

# Massenspektrometrie

© Thomas Lehmann, Freie Universität Berlin 1998/2010

## Inhalt:

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>PHYSIKALISCHE GRUNDLAGEN</b>	<b>2</b>
<b>3</b>	<b>GEFAHR VON ARTEFAKTEN</b>	<b>4</b>
3.1	Gemische	4
3.2	Thermische Reaktionen	5
3.3	Memory-Effekt	6
<b>4</b>	<b>GRUNDSÄTZLICHE ÜBERLEGUNGEN ZUR FRAGMENTIERUNG</b>	<b>6</b>
<b>5</b>	<b>BESCHREIBUNG EINES MASSENSPEKTRUMS</b>	<b>7</b>
<b>6</b>	<b>AUSWERTUNG EINES MASSENSPEKTRUMS</b>	<b>8</b>
6.1	Isotope	8
6.2	Stickstoffregel	9
6.3	$\alpha$ -Spaltung	9
6.4	Kohlenwasserstoffe	12
6.4.1	Acyclische Kohlenwasserstoffe	12
6.4.2	Cyclische Kohlenwasserstoffe	15
6.5	Aromatische Kohlenwasserstoffe	16
6.6	McLafferty-Umlagerung	18
6.7	Halogenhaltige Verbindungen	18
6.8	Phenole	22
6.9	Aromatische Amine	22
6.10	Aromatische Heterocyclen	23
6.11	Aliphatische Amine	23
6.12	Oniumreaktion	24
6.13	Aromatische Nitroverbindungen	25
6.14	Carbonsäuren	27
6.15	Retro-Diels-Alder-Reaktion	29
6.16	Doppelt geladene Ionen	29
6.17	Mehrkernige Aromaten	31
<b>7</b>	<b>WEITERE MASSENSPEKTROMETRISCHE UNTERSUCHUNGSMETHODEN</b>	<b>33</b>
7.1	Ionisierungstechniken	33
7.1.1	Chemische Ionisation	33
7.1.2	Fast Atom Bombardment	34
7.1.3	Andere Ionisierungsarten	34
7.2	Spektrometertypen	35

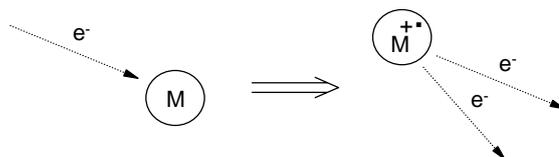
## 1 Einleitung

Der Name sagt es: Bei der Massenspektrometrie bestimmt man die Masse von Molekülen. Das funktioniert stets in der Weise, dass die zu untersuchenden Teilchen zunächst ionisiert werden, weil man nämlich auf die entstehenden Ionen elektrische und/oder magnetische Felder einwirken lassen kann, die diese Ionen beschleunigen, wobei erreichte Geschwindigkeit oder erzwungener Kreisbahnradius von der Massenträgheit abhängen und die Teilchen auf diese Weise nach ihrer Masse selektiert werden. Es gibt heutzutage einen ganzen Zoo von Massenspektrometertypen, die sich vor allem in der Art der Ionisierungsmethode unterscheiden, die z.B. ‚ruppig‘ oder sehr milde sein kann. Ruppige Methoden ionisieren ein Molekül nicht nur, sondern induzieren auch Zerfälle des Moleküls, welches natürlich vorzugsweise an seinen schwächsten Stellen aufbricht. Man erhält dadurch nicht nur das Molekulargewicht einer Substanz sondern durch das ‚Spektrum‘ der Bruchstücke auch Aufschluss über die Struktur. Strukturen mit hohem Molekulargewicht sind demgegenüber oft so fragile Gebilde, dass sie nur mit milden Ionisierungstechniken spektroskopierbar sind.

Standard für kleine Moleküle ist die Elektronenstoßionisation, die eine ‚ruppige‘ Methode ist und also neben dem unzersetzten Molekülion auch Fragmente liefert. Da in einem organisch-chemischen Grundpraktikum kleine Moleküle hergestellt werden, ist im Folgenden fast ausschließlich von Elektronenstoßspektren die Rede. Da die erzeugten Ionen sich zum Nachweis in der Gasphase in den genannten Feldern bewegen müssen, ist die Massenspektrometrie insbesondere eine Hochvakuumtechnik<sup>1</sup>. Da die nachzuweisenden Ionen in Ihrer nur etwa 15  $\mu$ s betragenden Lebensdauer nicht einem einzigen Reaktionspartner ‚begegnen‘ (dürfen) und mit ihrem energetisch angeregten Schicksal also vollkommen allein fertig werden müssen, gibt es eine eigene ‚Massenspektrometerchemie‘, d.h. Sie werden in diesem Skript Strukturen sehen, die an atmosphärischer Luft vollkommen undenkbar wären. Da sich in dem Fragmentierungsmuster die Bindungseigenschaften eines Moleküls zu erkennen geben, können keine schematischen Regeln zur Interpretation vorgegeben werden. Vielmehr braucht man zur Interpretation eines Massenspektrums einen möglichst großen Erfahrungsschatz und die Interpretation eines Massenspektrums kann ein verzwicktes Puzzle sein. Immerhin fragmentieren viele funktionelle Gruppen in charakteristischer Weise. Wenn Sie die Inhalte dieses Skripts erfolgreich verinnerlicht haben, werden Sie zwar noch kein richtiger Massenspektroskopiker, jedoch wohl in der Lage sein, bei verschiedenen kleinen Molekülen eine Erwartungshaltung für das zugehörige Massenspektrum zu formulieren und brauchen also nicht mehr nur verzweifelt auf die vielen vielen Peaks zu gucken.

## 2 Physikalische Grundlagen

Bei der Elektronenstoßionisation. (Englisch: **E**lectron **i**mpact = EI) werden die Moleküle mit Elektronen beschossen, die eine Energie von typischerweise 70 eV besitzen. Als Resultat dieses Beschusses fängt das Molekül nicht etwa ein solches Elektron ein, sondern verliert im Gegenteil ein eigenes Elektron gemäß dem folgenden Schema:

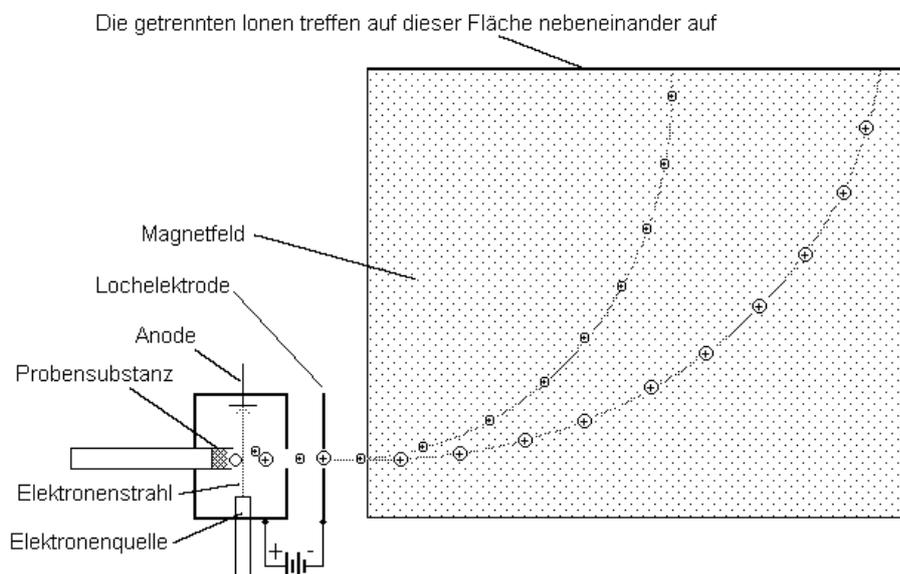


Zurück bleibt also ein Teilchen, welches eine positive Ladung besitzt. Da Moleküle üblicherweise ausschließlich über gepaarte Elektronen verfügen, führt der Verlust eines Elektrons dazu, dass nunmehr auch ein ungepaartes Elektron, also ein Radikal vorliegt. Man spricht von einem **Radikalkation**.

Die Ionisierung findet inmitten einer kleinen Kammer statt, deren eine Wand durchbohrt ist. Direkt gegenüber dieser durchbohrten Wand befindet sich eine ebenfalls durchbohrte Elektrode, die durch eine Hochspannungsquelle gegenüber der Kammer stark negativ geladen ist. Gelangen nun die positiven Ionen in die Nähe der Kammeröffnung, so werden sie von der negativen Elektrode stark beschleunigt. Der größte Teil fliegt dabei direkt durch das Elektrodenloch. Diese Ionen gelangen nun in den Analysatorteil, wo sie durch ein magnetisches

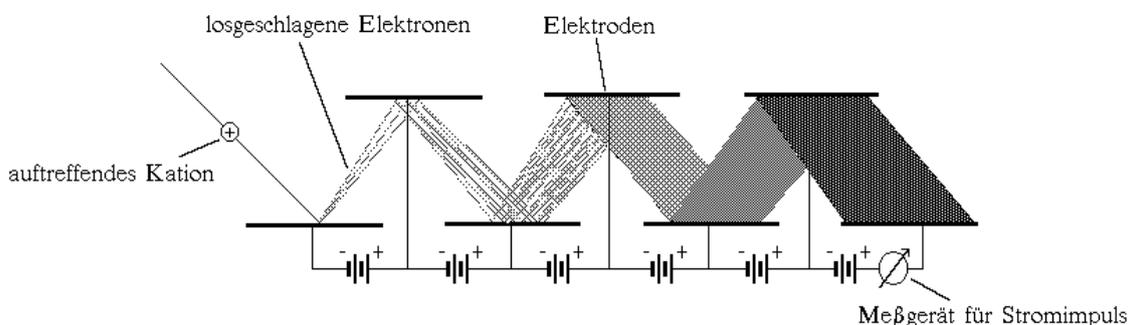
<sup>1</sup> In einem Massenspektroskopielabor gibt es wegen der vielen brummenden Pumpen im allgemeinen einen beträchtlichen Geräuschpegel.

Feld auf Kreisbahnen abgelenkt werden. Da die Kreisbahn schwerer Teilchen wegen der größeren Massenträgheit einen größeren Radius hat, können die Ionen auf diese Weise voneinander getrennt und einzeln nachgewiesen werden. Den prinzipiellen Aufbau eines Massenspektrometers zeigt Abbildung 1.



**Abbildung 1: Prinzipieller Aufbau eines Massenspektrometers**

Eine solche Konstruktion wäre allerdings in der Praxis vor allem deswegen sehr unhandlich, weil zum Nachweis entweder jedes Mal eine große Fotoplatte an der Auftrefffläche angebracht und nach der Aufnahme entwickelt werden müsste, oder aber ein Detektor diesen Bereich abfahren müsste. Tatsächlich sind Massenspektrometer deshalb so aufgebaut, dass die Ionen durch ein enges Rohr fliegen, wobei es bei einem gegebenen Magnetfeld jeweils nur einer einzigen Masse gelingt, das Rohrende zu erreichen. Alle anderen Massen stoßen gegen das Rohr und verlieren dabei sowohl die kinetische Energie als auch die Ladung. Sie bilden ein dünnes Gas, welches abgepumpt wird. Das Massenspektrum wird nun in der Weise erhalten, indem das ablenkende Feld in seiner Stärke so verändert wird, dass alle Massen **nacheinander** den Detektor am Rohrende erreichen. Der Detektor ist ein **Sekundärelektronenvervielfacher (SEV)**. Dabei handelt es sich um eine Kaskade von gegeneinander elektrisch geladenen Kondensatorplatten. Die eintreffenden Kationen werden auf die Platte mit dem negativsten Potential gelenkt. Beim Auftreffen schlagen sie Elektronen heraus, welche in Richtung der nächsten Platte beschleunigt werden und dort ihrerseits weitere Elektronen herausschlagen, u.s.f. (Abbildung 2)



**Abbildung 2: Prinzip des SEV**

Da jedes Teilchen auf der Elektrode mehrere Elektronen herausschlägt, resultiert aus einem einzigen Ion schließlich ein Schwall von Elektronen und damit ein messbarer Stromimpuls. (Der englische Ausdruck für diesen Detektor ist deshalb auch „ion multiplier“.)

Bei der beschriebenen Ablenkung im Magnetfeld streuen die Teilchen gleicher Masse etwas. Das liegt daran, dass sie in der Ionenquelle nicht exakt auf die gleiche Geschwindigkeit beschleunigt werden. Von den Teilchen gleicher Masse werden aber die schnelleren weniger stark abgelenkt als die langsameren. In hochwertigen Massenspektrometern werden die Ionen deshalb nicht nur durch ein magnetisches Feld, sondern zusätzlich durch ein elektrisches Feld abgelenkt, welches bei sinnvoller Abstimmung diese Streuung kompensiert. (Sog. Energiefokussierung) Das Resultat ist eine stark verbesserte Auflösung. Man spricht je nach Bauprinzip von einfach- bzw. doppelt-fokussierenden Massenspektrometern. Doppelt-fokussierende Spektrometer können eine Masse so genau bestimmen, dass daraus direkt die Summenformel abgeleitet werden kann. (Sog. Hochauflösung) So hat das Kohlenmonoxid-Molekül eine exakte Masse von 27,99491400 atomaren Masseneinheiten, das Stickstoffmolekül dagegen 28,00614800 und das Ethylen 28,03130000.

- **Verwechseln Sie die atomaren Masseneinheiten nicht mit dem Atomgewicht, welches Sie aus dem Periodensystem kennen!**

Das Chloratom hat ein gebrochenes Atomgewicht von 35,45, weil das natürlich vorkommende Chlor aus den beiden Isotopen Cl-35 und Cl-37 zusammengesetzt ist. Im Massenspektrometer werden beide Chlorisotope getrennt nachgewiesen. Dabei betragen die exakten Massen des Cl-35-Isotops 34,968853 und die des Cl-37-Isotops 36,965903.

- Die genannte Hochauflösung ist eine vergleichsweise aufwendige spezielle Messung. In Routinespektren werden die Massen mit höchstens einer Nachkommastelle bestimmt. Mit einer noch zu besprechenden Ausnahme erscheinen in solchen Spektren **nur „glatte“, also ganzzahlige Massen**. Beachten Sie, dass die o.a. exakten Massen den ganzzahligen Werten alle sehr nahe liegen. Sie sind sozusagen „fast ganzzahlig“.

Natürlich müssen Erzeugung und Analyse der Ionen in der Gasphase und bei einem sehr feinen Vakuum erfolgen. Die Länge der Flugbahn liegt bei doppelt fokussierenden Spektrometern üblicherweise in der Größenordnung von 1 Meter. In dieser Distanz dürfen keine Zusammenstöße mit anderen Gasteilchen erfolgen. Massenspektrometer arbeiten deshalb mit einem Vakuum von  $10^{-6}$  bis  $10^{-8}$  mbar, was einer mittleren freien Weglänge der Teilchen je nach Moleküldurchmesser von z.T. weit über 10 Metern entspricht. Diese Drücke liegen um 6 bis 8 Größenordnungen unter dem Vakuum, was üblicherweise mit Drehschieberpumpen im Labor erreicht wird. Massenspektrometer werden deshalb mit speziellen Diffusionspumpen betrieben.

Bevor die zu untersuchende Substanz ionisiert werden kann, muss sie in das Vakuum hinein verdampfen. Da das System evakuiert ist, reicht dazu ein sehr kleiner Dampfdruck, der durch ein Aufheizen der Probe bedarfsweise noch gesteigert werden kann. Auch Feststoffe, deren Dampfdruck man beim Umgang im Labor gar nicht bemerkt und die sogar recht hoch schmelzen können, ergeben deshalb im Massenspektrum ohne Probleme ein brauchbares Spektrum. Aber es gibt auch Stoffe, die sich nicht unzersetzt verdampfen lassen, z.B. Kohlenhydrate. Für solche Verbindungen stehen eine Reihe anderer Ionisierungstechniken zur Verfügung. (Siehe Kapitel 7.1.) Stoffe, die demgegenüber bei Raumtemperatur bereits einen hohen Dampfdruck haben, werden in die Ionisationskammer eingedüst. Es können also Proben in allen drei Aggregatzuständen untersucht werden. Da selbst kleinste Probenmengen für die Aufnahme eines Massenspektrums ausreichen, ist die Massenspektrometrie das Mittel der Wahl bei der Spurenanalytik. (Von allem, was man mit der Lupe noch sehen kann, kann man auch ein Massenspektrum anfertigen, wenn es denn nur gelingt, die Substanz ohne Beimengungen in das Spektrometer zu bekommen.) Aber auch für den präparativ tätigen Organiker hat die Massenspektrometrie ihre Bedeutung, vor allem dann, wenn sich bei einer Reaktion das Molekulargewicht einer Substanz charakteristisch ändert.

### 3 Gefahr von Artefakten

#### 3.1 Gemische

Beachten Sie, dass Substanzgemische i.a. nicht sinnvoll spektroskopiert werden können, weil das Auftreten von Signalen im Spektrum stark vom Dampfdruck der Komponenten abhängig ist. Insbesondere können sich folgende Probleme ergeben:

- Das Massenspektrum eines Gemisches aus einer hoch siedenden und einer niedrig siedenden Substanz - z.B. ein in einem Lösungsmittel aufgelöstes Salz - ergibt als Resultat nur das Spektrum der niedrig siedenden Substanz, hier also des Lösungsmittels. Sind die Dampfdruckdifferenzen groß, kann theoretisch das Gemisch im Spektrometer „auseinanderdestilliert“ werden, d.h. man lässt die niedrig siedende Komponente erst abdampfen und steigert dann die Temperatur, um die höher siedende Substanz zu bestimmen.
- Ein aus einem Lösungsmittel umkristallisierter Feststoff liefert ein Spektrum des reinen Lösungsmittels, wenn der Feststoff nicht **vollständig** getrocknet wurde. Auch hier kann man theoretisch auch im Spektrometer abwarten, bis zunächst das Lösungsmittel abgedampft ist. Aber überlegen Sie selbst, wie groß hier die Gefahr ist, ein völlig falsches Spektrum zu erhalten! **Geben Sie deshalb nur einheitliche - insbesondere völlig lösungsmittelfreie Proben zur Messung!**

Von der Aussichtslosigkeit der massenspektrometrischen Analyse von Gemischen gibt es zwei Ausnahmen:

1. Die Spektrometrie von isotopenhaltigen Verbindungen.  
Enthält ein Molekül Atome mit mehreren Isotopen, so unterscheiden sich die Dampfdrücke der Moleküle nur marginal. Sie können deshalb gemeinsam bestimmt werden - ja es lässt sich aus den erhaltenen Peakgrößen sogar quantitativ die Zusammensetzung ermitteln. Näheres zur Massenspektrometrie von Isotopen Siehe Kapitel 6.1.
2. GC-MS-Kopplung  
Hier wird ein Gaschromatograph dem Massenspektrometer vorgeschaltet, wodurch das Gemisch vor der Messung aufgetrennt wird. Weiteres Siehe Kapitel 7.2.

