UNTERSUCHUNG DER IONENCHEMIE VON PERFLUORALKYLPHOSPHOR- UND SILIZIUMVERBINDUNGEN – ENTWICKLUNG EINES MINIATURIONENKÄFIGS FÜR DIE ICR-SPEKTROMETRIE

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

dem Fachbereich 2 (Biologie / Chemie)

der Universität Bremen

vorgelegt von

Frank Lübkemann

Bremen

2009

1. Gutachter: Prof. Dr. Karl Peter Wanczek

2. Gutachter: Prof. Dr. Wolffram Schröer, PhD

Tag des öffentlichen Kolloquiums: 28.04.2009

INHALTSVERZEICHNIS

1 Einleitung 1
2 Theorie 2
2.1 Bewegungsgleichungen 2
2.2 Anregung und Detektion 8
2.3 Quantenchemische Berechnungen 11
2.3.1 Ab initio Methoden 11
2.3.1.1 Hartree-Fock Methoden 11
2.3.1.2 Dichtefunktional Methoden 11
2.3.1.3 Basissätze 12
3 Experimenteller Teil 14
4 Ionenchemische Untersuchungen 19
4.1 Ion/Molekülreaktionen von Silizium- und Phosphorverbindungen. 19
4.2 Phosphane und Phosphoranide 25
4.2.1 Positive Ionen des Chlor-Bis(trifluormethyl)phosphans 26
4.2.2 Negative Ionen des Chlor-Bis(trifluormethyl)phosphans 33
4.2.3 Positive Ionen des Tris(trifluormethyl)phosphans 37
4.2.4 Negative Ionen des Tris(trifluormethyl)phosphans 43
4.2.5 Positive Ionen des Tris(pentafluorethyl)phosphans 46
4.2.6 Negative Ionen des Tris(pentafluorethyl)phosphans 47
4.3 Silane 49
4.3.1 Positive Ionen des Trifluormethyltrimethylsilans 50
4.3.2 Negative Ionen des Trifluormethyltrimethylsilans 66
4.3.2.1 Reaktion mit F^- aus SF_6 72
4.3.2.2 Reaktion mit EtO^- 72
4.3.3 Positive Ionen des Pentafluorethyltrimethylsilans 77
4.3.4 Negative Ionen des Pentafluorethyltrimethylsilans 88
4.3.4.1 Reaktionen mit EtO^- 88
4.3.4.2 Reaktionen mit F^- 91
5 Miniaturisierte ICR-Zellen 93
5.1 Einleitung 93
5.2 Miniature ICR cells (Publikation und Literaturverzeichnis) 103
6 Tagungsbeiträge und Veröffentlichungen 128
6.1 Posterbeiträge 128
6.2 Veröffentlichungen 128
6.3 Vorträge 129

DANKSAGUNG

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Karl Peter Wanczek für seine ständige Diskussions- und Hilfsbereitschaft bei der Erstellung dieser Arbeit.

Ebenso danke ich den übrigen Mitarbeitern der AG Wanczek für das angenehme Arbeitsklima, insbesondere Dr. Daniel Kühne für den Export der Quantra-Daten.

Prof. Dr. G.-V. Röschentaler und seinen Mitarbeitern danke ich für Proben der Perfluoralkylphosphane.

Herrn PD Dr. Peer Kirsch Merck Ltd. Japan danke ich für die Proben der untersuchten Silane.

Der Siemens AG danke ich für die Gelegenheit, ein mobiles ICR-Spektrometer Quantra nutzen zu können.

Nicht zuletzt danke ich den Mitarbeitern der elektronischen und mechanischen Werkstätten des FB2 für ihre hervorragende Arbeit.

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

B	magnetisches Feld
B3LYP	Hybrid-Funktional
DFT	Dichtefunktionaltheorie
E	elektrisches Feld
EA	Elektronenaffinität
F	Kraft
I_e	Elektronenstrom
ICR	Ionen-Cyclotron-Resonanz
IRC	Intrinsic Reaction Coordinate
l_e	Zellänge
L	Länge der Ionenwolke
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals
m	Masse
$m/\Delta m$	Auflösung
MP2	Møller-Plesset Störungsrechnung 2. Ordnung
N_I	Anzahl der Ionen
p	Druck
q	Ladung
R_c	Cyclotronradius
S_e	Ionisationskoeffizient
T_I	Ionisationszeit
TS	Transition State (Übergangszustand)

UHV	Ultrahochvakuum
V_T	Trappingpotential
α	Zellparameter
γ	Zellparameter
ϱ_c	Radius der Ionenwolke
ω_c	Cyclotronfrequenz
ω_+	effektive Cyclotronfrequenz
ω-	Magnetronfrequenz
ω_z	Trappingfrequenz
Φ	Potential

ZUSAMMENFASSUNG

Diese Arbeit besteht aus zwei Hauptteilen. Im ersten Teil werden Untersuchungen zur Gasphasenchemie von perfluoralkylierten Phosphanen und Alkylsilanen vorgestellt. Der zweite Teil befasst sich mit der Entwicklung und Charakterisierung eines Miniaturionenkäfigs für die Verwendung in einem ICR-Spektrometer.

Die Gasphasen-Ionenchemie des $(CF_3)_2PCl$, $(CF_3)_3P$ und $(C_2F_5)_3P$ wurde mit einem ICR-Massenspektrometer untersucht. Als Produkte von Ion/Molekülreaktionen der Primärionen bildeten sich verschiedene Phosphoniumionen. Das Hauptprodukt aller drei Verbindungen ist das $[CF_2{=}P{=}CF_2]^+$ mit m/z = 131. Weiterhin wurde die Bildung von Diphosphan-Ionen als Produktionen beobachtet.

Im negativen Modus konnten Phosphoranide mit zwei Fluor- bzw. zwei Chlorliganden am Phosphor detektiert werden.

Die Ionenchemie der Fluoroalkyltrimethylsilane $(CH_3)_3SiCF_3$ and $(CH_3)_3SiC_2F_5$ wurde ebenfalls mit ICR-Methoden untersucht. Dabei kamen zwei Spektrometer zum Einsatz, das oben erwähnte Bruker CMS 47, sowie ein umgebautes mobiles ICR-Spektrometer der Siemens AG. Es wurden die Reaktionswege der Primärionen mit neutralen Molekülen bei verschiedenen Drücken und Speicherzeiten verfolgt. Als positive Produktionen wurden vorwiegend Silyl-Kationen R_3Si^+ (R = CH_3 or F) gefunden. Die Zusammensetzung der Produktionen weist darauf hin, dass das Molekülion des $(CH_3)_3SiCF_3$ eine Umlagerungsreaktion unter F/CH_3 Austausch eingeht. Die Anlagerung von Fragment-Ionen an neutrale Moleküle führt zur Bildung von Fluoronium-Ionen wie $[((CH_3)_3Si)_2F]^+$. Ionen der Zusammensetzung $[((CH_3)_{3-n}F_nSi)_2F]^+$ wurden dagegen nicht detektiert.

$(CH_3)_3SiC_2F_5$ kann mit seinem Primärion $SiMe_3^+$ unter F^--Abspaltung am α- oder β-Kohlenstoff reagieren. Die resultierenden Sekundärionen reagieren in einer Umlagerungsreaktion weiter zu Silyl-Kationen und neutralen Kohlenwasserstoffen.

Als negative Ionen konnten hypervalente Siliconate (SiX_5^-) durch dissoziative Elektronenanlagerung aus $CF_3Si(CH_3)_3$ dargestellt werden. Die Siliconat Anionen konnten auch durch F^-–Transferreaktionen mit SF_6^- und SF_5^- erzeugt werden sowie in Ion/Molekülreaktionen mit Ethanolatanionen aus Ethylnitrit. Weiterhin wurden Substitutionsreaktionen beobachtet, die zur Freisetzung von perfluoralkylierten Carbanionen R_f^- führten.

Aus $(CH_3)_3SiC_2F_5$ liessen sich durch F^-–Transferreaktionen ebenfalls Siliconat Anionen generieren.

Die Ergebnisse der massenspektrometrischen Untersuchungen wurden zusätzlich durch Dichtefunktionalrechnungen gestützt.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde untersucht, welchen Effekt die Miniaturisierung einer ICR-Zelle auf deren Leistung hat. Ein Motiv war dabei die mögliche Verwendung in einem mobilen Massenspektrometer. Des Weiteren ermöglichen miniaturisierte ICR-Zellen den Einsatz in NMR-Magneten, die eine höhere Feldstärke bieten.

Zu diesem Zweck wurden Zellen mit 2 und 4 mm Radius getestet, die auf Grundlage der Bewegungsgleichungen für ein Ion in gekoppelten elektrischen und magnetischen Feldern noch einen stabilen Betrieb zulassen sollten. Es zeigte sich, dass in der Zelle mit r = 2 mm die gemessenen Cyclotron-Frequenzen eine starke Abweichung von berechneten Werten aufweisen. Offensichtlich ist bei so kleinen Zellen die quadrupolare Näherung für das Speicherpotential, die für die Berechnung der Frequenzen verwendet wurde, nicht mehr anwendbar. Die Zellen mit 4 mm Radius lieferten dagegen Spektren deren Qualität vergleichbar mit denen normal großer Zellen (r = 21 mm) ist.

Weiterhin wurden Zellen mit 4 mm Radius mit zusätzlichen Abschirmelektroden vor den Trapping-Elektroden untersucht. Dadurch ließ sich ein Kastenpotential in der Zelle erzeugen, dass für einen deutlich verringerten Effekt des Speicherpotentials auf die gemessene Cyclotronfrequenz sorgt. Für eine noch bessere Abschirmung wären Gitter mit deutlich geringerem Drahtabstand vermutlich besser geeignet.

Die effektive Cyclotron- und Magnetronfrequenz ω_+ und ω_- wurden außerdem aus simulierten Trajektorien berechnet. Dazu wurde mit SIMION die x-Koordinate eines Ions aufgezeichnet und dann mittels Fourier Transformation die Frequenzkomponenten dieses simulierten Transienten bestimmt.

Die Simulationen zeigen, dass in der kleinen Zelle die Frequenzen für Ionen mit großer Trapping-Amplitude deutlich verschieden sind von solchen, die sich nur im Zentrum der Zelle aufhalten. Diese starke Abhängigkeit von ω_+ und ω_- von der z-Koordinate des Ions zeigt, dass die quadrupolare Näherung hier nicht erfüllt ist.

Die Ergebnisse zeigen aber, dass grundsätzlich die Verwendung miniaturisierter ICR-Zellen mit Radien $\geq$ 4 mm für die Untersuchung von Ion/Molekülreaktionen möglich ist.

1 Einleitung

Bei der Ionen-Cyclotron-Resonanz-Massenspektrometrie handelt es sich um eine Form der dynamischen Massenspektrometrie. Die zu untersuchenden Substanzen werden zunächst ionisiert und dann durch eine Kombination von elektrischen und magnetischen Feldern gespeichert. Dies erlaubt nicht nur eine Bestimmung der Ionenmassen sondern auch die Untersuchung von Ion/Molekül (Ion-Ion) Reaktionen sowie die Isolierung von Fragmentionen und deren Folgereaktionen. Dies wird auch als Tandem-MS in time oder MS^n bezeichnet.

Die Bestimmung der m/z-Werte geschieht, im Gegensatz zu anderen Verfahren, zerstörungsfrei, so dass auch Mehrfachmessungen derselben Ionen möglich sind.

Ein weiterer Vorteil der ICR-Massenspektrometrie sind die hohe Massenauflösung und Massengenauigkeit, die bislang noch mit keiner anderen Methode erreicht werden. Massenspektrometer bieten die Möglichkeit, Gasphasenreaktionen, wie z.B. aus der Atmosphärenchemie zu untersuchen. Spektrometer, die Ionen speichern, sogenannte Ionenfallen, ermöglichen auch die Untersuchung von Ion/Molekülreaktionen. Solche Reaktionen sind auch besonders gut mit Hilfe quantenchemischer Methoden zu untersuchen, da in der Gasphase keine Lösungsmitteleffekte zu berücksichtigen sind.

Ionen können auf unterschiedlichste Weise erzeugt und bei möglichst niedrigem Druck gespeichert werden.

Die Molekül- und Fragmentionen geben Aufschluß über die Struktur der neutralen Verbindung. Die Möglichkeit, in Ionenfallen die Reaktionszeiten zu variieren erlaubt die Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten und Gleichgewichtskonstanten.

2 Theorie

2.1 BEWEGUNGSGLEICHUNGEN

In einem ICR-Spektrometer werden Ionen durch eine Kombination aus magnetischen und elektrischen Feldern gespeichert. Durch das Magnetfeld wirkt auf geladene Teilchen die Lorentz-Kraft:

$$\vec{F} = q\vec{v} \times \vec{B} \tag{2.1}$$

und zwingt sie auf eine Kreisbahn senkrecht zu den Magnetfeldlinien (*Cyclotron-Bewegung*). Auf einer stabilen Kreisbahn herrscht ein Gleichgewicht zwischen Zentrifugalkraft und Lorentz-Kraft:

$$m\omega_c^2 r = q\omega_c r B_0 \tag{2.2}$$

Die Cyclotronfrequenz ist daher: $\omega_c = \frac{qv_\perp}{B_0}$ (2.3)

Um die Ionen auch in z-Richtung in der Zelle einzuschließen, wird auf zwei Trapping-Elektroden ein zusätzliches Potential V_T gelegt.

In einer idealen Penningfalle entspricht der Verlauf des Trappingpotentials einem quadrupolaren Potential :

$$\phi(x,y,z) = V_T\left[\gamma + \frac{\alpha}{2d_0^2}\left\{2z^2 - \left(x^2 + y^2\right)\right\}\right] \tag{2.4}$$

Der Parameter d_0 ist die *charakteristische Zelldimension*, in der Regel der Abstand zwischen den Trappingelektroden.

Durch Variation der Geometrieparameter α und γ kann man so verschiedene Zellgeometrien beschreiben.

Da die Laplace-Gleichung erfüllt sein muß, hat das Trappingfeld nicht nur eine axiale sondern auch eine radiale Komponente. Dies hat zur Folge, daß auf die Ionen in der xy-Ebene nicht mehr nur die Lorentz-Kraft des Magnetfeldes wirkt, sondern zusätzlich noch der radial nach außen gerichtete Anteil des elektrischen Trappingfeldes. Dieses führt zu einer Driftbewegung der Ionen in Richtung Seitenelektroden, die unabhängig von Masse und Ladung der Teilchen ist:

$$\begin{aligned} m\frac{d\vec{v}}{dt} &= qE(r) + qv_{\perp} \times B_0 \\ &= -q\frac{d\phi}{dr} + qv_{\perp} \times B_0 \end{aligned} \tag{2.5}$$

Für das Trappingpotential ergibt sich somit eine Sattelform, bei der axial das Minimum in der Zellmitte liegt, radial hingegen an den Seitenplatten.

Die Bewegungsgleichung in der xy-Ebene hat also zwei Lösungen, die *effektive Cyclotronfrequenz* ω_+ und die *Magnetronfrequenz* ω_-:

$$\omega_+ = \frac{\omega_c}{2} + \sqrt{\left(\frac{\omega_c}{2}\right)^2 - \frac{\omega_z^2}{2}} \tag{2.6}$$

$$\omega_- = \frac{\omega_c}{2} - \sqrt{\left(\frac{\omega_c}{2}\right)^2 - \frac{\omega_z^2}{2}} \tag{2.7}$$

Für kleine Werte von $\omega_z^2/2$ läßt sich der Wurzelterm näherungsweise ausdrücken als:

$$\frac{\omega_c}{2} - \frac{\omega_z^2}{2\omega_c} \tag{2.8}$$

Damit werden

$$\omega_+ \approx \omega_c - \frac{\omega_z^2}{2\omega_c} \tag{2.9}$$

$$\omega_- \approx -\frac{\omega_z^2}{2\omega_c} = \frac{V_T}{2d_0 B_0} \tag{2.10}$$

Die Magnetronfrequenz ist also näherungsweise massenunabhängig.

In einem quadrupolaren Potential sind die axialen und radialen Bewegungen voneinander unabhängig. Man kann daher die Trapping-Schwingung separat behandeln:

$$m\frac{d^2 z(t)}{dt^2} = -q\nabla\Phi(x,y,z) \tag{2.11}$$

so dass:

$$\omega_z = \sqrt{\frac{qV_T}{md_0^2}} \tag{2.12}$$

Wird $\omega_z^2/2$ größer als $\left(\omega_c/2\right)^2$, wird der Wurzelterm in den Gleichungen für $\omega_\pm$ negativ. Damit wird die Ionenbewegung instabil, das Ion bewegt sich auf einer spiralförmigen Flugbahn in Richtung Seitenplatten.

Es existiert also eine obere Massengrenze, die abhängig ist von V_T und d_0:

$$m_{crit} = \frac{qB_0 a^2}{4V_T \alpha} \tag{2.13}$$

Physikalisch läßt sich die Magnetronbewegung auch als E **x** B – Driftbewegung beschreiben. Da sich radial gesehen das Potentialmaximum im Zentrum der Zelle befindet, führen Prozesse, bei denen die Ionen Energie abgeben zum Beispiel Stöße mit Neutralteilchen zu einer Zunahme des Magnetronradius und schließlich zur Kollision der Ionen mit den Seitenplatten der Zelle.

Die Magnetronbewegung geht mit negativem Vorzeichen in die Gesamtenergie ein[1]. Durch Vergrößerung des Magnetronradius können die Ionen also Energie abgeben, z.B. durch Stöße mit Restgasteilchen. Je höher also der Druck ist, desto schneller vergrößert sich der Magnetronradius bis die Ionen mit den Seitenelektroden der Zelle kollidieren.

Zusammengefaßt vollführen die Ionen also drei überlagerte Bewegungen: in der xy-Ebene eine schnelle Rotation mit der effektiven Cyclotronfrequenz und eine langsamere Drift des Zentrums der Cyclotronbewegung mit der Magnetronfrequenz, sowie eine harmonische Schwingung in z-Richtung.

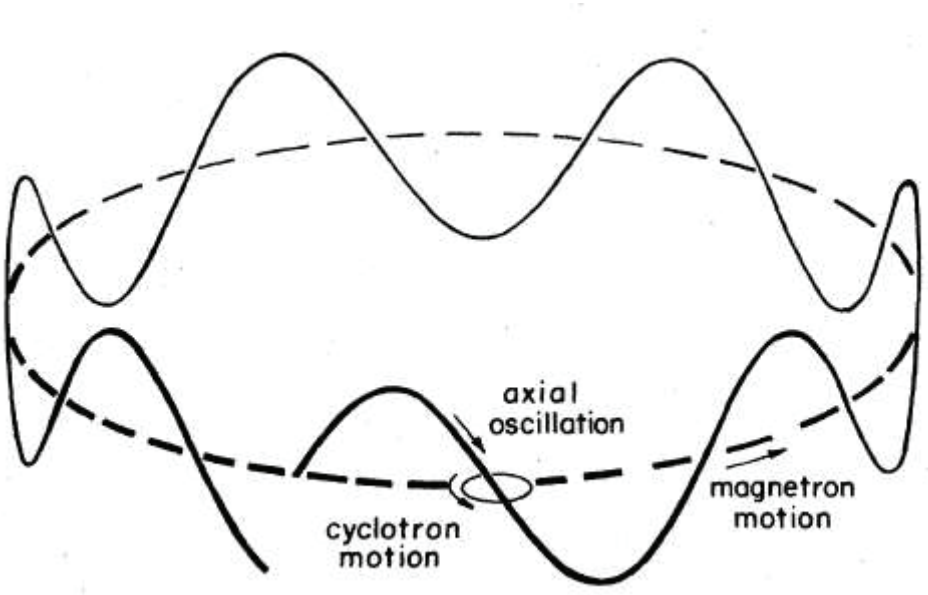


Abb. 2-1: Ionenbewegungen in gekoppelten elektrischen und magnetischen Feldern[1].

Die bisher angegebenen Bewegungsgleichungen gelten allerdings nur für die Beschreibung eines isolierten Ions. Stöße mit Restgasteilchen sowie Raumladungseffekte müssen durch zusätzliche Terme in den Bewegungsgleichungen berücksichtigt werden.

Das Quadrupolpotential wird allerdings exakt nur durch hyperbelförmige Elektroden erzeugt, für andere Geometrien geht man davon aus, dass im Zentrum der Zelle die Näherung ausreicht. In zylindrischen Zellen, wie sie in dieser Arbeit verwendet wurden (Abb. 2-2), können sowohl Trapping- (2.14) als auch Anregungs-/Detektionspotential (2.15) durch Fourier-Bessel-Reihen approximiert werden[2]. Diese enthalten in ihren höheren Gliedern immer auch Mischterme, die deutlich machen, dass die drei Bewegungen nicht entkoppelt sind

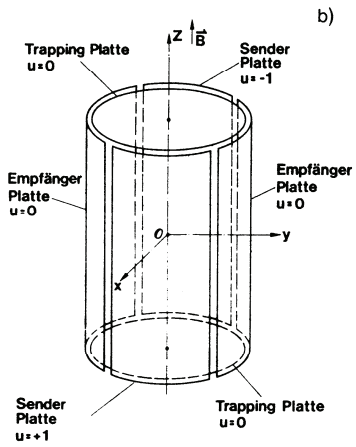


Abb. 2-2: Elektrodenanordnung in einer zylindrischen ICR-Zelle[2].

$$U_T(x,y,z) = V_T\left[\begin{array}{l}\left(1-S^0_{T_0}\right)-S^0_{T_2}\,\frac{1}{r^2}\left(x^2+y^2-2z^2\right)- \\ S^0_{T_4}\,\frac{1}{12r^4}\left(3x^4+6x^2y^2-24x^2z^2+3y^4-24y^2z^2+8z^4\right)-\ldots\end{array}\right] \qquad (2.14)$$

$$U_E(x,y,z) = V_E\left[S^1_{E_1}\frac{1}{r}x + S^1_{E_3}\frac{1}{2r^3}\left(x^3 + xy^2 - 4xz^2\right) + S^3_{E_3}\frac{1}{6r^3}\left(x^3 - 3xy^2\right) + \ldots \right] \tag{2.15}$$

Weiterhin ist zu beachten, dass eine bestimmte Elektrodengeometrie in der Regel nur einen Potentialtyp erzeugen kann[3] (Abb. 2-3).

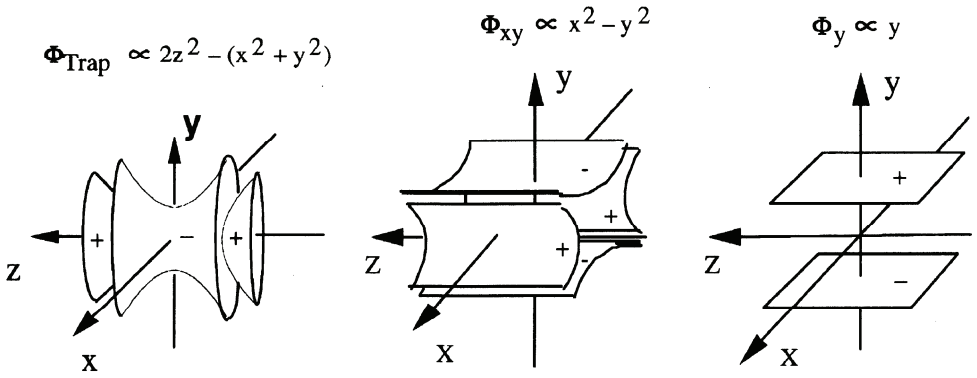


Abb. 2-3: Optimale Elektrodenanordnung für quadrupolares Trappingpotential, quadrupolares- und dipolares Anregungspotential[3].

Die normalerweise verwendeten kubischen bzw. zylindrischen Zellgeometrien stellen daher immer einen Kompromiss dar und führen zu Abweichungen von der idealen Potentialform.

2.2 ANREGUNG UND DETEKTION

Bei der Ionisierung durch Elektronenstoß wird eine Ionenwolke auf der Längsachse der Zelle erzeugt. Um z.B. die Cyclotronfrequenz messen zu können, muß die entsprechende Bewegung angeregt werden. Dazu wird über zwei gegenüberliegende Elektroden ein Wechselfeld mit der anzuregenden Frequenz eingestrahlt.

Dies führt zu einer phasenkohärenten Bewegung der Ionenwolke. Durch die Anregung vergrößert sich der Cyclotronradius der Ionen, so daß sie in die Nähe der Detektorplatten kommen.

Die kreisende Ionenwolke induziert nun in den Detektorplatten eine Bildladung, die sich periodisch ändert (*image charge*). Die Frequenz dieser Bewegung wird gemessen. Die Signalamplitude ist dabei proportional zur Anzahl der Ionen. Die zeitliche Abnahme des Signals bezeichnet man auch als Transienten. Durch Kollisionen der Ionen mit Neutralteilchen kommt es zu einer Dämpfung, die zu einer exponentiellen Abnahme des Signals führt. Dies hat auch einen Einfluß auf die Linienform der Signale. Bei Null-Druck also einem ungedämpften Transienten ist die Linienbreite eines Signals umgekehrt proportional zur Detektionsdauer. Lange Aquisitionszeiten erhöhen also die Auflösung. Bei hohem Druck dagegen verbreitern sich die Signale proportional zum Quadrat der Ionenmasse.

Der Transient setzt sich zusammen aus den Cyclotron-Frequenzen aller in der Zelle befindlichen und angeregten Ionen, d.h., es handelt sich um eine Überlagerung vieler unterschiedlicher Frequenzen. Durch eine Fourier-Transformation wird der Transient in seine Frequenzkomponenten zerlegt. Man erhält für die Funktion einer gedämpften Schwingung:

$$f(t) = e^{-(t/\tau)} \cos(\omega t) \qquad (2.16)$$

durch Multiplikation mit cos(ωt) bzw. sin(ωt) und Integration die Absorptions- und Dispersionsspektren.

$$A(\omega) = \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty} f(t)\cos(\omega t)dt$$

$$D(\omega) = \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty} f(t)\sin(\omega t)dt \qquad (2.17)$$

$$M(\omega) = \left\{[A(\omega)]^2 + [D(\omega)]^2\right\}^{1/2}$$

Für die Spektrenwiedergabe verwendet man in der Regel die Magnitude-Darstellung M(ω). Diese liefert zwar eine um den Faktor √2 größere Linienbreite als Absorption bzw. Dispersion, ist dafür aber unabhängig von Phasenverschiebungen der detektierten Frequenzen.

Alle Frequenzen werden auf einmal angeregt, bzw. detektiert. Die Kürze der Einzelmessungen macht die Summation von Spektren möglich. Dies erlaubt eine Erhöhung des Signal/Rausch-Verhältnisses. Da die Signalhöhe proportional zu n^2 zunimmt, das Rauschen aber nur proportional zu n, ergibt sich eine Verstärkung $S/N \sim \sqrt{n}$ (*Felgett-Advantage*).

Die Empfindlichkeit des Detektors hängt ab von der Kapazität des Detektorschaltkreises.

$$\text{Signalspannung} : V_S = \frac{Nqr_E S_{El}^1}{Cr} \qquad (2.18)$$

Das Signal muß zunächst mit einem Vorverstärker, der direkt hinter die Zelle geschaltet wird verstärkt werden, um verlustfrei transportiert werden zu können.

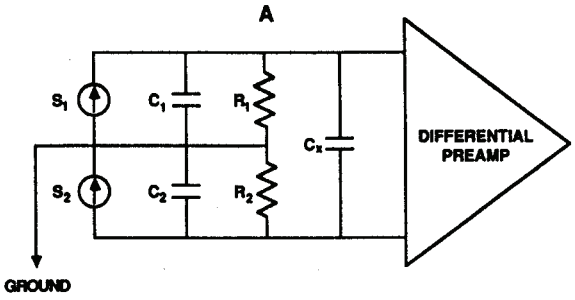


Abb. 2-4: Schaltschema eines Differenzverstärkers[4].

Im Breitbandmodus wird mit einem sogenannten chirp-Puls ein Frequenzbereich gescannt. Im Schmalbandmodus dagegen wird durch einen Rechteckpuls nur ein schmaler Frequenzbereich angeregt. Um eine niedrige Abtastrate zu ermöglichen, wird dem Signal eine feste Frequenz überlagert (Mixer-Modus), wodurch sich eine Schwebung ausbildet. Mit einem Tiefpaß-Filter wird die Summenfrequenz ausgefiltert und somit nur die viel niedrigere Differenzfrequenz aufgenommen (Heterodyn-Detektion).

Da die erreichbare Auflösung von der Länge des Transienten abhängt, sind Hochauflösungsmessungen nur im Schmalbandbetrieb möglich, da die begrenzte Größe des Speichers (128K) des hier verwendeten Spektrometers nur dann die Aufnahme hinreichend langer Transienten erlaubt. Die Abtastrate muß bei der Messung mindestens doppelt so hoch sein wie die höchste zu messende Frequenz (Nyquist-Frequenz). Da die Anzahl der speicherbaren Datenpunkte begrenzt ist, bestimmt also die Nyquist-Frequenz die Länge des Transienten.

2.3 QUANTENCHEMISCHE BERECHNUNGEN

2.3.1 AB INITIO METHODEN[5]

Als ab initio Methoden bezeichnet man Rechenverfahren, die nur auf quantenmechanischen Verfahren beruhen und keinerlei experimentelle Daten verwenden. Es gehen daher nur Naturkonstanten in die Rechnung ein.

2.3.1.1 Hartree-Fock Methoden

In den Hartree-Fock Methoden wird die Wellenfunktion als Produkt von Einteilchenfunktionen in einer antisymmetrischen Slater-Determinante beschrieben. Der Hartree-Fock Operator ist ein Einelektronenoperator in dem die Elektron-Elektron-Wechselwirkung gemittelt als Summe der übrigen Elektronen auftritt, also als ein zeitlich gemitteltes Potential-Feld.

Um auch die Korrelationsenergie der Elektronen zu berücksichtigen existieren eine Reihe von post-HF Methoden wie Konfigurationswechselwirkungsmethoden (CI) oder Møller-Plesset Störungsrechnungen.

2.3.1.2 Dichtefunktional Methoden

Im Gegensatz zu Hartree-Fock Methoden gehen Dichtefunktional Methoden nicht von der Wellenfunktion aus, sondern von der Elektronendichte, also dem Quadrat der Wellenfunktion. DFT Methoden liefern Ergebnisse vergleichbarer Leistung wie MP2 bei deutlich geringerem Rechenaufwand. DFT Methoden werden allerdings nicht von allen Autoren zu den ab initio Methoden gezählt, da der exakte mathematische Zusammenhang zwischen Elektronendichte und Funktionalen nicht bekannt ist. Diese Funktionale bestehen aus mehreren Termen, mit denen die Elektronenenergie beschrieben wird, aufgeteilt in kinetische Energie, potentielle Energie im Coulomb-Feld des Kernes, die Elektron-Elektron-Abstoßung und den sogenannte Austausch-Korrelations-Term. Der letzte Term, in dem sich die verschiedenen verwendeten Funktionale unterscheiden, ist besonders wichtig für die Behandlung von Mehrelektronensystemen.

Als sehr leistungsfähig hat sich dabei das B3LYP Funktional herausgestellt, das auch in dieser Arbeit verwendet wurde. Dies ist ein Hybrid-Funktional, das einen Teil der Austausch-Energie in Becke´s 3 Parameter Funktional zum Teil nach der Hartree-Fock-Methode berechnet, kombiniert mit einem Austausch-Funktional. Die Korrelationsenergie wird in diesem Verfahren mit der Methode von Lee, Yang und Parr berechnet.

2.3.1.3 Basissätze

Als Basisfunktionen für die LCAO Methode werden statt Slater-Funktionen in der Regel Gauß-Funktionen verwendet. Diese geben zwar nicht das korrekte Verhalten für $r \rightarrow 0$ bzw. $r \rightarrow \infty$ wieder, lassen sich aber numerisch besser berechnen. Da für die chemische Bindung hauptsächlich die Valenzelektronen wichtig sind, werden split-valence Basissätze verwendet. Die Valenzorbitale werden durch mehrere Basisfunktionen beschrieben, z.B. in den *Pople-Basen*: 6-31 6GTOs pro AO mit drei GTOs (Gauss Type Orbital) für Basisfunktion 1 und einem GTO für Basisfunktion 2. Polarisationsfunktionen, d.h. solche mit höherer Drehimpulsquantenzahl dienen dazu, in polaren Moleküle die Elektronenverschiebung zu beschreiben. Diffuse Funktionen mit kleinerem Exponentialkoeffizienten werden für Anionen und lone pairs benötigt.

Die quantenchemischen Berechnungen in dieser Arbeit wurden mit dem Gaussian03[6] Softwarepaket durchgeführt. Die Geometrien wurden mit der DFT Methode und dem B3LYP-Funktional optimiert. Als Basissatz wurde 6-31+g(d) verwendet. Die Nullpunktsenergien wurden ebenfalls auf diesem Niveau berechnet und mit dem Faktor für 6-31g(d)[5] skaliert, da für den Basissatz 6-31+g(d) kein Skalierungsfaktor verfügbar ist. Der resultierende Fehler dürfte allerdings vernachlässigbar sein, da die Faktoren für 6-31g(d), 6-31g(d,p) und 6-31g+(d,p), im Rahmen der Meßgenauigkeit, gleich groß sind[7,8].

Minima und Übergangszustände wurden anhand der Anzahl ihrer imaginären Schwingungsfrequenzen identifiziert (Minimum: 0; Übergangszustand: 1).

Mit Hilfe von IRC-Berechnungen (Intrinsic Reaction Coordinate) lässt sich berechnen, welche Minima durch einen bestimmten Übergangszustand verbunden sind. Dabei wird entlang der Reaktionskoordinate eine Reihe von Geometrieoptimierungen durchgeführt.

Für die Berechnung von Single Point Energien für die Bestimmung von Reaktionsenergien wurde der größere Basissatz 6-311++g(2df, 2pd) gewählt.

3 Experimenteller Teil

Die Massenspektren für diese Arbeit wurden mit zwei Geräten aufgenommen, einem modifizierten Bruker-Spektrospin ICR-Spektrometer CMS-47 (Abb. 3-1), sowie einem umgebauten mobilen ICR-Spektrometer der Firma Siemens (Quantra).

Das Bruker-Gerät ist ausgerüstet mit einem 7 Tesla supraleitenden Cryo-Magneten mit einer Raumtemperaturbohrung mit 8,9 cm Durchmesser.

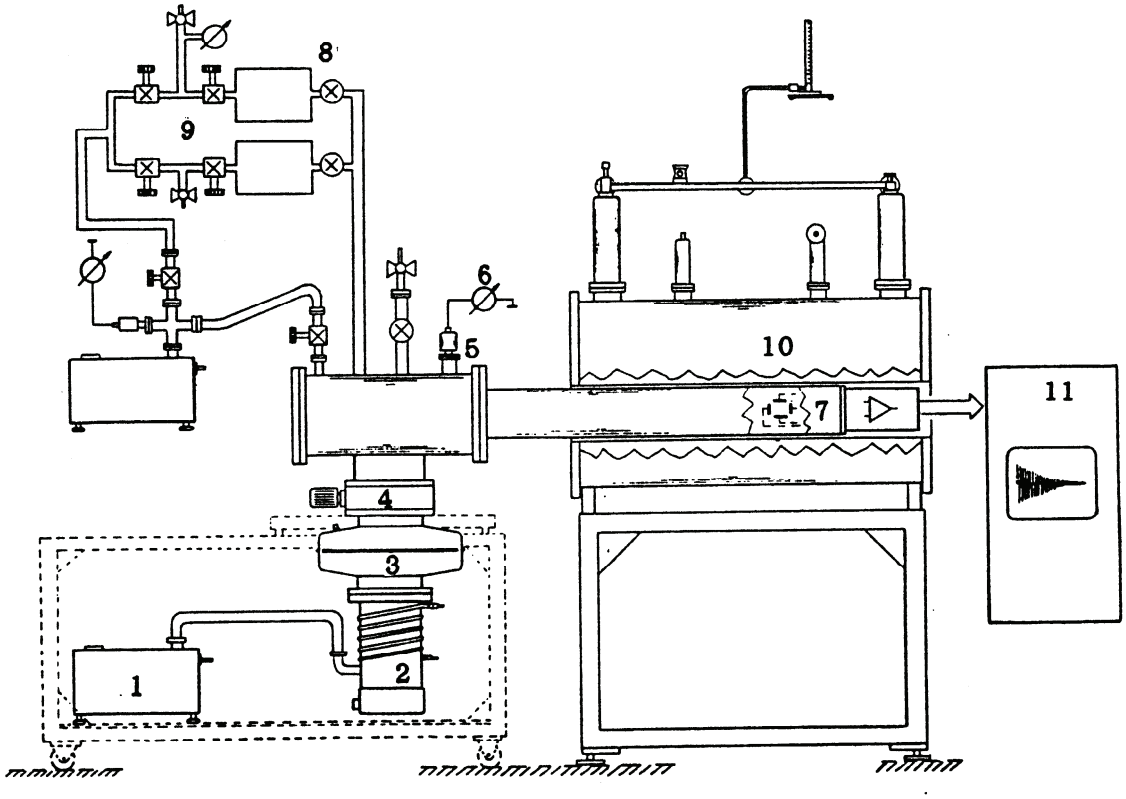


Abb. 3-1: Schema des Bruker CMS-47[9].

1	Vorvakuumpumpe
2	Öldiffusionspumpe
3	Cryo-Baffle
4	Absperrventil
5	Bayard-Alpert Druckmeßröhre
6	Steuergerät
7	ICR-Zelle
8	Leckventile
9	Einlaßsystem
10	Cryo-Magnet
11	Elektronikkonsole

Es wurden mehrere unterschiedliche Vakuumsysteme aus nichtmagnetischem VA-Stahl verwendet, die sich in ihrem Volumen und der Anzahl der Einlaßventile unterschieden. Der UHV-Teil des Vakuumsystems wurde durch eine 600 l/s Öldiffusionspumpe (Varian VHS 600) mit vorgeschalteter 12 m^3/h Drehschieberpumpe (Edwards RV12) evakuiert. Um eine Rückströmung des Pumpenöls in das Vakuumsystem zu unterdrücken, war die Diffusionspumpe mit einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Dampfsperre versehen (*Cryo-Baffle*). Der Basisdruck in den UHV-Systemen mit Öldiffusionspumpe betrug je nach Größe der Anlage bis zu unter 10^{-8} mbar.

Für Experimente bei besonders niedrigen Drücken wurde außerdem eine Apparatur mit einer Ionengetterpumpe (Varian VacIon 430 l/s) verwendet. Der damit erreichbare Enddruck lag unterhalb 10^{-9} mbar.

Der Druck im UHV-System wurde mit Ionisationsvakuummetern vom Bayard-Alpert Typ bestimmt (Varian UHV-24p), der Druck im Einlaßsystem mit Pirani-Meßröhren (MKS-Instruments).

Die ionenchemischen Untersuchungen wurden vorwiegend mit einem Vakuumsystem durchgeführt, das über ein Einlaßsystem mit mehreren gepulsten Ventilen verfügt. Der Gaseinlaß in das UHV-System erfolgte durch ein saphirgedichtetes Leckventil (Varian 951-5106). Das Einlaßsystem ließ sich bis ca. $2 \cdot 10^{-2}$ mbar evakuieren. In diesen Anlagen konnten daher nur Verbindungen untersucht werden, die bei Raumtemperatur einen Dampfdruck deutlich über 10^{-2} mbar besitzen.

Die in das Steuerungsprogramm I89 eingebaute Möglichkeit, mittels einer Skriptsprache sogenannte AU-Programme zu schreiben, erlaubte die gezielte Ansteuerung der einzelnen Pulsventile und somit den sequentiellen Einlaß unterschiedlicher Verbindungen.

Die Ionisierung erfolgte durch Elektronenstoß innerhalb der ICR-Zelle; die Elektronen wurden durch Heizen eines Rhenium-Filaments erzeugt. Die Filament-Einheit befand sich einige cm außerhalb der Zelle, um thermische Zersetzungen der untersuchten Verbindungen innerhalb der ICR-Zelle zu vermeiden. Die Elektronenenergie im positiven Modus betrug normalerweise 70 eV. Negative Ionen wurden im allgemeinen durch dissoziative Elektronenanlagerung bei ≤ 20 eV erzeugt.

Es wurden sowohl ICR-Zellen herkömmlicher Größe (r = 2,1 cm) als auch miniaturisierte Zellen mit Radien von 7, 4 und 2 mm verwendet (Abb. 3-2); alle besitzen Zylindersymmetrie und ein Aspect-Verhältnis von 1. Außerdem wurden drei Zellen mit r = 4 mm mit zusätzlichen Abschirmelektroden vor den Trapping-Elektroden gebaut. Diese haben unterschiedliche Aspect-Verhältnisse von 0.5, 1 und 1.5. Sowohl die Trapping- als auch die Abschirmelektroden bestehen aus Drahtnetzen mit einer Gitterkonstante von 0,6 mm und einem Drahtdurchmesser von 0,1 mm. Die Kontrolle der Abschirmelektrodenpotentiale erfolgte durch externe Digital-Analog-Wandler in einem IBM-kompatiblen PC[10] (siehe auch Kapitel „Miniature ICR Cells“).

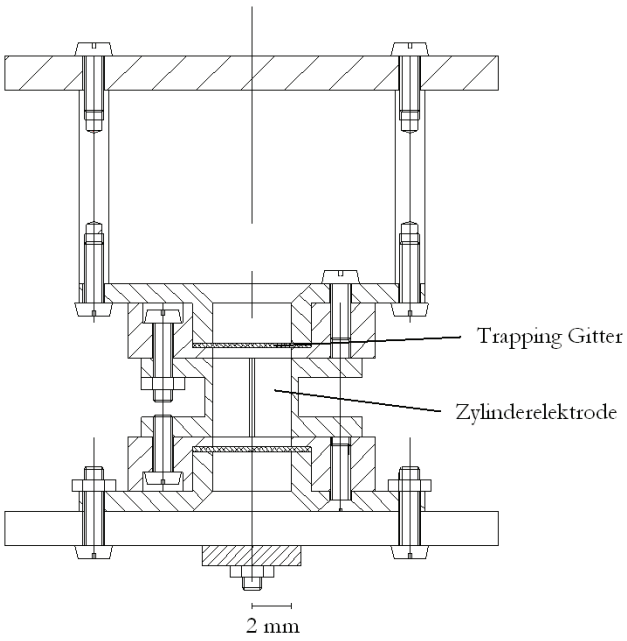


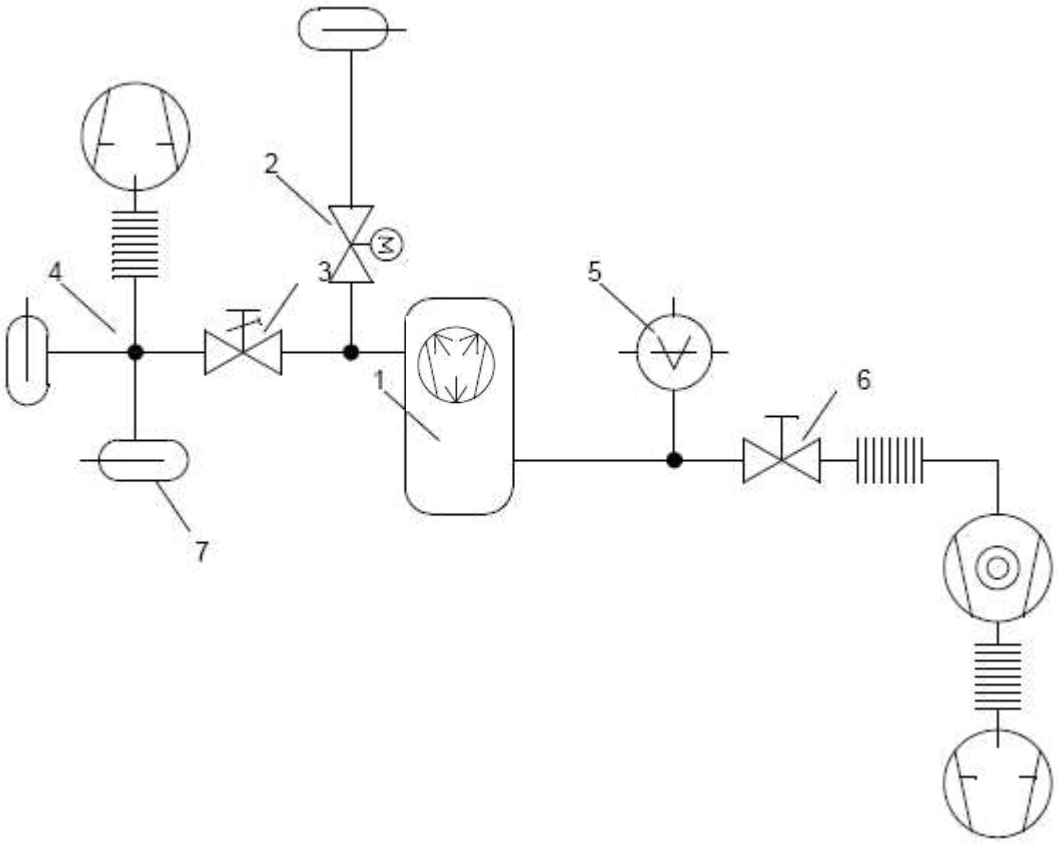
Abb. 3-2: Schema einer miniaturisierten ICR-Zelle.

Die Fourier-Transformation der Transienten erfolgte mit einem *Aspect 3000* 24 Bit Mikrocomputer verbunden mit einem 9 Bit A/D-Wandler mit einer maximalen Abtastfrequenz von 20 MHz. Der *Aspect 3000* erlaubt im Prinzip drei Betriebsarten: Breitband-, Schmalband- und Rapid Scan Detektion. Die beiden ersten sind Fourier-Transform Methoden. Bei der letzten handelt es sich um eine cw-Methode, die nicht mehr verwendet wird.

Ein Teil der ionenchemischen Messungen wurden außerdem mit einem mobilen ICR-Spektrometer der Firma Siemens durchgeführt. Das „Quantra" besitzt einen 1 Tesla Permanentmagneten. Das Vakuumsystem wird im Originalzustand mit einer Ionengetterpumpe evakuiert und besitzt ein Einlaßsystem mit zwei Piezoventilen für den gepulsten Einlaß gasförmiger Verbindungen, die jeweils nur eine kleine Gasmenge einlassen.

Für die Untersuchung von Ion/Molekülreaktionen musste das Spektrometer daher modifiziert werden (Abb. 3-3). Da hierfür ein kontinuierlicher Gaseinlaß nötig war, wurde eines der Piezoventile durch ein Leckventil mit zusätzlichem Vorvakuumsystem ersetzt.

Außerdem wurde eine externe Turbomolekularpumpe angebaut, um die Getterpumpe nicht zu überlasten. Die Druckmessung wurde durch eine ebenfalls extern angebrachte Bayard-Alpert-Druckmeßröhre übernommen.



1 Rezipient mit Getterpumpe
2 Piezoventil
3 Leckventil
4 Vorvakuumsystem
5 Druckmeßröhre
6 Absperrventil
7 Probenbehälter

Abb. 3-3: Schema des modifizierten Quantra-Spektrometers.

4 Ionenchemische Untersuchungen

4.1 ION/MOLEKÜLREAKTIONEN VON SILIZIUM- UND PHOSPHORVERBINDUNGEN.

Ion/Molekülreaktionen des Siliziums und Phosphors werden schon lange mit Methoden der Massenspektrometrie untersucht. Viele niedervalente ionische Spezies lassen sich auch nur in der Gasphase untersuchen, da sie in Lösung nicht zu isolieren sind. Um Ion/Molekülreaktionen über längere Zeiträume verfolgen zu können, sind Geräte besonders geeignet, die eine Speicherung der Ionen erlauben. Dazu zählen RF-Käfige („Ion Traps“) und Ionenzyclotronresonanzmassenspektrometer. Weitere Möglichkeiten sind Selected Ion Flow Tube (SIFT) und „Flowing-Afterglow“-Massenspektrometer. Alle Gerätetypen unterscheiden sich neben ihrem grundlegenden Funktionsprinzip vor allem in den Druckbereichen, in denen die IMR stattfinden.

