$$M = z \cdot m - n \cdot m_a$$

$[M+H]^+$ $\longrightarrow$ $M = 1 \cdot 1001{,}4\,u - 1 \cdot 1\,u$

$= 1000{,}4\,u$

$[M+2H]^{2+}$

$M = 2 \cdot 501{,}2\,u - 2 \cdot 1\,u$

$= 1000{,}4\,u$

$[M+3H]^{3+}$

$M = 3 \cdot 334{,}5\,u - 3 \cdot 1\,u$

$= 1000{,}5\,u$

2.3 Arten von Ionen in der MS

Molekül-Ionen: intakte Protonenmoleküle pos./neg. geladen (e^-)

Addukt-Ionen: intakte Protonenmoleküle Anlagerung von Protonen/Kationen (H^+, Na^+, ...)

$[M+H]^+$

$[M+Na]^+$

Fragment-Ionen: Abspaltung von Molekülteilen

→ immer geringere Masse als Molekülion

2.4 Instrumente der MS

→ Gasphase
→ ionisiert

1) Verdampfung (Elektronenstoß, chem. Ionisation)
2) Desorption (MALDI)
3) Zerstäubung (Elektrospray)

① Verdampfung (Ionisierung)

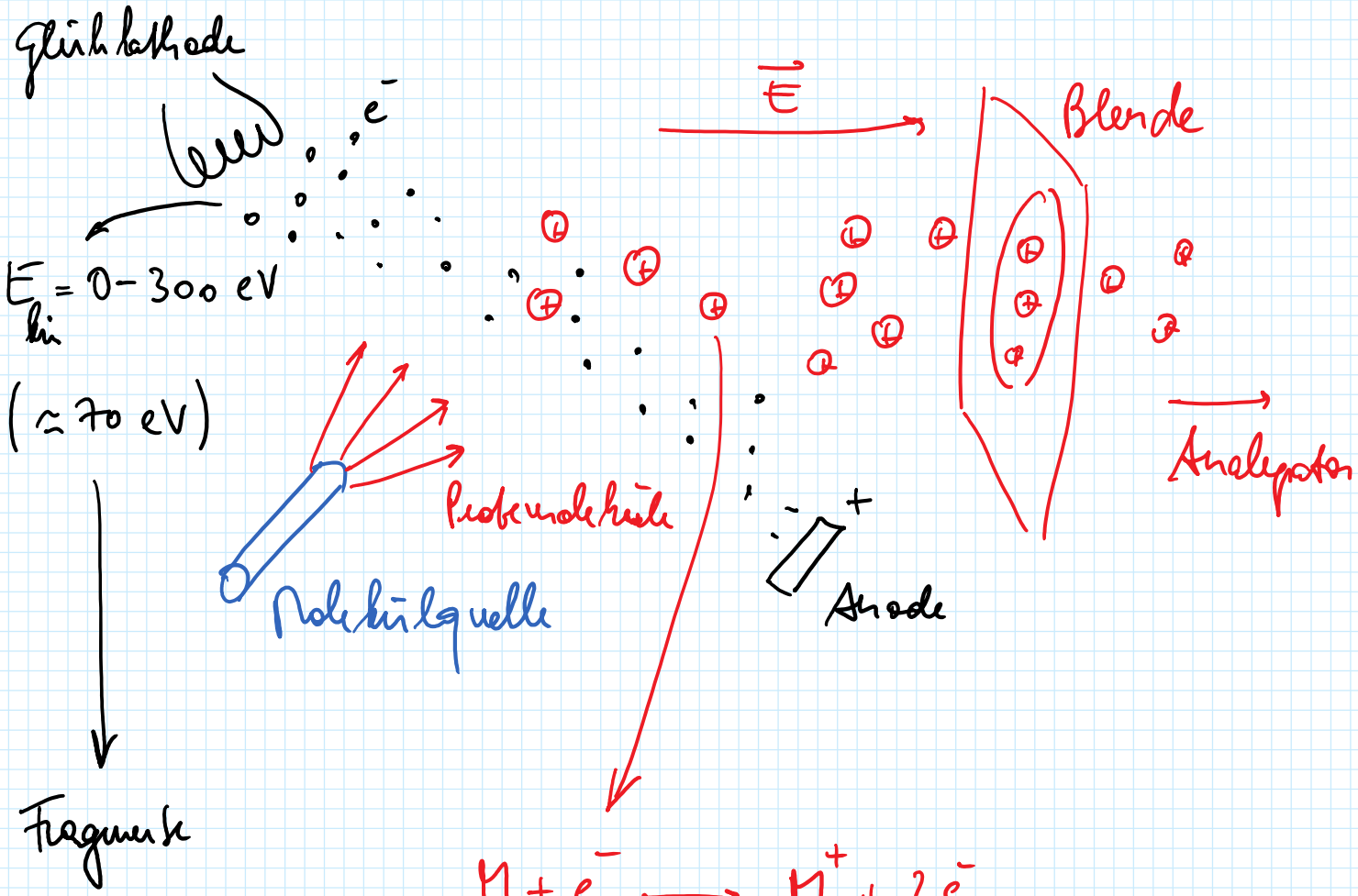
→ Dampfdruck muss groß genug sein (T)

