

Zur Geschichte der Massenspektrometrie im Fach Chemie an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Helmut Keck



*Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie und
Abteilung Massenspektrometrie der Anorganischen und Organischen Chemie
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf*

Die Massenspektrometrie im Fach Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf hat eine lange Tradition und zählte schon immer zu den bedeutendsten spektroskopischen Methoden der Düsseldorfer Chemie. Massenspektrometrische Messungen der verschiedensten Art zählen seit jeher zu den unverzichtbaren Werkzeugen der Substanzidentifizierung und Strukturaufklärung insbesondere der präparativen Arbeitskreise der Chemie.

Das erste Gerät, das zunächst der Organischen Chemie für Routinemessungen zur Verfügung stand, war ein einfach fokussierendes Sektorfeld-Massenspektrometer der Fa. Varian MAT, Bremen, Typ CH5. Dieses wurde im Jahr 1969, damals noch in Gebäuden auf der Mettmannerstraße, installiert und in Betrieb genommen. Dieses Gerät wurde von Dr. Günther Schmidtberg aus dem Institut für Organische Chemie betreut. Mit diesem Massenspektrometer wurden EI-Messungen mit dem Direkteinlass durchgeführt. Eine GC/MS-Kopplung erlaubte auch damals schon die gaschromatographische Trennung von Substanzen über gepackte Säulen und massenselektive Detektion mittels des angeschlossenen Massenspektrometers im EI-Betrieb. Das CH5 wurde mit zwei Quecksilberdiffusionspumpen betrieben, die mit Cryo-Baffles mit flüssigem Stickstoff als Kühlmittel versehen waren. Die Spektren wurden über einen Lichtpunktschreiber aufgezeichnet. Die Beschaffung dieses Gerätes über die Deutsche Forschungsgemeinschaft war der Initiative von Prof. Leonard Birkofer, dem damaligen Direktor des Instituts für Organische Chemie zu verdanken.

Die Anorganische Chemie ergänzte aufgrund der Initiative des Institutsdirektors Prof. Wilhelm Kuchen im Februar 1975 die Methode um ein doppelfokussierendes Massenspektrometer Varian MAT Typ 311A mit umgekehrter Nier-Johnson-Geometrie. Mit der Betreuung dieses Gerätes wurde Dr. Helmut Keck beauftragt. Nun konnten auch Massenfeybestimmungen durchgeführt werden. Dies Gerät erlaubte überdies auch Metastabilen-Scans und wurde um eine Stoßaktivierungseinheit zur Bestimmung von stoßinduzierten Zerfällen erweitert. Nach dem Umzug in die jetzigen Messräume (Geb. 26.43) im Dezember 1975 wurde im Jahr 1976 eine Feldionisations-Felddesorptionseinheit für dieses Massenspektrometer beschafft, so dass endlich auch Messungen aus kondensierter Phase möglich wurden. Für viele, viele Jahre bis zu seiner Abwrackung im Jahr 2005 war das 311A das „Arbeitspferd“ und das am vielfältigsten zu nutzende Massenspektrometer in Düsseldorf.

