

ΔΙΕΥΚΡΙΝΙΣΗ ΔΟΜΗΣ

Γενικές αρχές θραυσματοποίησης:

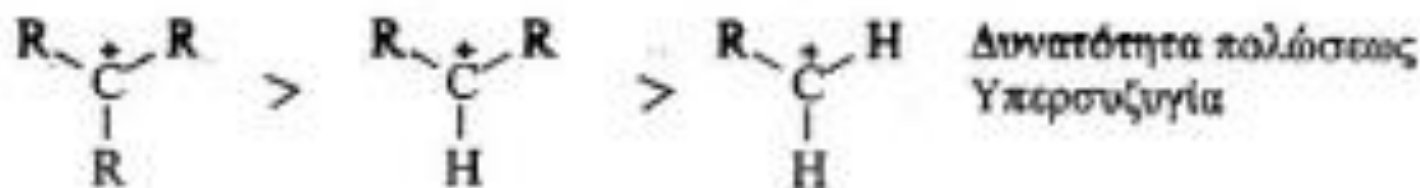
Ανάλογα με τη μέθοδο ιονισμού που χρησιμοποιείται δημιουργούνται περισσότερα ή λιγότερα θραύσματα.

Η θραυσματοποίηση καθορίζεται γενικά από τη σταθερότητα των σχηματιζομένων ιόντων.

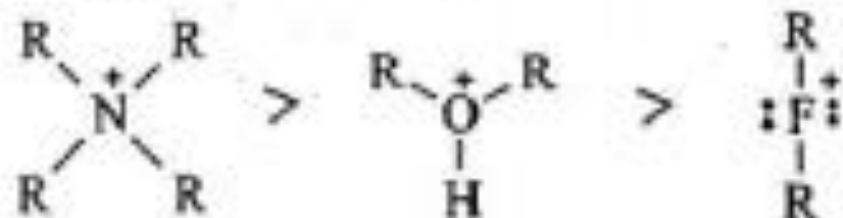
Ισχύουν οι αρχές που ισχύουν και στα διαλύματα.

- Διατήρηση της οκτάδας των ηλεκτρονίων.
- Εντοπισμός του φορτίου στην πιο ευνοικά διαθέσιμη θέση.
- Διασπορά φορτίου λόγω συντονισμού (delocalization).
- Απουσία μονήρων e.

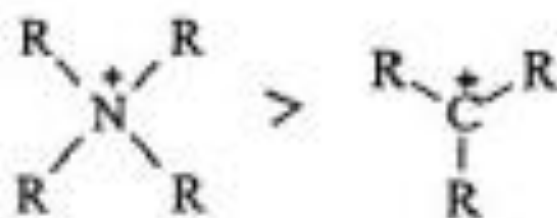
1. Οι διαλκυλαιθέρες τείνουν να μη δώσουν τα ιόντα $R-O^+$ ή $R-O-CH_2CH_2^+$. Δίνουν όμως τα ιόντα $R-O-CH_2^+ \leftrightarrow R-O^+=CH_2$.
2. Οι διαλκυλοθειαιθέρες αντίθετα δίνουν τα ιόντα RS^+ .
3. Οι αρυλαιθέρες δίνουν ιόντα ArO^+ .
4. Τα αλκυλοαρένια δίνουν τα ιόντα $ArCH_2^+$ σε πολύ μεγαλύτερο βαθμό απ' ό,τι τα ιόντα Ar^+ ή $Ar(CH_2)_n^+$.
5. Η ένωση με τις δυο χαρακτηριστικές ομάδες, $R^1-O-CH_2-NR^2R^3$, δίνει κατά προτίμηση το ιόν $CH_2=NR^2R^3$ παρά το $R^1-O^+=CH_2$.



