotationszustände als Schwingungen berücksichtigt werden können, Gleichung (2.2.1) folgendermaßen ausdrücken.

$$k(E) = \frac{\prod_{j=1}^s n_j}{\prod_{i=1}^s n_i} \left(1 - \frac{E_0}{E}\right)^{s-1} \quad (2.2.2)$$

In Gleichung (2.2.2) bezeichnet s die Anzahl der Oszillatoren im Molekulation, n_j die Schwingungsfrequenzen für das Reaktandion und n_i die Schwingungsfrequenzen des aktivierten Komplexes. Unter der Annahme, daß in einem schwingungsangeregten Ion beim unimolekularen Zerfall alle Schwingungen bis auf eine „aktivierte“ Schwingung gleich bleiben, vereinfacht sich der Quotient der Schwingungsfrequenzen in Gleichung (2.2.2) zum Frequenzfaktor \mathbf{n} .⁴⁶

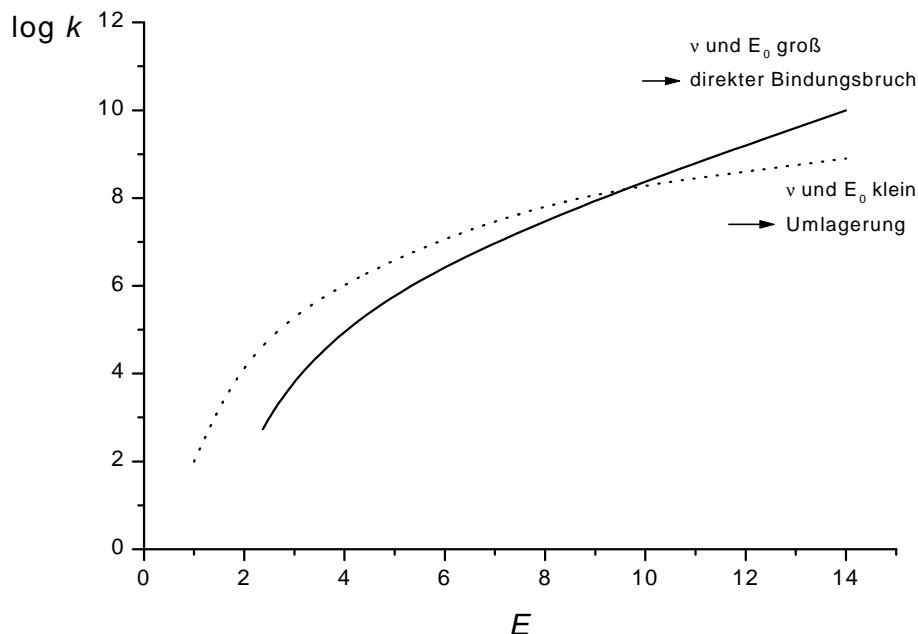
$$k(E) = \mathbf{n} \times \left(\frac{E - E_0}{E}\right)^{s-1} \quad (2.2.3)$$

Diese Gleichung basiert auf einem klassischen Ansatz und liefert quantitativ nur ungenaue Werte. Sie hat aber den enormen Vorteil der Anschaulichkeit. Ausgehend vom Frequenzfaktor \mathbf{n} können Fragmentierungsreaktionen in zwei Klassen eingeteilt werden.⁴⁷ In der ersten Klasse erfolgt entlang der Reaktionskoordinate im aktivierten Komplex eine Streckung der Bindung („lockerer Übergangszustand“), so daß ein hoher Frequenzfaktor und damit ein direkter Bindungsbruch resultiert. Im Falle der zweiten Klasse von Umlagerungsreaktionen mit „festen Übergangszuständen“ ist der Frequenzfaktor klein.

In einer typischen Zerfallsreaktion im Massenspektrometer ist eine so klare Abgrenzung der Fragmentierungsreaktionen nicht möglich. Oft konkurrieren die direkte Bindungsspaltung mit der Umlagerungsreaktion. Entweder sind die Frequenzfaktoren und die kritische Energie groß oder beide gleichzeitig klein. Trägt man $\ln k$ gegen E für diese beiden Fälle nach Gleichung (2.2.3) in einem Graphen auf, so erhält man sich schneidende Kurven (Abb. 2.2.2).

Bei hohen Anregungsenergien dominiert fast immer der direkte Bindungsbruch, während die Umlagerungsreaktion bei niedrigen Energien an Bedeutung gewinnt. Für das Studium von Umlagerungsreaktionen eignet sich daher die Beobachtung der Zerfälle vergleichsweise energieärmer metastabiler Ionen.⁴⁶

Abb. 2.2.2 Geschwindigkeitskonstante unimolekularer Zerfälle in Abhängigkeit der inneren Energie



2.3 MIKE-Spektrometrie^{44,46,48,49}

Bei der Ionisierung neutraler Moleküle werden Ionen unterschiedlicher Anregungsenergie gebildet, die verschiedene Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten $k(E)$ besitzen. Man teilt diese Ionen nach ihrer Lebensdauer in drei verschiedene Klassen ein.

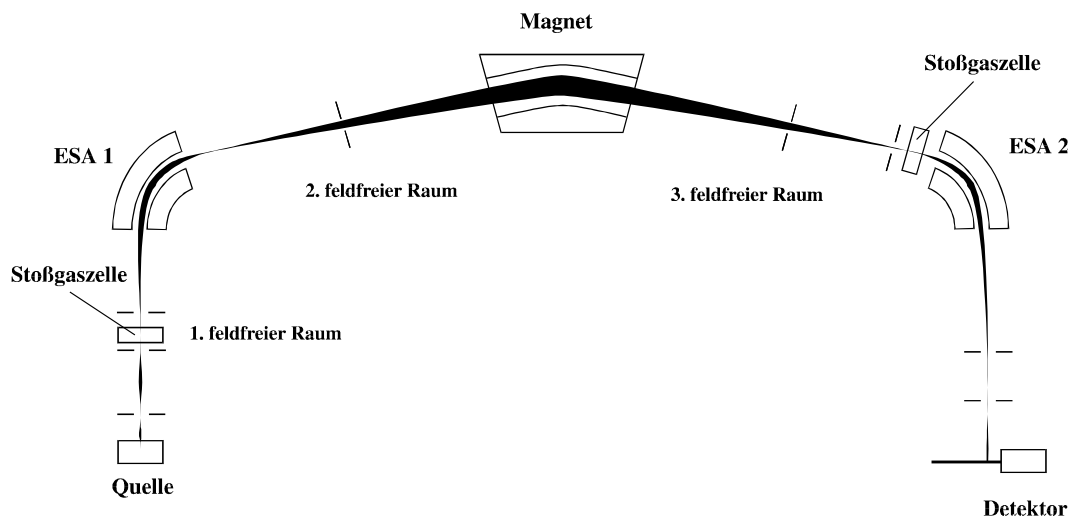
1) Ionen, deren Anregungsenergie kleiner ist als die für den Zerfall erforderliche Aktivierungsenergie, zerfallen auf dem Weg durch das Massenspektrometer nicht und werden deshalb als *stabile Ionen* (M^+) bezeichnet. Diese Ionen besitzen eine Lebensdauer $\geq 10 \mu\text{s}$.

2) Ionen, die eine Lebensdauer $\leq 1 \mu\text{s}$ haben, werden *instabile Ionen* genannt. 3) Als *metastabile Ionen* werden die Ionen bezeichnet, die auf dem Weg zwischen Ionenquelle und Detektor unimolekular zerfallen. Ihre Lebensdauer liegt zwischen $1 \mu\text{s}$ und $10 \mu\text{s}$.

In doppelt fokussierenden Sektorfeldgeräten ist es mit Hilfe der MIKE (*metastable ion kinetic energy*)-Technik möglich, Fragmentionen eines Zerfalls *metastabiler Ionen* direkt zu beobachten. Solche Geräte verfügen neben einem magnetischen Sektor räumlich davon getrennt über einen elektrostatischen Sektor (ESA). Je nach Anordnung von magnetischem und elektrostatischem Sektorfeld spricht man von *Nier-Johnson-* oder *inverser Nier-Johnson-*

Geometrie, wobei nur letztere für MIKE-Experimente geeignet ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die MIKE-Experimente mit dem doppelt fokussierenden Massenspektrometer vom Typ VG Autospec durchgeführt. Im Gegensatz zu älteren Sektorfeldgeräten ist bei diesem Typ vor und nach dem Magneten ein ESA angeordnet. Bei dieser Anordnung existieren drei feldfreie Räume (Abb. 2.3.1). Zur Aufnahme von MIKE-Spektren werden die Fragmentionen, die im dritten feldfreien Raum zwischen dem Magneten und dem 2. ESA durch den unimolekularen Zerfall metastabiler Ionen entstehen, und die stabilen Vorläuferionen detektiert.

Abb. 2.3.1 Schema des Massenspektrometers VG Autospec der Firma Fison



Zunächst werden durch den Magneten Ionen eines bestimmten Masse/Ladungs-Verhältnisses (m/z) in den dritten feldfreien Raum fokussiert, wo sie unimolekular zerfallen. Bei diesem Zerfall der metastabilen Ionen wird dessen kinetische Energie ($mv^2/2$) nach dem Energie- und Impulserhaltungssatz auf die entstehenden Folgeprodukte, Fragmention m_1 und Neutralteilchen m_2 aufgeteilt (Gl. 2.3.1).

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{m_1v^2}{2} + \frac{m_2v^2}{2} \quad (2.3.1)$$

Das entstandene Fragmention m_1 besitzt die gleiche Geschwindigkeit wie das Vorläuferion m , aber durch seine kleinere Masse auch eine kleinere kinetische Energie. Da der elektrostatische Analysator die Ionen nach ihrer kinetischen Energie trennt, können alle im zweiten feldfreien

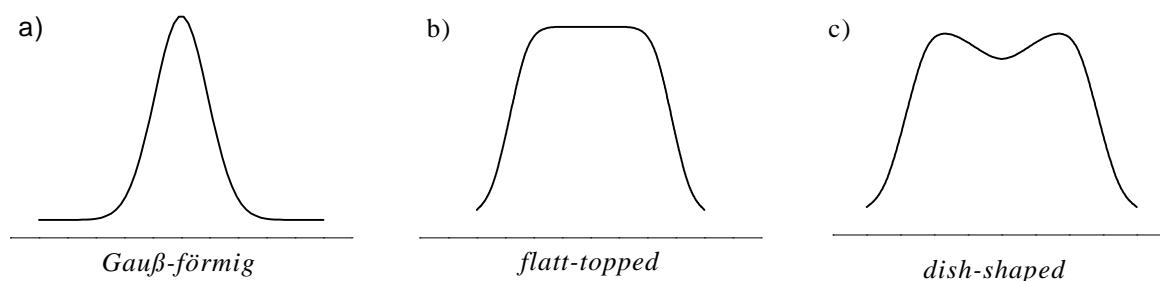
Raum entstehenden Ionen durch die kontinuierliche Veränderung der Ablenkspannung (U_a) detektiert werden und nach Gleichung (2.3.2) ihren Massen zugeordnet werden.

$$m_1 = m \frac{U_{a1}}{U_a} \quad (2.3.2)$$

Hierin sind U_a die Ablenkspannung zur Fokussierung des Vorläuferions und U_{a1} die Ablenkspannung zur Fokussierung des Fragmentions, m und m_1 bezeichnen die m/z -Verhältnisse des Vorläuferions bzw. des Fragmentions.

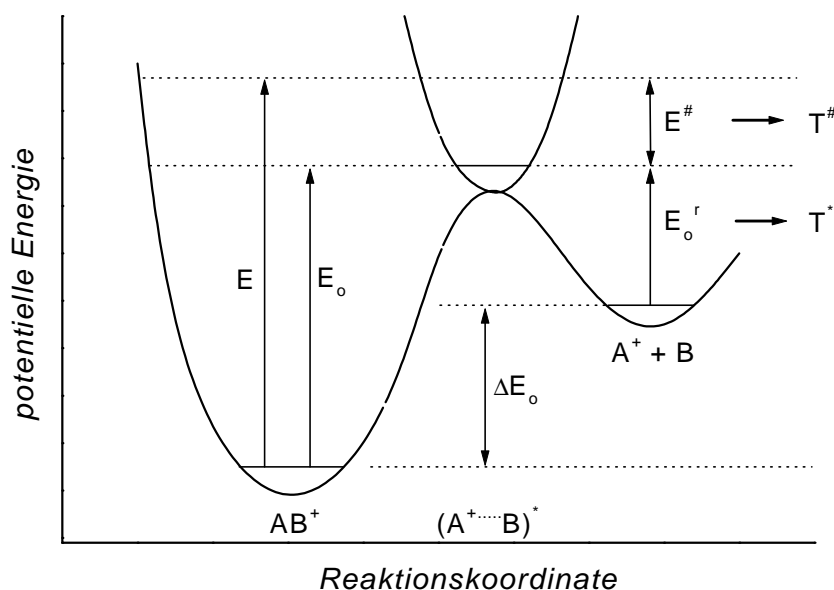
Die Peakformen aus MIKE-Spektren zeigen eine Verbreiterung der Ionensignale. Dies ist auf die Freisetzung der Überschussenergie als kinetische Energie (*kinetic energy release*, KER) der Zerfallsreaktion zurückzuführen.^{48,50,51} Weiterhin können die Signalformen der Fragmentionen Aufschluß über die Verteilung der Überschussenergie des Zerfallskomplexes geben. Häufig auftretende Signalformen sind in Abb. 2.3.2 dargestellt.

Abb. 2.3.2 Darstellung verschiedener Peakformen aus MIKE-Spektren



Bei einer statistischen Verteilung der Überschussenergie über alle Freiheitsgrade des Zerfallskomplexes beobachtet man ein *Gauß-förmiges* Signal (Abb. 2.3.2 a)). Handelt es sich um ein breites *Gauß-förmiges* Signal, so deutet dies auf eine große fluktuierende Überschussenergie aufgrund einer kinetischen Verschiebung oder den Zerfall einer aktivierten Spezies hin.⁵² Kommt es zu keiner statistischen Verteilung der Translationsenergie der Fragmentierung über alle Freiheitsgrade, so beobachtet man ein *flat-topped* Signal (Abb. 2.3.2 b)). Im Falle einer Restriktion der Translationsenergie senkrecht zur Flugrichtung (Diskriminierung in der z-Koordinate) beobachtet man bei breiten Signalen ein *dish-shaped* Signal (Abb. 2.3.2 c)).

Abb. 2.3.3 Schnitt durch die Energiehyperfläche für die unimolekulare Dissoziation von AB^+



Die freigesetzte kinetische Energie T einer unimolekularen Fragmentierung stammt im wesentlichen aus zwei verschiedenen Quellen (Schema 2.3.1). Ein Teil stammt aus der Aktivierungsenergie der Rückreaktion (E_o^r). Diese Energie wird jedoch nicht immer vollständig in Translationsenergie der Folgeprodukte umgesetzt, sondern kann in interne Freiheitsgrade der Produkte (Schwingung und Rotation) übergehen. Einen weiteren Anteil an der freigesetzten kinetischen Energie hat die frei fluktuierende Überschußenergie $E^\#$ des Übergangszustandes des Zerfalls (Abb. 2.3.3).

$$T = T^\# + T^r \quad \text{Schema 2.3.1}$$

Im Falle einer langsamen Reaktion, wie sie beim Zerfall metastabiler Ionen vorkommt, ist $E^\#$ in der Regel (Abwesenheit einer kinetischen Verschiebung) klein, so daß in guter Näherung T nur E_o^r entspricht.⁵³

Üblicherweise wird zur Quantifizierung der freigesetzten kinetische Energie die Peakbreite in halber Höhe durch den sogenannten T_{50} -Wert bestimmt.⁵⁴ Die mittlere Translationsenergie $\langle T \rangle$ wird in 22% der Peakhöhe bestimmt.⁴⁶ Bei exakt *Gauß-förmigen* Signalen besteht zwischen T_{50} und $\langle T \rangle$ die in Gleichung (2.3.3) dargestellte Beziehung.⁵⁵

$$\langle T \rangle = 2.16 \times T_{50} \quad (2.3.3)$$

Bei der Analyse der Verteilung der kinetischen Translationsenergie bei nicht *Gauß-förmigen* Signalen gilt die angegebene Beziehung Gl. (2.3.3) nicht mehr. Die Werte $\langle T \rangle$ bzw. T_{50} besitzen für sich alleine gegenüber der gesamten Verteilungskurve der freigesetzten kinetischen Energie (KERD) eine geringere Aussagekraft. Es wurden daher verschiedene Verfahren zur Bestimmung der *kinetic energy release distribution* (KERD) entwickelt. So haben *Holmes* und *Osborne*⁵⁶ eine Funktion mit fünf Parametern beschrieben, die im direkten Vergleich mit der von *Rumpf* und *Derrick*⁵⁷ entwickelten Methode jedoch nur schlechte Werte liefert. Das Programm von *Rumpf* und *Derrick* gehört zu den exaktesten, berücksichtigt aber sehr viele Geräteparameter und ist deshalb sehr kompliziert. Eine Methode, bei der durch Linearkombination von Rechteckfunktionen die experimentelle Peakform angepaßt wird, wurde von *Kim et. al.*⁵⁸ publiziert.

Das in dieser Arbeit verwendete Verfahren „Meta“ zur Berechnung der KERD-Kurven wurde von *Szilagyi* und *Vekey*⁵⁹ entwickelt und liefert schnell genaue Daten. Die Bestimmung der KERD vom Peak des metastabilen Ions basiert auf der Berechnung der Geschwindigkeitsvektoren in Flugrichtung (x-Koordinate). Voraussetzung zur genauen Berechnung durch das entsprechende Programm *Meta* sind auch hier die genaue Kenntnis der Gerätespezifischen Parameter, die als idealisiert in das zugrunde liegende physikalische Modell mit einfließen. Beispielsweise wird der Quellenspalt als unendlich schmal angesehen und eine Divergenz des Ionenstrahls wird ausgeschlossen.

2.4 Stoßaktivierungsspektrometrie^{60,61}

Bei einem unelastischen Stoß von Ionen mit hoher Translationsenergie auf neutrale Atome (z. B. Ar, He) oder Moleküle (z. B. N₂, O₂) werden diese Ionen auf Kosten ihrer Translationsenergie elektronisch angeregt. Bei Translationsenergien von mehr als 1 keV und Stoßgasmolekülen mit hoher Ionisierungsenergie erfolgt zunächst fast nur eine elektronische Anregung des stoßenden Ions. Die elektronische Anregung wird schnell in Schwingungsanregung konvertiert, die dann statistisch über das gesamte Molekül innerhalb von einigen Picosekunden verteilt wird.

Durch diese Anregungsenergie werden Zerfallsreaktionen induziert, die Hinweise über die Struktur und somit Rückschlüsse auf den Entstehungsmechanismus des betreffenden Ions geben können. Die Summe aller stoßinduzierten Fragmente eines Primärions wird als *collision induced dissociation* (CID)-Spektrum dieses Ions bezeichnet.

Die Dissoziationsreaktion der durch den Stoß angeregten Ionen kann entsprechend der QET^{43,44} diskutiert werden. Nach der QET ist der Zerfall eines Molekülions unabhängig von der Art der Energieaufnahme. Da die Größe der übertragenen Überschußenergie sowohl bei der Elektronenionisierung (EI), als auch bei der Stoßaktivierung ähnlich ist, weisen Elektronenionisierungs- und CID-Spektren desselben Molekülions die gleichen Fragmente mit ähnlichen Intensitätsmustern auf.

Beim unimolekularen Zerfall des angeregten Ions wird die Überschußenergie $E^\#$, d. h. der nicht zur Überwindung der Zerfallsschwelle erforderlichen Energie, in gewissem Umfang als Translationsenergie T frei. Fragmentation und Neutralteilchen fliegen also relativ zum ursprünglichen Massenschwerpunkt auseinander. Die breite Verteilung der Überschußenergie nach der Stoßanregung führt so zu einer Unschärfe der kinetischen Energie und damit zu einer Verbreiterung der Signale im CID-Spektrum.

Die Durchführung der CID-Experimente entspricht der Methode der MIKE-Spektrometrie, wobei die mit einer hohen Translationsenergie (3-10 keV) eintretenden Ionen in der Stoßkammer bei Drücken von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar mit dem Stoßgas (z.B. He) wechselwirken.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten CID-Experimente wurden zur Bestimmung des Zerfalls protonengebundener Heterodimere (*kinetische Methode*) im Vergleich zur MIKE-Methode bei unterschiedlichen effektiven Temperaturen T_{eff} gemessen.

2.5 Bimolekulare Ion/Molekül-Reaktionen in der Gasphase

Der Beginn einer Ion/Molekül-Reaktion in der Gasphase ist die Kollision des Ions mit dem neutralen Reaktionspartner.

Um eine Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten dieser Kollisionen zu ermöglichen, wurden verschiedene Theorien entwickelt.⁶² Der einfachste Fall beschreibt den Stoßprozeß durch punktförmige Teilchen (Ion und Neutralteilchen), die sich anziehen und mit der Geschwindigkeit \mathbf{n} nähern. *Langevin*⁶³ beschreibt das klassische Anziehungspotential als Funktion vom Abstand r (Gleichung (2.5.1)), von der Polarisierbarkeit \mathbf{a} des Neutralteilchens und von der Ladung q des Ions.

$$V(r) = -\int_r^\infty F(r)dr = -\frac{\mathbf{a}q^2}{2r^4} \quad (2.5.1)$$

Daraus läßt sich die resultierende bimolekulare Geschwindigkeitskonstante k_L wie folgt beschreiben (Gl. (2.5.2)).

$$k_{\text{Stoß}} = k_L = 2pq \left(\frac{a}{m} \right)^{0.5} \quad (2.5.2)$$

Es existiert somit keine Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten für neutrale unpolare Reaktionspartner.

Besitzt das Neutralteilchen einen permanenten Dipol, so läßt sich Gl. (2.5.1) durch eine Potentialfunktion, die die Ion/Dipol-Wechselwirkung berücksichtigt, zu Gl. (2.5.3) erweitern.

Darin ist μ_D das Dipolmoment des Neutralen und Φ der Winkel zwischen dem Dipol und der Verbindungslinie der Schwerpunkte der Teilchen.

$$V(r) = -\frac{aq^2}{2r^4} - \frac{qm_D}{r^2} \cos \Phi \quad (2.5.3)$$

Aus der Annahme, daß der Winkel Φ des Dipols bei der Annäherung gleich 0 ist, ergibt sich für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten k' Gleichung (2.5.4).

$$k_{\text{Stoß}} = k' = \frac{2pq}{\sqrt{m}} \left[\sqrt{a} + m_D \sqrt{\left(\frac{2}{pkT} \right)} \right] \quad (2.5.4)$$

Dabei ist k die Boltzmannkonstante, T die Temperatur und μ die reduzierte Masse.

Die daraus berechneten Geschwindigkeitskonstanten sind größer als die experimentell bestimmten. Daher wurde vorgeschlagen, eine Konstante c einzuführen, deren Wert zwischen 0 und 1 liegt⁶⁴, um die unrealistische Fixierung des Winkels Φ auf den Wert 0 zu kompensieren. Diese weiterentwickelte Stoßtheorie wird *Average Dipole Orientation (ADO) Theory* genannt⁶³ (Gl. (2.5.5)).

$$k_{\text{Stoß}} = k_{\text{ADO}} = \frac{2pq}{\sqrt{m}} \left[\sqrt{a} + cm_D \sqrt{\left(\frac{2}{pkT} \right)} \right] \quad (2.5.5)$$

Die drei Grundannahmen der ADO-Theorie sind, daß erstens der Winkel Φ zum Zeitpunkt $t = 0$ beliebig sein kann, so daß bei Verringerung des Abstandes r die Rotation des Dipols eingeschränkt wird und schließlich zur Orientierung führt. Φ ist somit eine Funktion des Abstandes r . Zweitens findet im Mittel keine Drehimpulsübertragung des rotierenden Dipols und des Systems als Ganzes statt. Bei Annäherung des negativen Pols an ein Kation erhöht sich die Rotationsgeschwindigkeit, genauso wie sie sich verringert, wenn sich der positive Teil des Neutralen an das Kation annähert. So ergibt sich ein oszillierender Drehimpuls in der Stoßebene. Als dritte Annahme wird der Dipol als starrer Rotator betrachtet. Für mehratomige Moleküle ist diese Annahme nicht mehr korrekt, führt aber nur zu einem Fehler der bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten von weniger als 5%.

Eine weitere Theorie neueren Datums ist die Berechnung der Stoßgeschwindigkeitskonstanten aufgrund von Trajektorienberechnungen.⁶⁵ Man gelangt zu einer thermischen Konstanten $k_c(T)$, die auf dem in Gl. (2.5.3) beschriebenen Potential basiert und proportional zu k_L ist.

$$\frac{k_c(T)}{k_L} = K_c(T_R, I^*) \quad (2.5.6)$$

In dieser Gleichung ist der Quotient eine Funktion zweier reduzierter Parameter, $T_R = 2akT/\mu_D^2$ und $I^* = \mu_D I / aq\mu$, mit I = Trägheitsmoment des Neutralteilchens und μ = reduzierte Masse. Für reale Systeme ist I^* klein und kann empirisch beschrieben werden.

$$I^* < \frac{0.7 + x^2}{2 + 0.6x} \quad \text{mit} \quad x = 1/\sqrt{T_R} \quad (2.5.7)$$

In erster Näherung ist K_c abhängig von T_R . Da die negative Temperaturabhängigkeit in Gleichung (2.5.5) aus beiden Theorien deutlich wird, sollte die Temperatur über die kinetische Energie der Ionen ($E_{\text{kin}} = 3/2 kT$) in die Gleichung eingehen. Der experimentell beobachtete Zusammenhang ist allerdings komplexer.⁶⁶

Um die Effektivität einer Reaktion in der Gasphase zu beschreiben, werden die experimentelle bimolekulare Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{Reaktion} und die nach der ADO-Theorie und den Trajektorienberechnungen erhaltenen Stoßgeschwindigkeitskonstanten $k_{\text{Stoß}}$ verwendet (Gl. (2.5.8)).

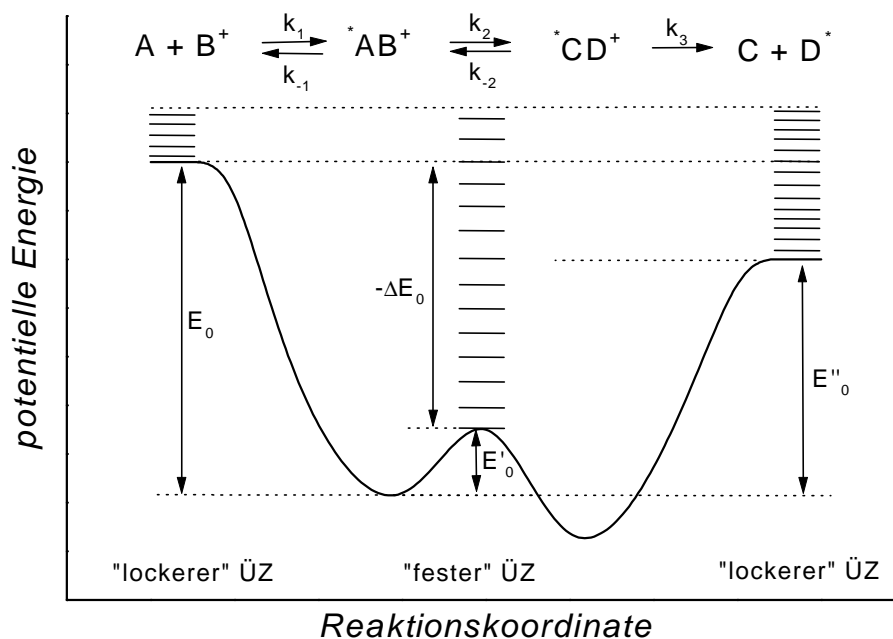
$$Eff. (\%) = \frac{k_{\text{Reaktion}}}{k_{\text{Stoß}}} \cdot 100 \quad (2.5.8)$$

Die meisten Gasphasenreaktionen weisen im Vergleich zu ihrer Stoßgeschwindigkeitskonstanten kleine Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten auf, d. h., daß ihre Effektivität $\ll 100\%$ ist. Zu diesem Reaktionstyp zählen die S_N2 -Reaktionen und die Protonenübertragungen auf delokalisierte Anionen.⁶⁷ Insbesondere die Reaktionsgeschwindigkeiten der S_N2 -Reaktionen korrelieren nicht gut mit der Exothermizität, so daß die geringe Effektivität dieser Reaktionen in Verbindung mit den Wechselwirkungen der Reaktionspartner im Übergangszustand stehen muß.

Brauman hat zur Erklärung solcher Phänomene das sogenannte *Double-Well-Potential-Modell* (Abb. 2.5.1) entwickelt. Vorteil dieses Modelltyps ist Erklärung langsamer Reaktionsgeschwindigkeiten von exothermen Reaktionen und die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei steigender Temperatur oder Anregungsenergie.

Energetisch bewegt sich das System in Abb. 2.5.1 auf der oberen gestrichelten Linie. Die Edukte A und B⁺ besitzen von vornherein eine gewisse Anregungsenergie, z. B. thermische Energie. Zuerst bildet sich der Stoßkomplex $^*AB^+$, der durch die elektrostatische Aktivierung hoch angeregt ist und die innere Energie in der verdünnten Gasphase nicht abgeben kann. Daher hat dieser Komplex die Möglichkeiten, entweder die innere Aktivierungsbarriere E'_0 zu überwinden und zum Produktkomplex $^*CD^+$ weiter zu reagieren oder in die Edukte zurück zu dissoziieren. Obwohl die Aktivierungsenergie E'_0 für die Bildung von $^*CD^+$ geringer ist als die Energie E_0 für die Rückdissoziation, kann die Rückreaktion nach der Theorie unimolekularer Reaktionen überwiegen, denn sie besitzt einen lockeren Übergangszustand und somit eine hohe Zustandsdichte. Bei Erhöhung der Anregungsenergie nimmt die Zustandsdichte des Übergangszustandes der Rückdissoziation sehr viel schneller zu als die Zustandsdichte der kritischen Konfiguration des Systems oberhalb der inneren Barriere. Damit sinkt die Effektivität der Ion/Molekül-Reaktion mit zunehmender Anregungsenergie. Eine erhöhte Anregungsenergie des Stoßkomplexes wird auch bei überschüssiger kinetischer Energie der Ionen erhalten, da die kinetische Energie beim Stoß in innere Energie und Rotationsenergie umgewandelt wird.

Abb. 2.5.1 Double-Well-Potential-Modell von Brauman für eine exotherme Ion/Molekül-Reaktion

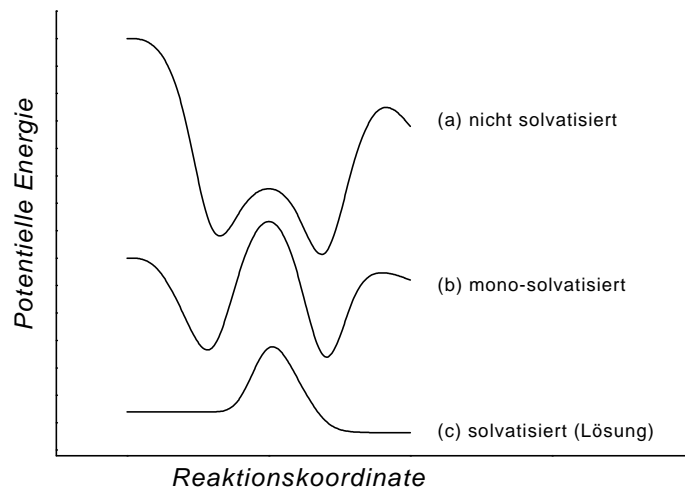


Die Geschwindigkeitskonstante k_3 der Dissoziation des Produktkomplexes ${}^*CD^+$ hat bei exothermen Reaktionen keinen Einfluß auf die Gesamtreaktionskonstante, da die Reaktion über einen lockeren Übergangszustand verläuft und k_3 viel größer als k_2 ist. Bei thermoneutralen Reaktionen ist allerdings die Überschussenergie der dissoziierten Produkte ebenso gering wie die der Edukte. In diesem Fall besteht auch für den Produktkomplex ${}^*CD^+$ eine gewisse Wahrscheinlichkeit für die Rückreaktion. Zwischen der Exothermizität und der Effektivität einer Reaktion besteht jedoch außer bei nahezu thermoneutralen Reaktionen kein direkter Zusammenhang.^{68b)} Aus dem Bell-Evans-Polanyi (BEP)-Prinzip⁶⁹⁻⁷¹ folgt für Reaktionen mit gleichen Mechanismen, daß die innere Barriere bei stärker exothermen Reaktionen niedriger werden und die kritische Konfiguration den Reaktanden ähnlicher wird. Reaktionen mit verschiedenen Mechanismen oder sterischen Ansprüchen lassen sich aber nicht vergleichen. So wurde z. B. für den thermoneutralen Protonentransfer von NH_4^+ auf NH_3 eine Effektivität von 55 % bestimmt⁷², während exotherme Protonentransferreaktionen 2,6-disubstituierter Pyridin-Basen mit geringen Effektivitäten ablaufen.⁷³

Bei einem höheren Druck oder in Lösung verändert sich die Situation der Reaktionspartner. Grund sind Stöße mit inerten Molekülen, z. B. Lösungsmittelmolekülen, die dazu führen, daß

nicht nur die getrennten Reaktanden sondern sich das gesamte Reaktionssystem zu jedem Zeitpunkt im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung befindet.⁷⁴ Ein Vergleich der Energieprofile unterschiedlicher Reaktionsbedingungen einer Reaktion ist Abb. 2.5.2 dargestellt.

Abb. 2.5.2 Mögliche Energieprofile einer Reaktion mit (a) nicht solvatisierten, (b) mono-solvatisierten ionischen Reaktanden in der Gasphase und (c) in der Lösung



Die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante k_{Reaktion} einer Ion/Molekül-Reaktion in verdünnter Gasphase kann nach Gleichung (2.5.9) und Abb. 2.5.1 bestimmt werden.

$$k_{\text{Reaktion}} = \frac{k_1 k_2 k_3}{k_{-1} k_3 + k_2 k_3 + k_{-1} k_{-2}} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2 + \frac{k_{-1} k_{-2}}{k_3}} \quad (2.5.9)$$

Im Falle einer exothermen Reaktion ist die Rückreaktion ${}^*CD^+$ zu ${}^*AB^+$ sehr langsam, so daß $k_3 \gg k_{-2}$ ist und der Term $\frac{k_{-1} k_{-2}}{k_3}$ vernachlässigt werden kann. Gleichung (2.5.9) vereinfacht sich so zu Gleichung (2.5.10).

$$k_{\text{Reaktion}} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \quad (2.5.10)$$

Da in dieser Gleichung k_1 der Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{Stoß}}$ entspricht, kann durch Einsetzen von Gleichung (2.5.10) in Gleichung (2.5.8) die Effektivität der Reaktion ermittelt werden.

2.6 FT-ICR-Massenspektrometrie^{75,76}

Eine der wichtigsten Methoden zur Untersuchung von Ion/Molekül-Reaktionen in der Gasphase ist die *Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance* (FT-ICR)-Massenspektrometrie. Weitere Techniken in diesem Zusammenhang sind *Time resolved CIMS*⁷⁷, *Flowing Afterglow* (FA)⁷⁸ und *Selected Ion Flow Tube* (SIFT).⁷⁹ Zur Ionentrennung wird beim FT-ICR-Spektrometer ein dynamisches Ionentrennsystem angewandt.

Die Entwicklung dieser Technik begann in den sechziger Jahren⁸⁰ und wurde durch die Anwendung der Fourier Transformation (FT) Mitte der siebziger Jahre⁸¹ entscheidend verbessert. Durch Akkumulationen vieler Massenspektren ermöglicht die FT-Technik bei gleichzeitiger Minimierung der Aufnahmezeit eine deutliche Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses. Weiterhin zeichnen sich FT-ICR-Massenspektrometer durch ihre hohe Massenauflösung aus, die zur Untersuchung von Biomolekülen (z. B. Proteinen) vorteilhaft ist. Gekoppelt mit modernen Ionisierungstechniken, wie z. B. *matrix-assisted laser desorption ionisation* (MALDI)⁸² und *electrospray ionisation* (ESI)⁸³, stellt die FT-ICR-Massenspektrometrie eine der leistungsfähigsten Methoden zur Untersuchung von Peptiden, Proteinen und Nucleotiden dar.

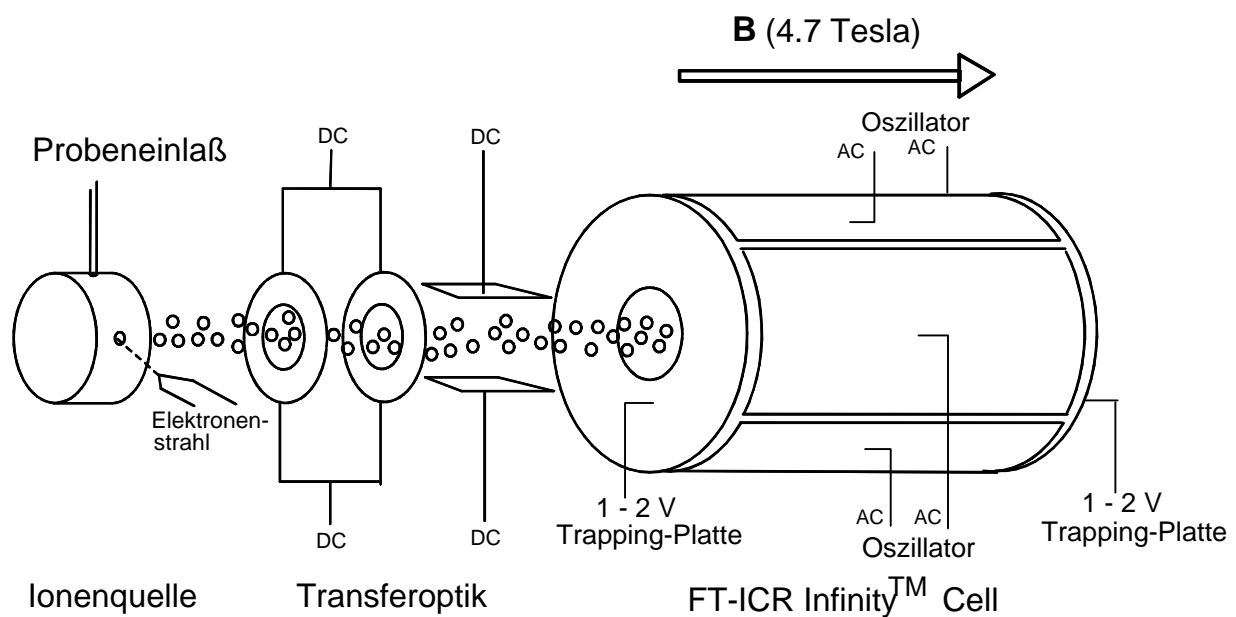
Im ICR-Massenspektrometer wird ein geladenes Teilchen in einem homogenen Magnetfeld durch die Lorentz-Kraft, die durch die entgegengesetzte Zentrifugalkraft kompensiert wird, zu einer Kreisbewegung, der Zyklotronbewegung, gezwungen. In der Fundamentalgleichung der ICR-Spektrometrie (Gl. (2.6.1)) ist die Zyklotronfrequenz proportional zur magnetischen Flußdichte B_0 und umgekehrt proportional zum Masse/Ladungs-Verhältnis m/q des Teilchens.

$$\omega_c = \frac{q \cdot B_0}{m} \quad (2.6.1)$$

2.6.1 Ionenerzeugung in FT-ICR-Spektrometern und Meßprinzip der ICR-Meßzelle

Im Rahmen dieser Arbeit wird ein Bruker Spectrospin CMS-4.7X-FT-ICR-Spektrometer verwendet, das mit einer externen Ionenquelle⁸⁴ und einer zylindrischen Meßzelle mit homogenem elektrischem Feld, einer Infinity™-Cell⁸⁵, ausgestattet ist (Abb. 2.6.1).

Abb. 2.6.1 Schematische Darstellung des FT-ICR-Spektrometers CMS 4.7X der Firma Bruker Spectrospin



Druck (CI) $\approx 1 \cdot 10^{-4}$ mbar

Druck (EI) $< 1 \cdot 10^{-6}$ mbar

Die Ionen können mittels Elektronenionisierung (EI) entweder intern, in der Zelle, oder extern in der Ionenquelle erzeugt werden. Die in dieser Arbeit verwendete chemische Ionisierung (CI) erfolgt ausschließlich in der Ionenquelle .

Anschließend werden die Ionen durch die Transferoptik in die ICR-Zelle fokussiert. Während bei EI-Experimenten der Druck in der Quelle $< 1 \cdot 10^{-6}$ mbar ist, steigt der Druck bei der chemischen Ionisierung auf ca. $1 \cdot 10^{-4}$ mbar. Aus diesem Grund steigt der Druck in der ICR-Zelle bei chemischer Ionisierung ebenfalls von $1 \cdot 10^{-9}$ mbar auf $5 \cdot 10^{-9}$ mbar an.

Die Ionenquelle (EI und CI) ist so konstruiert, daß Ionen kontinuierlich gebildet werden. Am Anfang eines Experimentes werden die Ionen kurzzeitig (50 -200 ms) in die Zelle transferriert und anschließend der Ionenstrahl permanent abgelenkt, so daß Ionen nur zu Beginn in die

Zelle gelangen. Durch eine anschließende Desaktivierung der Ionen durch Stöße mit einem Inertgas (z. B. Argon) werden die Ionen auf Raumtemperatur (298 K) bzw. die Temperatur der ICR-Zelle gekühlt. Die ICR-Zelle besteht jeweils aus zwei Empfänger- und zwei Sender-Platten sowie zwei Trapping-Platten, die senkrecht zum Magnetfeld angeordnet sind. Durch das Anlegen eines Trapping-Potentials von 1-2 V wird ein Herausdriften der Ionen aus der Zelle verhindert. Ein elektrisches Feld, das durch die Trapping-Platten erzeugt wird, verursacht parallel zum Magnetfeld eine oszillierende Bewegung der Ionen mit einer Trapping-Frequenz⁸⁴ ω_T in z-Richtung. Die in dieser Arbeit verwendete *Infinity™Cell* unterscheidet sich in dem Aufbau der Trapping-Platten von der Darstellung in Abbildung 2.6.1. Die Trapping-Platten sind in verschiedene Segmente gegliedert, die unterschiedliche Trapping-Potentiale erhalten und ein homogenes elektrisches Feld einer scheinbar unendlichen Zelle simulieren und damit ein Herausdriften der Ionen entlang der magnetischen Feldlinien (“z-ejection“) verringern. Weiterhin vollziehen die Ionen eine zyklische Bewegung senkrecht zur Richtung des Magnetfeldes mit der Magnetronfrequenz ω_m , die für den oft zutreffenden Fall $\omega_c \gg \omega_m$ durch die Gleichung (2.6.2) mit der Zyklotronfrequenz ω_c und der Trapping-Frequenz ω_T verknüpft ist.

$$\omega_m = \frac{\omega_T^2}{2\omega_c} \quad (2.6.2)$$

Aus der Differenz zwischen Zyklotronfrequenz ω_c und der Magnetronfrequenz ω_m ergibt sich so die effektive Resonanzfrequenz ω_{eff} (Gl. (2.6.3)).

$$\omega_{\text{eff}} = \omega_c - \omega_m \quad (2.6.3)$$

2.6.2 Ionenanregung

Die Ionen kreisen in der ICR-Zelle zunächst mit statistisch verteilten Phasen und erzeugen daher in den Empfängerplatten kein Signal. Für den Ionennachweis ist es erforderlich, Ionen durch die Einstrahlung von Radiofrequenz-Pulsen (*rf*-Pulsen) anzuregen und kohärent zu beschleunigen. Die so erzeugten Ionenpakete bestimmter *Masse/Ladungs*-Verhältnisse bewegen sich in Phase auf größeren Bahnen und induzieren eine oszillierende Spannungsdifferenz auf den Empfängerplatten.⁸⁶ Diese Wechselspannung liefert nach

Verstärkung das sogenannte *time-domain FT-ICR*-Signal, das man auch als Transienten bezeichnet. Dieser Transient wird anschließend digitalisiert, Fourier-transformiert und führt zu dem *frequenz domain Signal*.

Für das Entfernen von Ionen werden diese gezielt mit der entsprechenden Resonanzfrequenz angeregt, bis sie die Zellwände berühren und dort entladen werden. Auf die gleiche Art und Weise werden die Ionen bei CID(*collision induced dissociation*)-Experimenten auf höhere Kreisbahnen beschleunigt, ohne allerdings an den Zellwänden entladen zu werden.

Zur selektiven Entfernung von Ionen eines bestimmten *Masse/Ladungs(m/q)*-Verhältnisses wird eine sogenannte Impulsanregung (*single-shot*) durchgeführt.⁸⁷ Hierbei wird eine Resonanzfrequenz des anzuregenden Ions eingestrahlt. Um Ionen über einen größeren *m/q*-Bereich aus der Zelle anzuregen, wird mittels der *frequency sweep*-Anregung (*chirp excitation*) über einen großen Frequenzbereich (*broad band*) über eine Frequenzbreite von z. T. mehreren MHz eine *Peak-zu-Peak*-Spannung eingestrahlt. Mit dieser Methode können alle Ionen sowohl entfernt (*ejection*) als auch für CID-Experimente angeregt werden.

Der Radius r der Ionen nach der Anregung durch den *rf*-Puls ist durch Gleichung (2.6.4) gegeben.

$$r = \mathbf{b} \cdot \frac{qV_{p-p}t_{rf}}{8Rm\omega_c} \quad (2.6.4)$$

Dabei ist β der Geometriefaktor der Zelle, V_{p-p} die *Peak-zu-Peak*-Spannung, die der Potentialdifferenz der Anregungsplatten entspricht, t_{rf} die Dauer des *rf*-Pulses und R der Radius der ICR-Zelle. Das verwendete Gerät besitzt eine zylindrische Zelle mit $\beta = 0.897$. Daraus ergibt sich für die kinetische Energie der Ionen (Gl. (2.6.5)).

$$E_{kin} = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m\omega_c^2 r^2 = \frac{q^2 B_0^2 r^2}{2m} = \mathbf{b}^2 \cdot \frac{q^2 V_{p-p}^2 t_{rf}^2}{128R^2 m} \quad (2.6.5)$$

Die maximale kinetische Energie, die ein Ion in der Zelle besitzen kann, ergibt sich nach Gleichung (2.6.5) durch den Zellenradius R als den maximalen Radius der Ionenbahn,

$$E_{kin} = \frac{q^2 B_0^2 R^2}{2m} \quad (2.6.6)$$

Ein Ion mit m/q 100 hat demnach im verwendeten Gerät eine maximale kinetische Energie von ca. 9.6 keV ($B_0 = 4.7$ T, $R = 3$ cm). Dieser Wert läßt sich allerdings praktisch nicht erreichen, da bei dieser hohen Anregung die Ionen in großer Anzahl die FT-ICR-Zelle bereits verlassen. Tatsächlich kann nur eine Anregung auf Bahnen mit $R = R_{\text{cell}}/2$ ausgenutzt werden. Dies entspricht dann einer kinetischen Energie von ca. 2 keV.

2.6.3 Ionen-Nachweis

Wie bereits im vorhergehenden Kapitel 2.6.2 beschrieben, wird zum Ionennachweis über einen großen Frequenzbereich mit konstanter Amplitude V_{p-p} und Anregungszeit t_{rf} eingestrahlt. Die so gebildeten Ionenpakete mit gleichem m/q -Verhältnis oszillieren entsprechend ihrer Zyklotronfrequenz kohärent in der Zelle und induzieren dadurch Ströme in den Empfängerplatten.

Alle Ionen dieser Anregung besitzen den gleichen Radius r , aber unterschiedliche Zyklotronfrequenzen ω_c . In Gleichung (2.6.7), die durch Einsetzen von Gl. (2.6.1) in Gl. (2.6.4) entsteht, wird deutlich, daß der Bahnradius r unabhängig von m/q ist.

$$r = \mathbf{b} \cdot \frac{V_{p-p} t_{rf}}{8RB_0} \quad (2.6.7)$$

Der Mittelwert V_{rms} der durch die Zyklotronfrequenz induzierten Wechselspannung ist durch Gl. (2.6.8) gegeben.

$$V_{\text{rms}} = \frac{Nqr}{\sqrt{2dC}} \quad (2.6.8)$$

Dabei ist d der Abstand der Empfängerplatten, r der Zyklotronradius und C die Kapazität des Meßkreises. V_{rms} ist somit unabhängig von m/q , jedoch proportional zur Anzahl der Teilchen N und dem Zyklotronradius r . Die gemessenen relativen Intensitäten der Signale entsprechen somit der relativen Anzahl der Ionen in der Zelle, da alle angeregten Ionen den selben Bahnradius haben.

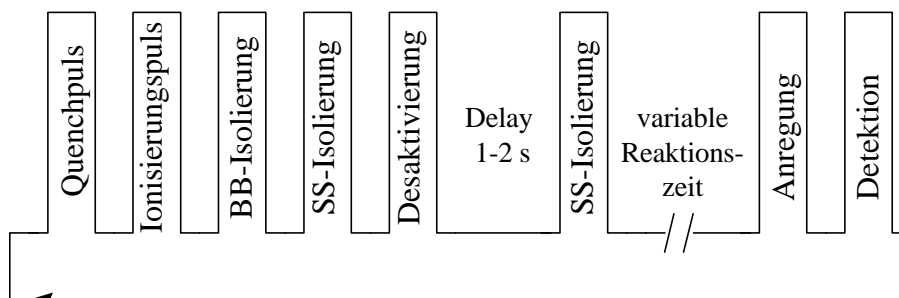
Bei Ionen mit unterschiedlichem m/q -Verhältnis werden die Zyklotronfrequenzen überlagert und führen nach zeitabhängiger Aufnahme der induzierten Ströme, die in eine Spannung

umgewandelt werden⁸⁶, zur Bildung des Transienten. Die Umwandlung des Transienten in das Massenspektrum ist in Absatz 2.6.2 beschrieben.

2.6.4 Abfolge eines FT-ICR-Experiments

Die Ausführung eines FT-ICR-Experiments zur Untersuchung von Ion/Molekülreaktionen entspricht einer bestimmten Abfolge von Pulsen und variablen Zeitabständen zwischen den Pulsen. Zunächst wird dabei immer durch einen *Quenchpuls* eine Spannung von -10 V auf die Trapping-Platten gegeben, der zur vollständigen Entfernung aller Ionen aus der Zelle führt. Anschließend folgt ein *Ionisierungspuls*, wobei im Falle einer internen Ionisierung das vor einer *Trapping-Platte* befindliche Gitter für Elektronen durchlässig geschaltet wird. Bei einer externen Ionisierung wird eine der *Trapping-Platten* durchlässig geschaltet. Anschließend führt eine Einstrahlung zweier Frequenzbänder beim *Breitbandpuls (BB)* zur Entfernung von Ionen in einem bestimmten Massenbereich. Nachfolgende Einstrahlung von Resonanzfrequenzen bestimmter Ionen führt bei den sogenannten *single shots (SS)* zur gezielten Entfernung von Ionen eines m/q -Verhältnisses. Die übrig bleibenden Ionen besitzen insbesondere bei externer Ionisierung überschüssige kinetische Energie und müssen deshalb durch die *Stoßdesaktivierung* mit einem inerten Gas thermalisiert werden. In vielen Fällen ist danach eine weitere Entfernung von unerwünschten Ionen mittels *SS-Isolierung* notwendig, bevor mit dem eigentlichen kinetischen Experiment begonnen wird. Nach variabler Reaktionszeit wird die Messung durch den *Anregungspuls* und die anschließende *Detektion* beendet. Diese Reaktionsabfolge wird für jede Reaktionszeit 4-12 Mal wiederholt und ermöglicht durch Aufsummierung der Spektren eine Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses.

Abb. 2.6.2 Pulssequenz eines typischen FT-ICR-Experiments zur Durchführung von Ion/Molekülreaktionen



2.7 Auswertung kinetischer FT-ICR-Experimente

Die FT-ICR-Spektrometrie ist eine der wichtigsten Methoden zur Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten von Ion/Molekül-Reaktionen.

Bimolekulare Reaktionen

Unter den Bedingungen eines FT-ICR-Experiments finden in der Gasphase mit stabilen Ionen A^+ nur bimolekulare Reaktionen 2. Ordnung mit neutralen Molekülen M statt (Schema 2.7.1).



Diese Reaktion kann mit dem Geschwindigkeitsgesetz *pseudo* 1. Ordnung beschrieben werden, da die neutralen Moleküle M in einem großen Überschuß vorliegen (Gl. (2.7.1)).

$$-\frac{d[A^+]}{dt} = k_{bi}[A^+][M] = k_{exp}[A^+] \quad (2.7.1)$$

mit $k_{exp} \equiv k_{bi}[M]$

Durch Integration von Gl. (2.7.1) ergibt sich Gl. (2.7.2) mit dem Verhältnis der Ionenkonzentration $[A^+]_t$ zur Zeit t und der Ionenkonzentration $[A^+]_0$ zu Beginn der Reaktion.

$$\frac{[A^+]_t}{[A^+]_0} = \exp(-k_{exp}t) \quad (2.7.2)$$

Wenn man annimmt, daß die Konzentration der Ionen proportional der Intensität der Signale ist, kann Gl. (2.7.2) zu Gl. (2.7.3) umgeformt werden.

$$\frac{I(A^+)_t}{I(A^+)_0} = \exp(-k_{exp}t) \quad (2.7.3)$$

Die Auftragung der relativen Ionenintensitäten $I(A^+)/I(A^+)_0$ gegen die Reaktionszeit t ergibt das Intensitäts/Zeit-Diagramm der Reaktion. Zur Bestimmung der experimentellen Geschwindigkeitskonstanten k_{exp} in Gl. (2.7.3) wurden die experimentellen Werte durch eine Kurvenanpassung ausgewertet.

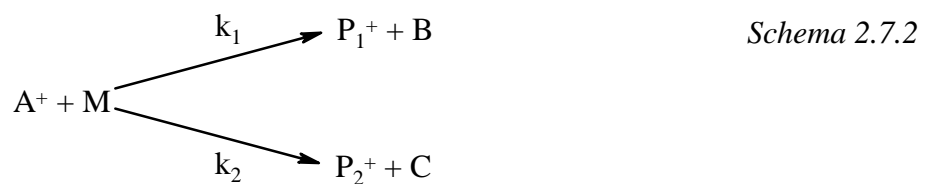
Die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante k_{bi} wird ermittelt, indem man die Konzentration des neutralen Reaktionspartners M durch eine Partialdruck-Messung bestimmt. Eine Auswertung erfolgt hier nach dem idealen Gasgesetz (Gl. (2.7.4)).

$$[M] = \frac{N(M)}{V} = \frac{p(M)}{k_B T} \quad (2.7.4)$$

$N(M)$ ist hierbei die Teilchenzahl von M in der ICR-Zelle, V das Zellenvolumen, $p(M)$ der Druck von M, k_B die Boltzmannkonstante und T die Temperatur, die bei externer Ionisierung 298 K beträgt.

Kompetitive Reaktion⁸⁸

Erfolgt die Reaktion der Ionen A^+ mit dem neutralen Partner M durch zwei parallele Reaktionen 1. Ordnung, die zu den Produkten P_1^+ und P_2^+ führen, so spricht man von einer *kompetitiven* Reaktion (Schema 2.7.2).



Die Summe der Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 ergibt die Geschwindigkeitskonstante k_{ges} der Gesamtreaktion. Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten entspricht dem Verhältnis $[P_1^+]$ zu $[P_2^+]$. Um Fehler bei der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten aufgrund nicht vollständig thermalisierter Ionen zu reduzieren, wird das Verhältnis k_1 zu k_2 zum Zeitpunkt $t \rightarrow \infty$ bestimmt (Gl. (2.7.6)).

$$k_{\text{ges}} = k_1 + k_2 \quad (2.7.5)$$

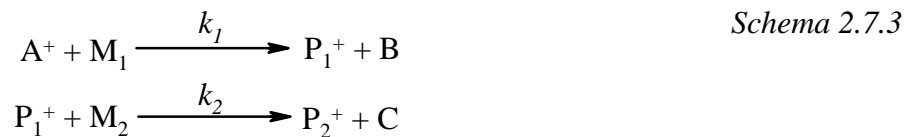
$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[P_1^+]_{t \rightarrow \infty}}{[P_2^+]_{t \rightarrow \infty}} \quad (2.7.6)$$

Die direkte Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 gelingt durch Einsetzen der Gl. (2.7.6) in Gl. (2.7.5) und anschließender Umformung (Gl. (2.7.7)).

$$k_1 = k_{\text{exp}} \cdot \frac{[P_1^+]_{t \rightarrow \infty}}{[P_1^+]_{t \rightarrow \infty} + [P_2^+]_{t \rightarrow \infty}} \quad \text{und} \quad k_2 = k_{\text{exp}} \cdot \frac{[P_2^+]_{t \rightarrow \infty}}{[P_2^+]_{t \rightarrow \infty} + [P_1^+]_{t \rightarrow \infty}} \quad (2.7.7)$$

Konsequente Reaktion

Findet die Bildung eines Produktes P aus einem Reaktanden A^+ über ein Zwischenprodukt B als Folge zweier irreversibler Prozesse statt, so spricht man von einem *konsequenten* Reaktionsverlauf (Schema 2.7.3).



Im Falle von FT-ICR-Experimenten handelt es sich in der Regel bei den neutralen Reaktionspartnern M_1 und M_2 um den gleichen Reaktionspartner. Wenn die Geschwindigkeitskonstante k_2 wesentlich kleiner als k_1 ist, kann sie direkt nach Gl. (2.7.3) bestimmt werden, wenn das Edukt-Ion A^+ vollständig abreagiert ist. Dieser Zeitpunkt wird als t_0 der Folgereaktion des Zwischenproduktes P_1 gesetzt.

Ist der Unterschied der Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 nur geringfügig, so kann k_2 durch Kurvenanpassung an die experimentellen Daten von P_1^+ oder P_2^+ ermittelt werden. Aus Gleichung (2.7.8) und Gleichung (2.7.9) lassen sich die Konzentrationen der Zwischenprodukt-Ionen P_1^+ und der Endprodukt-Ionen P_2^+ bestimmen.⁸⁸

$$[P_1^+]_t = [A^+]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} \{ \exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t) \} \quad (2.7.8)$$

$$[P_2^+]_t = [A^+]_0 + [A^+]_0 \left(\frac{k_1}{k_2 - k_1} \exp(-k_2 t) - \frac{k_2}{k_2 - k_1} \exp(-k_1 t) \right) \quad (2.7.9)$$

Unimolekulare Reaktionen

Der spontane Zerfall von thermalisierten Ionen findet nicht statt. Im Falle von schwachen Bindungen, z. B. in Komplexen oder Addukten, kann jedoch durch strahlungsinduzierte Dissoziation der Schwarzkörperstrahlung der Umgebung (*BIRD, blackbody induced radiative dissociation*) der unimolekulare Zerfall von Ionen beobachtet werden (Schema 2.7.4).



Daraus ergibt sich für das Geschwindigkeitsgesetz für den Zerfall von A^+ Gleichung (2.7.10).

$$-\frac{d[A^+]}{dt} = k_{uni}[A^+] \quad (2.7.10)$$

Nimmt man an, daß die Intensitäten der Signale proportional zur Konzentration der Ionen sind, so wird Gleichung (2.7.11) analog Gleichung (2.7.3) erhalten.

$$\frac{I(A^+)_t}{I(A^+)_0} = \exp(-k_{uni}t) \quad (2.7.11)$$

2.8 CERMS-Technik mit FT-ICR-Massenspektrometern⁸⁹

Mit Hilfe der CERMS-(*collision energy resolved mass spectrometry*) Methode unter Verwendung eines FT-ICR-Massenspektrometers ist es möglich, Stoßaktivierungsspektrometrie mit definierter Stoßenergie (*center-of-mass*-Energie, E_{cm}) durchzuführen. Diese Technik wird z.B. bei der Bestimmung von Bindungsdissoziationsenergien *BDE* und Auftretensenergien *AE* von Produkt-Ionen bimolekularer endothermer Ion/Molekül-Reaktionen angewandt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit Hilfe dieser Methode die Dissoziation

protonengebundener Heterodimere zur Bestimmung der Gasphasenbasizitäten und Protonenaffinitäten verschiedener Dicarbonsäurediamide untersucht.

Die ausführliche Behandlung der Theorie dieser Technik unter Verwendung des FT-ICR-Gerätes CMS 47X der Firma Bruker Spectrospin wurde bereits in der Dissertation von H. Sievers vorgenommen.⁸⁹

Prinzip dieser CERMS-Technik ist die kontrollierte Anregung vollständig thermalisierter Ionen durch Stoßaktivierung. Dabei werden diese Ionen durch einen *rf*-Puls definierter *Peak-zu-Peak*-Spannung V_{p-p} und Anregungszeit t_{rf} mit der Resonanzfrequenz ω_c des zu untersuchenden Ions beschleunigt. Die kinetische Energie E_{kin} der Ionen ist durch Gl. (2.6.5) gegeben.

Ein Teil der kinetischen Energie des Ions wird durch einen anschließenden Stoß mit einem neutralen Stoßpartner in innere Energie umgewandelt. Die Berechnung dieser Stoßenergie (E_{cm}) kann nach Gleichung (2.8.1) durchgeführt werden.

$$E_{cm} = \frac{m_s}{m_s + m_i} E_{kin} \quad (2.8.1)$$

Dabei ist m_s die Masse des neutralen Stoßgases und m_i die Masse des zu untersuchenden Ions. Durch Einsetzen der Gl. (2.6.5) (s. S. 19) in Gl. (2.8.1) kann man unter Berücksichtigung der thermischen Energie E_{therm} der Ionen vor der Anregung die innere Energie E_{cm} nach dem Stoß berechnen (Gl. (2.8.2)).

$$E_{cm} = \frac{m_s}{m_s + m_i} \mathbf{b}^2 \cdot \frac{q^2 V_{p-p}^2 t_{rf}^2}{128 R^2 m_i} + E_{therm} \quad (2.8.2)$$

Die thermische Energie E_{therm} ist gemäß der Boltzmann-Verteilung bezüglich der Translation für $T = 298$ K in Gl. (2.8.3) gegeben.

$$E_{therm} = \frac{3}{2} k_B T = 0.0386 \text{ eV} \quad (2.8.3)$$

Im Falle einer Überschreitung der Stoßenergie in Bezug auf eine Bindungsenergie des Ions tritt die Dissoziation ein. Bei der Bestimmung der Auftrittsenergien AE werden die relativen

Intensitäten eines Fragmentions in Abhängigkeit der inneren Energie E_{cm} gemessen und anschließend gegeneinander aufgetragen. Man erhält eine sogenannte Auftrittskurve. Durch Anpassung der erhaltenen Kurve durch eine von *Chantry*⁹⁰ entwickelte Funktion (Gl. (2.8.4), welche die Abhängigkeit des Wirkungsquerschnitts von der Doppler-Verbreiterung für monoenergetische Ionen mit berücksichtigt, kann die Auftrittsenegie bestimmt werden.

$$f(E_{cm}) = \frac{1}{\sqrt{4\mathbf{p} \frac{E_{cm}}{\mathbf{g}}}} \left(\frac{E_{cm}}{\mathbf{g}} + \sqrt{\frac{E_{cm}}{\mathbf{g}} \cdot \frac{AE}{\mathbf{g}}} + \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \sqrt{\frac{AE}{E_{cm}}} \exp\left(-\left(\sqrt{\frac{AE}{\mathbf{g}}} - \sqrt{\frac{E_{cm}}{\mathbf{g}}}\right)^2\right) \right) + \left(\frac{E_{cm}}{2\mathbf{g}} - \frac{AE}{2\mathbf{g}} + \frac{3}{2} - \frac{\frac{AE}{\mathbf{g}} - \frac{3}{2}}{\frac{4E_{cm}}{\mathbf{g}}} \right) \cdot \left(1 - \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{AE}{\mathbf{g}}} - \sqrt{\frac{E_{cm}}{\mathbf{g}}}\right) \right) \quad (2.8.4)$$

Hierbei ist $\gamma = k_B T \cdot m_i / (m_s + m_i)$. Eine wesentliche Voraussetzung der Gl. (2.8.4) ist die korrekte Erfassung der Doppler-Verbreiterung, die in Gl. (2.8.5) erfüllt werden muß.

$$\frac{2(E_{\max} - AE)}{\sqrt{11.1\mathbf{g}E_{\max}}} \geq 1 \quad (2.8.5)$$

Durch Auftragung der relativen Fragmentionen-Intensitäten I_F gegen die *center-of-mass*-Energie E_{cm} wurden in dieser Arbeit die Auftrittsenegien nach Gl. (2.8.6) unter Verwendung von Gl. (2.8.4) durch Anpassung an die experimentellen Daten erhalten.

$$\frac{I_F(E_{cm})}{I_F + I_V} = c \cdot f(E_{cm}) + R \quad (2.8.6)$$

In dieser Gleichung ist I_F die Intensität des Fragmentions, I_V die Intensität des Vorläuferions, c eine Konstante für das Maß der Steigung der Auftrittskurve und R eine Konstante, die dem mittleren Rauschen im erhaltenen Massenspektrum entspricht.

Wenn keine zusätzliche Aktivierungsbarriere bei der Dissoziation des Vorläuferions vorhanden ist, kann die Bindungsdissoziationsenergie BDE aus der erhaltenen Auftrittsenegie AE direkt nach Gl. (2.8.7) bestimmt werden.

$$BDE = AE + \Delta nRT \quad (2.8.7)$$

Die CERMS-Experimente können im FT-ICR-Spektrometer nur bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Eine Bestimmung der *BDE* ist daher in der Regel nur bei $T = 298$ K möglich. Die Berechnung der *BDE* bei 0 K gelingt nur, wenn die Differenz der inneren Energie des Vorläuferions zwischen 298 K und 0 K bekannt ist.

Eventuelle zusätzliche Aktivierungsbarrieren bei der Dissoziation des Vorläuferions können aus dem KER-(*kinetic energy release*) Wert des MIKE-Spektrums dieses Ions erkannt werden. Im Falle von niedrigen KER-Werten (< 20 meV) ist die Wahrscheinlichkeit zusätzlicher Aktivierungsbarrieren gering.⁵² Sind zusätzliche Aktivierungsbarrieren vorhanden, so entspricht die Auftrittsenergie der oberen Grenze der Bindungsdissoziationsenthalpie.

Bei der Anwendung dieser Methode muß zusätzlich beachtet werden, daß Einzelstoßbedingungen erfüllt werden. Stößt ein Ion mehrmals mit einem Stoßgas-Molekül, so wird auch mehr kinetische Energie als nach Gleichung (2.8.1) berechnet in E_{cm} umgewandelt. Die Folge ist, daß die Ionen schon bei scheinbar wesentlich geringerer Anregungsenergie als unter Einzelstoßbedingungen zerfallen. Die Bedingungen für Einzelstöße sind durch $p \cdot t_{diss} \leq 7 \cdot 10^{-7}$ ms · mbar definiert, wobei p der Partialdruck des Stoßgases und t_{diss} die Dissoziationszeit ist.⁸⁹

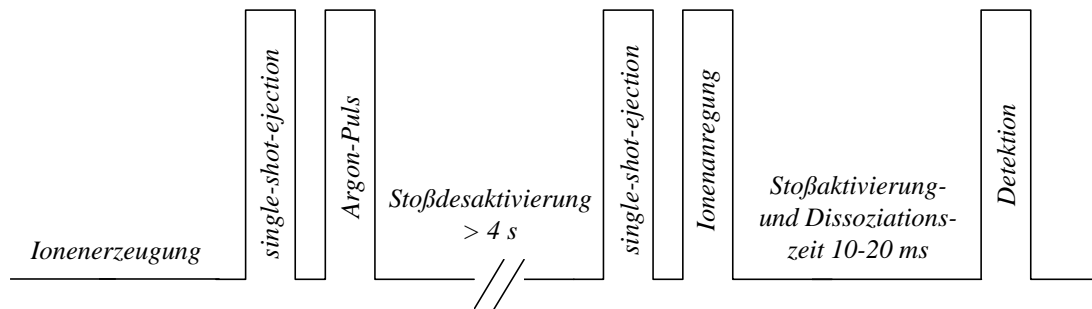
Die ermittelte Auftrittsenergie kann sich von der Aktivierungsenergie für den Bindungsbruch unterscheiden. Eine mögliche Abweichung entsteht durch die *kinetische Verschiebung* (*kinetic shift*). Sie resultiert daraus, daß die Geschwindigkeitskonstante der Dissoziation so groß sein muß, daß die gebildeten Fragmentionen mit der jeweiligen massenspektrometrischen Methode beobachtet werden können.⁹¹ Bei Auftrittsenergien von Dissoziationen mit Geschwindigkeitskonstanten $> 10^4$ s⁻¹ bei 0.4 eV, die mit dem FT-ICR-Spektrometer ermittelt wurden, konnte gezeigt werden, daß keine *kinetische Verschiebung* zu beobachten ist.⁸⁹

Experimentelle Durchführung eines CERMS-Experiments

Die Durchführung eines CERMS-Experiments zur Bestimmung von Auftrittsenergien erfordert eine zeitliche Trennung der Erzeugung und Isolierung der zu untersuchenden Ionen. Nach der externen Ionenerzeugung und dem Transfer in die ICR-Zelle werden die zu untersuchenden Vorläuferionen zunächst zur Vermeidung einer aufgrund möglichen

Anregung der Ionen bei der *broad-band-ejection* nur durch *single-shots* isoliert. Durch einen anschließenden Argon-Puls für 10-25 ms werden die Ionen mindestens 4 s lang gekühlt. Werden während dieser Zeit Fragmentationen gebildet, so werden diese erneut durch *single-shot-ejection* entfernt. Die so isolierten Vorläuferionen werden dann durch rf-Pulse mit konstanter *Peak-zu-Peak*-Spannung V_{p-p} , jedoch unterschiedlicher Pulsdauer resonant in ihrer Zyklotronbewegung angeregt. Nach einer Stoßaktivierungs- und Dissoziationszeit zwischen 10 und 20 ms bei einem Partialdruck des Stoßgases von $3.5 - 5.0 \cdot 10^{-8}$ mbar in der Zelle werden die gebildeten Fragmentationen detektiert (Abb. 2.8.1).

Abb. 2.8.1 Zeitliche Abfolge eines CERMS-Experiments zur Bestimmung von Auftrittsenergien bestimmter Ionen am FT-ICR-Spektrometer



3. Bestimmung von Gasphasenbasizitäten und Protonenaffinitäten

3.1 Gasphasenbasizität und Protonenaffinität

Zwei fundamentale thermodynamische Größen von Protonenübertragungen in der Gasphase sind die Gasphasenbasizität GB und die Protonenaffinität PA . Für die in Schema 3.1.1 dargestellte Reaktion ist die Gasphasenbasizität GB definiert als die negative freie Reaktionsenthalpie $-\Delta G^0$. Die negative Reaktionsenthalpie $-\Delta H^0$ dieser Reaktion wird als Protonenaffinität PA definiert.



Die Gasphasenbasizität und die Protonenaffinität sind über die Beziehung (3.1.1) miteinander verknüpft. Da Solvatationseffekte in der Gasphase keine Rolle spielen, spiegeln die Gasphasenbasizitäten und Protonenaffinitäten die intrinsischen Eigenschaften eines Moleküls wider.

$$\begin{array}{l} -\Delta G^0 = GB(A) = -\Delta H^0 + T\Delta S^0 = PA(A) + T\Delta S^0 \\ PA(A) = GB(A) - T\Delta S^0 \end{array} \quad (3.1.1)$$

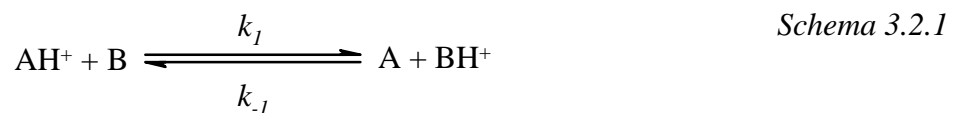
Der Entropieterm $T\Delta S^0$, über den PA mit GB verknüpft ist, setzt sich im wesentlichen aus dem Entropieterm des freien Protons unter Standardbedingungen $TS^0(H^+) = 32.4 \text{ kJ/mol}^{92}$ und dem durch Änderung der Rotationssymmetriezahlen bedingten Term $\Delta S_{rotsym}^0 = R \cdot \ln(s_A / s_{AH^+})$ ^{93,94} (Gl. (3.1.2)) zusammen.

$$\begin{array}{l} T\Delta S_{rotsym}^0 = RT \ln \frac{s_A}{s_{AH^+}} \\ PA(A) = GB(A) - TS^0(H^+) - RT \ln \frac{s_A}{s_{AH^+}} \end{array} \quad (3.1.2)$$

In Gleichung (3.1.2) sind s_A und s_{AH^+} die Rotationssymmetriezahlen des Moleküls und des protonierten Moleküls. In temperaturabhängigen Gleichgewichtsmessungen konnte gezeigt werden, daß die gemessenen Entropieänderungen in der Regel gut mit den abgeschätzten Entropieänderungen korrelieren.⁹⁵ Treten erhebliche Änderungen in der Struktur des protonierten Moleküls im Vergleich mit dem neutralen Vorläufer auf, so treten jedoch große Abweichungen in den so berechneten Entropieänderungen auf. Bei der Bildung von *intramolekularen* Protonenbrücken wurden Unterschiede in den Entropieänderungen der protonierten zyklischen Spezies gegenüber der offenen Struktur von bis zu $100 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ beobachtet.³¹ Da es in der Regel schwierig ist, die Dissoziationsenergie der Spezies AH^+ in einem thermodynamischen Kreisprozeß experimentell zu bestimmen, werden *relative* Protonenaffinitäten und Gasphasenbasizitäten ermittelt. Diese *relativen* *PA*- und *GB*-Werte werden durch den Vergleich mit *absolut* gemessenen Werten in eine Skala eingeordnet. Die für diese Arbeit zugrunde liegenden Absolutwerte wurden der aktuellen Skala von Hunter und Lias⁹⁶ entnommen. Der in diesen Werten enthaltene Fehler wird mit $\pm 4 \text{ kJ/mol}$ angegeben. Die folgenden Methoden zur Bestimmung von *GB*- und *PA*-Werten eignen sich für den Vergleich von Substanzen zur Interpretation von *sterischen* und *entropischen* Effekten.

3.2 Gleichgewichtsmethode

Durch die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten K der Protonenübertragungsreaktion zwischen den Molekülen A und B (Schema 3.2.1) kann die Gasphasenbasizität *GB* über Gl. (3.2.1) und Gl. (3.2.2) ermittelt werden.



$$K = \frac{[A][BH^+]}{[B][AH^+]} \quad (3.2.1)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = RT \ln K = RT \ln \frac{[A][BH^+]}{[B][AH^+]} \quad (3.2.2)$$

Für die Protonenübertragungsreaktion zwischen den Molekülen A und B ist die freie Reaktionsenthalpie als Differenz der Gasphasenbasizitäten von A und B (Gl. (3.2.3)) und die Enthalpie als Differenz der Protonenaffinitäten von A und B (Gl. (3.2.4)) definiert.

$$\Delta G^0 = GB(B) - GB(A) = \Delta GB \quad (3.2.3)$$

$$\Delta H^0 = PA(B) - PA(A) = \Delta PA \quad (3.2.4)$$

Um die Reaktionsenthalpie ΔH^0 und die Entropie ΔS^0 experimentell zu bestimmen, sind Messungen der Gleichgewichtskonstanten K in Abhängigkeit von der Temperatur notwendig. Durch die Auftragung $\ln K$ gegen $1/T$ lassen sich mit Hilfe der *van't Hoff'schen* Gleichung (3.2.5) ΔH^0 und ΔS^0 ermitteln.⁸⁸

$$\ln K = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (3.2.5)$$

Ein wichtiger Vorteil dieser Methode ist, daß man auch große Entropieänderungen bestimmen kann, wie sie bei der Bildung *intramolekularer* Protonenbrücken auftreten.³¹ Aufgrund der begrenzten Verfügbarkeit flüchtiger Substanzen und des hohen experimentellen Aufwandes wurden bisher nur wenige temperaturabhängige Gleichgewichtsmessungen durchgeführt.⁹⁵

Bei Vernachlässigung der Änderungen von Translations-, Schwingungs- und elektronischen Beiträgen kann man die Entropieänderung ΔS^0 durch die Änderung der Rotations-symmetriezahlen bestimmen (Gl. (3.2.6))^{93,94}.

$$\Delta S_{rotsym} = R \ln \frac{\mathbf{s}_{AH^+} \mathbf{s}_B}{\mathbf{s}_A \mathbf{s}_{BH^+}} \quad (3.2.6)$$

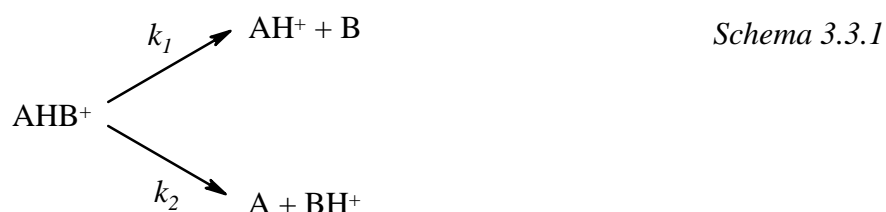
Die Rotationssymmetriezahl \mathbf{s} beschreibt die Anzahl Möglichkeiten, die das Molekül besitzt, sich durch externe Rotation in sich selbst zu überführen. Sollte das Molekül außer den externen Rotationsfreiheitsgraden auch interne besitzen, so ist die Gesamtrotationssymmetriezahl \mathbf{s} das Produkt aus interner und externer Rotationssymmetriezahl (Gl. (3.2.7)).

$$\mathbf{s}_{ges} = \mathbf{s}_{int} \cdot \mathbf{s}_{ext} \quad (3.2.7)$$

Im allgemeinen liegen die Werte für DS_{rotsym} für Protonenübertragungsreaktionen zwischen 0 und $10 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

3.3 Bracketing-Methode

Bei der *Bracketing*-Methode handelt es sich um eine einfache massenspektrometrische Methode zur Bestimmung von Gasphasenbasizitäten GB und Protonenaffinitäten PA . Bei diesem Verfahren wird der GB -Wert einer Substanz A durch verschiedene Referenzbasen B eingegrenzt. Man untersucht dabei den Zerfall metastabiler protonengebundener Heterodimere AHB^+ mit Hilfe der MIKE-Technik⁴⁶ (Schema 3.3.1).



Bei einem Zerfall des Dimers AHB^+ überwiegend in AH^+ und B ist die Gasphasenbasizität von A größer als die von B , im umgekehrten Fall ist GB von B größer als von A .

Eine Eingrenzung der GB bzw. PA eines Moleküls A im Sinne der Bracketing-Methode ist auch durch Beobachtung des bimolekularen Protonentransfers auf Referenzbasen B_i möglich, wobei sowohl A als Base als auch AH^+ als Brønsted-Säure eingesetzt werden kann. Nur bei deutlich exothermer Reaktion ist ein effektiver Protonentransfer zu beobachten (Schema 3.3.2).

$$GB(B_1) < GB(A) < GB(B_2) \quad \text{Schema 3.3.2}$$

Bei Abwesenheit größerer entropischer Effekte beim Zerfall des metastabilen protonengebundenen Heterodimers AHB^+ kann die Protonenaffinität PA direkt bestimmt werden (Schema 3.3.3).

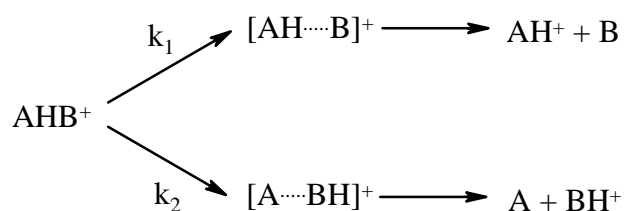
$$PA(B_1) < PA(A) < PA(B_2)$$

Schema 3.3.3

Die so bestimmten Gasphasenbasizitäten und Protonenaffinitäten sind Mittelwerte der oberen und unteren *GB*- und *PA*-Grenzen. Der resultierende Fehler des *GB*- und *PA*-Wertes setzt sich aus dem Fehler des Abstandes der *GB*- und *PA*-Grenzen und dem Fehler der *GB*- und *PA*-Werte der Referenzbasen (± 4 kJ/mol) zusammen.

3.4 Kinetische Methode

Die von *Cooks et al.* 1977 entwickelte *kinetische* Methode⁹⁷ zur Bestimmung von Protonenaffinitäten und Gasphasenbasizitäten basiert wie die *Bracketing*-Methode auf dem Zerfall eines protonengebundenen Heterodimers AHB^+ , der mit der MIKE-Technik beobachtet wird. Dieser Zerfall kann spontan oder stoßinduziert entweder zu AH^+ und B oder BH^+ und A verlaufen (Schema 3.4.1). Das protonengebundene Heterodimer AHB^+ bildet sich unter CI-Bedingungen in der Ionenquelle des Massenspektrometers.

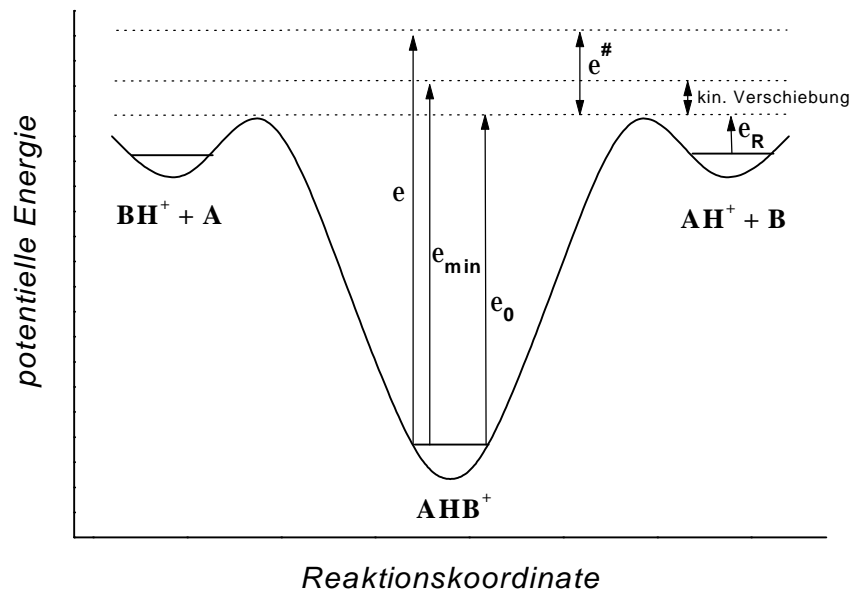


Schema 3.4.1

Zur Bestimmung der Gasphasenbasizitäten bzw. Protonenaffinitäten mittels der *kinetischen* Methode müssen drei Voraussetzungen erfüllt sein. Der Frequenzfaktor der Bindungen A-H und B-H für den *kompetitiven* Zerfall in die protonierten Monomere muß ähnlich groß sein. Die Aktivierungsbarriere e_R der Rückreaktion muß vernachlässigbar klein sein und es dürfen im einfachen Fall keine entropischen Effekte auftreten.

Das in Abb. 3.4.1 dargestellte Energiediagramm zeigt den allgemeinen Fall einer Dissoziation eines protonengebundenen Heterodimers AHB^+ in die protonierten Spezies AH^+ und BH^+ . Das Verhältnis der Intensitäten von AH^+ und BH^+ kann den Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 gleichgesetzt werden, wenn die beiden protonierten Spezies nicht weiter zerfallen.⁹⁸ Diese Beziehung folgt aus dem statistischen thermodynamischen Ansatz für den Zerfall des Dimers.^{99,100}

Abb. 3.4.1 Schnitt durch die Energiehyperfläche für den Zerfall des protonengebundenen Heterodimeren AHB^+



In Abb. 3.4.1 ist e die Anregungsenergie, e_{\min} die minimale Aktivierungsenergie unter Einschluß der kinetischen Verschiebung, e_0 die Aktivierungsenergie der Dissoziation, $e^\#$ die innere Überschussenergie des Übergangszustandes und e_R die rückwärtige Aktivierungsenergie.

Der Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten k_i eines unimolekularen Zerfalls einer Substanz A liegt folgende Gleichung (3.4.1) zugrunde.^{98,99}

$$k_i = \frac{kT}{h} \frac{\prod_j Q_{ij}^*}{\prod_j Q_{ij}} \exp\left(\frac{-e_i^0}{RT}\right) \quad (3.4.1)$$

Hierbei ist k die Boltzmann-Konstante, R die kinetische Gaskonstante, T die Temperatur, h das Planck'sche Wirkungsquantum, Q^* und Q die Zustandssumme für den aktivierten Komplex und die nicht aktivierte Spezies und e_i^0 die Aktivierungsenergie. Das Verhältnis der Zustandssummen $\prod_j Q_{ij}^* / \prod_j Q_{ij}$ kann annähernd durch das Verhältnis der

Schwingungszustandssummen des aktivierten Komplexes und der aktivierten Spezies ersetzt werden, so daß Gleichung (3.4.2) entsteht.

$$k_i = \frac{kT}{h} \frac{\prod_j [1 - \exp(-h\nu_{ij}^* / kT)]^{-1}}{\prod_j [1 - \exp(-h\nu_{ij} / kT)]^{-1}} \exp\left(\frac{-e_i^0}{RT}\right) \quad (3.4.2)$$

Der Term $[1 - \exp(-h\nu/kT)]^{-1}$ kann durch $kT/h\nu$ ersetzt werden, falls $kT \gg h\nu$ ist. Es folgt für die Geschwindigkeitskonstante des unimolekularen Zerfalls k_i Gleichung (3.4.3).

$$k_i = \frac{kT}{h} \frac{\prod_j \frac{kT}{h\nu}}{\prod_j \frac{kT}{h\nu}} \exp\left(\frac{-e_i^0}{RT}\right) \quad (3.4.3)$$

Für den Quotient der Geschwindigkeitskonstanten der beiden Reaktionskanäle der Dissoziation des protonengebundenen Heterodimers AHB^+ folgt daraus Gleichung (3.4.4).

