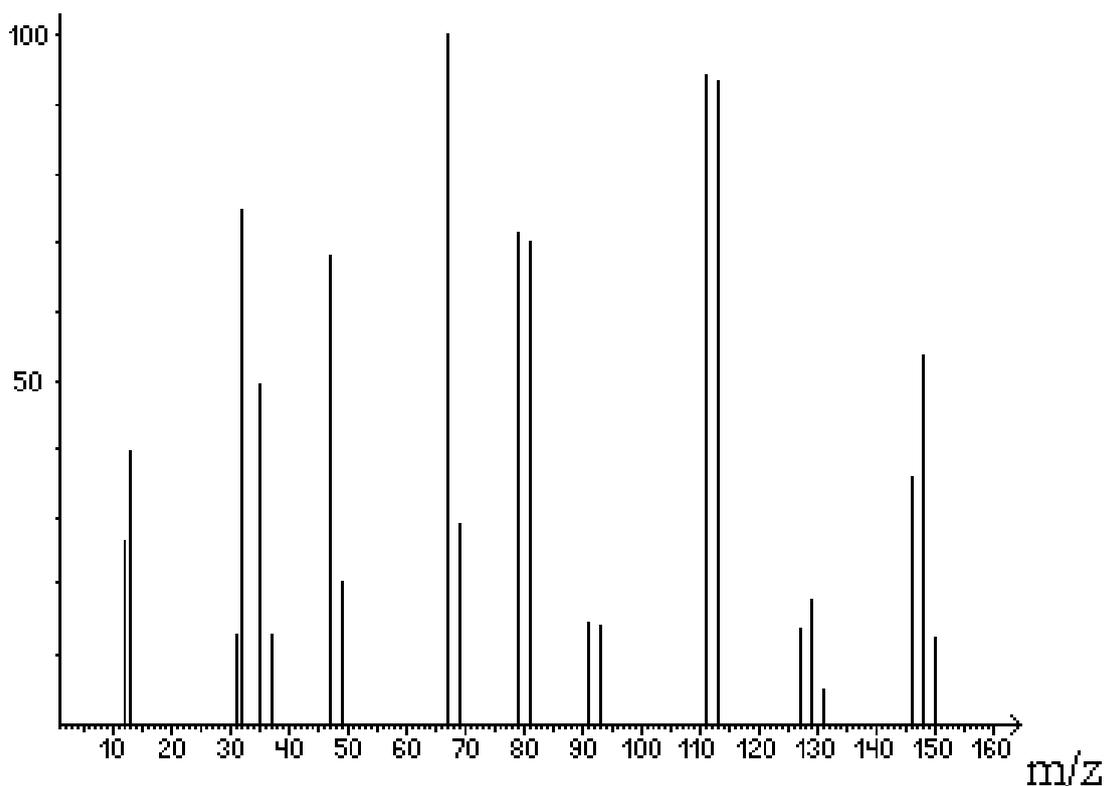


Übungen zur Massenspektrometrie

© T.Lehmann, SS97 / WS2013¹

Sie sehen nachfolgend das erste Massenspektrum, das Sie auswerten sollen. Die Ordinate ist eine Prozentskala, die dem intensivsten Peak die Intensität 100 % zuweist. Dieser Peak heißt Basispeak. Die Intensität aller anderen Peaks wird also als relative Intensität bezogen auf den Basispeak beschrieben.



Massenspektren sind wie ein zu lösendes Puzzle. Es gibt kein „Schema F“ zur Interpretation, sondern Sie müssen möglichst intelligent herumprobieren, bis alle Zuordnungen richtig „passen“. Der wichtigste Peak ist natürlich der Molpeak, der im Prinzip die Summenformel der Substanz repräsentiert. Gibt es im Molpeakbereich eine Gruppe von Peaks, so liegt der Verdacht nahe, dass eines oder mehrere Atome des Moleküls in mehreren Isotopen vorkommen. In diesem Fall sehen Sie 3 Peaks. Nehmen Sie die Abbildungen des „Hesse, Meier, Zeeh“ zur Isotopenverteilung zu Hilfe, um aus dem Intensitätsverhältnis herauszufinden, um welche Elemente es sich handeln könnte!

¹ Die Spektren sind entnommen aus: SDBSWeb : <http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2008)

Die Spektren von isotopenhaltigen Verbindungen sind häufig sehr leicht zu interpretieren, weil auch den Peaks der Fragmentionen stets angesehen werden kann, ob das isotopenhaltige Element bereits abgespalten worden ist oder nicht. Analysieren Sie auch hier unter Zuhilfenahme des „Hesse, Meier, Zeeh“! Wenden Sie Ihr Augenmerk nach der Analyse des Molpeaks den Fragmentionen mit den höchsten Massenzahlen zu, da relativ sicher ist, dass diese Fragmentionen direkt durch Spaltung des Molekülions entstanden sind! Tasten Sie sich von dort immer weiter zu den niedrigeren Massenzahlen vor, bis das Spektrum interpretiert ist.