In den Untersuchungen zu Ion/Molekülreaktionen des Siliziums werden zum Teil gravierende Unterschiede zum Verhalten des leichteren homologen Kohlenstoffs beschrieben. Wie zu erwarten geht das Silizium z.B. weniger Doppelbindungen ein, so dass mehr „nichtklassische“ verbrückte Strukturen gefunden werden. Außerdem werden sehr häufig Umlagerungen unter Protonen- oder Alkylgruppenwanderung beobachtet.

Untersuchungen eines SiH_4/CF_4 Gemisches von Krause und Lampe[11] mit einem Tandem-Massenspektrometer ergaben als Hauptreaktionen eine H^--Abspaltung vom SiH_4 durch fluorhaltige Kationen sowie eine F^--Abspaltung vom CF_4. durch Silyl-Kationen. Außerdem wurden diverse Produktionen detektiert, die aus einem Übergangszustand mit F- bzw. H-Brücken stammen müssen.

Gasphasen S_N2-Reaktionen an SiH_4 und CH_4 wurden von Bohme et al.[12] mit einem Flowing Afterglow Massenspektrometer untersucht. Im Gegensatz zum Kohlenstoff ist der Übergangszustand beim Silizium auch hier ein Minimum auf der Potentialhyperfläche.

In einer Untersuchung der Ion/Molekülreaktionen des SiF_4 von Reents und Mujsce[13] mit einem Nicolet FTMS wurden Halogenabspaltungsreaktionen sowie Anlagerungsreaktionen von SiF_3^+ gefunden. Dabei wurde auch ein fluorverbrücktes $Si_2F_7^+$ nachgewiesen. Entsprechende anionische Cluster-Ionen $F^-(SiF_4)_n$ konnten von Hiraoka und Yamabe et al.[14] dargestellt werden.

Die Reaktion von Alkylsilanen mit OH^- in der CI-Ionenquelle eines doppeltfokussierenden Massenspektrometers[15] führte zur Bildung von Siloxid-Anionen sowie zu Deprotonierung der Neutralverbindungen.

In einer Studie von Raghavachari[16] wurde die Potentialhyperfläche der Reaktion von Si^+ mit Methylsilan mit ab initio Methoden berechnet. Danach erfolgt zunächst eine Insertion des Si^+ in eine Si-H-Bindung. Daran schließen sich 1,2-H-Wanderungen sowie H_2-Abspaltung an. Als ionische Endprodukte werden $H_3C\text{-}SiH\text{-}Si^+$ und H_3CSi^+ vorhergesagt. Massenspektrometrische Untersuchungen von Armentrout et al.[17] haben diese Prognosen bestätigt.

Gasphasenreaktionen eines Silan/Propen Gemisches führten in Experimenten von Vaglio et al.[18] mit einem Ion Trap- und einem ICR-Massenspektrometer zu gemischten Silizium- und Kohlenwasserstoffhaltigen Produktionen. Von derselben Gruppe wurden auch die Reaktionen in einem Silan/Phosphan Gemisch untersucht[19], die u. a. zur Bildung von Ionen mit einer P-Si Bindung führen. Weitere Experimente[20] mit einem ternären Gemisch aus Silan, Phosphan und Propin ergaben diverse Si-C-P-Spezies.

Die generelle Lewis-Acidität von Silyl-Kationen ist aus der Literatur bekannt. Eine Arbeit von Speranza et al.[21] zeigt, dass SiF_3^+ als „Lewis-Supersäure“ betrachtet werden kann, die mit einer Vielzahl von Stickstoff- und Sauerstoffbasen reagiert und mit der sich auch z.B. CH_3^+ in der Gasphase generieren lässt.

Squires et al.[22] haben ein Flowing Afterglow Spektrometer benutzt, um die Bildung und Reaktionen pentakoordinierter Hydridosilikonate zu untersuchen.

Die Darstellung der Silikonate gelang durch Anlagerung von H^- oder anderen nukleophilen Anionen.

Die Lewis-Acidität von SiF_3^+ gegenüber CO wurde von Bohme et al.[23,24] in einer Selected Ion Flow Tube, sowie zusätzlich mit DFT Methoden erforscht. Die Ergebnisse zeigen, dass sich mit $SiF_3(CO)_2^+$ ein Kation mit fünffach koordiniertem Silizium erzeugen lässt.

Im Gegensatz zu Carbokationen zeigen siliziumhaltige Kationen (aus Siloxanen) häufig 1,3-Methyltransferreaktionen, wie in einem Artikel von Audier et al.[25] über Experimente mit einem doppeltfokussierenden Massenspektrometer beschrieben wurde. Dasselbe gilt entsprechend für 1,3-Protonenübertragungen zwischen zwei Siloxansauerstoffen[26].

Ausgehend von einem eingangs gebildeten Ion-Molekül-Komplex verläuft die Reaktion von Si^+ mit NF_3 in einer Kaskade von Fluor- bzw. Fluoridabspaltungen mit dem Endprodukt SiF_4. Antoniotti et al.[27] haben diese Reaktionen mit einer Ion Trap analysiert und mit MP2-Rechnungen unterstützt.

Silan-Anionen sind auch in der Lage mit Diboran als Lewis-Basen zu reagieren, wie von Operti et al.[28] nachgewiesen wurde. Dabei bilden sich gemischte Anionen unter Abspaltung von BH_3 und H_2. Mehrfach geladene Anionen des Siliziums sind mittlerweile ebenfalls bekannt. So haben Gnaser et al.[29] ein SiF_6^{2-} mit einem Beschleuniger-Massenspektrometer detektiert.

Ab initio Rechnungen für halogenierte Silane des Typs SiH_mX_n $(m+n=4)$[30,31] haben gezeigt, dass für die Molekülionen nichtklassische Strukturen energetisch bevorzugt sind, in denen eine H_2- oder HX-Abspaltung bereits vorgeprägt ist.

Weitere Quellen, besonders zu den Themen Fluoralkylsilane und formal hypervalente Siliziumverbindungen, finden sich im Ionenchemieteil.

In einem Artikel von Mathews[32] wurde die Lewis-Basizität des PCl_3 anhand seiner Ion/Molekülreaktionen verdeutlicht. Gleichzeitig wurde die Bildung von Clusterionen des $POCl_3$ und $PSCl_3$ beobachtet. Die ICR-Spektren des Trimethylphosphins[33] zeigen die Bildung von Phosphoniumionen PR_4^+, sowie Ionen des Typs $P_2R_n^+$ (n=3-6) mit einer P-P-Bindung, die durch elektrophilen Angriff eines Primärions auf ein neutrales Molekül entstehen. Methyl- und Dimethylphosphin reagieren ähnlich[34]. Ion/Molekülreaktionen unter $P(CH_3)_2^+$-transfer wurden in ICR-Spektren des Tetramethyldiphosphans beobachtet[35]. Eine ICR-spektrometrische Untersuchung des Trimethylmethylenphosphorans hat gezeigt, dass der Ylid-Charakter des Phosphorans durch die Ionisierung verloren geht[36]. Die sich in Ion/Molekülreaktionen bildenden Produktionen haben häufig eine cyclische Phosphiran-Struktur.

Braumann et al.[37] haben mittels ICR-Spektrometrie gezeigt, dass die Hydrolyse von Phosphorsäureestern in der Gasphase so verläuft wie in Lösung.

Die Gasphasenreaktionen verschiedener Phosphite und Phosphate wurden von Beauchamp et al.[38] ebenfalls mit einem ICR-Spektrometer untersucht. Dabei wurde ebenfalls hauptsächlich die Bildung von Phosphoniumionen beobachtet sowie protonen- bzw. sauerstoffverbrückte Clusterionen. Die Ergebnisse wurden von Operti et al.[39] in einer Untersuchung über Phosphorsäureester mit einem Ion Trap Massenspektrometer reproduziert. Von der Arbeitsgruppe um Beauchamp[40] wurde auch die Reaktion des Trimethylphosphats mit Anionen erforscht. Dabei stellte sich heraus, dass in der Gasphase, anders als in Lösung, der Angriff des Nukleophils hauptsächlich am Kohlenstoff stattfindet. Als Begründung wurde die bessere Solvatisierung des Übergangszustandes mit fünffach koordiniertem Phosphor in Lösung diskutiert. Lum und Grabowski[41] kommen für $(CH_3O)_3PO$ zum selben Ergebnis und machen dafür auch den Einfluß der Abgangsgruppe verantwortlich.

O´Hair et al.[42] haben Bis- und Tris(methylen)metaphosphitanionen in der Gasphase erzeugt und deren Struktur mit ab initio Methoden berechnet. Die Ergebnisse zeigen einen starken Doppelbindungscharakter der Methylen-Gruppen zum Phosphor.

Anhand der Ion/Molekülreaktionen von As- und P-Clusterionen mit Charge-Transfer Reagentien haben Eyler et al.[43] die Ionisierungspotentiale der Clusterionen mit ICR-Methoden bestimmt.

Acacem et al.[44] haben berechnet, dass im Gegensatz zu den Alkylphosphaten im Falle der Reaktion des H_3PO mit Anionen die Struktur mit fünffach koordiniertem Phosphor stabiler ist.

Auch Additionsreaktionen an Phosphorane unter Bildung eines Anions mit sechsfach koordiniertem Phosphor wurden massenspektrometrisch untersucht, z.B. von Miller et al.[45] anhand des PF_5.

Im Gegensatz zu den entsprechenden Spezies des Sauerstoffs und Schwefels zeigt das distonische Phosphoniumion $^{\cdot}CH_2PH_3^+$ keine schnelle Umwandlung in das Isomere $CH_3PH_2^{\cdot+}$, sowie ein eigenständiges Reaktionsverhalten. Schweighofer et al.[46] haben in einem ICR-Spektrometer mit Doppelzelle sowohl Radikalabspaltung von Neutralmolekülen als auch Protonentransferreaktionen beobachtet.

Li et al.[47] haben demonstriert, dass die Art des Substituenten X in $R_3P\text{-}X^{\cdot+}$ großen Einfluß auf die Isomerisierung des Radikalkations zu einer distonischen Struktur mit dem radikalischen Zentrum am Kohlenstoff hat.

Die Ion/Molekülreaktionen von P^+, PH^+, PH_2^+ und PH_3^+ mit PH_3 wurden von Antoniotti et al.[48,49,50] massenspektrometrisch und mit ab initio Methoden untersucht. Dabei bildeten sich diverse Produktionen mit P-P-Einfach- und Doppelbindungen, die z.B. unter H_2-Abspaltung oder H-Wanderung weiter reagieren. Speranza et al.[51] haben die Reaktionen des PF^+ und PF_2^+ mit Lewis-Basen wie H_2O und NH_3 verfolgt und die Strukturen und relativen Energien der beteiligten Ionen mit der Gaussian-Methode berechnet.

Viggiano und Morris[52] haben für $POCl_3$ Elektronentransfer zu $POCl_3^-$ sowie mehrere dissoziative Reaktionspfade gefunden. Die Bildung von Clusterionen wurde ebenfalls beobachtet. Ebenfalls von Viggiano et al.[53,54] stammen zwei Studien über Phosphoroxydchlorid-Anionen in einem SIFT-Spektrometer. Darin wurden die Reaktionen von $PO_xCl_y^-$-Ionen mit Singulett- und Triplett-Sauerstoff, Ozon, sowie H_2O und Cl_2 untersucht.

Von Cooks et al.[55] wurden die Phosphoniumionen $CH_3P(O)OCH_3^+$ und $CH_3OP(O)OCH_3^+$ für Transacetalisierungen in der Gasphase verwendet („Eberlin-Reaktion"). Eine mögliche Anwendung für diese Art Reaktion ist die verbesserte Detektion von Nervengasen[56,57].

Gevrey et al.[58] haben die Ion/Molekülreaktionen des $(HO)_2PO^+$ mit Methanol verfolgt. Das Phosphoniumion, das aus Trimethylphosphit generiert wurde, reagiert in einer Folge von drei Methanoladditionen/Wassereliminierungen zum protonierten Trimethylphosphat. Zum selben Produkt kommt man in der Reaktion von $(H_3CO)_2PO^+$ mit α,β-ungesättigten Estern[59].

Die Gasphasenreaktionen des $(H_3CO)_2PO^+$ mit aromatischen Kohlenwasserstoffen wurden ebenfalls untersucht[60] und führten, abhängig von der Ionisierungsenergie des Aromaten, zu Ladungsaustauschreaktionen oder zu Adduktbildung und darauffolgender Abspaltung von Methanol.

4.2 PHOSPHANE UND PHOSPHORANIDE

Phosphane finden allgemein Verwendung z. B. in der organischen Chemie als Bestandteil von Rh-Katalysatoren für die Hydroformylierung von Alkenen („Wilkinson´s Catalyst“)[61,62]. Eine weitere Anwendung ist die Dotierung von Halbleitern für die Erzeugung von p-n-Übergängen.

Ein Ziel dieser Arbeit war, zu untersuchen, ob sich in der Gasphase Phosphoranide[63] bilden lassen. Dies sind hypervalente Verbindungen des dreiwertigen Phosphors, die also nach der VB-Theorie auf der äußeren Elektronenschale mehr als 8 Elektronen tragen.

Die hypervalenten Verbindungen sowohl des Phosphors als auch des Siliziums lassen sich als Modellverbindungen für den Übergangszustand einer S_N2-Reaktion ansehen. Besonders beim Silizium ist die Bildung solcher Produkte nicht ungewöhnlich.

Nach der Nomenklatur von Martin et al.[64] handelt es sich bei einem Phosphoranid um ein 10-P-4 System. Die vier Liganden und das freie Elektronenpaar bilden eine pseudotrigonalbipyramidale Struktur. Die Bindung der axialen Liganden wird hier am besten als eine 3-Zentren-4-Elektronen-Bindung beschrieben[65].

Phosphoranide lassen sich präparativ darstellen durch Deprotonierung von λ^5-Phosphanen, die eine C-H-Bindung besitzen oder durch nukleophile Addition an ein λ^3-Phosphan.

Die hypervalenten Phosphor(III)-Verbindungen können evtl. als Vorstufen für Difluormethylenphosphane dienen, die in der präparativen organischen Chemie als Quelle für Difluorcarben[66] oder in Wittig-Reaktionen Verwendung finden.

CF_3-substituierte Phosphoranide $[R_3(CF_3)P]^-$ sind in kondensierter Phase durch Addition von aus $CF_3Si(CH_3)_3$ generiertem CF_3^- an Phosphane dargestellt worden[92].

4.2.1 POSITIVE IONEN DES CHLOR-BIS(TRIFLUORMETHYL)PHOSPHANS

Die Reaktionen des $(CF_3)_2PCl$ wurden bei Drücken zwischen 10^{-8} und 10^{-6} mbar untersucht. Die Ionisierung erfolgte durch Elektronenstoßionisation und der zeitliche Verlauf der Ion/Molekülreaktionen der gebildeten Primärionen wurde untersucht. Es wurden im Wesentlichen die bereits aus der Literatur bekannten[67] Ionen gefunden (Tabelle 4-1). Da diese Massenspektren mit einem Sektorfeldgerät gemessen wurden, konnten Reaktionen der gebildeten Primärionen nur indirekt beobachtet werden, etwa über metastabile Zerfälle. Die ICR-Technik hingegen erlaubt über die Verfolgung der Ionenintensitäten die Zuordnung von Edukt- und Produktionen in Ion/Molekülreaktionen.

	m/z (gemessen)	m/z (berechnet)	Δ m/z
F_2P^+	68,965	68,970	0,005
CF_3^+	68,990	68,995	0,005
$^{35}ClFP^+$	84,938	84,941	0,003
$^{37}ClFP^+$	86,933	86,938	0,005
$(CF_3)P^+$	99,968	99,968	0,000
$^{35}ClCF_2P^+$	115,929	115,939	0,010
$^{37}ClCF_2\ P^+$	117,932	117,936	0,004
$^{35}ClCF_3P^+$	134,927	134,937	0,010
$^{37}ClCF_3P^+$	136,934	136,934	0,000
$(CF_3)_2P^+$	168,959	168,964	0,005
$^{35}ClC_2F_5P^+$	184,931	184,934	0,003
$^{37}ClC_2F_5P^+$	186,903	186,931	0,027
$^{35}Cl(CF_3)_2P^+$	203,915	203,933	0,018
$^{37}Cl(CF_3)_2P^+$	205,908	205,930	0,022

Tabelle 4-1: Positive Ionen des $(CF_3)_2PCl$

Im Gegensatz zu dieser Untersuchung mit einem Sektorfeldgerät wurden deutlich unterschiedliche Intensitäten beobachtet. So wurde etwa das Ion mit der größten Intensität in den ICR-Spektren (m/z = 185) von Cavell et al. gar nicht gefunden, sondern nur als Zwischenprodukt formuliert.

Der Reaktionsverlauf bei 1,1x10^{-6} mbar zeigt, dass m/z = 69 sowie 85 und 87 offenbar als Primärionen gebildet werden (Abb. 4-1).

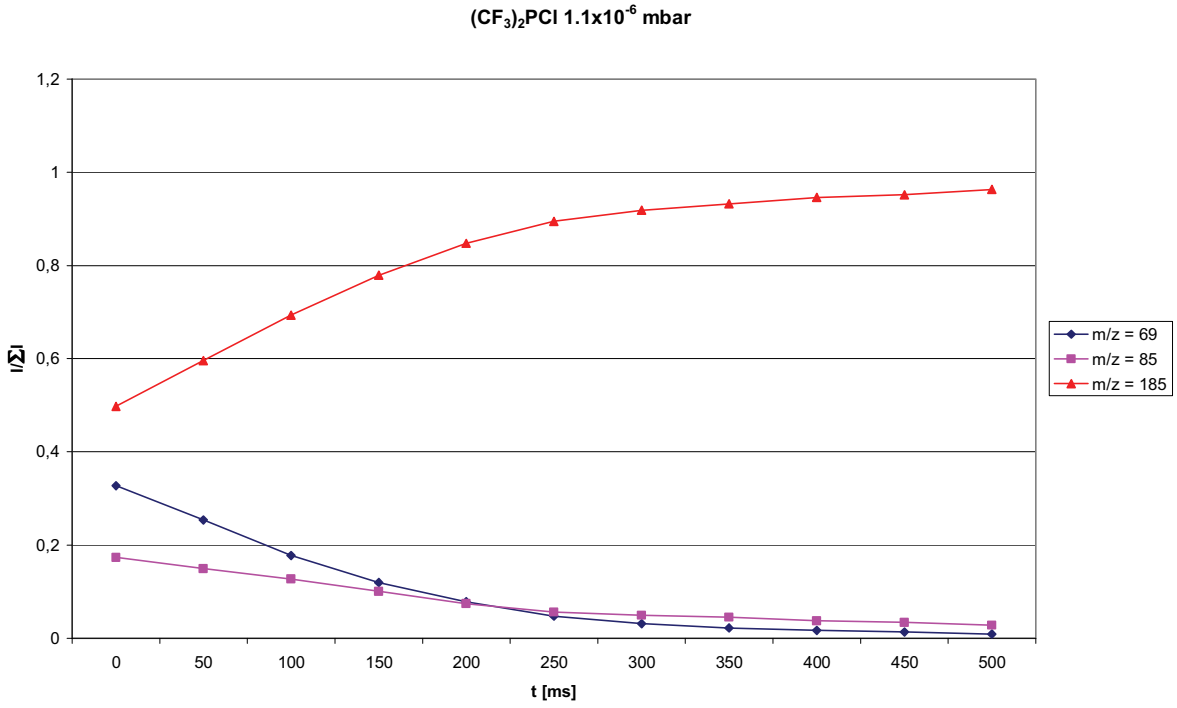
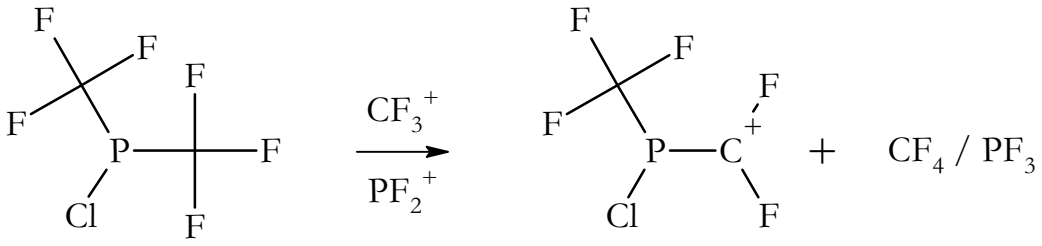


Abb. 4-1: Normierte Intensitäten der Ionen des $(CF_3)_2PCl$ bei 1,1 x 10^{-6} mbar

Innerhalb von einer halben Sekunde reagieren beide ab und gleichzeitig steigt die Intensität von m/z = 185. Das ist ein deutliches Indiz dafür, dass m/z = 185 das Produkt einer Ion/Molekülreaktion ist. Dabei handelt es sich um eine Fluoridabstraktion von neutralem $(CF_3)_2PCl$. Das Ion bei m/z = 69 ist entweder CF_3^+ oder PF_2^+. Beide wurden beobachtet und mit beiden ist eine derartige Reaktion denkbar (Abb. 4-2):



$(CF_3)_2PCl + CF_3^+ \longrightarrow CF_3PClCF_2^+ + CF_4 \qquad \Delta E = -0{,}045$ kcal/mol

$(CF_3)_2PCl + PF_2^+ \longrightarrow CF_3PClCF_2^+ + PF_3 \qquad \Delta E = -0{,}046$ kcal/mol

Abb. 4-2: Reaktionsschema der F^--Abstraktion von $(CF_3)_2PCl$ mit Reaktionsenergien aus DFT-Rechnungen

Die Analyse der Bindungsordnung mit Gaussian zeigt, dass bei Ionen wie dem der Masse 185 bzw. 187 die positive Ladung eher am Kohlenstoff lokalisiert ist:

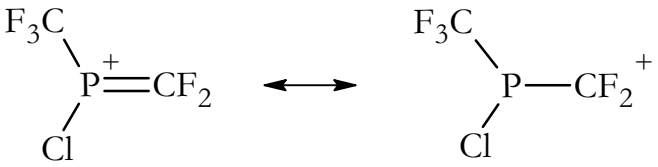


Abb. 4-3: Strukturvorschlag für das Ion mit m/z = 185 bzw. 187.

In geringem Maße wird $PClF^+$ außerdem auch als Sekundärion (unter Abspaltung von C_2F_4) aus dem Ion mit m/z = 185 gebildet, wie Abb. 4-4 zeigt.

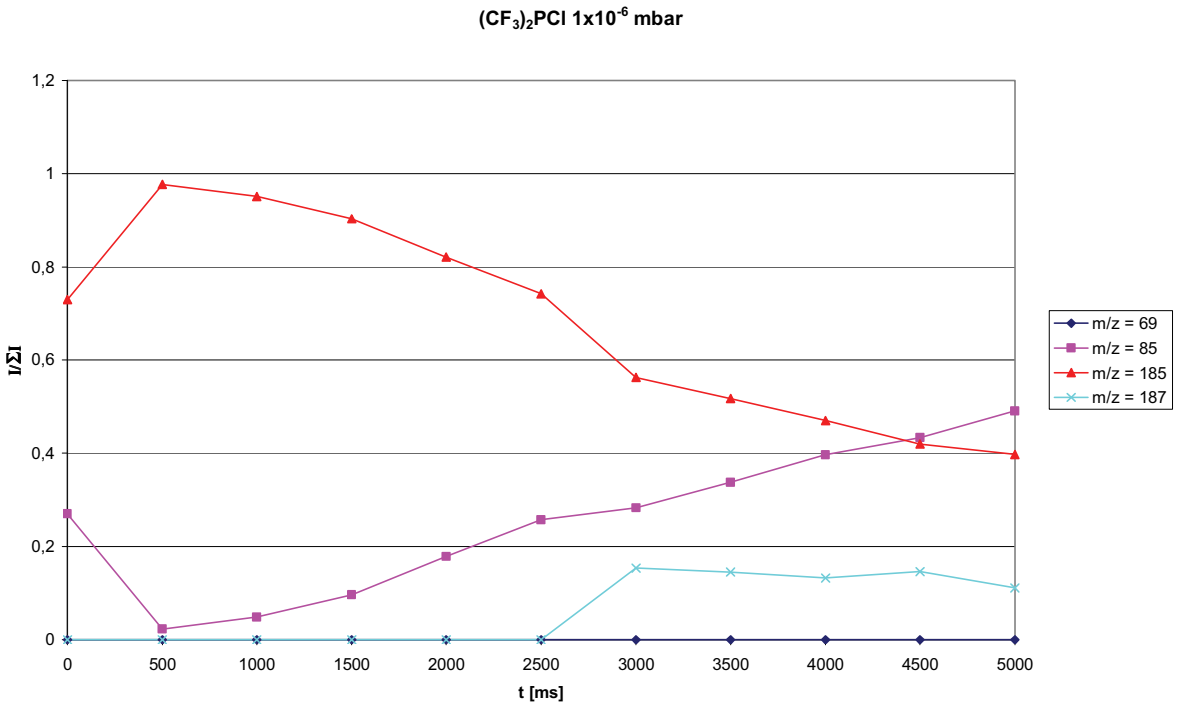


Abb. 4-4: Normierte Intensitäten der Ionen des $(CF_3)_2PCl$ bei 1 x 10^{-6} mbar.

Dem Molekülion stehen mehrere Reaktionspfade offen. Es kann unter CF_4-Abspaltung zu m/z = 116 bzw. 118 reagieren oder unter CF_3-Abspaltung zu m/z = 135 bzw. 137. Beide Reaktionen sind aber stark endotherm. Daher sind die Reaktionen zu $PFCl^+$ bzw. CF_2PCl^+ wahrscheinlicher (Abb. 4-5).

Eine Abspaltung von ClF aus m/z = 185 wurde dagegen nicht beobachtet. Sie wäre zwar denkbar und würde zu dem vom $(CF_3)_3P$ bekannten $C_2F_4P^+$ der Masse 131 führen, ist aber energetisch ausgesprochen ungünstig.

$(CF_3)_2PCl^{+\cdot}$ ⟶ $CF_3PClCF_2^{+}$ + $F^{\cdot}$ ΔE = 70,07 kcal/Mol
m/z = 204 m/z = 185

$(CF_3)_2PCl^{+\cdot}$ ⟶ CF_3PCl^{+} + $CF_3^{\cdot}$ ΔE = 40,47 kcal/Mol
m/z = 204 m/z = 135

$(CF_3)_2PCl^{+\cdot}$ ⟶ CF_2PCl^{+} + CF_4 ΔE = -4,65 kcal/Mol
m/z = 204 m/z = 116

$(CF_3)_2PCl^{+\cdot}$ ⟶ $FPCl^{+}$ + $C_2F_5^{\cdot}$ ΔE = -2,37 kcal/Mol
m/z = 204 m/z = 85

Abb. 4-5: Mögliche Reaktionen des Molekülions $(CF_3)_2PCl^{+\cdot}$ und Reaktionsenergien aus DFT-Rechnungen.

Weiterhin gibt es diverse Ionen bei m/z oberhalb der Masse des Molekülions (Abb. 4-6). Dabei handelt es sich um Produkte von Ion/Molekülreaktionen, die zum großen Teil nicht zugeordnet werden konnten.

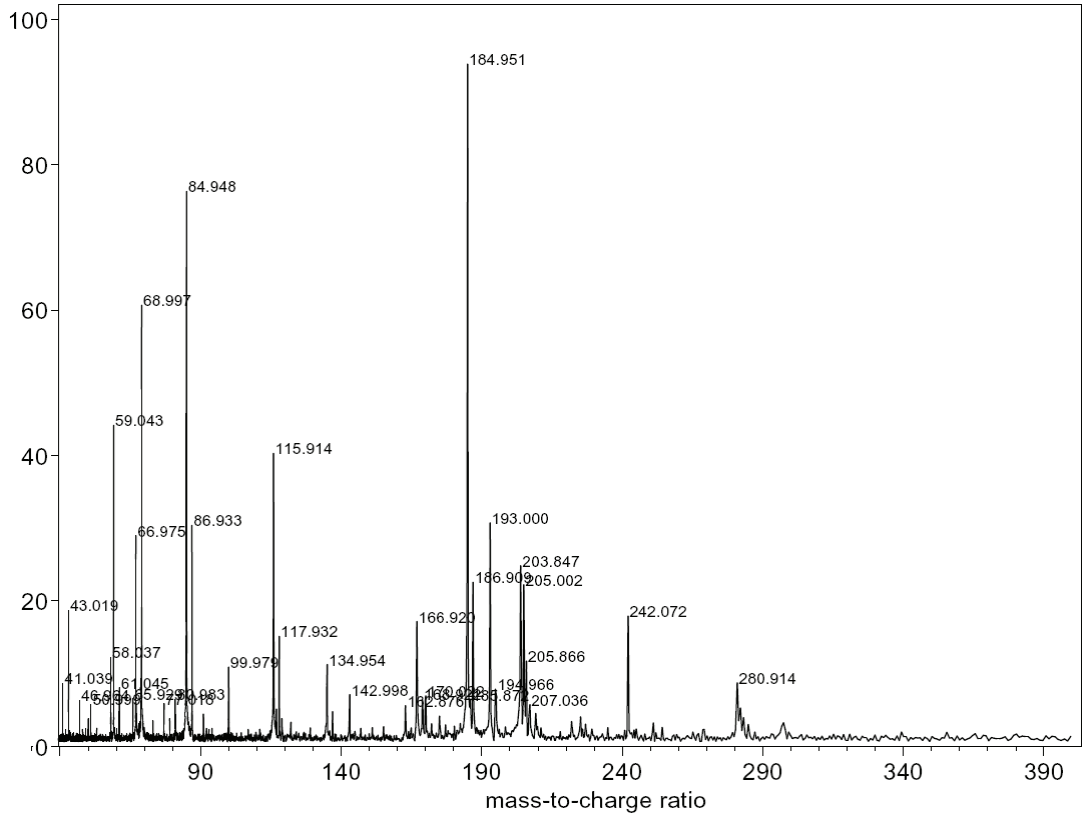


Abb. 4-6: Spektrum des $(CF_3)_2PCl$ ohne Delay.

Für das Ion bei m/z = 339 sind zwei Strukturen und zwei Reaktionspfade denkbar. Entweder es handelt sich um ein Addukt des Fragmentes mit m/z= 135 mit $(CF_3)_2PCl$ zu einem fluorverbrückten Ion (Abb. 4-7a) oder dem Kation des Diphosphans (Abb. 4-7b):

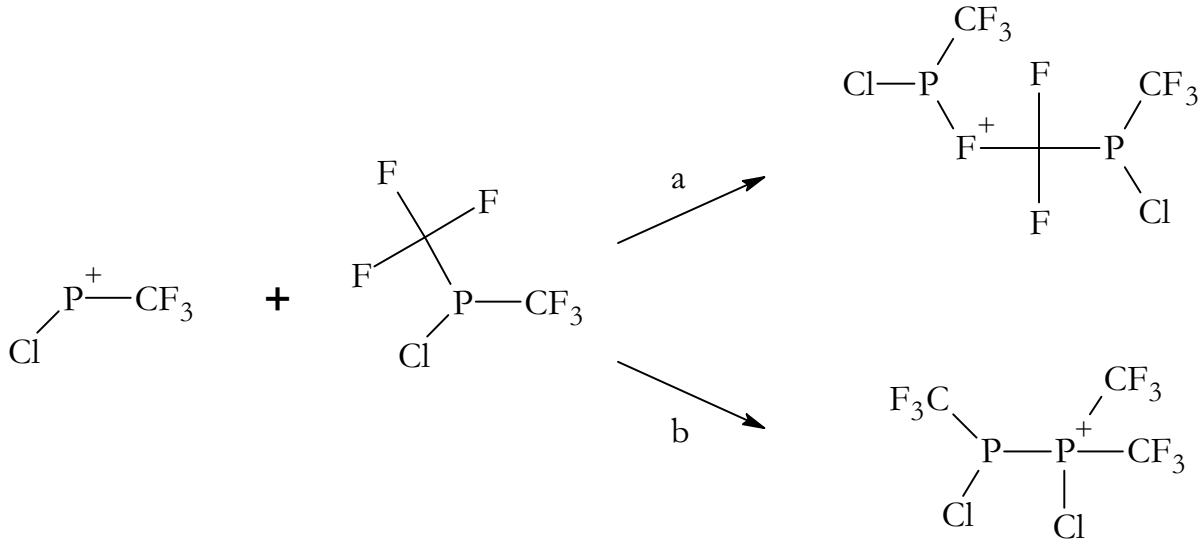


Abb. 4-7: Schema der Reaktion des CF_3PCl^+ mit $(CF_3)_2PCl$.

Oder es reagiert, wie von Kanawati[70] analog für das $(CF_3)_3P$ formuliert, das Ion mit m/z = 185 mit einem Neutralteilchen unter CF_2-Abspaltung (Abb. 4-8):

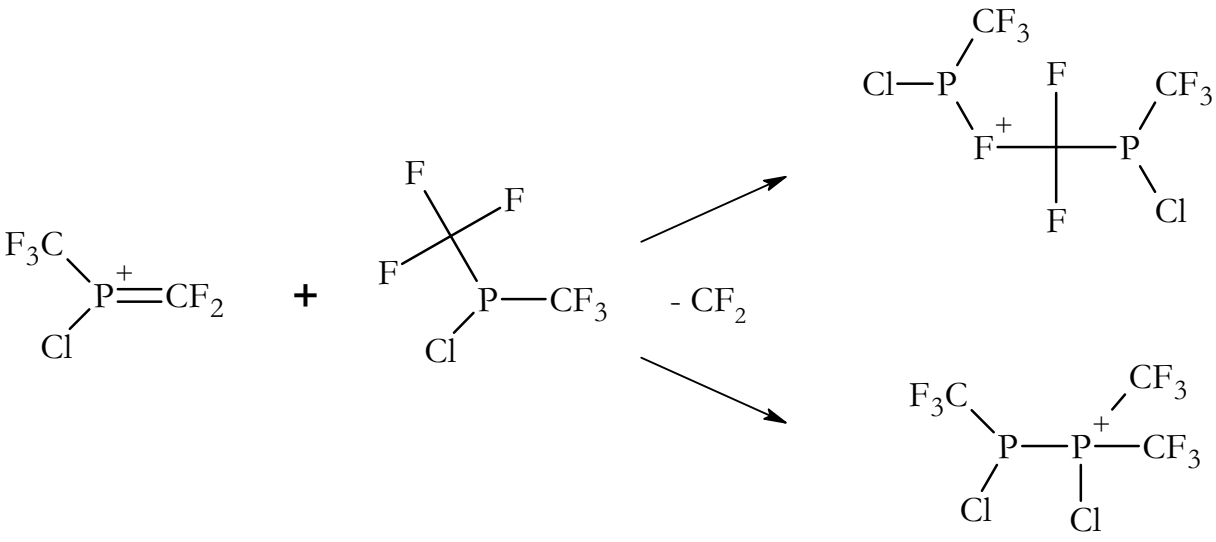


Abb. 4-8: Schema der Reaktion des $CF_3PClCF_2^+$ mit $(CF_3)_2PCl$.

Die Ergebnisse von DFT-Rechnungen weisen darauf hin, dass es sich bei dem Ion mit m/z = 339 um das Produkt einer Ion/Molekülreaktion des $(CF_3)PCl^+$ mit neutralem $(CF_3)_2PCl$ handelt. Dabei ist die Bildung des Diphosphan-Kations (b) um 10,5 kcal/Mol bevorzugt. Der alternative Reaktionspfad des $(CF_3)PClCF_2^+$ unter CF_2-Abspaltung ließ sich durch die Rechnungen nicht bestätigen.

4.2.2 NEGATIVE IONEN DES CHLOR-BIS(TRIFLUORMETHYL)PHOSPHANS

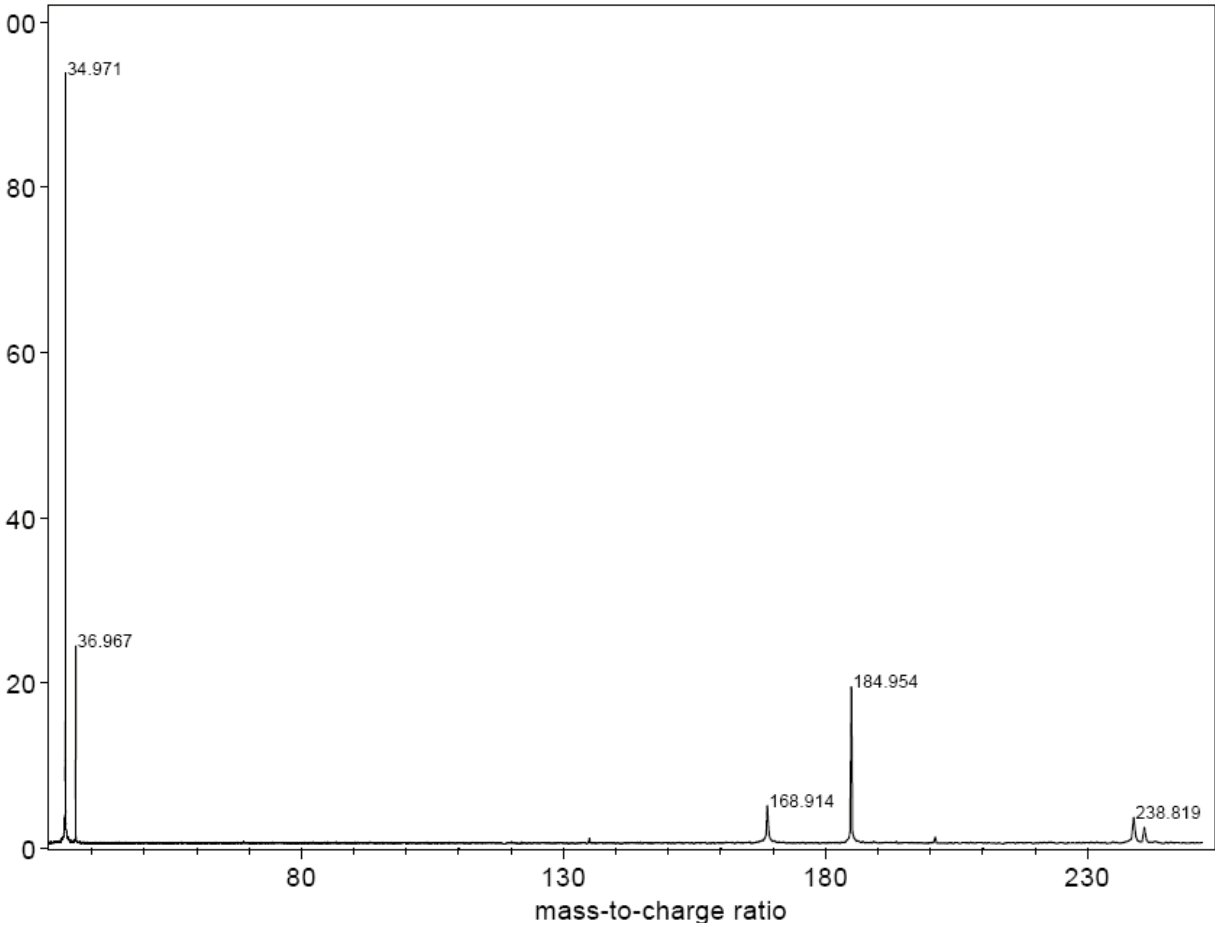


Abb. 4-9: Spektrum von $(CF_3)_2PCl$ bei 5 x 10^{-8} mbar ohne Reaktionsdelay.

Im Negativmodus ist vor allem Cl^- das dominante Primärion. Außerdem sieht man bei m/z = 169 das Phosphid $(CF_3)_2P^-$ und m/z = 185 (Abb. 4-9, Tabelle 4-2)). Dabei handelt es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um $(CF_3)_2PO^-$, also ein Hydrolyseprodukt aus Resten von Wasser im Einlaßsystem, da es kein Spektrum mit m/z = 185 **und** 187 gibt. Der Peak mit dem schwereren ^{37}Cl, der bei $(CF_3)\underline{Cl}PCF_2^-$ zu sehen sein müsste, fehlt also. Aus dem gleichen Grund wird auch der große Produktionenpeak bei m/z = 371 vermutlich nicht durch ein chlorhaltiges Ion verursacht. Eine mögliche Struktur ist ein H-verbrücktes Dimer von m/z = 185 (Abb. 4-10).

	m/z (gemessen)	m/z (berechnet)
$^{35}Cl^-$	34,971	34,969
$^{37}Cl^-$	36,967	36,967
$CF_3P^{35}Cl$	134,974	134,938
$(CF_3)_2P^-$	168,914	168,965
$(CF_3)_2PO^-$	184,954	184,960
$^{35}Cl_2(CF_3)_2P^-$	238,870	238,902
$^{37}Cl^{35}Cl(CF_3)_2P^-$	240,867	240,900
$^{37}Cl_2(CF_3)_2P^-$	242,889	242,897
$[(CF_3)_2PO]_2H^-$	371,164	371,112

Tabelle 4-2: Negative Ionen des $(CF_3)_2PCl$.

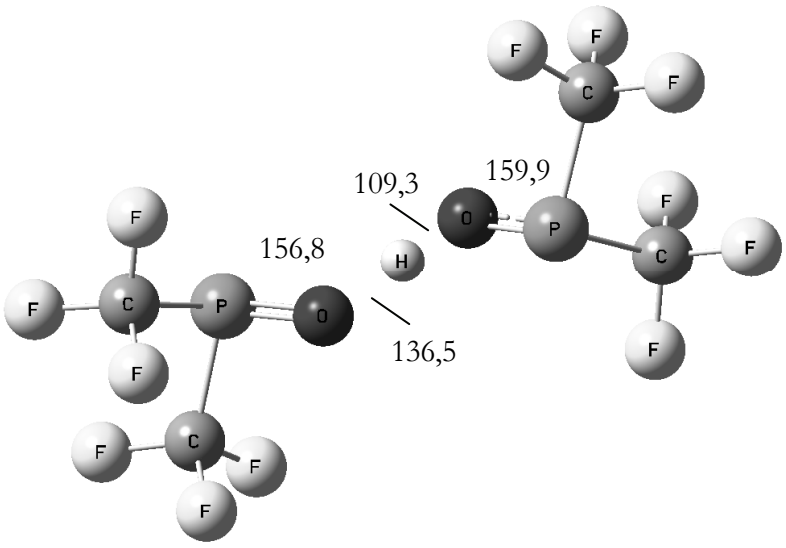


Abb. 4-10: Optimierte Geometrie des H-verbrückten Dimeren $[(CF_3)_2PO]H^-$ mit berechneten Bindungslängen in pm.

$(CF_3)_2PO^-$ ist das Anion der Bis(trifluormethyl)phosphinigen Säure. Dieses Tautomer wird stabilisiert durch die stark elektronenziehenden CF_3-Gruppen[68,69].

Weiterhin beobachtet man Chloridtransferreaktionen, die zu dem Phosphoranid $(CF_3)_2PCl_2^-$ führen (Abb. 4-11 u. 12): m/z = 239, 241 und 243.

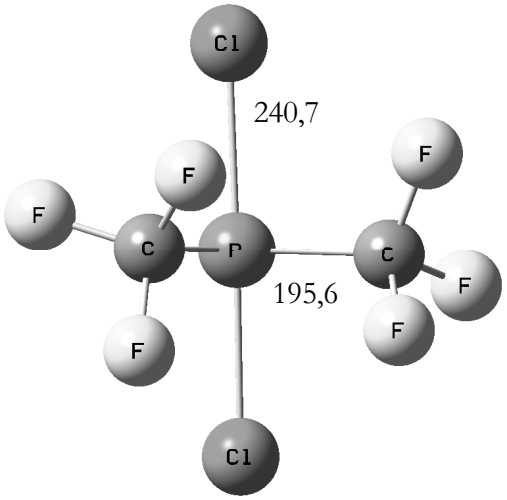


Abb. 4-11: Optimierte Geometrie des Phosphoranids $(CF_3)_2PCl_2^-$.

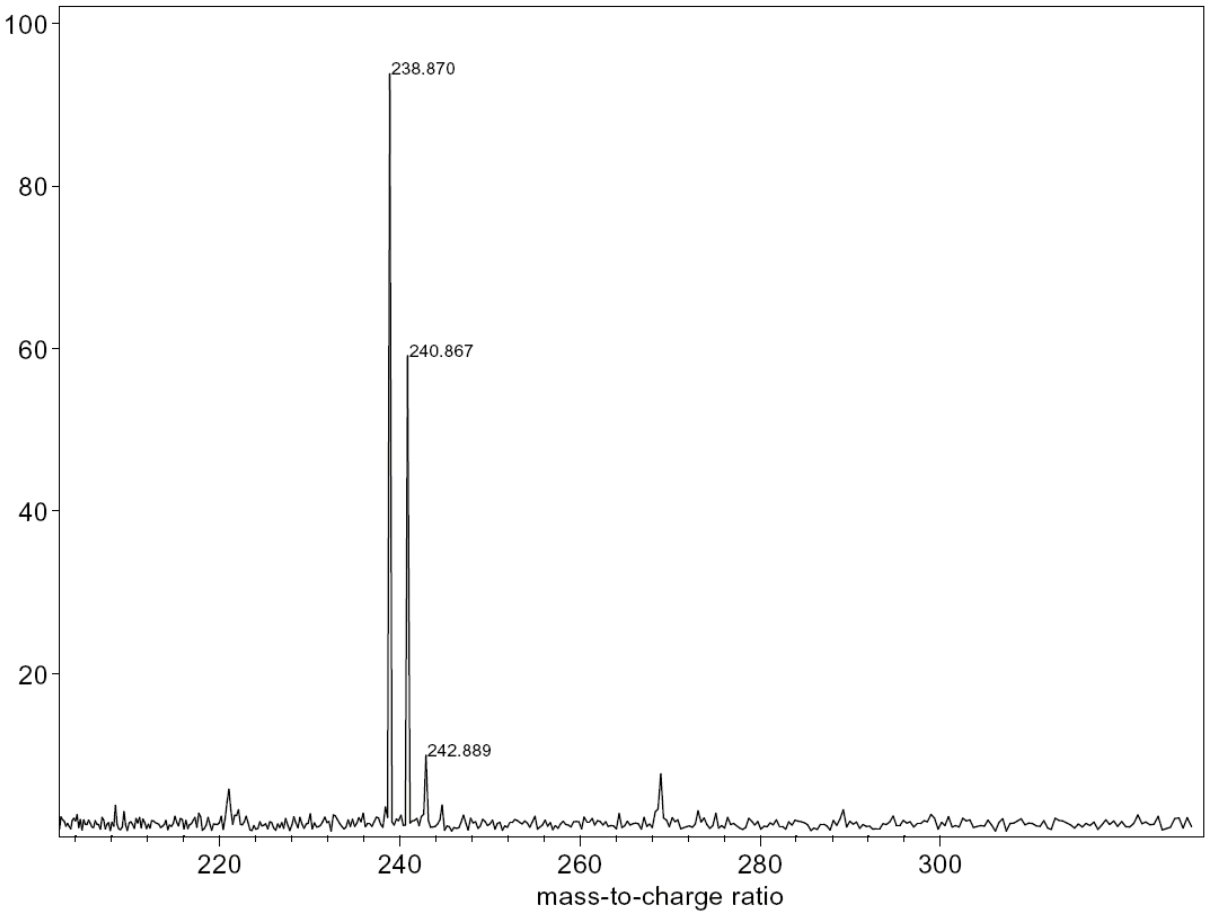


Abb. 4-12: Isotopenpeaks des $(CF_3)_2PCl_2^-$ bei 4 x 10^{-7} mbar.

Solche Spezies mit Cl- und CF_3-Gruppen am Phosphor sind bislang nicht bekannt. Im Gegensatz zu den Reaktionen des $(CF_3)_3P$ mit CF_3^- passieren diese Additionen ohne dass eine Anregung der Chlorid-Ionen nötig ist.

$$(CF_3)_2PCl + Cl^- \longrightarrow (CF_3)_2P(Cl)_2^- \qquad \Delta E = -27{,}8 \text{ kcal/mol}$$

Abb. 4-13: mit Gaussian berechnete Reaktionsenergie für die Anlagerung von Cl^- an $(CF_3)_2PCl$

In sehr geringem Maße kommt es auch zu einer F^--Anlagerung, die das Ion bei m/z = 223 ergibt (Abb. 4 -14). Ein Ion bei m/z = 273 wurde dagegen nicht beobachtet. Eine Addition von CF_3^- findet also, ebenso wie beim $(CF_3)_3P$, nicht statt, sondern nur eine Reaktion unter CF_2-Eliminierung.

