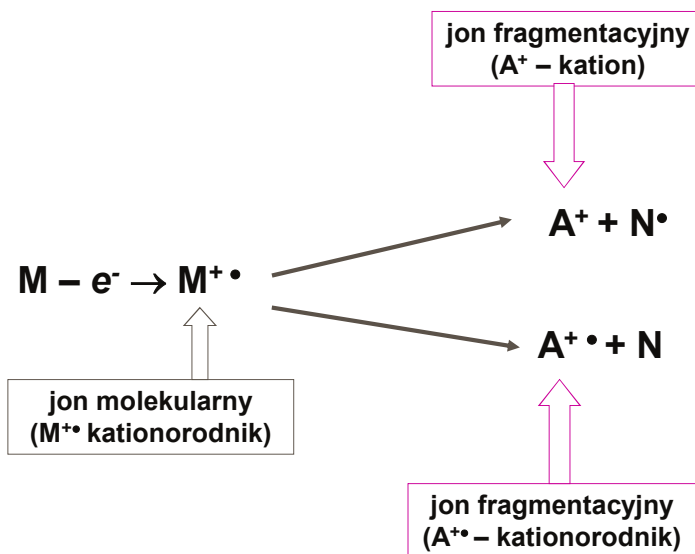


SPEKTROMETRIA MAS

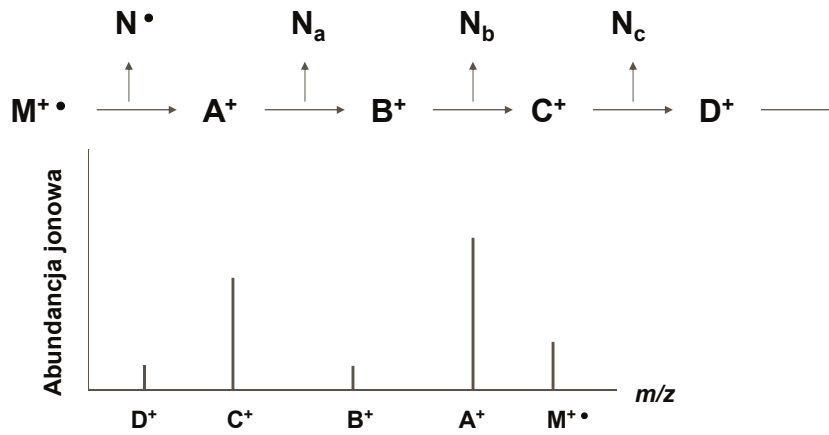
- ❖ Jonizacja związku chemicznego
- ❖ Rozpad związku chemicznego na fragmenty
- ❖ Przyspieszanie cząstek jonowych polem elektrycznym
- ❖ Analiza strumieni jonów

SPEKTROMETRIA MAS



SPEKTROMETRIA MAS

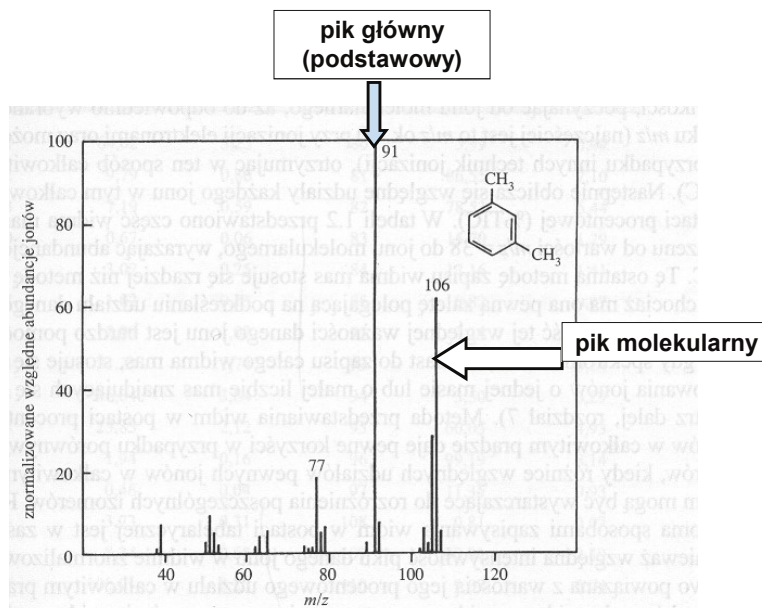
ścieżka fragmentacji



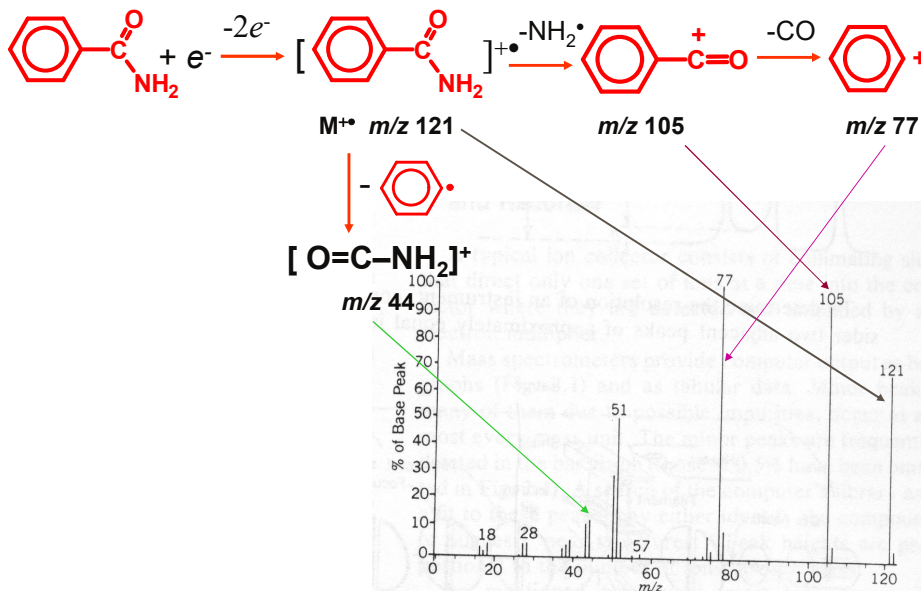
abundancja względna wyrażona w procentach [%RA] (ang. *percentage relative abundance*)

udział w całkowitym prądzie jonowym wyrażony w procentach [%TIC] (ang. *percentage of total ion current*)

SPEKTROMETRIA MAS



SPEKTROMETRIA MAS



SPEKTROMETRIA MAS

podstawowe elementy spektrometru mas:

- ❖ układ wprowadzania próbki (układ wlotowy)
- ❖ komora jonizacyjna i układ przyspieszający (źródło jonów)
- ❖ analizator jonów (rozdzielanie jonów)
- ❖ detektor jonów
- ❖ rejestrator widma (zapisywanie widma)

SPEKTROMETR MAS

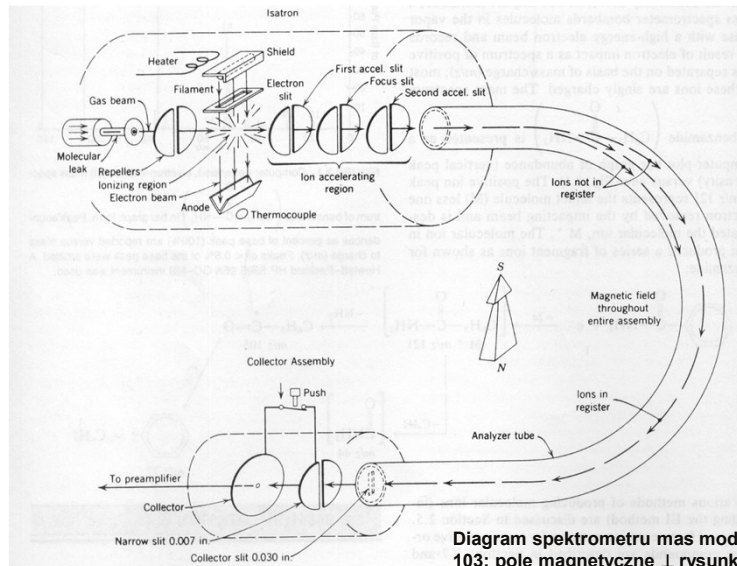


Diagram spektrometru mas model CEC 21-103; pole magnetyczne \perp rysunku

SPEKTROMETRIA MAS

Rodzaje aparatów:

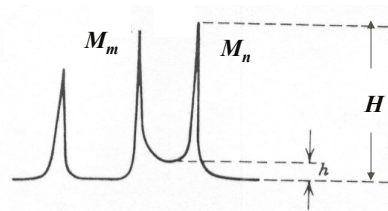
o niskiej rozdzielczości – można odróżnić jon o m/z 2000 od jonu 1999

o wysokiej rozdzielczości – odróżnia się jony m/z 10000 od 10001,
ale również jon m/z 499.95 od

500.00)

$$R = \frac{M_n}{M_n - M_m} = 10001 : (10000 - 10001) = 10001$$

$$R = 10000 \text{ gdy } 500.00 : (500 - 499.95) = 500/0.05$$



$$\frac{h}{H} \times 100 \leq 10\%$$

$$R = \frac{M_n}{M_n - M_m}$$

R – rozdzielczość aparatu
 M_n – jon o wyższej masie
 M_m – jon o masie
mniejszej o 1 od M_n

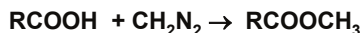
SPEKTROMETRIA MAS

Wymagania stawiane próbce, która ma być poddana badaniu spektrometrią mas:

- ❖ jonizacja musi odbywać się w stanie gazowym
- ❖ substancja musi być lotna pod ciśnieniem 10^{-7} – 10^{-6} tora

Tworzenie pochodnych o zwiększonej lotności

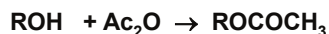
Estryfikacja kwasów karboksylowych



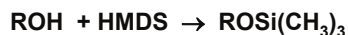
Alkilowanie amidów kwasów karboksylowych



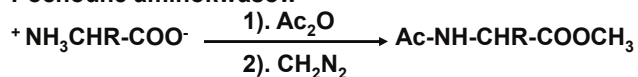
Acylowanie alkoholi



Silylowanie alkoholi



Pochodne aminokwasów



SPEKTROMETRIA MAS

Układ wprowadzania próbek:

Wlot zimny –

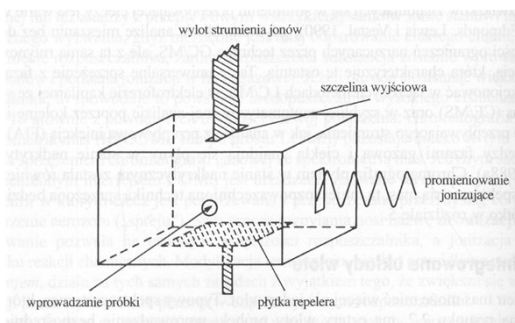
dla związków lotnych w temp. pokojowej i pod ciś. ok. 10^{-2} tora

