



Fragmentierungs-Reaktionen - 1

Weil nicht alle Bindungen in einem Molekül gleich fest sind, verlaufen Fragmentierungen nicht regellos und zufällig, sondern meist nach einem bestimmten Muster, das von der Struktur des Moleküls abhängt. Man bedenke zudem, dass – zumindest bei der Elektronenstoss-Ionisierung – die gebildeten Ionen eine hohe kinetische Energie übertragen bekommen, die über alle Bindungen des Moleküls verteilt wird, also hochangeregte Schwingungszustände erzeugt, die bei schwächeren Bindungen die Spaltung provozieren.

Fragmentierungen finden immer dann leicht statt, wenn sich dabei ein stabiles (Radikal-)Kation bilden kann (Möglichkeit der Ladungsdelokalisation) und/oder wenn das abgespaltene Neutralteilchen sehr stabil ist,

z.B. $\text{HC}\equiv\text{N}$, $\text{HC}\equiv\text{CH}$, $\text{C}\equiv\text{O}$, $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$, N_2 etc.).

Die Kenntnis dieser Besonderheiten erlaubt eine Interpretation des Fragmentierungs-Mechanismus' und gibt damit wertvolle Strukturhinweise.

Die Reaktionen unterscheiden sich erheblich von dem, was der Chemiker von der konventionellen Chemie in Lösung her kennt.

Zum einen handelt es sich nicht um Reaktionen von Neutramolekülen; vielmehr ist es Ionenchemie in der Gasphase.

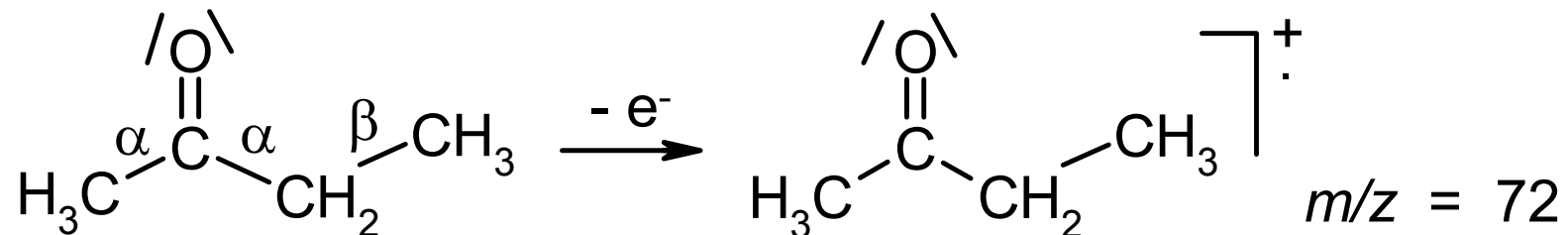
Zum anderen befinden sich diese Ionen im Vakuum als weitgehend isolierte Moleküle. Es gibt also kein Lösungsmittel, dessen Anwesenheit bekanntlich viele Reaktionen erheblich beeinflusst.

Am Beispiel der einfachsten Fragmentierung – der α -Spaltung – sind im folgenden die Konventionen für die verschiedenen Schreibweisen bei der Niederlegung der Fragmentierungsreaktionen dargestellt.

