

Über den Einfluß der Temperatur bei der Ionisierung und Spaltung organischer Verbindungen im Massenspektrometer

Von

M. Spitteller-Friedmann*, S. Eggers und G. Spitteller*

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 6. Oktober 1964)

Die je nach Substanzklasse verschieden starke Temperaturabhängigkeit der Massenspektren organischer Verbindungen muß besonders beachtet werden, wenn die Schwerflüchtigkeit der Probe eine Verwendung direkter Einführsysteme erforderlich macht. Eine Verringerung der Temperatur um 250° kann bei bestimmten Verbindungsklassen zu einer Erhöhung des Intensitätswertes der Molekülionenspitzen auf den 200—300fachen Betrag des bei höherer Temperatur gemessenen Wertes führen. Der Temperatureffekt kommt um so stärker zur Geltung, je geringer der zur Spaltung der Molekülonen erforderliche Energiebetrag ist. Er spielt daher vor allem bei der Untersuchung der Massenspektren verzweigter, gesättigter Kohlenwasserstoffe eine oft dominierende Rolle, während er bei aromatischen Verbindungen kaum ins Gewicht fällt.

The temperature dependence of the mass spectra of different classes of organic compounds has to be taken into consideration when the low volatility of the sample necessitates the use of direct inlet systems. A temperature decrease of 250° may in certain classes of compounds lead to a 200—300 fold increase in intensity of the parent ion peaks compared with those recorded at the higher temperature. The smaller the amount of energy required for the cleavage of the parent ions, the greater is the influence of temperature. It therefore plays a dominant role especially in the investigation of the mass spectra of saturated branched-chain hydrocarbons, while it is of little importance in aromatic compounds.

* Unserem Lehrer Herrn Prof. Dr. *H. Bretschneider* zum 60. Geburtstag gewidmet.

Die massenspektrometrische Untersuchung schwer flüchtiger und thermisch labiler organischer Verbindungen bereitet oft große Schwierigkeiten, da solche Verbindungen in vielen Fällen den zur Aufnahme ihres Massenspektrums erforderlichen Mindestdampfdruck nicht ohne Zersetzung erreichen können.

Bei herkömmlichen Einlaß-Systemen, bei denen die Probe zuerst in ein Gasvorratsgefäß des Massenspektrometers verdampft wird und von dort über eine Drosseldüse als Gas in die Ionenquelle gelangt, beträgt dieser Mindestdampfdruck etwa 10^{-2} Torr. Vielfach kann ein solcher Dampfdruck von schwerer flüchtigen Verbindungen erst bei Temperaturen erreicht werden, bei denen bereits eine teilweise oder völlige Zersetzung eintritt. Außerdem begünstigen hohe Temperaturen eine katalytische Zersetzung im Einlaß-System. Der thermischen und katalytischen Zersetzung einer empfindlichen Substanz kann durch Einführung der Probe direkt in die Ionenquelle unter Umgehung des Gasvorratsgefäßes in vielen Fällen abgeholfen werden¹, da sich so der nötige Mindestdampfdruck auf etwa 10^{-6} Torr senken läßt und somit eine Verdampfung bei viel tieferer Temperatur erfolgen kann. Die Probenzufuhr wird hierbei am besten über eine Vakuumschleuse vorgenommen²⁻¹⁰.

Bei Direkteinführverfahren wird eine Zersetzung der Probe vor Erreichen des Ionisationsraumes vermieden. Allerdings ist damit die Zersetzungsgefahr noch nicht beseitigt: In der Regel erleidet nämlich ein Molekül, ehe es ionisiert wird, in der Ionenquelle eine große Zahl von Wandstößen, wobei eine Übertragung von thermischer Energie von der Wand der Ionenquelle auf die Moleküle erfolgt, so daß diese bei Verwendung üblicher Analysenionenquellen erst ionisiert werden, wenn sie die Temperatur der Ionenquelle angenommen haben¹¹.

¹ a) *R. I. Reed*, *J. Chem. Soc. [London]* **1958**, 3432; b) *P. A. Finan* und *R. I. Reed*, *Nature [London]* **184**, 1866 (1959).

