

Szerves vegyületek főbb töredezési reakciói

Ionforrásban képződött molekulaion elbomlása többféleképpen végbemehet. Mindegyik bomlás pozitív töltésű iont és egy vagy több semleges molekulát eredményez. A hasadás során az ion jelleg azon a molekularészen marad, amelyik legnagyobb mértékben tudja stabilizálni, illetve az a molekularész távozik semleges részecskeként, amelyikben a gyökjelleg jobban delokalizálódik.

- a. Homolitikus kötéshasadások
- b. Fragmentáció egy elektronpár elmozdulásával (heterolízis)
A kötések a két elektron pozitív töltés irányában való elmozdulásával hasadnak.

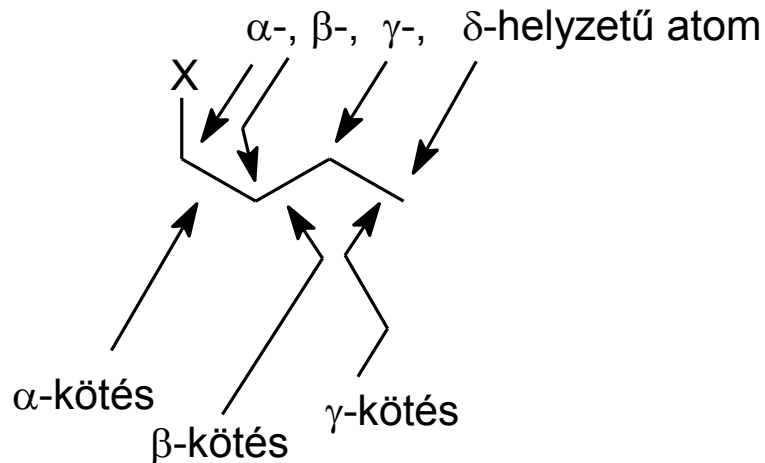
α -hasadás

Heteroatom (X: N, O, S) melletti, ún. α helyzetű szén – szén kötés homolitikus hasadása.

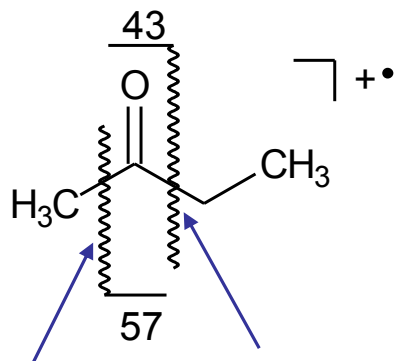
Molekulaionból (gyökkation) töltéssel nem rendelkező gyök hasad le, s a visszamaradó páratlan elektron a gyökkation elektronjával párt képez, s így páros elektron-számú pozitív ion (ónium) jön létre.

Molekulaion (gyökkation) \rightarrow gyök + páros elektron-számú pozitív ion

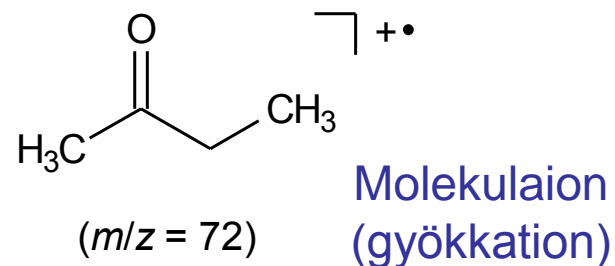
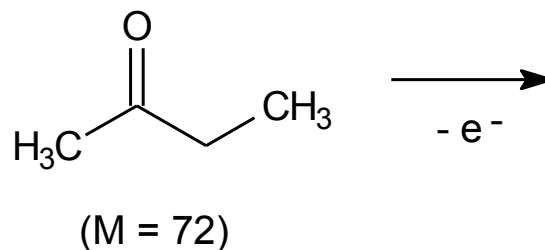
Az α -hasadás akkor is lejátszódik, ha a heteroatom kettős kötéssel kapcsolódik a α -C atomhoz (pl. oxovegyületek). Ebben az esetben a hasadás a gyök mellett stabilis acilium kationt ($R-C\equiv O^+$) eredményez.



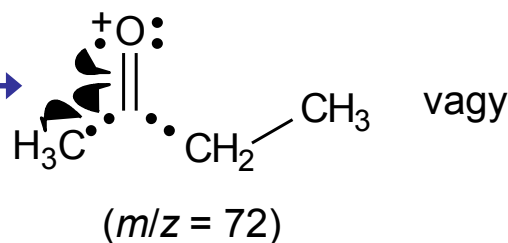
2-butanon α -hasadása



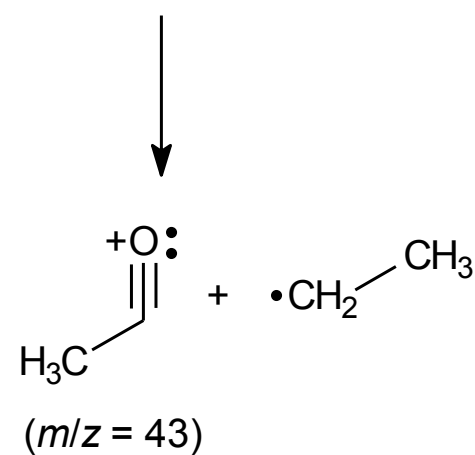
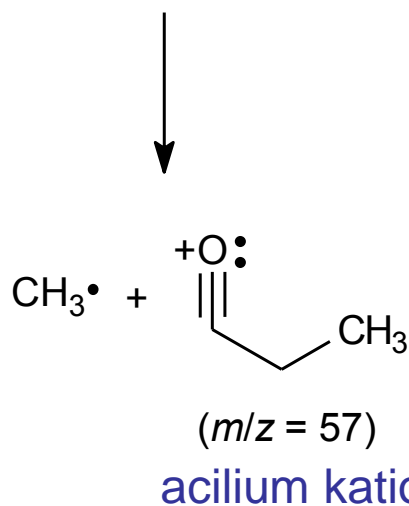
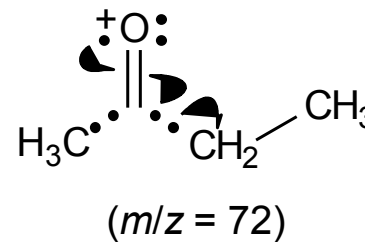
α -helyzetű kötés



visszamaradó páratlan elektron a gyökkation elektronjával párt képez



vagy



Benzil-hasadás

Aralkil-származékok fragmentációja:

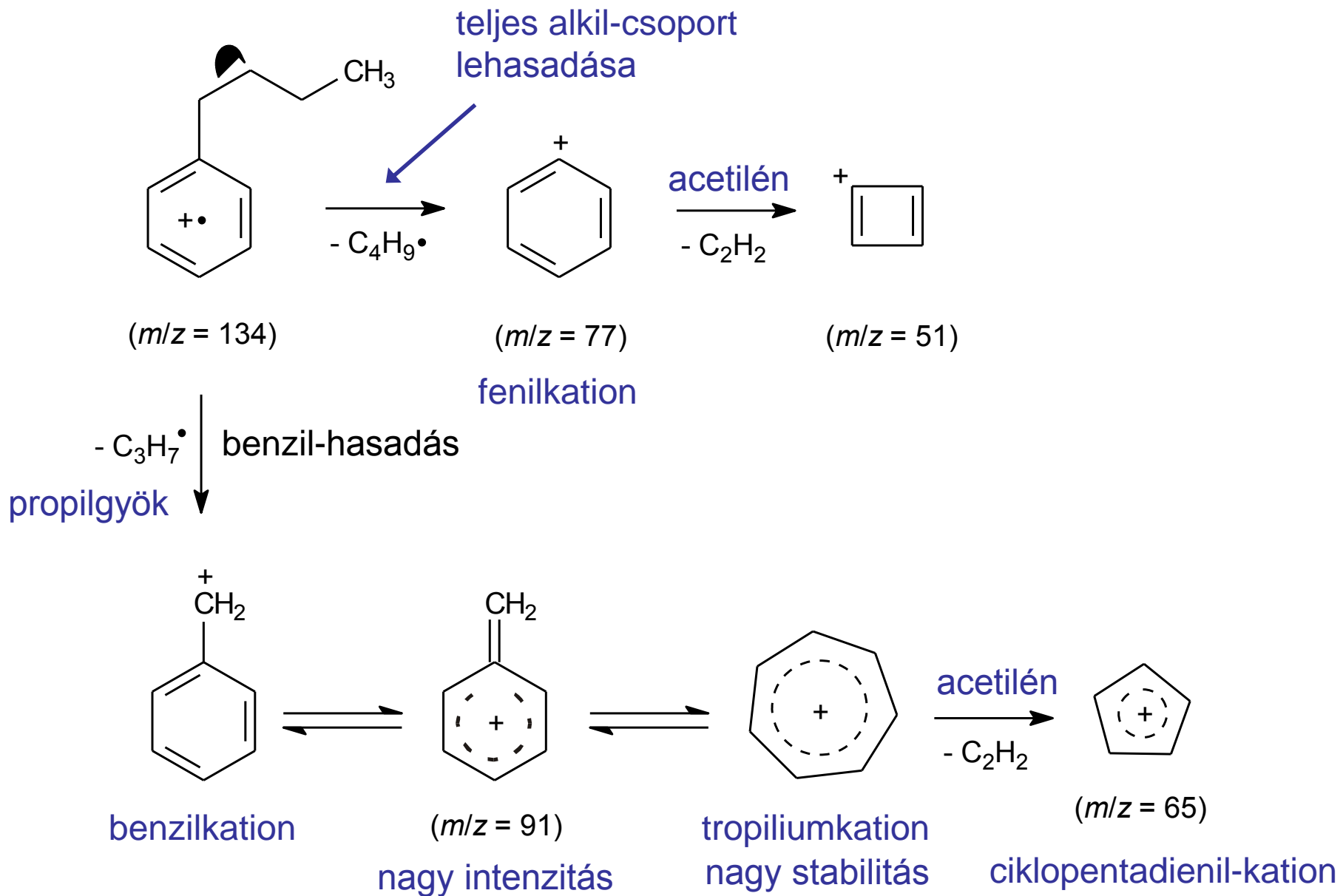
1. Az aromás gyűrűhöz közvetlenül kapcsolódó metilénről gyök formájában lehasad az alkil-csoport maradék része és **benzilkation** keletkezik.
2. Benzilkation tovább alakul stabil **tropiliumkation** irányába.

Az aralkil-származékokban kisebb intenzitással fellép a teljes alkil-csoport gyökként történő lehasadás is.

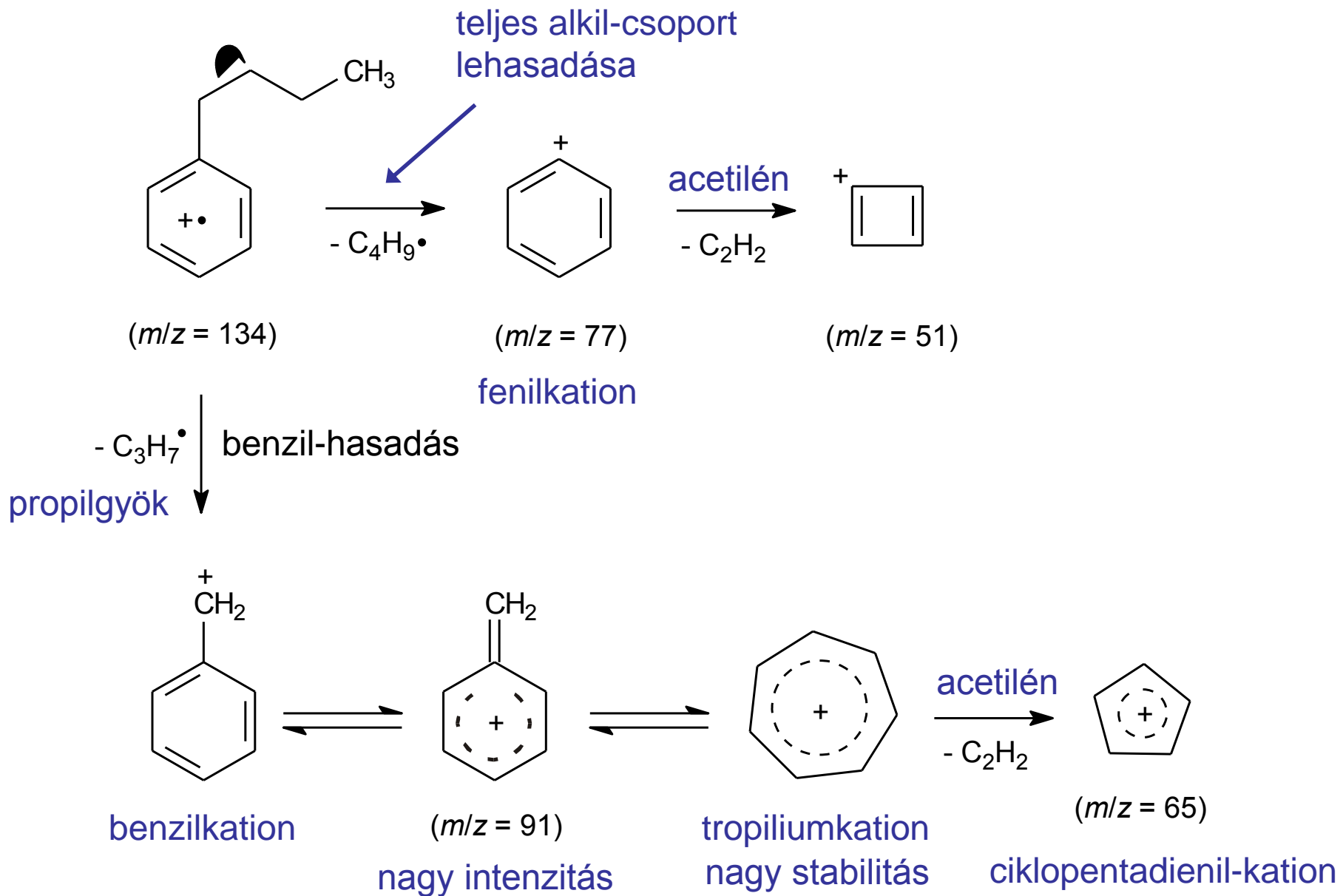


Stabilis acetilén kihasadása → aromás kationok további fragmentációja

Benzil-hasadás

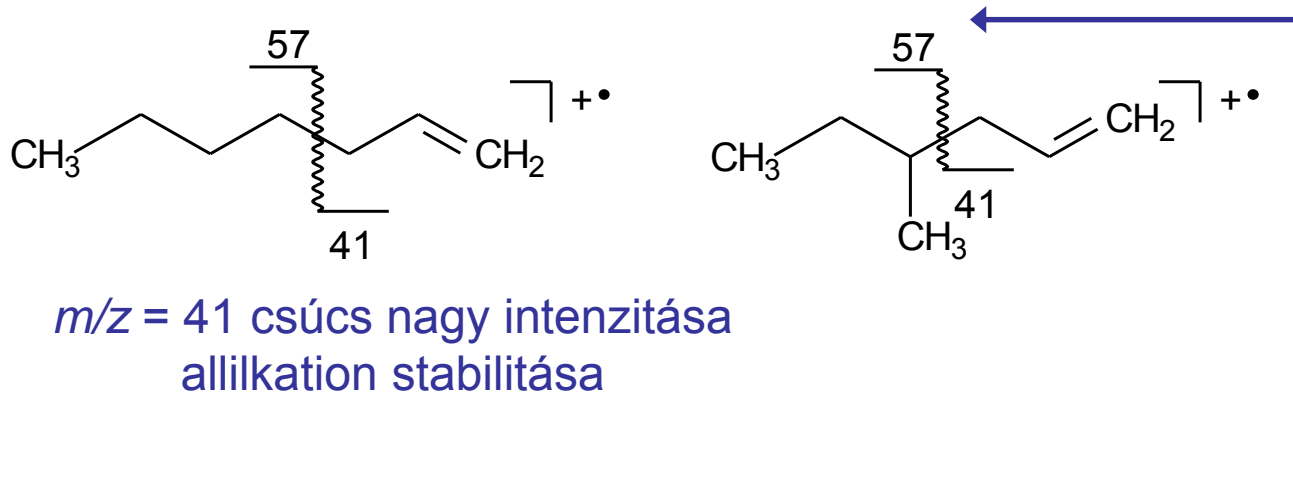


Benzil-hasadás



Allil-hasadás

Telítetlen kötés jelenléte esetén jellemző módon fellép a $C_3H_5^+$ allilkationt eredményező ún. allil-hasadás.



$m/z = 57$ $C_4H_9^+$ relatív intenzitása lényegesen nagyobb az elágazó láncú szerkezet esetén. A pozitív töltés sokkal jobban stabilizálódhat egy terciér szénatomon, mint egy szekunderen.

Átrendeződési folyamatok

Az ionokban általában meglévő nagy energiafeleslegnek tulajdoníthatóan a molekulaátrendeződések rendkívüli gyakoriak.

– **statisztikus átrendeződések**: bizonyos atomoknak a molekulában való újra elrendeződése

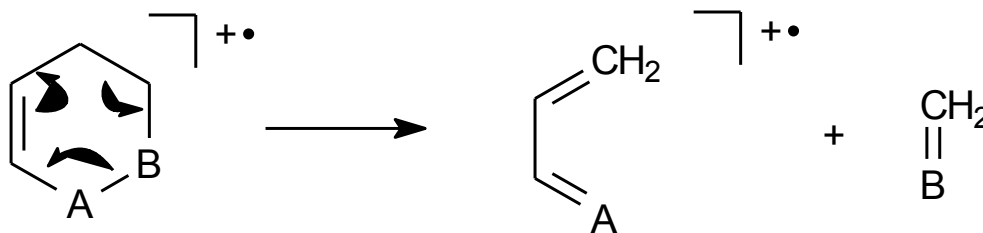
– **specifikusabb átrendeződések** (gyakran egy hidrogénatom vándorlása): bizonyos típusú molekulaszervezetre jellemzők és könnyen felismerhető ionokat képeznek a tömegspektrométerben (különösen hasznosak a molekulaszervezet felderítésében).

Két kötés felbomlása révén a molekulaionból semleges molekula távozik el.

Retro Diels-Alder reakció

Kettős kötéssel rendelkező hattagú gyűrűs vegyületek molekulaionjainak jellegzetes fragmentációja.

gyökkation általában a dién komponensen alakul ki



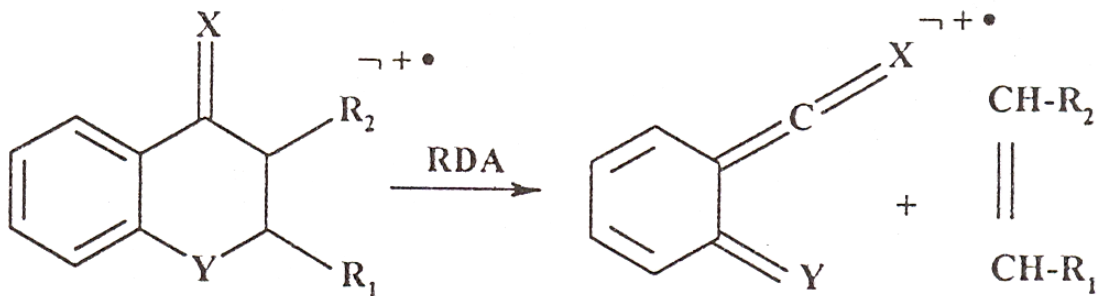
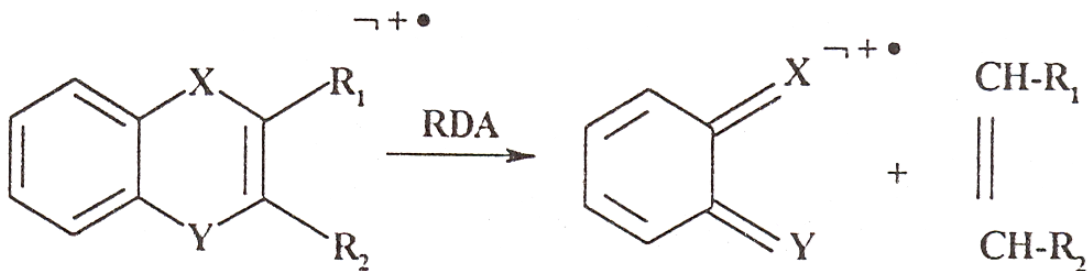
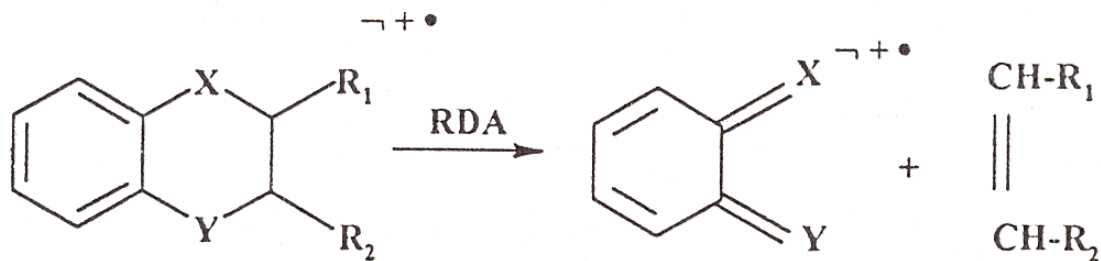
3 elektronpár egyidejű elmozdulása
(stabilis aromás átmeneti állapot)

semleges olefin

A és B atomok lehetnek szén- vagy heteroatomok is.

Retro Diels-Alder reakció

Nagyon jellegzetes benzo- és heterociklusos vegyületek körében, ahol X, Y = CH₂, O, S (ritkán N, NH).



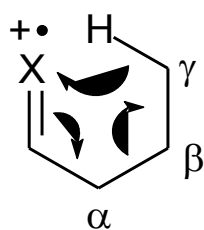
McLafferty átrendeződés

Az átrendeződések leggyakrabban előforduló példája a McLafferty átrendeződés.

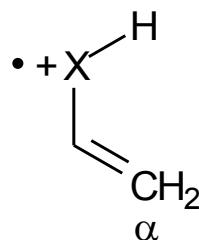
Egy telítetlen rendszer γ -hidrogénatomjának az átrendeződése.

Az elmozdulás történhet szinkron folyamatban, de lépcsőzetesen is. Az átrendeződés végterméke egy semleges olefin és egy pozitív töltésű gyökion.

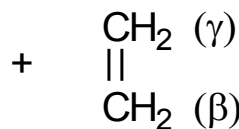
három elektrópár
elmozdulása



pozitív töltésű
gyökion



semleges olefin



alacsony energiájú, hattagú,
ún. aromás átmeneti állapot

Az átrendeződés végbemegy az oximok, hidrazonok, ketimineket, karbonátok, foszfátok, szulfitek, alkének és fenilalkánok körében is.

Ónium reakció

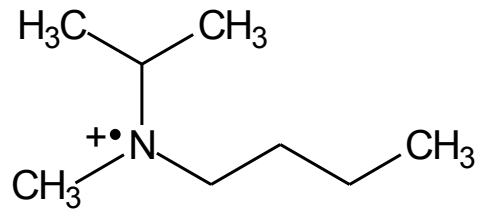
Pozitív fragmens-ionok további hasadása.

Pozitív töltést a heteroatom (O, N, S, P: oxónium, ammónium, szulfónium, foszfónium) viseli.

A hasadás során a heteroatomról gyök formában lehasad a közvetlenül kapcsolódó alkil-szubsztituens, melyről egy hidrogén visszarendeződik a heteroatomra.

Az alkil-csoportot szelektíven deuterálták különböző helyzetekben, s ezen származékok vizsgálata alapján bizonyították, hogy a visszarendeződő hidrogén nem rendelhető egyértelműen az alkil-csoport valamelyik szénatomjához, hanem statisztikus eloszlás szerint hasad le a láncról.

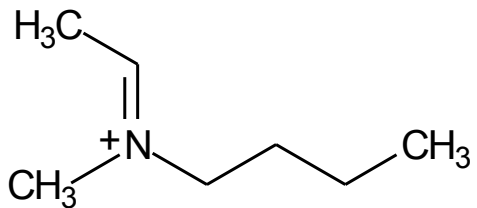
Amennyiben a heteroatomhoz képest γ -helyzetű szénatomhoz hidrogén kapcsolódik, akkor az a hattagú gyűrűkhöz hasonló elrendeződésű konformerben, elektronpárjával együtt átvándorol kettős kötésre és semleges olefin hasad ki az ionból (McLafferty átrendeződést).



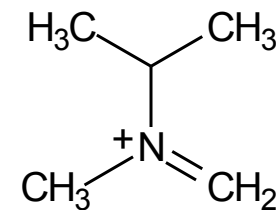
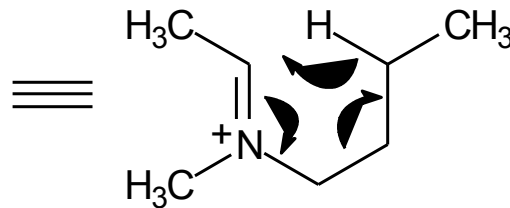
(m/z = 129)

α -hasadás

α -hasadás



(m/z = 114)

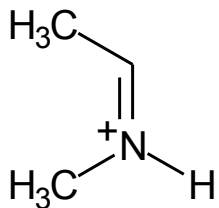


(m/z = 86)

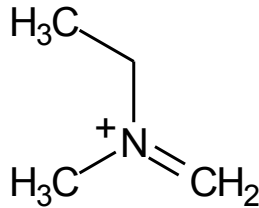
ónium-reakció

McLafferty-
átrendeződés

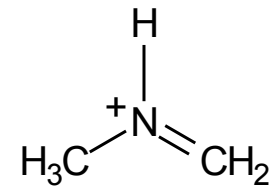
ónium-reakció



(m/z = 58)



(m/z = 72)



(m/z = 44)

Még egy fontos szabály

Hogyan keletkezett az adott ion?