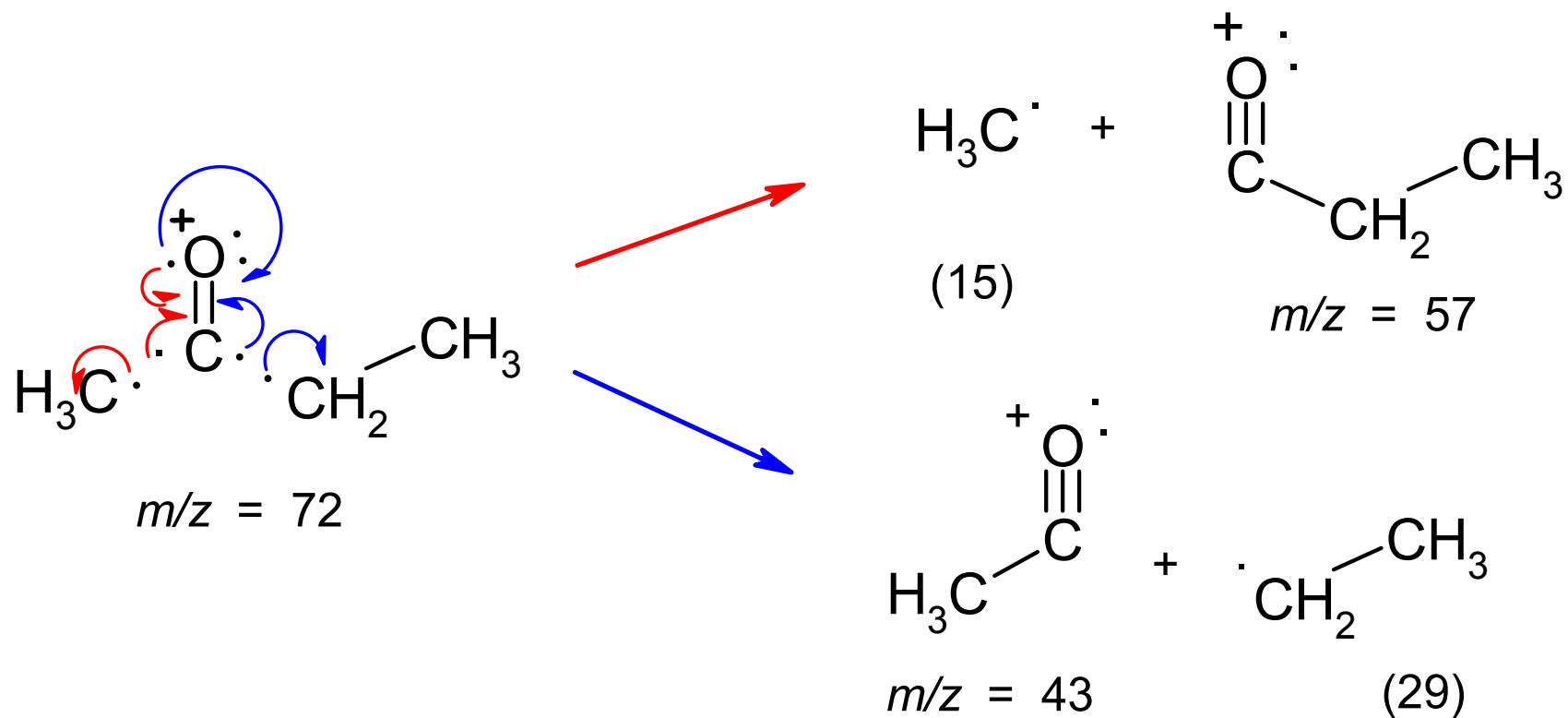
α -Spaltung

α -Spaltungen finden bevorzugt an der α -Bindung relativ zu einem X-C-Fragment statt, wenn X ein Heteroatom oder eine C=Z-Gruppe ist (Z = O, N).

Besonders prominent ist die α -Spaltung von Ketonen:

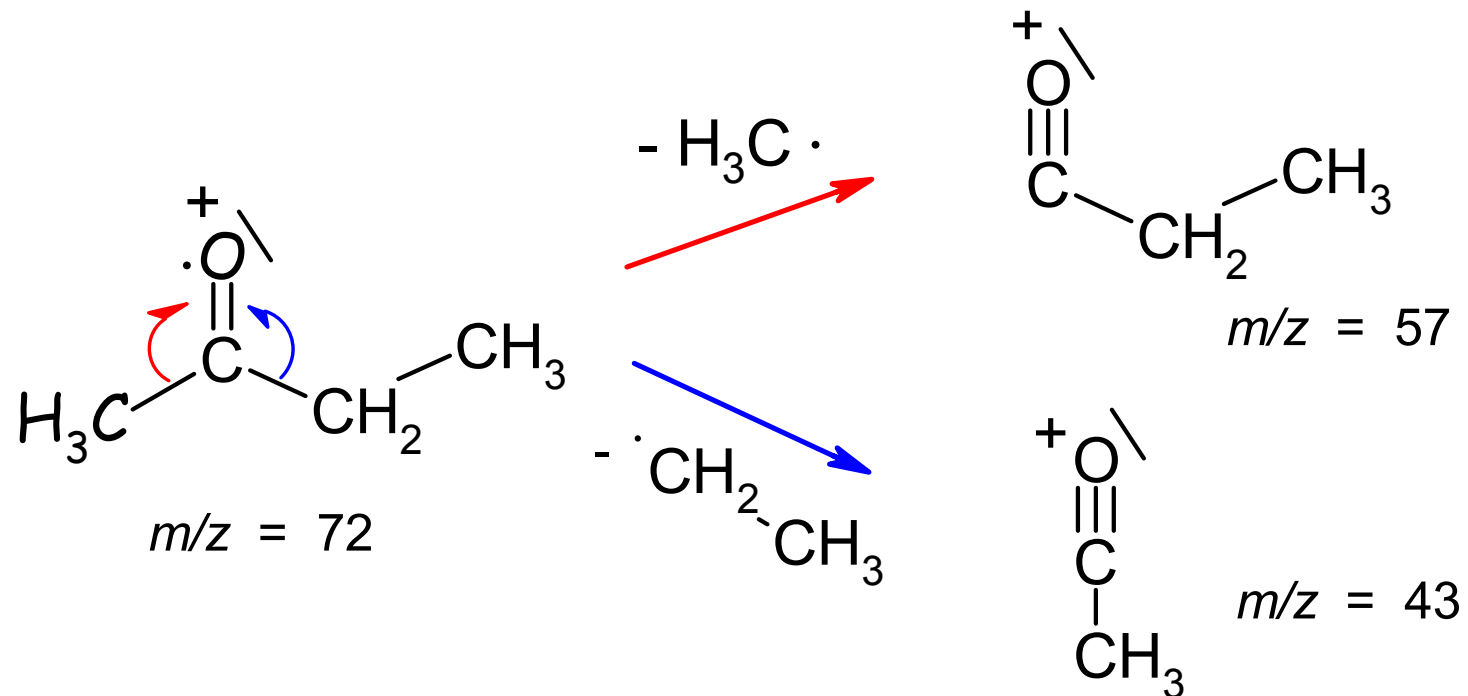


Die Schreibweise rechts soll andeuten, daß es sich um ein Radikalkation handelt, bei dem man sich über die Position der Ladung und des einsamen Elektronenpaares noch nicht festlegen will. Wir können jedoch als gesichert annehmen, dass das einsame Elektronenpaar sich im energetisch höchstgelegenen n-Orbital des Carbonylsauerstoffs befindet. Daher wollen wir eine etwas ausführlichere Schreibweise benutzen:

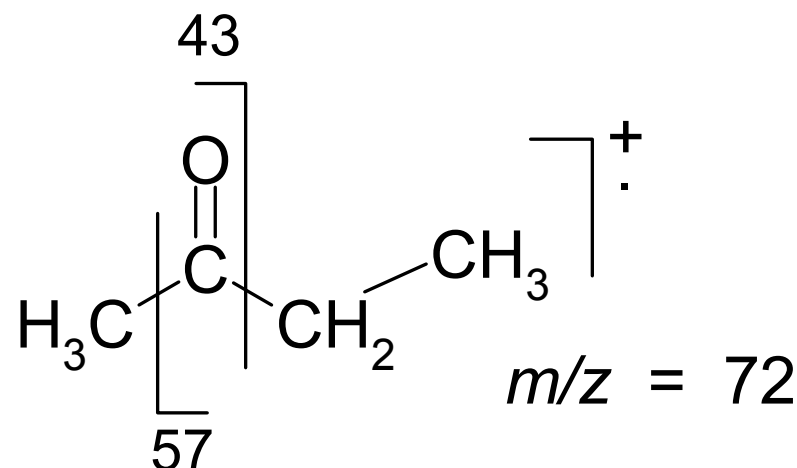


Die „Halbpfeile“ werden „Fischhaken“ (fish-hooks) genannt und sollen die homolytische Spaltung der Bindung symbolisieren.

Für eine verkürzte Schreibweise ist pro Bindung nur ein einziger Fischhaken erforderlich; der jeweils andere ergibt sich dann von selbst:



Eine noch rationellere Darstellungsart beschränkt sich auf die Massenangabe der möglichen Zerfallsprodukte aus dem Molekül; man kann dann sogar auf die Bezeichnung des ionischen Charakters verzichten:



Der waagerechte Teil des Strichs weist auf denjenigen Molekülteil, in dem die positive Ladung nach dem Zerfall verbleibt.