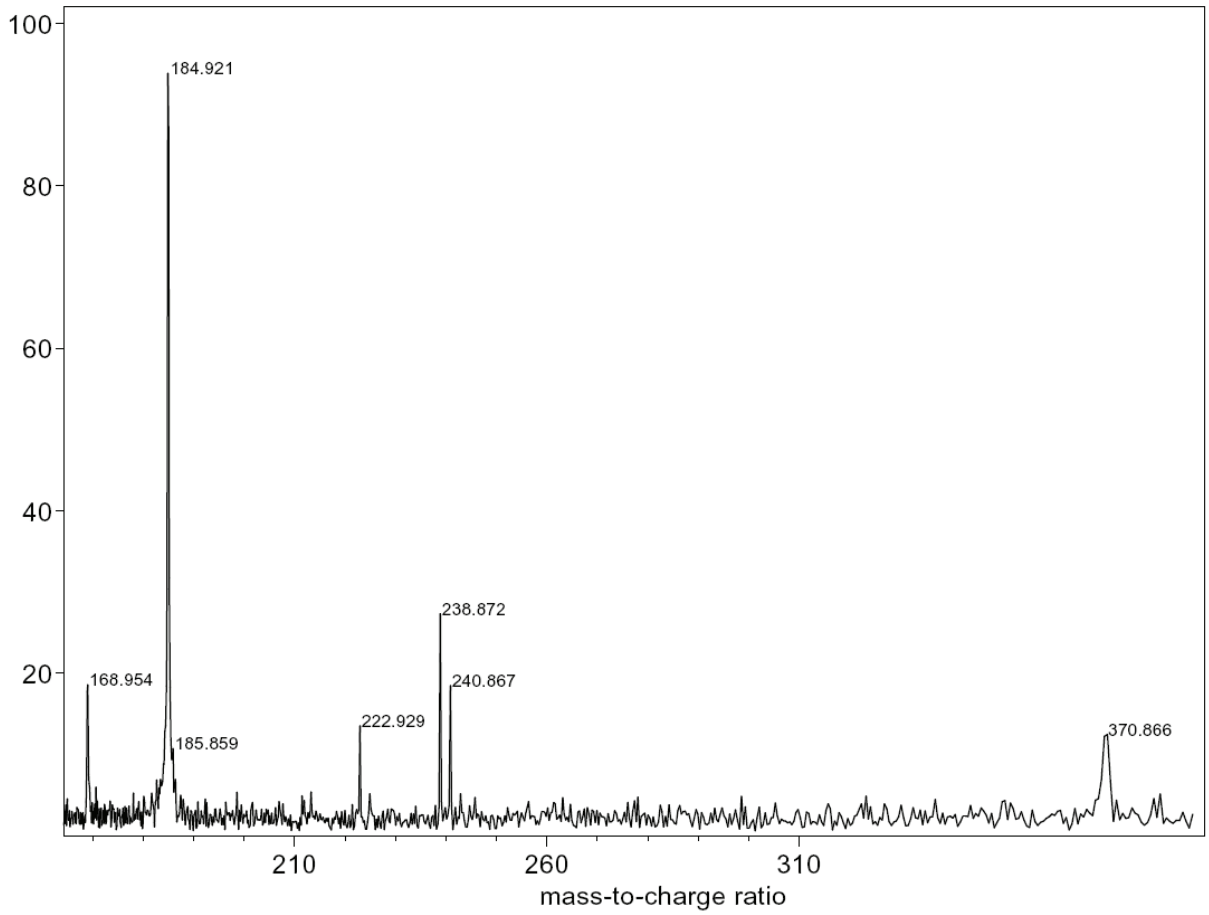


Abb. 4-14: Spektrum von $(CF_3)_2PCl$ bei $6x10^{-8}$ mbar mit einem Peak des $(CF_3)_2PCl_2^-$ bei m/z = 223.

4.2.3 POSITIVE IONEN DES TRIS(TRIFLUORMETHYL)PHOSPHANS

Eine Übersicht der positiven Ionenchemie des $(CF_3)_3P$ gibt es bereits in einer weiteren Arbeit[70] sowie ebenfalls eine Liste der positiven Ionen bei Cavell et al.. Das Spektrum des $(CF_3)_3P$ zeigt neben dem Molekülion eine Reihe von Fragmentionen (Tabelle 4-3).

	m/z (gemessen)	m/z (berechnet)	% rel. Intensität
F_2P^+	68,969	68,970	27,90
CF_3^+	68,993	68,995	100,00
$(CF_3)P^+$	99,966	99,968	16,60
$C_2F_4P^+$	130,965	130,967	59,20
$(CF_3)CF_2P^+$	149,960	149,965	9,30
$(CF_3)_2CF_2P^+$	218,941	218,960	62,50
$(CF_3)_3P^+$	237,925	237,959	4,10

Tabelle 4-3: Positive Ionen des $(CF_3)_3P$.

Phosphonium-Ionen sind die stabilsten Produkte. Die Ionen mit m/z = 131 $[C_2F_4P]^+$ und 219 $[(CF_3)_2P{=}CF_2]^+$ tauchen nicht nur als Primärionen auf, sondern auch als Produkte von Ion/Molekülreaktionen. Der Intensitätsverlauf (Abb. 4-15 u. 16) lässt darauf schließen, dass CF_3^+ oder PF_2^+ (s.o.) als Primärion gebildet wird und von einem neutralen $(CF_3)_3P$ ein F^- abspaltet. Dies lässt sich auch durch DFT-Berechnungen der Reaktionsenergien stützen (Abb. 4-17 u. 18). Die F^--Abspaltung ergibt das Phosphonium-Ion. $(CF_3)_2PCF_2^+$ Dieses reagiert jedoch, anders als das entsprechende Produktion des $(CF_3)_2PCl$, weiter zu m/z = 131 $(C_2F_4P)^+$ (Abb. 4-19):

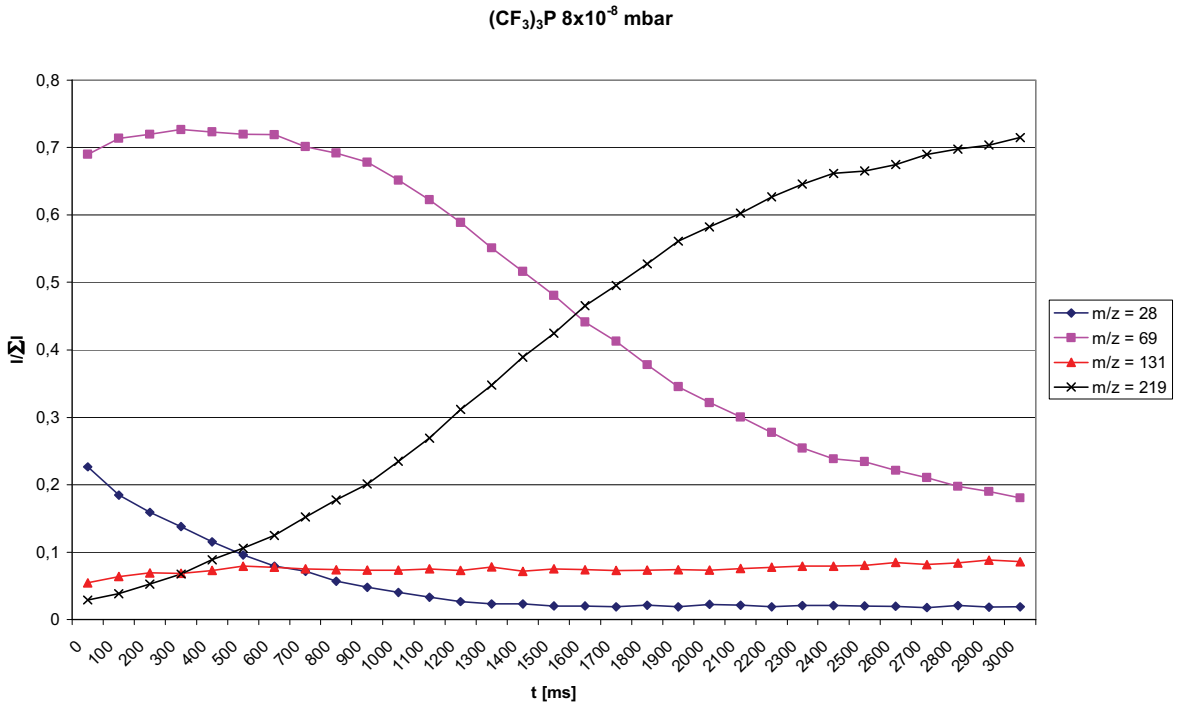


Abb. 4-15: Normierte Intensitäten der Ionen des $(CF_3)_3P$ bei 8 x 10^{-8} mbar.

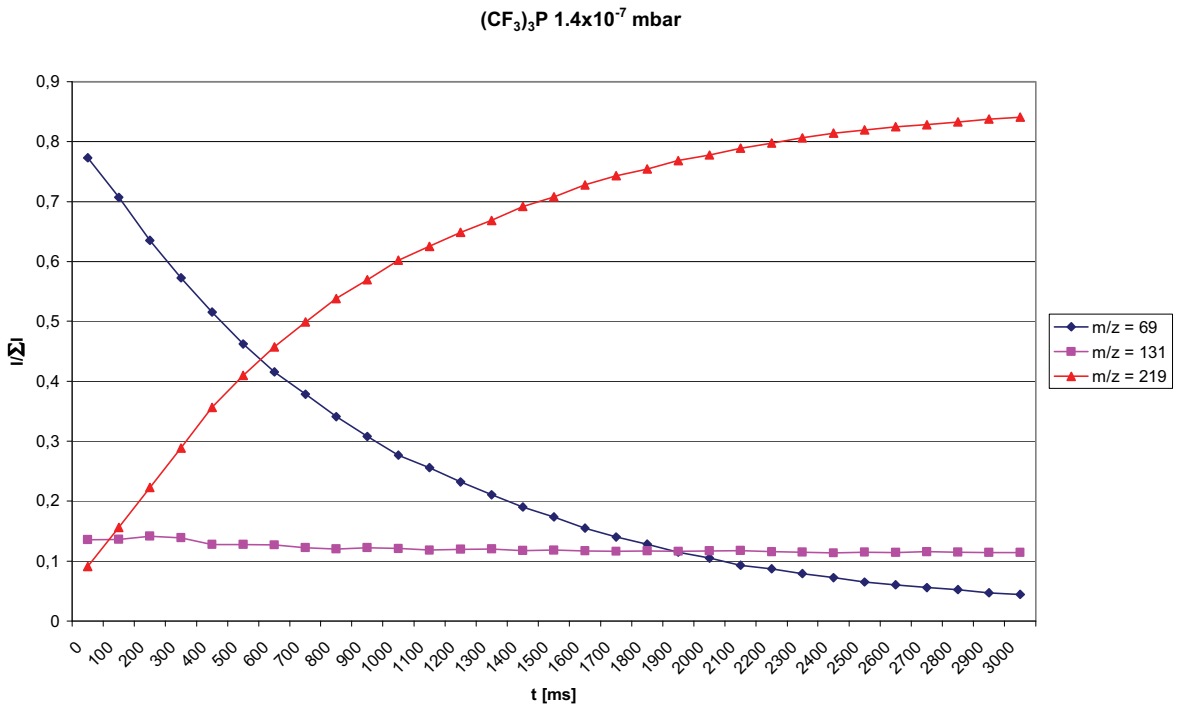


Abb. 4-16: Normierte Intensitäten der Ionen des $(CF_3)_3P$ bei 1,4 x 10^{-7} mbar.

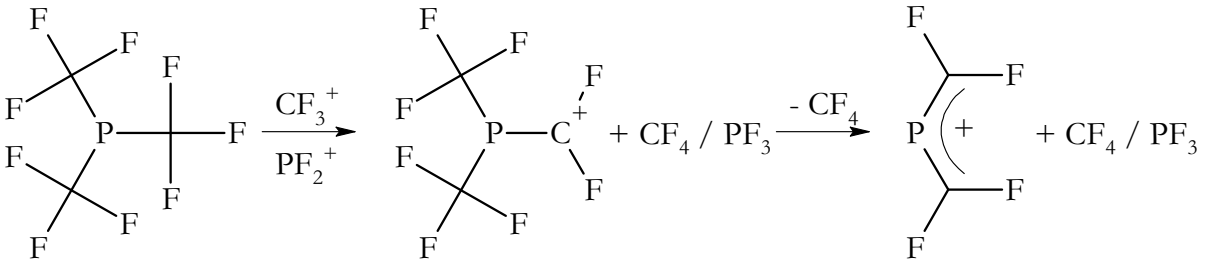


Abb. 4-17: Reaktionsschema für die F^--Abspaltung aus $(CF_3)_3P$ durch CF_3^+ bzw. PF_2^+ mit anschließender CF_4-Eliminierung.

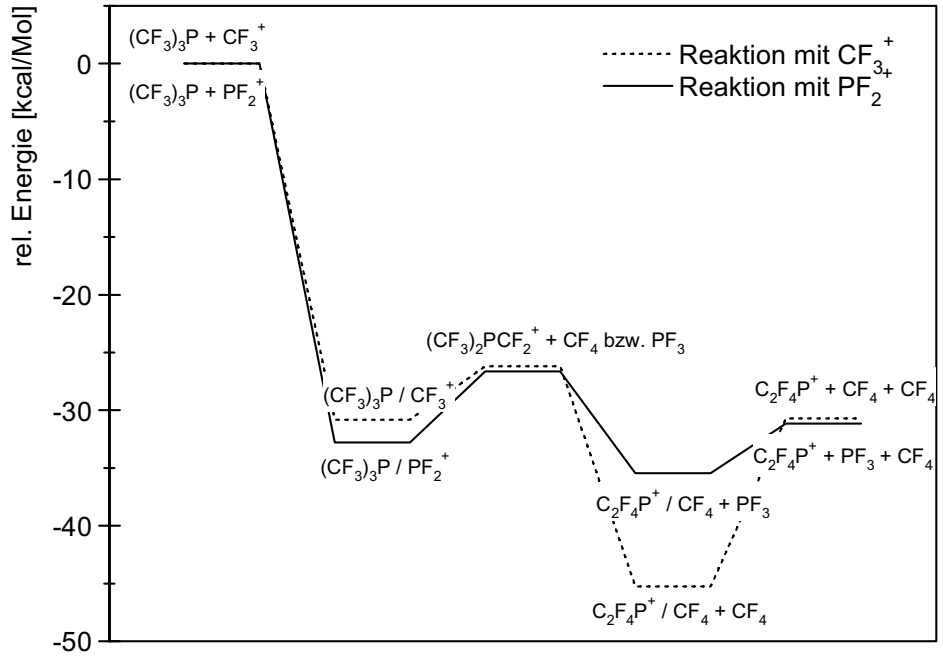


Abb. 4-18: Relative Energien der Reaktionspartner der Reaktion von $(CF_3)_3P$ mit CF_3^+ bzw. PF_2^+.

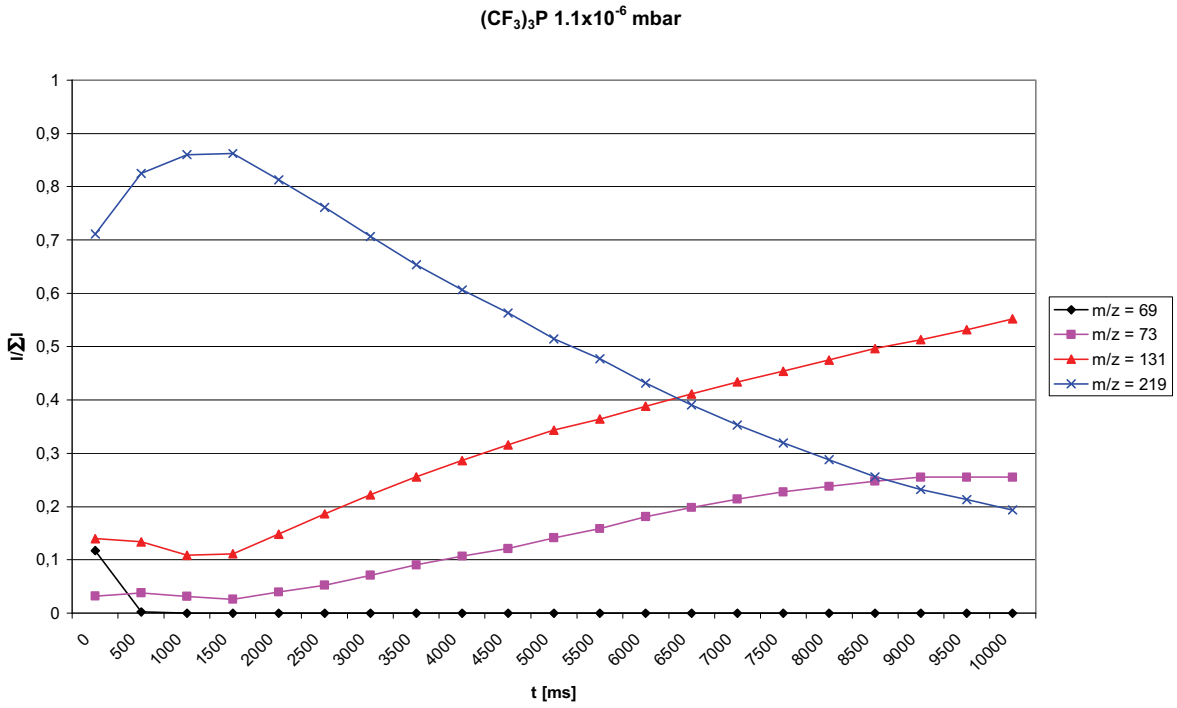


Abb. 4-19: Normierte Intensitäten der Ionen des $(CF_3)_3P$ bei 1,1 x 10^{-6} mbar mit Resten von $SiMe_3^+$ aus Verunreinigungen des Einlaßsystems.

Die Struktur des Ions mit m/z = 131 ist immer noch ungeklärt. Es sind mindestens zwei Strukturformeln denkbar, ein Bisdifluormethylenphosphoniumion $[CF_2{=}P{=}CF_2]^+$ (Abb. 4-20) oder ein Phosphaacetylen $[CF_3{-}P{\equiv}CF]^+$ (Abb. 4-21).

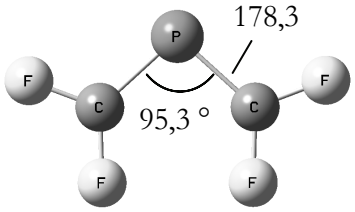


Abb. 4-20: Optimierte Geometrie der Bisdifluormethylenphosphoniumion-Struktur.

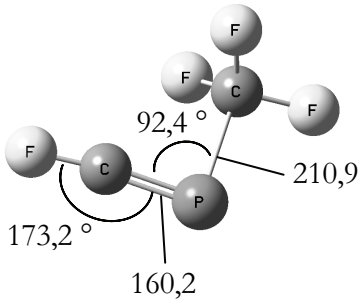


Abb. 4-21: Optimierte Geometrie der „Phosphaacetylen"-Struktur.

Die Berechnung von single point energies mit dem Gaussian Paket auf dem Niveau B3LYP/6-311++g(2df,2pd)//B3LYP/6-31+g(d) ergeben, dass die Struktur $[CF_2{=}P{=}CF_2]^+$ um 32,9 kcal/Mol energetisch günstiger ist. Eine ebenfalls denkbare ringförmige Struktur läge noch einmal 18,6 kcal/Mol über dem Phosphaacetylen.

Im Gegensatz dazu wird für das $(CH_2)_2P^+$, das in Reaktionen des Dimethylphosphans als Sekundärion auftritt, eine Ringstruktur als energetisch günstigste Struktur berechnet.

Das Ion des Diphosphans $(CF_3)_2P\text{-}P(CF_3)_3$ wurde ebenfalls[70] in Spuren gefunden (Abb. 4-22).

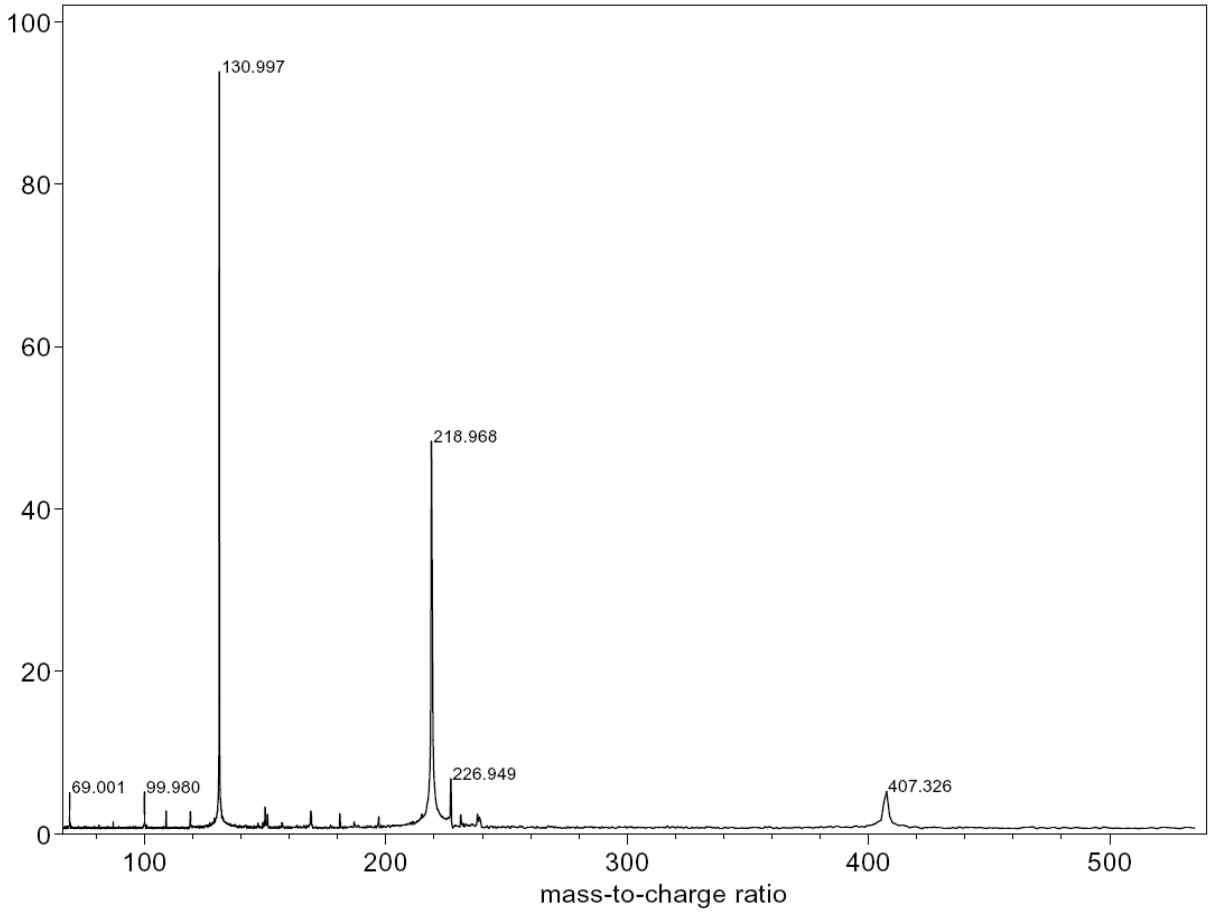


Abb. 4-22: Spektrum des $(CF_3)_3P$ bei 1 x 10^{-7} mbar mit Signal des $(CF_3)_2P\text{-}P(CF_3)_3$ bei m/z = 407.

Das $(CF_3)_3P$ zeigt sich weniger hydrolyse- bzw. oxidationsempfindlich als das Chloro-bis(trifluormethyl)phosphan. Spektren von CI-Experimenten mit einem Gemisch aus Argon und $(CF_3)_3P$ zeigen deutliche Spuren von Wasser und O_2 aber keine Reaktionsprodukte des Phosphans.

4.2.4 NEGATIVE IONEN DES TRIS(TRIFLUORMETHYL)PHOSPHANS

Das Spektrum des $(CF_3)_3P$ zeigt im negativen Modus im Wesentlichen nur einen Peak, das Fragmention $(CF_3)_2P^-$. Erst nach einer zusätzlichen Anregung dieses Phosphids kommt es zu der Bildung von Additionsprodukten (Abb. 4-23 und Tabelle 4-4). Es bilden sich die zwei Phosphoranide $[(CF_3)_3PF]^-$ (m/z = 257) und $[(CF_3)_2PF_2]^-$ (m/z = 207). Letzteres könnte auch durch Difluorcarben-Eliminierung aus $[(CF_3)_3PF]^-$ entstehen.

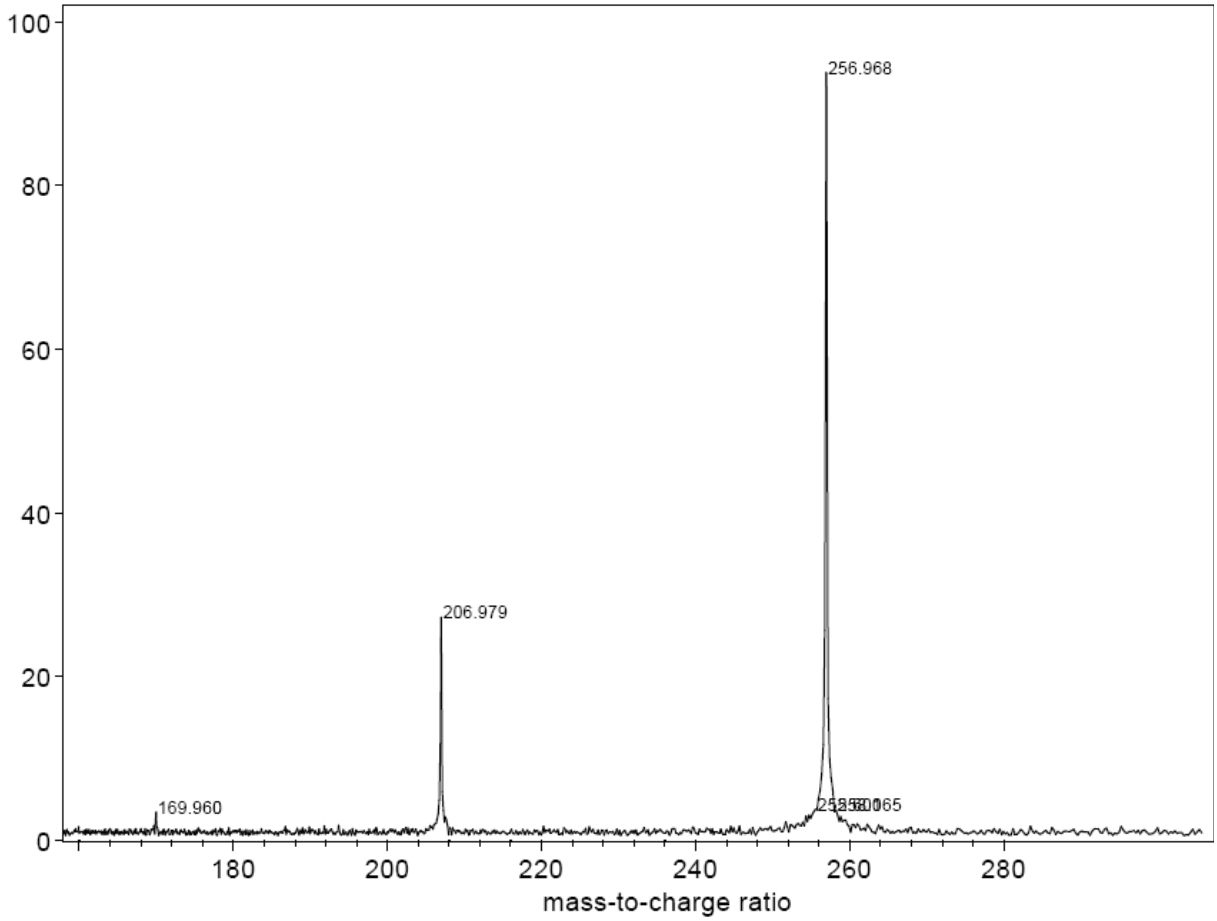


Abb. 4-23: Negativ-Spektrum des $(CF_3)_3P$ nach Anregung von m/z = 169

Zu einem geringen Grad lassen sich beide Produkte auch durch direkte Anregung bei m/z = 69 erhalten (Abb. 4-24). Dabei handelt es sich um das CF_3^-, das als Sekundärion entsteht[70].

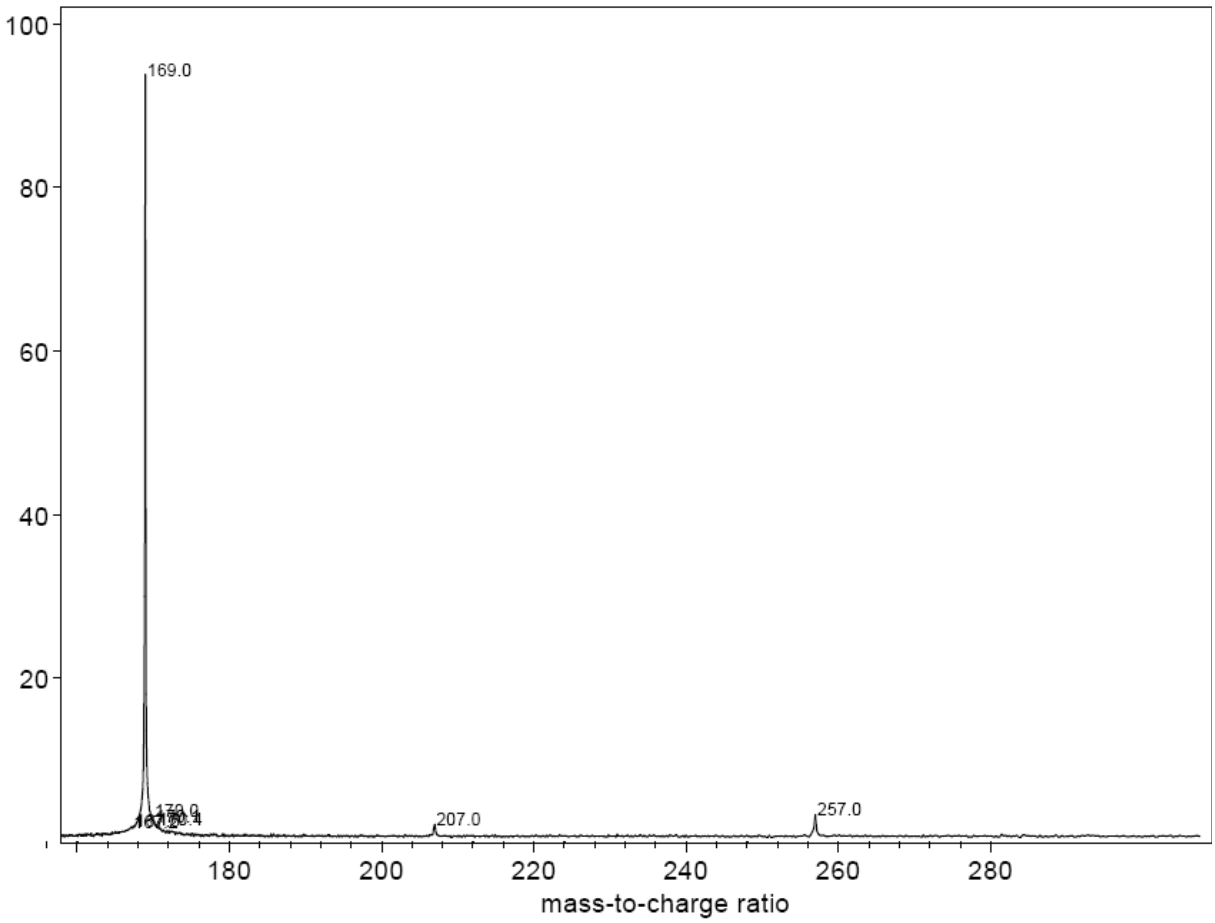


Abb. 4-24: Negativ-Spektrum von $(CF_3)_3P$ mit Delay 1,5 s.

	m/z (gemessen)	m/z (berechnet)
$(CF_3)_2P^-$	169,960	168,965
$(CF_3)_2F_2P^-$	206,979	206,962
$(CF_3)_3FP^-$	256,968	256,958

Tabelle 4-4: Negative Ionen des $(CF_3)_3P$.

Diese Notwendigkeit steht im Widerspruch zu theoretischen Untersuchungen über S_N2-Reaktionen an Halophosphanen[71]. Danach verläuft die Reaktion nicht über einen Übergangszustand, sondern ein stabiles Intermediat, das sich in einer exothermen Reaktion bildet. Daher sollte die Bildung fünffach-koordinierter Phosphor(III)-Verbindungen ohne eine Energiebarriere verlaufen.

Wie Kanawati gezeigt hat[72], bildet sich $[(CF_3)_3PF]^-$ in einer Reaktion von CF_3^- mit neutralem $(CF_3)_3P$ indem sich das CF_3^- über ein F an den Phosphor bindet und dieser Ion/Molekül-Komplex schließlich Difluorcarben abspaltet.

Wie DFT-Rechnungen zeigen, verläuft die Reaktion des Phosphids $(CF_3)_2P^-$ mit $(CF_3)_3P$ ebenfalls über eine F^--Übertragung zum $[(CF_3)_3PF]^-$ und dem Phosphaalken CF_3PCF_2. Auch wenn die Anlagerung des Fluorids selber deutlich exotherm ist, wird für die Gesamtreaktion ein ΔE von + 2,4 kcal/Mol berechnet, was tatsächlich dafür spricht, dass die Reaktion nicht spontan verläuft.

4.2.5 POSITIVE IONEN DES TRIS(PENTAFLUORETHYL)PHOSPHANS

$(C_2F_5)_3P$ ergibt bei Ionisierung durch Elektronenstoß neben dem Molekülion Fragmentionen bei m/z = 369 ($[M\text{-}F^+]$), m/z = 269 ($[M\text{-}C_2F_5^+]$) sowie das vom$(CF_3)_3P$ bekannte Ion bei m/z = 131. Außerdem findet man Fluoralkylionen, wie m/z = 69 (CF_3^+) und m/z = 119 ($C_2F_5^+$) (Abb. 4-25). Weitere mögliche Zwischenverbindungen konnten in diesem Fall nicht isoliert werden.

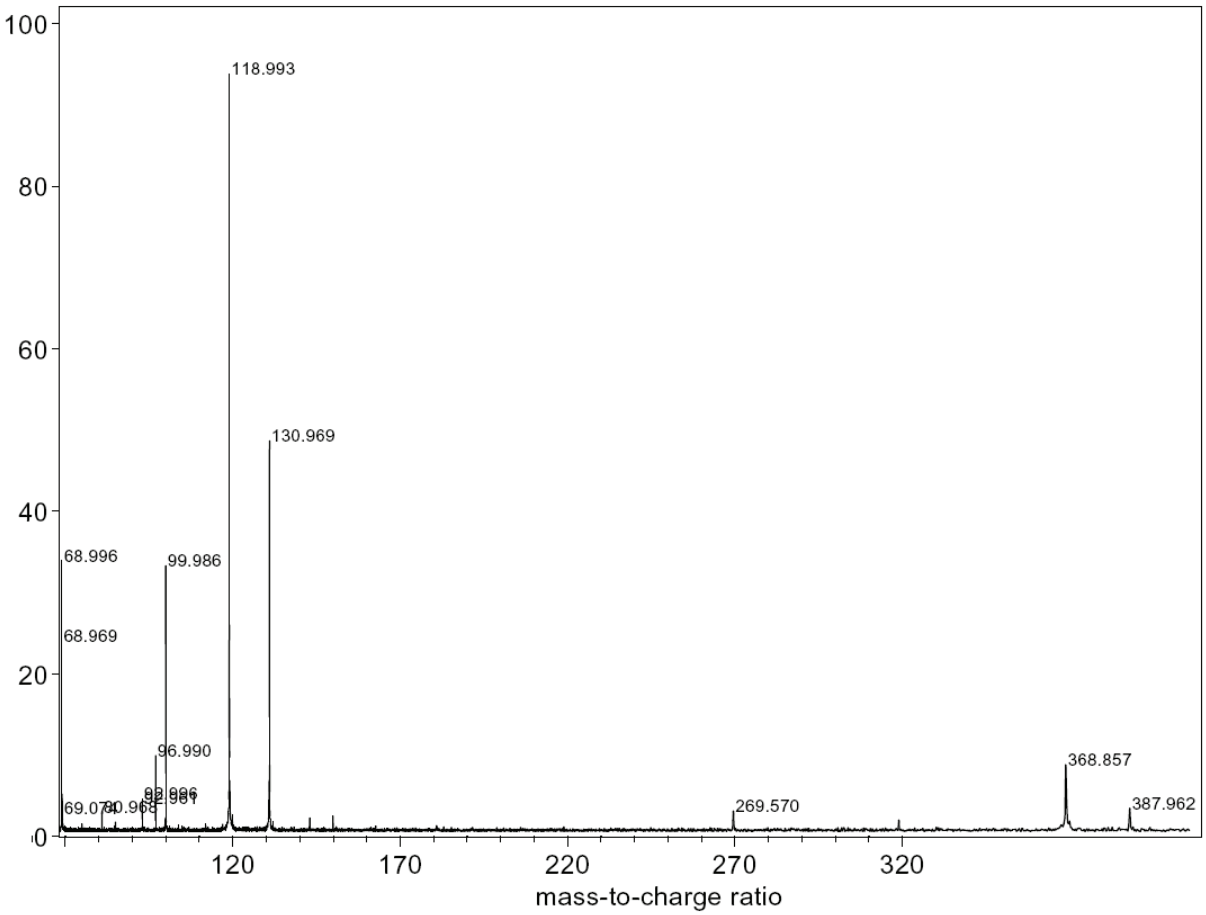


Abb. 4-25: Spektrum von $(C_2F_5)_3P$ bei 6 x 10^{-8} mbar ohne Reaktionsdelay.

4.2.6 NEGATIVE IONEN DES TRIS(PENTAFLUORETHYL)PHOSPHANS

Im negativen Modus beobachtet man, analog zum $(CF_3)_3P$, hauptsächlich $(C_2F_5)_2P^-$ als Fragmention (Abb. 4-26). Experimente mit der Beschleunigung des Hauptfragmentes ergeben nicht das zum $(CF_3)_3P$ analoge Ergebnis. Man findet keine Bildung von Phosphoraniden, sondern stattdessen ein Signal bei m/z = 119. Es muß also eine Substitutionsreaktion stattgefunden haben, die $C_2F_5^-$ freisetzt (Abb. 4-27). Ein ganz ähnliches Verhalten wurde auch bei den Perfluoralkylsilanen beobachtet.

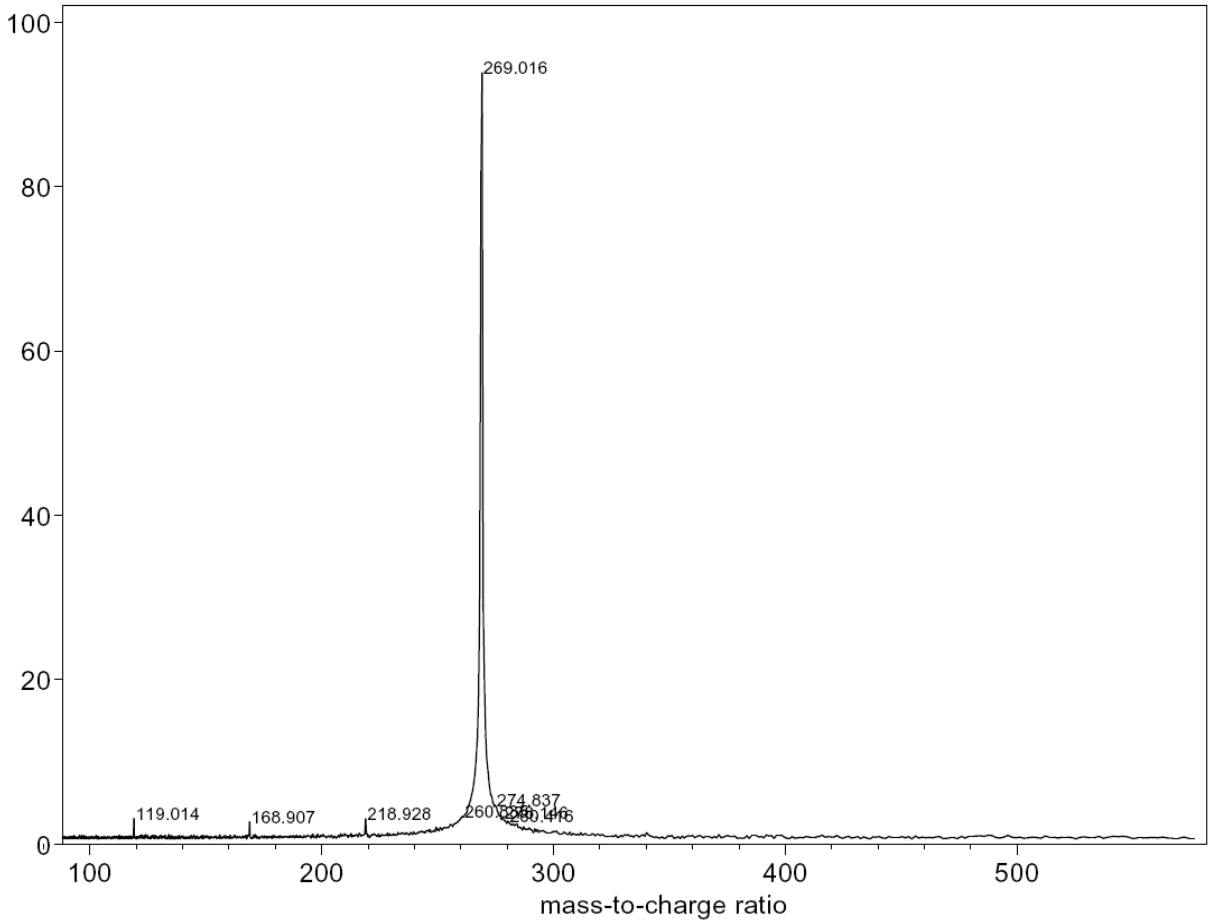


Abb. 4-26: Negativ-Spektrum von $(C_2F_5)_3P$ bei 6 x 10^{-8} mbar.

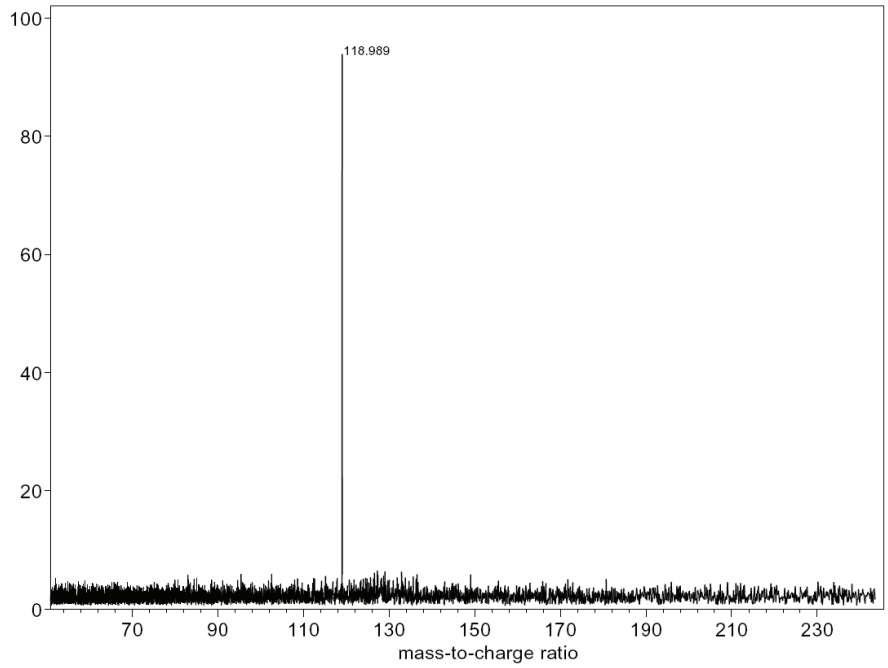


Abb. 4-27: Negativ- Spektrum von $(C_2F_5)_3P$ bei 6 x 10^{-8} mbar nach Anregung von m/z = 269.

Bei hohem Druck beobachtet man zusätzlich ein Ion bei m/z = 219 ($PC_3F_8^-$) dessen Struktur noch ungeklärt ist (Abb. 4-28).

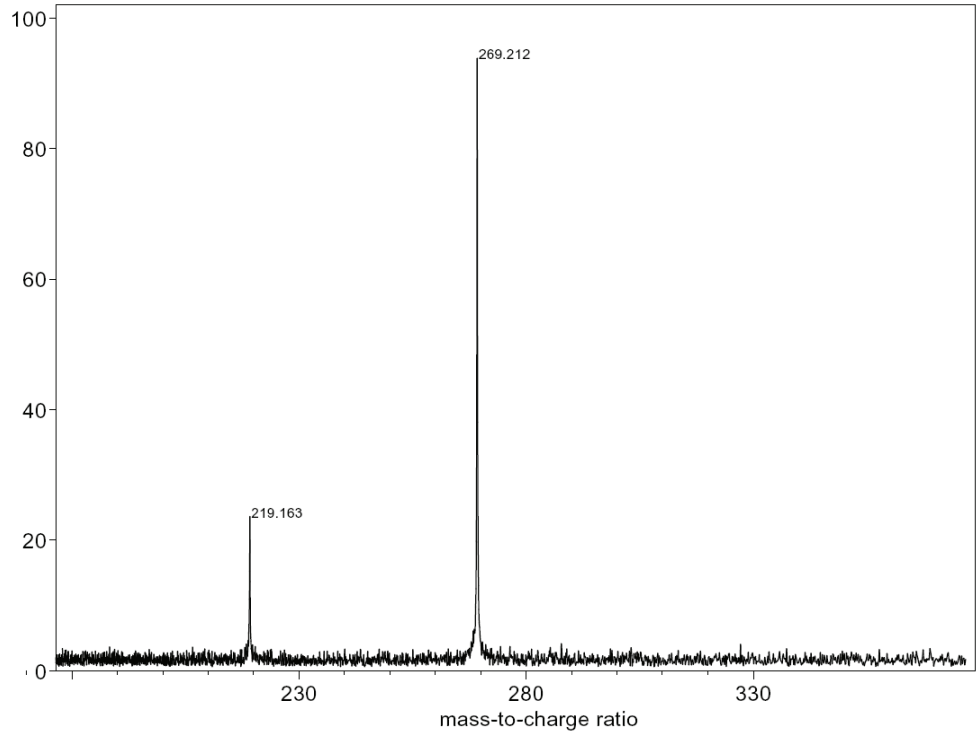


Abb. 4-28: Negativ-Spektrum von $(C_2F_5)_3P$ bei 1 x 10^{-6} mbar.

4.3 SILANE

Reaktionen der Si-Verbindungen sind interessant für technische Gasphasenprozesse wie z.B. „Chemical Vapour Deposition“ in der Halbleitertechnik. Trifluormethylsubstituierte Verbindungen haben vielfältige Anwendungen in der pharmazeutischen Industrie und als Reagentien in der präparativen organischen und elementorganischen Chemie gefunden, wegen der besonderen Eigenschaften der CF_3-Gruppe wie hohe Elektronegativität und Lipophilie, gepaart mit einem kleinen Radius. Die stark elektronenziehende Wirkung macht sie auch zu einem guten Liganden für die Stabilisierung hypervalenter Verbindungen.

Die Ionenchemie der Fluormethylsilane wurde bereits ICR-spektrometrisch untersucht und weist eine Reihe von F^--Austauschreaktionen sowie Clustering-Reaktionen auf[82]. Es hat sich gezeigt, dass die Lewis-Acidität von Alkyl-siliziumverbindungen durch zunehmende Fluorierung noch erhöht wird und die Bildung von Addukten mit geeigneten Lewis-Basen[73] erleichtert.

Die Silylkationen gehen häufig Anlagerungsreaktionen mit Neutralteilchen ein[74,75]. Umagerungsreaktionen von Silylkationen sind ebenfalls sehr häufig[76].