Δυνατότητα πολώσεως
Υπερσυζυγία



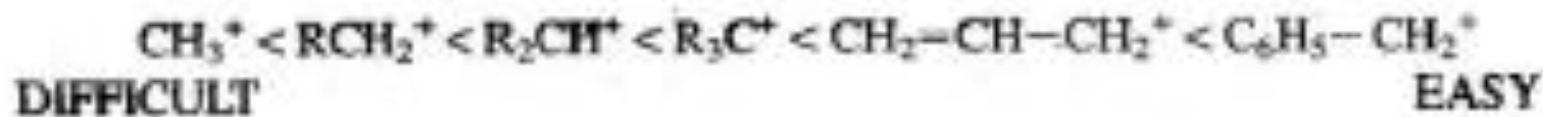
Ηλεκτραρνητικότητα

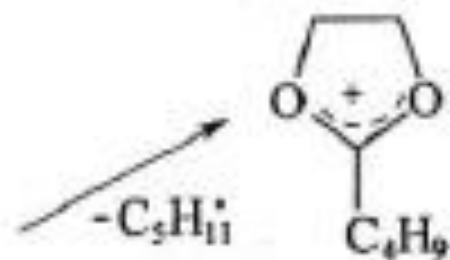
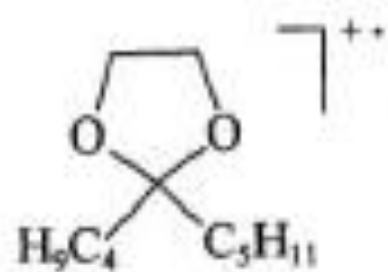


Κανόνας οκτάδων

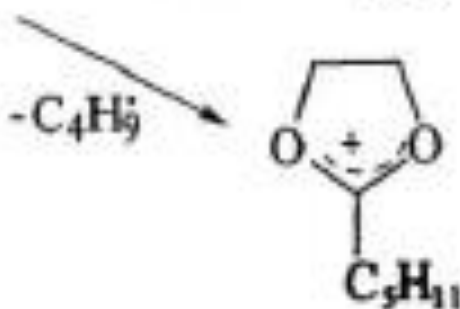


Διασπορά λόγω συντονισμού





100 μέρη



80 μέρη

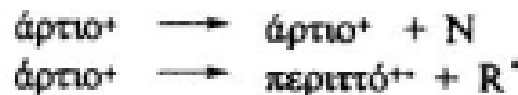
ΑΠΟΣΠΛΗΣΗ
 ΜΕΓΑΛΥΤΕΡΟΥ
 ΑΛΚΥΛΙΟΥ

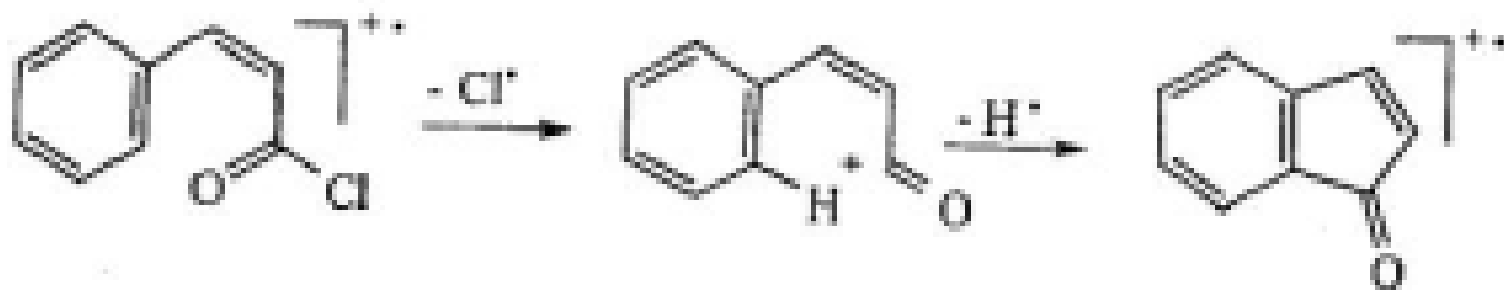
Ιόντα με περιττό και άρτιο αριθμό e.

