



University of Zagreb
Faculty of Chemical
Engineering and Technology



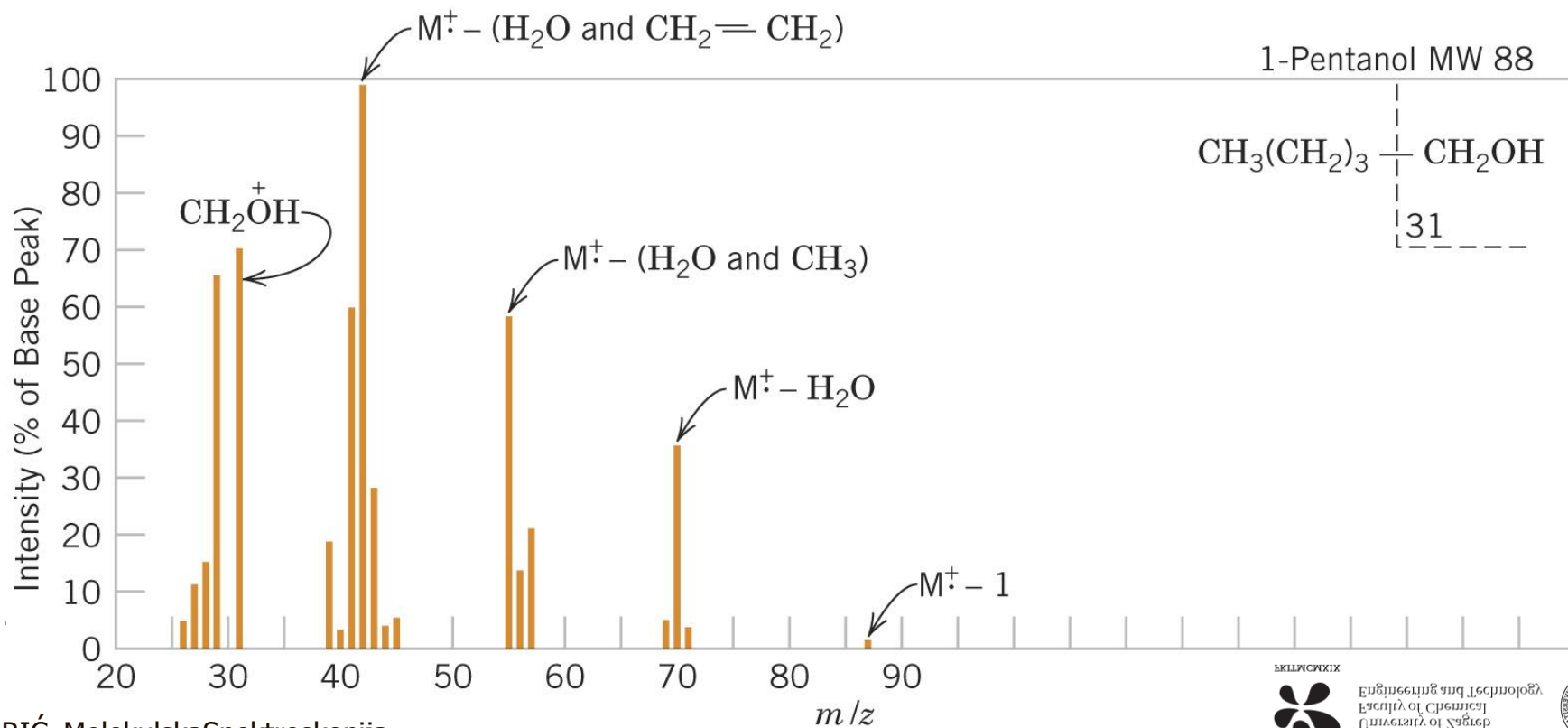
Masena (MS) spektrometrija

Izv. prof. dr. sc. Irena Škorić

IŠKORIĆ_MolekulskaSpektroskopija

■ Uvod u masenu spektrometriju (MS)

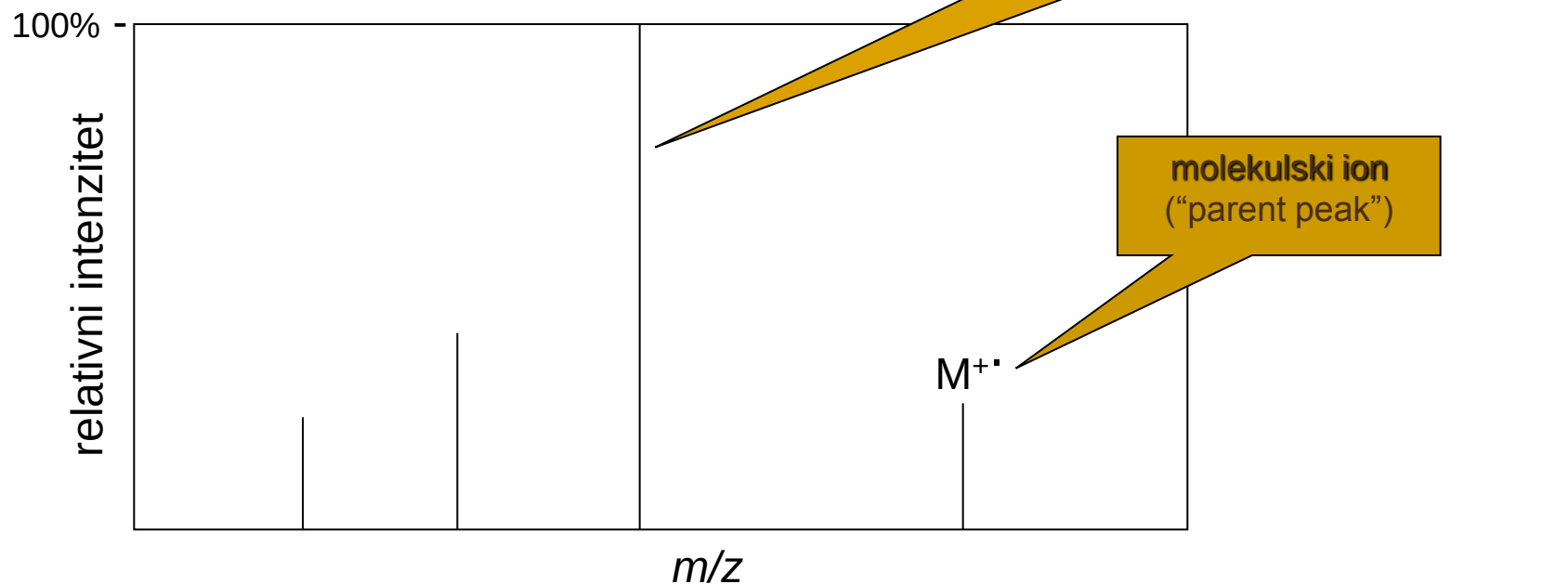
- Maseni spektrometar daje spektar masa koji se temelji na strukturi molekule
- X-os predstavlja mase dobivenih **iona** analiziranog spoja, dok y-os zastupljenost pojedinog **iona**
- Podaci u masenom spektru karakteristični su za strukturu promatrane molekule



■ Maseni spektrometar

- Uobičajen je tzv. ***Electron Impact Mass Spectrometer (EI-MS)***
- Ionizacija (nastajanje iona)
 - Molekula je bombardirana strujom elektrona visoke energije
 - Iz molekule se može tako izbiti jedan elektron, te zaostane pozitivno nabijeni ion s jednim nesparenim elektronom (**radikal-kation, $M^{+\cdot}$**). To je tzv. ***molekulski ion***.

❑ *Prikazivanje masenog spektra*



University of Zagreb
Faculty of Chemical
Engineering and Technology



■ METODE IONIZACIJE:

EI (electron impact) – najčešća metoda,
~70eV (ionizacija i fragmentacija)

CI (chemical ionization)

FI (field ionization)

FD (field desorption)

LD (laser desorption)

SIMS (secondary ion mass spectrometry)

FAB (fast atom bombardment)

DIC (direct chemical ionization)

TD (thermal desorption)