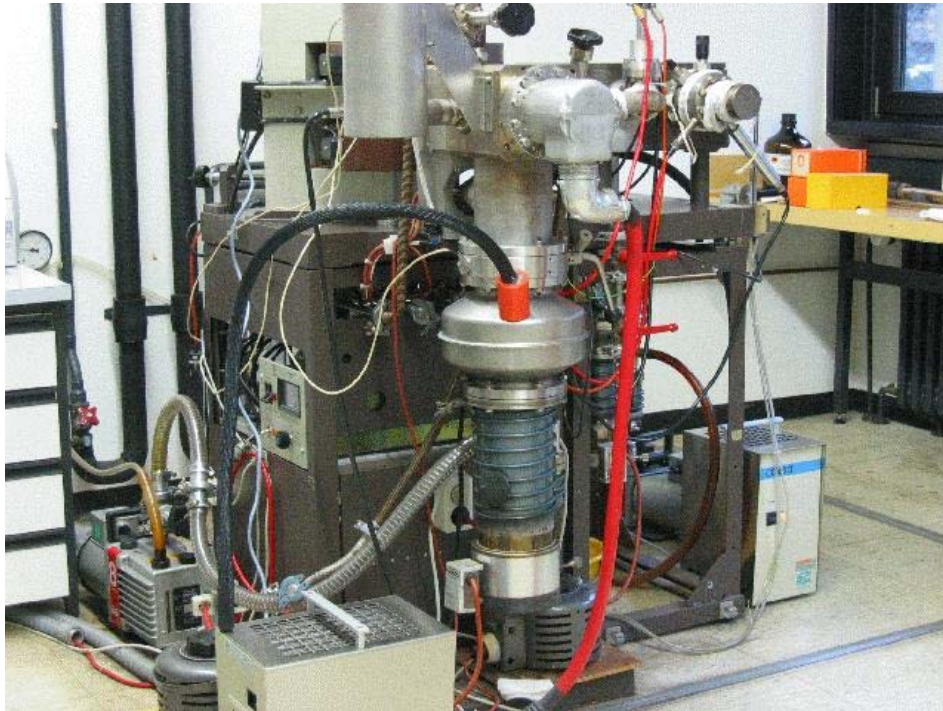


Abb. Varian MAT 311A

Die eigentliche Zusammenführung der beiden Massenspektrometer der Organischen und Anorganischen Chemie in gemeinsame Messräume im Gebäude 26.43 zu einer Abteilung Massenspektrometrie, die seinerzeit auch über einen eigenen Etat verfügte, erfolgte mit dem Umzug in die jetzigen Institutsgebäude im Jahre 1975. Mit der Leitung dieser Abteilung wurde Dr. Helmut Keck beauftragt.

Jedoch dauerte es noch einige Jahre bis ein komfortables Datensystem der Fa. MSS die Ausgabe und Auswertung der Massenspektren am 311A steuern und der alte Lichtpunktschreiber mit Spiegelgalvanometern endgültig ausgemustert werden konnte. Die umständliche manuelle Auswertung der lichtempfindlichen Massenspektren auf Fotopapier hatte damit ein Ende.

1987 wurde auf gemeinsame Initiative von Prof. Wilhelm Kuchen (AC1) und Prof. Hans-Dieter Martin (OC1) eine GC/MS-Kopplung bestehend aus einem Hewlett-Packard MSD 5970 B, einem Gaschromatographen HP 5890 A und einer Work Station 59970 C beschafft. Endlich konnten nun auch GC-Trennungen mittels Kapillarsäulen durchgeführt werden, da im schnellen Scan gearbeitet werden konnte.

1993 wurde das „Urmassenspektrometer“ CH5 außer Dienst gestellt und abgewrackt.

Im Jahre 1995 wurde der Gerätepark durch den Erwerb eines gebrauchten Finnigan MAT Massenspektrometers Typ 8200 aus dem Jahre 1984 vergrößert. Neben einer verbesserten Auflösung und einem größeren Massenbereich war es nun auch möglich CI-, DCI- und FAB-Messungen durchzuführen, womit der Einsatzbereich der Massenspektrometrie abermals erweitert werden konnte.

