

Abb. 4.2 (a) ESI-MS (Lsgm. Methanol) des Triamin-Derivates **1** als Profilspektrum mit Angabe der Intensitäten in absoluten Einheiten (Ionenstrom nach Verstärkung), (b) EI-MS von 2-Methylbenzoesäure (**2**) als Strichspektrum mit Angabe der Intensitäten in relativen Einheiten bezogen auf den Basispeak (rel. Int. %)

Rückschlüsse auf die Massen der untersuchten Verbindungen, da die Massen der Gegen-Ionen verborgen bleiben. Zudem besteht die Gefahr, dass solche Ionen mit Addukt-Ionen verwechselt werden (z. B. mit $[M + H]^+$ -Ionen), was zu gravierenden Fehlinterpretationen führen kann.

Begriff der Masse in der Massenspektrometrie

Molmasse (Abk. M_R). Die meisten Elemente kommen in der Natur als Gemische verschiedener Isotopen definierter

Zusammensetzung vor (polyisotopische Elemente). Die in Tabellen zu findenden *Atommasse*, die üblicherweise zur Berechnung einer *Molmasse* (auch *Molekülmasse*, *molekulare Masse*, *Molekularmasse* oder *Molekulargewicht*) verwendet werden, entsprechen dabei dem gewichteten Mittel der Massen aller dieser Isotopen. Die im Periodensystem der Elemente angegebenen *Atommasse*, resp. die daraus errechneten *Molmasse*, beziehen sich folglich nicht auf die Masse einzelner Teilchen.

Die Massenspektrometrie bildet aber Verbindungen nicht als Mittelwert eines Ensembles von Teilchen verschiedener Masse ab, sondern zeichnet für Teilchen verschiedener Masse je ein individuelles Signal auf. Daher können die im Periodensystem der Elemente oder in anderen Tabellenwerken angegebenen Atommassen in der Massenspektrometrie nicht verwendet werden. Das „Signal“ für ein Ion mit gegebener Struktur ist nämlich nicht ein einziger Peak im Spektrum, sondern eine Gruppe von Peaks, die die einzelnen Isotopomeren unterschiedlicher Masse des Ions repräsentieren. Der Begriff der Masse und die Bezeichnung der einzelnen Isotopen-Peaks in einem Massenspektrum müssen deshalb geklärt werden.

Nominale Masse. Wir sind es gewohnt, die Molmasse einer Verbindung durch Addition der auf ganze Massenzahlen gerundeten Atommassen abzuschätzen. Das Resultat eines solchen Vorgehens ist nicht wirklich genau; es liefert aber Werte, die für viele Betrachtungen genügen. Die nominale Masse eines Elementes ist nun definiert als die ganzzahlige Masse des natürlich am häufigsten vorkommenden, stabilen Isotops dieses Elementes. Oft entspricht sie der gerundeten Masse des leichtesten Isotops eines Elementes, wie beispielsweise bei den in der organischen Chemie am häufigsten vorkommenden Elementen H, C, N, O, S, Si, F, Cl, Br und I. Die Elemente Ar, Fe, Se, Pd oder Pt sind typische Gegenbeispiele zu dieser Regel (s. **Tab. 4.1**). Die nominale Masse eines Ions oder Moleküls ist schließlich die Summe der nominalen Massen der daran beteiligten Elemente. In Spektren kleiner Moleküle werden die Signale oft mit der nominalen Masse angeschrieben; bei größeren Molekülen und bei Molekülen, die Isotopen mit typische Massendefekten enthalten, ist die Angabe der *isotopischen Masse*, auf eine Stelle hinter dem Komma gerundet, geeigneter. Wir verwenden in diesem Buch bei der Beschriftung von Signalen und Molekülen ausschließlich isotopische resp. monoisotopische Massen, die bei kleinen Molekülen, falls ohne Dezimalstellen angegeben, den nominalen Massen entsprechen.