Es wird Ihnen dabei nur selten gelingen, **alle** Peaks zu interpretieren. Je mehr Peaks Sie aber auswerten können, umso sicherer ist die Aussage, die Sie aus dem Spektrum entnehmen können. Wenn Sie keine weitere Zusatzinformationen haben, so ist eine Auswertung des Massenspektrums natürlich sehr schwer. Als Hilfe sei Ihnen deshalb noch genannt,

- dass die hier herauszufindende Substanz nach dem Befund des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums nur eine „Sorte“ Wasserstoffatome enthält.
- dass die Substanz halogenhaltig ist. (Analytisch kann man Halogengehalt übrigens mit der Beilstein-Probe nachweisen, wobei man ein Stück Kupfer (Draht) mit der Probe trinkt und in die Bunsenflamme hält. Informieren Sie sich über Empfindlichkeit und Aussagekraft dieses Handversuchs.

Wenn Sie ein Massenspektrum interpretieren wollen, müssen Sie sich Zeit nehmen und sehr intensiv nachdenken! Rechnen Sie zur Auswertung dieses Spektrums mit mindestens 30 Minuten!

Was Sie bei der Interpretation eines Massenspektrums beachten sollten:

Wenn Sie ein Massenspektrum interpretieren, so formulieren Sie für die Zerfallsreaktion stets eine Reaktionsgleichung unter Verwendung von Strukturformeln. Es macht dabei zunächst nichts, wenn die von Ihnen hingeschriebenen Strukturen der Zerfallsprodukte mehr oder weniger hypothetisch sind. Sie erhalten so aber eine Vorstellung von der Struktur der Fragmente und können nur so beurteilen, ob z.B. ein CO-Verlust oder eine Onium-Reaktion im konkreten Fall möglich ist. Wenn Sie nur Summenformeln verwenden, so ist es dagegen fast sicher, dass Sie sich bei der Auswertung verhaspeln! Wenn Sie in ihren späteren wissenschaftlichen Ergebnisberichten massenspektroskopische Daten veröffentlichen, so werden Sie seriöserweise spekulative Strukturen durch Summenformeln ersetzen. Um Ihre Gedankengänge in den Versuchsprotokollen für das Praktikum nachvollziehen zu können, werden dort aber grundsätzlich Strukturformeln verlangt.

Machen Sie sich strikt den folgenden schon im MS-Skript beschriebenen Sachverhalt klar: Das bei Elektronenbeschuss entstehende Radikalkation kann bei den nachfolgenden Zerfallsreaktionen die Eigenschaft „ungerade Elektronenzahl“ und „positive Ladung“ nur auf jeweils eines der beiden Zerfallsprodukte vererben. Aus dem Radikalkation können also entstehen:

- ⇒ Ein Radikalkation + ein ungeladenes Teilchen mit geradzahlgiger Elektronenzahl oder
- ⇒ Ein Radikal (Ein Elektron ist ungepaart) + ein Kation mit geradzahlgiger Elektronenzahl

Dies gilt selbstverständlich auch für alle Zerfallsprodukte, bei denen es sich um ein Radikalkation handelt. Hat ein positiv geladenes Fragmentation dagegen eine geradzahlige Elektronenzahl, so können daraus entstehen:

- ⇒ Ein Kation + ein ungeladenes Teilchen mit geradzahlgiger Elektronenzahl oder

- ⇒ Ein Radikalkation + ein Radikal
(D.h. bei der Fragmentierung ist ein Elektronenpaar homolytisch gespalten worden!)

Natürlich werden Fragmentationen das Bestreben haben, die Elektronen so weit als möglich zu paaren. Bei ungeladenen Teilchen mit geradzahlicher Elektronenzahl wird es sich also häufig um Fragmente mit vollständig gepaarten Elektronen handeln. Solche Teilchen entsprechen am ehesten dem, was Sie bisher „an Chemie außerhalb des Massenspektrometers“ gewohnt sind. Bei fortschreitender Fragmentierung ist die vollständige Paarung aber häufig nicht mehr möglich und es liegen statt dessen mehrfache Radikale vor. Machen Sie sich dies klar, indem Sie die Abspaltung der beiden Halogenatome aus 1,3-Dibrombenzol auf dem Papier nachvollziehen!

Machen Sie sich bei jeder Fragmentierung klar, ob die „vererbte“ Ladung bzw. das einsame Elektron bei der von Ihnen formulierten Struktur an einem Atom lokalisiert oder aber delokalisiert ist! Siehe dazu auch die nachfolgenden Übungsaufgaben.