Wlot gorący –

temperatura wlotu około 300°C , aby związek mógł odparować

Wlot poprzez chromatograf gazowy (GC-MS) –

stosuje się, gdy analizie poddawana jest próbka będąca mieszaniną



Źródła jonów – obszar, w którym zachodzi jonizacja próbki

SPEKTROMETRIA MAS

Źródła jonów

Czynniki wywołujące jonizację

Czynnik jonizujący	Przykładowe spektrometrie
elektrony	<i>EI</i> – jonizacja elektronami
reakcje jonów	<i>CI</i> – jonizacja chemiczna, <i>APCI</i> – jonizacja chemiczna pod ciś. atm.
Pole elektryczne	<i>FI</i> – jonizacja polem; <i>FD</i> – desorpcja polem
pole elektryczne połączeniu z rozpylaniem	tw. termosprej, <i>ESI</i> – elektrosprej (elektrozpylanie)
szybko poruszające się atomy	<i>FAB</i> – bombardowanie szybkimi atomami
szybko poruszające się jony	<i>SIMS</i> – spektrometria mas jonów wtórnych
fotony	<i>MPI</i> – jonizacja wielofotonowa; <i>LD</i> – desorpcja laserowa
plazma wzbudzona indukcyjnie	<i>ICP/MS</i> – plazma wzbudzona indukcyjnie sprzężona z spektrometrią mas
ciepło	jonizacja termiczna
iskra elektryczna	<i>SSMS</i> – spektrometria mas ze źródłem iskrowym
Produkty rozszczepienia jądrowego	desorpcja plazmowa

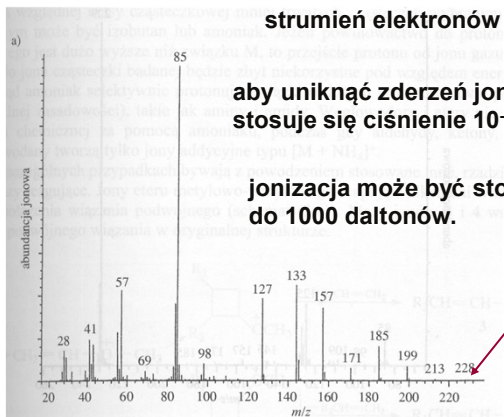
SPEKTROMETRIA MAS

Źródła jonów

Jonizacja elektronami (*EI* – *electron impact*)



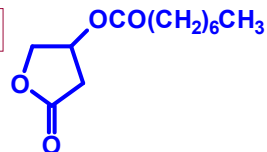
strumień elektronów o energii 10-70 eV



aby uniknąć zderzeń jonów z cząsteczkami neutralnymi stosuje się ciśnienie 10^{-6} – 10^{-5} tora

jonizacja może być stosowana do cząsteczek o masie do 1000 daltonów.

M 228



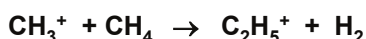
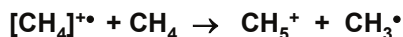
Widmo masowe uzyskane za pomocą jonizacji elektronami

SPEKTROMETRIA MAS

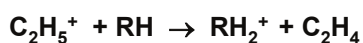
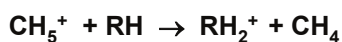
Źródła jonów

Jonizacja chemiczna (CI)

Próbka jest wprowadzana w strumieniu gazu nośnego, np. metanu pod ciśnieniem 1 tora; gaz nośny jest jonizowany przez EI do jonów pierwotnych $[\text{CH}_4]^+$, CH_3^+ ; w wyniku reakcji z cząsteczkami metanu powstają jony wtórne:



Jony wtórne reagują z próbką RH:



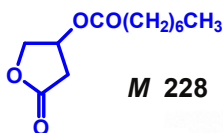
Powstają tzw. pozorne jony molekularne $M + 1$ lub $[M + \text{H}]^+$ o niższej energii aniżeli w metodzie EI



fragmentacja jest mniej intensywna \rightarrow kontrola procesu poprzez dobór gazu nośnego

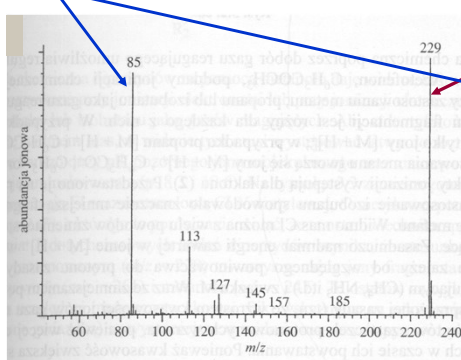
SPEKTROMETRIA MAS

Jonizacja chemiczna (CI)

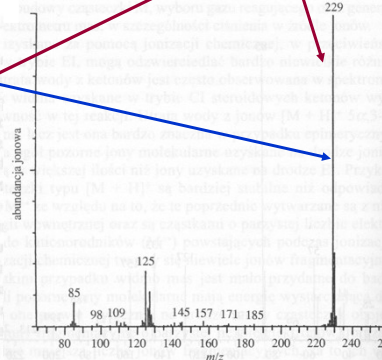


pik główny

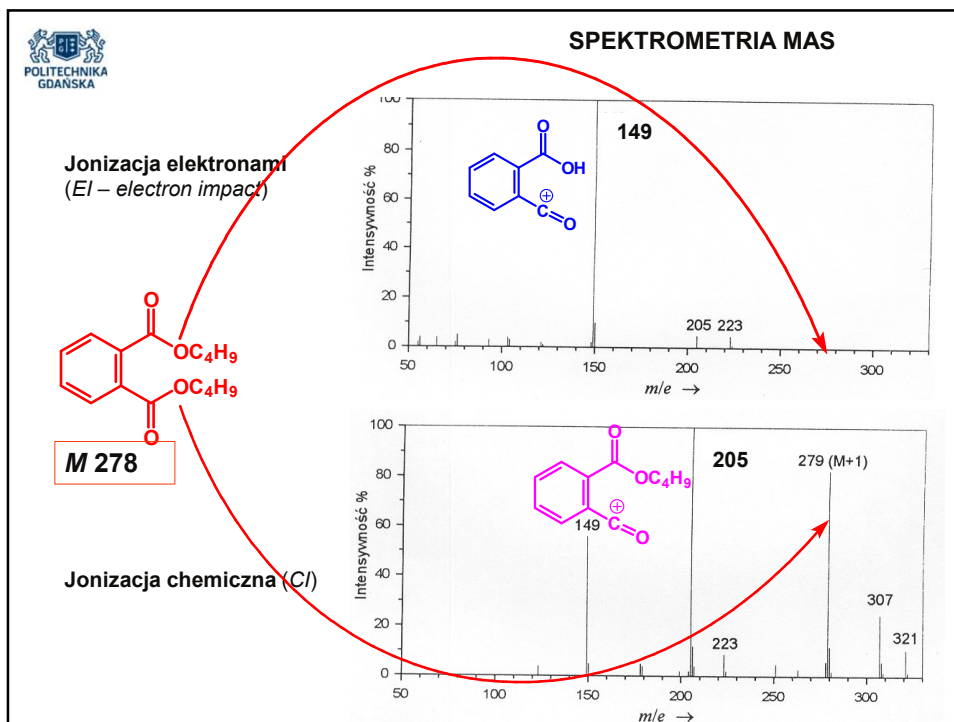
$M + H \ 229$



Widmo masowe uzyskane za pomocą jonizacji chemicznej – gaz nośny metan



Widmo masowe uzyskane za pomocą jonizacji chemicznej – gaz nośny izobutan



SPEKTROMETRIA MAS

Źródła jonów

Desorpcja polem (FD – field desorption)

Elektroda (emiter) jest powlekana próbką, a jonizacja zachodzi w fazie skondensowanej na/lub w pobliżu powierzchni emitera o dużym gradiencie potencjału 10^7 - 10^8 V/cm;

Jonizacja polem (FI – field impact)

polega na przepuszczaniu próbek w fazie gazowej przez pole elektryczne

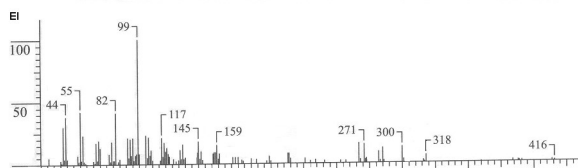
↓

duża intensywność pików masowych

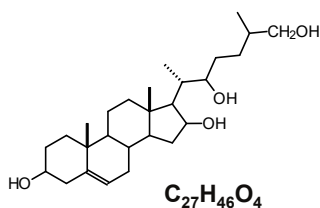
mała intensywność jonów fragmentacyjnych

SPEKTROMETRIA MAS

Jonizacja elektronami (EI – electron impact)

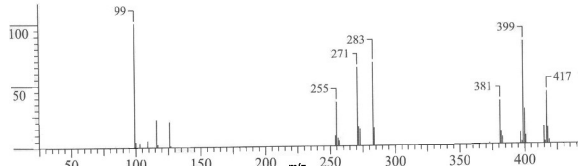


Jonizacja chemiczna (CI)

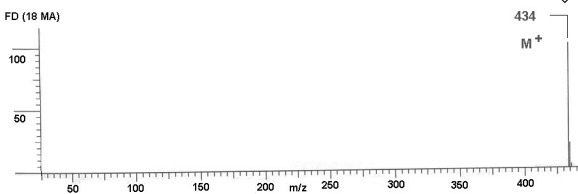


M 434

CI gas nośny: izobutan



FD (18 MA)



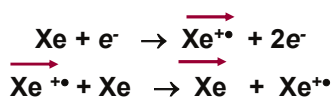
Jonizacja z desorpcją polem (FD)

SPEKTROMETRIA MAS

Źródła jonów

Bombardowanie szybkimi atomami (FAB)

Najczęściej używane są argon lub ksenon (Ar, Xe). Kationorodniki są przyspieszane w polu elektrycznym o napięciu 6 – 10 keV, dając Xe⁺⁺ o dużej energii translacyjnej, które są przepuszczane przez obojętny Xe.



Powstają pozorne jony mas [M + H]⁺

Widma peptydów, nukleozydów, polisacharydów o masach ponad 10 000 daltonów

Jonizacja fotonami (LD – laser desorption)

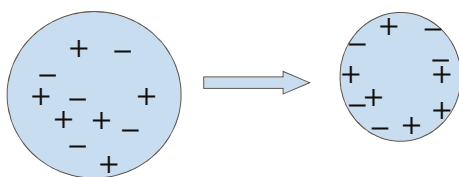
Próbkę ogrzewa się bardzo szybko impulsem laserowym, co powoduje jonizację termiczną nawet cząsteczek powyżej 200 000 daltonów

ROZPYLANIE I ODPAROWYWANIE JONÓW

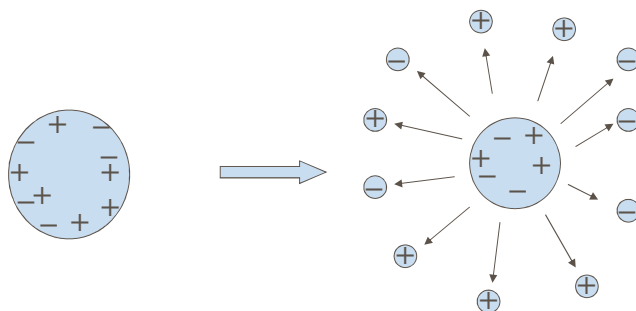
ELEKTROSPREJ (ES –atmospheric pressure ionization, API)

1. UTWORZENIE ZAWIESINY BARDZO DROBNO ROZPYLONYCH CZĄSTEK BADANEJ SUBSTANCJI

Próbkę w roztworze wprowadza się do źródła jonów poprzez stalową kapilarę, otoczoną strumieniem przepływającego azotu; do kapilary przyłożony jest wysoki potencjał w stosunku do przeciwnej elektrody – powstaje gradient pola do 5 kV/cm;



Roztwór tworzy aerozol naładowanych kropelek; krople w wyniku odparowywania rozpuszczalnika zmniejszają swoją objętość, koncentrując na swojej powierzchni naładowane jony.