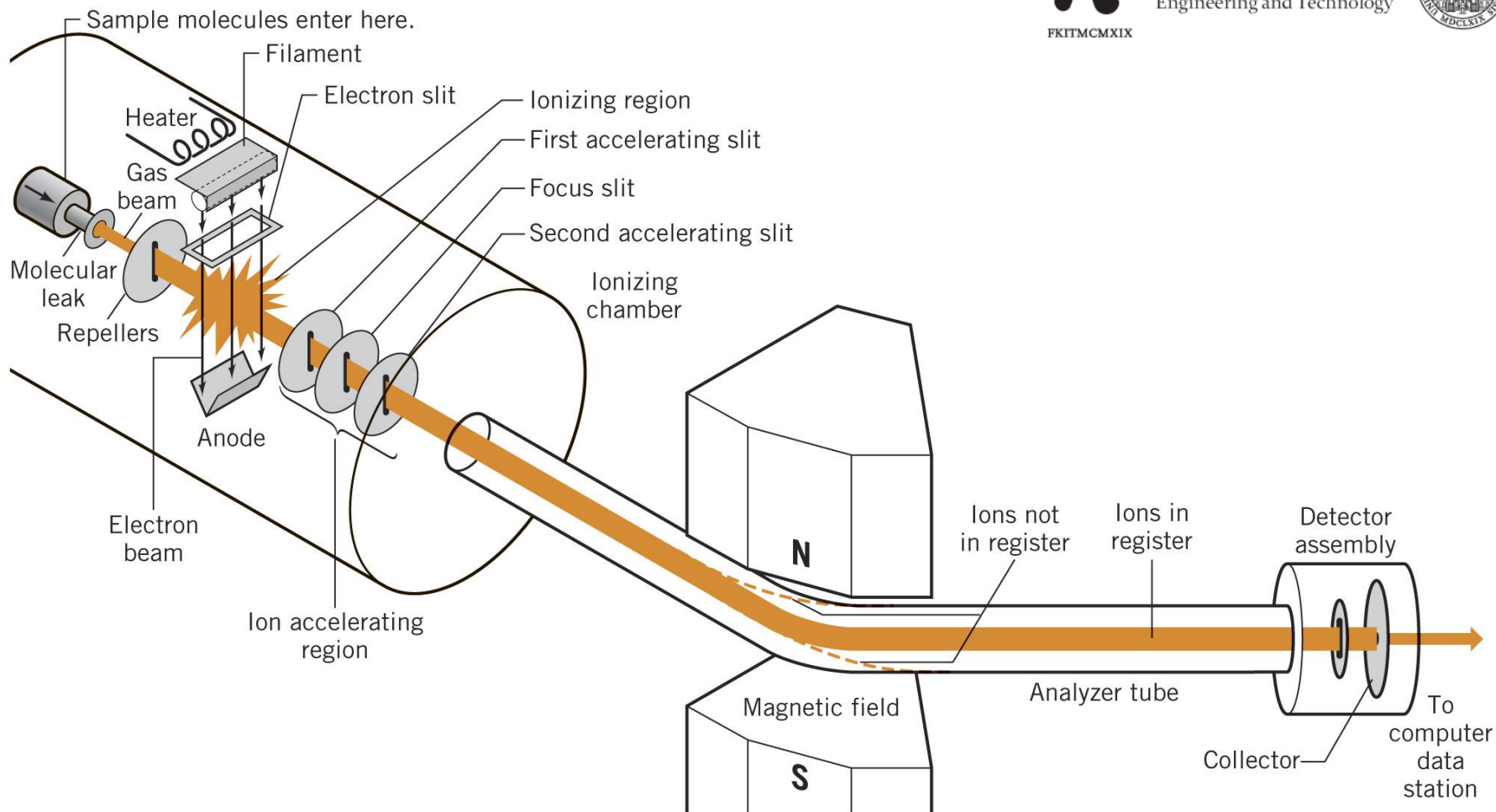
MALDI (matrix-assisted laser
desorption ionization)

❑ Fragmentacija

- Suvišak vibracijske energije koju molekulski ion primi, uzrokuje fragmentaciju, koja je upravo karakteristična za strukturu analizirane molekule

❑ Raspodjela iona

- Fragmenti su raspodijeljeni prema omjeru mase i naboja, m/z
- Većina detektiranih fragmenata ima naboj +1
- Nabijeni molekulski ion (M^+) i fragmenti prolaze kroz analizator koji ih raspoređuje prema omjeru m/z

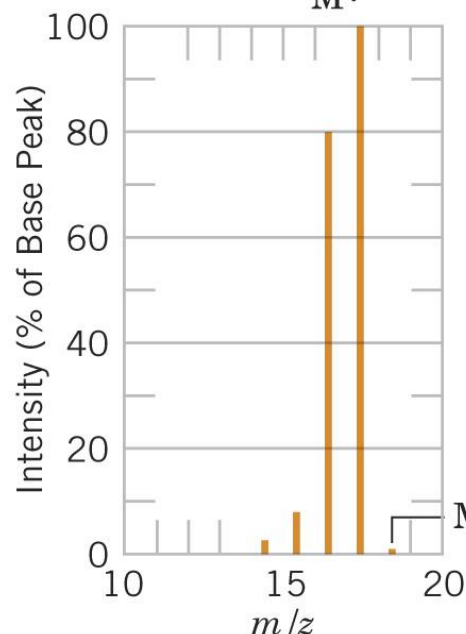


■ Spektar masa

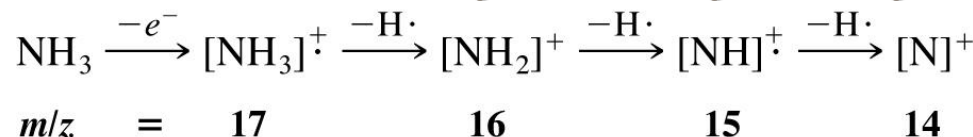


- Podaci iz masenog spektrometra mogu se prikazati kao graf ili tablično
- Najučestaliji (najintenzivniji) pik u spektru se naziva **osnovni pik** i njemu se pripisuje normalizirani intenzitet od 100%
- Primjer molekule amonijaka
 - Osnovni pik je molekulski ion što inače najčešće i nije slučaj!

(molecular ion)
 M^+



m/z	Intensity (as percent of base peak)
14	2.2
15	7.5
16	80
17	100.0 (base peak)
18	0.4



molekulski ion

- Slabi signal pri m/z 18 potječe od male količine spoja $^{15}\text{N}^1\text{H}_3$ uslijed slabe zastupljenosti izotopa ^{15}N u odnosu na ^{14}N
 - Taj signal se naziva **M+1** pik

Element	Most Common Isotope		Natural Abundance of Other Isotopes (Based on 100 Atoms of Most Common Isotope)			
Carbon	^{12}C	100	^{13}C	1.11		
Hydrogen	^1H	100	^2H	0.016		
Nitrogen	^{14}N	100	^{15}N	0.38		
Oxygen	^{16}O	100	^{17}O	0.04	^{18}O	0.20
Fluorine	^{19}F	100				
Silicon	^{28}Si	100	^{29}Si	5.10	^{30}Si	3.35
Phosphorus	^{31}P	100				
Sulfur	^{32}S	100	^{33}S	0.78	^{34}S	4.40
Chlorine	^{35}Cl	100	^{37}Cl	32.5		
Bromine	^{79}Br	100	^{81}Br	98.0		
Iodine	^{127}I	100				

^aData obtained from Silverstein, R. M.; Webster, F. X. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 6th ed.; Wiley: New York, 1998; p 7.



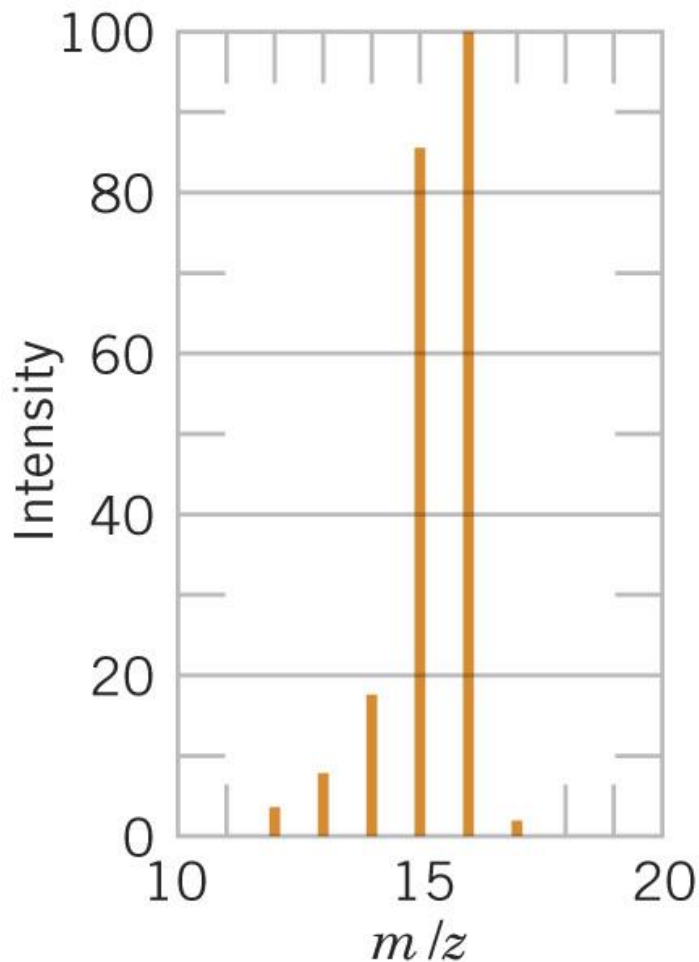
■ Određivanje molekulske formule i molekulske mase

□ Molekulski ion i izotopni pikovi

- Prisutnost težih izotopa za jednu ili dvije masene jedinice iznad najučestalijeg izotopa dovodi do stvaranja malih pikova pri $M^+ + 1$ (C, H, N) i $M^+ + 2$ (O, S, Br, Cl)
- Intenzitet $M^+ + 1$ i $M^+ + 2$ pikova relativno u odnosu na M pik može poslužiti za potvrđivanje molekulske formule
- Primjer: U spektru metana očekuje se $M^+ + 1$ pik s 1,17% na osnovu 1,11% prirodne zastupljenosti ^{13}C i 0,016% prirodne zastupljenosti za ^2H

$$1.11 + 4(0.016) \approx 1.17\%$$

✓ Tablični prikaz masenog spektra **metana**



<i>m / z</i>	Intensity
12	2.6
13	8.6
14	17.1
15	85.6
16	100.0
17	1.15

■ “High-Resolution” masena spektrometrija (HRMS)