Lehetőségek

hasadás

átrendeződés

Ha hasadás:

páros tömegszámú szülő \longrightarrow páratlan tömegszámú fragmens

páratlan tömegszámú szülő \longrightarrow páros tömegszámú fragmens

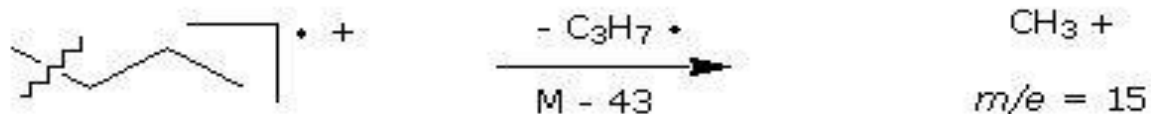
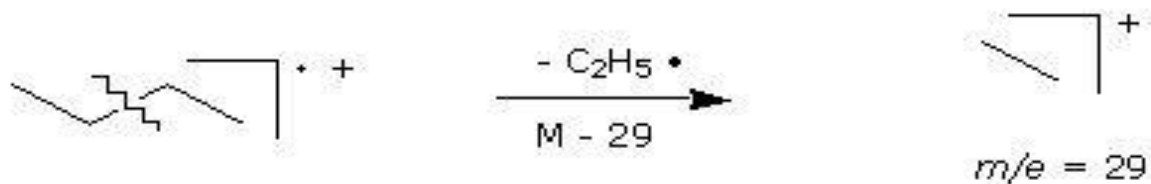
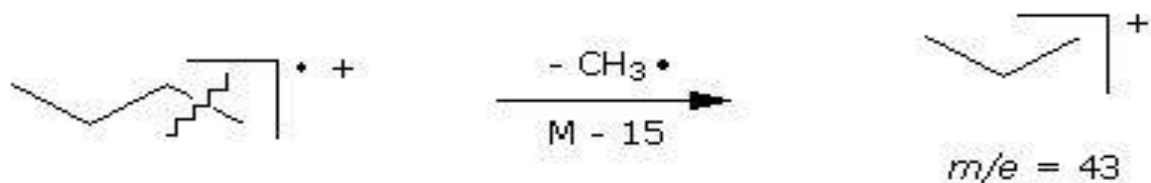
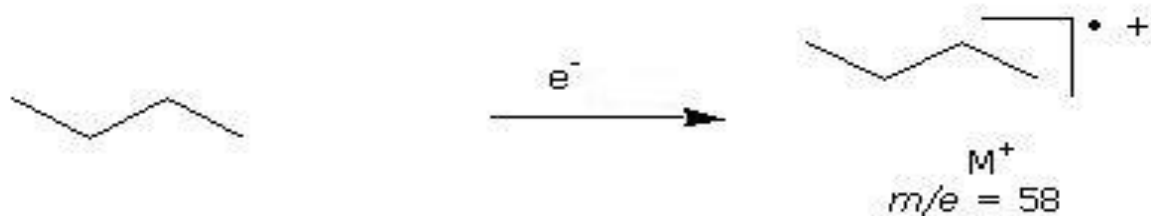
Ha átrendeződés:

páros tömegszámú szülő \longrightarrow páros tömegszámú fragmens

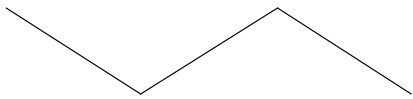
páratlan tömegszámú szülő \longrightarrow páratlan tömegszámú fragmens

Szülő: lehet molekulaion (M^+) vagy fragmens

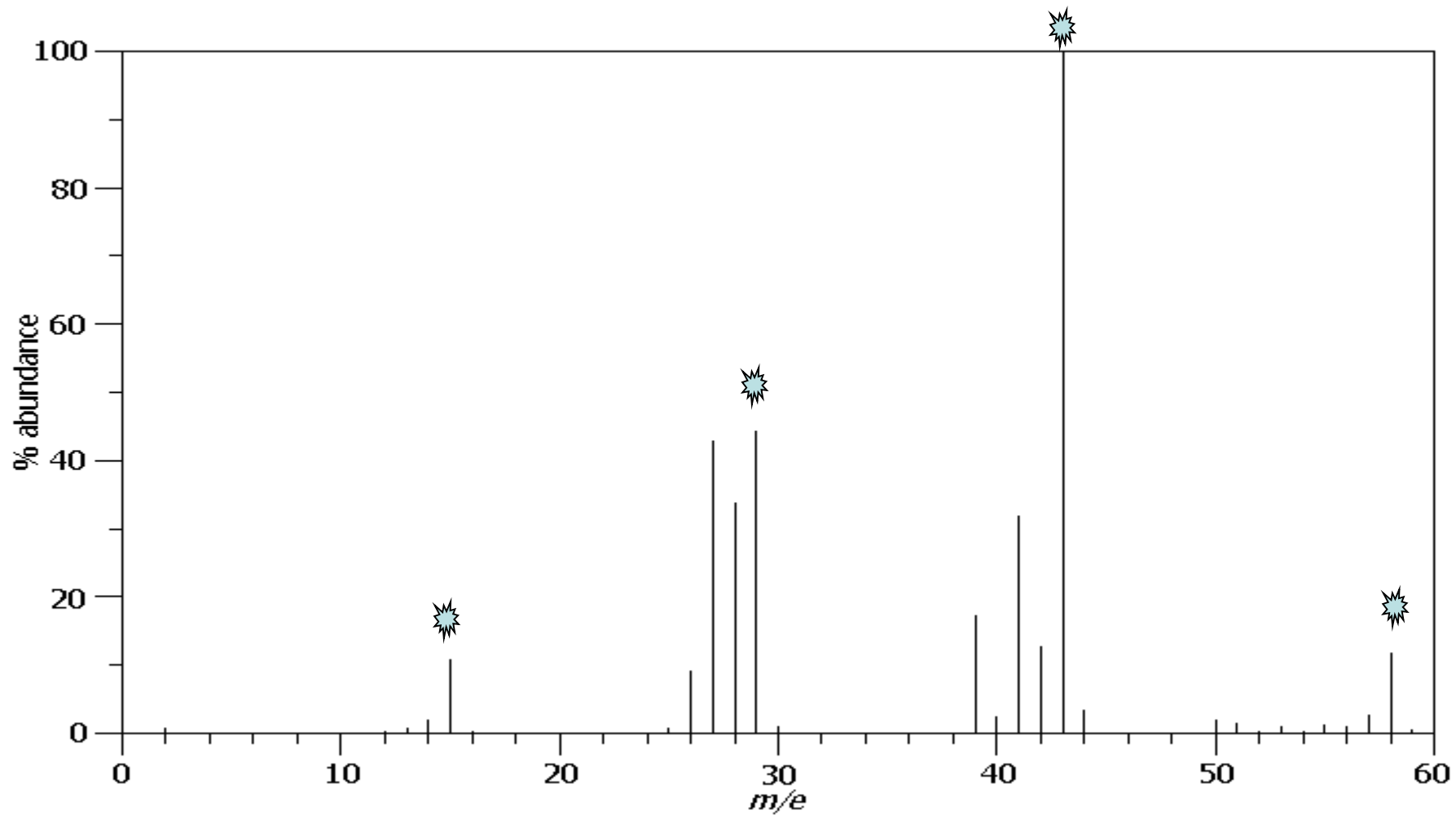
Nyílt szénláncú alkánok fragmentációja



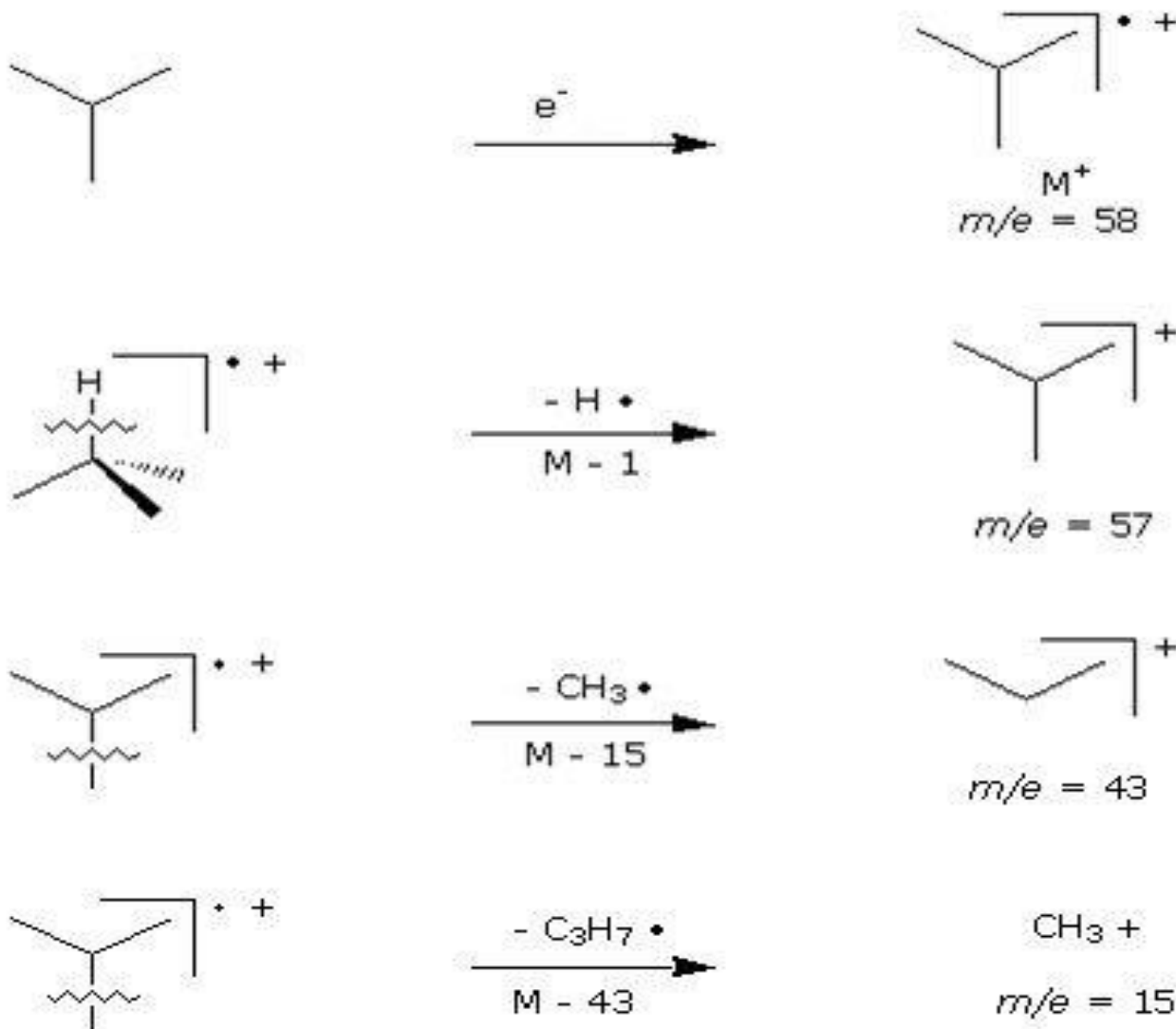
$m/z = 15, 29, 43, 57 \dots$ sorozat C_nH_{2n+1}

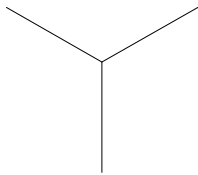


m/z 15, 29, 43, 58

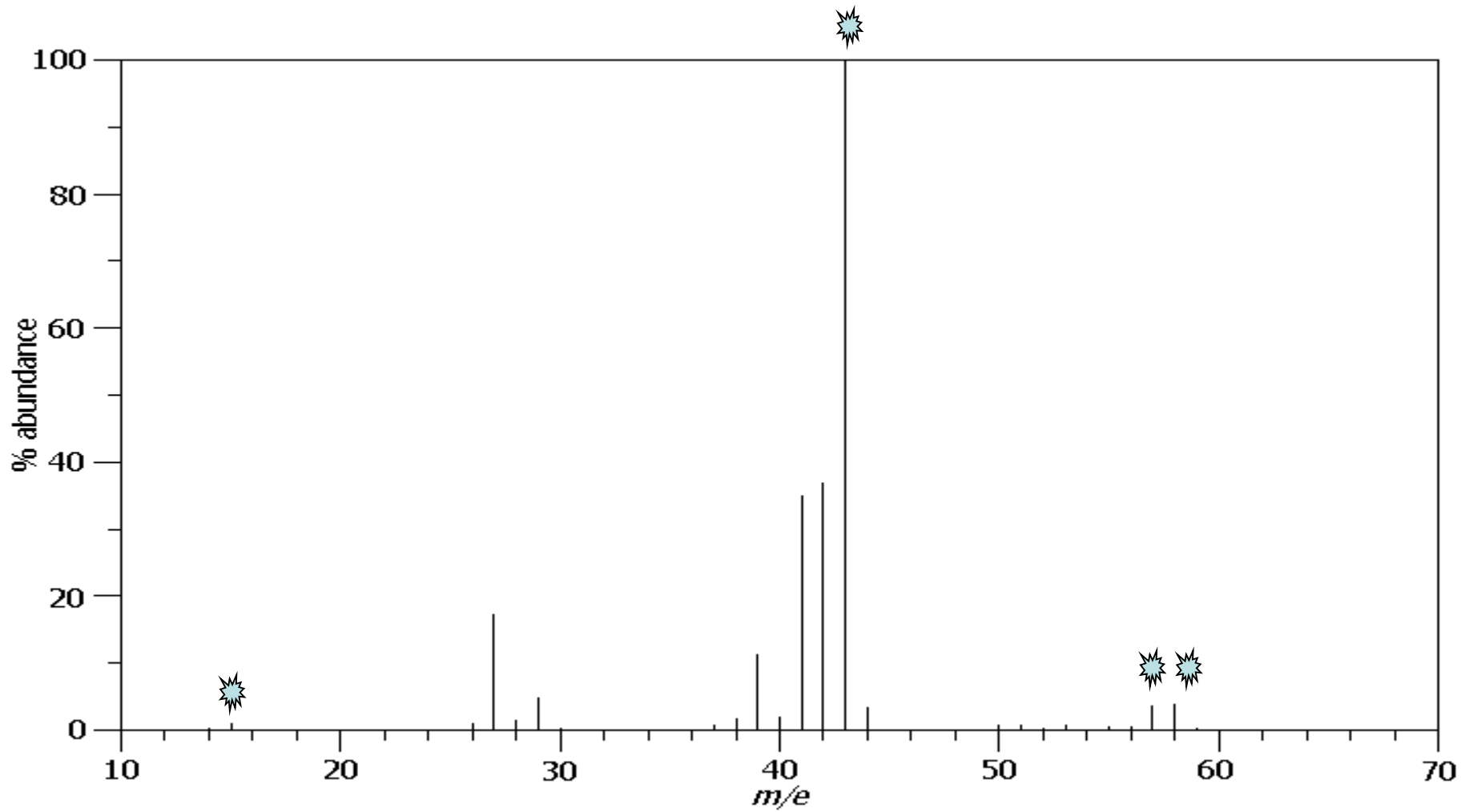


Elágazó szénláncú alkánok fragmentációja

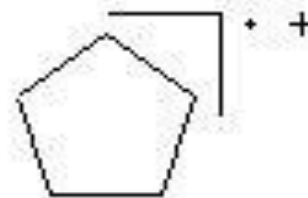
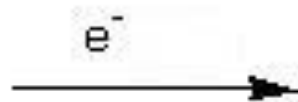




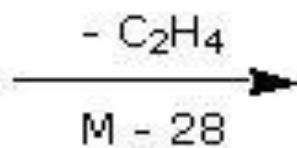
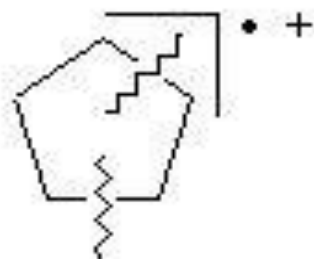
m/z 15, 43, 57, 58



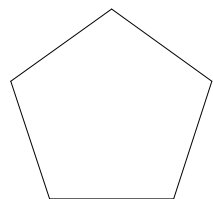
Gyűrűs alkánok fragmentációja



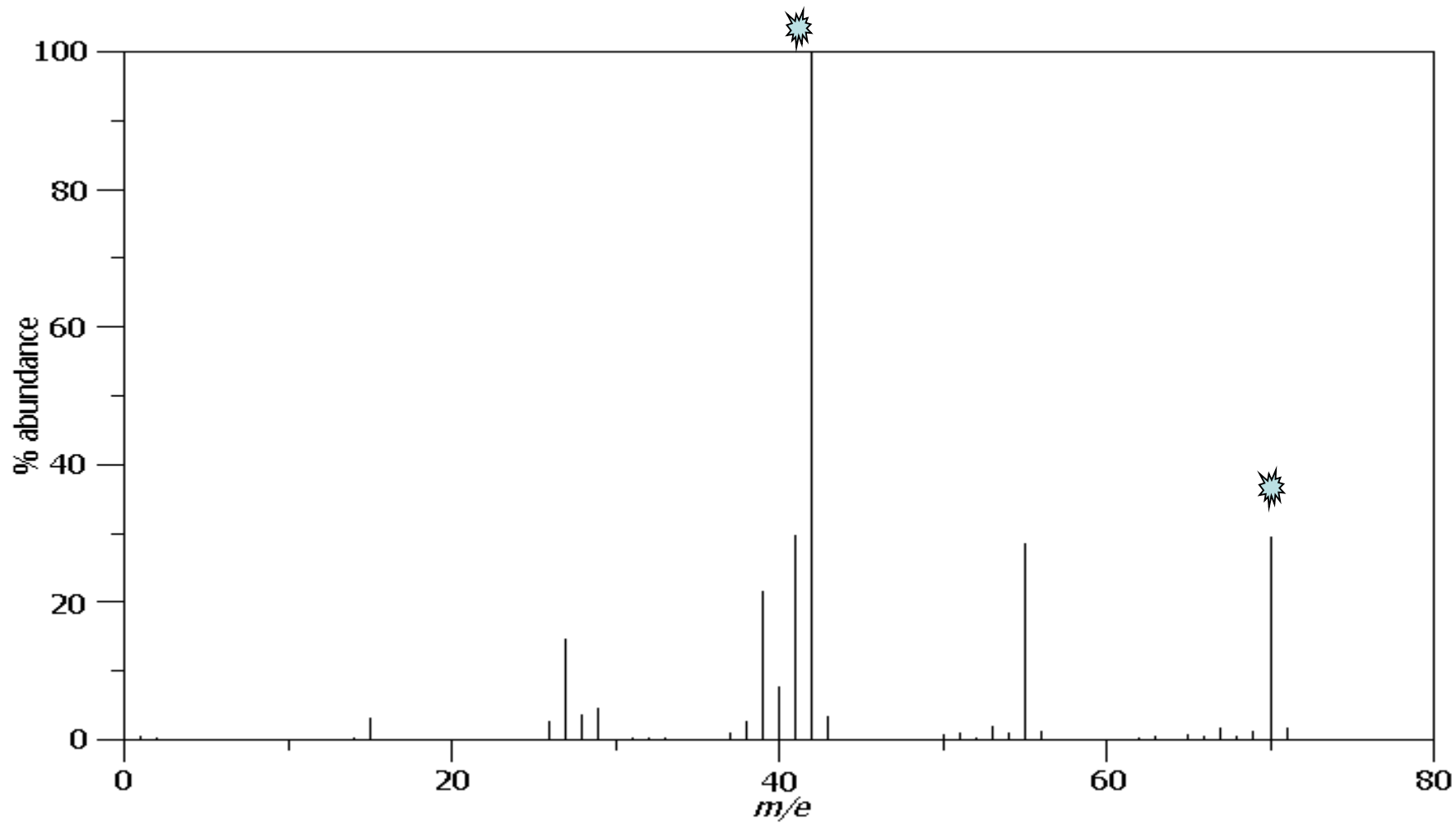
M^+
 $m/e = 70$



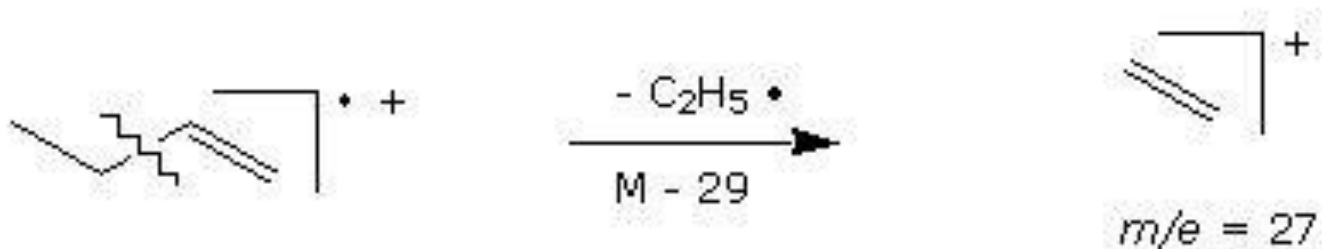
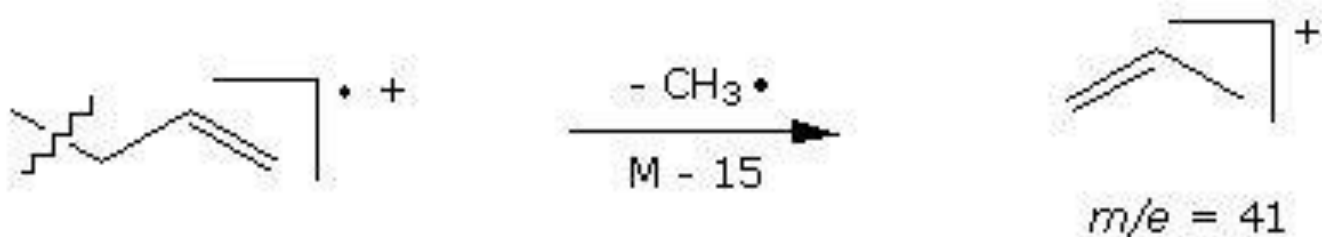
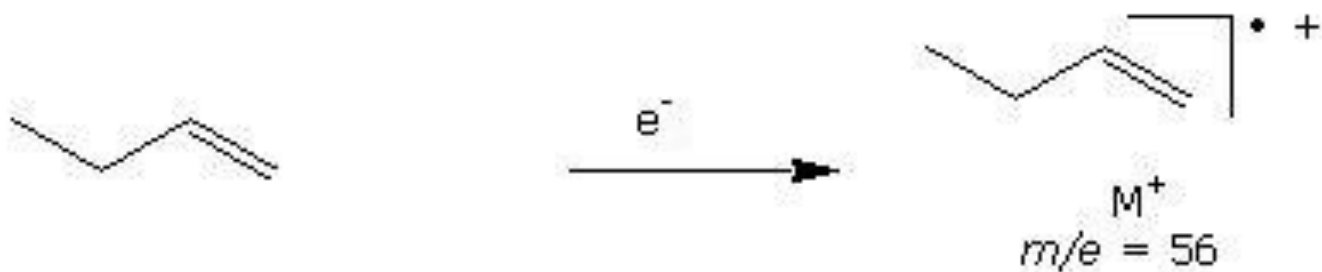
$m/e = 42$

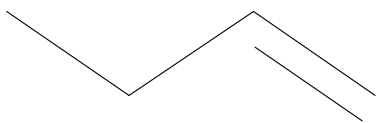


m/z 42, 70

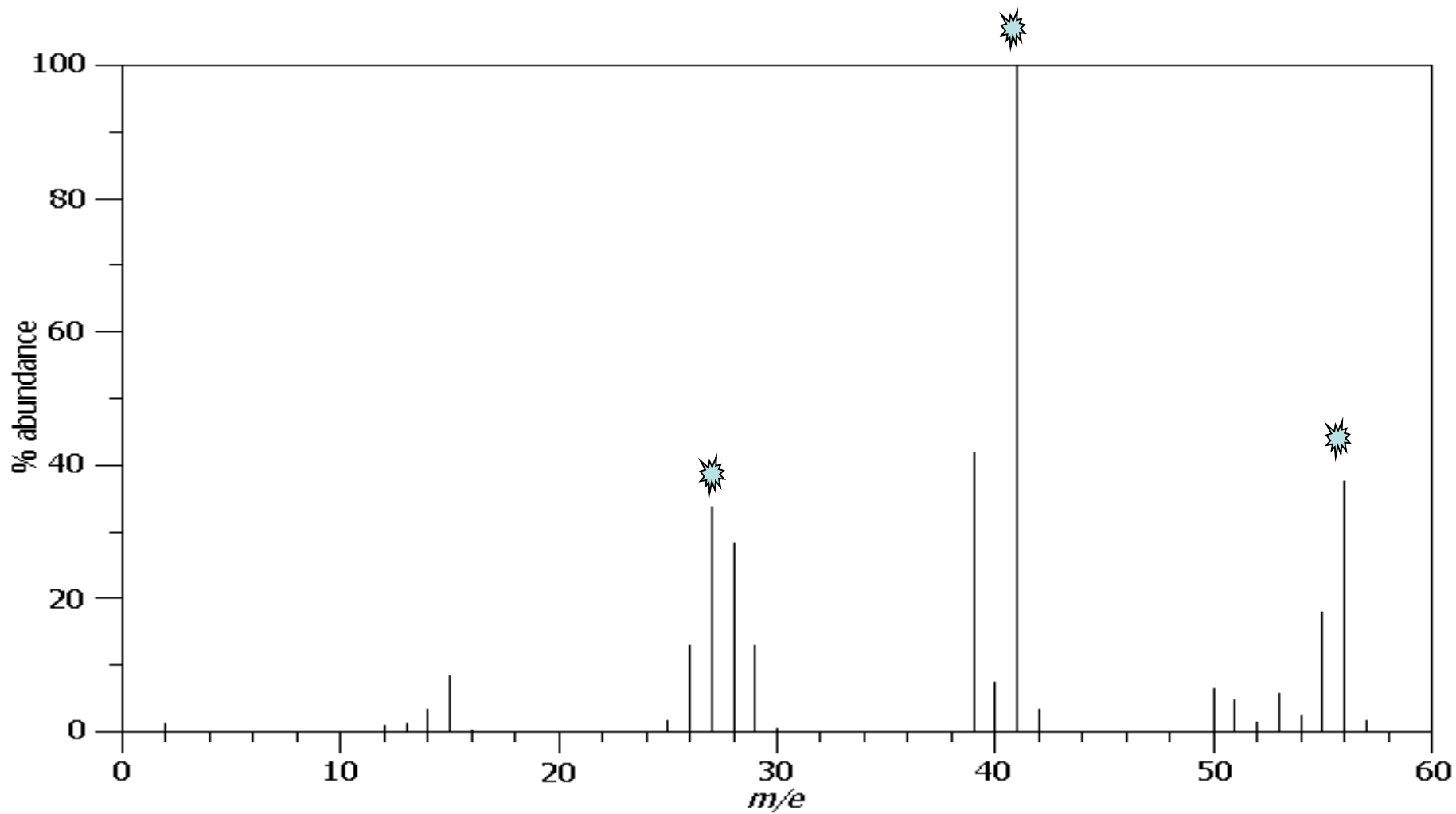


Nyílt szénláncú alkének fragmentációja

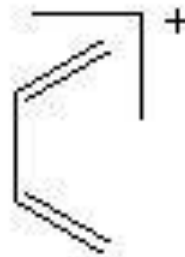
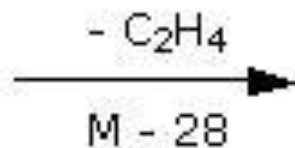
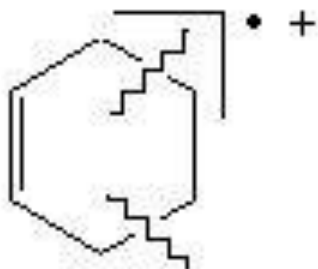
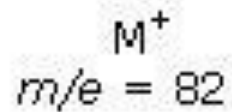
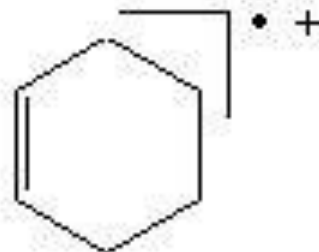
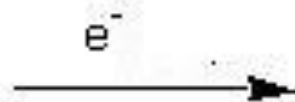
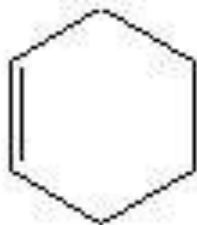




m/z 27, 41, 56

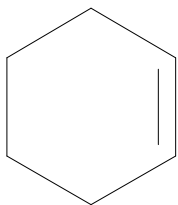


Gyűrűs alkének fragmentációja

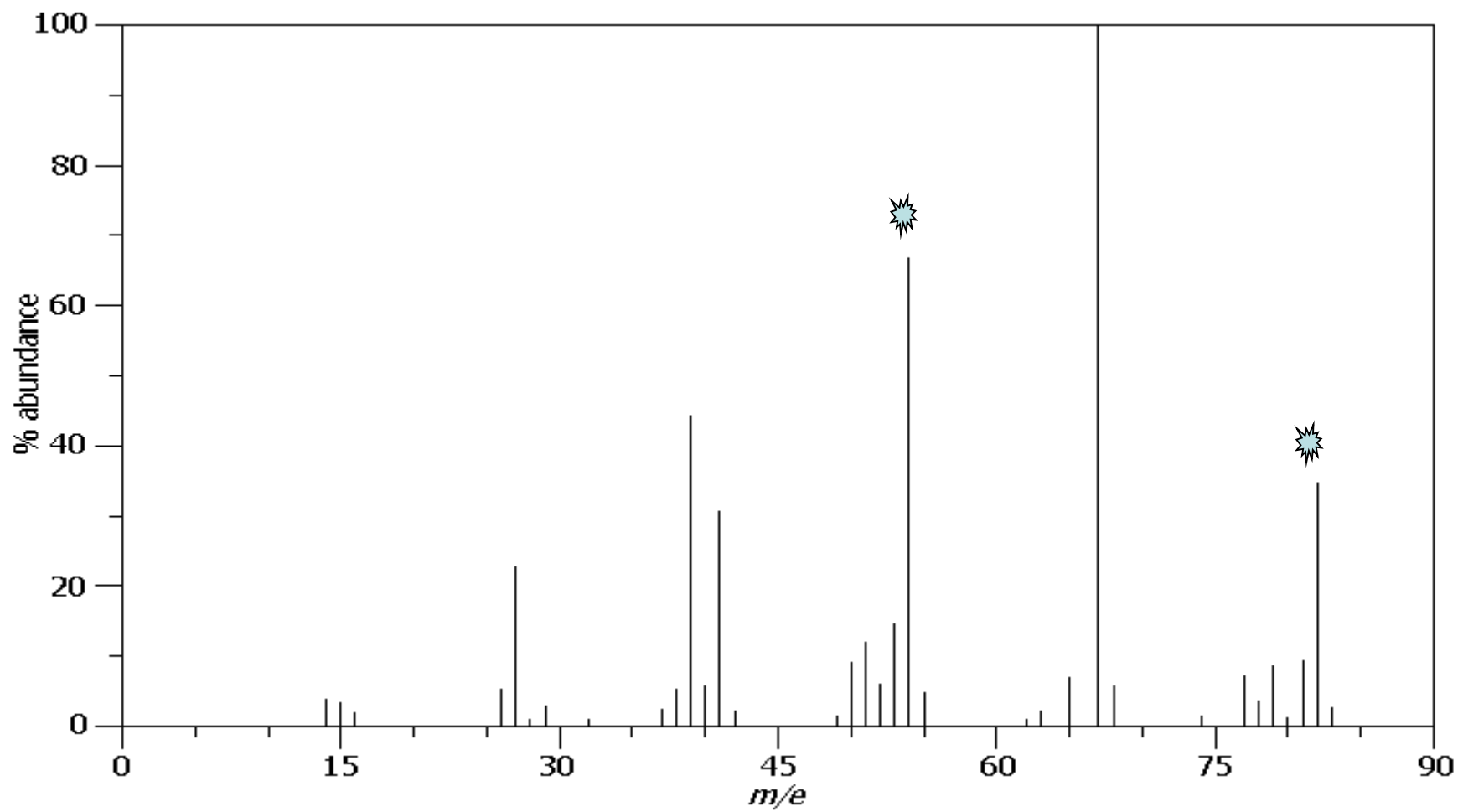


Etilén vesztés

$m/z = 54$

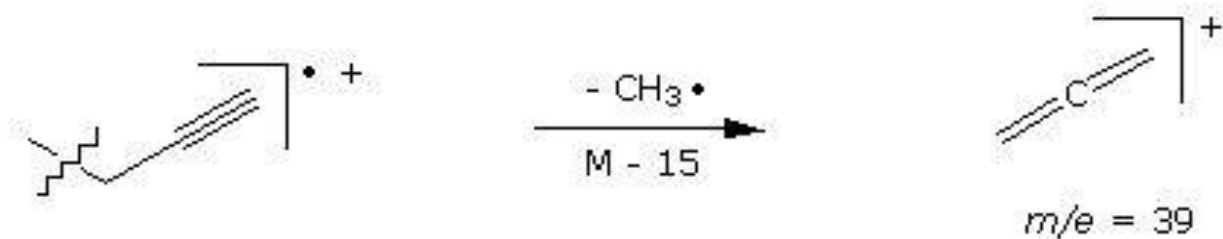
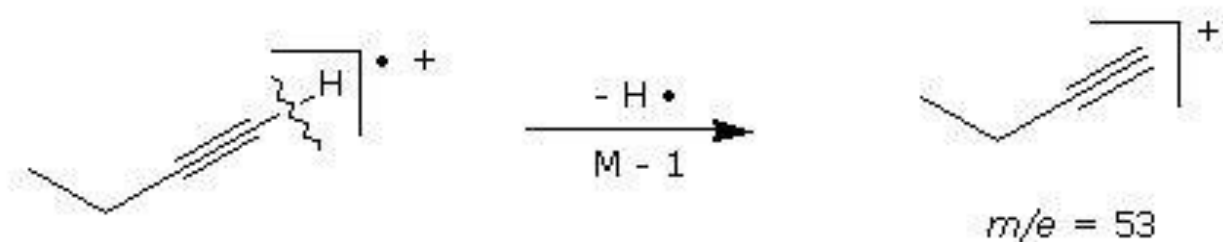
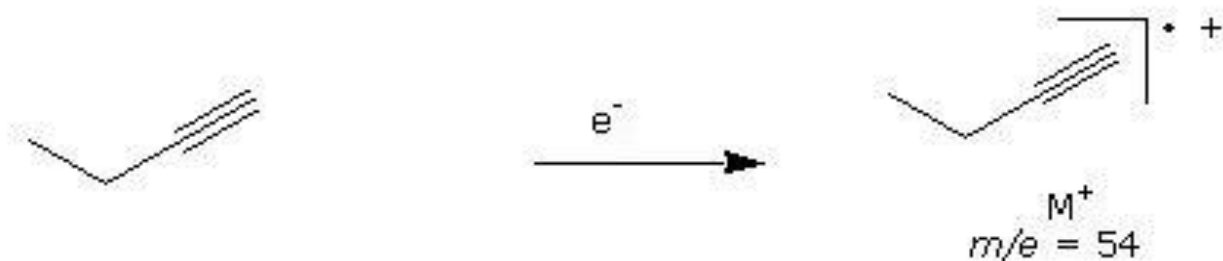