Μοριακά ή άλλα ιόντα με περιττό αριθμό e αποβάλλουν είτε μια ρίζα ή ένα ουδέτερο μόριο με άρτιο αριθμό e.



Ιόντα με άρτιο αριθμό e συνήθως αποβάλλουν ουδέτερο μόριο και άλλο ιόν με άρτιο αριθμό e. Εξαιρέση παρατηρείται, όταν σχηματίζεται πολύ σταθερό ιόν με περιττό αριθμό e.

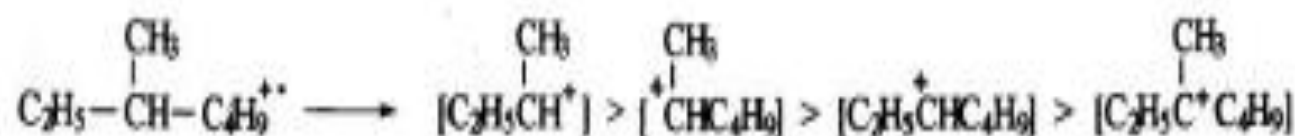
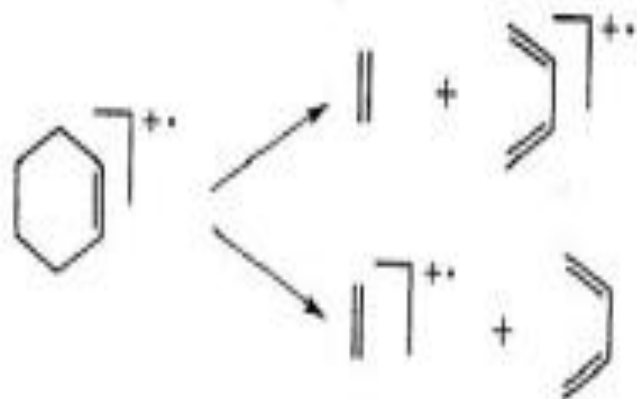




Κανόνας του Stevenson.

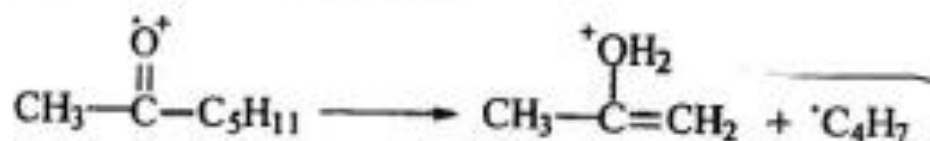
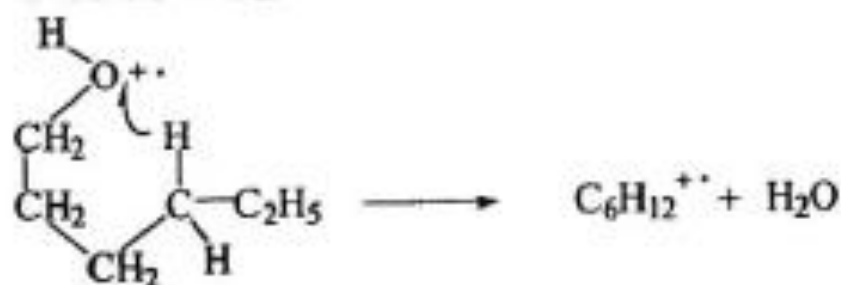
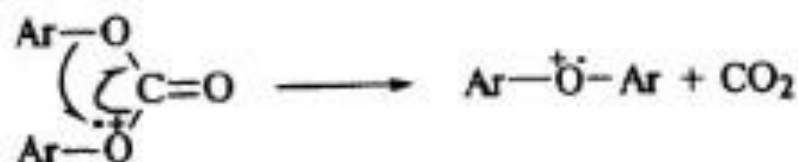
Σε μια απλή διάσπαση ενός δεσμού το φορτίο θα πάει κατά προτίμηση στο θραύσμα με τη χαμηλότερη ενέργεια ιονισμού. Ο κανόνας ισχύει και στις αντιδράσεις απόσπασης.

