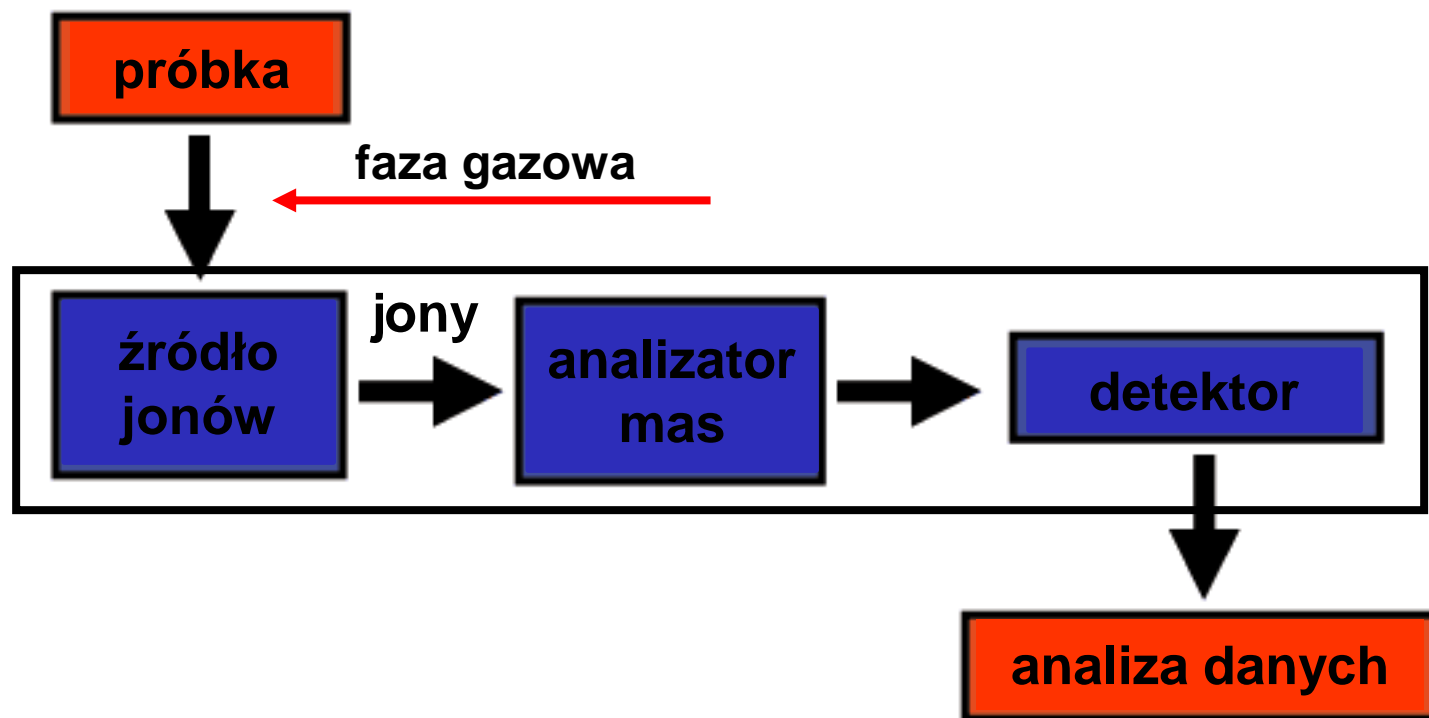


Spektrometria Mas

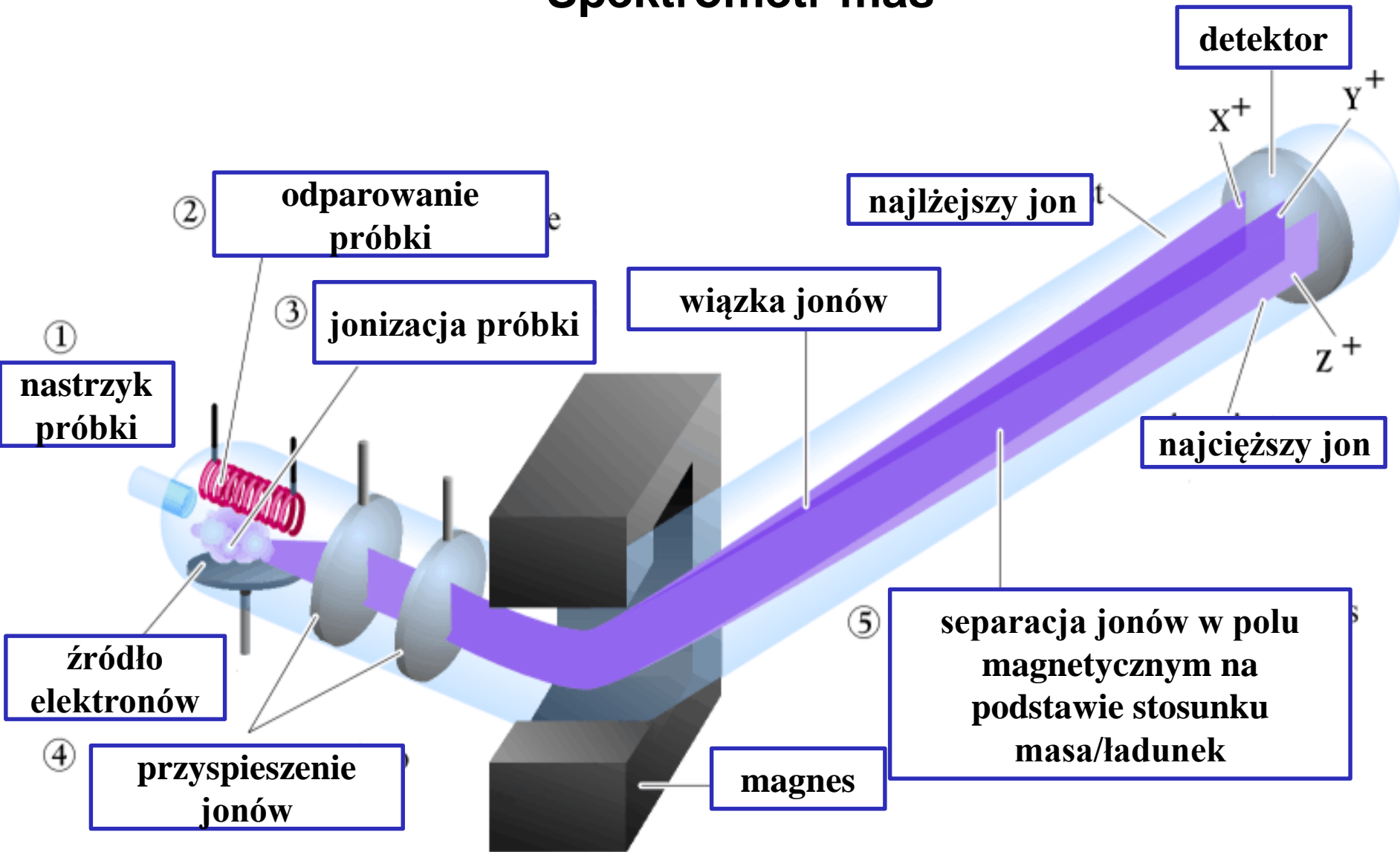
Spektrometria Mas

- Nie jest związana z absorpcją lub emisją promieniowania (nie jest metodą spektroskopową *sensu stricto*).
- Pozwala na pomiar masy cząsteczkowej przy użyciu bardzo małych próbek.
- Masy fragmentów cząsteczek i ich względna abundancja są źródłem informacji o strukturze molekularnej.

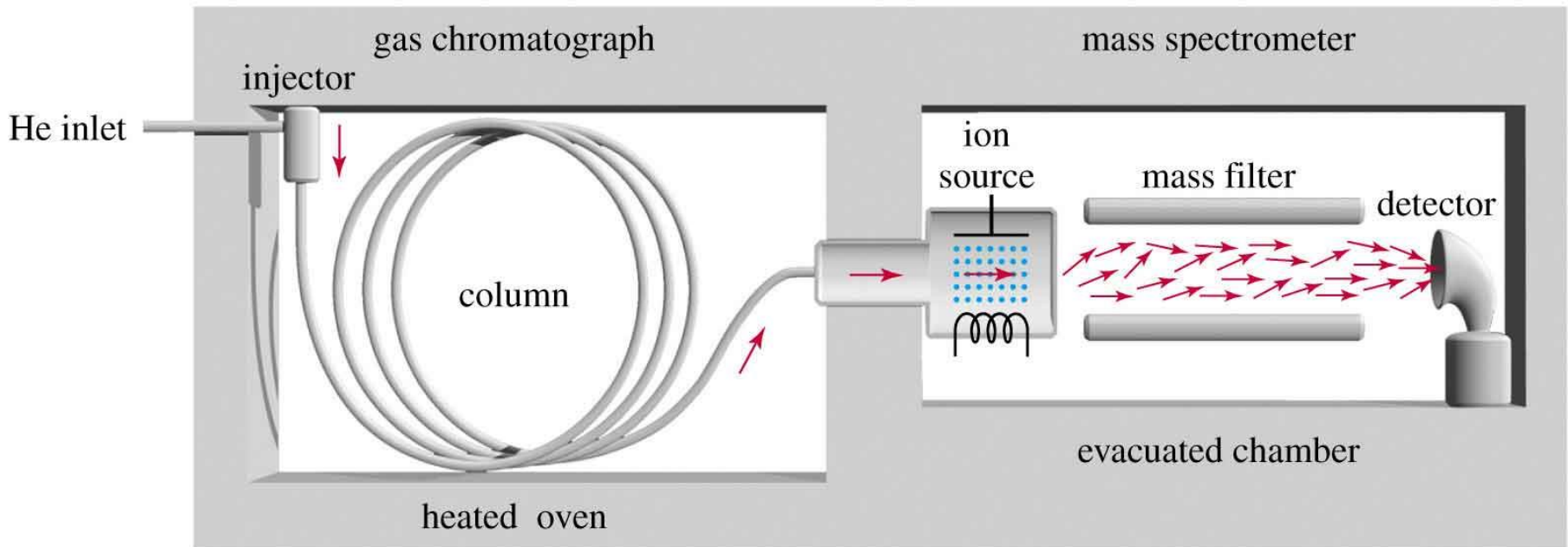
Spektrometria Mas



Spektrometr mas



Technika GC-MS



- mieszanina związków jest rozdzielana w chromatografii gazowej.
- dalej następuje analiza każdego z nich w spektrometrze mas.

Główne zastosowania spektrometrii mas w chemii:

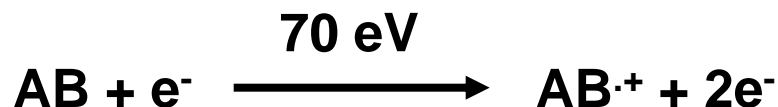
- Określenie masy cząsteczkowej związku chemicznego
- Określenie wzoru strukturalnego cząsteczki

Metody jonizacji

- Jonizacja elektronowa (EI, *electron impact*) – wysokoenergetyczne elektrony ($E_{eI} = 70 \text{ eV}$!)
- Jonizacja chemiczna (CI, *chemical ionization*)
- Bombardowanie szybkimi atomami (FAB, *fast-atom bombardment*)
- Bombardowanie szybkimi jonami (FIB, *fast-ion bombardment*)
- Elektrosprej, Elektrorozpylanie (ESI, *electrospray ionization*)
- Desorpcja promieniowaniem laserowym z użyciem matrycy (MALDI, *matrix-assisted laser desorption ionization*)

Jonizacja elektronowa (*Electron Impact, Electron Ionization*)

‘Twarda’ technika jonizacji



- **Występowanie procesów fragmentacji**
Ograniczona wartość masy jonu molekularnego (masy cząsteczkowej)
Źródło informacji strukturalnej
- **Wysoka próżnia (10^{-5} - 10^{-6} mmHg)**
potrzebna w celu ograniczenia reakcji wtórnych między cząsteczkami i jonami
- **Bardzo powtarzalna**
Bogate biblioteki widm MS do porównania

- **Jon molekularny** - Jon otrzymany przez oderwanie elektronu z cząsteczki (M^+)
- **Pik podstawowy** – najbardziej intensywny pik w widmie MS (intensywność = 100%)
- **Kationorodnik** – kation z nieparzystą liczbą elektronów
- **Jony fragmentacyjne** - kationy (w tym kationorodniki) utworzone przez rozkład jonu molekularnego. Często odpowiadają trwałym karbokationom.
- **m/z** – stosunek masy do ładunku

Skład izotopowy pierwiastków

	M^+		$M+1$		$M+2$	
hydrogen	^1H	100.0%				
carbon	^{12}C	98.9%	^{13}C	1.1%		
nitrogen	^{14}N	99.6%	^{15}N	0.4%		
oxygen	^{16}O	99.8%			^{18}O	0.2%
sulfur	^{32}S	95.0%	^{33}S	0.8%	^{34}S	4.2%
chlorine	^{35}Cl	75.5%			^{37}Cl	24.5%
bromine	^{79}Br	50.5%			^{81}Br	49.5%
iodine	^{127}I	100.0%				

Piki izotopowe

- Związki organiczne: dodatkowy pik $[M+1]^+$, jeśli cząsteczka zawiera atom ^{13}C – intensywność względem piku M^+ zależy od liczby atomów węgla w cząsteczce.
- Obecność Br: $[M+2]^+$ jest równe M^+ .
- Obecność Cl: $[M+2]^+$ stanowi $1/3 M^+$.
- Obecność S: intensywność $[M+2]^+$ wynosi 4% względem piku M^+ .

- **Względna intensywność pików izotopowych może pozwolić na określenie wzoru strukturalnego**

	względna intensywność jonu (%)			
	M	M⁺	[M+1]⁺	[M+2]⁺
CO	28.0	100	1.12	0.2
N ₂	28.0	100	0.76	----
C ₂ H ₄	28.0	100	2.23	0.01

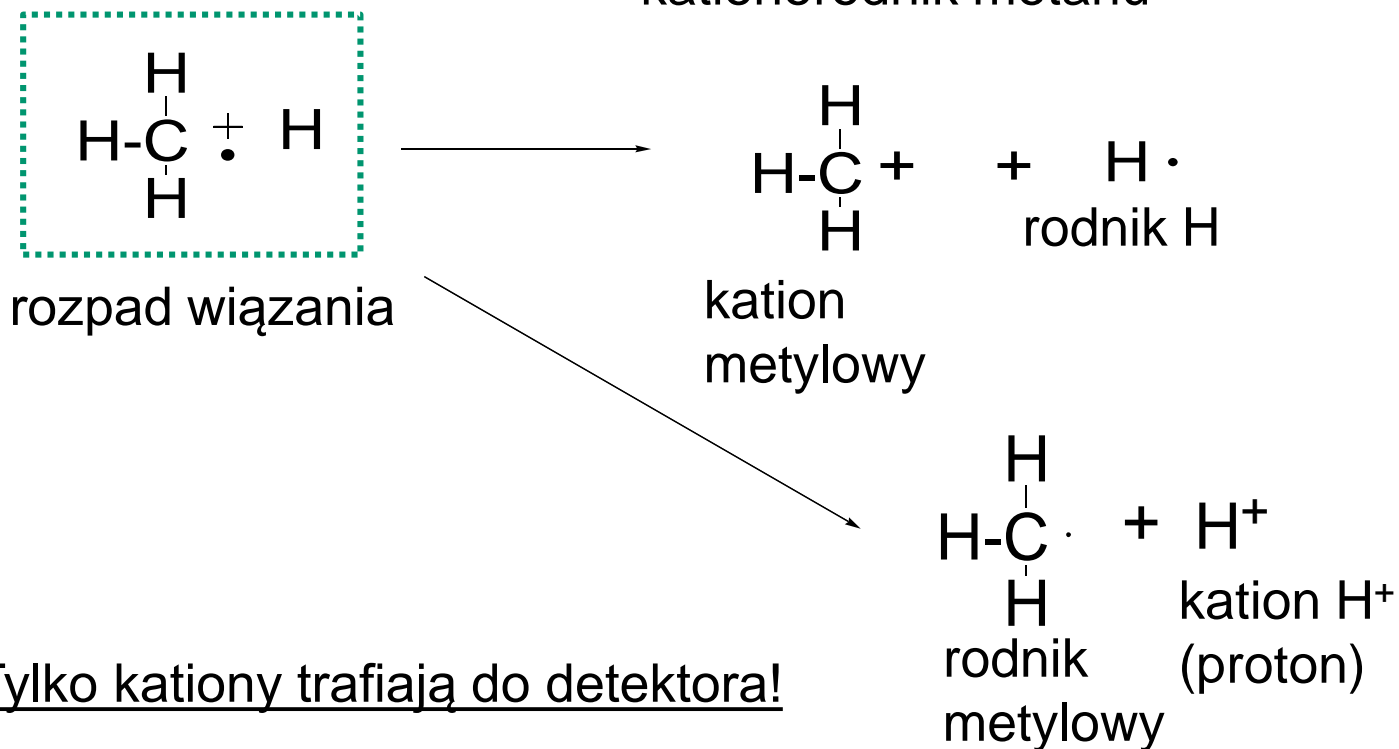
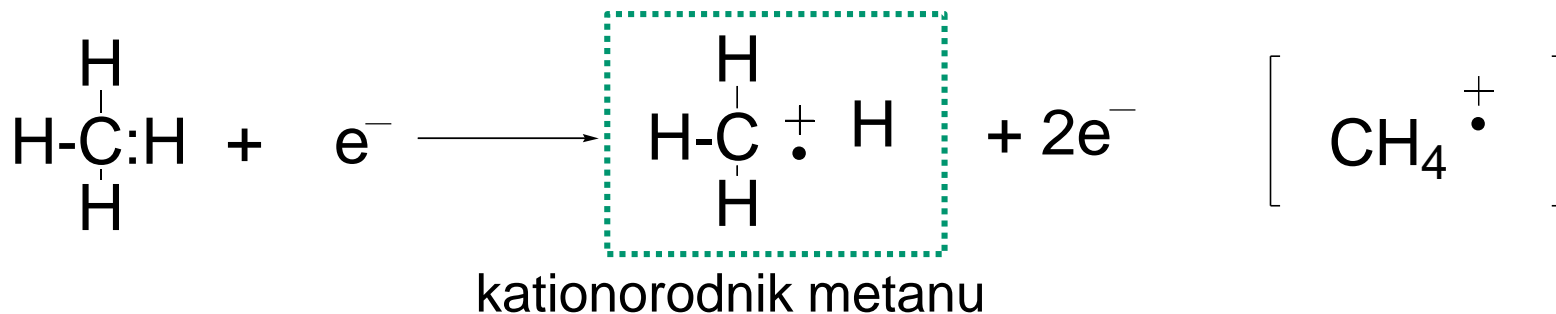
Obecność atomów azotu ^{14}N w cząsteczce

- Obecność 1 atomu N: M^+ jest liczbą nieparzystą
- Obecność 2 atomów N: M^+ jest liczbą parzystą
- Obecność 3 atomów N: M^+ jest liczbą nieparzystą

itd...