- “Low-resolution” maseni spektrometri mjere m/z vrijednosti kod najbližeg cijelog broja
- “High-resolution” maseni spektrometri mjere m/z vrijednosti na treću ili četvrtu decimalu
- Visoka točnost pri kalkulaciji molekulske mase omogućava ispravno određivanje molekulske formule pojedinog fragmenta
- Primjer
 - Iz vrijednosti dobivene pomoću HRMS tehnike može se ispravno odlučiti za samo jednu molekulsku formulu fragmenta koji inače ima nominalnu molekulsku masu 32

$$\text{O}_2 = 2(15.9949) = 31.9898$$

$$\text{N}_2\text{H}_4 = 2(14.0031) + 4(1.00783) = 32.0375$$

$$\text{CH}_4\text{O} = 12.00000 + 4(1.00783) + 15.9949 = 32.0262$$

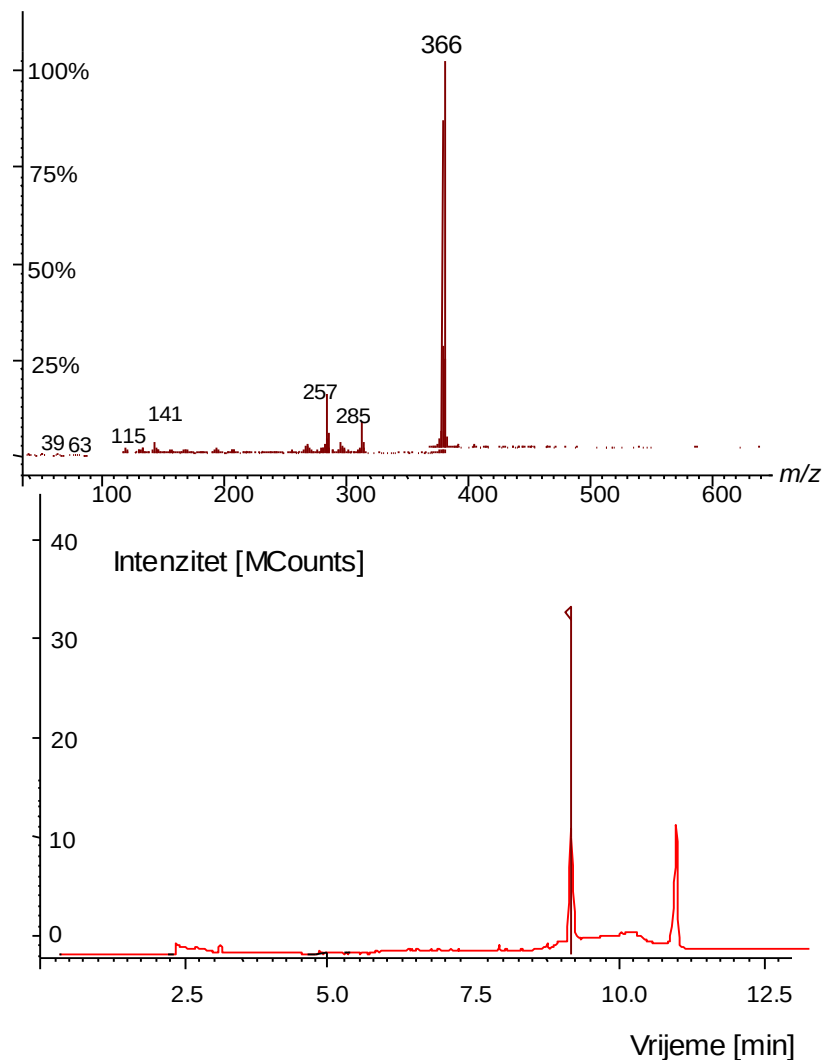
- ***Egzaktna masa*** pojedinih jezgara prikazana je u tablici ispod:

Isotope	Mass	Isotope	Mass
^1H	1.00783	^{19}F	18.9984
^2H	2.01410	^{32}S	31.9721
^{12}C	12.00000 (std)	^{33}S	32.9715
^{13}C	13.00336	^{34}S	33.9679
^{14}N	14.0031	^{35}Cl	34.9689
^{15}N	15.0001	^{37}Cl	36.9659
^{16}O	15.9949	^{79}Br	78.9183
^{17}O	16.9991	^{81}Br	80.9163
^{18}O	17.9992	^{127}I	126.9045



✓ Sprega spektrometra masa s drugim instrumentima

- **GC/MS** (Gas Chromatography / Mass Spectrometry - Plinska kromatografija / spektrometrija masa)
- **Dušikovo pravilo**
 - Spojevi s neparnim brojem N atoma u molekuli, moraju imati neparnu molekulsku masu, a s parnim brojem N atoma imaju parnu molekulsku masu ili spoj ne posjeduje dušik.



Fragmentiranje u spektru masa

■ Fragmentiranje

- U EI masenoj spektrometriji molekularni ion ima visoki sadržaj energije i može se raspasti na **fragmente**
- Način cijepanja molekularnog iona (**fragmentiranje**) može se predvidjeti i isto tako može poslužiti za određivanje strukture molekule
- Relativna zastupljenost iona je izuzetno važna za pretpostavljanje strukture samih fragmenata



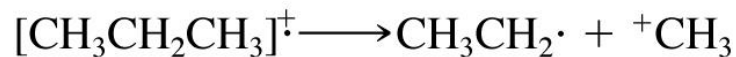
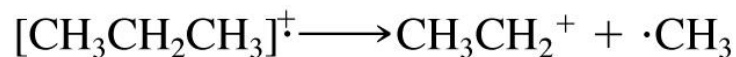
University of Zagreb
Faculty of Chemical
Engineering and Technology



FKITMCMXIX

□ Jednadžbe fragmentacije

- $M^{\cdot+}$ ion nastaje gubitkom jednog od najslabije vezanih elektrona
 - Ukoliko je prisutan nevezni elektronski par ili π elektroni, obično se prvo gubi elektron s jedne od tih lokacija kako bi (EI tehnikom) nastao radikal-kation $M^{\cdot+}$.
 - Nevezni elektroni na dušiku ili kisiku kao i π elektroni u dvostrukim vezama su uobičajena mjesta gubitka elektrona, pri čemu zaostali nevezni elektron ostaje na radikal-kationu
- U molekulama koje imaju samo C-C i C-H veze, položaj jednog elektrona ne može se pretpostaviti pa se formula piše korištenjem zagrada



University of Zagreb
Faculty of Chemical
Engineering and Technology



■ Fragmentiranje:

- a) eliminacijom neutralne molekule
- b) eliminacijom slobodnog radikala

□ ***OPĆE REAKCIJE FRAGMENTIRANJA:***

- 1) jednostavna cijepanja
- 2) pregrađivanja
- 3) cijepanja blizu dvostruke veze
- 4) cijepanja u susjedstvu heteroatoma

■ Fragmentiranje

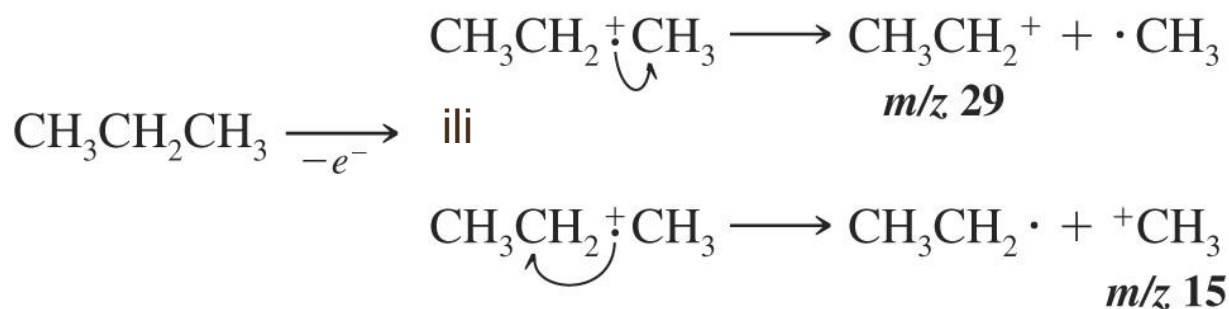
- Vjerojatnost fragmentiranja je različita za različite skupine spojeva

