



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

Τμήμα Δειφορικής
Γεωργίας, Γεωπονική Σχολή

Αναλυτική & Οργανική Χημεία

12^η Ενότητα

Προσδιορισμός δομής οργανικών ενώσεων: Φασματοφωτομετρία
Μαζών

Γαλάνη Απ. Αγγελική, Χημικός PhD
Εργαστηριακό Διδακτικό Προσωπικό, (Ε.ΔΙ.Π.)

Φασματοσκοπία μαζών μικρών μορίων – Όργανα με μαγνητικό τμήμα

- Η φασματομετρία μάζας (MS) προσδιορίζει το μοριακό βάρος ενός μορίου μετρώντας τη μάζα του.
- Συχνά δίνει και πληροφορίες για τη δομή του μορίου, μετρώντας τις μάζες που προκύπτουν από τα θραύσματά του.

Εξετάζει τα ιόντα που παράγονται από ένα μόριο στην αέρια φάση

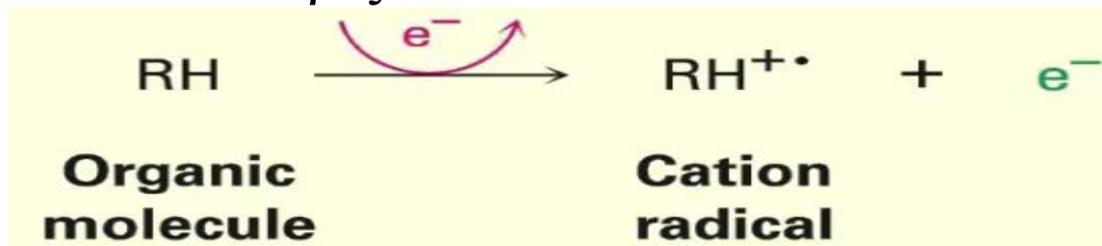
Τα τρία βασικά τμήματα ενός φασματομέτρου μάζας

- Πηγή ιονισμού: Το ηλεκτρικό φορτίο που εκχωρείται στα μόρια του δείγματος.
- Αναλυτής μάζας: Τα ιόντα διαχωρίζονται με βάση την αναλογία μάζας προς φορτίο.
- Ανιχνευτής: Τα ιόντα που διαχωρίζονται παρατηρούνται και καταμετρώνται.

Το όργανο ηλεκτρονιακού ιοντισμού με μαγνητικό τμήμα είναι από τα πιο διαδεδομένα φασματοφωτόμετρα μάζας. Με αυτό πραγματοποιούνται εφαρμογές ρουτίνας σε ένα εργαστήριο

Περιγραφή βασικών τμημάτων φασματομέτρου μάζας

- Μικρή ποσότητα δείγματος υφίσταται ατμοποίηση στην πηγή ιονισμού, στην οποία βομβαρδίζεται με δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας (η ενέργεια ποικίλει αλλά συνήθως 70 eV).
- Όταν ηλεκτρόνιο υψηλής ενέργειας προσκρούει σε κάποιο οργανικό μόριο, εκτοπίζει ένα ηλεκτρόνιο από τη στιβάδα σθένους του μορίου, δημιουργώντας μια κατιονική ρίζα (κατιονική γιατί το μόριο έχει χάσει ένα ηλεκτρόνιο, ρίζα διότι το μόριο πλέον έχει περιττό αριθμό ηλεκτρονίων).
- Ο βομβαρδισμός με ηλεκτρόνια μεταφέρει πολύ μεγάλη ποσότητα ενέργειας που προκαλεί τον κατακερματισμό των περισσότερων κατιονικών ριζών σε θετικά και ουδέτερα κομμάτια.



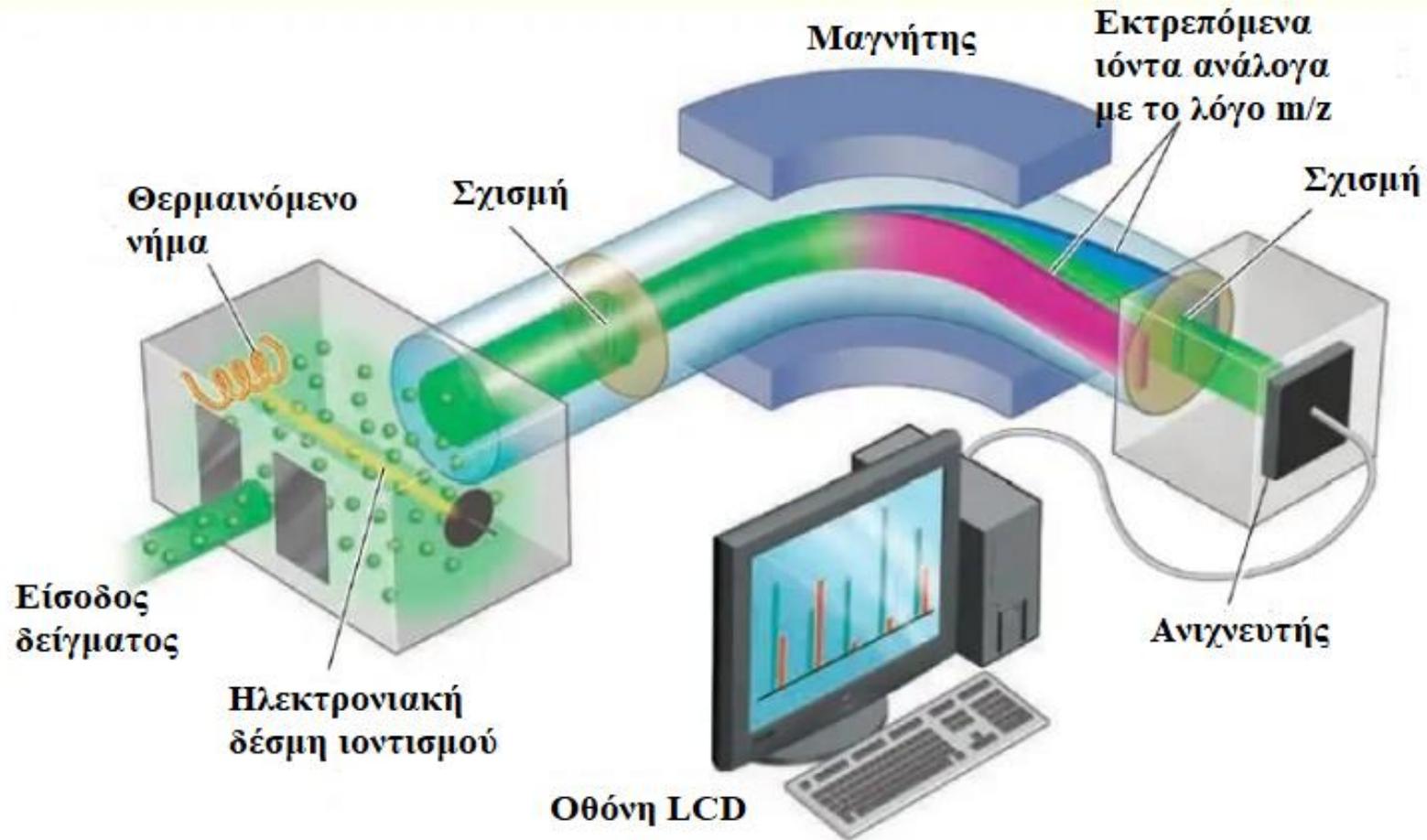
Φασματοφωτόμετρο Μαζών Ηλεκτρονιακού Ιοντισμού με Μαγνητικό Τμήμα

- Τα θραύσματα περνούν μέσω καμπυλωτού σωλήνα μέσα από ένα ισχυρό μαγνητικό πεδίο, που τα εκτρέπει σε διαφορετικές τροχιές ανάλογα με το λόγο της μάζας προς το φορτίο τους (m/z). Τα ιόντα με μικρό m/z εκτρέπονται περισσότερο σε σχέση με αυτά με μεγαλύτερο m/z . Με τον τρόπο αυτό διαχωρίζονται.
- Μεταβάλλοντας την ένταση του μαγνητικού πεδίου, ή το βαθμό επιτάχυνσης των ιόντων κατά την είσοδό τους στον αναλυτή, τα ιόντα συγκεκριμένου m/z μπορούν να εστιαστούν μέσω στενής σχισμής ανιχνευτή στον οποίο μετρούνται.
- Η ανίχνευση όλων των τιμών m/z δίνει την κατανομή των θετικών ιόντων η οποία καλείται φάσμα μάζας χαρακτηριστικό μιας ένωσης.