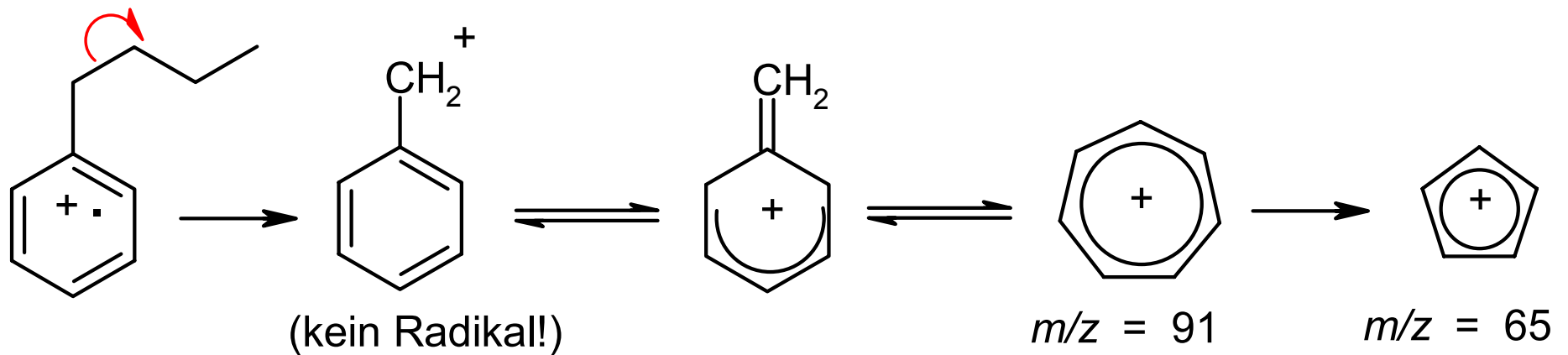
Man beachte:

Molekülonen ohne Stickstoff sind immer geradzahlig (siehe Stickstoff-Regel; oben). Bruchstücke (Fragment-Ionen) sind dann immer ungeradzahlig, wenn sie durch den Bruch einer einzigen Bindung (Homolyse, α -Spaltung) entstehen.

Ist das Molekül-Ion aber ungeradzahlig, so kann das Fragment-Ion geradzahlig oder ungeradzahlig sein, je nachdem, ob sich die Ladung und das Stickstoffatom im gleichen Fragment befinden oder nicht.

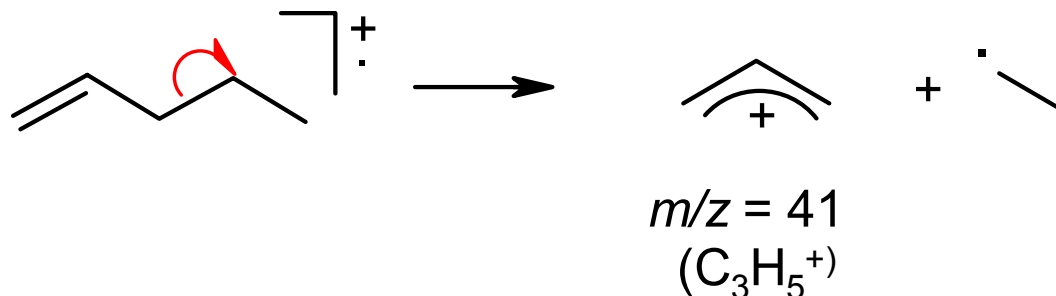
Benzyl- und Allyl-Spaltung

Bei Benzylverbindungen wird bevorzugt diejenige Bindung gespalten, die zu Benzylkationen führt, denn diese können sich unter Zugewinn der Aromatisierungsenergie zu Tropylium-Kationen umlagern ($m/z = 91$).



Meist verliert dieses Ion dann noch Ethen, sodass auch noch das Cyclopentadienyl-Kation ($m/z = 65$) beobachtet wird.

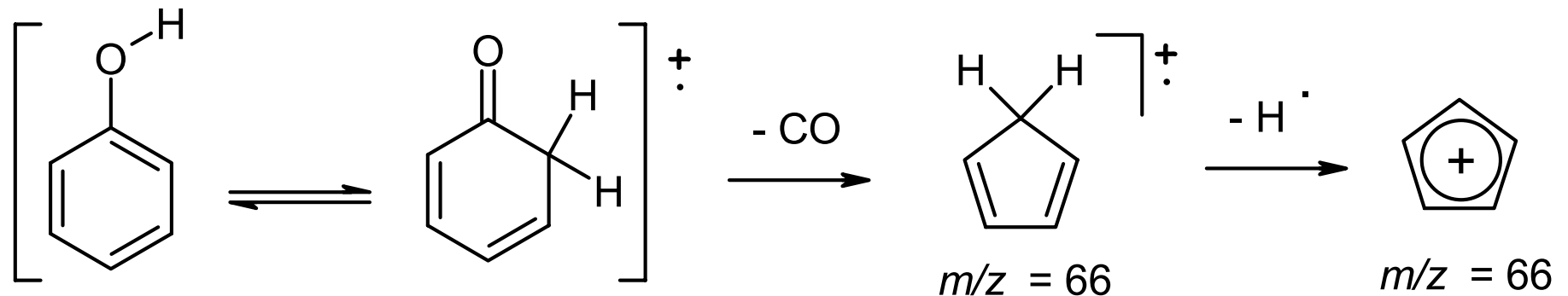
Analog sind Allylkationen recht stabil, weil auch hier eine Ladungsdelokalisierung möglich ist:



CO-Verlust

Sauerstoffhaltige Moleküle sind sehr häufig befähigt, CO abzuspalten. Ganz besonders trifft dies zu, wenn schon eine Carbonylgruppe vorgebildet ist. So kann z.B. ein Benzoesäureester zunächst in einer α -Spaltung ein Benzoyl-Kation bilden, das dann sehr leicht zum Phenyl-Kation abreagiert:

Sehr wichtig ist auch die entsprechende Reaktion von Phenolen:



Hierbei wird sogar noch die an sich sehr selten zu beobachtende Abspaltung eines hochenergetischen Wasserstoffatoms gesehen. Dies ist nur dann möglich, wenn das aus diesem Prozess entstehende Kation besonders viel Energie gewinnt. In diesem Fall ist dies wegen der Ausbildung eines resonanzstabilisierten Cyclopentadienyl-Kations gegeben.

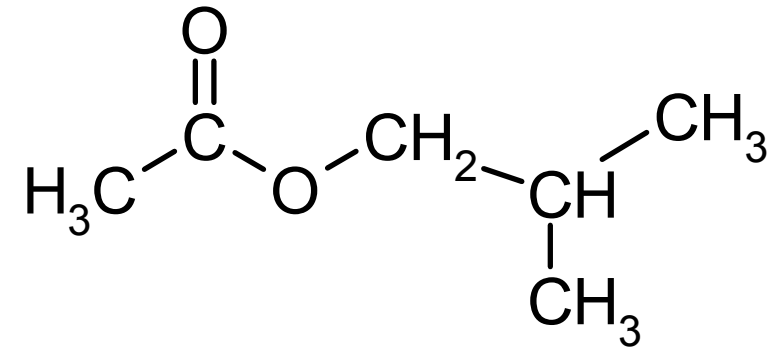


Außer $C\equiv O$ können Moleküle auch noch andere Neutralteilchen abspalten, wenn diese sehr stabil sind, denn dann ist die Reaktion mit einem erheblichen Energiegewinn verbunden. Oft ist dies der Fall, wenn sie Mehrfachbindungen tragen, wozu auch kumulierte Doppelbindungen gehören können.

Nitrile spalten leicht $H-C\equiv N$ und Acetate gern Keten ($CH_2=C=O$) ab.

Beispiel: Berechnung und Interpretation eines metastabilen Peaks

Im EI-MS-Spektrum von Essigsäure-*iso*-butylester

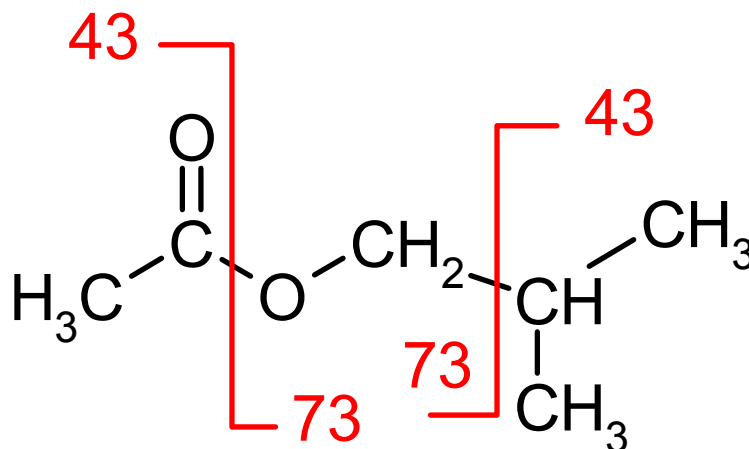


werden die folgenden Peaks gefunden:

$m/z = 116, 73, 56, 43$ sowie ein metastabiler bei $m^* = 25.3$.

Frage: Welcher Übergang wird durch m^* bewiesen und was ist das für eine Fragmentierung?

Antwort: Die beiden Peaks bei $m/z = 73$ und 43 sind α -Spaltungen:



Man beachte: Es gibt zwei α -Spaltungen, die zu $m/z = 43$ führen können. Wie könnte man sie unterscheiden?

Der metastabile Peak passt zu dem Übergang $73 \rightarrow 43$; also ein Verlust des sehr stabilen Neutralteilchens mit $m = 30$: $\text{CH}_2=\text{O}$ (Formaldehyd aus dem Acetatteil).

$$\left[m^* = m_T^2/m_M \rightarrow 25.3 = 43^2/73 \right]$$