

Massenspektrometrie als Methode der chemischen Grundlagenforschung

Von J. SEIBL

Laboratorium für organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

Wenn ein Chemiker von Massenspektrometrie in Zusammenhang mit organischer Chemie hört, denkt er in erster Linie an Molekulargewichtsbestimmung, Elementaranalyse und Isotopenanalyse, in zweiter Linie je nach persönlicher Erfahrung mehr oder weniger überzeugt an Strukturanalyse, die vorwiegend als Massenbilanzierung verstanden und angewendet wird. Im Grunde ist aber in dieser Hinsicht die Bezeichnung Massenspektrometrie irreführend. Man müßte eigentlich Reaktionsspektrometrie sagen. Was man analysiert, ist die Produktverteilung chemischer Reaktionen in der Gasphase, die letztlich der strukturanalytischen Anwendung zugrunde liegen. Die Massenmessung hat nur eine Hilfsfunktion.

Der Chemiker steht dieser Chemie meist ein wenig skeptisch gegenüber, seine Vorbehalte stammen aus der Tatsache, daß die im Massenspektrum beobachtbaren Ergebnisse sich sehr oft nicht mit denen decken, die er vom Labor her kennt und mit denen er automatisch vergleicht.

Wenn man solche Vergleiche anstellt, sollte man nicht vergessen, daß unter den Bedingungen der normalen analytischen Massenspektrometrie

1. fast nur intramolekulare, also monomolekulare Reaktionen zum Zuge kommen,
2. Solvationseffekte praktisch ausgeschlossen sind,
3. nur geladene Produkte direkt beobachtbar sind,
4. höhere Energiebeträge im Spiel sein können, die die Reaktionen treiben.

Es ist vorauszusehen, daß Gasphasenpyrolyse und Gasphasenphotochemie die ähnlichsten Resultate liefern werden, und dort sind die Analogien gelegentlich so groß, daß man Mühe hat, z. B. thermische von elektronenstoßinduzierten Effekten zu trennen.

Natürlich gelten die gleichen chemischen Gesetze für die Massenspektrometrie wie im Labor auch, und wenn man die Frage stellt, welche primären Prozesse eine chemische Reaktionsfolge auslösen und was ihre Voraussetzungen sind, hat die Massenspektrometrie eine gute

Chance, einschlägige Informationen unmittelbarer zu liefern als Untersuchungen in flüssiger Phase oder in Lösungsmitteln, gerade weil die intermolekularen Wechselwirkungen fehlen.

Der Methode sind eine Reihe von Möglichkeiten inhärent, die sie dafür qualifizieren, Probleme im Zusammenhang mit Grundfragen der chemischen Reaktivität zu bearbeiten.

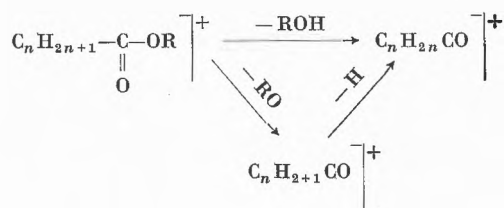
Eine erste ist die *Messung von Ionisations- und Auftrittspotentialen (IP, AP)*.

Sie liefert einmal thermochemische Daten, die in sich selbst einen Informationswert darstellen, dessen Wichtigkeit hier nicht zur Diskussion gestellt werden muß.

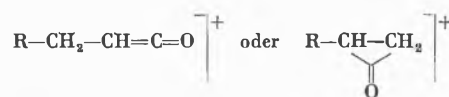
Dann kann man auf diese Weise Aktivierungsenergien spezifischer Abbaureaktionen bestimmen oder wenigstens abschätzen. Wenn keine Komplikationen auftreten, sollte die Differenz zwischen *IP* einer Molekel und *AP* eines Abbauproduktes der Aktivierungsenergie des Zerfallprozesses entsprechen.

$$I(M) - A(\text{Pr}^+) = \varepsilon.$$

Weiter kann man mit den Daten unter Umständen zwischen mechanistischen Alternativen differenzieren. Ein Beispiel: Eine der typischen Reaktionen aliphatischer Ester ist die Bildung eines Fragmentes, das das Äquivalent eines Ketens darstellt. Die Reaktion ist als Alkoholelimination vorstellbar oder als zweistufige Abspaltung von Alkoxyl und Wasserstoff. Die beiden Reaktionswege unterscheiden sich energetisch um die Dissoziationsenergie $D(\text{RO}-\text{H})$, die im Wert des $A(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{CO}^+)$ zum Ausdruck kommen sollte.