Gelegentlich gerät beim Einbringen der Probe in das Spektrometer etwas Luft mit hinein. Dies verrät sich durch das Auftreten von Peaks bei  $m/e = 28$  und  $m/e = 32$ , die den beiden Hauptbestandteilen der Luft, Stickstoff und Sauerstoff entsprechen. Unternehmen Sie für diese Peaks also keine anderweitigen Deutungsversuche.

### 3.2 Thermische Reaktionen

„Thermisch“ sind alle Reaktionen, die vor der Ionisation der Substanz ablaufen. Erinnern Sie sich daran, dass die Substanz vor der Ionisation verdampft werden muss! Hochmolekulare Substanzen, die natürlich eine höhere Verdampfungstemperatur benötigen, neigen daher eher zu thermischen Reaktionen, als niedermolekulare. Die extremste thermische Reaktion ist die völlige Zersetzung. Man erkennt in diesem Fall im Spektrum nur noch kleine Bruchstücke. Aber es gibt auch thermische Reaktionen, die zu einer definierten neuen Struktur führen. Typisch sind Decarboxylierungen, Decarbonylierungen, Retro-Diels-Alder-Reaktionen, Hydrierungs- und Dehydrierungsreaktionen sowie eine Vielfalt an Isomerisierungsreaktionen. Solche thermischen Reaktionen entsprechen dem, was Sie von den Molekülen aus der normalen präparativen Chemie gewohnt sind. Das heißt, dass z.B. Substanzen, die leicht  $\text{CO}_2$  abspalten, wie etwa  $\beta$ -Ketocarbonsäuren, dies auch im Massenspektrometer tun können. Problematisch ist, dass diese Reaktionen teilweise auch direkte massenspektrometrische Reaktionen sein können, also durch den Elektronenbeschuss ausgelöst wurden. Dazu zählt zum Beispiel die Retro-Diels-Alder-Reaktion (Kapitel 6.15), sowie die Esterpyrolyse, welche als massenspektrometrische Reaktion einen Spezialfall der McLafferty-Umlagerung (Kapitel 6.6) darstellt.

Sie werden vielleicht einwenden, dass es doch egal sei, ob die Zerfallsreaktion thermisch oder durch den Elektronenstoß bedingt ist. Für die Auswertung eines vor Ihnen liegenden Spektrums macht dies tatsächlich keinen Unterschied. Thermische Reaktionen hängen aber sehr stark von der Behandlung der Probe im Spektrometer ab. Dazu zählen Heiztemperatur, Art des Probeneinlasses (es gibt mehrere Möglichkeiten), die Ionisierungsart (Siehe Kapitel 7.1) und die Materialien, mit denen die Substanz im Spektrometer in Berührung kommt. Thermische Reaktionen können also ein Massenspektrum mehr oder weniger stark verfälschen, denn nach der thermischen Reaktion liegt im Prinzip ein Mehrkomponentengemisch vor, welches spektroskopiert wird. Natürlich gelten für dieses Gemisch alle Aussagen des Kapitels 3.1, d.h. ein thermisches Reaktionsprodukt kann das Spektrum der originären Probe im Extremfall völlig zurückdrängen. Ein deutliches Indiz für thermische Reaktionen ist es, wenn das Spektrum sich nach einiger Zeit deutlich ändert, d.h. manche Peaks verschwinden und/oder neue hinzukommen. Natürlich können Sie dies nicht beurteilen, wenn Sie nur ein einziges Spektrum in der Hand halten. In modernen Massenspektrometern ist erfolgreich versucht worden, die thermischen Reaktionen weitgehend zu unterdrücken, indem die Verweilzeiten bis zur Ionisierung stark vermindert wurden, sowie besonders inerte Materialien (z.B. Goldtiegelchen für feste Stoffe) verwendet werden.

- Ein und dieselbe Probe kann also an verschiedenen Massenspektrometern sehr unterschiedliche Spektren liefern! Aber auch bei völliger Unterdrückung der thermischen Reaktionen sind zumindest die Intensitäten

der Peaks nicht genau reproduzierbar. Einen großen Einfluss auf die Fragmentierung hat die Energie der Elektronen, mit denen die Probe beschossen wird. Standardmäßig werden die Elektronen deshalb auf eine Energie von 70 eV beschleunigt.

### 3.3 Memory-Effekt

Bestimmte, insbesondere leicht sublimierende Substanzen können sich an kalten Stellen des Spektrometers niederschlagen. Wenn dies geschieht, „geistern“ diese Substanzmoleküle auch nach dem Entfernen der Probe lange Zeit im Spektrometer herum und drohen, falsche Peaks in den folgenden Massenspektren zu produzieren. Das Spektrometer muss in diesen Fällen längere Zeit, oft sogar über Nacht ausgeheizt werden. Die Aufnahme eines Massenspektrums ist deshalb kein Routinejob sondern erfordert eine hohe Sachkenntnis über die zu vermessenden Stoffe!

## 4 Grundsätzliche Überlegungen zur Fragmentierung

Zur Ionisierung organischer Moleküle wäre eine Energie von etwa 10 eV ausreichend. Die tatsächlich verwendete Energie von 70 eV führt zu einer teilweisen Fragmentierung des Moleküls. Da vorzugsweise die schwächsten Bindungen gebrochen werden, erhält man ein für die Substanz typisches Fragmentierungsmuster - eben das **Massenspektrum**. Massenspektrometrie ermöglicht also nicht etwa nur die Bestimmung der Molmasse, sondern in vielen Fällen sogar die Ermittlung der Struktur der Substanz selbst!

Viele Fragmente sind hypothetisch. Klar, dass ein Strukturnachweis schwierig ist, weil man die Teilchen ja mit keiner anderen Methode untersuchen sondern lediglich ihre Masse feststellen kann. Anfänger werden dadurch oft nur allzu gern dazu verleitet, für den Molekülzerfall „irgendwelche“ **Summenformeln** hinzuschreiben, deren Masse mehr oder weniger gut „passt“. **Dabei geht unweigerlich jedes Verständnis für die Vorgänge im Massenspektrometer verloren!**

- Formulieren Sie für alle Zerfälle deshalb **Strukturformeln** - auch wenn diese nur hypothetisch - oder böswilliger formuliert: Reine „Papierchemie“ sind! (Erst wenn Sie solche Zerfälle als wissenschaftlichen Ergebnisbericht publizieren wollen, müssen Sie für jede angegebene Struktur „gerade stehen“.) Ihre Hypothesen sollten glaubhaft sein. Raten Sie also nicht „wild“ herum, wenn Sie nicht weiterkommen, sondern informieren Sie sich!
- Bilanzieren Sie sorgfältig den Verbleib der positiven Ladung und aller Elektronen, vor allem des einsamen Elektrons! Aus einem Radikalkation können die Eigenschaften „positiv“ und „Radikal“ nur jeweils einmal auf die Fragmentationen „vererbt“ werden. Aus einem Radikalkation können also nicht zwei Radikale entstehen und es kann auch nur ein Fragment die positive Ladung übernehmen und nicht beide. Zerfällt ein Kation mit ausschließlich gepaarten Elektronen, so kann nur dann wieder ein Radikalkation entstehen, wenn ein Elektronenpaar getrennt wird und jeweils ein Elektron beim geladenen und eines beim ungeladenen verbleibt. Die Verhältnisse sind grafisch in Abbildung 3 dargestellt

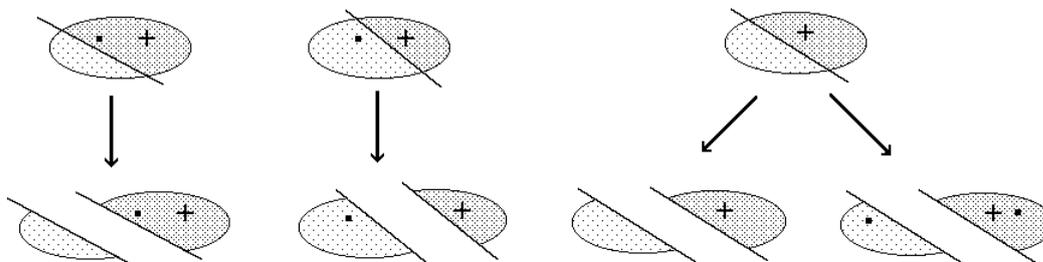


Abbildung 3: Ladungs- und Elektronenbilanz bei der Fragmentierung

Beachten Sie dass bei einer Fragmentierung immer nur das geladene Fragment zum Detektor gelangt und dort direkt als Masse nachgewiesen wird! Das ungeladene Fragment erfährt demgegenüber keinerlei Beschleunigungskräfte und wird aus dem System abgepumpt. Dieses lässt sich also nur indirekt als Massendifferenz nachweisen. Wenn es dennoch manchmal vorkommt, dass bei einer Fragmentierung **beide** Fragmente als geladene Teilchen erscheinen, so liegt dies daran, dass in Wirklichkeit 2 **verschiedene** Fragmentierungsmechanismen vorliegen. Abbildung 4 zeigt dies schematisch an einem Beispiel.

Ein Molekül bestehe z.B. aus den beiden Teilen A und B, wobei Teil A die Ladung trage und Teil B das ungepaarte Elektron. Je nachdem, ob bei der Fragmentierung die Bindung homolytisch oder heterolytisch gespalten wird, ist einmal A Träger der Ladung, das andere Mal B.

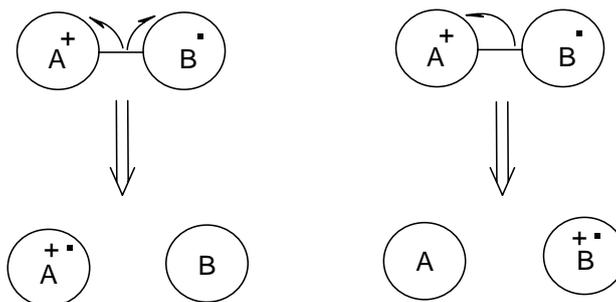


Abbildung 4: Scheinbare Fragmentierung in 2 Kationen

Wenn ein Molekül fragmentiert, so kann es z.B. sukzessive von einem Ende her „abgeknabbert“ werden. Oft enthält das Molekül aber mehrere funktionelle Gruppen, die unabhängig voneinander abgespalten werden. Dies bedeutet, dass Fragmente sich aus verschiedenen Zerfallsreaktionen ergeben können, je nachdem in welcher Reihenfolge die funktionellen Gruppen abgespalten werden können. Die Verhältnisse zeigt schematisch Abbildung 5.

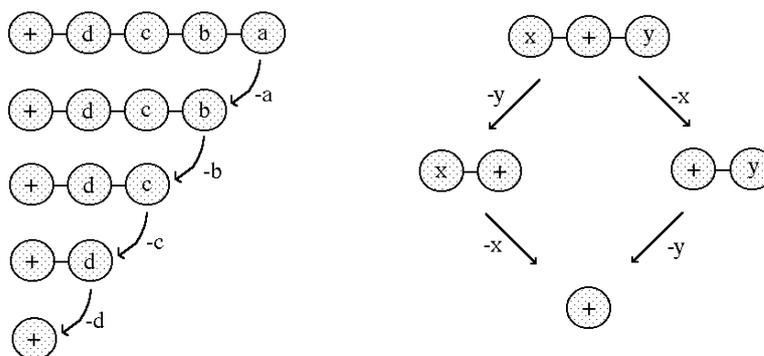


Abbildung 5: Divergente und konvergente Zerfallsschemata

Für die Auswertung eines Massenspektrums bedeutet das, dass sich die Peaks mit den höchsten Massen meist am sichersten zuordnen lassen, da deren Entstehung relativ eindeutig ist. Man beginnt daher die Auswertung eines Spektrums immer beim höchsten Peak und tastet sich von dort zu den kleineren Massen vor.

## 5 Beschreibung eines Massenspektrums

Die statistische Wahrscheinlichkeit, mit der einzelne Bindungen eines Moleküls zerbrechen, ist naturgemäß recht unterschiedlich. Bricht eine Bindung sehr leicht, so ist der entsprechende Massenpeak hoch. Man kann auch umgekehrt argumentieren: Ein hoher Peak spricht dafür, dass es sich um ein stabileres Fragment handelt. Zur Beschreibung der Intensität werden alle Peaks hinsichtlich des größten Peaks normiert. Das bedeutet dass

diesem Peak die Intensität „100%“ zugewiesen wird und alle anderen in ihrer Intensität darauf bezogen werden. Der größte Peak heißt deshalb **Basispeak**. Die Ordinate des Spektrums ist demzufolge in „%“ kalibriert. Das unfragmentierte ionisierte Molekül ist das **Molekülion**. Es wird i.a. mit „M<sup>+</sup>“ bezeichnet. Natürlich ist der entsprechende **Molpeak** der wichtigste des Spektrums, denn dieser repräsentiert das Molekül selbst. Die Abszisse des Spektrums ist nicht etwa in Masseneinheiten sondern in „m/e“ oder „m/z“, also Masse pro Ladung kalibriert. Dies kommt daher, dass der Radius der Ablenkung der Ionen proportional der Wurzel aus dem Quotienten aus Masse und Ladung ist. Dass man die Abszisse im allgemeinen dennoch als reine Massenskala interpretieren kann, liegt daran, dass die Ladung der Ionen (fast!) immer einer positiven Elementarladung entspricht.

## 6 Auswertung eines Massenspektrums

### 6.1 Isotope

Viele Elemente kommen in der Natur in verschiedenen Isotopen vor. Da die Isotope eines Elementes sich in ihrer Masse unterscheiden, muss auch das Molekül aus verschieden schweren Spezies bestehen - je nachdem, ob gemäß der natürlichen statistischen Verteilung ein leichteres oder schwereres Isotop gebunden ist. Auch Kohlenstoff enthält neben dem Isotop C-12 auch ein schwereres Isotop C-13 mit einem Anteil von 1,11 %. Könnte man das Element Kohlenstoff in seiner natürlichen Isotopenverteilung spektroskopieren, käme dabei das Massenspektrum in Abbildung 6 zustande:

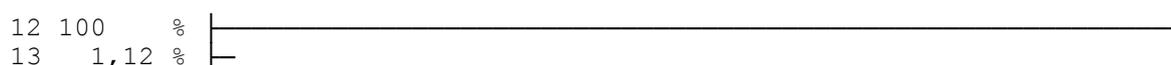


Abbildung 6: Massenspektrum von elementarem Kohlenstoff

Wie man sieht, bildet die Intensität der beiden Peaks die statistische Häufigkeit der beiden Isotope exakt ab. Das Massenspektrum eines organischen Moleküls enthält deshalb für alle Peaks des Kohlenstoffgerüsts einen um eine Masseneinheit höheren C-13-Satelliten. Je höher die Anzahl der Kohlenstoffatome in einem Molekül ist, desto größer ist aber die Wahrscheinlichkeit, dass wenigstens eines dieser Kohlenstoffatome ein C-13-Isotop ist. Ein - hypothetischer - Cluster aus 10 Kohlenstoffatomen ergäbe deshalb das Massenspektrum in Abbildung 7:

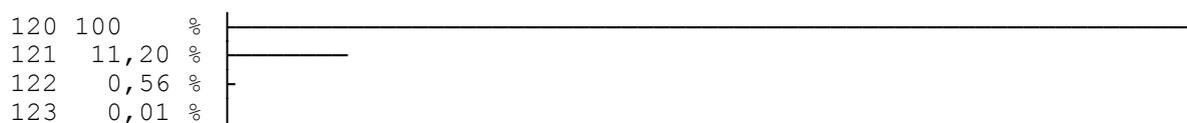


Abbildung 7: Massenspektrum eines hypothetischen C<sub>10</sub>-Clusters

Wie man sieht, enthält dieser Cluster mit einer 0,56 %igen Wahrscheinlichkeit sogar zwei C-13-Isotope. Reale organische Moleküle enthalten auch Wasserstoffatome. Auch von Wasserstoff gibt es mit Deuterium ein schwereres Isotop. Mit einer Häufigkeit von nur 0,015 % kommt es aber etwa 100 Mal weniger häufig in natürlichem Wasserstoff vor als das C-13-Isotop in natürlichem Kohlenstoff. Den Beitrag des Deuteriumgehaltes zur Intensität des C-13-Satelliten kann man deshalb vernachlässigen und deshalb aus der Intensität dieses Satellitensignals näherungsweise die Anzahl der Kohlenstoffatome wie folgt berechnen:

$$\frac{I_{M+1}}{I_M} = \frac{1,11 \cdot z_c}{100}$$

$I_{M+1}$  = Intensität des C-13-Satelliten  
 $I_M$  = Peakintensität des C-12-isotopenreinen Moleküls

$$z_e = \text{Anzahl der Kohlenstoffatome}$$

Für das Beispiel des C<sub>10</sub>-Clusters in Abbildung 7 ergibt diese Berechnung:

$$\frac{11,2}{100} = \frac{1,11 \cdot z_e}{100} \quad \Rightarrow \quad z_e = 10,09$$

Dass bei dieser Rechnung nicht exakt die Zahl 10 erhalten wird, liegt daran, dass es sich um eine Näherungsrechnung handelt.

## 6.2 Stickstoffregel

Sofern in einem organischen Molekül keine „exotischen“ Atome vorkommen, ist die Molekülmasse immer dann geradzahlig, wenn das Molekül entweder gar kein oder aber eine geradzahlige Anzahl von Stickstoffatomen enthält. Das liegt daran, dass das Stickstoffatom zwar eine geradzahlige Atommasse, aber eine ungeradzahlige Wertigkeit hat. Am besten lässt sich das nachvollziehen, wenn Sie von einem Ammoniakmolekül mit der Masse 17 ausgehen und in die N-H-Bindungen beliebige organische Reste einfügen. Abbildung 8 demonstriert diese „Stickstoffregel“ an einem Beispiel. Der Nutzen dieser Regel besteht vor allem in der Voraussage, dass bei einem ungeradzahligen Molpeak das Molekül mit hoher Wahrscheinlichkeit ein Stickstoffatom enthält.

- Noch einmal: Für die Berechnung der Massenzahlen sind hier die atomaren Masseneinheiten für jedes Isotop getrennt zu verwenden! Chlorhexadecan hat wegen der beiden Chlorisotope zwar eine Molmasse von 261. Im Massenspektrum gibt es jedoch 2 Molpeaks: Einen bei 260 für die Moleküle mit den Chlorisotop Cl-35 und einen bei 262 für die Moleküle mit dem Chlorisotop Cl-37. Die Stickstoffregel ist also für beide Chlorisotope erfüllt! (Geradzahlige Molekülmasse, weil kein Stickstoffatom vorhanden ist.)