2. ODPAROWYWANIE ROZPUSZCZALNIKA W CELU JONIZACJI PRÓBKII

W wyniku tzw. 'eksplozji kulombowskiej' następuje podział kroplek na mniejsze – proces ten jest wielokrotnie powtarzany aż do momentu uwolnienia jonów do fazy gazowej

ELEKTROSPREJ (ES –atmospheric pressure ionization, API)

Zastosowanie – do analizy związków, które tworzą jony naładowane wielokrotnie, np. białka, polinukleotydy, itp.



Jony naładowane wielokrotnie są rejestrowane przy wartościach $1, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \dots, \frac{1}{z}$, gdzie z – liczba ładunków



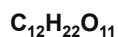
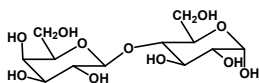
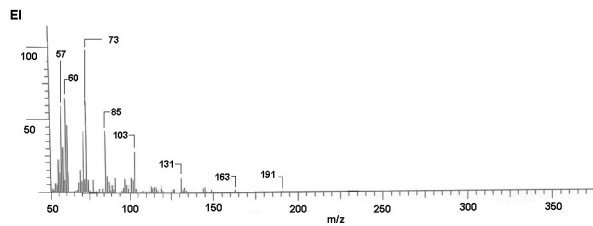
obliczenie masy jonu wymaga znajomości ładunku jonu



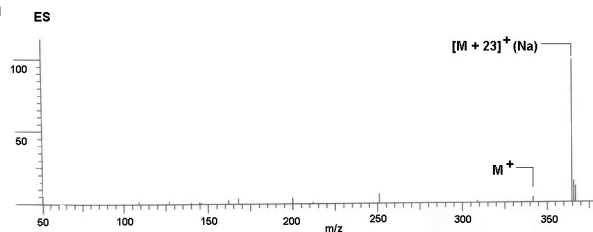
dla dwóch jonów różniących się o jeden ładunek rozwiązuje się układ równań względem z

$$m_1 = \frac{M + (z+1)H}{z+1} \qquad z = \frac{m_1 - H}{m_2 - m_1} \qquad m_2 = \frac{M + zH}{z}$$

Jonizacja elektronami
(EI – electron impact)



M 342



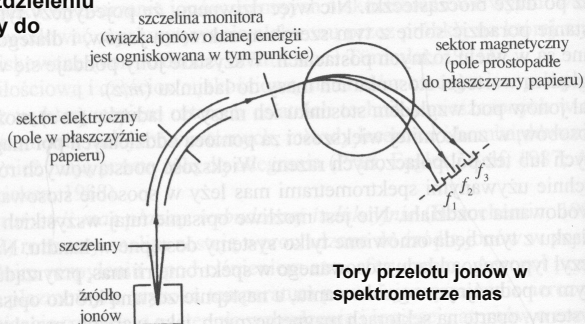
Jonizacja typu elektrosprej (ES)

SPEKTROMETRIA MAS

Jony po opuszczeniu komory jonizacyjnej są przyspieszane pod wpływem wysokiego napięcia (2-8kV); następnie są kierowane do analizatora, gdzie ulegają rozdzieleniu na podstawie stosunku ich masy do posiadanego ładunku (m/z)

Analizatory

- ❖ magnetyczne
- ❖ magnetyczne wspomagane elektrostatyczne
- ❖ kwadropulowe
- ❖ analizatory czasu przelotu (TOF)



SPEKTROMETRIA MAS

Jon molekularny $M^{+•}$

m/z odpowiada masie cząsteczkowej molekuly zbudowanej z najbliższych izotopów pierwiastków wchodzących w skład badanej substancji; jego identyfikacja umożliwia określenie masy cząsteczkowej

Jon podstawowy (główny)

odpowiada mu pik o największej intensywności

Jony pozorne

jony molekularne $[M+H]^{+•}$ powstające podczas niektórych metod jonizacji, np. FAB

Jony izotopowe (piki izotopowe)

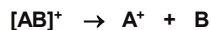
np. dla $[C_7H_8]^{+•}$	m/z	
	92	
$[^{13}CC_6H_8]^{+•}$		93
$[C_7H_7D]^{+•}$	93	
$[^{13}C_2C_5H_8]^{+•}$		94
$[^{13}CC_6H_7D]^{+•}$		94
$[C_7H_5D_2]^{+•}$		94

dalsze piki są o zbyt małej intensywności

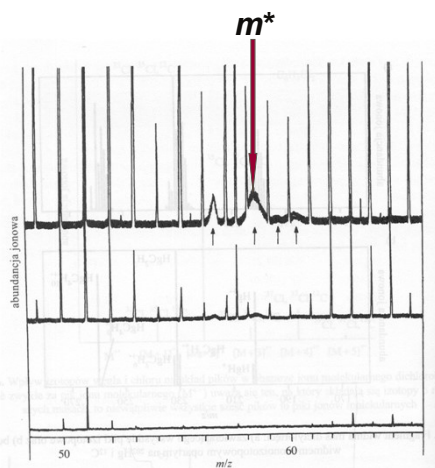
SPEKTROMETRIA MAS

Jony metastabilne

po przyspieszeniu masa jonu pozostaje taka sama m , ale do analizatora dociera on jako m_2 po utracie fragmentu neutralnego – szeroki sygnał o pozornej masie m^*



$$m_1 \qquad m_2 \quad (m_1 - m_2)$$

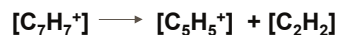


$$m^* = \frac{m_2^2}{m_1}$$

Dla toluenu

$$m/z \quad 91 [C_7H_7^+] \quad 65 [C_5H_5^+]$$

$$m^* = 46.5 \quad [65^2/91]$$



SPEKTROMETRIA MAS

Określanie masy cząsteczkowej

ustalenia położenia pików jonu molekularnego M lub pozornego jonu molekularnego $[M+H]$

największa wartość m/z



piki izotopowe są o mniejszej intensywności od piku jonu molekularnego

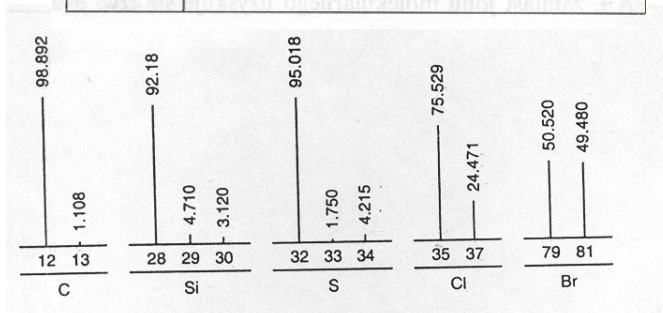
Wyjątek – związki zawierające atomy chloru, bromu, siarki, krzem czy boru – piki izotopowe mogą znacznie różnić się intensywnością



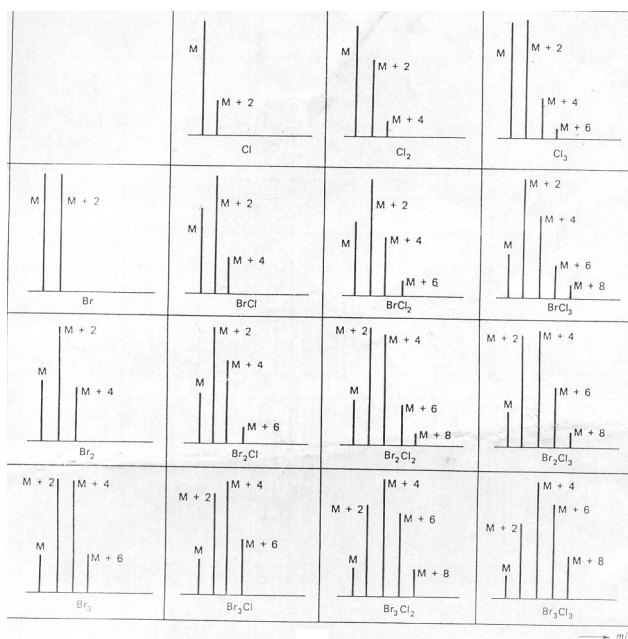
należy uwzględnić względne intensywności piku molekularnego M^+ oraz izotopowych $M+2$, $M+4$ i $M+6$

SPEKTROMETRIA MAS

Pierwiastek	Rozpowszechnienie izotopów [%]
H	^1H — 99,984, ^2H — 0,016
C	^{12}C — 98,931, ^{13}C — 1,069
N	^{14}N — 99,620, ^{15}N — 0,380
O	^{16}O — 99,761, ^{17}O — 0,039, ^{18}O — 0,200
S	^{32}S — 95,018, ^{33}S — 0,750, ^{34}S — 4,215
Cl	^{35}Cl — 75,529 ± 0,016, ^{37}Cl — 24,471 ± 0,016
Br	^{79}Br — 50,52, ^{81}Br — 49,48
I	^{127}I — 100



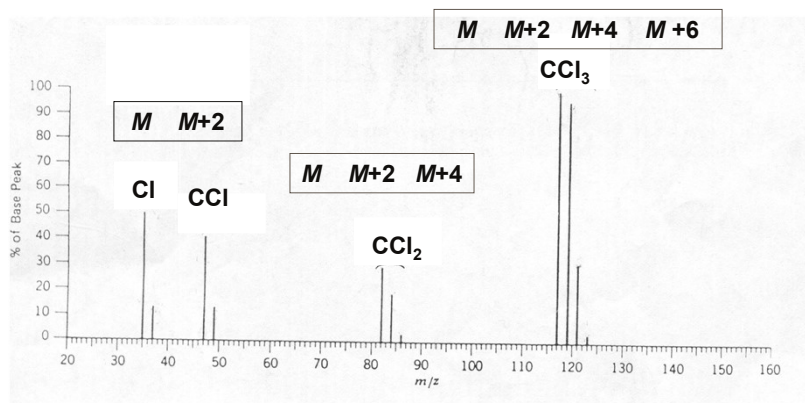
SPEKTROMETRIA MAS



Względne intensywności M
oraz $M+2$, $M+4$ itd. dla różnych
kombinacji atomów Cl i Br

SPEKTROMETRIA MAS

CCl_4 M_{CZ} 152



SPEKTROMETRIA MAS

Utrudnienia:

jonizacja *EI* – często brak piku jonu molekularnego

jonizacja *CI* – występują piki o masie większej niż jon molekularny

jonizacja *FAB* – można przypisać masę większą od rzeczywistej, gdy próbka jest zanieczyszczona

reguła azotu – dla związków zawierających C, H, N, O, S, Hal, P, B, Si, As, metale ziem rzadkich

parzysta masa cząsteczkowa

LUB

nieparzysta masa cząsteczkowa



parzysta liczba atomów azotu (0, 2, 4, itd.)



nieparzysta liczba atomów azotu w badanej cząsteczce

SPEKTROMETRIA MAS

Określanie wzoru sumarycznego

IZOTOP	MASA
¹ H	1.0078246
¹⁰ B	10.012940
¹² C	12.000000
¹⁴ N	14.0030738
¹⁶ O	15.9949141
¹⁹ F	18.9984022
³² S	31.9720727
³⁵ Cl	34.9688531
⁷⁹ Br	78.91839
¹²⁷ I	126.90466