Die Perfluoralkylsilane werden in der präparativen organischen Chemie als Synthesereagenzien benutzt. Für die Nucleophile Perfluoralkylierung ist CF_3SiMe_3 der bekannteste Vertreter und dient zur Übertragung von CF_3-Gruppen[77] („Ruppert´s Reagenz“). In Lösung bildet sich bei F^--Zugabe ein hypervalentes Silikonat, welches das eigentliche CF_3-Übertragungsmittel darstellt. Die Reaktion wird allgemein durch Lewis-Basen katalysiert. Einige dieser Silikonate konnten bereits mit NMR oder Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen werden[78].

Eine gekürzte Fassung der Ergebnisse ist erschienen unter:

F. Luebkemann, K.P.Wanczek; Gas phase ion chemistry of $(CH_3)_3SiCF_3$ and $(CH_3)_3SiC_2F_5$, FTICR experiments and theory; International Journal of Mass Spectrometry 278 (2008) 95–100; doi:10.1016/j.ijms.2008.08.022

4.3.1 POSITIVE IONEN DES TRIFLUORMETHYLTRIMETHYLSILANS

Das Massenspektrum des Trifluormethyltrimethylsilans zeigt in einem Druckbereich zwischen 10^{-8} und 10^{-7} mbar neben dem $SiMe_3^+$ Kation mit der nominalen Masse m/z = 73 zwei fluorhaltige Silyl-Kationen, das $SiMe_2F^+$ (m/z = 77) und $SiMeF_2^+$ (m/z = 81) (Abb. 4-29 u. 30 u. Tabelle 4-5). Formal ist jeweils eine Methylgruppe durch ein Fluoratom ersetzt worden. Das Molekülion bei m/z = 142 konnte nicht beobachtet werden. Weiterhin findet man ein Ion bei m/z = 123 ($Me_3SiCF_2^+$).

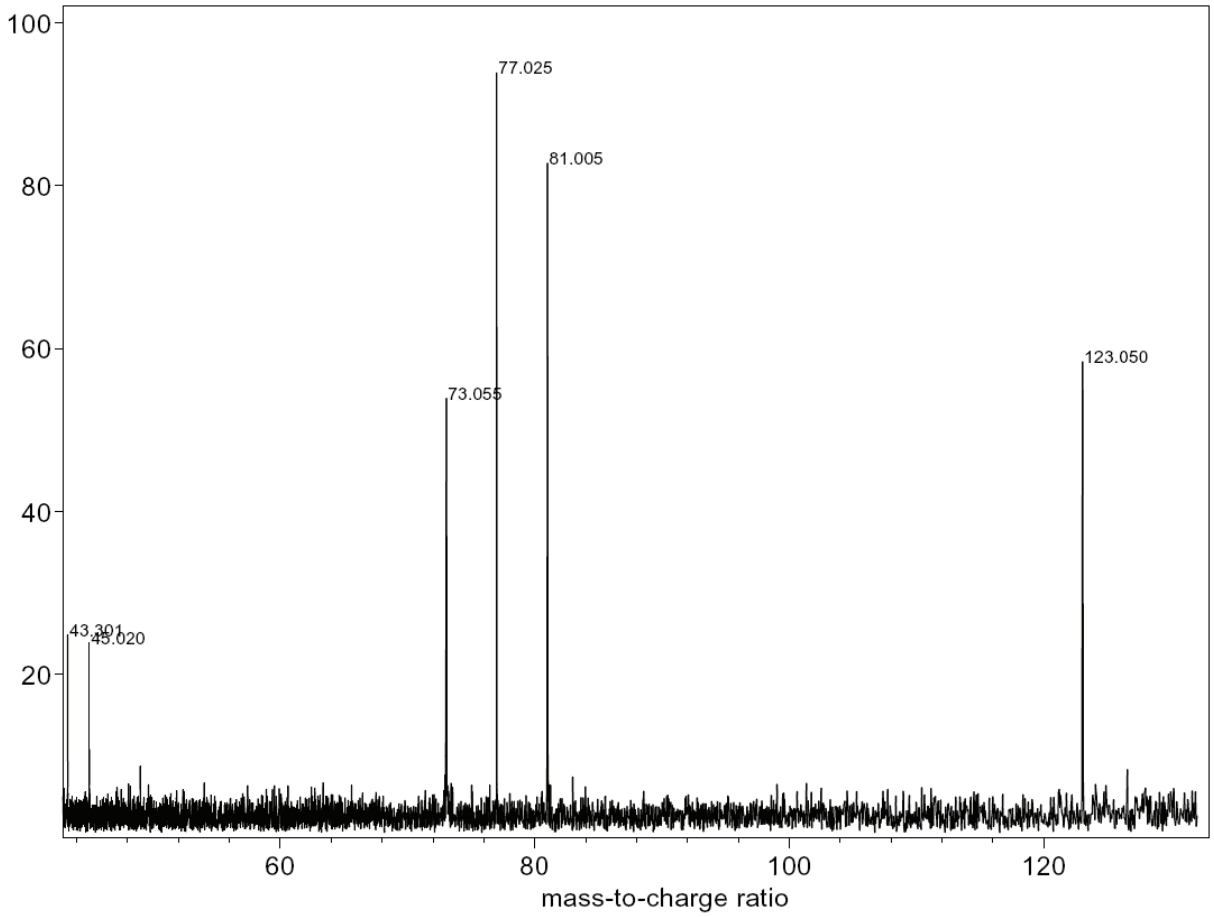


Abb. 4-29: Spektrum von CF_3SiMe_3 ohne Reaktionsdelay bei 8 x 10^{-8} mbar, Ionisationszeit 0,2 s.

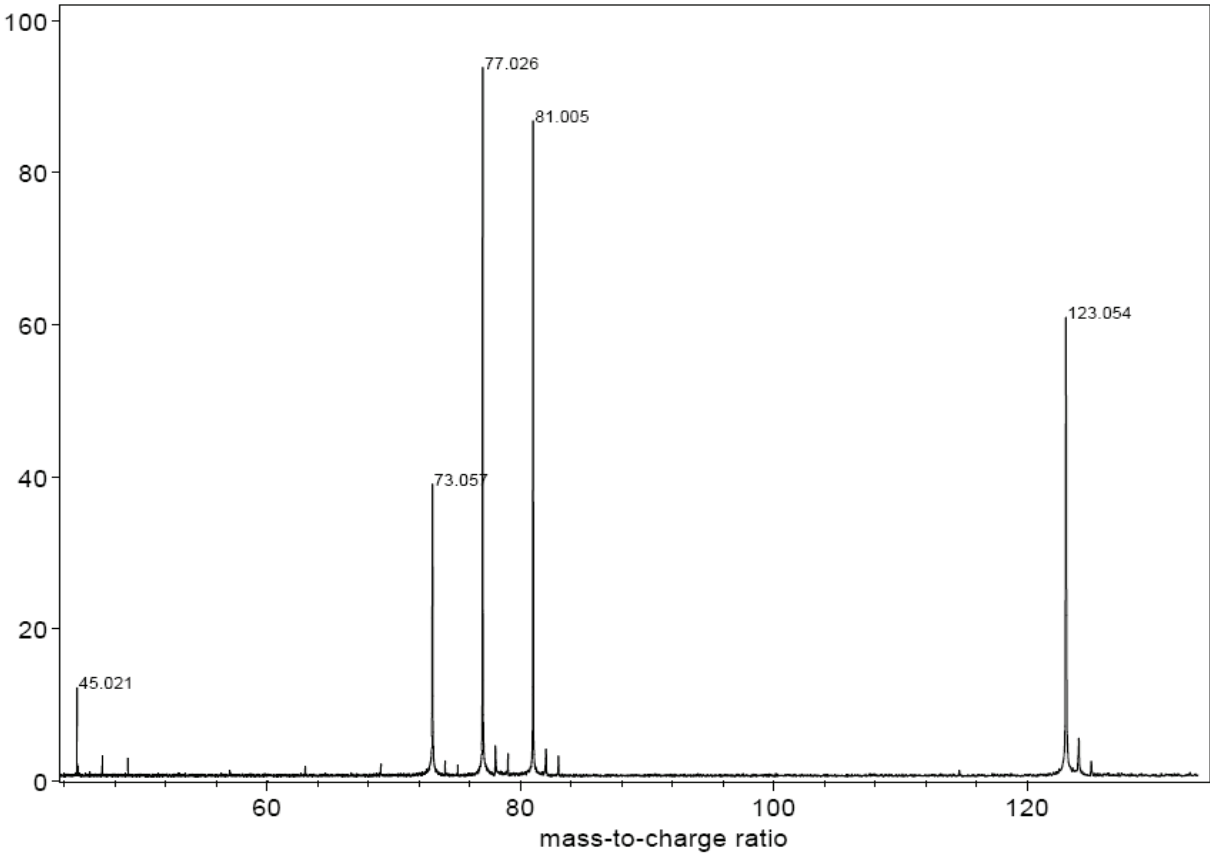


Abb. 4-30: Spektrum von CF_3SiMe_3 ohne Reaktionsdelay bei 4 x 10^{-7}mbar, Ionisationszeit 0,1s.

	m/z (gemessen)	m/z (berechnet)	Δ m/z
$(CH_3)_3Si^+$	73,057	73,047	0,01
$(CH_3)_2FSi^+$	77,026	77,022	0,04
$(CH_3)F_2Si^+$	81,006	80,997	0,009
$(CH_3)_3CF_2Si^+$	123,054	123,044	0,01
$(CH_3)_6FSi_2^+$	165,154	165,093	0,061

Tabelle 4-5: Positive Ionen des CF_3SiMe_3.

Verfolgt man die Änderung der Signalintensitäten mit zunehmender Reaktionsdauer, zeigt sich zunächst eine Abnahme des Signals bei m/z = 77 und ein starker Anstieg der Intensität von m/z = 73 sowie, weniger ausgeprägt, von m/z = 123 (Abb. 4-31). Dies lässt darauf schließen, dass $SiMe_2F^+$ als Primärion gebildet wird, während die übrigen gefundenen Ionen Produkte von Ion/Molekülreaktionen sind. Die Intensität des $SiMeF_2^+$ bleibt relativ unverändert. Es ist also offenbar ebenfalls ein Primärion, geht aber keine Reaktionen mit dem Restgas ein.

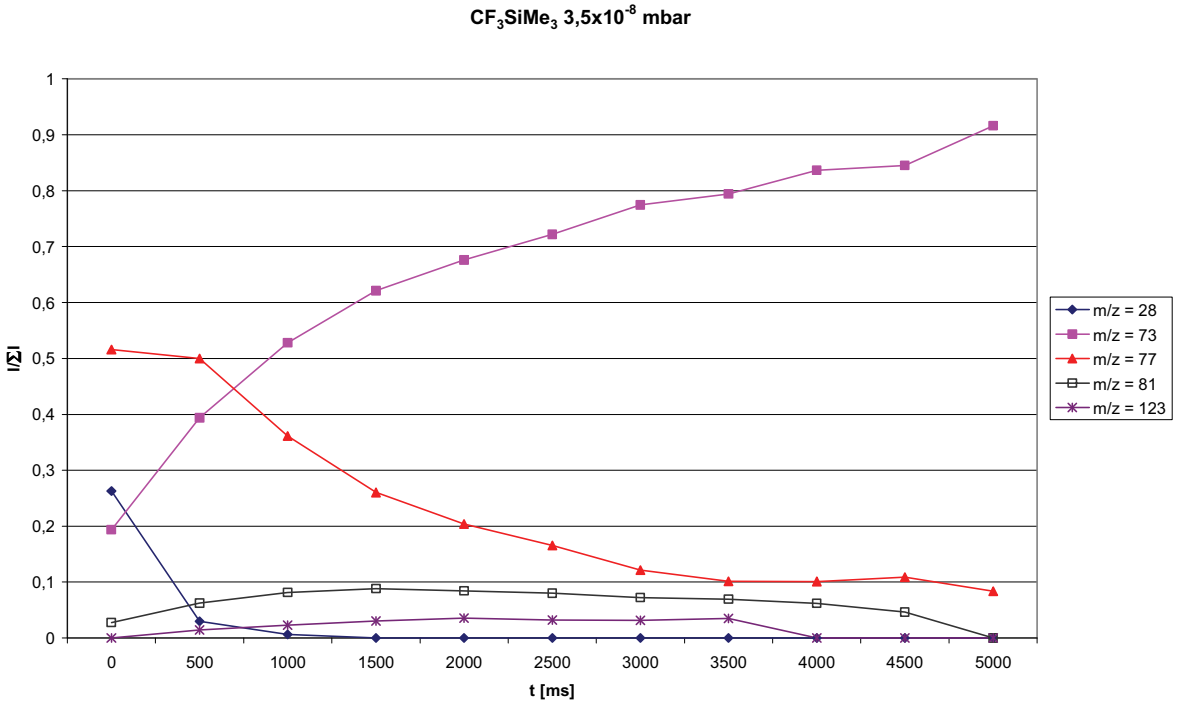


Abb. 4-31: Normierte Intensitäten der Ionen des CF_3SiMe_3 bei 3,5 x 10^{-8} mbar.

Um herauszufinden, ob dies zutrifft, wurden die übrigen Ionen vor dem Reaktionsdelay durch einen Löschpuls aus der Zelle entfernt. Nach Isolierung des Ions mit m/z = 77 verläuft die Reaktion mit neutralem CF_3SiMe_3 genauso wie ohne Löschung (Abb. 4-32).

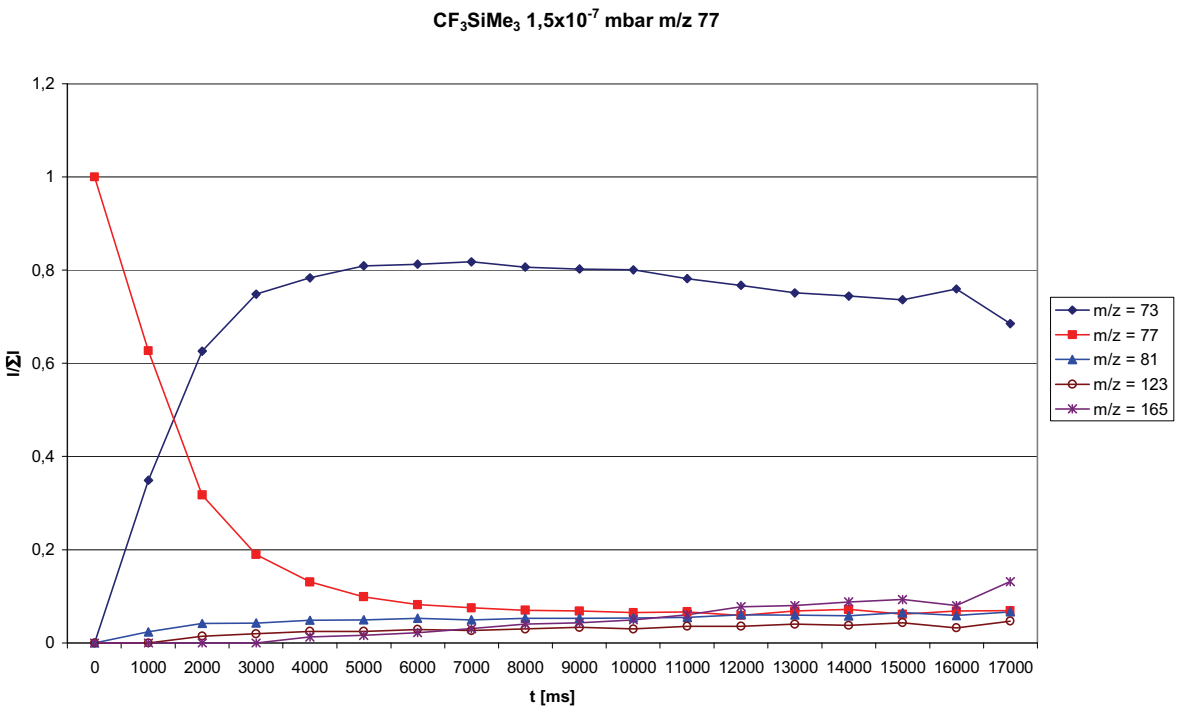


Abb. 4-32: Normierte Intensitäten der Ionen des CF_3SiMe_3 nach Selektion von m/z = 77 bei 1,5 x 10^{-7} mbar über 17s.

Ohne Löschung von Ionen zeigt sich dasselbe Reaktionsverhalten (Abb. 4-33 u. 34), es reagiert hauptsächlich das Ion mit m/z = 77 zu einem Produkt mit m/z = 73. Die übrigen Ionen sind nur schwach zu sehen:

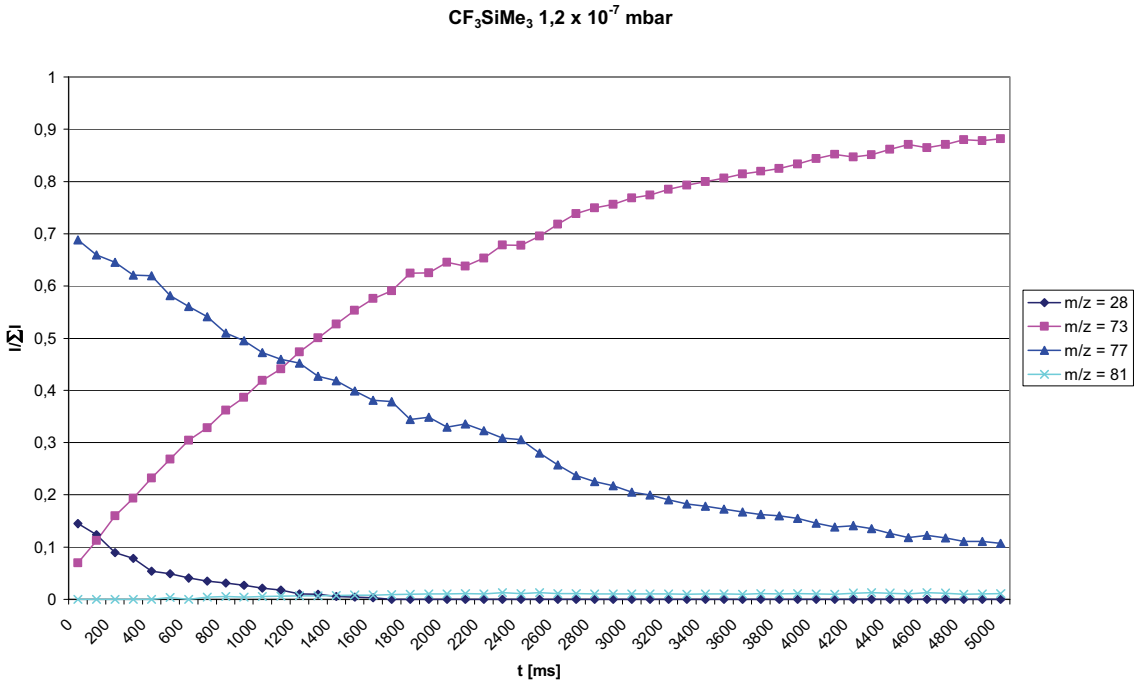


Abb. 4-33: Normierte Intensitäten der Ionen des CF_3SiMe_3 bei 1,2 x 10^{-7} mbar über 5s.

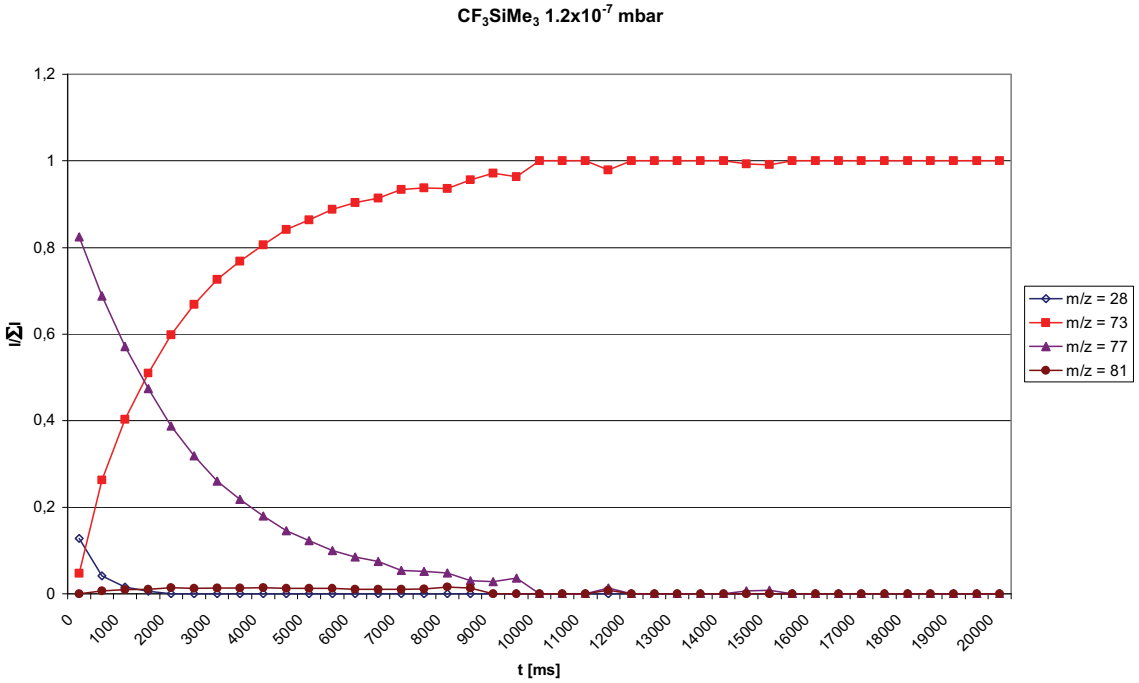


Abb. 4-34: Normierte Intensitäten der Ionen des CF_3SiMe_3 bei 1,2 x 10^{-7} mbar über 20s.

Wird der Druck auf 10^{-6} mbar erhöht, beobachtet man bei Reaktionsdelays bis ca. 200 ms dasselbe Verhalten wie bei niedrigerem Druck (Abb. 4-35). Danach beginnt die Intensität von m/z = 73 abzusinken und es bildet sich zunehmend ein Produktion bei m/z = 165 (Abb. 4-36). Außerdem sieht man einen Anstieg der Intensität des Ions mit m/z = 123 (Abb. 4-36).

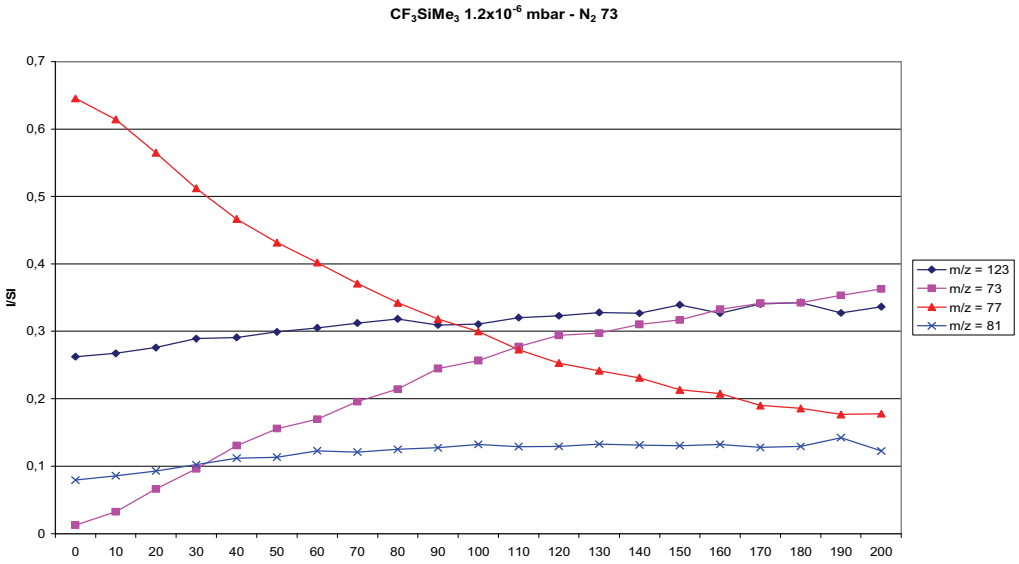


Abb. 4-35: Normierte Intensitäten der Ionen des CF_3SiMe_3 nach Selektion von m/z = 77 bei 1,2 x 10^{-6} mbar über 200ms.

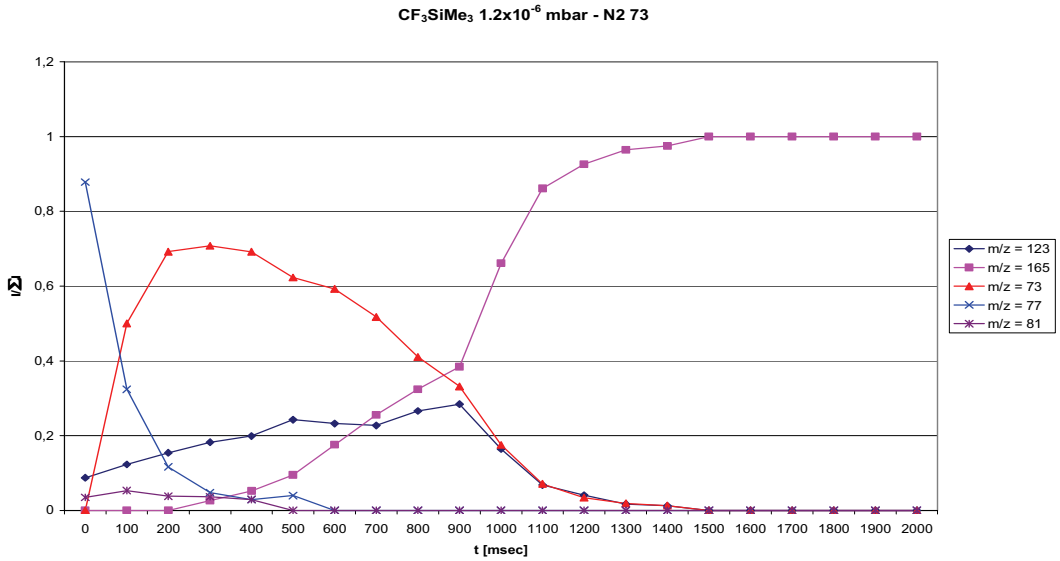


Abb. 4-36 : Normierte Intensitäten der Ionen des CF_3SiMe_3 bei 1,2 x 10^{-6} mbar nach Löschen von N_2 und m/z = 73.

Auch bei hohem Druck ändert sich ohne Selektion des Ions mit m/z = 77 nichts am Reaktionsverhalten (Abb. 4-37). Das Ion bei m/z = 165 stellt offenbar das Endprodukt der Ion/Molekülreaktionen des CF_3SiMe_3 dar.

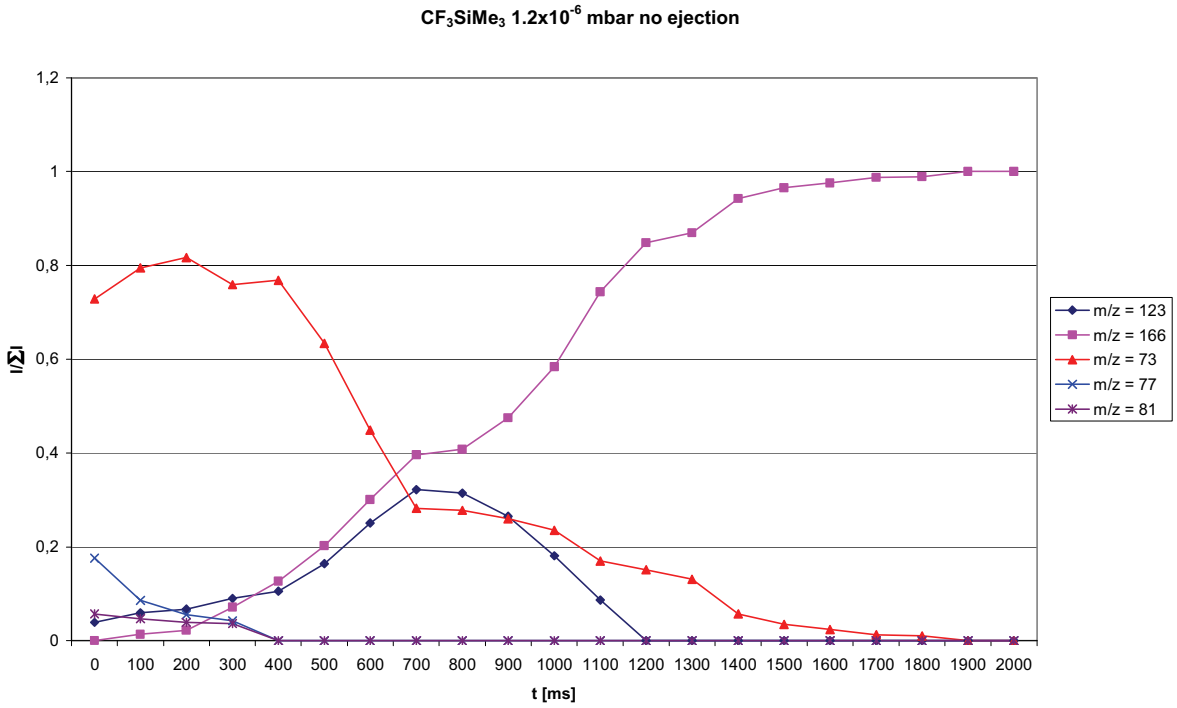


Abb. 4-37 : normierte Intensitäten der Ionen des CF_3SiMe_3 bei 1.2 x 10^{-6} mbar ohne Löschung.

Zusammenfassend findet man also die folgenden Reaktionen der positiven Ionen des CF_3SiMe_3 (Abb. 4-38):

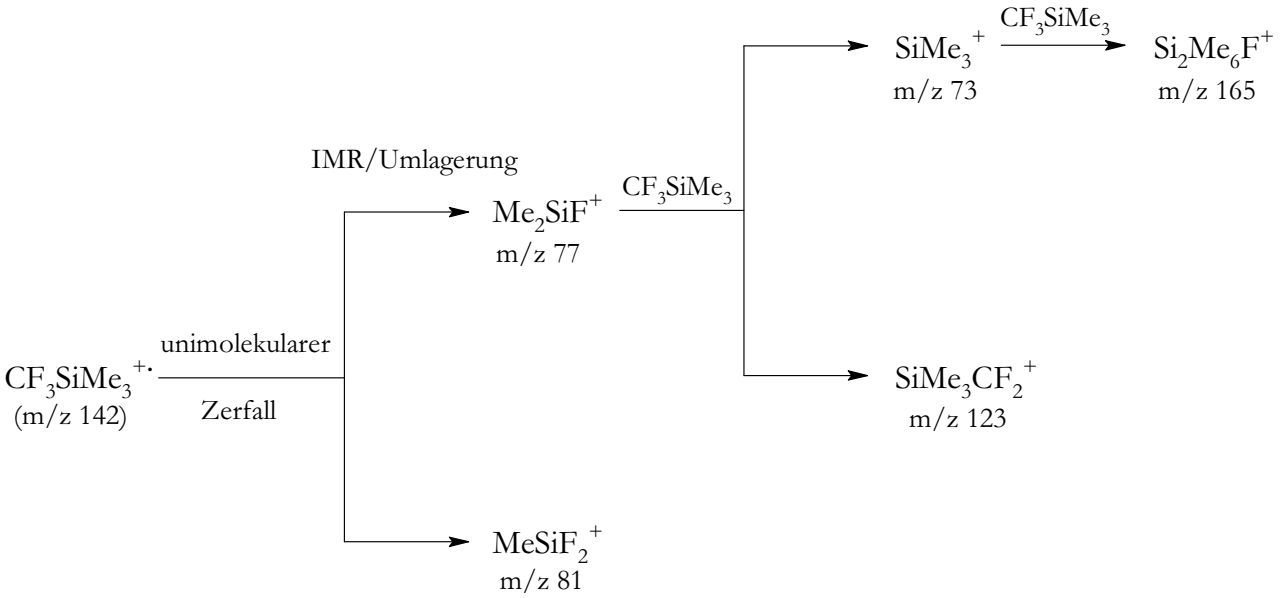


Abb. 4-38: Schema der Reaktionen des Molekülions $CF_3SiMe_3^{+\cdot}$.

Die Bildung des Ions mit m/z = 77 läßt sich durch eine Umlagerung des Molekülions erklären (Abb. 4-39). DFT-Rechnungen zeigen, dass sich aus $CF_3SiMe_3^{+\cdot}$ unter Abspaltung von $CH_3CF_2^{\cdot}$ das Fluordimethylsilyl-Kation $(CH_3)_2FSi^+$ bilden kann:

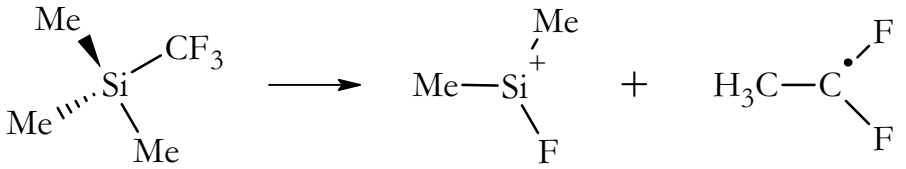


Abb. 4-39: Umlagerung des Molekülions $CF_3SiMe_3^{+\cdot}$.

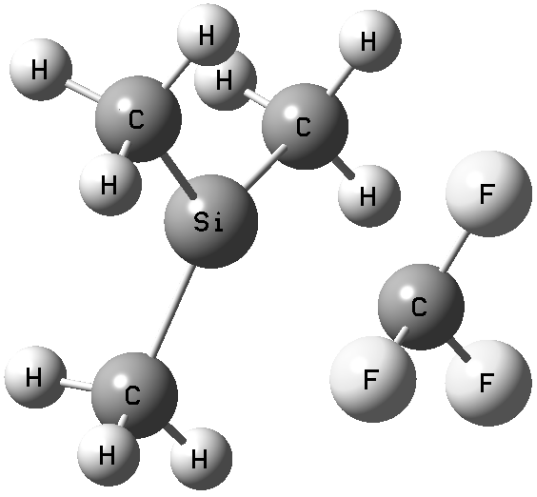


Abb. 4-40: Optimierte Geometrie des $CF_3SiMe_3^+$ (B3LYP/6-31+G(d)).

Abb. 4-40 zeigt eine stark geschwächte Si-C Bindung zur CF_3-Gruppe. Der berechnete Abstand R(Si-14C) beträgt 246,4 pm im Vergleich zu 195,2 pm im neutralen CF_3SiMe_3. Der experimentell bestimmte Wert für den Si-C Abstand beträgt 194,1 pm[79]. Dies verdeutlicht einerseits den starken Effekt der Ionisierung auf die Struktur und außerdem die Tatsache, dass DFT-Rechnungen häufig zu große Bindungslängen ergeben. Trends werden jedoch in der Regel richtig wiedergegeben.

Der Si-CF_3-Abstand ist bereits im neutralen Molekül deutlich größer als die Si-CH_3-Bindungen in vergleichbaren Alkylsilanen[79] (ca. 183 - 187 pm). Das gleiche Ergebnis wurde auch bei Kristallstrukturbestimmungen bei hohem Druck erhalten[80]. Eine Dissoziation in SiR_3^+ und CF_3^- ist hier bereits vorgebildet.

Im Gegensatz zu halogenierten Silanen[30,31] ist eine Reaktion des Molekülions des Typs:

$$R_fSiR_3^{+\cdot} \rightarrow SiR_2^+ + R_f\text{-}R$$

offenbar nicht bevorzugt. DFT-Rechnungen bestätigen dies.

Die Reaktion verläuft schrittweise über zwei Übergangszustände, und ein dazwischen liegendes Minimum zu den Produkten $CH_3CF_2^{\cdot}$ und $(CH_3)_2FSi^+$ (Abb. 4-41 - 45). Im ersten Schritt wird dabei ein Fluoratom von der CF_3-Gruppe an das Silizium umgelagert. Diese Bildung einer Si-F Bindung dürfte die hauptsächliche Triebkraft der Reaktion darstellen. Im nächsten Schritt folgt eine Methylgruppenwanderung vom Si an den CF_3-Kohlenstoff. Der genannte Reaktionsverlauf lässt sich durch IRC-Rechnungen belegen.

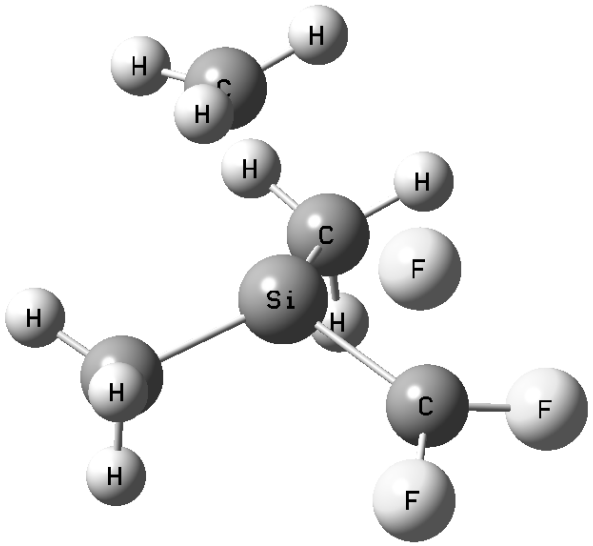


Abb. 4-41: Optimierte Geometrie des Übergangszustandes TS 1 (B3LYP/6-31+G(d)).

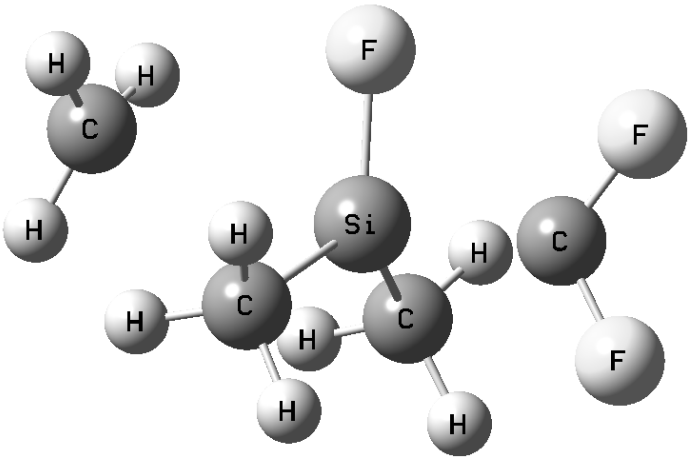


Abb. 4-42: Optimierte Geometrie des Intermediates (B3LYP/6-31+G(d)).

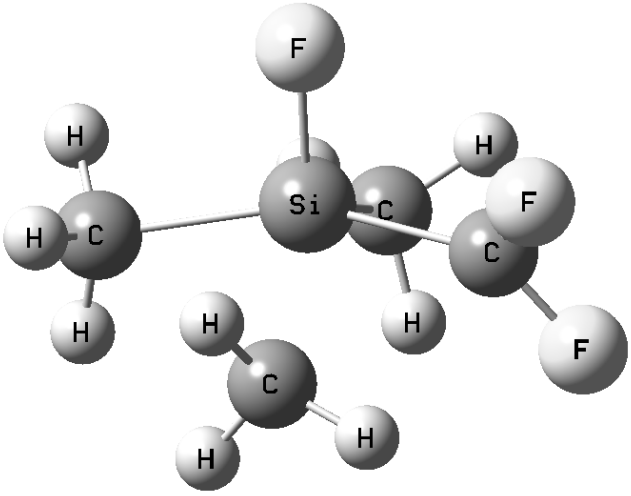


Abb. 4-43: Optimierte Geometrie des Übergangszustandes TS 2 (B3LYP/6-31+G(d)).

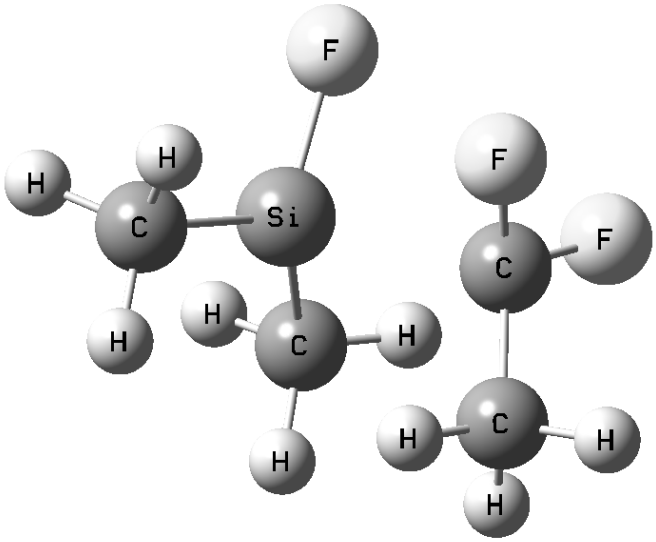


Abb. 4-44: Optimierte Geometrien der Umlagerungsprodukte des $CF_3SiMe_3^+$ (B3LYP/6-31+G(d)).

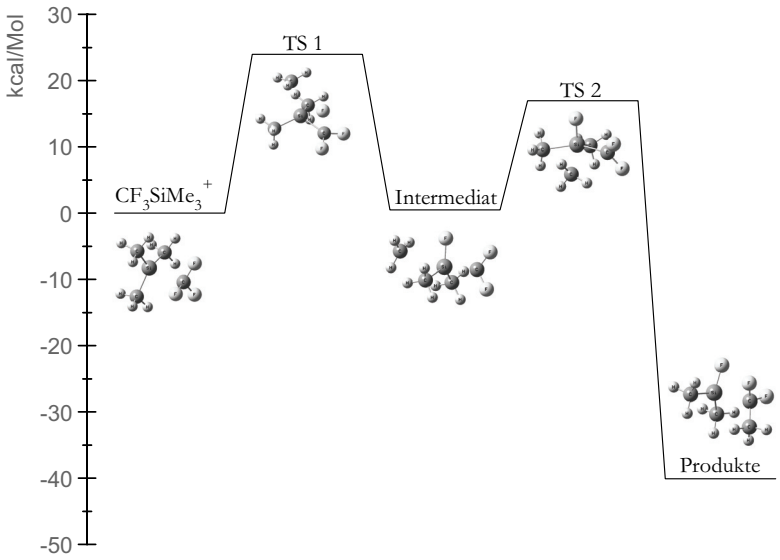


Abb. 4-45: Relative Energien der Edukte, des Übergangszustands und der Produkte der Umlagerung des $CF_3SiMe_3^{+\cdot}$.

	relative Energie [kcal/Mol]
$(CF_3)SiMe_3^+$	0,00
TS 1	23,98
Intermediat	0,50
TS 2	16,96
Produkte	-40,06

Tabelle 4-6: Relative Energien der Edukte, des Übergangszustands und der Produkte der Umlagerung des $CF_3SiMe_3^{+\cdot}$.

Die Gaussian-Ergebnisse ergeben eine erste Reaktionsbarriere von 23,98 kcal/Mol (1,04 eV), die durch die Überschuß-Energie aus der Ionisierung überwunden werden kann. Die Gesamtreaktion wird als exotherm vorhergesagt, mit einem Energiegewinn von 40,06 kcal/Mol (Tabelle 4-6).

Weiterhin findet man, als Endprodukt der Ion/Molekülreaktionen bei langen Reaktionszeiten bzw. hohem Druck ein Ion bei m/z = 165 vermutlich $Si_2Me_6F^+$ (Abb. 4-46). Fluorverbrückte Alkylkationen des Siliziums sind bereits aus der Literatur bekannt[81,82], ebenso wie zwei durch eine Methylgruppe verbrückte $SiMe_3^+$ Ionen[83].

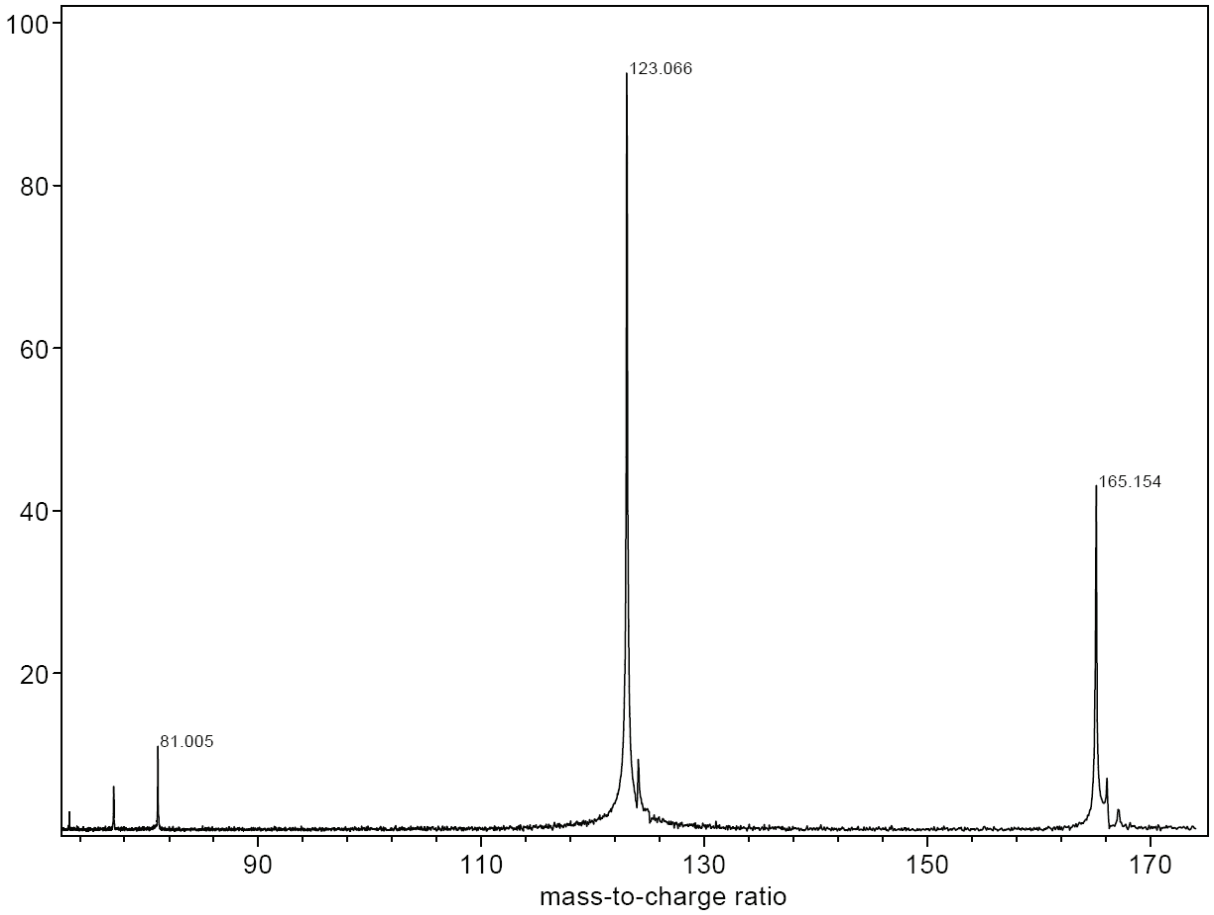


Abb. 4-46: Spektrum des CF_3SiMe_3 bei 4 x 10^{-6} mbar.

DFT-Rechnungen führen zu einem Minimum für eine fluorverbrückte Struktur (Abb. 4-47).

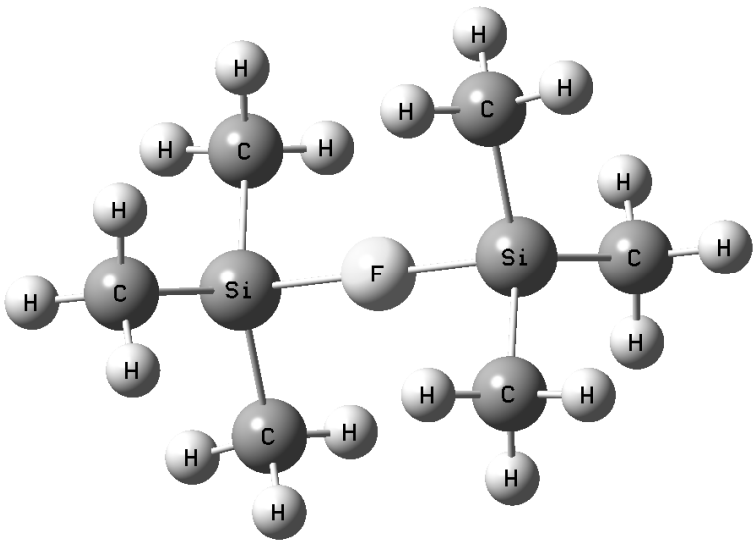


Abb. 4-47: Optimierte Geometrie des Fluoronium-Ions $Si_2Me_6F^+$.