Το e οδηγείται στο θραύσμα με τη μεγαλύτερη ενέργεια ιονισμού!



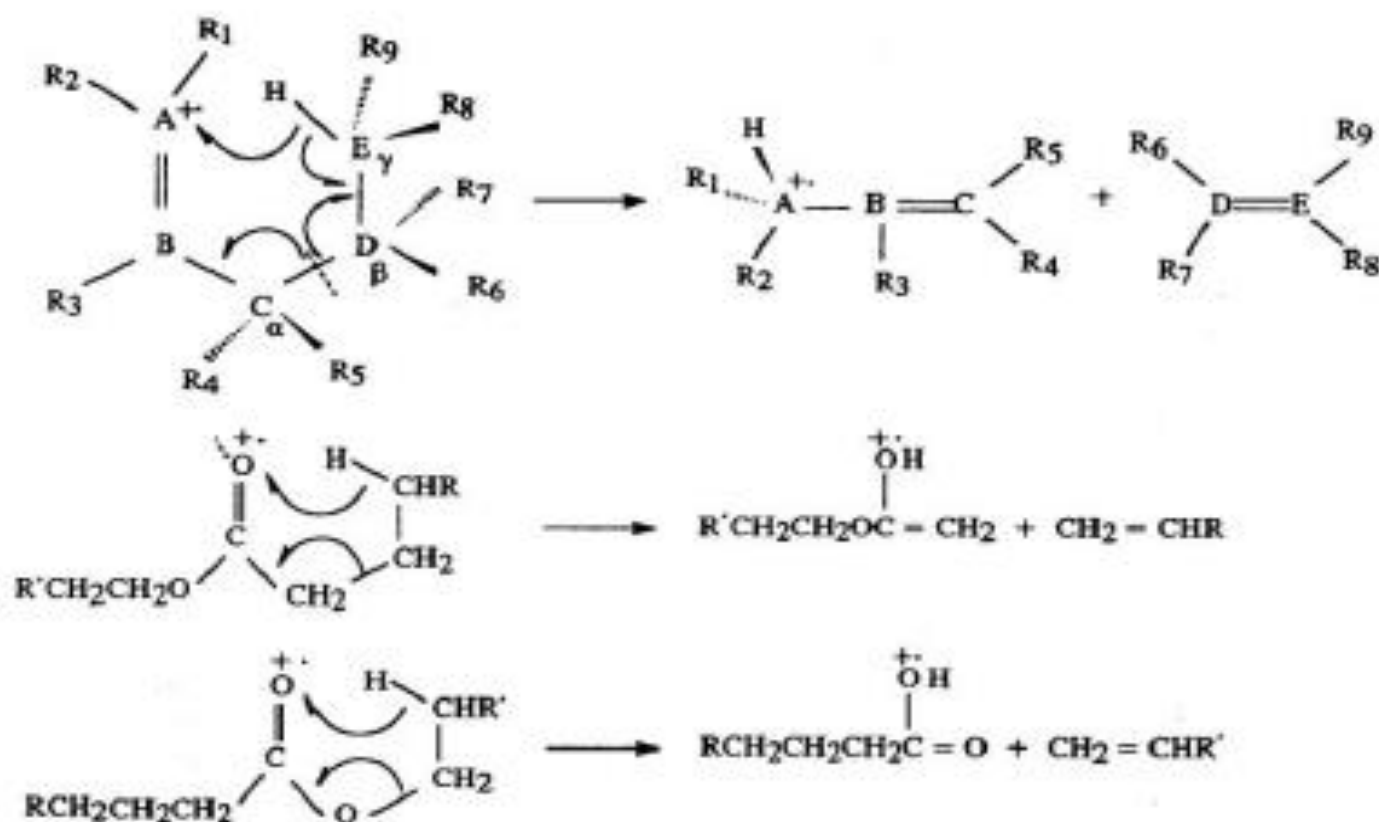
Μετάθεση αντί απλής διάσπασης.

