

**Unterscheidung einiger isomerer Kohlenwasserstoffe
durch Registrierung der metastabilen Ionen
im Massenspektrometer**

Peter Krenmayr*, Franz Kšica und Kurt Varmuza

Institut für Allgemeine Chemie, Technische Universität Wien,
A-1060 Wien, Österreich

(Eingegangen 15. November 1977. Angenommen 13. Dezember 1977)

*Differentiation of Some Isomeric Hydrocarbons by Registering the Metastable Ions
in a Mass Spectrometer*

Some isomeric hydrocarbons with nearly identical mass spectra show significant differences in the spectra of neutral fragments, these spectra being determined by measuring the decompositions of metastable ions.

Einleitung

Isomere organische Verbindungen zeigen manchmal fast identische Massenspektren. In solchen Fällen kann es gelingen, durch Aufnahme von IKE-Spektren eine Unterscheidung herbeizuführen¹. Metastabile Ionen haben eine durchschnittlich geringere Energie als instabile Ionen; ihre Zerfälle spiegeln daher kleine Strukturunterschiede stärker wider. Auch die Übergangssignale ausgewählter metastabiler Ionen ermöglichen in vielen Fällen die Unterscheidung isomerer Verbindungen³⁻¹⁰: Durch Messen der Übergangssignale kann man Unterschiede in den Zerfallsmechanismen finden, die in den normalen Massenspektren durch Überlagerung verschiedener Zerfallsreaktionen überdeckt werden. Eine möglichst vollständige Erfassung aller metastabiler Ionen erlaubt oft eine Analyse der Zerfallsvorgänge und eine Unterscheidung isomerer Verbindungen^{2,3,11}. Zum Beispiel konnte Schönfeld³ auf diese Weise für den Zerfall von Anthracen und Phenanthren, deren Massenspektren nahezu identisch sind, signifikante Unterschiede nachweisen.

In der vorliegenden Arbeit wurden folgende Isomerenpaare untersucht:

- 2-Methylpentan/2,3-Dimethylbutan;
- n*-Heptan/3-Methylhexan;
- 2,2-Dimethylpentan/2,2,3-Trimethylbutan.

Jedes dieser Isomerenpaare zeigt zwei praktisch identische Massenspektren. Mit Hilfe eines konventionellen doppelfokussierenden Massenspektrometers wurde versucht, die Übergangssignale metastabiler Ionen möglichst vollständig zu erfassen. Aus den erhaltenen Daten wurden die von *Schönfeld*² eingeführten „Spektren der Neutralbruchstücke“ berechnet. Diese Spektren erhält man, wenn man die Intensitäten aller Übergangssignale addiert, die der Abspaltung von Neutralbruchstücken gleicher Masse entsprechen. Die Summe dieser Intensitäten ergibt die Höhe des Peaks, der bei der Masse des betreffenden Neutralbruchstückes auftritt. *Schönfeld* ermittelte die Spektren der Neutralbruchstücke für eine große Anzahl organischer Verbindungen und fand für Anthracen und Phenanthren deutliche Unterschiede.

In der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, ob sich bei den oben genannten isomeren Verbindungen Unterschiede in den Neutralbruchstückspektren zeigen. Dabei wurde nicht daran gedacht, solche Unterschiede für analytische Zwecke auszunützen, sondern es sollte gezeigt werden, wie sich feine Strukturunterschiede in den Zerfällen metastabiler Ionen widerspiegeln.

Experimentelles

Die Messungen wurden an einem Massenspektrometer SM 1-B der Fa. Varian MAT durchgeführt. Der Nachweis metastabiler Ionen erfolgte durch Scan der Beschleunigungsspannung. Die Übergangssignale wurden elektrisch registriert und mit Hilfe eines x-y-Schreibers aufgezeichnet. Die Messungen wurden im Abstand von einigen Wochen wiederholt.