Die Bildung eines Produktions mit m/z = 73 in einer Ion/Molekülreaktion des Ions mit m/z = 77 lässt sich durch die Abwandlung eines Reaktionswegs erklären, der ebenfalls von Beauchamp[82] für die Ionenchemie der Fluoralkylsilane beschrieben ist (Abb. 4-48):

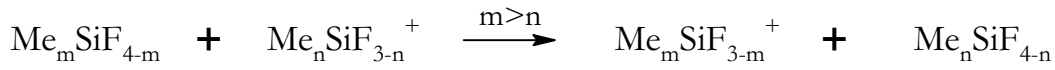


Abb. 4-48: F^--Abstraktionen durch fluorierte Alkylsilylkationen.

Je mehr elektronegative Substituenten an das Silizium gebunden sind, desto höher wird seine Lewis-Acidität und damit auch die Fluorid-Affinität. Daher bilden sich bei dieser Reaktion stets die höhermethylierten Silylkationen.

Eine Reaktion von $SiMe_2F^+$ mit CF_3SiMe_3, eventuell unter CF_2-Abspaltung, würde zum $SiMe_3^+$ führen (Abb. 4-49 (1)). Die Difluorcarben-Abspaltung ist bekannt aus Synthesereaktionen mit CF_3SiMe_3[84] und CF_3SiF_3[85]. Wahrscheinlicher ist allerdings eine direkte CF_3^--Übertragung auf $Si(CH_3)_2F^+$ (4-49 (2)). Verglichen mit (1) ist dieser Weg um 12,3 kcal/Mol günstiger.

DFT-Rechnungen lassen allerdings eher eine F^--Abstraktion, die zum $SiMe_3CF_2^+$ (m/z = 123) führt (4-49 (3)), erwarten. Experimente mit Löschung des Ions mit m/z = 123 zeigen aber, dass diese Bildung von $SiMe_3CF_2^+$ nur eine Nebenreaktion darstellt und nicht einen Zwischenschritt auf dem Weg zur Bildung von $SiMe_3^+$.

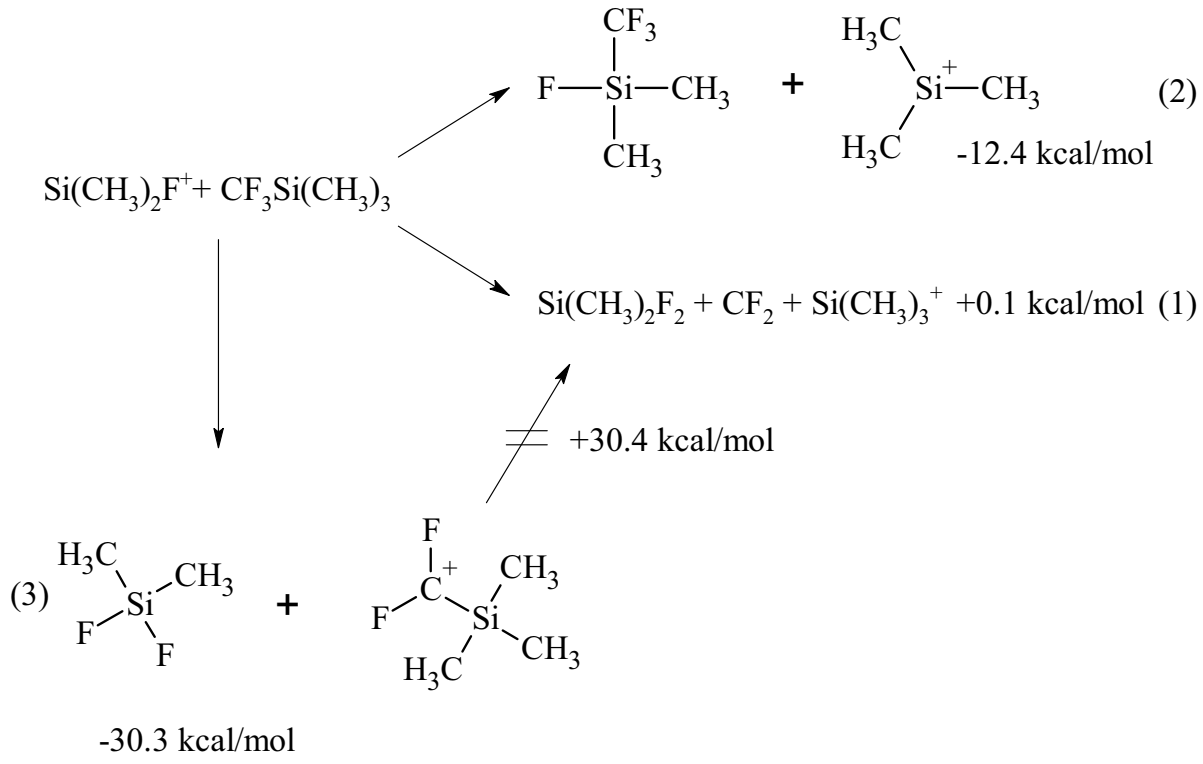


Abb. 4-49: Schema der Reaktionen des $Si(CH_3)_2F^+$ (m/z = 77) mit $(CH_3)_3SiCF_3$.

4.3.2 NEGATIVE IONEN DES TRIFLUORMETHYLTRIMETHYLSILANS

Siliziumhaltige Anionen sind in der Regel stabiler als Alkylanionen. Das Silizium als Ladungsträger oder α-ständig zum Ladungsträger führt zu einer positiven Elektronenaffinität. Da die Elektronenaffinität (EA) definiert ist als die negative Enthalpieänderung bei der Elektronenaufnahme, bedeutet ein positiver Wert also eine Stabilisierung gegenüber dem Verlust eines Elektrons[86].

Die nukleophile Substitution verläuft beim Silizium nicht über das von der S_N2-Reaktion am Kohlenstoff bekannte Doppelmuldenpotential. Im Gegensatz zum Kohlenstoff ist der „Übergangszustand" ein Minimum auf der Potentialfläche, also eine stabile Verbindung[87,88]. Elektronegative Substituenten erhöhen die Stabilität der fünffach koordinierten Si-Verbindungen noch[89].

Die hypervalenten Siliconat-Anionen werden als Zwischenprodukte in CF_3-Übertragungsreaktionen diskutiert[90,91], so zum Beispiel bei der Trifluormethylierung von Phosphor(III)-Verbindungen[92]. Die CF_3-übertragende Spezies entsteht durch F^--Anlagerung an R_FSiMe_3 (Abb. 4-50). In kondensierter Phase konnte sie jedoch bisher nicht dargestellt werden, vermutlich auch weil $R_3SiFCF_3^-$ durch protische Lösungsmittel hydrolysiert wird[91]. Das $[(CF_3)_2SiMe_3]^-$ dagegen ist bereits isoliert worden[93].

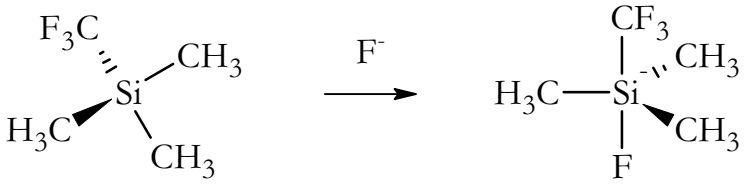


Abb. 4-50: Schema der Bildung eines hypervalenten Siliconat-Anions.

Gasphasenreaktionen der Siliconat-Anionen mit Phosphanen, insbesondere Übertragungen von CF_3- bzw. C_2F_5-Gruppen, konnten bislang nicht beobachtet werden.

Im Negativmodus findet man nach Ionisation durch Elektroneneinfang zwei Signale; bei m/z = 161 ($CF_3SiMe_3F^-$). und bei m/z = 211 ($(CF_3)_2SiMe_3^-$), also zwei Vertreter der obengenannten hypervalenten Siliconate.

Bei einem Druck von 8 x 10^{-7} mbar sieht man auch nach einer Sekunde Reaktionszeit hauptsächlich den Peak des Fluorid-Adduktes (Abb. 4-51).

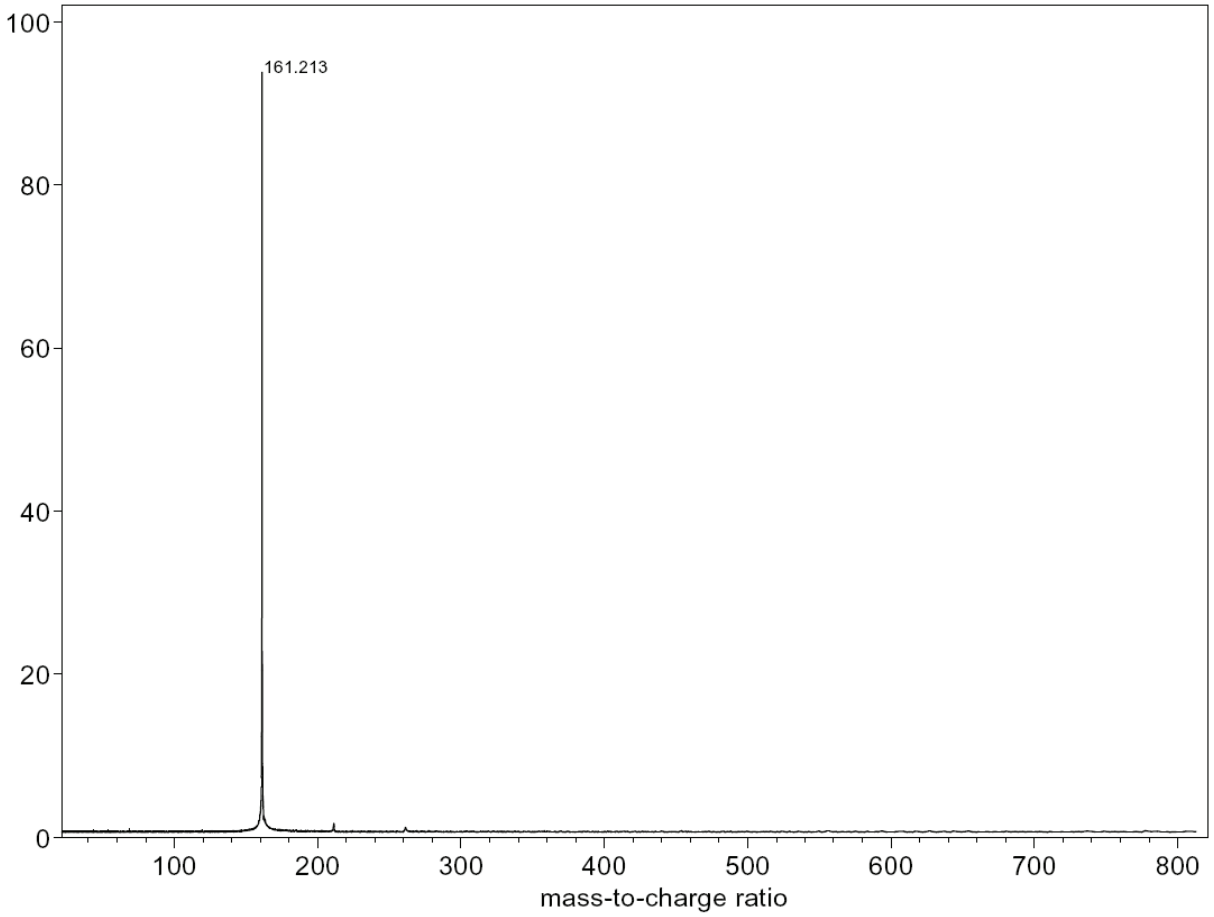


Abb. 4-51: Negativspektrum von CF_3SiMe_3 bei 8x10^{-7} mbar nach 1 s Reaktionszeit.

Das Signal des $(CF_3)_2SiMe_3^-$ ist unter diesen Bedingungen nur sehr klein (Abb. 4-52).

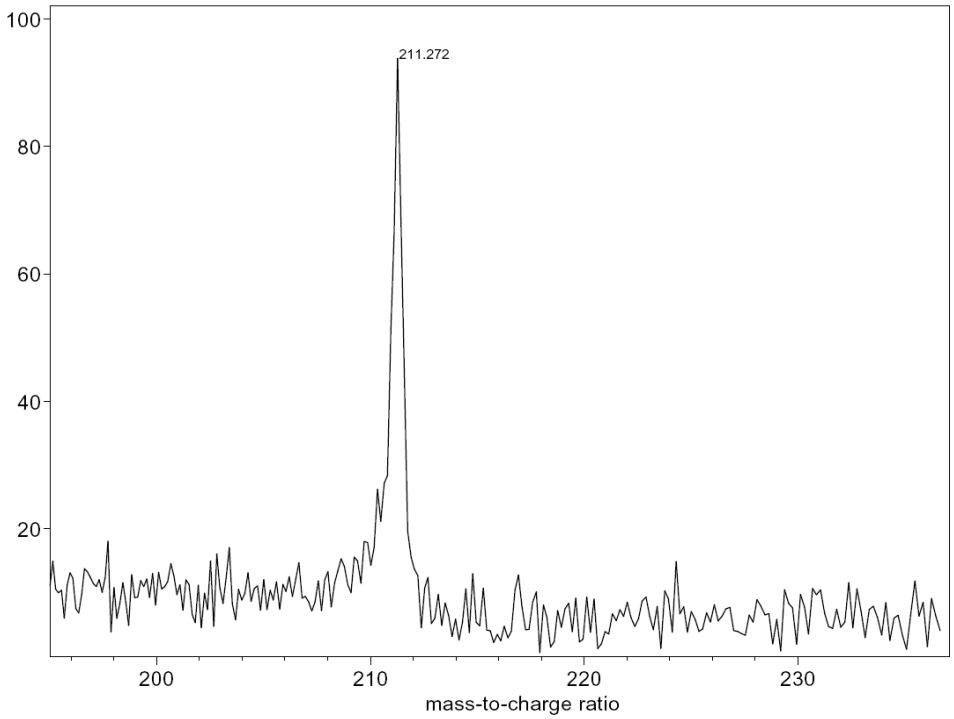


Abb. 4-52: Ausschnitt aus dem Spektrum aus Abb. 4-51.

Wird der Druck um eine Zehnerpotenz erhöht, sind die Peaks beider Siliconate deutlich zu sehen (Abb. 4-53).

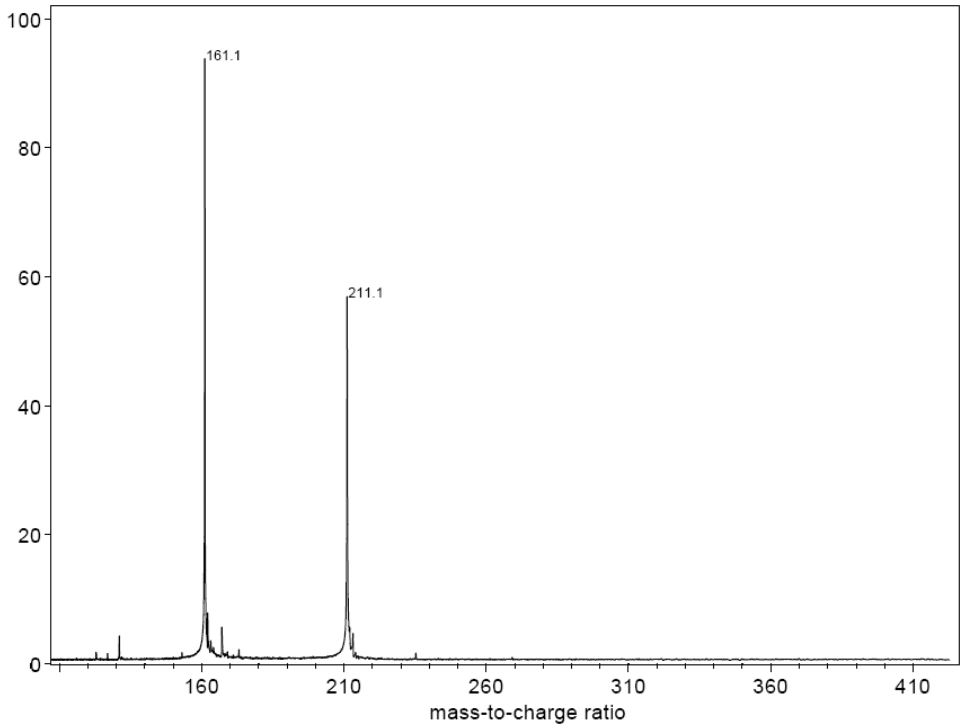


Abb. 4-53: Spektrum des CF_3SiMe_3 bei 5 x 10^{-6} mbar ohne Reaktionsdelay.

Mit zunehmender Reaktionszeit nimmt die Signalintensität des Ions mit m/z = 211 relativ zu dem mit m/z = 161 deutlich zu (Abb. 4-54).

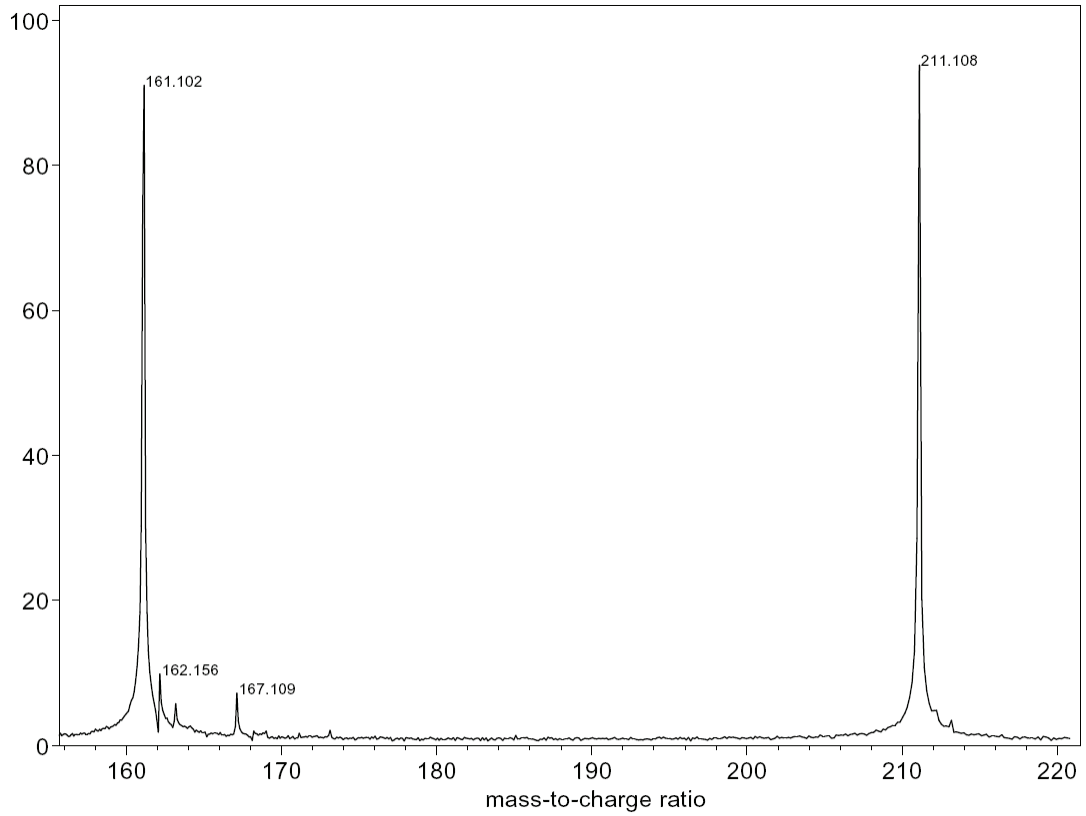


Abb. 4-54: Spektrum des CF_3SiMe_3 bei 5 x 10^{-6} mbar mit 0,9 s Reaktionsdelay.

Ein Signal des Molekülanions $CF_3SiMe_3^-$ ist in keinem Fall zu sehen, was normalerweise bedeutet, dass es nur eine sehr kurze Lebensdauer hat. Tatsächlich ergeben DFT-Rechnungen für CF_3SiMe_3, anders als für die in Ref. 86 zitierten Moleküle, eine negative EA (-22,2 kcal/Mol). $CF_3SiMe_3^-$ wird also das überschüssige Elektron spontan wieder abgeben oder eine Fragmentierungsreaktion eingehen. Außerdem wird auch hier, wie beim Molekülkation, eine mit 210,2 pm deutlich verlängerte Si-CF_3-Bindung vorhergesagt (vgl. mit 195,2 pm im ungeladenen Molekül). Beide Ergebnisse erklären das Reaktionsverhalten des CF_3SiMe_3 im negativen Modus. Anders als in Lösung ist so z.B. in der Gasphase auch kein Zusatz von katalytischen Mengen von F^- nötig.

DFT-Rechnungen ergeben eine trigonal-bipyramidale Struktur für beide Siliconate (Abb. 4-55 u. 56).

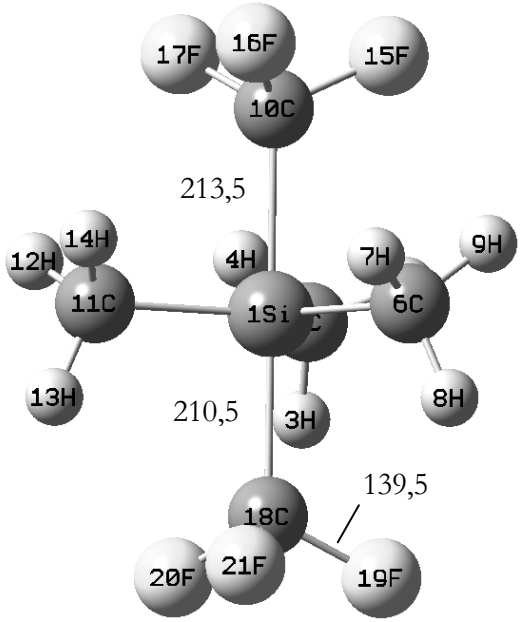


Abb. 4-55: Optimierte Geometrie des $(CF_3)_2SiMe_3^-$.

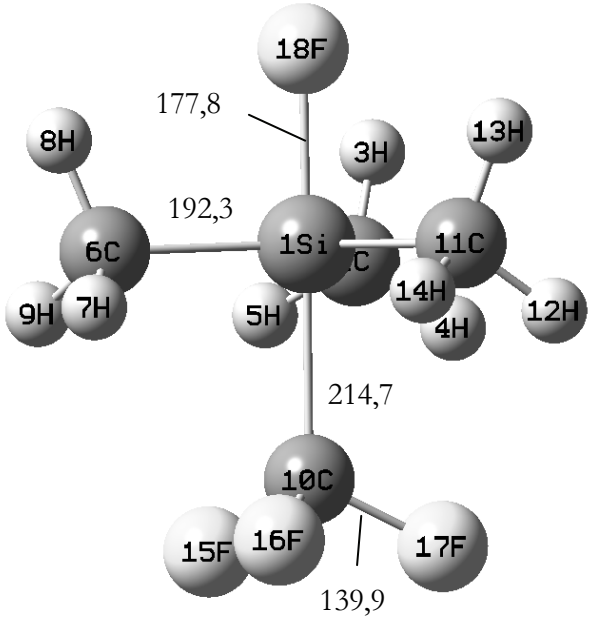


Abb. 4-56: Optimierte Geometrie des $CF_3SiMe_3F^-$.

Die berechneten Bindungslängen der axialen Si-C Bindungen sind hier länger als die Röntgenstrukturanalyse von $(CF_3)_2SiMe_3^-$ ergab (Tabelle 4-7). Ähnliche Ergebnisse ergeben Vergleiche mit Literaturwerten für andere Siliconate[94] und PF_4^-, so dass es sich dabei offenbar um einen Effekt des DFT-Algorithmus handelt.

Bindungslängen/-winkel	exp. Werte	Gaussian
Si(1)-C(10)	206,2 pm	213,5 pm
Si(1)-C(18)	205,6 pm	210,5 pm
C(10)-Si(1)-C(18)	179,4 °	179,9 °

Tabelle 4-7: Vergleich experimenteller Werte[93] für die Bindungslängen von $(CF_3)_2SiMe_3^-$ mit Gaussian-Ergebnissen.

Für eine Struktur mit dem Fluor in äquatorialer Position lässt sich ebenfalls ein Minimum finden. Die Struktur mit F und CF_3 in axialer Position ist allerdings stabiler (7,6 kcal/Mol B3LYP/6-311++G(2df,2pd)//B3LYP/6-31+G(d)). Für eine CF_3-Gruppe in äquatorialer Stellung ergeben die Rechnungen eine Energie, die 10 kcal/Mol über der energetisch niedrigsten Struktur liegt.

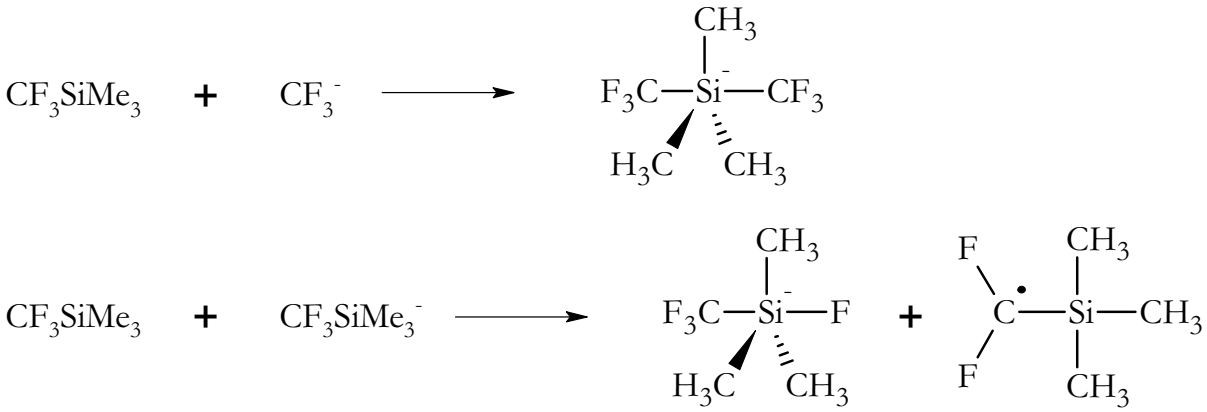


Abb. 4-57: Schema der Bildung der Siliconate $CF_3SiMe_3F^-$ und $(CF_3)_2SiMe_3^-$.

DFT-Rechnungen weisen darauf hin, dass $(CF_3)_2SiMe_3^-$ durch Anlagerung eines CF_3^--Anions gebildet wird. $CF_3SiMe_3F^-$ entsteht dagegen durch F^--Übertragung in einer Reaktion mit dem Anion der Ausgangsverbindung $CF_3SiMe_3^-$ (Abb. 4-57).

4.3.2.1 Reaktion mit F^- aus SF_6

Die pentavalenten Siliconate ließen sich ebenfalls in einer Ion/Molekülreaktion mit SF_6 als Fluoriddonor darstellen[73]. Dazu wurden zunächst durch Elektroneneinfang mit Energien von wenigen eV SF_6^- bzw. SF_5^- erzeugt. Bei hinreichend hohem Druck (1×10^{-6} mbar) bildet sich innerhalb kurzer Zeit $CF_3SiMe_3F^-$ (Abb. 4-58).

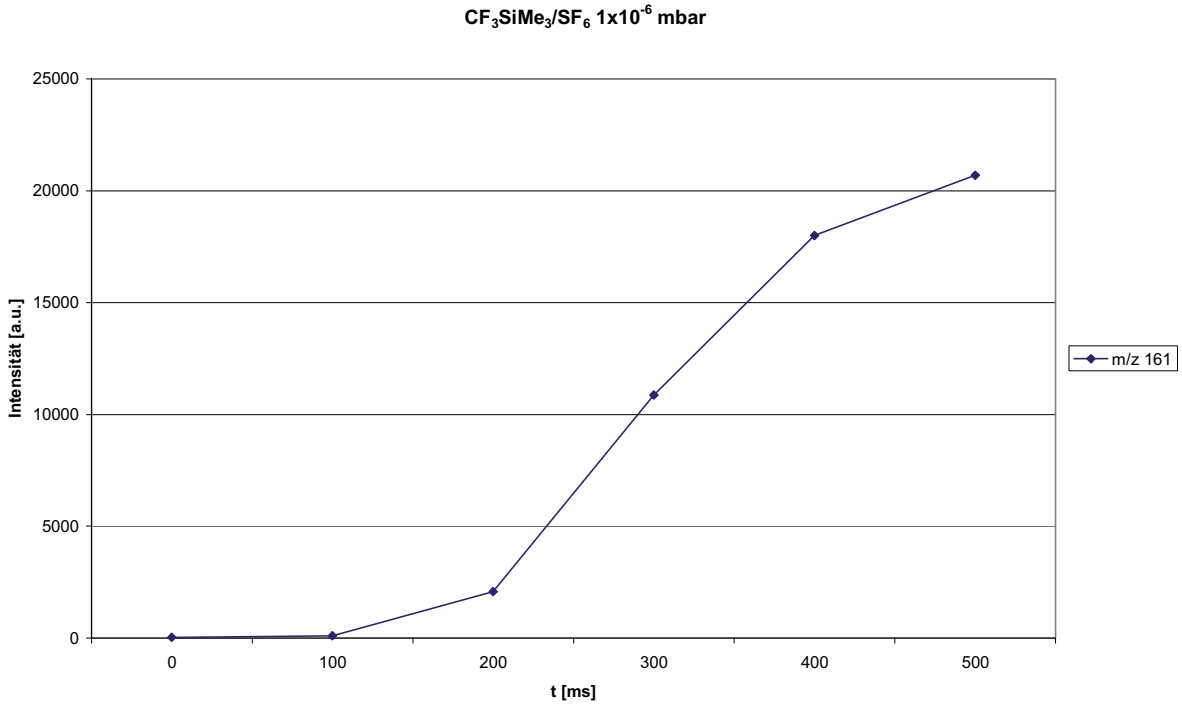


Abb. 4-58: Reaktion von CF_3SiMe_3 mit F^- aus SF_6 unter Bildung von $[CF_3SiMe_3F]^-$.

4.3.2.2 Reaktion mit EtO^-

Als weiterer Reaktionspartner wurde Ethylnitrit verwendet, um das deprotonierte Anion $[M\text{-}H]^-$ $CF_3SiMe_2CH_2^-$ (m/z = 141) darzustellen. Dabei wird zuerst durch dissoziativen Elektroneneinfang EtO^- gebildet (Abb. 4-59).

$$EtONO \xrightarrow{e^-} EtO^- + NO^\cdot$$

Abb. 4-59: Bildung von Ethanolat aus Ethylnitrit.

Dieses kann entweder das Silan deprotonieren oder als Nukleophil in einer Substitutionsreaktion reagieren. Eine entsprechende Reaktion wird in der organischen Chemie als Desilylierung zur Entfernung von Schutzgruppen eingesetzt.

Mit EtO^- als Reaktionspartner wird tatsächlich hauptsächlich ein Ion mit $m/z = 161$ gebildet, also ein Fluoridaddukt. Das Ethanolat reagiert also eher in einer nucleophilen Substitution mit dem Silan, wobei CF_3^- ($m/z = 69$) aus dem gebildeten Intermediat $[(CH_3)_3Si(OC_2H_5)CF_3]^-$ freigesetzt wird (Abb. 4-60):

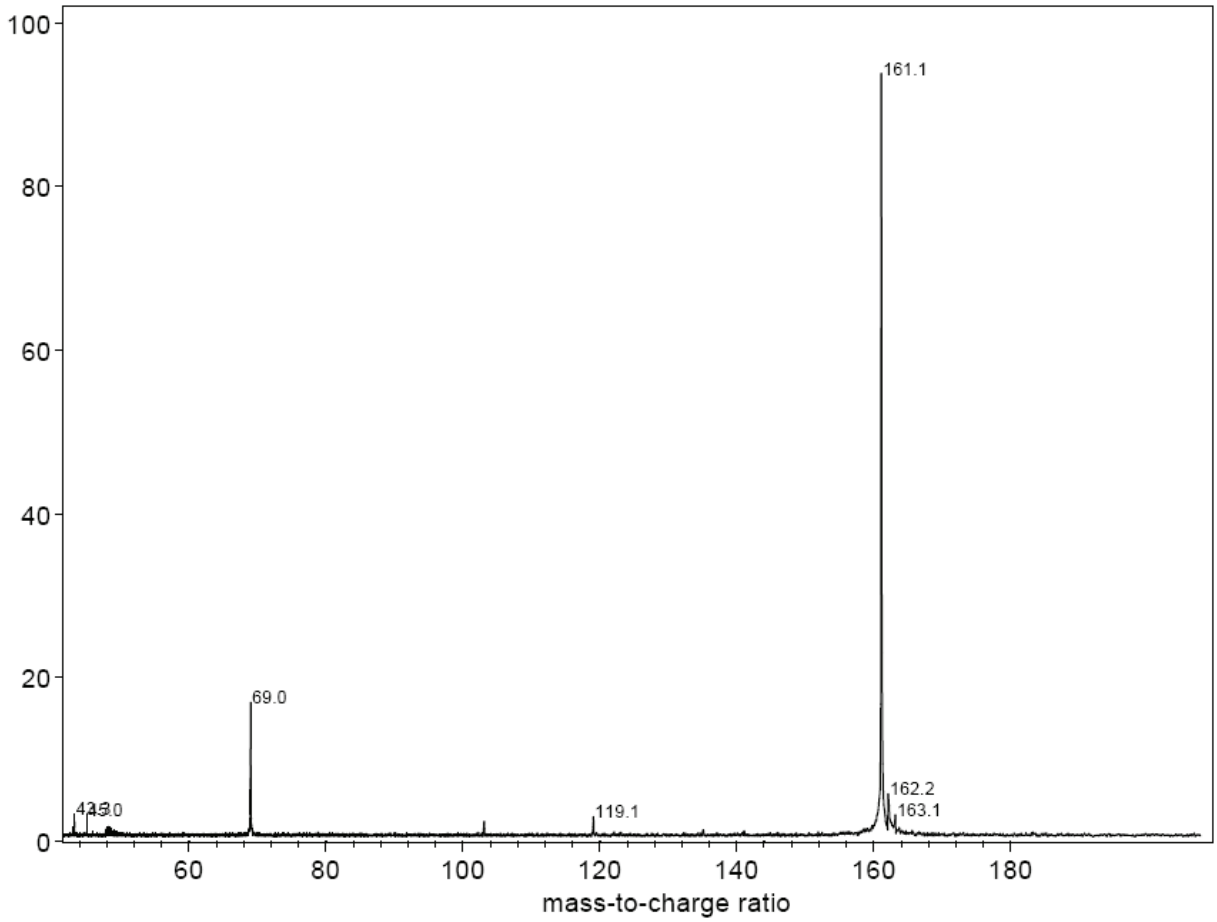


Abb. 4-60: Ethylnitrit CI-Spektrum von CF_3SiMe_3 bei 3 x 10^{-7} mbar ohne Reaktionsdelay.

Das Signal des Addukts des Ethanolats an CF_3SiMe_3 konnte nicht im Spektrum beobachtet werden ($m/z_{theoretisch} = 187$).

Die Bildung von $[(CH_3)_3SiFCF_3]^-$ könnte man als eine Reaktion von CF_3^- mit neutralem $(CH_3)_3SiCF_3$ verbunden mit einer Difluorocarben-Eliminierung erklären (analog zu der Reaktion von Phosphanen) (Abb. 4-61).

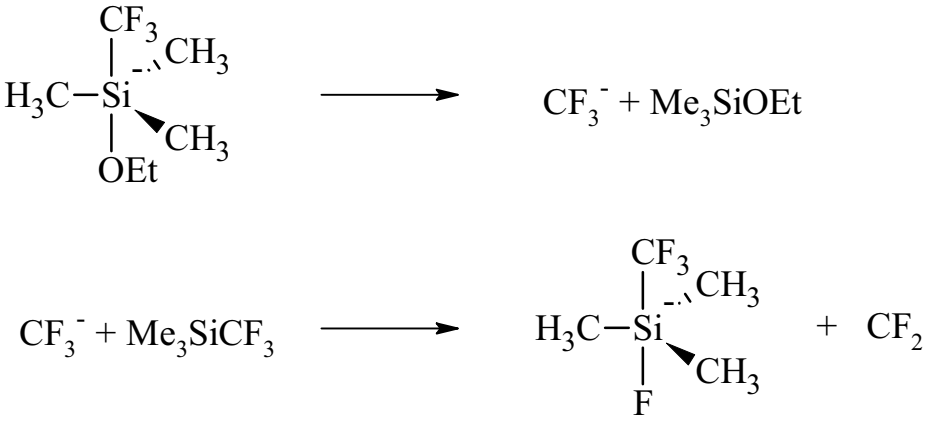


Abb. 4-61: Möglicher Reaktionsmechanismus für die EtO^--induzierte Bildung von $[(CH_3)_3SiFCF_3]^-$.

Dieser Mechanismus lässt sich jedoch durch die Ergebnisse von Gaussian-Berechnungen nicht bestätigen. Man findet kein Minimum für einen Angriff des CF_3^--Ions über eines der Fluoratome. Außerdem wird für die Difluorcarben-Eliminierung eine Reaktionsenergie von +7 kcal/Mol erwartet.

Aus diesem Grund wird ein Alternativmechanismus vorgeschlagen in dem $[(CH_3)_3Si(OC_2H_5)CF_3]^-$ mit neutralem $(CH_3)_3SiCF_3$ reagiert (Abb. 4-62).

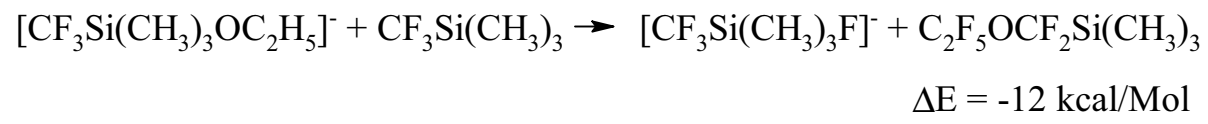


Abb. 4-62: Postulierter Mechanismus für die EtO^--induzierte Bildung von $[(CH_3)_3SiFCF_3]^-$ mit berechneter Reaktionsenergie.

Das Anion $[M-H]^-$ (m/z = 141) wird dagegen nur in geringem Ausmaß gebildet(Abb. 4-63).

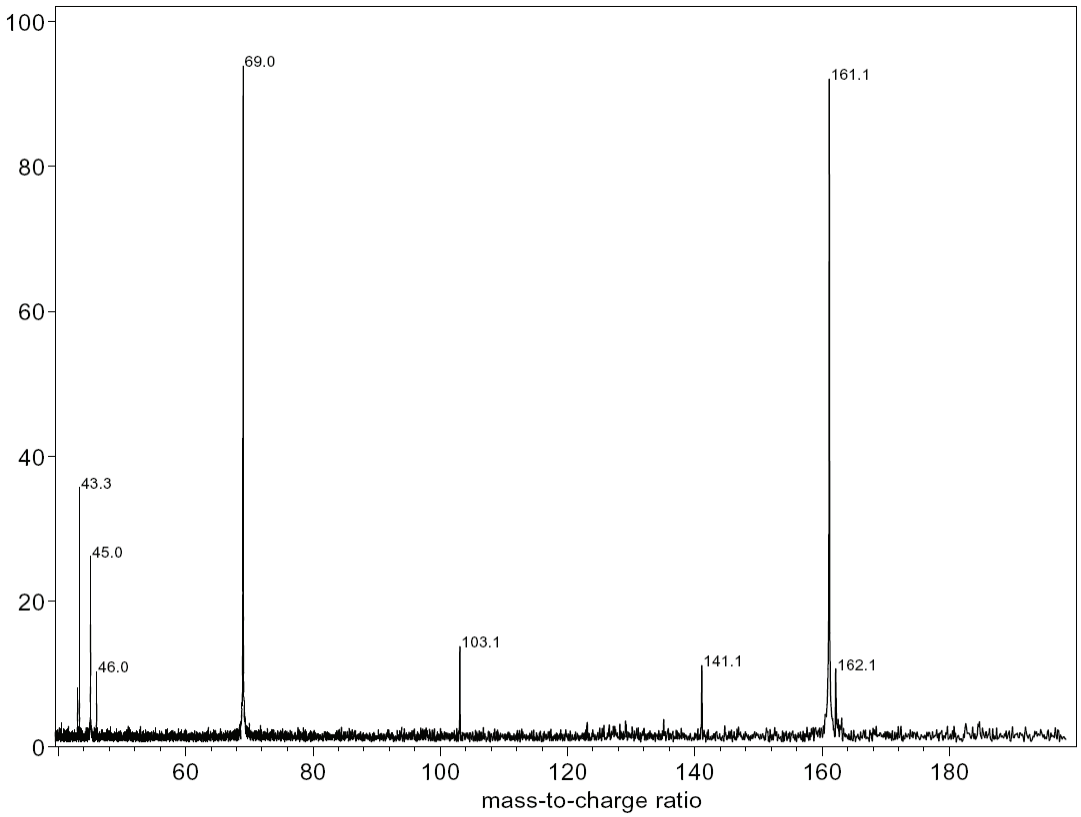


Abb. 4-63: Ethylnitrit CI-Spektrum von CF_3SiMe_3 bei 2,4 x 10^{-7} mbar ohne Reaktionsdelay.

Die Ergebnisse der Reaktionen von $C_2H_5O^-$ mit $(CH_3)_3SiCF_3$ weisen darauf hin, dass Fluor stärker an das Silizium bindet als eine CF_3-Gruppe. Eine Untersuchung von Krouse et al.[95] mit einem Flowing Afterglow Triple Quadrupol Massenspektrometer hat ergeben, dass F^- aus $(CH_3)_3SiOC_2H_5$ Ethanolat freisetzt, während diese Arbeit zeigt, dass $C_2H_5O^-$ eine stärkere Bindung zum Silizium eingeht als CF_3. Das lässt auf folgende Reihe der Nucleophilien schließen:

$$F^- > C_2H_5O^- > CF_3^-$$

Im Gegensatz zu der Studie von Krouse ließen sich die intermediär gebildeten Siliconate nicht in den Spektren nachweisen. Dies liegt vermutlich an dem deutlich höheren Druck in dem Flowing Afterglow Spektrometer, der dafür sorgt, dass die Reaktionsenergie schneller abgeführt wird, so dass die Addukt-Ionen stabilisiert werden.

Eine weitere bekannte Reaktion von Alkoxid-Ionen mit Silanen ist die Bildung von Siloxid-Anionen[96]. Diese wurden jedoch in den Spektren der in dieser Arbeit verwendeten Silane nicht beobachtet.

Mit DFT Methoden berechnete Reaktionsenergien (Abb. 4-64) unterstützen diese Ergebnisse, die Deprotonierung des Silans ist energetisch deutlich ungünstiger als die Anlagerung von F^- bzw. EtO^-:

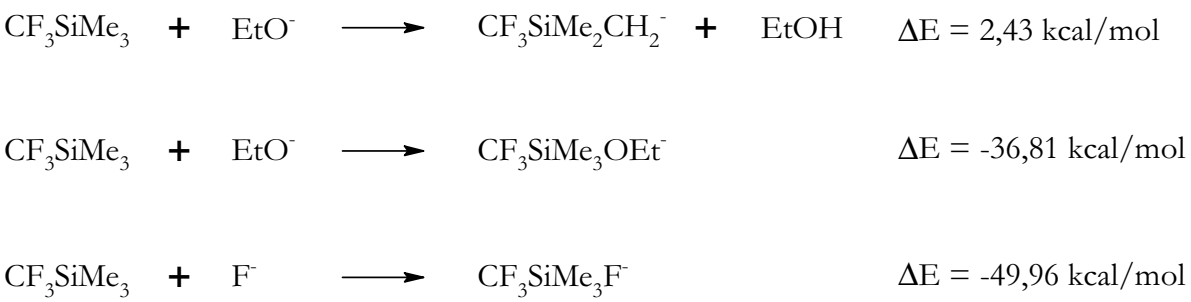


Abb. 4-64: Berechnete Reaktionsenergien der Reaktionen von CF_3SiMe_3 mit EtO^- und F^-.

4.3.3 POSITIVE IONEN DES PENTAFLUORETHYLTRIMETHYLSILANS

Die Massenspektren des $C_2F_5SiMe_3$ zeigen im Druckbereich zwischen $8x10^{-8}$ und $5x10^{-6}$ mbar (Abb. 4-65 - 67), ähnlich wie die des CF_3SiMe_3, Peaks bei m/z = 73 und 77 sowie 165. Ein Ion bei m/z = 173 ([M - F]$^+$) wurde dagegen nicht gefunden, ebensowenig wie ein Molekülion.

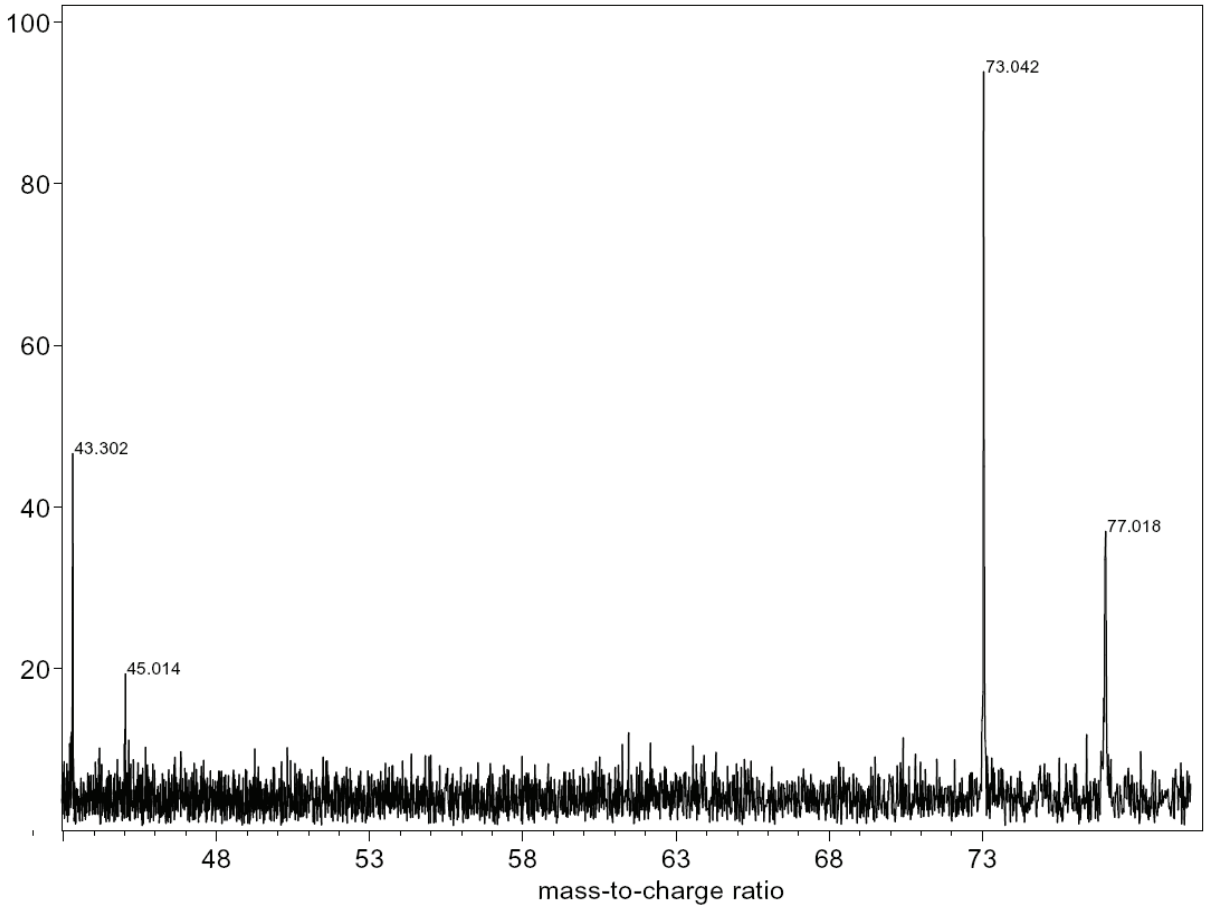


Abb. 4-65: Spektrum des $C_2F_5SiMe_3$ bei 8 x 10^{-8} mbar ohne Reaktionsdelay.