Κατά τον βομβαρδισμό με δέσμη e γαμηλής ιονίζουσας ενέργειας μπορούν να συμβούν εκτός των διασπάσεων των δεσμών και μεταθέσεις. Οι απλές μεταθέσεις συνήθως περιλαμβάνουν την απόσπαση ενός σταθερού ουδέτερου μορίου, όπως: H₂O, N₂, CO₂, CO, αλκένιο, αλκοόλη μέσω μιας τετραμελούς, πενταμελούς ή εξαμελούς μεταβατικής κατάστασης.



Μετάθεση McLafferty.

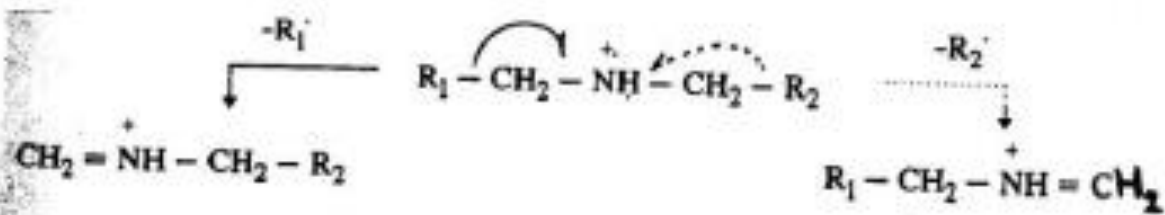
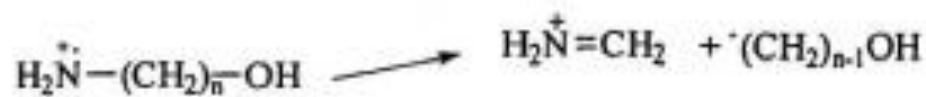
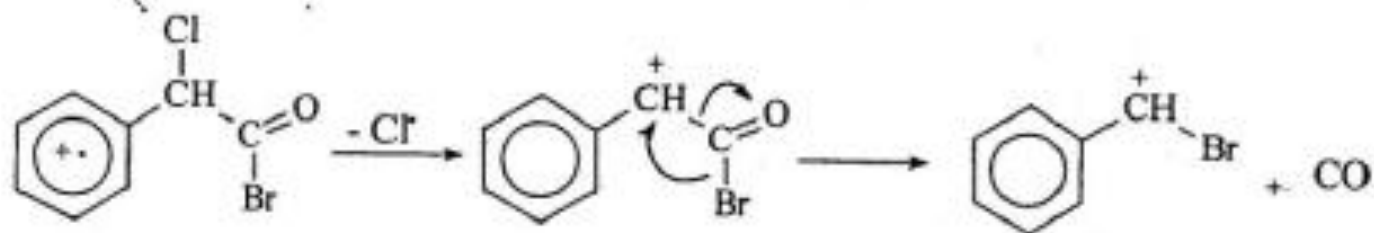
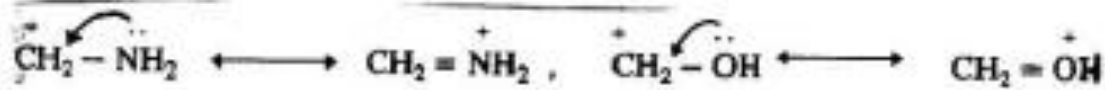
Συμβαίνει σε ακόρεστες ενώσεις που φέρουν το δεσμό C=O, S=O, P=O, C=C, C=N, N=N, N=O, C≡C και έχουν τη δυνατότητα σχηματισμού εξαμελούς κυκλικού ενδιάμεσου σταδίου που περιλαμβάνει τον ακόρεστο δεσμό. Από τη γ-θέση μεταφέρεται μια ρίζα H. Όταν το γ-άτομο είναι ακόρεστο, δεν γίνεται μετάθεση McLafferty, γιατί το H δεν μπορεί να αποσπασθεί.



