

Übung zum Massenspektrometrie-Tutorium

Exercise Accompanying the MS Tutorial

Mehrfach geladene Metallkomplexe und ihre Gasphasenchemie

Das in Abb. 1 gezeigte Quadrat bildet sich ganz ohne Ihr Zutun durch Selbstorganisation, wenn Sie 4,4'-Bipyridin und die (dpppp)Pt(II)(CF₃SO₃)₂-Ecken miteinander mischen. Die Elementarzusammensetzung von 4,4'-Bipyridin ist C₁₀H₈N₂, die der Ecke C₂₉H₂₆F₆O₆P₂PtS₂.

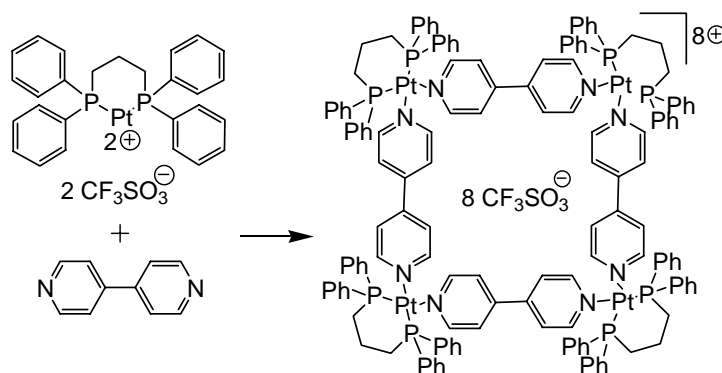


Abb. 1: Selbstorganisation molekularer Quadrate

Fig. 1: Self-assembly of molecular squares

Mit Hilfe eines ESI-FTICR-Massenspektrometers gelingt die Ionisierung der Quadrate (Sprühsolvens: Aceton) unter sehr sanften Bedingungen recht gut. Sie erhalten aber ein überraschend komplexes Massenspektrum (Abb. 2).

- Ordnen Sie die beobachteten Signale zu, soweit sie mit m/z -Werten gekennzeichnet sind! Beginnen Sie dabei der Einfachheit halber mit den Signalen, bei denen die berechneten mit den gemessenen Isotopenmustern gut übereinstimmen! Was sind dann die Signale, bei denen die Übereinstimmung schlechter ist? Warum stimmen die gemessenen Muster hier nicht genauso gut überein? Das Signal bei $m/z = 1442.6$ passt nicht in die Serie hinein. Eine Analyse des Isotopenmusters ergibt, dass das zugehörige Ion doppelt geladen ist. Welchem Ion können Sie dieses Signal zuordnen?
- Schlagen Sie vor dem Hintergrund Ihrer Analyse des Spektrums einen Mechanismus vor, nach dem die Ionisierung erfolgt!
- Die Stickstoff-Platin-Bindung hat nach ersten orientierenden Messungen in Lösung eine Bindungsenergie von ca. 40 kJ/mol. Welche Fragmente würden Sie danach in einem MS/MS-Experiment erwarten, wenn Sie die Ionen Ihres Quadrats massenselektieren und anschließend mit einem CO₂-Laser im Infrarotbereich bestrahlen?

