



Интегрисане академске студије фармације

Инструменталне методе - Б14

## **П15. Основе масене спектрометрије. Масени спектри**

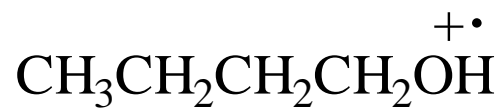
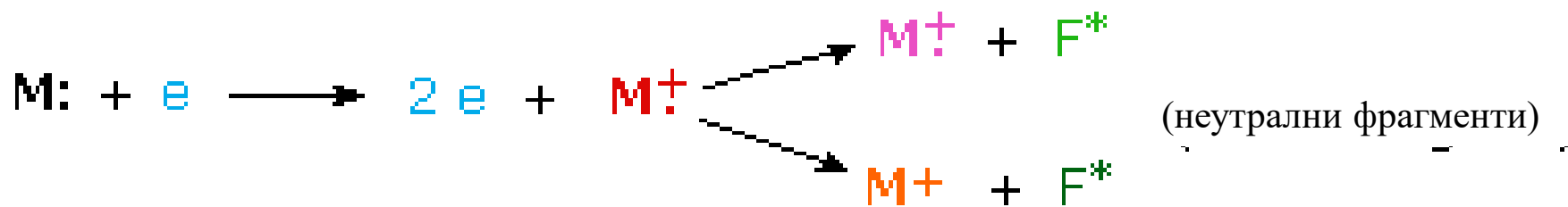
**Проф. др Недељко Манојловић**

# МАСЕНА СПЕКТРОМЕТРИЈА

Масена спектрометрија (MS) се заснива на бомбардовању молекула помоћу јона или електронског снопа. На тај начин настаје молекул коме недостаје један електрон, тзв. молекулски јон, који се даље фрагментише.

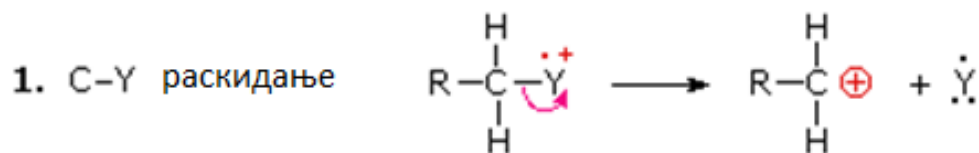
- **ФРАГМЕНТАЦИЈА** – РАСКИДАЊЕ ХЕМИЈСКИХ ВЕЗА И НАСТАЈАЊЕ ФРАГМЕНТАТА СА МАЊОМ МАСОМ
- **МОЛЕКУЛСКИ ЈОН** – НАСТАЈЕ ЈОНИЗАЦИЈОМ МОЛЕКУЛА
- **ФРАГМЕНТАЦИОНИ ЈОНИ** – ЈОНИ КОЈИ НАСТАЈУ ОД МОЛЕКУЛСКОГ ЈОНА.

# МОЛЕКУЛСКИ ЈОН

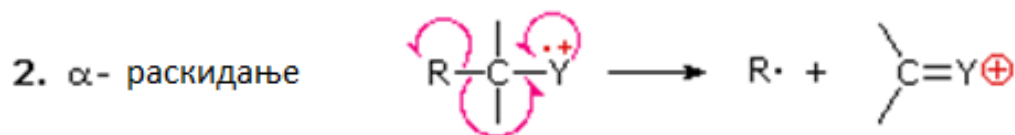


# ВРСТЕ ФРАГМЕНТАЦИОНИХ ПРОЦЕСА

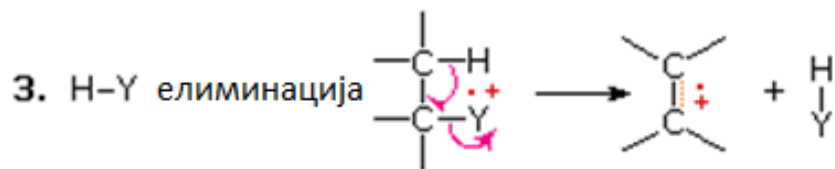
молекулски јон  $[M^+]$   $\equiv$   $R-\overset{+}{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:$  или  $R-\overset{+}{\underset{\cdot\cdot}{O}}-R'$  or  $R-\overset{+}{\underset{\cdot\cdot}{N}}R'_2$  или  $R_2C=\overset{+}{\underset{\cdot\cdot}{O}}$



ХЕТЕРОЛИТИЧКО  
КИДАЊЕ ВЕЗЕ



ХОМОЛИТИЧКО  
КИДАЊЕ ВЕЗЕ



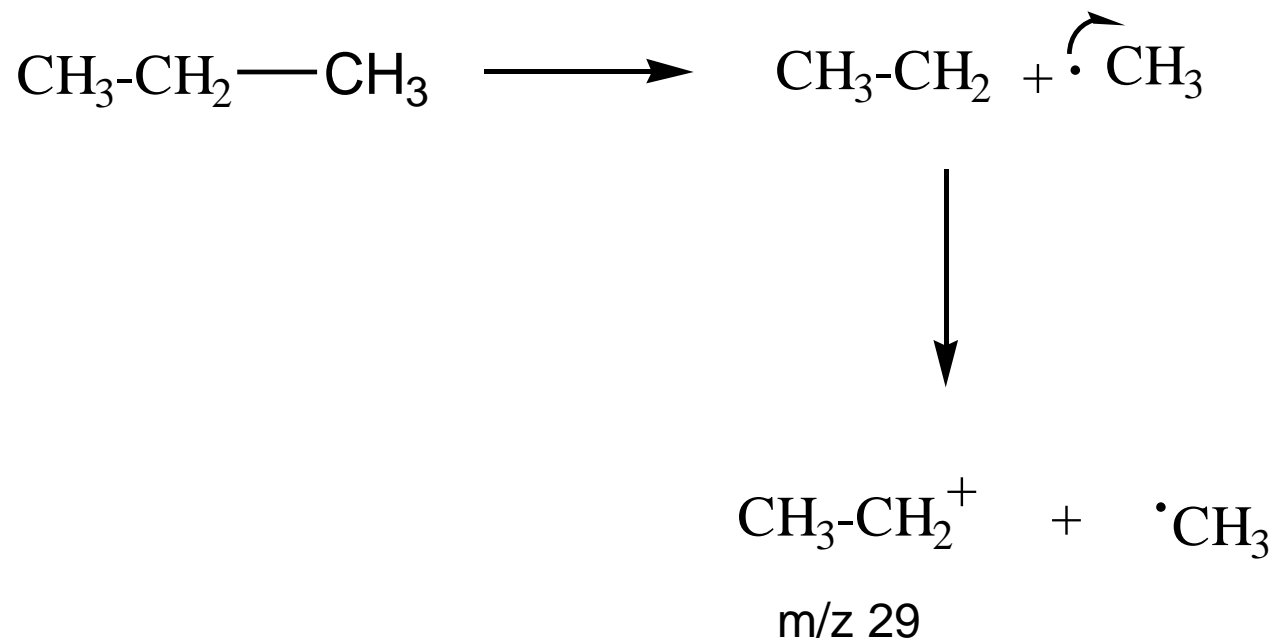
ЕЛИМИНАЦИЈА

Уколико једињење садржи изотопе, поред молекулској јона ( $M$ ), јавиће се и  $M+1$ ,  $M+2$ ,  $M+4\ldots$  јони.

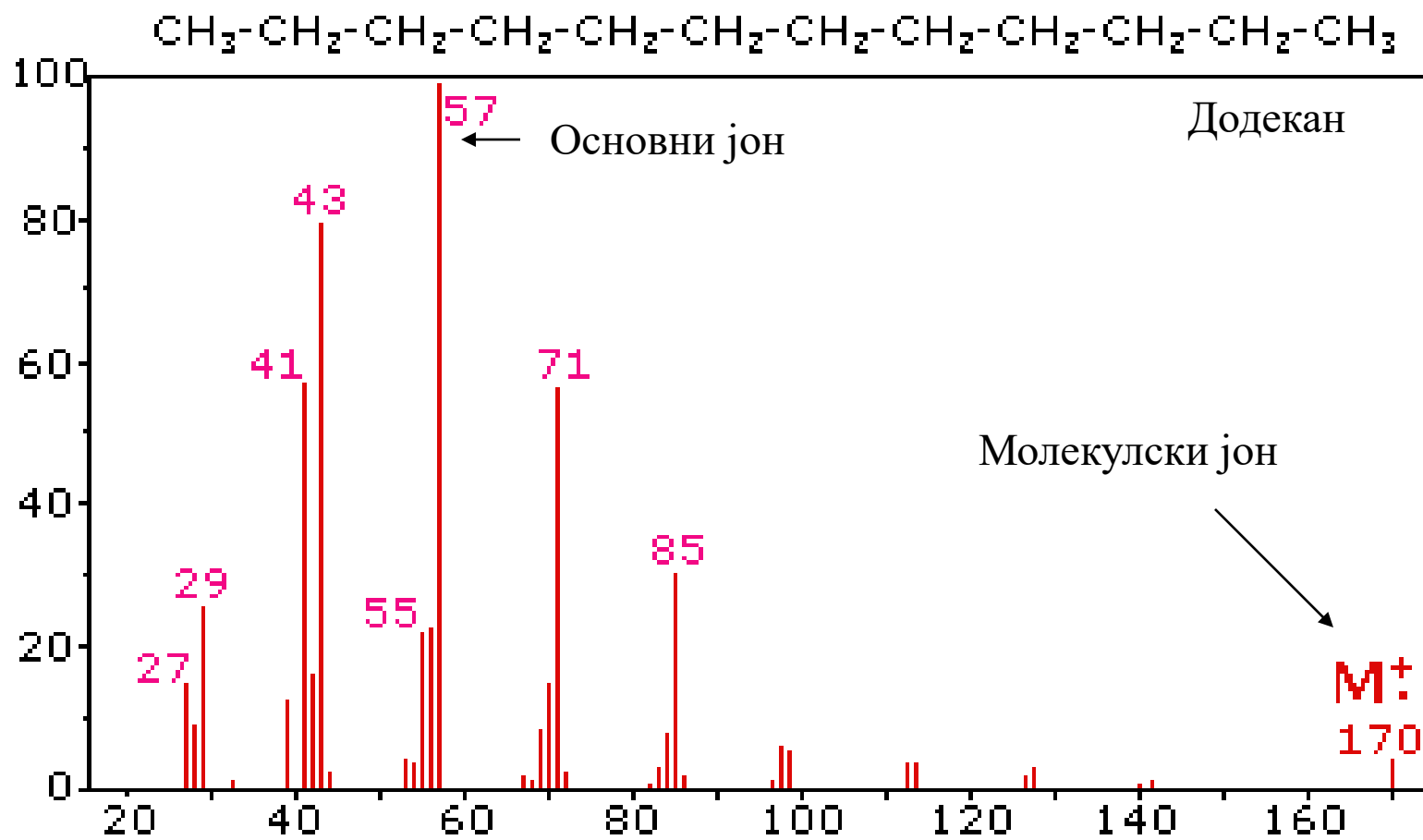
Ако молекул садржи један атом хлора (хлор има изотопе  $^{35}\text{Cl}$  и  $^{37}\text{Cl}$ ) у масеном спектру ће се појавити  $M$  и  $M+2$  јони чији ће интензитет, односно однос, одговарати природној заступљености ових изотопа, односно биће 3:1. У случају присуства једног атома брома однос  $M$  и  $M+2$  биће 1:1.

Најинтензивнији сигнал у масеном спектру одговара најзаступљенијем позитивно наелектрисаном јону и назива се **основни јон**.

# АЛКАНИ



# АЛКАНИ



- ОСНОВНИ ЈОН – ЈОН НАЈВЕЋЕГ ИНТЕНЗИТЕТА

- ИЗОТОПИ

- $M+1$

- $M+2$

- $M+3$

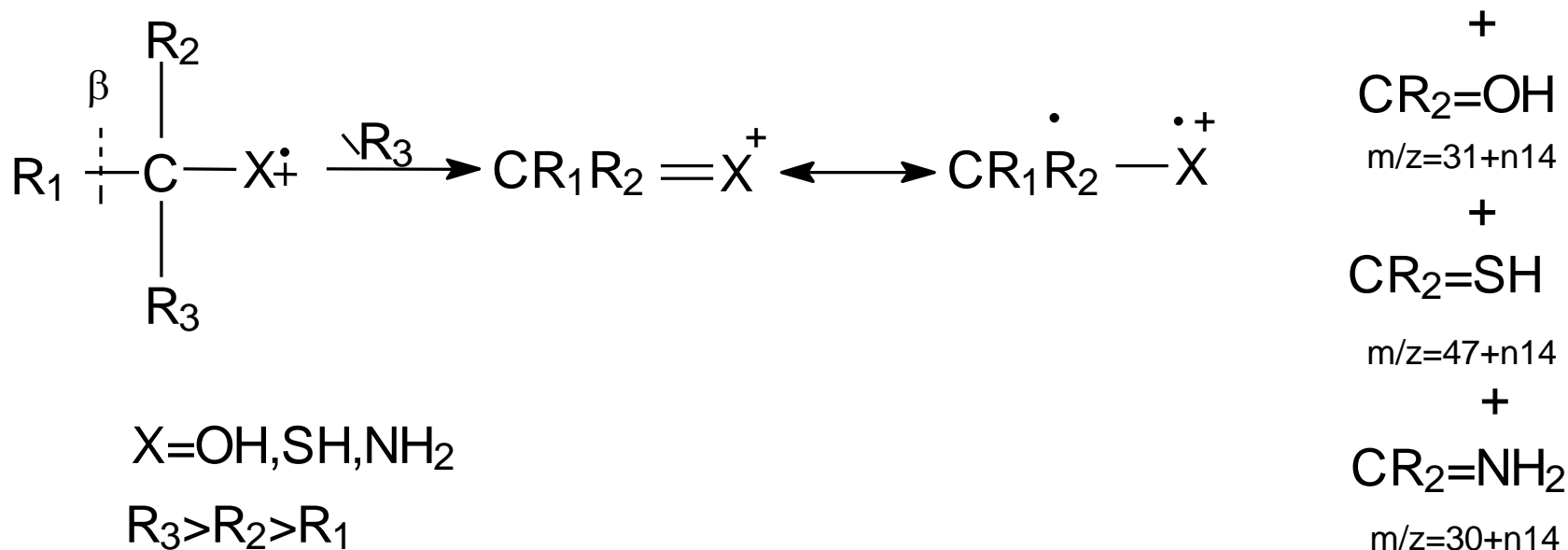
- $M+4$



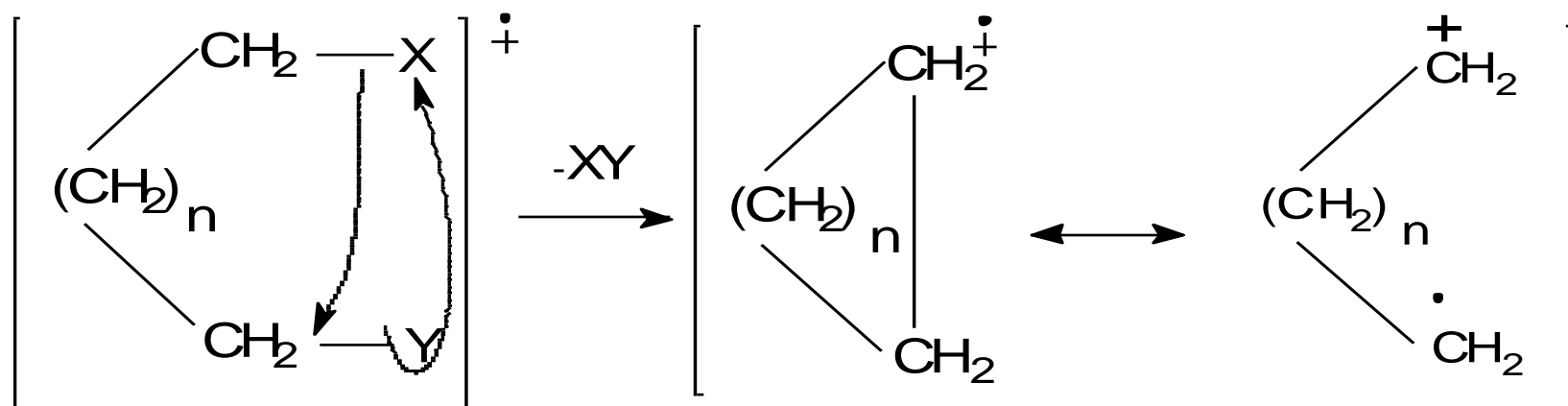


# АЛКОХОЛИ, ТИОЛИ И 1° АМИНИ

- **Молекулски јон.** Молекулски јоне слабог до средњег интензитета са шаржом локализованом на хетеро атому ( $M^+ = 15-40\%$ ).
- Присуство хетеро атома условљава фрагментације  $\beta$  везе до хетеро атома.