α-Διάσπαση ή β-διάσπαση ιόντων.

Γίνεται με ομόλυση (↷) ή ετερόλυση (↘) του δεσμού δίπλα (α-απόσπαση) ή του επομένου (β-απόσπαση) από το στεροάτομο ή το άτομο με το θετικό φορτίο.





Πίνακας 2-5. Μερικά χαρακτηριστικά ιόντα

Μάζα	Ιόν	Πιθανή χαρακτηριστική ομάδα
15	CH_3^+	μεθύλιο, αλκάνιο
29	C_2H_5^+ , HCO^+	αλκάνιο, αλδεϋδη
30	$\text{CH}_2=\text{NH}_2^+$	αμίνη
31	$\text{CH}_2=\text{OH}^+$	αιθέρας ή αλκοόλη
39	C_3H_3^+	αρύλιο
43	C_3H_7^+ , CH_3CO^+	αλκάνιο, κετόνη
45	CO_2H^+ , CHS^+	καρβοξυλικό οξύ, θειοφαίνιο
47	CH_3S^+	θειαιθέρας
50	C_4H_2^+	αρύλιο
51	C_4H_3^+	αρύλιο
77	C_6H_5^+	φαινόλιο
83	$\text{C}_6\text{H}_{11}^+$	κυκλοεξύλιο
91	C_7H_7^+	βενζύλιο
105	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4^+$	υποκατεστημένο βενζόλιο
	$\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2^+$	δι-υποκατεστημένο βενζόλιο
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+$	βενζοϋλιο

Πίνακας 2-6. Μερικά χαρακτηριστικά ουδέτερα θραύσματα

Μάζα	Σύσταση	Πιθανή χαρακτηριστική ομάδα
14	ακαθαρσία, ομόλογο	
15	CH ₃	μεθύλιο
16	CH ₄	μεθύλιο
	O (σπάνια)	N-οξείδιο
	NH ₂	αμίδιο
17	NH ₃	αμίνη (CI)
	OH	οξύ, τεταρτ. αλκοόλη
18	H ₂ O	αλκοόλη, αλδεΐδη, οξύ (CI)
19	F	φθορίδιο
20	HF	φθορίδιο
26	C ₂ H ₂	αρωματικό
27	HCN	νιτρίλιο, στεροαρωματικό
28	CO	φαινόλη
	C ₂ H ₄	αιθέρας
	N ₂	αζω-ομάδα
29	C ₂ H ₅	αλκύλιο
30	CH ₂ O	μεθοξυ
	NO	αρωματικό νιτροπαράγωγο
	C ₂ H ₆	αλκύλιο (CI)
31	CH ₃ O	μεθοξυ
32	CH ₃ OH	μεθυλεστέρας
33	H ₂ O + CH ₃	αλκοόλη
	HS	μερκαπτάνη
35	Cl	χλωροένωση
36	HCl	χλωροένωση
42	CH ₂ CO	οξική ρίζα
43	C ₃ H ₇	προπύλιο
44	CO ₂	ανυδρίτης
46	NO ₂	αρωματικό νιτροπαράγωγο
50	CF ₂	φθορίδιο

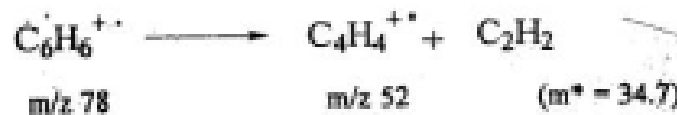
Μετασταθείς Κορυφές.