² *C. Brunnée*, *Z. Instrum.-Kde.* **68**, 97 (1960).

³ *K. Heyns* und *H. F. Grützmacher*, *Angew. Chem.* **74**, 387 (1962).

⁴ *G. Spitteller*, *C. Brunnée*, *K. Heyns* und *H. F. Grützmacher*, *Z. Naturforsch.* **17 b**, 856 (1962).

⁵ *G. Spitteller* und *M. Spitteller-Friedmann*, *Mh. Chem.* **94**, 742 (1963).

⁶ *J. F. Lynch*, *J. M. Wilson*, *H. Budzikiewicz* und *C. Djerassi*, *Experientia [Basel]* **19**, 211 (1963).

⁷ *K. Biemann*, *Mass Spectrometry*, New York, San Francisco, Toronto, London (1962), S. 33.

⁸ *R. I. Reed*, *Fuel* **39**, 341 (1960).

⁹ *A. L. Burlingame*, Massenspektrometriker-Tagung in Paris im September 1964.

¹⁰ *M. Barber*, *R. M. Elliott* und *T. O. Merren*, Massenspektrometriker-Tagung in Paris im September 1964.

¹¹ *A. Cassuto*, *Advances in Mass Spectrometry*, Vol. II, *R. M. Elliott* ed., Oxford, London, New York, Paris (1963), S. 301.

Bei Verwendung geheizter Ionenquellen — meist sind diese auch bei Direktzuführverfahren auf etwa 250° geheizt — kann es daher zu einer thermisch-katalytischen (die Wände der Ionenquelle sind aus Stahl) Zersetzung auch innerhalb der Ionenquelle kommen.

Es genügt also nicht, die Probe unzersetzt in die Ionenquelle zu bringen und dort zersetzungsfrei zu verflüchtigen, sondern es muß auch dafür Sorge getragen werden, daß nach Möglichkeit keine Zersetzung vor der Ionisation *innerhalb* der Ionenquelle eintritt, bzw. daß eventuell durch Wandstöße entstandene thermische und katalytische Umsetzungsprodukte der Probe nicht mehr ionisiert werden. Dieses Ziel läßt sich nicht allein dadurch erreichen, daß die Verdampfung der Substanz möglichst nahe dem ionisierenden Elektronenstrahl vorgenommen wird, so daß eine relativ große Zahl von Molekülen die Chance besitzt, noch vor dem Erleiden von Wandstößen ionisiert zu werden, weil nur ein kleiner Prozentsatz (etwa 1 0/100) der Moleküle bei einmaligem Kreuzen des Elektronenstrahles von Elektronen getroffen wird. Die überwiegende Mehrzahl der Moleküle kann den Elektronenstrahl unversehrt passieren und durch Stoß an gegenüberliegenden heißen Wandstellen der Ionenquelle Energie aufnehmen, so daß im Durchschnitt auch bei diesem Verfahren die meisten Moleküle erst nach mehrfachem Durchfliegen der Ionisierungszone, wenn sie bereits durch Wandstöße thermisch angeregt sind, von Elektronen getroffen werden. Es muß also versucht werden, eine zusätzliche thermische Anregung der Moleküle durch Stoß mit den Ionenquellenwänden zu unterbinden. Dieses Ziel läßt sich erreichen, wenn die Verdampfung der Probe vom *heißesten* Punkt des Systems erfolgt, so daß Moleküle bei etwaigen Wandstößen kinetische Energie an ihre *kältere* Umgebung abgeben. Dadurch wird erreicht, daß die Moleküle, die durch Wandstöße zu viel von ihrer kinetischen Energie verloren haben, an den kälteren Teilen der Ionenquelle niedergeschlagen werden und somit nicht mehr in die Ionisationszone gelangen können.

Die Verwendung kalter Ionenquellen ist also für die Untersuchung thermisch labiler Verbindungen oft eine wesentliche Voraussetzung zur Vermeidung von Zersetzungserscheinungen^{4, 5}. Die Verschmutzung der Quelle kann bei diesen Verfahren durch auswechselbare Ionisierungskästen weitgehend eingeschränkt werden.