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\prod_j n_{1j}}{\prod_j n_{2j}} \exp\left(\frac{e_2^0 - e_1^0}{RT}\right) \quad (3.4.4)$$

Da die Reaktion im wesentlichen über die Protonenbrücke als schwächste Bindung des protonenverbrückten Dimers verläuft, reduzieren sich die Schwingungsfrequenzen des Dimers auf die Frequenzen, die den Wasserstoffbindungen des Dimers entsprechen. So vereinfacht sich Gleichung (3.4.4) zu Gleichung (3.4.5).

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{n_1}{n_2} \exp\left(\frac{\Delta e_0}{RT}\right) \quad (3.4.5)$$

Geht man weiterhin davon aus, daß ν_1 und ν_2 praktisch gleich groß sind, so folgt für den Quotient der Geschwindigkeitskonstanten Gleichung (3.4.6).

$$\frac{k_1}{k_2} = \exp\left(\frac{\Delta e_0}{RT}\right) \quad (3.4.6)$$

Für den *kompetitiven* Zerfall eines protonengebundenen Dimers AHB^+ zu AH^+ und BH^+ folgt für das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 Gleichung (3.4.7). Die Differenz der Aktivierungsenergien \mathbf{De}_0 entspricht der Differenz der Gasphasenbasizitäten \mathbf{DGB} , wenn die rückwärtige Aktivierungsbarriere ϵ_R vernachlässigt werden kann.

$$\frac{k_1}{k_2} = \exp\left(\frac{e_2^0 - e_1^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta GB}{RT}\right) \quad (3.4.7)$$

Aus dieser Beziehung folgt für \mathbf{DGB} unter Verwendung der Gleichung (3.2.2), mit $K = k_1/k_2$:

$$\Delta GB = RT \ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) \quad (3.4.6)$$

Da sich die isolierten Ionen nicht im thermischen Gleichgewicht befinden und damit nicht einer Maxwell-Boltzmann-Temperaturverteilung folgen, wird die Temperatur T durch die effektive Temperatur T_{eff} ersetzt. Unter der Voraussetzung, daß die protonierten Monomere AH^+ und BH^+ nicht weiter zerfallen, kann das Verhältnis $[AH^+]/[BH^+]$ gleich dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_1/k_2 gesetzt werden. Bei einer bekannten effektiven Temperatur T_{eff} kann dann \mathbf{DGB} direkt aus Gleichung (3.4.7) bestimmt werden.

$$\Delta GB = RT \ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) = RT_{\text{eff}} \ln\left(\frac{[AH^+]}{[BH^+]}\right) \quad (3.4.7)$$

Im Falle, daß keine entropischen Effekte auftreten und sich die Rotationssymmetriezahl der Moleküle nicht wesentlich ändert, ist $\mathbf{DPA} \simeq \mathbf{DGB}$. Für die Differenz der Protonenaffinitäten folgt daher Gleichung (3.4.8).

$$\Delta PA \cong RT \ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) = RT_{\text{eff}} \ln\left(\frac{[AH^+]}{[BH^+]}\right) \quad (3.4.8)$$

Mit Hilfe einer Eichgeraden, die durch Anpassung von $\ln([AH^+]/[B_iH^+])$ gegen die jeweilige Protonenaffinität der Referenzbasen B_i erstellt wird, kann die effektive Temperatur T_{eff} nach Gl. (3.4.8) bestimmt werden.⁹⁸ Dabei ist die Steigung der durch lineare Regression erhaltenen Geraden $1/RT_{\text{eff}}$. Die Protonenaffinität ist dann der Schnittpunkt der Geraden mit der x-Achse bei $[AH^+]/[BH^+] = 0$.

Die Anwendung dieser Methode funktioniert beim Zerfall metastabiler, protonenverbrückter Heterodimeren für Protonenaffinitätsdifferenzen der Basen B_i bis ca. 15 kJ/mol. Beim stoßinduzierten Zerfall, bei dem die effektive Temperatur deutlich größer ist, werden **DPA**-Werte der Basen von ca. 30 kJ/mol toleriert, da die erhaltene Gerade eine geringere Steigung besitzt.

Eine Fehlerbetrachtung dieser Methode zeigt, daß sich der Fehler bei den ermittelten *PA*- und *GB*-Werten mit zunehmender Anzahl an Basen verringert. Der Fehler setzt sich aus den Fehlern in den Protonenaffinitäten bzw. Gasphasenbasizitäten der Referenzbasen (± 4 kJ/mol) und dem Fehler der Regressionsgeraden bei einem Konfidenzniveau von 95 % zusammen. Der Gesamtfehler beläuft sich auf weniger als ± 7 kJ/mol.

Amster et al. konnten zeigen, daß die *kinetische* Methode bei Molekülen (Lysin), die eine interne Wasserstoffbrückenbindung ausbilden können, versagt. Im Vergleich mit *PA*-Werten, die mit der Gleichgewichtsmethode bestimmt wurden, sind die *PA*-Werte der *kinetischen* Methode 20 bis 50 kJ/mol kleiner.¹⁰¹ Diese Ergebnisse wurden durch *ab initio*-Rechnungen bestätigt.¹⁰² Dies liegt an dem Auftreten größerer entropischer Effekte, wenn sich die Geometrie des Moleküls und des protonierten Moleküls durch Ausbildung von internen Wasserstoffbrücken erheblich unterscheiden.

In neuerer Zeit ist die Diskussion zur Bedeutung der „effektiven“ Temperatur bei der *kinetischen* Methode neu entfacht. Die von *Armentrout*¹⁰³ angebrachten Zweifel, daß es sich bei der *kinetischen* Methode um eine thermodynamische Methode handelt, wurden von *Drahos* und *Vekey* sowie *Cooks et. al.* genauer diskutiert.^{104,105}

$$\ln \frac{I_1}{I_2} \approx \ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{\Delta(\Delta G)}{RT_{\text{eff}}} \approx \frac{\Delta(\Delta H)}{RT_{\text{eff}}} \quad (3.4.9)$$

In Gleichung (3.4.9) sind die relativen Fragmentionenintensitäten I_1 und I_2 mit den entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 der kompetitiven Teilreaktionen des unimolekularen Zerfalls eines Ions in Beziehung gesetzt. Diese Gleichung

enthält einen empirischen Parameter, die „effektive“ Temperatur T_{eff} . Nach *Drahoš* und *Vekey* ist T_{eff} keine thermodynamische Größe, wie beispielsweise die absolute Temperatur, sondern ein empirischer Faktor, der stark von der inneren Energie und den experimentellen Bedingungen abhängt. Untersuchungen der fundamentalen Gegebenheiten der kinetischen Methode^{104,106,107} durch Berechnungen der Reaktionskinetik von Modellsystemen mit Hilfe der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten durch die RRKM-Theorie, in der die Verteilung der inneren Energien betrachtet wurden, haben gezeigt, daß die „effektive“ Temperatur stark von der spezifischen durchschnittlichen Verteilung der inneren Energien abhängt. Thermodynamische Größen, die die „effektive“ Temperatur beinhalten, stimmen für Systeme, die sich im thermischen Gleichgewicht befinden (statistische Verteilung der inneren Energie und schneller Energieaustausch), und für isolierte Systeme mit einer definierten inneren Energie gut überein. Bei isolierten Systemen mit einer statistischen Verteilung der inneren Energie versagen solche Korrelationen. Weiterhin muß T_{eff} im Zusammenhang mit experimentellen Parametern gesehen werden. Der wichtigste Parameter ist die Reaktionszeit, die einem System zur Verfügung steht. Je länger die Reaktionsführung des Experiments und je schneller die Reaktion (kleine Aktivierungsenergie, „lockerer“ Übergangszustand, kleines Molekulargewicht), desto kleiner wird die „effektive“ Temperatur. Im Falle von metastabilen Ionen korreliert T_{eff} sehr gut mit der mittleren inneren Energie der zerfallenden Ionen. Ist die mittlere innere Energie der Fragmentionen gerade so groß, daß es zur Fragmentierung kommt, beträgt die „effektive“ Temperatur 0 K, obwohl die Quelltemperatur 1000 K betragen kann. Dies zeigt, daß T_{eff} keine thermodynamische Größe sein kann.

Im Falle einer zweiten Anregung der Ionen (z. B. CID-Experimente) steigt die „effektive“ Temperatur mit wachsender innerer Energie an. Man muß T_{eff} als eine der aktuellen Temperatur eines sich im thermischen Gleichgewicht befindenden Systems äquivalente Größe auffassen, die die charakteristischen Eigenschaften eines nicht thermalisierten Systems beinhaltet. T_{eff} ist somit keine thermodynamische Größe, die eine Maxwell-Boltzmann Verteilung der inneren Energien reflektiert.

Vor diesem Hintergrund müssen auch „thermodynamische“ Größen, die mit Hilfe von T_{eff} hergeleitet werden, genau genommen als „effektive“ Größen betrachtet werden (z. B. ist demnach die Änderung der Protonierungsentropie $\Delta(\Delta S_{H^+}^0)$ als „effektive“ Protonierungsentropie aufzufassen).

Im Rahmen der Versuchsführung bei der Bestimmung der *GB*- und *PA*-Werte durch die *kinetische* Methode ist darauf zu achten, daß die experimentellen Parameter nahezu konstant gehalten werden und die verwendeten Referenzbasen chemisch eine große Ähnlichkeit aufweisen. Unter diesen Voraussetzungen sind die ermittelten „effektiven“ Temperaturen und „effektiven“ Entropiewerte der Protonierung miteinander zu vergleichen.

Die Verwendung der *kinetischen* Methode bei unterschiedlicher innerer Energie führte zur korrekten Bestimmung von Protonenaffinitäten bei entropischen Effekten, wie sie bei Molekülen auftreten, die *intramolekulare* Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können.¹⁰⁸

3.5 Anwendung der *kinetischen* Methode bei unterschiedlicher innerer Energie¹⁰⁸

Abgeleitet nach der QET⁴³ kann das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten bei dem *kompetitiven* Zerfall eines protonengebundenen Heterodimers AHB^+ (Schema 3.4.1) nach Gleichung (3.5.1) beschrieben werden.

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \ln \frac{Q_1^*}{Q_2^*} + \frac{(e_1^0 - e_2^0)}{RT_{eff}} \quad (3.5.1)$$

Hiebei sind Q_1^* und Q_2^* die Zustandsfunktionen des aktivierten Komplexes der beiden Zerfallsreaktionen, e_1^0 und e_2^0 die entsprechenden Aktivierungsenergien und T_{eff} die effektive Temperatur bei der Dissoziation des Heterodimers. Im Falle vernachlässigbarer rückwärtiger Aktivierungsenergien kann $e_1^0 - e_2^0$ näherungsweise der Differenz der Protonenaffinitäten *DPA* gleichgesetzt werden. Der Term $\ln(Q_1^* / Q_2^*)$ in Gleichung (3.5.1) ist proportional zur Differenz der Entropieänderung der beiden konkurrierenden Fragmentierungsreaktionen. Dabei ist $\Delta(\Delta S_{H^+}^0)_{eff}$ definiert in Gleichung (3.5.2).

$$\Delta(\Delta S_{H^+}^0)_{eff} = \Delta S_{H^+}^0(A) - \Delta S_{H^+}^0(B) \quad (3.5.2)$$

Für das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten des protonengebundenen Heterodimers AHB^+ ergibt sich daraus Gleichung (3.5.3).

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{\Delta(\Delta S_{H^+}^0)_{eff}}{R} + \frac{\Delta PA}{RT_{eff}} = \frac{\Delta(\Delta S_{H^+}^0)_{eff}}{R} + \frac{PA(A)}{RT_{eff}} - \frac{PA(B)}{RT_{eff}} \quad (3.5.3)$$

Bei einer vernachlässigbar kleinen Differenz der Entropieänderung zwischen den beiden Fragmentierungsprozessen vereinfacht sich Gleichung (3.5.3) zu Gleichung (3.4.8).

Im Falle entropischer Effekte, ergibt sich für das Verhältnis der Fragmentierungsgeschwindigkeitskonstanten aus Gleichung (3.5.3) die umgeformte Gleichung (3.5.4). Die darin vorkommende scheinbare Gasphasenbasizität GB^{an} ist in Gleichung (3.5.5) definiert.

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{GB^{an}(A)}{RT_{eff}} - \frac{PA(B)}{RT_{eff}} \quad (3.5.4)$$

$$GB^{an}(A) = PA(A) + T_{eff} \Delta(\Delta S_{H^+}^0)_{eff} \quad (3.5.5)$$

Durch das Auftragen von $\ln(k_1/k_2)$ gegen $PA(B)$ kann GB^{an} bestimmt werden. Der Entropieterm $\Delta(\Delta S_{H^+}^0)_{eff}$ wird durch das Verhältnis k_1/k_2 bei mindestens zwei unterschiedlichen effektiven Temperaturen T_{eff} bestimmt.¹⁰⁹ Die effektive Temperatur wird beim stoßinduzierten Zerfall im Vergleich zum Zerfall metastabiler Ionen erhöht. Sie ist abhängig von der inneren Energie der Dimere. So kann die Differenz der Entropieänderungen $\Delta(\Delta S_{H^+}^0)_{eff}$ bei zwei verschiedenen effektiven Temperaturen (T_{eff}^{MI} beim Zerfall der metastabilen Dimere und T_{eff}^{CID} beim stoßinduzierten Zerfall) durch Gleichung (3.5.6) bestimmt werden.

$$\Delta(\Delta S_{H^+}^0)_{eff} = \frac{GB_{MI}^{an}(A) - GB_{CID}^{an}(A)}{T_{MI} - T_{CID}} = \frac{\Delta GB_{MI-CID}^{an}}{\Delta T_{MI-CID}} \quad (3.5.6)$$

Man erhält die PA -Werte für Verbindung A durch Einsetzen des Entropieterms aus Gleichung (3.5.6) in Gl. (3.5.5). Eine Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Methode ist, daß der

Entropieterm unabhängig von der effektiven Temperatur T_{eff} ist. Der Fehler dieser Methode wird für die ermittelten PA -Werte auf ± 6 kJ/mol und für die ermittelten Differenzen der Entropieänderung auf ± 5 J · mol⁻¹ K⁻¹ abgeschätzt.³²

Mit Hilfe der CERMS (*collision energy resolved mass spectrometry*)-Methode (Kapitel 2.8) am FT-ICR-Massenspektrometer ist es möglich, bei mehr als nur zwei (MIKE- und CID-Spektrometrie am Sektorfeldgerät) unterschiedlichen effektiven Temperaturen die Protonenaffinitäten zu bestimmen. Die Energie (*center of mass*, E_{cm}), die bei der Stoßaktivierung auf das protonengebundene Heterodimer nach Anregung in der FT-ICR-Zelle übertragen wird, kann nach Gleichung (2.8.2) bestimmt werden.

Anders als beim Sektorfeldgerät können so gezielt energieaufgelöste CID-Spektren aufgenommen werden. Trägt man nach Gleichung (3.4.8) $\ln[AH^+]/[B_iH^+]$ gegen die Protonenaffinität PA der jeweiligen Referenzbase B_i auf, erhält man mehrere Geraden, deren Steigungen $1/RT_{\text{eff}}$ und deren y-Achsenabschnitt $GB^{an} / RT_{\text{eff}}$ entsprechen. Die Protonenaffinität von A kann durch Auftragung von $GB^{an} / RT_{\text{eff}}$ gegen $1/RT_{\text{eff}}$ ermittelt werden. Die Steigung der erhaltenen Geraden entspricht dabei der PA von A und der y-Achsenabschnitt bei $1/RT_{\text{eff}} = 0$ liefert $\Delta(\Delta S_{H^+}^0)_{\text{eff}} / R$, unter der Annahme, daß keine rückwärtige Aktivierungsbarriere der Dissoziation des protonengebundenen Heterodimers existiert (Gl.(3.5.7)).¹⁰⁹

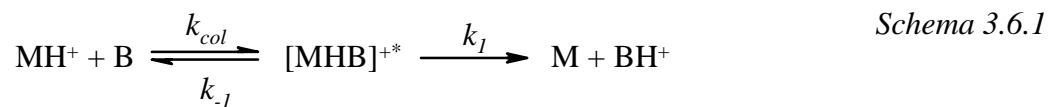
$$\Delta(\Delta S_{H^+}^0)_{\text{eff}} = R \ln(Q_1^* / Q_2^*) \quad (3.5.7)$$

3.6 Thermokinetische Methode

Durch Ermittlung der Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten des Protonentransfers auf eine Referenzbase von der Differenz der Protonenaffinität kann die Gasphasenbasizität und die Protonenaffinität bestimmt werden. Sowohl Deprotonierung als auch der Protonierung kann zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten verwendet werden, letzteres jedoch nur für Verbindungen, die bei Raumtemperatur einen großen partiellen Dampfdruck aufweisen. Bei einem niedrigen Dampfdruck der Substanz M können durch CI in der

Ionenquelle nur protonierte Moleküle MH^+ erzeugt werden und somit nur die Deprotonierung zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten herangezogen werden.

Das zugrunde liegende *single-well*-Modell für die Deprotonierungsreaktion MH^+ durch eine Base B ist in Schema 3.6.1 dargestellt. In diesem Modell wird angenommen, daß die Energieübertragung zwischen den beiden bei der Protonenübertragung möglichen Spezies $[MH \cdots B]^+$ und $[M \cdots HB]^+$ eine vernachlässigbar kleine Aktivierungsbarriere besitzt. Im Falle entropischer Effekte können jedoch große Barrieren der freien Energie aufgrund der Reorientierung der Base auftreten.⁶⁸



Dabei ist k_{col} die Geschwindigkeitskonstante der Bildung des Stoßkomplexes $[MHB]^{+*}$, k_{-1} die Geschwindigkeitskonstante für den Zerfall des Stoßkomplexes zu den Edukten MH^+ und B und k_1 die Geschwindigkeitskonstante der Dissoziation zu den Produkten M und BH^+ . Nach Gleichung (3.6.1) kann die Effektivität des Protonentransfers $Eff \cdot_{H^+}$ berechnet werden.

$$Eff \cdot_{H^+} (\%) = \frac{k_{bi}}{k_{col}} \cdot 100 = \frac{k_1}{k_{-1} + k_1} \cdot 100 = \frac{1}{1 + k_{-1} / k_1} \cdot 100 \quad (3.6.1)$$

Man erwartet für einen exoergonischen Protonentransfer ($k_1 \gg k_{-1}$) eine große Effektivität. Da die experimentelle Geschwindigkeitskonstante k_{bi} mit einem Fehler von ca. 20 % behaftet ist und k_{col} nicht bestimmt werden kann, erwartet man bei exoergonischen Protonentransferreaktionen Effektivitäten von über 50 %. Im Gegensatz dazu sind endoergonische Protonentransferreaktionen durch eine Effektivität ≤ 10 % gekennzeichnet. Es ergibt sich daraus, daß der Übergang zwischen einer exoergonischen und einer endoergonischen Protonentransferreaktion durch einen deutlichen Sprung der Effektivität bestimmt wird, der zur Ermittlung der Gasphasenbasizität und Protonenaffinität von M herangezogen werden kann.

Nach der statistischen Thermodynamik⁹⁹ besteht eine exakte Beziehung der Geschwindigkeitskonstanten der Protonentransferreaktion und der Aktivierungsenergie des Protonentransfers (Gl. (3.4.1)). Diese Methode nach *Bouchoux et al.* wird als *thermokinetic*

Methode bezeichnet.¹¹⁰ Dieses Verfahren wurde bereits mehrfach zur Bestimmung der Gasphasenbasizität und Protonenaffinität verschiedener Substanzen angewendet.^{110,111,112,113}

Nach der Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit entspricht der Term

$\left(\prod_j Q_{ij}^* / \prod_j Q_{ij} \right) \cdot \exp(-e_i^o / RT)$ in Gleichung (3.4.1) der Gleichgewichtskonstanten für die Bildung des Übergangszustandes (Gl. (3.6.2)).

$$K^\# = \exp\left(\frac{-\Delta G_i^{0\#}}{RT}\right) = \frac{\prod_j Q_{ij}^*}{\prod_j Q_{ij}} \exp\left(\frac{-e_i^o}{RT}\right) \quad (3.6.2)$$

Setzt man Gl. (3.6.2) in Gl. (3.4.1) ein, so erhält man Gl. (3.6.3), in der $\Delta G_i^{0\#}$ die Änderung der freien Energie für die Bildung des aktivierten Komplexes darstellt.

$$k_i = \frac{kT}{h} \frac{\prod_j Q_{ij}^*}{\prod_j Q_{ij}} \exp\left(\frac{-\Delta G_i^{0\#}}{RT}\right) \quad (3.6.3)$$

Es ergibt sich das Verhältnis der unimolekularen Geschwindigkeitskonstanten k_{-1} / k_1 ausgedrückt in Gl. (3.6.4).

$$\frac{k_{-1}}{k_1} = \exp\left(\frac{\Delta G_I^{0\#}}{RT}\right) \quad (3.6.4)$$

In dieser Gleichung entspricht $\Delta G_I^{0\#} = -(\Delta G_{-I}^{0\#} - \Delta G_I^{0\#})$, wobei die Differenz der freien Energien der Übergangszustände gemeint ist, die von $[\text{MHB}]^+$ zu $\text{M} + \text{BH}^+$ und $\text{MH}^+ + \text{B}$ führen. Setzt man Gl. (3.6.4) in Gl. (3.6.1) ein so erhält man für die Effektivität der Protonenübertragung Gl. (3.6.5).

$$\text{Eff} \cdot_{\text{H}^+} = \frac{1}{1 + \exp(\Delta G_I^{0\#} / RT)} \quad (3.6.5)$$

Nimmt man an, daß $\Delta G_i^{0\#}$ mit der freien Energie der Protonentransferreaktion ΔG_i^0 korreliert, besteht nach Gl. (3.6.6) ein direkter Zusammenhang zwischen der Effektivität $Eff \cdot_{H^+}$ und der Differenz der Gasphasenbasizitäten von M und B.

$$\Delta G_i^{0\#} \propto \Delta G_i^0 = GB(M) - GB(B) = -\Delta GB \quad (3.6.6)$$

Um eine Beziehung zwischen der freien Energie des aktivierten Komplexes und der freien Energie herzustellen, wurde vorgeschlagen, einen Parameter ΔG_a^0 einzuführen, der als Energiebarriere der Separierung der Edukte und Produkte aufgefaßt wurde und der der intrinsischen Barriere der Marcus-Gleichung entspricht (Gl. (3.6.7)).¹¹⁴

$$\Delta G_i^{0\#} = \Delta G_i^0 + G_a^0 \quad (3.6.7)$$

Im Falle einer Protonentransferreaktion sollte dieser Parameter G_a^0 praktisch konstant bleiben. Daraus ergibt sich für Gl. (3.6.5) durch Einsetzen von Gl. (3.6.7) die Gl. (3.6.8).

$$Eff \cdot_{H^+} = \frac{1}{1 + \exp\left\{\frac{(\Delta G_i^0 + \Delta G_a^0)}{RT}\right\}} \quad (3.6.8)$$

Hierbei ist ΔG_i^0 die Differenz der freien Standardenthalpien und die Differenz der intrinsischen Barrieren für die in Schema 3.6.1 dargestellte Reaktion. Gl. (3.6.8) liefert einen direkten Zusammenhang zwischen den kinetischen und thermodynamischen Eigenschaften von Protonentransferreaktionen. Man trägt die Effektivität des Protonentransfers $Eff \cdot_{H^+}$ gegen die Gasphasenbasizität der Referenzbase $GB(B)$ auf, um die Gasphasenbasizität von M zu ermitteln. Die in Gl. (3.6.9) aufgeführte Parameterfunktion ermöglicht die Kurvenanpassung einer Kurve an die erhaltenen experimentellen Werte. Mittels der Fitparameter a , b und c kann dann der GB -Wert von M bestimmt werden.

$$Eff \cdot_{H^+} = \frac{a}{1 + \exp\{b(-GB(B) + c)\}} \quad (3.6.9)$$

Der Fitparameter a ist dabei ein Normalisierungsfaktor zwischen 0.5 und 1.0, $b = 1/RT_{\text{eff}}$ und $c = GB(M) + \Delta G_a^0$. Aus dem Umstand, daß $\Delta G_a^0 \approx RT_{\text{eff}}$ ist,¹¹⁰ ergibt sich für die Gasphasenbasizität von M die Gleichung (3.6.10).

$$GB(M) \approx c - \frac{1}{b} = c - RT_{\text{eff}} \quad (3.6.10)$$

Zur Ermittlung der Protonenaffinität von M kann bei Annahme keiner Entropieänderung während der Transferreaktion die $PA(M)$ durch Auftragung von $Eff \cdot_{H^+}$ gegen $PA(B)$ mittels der Gl. (3.6.11) durch Anpassung an die experimentellen Werte ermittelt werden.

$$Eff \cdot_{H^+} = \frac{a}{1 + \exp\{b(-PA(B) + c')\}} \quad (3.6.11)$$

Entsprechend liegt hier der Normalisierungsfaktor a zwischen 0.5 und 1.0, ist $b = 1/RT_{\text{eff}}$ und $c' = PA(M) + \Delta G_a^0 - T\Delta S_I^0$. Da $\Delta G_a^0 \approx RT_{\text{eff}}$ und mit $\Delta S_I^0 \approx 0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ist, kann die Protonenaffinität von M nach Gl. (3.6.12) bestimmt werden.

$$PA(M) \approx c' - \frac{1}{b} = c' - RT_{\text{eff}} \quad (3.6.12)$$

Im Rahmen dieser Arbeit kam die *thermokinetic* Methode nicht zum Einsatz, da mit dieser Methode entropische Effekte, wie z. B. *intramolekulare* Wasserstoffbrückenbindungen nicht untersucht werden können.

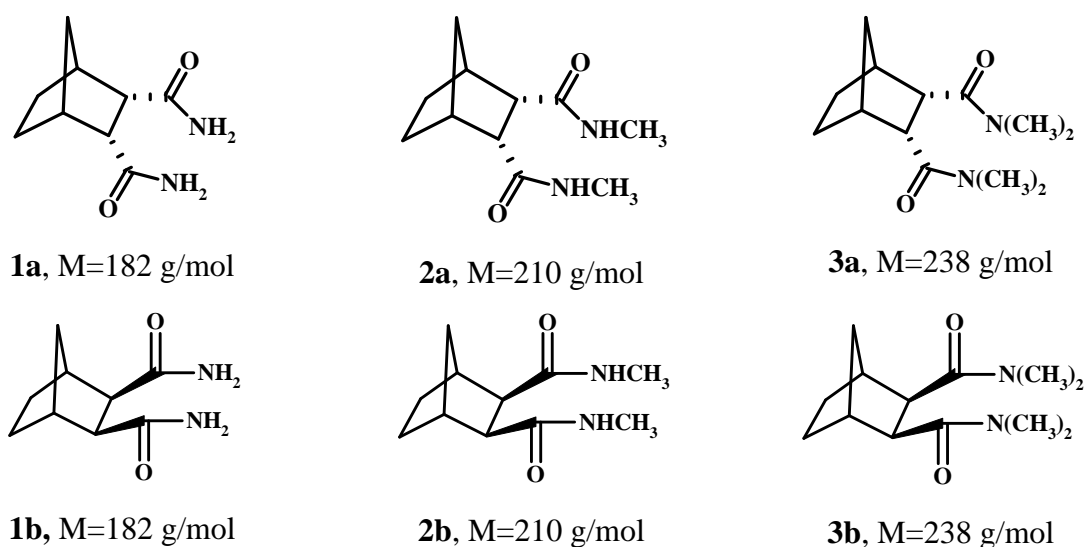
4. Massenspektrometrische Untersuchungen der Bicyclo[2.2.1]heptan-dicarboxamide

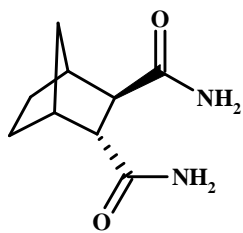
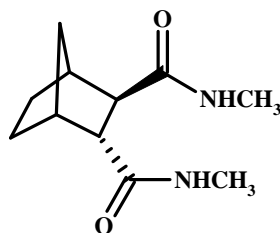
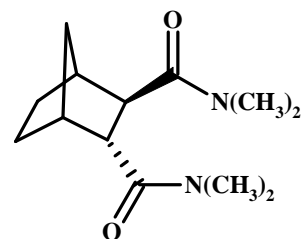
Die zur Bestimmung der Protonenaffinitäten mittels der *kinetischen* Methode (Kapitel 5) synthetisierten Bicyclo[2.2.1]heptan-dicarboxamide wurden auf ihr massenspektrometrisches Fragmentierungsverhalten untersucht. Dazu wurden die EI-Massenspektren und EI-MIKE-Massenspektren der Molekülonen dieser Diamide aufgenommen. Um genauere Kenntnis der Reaktionswege der Fragmentationen in den EI-Spektren zu erlangen, wurden auch die EI-MIKE-Spektren der intensivsten Fragmentationen aus den EI-Spektren gemessen. Besonders interessant war dabei zu erfahren, ob Unterschiede im Fragmentierungsverhalten in den EI-Spektren der unterschiedlichen Isomere der Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamide auftreten.

Weiterhin wurden die CI-Massenspektren dieser Substanzen aufgenommen und zum besseren Verständnis des Fragmentierungsverhaltens der protonierten Spezies auch die CI-MIKE-Spektren der Quasi-Molekülonen $[MH^+]$ untersucht.

4.1 EI- und EI-MIKE-Massenspektren der Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamide

Abb. 4.1.1 Untersuchte Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamide




1c, M=182 g/mol

2c, M=210 g/mol

3c, M=238 g/mol

Im Folgenden werden zunächst die EI-Massenspektren der 2,3-Diamide besprochen. In Abb. 4.1.2 sind je ein EI(70 eV)-Massenspektrum des primären 2,3-Diamids **1a**, eines sekundären Diamids **2a** und eines tertiären 2,3-Diamids **3a** dargestellt, da die EI-Spektren der stereoisomeren 2,3-Diamide praktisch identisch sind. Die Tabellen 4.1.1 bis 4.1.3 geben eine Übersicht über die Hauptfragmentierungen mit ihren entsprechenden relativen Intensitäten in den EI-Massenspektren der 2,3-Diamide **1a-c**, **2a-c** und **3a-c**.

Tabelle 4.1.1 Fragmentationensignale in den 70 eV EI-Massenspektren der sekundären Dicarboxamide **1a**, **1b** und **1c**

<i>m/z</i>	1a^a	1b^a	1c^a
182 [M ⁺]	3	2	2
165 [M-NH ₃] ⁺	100	100	76
148 [M-2NH ₃] ⁺	16	16	13
138 [M-CONH ₂] ⁺	30	29	34
137 [M-NH ₃ -CO] ⁺	21	20	18
136	16	14	10
124 [M-NH ₃ -C ₂ HO] ⁺	37	36	33
116 [M-C ₅ H ₆] ⁺	60	59	100
115 [M-C ₅ H ₇] ⁺	35	34	25
110 [M-CONH ₂ -CO] ⁺	25	24	29
109	20	19	16
99 [M-C ₅ H ₆ -NH ₃] ⁺	66	65	56
98 [M-NH ₃ -C ₅ H ₇] ⁺	63	81	43
93 [M-CONH ₂ -NH ₃ -CO] ⁺	28	26	32
72 [M-C ₅ H ₆ -CONH ₂] ⁺	70	66	52

67 [M-C ₄ H ₈ N ₂ O ₂] ⁺	53	53	65
66 [M-C ₄ H ₉ N ₂ O ₂] ⁺	56	49	43
44 [CONH ₂] ⁺	59	52	55

^a Relative Intensitäten in % des Hauptfragmentionensignals

Abb. 4.1.2 EI(70 eV)-Massenspektren der 2,3-Diamide a) **1a**, b) **2a**, c) **3a**

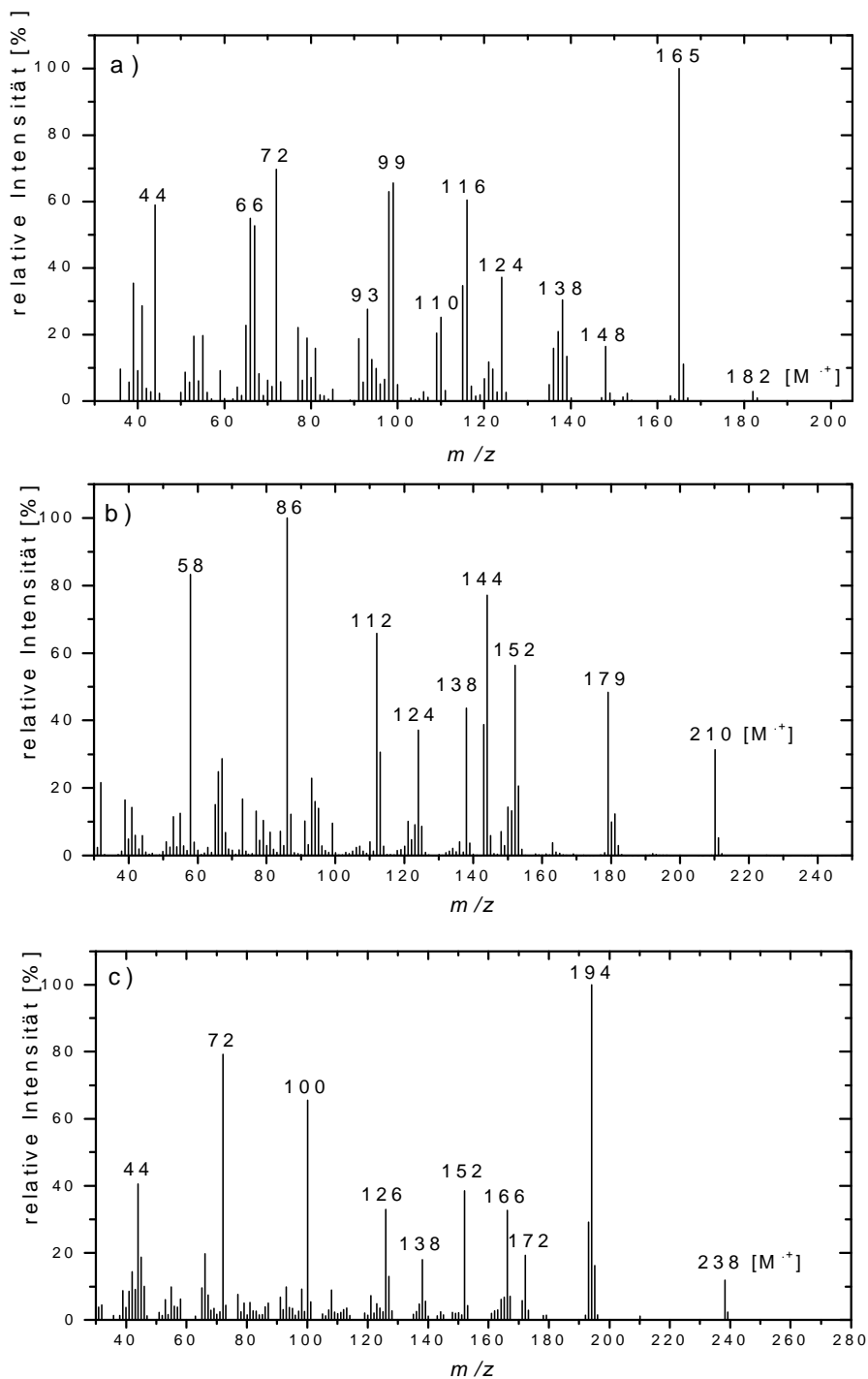


Tabelle 4.1.2 Fragmentationensignale in den 70 eV EI-Massenspektren der sekundären Dicarboxamide **2a**, **2b** und **2c**

m/z	2a ^a	2b ^a	2c ^a
210 [M ⁺]	31	26	31
179 [M-NHCH ₃] ⁺	48	47	47
152 [M-CONHCH ₃] ⁺	56	51	56
144 [M-C ₅ H ₆] ⁺	77	70	76
124 [M-CONHCH ₃ -CO] ⁺	37	33	36
112 [M-NHCH ₃ -C ₅ H ₇] ⁺	66	57	66
86 [M-C ₅ H ₆ -CONHCH ₃] ⁺	100	100	100
58 [CONHCH ₃] ⁺	83	84	84

^a Relative Intensitäten in % des Hauptfragmentationensignals

Tabelle 4.1.3 Fragmentationensignale in den 70 eV EI-Massenspektren der tertiären Dicarboxamide **3a**, **3b** und **3c**

m/z	3a ^a	3b ^a	3c ^a
238 [M ⁺]	12	11	27
194 [M-N(CH ₃) ₂] ⁺	100	100	21
193 [M-NH(CH ₃) ₂] ⁺	30	25	62
172 [M-C ₅ H ₆] ⁺	19	15	37
166 [M-CON(CH ₃) ₂] ⁺	33	24	55
138 [M-CON(CH ₃) ₂ -CO] ⁺	18	12	35
126 [M-NH(CH ₃) ₂ -C ₅ H ₇] ⁺	33	23	41
100 [M-C ₅ H ₆ -CON(CH ₃) ₂] ⁺	66	51	73
72 [CON(CH ₃) ₂] ⁺	79	62	100
44 [N(CH ₃) ₂] ⁺	41	26	25

^a Relative Intensitäten in % des Hauptfragmentationensignals

Abb. 4.1.3 EI-MIKE-Spektren der Molekül- und Fragmentationen im EI-Massenspektrum des 2,3-Diamids **1a**

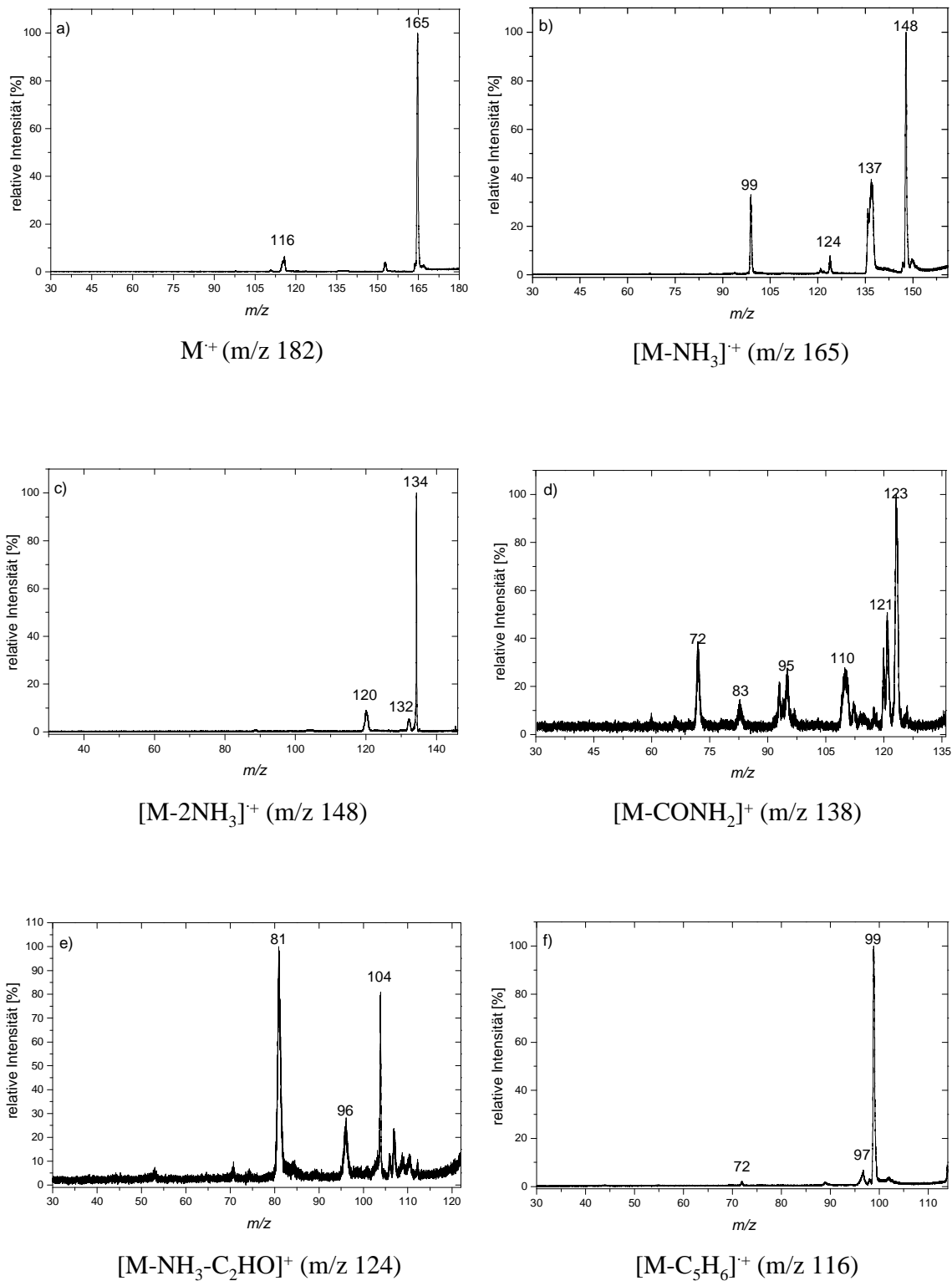
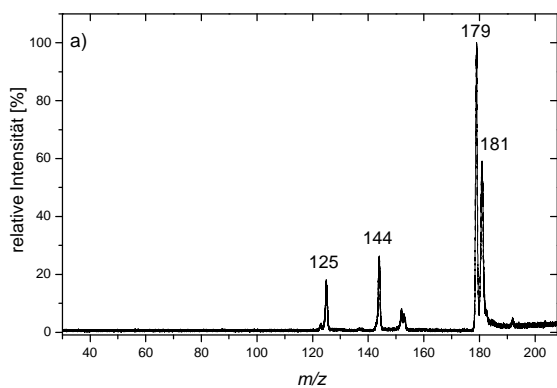
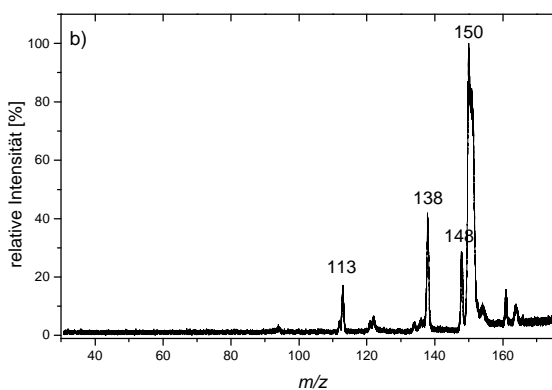


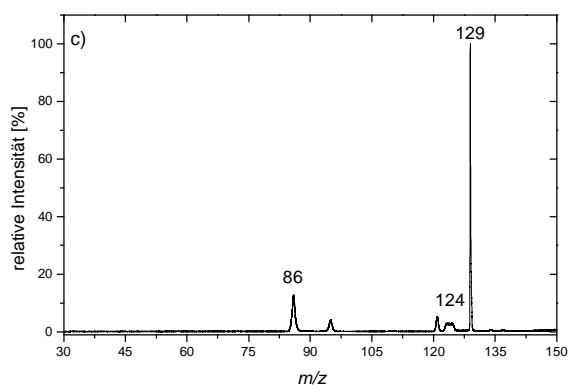
Abb. 4.1.4 EI-MIKE-Spektren der Molekül- und Fragmentationen im EI-Massenspektrum des 2,3-Diamids **2a**



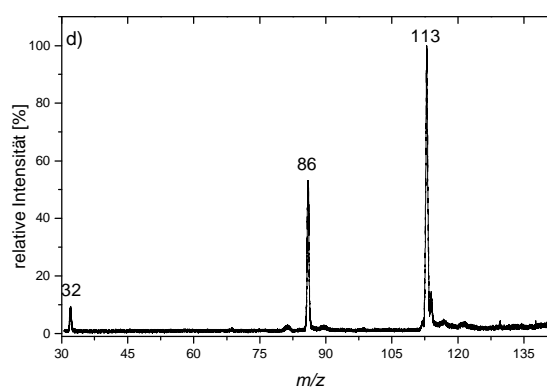
M^+ (m/z 210)



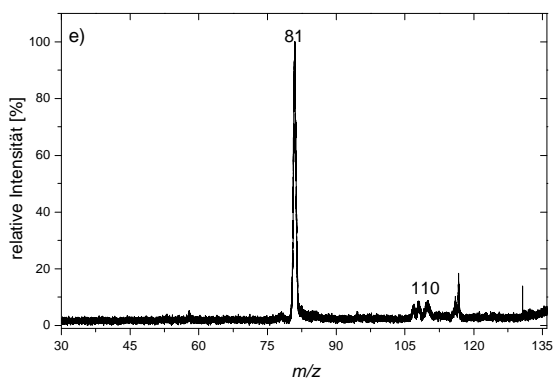
$[M-NHCH_3]^+$ (m/z 179)



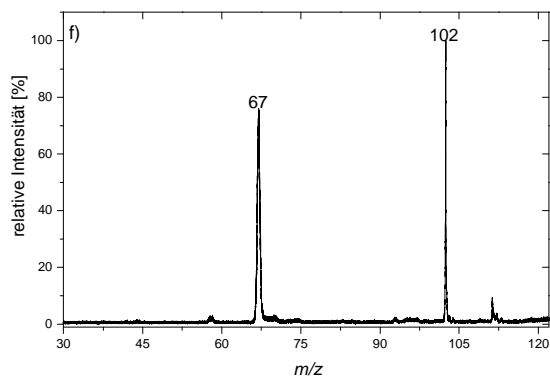
$[M-CONHCH_3]^+$ (m/z 152)



$[M-C_5H_6]^+$ (m/z 144)

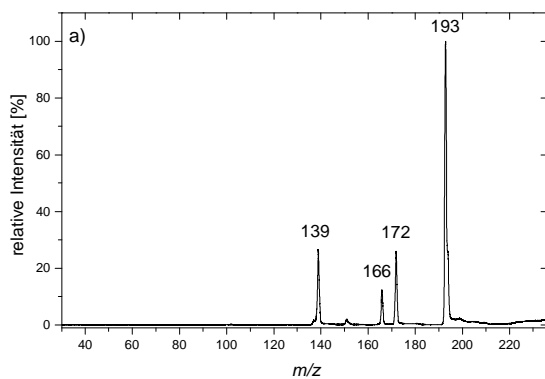


$[M-NHCH_3-C_3H_5]^+$ (m/z 138)

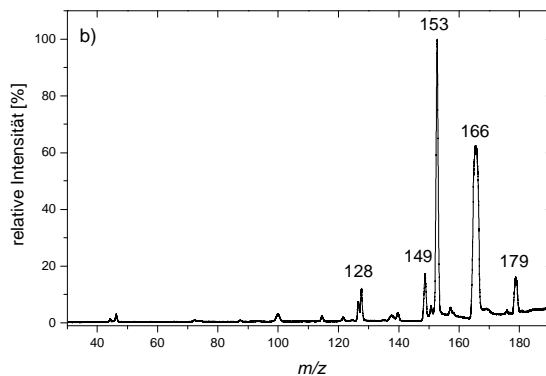


$[M-CONHCH_3-CO]^+$ (m/z 124)

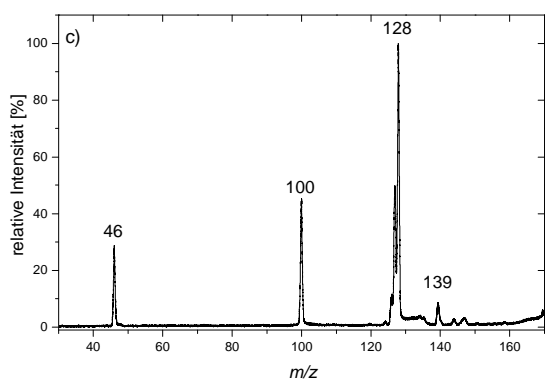
Abb. 4.1.5 EI-MIKE-Spektren der Molekül- und Fragmentationen im EI-Massenspektrum des 2,3-Diamids **3a**



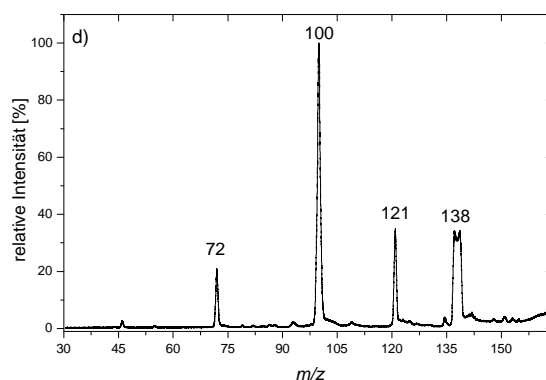
M^+ (m/z 238)



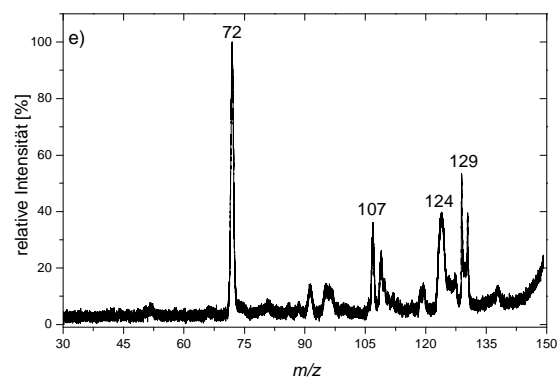
$[M-N(CH_3)_2]^+$ (m/z 194)



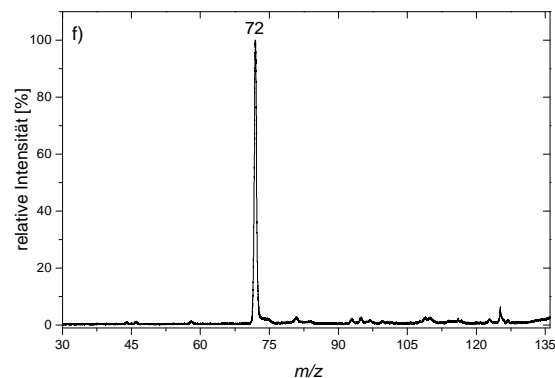
$[M-C_5H_6]^+$ (m/z 172)



$[M-CON(CH_3)_2]^+$ (m/z 166)



$[M-NH(CH_3)_2-C_3H_5]^+$ (m/z 152)



$[M-CON(CH_3)_2-CO]^+$ (m/z 138)

Die Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamide **1a-c**, **2a-c** und **3a-c** zeigen in den EI(70 eV)-Massenspektren im wesentlichen die gleichen Fragmentierungen, die deshalb zusammen besprochen werden. Die Fragmentierungen können in zwei Typen unterteilt werden. Zum einen sind es die Fragmentierungen, die durch direkten Bindungsbruch aus den Molekülonen der Diamide entstehen, und zum anderen Fragmentierungen, die aus den Molekülonen durch vorhergehende H-Wanderung aus einer γ -Position auf einen Carbonylsauerstoff einer Amidgruppe und anschließender Ringöffnung des Bicyclo[2.2.1]heptan-gerüsts (McLafferty-Umlagerung) entstehen. Durch die McLafferty-Umlagerung der Molekülonen wird das Bicyclo[2.2.1]heptangerüst der stereoisomeren 2,3-Diamide aufgebrochen, so daß anschließende Fragmentierungen bei allen Stereoisomeren die gleichen Reaktionswege aufweisen. Die meisten Reaktionswege beim Zerfall dieser „geöffneten“ Molekülonen können ebenfalls in den EI-MIKE-Spektren der metastabilen Molekülonen beobachtet werden.

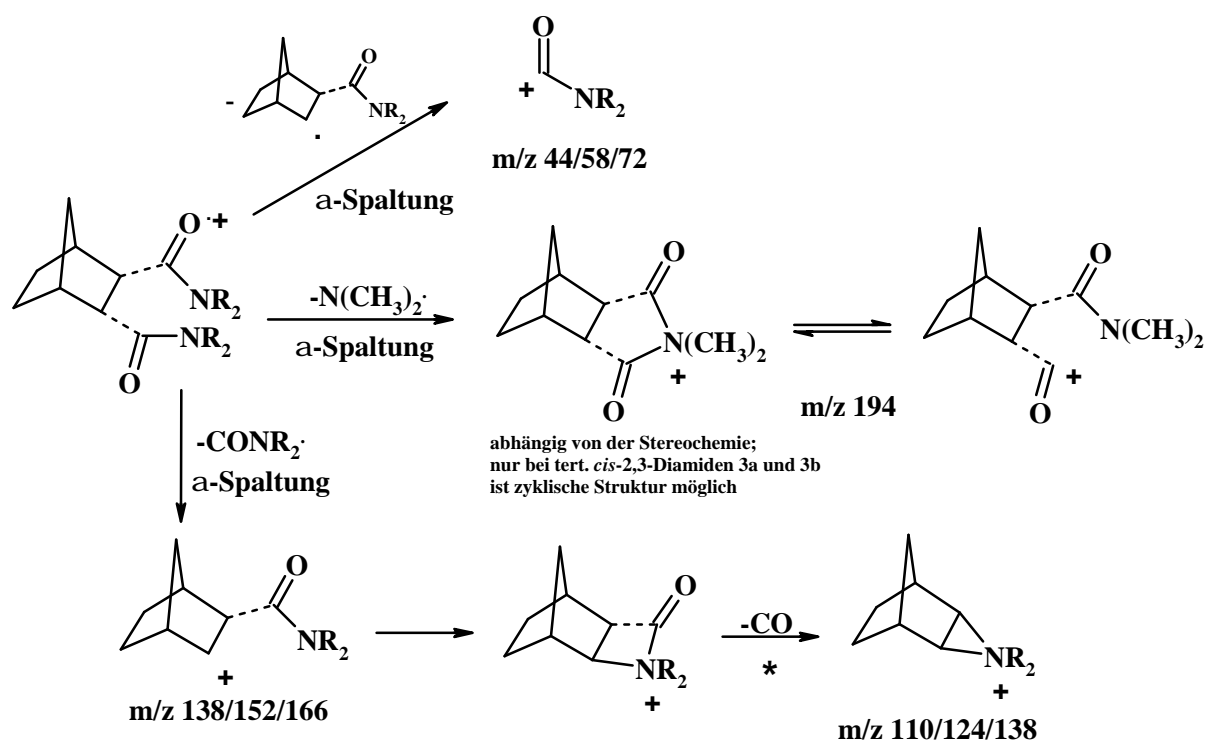
Die EI-Massenspektren der 2,3-Diamide **1a-c**, **2a-c** und **3a-c** werden durch Fragmentierungen geprägt, die spontan in der Ionenquelle erfolgen. Dabei sind direkte Bindungsbrüche (Fragmentierungen Typ 1) besonders häufig. So entstehen durch α -Spaltung zwischen dem Carbonylkohlenstoff und dem Norbornangerüst die Fragmentionen CONR_2^+ ($\text{R}_2 = \text{H,H}; \text{H,Me}; \text{Me,Me}$) mit m/z 44/58/72 (Schema 4.1.1). Dies ist eine typische Reaktion aliphatischer Amide, wie sie auch in früheren Untersuchungen beobachtet wurde.^{115,116,117} Die zweite typische α -Spaltung^{115,116,117} findet zwischen dem Carbonylkohlenstoff und einem Ringkohlenstoff unter Abspaltung von CONR_2 statt, die zur Bildung der Fragmentionen m/z 138/152/166 (Schema 4.1.1) führt. Aus diesen Fragmentionen können nach einer intramolekularen Zyklisierung und Abspaltung von CO die Ionen m/z 110/124/138 gebildet werden. Diese Reaktion ist auch in den MIKE-Spektren (Abb. 4.1.3d), 4.1.4c) und 4.1.5d)) der metastabilen Fragmentionen m/z 138/152/166 zu beobachten und gekennzeichnet durch ein breites Signal, das typisch für die CO-Abspaltung aus α -Acylcarbeniumionen ist.^{118,119,120}

Eine spezielle Fragmentierung stellt die Abspaltung von $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Radikalen aus instabilen Molekülonen der Diamide **3a** und **3b** dar. Dieser Zerfall ist besonders bei **3a** und **3b** zu beobachten, da diese *cis*-ständigen Diamide in der Lage sind zur Stabilisierung der entstandenen Kationen m/z 194 eine zyklische Imidstruktur auszubilden. Bei den primären Diamiden **1a-c** spielt der analoge Verlust eines Radikals NH_2 aus den Molekülonen praktisch keine Rolle. Der Verlust eines CH_3NH -Radikals führt in den Massenspektren der sekundären Diamide **2a-c** zwar zu einem intensiven Signal, jedoch wird keine Abhängigkeit der

Signalintensität von der Stereochemie der Molekülonen gefunden (s. Tab. 4.1.2). Für die schnelle Bildung des zyklischen quaternären Fragmentions (Schema 4.1.1) ist demnach eine Stabilisierung der positiven Ladung durch zwei Methylgruppen erforderlich.

Eine weitere spezielle Fragmentierung ist die Bildung der Fragmentionen m/z 181 in den EI-Massenspektren der sekundären Diamide **2a-c**. Die Bildung dieser Ionen wird auch in den MIKE-Spektren der metastabilen Molekülonen beobachtet. Eine Massenfeinbestimmung der Fragmentionen m/z 181 ergibt eine Summenformel von $C_3H_{13}N_2O_2$. Offensichtlich werden diese Fragmentionen durch mehrfache H-Wanderungen und Abspaltung eines C_3H_5 -Radikals gebildet, ohne daß allerdings ein einfacher Zerfallsmechanismus angegeben werden kann.

Schema 4.1.1 Fragmentierungsschema der spontanen Zerfälle in den EI(70 eV)-Massenspektren der Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamide

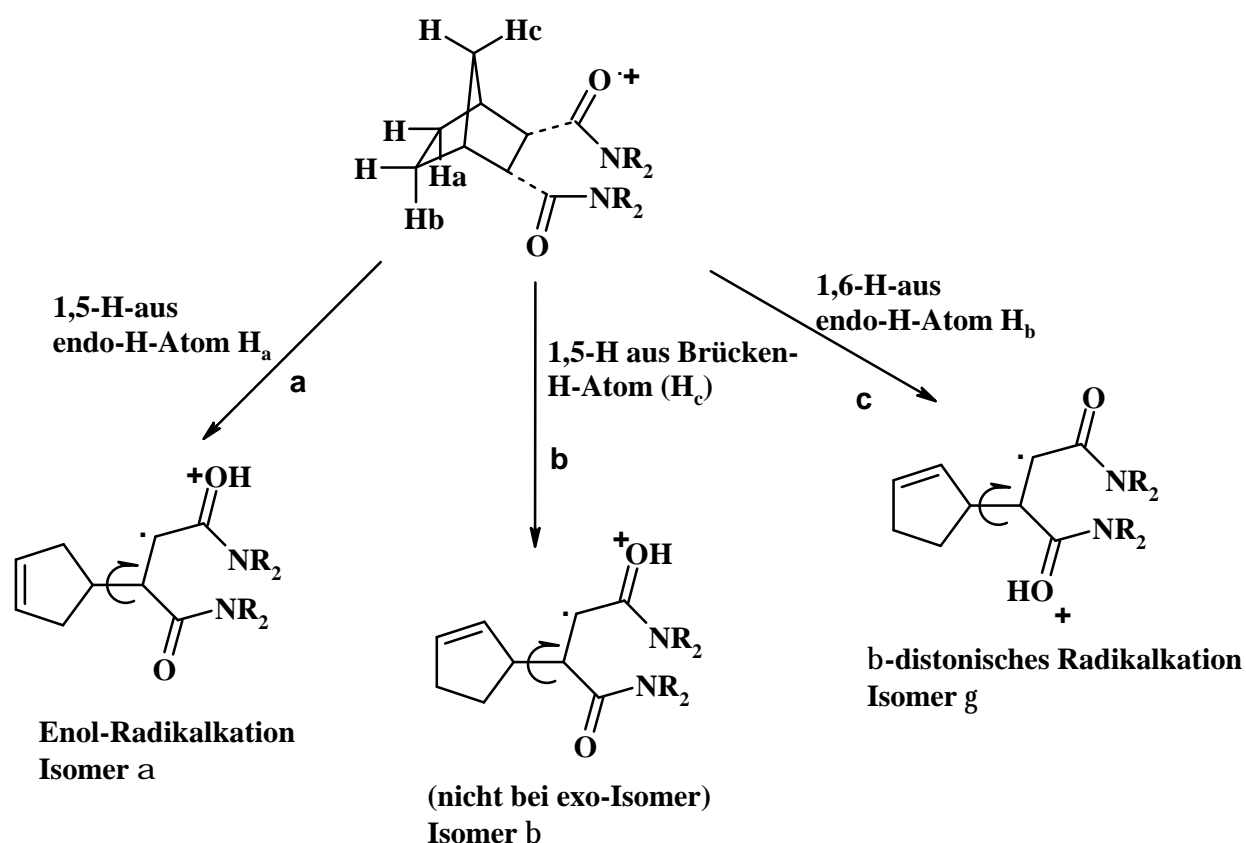


Alle weiteren Fragmentionensignale sind durch Reaktionswege vom Typ 2 aus Molekülonen zu beschreiben, bei denen zuvor durch 1,5-H- oder 1,6-H-Wanderungen und anschließender Ringöffnung die ursprüngliche Molekülgeometrie verloren geht. Diese primäre Isomerisierung ist schon in den EI-Massenspektren der Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-di-*O*-methylester beobachtet worden.¹²¹ In Schema 4.1.2 sind die drei durch 1,5-H- und 1,6-H-Wanderungen möglichen

isomeren Strukturen der umgelagerten distonischen Moleküllionen und die daraus durch C-C-Spaltung entstandenen Isomeren α - γ dargestellt. Die nach Reaktionsweg **b** entstandene Struktur kann nicht aus den *exo,exo*-2,3-Diamiden **1b**, **2b** und **3b** gebildet werden. Da die Fragmentierungsmuster aller 2,3-Diamiden aber trotzdem übereinstimmen, reicht es aus, alle Folgefragmentierungen aus den isomeren Moleküllionen α und γ zu diskutieren.

Die isomeren Moleküllionen α (Schema 4.1.2) zeigen drei Fragmentierungen, die auch in den MIKE-Spektren der metastabilen Moleküllionen zu beobachten sind. Im ersten Reaktionsweg werden nach einer 1,4-H-Wanderung und anschließender Cyclopentadien-Abspaltung die Ionen m/z 116/144/172 gebildet (Schema 4.1.3).

Schema 4.1.2 Mögliche Umlagerungen aus den Moleküllionen der Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamide ($R_2 = H, H; H, Me; Me, Me$)



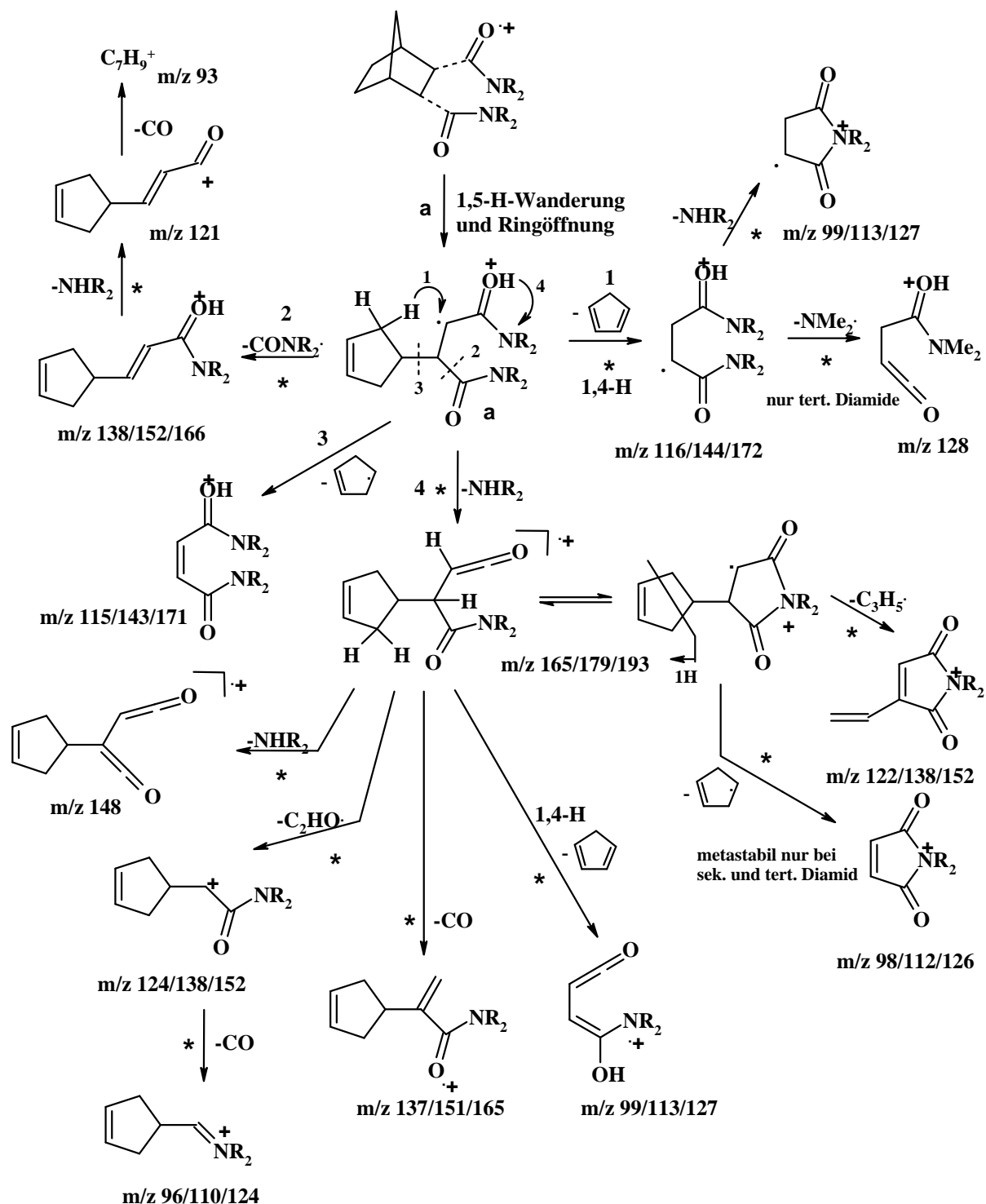
Diese Fragmentionen können unter Abspaltung von NHR_2 weiter reagieren zu den Ionen m/z 99/113/127. Wie aus Untersuchungen von protonierten Amidien bekannt ist¹²², weisen diese Ionen sehr wahrscheinlich eine zyklische Imidstruktur auf, die durch Nachbargruppen-

beteiligung entstehen kann.¹²² Die Bildung dieser Ionen wird in den Spektren der metastabilen Ionen m/z 116/144/172 ebenfalls beobachtet (Abb. 4.1.3f), 4.1.4d), 4.1.5c)). Dabei fällt auf, daß die Ionen m/z 116 der primären Diamide praktisch nur auf diesem Reaktionsweg reagieren, während die analogen Fragmentationen m/z 172 der tertiären Diamide eine Vielzahl von Fragmentierungen eingehen und die Bildung der Ionen m/z 127 nur untergeordnet ist. So wird z. B. bei den tertiären 2,3-Diamiden **3a-c** zusätzlich eine Abspaltung von $N(CH_3)_2\cdot$ aus den Ionen m/z 172 beobachtet (Schema 4.1.3). Vermutlich wird dieser Prozeß durch die höhere Stabilität der Dimethylaminyll-Radikale begünstigt.

Durch einen Verlust von $CONR_2\cdot$ aus den metastabilen Isomeren α entstehen die Fragmentationen m/z 138/152/166 (Schema 4.1.3; Abb. 4.1.3a), 4.1.4a), 4.1.5a)), die ihrerseits unter NHR_2 -Verlust zu den Ionen m/z 121 abreagieren. Ein anschließender CO-Verlust führt zur Bildung der Ionen $C_7H_9^+$ m/z 93 (Schema 4.1.3).

Die Isomeren α können weiterhin durch direkten Bindungsbruch unter Verlust von Cyclopenten-Radikalen die Kationen m/z 115/143/171 bilden. Diese Reaktion wird in den MIKE-Spektren der Molekülionen jedoch nicht beobachtet (Schema 4.1.3). Die intensivste Fragmentierung der metastabilen Molekülionen α führt nach Verlust von NHR_2 zu den Tochterionen m/z 165/179/193. Sie kann ebenfalls durch Bildung des Isomers γ erklärt werden. Diese Radikalkationen können entweder in einer zyklischen Imidstruktur oder in einer offenen Ketenform vorliegen (Schema 4.1.3). Aus beiden Strukturen können Folgereaktionen beobachtet werden. So kann aus der Ketenform unter NHR_2 -Verlust ein Diketen-Radikalkation m/z 148 gebildet werden, wie dies auch in den Spektren der metastabilen Fragmentationen m/z 165/179/193 zu beobachten ist (Abb. 4.1.3b), 4.1.4b)). Weiterhin können aus der Ketenform der Ionen m/z 165/179/193 unter CO-Verlust spontan oder aus metastabilen Ionen die Fragmentationen m/z 137/151/165 gebildet werden (Schema 4.1.3). Ein solcher CO-Verlust aus Ketenen ist gut bekannt und ist durch breite Signale gekennzeichnet.^{123,124} Die Bildung der Fragmentationen m/z 124/138/152 erfordert den Verlust von $C_2HO\cdot$ und kann ebenfalls aus der Ketenform geschehen. Die Massenfeinbestimmung der Fragmentationen m/z 124 zeigt, daß diese Ionen eine Zusammensetzung von $C_7H_{10}NO$ aufweisen.

Schema 4.1.3 Reaktionswege aus den Molekülionen in den EI-Massenspektren der Bicyclo-[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamide

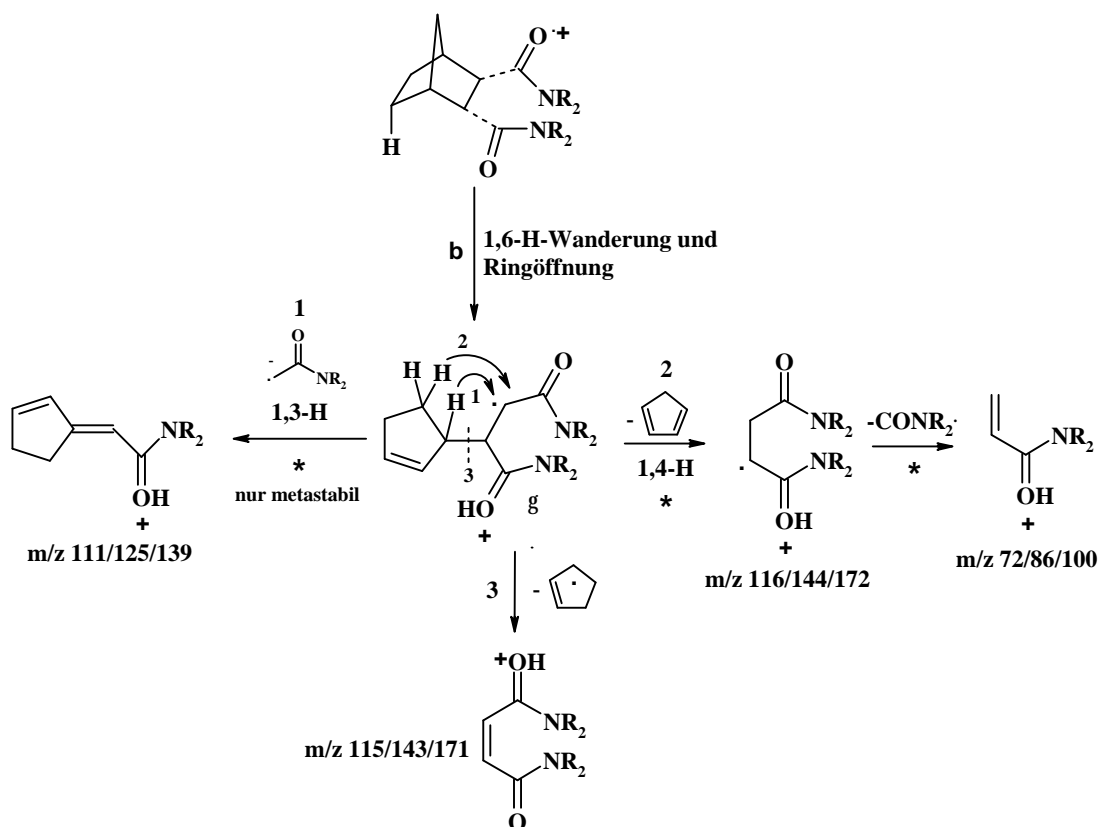


m/z 99/113/127 nach einer 1,4-H-Wanderung und anschließendem Cyclopentadien-Verlust aus den Fragmentationen m/z 165/179/193 gebildet werden.

Zwei weitere Fragmentierungen der Ionen m/z 165/179/193 können besser aus der zyklischen Struktur erklärt werden. Zum einen kann durch eine direkte Bindungsspaltung und Verlust eines Cyclopenten-Radikals die Bildung der Ionen m/z 98/126/112 erfolgen, wie durch die MIKE-Spektren der metastabilen Fragmentationen m/z 165/179/193 bestätigt werden kann (Abb. 4.1.3b), 4.1.4b)). Zum anderen beobachtet man eine C₃H₇⁻-Abspaltung zu den Fragmentationen m/z 122/138/152 sowohl spontan als auch aus den metastabilen Ionen. Das es sich dabei um eine C₃H₇⁻-Abspaltung handelt konnte durch Massenfeinbestimmung nachgewiesen werden. Eine solche Fragmentierung erfordert zuvor mehrere H-Wanderungen und muß daher nach einem komplizierten Mechanismus verlaufen.

Drei weitere Fragmentierungen in den EI-Massenspektren der Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamide können einfacher aus den durch Reaktionsweg c (Schema 4.1.2) entstandenen isomeren Molekülionen γ erklärt werden.

Schema 4.1.4 Bildung einiger Fragmentationen aus den isomerisierten Molekülionen, die nach Reaktionsweg c (Schema 4.1.2) gebildet wurden, in den EI-Massenspektren der Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamide



Wie in Schema 4.1.4 formuliert ist, können aus den Isomeren **g** durch Cyclopentadien-Abspaltung die Fragmentionen m/z 116/144/172 gebildet werden, die ihrerseits durch eine CONR_2^- -Abspaltung zu den protonierten Acrylsäureamiden m/z 72/86/100 reagieren. Diese Reaktionssequenz kann in den Spektren der metastabilen Ionen beobachtet werden (Abb. 4.13f), 4.1.4d), 4.1.5c)). Weiterhin werden die Fragmentionen m/z 111/125/139, die ausschließlich in den MIKE-Spektren der metastabilen Molekülionen zu beobachten sind (Abb. 4.1.3a), 4.1.4a), 4.1.5a)), wahrscheinlich aus diesen Molekülionen γ durch Abspaltung von $\text{C}_2\text{H}_2\text{NOR}_2^-$ gebildet. Dieses neutrale Fragment entspricht dem Radikal $\cdot\text{CH}_2\text{-CONR}_2$. Für die Abspaltung dieses Radikals muß zuvor eine 1,3-H-Wanderung stattfinden. Derartige 1,3-H-Verschiebungen sind aber energetisch ungünstig^{125,126,127}, so daß der abschließenden C-C-Spaltung wahrscheinlich mehrere H-Verschiebungen vorangehen. Als letzte Abspaltung ist die Bildung der Fragmentionen m/z 115/143/171 aus den Molekülionen **g** (Schema 4.1.2) gut möglich. Bei diesen Fragmentionen handelt es sich um protonierte Maleinsäurediamide (Schema 4.1.4).

4.2 CI- und CI-MIKE-Massenspektren der Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamide

In diesem Abschnitt werden die CI(Methan)-Massenspektren der Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamide **1a-c**, **2a-c** und **3a-c** besprochen. Die Tabellen 4.2.1-4.2.3 zeigen die relativen Intensitäten der intensivsten Fragmentionensignale in den CI(Methan)-Massenspektren dieser Diamide. Da sich die CI-Spektren sowohl der primären Diamide **1a-c** und der sekundären Diamide **2a-c** als auch der tertiären Diamide **3a-c** untereinander gleichen wird jeweils nur ein Massenspektrum exemplarisch aus jeder Gruppe abgebildet (Abb. 4.2.1). Außerdem können die Fragmentierungsmechnismen, die zu den entsprechenden Fragmentionensignalen führen, zusammen besprochen werden.

Tabelle 4.2.1 Fragmentionensignale mit den entsprechenden relativen Intensitäten in den CI-Massenspektren der primären Diamide **1a-c**

m/z	1a^a	1b^a	1c^a
183 [MH^+]	33	66	58
166 [MH-NH_3^+]	100	100	100

165 [MH-H ₂ O] ⁺	56	55	31
138 [MH-NH ₃ -CO] ⁺	76	70	56
116 aus EI-Anteil	31	29	12
99 aus EI-Anteil	25	20	7
72 aus EI-Anteil	40	33	18

^a Relative Intensitäten in % des Hauptfragmentationensignals

Abb. 4.2.1 CI(Methan)-Massenspektren der ausgewählten Diamide a) **1c**, b) **2c** und c) **3c**

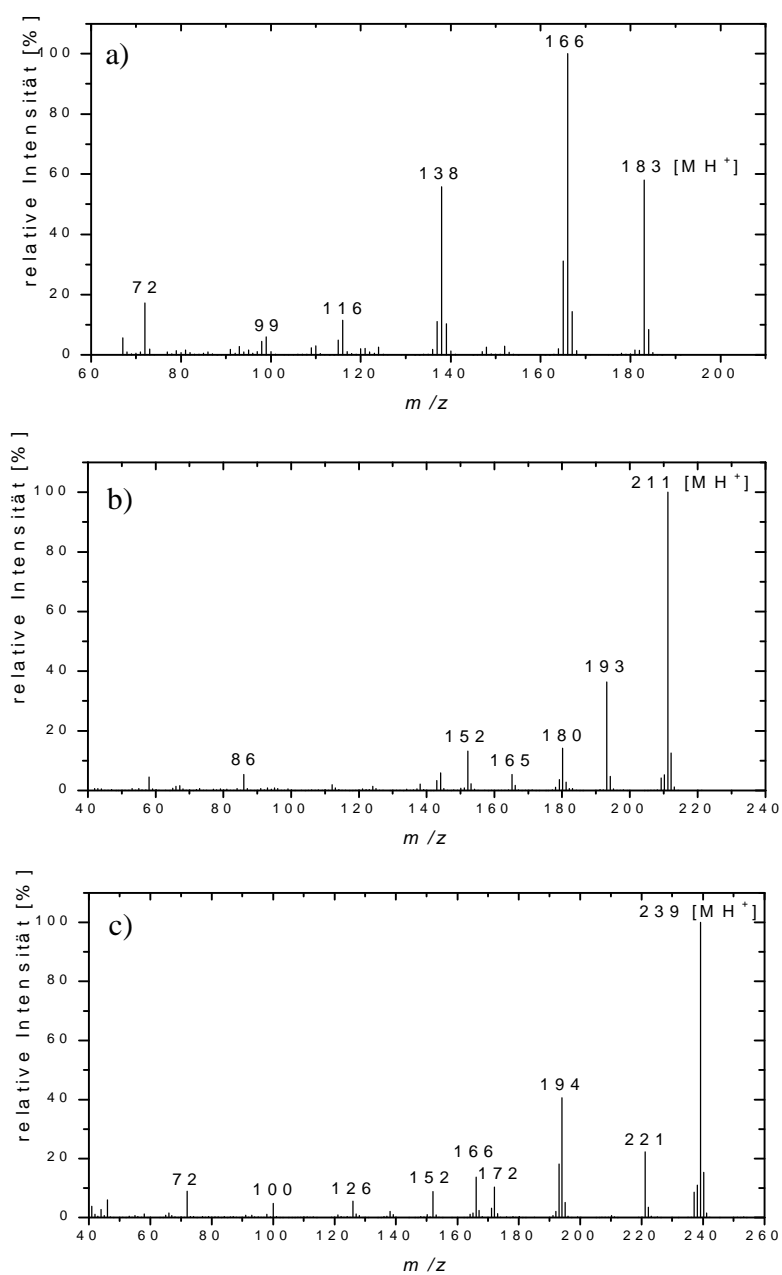


Tabelle 4.2.2 Signifikante Fragmentationensignale in den CI-Massenspektren der sekundären Dicarboxamide **2a**, **2b** und **2c**

<i>m/z</i>	2a^a	2b^a	2c^a
211 [MH ⁺]	100	100	100
193 [MH-H ₂ O] ⁺	40	36	37
180 [MH- NH ₂ CH ₃] ⁺	15	34	14
165 [193-CO] ⁺	6	4	6
152 [180-CO] ⁺	15	12	13
144 aus EI-Anteil	7	7	6
86 aus EI-Anteil	6	5	6

^a Relative Intensitäten in % des Hauptfragmentationensignals

Tabelle 4.2.3 Signifikante Fragmentationensignale in den CI-Massenspektren der tertiären Dicarboxamide **3a**, **3b** und **3c**

<i>m/z</i>	3a^a	3b^a	3c^a
239 [MH ⁺]	100	53	100
221 [MH-H ₂ O] ⁺	39	16	21
194 [MH-NH(CH ₃) ₂] ⁺	38	100	41
172 aus EI-Anteil	9	3	10
166 [194-CO] ⁺	8	5	14
152 aus EI-Anteil	15	5	9
126 aus EI-Anteil	8	4	6
72 aus EI-Anteil	5	5	9

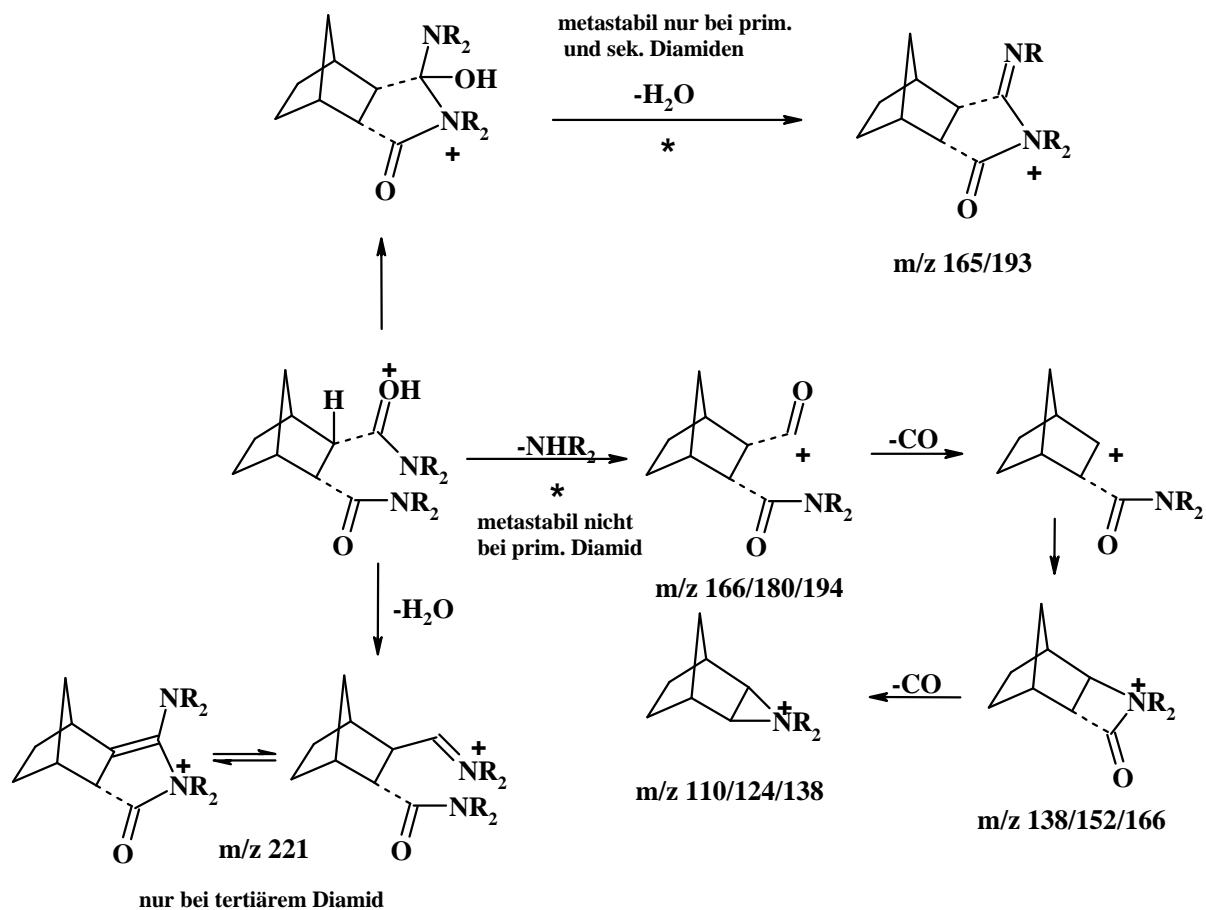
^a Relative Intensitäten in % des Hauptfragmentationensignals

Die CI(Methan)-Massenspektren der Diamide **1a-c**, **2a-c** und **3a-c** weisen, wie zu erwarten, wesentlich weniger Fragmentationensignale auf als die entsprechenden EI-Spektren. Außer den

Signalen, die aus den protonierten Molekülonen stammen, werden jedoch auch Signale beobachtet, die aus dem EI-Anteil in den CI-Spektren stammen. Die entsprechenden Molekülonensignale M^+ sind in allen CI-Spektren zu beobachten. Es ist experimentell nicht möglich, einwandfreie CI-Massenspektren der 2,3-Diamide zu erhalten. Offensichtlich wird durch einen Nachbargruppeneffekt die Protonierung einer Amidgruppe kinetisch gehemmt. Im Folgenden werden nur die Fragmentierungen besprochen, die aus dem CI-Anteil der CI-Spektren stammen.