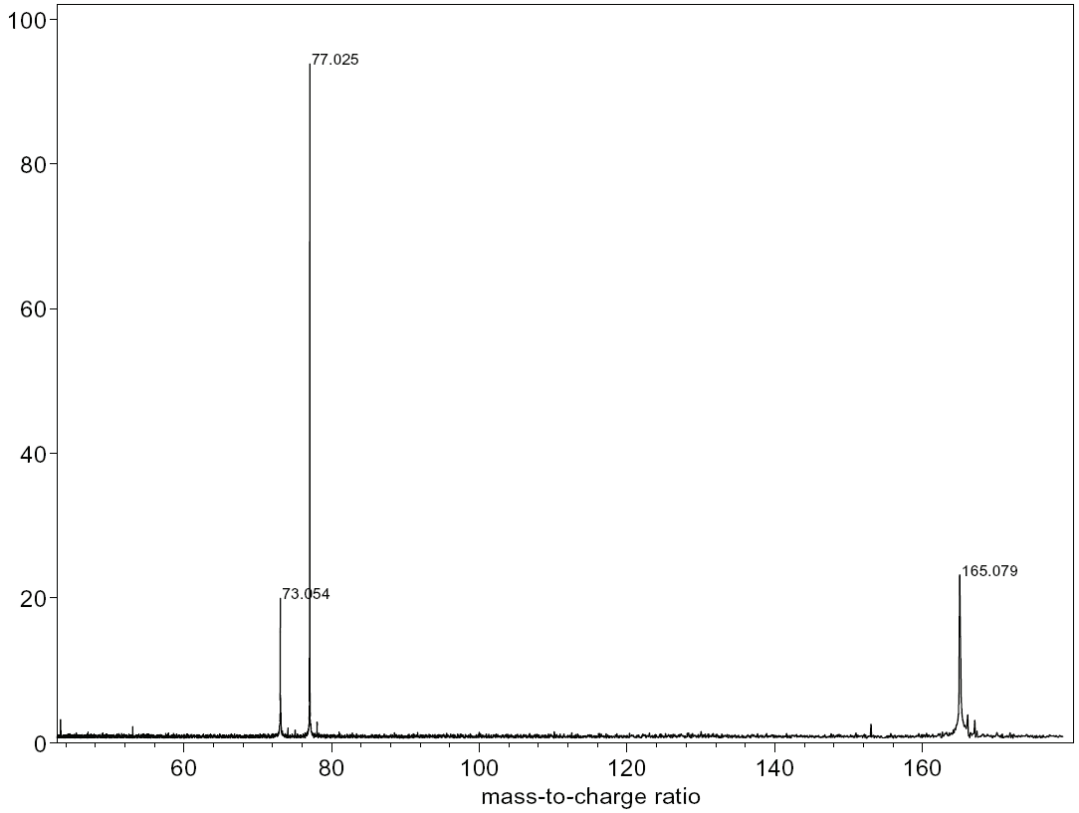


Abb. 4-66: Spektrum des $C_2F_5SiMe_3$ bei 8 x 10^{-7} mbar ohne Reaktionsdelay.

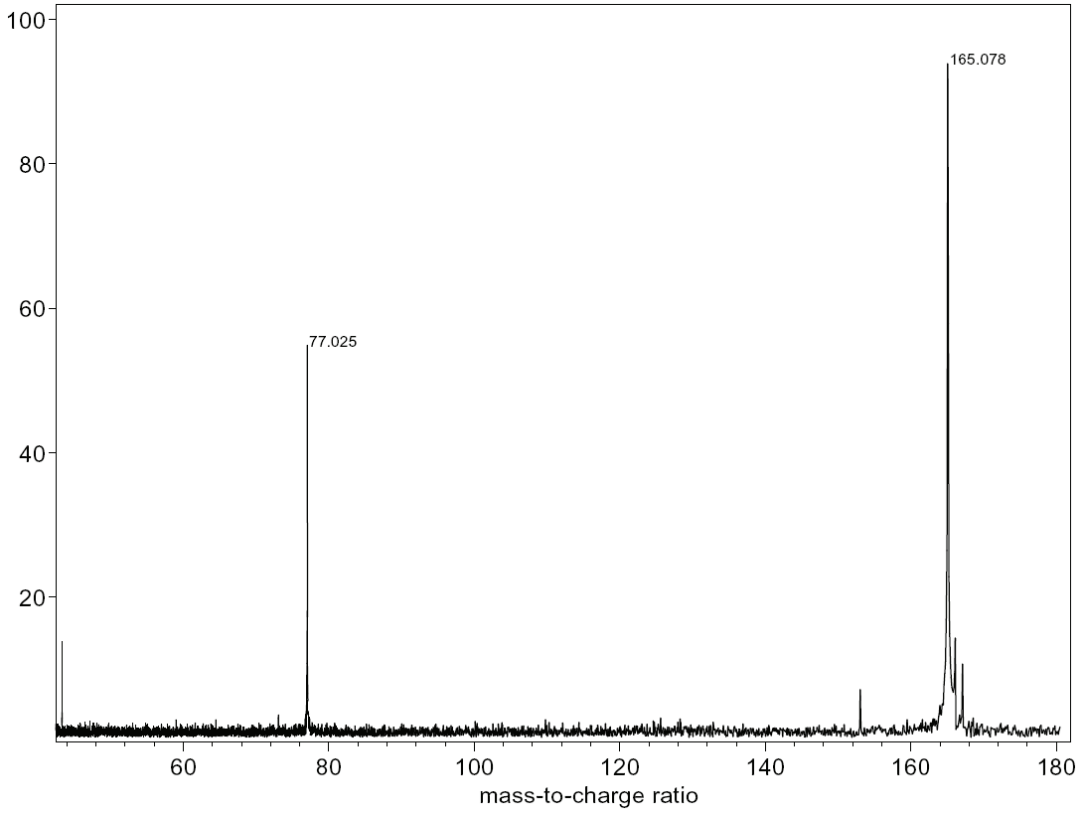


Abb. 4-67: Spektrum des $C_2F_5SiMe_3$ bei 5 x 10^{-6} mbar ohne Reaktionsdelay.

Der Reaktionsverlauf zeigt bereits bei 5 x 10^{-8} mbar, dass nach der Ionisation deutlich mehr $SiMe_3^+$ als $SiMe_2F^+$ vorliegt. Die Intensität des Signals des $SiMe_3^+$ sinkt mit der Zeit ab, während das Signal des $SiMe_2F^+$ größer wird (Abb. 4-68). Im Gegensatz zur Ionenchemie des CF_3SiMe_3 bildet sich hier also $SiMe_2F^+$ als Produkt einer Reaktion von $SiMe_3^+$. Nach Selektion des Ions bei m/z = 73 erhält man dasselbe Ergebnis (Abb. 4-69). Bei höheren Drücken im Bereich 10^{-7} - 10^{-6} mbar findet man dieselben Intensitätsänderungen in entsprechend kürzerer Zeit (Abb. 4-70 u. 71).

In allen Fällen steigt die Intensität des Signals des $Si_2Me_6F^+$.

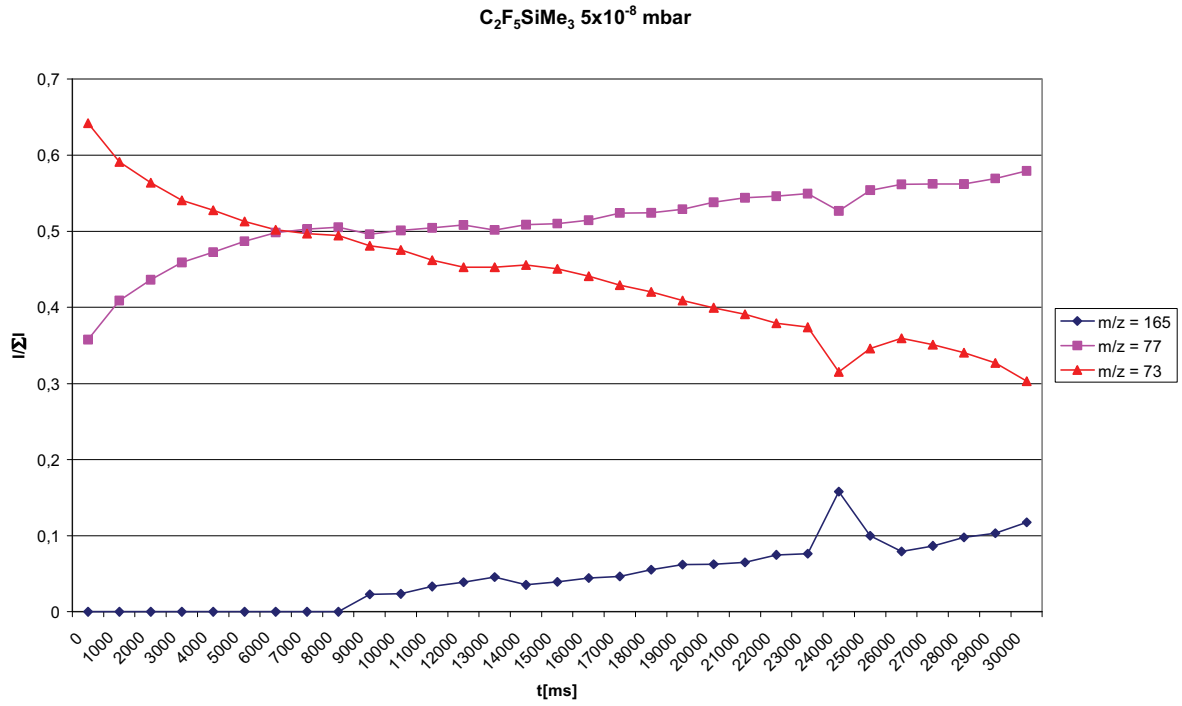


Abb. 4-68: Normierte Intensitäten der Ionen des $C_2F_5SiMe_3$bei 5 x 10^{-8} mbar.

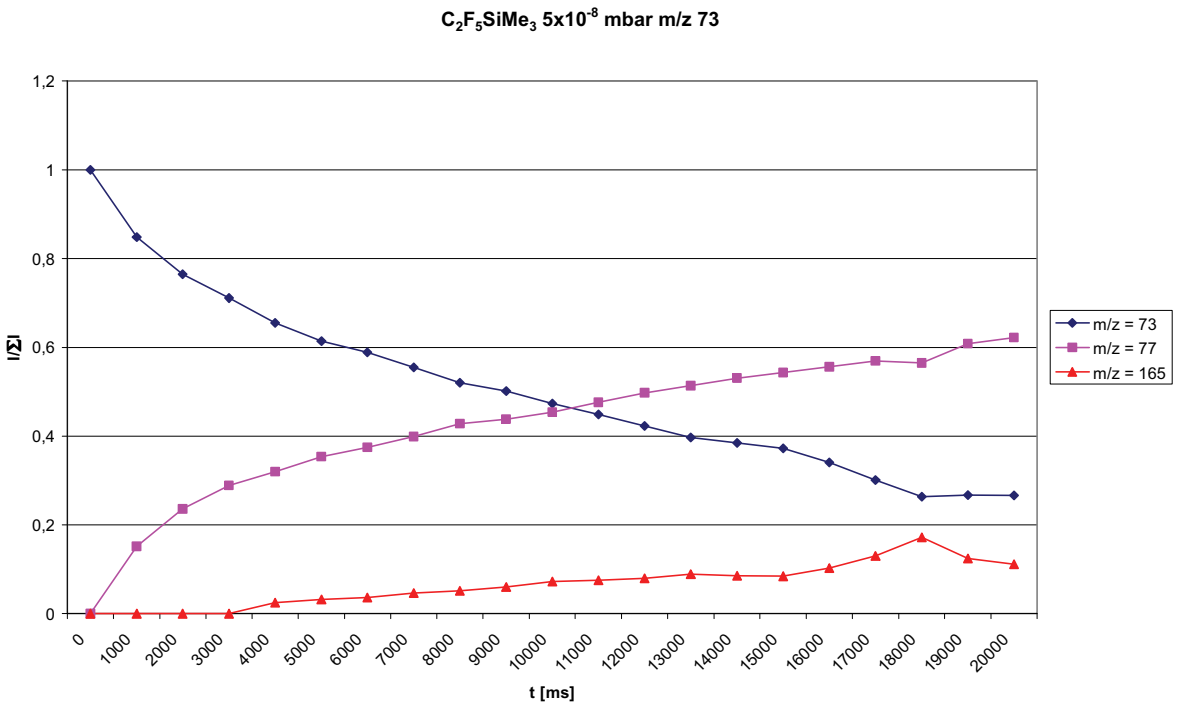


Abb. 4-69: Normierte Intensitäten der Ionen nach Selektion von m/z = 73 bei 5 x 10^{-8} mbar.

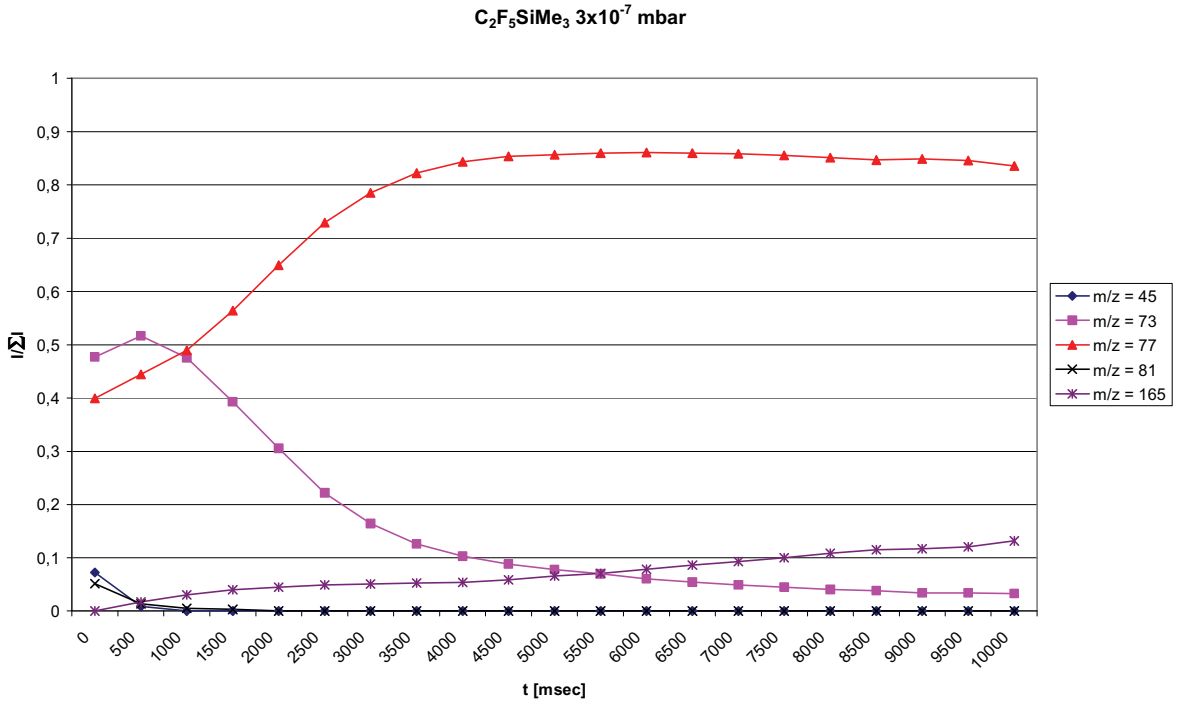


Abb. 4-70: Normierte Intensitäten der Ionen des $C_2F_5SiMe_3$bei 3 x 10^{-7} mbar.

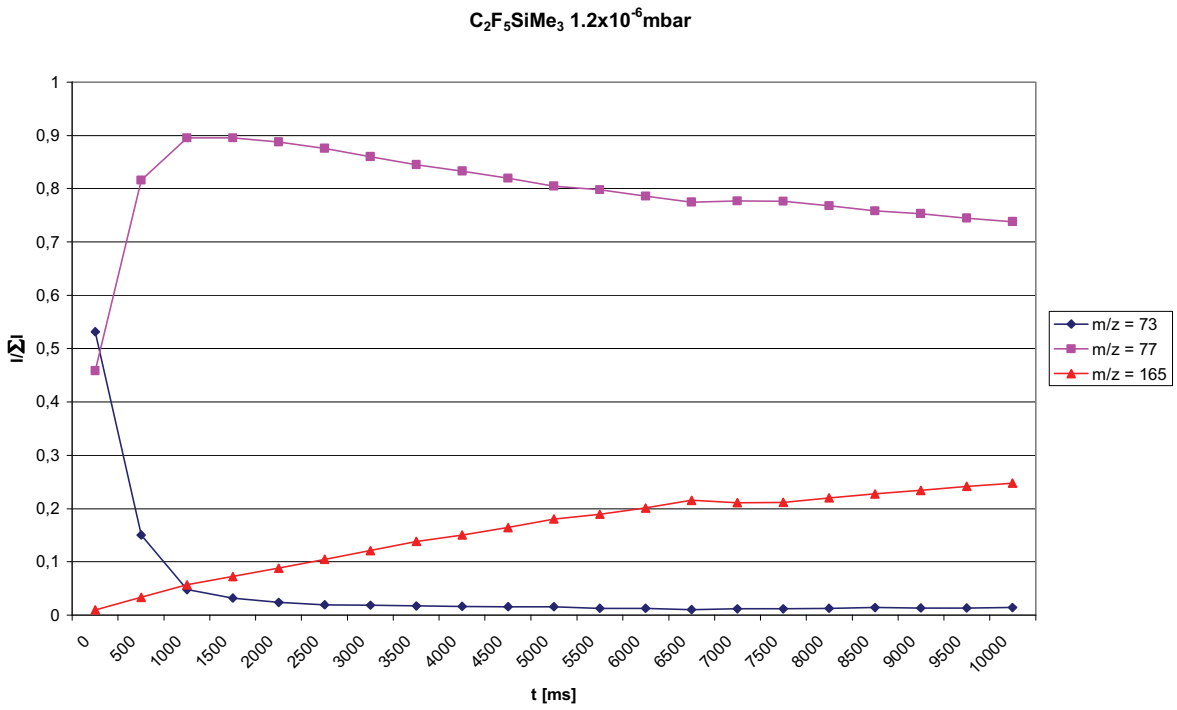


Abb. 4-71: Normierte Intensitäten der Ionen des $C_2F_5SiMe_3$bei 1,2 x 10^{-6} mbar.

Dies zeigt, dass im Gegensatz zur Ionenchemie des $(CH_3)_3SiCF_3$, das Trimethylsilylion hier ein Primärion ist. Ein möglicher Grund ist die schon weiter vorgebildete Dissoziation der F_3CF_2C-Si-Bindung im Molekülion verglichen mit $CF_3SiMe_3^+$ (Abb. 4-72 u. 73):

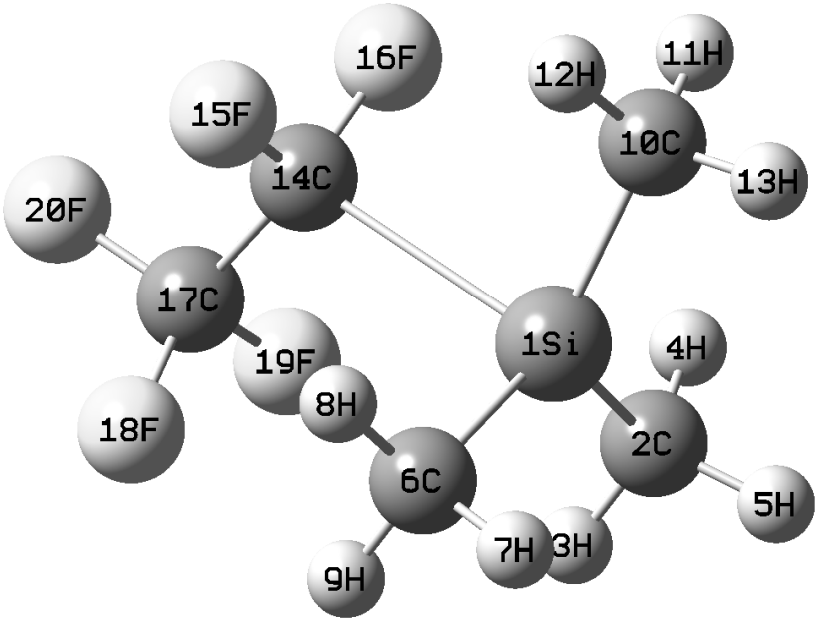


Abb. 4-72: Optimierte Geometrie von $C_2F_5SiMe_3^+$ **$R_{Si(1)-C(14)}$: 257,5 pm**.

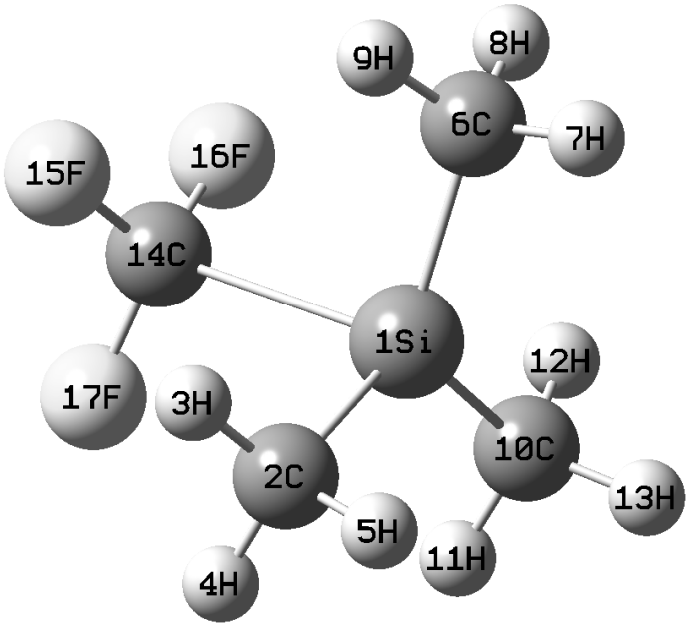


Abb. 4-73: Optimierte Geometrie von $CF_3SiMe_3^+$ **$R_{Si(1)-C(14)}$: 246,4 pm**.

Wie aus der Entwicklung der Signalintensitäten ersichtlich, wird $SiMe_2F^+$ als Produkt einer Ion/Molekülreaktion des Trimethylsilylkations gebildet. Gaussian-Simulationen geben näheren Aufschluß über den Mechanismus der Reaktion. Das $SiMe_3^+$ spaltet

ein F^- vom neutralen $C_2F_5SiMe_3$ ab. Die Fluorid-Abspaltung verläuft dabei, nach Gaussian-Simulationen, über ein fluorverbrücktes Intermediat. Das F^- kann dabei von dem α- oder β-C abgespalten werden (Abb. 4-74). Entsprechend bilden sich intermediär zwei isomere $C_2F_4SiMe_3^+$. Beide sind offenbar nicht stabil, sondern reagieren weiter zu $SiMe_3^+$ bzw. $SiMe_2F^+$.

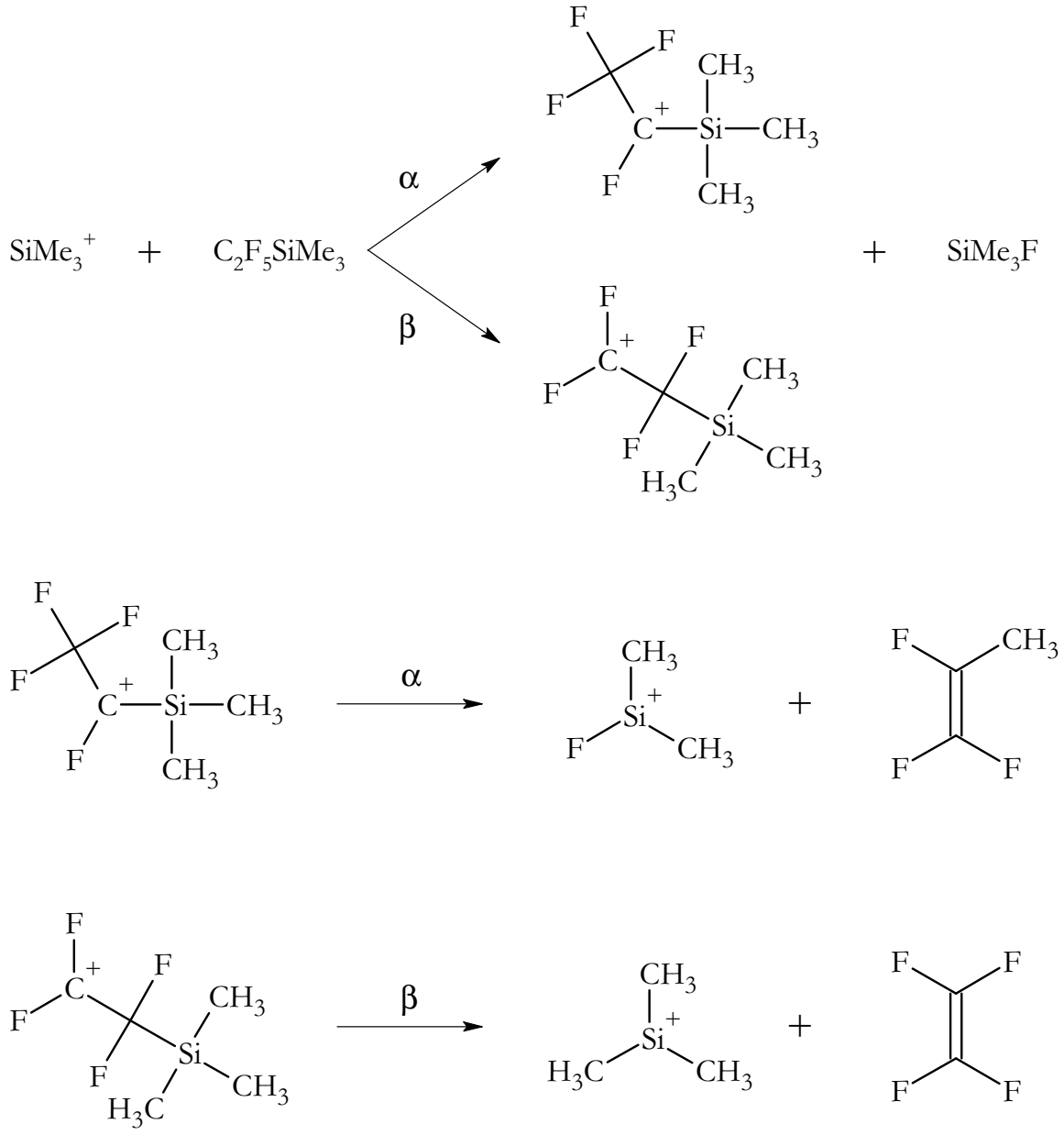


Abb. 4-74: Schema der Reaktion von $SiMe_3^+$ mit $C_2F_5Si(CH_3)_3$ in α- bzw. β-Position.

Das durch F^--Abspaltung in α-Position entstehende Isomer $CF_3CFSiMe_3^+$ reagiert in einer Umlagerungsreaktion, die wie beim $CF_3SiMe_3^+$ unter Methylgruppen- und F-Wanderung verläuft, zum $SiFMe_2^+$ und CF_2CFCH_3. Die DFT-Rechnungen ergeben, dass die Reaktion über zwei Übergangszustände verläuft, wobei die Reaktion ohne Aktivierungsenergie verläuft (Abb. 4-75 - 79). Außerdem ist hier, anders als beim $CF_3SiMe_3^+$, der erste Schritt eine CH_3-Wanderung. Erst im zweiten Schritt bildet sich auch hier wieder eine Si-F Bindung (Abb. 4-78).

Die Reaktionsenergie von -54,08 kcal/Mol wurde mit DFT-Rechnungen bestimmt (Tabelle 4-8).

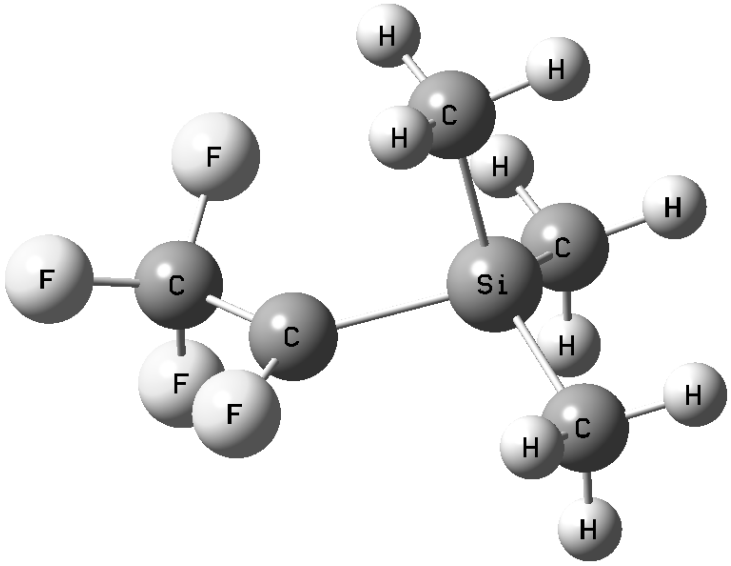


Abb. 4-75: Optimierte Geometrie des $CF_3CFSiMe_3^+$ (B3LYP/6-31+G(d)).

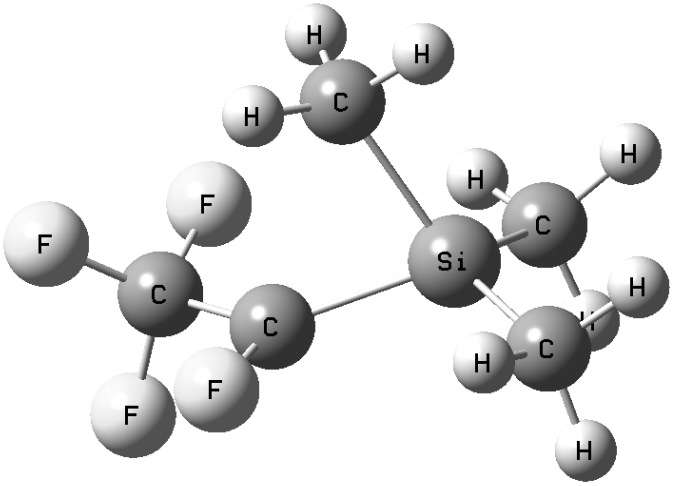


Abb. 4-76: Optimierte Geometrie des Übergangszustands TS 1 (B3LYP/6-31+G(d)).

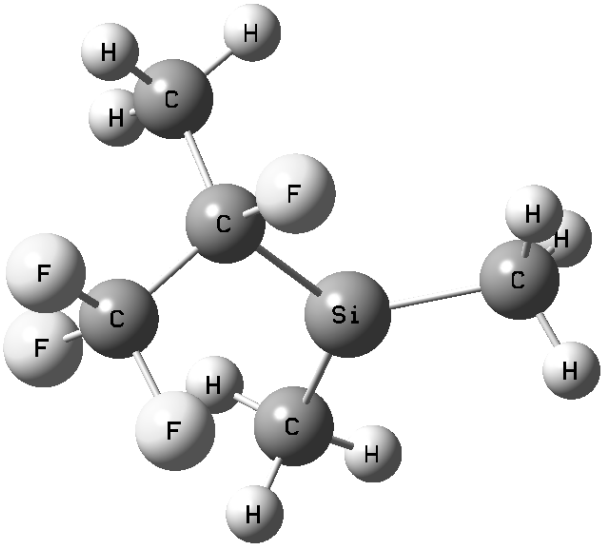


Abb. 4-77: Optimierte Geometrie des Übergangszustands TS 2 (B3LYP/6-31+G(d)).

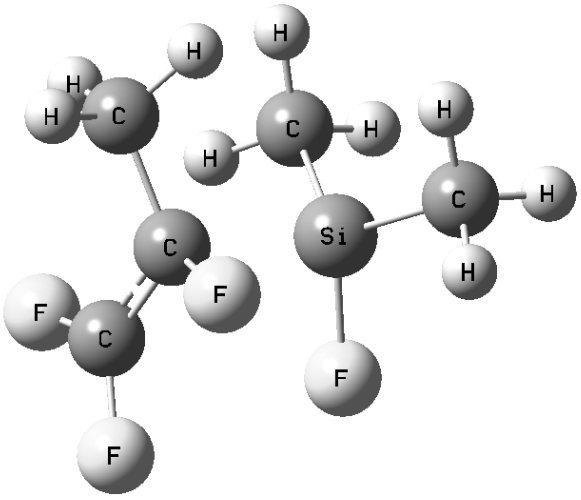


Abb. 4-78: Optimierte Geometrien der Umlagerungsprodukte des $CF_3CFSiMe_3^+$ (B3LYP/6-31+G(d)).

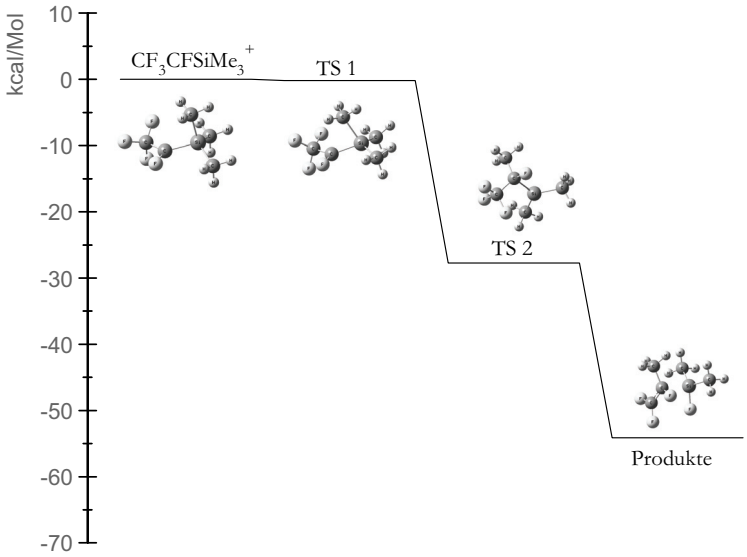


Abb. 4-79: Relative Energien des Eduktes, der Übergangszustände und der Produkte der Umlagerung des $CF_3CFSiMe_3^+$.

	relative Energie [kcal/Mol]
$(CF_3)CFSiMe_3^+$	0,00
TS 1	-0,18
TS 2	-27,74
Produkte	-54,08

Tabelle 4-8: Berechnete relative Energien des Eduktes, der Übergangszustände und der Produkte der Umlagerung des $CF_3CFSiMe_3^+$.

Für das andere Isomer, $CF_2CF_2SiMe_3^+$, das durch F^--Abspaltung in β-Position entsteht, lässt sich kein stabiles Minimum finden. Dieses Ion zerfällt offenbar direkt in $SiMe_3^+$ und C_2F_4 (Abb. 4-80).

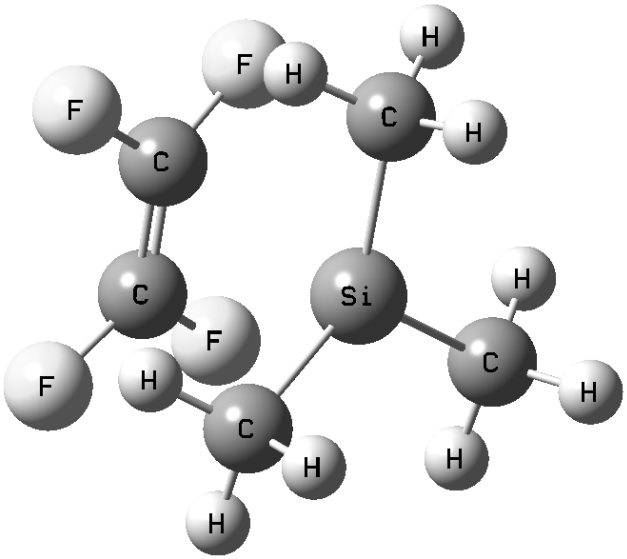


Abb. 4-80: optimierte Geometrie der Produkte von $Me_3SiCF_2CF_2^+$

4.3.4 NEGATIVE IONEN DES PENTAFLUORETHYLTRIMETHYLSILANS

Siliconat-Anionen konnten, anders als beim $(CH_3)_3SiCF_3$ nicht durch Elektronenanlagerung und darauf folgende Reaktion mit neutralen Molekülen gebildet werden.

Auch für diese Verbindung kann man eine negative EA von -7,2 kcal/Mol berechnen. Dieser Wert ist deutlich kleiner als beim $(CH_3)_3SiCF_3$, ebenso wie die Verlängerung der Si-C_2F_5-Bindung weniger stark ausfällt (von 196,7 auf 198,3 pm). Trotzdem kann man auch hier eine Neigung zu Fragmentierungsreaktionen des zunächst gebildeten Anions, also einer dissoziativen Elektronenanlagerung, erwarten.

4.3.4.1 Reaktionen mit EtO^-

Die Siliconat-Anionen des $C_2F_5SiMe_3$ konnten aber, wie beim CF_3SiMe_3, durch Ion/Molekülreaktionen gebildet werden. Auch hier wurde Ethylnitrit verwendet um zunächst EtO^- zu generieren. Im Gegensatz zum CF_3SiMe_3 wird in diesem Fall, zumindest bei Drücken im Bereich von $\leq 10^{-7}$ mbar, aber nicht das Fluoridaddukt gebildet, sondern man findet in den Spektren nur das Signal der $C_2F_5^-$-Gruppe (Abb. 4-81 u. 82). Es wird also auch hier analog zum $(CH_3)_3SiCF_3$ in einer Substitutionsreaktion durch das Ethanolat-Ion die C_2F_5-Gruppe freigesetzt. Eine Addition von $C_2F_5^-$ an Neutralteilchen wird aber bei diesem Druck nicht gefunden.

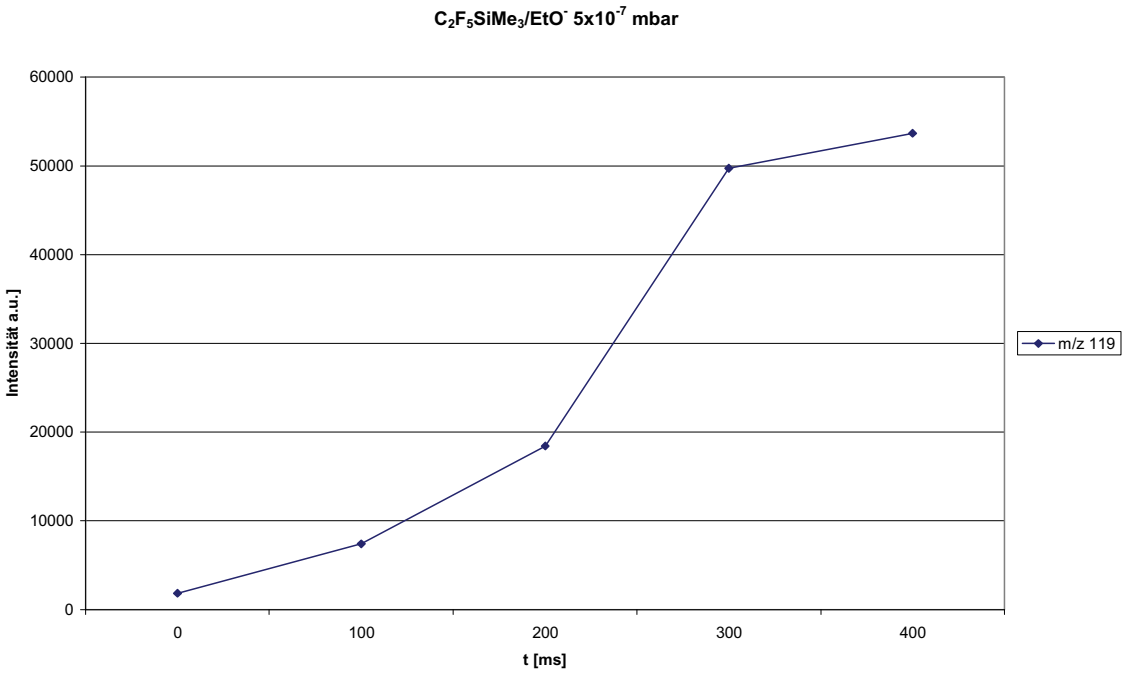


Abb. 4-81: Reaktion von $C_2F_5SiMe_3$ mit EtO^- unter Bildung von $C_2F_5^-$.

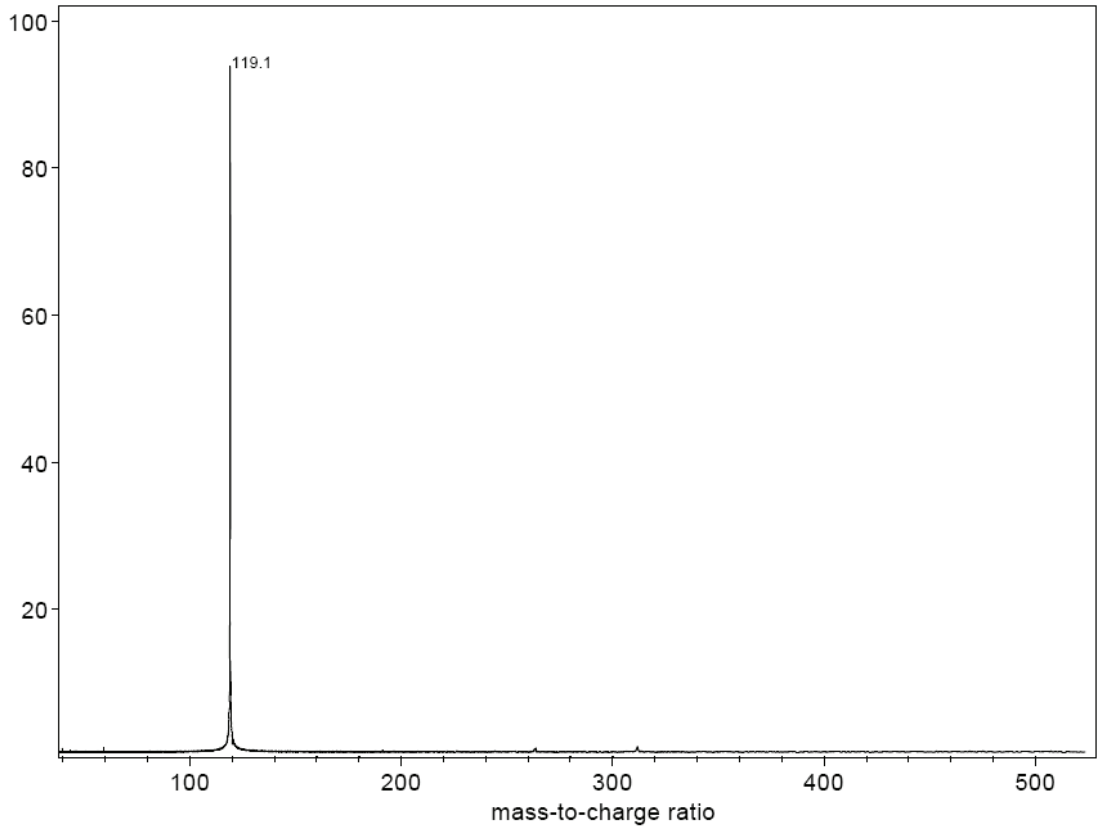


Abb. 4-82: Spektrum von $C_2F_5SiMe_3$ /$EtNO_2$ nach 0,1s.

Eine Addition von $C_2F_5^-$ wird nur bei hohem Druck beobachtet (Abb. 4-83) und liefert ein Ion mit m/z = 311 ($[(C_2F_5)_2Si(CH_3)_3]^-$). Bei m/z = 211 wird in kleinen Mengen auch ein Siliconat mit einem Fluorliganden gefunden ($[(C_2F_5)FSi(CH_3)_3]^-$).

Wie beim $(CH_3)_3SiCF_3$ ergeben DFT-Rechnungen, dass das Konformer mit beiden C_2F_5-Resten in axialer Position stabiler ist (9 kcal/Mol). Die Substitution von $C_2F_5^-$ durch $C_2H_5O^-$ ist um 7 kcal/Mol exothermer als die entsprechende Reaktion im Falle des $(CH_3)_3SiCF_3$.

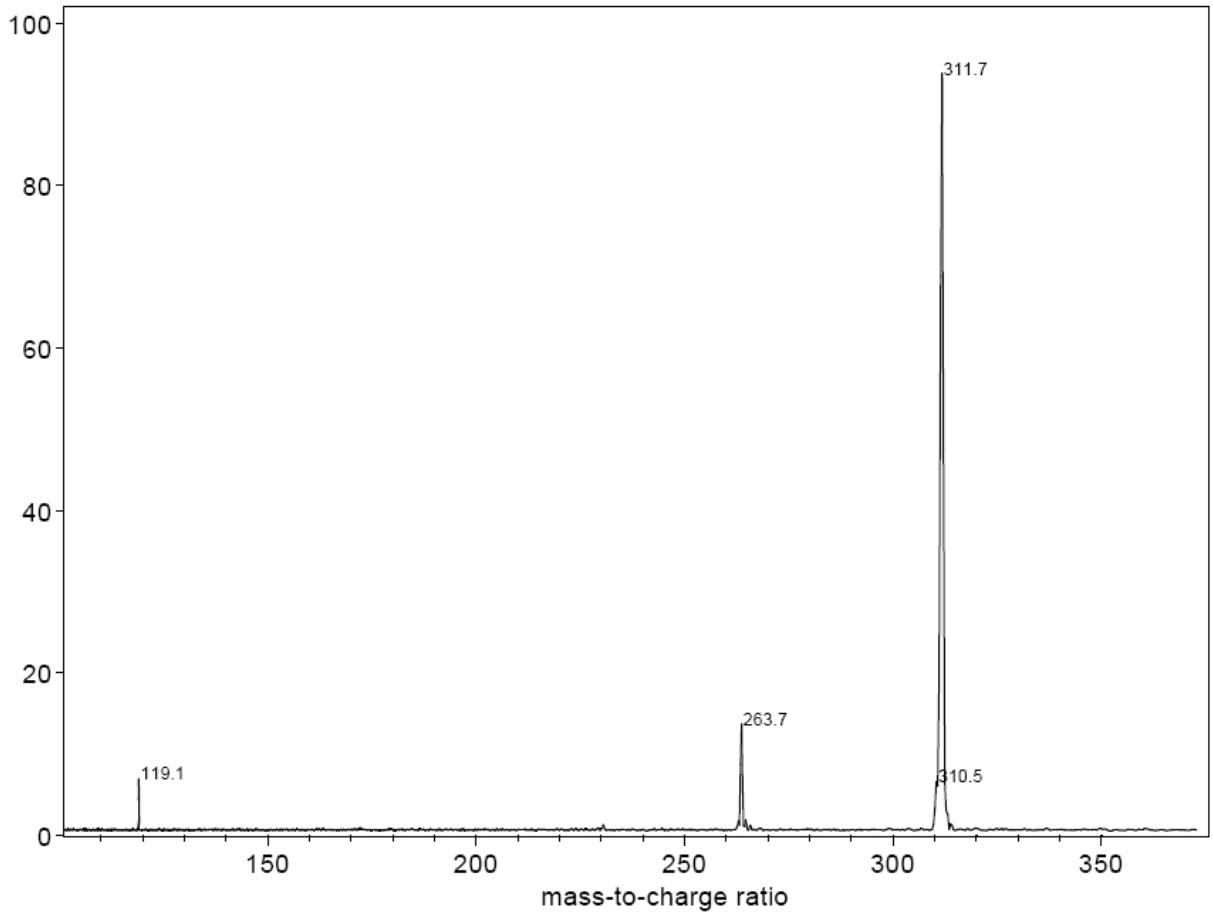


Abb. 4-83: Spektrum von $C_2F_5SiMe_3$ /$EtNO_2$ bei höherem Druck ($5x10^{-6}$ mbar)

Die Deprotonierung des Pentafluorethylsilans ist ebenfalls, wie die des Trifluormethylsilans, leicht endotherm, wogegen die Addition von Nucleophilen deutlich exotherm ist.

