

14 Biochemie und Analytische Chemie der Bergischen Universität Wuppertal

H_2S -Plasma in der Chemischen Ionisations-Massenspektrometrie (CIMS)

Die chemische Ionisation mittels H_2S ist bis heute eine noch unbekannte Methode und in der Literatur ist nur wenig vergleichbares beschrieben. Ein typisches H_2S -Plasma während einer positiven chemischen Ionisation ist in Abb. 1 dargestellt.

Die im regelmäßigen Abstand von 32 amu auftretenden Signalgruppen lassen sich als Sulfonium-Kationen H_xS_n^+ deuten. Eine sehr große Stabilität besitzt neben H_3S^+ hier das H_2S_3^+ -Ion. Um die Entstehung der wichtigsten Ionen zu erklären, mussten theoretische Berechnungen durchgeführt und Annahmen gemacht werden.

Aus den bekannten Primärionen lassen sich für die Entstehung der Sekundärionen eine Reihe von Reaktionen annehmen, bei denen folgende Edukte und Produkte beteiligt sind:

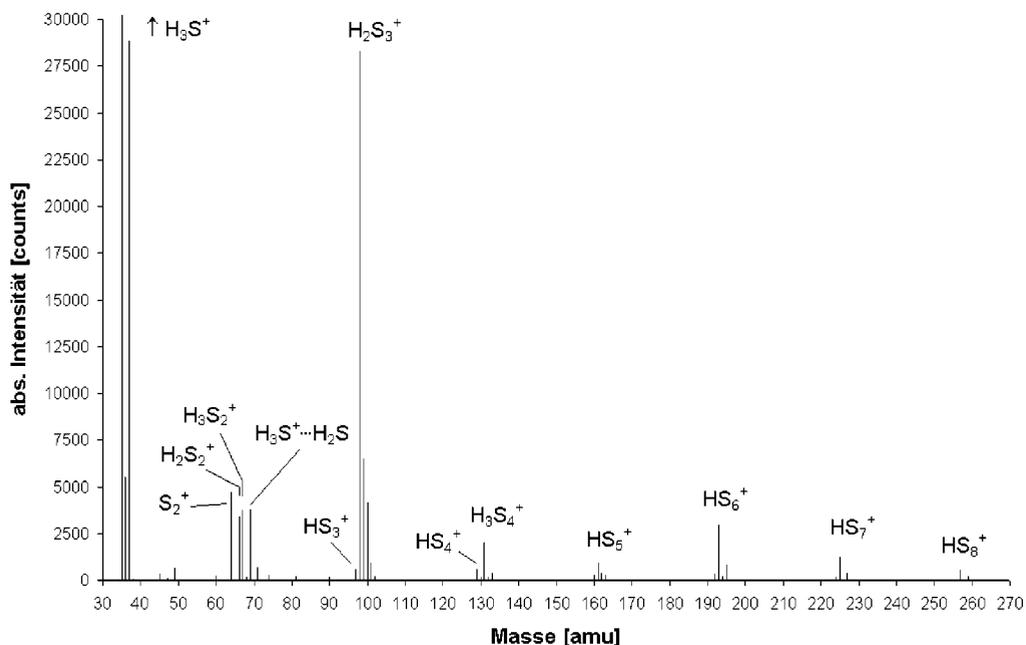


Abb. 1: Ionen des H_2S -Plasmas. Der Basispeak H_3S^+ ist um etwa Faktor 10 größer als abgebildet.

Die in GAUSSIAN98 integrierte *ab initio*-Methode G3X, eine Modifikation der G3-Methode, wurde zur Berechnung der thermodynamischen Eigenschaften der Sulfonium-Kationen verwen-

det. Gegenüber der G3-Methode beinhaltet die G3X-Methode einen mit einer g-Polarisationsfunktion erweiterten G3Large-Basissatz für die Atome der dritten Periode (Na - Ar) für das Hartree-Fock-Niveau. Die Berechnung der Gleichgewichtsgeometrie, der Null-Punkts-Energie und Thermal-korrektur erfolgen mit der B3LYP/6-31G(2df,p)-Methode, wobei die Schwingungsfrequenzen mit einem Skalierungsfaktor von 0,8929 versehen werden. Die Rechnungen wurden auf den Sun Compute Servern des ZAIK/RRZK durchgeführt.