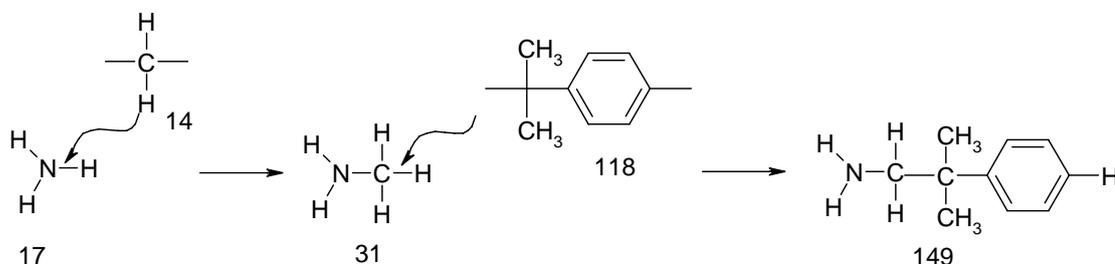


Abbildung 8: Demonstration der Stickstoffregel

## 6.3 $\alpha$ -Spaltung

In diesem Kapitel wird zum ersten Mal ein Massenspektrum analysiert. Die Formulierung der Zerfälle erfolgt deshalb besonders ausführlich. Spektroskopiert ist die Substanz Butanon (Ethyl-methylketon) (Abbildung 9):

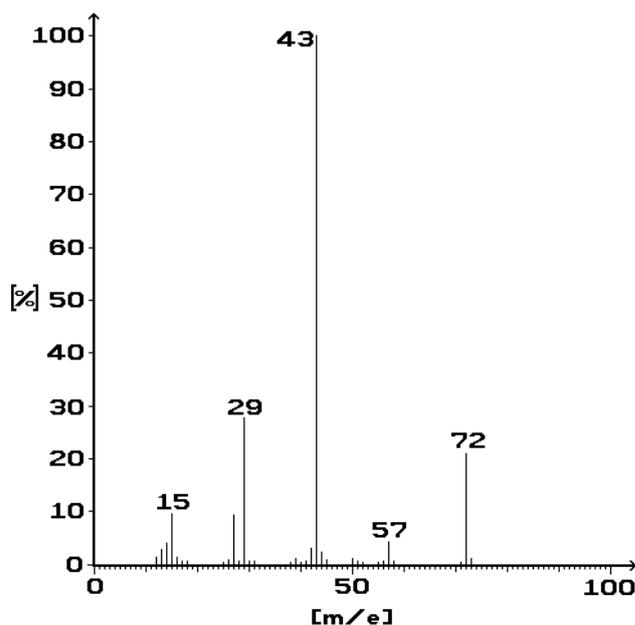


Abbildung 9 Massenspektrum von Butanon

Vergewissern Sie sich zunächst, dass das Molekül tatsächlich eine Masse von 72 atomaren Masseneinheiten hat und dass die Masse geradzahlig ist. Beachten Sie ferner, dass alle größeren Peaks von einem C-13-Satelliten begleitet sind. Bei den Fragmenten kann diese um 1 höhere Masse aber auch durch andere Fragmentierungen mitverursacht sein. Sie sehen z.B. neben der Masse 43 nicht nur die Masse 44 sondern auch die Masse 45. „45“ ist mit Sicherheit kein Isotopenpeak, weshalb „44“ möglicherweise auch nicht **nur** durch das entsprechende C-13-haltige Fragment der Masse „43“, sondern auch durch ein **anderes** Fragment verursacht sein kann, welches nur C-12-Isotope hat. Deshalb kann es zu Fehlern führen, wenn Sie **bei Fragmenten** versuchen, aus dem Intensitätsverhältnis gemäß Kapitel 6.1 die Anzahl der enthaltenen Kohlenstoffatome zu bestimmen.

Wie schon besprochen, wird das Molekül im Massenspektrometer zunächst ionisiert. Dabei stellt sich die Frage, welches Elektron entfernt wird. Die Vermutung ist naheliegend, dass es sich dabei um das am schwächsten gebundenen Elektron handelt. Dies sind naturgemäß nichtbindende oder Doppelbindungselektronen. Erinnern Sie sich aber daran, dass der Elektronenbeschuss mit hoher Energie erfolgt, weshalb auch die Entfernung anderer Elektronen möglich ist. Da es also nicht sicher ist, welches Elektron entfernt wurde, wird das Molekülion häufig in folgender Weise formuliert (Abbildung 10):

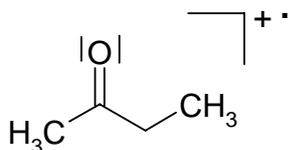
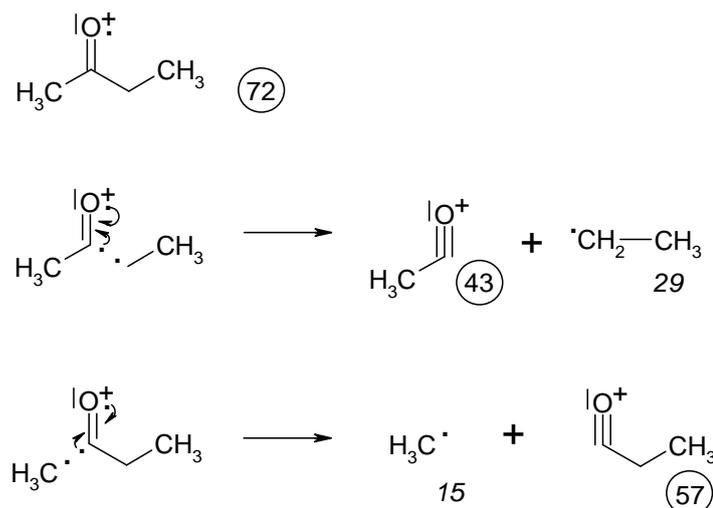


Abbildung 10 Allgemeine Formulierung des Molekülions am Beispiel des Butanons

- Beachten Sie, dass die Formel selbst dem „normalen“ neutralen Molekül entspricht und dass Sie sich hier also an beliebiger Stelle ein Elektron „wegzudenken“ haben!

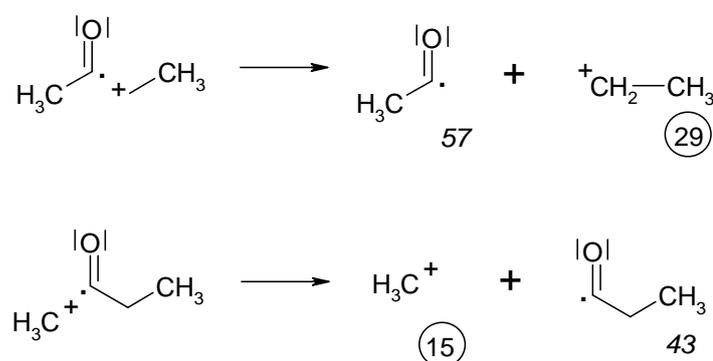
Unter einer  $\alpha$ -Spaltung versteht man die Spaltung benachbart zur Bindung einer funktionellen Gruppe. Im vorliegenden Fall ist dies das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe. Die Spaltung ist auf beiden Seiten der Carbonylgruppe möglich und liefert die folgenden Produkte (Abbildung 11):


**Abbildung 11:  $\alpha$ -Spaltung von Butanon (Teil 1)**

Das einsame Elektron ist hier beim Molekülion willkürlich dem Sauerstoffatom zugeordnet worden. Damit trägt dieses auch die positive Ladung. Beim  $\alpha$ -Zerfall werden nun die entsprechende Bindungen homolytisch gespalten. Das Resultat ist jeweils ein Radikal und ein Oxoniumion.

- Beachten Sie, dass jeweils nur das Oxoniumion als Peak erscheint. Die neutralen Fragmente erfahren keinerlei Beschleunigungskräfte und werden lediglich abgepumpt.
- Beachten Sie, dass im Spektrum der Peak bei  $m/e = 57$  wesentlich kleiner ist als der Peak bei  $m/e = 43$ ! Ganz offensichtlich führt also die „rechtsseitige“ Abspaltung der Ethylgruppe zu stabileren Produkten als die Abspaltung der Methylgruppe. Dies ist aus der „klassischen“ Chemie unmittelbar verständlich, denn natürlich ist das Ethylradikal wegen der Hyperkonjugationsmöglichkeit stabiler als das Methylradikal. Für die Wahrscheinlichkeit eines Zerfalls ist also nicht nur die Stabilität des geladenen Fragments, sondern auch die des ungeladenen Teilchens maßgebend!

Sie können dem Spektrum in Abbildung 9 entnehmen, dass dort auch die Massen 29 und 15 erscheinen, welche natürlich dem Ethyl- bzw. Methylkation zuzuordnen sind. Ganz offensichtlich kann die  $\alpha$ -Bindung also auch in einer anderen Weise gebrochen werden, so dass nicht die Carbonylgruppe, sondern der abgespaltene Alkylrest Ladungsträger wird. (Vergleiche Abbildung 4) Am einfachsten lässt sich dieser Zerfall nachvollziehen, wenn sie den Elektronenverlust diesmal an der gespaltenen Bindung selbst lokalisieren. (Abbildung 12)


**Abbildung 12:  $\alpha$ -Spaltung von Butanon (Teil 2)**

Da Kationen durch Hyperkonjugation stabilisiert werden, ist auch hier die Abspaltung des Ethylkations bevorzugt. Insgesamt ist offenbar aber die Bildung des Oxoniumions (Abbildung 11) günstiger. Dies liegt daran, dass die positive Ladung hier mesomeriestabilisiert ist. (Abbildung 13)

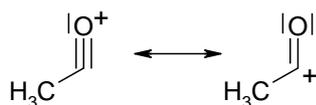


Abbildung 13: Mesomerie des Oxoniumions

Ganz allgemein ist deshalb die Neigung zur  $\alpha$ -Spaltung um so größer, je stärker der +M-Effekt des Substituenten ist. Besonders stabilisierend wirken deshalb Amine. (Kapitel 6.11)

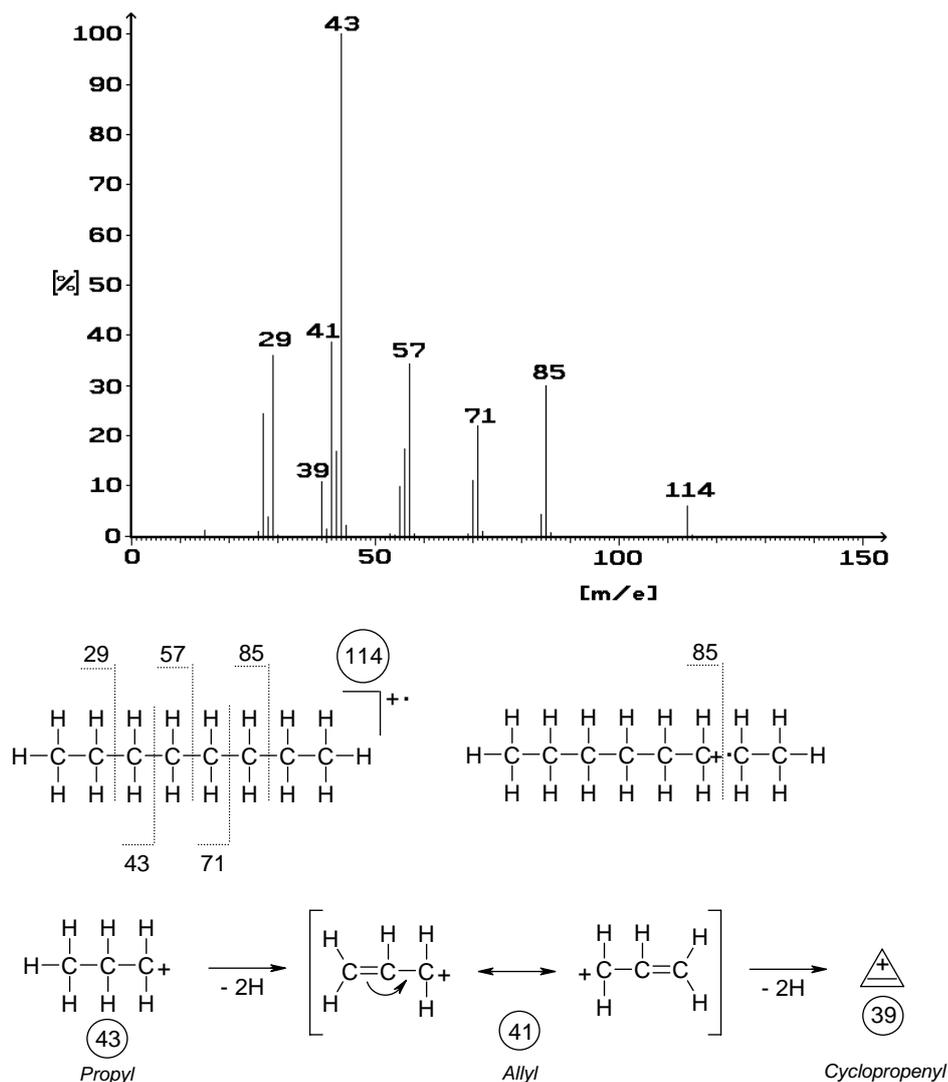
Die Interpretation des Massenspektrums von Butanon ist damit abgeschlossen. Genau wie z.B. bei einem IR-Spektrum bleiben hier bei der Routineanalytik mehr oder weniger viele Peaks ungedeutet. Bei komplexeren Molekülen werden sehr kleine Fragmente i.a. nicht mehr zugeordnet. Sie werden z.B. fast in jedem Spektrum die Masse 15 für das Methylkation finden, ohne dass dies irgendeine diagnostische Bedeutung hätte.

## 6.4 Kohlenwasserstoffe

### 6.4.1 Acyclische Kohlenwasserstoffe

Wir betrachten zunächst das *n*-Octan als Beispiel für einen linearen Kohlenwasserstoff. (Abbildung 14) Für dieses Molekül gibt es zunächst gar keine andere Möglichkeit, als dass die Kohlenwasserstoffkette zwischen den einzelnen Kettengliedern gebrochen wird. Um die einzelnen Bindungsspaltungen nachvollziehen zu können, denken Sie sich den Elektronenverlust zweckmäßig am Ort der Bindungsspaltung selbst, so wie dies in der Abbildung 14 exemplarisch für die Masse 85 dargestellt ist. Beachten Sie allgemein die folgenden Dinge:

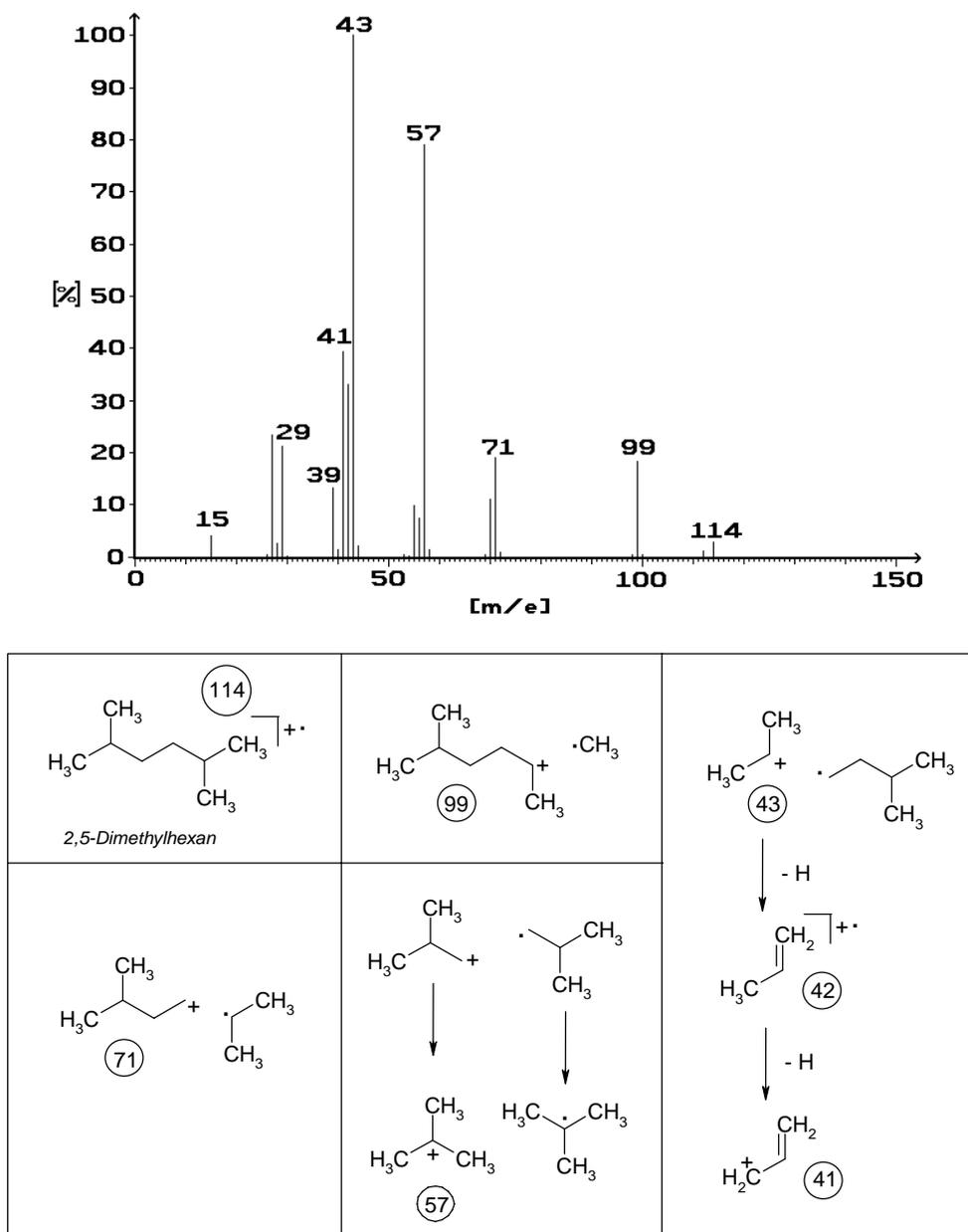
- Eine Abspaltung eines Wasserstoff- oder eines Methylradikals findet nicht statt, weil diese Radikale wegen fehlender Hyperkonjugation eine zu hohe Energie besitzen. Umgekehrt entstehen auch keine Protonen oder Methylkationen, weil diese wegen fehlender Ladungsstabilisierung ebenfalls zu energiereich sind.
- Typisch für einen linearen gesättigten Kohlenwasserstoff ist, dass vorzugsweise C<sub>3</sub> bis C<sub>4</sub>-Fragmente entstehen, von denen eines den Basispeak liefert.
- Die Spaltung der Kohlenwasserstoffkette erfolgt stets aus dem Molekülion. Zwar kann man theoretisch die Masse 71 auch erhalten, indem man die Abspaltung einer Methylengruppe aus dem Hexylkation formuliert. Diese Methylengruppe wäre aber ein Carben und somit viel zu energiereich.
- Die entstehenden Kationen können in Folgereaktionen dehydriert werden. Ein einzelner Wasserstoffverlust führt dabei zum endständigen Olefin, die Abspaltung von 2 Wasserstoffatomen dagegen zu einem Allylsystem, in dem die positive Ladung mesomeriestabilisiert ist. Abbildung 14 zeigt dies am Beispiel des Propylkations. In diesem besonderen Fall ist sogar eine nochmalige Dehydrierung zum Cyclopropenylkation möglich. So seltsam Ihnen diese Struktur auch erscheinen mag: Wenn Sie in die Hückelregel (4n+2) für „n“ den Wert „0“ einsetzen, erkennen Sie, dass es sich immerhin um das kleinste mögliche aromatische System handelt!