Fragmentierungen im Massenspektrometer sind umso wahrscheinlicher, je stabiler die erhaltenen Fragmente sind. Auch dies können Sie nur beurteilen, wenn Sie für die Fragmente Strukturformeln anschreiben. Richten Sie Ihr Augenmerk darauf, auf welche Positionen Ladungen oder einsame Elektronen (Radikale) günstig platziert werden oder ob stabile Neutralteilchen (z.B. CO CO₂ H₂O) abgespalten werden können. Beurteilen Sie stets beide Produkte einer Fragmentierung! Die nach der Spaltung vorliegenden Fragmente können sich durch weitreichende Gerüstumlagerungen stabilisieren. Auch diese Umlagerungen lassen sich z.T. durch Regeln systematisieren. Wenn Sie solche Umlagerungen in Erwägung ziehen, so halten Sie sich an das, was gemäß diesen Regeln als wahrscheinlich anzunehmen ist!

Für den Begriff der Stabilität dürfen Sie nicht die Maßstäbe anlegen, die Sie von den Substanzen in Ihren Kolben im Labor gewohnt sind. Bedenken Sie, dass die in einem Massenspektrometer nachgewiesenen Teilchen nur eine Lebenszeit von wenigen Mikrosekunden hatten und während dieser Zeit vollkommen „mit sich selbst fertig werden“ mussten, also keinerlei Reaktionspartner hatten! Diese Bemerkung soll Sie nicht dazu anspornen, wilde Phantasien bei der Interpretation zu entwickeln. Vielmehr müssen Sie lernen, dass es in der evakuierten Welt des Massenspektrometers eigene Gesetzmäßigkeiten gibt!

- ⇒ Je stabiler die Zerfallsprodukte, umso intensiver wird der zugehörige Peak. Bei Peaks mit hoher Intensität müssen Sie sich also energetisch besonders günstige Strukturen „einfallen lassen“.

Erwerben Sie frühestmöglich ein so ausreichendes Wissen, dass Sie beim Anblick einer chemischen Strukturformel gewisse Erwartungen hegen, in welcher Weise die Substanz im Massenspektrometer wohl fragmentieren muss. Folgende Standardreaktionen sollten Sie kennen: (Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen!)

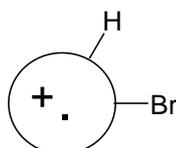
- Aus halogenhaltigen Verbindungen wird das Halogen fast immer leicht abgespalten. Dies erfolgt entweder homolytisch (Abgespalten wird also das ungeladene Halogenradikal) oder zusammen mit einem Wasserstoffatom. (abgespalten wird also die Halogenwasserstoffsäure.)
- Phenole spalten Kohlenmonoxid ab, Aniline auf analoge Weise Blausäure (HCN). Auch aromatische N-Heterocyclen spalten Blausäure ab.
- Nitrogruppen spalten ab: O, NO. und NO₂. Für den NO-Verlust ist eine vorhergehende Umlagerung zum Salpetrigsäureester notwendig.

- Aromatische Kerne spalten Acetylen ab. Wenn $m/z = 77$ als Phenylkation gedeutet wird, so muss immer auch nach der Masse $m/z = 77 - 26 = 51$ (Cyclobutadienylkation) gesucht werden.
- Aromaten mit Seitenketten spalten in der benzyllischen Stellung unter Bildung des Tropyliumkations. Dieses zerfällt weiter unter sukzessiver Abspaltung von Acetylen. Wenn Sie die Masse $m/z = 91$ detektieren und dem Tropyliumkation zuordnen wollen, so sollten Sie den Befund also immer durch die Massen $m/z = 91 - 26 = 65$ (Cyclopentadienylkation) und $m/z = 65 - 26 = 39$ (Cyclopropenylkation) absichern. Das Tropyliumkation hat eine außerordentlich hohe Bildungstendenz. Bei Aromaten mit unverzweigter Seitenkette ist die Masse $m/z = 91$ in der Regel der Basispeak. Aber auch, wenn in der benzyllischen Stellung eine Verzweigung vorliegt und das Tropyliumkation „auf dem Papier“ nicht mehr ohne weiteres durch einfache Spaltung erhalten werden kann, ist die Masse $m/z = 91$ im Spektrometer häufig dennoch zu beobachten. (Z.B. bei *tert.* Butylbenzol) Meist ist der Peak dann aber wenig intensiv. Denken Sie daran, dass es auch nichtbenzoide Aromaten gibt! Auch diese können in der Benzylstellung fragmentieren. Das entstehende Fragment hat dann natürlich nicht mehr die Masse $m/z = 91$!
- Manchmal bleibt in der Interpretation der Zerfallskette eine „Deutungslücke“. Ein Beispiel ist das eben genannte Tropyliumkation, wenn es aus einem Aromaten mit verzweigter Seitenkette entstanden ist. In diesem Falle können Sie zwar die Folgezerfälle erkennen, wissen aber nicht genau, wie das Tropyliumkation entstanden ist. Verzichten Sie in so einem Fall darauf, sich „etwas aus den Fingern zu saugen“ und lassen also die Deutungslücke offen. Ein anderes Beispiel ist das Phenylkation, welches manchmal auch bei mehrfach substituierten Aromaten nachzuweisen ist.
- Verzweigte Kohlenwasserstoffketten spalten bevorzugt an der Verzweigungsstelle. (Es verbleibt ein sekundäres oder sogar tertiäres Kation!)
- Auf der „Alkoholseite“ spalten Carbonsäureester sowohl den Alkyl- wie auch den Alkoxy- und den Alkoxy-carbonylrest ab! Bei allen drei Zerfällen können jeweils beide entstehenden „Töchter“ Ladungsträger sein. Der Peak für die Abspaltung des Alkylrestes kann auch einmal sehr klein sein oder ganz fehlen. Hat die „Carbonsäureseite“ mindestens 3 lineare Kohlenstoffatome, so ist eine Fragmentierung nach McLafferty möglich.
- Es können Isomerisierungen verschiedenster Art auftreten. Die Umlagerung des Benzylkations in das Tropyliumkation wurde schon erwähnt. Ein anderes Beispiel sind Ringgrößenänderungen, z.B. vom Typ Cyclohexan \rightarrow Methylcyclopentan und umgekehrt. Wenn durch Protonenwanderung eine Delokalisation oder sogar Rearomatisierung der Struktur erreichen kann, so ist diese Umlagerung stets wahrscheinlich.