Isotopische Masse. Die isotopische Masse ist die exakte Masse eines Isotops. Sie ist meist sehr nahe an der nominalen Masse, aber nicht identisch damit (Bsp. $^1\text{H} = 1.007825$ oder $^{14}\text{N} = 14.003074$). Eine Ausnahme bildet das Kohlenstoff-Isotop ^{12}C , das definitionsgemäß eine Masse von 12.000000 u besitzt. Die isotopische Masse eines Ions entspricht der Summe der isotopischen Massen der am Ion beteiligten Isotopen, abzüglich (für Kationen) respektive zuzüglich (für Anionen) der Massen der Elektronen, die der ladungsneutralen Basisstruktur zur Ionisierung entrissen resp. zugefügt wurden. Für einfache Anwendungen genügt die Angabe der isotopischen Masse ohne Dezimalstellen (bis M_{R} ca. 500 u) oder gerundet auf eine Dezimalstelle (M_{R} ca. 500 u – ca. 2000 u). Exakte Massen, berechnet und gemessen auf fünf bis sechs Dezimalstellen genau, sind in der hochauflösenden und akkuraten Massenspektrometrie von Bedeutung (HR-MS; Abschnitt 4.4.2).

Monoisotopische Masse (Abk. M). Werden mehratomige Moleküle massenspektrometrisch untersucht, so ist das „Signal“ eines Ions, wie oben erwähnt, in der Regel nicht eine einzige Linie sondern eine Gruppe von Peaks für die verschiedenen Isotopomere. Als monoisotopische Masse eines Ions wird die isotopische Masse desjenigen Isotopen-Ions bezeichnet, das

ausschließlich aus den häufigsten natürlichen Isotopen der einzelnen beteiligten Elementen zusammengesetzt ist. Dieses Ion wird *monoisotopisches Ion*, das entsprechende Signal *monoisotopisches Signal* oder *monoisotopischer Peak* genannt. In **Abb. 4.3** ist das berechnete Spektrum des M^{+} Signals von 1,2-Diod-4,5-dinitrobenzen (**3**) gezeigt, mit welchem die verschiedenen Masse-Begriffe verdeutlicht werden sollen.

Sind die häufigsten Isotope der Elemente einer Probeverbindung ausschließlich auch deren leichtesten, so entspricht die Masse des Ions, das beim kleinstem m/z -Wert der Signal-Gruppe registriert wird, der monoisotopischen Masse. Das entsprechende Ion ist das monoisotopische Ion. Dies ist beim Beispiel von Verbindung **3** der Fall (**Abb. 4.3**). Tatsächlich wird bei $m/z = 419.8$ ausschließlich eine einzige Spezies mit der Isotopenzusammensetzung $^{12}\text{C}_6\text{H}_2\text{I}_2\text{N}_2\text{O}_4$ (monoisotopische Masse des Ions = 419.8 u) registriert – daher der Begriff *monoisotopisch*; bei den anderen Peaks handelt es sich bei normaler Auflösung um Signale von isotopomeren Ionen gleicher Masse, bei $m/z = 421$ beispielsweise um $[^{12}\text{C}_5\text{C}_1\text{H}_2\text{I}_2\text{N}_2\text{O}_4]^{+}$ oder $[^{12}\text{C}_6\text{H}_1\text{H}_1\text{I}_2\text{N}_2\text{O}_4]^{+}$. Peaks innerhalb einer Signalgruppe, die nicht dem monoisotopischen Signal entsprechen werden *isotopische Signale* oder *isotopische Peaks* genannt.

Beachten Sie, dass die monoisotopische Masse für größere molekulare Strukturen stark von deren nominalen Masse abweicht. So beträgt beispielsweise die nominale Masse eines hypothetischen Peptids der Summenformel $\text{C}_{100}\text{H}_{150}\text{N}_{28}\text{O}_{29}\text{S}_2$ 2270 u. Die isotopische Masse des leichtesten Isotopomers (die monoisotopische Masse) beträgt aber

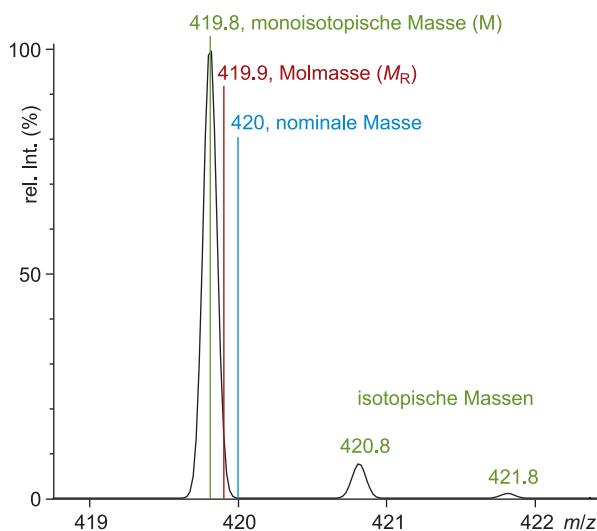
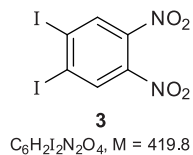


