

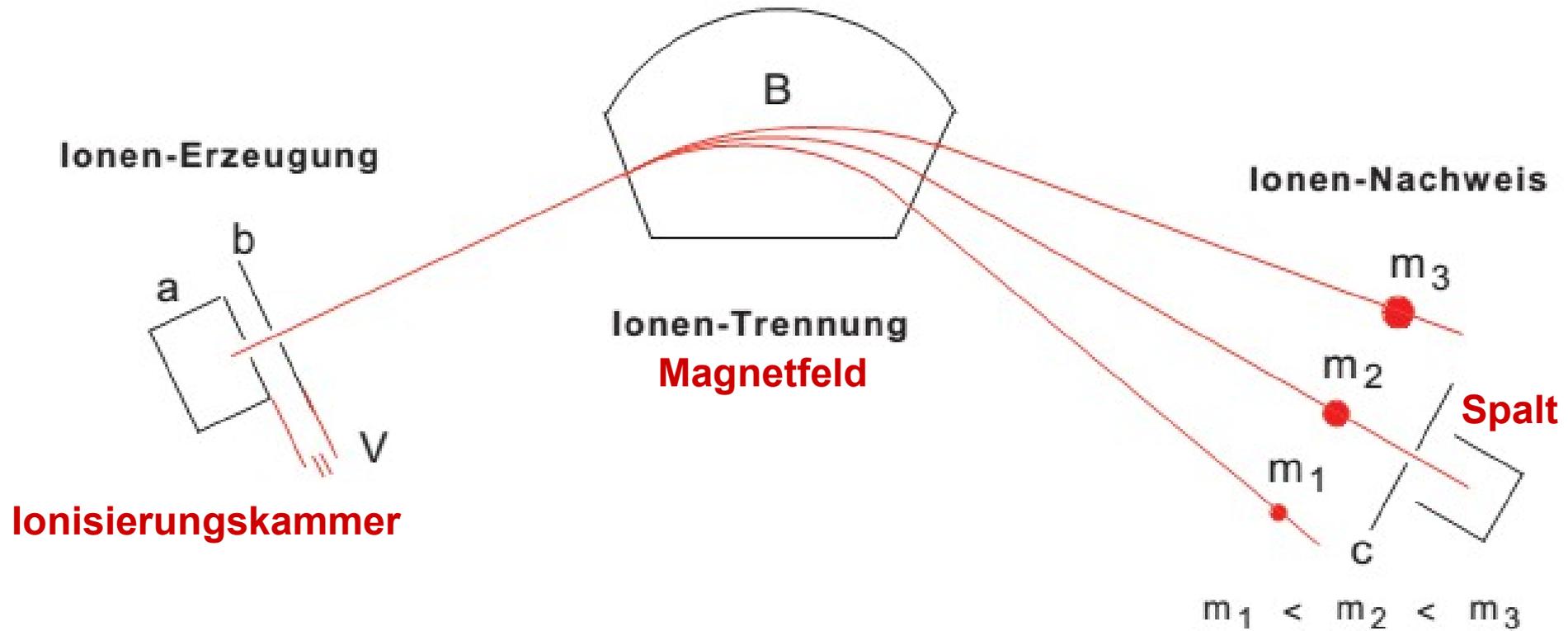
# Massenspektrometrie

**Spektroskopische  
Methoden**

# Grundlagen

Trifft ein Elektron mit hinreichender Energie auf ein Molekül, so kann es aus diesem ein Elektron heraus schlagen. Dabei entsteht ein positives Ion mit einem ungepaarten Elektron, das man **Molekül-Ion** nennt.





Schematischer Aufbau eines einfach fokussierenden Massenspektrometers mit magnetischer Ablenkung