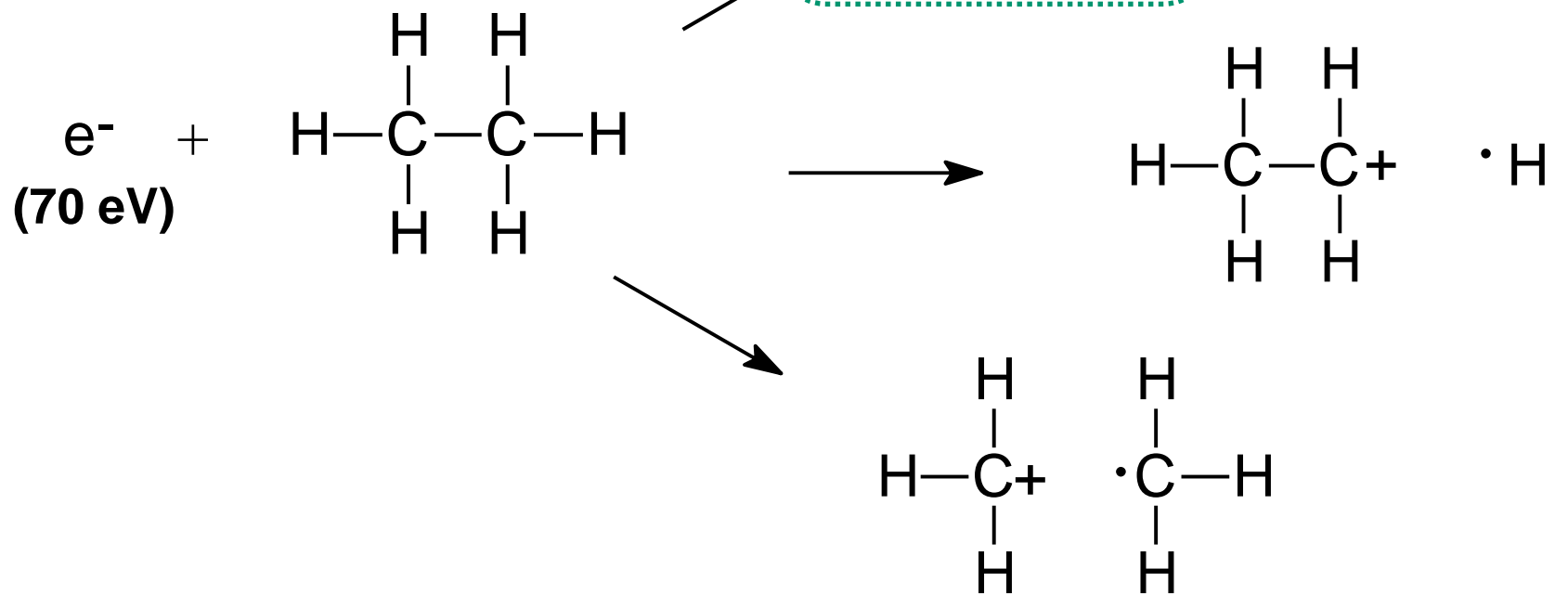
Jonizacja elektronowa

- Wysokoenergetyczny elektron może oderwać elektron z wiązania z utworzeniem kationorodnika (jon dodatni z niesparowanym elektronem).

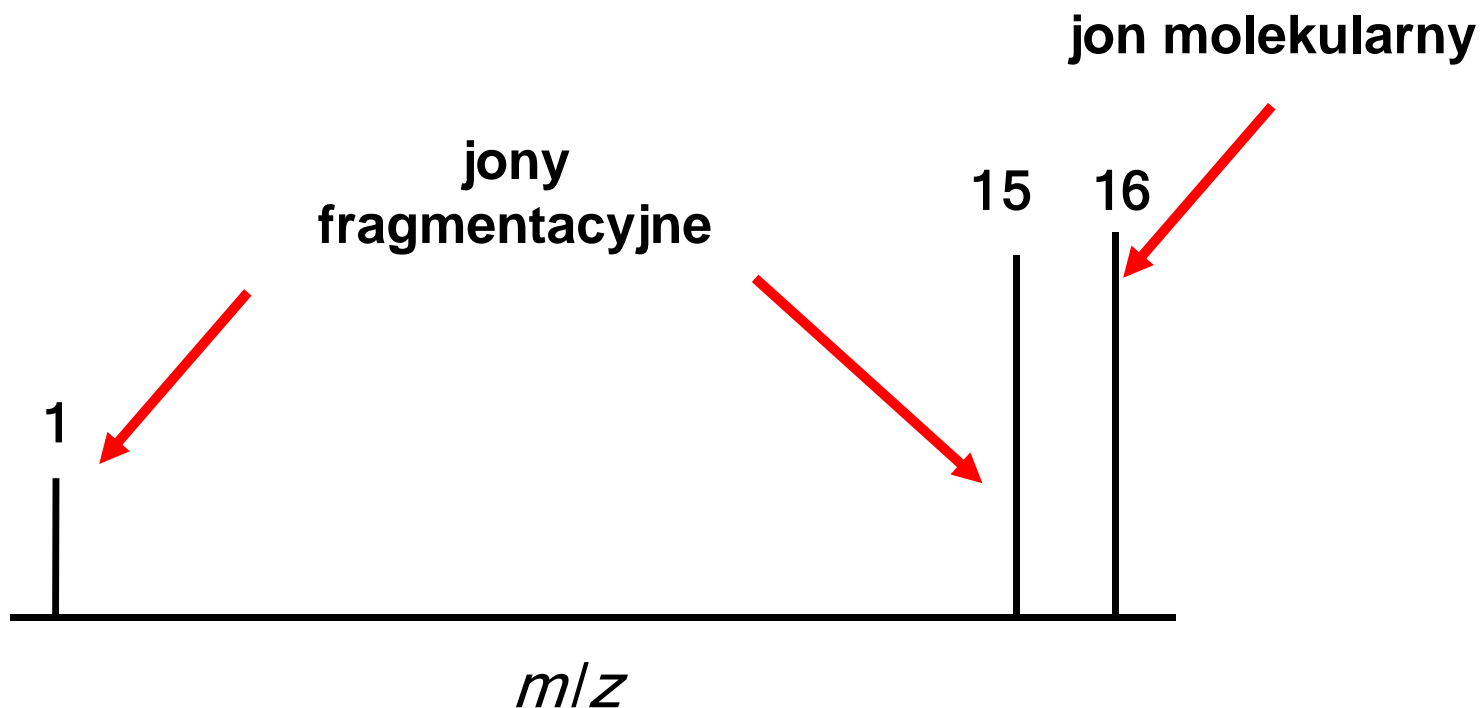


Tylko kationy trafiają do detektora!

Jonizacja elektronowa



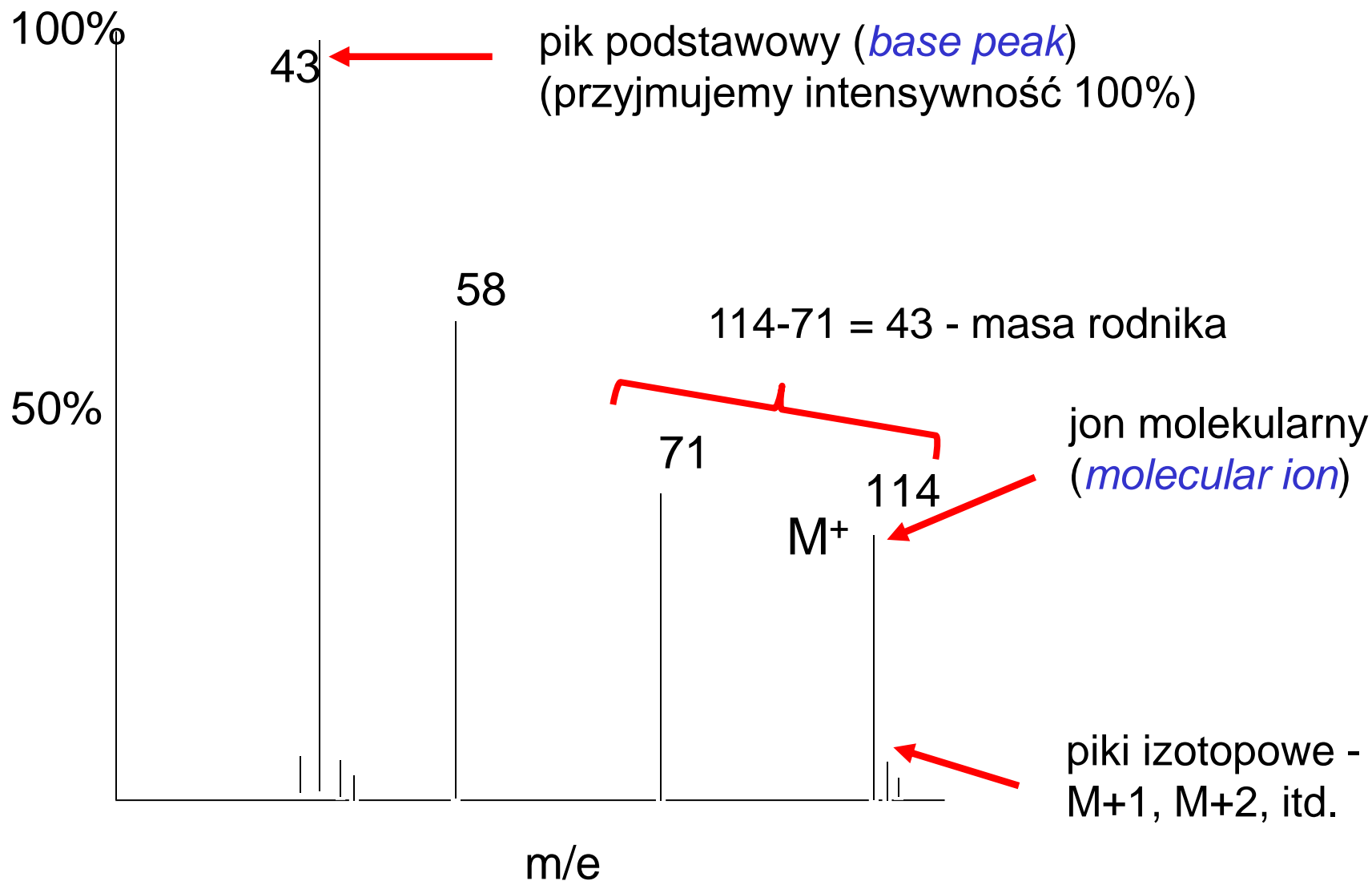
Widmo EI MS metanu



- pomiar mas jonów trwa około 20 mikrosekund
- w tym czasie następuje wiele fragmentacji

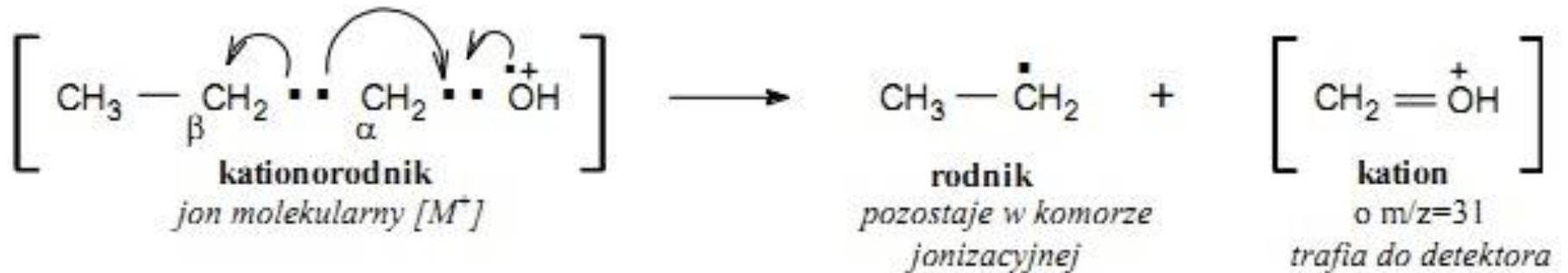
Typowe widmo EI MS

- heptan-2-on (feromon alarmowy pszczoły miodnej)



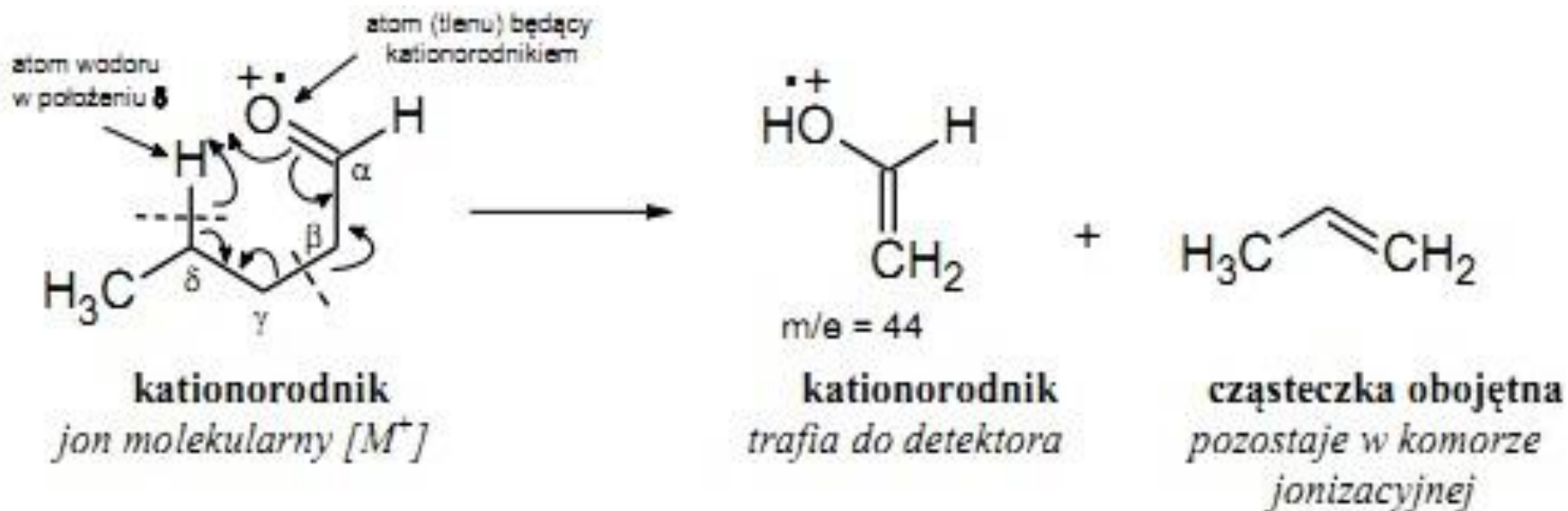
Mechanizmy fragmentacji

- **Rozszczepienie α** - zachodzi pomiędzy atomami α i β względem heteroatomu. Ulegają mu alkohole i tiole, etery i tioetery, aminy oraz związki karbonylowe. Rozszczepienie α zachodzi dzięki stabilizacji rezonansowej powstającego kationu



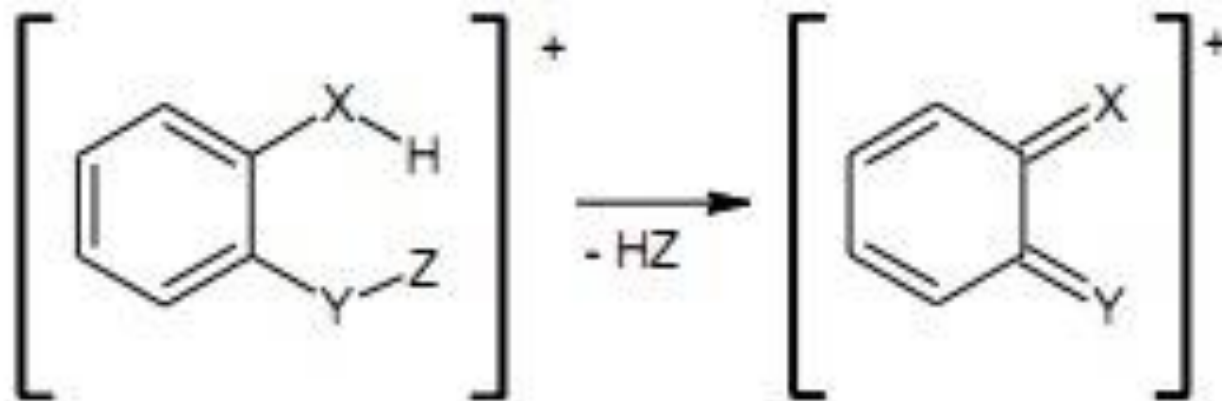
Mechanizmy fragmentacji

- **przegrupowanie McLafferty'ego** może zachodzić tylko dla związków posiadających atomy wodoru przy atomie węgla w położeniu δ w stosunku do atomu będącego kationorodnikiem.
- polega na powstawaniu cyklicznego, sześciocząłkowego stanu przejściowego, w którym następuje przeniesienie atomu wodoru do kationorodnika, a następnie rozpad powstałej cząsteczki na kation i nienasyconą cząsteczkę obojętną.
- przegrupowaniu McLafferty'ego ulegają między innymi alkeny, węglowodory aromatyczne z podstawnikami alifatycznymi, nitryle, związki karbonylowe.



Mechanizmy fragmentacji

- **efekt orto** - niektóre *orto*-dwupodstawione związki aromatyczne z podstawnikami w położeniu 1 i 2 łatwo eliminują obojętne cząsteczki, przechodząc przez 6-członowy stan przejściowy. Piki powstających jonów mają z reguły duże intensywności.