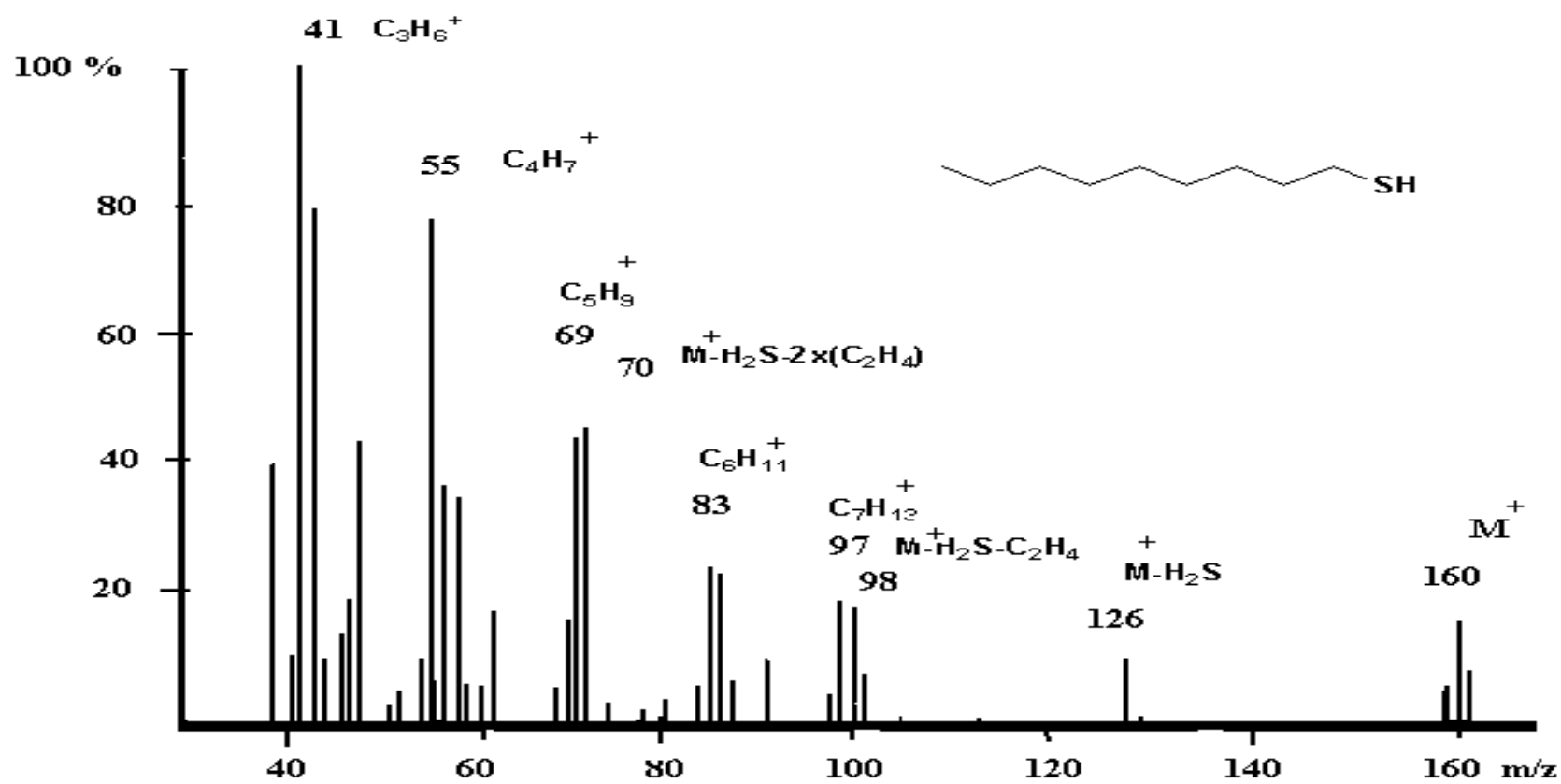
# ПРЕМЕШТАЊЕ УЗ ЕЛИМИНАЦИЈУ

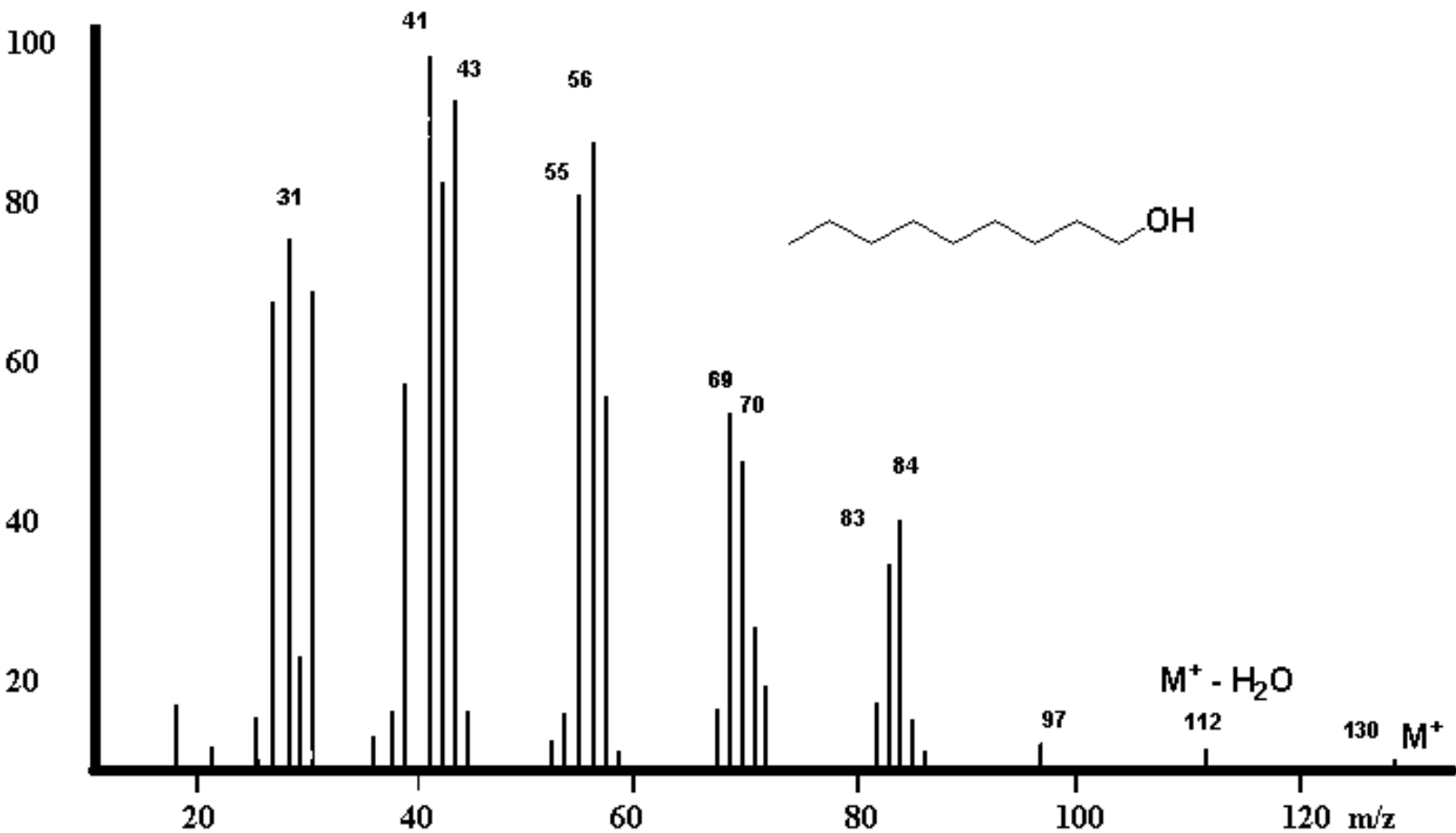


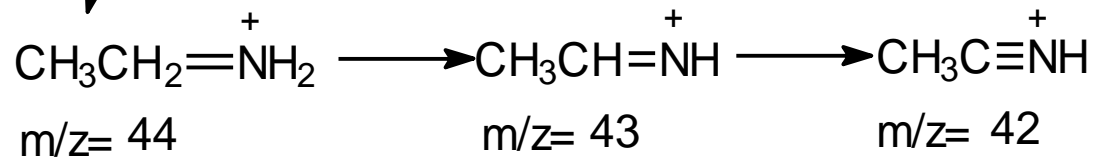
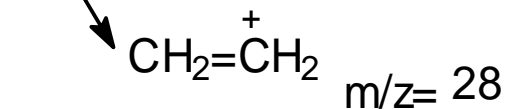
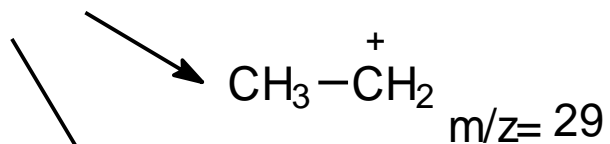
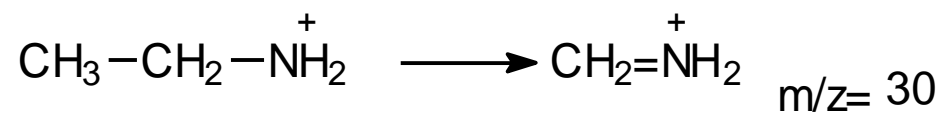
A.  $\text{X}=\text{OH}, \text{SH}$   
 $\text{Y}=\text{H}, \text{D}$

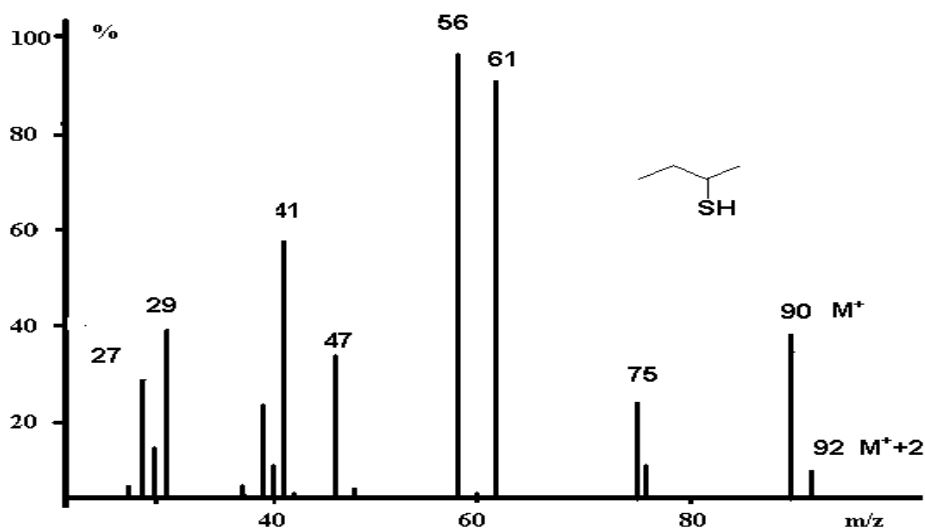
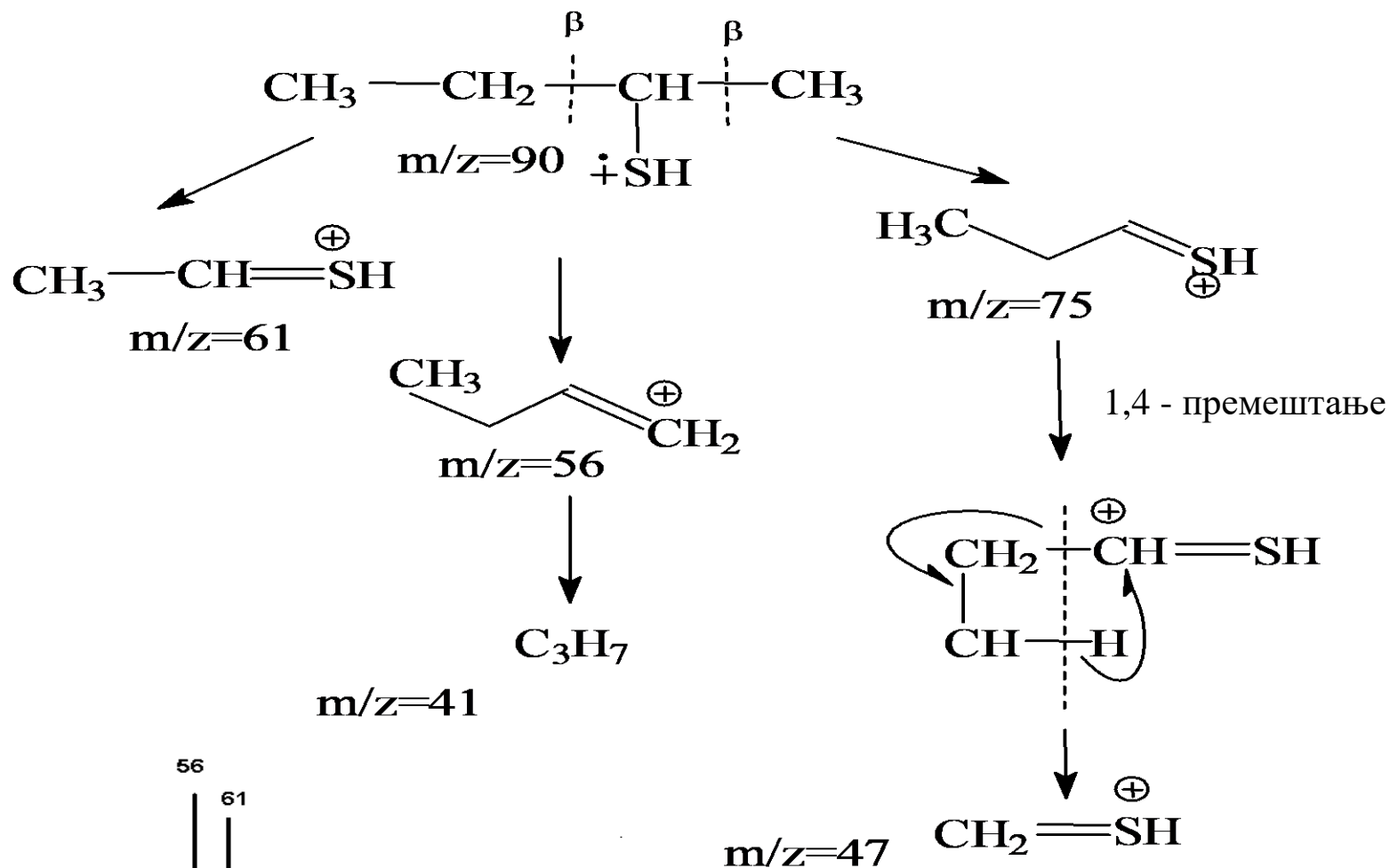
I.

II.