l → g (Verdampfung)

s → g (Sublimation)

Thermisch stabil

② Elektronenstoß-Ionisation (EI)



$$M + e^- \longrightarrow M^+ + 2e^-$$

$$(M + e^- \rightarrow M^-)$$

verschiedene Ionisation von Valenzelektronen:

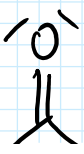
n Elektronen (freie Elektronenpaare)

$E_B \simeq 8\text{-}9$ eV

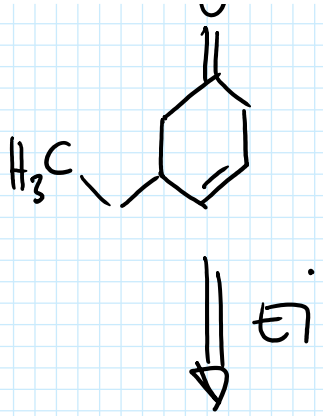
π - Elektronen ($E_B \simeq 8{,}5\text{-}9{,}5$ eV)

σ - Elektronen ($E_B \simeq 10{,}6$ eV für Alkane)

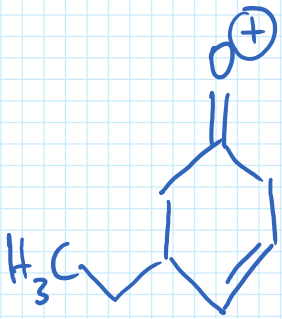
Bsp.:



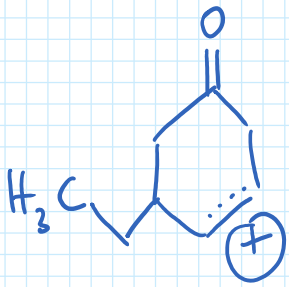
Bsp.:



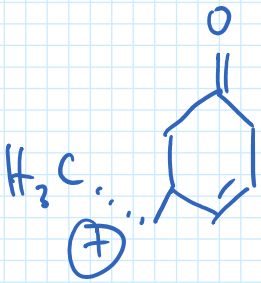
n - Elektron



π - Elektron



σ - Elektron

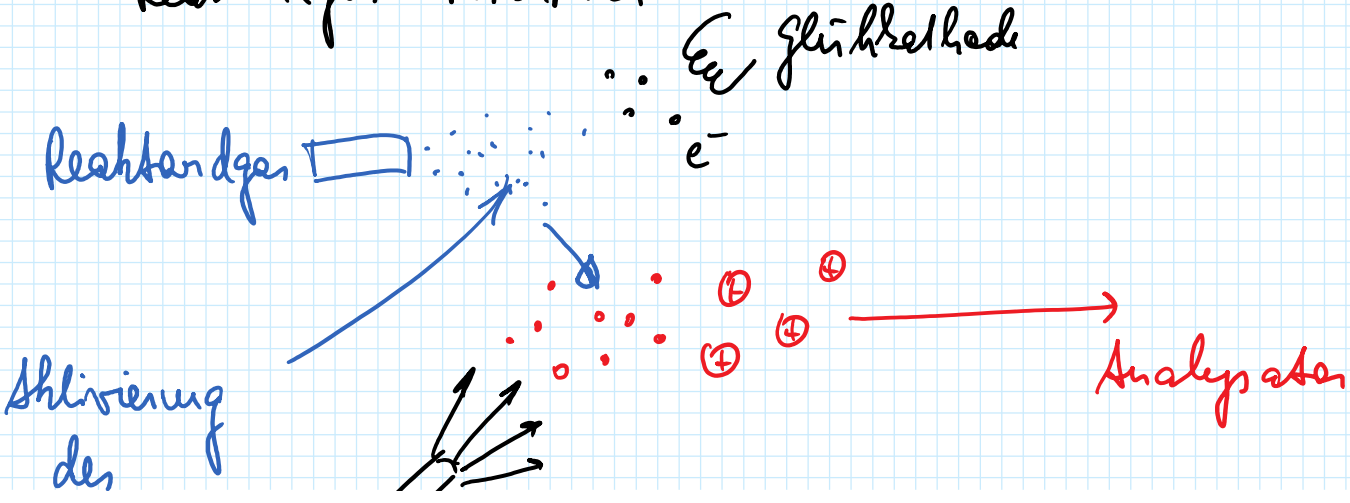


MS → immer $\frac{m}{z} = 124$

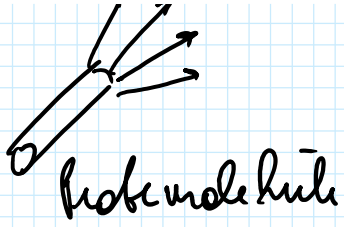
$m \lesssim 500$ u

③ Chemische Ionisation (CI)

Reaktandgas zusätzlich



Einführung des Reaktandengases (→ protonierende Spezies)



Reaktandengase: CH_4
NH_3

A) $CH_4 + e^- \ (150 - 200\ eV) \longrightarrow CH_4^+ + 2e^-$
$(= EI)$

B) $CH_4^+ + CH_4 \longrightarrow CH_5^+ + CH_3$

protonierende Spezies (Haupt-Ion)

C) $M + CH_5^+ \longrightarrow [M+H]^+ + CH_4$

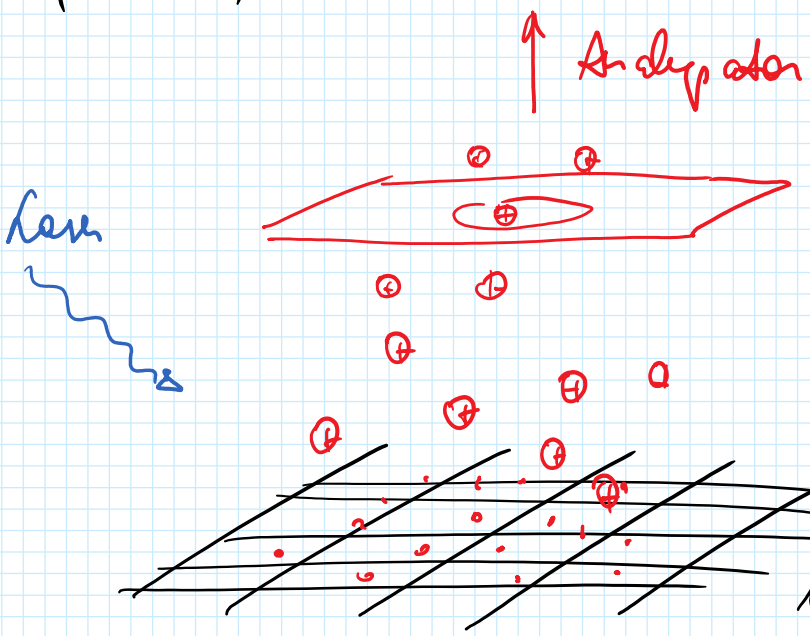
Analyt-Ion

Ecotheoretisch: +

$CH_5^+ > NH_4^+$

④ MALDI: Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization

(1980-er)



Protenmol. / Matrixm. ≈ 1/1000

kristalline Matrix

- Photoionisation der Matrixmoleküle → UV absorb.
- → Protonenaustausch mit Probenmolekülen (Abstimmung ist wichtig)
- → kein thermischer Stress!