		M_{CZ} 28		
	CO	N ₂	CH ₂ N	C ₂ H ₄
	CO			CH ₂ N
¹² C	12.0000		¹² C	12.0000
¹⁶ O	15.9949		¹⁴ N	14.0031
M_{CZ}	27.9949		¹ H	2 × 1.0078
			M_{CZ}	28.0187
	C ₂ H ₄			
¹² C	2 × 12.0000			N ₂
¹ H	4 × 1.0078		¹⁴ N	2 × 14.0031
M_{CZ}	28.0312		M_{CZ}	28.0062

SPEKTROMETRIA MAS

w skład związku o masie 229.8941 intensywności pików molekularnego i izotopowych wynoszą odpowiednio:

M(230) 1.1; M+2 (232) 2.1; M+4 (234) 1.0

$$I_M : I_{M+2} : I_{M+4} = 1.1 : 2.1 : 1.0 = 1.0 : 1.9 : 0.9$$

$$I_M : I_{M+2} : I_{M+4} = 0.2557 : 0.4999 : 0.2443 = 1 : 1.9550 : 0.9554$$

Halogen	M	M+2	M+4	M+6	M+8
Br	0,5057	0,4943			
Br ₂	0,2557	0,4999	0,2443		
Br ₃	0,1293	0,3792	0,3707	0,1208	
Cl	0,7540	0,2460			
Cl ₂	0,5685	0,3710	0,0605		
Cl ₃	0,4287	0,4196	0,1369	0,0149	
Cl ₄	0,3232	0,4218	0,2064	0,0449	0,0037
ClBr	0,3813	0,4971	0,1216		
ClBr ₂	0,1928	0,4399	0,3072	0,0601	
Cl ₂ Br	0,2875	0,4686	0,2140	0,0299	
Cl ₃ Br ₂	0,1454	0,3791	0,3398	0,1209	0,0148

Wniosek:

w związku są dwa atomy bromu

SPEKTROMETRIA MAS

Masa atomowa ^{79}Br wynosi 78.91839 CZYLI $229.8941 - 2 \times 78.91839 = 72.0573$



Dla takiej masy odczytuje się wzór z tablic Beynona $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$



Badany związek ma wzór sumaryczny: $\text{C}_4\text{H}_8\text{OBr}_2$

72	
$\text{C}_2\text{H}_2\text{NO}_2$	72.0085
$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}$	72.0324
$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_3$	72.0563
$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$	72.0211
$\text{C}_3\text{H}_6\text{NO}$	72.0449
$\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2$	72.0688
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	72.0575
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}$	72.0814
C_5H_{12}	72.0939

SPEKTROMETRIA MAS

REASUMUJĄC

Intensywność (% piku głównego)	Intensywność (% piku molekularnego M)
27 59.0	72 $M^{+•}$ 100.0
29 15.0	73 $M+1$ 4.5
39 54.0	74 $M+2$ 0.3
41 60.0	
42 12.0	
43 79.0	
44 100.0	
72 73.0 $M^{+•}$	}
73 3.3	
74 0.2	

1. Czy pik molekularny $M^{+•}$ jest parzysty czy nieparzysty?
– stosowanie reguły azotu.



parzysta masa jonu molekularnego
liczba atomów azotu zero lub parzysta

2. Względna intensywność $M+1$ pozwala nam oszacować liczbę atomów węgla:

$$\text{Liczba atomów C} = I_{M+1}/1.1$$

ponieważ udział izotopu ^{13}C w pierwiastku naturalnym jest 1.1%



$4.5/1.1 \approx 4$ – cztery atomy węgla

REASUMUJĄC

Intensywność (% piku głównego)	Intensywność (% piku molekularnego M)
27 59.0	72 $M^{+\bullet}$ 100.0
29 15.0	73 $M+1$ 4.5
39 54.0	74 $M+2$ 0.3
41 60.0	
42 12.0	
43 79.0	
44 100.0	
72 73.0 $M^{+\bullet}$	}
73 3.3	
74 0.2	

3. Względna intensywność piku $M+2$ pozwala nam wnioskować o obecności chloru (33%), bromu (98%) oraz siarki (4.4%)



$$I_{M+2} = 0.3$$

związek nie zawiera atomów S, Cl i Br

4. Z tablic Beynona odczytuje się wzór sumaryczny dla masy M 72 o 4 atomach węgla i parzystej liczbie atomów azotu

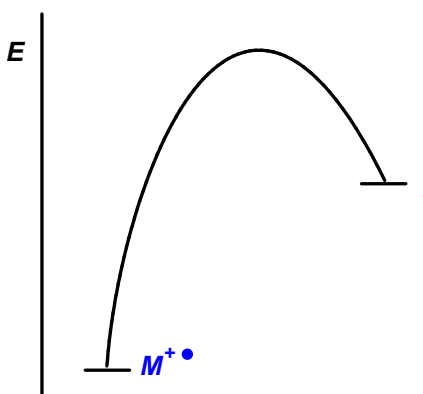


72		
	$\text{C}_2\text{H}_2\text{NO}_2$	72.0085
	$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}$	72.0324
	$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_3$	72.0563
	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$	72.0211
	$\text{C}_3\text{H}_6\text{NO}$	72.0449
	$\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2$	72.0688
	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	72.0575
	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}$	72.0814
	C_5H_{12}	72.0939

SPEKTROMETRIA MAS

Zasady fragmentacji

❖ teoria trwałości produktów fragmentacji



✓ efekt rezonansowy

✓ aromatyczność



SPEKTROMETRIA MAS

Zasady fragmentacji

❖ teoria trwałości produktów fragmentacji

- ✓ stabilizacja poprzez heteroatom z wolną parą elektronów

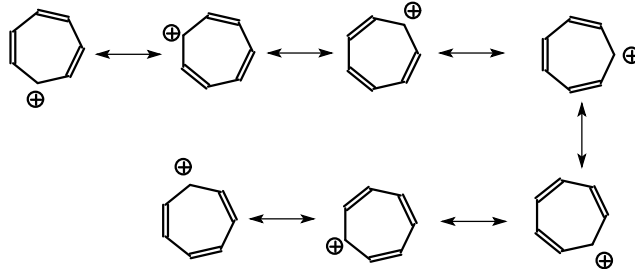


SPEKTROMETRIA MAS

Zasady fragmentacji

❖ teoria trwałości produktów fragmentacji

- ✓ stabilność karbokationów



SPEKTROMETRIA MAS

Zasady fragmentacji

❖ teoria trwałości produktów fragmentacji

- ✓ **stabilność cząsteczek obojętnych:**

H₂O, HCN, C₂H₂, H₂S, HCl, HBr, CO, CO₂ o dużym cieple tworzenia



bardzo trudno ulegają rozpadowi

- ✓ **wiązania wielokrotne: C≡N, C=O, C=C, N=O**
- ✓ **niektóre pojedyncze typu C-F, C-H czy O-H o dużej energii**

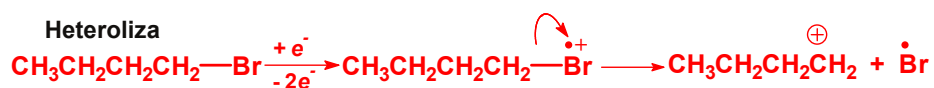
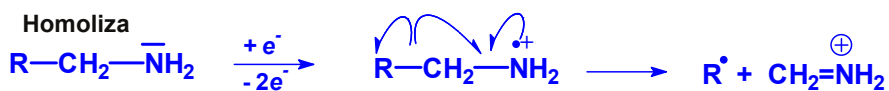
SPEKTROMETRIA MAS

Zasady fragmentacji

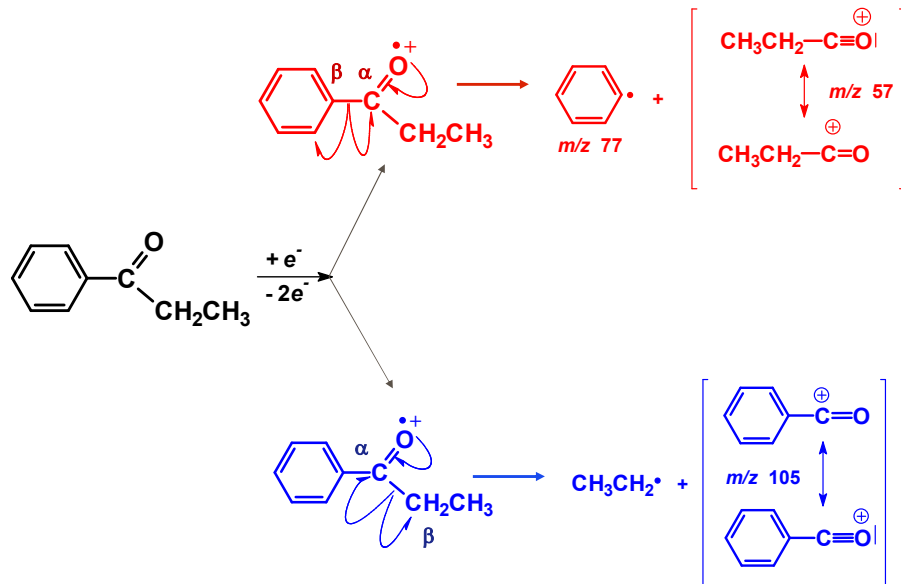
❖ teoria lokalizacji ładunku (Djerassi)

początek fragmentacji:

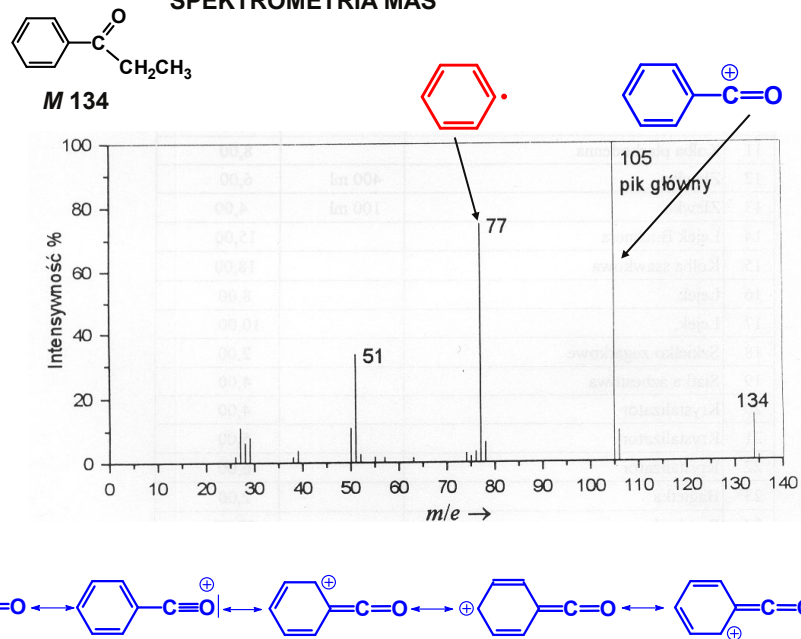
- ✓ **orbitale heteroatomów z niewiążącymi parami elektronów**
- ✓ **wiązania π układów niesprężonych**