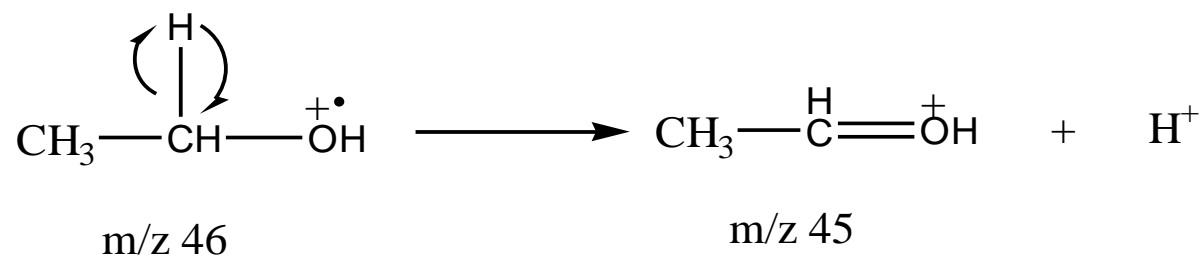




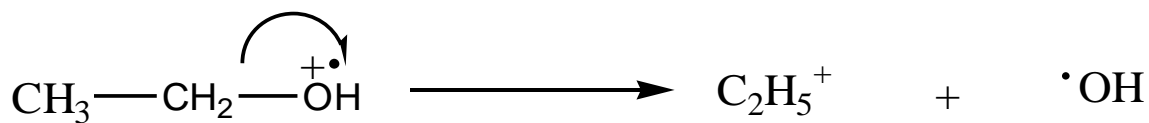
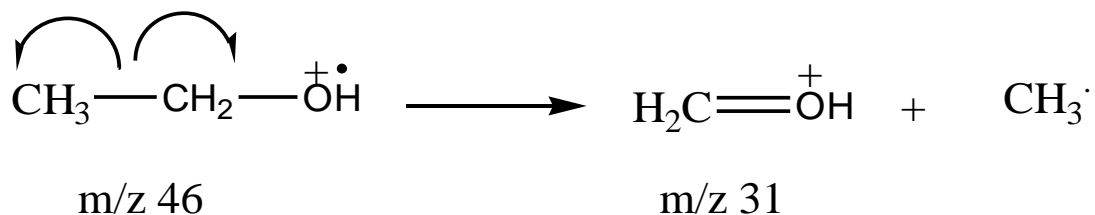




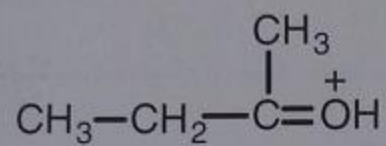
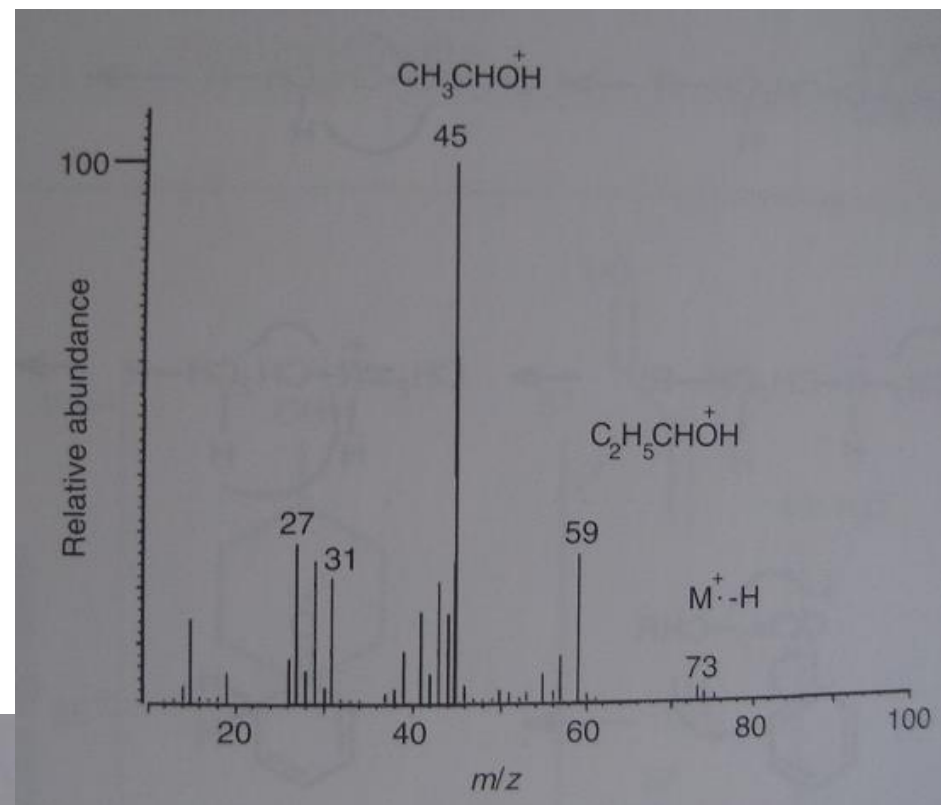
# АЛКОХОЛИ, ТИОЛИ И 1° АМИНИ



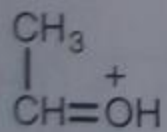
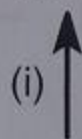
# ХОМОЛИТИЧКО $\alpha$ -РАСКИДАЊЕ



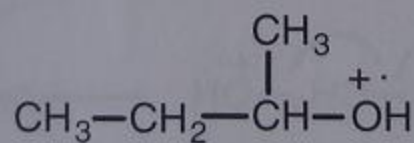
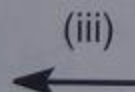
# ХЕТЕРОЛИТИЧКО $\alpha$ -РАСКИДАЊЕ



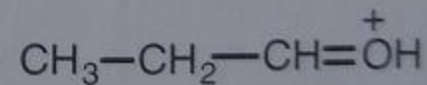
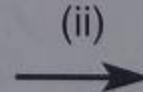
$m/z$  73



$m/z$  45

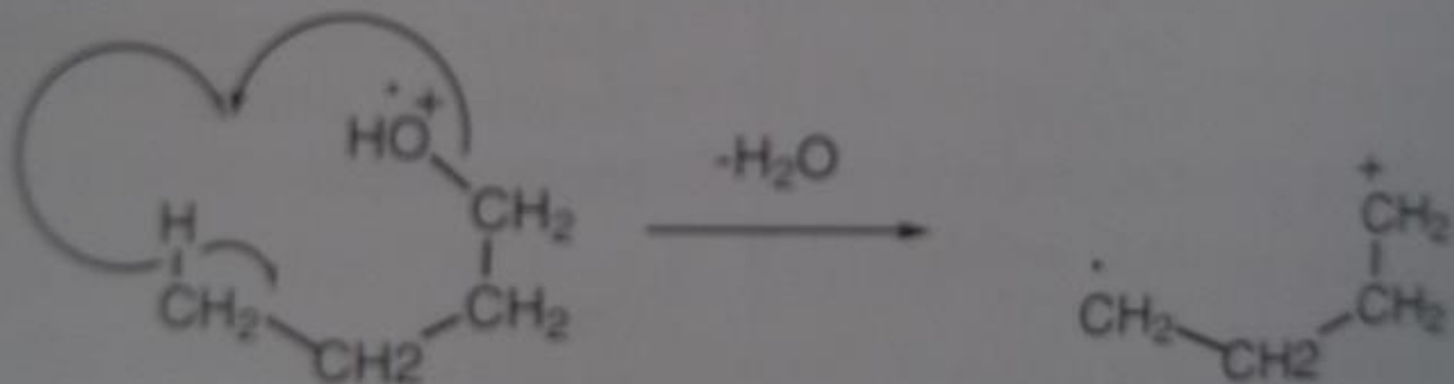


$m/z$  74

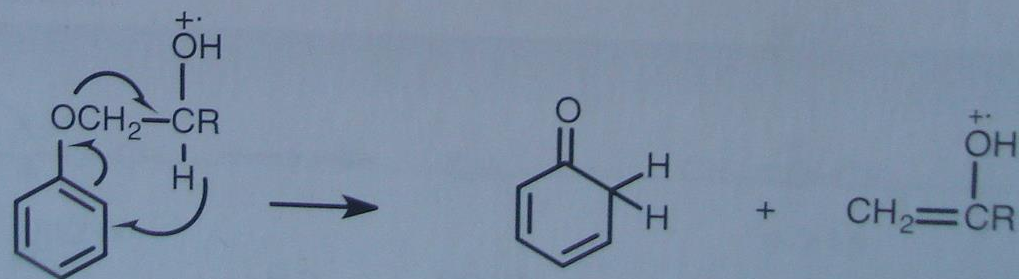
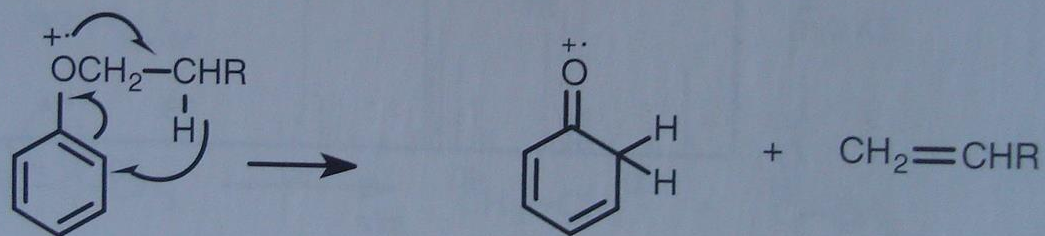
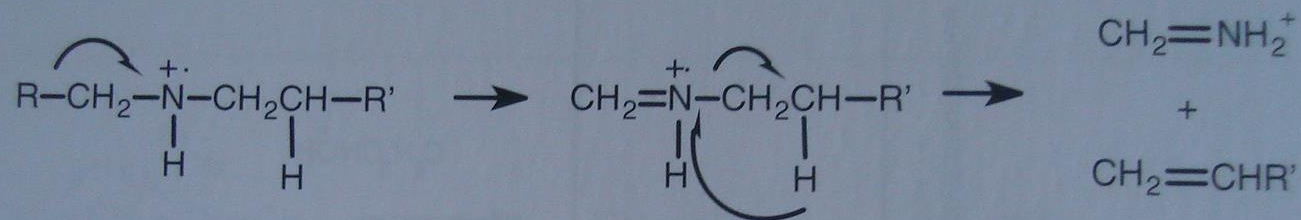
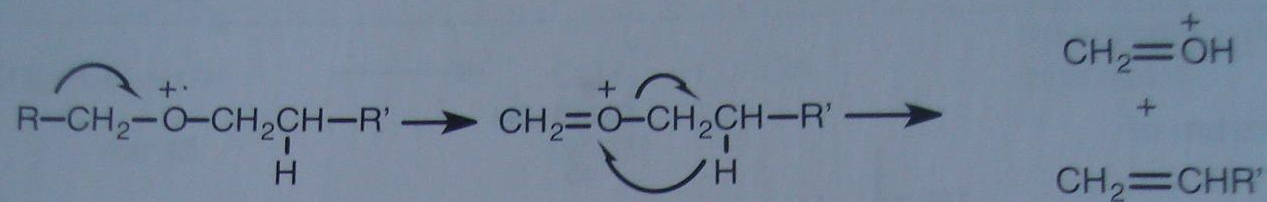