Aufgabe 2:

Bei den in dieser Aufgabe zu lösenden Problemen handelt es sich nicht um die Interpretation konkreter Spektren, sondern vielmehr um eine Art „Fingerübungen“ zur korrekten Formulierung von Zerfallsstrukturen.

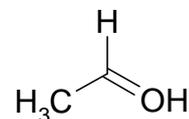
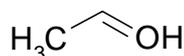
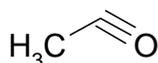
Nehmen Sie an, ein Molekül enthielte ein Bromatom und sei im Massenspektrometer zum Radikalkation ionisiert worden. Der organische Molekülrest hat also irgendwo ein Elektron verloren, ist jetzt also positiv geladen und hat auch ein nicht gepaartes Elektron. Die Verhältnisse zeigt schematisch die folgende Abbildung:



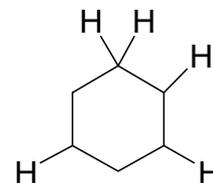
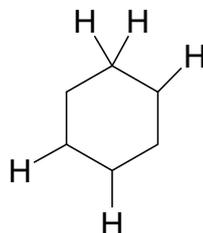
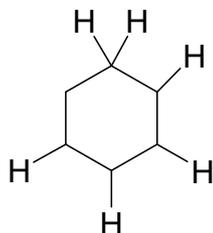
Nehmen Sie an, bei der nachfolgenden Fragmentierung würde das Bromatom so abgespalten, dass der organische Rest die Ladung behielte und als Fragmentation nachgewiesen werden würde. Wie müsste die betreffende Bindung gespalten werden? Welches der beiden Fragmente hätte eine ungerade Elektronenzahl? Beantworten Sie die gleichen Fragen für den Fall, dass statt des Bromatoms Bromwasserstoff abgespalten würde!

In der folgenden Reihe sehen Sie drei Formeln. Alle Wasserstoffatome sind eingezeichnet. Alle offenen Valenzen bleiben frei.