SPEKTROMETRIA MAS



SPEKTROMETRIA MAS

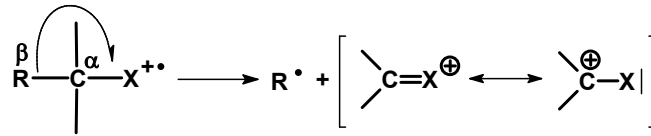


SPEKTROMETRIA MAS

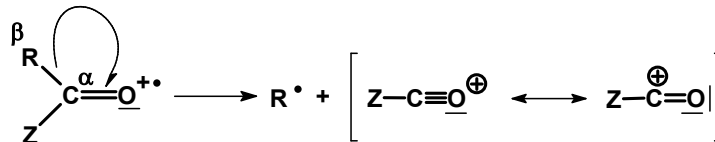
Główne drogi fragmentacji

Rozszczepienie α

homoliza wiązania pomiędzy atomami α i β względem heteroatomu

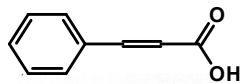


X: NRR', OH, OR', SH, SR'



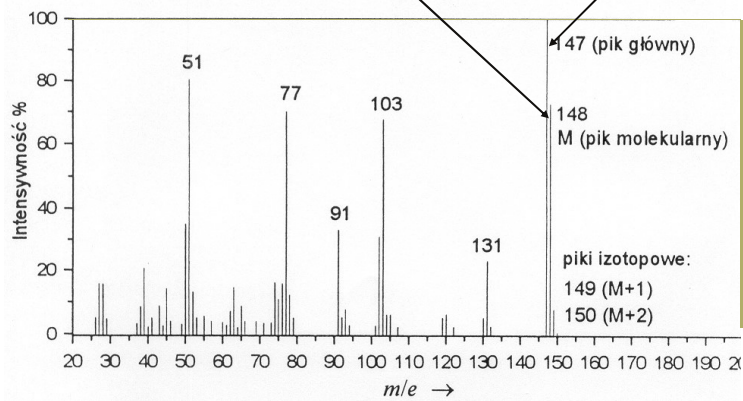
Z: H, alkil, aryl, NRR', OH, OR'

SPEKTROMETRIA MAS



M 148

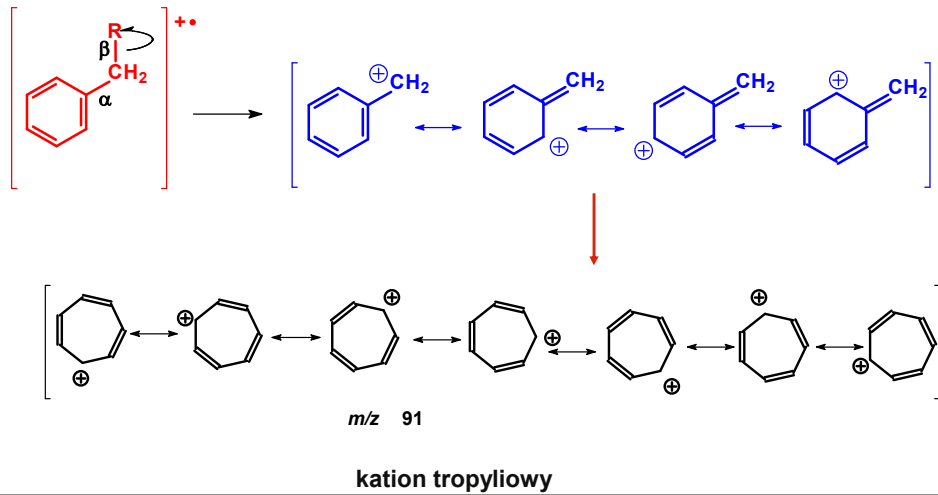
[M - H] 147



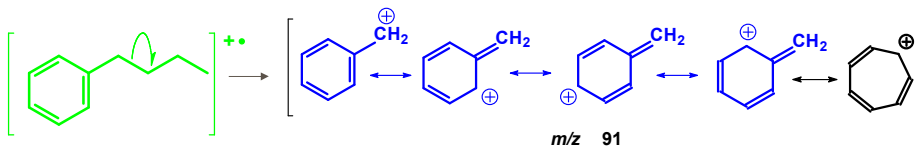
SPEKTROMETRIA MAS

Główne drogi fragmentacji

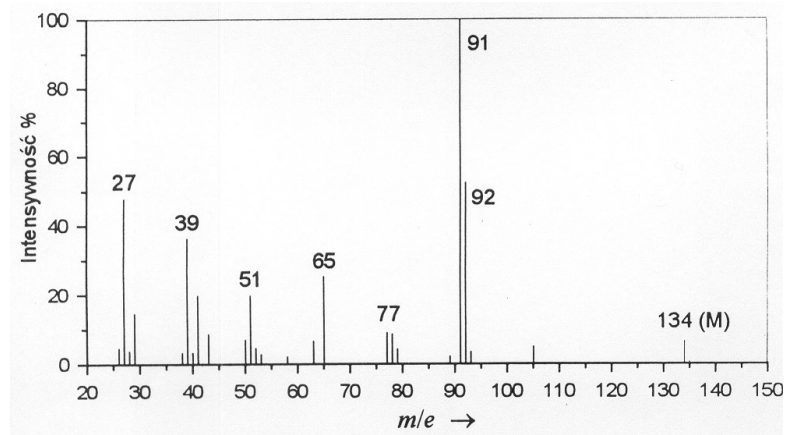
Homolityczne rozszczepienie wiązania β do podstawnika arylowego – w alkilowych pochodnych związków aromatycznych



SPEKTROMETRIA MAS

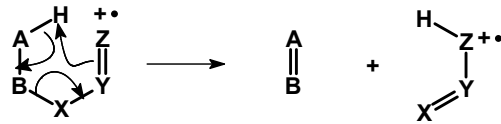


M 134



SPEKTROMETRIA MAS

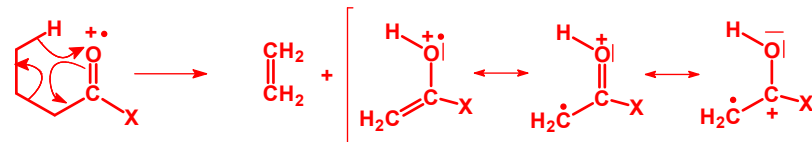
Przegrupowanie Mc Lafferty'ego



Typ związku	A	B	X	Y	Z
Alkeny	C	C	C	C	C
Węglowodory alkiloaromatyczne	C	C	C	C	C
Aldehydy i ketony	C	C	C	C	O
Kwasy karboksylowe	C	C	C	C	O
Estry ^a	C	C	O	C	O
Estry ^b	C	C	C	C	O
Amidy	C	C	C	C	O
N-Aryloamidy	C	C	N	C	C
Oksymy	C	C	C	C	N
Hydrazydy	C	C	C	C	N
Nitryle	C	C	C	C	N
Etery winylowe i fenylowe	C	C	O	C	C
Estry fenoli	C	C	O	C	C
Sulfotlenki	C	C	C	S	O
Fosforany	C	C	O	P	O

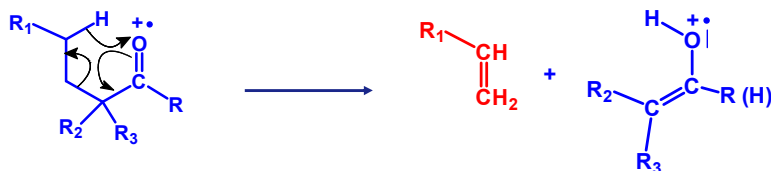
SPEKTROMETRIA MAS

Przegrupowanie Mc Lafferty'ego



X: H, R, OH, OR, NR'R''

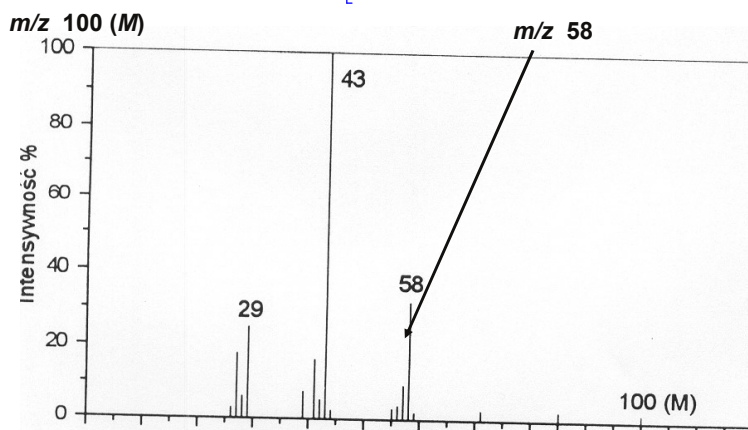
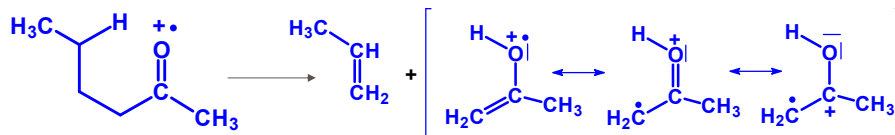
KETONY I ALDEHYDY



m/z dla R= H	44
CH ₃	58
CH ₃ CH ₂	77
CH ₃ CH ₂ CH ₂	89 ...

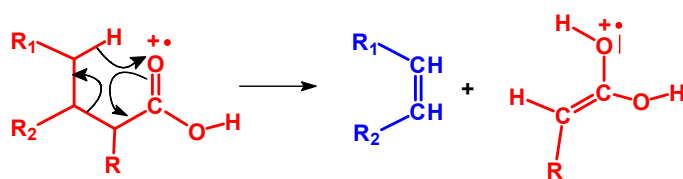
Przegrupowanie Mc Lafferty'ego

KETONY I ALDEHYDY



Przegrupowanie Mc Lafferty'ego

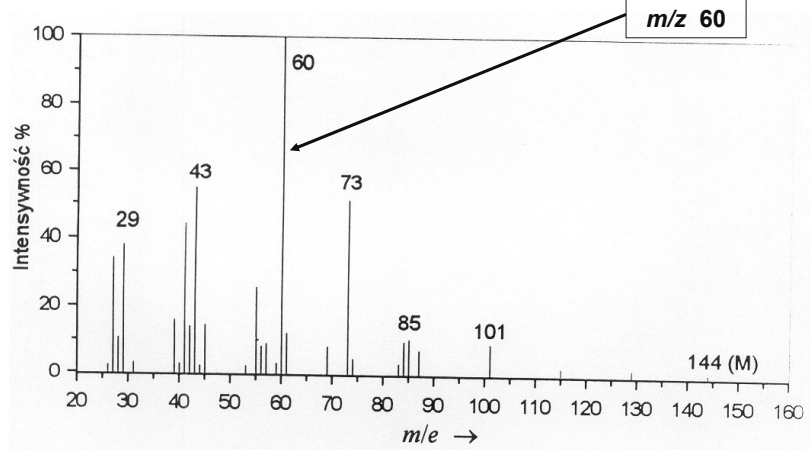
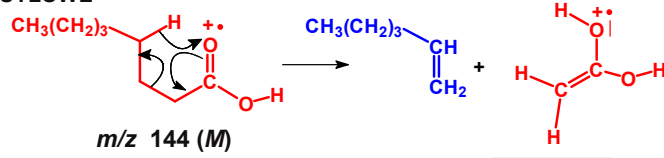
KWASY KARBOKSYLOWE



<i>m/z</i> dla R= H	60
CH ₃	74
CH ₃ CH ₂	88
CH ₃ CH ₂ CH ₂	102 ...