 Abbildung 14: Massenspektrum von *n*-Octan

Ein anderes Bild bietet sich, wenn es sich um einen verzweigten Kohlenwasserstoff handelt. Beachten Sie, dass 2,5-Dimethylhexan ein Isomer des *n*-Octans ist, also die gleiche Anzahl Kohlenstoffatome und Wasserstoffatome und deswegen natürlich auch die gleiche Molekülmasse hat! Das Massenspektrum dieses Stoffes zeigt Abbildung 15. Im Unterschied zum *n*-Octan kommt es hier auch zur Abspaltung eines Methylradikals. Natürlich ist dieses weiterhin genauso instabil wie im Falle des *n*-Octans, aber das zurückbleibende Kation der Masse 99 ist jetzt ein sekundäres - und deswegen durch den I-Effekt zweier Alkylgruppen besser stabilisiert.

- Kohlenwasserstoffe werden an den Verzweigungsstellen leichter gespalten, weil dabei sekundäre (oder auch tertiäre) Kationen entstehen.

Die Spaltung kann auch umgekehrt in der Weise erfolgen, dass zwar ein weniger stabiles primäres Kation, dafür aber ein sekundäres - und deshalb wiederum stabileres Radikal erhalten wird (Siehe Masse 71). Die Tatsache, dass das Molekül an den Verzweigungen sozusagen „Sollbruchstellen“ hat, erniedrigt die Intensität des Moleküls. Dieses Beispiel zeigt deutlich, dass es manchmal schwierig ist, diesen wichtigsten Peak des Spektrums überhaupt darzustellen. Fehlt dieser völlig, ist natürlich die Interpretation des Spektrums erheblich erschwert. Einen Ausweg bieten alternative Ionisierungstechniken, die milder sind und deshalb eine geringere Fragmentierung verursachen. (Siehe Kapitel 7.1)


**Abbildung 15: Massenspektrum von 3,5-Dimethylhexan**

Die Masse 57 mag auf den ersten Blick überraschend erscheinen, denn sie ist nur erklärbar durch den mittigen Bruch des Moleküls, wobei sowohl ein primäres Radikal wie auch ein primäres Kation zu formulieren sind. Die Tatsache, dass der entsprechende Peak der zweithöchste im Spektrum ist, zeigt aber klar, dass hier energetisch günstigere Teilchen entstanden sein müssen. Diese entstehen hier durch eine einfache Wasserstoffverschiebung, die aus den beiden primären Teilchen solche mit tertiärer Stellung von Ladung bzw. einsamem Elektron macht. Die Masse 57 entspricht also einem *t*-Butylkation.

Wenn Sie Ihren Blick noch einmal auf die Molpeakregion richten, so sehen Sie, dass es hier auch im Molekülion zu einer Dehydrierung kommen kann. Dies ist eine rein thermische Reaktion, hat also mit der Elektronenstoßionisation nichts zu tun und ist im Gegenteil aus der „Labor“-Chemie wohlvertraut: Tertiäre Kohlenwasserstoffe eliminieren erheblich leichter als primäre oder sekundäre, weil auch die Doppelbindung durch Hyperkonjugationsmöglichkeiten eine Stabilisierung erfährt. Als Reaktionsprodukt ist hier das 2,5-Dimethylhexa-2-en zu erwarten (Saytzev-Eliminierung).

## 6.4.2 Cyclische Kohlenwasserstoffe

Als Vertreter der cyclischen Kohlenwasserstoffe wird das Spektrum des Cyclohexans diskutiert. (Abbildung 16) Am verblüffendsten ist hier sicherlich die Abspaltung einer Masse 15, was nur einer Methylgruppe entsprechen kann. Erklärbar wird dies durch die Isomerisierung zum Methylcyclopentan, welches nach Abspaltung der Methylgruppe ein sekundäres Kation liefert. (Masse 69)

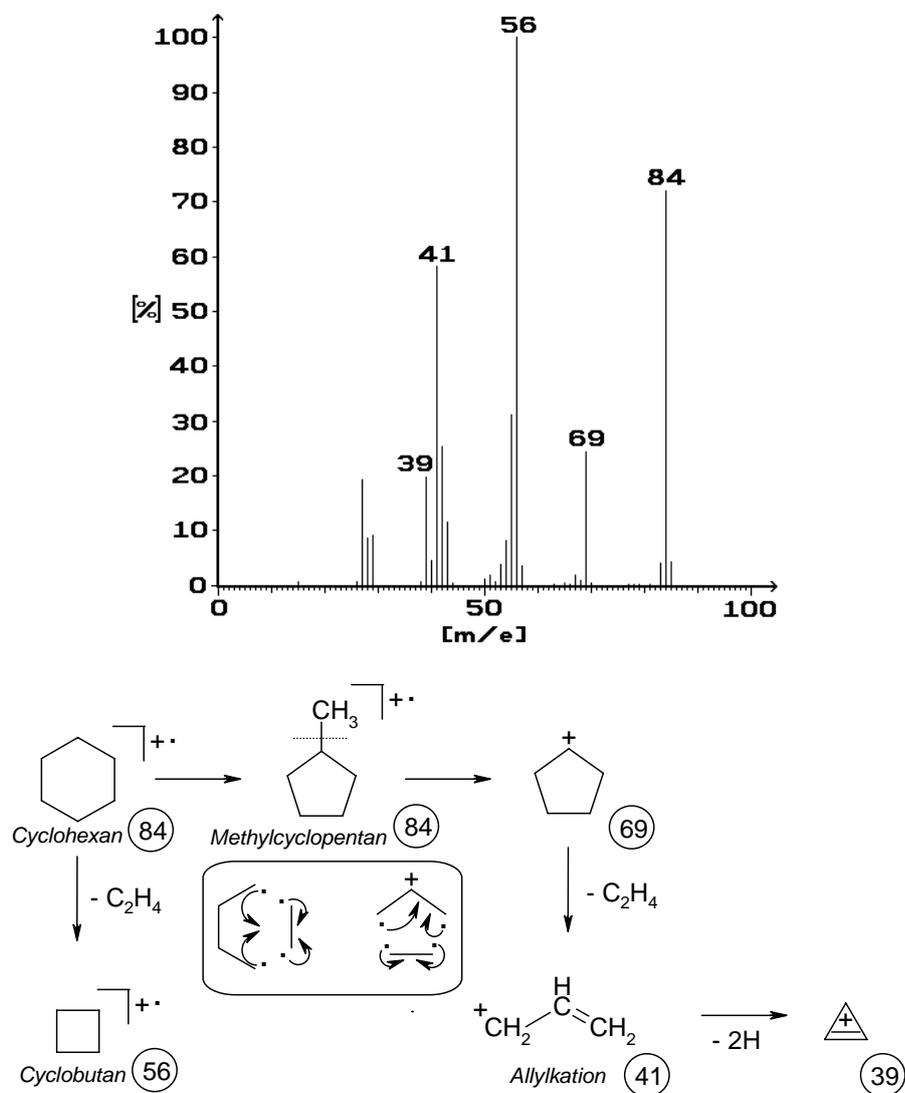


Abbildung 16: Massenspektrum von Cyclohexan

- Derartige Isomerisierungen sind bei Massenspektren von cyclischen Kohlenwasserstoffen häufig. Vor allem das „herausschieben“ einer Methylgruppe und deren nachfolgende Abspaltung ist ein oft zu beobachtendes Phänomen.
- Ein Beweis für die Isomerisierung ist die Tatsache, dass die Massenspektren von Cyclohexan und Methylcyclopentan völlig gleich sind.

Solche Isomerisierungen sind auch in der präparativen Chemie nichts ungewöhnliches. So ist es z.B. in petrochemischen Anlagen ein wesentliches Ziel, aus den Erdölfractionen durch Isomerisierungen eine möglichst große Palette an nützlichen Chemikalien zu erhalten. Die Weltjahresproduktion an solchen Isomerisierungsprodukten liegt deshalb bei vielen tausend Tonnen!

Die zweite typische Fragmentierung im Massenspektrum von Cyclohexan besteht in der Abspaltung von Ethylen. Im vorliegenden Fall geschieht dies sowohl beim Cyclohexan als auch beim Cyclopentylkation. Die beiden eingerahmten Formeln in Abbildung 16 verdeutlichen, dass man sich diese Reaktion als homolytische Spaltung

der entsprechenden Bindungen vorstellen kann. Das Reaktionsprodukt ist einmal wiederum cyclisch (Cyclobutan) und das andere Mal offenkettig (Allylkation). Das mag auf Sie einen etwas willkürlichen Eindruck machen, denn statt des Allylkations hätte man auch das isomere Cyclopropylkation formulieren können. Diese Struktur hätte aber eine beträchtlich höhere Energie. Beachten Sie, dass bei den angegebenen Strukturen für Cyclohexan und Cyclobutan jeweils noch „irgendwo“ ein Elektron fehlt!

Bei allen Fragmenten können Sie dem Spektrum entnehmen, dass diese in Folgereaktionen noch weiter dehydrieren. Im Falle des Allylkations kann man hier als Produkt das schon in Kapitel 6.4.1 erwähnte Cyclopropenylkation formulieren.

## 6.5 Aromatische Kohlenwasserstoffe

Aromatische Fragmentierungen sind hier am Beispiel des *n*-Butylbenzols aufgezeigt. Den Basispeak liefert hier die Masse 91. Das bedeutet, dass das Molekül an der benzylicen Stelle gespalten wird. Das zurückbleibende Kation ist mesomeriestabilisiert. (Siehe Abbildung 17) Die Tatsache, dass in Markierungsexperimenten alle 7 Kohlenstoffatome massenspektrometrisch nicht unterscheidbar sind, ist ein Hinweis darauf, dass sich das Benzylkation in das Tropyliumkation umlagert. Beachten Sie, dass das Tropyliumkation alle Bedingungen für den aromatischen Zustand erfüllt! Dies ist der Grund für seine extrem starke Bildungstendenz.

- Das Auftreten des Tropyliumkations ist typisch für Aromaten mit Alkylseitenketten.

Ist die benzyliche Stellung unverzweigt, so ist die Masse 91 im allgemeinen der Basispeak. Ist die Position verzweigt, wie z.B. beim *t*-Butylbenzol, so kann eine einfache benzyliche Spaltung kein Tropyliumkation liefern. Dennoch tritt auch bei diesem Molekül die Masse 91 auf, wenn auch mit einer sehr kleinen Intensität. Sie entsteht hier durch komplizierte Umlagerungen. Dass dies überhaupt erfolgt, unterstreicht einmal mehr die große Stabilität des Tropyliumkations.

- Ein intensiver Peak für das Tropyliumkation deutet auf eine lineare Kohlenwasserstoffseitenkette, ein schwacher auf eine benzyliche verzweigte Kette.

Wie Abbildung 17 zeigt, erleidet das Tropyliumkation Folgereaktionen, indem 2 Mal Acetylen eliminiert wird. Die eingerahmten Formeln der Abbildung verdeutlichen jeweils, wie diese Fragmentierung zustande kommt.

- Die Abspaltung von Acetylen ist eine typische Fragmentierungsreaktion aromatischer Kerne.
- Das Tropyliumkation liefert bei der Abspaltung das Cyclopentadienylkation und das Cyclopropenylkation. Diese Folgereaktionen treten stets auf, weshalb nur die komplette Kaskade 91 → 65 → 39 ein Hinweis auf das Tropyliumkation ist. Fehlen die Folgereaktionen, hat die Masse 91 wahrscheinlich eine andere Struktur!

Mit einer erheblich geringeren Intensität wird aus dem *n*-Butylbenzol auch die komplette Seitenkette abgespalten. Zurück bleibt in diesem Fall das Phenylkation (Masse 77), welches ebenfalls in der typischen Weise Acetylen abspaltet und so das Cyclobutadienylkation liefert. Diese Reaktion ist in der Abbildung 17 nicht mehr ausführlich ausformuliert. Skizzieren Sie selbst die Spaltung!

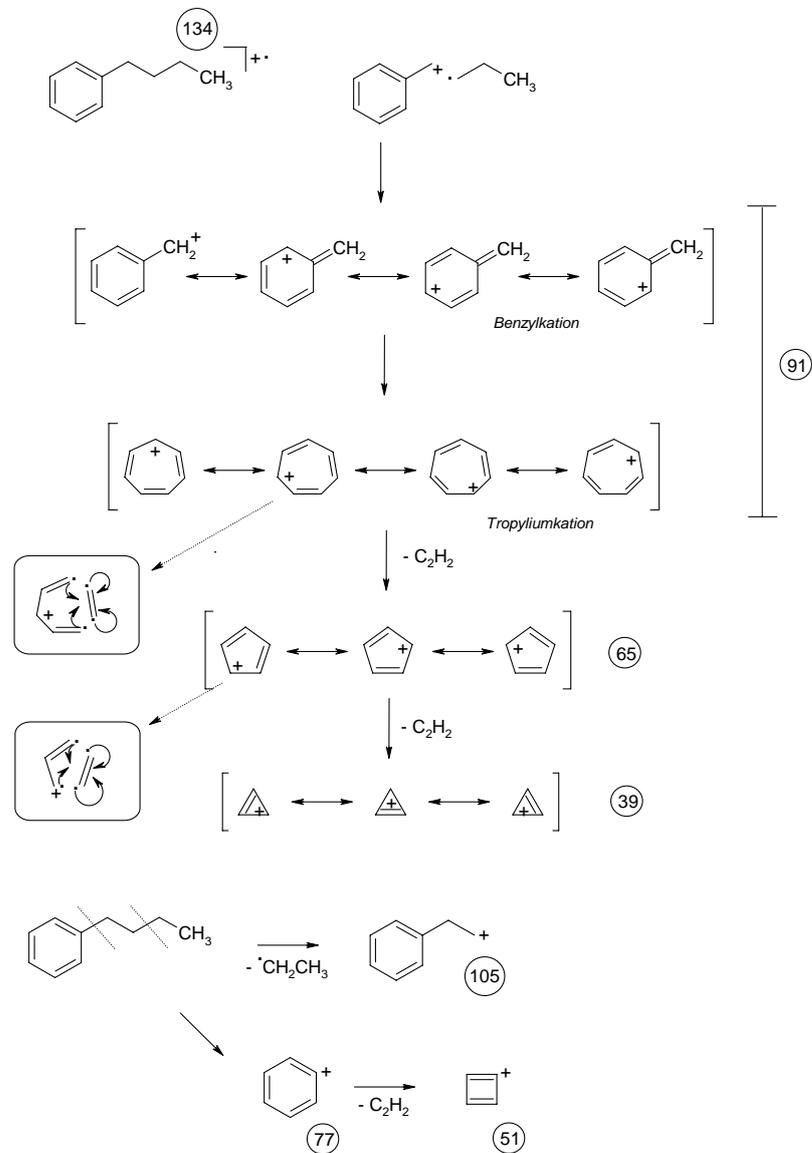
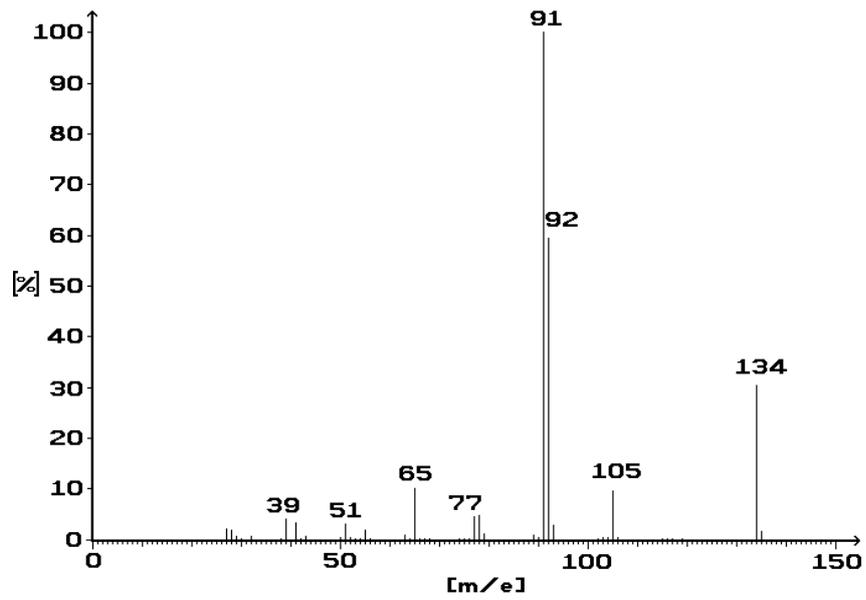


Abbildung 17: Massenspektrum von  $n$ -Butylbenzol

- Auch die Zuordnung der Masse 77 zum Phenylkation ist nur dann zweifelsfrei, wenn auch die Masse 51 gefunden wird!

Auch bei einer mehrfachen Substitution des aromatischen Kerns entsteht gelegentlich auf verschlungenen Wegen das Phenylkation, weshalb seine Existenz wohl das Vorhandensein eines Aromaten beweist, für dessen Substitutionsgrad aber nur bedingt aussagefähig ist.

## 6.6 McLafferty-Umlagerung

Wenn Sie den vorangegangenen Abschnitt aufmerksam gelesen haben, so müssten Sie die Interpretation der Masse 92 vermisst haben, denn der entsprechende Peak ist der zweithöchste des Spektrums! Die Erklärung liefert hier die Umlagerung nach McLafferty, die nachfolgend in Abbildung 18 skizziert ist.

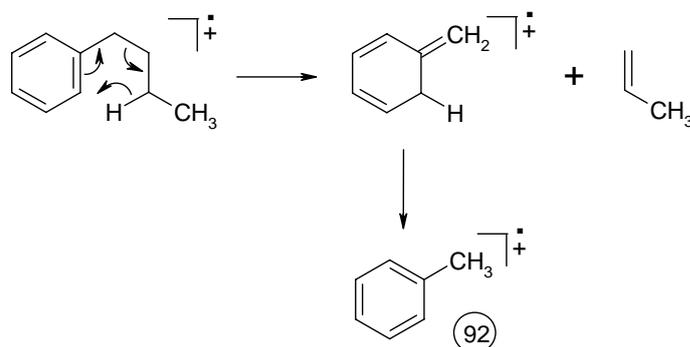


Abbildung 18: Umlagerung nach McLafferty am Beispiel des *n*-Butylbenzols

Voraussetzung für diese Umlagerung ist eine Doppelbindung die von einer mindestens 3-atomigen Kette flankiert ist. Es muss sich dabei nicht um eine reine Kohlenwasserstoffkette handeln. Die Doppelbindung kann außer einer aromatischen Doppelbindung auch ein Olefin, eine Carbonylgruppe, ein Imin oder eine S=O-Gruppe sein. Unerheblich ist ferner, ob die Doppelbindung bereits im Ausgangsmolekül vorhanden ist, oder erst durch einen vorgelagerten Zerfall erzeugt wird. Reaktionen dieses Typs, also solche, die über eine 6-gliedrigen, quasi-aromatischen Übergangszustand verlaufen, gibt es in der organisch-präparativen Chemie sehr viele. Beispiele sind: Diels-Alder-Reaktion, Indolsynthese nach Fischer, Cope-Umlagerung, Claisen-Umlagerung und Esterpyrolyse. Die McLafferty-Umlagerung eines Carbonsäureesters mit einem längeren Alkoholrest entspricht exakt dem Mechanismus der Esterpyrolyse (Abbildung 19):

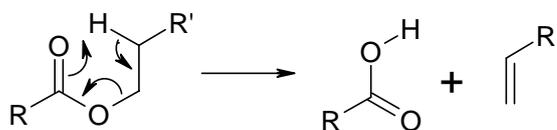


Abbildung 19: McLafferty-Umlagerung an Carbonsäureestern

Beachten Sie aber, dass die Esterpyrolyse auch ein thermisches „Kunstprodukt“ sein kann. (Siehe Kapitel 3.2) Beispiele für McLafferty-Umlagerungen sind auch den Abschnitten 6.12 und 6.14 zu entnehmen.