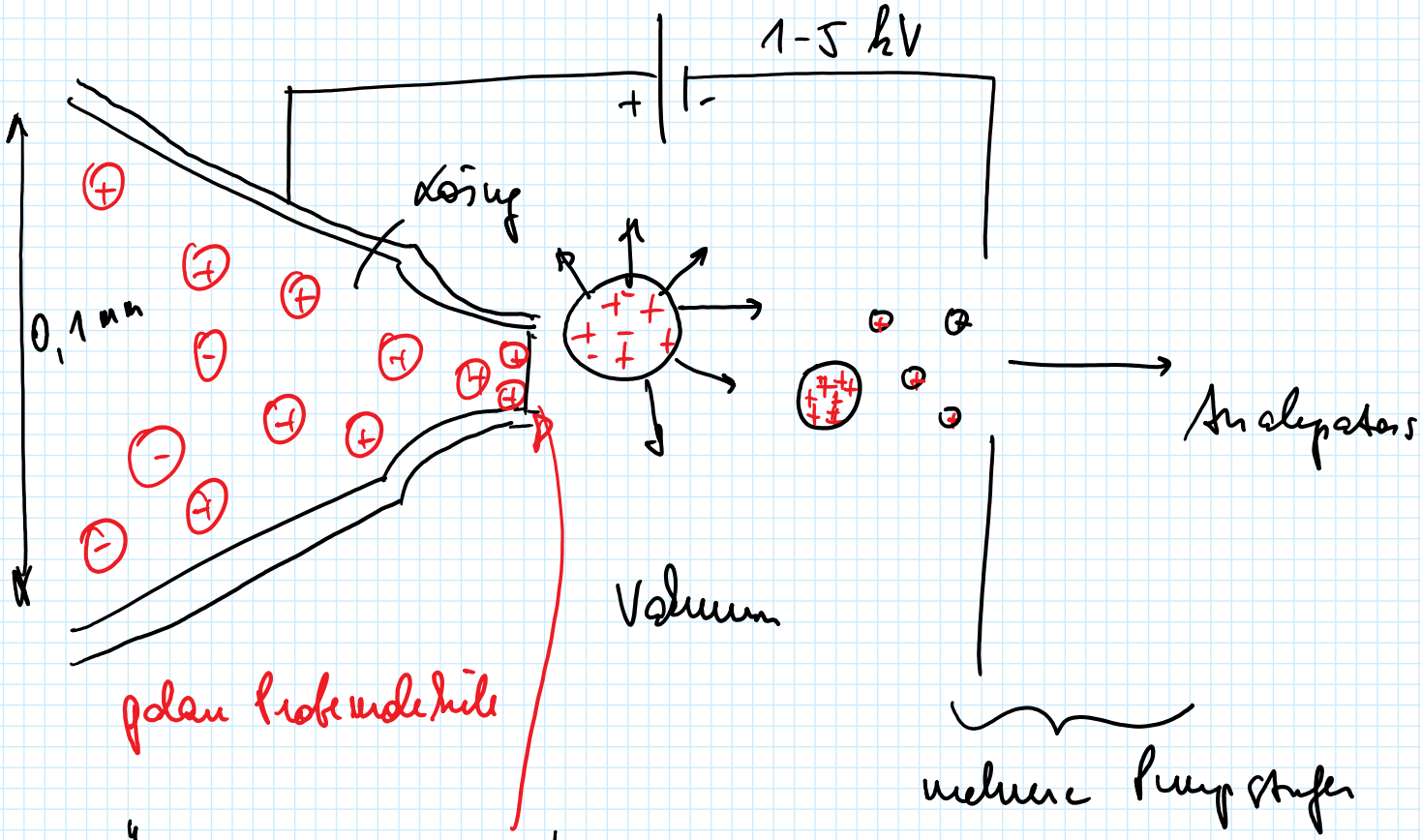
↓

m bis zu 1000 000 u

(typischerweise 300 – 100 000 u)

⑤ Elektrospray-Ionisation (ESI)