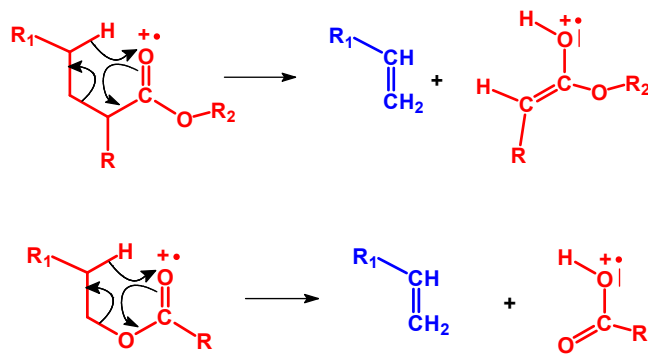
Przegrupowanie Mc Lafferty'ego

KWASY KARBOKSYLOWE



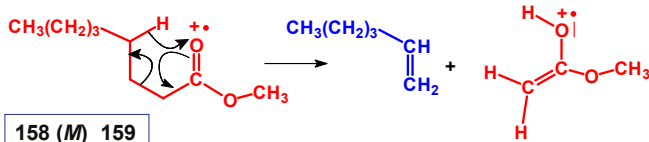
Przegrupowanie Mc Lafferty'ego

ESTRY KWASÓW KARBOKSYLOWYCH



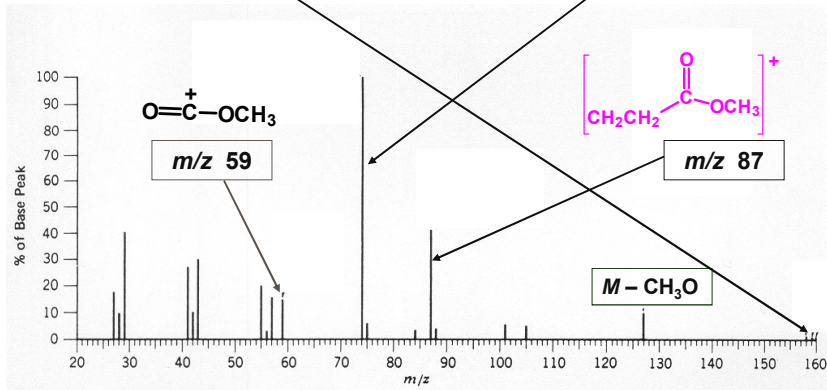
Przegrupowanie Mc Lafferty'ego

ESTRY KWASÓW KARBOKSYLOWYCH



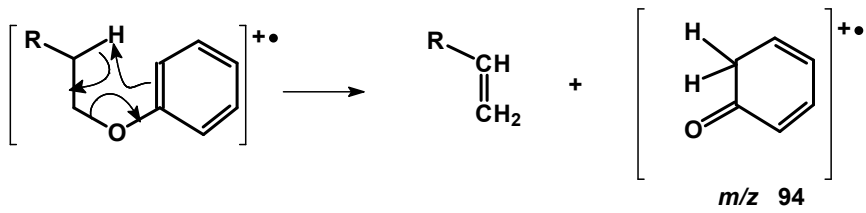
158 (M)
159 (M+1)
160 (M+2)

m/z 74

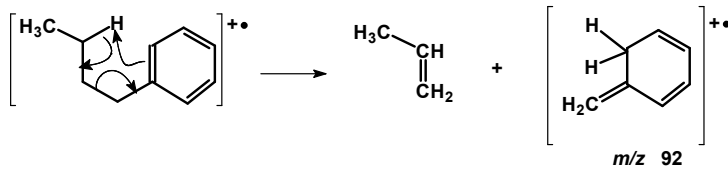


Przegrupowanie Mc Lafferty'ego

ETERY

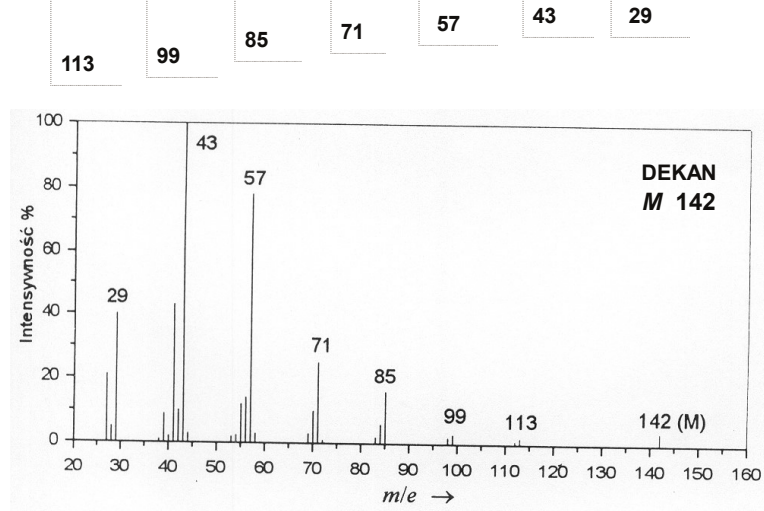
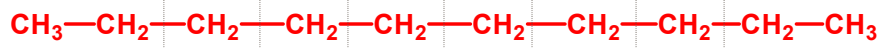


ALKILOBENZENY



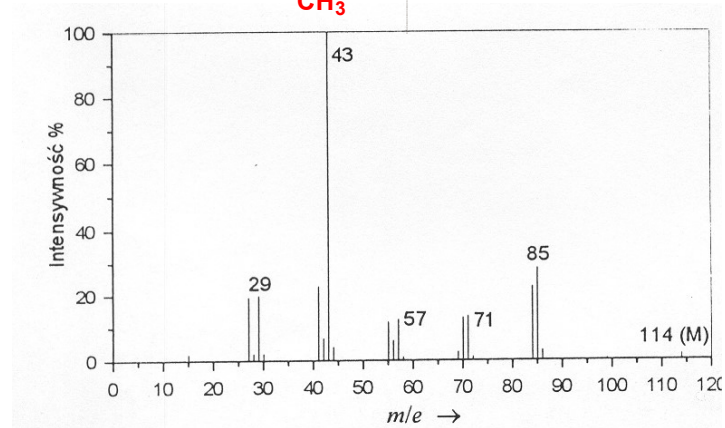
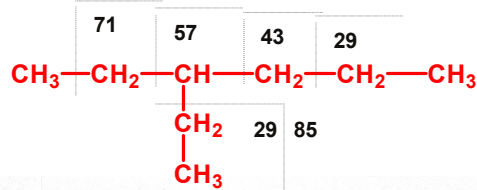
CHARAKTERYSTYCZNA FRAGMENTACJA DLA NIEKTÓRYCH
KLAS ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

ALKANY



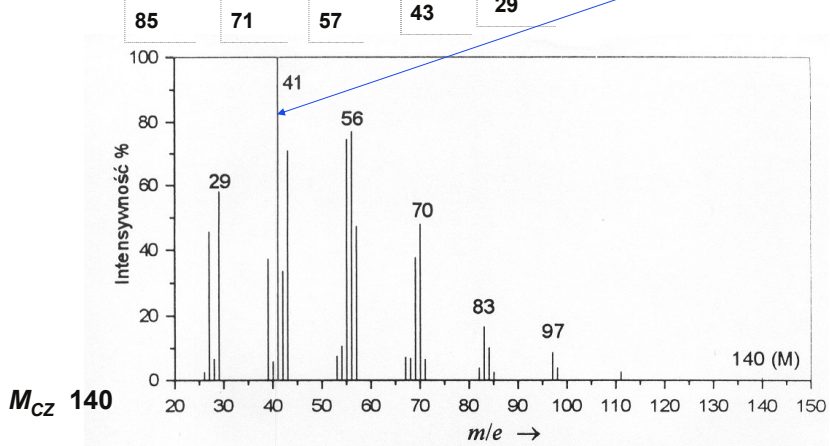
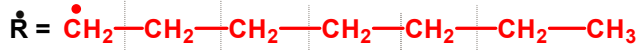
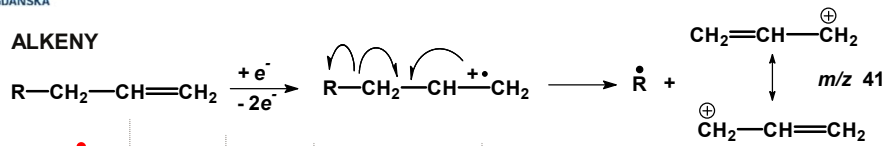
CHARAKTERYSTYCZNA FRAGMENTACJA DLA NIEKTÓRYCH
KLAS ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

ALKANY



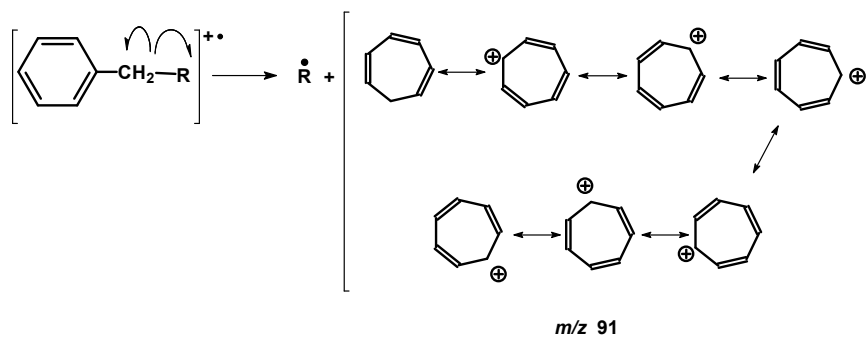
CHARAKTERYSTYCZNA FRAGMENTACJA DLA NIEKTÓRYCH KLAS ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

ALKENY



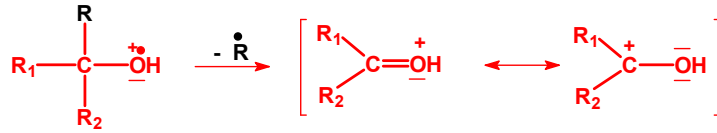
CHARAKTERYSTYCZNA FRAGMENTACJA DLA NIEKTÓRYCH KLAS ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

WĘGLOWODORY AROMATYCZNE



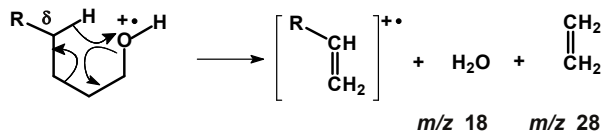
CHARAKTERYSTYCZNA FRAGMENTACJA DLA NIEKTÓRYCH KLAS ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

ALKOHOLE



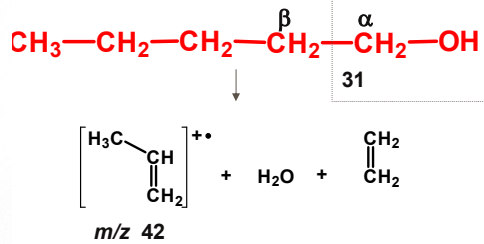
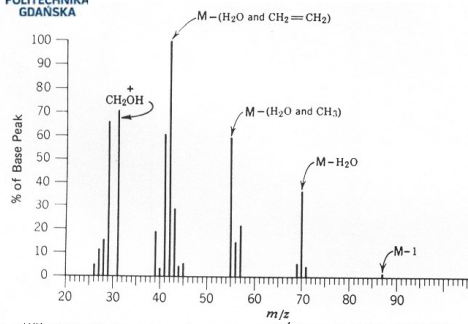
m/z dla $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$ 31