Die Auswertung der großen Zahl von Meßwerten erfolgte mit einem Fortranprogramm auf einer CYBER 74 der Fa. CDC im Rechenzentrum der Technischen Universität Wien. Aus den Werten für die Peakhöhe und für die Beschleunigungsspannung wurden zunächst die auf die Summe aller Übergänge normierten Intensitäten der Übergangssignale und die Massenzahlen der metastabilen Ionen ermittelt, dann wurden die Neutralbruchstückspektren berechnet. Pro Verbindung wurden 100—140 Übergangssignale berücksichtigt. Zerfälle, bei denen das Massenverhältnis von Mutter- und Tochter-Ion größer als 3,5 ist, konnten nicht registriert werden.

Die Meßbedingungen waren: Elektronenenergie: 70 eV; Temperatur in der Ionenquelle: 180 °C; Druck in der Ionenquelle: 10^{-5} Torr; Druck in der feldfreien Zone: $2 \cdot 10^{-6}$ Torr. Die untersuchten Substanzen waren im Handel

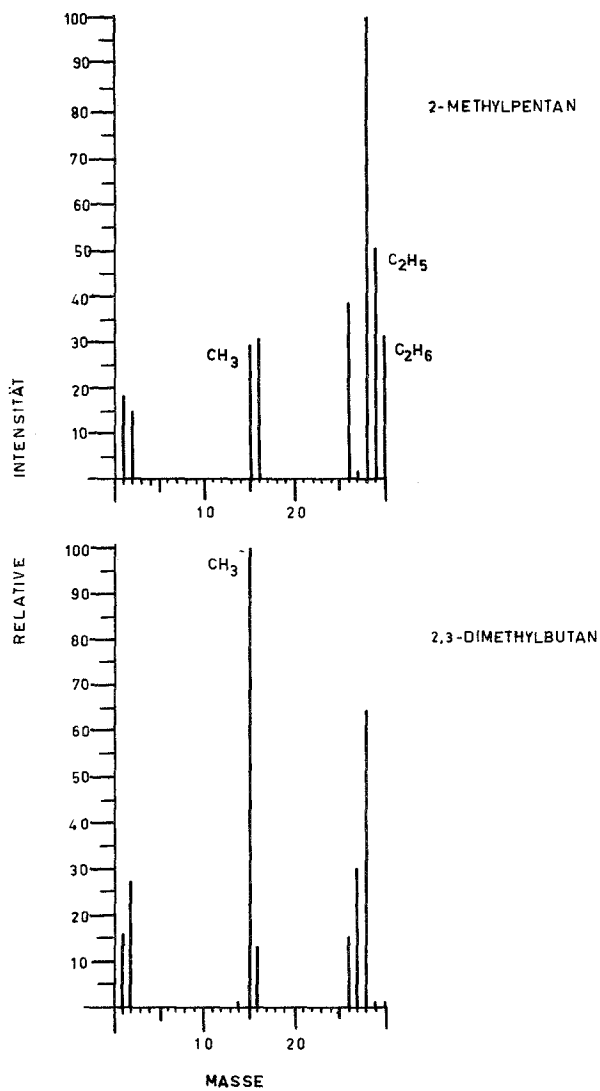


Abb. 1. Neutralbruchstück-Spektren von 2-Methylpentan und 2,3-Dimethylbutan

erhältlich. Ihre Reinheit lag zwischen 95 und 99,9% (gaschromatographisch bestimmt).

Aus Meßreihen, die zu verschiedenen Zeiten aufgenommen worden waren, wurden Neutralbruchstückspektren erhalten, deren Peakhöhen bis zu ± 50 Relativprozent schwankten. Ursache für diese Schwankungen ist die lange