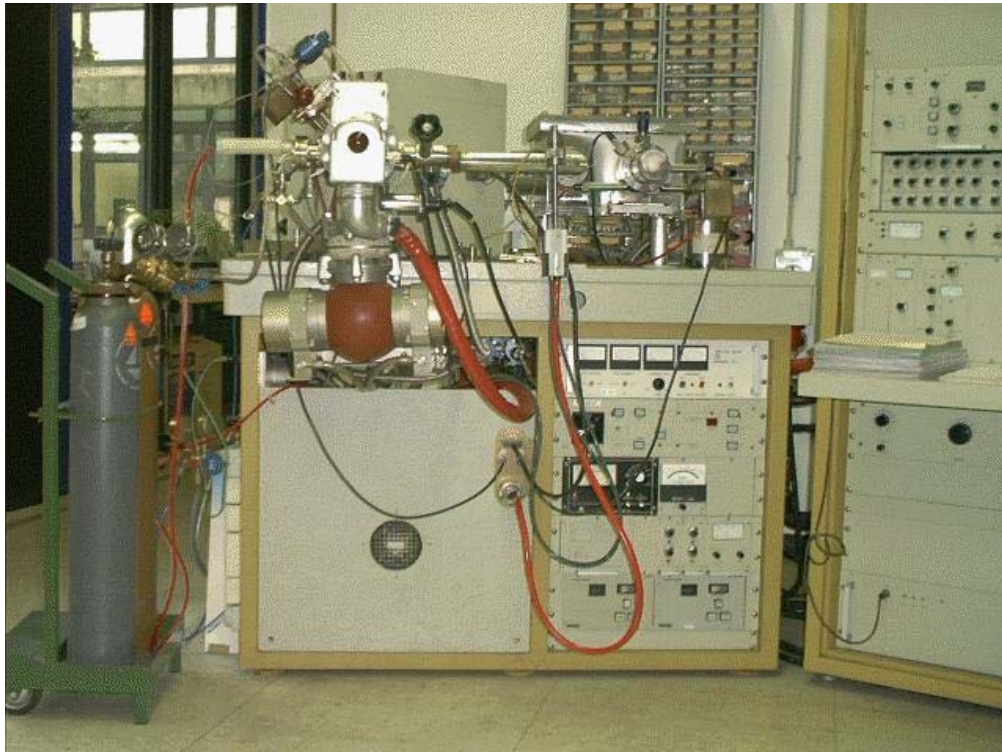


Abb. Massenspektrometer Finnigan MAT 8200

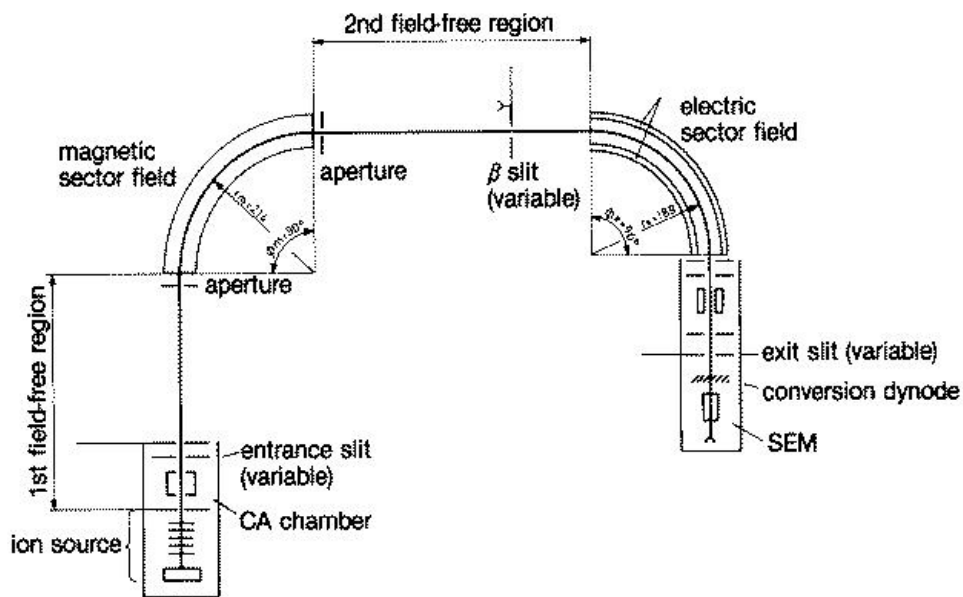


Abb. Schematischer Aufbau des Massenspektrometers Finnigan MAT 8200

Unter der Federführung von Prof. Helmut Ritter, Institut für Organische Chemie II, wurde im Jahr 2003 ein neues GC/MS-System Thermo Finnigan Trace DSQ beschafft, welches das alte HP MSD ablöste. Nunmehr konnten auch CI-Messungen im GC/MS-Betrieb durchgeführt werden. Eine deutliche Erweiterung der Messmöglichkeiten war die wiederum von Prof. Ritter 2003 initiierte Beschaffung eines MALDI-Massenspektrometers. Hierbei handelt es sich um ein Bruker Ultraflex TOF mit einem Stickstoff-Laser, das als lineares oder Reflektor-TOF betrieben werden kann. Mit Hilfe dieses Geräts war es nunmehr möglich, auch polymere Verbindungen massenspektrometrisch zu vermessen.



Abb. Bruker Ultraflex TOF



Abb. Thermo Finnigan Trace DSQ

Zur offiziellen Einweihung dieses MALDI-Gerätes konnte einer der Väter dieser Methode, Prof. Franz Hillenkamp von der Universität Münster, im Juli 2004 zu einem Vortrag nach Düsseldorf eingeladen werden.



Dr.Keck und Prof.Hillenkamp

Im Jahre 2005 wurde das Sektorfeldgerät 311A nach 30 Jahren (!) Messbetrieb endgültig abgeschaltet.