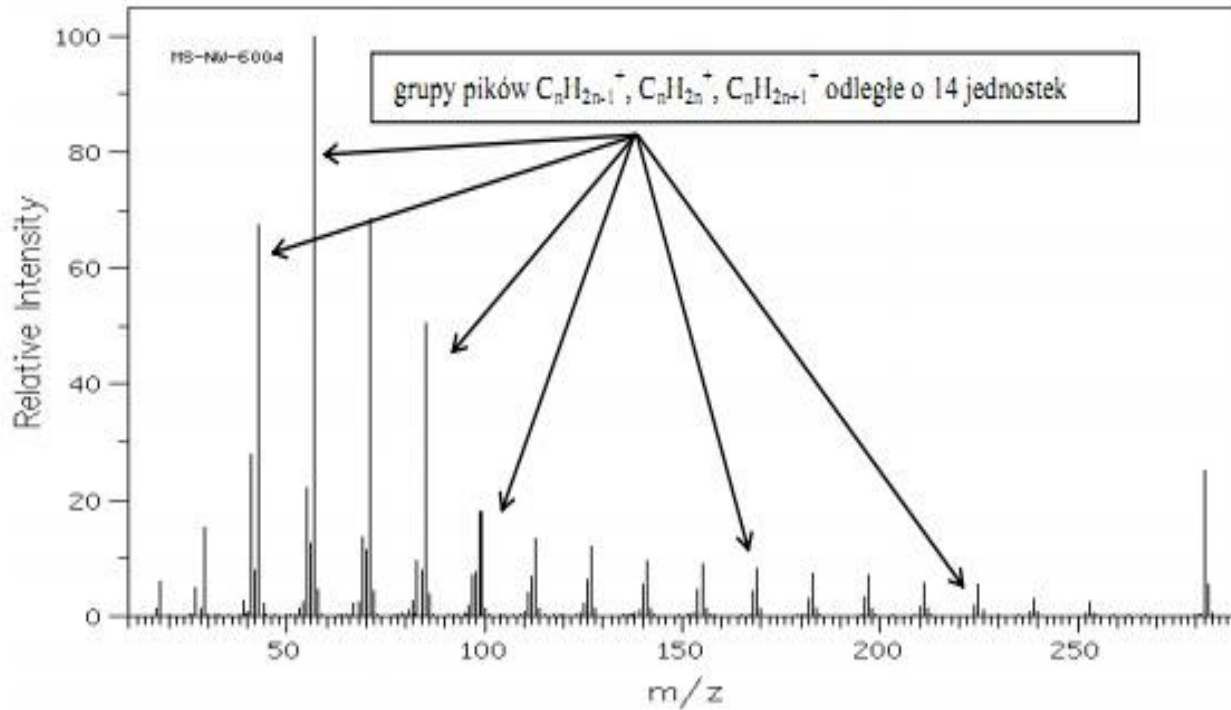
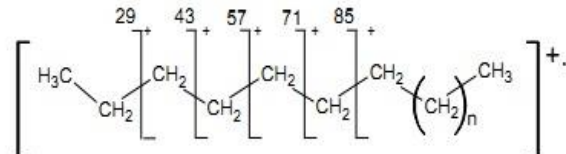


dla X = CH₂, O, NH;

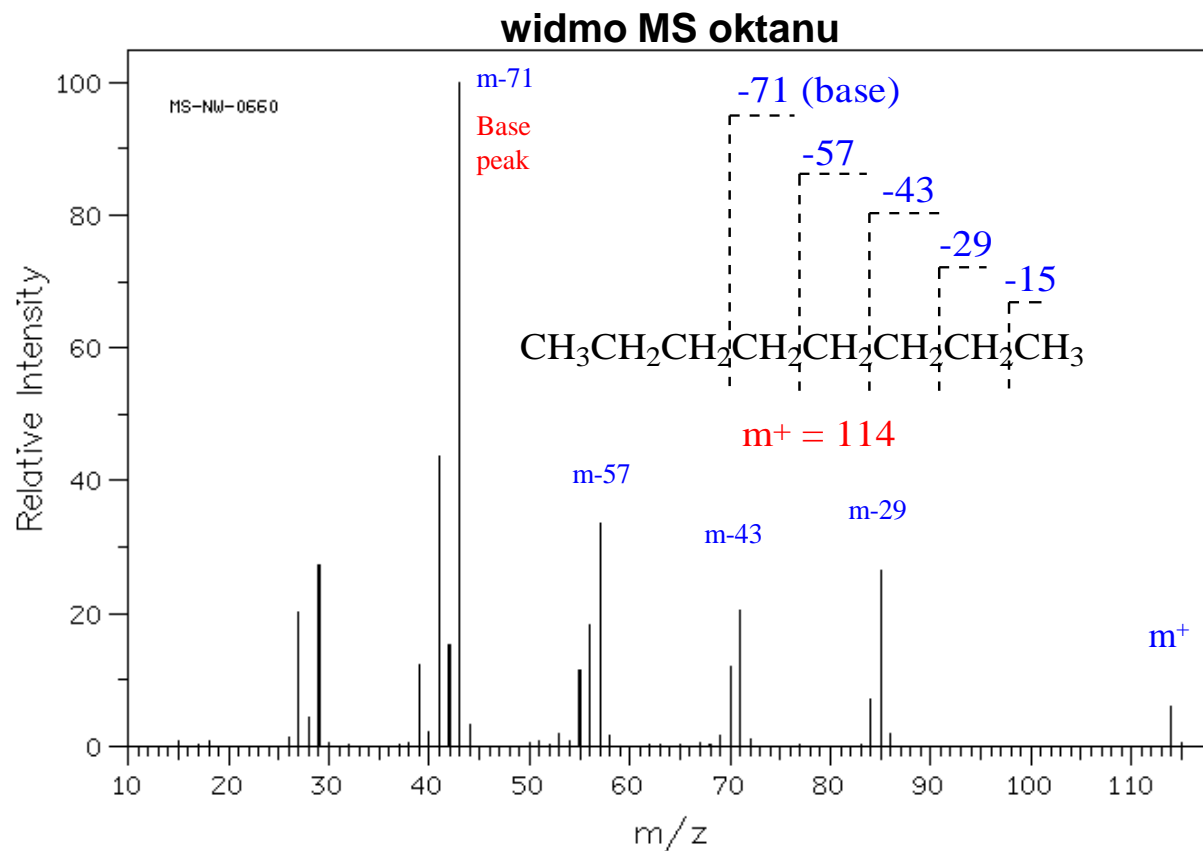
Y = CH₂, CO;

Z = OH, OR, NH₂

- **n-Alkany** - charakterystycznym elementem widm MS są grupy pików oddalone od siebie o 14 jednostek masy.

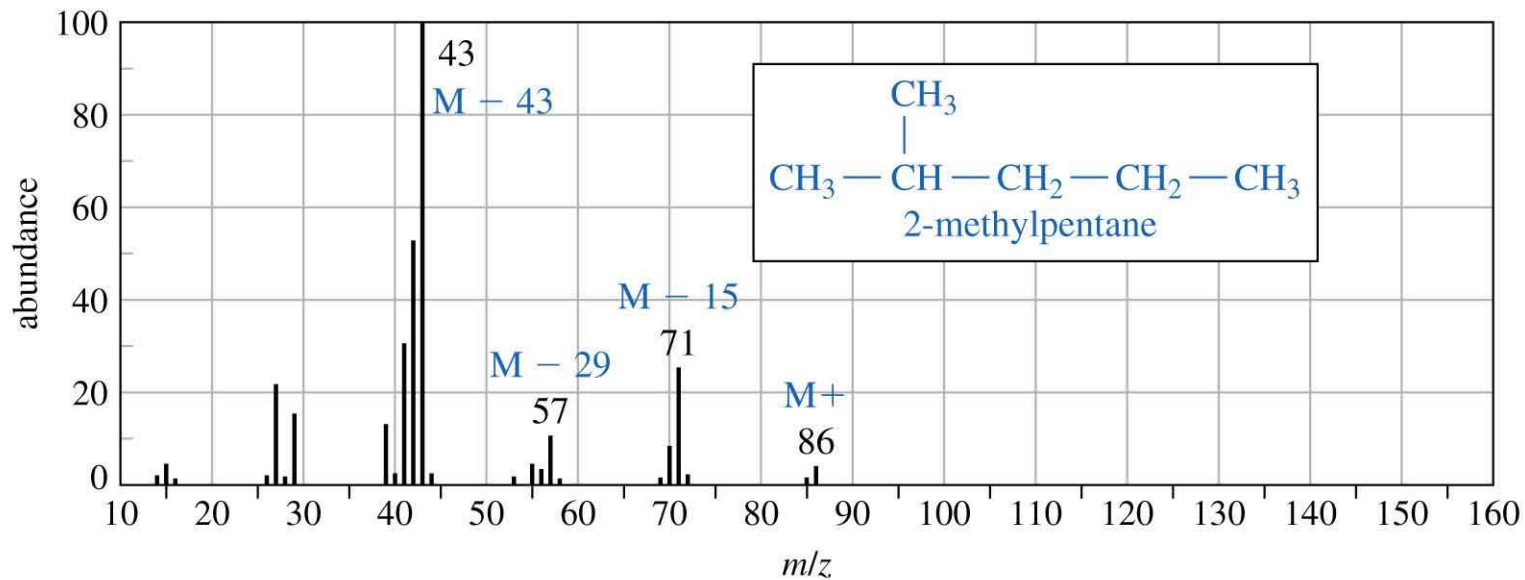


- W widmie alkanów o łańcuchach prostych najwyższe intensywności posiadają piki pochodzące od trzy i czterowęglowych fragmentów ($m/z = 43$ i 57), brak pików pochodzących od jonów $M^+ - 15$.



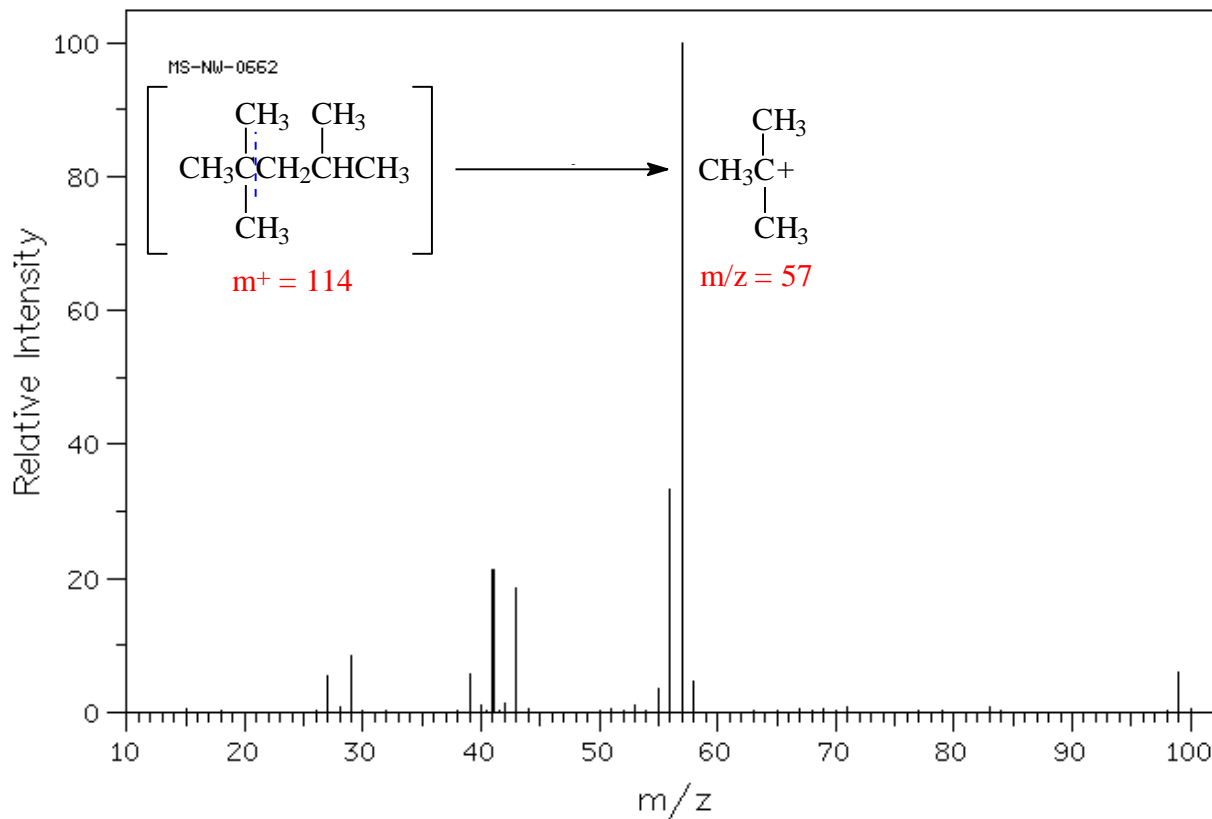
widmo MS alkanu rozgałęzionego

- Bardziej trwałe karbokationy dają piki o większej intensywności.



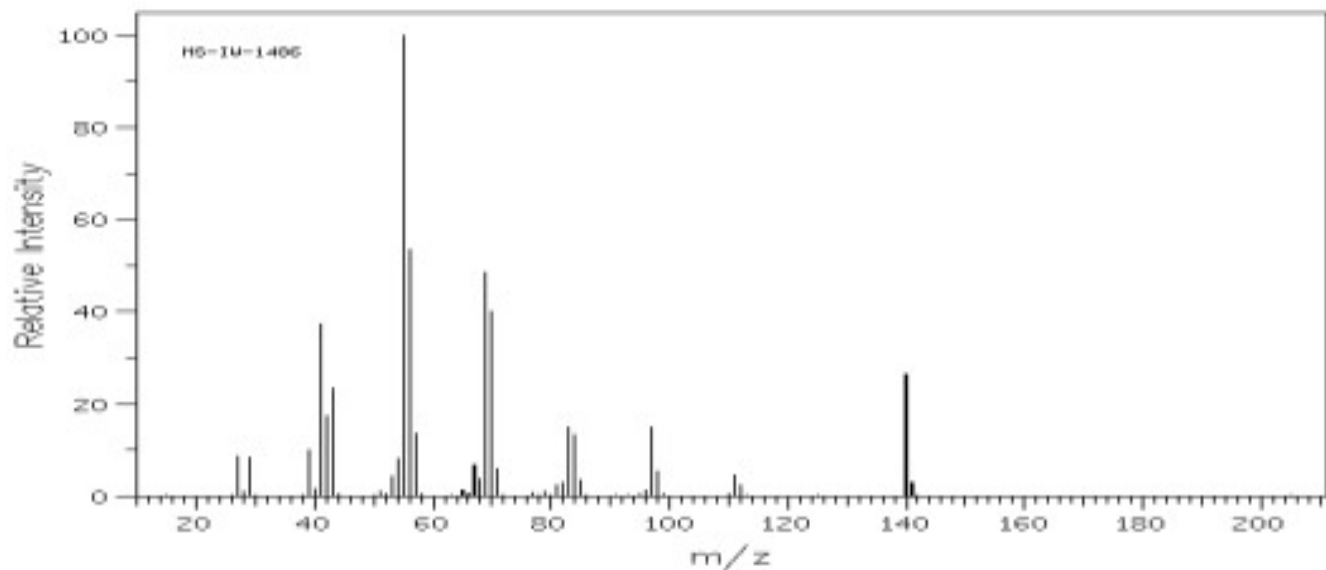
widmo MS izooktanu

- brak jonu molekularnego (niska stabilność)



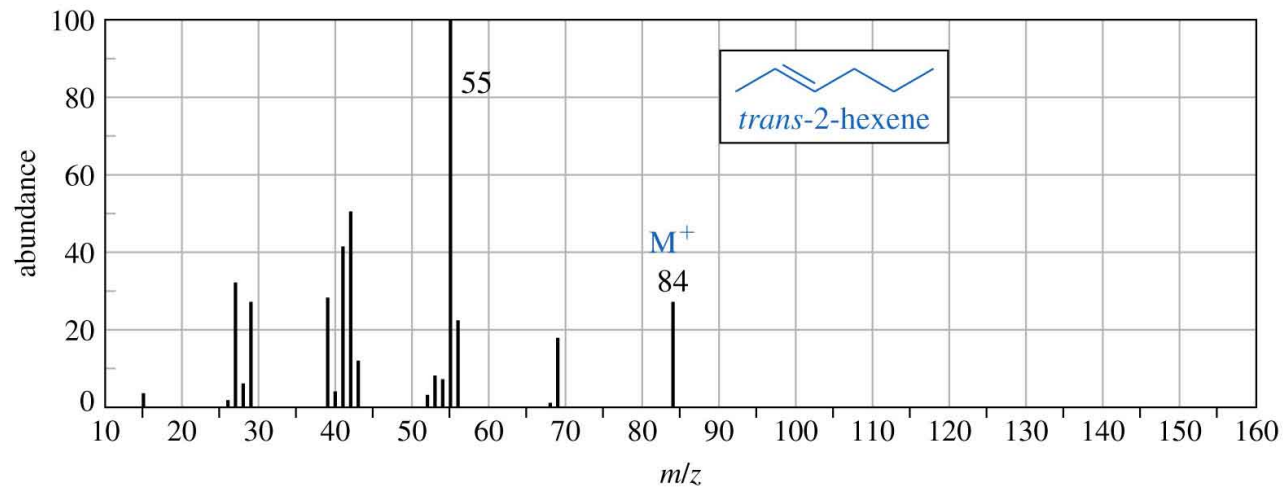
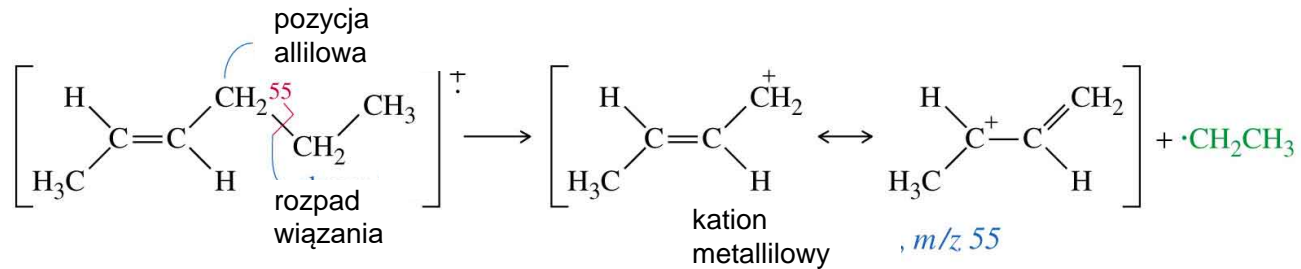
- **Alkeny** dają często wyraźne piki jonów molekularnych. Pojawiają się, podobnie jak w alkanach, grupy pików odległe o 14 amu, wśród których najwyższy odpowiada jonowi $C_nH_{2n-1}^+$ (a nie C_nH_{2n+1}), inaczej niż dla alkanów

Widmo MS dek-5-enu ($C_{10}H_{20}$)
(pik 41 jest wyższy od 43)

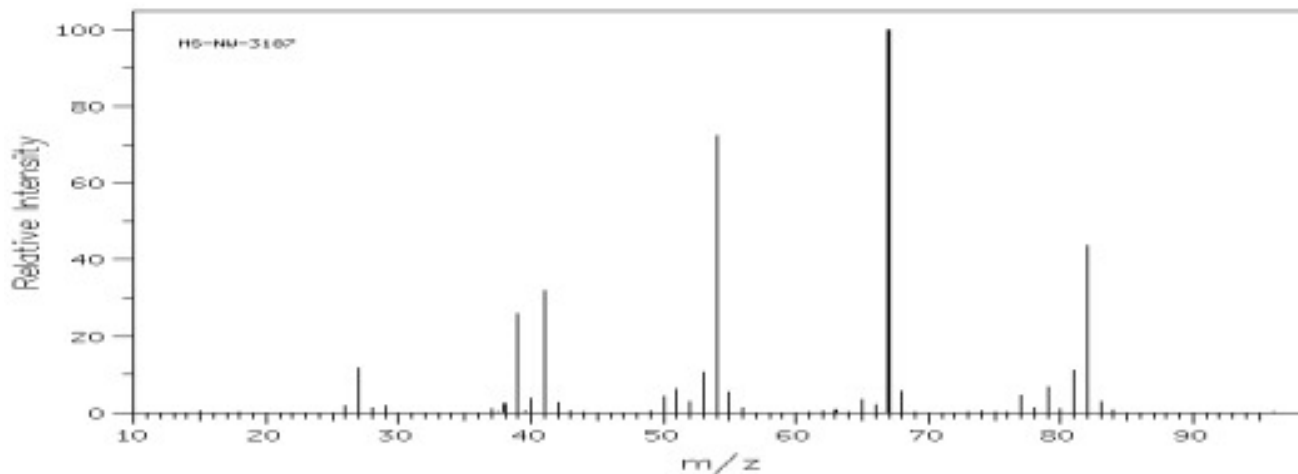
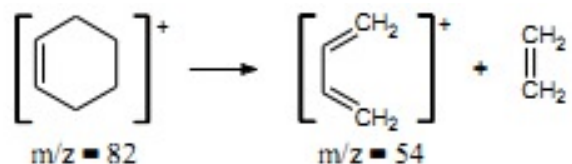


widmo MS alkenu

- Bardziej trwałe są karbokationy stabilizowane poprzez efekt mezomeryczny.