Φασματοφωτόμετρο Μαζών Ηλεκτρονιακού Ιοντισμού με Μαγνητικό Τμήμα

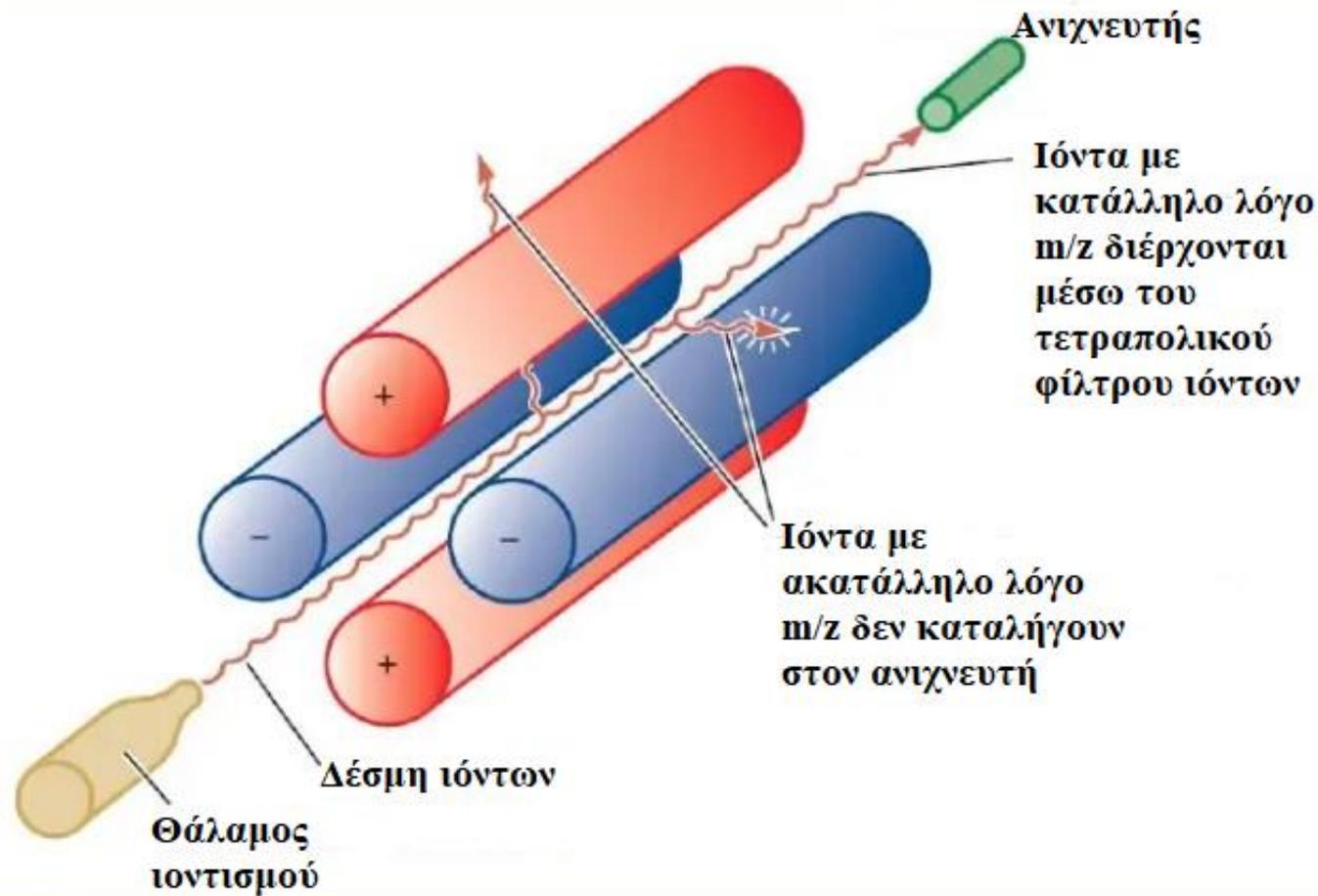
- Τα ουδέτερα θραύσματα δεν επηρεάζονται από το μαγνητικό πεδίο, άρα χάνονται στα τοιχώματα του σωλήνα. Τα θετικά φορτισμένα θραύσματα ταξινομούνται στον ανιχνευτή του φασματοφωτόμετρου μαζών, που τα καταγράφει ως κορυφές σε διάφορες τιμές m/z .
- Εφόσον ο αριθμός των φορτίων z σε κάθε ιόν είναι συνήθως 1, η τιμή m/z κάθε ιόντος είναι η μάζα του m .
- Με ένα τέτοιο τύπο οργάνου αναλύονται περίπου ως και 2500 amu.

Απεικόνιση φασματοφωτόμετρου μαζών ηλεκτρονικού ιοντισμού με μαγνητικό τμήμα



Τετραπολικός Αναλυτής Μαζών

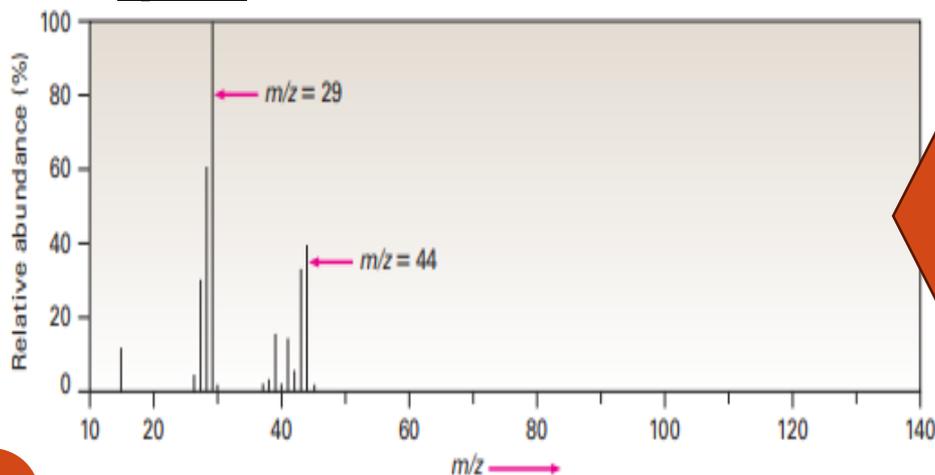
- Αποτελείται από τέσσερις σιδερένιες ράβδους διατεταγμένες παράλληλα με την κατεύθυνση της δέσμης ιόντων.
- Στο χώρο μεταξύ των ράβδων παράγεται ένα ειδικό ταλαντούμενο ηλεκτροστατικό πεδίο.
 - Για δεδομένο πεδίο, μόνο ιόντα με συγκεκριμένο λόγο m/z μπορούν να περάσουν δια μέσω του τετραπόλου και να φτάσουν στον ανιχνευτή.
 - Τα υπόλοιπα προσκρούουν στις ράβδους ή στα τοιχώματα του οργάνου και δεν φθάνουν στον ανιχνευτή.
- Η διαχωριστική ικανότητα του τετραπολικού αναλυτή μαζών είναι παρόμοια με αυτή οργάνων με μαγνητικό τμήμα.