45 $\text{R}_1 = \text{CH}_3$
59 $\text{R}_1 = \text{CH}_3\text{CH}_2$
73 ... $\text{R}_1 = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$

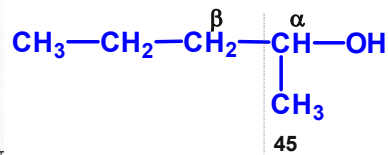
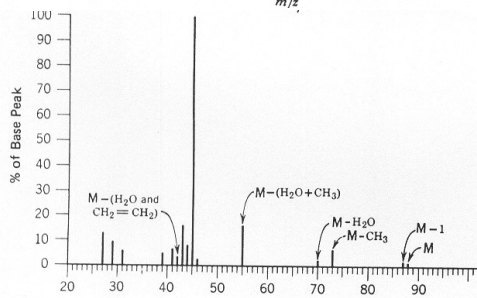


m/z dla $\text{R} = \text{CH}_3$ 42 (1-pentanol)

ALKOHOLE

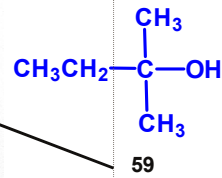
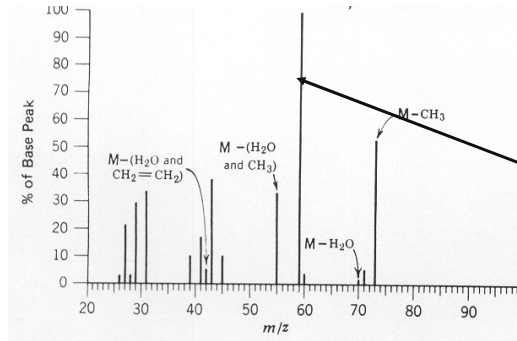


M 88



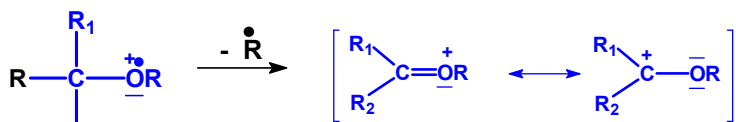
ALKOHOLE

M 88

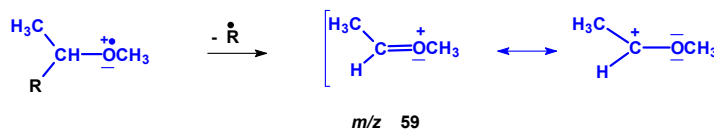
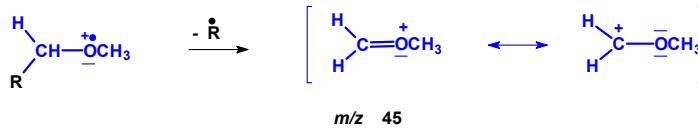


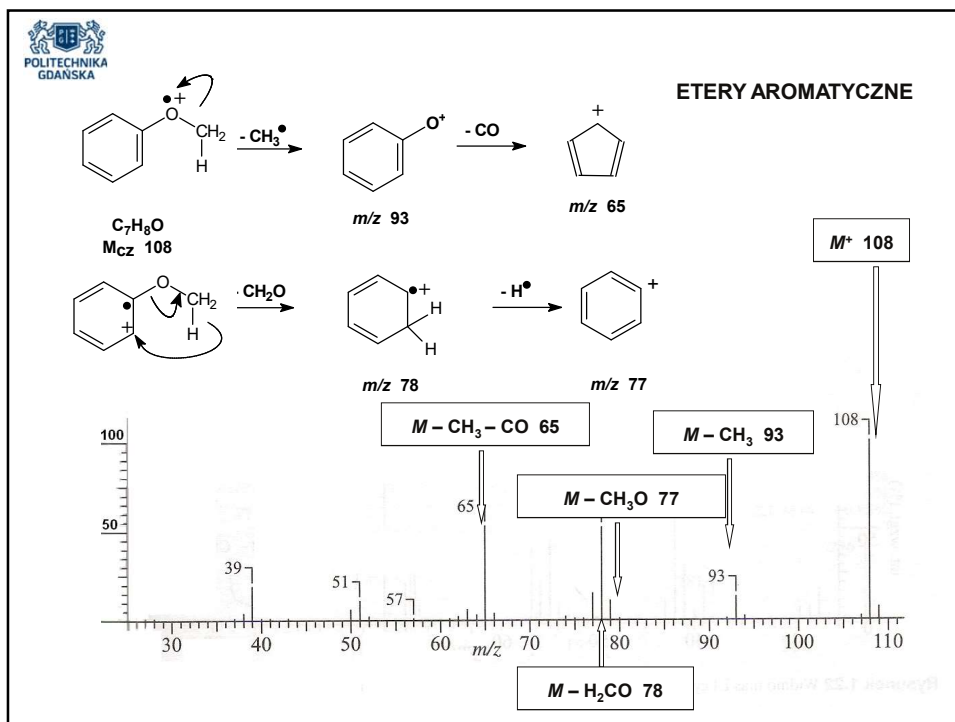
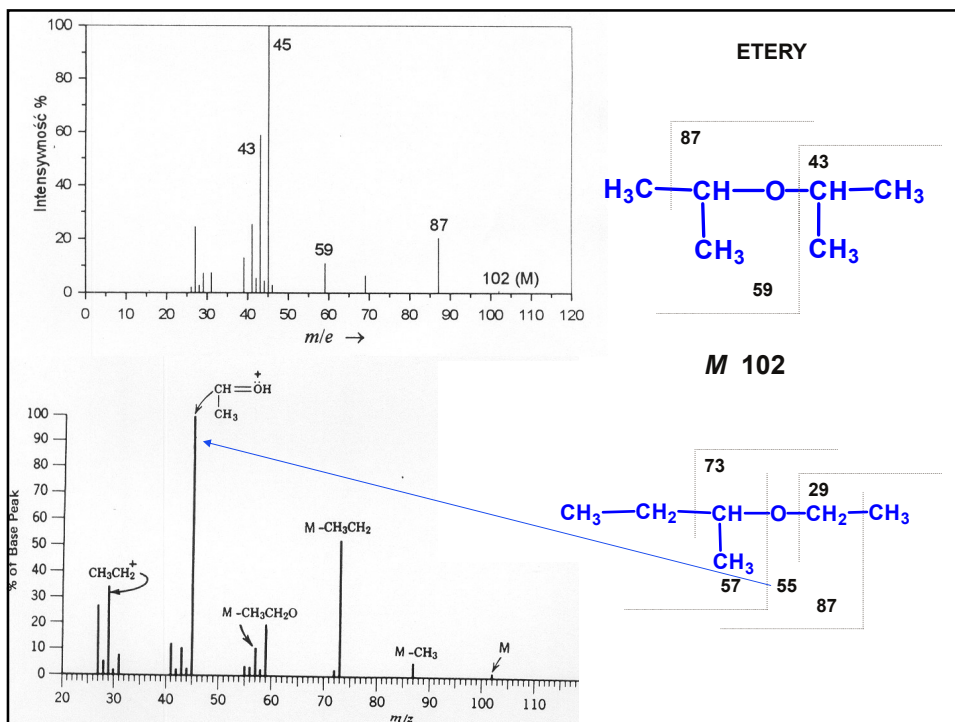
CHARAKTERYSTYCZNA FRAGMENTACJA DLA NIEKTÓRYCH
KLAS ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

ETERY



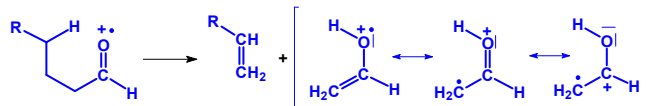
m/z dla R = CH₃ oraz
R₁/R₂ = H
45
59
73
87 ...