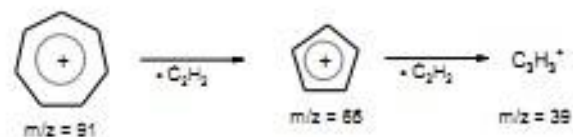
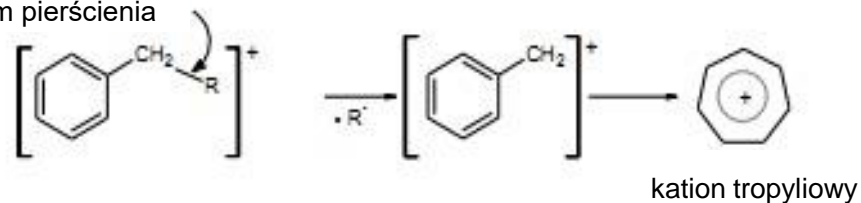


- **cykloheksen** i jego pochodne ulegają fragmentacji określanej jako **reakcja retrodienowa** (odwrotna do reakcji Dielsa-Aldera), w wyniku której powstaje dodatnio naładowana cząsteczka dienu i obojętna cząsteczka alkenu

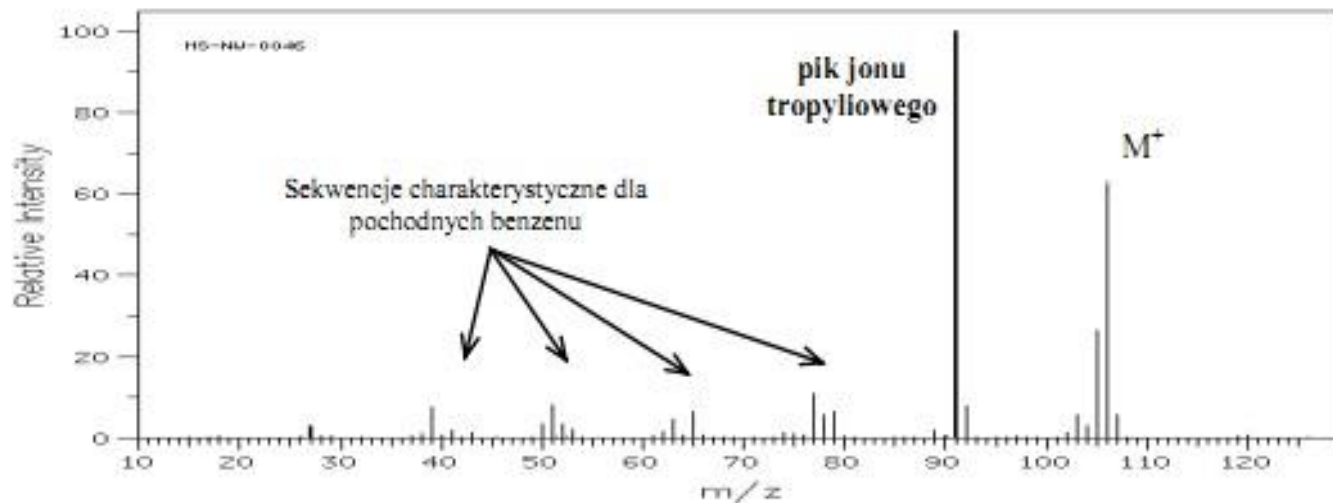


- **węglowodory aromatyczne** - jony molekularne charakteryzują się dużą trwałością - ich piki posiadają dużą intensywność i często są pikami podstawowymi
- ponadto występują sekwencje pików pochodzące od jonów:
 - **$C_3H_3^+$ m/z = 39**,
 - $C_4H_2^+$ m/z = 50, $C_4H_3^+$ m/z = 51, **$C_4H_4^+$ m/z = 52**
 - $C_5H_3^+$ m/z = 63, $C_5H_4^+$ m/z = 64, **$C_5H_5^+$ m/z = 65**
 - $C_6H_3^+$ m/z = 75, $C_6H_4^+$ m/z = 76, **$C_6H_5^+$ m/z = 77**
- alkilowe pochodne dają jon $C_6H_7^+$ m/z = 79
- dla **alkilowych pochodnych benzenu** najbardziej charakterystyczny pik pochodzi od **bardzo trwałego jonu tropyliowego o m/z = 91**, Jego fragmentacja zachodzi przez odszczepienie kolejnych cząsteczek acetylenu

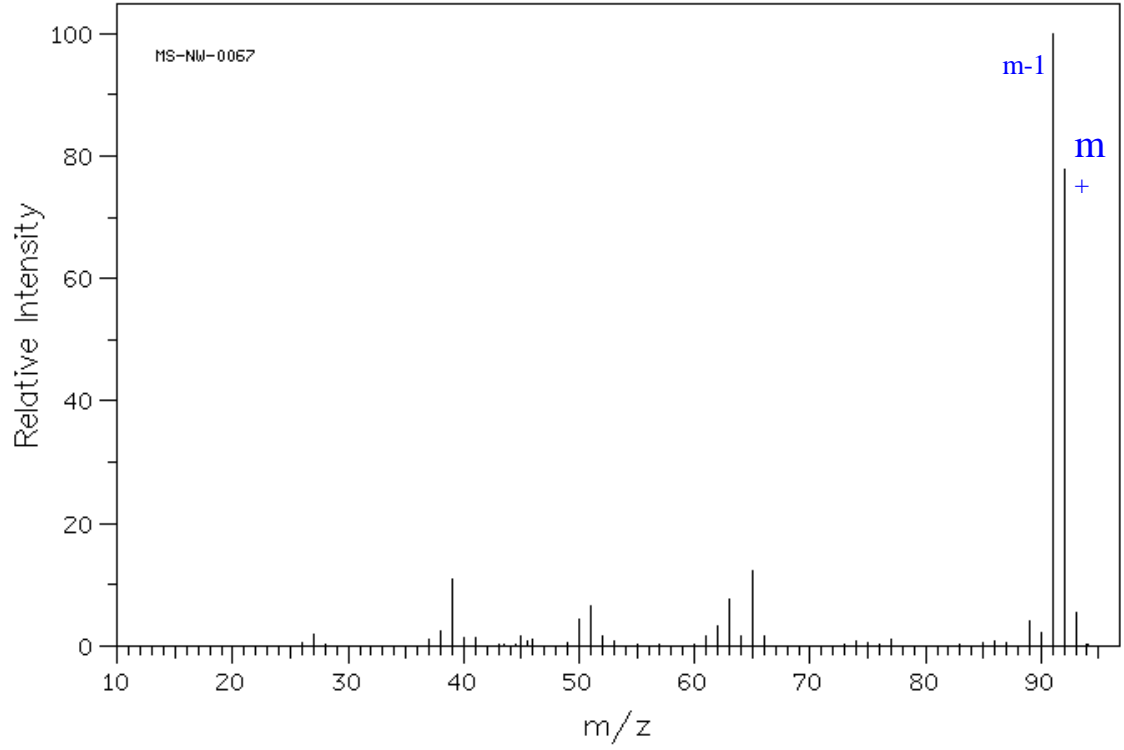
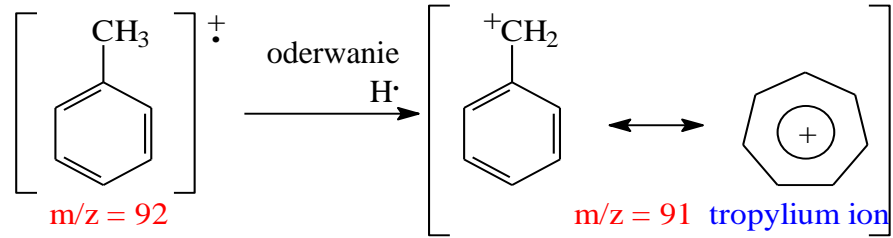
rozszczepienie β
względem pierścienia



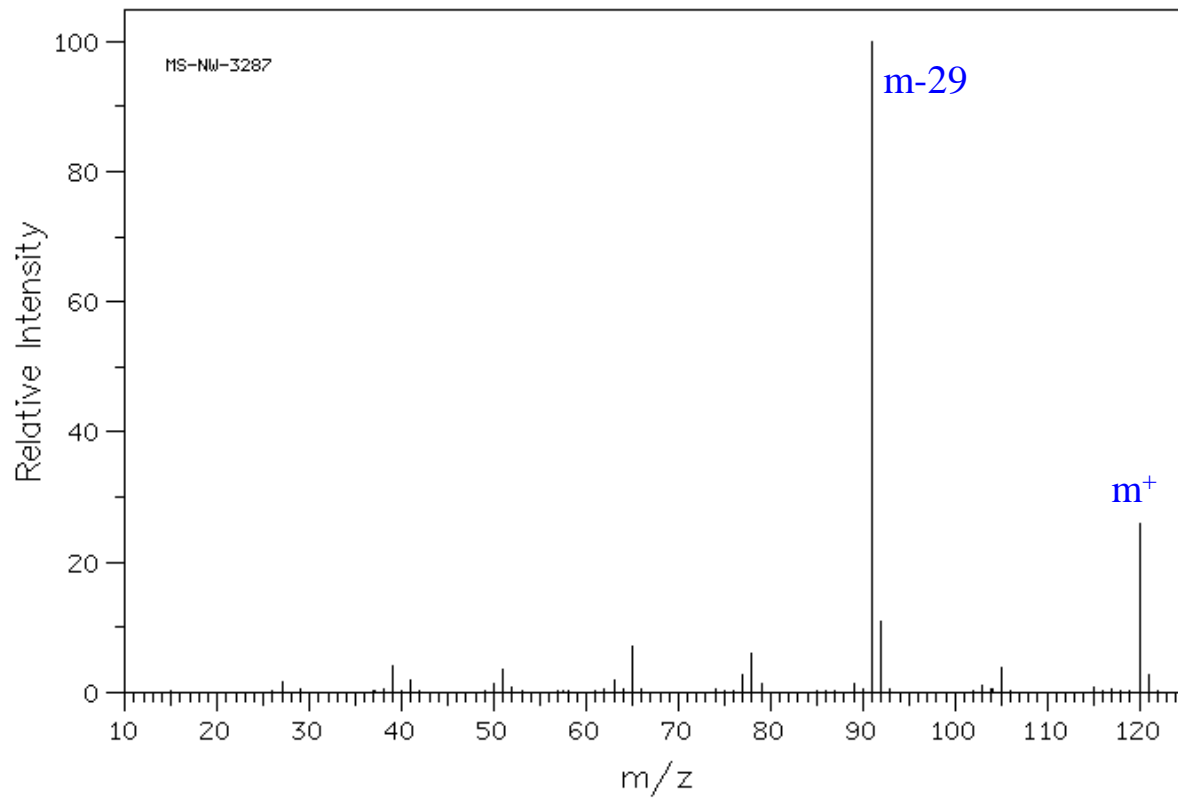
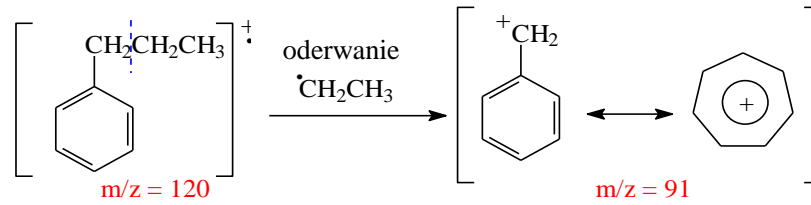
Widmo MS *orto*-ksylenu



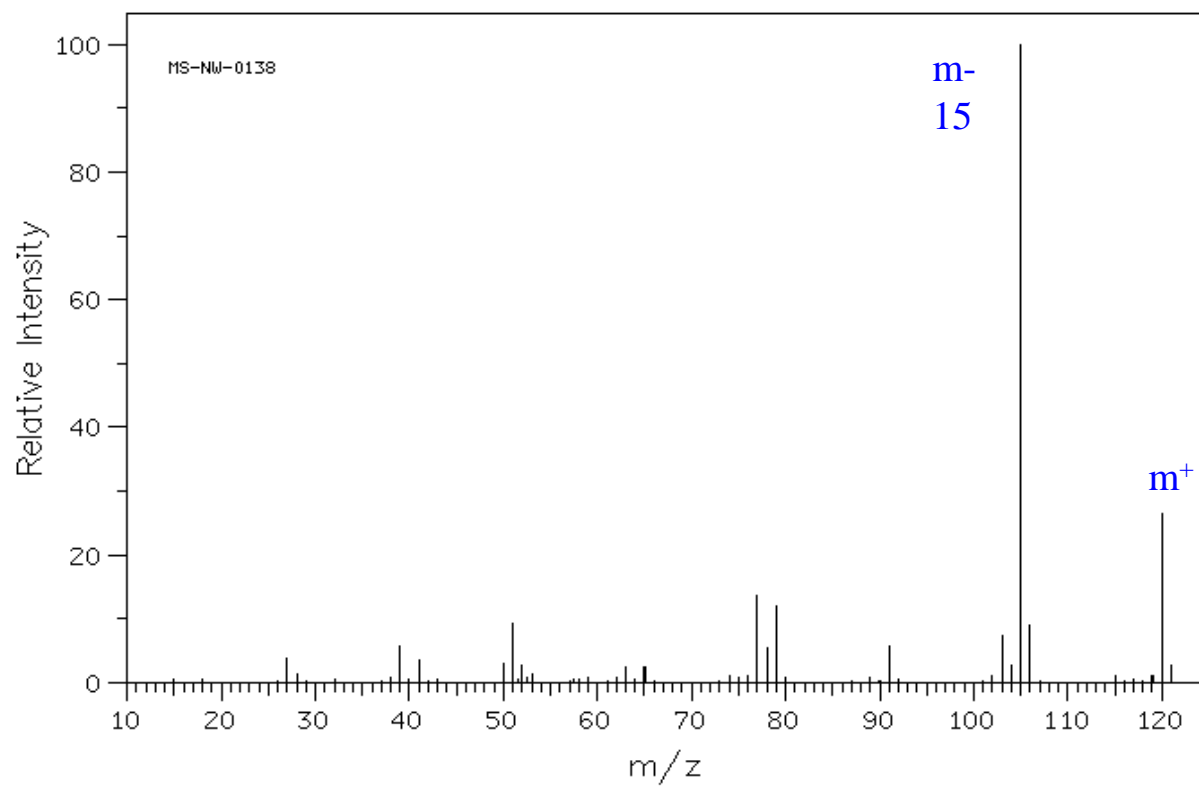
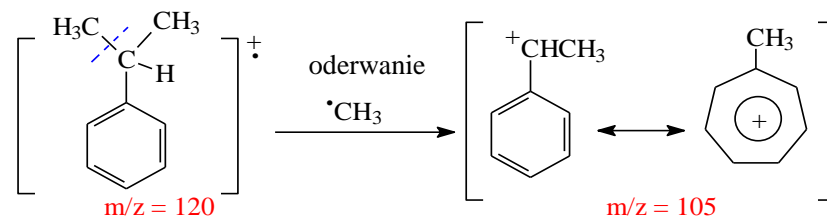
Toluen