Die Geometrien der Kationen H_3S^+ , H_3S_2^+ sowie der drei möglichen Spezies von H_3S_4^+ wurden in den Arbeiten von Stuedel et al. (TU Berlin) bereits ausgiebig behandelt, so dass hier auf eine Diskussion verzichtet wird.

Das neben H_3S^+ auffälligste Kation H_2S_3^+ besitzt drei mögliche Geometrien.

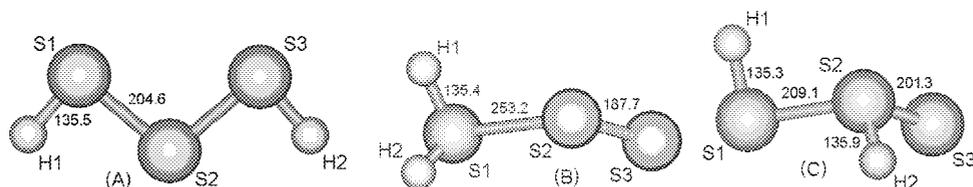


Abb. 2: Berechnete Strukturen der Sulfonium-Ionen H_2S_3^+ mit B3LYP/6-31G(2df,p).

Die Geometrie (A) von H_2S_3^+ ist mit seiner C_{2v} -Symmetrie die stabilste Konformation. Danach folgen die Geometrie (B), C_s -Symmetrie und die Geometrie (C) mit C_1 -Symmetrie. Der Energieunterschied ΔG_{298}° beträgt 19,1 kJ mol⁻¹ zwischen (A) und (B) und 74,7 kJ mol⁻¹ zwischen (B) und (C). Der große Energieunterschied zwischen (B) und (C) dürfte auf die negative Hyperkonjugation zurückzuführen sein. Das nichtbindende 3p-Elektronenpaar von S3 ist hierbei teilweise delokalisiert im σ^* -Orbital der S1-S2-Bindung. Dies führt zu einer Schwächung der S1-S2-Bindung und zu einer gleichzeitigen Stärkung der S2-S3-Bindung durch einen zusätzlichen Beitrag in der π -Bindung.

Bei dem im MS-Spektrum zu erkennenden H_2S_2^+ -Ion liegt im Gegensatz zu dem ungeladenen H_2S_2 keine gauche-Geometrie, sondern aufgrund des bindenden Charakter des π -Orbitals eine trans-Geometrie vor.

H_2S besitzt die Fähigkeit einer Selbstsolvatation. H_3S^+ hat die Möglichkeit, bis zu drei H_2S -Moleküle über Wasserstoffbrücken zu binden. Im MS konnte unter den herrschenden Bedingungen nur die erste Solvatationsstufe $[\text{H}_2\text{S}\cdots\text{H}_3\text{S}]^+$ (Abb. 3) beobachtet werden.

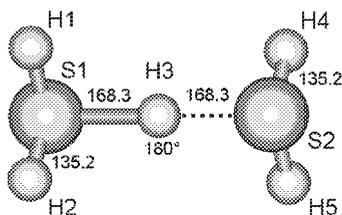


Abb. 3: Berechnete Struktur des Sulfonium-Ionen-Cluster $[\text{H}_2\text{S}\cdots\text{H}_3\text{S}]^+$ mit B3LYP/6-31G(2df,p).

Die theoretisch ermittelte Struktur von $[\text{H}_2\text{S}\cdots\text{H}_3\text{S}]^+$ ist direkt vergleichbar mit der des Wasserclusters $[\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_3\text{O}]^+$. Die Wasserstoffbrücke bildet sich entlang der nichtbindenden $3p$ -Elektronenpaare von S1-S2 aus.

Eine große Gruppe von Sulfonium-Kationen im CI-Plasma bilden die Homologen des Typs HS_n^+ (Abb. 4). Die Homologen HS_3^+ bis HS_8^+ wurden im MS identifiziert. HS^+ und HS_2^+ waren unter den gewählten Bedingungen nicht zu erkennen bzw. reagierten sofort zu den höheren Homologen weiter.