Schließlich ist eine Aussage über die *Struktur* ionischer Zerfallsprodukte anhand von *AP* dann möglich, wenn die Bildungswärmen der möglichen isomeren Abbauprodukte aus anderen Quellen bekannt sind und sich meßbar voneinander unterscheiden. Im obigen Beispiel sind für das Fragment u. a. eine Keten- oder eine Cyclopropanonstruktur denkbar.



$$\Delta H_f(\text{Pr}^+) = I(\text{Pr}) + \Delta H_f(\text{Pr})$$

$$A(\text{Pr}^+) = \Delta H_f(\text{Pr}^+) + \Delta H_f(\text{R}) - \Delta H_f(\text{PrR})$$

Wenn die Bildungswärmen aller beteiligten Spezies bekannt sind, kann man $A(\text{Pr}^+)$ berechnen und durch Vergleich mit dem experimentellen Wert eine Struktur zuordnen.

Die Messung der *AP* und *IP* bzw. die Beurteilung der gefundenen Werte ist nicht problemlos. Das hängt in erster Linie damit zusammen, daß die Produkte mit zusätzlicher interner oder kinetischer Energie gebildet werden können, daß man also höhere als die adiabatischen Werte findet, die man eigentlich braucht, um Aktivierungs- oder Dissoziationsenergien genau zu bestimmen. Davon soll hier nicht die Rede sein.

Eine zweite Informationsquelle bieten Markierung mit stabilen Isotopen und genaue Massenmessungen, die für die Untersuchung von Reaktionsmechanismen und Isotopeneffekten dienen und jedem Chemiker so vertraut sind, daß sich eine Erläuterung erübrigt. Probleme kommen in diesem Zusammenhang daher, daß sich die beiden Applikationen gegenseitig stören können. Wenn man Reaktionsmechanismen untersuchen will und die Aktivierungsenergien alternativer Möglichkeiten sehr ähnlich sind, kann der Isotopeneffekt den Reaktionsablauf auf die Seite der Alternative drängen, und es entsteht eine Unschärferelation, der schwer beizukommen ist. Im Esterbeispiel oben wird man α - und β -Stellung deuterieren, um festzustellen, welches Proton verlorengeht, und es kann passieren, daß es mehr von der β -Stellung kommt, wenn die α -Stellung markiert ist, und umgekehrt. Ähnliches gilt für die Abklärung von Isotopeneffekten. Abgesehen davon können spezifische Markierungen mit stabilen Isotopen schon an einfachen Modellen unter Umständen synthetisch äußerst anspruchsvoll sein.

Schließlich gibt es eine dritte Möglichkeit, fundamentale Aspekte zu untersuchen, nämlich die Beobachtung des Zerfalls metastabiler Ionen, die Informationen über Lebenszeit von Ionen, Reaktionsgeschwindigkeiten, Reaktionsmechanismen und Energieverteilung zu liefern vermag. Mit Problemen in dieser Richtung beschäftigen wir uns u. a., und davon soll im weiteren die Rede sein.