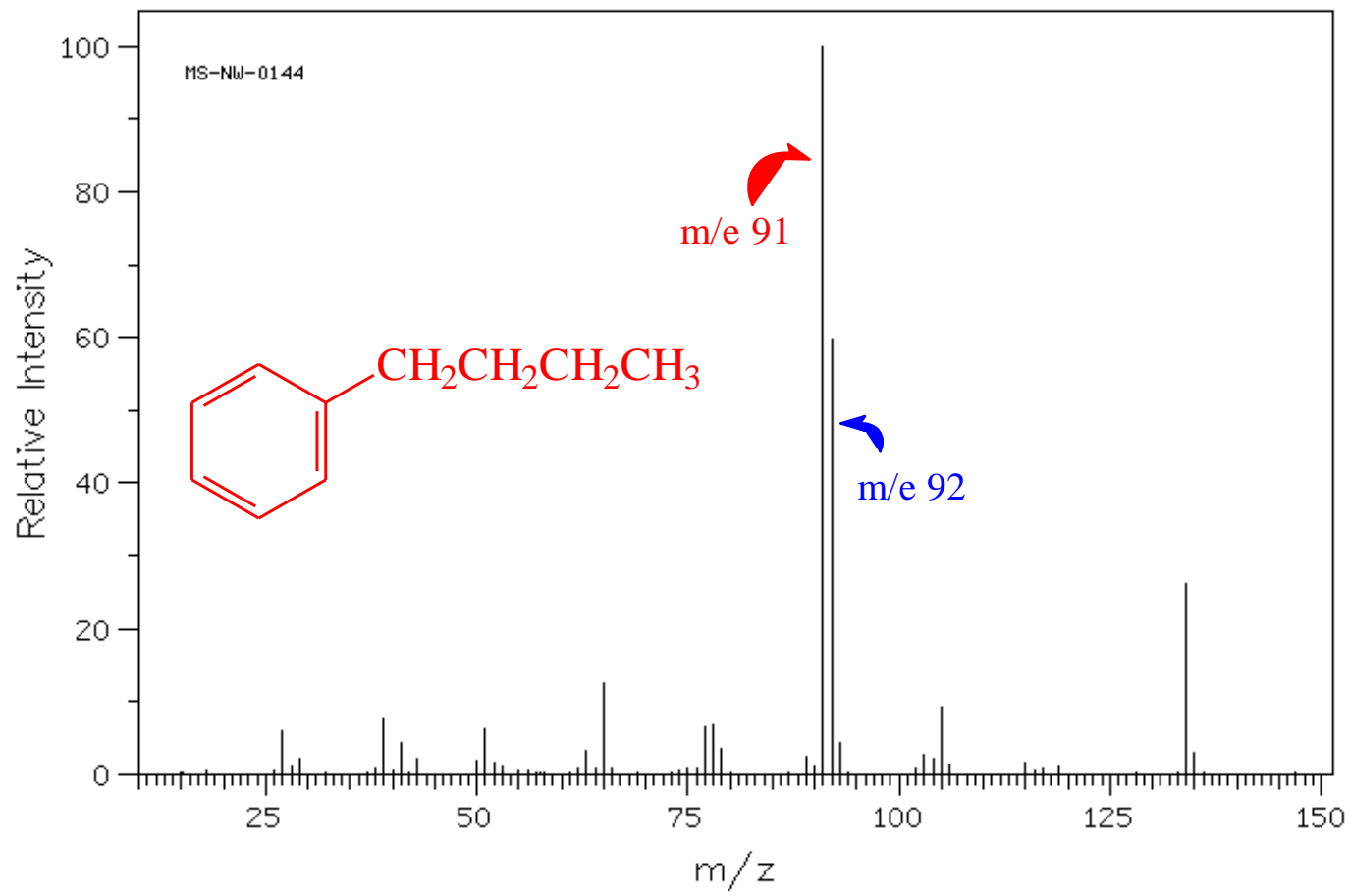
Propylobenzen



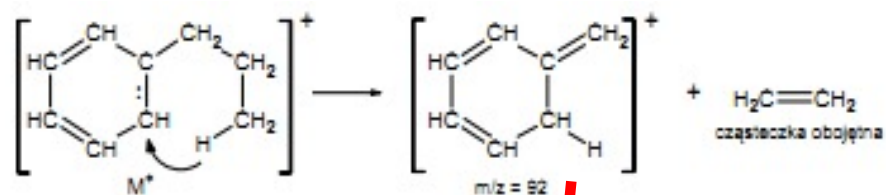
Izopropylobenzen



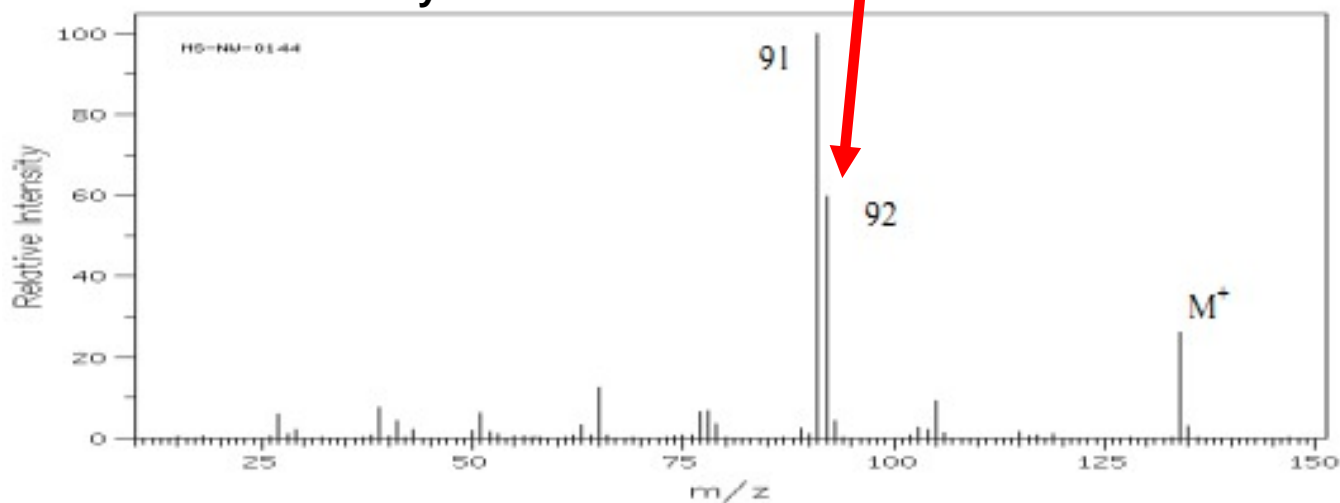
n-Butylobenzen



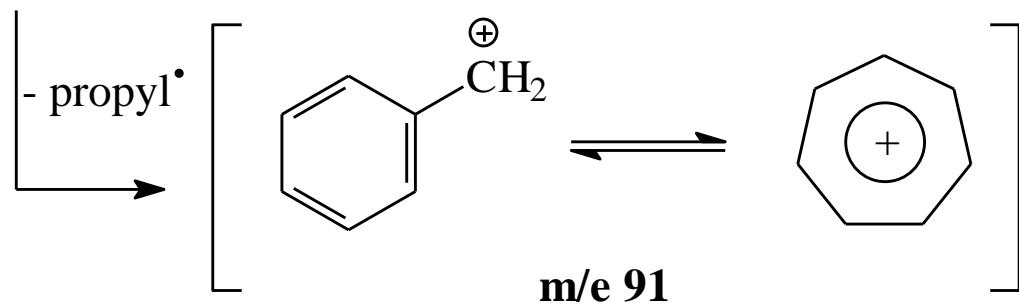
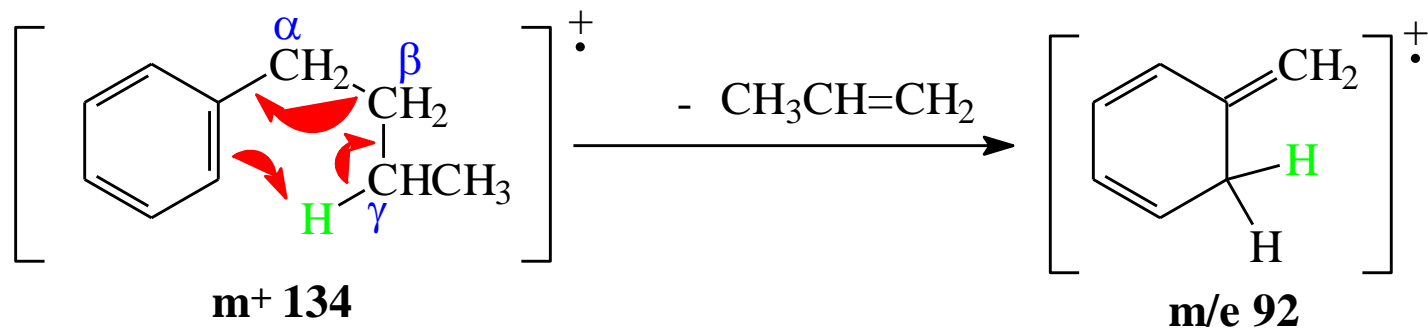
- **węglowodory aromatyczne** o łańcuchach bocznych, zawierających **przynajmniej trzy atomy węgla**, posiadają piki pochodzące z przegrupowania McLafferty'ego



Widmo MS butylobenzenu



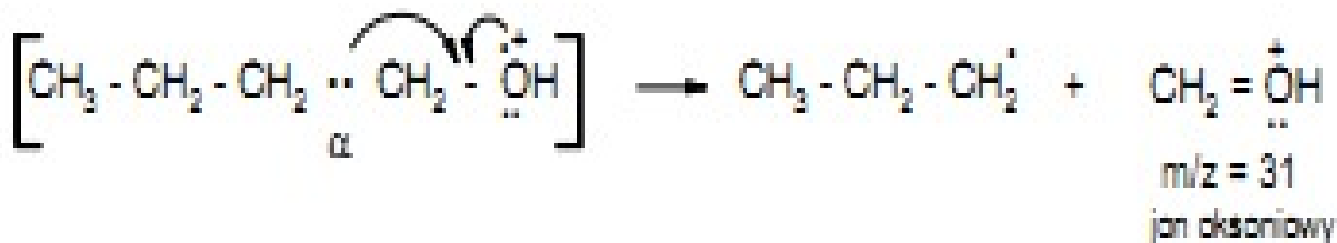
Przegrupowanie McLafferty'ego w alkilobenzenie



trwały kation tropyliowy

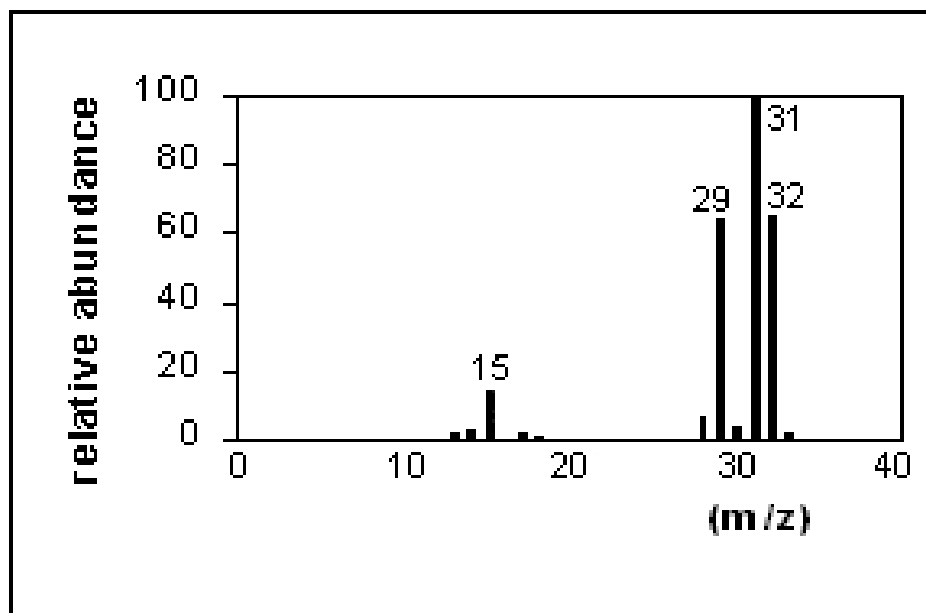
Alkohole - na ogół nie pojawia się pik jonu molekularnego. Wyjątek stanowią alkohole o krótkich łańcuchach (do 4 atomów węgla).

- najbardziej charakterystyczne jest **rozszczenie** α względem grupy OH - powstaje jon oksoniowy, będący często pikiem podstawowym (dla alkoholi pierwszorzędowych jest to pik jonu $\text{CH}_2 = \text{OH}^+$ o $m/z = 31$).



- alkohole II i III rzędowe w wyniku rozszczepienia α tracą największy podstawnik tworząc jony o wartościach $m/z = 45, 59, 73, 87$ itd.
- dużą rolę diagnostyczną odgrywają piki jonów powstałych przez odszczepienie cząsteczki wody ($M^+ - 18$), a także jony powstałe przez jednoczesne odszczepienie cząsteczki wody i alkeny, zwłaszcza pik $M^+ - 46$ (odszczepieniu wody i etenu).

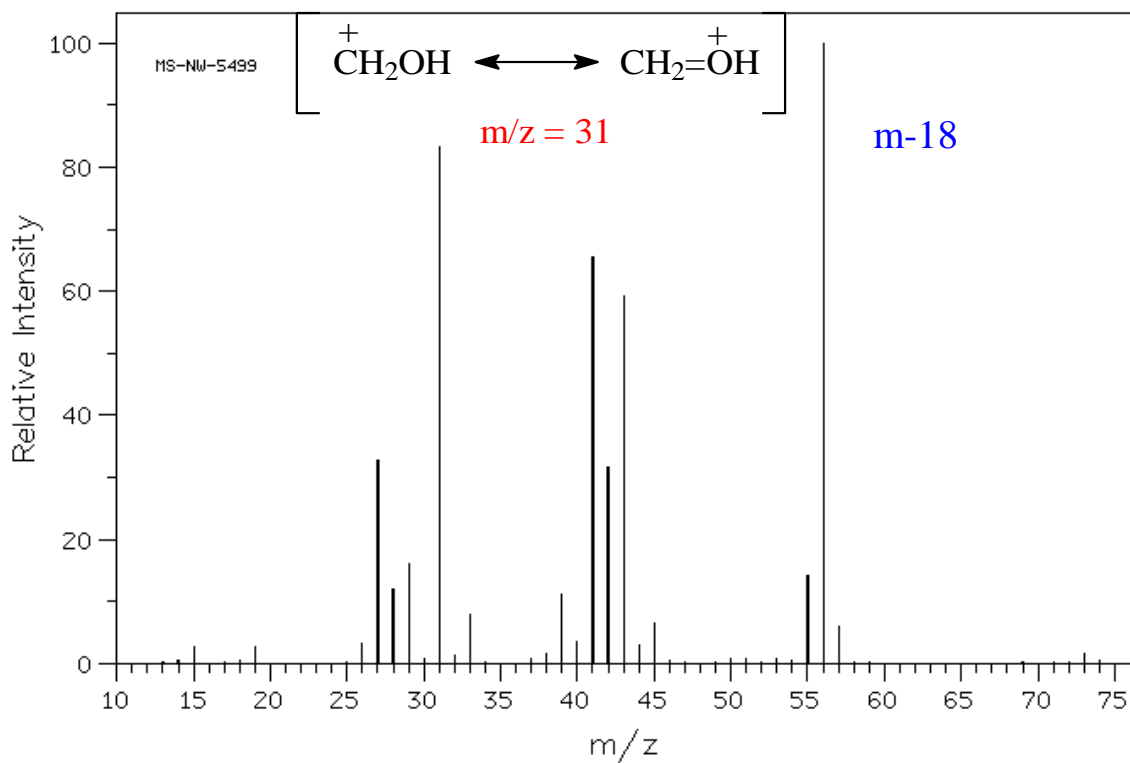
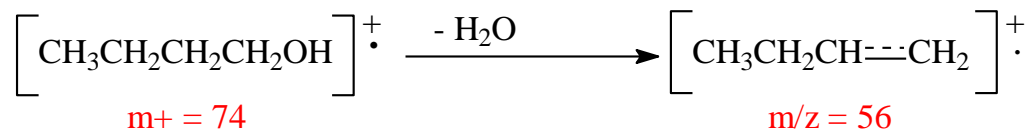
widmo EI MS metanolu



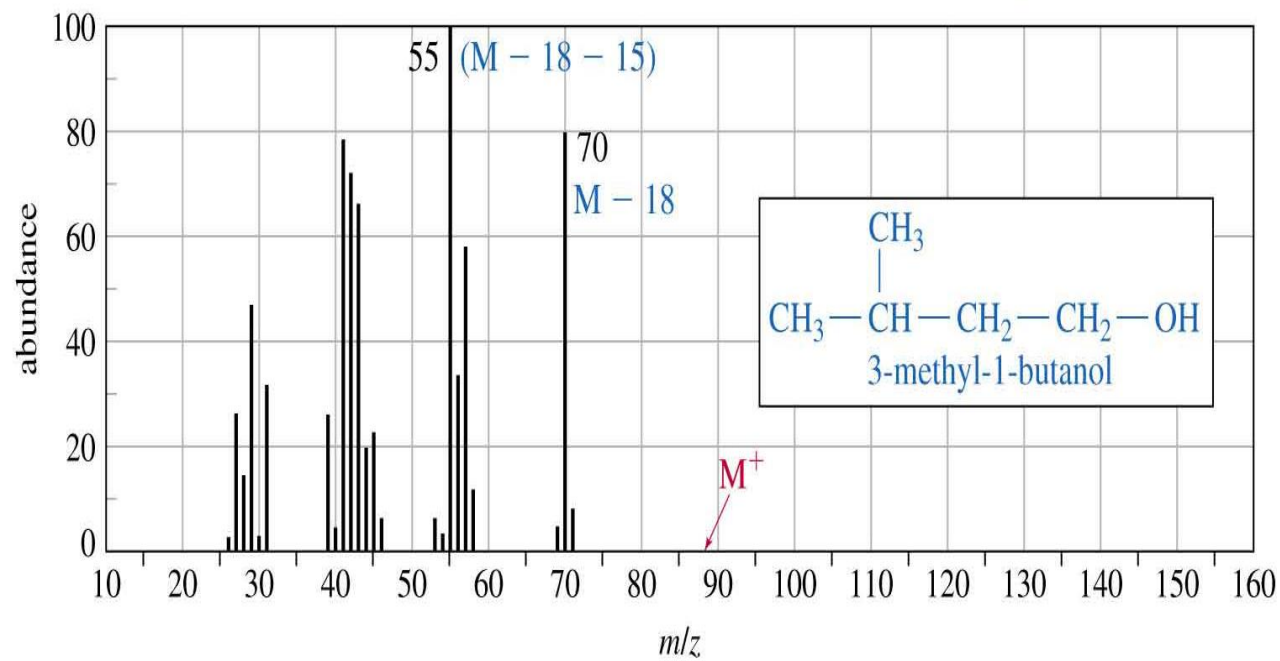
kation	m/z
CH_3OH^+	32
$\text{H}_2\text{C}=\text{OH}^+$	31
$\text{HC}\equiv\text{O}^+$	29
H_3C^+	15

Alkohole 1-rzędowe: łatwa utrata cząsteczki H₂O

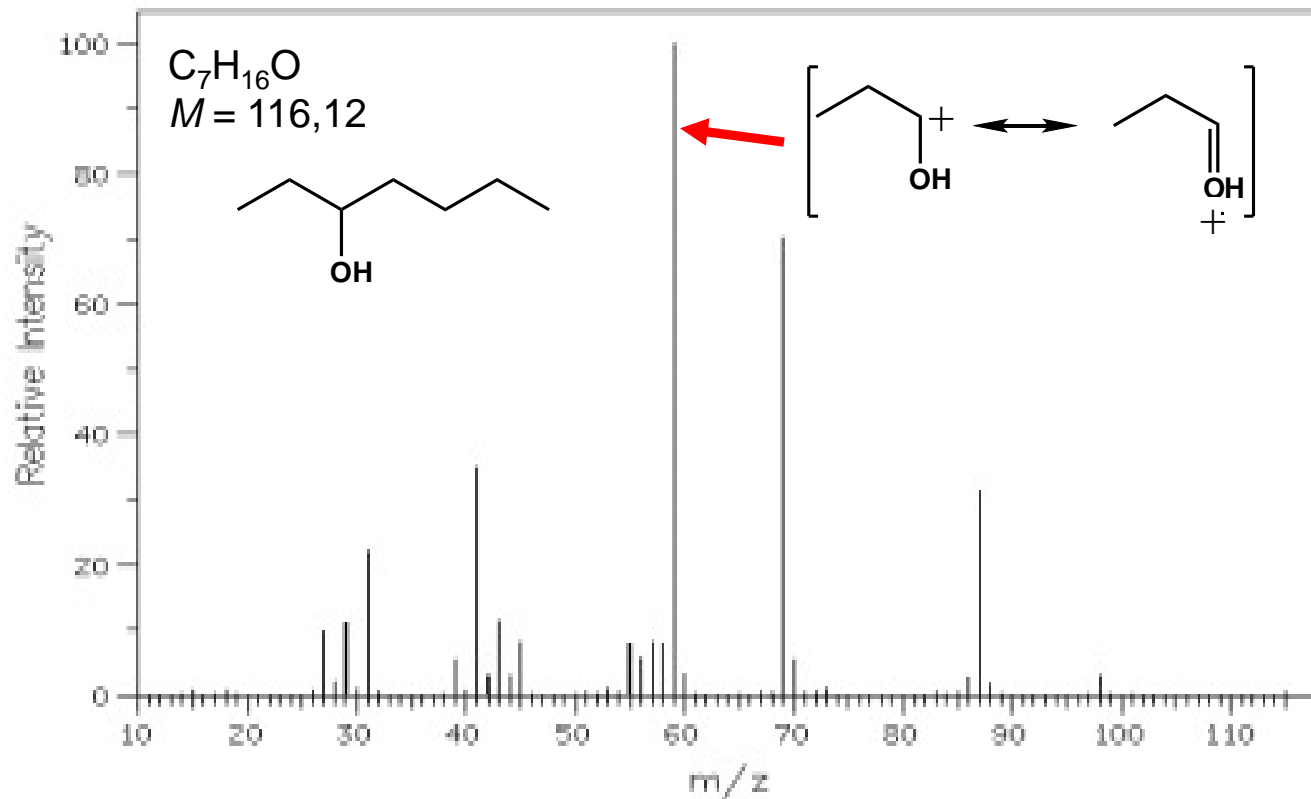
widmo EI MS
1-butanolu

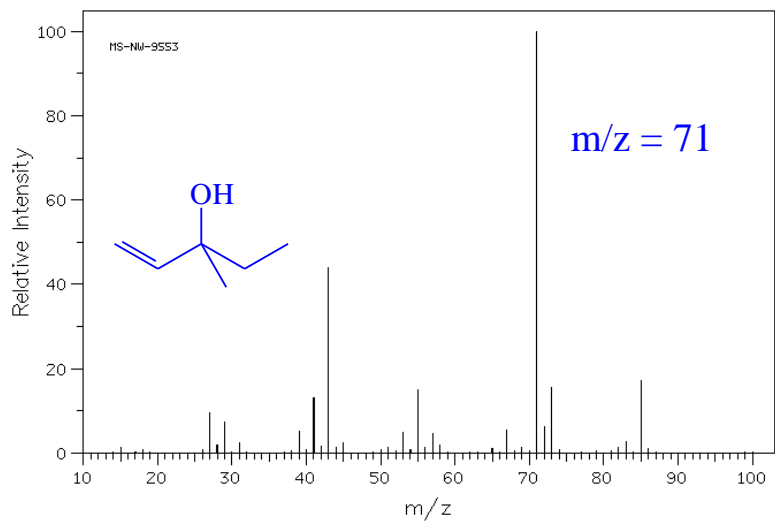


**Alkohole 1-rzędowe: łatwa utrata cząsteczki
H₂O**

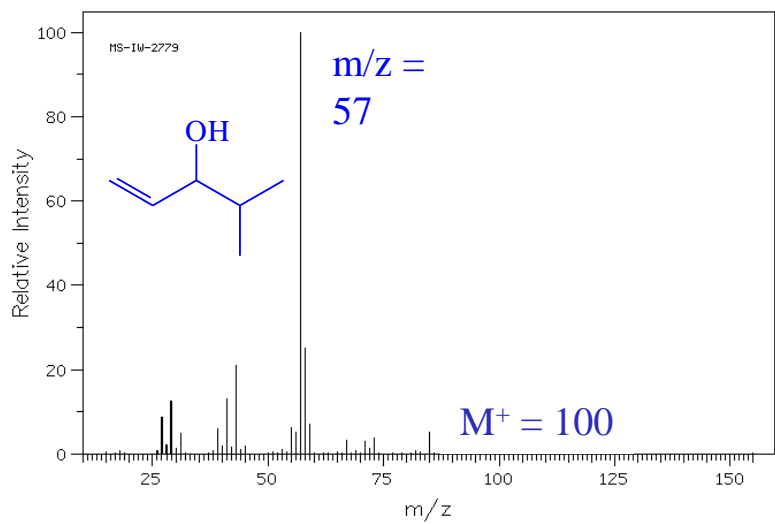


Widmo EI MS heptan-3-olu (alkohol II-rzędowy)