□ ***Fragmentiranje u rastućem nizu:***

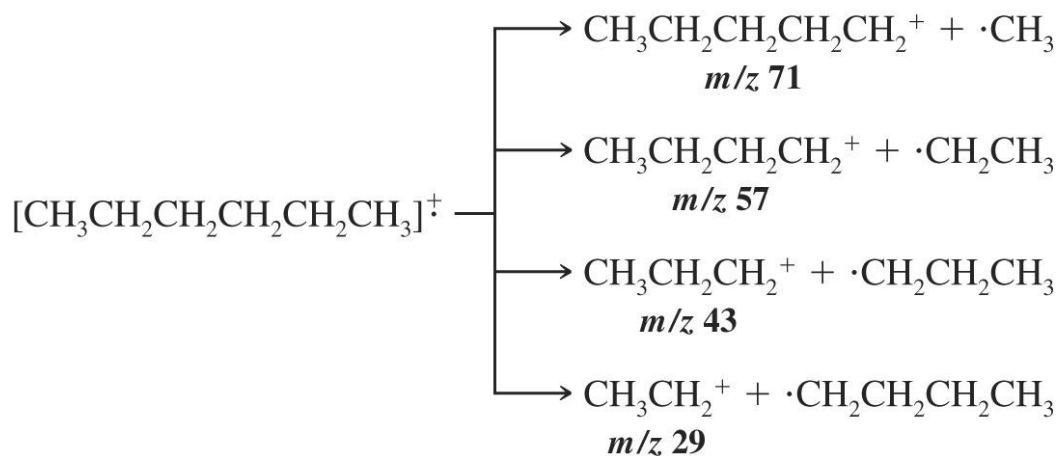
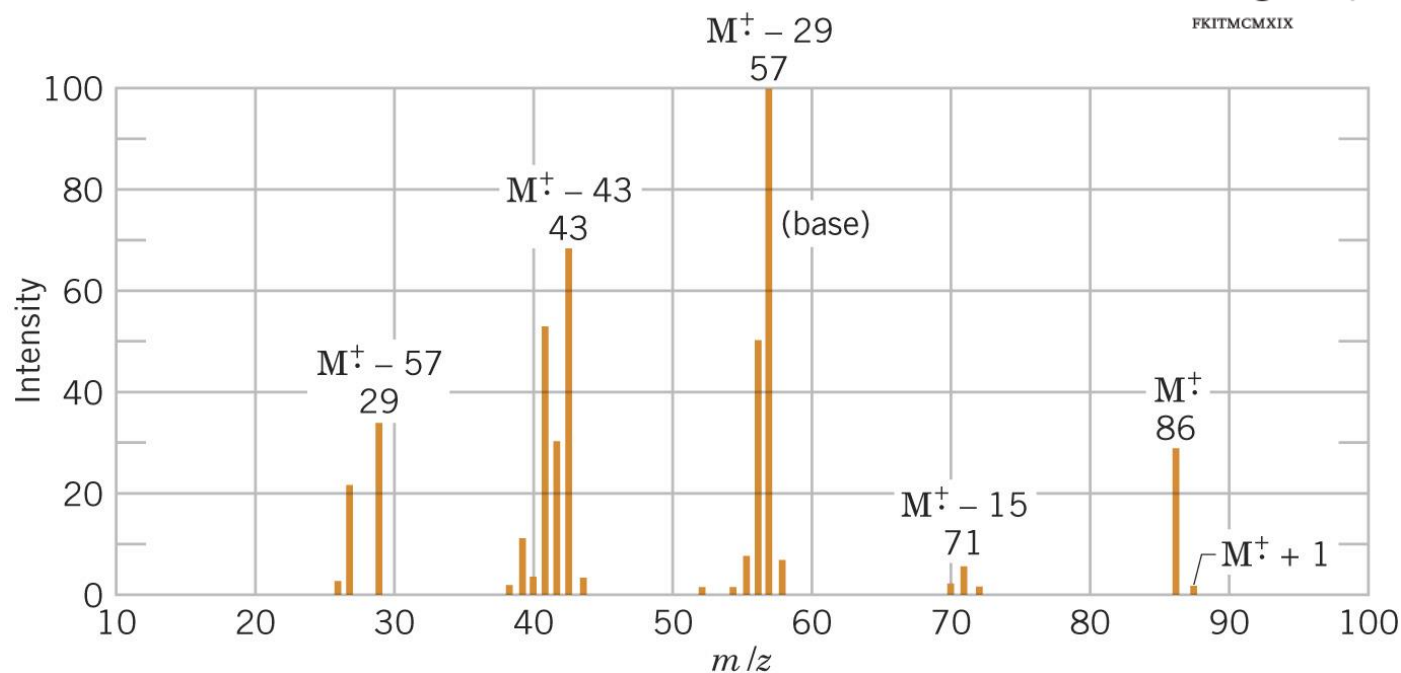
- AROMATSKI SPOJEVI < KONJUGIRANI ALKENI < ALICIKLIČKI SPOJEVI < SULFIDI < RAVNOLANČANI CH < TIOLI < KETONI < AMINI < ESTERI < ETERI < KARB. KIS. < RAZGRANATI CH < ALKOHOLI
- ***Aromatski spojevi dat će najveći molekulski ion jer se najslabije fragmentiraju!***

□ Fragmentiranje cijepanjem jednostruke veze

- Cijepanje radikal kationa rezultira jednim radikalom i jednim kationom, ali je samo kation vidljiv u MS
- U principu, fragmentacija se odvija u smislu nastajanja najstabilnijeg karbokationa
 - U spektru propana, signal na 29 je osnovni pik (najzastupljeniji) sa 100% i pik na m/z 15 sa 5,6%

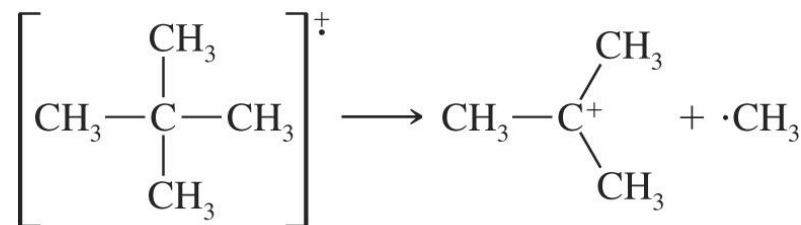


■ Primjer: spektar heksana



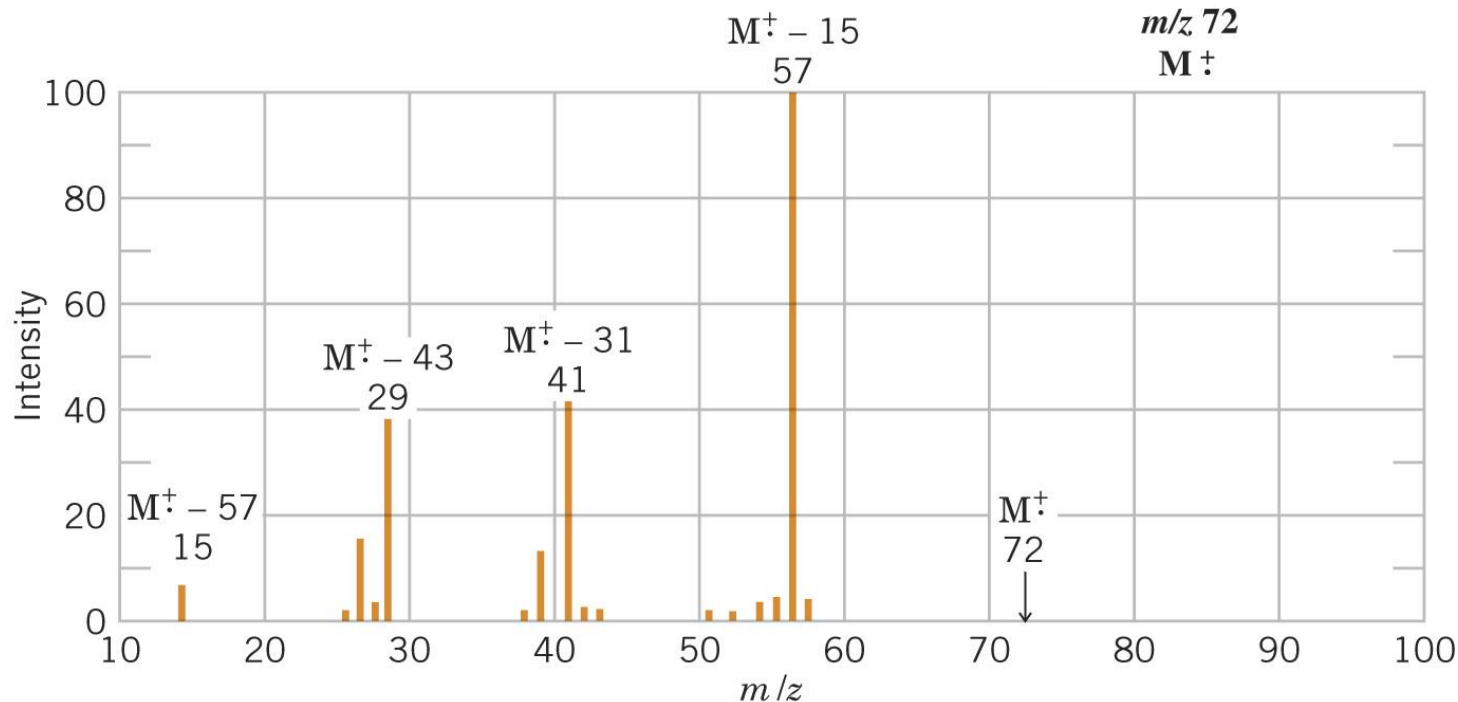
■ Primjer: spektar neopentana

- Fragmentiranje je izraženo u smislu nastajanja relativno stabilnog karbokationa
- Nastajanje 3° karbokationa toliko je favorizirano da se molekulski ion jedva detektira