Abb. 4.3 Berechnetes Spektrum des M^{+} Ions von 1,2-Diod-4,5-dinitrobenzen (**3**) mit Beschriftung der Peaks mit deren isotopischen Massen (grün). Zum Vergleich sind auch die Lagen der Molmasse (M_{R} , rot) und der Nominalmasse (blau) eingezeichnet

Tab. 4.1 Atommassen einiger wichtiger Elemente, deren natürliche Isotope mit natürlicher Häufigkeit und exakten Massen, sowie Klassifizierung¹

Element	Atommasse	nominale Masse	Isotopen	rel. Häufigkeit (%)	isotopische Massen	Klassifizierung
H	1.00794	1	¹ H	99.985	1.007825	X
			² H = D	0.015	2.0141102	X + 1
Li	6.941	7	⁶ Li	7.5	6.015123	X - 1
			⁷ Li	92.5	7.016005	X
B	10.811	11	¹⁰ B	19.9	10.012938	X - 1
			¹¹ B	80.1	11.009305	X
C	12.011	12	¹² C	98.90	12.000000	X
			¹³ C	1.10	13.003355	X + 1
N	14.00674	14	¹⁴ N	99.634	14.003074	X
			¹⁵ N	0.366	15.000109	X + 1
O	15.9994	16	¹⁶ O	99.762	15.994915	X
			¹⁷ O	0.038	16.999131	X + 1
			¹⁸ O	0.200	17.999159	X + 2
F	18.998403	19	¹⁹ F	100	18.998403	X
Na	22.989768	23	²³ Na	100	22.989770	X
Si	28.0855	28	²⁸ Si	92.23	27.976928	X
			²⁹ Si	4.67	28.976496	X + 1
			³⁰ Si	3.10	29.973772	X + 2
P	30.973762	31	³¹ P	100	30.973763	X
S	32.066	32	³² S	95.02	31.972072	X
			³³ S	0.75	32.971459	X + 1
			³⁴ S	4.21	33.967868	X + 2
			³⁵ S	0.02	35.967079	X + 3
Cl	35.4527	35	³⁵ Cl	75.77	34.968853	X
			³⁷ Cl	24.23	36.965903	X + 2
Ar	39.948	40	³⁶ Ar	0.337	35.967546	X - 4
			³⁸ Ar	0.063	37.962732	X - 2
			⁴⁰ Ar	99.600	39.962383	X
Fe	55.847	56	⁵⁴ Fe	5.8	53.939612	X - 2
			⁵⁶ Fe	91.72	55.934939	X
			⁵⁷ Fe	2.2	56.935396	X + 1
			⁵⁸ Fe	0.28	57.933278	X + 2
Br	79.904	79	⁷⁹ Br	50.69	78.918336	X
			⁸¹ Br	49.31	80.916290	X + 2
Se	78.96	80	⁷⁴ Se	0.9	73.922477	X - 6
			⁷⁶ Se	9.0	75.919207	X - 4
			⁷⁷ Se	7.6	76.919908	X - 3
			⁷⁸ Se	23.6	77.917304	X - 2
			⁸⁰ Se	49.7	79.916521	X
			⁸² Se	9.2	81.916709	X + 2
Pd	106.42	106	¹⁰² Pd	1.02	101.905609	X - 4
			¹⁰⁴ Pd	11.14	103.904026	X - 2
			¹⁰⁵ Pd	22.33	104.905075	X - 1
			¹⁰⁶ Pd	27.33	105.903475	X
			¹⁰⁸ Pd	26.46	107.903894	X + 2
			¹¹⁰ Pd	11.72	109.905169	X + 4
I	126.90447	127	¹²⁷ I	100	126.904477	X
Pt	195.08	195	¹⁹⁰ Pt	0.01	189.959937	X - 5
			¹⁹² Pt	0.79	191.961049	X - 3
			¹⁹⁴ Pt	32.9	193.962769	X - 1
			¹⁹⁵ Pt	33.8	194.964785	X
			¹⁹⁶ Pt	25.3	195.964947	X + 1
			¹⁹⁸ Pt	7.2	197.967879	X + 3

¹X = häufigstes Isotop, dessen Masse für die Berechnung des monoisotopischen Ions verwendet wird. „X + n“ Klassifizierung der Isotope relativ zum häufigsten Ion; in Fettdruck = charakteristische Isotope für die Erkennung der jeweiligen Elemente.