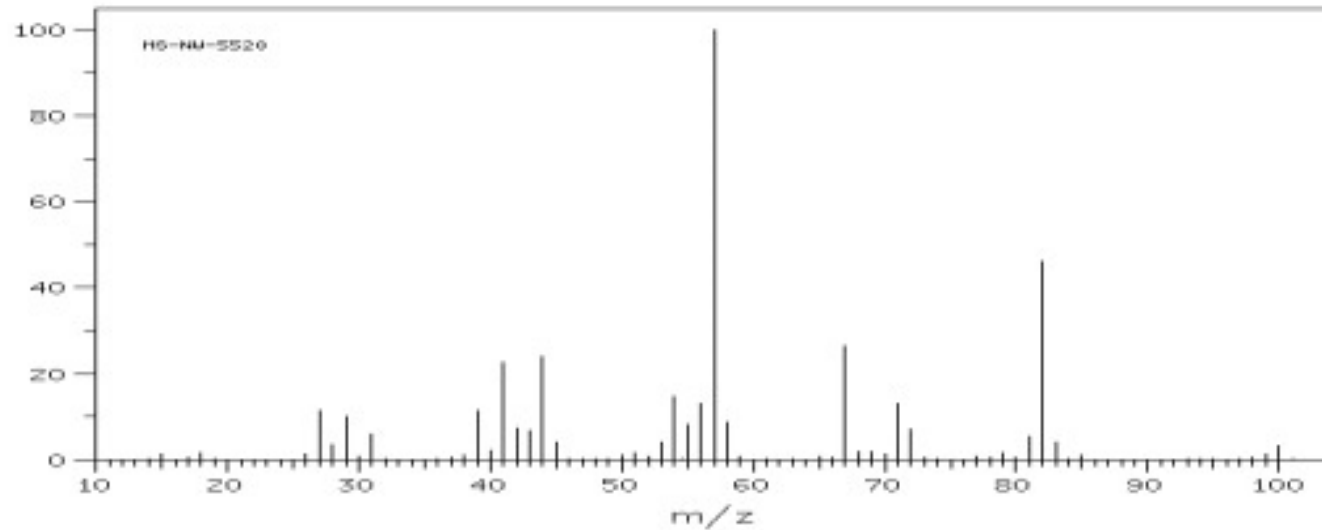
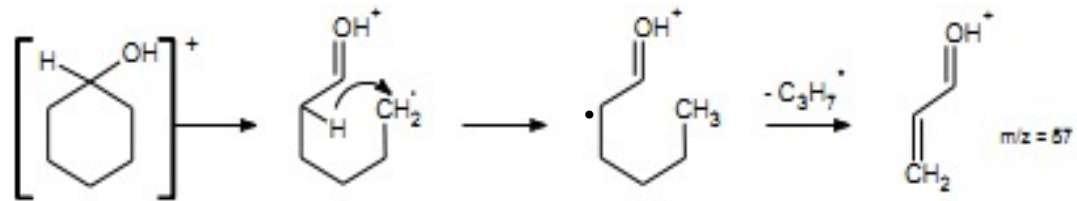


3-metylo-1-penten-3-ol

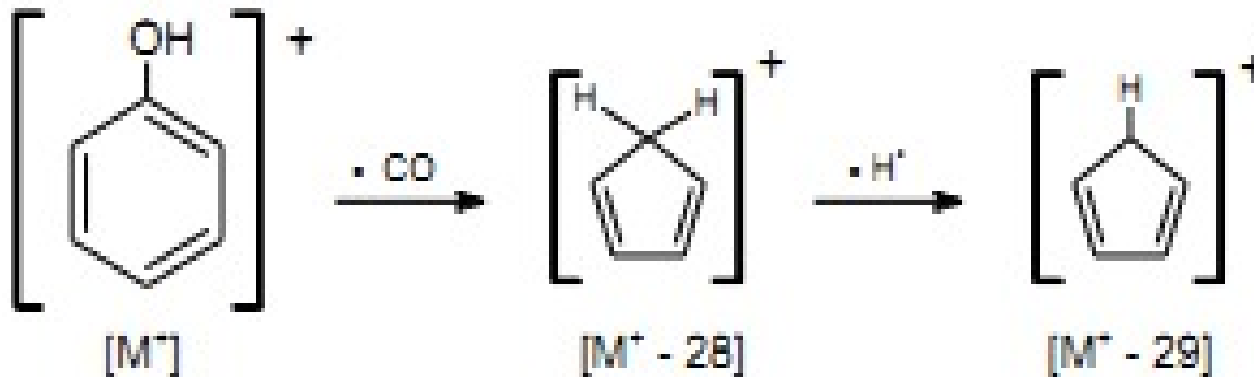


4-metylo-1-penten-3-ol

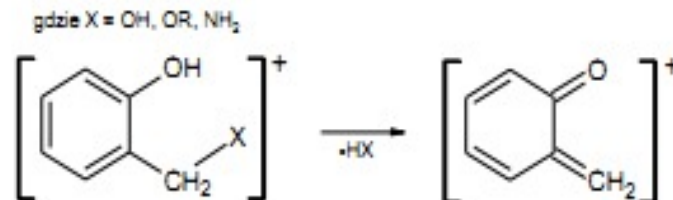
- fragmentacja **cykloheksanolu** daje charakterystyczny jon o $m/z = 57$



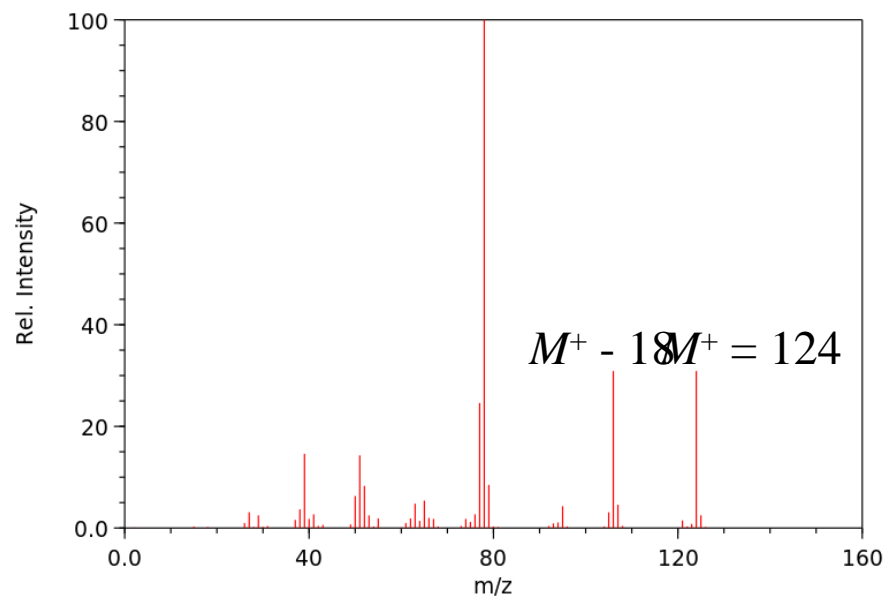
- **Fenole** wykazują wyraźny pik jonu molekularnego i ($M^+ - 1$).
- nie obserwuje się na ogół pików jonów powstałych przez odsczczenie grupy OH.
- rozpad z eliminacją atomu węgla z pierścienia w postaci grupy CO oraz CO i rodnika wodorowego, co skutkuje powstaniem odpowiednio pików ($M^+ - 28$) i ($M^+ - 29$).



- W pochodnych fenoli podstawionych w pozycji 2 np. grupami CH_2OH , CH_2OR , CH_2NH_2 , mogą pojawiać się produkty przegrupowania *orto*

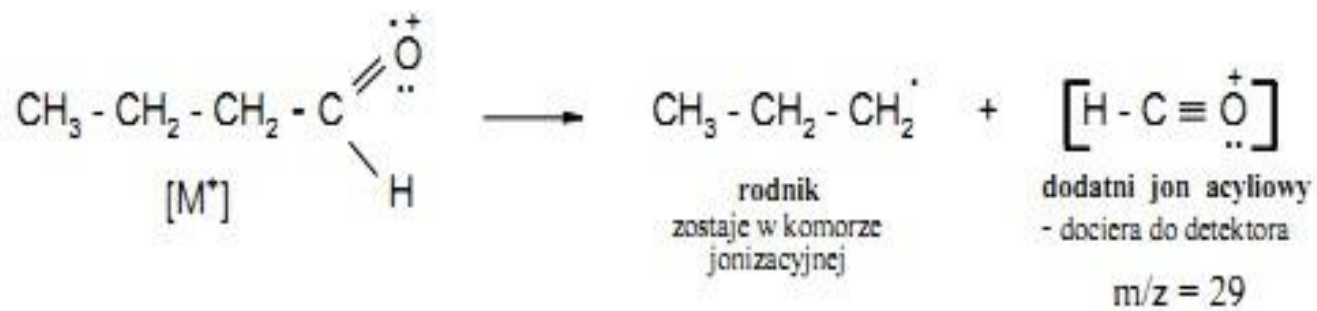


Widmo EI MS alkoholu salicylowego (2-hydroksybenzylowego)

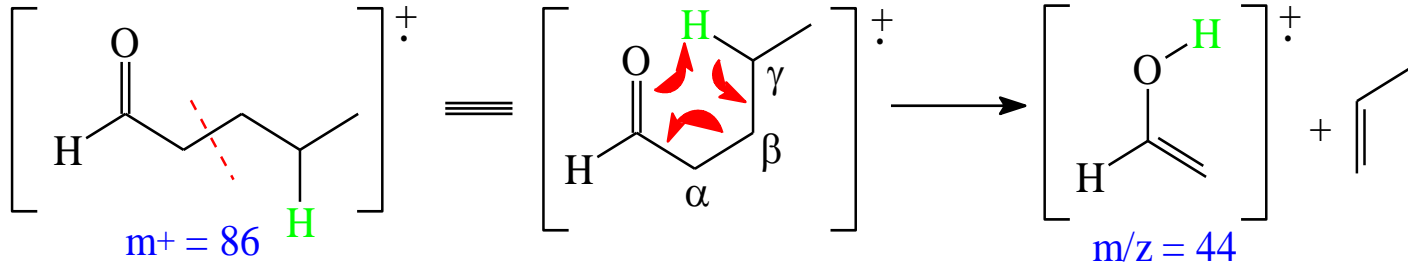


Aldehydy i ketony

- piki jonów molekularnych aldehydów alifatycznych są słabe, natomiast aldehydów i ketonów aromatycznych intensywne.
- masy cząsteczkowe aldehydów i ketonów mają takie same wartości jak alkany zawierające o jeden atom węgla więcej, np. butan (C_4H_{10}), propanal (C_2H_5CHO) i propanon (CH_3COCH_3) mają $M = 58$, dlatego obecność jonu molekularnego o określonej wartości m/z nie ma takiej wartości diagnostycznej jak w innych klasach związków.
- występuje rozszczepienie α względem grupy $C=O$: w aldehydach alifatycznych ($R-CHO$) powstaje jon $[HCO]^+$ o $m/z = 29$ oraz odpowiedni rodnik alkilowy.
- występuje przegrupowanie McLafferty'ego, jeśli cząsteczka zawiera co najmniej trójwęglowy łańcuch alifatyczny.

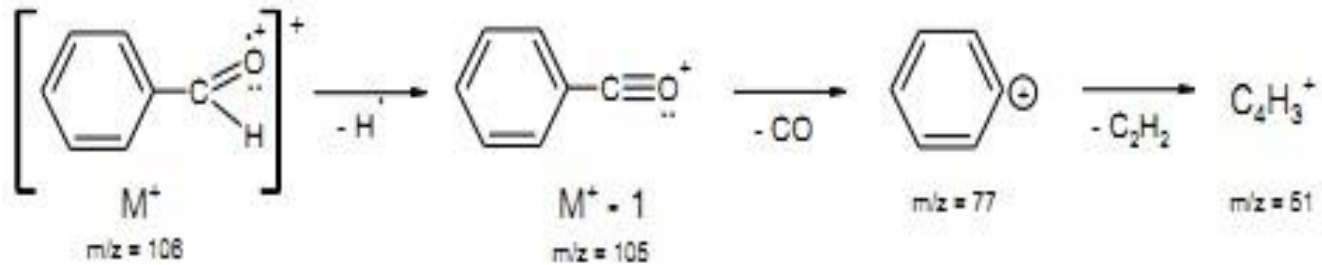


pentanal - przegrupowanie McLafferty'ego

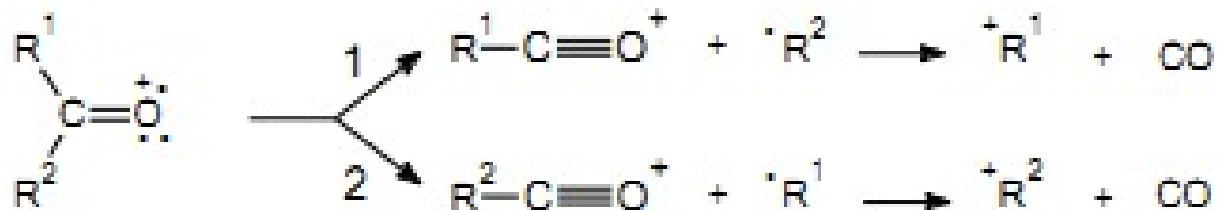


- przeniesienie atomu wodoru z atomu węgla γ prowadzi do eliminacji obojętnej cząsteczki alkenu

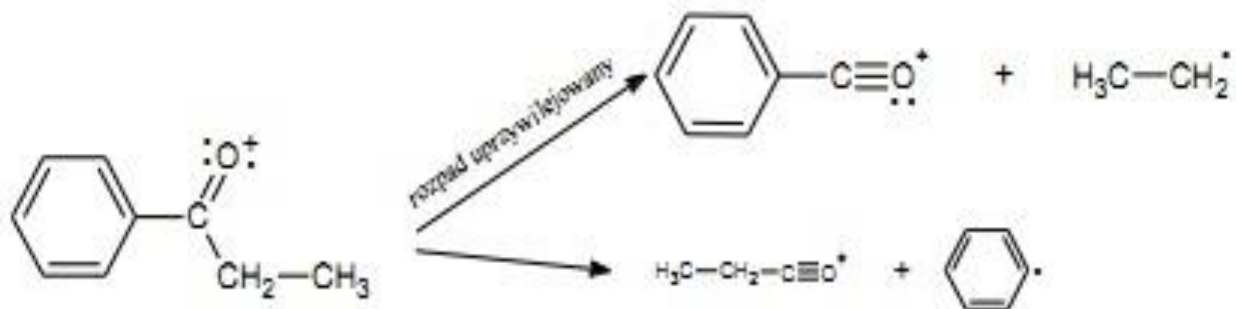
- w aldehydach aromatycznych (Ar-CHO) rozerwaniu ulega wiązanie C-H w grupie CHO w wyniku czego powstaje kation acylowy [Ar-CO]⁺ i rodnik wodorowy: intensywny pik jonu [M-H]⁺, co pozwala na odróżnienie aldehydów od ketonów