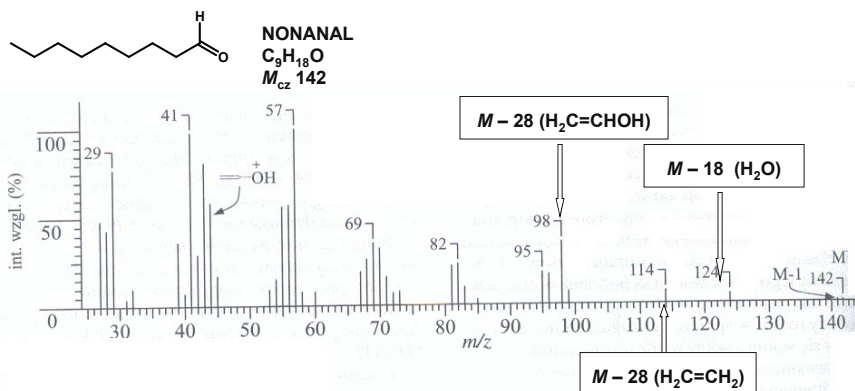


CHARAKTERYSTYCZNA FRAGMENTACJA DLA NIEKTÓRYCH KLAS ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

ALDEHYDY

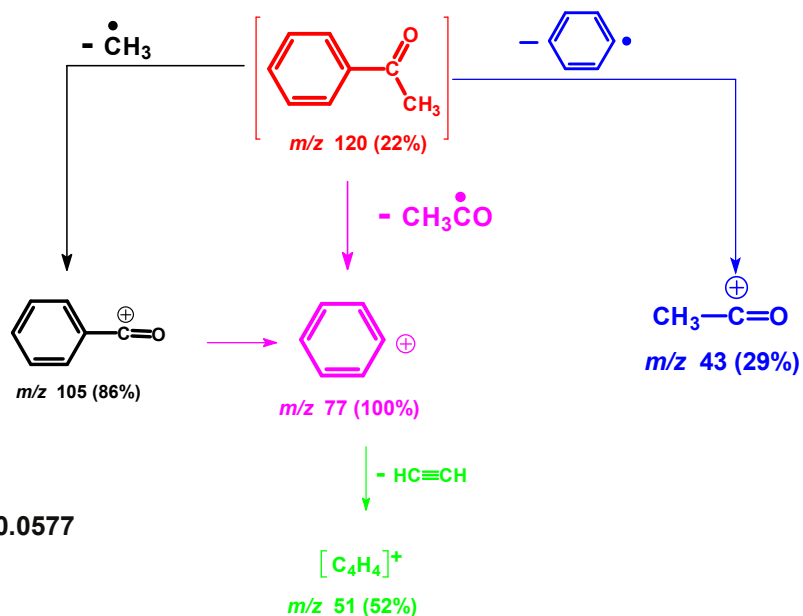


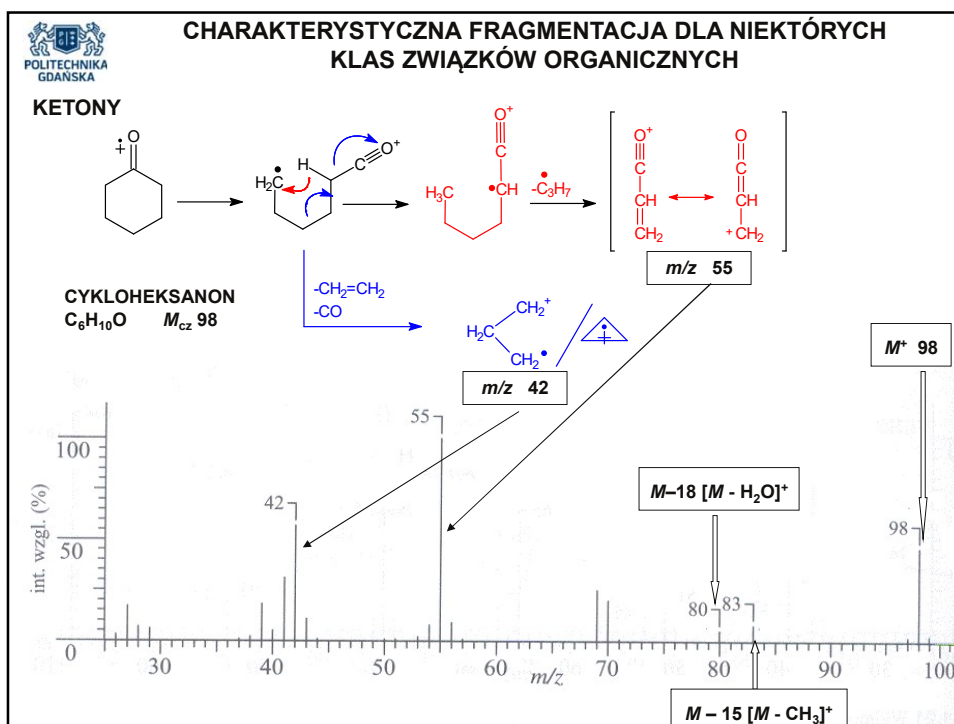
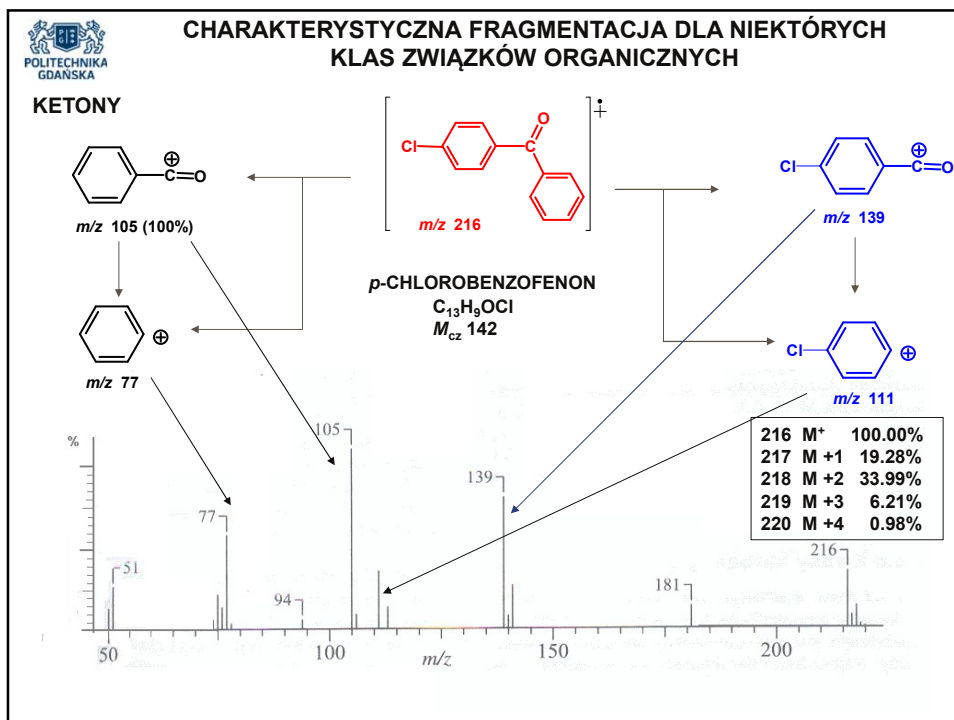
m/z 44, 58 lub 72... *itd*



CHARAKTERYSTYCZNA FRAGMENTACJA DLA NIEKTÓRYCH KLAS ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

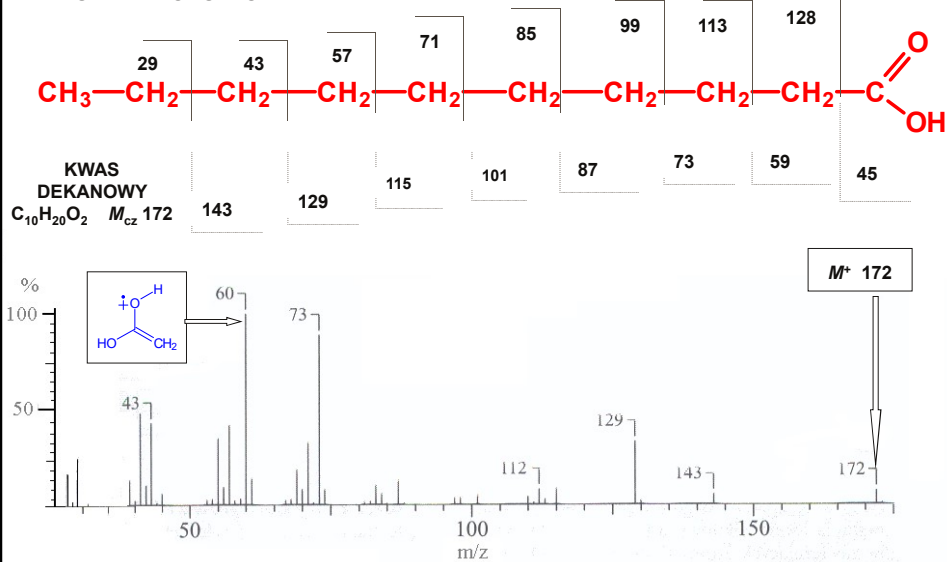
KETONY





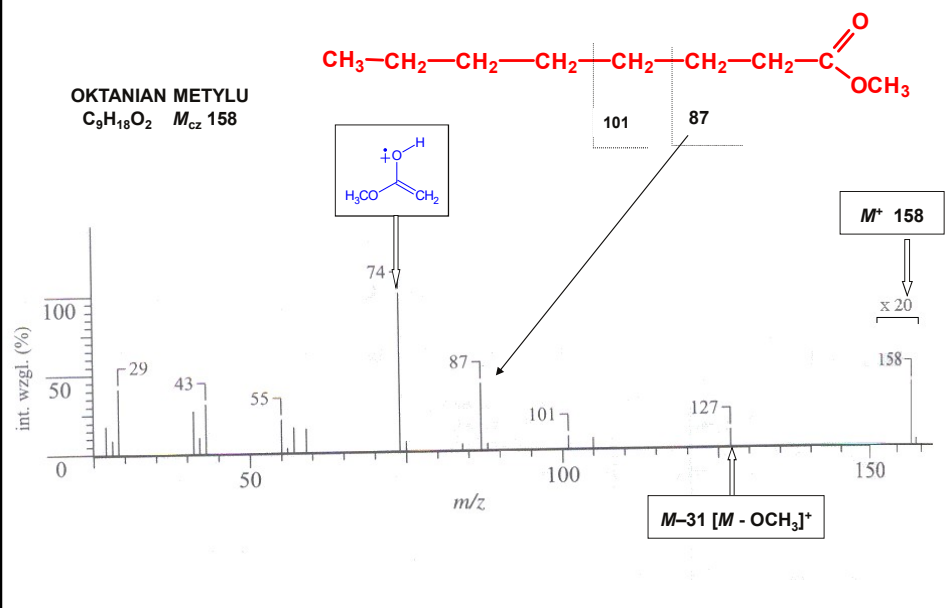
CHARAKTERYSTYCZNA FRAGMENTACJA DLA NIEKTÓRYCH KLAS ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

KWASY KARBOKSYLOWE



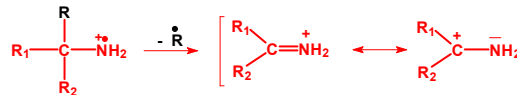
CHARAKTERYSTYCZNA FRAGMENTACJA DLA NIEKTÓRYCH KLAS ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

ESTRY KWASÓW KARBOKSYLOWYCH



CHARAKTERYSTYCZNA FRAGMENTACJA DLA NIEKTÓRYCH KLAS ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

AMINY ALIFATYCZNE



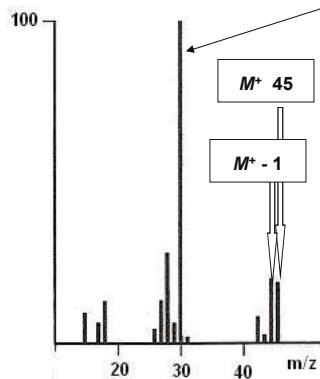
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$

AMINY I RZĘDOWE O PROSTYM ŁAŃCUCHU

m/z dla $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$

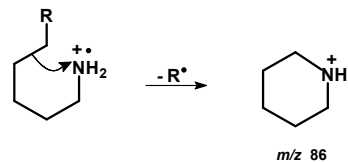
30

$M_{cz} 45$



44 $\text{R}_1 = \text{CH}_3$
58 $\text{R}_1 = \text{CH}_3\text{CH}_2$
72 ... $\text{R}_1 = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$

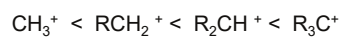
AMINY O DŁUGIM ŁAŃCUCHU



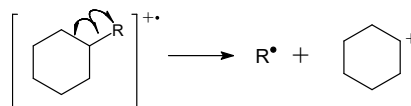
ZASADY FRAGMENTACJI CZĄSTECZEK

- ❖ Względna intensywność pików jonów molekularnych jest największa dla związków o prostym łańcuchu; intensywność pików zmniejsza się wraz ze stopniem rozgałęzienia
- ❖ Względna intensywność pików jonów molekularnych dla związków należących do szeregu homologicznego zmniejsza się wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej; wyjątek: estry kwasów tłuszczowych

- ❖ Dla alkanów preferowany jest rozpad przy atomie węgla z podstawnikiem; im bardziej podstawiony atom węgla, tym rozpad jest bardziej prawdopodobny



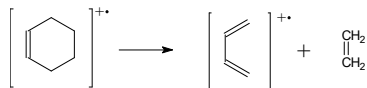
- ❖ podstawione cykloalkany fragmentują z utworzeniem rodnika alkilowego i cyklicznego karbokationu



- ❖ Podwójne wiązanie ułatwia rozpad allilowy cykloalkenów – powstaje karbokation allilowy stabilizowany poprzez rezonans

ZASADY FRAGMENTACJI CZĄSTECZEK

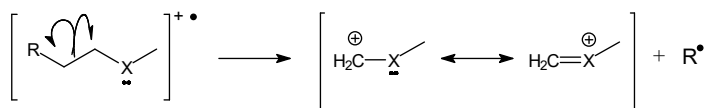
- ❖ Cykloalkeny fragmentują zgodnie z reakcją *retro*-Dielsa-Aldera



- ❖ Związki aromatyczne z podstawnikiem alkilowym fragmentują głównie poprzez rozpad wiązania β względem pierścienia – tworzy się karbokation tropyliowy stabilizowany przez rezonans

- ❖ Pierścienie aromatyczne i heteroaromatyczne, układy cykliczne oraz wiązania podwójne stabilizują jon molekularny

- ❖ Wiązanie C–C sąsiadujące z heteroatomem rozpada się tak, że ładunek zostaje na atomie węgla połączonym z heteroatomem, którego niewiążące elektrony biorą udział w stabilizacji rezonansowej kationu



- ❖ Związki często rozpadają się poprzez przegrupowanie połączone z eliminacją małej, stabilnej/obojętnej cząsteczki typu CO, CO₂, alken, H₂O, NH₃, HCN itp.