

Fred W. McLafferty, František Tureček

Interpretation von Massenspektren

Aus dem Englischen übersetzt von
Birgit Schenk

Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg · Berlin · Oxford

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	XI
Danksagung	XIII
Glossar und Abkürzungen	XV
1. Einleitung	1
1.1 Das Massenspektrum	1
1.2 Die Entstehung eines Massenspektrums	4
1.3 Massentrennung	7
1.4 Messung der Ionen-Häufigkeit	11
1.5 Proben-Einlaßsysteme	12
1.6 Analyse von Gemischen	12
1.7 Struktur-Informationen	13
1.8 Das Standard-Interpretationsverfahren	14
1.9 Allgemeine Literatur	16
2. Die Elementarzusammensetzung	19
2.1 Stabile Isotope: Einteilung nach natürlichen Häufigkeiten	19
2.2 „A + 2“-Elemente: Sauerstoff, Silicium, Schwefel, Chlor und Brom	20
2.3 „A + 1“-Elemente: Kohlenstoff und Stickstoff	23
2.4 „A“-Elemente: Wasserstoff, Fluor, Phosphor und Iod	25
2.5 Ringe und Doppelbindungen	27
2.6 Übungen	28
2.7 Die Elementarzusammensetzung der Fragment-Ionen	30
2.8 Regeln zur Ableitung der Elementarzusammensetzung	34
3. Das Molekül-Ion	37
3.1 Bedingungen für das Molekül-Ion	37
3.2 Ionen mit ungerader Elektronenzahl	38
3.3 Die Stickstoff-Regel	39
3.4 Relative Wichtigkeit der Peaks	40
3.5 Logische Abspaltungen von Neutralteilchen	41
3.6 Zusammenhang zwischen Intensität und Struktur des Molekül-Ions	43
3.7 Typische Massenspektren	43
4. Ionen-Fragmentierungsmechanismen: Grundlagen	53
4.1 Monomolekulare Ionen-Zerfälle	53
4.2 Faktoren, die die Ionen-Häufigkeit beeinflussen	54

4.3	Radikal- und ladungsinduzierte Reaktionen	56
4.4	Reaktionstypen	56
4.5	Dissoziation einer sigma-Bindung (σ)	58
4.6	Radikalisch induzierte Spaltung (α -Spaltung)	59
4.7	Ladungsinduzierte Spaltung (induktive Spaltung, i)	66
4.8	Ringspaltungen	70
4.9	Radikalische Umlagerungen	74
4.10	Ladungsinduzierte Umlagerungen	81
4.11	Zusammenfassung der verschiedenen Reaktionsmechanismen	85
5.	Die Bestimmung der Molekülstruktur	87
5.1	Das allgemeine Erscheinungsbild des Spektrums	87
5.2	Ionen-Serien im unteren Massenbereich	93
5.3	Abspaltung kleiner Neutralteilchen	99
5.4	Charakteristische Ionen	100
5.5	Plausible Strukturvorschläge	102
5.6	Die Auswahl der wahrscheinlichsten Struktur	103
6.	Hilfstechniken	105
6.1	Weiche Ionisierungsmethoden	105
6.2	Ionisierung von großen Molekülen	108
6.3	Exakte Massenbestimmung (Hochauflösung)	109
6.4	Tandem-Massenspektrometrie (MS/MS)	111
6.5	Kombinierte Techniken	115
6.6	Die Shift-Technik	115
6.7	Chemische Derivate	116
6.8	Allgemeine Literatur	117
7.	Theorie des monomolekularen Ionen-Zerfalls	119
7.1	Energieverteilungs- und Geschwindigkeitsfunktionen, $P(E)$ und $k(E)$	119
7.2	Wechselspiel zwischen thermodynamischen und kinetischen Effekten	121
7.3	Die Quasi-Gleichgewichts-Theorie	122
7.4	Die Ableitung von $P(E)$ -Funktionen	125
7.5	Die Berechnung von $k(E)$ -Funktionen	130
7.6	Thermochemische Beziehungen und Energiehyperflächen	132
7.7	Beispiele	137
7.8	Allgemeine Literatur	139
8.	Ionen-Fragmentierungsmechanismen: ausführliche Behandlung	141
8.1	Monomolekulare Ionen-Zerfälle	141
8.2	Produkt-Stabilität	144
8.3	Sterische Faktoren	157
8.4	Radikal- und ladungsinduzierte Reaktionen	167
8.5	Reaktionseinteilung	172
8.6	Dissoziation der sigma-Bindung (σ)	176
8.7	Radikalisch induzierte Reaktion (α -Spaltung)	178

8.8	Ladungsinduzierte Reaktionen (induktive Spaltung, i)	181
8.9	Zerfälle von cyclischen Strukturen	185
8.10	Wasserstoffwanderungen	197
8.11	Andere Umlagerungen	221
8.12	Allgemeine Literatur	231
9.	Massenspektren der einzelnen Verbindungsklassen	233
9.1	Kohlenwasserstoffe	234
9.2	Alkohole	249
9.3	Aldehyde und Ketone	255
9.4	Ester	261
9.5	Säuren, Anhydride und Lactone	268
9.6	Ether	270
9.7	Thiole und Sulfide	277
9.8	Amine	278
9.9	Amide	284
9.10	Nitrile und Nitroverbindungen	286
9.11	Aliphatische Halogenide	288
9.12	Andere Verbindungstypen	290
10.	Computerunterstützte Identifizierung	
	von unbekannten Massenspektren	293
10.1	Die EI-Referenzspektren-Sammlung	293
10.2	Spektrensuche: das Probability Based Matching System (PBM)	294
10.3	Interpretation: das intelligente Interpretations- und Such-System STIRS (Self-Training Interpretive and Retrieval System)	298
10.4	Die Anwendung von PBM und STIRS	301
10.5	Allgemeine Literatur	301
11.	Lösungen der Aufgaben	303
	Literatur	331
	Anhang	349
Tabelle A.1	Massen und Isotopenhäufigkeiten	349
Tabelle A.2	Natürliche Häufigkeiten von Kombinationen aus Chlor, Brom, Silicium und Schwefel	350
Tabelle A.3	Ionisierungsenergien und Protonenaffinitäten	353
Tabelle A.4	Molekül-Ion-Intensitäten in Abhängigkeit vom Verbindungstyp	356
Tabelle A.5	Häufige neutrale Bruchstücke	358
Tabelle A.6	Häufige Fragment-Ionen	361
Tabelle A.7	Häufige Elementarzusammensetzungen von Molekül-Ionen	365
Index		369