(2002 Chemie Nobelpreis, J. Fenn)



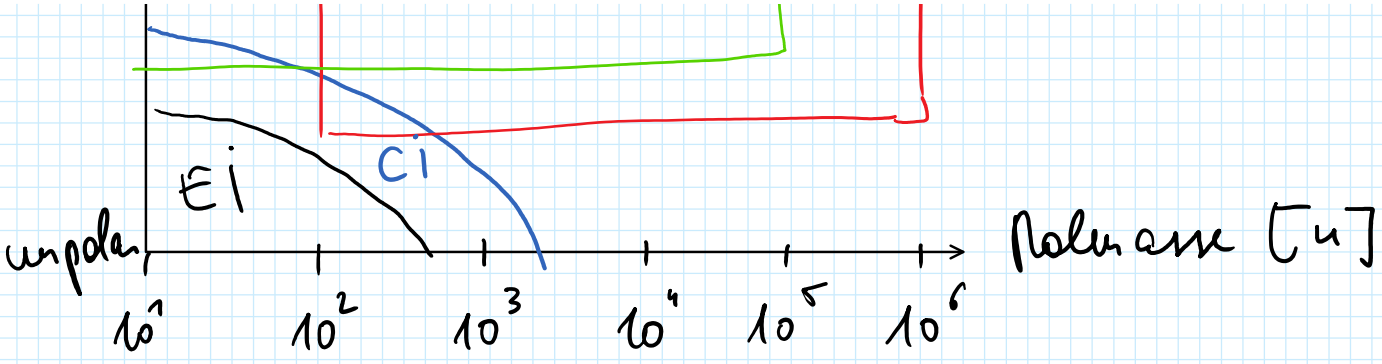
→ "Rayleigh Grenze" (elektrostat. Abstoßung