Es werden zwei primäre Abspaltungen aus den protonierten Molekülonen der 2,3-Diamide beobachtet. Zum einen der Verlust von NHR_2 ($R_2 = H,H; H,Me; Me,Me$) und zum anderen der Verlust von H_2O . Bei der Abspaltung von NHR_2 , die auch in den CI-MIKE-Spektren der Quasi-Molekülonen MH^+ der Diamide **1a-c**, **2a-c** und **3a-c** zu beobachten sind, werden die Fragmentionen m/z 166/180/194 gebildet, die anschließend durch CO-Verlust zu den Kationen m/z 138/152/166 weiter reagieren (Schema 4.2.1). Nach einer intramolekularen Zyklisierung und weiterem CO-Verlust entstehen die Fragmentionen m/z 110/124/138 (Schema 4.2.1). Die Struktur und der Mechanismus zur Bildung der Fragmentionen, die nach einem Wasser-Verlust aus den MH^+ -Ionen der 2,3-Diamide entstehen ist nicht eindeutig. Bei den primären und sekundären 2,3-Diamiden **1a-c** und **2a-c** kann ein Proton beim abspaltenden Wassermolekül aus einer Aminfunktion stammen. Dies ist bei den tertiären Diamiden **3a-c** unmöglich. Im CI-MIKE-Spektrum des primären *trans*-Diamids **1c** wird vornehmlich der Verlust von Ammoniak beobachtet, während in den entsprechenden Spektren der *cis*-Diamide **1a** und **1b** der Wasser-Verlust dominiert. Offensichtlich ist dafür die unterschiedliche Stereochemie der 2,3-Diamide verantwortlich. Plausibel erscheint ein Mechanismus, bei dem nach dem Wasser-Verlust eine intramolekulare Zyklisierung stattfinden kann, die das entstandene Kation stabilisiert. Eine solche Zyklisierung wird durch einen Nachbargruppeneffekt¹²² hervorgerufen und ist nur bei den *cis*-Diamiden denkbar (Schema 4.2.1). Bei den tertiären Diamiden **3a-c** ist ebenfalls ein Wasser-Verlust zu beobachten (m/z 221, Schema 4.2.1), jedoch nicht in den MIKE-Spektren der metastabilen MH^+ -Ionen. Ein Wasser-Verlust ist hier nur möglich, wenn ein H-Atom vom bicyklischen Ringsystem oder aus den Methylgruppen der Amidfunktionen her stammt. Um genauere Aussagen treffen zu können, müssten jedoch Markierungsexperimente durchgeführt werden.

Schema 4.2.1 Fragmentierungsschema zur Bildung der Fragmentionen in den CI-Massenspektren der Diamide **1a-c**, **2a-c** und **3a-c**



4.3 EI- und EI-MIKE-Massenspektren der Bicyclo[2.2.1]heptan-2,5-dicarboxamide

Im Folgenden werden die EI-Massenspektren der Bicyclo[2.2.1]heptan-2,5-dicarboxamide **1d-3d** besprochen (Abb. 4.3.1). In Tabelle 4.3.1 sind die relativen Intensitäten der Hauptfragmentierungen der *endo,endo*-Bicyclo[2.2.1]heptan-2,5-dicarboxamide **1d-3d** aufgeführt.

Abb. 4.3.1 Massenspektrometrisch untersuchte Bicyclo[2.2.1]heptan-2,5-dicarboxamide

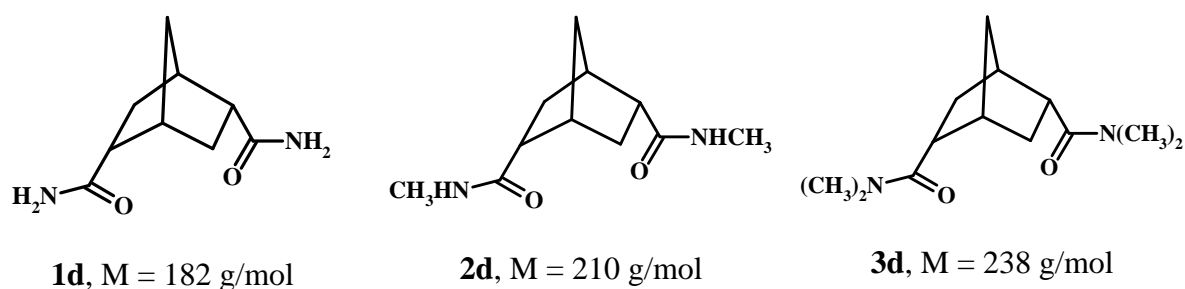


Abb. 4.3.2 EI(70 eV)-Massenspektren der Diamide a) **1d**, b) **2d**, c) **3d**

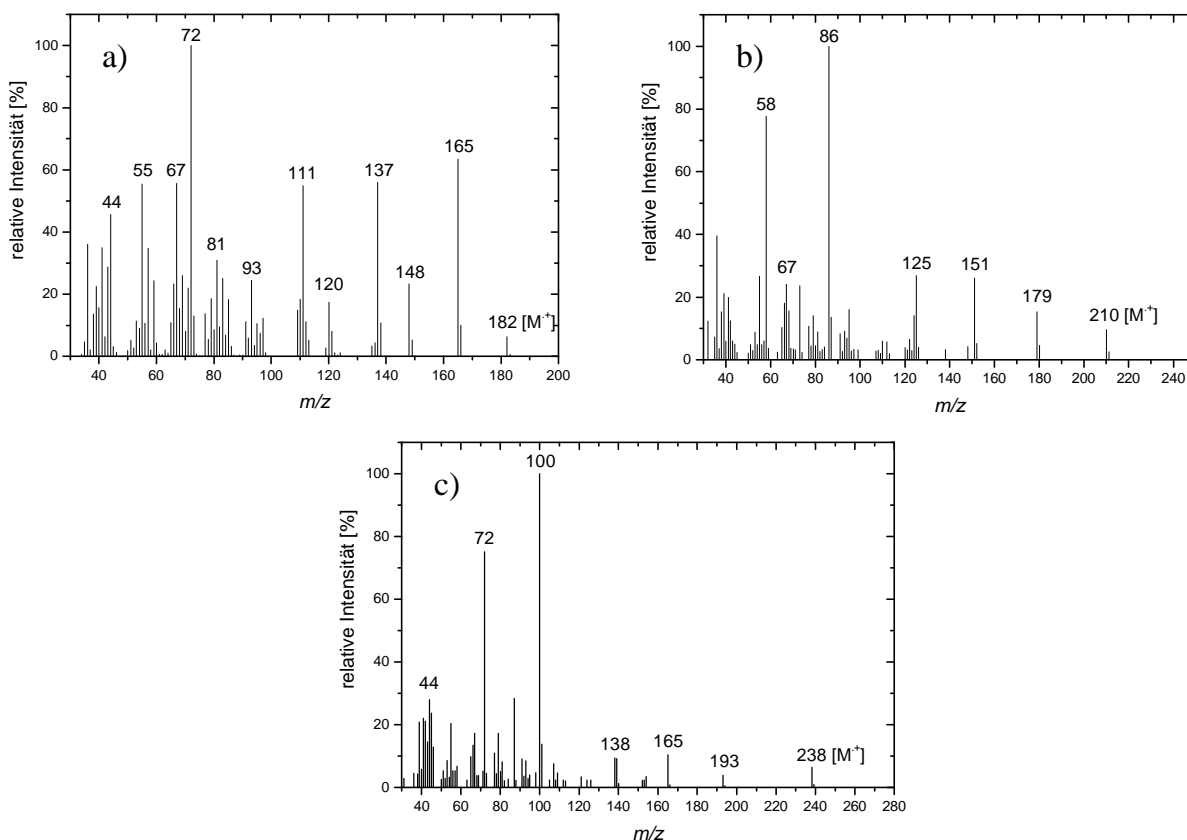


Abb. 4.3.3 EI-MIKE-Spektren der intensivsten Fragmentationensignale aus den EI(70 eV)-Massenspektren des Diamids **1d**; a) m/z 182, b) m/z 165, c) m/z 148, d) m/z 137, e) m/z 120, f) m/z 111, g) m/z 93

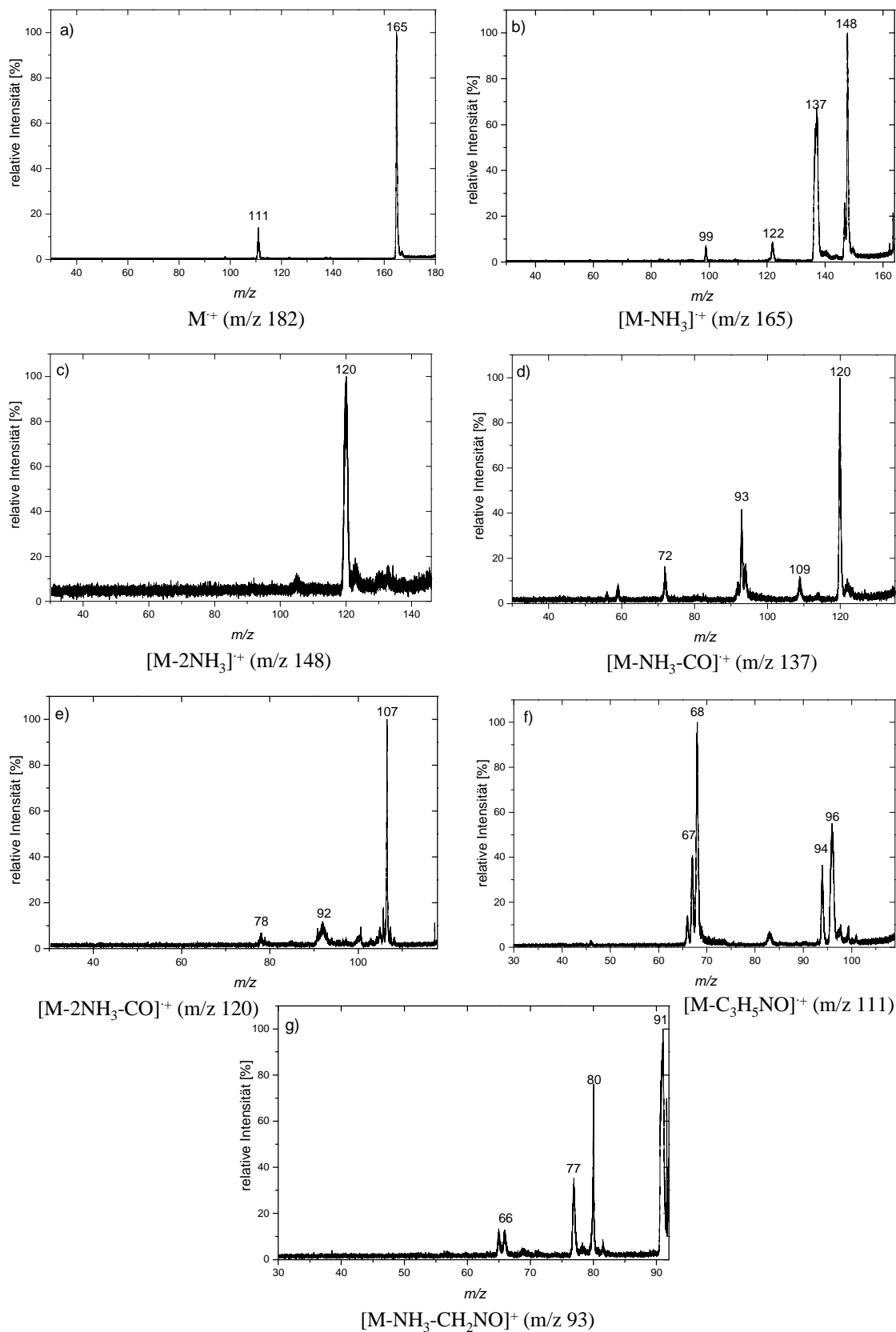


Tabelle 4.3.1 Relative Intensitäten der Hauptfragmentionen in den EI-Massenspektren der Diamide **1d-3d**

Ionen ^b	1d^a	2d^a	3d^a
	m/z (rel. Int. [%])	m/z (rel. Int. [%])	m/z (rel. Int. [%])
[M ⁺]	182 (6)	210 (10)	238 (6)
[M-NHR ₂] ⁺	165 (63)	179 (15)	193 (4)
[M-2NHR ₂] ⁺	148 (23)	148 (4)	-
[M-NHR ₂ -CO] ⁺	137 (56)	151 (26)	165 (10)
[M-2NHR ₂ -CO] ⁺	120 (17)	120 (4)	-
[M-C ₃ H ₃ NOR ₂] ⁺	111 (55)	125 (27)	139 (9)
[M-C ₃ H ₄ NOR ₂] ⁺	110 (18)	124 (14)	138 (9)
[M-NHR ₂ -2CO] ⁺	109 (15)	123 (3)	-
[M-NHR ₂ -CO-CNOR ₂] ⁺	93 (24)	93 (9)	93 (8)
[M-C ₆ H ₆ NOR ₂] ⁺	72 (100)	86 (100)	100 (100)
C ₅ H ₇ ⁺	67 (56)	67 (24)	67 (17)
CNOR ₂ ⁺	44 (46)	58 (78)	72 (75)

^a Relative Intensitäten in % des Hauptfragmentionensignals

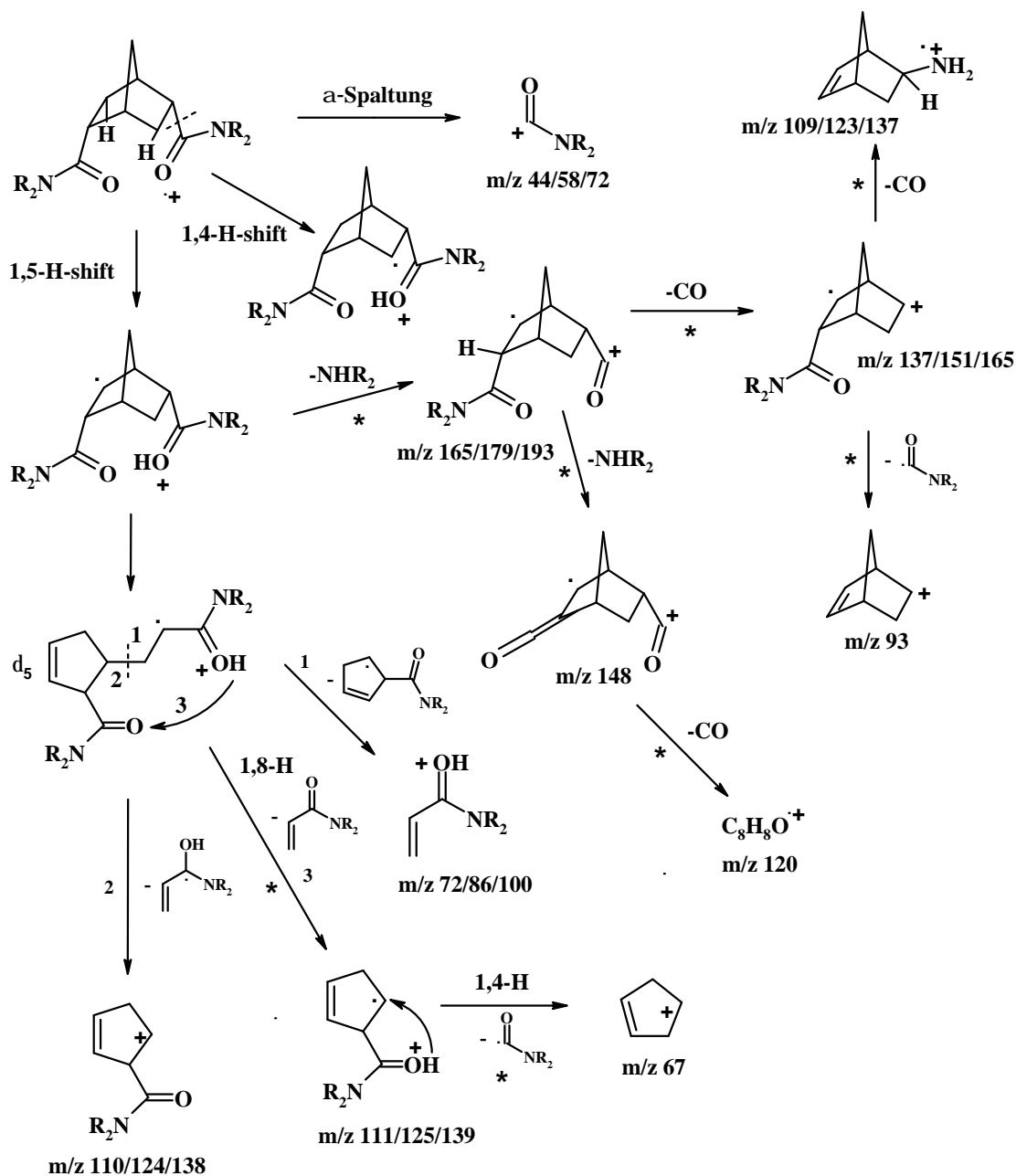
^b R₂ = H,H; H,Me; Me,Me

Die EI-Massenspektren der 2,5-Diamide **1d-3d** zeigen typische Fragmentierungen der Carbonsäureamide und -diamide.^{115,116} Die Fragmentierungen von **1d-3d** verlaufen alle analog und werden zusammen besprochen. Man kann die Fragmentierungen in zwei Arten unterteilen. Zum einen werden Fragmentionen gebildet, die durch direkten Bindungsbruch aus den Molekülionen entstehen. Zum anderen werden Fragmentionen beobachtet, die durch 1,5-H-Wanderung auf einen Carbonylsauerstoff des Molekülions und anschließender Ringöffnung des Bicyclo[2.2.1]heptangerüsts (McLafferty-Umlagerung) gebildet werden. Aus diesen geöffneten Molekülionen **d₅** (Schema 4.3.1) entstehen durch weitere Reaktionen Sekundärionen.

Als direkten Bindungsbruch beobachtet man in den EI-Spektren der Diamide **1d-3d** die Bildung der Fragmentionen m/z 44/58/72 durch α -Spaltung direkt aus den Molekülionen

(Schema 4.3.1). Durch eine primäre 1,5-H-Wanderung auf einen Carbonylkohlenstoff und anschließender Abspaltung von Ammoniak (Methylamin, Dimethylamin) werden die Ionen m/z 165/179/193 gebildet, wie auch in den MIKE-Spektren der metastabilen Molekülionen zu sehen ist. Aus diesen Fragmentionen können durch Abspaltung von CO die Ionen m/z 137/151/165 entstehen, die ihrerseits durch erneuten CO-Verlust und Umlagerung zu den Fragmentionen m/z 109/123/137 reagieren. Diese CO-Verluste sind ebenfalls in den MIKE-Spektren der entsprechenden Ionen zu erkennen.

Schema 4.3.1 Fragmentierungsschema der Bildung der Fragmentionen in den EI-Massenspektren der 2,5-Diamide **1d-3d**



Weiterhin beobachtet man die Bildung der Kationen m/z 93 (auch aus metastabilen Vorläufer) aus den Fragmentationen m/z 137/151/165 (Schema 4.3.1). Durch zweifachen NHR_2 -Verlust ($\text{R}_2 = \text{H,H}; \text{H,Me}; \text{Me,Me}$) können die Ionen m/z 148 gebildet werden, die durch einen anschließenden CO-Verlust, der in den MIKE-Spektren der metastabilen Ionen m/z 148 durch ein breites Signal gekennzeichnet ist, zu den Fragmentationen m/z 120 weiter reagieren. Diese direkten Bindungsbrüche verlaufen analog zu den entsprechenden Fragmentierungen in den EI-Massenspektren der 2,3-Diamide (s.o.).

Alle weiteren Fragmentierungen der 2,5-Diamide **1d-3d** erfordern zur plausiblen Erklärung geöffnete Molekülonen d_5 (Schema 4.3.1). Solche 1,4-H- und 1,5-H-Wanderungen auf einen Carbonylsauerstoff unter anschließender Ringöffnung des Bicyclo[2.2.1]heptangerüsts werden ebenfalls bei den 2,3-Diamiden beobachtet.

Abb. 4.3.4 EI-MIKE-Spektren intensiver Fragmentationensignale aus dem EI(70 eV)-Massenspektrum des Diamids **2d**; a) m/z 210, b) m/z 179, c) m/z 151, d) m/z 125

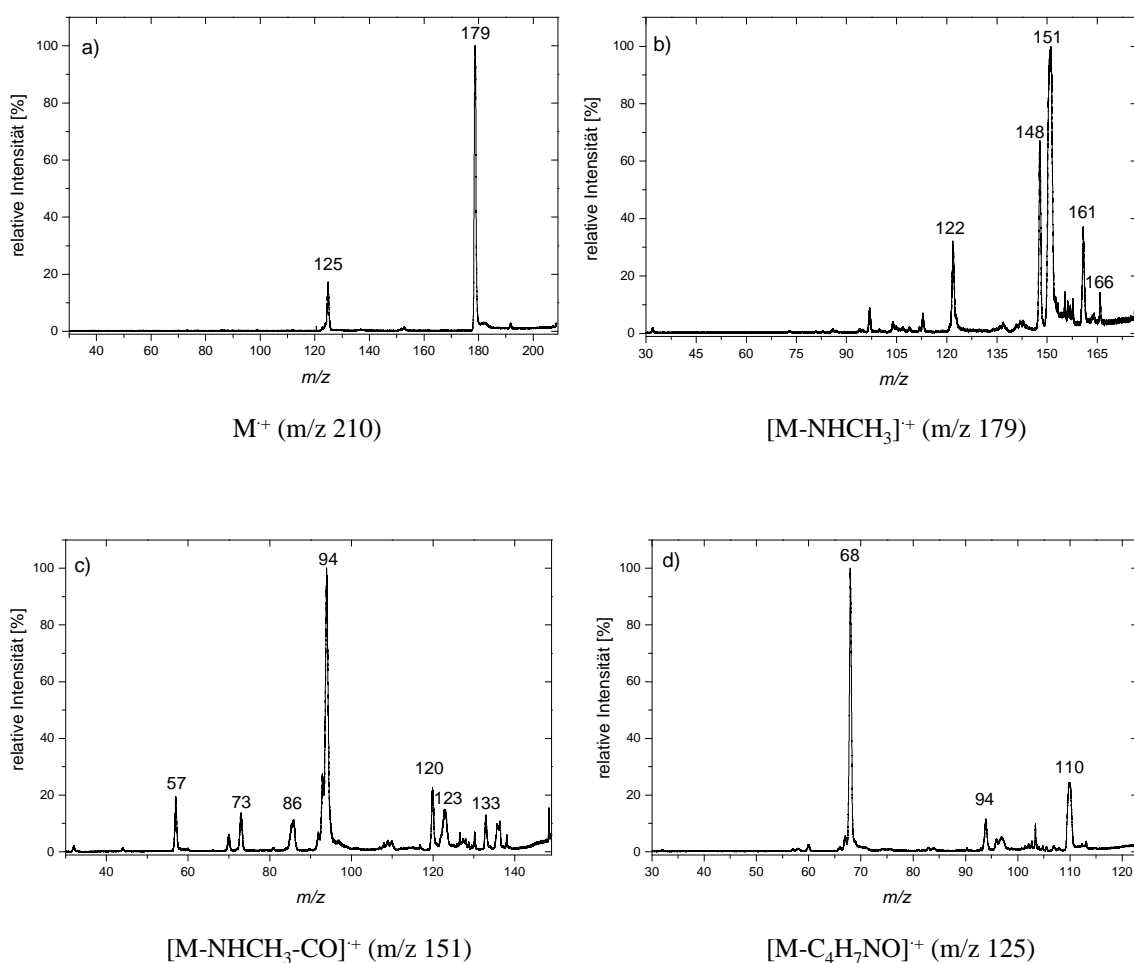
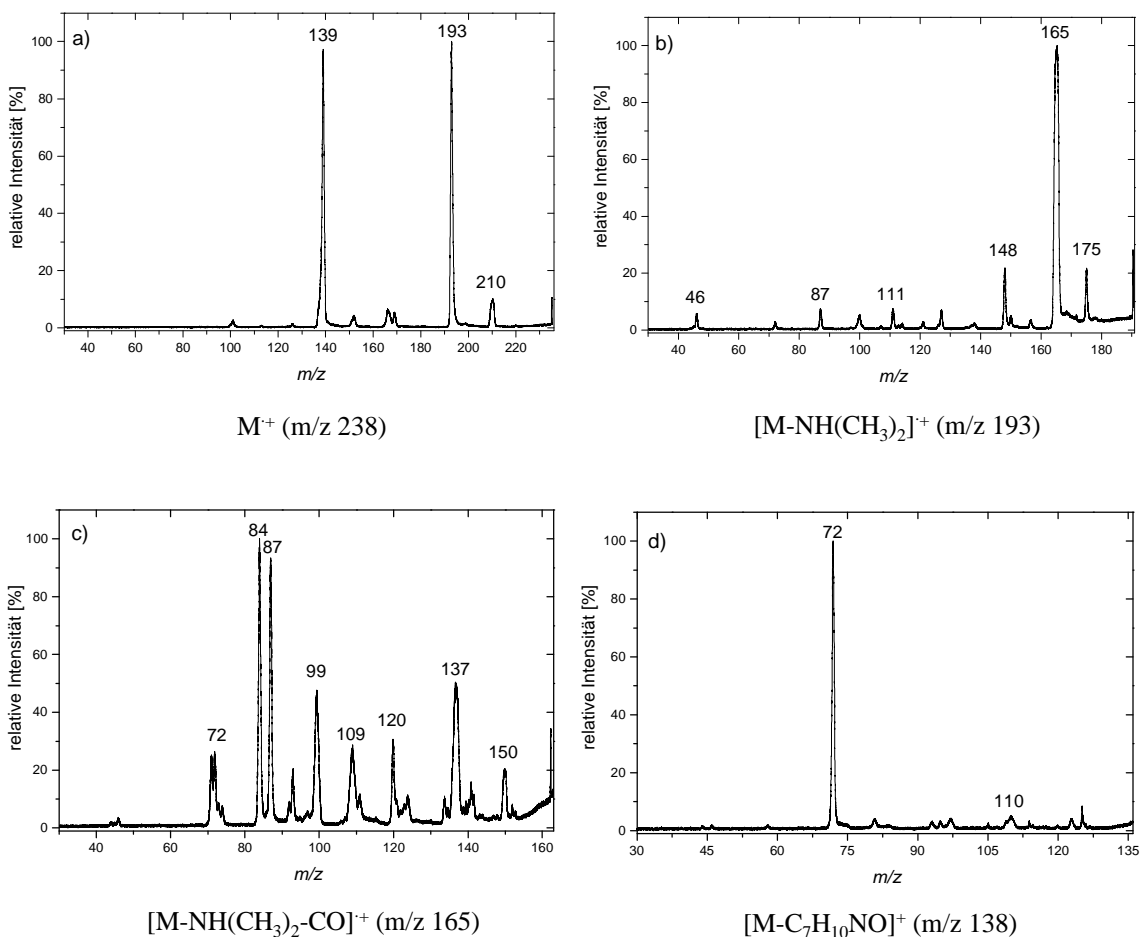


Abb. 4.3.5 EI-MIKE-Spektren intensiver Fragmentationensignale aus dem EI(70 eV)-Massenspektrum des Diamids **3d**; a) m/z 238, b) m/z 193, c) m/z 165, d) m/z 138



Bei den 2,3-Diamiden konnten durch diese primären Umlagerungsreaktionen der Molekülonen drei unterschiedliche isomere geöffnete Molekülonen gebildet werden, mit denen dann die weiteren Fragmentierungen zu beschreiben waren. Unter anderem waren dabei Reaktionen zu beobachten, die durch Nachbargruppenbeteiligung der Amidgruppen hervorgerufen wurden. Bei den 2,5-Diamiden **1d-3d** werden aus den geöffneten Molekülonen d_5 dann drei weitere Sekundärionen abgespalten. Diese Reaktionen werden nicht durch Nachbargruppeneffekte beeinflusst.

Durch einen direkten C-C-Bindungsbruch aus d_5 (Reaktionsweg 1, Schema 4.3.1) entstehen die Fragmentionen m/z 72/86/100, die protonierten Acrylsäureamiden entsprechen. Die zweite Reaktion aus den geöffneten Molekülonen verläuft unter Abspaltung eines $CH_2=CH-$

C(OH)NR₂-Radikals, wobei die Ionen m/z 110/124/138 gebildet werden. Der Reaktionsweg 3 beschreibt die Abspaltung von Acrylsäureamiden aus **d**₅, die zu den Fragmentionen m/z 111/125/139 reagieren (Schema 4.3.1). Diese Abspaltung ist auch in den MIKE-Spektren der metastabilen Molekülionen zu beobachten. Inziiert wird diese Reaktion durch eine 1,8-H-Wanderung von einem Carbonylsauerstoff zum anderen unter anschließender C-C-Bindungsspaltung. Aus diesen Fragmentionen m/z 111/125/139 können durch 1,4-H-Wanderung und Abspaltung von CONR₂-Radikalen die Cyclopenten-Kationen m/z 67 entstehen, wie auch in den MIKE-Spektren der metastabilen Ionen zu beobachten ist.

4.4 CI- und CI-MIKE-Massenspektren der Bicyclo[2.2.1]heptan-2,5-dicarboxamide

Die CI(Methan)-Massenspektren der 2,5-Diamide **1d-3d** zeigen ebenfalls im wesentlichen analoge Fragmentierungen und werden hier zusammen besprochen. Wie zu erwarten, beobachtet man in den CI-Spektren dieser Diamide deutlich weniger Fragmentationensignale als in den EI-Spektren. In allen drei Fällen bildet immer das Quasi-Molekülion MH⁺ das Hauptsignal. Die Fragmentionen dieser CI-Spektren werden ausschließlich durch Abspaltung von Neutralteilchen gebildet. So beobachtet man unter NHR₂-Abspaltung (R₂ = H,H; H,Me; Me,Me) die Bildung der Fragmentionen m/z 166/180/194. Diese Ionen können unter CO-Verlust zu den Fragmentionen m/z 138/152/166 weiter reagieren (Schema 4.4.1), wobei eine Stabilisierung der positiven Ladung durch Ringschluß und Nachbargruppeneffekt der zweiten Amidgruppe möglich ist. Diese beiden Reaktionen sind ebenfalls in den MIKE-Spektren der metastabilen Quasi-Molekülionen zu beobachten (Schema 4.4.1). Eine weitere wichtige Fragmentierung in den CI-Spektren von **1d-3d** ist der Verlust von Wasser, der zu den Fragmentionen m/z 165/193/221 führt. Dieser Wasser-Verlust wird auch in den MIKE-Spektren von MH⁺ beobachtet. Eine Besonderheit im CI-Spektrum des primären 2,5-Diamids **1d** ist die Ammoniak-Abspaltung aus den Ionen m/z 165, die zu den Fragmentionen m/z 148 führt. Eine analoge Abspaltung von Methylamin bzw. Dimethylamin beim sek. bzw. tert. Diamid **2d** und **3d** wird nicht beobachtet.

In Tabelle 4.4.1 sind Hauptfragmentationensignale mit ihren relativen Intensitäten in den CI-Massenspektren der Diamide **1d-3d** aufgeführt, Abb. 4.4.1 zeigt die CI- und CI-MIKE-Spektren von **1d-3d**.

Abb. 4.4.1 CI(Methan)-Massenspektren und CI-MIKE-Spektren der protonierten Quasi-Molekülonen der Diamide **1d** (a) und b)), **2d** (c) und d)) und **3d** (e) und f))

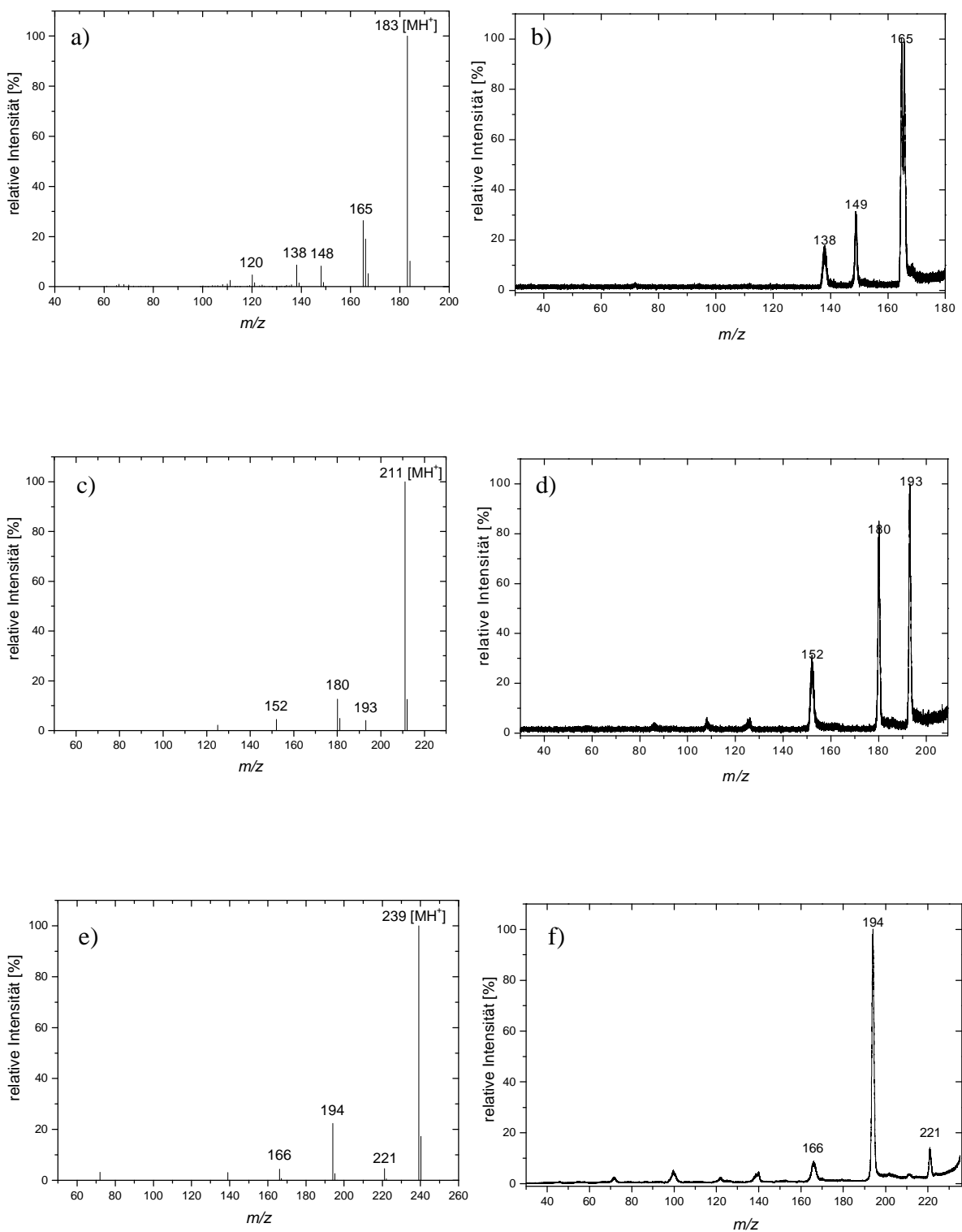


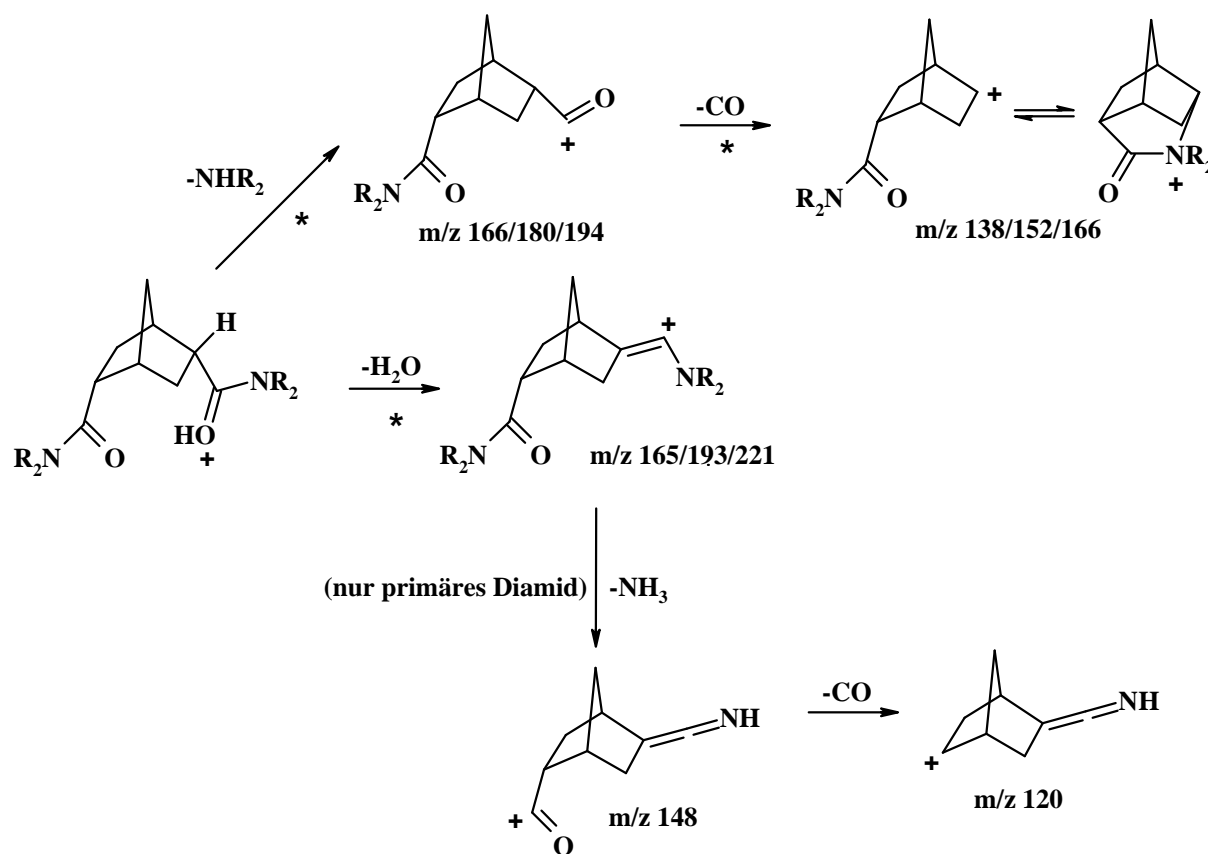
Tabelle 4.4.1 Relative Intensitäten der Fragmentationensignale in den CI(Methan)-Massenspektren der Diamide **1d-3d**

Ionen ^b	1d^a	2d^a	3d^a
	m/z (rel.Int.[%])	m/z (rel.Int.[%])	m/z (rel.Int.[%])
[MH ⁺]	183 (100)	211 (100)	239 (100)
[MH-NHR ₂] ⁺	166 (19)	180 (13)	194 (22)
[MH-H ₂ O] ⁺	165 (26)	193 (4)	221 (5)
[MH-NHR ₂ -CO] ⁺	138 (9)	152 (4)	166 (4)
[MH-H ₂ O-NH ₃] ⁺	148 (8)	-	-
[MH-H ₂ O-NH ₃ -CO] ⁺	120 (5)	-	-

^a Relative Intensitäten in % des Hauptfragmentationensignals

^b R₂ = H,H; H,Me; Me,Me

Schema 4.4.1 Fragmentierungsschema der Hauptfragmentationensignale in den CI(Methan)-Massenspektren der Diamide **1d-3d**



4.5 Zusammenfassung der Ergebnisse

Alle EI-Spektren der primären Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamide **1a-c** zeigen typische Fragmentierungen, wie sie für primäre Carbonsäureamide und -diamide beobachtet werden.^{115,116} So beobachtet man neben der Abspaltung von NH₃ und H₂O aus den Molekülonen auch den sequentiellen Verlust von CONH₂-Radikalen und Kohlenmonoxid. Unterschiede zeigen die verschiedenen Isomere im Erscheinungsbild der EI-Spektren nur anhand der unterschiedlichen Intensitäten der Fragmentionen. Da das Fragmentierungsmuster praktisch identisch ist und die Geometrie der unterschiedlichen Isomere dabei keine Rolle spielt, wird offenbar die Geometrie der Diamide durch eine primäre Reorganisation aufgehoben. Die so entstandenen Isomeren der Molekülonen liefern dann die Fragmentionen.

Die EI-Massenspektren der sekundären und tertiären Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamide **2a-c** und **3a-c** unterscheiden sich untereinander ebenfalls nicht. Auch in diesen Spektren werden für Carbonsäureamide und -diamide typische Fragmentierungen gefunden. So beobachtet man neben der Methylamin- bzw. Dimethylamin-Abspaltung auch die α -Spaltung unter Fragmentierung von CONRCH₃-Kationen (R = H od. CH₃) aus den Molekülonen dieser Diamide. Weitere Fragmentierungen geschehen unter primärer Ringöffnung des bicyklischen System, wobei die Geometrie des jeweiligen Diamids aufgehoben wird. Das ist der Grund dafür, daß alle EI-Spektren der sekundären Diamide **2a-c** und der tertiären Diamide **3a-c** die selben Fragmentionensignale mit der gleichen Intensität zeigen. Die entsprechenden Reaktionswege zu den Fragmentionen verlaufen größtenteils über distonische Ionen, wie dies bereits bei den Fragmentierungen von aliphatischen Carbonsäureamiden beobachtet wurde.¹¹⁶

Die CI-Massenspektren der Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamide sind, wie zu erwarten, bedeutend ärmer an Signalen als die entsprechenden EI-Spektren dieser Verbindungen. Die CI-Massenspektren der 2,3-Diamide **1a-c**, **2a-c** und **3a-c** zeigen im wesentlichen Fragmentionensignale, die durch direkten Bindungsbruch aus den MH⁺-Ionen entstehen, sowie Signale, die durch anschließende Abspaltung von CO und von CONR₂-Radikal (R₂ = H,H; H,Me; Me,Me) zustande kommen. Allerdings gelang in allen neun Fällen eine vollständige Protonierung der Molekülonen nicht, wie anhand von Molekülionensignalen M⁺ in den CI-Spektren zu erkennen ist, so daß in allen CI-Massenspektren auch bekannte Fragmentionensignale aus den EI-Spektren zu beobachten sind.

Die EI-Massenspektren der Bicyclo[2.2.1]heptan-2,5-dicarboxamide **1d**, **2d** und **3d** zeigen im wesentlichen sehr große Übereinstimmungen bezüglich der Fragmentierungswege, die zu den entsprechenden Signalen führen. Auch hier werden Fragmentierungen beobachtet, die durch direkten Bindungsbruch sowie durch vorherige Umlagerung der Molekülionen in distonische Ionen zustande kommen. So sind viele Fragmentationensignale nur durch H-Wanderungen, Öffnung des bityklischen Ringsystems und anschließende Bindungsbrüche zu erklären.

Die CI-Massenspektren der Diamide **1d**, **2d** und **3d** zeigen als Hauptsignal das Quasi-Molekülionensignal MH^+ . Die Anzahl an Fragmentationensignalen ist in den CI-Spektren ist erwartungsgemäß deutlich niedriger als in den entsprechenden EI-Spektren dieser Verbindungen. Die intensivsten Signale entstehen durch direkte Fragmentierungen von NH_3 , H_2O , Methylamin und Dimethylamin aus den MH^+ -Ionen.

So läßt sich abschließend sagen, daß viele Reaktionen der Molekülionen und Quasi-Molekülionen der Bicyclo[2.2.1]heptan-dicarboxamide ähnlich wie die Fragmentierungsmechanismen der aliphatischen Carbonsäureamide und -diamide^{115,116} über distonische Ionen verlaufen.

5a. Bestimmung von Protonenaffinitäten der Bicyclo[2.2.1]heptan-dicarboxamide mit Hilfe der *kinetischen* Methode

Bei der Dissoziation der protonengebundenen metastabilen und stoßaktivierten Heterodimere $[\text{Diamid}^+\text{H}^+\text{Referenzbase}]^+$ kann durch den Vergleich der Fragmentationenintensitäten zwischen beiden Experimenten festgestellt werden, ob die Protonierung einer Spezies mit einer großen Änderung der Entropie verbunden ist. Im Falle einer Umkehrung der Intensitätsverhältnisse der beiden protonierten Spezies $[\text{DiamidH}]^+ / [\text{ReferenzbaseH}]^+$ beim Zerfall der metastabilen Ionen gegenüber den stoßinduzierten Ionen ist eine negative Änderung der Entropie durch die Protonierung anzunehmen. Dies deutet je nach Größe dieser Entropieänderung auf eine *intramolekulare* Protonenbrücke hin, da die Anzahl der Rotationsfreiheitsgrade durch die Protonenbrücke abnimmt.¹⁰⁹

Da das Verhältnis der Intensitäten von $[\text{DiamidH}]^+$ und $[\text{ReferenzbaseH}]^+$ in den CID-Spektren abhängig vom Druck ist, wurden bereits von M. Witt Untersuchungen zum notwendigen Druck in der Stoßgaszelle gemacht. Dabei wurde festgestellt, daß sich bei einem Zellendruck (CID-Gas: Helium) von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar ein konstantes $[\text{DiamidH}]^+ / [\text{ReferenzbaseH}]^+$ -Verhältnis ergibt.³² Bei der Dissoziation der protonengebundenen Heterodimere der Diamide unter CID-Bedingungen wird festgestellt, daß neben den Signalen für die protonierte Referenzbase und dem protonierten Diamid noch weitere Fragmentationensignale zu beobachten sind. Die Entstehung solcher Fragmentationen wurde bereits in Kapitel 4 bei den CI-CID-Massenspektren der protonierten Molekülionen der Diamide besprochen. Bei der Intensitätsberechnung von $[\text{DiamidH}]^+$ müssen diese Signale, die vornehmlich aus dem protonierten Diamid stammen, mit berücksichtigt werden, da sich die Überschussenergie bei der Stoßaktivierung auf alle Fragmentationen verteilt. Bei der Angabe der Ionenintensität $[\text{DiamidH}]^+$ handelt es sich daher um die Summen der Intensitäten von $[\text{DiamidH}]^+$ und den Fragmentationenintensitäten der Fragmente, die aus $[\text{DiamidH}]^+$ entstehen.

Um herauszufinden, unter welchen Bedingungen *intramolekulare* Wasserstoffbrückenbindungen zwischen zwei Amidgruppen am bicyclischen Norbornangerüst ausgebildet werden können, wurden neben Untersuchungen von Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamiden **a-c** auch Untersuchungen von *endo,endo*-Bicyclo[2.2.1]heptan-2,5-dicarboxamiden **d** durchgeführt. Durch die zentrale CH_2 -Brücke im Norbornangerüst wird bei allen untersuchten Diamiden **a-d** der umgebende Sechsring in eine Wannenkongfiguration gezwungen. Es handelt

sich somit um ein starres Modellgerüst, dessen Eigenschaften sich deutlich von den bereits untersuchten stereoisomeren Cyclohexan-1,2-dicarboxamiden und *cis*-Cyclohexan-1,4-dicarboxamiden abheben sollte.³²

Im Unterschied zum Bicyclo[2.2.1]heptangerüst ist das Cyclohexangerüst nicht starr. Der 6-Ring des Cyclohexans kann als Boot-, Sessel- oder Twist-Konformation vorliegen.^{128,129} Die Sesselkonformation ist dabei die Stabilste, gefolgt von der Twist-Konformation, die 21 kJ/mol energiereicher ist.^{130,131} Die Boot- oder Wannen-Konformation ist um weitere 6 kJ/mol energiereicher als die Twist-Konformation und bildet das Schlußlicht dieser Reihe.¹³²

5a.1 Protonenaffinitäten von Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamiden

In Tabelle 5a.1.1 sind die mit der *kinetischen* Methode untersuchten Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamide gezeigt. Neben den primären Dicarboxamiden wurden auch die sekundären N,N'-Dimethyl- und die tertiären N,N,N',N'-Tetramethylderivate dieser Verbindungen auf deren Gasphasenbasizitäten und Protonenaffinitäten hin untersucht. Ziel dieser Untersuchung war es, Informationen über eventuelle *intramolekulare* Wasserstoffbrückenbindungen der protonierten Spezies zu erhalten.

Die Bestimmung der Protonenaffinität und der effektiven Entropieänderungen durch den Protonentransfer der Diamide **1a-3a**, **1b-3b** und **1c-3c** erfolgte nach der im Kapitel 3.5 beschriebenen Methode. Durch Auftragung von $\ln([\text{DiamidH}^+]/[\text{BH}^+])$ gegen die Protonenaffinität der Referenzbase kann die scheinbare Gasphasenbasizität GB^{an} für die entsprechende effektive Temperatur T_{eff} bestimmt werden. Die Anpassung erfolgt durch lineare Regression an die experimentellen Daten. Die Bestimmung von $\Delta\left(\Delta S_{H^+}^0\right)_{\text{eff}}$ gelingt dann, wenn man die Werte für GB^{an} und T_{eff} nach Gleichung (3.5.6) einsetzt. Durch Einsetzen des erhaltenen Entropiewerts in Gleichung (3.5.5) läßt sich anschließend die Protonenaffinität des Diamids berechnen, die dem Schnittpunkt der erhaltenen Regressionsgraden entspricht.

In den Abbildungen 5a.1.1 und 5a.1.2 sind beispielhaft die MIKE-Massenspektren der protonengebundenen Heterodimere des Diamids **2a** und Diethylamin und mit Di-*n*-propylamin dargestellt. Die Abbildungen 5a.1.3 und 5a.1.4 zeigen die CID-Massenspektren der entsprechenden protonengebundenen Heterodimere.

In den MIKE-Spektren der protonengebundenen Heterodimere der Diamide mit den entsprechenden Referenzbasen werden ausschließlich Signale für das protonierte Diamid und

für die protonierte Referenzbase beobachtet. Die CID-Spektren dieser protonengebundenen Heterodimere weisen daneben noch weitere Fragmentationensignale mit geringer Intensität auf, die durch weitere stoßinduzierte Fragmentierungen aus den Heterodimeren zustande kommen. Bei der Ermittlung von $\ln[(AH^+)/ (BH^+)]$ aus den CID-Spektren der protonengebundenen Heterodimere müssen diese Signale mit berücksichtigt werden.

Table 5a.1.1 Strukturen und numerische Bezeichnungen der untersuchten Bicyclo-[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamide

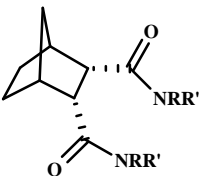
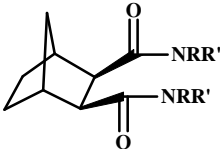
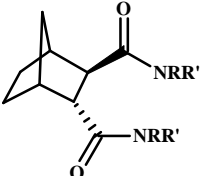
			
R = H; R' = H	1a	1b	1c
R = H; R' = CH ₃	2a	2b	2c
R = CH ₃ ; R' = CH ₃	3a	3b	3c

Abb. 5a.1.1 MIKE-Spektrum des protonengebundenen Heterodimers von Diamid **2a** und Diethylamin (m/z 211: [*endo,endo*-N,N'-Dimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamidH]⁺; m/z 74: [DiethylaminH]⁺)

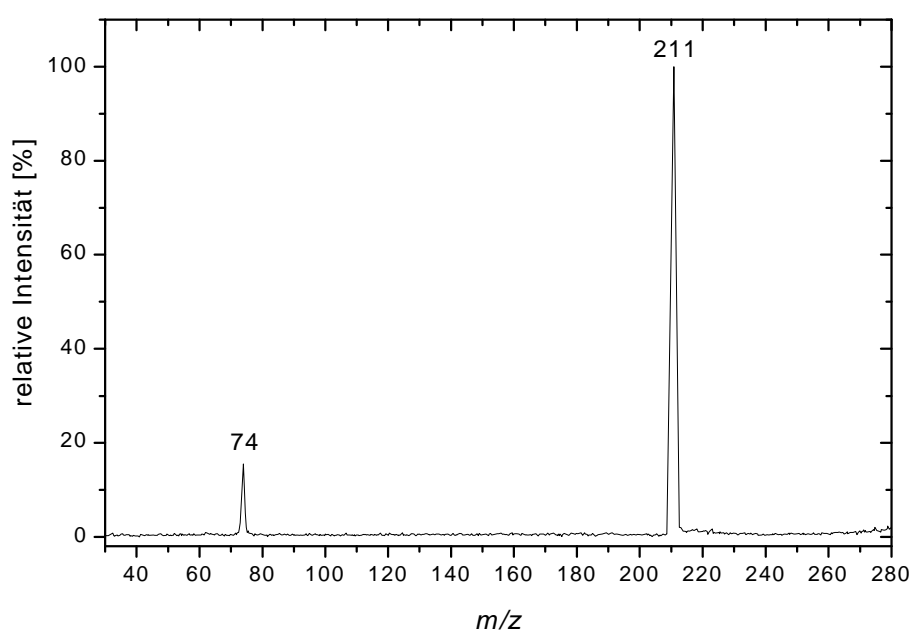


Abb. 5a.1.2 MIKE-Spektrum des protonengebundenen Heterodimers von Diamid **2a** und Di-*n*-propylamin (m/z 211: [*endo,endo*-N,N'-Dimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamidH]⁺; m/z 102: [Di-*n*-propylaminH]⁺)

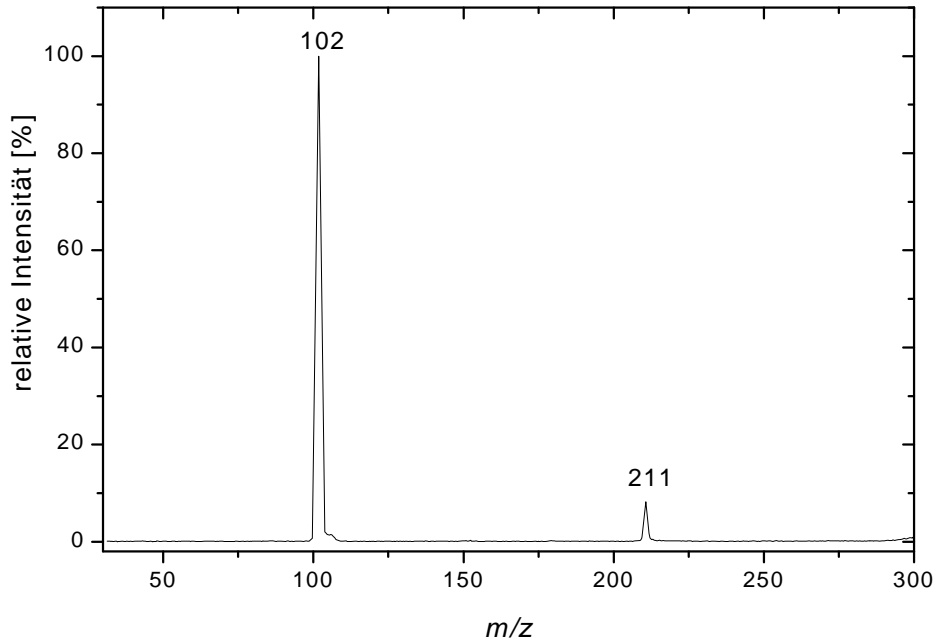


Abb. 5a.1.3 CID-Spektrum des protonengebundenen Heterodimers von Diamid **2a** und Diethylamin (m/z 211: [*endo,endo*-N,N'-Dimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamidH]⁺; m/z 74: [DiethylaminH]⁺)

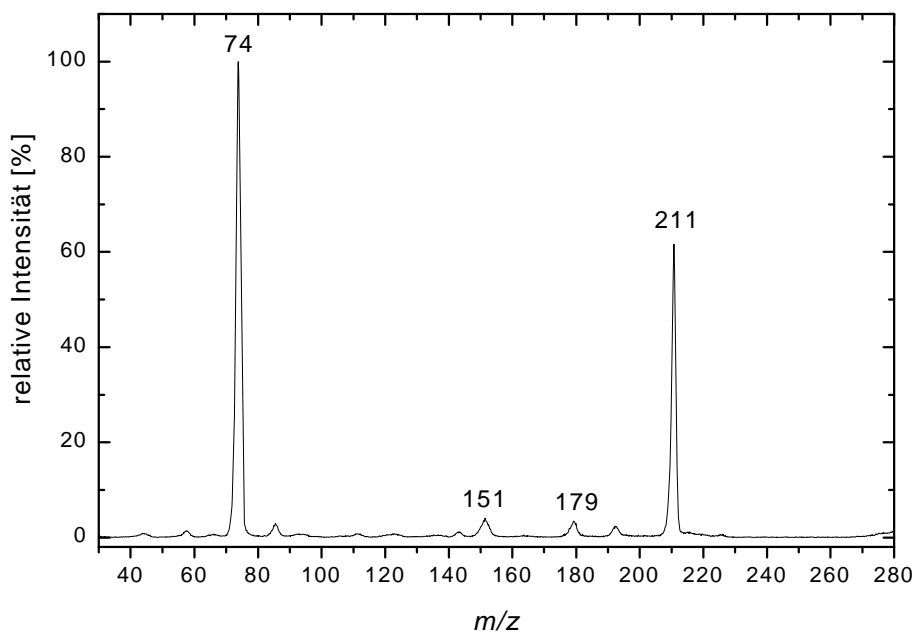
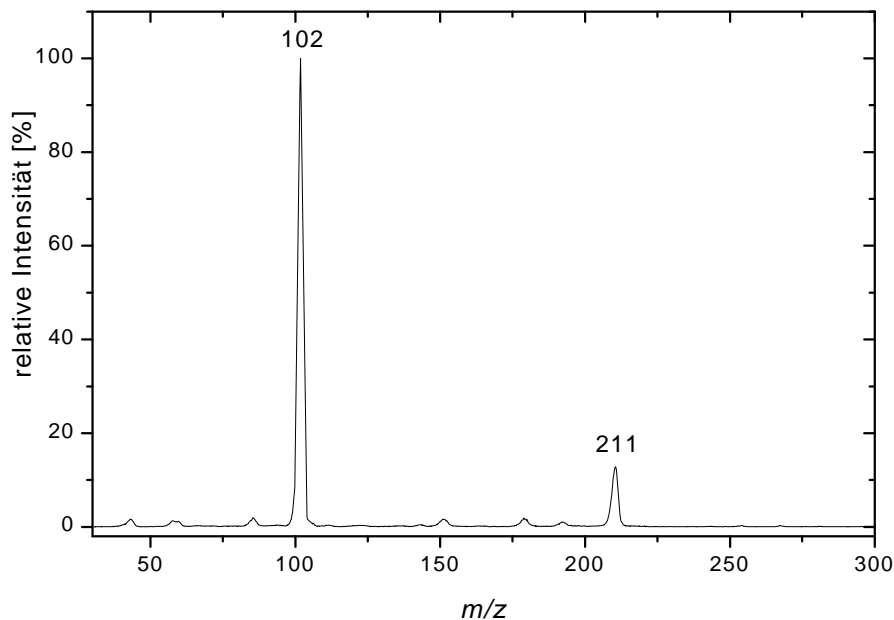


Abb. 5a.1.4 CID-Spektrum des protonengebundenen Heterodimers von Diamid **2a** und Di-*n*-propylamin (m/z 211: [*endo,endo*-N,N'-Dimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamidH]⁺; m/z 102: [Di-*n*-propylaminH]⁺)



In den folgenden Abbildungen 5a.1.5 bis 5a.1.7 sind die Diagramme zur Bestimmung von PA und $\Delta(\Delta S_{H^+}^0)_{eff}$ für die primären Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamide **1a**, **1b** und **1c** aufgeführt. Die aus den Auftragungen ermittelten Protonenaffinitäten und effektiven Entropiewerte des Protonentransfers $\Delta(\Delta S_{H^+}^0)_{eff}$ sind in Tabelle 5a.1.2 dargestellt.

Tabelle 5a.1.2 Protonenaffinitäten und Entropiewerte der Protonierung der primären Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamide **1a-1c**

primäres Dicarboxamid	PA^a	$\Delta(\Delta S_{H^+}^0)_{eff}^b$
<i>endo,endo</i> -Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamid 1a	941	-8
<i>exo,exo</i> -Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamid 1b	946	-10
<i>exo,endo</i> -Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamid 1c	950	-11

^a PA -Werte in kJ/mol mit einem abgeschätztem Fehler vom ± 6 kJ/mol

^b $\Delta(\Delta S_{H^+}^0)_{eff}$ -Werte in $J\ mol^{-1}\ K^{-1}$ mit einem abgeschätztem Fehler von $\pm 5\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$

Abb. 5a.1.5 Auftragung von $\ln([AH]^+/[BH]^+)$ gegen die $PA(B)$ beim Zerfall von metastabilen und stoßaktivierten, protonengebundenen Heterodimeren $[AHB]^+$. (A = **1a**; B = Referenzbase)

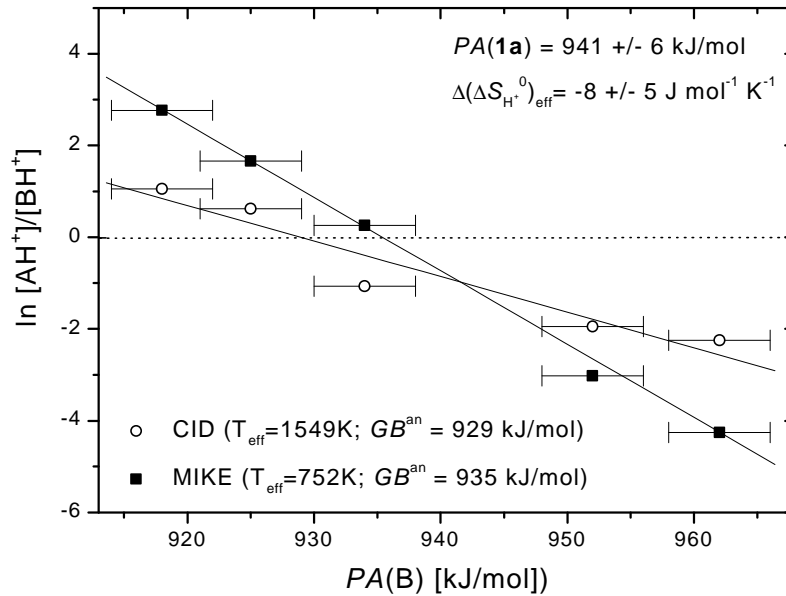


Abb. 5a.1.6 Auftragung von $\ln([AH]^+/[BH]^+)$ gegen die $PA(B)$ beim Zerfall von metastabilen und stoßaktivierten, protonengebundenen Heterodimeren $[AHB]^+$. (A = **1b**; B = Referenzbase)

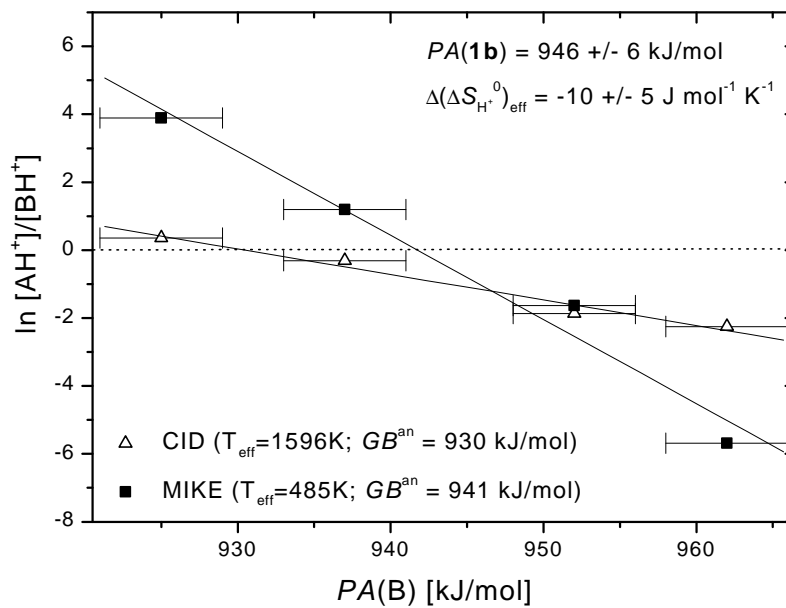
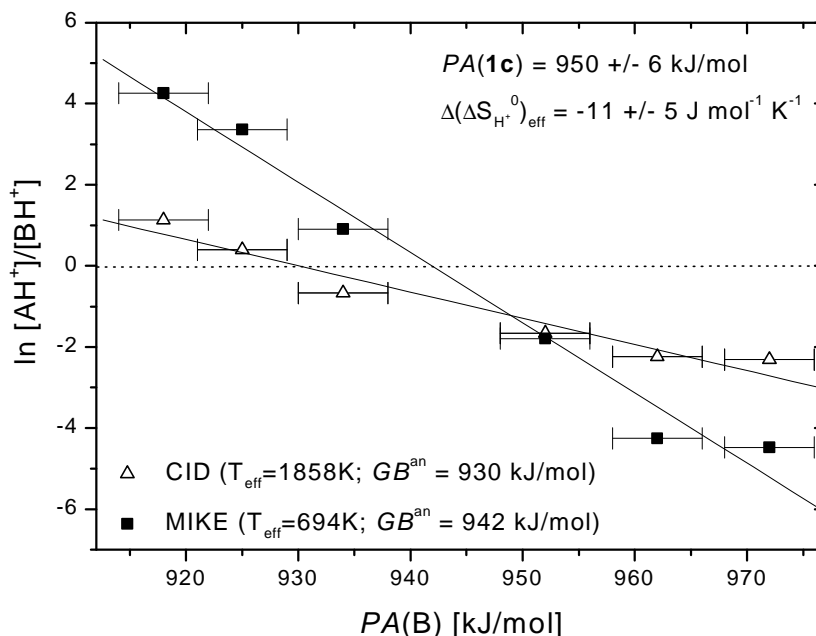


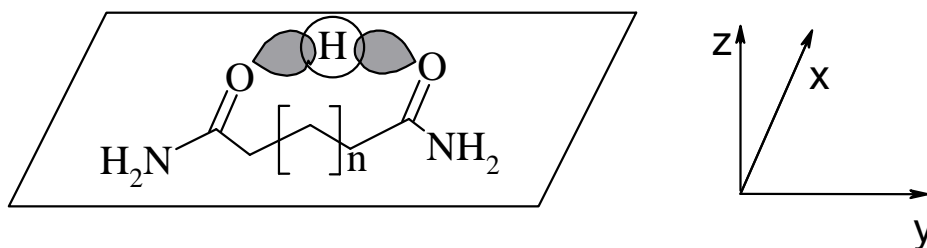
Abb. 5a.1.7 Auftragung von $\ln([AH]^+/[BH]^+)$ gegen die $PA(B)$ beim Zerfall von metastabilen und stoßaktivierten, protonengebundenen Heterodimeren $[AHB]^+$. (A = **1c**; B = Referenzbase)



Innerhalb der Reihe der primären Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamide sind die Protonenaffinitäten und die Differenzen der effektiven Entropieänderung $\Delta(\Delta S_{H^+}^0)_{\text{eff}}$ im Rahmen der Fehlergrenzen ($\pm 6 \text{ kJ/mol}$ bei den PA -Werten; $\pm 5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bei den $\Delta(\Delta S_{H^+}^0)_{\text{eff}}$ -Werten) gleich. Vergleicht man die PA -Werte der Verbindungen **1a** und **1b** mit der $PA(\text{cis-Cyclohexan-1,2-dicarboxamid}) = 960 \text{ kJ/mol}$,³² so stellt man fest, daß $PA(\mathbf{1a})$ und $PA(\mathbf{1b})$ 10 bzw. 14 kJ/mol niedriger liegen. Hingegen ist $PA(\mathbf{1c}) = 950 \text{ kJ/mol}$ fast identisch mit $PA(\text{trans-Cyclohexan-1,2-dicarboxamids}) = 949 \text{ kJ/mol}$.³² Auffällig ist weiterhin, daß die Entropiewerte $\Delta(\Delta S_{H^+}^0)_{\text{eff}}$ der *cis*- und *trans*-Cyclohexan-1,2-dicarboxamide um den Faktor zwei größer sind als die entsprechenden Werte der Verbindungen **1a-1c**.

Das Ausbilden von *intramolekularen* Protonenbrücken in den protonierten Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamiden läßt sich aus den PA -Werten und Entropiewerten auch für **1a** und **1b** mit *cis*-ständigen Amidgruppen nicht ableiten. Zur Ausbildung einer *intramolekularen* Protonenbrücke zwischen zwei Amidgruppen ist es notwendig, daß die Amidgruppen koplanar zueinander angeordnet sind.

Abb. 5a.1.8 Koplanaire Anordnung zweier Amidgruppen von α,ω -Diamiden bei der Ausbildung einer *intramolekularen* Protonenbrücke .



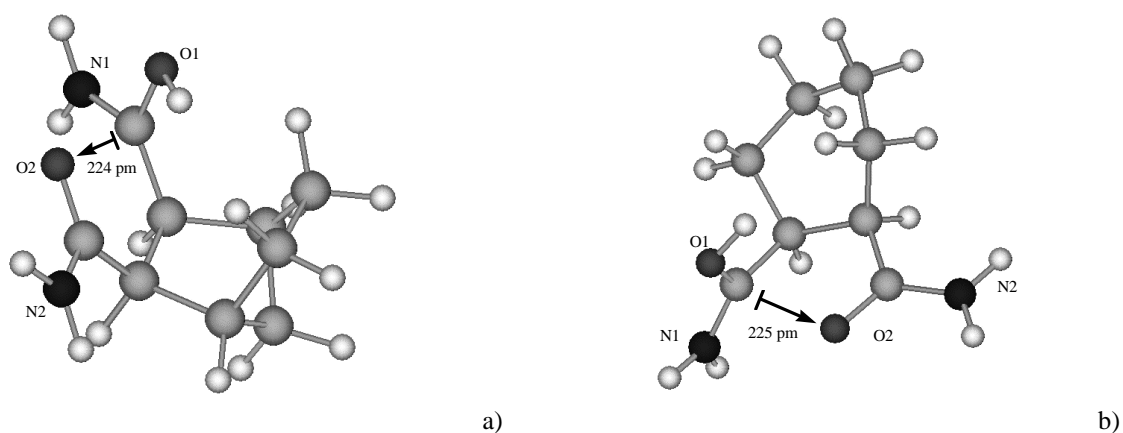
Nur in einer koplanairen Anordnung (Abb. 5a.1.8) können die 2p-Orbitale der Carbonylsauerstoffe mit dem 1s-Orbital des Wasserstoffatoms gut überlappen. Der $\text{O}^{\cdots}\text{H}^{\cdots}\text{O}$ -Winkel beträgt idealer Weise 180° . Bei den Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamiden **1a** und **1b** ist eine koplanaire Anordnung der Amidgruppen aufgrund der räumlichen Nähe zueinander nicht möglich. Der Vergleich der mit AM1-Methode berechneten Molekülstrukturen des protonierten primären Diamids **1a** mit protoniertem *cis*-Cyclohexan-1,2-dicarboxamid (Abb. 5a.1.9) zeigt, daß auch beim protonierten *cis*-Cyclohexan-1,2-dicarboxamid keine Protonenbrücke mit zwei koplanaire angeordneten Amidgruppen existiert. Es ist vielmehr eine Ion/Dipol-Wechselwirkung des Carbonylsauerstoffs (O^{\cdots} , Abb. 5a.1.9) der einen Amidgruppe mit dem Carbonylkohlenstoff der protonierten Amidgruppe zu erkennen.

Die Amidgruppen beim *endo,endo*-Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamid **1a** sind gegeneinander verdrillt, wobei der Sauerstoff der einen Amidgruppe in die Nähe des Carbonylkohlenstoffs der protonierten Amidgruppe kommt. Eine *intramolekulare* Protonenbrücke kann demnach bei den primären Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamiden **1a** und **1b** nicht ausgebildet werden. Die zu beobachtende signifikante Änderung der effektiven Entropie des Protonentransfers muß daher auf eine Ion/Dipol-Wechselwirkung der protonierten Amidgruppen zueinander zurückzuführen sein. Die Ion/Dipol-Wechselwirkung ist durch die möglichen polaren Resonanzstrukturen der Amidgruppen zu erklären (Abb. 5a.1.10). Der Carbonylsauerstoff der einen Amidgruppe, der eine partielle negative Ladung trägt, kommt dabei räumlich in die Nähe des Carbonylkohlenstoffs der protonierten Amidgruppe, der eine partielle positive Ladung trägt. Diese Ion/Dipol-Wechselwirkung der protonierten Amidgruppe mit der benachbarten neutralen Amidgruppe bewirkt offensichtlich eine gewisse Stabilisierung des protonierten Diamids, wie sie in ähnlicher Größe auch für die Ausbildung einer Protonenbrücke zwischen benachbarten Amidgruppen erreicht wird. Die

elektrostatischen Kräfte der Ion/Dipol-Wechselwirkung sind jedoch nicht gerichtet wie die einer Wasserstoffbrückenbindung und daher auch zwischen „verdrillten“ Amidgruppen effektiv. Es resultiert aber auch bei der Ion/Dipol-Wechselwirkung eine Rotationsbarriere der Amidgruppen um die C-C-Bindung („*locked dipole*“), die eine Erniedrigung der effektiven Entropie des Protonentransfers zur Folge hat.

Dieser Ion/Dipol induzierte Effekt ist ebenfalls der Grund für die Erniedrigung der effektiven Entropie beim *cis*-Cyclohexan-1,2-dicarboxamid. Zu der Rotationsbarriere der Amidgruppen des „*locked dipole*“ kommt zusätzlich eine Einschränkung der Konformationsänderung des Cyclohexanrings bei der Ausbildung der Ion/Dipol-Wechselwirkung. Beim Bicyclo-[2.2.1]heptansystem ist eine solche Konformationsänderung nicht möglich, da es sich dabei um ein starres Kohlenstoffgerüst handelt. Die Folge sind kleinere Entropieänderungen als beim protonierten *cis*-Cyclohexan-1,2-dicarboxamid.

Abb. 5a.1.9 Molekülgeometrien, die mit der AM1-Methode berechnet wurden, von protoniertem **1a** (a) und protoniertem *cis*-Cyclohexan-1,2-dicarboxamid (b)



Bei den protonierten *trans*-Isomeren **1c** und *trans*-Cyclohexan-1,2-dicarboxamid können sich die Amidgruppen etwas weiter aus dem Weg gehen. Die mit der AM1-Methode berechneten Molekülgeometrien dieser Verbindungen (Abb. 5a.1.11) zeigen, daß auch hier keine Wasserstoffbrückenbindungen mit optimaler Geometrie ausgebildet werden können, da eine koplanare Anordnung der Amidgruppen zueinander nicht möglich ist. Anders als bei den *cis*-Isomeren sind die Bindungsabstände der Protonen zum Carbonylsauerstoff O2 bei den *trans*-Isomeren deutlich kürzer. Ein „*locked dipole*“ kann bei den *trans*-Isomeren nicht beobachtet

werden. Es handelt sich vielmehr um schwache Wasserstoffbrückenbindungen, die in ihrer Größe etwa einer Ion/Dipol-Wechselwirkung entsprechen. Dies erklärt die gleich großen effektiven Entropiewerte bei den *cis*- und *trans*-Isomeren der entsprechenden Verbindungen.

Abb. 5a.1.10 Resonanzstrukturen eines protonierten Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamids

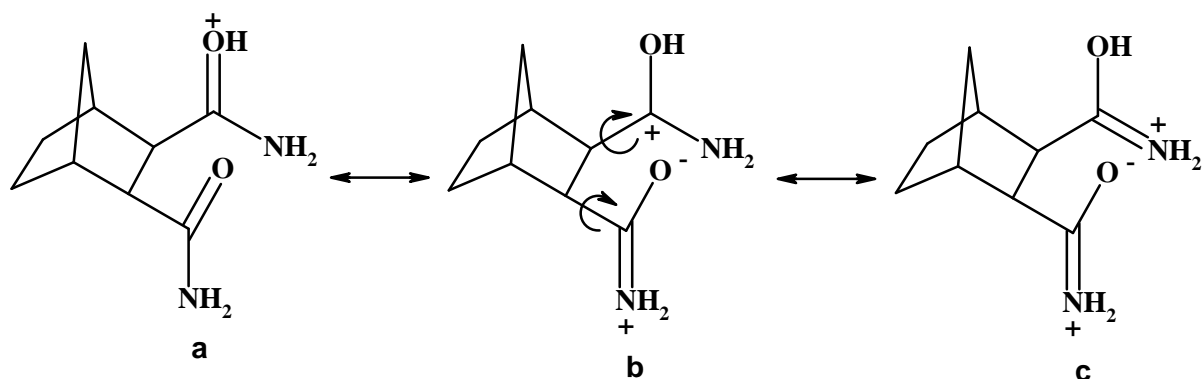
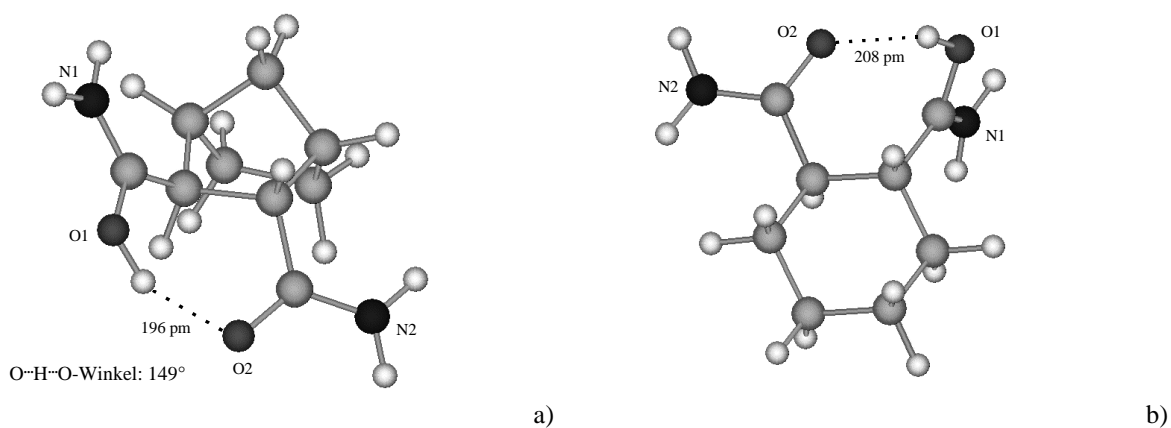


Abb. 5a.1.11 Molekülgeometrien, die mit der AM1-Methode berechnet wurden, von protoniertem **1c** (a) und protoniertem *trans*-Cyclohexan-1,2-dicarboxamid (b)



In Abbildung 5a.1.12 - 5a.1.17 sind die Diagramme zur Bestimmung von PA und $\Delta(\Delta S_{H^+}^0)_{eff}$ der sekundären und tertiären Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamide aufgeführt.

Abb. 5a.1.12 Auftragung von $\ln([AH]^+/[BH]^+)$ gegen die $PA(B)$ beim Zerfall von metastabilen und stoßaktivierten, protonengebundenen Heterodimeren $[AHB]^+$. (A = **2a**; B = Referenzbase)

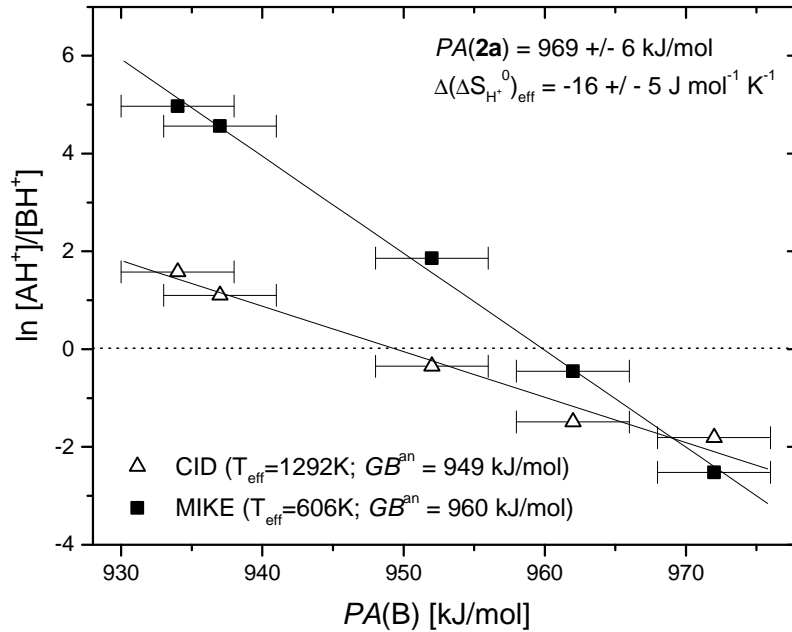


Abb. 5a.1.13 Auftragung von $\ln([AH]^+/[BH]^+)$ gegen die $PA(B)$ beim Zerfall von metastabilen und stoßaktivierten, protonengebundenen Heterodimeren $[AHB]^+$. (A = **3a**; B = Referenzbase)

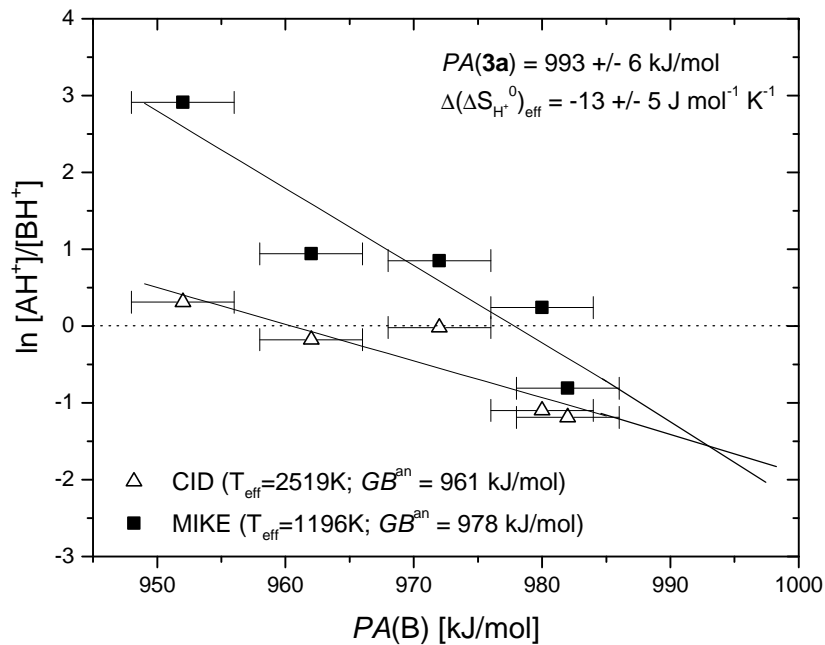


Abb. 5a.1.14 Auftragung von $\ln([AH]^+/[BH]^+)$ gegen die $PA(B)$ beim Zerfall von metastabilen und stoßaktivierten, protonengebundenen Heterodimeren $[AHB]^+$. (A = **2b**; B = Referenzbase)

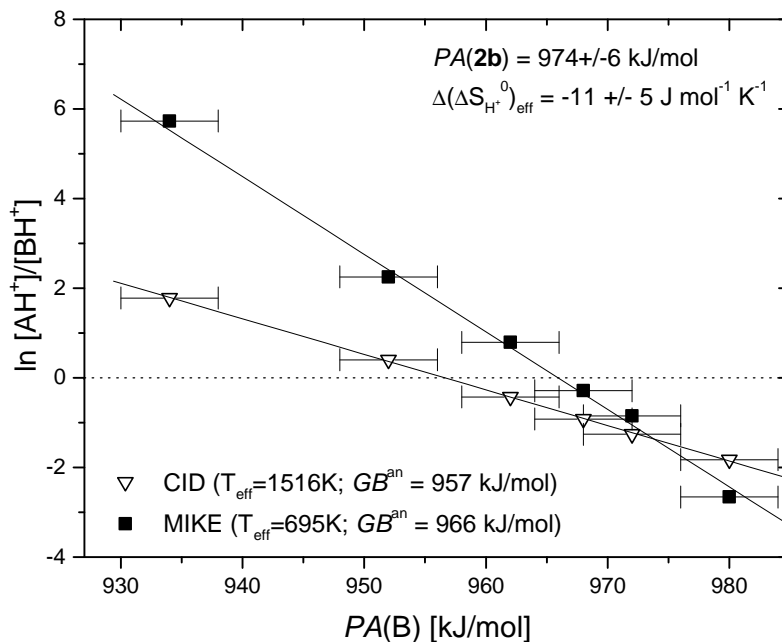


Abb. 5a.1.15 Auftragung von $\ln([AH]^+/[BH]^+)$ gegen die $PA(B)$ beim Zerfall von metastabilen und stoßaktivierten, protonengebundenen Heterodimeren $[AHB]^+$. (A = **3b**; B = Referenzbase)

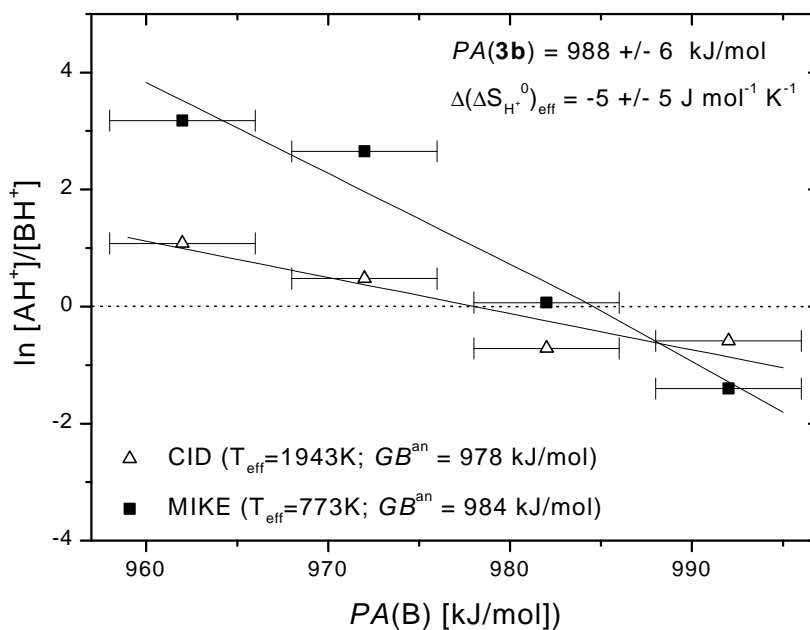


Abb. 5a.1.16 Auftragung von $\ln([AH]^+/[BH]^+)$ gegen die $PA(B)$ beim Zerfall von metastabilen und stoßaktivierten, protonengebundenen Heterodimeren $[AHB]^+$. (A = **2c**; B = Referenzbase)

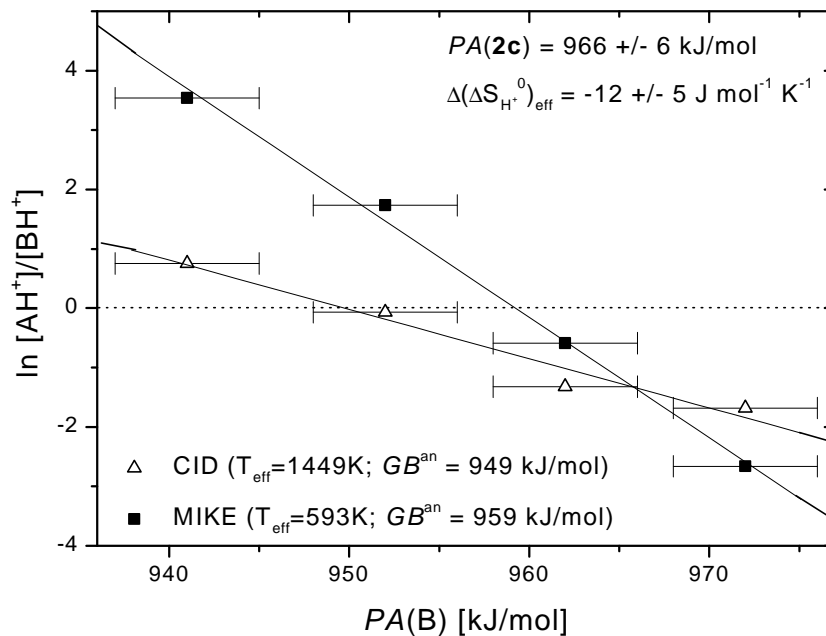
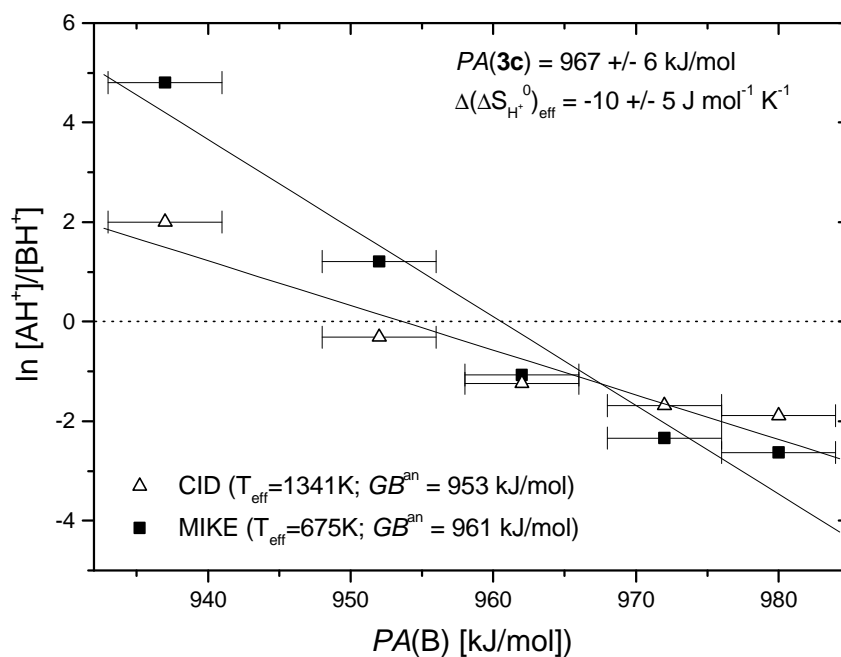


Abb. 5a.1.17 Auftragung von $\ln([AH]^+/[BH]^+)$ gegen die $PA(B)$ beim Zerfall von metastabilen und stoßaktivierten, protonengebundenen Heterodimeren $[AHB]^+$. (A = **3c**; B = Referenzbase)



In Tabelle 5a.1.3 sind die ermittelten Protonenaffinitäten PA und die Änderungen der effektiven Entropie bei der Protonenübertragung $\Delta(\Delta S_{H^+}^0)_{eff}$ der sekundären Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamide und in Tabelle 5a.1.4 die Werte für die tertiären Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamide wiedergegeben. Die Intensitätsverhältnisse $\ln([AH]^+/[BH]^+)$ für den Zerfall der metastabilen protonengebundenen Heterodimere (MIKE) sind in Tabelle 5a.1.5 und für den Zerfall der stoßinduzierten protonengebundenen Heterodimere (CID) sind in Tabelle 5a.1.6 aufgelistet.