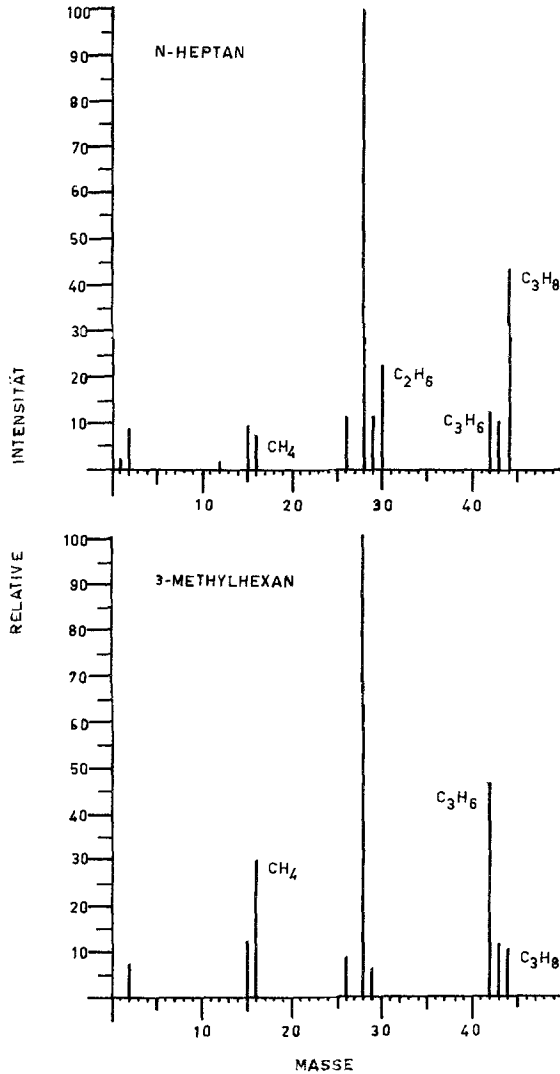


Abb. 2. Neutralbruchstück-Spektren von *n*-Heptan und 3-Methylhexan

Zeitdauer, die bei dem beschriebenen Verfahren für die Aufnahme einer Meßreihe erforderlich ist. Die Potentialverhältnisse in der Ionenquelle können sich während dieser Zeit geringfügig ändern. Trotz der mangelnden Genauigkeit einzelner Neutralbruchstückspektren sind die im folgenden angeführten Unterschiede zwischen den Spektren isomerer Verbindungen eindeutig reproduzierbar.

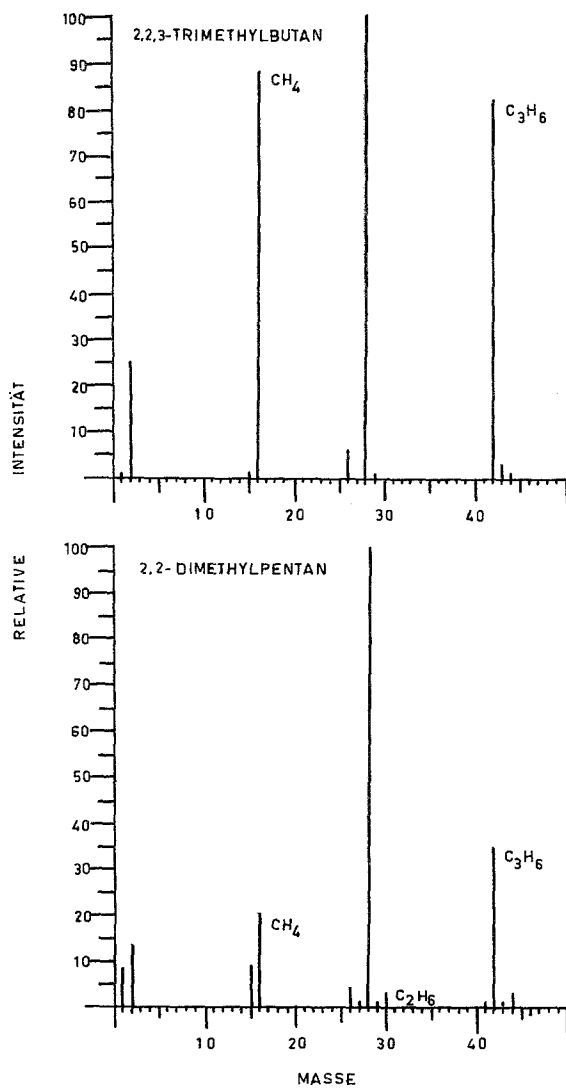


Abb. 3. Neutralbruchstück-Spektren von 2,2,3-Trimethylbutan und 2,2-Dimethylpentan

Ergebnisse

In den Neutralbruchstückspektren der untersuchten Isomerenpaare zeigen sich deutlich einige charakteristische Züge, die auf eine unterschiedliche Fragmentierung hinweisen. In Abb. 1—3 sind die

Spektren isomerer Verbindungen einander gegenübergestellt. Die abgebildeten Spektren sind durch Mittelung aus je 2—8 Aufnahmen erhalten worden; sie sind auf den jeweils höchsten Peak normiert.