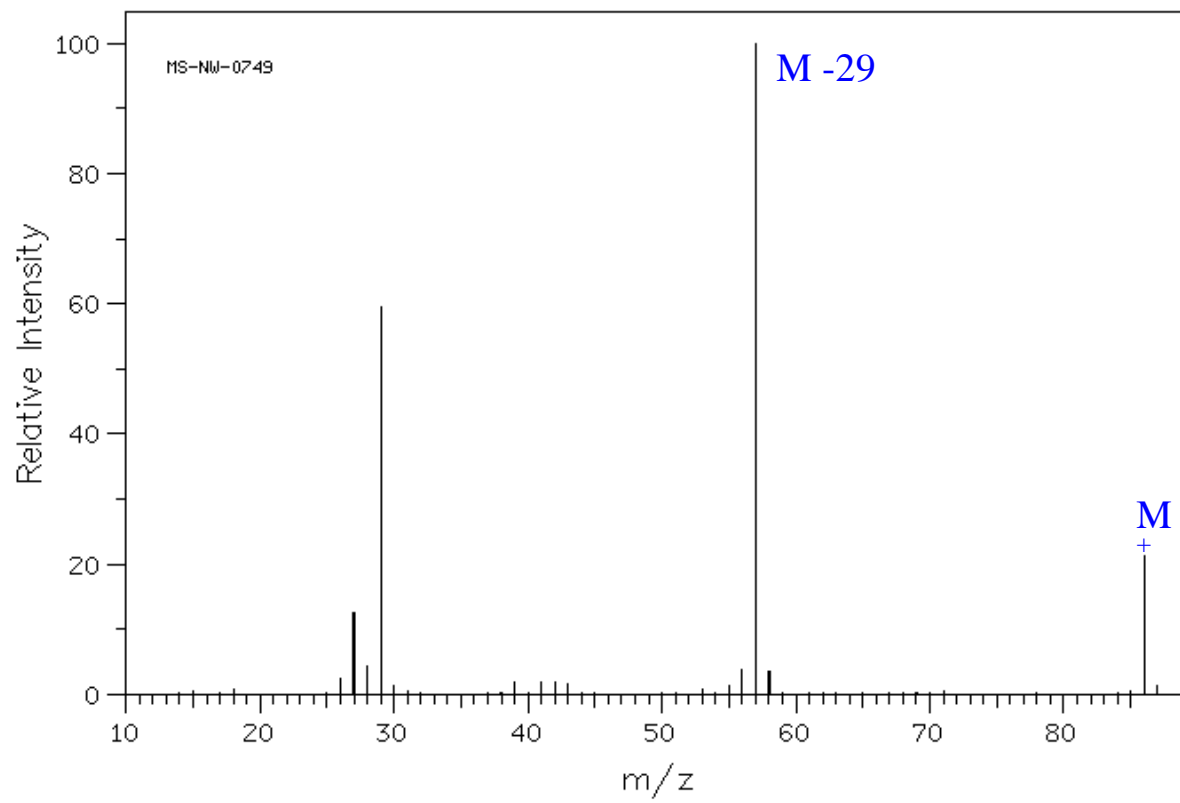
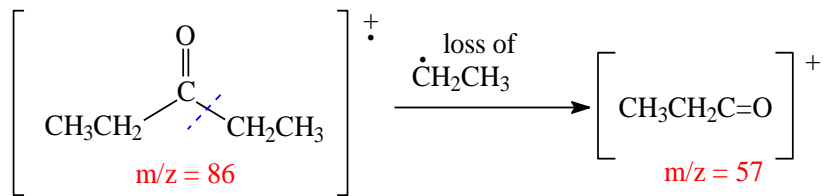
- w **ketonach alifatycznych** jest preferowane oderwanie większego podstawnika
- jeśli $R^1 < R^2$ to rozpad na drodze 1 jest bardziej prawdopodobny



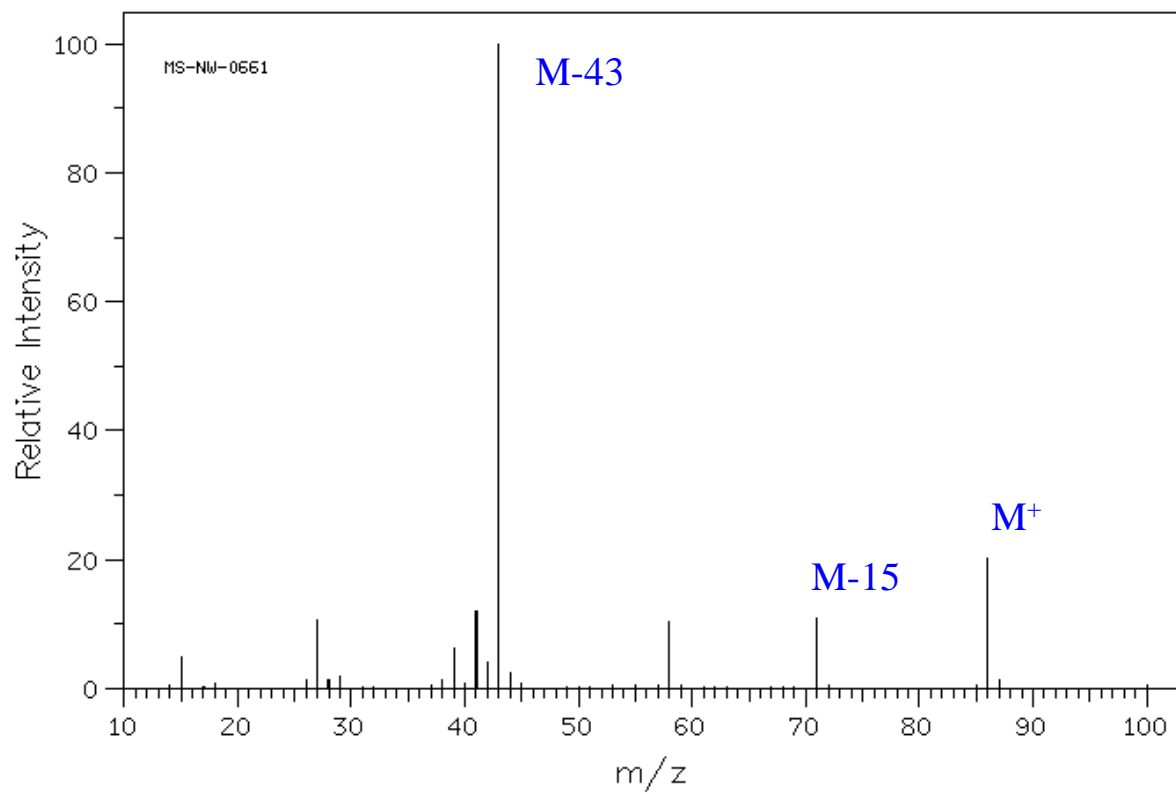
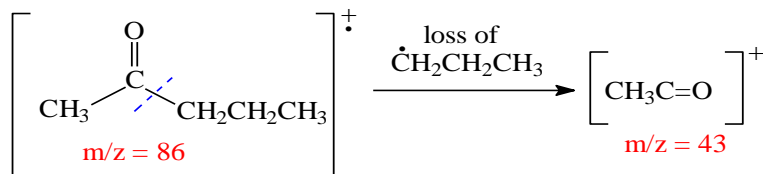
- w **ketonach alifatyczno-aromatycznych** kation tworzy się głównie przez oderwanie rodnika alkilowego



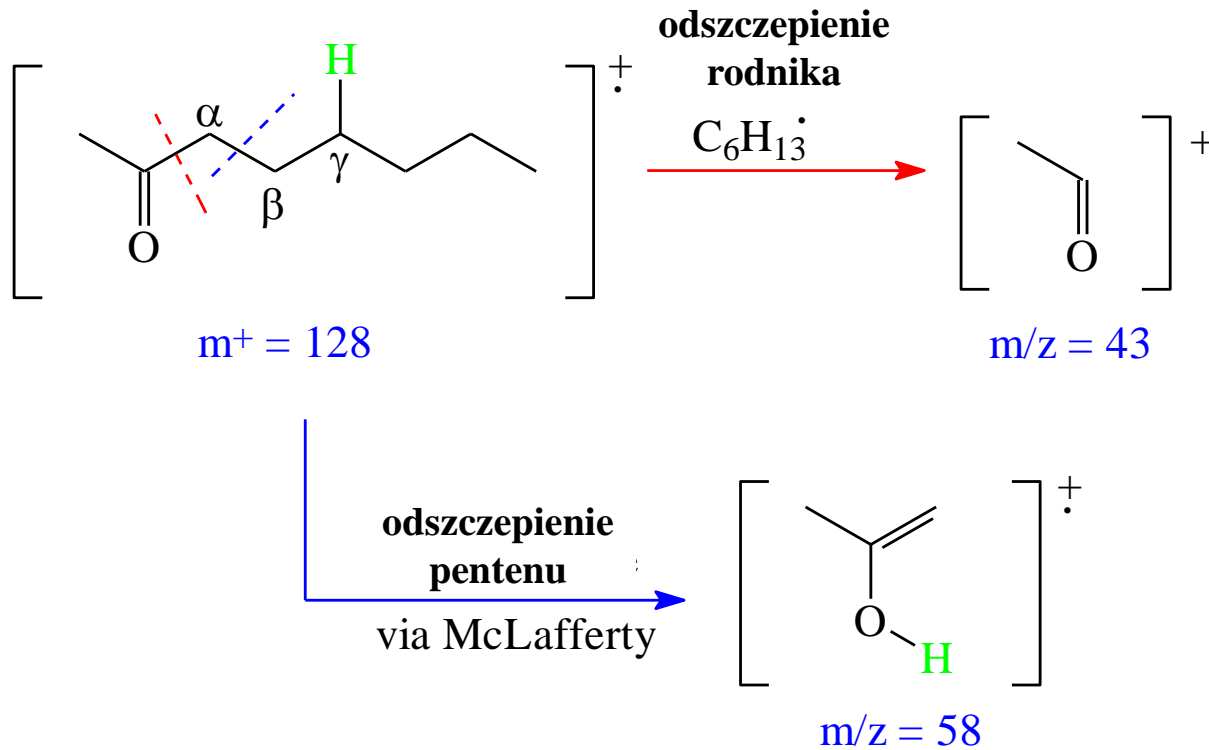
**widmo MS 3-
pentanonu**



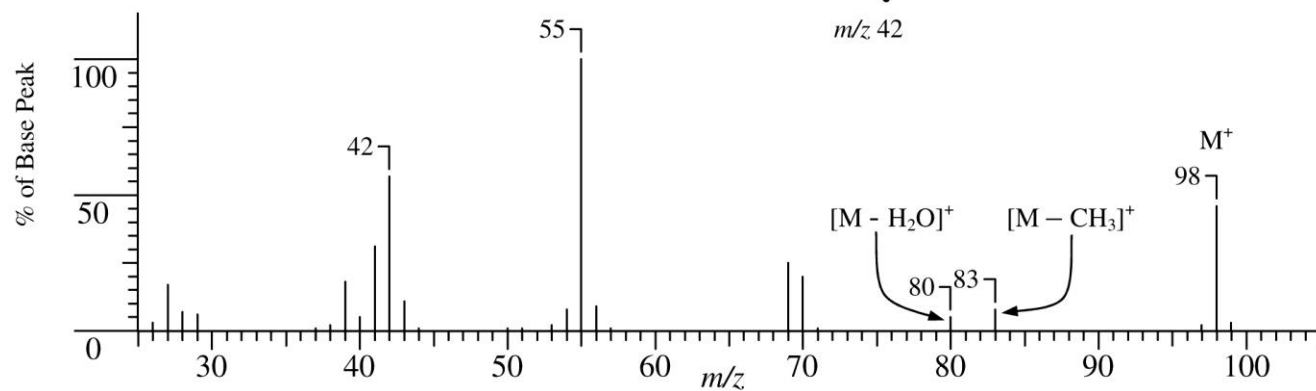
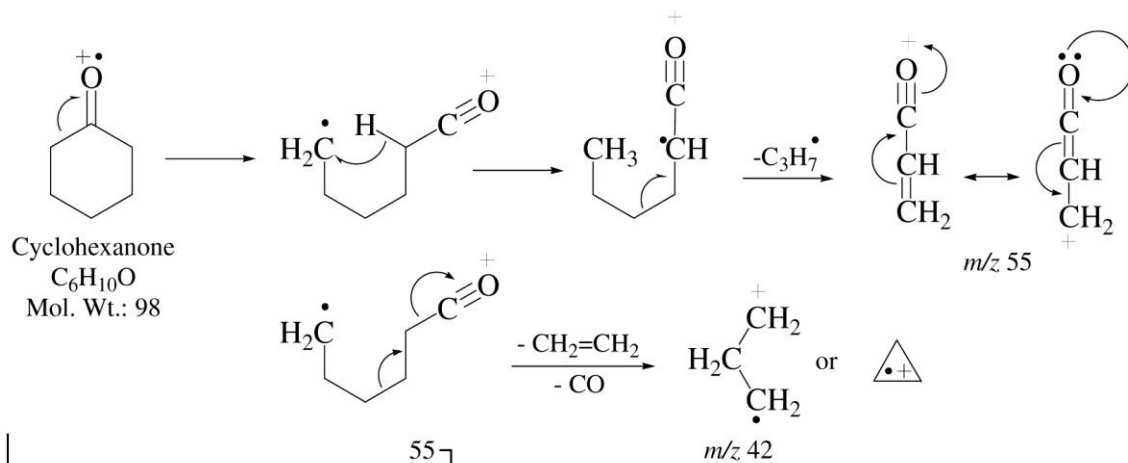
widmo MS
2-pentanonu



Fragmentacja 2-oktanonu

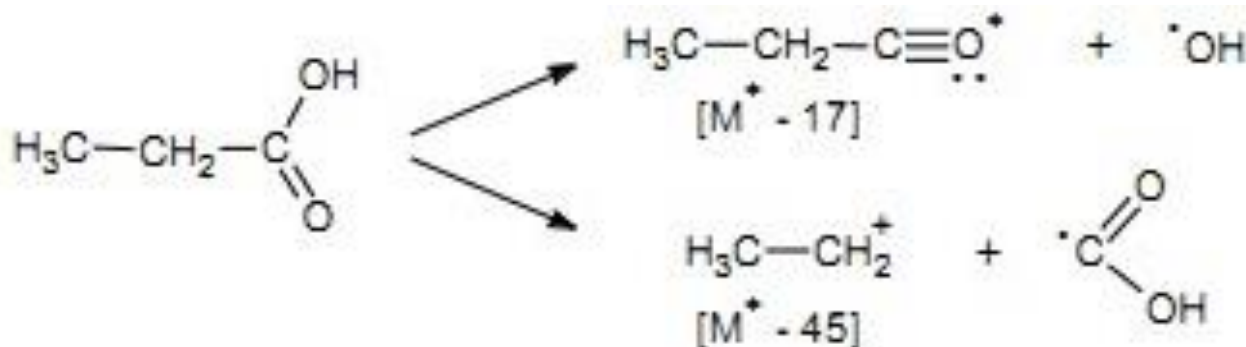


widmo MS cykloheksanonu



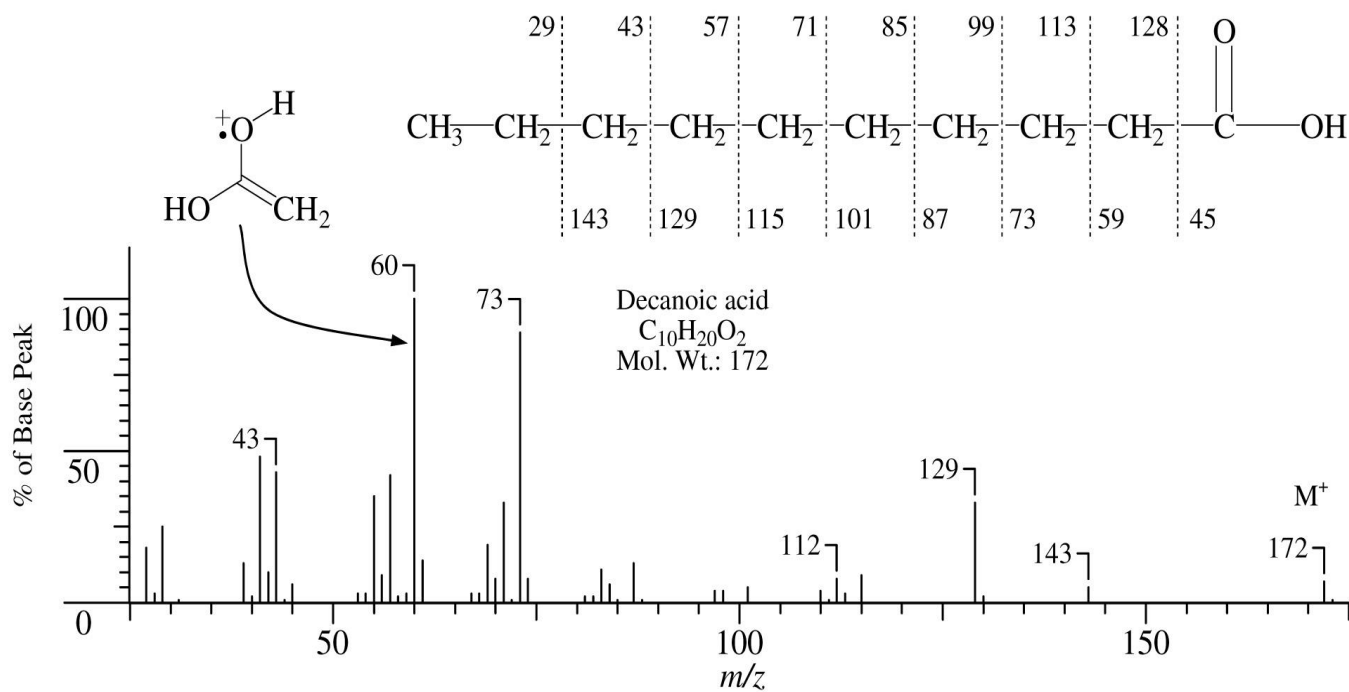
Kwasy karboksylowe

- alifatyczne kwasy krótkołańcuchowe i kwasy aromatyczne wykazują wyraźne piki jonów odpowiadające odszczepieniu grupy OH ($M^+ - 17$) i COOH ($M^+ - 45$) - rozszczepienie α względem grupy C=O.