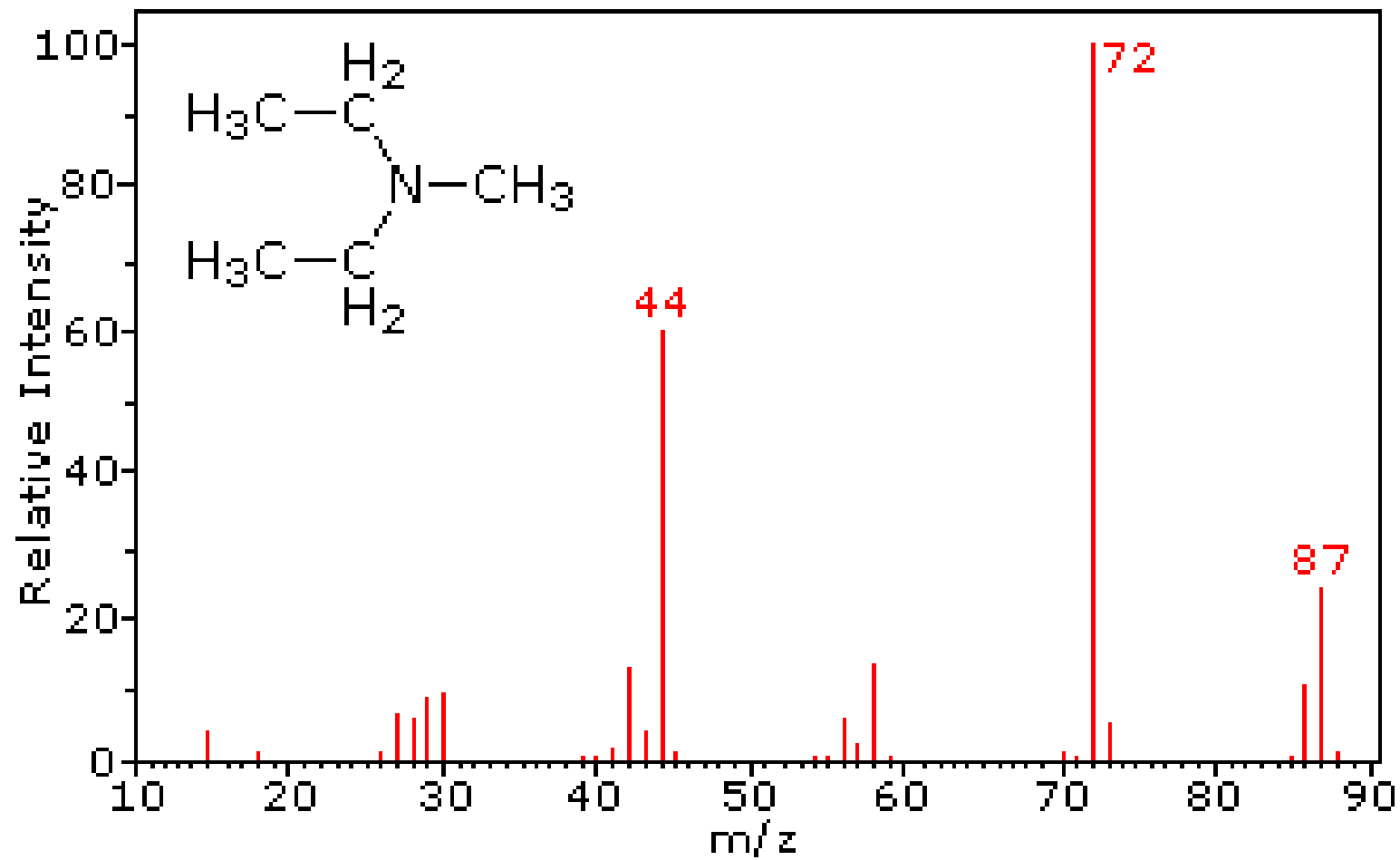
$m/z$  59





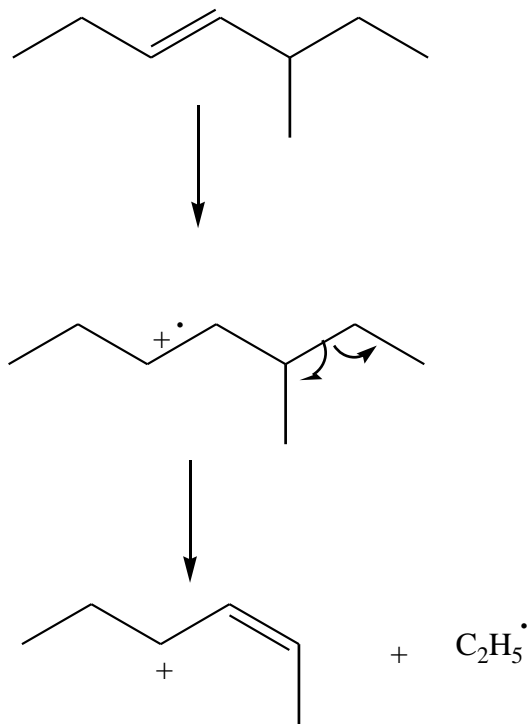
елиминација воде



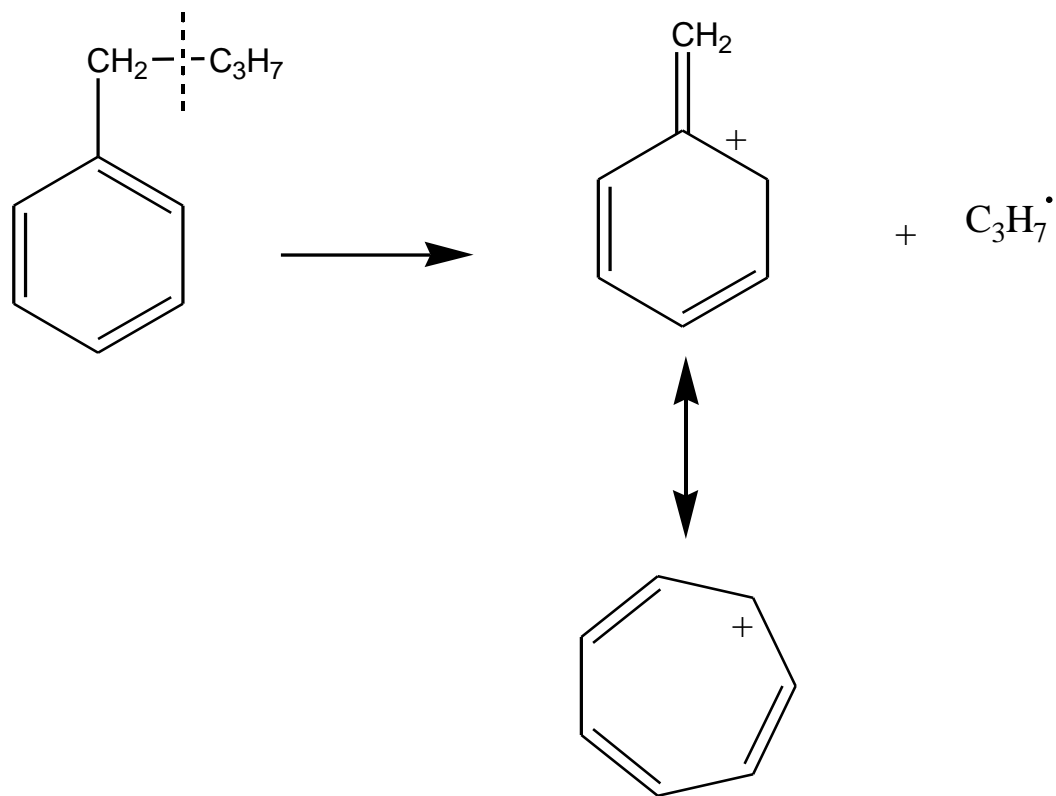


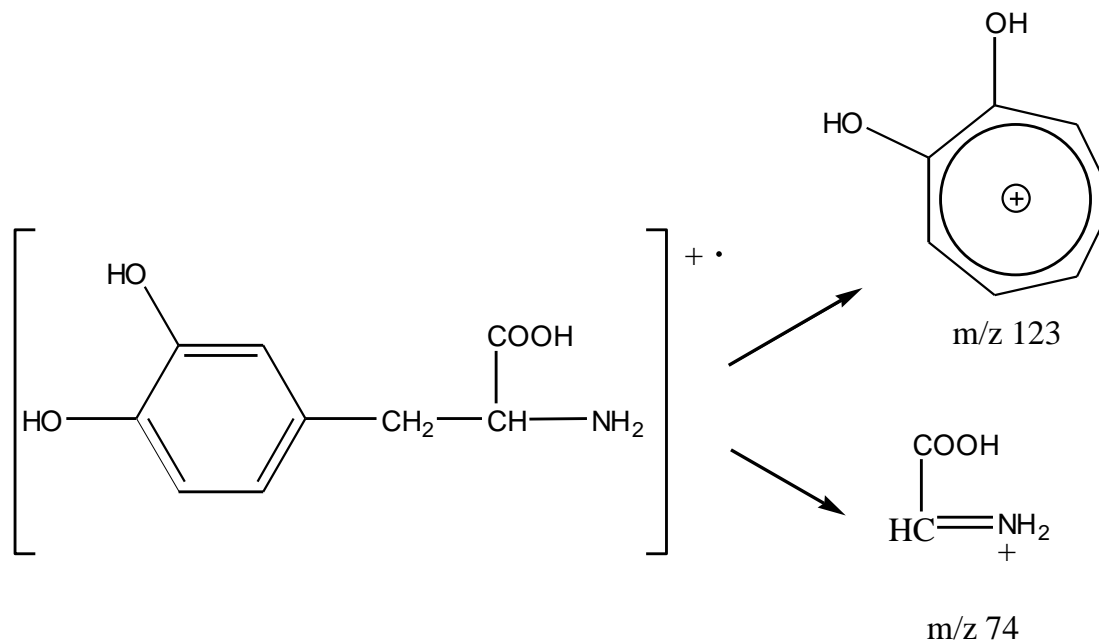
# АЛКЕНИ И АЛКИЛ БЕНЗЕНИ

$\beta$ -фрагментација



# ТРОПИЛИЈУМ КАТЈОН





Код алкил бензена може настати тропилијум катјон  $\text{C}_7\text{H}_7^+$  који се јавља у два резонанциона облика

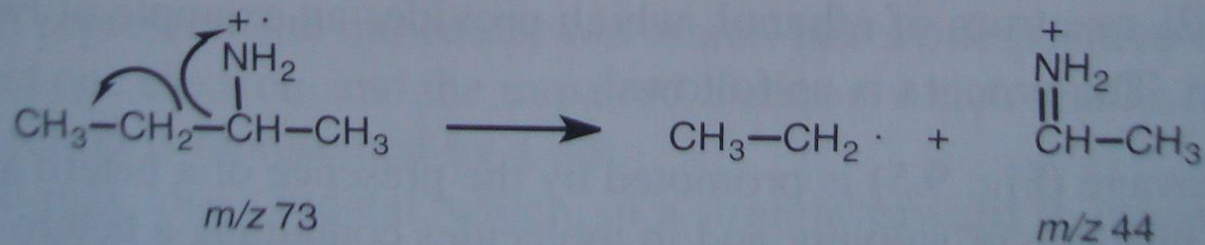
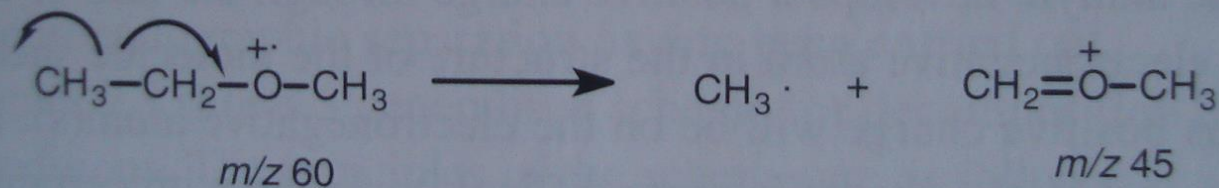
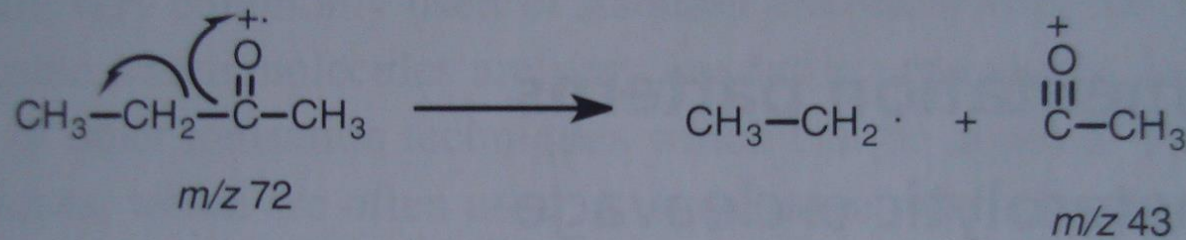
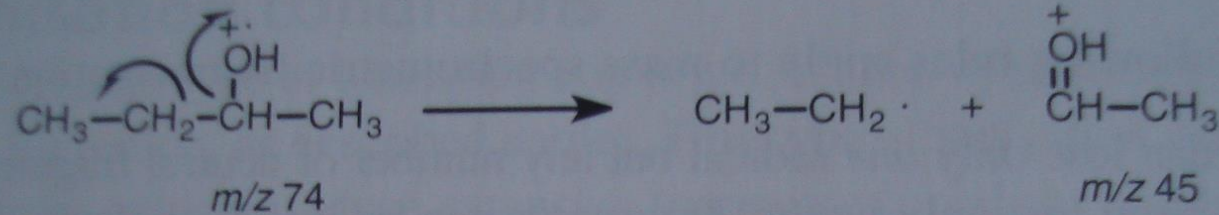
алкохоли

амини

етри

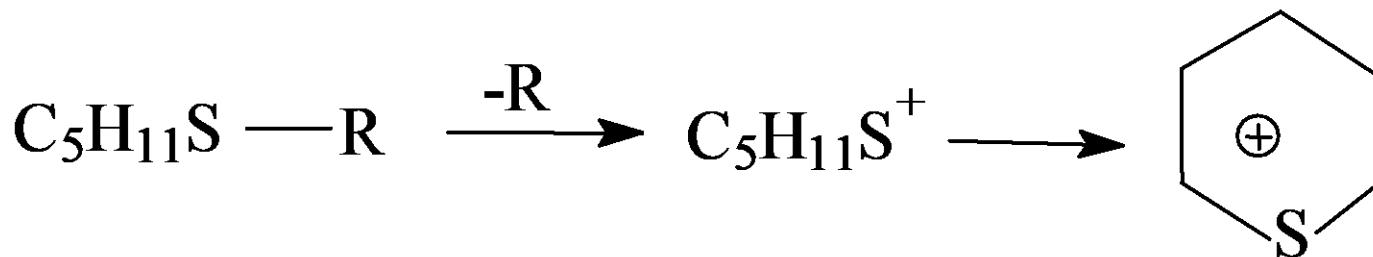
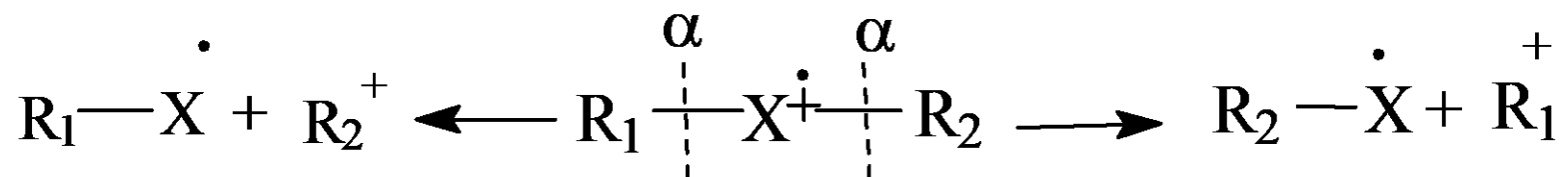
кетони

алдеҳиди

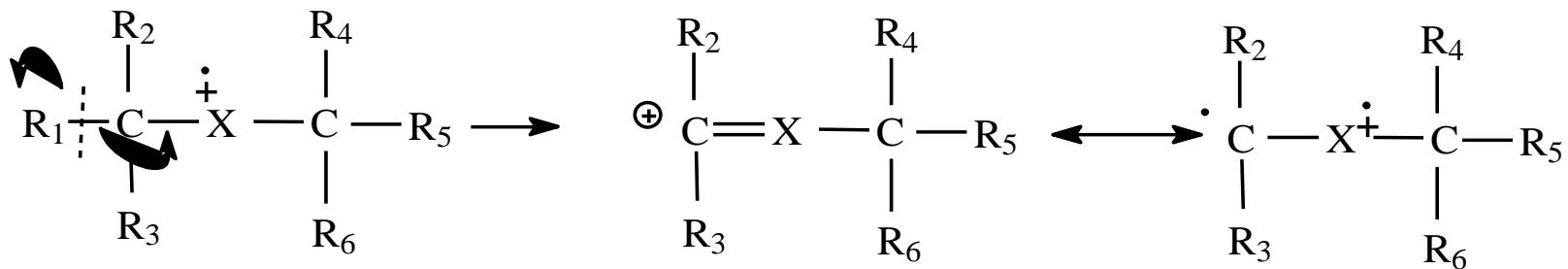


# ЕТРИ, СУЛФИДИ *сек.и терц* АМИНИ И СЛИЧНА ЈЕДИЊЕЊА

## $\alpha$ -фрагментација

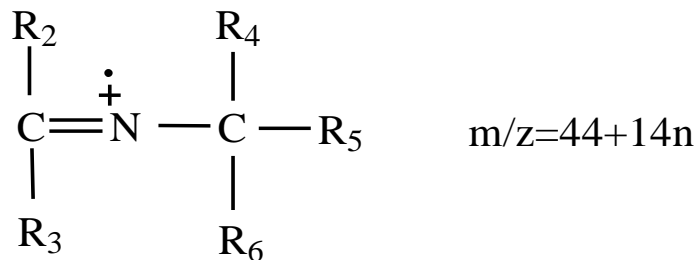
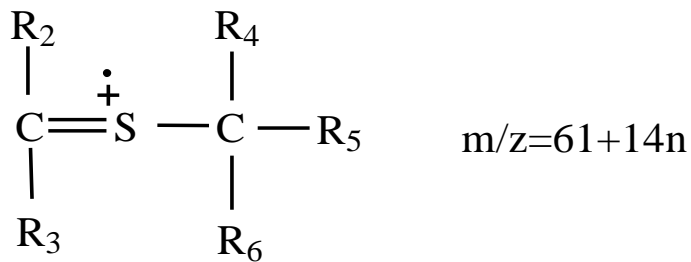
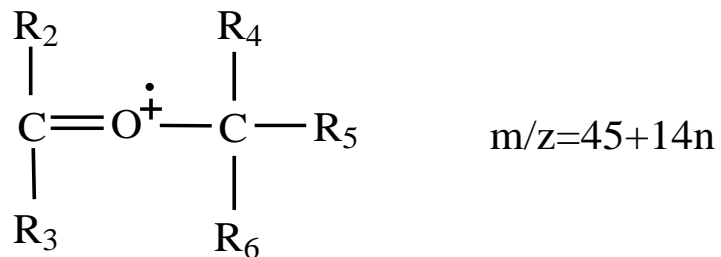




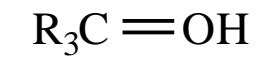
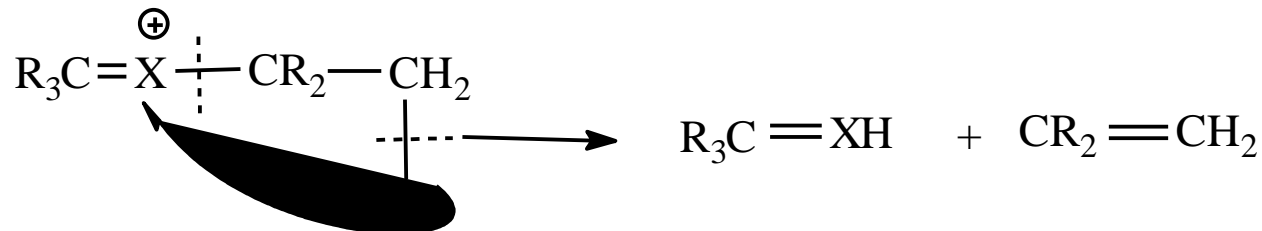
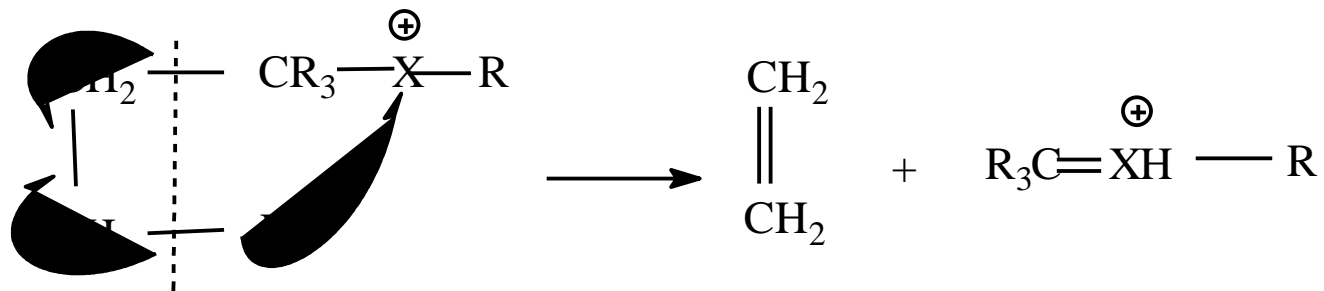