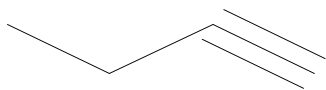
m/z 82, 54



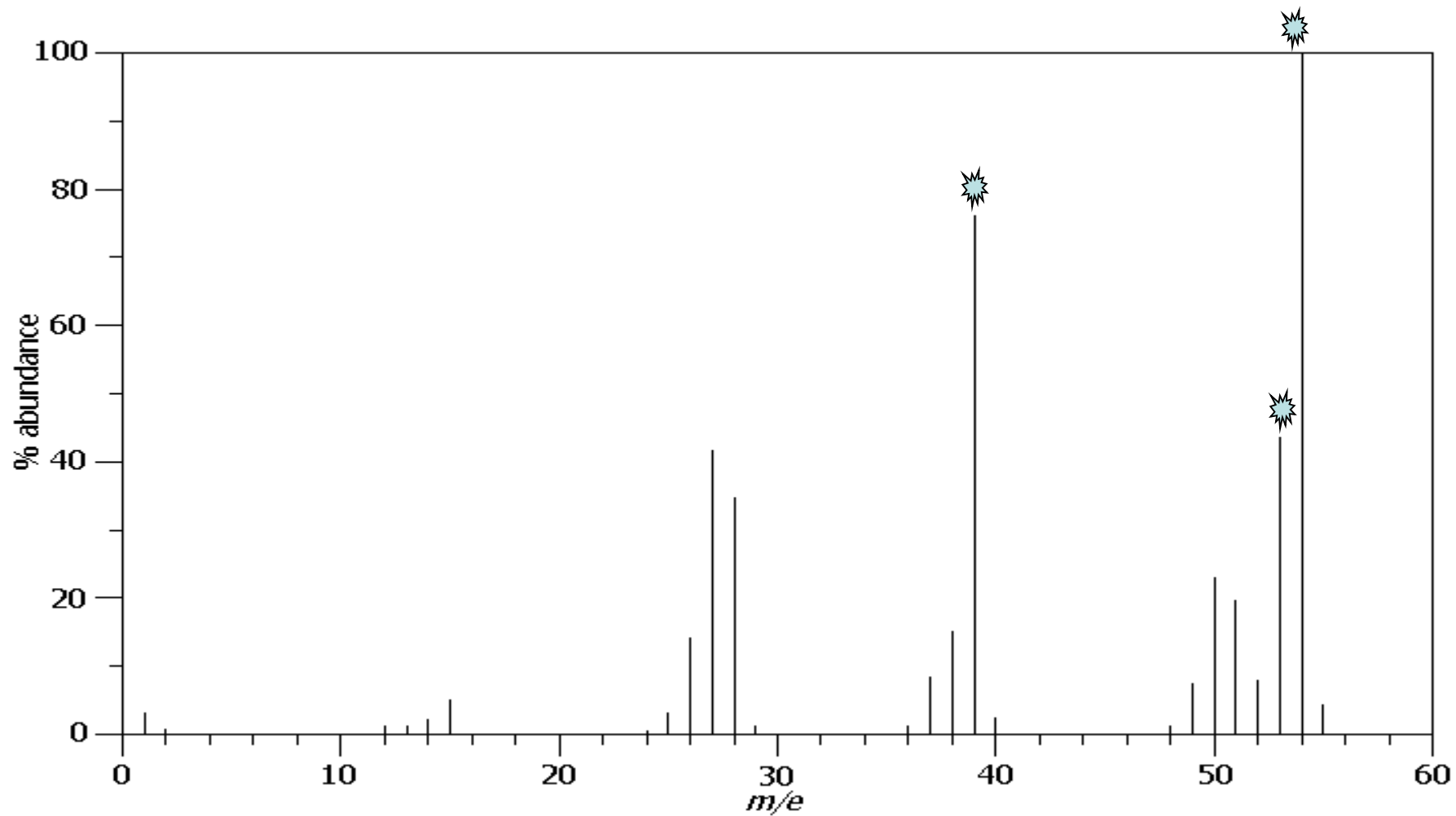
Alkinek fragmentációja

Általában intenzív M^+ , $M-1^+$ ion, propargil ion (C_6H_3 , $m/z = 39$) képződés



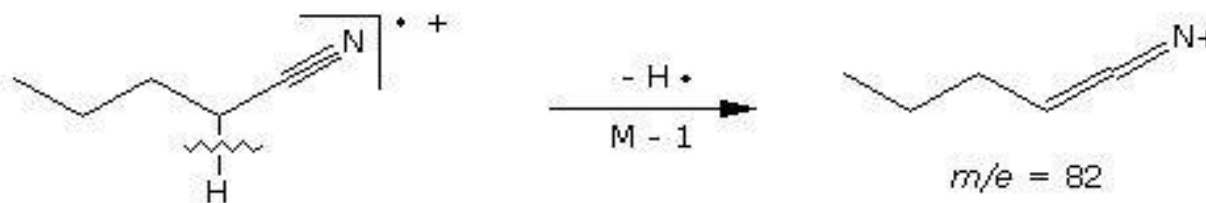


m/z 54,53,39

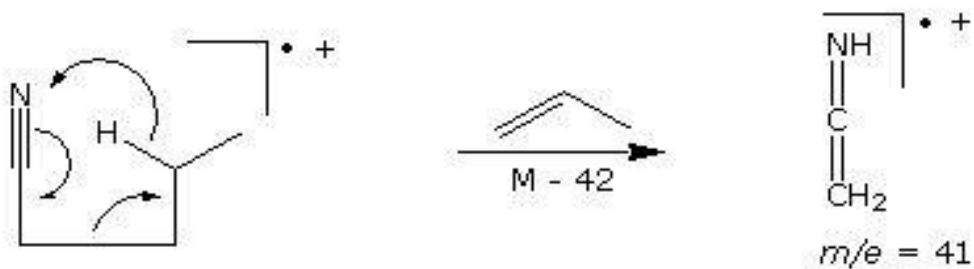


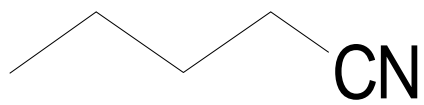
Nitrilek fragmentációja

Általában intenzív $M-1^+$ ion, M^+ sokszor kis intenzitású

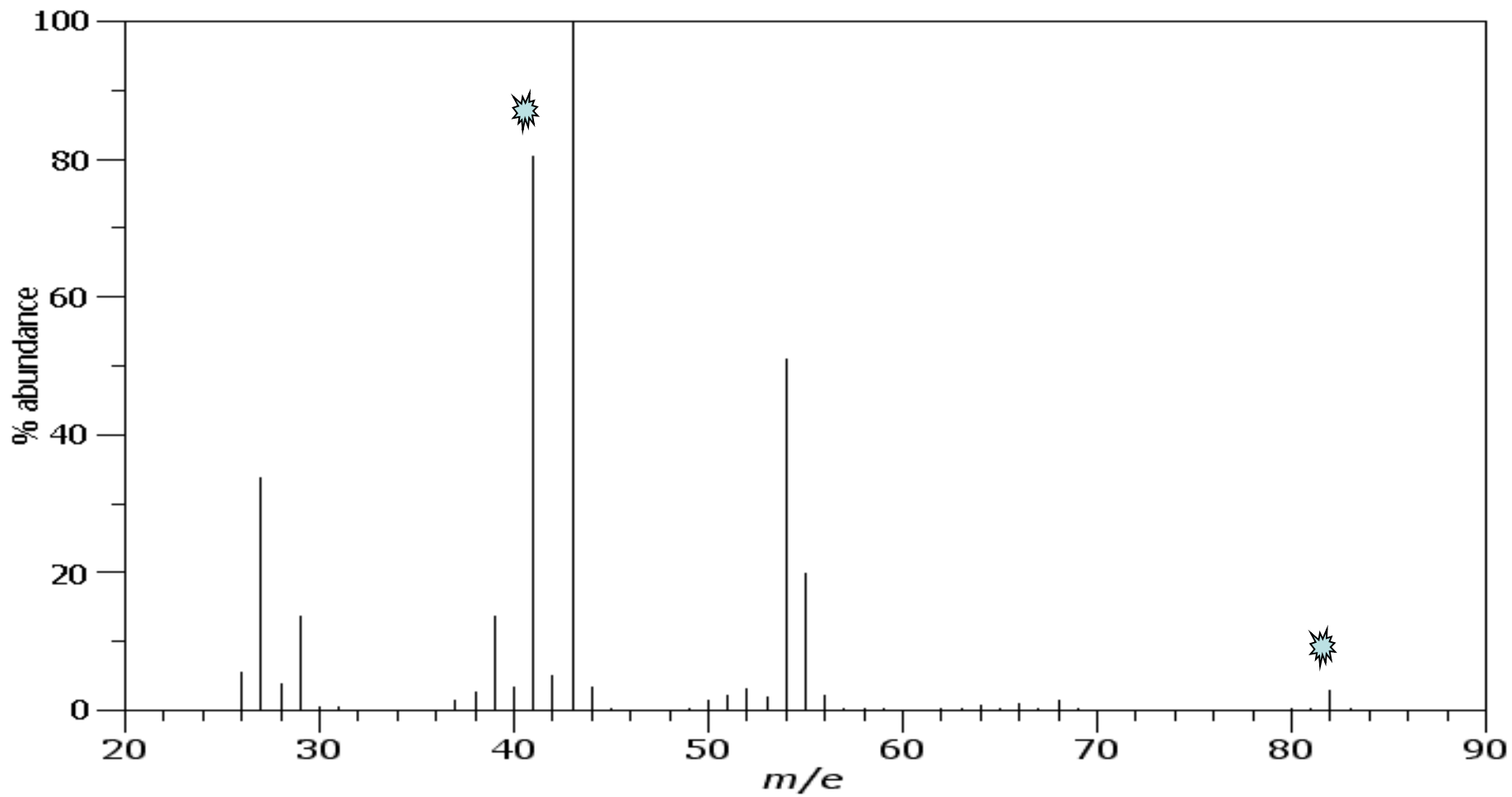


McLafferty átrendeződés



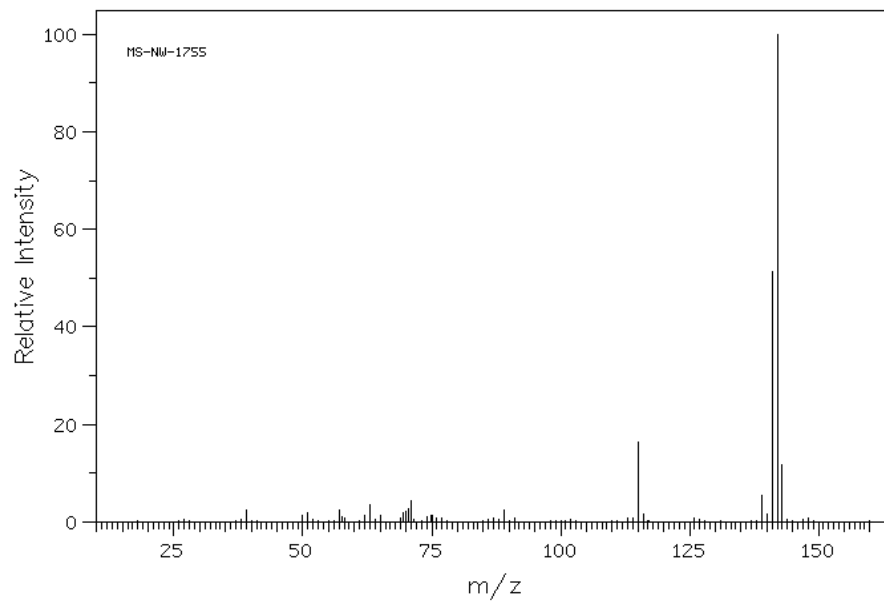
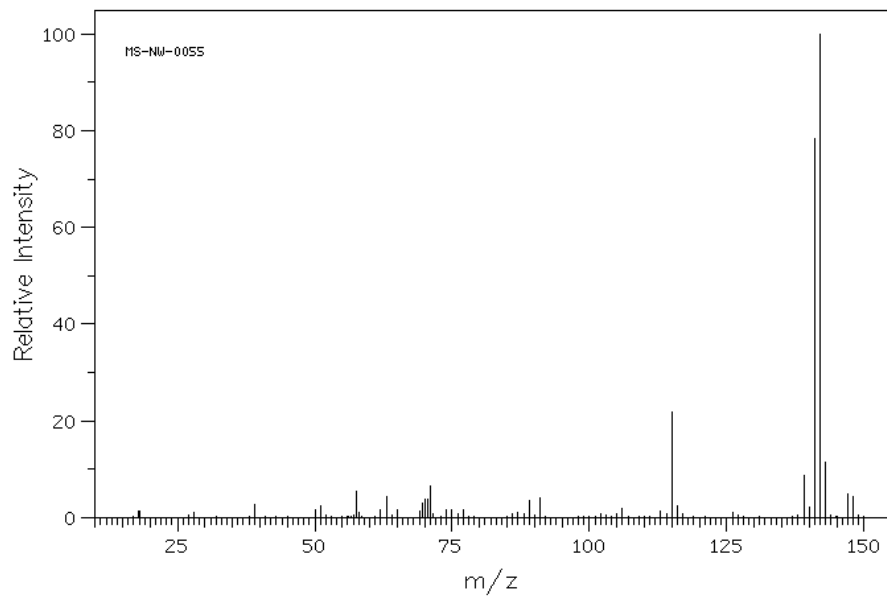
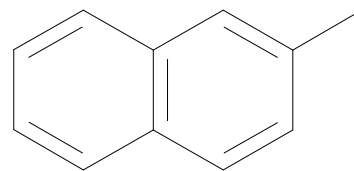
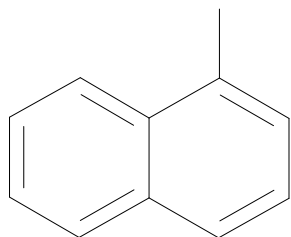


m/z 82, 41



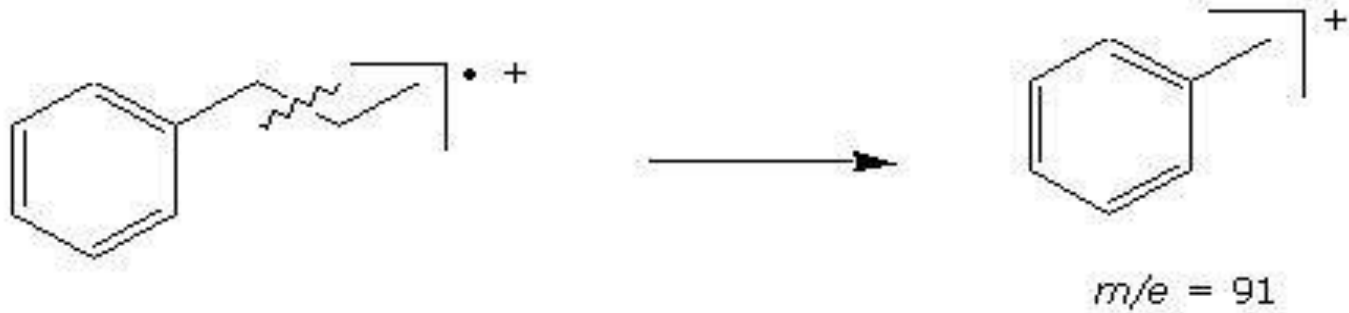
Aromás vegyületek fragmentációja

általában stabil molekulaion



Szubsztituált fenilszármazékok fragmentációja

1. Tropilium kation képződés

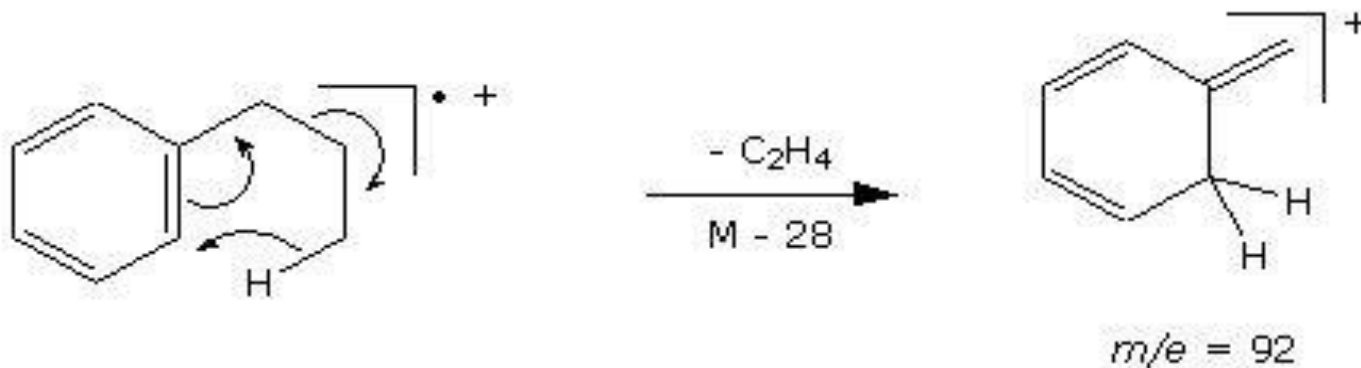


2. Fenilkation képződés

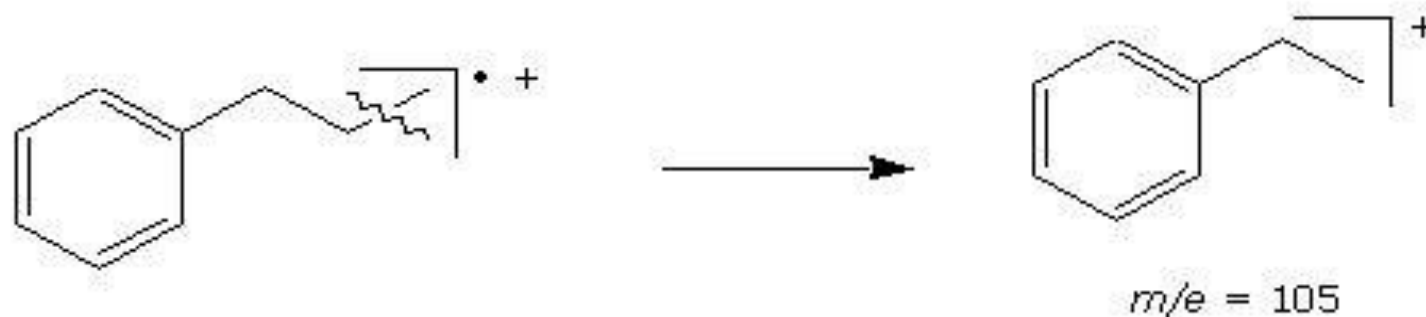


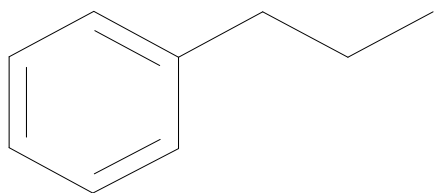
Szubsztituált fenilszármazékok fragmentációja

3. McLafferty átrendeződés

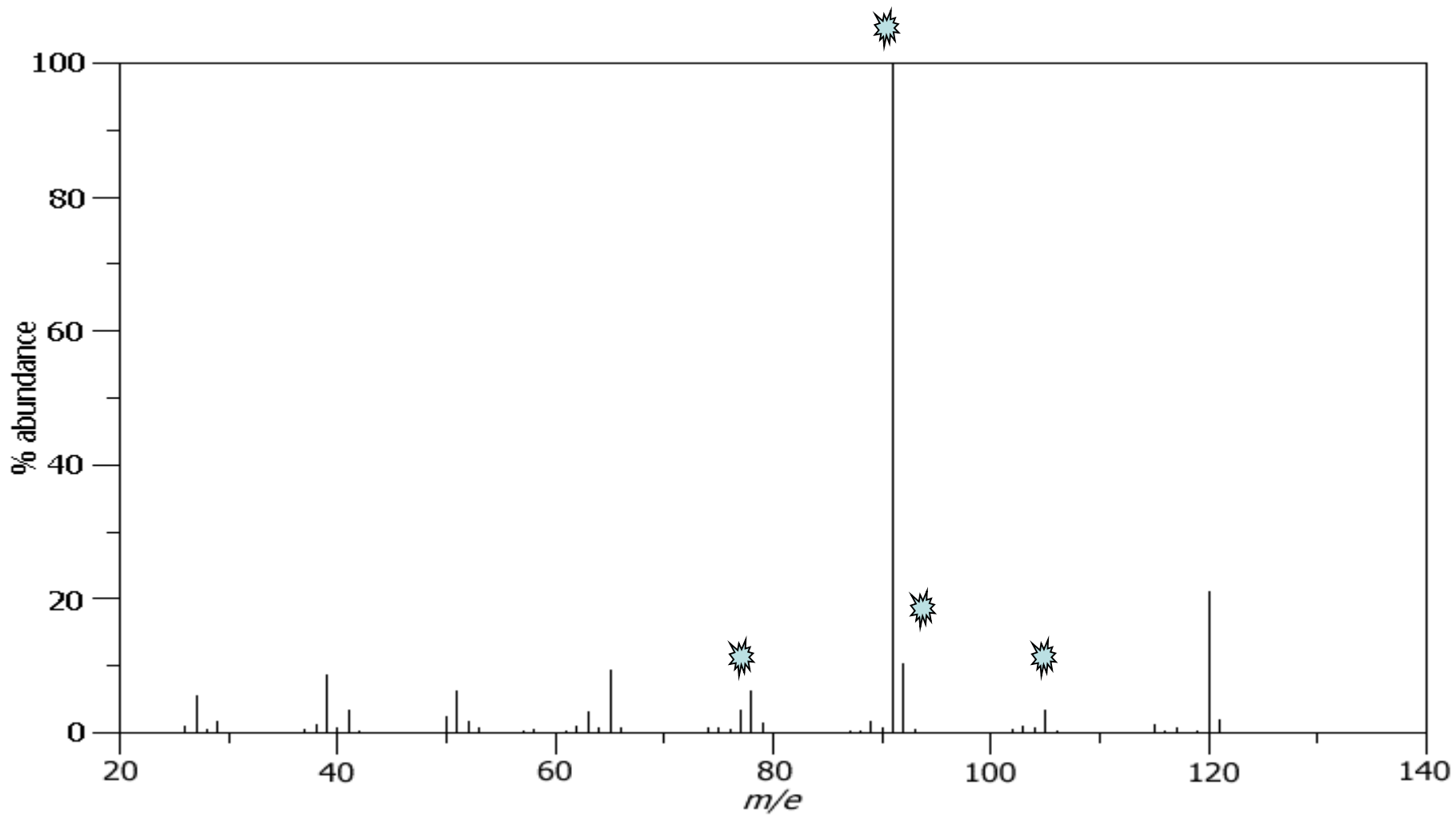


4. Szubsztituált tropilium kation képződés





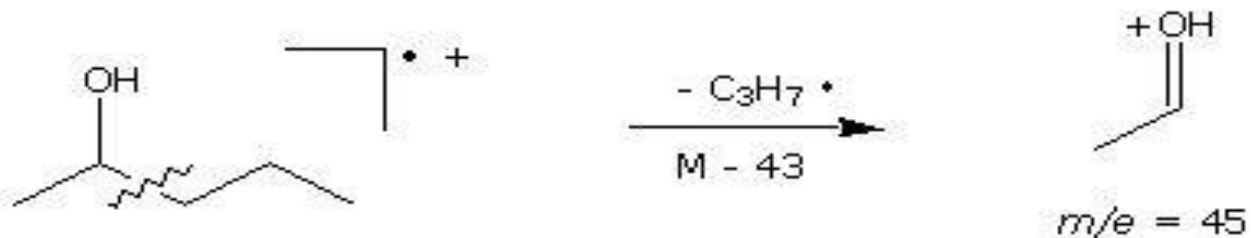
m/z 105, 92, 91, 77



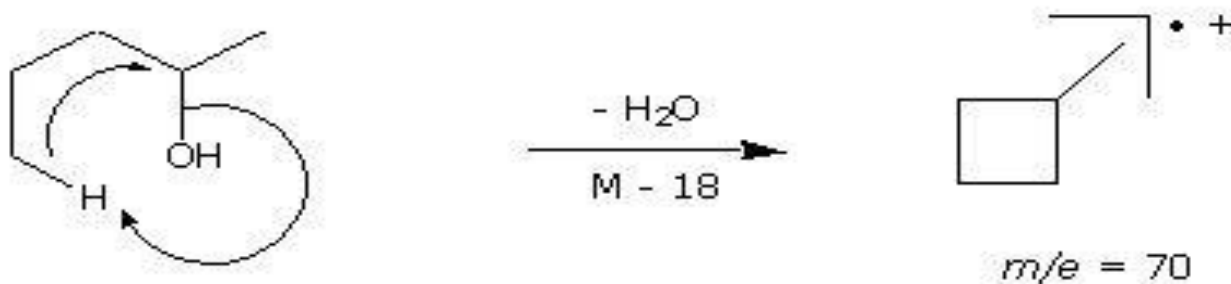
Alkoholok jellemző fragmentációi

Molekulacsúcs gyakran gyenge, vagy egyáltalán nincs

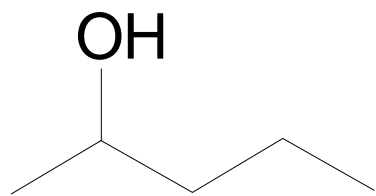
1. Alkilgyök veszteség



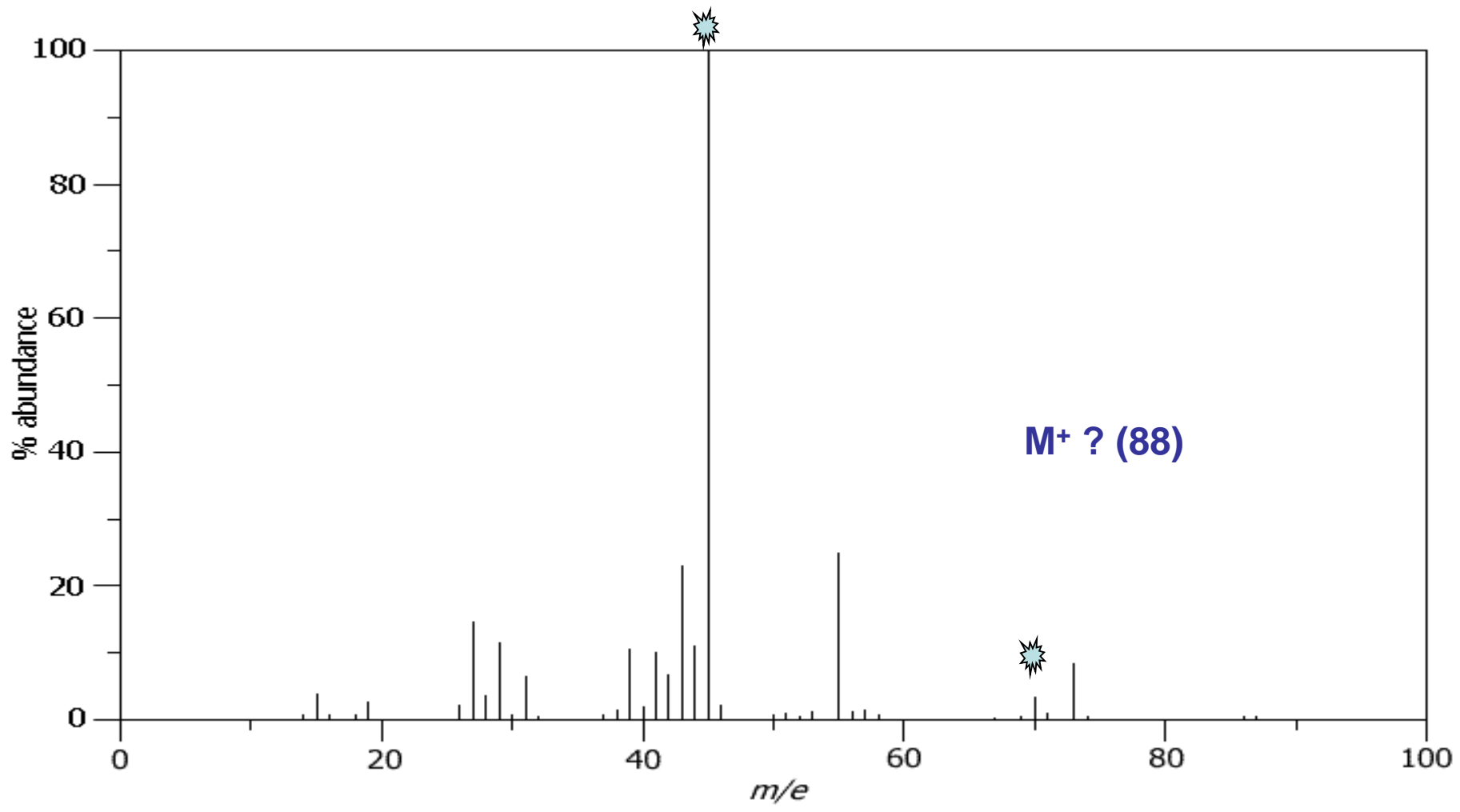
2. Dehidratáció



Fenolokra jellemző a szénmonoxid veszteség (M-28), illetve formilgyök veszteség (M-29)