Alle HS-Bindungslängen liegen im Erwartungsbereich zwischen 135,2 und 137,3 pm und entsprechen denen der schon bekannten Sulfonium-Kationen. Ab HS_4^+ wird die für Schwefelketten bekannte Verdrillung bzw. Helix-Struktur durch eine anomerische Delokalisation der nichtbindenden Elektronenpaare erkennbar. Im Gegensatz zu H_2S_3^+ (**B**) tritt bei HS_3^+ keine negative Hyperkonjugation auf. Erst ab HS_4^+ kommt es bei den Homologen HS_n^+ zu einer deutlich erkennbaren Hyperkonjugation, welche sich hauptsächlich auf die letzten zwei Bindungen in der S-S-Kette beschränkt.

Mit der G3X-Methode wurde die absolute Enthalpie H^0 und Gibbssche freie Energie G^0 bei 298 K für die im Plasma auftretenden Schwefelverbindungen berechnet. Unter Berücksichtigung von Ladung und Multiplizität wurden zur Klärung des H_2S -CI-Plasmas eine Reihe von exothermen Ion-Molekül-Reaktionen formuliert (Tabelle 1).

Die ersten vier Reaktionen aus Tabelle 1 sind wichtige Sekundärreaktionen zur Bildung von H_3S^+ , da dieses Ion ausschließlich aus H_2S^+ , HS^+ und H_2S gebildet wird. Das bei der Primärreaktion gebildete S^+ besitzt keinerlei Möglichkeiten, die Bildung von H_3S^+ zu initiieren, da es keine Wasserstoffspezies übertragen kann.

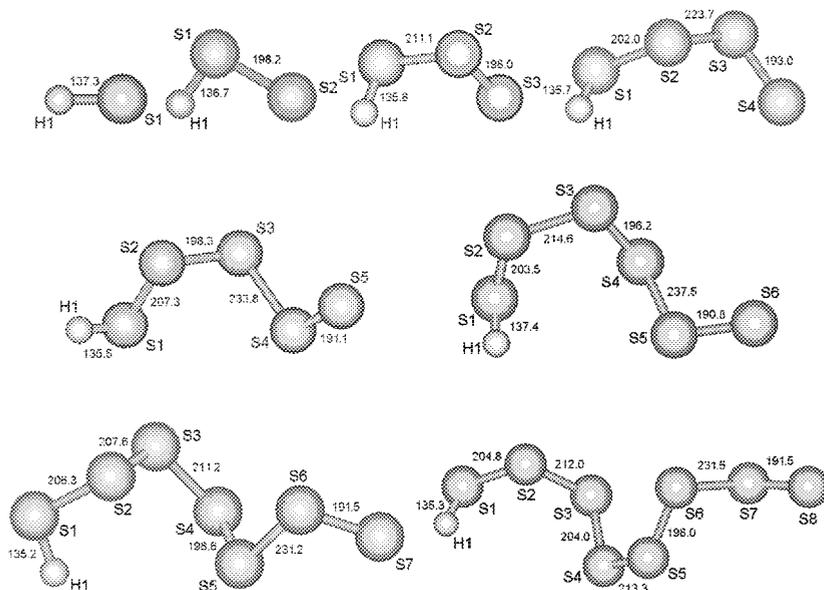
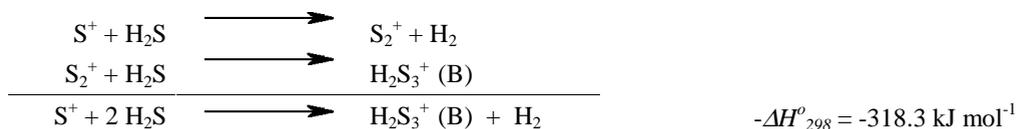


Abb. 4: Berechnete Strukturen der Sulfonium-Ionen HS_n^+ (n bis 8) mit B3LYP/6-31G(2df,p).

Auffallend sind für diese Sekundärreaktionen die niedrigen Exothermizitäten. Bei den übrigen Reaktionen handelt es sich um weiterführende Reaktionen mit zum Teil ausgeprägter Exothermizität. Die Bildung von S_2^+ lässt sich durch die Reaktionen von S^+ mit S bzw. H_2S sehr gut deuten, zumal

H_2S im Überschuss vorliegt. Zur Bildung von H_2S_3^+ sind drei Reaktionen denkbar. Den größten Anteil dürfte H_2S_3^+ (**A**) und (**B**) besitzen, da hier die wenigsten Reaktionsschritte benötigt werden. Gerade die Bildung von H_2S_3^+ (**B**), dessen Vorläufer S_2^+ im MS-Spektrum zu erkennen ist, lässt sich auch formulieren als:



Welche Variante tatsächlich entsteht, kann nur durch Einsatz von H_2^{34}S geklärt werden.