$C_2F_5SiMe_3$ + EtO^- ⟶ $C_2F_5SiMe_2CH_2^-$ + EtOH ΔE = 1,0 kcal/mol

$C_2F_5SiMe_3$ + EtO^- ⟶ $C_2F5SiMe_3OEt^-$ ΔE = -38,06kcal/mol

$C_2F_5SiMe_3$ + F^- ⟶ $C_2F_5SiMe_3F^-$ ΔE = -51,06kcal/mol

Abb. 4-84: Berechnete Reaktionsenergien der Reaktionen von $C_2F_3SiMe_3$ mit EtO^- und F^-.

Auch hier taucht das $[M-H]^-$ daher nur mit geringer Intensität im Spektrum auf.

4.3.4.2 Reaktionen mit F^-

Mit F^- aus SF_6 ist der Reaktionsverlauf ähnlich. Es wird vorwiegend $C_2F_5^-$ freigesetzt (Abb. 4-85).

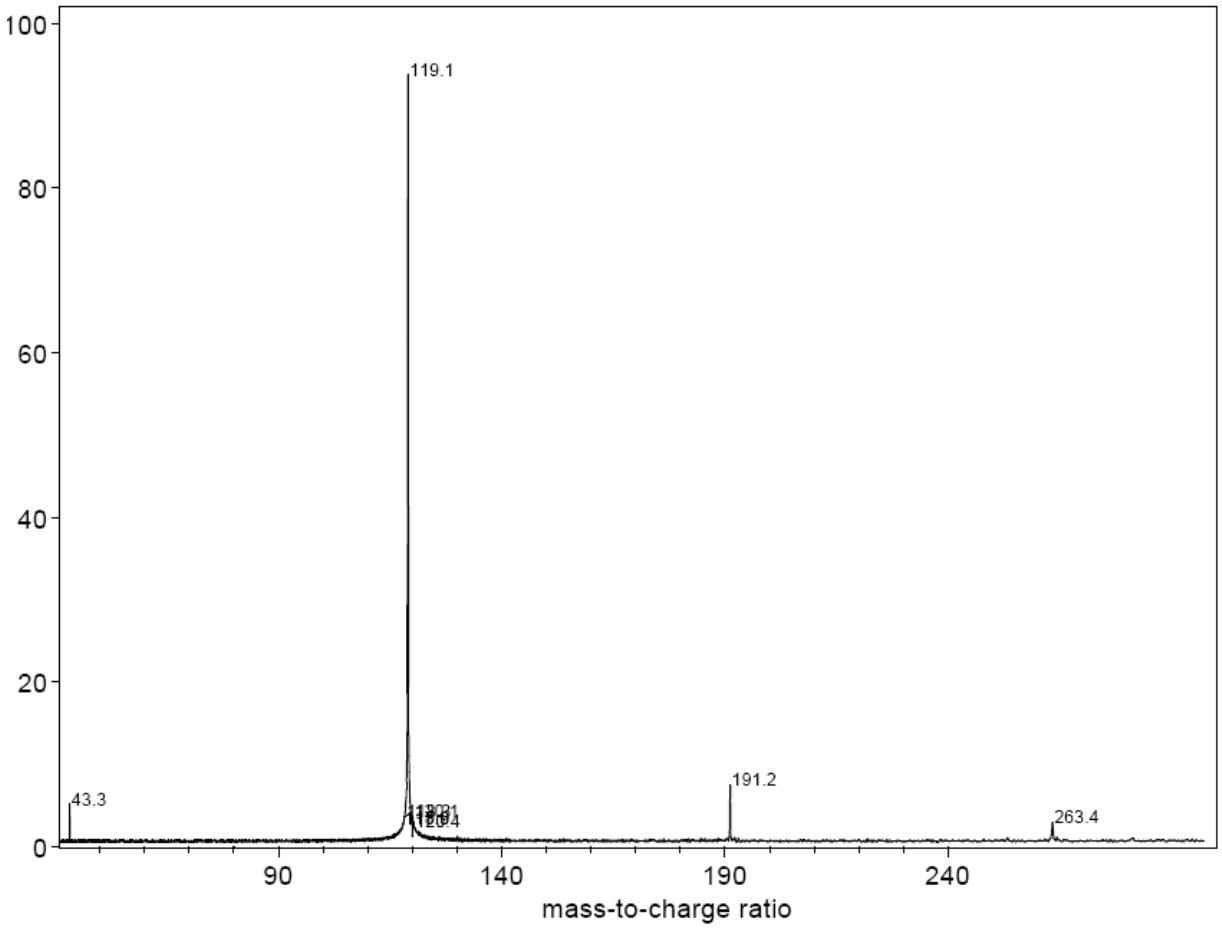


Abb. 4-85: Spektrum von $C_2F_5SiMe_3$ /SF_6^- mit Peak des $[M-H]^-$ (m/z = 191)

Eine Additionsreaktion unter Einfluß von SF_6 erfolgt ebenfalls nur bei höheren Drücken im Bereich von > 10^{-7} mbar (Abb. 4-86). In diesem Druckbereich kommt es zu einer Addition von freigesetztem $C_2F_5^-$ unter Bildung eines Ions bei m/z = 311. Das Fluoridaddukt bei m/z = 211 wird dann ebenfalls beobachtet. Durch die höhere Stoßfrequenz ist es offenbar eher möglich die hohe Reaktionsenergie abzuführen, die sonst wieder zu einer Dissoziation des Siliconates führt.

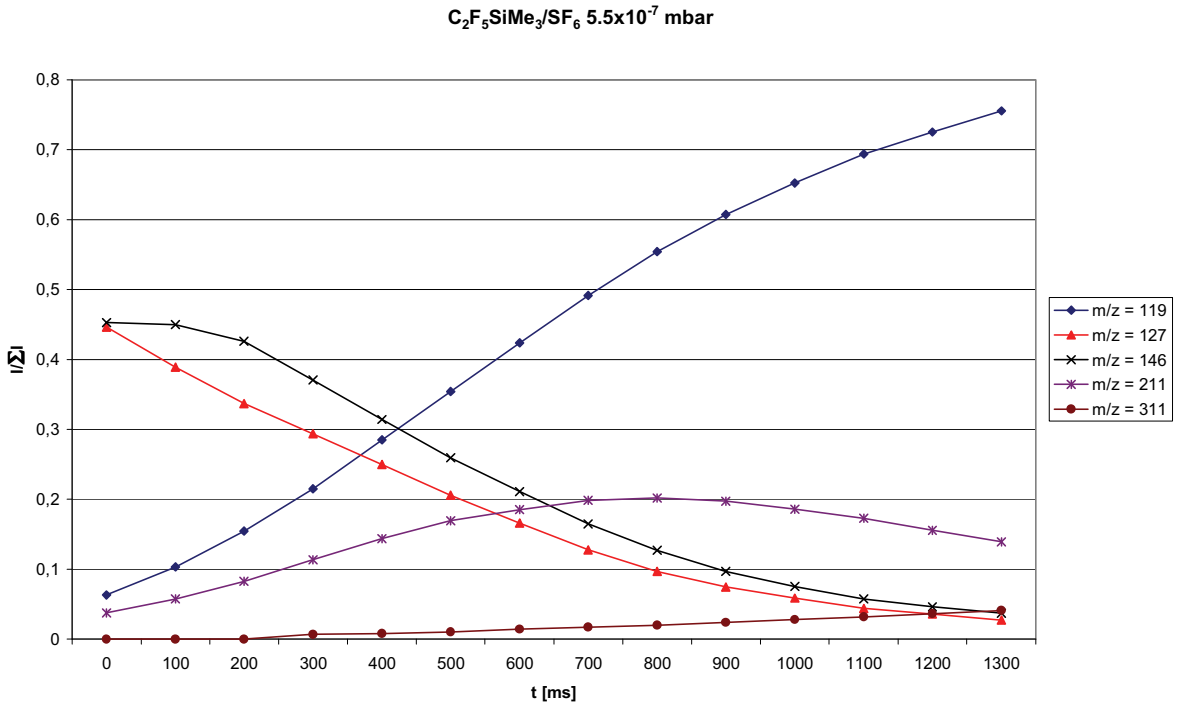


Abb. 4-86: Reaktionsverlauf des $C_2F_5SiMe_3$ mit F^- aus SF_6 bei 5,5 x 10^{-7} mbar.

5 Miniaturisierte ICR-Zellen

5.1 EINLEITUNG

Ionenkäfige für die ICR-Massenspektrometrie lassen sich in einer Vielzahl von Bauformen realisieren. Die grundlegenden Unterschiede liegen dabei in der Form und Anordnung der Elektroden mit denen ein gewünschtes Potential innerhalb der Zelle erzeugt werden soll. Diese Kombination von elektrischem und magnetischem Feld wird auch als „Penning-Falle“[97] bezeichnet.

Als erste „Trapped Ion Cell“, im Gegensatz zu sogenannten Drift-Zellen, wurde von McIver[98] eine geschlossene kubische Zelle verwendet, also eine Zelle rechteckigen Querschnitts in der die Ionen durch planare Elektroden, die im rechten Winkel zu den Magnetfeldlinien angeordnet waren, eingeschlossen wurden.

In einer sogenannten Doppel-Zelle[99] sind eine Reaktions- und eine Detektionszelle durch eine gemeinsame Trapping-Elektrode verbunden. Damit erhält man zwei Regionen unterschiedlichen Drucks für eine bessere Auflösung in der Detektionszelle.

Cylindrische Käfige bieten eine bessere Raumausnutzung, da die Ionen auf größere Radien angeregt werden können als in vergleichbaren kubischen Käfigen, ohne dass es zu großen Abweichungen von der gewünschten Potentialform kommt.

Bei großen Cyclotronradien kommt es allerdings zusätzlich zu Signalen bei Oberschwingungen der Cyclotronfrequenz, da das in den Detektorplatten induzierte Signal zunehmend Rechteckform annimmt. Dies kompliziert die Spektren, lässt sich aber auch nutzen für die Bestimmung des Bahnradius über das Verhältnis der Signalhöhen der 1. und 3. Oberschwingung[100,101]. Aus dem Radius lässt sich dann die kinetische Energie der Ionen berechnen.

Ein spezieller Fall ist die geschlossene Zelle mit hyperbolischen Elektroden. Durch die Form der Elektroden wird hier ein exaktes quadrupolares Potential vorgegeben, das ein ideales Speicherpotential ergibt in dem sich die Ionenbewegung exakt

beschreiben lässt. In realen Zellen ist dies Potential allerdings auch nur im Zentrum ideal, da z. B. durch Löcher für den Einlaß von Teilchen wieder Störungen induziert werden. Ebenso folgt aus der Elektrodenform aber, dass das Anregungspotential zu vermehrter Anregung der Trapping-Schwingung führt. Auch diese Art Ionenkäfig wurde für die ICR-Spektrometrie verwendet von Wang et al.[102]

Da in einem nichtidealen Speicherpotential die Cyclotronfrequenz ortsabhängig wird und zudem das Trappingfeld innerhalb der Zelle eine radial nach außen gerichtete Feldkomponente erzeugt, gibt es zahlreiche Versuche, das Trapping -Potential weitestgehend zu eliminieren, um die Magnetronbewegung zu minimieren (und die Drift in Richtung Detektions- bzw. Anregungselektroden).

Geerdete Gitter vor den Trapping-Elektroden wurden in einer kubischen Zelle von Marshall und Wang[103] sowie von Castoro et al.[104] in einer kubischen Doppelzelle eingesetzt. Beide Gruppen haben eine deutliche Reduktion des Trapping-Potentials und damit eine gemessene Cyclotronfrequenz nahe an der ungestörten Cyclotronfrequenz in der Zelle beobachtet. Man erhält also annähernd ein Kastenpotential. Derselbe Effekt lässt sich auch durch ein großes Verhältnis von Länge zu Durchmesser (Aspect-Verhältnis) erreichen.

Eine solche „Elongated Cell“ kann mehr Ionen speichern, da sich durch die größere longitudinale Ausdehnung der Ionenwolke die Raumladungseffekte vermindern.

Tinkle und Barlow[105] haben eine linearisierte ICR-Zelle beschrieben, in der sich durch Wahl eines geeigneten Aspect-Verhältnisses auch ein weitgehend quadrupolares Potential realisieren lässt, da so störende Terme höherer Ordnung minimiert werden.

Wie Wang und Wanczek[106] gezeigt haben, lassen sich durch die Wahl geeigneter Spannungen entgegengesetzter Polarität auf Gitter- und Trapping-Elektroden auch mehrere Potentialtöpfe in einer Zelle erzeugen. Diese lassen sich für eine simultane Speicherung positiver und negativer Ionen verwenden.

Eine verbesserte Version dieser Zelle mit segmentierten Trapping-Elektroden wurde von Malek und Wanczek[107] entwickelt. Ringförmige, unterteilte Trapping-Elektroden wurden auch bereits von Naito et al[108]. vorgeschlagen, um ein idealeres Speicherfeld zu erzeugen.

Genau wie für das Trapping-Potential gibt es auch mehrere Ansätze, das Anregungspotential zu optimieren, um eine ungewünschte z-Anregung zu vermeiden. Mit Hilfe segmentierter Trapping-Elektroden wird beispielsweise in der Infinity Cell von Caravatti und Allemann[109] während des Anregungspulses das Potential einer unendlich langen Zelle erzeugt.

Dieser Ansatz wurde mit ringförmigen Segmenten von Bruce et al. weiterentwickelt[110] (Trapping Ring Electrode Cell).

Nichtlineares Verhalten in einer kubischen Zelle wurde von Mitchell et al. [111]eingehend beschrieben. Verschiedene Summen- und Differenzenfrequenzen der axialen und radialen Bewegungsmodi wurden als Effekt von Inhomogenitäten des Anregungspotentials vorhergesagt und im Spektrum beobachtet.

Anstelle eines statischen elektrischen Feldes lässt sich auch, durch Anlegen einer RF-Spannung an die Trapping-Platten, ein Pseudopotential erzeugen, das die Ionen einschliesst „Dynamic Trapping“. Ein Vorteil dieses Verfahrens von Gorshkov et al.[112] ist, dass keine radiale Feldkomponente erzeugt wird und somit keine Magnetronbewegung auftritt. Außerdem lassen sich so positive und negative Ionen gleichzeitig speichern. Von Rempel und Gross[113,114] wurde diese Technik als „RF-only mode“ benutzt, um Ionen durch Stöße mit Neutralteilchen abzukühlen bzw. metastabile Ionen zu stabilisieren.

Kaiser und Bruce[115] haben gefunden, dass ein Elektronenstrahl im Zentrum der Zelle während der Detektionszeit die Stabilität der Ionenwolke erhöht und zu einem 3-5mal längeren Transienten führt (Electron-Promoted Ion Coherence).

Hierbei handelt es sich um eine einfachere Version einer „Wire Ion Guide Cell“, deren Speicherverhalten von Gillig et al.[116] untersucht wurde. Solch eine Zelle entspricht im Prinzip einer (rein elektrischen) Kingdon Trap in einem zusätzlichen axialen Magnetfeld. Sie gewährleistet, je nach Polarität und Größe des Potentials auf dem zentralen Draht, die Speicherung von Ionen sehr hoher kinetischer Energie und zudem eine verringerte Magnetron-Bewegung der Ionen. Die günstigen Speichereigenschaften ermöglichen offenbar auch die Verwendung mit preiswerteren Magneten geringer Feldstärke[117].

Um verschiedene ideale Potentialformen unabhängig von der Elektrodenform mit derselben Zelle realisieren zu können, wurde von Marshall et al.[118] die „Matrix-Shimmed Trap“ vorgestellt, die aus 150 einzeln ansteuerbaren Elektroden in kubischer Anordnung bestand. Allerdings führte die Summe der Kapazitäten der Verdrahtung zu einem sehr stark verminderten Signal/Rausch-Verhältnis.

Allen bisher beschriebenen Zellen gemeinsam ist die geschlossene Bauform, d.h., solide Trapping-Elektroden erschweren den Einlaß von Ionen, die außerhalb der eigentlichen Zelle bzw. außerhalb des Magnetfelds erzeugt wurden.

Eine Lösung für dieses Problem bietet die „Offene Zelle“, eine lineare Anordnung röhrenförmiger Elektroden, die schon früh in der Plasma-Physik zur Speicherung von Elektronen verwendet wurde und von Gabrielse et al.[119] auch für Präzisionsmassenbestimmungen über die Trapping-Frequenz benutzt wurde. Von Beu und Laude[120] wurde dieser Typ Zelle für die ICR -Massenspektrometrie übernommen. Ein theoretischer Vergleich offener und geschlossener Zellen von Kuhnen et al.[121] zeigt, dass eine offene Zelle ein kleineres axiales Feld aufweist. Man benötigt also eine höhere Trapping-Spannung als in einer geschlossenen Zelle gleicher Länge, um ein gleich tiefes Speicherpotential zu erzeugen.

Über eine Veränderung des Verhältnisses der Größen von Detektions- und Trappingringen lässt sich jedoch dieses Potential annähernd beliebig variieren.

Wie bei geschlossenen Zellen lassen sich mit zusätzlichen Korrekturelektroden auch offene ICR Zellen mit abgeschirmtem Trapping-Potential konstruieren. Vartanian et al.[122] haben so eine fast vollständige Eliminierung der Verschiebung der Cyclotronfrequenz sowie eine größere Speicherkapazität erreicht.

Im Vergleich zu geschlossenen Zellen, ist es in offenen Zellen relativ einfach, mehrere Potentialtöpfe zu erzeugen, indem entsprechend viele Elektroden hintereinander geschaltet werden („nested traps"). Von Gabrielse et al.[123] wurde dies für die Speicherung von Positronen und Antiprotonen angewandt. Eine mögliche Anwendung für die ICR-Massenspektrometrie sind Ion-Ion-Reaktionen, die ansonsten nur in RF-Käfigen untersucht werden können. Vartanian und Laude[124] haben so positive und negative Fragmentionen von Chloroform und PFTBA gespeichert. Ion/Elektronreaktionen wurden von Tobias[125] in einer Multisektionszelle nachgewiesen. Eine cylindrische ICR-Zelle mit cylindrischen Trapping-Elektroden kleineren Radius´ wurde von Kanawati[126] entwickelt und erlaubt ebenfalls die gleichzeitige Speicherung von Ionen entgegengesetzter Polarität.

Auch bei offenen Zellen kann das Anregungspotential linearisiert werden, wie z.B. durch kapazitive Kopplung[127] der Anregungsspannung auf die Trapping-Elektroden einer offenen kubischen Zelle durch Beu und Laude. Wie bei der Infinity Cell wird dadurch die axiale Komponente des Anregungsfeldes eliminiert, so dass eine z-Anregung vermieden wird. Eine Kombination von Infinity Cell und kapazitiv gekoppelter Zelle stellt die „Hybrid-Cell" von Kim und Marshall et al.[128] dar.

Eine temperaturgeregelte ICR Zelle wurde von Guo und Heeren et al.[129] für die Untersuchung von Ion/Molekülreaktionen in einem Temperaturbereich von 77-438 Kelvin entwickelt. Eine für BIRD-Experimente (Blackbody Infrared Radiative Dissociation) optimierte Version wurde kürzlich von Beyer et al. vorgestellt[130].

LITERATURVERZEICHNIS KAPITEL 1 - 5.1

[1] Brown, L.S.; Gabrielse, G. : Rev. Mod. Phys. (1986) **58** 233 - 311

[2] Kofel, P. : Dissertation, Universität Bremen (1987)

[3] Marshall, A.G.; Hendrickson, C.L : Int. J. Mass Spectrom. (2002) **215** 59-75

[4] Grosshans, P.B.; Shields, P.J.; Marshall, A.G. : J. Chem. Phys. (1991) **94** 5341-5352

[5] Foresman, J.B.; Frisch, Æ.: Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods 2nd Ed.

[6] Gaussian 03, Revision C.02,
M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria,
M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven,
K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi,
V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega,
G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota,
R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao,
H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross,
C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev,
A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala,
K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg,
V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain,
O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari,
J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford,
J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz,
I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham,
C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill,
B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople,
Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

[7] Radom, L.; Scott, A.P : J. Phys. Chem. (1996) **100**, 16502 - 16513

[8] Irikura, K.K.; Johnson III. R.D; Kacker, R.N. : J. Phys. Chem. A (2005) **109**, 8430 - 8437

[9] Paul, M. : Diplomarbeit, Universität Bremen (1989)

[10] Malek, R. : Dissertation, Universität Bremen (1999)
http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:gbv:46-diss000000411

[11] Krause, J.R.; Lampe, F.W. : J. Phys. Chem. (1977) **81 (4)** 281-286

[12] Payzant, J.D.; Tanaka, K.; Betowski, L.D.; Bohme, D.K.: J. Am. Chem. Soc. (1975) **98 (4)** 894-899

[13] Reents,Jr., W.D.; Mujsce, A.M. : Int. J. Mass Spectrom. and Ion Processes (1984) **59** 65-75

[14] Hiraoka, K.; Nasu, M.; Minamitsu, A.; Shimizu, A.; Yamabe, S.:. J. Phys. Chem A (2000) **104** 8353-8359

[15] O´Hair, R.A.; Bowie, J.H.; Currie, G.J. : Aust. J. Chem (1988) **41** 57-67

[16] Raghavachari, K. : J. Phys. Chem. (1988) **92** 6284-6289

[17] Kickel, B.L.; Fisher, E.R.; Armentrout, P.B. : J. Phys. Chem. (1992) **96** 2603-2609

[18] Antoniotti, P.; Operti, L.; Rabezzana, R.; Vaglio, G.A.; Volpe, P. : Int. J. Mass Spectrom. (1999) **190/191** 243-251

[19] Antoniotti, P.; Operti, L.; Rabezzana, R.; Vaglio, G.A.; Volpe, P.; Gal, J.-F.; Grover, R.; Maria, P.-C. :

J. Phys. Chem (1996) **100** 155-165

[20] Turco, F.; Operti, L.; Rabezzana, R.; Vaglio, G.A. : J. Mass Spectrom. (2004) **39** 682-690

[21] Grandinetti, F.; Occhiucci, G.; Ursini, O.; de Petris, G.; Speranza, M. : Int. J. Mass Spectrom. and Ion Processes (1993) **124** 21-36

[22] Hajdasz, D.J.; Ho, Y.; Squires, R.R. : J. Am. Chem. Soc. (1994) **116** 10751-10760

[23] Ketvirtis, A.E.; Baranov, V.I.; Bohme, D.K.; Hopkinson, A.C. : Int. J. Mass Spectrom. and Ion Processes (1996) **153** 161-172

[24] Ketvirtis, A.E.; Baranov, V.I.; Bohme, D.K.; Hopkinson, A.C. : J. Phys. Chem. A (1997) **101** 7258-7264

[25] Nedev, H.; Denhez, J.P.; Leblanc, D.; Audier, H.E. : Int. J. Mass Spectrom. (2002) **217** 245-255

[26] Nedev, H.; Denhez, J.P.; Leblanc, D.; Audier, H.E. : Int. J. Mass Spectrom. (2002) **219** 537-547

[27] Antoniotti, P.; Operti, L.; Rabezzana, R.; Vaglio, G.A.; Turco, F. : Int. J. Mass Spectrom. (2006) **255-256** 225-231

[28] Operti, L.; Rabezzana, R.; Vaglio, G.A.; Turco, F. : Int. J. Mass Spectrom. (2007) **264** 61-69

[29] Gnaser, H.; Golser, R.; Pernpointner, M.; Forstner, O.; Kutschera, W.; Priller, A.; Steier, P.; Wallner, A. : Phys. Rev. A (2008) **77** 053203

[30] Ignacio, E.W.; Schlegel, H.B. : J. Phys. Chem. (1990) **94** 7439-7445

[31] Wang, L.; He, Y.-L. : Int. J. Mass Spectrom. (2008) **276** 56-76

[32] Mathews, R.J. : Int. J. Mass Spectrom. and Ion Phys. (1974) **14** 75-78

[33] Wanczek, K.P.; Profous, Z.-C. : Int. J. Mass Spectrom. and Ion Phys. (1975) **17** 23-38

[34] Wanczek, K.P. : Z. Naturforsch. (1975) **30 a** 329 - 339

[35] Wanczek, K.P. : Z. Naturforsch. (1976) **31 a** 414 - 421

[36] Hartmann, O.-R.; Wanczek, K.P.; Hartmann, H. : Z. Naturforsch. (1976) **31 a** 630 - 636

[37] Brauman, J.I.; Asubiojo, O.I.; Levin, R.H. : J. Am. Chem. Soc. (1977) **99 (23)** 7707-7708

[38] Hodge, R.V.; McDonnell, T.J.; Beauchamp, J.L. : J. Am. Chem. Soc. (1980) **102 (4)** 1327-1332

[39] Gal, J.-F.; Herreros, M.; Maria, P.C.; Operti, L.; Pettigiani, C.; Rabezzana, R.; Vaglio,G.A. : J. Mass Spectrom. (1999) **34** 1296-1302

[40] Hodge, R.V.; Sullivan, S.A.; Beauchamp, J.L. : J. Am. Chem. Soc. (1980) **102 (3)** 935-938

[41] Lum, R.C.; Grabowski, J.J. : J. Am. Chem. Soc. (1992) **114** 8619-8627

[42] O´Hair, R.A.J.; Sheldon, J.C.; Bowie, J.H. : J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1988) 2837-2841

[43] Zimmermann, J.A.; Bach, S.B.H.; Watson, C.A.; Eyler, J.R. : J. Phys. Chem. (1991) **95** 98-104

[44] Acacem, Y.; Ouamerali, O.; Kassab, E.; Evleth, E.M. : J. Phys. Chem. (1992) **96** 1697-1702

[45] Miller, T.M.; Miller, A.F.S.; Viggiano, A.A.; Morris, R.A.; Paulson, J.F. : J. Chem. Phys. (1994) **100 (10)** 7200-7205

[46] Schweighofer, A.; Chou, P.K.; Thoen, K.K.; Nanayakkara, V.K.; Keck, H.; Kuchen, W.; Kenttämaa, H.I. : J. Am. Chem. Soc. (1996) **118** 11893-11897

[47] Li, R.; Schweighofer, A.; Keck, H.; Kuchen, W.; Kenttämaa, H.I. : Int. J. Mass Spectrom. and Ion Processes (1996) **157/158** 293-303

[48] Antoniotti, P.; Operti, L.; Rabezzana, R.; Splendore, M.; Tonachini, G.; Vaglio, G.A. : J. Chem Phys. (1997) **107 (5)** 1491-1500

[49] Antoniotti, P.; Operti, L.; Rabezzana, R.; Tonachini, G.; Vaglio, G.A. : J. Chem Phys. (1998) **109 (24)** 10853-10863

[50] Antoniotti, P.; Operti, L.; Rabezzana, R.; Tonachini, G.; Vaglio, G.A. : J. Chem Phys. (2000) **112 (4)** 1814-1822

[51] Filippi, A.; Occhiucci, G.; Speranza,M. : Inorg. Chem. (1997) **36** 3936-3946

[52] Morris, R.A.; Viggiano, A.A. : Int. J. Mass Spectrom. and Ion Processes (1997) **164** 35-38

[53] Fernandez, A.I.; Midey, A.J.; Miller, T.M.; Viggiano, A.A. : J. Phys. Chem. A (2004) **108** 9120-9125

[54] Midey, A.J.;Dotan, I.; Viggiano, A.A. : Int. J. Mass Spectrom. (2008) **273** 7-10

[55] Wang, F; Ma, S.; Tao, W.A.; Cooks, R.G. : Angew. Chem. Int. Ed. (1999) **38 (3)** 386-389

[56] Riter, L.S.; Meurer, E.C.; Handberg, E.S.; Laughlin, B.C.; Chen,H.; Patterson, G.E.; Eberlin, M.N.; Cooks, R.G. : Analyst (2003) **128** 1112-1118

[57] Chen, H.; Zheng, X.; Cooks, R.G. : J. Am. Soc. Mass Spectrom. (2003) **16** 182-188

[58] Gevrey, S.; Luna, A.; Taphanel, M.-H.; Tortajada, J.; Morizur, J.-P. : Int. J. Mass Spectrom. (2000) **195/196** 545-563

[59] Leclerc, E.; Leon, E.; Taphanel, M.-H.; Morizur, J.-P. : J. Mass Spectrom. (2005) **40** 458-463

[60] Leclerc, E.; Buchmann, W.; Taphanel, M.-H.; Morizur, J.-P. : Rapid Commun. Mass Spectrom. (2002) **16** 686-695

[61] Jensen, V.R.; Børve, K.J.; Sparta, N . J. Am. Chem. Soc. (2007) **129** 8487 - 8499

[62] Torrent, M.; Solà, M.; Frenking, G. : Chem. Rev. (2000) **100** 439 - 493

[63] Dillon, K.B. : Chem. Rev. (1994) **94** 1441-1456

[64] Perkins, C.W.; Martin, J.C.; Arduengo, A.J.; Lau, W.; Alegria, A.J. : J. Am. Chem. Soc. (1980) **102** 7753

[65] Heil, T.E.; Check, C.E.; Lobring, K.C.; Sunderlin, L.S. : J. Phys. Chem. A (2002) **106** 10043-10048

[66] Shevchenko, I.; Rogalyov, A.; Rozhenko, A.B.; Röschenthaler, G.-V. : Eur. J. Inorg. Chem. (2007) 254-258

[67] Cavell, R.G.; Dobbie, R.C. : Inorg. Chem. (1967) **7** 101 - 104

[68] Hoge, B.; Neufeind, S.; Hettel, S.; Wiebe, W.; Thösen, C. : J. Organomet. Chem. (2005) **690** 2382-2387

[69] Hoge, B.; Garcia, P.; Willner, H.; Oberhammer, H. : Chem. Eur. J. (2006) **12** 3567-3574

[70] Kanawati, B. : Dissertation, Universität Bremen (2006)

[71] Sølling, T.I.; Pross, A.; Radom, L. : Int. J. Mass Spectrom. (2001) **210/211** 1 - 11

[72] Kanawati, B.; Wanczek, K.P. : Int. J. Mass Spectrom. (2007) **264** 164 - 174

[73] Beauchamp, J.L.; Murphy, M.K. : J. Am. Chem.Soc. (1977) **99** 4992 - 4999

[74] Munson, B.; Klevan, L. : Int. J. Mass Spectrom. and Ion Phys. (1974) **210/211** 1-11

[75] Garscadden, A.; Haaland, P.D.; Jiao, C.Q. : Int. J. Mass Spectrom. (1999) **184** 83 - 88

[76] Schwarz, H.; Apeloig, Y.; Karni, M.; Stanger, A.; Drewello, T.; Czekay, G. : Chem. Comm. (1987) 989 - 991

[77] Shreeve, J.M.; Singh, R.P. : Tetrahedron (2000) **56** 7613 - 7632

[78] Röschenthaler, G.-V.; Kolomeizev, A.; Bissky, G.; Lork, E.; Movchun, V.; Rusanov. E.; Kirsch, P. : Chem. Comm. (1999) 1107 - 1108

[79] Christen, D.; Klatte, K.; Merke, I.; Oberhammer, H.; Stahl, W. : J. Phys. Chem. A (2005) **109(37)** 8438 - 8442

[80] Olejniczak, A.; Katrusiak, A.; Ashwani, V. : J. Fluorine Chem. (2008) **129** 1090 - 1095

[81] Müller, T.; Bolte, M.; Panisch, R. : J. Am. Chem.Soc. (2006) **128** 9676 - 9682

[82] Beauchamp, J.L.; Murphy, M.K. : J. Am. Chem.Soc. (1976) **98** 5781 - 5788

[83] Yáñez, M.; Abboud, J.-L. M.; Herrero, R.; Dávalos, J.Z. : Angew. Chemie (2007) **119** 385 - 389

[84] Beckers, H.; Bürger, H. : J. Organomet. Chem. (1990) **385** 207 - 219

[85] Bürger, H.; Eujen, R.; Moritz, P. : J. Organomet. Chem. (1991) **401** 249 - 260

[86] Damrauer, R.; Craig, C.F.; Crowell, A.J. : J. Am. Chem.Soc. (2003) **125** 10759 - 10766

[87] Bowie, J.H.; Hayes, R.N.; Sheldon, J.C. : J. Am. Chem.Soc. (1984) **106** 7711 - 7715

[88] Damrauer, R.; Hankin, J.A. : Chem. Rev. (1995) **95** 1137 - 1160

[89] Taylor, P.G.; Bassindale, A.R.; Borbaruah, M.; Glynn, S.J.; Parker, D.J. : J. Organomet. Chem. (2000) **606** 125 - 131

[90] Ruppert, I.; Schlich, K.; Volbach, W. : Tetrahedron Lett. (1984) **25(21)** 2195 - 2198

[91] Prakash, G. K. S.; Yudin, A. K. : Chem. Rev. (1997) **97** 757 - 786

[92] Kolomeitsev, A.; Görg, M.; Dieckbreder, U.; Lork, E.; Röschenthaler, G.-V. : Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem. (1996) **109-110** 597-600.

[93] Bissky, G. : Dissertation, Universität Bremen (2001)

[94] Borrmann, T.; Lork, E.; Mews, R.; Stohrer, W.D. : J. Fluorine Chem. (2004) **125** 903-916

[95] Krouse, I.A.; Wenthold, P.G. : J. Am. Soc. Mass Spectrom. (2005) **16** 697-707

[96] Krouse, I.A.; Wenthold, P.G. : Organometallics (2004) **23** 2573-2582

[97] Penning, F.M. : Physica (1937) **IV (2)** 71-75

[98] McIver, R.T. : Rev. Sci. Instrum. (1970) **41 (4)** 555-558

[99] Cody, R.B.; Kinsinger, J.A.; Ghaderi, S.; Amster, J.; McLafferty, F.W.; Brown, C.E.: Anal. Chim. Acta (1985) **178** 43-46

[100] Grosshans, P.B.; Marshall, A.G. : Int. J. Mass Spectrom. and Ion Processes (1992) **115** 1-19

[101] Knobeler, M.; Wanczek, K.P. : Int. J. Mass Spectrom. and Ion Processes (1993) **125** 127-134

[102] Wang, M; Yin, W.W.; Marshall, A.G.; Ledford, E.B. : J. Am. Soc. Mass Spectrom. (1992) **3** 188-197

[103] Wang, M.; Marshall, A.G. : Anal. Chem. (1989) **61** 1288-1293

[104] Castoro, J.A.; Köster, C.; Wilkins, C.L. : Anal. Chem. (1993) **65** 784-788

[105] Barlow, S.E.; Tinkle, M.D. : Rev. Sci. Instrum. (2002) **73 (12)** 4185-4200

[106] Wang, Y.; Wanczek, K.P. : Rev. Sci. Instrum. (1993) **64 (4)** 883-889

[107] Malek,R; Wanczek, K.P. : Int. J. Mass Spectrom. and Ion Processes (1996) **157/158** 199-214

[108] Naito, Y.; Fujiwara, M.; Inoue, M.: Int. J. Mass Spectrom. and Ion Processes (1992) **120** 179-192

[109] Caravatti, P.; Allemann, M. : Org. Mass Spectrom. (1991) **26** 514-518

[110] Kaiser, N.K.; Weisbrod, C.R.; Webb, B.N.; Bruce, J.E. : J. Am. Soc. Mass Spectrom. (2008) **4** 467-478

[111] Mitchell, D.W.; Hearn, B.A.; DeLong, S.E. : Int. J. Mass Spectrom. and Ion Processes (1993) **125** 95-126

[112] Gorshkov, M.V.; Guan, S.; Marshall, A.G. : Rapid Commun. Mass Spectrom. (1992) **6** 166-172

[113] Rempel, D.L.; Gross, M.L. : J. Am. Soc. Mass Spectrom. (1992) **3** 590-594

[114] Jacoby, C.B.; Holliman, C.L.; Rempel, D.L.; Gross, M.L. : J. Am. Soc. Mass Spectrom. (1993) **4** 186-189

[115] Kaiser, N.K.; Bruce, J.E. : Anal. Chem. (2005) **77** 5973-5981

[116] Gillig, K.J.; Bluhm, B.K.; Russell, D.H. : Int. J. Mass Spectrom. and Ion Processes (1996) **157/158** 129-147

[117] Gamage, C.M.; Vilkov, A.N.; Gillig, K.J.; Russell, D.H.; Doroshenko, V.M. : Proc. 56th ASMS Conference on Mass Spectrometry (2008)

[118] Jackson, G.S.; White, F.M.; Guan, S.; Marshall, A.G. : J. Am. Soc. Mass Spectrom. (1999) **19** 759-769

[119] Gabrielse, G.; Haarsma, L.; Rolston, S.L. : Int. J. Mass Spectrom. and Ion Processes (1989) **88** 319-332

[120] Beu, S.C.; Laude, D.A. : Int. J. Mass Spectrom. and Ion Processes (1992) **112** 215-230

[121] Kuhnen, F.; Spieß, I.; Wanczek, K.P. : Int. J. Mass Spectrom. and Ion Processes (1997) **167/168** 761-769

[122] Vartanian, V.H., Hadjarab, F.; Laude, D.A. : Int. J. Mass Spectrom. and Ion Processes (1995) **151** 175-187

[123] Gabrielse, G.; Rolston, S.L.; Haarsma, L.; Kells, W: : Phys. Lett. A (1988) **129** 38-42

[124] Vartanian, V.H.; Laude, D.A. : OMS Letters (1994) **29** 692-694

[125] Tobias, N : Dissertation Uni Bremen (2005)

[126] Kanawati, B.; Wanczek, K.P. : Rev. Sci. Instrum. (2007) **78** 74102

[127] Beu, S.C.; Laude, D.A. : Anal. Chem. (1992) **64** 177-180

[128] Kim, S.; Choi, M.C.; Hur, M.; Yoo, J.S.; Kim, H.S.; Hendrickson, C.L.; Marshall, A.G. : Proc. 55th ASMS Conference on Mass Spectrometry (2007)

[129] Guo, X.; Duursma, M.; Al-Khalili, A.; McDonnell, L.A.; Heeren, R.M.A. : Int. J. Mass Spectrom. (2004) **231** 37-45

[130] Balaj, O.P.; Berg, C.P.; Reitmeier, S.J., Bondybey, V.E.; Beyer, M.K. : Int. J. Mass Spectrom. (2009) **279** 5-9

5.2 MINIATURE ICR CELLS (PUBLIKATION UND LITERATURVERZEICHNIS)

F. Luebkemann, K.P. Wanczek
Miniature ICR cells
International Journal of Mass Spectrometry 281 (3) (2009) 150-156
doi:10.1016/j.ijms.2009.01.017

Abstract:

ICR cells with 2 and 4 mm radius have been characterized. In addition the trapping potential of the 4 mm cells was modified with wire mesh screening electrodes to yield a "particle in a box" potential. It was shown that ions of low m/z can be trapped. The performance of the cells varies with parameter changes especially at 2 mm cell radius. Peak splitting and mass shifts were observed in spectra of SF_5^+. The results from the 4 mm cells were comparable to those from larger cells with r=21 mm. Potentials and ion trajectories were simulated with SIMION. The effective cyclotron frequency ω_+ was calculated by Fourier transformation of simulated transients and shown to depend on the ion's axial coordinate.

1. Introduction:

The aim of this study is to investigate the effect of reduced size on performance of an ICR cell, on dynamic range, mass precision and resolution. Also it would be interesting to find out if there is a limit to miniaturization.

In an ICR cell ions are confined in the *x-y* plane by a magnetic field which induces the cyclotron motion and axially, along the magnetic field lines, by a static electric field. Paul traps on the other hand use time varying electric fields to trap ions.

The mass to charge ratio of the ions in an ICR cell is deduced from its cyclotron frequency via image charge detection. Various geometries have been developed to improve excitation/detection and trapping fields, e.g., open and closed cells of cubic

and cylindrical shape [1]. Numerous efforts have been made to modify the potential inside these cells with additional electrodes. Segmented trapping electrodes, e.g., lead to a linear excitation potential for reduced z-excitation [2,3]. A central electron beam during the detection period stabilizes the ion cloud and leads to a longer transient [4]. Screened cells have been built for elimination of trapping potential inside the cell to reduce magnetron motion [5].

Penning-traps with electrodes of exact hyperboloidal shape exhibit an exact quadrupolar trapping field that is ideal for ion storage but produce a poor excitation field. Another approach is the "linearization" [6] of an ICR cell that minimizes higher order terms of the trapping potential by choosing a suitable aspect ratio. A number of miniature Penning-traps have been employed in physics for precision measurements and particle storage [7,8]. Also planar traps [9] have been realized in sub-mm size for electron storage. However, only very little literature exists on miniature ICR instruments and cells for analytical and field applications. The mobile ICR mass spectrometer "Quantra" manufactured by Siemens AG has an ICR cell with distinctly smaller dimensions than usual. For space flight, a miniature ICR instrument with a permanent magnet has been designed [10]. A transportable permanent magnet ICR instrument "Micra" has also been developed by Mauclaire et al. [11]. Its portability permits coupling to additional external spectrometers (e.g. a Free Electron Laser) for the analysis of intermediates in chemical reactions.

In contrast to this, miniature Paul traps are already well described and have also been realized on a mm scale both in single trap and array format [12-15]. Sector field instruments have been miniaturized as well [16].

The miniaturization of an ICR mass spectrometer with a miniature ICR cell has much promise for mobile mass spectrometers. Very small ICR cells might be employed in ICR instruments with high field superconducting magnets with a small room temperature bore for special applications in ultrahigh resolution analytical mass spectrometry. A number of important performance parameters depend on magnetic field strength [17]. For those that are especially relevant to small cells, like upper mass limit, maximum ion trapping time and onset of peak coalescence it would be

advantageous to use the strongest available magnet, especially for high mass ions. Very high magnetic field strengths are offered by NMR magnets whose standard room temperature bore of usually 54 mm is too small for conventional ICR cells however. Miniaturized cells might offer access to magnets with small room temperature bores. For practical applications cells with radii smaller than 1 cm seem technically feasible. Use of these magnets would require a layout of the vacuum system for a vertical magnet bore. This has already been demonstrated including ion transfer to the ICR cell with a multipole ion guide [18,19]. In addition for these cells, the homogeneous region of the magnetic field can be smaller than for ICR cells of normal size.

Ion ejection occurs when the energy of the ions reaches a value where their cyclotron radii are approximately equal to the ICR cell radius. This limits the application of high excitation energies in ICR cells with small radii. However, if one wants to measure ion lifetimes by the ejection method, ICR cells with small radii are of advantage, because shorter ejection times can be reached and the detection of metastable ions with short lifetimes becomes possible [20]. This method is based on an adaptation of the MIKES technique to ICR mass spectrometry by Anicich et al. [21], McMahon and Audier [22] and Freiser and coworkers [23]. In this technique a selected metastable ion is continuously ejected during the reaction time. A metastable ion with a lifetime longer than the ejection time does not dissociate before it has been removed from the cell and therefore its product ions ideally do not appear in the mass spectrum.

Rappmund [20] has found a minimum lifetime of 12.3 μs for the proton-bridged heterodimer of pyridine and dimethylamine with an excitation voltage of 150 V_{p-p} in a cell with 7 mm radius. This is about one order of magnitude less than ejection times reported by Freiser and coworkers [23] for a cell with 1 in. radius. Ion lifetimes of this magnitude can normally only be examined in sector field instruments.

Also a greater sensitivity has been found for miniaturized ICR cells. The smaller detection electrodes lead to a lower capacity of the detection circuit. Theoretically with the calculated signal voltages derived from the rotating monopole signal model

[24] the detection of single charges should be possible with a signal to noise ratio of 1 [20]. This is in itself not a new feature for Penning-traps and has been demonstrated for multiply and singly charged single ions [25, 26] but normally requires cryogenic cooling of the detector circuit and trap.

This is the first published report of the application of miniaturized ICR cells to the examination of ion/molecule reactions.

2. Theory:

The electrostatic trapping potential $\Phi_T(r,z)$ in the center of an ICR cell can be expressed as [27]:

$$\phi_T(r,z) = V_T\left(\gamma - \frac{\alpha}{2d_0^2}\left(r^2 - 2z^2\right)\right) \quad (1)$$

where V_T is the trapping voltage, α and γ are constants depending on cell dimensions and d_0 is the characteristic cell dimension. In this ideal quadrupolar potential higher order terms of the trapping potential are neglected.

The motion in the xy-plane can now be described as a superposition of a fast *effective cyclotron motion* with a frequency ω_+ and a slow drift-like *magnetron motion* with a frequency ω_-. The difference between the unperturbed cyclotron frequency ω_c and ω_+ is largely governed by the axial frequency ω_z . This in turn depends on a number of experimental and cell-parameters. For an ion of mass m and charge q the axial frequency ω_z is:

$$\omega_z = \left(\frac{2qV_T\alpha}{md_0^2}\right)^{1/2} \quad (2)$$

$$\omega_\pm = \frac{\omega_c}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\omega_c}{2}\right)^2 - \frac{\omega_z^2}{2}} \quad (3)$$

For a given trap size ω_z increases proportionally to the trapping voltage and to 1/m. This means that the difference between ω_c and ω_+ becomes large at high trapping

voltage and high mass. Furthermore, for $\frac{\omega_z^2}{2} > \left(\frac{\omega_c}{2}\right)^2$ the radicand in (3) becomes negative. In this case the ion motion is no longer stable and the ion is lost from the trap. As ω_z grows with $1/d^2$ this effect is especially important in very small cells. Lower trapping voltages diminish this effect.

From the above equations one can derive a trapping potential dependent upper mass limit:

$$\left(m/z\right)_{critical} = \frac{B_0^2 d_0^2}{4 V_T \alpha} \quad (4)$$

A new critical parameter π_{trap} was formulated by Schweikhard et al. [28]:

$$\pi_{trap} = 2\frac{\omega_z^2}{\omega_c^2} \quad (5)$$

For values of π_{trap} between 0 and 1 ion motion is stable in a quadrupolar potential. Table 1 shows the evolution of π_{trap} with cell radius for m/z ranging from 10 to 1000.

	π_{trap}		
cell radius [mm]	m/z=10	m/z=100	m/z=1000
0.5	0.050776	0.507759	5.077592
1.0	0.012694	0.126940	1.269398
2.0	0.003173	0.031735	0.317350
3.0	0.001410	0.014104	0.141044
4.0	0.000793	0.007934	0.079337
5.0	0.000508	0.005078	0.050776
6.0	0.000353	0.003526	0.035261
7.0	0.000259	0.002591	0.025906
8.0	0.000198	0.001983	0.019834
9.0	0.000157	0.001567	0.015672
10.0	0.000127	0.001269	0.012694
50.0	0.000005	0.000051	0.000508
100.0	0.000001	0.000013	0.000127

Table 1 The critical parameter π_{trap} for m/z = 10, 100 and 1000 at 3 V trapping potential and a magnetic field strength of 7.05T.

A plot of the frequencies of motion in a quadrupolar field also shows that at a trapping voltage of V_T=3V an ion of m/z = 1000 should still be trapped in a cell with 2 mm radius (Fig. 1). At a cell radius of 1 mm the ion motion is already unstable. Therefore the cells used in this study should be able to trap small molecules without problems.

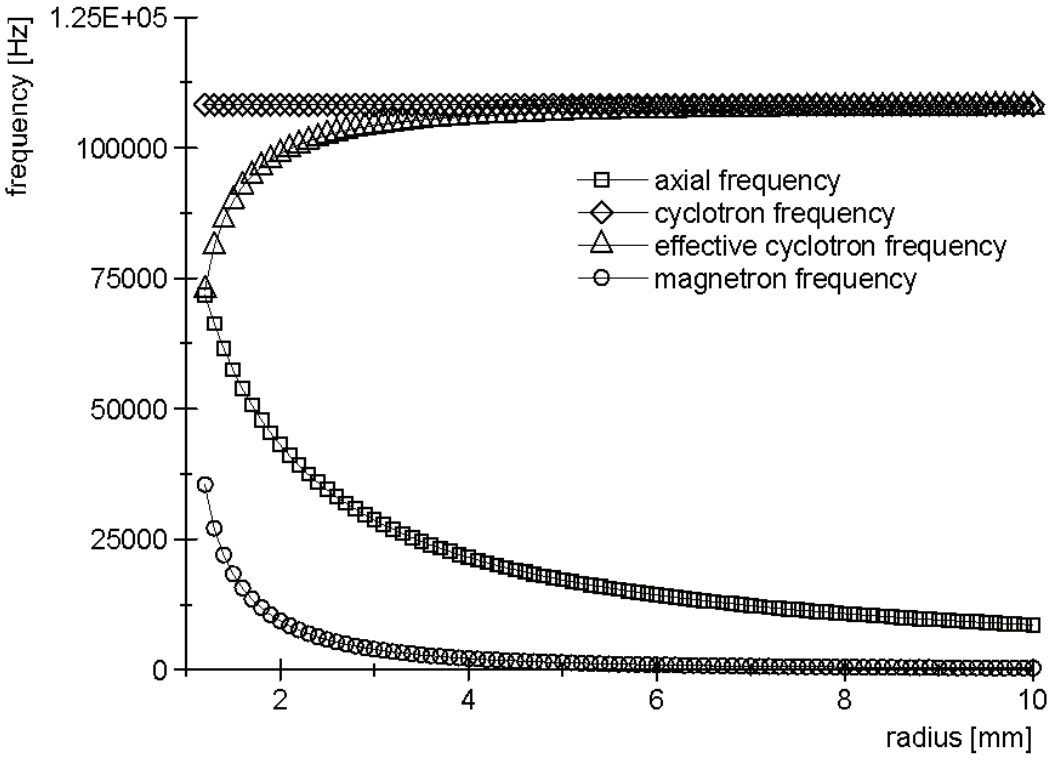


Fig. 1 Calculated frequencies of motion in Hz for an ion of m/z = 1000 at 3 V trapping potential and a magnetic field strength of 7.05T.