Απεικόνιση τετραπολικού ανιχνευτή μαζών

Πως παριστάνεται το φάσμα μαζών μιας ένωσης - Ερμηνεία

- Ως γράφημα στηλών με τη μάζα (m/z) στον άξονα των x και στον άξονα των y την ένταση ή τη σχετική αφθονία των ιόντων με δεδομένη τιμή m/z τα οποία φθάνουν στον ανιχνευτή.
- Η υψηλότερη κορυφή αντιστοιχεί στο 100% και καλείται βασική κορυφή.
- Η κορυφή που αντιστοιχεί στη μη θραυσματοποιημένη κατιοντική ρίζα καλείται μητρική κορυφή ή μοριακό ιόν M^+ ή M .

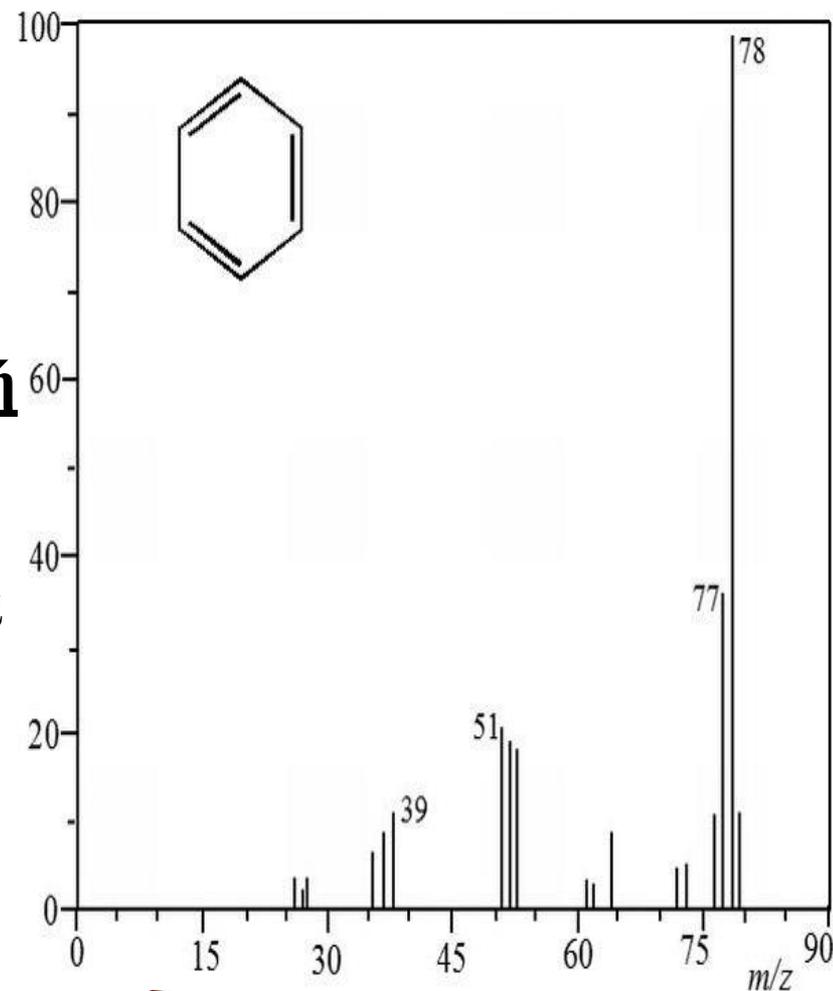


Ο τρόπος θραυσματοποίησης είναι πολύπλοκος και συχνά η υψηλότερη κορυφή (βασική) δεν είναι το μοριακό ιόν. Π.χ. στο φάσμα μαζών προπανίου με $M_r=44$

Γράφημα στηλών. Άξονας χ: μάζα (m/z), Άξονας ψ ένταση ή σχετική αφθονία ιόντων με δεδομένη τιμή m/z που φθάνουν στον ανιχνευτή.

Υψηλότερη κορυφή: Αντιστοιχεί στο 100% της έντασης και καλείται **βασική κορυφή**.

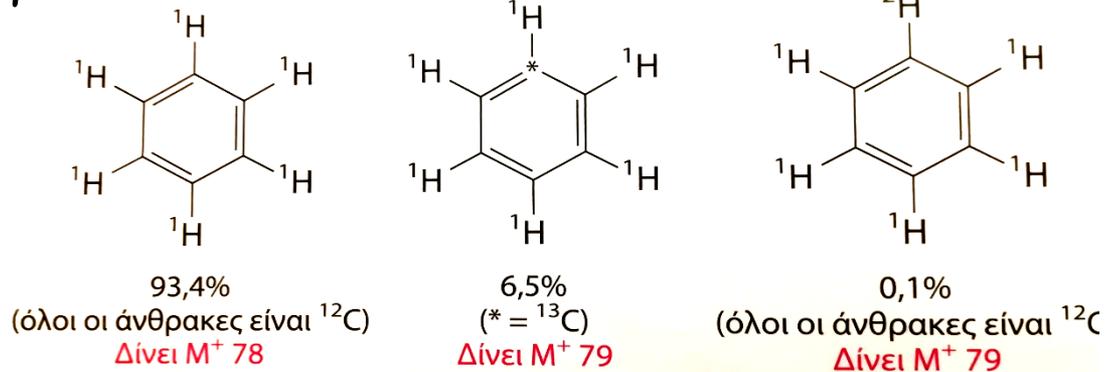
Η κορυφή που αντιστοιχεί στη μη θραυσματοποιημένη κατιοντική ρίζα καλείται **μητρική κορυφή ή μοριακό ιόν M^+ ή M.**



Η βασική κορυφή στο φάσμα μάζας βενζολίου, αντιστοιχεί στο μοριακό ιόν C_6H_6 σε $m/z = 78$

m/z 77 ($M-H$)⁺, m/z 51 ($C_4H_3^+$), m/z 91–26 ($HC\equiv CH$) and m/z 39 ($C_3H_3^+$) aromatic ions

- Στο φάσμα μάζας C_6H_6 , υπάρχει μια μικρή κορυφή μιας μονάδας μάζας ψηλότερα από το μοριακό ιόν M^+ . Τα περισσότερα από τα μόρια C_6H_6 περιέχουν μόνο ^{12}C και 1H και έχουν μοριακή μάζα 78. Μικρότερες αναλογίες μορίων C_6H_6 περιέχουν ^{13}C στη θέση ενός από τα άτομα ^{12}C ή 2H στη θέση ενός από τα πρωτόνια. Και τα δύο αυτά είδη έχουν μοριακή μάζα 79.
- Όλες οι κορυφές στο φάσμα C_6H_6 και όχι μόνο του μοριακού ιόντος συνοδεύονται από μια μικρότερη κορυφή μια μονάδα μάζας υψηλότερα.
- Παρόμοια ισοτοπικά συμπλέγματα εμφανίζονται στα φάσματα μάζας όλων των οργανικών ενώσεων.