## 6.7 Halogenhaltige Verbindungen

Von Chlor und Brom gibt es eine natürliche Isotopenverteilung gemäß der nachfolgenden Tabelle:

Element	Isotopenmasse	Häufigkeit
Chlor	35	75,77 %
	37	24,23 %
Brom	79	50,69 %
	81	49,31 %

Wie schon im Kapitel 6.1 besprochen, werden die Isotope im Massenspektrum separat nachgewiesen. Verbindungen mit einem Chloratom liefern also zwei Molpeaks in einem Verhältnis von etwa 3 : 1 entsprechend der natürlichen Isotopenhäufigkeit. Bei einem Bromatom ist die Verteilung dagegen 1 : 1, da beide Isotope gemäß der Tabelle fast gleich häufig vorkommen. Chlor- und bromhaltige Verbindungen lassen sich also außerordentlich leicht im Massenspektrum erkennen. Dies gilt auch für die Fragmente, weil auch dort der Isotopenverteilung zu entnehmen ist, ob das kationische Fragment noch halogenhaltig ist oder nicht. Solche Spektren sind also besonders leicht auszuwerten und deshalb für das Erlernen der Interpretation eines Massenspektrum sehr gut geeignet.

Beim Vorhandensein mehrerer Halogenatome werden die Isotopenverteilungen entsprechend komplexer. Sind beispielsweise 2 Bromatome im Molekül vorhanden, so gibt es folgende Wahrscheinlichkeiten:

Bromatom A	Bromatom B	Wahrscheinlichkeit
79	79	$50,69 \% \times 50,69 \% = 25,69 \%$
79	81	$50,69 \% \times 49,31 \% = 25,00 \%$
81	79	$49,31 \% \times 50,69 \% = 25,00 \%$
81	81	$49,31 \% \times 49,31 \% = 24,31 \%$

Da beide Isotope fast gleich häufig sind, ist jede der angegebenen Möglichkeiten gleich wahrscheinlich. Die beiden „gemischten“ Verteilungen (Je 1x „79“ und „81“) liefern jedoch die gleiche Masse, also ist deren Auftreten etwa doppelt wahrscheinlich. Die Isotopenverteilung liefert also 3 Peaks im ungefähren Verhältnis 1 : 2 : 1. (Abbildung 20)

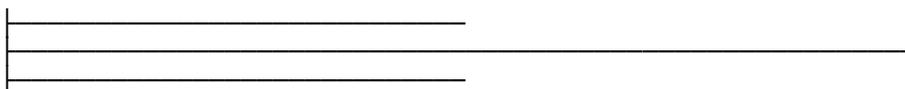


Abbildung 20: Isotopenverteilung für 2 Bromatome

Die selbe Rechnung für ein Chlor- und ein Bromatom liefert folgendes Ergebnis:

Chloratom	Bromatom	Wahrscheinlichkeit
35	79	$75,77 \% \times 50,69 \% = 38,41 \%$
35	81	$75,77 \% \times 49,31 \% = 37,36 \%$
37	79	$24,23 \% \times 50,69 \% = 12,28 \%$
37	81	$24,23 \% \times 49,31 \% = 11,95 \%$

Auch hier liefern das Cl-35-Isotop in Verbindung mit dem Br-81-Isotop wieder die gleiche Massensumme wie die Kombination des Cl-37-Isotops mit dem Br-79-Isotop, so dass es für die beiden mittleren Wahrscheinlichkeiten wiederum nur einen Peak mit einer Intensität von  $37,36 \% + 12,28 \% = 49,64 \%$  gibt. Auch wenn der

theoretische Hintergrund für diese Isotopenverteilung nicht allzu anspruchsvoll ist, so wäre es doch ziemlich lästig, die entsprechenden Peakintensitäten für jeden Einzelfall extra ausrechnen zu müssen. Heutzutage gibt es eine Reihe von Freeware-Programmen, die diese Aufgabe mit einem Mausklick lösen und das berechnete Peakmuster auch anzeigen können. (Siehe <http://userpage.chemie.fu-berlin.de/~tlehmann/cil/software2.html>) Hilfswiese enthalten Spektroskopie-Lehrbücher zum Teil Abbildungen entsprechender Peakmuster, die natürlich nur exemplarisch sein können. Beachten Sie, dass die angegebenen Verhältniszahlen so nur für die Halogenatome selbst gelten! Im realen Molekül kommen die Isotopenverteilungen aller enthaltenen Atome hinzu, insbesondere also auch das bereits im Kapitel 6.1 beschriebene C-12 / C-13-Verhältniss!

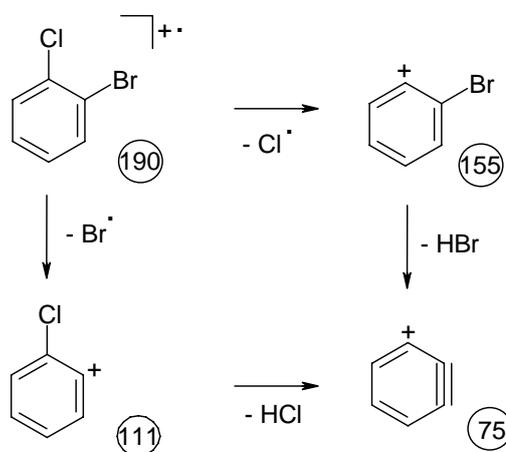
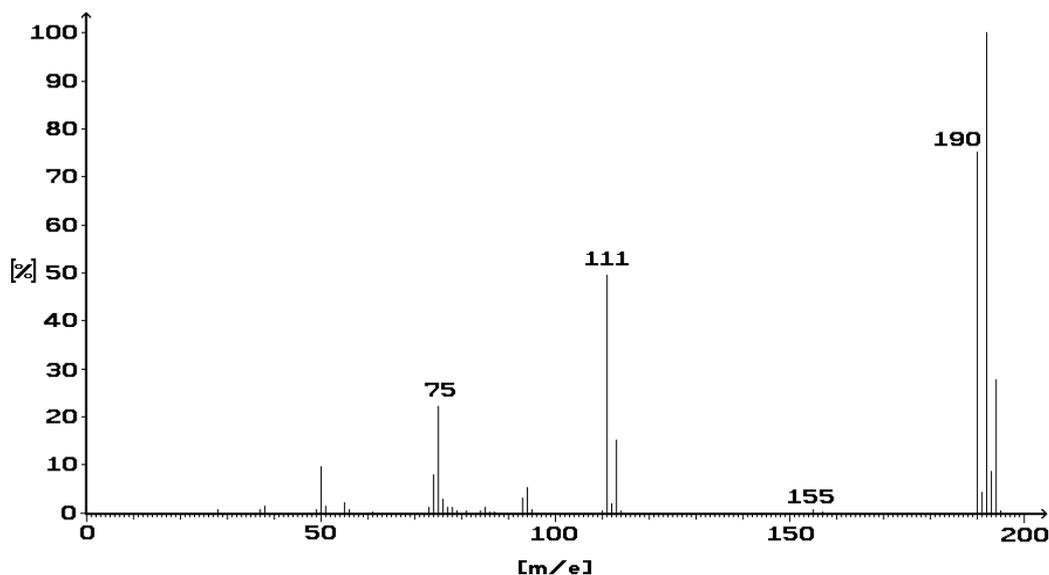


Abbildung 21: Massenspektrum von 1-Brom-2-chlorbenzol

Als Beispiel für eine Verbindung mit 2 Halogenatomen ist das Massenspektrum von 1-Brom-2-chlorbenzol abgebildet. Sie erkennen sofort, dass die Molpeakregion aus drei starken Peaks im Verhältnis 75 : 100 : 22 besteht, was ziemlich genau dem voranstehend theoretisch berechneten Verhältnis entspricht. Zwischen diesen Peaks sehen sie die schon bekannten C-13-Satelliten. Sie erkennen ferner, dass aus der aromatischen Verbindung vorzugsweise die Halogenatome teils als Radikal, teils aber auch als Halogenwasserstoff abgespalten werden. Jedem Fragment können Sie schon der Isotopenverteilung entnehmen, welches Halogenatom noch vorhanden ist.

- Beachten Sie strikt, wie die einzelnen Peaks bei solchen Isotopenverteilungen zustande kommen! Anfänger machen gerne den Fehler, dass sie aus dem Peakmuster der Isotopenverteilung wahllos irgendeinen Peak herausgreifen und aus diesem irgendein Isotop abspalten, wenn denn dadurch nur irgendwie ein Peak niedrigerer Massen „erklärbar“ wird. Im vorliegenden Fall haben Sie Glück, weil das Zerfallsmuster besonders

einfach ist. Unternehmen Sie aber den Versuch, aus der Masse 194 eine Br-79-Isotop herausrechnen zu wollen und würden bei  $m/e = 115$  tatsächlich einen Peak finden, so wären Sie geradewegs in einer Fehlinterpretation und damit in einer Sackgasse hinsichtlich der weiteren Fragmentierungen gelandet. Noch einmal: Der Peak bei  $m/e = 194$  kommt dadurch zustande, dass ein Molekül mit den jeweils schweren Isotopen, also Cl-37 und Br-81 vorliegt. Wenn es aber in dem schweren Molekül gar kein Br-79-Isotop gibt, kann man ein solches auch nicht abspalten!

Bleibt also die Frage, mit welchem Peak des Isotopenverteilungsmusters man denn nun eigentlich rechnen soll:

- Rechnen Sie immer mit den sogenannten Leitisotopen! Das sind diejenigen mit der größten Häufigkeit.

Bei Chlor geht die Entscheidung klar zu Gunsten des 3 Mal häufigeren Cl-35 aus. Bei Brom ist die Entscheidung ganz knapp, aber dennoch ist das Br-79-Isotop um ein paar Prozentbruchteile häufiger. Für die Auswertung des Molpeaks des 1-Brom-2-chlorbenzols rechnen sie also mit dem Peak bei  $m/e = 190$ , obwohl dieser kleiner ist als der Peak bei  $m/e = 192$ ! (Erinnern Sie sich, dass  $m/e=190$  durch die beiden leichten Isotope,  $m/e=192$  jedoch durch eine gemischte Isotopenverteilung hervorgerufen wurde!) Die Abbildung 21 verdeutlicht die Zahlen, mit denen jeweils zu rechnen ist.

- Halogenatome werden im allgemeinen leicht abgespalten.

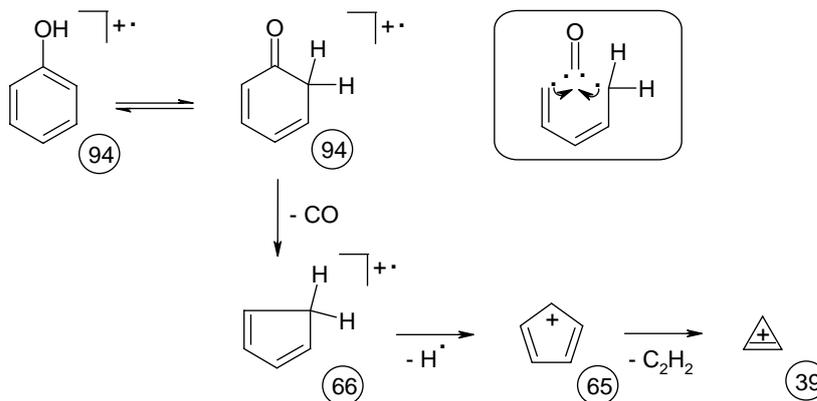
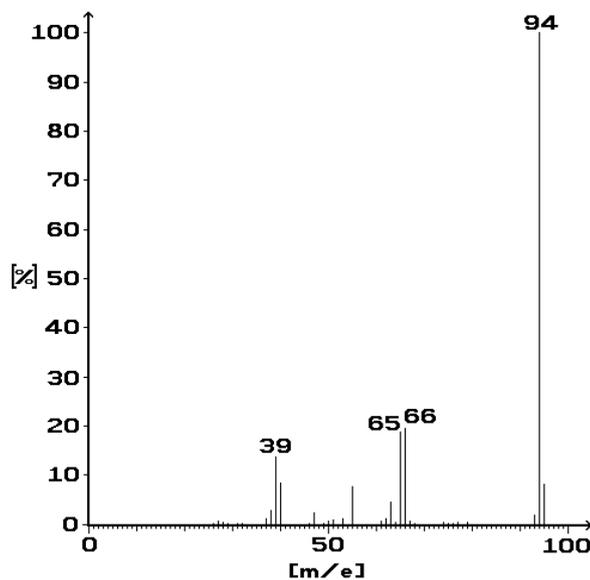


Abbildung 22: Massenspektrum von Phenol

## 6.8 Phenole

Abbildung 22 zeigt das Massenspektrum von Phenol. Es kommt hierbei zu einer Abspaltung von Kohlenmonoxid. Mechanistisch ist dies nur nach vorhergehender Keto-Enol-Tautomerie möglich, wie dies die Abbildung zeigt. Der CO-Verlust ist typisch für sauerstoffhaltige, cyclische ungesättigte Verbindungen. Es spielt keine Rolle, ob das Molekül wie im vorliegenden Fall überwiegend in einer Enolform vorliegt. Die in der Abbildung eingerahmte Struktur zeigt, wie man sich die Abspaltung des Kohlenmonoxids aus der Ketoform durch homolytische Spaltung der Bindungen vorstellen kann. Ein weiterer Wasserstoffverlust des zurückbleibenden Cyclopentadien-Radikalkation führt zum Cyclopentadienylkation, welches sich durch eine bessere Delokalisation der Ladung auszeichnet und aus der Fragmentierung des Tropyliumkations (Siehe Kapitel 6.5) schon geläufig ist. Erwartungsgemäß liefert dies durch reguläre Acetylenabspaltung schließlich wieder das Cyclopropenylkation.

## 6.9 Aromatische Amine

Primäre aromatische Amine spalten Blausäure ab. Der Mechanismus ist völlig analog der CO-Eliminierung bei Phenolen. Im Spektrum von Anilin (Abbildung 24) wird dies deutlich. Unterhalb der Masse 66 ähnelt das Spektrum außerdem stark dem des Phenols, da hier ebenfalls das Cyclopentadienylkation und dessen Zerfallsprodukte entstehen. (Stoßen Sie sich nicht an den unterschiedlichen Peakintensitäten. Siehe Kapitel 3.2.)

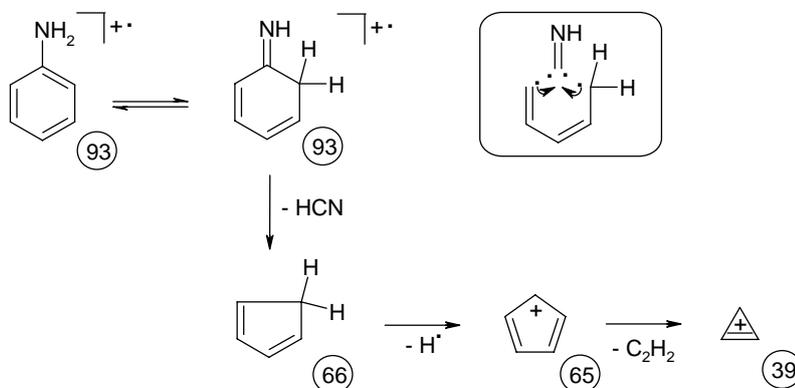
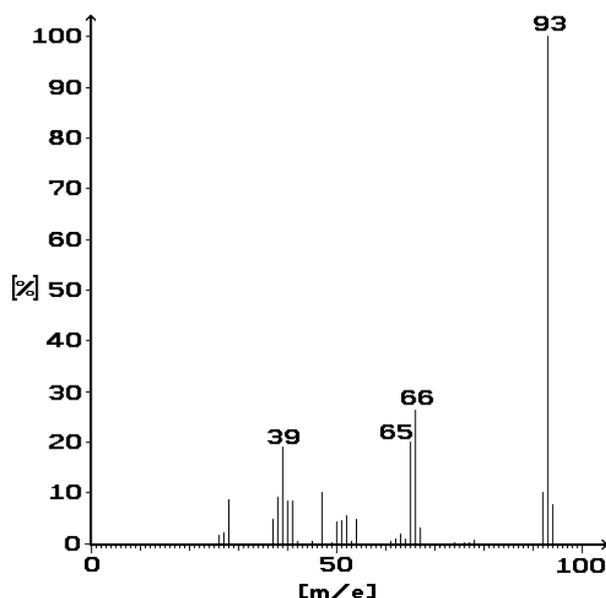


Abbildung 23: Massenspektrum von Anilin

## 6.10 Aromatische Heterocyclen

Stickstoffhaltige Heterocyclen spalten ebenfalls Blausäure ab. Eine Massendifferenz von 27 kann also sowohl auf ein aromatisches Amin als auch auf einen Heterocyclen deuten. Die Fragmentierung erfolgt hier auf dem für aromatische Verbindungen typischem Wege, nämlich der Verkleinerung zum Vierring. Abbildung 24 zeigt als Beispiel das Massenspektrum des Pyridins.