Wir machten nun die Beobachtung, daß sich die Massenspektren, die wir auf diese Art erhalten, teilweise sehr stark von solchen unterscheiden, die von den gleichen Verbindungen mit Hilfe anderer Einföhrmethoden aufgenommen wurden. Insbesondere fiel uns auf, daß die Molekülionen-Spitzen von Vertretern gewisser Verbindungsklassen je nach den Aufnahmebedingungen sehr starke Intensitätsunterschiede

zeigen, während das Verhältnis der Bruchstücke im wesentlichen relativ unverändert blieb. Da dieses Verhalten auch sehr stabile Stoffe wie z. B. Kohlenwasserstoffe zeigten, konnte eine thermische Zersetzung ausgeschlossen werden. Die Größe der Intensitätsunterschiede der Molekülionenspitzen (Abb. 1) ließ sich auch nicht dadurch erklären, daß durch die Steuerung des Massendurchlaufes durch Änderung des Magnetfeldes in dem von uns verwendeten Gerät, einem Atlas CH 4 Massenspektrometer, geringere Massendiskriminierung eintritt als in Geräten, in denen der Massendurchlauf durch Änderung der Beschleunigungsspannung gesteuert wird und die zur Aufnahme der zum Vergleich herangezogenen Spektren benutzt wurden.

Eine Aufnahme der Massenspektren einer Anzahl von Verbindungen unter völlig gleichen Bedingungen, jedoch bei geänderten Ionenquellen-Temperaturen, zeigte, daß diese Intensitätsunterschiede durch die verschiedene Anregungsenergie der zur Ionisation gelangenden Moleküle verursacht werden. Ähnliche Beobachtungen über den Einfluß der Temperatur auf Massenspektren bei der Verwendung von Direkteinführverfahren wurden kürzlich von *Hürzeler* gemacht¹².

Die Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses der Ionen eines Massenspektrums von der Temperatur wurde schon wiederholt untersucht. *Fox* und *Hipple* konnten zeigen¹³, daß die Spitze des Molekülions im Massenspektrum des Isobutans im Vergleich zu den Spitzen der Bruchstückionen bei Herabsetzen der Ionenquellen-temp. von 180 auf 70° doppelte Intensität erreicht. Sie schlugen daher vor, diesen Effekt zur Messung der Ionenquellentemp. zu verwenden. *Stevenson*¹⁴ deutete die Beobachtung von *Fox* und *Hipple* dahingehend, daß bei höherer Temperatur zufolge der größeren thermischen Energie der Moleküle ihr Zerfall in Bruchstücke erleichtert wird. Eine Abhängigkeit des Temperatureffektes von der Art der untersuchten Verbindung wurde von *Berry*¹⁵ festgestellt: Er fand, daß bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen der Einfluß der Temp. viel geringer ist als bei gesättigten Verbindungen gleicher Kohlenstoffzahl. Im Zuge von Untersuchungen über Gasreaktionen bei hoher Temperaturen beschäftigten sich *Osberghaus* und *Taubert*¹⁶ sowie *Ehrhardt* und *Osberghaus*¹⁷ sehr eingehend mit der Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Massenspektren von Pentanen, Hexanen und Heptanen. Ihre Messungen wurden allerdings in Bereichen zwischen 200 und 600°, die bereits für die Untersuchung der meisten organischen Moleküle zu hoch liegen, durchgeführt. Eine relativ geringe Temperaturabhängigkeit wurde bei einfachen Molekülen, wie Cl₂, O₂ und Methylhalogeniden¹⁸, und Edelgasen¹¹ festgestellt. Der Temperatur-

¹² Dr. H. *Hürzeler*, Ciba A. G. Basel, private Mitteilung.

¹³ R. E. *Fox* und J. A. *Hipple*, J. Chem. Phys. **15**, 208 (1947).

¹⁴ D. P. *Stevenson*, J. Chem. Phys. **17**, 101 (1949).