Im Sommer 2007 wurde mit dem Finnigan LCQ Deca ein ESI/APCI-Massenspektrometer von der Firma MasCom, Bremen, als Gebrauchtgerät beschafft. Hierbei handelt es sich um eine Ion-Trap, die auch MSⁿ-Messungen ermöglicht. Die Probenzufuhr erfolgt über eine Spritzenpumpe. Im Juli 2008 wurde das Gerät mit einem HPLC-System ergänzt, so dass nun auch zuvor Stofftrennungen aus flüssiger Phase möglich sind.



Abb. Finnigan LCQ Deca

Im Herbst 2009 wurden mit dem Finnigan TSQ 7000 MS/MS Triple Quadrupol, versehen mit einem Direkteinlasssystem und einer FAB-Einheit, die Messmöglichkeiten nicht nur im Routinemessbetrieb erweitert.

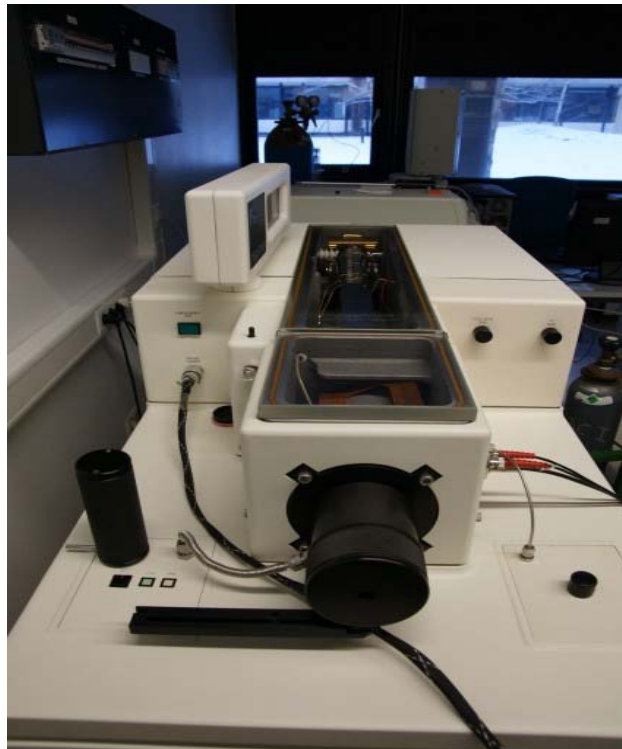


Abb. Finnigan TSQ 7000

Viele Vorträge zu massenspektrometrischen Themen haben im Laufe der Jahre in Düsseldorf stattgefunden. So konnten u.a. Prof. Helmut Schwarz, TU Berlin, Prof. Hans-Friedrich Grützmacher, Universität Bielefeld, Prof. Johan K. Terlouw, McMaster University Ontario, sowie zahlreiche Vortragende aus der Industrie zu Vorträgen in Düsseldorf gewonnen werden.

Im Jahre 1993 war Düsseldorf Austragungsort der 26. Jahrestagung der „Deutschen Gesellschaft für Massenspektrometrie“ (vormals Arbeitsgemeinschaft Massenspektrometrie der GDCh) und führte ca. 300 Massenspektrometriker insbesondere aus Deutschland und dem benachbarten Ausland an die Heinrich-Heine-Universität nach Düsseldorf. Hochkarätige Plenarvorträge u. a. von Fred McLafferty (Cornell University), W. Wölfli (ETH Zürich) und Alan G. Marshall (Ohio State University) wurden präsentiert. Die Organisation lag federführend in den Händen von Dr. Helmut Keck (Institut für Anorganische Chemie).

Eine Reihe von Dissertationen und Diplomarbeiten wurden in der Abteilung durchgeführt.

Zahlreiche Lehrveranstaltungen haben dazu beigetragen, dass die Massenspektrometrie in Düsseldorf unter den Studierenden, Diplomanden und Doktoranden eine wohlverstandene spektroskopische Methode wurde. Der Kurs „Einführung in die massenspektrometrische Mess- und Interpretationstechnik“ findet jährlich statt, ebenso wird das „Massenspektrometrische Praktikum“ für Interessierte jährlich angeboten. Beiträge zur Ringvorlesung „Analytische Chemie“ und zur Vorlesungsreihe „Identifizierung von Substanzen mittels spektroskopischer Methoden“ runden das Bild ab. Im BSc-Studiengang Chemie ist die Massenspektrometrie Bestandteil des Moduls „Analytische Methoden in der Chemie“.