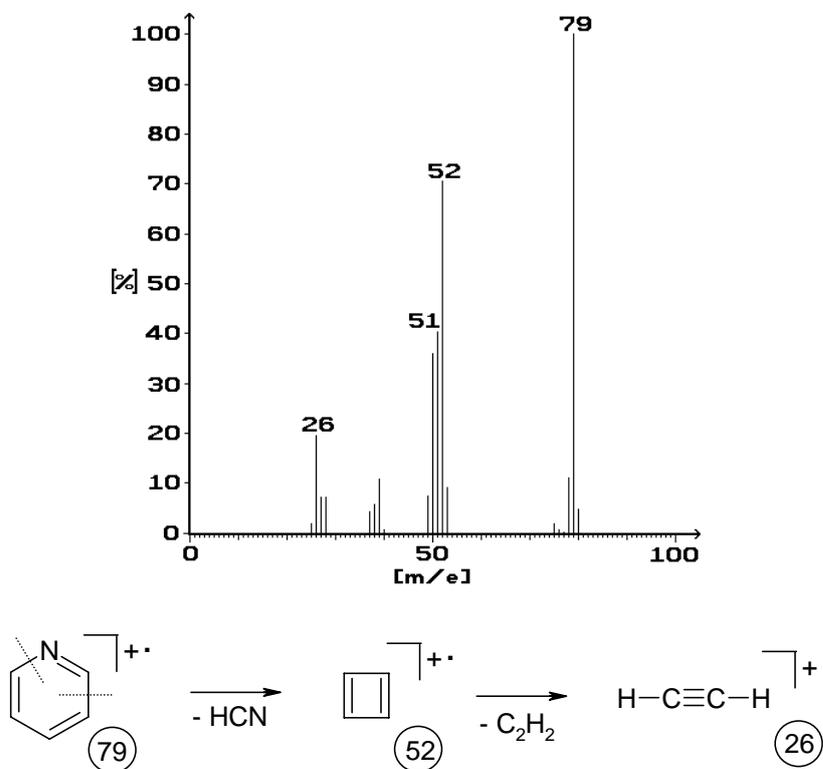
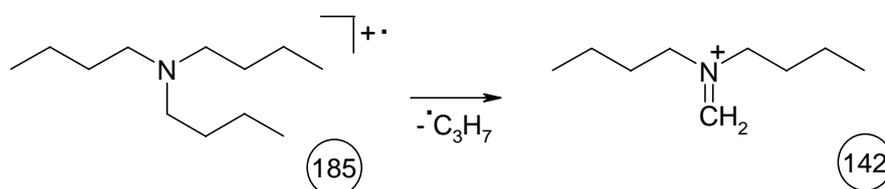
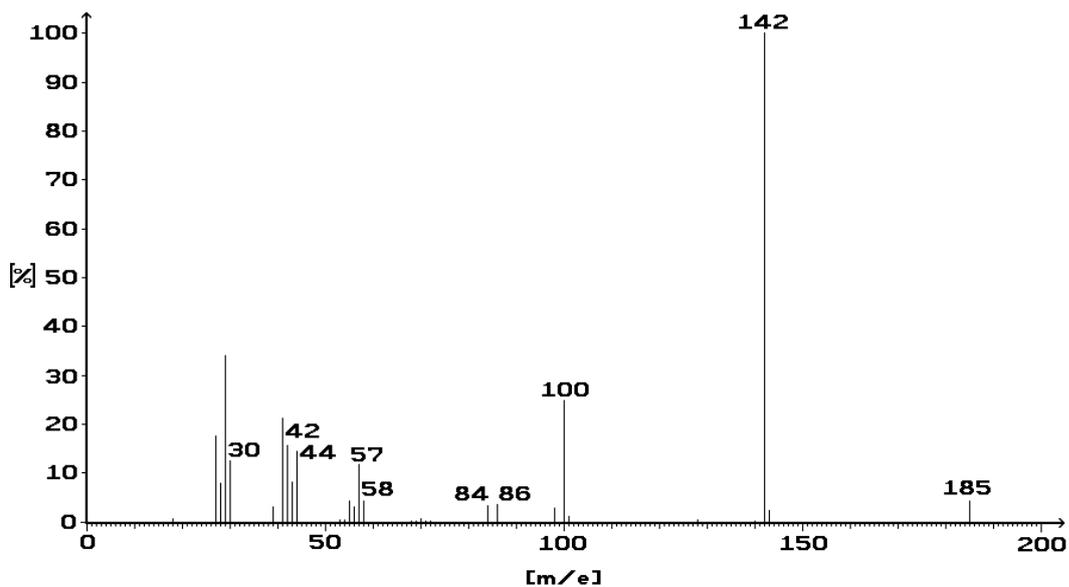


Abbildung 24: Massenspektrum von Pyridin

## 6.11 Aliphatische Amine

Aliphatische Amine zerfallen primär durch  $\alpha$ -Spaltung. (Siehe Kapitel 6.3) Das Stickstoffatom wird dabei zum Ladungsträger. Abbildung 25 zeigt das Massenspektrum von *tri-n*-Butylamin. Das durch  $\alpha$ -Spaltung erhaltene Fragment ergibt hier den Basispeak. Mit einer weitaus geringeren Wahrscheinlichkeit wird auch direkt am Heteroatom gespalten, wie an der Masse 57 zu erkennen ist, der das Butylkation zuzuordnen ist. Beachten Sie den Unterschied zur Fragmentierung verzweigter Kohlenwasserstoffe! (Kapitel 6.4.1)

Die weiteren Zerfallsmöglichkeiten hängen von der Struktur des Fragments ab. Für den Fall des *tri-n*-Butylamins werden diese in den beiden folgenden Abschnitten besprochen.


 Abbildung 25: Massenspektrum von *tri-n*-Butylamin

## 6.12 Oniumreaktion

Der Name „Oniumreaktion“ deutet bereits an, dass hier ein kationisches Zentrum eine Rolle spielt. Die Reaktion tritt auf bei Fragmentationen, bei denen ein Heteroatom Ladungsträger ist. Dabei wird ein am Heteroatom gebundener Kohlenwasserstoffrest in der Weise abgespalten, dass ein Wasserstoffatom an die Stelle des abgespaltenen Restes tritt. Den prinzipiellen Ablauf der Reaktion zeigt Abbildung 26.

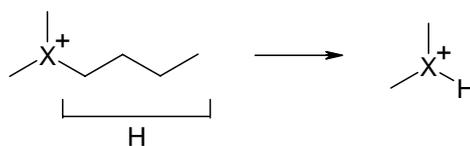
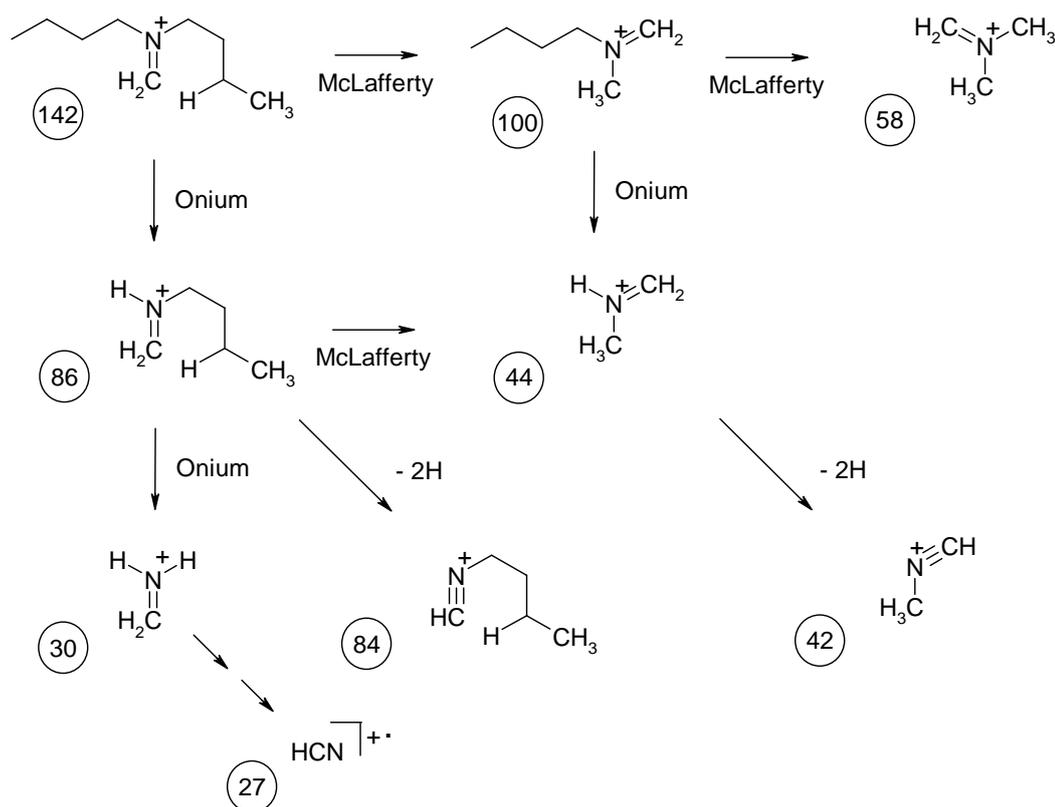


Abbildung 26: Oniumreaktion

Der Mechanismus der Wasserstoffübertragung ist nicht genau bekannt. Deuterierungsexperimente zeigen, dass meist sogar nicht einmal ein bestimmtes Wasserstoffatom, sondern irgendeines der Kohlenwasserstoffkette übertragen wird. Das Heteroatom kann ein Sauerstoff-, Stickstoff-, Phosphor- oder Schwefelatom sein. Das Oniumion entsteht häufig durch  $\alpha$ -Spaltung, so wie im Kapitel 6.11 beschrieben. Auch Ether können in völlig analoger Weise ein Oxoniumion liefern.

Im Falle des *tri-n*-Butylamin spaltet das durch  $\alpha$ -Spaltung entstandene Kation zwei Mal Propen durch Oniumreaktion ab und liefert dabei Fragmente der Massen 86 und 30. (Siehe Abbildung 27)


 Abbildung 27: Fragmentierung von *tri-n*-Butylamin (Fortsetzung)

Die Masse 30 dehydriert stufenweise weiter bis zur Blausäure (Masse 27). Sowohl die Masse 142 als auch die Masse 86 haben aber ein zur Doppelbindung  $\gamma$ -ständiges Wasserstoffatom, können also auch eine McLafferty-Reaktion eingehen. (Siehe Kapitel 6.6) Das aus der Masse 142 hervorgegangene Reaktionsprodukt der Masse 100 kann nochmals alternativ in einer Onium- oder McLafferty-Reaktion zerfallen. (Massen 44 und 58) Es resultiert in diesem Falle also eine ganze Kaskade an Reaktionsprodukten, die noch durch verschiedene Dehydrierungsschritte ergänzt wird.

### 6.13 Aromatische Nitroverbindungen

Abbildung 28 zeigt das Massenspektrum von Nitrobenzol. Bei den Fragmenten der Massen 107, 93 und 77 wird die Nitrogruppe sukzessive abgespalten. Die Masse 107 bedeutet einen Massenverlust von 16 Masseneinheiten. Natürlich handelt es sich dabei um die Abspaltung eines Sauerstoffatoms. Die Abbildung zeigt ausführlich, wie Sie sich die Abspaltung mechanistisch vorstellen können: In der eingeklammerten Formel ist eine Grenzstruktur des Molekülions dargestellt, bei der das einsame Elektron am abzuspaltenden Sauerstoffatom und die Ladung am Stickstoffatom lokalisiert ist. Beachten Sie, dass die homolytische Spaltung der NO-Bindung ein abgespaltenes neutrales Sauerstoffatom mit 6 Valenzelektronen und eine Nitrosoverbindung liefert, die sowohl Ladung als auch das einsame Elektron trägt.

Die Masse 93 bedeutet einen Massenverlust von 30 Masseneinheiten, welches dem Verlust eines NO-Moleküls entspricht. Diese Abspaltung ist nur nach vorhergehender Umlagerung zum Salpetrigsäureester möglich. Die Abbildung verdeutlicht wieder, wie man sich die Spaltung mechanistisch vorstellen kann. Ladung und einsames Elektron werden diesmal auf einem Sauerstoffatom lokalisiert. Nach der homolytischen Spaltung der NO-Bindung verbleibt ein Oxoniumion. Die NO-Gruppe muss, wenn sie ladungsneutral sein soll, Träger des einsamen Elektrons sein.

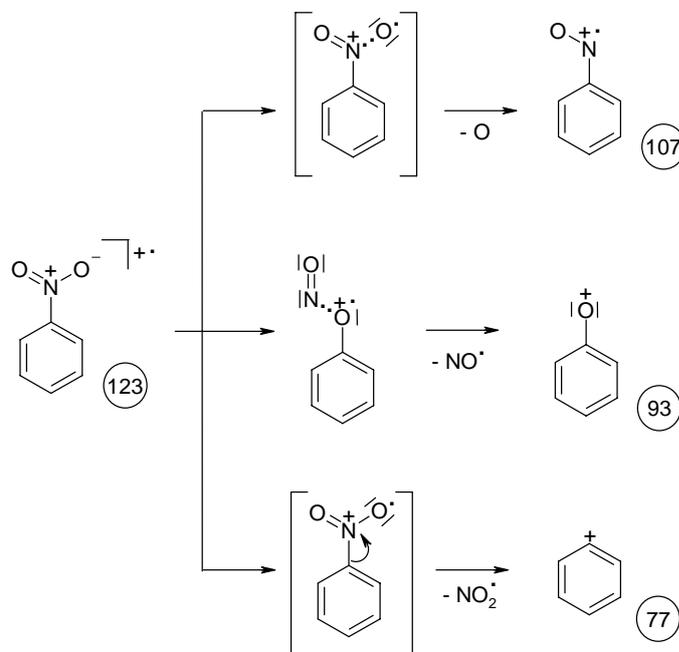
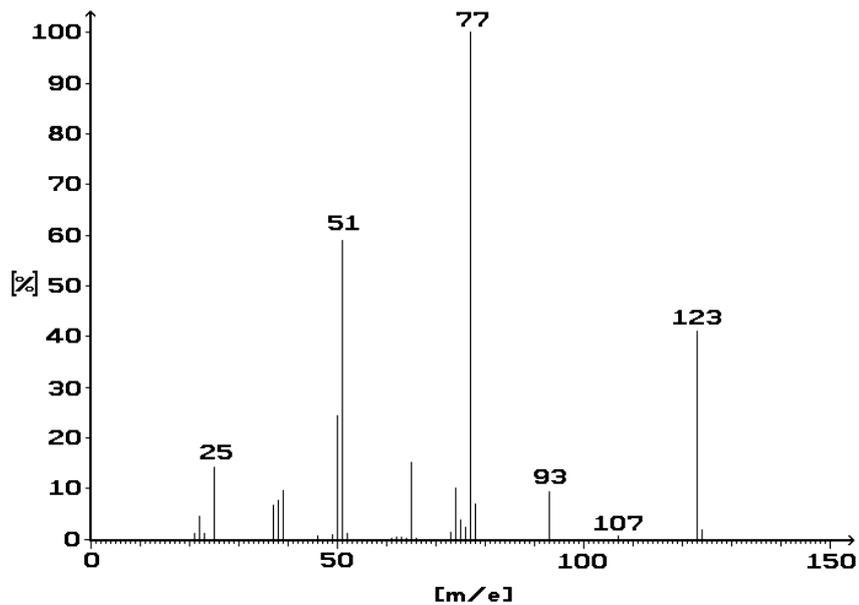


Abbildung 28: Massenspektrum von Nitrobenzol

Schließlich kann auch die Nitrogruppe als ganzes abgespalten werden. Formuliert man eine Grenzstruktur, bei der Ladung und einsames Elektron auf der Nitrogruppe lokalisiert sind, so muss die C-N-Bindung diesmal heterolytisch gespalten werden. Das einsame Elektron verbleibt bei der abgespaltenen Nitrogruppe. Zurück bleibt in diesem Fall ein Phenylkation.

- Die Kaskade der Massendifferenzen  $M^+ - 16$ ;  $M^+ - 30$  und  $M^+ - 46$  sind typisch für eine Nitrogruppe.

Geben Sie selbst eine Erklärung für die Massen 51 und 25!

## 6.14 Carbonsäuren

Abbildung 29 zeigt das Massenspektrum von Essigsäure.

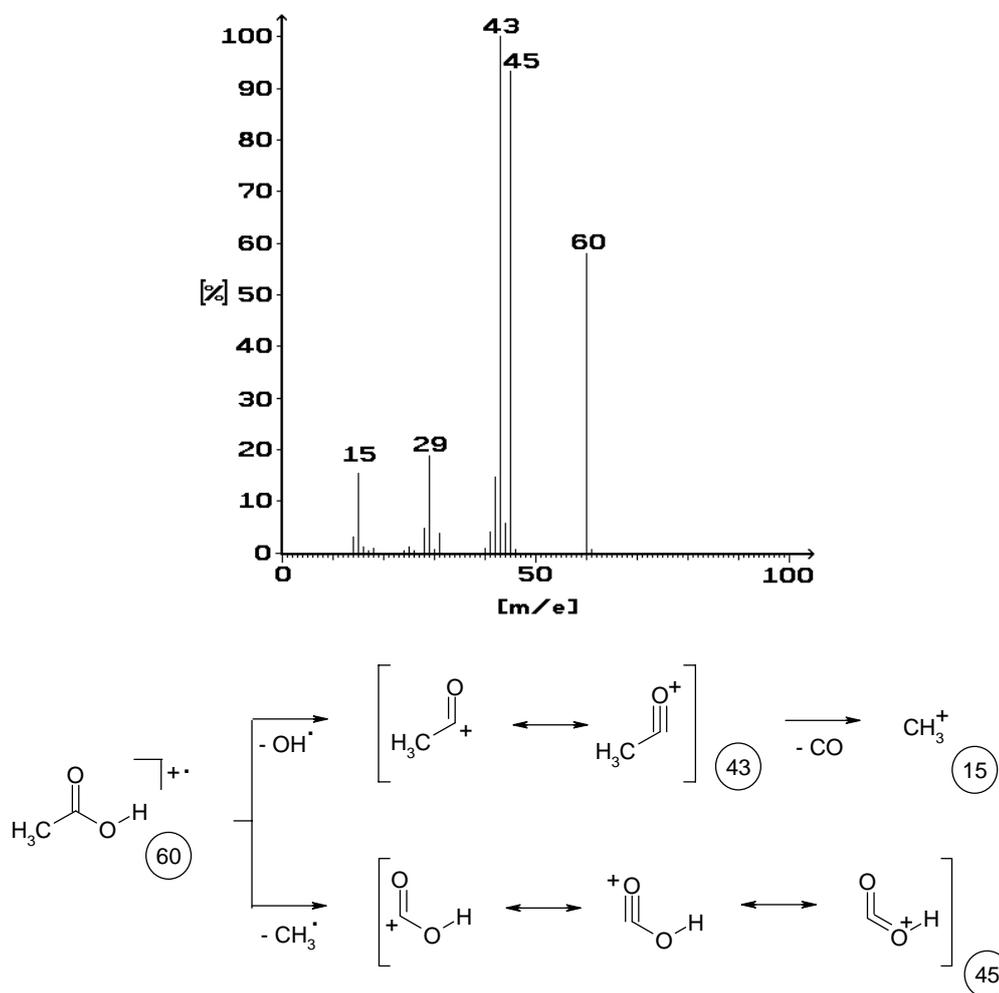


Abbildung 29: Massenspektrum von Essigsäure

Typisch für Carbonsäuren ist die Abspaltung eines Hydroxylradikals ( $M^+ - 17$ ) sowie schließlich auch der Verlust der gesamten Carbonsäuregruppe. Andererseits kann aber auch die Kohlenwasserstoffkette abgespalten werden. Zurück bleibt dann ein protoniertes Kohlendioxidmolekül (Masse 45). Diese Fragmentierung ist - ebenso wie die OH-Abspaltung eine normale  $\alpha$ -Spaltung, wie sie bereits in Kapitel 6.3 besprochen wurde. Ester verlieren in analoger Weise statt eines OH-Radikals eine Alkoxygruppe. Im allgemeinen liefern die Ester bessere Spektren, weil sie natürlich einen meist weitaus höheren Dampfdruck haben als die freien Säuren.