→ Tröpfchenbildung

→ in Richtung der Blende

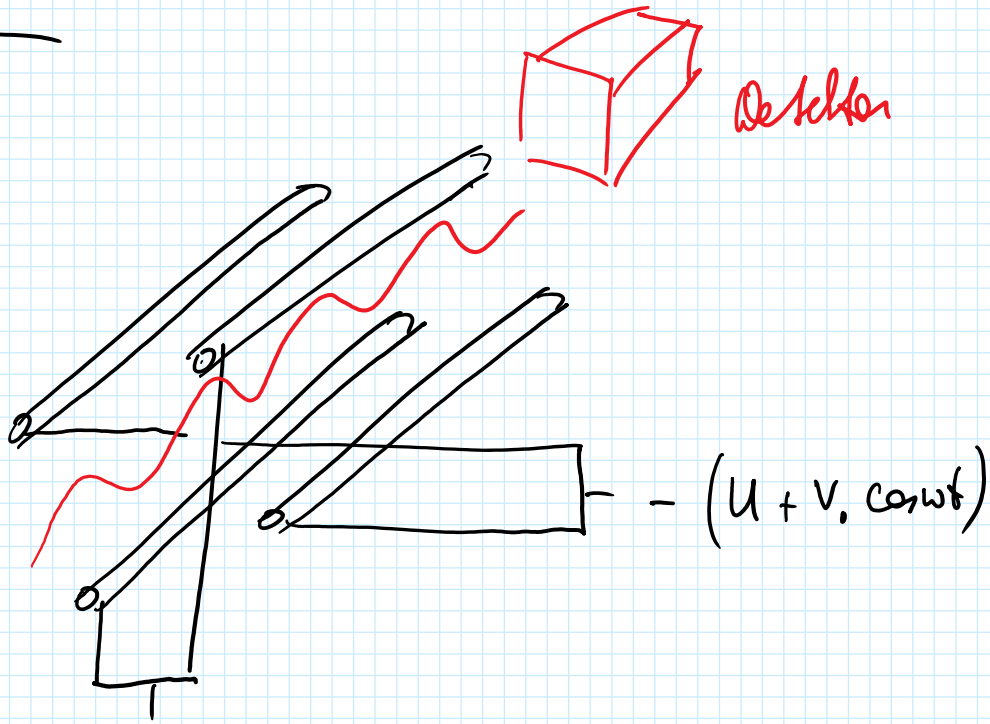
→ Coulomb Explosion

Polarität der Probenmoleküle



2.5 Analysatoren

Quadrupol



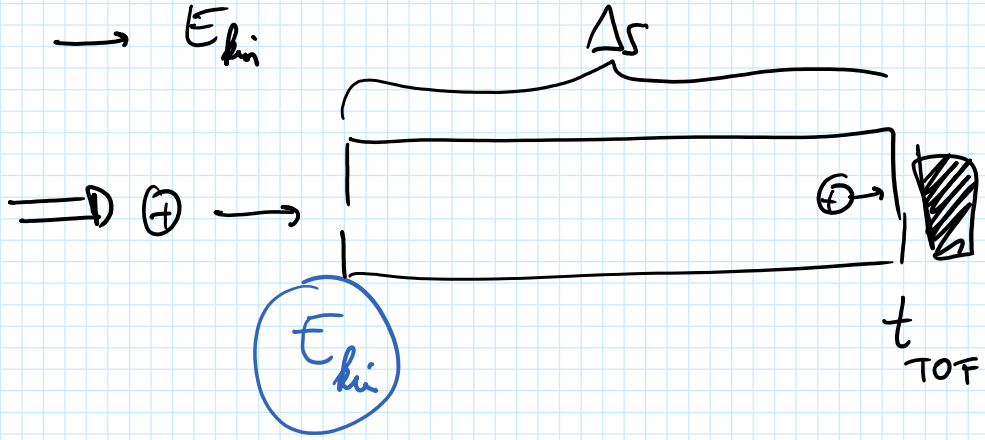
Probemolekül (ionisiert)

U, V_0, ω } nun für $1\ \frac{u}{e}$

TOF (time-of-flight)

Ionen werden beschleunigt (5 - 30 kV)

→ E_{kin}

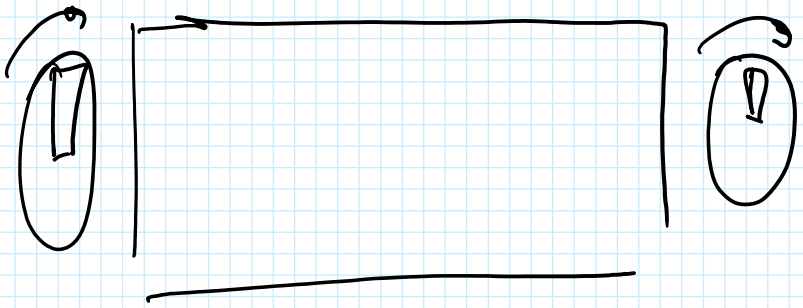


$$E_{kin} = \frac{1}{2} m v^2$$

$$v = \sqrt{\frac{2 E_{kin}}{m}} = \frac{\Delta s}{t_{TOF}}$$

Bsp.: Boat tail (kompakt bei MALDI)

$$t_{TOF} \sim \sqrt{\frac{m}{z}}$$



2.6 Strukturaufklärung

→ $\frac{m}{z}$ Signal

→ Isotopenverteilung (C_n)

→ aus Fragmentierungen

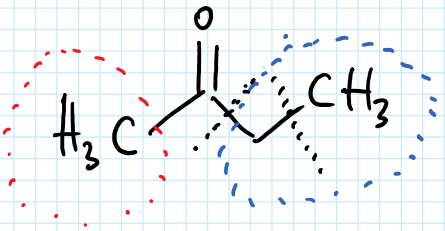
Ei

Überschüssige Ekin führt zu Fragmentierung

Collision-Induced Dissociation

gezielte Fragmentierung durch Stöße mit anderen Teilchen

Bsp.: C_4H_8O ($m = 72$)



MS: $m_1 = 72$ (20 %) → Probenmolekül

$m_2 = 43$ (100 %)

$m_3 = 57$ (10 %)

m_2: $m_1 - m_2 = 29$ → C_2H_5

m_3: $m_1 - m_3 = 15$ → CH_3

m_3 : $m_1 - m_3 = 15$ ⟶ CH_3

① C_2H_5 als Ganzes

② zuerst CH_3, danach CH_2

($\sum m = 29$ u)