¹⁵ C. E. *Berry*, J. Chem. Phys. **17**, 1164 (1949).

¹⁶ O. *Osberghaus* und R. *Taubert*, Z. physik. Chem. **4**, (N. F.) 264 (1955).

¹⁷ H. *Ehrhardt* und O. *Osberghaus*, Z. Naturforsch. **13 a**, 16 (1958).

¹⁸ M. *Momigny*, Konferenz über Massenspektrometrie, Liège 1963.

einfluß auf die Massenspektren spielte auch bei Diskussionen über die Gültigkeit und Anwendbarkeit der statistischen Theorie der Massenspektren eine wichtige Rolle^{19, 20}.

Obwohl diese Untersuchungen zeigten, daß der Einfluß der Temperatur mit zunehmendem Molekulargewicht ansteigt^{15, 17}, konnten offenbar wegen des Fehlens geeigneter Einführsysteme für schwerer flüchtige Stoffe bisher keine Daten über die Temperaturabhängigkeit höher molekularer Verbindungen erhalten werden. Auch war das praktische Interesse an Untersuchungen über den Temperatureffekt gering, weil seine Ausschaltung durch Einführung thermostatisierter Ionenquellen ohne Schwierigkeiten gelang und damit die für die quantitative Analyse von Massenspektren (die bis vor kurzem noch die dominierende Rolle spielte) wichtigste Forderung, absolute Reproduzierbarkeit der Spektren, erfüllt wurde.

Bei Verwendung von Direkteinlaß-Systemen, durch die die Aufnahme von Spektren schwer flüchtiger organischer Verbindungen oft überhaupt erst ermöglicht wird, kann die Ionenquellentemperatur in weiten Grenzen schwanken. Nach unseren ersten Beobachtungen über die verschieden starke Intensität von Molekülionen-Spitzen in Spektren, die von höhermolekularen organischen Verbindungen bei unterschiedlichen Ionenquellentemperaturen aufgenommen wurden, schien uns die Kenntnis der Zusammenhänge zwischen Struktur, Temperatur und Massenspektrum einer Verbindung selbst für eine nur qualitative Auswertung des Spektrums von Bedeutung.

Für Vergleichsuntersuchungen waren natürlich nur solche Verbindungen geeignet, bei denen wir auch bei Verwendung höherer Verdampfungstemperaturen eine mögliche thermische Zersetzung ausschließen konnten. Wir wählten daher für die Vergleichsmessungen eine Reihe von verschiedenen Kohlenwasserstoffen.

Entgegen der bisher gültigen Ansicht, daß die Intensität der Molekülionen-Spitzen geradkettiger aliphatischer Kohlenwasserstoffe mit steigendem Molekulargewicht sehr rasch abnimmt, machten wir die Feststellung, daß selbst im Massenspektrum des *n*-Triacontans, C₃₀H₆₂*, die Spitze des Molekülions noch eine Intensität von 86% der Basispitze erreicht; wenn das Spektrum bei einer Ionenquellentemperatur von etwa 70° aufgenommen wird (Abb. 1a). Dem gegenübergestellt, ist in Abb. 1b das Massenspektrum der gleichen Verbindung, diesmal nach den im *API*-Katalog enthaltenen Daten gezeichnet. Das *API*-Spektrum wurde bei 340° mit einem Gerät, bei dem der Massendurchlauf durch

* Für die Überlassung von Vergleichsproben verschiedener Kohlenwasserstoffe sind wir Herrn Dr. L. Dolejš, Prag, sehr zu Dank verpflichtet.

¹⁹ H. Ehrhardt und O. Osberghaus, Z. Naturforsch. **15 a**, 575 (1960).

²⁰ B. Steiner, C. Giese und M. G. Inghram, J. chem. Phys. **34**, 189 (1961).