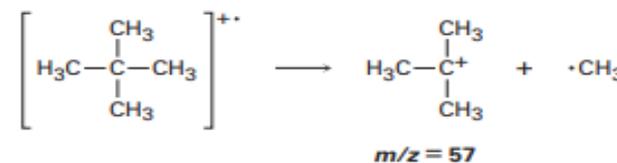
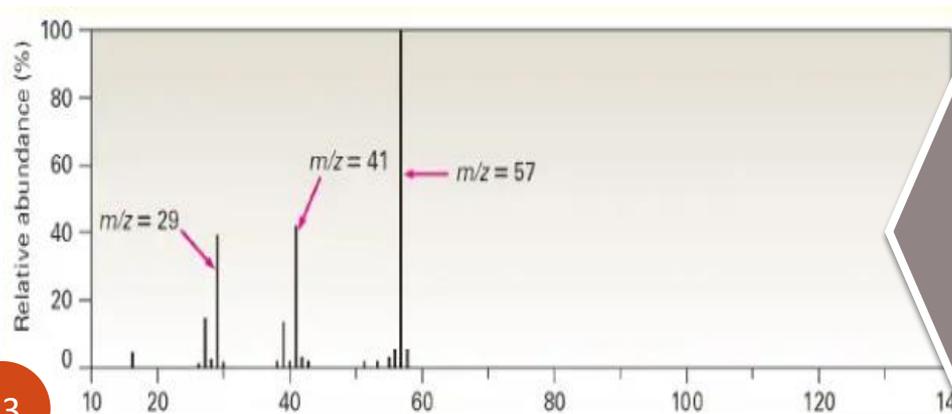


Εικόνα από Σύγγραμμα: Οργανική χημεία, Carey Francis A., Giuliano Robert M., Allison Neil T., Bane Susan L. - Τρογκάνης Αv., Ρασσιάς Γερ., Τσοτίνης Ανδρ. (Επιμ.)

Η προφανέστερη ερμηνεία φασμάτων μάζας είναι ότι δίνουν το MB μάζας μοριακού ιόντος.

Τα Φασματομέτρα μάζας διπλής εστίασης έχουν υψηλό ποσοστό ακρίβειας, τάξης 5 ppm ή 0,0005 amu (C_5H_{12} MB=72,0929 amu, C_4H_8OMB =72,0575 amu μπορούν και ξεχωρίζονται με αυτά).

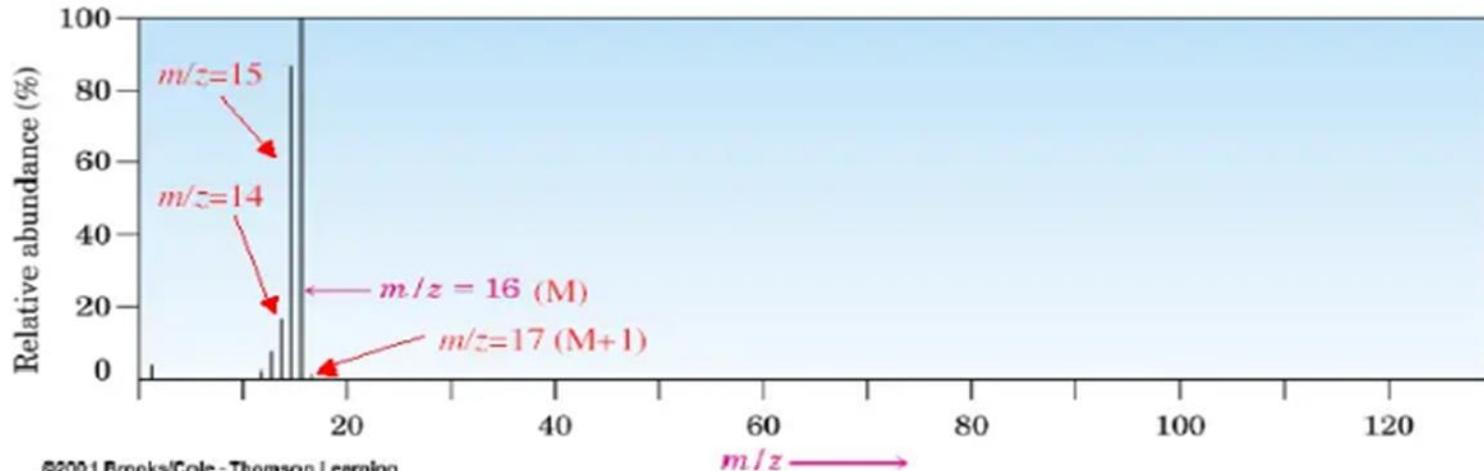
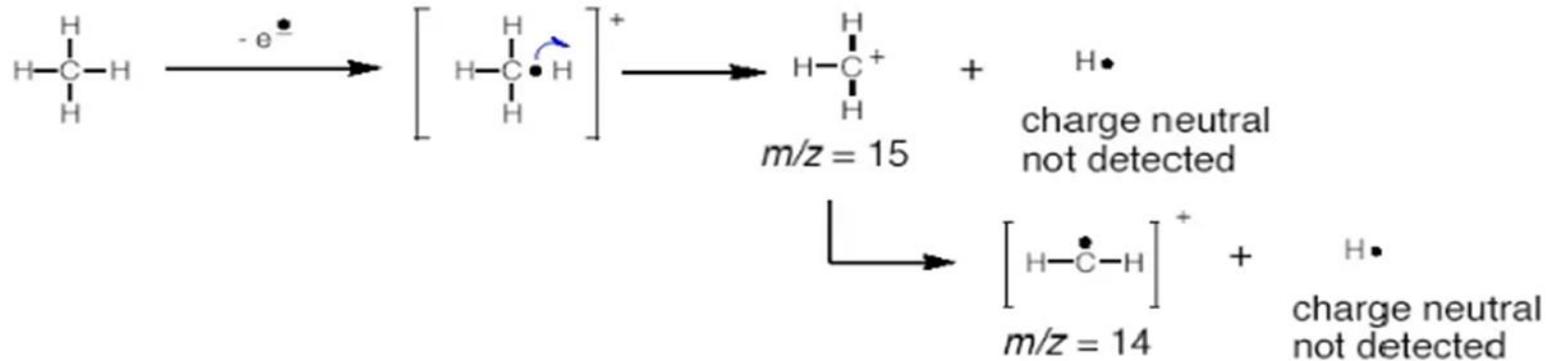
Σε ενώσεις που δεν παρουσιάζουν μοριακά ιόντα (πχ το 2,2 διμέθυλοπροπάνιο που θραυσματοποιείται τόσο εύκολα ώστε δεν ανιχνεύεται το μοριακό ιόν), χρησιμοποιούνται μέθοδοι ήπιου ιονισμού που δεν στηρίζονται στο βομβαρδισμό με δέσμη ηλεκτρονίων, άρα μπορούν να εμποδίσουν ή να ελαχιστοποιήσουν τη θραυσματοποίηση της μητρικής κορυφής.



Στο 2,2 διμέθυλοπροπάνιο, ένα από τα θραύσματα διατηρεί το θετικό φορτίο και είναι καρβοκατιόν, ενώ το άλλο είναι ουδέτερη ρίζα.