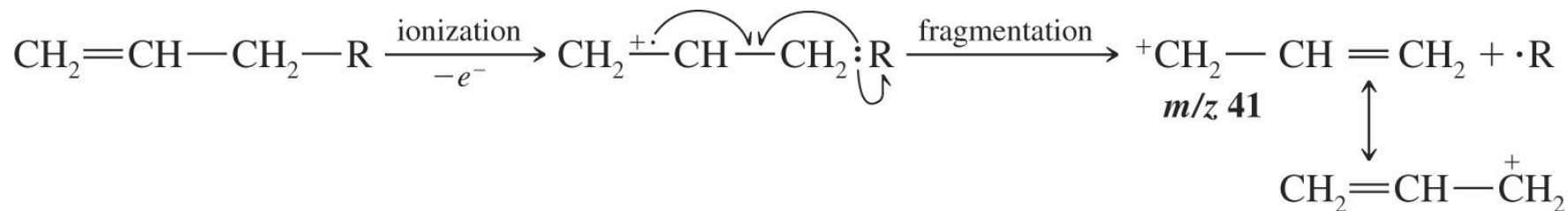


m/z 72
 M^+

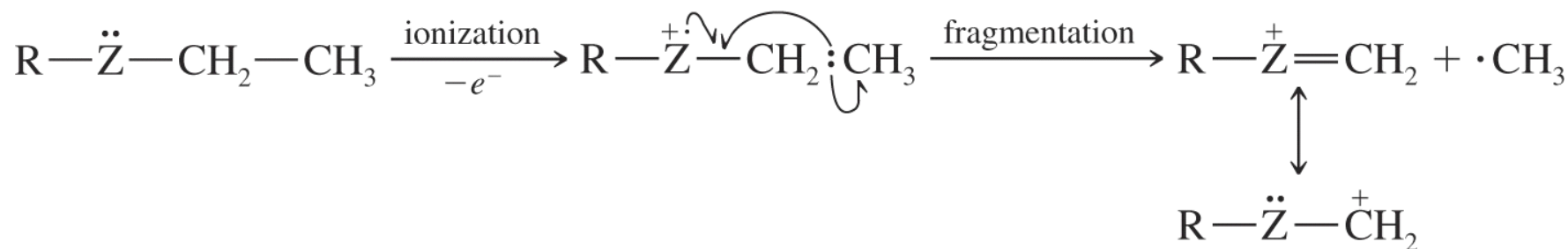
m/z 57
 $M^+ - 15$



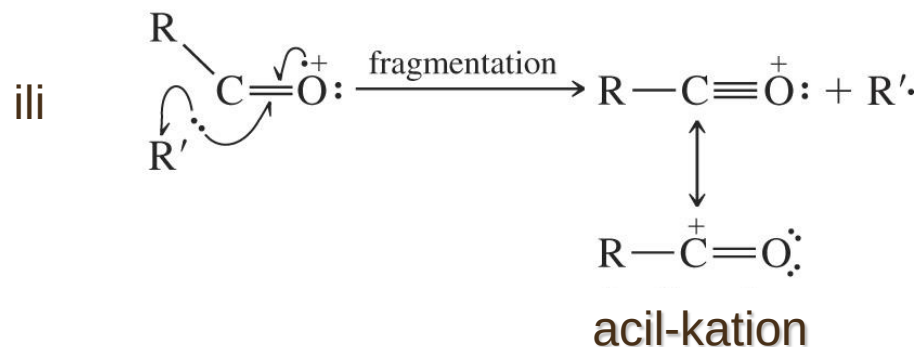
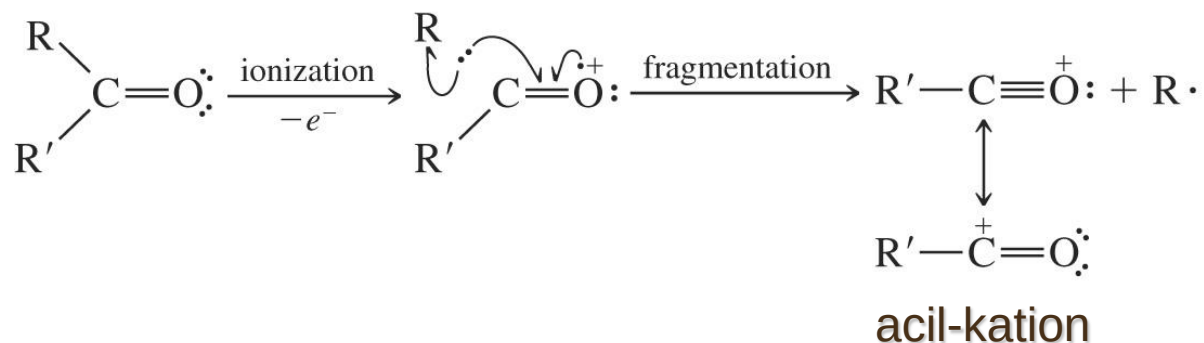
- Karbokationi stabilizirani rezonancijom također nastaju preferirano
 - Alkeni se fragmentiraju kako bi dali rezonancijom stabilizirane alilne karbokatione



- C-C veze uz atom s neveznim elektronskim parom cijepaju se upravo kako bi dali rezonancijom stabilizirani karbokation
 - Z = N, O ili S; R može biti H



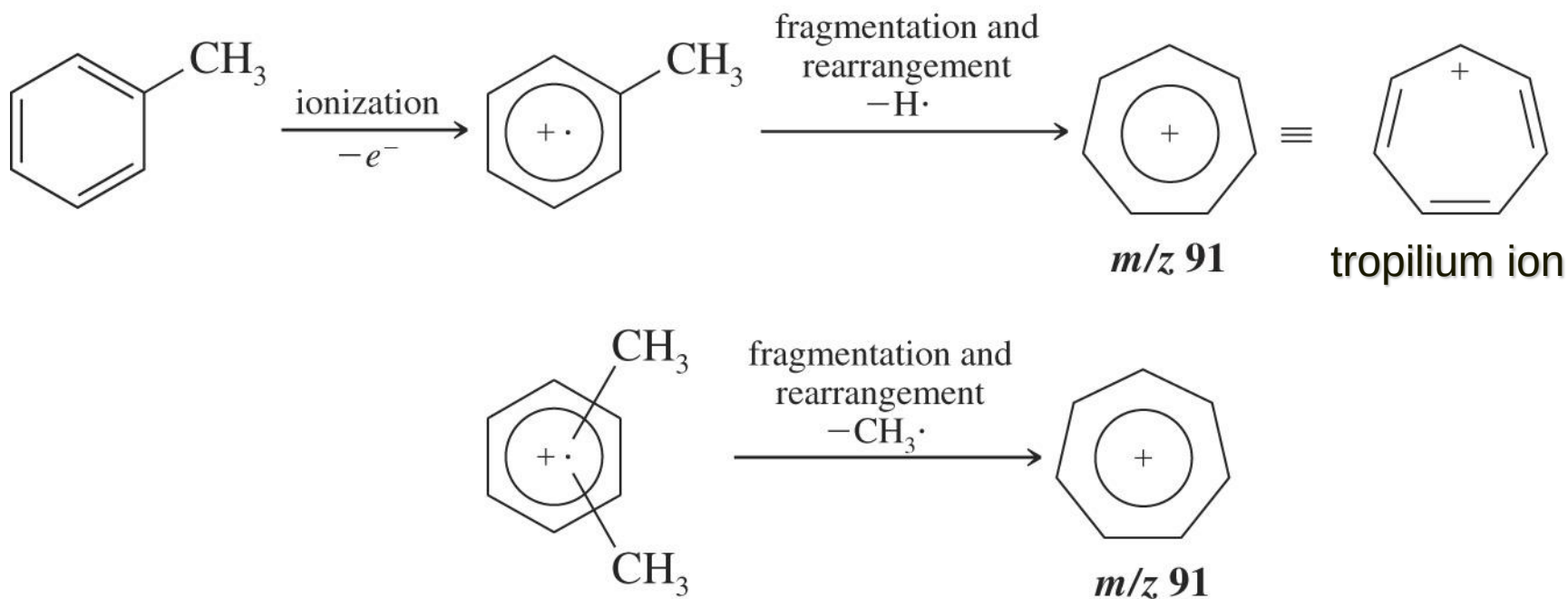
- C-C veze pored karbonilnih skupina fragmentiraju se kako bi dale rezonancijom stabilizirane acilne ione



University of Zagreb
Faculty of Chemical
Engineering and Technology



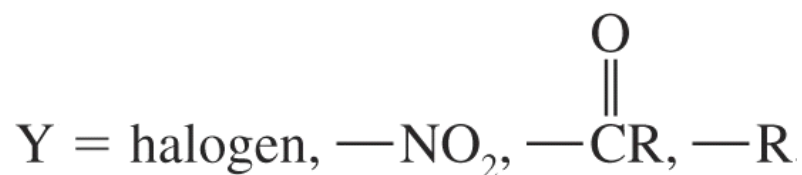
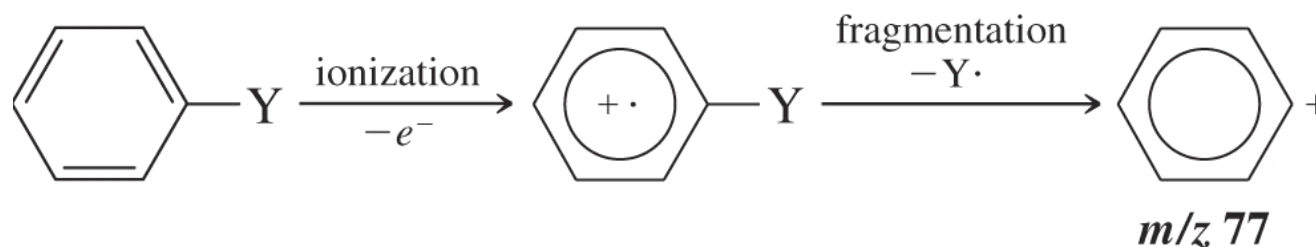
- Alkil-supstituirani benzeni često gube vodik ili alkilnu skupinu dajući relativno stabilan **tropilium ion**