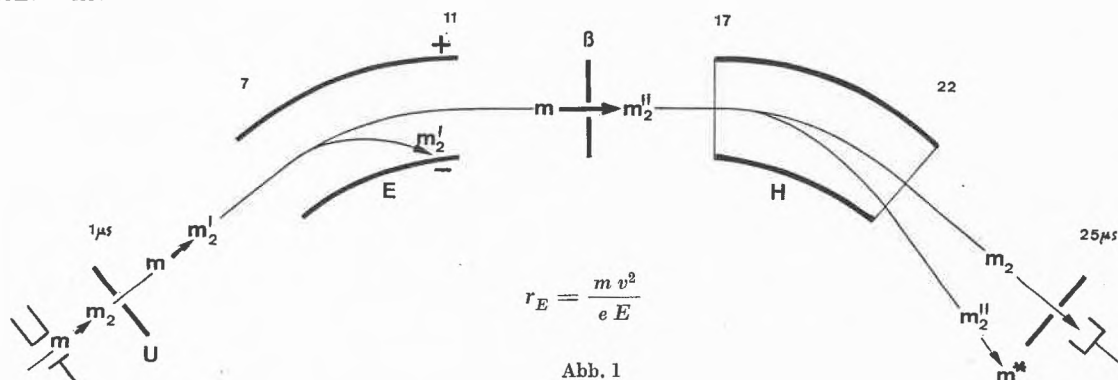


Abb. 1

Man kann die Ladungstrennung als chemische Reaktion verstehen, deren Produkt defokussierend bei einer Masse $m^* = \frac{m}{4}$ dann zu erwarten ist, wenn die defokussierte Sektorspannung genau die Hälfte der normalen beträgt: $\gamma = 0,500$. Für Ionenpaarbildung gilt analog:

$$m^* = \frac{m_0^2}{4m} \quad \text{bei} \quad \gamma = \frac{m_0}{2m}$$

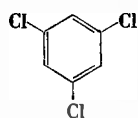
Wir haben uns also einen Selektor für metastabile Ionen gebaut, der E kontinuierlich zu ändern erlaubt und Modelle untersucht, in deren normalen Spektren intensive Signale doppelt geladener Ionen auftreten, z. B. kondensierte aromatische Kohlenwasserstoffe.

Die Messungen erwiesen sich als recht schwierig, einerseits weil die Intensitäten der gesuchten Übergangssignale sich an der Grenze der Nachweisbarkeit bewegen, andererseits weil eine eindeutige Zuordnung kritischer ist, als man denken sollte, speziell bei Verbindungen wie kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Nehmen wir Anthracen als Beispiel: $C_{14}H_{10}$, MG 178 (M^+). Bei $\frac{m}{e} 89$ findet sich im Spektrum ein intensives Signal, das nach der Intensität des ^{13}C -Isotopen-Peaks $\frac{m}{e} 89,5$ zu 98% aus M^{++} besteht, also $C_{14}H_{10}^{++}$, der Rest von 2% kommt einem einfach geladenen $C_7H_5^+$ zu. Defokussierend gibt es bei $\frac{m}{e} 44,5$ und $\gamma = 0,500$ ein sehr schwaches Signal, das die Ladungstrennung aufzuzeigen scheint. Aber es könnte auch $C_{14}H_{10}^+ \xrightarrow{-C_7H_5} C_7H_5^+$ sein; m^* kommt auch hier bei der gleichen Position unter gleichen Bedingungen. Es gibt im Prinzip zwei Möglichkeiten für eine Unterscheidung. Einmal sollte M^{++} ein wesentlich höheres Auftrittspotential haben (> 20 V gegenüber einem Erwartungswert um 16 V für die Halbierung des einfach geladenen Molekülions) oder dann der ^{13}C -Isotopen-Peak. Bei der Ladungstrennung ist m^* (^{13}C) bei $44,75 \left(\frac{179}{4}\right)$ zu erwarten mit einer Intensität von 15%, bei der Dissoziation aber verteilt auf 45,25 ($179 \rightarrow 89$) und 44,25 ($179 \rightarrow 90$) mit einer Gesamtintensität von $\sim 8\%$.

Aber an der Grenze der Nachweisbarkeit kann man weder Auftrittspotentiale noch Isotopen messen, und die Antwort bleibt offen trotz der relativ sauberen Ausgangsposition mit nur 2% «Verunreinigung».

Trotzdem glauben wir Ladungstrennung und Ionenpaarbildung nachweisen zu können an Verbindungen, die durch Fragmentierung keine Ionen geben können, die annähernd halbe Masse des Molekulargewichts haben und so typische Isotopenverteilungen, daß man das Muster auch in Spuren-Peaks wenigstens qualitativ erkennt, wenn schon nicht messen kann, z. B.