Tabelle 5a.1.3 Protonenaffinitäten und Entropiewerte der Protonierung der sekundären Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamide **2a**, **2b** und **2c**

sekundäres Dicarboxamid ^a	PA^b	$\Delta(\Delta S_{H^+}^0)_{eff}^c$
<i>endo,endo</i> -DM-Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamid 2a	969	-16
<i>exo,exo</i> -DM-Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamid 2b	974	-11
<i>exo,endo</i> -DM-Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamid 2c	966	-12

^a Die Abkürzung DM steht für N,N'-Dimethyl-

^b PA-Werte in kJ/mol mit einem abgeschätztem Fehler von ± 6 kJ/mol

^c Entropiewerte in $J mol^{-1} K^{-1}$ mit einem abgeschätztem Fehler von $\pm 5 J mol^{-1} K^{-1}$

Tabelle 5a.1.4 Protonenaffinitäten und Entropiewerte der Protonierung der tertiären Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamide **3a**, **3b** und **3c**

tertiäres Dicarboxamid ^a	PA^b	$\Delta(\Delta S_{H^+}^0)_{eff}^c$
<i>endo,endo</i> -TM-Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamid 3a	993	-13
<i>exo,exo</i> -TM-Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamid 3b	988	-5
<i>exo,endo</i> -TM-Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamid 3c	967	-10

^a Die Abkürzung TM steht für N,N,N',N'-Tetramethyl-

^b PA-Werte in kJ/mol mit einem abgeschätztem Fehler von ± 6 kJ/mol

^c Entropiewerte in $J mol^{-1} K^{-1}$ mit einem abgeschätztem Fehler von $\pm 5 J mol^{-1} K^{-1}$

Bestimmung von Protonenaffinitäten

Tabelle 5a.1.5 $\ln([AH]^+/[BH]^+)$ -Werte der MIKE-Spektren der protonengebundenen Heterodimere $[AHB]^+$ mit den *PA*- und *GB*-Werten der Referenzbasen

Referenzbase ^a	$\ln([AH]^+/[BH]^+)^b$ (MIKE-Spektren)								
	1a	1b	1c	2a	2b	2c	3a	3b	3c
<i>n</i> -Propylamin (PA:918;GB:884)	2,77	-	4,26	-	-	-	-	-	-
<i>sec</i> -Butylamin (PA:925;GB:891)	1,66	3,89	3,36	-	-	-	-	-	-
Cyclohexylamin (PA:934;GB:900)	0,26	-	0,91	4,97	5,73	-	-	-	-
<i>tert.</i> -Butylamin (PA:937;GB:903)	-	1,20	-	4,56	-	-	-	-	4,8
Diethylamin (PA:952;GB:919)	-3,02	-1,64	-1,79	1,86	2,25	1,73	2,91	-	1,21
Di- <i>n</i> -propylamin PA:962;GB:929)	-4,26	-5,68	-4,25	-0,45	0,79	-0,59	0,94	3,18	-1,07
Di- <i>iso</i> -propylamin (PA:972;GB:939)	-	-	-4,48	-2,52	-0,85	-2,66	0,85	2,65	-2,34
Di- <i>sec</i> -butylamin (PA:980;GB:947)	-	-	-	-	-2,66	-	0,24	-	-2,63
Triethylamin (PA:982;GB:951)	-	-	-	-	-	-	-0,81	0,07	-
Tri- <i>n</i> -butylamin (PA:992;GB:961)	-	-	-	-	-	-	-	-1,4	-

^a PA- und GB-Werte in kJ/mol mit einem Fehler von ± 4 kJ/mol aus Lit.96

^b Ionenintensitäten wurden durch numerische Integration der Fragmentationensignale bestimmt.

Bestimmung von Protonenaffinitäten

Tabelle 5a.1.6 $\ln([AH]^+/[BH]^+)$ -Werte der CID-Spektren der protonengebundenen Heterodimere $[AHB]^+$ mit den *PA*- und *GB*-Werten der Referenzbasen

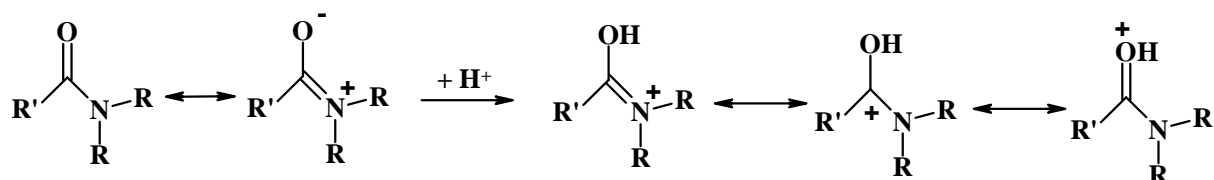
Referenzbase ^a	$\ln([AH]^+/[BH]^+)^b$ (CID-Spektren)								
	1a	1b	1c	2a	2b	2c	3a	3b	3c
<i>n</i> -Propylamin (PA:918;GB:884)	0,95	-	1,09	-	-	-	-	-	-
<i>sec</i> -Butylamin (PA:925;GB:891)	-	1,24	0,71	-	-	-	-	-	-
Cyclohexylamin (PA:934;GB:900)	-1,02	-	-0,59	1,56	1,78	-	-	-	-
<i>tert.</i> -Butylamin (PA:937;GB:903)	-	-0,44	-	-	-	-	-	-	2,0
Diethylamin (PA:952;GB:919)	-1,6	-2,09	-	-0,32	0,40	-0,07	0,34	-	-0,31
Di- <i>n</i> -propylamin PA:962;GB:929)	-1,91	-2,53	-	-1,37	-0,43	-1,32	-	1,08	-1,24
Di- <i>iso</i> -propylamin (PA:972;GB:939)	-	-	-2,19	-1,66	-1,26	-1,68	-0,06	0,48	-1,69
Di- <i>sec</i> -butylamin (PA:980;GB:947)	-	-	-	-	-1,83	-	-0,45	-	-1,89
Triethylamin (PA:982;GB:951)	-	-	-	-	-	-	-1,13	-0,72	-
Tri- <i>n</i> -butylamin (PA:992;GB:961)	-	-	-	-	-	-	-	-0,58	-

^a PA- und GB-Werte in kJ/mol mit einem Fehler von ± 4 kJ/mol aus Lit.96

^b Ionenintensitäten wurden durch numerische Integration der Fragmentationensignale bestimmt.

Die Protonenaffinitäten der sekundären Dicarboxamide **2a**, **2b** und **2c** liegen in allen Fällen etwa 20 kJ/mol höher als die Werte der primären Diamide. Die Werte der Entropieänderungen der Protonierung sind ebenfalls im Rahmen der Fehlergenauigkeit gleich und ähnlich klein wie bei den primären Diamiden. Die Erhöhung der *PA*-Werte im Vergleich zu den primären Diamiden ist auf einen elektronenschiebenden Effekt der Methylgruppen an den Amidstickstoffen zurückzuführen. Dabei wird eine Stabilisierung polarer Resonanzstrukturen gefördert (Abb. 5a.1.18).

Abb. 5a.1.18 Resonanzstabilisierung der Amidgruppe durch elektronenschiebende Substituenten am Amidstickstoff

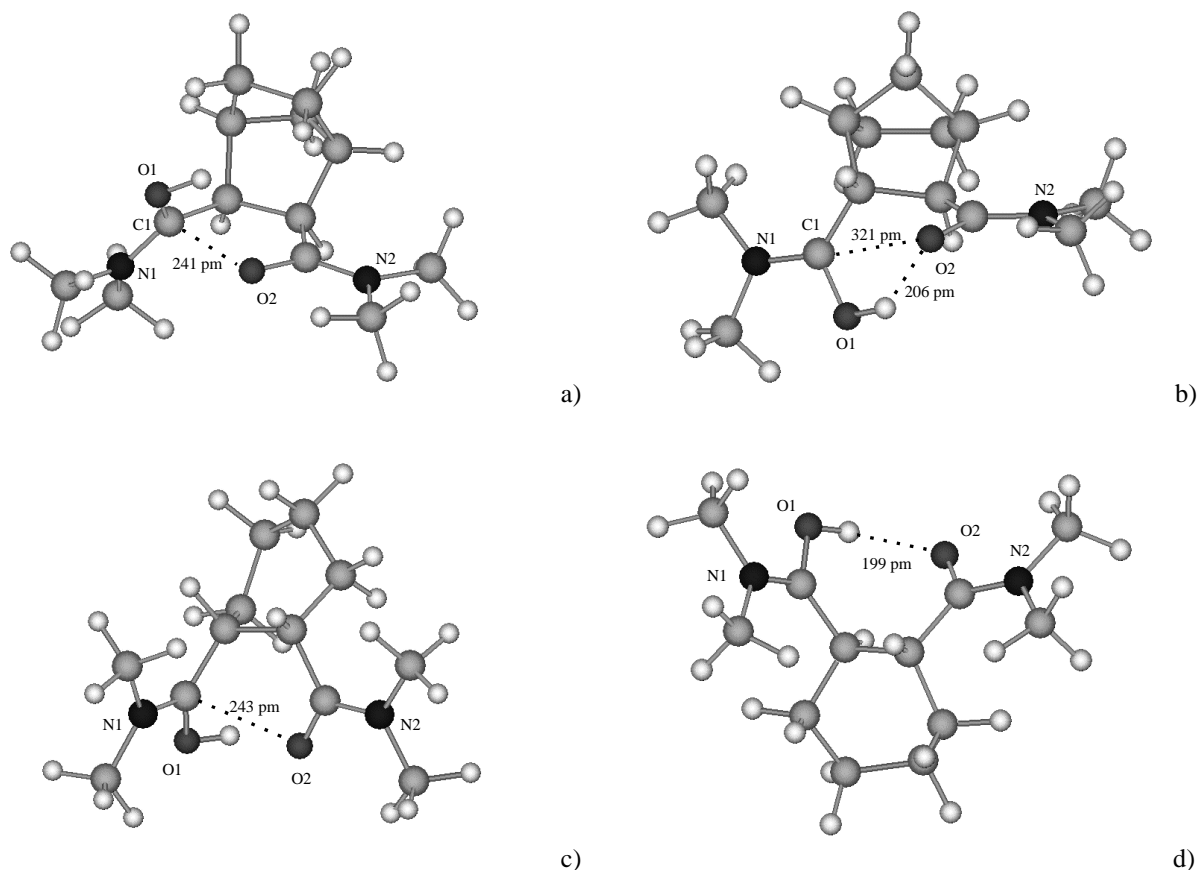


Die gleichen Argumente begründen auch die Protonenaffinitätserhöhung in der Reihe von den primären über die sekundären N,N'-Dimethyl- zu den tertiären N,N,N',N'-Tetramethylbicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamiden. Bei den tertiären Dicarboxamiden wird die dipolare Resonanzstruktur durch zwei Methylgruppen am Amidstickstoff stärker bevorzugt. Die *PA*-Werte der tertiären Diamide **3a** und **3b** liegen mit 993 bzw. 988 kJ/mol höher als die der sekundären Diamide. Der *PA*-Wert des tertiären Diamids **3c** entspricht dem Wert des sekundären Diamids **2c**. Die effektiven Entropiewerte der tertiären Diamide **3a**, **3b** und **3c** entsprechen den Werten der primären und sekundären Diamide.

Die signifikanten $\Delta\left(\Delta S_{H^+}^0\right)_{eff}$ -Werte sind wie bei den primären Diamiden auf eine Rotationsbarriere der Amidgruppen um die C-C-Bindung zurückzuführen, die auf Ion/Dipol-Wechselwirkungen der protonierten Amidgruppe mit der neutralen Amidgruppe zueinander begründet sind (s. Abb. 5a.1.10). Die mit der AM1-Methode berechneten Molekülstrukturen der protonierten tertiären Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamide zeigen eindeutig, daß keine *intramolekularen* Protonenbrücken mit optimaler Geometrie ausgebildet werden. In Abbildung 5a.1.19 sind die mit der AM1-Methode berechneten Molekülgeometrien der protonierten tertiären Verbindungen **3a** und **3c**, sowie die Strukturen des protonierten *cis*-TM-Cyclohexan-1,2-dicarboxamids und des protonierten *trans*-TM-Cyclohexan-1,2-dicarboxamids

dargestellt. Wie gut zu erkennen ist, zeigen die beiden *cis*-Verbindungen **3a** und das *cis*-TM-Cyclohexan-1,2-dicarboxamid große Übereinstimmungen bezüglich der Anordnung der Amidgruppen zueinander. Wie bereits bei den primären Verbindungen **1a**, **1b** und *cis*-Cyclohexan-1,2-dicarboxamid zu beobachten war, zeigen diese Verbindungen ebenfalls Ion/Dipol-Wechselwirkungen der protonierten Amidgruppe zu der neutralen Amidgruppe. Diese *locked dipoles* werden durch den elektronenschiebenden Effekt der N-Methylgruppen an den Amidgruppen verstärkt, da polare Resonanzstrukturen der Amidgruppen bevorzugt werden. So verwundert es nicht, daß das Diamid **3a** ($PA = 993$ kJ/mol) praktisch die gleiche Protonenaffinität aufweist wie das *cis*-TM-Cyclohexan-1,2-dicarboxamid ($PA = 992$ kJ/mol).

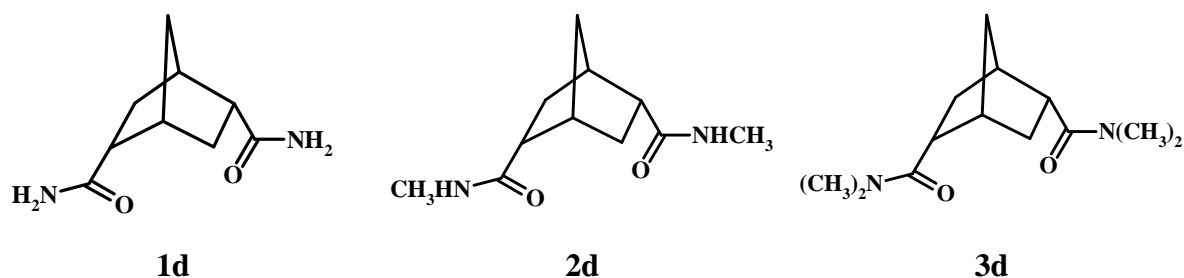
Abb. 5a.1.19 Beispielhafte AM1-berechnete Molekülstrukturen von Verbindung **3a** (a), **3c** (b), *cis*-TM-Cyclohexan-1,2-dicarboxamid (c) und *trans*-TM-Cyclohexan-1,2-dicarboxamid (d)



Anders stellt sich die Situation bei den *trans*-Isomeren der Verbindung **3c** und dem *trans*-TM-Cyclohexan-1,2-dicarboxamid dar. Die mit der AM1-Methode berechneten Molekülgeometrien dieser protonierten Diamide (Abb. 5a.1.19c und d) zeigen, daß in beiden Fällen schwache Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden, ähnlich wie bei den primären Amiden. Diese Wasserstoffbrückenbindungen werden offenbar durch die N-Methylgruppen an den Amidgruppen nicht verstärkt. So ist zu erklären, daß die Protonenaffinitäten von der primären Verbindung **1c** zur tertiären Verbindung **3c** nur um 17 kJ/mol steigt, während die *PA*-Differenz der Verbindung **1a** zu **3a** 52 kJ/mol beträgt. Der *PA*-Wert des *trans*-TM-Cyclohexan-1,2-dicarboxamids beträgt 965 kJ/mol und ist damit praktisch gleich mit dem *PA*-Wert von Verbindung **3c** (967 kJ/mol).

5a.2 Protonenaffinitäten von Bicyclo[2.2.1]heptan-2,5-dicarboxamiden

Abb. 5a.2.1 Strukturen und numerische Bezeichnungen der untersuchten *endo,endo*-Bicyclo[2.2.1]heptan-2,5-dicarboxamide



Die Bestimmung der Protonenaffinität und der effektiven Entropieänderungen durch den Protonentransfer der Diamide **1d**, **2d** und **3d** (Abb. 5a.2.1) erfolgte nach der im Kapitel 3.5 beschriebenen Methode. Durch Auftragung von $\ln([\text{DiamidH}^+]/[\text{BH}^+])$ gegen die Protonenaffinität der Referenzbase kann die scheinbare Gasphasenbasizität GB^{an} für die entsprechende effektive Temperatur T_{eff} bestimmt werden. Eine Anpassung erfolgt durch lineare Regression an die experimentellen Daten.

In Tabelle 5a.2.2 sind die erhaltenen Protonenaffinitäten und effektiven Entropiewerte der Protonierung der 2,5-Diamide aufgeführt. Tabelle 5a.2.1 zeigt ferner die ermittelten $\ln([\text{AH}^+]/[\text{BH}^+])$ -Werte bei den entsprechenden effektiven Temperaturen T_{eff} der MIKE- und CID-Spektren der protonengebundenen Heterodimere.

Tabelle 5a.2.1 $\ln([\text{AH}]^+ / [\text{BH}]^+)$ -Werte der MIKE- und CID-Spektren der protonengebundenen Heterodimere $[\text{AHB}]^+$ mit den *PA*- und *GB*-Werten der Referenzbasen

Referenzbase B ^a	$\ln([\text{AH}]^+ / [\text{BH}]^+)^b$ (MIKE)			$\ln([\text{AH}]^+ / [\text{BH}]^+)^b$ (CID)		
	1d	2d	3d	1d	2d	3d
	<i>n</i> -Propylamin (PA:918;GB:884)	1,57	-	-	0,29	-
<i>sec</i> -Butylamin (PA:925;GB:891)	1,21	3,02	-	0,16	1,22	-
Cyclohexylamin (PA:934;GB:900)	1,48	-	-	-0,12	-	-
<i>tert.</i> -Butylamin (PA:937;GB:903)	-	-	4,98	-	-	2,33
Diethylamin (PA:952;GB:919)	-	2,26	2,68	-	0,03	1,00
N,N-Dimethylethylamin (PA:960;GB:929)	1,38	1,37	2,88	-1,01	-0,7	0,45
Di- <i>n</i> -propylamin (PA:962;GB:929)	-	1,69	2,14	-	-0,54	0,48
Di- <i>iso</i> -propylamin (PA:972;GB:939)	-0,44	0,30	1,48	-1,48	-0,99	-0,17
Di- <i>sec</i> -butylamin (PA:980;GB:947)	-	-1,97	-	-	-1,57	-0,69
Triethylamin (PA:982;GB:951)	-2,38	-	-	-	-	-

^a *GB*- und *PA*-Werte in kJ/mol mit einem Fehler von ± 4 kJ/mol aus Lit. 96

^b Ionenintensitäten wurden durch numerische Integration der Fragmentationensignale bestimmt.

Tabelle 5a.2.2 PA-Werte und Entropiewerte $\Delta(\Delta S_{H^+}^0)_{eff}$ des Protonentransfers der Bicyclo[2.2.1]heptan-2,5-dicarboxamide **1d**, **2d** und **3d**

Dicarboxamid ^a	PA ^b	$\Delta(\Delta S_{H^+}^0)_{eff}$ ^c
<i>endo,endo</i> -Bicyclo[2.2.1]heptan-2,5-dicarboxamid 1d	1017	-24
<i>endo,endo</i> -DM-Bicyclo[2.2.1]heptan-2,5-dicarboxamid 2d	1020	-30
<i>endo,endo</i> -TM-Bicyclo[2.2.1]heptan-2,5-dicarboxamid 3d	1026	-33

^a Die Abkürzung DM entspricht N,N'-Dimethyl- und TM entspricht N,N,N',N'-Tetramethyl-.

^b Die PA-Werte sind mit einem abgeschätztem Fehler von ± 6 kJ/mol behaftet.

^c Entropiewerte mit einem abgeschätztem Fehler von ± 5 J mol⁻¹ K⁻¹

Abb. 5a.2.2 Auftragung von $\ln([AH]^+/[BH]^+)$ gegen die PA(B) beim Zerfall von metastabilen und stoßaktivierten, protonengebundenen Heterodimeren $[AHB]^+$. (A = **1d**; B = Referenzbase)

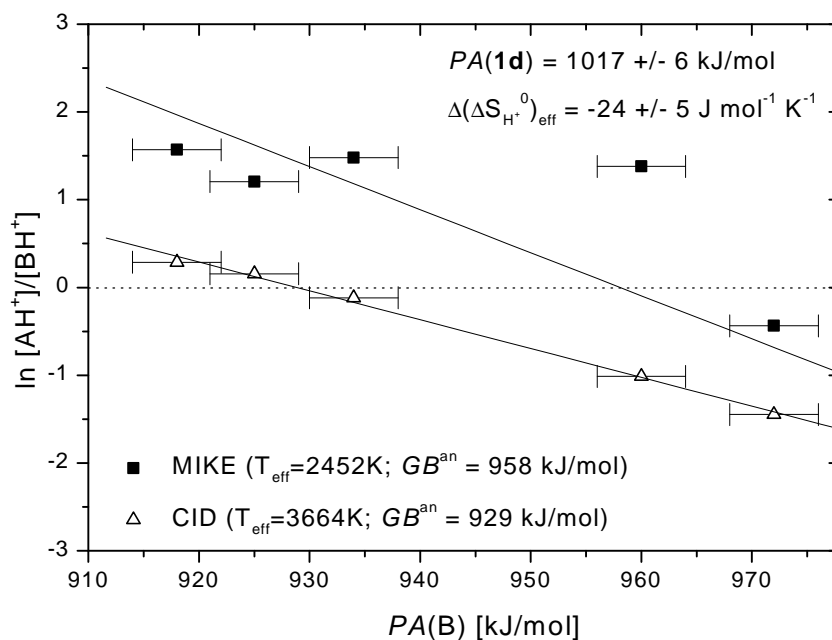


Abb. 5a.2.3 Auftragung von $\ln([AH]^+/[BH]^+)$ gegen die $PA(B)$ beim Zerfall von metastabilen und stoßaktivierten, protonengebundenen Heterodimeren $[AHB]^+$. (A = **2d**; B = Referenzbase)

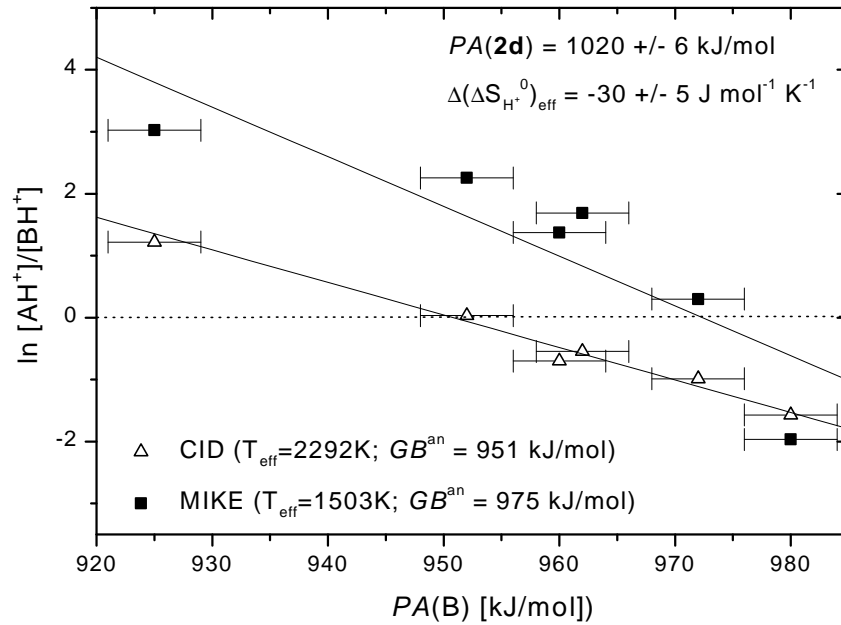
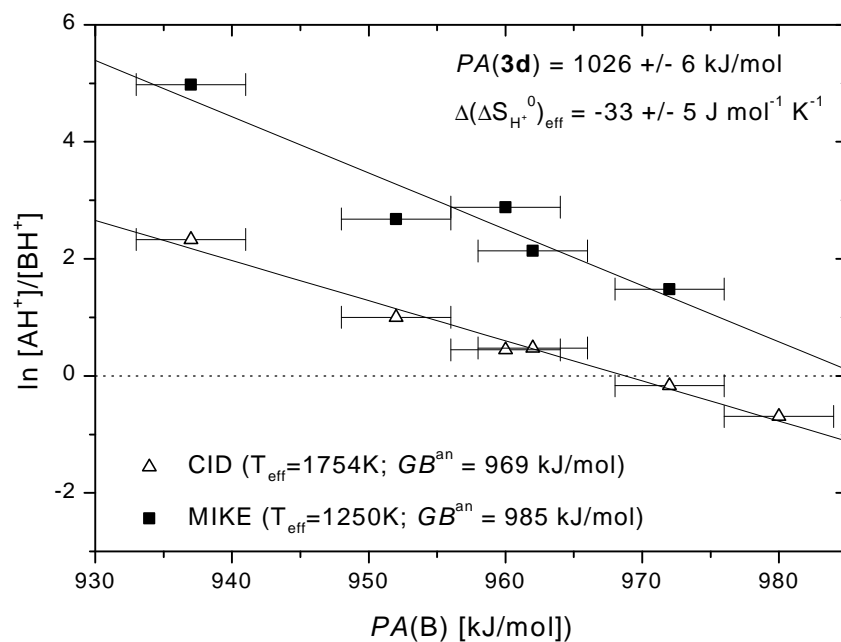


Abb. 5a.2.4 Auftragung von $\ln([AH]^+/[BH]^+)$ gegen die $PA(B)$ beim Zerfall von metastabilen und stoßaktivierten, protonengebundenen Heterodimeren $[AHB]^+$. (A = **3d**; B = Referenzbase)



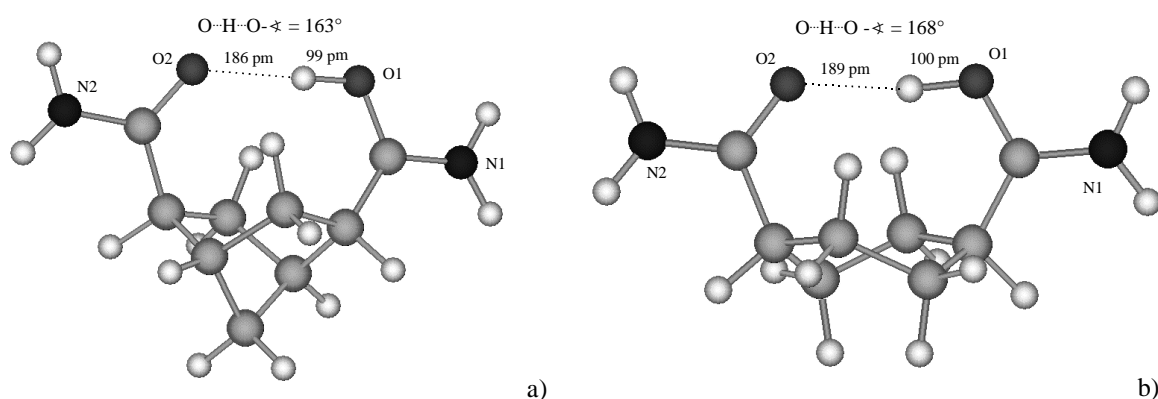
Im Unterschied zu den Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamiden **1a-c**, **2a-c** und **3a-c** beobachtet man bei den Bicyclo[2.2.1]heptan-2,5-dicarboxamiden **1d-3d** wesentlich höhere Werte für PA - und $\Delta(\Delta S_{H^+}^0)_{eff}$.

Die Protonenaffinitäten liegen allesamt mehr als 25 kJ/mol höher als die PA -Werte der 2,3-Diamide. Der Vergleich mit den PA - und $\Delta(\Delta S_{H^+}^0)_{eff}$ -Werten der *cis*-Cyclohexan-1,4-dicarboxamide (PA : 968 kJ/mol, $\Delta(\Delta S_{H^+}^0)_{eff}$: -39 J mol⁻¹ K⁻¹ beim primären Diamid; PA : 981 kJ/mol, $\Delta(\Delta S_{H^+}^0)_{eff}$: -16 J mol⁻¹ K⁻¹ beim tertiären Diamid³²) zeigt, daß die PA -Werte der Bicyclo[2.2.1]heptan-2,5-dicarboxamide alle deutlich höher liegen. Die effektiven Entropiewerte des Protonentransfers auf **1d-3d** mit -24 bis -33 J mol⁻¹ K⁻¹ sind alle groß. Diese Daten weisen eindeutig auf das Vorhandensein *intramolekularer* Protonenbrücken bei den Bicyclo[2.2.1]heptan-2,5-dicarboxamiden hin.

Zur Veranschaulichung wurden die Molekülstrukturen der protonierten 2,5-Diamide mit der AM1-Methode berechnet und mit bereits berechneten Molekülstrukturen³² der Cyclohexan-1,4-dicarboxamide verglichen. Beim primären *cis*-Cyclohexan-1,4-dicarboxamid (Abb. 5a.2.5b) wird eine *intramolekulare* Protonenbrücke über dem Cyclohexanring ausgebildet. Der Cyclohexanring befindet sich dabei in einer energetisch ungünstigeren Twist-Anordnung. Der O··H··O-Winkel beträgt 168° und die Amidgruppen stehen nahezu koplanar zueinander. Bei der Molekülstruktur des protonierten primären 2,5-Diamids (Abb. 5a.2.5a) wird eine *intramolekulare* Protonenbrücke unterhalb des C6-Rings des Bicyclo[2.2.1]heptangerüsts ausgebildet. Der C6-Ring wird durch die Brückenmethylengruppe in einer Wannenkongformation gehalten. Der O··H··O-Winkel beträgt 163° und die beiden Amidgruppen stehen nahezu koplanar zueinander. Auffällig ist weiterhin, daß die O-H-Abstände beim 2,5-Diamid etwas kürzer sind als beim Cyclohexandiamid.

Der Grund für die um 49 kJ/mol höhere PA des 2,5-Diamids **1d** (PA = 1017 kJ/mol) verglichen mit der PA des primären Cyclohexandiamids (PA = 968 kJ/mol) liegt in der Vororientierung der Amidgruppen durch das starre Bicyclo[2.2.1]heptan-System. Wie bereits oben erwähnt, wird durch die verbrückende CH₂-Gruppe der C6-Ring in der Wannenkongformation gehalten.

Abb. 5a.2.5 Mit der AM1-Methode berechnete Molekülstrukturen a) des protonierten Diamids **1d** und b) protoniertem *cis*-Cyclohexan-1,4-dicarboxamid

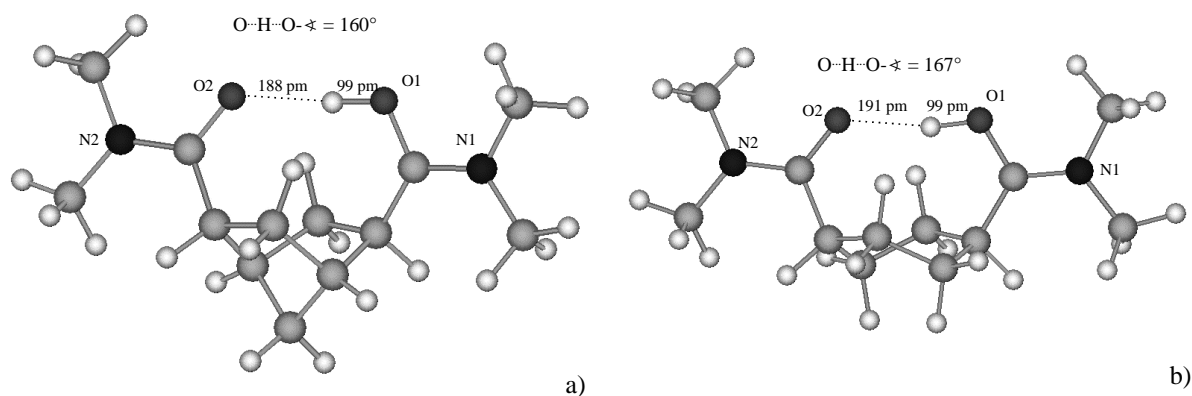


Zur Ausbildung der *intramolekularen* Protonenbrücke muß demnach keine Energie zur Konformationsänderung aus der Sessel- in die Wannenkongformation aufgebracht werden. Die Sessel-Kongformation ist um 27 kJ/mol^{130,131,132} stabiler als die Wannenkongformation bei den Bicyclo[2.2.1]heptan-2,5-dicarboxamiden. Die Amidgruppen können sich innerhalb des starren Molekülgerüsts in eine fast ideale koplanaren Anordnung zur Ausbildung der Protonenbrücke begeben. Beim Cyclohexandiamid muß dagegen zur Ausbildung der *intramolekularen* Protonenbrücke zunächst der Cyclohexanring aus einer energetisch günstigen Sesselkongformation in die energetisch weniger günstige Twist-Kongformation überführt werden. Diesen zusätzlichen Energieaufwand „bezahlt“ das Cyclohexandiamid mit einer deutlich niedrigeren Protonenaffinität.

Im Vergleich der PA - und $\Delta(\Delta S_{H^+}^0)_{eff}$ -Werte des tertiären Bicyclo[2.2.1]heptan-2,5-dicarboxamids **3d** mit dem tertiären *cis*-Cyclohexan-1,4-dicarboxamid ($PA = 981$ kJ/mol)³² weist **3d** wiederum eine deutlich höhere Protonenaffinität (1026 kJ/mol) und effektive Entropieänderung des Protonentransfers (-33 J mol⁻¹ K⁻¹) auf ($\Delta(\Delta S_{H^+}^0)_{eff} : -16$ J mol⁻¹ K⁻¹ beim Cyclohexandiamid)³². Die höhere Protonenaffinität ist, wie beim primären 2,5-Diamid **1d**, durch die starre vorgegebene Struktur des Bicyclo[2.2.1]heptan-Systems begründet. Auch hier muß keine zusätzliche Energie zur Konformationsänderung des C-Gerüsts aufgebracht werden, da die Wannenkongformation durch die Brücken-CH₂-Gruppe vorgegeben wird. Die Amidgruppen sind in ihrer Stellung zueinander so vorgegeben, daß sich leicht eine koplanare

Anordnung dieser ergibt. Der O··H··O-Winkel ist mit 160° fast linear (Abb. 5a.2.6a). Die O-H-Abstände entsprechen in etwa den Abständen wie sie für das primäre 2,5-Diamid beobachtet werden.

Abb. 5a.2.6 Mit der AM1-Methode berechnete Molekülstrukturen a) des protonierten Diamids **3d** und b) des protonierten *cis*-N,N,N',N'-Tetramethylcyclohexan-1,4-dicarboxamids



Der $\Delta(\Delta S_{H^+}^0)_{eff}$ -Wert des tertiären 2,5-Diamids liegt mit $-33 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ etwas niedriger als beim primären 2,5-Diamid ($-24 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Dies ist mit der Einschränkung zusätzlich vorhandener Rotationsfreiheitsgrade (zusätzliche Methylgruppen am Amidstickstoff) durch die Ausbildung der *intramolekularen* Protonenbrücke, die zu einer Entropieerniedrigung des Systems führen, verbunden.

5a.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die ermittelten Protonenaffinitäten *PA* der Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarbonsäureamide liegen alle im Rahmen der *PA*-Werte für andere aliphatische Carbonsäurediamide.³² Die effektiven Entropiewerte des Protonentransfers sind für alle 2,3-Diamide mit Werten zwischen $-8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und $-16 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ relativ klein und weisen nicht auf *intramolekulare* Protonenbrücken hin. Die dennoch signifikanten Entropieerniedrigungen sind durch sogenannte „locked dipole“ zu erklären, die durch Ion/Dipol-Wechselwirkung der protonierten Amidgruppe mit der neutralen Amidgruppe zustande kommen. Diese Annahme kann mit den mit der AM1-Methode berechneten Molekülgeometrien der protonierten *cis*-ständigen

Diamide **1a**, **1b**, **2a**, **2b**, **3a** und **3c** bestätigt werden. Der Vergleich mit den entsprechenden *cis*-Cyclohexansäurediamiden zeigt eine große Übereinstimmung der *PA*- und Entropiewerte der Protonierungen³² mit den korrespondierenden Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamiden. Bei den mit der AM1-Methode berechneten Molekülgeometrien der *cis*-Cyclohexan-1,2-dicarboxamide sind ebenfalls "locked dipoles" zu beobachten. Anders stellt sich die Situation bei den *trans*-ständigen Diamiden **1c**, **2c** und **3c** dar. Obwohl die Entropiewerte der Protonierung dieser Verbindungen ebenfalls nahezu die gleichen Werte aufweisen wie die *cis*-ständigen Diamide, zeigen die Molekülstrukturen, die mit der AM1-Methode berechnet wurden, keine "locked dipoles". Es sind vielmehr schwache Protonenbrücken bei den *trans*-Diamiden vorhanden, die in ihrer Auswirkung zu etwa der selben Entropieerniedrigung beim Protonentransfer beitragen wie die "locked dipoles" bei den *cis*-ständigen Diamiden.

Schwache Protonenbrücken werden ebenfalls bei den Molekülgeometrien der mit der AM1-Methode berechneten *trans*-Cyclohexan-1,2-dicarboxamide beobachtet.

Auffällig ist weiterhin, daß die Entropiewerte der Protonierungen der Cyclohexan-1,2-dicarboxamide allesamt etwas größer (negativ) sind als die Entropien der korrespondierenden Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamide. Der Grund hierfür liegt in der Vororientierung der Amidgruppen bei den Bicyclo[2.2.1]heptan-dicarboxamiden, die bei der Ausbildung von "locked dipoles" bzw. schwachen Protonenbrücken zu keiner weiteren Erniedrigung der Entropie führt.

Sehr starke entropische Effekte sind bei den Bicyclo[2.2.1]heptan-2,5-dicarboxamiden zu beobachten. Die Entropiewerte der Protonierung der Diamide **1d-3d** liegen mit -24 bis -33 J/(mol · K) relativ hoch (negativ). Bei den entsprechenden mit der AM1-Methode berechneten Molekülgeometrien dieser protonierten Diamide zeigt sich eine nahezu ideale Anordnung der Amidgruppen zueinander zur Ausbildung *intramolekularer* Protonenbrücken.

Die entsprechenden protonierten *cis*-Cyclohexan-1,4-dicarboxamide bilden ebenfalls *intramolekulare* Protonenbrücken aus. Auffällig ist aber, daß die Diamide **1d** und **3d** im Vergleich zu den analogen *cis*-Cyclohexan-1,4-dicarboxamiden deutlich höhere *PA*-Werte aufweisen. Auch in diesem Fall führt die starke Vororientierung der Amidgruppen zueinander durch den Bicyclo[2.2.1]heptanring dazu, daß die Entropiewerte der Protonierung vergleichsweise klein (negativ) sind. Die Amidgruppen stehen bei den Diamiden **1d-3d** koplanar zueinander und bilden somit eine Wasserstoffbrücke mit optimaler Geometrie.

5b. Protonenaffinitätsbestimmung der Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamide mit Hilfe der CERMS-Technik am FT-ICR-Spektrometer

Eine Erweiterung der Bestimmung von Protonenaffinitäten mit der *kinetischen* Methode durch Verwendung von zwei unterschiedlichen „effektiven“ Temperaturen, wie in Kapitel 5a beschrieben, stellt die Anwendung dieser Methode unter Verwendung der CERMS(*collision energy resolved mass spectrometry*)-Technik am FT-ICR-Spektrometer dar.

Mit Hilfe der CERMS-Technik ist es möglich, energieaufgelöste Stoßaktivierungsspektrometrie zu betreiben. Anders als bei Sektorfeldgeräten mit inverser Nier-Johnson-Geometrie, bei denen nur Zerfälle der metastabilen und stoßaktivierten protonengebundenen Heterodimere beobachtet werden, können mit Hilfe der CERMS-Technik dem protonengebundenen Dimer variable und definierte Überschußenergien (*center-of-mass*-Energy, E_{cm}) zugeführt werden. Die *kinetische* Methode kann somit bei mehreren verschiedenen inneren Energien angewendet werden.

Fenseleau et al. haben bereits 1993 mit Hilfe eines 4-Sektorfeldgerätes Bestimmungen von Protonenaffinitäten bei drei unterschiedlichen definierten inneren Energien von protonengebundenen Heterodimeren durchgeführt.^{109b)}

Die Dissoziation eines protonengebundenen Dimers AHB^+ führt zu $AH^+ + B$ mit der Geschwindigkeitskonstanten k_1 und zu $BH^+ + A$ mit der Geschwindigkeitskonstanten k_2 . Bei der kompetitiven Dissoziation des Dimers AHB^+ gilt Gl. 5b.1.

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = -\Delta G / RT \quad (5b.1)$$

In Gl. 5b.1 ist ΔG die freie Energie der Gleichgewichtsreaktion $AH^+ + B \rightleftharpoons BH^+ + A$. Die freie Energie der Reaktion steht über Gl. 5b.2 in Beziehung mit der Protonenaffinität. ΔS ist darin die Änderung der Entropie der Gleichgewichtsreaktion.

$$\Delta G = \Delta PA - T\Delta S = PA(A) - PA(B) - T\Delta S \quad (5b.2)$$

Nach der Methode von *Fenseleau*^{109b)} und *Wesdemiotis*¹⁰⁸ wurde Gleichung 5b.1 mit Gleichung 5b.2 kombiniert zu Gleichung 5b.3, um entropische Effekte zu bestimmen.

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \left[PA(A) / RT_{\text{eff}} - \Delta S / R \right] - PA(B) / RT_{\text{eff}} \quad (5b.3)$$

Hierbei muß beachtet werden, daß T_{eff} nicht die Verteilung der inneren Energie reflektiert, die einer Maxwell-Boltzman-Verteilung folgt (Siehe Kapitel 3.4). Trägt man $\ln(k_1/k_2)$ gegen die bekannte Protonenaffinität der Base B auf, erhält man aus der Steigung $-1/RT_{\text{eff}}$ und aus dem y-Achsenabschnitt Gleichung 5b.4.

$$GB^{\text{an}}(A) / RT_{\text{eff}} = PA(A) / RT_{\text{eff}} - \Delta S / R \quad (5b.4)$$

In Gleichung 5b.4 ist GB^{an} die „scheinbare“ Gasphasenbasizität; sie ist definiert durch Gl. 5b.5.

$$GB^{\text{an}}(A) = PA(A) - T_{\text{eff}} \Delta S \quad (5b.5)$$

Die Bezeichnung „scheinbar“ bezieht sich auf die Tatsache, daß es sich beim ΔS -Term nicht um eine „echte“ Entropie handelt sondern um einen Anpassungsparameter, der die Einheit einer Entropie aufweist.

Trägt man $GB^{\text{an}}/RT_{\text{eff}}$ gegen $1/RT_{\text{eff}}$ auf, so liefert die Steigung der erhaltenen Geraden $PA(A)$ und der y-Achsenabschnitt $-\Delta S/R$.

Nach einer neueren Studie von *Armentrout*¹³³ ist die Zuverlässigkeit der Methode von mehreren Faktoren abhängig. Eine Fehlerbetrachtung der Auftragung $\ln[(\text{AH}^+)/(\text{BH}^+)]$ gegen $PA(B)$ zeigt, daß neben dem Fehler, der in den PA -Werten der Referenzbasen vorkommt (± 4 kJ/mol), ein großer statistischer Fehler in der erhaltenen Geraden auftritt, wenn nur mit wenigen (≤ 3) Referenzbasen gemessen wird. Der Korrelationskoeffizient R wird mit zunehmender Anzahl an Referenzbasen größer. Bei einer Auftragung von $GB^{\text{an}}/RT_{\text{eff}}$ gegen $1/RT_{\text{eff}}$ pflanzt sich dieser Fehler fort. Die erhaltenen Geraden dieser Auftragungen haben jedoch nicht selten einen R-Wert von $> 0,999$. Dies ist auch nicht weiter verwunderlich, da die Werte für $GB^{\text{an}}/RT_{\text{eff}}$ und $1/RT_{\text{eff}}$ streng korrelieren und beide aus der Auftragung $\ln[(\text{AH}^+)/(\text{BH}^+)]$ gegen $PA(B)$ bestimmt wurden ($GB^{\text{an}}/RT_{\text{eff}}$ = y-Achsenabschnitt; $1/RT_{\text{eff}}$ = Steigung). Eine korrekte statistische Näherung gelingt, wenn man die Korrelation zwischen der Steigung und dem y-Achsenabschnitt rigoros aufhebt, indem man y gegen $x'_i = x_i - x_{\text{avg}}$ aufträgt. Dabei ist $x_{\text{avg}} = \sum x_i/n$ für n Datenpunkte, also in diesem Fall für n PA -Werte der

verwendeten Referenzbasen. Im vorliegenden Fall ist x_{avg} gleichzusetzen mit dem Durchschnittswert der Protonenaffinitäten PA_{avg} der verwendeten Referenzbasen. Trägt man danach $(GB^{\text{an}}-PA_{\text{avg}})/RT_{\text{eff}}$ gegen $1/RT_{\text{eff}}$ auf, so liefert diese Auftragung die selbe Steigung der erhaltenen Geraden wie eine Auftragung $GB^{\text{an}}/RT_{\text{eff}}$ gegen $1/RT_{\text{eff}}$.

Der Vorteil dieser Methode ist, daß der erhaltene y-Achsenabschnitt einen extrapolierten Wert darstellt. Außerdem zeigt eine solche Auftragung, wie gut die Annahmen bezüglich $\Delta(\Delta S_{H^+}^0)_{\text{eff}}$ mit den Messungen übereinstimmen. Zeigt die Auftragung $(GB^{\text{an}}-PA_{\text{avg}})/RT_{\text{eff}}$ gegen $1/RT_{\text{eff}}$ eine gute Korrelation der Datenpunkte ($R > 0,9$), dann stimmen die Annahmen (ähnliche Frequenzfaktoren bei der Dissoziation von AHB^+ zu $AH^+ + B$ und $BH^+ + A$ bezüglich der Referenzbasen; keine rückwärtige Aktivierungsbarrieren) für die aufgetragenen Datenpunkte gut überein.

In dieser Arbeit wird neben der Auftragung $GB^{\text{an}}/RT_{\text{eff}}$ gegen $1/RT_{\text{eff}}$ auch die Auftragung $(GB^{\text{an}}-PA_{\text{avg}})/RT_{\text{eff}}$ gegen $1/RT_{\text{eff}}$ dargestellt, um die Reproduzierbarkeit und Genauigkeit der Messungen zu überprüfen.

Der Vorteil der CERMS-Messungen am FT-ICR-Spektrometer ist, daß bei deutlich mehr als drei unterschiedlichen effektiven Temperaturen gemessen werden kann. Durch Variation des *rf*-Pulses bei konstanter *Peak-zu-Peak*-Spannung und Einzelstoßbedingungen⁸⁹ ($p_{\text{Stoßgas}} = 3,5 \cdot 10^{-8}$ mbar) kann dem protonengebundenen Dimer definierte Überschußenergie zugeführt werden. Eine *PA*-Bestimmung kann also bei sehr viel mehr als 3 verschiedenen effektiven Temperaturen durchgeführt werden.

Die erweiterte *kinetische* Methode, die an einem 4-Sektorfeld entwickelt wurde^{109b}, soll zur Untersuchung der Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamide mit FT-ICR-Spektrometrie mit Hilfe der CERMS-Technik eingesetzt werden. Die bereits ermittelten Protonenaffinitäten und Entropieänderungen der Protonierung der Diamide *exo,exo*-Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamid **1b**, *exo,endo*-Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamid **1c**, *endo,endo*-*N,N'*-Dimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamid **2a**, *exo,exo*-*N,N'*-Dimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamid **2b**, *exo,endo*-*N,N'*-Dimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamid **2c**, *endo,endo*-*N,N,N',N'*-Tetramethylbicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamid **3a**, *exo,exo*-*N,N,N',N'*-Tetramethylbicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamid **3b** und *exo,endo*-*N,N,N',N'*-Tetramethylbicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamid **3c**, die mit Hilfe der Tandem-Massenspektrometrie erhalten wurden (Kapitel 5a), werden anschließend mit den CERMS-Werten verglichen.

Untersucht wird der Zerfall stoßaktivierter protonengebundener Heterodimere, die aus den Dicarboxamiden **1b-3c** und geeigneten Aminen als Referenzbasen in der externen CI-Quelle gebildet werden. Die Größe der zugeführten Stoßenergie E_{cm} kann mittels energieaufgelöster Anregung durch die CERMS-Technik (Kapitel 2.8) vorgegeben werden. Die Größe der zugeführten Stoßenergien E_{cm} wird oberhalb der Auftrittsenergien für die Dissoziation der protonengebundenen Heterodimeren³² ($> 2,5$ eV) angesetzt. Es werden die relativen Intensitäten des protonierten Dicarboxamids AH^+ und der protonierten Referenzbase BH^+ aus den so durch CERMS erhaltenen Massenspektren ermittelt. Durch Auftragung von $\ln[(AH^+)/(BH^+)]$ für ein ausgewähltes Diamid gegen die Protonenaffinitäten der Referenzbasen wird die effektive Temperatur bestimmt, denn die Steigung der erhaltenen Geraden liefert $1/RT_{eff}$ und der y-Achsenabschnitt entspricht GB^{an} / RT_{eff} .

Die Anwendung der CERMS-Technik am FT-ICR-Spektrometer ist erheblich durch die limitierte Anzahl möglicher Referenzbasen eingeschränkt. Die Referenzbasen müssen eine ausreichende Flüchtigkeit aufweisen, damit in der externen Ionenquelle mit der zu untersuchenden Substanz ein protonengebundenes Heterodimer gebildet wird. Ein weiterer limitierender Parameter in der Auswahl der Referenzbasen sind deren Protonenaffinitäten. Sie dürfen nicht mehr als etwa 40 kJ/mol von der Protonenaffinität der zu untersuchenden Substanz abweichen, da sonst eine Bestimmung der relativen Intensitäten der protonierten Fragmentationen aus den Zerfällen der Dimeren nicht möglich ist. Weiterhin muß darauf geachtet werden, daß nur strukturell ähnliche Basen verwendet werden, um die Annahme einzuhalten, daß die Zustandssummen der aktivierten Übergangszustände des kompetitiven Zerfalls des Heterodimeren nahezu gleich sein müssen. Daher konnte im Rahmen dieser Arbeit nur mit 3-4 unterschiedlichen Referenzbasen gearbeitet werden.

5b.1 Protonenaffinität und effektive Entropie des N,N-Dimethylpropionsäureamids

Um einen Eindruck über die Verwendbarkeit und Reproduzierbarkeit der CERMS-Technik am FT-ICR-Spektrometer bei der Bestimmung von Protonenaffinitäten und effektiven Entropiewerten der Protonierung von Carboxamiden und Dicarboxamiden zu bekommen, wurde zunächst das N,N-Dimethylpropionsäureamid untersucht. Dieses Amid kann nachweislich keine *intramolekularen* Protonenbrücken ausbilden, und seine *PA* ist bekannt.¹¹⁵ Diese Ergebnisse werden mit Ergebnissen zur *PA*- und ΔS -Bestimmung nach der *kinetischen*

Methode verglichen und dienen als Diskussionsgrundlage für die entsprechenden Untersuchungen der Dicarboxamide.

In den folgenden Abbildungen sind die Auftragungen des mit der kinetischen Methode untersuchten N,N-Dimethylpropionsäureamids für beide Messmethoden dargestellt.

Abb. 5b.1.1 Auftragung der Sektorfeldgeräte-Messung von $\ln([AH]^+/[BH]^+)$ gegen die $PA(B)$ beim Zerfall von metastabilen und stoßaktivierten, protonengebundenen Heterodimeren $[AHB]^+$. (A = N,N-Dimethylpropionsäureamid; B = Referenzbase)

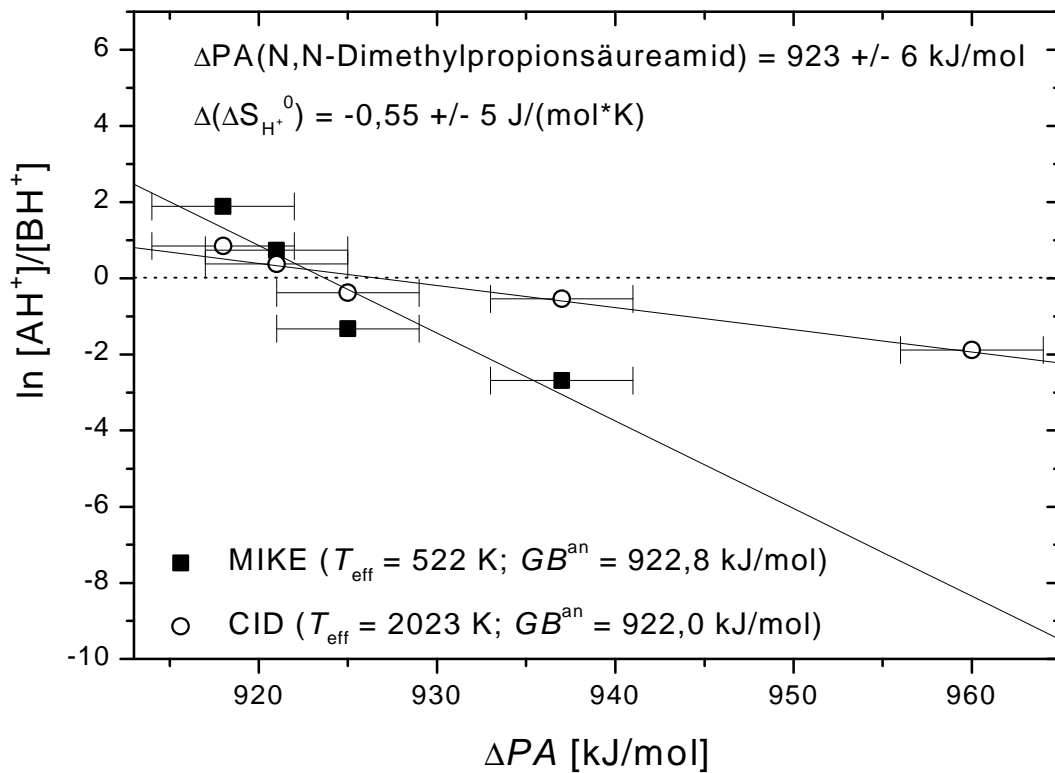


Abb. 5b.1.2 Auftragung der CERMS-Messung am FT-ICR von $\ln[(\text{AH}^+)/(\text{BH}^+)]$ gegen $PA(\text{B})$ von N,N-Dimethylpropionsäureamid

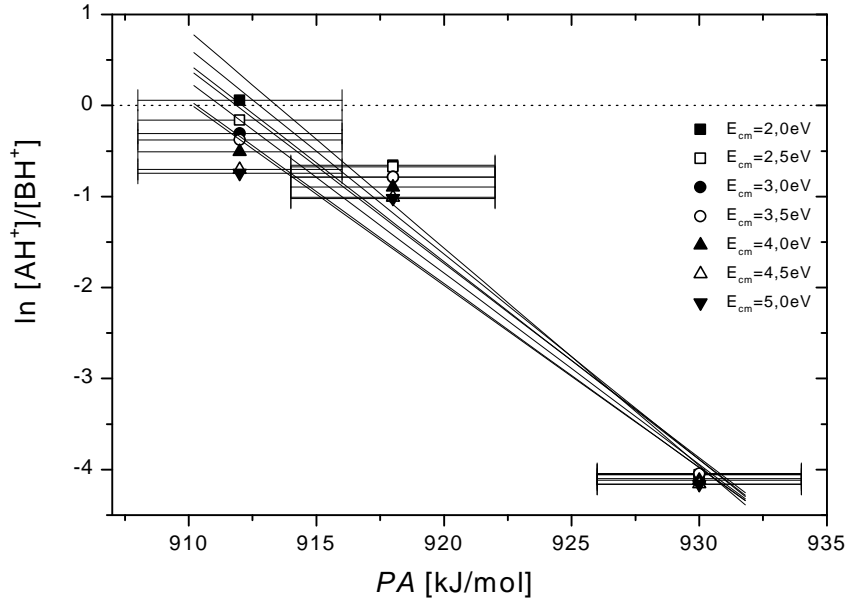


Abb. 5b.1.3 Auftragung von GB^{an} / RT_{eff} gegen $1/RT_{eff}$ der energieaufgelösten Stoßaktivierungsspektren von N,N-Dimethylpropionsäureamid (einschließlich der beiden Werte aus den Messungen am Sektorfeldgerät)

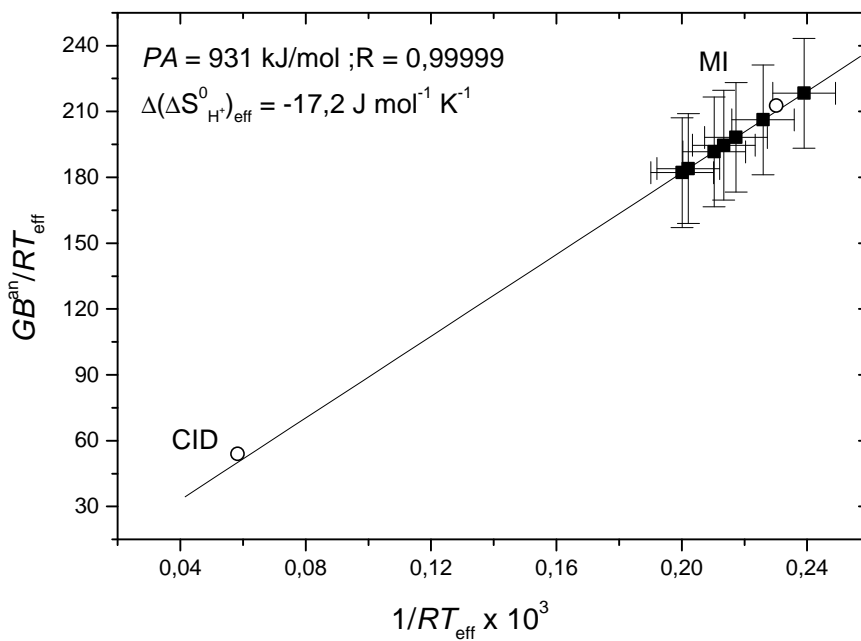


Abb. 5b.1.4 Auftragung von $GB^{an} - PA_{avg} / RT_{eff}$ gegen $1/RT_{eff}$ der energieaufgelösten Stoßaktivierungsspektren von N,N-Dimethylpropionsäureamid (einschließlich der beiden Werte aus den Messungen am Sektorfeldgerät); 1. Messung a), Vergleich der ersten und zweiten Messung b)

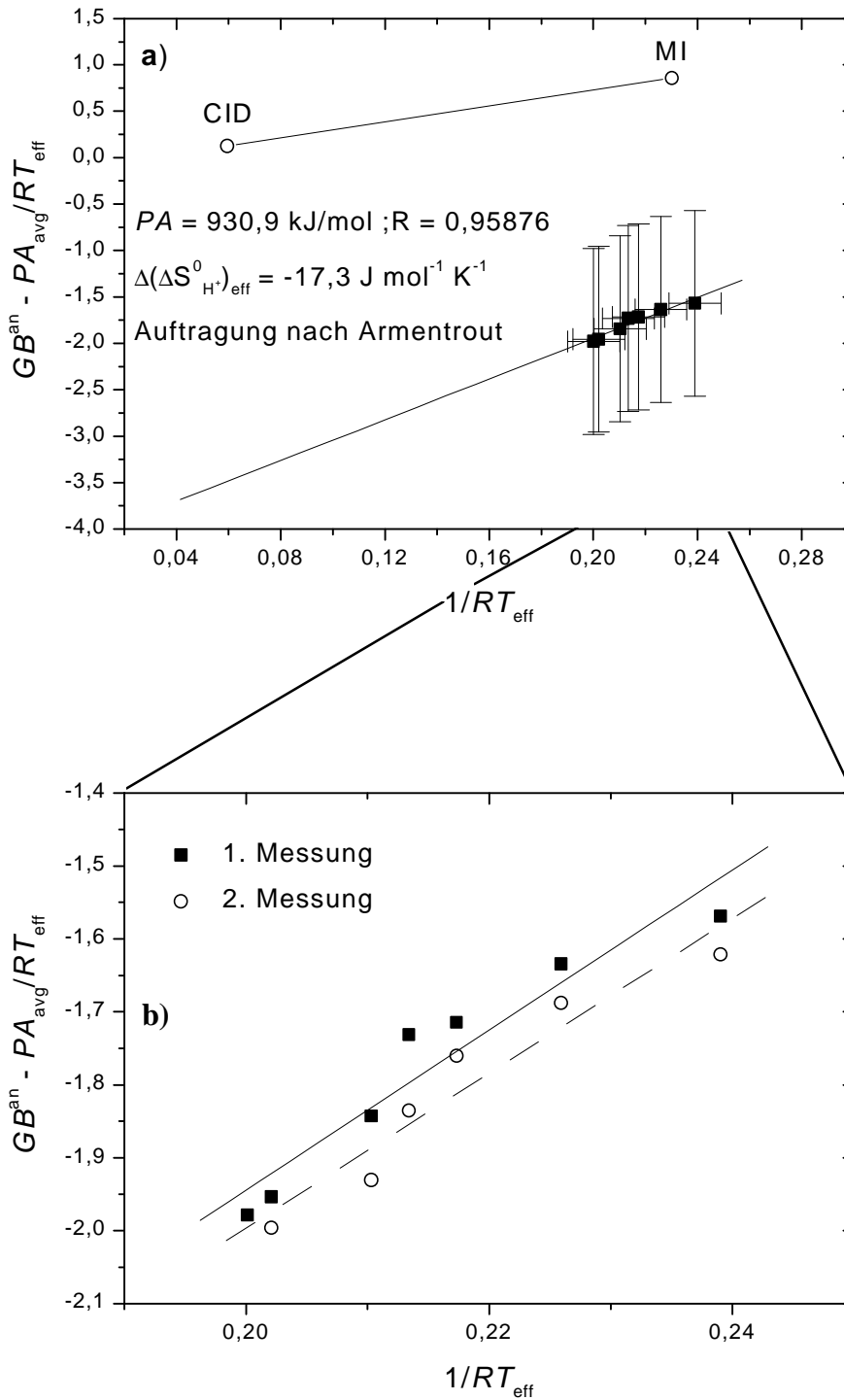
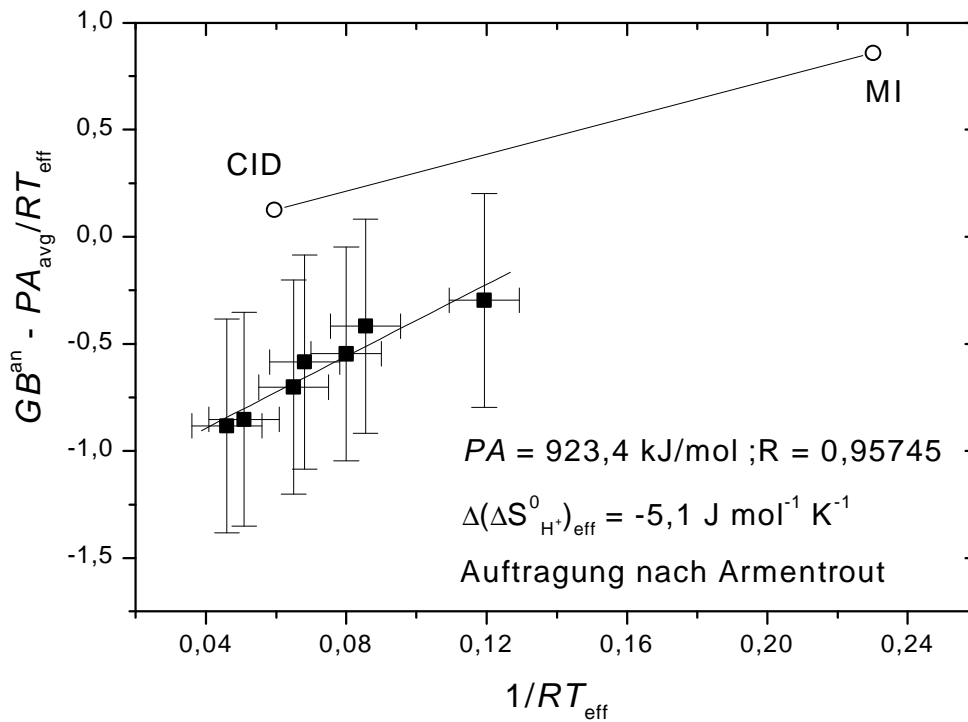
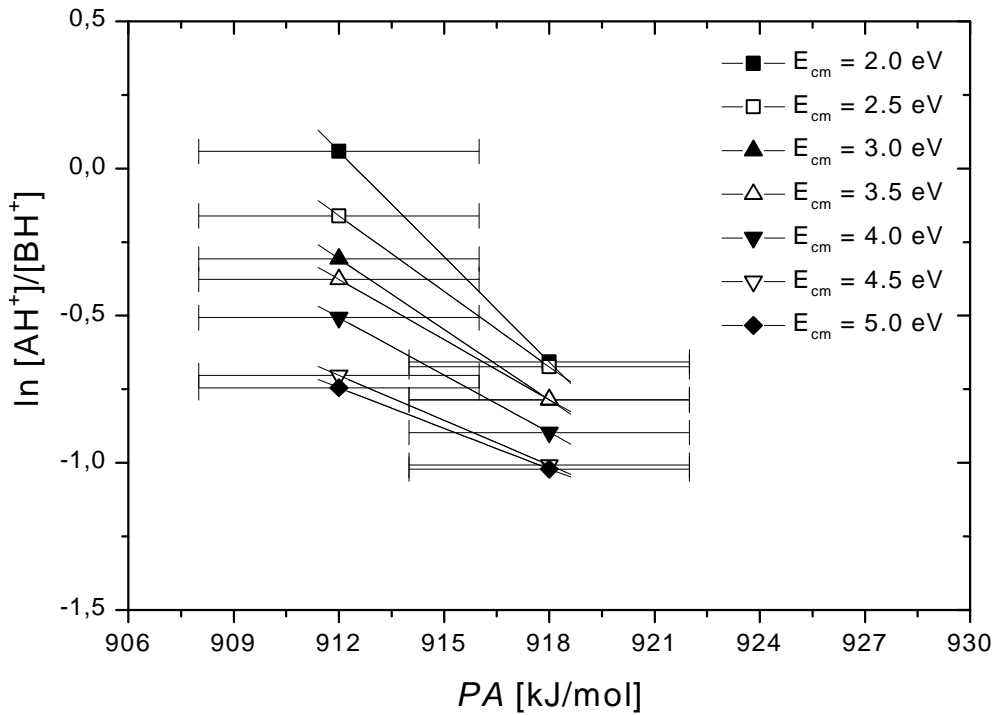


Abb. 5b.1.5 Auftragung von $\ln([AH^+]/[BH^+])$ gegen $1/RT_{\text{eff}}$ und $GB^{\text{an}} - PA_{\text{avg}} / RT_{\text{eff}}$ gegen $1/RT_{\text{eff}}$ von N,N-Dimethylpropionsäureamid der Auswertung mit nur zwei Referenzbasen



Der PA -Wert von N,N-Dimethylpropionsäureamid, der mit der *kinetischen* Methode bei zwei unterschiedlichen inneren Energien am Sektorfeldgerät bestimmt wurde, ist 923 ± 6 kJ/mol (Abb. 5b.1.1). Die scheinbare Entropie der Protonierung $\Delta(\Delta S_{H^+}^0)_{eff}$ ist mit $-0,55$ J/(mol·K) sehr klein und weist nicht auf entropische Effekte hin, die beispielsweise durch unterschiedliche Akzeptoratome an den Enden der Protonenbrücke hervorgerufen werden können.

Im Unterschied dazu ist der $\Delta(\Delta S_{H^+}^0)_{eff}$ -Wert der Messungen am FT-ICR-Spektrometer um etwa 17 J/(mol·K) niedriger, wobei gleich wohl die ermittelte PA einen Wert von 930 kJ/mol aufweist, der im Rahmen der Fehlergenauigkeit mit dem Wert der Sektorfeldgerätemessung übereinstimmt. Speziell in Abb. 5b.1.4 ist gut zu erkennen, daß offensichtlich ein apparativ bedingter Unterschied der beiden Gerätetypen zu einem „shift“ in den effektiven Entropiewerten der Protonierung $\Delta(\Delta S_{H^+}^0)_{eff}$ führt.

Die Reproduzierbarkeit der Messungen ist außerordentlich gut, wie in Abb. 5b.1.4b) zu erkennen ist, denn die zweite Messung stimmt sehr gut mit den Ergebnissen der ersten Messung überein.

Auf der Suche nach den Ursachen für die Diskrepanz der mit den beiden Geräten erhaltenen Werte für PA und $\Delta(\Delta S_{H^+}^0)_{eff}$ ist aufgefallen, daß offenbar das Verhältnis $\ln([AH^+]/[BH^+])$ nur in einem relativ engen Bereich mit Hilfe des FT-ICR-Spektrometers bestimmt werden kann. Dies liegt offensichtlich an dem beschränkten dynamischen Meßbereich dieses Geräts. Z.B. erkennt man in Abb. 5b.1.2, daß $\ln([AH^+]/[BH^+])$ für die Referenzbase Dimethylamin bei allen Meßwerten praktisch $0,0001$ beträgt. Dies läßt vermuten, daß der Intensitätsunterschied von $[AH^+]$ und $[BH^+]$ hier bereits außerhalb des dynamischen Bereichs liegt, der bei dem verwendeten FT-ICR-Gerät wahrscheinlich nur 100 beträgt. Durch Einbeziehung dieses falschen Meßpunktes in die Bestimmung von T_{eff} werden dann auch falsche Werte für T_{eff} erhalten. Berücksichtigt man bei der T_{eff} -Bestimmung das Meßergebnis für Dimethylamin nicht, so ergeben sich die Graphen in Abb. 5b.1.5. Man erkennt, daß in der Tat die Übereinstimmung zwischen den Meßwerten der Tandem-Massenspektrometrie und der CERMS-Methode wesentlich verbessert ist. Allerdings stehen dann nur zwei Meßpunkte für die Bestimmung von T_{eff} zur Verfügung, so daß ein großer Fehlerbereich vorhanden ist. Die Werte für PA und $\Delta(\Delta S_{H^+}^0)_{eff}$ beträgt nun 923 kJ/mol und $-5,1$ J/(mol·K). Im Rahmen der

Fehlergenauigkeit entsprechen diese Werte den Werten vom Sektorfeldgerät. Offenbar spielt neben der Anzahl an verwendeten Referenzbasen auch deren relative PA bezüglich der zu untersuchenden Substanz eine entscheidende Rolle bei der Auswertung der Daten. Wichtiges Kriterium für die Verwendbarkeit der Referenzbasen ist, daß deren PA so gewählt wird, daß $\ln([AH^+]/[BH^+])$ nicht größer als 3 oder kleiner als -3 wird. Die Intensität von AH^+ oder BH^+ wird sonst zu stark durch ein zu schlechtes Signal/Rausch-Verhältnis verfälscht.

5b.2 Fragmentierungsverhalten der protonengebundenen Heterodimeren der Dicarboxamide **1b-3c** bei unterschiedlicher *center-of-mass*-Energie E_{cm}

Um zu überprüfen, wie sich das Verhältnis von $\ln([AH^+]/[BH^+])$ bei der Dissoziation der protonengebundenen Heterodimeren aus den Diamiden **1b-3c** und den entsprechenden Referenzbasen bei unterschiedlicher zugeführter *center-of-mass*-Energie E_{cm} verhält, wurde $\ln([AH^+]/[BH^+])$ gegen E_{cm} aufgetragen. Man erwartet bei zunehmender E_{cm} zunächst einen schnellen Abfall des Wertes von $\ln([AH^+]/[BH^+])$, der bei höherer E_{cm} gegen einen Grenzwert verläuft.^{109b)} In Abbildung 5b.2.1 bis 5b.2.3 sind die Auftragungen der Verbindungen **1c-3c** von $\ln([AH^+]/[BH^+])$ gegen E_{cm} beispielhaft aufgeführt. Tabelle 5b.2.1 zeigt die Protonenaffinitäten der verwendeten Referenzbasen.

Abb. 5b.2.1 Auftragung $\ln([AH^+]/[BH^+])$ gegen E_{cm} der protonengebundenen Heterodimeren aus *exo,endo*-Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamid und den entsprechenden Referenzbasen

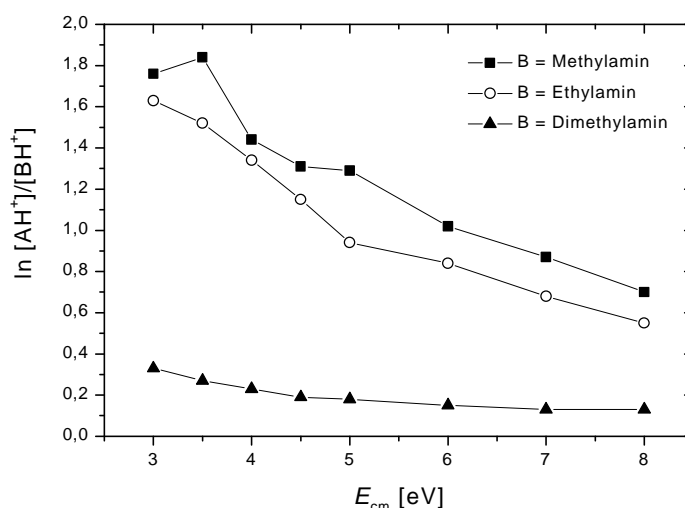


Abb. 5b.2.2 Auftragung $\ln[(AH^+)/ (BH^+)]$ gegen E_{cm} der protonengebundenen Heterodimeren aus *exo,endo*-N,N'-Dimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamid und den entsprechenden Referenzbasen

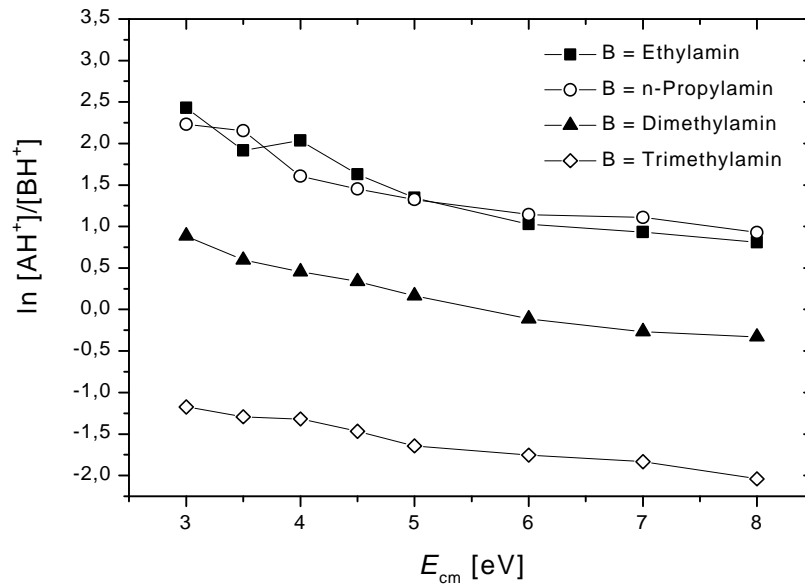


Abb. 5b.2.2 Auftragung $\ln[(AH^+)/ (BH^+)]$ gegen E_{cm} der protonengebundenen Heterodimeren aus *exo,endo*-N,N,N',N'-Tetramethylbicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamid und den entsprechenden Referenzbasen

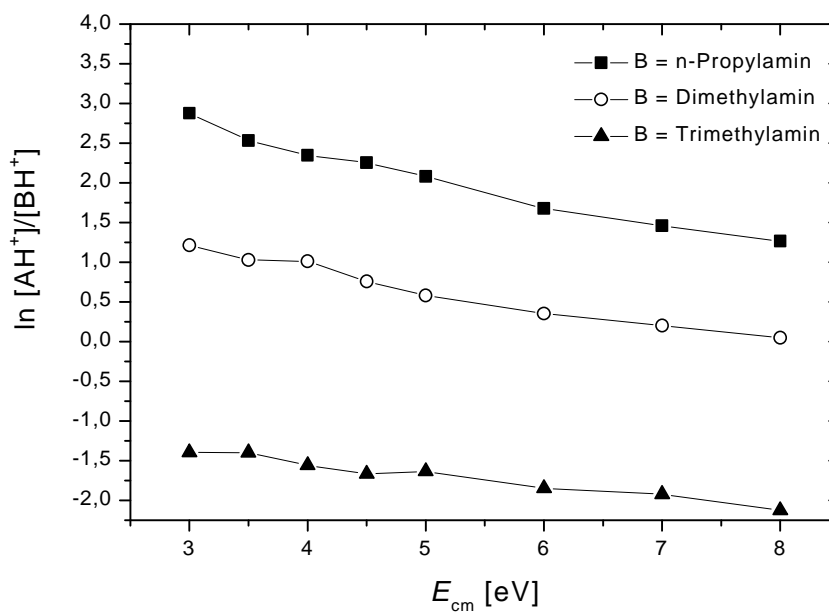


Tabelle 5b.2.1 Protonenaffinitäten der verwendeten Referenzbasen

Base	PA^a [kJ/mol] \pm 4 kJ/mol
Methylamin	899
Cyclopropylamin	905
Ethylamin	912
<i>n</i> -Propylamin	918
Dimethylamin	930
Trimethylamin	949
Dimethylethylamin	960

^a PA -Werte aus Literatur 96

Die Auftragungen der Diamide **2a**, **3a**, **1b**, **2b**, und **3b** sind im Anhang aufgeführt. Das logarithmische Verhältnis der protonierten Monomere $\ln[(AH^+)/ (BH^+)]$ der protonengebundenen Heterodimere aus dem jeweiligen Diamid und einem Monoamin sinkt wie erwartet mit zunehmender Kollisionsenergie E_{cm} ab. Der Abfall der Kurven geht gegen einen bestimmten Endwert bei weiterer Erhöhung der Kollisionsenergie. Die Tendenz ist bei allen untersuchten protonengebundenen Diamid-Amin-Clustern zu beobachten. Die erhaltenen Ergebnisse stehen damit in gutem Einklang mit bekannten Ergebnissen früherer Untersuchungen.^{134,135,109b).}

5b.3 Protonenaffinitäten und effektive Entropiewerte der Protonierung der Bicyclo-[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamide

Vor dem Hintergrund der Ergebnisse aus Kapitel 5b.1 werden die Ergebnisse der CERMS-Messungen zur Bestimmung der PA - und $\Delta(\Delta S_{H^+}^0)_{eff}$ -Werte der Dicarboxamide **1b-3c** dargestellt.

Die relativen Intensitäten des protonierten Diamids und der protonierten Referenzbasen aus den energieaufgelösten Stoßaktivierungsspektren bei unterschiedlicher *center-of-mass*-Energie (E_{cm}) sind im Anhang in Abbildung A.5b.2.1 aufgeführt. Abbildung 5b.3.5, 5b.3.6, 5b.3.8 und 5b.3.9 zeigen die Auftragungen von $\ln[(AH^+)/ (BH^+)]$ gegen $PA(B)$ bzw. GB^{an} / RT_{eff} gegen $1/RT_{eff}$ der Verbindungen **1b** und **1c**. In den Abbildungen 5b.3.7 und 5b.3.10 sind die

Auftragungen nach Armentrout von $GB^{\text{an}}-PA_{\text{avg}}/RT_{\text{eff}}$ gegen $1/RT_{\text{eff}}$ der Diamide **1b** und **1c** dargestellt. Die durch die Messungen der Protonenaffinitäten der Bicyclo[2.2.1]heptan-dicarboxamide mittels der kinetischen Methode am Tandem-Massenspektrometer erhaltenen Werte wurden übersichtshalber mit in die Auftragung aufgenommen. Da die experimentellen Gegebenheiten am FT-ICR-Spektrometer nur die Verwendung von maximal 3-4 Aminbasen zulassen, ist der resultierende Fehler der ermittelten Werte aus den Auftragungen $\ln[(\text{AH}^+)/(\text{BH}^+)]$ gegen $PA(\text{B})$ groß.