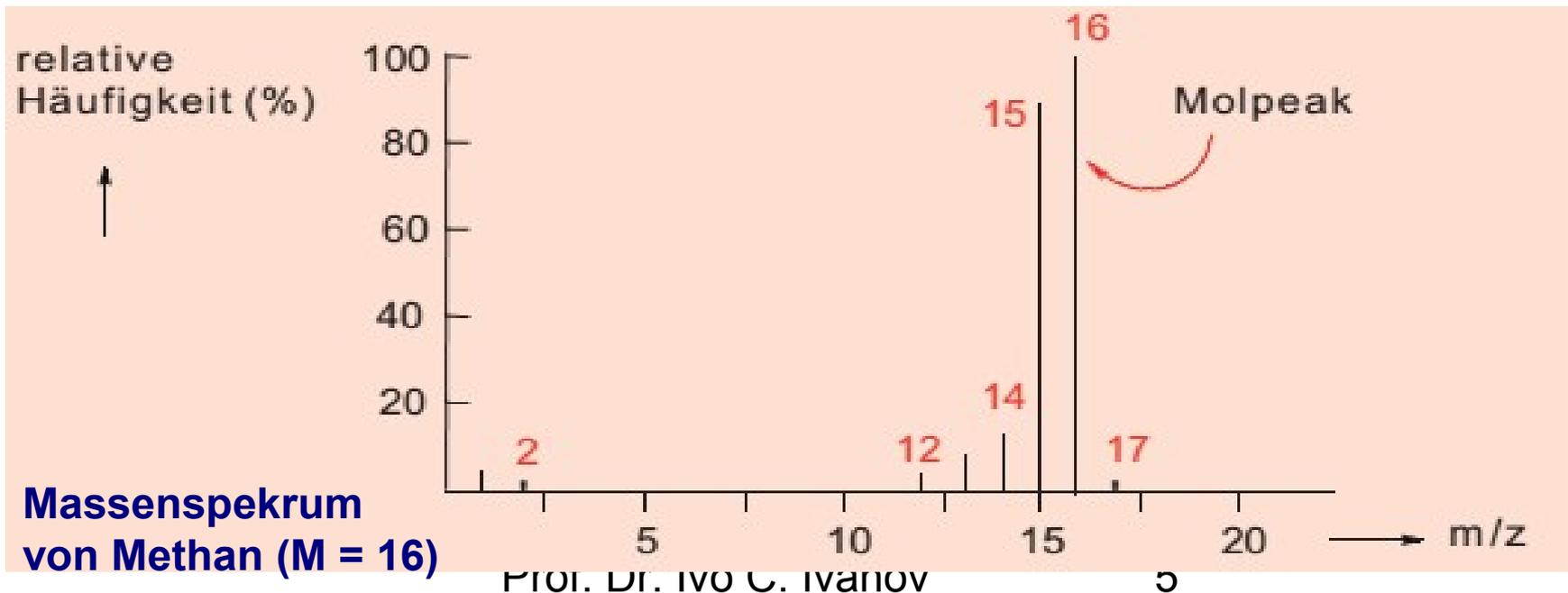
Die verdampften Moleküle werden in der Ionisierungskammer **a** durch Elektronenbeschuss ionisiert und durch eine Spannung **V** beschleunigt. Sie treten aus dem Spalt **b** ins Magnetfeld **B**, in welchem der gebündelte Ionenstrahl derart aufgefächert wird, dass Teilchen gleicher Masse Bahnen mit gleichem Krümmungsradius **r** durchlaufen. Durch den Spalt **c** gelangen nur solche Ionen, deren Masse-Ladungs-Verhältnis **m/z** folgender Bedingung genügt:

$$\frac{m}{z} = \frac{B^2 \cdot r^2}{2V}$$

Dies ist die sogen. **Elektronenstoß Ionisation (EI)**  
[Engl.: *Electron Impact* ]

# Massenspektren organischer Verbindungen

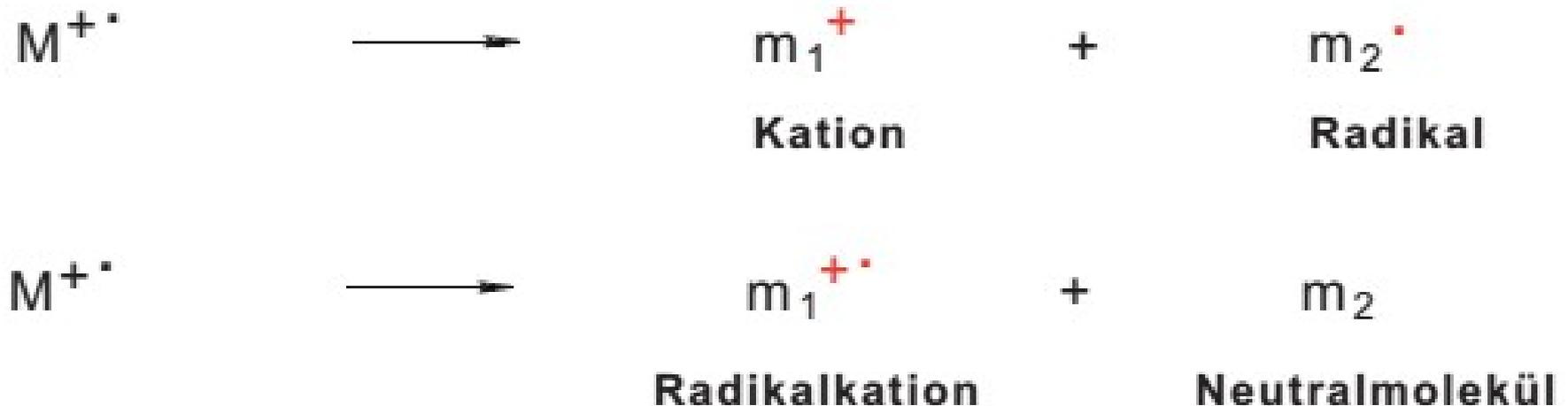
- In einem Massenspektrum sind auf der horizontalen Achse die Massen (genauer: **das Verhältnis  $m/z$** ) und auf der vertikalen **die relativen Häufigkeiten** derselben dargestellt, wobei das intensivste Signal (**Basispeak**) gleich 100 % gesetzt wird.