$C_6H_3Cl_3$ MG 180, M^{++} 90

Statistisch gibt es von CH nicht mehr als Masse 75; mit Cl_1 nur $\leq 86 \geq 95$; mit Cl_2 nicht weniger als 94.

Es gibt in diesem Fall gerade noch erkennbare Signale zwischen $\frac{m}{e} 45$ und 46 bei $\gamma 0,500$, die zeigen, daß die Reaktion eintritt und hochangeregte Kationen bis in den Bereich 10^{-6} sec existieren können. Ähnliches gilt für Ionenpaarbildung, in diesem Fall $M^+ \rightarrow (M - 35)^{++} + Cl^-$. Wir hoffen immer noch, einmal die Ionen schneller aus der Quelle zu holen und in einem günstigeren Bereich der Reaktionsgeschwindigkeitsverteilung messen zu können, um die Befunde experimentell eindrucksvoller zu belegen, aber dafür braucht man ganz anders konstruierte Quellen. Mit Feldemissionsquellen kann man im Bereich von 10^{-11} bis 10^{-12} sec messen, aber Feldionisation gibt keine doppelt geladenen Ionen.

Im Verlauf der Testuntersuchungen unseres Selektors für metastabile Ionen machten wir Beobachtungen, die in anderer Richtung interessant sind.

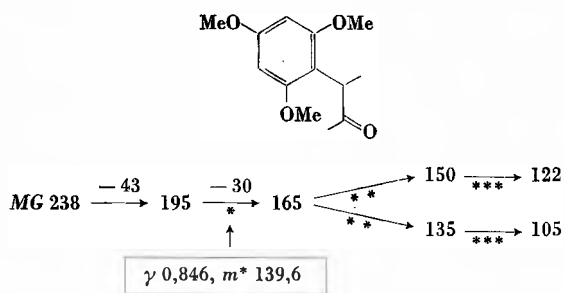
Wenn man Übergänge vom Typ 2 defokussiert ansieht, findet man scharfe Signale im Gegensatz zu denen, die man bei normalem Betrieb von Übergängen des Typs 4 erhält. Die letzteren haben alle möglichen Formen, die zwischen einer leichten Verbreiterung eines normalen Peaks bis zu breiten Bänken über mehrere Masseneinheiten hinweg liegen können.



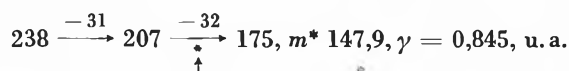
Bei der Dissoziation kann innere Energie als kinetische Energie der Bruchstücke frei werden, die in und entgegen der Flugrichtung der Ionen wirksam wird und sie teils beschleunigt, teils verlangsamt. Die energiedispersierende Wirkung des Magnetfeldes führt dann zu einer Verbreiterung des Signals, die der frei werdenden Energie proportional ist. Diese frei werdende Energie ist eine Größe, die in verschiedener Hinsicht interessant ist und an der Verbreiterung der Signale meßbar wird. Solche Messungen konstituieren eine weitere Möglichkeit, Einsicht in die Energieverteilung solcher Gasphasenreaktionen zu gewinnen. Bei Übergängen des Typs 2 gibt es natürlich den gleichen Effekt. Das elektrische Sektorfeld hat ebenfalls eine energiedispersierende Wirkung, und wenn Energie frei wird, kommt der Ionenstrahl verbreitert an den β -Spalt. Diese Dispersion wird aber durch die Energiedispersion des Magnetfeldes kompensiert, und das Signal am Kollektor ist scharf. Diese Kompensation ist ja die Funktion des elektrischen Feldes, die letztlich zur höheren Auflösung doppelt fokussierender Geräte führt. Man kann aber auch hier die Energieverteilung messen, indem man durch kleine Änderungen von E oder U das Ionenbündel am Schlitz vorbeibewegt und den Intensitätsverlauf am Kollektor verfolgt.