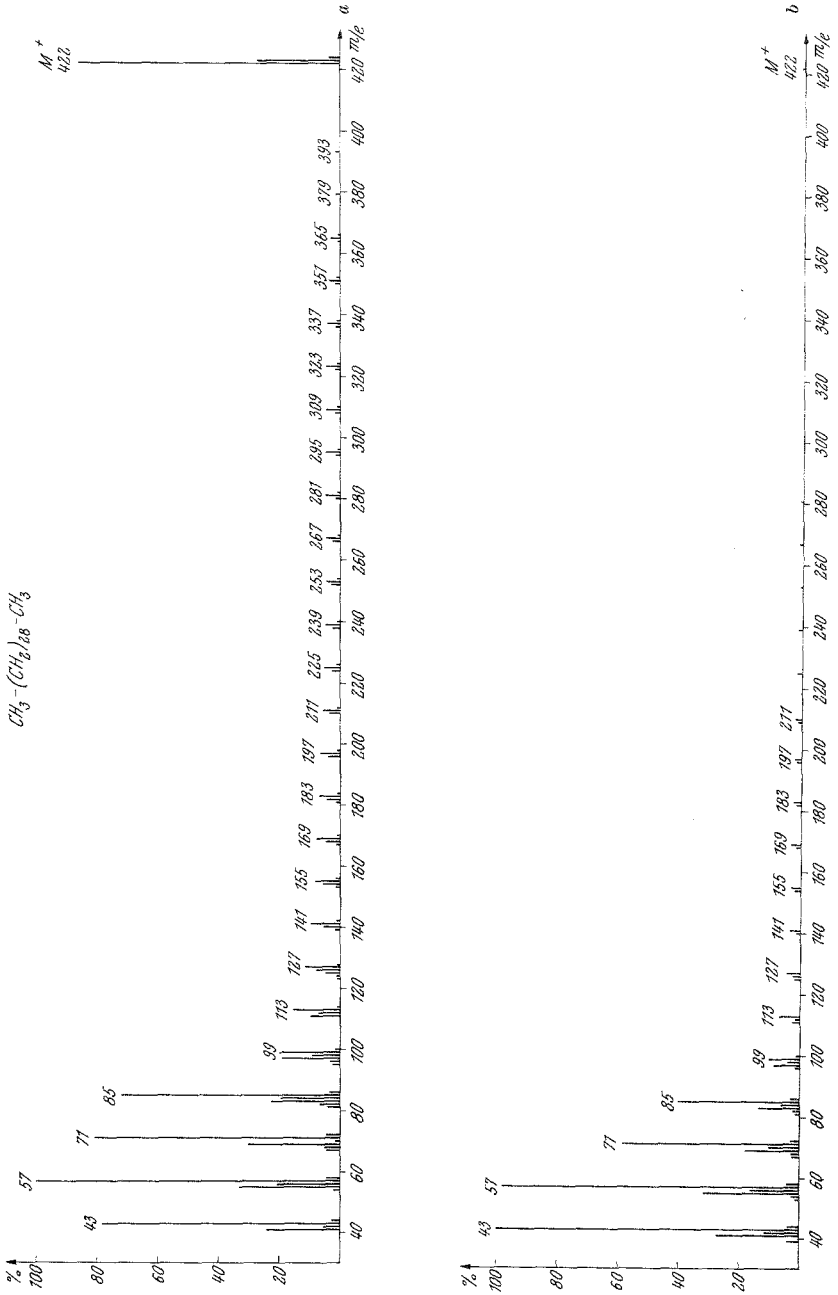


Abb. 1.

Änderung der Ionenbeschleunigungsspannung gesteuert wird, aufgenommen, so daß dadurch der Temperatureffekt durch den gerätbedingten Massendiskriminierungseffekt noch verstärkt wird. Auch unter Abzug des gerätbedingten Diskriminierungseffektes, der etwa eine vierfache Vergrößerung der Intensität des Moleküliions gegenüber Ionen im untersten Massenbereich bewirken kann, ist der beobachtete Intensitätsunterschied im Ausmaß von 1 : 150 so stark, daß er auch für qualitative Untersuchungen nicht mehr vernachlässigt werden darf. Daraus läßt sich ableiten, daß die Bruchstückbildung bei geradkettigen gesättigten Kohlenwasserstoffen sehr stark von dem *thermischen* Energieinhalt, den die Moleküle noch vor der *Ionisation* haben, beeinflußt wird.