Παραδείγματα MS

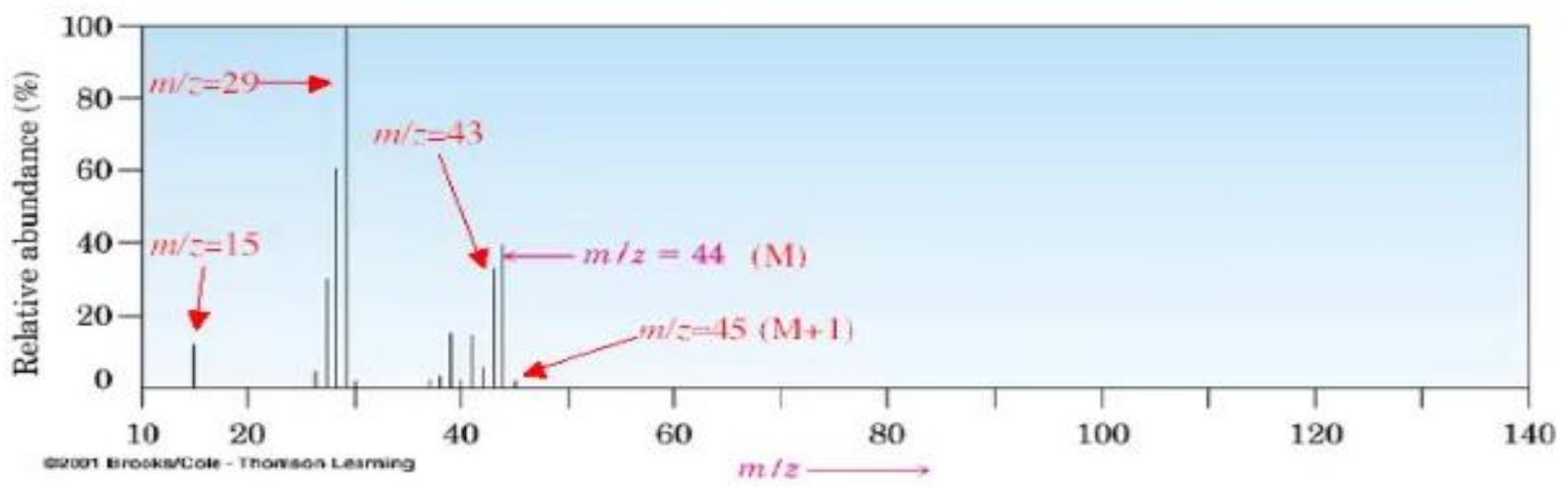
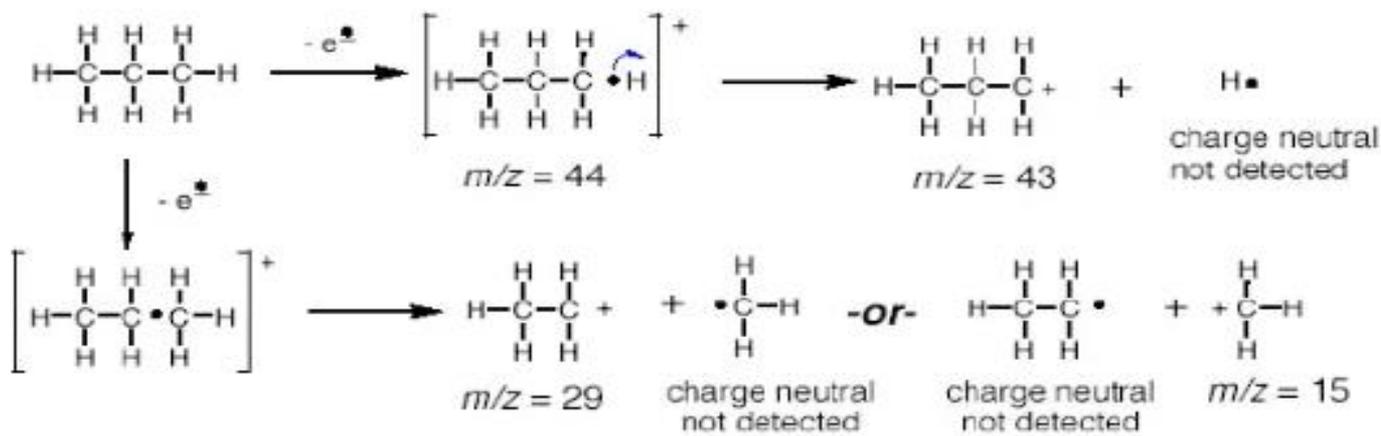
Μεθάνιο: Παράγει μια μητρική κορυφή ($m/z = 16$) και θραύσματα 15 και 14.



©2001 Brooks/Cole - Thomson Learning

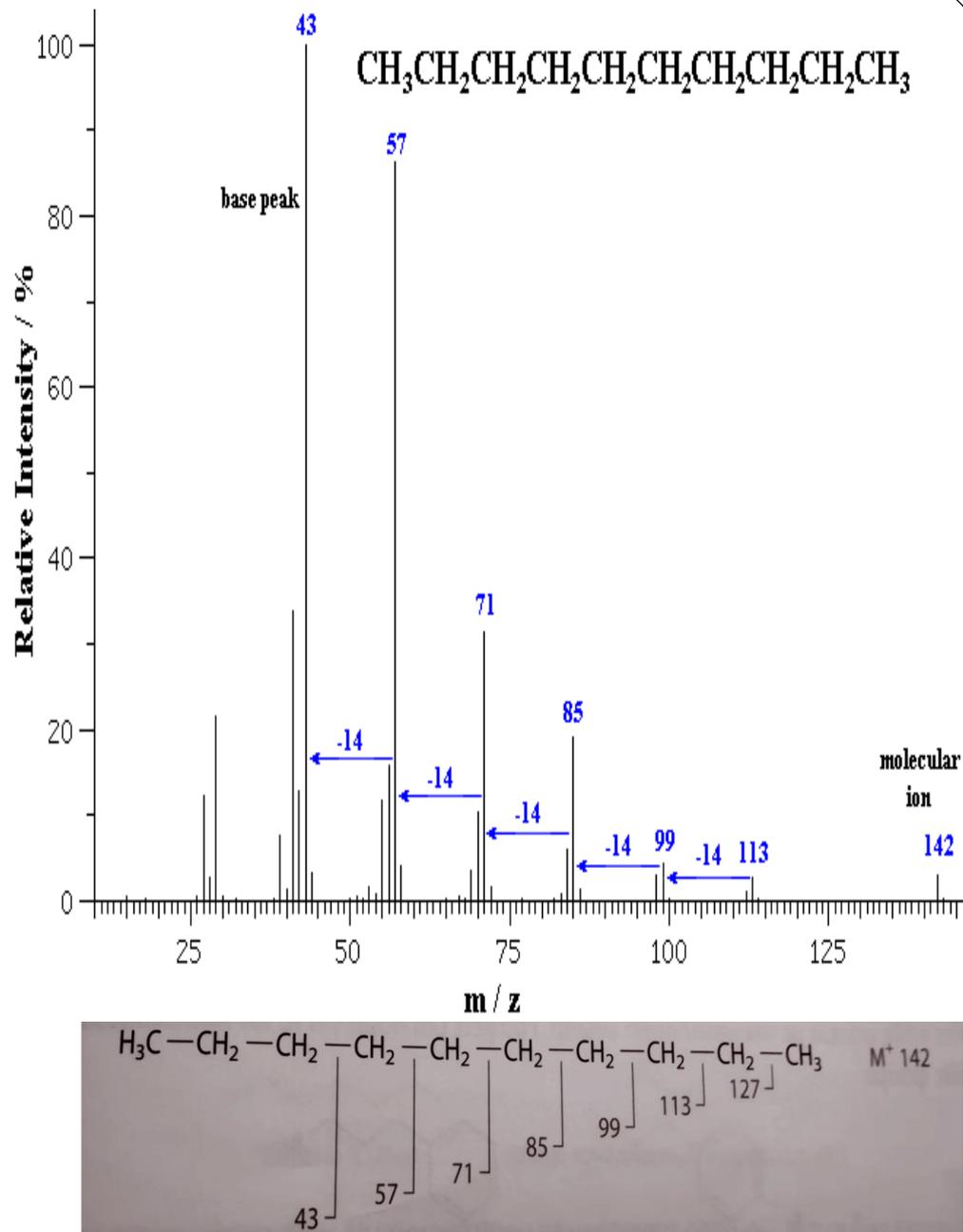
Αγγελικη Απ. Γαλανη

Προπάνιο το φάσμα είναι πιο σύνθετο γιατί προκύπτουν περισσότερα θραύσματα.