University of Zagreb
Faculty of Chemical
Engineering and Technology

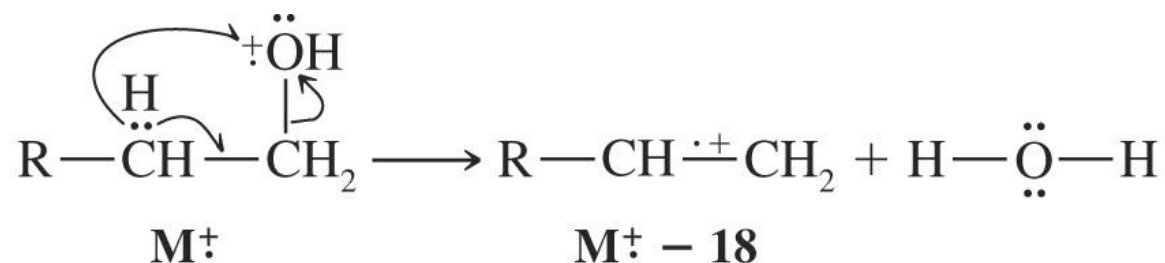


- Drugi supstituirani benzeni obično gube svoje supstituente kako bi dali ***fenil-kation***



□ Fragmentiranje cijepanjem 2 veze

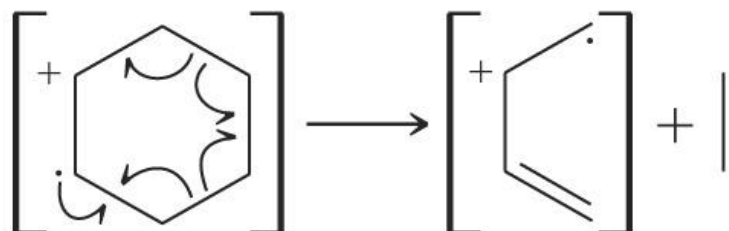
- Produkti su novi radikal-kationi ili neutralne molekule
- Alkoholi obično pokazuju jedan $M^{+} - 18$ pik nakon gubitka vode



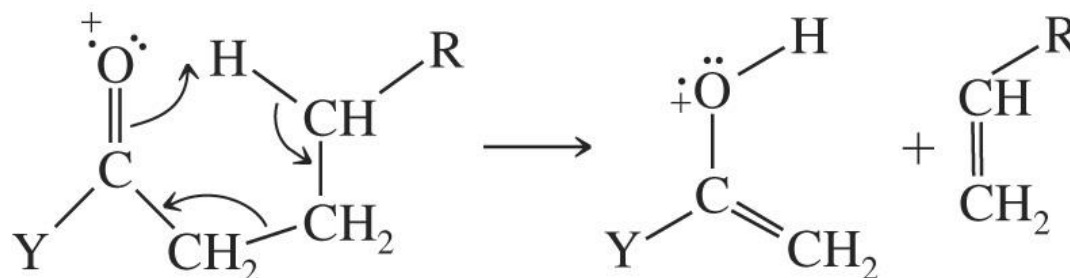
što se može pisati i kao:



- Cikloalkeni podliježu retro-Diels Alderovoj reakciji kako bi dali alkadienil radikal-kation



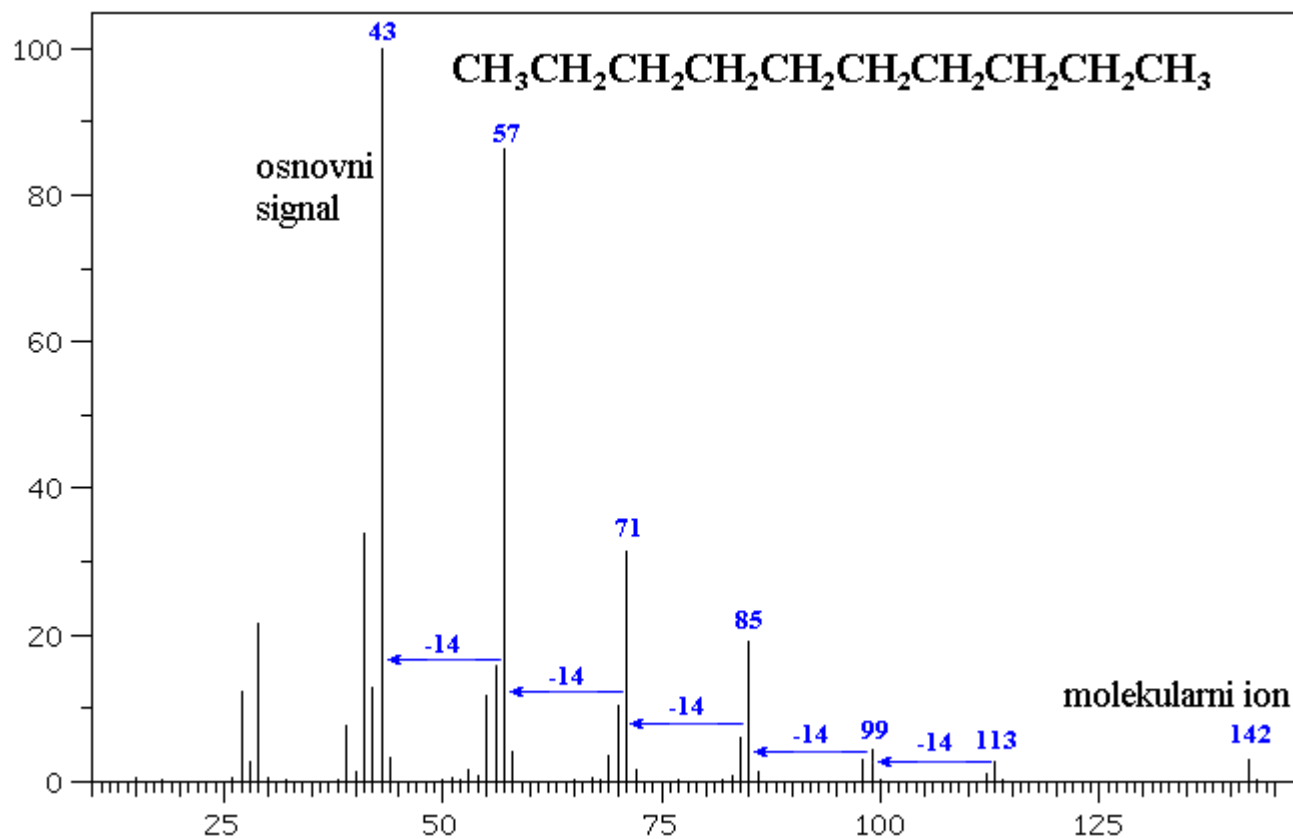
- Karbonilni spojevi podliježu *McLafferty pregrađivanju*
 - Y može biti R, H, OH, OR, itd.