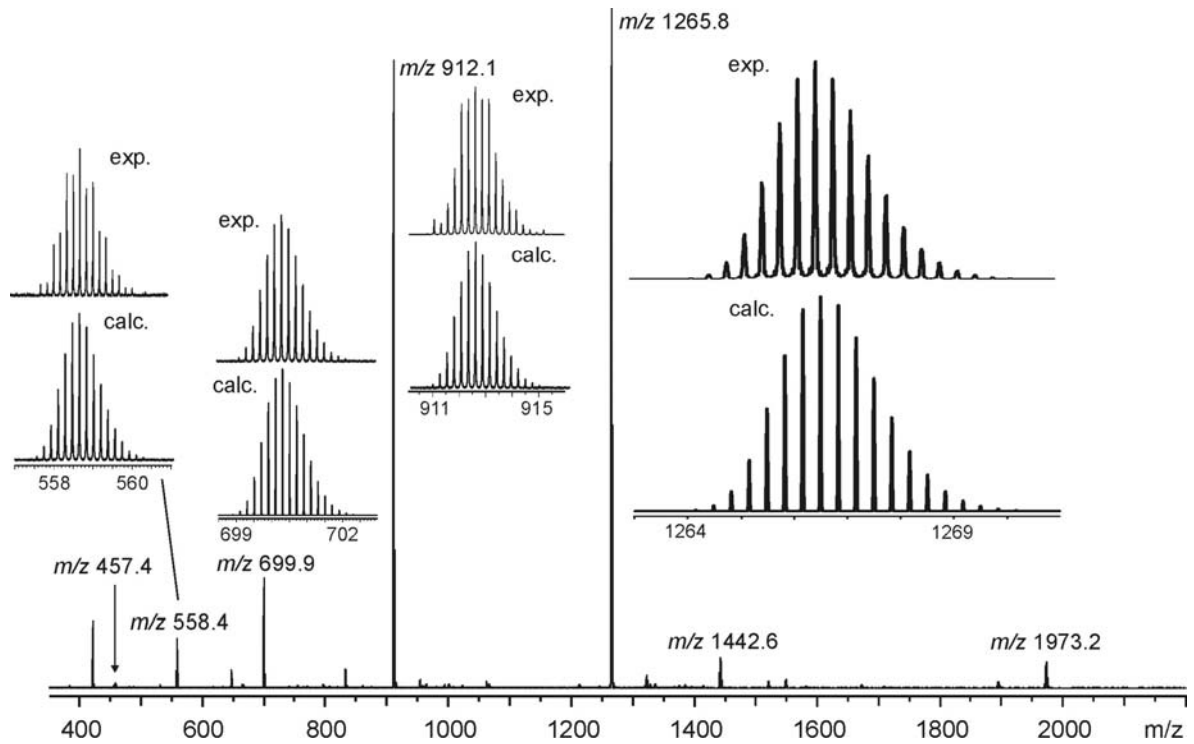


Abb. 2: ESI-FTICR-Massenspektrum einer 200 μM Lösung des Quadrats in Aceton.

Fig. 2: ESI-FTICR mass spectrum of a 200 μM solution of the square in acetone.

