

Diss ETH 6203

SELEKTIVE MESSUNGEN AN ABBAUPRODUKTEN  
METASTABILER IONEN

BEITRAG ZUR UNTERSUCHUNG VON REAKTIONSMECHANISMEN  
UND IONENSTRUKTUREN VON KATIONEN IN GASPHASE

Abhandlung  
zur Erlangung  
des Titels eines Doktors der technischen Wissenschaften  
der

EIDGENOESSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE  
ZUERICH

vorgelegt von  
HUGO MAENDLI  
dipl. Chem. ETH  
geboren am 23. Sept. 1947  
von Laufen-Uhwiesen (Kt. Zürich)

Angenommen auf Antrag von  
Prof. Dr. W. Simon, Referent  
Prof. Dr. J. Seibl, Korreferent

**ABSTRACT**

---

1. A time averaging automated acquisition system for weak signals in a double focusing mass spectrometer is described. It is suitable for acquiring data from metastable ion transitions under conditions of varying sample pressure (direct sample insertion).
2. A mathematical model for shape analysis of transition signals (metastable peaks) is developed and tested. It is used for calculation energy distributions in such signals and accepts the data as acquired according to 1. above.
3. The new procedures are evaluated using results from the literature as references and are applied to the examination of ion structures as obtained upon decarbonylation of 9,10-anthraquinone and 9,10-phenanthroquinone.
4. Applying the new procedures a comparative mechanistic investigation of the degradation of singly and doubly charged cations from benzidine model compounds is carried out. The even electron doubly charged molecular ion is shown to be a diradical and reactivity differences between doubly charged and corresponding singly charged ions are observed, which can be attributed to steric factors affecting charge-radical delocalization.
5. Synthesis and specific labelling with deuterium of benzidine model compounds are described.

## 6. ZUSAMMENFASSUNG

---

1. Ein automatisiertes Verfahren für akkumulierende Acquisition schwacher Signale im Massenspektrometer wird vorgestellt. Es ist auch bei direkter Probenzuführung (mit schwankenden Probendruckverhältnissen) anwendbar.
2. Ein mathematisches Modell für eine Formanalyse von Uebergangssignalen metastabiler Ionen zur Berechnung der Energieverteilung wird ausgearbeitet und getestet. Es kann die nach Punkt 1 acquirierten Daten direkt übernehmen.
3. Die neuen Verfahren werden auf die Untersuchung der Ionenstrukturen bei der Decarbonylierung von 9,10-Anthrachinon und 9,10-Phenanthrochinon angewendet.
4. Mit Hilfe der neuen Verfahren werden vergleichende mechanistische Untersuchungen an einfach und doppelt geladenen Ionen von Benzidinmodellen durchgeführt. Der Biradikalcharakter doppelt geladener Molekülionen wird nachgewiesen und Reaktivitätsunterschiede zwischen einfach und doppelt geladenen Spezies gefunden, die auf sterisch bedingte Unterschiede in der Delokalisierbarkeit der Reaktionszentren zurückgeführt werden können.
5. Für die mechanistischen Untersuchungen werden Benzidinmodelle synthetisiert und spezifisch mit Deuterium markiert.