Γενικά, κάποιες κατηγορίες ενώσεων είναι τόσο επιρρεπείς στη θραυσματοποίηση, ώστε η κορυφή του μοριακού ιόντος να είναι πολύ ασθενής.

Για παράδειγμα η βασική κορυφή στα περισσότερα αλκάνια χωρίς διακλάδωση, είναι $m/z=43$. Αυτή ακολουθείται από κορυφές μικρότερης έντασης στις τιμές m/z 57, 71, 85 κλπ. που αντιστοιχούν στη θραύση κάθε πιθανού δεσμού άνθρακα-άνθρακα στο μόριο. Παρακάτω παρουσιάζονται τα θραύσματα μάζας για το δεκάνιο.



Φάσμα Μαζών εξανίου

Το εξάνιο, αρχική κατιοντική ρίζα $M^+ = 86$
και κορυφές σε $m/z = 71, 57, 42, 29$



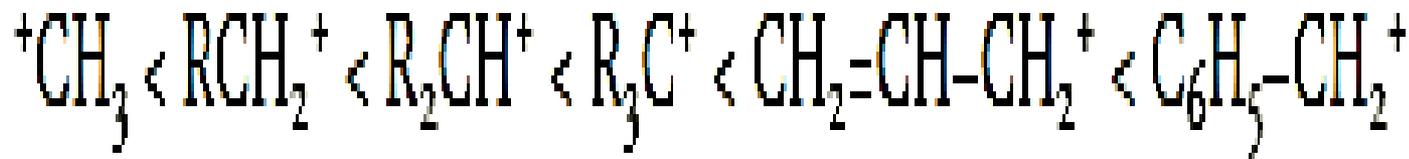
Hexane



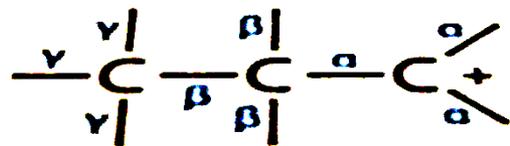
Molecular ion, M^+
($m/z = 86$)

	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^+$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^+$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^+$	CH_3CH_2^+
$m/z:$	71	57	43	29
Relative abundance (%)	10	100 (base peak)	75	40

- Πολλές θραυσματοποιήσεις στη φασματοφωτομετρία μάζας, γίνονται έτσι ώστε να σχηματίσουν το πιο σταθερό καρβοκατιόν.
- Τα καρβοκατιόντα είναι θετικά ιόντα στα οποία το φορτίο βρίσκεται σε άνθρακα. Είναι ασταθή, μη απομονώσιμα συνήθως, αλλά αποτελούν ενδιάμεσα πολλών αντιδράσεων.
- Η σταθερότητα των καρβοκατιόντων ποικίλλει ανάλογα με τους υποκαταστάτες του φορτισμένου άνθρακα. Οι αλκυλομάδες σταθεροποιούν τα καρβοκατιόντα, δίνοντας ηλεκτρονιακή πυκνότητα στο θετικά φορτισμένο άτομο άνθρακα ώστε το θετικό φορτίο να διαχέεται σε κάποιο βαθμό στα γειτονικά άτομα. Η διασπορά του θετικού φορτίου είναι αποτέλεσμα του απεντοπισμού των ηλεκτρονίων. Η ανακατανομή των ηλεκτρονίων είναι υπεύθυνη για τη σταθεροποίηση του θετικού φορ-



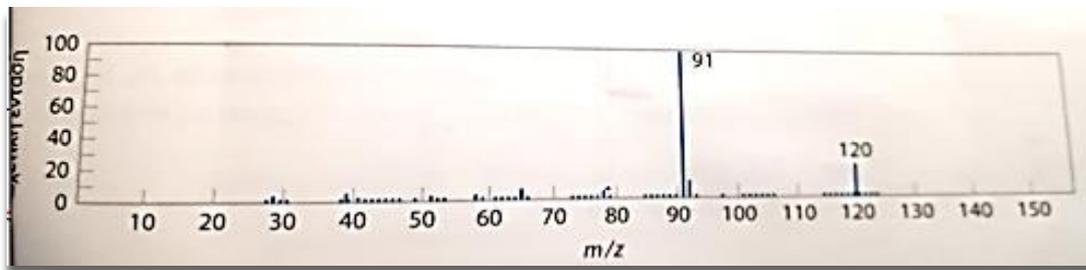
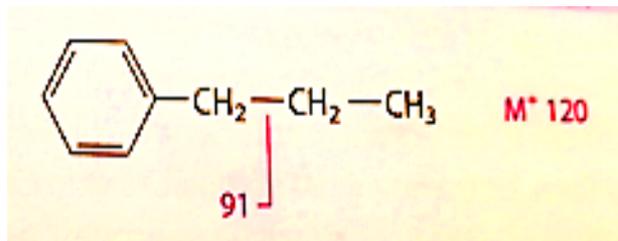
- Μια οποιαδήποτε αλκυλομάδα διοχετεύει ηλεκτρόνια για σταθεροποίηση ενός καρβοκατιόντος σε γειτονικό άνθρακα με δύο τρόπους.
 - Το επαγωγικό φαινόμενο (πόλωση σ δεσμών) Οι αλκυλομάδες προσφέρουν ηλεκτρόνια μέσω επαγωγικού φαινομένου
 - Η υπερσυζυγία (απεντοπισμός ηλεκτρονίων σ δεσμών μέσω αλληλοεπικάλυψης των τροχιακών). Μόνο ηλεκτρόνια που βρίσκονται σε θέση β σε σχέση με τον θετικά φορτισμένο άνθρακα, έχουν την ικανότητα να σταθεροποιούν το καρβοκατιόν μέσω υπερσυζυγίας



- Έτσι ισχύει ${}^+\text{CH}_3 < \text{RCH}_2^+ < \text{R}_2\text{CH}^+ < \text{R}_3\text{C}^+$

Φάσματα Μάζας Αλκυλοβενζολίων τύπου $C_6H_5CH_2R$

- Βασική κορυφή m/z 91 (θραύση του δεσμού στο βενζυλικό άνθρακα)
- Παράδειγμα MS προπυλοβενζολίου



Εικόνες από Σύγγραμμα: Οργανική χημεία, Carey Francis A., Giuliano Robert M., Allison Neil T., Bane Susan L. - Τρογκάνης Αν., Ρασσιάς Γερ., Τσοτίνης Ανδρ. (Επιμ.)

Άλλα χαρακτηριστικά φασμάτων μάζας

- Το φάσμα μάζας δίνει το «δακτυλικό αποτύπωμα» μιας ένωσης
- Κάθε οργανικό μόριο θραυσματοποιείται με ένα μοναδικό τρόπο ανάλογα με τη δομή του.
- Η πιθανότητα άρα δύο ενώσεις να έχουν πανομοιότυπα φάσματα είναι ελάχιστη.
- Τις περισσότερες φορές μια ένωση ταυτοποιείται αντιπαραβάλλοντας μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή το φάσμα μαζών της με κάποιο από τα 592.000 φάσματα μαζών που καταγράφηκαν σε μια βάση δεδομένων, το Αποθετήριο Δεδομένων Φασμάτων Μαζών (Registry of Mass Spectral Data).