Handelt es sich um eine länger-kettige Carbonsäure, so sind die Fragmentierungsmöglichkeiten weitaus vielfältiger. Abbildung 30 zeigt das Massenspektrum von Hexansäure. Den Basispeak liefert die McLafferty-Reaktion zur Essigsäure (Masse 60). Natürlich müssen dann auch die typischen Zerfälle der Essigsäure selbst im Spektrum gefunden werden. Dies ist in der Tat der Fall wie die in Abbildung 30 mit (\*) markierten Peaks belegen. Solche Parallelitäten sind ein wichtiges Beweiskriterium für massenspektrometrische Zerfallsprozesse<sup>2</sup>. Im vorliegenden Fall ist die Beweiskraft allerdings recht gering, weil es für die markierten Peaks entsprechend dem Schema in Abbildung 30 auch andere Erklärungen gibt. Ester können bei genügender Moleküllänge die McLafferty-Umlagerung auch zur „Alkoholseite“ hin ergeben. (Vergleiche Abbildung 19.)

<sup>2</sup> Eine weitere Methode ist die selektive Isotopenmarkierung.

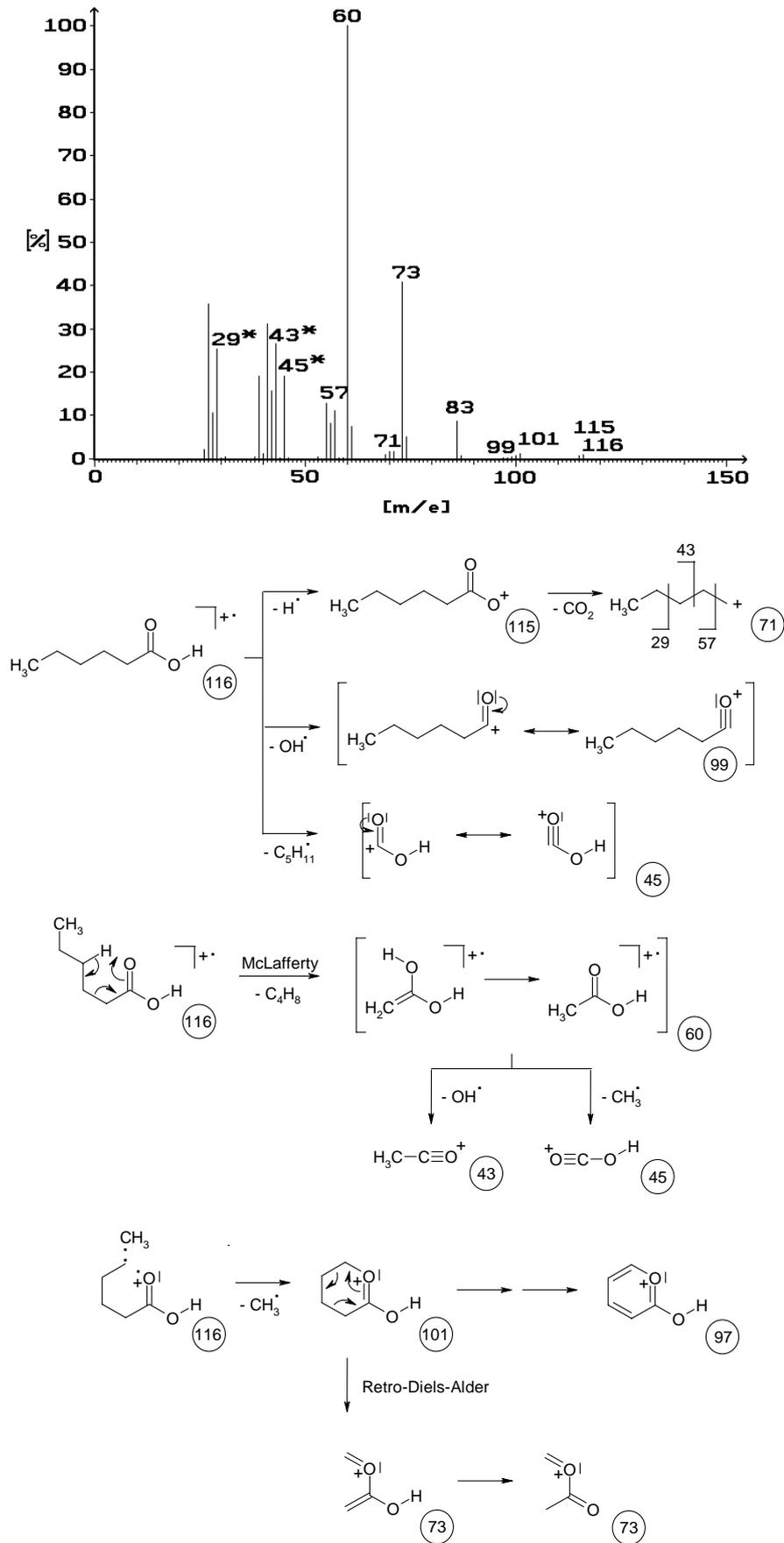


Abbildung 30: Massenspektrum von Hexansäure

Die für Carbonsäuren typische Abspaltung des Hydroxylradikals (Masse 99) sowie der gesamten Carbonsäuregruppe (Masse 71) wird hier zwar auch gefunden, aber mit einer kaum noch detektierbaren Signalstärke. Dafür tritt aber hier die Masse 115 auf, die der Abspaltung des aciden Wasserstoffatoms zuzuschreiben ist. Auch diese Reaktion ist relativ typisch für Carbonsäuren. Des weiteren werden die Massen 29, 43 und 57 gefunden. Diese entsprechen dem Ethyl- Propyl- und Butylkation. Deutlich sind auch die Dehydrierungsprodukte dieser Fragmente (Massen 27; 41 und 55) zu erkennen. (Zur Dehydrierung von Alkylresten siehe Kapitel 6.4.1.) Es läge nahe, eine „normale“ sukzessive Spaltung der Kohlenwasserstoffkette anzunehmen, allerdings zeigen Markierungsexperimente, dass die Verhältnisse hier verwickelter sind. Gefunden wird nämlich, dass z.B. das abgespaltene Ethylkation aus den beiden C-Atomen C<sub>2</sub> und C<sub>3</sub>, also den beiden C-Atomen besteht, die der Carbonsäuregruppe direkt benachbart waren. Abbildung 31 zeigt einen dafür vorgeschlagenen, aber noch nicht bewiesenen Mechanismus. Zum besseren Verständnis sind die homolytisch gespaltenen Bindungen wieder als 2 einzelne Elektronen formuliert.

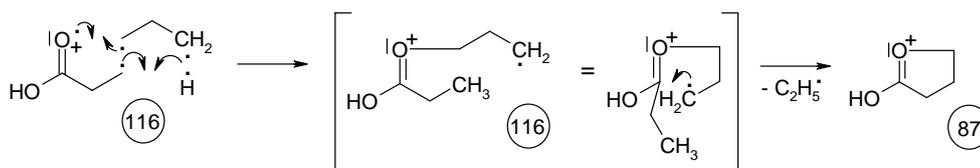


Abbildung 31: Ethylabspaltung aus Hexansäure

### 6.15 Retro-Diels-Alder-Reaktion

Der im Spektrum der Hexansäure (Abbildung 30) auftretende Methylverlust zur Masse 101 ist keine für Carbonsäuren typische Fragmentierung. Möglicherweise handelt es sich hier auch „nur“ um eine thermische Reaktion (Siehe Kapitel 3.2). Dennoch führt diese Reaktion zu so interessanten Produkten, dass diese im Folgenden diskutiert werden sollen. Auffallend ist, dass die Masse 101 von einer Kaskade begleitet ist, bei der 4 Wasserstoffatome sukzessive abgespalten werden (Massen 100; 99; 98; 97). Plausibel ist dies mit einer Aromatisierung zu erklären, die aber nur möglich ist, wenn das Molekülgerüst bei der Abspaltung der Methylgruppe wie in Abbildung 30 dargestellt, zyklisiert. Der so erhaltene ungesättigte 6-Ring ist nun nicht nur zur Aromatisierung fähig. Vielmehr ist eine solche Molekülstruktur auch ein klassisches Substrat für eine Retro-Diels-Alder-Reaktion. Diese Reaktion ist zwar oft auch thermisch bedingt, kann andererseits aber auch eine echte massenspektrometrische Fragmentierung (also ein durch den Elektronenverlust bedingter Zerfall) sein. Resultat ist hier die Masse 73. Abbildung 30 erläutert den Zerfallsmechanismus.

Zusammenfassend ist die Zuordnung der Peaks für das Spektrum der Hexansäure zumindest in Teilen komplex und spekulativ. (Sicher sind Ihnen dabei die Worte „möglicherweise“ oder „plausibel“ aufgefallen.) Dies ist eine bei der Interpretation eines Massenspektrums häufige Situation, vor allem, wenn Sie präparativ tätig sind und das Spektrum „nur“ zur Identifizierung Ihres Produktes benötigen. Massenspektrometrie ist ein eigenständiges Arbeitsgebiet und es ist deshalb nur natürlich, wenn Sie für die korrekte Interpretation Ihres Spektrums erforderlichenfalls den Rat eines erfahrenen Spektroskopikers benötigen.

### 6.16 Doppelt geladene Ionen

Gemäß den Ausführungen in Kapitel 1 verliert das Molekül durch Beschuss mit Elektronen ein eigenes Elektron. Dies ist der Regelfall. Besonders hoch ungesättigte Moleküle - insbesondere auch aromatische Moleküle können gelegentlich auch zwei Elektronen verlieren. Zurück bleibt in diesem Falle ein Dikation. Da der Ablenkradius geladener Teilchen proportional der Wurzel aus dem Quotienten aus Masse und Ladung ist, sind die auf Dikationen einwirkenden Kräfte genau doppelt so groß, wie bei dem entsprechenden Monokation. Solche Teilchen erscheinen „scheinbar“ bei der halben Masse, denn es gilt:

$$\frac{m}{2e} = \frac{\frac{m}{2}}{e}$$

Tritt ein solches Dikation im Spektrum auf, so gibt es in der Regel auch das entsprechende Monokation. Meist ist die Peakintensität des Dikations kleiner als die des entsprechenden Monokations. Hat das Monokation eine ungerade Massenzahl, so muss das Dikation eine „halbe“ Massenzahl haben. Obwohl Dikationen an diesen „halben“ Massen prinzipiell leicht erkannt werden können, ist dies in der Praxis oft dadurch erschwert, dass die registrierten Massen in elektronischen Messkanälen gespeichert und ausgegeben werden. Dem Messkanal für die Masse „X“ wird dabei alles zugeordnet, was sich in dem Massenbereich  $(x-0,5 \leq X < x+0,5)$  befindet. Der Effekt ist also der, dass gebrochene Massenwerte zu ganzzahligen Werten gerundet werden. Auf dem Spektrum erscheint also ein Peak für einen ganzzahligen Massenwert, obwohl die registrierte Masse einen gebrochenen Wert hatte.

Üblicherweise wird zu einem Massenspektrum auch eine Massenliste mit ausgegeben. Um Dikationen leichter erkennen zu können, erfolgt dies zweckmäßig in der Weise, dass alle gefundenen Massen mit einer Nachkommastelle ausgegeben werden. Die Abbildung 32 zeigt das Massenspektrum von 2-Bromanilin inklusive der Massenliste.

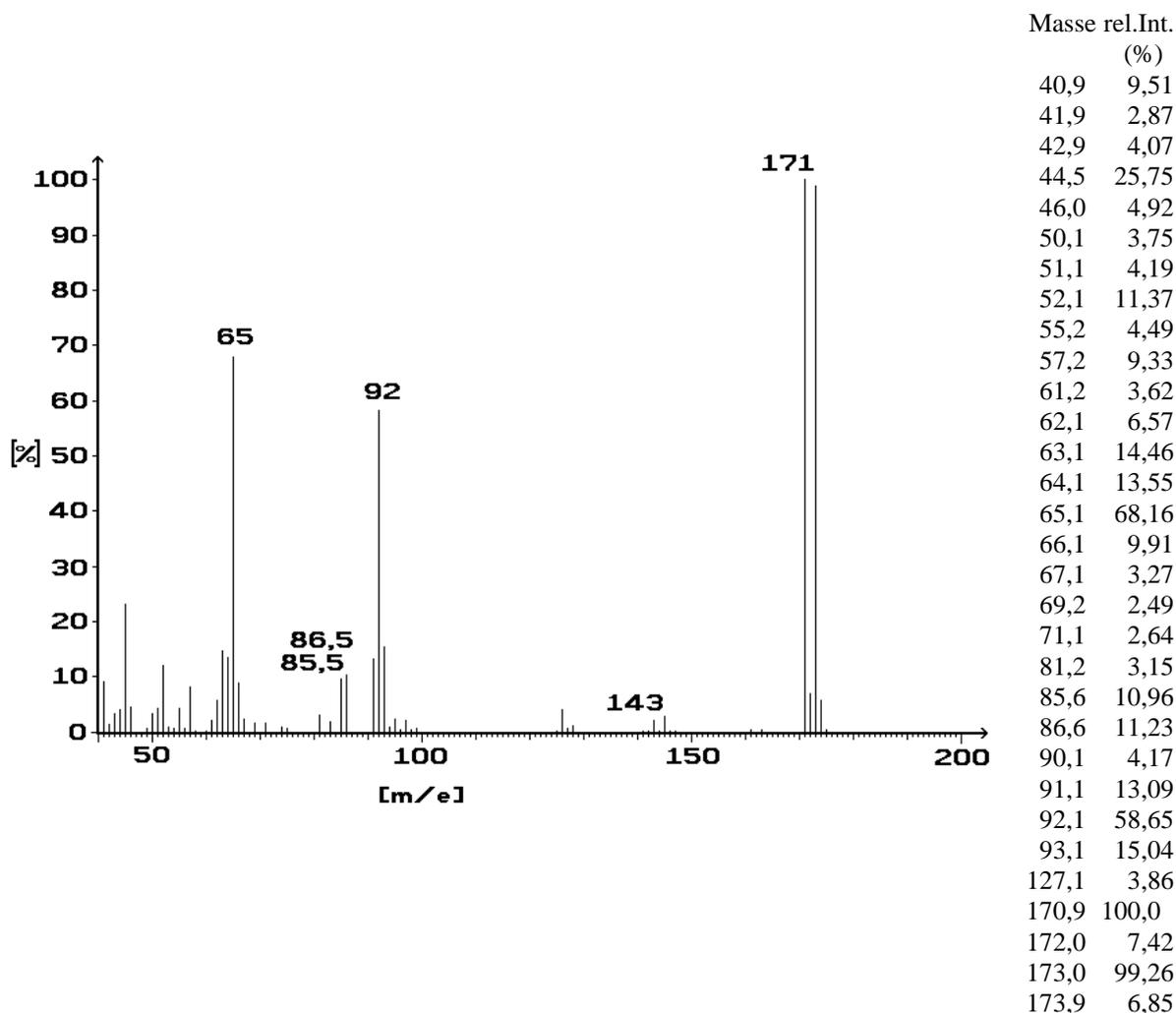


Abbildung 32: Massenspektrum und Massenliste von 2-Bromanilin

An der beigefügten Massenliste erkennen Sie, dass die im Spektrum bei den Massen 85 und 86 ausgegebenen Peaks in Wirklichkeit den Massen 85,5 und 86,5 zuzuordnen sind. Verdoppelt man diese Zahlenwerte, so wird klar, dass es sich hier bei beiden Peaks um das doppelt geladene Molekülion handelt. Sie haben sich vielleicht darüber gewundert, dass eben im Text von „85,5“ und „86,5“ die Rede war, obwohl es in der Tabelle doch „85,6“ und 86,6“ heißt. Auch die übrigen Massen, die doch eigentlich ganzzahlig sein sollten, zeigen z.T. wesentlich größere Abweichungen, als dies nach den Berechnungen zur Hochauflösung (Siehe Kapitel 2) zu erwarten wäre. Dies liegt daran, dass beim normalen Routinebetrieb eine Messgenauigkeit von  $\pm 0,2$  Massen-

einheiten ausreichend ist, um die Messwerte den Massen eindeutig zuzuordnen. Werte von z.B. 45,8 bis 46,2 sind also eindeutig als Masse 46 zu **interpretieren**. Werte zwischen 46,3 und 46,7 sind demzufolge der „halben“ Masse 46,5 zuzuordnen.

Beachten Sie, dass die Massenliste in Abbildung 32 nicht alle Peaks auflistet, die Sie im Spektrum selbst sehen können. Dies liegt daran, dass vom Operateur für die Ausgabe der Liste ein Schwellwert eingegeben wird. Dabei werden alle Peaks unterhalb des Schwellwertes unterdrückt. Man kann auf diese Weise steuern, ob die Liste lieber kurz und übersichtlich oder lang und umfassend sein soll. Wählt man den Schwellwert niedrig, so lassen sich auch geradzahlige Dikationen leicht finden, da der in organischen Substanzen stets vorhandene C-13-Satellitenpeak (Siehe Kapitel 6.1) dann halbzahlig ist und damit den um eine halbe Masseneinheit niedrigeren Peak als den des Dikations verrät. Bei allen Dikationen muss das Isotopenverhältnis stimmen - also genauso sein, wie bei den entsprechenden Monokationen. Stimmt es nicht, so ist dem zu großen Peak auch irgendein anderes Fragment zuzuordnen.

Übungsaufgabe:

Werten Sie die Peaks für die Massen 143, 92 und 65 in Abbildung 32 aus!

## 6.17 Mehrkernige Aromaten

Mehrkernige Aromaten können in sehr komplexer Weise fragmentieren. Häufig treten dabei aber folgende Fälle auf:

1. Die aromatischen Kerne kondensieren, d.h. es kommt zu C-C-Bindung zwischen zwei aromatischen Kernen. Die vorher an den betreffenden C-Atomen gebundenen Substituenten werden abgespalten oder umgelagert.
2. Häufig entsteht u.a. durch die voranstehend genannten Umlagerungen ein Fluorenylkation, welches an seiner charakteristischen Folgefragmentierung erkannt werden kann.

Dies wird im folgenden am Beispiel des Stilbens demonstriert, dessen Massenspektrum in Abbildung 33 dargestellt ist.

Keiner besonders großen Energie bedarf es zunächst, wenn das zur Untersuchung verwendete *trans*-Stilben im Massenspektrometer in das *cis*-Stilben isomerisiert wird.

Übungsaufgabe:

Wegen dieser leichten Isomerisierung sind die Massenspektren von *cis*- und *trans*-Stilben ununterscheidbar. Mit welcher spektrometrischen Methode würden Sie feststellen wollen, welches der beiden Isomere vorliegt?

Die Strukturformel des *cis*-Stilbens zeigt deutlich, dass die beiden aromatischen Kerne sich sterisch gegenseitig so behindern, dass das Molekül nicht mehr eben ist. Durch Umlagerung zum 9,10-Dihydrophenanthren kann diese Spannung zum großen Teil abgebaut werden. Da dieses Molekül im mittleren Ring über eine gesättigte Brücke verfügt, kann es, wie bereits im Kapitel 6.4.2 erläutert, unter Ringverengung eine Methylseitenkette ausbilden. Beachten Sie, dass bis zu diesem Augenblick noch nicht ein einziges Atom abgespalten worden ist, sondern diese Struktur immer noch unverändert die Masse 180 besitzt!