# Fragmentierung

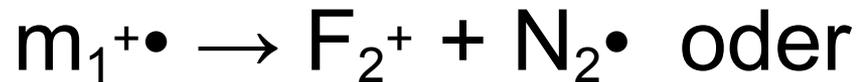
In der Regel beträgt die kinetische Energie des auftreffenden Elektrons **70 eV**, die Ionisierungsenergie der meisten organischen Moleküle liegt dagegen um **10 eV**. Diese Anregungsenergie kann zum Bruch einer oder mehrerer Bindungen des Molekül-Ions führen.

## Primäre Fragmentierung (des Molekül-Ions):



# Fragmentierung

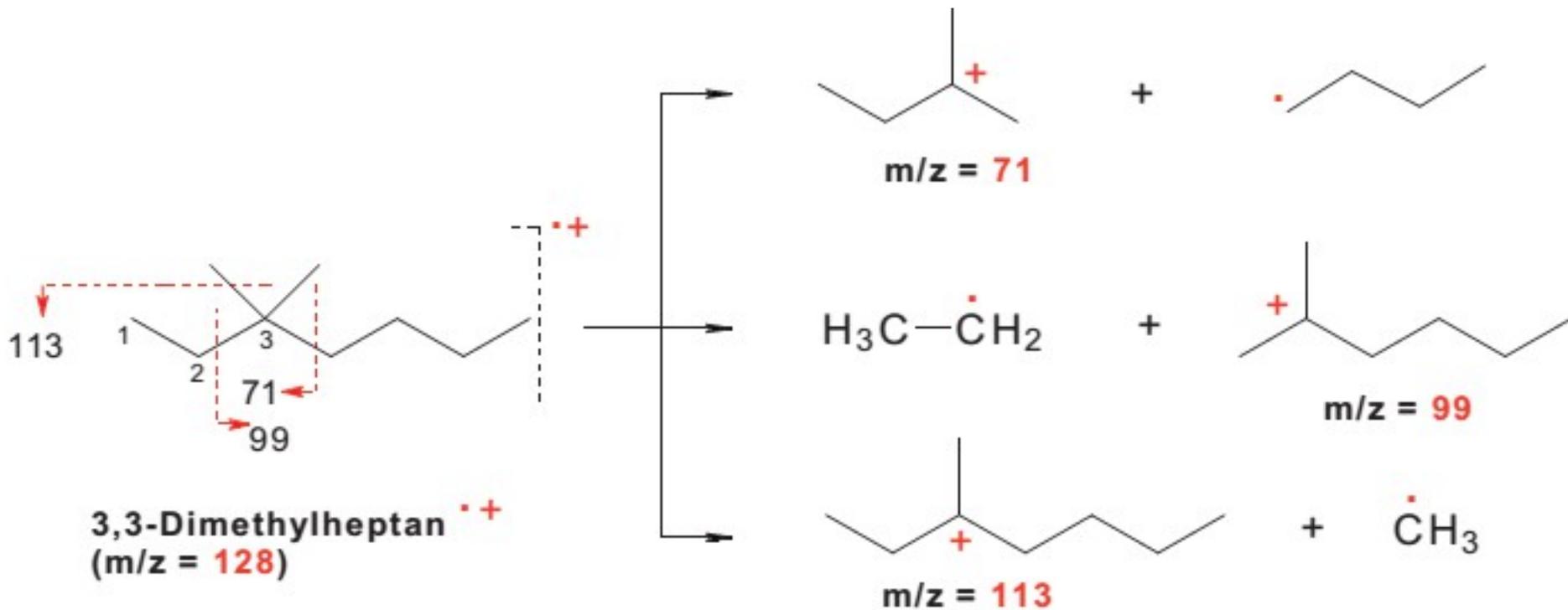
**Sekundäre** (der primären Fragmente):