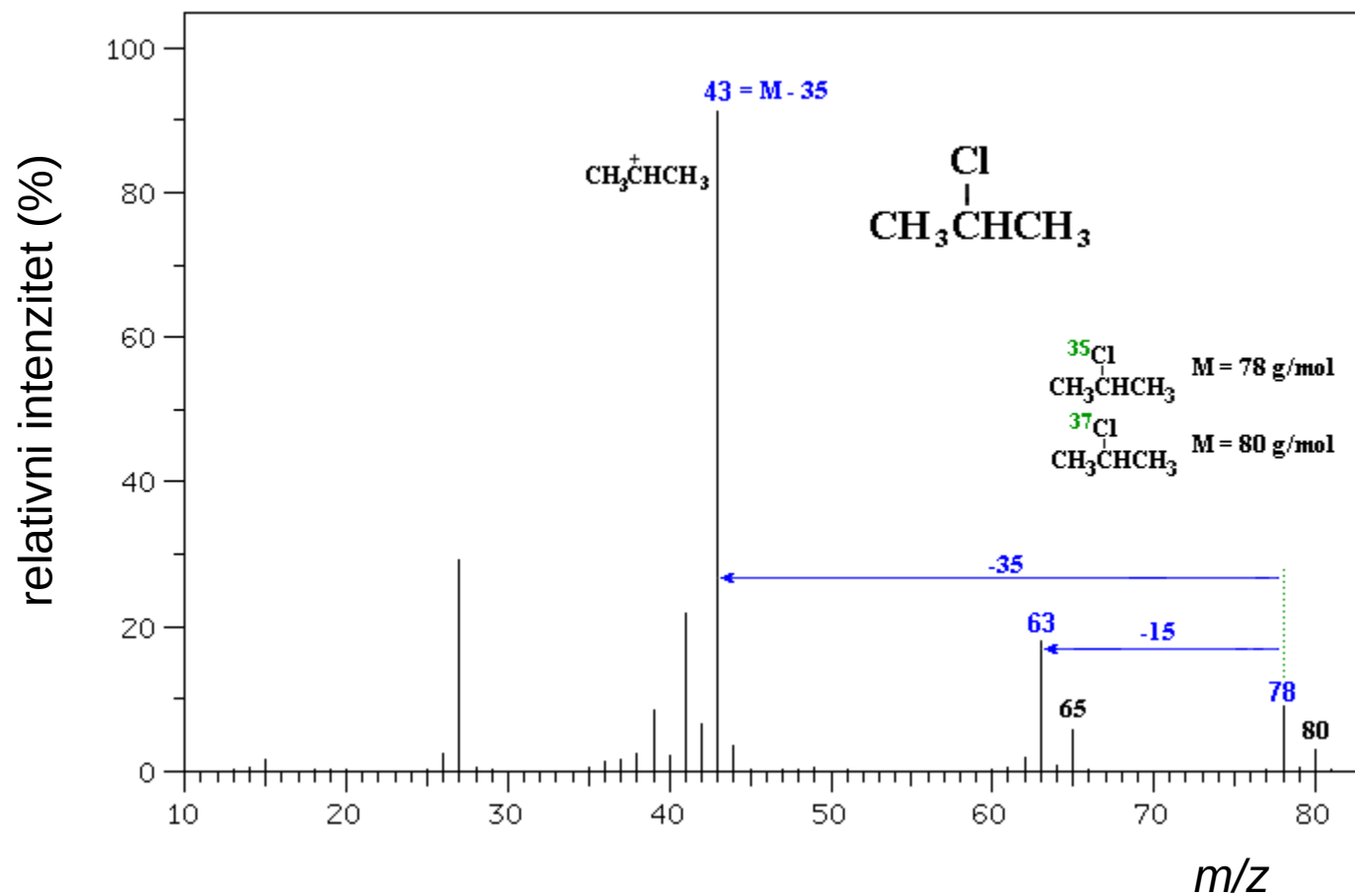


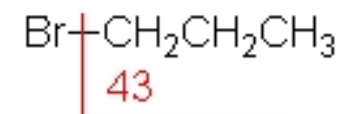
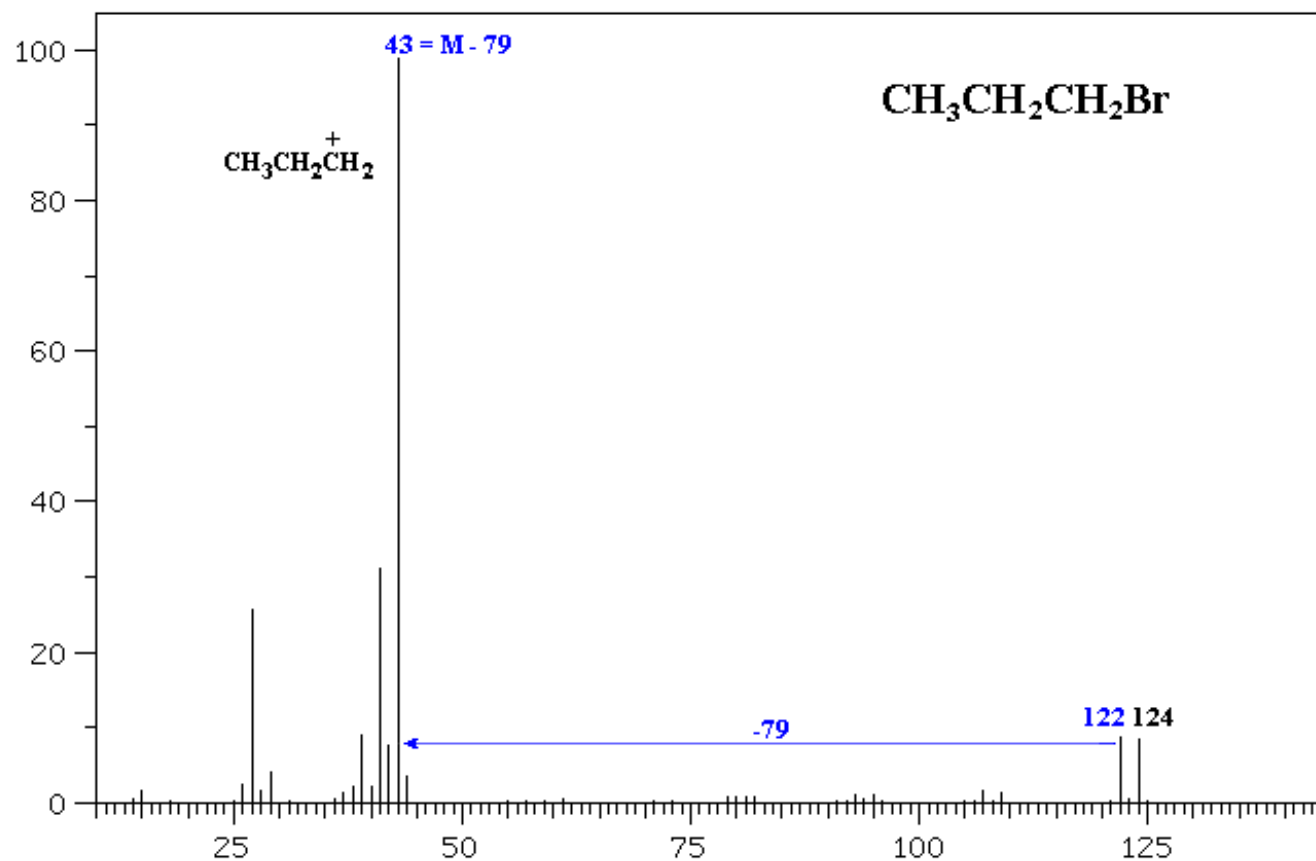
□ Primjeri...



University of Zagreb
Faculty of Chemical
Engineering and Technology

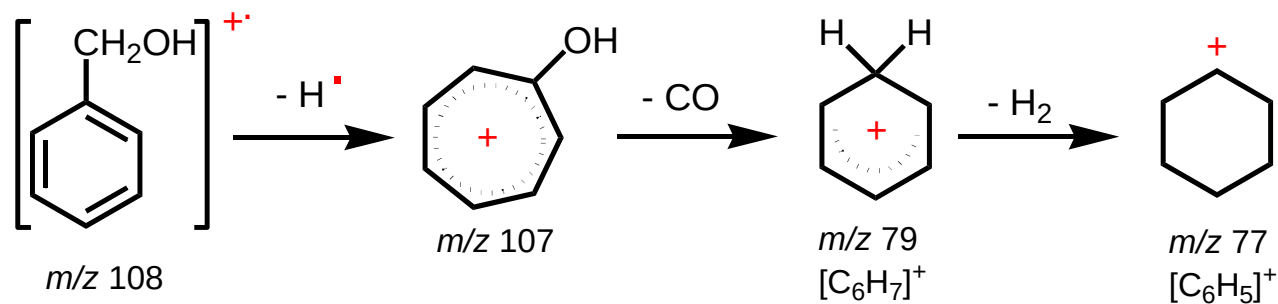
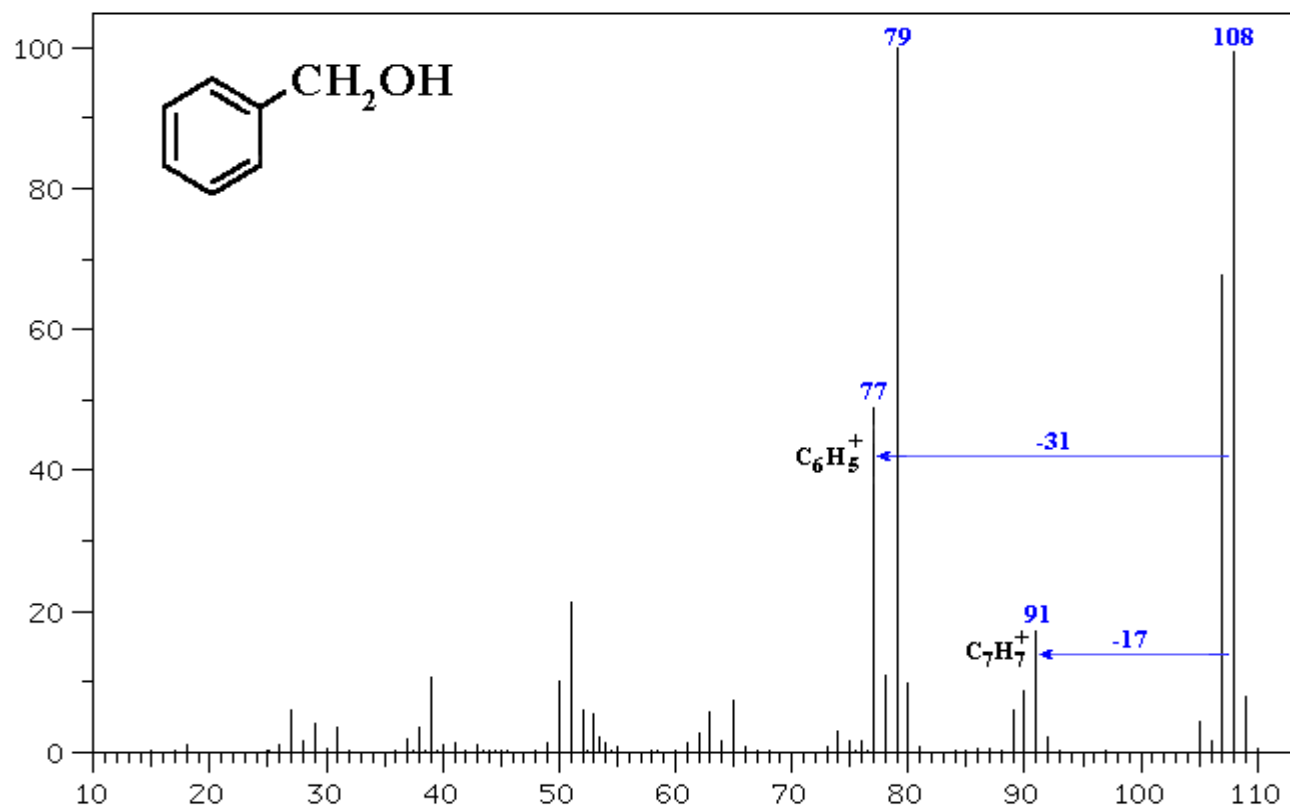