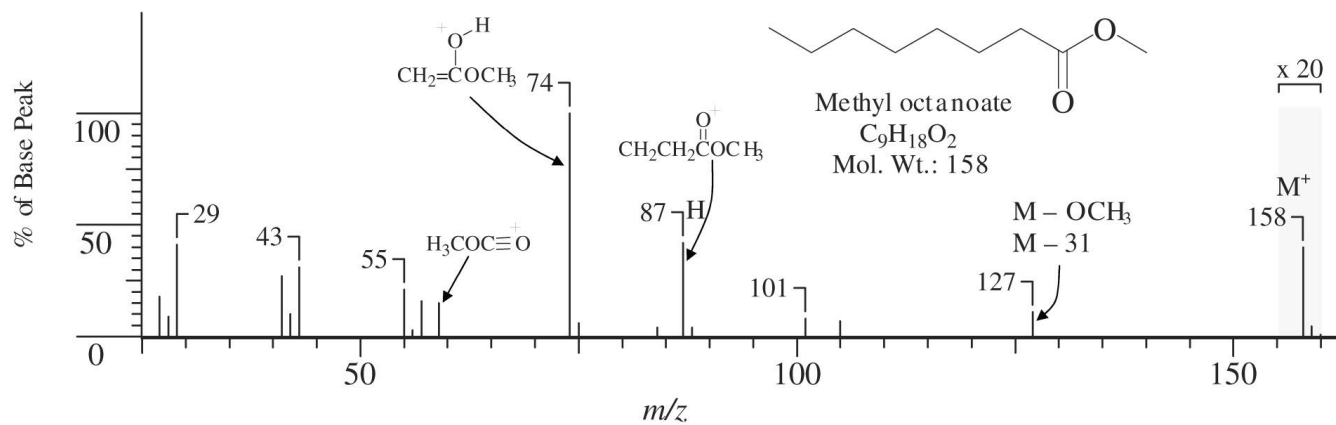


- w widmach kwasów o długości łańcucha $\geq \text{C}_4$ (i ich estrów alkilowych) pik podstawowy pojawia się dla jonów będących efektem przegrupowania McLafferty'ego: $m/z = 60$ (74, 88, itd.)

widmo MS kwasu dekanowego

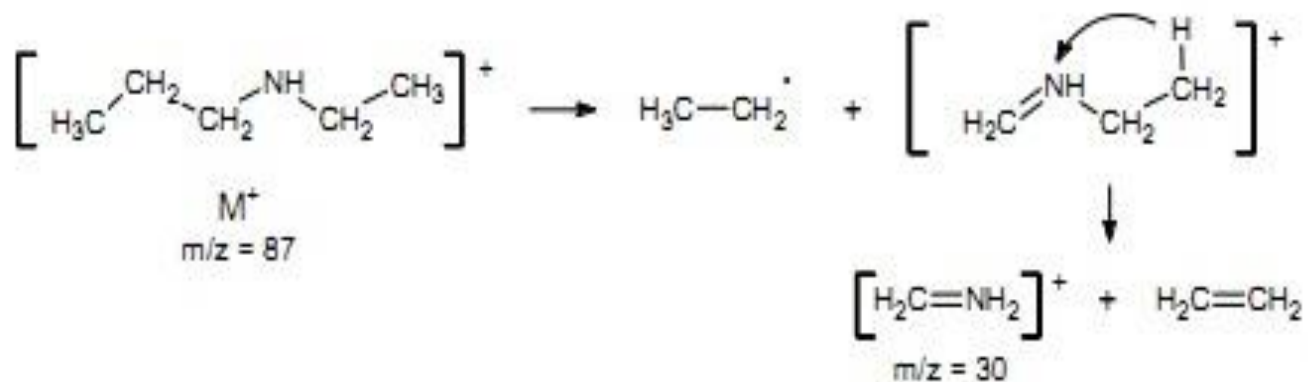


widmo MS oktanianu metylu



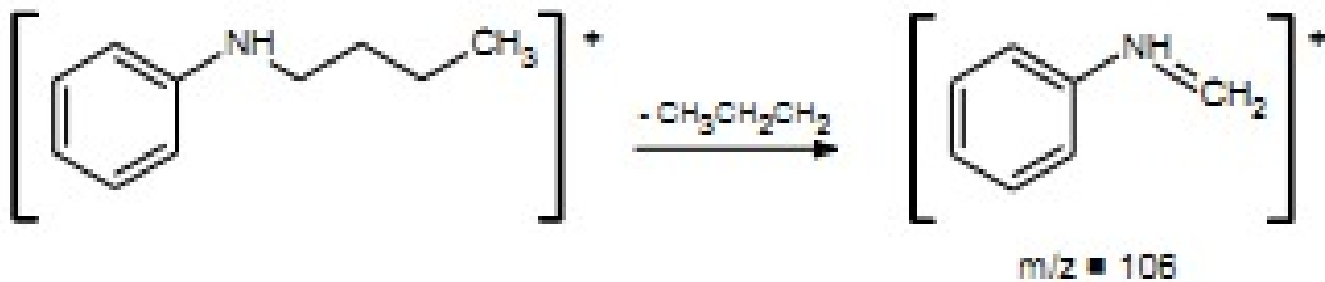
Aminy

- w aminach alifatycznych pik M^+ jest słaby, a dla amin o długich lub rozgałęzionych łańcuchach niewidoczny; pik podstawowy pochodzi od jonu $[\text{CH}_2=\text{NH}_2]^+$ o $m/z = 30$



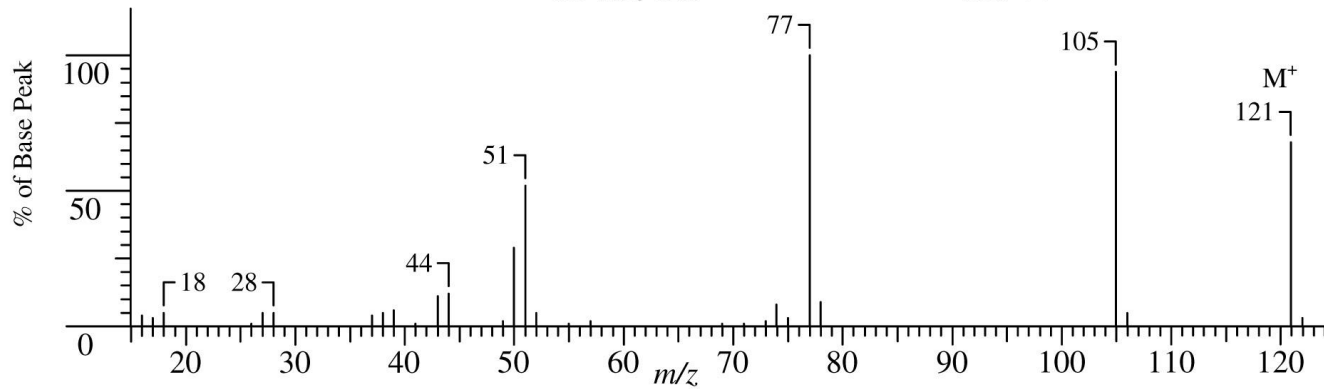
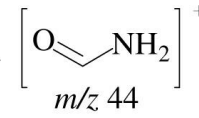
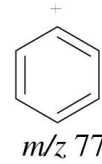
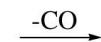
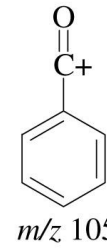
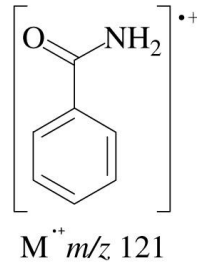
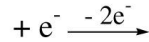
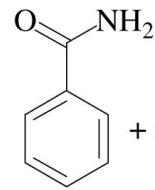
- w aminach aromatycznych piki M^+ są mocne i towarzyszą im piki ($M^+ - 1$). Jon molekularny aniliny najczęściej traci obojętną cząsteczkę HCN dając silny pik o $m/z = 66$, który z kolei traci rodnik wodorowy dając jon o $m/z = 65$.

- drugorzędowe aminy aromatyczno-alifatyczne ulegają rozpadom z utworzeniem jonu o $m/z = 106$



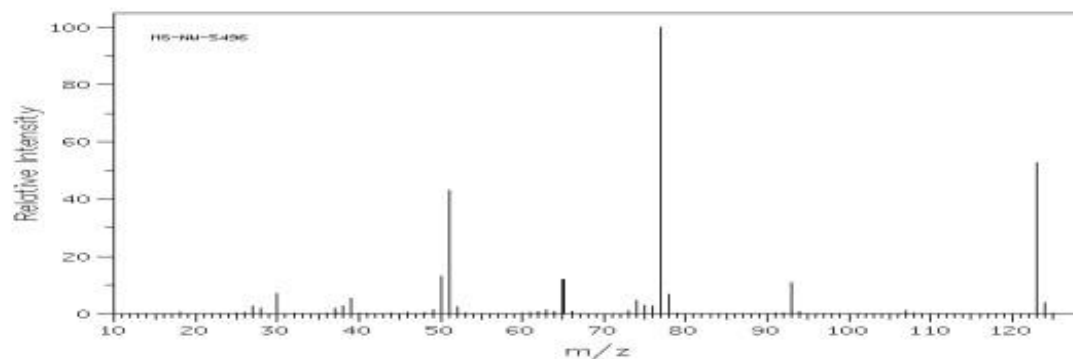
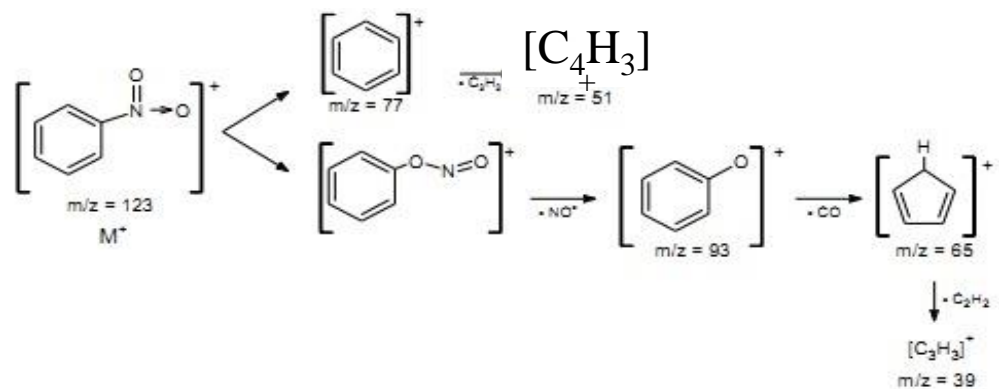
widmo MS benzamidu

Benzamide
 C_7H_7NO
 Mol. Wt.: 121

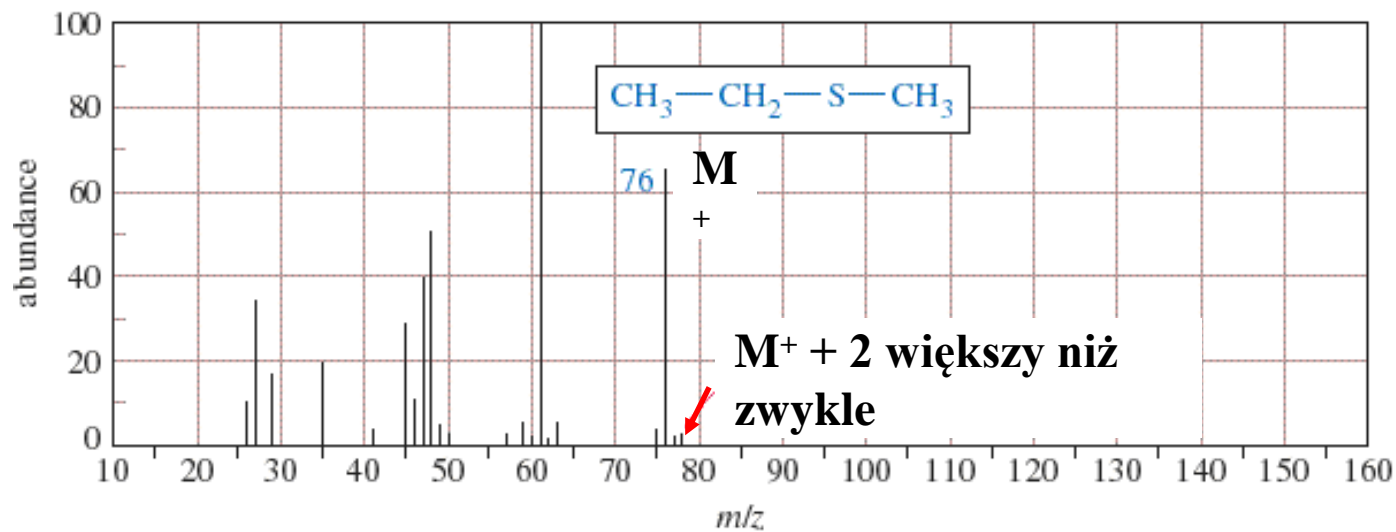


związki nitrowe

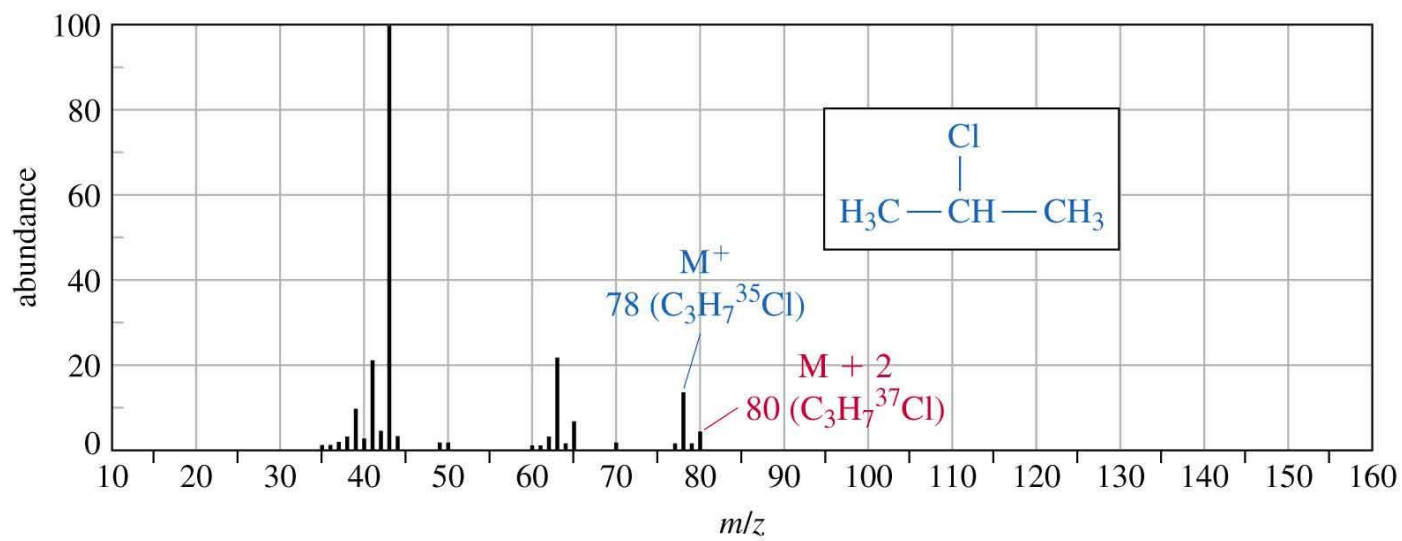
- alifatyczne związki nitrowe odszczepiają rodnik NO_2 , w wyniku czego ładunek pozostaje w fragmencie alkilowym i widmo przypomina widmo MS alkanu.
- nitrozwiązki aromatyczne dają silny pik jonu molekularnego,



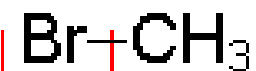
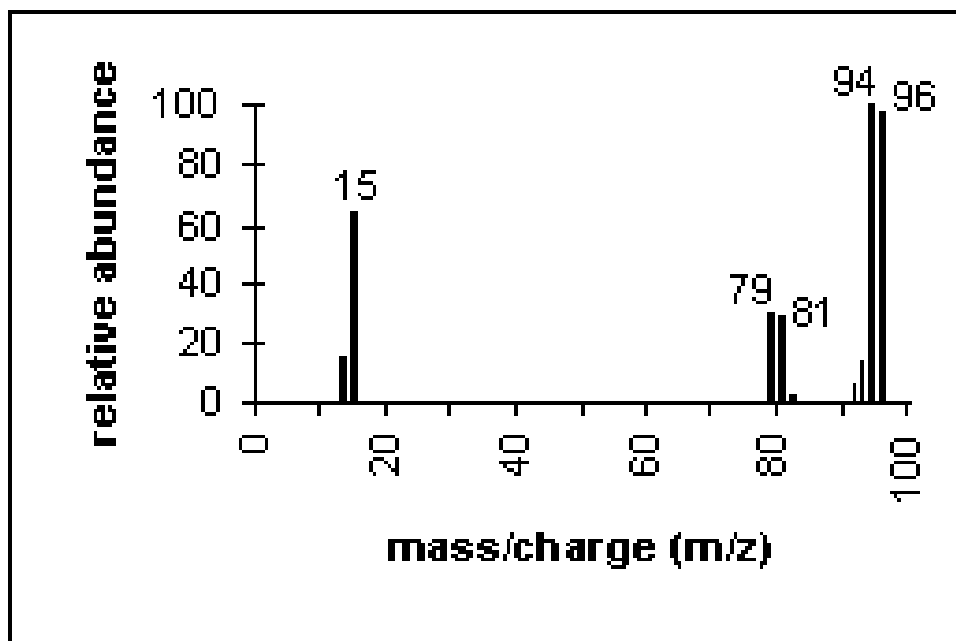
widmo MS związku siarki



widmo MS 2-chloropropanu



Widmo MS bromometanu

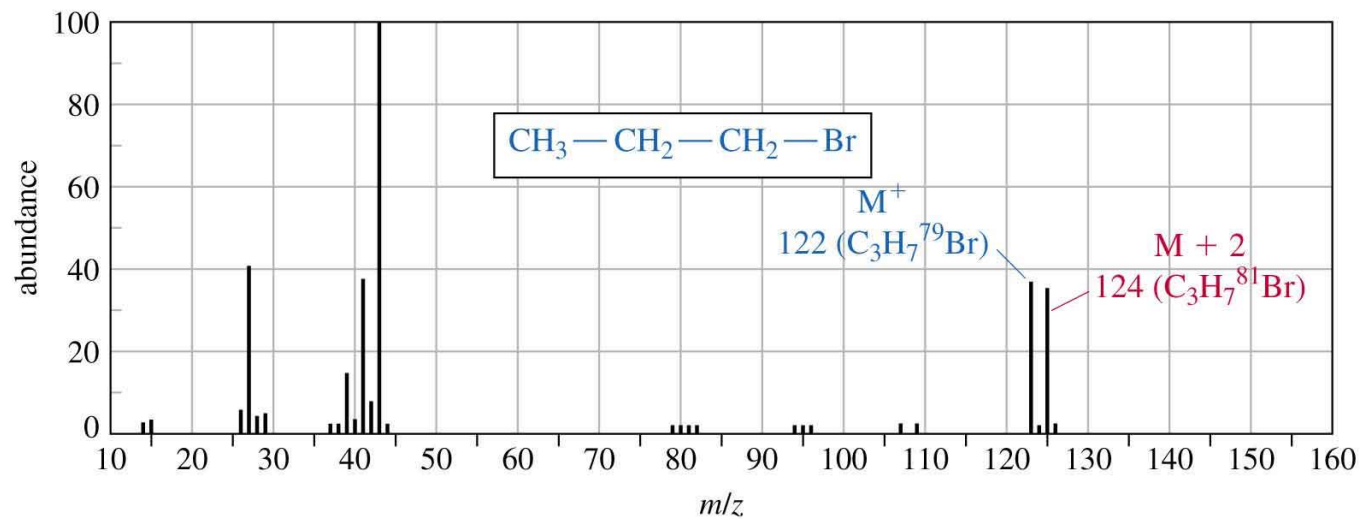


$m/z = 15$

$(79)\text{BrCH}_3$ $m/z = 94$

$(81)\text{BrCH}_3$ $m/z = 96$

widmo MS 1-bromopropanu



Spektroskopia MS wysokiej rozdzielczości (HR-MS)

masa


pierwiastek	masa atomowa	nuklid	masa nuklid
Hydrogen	1.00794	¹ H	1.00783
		D(² H)	2.01410
Carbon	12.01115	¹² C	12.00000 (std)
		¹³ C	13.00336
Nitrogen	14.0067	¹⁴ N	14.0031
		¹⁵ N	15.0001
Oxygen	15.9994	¹⁶ O	15.9949
		¹⁷ O	16.9991
		¹⁸ O	17.9992
Fluorine	18.9984	¹⁹ F	18.9984
Silicon	28.0855	²⁸ Si	27.9769
		²⁹ Si	28.9765
		³⁰ Si	29.9738
Phosphorus	30.9738	³¹ P	30.9738
Sulfur	32.0660	³² S	31.9721
		³³ S	32.9715
		³⁴ S	33.9679
		³⁵ Cl	34.9689
Chlorine	35.4527	³⁷ Cl	36.9659
		⁷⁹ Br	78.9183
Bromine	79.9094	⁸¹ Br	80.9163
Iodine	126.9045	¹²⁷ I	126.9045

Widmo MS wysokiej rozdzielczości (HR-MS)

- Pomiar mas z dużą dokładnością

Przykład:

- Cząsteczki o masie 44 odpowiadają wzory sumaryczne C_3H_8 , C_2H_4O , CO_2 lub CN_2H_4 .
- Jeśli $m/e = 44,029$, to można wskazać jeden z nich:



C_3H_8	C_2H_4O	CO_2	CN_2H_4
44.06260	44.02620	43.98983	
	44.03740		