Wir haben also testhalber eine Reihe metastabiler Übergänge untersucht, u. a. auch die Formaldehydel-

mination aus 3-(2,4,6-Trimethoxyphenyl-)butanon-2, das zunächst die Acetylgruppe verliert und dann Formaldehyd.



Bei den berechneten Werten für γ und m^* gibt es ein scharfes Signal mit Isotopen-Peak wie erwartet, dazu noch einige schwächere, ebenfalls scharfe Signale von Übergängen mit ähnlichen Massenverhältnissen zwischen Edukt und Produkt, wie z. B. für



Außerdem aber noch diffuse Signale, die genau aussehen wie diejenigen vom Typ 4. Offenbar stammen sie von nicht energiekompensierten Produkten, müssen also nach E entstanden sein. Und zwar zwangsläufig aus Produkten metastabiler Übergänge des Typs 2, da unter den defokussierenden Bedingungen nichts anderes den β -Spalt passieren kann.

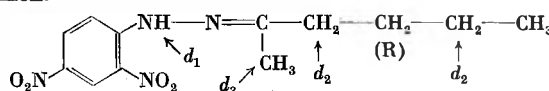
Was man auf diese Weise sieht, sind also zweite und dritte Zerfallsstufen einer Kaskade, die im Bereich zwischen U und H stattfindet, d. h. mehrstufige Zerfallsreaktionen werden direkt beobachtbar.

In dem speziellen Beispiel findet man, daß das erste CH_2O -Eliminationsprodukt einerseits CH_3 und nachfolgend CO (oder C_2H_4), andererseits zweimal nacheinander CH_2O verliert.

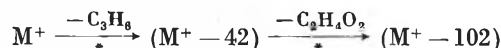
Man sollte noch die Auftrittspotentiale genau messen können, dann hätte man ein schönes Schema der Reaktionsabläufe mit den zugehörigen Energiebilanzen. Wenn man dann noch die Aufenthaltszeiten der Ionen in der Quelle und die Fluggeschwindigkeiten variieren könnte, käme noch der kinetische Ablauf dazu, und das System wäre perfekt. Aber es ist dafür gesorgt, daß die Bäume nicht in den Himmel wachsen. Der einzige leicht zu ändernde Parameter ist die Fluggeschwindigkeit der Ionen, die der Wurzel aus der Beschleunigungsspannung folgt. Die Intensitäten der Signale aus zweiten und dritten Zerfallsstufen in Sequenz sind aber notwendig klein aus Gründen der Wahrscheinlichkeit, häufig zu klein für Auftrittspotentialmessung überhaupt, sicher zu klein für genaue Messungen, und die Aufenthaltszeit in der Quelle ist mit den gegenwärtig vorhandenen Ausrichtungen nur wenig beeinflussbar und schlecht zu kontrollieren. Man kann negative Schubpotentiale hinter dem Ionisationsraum einbauen, die die Ionen aus der

Reaktionszone in das Beschleunigungsfeld drängen, aber man muß auch fokussieren, und die Potentialoberflächen werden durch Kombination und Überlagerung so komplex, daß man eigentlich nicht weiß, was man tut, wenn man die Bedingungen ändert. Immerhin kann diese Methode der Untersuchung konsekutiver Zerfallsreaktionen für die Abklärung von Reaktionsmechanismen recht nützlich sein.

Ein Beispiel: Im Zusammenhang mit der Bearbeitung der Massenspektren von 2,4-Dinitrophenylhydrazonen (DNPH) aliphatischer Aldehyde und Ketone trafen wir bei Methyl-Ketonen mit Ketten länger als C_4 auf eine eigenartige Reaktionsfolge, die schwer erklärbar schien.