Die Abspaltung des Methylkations liefert nunmehr das Fluorenylkation (Masse 165), welches aufgrund seiner vielfältigen Mesomeriemöglichkeiten natürlich recht stabil ist. Von den Folgefragmentierungen des Fluorenylkations ist die Abspaltung von Acetylen das, was typischerweise von aromatischen Systemen zu erwarten ist. (Siehe Kapitel 6.5) Das Resultat ist die Masse 139. Sehr exotisch mutet dagegen die Abspaltung von Butadiin an. Das bedeutet, dass einer der beiden aromatischen Ringe völlig abgebaut wird. Die 4 außenliegenden Atome bilden dabei das Butadiingerüst, nehmen aber nur 2 der 4 Wasserstoffatome mit. (Eine einfache C-C-Spaltung hätte ja ein C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>-Fragment entstehen lassen.) 2 dieser Wasserstoffatome verbleiben also an dem Molekül und treten an die Stelle der ehemaligen C-Atome. (Masse 115) Da ein aromatischer Kern dieses Fragments noch intakt ist, kann auch dieser wiederum fragmentieren, allerdings nunmehr ausschließlich durch die gewohnte Acetylenabspaltung unter Ausbildung des Fragments mit der Masse 89. Zu dieser Masse gelangt man auch

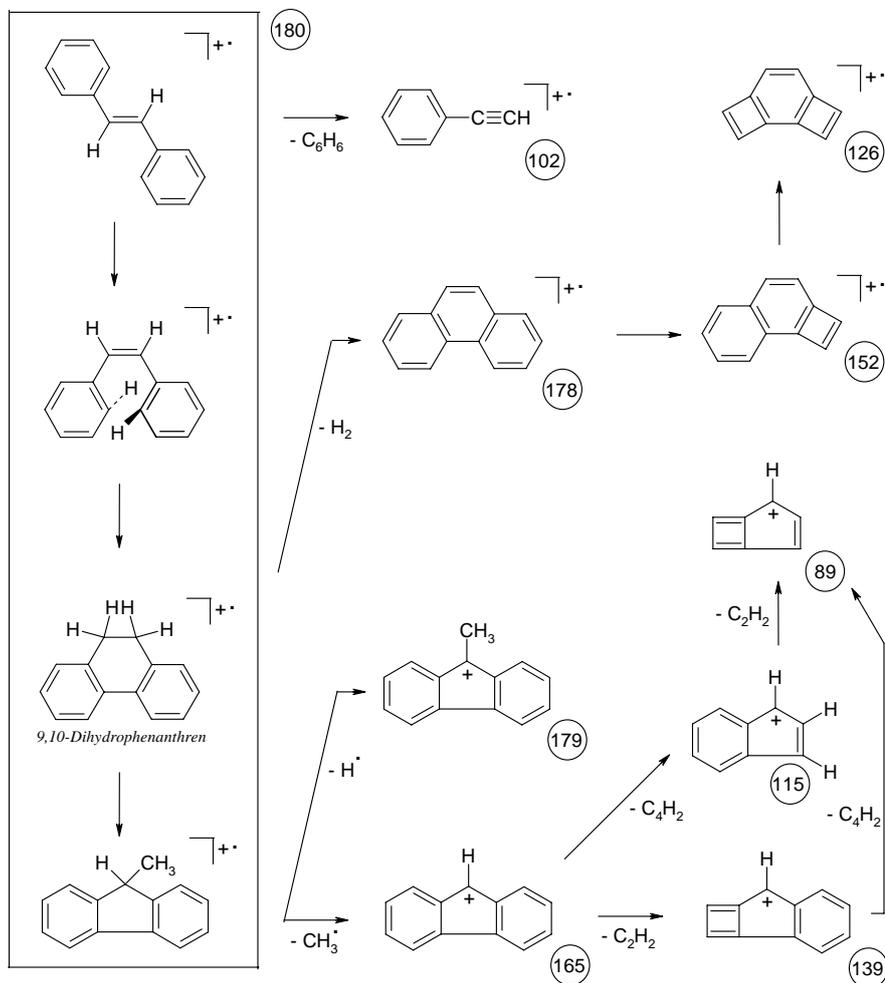
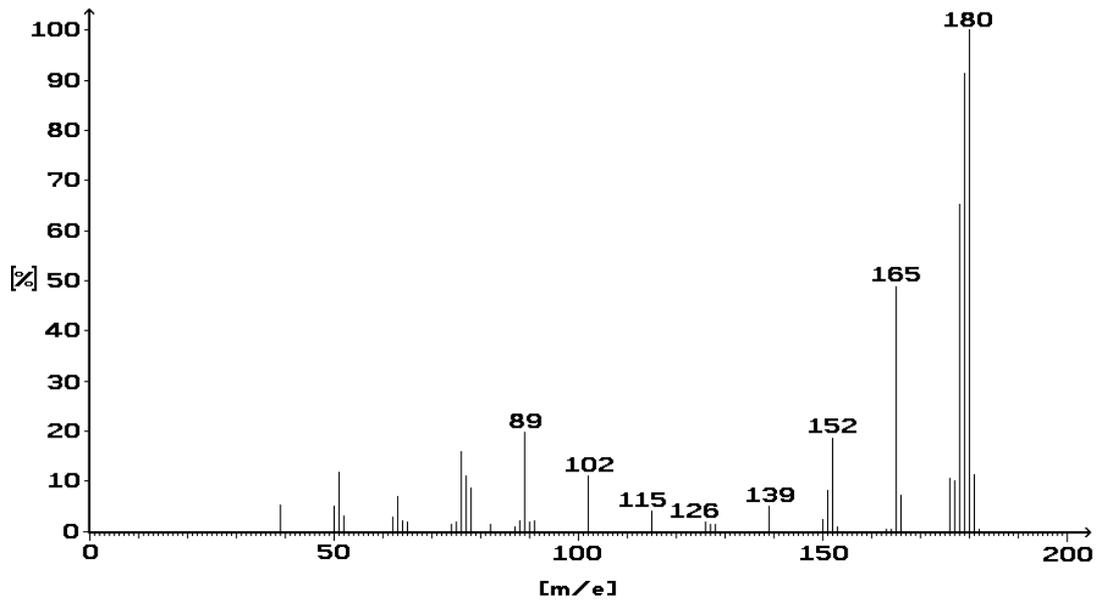


Abbildung 33: Massenspektrum von Stilben

durch Abspaltung des Butadiins aus dem Fragment mit der Masse 139. Man kann wohl annehmen, dass die Masse 89 aus der Masse 165 aus beiden Wegen entstehen kann, also entweder zuerst die Acetylen- und dann die Butadiinabspaltung oder umgekehrt. (Vergleiche Abbildung 5)

Zum Vergleich zeigt Abbildung 34 das Massenspektrum von Fluoren. Die Abspaltung von einem Wasserstoffatom liefert auch hier das Fluorenylkation und daraus wie beschrieben die Massen 139; 115 und 89.

- Wenn Sie in einem Massenspektrum die Massen 165; 139; 115 und 89 finden, so ist dies ein klares Indiz auf das Vorliegen eines Fluorengerüstes, welches entweder bereits in der zu vermessenen Substanz vorhanden war oder aber sich durch Umlagerung gebildet hat.

Doch noch einmal zurück zum Stilbenspektrum (Abbildung 33). Das Dihydrophenanthren kann durch Abspaltung von 2 Wasserstoffatomen natürlich leicht zum Phenanthren aromatisieren. Die Massen 152 und 126 belegen, dass auch dieses Fragment in der für aromatische Verbindungen typischen Weise Acetylen absplattet - in diesem Falle also 2 Mal hintereinander. Die einzige Fragmentierung, die wahrscheinlich aus dem nicht umgelagerten Molekülion, also der ursprünglichen *trans*-Stilbenstruktur erfolgt, ist die Abspaltung von Benzol, wodurch vermutlich ein Phenylacetylen als Fragment erhalten wird. (Masse 102) Bei den niedrigeren Massen findet man die Massen 77 und 51, die gemäß den Ausführungen im Kapitel 6.5 dem Phenylkation, bzw. dem - wiederum nach Abspaltung von Acetylen erhaltenen Cyclobutadienylikation zuzuordnen sind. Die Masse 76 steht für das Dehydrobenzol, welches auch als Arin bekannt ist. Ohne genaue Detailkenntnis des massenspektrometrischen Zerfallsprozesses wäre es zu gewagt für diese Teilchen einen Bildungsmechanismus zu formulieren. Für das Phenylkation gibt es hier sicherlich sogar mehrere Wege. Es reicht daher, wenn Sie bei einer massenspektrometrischen Analyse diese Teilchen lediglich benennen, ohne einen Reaktionsmechanismus zu formulieren.

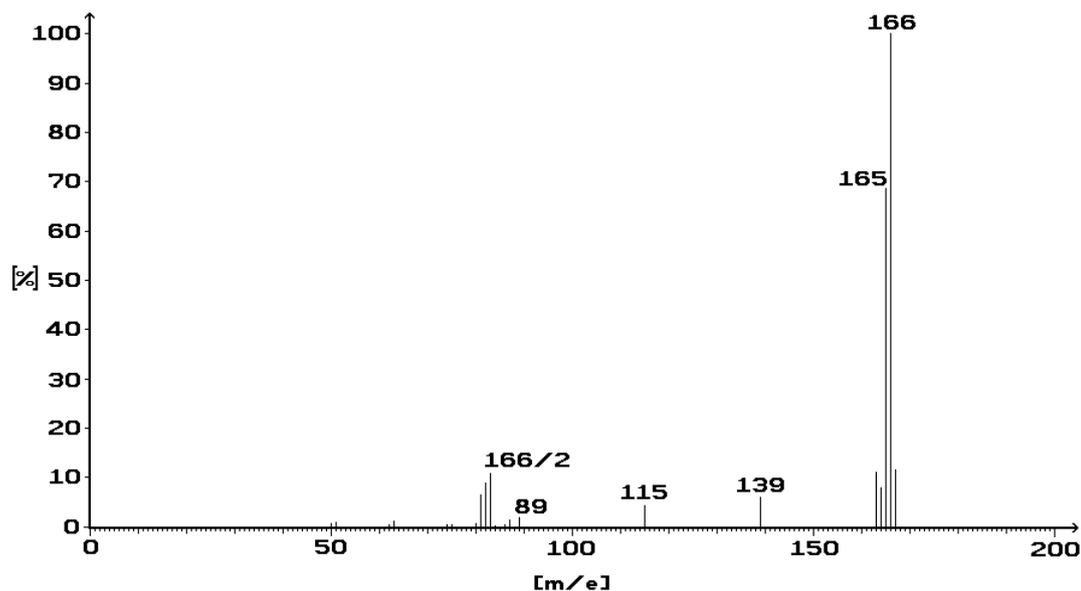


Abbildung 34: Massenspektrum von Fluoren

## 7 Weitere massenspektrometrische Untersuchungsmethoden

### 7.1 Ionisierungstechniken

#### 7.1.1 Chemische Ionisation

An verschiedenen Beispielen ist schon deutlich geworden, dass der Molpeak zuweilen recht schwach ausfällt und es muss wohl nicht extra betont werden, dass er auch einmal gänzlich fehlen kann. Da dieser Peak der wichtigste des Spektrums ist, ist dieser Umstand geradezu fatal. Schon früh sind deshalb alternative Ionisationstechniken entwickelt worden, die ausnahmslos eine schonendere Ionisation der Substanz zum Ziel haben. Eine dieser Möglichkeiten ist die chemische Ionisation. Dabei wird zunächst ein Reaktandgas, z.B. Methan durch

Elektronenstoß ionisiert. Dabei entsteht wie üblich das Radikalkation  $\text{CH}_4^{\bullet+}$ . Da dieser Vorgang hier jedoch bei beträchtlich höheren Drücken (ca. 1 mbar) erfolgt, kommt es hier zu Stößen mit nicht ionisiertem Methan. Neben einer Vielzahl weiterer Verbindungen entsteht hierbei ein protoniertes Methan:



Was dort auf dem Papier steht, ist tatsächlich ein 5-bindiger Kohlenstoff, also genau das, was bei einer Prüfung dem Prüfer üblicherweise die Zornesröte ins Gesicht steigen lässt. Aber auch hier ist wieder in Rechnung zu stellen, dass der Vorgang im Vakuum stattfindet und es zunächst also keine Reaktionspartner gibt. Weitere Argumentationshilfe kommt von der theoretischen Chemie, die das Ion  $\text{CH}_5^+$  berechnen und dafür tatsächlich eine Struktur ermitteln kann. Natürlich ist das protonierte Methan eine überaus starke Säure, die jedes beliebige freie Elektronenpaar protoniert. Insbesondere Aminoverbindungen lassen sich deshalb auf diese Weise gut ionisieren. Die Ionisierung der Probe erfolgt hier also durch Protonierung.

- Wichtig für die Interpretation eines durch chemische Ionisation erhaltenen Spektrums ist der Umstand, dass die Masse des Molekülions durch die Protonierung um eine Masseneinheit erhöht ist.

### 7.1.2 Fast Atom Bombardment

Hinter dieser brutalen Bezeichnung verbirgt sich in Wirklichkeit eine überaus schonende Ionisierungsmethode. Zunächst werden schwere Atome - meist Argon - zum Radikalkation ionisiert. Aufgrund der Ladung lassen diese Teilchen sich in Richtung einer Stoßkammer beschleunigen. Dort befinden sich neutrale Argonatome, die nun durch die Argonionen wie Billardkugeln getroffen und dadurch in Richtung der Probe weggeschossen werden. Die Probe befindet sich in einer meist aus Glycerin bestehenden Matrix und wird durch die schnellen Argonatome geradezu herausgemeißelt. Durch einen noch nicht näher bekannten Mechanismus kommt es dabei auch zu Ionisierungen, wobei diesmal sowohl Kationen als auch Anionen entstehen. Damit ist ein wertvoller Zugang geöffnet, auch Anionen zu spektroskopieren. So lassen sich zum Beispiel Carbonsäuren, die im EI-Spektrum sehr komplizierte Spektren liefern (Siehe Kapitel 6.14), im Anion-Spektrum sehr leicht charakterisieren, da sie dort natürlich unter Abspaltung des aciden Wasserstoffatoms das Carboxylatanion liefern und nachfolgend Kohlendioxid abspalten.

Natürlich werden die Matrixmoleküle ebenfalls von den Argonatomen getroffen und ionisiert. Da das Matrixspektrum aber bekannt ist, ist dies kein allzu großes Problem. Zu beachten ist aber, dass die Probensubstanz auch als Cluster, z.B. mit Matrixmolekülen ionisiert werden kann.

### 7.1.3 Andere Ionisierungsarten

Heutzutage gibt fast schon einen richtigen „Zoo“ von Ionisierungstechniken. Einige weitere Beispiele sind hier nur tabellarisch wiedergegeben.

FI	Feldionisation	Ionisierung durch Ausnutzung der extremen Feldstärken, die an Elektrodenspitzen auftreten
LD	Laserdesorption	Durch Bestrahlung mit einem UV-Laser werden Kationen und Anionen erzeugt. Wird auch unter dem Mikroskop für die Massenspektrometrie von Gewebeproben eingesetzt.
MALDI	Matrix Assisted Laser Desorption	Probe wird auch hier in eine Matrix eingebettet. Vor allem zur Bestimmung sehr großer Massen geeignet.
SIMS	Sekundärionenmassenspektrometrie	Die auf einer Metalloberfläche befindliche Probe wird z.B. mit Argonionen beschossen. Es entstehen auch hier Kationen und Anionen. Methode zur Oberflächenanalytik von Festkörpern, z.B. Halbleiterdotierung)
TD	Thermodesorptions-Mas-	Die Ionen verschiedener organischer Salze lassen sich durch

senspektrometrie

einfaches Erwärmen in die Gasphase überführen.

Die genannten Methoden sind ausnahmslos aufwendiger als die Elektronenstoßmassenspektrometrie (EI). Diese hat daher auch heute nichts von ihrer Bedeutung als Standardmethode eingebüßt.

## 7.2 Spektrometertypen

Von den einfach bzw. doppelt fokussierenden Massenspektrometern war schon zu Beginn die Rede. (Kapitel 1) Daneben gibt es auch Geräte, die nach völlig anderen Prinzipien arbeiten. Ein Beispiel ist das Quadrupol-Massenspektrometer. Die Flugbahn der Ionen führt hier zwischen 4 parallel angeordneten Stäben hindurch, die sich jeweils paarweise gegenüberliegen. Zwischen jedem paar wird ein komplexes Gemisch aus Gleich- und Wechselspannungen angelegt, welches bei dem einen Paar so ausgelegt ist, dass Massen ab einer bestimmten Größe nicht mehr durch gelassen werden, bei dem anderen Paar so, dass Massen unterhalb einer bestimmten Größe zurückgehalten werden. Bei sinnvoller Abstimmung der Spannungen an beiden Stabpaaren gelingt es nur einer einzigen Masse, die Stäbe zu passieren. Alle anderen Massen vollführen eine Art „Eiertanz“ der sie früher oder später mit einem der Stäbe kollidieren lässt, wo sie entladen werden und damit nicht mehr nachgewiesen werden. Ein Vorteil eines solchen Quadrupol-Massendiskriminators ist seine extreme Reaktionsschnelligkeit, d.h. er kann praktisch verzögerungsfrei auf andere Massen „eingestellt“ werden. Bedingt durch die einfache Bauart kommt noch der sehr günstige Preis hinzu.

Eine andere Bauart ist das Flugzeitmassenspektrometer. (TOF = Time of Flight) Hier wird die Tatsache ausgenutzt, dass in einem gegebenen elektrischen Feld schwere Teilchen aufgrund ihrer Trägheit nicht so stark beschleunigt werden. Das, was in einfach fokussierenden Geräten zum Problem wird (Siehe Kapitel 2), wird hier also direkt zur Bestimmung der Massen ausgenutzt. Um die Flugzeit der Teilchen bestimmen zu können, ist hier natürlich eine gepulste Ionisation nötig. Da die Flugzeitunterschiede z.T. nur Bruchteile von Nanosekunden betragen, werden hier extreme Anforderungen an die Schnelligkeit der elektronischen Bauteile gestellt. Natürlich kann so ein Massenspektrometer auch mit einer besonderen Ionisierungstechnik arbeiten. Das führt dann zu neuen Namenskombinationen, z.B. MALDI-TOF.

Das Massenspektrometer kann auch mit einem Gaschromatographen kombiniert werden. (GC-MS) Das Massenspektrometer arbeitet in diesem Fall als Analysator des Gaschromatographen, d.h. es nimmt unablässig Spektren auf und speichert diese ab. Auf diese Weise werden für alle in der GC-Säule aufgetrennten Substanzen separate Spektren erhalten, die natürlich den aufgetretenen GC-Peaks zugeordnet werden können. Die während der Registrierung auftretende Datenflut ist erheblich, stellt aber bei den heutigen Preisen für elektronische Speichermedien kein so großes Problem mehr dar. Natürlich ist die GC-MS eine vorzügliche Methode zur Untersuchung von Flüssigkeitsgemischen - also etwa der Bestandteile von Kraftfahrzeugbenzin. Auch diese Methode ist aber mit höherem Aufwand verbunden als eine „normale“ massenspektrometrische Messung und darf Sie daher nicht dazu verleiten, die im Kapitel 3.1 genannten Einwände hinsichtlich der Messung von Gemischen bedenkenlos fallenzulassen.