**Δείκτης έλλειψης (ανεπάρκειας) υδρογόνου = $\frac{1}{2}(C_nH_{2n+2} - C_nH_x)$
όπου C_nH_x είναι ο μοριακός τύπος της ένωσης**

- **Μόριο με ΜΤ C_7H_{14} έχει δείκτη ανεπάρκειας υδρογόνου ίσο με 1:**
Δείκτης ανεπάρκειας υδρογόνου = $\frac{1}{2}(C_7H_{16} - C_7H_{14}) = 1/2(2) = 1$

Άρα η ένωση έχει ένα δακτύλιο ή ένα διπλό δεσμό και δεν μπορεί να έχει τριπλό δεσμό

- **Μόριο με ΜΤ C_7H_{12} έχει δείκτη ανεπάρκειας υδρογόνου ίσο με 2:**
Δείκτης ανεπάρκειας υδρογόνου = $\frac{1}{2}(C_7H_{16} - C_7H_{12}) = 1/2(4) = 2$

Άρα η ένωση έχει δύο δακτύλιους ή δύο διπλούς δεσμούς, ένα δακτύλιο και ένα διπλό δεσμό ή ένα τριπλό δεσμό.

Δείκτης έλλειψης (ανεπάρκειας) υδρογόνου = $\frac{1}{2}(C_nH_{2n+2} - C_nH_x)$
όπου C_nH_x είναι ο μοριακός τύπος της ένωσης

- **Μόριο με MT που περιέχει O**

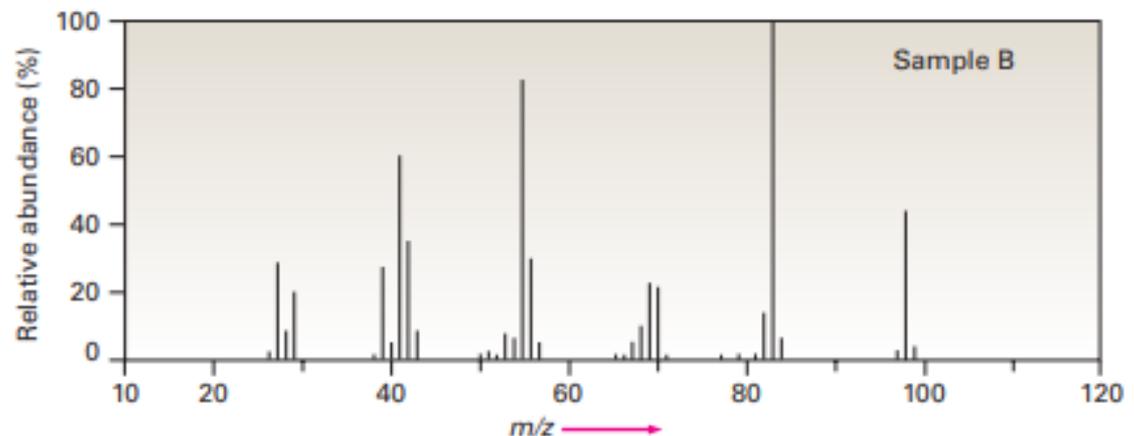
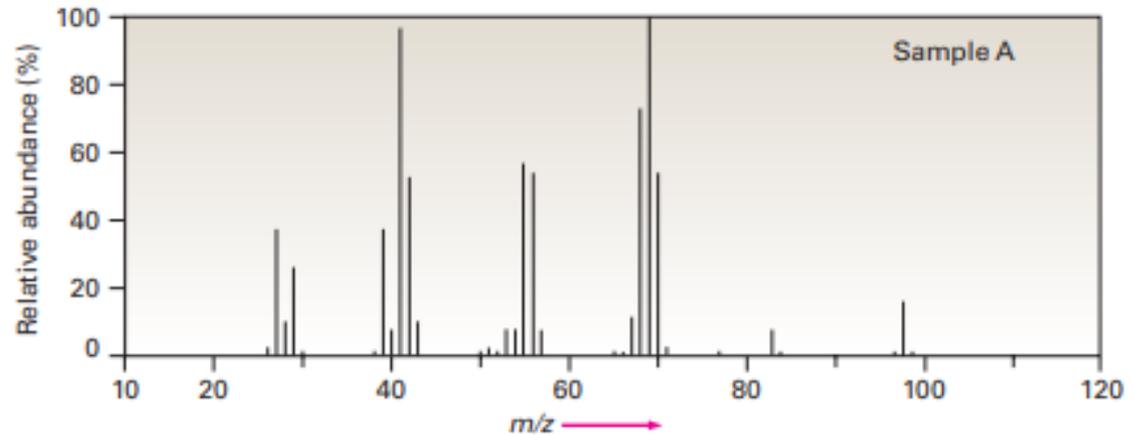
Για παράδειγμα η 1-επτανόλη $CH_3(CH_2)_5CH_2OH$ με MT $C_7H_{16}O$ έχει ίδια αναλογία άνθρακα –υδρογόνου με το επτάνιο και όπως το επτάνιο δεν έχει διπλό δεσμό ή δακτύλιο. Ο οξικός κυκλοπροπυλεστέρας $C_5H_8O_2$ έχει ένα δακτύλιο και ένα διπλό δεσμό και δείκτη ανεπάρκειας υδρογόνου ίσο με 2

Άρα τα άτομα O δεν επηρεάζουν το δείκτη ανεπάρκειας

- **Υποκαταστάτης αλογόνο.** Είναι όπως και το υδρογόνο μονοσθενής και όταν υπάρχει σε κάποιο τύπο, αντιμετωπίζεται ως υδρογόνο.
- **Άζωτο.** Ένα υδρογόνο απομακρύνεται από τον τύπο. Δηλαδή για παράδειγμα το $C_5H_{11}N$ αντιμετωπίζεται ως C_5H_{10} στον υπολογισμό ανεπάρκειας υδρογόνου

Παράδειγμα: Χρήση φάσματος μαζών για την ταυτοποίηση ενώσεων

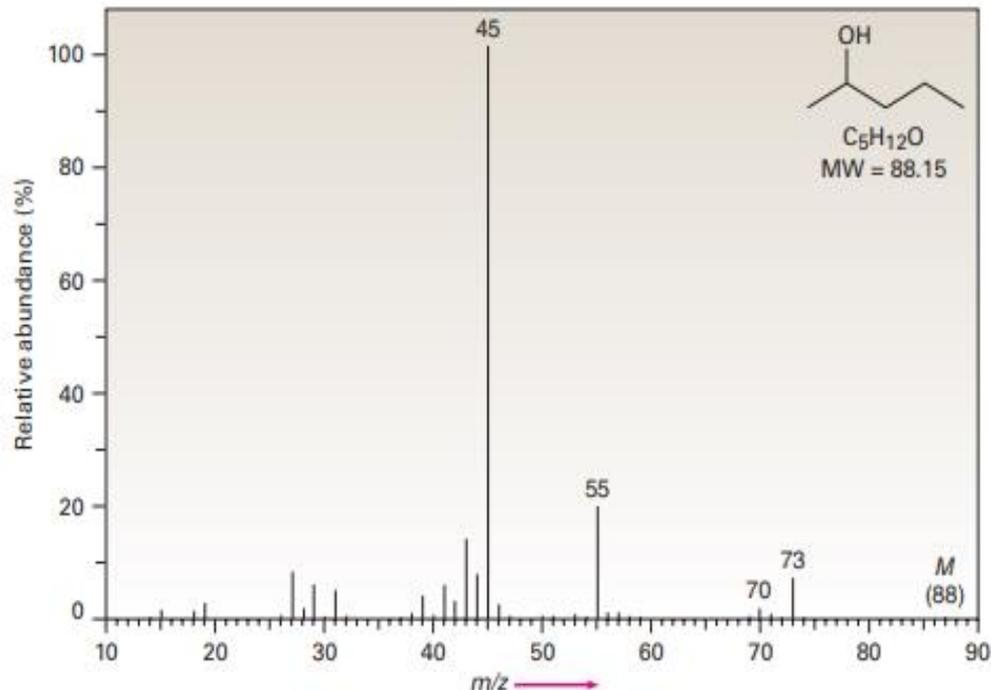
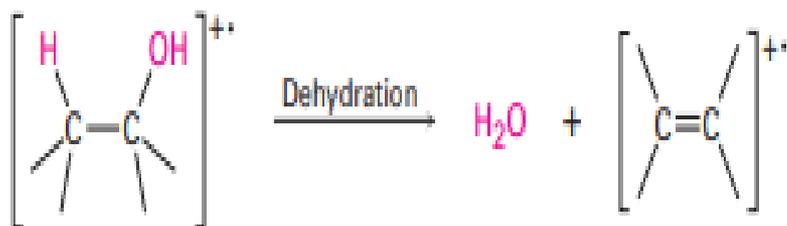
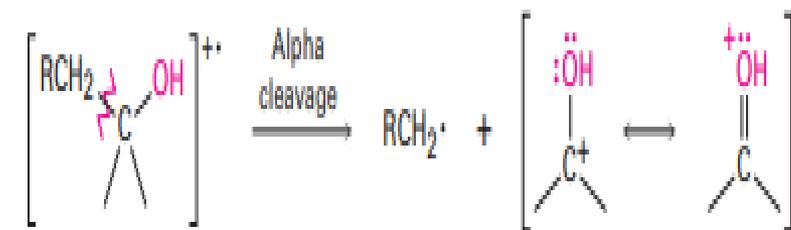
Έστω δύο δείγματα σε φιάλες Α και Β που δεν έχουν σήμανση. Το ένα είναι το αιθυλοκυκλοπεντάνιο (Α) και το άλλο το μεθυλοκυκλοεξάνιο (Β) και τα φάσματα που δίνουν είναι τα παρακάτω