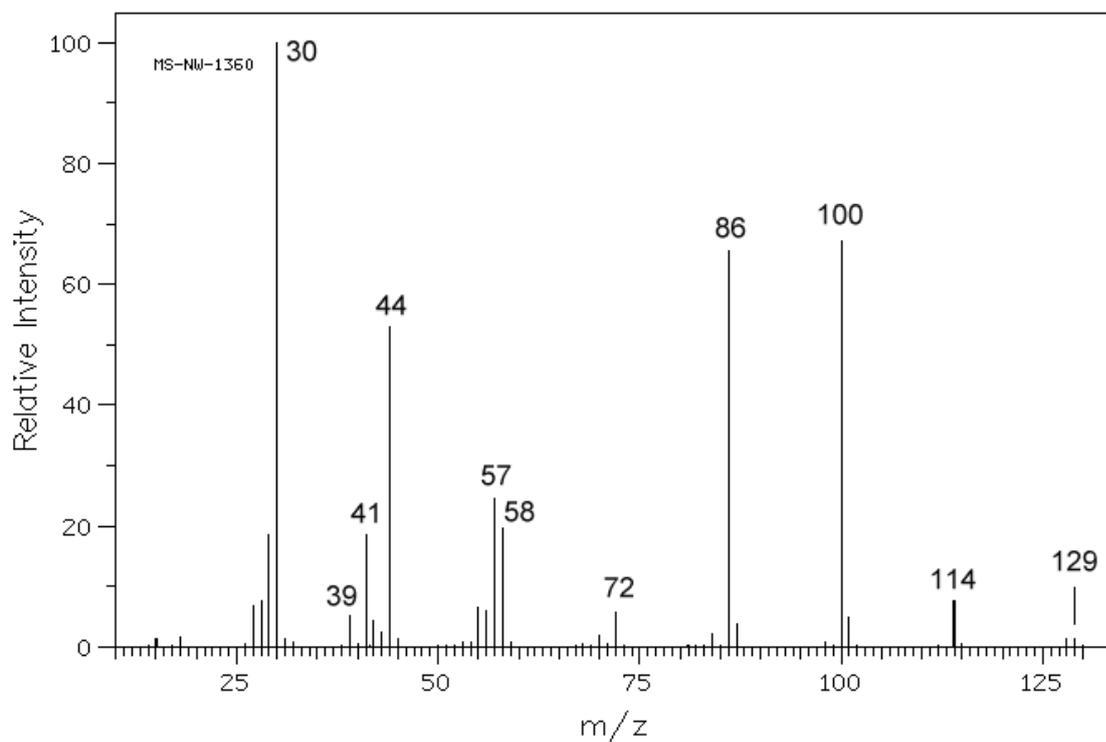
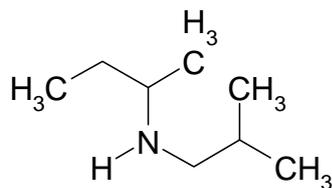
- ⇒ An welcher Position sitzt die Ladung?
- ⇒ Gibt es Mesomeriestabilisierungen?
- ⇒ Gibt es ein ungepaartes Elektron?



Vervollständigen Sie auch bei den letzten Beispielen die Formeln entsprechend! Freie Valenzen werden dazu zunächst so weit als möglich mit Mehrfachbindungen abgesättigt. Die fertigen Strukturen sollen eine positive Ladung erhalten. Es ist Ihre Aufgabe zu entscheiden, ob das Molekül dazu ein ungepaartes Elektron haben muss oder nicht. Untersuchen Sie zusätzlich, ob sich durch Umlagerungen energetisch günstigere Zustände erreichen lassen!