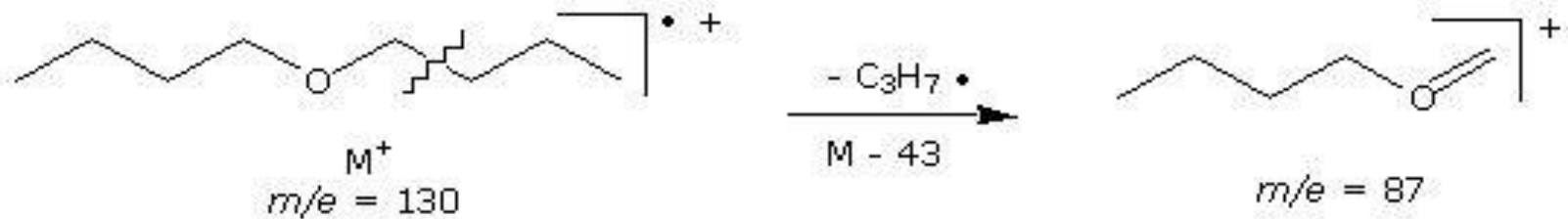
m/z 70, 45



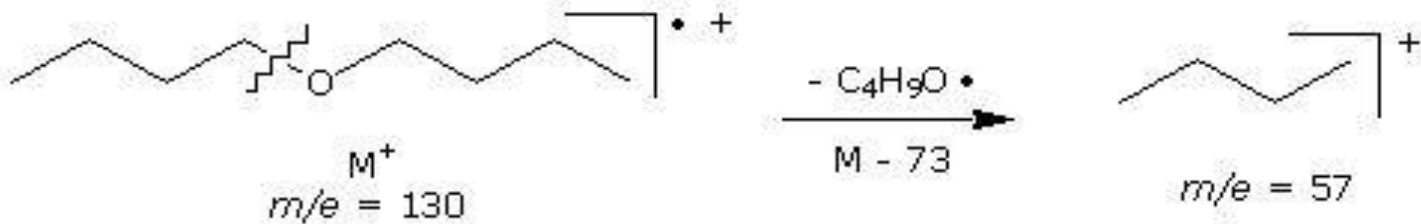
Éterek fragmentációja

Molekula-ion (M^+) általában nem intenzív

1. C-C kötés hasadása



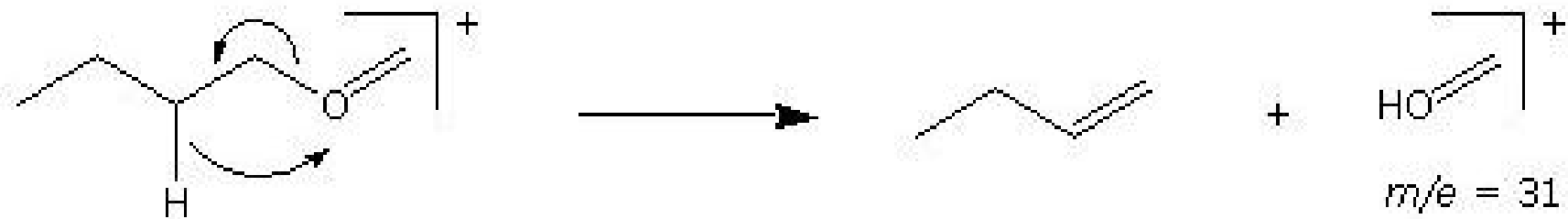
2. C-O kötés hasadása



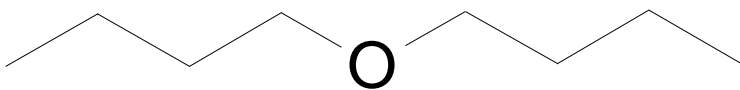
Éterek fragmentációja

Molekula-ion (M^+) általában nem intenzív

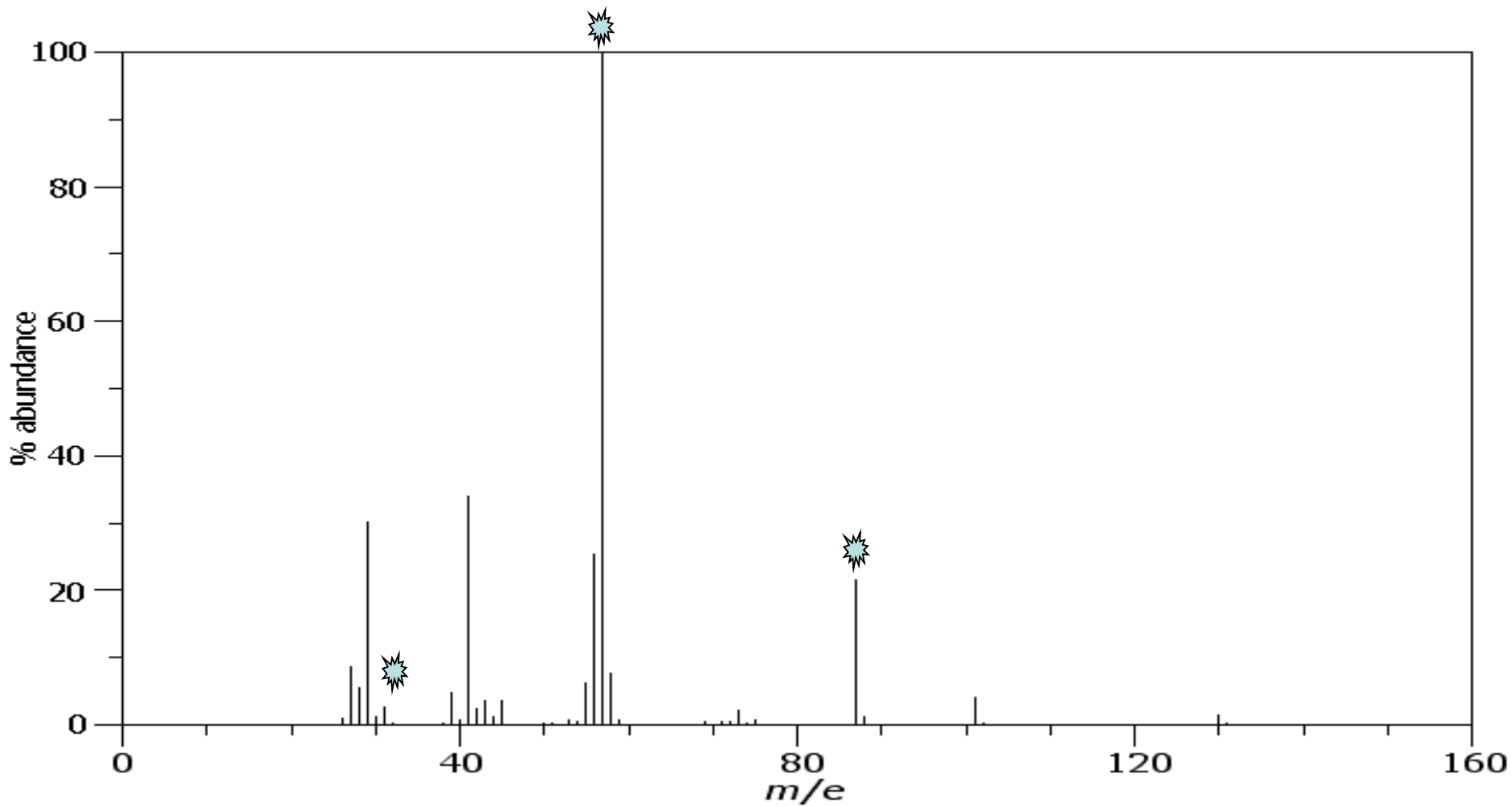
3. Átrendeződés



Sokszor jellemző a $C_nH_{2n}OH^+$ fragmensorozat



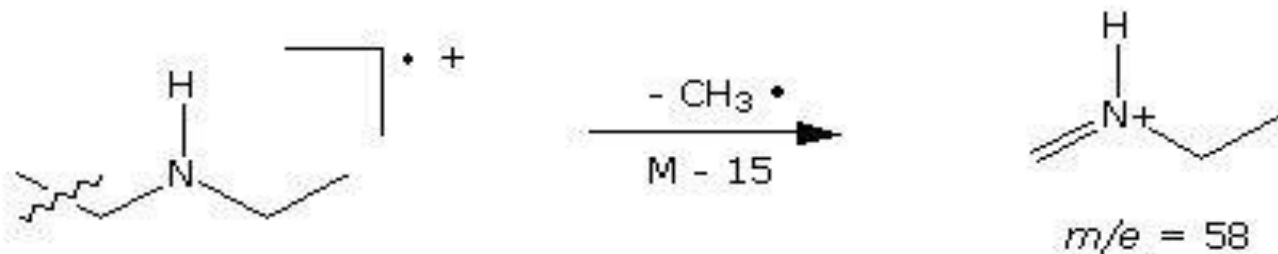
m/z 87 57, 31



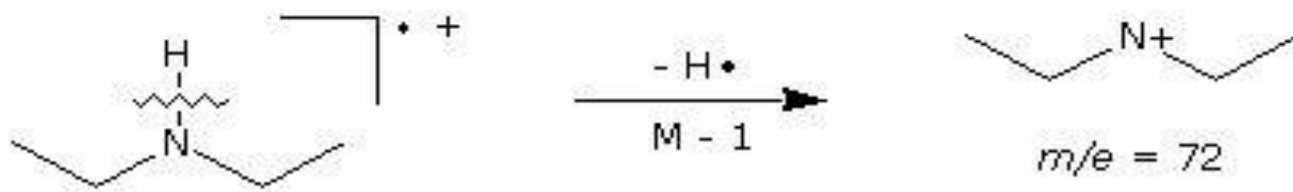
Aminok jellemző fragmentációi

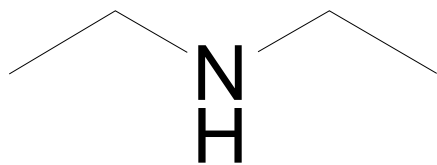
Molekula-ion (M^+) általában nem intenzív

1. α -hasadás

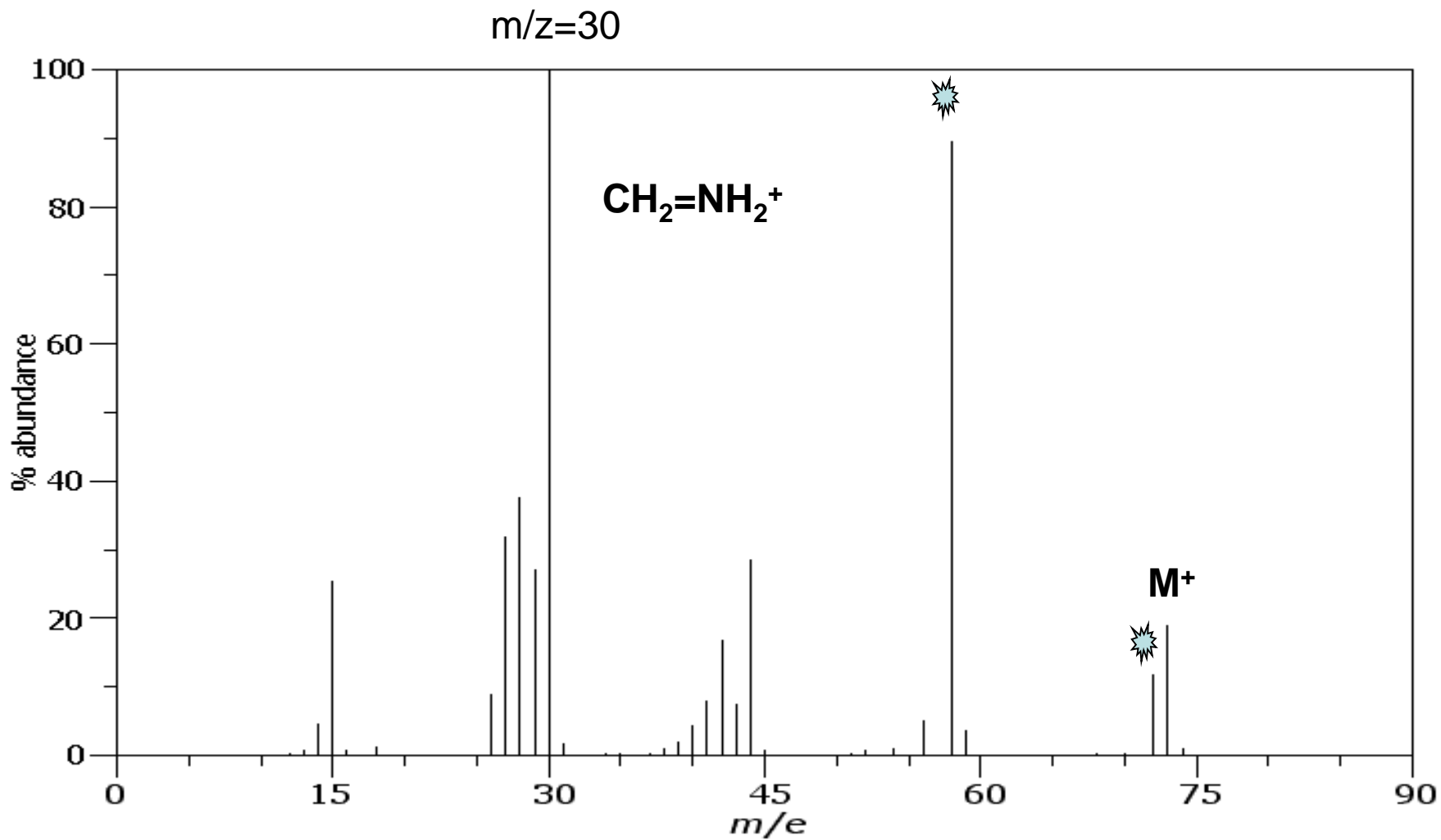


2. Hidrogén gyök veszteség





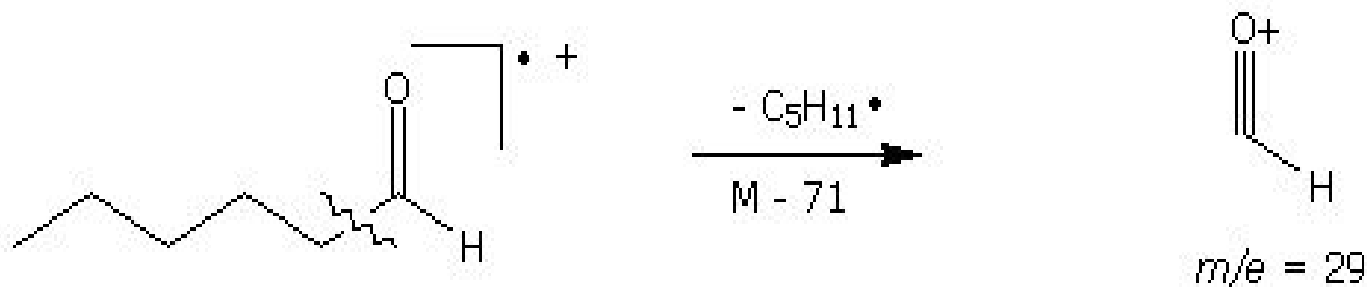
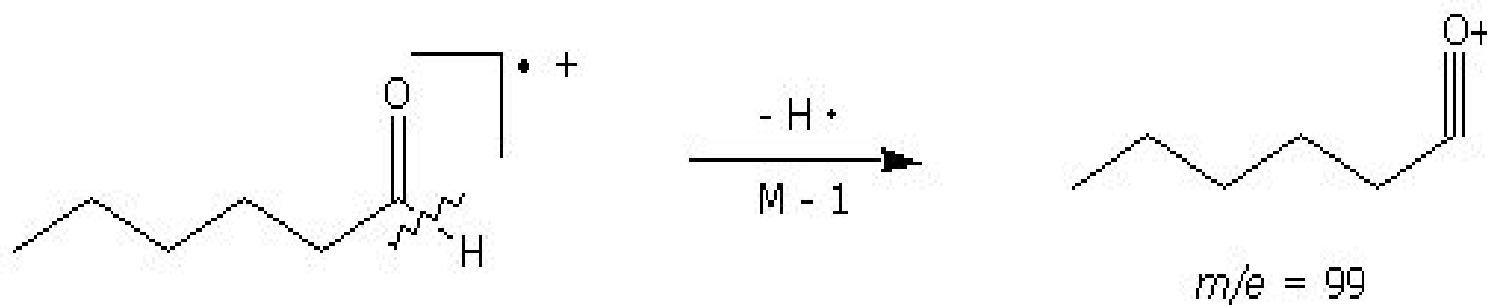
m/z 72, 58



Aldehyde jellemző fragmentációi

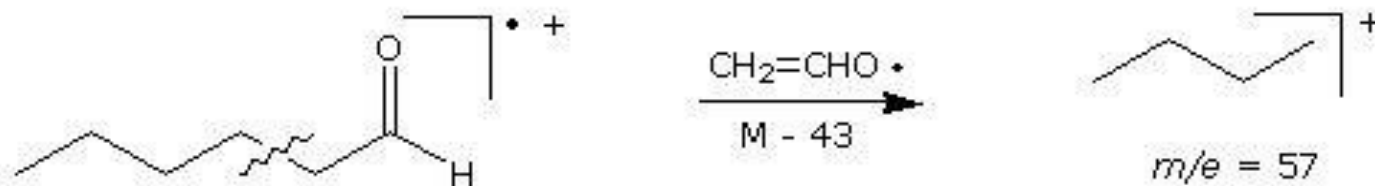
A molekulacsúcs néha igen kicsi

1. α -hasadás

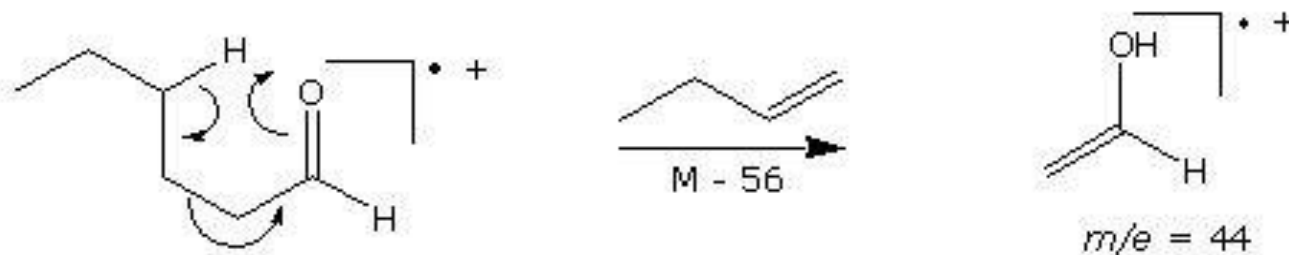


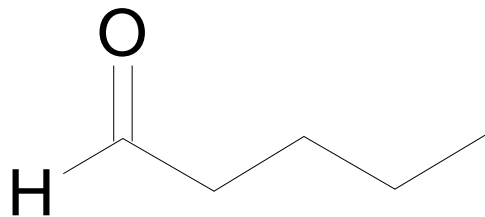
Aldehyde jellemző fragmentációi

2. β -hasadás

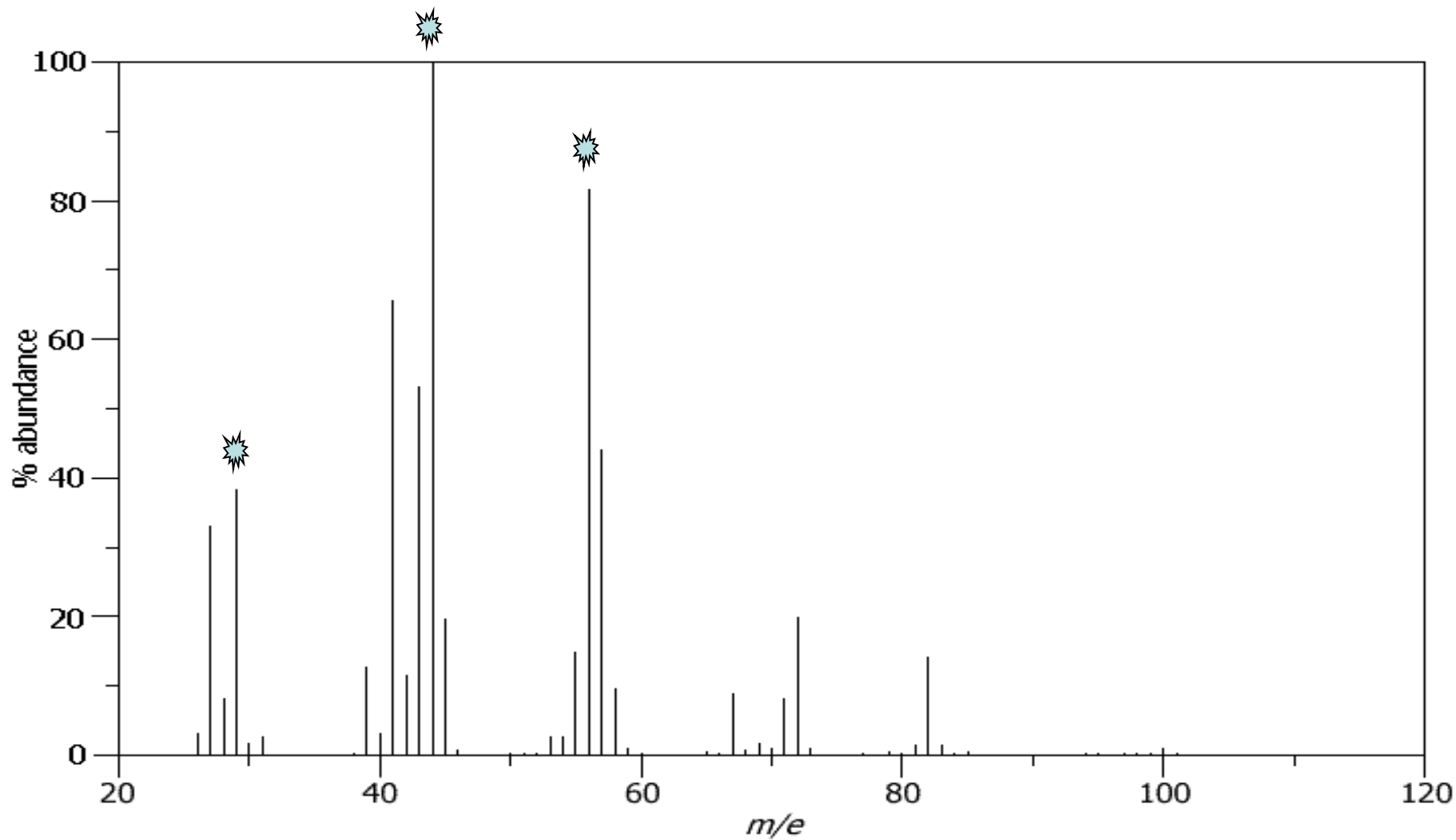


3. McLafferty átrendeződés



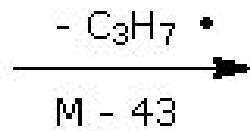
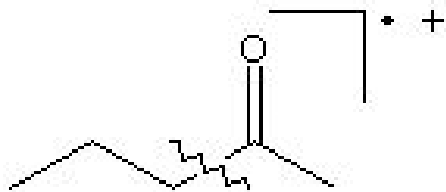


m/z 57, 44, 29

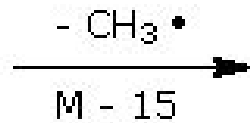
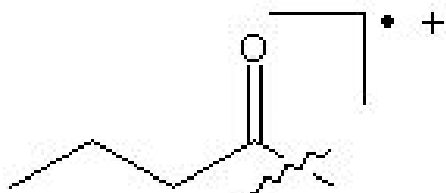