X=O,S,N

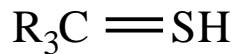
## β-фрагментација



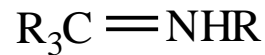
# ЕЛИМИНАЦИЈА И ПРЕМЕШТАЊЕ



$$m/z=45+14n$$



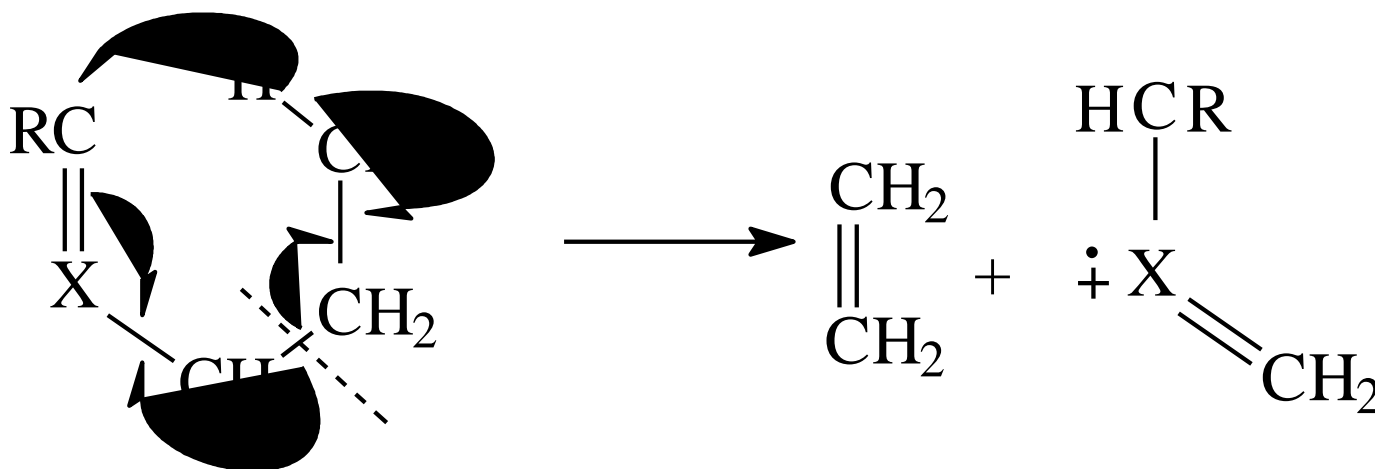
$$m/z=61+14n$$



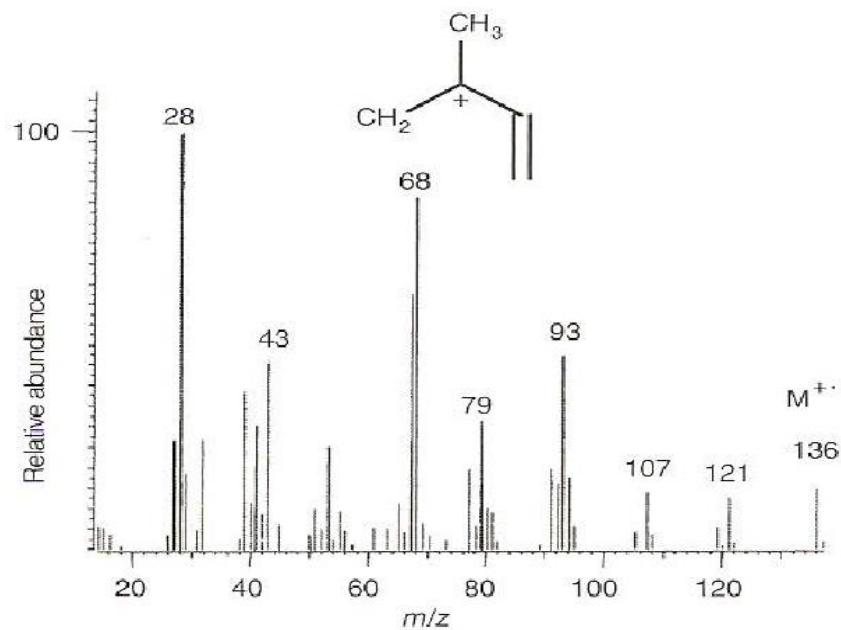
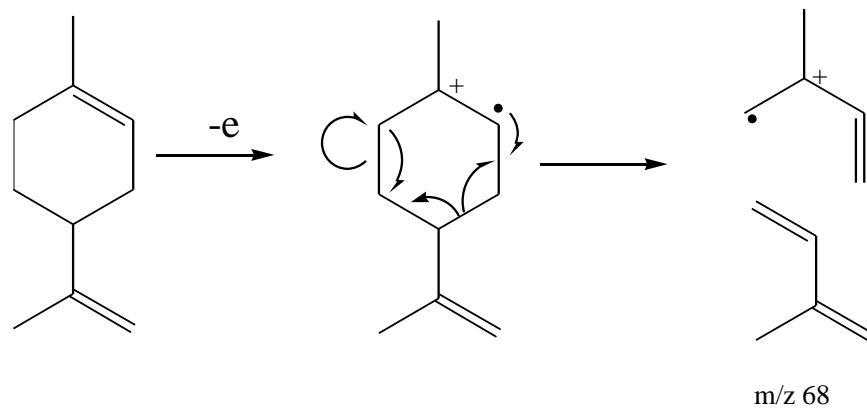
$$m/z=44+14n$$

- **Премештање.** McLafferty-ево премештање је могуће ако постоје услови код одговарајућег фрагментационог јона,

$\gamma$ -водоников атом и шесточлано циклично прелазно стање

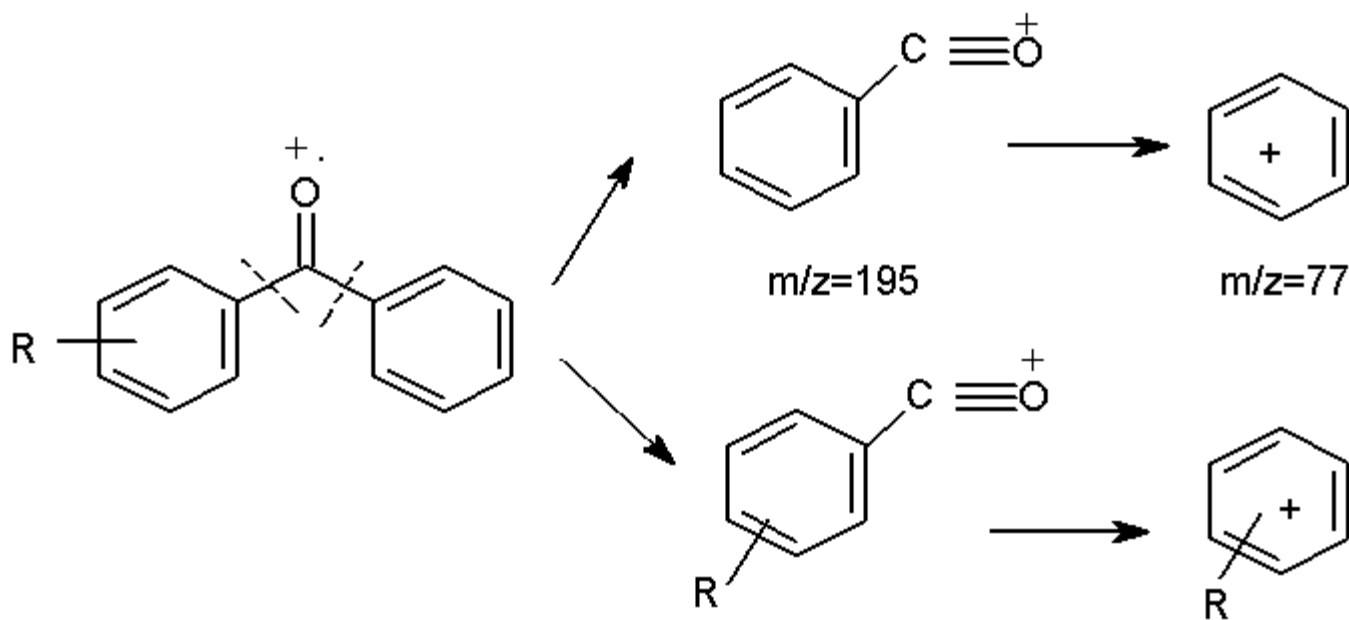


# Ретро-Diels-Alder-ово премештање



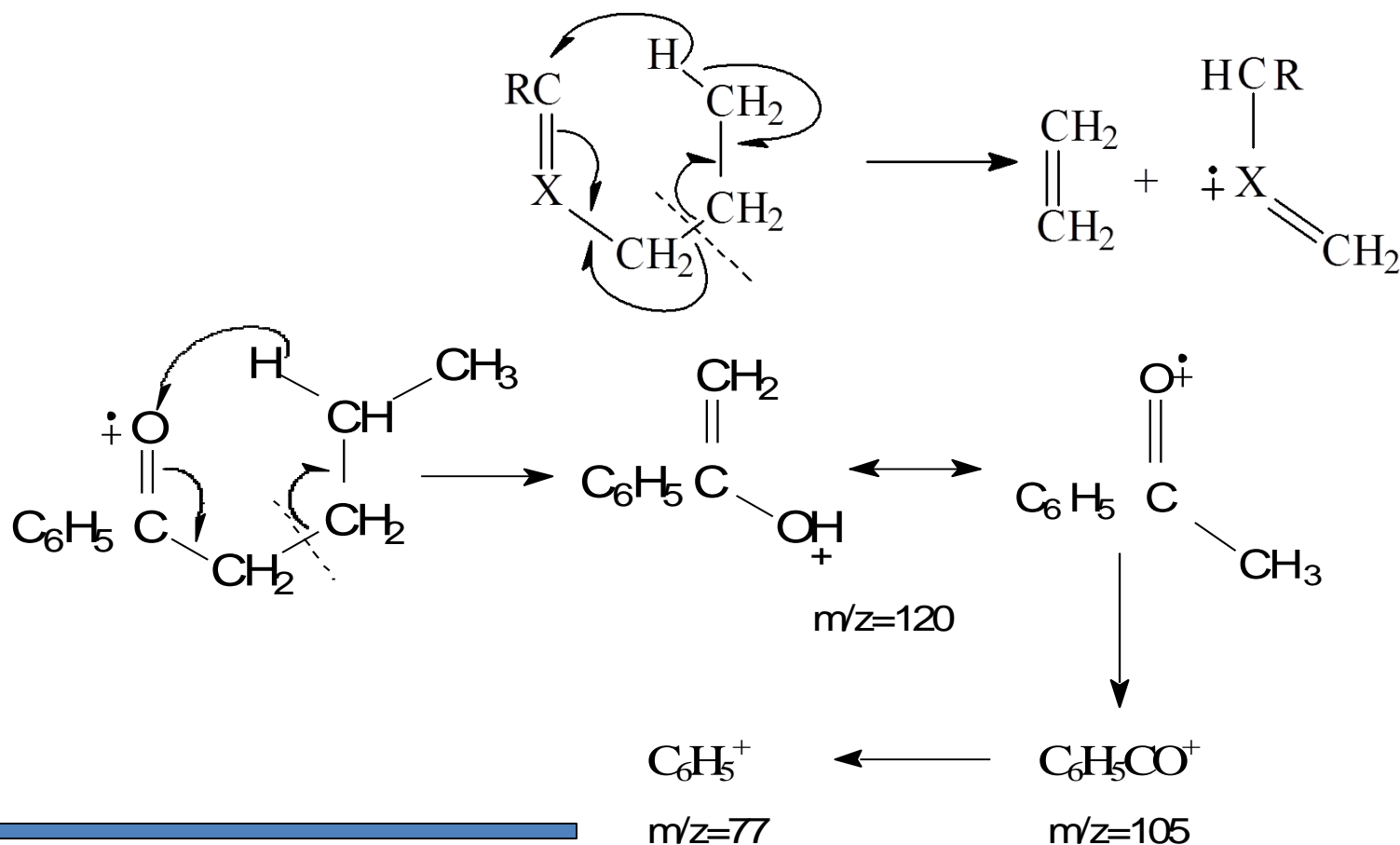
# КАРБОНИЛНА АРОМАТИЧНА ЈЕДИЊЕЊА

$\alpha$ -фрагментација



# Mc Lafferty-ево премештање

Да би се одиграло специфично Mc-Lafferty-ево премештање потребно је да се створе одређени услови, а то је да постоји *гама*-водоников атом који може прећи на кисеоник или неки други атом двоструке везе и могућност стварања шесточланог прелазног стања, као што је приказано на следећем примеру:



Незасићења

једињење бруто формуле  $C_7H_{14}O_2$

Број незасићења =

број четворовалентних атома  $- \frac{1}{2}$  броја једновалентних  
атома +

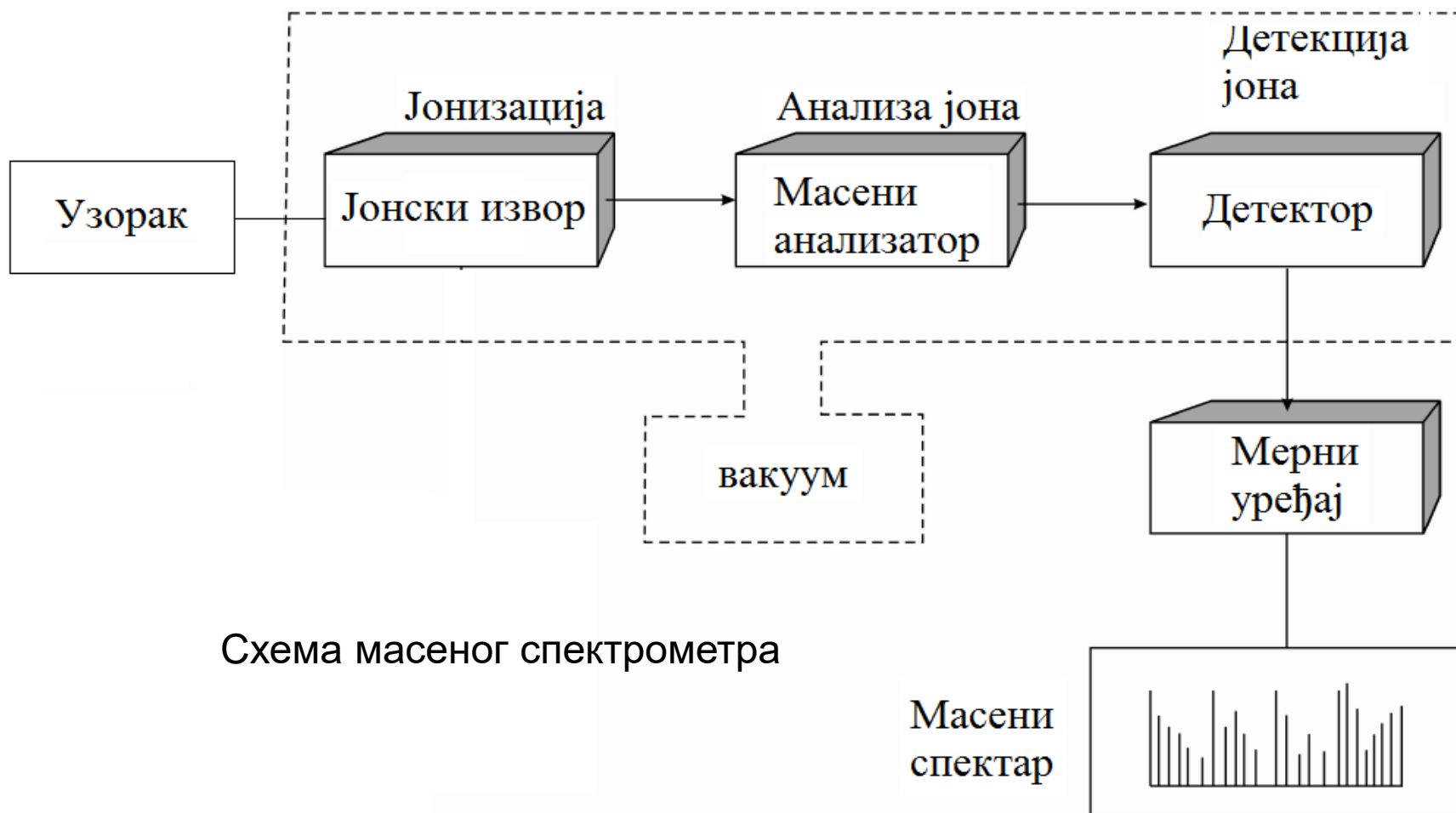
$\frac{1}{2}$  броја тровалентних атома + 1

У овом случају

број незасићења =  $7 - \frac{1}{2} \times 14 + \frac{1}{2} \times 0 + 1 = 1$

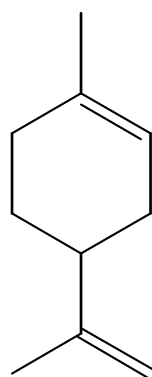
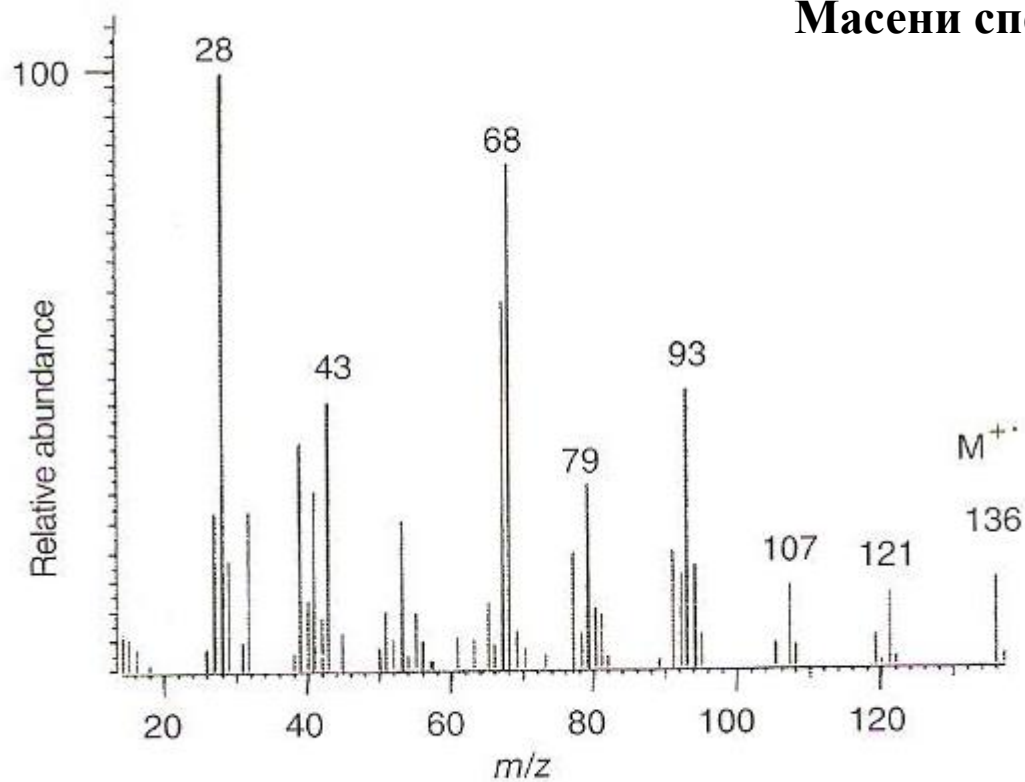
## Основни делови масеног спектрометра су:

- Јонски извор- где се стварају јони анализираних молекула
- Масени анализатор (масени филтер)- где се анализирани јони раздвајају у зависности од масе ( $m/z$ )
- Детектор и систем за обраду података (компјутер са базом података)



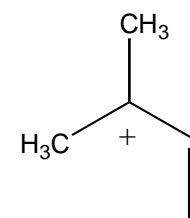


## Масени спектар лимонена

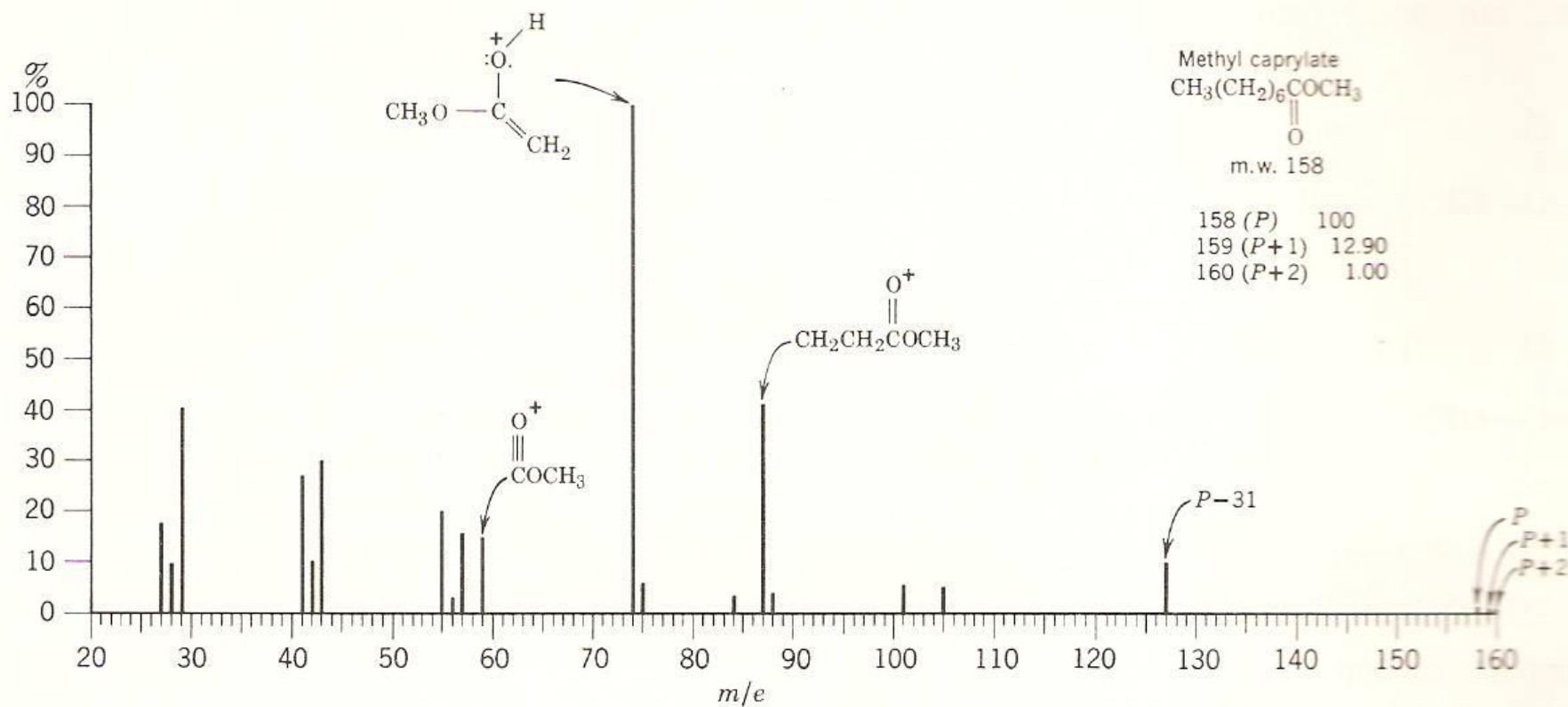


$m/z$  136

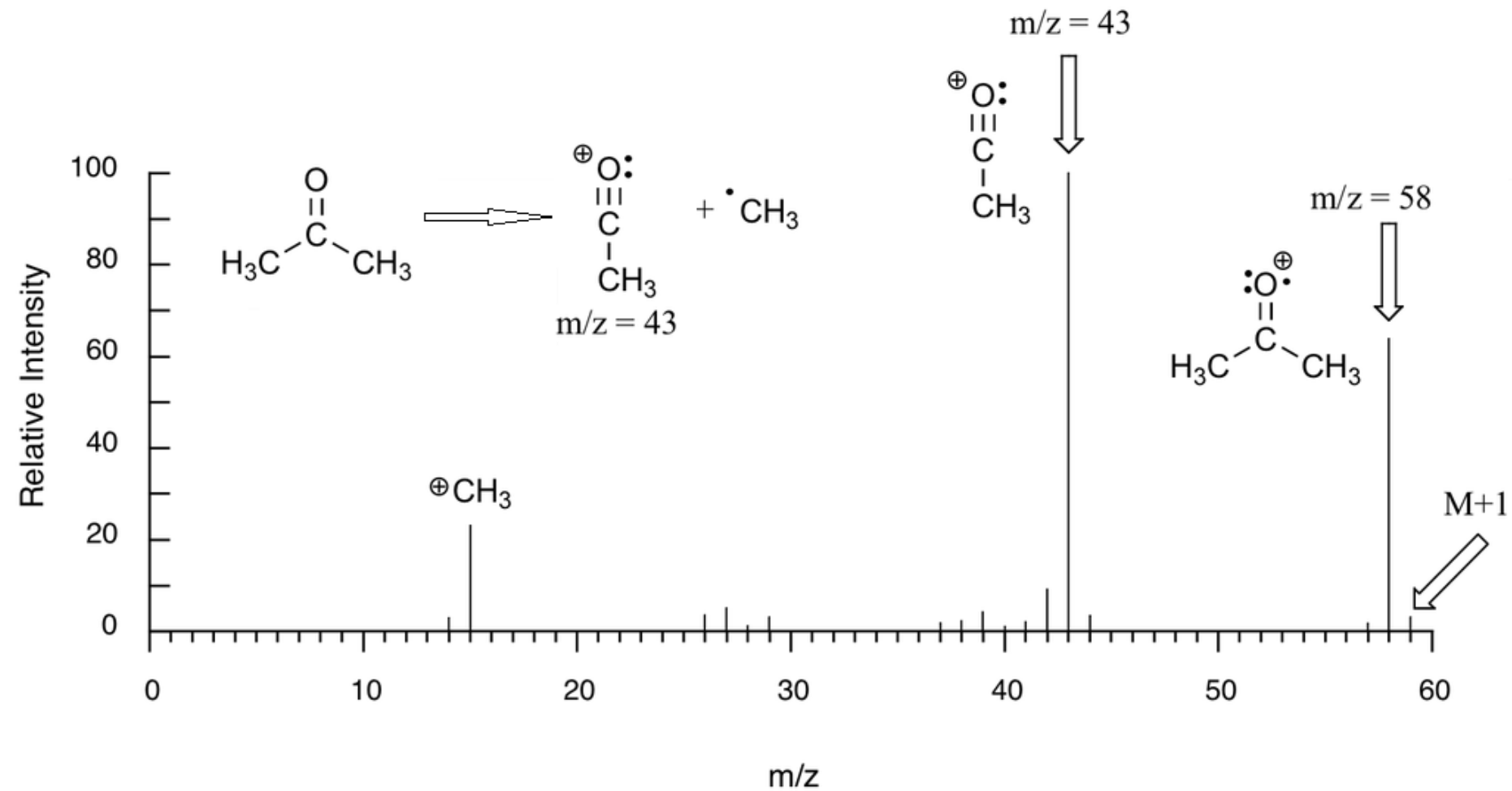
ретро-Diels-Alderovo премештање



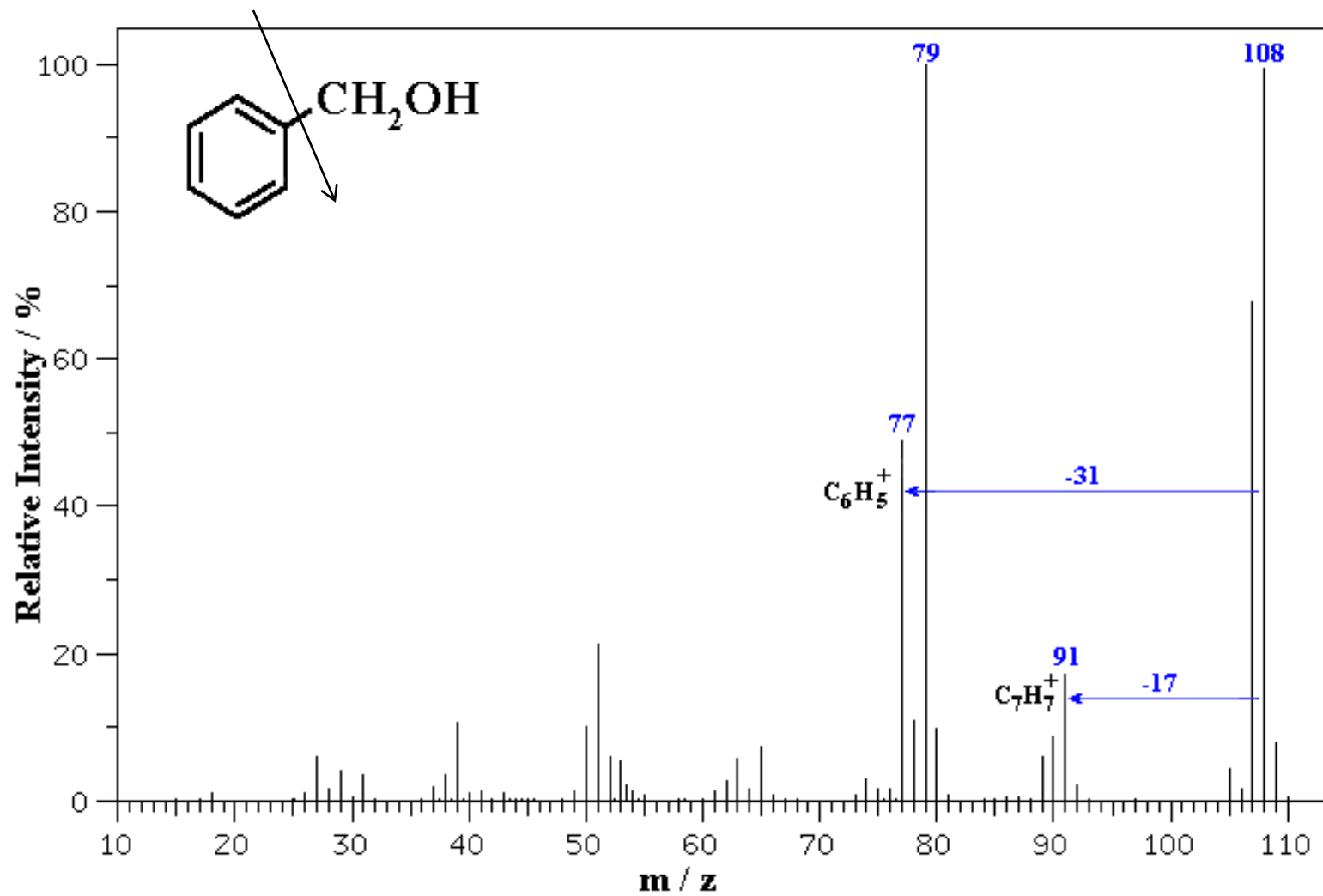
$m/z$  68