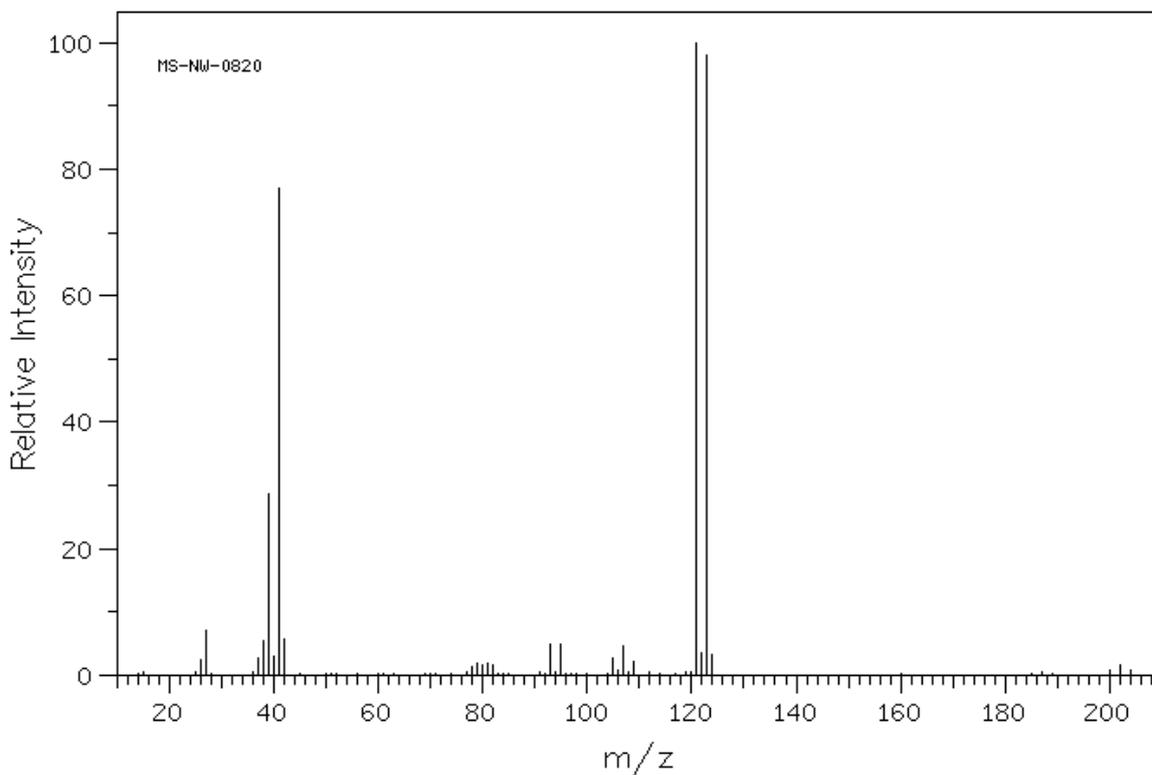
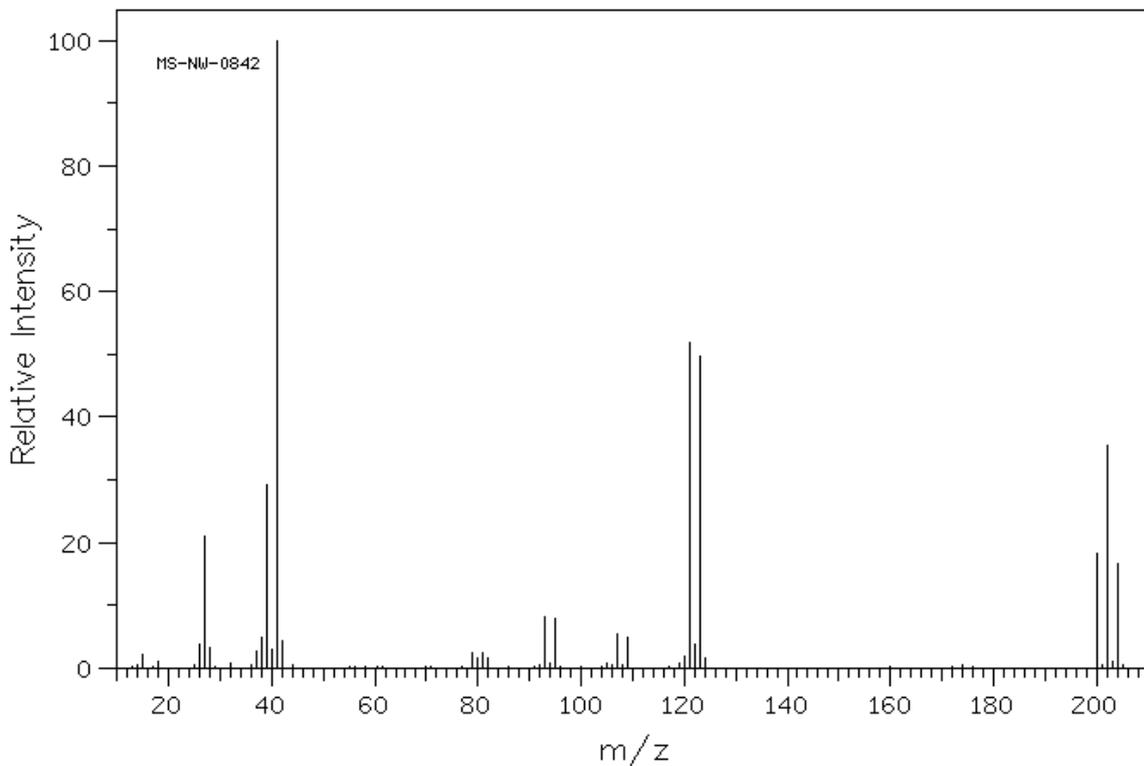


Aufgabe 3: Interpretieren Sie die gekennzeichneten Massen des *sec*-Butyl-*iso*-butylamins.
 Hinweis: Bei mehreren Zerfällen handelt es sich um Mc-Lafferty- und Oniumreaktionen.