Bei 2,3-Dimethylbutan ist eine stärkere Methyl-Abspaltung zu beobachten als bei dem isomeren 2-Methylpentan. Hingegen ist die Abspaltung von Ethyl und Ethan bei 2,3-Dimethylbutan geringer. Diese Verhältnisse stehen in Einklang mit der Struktur der Verbindungen und eine Überprüfung der Übergangssignale zeigt auch, daß die betreffenden Peaks zum größten Teil auf Zerfälle metastabiler Molekül-Ionen zurückzuführen sind; schon *McLafferty* und *Bryce*⁴ verwendeten die Übergangssignale für die Methyl- und Ethyl-Abspaltung aus dem Molekül-Ion zur Unterscheidung der beiden Isomeren.

Bei den beiden Paaren isomerer Heptane zeigt jeweils der stärker verzweigte Kohlenwasserstoff die häufigere Methan-Abspaltung, wobei diese Reaktion nicht vom Molekül-Ion, sondern von verschiedenen Fragment-Ionen ausgeht. Weiters findet man in beiden Fällen — wie bei den Hexanen — beim weniger verzweigten Kohlenwasserstoff eine stärkere Ethan-Abspaltung aus dem Molekül-Ion. Bei beiden Paaren der isomeren Heptane zeigt der stärker verzweigte Kohlenwasserstoff die häufigere Propen-Abspaltung, die zum größten Teil vom Hexyl-Ion ausgeht. Beim unverzweigten Heptan überwiegt die Propan-Abspaltung (aus dem Molekül-Ion) gegenüber der Propen-Abspaltung, beim 3-Methylhexan verhält es sich umgekehrt. Bei allen verzweigten Heptanen leisten die metastabilen Hexyl-Ionen den größten Beitrag zu den Spektren der Übergangssignale, obwohl Ionen dieser Masse im normalen Massenspektrum nur sehr geringe Häufigkeit haben. Die Bildung der Hexyl-Ionen (CH_3 -Abspaltung) konkurriert mit energetisch günstigeren Zerfallsreaktionen des Molekül-Ions, so daß diese Ionen im Durchschnitt eine hohe Energie besitzen.

Dank

Herrn Prof. Dr. *A. Maschka* danken wir für die freundliche Unterstützung dieser Arbeit und Herrn Ing. *J. Dolezal* für seine tatkräftige technische Hilfe.

Die Mittel zum Ankauf des Massenspektrometers Varian MAT SM 1-B wurden der Technischen Universität Wien von der Oesterreichischen Nationalbank zur Verfügung gestellt.

Literatur

- ¹ *R. G. Cooks, J. H. Beynon, R. M. Caprioli* und *G. R. Lester*, *Metastable Ions*, S. 174—178. Amsterdam-London-New York: Elsevier. 1973.
- ² *W. Schönfeld*, Dissertation, Dortmund, 1974; *W. Schönfeld*, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **16**, 281 (1975).
- ³ *W. Schönfeld*, *Org. Mass Spectrom.* **10**, 321 (1975).

- ⁴ *F. W. McLafferty* und *T. A. Bryce*, Chem. Comm. **1967**, 1215.
- ⁵ *G. G. Wanless* und *G. A. Glock, jr.*, Anal. Chem. **39**, 2 (1967).
- ⁶ *J. L. Franklin* und *S. R. Carroll*, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 5940 (1969).
- ⁷ *J. L. Holmes*, Org. Mass Spectrom. **8**, 247 (1974).
- ⁸ *D. H. Smith*, *C. Djerassi*, *K. H. Maurer* und *U. Rapp*, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 3482 (1974).
- ⁹ *A. Maquestiau*, *Y. Van Haverbeke*, *R. Flammang* und *R. G. Cooks*, Org. Mass Spectrom. **10**, 946 (1975).
- ¹⁰ *J. Gallegos*, Anal. Chem. **48**, 1348 (1976).
- ¹¹ *N. R. Daly*, *A. McCormick* und *R. E. Powell*, Org. Mass Spectrom. **1**, 167 (1968).