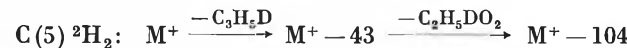
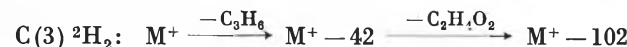
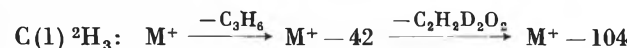
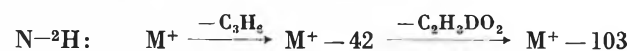


Die experimentellen Befunde bei DNPH von Hexanon-2 sind folgende:

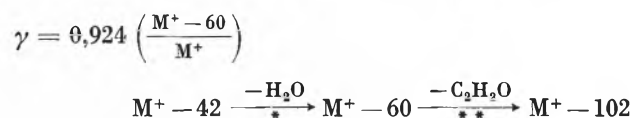
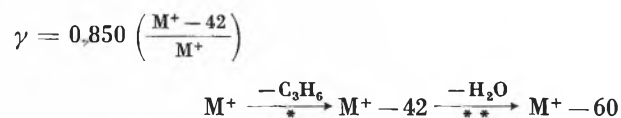


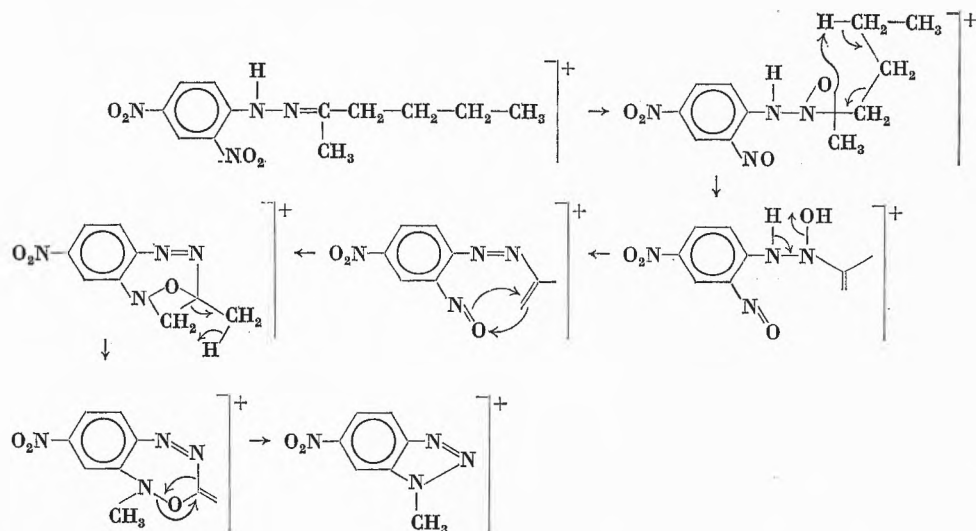
Die drei Signale sind die mit Abstand stärksten im oberen Bereich. 2-Nitrophenylhydrazone zeigt dieselbe Abbausequenz, 4-Nitrophenylhydrazone dagegen nur die erste Stufe. Die Nitrogruppe in Stellung 4 scheint nicht an der Reaktion beteiligt zu sein.

Markierung mit Deuterium in verschiedenen Positionen (in der Formel durch Pfeile indiziert) gibt folgende Resultate:



Das Endprodukt der Reaktionsfolge enthält nur die Methylengruppe C(3) des Ketons mit einem H-Atom aus Stellung 1 und von der 2-Nitrogruppe nur das N-Atom. Damit ist zwar klar, was passiert, aber nicht wie. In der Not untersucht man mehrstufige metastabile Übergänge. Das Ergebnis zeigt die Aufeinanderfolge der Reaktionen,





nämlich Abspaltung von Propen in einer McLafferty-Reaktion, anschließend Elimination von Wasser und schließlich Verlust von Keten, die man in der folgenden Weise formulieren kann. Die intramolekulare Oxidation der Hydrazondoppelbindung in der ersten Reaktionsstufe darf auf Grund anderer Befunde in dieser Verbindungsreihe als erwiesen gelten.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Massenspektrometrie eine ganze Reihe von Möglichkeiten

bietet, Informationen über Eigenschaften und Reaktivität von Ionen und Radikalen in der Gasphase und damit über grundlegende Fragen der Chemie zu erarbeiten. Die vorstehenden Ausführungen haben die Möglichkeiten gar nicht berührt, die in anderen Ionisationsmethoden und Massentrennverfahren stecken, und vieles nur angedeutet, was in dieser Richtung relevant ist.

Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds unterstützt.