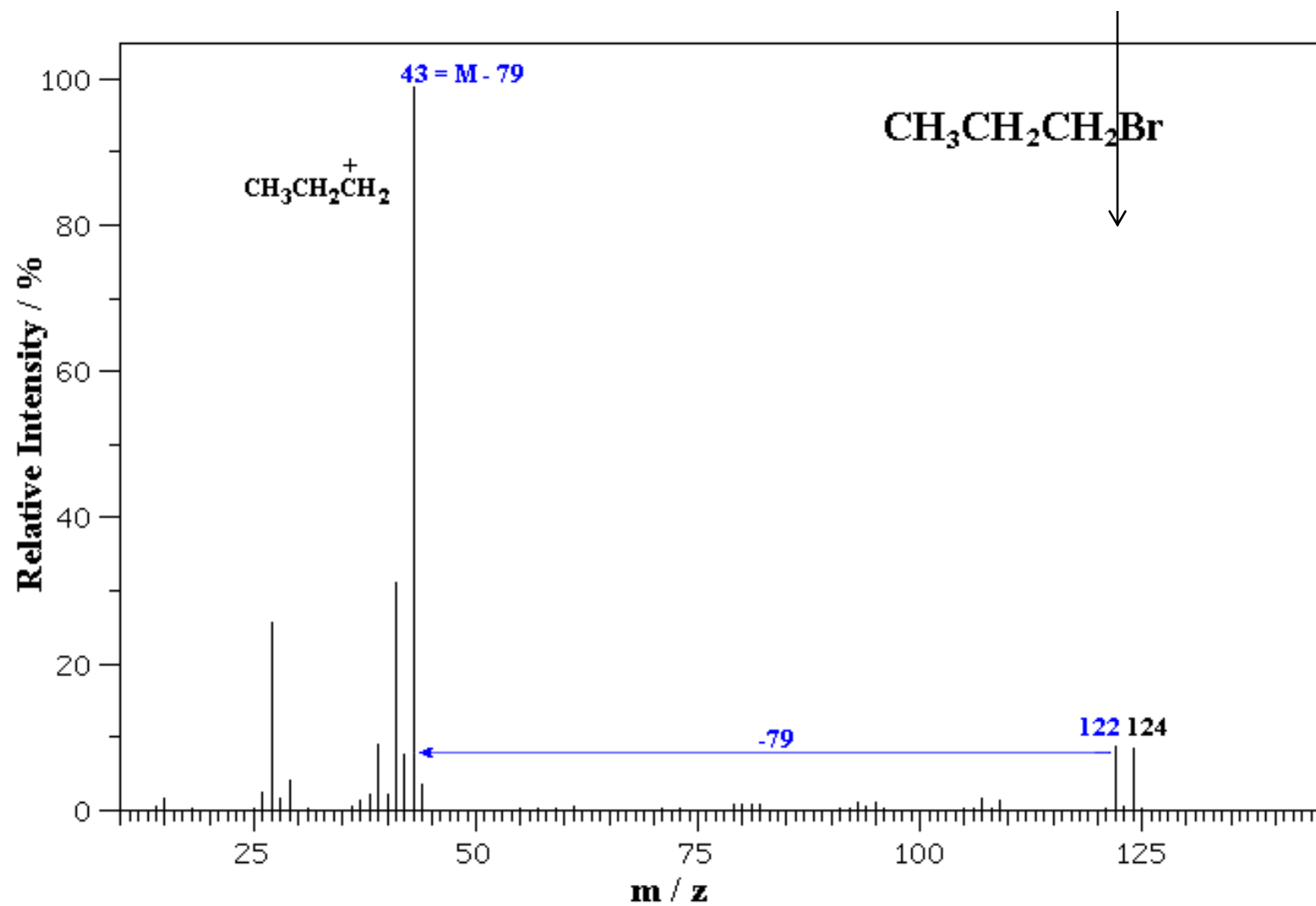


Масени спектар метил каприлата



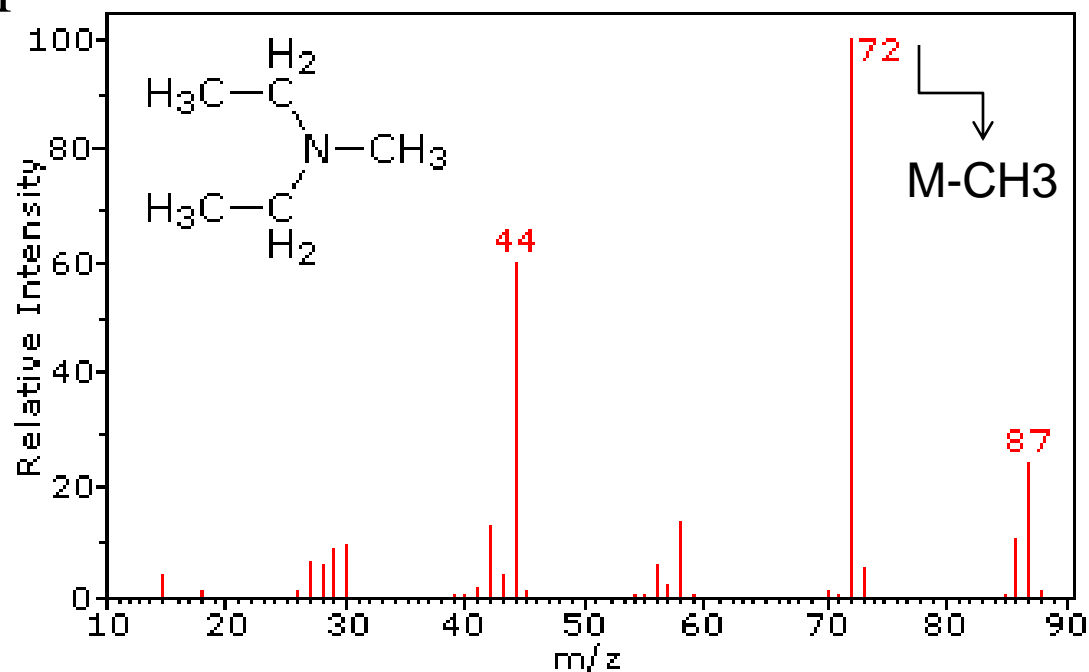
Масени спектар ацетона



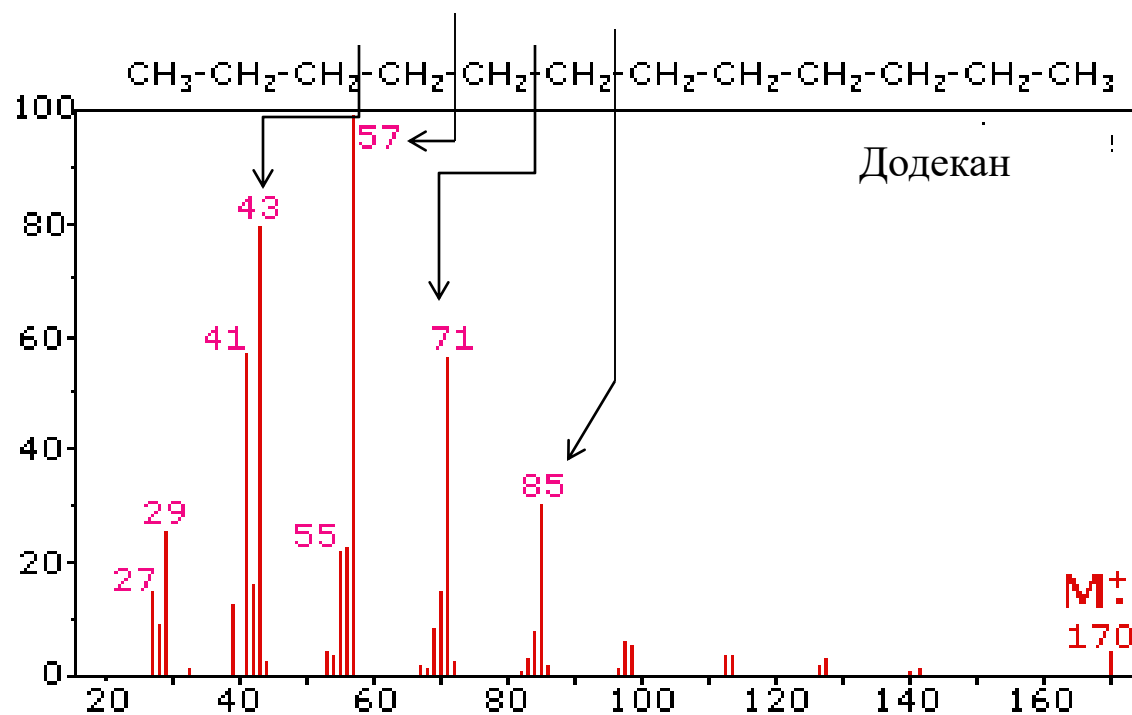


## Присуство азота у молекулу

### Азотово правило

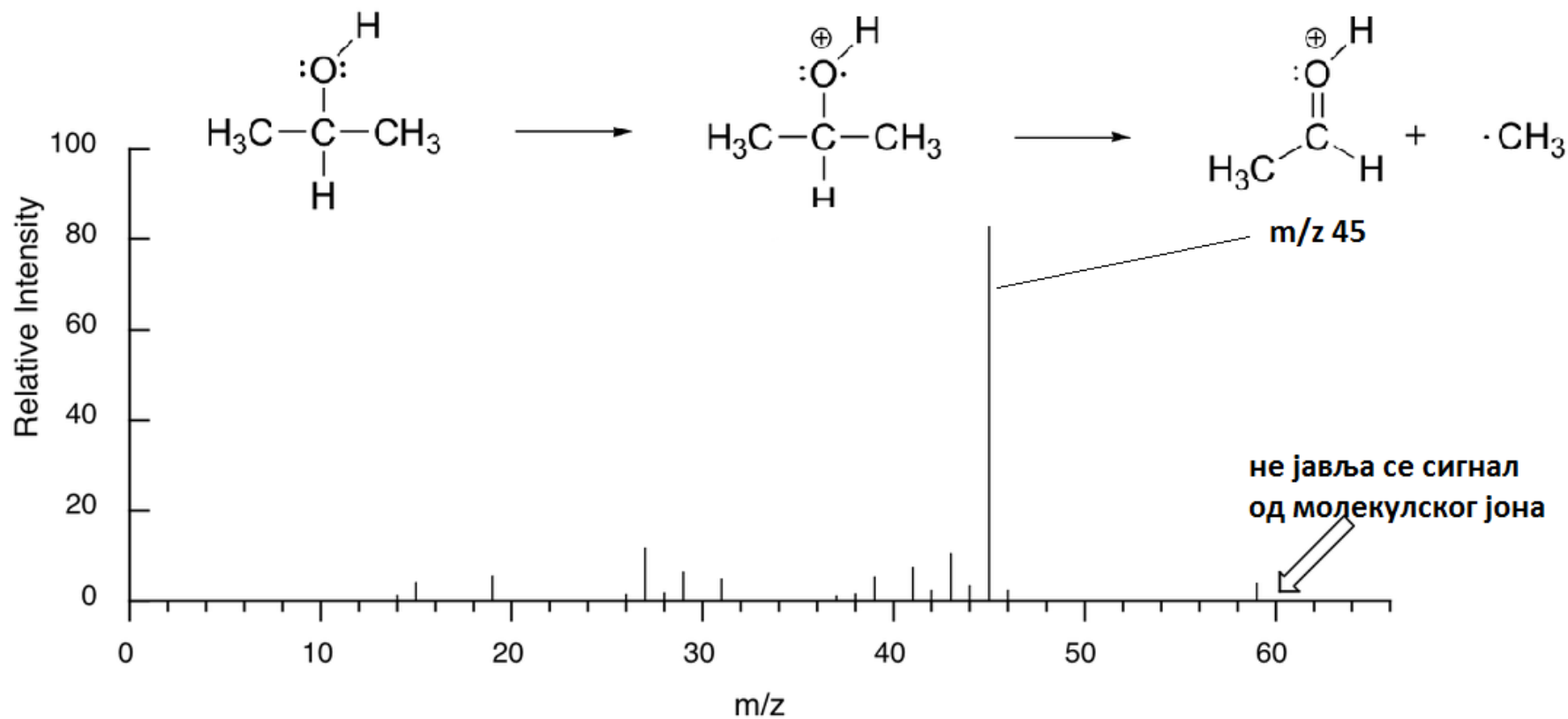






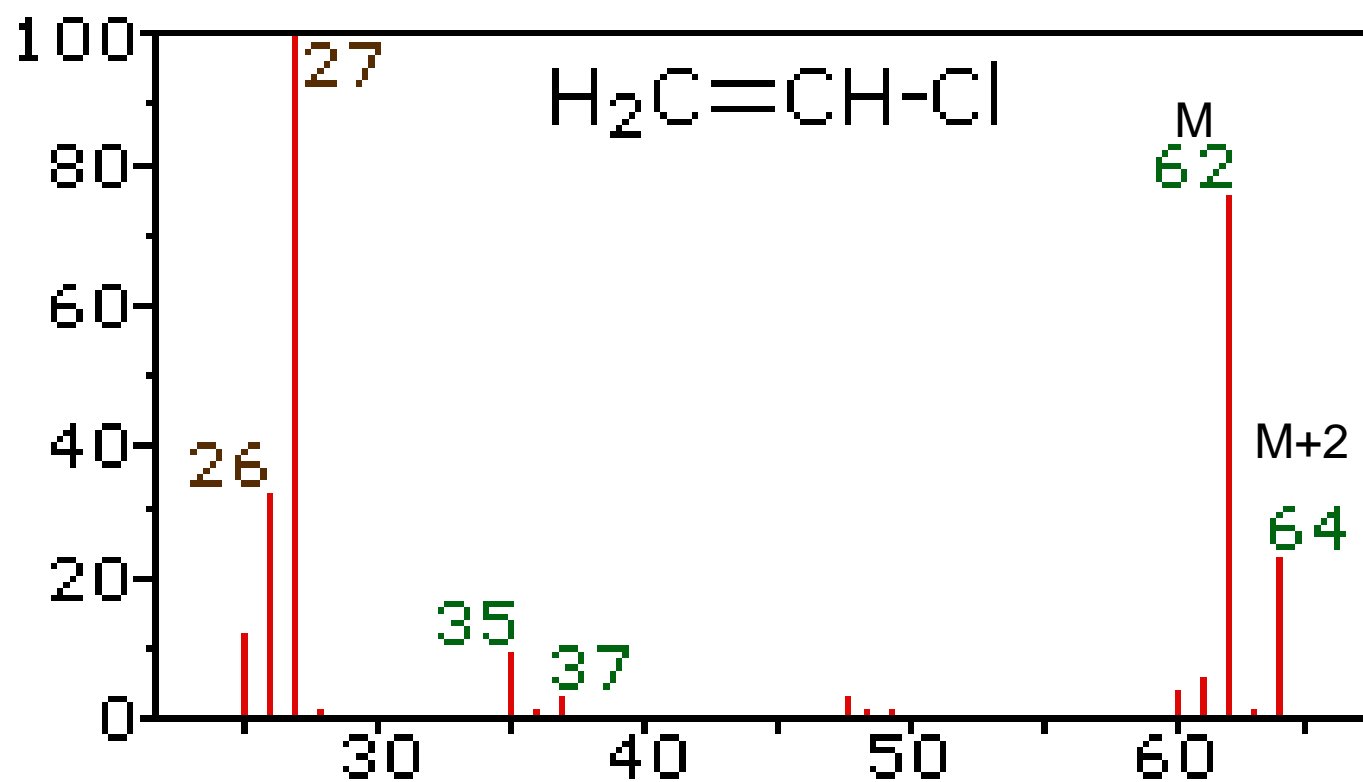
Масени спектар додекана

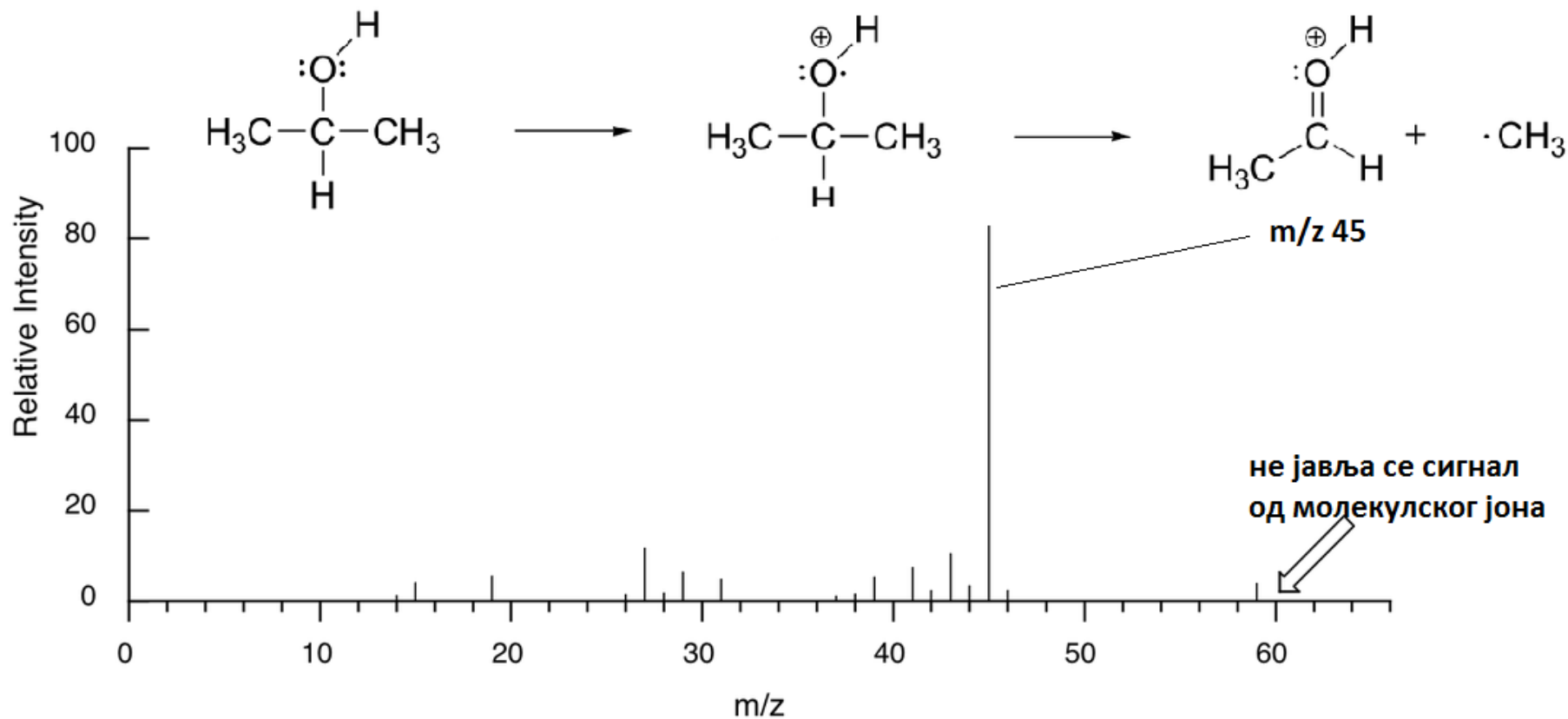




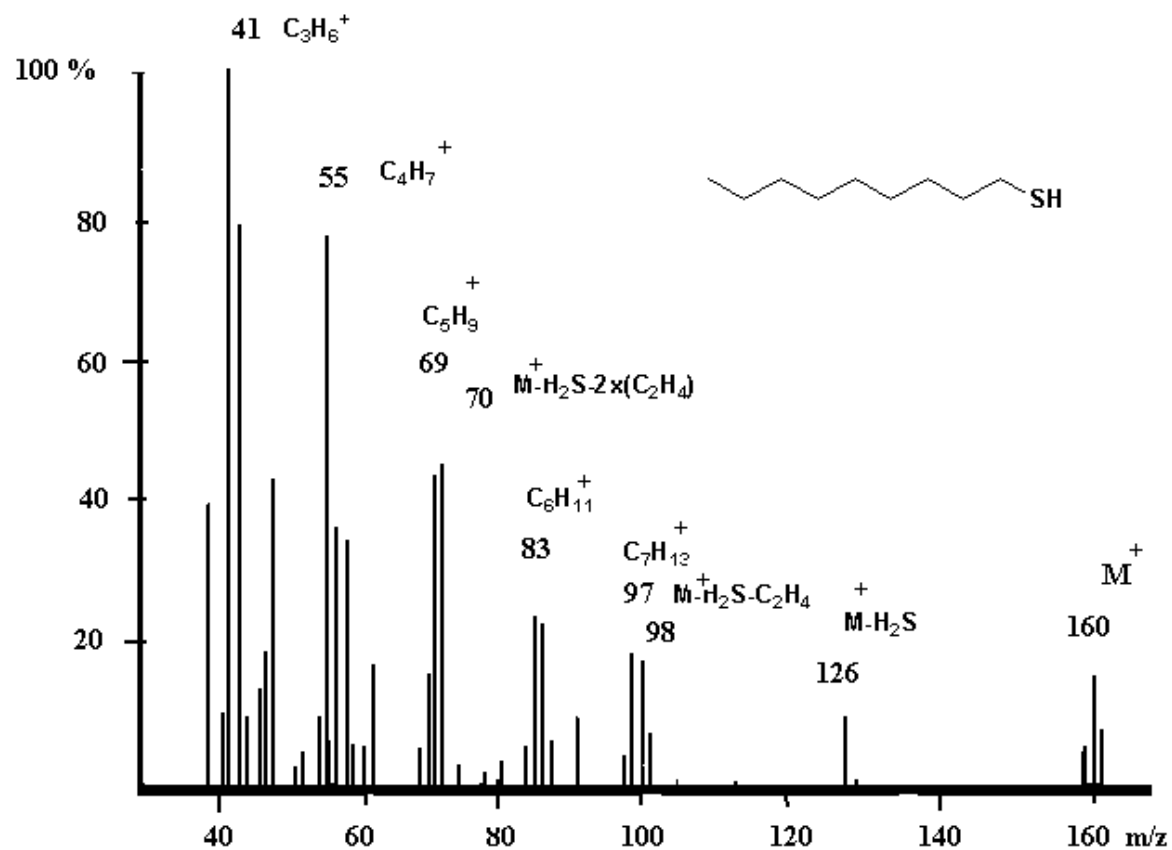
Масени спектар 2-пропанола

Присуство хлора у молекулу

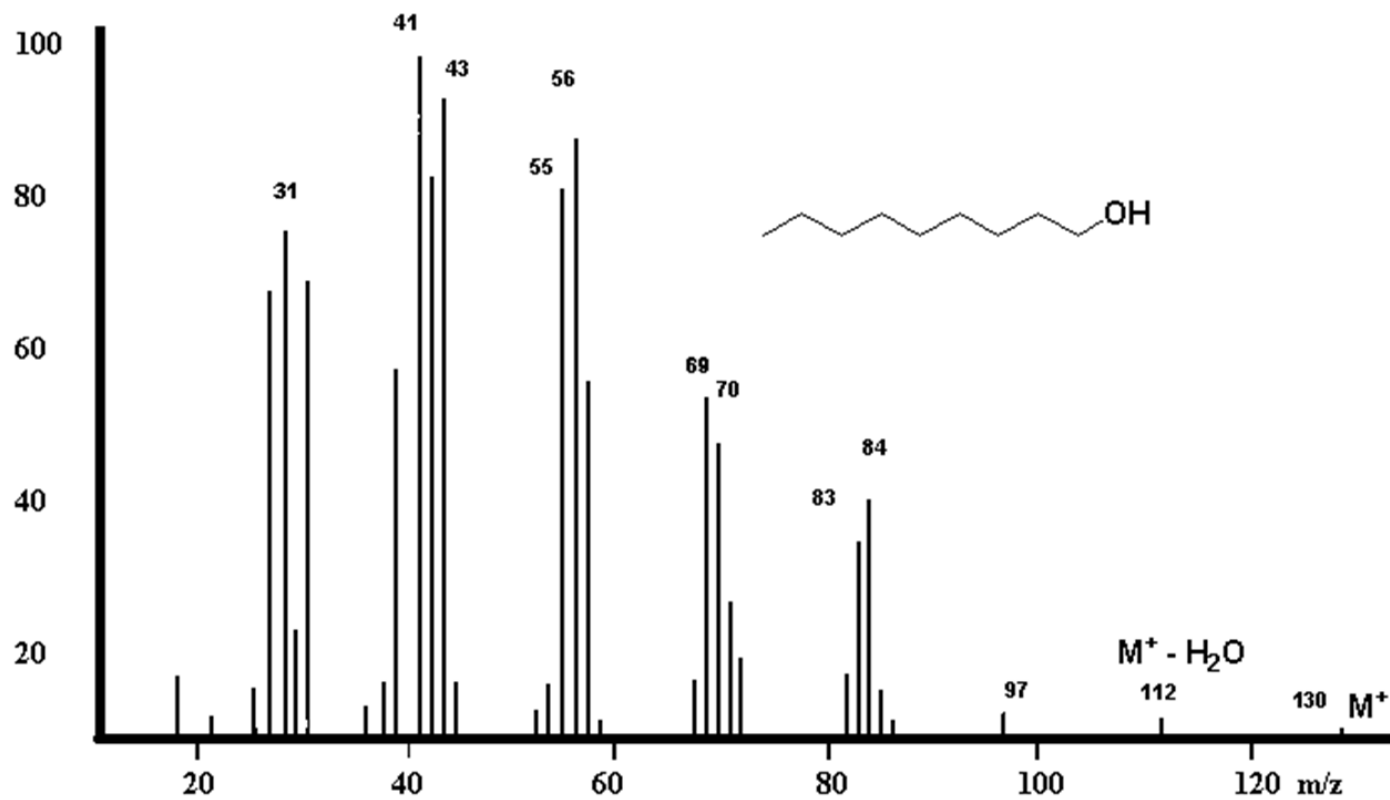