Ketonok jellemző fragmentációi

1. α -hasadás



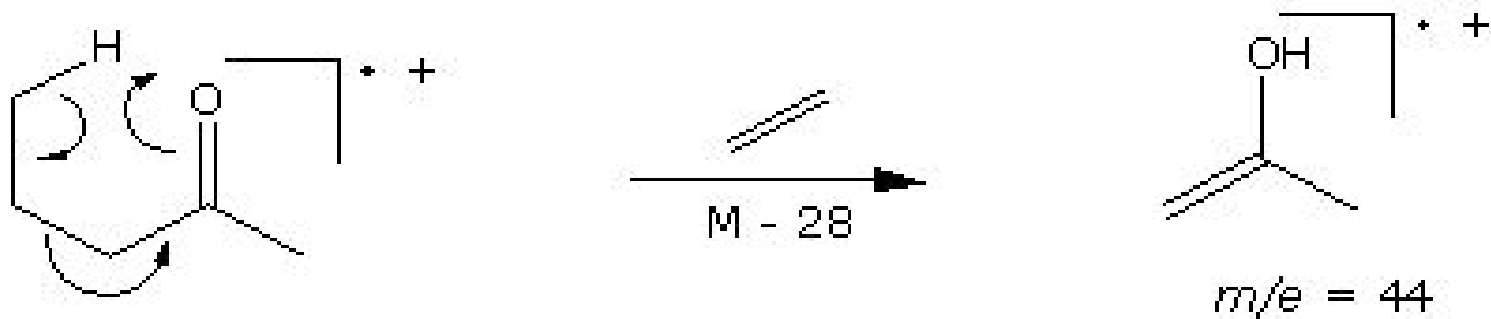
$m/e = 43$



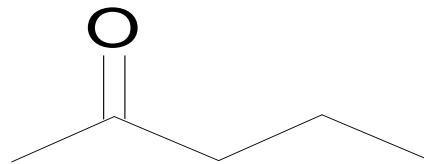
$m/e = 71$

Ketonok jellemző fragmentációi

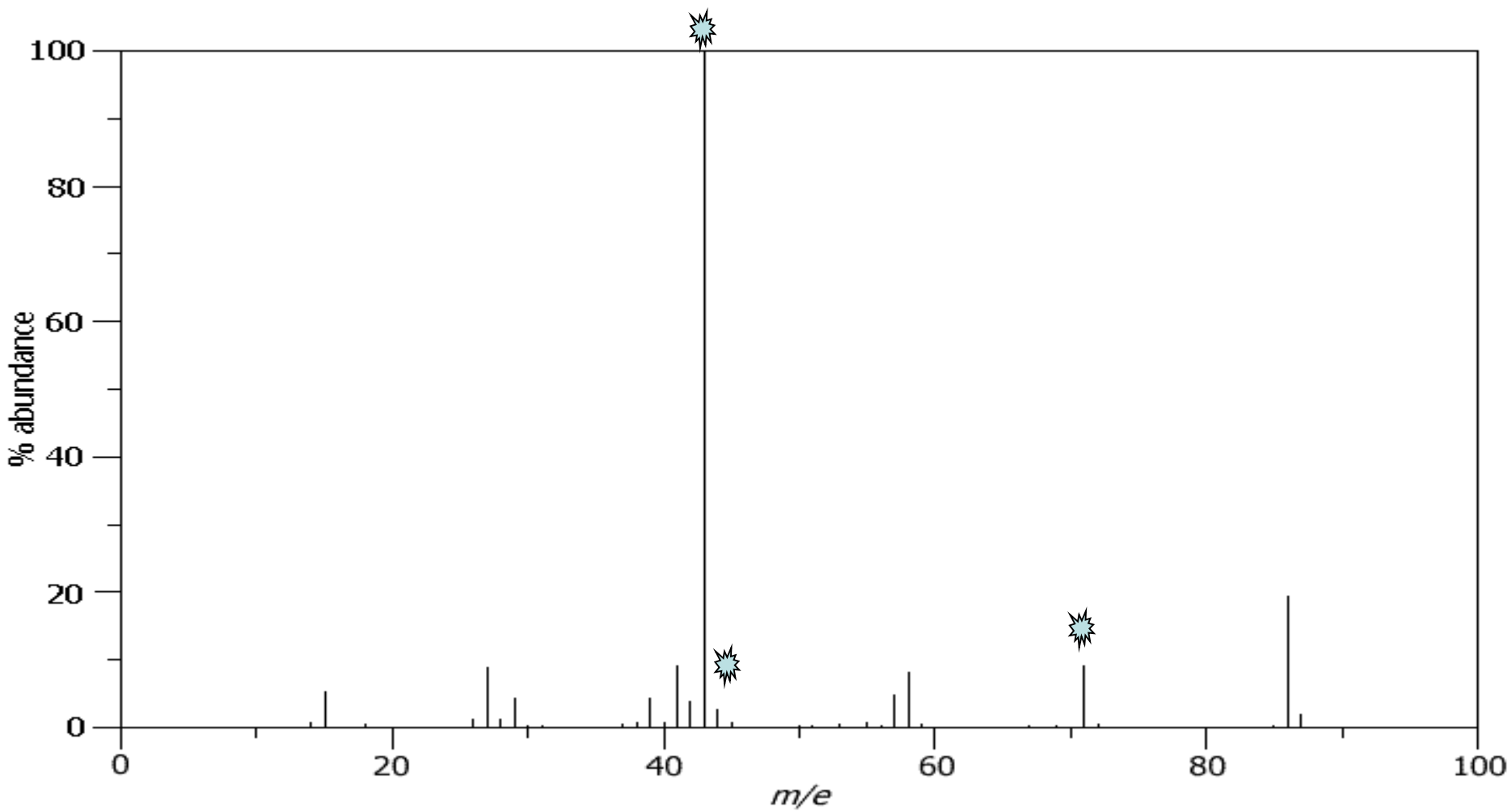
2. McLafferty átrendeződés



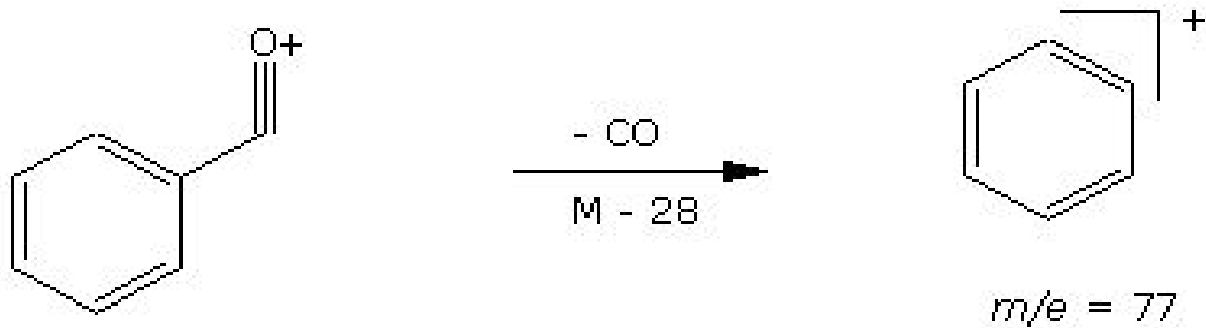
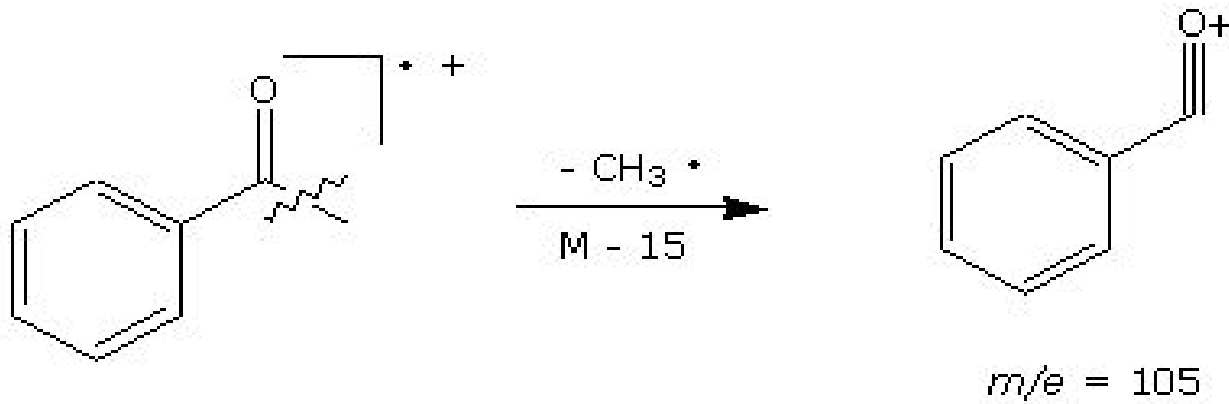
Etilén, szubsztituált etilén vesztés



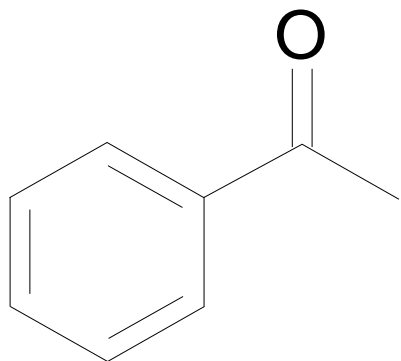
m/z 71, 44, 43



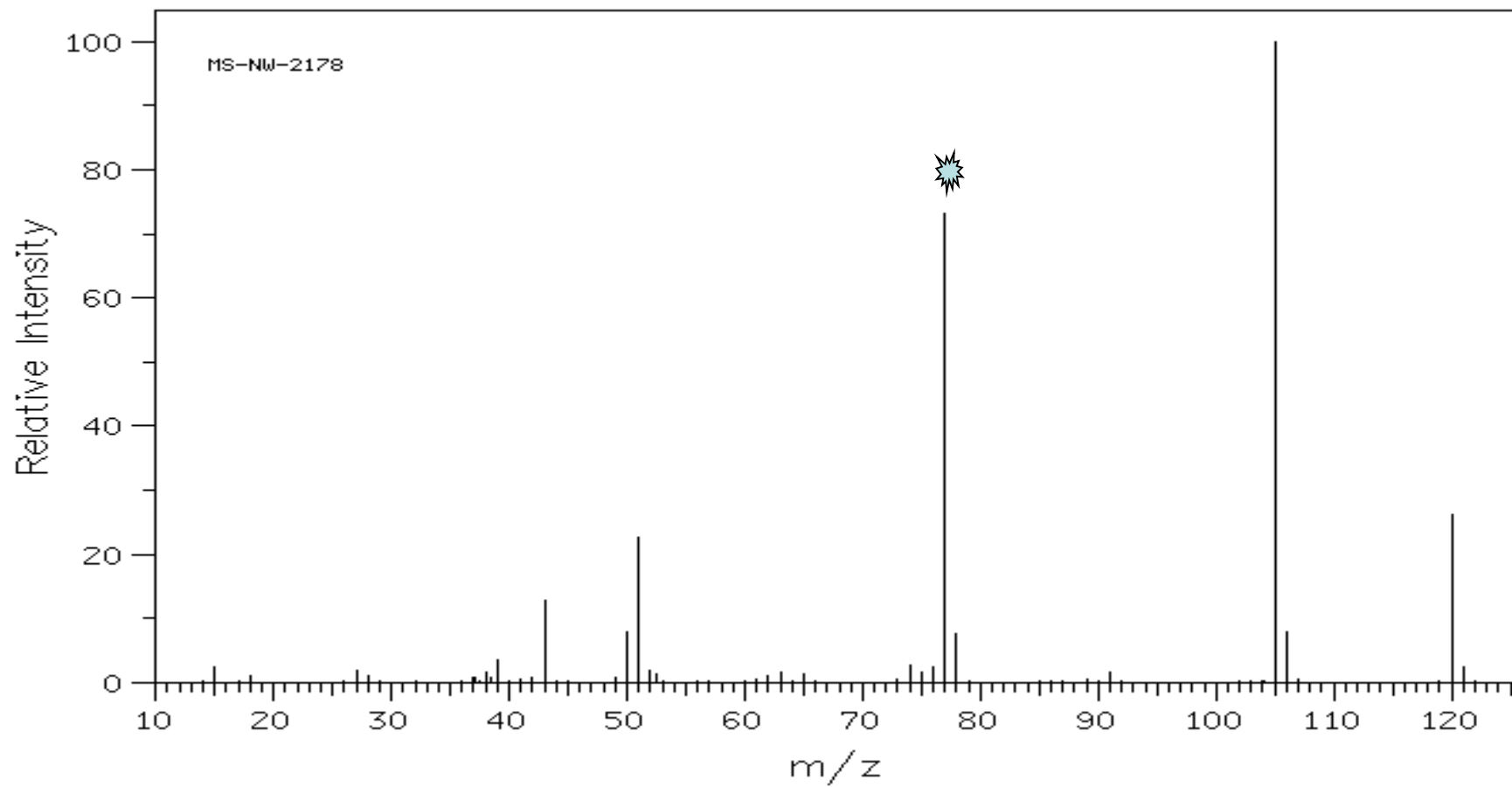
Aromás ketonok jellemző fragmentációi



CO vesztes

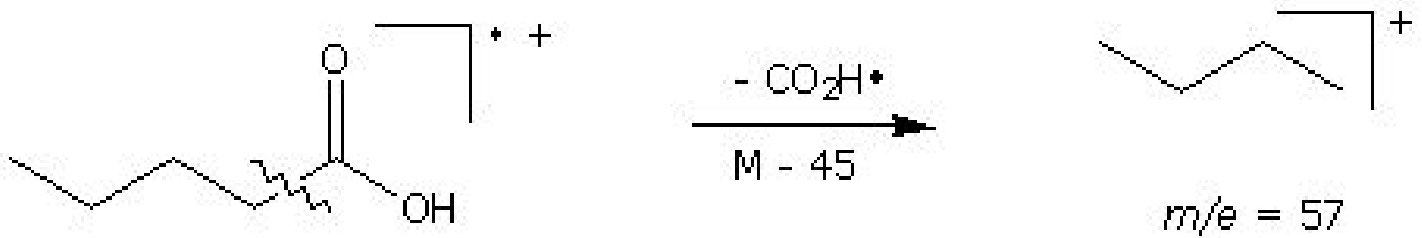
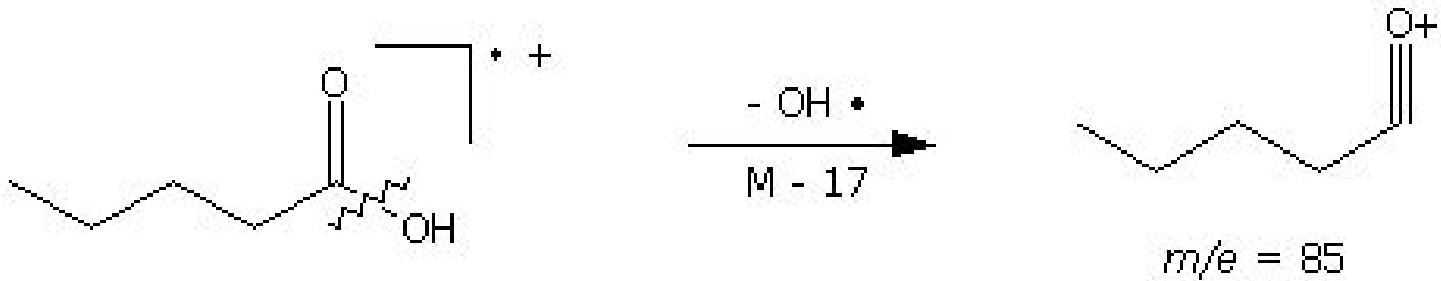


m/z 105, 77



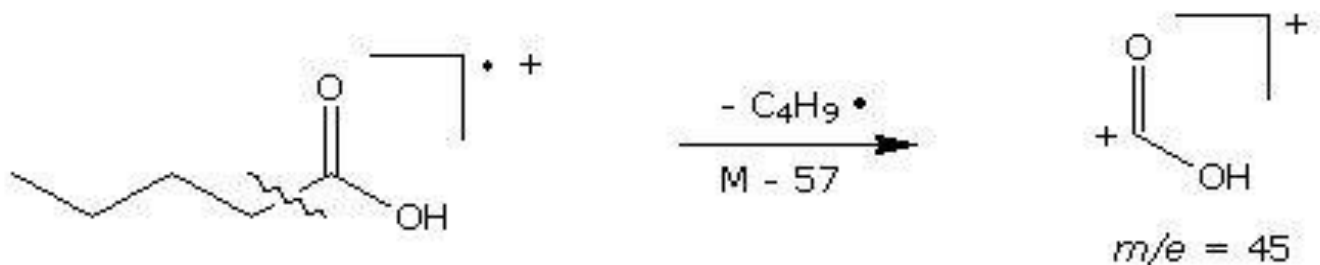
Szerves savak jellemző fragmentációi

1. α -hasadás

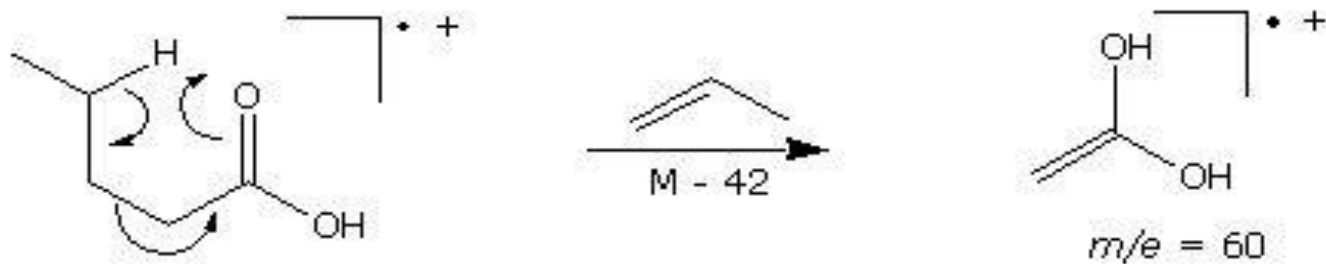


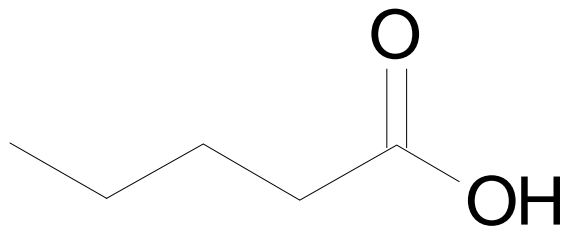
Szerves savak jellemző fragmentációi

2. Alkilcsoport vesztes (alkilgyökként)

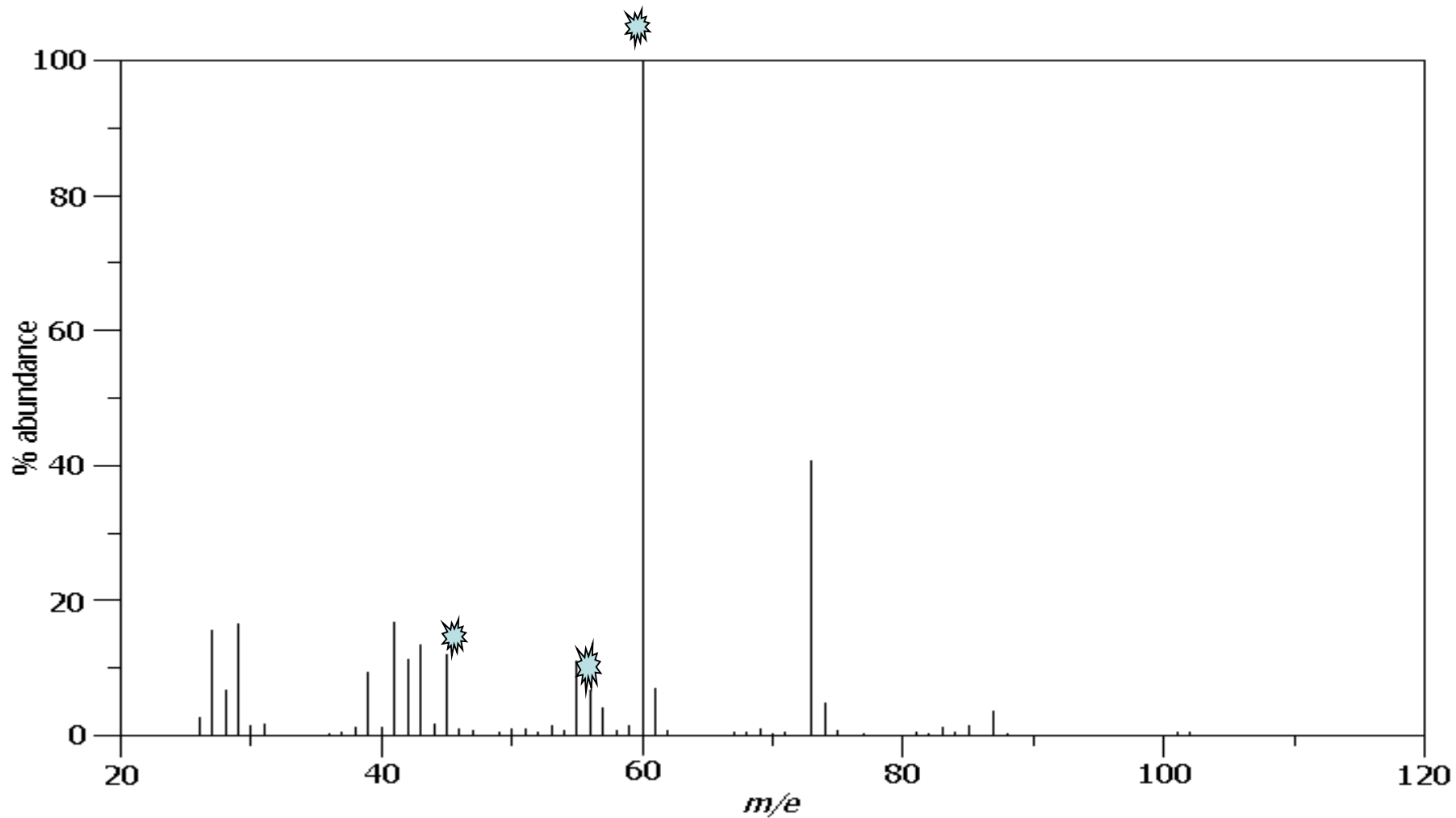


3. McLafferty átrendeződés



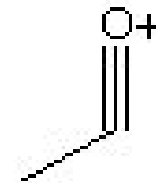
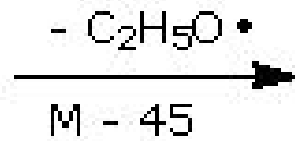
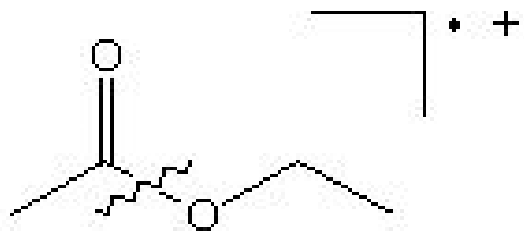


m/z 85, 60, 57, 45

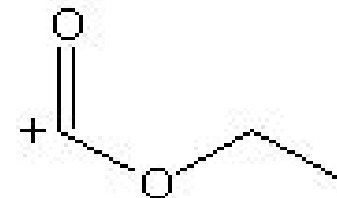
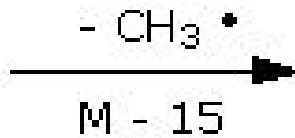
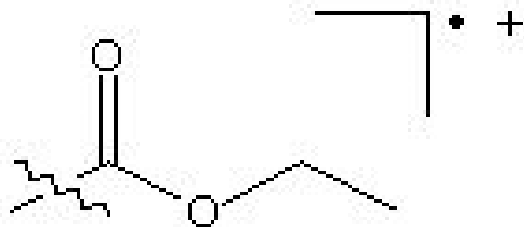


Észterek jellemző fragmentációi

1. α -hasadás



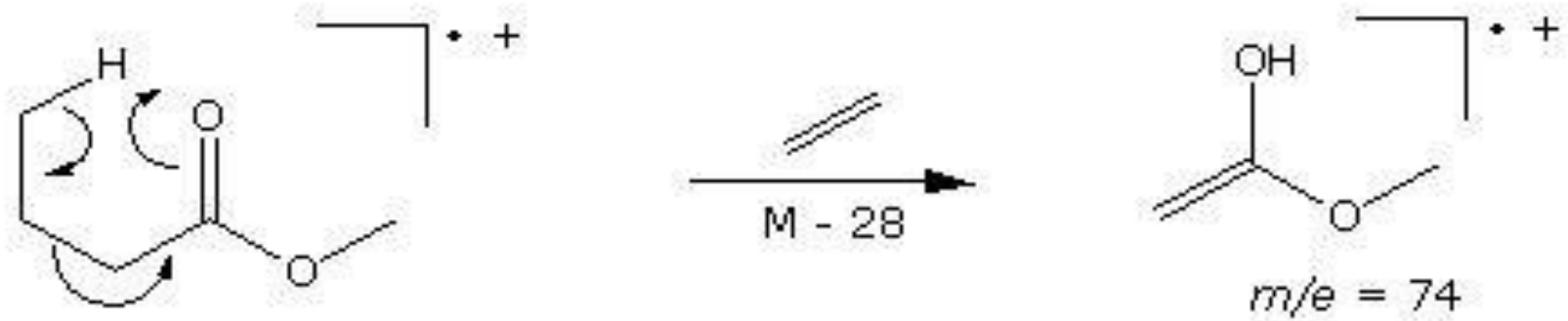
$m/e = 43$



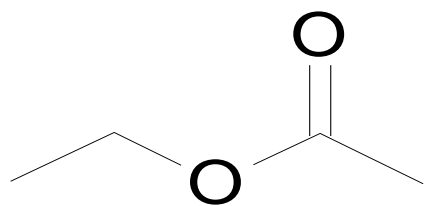
$m/e = 73$

Észterek jellemző fragmentációi

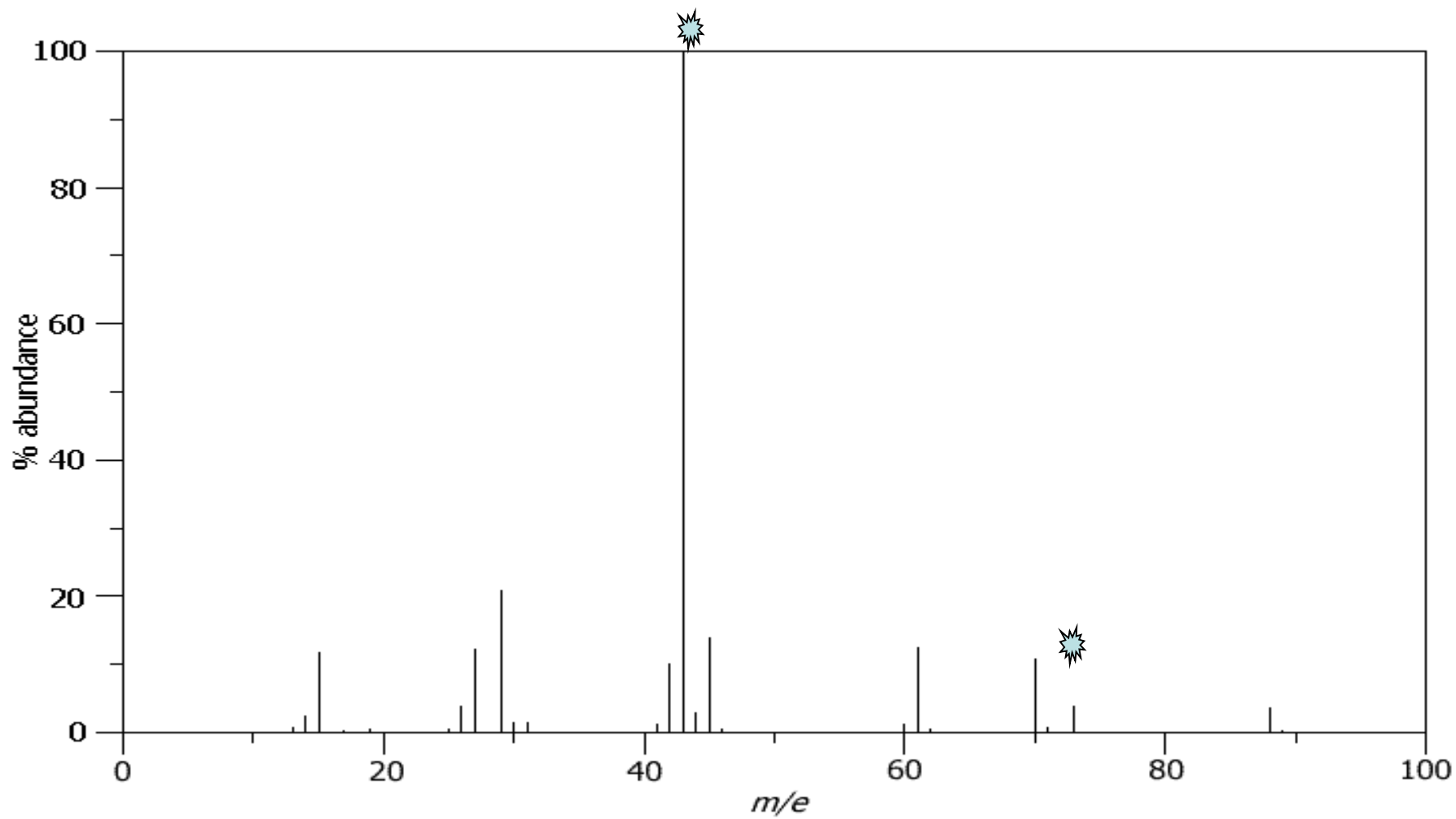
2. McLafferty átrendeződés



Etilén, szubsztituált etilén vesztes

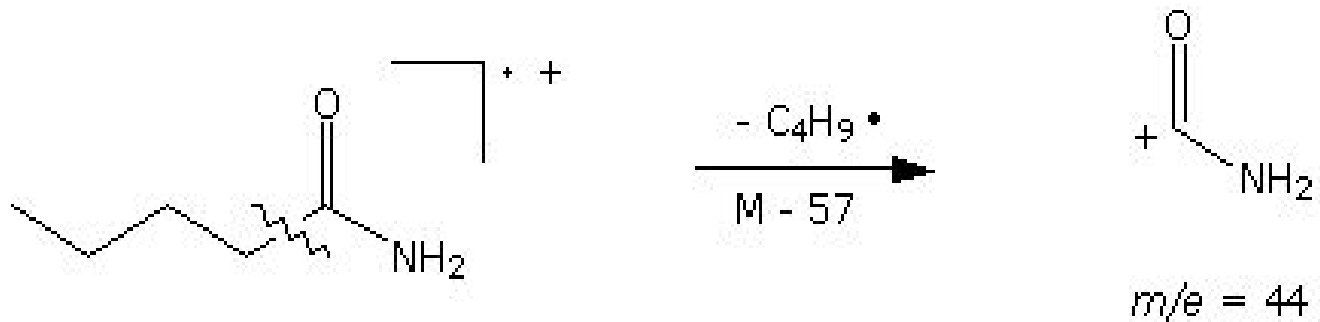
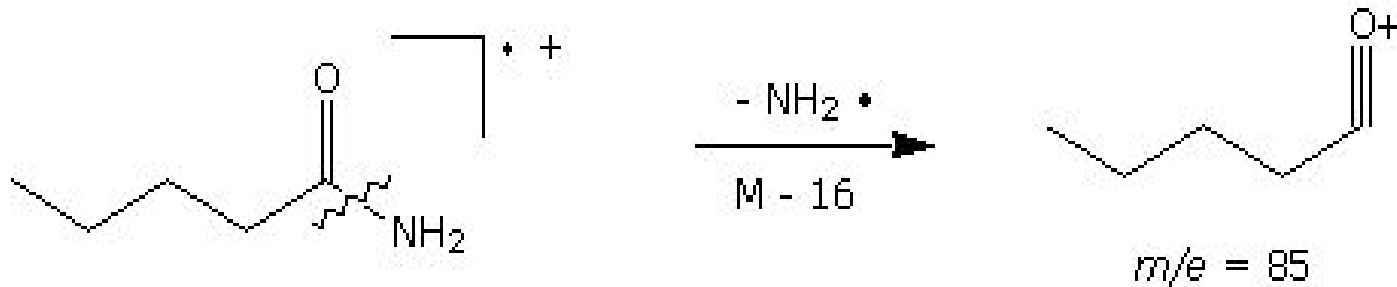