Eine besondere Rolle kommt den Radikalen HS und S zu. Mit beiden Radikalen lassen sich höhere Sulfonium-Kationen aufbauen. So entsteht aus H_2S^+ und HS das H_3S_2^+ -Kation und durch die Addition von HS an H_2S_3^+ entstehen die Varianten der H_3S_4^+ -Kationen. Die im MS-Spektrum zu beobachtenden Sulfonium-Kationen HS_n^+ können durch die Addition von Schwefelatomen generiert werden, welche bei der Bildung von H_3S^+ entstehen:



Diese Art der Gasphasen-Polymerisation von HS_n^+ entspricht im wesentlichen einer kationischen Polymerisation. Bemerkenswert ist der Umstand, dass alle Messungen bei 498 K und 22,7 Pa durchgeführt wurden und dass die HS_n^+ Kationen unter diesen Bedingungen noch stabil waren.

Reaktion	ΔH_{298}°	ΔG_{298}°
$\text{H}_2\text{S}^+ + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_3\text{S}^+ + \text{HS}$	-19,9	-16,1
$\text{HS}^+ + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_3\text{S}^+ + \text{S}$	-34,5	-26,2
$\text{HS}^+ + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{HS}_2^+ + \text{H}_2$	-84,9	-79,5
$\text{HS}_2^+ + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_3\text{S}^+ + \text{S}_2$	-78,1	-71,1
$\text{H}_3\text{S}^+ + \text{H}_2\text{S} \rightarrow [\text{H}_2\text{S}\cdots\text{H}_3\text{S}]^+$	-60,5	-24,2
$\text{S}^+ + \text{S} \rightarrow \text{S}_2^+$	-513,3	-483,2
$\text{S}^+ + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S}_2^+ + \text{H}_2$	-218,6	-212,3
$\text{HS} + \text{HS}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{S}_2^+$	-380,7	-341,4
$\text{HS}_2^+ + \text{HS} \rightarrow \text{H}_3\text{S}_3^+ (\text{A})$	-290,1	-245,3
$\text{S}_2^+ + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{S}_3^+ (\text{B})$	-99,7	-68,0
$\text{H}_2\text{S}_2^+ + \text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{S}_3^+ (\text{C})$	-193,3	-160,5
$\text{H}_2\text{S}^+ + \text{HS} \rightarrow \text{H}_3\text{S}_2^+$	-301,2	-260,0
$\text{H}_2\text{S}_3^+ (\text{A}) + \text{HS} \rightarrow \text{H}_3\text{S}_4^+ (\text{C})$	-189,3	-149,3
$\text{H}_2\text{S}_3^+ (\text{B}) + \text{HS} \rightarrow \text{H}_3\text{S}_4^+ (\text{A})$	-218,0	-170,4
$\text{H}_2\text{S}_3^+ (\text{C}) + \text{HS} \rightarrow \text{H}_3\text{S}_4^+ (\text{B})$	-286,1	-244,7
$\text{HS}^+ + \text{S} \rightarrow \text{HS}_2^+$	-379,7	-350,4
$\text{HS}_2^+ + \text{S} \rightarrow \text{HS}_3^+$	-297,2	-262,6
$\text{HS}_3^+ + \text{S} \rightarrow \text{HS}_4^+$	-293,4	-262,3
$\text{HS}_4^+ + \text{S} \rightarrow \text{HS}_5^+$	-285,0	-251,3
$\text{HS}_5^+ + \text{S} \rightarrow \text{HS}_6^+$	-260,9	-227,0
$\text{HS}_6^+ + \text{S} \rightarrow \text{HS}_7^+$	-276,5	-245,8
$\text{HS}_7^+ + \text{S} \rightarrow \text{HS}_8^+$	-271,5	-232,5

Tab 1: G3X-Enthalpien und Gibbsche freie Energien (freie Enthalpie) für die Reaktionen im CI-Plasma (in kJ mol^{-1}). Die stabilsten Isomere und Konformationen wurden verwendet.

Eine ausführliche Diskussion der Ergebnisse wurde bei einer internationalen Zeitschrift eingereicht.

(Axel Patrick Ligon, E-Mail: ligon@uni-wuppertal.de)