Ιόντα με χαμηλή εσωτερική ενέργεια διασπώνται συνήθως με αργό ρυθμό. Αν αυτά έχουν μέση διάρκεια ζωής $> 2 \times 10^{-5}$ sec, εμφανίζονται στον ανιχνευτή. Αν τα ιόντα (m_1) έχουν μέση διάρκεια ζωής $10^{-6} - 2 \times 10^{-5}$ sec, διασπώνται πριν την ανάλυση της μάζας τους στον αναλυτή δίνοντας θυγατρικά ιόντα m_2 που καταγράφονται δίνοντας μετασταθείς κορυφές με φαινόμενη μάζα m^* . Αυτά έχουν την ταχύτητα v_1 του μητρικού ιόντος και τη μάζα του θυγατρικού.

Οι μετασταθείς εμφανίζονται σαν ευρείες κορυφές και μπορούν να επιβεβαιώσουν ένα πιθανό τρόπο διάσπασης μητρικού ιόντος m_1 στο θυγατρικό m_2 . Η διάσπαση μπορεί να γίνει είτε σε μοριακά ιόντα ή σε θραύσματα.



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



Εύρεση ακριβούς μάζας.

Η πιο σημαντική εφαρμογή των Υψηλής Ανάλυσης Φασματομέτρων Μάζας (High-Resolution Mass Spectrometer, HRMS) είναι η εύρεση της ακριβούς μάζας των ενώσεων, οπότε υπάρχει στη πράξη υποκατάσταση των Στοιχειακών Αναλύσεων.

ΑΚΡΙΒΕΙΣ ΜΑΖΕΣ ΚΑΠΟΙΩΝ ΚΟΙΝΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

Στοιχείο	Ατομικό Βάρος	Ισότοπο	Μάζα
Υδρογόνο	1,00797	^1H	1,00783
		^2H	2,01410
Άνθρακας	12,01115	^{12}C	12,0000
		^{13}C	13,00336
Αζώτο	14,0067	^{14}N	14,0031
		^{15}N	15,0001
Οξυγόνο	15,9994	^{16}O	15,9949
		^{17}O	16,9991
		^{18}O	17,9992
Φθόριο	18,9984	^{19}F	18,9984
Πυρίτιο	28,086	^{28}Si	27,9769
		^{29}Si	28,9765
		^{30}Si	29,9738
Φωσφόρος	30,974	^{31}P	30,9738
Θείο	32,064	^{32}S	31,9721
		^{33}S	32,9715
		^{34}S	33,9679
Χλώριο	35,453	^{35}Cl	34,9689
		^{37}Cl	36,9659
Βρόμιο	79,909	^{79}Br	78,9183
		^{81}Br	80,9163
Ιώδιο	126,904	^{127}I	126,9045

$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ 60.05754

$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ 60.06884

$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ 60.02112

$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ 60.03242

Μεθυλαιθαλαιθέρωφ
Αιθυλενοδιαμίνωφ
Οξιδιοξύ
Dyrig

Ισοτοπικές Κορυφές.

Το Μοριακό ιόν M^+ κάθε ένωσης αποτελείται από τα ισότοπα των ατόμων που βρίσκονται στη μεγαλύτερη % αναλογία. Εκτός όμως από αυτά για κάθε άτομο υπάρχουν πιθανόν και ισότοπα μικρότερης % αναλογίας. Από τα ισότοπα αυτά για κάθε M^+ δημιουργούνται οι ισοτοπικές κορυφές $M + 1$ και $M + 2$. Οι ισοτοπικές κορυφές αυτές δίνονται από τις παρακάτω σχέσεις ως προς το M^+ θεωρούμενο σαν 100%.