Noch viel stärker kommt der Temperatureffekt bei gesättigten verzweigten Kohlenwasserstoffen zur Geltung: Die Spitzen der Moleküliionen in den bei etwa 70° aufgenommenen Spektren verschiedener verzweigter Isomerer der Bruttoformel $C_{30}H_{62}$ zeigen gegenüber den im *API*-Katalog veröffentlichten Werten eine bis zu 300mal größere Intensität. Die Moleküliionen verzweigter gesättigter Kohlenwasserstoffe sind daher im Gegensatz zu der früher vertretenen Ansicht ohne weiteres erkennbar, wenn die Spektren bei genügend tiefer Temperatur aufgenommen werden.

Dagegen ist der Einfluß der Temperatur auf die Massenspektren alicyclischer Verbindungen viel geringer: So ist, wenn das Massenspektrum des Cholestans bei 70° aufgenommen wird, die Spitze des Moleküliions ungefähr 5mal intensitätsstärker, als die des Ions bei $M-15$. Im entsprechenden *API*-Spektrum zeigt dagegen die Moleküliion-Spitze zu der bei $M-15$ ein Intensitätsverhältnis von 5 : 4. Da in einem Bereich von 15 Masseneinheiten gerätbedingte Diskriminierungseffekte vernachlässigt werden können, ergibt sich daraus, daß in diesem Fall der Temperatureffekt eine Vergrößerung der Intensität des Moleküliions in dem bei tieferer Temperatur aufgenommenen Spektrum auf den vierfachen Wert des bei einer Temperatur von 374° erhaltenen *API*-Spektrums verursacht (Abb. 2a und 2b).

Bei aromatischen Verbindungen schließlich ist der Temperatureffekt noch kleiner. Die Erklärung für dieses unterschiedliche Verhalten sehen wir darin, daß die Intensität, mit der ein bestimmtes Ion im Massenspektrum angezeigt wird, von zwei Faktoren abhängig ist: seiner Bildungs- und seiner Zerfallswahrscheinlichkeit²¹.

Die Energiemenge, die zur Bildung des Moleküliions eines gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffs benötigt wird, ist, weil eine Ionisierung nur unter Entfernung eines σ -Elektrons möglich ist, verhältnismäßig groß. Zur Spaltung des Moleküliions ist demgegenüber nur ein relativ

²¹ G. Spitteller und M. Spitteller-Friedmann, *Angew. Chem.*, im Druck.