Die Abteilung ist als leistungsfähige Service- und Kompetenzabteilung für Massenspektrometrie etabliert und hat einen Durchsatz von allein ca. sechstausend Servicespektren jährlich. Sie hat sich aber auch einen Namen als Forschungseinrichtung insbesondere auf dem Gebiet der Gasphasenionenchemie von Organoelementverbindungen und Metallkomplexen gemacht.

Liste der Massenspektrometer:

Varian MAT CH5	1969 - 1993
Varian MAT 311 A	1975 - 2005
GC/MS Hewlett-Packard	1987 - 2003
Finnigan MAT 8200	Baujahr 1984; seit 1995
Bruker Ultraflex TOF	seit 2003
GC/MS Thermo Finnigan Trace DSQ	seit 2003
ESI/APCI LCQ Deca mit HPLC	Baujahr 2002; seit 2007; HPLC seit 2008
Finnigan TSQ 7000 Triple Quadrupol	seit Oktober 2009

Liste der Mitarbeiter:

Dr. Günther Schmidtberg, Dr. Norbert Lichtenstein, Dr. G. Falsone, Kittler, Lückenhaus, Johannes Keul, Guido Broszeit, Dietmar Baldschun, Maria Beuer (Org. Chemie)

Dr. Helmut Keck, Hartmut Karras, Ralf Bürgel, Dr. Peter Tommes (Anorg. Chemie)

Diplomanden und Doktoranden zu massenspektrometrischen Themen:

Sabine Kühlborn, Reinhard Janoschka, Heike Höhe, Peter Tommes, Andreas Schweighofer, Gregor Wienrich, Nathalie Joux, Rochschad Yasaei

Publikationen (Auswahl):

- H. KECK, W. KUCHEN, H. RENNEBERG, J. K. TERLOUW und H. C. VISSER,
Chem. Ber. **122** (1989) 2265:
Niedermolekulare Phosphorsulfide in der Gasphase.
- H. KECK, W. KUCHEN, H. RENNEBERG, J. K. TERLOUW und H. C. VISSER,
Angew. Chem. **103** (1991) 331:
RS-P=S in der Gasphase - erstmalige Erzeugung von Organothiothioxo-phosphanen.
- H. KECK, W. KUCHEN, P. TOMMES, J. K. TERLOUW und T. WONG,
Angew. Chem. **104** (1992) 65:
Das Phosphoniumylid CH_2PH_3 ist stabil in der Gasphase.
- T. WONG, J. K. TERLOUW, H. KECK, W. KUCHEN und P. TOMMES,
J. Am. Chem. Soc. **114** (1992) 8208:
The Thioxophosphane H-P=S and Its Tautomer H-S-P, (Thiohydroxy)phosphinidene, Are Stable in the Gas-Phase.
- R. L. SMITH, A. SCHWEIGHOFER, H. KECK, W. KUCHEN, und H. KENTTÄMAA,
J. Am. Chem. Soc., **118** (1996) 1408:
Unusual Reactivity of the Radical Cations of Some Simple Trivalent Organophosphorus Compounds Toward Dimethyl Disulfide and Dimethyl Diselenide.
- A. SCHWEIGHOFER, P. K. CHOU, V. K. NANAYAKKARA, K. THOEN, H. KECK, W. KUCHEN and H. I. KENTTÄMAA,
J. Am. Chem. Soc., **118** (1996) 11893:
The Prototypical Organophosphorus Ylidion CH_2PH_3^+ .
- R. Li, A. SCHWEIGHOFER, H. KECK, W. KUCHEN and H. I. KENTTÄMAA,
Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc., **157/158** (1996) 293:
The Long-Lived Radical Cation of Trimethylphosphine Oxide.
- H. KECK und P. TOMMES,
J. Mass Spectrom., **34** (1999) 44:
Fragmentation and isomerization of ionized trimethylphosphine sulfide $(\text{CH}_3)_3\text{P}(\text{S})$: ion structures and *ab initio* MO calculations.
- H. KECK, W. KUCHEN, J. K. TERLOUW und P. TOMMES,
Phosphorus, Sulfur, and Silicon, **149** (1999) 23:
Does Phenylphosphinidene Exist ? Mass Spectrometric Generation and Characterization of Ph-P.