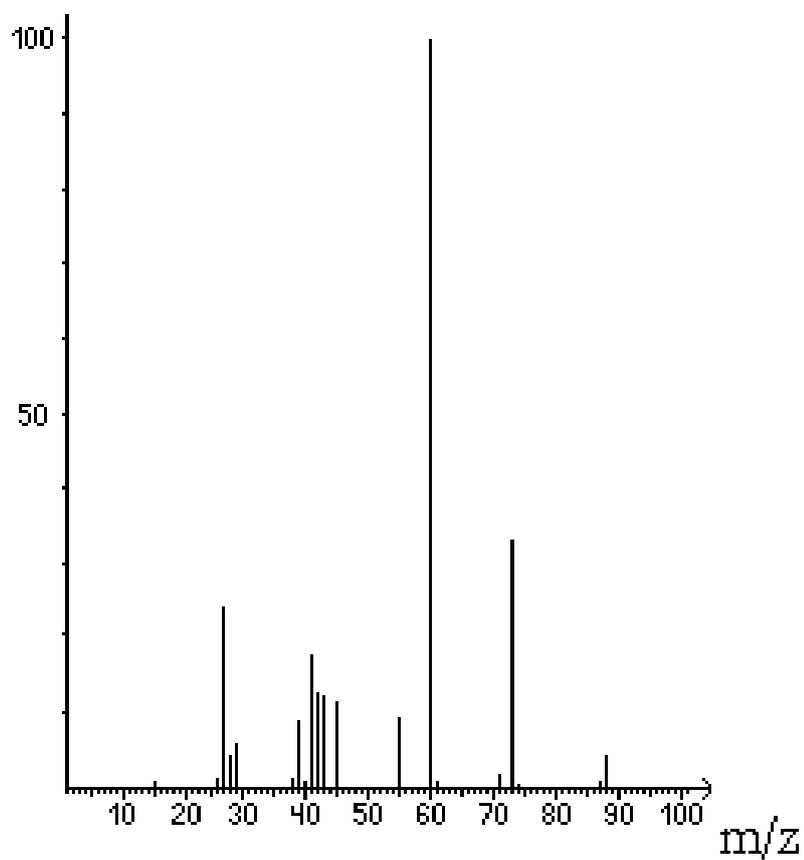
Aufgabe 4:

Es mag Sie überraschen, aber die Substanzen der beiden folgenden Spektren sind zueinander isomer. Sie haben also die gleiche Summenformel. Welche Schlussfolgerungen können Sie daraus ziehen? Beginnen Sie die Interpretation mit dem ersten Spektrum. Wenn Sie sich den Molpeakbereich näher ansehen, ist die Zuordnung - auch der Fragmente - nicht weiter schwer.



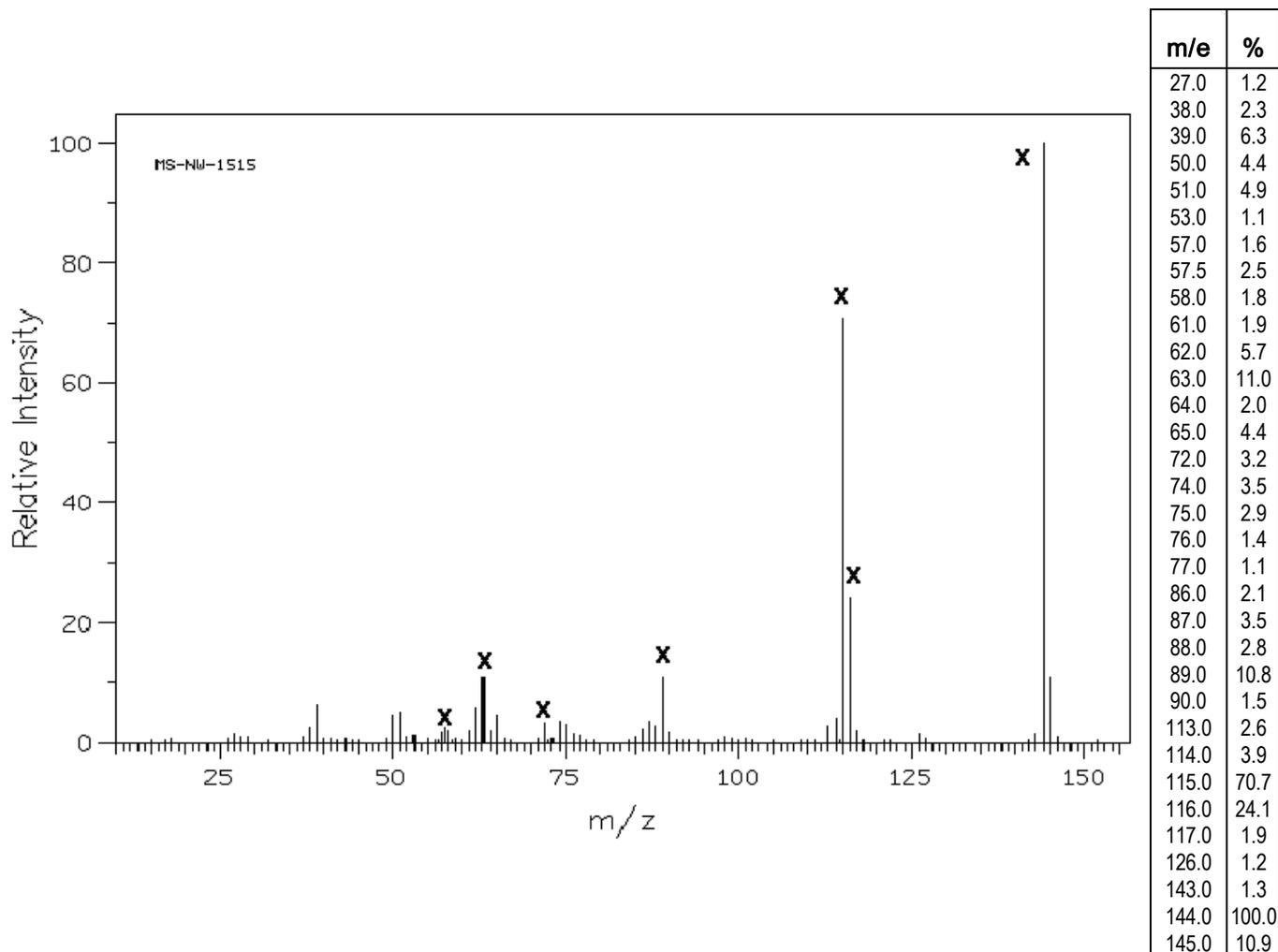
Aufgabe 5:

Interpretieren Sie das Massenspektrum der Buttersäure!



Aufgabe 6:

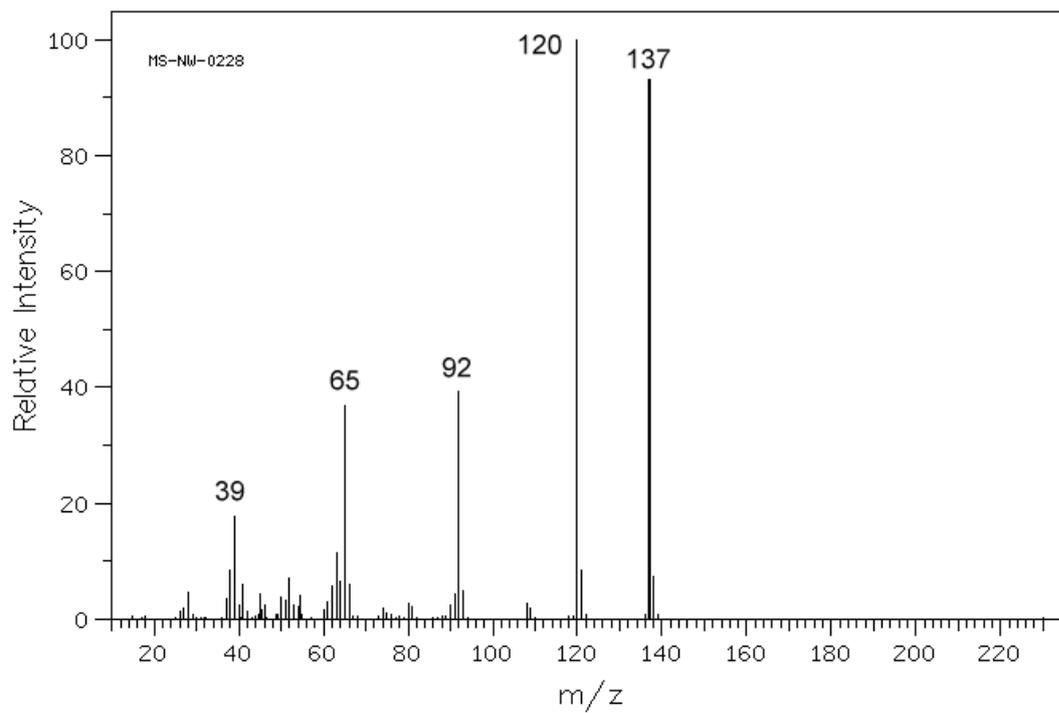
Dieses Spektrum stammt von einem Naphthalinderivat. Bitte werten Sie die angekreuzten Peaks aus! Richten Sie Ihr Augenmerk dabei auch auf die Massentabelle!



Aufgabe 7:

Wenn Sie den „richtigen Blick“ haben, lässt sich das folgende Massenspektrum ohne weitere Zusatzinformationen interpretieren. Auf welches Strukturelement lässt die Zerfallskaskade 137 \rightarrow 120 \rightarrow 92 schließen? Auch die Massendifferenz 92 \rightarrow 65 ist charakteristisch für bestimmte Strukturelemente. Die Masse 65 sollte Ihnen schließlich geläufig sein.

„Bauen“ Sie, von der Masse 65 ausgehend, die abgespaltenen Fragmente wieder an!



Aufgabe 8:

Die hier vermessene Verbindung hat Ähnlichkeiten mit derjenigen aus Aufgabe 7. Sie finden auch hier die Peaks $m/z = 120$; 92 und 65. Neu sind vor allem die folgenden Dinge:

- Der Molpeak ist zu höheren Massen verschoben. (Um wie viel? Welche Schlüsse sind daraus möglich?)
- Es tritt auch die Masse 119 auf (Welchen Schluss bezüglich der Struktur lässt diese Aussage zu?)

Machen Sie einen Strukturvorschlag!