The cross terms in a real trapping potential lead to coupling of axial and radial modes of motion [29]. A solution to this problem should be a pure quadrupolar potential [6] or a "particle in a box" potential in which the ions experience no axial field between the screening electrodes. Ion-ion interactions are not included in this approach. Strictly this describes only single ion motion.

3. Methods:

3.1. Instrumentation:

The mass spectra were acquired with a modified prototype Bruker CMS47X FTICR spectrometer with a 7.05 T superconducting magnet with an 89 mm room temperature bore, described previously [30]. The standard vacuum system was evacuated with an oil diffusion pump (Varian VHS 600) with a liquid nitrogen cooled cryo-baffle and additional forepump (Edwards RV12). The pressure in the inlet system was $2x10^{-2}$ mbar. In the UHV system a base pressure of 1×10^{-8} mbar was reached. The pressure was measured with a Bayard-Alpert type hot-cathode gauge (Varian UHV-24p), in the inlet system with a Pirani gauge.

For this study cylindrical ICR cells with a radius of 2 mm with aspect ratio of 1 and of 4 mm radius with several aspect ratios mentioned below and segmented detection and excitation electrodes were used (Fig. 2). These were compared to the standard ICR cells with radius r=20mm and an aspect ratio of 1. The cylinder electrodes were made of non-magnetic stainless steel, trapping electrodes were made from platinum wire mesh with a wire spacing of 0.5 mm and a wire diameter of 0.1 mm. VESPEL was used as insulator material. An externally mounted rhenium filament served as cathode.

Furthermore, ICR cells of 4 mm radius were employed with added screening electrodes in order to minimize the effects of the trapping potential. Three cylindrical ICR cells of 4 mm radius with wire mesh trapping and screening electrodes were used with aspect ratios of 0.5, 1 and 1.5. The trapping and screening electrodes were made from the same type of wire mesh. The potentials of the screening and trapping electrodes were regulated with two additional PC-mounted DAC-cards [31]. The distances between the electrodes are indicated in Figs. 3 and 4.

The cells were tested with SF_6 and Argon. Also the ion chemistry of the perfluoroalkyl silanes CF_3SiMe_3 and $C_2F_5SiMe_3$ was examined. Positive ions were generated by electron impact with an electron current of about 1 μA as measured with a Keithley Electrometer and an ionization time of 0.2 s. Electron energy usually was 70 eV.

Negative ions were generated by dissociative electron attachment at 20 eV electron energy from the parent compounds. For excitation a chirp pulse was used with 2.2 μs pulse width per step and a step size of 10 kHz. The excitation voltage was typically 30 $V_{P\text{-}P}$. for the 2 mm cell and 90 $V_{P\text{-}P}$. for the 4 mm cell.

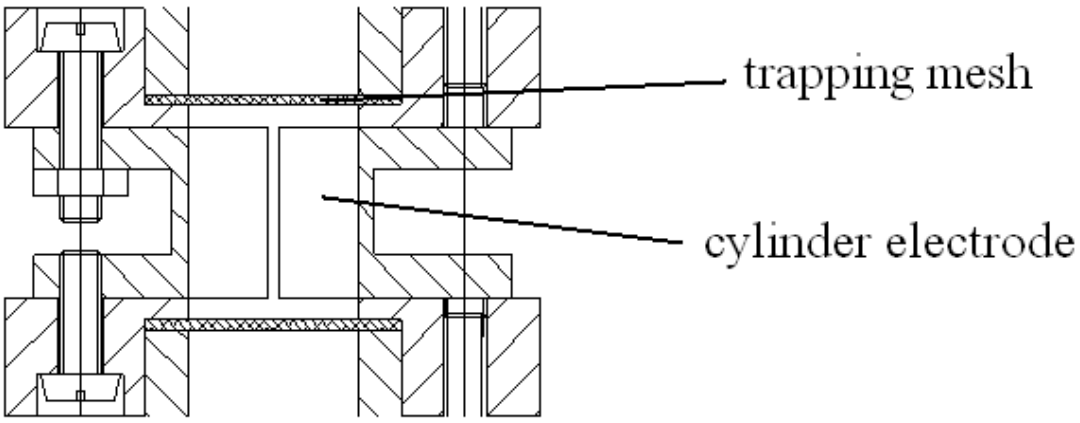


Fig. 2 Cutaway drawing of the miniaturized ICR cells without screening electrodes. Radii of the cylinder electrodes were r=2 mm or 4 mm. The segmented cylinder electrodes include the structures for assembling the cell.

Figs. 3 and 4 show SIMION plots of the potential in the midplane of the cell including the positions of the trapping grids.

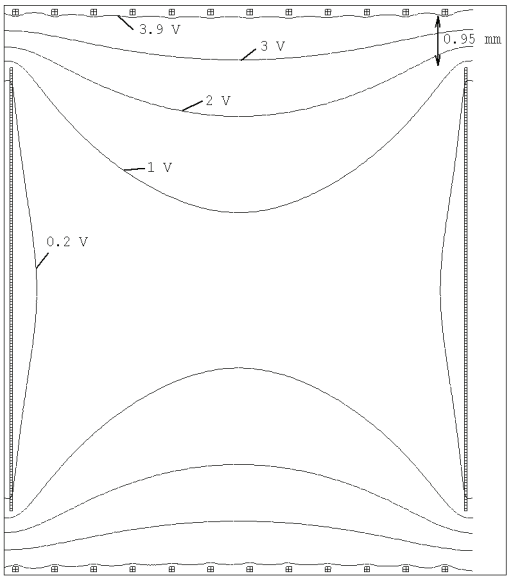


Fig. 3 Cross section of the 4mm cell with equipotential lines. Trapping voltage was 4 V, the potential of the cylinder electrodes was 0.1V.

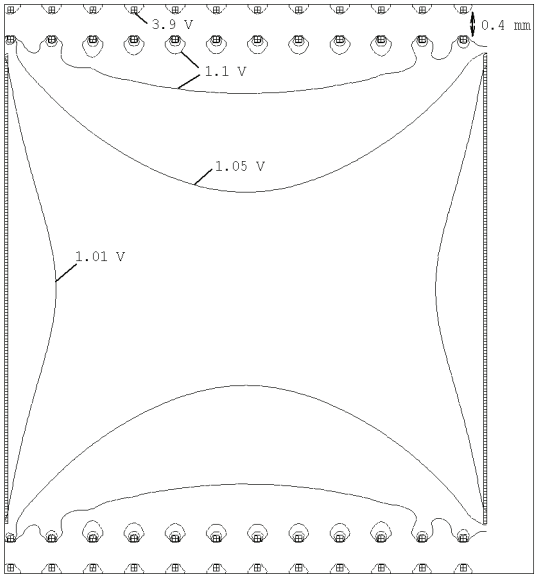


Fig. 4 Cross section of the 4mm field corrected cell with equipotential lines. Trapping voltage was 4 V, the potential of the screening electrodes and the cylinder electrodes was 1 V.

3.2. Computer-simulations:

Ion trajectories and electric potentials inside the ICR cells were simulated with SIMION 7.0 for Windows [32]. This simulation program for charged particle optics calculates electrostatic fields in a user-defined configuration of electrodes. An iterative finite difference method is used for refining of the potential arrays. The potential at each grid point is calculated from its next neighbours until a solution for the Laplace equation is found. The time steps for trajectory computation are determined with a fourth order Runge-Kutta integration method.

Space charge effects can at best be qualitatively demonstrated with SIMION (up to version 7). The treatment of ion-ion interactions would require a Poisson Solver as e.g., included in particle-in-cell method programs [33, 34]. Therefore only single-ion trajectories were used in this study.

The trajectories were recorded with a modified version of the ICR user program included in the SIMION package that had been adapted to the geometries of the described cells. The spatial coordinates of the ion were recorded with SIMION at fixed time intervals as described in the SIMION "class" files (35) and exported to Diadem 10.2 (National Instruments). The time intervals were set to 0.5 μs to obtain a sampling frequency of 2 MHz. Fourier transformation yielded the frequency components of the simulated transient [35, 36].

The frequencies of motion were also calculated with an Excel worksheet based on Eq. (3) and exported to Diadem for comparison. The appropriate cell constant α was calculated for the different aspect ratios [37].

Mechanical imperfections or misalignments generally were ignored in the simulations. A trial simulation with deliberately misaligned electrodes gave a deviation of 250 Hz for the effective cyclotron frequency of SF_5^+ in a cell with 2mm radius. For this simulation a 2mm cell was created with slightly tilted detection/excitation electrodes. Also one of the trapping grids was tilted 4° with respect to the z-axis and rotated 10° relative to the opposing trapping grid.

However, angular misalignment of the cell is predicted to promote damping of the cyclotron motion [6]. As the damping term γ is calculated to be proportional to $1/r^4$ this could be especially relevant for small traps.

4. Results and discussion:

4.1. Spectra:

4.1.1. 2 mm cell :

For the first time spectra have been recorded with a 2 mm radius ICR cell. The excitation voltage had to be kept low enough to prevent radial ion ejection (≈ 30 $V_{p\text{-}p}$).

In contrast to normal behavior of ICR cells the smallest (2 mm) cell yields better spectra at higher pressures. At low pressures considerable peak splitting and sidebands were observed. The measured frequencies are sometimes higher than the unperturbed cyclotron frequency. This cannot be explained with trapping field or space charge effects as these lower the frequency. Also a mass shift of about 1 Da was observed for SF_5^+. The experiments showed that a trapping voltage of ≥ 3 V is necessary for the acquisition of spectra. Also a short time delay of 0.01 s before the excitation usually improved the signal. These observations may be due to collisional cooling of the ions.

In general, the operational behavior of the 2 mm cell is more unstable compared to normal ICR cells, leading to less reproducible results. At these small sizes the electric field gradients become very steep and the part of the potential where the influence of the trapping grids is effective is much larger compared to normal cells so that ions formed at the center of the cell or near the trapping nets experience very different potentials which probably leads to the marked peak splitting (Fig. 5). The same applies to the nonlinear part of the excitation potential at the edges of the excitation electrodes that may lead to z-ejection of ions.

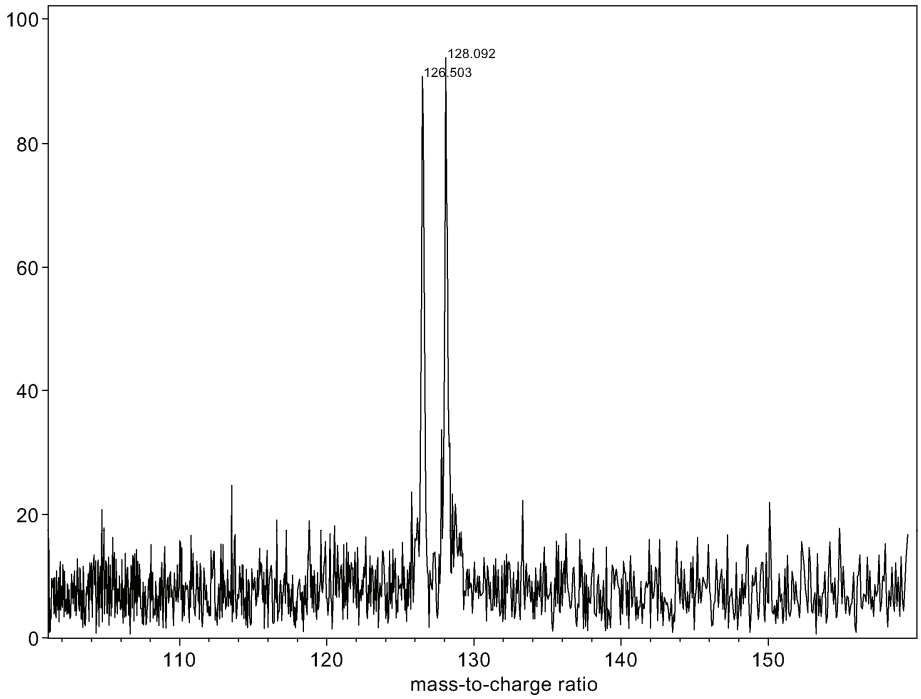


Fig. 5 Spectrum of SF_5^+ at p=4x10^{-6} mbar pressure, cell radius 2 mm, V_T=3V, m/Δm_{FWHM}=511 and 531.

At the even higher pressure of 2x10^{-5} mbar only one signal remains which exhibits a pronounced mass shift (Fig. 6) towards higher m/z.

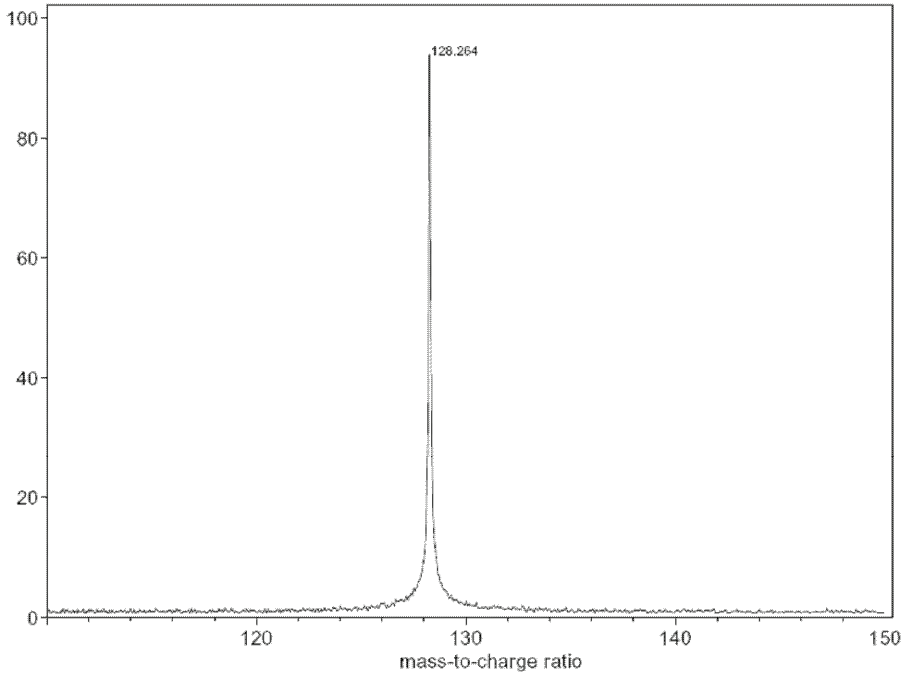


Fig. 6 Spectrum of SF_5^+ at p=2x10^{-5} mbar pressure, cell radius 2 mm, V_T=3V, m/Δm_{FWHM}=1143.

In these small cells an increased amount of space-charge effects and therefore a broadening of the peaks can be expected. Although the number of ions that are created by electron ionization depends on the cell length the smaller accessible cyclotron radii and the low amplitude of the trapping motion will lead to a strong ion-ion interaction. This corresponds to an additional component of the trapping potential that results in a lowering of the effective cyclotron frequency [38]. In addition at high ion densities "phase-locking" phenomena [39] are observed which means that closely spaced peaks in the mass spectrum are no longer resolved.

The number of ions created during the ionization time can be estimated [40] as:

$$N_I = \frac{1}{e} \cdot T_I \cdot I_e \cdot l_e \cdot p \cdot S_e \qquad (6)$$

e is the elemental charge, T_I is the ionization time, I_e is the ionization current im mA, l_e is the length of the cell p is the pressure in mbar, S_e is the ionization coefficient. For this estimation the S_e for N_2 at 100 eV ionization energy was used [41].

In order to keep the number of ions low the ionization time P2 was reduced to 0.01s in the 2mm cell. At $p=4x10^{-6}$ mbar (Fig. 5) this gives an estimated number of 750 ions and $3.75x10^3$ ions at $p=2x10^{-5}$ mbar (Fig. 6).
The maximum number of ions that still allows two peaks that are spaced Δm apart to be resolved can be estimated according to Mitchell and Smith [42] as follows:

$$N_{max} \approx 1.1 \times 10^{11} \left[\frac{B_0^2 L R_c \rho_c \Delta m}{m^2} \right] \qquad (7)$$

B_0 is the magnetic field strength, R_c is the cyclotron radius, ϱ_c is the ion cloud radius, m is the ion mass, L is the length of the ion cloud.

Rearrangement of this formula to calculate Δm with N_{max}=750 ions, shows that it should be possible to reach a space-charge limited m/Δm≈35,000 for SF_5^+ at p=4x10^{-6} mbar. ϱ_c was assumed to be 1 mm and R_c was derived from a SIMION simulation with the experimental detection parameters.

4.1.2. 4 mm cell :

In this cell 750 ions are generated already at p=1x10^{-7} mbar. With the same approach as for the 2mm cell this should lead to a m/Δm≈78,000. The mass spectra recorded at p=1x10^{-7} mbar however showed m/Δm values of only 2000-4000. These are higher than those for the 2 mm cell which is predicted from Eqs. (6) and (7) and shows the effect of the greater cell volume for equal ion numbers. Yet in these broadband spectra space charge effects cannot be the only limiting parameter. Broadband mass spectra recorded with a 21 mm cell at p=8x10^{-8} mbar showed approximately the same m/Δm values as the 4mm cell although the above calculations would yield a m/Δm≈9x10^6.

The ion chemistry of perfluoroalkylated silanes has been compared to results obtained previously with larger cells [43]. With the 4mm cell the same fragments and products of ion/molecule reactions were observed at the pressures and reaction times applied in this study.

In the mass spectra of $(CH_3)_3SiCF_3$ and $(CH_3)_3SiC_2F_5$ the siliconium ions R_3Si^+ (R=CH_3 or F) were found as the major fragments. An F/CH_3 exchange via a rearrangement reaction of the molecular ion of $(CH_3)_3SiCF_3$ led to the formation of $(CH_3)_2FSi^+$. Clustering of fragment ions with neutral molecules led to formation of the fluoronium ion $[((CH_3)_3Si)_2F]^+$. Pentavalent siliconates could be prepared through dissociative electron attachment from $CF_3Si(CH_3)_3$.

No new fragments or adducts have been recorded with the miniaturized cells.

4.1.3. Field corrected cells :

Spectra could be acquired with a particle-in-a-box trapping potential.

In a field corrected cell, the trapping potential is almost zero over the length of the ICR with a very steep increase close to the screening electrode. (A similar potential was produced by McIver in an elongated cubic cell with an aspect ratio of 4.75 [44]). With the cell of aspect ratio 1, trapping times are at least by a factor of 10 shorter than for our standard screened ICR with a radius of 21 mm and an aspect ratio of 1.

This is in accordance with the computer simulations of ions with starting points near the trapping electrodes. Ions created in the center of the cell remain trapped as in normal cells. Ions moving towards the screening electrodes however can be quenched at the screens whereas in cells without screening electrodes they are reflected (cf. SIMION simulations).

The shift of the measured cyclotron frequency is clearly measurable as predicted by theory. The unperturbed cyclotron frequency of SF_6^- is calculated as ω_c = 741,593 Hz. In the cell with 4 mm radius an ω_+ of 737,032 Hz was measured with a trapping potential of 4 V. In the field corrected cell with an aspect ratio of 1 an ω_+ of 740,448 Hz was measured with the trapping electrodes set to 4 V and screening and detection/excitation electrodes set to 1 V. This shows that the screening electrodes lower the potential inside the cell.

The same effect could be demonstrated in a field corrected cell of aspect ratio 1.5: with the trapping electrodes set to 4 V and screening and detection/excitation electrodes set to 1 V an ω_+ of 740,406 Hz was measured for SF_6^- at a pressure of $2x10^{-5}$ mbar. With the screening electrodes set to 4 V as well the frequency was shifted to 740,057 Hz. This shift towards deeper frequencies is expected as with this configuration there is now a normal trapping potential in the cell although its effect is slightly lowered by the increased aspect ratio of 1.5. At a pressure of $5x10^{-7}$ mbar with the trapping electrodes at 4 V, the screening electrodes set to 0.1 V and the detection/excitation electrodes set to 0 V an ω_+ of 741,200 Hz was measured. This is very close to the unperturbed cyclotron frequency and again demonstrates the effect of the particle-in-a-box trapping potential.

The best mass $m/\Delta m_{FWHM}$ obtained with the 4 mm field corrected cell was 120,000 for Ar^+ (Fig. 7) [45]. Neither experimentally nor in the computer simulations could any effect of the aspect ratio be observed.

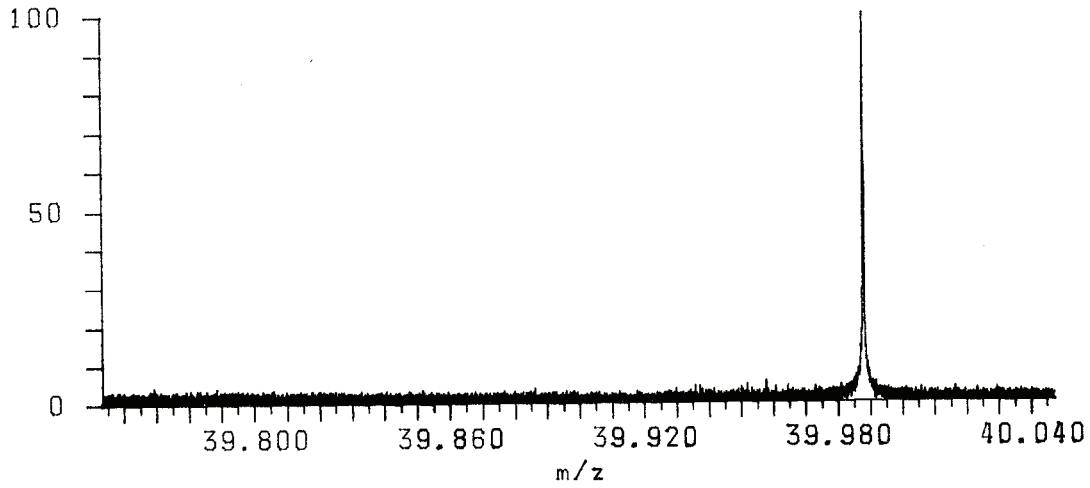


Fig. 7 High resolution spectrum of Ar^+ at a pressure of $p=1x10^{-7}$ mbar.

Experiments with the elongated 4 mm cell showed that its performance is similar with screening electrodes at slightly higher potentials than the cylinder electrodes. This results in a still very shallow trapping potential with presumably less quenching of ions at the screening electrode wires.

4.2. Simion Simulations:

4.2.1. Potentials

The results of the SIMION calculations indicate that the potential in the miniaturized cells is a smaller version of the potential in conventional cells. However, the corresponding fields are much stronger.

With the results of Eqs. (1) and (2) the magnetron frequency ω_- can be expressed as:

$$\omega_- = \frac{\omega_c}{2} - \sqrt{\left(\frac{\omega_c}{2}\right)^2 - \frac{qE(r)}{mr}} \qquad (8)$$

In this case E(r) is the radial electric field $d\Phi_T/dr$. As the magnetron frequency is a function of $1/d_0^2$ through E(r) the frequency shifts caused by deviations from the ideal quadrupolar trapping potential in small cells are very large.

For values of $\omega_c/2 \gg qE(r)/mr$ the root term can be approximated as:

$$\omega_- \approx \frac{\omega_c}{2} - \left(\frac{\omega_c}{2} - \frac{qE(r)}{mr\omega_c}\right) \qquad (9)$$

If we insert $\omega_c = \frac{qB_0}{m}$ then ω_- becomes [46]:

$$\omega_- = \frac{E(r)}{rB_0} \qquad (10)$$

With these approximations ω_- is not a function of m. The values of E(r) at various z positions from the numerical solution of SIMION were used to calculate ω_- as a function of ion position. This approach strictly is valid only for the quadrupolar approximation of the trapping potential as only there axial and radial movements are decoupled.

Fig. (8) shows the magnetron frequencies calculated from Eq. (10) as a function of r at various z-positions in a 2 mm cell with the cell center defined as z = 0 mm.

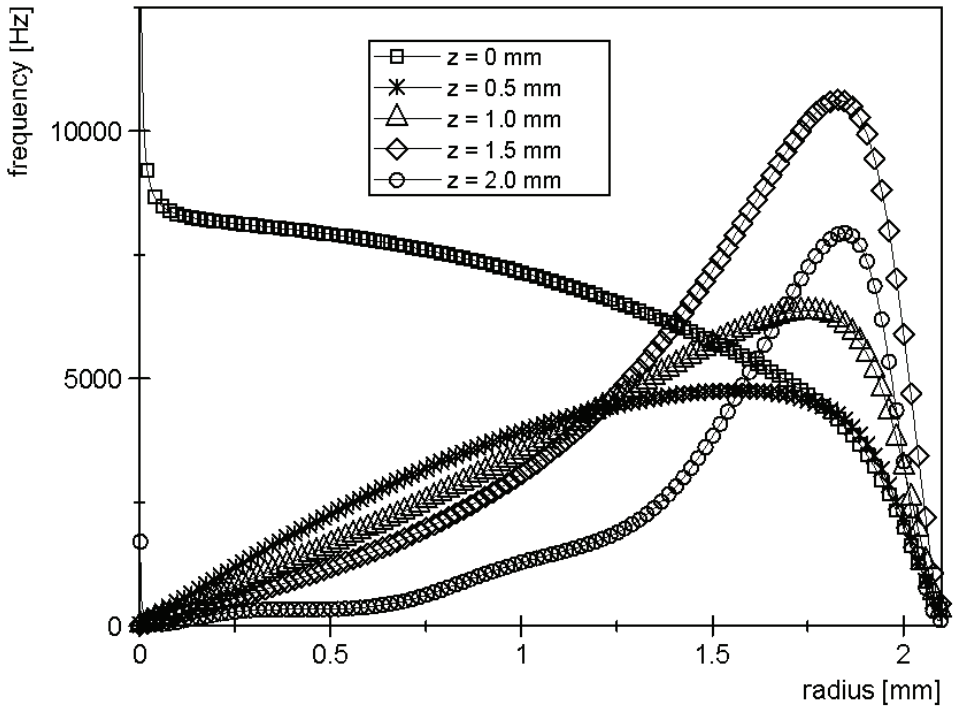


Fig. 8 Calculated ω_- as a function of E(r) at different z positions at 3V trapping potential.

The shape of E(r) changes with axial position. In the center of the cell it is a saddle potential whereas near the trapping grids E(r) increases towards the side electrodes. Different ω_- are expected for different ion positions

SIMION was used to record the electric field and the ion's position with a test "ion" with no charge that flies unimpeded by fields.

4.2.1.1. Screened cell:

SIMION simulations show that the screening electrodes at a potential of 0 V result in a strong reduction of the trapping potential. There is now approximately a particle-in-a-box potential in the cell (Fig. 4).

This should have the effect of a reduced magnetron motion and result in less peak splitting due to variations of the potential (cf. Frequencies section).

For a realistic simulation of ion motion in the vicinity of the grids it is vital that the wires are modeled as having a diameter of more than one grid unit. Otherwise they

are treated as ideal electrodes by SIMION which means that they present no physical barrier for passage of the ions.

Although the shape of the potential inside the cell would still be correct, the wires of the screening electrodes constitute local potential wells because of the permeation of the trapping potential through the screen [45, 47]. Therefore they should be modeled as having finite dimension i.e., with a diameter of at least 4 grid units. A simulation with non-ideal wires shows that ions that come to close collide with the wires and are neutralized. This is also observed during excitation where the axial component of the excitation field accelerates ions which are trapped at the edges of the cell in the direction of the trapping electrodes. Ions with large trapping amplitude can oscillate through the screens and can be neutralized when their cyclotron radius is increased.

SIMION trajectories also show that trapping electrodes made of wire mesh also induce a certain amount of cyclotron motion [48]. Deflection by the electric field from the wire causes a lateral ion movement perpendicular to magnetic field and thus cyclotron motion. This effect is different from ion reflection at ordinary trapping plates.

As a result it depends on the ion's position at the time of excitation whether it will remain in the cell or be quenched.

In screened cells the greater axial spread of the ion cloud should decrease the space-charge effects [45]. Also, because of the lower trapping potential ions of higher m/z can be trapped.

The Computer simulations indicate that the performance of the screened cells may depend on the grid constant of the screening electrodes. In our experiments, for the small cells the same mesh was used as for larger cells (cf. Instrumentation). A large distance between the wires permits a strong permeation of the trapping field through the screen which produces local potential minima at the screening electrode wires thus guiding the ions towards the electrode wires instead of repelling them.

A better approach would be to scale the grid constant proportionally to cell size. A denser mesh results in a more uniform potential barrier with improved field shape.

4.2.2. Frequencies

The frequencies ω_+ and ω_- can also be calculated from the simulated trajectories. With the SIMION data recording function the x-coordinate of the ions can be monitored and a following Fourier transformation of the simulated transient yields the frequencies ω_+ and ω_- .

The results show that in the small cells ions in the center of the cell move with distinctly different frequencies than ions with large trapping amplitude (Fig. 9). The quadrupolar approximation is obviously not valid, i.e., ω_+ and ω_- strongly depend on the ion's z-coordinate.

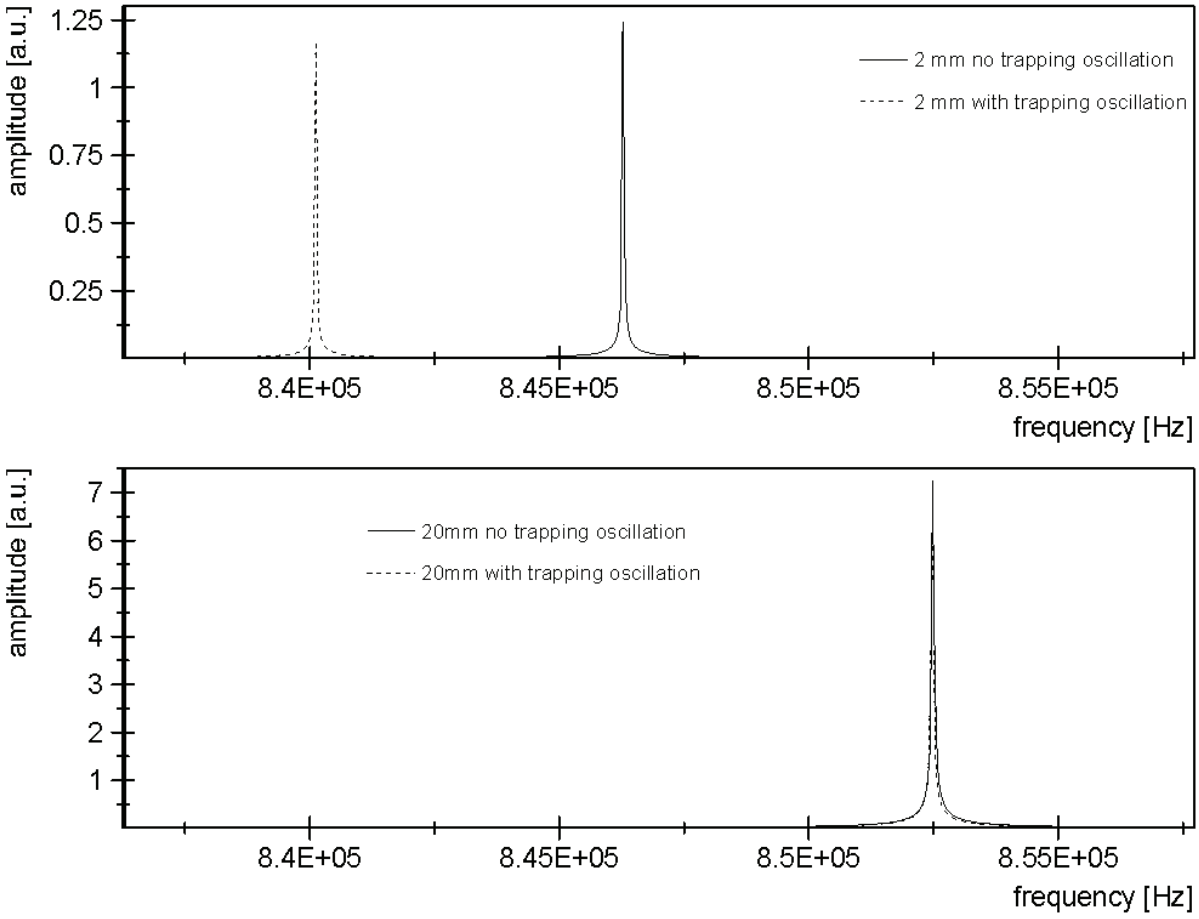


Fig. 9 Simulated ω_+ of SF_5^+ in cells with r= 2 and 20 mm with and without trapping oscillation. Ions were excited to ca. 75 % of the maximum cyclotron radius.

Fig. 9 shows the range of frequencies that occur due to different initial z-positions. In the large cell the peaks with and without trapping motion have only slightly different frequencies (7 Hz) and almost overlap.

The difference of ca. 60 kHz from the simulation of the 2mm cell corresponds to m/z ≈ 0.9 for the SF_5^+ signal calculated with Eq. (3). This does not completely explain the observed difference of 1.5 mass units in Fig 3, however space-charge effects that further lower ω_+ have not been included in the simulations.

The simulated frequencies for a group of ions starting every 0.2 mm along the *z*-axis show a strong spreading of the frequency values (Fig. 10). In the simulation the ions were excited with the experimental parameters and then the trajectories were recorded. Fig. 10 shows that equal starting points result in equal frequencies. Ions created at the cell's center move with the highest ω_+. For the other ions no relation between starting point and simulated ω_+ can be found. The same applies for the varying peak heights. This clearly indicates that the forces acting on the ions are not independent of the ion's coordinates along the z axis and that the combined effect of nonlinear excitation potential and the nonquadrupolar trapping potential is not predictable.

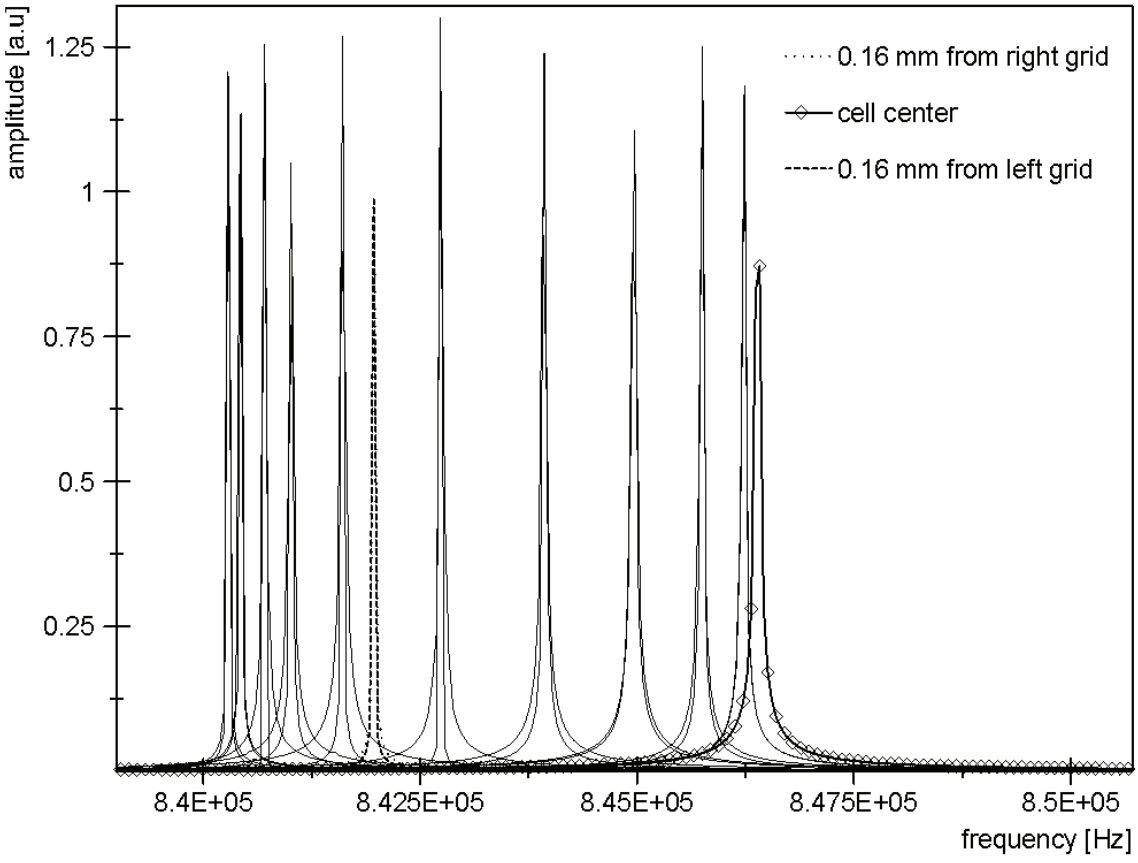


Fig. 10 Range of calculated ω_+ for ions with starting points spaced 0.2 mm apart. Selected ions are identified by their starting positions relative to the trapping grids.

Higher harmonics might also be expected as the ions come very close to the detection electrodes but have not been observed in the experiments.

5. Conclusion

In the smallest cell with r=2mm the measured cyclotron frequencies show strong deviations from values calculated by the methods applicable to cells of larger size. The quadrupolar approximation is no longer applicable.

Due to the decreased cell volume space-charge effects have a larger effect than in normal cells. The measured $m/\Delta m_{FWHM}$ values are worse than predicted by space-charge limit. Another reason may be the trapping efficiency which is also expected to be lower because of the smaller radii:

$$t_{1/2} \propto \frac{d^2 B_0^2}{p V_T} \qquad (11)$$

$t_{1/2}$ is the time in which the ion concentration decreases to 50 % of its initial value, d is the cell diameter [49].

A low trapping efficiency will lead to a short transient and so to a low $m/\Delta m_{FWHM}$.

The spectra from cells with 4 mm radius show $m/\Delta m_{FWHM}$ equal to those from cells of normal size.

A particle-in-a-box potential that diminishes the effects of the trapping potential inside the cell can be created in miniaturized cells through wire mesh screening electrodes.

The results indicate that applications in mobile spectrometers or the coupling with NMR magnets should be feasible with cells having radii ≥ 4 mm.

6. Acknowledgements:

The authors thank the staff of the chemistry department´s mechanical shop for building the ICR cells and their continuous support.

7. References:

[1] S. Guan, A.G. Marshall, Int. J. Mass Spectrom. 146/147 (1995) 261

[2] P. Caravatti, M. Allemann, Org. Mass Spectrom. 26 (1991) 514

[3] S. Kim, M.C. Choi, M. Hur, H.S. Kim, J.S. Yoo, C.L. Hendrickson, A G. Marshall Rapid Commun. Mass Spectrom. 22 (2008) 1423

[4] N.K. Kaiser, C.R. Weisbrod, B.N. Webb, J.E. Bruce, J. Am. Soc. Mass Spectrom. 19 (2008) 467

[5] M. Wang. A.G. Marshall, Anal. Chem. 61 (1989) 1288

[6] S.E. Barlow, M.D. Tinkle, Rev. Sci. Instrum. 73 (2002) 4185

[7] D.L. Donohue, L.D. Hulett, Jr., S.A. McLuckey, G.L. Glish, H.S. McKown, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes 97 (1990) 227

[8] G. Werth, Th. Beier, S. Djekic, H.-J. Kluge, W. Quint, T. Valenzuela, J. Verdu, M. Vogel, Nucl. Instr. and Methods. in Phys. Res. B 205 (2003) 1

[9] S. Stahl, F. Galve, J. Alonso, S. Djekic, W. Quint, T. Valenzuela, J. Verdú, M. Vogel, G.Werth, Eur. Phys. J. D 32 (2005) 139

[10] B. Wiezorek, Diploma Thesis, University of Bremen (1990)

[11] G. Mauclaire, J. Lemaire, P. Boissel, G. Bellec, M. Heninger, Eur. J. Mass Spectrom. 10 (2004) 155

[12] H. Chen, R. Xu, H. Chen, R.G. Cooks, Z. Ouyang, J. Mass. Spectrom. 40 (2005) 1403

[13] L. Gao, A. Sugiarto, J.D. Harper, R.G. Cooks, Z. Ouyang, Anal. Chem. 80 (2008) 7198

[14] E.R. Badman, R.G. Cooks, Anal. Chem. 72 (2000) 3291

[15] E.R. Badman, R.G. Cooks, Anal. Chem. 72 (2000) 5097

[16] J.A. Diaz, C.F. Giese, W.R. Gentry, J. Am. Soc. Mass Spectrom. 12 (2001) 619

[17] S. Guan, A.G. Marshall, Rapid Commun. Mass Spectrom. 10 (1996) 1819

[18] C.L. Hendrickson, J.J. Drader, D.A. Laude Jr., S. Guan, Alan G. Marshall, Rapid Commun. Mass Spectrom. 10 (1996) 1829

[19] C. Lin, R. Mathur, K. Aizikov, P.B. O´Connor, J. Am. Soc. Mass Spectrom. 18 (2007) 2090

[20] A. Rappmund, PhD Thesis, University of Bremen (2000)

[21] V.G. Anicich, A.D. Sen, W.T. Huntress,Jr.; M.J. McEwan, J. Chem.Phys. 94 (1991) 4189

[22] H.E. Audier, T.B. McMahon, J. Am. Chem. Soc. 116 (1994) 8294

[23] C.-Y.Lin, Q.Chen, H. Chen, B.S. Freiser, J. Phys. Chem. A 101 (1997) 6023

[24] M.B. Comisarow, J. Chem. Phys. 69 (1978) 4097

[25] M. Diederich, H. Häffner, N. Hermanspahn, M. Immel, H.J. Kluge, R. Ley, R. Mann, W. Quint, S. Stahl, G. Werth, Hyperfine Interact. 115 (1998) 185

[26] J. Ketelaer, Diploma Thesis, University of Mainz (2006) http://www.quantum.physik.uni-mainz.de/mats/publications/2006 Diplom Jens Ketelaer.pdf

[27] M.A. May, P.B. Grosshans, A.G. Marshall, Int. J. Mass Spectrom. and Ion Processes 120 (1992) 193

[28] L. Schweikhard, J. Ziegler, H. Bopp, K. Lützenkirchen, Int. J. Mass Spectrom. 141 (1995) 77

[29] P. Kofel, M. Allemann, Hp. Kellerhals, K.P. Wanczek, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes 74 (1986) 1

[30] M. Allemann, Hp. Kellerhals, K.P. Wanczek, Chem. Phys. Lett. 75 (1980) 328

[31] R. Malek, PhD Thesis, University of Bremen (1999) http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:gbv:46-diss000000411

[32] D. Dahl, Int. J. Mass Spectrom. 200 (2000) 3

[33] D.W. Mitchell, J. Am. Soc. Mass Spectrom. 10 (1999) 136

[34] E.N. Nikolaev, R.M.A. Heeren, A.M. Popov, A.V. Pozdneev, K.S. Chingin, Rapid Commun. Mass Spectrom. 21 (2007) 3527

[35] D.A. Dahl, A.D. Appelhans, ASMS Short Course, 44th ASMS Conference, Portland, (1996)

[36] S.C. Beu, Proceedings of the 54th ASMS Conference, Seattle, (2006)

[37] G.S. Jackson, J.D. Canterbury, S. Guan, A.G. Marshall, J. Am. Soc. Mass Spectrom. 8 (1997) 283

[38] T.J. Francl, M.G. Sherman, R.L. Hunter, M.J. Locke, W.D. Bowers, R.T. McIver, Jr., Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes 54 (1983) 189

[39] A.J. Peurrung, R.T. Kouzes, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes 145 (1995) 139

[40] P. Kofel, PhD Thesis, University of Bremen (1987)

[41] A. v. Engel, Ionized Gases 2nd ed., Oxford University Press 1965

[42] D.W. Mitchell, R.D. Smith, Phys. Rev. E 52 (1995) 4366

[43] F. Luebkemann, K.P. Wanczek, Int. J. Mass Spectrom. 278 (2008) 95

[44] R.L. Hunter,M. G. Sherman, R.T. McIver, Jr., Int. J. Mass Spectrom. and Ion Phys. 50 (1983) 259

[45] F. Luebkemann, K.P. Wanczek, Proceedings of the 51st ASMS Conference, Montreal, (2003)

[46] S.E. Barlow, M.D. Tinkle, J. Appl. Phys. 99 (2006) 013306

[47] D.A. Dahl, T.R. McJunkin, J.R. Scott, Int. J. Mass Spectrom. 266 (2007) 156

[48] M. Bamberg, PhD Thesis, University of Bremen (1991)

[49] T.J. Francl, E.K. Fukuda, R.J. McIver, Jr., Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 50 (1983) 151.

6 Tagungsbeiträge und Veröffentlichungen

6.1 POSTERBEITRÄGE

F. Lübkemann. K. P. Wanczek: Bildung von Phosphor-Fluor- und Phosphor-Phosphor-Bindungen in Ion/Molekül-Reaktionen perfluorierter Phosphane; 32. Diskussionstagung der DGMS, Oldenburg, 25.05. – 28. 05. 1999

F. Lübkemann. K. P. Wanczek: Ion Chemistry of Perfluoromethylphosphanes; Proc. 47th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Dallas, Texas, 13. 06. – 17. 06. 1999

F. Lübkemann. K. P. Wanczek: Ion Chemistry of Perfluoroalkylphosphanes and Silanes; Proc. 48th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Long Beach, California, 11. 06. – 15. 06. 2000

F. Lübkemann. K. P. Wanczek: Characteristics of Miniature ICR Cells with 2 and 4 mm Radius; Proc. 49th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Chicago, Illinois, 27. 05. – 31. 05. 2001

F. Lübkemann. K. P. Wanczek: Screened Miniature Cylindrical ICR-Cells: Computer Simulations and Experimental Investigations; Proc. 51st ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Montreal, Canada, 08.06 – 12. 06. 2003

F. Luebkemann, B. Kanawati, K. P. Wanczek, A. Kolomeizev, O. Shyshkov, E. Lork, G.-V. Roeschenthaler: Novel Faces of Tris(trifluoromethyl)phosphane: Gas phase Ion Chemistry confirmed by condensed phase Studies; Proc. 52nd ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Nashville, Tennessee, 20.05 – 24. 05. 2004

F. Lübkemann. K. P. Wanczek: Gas Phase Ion/Molecule Reactions of $(CH_3)_3SiCF_3$ and $(CH_3)_3SiC_2F_5$; 14. Vortragstagung der Wöhler-Vereinigung, Garching/München, 8.10. - 10.10. 2008

6.2 VERÖFFENTLICHUNGEN

F. Lübkemann, K. P. Wanczek: Gas Phase Ion Chemistry of $(CH_3)_3SiCF_3$ and $(CH_3)_3SiC_2F_5$, FTICR Experiments and Theory; International Journal of Mass Spectrometry **278 (1)** (2008) 95-100; doi:10.1016/j.ijms.2008.08.022

F. Lübkemann, K. P. Wanczek: Miniature ICR Cells; International Journal of Mass Spectrometry **281 (3)** (2009) 150-156; doi:10.1016/j.ijms.2009.01.017

6.3 VORTRÄGE

F. Lübkemann, K. P. Wanczek: Miniaturized ICR Cells; 42. Diskussionstagung der DGMS, Konstanz, 08.03. – 11. 03. 2009