2271.1 u und die Molmasse (M_R) 2272.6 g · mol⁻¹. Für die Beschreibung von Ionenmassen großer Moleküle ist weder die monoisotopische noch die nominale Masse geeignet (s. unten).

Bei Ionen mit Elementen, deren leichtestes Isotop nicht das häufigste ist, entspricht der Peak bei niedrigstem m/z -Wert nicht dem monoisotopischen Peak. Beispielsweise ist das

häufigste Isotop von Eisen das ⁵⁶Fe. Es kommt natürlich zu 91.72% neben ⁵⁴Fe (5.8%), ⁵⁷Fe (2.2%) und ⁵⁸Fe (0.28%) vor. Für das M^{+} -Ion des Ferrocen-Derivates **4** wird folglich das monoisotopische Signal nicht beim kleinsten Wert $m/z = 447$ der isotopomeren Ionen-Gruppe registriert, sondern bei $m/z = 449$ (Abb. 4.4).

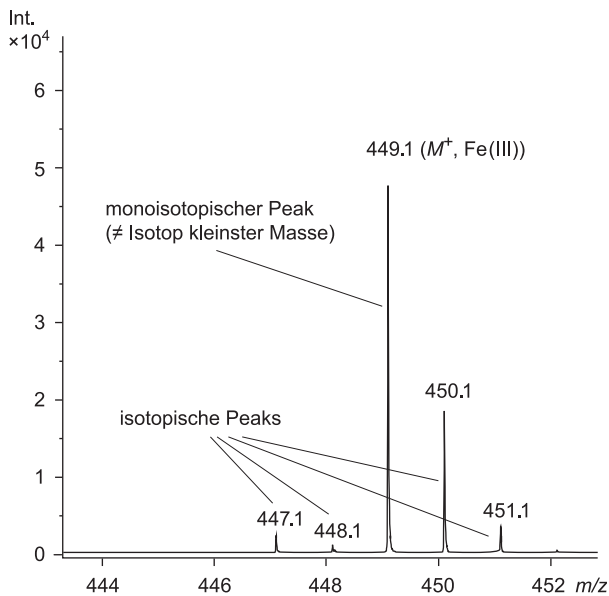
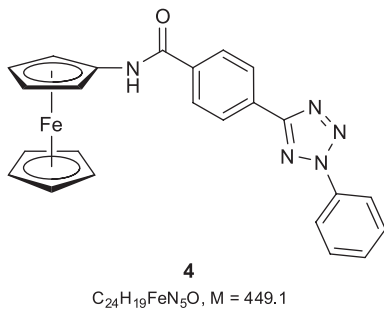


Abb. 4.4 ESI-MS des Ferrocen-Derivates **4** (Probe von G. Gasser, Universität Zürich) mit monoisotopischem Signal bei $m/z = 449.1$ (M^+)

Das Signal bei $m/z = 449$ ist aber nicht mehr das Signal einer einzigen Sorte von Teilchen, sondern das überlagerte Signal mehrerer isotopomeren Species. So wird dort nicht nur $^{12}\text{C}_{24}^{1}\text{H}_{19}^{56}\text{Fe}_1^{14}\text{N}_5^{16}\text{O}_1$ detektiert, sondern das Signal ist überlagert mit verschiedenen Signalen isotopischer Ionen wie z. B. mit dem Signal von $[\text{}^{12}\text{C}_{22}\text{}^{13}\text{C}_2\text{}^{54}\text{Fe}_1\text{}^1\text{H}_{19}\text{}^{14}\text{N}_5\text{}^{16}\text{O}_1]^+$ und anderen. Das Signal selbst ist also nicht mehr „monoisotopisch“ im engeren Sinne, was das Verständnis des Begriffs *monoisotopische Masse* und *monoisotopischer Peak* erschwert.