m/z 74, 73, 43



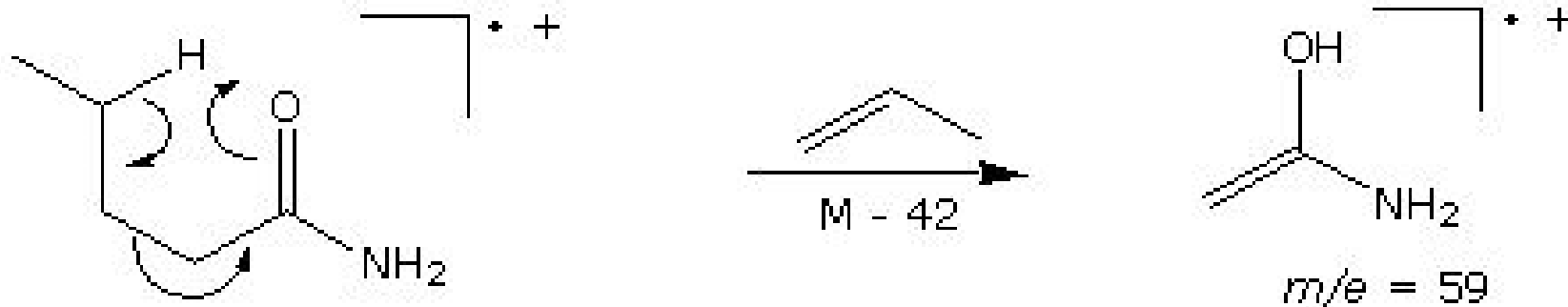
Amidok jellemző fragmentációi

1. α -hasadás

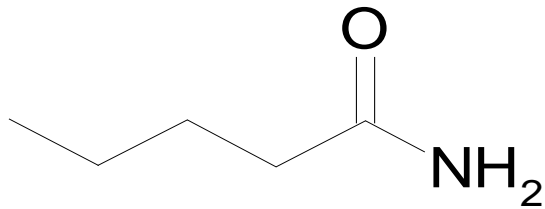


Amidok jellemző fragmentációi

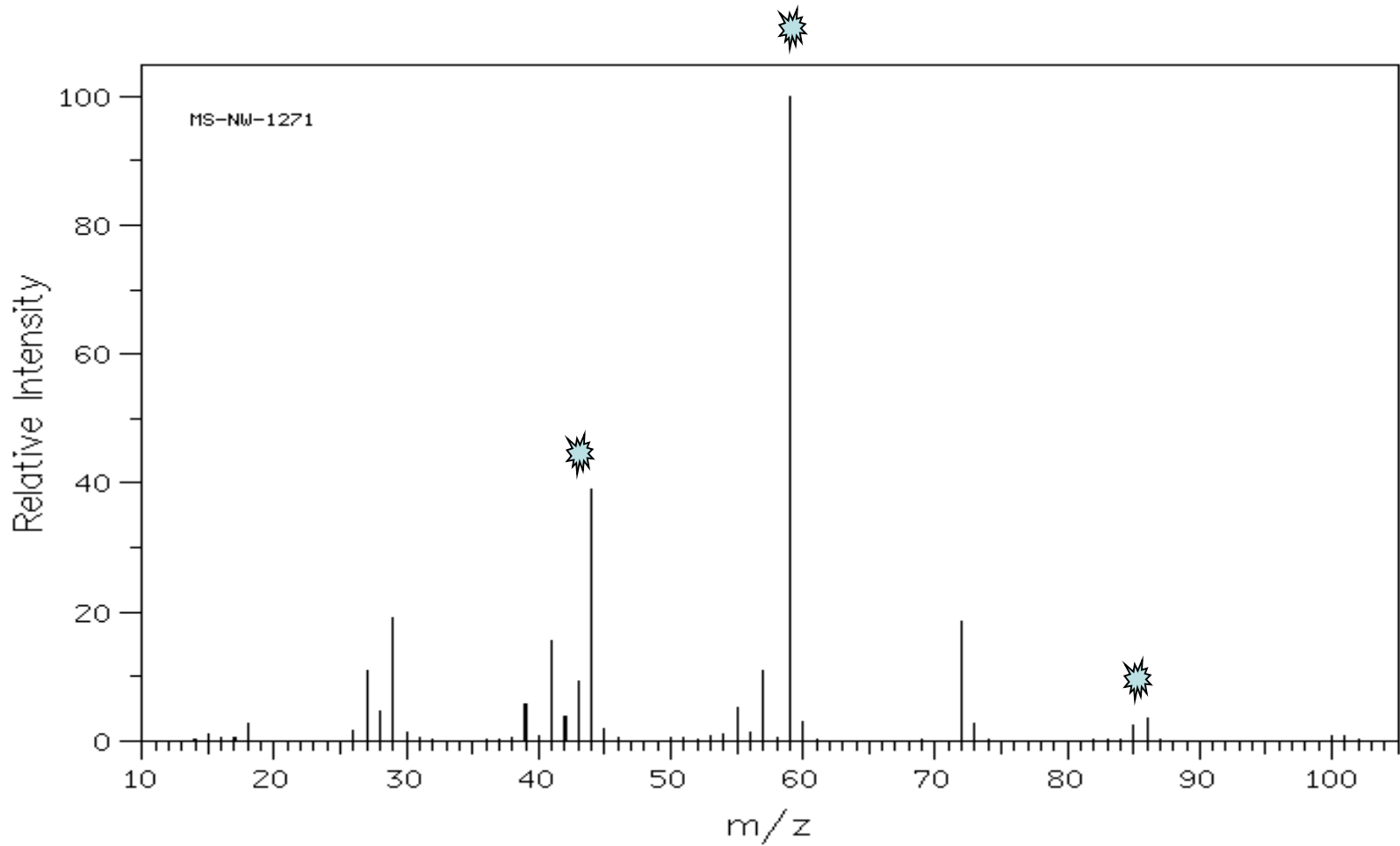
2. McLafferty átrendeződés



Etilén, szubsztituált etilén vesztes



m/z 85, 59, 44



Nitrovegyületek jellemző tömegspektruma

NO⁺(m/z=30), NO₂⁺ (m/z=46) ionok jelenléte

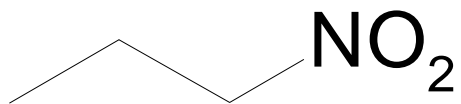
Halogénvegyületek jellemző tömegspektruma

M⁺, M+2⁺: jellegzetes arányok

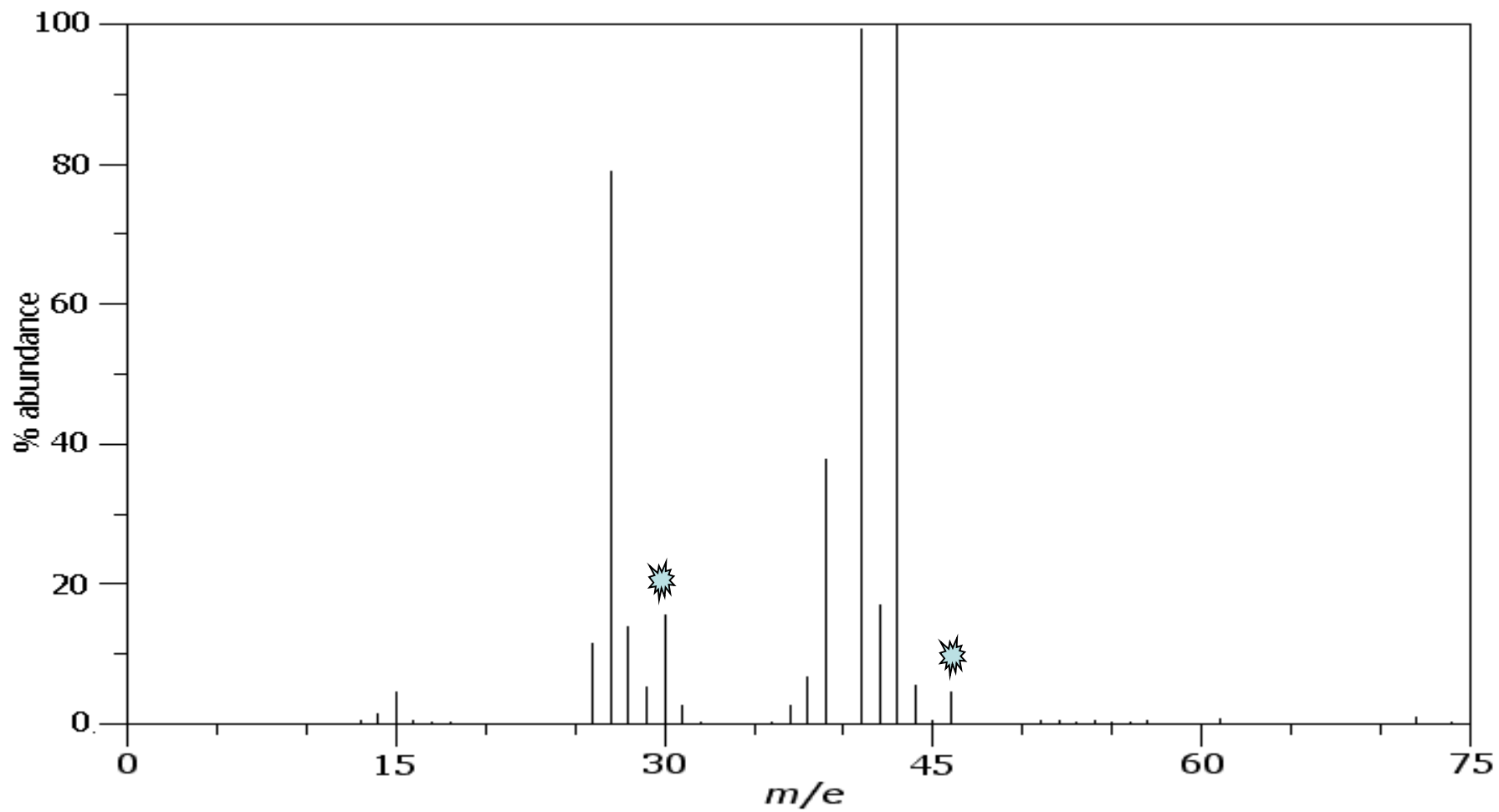
Cl, HCl vesztes

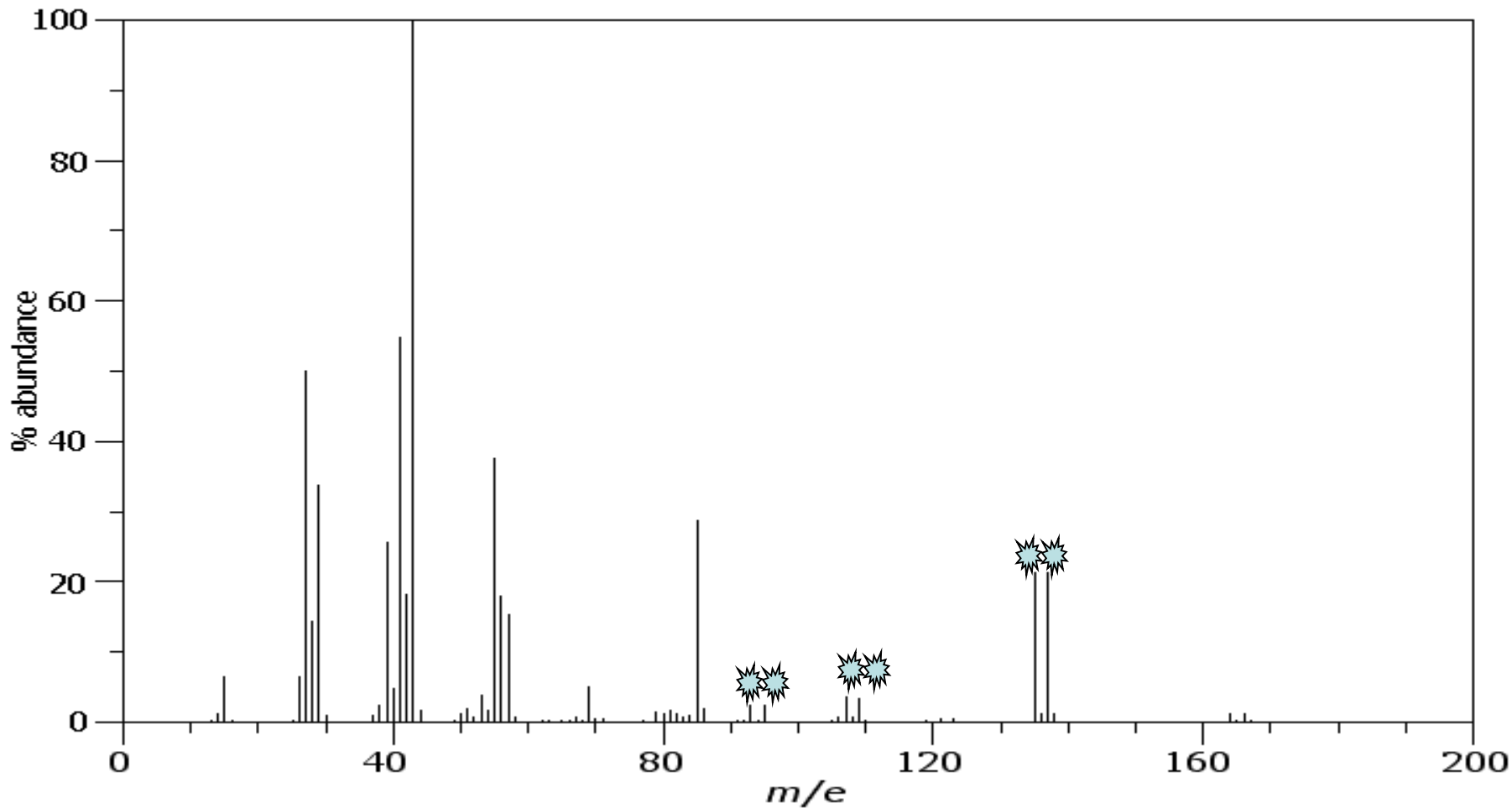
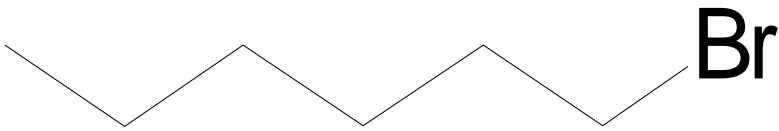
Br, HBr vesztes

I⁺ (m/z 127) jelenléte



m/z 46,30





SWOT analízis

Előnyök

- nagy érzékenység (10^{-15} g)
- gyorsaság (10 spektrum/s)
- hatékonyság (egyszerű, gyors mintaelőkészítés)
- könnyű kapcsolhatóság elválasztás-technikai rendszerekkel
- szerkezeti és mennyiségi információt is szolgáltat

Hátrányok

- drága műszerek (ca 100 000 Euro)
- a készülék működtetése is bonyolult és drága
- nehezen megszerezhető szerkezeti információ (bonyolult spektrumértékelhetőség, izomerek nehezen, vagy egyáltalában nem különböztethetőek meg).

SWOT analízis

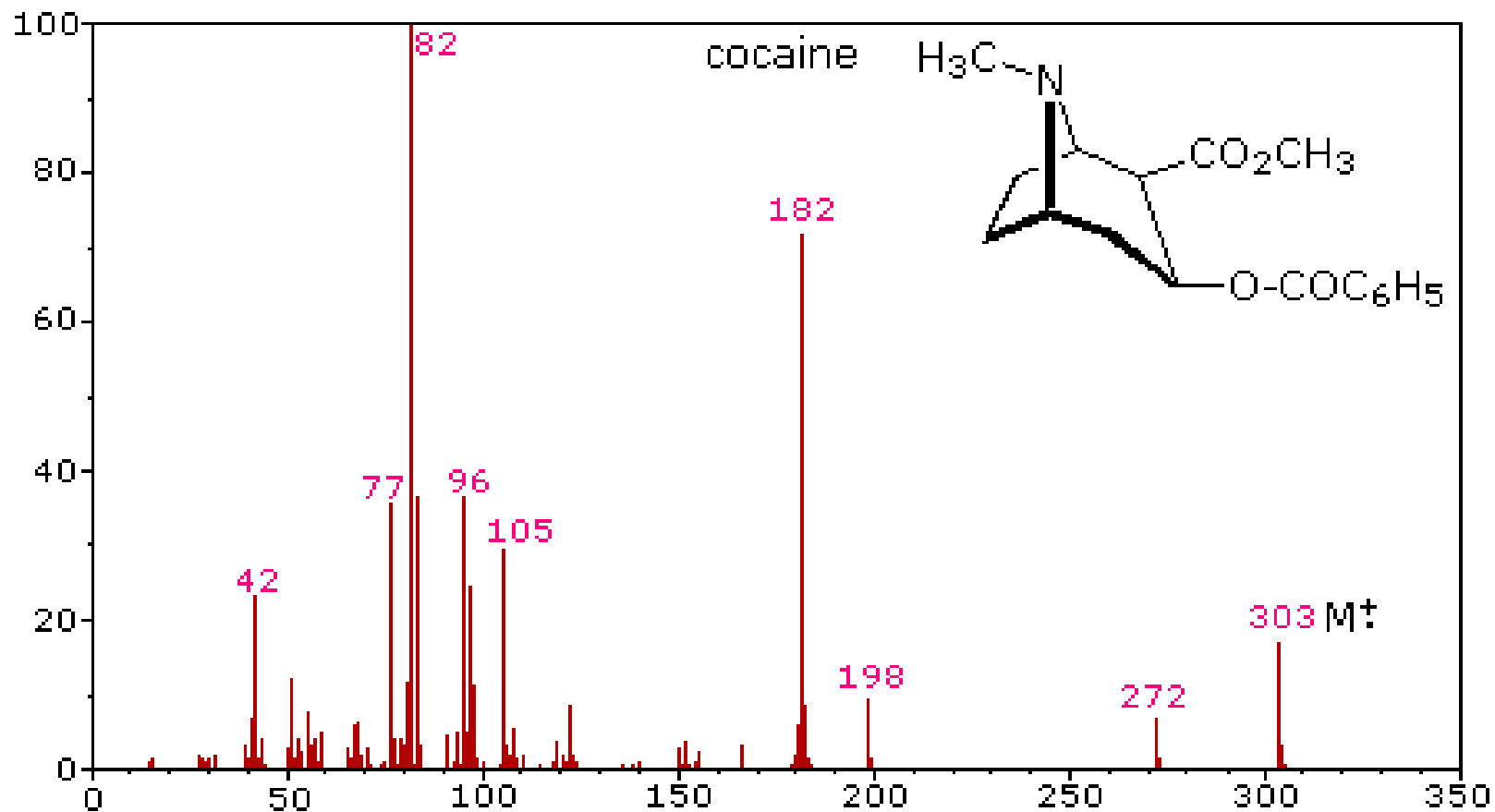
Lehetőségek

- könnyű azonosítás, ha a vegyület ismert (adatbázisok)
- nagy molekulatömegig vizsgálható minták (proteomika)
- széleskörű analitikai alkalmazási terület (gázanalízis, úrkutatás, felületvizsgálat, orvosi diagnosztika, stb)
- könnyű kapcsolhatóság elválasztás-technikai rendszerekkel
- szerkezeti és mennyiségi információt is szolgáltat

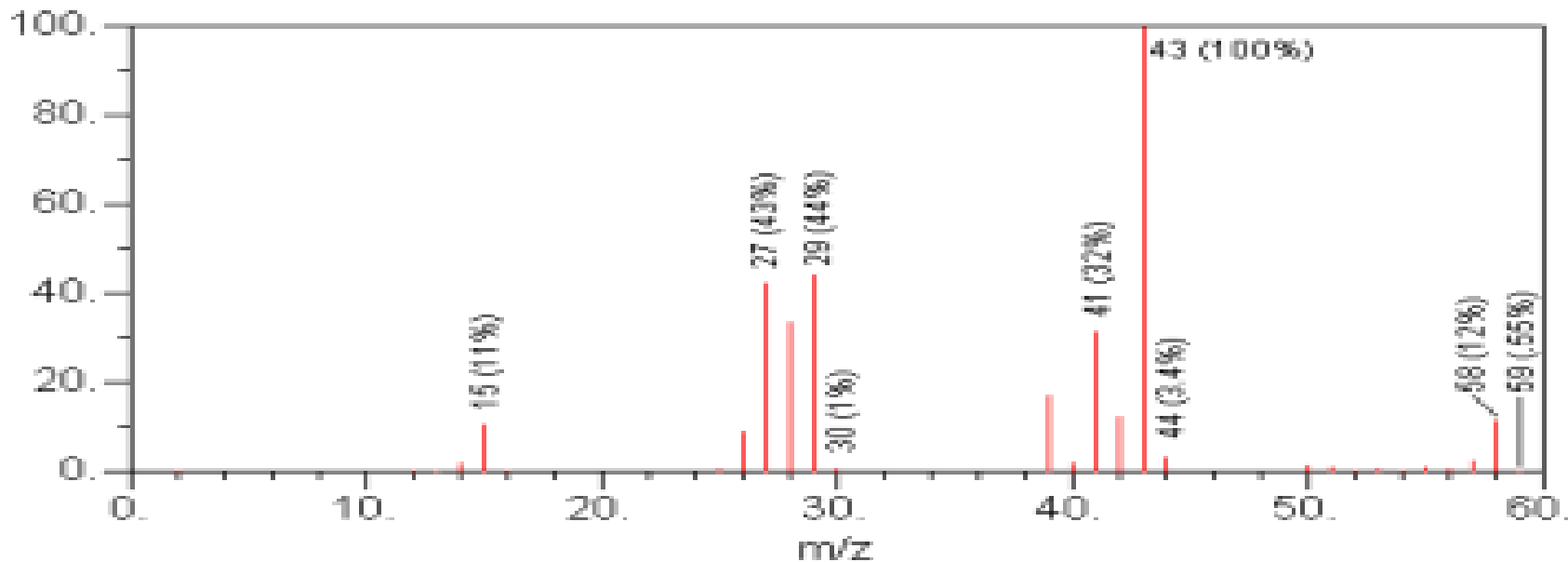
Veszélyek

- nem minden anyag detektálható
- mennyiségi analízis: arányos a koncentrációval, de az érzékenység több nagyságrendben is különbözhet
- kapcsolt technikák bajai: ami jó az elválasztás paramétereinek javítására, sokszor nem előnyös az MS szempontjából (és fordítva); Példa: érzékenység a pufferekre

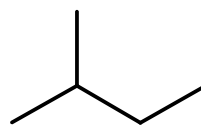
Keresés adatbázisokban: a leggyakrabban keresett spektrumok