ΦΥΣΙΚΕΣ ΑΦΘΟΝΙΕΣ ΚΟΙΝΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ ΙΣΟΤΟΠΩΝ ΤΟΥΣ

Στοιχείο	Σχετική Αφθονία					
Υδρογόνο	^1H	100	^2H	0,016		
Άνθρακας	^{12}C	100	^{13}C	1,08		
Άζωτο	^{14}N	100	^{15}N	0,38		
Οξυγόνο	^{16}O	100	^{17}O	0,04	^{18}O	0,20
Φθόριο	^{19}F	100				
Πυρίτιο	^{28}Si	100	^{29}Si	5,10	^{30}Si	3,35
Φωσφόρος	^{31}P	100				
Θείο	^{32}S	100	^{33}S	0,78	^{34}S	4,40
Χλώριο	^{35}Cl	100	^{37}Cl	32,5		
Βρώμιο	^{79}Br	100	^{81}Br	98,0		
Ιώδιο	^{127}I	100				

¹ The formula for calculating the intensity of the $M + 1$ peak is as follows.

$$\begin{aligned} \% (M + 1) = 100 \frac{(M + 1)}{M} = & 1.1 \times \text{number of C atoms} \\ & + 0.016 \times \text{number of H atoms} \\ & + 0.38 \times \text{number of N atoms} + \dots \end{aligned}$$

The formula for calculating the approximate intensity of the $M + 2$ peak is as follows.

$$\begin{aligned} \% (M + 2) = 100 \frac{(M + 2)}{M} = & \frac{(1.1 \times \text{number of C atoms})^2}{200} \\ & + \frac{(0.016 \times \text{number of H atoms})^2}{200} \\ & + 0.20 \times \text{number of O atoms} \end{aligned}$$

ISOTOPE RATIOS FOR PROPENE AND DIAZOMETHANE

Compound	Molecular Mass	Relative Intensities		
		M	$M + 1$	$M + 2$
C_3H_6	42	100	3.34	0.05
CH_2N_2	42	100	1.87	0.01

ISOTOPE RATIOS FOR CO, N₂, AND C₂H₄

Compound	Molecular Mass	Relative Intensities		
		M	$M + 1$	$M + 2$
CO	28	100	1.12	0.2
N ₂	28	100	0.76	
C ₂ H ₄	28	100	2.23	0.01

ΣΧΕΤΙΚΕΣ ΕΝΤΑΣΕΙΣ ΤΩΝ ΚΟΡΥΦΩΝ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ ΛΟΓΩ ΤΩΝ ΙΣΟΤΟΠΩΝ ΓΙΑ ΔΙΑΦΕΡΟΥΣ ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΥΣ ΒΡΩΜΙΟΥ ΚΑΙ ΧΛΩΡΙΟΥ

Αλογόνο	<i>M</i>	Σχετικές Εντάσεις		
		<i>M</i> + 2	<i>M</i> + 4	<i>M</i> + 6
Br	100	97,7		
Br ₂	100	195,0	95,4	
Br ₃	100	293,0	286,0	93,4
Cl	100	32,6		
Cl ₂	100	65,3	10,6	
Cl ₃	100	97,8	31,9	3,47
BrCl	100	130,0	31,9	
Br ₂ Cl	100	228,0	159,0	31,2
Cl ₂ Br	100	163,0	74,4	10,4

Για μόρια με περισσότερα άτομα *n* Cl (ισότοπα α και β) ή Br (ισότοπα α και β) οι σχέσεις των επί μέρους κορυφών ευρίσκονται με επίλυση του διωνύμου του Νεύτωνα:

$$(α + β)^n$$

Για *n* άτομα Cl (ισότοπα α και β) και *m* άτομα Br (ισότοπα γ και δ) σε μια ένωση οι σχετικές εντάσεις των ισοτοπικών κορυφών δίνονται από την εξίσωση:

$$(α + β)^n \cdot (γ + δ)^m.$$