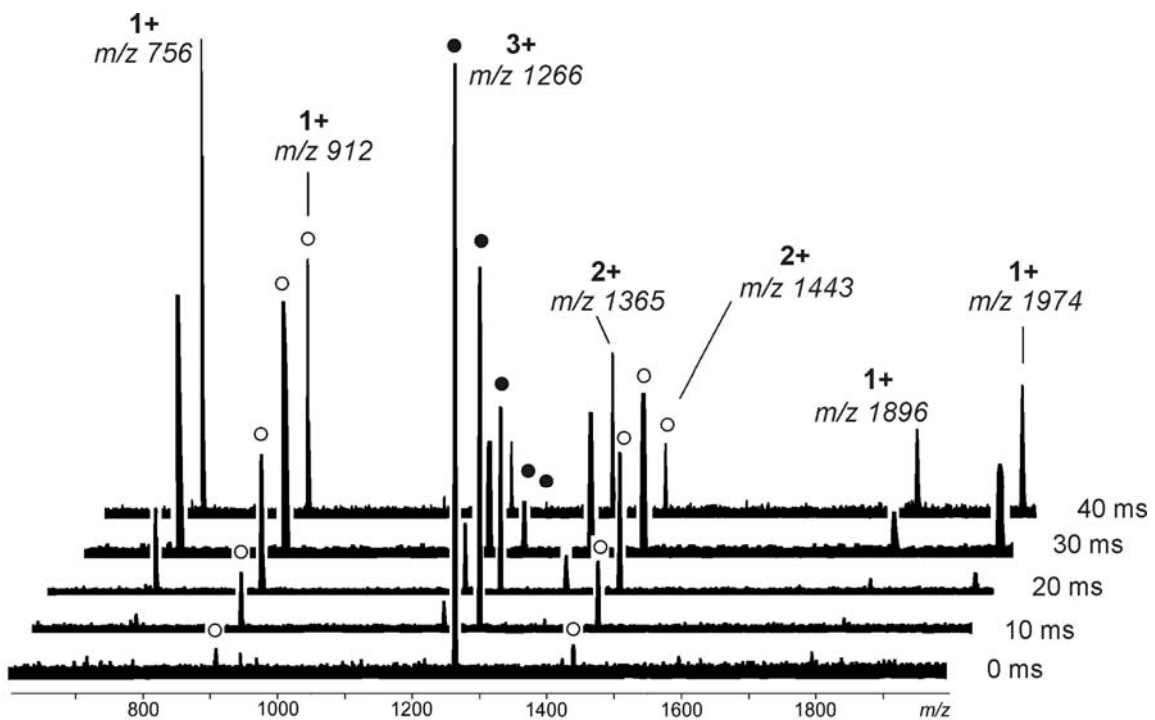


Abb. 3: Das Ion bei m/z 1265.8 wurde massenselektiert und mit Hilfe des Infrarotlasers in einem IRMPD-Experiment fragmentiert. Die Bestrahlungsdauer steigt von vorne nach hinten an. Schwarze Kreise: Mutterion; weiße Kreise: zwei der Fragmente.

Fig. 3: The ion at m/z 1265.8 was mass-selected and fragmented with an IRMPD infrared laser. Irradiation times increase from the front to the back. Black circles: parent ion, open circles: two of the daughter ions.

- d) Führt man dieses Experiment mit bei $m/z = 1265.8$ massenselektierten Ionen durch, erhält man die in Abb. 3 gezeigten Spektren, in denen rechts die Bestrahlungsdauer angegeben ist (steigend von vorne nach hinten). Analysieren Sie die Spektrenserie hinsichtlich folgender Fragen: Welche der von Ihnen postulierten Fragmentierungen werden tatsächlich beobachtet? Welche Fragmente sind Primärfragmente, welche sind Folgefragmente? Warum ist die Fragmentierung so viel selektiver als Sie möglicherweise erwartet haben? Geben Sie eine mögliche Erklärung (oder vielleicht zwei?)! Wenn Sie auf zwei mögliche Erklärungen gekommen sind, schlagen Sie ein Experiment vor, mit dem man unterscheiden könnte, welche die richtige ist!

Multiply Charged Metal Complexes and Their Gas-Phase Chemistry

The molecular square shown in Fig. 1 forms without any action by the chemist by self-assembly, if 4,4'-bipyridine and the (dppp)Pt(II)(CF₃SO₃)₂ corners are mixed. The elemental composition of 4,4'-bipyridine is C₁₀H₈N₂, that of the corner C₂₉H₂₆F₆O₆P₂PtS₂.

With ESI-FTICR mass spectrometry, the intact ionization of the squares is possible (spray solvent: acetone) under very mild conditions. The mass spectrum is, however, quite complex (Fig. 2).

- a) Assign the observed signals that are labeled with m/z values! For simplicity, start with those signals for which the calculated and measured isotope patterns fit nicely! What are the signals for which agreement of the isotope patterns is less exact? Why don't the experimental patterns fit to those calculated? The signal at $m/z = 1442.6$ does not fit into the series. Isotope pattern analysis identifies it as a doubly charged ion. To which ion can you assign the signal?
- b) Suggest a mechanism for ionization!
- c) The Pt-N bond is rather weak in solution (ca. 40 kJ/mol). Which fragments would you expect to observe in an MS/MS experiment, if you irradiate the mass-selected square ions with a CO₂ laser in the IR region?
- d) If you conduct this experiment with the ions at $m/z = 1265.8$, you obtain the series of spectra shown in Fig. 3 which vary with respect to the irradiation duration (increasing from front to back). Analyze the series of spectra with respect to the following questions: Which of those fragmentations which you expected are indeed observed? Which fragments are primary fragments, which are consecutive fragments? Why is fragmentation so much more selective than you probably anticipated? Provide a reasonable explanation (or, maybe, even two)! If you manage to find two possible explanations suggest an experiment with which you may decide which one is the correct one!

Literatur/Literature:

- 1 C.A. Schalley, T. Müller, P. Linnartz, M. Witt, M. Schäfer, A. Lützen, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 3538.
- 2 M. Engeser, A. Rang, M. Ferrer, A. Gutiérrez, C.A. Schalley, *Int. J. Mass Spectrom.* **2006**, 255-256, 185.