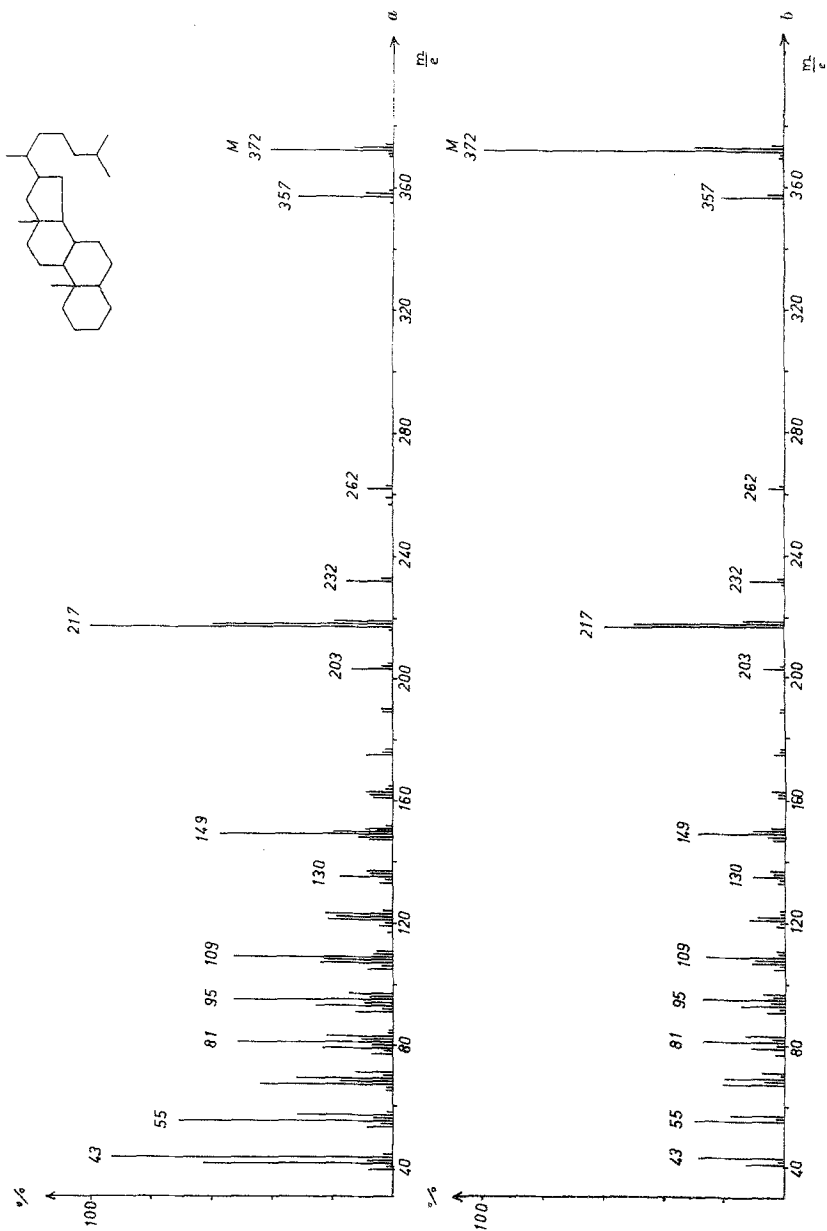


Abb. 2a: Massenspektrum des Cholestans (API Nr. 1000), aufgenommen mit einem CEC 21-108-Gerät (Massendurchlauf durch Änderung der Ionenbeschleunigungsspannung geregelt), Temp. der Ionenquelle 374°, Elektronenbeschleunigungsenergie 70 eV*

Abb. 2b. Massenspektrum der gleichen Verbindung, diesmal aber mit einem Atlas CH 4 Massenspektrometer* aufgenommen. Die Probe wurde mit Hilfe einer Vakuumerschleife in die etwa 70° heiße Ionenquelle eingebracht. Elektronenbeschleunigungsenergie 70 eV*

* Korrektur: Statt 130 lies 135.

geringer zusätzlicher Energiebetrag erforderlich. Dieser zusätzliche Energiebetrag ist um so kleiner, je stabiler die durch etwaige Spaltungsreaktionen entstehenden Bruchstücke sind, weil in diesem Fall der zur Spaltung nötige Energieaufwand eine teilweise Kompensation durch den Gewinn an Stabilisierungsenergie erfährt.

Aus den Molekülonen geradkettiger gesättigter Kohlenwasserstoffe können zunächst nur primäre Carboniumionen entstehen, während in ihren verzweigten Isomeren die Bildung sekundärer und tertiärer Carboniumionen möglich ist. Da diese an Stabilität die von primären übertreffen, erfordert der Zerfall der Molekülonen verzweigter gesättigter Kohlenwasserstoffe weniger Energie als der geradkettiger Isomere.