Abb. 5b.3.5 Auftragung $\ln[(\text{AH}^+)/(\text{BH}^+)]$ gegen $PA(\text{B})$ von *exo,exo*-Bicyclo[2.2.1]-heptan-2,3-dicarboxamid **1b**

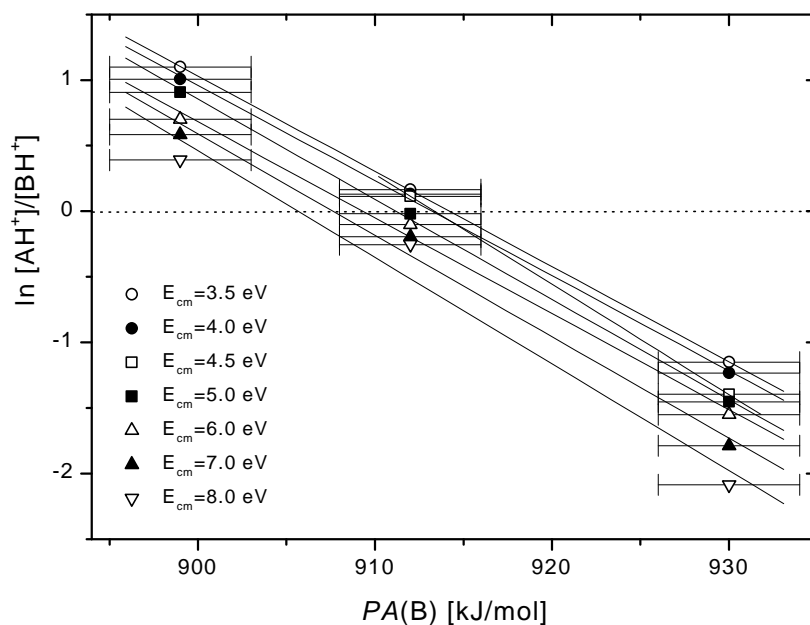


Abb. 5b.3.6 Auftragung von GB^{an} / RT_{eff} gegen $1/RT_{eff}$ der energieaufgelösten Stoßaktivierungsspektren von *exo,exo*-Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamid **1b** (einschließlich der beiden Werte aus den Messungen am Sektorfeldgerät)

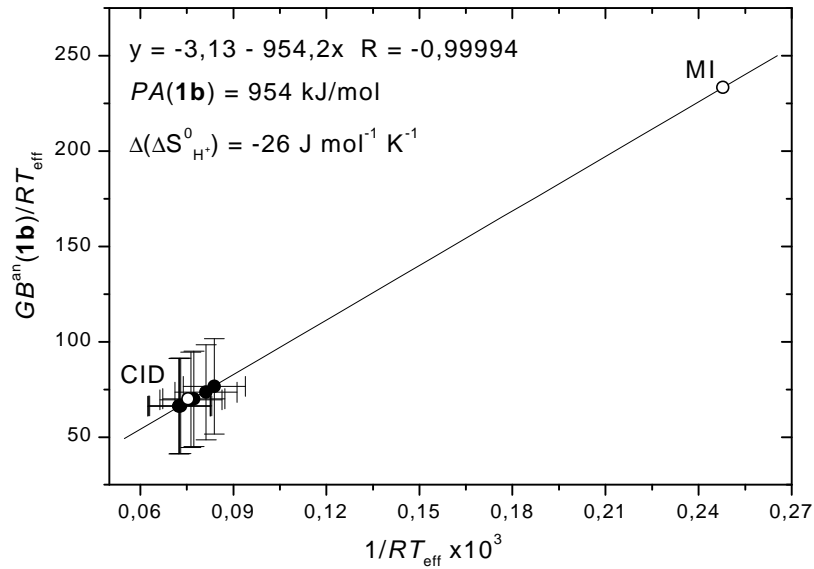


Abb. 5b.3.7 Auftragung von $GB^{an} - PA_{avg} / RT_{eff}$ gegen $1/RT_{eff}$ der energieaufgelösten Stoßaktivierungsspektren von *exo,exo*-Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamid **1b** (einschließlich der beiden Werte aus den Messungen am Sektorfeldgerät)

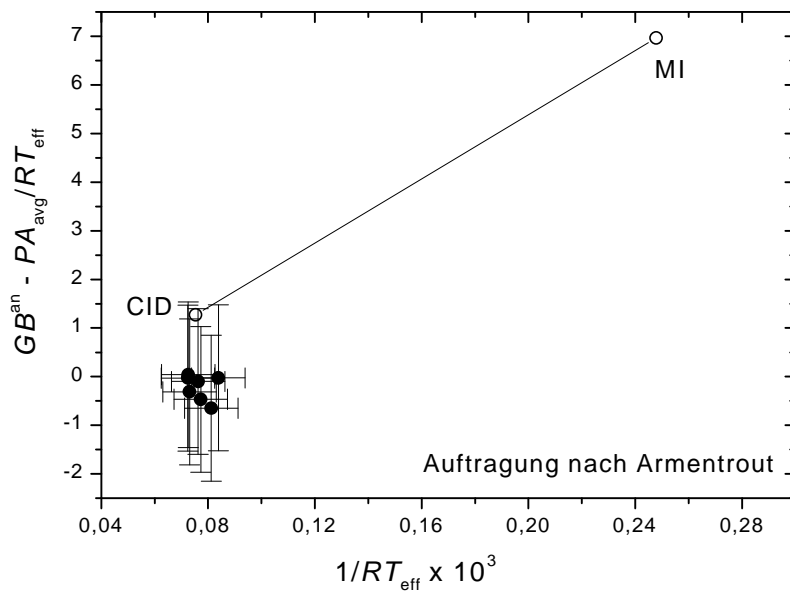


Abb. 5b.3.8 Auftragung $\ln[(\text{AH}^+)/(\text{BH}^+)]$ gegen $PA(\text{B})$ von *exo,endo*-Bicyclo[2.2.1]-heptan-2,3-dicarboxamid **1c**

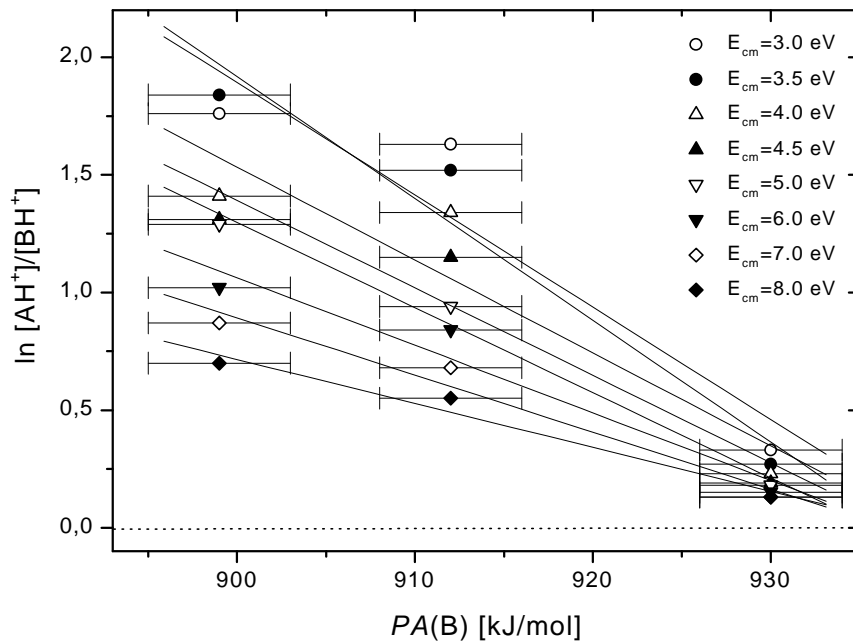


Abb. 5b.3.9 Auftragung von GB^{an} / RT_{eff} gegen $1/RT_{eff}$ der energieaufgelösten Stoßaktivierungsspektren von *exo,endo*-Bicyclo[2.2.1]-heptan-2,3-dicarboxamid **1c** (einschließlich der beiden Werte aus den Messungen am Sektorfeldgerät)

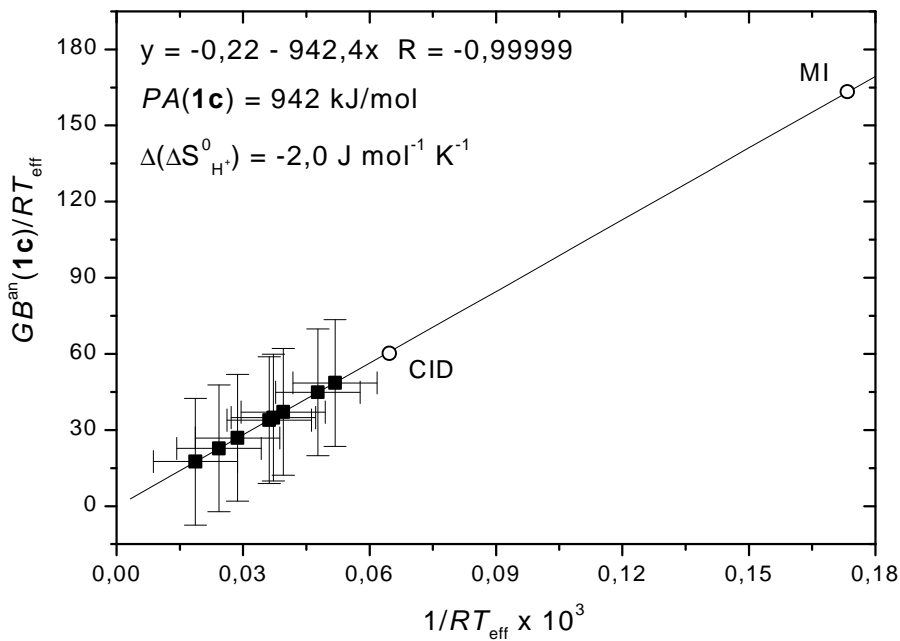
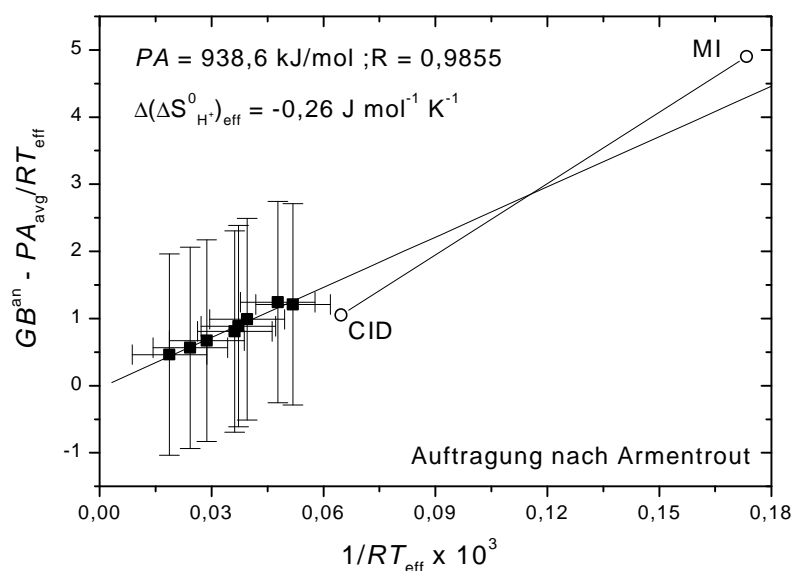


Abb. 5b.3.10 Auftragung von $GB^{an} - PA_{avg} / RT_{eff}$ gegen $1/RT_{eff}$ der energieaufgelösten Stoßaktivierungsspektren von *exo,endo*-Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamid **1c** (einschließlich der beiden Werte aus den Messungen am Sektorfeldgerät)



In Tabelle 5b.3.1 sind die Werte der Protonenaffinitäten PA und Entropiewerte der Protonierung $\Delta(\Delta S_{H^+}^0)_{eff}$ der Verbindungen **1c-3c** aufgeführt, die mittels der *kinetischen* Methode am Tandem-Massenspektrometer und am FT-ICR-Spektrometer ermittelt wurden.

Während sowohl für das Diamid **1b** als auch für das Diamid **1c** die Abbildungen der Auftragungen GB^{an} / RT_{eff} gegen $1/RT_{eff}$ eine nahezu ideale Korrelation offerieren, die allerdings keine Aussagekraft besitzt, zeigt sich nach Aufhebung der Korrelation in Abb. 5b.3.7 und 5b.3.10 durch Auftragen von $GB^{an} - PA_{avg} / RT_{eff}$ gegen $1/RT_{eff}$, daß auch die Korrelation zwischen den Werten der FT-ICR-Messungen und den Werten der Sektorfeldmessungen (CID, MIKE) aufgehoben wird. Im Falle des Diamids **1b** liegen die ICR-Werte an einem Punkt vereinigt. Dieser Umstand ist bereits in Abb. 5b.3.5 zu erkennen. Offensichtlich liegt eine Fehlmessung vor. Anders ist die Situation im Fall des Diamids **1c**. In der Abb. 5b.3.8 laufen die erhaltenen Regressionsgeraden wie zu fordern in einen gemeinsamen Punkt zusammen. Die Auftragung der Abb. 5b.3.9 zeigt wieder eine ausgesprochen gute Korrelation. In der Abb. 5b.3.10 bleibt jedoch die gute Korrelation nur innerhalb der Werte bestehen, die mit dem FT-ICR erhalten wurden. Die Sektorfeldgeräte-

Daten liegen nicht mehr auf der selben Geraden. Dieser Unterschied der Korrelationsgeraden der Messungen am FT-ICR und am Sektorfeldgerät spiegelt sich in den erhaltenen Protonenaffinitäten PA und scheinbaren Entropiewerten der Protonierung $\Delta(\Delta S_{H^+}^0)_{eff}$ wieder ($PA^{FT-ICR} = 939$ kJ/mol, $PA^{Sekt.} = 950 \pm 6$ kJ/mol; $\Delta(\Delta S_{H^+}^0)_{eff}^{FT-ICR} = -0,3$ J/(mol · K), $\Delta(\Delta S_{H^+}^0)_{eff}^{Sekt.} = -11$ J/(mol · K)). Der Fehler, der sich bei Auftragung von $\ln[(AH^+)/((BH^+))]$ gegen $PA(B)$ durch den PA -Fehler der Referenzbasen von ± 4 kJ/mol ergibt, pflanzt sich in den daraus abgeleiteten Auftragungen von $GB^{an} - PA_{avg} / RT_{eff}$ gegen $1/RT_{eff}$ fort und vergrößert sich zunehmend. Bei einem angenommenen Konfidenzniveau von 90 % beträgt der Fehler im PA -Wert ± 6 kJ/mol und beim ermittelten $\Delta(\Delta S_{H^+}^0)_{eff}$ -Wert ± 10 J/(mol · K). Im Rahmen dieser Fehlerbreite stimmen beide Meßmethoden überein, wie man auch in Abb. 5b.3.10 erkennen kann.

Im Folgenden werden die Protonenaffinitäten und scheinbaren Entropiewerte der Protonierung der sekundären und tertiären Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamide dargestellt und besprochen. Abbildung 5b.3.11-5b.3.16 zeigen die Auftragungen von $\ln[(AH^+)/((BH^+))]$ gegen $PA(B)$ sowie $GB^{an} - PA_{avg} / RT_{eff}$ gegen $1/RT_{eff}$ für die Diamide **2a**, **2b** und **2c**. In Tabelle 5b.3.1 sind die ermittelten PA - und $\Delta(\Delta S_{H^+}^0)_{eff}$ -Werte der Messungen an beiden Gerätetypen aufgeführt. Die im Anhang aufgeführten Tabellen A.5b.3.1 und A. 5b.3.2 zeigen die relativen Intensitäten der protonierten Spezies des Diamids und der entsprechenden Referenzbasen aus den energieaufgelösten Stoßaktivierungsspektren bei variiertes *center-of-mass*-Energie (E_{cm}) der Diamide **2a-c** und **3a-c**. Die Auftragungen von GB^{an} / RT_{eff} gegen $1/RT_{eff}$ der Diamide **2a-c** und **3a-c** sind ebenfalls im Anhang dargestellt.

Tabelle 5b.3.1 PA - und $\Delta(\Delta S_{H^+}^0)_{eff}$ -Werte der Dicarboxamide, die am Sektorfeldgerät und am FT-ICR-Spektrometer ermittelt wurden.

Diamid	PA^a	PA^b	PA^c	$\Delta(\Delta S_{H^+}^0)^d$	$\Delta(\Delta S_{H^+}^0)^e$	$\Delta(\Delta S_{H^+}^0)^f$
1c	950	942	939	-11	-2	-0,3
2a	969	975	975	-16	-29	-30

2b	974	980	977	-11	-19	-19
2c	966	965	975	-12	-23	-40
3a	993	992	992	-13	-23	-23
3b	988	987	987	-5	-17	-17
3c	967	972	972	-10	-37	-37

^a *PA*-Werte der Messungen am Sektorefeldgerät in kJ/mol mit einem Fehler von ± 6 kJ/mol

^b *PA*-Werte der Messungen am FT-ICR-Spektrometer in kJ/mol, Fehler von ± 6 kJ/mol

^c *PA*-Werte in kJ/mol der FT-ICR-Messungen nach *Armentrout*, Fehler von ± 6 kJ/mol

^d effektive Entropiewerte der Protonierung in $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$, ermittelt am Sektorefeldgerät mit einem abgeschätzten Fehler von $\pm 5 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$

^e effektive Entropiewerte der Protonierung in $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$, ermittelt am FT-ICR

^f effektive Entropiewerte der Protonierung in $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$, ermittelt am FT-ICR nach *Armentrout*

Abb. 5b.3.11 Auftragung $\ln[(\text{AH}^+)/(\text{BH}^+)]$ gegen *PA*(B) von *endo,endo*-*N,N'*-Dimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamid **2a**

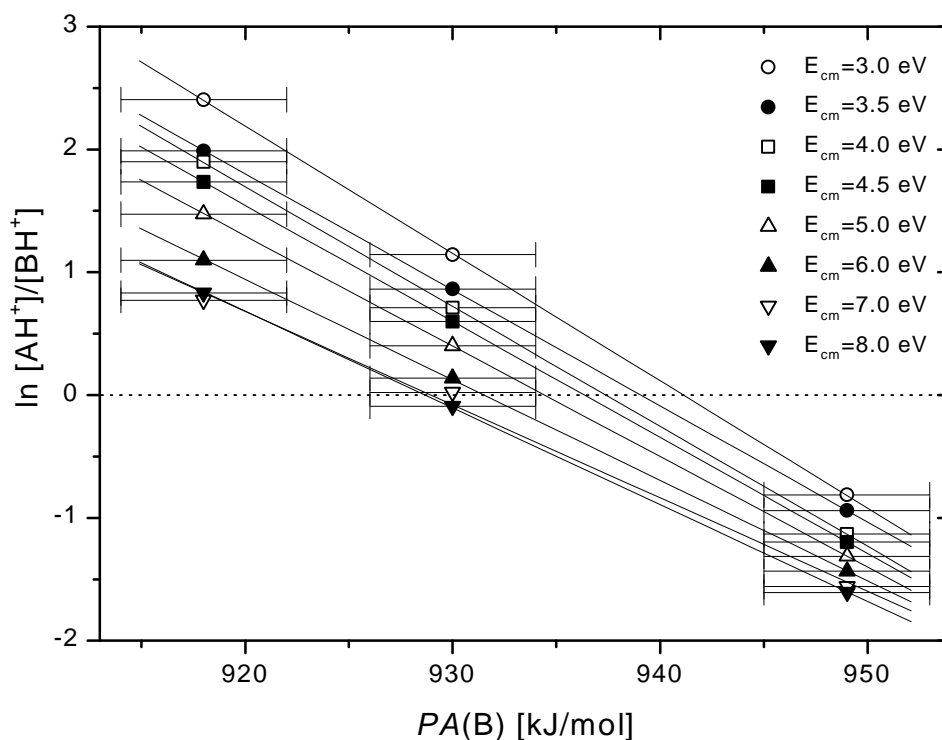


Abb. 5b.3.12 Auftragung von $GB^{an} - PA_{avg} / RT_{eff}$ gegen $1/RT_{eff}$ der energieaufgelösten Stoßaktivierungsspektren von *endo,endo*-N,N'-Dimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamid **2a** (einschließlich der beiden Werte aus den Messungen am Sektorfeldgerät)

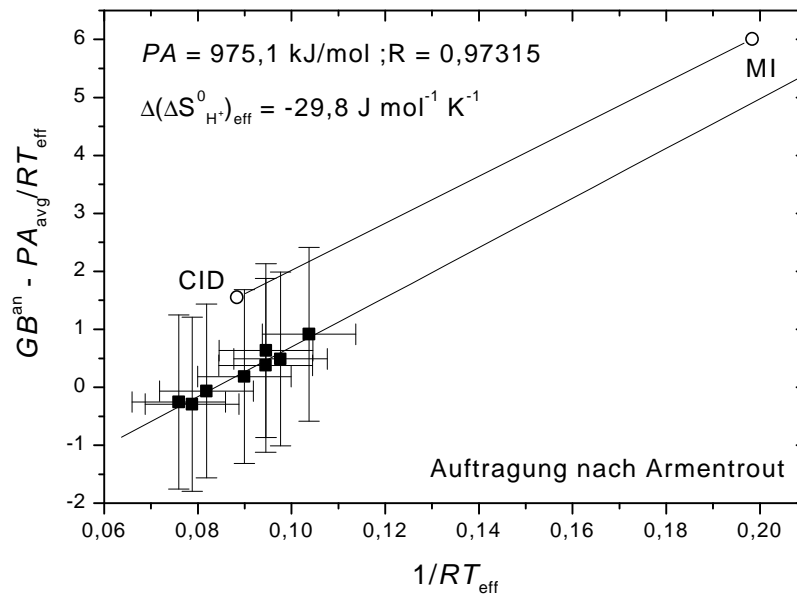


Abb. 5b.3.13 Auftragung $\ln[(AH^+)/[BH^+)]$ gegen $PA(B)$ von *exo,exo*-N,N'-Dimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamid **2b**

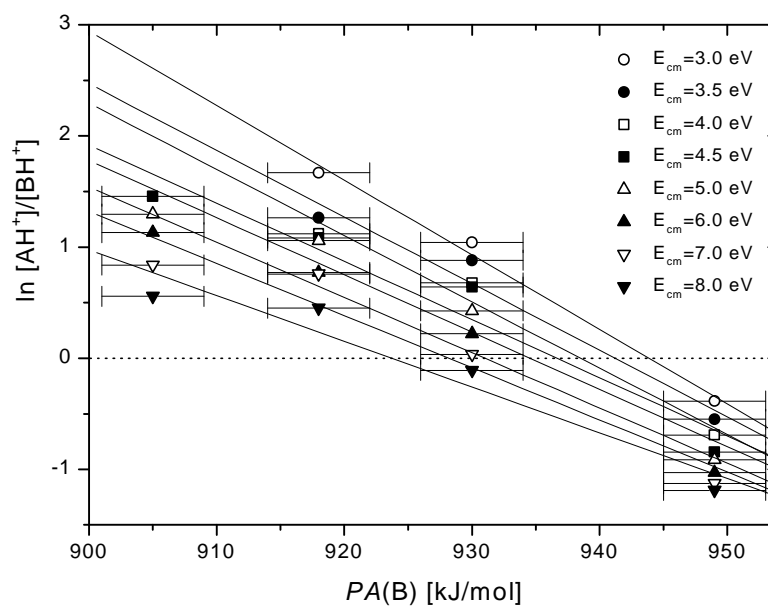


Abb. 5b.3.14 Auftragung von $GB^{an} - PA_{avg} / RT_{eff}$ gegen $1/RT_{eff}$ der energieaufgelösten Stoßaktivierungsspektren von *exo,exo*-N,N'-Dimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamid **2b** (einschließlich der beiden Werte aus den Messungen am Sektorfeldgerät)

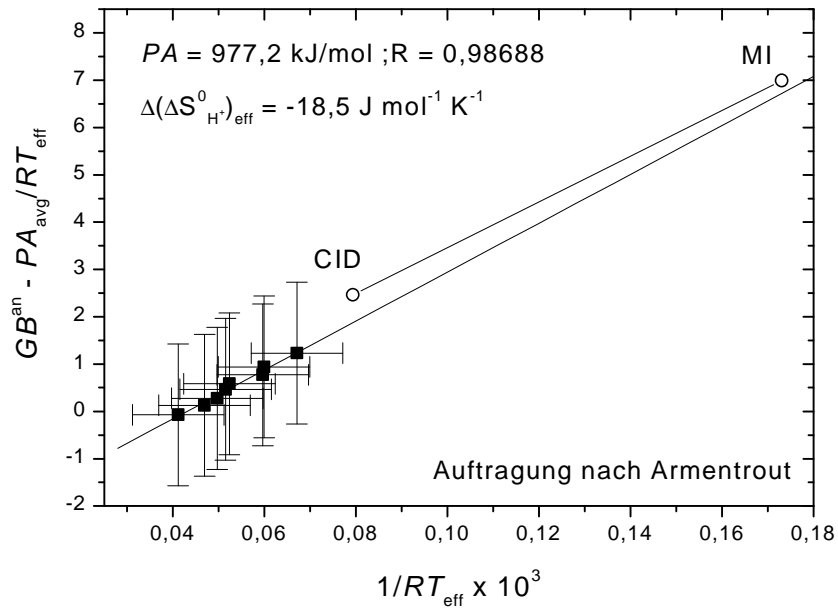


Abb. 5b.3.15 Auftragung $\ln[(AH^+)/[BH^+)]$ gegen $PA(B)$ *exo,endo*-N,N'-Dimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamid **2c**

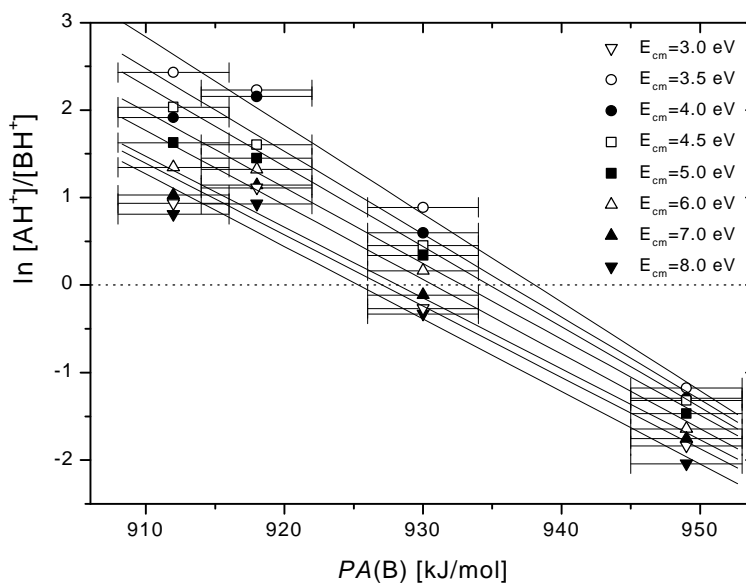
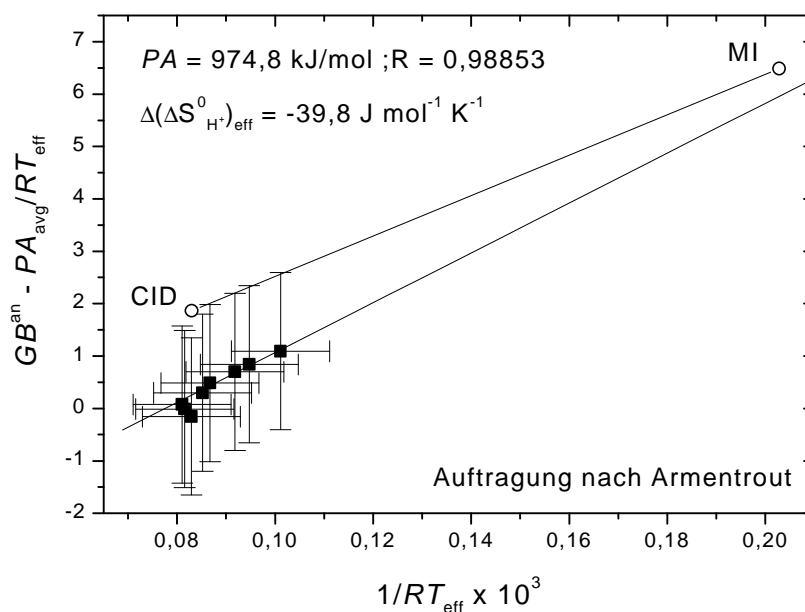


Abb. 5b.3.16 Auftragung von $GB^{an} - PA_{avg} / RT_{eff}$ gegen $1/RT_{eff}$ der energieaufgelösten Stoßaktivierungsspektren von *exo,endo*-N,N'-Dimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamid **2c** (einschließlich der beiden Werte aus den Messungen am Sektorfeldgerät)



Wie zuvor bei dem primären Diamid **1c**, zeigen auch die nach der Methode von *Armentrout* erstellten Auftragungen $GB^{an}-PA_{avg}/RT_{eff}$ gegen $1/RT_{eff}$ eine befriedigende Korrelation der Daten der FT-ICR-Messungen mit R-Werten $\geq 0,85$. Auffällig ist aber, daß die mit in die Auftragung aufgenommenen Messungen am Sektorfeldgerät (MI, CID), parallel verschoben liegen, wenn man eine Gerade zwischen diesen zwei Punkten bildet. Aus der Steigung beider Geraden werden die *PA*-Werte der untersuchten Diamide erhalten und aus dem y-Achsenabschnitt die Entropiewerte.

Die *PA*-Werte der beiden Messmethoden (Sektorfeld, FT-ICR) zeigen für die sekundären Diamide **2a-2c** eine im Bereich der Fehlergenauigkeit liegende Übereinstimmung der Werte. Dies trifft für die scheinbaren Entropiewerte der Protonierung $\Delta(\Delta S^0_{H^+})_{eff}$ nicht zu. Der $\Delta(\Delta S^0_{H^+})_{eff}$ -Wert der CERMS-Methode ist generell tiefer als der entsprechende Wert der Sektorfeldgeräte-Methode.

Auf den folgenden Seiten sind die Auftragungen von $\ln[(AH^+)/(BH^+)]$ gegen *PA*(B) bzw. $GB^{an} - PA_{avg} / RT_{eff}$ gegen $1/RT_{eff}$ der Diamide **3a**, **3b** und **3c** dargestellt. Die daraus

erhaltenen Protonenaffinitäten und Entropien der Protonierung sowie die korrespondierenden Daten aus den Sektorfeldgerät-Messungen sind in Tabelle 5b.3.1 aufgeführt.

Abb. 5b.3.17 Auftragung $\ln[(AH^+)/ (BH^+)]$ gegen $PA(B)$ von *endo,endo*-N,N,N',N'-Tetramethylbicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamid **3a**

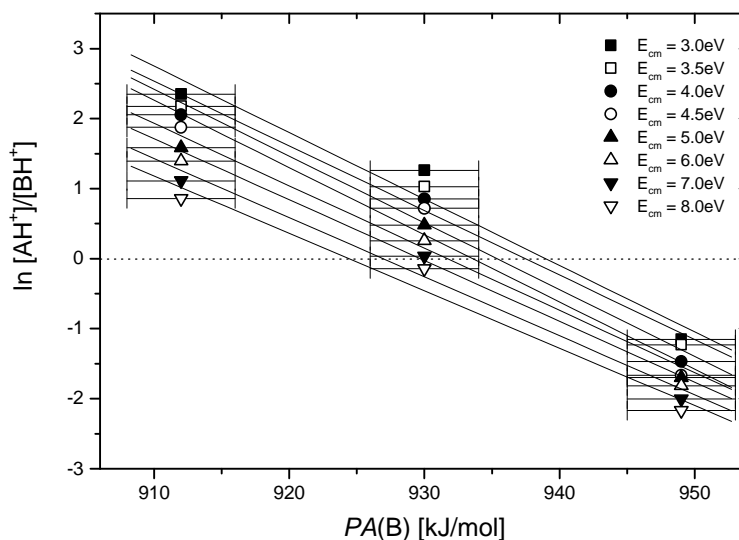


Abb. 5b.3.18 Auftragung von $GB^{an} - PA_{avg} / RT_{eff}$ gegen $1/RT_{eff}$ der energieaufgelösten Stoßaktivierungsspektren von *endo,endo*-N,N,N',N'-Tetramethylbicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamid **3a** (einschließlich der beiden Werte aus den Messungen am Sektorfeldgerät)

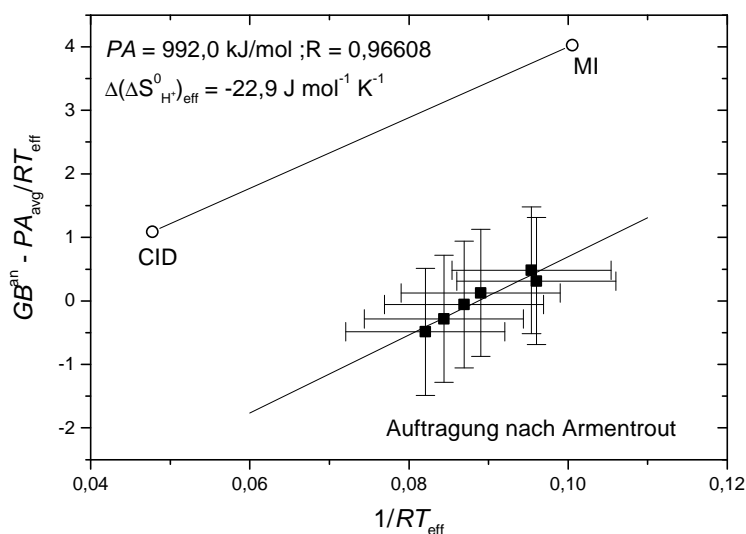


Abb. 5b.3.19 Auftragung $\ln[(\text{AH}^+)/(\text{BH}^+)]$ gegen $PA(\text{B})$ von *exo,exo*-N,N,N',N'-Tetramethylbicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamid **3b**

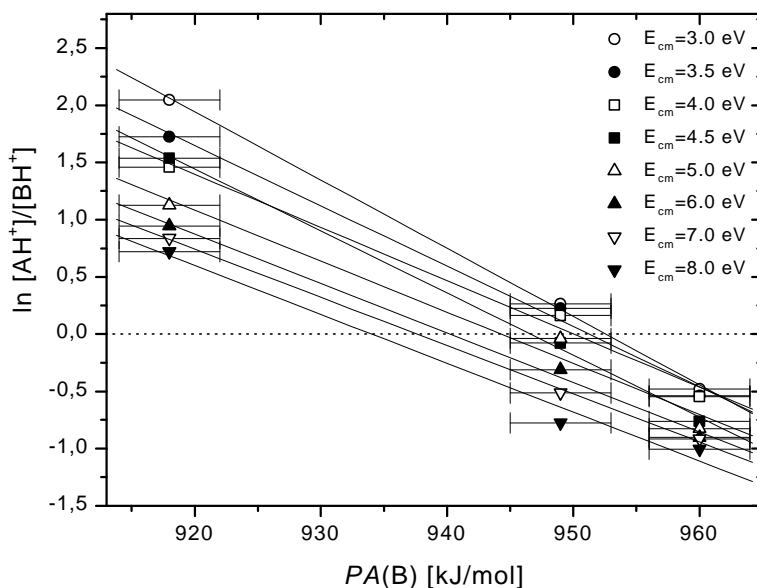


Abb. 5b.3.20 Auftragung von $GB^{an} - PA_{avg} / RT_{eff}$ gegen $1/RT_{eff}$ der energieaufgelösten Stoßaktivierungsspektren von *exo,exo*-N,N,N',N'-Tetramethylbicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamid **3b** (einschließlich der beiden Werte aus den Messungen am Sektorfeldgerät)

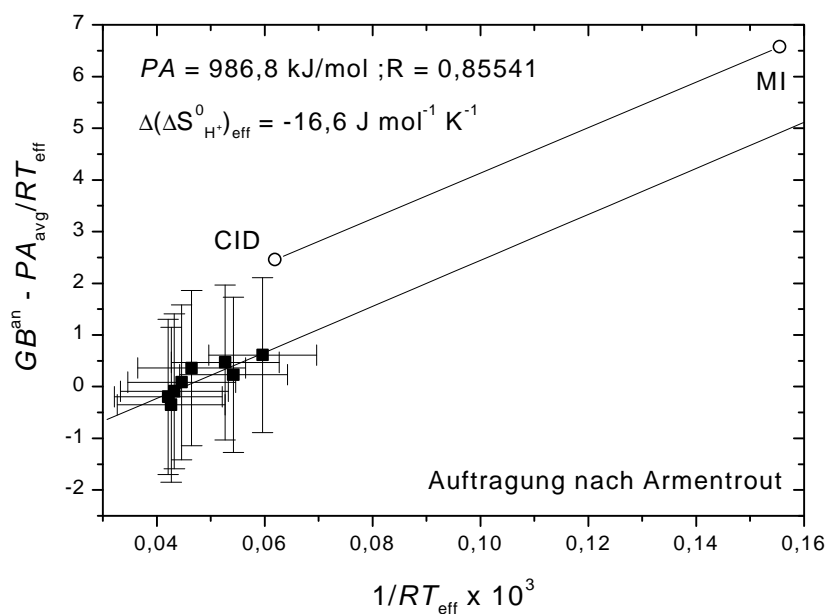


Abb. 5b.3.21 Auftragung $\ln[(\text{AH}^+)/(\text{BH}^+)]$ gegen $PA(\text{B})$ von *exo,endo*-N,N,N',N'-Tetramethylbicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamid **3c**

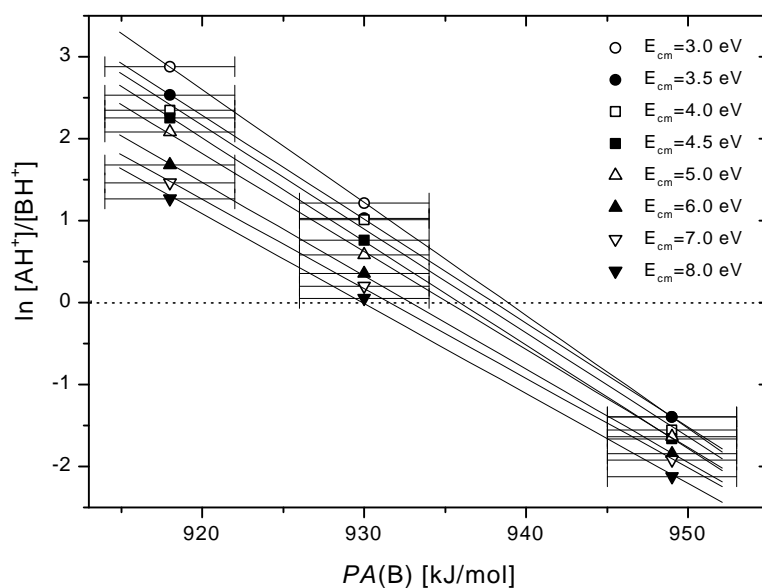
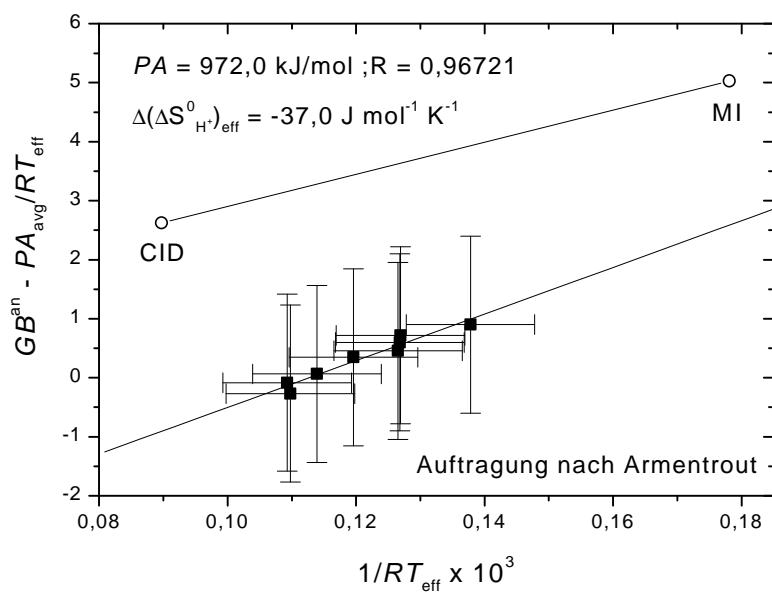


Abb. 5b.3.22 Auftragung von $GB^{an} - PA_{avg} / RT_{eff}$ gegen $1/RT_{eff}$ der energieaufgelösten Stoßaktivierungsspektren von *exo,endo*-N,N,N',N'-Tetramethylbicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamid **3c** (einschließlich der beiden Werte aus den Messungen am Sektorfeldgerät)



Die Werte der Protonenaffinitäten der tertiären Diamide **3a-3c**, die mit der CERMS-Technik am FT-ICR-Spektrometer ermittelt wurden, entsprechen im Rahmen des Fehlerbereichs den PA -Werten der Sektorfeldgeräte-Messungen. Die entsprechenden Entropiewerte der Protonierung liegen jedoch wiederum deutlich niedriger als die Werte der Sektorfeldgeräte-Messung. Ein wichtiges Kriterium für die Genauigkeit der FT-ICR-Methode ist, daß die Werte im Bereich des CID-Punktes aus der Sektorfeldgeräte-Messung liegen. Die Referenzbasen müssen so gewählt werden, daß $\ln([AH^+]/[BH^+])$ zwischen 3 und -3 liegt, da ansonsten das Signal/Rausch-Verhältnis bei der Bestimmung der Signalintensitäten zu ungünstig und der dynamische Bereich des FT-ICR-Geräts verlassen wird. Da dann bei der Bestimmung der PA - und $\Delta(\Delta S_{H^+}^0)_{eff}$ -Werte nur sehr wenige (3-4) Referenzbasen zur Verfügung stehen, die die erforderlichen Kriterien erfüllen, ergeben sich besonders bei den scheinbaren Entropiewerten Fehler von $\pm 50 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$.

5b.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Eine Erweiterung der *kinetischen* Methode am Sektorfeldgerät, die eine Bestimmung der Protonenaffinität und effektiven Entropie der Protonierungen bei zwei unterschiedlichen inneren Energien erlaubt, stellt die *kinetische* Methode mit Hilfe der CERMS-Technik der FT-ICR-Spektrometrie dar. Vorteil dieser Technik ist die Möglichkeit, einem protonengebundenen Heterodimeren gezielt innere Energie E_{cm} zuführen zu können. Dadurch kann die *kinetische* Methode bei mehreren unterschiedlichen inneren Energien des protonengebundenen Heterodimeren verwendet werden.

Diese Methode eignet sich zur Bestimmung von Protonenaffinitäten flüchtiger Substanzen. Sie ist jedoch durch die limitierte Anzahl an verfügbaren Referenzbasen B nur eingeschränkt anwendbar. Problematisch ist eine Auswertung zur Bestimmung der Protonenaffinitäten und Entropiewerte der Protonierungen durch Auftragung von GB^{an}/RT_{eff} gegen $1/RT_{eff}$. Die für diese Auftragung benötigten Daten werden beide Male aus der Auftragung $\ln [(AH^+)/ (BH^+)]$ gegen $PA(B)$ erhalten, wobei die Steigung der erhaltenen Geraden $1/RT_{eff}$ und der y-Achsenabschnitt GB^{an}/RT_{eff} entspricht. Daher sind bei der anschließenden Auftragung GB^{an}/RT_{eff} gegen $1/RT_{eff}$ die Datenpunkte streng korreliert. Durch Aufhebung dieser Korrelation nach der Methode von *Armentrout*, indem man $GB^{an}-PA_{avg}/RT_{eff}$ gegen $1/RT_{eff}$

aufträgt, können statistische Fehler der Datenpunkte deutlich gemacht werden. Die Steigung der Geraden bleibt erhalten. Lediglich der y-Achsenabschnitt verschiebt sich.

Die Entropiewerte der Protonierung $\Delta(\Delta S_{H^+}^0)_{eff}$, die durch die CERMS-Technik bestimmt und nach der Methode von *Armentrout* ausgewertet wurden, weisen mit ± 50 J/(mol·K) einen sehr hohen Fehler auf. Eine sinnvolle Diskussion der Entropiewerte der Protonierung, die mittels der CERMS-Technik am FT-ICR-Spektrometer ermittelt werden, ist demnach nicht möglich. Eine Ursache für diese großen Fehler bei $\Delta(\Delta S_{H^+}^0)_{eff}$ ist der begrenzte dynamische Meßbereich bei der $\ln[(AH^+)/ (BH^+)]$ -Bestimmung. Liegt der Intensitätsunterschied von $[AH^+]$ und $[BH^+]$ bereits außerhalb des dynamischen Meßbereichs, so führen diese Fehler zur einer falschen Bestimmung von T_{eff} , was wiederum zu einem großen Fehler bei $\Delta(\Delta S_{H^+}^0)_{eff}$ führt. Minimiert wird dieser Fehler, wenn genügend Referenzbasen zur Verfügung stehen, die zu einem $\ln[(AH^+)/ (BH^+)]$ führen, der innerhalb des dynamischen Meßbereichs des FT-ICR-Spektrometers liegt.

Die Bestimmung der *PA*-Werte am FT-ICR-Spektrometer gelingt dagegen sehr gut. Der Fehler in den *PA*-Werten der untersuchten Diamide **1b**, **1c**, **2a**, **2b**, **2c**, **3a**, **3b** und **3c** entspricht dem Fehler (± 6 kJ/mol) in den erhaltenen *PA*-Werten bei der Durchführung der Messungen am Sektorfeldgerät.

6. Freisetzung kinetischer Energie (KER) bei der Dissoziation metastabiler, protonengebundener Dicarboxamid-Amin-Cluster

Die Kenntnis der Freisetzung der kinetischen Energie (KER) bei der Bildung von Fragmentationen durch unimolekulare Reaktionen in der Gasphase dient zur Untersuchung der Eigenschaften der Energiehyperpotentialfläche. Mit Hilfe dieser Methode werden z.B. Erkenntnisse über die Struktur des aktivierten Zerfallskomplexes erhalten.^{136,137} Diese Methode zeigt, falls vorhanden, Unterschiede in den Strukturen der aktivierten Komplexe bzw. der Übergangszustände durch den unterschiedlichen KER-Wert des Fragmentationensignals. Außerdem können Aussagen über die Mechanismen der Zerfallsprozesse gemacht werden.⁴⁶ Es ist möglich, durch eine quantitative Analyse des KER-Wertes zwischen einfachen Bindungsbrüchen und komplizierten Umlagerungsreaktionen zu unterscheiden. Dabei wird bei einfachen Bindungsbrüchen ein KER-Wert von < 40 meV erwartet, während Umlagerungsreaktionen KER-Werte von mehreren hundert meV aufweisen können. Problematisch wird es allerdings, wenn vor der Fragmentierung Isomerisierungen auftreten, die geschwindigkeitsbestimmend sind.¹³⁸

Bei der Untersuchung der Dissoziation protonengebundener heterodimerer Dicarboxamid-Amin-Cluster mittels der *kinetischen* Methode sind Aussagen über die Art des aktivierten Zerfallskomplexes zur Bestimmung der Gasphasenbasizitäten und Protonenaffinitäten wichtig. Große KER-Werte zeigen zusätzliche Aktivierungsbarrieren für die Dissoziation an. Dies bedeutet, daß die vereinfachenden Annahmen der kinetischen Methode nicht zutreffen. Bei kleinen KER-Werten (< 20 meV) sind Aktivierungsbarrieren nicht zu erwarten, können jedoch nicht ausgeschlossen werden.⁵²

Vor diesem Hintergrund wurden zur Charakterisierung des KER der T^* -Wert (wahrscheinlichster Betrag der Freisetzung kinetischer Energie) der protonengebundenen, metastabilen Heterodimeren ermittelt, die bei der Bestimmung der PA -Werte der Diamide mittels der *kinetischen* Methode beurteilt wurden. Zur Berechnung der Verteilungsfunktion der freigesetzten kinetischen Energie (KERD) wurde nur der Peak des protonierten Dicarboxamids herangezogen. Die Berechnung der Verteilungsfunktion der freigesetzten kinetischen Energie erfolgte nach der Methode von *Szilagy* und *Vekey*.⁵⁹ Die T^* -Werte entsprechen dem wahrscheinlichsten T -Wert der Verteilungsfunktion (Gl. (6. 1)).

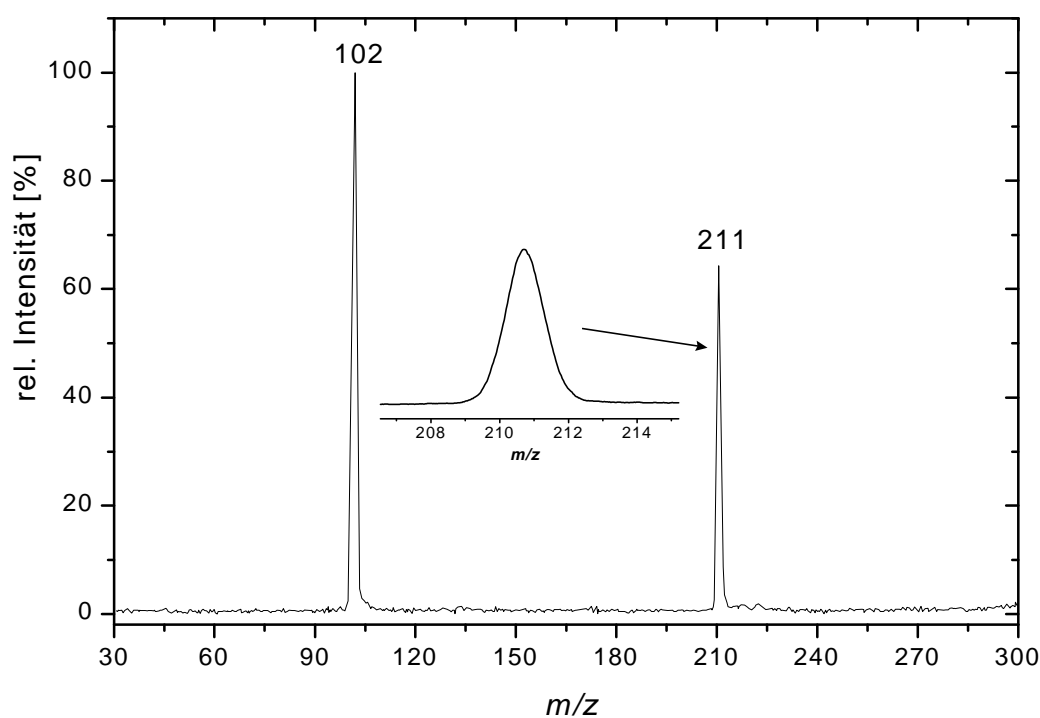
$$P \approx e^z \exp\left(\frac{-e}{k_B T^\#}\right) \quad 0 \leq z \leq 1 \quad (6.1)$$

In dieser Gleichung ist e die kinetische Energie, k_B die Boltzmannkonstante, $T^\#$ die Temperatur des aktivierten Komplexes und z ein Anpassungsparameter.

6.1 Freisetzung der kinetischen Energie bei der Dissoziation protonengebundener Dicarboxamid-Amin-Cluster

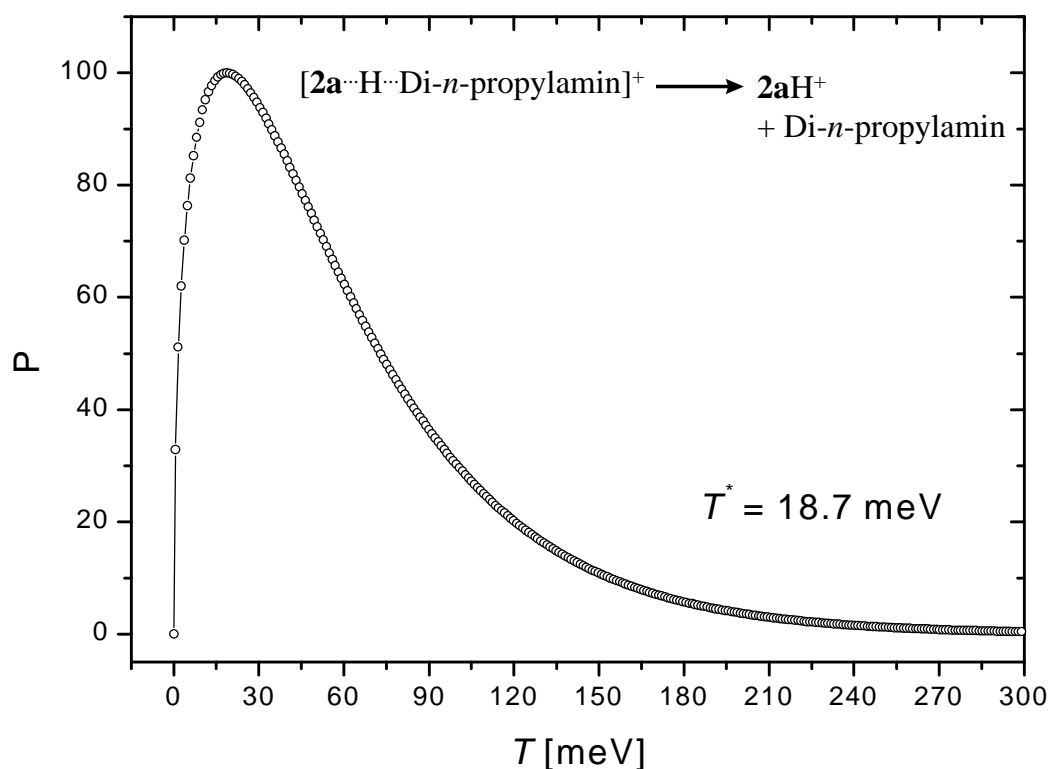
Die KER-Werte (T^*) der mit der kinetischen Methode untersuchten protonengebundenen metastabilen Dicarboxamid-Amin-Cluster sind in Tab. 6.1 bis 6.12 aufgeführt. Sie sind alle relativ niedrig (< 40 meV). Die Bestimmung des KER-Wertes erfolgte mit Hilfe der MIKE-Spektren dieser Cluster, die in allen Fällen nur zwei signifikante Fragmentierungen aufweisen, die Bildung der protonierten Referenzbase BH^+ und des protonierten Dicarboxamids AH^+ (Abb. 6.1 und 6.2). Alle erhaltenen Signale sind Gauß-förmig.

Abb. 6.1 MIKE-Spektrum des protonengebundenen Heterodimers **2a** mit Di-*n*-propylamin (m/z 310); (m/z 211: [**2a**H⁺]; m/z 102: [Di-*n*-propylaminH⁺])



In Abb. 6.1 ist beispielhaft das MIKE-Spektrum des protonengebundenen Heterodimers von Verbindung **2a** mit Di-*n*-propylamin dargestellt.

Abb. 6.2 Verteilungsfunktion der freigesetzten kinetischen Energie (KERD) des Fragmentions m/z 211 für den Zerfall des protonengebundenen Heterodimers von **2a** und Di-*n*-propylamin



In Tabelle 6.1 bis 6.9 sind die T^* -Werte der 2,3-Diamide **1a-3a**, **1b-3b** und **1c-3c** dargestellt. Alle T^* -Werte liegen bis auf zwei Ausnahmen unterhalb von 40 meV, jedoch oberhalb der Werte protonengebundener Monoamid-Amin Cluster (< 20 meV).³² Diese Erhöhung der T^* -Werte ist wahrscheinlich auf Restgasmoleküle im dritten feldfreien Raum des Massenspektrometers zurückzuführen, die Stöße mit den Ionen durchführen und damit zur Signalverbreiterung bei den Fragmentationen beitragen. Ein Zusammenhang zwischen dem KER-Wert und der Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade der Dicarboxamid-Amin Cluster, wie vor allem bei der Dissoziation von unverzweigten protonengebundenen Homodimeren verschiedener Monoamide beobachtet wurde^{32,139}, ist deswegen nicht zu erkennen.

Tabelle 6.1 T^* -Werte für die unimolekulare Dissoziation der protonengebundenen Heterodimere $[1a \cdots H \cdots B]^+$ von **1a** mit Referenzbase B

Base(B)	$PA(B)^a$	T^{*b}	$3N-6^c$
<i>n</i> -Propylamin	918	29,8	117
<i>sec</i> -Butylamin	925	48,9	126
Diethylamin	952	32,8	126
Di- <i>n</i> -propylamin	962	50,4	144

^a PA -Werte in kJ/mol mit einem Fehler von ± 4 kJ/mol aus Lit. 96.

^b T^* -Werte in meV mit einem abgeschätztem Fehler von ± 2 meV.

^c Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade des Dimers mit N gleich Anzahl der Atome

Tabelle 6.2 T^* -Werte für die unimolekulare Dissoziation der protonengebundenen Heterodimere $[2a \cdots H \cdots B]^+$ von **2a** mit Referenzbase B

Base(B)	$PA(B)^a$	T^{*b}	$3N-6^c$
Cyclohexylamin	934	22,8	156
<i>tert.</i> -Butylamin	937	27,0	144
Diethylamin	952	25,6	144
Di- <i>n</i> -propylamin	962	18,7	162
Di- <i>iso</i> -propylamin	972	26,8	162

^a PA -Werte in kJ/mol mit einem Fehler von ± 4 kJ/mol aus Lit. 96.

^b T^* -Werte in meV mit einem abgeschätztem Fehler von ± 2 meV.

^c Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade des Dimers mit N gleich Anzahl der Atome

Tabelle 6.3 T^* -Werte für die unimolekulare Dissoziation der protonengebundenen Heterodimere $[3a \cdots H \cdots B]^+$ von **3a** mit Referenzbase B

Base	$PA(B)^a$	T^{*b}	$3N-6^c$
Diethylamin	952	24,3	162
Di- <i>iso</i> -propylamin	972	21,5	162
Di- <i>sec</i> -butylamin	980	19,9	198
Triethylamin	982	18,6	162

^a PA -Werte in kJ/mol mit einem Fehler von ± 4 kJ/mol aus Lit. 96.

^b T^* -Werte in meV mit einem abgeschätztem Fehler von ± 2 meV.

^c Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade des Dimers mit N gleich Anzahl der Atome

Tabelle 6.4 T^* -Werte für die unimolekulare Dissoziation der protonengebundenen Heterodimere $[\mathbf{1b} \cdots \text{H} \cdots \text{B}]^+$ von $\mathbf{1b}$ mit Referenzbase B

Base(B)	$PA(\text{B})^a$	T^{*b}	$3N-6^c$
Cyclohexylamin	934	20,4	138
<i>tert.</i> -Butylamin	937	17,3	96
Diethylamin	952	17,0	96
Di- <i>n</i> -propylamin	962	10,9	144

^a PA -Werte in kJ/mol mit einem Fehler von ± 4 kJ/mol aus Lit. 96.

^b T^* -Werte in meV mit einem abgeschätztem Fehler von ± 2 meV.

^c Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade des Dimers mit N gleich Anzahl der Atome

Tabelle 6.5 T^* -Werte für die unimolekulare Dissoziation der protonengebundenen Heterodimere $[\mathbf{2b} \cdots \text{H} \cdots \text{B}]^+$ von $\mathbf{2b}$ mit Referenzbase B

Base(B)	$PA(\text{B})^a$	T^{*b}	$3N-6^c$
<i>sec</i> -Butylamin	925	20,7	144
Cyclohexylamin	934	16,3	156
Diethylamin	952	23,7	144
Di- <i>n</i> -propylamin	962	17,4	162
Di- <i>n</i> -butylamin	968	18,1	180
Di- <i>iso</i> -propylamin	972	15,8	162

^a PA -Werte in kJ/mol mit einem Fehler von ± 4 kJ/mol aus Lit. 96.

^b T^* -Werte in meV mit einem abgeschätztem Fehler von ± 2 meV.

^c Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade des Dimers mit N gleich Anzahl der Atome

Tabelle 6.6 T^* -Werte für die unimolekulare Dissoziation der protonengebundenen Heterodimere $[\mathbf{3b} \cdots \text{H} \cdots \text{B}]^+$ von $\mathbf{3b}$ mit Referenzbase B

Base(B)	$PA(\text{B})^a$	T^{*b}	$3N-6^c$
Di- <i>n</i> -propylamin	962	24,3	180
Di- <i>iso</i> -propylamin	972	21,5	180
Triethylamin	982	28,0	180

^a PA -Werte in kJ/mol mit einem Fehler von ± 4 kJ/mol aus Lit. 96.

^b T^* -Werte in meV mit einem abgeschätztem Fehler von ± 2 meV.

^c Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade des Dimers mit N gleich Anzahl der Atome

Tabelle 6.7 T^* -Werte für die unimolekulare Dissoziation der protonengebundenen Heterodimere $[\mathbf{1c} \cdots \text{H} \cdots \text{B}]^+$ von $\mathbf{1c}$ mit Referenzbase B

Base(B)	$PA(\text{B})^a$	T^{*b}	$3N-6^c$
<i>n</i> -Propylamin	918	33,3	117
<i>sec</i> -Butylamin	925	28,8	126
Di- <i>n</i> -propylamin	962	15,5	144
Di- <i>iso</i> -propylamin	972	33,5	144

^a PA -Werte in kJ/mol mit einem Fehler von ± 4 kJ/mol aus Lit. 96.

^b T^* -Werte in meV mit einem abgeschätztem Fehler von ± 2 meV.

^c Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade des Dimers mit N gleich Anzahl der Atome

Tabelle 6.8 T^* -Werte für die unimolekulare Dissoziation der protonengebundenen Heterodimere $[\mathbf{2c} \cdots \text{H} \cdots \text{B}]^+$ von $\mathbf{2c}$ mit Referenzbase B

Base(B)	$PA(\text{B})^a$	T^{*b}	$3N-6^c$
<i>n</i> -Propylamin	918	18,2	144
<i>sec</i> -Butylamin	925	23,8	153
Diethylamin	952	24,4	153
Di- <i>n</i> -propylamin	962	17,4	162

^a PA -Werte in kJ/mol mit einem Fehler von ± 4 kJ/mol aus Lit. 96.

^b T^* -Werte in meV mit einem abgeschätztem Fehler von ± 2 meV.

^c Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade des Dimers mit N gleich Anzahl der Atome

Tabelle 6.9 T^* -Werte für die unimolekulare Dissoziation der protonengebundenen Heterodimere $[\mathbf{3c} \cdots \text{H} \cdots \text{B}]^+$ von $\mathbf{3c}$ mit Referenzbase B

Base(B)	$PA(\text{B})^a$	T^{*b}	$3N-6^c$
Cyclohexylamin	937	21,4	174
Diethylamin	952	20,4	162
Di- <i>n</i> -propylamin	962	21,7	180
Di- <i>iso</i> -propylamin	972	19,7	180
Di- <i>sec</i> -butylamin	980	22,3	198

^a PA -Werte in kJ/mol mit einem Fehler von ± 4 kJ/mol aus Lit. 96.

^b T^* -Werte in meV mit einem abgeschätztem Fehler von ± 2 meV.

^c Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade des Dimers mit N gleich Anzahl der Atome

Im Folgenden werden die T^* -Auswertungen aus den KERD-Funktionen der Bicyclo[2.2.1]heptan-2,5-dicarboxamide (**1d-3d**) besprochen. Die KER-Werte bei der Dissoziation der protonengebundenen Heterodimere dieser Diamide weisen keine nennenswerten Unterschiede zu den 2,3-disubstituierten Diamiden auf. Alle Signale in den MIKE-Spektren sind Gauß-förmig. In Abb. 6.3 ist das MIKE-Spektrum und in Abb. 6.4 die Verteilungsfunktion der freigesetzten kinetischen Energie des protonengebundenen Heterodimers aus *endo,endo*-Bicyclo[2.2.1]heptan-2,5-dicarbonsäurediamid (**1d**) und Diethylamin beispielhaft aufgeführt. Die ermittelten KER-Werte aus den MIKE-Spektren der protonengebundenen Heterodimere dieser Substanzklasse sind in Tabelle 6.10 - 6.12 dargestellt.

Abb. 6.3 MIKE-Spektrum des protonengebundenen Heterodimers **1d** mit Diethylamin (m/z 256); (m/z 183: [**1d**H⁺]; m/z 74: [DiethylaminH⁺])

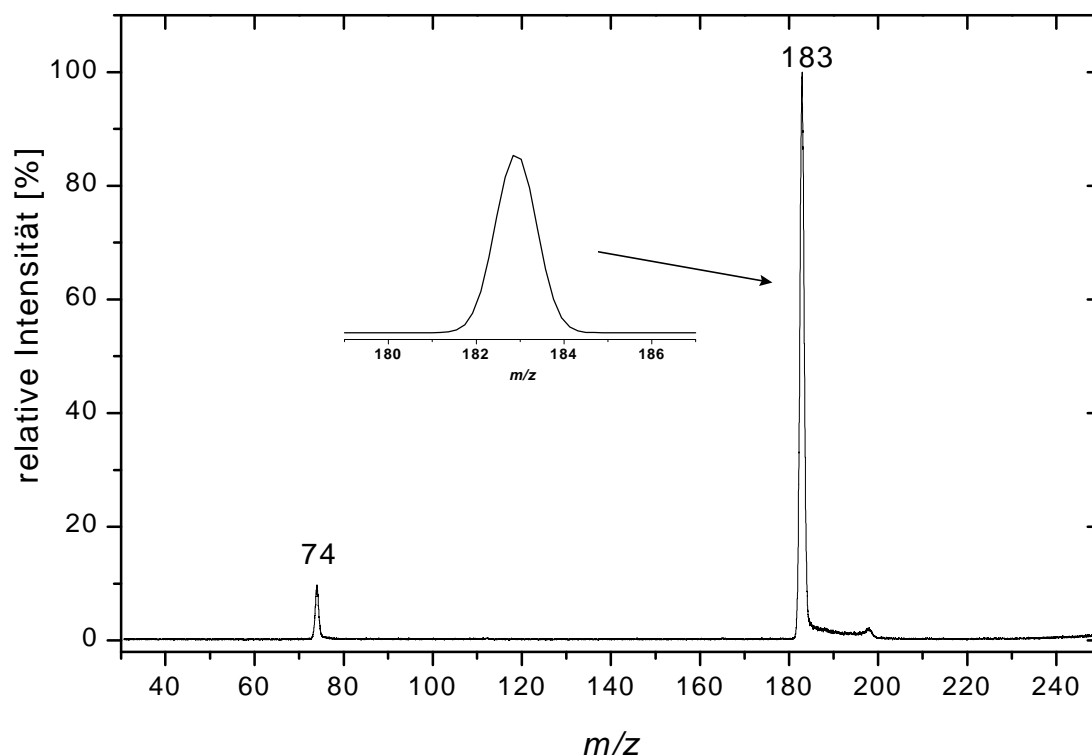


Abb. 6.4 Verteilungsfunktion der freigesetzten kinetischen Energie (KERD) des Fragmentations m/z 183 für den Zerfall des protonengebundenen Heterodimers von **1d** und Diethylamin

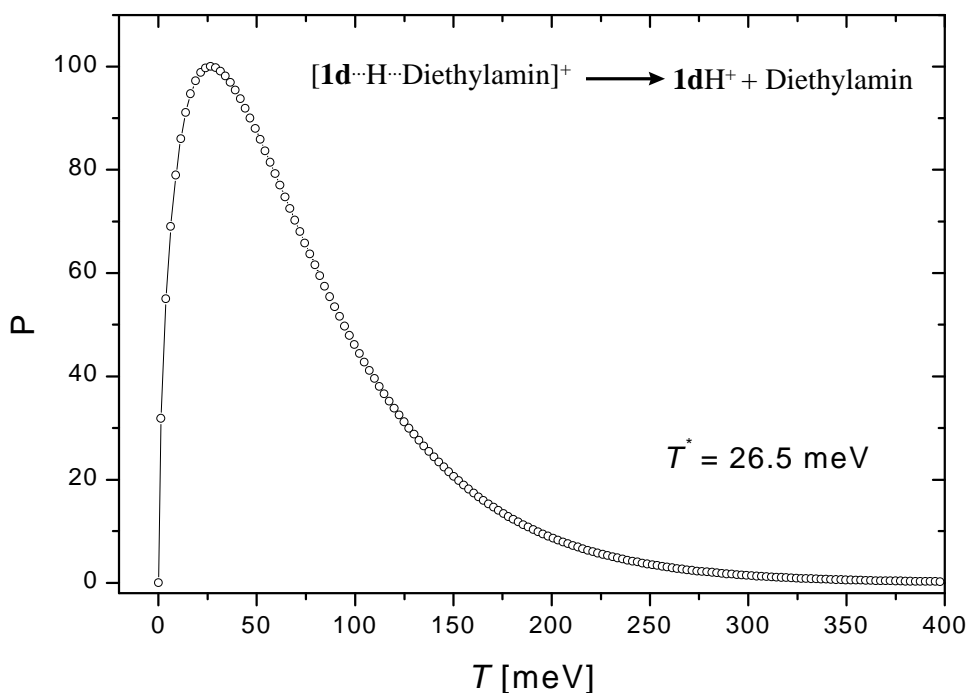


Tabelle 6.10 T^* -Werte für die unimolekulare Dissoziation der protonengebundenen Heterodimere $[1d \cdots H \cdots B]^+$ von **1d** mit Referenzbase B

Base(B)	$PA(B)^a$	T^{*b}	$3N-6^c$
<i>n</i> -Propylamin	918	25,5	117
<i>n</i> -Butylamin	921	30,1	126
<i>sec</i> -Butylamin	925	26,3	126
Cyclohexylamin	934	31,1	138
Diethylamin	952	26,5	126
Di- <i>iso</i> -propylamin	972	19,9	144
Triethylamin	982	12,5	144

^a PA -Werte in kJ/mol mit einem Fehler von ± 4 kJ/mol aus Lit. 96.

^b T^* -Werte in meV mit einem abgeschätztem Fehler von ± 2 meV.

^c Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade des Dimers mit N gleich Anzahl der Atome

Tabelle 6.11 T^* -Werte für die unimolekulare Dissoziation der protonengebundenen Heterodimere $[2\mathbf{d} \cdots \text{H} \cdots \text{B}]^+$ von $2\mathbf{d}$ mit Referenzbase B

Base(B)	$PA(\text{B})^a$	T^{*b}	$3N-6^c$
<i>sec</i> -Butylamin	925	26,5	144
Cyclohexylamin	934	28,7	156
<i>tert.</i> -Butylamin	937	30,5	144
Diethylamin	952	19,7	144
N,N-Dimethylethylamin	960	28,6	144
Di- <i>n</i> -propylamin	962	25,9	162
Di- <i>iso</i> -propylamin	972	21,0	162
Di- <i>sec</i> -butylamin	980	21,4	180

^a PA -Werte in kJ/mol mit einem Fehler von ± 4 kJ/mol aus Lit. 96.

^b T^* -Werte in meV mit einem abgeschätztem Fehler von ± 2 meV.

^c Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade des Dimers mit N gleich Anzahl der Atome

Tabelle 6.12 T^* -Werte für die unimolekulare Dissoziation der protonengebundenen Heterodimere $[3\mathbf{d} \cdots \text{H} \cdots \text{B}]^+$ von $3\mathbf{d}$ mit Referenzbase B

Base(B)	$PA(\text{B})^a$	T^{*b}	$3N-6^c$
Cyclohexylamin	934	23,2	174
<i>tert.</i> -Butylamin	937	20,9	162
Diethylamin	952	27,6	162
N,N-Dimethylethylamin	960	24,2	162
Di- <i>n</i> -propylamin	962	31,3	180
Di- <i>iso</i> -propylamin	972	27,2	180
Di- <i>sec</i> -butylamin	980	27,5	198

^a PA -Werte in kJ/mol mit einem Fehler von ± 4 kJ/mol aus Lit. 96.

^b T^* -Werte in meV mit einem abgeschätztem Fehler von ± 2 meV.

^c Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade des Dimers mit N gleich Anzahl der Atome

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß in den MIKE-Spektren der protonengebundenen Heterodimere der Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamide und Bicyclo[2.2.1]heptan-2,5-dicarboxamide nur zwei intensive Fragmentationensignale beobachtet werden. Zum einen das Signal der protonierten Referenzbase BH^+ und zum anderen das Signal des jeweiligen protonierten Dicarboxamids AH^+ . Es findet also nur die Bindungsspaltung der Protonenbrücke zwischen der Base B und dem Dicarboxamid A statt.

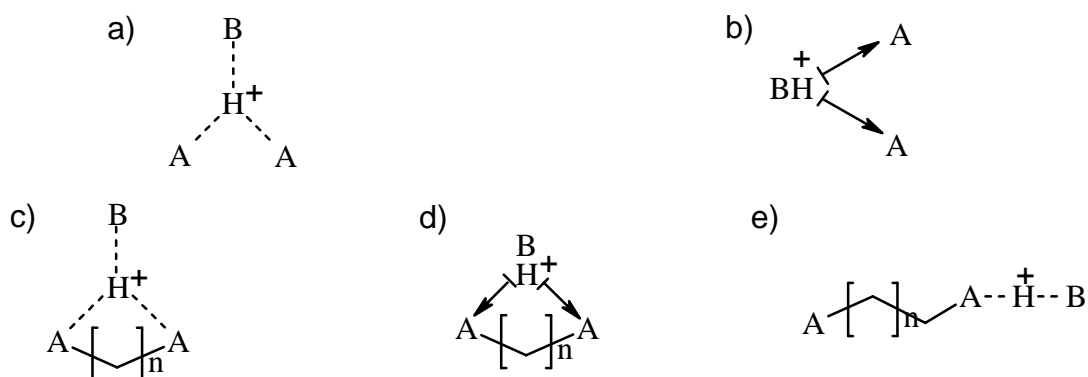
In allen MIKE-Spektren werden ausschließlich Gauß-förmige Signale beobachtet. Die freigesetzten kinetischen Energien T^* bei der Dissoziation der metastabilen, protonengebundenen Heterodimeren liegen bis auf zwei Ausnahmen alle unter 40 meV. Damit wird in keinem Fall ein Hinweis auf zusätzliche Aktivierungsbarrieren bei der Dissoziation der Heterodimere gefunden.

7. Ligandenaustauschreaktionen protonengebundener Dicarboxamid-Cluster

Protonengebundene Cluster zeichnen sich oft durch eine große Stabilität aus. Daher können solche Spezies in der Gasphase unter Verwendung der FT-ICR-Spektrometrie untersucht werden. Protonengebundene Dimere besitzen zwischen den beiden Monomeren eine Protonenbrücke, deren Stärke von den Eigenschaften der beiden Moleküle abhängig ist. Hierbei muß zwischen protonengebundenen Homo- und Heterodimeren unterschieden werden. Es wird angenommen, daß die Stärke einer Protonenbrücke in solchen Clustern entscheidend von der Protonenaffinität der Monomere und bei Heterodimeren von der Differenz der Protonenaffinitäten beider Monomere abhängt.³²

Für protonengebundene Trimere sind mehrere Strukturen möglich. So kann das Proton alle drei Moleküle untereinander in einer „gegabelten Wasserstoffbrücke“ verbinden (Abb. 7.1a). Es ist jedoch auch möglich, daß zwei Moleküle an das dritte protonierte Molekül durch Ion/Dipol-Wechselwirkung gebunden sind, so daß es sich um eine Art „Solvatstruktur“ handelt (Abb. 7.1b). Bei Heteroclustern dieser Struktur wird das Molekül mit der höheren Protonenaffinität protoniert. Eine interessante dritte Möglichkeit der Ausbildung protonengebundener Heterodimere sind Cluster von Dicarboxamiden mit basischen Molekülen. Bei den aliphatischen Dicarboxamiden stehen zwei Amidgruppen zur Verfügung, die mit einer weiteren Base eine Protonenbrücke ausbilden können. Ähnlich wie bei den protonenverbrückten Trimeren können dabei mehrere Möglichkeiten der Bindungsbildung vorliegen. Bei diesen Heteroclustern sind gleich drei Bindungstypen möglich. Zum einen eine „gegabelte Wasserstoffbrücke“, ähnlich wie bei den protonenverbrückten Trimeren, jedoch mit dem Unterschied, daß sich zwei an der Protonenbrücke beteiligte Funktionalitäten an einem Molekül, dem Dicarboxamid, befinden (Abb. 7.1c). Zum anderen ist eine Ion/Dipol-Wechselwirkung möglich, bei der das Proton an einem Monomeren lokalisiert ist und die Amidgruppen der Dicarboxamide quasi als „solvatisierende Zange“ fungieren (Abb. 7.1d). Die dritte Möglichkeit der Bindung ist eine Protonenbrücke, die zwischen der funktionellen Gruppe der Base und nur einer Amidgruppe des Dicarboxamids lokalisiert ist (Abb. 7.1e). Hinweise auf die Struktur und die Eigenschaften dieser Spezies können die Ligandenaustauschreaktionen dieser Cluster mit verschiedenen Aminen unterschiedlicher Protonenaffinität geben.

Abb. 7.1 Mögliche Strukturen eines protonierten Heteroclusters $[A_2BH]^+$, a und b, und eines Dicarboxamid-Clusters, c, d und e



Erste Untersuchungen von protonierten Molekülclustern wurden von *Kebarle et al.* bei Studien zur Solvatisierung von H_3O^+ durchgeführt.¹⁴⁰⁻¹⁴² Dabei wurde die Bildung von Solvatschalen beobachtet. So ist der Cluster $H_3O^+(H_2O)_3$ im Verhältnis zu höheren Clustern besonders stabil. Später folgten Untersuchungen zur Solvatisierung gemischter protonierter Cluster, bei denen jedoch nicht für alle protonierten Moleküle eine besondere Stabilität bestimmter Clustergrößen beobachtet wird.¹⁴³⁻¹⁴⁵

Ion/Molekül-Reaktionen protonengebundener Cluster sind von großem Interesse, da sie eine Lücke zwischen der Chemie in Lösung und in der Gasphase schließen. Speziell die Reaktivität protonengebundener Carboxamid-Cluster ist aufgrund der Verwandtschaft der Carbonsäureamide zu Proteinen und Peptiden besonders interessant. Anhand der Austauschreaktionen protonengebundener Carboxamid-Amin-Cluster mit verschiedenen Aminen können Rückschlüsse auf die Eigenschaften einer H^+ -Brücke in diesen Clustern gezogen werden. Dies gilt im besonderen Maße für die Reaktion von protonengebundenen Clustern der Dicarbonsäurediamide.

Erste Untersuchungen zu Ligandenaustauschreaktionen von protonengebundenen Dimeren und Trimeren einfacher organischer Moleküle wurden von *Lifshitz et al.*¹⁴⁶⁻¹⁵¹ mit einer SIFT-Apparatur^{78,152} durchgeführt. Bei der Reaktion der Homodimere mit verschiedenen Basen B wurde neben dem Ligandenaustausch und dem Protonentransfer auf die Base auch die Assoziationsreaktion unter Bildung des protonierten Heterotrimeren beobachtet, bei der jedoch eine deutliche Abhängigkeit der Bildung des Assoziationsproduktes von der chemischen Natur der Base festgestellt wurde. So findet die Bildung eines Heterotrimeren nur bei der Reaktion von Homodimeren mit Ammoniak sowie primären und sekundären Aminen, aber

nicht mit tertiären Aminen statt. Dies deutet auf eine besondere Struktur der Heterotrimere hin, bei der das protonierte Amin über je eine H-Brücke an zwei neutrale Monomere gebunden wird.

Neue Untersuchungen zu Ligandenaustauschreaktionen der protonengebundenen Homo- und Heterodimere von Carboxamiden haben gezeigt, daß diese Cluster sehr unterschiedliche Reaktivität bei den Reaktionen mit polaren und unpolaren Molekülen aufzeigen.³² Dabei findet der Ligandenaustausch mit verschiedenen Basen bei den Homodimeren primärer Amide mit einer hohen Effektivität statt, wenn die Protonenaffinität der Base größer als die des Amids ist. Im entgegengesetzten Fall ist der Ligandenaustausch endotherm und wird nicht beobachtet. Ein anschließender zweiter Ligandenaustausch unter Bildung eines neuen protonengebundenen Homodimers wird ausschließlich bei sehr polaren Basen beobachtet. Bei Reaktionen dieser Cluster mit Aminen mit kleinem Dipolmoment wird jedoch kein zweiter Austausch des Amids gegen das Amin beobachtet. Diese Ergebnisse deuten auf besondere Bindungsverhältnisse der protonengebundenen Amid/Amin-Heterocluster und Amid/Amid-Cluster hin.

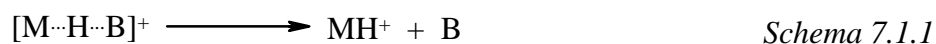
Beim protonengebundenen Heterodimer von Dimethylformamid (DMF) und *n*-Propylamin findet einerseits in Abhängigkeit vom Dipolmoment und *PA* der Base ein Ligandenaustausch von DMF, andererseits von *n*-Propylamin statt.³² Für einen Reaktionsverlauf mit einer hohen Effektivität muß die Base eine höhere Protonenaffinität als der auszutauschende Ligand besitzen. Bei sehr polaren Basen findet nur der Austausch von DMF statt, bei wenig polaren Basen, wie primären und sekundären Aminen, wird nur der Austausch des *n*-Propylamins beobachtet.³²

Vor diesem Hintergrund wurden Untersuchungen zum Ligandenaustausch von protonierten Dicarboxamid-Amin-Clustern durchgeführt. Dabei war interessant zu erfahren, unter welchen Voraussetzungen ein Austausch des Aminliganden durch einen anderen erfolgt und ob weitere Reaktionen zu beobachten sind. Weiterhin sollten durch strukturelle Variation der Dicarboxamide Erkenntnisse zur Struktur und Reaktivität der Dicarboxamid-Amin-Cluster gewonnen werden. Hierzu wurden Austauschreaktionen von Adipinsäurediamid-Amin Dimeren mit Aminen unterschiedlicher Protonenaffinität durchgeführt. Ein anschließender Vergleich mit entsprechenden Austauschreaktionen von Bernsteinsäurediamid-, Fumarsäurediamid- und Maleinsäurediamid-Amin-Clustern sollte Informationen zu den Molekülstrukturen dieser protonengebundenen Cluster liefern.

7.1 Bestimmung der Auftrittenergie bei der Dissoziation der protonengebundenen Dicarboxamid-Amin-Cluster mit der CERMS-Methode

Bindungsenergien protonengebundener Cluster können Auskunft über Wechselwirkungen und Solvateigenschaften der Moleküle geben. Die Stärke einer ionischen Wasserstoffbindung resultiert aus der Kombination verschiedener Wechselwirkungen. Hierzu zählen die elektrostatische Wechselwirkung, die Polarisierung, die Elektronenabstoßung und der Ladungsaustausch.^{153,154} Die physikalischen Faktoren, die zu der Wechselwirkung in ionischen H-Brückenbindungen beitragen, wurden quantitativ anhand mehrerer theoretischer Methoden erforscht.¹⁵⁴⁻¹⁵⁶

Die Bindungsenergie einer ionischen Wasserstoffbrückenbindung kann aus der Bindungsdissoziationsenergie *BDE* abgeleitet werden, die durch Messung der Auftrittenergie *AE* der Dissoziationsreaktion eines protonengebundenen Clusters bestimmt werden kann (Schema 7.1.1).



Besitzt die in Schema 7.1.1 dargestellte Dissoziationsreaktion keine zusätzliche Aktivierungsbarriere, so entspricht die Auftrittenergie *AE* der Dissoziationsenthalpie ΔH_d , die mit der Bindungsdissoziationsenergie *BDE* über den Term ΔnRT verknüpft ist (Gl. 7.5.1).

$$BDE = AE + \Delta nRT = \Delta H_d + \Delta nRT \quad (7.1.1)$$

Für die Bestimmung von Bindungsenergien in Clustern sind mehrere Methoden bekannt. Die meisten Bindungsenergien von Clustern wurden durch Auftrittenergie-Messungen mit der Methode der energieaufgelösten, stoßinduzierten Dissoziation (CID) bestimmt.^{157,158} Diese Technik wurde speziell von *Armentrout et. al.*¹⁵⁹ unter Verwendung der *guide beam*-Technik entwickelt, jedoch wurde diese Methode der energieaufgelösten stoßinduzierten Massenspektrometrie (CERMS) auch mit Triple-Quadrupol-Massenspektrometern^{160,161} und FT-ICR-Massenspektrometern¹⁶²⁻¹⁶⁴ durchgeführt. Von H. Sievers⁸⁹ wurde die CERMS- (*collision energy resolved mass spectrometry*) Methode mit einem FT-ICR-Spektrometer speziell mit der InfinityTM Zelle⁴² angewendet.

Die in dieser Arbeit bestimmten Auftrittsennergien AE und Bindungsdissoziationsenergien BDE wurden mit der CERMS-Methode unter Anwendung der FT-ICR-Technik mit der InfinityTM Zelle⁴² durchgeführt. Es handelt sich dabei um die Energiewerte bei 298 K (AE^{298} und BDE^{298}), da die Experimente bei Raumtemperatur durchgeführt wurden. Zur Umrechnung der AE^{298} -Werte in die BDE^{298} -Werte muß zur Auftrittsennergie nur der Term RT ($RT \approx 0,03$ eV für $T = 298$ K) addiert werden.

Die Theorie der CERMS-Technik und die Durchführung der CERMS-Experimente am FT-ICR-Spektrometer sind in Kapitel 2.8 beschrieben. Die Messungen wurden bei einem Druck im Zellenraum von $3,5 - 5,0 \cdot 10^{-8}$ mbar unter Verwendung von Argon als Stoßgas und einer Dissoziationszeit t_{diss} zwischen 10 und 20 ms durchgeführt. Es handelt sich danach bei den durchgeführten CERMS-Messungen um Einzelstoß-Bedingungen. Der absolute Fehler der CERMS-Messungen am FT-ICR-Spektrometer wurde mit ± 0.15 eV bestimmt.^{89,165}

Um einen Eindruck über die Aufttritts- und Bindungsdissoziationsenergien der protonengebundenen Dicarboxamid-Amin-Cluster zu bekommen, wurden die AE^{298} - und BDE^{298} -Werte des [TM-Bernsteinsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺ und des [TM-Bernsteinsäurediamid-H-Trimethylamin]⁺ bestimmt. Die Auftrittsennergien und die daraus berechneten Bindungsdissoziationsenergien bei Raumtemperatur dieser protonengebundenen Cluster sind in Tabelle 7.1.1 aufgeführt, die Aufttrittskurven für die Dissoziation der Heterodimeren sind in Abb. 7.1.1 und 7.1.2 dargestellt.