MASS SPECTRUM



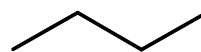
2-metil-bután



C_5H_{12}

72

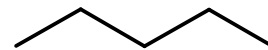
n-bután



C_4H_{10}

58

n-pentán



C_5H_{12}

72

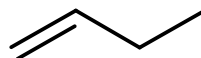
ciklobután



C_4H_8

56

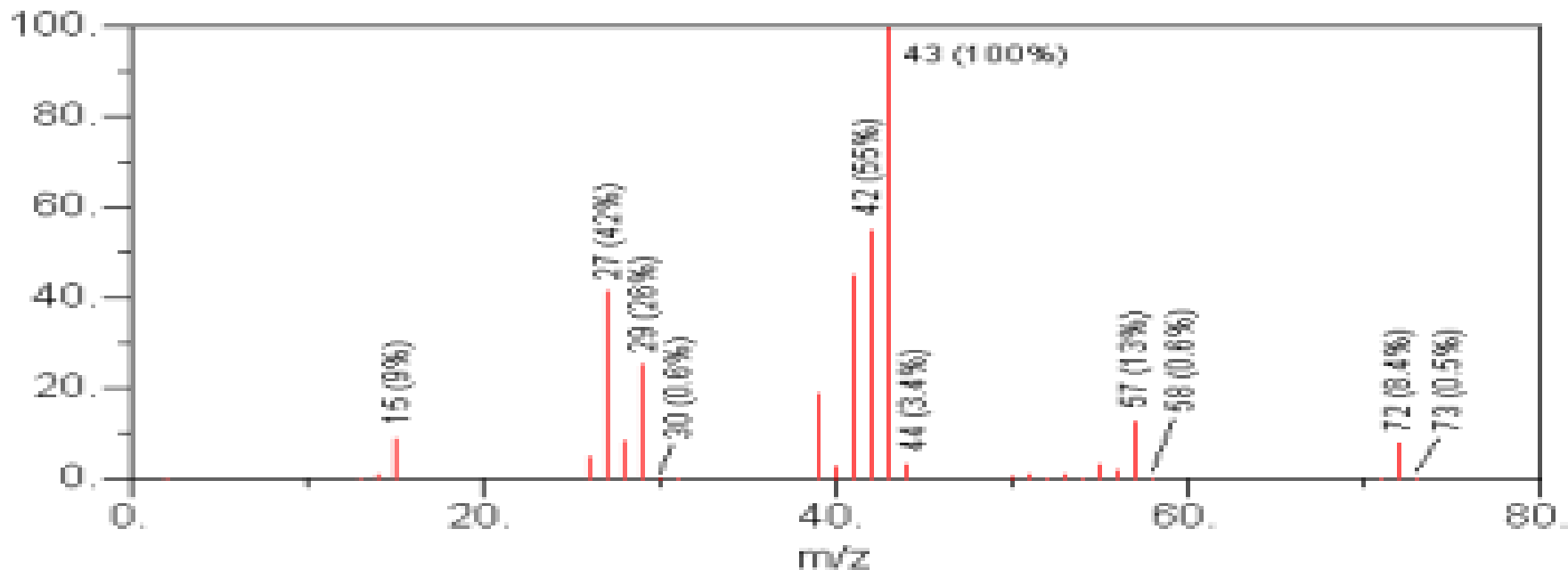
1-butén



C_4H_8

56

MASS SPECTRUM



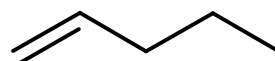
n-hexán



C_6H_{14}

86

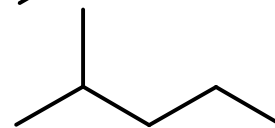
1-pentén



C_5H_{10}

70

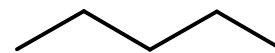
2-metil-pentán



C_6H_{14}

86

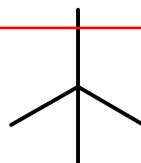
n-pentán



C_5H_{12}

72

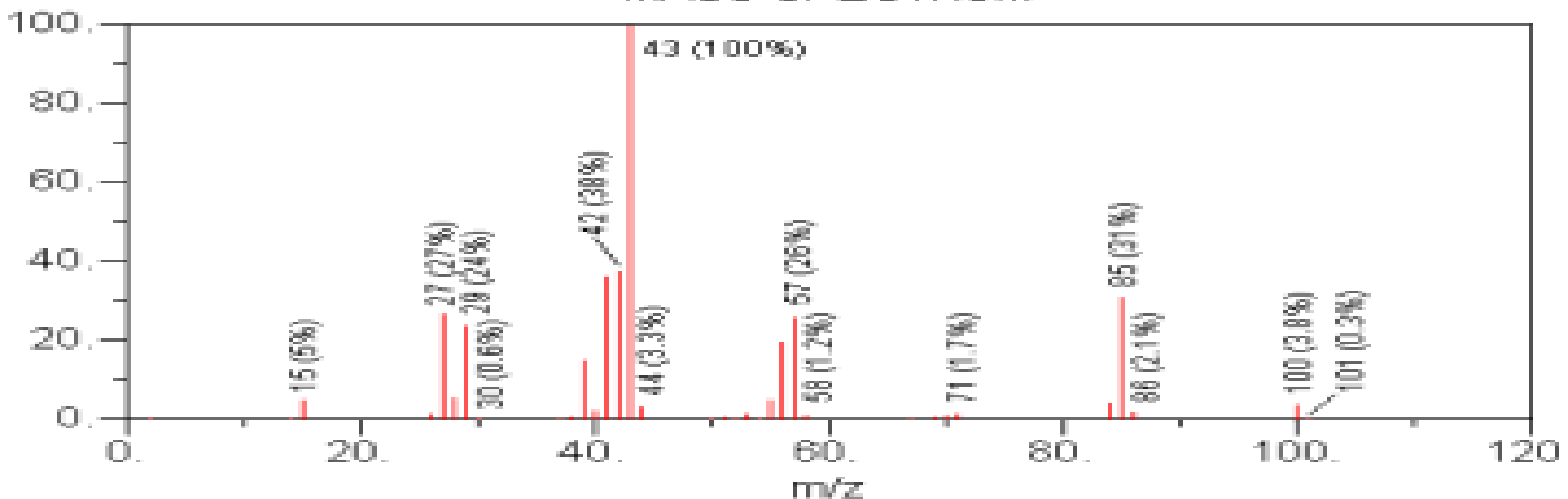
2,2-dimetil-propán



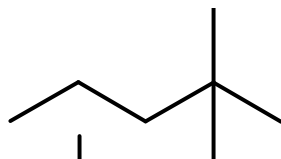
C_5H_{12}

72

MASS SPECTRUM



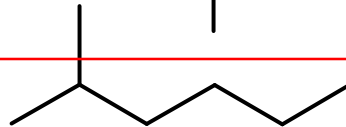
2,2-dimetil-pentán



C_7H_{16}

100

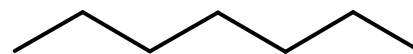
2-metil-hexán



C_7H_{16}

100

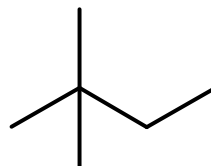
n-heptán



C_7H_{16}

100

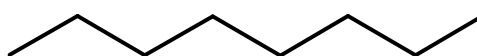
2,2-dimetil-bután



C_6H_{14}

86

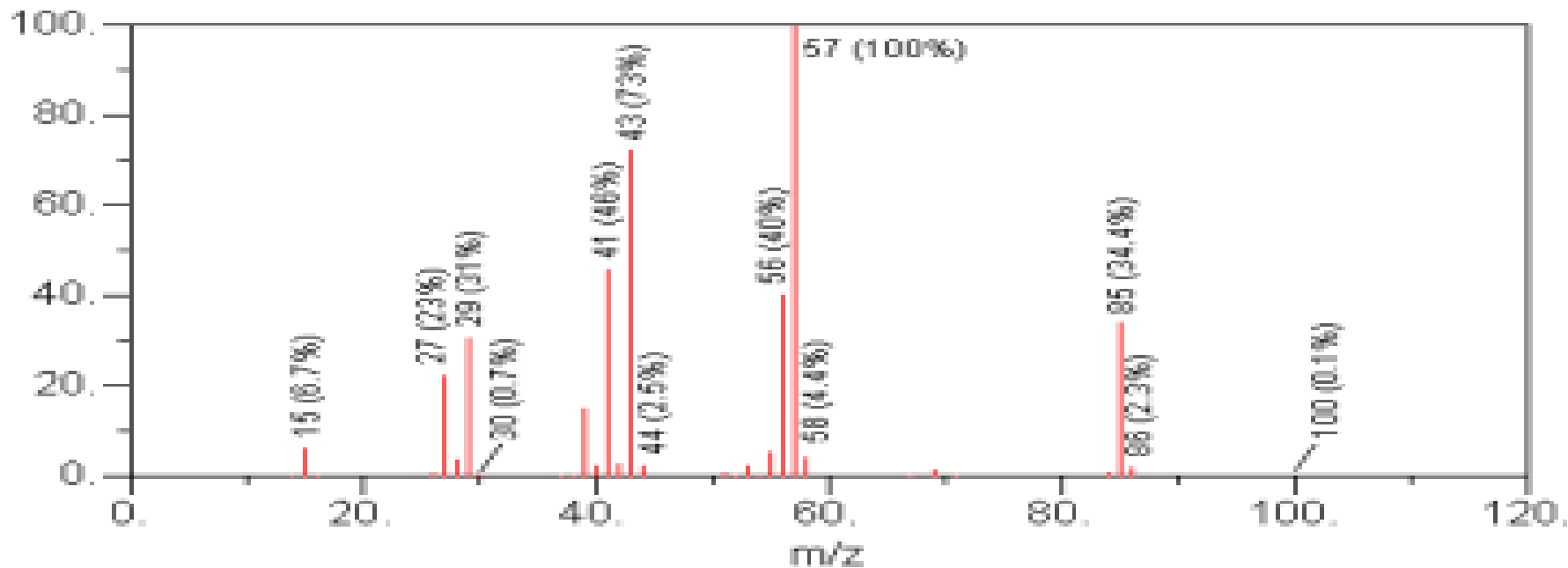
n-oktán



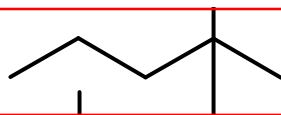
C_8H_{18}

114

MASS SPECTRUM



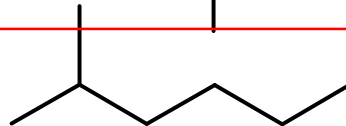
2,2-dimetil-pentán



C_7H_{16}

100

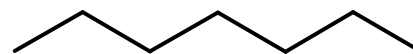
2-metil-hexán



C_7H_{16}

100

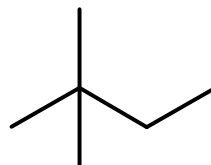
n-heptán



C_7H_{16}

100

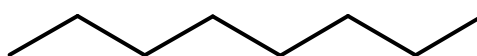
2,2-dimetil-bután



C_6H_{14}

86

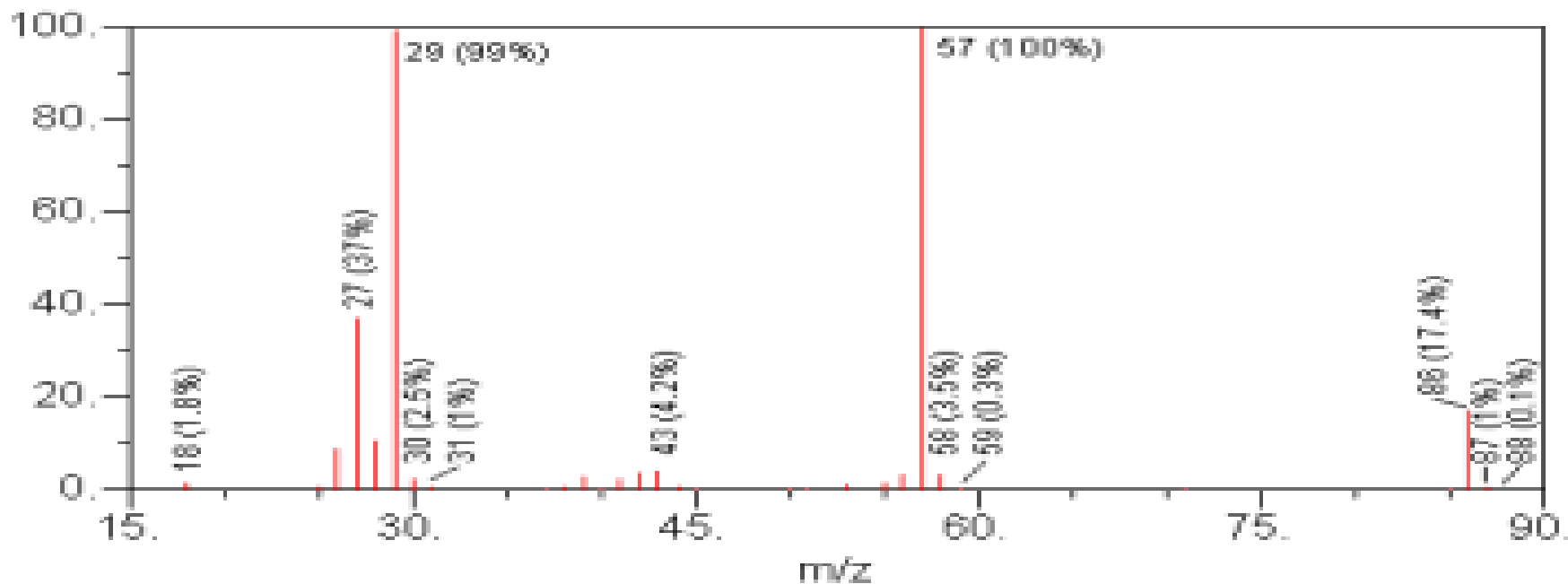
n-oktán



C_8H_{18}

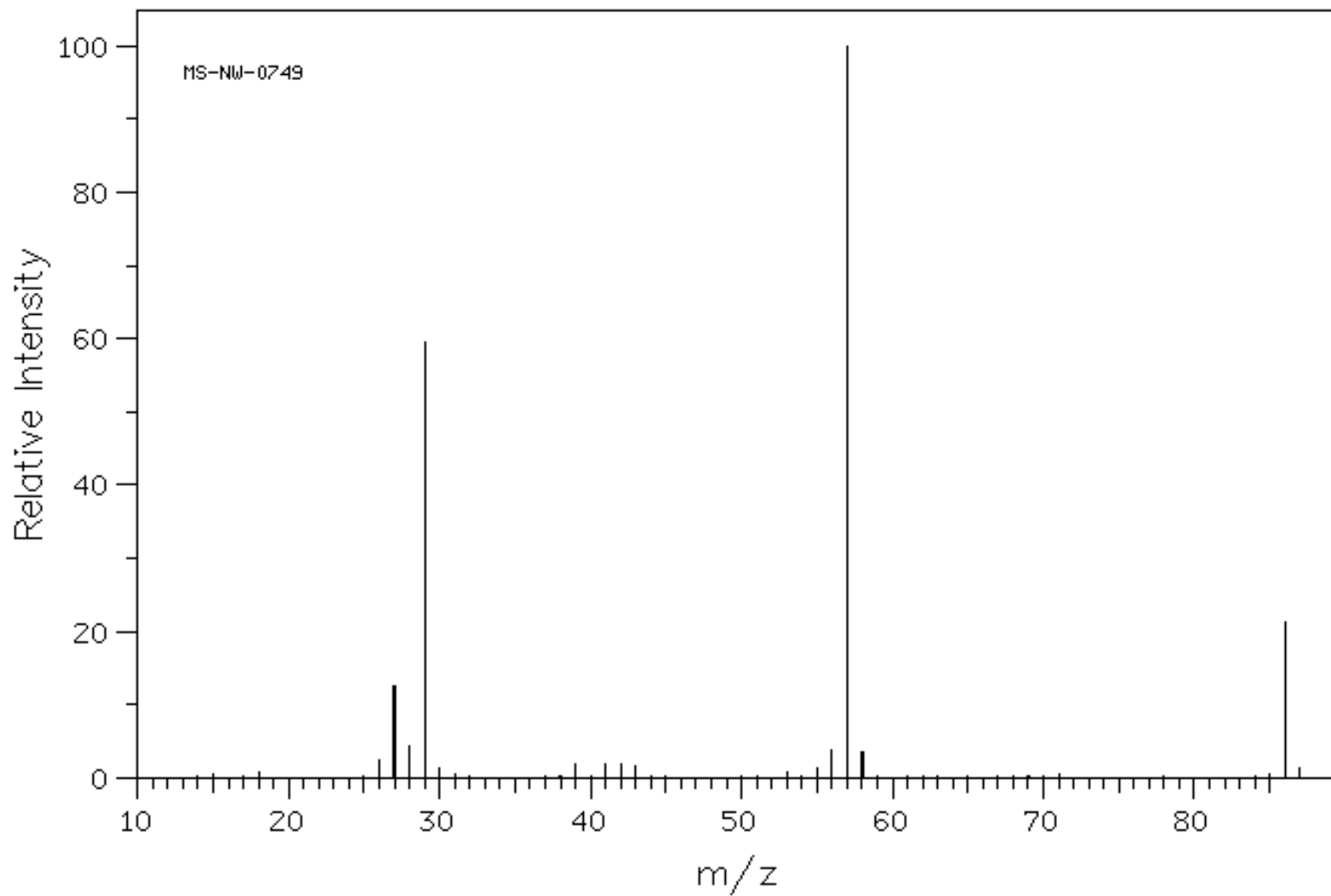
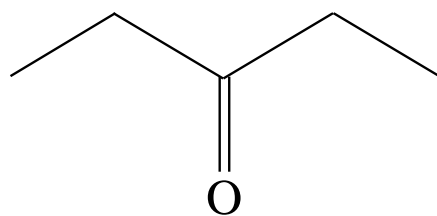
114

MASS SPECTRUM

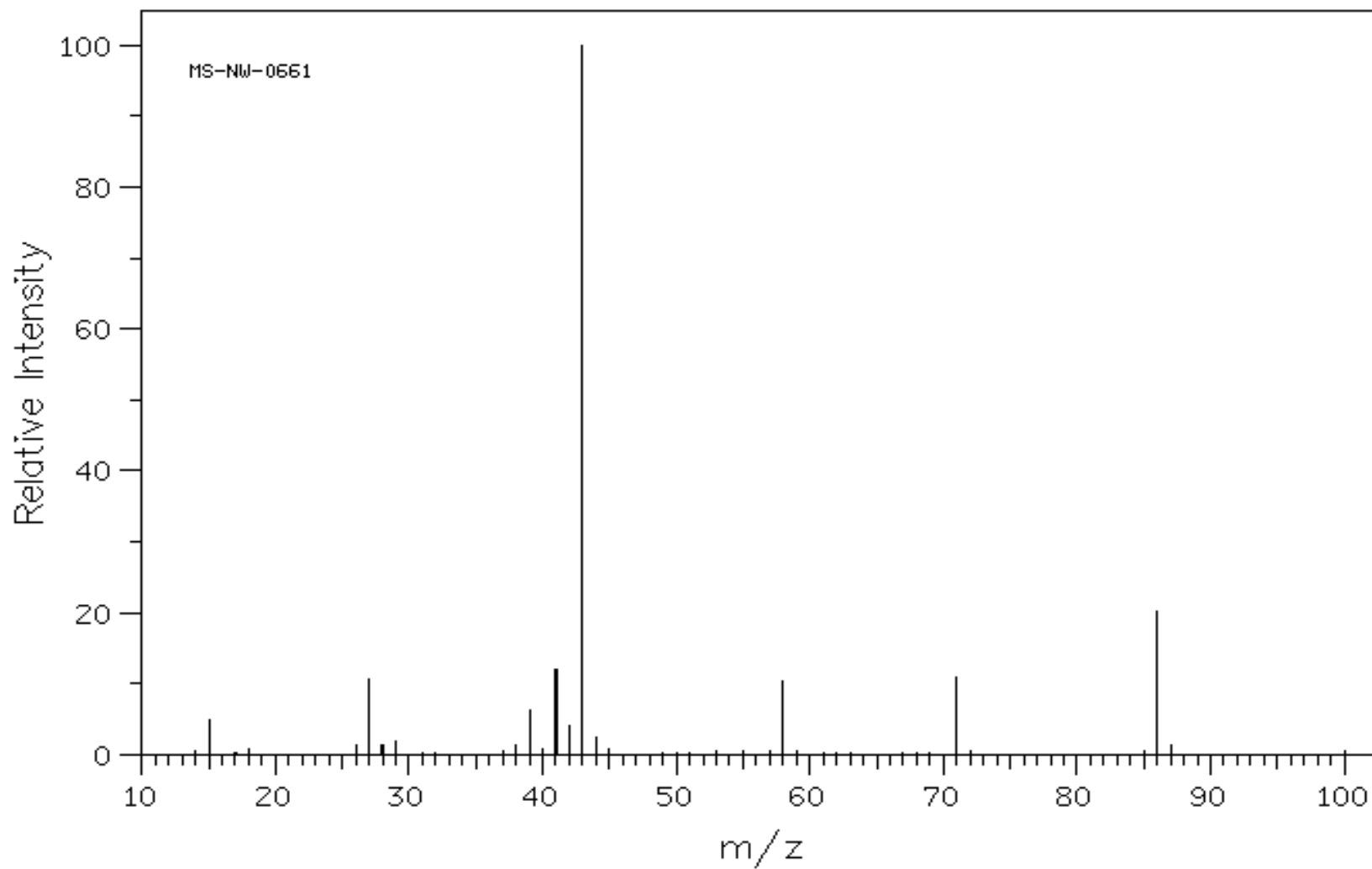
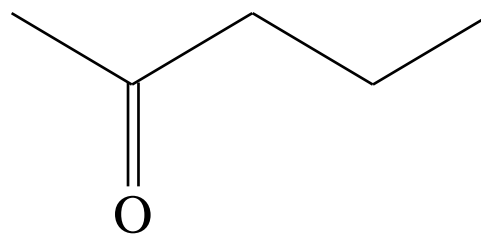


4-heptanon		$C_7H_{14}O$	100
3-metil-2-butanon		$C_5H_{10}O$	86
3-pentanon		$C_5H_{10}O$	86
2-butanon		C_4H_8O	70
2-pentanon		$C_5H_{10}O$	86

3-pentanone

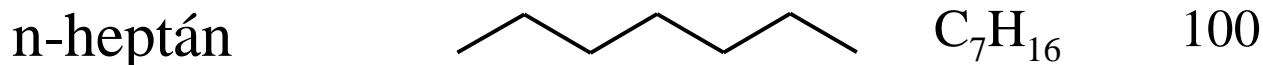
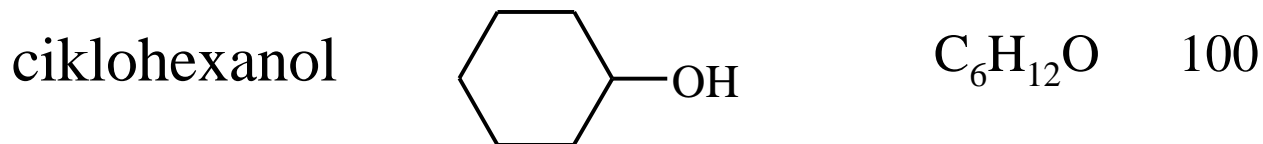
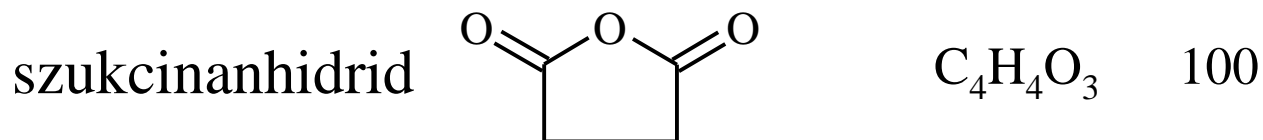
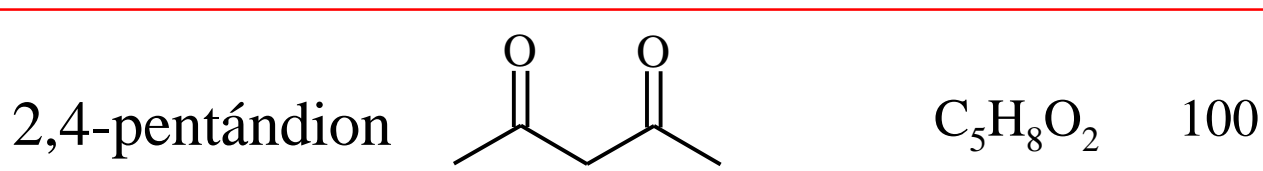


2-pentanon



Válasszon az alábbi szerkezeti lehetőségek közül a fragmentáció ismeretének hiányában!

M^+	100	18.2
	101	1.02
	102	0.084



C-atomszám:

M : (M+1)

m/z 100 : 101

Int : 18.2 : 1.02 = 100 : x

$$x = 5.6$$

C-szám: 5.6 / 1.1 ca 5

O-atomszám

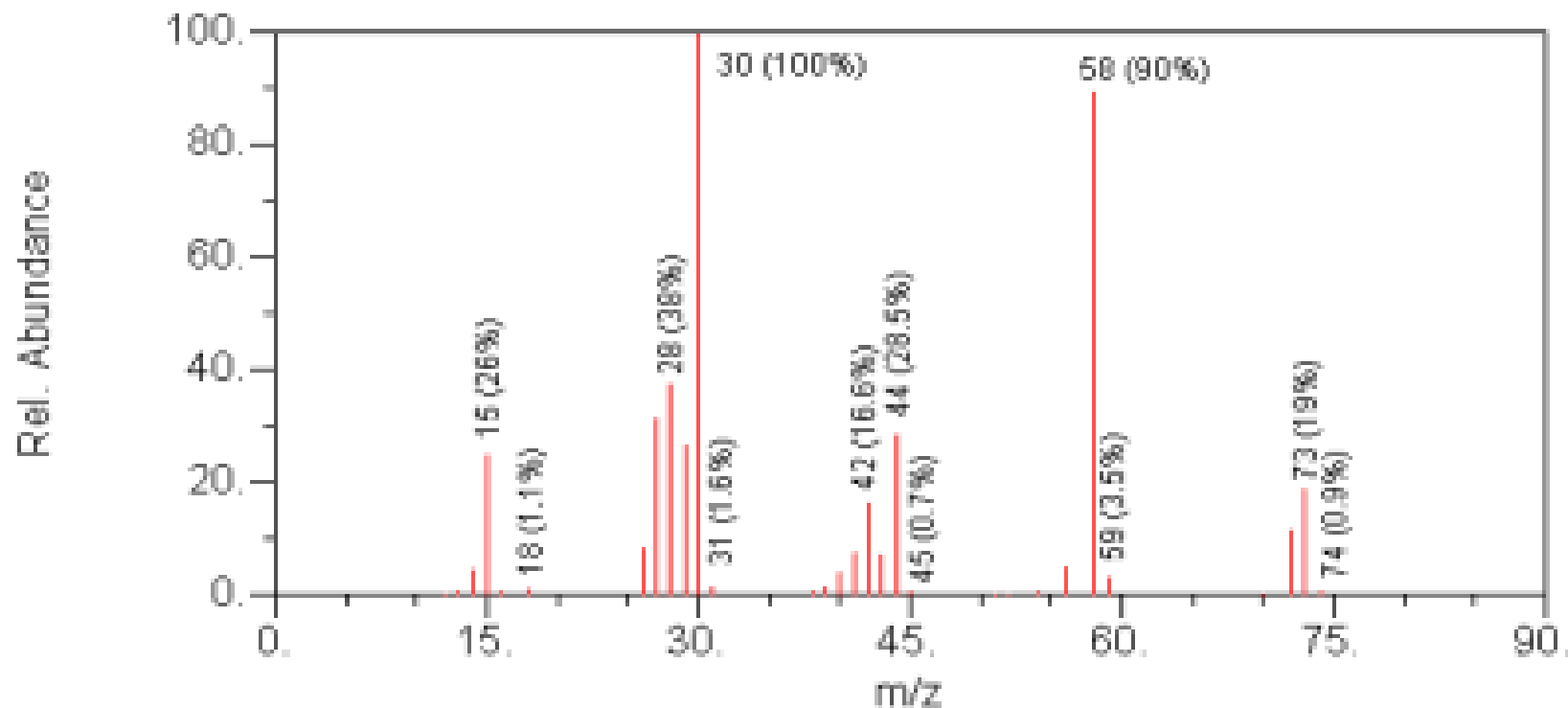
m/z 100 : 102

Int : 18.2 : 0.084 = 100 : x

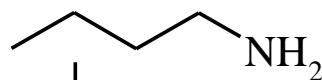
$$x = 0.46$$

O-szám: 0.46 / 0.2 = 2.3 ca 2

MASS SPECTRUM

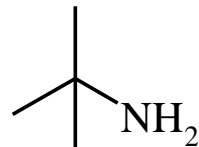


n-butyl-amin



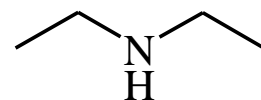
$C_4H_{11}N$ 73

t-butyl-amin



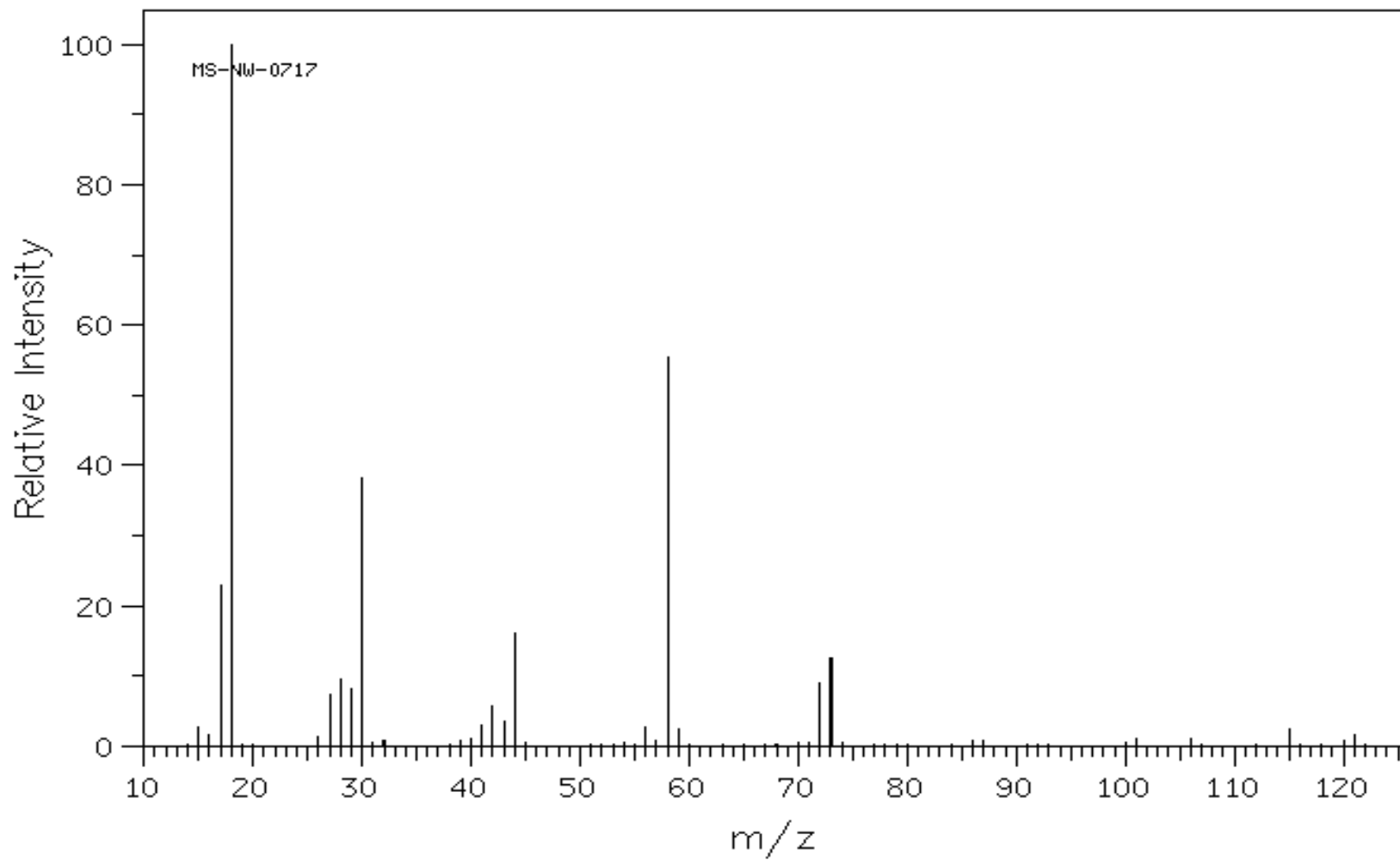
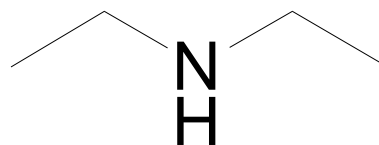
$C_4H_{11}N$ 73

diethyl-amin

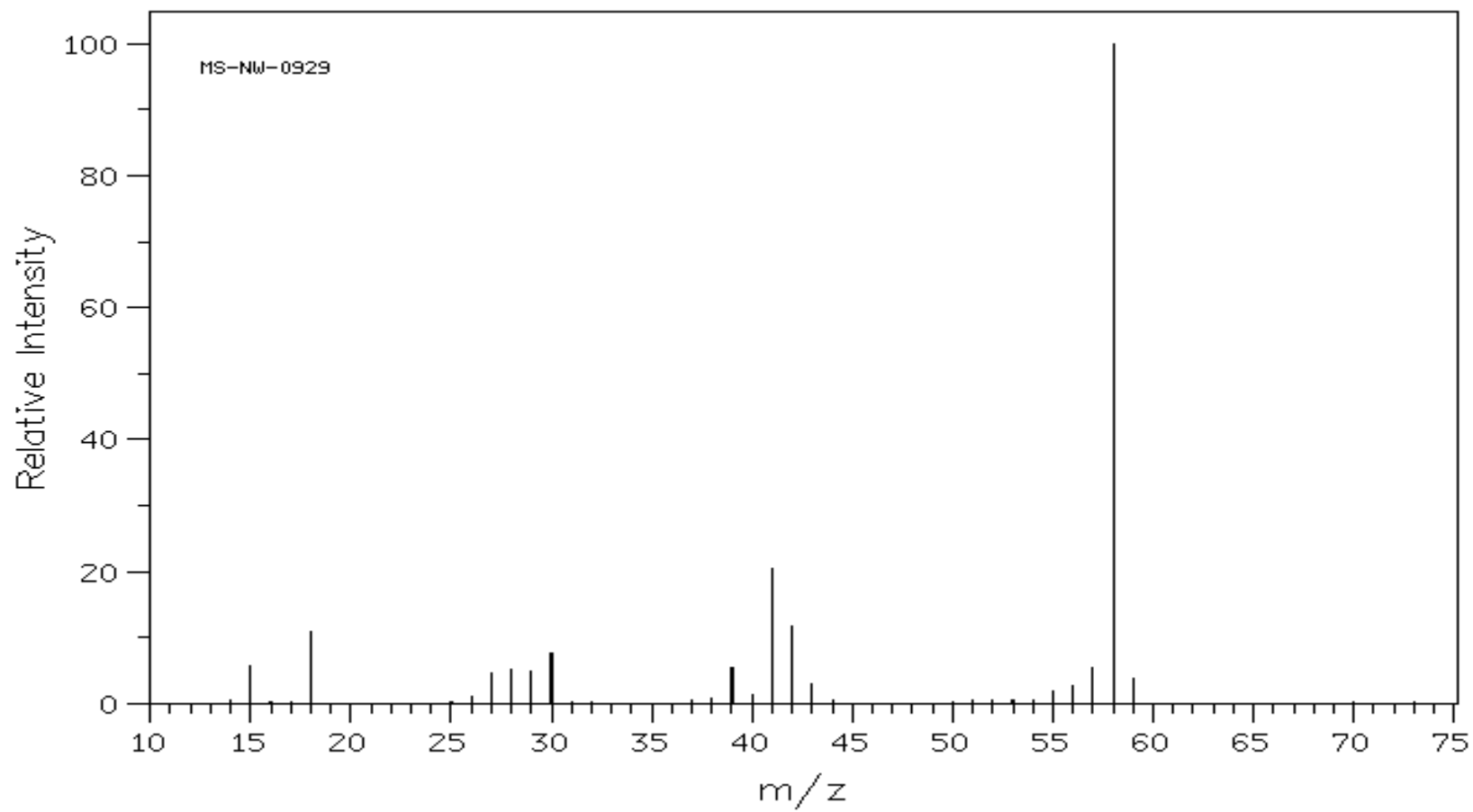
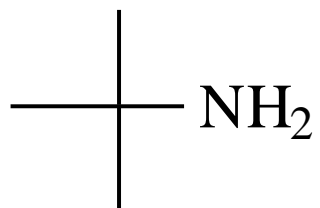