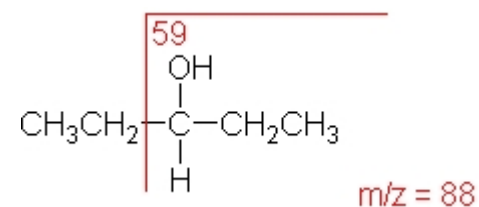
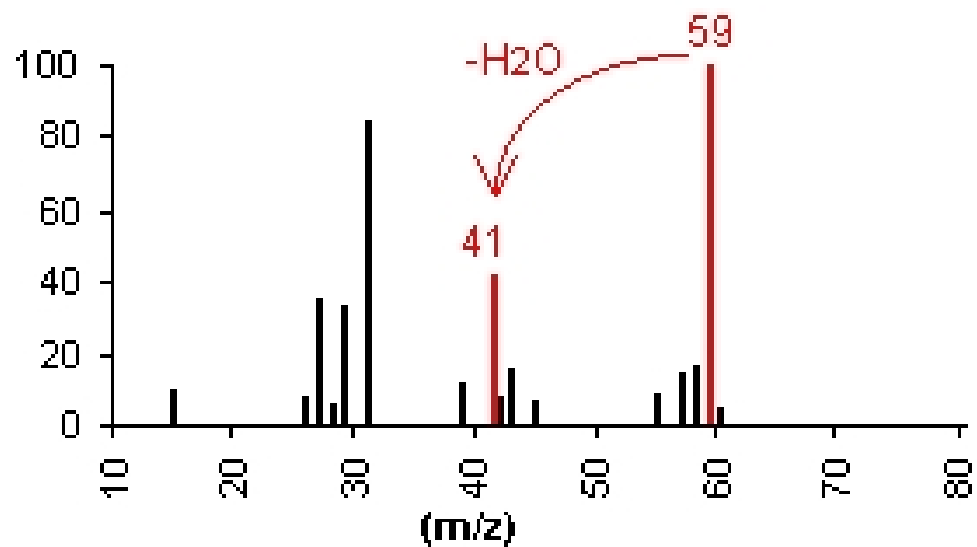


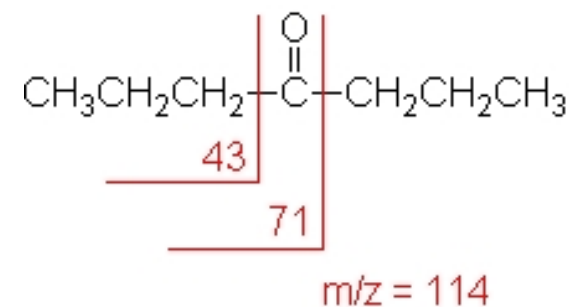
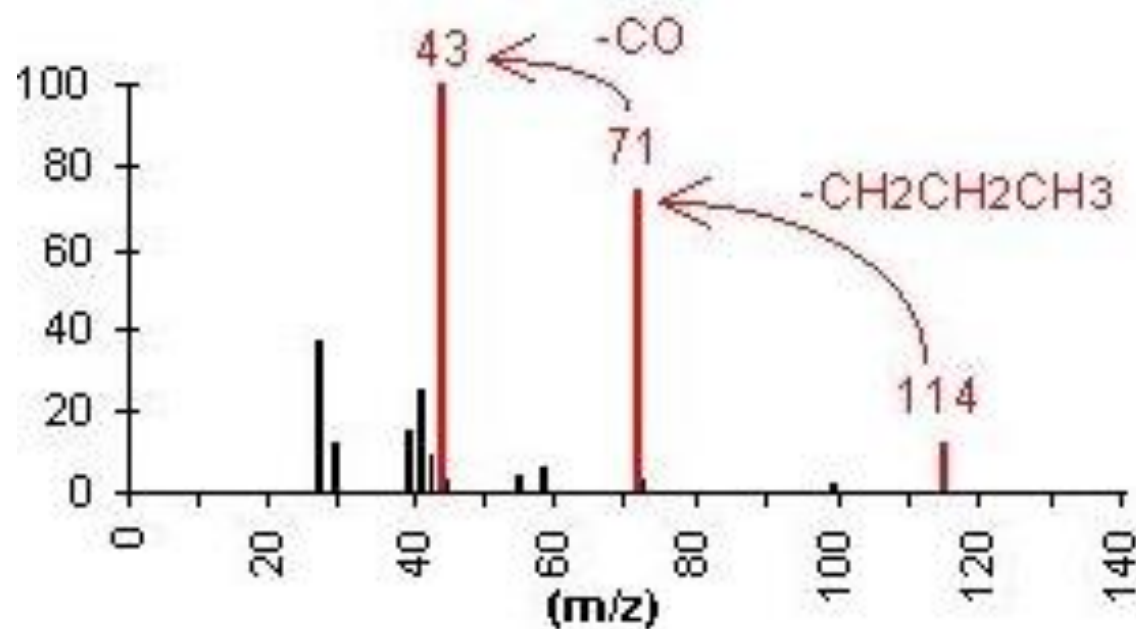


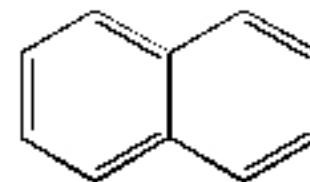
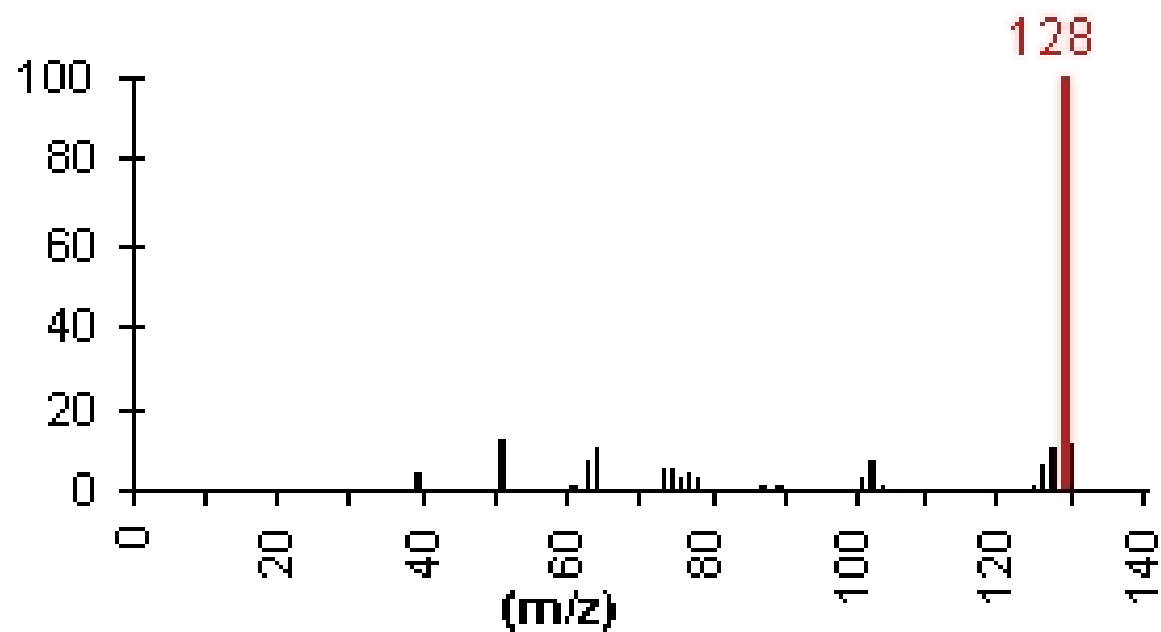
$$m/z (^{79}\text{Br}) = 122$$

$$m/z (^{81}\text{Br}) = 124$$









$m/z = 128$