Tabelle 7.1.1 Auftrittsennergien, AE^{298} , und Bindungsdissoziationsenergien, BDE^{298} , der protonengebundenen Heterodimere des tertiären Bernsteinsäurediamids mit *n*-Propylamin und Trimethylamin

Amin des Heterodimers	$PA(\text{Amin})^a$	$AE^{298\text{ b}}$	$BDE^{298\text{ b}}$
<i>n</i> -Propylamin	918	$0,65 \pm 0,06$	$0,68 \pm 0,06$
Trimethylamin	949	$0,64 \pm 0,06$	$0,67 \pm 0,06$

^a PA-Werte in kJ/mol mit einem Fehler von ± 4 kJ/mol von Lit. 96.

^b in eV; der angegebene Wert resultiert aus der Kurvenanpassung und der Mittelwertbildung.

Abb. 7.1.1 Auftrittskurve für die stoßinduzierte Dissoziation des protonengebundenen Heterodimers $[AHB]^+$ (A = TM-Bernsteinsäurediamid, B = *n*-Propylamin) (die durchgezogene Linie ist die nach Gl. (2.8.6) angepaßte Auftrittskurve, $t_{\text{diss}} = 15 \text{ ms}$, $p(\text{Argon}) = 4,2 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$)

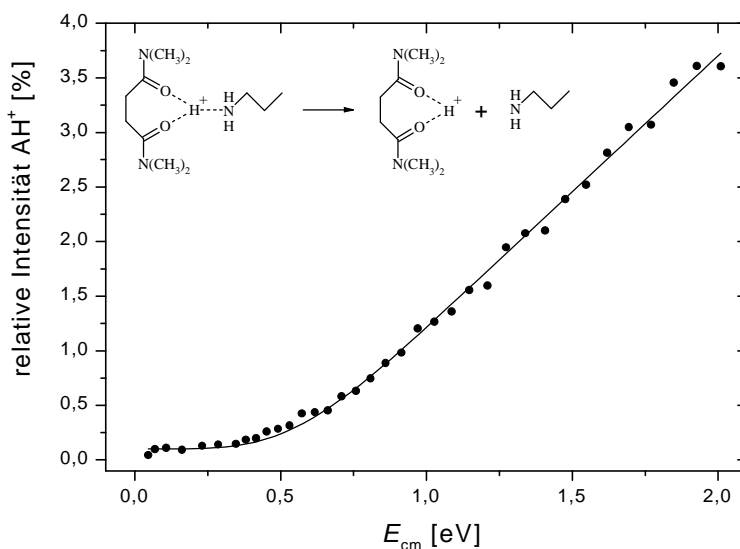
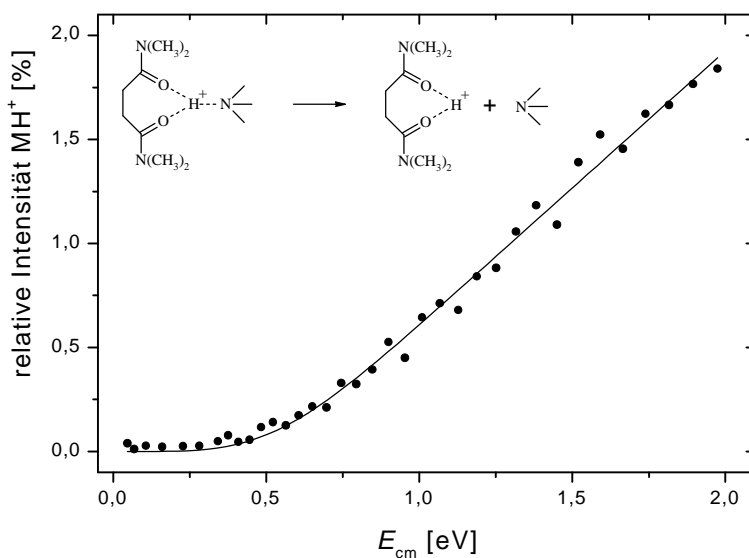


Abb. 7.1.2 Auftrittskurve für die stoßinduzierte Dissoziation des protonengebundenen Heterodimers $[AHB]^+$ (A = TM-Bernsteinsäurediamid, B = Trimethylamin) (die durchgezogene Linie ist die nach Gl. (2.8.6) angepaßte Auftrittskurve, $t_{\text{diss}} = 15 \text{ ms}$, $p(\text{Argon}) = 4,3 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$)



Die beiden untersuchten protonengebundenen Dicarboxamid-Amin-Cluster zerfallen ausschließlich in das protonierte Dicarboxamid und das neutrale Amin, denn das TM-Bernsteinsäurediamid hat die höhere Protonenaffinität (980 kJ/mol) als die entsprechenden Amine. In früheren Untersuchungen protonengebundener Heterodimere AHB^+ von *Kebarle et al.* ging man davon aus, daß die Stärke einer Wasserstoffbrückenbindung mit zunehmender Protonenaffinitätsdifferenz ΔPA der Monomere sinkt.^{166,167}

Die ermittelten BDE^{298} -Werte der TM-Bernsteinsäurediamid-Amin-Cluster liegen in der Nähe oder unterhalb bekannter Werte von protonengebundenen Carboxamid-Amin-Clustern und oberhalb der entsprechenden Werte von protonenverbrückten Heterotrimeren, die aus Methylamin und zwei Dimethylformamidliganden bestehen.³² So wurden BDE^{298} -Werte von 0,7 für den Zerfall des protonengebundenen Heterodimers $[DMF-H-Diethylmethylamin]^+$ und 1,06 eV für den Zerfall des protonengebundenen Heterodimers $[DMF-H-Dimethylamin]^+$ gefunden.³² Entsprechend weisen protonengebundene Heterotrimere des Typs $[(DMF_2)-H-Amin]^+$ BDE^{298} -Werte von 0,5 und 0,44 eV auf. Es gilt zu beachten, daß in den protonengebundenen Heterodimeren und -trimeren des DMF jeweils das Amin die höhere Protonenaffinität aufweist. Es werden somit die protonierten Amine gebildet, so daß in diesen Fällen immer $O^{\cdots}H$ -Bindungsbrüche beobachtet werden. Bei den TM-Bernsteinsäurediamid-H-Amin-Clustern besitzt dagegen das Dicarboxamid die höhere Protonenaffinität, so daß ausschließlich die Bildung des protonierten Dicarboxamids bei der stoßinduzierten Dissoziation des protonengebundenen Heterodimers beobachtet wird. Folglich tritt in diesen Fällen jeweils ein $N^{\cdots}H$ -Bindungsbruch ein.

Der Vergleich der Bindungsdissoziationsenergien des $[TM-Bernsteinsäurediamid-H-n-Propylamin]^+$ -Clusters mit dem $[TM-Bernsteinsäurediamid-H-Trimethylamin]^+$ -Cluster kann Aufschluß über die Bindungsanordnung dieser Cluster liefern. Beim $[TM-Bernsteinsäurediamid-H-Trimethylamin]^+$ -Cluster kann nur ein Proton eine Brücke zwischen dem Aminstickstoff und einem oder beiden Carbonylsauerstoffen der Amidgruppen des Dicarboxamids ausbilden. Im Falle des $[TM-Bernsteinsäurediamid-H-n-Propylamin]^+$ -Clusters kann jedoch entweder ein Proton eine Brücke zu einem oder beiden Carbonylsauerstoffen der Amidgruppen des Dicarboxamids ausbilden oder es können zwei Wasserstoffbrücken mit partieller positiver Ladung an den H-Atomen zwischen dem Aminstickstoff und den beiden Carbonylsauerstoffen ausgebildet werden. Da die BDE^{298} -Werte beider Cluster in etwa gleich sind, kann man davon ausgehen, daß auch die Bindungsverhältnisse in diesen Clustern gleich sind. In beiden Clustern befindet sich ein

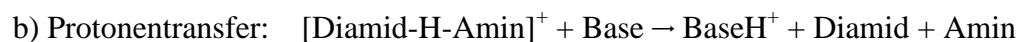
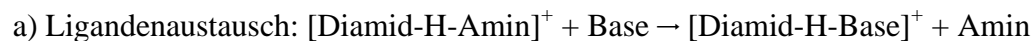
Proton, lokalisiert am Aminstickstoff, zwischen den beiden Carbonylsauerstoffen der Amidgruppen des Dicarboxamids. Die Bindungsdissoziationsenergien in diesen protonengebundenen Dicarboxamid-Amin-Clustern sind nicht abhängig von den *PA*-Differenzen der beiden Partner des Assoziats. Diese Aussage wird durch die Ergebnisse der Ligandenaustauschreaktionen dieser Cluster und den mit der AM1-Methode berechneten Molekülgeometrien der Cluster unterstützt (s. Kapitel 7.3 und 7.4).

7.2 Reaktionen protonengebundener Heterodimere von primären Dicarboxamiden mit verschiedenen Basen

Im Folgenden wird der aufgrund der experimentellen Bedingungen irreversible Ligandenaustausch protonengebundener Heterodimere der primären Dicarboxamide am Beispiel von [Adipinsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺, [Bernsteinsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺, [Maleinsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺ und [Fumarsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺ mit verschiedenen Aminen als Austauschbasen besprochen. Beim protonierten Adipinsäurediamid, Bernsteinsäurediamid und Maleinsäurediamid können *intramolekulare* Protonenbrücken ausgebildet werden. In diesen Fällen ist die Ausbildung einer „Diamidzange“ möglich, die mit den entsprechenden protonierten Aminliganden eine Solvatstruktur ausbildet (s. Abb. 7.2d), wie sie bei Heterotrimeren des Typs [(DMF)₂-H-Amin]⁺ beobachtet wurde.³² Die beiden Amidgruppen sind bei Dicarboxamiden über eine aliphatische oder olefinische Kette miteinander verbunden. Ein Einfluß der Kettenlänge bei den aliphatischen Dicarboxamiden und ein Einfluß der Geometrie (*cis-trans*-Isomerie) beim olefinischen System auf die Reaktivitäten sind zu erwarten.

In Schema 7.2.1 sind die beobachteten Reaktionen dieser Dicarboxamid-Amin-Cluster zusammengefaßt. Für die protonengebundenen Heterodimere werden ausschließlich der einfache Ligandenaustausch (Reaktionsweg a)) und der Protonentransfer (Reaktionsweg b)) beobachtet.

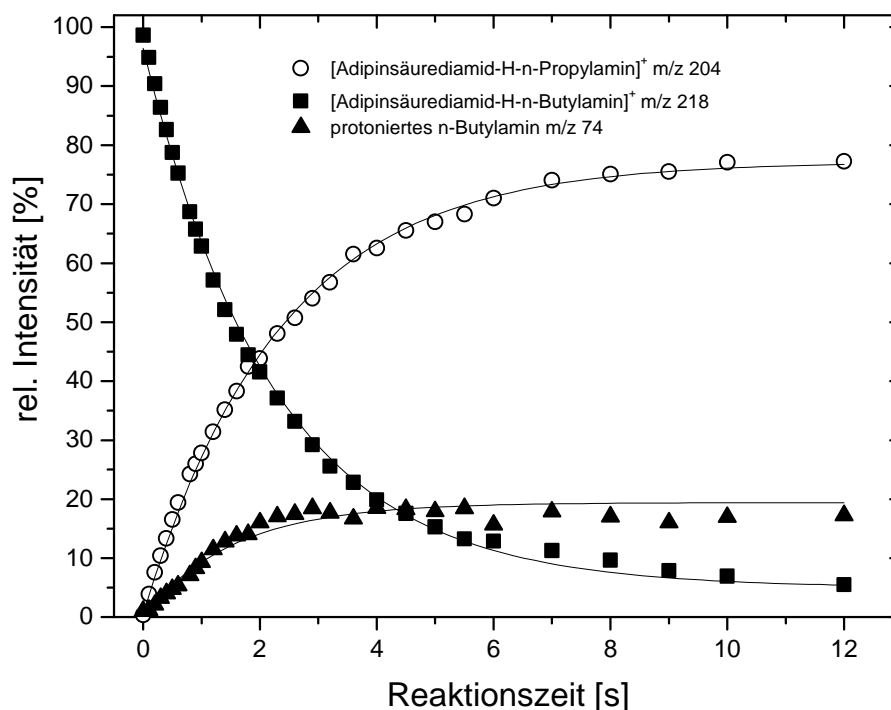
Schema 7.2.1



Zunächst werden die Ligandenaustauschreaktionen von $[\text{Adipinsäurediamid-H-}n\text{-Propylamin}]^+$ mit verschiedenen Aminen B besprochen.

In Abbildung 7.2.1 ist der zeitliche Verlauf der Reaktion von $[\text{Adipinsäurediamid-H-}n\text{-Propylamin}]^+$ mit *n*-Butylamin dargestellt. Man beobachtet kompetitiv die Bildung des Ions *m/z* 218 und des Ions *m/z* 74.

Abb. 7.2.1 Zeitlicher Verlauf der Reaktion von $[\text{Adipinsäurediamid-H-}n\text{-Propylamin}]^+$ mit *n*-Butylamin; $p(n\text{-Butylamin}): 1,3 \cdot 10^{-7}$ mbar



Die Effektivitäten des Ligandenaustausches und des Protonentransfers der Reaktionen von $[\text{Adipinsäurediamid-H-}n\text{-Propylamin}]^+$ mit verschiedenen Basen sind in Tabelle 7.1.1 aufgeführt.

Tabelle 7.2.1 Effektivitäten des Ligandenaustausches Eff_{lig} und des Protonentransfer Eff_{prt} der Reaktionen von [Adipinsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺ mit verschiedenen Aminbasen B.^c

Base B	PA(B) ^a	$Eff_{\text{ges.}}[\%]$ ^b	$Eff_{\text{lig.}}[\%]$ ^b	$Eff_{\text{prt.}}[\%]$ ^b
N,N-Dimethylacetamid (DMA)	908	keine Reak.		
<i>n</i> -Butylamin	921	51,7	42,2	9,4
<i>sec</i> -Butylamin	925	42,8	38,5	4,3
Diethylamin	952	57,2	51,5	5,3
N,N-Dimethylethylamin	960	79,5	71,5	8,0
Di- <i>n</i> -propylamin	962	66,8	56,8	10,0
Di- <i>iso</i> -propylamin	972	64,2	57,8	6,4
Triethylamin	982	116,4	103,6	11,6

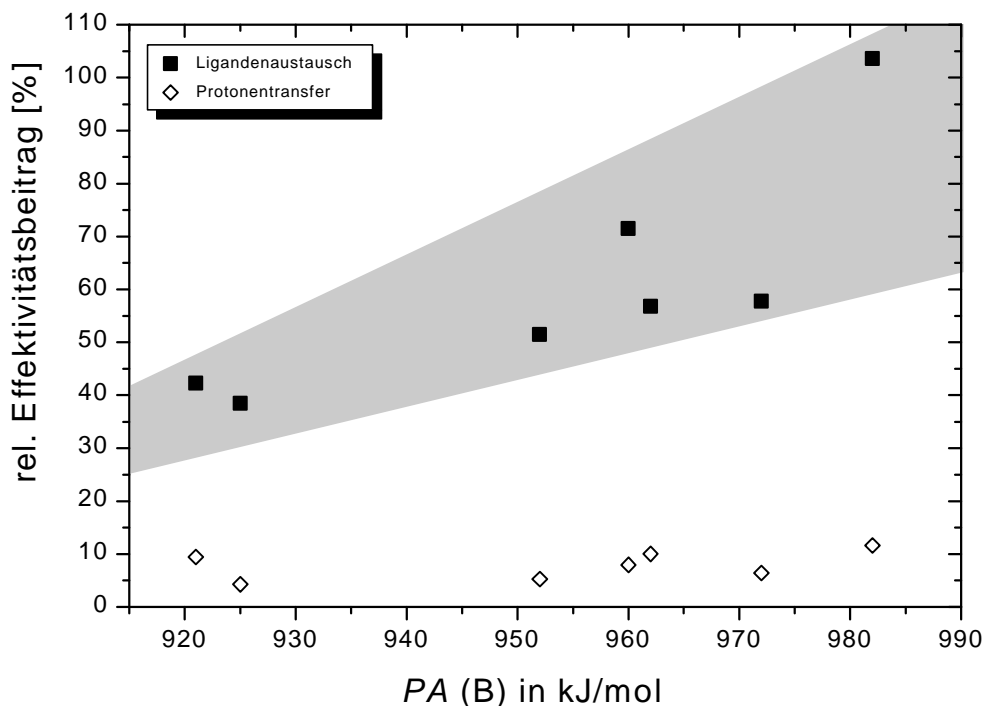
^a PA-Werte in kJ/mol mit einem Fehler von ± 4 kJ/mol aus Lit. 96.

^b Effektivitäten nach der ADO-Theorie⁶³ berechnet.

^c PA-Wert von *n*-Propylamin = 918 kJ/mol und von Adipinsäurediamid = 984 kJ/mol.

Ein photoinduzierter langsamer Zerfall von protonengebundenen Clustern aufgrund der Absorption von Schwarzkörperstrahlung, der als BIRD (*Blackbody Infrared Radiative Dissociation*) bezeichnet wird, wird bei den protonengebundenen Dicarboxamid-Amin-Clustern im Rahmen der Reaktionszeiten (< 30 s) nicht beobachtet. Das protonengebundene Heterodimer [Adipinsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺ zeigt einen Ligandenaustausch nur mit Basen, die eine höhere Protonenaffinität aufweisen als das *n*-Propylamin. Bei Basen mit niedriger Protonenaffinität wie z. B. DMA wird keine Reaktion festgestellt. Dies ist bemerkenswert, da DMA ein hohes Dipolmoment besitzt und somit gut als solvatisierender Ligand in protonengebundenen Clustern fungieren kann. Die Gesamteffektivitäten Eff_{ges} der Austauschreaktion sind mit 42 - 116 % allesamt hoch. Der Fehler in den Effektivitätswerten liegt bei ± 20 %. Einen Austausch von Adipinsäurediamid gegen eine Base wird in keinem Fall beobachtet. Die Austauscheffektivität Eff_{lig} liegen mit 38 - 103 % ebenfalls hoch, während die Effektivitäten des Protonentransfers von maximal 11 % stets relativ niedrig und nicht signifikant abhängig von der Protonenaffinität der Base sind. Die Austauscheffektivitäten steigen mit der Protonenaffinität der Austauschbase B an (Abb. 7.2.2).

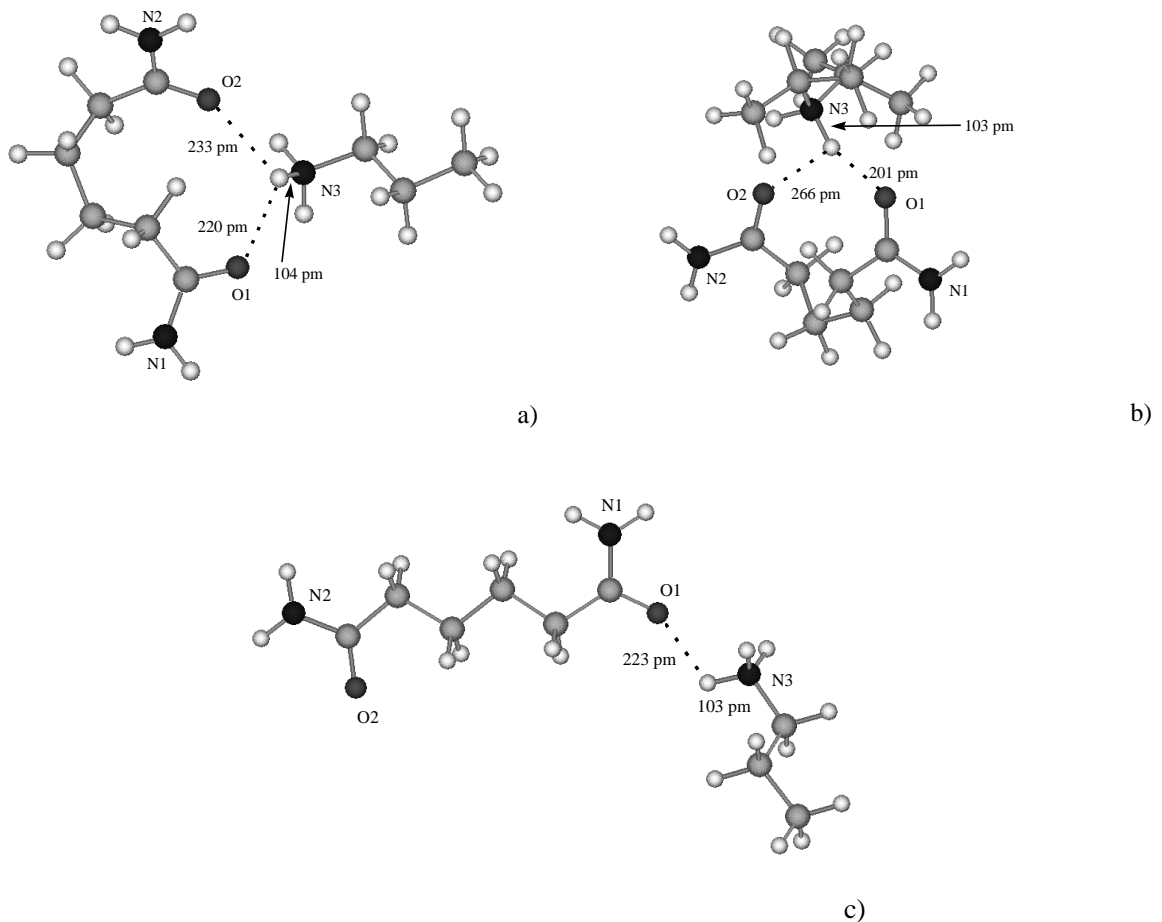
Abb. 7.2.2 Relative Effektivitätsbeiträge der Reaktionen [Adipinsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺ mit Basen unterschiedlicher Protonenaffinität *PA*



Daß die Austauscheffektivität bei der Reaktion von [Adipinsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺ mit verschiedenen Aminen nicht gleichförmig ansteigt, ist auf sterische Gründe der strukturell unterschiedlichen Amine zurückzuführen. Mit der AM1-Methode berechnete Molekülstrukturen der protonierten Adipinsäurediamid-Amin-Cluster zeigen, daß bei der stabilsten Molekülgeometrie die protonierten Amine mit dem Dicarboxamid eine Art Solvatstruktur bilden, wobei das Ammoniumion durch die zwei Carbonylsauerstoffe des Dicarboxamids „solvatisiert“ wird. Im Falle des Adipinsäurediamids wird dabei eine „Solvatzange“ ausgebildet. Bei primären Aminen, wie *n*-Propylamin (Abb. 7.2.3a), kann sich die protonierte Amingruppe am besten in die „Zange“ einlagern. Diese Struktur ($\Delta H_f^0 = -63,6$ kJ/mol) ist um 59,6 kJ/mol stabiler als eine offenkettige Struktur (Abb. 7.2.3c), bei der das Amin über eine Protonenbrücke nur zu einem Carbonylsauerstoff einer Amidgruppe des Dicarboxamids gebunden ist ($\Delta H_f^0 = -4$ kJ/mol). Eine Molekülgeometrie mit einem Minimum, bei der vom primären Amin ausgehend zwei Protonenbrücken jeweils zu den Carbonylsauerstoffen der Amidgruppen ausgebildet werden, konnte mit der AM1-Methode nicht beobachtet werden. Je größer die Substituenten am Aminstickstoff werden, wie beispielsweise beim

Diisopropylamin, desto schwieriger ist eine Einlagerung in die „Solvatzange“ des Diamids möglich (Abb. 7.2.3b)).

Abb. 7.2.3 Mit der AM1-Methode berechnete Molekülstrukturen von a) [Adipinsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺ und b) [Adipinsäurediamid-H-Diisopropylamin]⁺



Die großen Raum füllenden Isopropylgruppen am Aminstickstoff beim Diisopropylamin lassen eine Einlagerung in die „Solvatzange“ weniger gut zu als das beim *n*-Propylamin der Fall ist. Die Austauscheffektivität ist daher nicht alleine von der Differenz der Protonenaffinitäten zwischen *n*-Propylamin und der jeweiligen Base abhängig, sondern wird auch durch die Molekülstruktur der Austauschbase mit beeinflusst.

Im Folgenden werden die Reaktionen von [Bernsteinsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺ mit unterschiedlichen Basen besprochen. Im Unterschied zum Adipinsäurediamid ist die

Alkylkette zwischen den Amidgruppen um zwei CH₂-Gruppen verkürzt. Interessant ist, ob dieser strukturelle Unterschied Einfluß auf das Reaktionsverhalten [Bernsteinsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺ mit verschiedenen Aminen hat. In Tabelle 7.2.2 sind die Reaktions-effektivitäten der Austauschreaktionen von [Bernsteinsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺ mit verschiedenen Aminen aufgeführt. Die zu beobachtenden Reaktionen sind auch hier der Ligandenaustausch von *n*-Propylamin gegen ein Amin und der Protonentransfer.

Tabelle 7.2.2 Effektivitäten des Ligandenaustausches Eff_{lig} und des Protonentransfer Eff_{prt} der Reaktionen von [Bernsteinsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺ mit verschiedenen Aminbasen B.^c

Base B	PA(B) ^a	$Eff_{\text{ges}}[\%]^b$	$Eff_{\text{lig}}[\%]^b$	$Eff_{\text{prt}}[\%]^b$
Methylamin	899	keine Reakt.		
N,N-Dimethylacetamid (DMA)	908	keine Reakt.		
<i>n</i> -Butylamin	921	73,2	43,0	25,5
<i>sec</i> -Butylamin	925	89,5	74,6	11,4
Diethylamin	952	89,6	76,2	12,3
N,N-Dimethylethylamin	960	97,6	84,3	9,7
Di- <i>n</i> -propylamin	962	80,9	70,4	9,7
Di- <i>iso</i> -propylamin	972	80,1	71,3	8,8
Triethylamin	982	70,6	58,9	8,9

^a PA-Werte in kJ/mol mit einem Fehler von ± 4 kJ/mol aus Lit. 96.

^b Effektivitäten nach der ADO-Theorie⁶³ berechnet.

^c PA-Wert von *n*-Propylamin = 918 kJ/mol und von Bernsteinsäurediamid = 942 kJ/mol.

Abb. 7.2.4 Zeitlicher Verlauf der Reaktion von [Bernsteinsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺ mit *sec*-Butylamin; $p(\textit{sec}\text{-Butylamin}): 6,2 \cdot 10^{-8}$ mbar

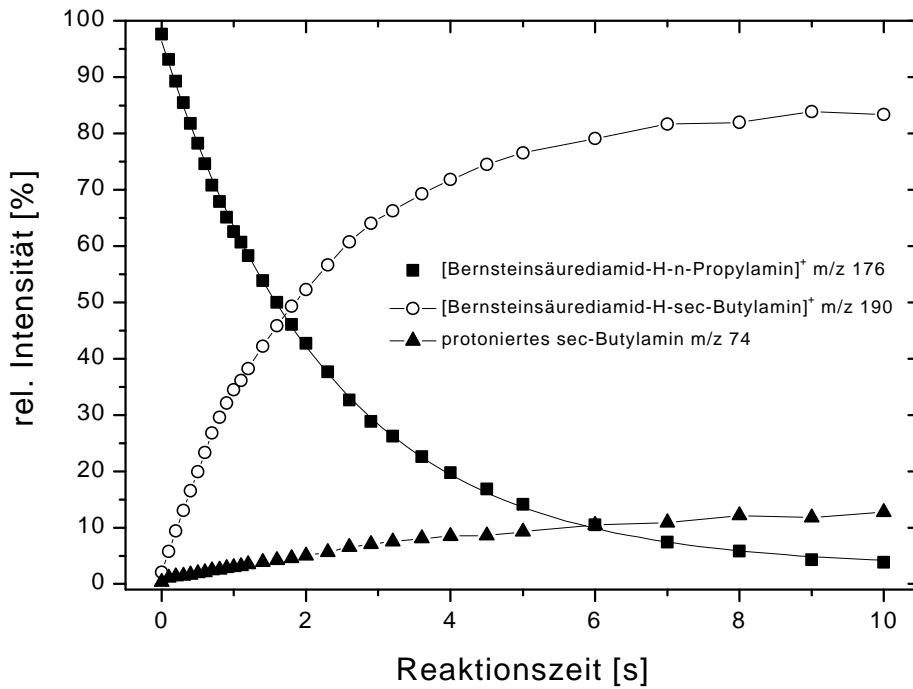
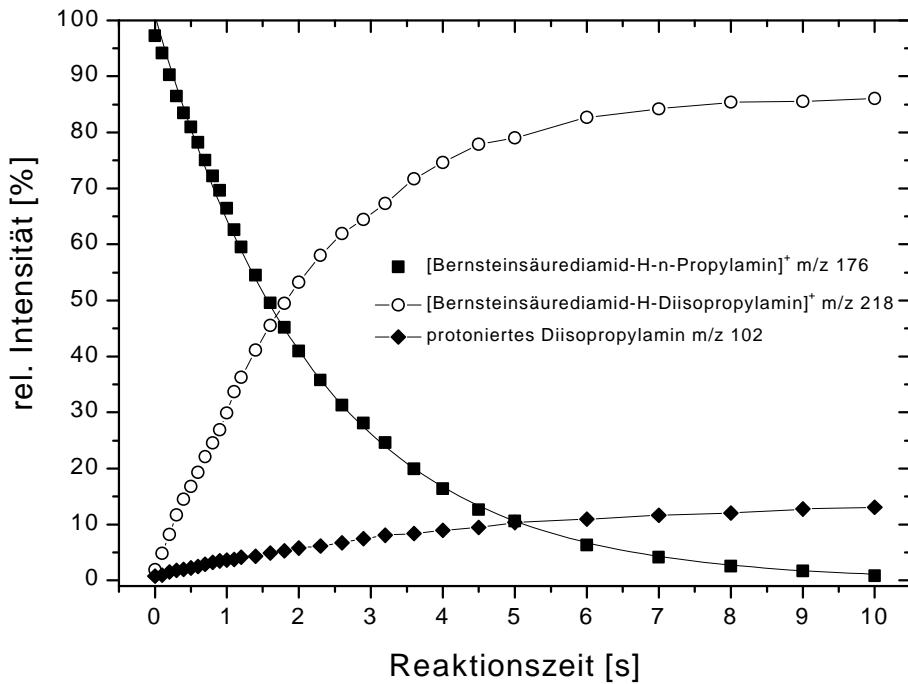
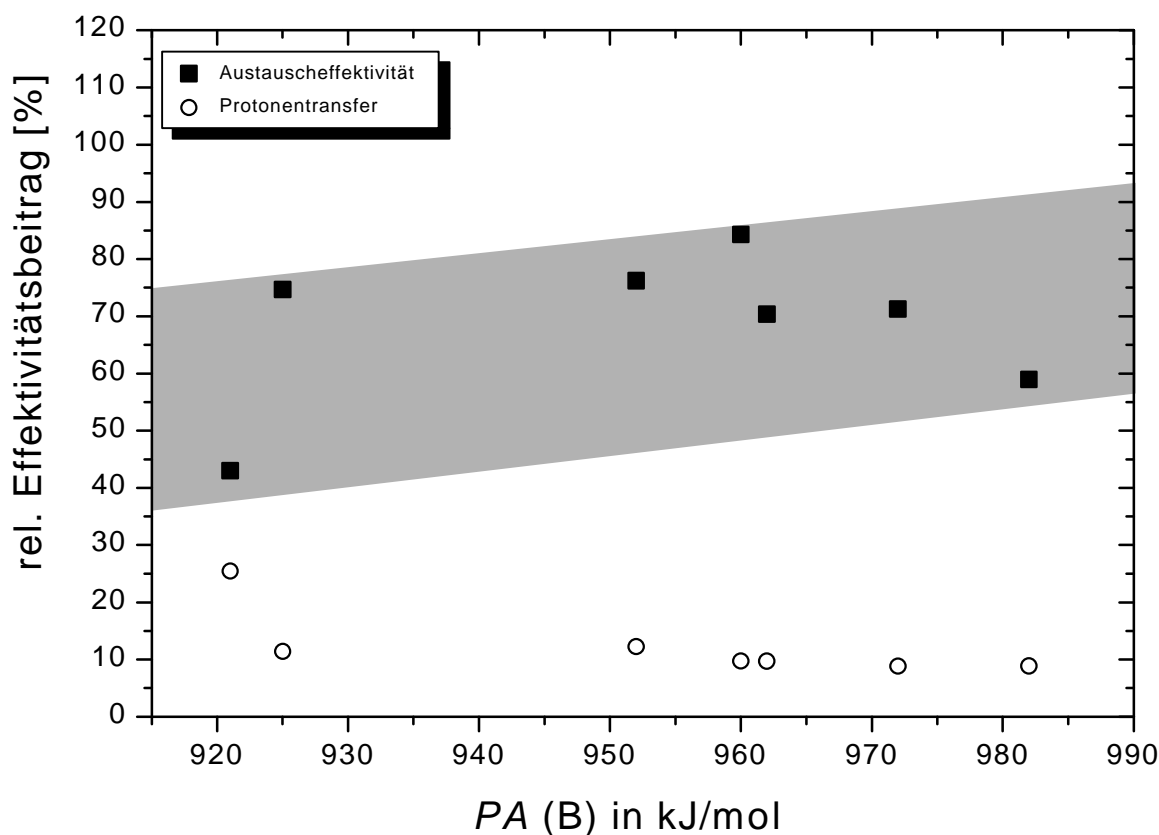


Abb. 7.2.5 Zeitlicher Verlauf der Reaktion von [Bernsteinsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺ mit Diisopropylamin; $p(\text{Diisopropylamin}): 8,9 \cdot 10^{-8}$ mbar



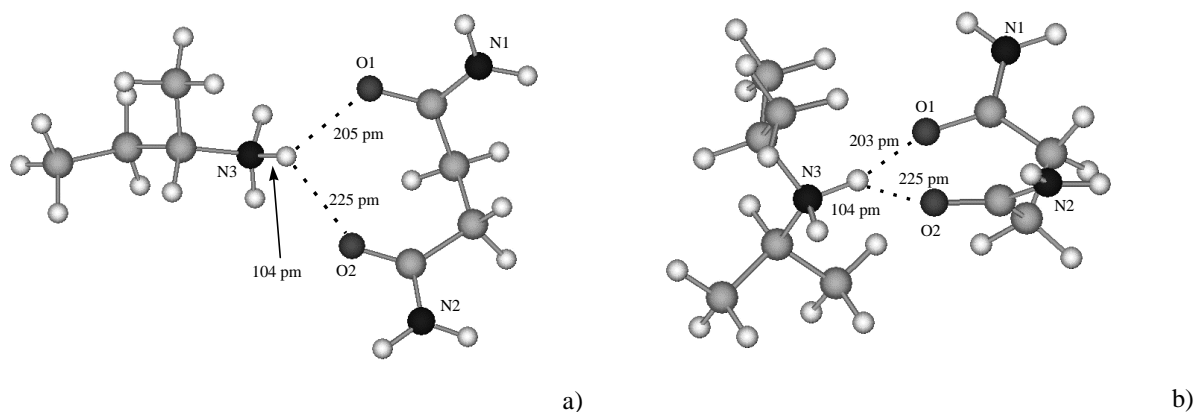
In Abbildung 7.2.4 ist der zeitliche Verlauf der Reaktion von [Bernsteinsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺ mit *sec*-Butylamin dargestellt. *Sec*-Butylamin weist eine um 7 kJ/mol höhere Protonenaffinität als *n*-Propylamin auf. Der in Abbildung 7.2.5 dargestellte Reaktionsverlauf mit Diisopropylamin als Reaktand ist ein Beispiel für einen Ligandenaustausch mit einer Aminbase, die eine deutlich höhere Protonenaffinität (> 54 kJ/mol) als *n*-Propylamin aufweist. Bei beiden Reaktionen sind jeweils die Austauscheffektivitäten und Effektivitäten für den Protonentransfer in etwa gleich (s. Tabelle 7.2.2). Eine Abhängigkeit der Austauscheffektivität Eff_{lig} bei der Reaktion von [Bernsteinsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺ mit verschiedenen Aminbasen mit unterschiedlichen *PA*-Werten ist im Gegensatz zu den Reaktionen mit [Adipinsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺ nicht deutlich zu erkennen (Abb. 7.2.6), jedoch sind die Austauscheffektivitäten im Mittel etwas erhöht.

Abb. 7.2.6 Relative Effektivitätsbeiträge der Reaktionen [Bernsteinsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺ mit Basen unterschiedlicher Protonenaffinität *PA*



Anders als bei den Austauscheffektivitäten der Reaktionen mit Adipinsäurediamid liegen die Effektivitäten bei den Reaktionen mit [Bernsteinsäurediamid-*H-n*-Propylamin]⁺ über 70 %. Der Struktureffekt der Austauschbase macht sich nicht so stark bemerkbar wie beim Adipinsäurediamid. Die mit der AM1-Methode berechneten Molekülstrukturen der protonengebundenen Dimere von [Bernsteinsäurediamid-*H-sec*-Butylamin]⁺ und [Bernsteinsäurediamid-*H*-Diisopropylamin]⁺ sind Abb. 7.2.7 dargestellt.

Abb. 7.2.7 Mit der AM1-Methode berechnete Molekülstrukturen von a) [Bernsteinsäurediamid-*H-sec*-Butylamin]⁺ und b) [Bernsteinsäurediamid-*H*-Diisopropylamin]⁺



Bei den in Abbildung 7.2.7 dargestellten Molekülgeometrien handelt es sich um die Strukturen mit den niedrigsten Bildungsenthalpien. Die Strukturen der Bernsteinsäurediamid-Amin-Cluster stimmen in ihrer Ligandenanordnung mit den berechneten Molekülstrukturen der Adipinsäurediamid-Amin-Cluster überein. Wie man in beiden berechneten Molekülstrukturen der protonengebundenen Heterodimere [Bernsteinsäurediamid-*H-sec*-Butylamin]⁺ und [Bernsteinsäurediamid-*H*-Diisopropylamin]⁺ erkennen kann, ist das Proton am Aminstickstoff lokalisiert, während die Carbonylsauerstoffe der Amidgruppen des Dicarboxamids „zangenartig“ die Ammoniumgruppe solvatisieren. Die strukturellen Unterschiede zwischen *n*-Butylamin (primäres Amin) und Diisopropylamin (sekundäres Amin) spielen bezüglich der Molekülgeometrie bei der Anordnung des protoniertenamins an die Carbonylsauerstoffe der Amidgruppen keine signifikante Rolle. Ein Effektivitätsunterschied bei der Ligandenaustauschreaktion aufgrund struktureller Unterschiede der Austauschbase kann demnach nicht erwartet werden und wird nicht beobachtet.

Ein Protonentransfer wird mit Effektivitäten von etwa 10 % bei den Austauschreaktionen des [Bernsteinsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺ beobachtet. Einzige Ausnahme bildet die Reaktion mit *n*-Butylamin, wo der Protonentransfer mit 25 % eine höhere Effektivität besitzt. Eine Abhängigkeit der Effektivität des Protonentransfers mit der Protonenaffinität der Base ist nicht festzustellen. Austauschreaktionen, bei denen das Dicarboxamid gegen das Neutralgas ausgetauscht wird, werden nicht beobachtet. Ebenfalls wurden keine Reaktionen von [Bernsteinsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺ mit Basen, die eine niedrigere Protonenaffinität als einer der Partner haben, festgestellt. Auch zeigte N,N-Dimethylacetamid (DMA) als Reaktand keine Reaktion. Offensichtlich reicht ein hohes Dipolmoment des Reaktanden (N,N-Dimethylacetamid $\mu_D = 3,81$ Debye) alleine nicht aus, um eine Austauschreaktion beim [Bernsteinsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺ zu bewirken.

Ein weiterer interessanter struktureller Effekt durch die *cis-trans*-Isomerie wurde am Beispiel von [Maleinsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺ und [Fumarsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺ untersucht. Während das Maleinsäurediamid eine „Zange“ ausbilden kann, um ein Ion zu solvatisieren, ist dies beim Fumarsäurediamid nicht der Fall. Dies muß starke Auswirkungen auf das Reaktionsverhalten der protonengebundenen Cluster dieser Diamide haben. Im Folgenden werden zunächst die Austauschreaktionen von [Maleinsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺ mit verschiedenen Aminen unterschiedlicher Protonenaffinität besprochen.

Tabelle 7.2.3 Effektivitäten des Ligandenaustausches Eff_{lig} und des Protonentransfer Eff_{prt} der Reaktionen von [Maleinsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺ mit verschiedenen Aminbasen B.^c

Base B	$PA(B)^a$	$\mu_D(B)^b$	$Eff_{\text{ges}}[\%]^b$	$Eff_{\text{lig}}[\%]^b$	$Eff_{\text{prt}}[\%]^b$
<i>n</i> -Butylamin	921	1	87,5	68,7	13,2
<i>sec</i> -Butylamin	925	1,28	43,0	31,0	8,5
Diethylamin	952	0,91	72,6	65,3	7,3
N,N-Dimethylethylamin	960	1,01	51,7	46,5	5,2
Di- <i>n</i> -propylamin	962	0,8	89,0	80,1	8,9
Di- <i>iso</i> -propylamin	972	1,15	60,0	54,0	6,0
Triethylamin	982	0,66	121,7	97,4	11,0

^a PA -Werte in kJ/mol mit einem Fehler von ± 4 kJ/mol aus Lit. 96.

^b Effektivitäten nach der ADO-Theorie⁶³ berechnet.

^c PA -Wert von *n*-Propylamin = 918 kJ/mol und von Maleinsäurediamid = 943 kJ/mol.

Die Gasphasenreaktionen von [Maleinsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺ mit verschiedenen Aminen zeigen wie bei den anderen [Dicarboxamid-H-*n*-Propylamin]⁺-Clustern nur zwei Reaktionen, den Ligandenaustausch der Amine gegen die stärkere Base und den Protonentransfer. Der Ligandenaustausch findet mit Effektivitäten von 31 - 97 % statt, wenn die Austauschbase eine höhere Protonenaffinität als das *n*-Propylamin besitzt. Die Ligandenaustauscheffektivität steigt in der Regel mit dem *PA*-Wert der Austauschbase an (Abb. 7.2.10). Es fällt weiterhin auf, daß beim Diisopropylamin als Neutralgas ein Effektivitätseinbruch zu beobachten ist. Während die Austauscheffektivität beim Di-*n*-propylamin (*PA* = 962 kJ/mol) etwa 80 % beträgt, beträgt die Effektivität beim Ligandenaustausch von *n*-Propylamin gegen Diisopropylamin (*PA* = 972 kJ/mol) nur 54 %. Dieser Effektivitätseinbruch beim Ligandenaustausch ist bei fast allen Reaktionen von [Dicarboxamid-H-*n*-Propylamin]⁺-Clustern mit Diisopropylamin zu beobachten. Der Grund für diese Beobachtung ist in den räumlich ausladenden Isopropylgruppen am Aminstickstoff zu suchen. Durch diese Substituenten ist das Diisopropylamin bei der Annäherung an das entsprechende Dicarboxamid sterisch gehindert.

Abb. 7.2.10 Relative Effektivitätsbeiträge der Reaktionen [Maleinsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺ mit Basen unterschiedlicher Protonenaffinität *PA*

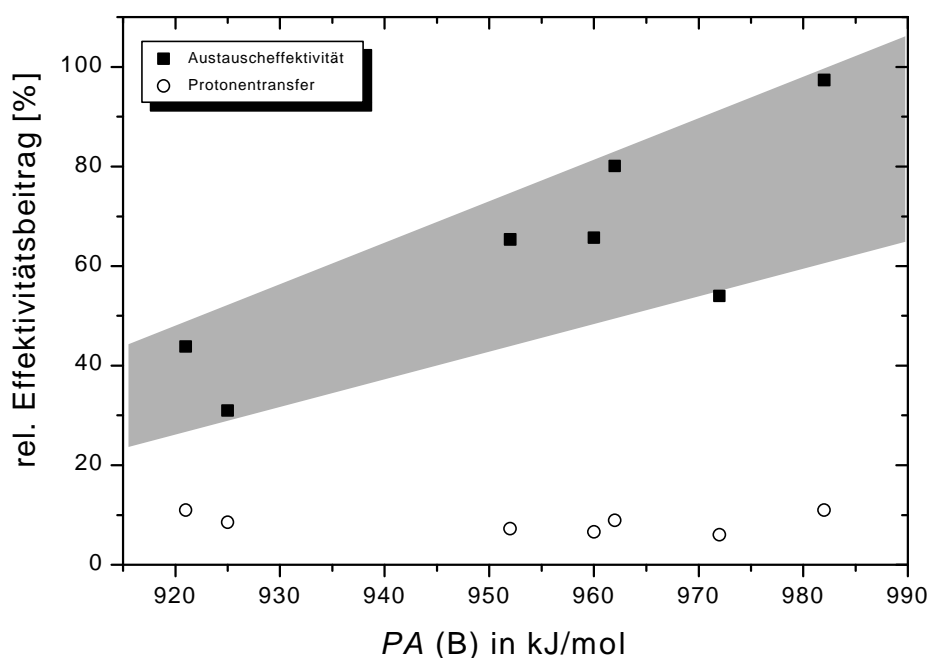


Abb. 7.2.8 Zeitlicher Verlauf der Reaktion von [Maleinsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺ mit *sec*-Butylamin; $p(\textit{sec}\text{-Butylamin}): 2,7 \cdot 10^{-7}$ mbar

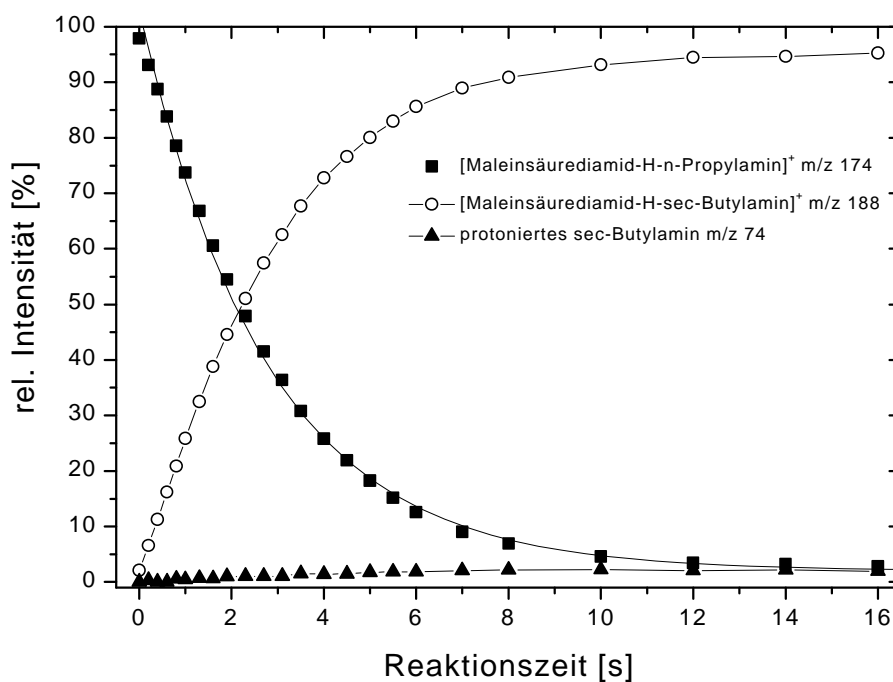
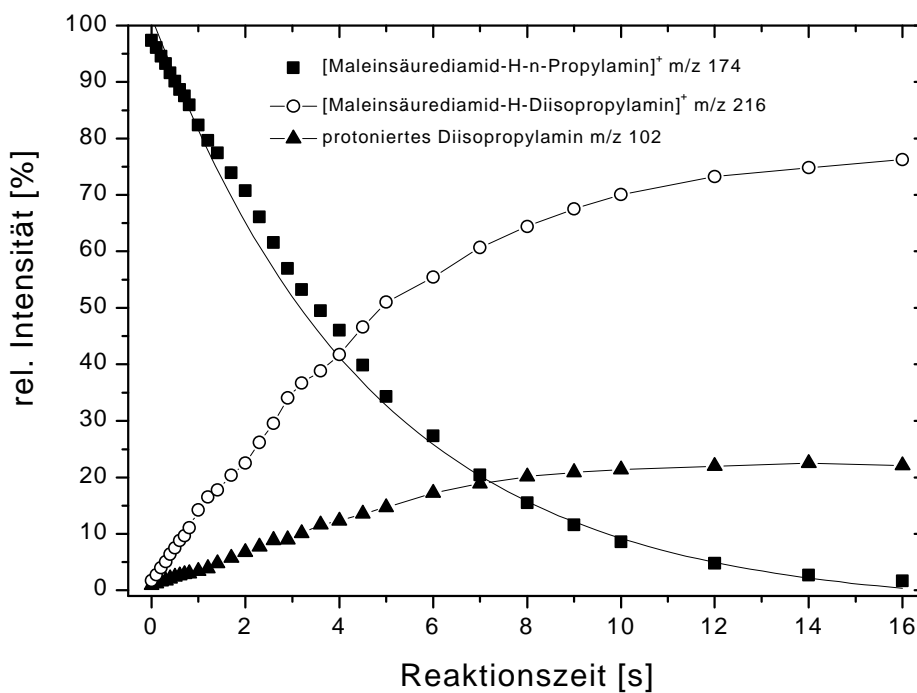


Abb. 7.2.9 Zeitlicher Verlauf der Reaktion von [Maleinsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺ mit Diisopropylamin; $p(\text{Diisopropylamin}): 5,8 \cdot 10^{-8}$ mbar



Der Protonentransfer spielt, wie schon bei den Reaktionen der anderen protonengebundenen primären Dicarboxamid-Amin-Clustern zu beobachten, nur eine untergeordnete Rolle. Die Effektivitäten des Protonentransfers liegen bei den Reaktionen mit den unterschiedlichen Aminen zwischen 5 % und 12 %.

Im Folgenden werden die Reaktionen von [Fumarsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺ mit verschiedenen Aminen vorgestellt und mit den Ergebnissen der Austauschreaktionen von [Maleinsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺ mit Aminen verglichen.

In Tabelle 7.2.4 sind die Effektivitäten des Ligandenaustausches Eff_{lig} und des Protonentransfers Eff_{prt} für die Reaktionen von [Fumarsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺ mit unterschiedlichen Aminen dargestellt. Abb. 7.2.11 zeigt die Abhängigkeit der relativen Effektivitätsbeiträge dieser Reaktionen bezüglich der *PA*-Werte der Austauschbasen.

Tabelle 7.2.4 Effektivitäten des Ligandenaustausches Eff_{lig} und des Protonentransfer Eff_{prt} der Reaktionen von [Fumarsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺ mit verschiedenen Aminbasen B.^c

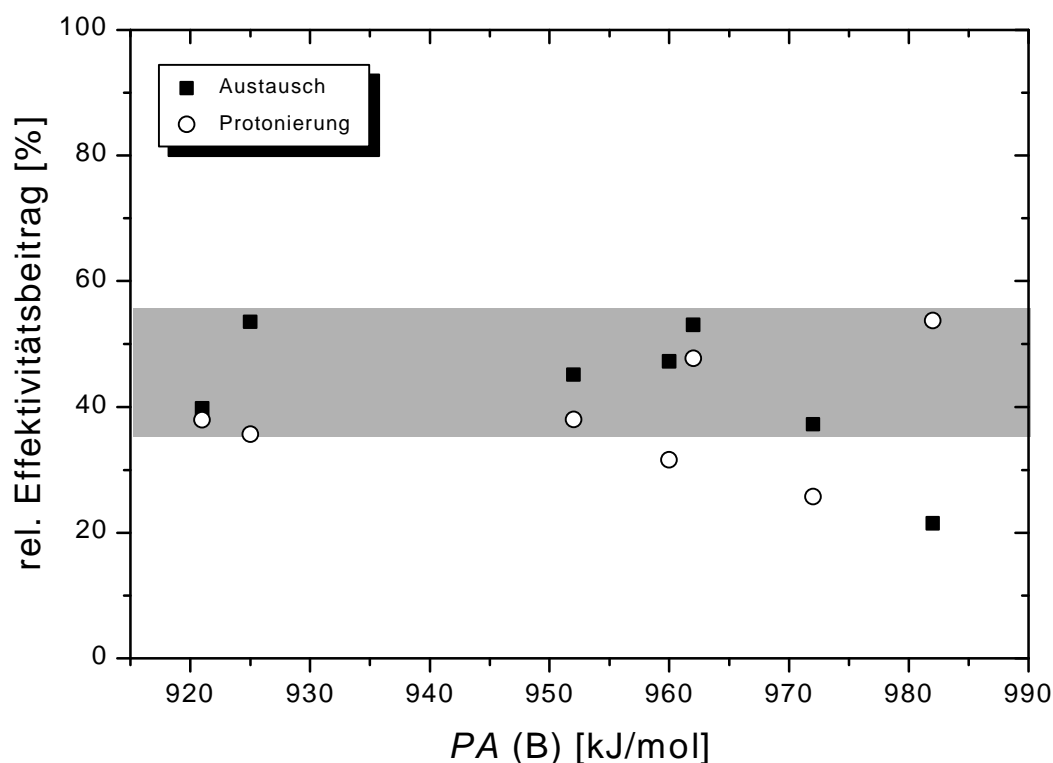
Base B	<i>PA</i> (B) ^a	Eff_{ges} [%] ^b	Eff_{lig} [%] ^b	Eff_{prt} [%] ^b
N,N-Dimethylacetamid (DMA)	908	keine Reak.		
<i>n</i> -Butylamin	921	92,2	39,8	38,0
<i>sec</i> -Butylamin	925	95,3	53,6	35,7
Diethylamin	952	96,7	45,2	38,0
N,N-Dimethylethylamin	960	82,2	47,3	31,6
Di- <i>n</i> -propylamin	962	106,1	53,1	47,8
Diisopropylamin	972	67,7	37,3	25,7
Triethylamin	982	81,7	21,5	53,8

^a *PA*-Werte in kJ/mol mit einem Fehler von ± 4 kJ/mol aus Lit. 96.

^b Effektivitäten nach der ADO-Theorie⁶³ berechnet.

^c *PA*-Wert von *n*-Propylamin = 918 kJ/mol und von Fumarsäurediamid = 863 kJ/mol.

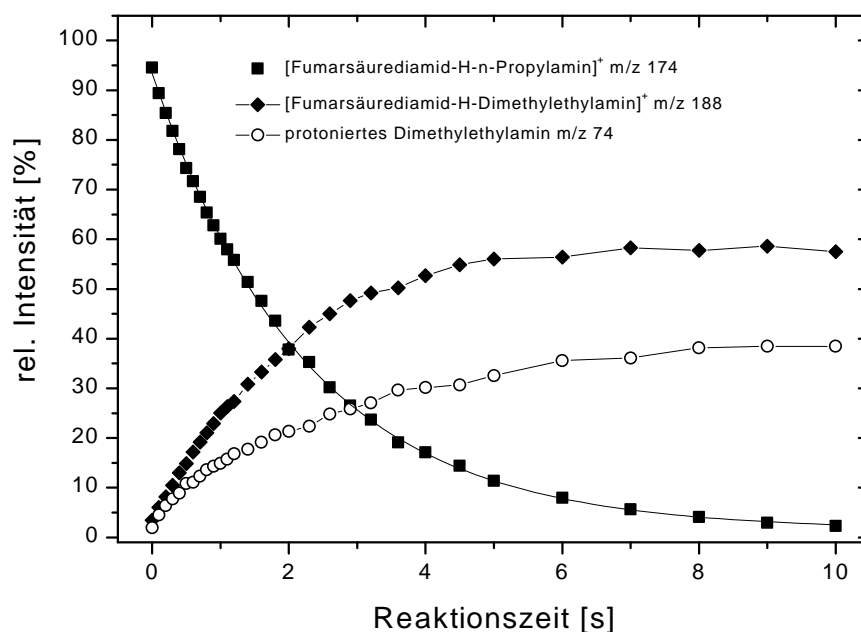
Abb. 7.2.11 Relative Effektivitätsbeiträge der Reaktionen [Fumarsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺ mit Basen unterschiedlicher Protonenaffinität *PA*



Die Austauscheffektivitäten der Reaktionen von [Fumarsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺ mit Aminen unterschiedlicher Protonenaffinität liegen bis auf die Werte der Reaktion mit Triethylamin alle im Bereich von 35 - 55 %. Die Effektivitäten des Protonentransfers auf das Amin liegen zwischen 25 % und 55 %. Im Unterschied zu den bisher besprochenen Reaktionen weist das Fumarsäurediamid eine Protonenaffinität (863 kJ/mol) auf, die unterhalb der Protonenaffinitäten der Austauschbasen liegt. Auch der *PA*-Wert des *n*-Propylamins liegt unterhalb der *PA*-Werte der Aminbasen. Ein Protonentransfer des protonengebundenen Heterodimers auf das angreifende Amin ist somit exotherm. Bei den vorher besprochenen Reaktionen der primären Dicarboxamid-Amin-Cluster ist die Protonenaffinität des Dicarboxamids immer höher als die *PA*-Werte der Amine. Die Effektivität für den Protonentransfer liegt dabei immer unter 12 %. Bei derartig niedrigen Effektivitäten muß von einem thermoneutralen oder sogar endoergonischen Protonentransfer ausgegangen werden.¹¹⁰ Die Effektivitäten des Protonentransfers bei den Reaktionen von [Fumarsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺ liegen mit bis zu 55 % deutlich oberhalb der Werte der

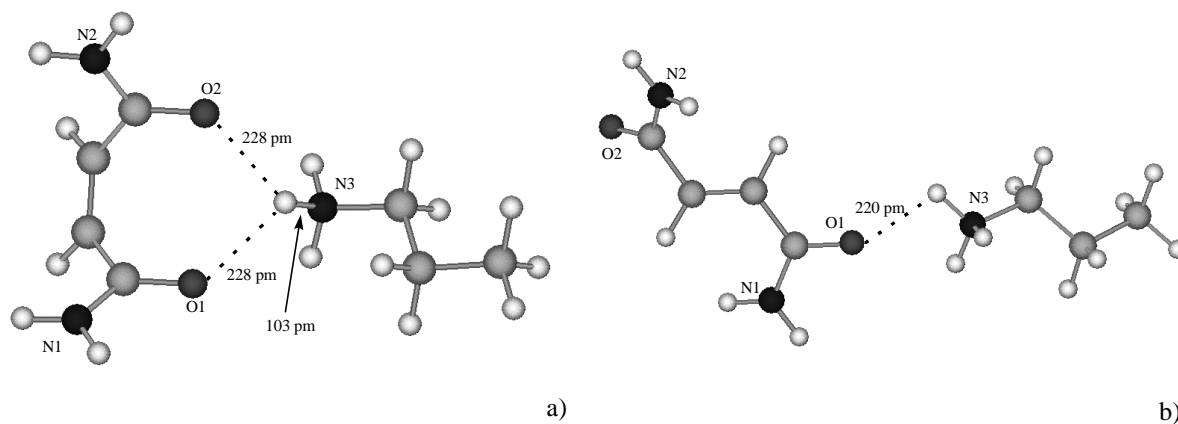
Dicarboxamid-Amin-Cluster. Die Austauscheffektivitäten liegen unterhalb der Effektivitäten der Reaktionen von [Maleinsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺ mit verschiedenen Aminen.

Abb. 7.2.12 Zeitlicher Verlauf der Reaktion von [Fumarsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺ mit N,N-Dimethylethylamin; $p(\text{N,N-Dimethylethylamin})$: $8,3 \cdot 10^{-8}$ mbar



Der Protonentransfer gewinnt an Bedeutung, wenn beide Komponenten der protonengebundenen Heterodimere kleinere Protonenaffinitäten besitzen als die Austauschbase. Ähnliche Beobachtungen wurden bereits bei der Ligandenaustauschreaktion von [DMF-H-*n*-Propylamin]⁺ mit *n*-Hexylamin gemacht.³² Auch dort findet neben der Austauschreaktion der Base ein Protonentransfer auf die Amine mit einer großen Effektivität (21,4 %) statt. Sowohl der *PA*-Wert des DMF (886 kJ/mol) als auch der des *n*-Propylamins (918 kJ/mol) ist niedriger als der *PA*-Wert des *n*-Hexylamins (921 kJ/mol). Das Reaktionsverhalten des [Fumarsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺ entspricht dem Reaktionsverhalten eines Carboxamid-Amin-Clusters. Die Molekülstruktur des [Fumarsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺-Clusters entspricht offensichtlich einem protonengebundenen Heterodimer, das mit dem Carbonylsauerstoff der einen Amidgruppe über eine Protonenbrücke mit dem Aminstickstoff verbunden ist. Eine „zangenartige“ Solvatstruktur wie beim [Maleinsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺-Cluster ist aufgrund der *trans*-Konformation des Fumarsäurediamids nicht möglich (s. Abb. 7.2.13 a) und b)).

Abb. 7.2.13 Mit der AM1-Methode berechnete Molekülstrukturen von a) [Maleinsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺ und b) [Fumarsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺



7.3 Reaktionen protonengebundener Heterodimere von tertiären Dicarboxamiden mit verschiedenen Basen

Im Folgenden werden die Reaktionen der protonengebundenen tertiären Dicarboxamid-Amin-Cluster [N,N,N',N'-Tetramethyl(TM)-Adipinsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺, [TM-Bernsteinsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺ und [*endo,endo*-TM-Bicyclo[2.2.1]heptan-2,5-dicarboxamid-H-*n*-Propylamin]⁺ mit verschiedenen Aminen unterschiedlicher *PA*-Werte besprochen. Dabei soll auf Unterschiede im Reaktionsverhalten bezüglich der primären Dicarboxamide im Fall von Adipinsäurediamid und Bernsteinsäurediamid eingegangen werden. Bei den Reaktionen von [*endo,endo*-TM-Bicyclo[2.2.1]heptan-2,5-dicarboxamid-H-*n*-Propylamin]⁺ mit verschiedenen Aminen soll der strukturelle Unterschied des *endo,endo*-TM-Bicyclo[2.2.1]heptan-2,5-dicarboxamids im Vergleich mit den aliphatischen Dicarboxamiden im Bezug auf das Reaktionsverhalten genauer untersucht werden. Beim *endo,endo*-TM-Bicyclo[2.2.1]heptan-2,5-dicarboxamid (2,5-NOEN) handelt es sich um ein Dicarboxamid mit einer starren Molekülstruktur, bei der die Anordnung der Amidgruppen zueinander vorgegeben ist.

Bei den Reaktionen der tertiären Dicarboxamid-Amin-Cluster mit verschiedenen Aminen werden ebenfalls nur zwei Reaktionstypen beobachtet. Zum einen ein Ligandenaustausch des *n*-Propylamins durch ein Amin und zum anderen der Protonentransfer des protonengebundenen Dicarboxamid-Amin-Clusters auf das jeweilige Amin.

In Tabelle 7.3.1 sind die relativen Effektivitäten der Reaktionen von [TM-Adipinsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺ mit unterschiedlichen Aminen dargestellt.

Tabelle 7.3.1 Effektivitäten des Ligandenaustausches Eff_{lig} und des Protonentransfer Eff_{prt} der Reaktionen von [TM-Adipinsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺ mit verschiedenen Aminen B.^c

Base B	$PA(\mathbf{B})^a$	$Eff_{\text{ges}}[\%]^b$	$Eff_{\text{lig}}[\%]^b$	$Eff_{\text{prt}}[\%]^b$
N,N-Dimethylacetamid (DMA)	908	keine Reakt.		
<i>n</i> -Butylamin	921	55,5	31,0	16,6
<i>sec</i> -Butylamin	925	80,6	57,1	21,2
Diethylamin	952	94,6	70,9	18,9
N,N-Dimethylethylamin	960	79,5	71,5	7,9
Di- <i>n</i> -propylamin	962	85,1	80,9	4,3
Diisopropylamin	972	53,1	50,5	2,7
Triethylamin	982	67,6	60,8	6,7

^a PA -Werte in kJ/mol mit einem Fehler von ± 4 kJ/mol aus Lit. 96.

^b Effektivitäten nach der ADO-Theorie⁶³ berechnet.

^c PA -Wert von *n*-Propylamin = 918 kJ/mol und von TM-Adipinsäurediamid = 981 kJ/mol.

Die in Abbildung 7.3.2 dargestellte Auftragung der Effektivitäten des Ligandenaustausches und des Protonentransfers der Reaktionen von [TM-Adipinsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺ mit unterschiedlichen Aminen zeigt ein Ansteigen der Austauscheffektivitäten mit der Protonenaffinität des entsprechenden Amins. Ein Einbruch der Austauscheffektivität ist beim dem Diisopropylamin und Triethylamin zu beobachten. Das Diisopropylamin ist sterisch anspruchsvoll, da es als sekundäres Amin zwei Isopropyleinheiten am Aminstickstoff trägt.

Abb. 7.3.1 Zeitlicher Verlauf der Reaktion von [TM-Adipinsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺ mit Triethylamin; $p(\text{Triethylamin}): 7,5 \cdot 10^{-8}$ mbar

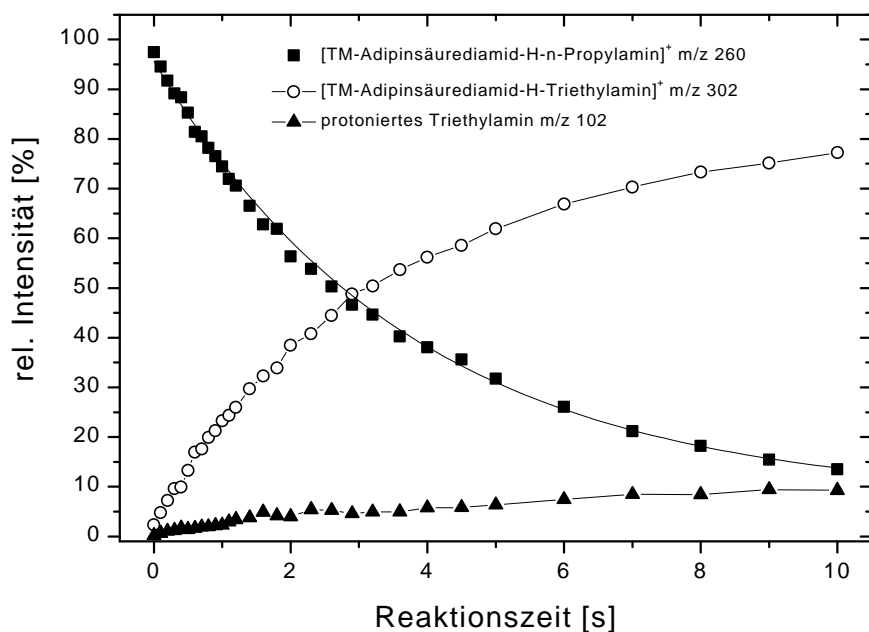
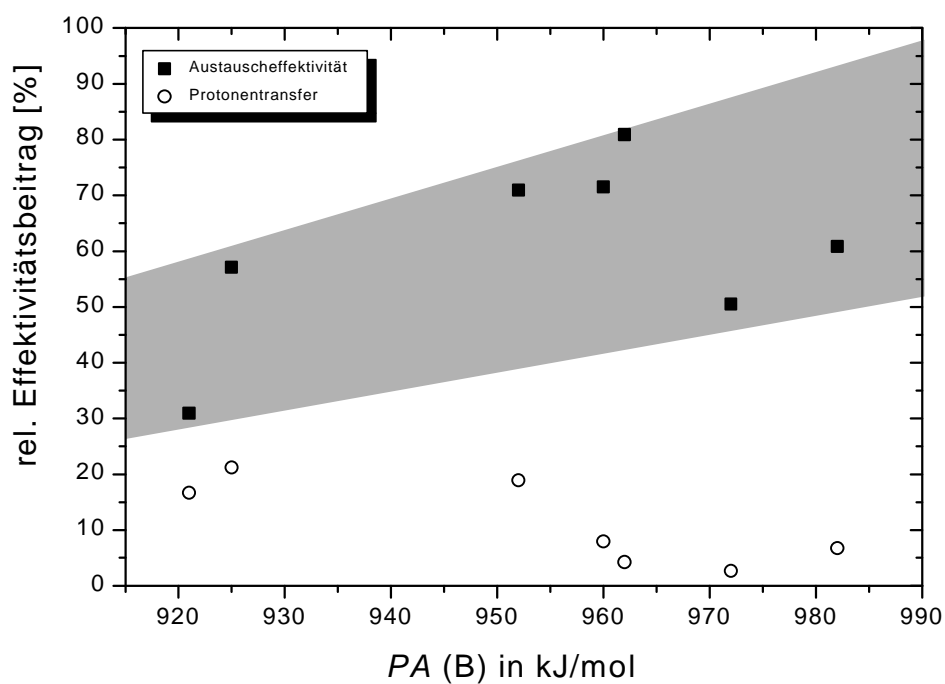
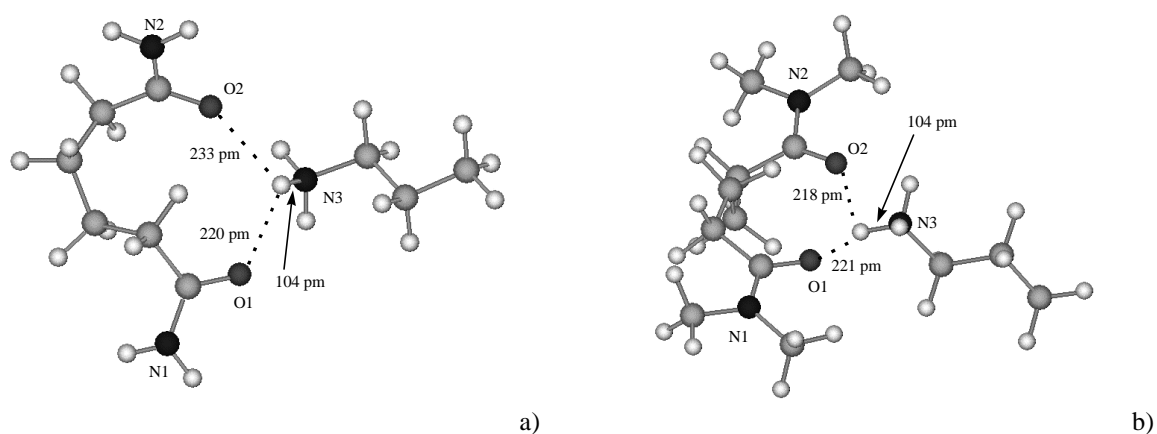


Abb. 7.3.2 Relative Effektivitätsbeiträge der Reaktionen [TM-Adipinsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺ mit Basen unterschiedlicher Protonenaffinität *PA*



Eine Annäherung an das abgeschirmte Proton des [TM-Adipinsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺-Clusters (Abb. 7.2.4) ist daher schwerer möglich als für die anderen Amine. Dieser sterische Effekt macht sich in einer geringeren Austauscheffektivität bemerkbar. Die Austauscheffektivitäten bei den Reaktionen des tertiären Adipinsäurediamid-*n*-Propylamin-Clusters mit verschiedenen Aminen liegen zwischen 30 und 80 %. Die Effektivitäten des Protonentransfers auf die Amine liegen bei diesen Reaktionen zwischen 3 und 22 %. Ein signifikanter Unterschied zu den Reaktionen des primären Adipinsäurediamid-*n*-Propylamin-Clusters mit verschiedenen Aminen ist bezüglich der Effektivitäten beider Reaktionstypen nicht zu beobachten. Offensichtlich spielen bei der Effektivität des Ligandenaustausches weder die im Vergleich zum primären Adipinsäurediamid höhere Protonenaffinität des tertiären Adipinsäurediamid eine wesentlich Rolle noch die Methylgruppen am Amidstickstoff, die einen größeren Raumbedarf als einfache Amidwasserstoffe haben. Diese Beobachtung steht mit dem Befund in Einklang, daß sich das Proton im Dicarboxamid-Amin-Cluster zwischen den Carbonylsauerstoffen der Amidgruppen des Dicarboxamids und dem Aminstickstoff des *n*-Propylamins befindet. Bei einer solchen Anordnung ist ein sterischer Einfluß der N-Methylgruppen an den Amidgruppen beim Dicarboxamid nicht zu erwarten. Abbildung 7.3.3 zeigt die mit der AM1-Methode berechneten stabilsten Molekülstrukturen des [Adipinsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺ und des [TM-Adipinsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺.

Abb. 7.3.3 Mit der AM1-Methode berechnete Molekülstrukturen von a) [Adipinsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺ und b) [TM-Adipinsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺



Im Folgenden werden die Reaktionen von [TM-Bernsteinsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺ mit verschiedenen Aminen unterschiedlicher Protonenaffinität besprochen. In Tabelle 7.3.2 sind die Effektivitäten des Ligandenaustausches und des Protonentransfers auf das Amin dargestellt. Abbildung 7.3.4 zeigt beispielhaft den zeitlichen Verlauf der Reaktion [TM-Bernsteinsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺ mit Diisopropylamin.

Tabelle 7.3.2 Effektivitäten des Ligandenaustausches Eff_{lig} und des Protonentransfer Eff_{prt} der Reaktionen von [TM-Bernsteinsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺ mit verschiedenen Aminen B.^c

Base B	PA(B) ^a	$Eff_{\text{ges}}[\%]^b$	$Eff_{\text{lig}}[\%]^b$	$Eff_{\text{prt}}[\%]^b$
N,N-Dimethylacetamid (DMA)	908	keine Reakt.		
<i>n</i> -Butylamin	921	54,3	41,5	12,8
<i>sec</i> -Butylamin	925	64,3	53,6	9,2
Diethylamin	952	79,4	67,4	9,9
N,N-Dimethylethylamin	960	56,3	47,3	6,8
Di- <i>n</i> -propylamin	962	73,3	63,7	7,3
Diisopropylamin	972	54,2	52,2	2,8
Triethylamin	982	83,5	69,3	8,6

^a PA-Werte in kJ/mol mit einem Fehler von ± 4 kJ/mol aus Lit. 96.

^b Effektivitäten nach der ADO-Theorie⁶³ berechnet.

^c PA-Wert von *n*-Propylamin = 918 kJ/mol und von TM-Bernsteinsäurediamid = 980 kJ/mol.

Die Austauschaktivitäten liegen im Bereich zwischen 41 % und 70 %. Der Protonentransfer auf die Amine findet mit Effektivitäten von 3 % bis 12 % statt. Die Effektivität des Ligandenaustausches steigt mit der Protonenaffinität der Amine leicht an. Ein Effektivitätseinbruch beim Diisopropylamin ist ebenso wie bei der Reaktion von [TM-Adipinsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺ mit Diisopropylamin zu beobachten. Der Grund für diesen Effektivitätseinbruch ist der selbe wie bei der Reaktion mit [TM-Adipinsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺. Offensichtlich hindern die Isopropylgruppen am Aminstickstoff das Diisopropylamin bei der Annäherung an den protonengebundenen Dicarboxamid-Amin-Cluster. Ein signifikanter Unterschied zwischen den Reaktionen der protonengebundenen Bernsteinsäurediamid-Amin-Cluster mit den Reaktionen des tertiären Bernsteinsäurediamid-

Amin-Clusters ist nicht zu beobachten. Offensichtlich verändern die N-Methylgruppen an den Amidgruppen des tertiären Bernsteinsäurediamids nicht das Reaktionsverhalten des Dicarboxamid-Amin-Cluster im Vergleich mit dem primären Bernsteinsäurediamid.

Abb. 7.3.4 Zeitlicher Verlauf der Reaktion von [TM-Bernsteinsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺ mit Diisopropylamin; $p(\text{Diisopropylamin}): 2,3 \cdot 10^{-8}$ mbar

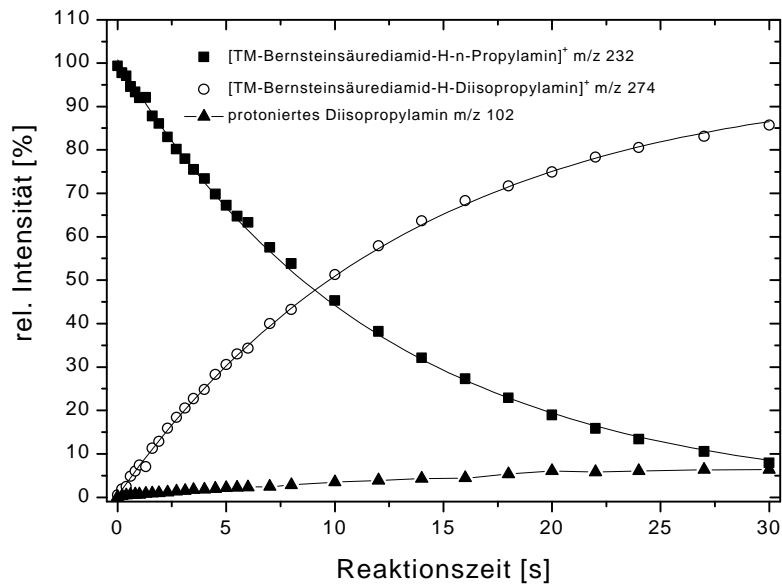
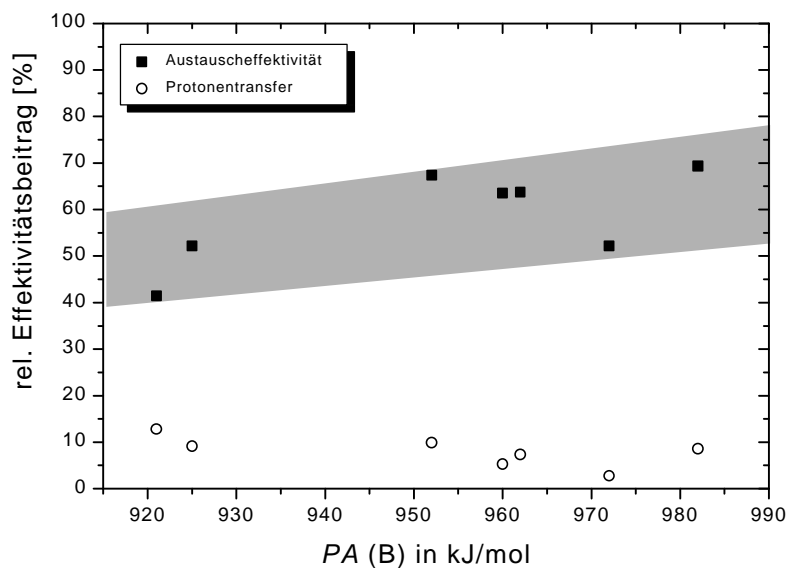


Abb. 7.3.5 Relative Effektivitätsbeiträge der Reaktionen [TM-Bernsteinsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺ mit Basen unterschiedlicher Protonenaffinität *PA*



Als weiterer Typ einer Ligandenaustauschreaktion wurde die Reaktion der protonengebundenen *endo,endo*-N,N,N',N'-Tetramethyl(TM)-bicyclo[2.2.1]heptan-2,5-dicarboxamid-*n*-Propylamin-Cluster untersucht. Bei diesem bicyclischen Dicarboxamid liegt ein starres Kohlenstoffgerüst vor, das nur eine Anordnung der beiden Amidgruppen zuläßt. Wie bereits im Kapitel 5a gezeigt wurde, bildet das protonierte *endo,endo*-N,N,N',N'-Tetramethyl(TM)-bicyclo[2.2.1]heptan-2,5-dicarboxamid (TM-2,5-NOEN) in der Gasphase eine *intramolekulare* Protonenbrücke aus. Eine Annäherung an die Amidgruppen des TM-2,5-NOEN durch einen Liganden ist nur von der Unterseite des Norbornanrings her möglich.

In Tabelle 7.3.3 sind die relativen Effektivitätsbeiträge des Ligandenaustausches Eff_{ig} und des Protonentransfers Eff_{pt} der Reaktionen $[TM-2,5-NOEN-H-n-Propylamin]^+$ mit verschiedenen Aminen unterschiedlicher Protonenaffinität aufgeführt. Abbildung 7.3.6 zeigt die Auftragung der Effektivitäten des Ligandenaustausches und des Protonentransfers gegen die Protonenaffinität der Amine. Wichtig dabei ist zu bemerken, daß auch hier die Protonenaffinität des TM-2,5-NOEN (1017 kJ/mol) immer deutlich höher ist als die *PA*-Werte der verwendeten Amine, allerdings ist die *PA*-Differenz zum *n*-Propylamin mit über 100 kJ/mol besonders hoch.

Abb. 7.3.6 Relative Effektivitätsbeiträge der Reaktionen $[TM-2,5-NOEN-H-n-Propylamin]^+$ mit Basen unterschiedlicher Protonenaffinität *PA*

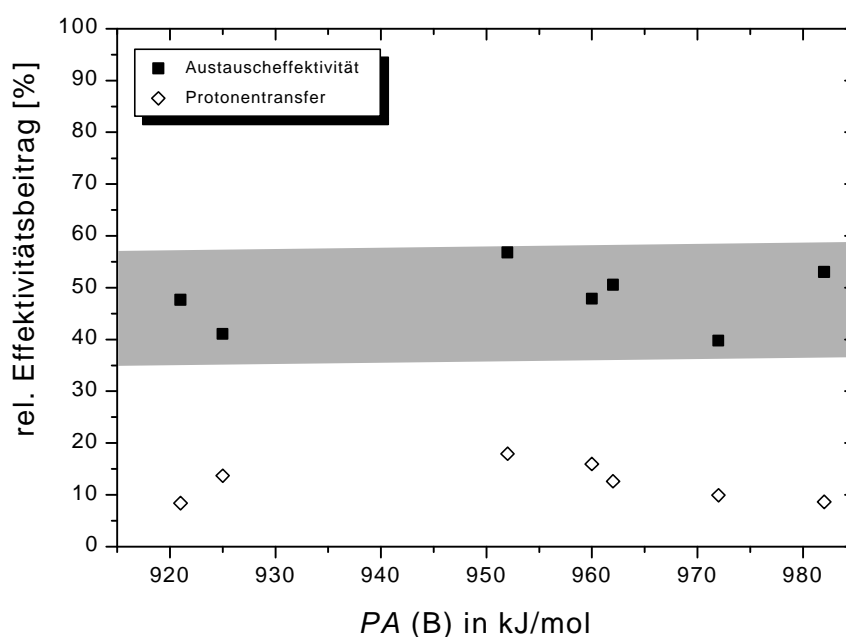


Tabelle 7.3.5 Effektivitäten des Ligandenaustausches Eff_{lig} und des Protonentransfer Eff_{prt} der Reaktionen von $[2,5\text{-NOEN-H-}n\text{-Propylamin}]^+$ mit verschiedenen Amininen B.^c

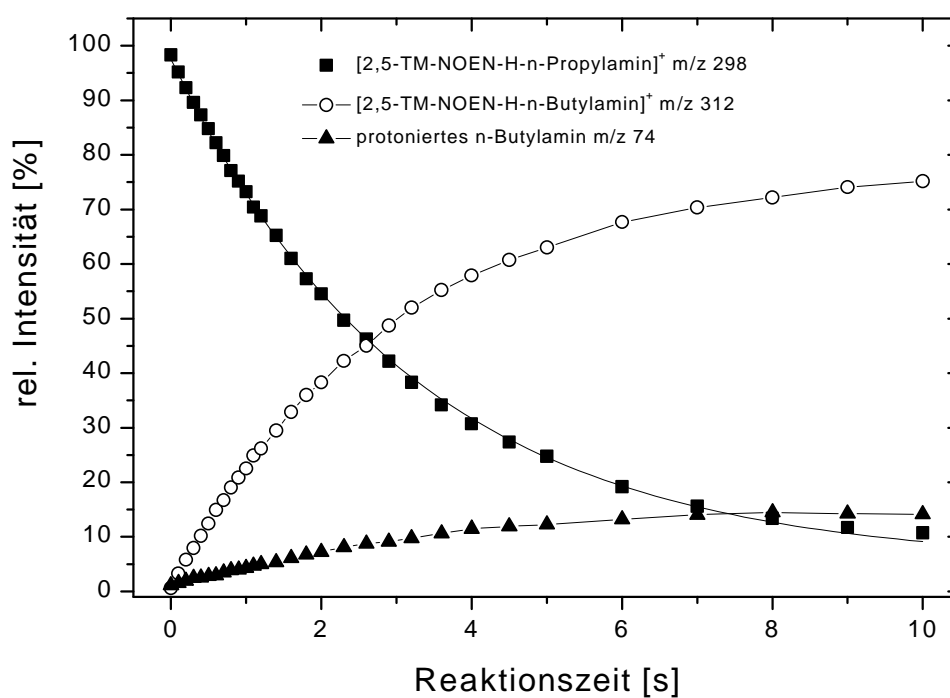
Base B	PA(B) ^a	$Eff_{\text{ges}}[\%]^b$	$Eff_{\text{lig}}[\%]^b$	$Eff_{\text{prt}}[\%]^b$
N,N-Dimethylacetamid (DMA)	908	keine Reakt.		
<i>n</i> -Butylamin	921	56,0	47,6	8,4
<i>sec</i> -Butylamin	925	54,8	41,0	13,7
Diethylamin	952	74,8	56,8	17,9
N,N-Dimethylethylamin	960	63,8	47,8	15,9
Di- <i>n</i> -propylamin	962	63,2	50,6	12,6
Diisopropylamin	972	49,7	39,8	9,9
Triethylamin	982	61,6	53,0	8,6

^a PA-Werte in kJ/mol mit einem Fehler von ± 4 kJ/mol aus Lit. 96.

^b Effektivitäten nach der ADO-Theorie⁶³ berechnet.

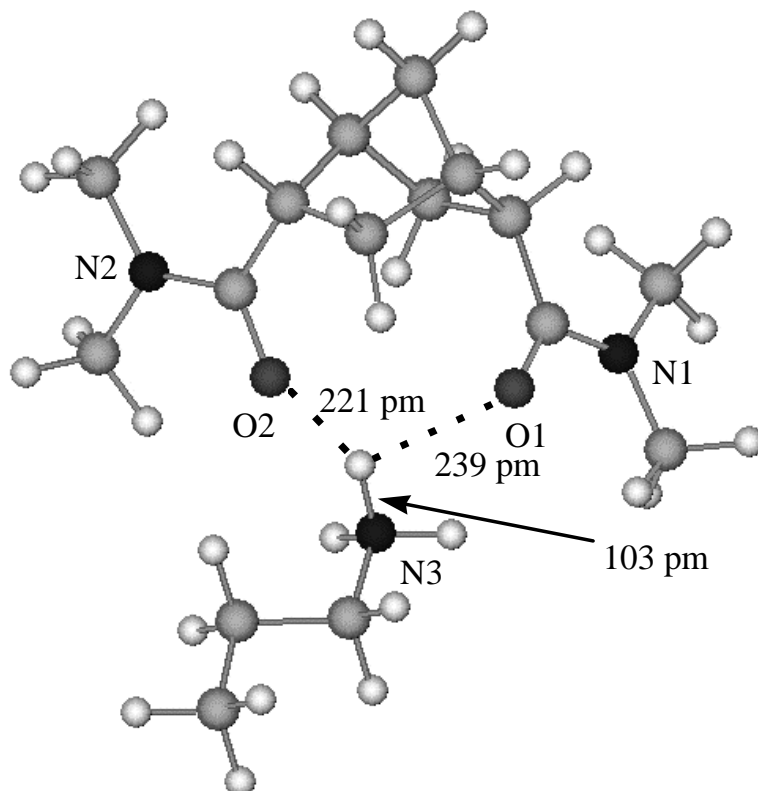
^c PA-Wert von *n*-Propylamin = 918 kJ/mol und von TM-2,5-NOEN = 1017 kJ/mol.