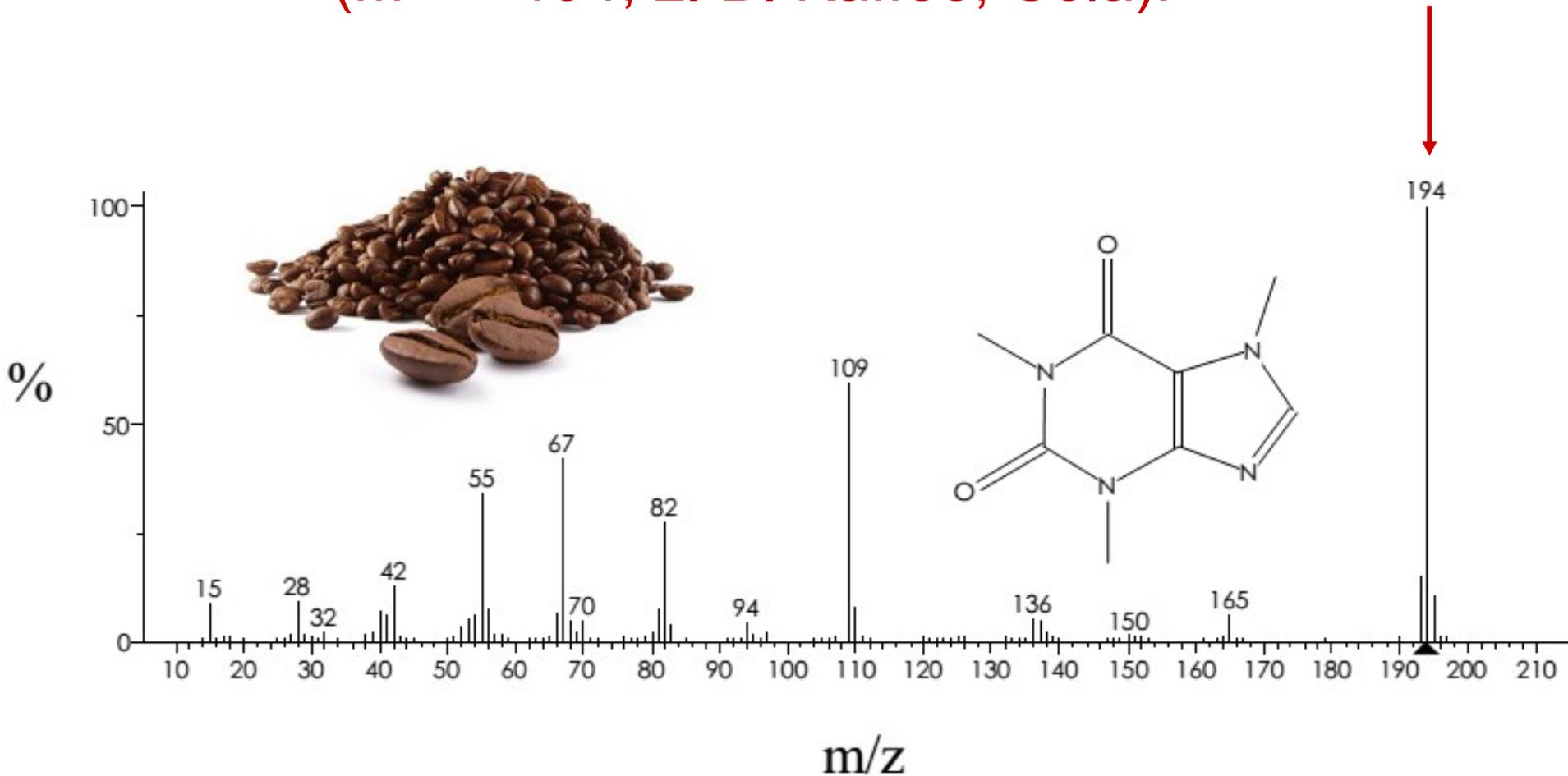
F = **Fragmente**

N = **Neutralteilchen**

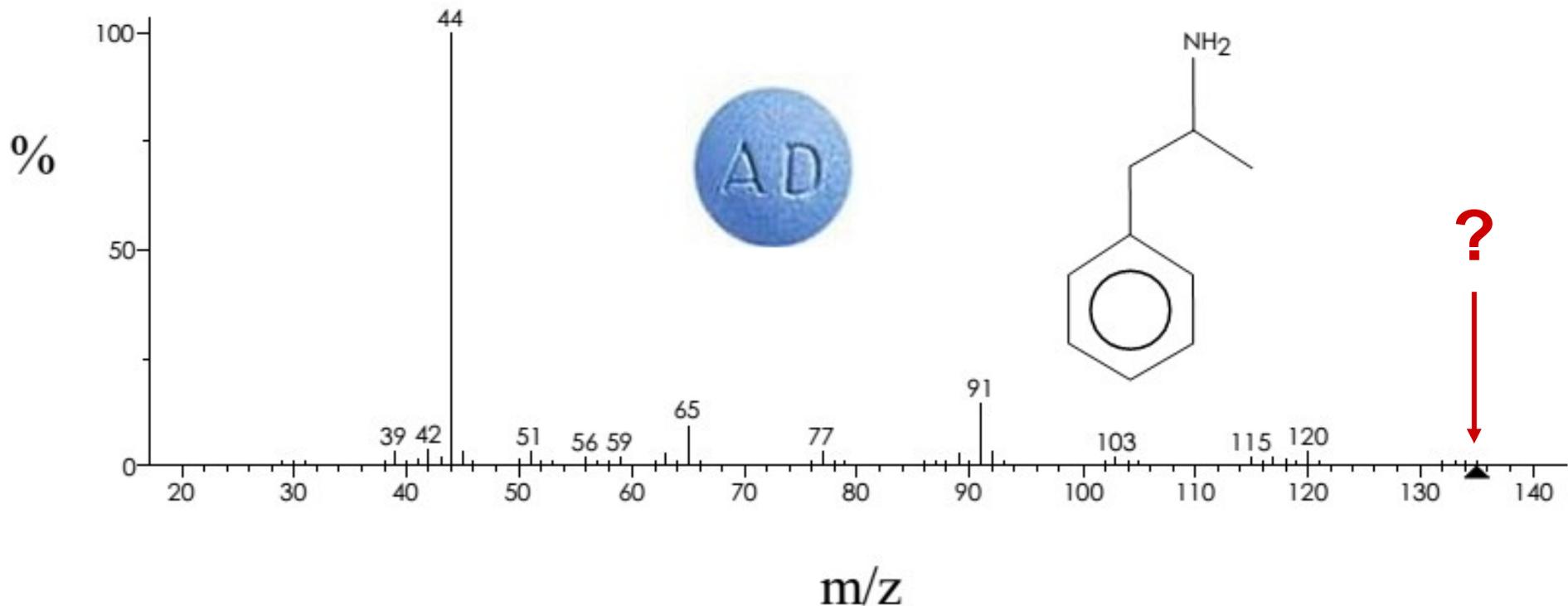
Fragmentierungen erfolgen bevorzugt so, dass **thermodynamisch beständige Kationen** oder **Neutralkmoleküle** entstehen;  
 z. B. die Spaltung von 3,3-Dimethylheptan:



# El-Massenspektrum von **Koffein** ( $M^{\oplus\bullet} = 194$ , z. B. Kaffee, Cola):



# El-Massenspektrum von **Amphetamin** ( $M^{\oplus\bullet} = 135$ , z. B. „Speed“):



**(alpha-Methyl-phenethyl-amin)**

# Herleitung der Summenformel aus dem Massenspektrum – hochauflösende MS

Exakte Masse liefert Hinweise auf Summenformel. Die genauen Massen der Verbindungen:

**CO**

**N<sub>2</sub>**

**C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>**

27,9949

28,0062

28,0312

Verbindung mit einem niederauflösenden Massenspektrometer ergab für das Molekül die Masse **98**. Mit dieser Masse stimmen folgende Summenformeln überein:

**C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>**

**C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O**

**C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>**

**C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>**

98,1092

98,0729

98,0366

98,0842

Hochauflösendes Massenspektrometer lieferte ein Signal der Masse **98,0738**.

## Aufgabe:

Nachfolgend ist das Massenspektrum eines Ketons (**Molmasse 86**) abgebildet. Handelt es sich um das **Keton A** oder **Keton B**?