$C_4H_{11}N$ 73

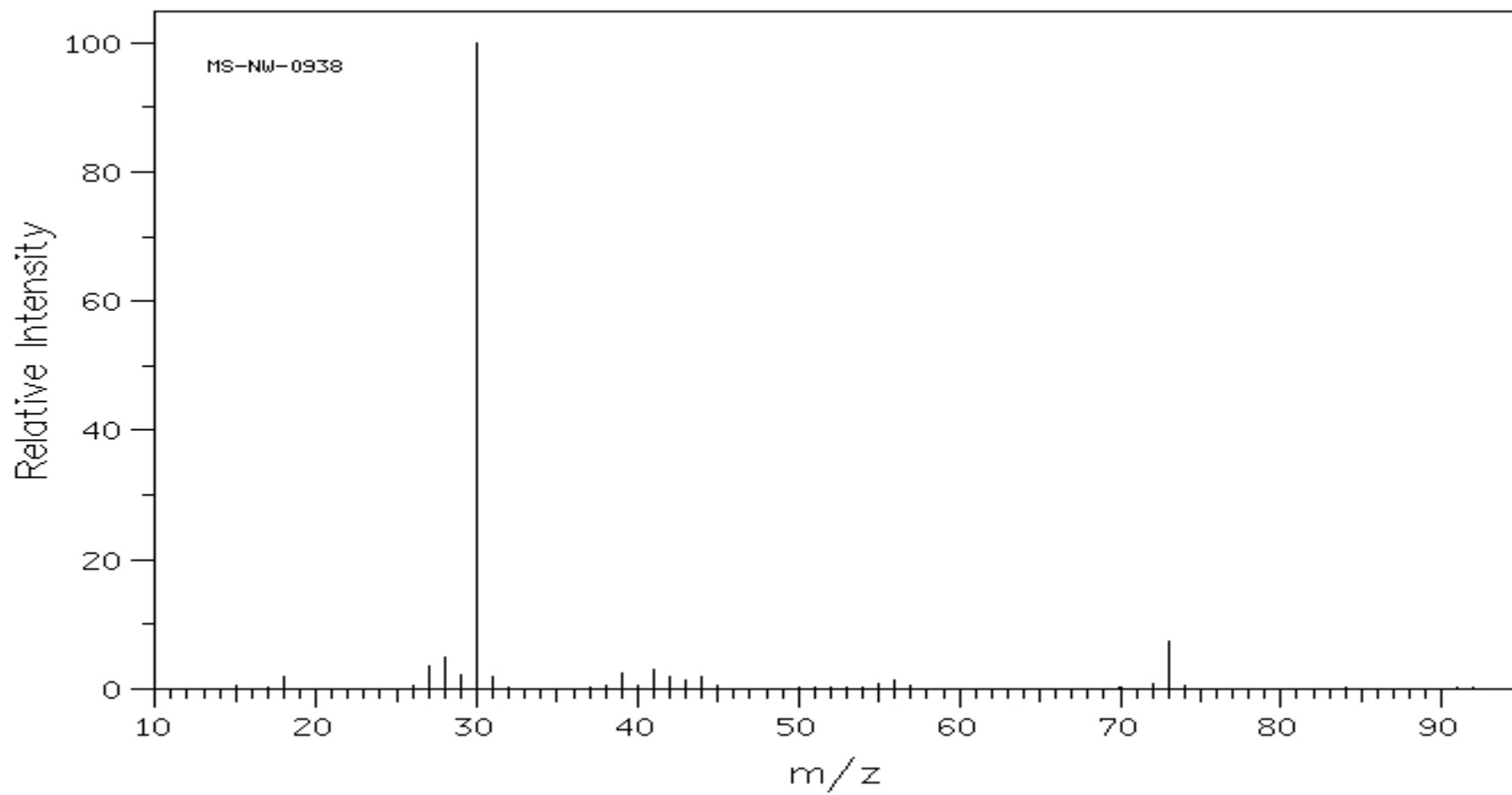
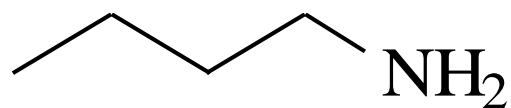
N,N-dietil-amin



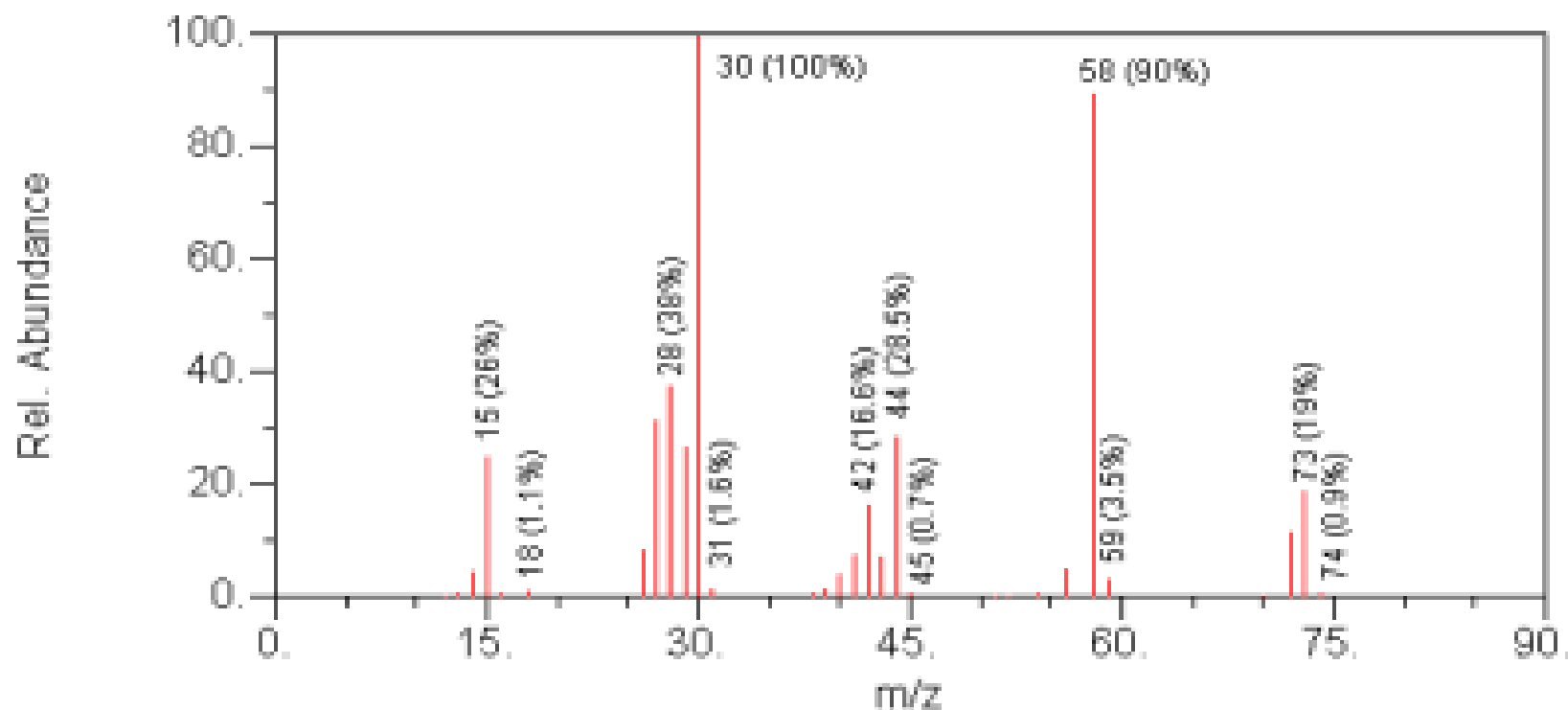
t-butylamin



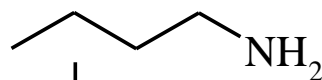
n-butylamin



MASS SPECTRUM

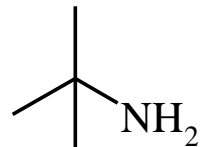


n-butyl-amin



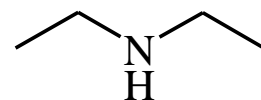
$C_4H_{11}N$ 73

t-butyl-amin



$C_4H_{11}N$ 73

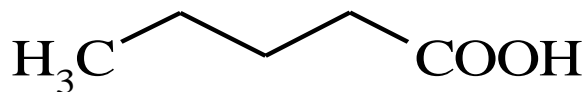
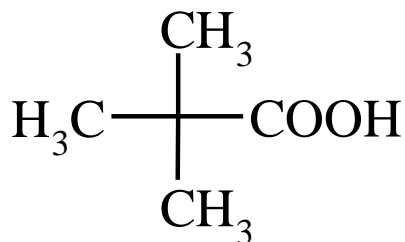
diethyl-amin



$C_4H_{11}N$ 73

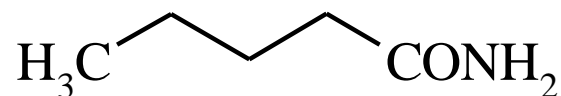
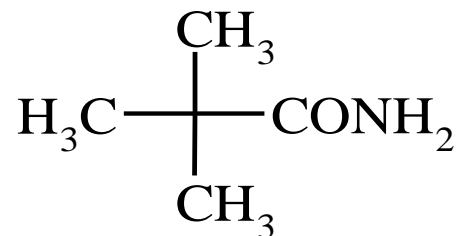
- Rendelje hozzá az A-D szerkezeteket az I-IV tömegspektrumokhoz! Indokolja meg választását! Figyeljen arra, hogy nem mindegyik spektrumon jelenik meg a molekulaion (M^+)!

- **A (pivalinsav)**

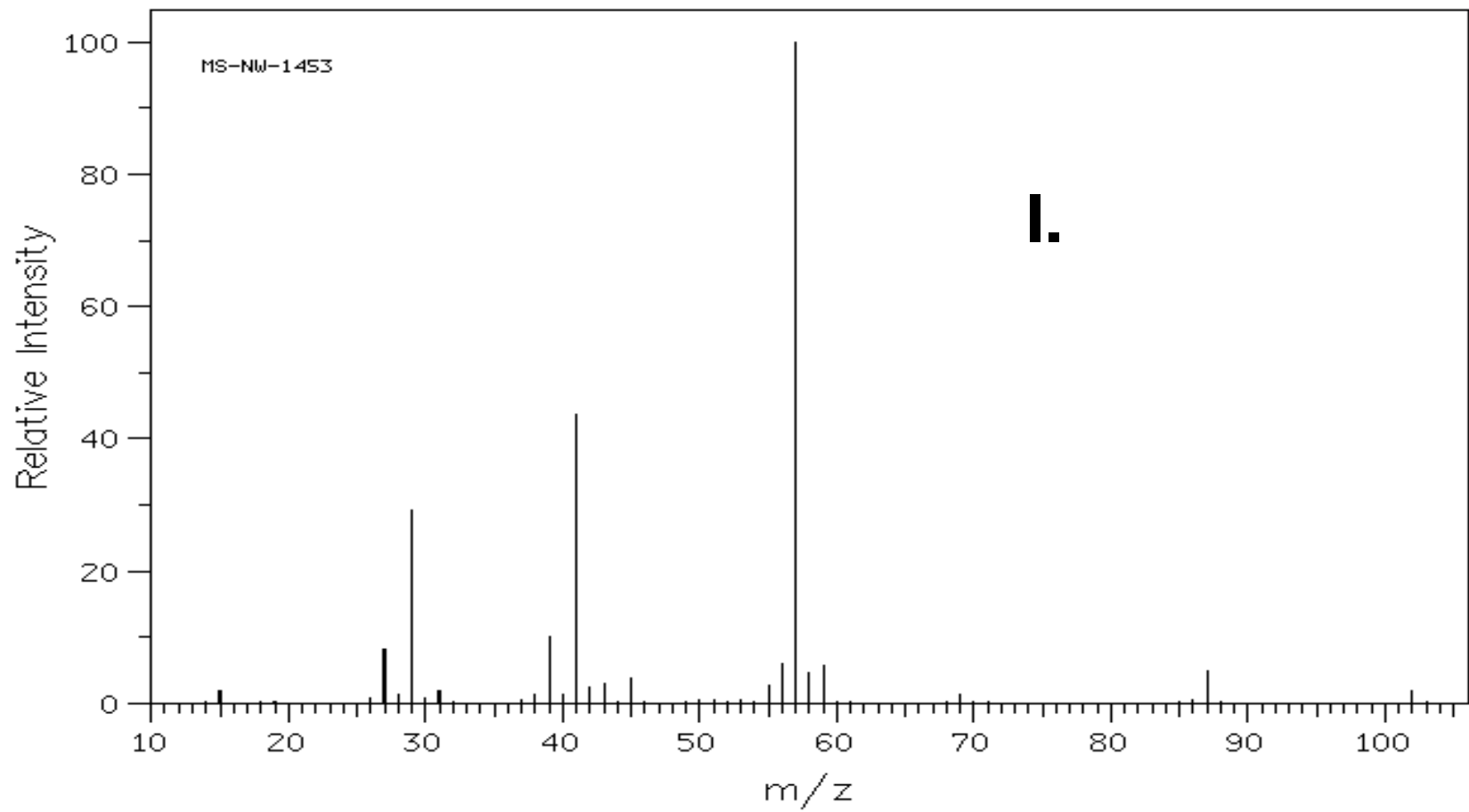


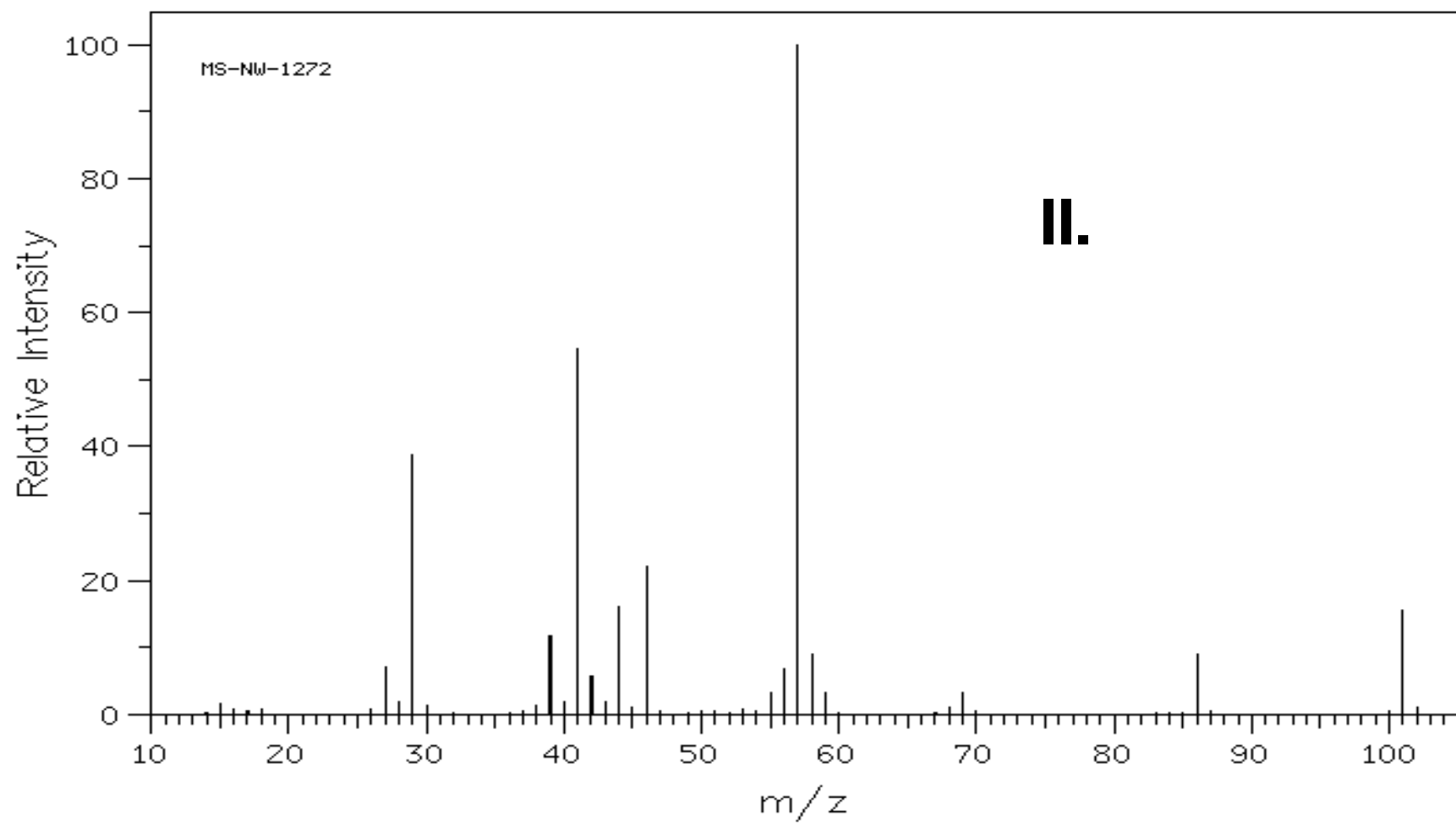
- **C (valeriánsav)**

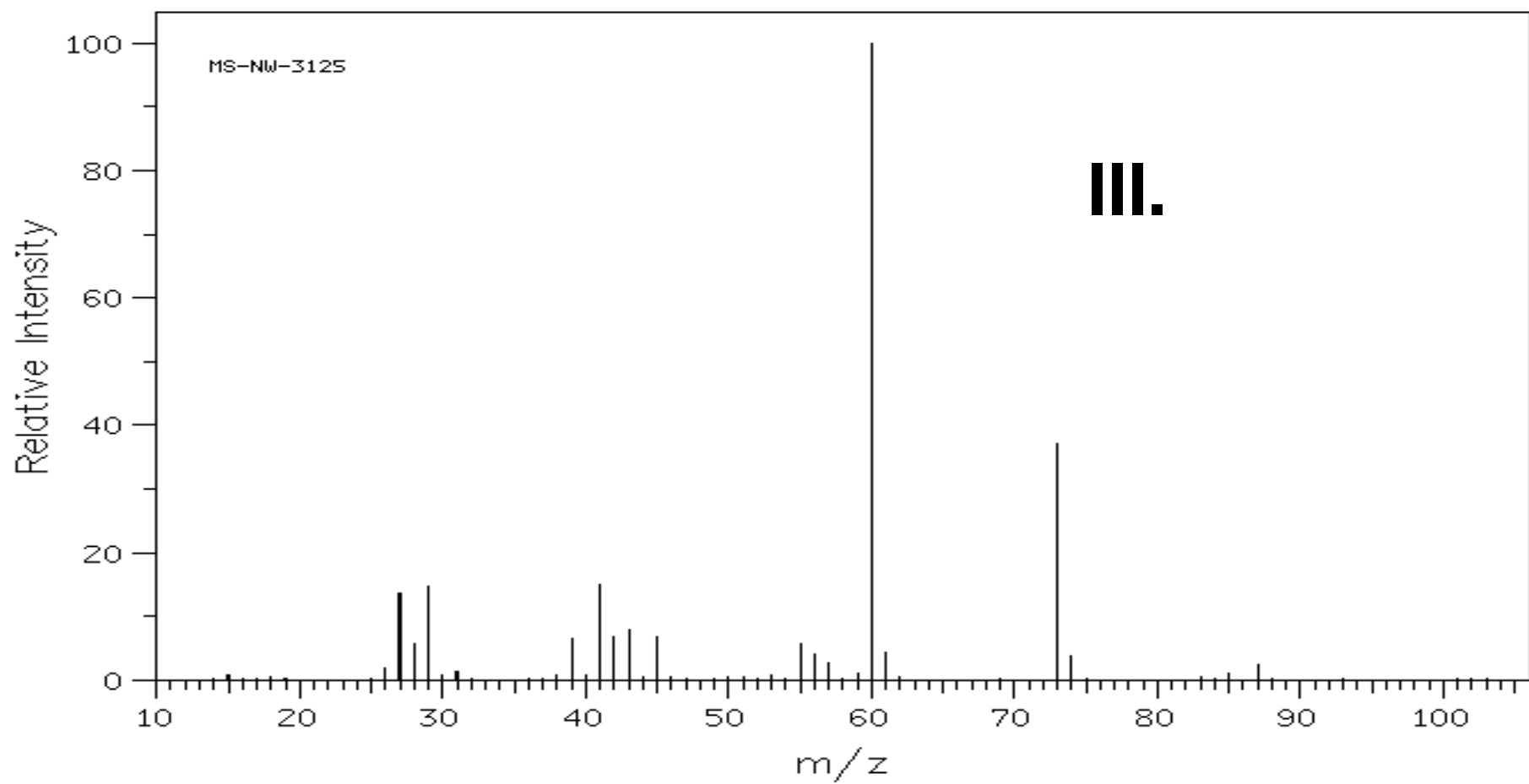
- **B (pivalinamid)**

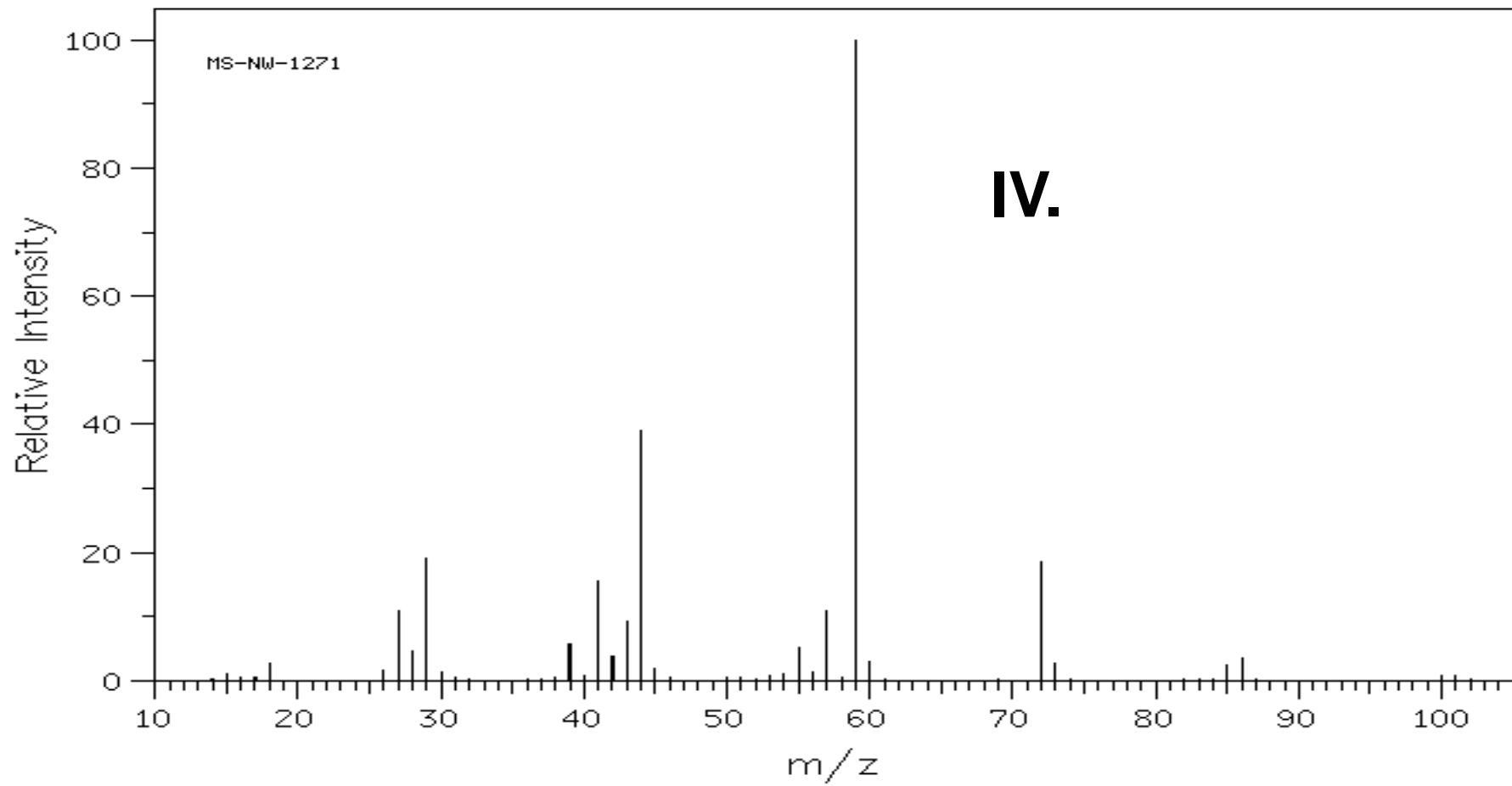


- **D (valeramid)**

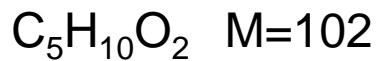
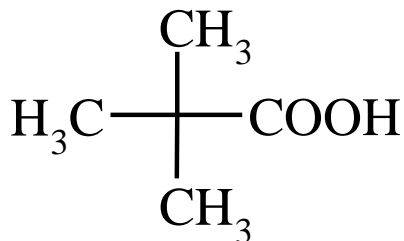
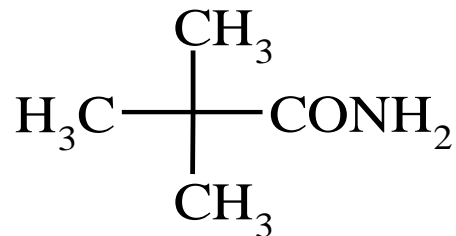
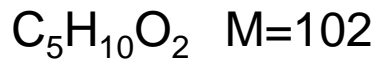
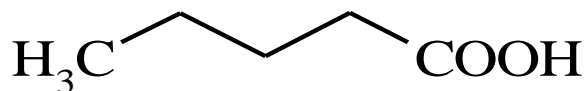
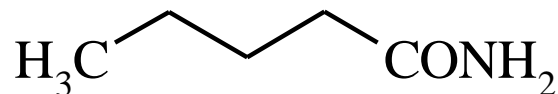








- **A (pivalinsav)**

**B (pivalinamid)****C (valeriánsav)****D (valeramid)**

Intensity