Abb. 7.3.7 Zeitlicher Verlauf der Reaktion von $[2,5\text{-TM-NOEN-H-}n\text{-Propylamin}]^+$ mit *n*-Butylamin; $p(n\text{-Butylamin})$: $5,3 \cdot 10^{-8}$ mbar



Auffällig bei den Effektivitäten des Ligandenaustausches der Reaktionen von $[\text{TM-2,5-NOEN-H-}n\text{-Propylamin}]^+$ mit verschiedenen Aminen unterschiedlicher PA -Werte ist, daß die Werte in einem engen Bereich zwischen 35 und 60 % liegen. Ein Zusammenhang der PA -Werte der Austauschbasen mit den Effektivitäten des Ligandenaustausches ist nicht zu beobachten. Verglichen mit den entsprechenden Effektivitäten der aliphatischen Dicarboxamid-Amin-Cluster sind die Effektivitäten beim $[\text{TM-2,5-NOEN-H-}n\text{-Propylamin}]^+$ etwas niedriger. Der Grund für diese Unterschiede in den Ligandenaustauscheffektivitäten ist offensichtlich in der Struktur des TM-2,5-NOENs zu suchen. Betrachtet man die mit der AM1-Methode berechnete Molekülstruktur des $[\text{TM-2,5-NOEN-H-}n\text{-Propylamin}]^+$ -Clusters, so erkennt man die „kappenartige“ Funktion des TM-2,5-NOENs. Eine neutrale Base kann sich praktisch nur von der selben Seite wie das n -Propylamin dem 2,5-NOEN nähern. Die anderen Seiten werden durch den Bicyclo[2.2.1]heptanring abgeschirmt. Ein Basenaustausch ist demnach durch die Struktur des 2,5-NOENs sterisch gehemmt.

Abb. 7.3.8 Mit der AM1-Methode berechnete Molekülstruktur von $[\text{TM-2,5-NOEN-H-}n\text{-Propylamin}]^+$



7.4 Reaktionen von [Dicarboxamid-H-Trimethylamin]⁺-Clustern mit verschiedenen Basen

Um weitere Information über die Struktur und Reaktivität der protonengebundenen Dicarboxamid-Amin-Cluster zu erhalten, wurden Reaktionen von [Dicarboxamid-H-Trimethylamin]⁺-Clustern mit verschiedenen Aminen unterschiedlicher Protonenaffinität untersucht. Trimethylamin wurde dabei als Partner für das protonengebundene Heterodimer gewählt, weil es sich um ein tertiäres Amin handelt, das einen abschirmenden Effekt auf den zentralen Bereich eines Heterodimers aus einem Dicarboxamid und einem Amin ausübt. Ein Ligandenaustausch gegen ein anderes Amin müßte daher erschwert sein, da ein direkter Angriff des neutralen Amins auf das Proton des Heterodimers sterisch nur sehr schwer möglich ist. Dies müßte sich auf die Austauscheffektivitäten dieser Reaktionen auswirken.

Im Folgenden werden die Reaktionen von [Bernsteinsäurediamid-H-Trimethylamin]⁺ und [Maleinsäurediamid-H-Trimethylamin]⁺ mit verschiedenen Aminen besprochen. In Tabelle 7.4.1 sind die relativen Effektivitäten des Ligandenaustausches und des Protonentransfers der Austauschreaktionen von [Bernsteinsäurediamid-H-Trimethylamin]⁺ dargestellt.

Tabelle 7.4.1 Effektivitäten des Ligandenaustausches Eff_{lig} und des Protonentransfers Eff_{prt} der Reaktionen von [Bernsteinsäurediamid-H-Trimethylamin]⁺ mit verschiedenen Aminen B.^c

Base B	$PA(\text{B})^a$	$Eff_{\text{ges}}[\%]^b$	$Eff_{\text{lig}}[\%]^b$	$Eff_{\text{prt}}[\%]^b$
N,N-Dimethylacetamid (DMA)	908	keine Reakt.		
Diethylamin	952	22,74	18,19	4,54
N,N-Dimethylethylamin	960	11,67	10,5	1,17
Di- <i>n</i> -propylamin	962	12,37	10,64	1,73
Diisopropylamin	972	13,37	11,36	2,01
Triethylamin	982	5,21	4,43	0,78

^a PA -Werte in kJ/mol mit einem Fehler von ± 4 kJ/mol aus Lit. 96.

^b Effektivitäten nach der ADO-Theorie⁶³ berechnet.

^c PA -Wert von Trimethylamin = 949 kJ/mol und von Bernsteinsäurediamid = 942 kJ/mol.

Abb. 7.4.1 Relative Effektivitätsbeiträge der Reaktionen [Bernsteinsäurediamid-H-Trimethylamin]⁺ mit Basen unterschiedlicher Protonenaffinität PA

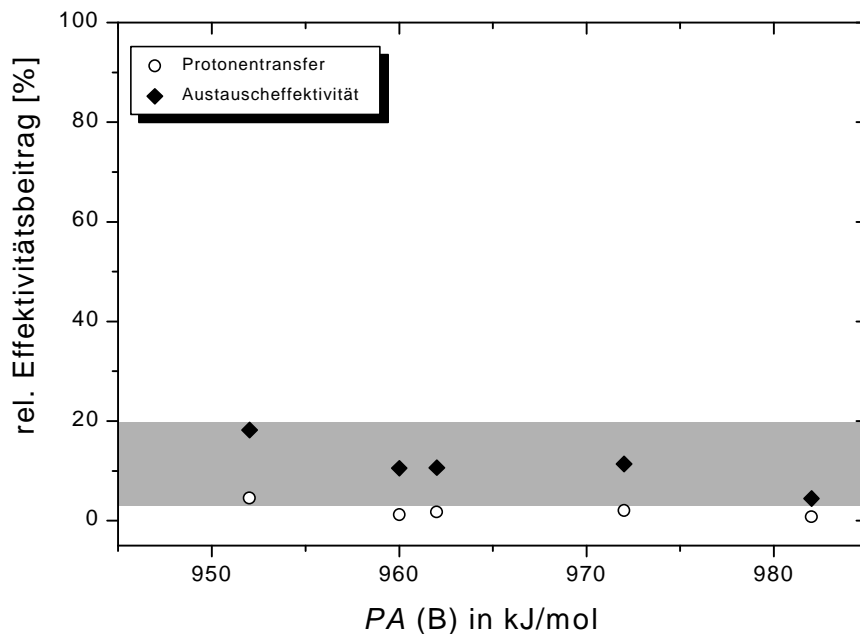
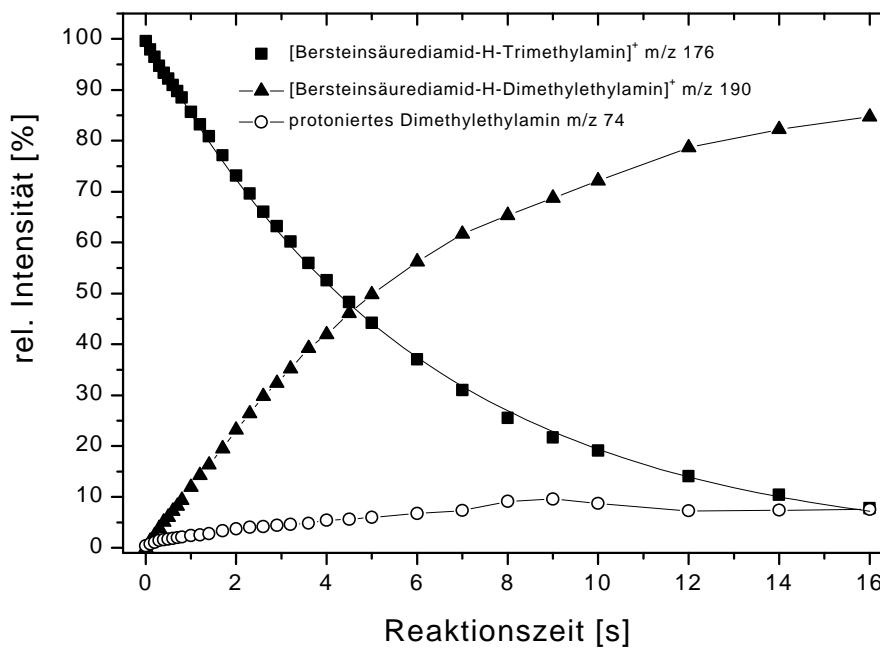
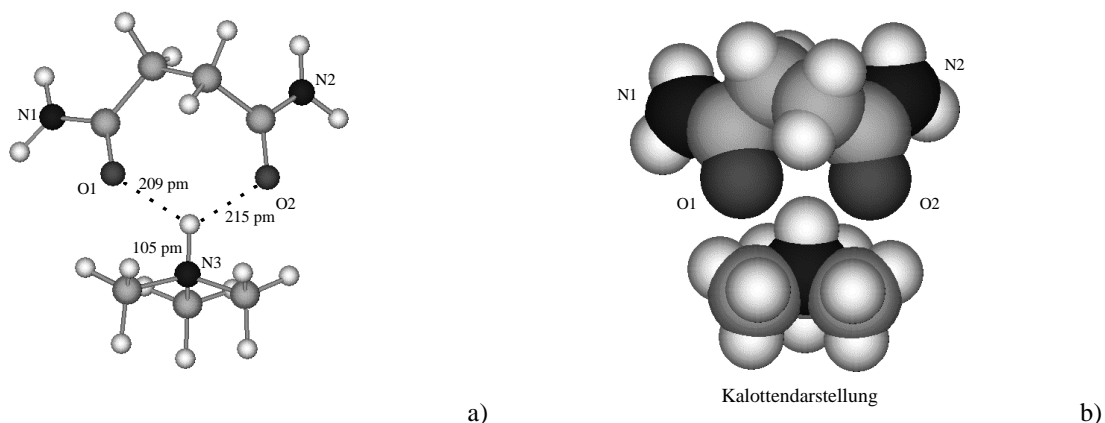


Abb. 7.4.2 Zeitlicher Verlauf der Reaktion von [Bernsteinsäurediamid-H-Trimethylamin]⁺ mit Dimethylethylamin; $p(\text{Dimethylethylamin}): 1,3 \cdot 10^{-7}$ mbar



Die Austauscheffektivitäten der Reaktionen von [Bernsteinsäurediamid-H-Trimethylamin]⁺ mit verschiedenen Aminen liegen zwischen 4 % und 18 %. Ein Ligandenaustausch ist außerdem nur mit Basen zu beobachten, die eine höhere Protonenaffinität als das Trimethylamin haben. Der Protonentransfer dieser Reaktionen zeigt eine Effektivität zwischen 1 % und 5 %. Verglichen mit den Reaktionen von [Bernsteinsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺ liegen die Ligandenaustauscheffektivitäten bei den Reaktionen von [Bernsteinsäurediamid-H-Trimethylamin]⁺ mit zum Teil den gleichen Aminen allesamt deutlich niedriger. Ein derartiger Effektivitätseinbruch von 40 - 80 % bei den Reaktionen von [Bernsteinsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺ auf unter 20 % bei den Reaktionen von [Bernsteinsäurediamid-H-Trimethylamin]⁺ kann nur auf strukturelle Einflüsse der unterschiedlichen protonengebundenen Heterodimeren zurückgeführt werden. Die mit der AM1-Methode berechnete Molekülstruktur von [Bernsteinsäurediamid-H-Trimethylamin]⁺ zeigt (Abb. 7.4.3b), daß das Proton am Aminstickstoff lokalisiert ist und zwischen den beiden Carbonylsauerstoffen der Amidgruppen liegt. Eine angreifende Base hat praktisch nur die Möglichkeit von einer Seite an das zentrale Proton des Heterodimers zu gelangen, um einen Ligandenaustausch zu bewirken.

Abb. 7.4.3 Mit der AM1-Methode berechnete Molekülstruktur von a) [Bernsteinsäurediamid-H-Trimethylamin]⁺; b) = Kalottendarstellung



Den gleichen Effekt einer Effektivitätserniedrigung, wie bei den Reaktionen der Bernsteinsäurediamid-Cluster, findet man auch bei den Reaktionen der [Maleinsäurediamid-H-Trimethylamin]⁺-Cluster mit verschiedenen Aminen. Tabelle 7.4.2 zeigt die Effektivitäten der Teilreaktionen und der Gesamtreaktion dieses Systems. In Abbildung 7.4.4 sind diese Effektivitäten der Teilreaktionen gegen die Protonenaffinitäten der Amine aufgetragen.

Tabelle 7.4.2 Effektivitäten des Ligandenaustausches Eff_{lig} und des Protonentransfer Eff_{prt} der Reaktionen von [Maleinsäurediamid-H-Trimethylamin]⁺ mit verschiedenen Aminen B.^c

Base B	$PA(\text{B})^a$	$Eff_{\text{ges}}[\%]^b$	$Eff_{\text{lig}}[\%]^b$	$Eff_{\text{prt}}[\%]^b$
Diethylamin	952	33,99	29,91	4,08
N,N-Dimethylethylamin	960	22,75	21,61	1,14
Diisopropylamin	972	22,67	19,95	2,72
Triethylamin	982	8,17	6,54	1,63

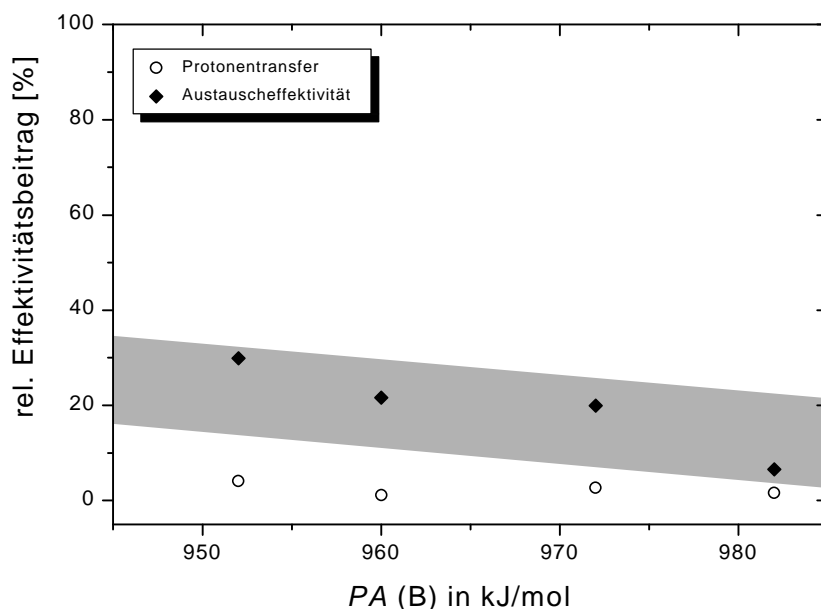
^a PA -Werte in kJ/mol mit einem Fehler von ± 4 kJ/mol aus Lit. 96.

^b Effektivitäten nach der ADO-Theorie⁶³ berechnet.

^c PA -Wert von Trimethylamin = 949 kJ/mol und von Maleinsäurediamid = 943 kJ/mol.

Die Austauscheffektivitäten der Reaktionen von [Maleinsäurediamid-H-Trimethylamin]⁺ mit verschiedenen Basen liegen mit 6 - 30 % ebenfalls deutlich unter den Werten der Reaktionen von [Maleinsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺ mit unterschiedlichen Aminen. Auffällig ist weiterhin, daß in scheinbar paradoxer Weise die Ligandenaustauscheffektivitäten mit zunehmender Protonenaffinität der Austauschbase absinken. Betrachtet man jedoch die Molekülstrukturen der Basen, so stellt man fest, daß die sterisch anspruchvollsten Amine die geringste Austauscheffektivität aufweisen. So liegt die Austauscheffektivität der Reaktion von [Maleinsäurediamid-H-Trimethylamin]⁺ mit Diethylamin, einem sekundären Amin, bei ca. 30 %, während die Effektivität der Austauschreaktion mit Triethylamin nur noch ca. 5 % beträgt. Die Effektivität eines Ligandenaustausches ist offensichtlich nicht nur von der Protonenaffinität des Amins sondern auch sehr stark von der Struktur der Austauschpartners und des protonengebundenen Heterodimers abhängig.

Abb. 7.4.4 Relative Effektivitätsbeiträge der Reaktionen [Maleinsäurediamid-H-Trimethylamin]⁺ mit Basen unterschiedlicher Protonenaffinität *PA*



Als dritter Reaktionstyp von protonengebundenen Dicarboxamid-Trimethylamin-Clustern werden die Reaktionen von [N,N,N',N'-Tetramethyl(TM)-Bernsteinsäurediamid-H-Trimethylamin]⁺ mit verschiedenen Aminen besprochen. Interessant ist hierbei zu erfahren, ob es Unterschiede in den Austauscheffektivitäten dieser Reaktionen im Vergleich zum primären Bernsteinsäurediamid gibt. Tabelle 7.4.3 zeigt die Effektivitäten der Gesamt- und Teilreaktionen der [TM-Bernsteinsäurediamid-H-Trimethylamin]⁺-Cluster mit verschiedenen Aminen. Abbildung 7.4.5 zeigt die Auftragung der Effektivitäten der Teilreaktionen der Reaktionen von [TM-Bernsteinsäurediamid-H-Trimethylamin]⁺ mit den Aminen gegen die *PA*-Werte der Amine.

Wie aus Abbildung 7.4.5 zu erkennen ist, liegen die Effektivitäten des Ligandenaustausches ebenfalls unter 15 %. Der Protonentransfer auf das Amin spielt in keinem Fall eine Rolle, denn die Effektivitäten für den Protonentransfer liegen ausnahmslos unter 2,5 %. Somit ist ein weiterer sterischer Einfluß der Methylgruppen der Amidgruppen auf die Effektivitäten der Reaktion festzustellen. Betrachtet man die mit der AM1-Methode berechnete Molekülstruktur des [TM-Bernsteinsäurediamid-H-Trimethylamin]⁺-Clusters, so kann man erkennen, daß die N-Methylgruppen zu einer weiteren Abschirmung des zentralen Protons führen (Abb. 7.4.6).

Tabelle 7.4.3 Effektivitäten des Ligandenaustausches Eff_{lig} und des Protonentransfer Eff_{prt} der Reaktionen von [TM-Bernsteinsäurediamid-H-Trimethylamin]⁺ mit verschiedenen Aminen B.^c

Base B	PA(B) ^a	$Eff_{\text{ges}}[\%]$ ^b	$Eff_{\text{lig}}[\%]$ ^b	$Eff_{\text{prt}}[\%]$ ^b
Diethylamin	952	13,44	12,77	0,67
N,N-Dimethylethylamin	960	2,48	2,4	0,07
Diisopropylamin	972	3,56	2,67	0,89
Triethylamin	982	1,59	1,19	0,4

^a PA-Werte in kJ/mol mit einem Fehler von ± 4 kJ/mol aus Lit. 96.

^b Effektivitäten nach der ADO-Theorie⁶³ berechnet.

^c PA-Wert von Trimethylamin = 949 kJ/mol und von TM-Bernsteinsäurediamid = 980 kJ/mol.

Abb. 7.4.5 Relative Effektivitätsbeiträge der Reaktionen [TM-Bernsteinsäurediamid-H-Trimethylamin]⁺ mit Basen unterschiedlicher Protonenaffinität PA

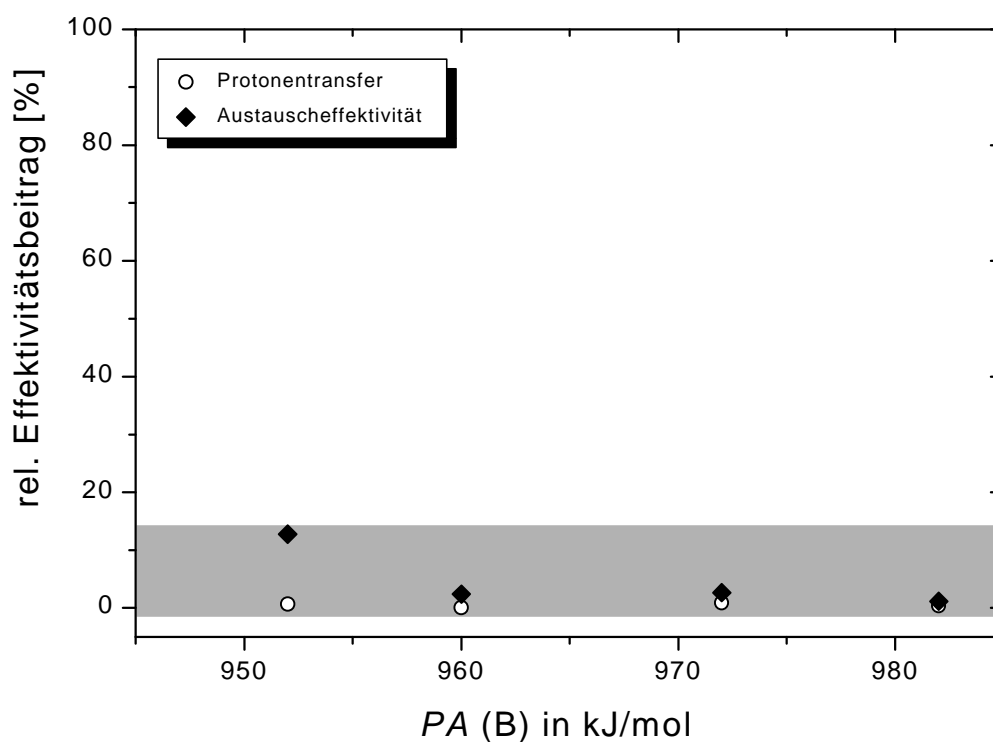
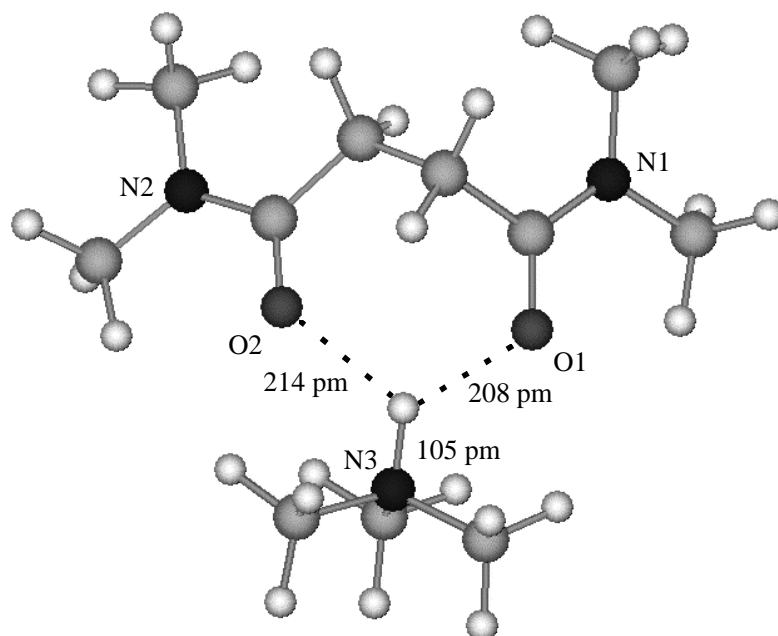


Abb. 7.4.6 Mit der AM1-Methode berechnete Molekülstruktur von [TM-Bernsteinsäurediamid-H-Trimethylamin]⁺



7.5 Ligandenaustauschreaktionen protonengebundener Heterodimerer aus N,N,N',N'-Tetramethyl(TM)bernsteinsäurediamid bzw. *endo,endo*,-N,N,N',N'-Tetramethyl(TM)bicyclo[2.2.1]heptan-2,5-dicarboxamid (TM-2,5-NOEN) mit sterisch anspruchsvollen Aminen

Um den Einfluß der sterischen Hinderung der protonengebundenen Heterodimeren der Dicarboxamid-Amin-Cluster auf ihre Reaktivität weiterhin zu untersuchen, wurden Ligandenaustauschreaktionen von protonengebundenen Heterodimeren tertiärer Dicarboxamide mit sterisch anspruchsvollen Aminen durchgeführt. Interessant ist dabei zu erfahren, ob sich bei der Ausbildung des protonengebundenen Dimers eines Dicarboxamid-Amin-Systems tatsächlich eine „Diamid-Zange“ ausbildet, die das protonierte Amin solvatisiert. In einem solchen Fall liegt das Proton zentral zwischen den Carbonylsauerstoffen der Amidgruppen und dem Aminstickstoff lokalisiert. Bei einem Angriff einer anderen Base auf diesen Dicarboxamid-Amin-Cluster müßte die Austauschbase an das zentrale Proton gelangen, um einen Ligandenaustausch zu bewirken oder sich die „Zange“ öffnen. Untersuchungen an den Dicarboxamid-*n*-Propylamin-Clustern zeigten (Kapitel 7.2 und 7.3),

daß Diisopropylamin als Austauschbase, im Vergleich mit sterisch weniger anspruchsvollen Aminen, eine relativ schlechte Austauscheffektivität aufweist. Diese Ergebnisse sprechen dafür, daß das Proton im Dicarboxamid-Amin-Cluster tatsächlich zentral eingebettet vorliegt. Um diesen Effekt genauer untersuchen zu können, wurden die Reaktionen von Dicarboxamid-Diisopropylamin- und Dicarboxamid-Dimethylamin-Cluster mit Aminen betrachtet. Das sekundäre Dimethylamin und noch vielmehr das sekundäre Diisopropylamin sind Amine, die in einem protonengebundenen Diamid-Amin-Cluster einen räumlich abschirmenden Effekt auf das zentrale Proton ausüben. Die Effektivität eines Ligandenaustausches sollte in diesen Fällen dramatisch absinken. Im Folgenden werden zunächst die Reaktionen von [TM-Bernsteinsäurediamid-H-Amin]⁺-Clustern mit Aminen besprochen. Diese Ergebnisse werden anschließend mit den Reaktionen des [TM-2,5-NOEN-H-Amin]⁺-Clusters mit Aminen verglichen.

In Tabelle 7.5.1 sind die Effektivitäten des Ligandenaustausches Eff_{lig} und des Protonentransfers Eff_{prt} der Reaktionen von [TM-Bernsteinsäurediamid-H-Amin]⁺-Clustern mit Aminen aufgeführt.

Tabelle 7.5.1 Austauscheffektivitäten und Effektivitäten des Protonentransfers der entsprechenden Reaktionen der [TM-Bernsteinsäurediamid-H-Amin]⁺-Cluster mit Aminen

[TM-Bernsteinsäurediamid-H-Dimethylamin] ⁺ ^c				
Base B	PA ^a	Eff_{ges}^b [%]	Eff_{lig}^b [%]	Eff_{prt}^b [%]
Diethylamin	952	51,7	46,6	5,2
[TM-Bernsteinsäurediamid-H-Diisopropylamin] ⁺ ^c				
Base B	PA ^a	Eff_{ges}^b [%]	Eff_{lig}^b [%]	Eff_{prt}^b [%]
Di- <i>sec</i> -butylamin	980	0,46	0,44	0,02
1,3-Diaminopropan	987	5,8	5,5	0,3

^a PA-Werte in kJ/mol mit einem Fehler von ± 4 kJ/mol aus Lit. 96.

^b Effektivitäten nach der ADO-Theorie⁶³ berechnet.

^c PA von Dimethylamin = 930 kJ/mol; PA von Diisopropylamin = 972 kJ/mol und von TM-Bernsteinsäurediamid = 980 kJ/mol.

Abb. 7.5.1 Zeitlicher Verlauf der Reaktion von [TM-Bernsteinsäurediamid-H-Dimethylamin]⁺ mit Diethylamin; $p(\text{Diethylamin}): 6,3 \cdot 10^{-8}$ mbar

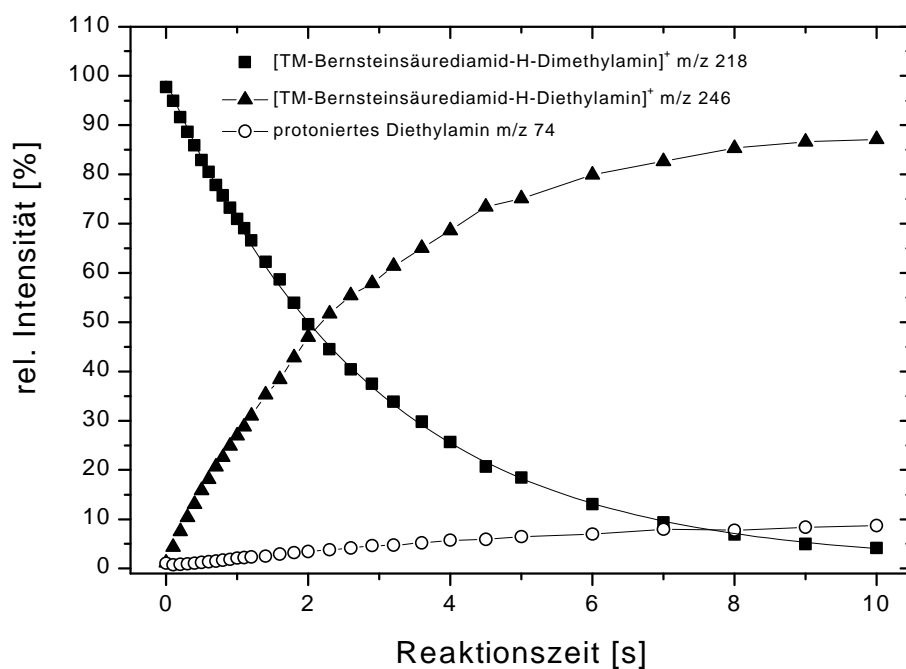


Abb. 7.5.2 Zeitlicher Verlauf der Reaktion von [TM-Bernsteinsäurediamid-H-Diisopropylamin]⁺ mit Di-sec-butylamin; $p(\text{Di-sec-butylamin}): 7,0 \cdot 10^{-7}$ mbar

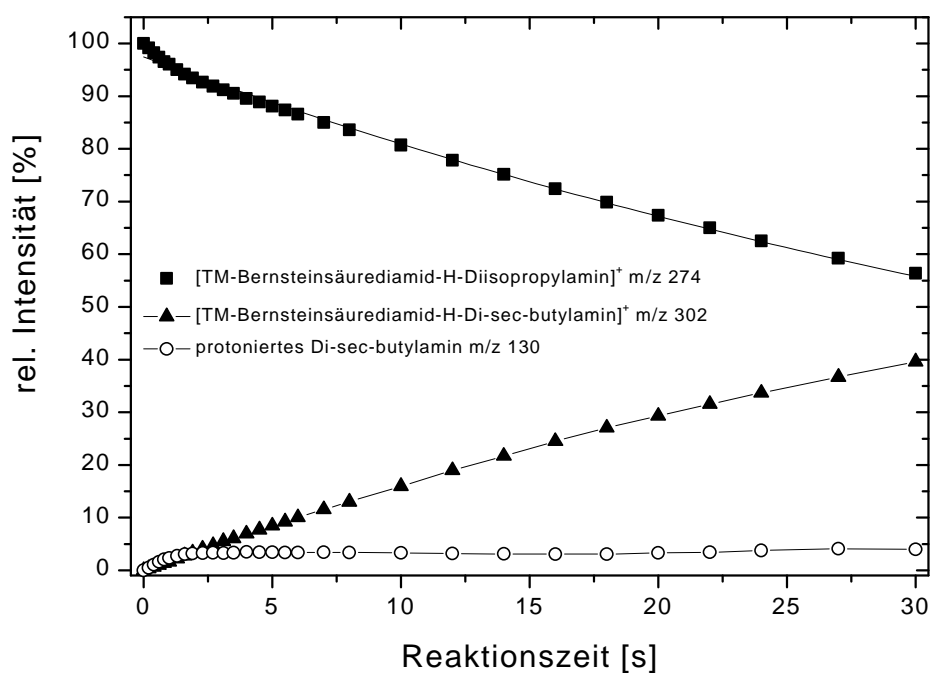
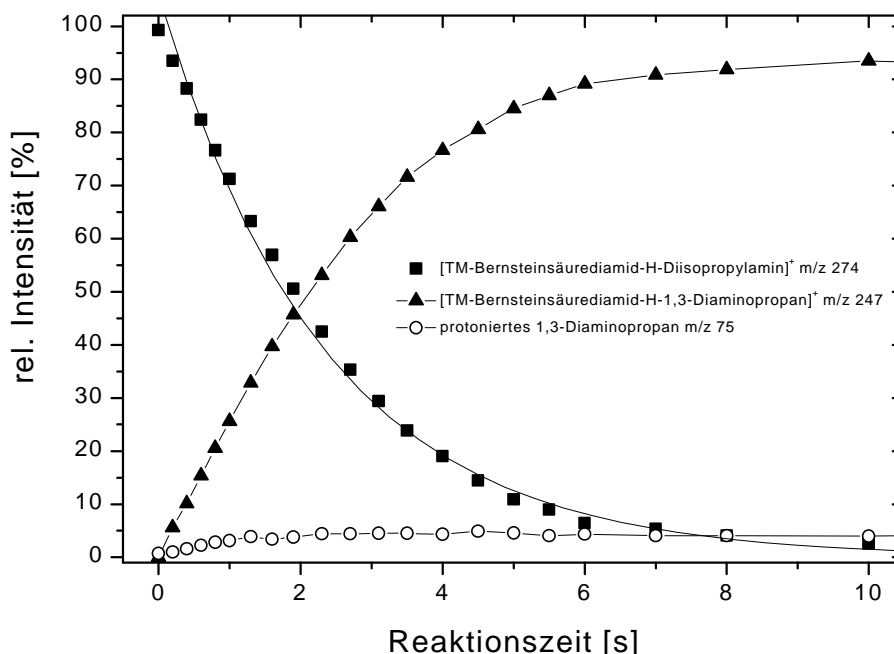


Abb. 7.5.3 Zeitlicher Verlauf der Reaktion von [TM-Bernsteinsäurediamid-H-Diisopropylamin]⁺ mit 1,3-Diaminopropan; $p(1,3\text{-Diaminopropan})$: $6,0 \cdot 10^{-7}$ mbar

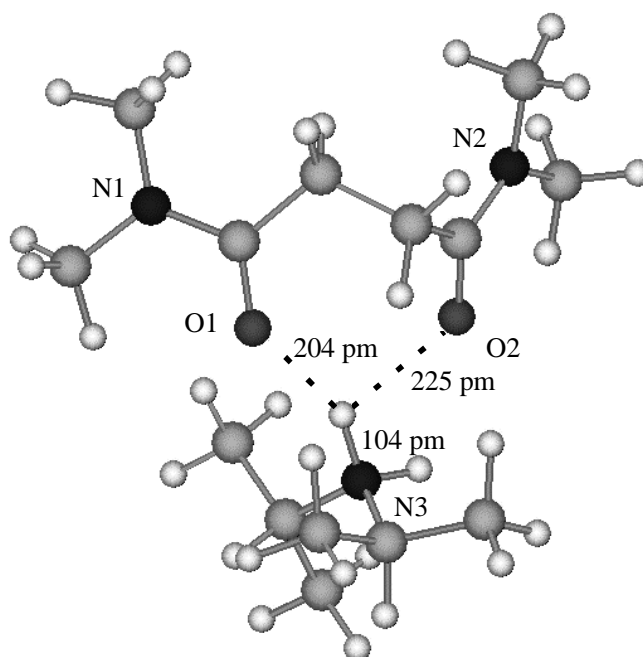


Die Reaktion von [TM-Bernsteinsäurediamid-H-Dimethylamin]⁺ mit Diethylamin zeigt, daß die Effektivität des Ligandenaustausches mit ca. 47 % relativ hoch ist. Verglichen mit der Effektivität des Ligandenaustausches der Reaktion von [TM-Bernsteinsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺ mit Diethylamin ($Eff_{\text{lig}} = 67\%$) liegt die Effektivität des Ligandenaustausches des Dimethylamin-Clusters jedoch 20 % niedriger. Diese Effektivitätserniedrigung ist auf den abschirmenden Effekt des Dimethylamins zurückzuführen. Die Anlagerung des Diethylamins an das zentrale Proton des Dicarboxamid-*n*-Propylamin-Clusters erfolgt demnach leichter als beim Dicarboxamid-Dimethylamin-Cluster.

Extremer fällt die Effektivitätserniedrigung des Ligandenaustausches bei dem [TM-Bernsteinsäurediamid-H-Diisopropylamin]⁺ aus. Der Austausch des Diisopropylamins gegen das ebenfalls sterisch sehr anspruchsvolle Di-*sec*-butylamin hat nur noch eine Effektivität von 0,4 %. Die *PA*-Differenz zwischen Diisopropylamin und Di-*sec*-butylamin beträgt allerdings auch nur noch 8 kJ/mol. Dieser dramatische Einbruch der Austauscheffektivität ist auf die Größe der Isopropyleinheiten des Diisopropylamins und der *sec*-Butyleinheiten beim Di-*sec*-butylamin zurückzuführen. In Abbildung 7.5.4 ist die stabilste mit der AM1-Methode

berechnete Molekülgeometrie des [TM-Bernsteinsäurediamid-H-Diisopropylamin]⁺-Clusters dargestellt.

Abb. 7.5.4 Mit der AM1-Methode berechnete Molekülstruktur von [TM-Bernsteinsäurediamid-H-Diisopropylamin]⁺



Wie in Abb. 7.5.4 gut zu erkennen ist, ist das Proton am Aminstickstoff lokalisiert und wird von den Carbonylsauerstoffen der Amidgruppen des TM-Bernsteinsäurediamids solvatisiert. Die Isopropylgruppen des Diisopropylamins schirmen das zentrale Proton nach zwei Seiten gut ab. Ein „Angriff“ auf das zentrale Proton ist nur von einer Seite her möglich, der Seite des zweiten Aminprotons des Diisopropylamins. Ein sekundäres Amin mit sterisch anspruchsvollen Alkylgruppen am Aminstickstoff hätte nur geringe Möglichkeiten an das zentrale Proton des Heterodimers zu gelangen. Ein Ligandenaustausch ist danach auch bei Aminen kaum möglich, die eine deutlich höhere Protonenaffinität besitzen als das Diisopropylamin.

Die Reaktion von [TM-Bernsteinsäurediamid-H-Diisopropylamin]⁺ mit einem primären Diamin, dem 1,3-Diaminopropan, verläuft mit einer Austauscheffektivität von 5,5 %.

Offensichtlich kann das primäre Diamin besser an das zentrale Proton des protonengebundenen Heterodimers gelangen, da es sterisch weniger anspruchsvoll als das Di-*sec*-butylamin ist. Es gilt dabei zu beachten, daß es sich beim 1,3-Diaminopropan um ein Diamin handelt, das eventuell durch einen anderen Austauschmechanismus reagieren kann als ein Monoamin.

Um die bisherigen Aussagen zum Austauschverhalten sterisch anspruchsvoller Amine in protonengebundenen Dicarboxamid-Amin-Clustern zu untermauern, wurden Untersuchungen der Reaktionen von [TM-2,5-NOEN-H-Dimethylamin]⁺ mit Diethylamin und von [TM-2,5-NOEN-H-Diisopropylamin]⁺ mit Di-*sec*-butylamin durchgeführt. Tabelle 7.5.2 zeigt die Effektivitäten des Ligandenaustausches und des Protonentransfers der Reaktionen von [TM-2,5-NOEN-H-Diisopropylamin]⁺ mit Di-*sec*-butylamin und [TM-2,5-NOEN-H-Dimethylamin]⁺ mit Diethylamin.

Tabelle 7.5.2 Austauscheffektivitäten und Effektivitäten des Protonentransfers der entsprechenden Reaktionen der [TM-2,5-NOEN-H-Amin]⁺-Cluster mit Aminen

[TM-2,5-NOEN-H-Dimethylamin] ⁺ ^c				
Base B ^c	PA ^a	Eff _{ges} ^b [%]	Eff _{lig} ^b [%]	Eff _{prt} ^b [%]
Diethylamin	952	40,1	30,1	10,0
[TM-2,5-NOEN-H-Diisopropylamin] ⁺ ^c				
Base B ^c	PA ^a	Eff _{ges} ^b [%]	Eff _{lig} ^b [%]	Eff _{prt} ^b [%]
Di- <i>sec</i> -butylamin	980	0,35	0,33	0,02

^a PA-Werte in kJ/mol mit einem Fehler von ± 4 kJ/mol aus Lit. 96.

^b Effektivitäten nach der ADO-Theorie⁶³ berechnet.

^c PA-Wert von Dimethylamin = 930 kJ/mol und von Diisopropylamin = 972 kJ/mol

Abb. 7.5.5 Zeitlicher Verlauf der Reaktion von [TM-2,5-NOEN-H-Dimethylamin]⁺ mit Diethylamin; $p(\text{Diethylamin}): 4,0 \cdot 10^{-8}$ mbar

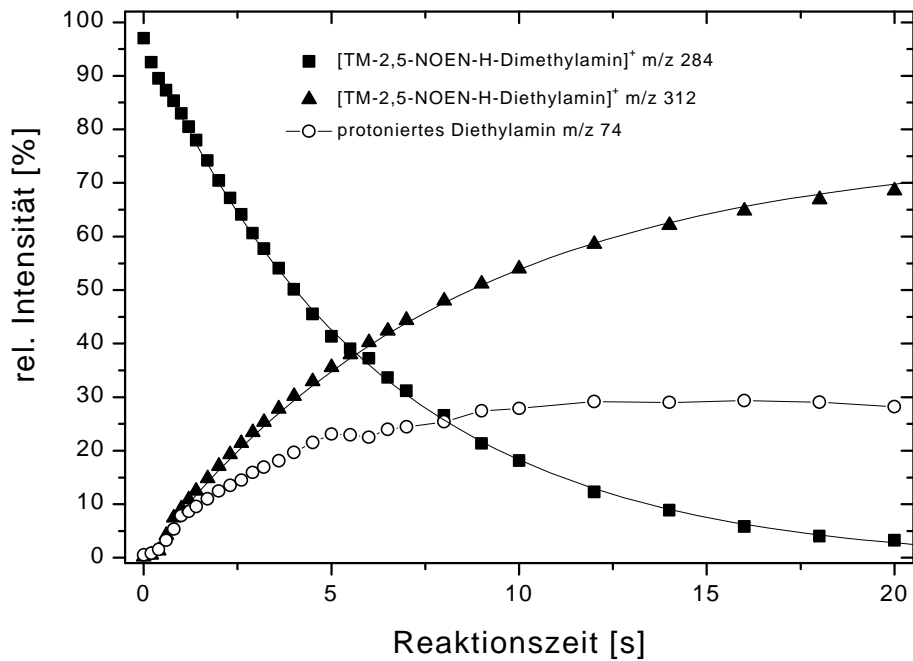
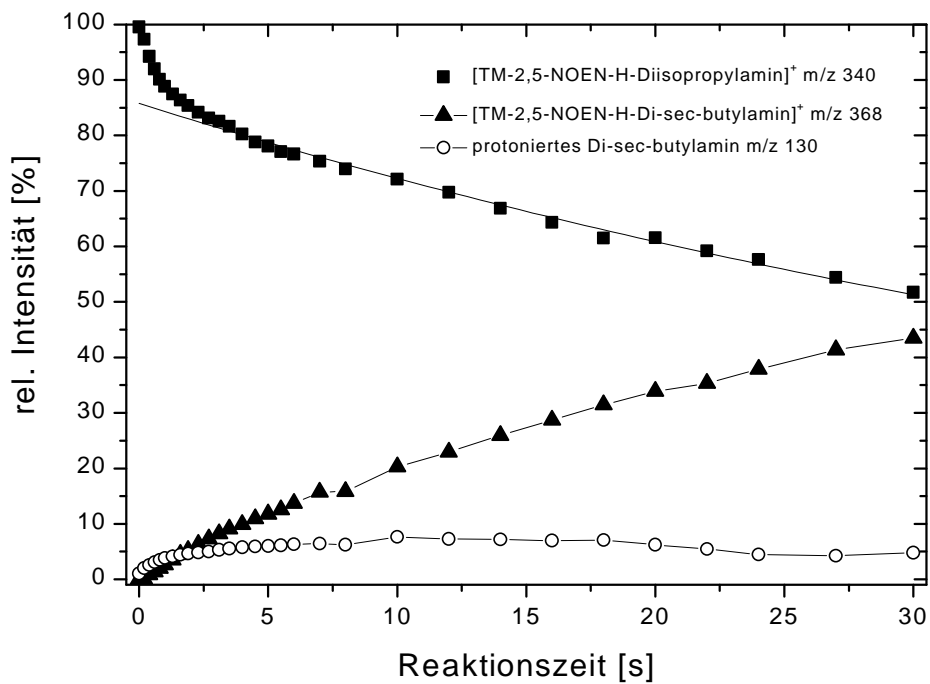
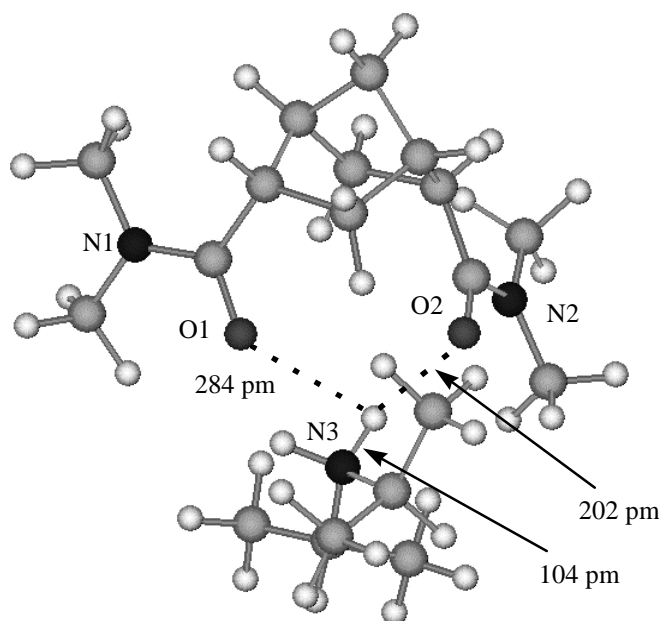


Abb. 7.5.6 Zeitlicher Verlauf der Reaktion von [TM-2,5-NOEN-H-Diisopropylamin]⁺ mit Di-sec-butylamin; $p(\text{Di-sec-butylamin}): 8,7 \cdot 10^{-7}$ mbar



Wie bei den Reaktionen der [TM-Bernsteinsäurediamid-H-Amin]⁺-Cluster zu beobachten ist, verläuft der Ligandenaustausch bei der Reaktion von [TM-2,5-NOEN-H-Diisopropylamin]⁺ mit Di-*sec*-butylamin mit einer Effektivität von weniger als 1 %. Die Austauscheffektivität der Reaktion von [TM-2,5-NOEN-H-Dimethylamin]⁺ mit Diethylamin beträgt dagegen 30 % und ist damit ebenfalls 20 % niedriger als die Effektivität des Ligandenaustausches von [TM-2,5-NOEN-H-*n*-Propylamin]⁺ mit Diethylamin (56 %). Die Gründe für diese Effektivitätserniedrigungen der Austauscheffektivitäten sind die gleichen wie bei den Reaktionen der protonengebundenen TM-Bernsteinsäurediamid-H-Amin-Cluster. Ebenfalls ist zu beobachten, daß die Austauscheffektivität mit zunehmender räumlicher Größe der Amine des Heterodimers absinkt. In Abb. 7.4.7 ist die Molekülgeometrie, die mit der AM1-Methode berechnet wurde, des protonengebundenen TM-2,5-NOEN-Di-*sec*-butylamin-Clusters dargestellt.

Abb. 7.5.7 Mit der AM1-Methode berechnete Molekülgeometrie von [TM-2,5-NOEN-H-Diisopropylamin]⁺

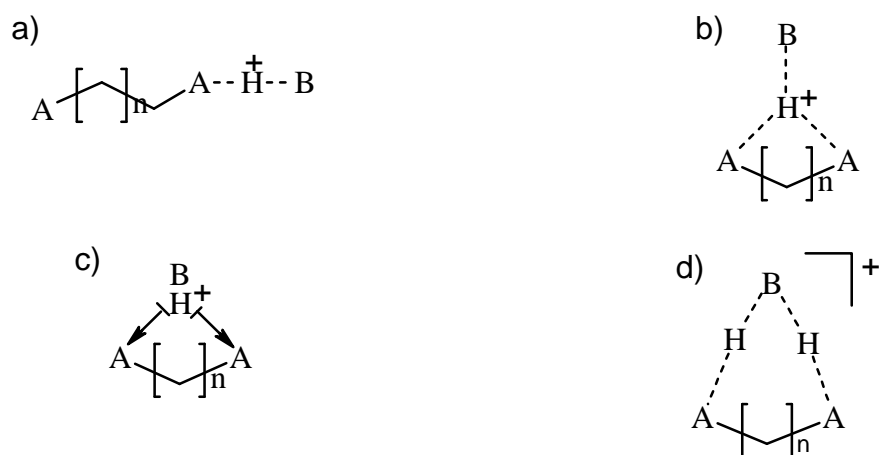


Die geometrische Anordnung im [TM-2,5-NOEN-H-Diisopropylamin]⁺-Cluster ist ähnlich der Anordnung im [TM-Bernsteinsäurediamid-H-Diisopropylamin]⁺-Cluster. Als zusätzlicher abschirmender Effekt wirkt aber der Bicyclo[2.2.1]heptanring, der wie eine „Kappe“ das zentrale Proton überdeckt. Ein Angriff einer Austauschbase wird demnach noch weiter erschwert als das beim [TM-Bernsteinsäurediamid-H-Diisopropylamin]⁺-Cluster der Fall ist.

7.6 Diskussion der Ergebnisse

Die zentrale Fragestellung bei der Diskussion der vorliegenden Ergebnisse zu den Austauschreaktionen protonengebundener Dicarboxamid-Amin-Cluster ist, wie der H^+ -Austausch mechanistisch erfolgt und wie die Molekülgeometrie dieser Cluster aussieht. Wie aus der Einleitung zu Kapitel 7 bereits bekannt, sind prinzipiell 4 Bindungstypen bei der Ausbildung der Heterodimere dieser Cluster möglich. Zum einen eine offenkettige Struktur (Abb. 7.6.1a), bei der die Base eine Protonenbrücke zu einem Carbonylsauerstoff einer Amidgruppe des Dicarboxamids ausbildet, zum zweiten eine „zangenartige“ Anordnung (Abb. 7.6.1b) des Dicarboxamids, mit einer zentralen Protonenbrücke zwischen den Carbonylsauerstoffen des Diamids und dem Aminstickstoff der Base. Zum dritten ebenfalls eine „zangenartige“ Struktur des Diamids (Abb. 7.6.1c), wobei das Proton lokalisiert am Aminstickstoff des Liganden von den Carbonylsauerstoffen der Amidgruppen solvatisiert vorliegt. Die vierte Möglichkeit der Anordnung, zumindest bei primären und sekundären Aminen als Basenliganden, ist die Ausbildung zweier Protonenbrücken vom Aminstickstoff ausgehend zu den Carbonylsauerstoffen der Amidgruppen des Diamids (Abb. 7.6.1d).

Abb. 7.6.1 Mögliche Strukturen eines protonierten Dicarboxamid-Amin-Clusters.



Bei den Austauschreaktionen des *trans*-konformierten Fumarsäurediamids kommt ausschließlich die Struktur a) in betracht. Eine „Zangenbildung“ ist ausgeschlossen. Im Vergleich dazu kann bei den protonierten Clustern des Maleinsäurediamids, das eine *cis*-Konformation aufweist, eine offenkettige Struktur ausgeschlossen werden. Die gesättigten

Dicarboxamide Adipinsäurediamid und Bernsteinsäurediamid sind theoretisch in der Lage, mehrere Molekülgeometrien mit den protonierten Aminliganden auszubilden. Das Austauschverhalten der protonierten Adipinsäurediamid- und Bernsteinsäurediamid-Amin-Cluster mit verschiedenen Aminen entspricht aber dem Austauschverhalten des protonierten Maleinsäurediamid-Amin-Clusters mit verschiedenen Aminen. Dies gibt einen ersten Hinweis auf die Struktur in den Diamid-Amin-Clustern des Adipinsäurediamids und des Bernsteinsäurediamids. Man kann danach davon ausgehen, daß auch in diesen Fällen „zangenartige“ Strukturen mit dem protonierten Aminliganden ausgebildet werden. Einen weiteren Hinweis auf die Molekülstrukturen dieser Cluster geben die AM1-Rechnungen dieser Systeme. In allen Fällen von protonierten Dicarboxamid-Amin-Clustern, außer bei den Fumarsäurediamid-Clustern, wird eine Molekülgeometrie als stabilste Anordnung berechnet, bei der das zentrale Proton am Aminstickstoff des Aminliganden lokalisiert vorliegt und von den beiden Carbonylsauerstoffen der Amidgruppen des Diamids solvatisiert wird. Die Bindungsabstände in diesen berechneten Molekülstrukturen zeigen eine leicht aufgeweitete N-H-Bindung am protonierten Aminliganden (ca. 104 pm; normaler N-H-Abstand bei primären Aminen = 102 pm) und Bindungsabstände von 200 - 250 pm des Protons zu den Carbonylsauerstoffen des Diamids. Berechnungen der Molekülgeometrien dieser Cluster, bei denen zwei Protonenbrücken vom Aminliganden zu den Carbonylsauerstoffen des Diamids ausgebildet werden, liefern keine Minima. Am Beispiel des [Adipinsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺-Clusters konnte gezeigt werden, daß eine mit der AM1-Methode berechnete Molekülstruktur wie in Abb. 7.6.1c um 63,6 kJ/mol energetisch günstiger ist als eine offenkettige Anordnung wie in Abb. 7.6.1a dargestellt. Weitere Hinweise für die „zangenartige“ Solvatstruktur der protonierten Dicarboxamid-Amin-Cluster liefern die Austauschreaktion von protonierten Dicarboxamid-Trimethylamin- und Dicarboxamid-Diisopropylamin-Clustern mit verschiedenen Aminen. Die Austauscheffektivitäten der Amidliganden gegen andere Amine dieser Clustern zeigen, daß je strukturell anspruchsvoller der Aminligand ist, desto geringer ist die Austauscheffektivität gegen ein anderes Amin. Bei einer offenkettigen Struktur (Abb. 7.6.1a) des Dicarboxamid-Amin-Clusters kann sich ein abschirmender Effekt durch große Substituenten am Aminstickstoff (z. B. beim Diisopropylamin) kaum bemerkbar machen, dies gilt auch für eine Struktur, bei der zwei Protonenbrücken vom Aminstickstoff zu den Carbonylsauerstoffen ausgebildet werden. Nur eine „zangenartige“ Einbettung des Protons eines protonierten Dicarboxamid-Amin-Clusters

zwischen die Carbonylsauerstoffe des Diamids kann zu einer Abschirmung des Protons führen, wenn die Substituenten am Aminstickstoff sperrig werden.

Alle diese Indizien unterstützen die Aussage, daß die Molekülstruktur der untersuchten protonierten Dicarboxamid-Amin-Cluster bei den Dicarboxamiden, die eine „Zange“ ausbilden können, einem protoniertem Amin entspricht, das durch zwei Amidgruppen des Diamids solvatisiert wird.

7.7 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Ligandenaustauschreaktionen der protonengebundenen Heterodimere der Dicarboxamide geben einen guten Einblick in die Reaktivität und Struktur von Amidclustern mit Aminen. Bei den Reaktionen der Dicarboxamid-Amin-Cluster mit unterschiedlichen Aminen in der Gasphase werden ausschließlich der Austausch des Cluster-Amins gegen ein anderes Amin und der Protonentransfer auf Amine beobachtet. Ein Ligandenaustausch findet nur bei Aminen statt, die eine höhere Protonenaffinität als das Cluster-Amin besitzen. Reaktionen von protonengebundenen Dicarboxamid-Amin-Clustern mit Basen, deren Protonenaffinität kleiner als beide Komponenten des Clusters sind, finden nicht statt. Weiterhin wurden weder die Bildung eines protonengebundenen Homodimers des ausgetauschten Amins noch die Bildung eines protonengebundenen Heterodimers der Amin-Komponente und des angreifenden Amins festgestellt, wie es bei Reaktionen von protonengebundenen Carboxamid-Amin-Clustern zu beobachten ist.³²

Die Reaktionen von $[\text{Adipinsäurediamid-H-}n\text{-Propylamin}]^+$ mit verschiedenen Aminen erfolgen alle mit Austauscheffektivitäten von über 38 %. Je größer die *PA* des Amins, desto größer ist im allgemeinen die Ligandenaustauscheffektivität. Ausnahmen davon sind sekundäre und tertiäre Amine mit räumlich anspruchsvollen Substituenten am Aminstickstoff. So sind die Effektivitäten des Ligandenaustausches besonders bei Diisopropylamin als Austauschbase relativ klein. Diisopropylamin hat zwei Isopropyleinheiten am Aminstickstoff, die einen großen Raumbedarf aufweisen. Der Aminstickstoff des Diisopropylamins wird daher räumlich stark abgeschirmt, so daß eine Annäherung des basischen Zentrums des Diisopropylamins an das Proton des Dicarboxamid-Amin-Clusters erschwert wird, falls das Cluster-Proton zentral zwischen dem Aminstickstoff und den Carbonylsauerstoffen der Amidgruppen des Dicarboxamids eingebettet ist.

Eine Effektivitätserniedrigung des Ligandenaustausches durch Diisopropylamin wird auch bei den protonengebundenen Clustern [Bernsteinsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺, [Maleinsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺, [N,N,N',N'-Tetramethyl(TM)adipinsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺, [TM-Bernsteinsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺ und [*endo,endo*-TM-Bicyclo-[2.2.1]-heptan-2,5-dicarboxamid(2,5-NOEN)-H-*n*-Propylamin]⁺ beobachtet.

Bei den Reaktionen von [Fumarsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺ mit unterschiedlichen Aminen findet neben dem Ligandenaustausch auch ein effektiverer Protonentransfer auf die Austauschbase statt. Die *PA*-Werte der Austauschbasen sind in allen Fällen größer als die *PA*-Werte des Fumarsäurediamid- und des *n*-Propylamin-Monomers. Die mit der AM1-Methode berechnete Molekülgeometrie des protonengebundenen Fumarsäurediamid-*n*-Propylamin-Clusters zeigt eindeutig, daß anders als bei den vorher besprochenen Dicarboxamid-H-Amin-Clustern eine Protonenbrücke vom Aminstickstoff zu nur einer Amidgruppe des Fumarsäurediamids ausgebildet wird. Aufgrund der *trans*-Struktur des Fumarsäurediamids ist eine „zangenartige“ Solvatisierung des Ammoniumions nicht möglich.

Die Reaktionen der protonengebundenen tertiären Dicarboxamid-Amin-Cluster mit Aminen verlaufen analog der Reaktionen der primären Dicarboxamide. Auch hier steigt die Ligandenaustauscheffektivität generell mit der Protonenaffinität des Austausch-Amins. Beim Diisopropylamin ist ebenfalls ein Absinken der Effektivität des Ligandenaustausches zu beobachten. Insgesamt liegen die Effektivitäten des Ligandenaustausches bei den [TM-Dicarboxamid-*n*-Propylamin]⁺-Clustern alle über 30 %. Ein signifikanter Unterschied zu den entsprechenden Reaktionen der primären Dicarboxamide ist nicht festzustellen.

Im Unterschied zu den Reaktionen der protonengebundenen Dicarboxamid-*n*-Propylamin-Cluster weisen die Reaktionen der protonengebundenen Dicarboxamid-Trimethylamin-Cluster wesentlich geringere Austauscheffektivitäten beim Ligandenaustausch des Amins gegen ein anderes Amin auf. Neben dem Ligandenaustausch wird bei den Reaktionen dieser Dicarboxamid-Cluster auch der Protonentransfer auf das Amin mit sehr geringen Effektivitäten beobachtet. Auffällig bei diesen Reaktionen ist weiterhin, daß scheinbar mit zunehmenden *PA*-Werten der Amine die Ligandenaustauscheffektivität abnimmt. Betrachtet man die Strukturen der entsprechenden Amine, so stellt man fest, daß es sich bei den Aminen mit höherer Protonenaffinität auch um sterisch anspruchsvollere Basen handelt. Diese Ergebnisse zu den Reaktionen der protonengebundenen Dicarboxamid-Trimethylamin-Cluster mit unterschiedlichen Aminen liefern weitere Indizien für die Art der Bindung in diesen

protonengebundenen Dicarboxamid-Amin-Clustern. Geht man davon aus, daß in diesen Dicarboxamid-Amin-Clustern das Proton am Aminstickstoff lokalisiert vorliegt und von den Carbonylsauerstoffen der Amidgruppen des Dicarboxamids solvatisiert wird, dann sind die erhaltenen unterschiedlichen Ergebnisse für die Austauschreaktionen der [Dicarboxamid-H-*n*-Propylamin]⁺-Cluster und für die [Dicarboxamid-H-Trimethylamin]⁺-Cluster um so verständlicher. Ein tertiäres Amin wie das Trimethylamin übt eine wesentlich stärker abschirmenden Effekt auf das zentrale Bindungsproton aus als ein primäres Amin, wie das *n*-Propylamin.

Weitere Indizien für den vorgeschlagenen Bindungstyp in Dicarboxamid-Amin-Clustern zeigen die Reaktionen ausgewählter protonengebundener Dicarboxamid-Dimethylamin- und Dicarboxamid-Diisopropylamin-Cluster. Bei der Reaktion von [TM-Bernsteinsäurediamid-H-Dimethylamin]⁺ mit Diethylamin beträgt die Effektivität des Ligandenaustausches nur noch 46 %, während die Reaktion von [TM-Bernsteinsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺ mit Diethylamin eine Austauscheffektivität von 66 % aufweist. Dramatisch ist der Effektivitätseinbruch bei der Reaktion von [TM-Bernsteinsäurediamid-H-Diisopropylamin]⁺ mit Di-*sec*-butylamin. Sie beträgt nur noch 0,4 %. Bei diesem System ist sowohl das Amin des Heterodimers als auch die Austauschbase sterisch sehr anspruchsvoll. Ähnlich Effekte werden auch bei den Reaktionen von [TM-2,5-NOEN-H-Dimethylamin]⁺ mit Diethylamin und [TM-2,5-NOEN-H-Diisopropylamin]⁺ mit Di-*sec*-butylamin beobachtet.

Untersuchungen zu den Bindungsdissoziationsenergien der protonengebundenen Dicarboxamid-Amin-Cluster mittels der CERMS-Methode zeigen, daß die BDE^{298} -Werte bei Raumtemperatur von [TM-Bernsteinsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺ und [TM-Bernsteinsäurediamid-H-Trimethylamin]⁺ gleich sind (0,68 und 0,67 eV). Diese BDE^{298} -Werte liegen zwischen den gefunden Werten von protonengebundenen Carboxamid-Amin-Clustern (0,8 - 1,1 eV)³² und protonengebundenen (Carboxamid)₂-Amin-Clustern (0,4 - 0,5 eV)³².

Alle Ergebnisse zu den protonengebundenen Dicarboxamid-Amin-Clustern weisen darauf hin, daß es sich beim Bindungstyp der untersuchten Heterodimere außer beim Fumarsäurediamid um protonierte Amine handelt, die von den Carbonylsauerstoffen der Amidgruppen der Dicarboxamide solvatisiert werden.

8. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Gasphasenreaktionen von protonengebundenen Dicarboxamid-Clustern untersucht. Ein Schwerpunkt wurde dabei auf die Bestimmung von Protonenaffinitäten speziell synthetisierter Bicyclo[2.2.1]heptandicarboxamide gelegt. Eine Untersuchung der Fragmentierungsmechanismen der im Vorfeld dargestellten Dicarboxamide fand zunächst mittels der EI-(70 eV)- und CI-Massenspektrometrie statt. Dabei konnte gezeigt werden, daß die Stellungskonformeren Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamide typische Fragmentierungen für aliphatische Amide und Diamide aufweisen. Neben der Abspaltung von NH_3 (Methylamin bei den sekundären Diamiden, Dimethylamin bei den tertiären Diamiden) und H_2O werden auch die $-\text{CONR}_2$ -Radikal-Abspaltung und der Verlust vom Kohlenmonoxid beobachtet. Weitere zu beobachtende Fragmentationensignale sind durch Ringöffnung des Bicyclo[2.2.1]heptangerüsts unter Aufhebung der Stereoisomerie der Molekülonen der Diamide zu erklären. Entsprechend gleichen sich die EI-Spektren der primären, sekundären und tertiären Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamide untereinander genau. Die meisten der zu beobachtenden Fragmentierungen dieser Diamide verlaufen dabei über durch 1,x-H-Wanderung gebildete distonische Ionen. Diese Beobachtung steht im Einklang mit Ergebnissen von Untersuchungen an langkettigen aliphatischen Carboxamiden. Analog zu den Beobachtungen der Fragmentierungsmechanismen der 2,3-Dicarboxamide verlaufen auch die Fragmentierungen in den EI-(70 eV)-Massenspektren der Bicyclo[2.2.1]heptan-2,5-dicarboxamide. Auch bei den 2,5-Diamiden **1d-3d** werden neben direkten Bindungsbrüchen unter Abspaltung von NH_3 , Methylamin bzw. Dimethylamin und Kohlenmonoxid auch Fragmentierungen beobachtet, die durch primäre 1,5- bzw. 1,6-H-Wanderung vom bicyklischen Norbornangerüst auf einen Carbonylsauerstoff unter anschließender Ringöffnung und Isomerisierung der Molekülonen zu weiteren Abspaltungen führen.

In den CI(Methan)-Massenspektren der 2,3-Diamide **1a-3c** und in den CI(Methan)-Massenspektren der 2,5-Diamide **1d-3d** sind deutlich weniger Fragmentationensignale zu beobachten als in den entsprechenden EI-Massenspektren dieser Verbindungen. Neben den intensiven Signalen für die MH^+ -Ionen werden auch Anteile aus nicht protonierten Molekülonen M^+ beobachtet. Die Hauptfragmentierungen aus den MH^+ -Ionen entstehen entweder durch direkte Abspaltung von Neutralteilchen oder durch vorherige Isomerisierung des Molekülgerüsts unter Ringöffnung und anschließender Fragmentierung.

Die Protonenaffinitäten der Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3- und 2,5-dicarboxamide wurden mit Hilfe der *kinetischen* Methode bestimmt. Hierzu wurde die Dissoziation der metastabilen und stoßaktivierten protonengebundenen Heterodimere aus den protonierten Diamiden und den entsprechenden Aminen mittels der MIKE(*mass analysed ion kinetic energy*)-Technik untersucht. Dies geschah im besonderen Hinblick auf eventuell vorhandene entropische Effekte wie sie bei *intramolekularen* Wasserstoffbrückenbindungen auftreten können. Dabei war interessant zu erfahren, inwieweit die Konformation der 2,3-Dicarboxamide eine H-Brücke zuläßt und wie die Struktur von Bicyclo[2.2.1]heptandicarboxamiden aussehen muß, um H-Brücken auszubilden. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß die Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamide keine linearen *intramolekularen* H-Brücken zwischen den beiden Amidgruppen ausbilden. Die hohen *PA*-Werte und signifikanten Entropiewerte der Protonierung dieser Verbindungen sind ausschließlich auf Ion/Dipol-Wechselwirkungen der protonierten Amidgruppe mit der neutralen Amidgruppe zurückzuführen. Diese These wird durch mit der AM1-Methode berechnete Molekülgeometrien der protonierten Diamide untermauert.

Anders stellt sich die Situation der untersuchten Bicyclo[2.2.1]heptan-2,5-dicarboxamide dar. Diese Diamide besitzen extrem hohe *PA*-Werte und hohe Entropiewerte der Protonierung. Die mit der AM1-Methode berechneten Molekülstrukturen dieser protonierten Diamide offenbaren eine *intramolekulare* Wasserstoffbrücke zwischen den *endo*-ständigen Amidgruppen. Die Amidgruppen stehen dabei in einer koplanaren Anordnung, so daß eine lineare O^{••}H^{+•••}O-Brücke ausgebildet werden kann. Die bestimmte Protonenaffinität des tertiären Bicyclo[2.2.1]heptan-2,5-dicarboxamids (1026 kJ/mol) liegt sogar im Bereich bekannter sogenannter „Superbasen“ wie dem 1,8-bis(dimethylamino)naphthalin (DMAN) (1021 kJ/mol)^{168,169}.

Eine Erweiterung der kinetischen Methode bei unterschiedlichen inneren Energien stellt die CERMS(*collision energy resolved mass spectrometry*)-Technik am FT-ICR-Spektrometer dar. In dieser Arbeit wurden die *PA*-Werte und Entropiewerte der Protonierung der Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamide mittels dieser Technik unter zur Hilfenahme der *kinetischen* Methode bestimmt. Dabei wurden die Dissoziation der protonengebundenen Heterodimere der entsprechenden Diamid-Base-Cluster bei definierter Anregungsenergie durch die CERMS-Anregung beobachtet. Die Auswertung der erhaltenen Daten wurde auf zwei unterschiedlichen Wegen durchgeführt und die bestimmten *PA*-Werte und Entropiewerte der

Protonierung mit den bekannten Werten aus den Sektorfeldgeräte-Messungen verglichen. Dabei stellte sich heraus, daß die bestimmten *PA*-Werte beider Methoden (Sektorfeldgeräte-Messung und FT-ICR-Messung) im Rahmen der Fehlergenauigkeit von ± 6 kJ/mol sehr gut übereinstimmen. Die Ergebnisse der Bestimmung der Entropiewerte der Protonierung am FT-ICR-Gerät sind jedoch mit einem sehr hohen Fehler von ± 50 J/(mol·K) behaftet. Mit der CERMS-Technik steht eine leistungsfähige Methode zur Verfügung, Bestimmungen von *PA*-Werten mittels der *kinetischen* Methode bei unterschiedlichen inneren Energien E_{cm} flüchtiger Substanzen durchzuführen. Die dabei erhaltenen Entropiewerte sind allerdings mit einem zu hohen Fehler behaftet als das diese Werte sinnvoll diskutiert werden könnten.

Die Ligandenaustauschreaktionen der protonengebundenen Heterodimere der primären und tertiären Dicarboxamide im FT-ICR-Massenspektrometer mit verschiedenen Aminen geben einen guten Einblick in Struktur, Bindungsverhältnisse und Reaktivität solcher Cluster. Die Reaktionen von [Dicarboxamid-H-*n*-Propylamin]⁺ mit verschiedenen Aminen zeigen in Abhängigkeit von der Protonenaffinität des Amins immer nur den Austausch des *n*-Propylamins gegen die Austauschbase. Dabei muß die *PA* der Austauschbase immer größer sein als die des *n*-Propylamins. Reaktionen solcher Cluster mit Amididen mit hohem Dipolmoment finden nicht statt. Die Austauscheffektivität der Reaktionen dieser Cluster mit verschiedenen Aminen steigt generell mit der *PA* des Amins. Auffällige Effektivitätserniedrigungen werden nur bei Diisopropylamin als Austauschbase festgestellt. Der Grund dafür ist dessen sterischer Raumbedarf, der beim Austausch dieser Base gegen *n*-Propylamin hinderlich ist.

Die Ligandenaustauschreaktionen von [Dicarboxamid-H-Trimethylamin]⁺-Clustern mit verschiedenen Aminen zeigen deutlich niedrigere Effektivitätswerte als die entsprechenden Reaktionen der [Dicarboxamid-H-*n*-Propylamin]⁺-Cluster. Dies ist ein erster Hinweis auf die Bindungsverhältnisse dieser protonenverbrückten Dicarboxamid-Amin-Cluster. Die Bestimmung der Bindungsdissoziationsenergien *BDE*, die mittels der CERMS-Methode an zwei beispielhaften protonengebundenen Dicarboxamid-Amin-Clustern ([TM-Bernsteinsäurediamid-H-*n*-Propylamin]⁺; [TM-Bernsteinsäurediamid-H-Trimethylamin]⁺) durchgeführt wurden, ergaben praktisch den selben *BDE*-Wert (0,67 bzw. 0,68 eV) für die Dissoziation dieser Cluster in das protonierte Dicarboxamid und das Amin. Hieraus kann geschlossen werden, daß die niedrigeren Effektivitätswerte der Reaktionen mit dem Trimethylamin-Liganden praktisch nur auf sterische Effekte zurückzuführen sind.

Hierzu wurden weitere Untersuchungen an protonengebundenen Dicarboxamid-Amin-Clustern durchgeführt, bei denen der Amin-Ligand sterisch außerordentlich anspruchsvoll ist. Die Ligandenaustauschreaktionen solcher Cluster zeigten noch kleinere Effektivitätswerte bei den Reaktionen mit verschiedenen Aminen. So ist beispielsweise der Effektivitätswert der Reaktion von [TM-Bernsteinsäurediamid-H-Diisopropylamin]⁺ mit Di-*sec*-butylamin praktisch gleich null.

Diese Ergebnisse zeigen, daß es sich bei diesen protonengebundenen Dicarboxamid-Amin-Clustern um Dimere handelt, die über ein Wasserstoffatom lokalisiert am Aminstickstoff, das sich zentral zwischen den beiden Amidsauerstoffen befindet, miteinander verbunden sind.

9. Experimenteller Teil

9.1 Massenspektrometrische Untersuchungen

9.1.1 EI-(70eV)-Massenspektren

Die Aufnahme der EI-Massenspektren erfolgte bei einer Ionisierungsenergie von 70 eV mit einem doppelt-fokussierenden Massenspektrometer vom Typ VG Autospec der Firma Fisons Instruments. Die zugeführten Proben wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 8 kV und einer Temperatur in der Ionenquelle von 200 - 250 °C gemessen. Der Einlaß der verwendeten Substanzen erfolgte über eine temperaturgeregelte Schubstange. Der Quelldruck betrug dabei $3 - 5 \cdot 10^{-6}$ mbar.

9.1.2 CI-Massenspektren

Die CI-Massenspektren wurden am VG Autospec der Firma Fisons Instruments aufgenommen. Der Probeneinlaß erfolgte über die temperaturgeregelte Schubstange. Die Messungen wurden mittels der CI-Ionenquelle bei einer Beschleunigungsspannung von 6 kV und einer Ionisierungsenergie von 70 eV durchgeführt. Die Temperatur in der Ionenquelle betrug 200 - 250 °C. Als CI-Gas wurde Methan bei einem Quelldruck von $1 - 4 \cdot 10^{-4}$ mbar verwendet.

9.1.3 MIKE- und CID-Spektren

Die Charakterisierung protonengebundener Cluster erfolgte mittels der MIKE- und CID-Spektrometrie am Massenspektrometer VG Autospec der Firma Fisons Instruments. Die Messungen der Substanzproben wurde unter Verwendung der CI-Ionenquelle mit einer Beschleunigungsspannung von 6 kV und einer Ionisierungsenergie von 70 eV durchgeführt. Die Temperatur in der Quelle betrug 200 - 250 °C. Als CI-Gas wurde Methan bei einem Quelldruck von $5 - 8 \cdot 10^{-5}$ mbar verwendet. Bei den MIKE-Spektren betrug der Druck im Analysatorbereich $2 - 4 \cdot 10^{-7}$ mbar. Die flüssigen Referenzbasen wurden über den mit einem Vorratsbehälter von 100 cm³ ausgerüsteten Hochtemperatureinlaß (HTE) in das Gerät eingelassen. Flüssige und feste Diamide wurden über die heizbare Schubstange eingelassen. Die Aufnahme der MIKE- und CID-Spektren erfolgte durch Fokussierung der zu untersuchenden Ionen durch das Magnetfeld in den 3. feldfreien Raum. Durch Variieren der

Ablenkspannung des 2. elektrostatischen Analysators wurde das Vorläuferion und die im 3. feldfreien Raum gebildeten Fragmentionen detektiert.

Der Druck im Analysatorbereich wurde bei den CID-Spektren auf $1 \cdot 10^{-6}$ mbar erhöht. Als Stoßgas wurde Helium verwendet. Unter diesen Bedingungen reduzierte sich die Signalintensität des Vorläuferions auf etwa die Hälfte der Ausgangsintensität.

Die Auswertung der MIKE- bzw. CID-Spektren erfolgte durch Akkumulation von 10 - 50 Scans, wobei die Bestimmung der Peakflächen durch numerische Integration mit der OPUS-Software¹⁷⁰ durchgeführt wurde.

9.1.4 FT-ICR-Messungen

Die FT-ICR-Messungen wurden mit dem FT-ICR-Spektrometer CMS 47X der Firma Bruker Spectrospin durchgeführt.¹⁷¹ Das Gerät ist mit einem supraleitenden 4,7 T Magneten, einer speziellen ICR-Zelle, der InfinityTMCell,¹⁷² einer externen Ionenquelle und einem 24 bit ASPECT 3000 Computer ausgestattet. Die Auswertung der Daten erfolgt über die Bruker Spectrospin ICR-Software Version I89.

Das Vakuumsystem besteht aus einer 330 l s^{-1} Turbomolekularpumpe für den Quellenraum, einer 270 l s^{-1} und einer 330 l s^{-1} Turbomolekularpumpe zum differenziellen Pumpen des Bereichs des Flugrohrs vor der ICR-Zelle.

Alle Experimente wurden mit einer externen CI-Ionenquelle und mit einer Elektronenenergie von 20 - 40 eV sowie einem Restdruck von $1 - 5 \cdot 10^{-9}$ mbar durchgeführt. Der kontinuierliche Einlaß von Reaktandgasen in die ICR-Zelle erfolgt über Feindosierventile, der Einlaß des Stoßgases (Argon) über piezoelektrische Pulsventile durch drei bis fünfaches Pulsen bei einem Druck von 10 mbar mit einer Pulsdauer von 3 - 5 ms.

Eine regelmäßige Eichung des Ionisationsmanometers wurde durch den Vergleich der experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion $\text{NH}_3^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2^{\cdot}$ mit der aus der Literatur¹⁷³ bekannten bimolekularen Stoßgeschwindigkeitskonstanten ($k_{\text{bi}} = 2,2 \pm 0,4 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$) durchgeführt. Die Bestimmung der relativen Empfindlichkeit des Ionisationsmanometers bezüglich verschiedener neutraler Gase erfolgte nach *Bartmess et al.*¹⁷⁴ Die für die Berechnung der Nachweisempfindlichkeiten benötigten Polarisierbarkeiten der Reaktandgase wurden der Literatur^{175,176} entnommen oder nach der Methode von *Miller und Savchik*¹⁷⁶ berechnet.

Die Ionen wurden nach Bildung in der externen CI-Quelle mittels der Transferoptik auf 3 kV beschleunigt, in die ICR-Zelle fokussiert und vor Erreichen der Zelle abgebremst. Ein Speichern der Ionen erfolgt nach dem Ionisierungspuls durch Anlegen eines Potentials von 0,8 - 1,5 V auf die Trapping-Platten. Anschließend wurden die Ionen durch Stoßdesaktivierung mit Argon thermalisiert. Alle Messungen wurden mit automatischen Routinen für das jeweilige Meßproblem durchgeführt.

Die automatische Routine ist eine Abfolge von Pulsen und Delays. Sie beginnt mit einem Ionisierungspuls von 50 - 100 ms gefolgt von Isolierungspulsen für Ionen eines bestimmten m/z -Verhältnisses. Bei der *broad-band-ejection* betrug das Potential der Anregungsplatten ca. 80 V, bei der *single-shot-ejection* ca. 5 - 15 V. Beide Isolierungspulse arbeiteten mit Pulsdauern von 1000 - 2000 μ s. Anschließend wurde eine Stoßdesaktivierung und wiederholte Selektion der Ionen durchgeführt. Der Transient der Breitbandspektren wurde mittels einer Gauß-Funktion gewichtet, Fourier-transformiert und in das Massenspektrum umgerechnet.

Durchführung kinetischer Experimente

Für die kinetischen Experimente wurden variable Reaktionszeiten eingestellt, die nach der Isolierung der Ionen zur Reaktion mit dem neutralem Reaktandgas zur Verfügung standen. Die Summe der Intensitäten der Massenspektren wurden nach der Detektion in der ICR-Zelle auf 100 % normiert. Durch Kurvenanpassung der erhaltenen experimentellen Meßwerte konnte die experimentelle Geschwindigkeitskonstante nach Gl. 2.7.3 berechnet werden. Eine kinetische Auswertung erfolgte mit dem Programm ORIGIN 5.0 der Firma MicroCalTM 177.

Aufnahme der CERMS (collision energy resolved mass spectrometry)-Spektren der protonengebundenen [Diamid-Amin]⁺ Cluster

Die protonengebundenen [Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxamid-Amin]⁺-Cluster wurden durch externe Ionisierung in der CI-Ionenquelle erzeugt und in die ICR-Zelle transferiert. Die anschließend isolierten Komplexe wurden durch resonante t_{rf} -Anregung beschleunigt und kollidierten mit 2 eV bis 8 eV *center-of-mass* Energie mit Argon, das während des gesamten Experiments mit einem Druck von $3,5 - 5 \cdot 10^{-8}$ mbar in der Zelle vorhanden war. Die Intensitäten der Fragmentionen (AH⁺), (BH⁺) und der Vorläuferionen (AHB⁺) wurden nach einer Stoßaktivierungs- und Dissoziationszeit von 30 ms im Breitbandmodus gemessen.

CERMS-Messungen zur Bestimmung der Auftrittsenergien AE

Die für die CERMS-Messungen bestimmten [Diamid-H-Amin]⁺-Cluster wurden durch chemische Ionisierung in der CI-Ionenquelle erzeugt und in die ICR-Zelle transferriert. Die festen Diamide wurden über die temperaturgeregelte Schubstange in die Ionenquelle verdampft. Die flüssigen Amine gelangten durch den CI-Gaseinlaß in die Quelle. Nach Isolierung der zu untersuchenden Vorläuferionen wurden für 10 - 25 ms Argon zugepulst und die Ionen mindestens 4 s gekühlt. Durch Variation der Anregungsdauer t_{rf} bei konstanter Peak-zu-Peak-Spannung V_{p-p} erfolgte eine resonante Beschleunigung der Vorläuferionen, die mit dem in der Zelle befindlichen Argon bei einem Druck von $3,5 - 5 \cdot 10^{-8}$ kollidieren. Nach einer Stoßaktivierungs- und Dissoziationszeit t_{diss} von 15 ms wurden die Fragmentionen detektiert.

9.2 Präparativer Teil

9.2.1 Allgemeines

Die für die massenspektrometrischen Experimente verwendeten Basen wurden gaschromatographisch auf ihre Reinheit (> 98 %) überprüft. Dazu wurde der Gaschromatograph HP 5890 der Firma Hewlett Packard mit einer unpolaren 30 m Widebore-Kapillarsäule Typ HP 5 verwendet. Die Detektion erfolgte mit einem FI-Detektor, als Trägergas wurde N₂ eingesetzt. Alle käuflich erworbenen gasförmigen Basen wiesen eine Reinheit von > 99 % auf. Die untersuchten langkettigen gesättigten und ungesättigten Diamide wurden bereits im Rahmen der Diplomarbeit von Matthias Witt synthetisiert und vollständig charakterisiert. Alle im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Verbindungen wurden durch ¹H-NMR-, IR- und EI-(70 eV)-Übersichtsspektren charakterisiert. Die Reinheit dieser Substanzen konnte mit den genannten spektroskopischen Daten auf > 98 % bestimmt werden.

Die Aufnahme der ¹H-NMR-Spektren erfolgte mit dem Gerät AC 250-P der Firma Bruker Spectrospin oder mit dem Gerät DRX 500 der Firma Bruker Spectrospin.

Zur Bestimmung der Schmelzpunkte wurde die Schmelzpunktbestimmungsapparatur Büchi 512 benutzt. Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden getrocknet oder in p.a.-Qualität bzw. destilliert eingesetzt. Die angewendeten Edukte wurden käuflich erworben.

9.2.2 Darstellung der Verbindungen

Synthese von *endo,endo*-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäureanhydrid¹⁷⁸

Zu einer Suspension von 19,6 g (0,2 mol) Maleinsäureanhydrid in 100 ml Toluol werden unter Kühlung 16,4 ml (0,2 mol) frisch destilliertes 1,3-Cyclopentadien zugetropft. Das Anhydrid geht dabei in Lösung und das gewünschte Produkt scheidet sich in schneeweißen Kristallen ab. Das Rohprodukt wird anschließend durch zweimaliges Umkristallisieren aus Ligroin gereinigt.

Ausbeute:	26,25 g (0,16 mol) ; 82 % d. Th.
Schmelzpunkt:	160 - 162 °C (Lit. ¹⁷⁸ : 164 - 165 °C)
¹ H-NMR (500 MHz, Aceton-D ₆): δ =	1,69 (s, 2 H, -CH ₂), 3,43 (s, 2H, -CH), 3,78 (s, 2H, -CH), 6,29 (s, 2H, =CH)
MS (EI, 70 eV): m/z (%) =	164 (2, M ⁺), 120 (7), 91 (44), 66 (100), 39 (21)
IR (KBr, cm ⁻¹): $\tilde{\nu}$ =	2986, 1855, 1773, 1334, 1271, 1229, 1089, 904, 841, 734, 608

Synthese von *endo,endo*-Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarbonsäureanhydrid¹⁷⁹

21,25 g (0,13 mol) *endo,endo*-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäureanhydrid werden in 100 ml Essigsäureethylester gelöst und mit der gleichen Menge Wasserstoff (0,13 mol) hydriert. Die Menge des eingesetzten Palladium/Kohle-Katalysators beträgt 700 mg.