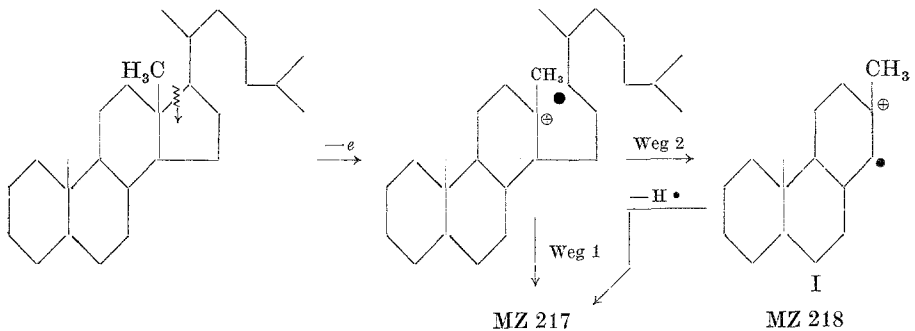
In aliphatischen Kohlenwasserstoffen reicht die bei erhöhter Temperatur in den Molekülen vorhandene Energie bereits zu einer Spaltung aus. Da aber für Zerfallsreaktionen verzweigter Kohlenwasserstoffe weniger Energie nötig ist als zur Spaltung geradkettiger Isomere, werden im Durchschnitt mehr Moleküle eine für ihren Zerfall ausreichende thermische Energie besitzen, so daß hier der Temperatureffekt eine größere Rolle als bei geradkettigen Verbindungen spielt.

In alicyclischen Verbindungen wird eine Spaltung an Bindungen, die von Kohlenstoffatomen ausgehen, welche zwei Ringen gemeinsam angehören, wegen der Bildung stabiler Carboniumionen sehr begünstigt sein. Zur Bildung eines Spaltstückes aus diesen primären Ionen, deren Bildung ungefähr gleich viel Energie benötigt wie die Spaltung eines verzweigten gesättigten Kohlenwasserstoffes, ist aber noch der Bruch einer weiteren Bindung erforderlich: Da hierfür ein zusätzlicher Energiebetrag aufgebracht werden muß, reicht im allgemeinen die im Molekül vorhandene thermische Energie zur Fragmentbildung nicht aus. Daher tritt der Temperatureffekt bei alicyclischen Verbindungen weniger in Erscheinung.

In aromatischen Verbindungen ist eine Ionisierung gegenüber aliphatischen Kohlenwasserstoffen sehr erleichtert, da sie unter Abspaltung reichlich vorhandener π -Elektronen vor sich gehen kann. Wegen der hohen Stabilität der Molekülonen aromatischer Verbindungen genügt die übliche thermische Anregung der Moleküle noch nicht für Spaltungsreaktionen, so daß in diesem Fall thermische Effekte nicht ins Gewicht fallen.

Das Massenspektrum des Cholestans zeigt auch in bezug auf die Intensitätswerte einiger Bruchstücke eine bemerkenswerte Temperaturabhängigkeit: Mit steigender Temperatur nimmt die Intensität der Spitze des Ions der MZ 217 gegenüber der der MZ 218 ständig zu. Wir deuten diesen Effekt so, daß primär aus dem Molekülion ein Bruchstück I (MZ 218) entsteht, aus dem dann ein Wasserstoffatom abgespalten wird, so daß schließlich ein Fragment der MZ 217 resultiert. Für diesen Prozeß

spricht auch das Auftreten einer „metastabilen Spitze“ bei der MZ 216. Damit scheint nachgewiesen, daß das Bruchstück der MZ 217, das bei der Deutung der Massenspektren unsubstituierter Steroide eine gewisse Rolle spielt, entgegen früheren Annahmen nicht in einem einstufigen



Prozeß, sondern — zumindest teilweise — über das Ion der MZ 218 als Zwischenprodukt gebildet wird.

Wie dieses Beispiel zeigt, kann also die Aufnahme eines Massenspektrums bei verschiedenen Ionenquellentemperaturen zur Klärung massenspektrometrischer Abbaureaktionen beitragen.

Sehr starken Einfluß scheint die Temperatur auch bei Umlagerungsreaktionen, in die Wasserstoffatome verwickelt sind, zu haben. Untersuchungen hierüber sind in Gange.

Die Messung der Massenspektren höhermolekularer Verbindungen bei verschiedenen Temperaturen könnte eine Möglichkeit bieten, Daten für die Berechnung der zur Bruchstückbildung nötigen Energien zu erhalten.

Für die Beistellung des Gerätes, wodurch die Ausführung unserer Arbeiten ermöglicht wurde, danken wir dem Österreichischen Forschungsrat.