- Το μέθυλοκυκλοεξάνιο διαθέτει μια ομάδα $-CH_3$ και το αιθυλοκυκλοπεντάνιο μια ομάδα $-CH_2CH_3$. Άρα ο τρόπος θραυσματοποίησης είναι διαφορετικός.
- Και τα δύο έχουν το μοριακό ιόν $M^+=98$ που αντιστοιχεί σε μοριακό τύπο C_7H_{14} .
- Το Α εμφανίζει τη βασική κορυφή του σε $m/z = 69$ που αντιστοιχεί σε απώλεια μιας ομάδας CH_2CH_3 (29 amu) ενώ το Β παρουσιάζει αρκετά μικρή κορυφή σε $m/z = 69$.
- Το Β εμφανίζει τη βασική κορυφή του σε $m/z = 83$ που αντιστοιχεί σε απώλεια διαθέτει μιας ομάδας CH_3 (15 amu), ενώ το Α παρουσιάζει μικρή κορυφή σε $m/z = 83$.
- Άρα το Α είναι το αιθυλοκυκλοπεντάνιο και το Β είναι το μέθυλοκυκλοεξάνιο.

Φάσματα μαζών κοινών λειτουργικών ομάδων

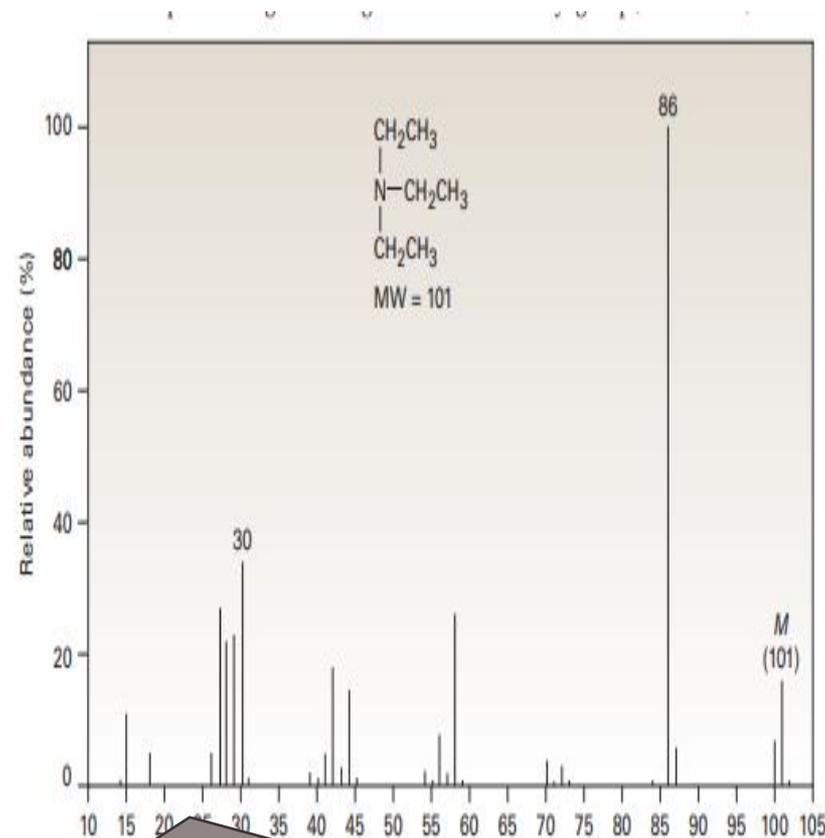
Οι **αλκοόλες** υφίστανται θραυσματοποίηση με δυο κοινούς τρόπους, την α-σχάση και την αφυδάτωση



Φάσμα μαζών 2-πεντανόλης: Άλφα-σχάση, διασπάται ένας δεσμός C-C δίπλα στην υδροξυλομάδα δίνοντας ουδέτερη ρίζα και καρβοκατιόν. Κατά την αφυδάτωση, φεύγει ένα μόριο νερού και σχηματίζεται η κατιοντική ρίζα ενός αλκενίου με μάζα 18 μονάδες λιγότερη από την M^+

Αμίνες

- Ο κανόνας του αζώτου της φασματοφωτομετρίας μάζας ορίζει πως το μοριακό βάρος μιας ένωσης με περιττό αριθμό ατόμων αζώτου είναι περιττός αριθμός. Άρα η παρουσία αζώτου σε ένα μόριο ανιχνεύεται εύκολα παρατηρώντας απλά το φάσμα μαζών του.
- Μοριακό ιόν περιττού αριθμού σημαίνει συνήθως πως η ένωση έχει 3 ή 1 άτομο αζώτου.
- Μοριακό ιόν άρτιου αριθμού, σημαίνει συνήθως πως η ένωση διαθέτει δύο ή κανένα άτομο αζώτου.



Φάσμα μαζών τριαιθυλαμίνης
Οι αλειφατικές αμίνες υφίστανται σε MS χαρακτηριστική α-σχάση παρόμοια των αλκοολών. Σχάζεται δεσμός C-C δίπλα στο N δίνοντας αλκυλορίζα και καρβοκατιόν

Βιβλιογραφία

- Οργανική Χημεία John McMurry, Μετάφραση Επιστημονική επιμέλεια Αναστάσιος Βάρβογλης, Μιχάλης Ορφανόπουλος, Ιουλία Σμόνου, Μανώλης Στρατάκης, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης.
- Οργανική χημεία, Έκδοση: 1η έκδ./2020 Συγγραφείς: Carey Francis A., Giuliano Robert M., Allison Neil T., Bane Susan L. (Συγγρ.) - Τρογκάνης Αναστάσιος, Ρασσιάς Γεράσιμος, Τσοτίνης Ανδρέας (Επιμ.), ISBN: 978-960-586-343-2, Τύπος: Σύγγραμμα Διαθέτης (Εκδότης): ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΚΡΙΤΙΚΗ ΑΕ
- <https://www.scribd.com/document/615898869/McMurry9e-PPT-CH12>