Anschließend filtriert man den Katalysator ab, entfernt das Lösungsmittel und erhält farblose Kristalle.

Ausbeute:	20,72 g (0,125 mol) ; 96 % d. Th.
Schmelzpunkt:	156 - 158 °C (Lit. ¹⁷⁹ : 158 - 159 °C)
¹ H-NMR (500 MHz, Aceton-D ₆): δ =	1,33 (s, 1H, -CH ₂), 1,35 (s, 1H, -CH ₂), 1,65 - 1,75 (m, 4H, -CH ₂), 2,05 (s, 2H, -CH), 3,56 (s, 2H, -CH)

MS (EI, 70 eV): m/z (%) =	167 (<1, MH ⁺), 122 (3), 94 (25), 66 (100), 39 (15)
IR (KBr, cm ⁻¹): $\tilde{\nu}$ =	3828, 3700, 3683, 3619, 2285, 2099, 2023, 1545, 1420, 996

Synthese von *endo,endo*-Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarbonsäure

3,34 g (20 mmol) *endo,endo*-Norbornan-2,3-dicarbonsäureanhydrid werden in einer gleichen Menge Wasser aufgenommen und solange unter Rückfluß gekocht, bis alles Anhydrid gelöst ist. Nach vorsichtigem Ansäuern läßt man die Lösung abkühlen. Die ausfallenden Kristalle werden abfiltriert und aus Acetonitril umkristallisiert.

Ausbeute:	3,53 g (19 mmol) ; 95 % d. Th.
Schmelzpunkt:	150 - 152°C
¹ H-NMR (500 MHz, Aceton-D ₆): δ =	1,28 - 1,40 (m, 4H, -CH ₂), 1,67 - 1,69 (s, 2H, -CHCO), 2,36 (s, 2H, -CH ₂), 2,84 (s, 2H, -CH), 11,86 (s (breit), 2H, -OH)
MS (EI, 70 eV): m/z (%) =	185 (<2, MH ⁺), 166 (11), 148 (14), 138 (21), 118 (54), 100 (61), 99 (48), 66 (100), 39 (41)
IR (KBr, cm ⁻¹): $\tilde{\nu}$ =	3305, 2987, 2887, 1709, 1394, 1326, 1316, 1255, 1234

Synthese von *endo,endo*-Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarbonsäuredichlorid

Man suspendiert 3,53 g (19,2 mmol) *cis,endo*-Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarbonsäure in 50 ml Diethylether und versetzt dieses mit 8,6 g (41,3 mmol) Phosphorpentachlorid. Nach einstündigem Kochen unter Rückfluß werden der Ether und das entstandene Phosphorylchlorid abdestilliert. Das entstandene Disäuredichlorid wird durch Kugelrohrdestillation bei 0,5 mbar gereinigt. Das dargestellte Disäuredichlorid wird ohne Charakterisierung sofort weiterverarbeitet.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung primärer Diamide aus Disäuredichloriden:

Zu 40 ml einer gesättigten, wäßrigen Ammoniak-Lösung (25 %ig) wird bei 0 °C das destillierte Disäuredichlorid zugetropft. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur wird

das ausgefallene Diamid abfiltriert. Das Rohprodukt wird anschließend in Dichlormethan gelöst und mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen, um die entstandene Disäure zu entfernen.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung sekundärer Diamide aus Disäuredichloriden

Zu einer Lösung aus 0,1 mol Methylaminhydrochlorid, 25 ml 40 %ige Natronlauge und 75 ml Dichlorethan werden 0,05 mol des destillierten Disäuredichlorids langsam zugetropft. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur trennt man die organische Phase ab und extrahiert die wäßrige Phase mehrfach mit Dichlorethan. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingeengt. Das Diamid wird entweder durch Umkristallisieren oder durch Destillieren gereinigt.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung tertiärer Diamide aus Disäuredichloriden

Zu einer Lösung aus 0,1 mol Dimethylaminhydrochlorid, 50 ml 20 %ige Natronlauge und 75 ml Dichlorethan werden 0,05 mol des destillierten Disäuredichlorids langsam zugetropft. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur trennt man die organische Phase ab und extrahiert die wäßrige Phase mehrfach mit Dichlorethan. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingeengt. Das Diamid wird entweder durch Umkristallisieren oder durch Destillieren gereinigt.

***endo,endo*-Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarbonsäurediamid 1a**

Ansatz: 1,1 g (5 mmol) Disäuredichlorid

Ausbeute: 0,44 g (2,4 mmol) ; 48 % d. Th.

Schmelzpunkt: 220 °C

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6): δ = 1,17 - 1,35 (m, 4H, - CH_2), 1,52 (t, 5J = 134 Hz, 1H, - CH_2), 1,97 (s, 1H, - CH_2), 2,25 (s, 1H, - CH), 2,37 (s, 1H, - CH), 2,58 (d, 3J = 12 Hz, 1H, - CH), 2,87 (d, 3J = 12 Hz, 1H, - CH)

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = siehe Tabelle 4.1.1

IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3438, 3339, 3208, 2964, 1677, 1441, 1232, 1205, 1047

***endo,endo*-N,N'-Dimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarbonsäurediamid 2a**

Ansatz: 1,1 g (5 mmol) Dicarbonsäuredichlorid
 Ausbeute: 0,5 g (2,4 mmol) ; 48 % d. Th.
 Schmelzpunkt: 42 - 44 °C
 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 1,22 - 1,28 (m, 1H, $-\text{CH}_2$), 1,32 (d, $^1J = 1,5$ Hz, 1H, $-\text{CH}_2$), 1,41 - 1,46 (m, 2H, $-\text{CH}_2$), 1,50 - 1,57 (m, 1H, $-\text{CH}_2$), 1,73 (d, $^1J = 1,5$ Hz, 1H, $-\text{CH}_2$), 2,39 (s, 1H, $-\text{CH}$), 2,49 (s, 1H, $-\text{CH}$), 2,54 (d, $^2J = 5,9$ Hz, 1H, $-\text{CHCO}$), 2,74 (s, 3H, $-\text{NCH}_3$), 2,79 (d, $^2J = 5,9$ Hz, 1H, $-\text{CHCO}$), 5,80 (s, 1H, $-\text{NH}$), 6,20 (s, 1H, $-\text{NH}$)
 MS (EI, 70 eV): m/z (%) = siehe Tabelle 4.1.2
 IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3338, 2959, 1641, 1550, 1448, 1319, 1291, 1164

***endo,endo*-N,N',N',N'-Tetramethylbicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarbonsäurediamid 3a**

Ansatz: 1,1 g (5 mmol) Dicarbonsäuredichlorid
 Ausbeute: 0,47 g (2 mmol) ; 40 % d. Th.
 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 1,22 (d, $^1J = 1,3$ Hz, 1H, $-\text{CH}_2$), 1,31 - 1,34 (m, 2H, $-\text{CH}_2$), 1,45 - 1,53 (m, 2H, $-\text{CH}_2$), 1,74 (d, $^1J = 9,6$ Hz, 1H, $-\text{CH}_2$), 1,80 (s, 2H, $-\text{CH}$), 2,57 (d, $^2J = 10,2$ Hz, 2H, $-\text{CHCO}$), 2,89 (d, $^3J = 7,2$ Hz, 6H, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3,05 (d, $^3J = 23,6$ Hz, 6H, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$)
 MS (EI, 70 eV): siehe Tabelle 4.1.3
 IR (flüssig, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3502, 2958, 1632, 1392, 1148, 1119, 1059, 975, 735

Synthese von *exo,endo*-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäuredichlorid¹⁸⁰

Zu 8,2 ml (0,1 mol) frisch destilliertem 1,3-Cyclopentadien in 10 ml trockenem Diethylether wird eine Lösung aus 15,4 g (0,1 mol) Fumarsäuredichlorid in 10 ml Diethylether tropfenweise zugegeben. Die Reaktionstemperatur sollte 20 °C dabei nicht überschreiten.

Anschließend werden restliches Dien und der Diethylether unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rest wird durch fraktionierte Destillation gereinigt.

Das Disäuredichlorid wurde ohne genaue Charakterisierung weiterverarbeitet.

Ausbeute: 16,6 g (76 mmol) ; 76 % d. Th.

b.p.: 145 °C / 20 Torr

Synthese von *exo,endo*-Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarbonsäuredichlorid

11 g (51 mmol) *exo,endo*-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäuredichlorid gelöst in 50 ml Essigsäureethylester werden mit der gleichen Menge (1,1 l, 51 mmol) Wasserstoff hydriert. Es werden 0,5 g Palladium/Kohle-Katalysator eingesetzt. Der Katalysator wird anschließend abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rest wird durch Destillation im Wasserstrahlvakuum gereinigt. Das entstandene Dicarbonsäuredichlorid wird ohne weitere Charakterisierung direkt umgesetzt.

Ausbeute: 4,58 g (20 mmol) ; 41 % d. Th.

b.p.: 138 - 139 °C / 13 mbar

exo,endo-Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarbonsäurediamid **1c**

Ansatz: 1,32 g (6 mmol) Dicarbonsäuredichlorid

Ausbeute: 0,3 g (1,6 mmol) ; 27 % d. Th.

Schmelzpunkt: 215°C

¹H-NMR (250 MHz, DMSO-d₆): δ = 0,98-1,26 (m, 4H, -CH₂), 1,29-1,43 (m, 2H, -CH), 2,20 (s, 1H, -CH₂), 2,23 (s, 1H, -CH₂), 2,91 (s, 1H, CHCO), 3,03 (s, 1H, CHCO), 7,20 (s(breit), 4H, -NH₂)

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = siehe Tabelle 4.1.1

IR (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3431, 3334, 3219, 2959, 2885, 1678, 1614, 1406, 1299, 1253

***exo,endo*-N,N'-Dimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarbonsäurediamid 2c**

Ansatz:	1,32 g (6 mmol) Dicarbonsäuredichlorid
Ausbeute:	0,25 g (1,2 mmol) ; 20 % d. Th.
Schmelzpunkt:	40-45°C
¹ H-NMR (500 MHz, CDCl ₃): δ =	0,94 (d, ¹ J = 9,3 Hz, 1H, -CH ₂), 1,05-1,30 (m, 4H, -CH ₂), 1,39 (d, ¹ J = 9,3 Hz, 1H, -CH ₂), 2,04 (s, 1H, -CHCO), 2,31 (s, 2H, -CH), 2,33 (s, 6H, -NCH ₃), 2,82 (s, 1H, -CHCO)
MS (EI, 70 eV): m/z (%) =	siehe Tabelle 4.1.2
IR (KBr, cm ⁻¹): $\tilde{\nu}$ =	3338, 2959, 1641, 1550, 1448, 1319, 1291, 1164

***exo,endo*-N,N,N',N'-Tetramethylbicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarbonsäurediamid 3c**

Ansatz:	1,32 g (6 mmol) Dicarbonsäuredichlorid
Ausbeute:	0,2 g (0,8 mmol) ; 14 % d. Th.
Schmelzpunkt:	35°C
¹ H-NMR (500 MHz, CDCl ₃): δ =	1,17 (d, ¹ J = 0,87 Hz, 1H, -CH ₂), 1,24-1,46 (m, 4H, CH ₂), 1,67 (d, ¹ J = 0,87 Hz, 1H, -CH ₂), 2,19 (s, 1H, -CH), 2,42 (s, 1H, -CH), 2,82 (d, ³ J = 7,6 Hz, 6H, NCH ₃), 2,99 (d, ³ J = 23,9 Hz, 6H, -NCH ₃), 3,14 (s, 1H, CHCO), 3,58 (s, 1H, CHCO)
MS (EI, 70 eV): m/z (%) =	siehe Tabelle 4.1.3
IR (flüssig, cm ⁻¹): $\tilde{\nu}$ =	3502, 2958, 1632, 1392, 1148, 1119, 1059, 975, 735

Synthese von *exo,endo*-5,6- Dibrom- *endo,endo*- bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarbonsäureanhydrid¹⁸¹

Zu 20 g (0,12 mol) *endo,endo*-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäureanhydrid in 100 ml Chloroform werden 6,8 ml Brom in 100 ml Chloroform zugegeben. Nach der Bestrahlung mit einer 500 Watt Lampe fällt nach heftiger Reaktion ein Feststoff aus. Dieser wird durch Umkristallisieren aus Ethylacetat gereinigt.

Ausbeute:	17,6 g (53 mmol) ; 44 % d. Th.
Schmelzpunkt:	210 °C
¹ H-NMR (500 MHz, CDCl ₃): δ =	2,48 (d, ⁵ J = 11.1 Hz, 1H, -CH ₂), 2,79 (s, 1H, -CH ₂), 3,13 (s, 2H, -CH), 3,85 (s, 2H, -CH), 4,53 (s, 2H, -CH)
MS (EI, 70 eV) : m/z (%) =	324 (4, M ⁺), 245 (50), 243 (51), 173 (43), 171 (44), 147 (13), 145 (14), 91 (88), 66 (100), 39 (37)
IR (KBr, cm ⁻¹): $\tilde{\nu}$ =	3637, 3438, 2991, 2744, 2617, 1707, 1244, 1222, 1200, 925

Synthese von *endo,endo*-5,6-Dibrom-*exo,exo*-bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarbonsäureanhydrid¹⁸¹

36 g (0,11 mol) *exo,endo*-5,6- Dibrom- *endo,endo*- bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarbonsäureanhydrid werden in 350 ml Aceton und 80 ml Wasser gelöst. Nach 14-stündigem Rühren bei Raumtemperatur erhitzt man für 2 Stunden auf 50 °C. Nach Entfernung des Acetons kristallisiert unter Kühlung die entstandene Disäure aus.

18 g (0,055 mol) der *exo,endo*-5,6-Dibrom-*endo,endo*-bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarbonsäure werden portionsweise in ein auf 215 °C erwärmten Rundkolben gegeben. Zunächst entweicht Wasserdampf, schließlich Bromwasserstoff. Die Reaktion ist nach 15 min beendet. Nach Abkühlung des Reaktionsgefäßes löst man den Rest in Ethylacetat. Diese Lösung wird dann zweimal mit verdünnter Natriumcarbonatlösung gewaschen um die Brom-*trans*-lactonsäure zu entfernen. Die verbleibende Lösung wird neutralisiert und mittels Natriumsulfat getrocknet. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel und kristallisiert den verbleibenden Feststoff zweimal aus Acetonitril um.

Ausbeute:	7,19 g (22 mmol) ; 42 % d. Th.
Schmelzpunkt:	242 - 244 °C (Lit. ¹⁸¹ : 244-245 °C)
¹ H-NMR (500 MHz, Aceton-d ₆): δ =	2,46 (s, 1H, -CH ₂), 2,48 (s, 1H, -CH ₂), 2,99 (s, 2H, - CH), 3,45 (s, 2H, -CH), 4,69 (s, 2H, -CH)
MS (EI, 70 eV): m/z (%) =	324 (3, M ⁺), 291 (4), 289 (4), 273 (4), 272 (4), 245 (52), 243 (53), 173 (33), 171 (35), 145 (25), 91 (87), 66 (100), 39 (41)

IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2993, 2963, 1867, 1784, 1709, 1232, 1218, 1075, 906

Synthese von *exo,exo*-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure¹⁸¹

7 g (21 mmol) *endo,endo*-5,6-Dibrom-*exo,exo*-bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarbonsäureanhydrid werden in 50 ml Eisessig gelöst und für 2 Stunden mit 4,5 g Zinkpulver unter Rühren erwärmt. Nach der Reaktion dekantiert man die Lösung vom Metall ab und destilliert das Lösungsmittel unter vermindertem Druck ab. Anschließend gibt man Wasser dazu bis sich ein Niederschlag bildet, der sich in siedendem Wasser löst. Nach dem Ansäuern mit verdünnter HCl-Lösung extrahiert man die Brom-freie Säure mittels Diethylether.

Ausbeute: 4,32 g (20 mmol) ; 95 % d. Th.
 Schmelzpunkt: 150 °C (Lit.¹⁸¹: 149 °C)
¹H-NMR (500 MHz, Aceton- d_6): δ = 1,37 (d, ³J = 1,7 Hz, 1H, -CH₂), 1,41 (d, ³J = 8,3 Hz, 1H, -CH₂), 3,1 (s, 2H, -CH), 3,32 (s, 2H, -CH), 6,15 (s, 2H, =CH)
 MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 164 (2), 120 (7), 91 (41), 66 (100), 44 (26)
 IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3443, 3089, 1708, 1412, 1341, 1263, 1233, 1209, 844, 706, 682

Synthese von *exo,exo*-Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarbonsäure

Die Synthese erfolgte analog der Vorschrift für das *endo,endo*-Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarbonsäureanhydrid (s. o.).

Ansatz: 4 g (20 mmol) *exo,exo*-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure
 Ausbeute: 2,65 g (14,4 mmol) ; 72 % d. Th.
 Schmelzpunkt: 150 - 152 °C (Lit.¹⁸¹: 152 - 153 °C)
¹H-NMR (500 MHz, Aceton- d_6): δ = 1,38 - 1,51 (m, 4H, -CH₂), 1,84 (s, 2H, -CH₂), 2,49 (s, 2H, -CH), 3,01 (s, 2H, -CH)
 MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 184 (<1, M⁺), 122 (2), 94 (23), 66 (100), 39 (14)

IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2969, 1708, 1411, 1293, 1255, 1227, 1128, 926, 887

Synthese von *exo,exo*-Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarbonsäuredichlorid

Man suspendiert 2,65 g (14,4 mmol) *exo,exo*-Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarbonsäure in 30 ml Diethylether und versetzt dieses mit 6,5 g (31 mmol) Phosphorpentachlorid. Nach einstündigem Kochen unter Rückfluß werden der Ether und das entstandene Phosphorylchlorid abdestilliert. Das Disäuredichlorid wird durch Kugelrohrdestillation bei 0,5 mbar gereinigt und ohne weitere Charakterisierung eingesetzt.

exo,exo-Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarbonsäurediamid **1b**

Ansatz: 1,1 g (5 mmol) Disäuredichlorid
 Ausbeute: 0,44g (2,4 mmol); 48% d. Th.
 Schmelzpunkt: 210 - 212°C
 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Aceton- d_6): δ = 1,16 - 1,35 (m, 4H, $-\text{CH}_2$), 1,52 (s, 1H, $-\text{CH}$), 1,97 (s, 1H, $-\text{CH}$), 2,25 (s, 1H, $-\text{CH}_2$), 2,36 (s, 1H, $-\text{CH}_2$), 2,58 (d, $^2J = 11,5$ Hz, 1H, $-\text{CHCO}$), 2,89 (d, $^2J = 11,5$ Hz, 1H, $-\text{CHCO}$), 6,65 (s, 2H, $-\text{NH}_2$), 7,21 (s, 2H, $-\text{NH}_2$)
 MS (EI, 70 eV): m/z (%) = siehe Tabelle 4.1.1
 IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3166, 1794, 1787, 1774, 1702, 1618, 1491, 1459, 1406, 1065, 676

exo,exo-N,N'-Dimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarbonsäurediamid **2b**

Ansatz: 1,1 g (5 mmol) Dicarbonsäuredichlorid
 Ausbeute: 0,5 g (2,4 mmol) ; 48 % d. Th.
 Schmelzpunkt: 50 - 55°C
 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Aceton- d_6): δ = 1,15 - 1,24 (m, 4H, $-\text{CH}_2$), 1,32 (d, $^2J = 9,2$ Hz, 1H, $-\text{CH}$), 1,52 (d, $^2J = 9,2$ Hz, 1H, $-\text{CH}$), 1,74 (d, $^1J = 7,2$ Hz, 1H, $-\text{CH}_2$), 1,97 (m, 1H, $-\text{CH}_2$), 2,30 (s, 6H, $-\text{NCH}_3$), 2,60 (d, $^2J = 11,8$ Hz, 1H, $-\text{CHCO}$), 2,80 (d, $^2J = 11,2$ Hz, 1H, $-\text{CHCO}$)

MS (EI, 70 eV): m/z (%) =	siehe Tabelle 4.1.2
IR (KBr, cm ⁻¹): $\tilde{\nu}$ =	3328, 2954, 2874, 1641, 1581, 1446, 1317, 1283, 1117, 879, 650

***exo,exo*-N,N,N',N'-Tetramethylbicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarbonsäurediamid 3b**

Ansatz:	1,1 g (5 mmol) Dicarbonsäuredichlorid
Ausbeute:	0,47 g (2 mmol) ; 40 % d. Th
¹ H-NMR (500 MHz, Aceton-d ₆): δ =	1,22 (d, ¹ J = 1,3 Hz, 1H, -CH ₂), 1,31 - 1,34 (m, 2H, - CH ₂), 1,45 - 1,53 (m, 2H, -CH ₂), 1,74 (d, ¹ J = 9,6 Hz, 1H, -CH ₂), 1,80 (s, 2H, -CH), 2,57 (d, ² J = 10,2 Hz, 2H, -CHCO), 2,89 (d, ³ J = 7,2 Hz, 6H, -N(CH ₃) ₂), 3,05 (d, ³ J = 23,6 Hz, 6H, -N(CH ₃) ₂)
MS (EI, 70 eV): m/z (%) =	siehe Tabelle 4.1.3
IR (KBr, cm ⁻¹): $\tilde{\nu}$ =	2949, 2871, 1740, 1445, 1281, 1116, 884, 649

Synthese von Bicyclo[2.2.1]heptan-2,5-diformiat¹⁸²

40 g (0,44 mol) Norborna-2,5-dien werden mit 160 g 98 %iger Ameisensäure versetzt und 24 Stunden refluxiert. Anschließend entfernt man die Säure unter vermindertem Druck und der Rest wird fraktioniert destilliert. Das gewünschte Produkt siedet bei 124 °C und 10 Torr. Das erhaltene Isomerengemisch wurde direkt weiterverarbeitet.

Ausbeute:	71,51 g (0,39 mol) ; 89 % d. Th.
-----------	----------------------------------

Synthese von Bicyclo[2.2.1]heptan-2,5-dion¹⁸³

Zu einer eisgekühlten Lösung aus 66,7 g (0,36 mol) Bicyclo[2.2.1]heptan-2,5-diformiat in 150 ml Aceton werden 400 ml einer 8N Chromsäurelösung (s.u.) langsam zugetropft, so daß die Temperatur 30 °C nicht überschreitet. Das Ende der Reaktion wird durch eine bleibende braun-orange Färbung angezeigt. Anschließend läßt man die Lösung für weitere 12 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Um restliches Oxidationsmittel zu zerstören, gibt man portionsweise Natriumbisulfit dazu. Danach dekantiert man die klare grüne Lösung vom tief

grünen Chromsulfat-Schlamm ab. Die Aceton-Lösung wird anschließend zweimal mit gesättigter Kaliumcarbonatlösung gewaschen und über wasserfreiem Kaliumcarbonat getrocknet. Das Aceton wird durch azeotrope Destillation mittels Benzol entfernt. Das Rohprodukt wird durch Sublimation bei 1 Torr und 80 °C gereinigt.

8N Chromsäurelösung: Man löst 534 g Chromtrioxid in Eiswasser, gibt vorsichtig 444 ml konzentrierte Schwefelsäure dazu und füllt auf 2l Gesamtvolumen mit Wasser auf.

Ausbeute:	13,4 g (0,11 mol) ; 30 % d. Th.
Schmelzpunkt:	125 - 128 °C (Lit. ¹⁸² : 124 - 130 °C)
¹ H-NMR (500 MHz, CDCl ₃): δ =	2,07 (s, 2H, -CH ₂), 2,13 (d, ² J = 18,2 Hz, 2H, -CH ₂), 2,35 (d, ² J = 24,4 Hz, 2H, -CH ₂), 2,96 (s, 2H, -CH)
MS (EI, 70 eV): m/z (%) =	124 (24, M ⁺), 107 (11), 98 (11), 84 (14), 79 (16), 67 (55), 55 (68), 53 (41), 42 (73), 41 (72), 39 (100)
IR (KBr, cm ⁻¹): $\tilde{\nu}$ =	3459, 2963, 1753, 1443, 1408, 1186, 1122, 1091, 1056, 961

Synthese von 2,5-Bis(methylen)bicyclo[2.2.1]heptan¹⁸⁴

Eine Lösung aus 46,5 g (0,13 mol) Methyltriphenylphosphoniumbromid in 135 ml Dimethylsulfoxid wird zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung aus *n*-Butyllithium (1,6 M, 66,3 ml, 0,13 mol) in 67 ml Dimethylsulfoxid dazugegeben. Nachdem sich eine hellgelbe Lösung gebildet hat, gibt man das in 53 ml Dimethylsulfoxid gelöste Diketon dazu und rührt über Nacht bei Raumtemperatur. Anschließend gibt man 550 ml Wasser dazu und extrahiert 5 mal mit 100 ml *n*-Pentan. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 300 ml Wasser, 300 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet.

Nach Entfernung des Lösungsmittels erhält man ein gelbes Öl, das mittels Säulenfiltration über neutralem Aluminiumoxid gereinigt wird.

Ausbeute:	3,3 g (0,028 mol) ; 35 % d. Th.
¹ H-NMR (250 MHz, CDCl ₃): δ =	1,48 (s, 2H, -CH ₂), 2,00 (d, ² J = 15,8 Hz, 2H, - CH ₂), 2,30 (d, ² J = 16,7 Hz, 2H, -CH ₂), 2,80 (s, 2H, -CH), 4,64 (s, 2H, =CH), 4,89 (s, 2H, =CH)

Synthese von *endo,endo*-2,5-Bis(hydroxymethyl)bicyclo[2.2.1]heptan¹⁸⁴

17,2 ml (1M in Tetrahydrofuran (THF)) Boran-Tetrahydrofuran-Komplex werden zu einer Lösung von 3,3 g (27,5 mmol) 2,5-Bis(methylen)bicyclo[2.2.1]heptan in 10 ml THF bei 0 °C dazugegeben. Überschüssiges Diboran wird durch Zugabe von 10 ml Wasser zerstört. Anschließend addiert man 9 ml 3M Natriumhydroxid-Lösung und 9 ml 30 %ige Wasserstoffperoxid-Lösung. Danach wird die wässrige Phase 4 mal mit 50 ml THF extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 50 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels erhält man ein gelbliches Öl.

Ausbeute:	3,18 g (20 mmol) ; 74 % d. Th.
¹ H-NMR (500 MHz, CDCl ₃): δ =	0,85 - 0,91 (m, 2H, -CH ₂), 1,46 - 1,56 (m, 4H, -CH ₂), 2,04 - 2,07 (s(breit), 2H, -CH), 2,26 (s, 2H, -CH-), 3,54 - 3,58 (m, 4H, -CH ₂ OH), 5,8 (s(breit), 2H, - CH ₂ OH)
MS (CI-Methan, 70 eV): m/z (%) =	157 (15, MH ⁺), 139 (22), 121 (100), 107 (29), 93 (28), 79 (39), 67 (21)
IR (KBr, cm ⁻¹): $\tilde{\nu}$ =	3391, 2954, 1641, 1459, 1376, 1216, 1055, 1012

Synthese von *endo,endo*-Bicyclo[2.2.1]heptan-2,5-dicarbonsäure

Die Synthese erfolgte analog der Vorschrift für das Bicyclo[2.2.1]heptan-2,5-dion¹⁸³ (s.o.).

Ansatz:	4,0 g (25 mmol) <i>endo,endo</i> -2,5-Bis(hydroxymethyl)-bicyclo[2.2.1]heptan
Ausbeute:	2,98 g (16 mmol); 65 % d. Th.
Schmelzpunkt:	154°C
MS (EI, 70 eV): m/z (%) =	185 (5, MH ⁺), 167 (31), 153 (26), 138 (25), 122 (18), 95 (29), 80 (74), 67 (100), 55 (39)
IR (KBr, cm ⁻¹): $\tilde{\nu}$ =	2999, 1707, 1411, 1293, 1256, 1227, 1128, 890, 845

Synthese von *endo,endo*-Bicyclo[2.2.1]heptan-2,5-dicarbonsäuredichlorid¹⁸⁵

2,98 g (16 mmol) *endo,endo*-Bicyclo[2.2.1]heptan-2,5-dicarbonsäure werden mit 7,5 g (64 mmol) Thionylchlorid unter Rückfluß erhitzt bis die Gasentwicklung beendet ist. Anschließend destilliert man das restliche Thionylchlorid im Vakuum ab. Das entstandene Dicarbonsäuredichlorid wird mittels Kugelrohrdestillation im Vakuum gereinigt und ohne weitere Charakterisierung umgesetzt.

Synthese von *endo,endo*-Bicyclo[2.2.1]heptan-2,5-dicarbonsäurediamid 1d

Ansatz:	0,66 g (3 mmol) Dicarbonsäuredichlorid
Ausbeute:	0,2 g (1,1 mmol) ; 37 % d. Th.
Schmelzpunkt	225°C
¹ H-NMR (500 MHz, CDCl ₃): δ =	1,60 - 1,80 (m, 8H, -CH-), 2,35 (m, 1H, -CHCO), 2,55 (m, 1H, -CHCO), 5,4 (s(breit), 2H, -NH)
MS (EI, 70 eV): m/z (%) =	siehe Tabelle 4.3.1
IR (KBr, cm ⁻¹): $\tilde{\nu}$ =	3187, 1655, 1402, 1324, 1279, 1113

Synthese von *endo,endo*-N,N'-Dimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2,5-dicarbonsäurediamid 2d

Ansatz:	0,66 g (3 mmol) Dicarbonsäuredichlorid
Ausbeute:	0,3 g (1,6 mmol) ; 53 % d. Th.
Schmelzpunkt:	45 - 48°C
¹ H-NMR (500 MHz, CDCl ₃): δ =	1,35 - 1,90 (m, 8H, -CH-), 2,35 (m, 1H, -CHCO), 2,55 (m, 1H, -CHCO), 2,74 - 2,79 (m, 6H, -NCH ₃), 5,45 (s, 2H, -NH)
MS (EI, 70 eV): m/z (%) =	siehe Tabelle 4.3.2
IR (KBr, cm ⁻¹): $\tilde{\nu}$ =	3298, 2955, 1643, 1546, 1452, 1410, 1308, 1258, 1157

Synthese von *endo,endo*-N,N,N',N'-Tetramethylbicyclo[2.2.1]heptan-2,5-dicarbonsäure-diamid 3d

Ansatz:	0,66 g (3 mmol) Dicarbonsäuredichlorid
Ausbeute:	0,25 g (1,4 mmol) ; 47 % d. Th.
Schmelzpunkt:	10 - 15°C
¹ H-NMR (500 MHz, CDCl ₃): δ =	1,56 - 1,93 (m, 8H, -CH-), 2,35 (m, 1H, -CHCO), 2,55 (m, 1H, -CHCO), 2,63 - 2,68 (m, 6H, -NCH ₃), 2,85 - 3,07 (m, 6H, -NCH ₃)
MS (EI, 70 eV): m/z (%) =	siehe Tabelle 4.3.3
IR (KBr, cm ⁻¹): $\tilde{\nu}$ =	3421, 2960, 2785, 1632, 1469, 1396, 1130

9.3 Referenzbasen für die massenspektrometrischen Untersuchungen

Alle für die massenspektrometrischen Experimente, FT-ICR-, CID- und MIKE-Untersuchungen, verwendeten Referenzbasen sind mit ihren *PA*- und *GB*-Werten in Tabelle 9.3.1 aufgeführt. Die Dipolmomente und Polarisierbarkeiten der Referenzbasen, die für die FT-ICR-Experimente verwendet wurden, sind der Literatur entnommen oder gegebenenfalls die Polarisierbarkeiten nach dem in Literatur 175 aufgeführten Verfahren berechnet. Das Dipolmoment μ_D und die Polarisierbarkeit α einer Referenzbase werden zur Berechnung der theoretischen Stoßgeschwindigkeitskonstanten k_{col} und damit zur Auswertung der kinetischen Experimente am FT-ICR-Massenspektrometer benötigt.

Bei der Methode von *Miller* und *Savchik*¹⁷⁵ handelt es sich um ein sehr genaues Inkrementverfahren zur Berechnung von Polarisierbarkeiten. Der Fehler dieser Methode wurde durch Vergleich experimentell ermittelter Daten mit den berechneten Werten auf weniger als 5% bestimmt. Es muß jedoch berücksichtigt werden, daß die experimentellen Daten auch mit einem Fehler behaftet sind.

Tabelle 9.3.1 Referenzbasen für die massenspektrometrischen Untersuchungen mit ihren PA- und GB-Werten, sowie den Dipolmomenten μ_D , den Polarisierbarkeiten α und den Siedepunkten.

Referenzbase	PA [kJ/mol] ^f	GB [kJ/mol] ^f	Sdp. [°C]	μ_D [Debye] ^a	α [Å ³] ^b
Tri- <i>n</i> -butylamin	992	961	216	0,74	18,88
1,3-Diaminopropan	987	940	140	1,96	9,32
Triethylamin	982	951	88-90	0,66	11,04
Di- <i>sec</i> -butylamin	980	947	134	1,1 ^e	17,03
Di- <i>iso</i> -propylamin	972	939	84	1,15 ^c	13,34
N,N-Diethylmethylamin	972	940	63		
N,N-Dimethylcyclohexylamin	971	940	160		
Di- <i>n</i> -butylamin	968	935	161	1,06	17,03
Di- <i>n</i> -propylamin	962	929	105	1,01	13,34
N,N-Dimethylethylamin	960	929	36	0,8 ^d	9,65
3,5-Dimethylpyridin	954	923	169-170		
Piperidin	954	921	106	1,19	10,75
Diethylamin	952	919	56	0,91	9,65
4-Ethylpyridin	951	919	168		
Trimethylamin	949	918	3	0,63	8,143
4-Methylpyridin	947	916	145		
3-Methylpyridin	944	912	144		
N,N-Dimethylanilin	941	909	193		
<i>tert.</i> -Butylamin	937	903	45		
Cyclohexylamin	934	900	134		
Pyridin	930	898	115	2,25	9,47
Dimethylamin	930	897	7	1,03	5,95
<i>sec</i> -Butylamin	925	891	63	1,28	9,65
<i>n</i> -Butylamin	921	887	78	1	9,65
<i>n</i> -Hexylamin	921	887	131	1,32	13,34
N-Ethylanilin	919	887	205		
<i>n</i> -Propylamin	918	884	49	1,18	7,8
N-Methylanilin	917	891	195	1,67	13,5
Benzylamin	914	880	185	1,28	13,75

Experimenteller Teil

Ethylamin	912	878	17	1,22	5,95
N,N-Dimethylacetamid (DMA)	908	877	165	3,81	9,31
Cyclopropylamin	905	871	49-50	1,3	7,06
2-Chlorpyridin	901	869	>166		
2-Brompyridin	899	867	193	3,21	12,22
Methylamin	899	865		1,29	4,01
<i>m</i> -Toluidin	896	865	203		
<i>o</i> -Toluidin	891	860	200	1,6	13,34
N,N-Dimethylformamid (DMF)	886	855	153	3,86	7,48
Anilin	883	851	184	1,53	11,49
Pyrrrol	875	844	130-131	1,8	7,94
3-Chloranilin	870	838	230		
Di- <i>sec</i> -butylether	866	839		1,2	16,17
Di- <i>iso</i> -propylether	856	829	68	1,26	12,48
Ammoniak	854	819	-33	1,47	2,26
N-Methylformamid	851	820	180-185	3,84	5,66

^a Werte aus Lit. 186; ^b berechnet nach dem in Lit. 175 dargestellten Verfahren; ^c Wert aus Lit. 187; ^d Wert aus Lit. 188; ^e abgeschätzter Wert aus den Dipolmomenten von Di-*iso*-propylamin und Di-*n*-butylamin; ^f *PA*- und *GB*- Werte mit einem Fehler von $\pm 4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ aus Lit. 96

10. Literaturverzeichnis

1. L. Stryer, *Biochemie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **1991**
2. E. Caldin, V. Gold, *Proton-Transfer Reactions*, Chapman and Hall, London, **1975**
3. (a) D. Hadzi, *Hydrogen Bonding*, Pergamon Press, New York, **1959**; (b) G. C. Pimentel, A. L. McClellan, *The Hydrogen Bonding*, W. H. Freeman and Company, San Francisco, London, **1960**; (c) M. D. Joesten, L. J. Schaad, *Hydrogen Bonding*, Marcel Dekker Inc., New York, **1974**; (d) P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy, *The Hydrogen Bond*, Elsevier, Amsterdam, **1976**
4. (a) P. A. Kollman, L. C. Allan, *Chem. Rev.*, **1972**, 72, 283; (b) P. Schuster, *Z. Chem.*, **1973**, 13, 41; (c) G. C. Pimentel, A. L. McClellan, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **1971**, 22, 347
5. W. M. Latimer, W. H. Rodebush, *J. Am. Chem. Soc.*, **1920**, 42, 1419
6. L. Pauling, R. B. Corey, *Fortschr. Chem. org. Naturstoffe*, **1954**, 11, 180
7. F. Hibbert, J. Emsley, *Adv. Phys. Org. Chem.*, **1990**, 26, 255
8. T. B. McMahon, J. W. Larson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 6255
9. T. B. McMahon, J. W. Larson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 2944
10. J. V. Barth, J. Weckesser, C. Cai, P. Günter, L. Bürgi, O. Jeandupeux, K. Kern, *Angew. Chem.*, **2000**, 112, 1285
11. J. D. Watson, F. H. C. Crick, *Nature*, **1953**, 171, 738
12. G. Gemmecker, *Angew. Chem.*, **2000**, 112, 1276
13. E. Buddecke, *Grundriss der Biochemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1985**
14. G. Geiseler, H. Seidel, *Die Wasserstoffbrückenbindung*, Vieweg, Braunschweig, **1977**
15. F. Franks, *Characterisation of Proteins*, Humana Press, Clifton, New Jersey, **1988**
16. G. Geiseler, *Z. Chem.*, **1975**, 15, 417
17. E. Gross, J. Meierhofer, *The peptides: Analysis, Synthesis, Biology*, Academic Press, New York, London, Toronto, Sydney, San Francisco, **1981**
18. A. R. Fersht, *Enzyme Structure and Mechanism*, 2nd Ed., W. H. Freeman and Company, New York, **1985**
19. A. J. Kirby, *Philos. Trans. R. Soc. (London), Ser. A*, **1993**, 345, 67

20. M. K. Green, C. B. Lebrilla, *Mass Spectrom. Rev.*, **1997**, *16*, 53
21. a) K. Zhang, D. M. Zimmerman, A. Chung-Phillips, C. J. Cassady, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 10812; b) K. Zhang, C. J. Cassady, A. Chung-Phillips, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 11512
22. a) Z. Wu, C. Fenseleau, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **1992**, *3*, 868; b) G. S. Gorman, I. J. Amster, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 5729; c) J. Wu, C. B. Lebrilla, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 3270; d) J. Wu, C. B. Lebrilla, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **1995**, *6*, 91; e) J. W. McKiernan, C. E. A. Beltrame, C. J. Cassady, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **1994**, *5*, 718
23. a) C. J. Cassady, S. R. Carr, K. Zhang, A. Chung-Phillips, *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 1704; b) S. R. Carr, C. J. Cassady, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **1996**, *7*, 1203; c) N. P. Ewing, X. Zhang, C. J. Cassady, *J. Mass Spectrom.*, **1996**, *31*, 1345
24. a) M. K. Green, S. G. Penn, C. B. Lebrilla, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **1995**, *6*, 1247; b) E. H. Gur, L. J. de Koning, N. M. M. Nibbering, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **1995**, *5*, 466
25. a) M. K. Green, E. Gard, J. Bregar, C. B. Lebrilla, *J. Mass Spectrom.*, **1995**, *30*, 1103; b) S. Campbell, M. T. Rogers, E. M. Marzluff, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 12840
26. H.-F. Grützmacher, A. Caltapanides, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **1994**, *5*, 826
27. a) C. K. Lin, S. Y. Chen, M. H. Lien, *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 1454; b) M.-C. Ou, S.-Y. Chu, *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 556
28. S. J. Cho, C. Cui, J. Y. Lee, J. K. Park, S. B. Suh, J. Park, B. H. Kim, K. S. Kim, *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 4068
29. R. Yamdagni, P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 3504
30. D. H. Aue, H. M. Webb, M. T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 2699
31. (a) M. Meot-Ner, E. P. Hunter, P. Hamlet, E. H. Field, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 6393; (b) M. Meot-Ner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 4906; (c) R. B. Sharma, A. T. Blades, P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 510
32. M. Witt, *Dissertation*, Universität Bielefeld, **1998**
33. P. A. Kollman, L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, *92*, 6101
34. A. T. Hagler, Z. Karpas, F. S. Klein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 2191
35. C. J. Smallwood, M. A. McAllister, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 11277
36. W. J. Richter, H. Schwarz, *Angew. Chem.*, **1978**, *90*, 449

37. A. G. Harrison, *Chemical Ionisation Mass Spectrometry*, 2nd Ed., CRC Press, **1992**
38. M. S. B. Munson, F. H. Field, *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, 88, 2621
39. E. Busker, H. Budzikiewicz, *Org. Mass Spectrom.*, **1979**, 14, 222
40. (a) S. E. Stein, *NIST Structures and Properties*, Version 2.0, U.S. Department of Commerce, Gaithersburg, MD, **1994**; (b) P. J. Robinson, K. A. Holbrook, „*Unimolecular Reactions*“, Wiley-Interscience, London, **1972**
41. W. Forst, „*Theory of Unimolecular Reactions*“, Academic Press, New York, **1973**
42. (a) R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, **1952**, 20, 359; (b) M. J. Pellerite, J.I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 2627
43. (a) H. B. Rosenstock, M. B. Wallenstein, A. L. Wahrhaftig, H. Eyring, *Prod. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, **1952**, 38, 667; (b) H. B. Rosenstock, M. Kraus in *Mass Spectrometry of Organic Ions* (Hrsg.: F. W. McLafferty), Academic Press, New York, **1963**; © H. B. Rosenstock, M. Kraus in *Advances in Mass Spectrometry*, Vol. 2, Pergamon Press, Oxford, **1962**, 251; (d) H. B. Rosenstock, M. Kraus in *Advances in Mass Spectrometry*, Vol. 4, Institute of Petroleum, London, **1968**, 523
44. K. Levsen, *Fundamental Aspects of Organic Mass Spectrometry*, Verlag Chemie, Weinheim, **1978**
45. (a) W. J. Chesnavich, M. T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 8301; (b) W. J. Chesnavich, M. T. Bowers, *J. Chem. Phys.*, **1977**, 66, 2306; © W. J. Chesnavich, M. T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 1705; (d) L. Bass, W. J. Chesnavich, M. T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 5493
46. R. G. Cooks, J. H. Beynon, R. M. Caprioli, G. R. Lester, *Metastable Ions*, Elsevier Scientific Publishing Comp., Amsterdam, **1973**
47. K. Vekey, *J. Mass Spectrom.*, **1996**, 31, 445
48. (a) R. D. Bowers, D. H. Williams, H. Schwarz, *Angew. Chem.*, **1979**, 91, 484; (b) J.H. Beynon, R. G. Cooks, J. W. Amy, W. E. Baitinger, T. Y. Ridley, *Anal. Chem.*, **1973**, 45, 1023A
49. J. L. Holmes, *Adv. Mass Spectrom.*, **1974**, 6, 865
50. C. E. Klots, *J. Phys. Chem.*, **1964**, 41, 117
51. D. H. Williams, *Acc. Chem. Res.*, **1977**, 10, 280
52. J. L. Holmes, *Org. Mass Spectrom.*, **1985**, 20, 169
53. R. G. Cooks, M. Bertrand, J. H. Beynon, M. E. Rennekamp, D. W. Setser, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 1732

54. M. A. Baldwin, P. J. Derrick, R. P. Morgan, *Org. Mass Spectrom.*, **1976**, *11*, 440
55. J. L. Holmes, J. K. Terlouw, *Org. Mass Spectrom.*, **1980**, *15*, 383
56. J. L. Holmes, A. D. Osborne, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **1977**, *23*, 189
57. B. A. Rumpf, P. J. Derrick, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **1988**, *82*, 239
58. (a) Y. H. Kim, M. S. Kim, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **1991**, *5*, 25; (b) I. C. Yeh, M. S. Kim, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **1992**, *6*, 115
59. Z. Szilagyi, K. Vekey, *Eur. Mass Spectrom.*, **1995**, *1*, 507-518
60. (a) K. Levsen, H. Schwarz, *Angew. Chem.*, **1976**, *88*, 589; (b) K. Levsen, H. Schwarz, *Mass Spectrom. Rev.*, **1983**, *2*, 77
61. *Collision Spectroscopy*, (Hrsg.: R. G. Cooks), Plenum Press, New York, **1978**
62. T. Su, M. T. Bowers, *Gas Phase Ion Chemistry* (M. T. Bowers, Ed), Vol. 1, Academic Press, London, **1979**, 83
63. T. Su, M. T. Bowers, *J. Chem. Phys.*, **1973**, *58*, 3027
64. T. Su, M. T. Bowers, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **1973**, *12*, 347
65. T. Su, W. J. Chesnavic, *J. Chem. Phys.*, **1984**, *76*, 5183
66. T. Su, *J. Chem. Phys.*, **1985**, *82*, 2164
67. J. I. Brauman, *Kinetics of Ion-Molecule Reactions* (P. Ausloos, Ed.), Plenum Press, New York and London, **1979**, 153
68. (a) W. E. Farneth, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98*, 7891; (b) W. N. Olmstead, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 4219
69. R. P. Bell, *Proc. R. Soc. London A*154, **1936**, 414
70. M. G. Evans, M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.*, **1936**, *32*, 1333
71. M. G. Evans, M. Polanyi, *Trans Faraday Soc.*, **1938**, *34*, 11
72. T. B. McMahon, P. G. Miasek, J. L. Beauchamp, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **1976**, *21*, 63
73. J. M. Jasinski, J. L. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 2906
74. M. Speranza, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **1992**, *118/119*, 395

75. (a) K. P. Wanczek, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **1984**, 60, 11; (b) N. M. M. Nibbering, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, **1984**, 32, 1044; (c) D. A. Laude, C. L. Johlman, R. S. Brown, D. A. Weil, *Mass Spectrom. Rev.*, **1986**, 5, 107; (d) C. L. Wilkins, A. K. Chowdhury, L. M. Nuwaysir, M. L. Coates, *Mass Spectrom. Rev.*, **1989**, 8, 67; (e) A. G. Marshall, P. B. Grosshans, *Anal. Chem.*, **1991**, 63, 215A; (f) M. V. Buchanan, R. L. Hettich, *Anal. Chem.*, **1993**, 65, 245A; (g) I. J. Amster, *J. Mass Spectrom.*, **1996**, 31, 1325
76. A. G. Marshall, R. R. Verdun, *Fourier Transforms in NMR, Optical and Mass Spectrometry*, Elsevier, Amsterdam, **1990**, Kapitel 7
77. J.J. Solomon, M. Meot-Ner, F. H. Field, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 3727
78. E. E. Ferguson, F. C. Fehsenfeld, A. L. Schmeltekopf, *Adv. At. Mol. Phys.*, **1969**, 5, 1
79. N. G. Adams, D. Smith, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **1976**, 21, 349
80. (a) L. R. Anders, J. L. Beauchamp, R. C. Dunbar, J. D. Baldeschwieler, *J. Chem. Phys.*, **1966**, 45, 1062; (b) J. D. Baldeschwieler, *Science*, **1968**, 159, 263
81. (a) M. B. Comisarow, A. G. Marshall, *Chem. Phys. Letters*, **1974**, 25, 282; (b) M. B. Comisarow, A. G. Marshall, *Can. J. Chem.*, **1974**, 52, 1997
82. (a) C. Koster, J. A. Castoro, C. L. Wilkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 7572; (b) Y. Z. Li, D. P. Little, H. Koster, R. L. Hunter, R. T. McIver, Jr, *Anal. Chem.*, **1996**, 68, 2090
83. (a) J. A. Loo, J. P. Quinn, S. I. Ryu, K. D. Henry, M. W. Senko, F. W. McLafferty, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1992**, 89, 286; (b) B. E. Winger, S. A. Hofstadler, J. E. Bruce, H. R. Udseth, R. D. Smith, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **1993**, 4, 566
84. P. Kofel, M. Allemann, H. Kellerhals, K. P. Wanczek, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **1986**, 74, 1
85. P. Caravatti, M. Allemann, *Org. Mass Spectrom.*, **1991**, 26, 514
86. M. B. Comisarow, A. G. Marshall, *J. Chem. Phys.*, **1978**, 69, 4097
87. R. T. McIver, R. L. Hunter, G. Baycut, *Anal. Chem.*, **1989**, 61, 489
88. P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, **1990**, Verlag Chemie, Weinheim
89. H. L. Sievers, *Dissertation*, Universität Bielefeld, **1996**
90. P. J. Chantry, *J. Chem. Phys.*, **1971**, 55, 2746
91. C. Lifshitz, *Mass Spectrom. Rev.*, **1982**, 1, 309

92. D. H. Aue, M. T. Bowers, *Gas Phase Ion Chemistry* (Hrsg. M. T. Bowers). Vol. 2, Academic Press, New York, **1979**
93. S. G. Lias, D. H. Shold, P. Ausloss, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 2540
94. (a) M. Meot-Ner (Mautner), *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 2396; (b) M. Meot-Ner (Mautner), E. P. Hunter, F.H. Field, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 686; (c) J. B. Cumming, P. Kebarle, *Can. J. Chem.*, **1978**, *56*, 1; (d) J. F. Wolf, R.H. Staley, I. Koppel, M. Taagepera, R. T. McIver, J. L. Beauchamp, R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 5417; (e) Y. K. Lau, P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98*, 7452; (f) D. H. Aue, H. M. Webb, M. T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98*, 311; (g) S. W. Benson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, *80*, 5151
95. (a) R. Yamdagni, P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98*, 1320; (b) M. Meot-Ner, L. W. Sieck, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 4448
96. E. P. Hunter, S. G. Lias, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1997**.
Die PA- und GB-Daten sind in der NIST-Datenbank frei im Internet unter der Adresse webbook.nist.gov/chemistry erhältlich.
97. (a) R. G. Cooks, T. L. Kruger, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 1279; (b) B. D. Nourse, R. G. Cooks, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **1991**, *106*, 249; (c) R. G. Cooks, J. S. Patrick, T. Kotiaho, S. A. McLuckey, *Mass Spectrom. Rev.*, **1994**, *13*, 287; (d) R. G. Cooks and P. S. H. Wong, *Acco. Chem. Res.*, **1998**, *31*, 379
98. S. A. McLuckey, D. Cameron, R. G. Cooks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 1313
99. (a) S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring, *The Theory of Rate Processes*, McGraw-Hill Book Company, New York, **1941**; (b) P. J. Robinson, K. A. Helbrook, *Unimolecular Reactions*, Wiley-Interscience, **1972**; (c) J. I. Steinfeld, J. S. Francisco, W. L. Hase, *Chemical Kinetics and Dynamics*, Prentice Hall, London, **1989**; (d) R. G. Gilbert, S. C. Smith, *Theory of Unimolecular and Recombination Reactions*, Black Science Publication, Oxford, **1990**
100. T. K. Majumdar, F. Clairet, J.-C. Tabet, R. G. Cooks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 2897
101. G. S. Gorman, I. J. Amster, *Org. Mass Spectrom.*, **1993**, *28*, 1602
102. A. A. Bliznyuk, H. F. Schaefer, I. J. Amster, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 5149
103. P. B. Armentrout, *J. Mass Spectrom.*, **1999**, *43*, 74
104. L. Drahos, K. Vekey, *J. Mass Spectrom.*, **1999**, *43*, 79
105. R. G. Cooks, J. T. Koskinen, P. D. Thomas, *J. Mass Spectrom.*, **1999**, *43*, 85
106. K. M. Ervin, *Int. J. Mass Spectrom.*, **2000**, *196/196*, 271

107. L. Drahos, K. Vekey in *Proceeding of the 46th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics*, Orlando, FL, **1998**, 782
108. B. A. Cerda, C. Wesdemiotis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 11884
109. (a) Z. Wu, C. Fenselau, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **1992**, *3*, 863; (b) X. Cheng, Z. Wu, C. Fenselau, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 4844; (c) Z. Wu, C. Fenselau, *Tetrahedron*, **1993**, *49*, 9197; (d) Z. Wu, C. Fenselau, *Rap. Commun. Mass Spectrom.*, **1994**, *8*, 777
110. G. Bouchoux, J.-Y. Salpin, D. Leblanc, *Int. J. Mass Spectrom Ion Processes*, **1996**, *153*, 37
111. G. Bouchoux, J.-Y. Salpin, D. Leblanc, C. Alcaraz, O. Dutuit, H. Palm, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **1995**, *9*, 1195
112. G. Bouchoux, J.-Y. Salpin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 6516
113. G. Bouchoux, J.-Y. Salpin, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 16555
114. N. Agmon, *Int. J. Kinet.*, **1981**, *13*, 333
115. M. Witt, *Diplomarbeit*, Universität Bielefeld, **1995**
116. D. Kreft, *Diplomarbeit*, Universität Bielefeld, **1996**
117. Z. Pelah, M. A. Kielczewski, J. M. Wilson, M. Ohashi, H. Budzikiewicz, C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *85*, 2470
118. A. M. Dommröse, H.-F. Grützmacher, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **1987**, *76*, 95
119. H.-F. Grützmacher, A. M. Dommröse, U. Neuert, *Org. Mass Spectrom.*, **1981**, *16*, 279
120. R. Wolf, *Dissertation*, Universität Bielefeld, **1988**
121. T. A. Eggelte, N. M. M. Nibbering, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1974**, 605
122. Y.-P. Tu, A. G. Harrison, *Am. Soc. Mass Spectrom.*, **1998**, *9*, 454
123. A. Maquestiau, R. Flammang, P. Pauwels, *Org. Mass Spectrom.*, **1983**, *18*, 547
124. R. A. Holroyd, F. E. Blacet, *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, *79*, 4830
125. D. J. McAdoo, F. W. McLafferty, T. Parks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 1601
126. D. Kingston, J. T. Bursey, M. M. Bursey, *Chem. Rev.*, **1974**, *74*, 215

127. K. Müller, *Angew. Chem.*, **1980**, 92, 1
128. E. L. Eliel, *Angew. Chem.*, **1965**, 77, 784
129. J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 4th Edition, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Toronto, Singapore, **1992**
130. J. L. Margrave, M. A. Frisch, R. G. Bautista, R. L. Clarke, W. S. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 546
131. M. Squillacote, R. S. Sheridan, O. L. Chapman, F. A. L. Anet, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 3244
132. G. M. Kellie, F. G. Riddell, *Top. Stereochem.*, **1974**, 8, 225
133. P. G. Armentrout, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **2000**, 11, 371
134. L. G. Wright, S. A. McLuckey, R. G. Cooks, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **1983**, 42, 165
135. S. A. McLuckey, *Org. Mass Spectrom.*, **1984**, 19, 545
136. J. C. Polanyi, *Acc. Chem. Res.*, **1972**, 5, 161
137. C. E. Klots, *Acc. Chem. Res.*, **1988**, 21, 16
138. G. Hvistendahl, D. H. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 3097
139. K. H. Lund, G. Bojesen, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **1996**, 156, 203
140. P. Kebarle, S. K. Searles, A. Zolla, J. Scarborough, M. Arshadi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 8393
141. A. J. Cunningham, J. D. Payzant, P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 7627
142. E. P. Grimsrud, P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 7839
143. J. D. Payzant, A. J. Cunningham, P. Kebarle, *Can. J. Chem.*, **1973**, 51, 3242
144. M. Meot-Ner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 6189
145. M. S. El-Shall, C. Marks, L. W. Sieck, M. Meot-Ner, *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 2045
146. W. Y. Feng, Y. Ling, C. Lifshitz, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 35
147. W. Y. Feng, M. Goldenberg, C. Lifshitz, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **1994**, 5, 695
148. W. Y. Feng, C. Lifshitz, *J. Mass Spectrom.*, **1995**, 30, 1179

149. W. Y. Feng, C. Lifshitz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **1995**, 149/150, 13
150. W. Y. Feng, C. Lifshitz, *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 3658
151. W. Y. Feng, M. Iraqi, C. Lifshitz, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 3510
152. D. Smith, G. Adams in *Gas Phase Ion Chemistry*, Vol. 1, (Hrsg. M. T. Bowers), Academic Press, New York, San Francisco, London, **1979**, Kapitel 1
153. H. Umeyama, K. Kitaura, K. Morokuma, *Chem. Phys. Lett.*, **1975**, 36, 11
154. K. Hirao, M. Sano, S. Yamabe, *Chem. Phys. Lett.*, **1982**, 87, 181
155. W.R. Davidson, J. Sunner, P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 1675
156. Y. K. Lau, K. Nishizawa, A. Tse, R. S. Brown, P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 6291
157. B. M. Hughes, C. Lifshitz, T. O. Tiernan, *J. Chem. Phys.*, **1973**, 59, 3162
158. C. Lifshitz, T. O. Tiernan, B. M. Hughes, *J. Chem. Phys.*, **1973**, 59, 3182
159. P. D. Armentrout, *Acc. Chem. Res.*, **1995**, 28, 430
160. P. J. Marinelli, J. A. Paulino, L. S. Sunderlin, P. G. Wenthold, J. C. Poutsma, R. R. Squires, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes.*, **1994**, 130, 89
161. S. G. Anderson, A. T. Blades, J. Klassen, P. Kebarle, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **1995**, 141, 217
162. A. R. Karitzky, C. H. Watson, Z. Dega-Szafran, J. R. Eyler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 2471
163. A. J. R. Heck, L. J. de Koning, N. M. M. Nibbering, *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 8870
164. C. E. C. A. Hop, T. B. McMahon, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **1994**, 5, 2774
165. H. L. Sievers, P. Caravatti, H.-F. Grützmacher, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **1996**, 157/158, 233
166. J. D. Payzant, R. Yamdagni, P. Kebarle, *Can. J. Chem.*, **1971**, 49, 3308
167. R. Yamdagni, P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 7139
168. D. Suárez, J. A. Menéndez, E. Fuente, M. A. Montes-Morán, *Angew. Chem.*, **2000**, 112, 1376
169. R. W. Alder, P. S. Bowman, W. R. S. Steele, D. R. Winterman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1968**, 723-724

170. Opus-Software, Micromass Ltd., Version 3.6
171. M. Alleman, H.P. Kellerhals, K.-P. Wanczek, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1983**, *46*, 139
172. P. Caravatti, M. Alleman, *Org. Mass Spectrom.* **1991**, *26*, 514
173. N.G. Adams, D. Smith, J.F. Paulson, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 288
174. J.E. Bartmess, R.M. Georgiadis, *Vacuum* **1983**, *33*, 149
175. K.J. Miller, J.A. Savchik, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7206
176. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 72. Auflage (Hrsg.: D.R. Lide), CRC Press, Boca Raton, Ann Arbor, Boston, **1991**
177. Origin Version 5.0, Microcal™ Origin™ Software Inc., Northampton, MA, **1997**
178. O. Diels, K. Alder, *Liebigs Ann. d. Chem.* **1928**, *98*, 460
179. D. Graig, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 4889
180. A.T. Blomquist, E.C. Winslow, *J. Org. Chem.* **1945**, *10*, 149
181. P.D. Bartlett, A. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 6
182. R.T. Hawkins, R.S. Hsu, S.G. Wood, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 4648
183. D.C. Kleinfelter, P. von R. Schleyer, *Org. Syntheses, H.E. Baumgarten*, **1973**, *5*, 852
184. C.P. Casey, G.T. Whiteker, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1394ff.
185. Autorenkollektiv, *Organikum*, 16. durchgesehene Auflage, VEB Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1988**
186. A. C. McClellan, A. Lester, *Table of experimental dipole moments*, Vol.1, Freeman, San Francisco, **1963**
187. Lutskii, Prezhdo, *Russ. J. Phys. Chem. (Engl. Transl.)*, **1971**, *45*, 723
188. Dewar, Ramsden, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1974**, *1*, 1839-1842

Anhang

Abb. A.5b.1.1 Auftragung $\ln[(AH^+)/[BH^+)]$ gegen E_{cm} der protonengebundenen Heterodimere aus **1b** und den entsprechenden Referenzbasen

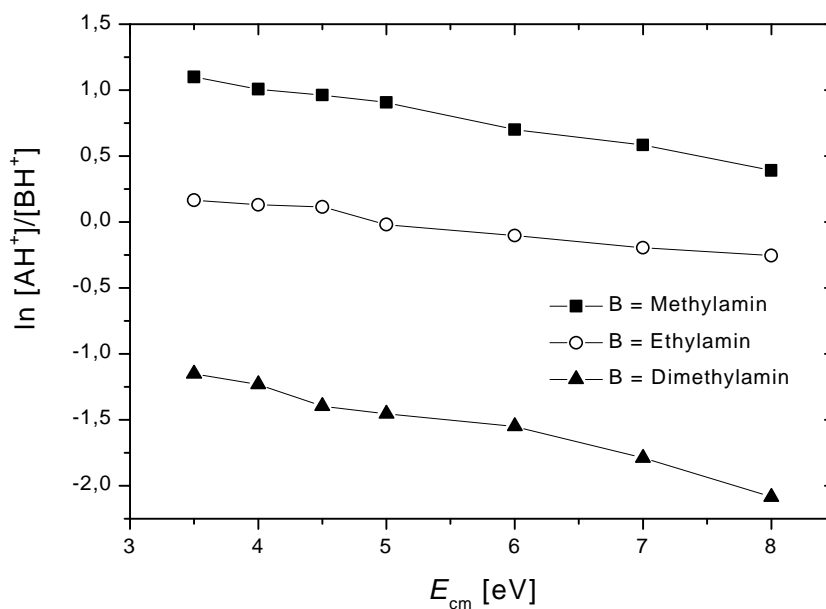


Abb. A.5b.1.2 Auftragung $\ln[(AH^+)/[BH^+)]$ gegen E_{cm} der protonengebundenen Heterodimere aus **2b** und den entsprechenden Referenzbasen

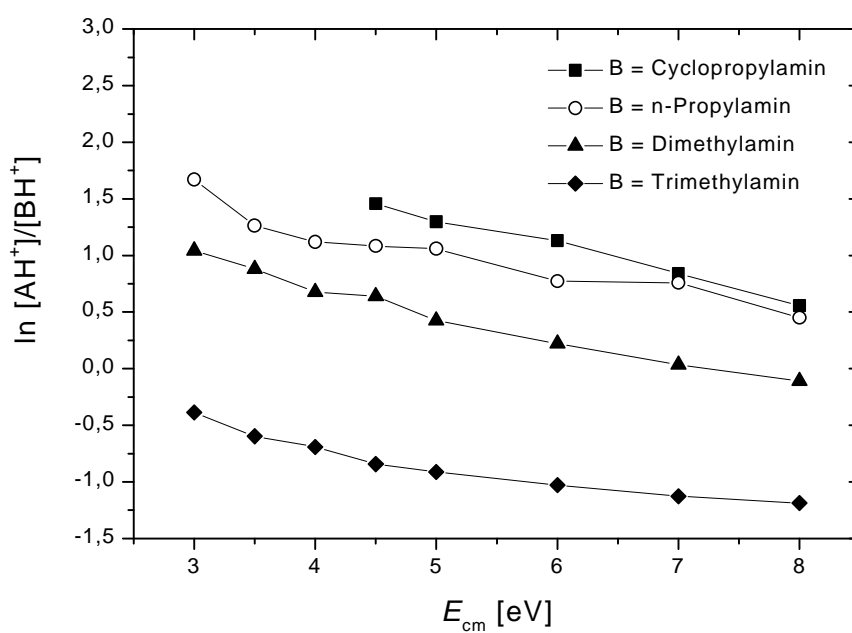


Abb. A.5b.1.3 Auftragung $\ln[(\text{AH}^+)/(\text{BH}^+)]$ gegen E_{cm} der protonengebundenen Heterodimere aus **3b** und den entsprechenden Referenzbasen

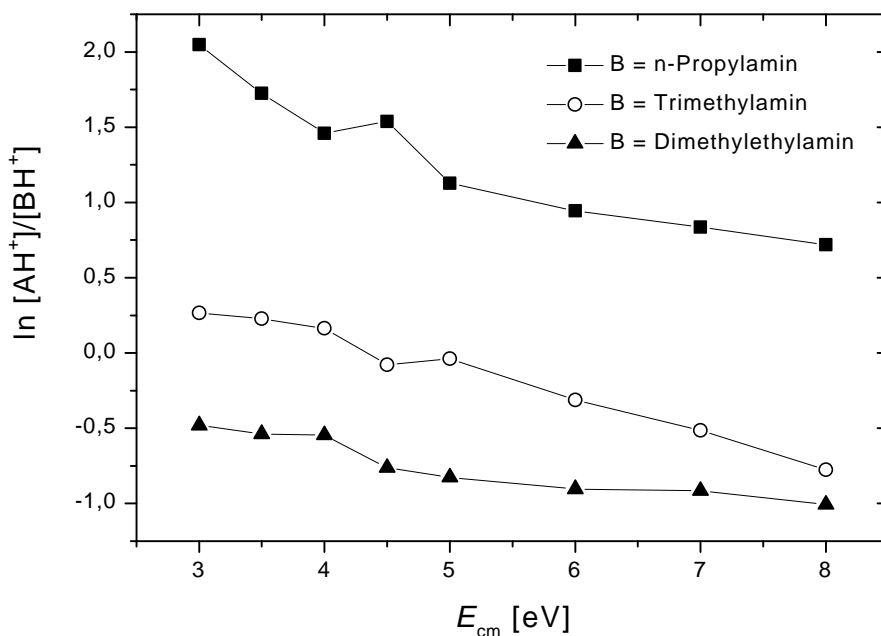


Abb. A.5b.1.4 Auftragung $\ln[(\text{AH}^+)/(\text{BH}^+)]$ gegen E_{cm} der protonengebundenen Heterodimere aus **2a** und den entsprechenden Referenzbasen

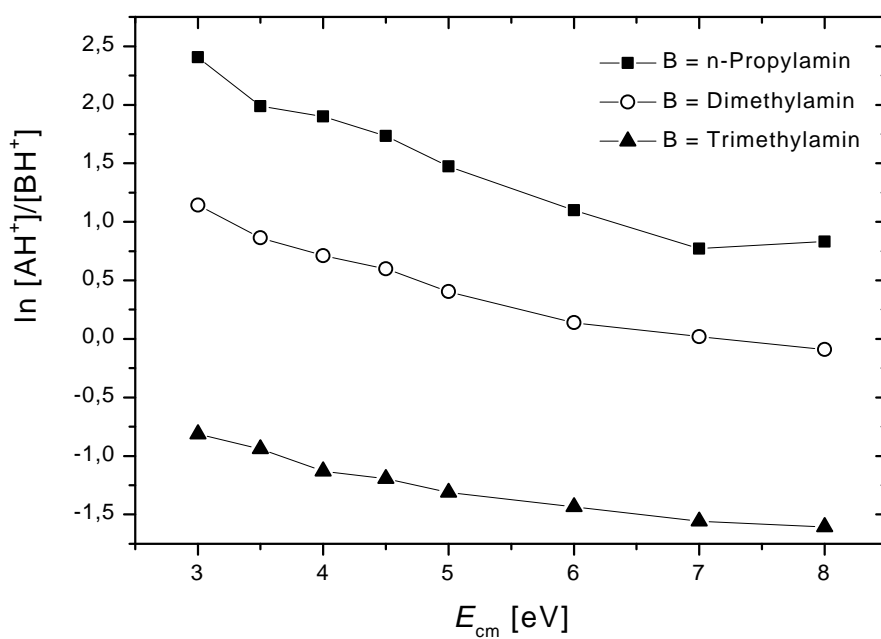


Abb. A.5b.1.5 Auftragung $\ln[(\text{AH}^+)/(\text{BH}^+)]$ gegen E_{cm} der protonengebundenen Heterodimere aus **3a** und den entsprechenden Referenzbasen

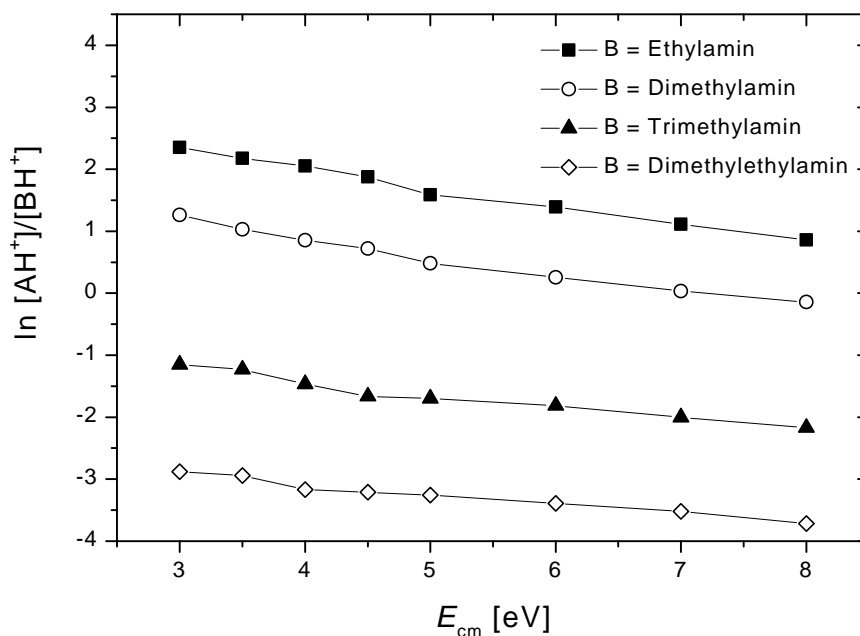


Tabelle A.5b.2.1 $\ln[(\text{AH}^+)/(\text{BH}^+)]$ der energieaufgelösten CID-Spektren der protonengebundenen Heterodimere aus den Diamiden **1b** und **1c** und den entsprechenden Referenzbasen

Verbindung	Base	$\ln[(\text{AH}^+)/(\text{BH}^+)]$							
		E_{cm} [eV]	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	6,0	7,0
1b	Methylamin	-	1,1	1,007	-	0,906	0,7	0,584	0,391
	Ethylamin	0,201	0,056	0,130	0,114	-0,02	-0,103	-0,196	-0,255
	Dimethylamin	-	-0,704	-1,233	-1,396	-1,342	-1,550	-1,789	-2,085
1c	Methylamin	1,89	1,85	1,45	1,43	1,32	1,08	0,91	0,77
	Ethylamin	1,63	1,52	1,34	1,15	0,94	0,84	0,68	0,55
	Dimethylamin	0,325	0,266	0,229	0,192	0,186	0,152	0,131	0,131

Tabelle A.5b.3.1 $\ln[(\text{AH}^+)/(\text{BH}^+)]$ der energieaufgelösten CID-Spektren der protonengebundenen Heterodimere aus den Diamiden **2a**, **2b** und **2c** und den entsprechenden Referenzbasen

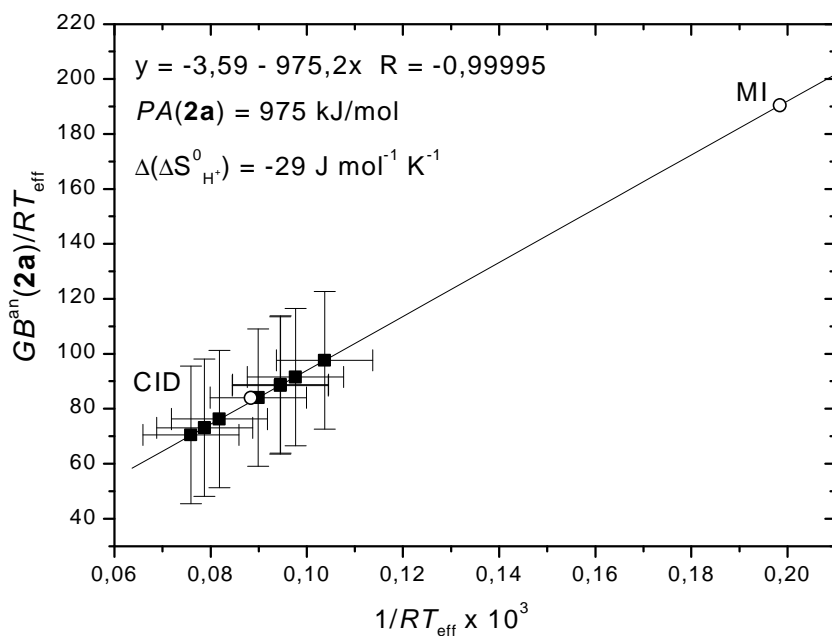
Verbindung	Base	$\ln[(\text{AH}^+)/(\text{BH}^+)]$							
		E_{cm} [eV]	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	6,0	7,0
2a	<i>n</i> -Propylamin	2,405	1,988	1,899	1,734	1,474	1,098	0,772	0,831
	Dimethylamin	1,142	0,863	0,711	0,599	0,403	0,138	0,02	-0,091
	Trimethylamin	-0,813	-0,941	-1,13	-1,195	-1,312	-1,436	-1,559	-1,607
2b	Cyclopropylam.	--	--	--	1,456	1,296	1,13	0,839	0,556
	<i>n</i> -Propylamin	1,669	1,263	1,119	1,083	1,059	0,772	0,757	0,45
	Dimethylamin	1,042	0,88	0,677	0,639	0,425	0,22	0,034	-0,11
	Trimethylamin	-0,387	-0,548	-0,692	-0,843	-0,913	-1,029	-1,128	-1,188
2c	Ethylamin	2,429	1,917	2,035	1,629	1,346	1,028	0,933	0,809
	<i>n</i> -Propylamin	2,231	2,154	1,606	1,451	1,325	1,145	1,11	0,929
	Dimethylamin	0,887	0,597	0,454	0,337	0,166	-0,114	-0,267	-0,329
	Trimethylamin	-1,173	-1,293	-1,319	-1,468	-1,643	-1,754	-1,835	-2,041

Tabelle A.5b.3.2 $\ln[(\text{AH}^+)/(\text{BH}^+)]$ der energieaufgelösten CID-Spektren der protonengebundenen Heterodimere aus den Diamiden **3a**, **3b** und **3c** und den entsprechenden Referenzbasen

Verbindung	Base	$\ln[(\text{AH}^+)/(\text{BH}^+)]$								
		E_{cm} [eV]	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	6,0	7,0	8,0
3a	Ethylamin		2,35	2,176	2,054	1,877	1,586	1,394	1,112	0,857
	Dimethylamin		1,263	1,029	0,853	0,719	0,48	0,256	0,034	-0,144
	Trimethylamin		-1,152	-1,23	-1,467	-1,666	-1,699	-1,815	-2,003	-2,171
3b	<i>n</i> -Propylamin		2,048	1,725	1,46	1,538	1,128	0,944	0,836	0,72
	Dimethylamin		0,266	0,227	0,163	-0,078	-0,039	-0,312	-0,515	-0,776
	N,N-Dimethylethylamin		-0,481	-0,539	-0,546	-0,763	-0,827	-0,904	-0,916	-1,007
3c	<i>n</i> -Propylamin		2,878	2,533	2,348	2,254	2,082	1,677	1,459	1,265
	Dimethylamin		1,214	1,03	1,012	0,759	0,581	0,353	0,201	0,049
	N,N-Dimethylethylamin		-1,395	-1,398	-1,557	-1,665	-1,634	-1,848	-1,921	-2,124

Abb. A.5b.3.1 Austragung von GB^{an} / RT_{eff} gegen $1/RT_{eff}$ der energieaufgelösten

Stoßaktivierungsspektren des Diamids **2a** (einschließlich der beiden Werte aus den Messungen am Sektorfeldgerät)

Abb. A.5b.3.2 Austragung von GB^{an} / RT_{eff} gegen $1/RT_{eff}$ der energieaufgelösten

Stoßaktivierungsspektren des Diamids **3a** (einschließlich der beiden Werte aus den Messungen am Sektorfeldgerät)

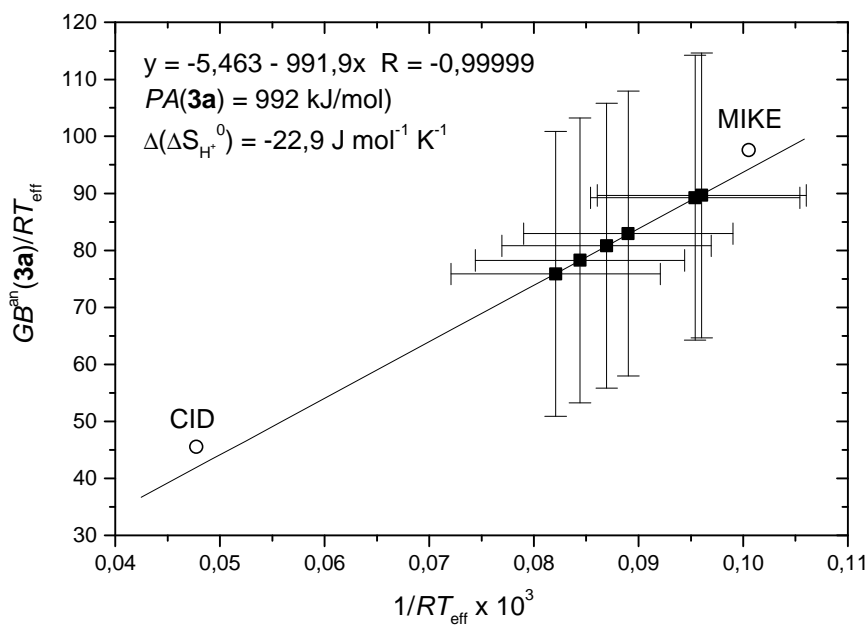


Abb. A.5b.3.3 Austragung von GB^{an} / RT_{eff} gegen $1/RT_{eff}$ der energieaufgelösten Stoßaktivierungsspektren des Diamids **2b** (einschließlich der beiden Werte aus den Messungen am Sektorfeldgerät)

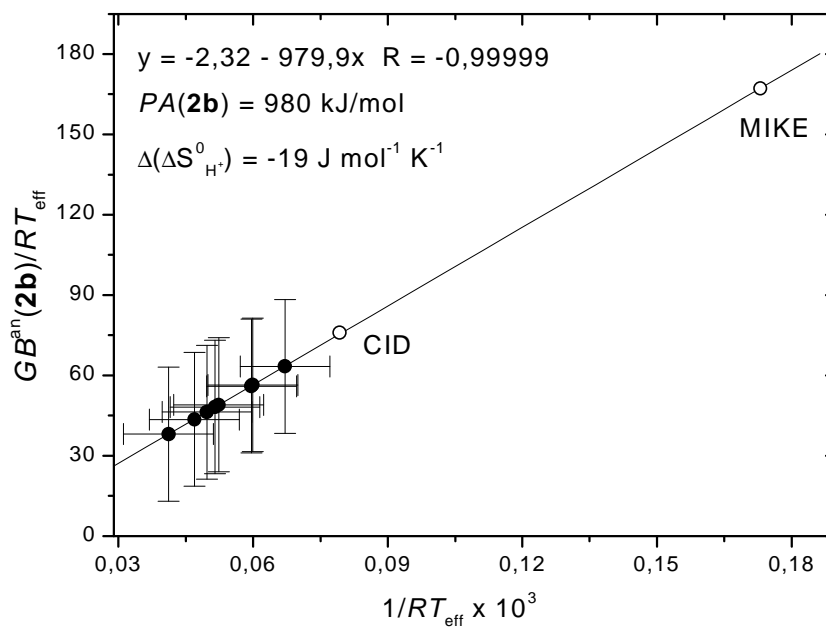


Abb. A.5b.3.4 Austragung von GB^{an} / RT_{eff} gegen $1/RT_{eff}$ der energieaufgelösten Stoßaktivierungsspektren des Diamids **3b** (einschließlich der beiden Werte aus den Messungen am Sektorfeldgerät)

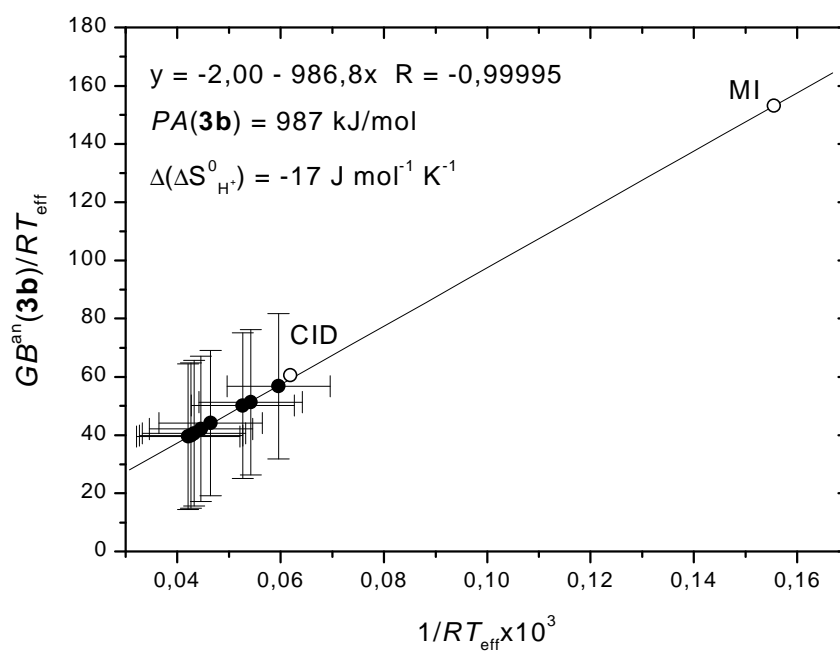


Abb. A.5b.3.5 Attragung von GB^{an} / RT_{eff} gegen $1/RT_{eff}$ der energieaufgelösten Stoßaktivierungsspektren des Diamids **2c** (einschließlich der beiden Werte aus den Messungen am Sektorfeldgerät)

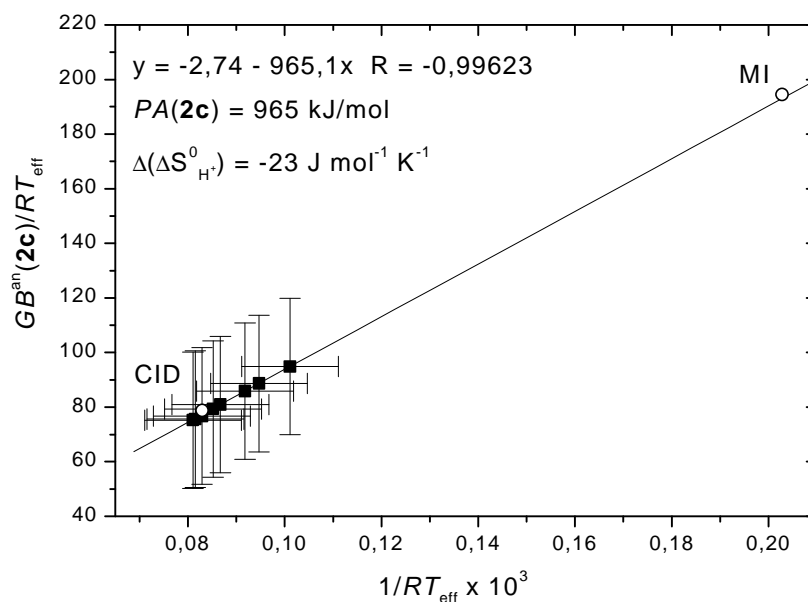


Abb. A.5b.3.6 Attragung von GB^{an} / RT_{eff} gegen $1/RT_{eff}$ der energieaufgelösten Stoßaktivierungsspektren des Diamids **3c** (einschließlich der beiden Werte aus den Messungen am Sektorfeldgerät)

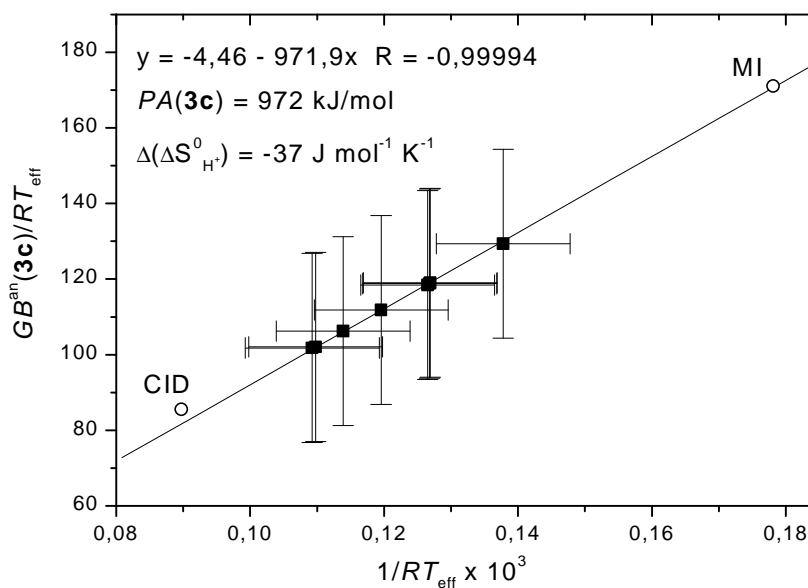


Abb. A.6.1 Parametersatz für das Meta-Programm (beispielhaft)

Calculation of kinetic energy release distribution (KERD)	

Mother ion	:256
Daughter ion	:183
Charge number of mother ion	:1
Accelerating voltage (V)	:6000
Length of FFR (mm)	:603.5
FFR - collector slit distance (mm)	:64.7
Y discrimination (degree)	:0.06
Z collector slit. shift (mm. mm)	:15 0
Number of steps on FFR (1-100)	:80
Peak type ('whole' / 'left' / 'right')	:left
Center of peak. limit (eV. %)	:4285 10
Interpolation ('linear' / 'spline')	:spline
Points of calculated KERD (10-500)	:300
Normalization ('linear' / 'area', value)	:area 10000