Häufigste Masse. Die Masse, die zum intensivsten Peak innerhalb einer Isotopenverteilung gehört, wird häufigste Masse genannt. Die häufigste Masse erhält insbesondere bei großen Molekülen Bedeutung, bei welchen die Peaks der monoisotopischen Ionen nur noch kleinste Intensitäten zeigen. Bei solchen Molekülen liegt die häufigste Masse sehr nahe bei der Molmasse, weshalb Signale großer Verbindungen am besten mit der häufigsten Masse beschrieben werden. Die häufigste Masse ist aber auch bei kleinen Molekülen wichtig, bei welchen das monoisotopische Signal nicht mehr dem häufigsten Ion entspricht. Als Beispiel ist in **Abb. 4.5** das Spektrum des Ions $[M + \text{Na}]^+$ des Zuckerderivates **5** gezeigt. Das monoisotopische Ion wird in diesem Fall bei $m/z = 802.1$ registriert, das häufigste Ion bei $m/z = 804.1$ (= häufigste Masse).

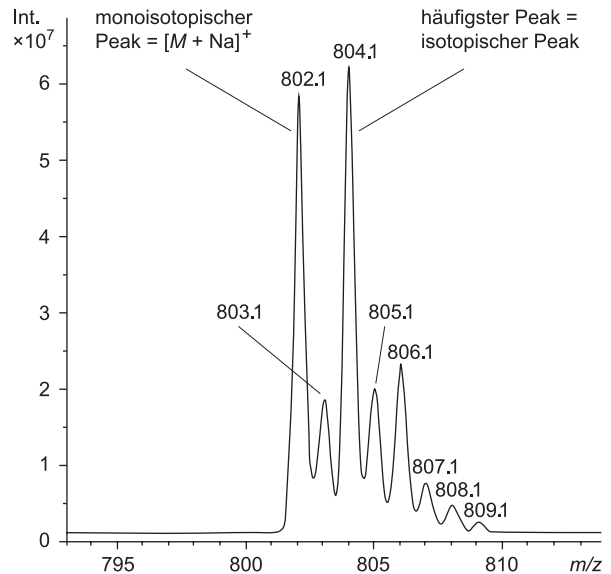
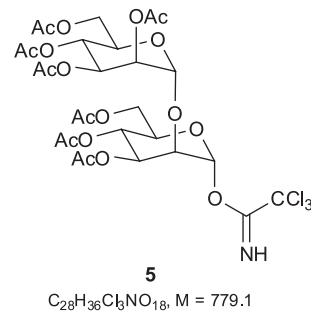


Abb. 4.5 ESI-MS des Zuckerderivates **5** (Probe von J. Robinson, Universität Zürich), dessen monoisotopisches Signal für das Ion $[M + \text{Na}]^+$ bei $m/z = 802.1$ ($= 779.1 + 23$ u) als Folge der Dreifachchlorierung kleinere Intensität zeigt als das isotopische Signal bei $m/z = 804.1$ (= häufigste Masse)

Isotopenverteilung

Wie bereits erwähnt, kommen die meisten chemischen Elemente in der Natur als Gemische mehrerer stabiler Isotopen vor (s. **Tab. 4.1** (ausgewählte Elemente) und **Tab. 4.19**, S. 379 (vollständig)). Elemente mit mehr als zwei Isotopen werden *polyisotopische Elemente* genannt, Elemente, die in ihrer natürlichen Form in lediglich zwei stabilen Isotopen existieren, *diisotopische Elemente*. Es gibt aber auch Elemente, die nur in einer einzigen Isotopenform vorkommen. Sie werden *monoisotopische Elemente* genannt.

Die natürliche Isotopenzusammensetzung eines Elementes ist charakteristisch und pflanzt sich in größeren Atomverbänden statistisch fort, was zu charakteristischen Isotopenverteilungen (Isotopenmustern) in Abhängigkeit der Element-Zusammensetzung dieser Strukturen führt. Da die Massenspektrometrie Isotopenzusammensetzungen abbildet, kann bereits aus der Isotopenverteilung innerhalb eines MS-Signals strukturelle Information über den Analyten gewonnen werden. Isotopenverteilungen können mit dem Computer leicht berechnet