Масени спектар 2-пропанола



Масени спектар меркаптана

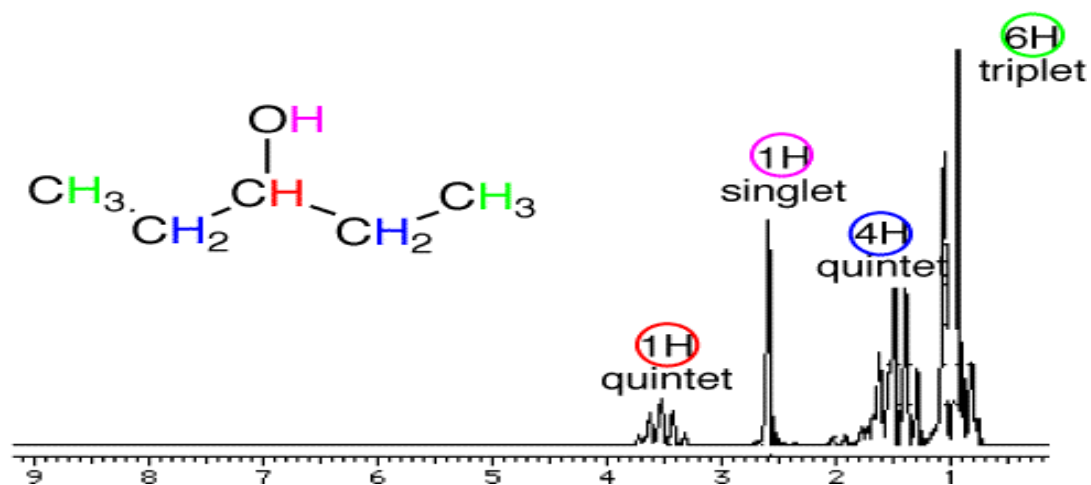
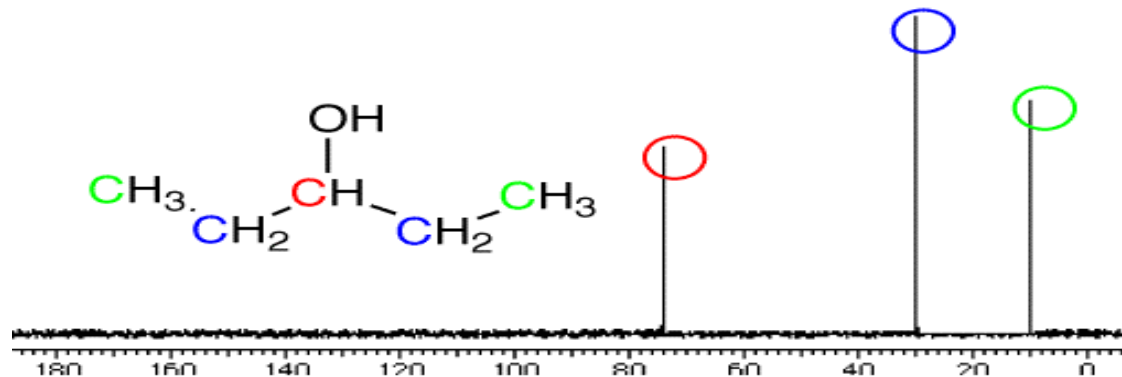
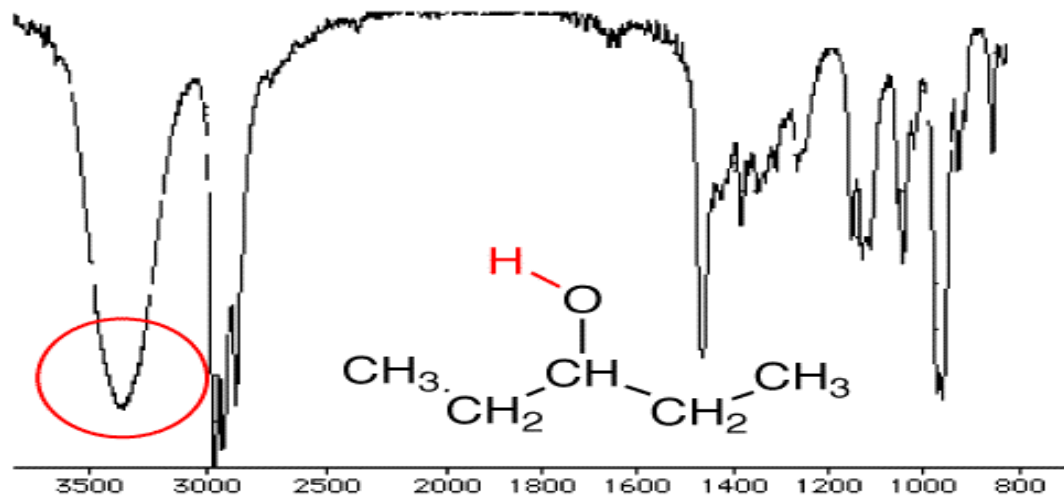


Масени спектар нонанола

# СПЕКТРАЛНИ ПРОБЛЕМИ

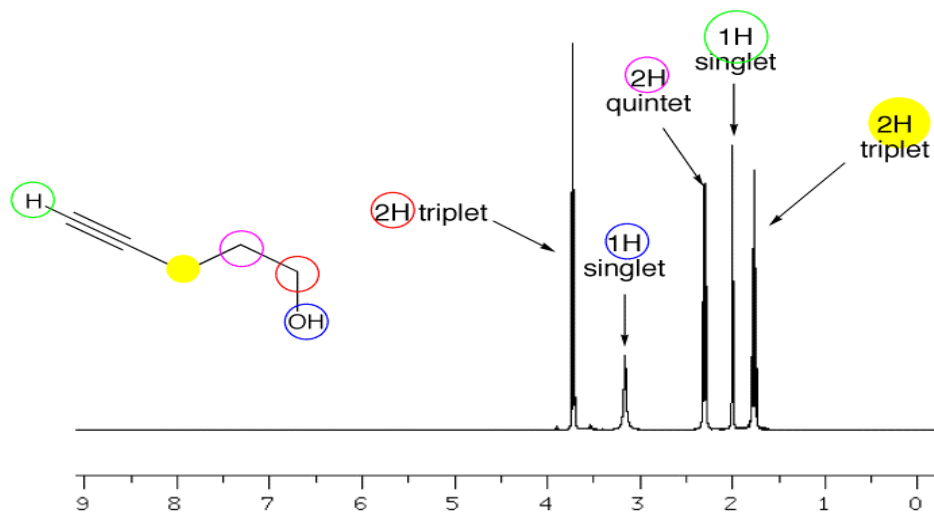
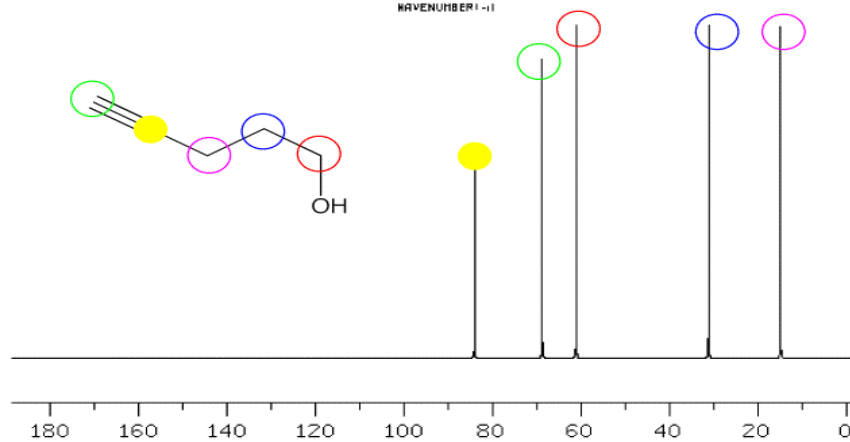
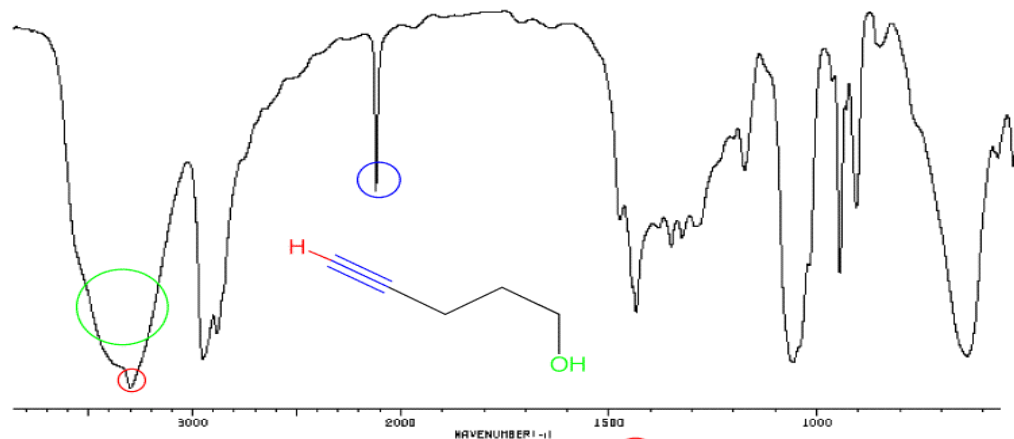


$C_5H_{12}O = 0$  degrees of unsaturation





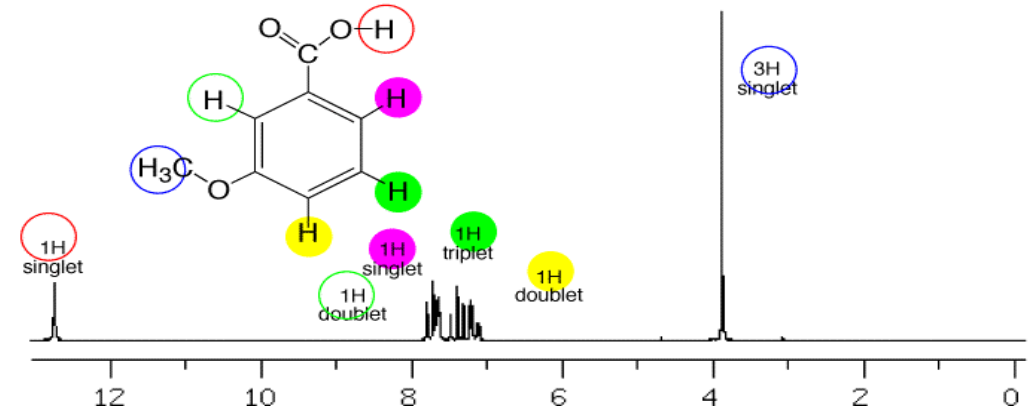
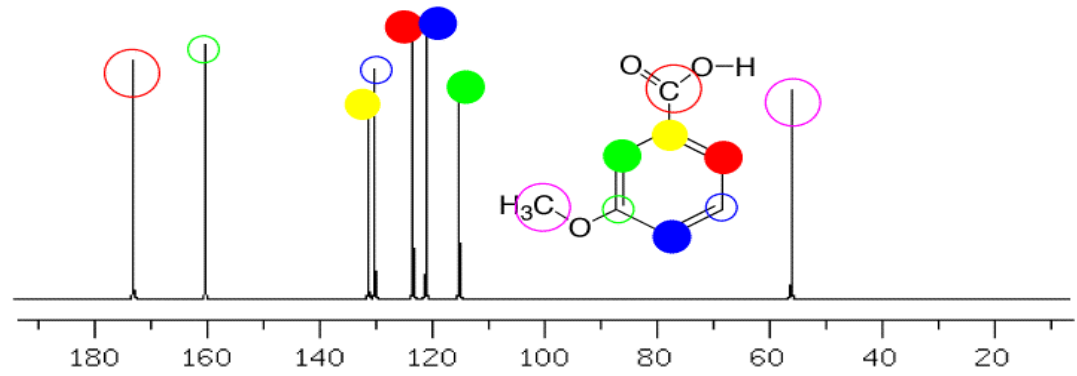
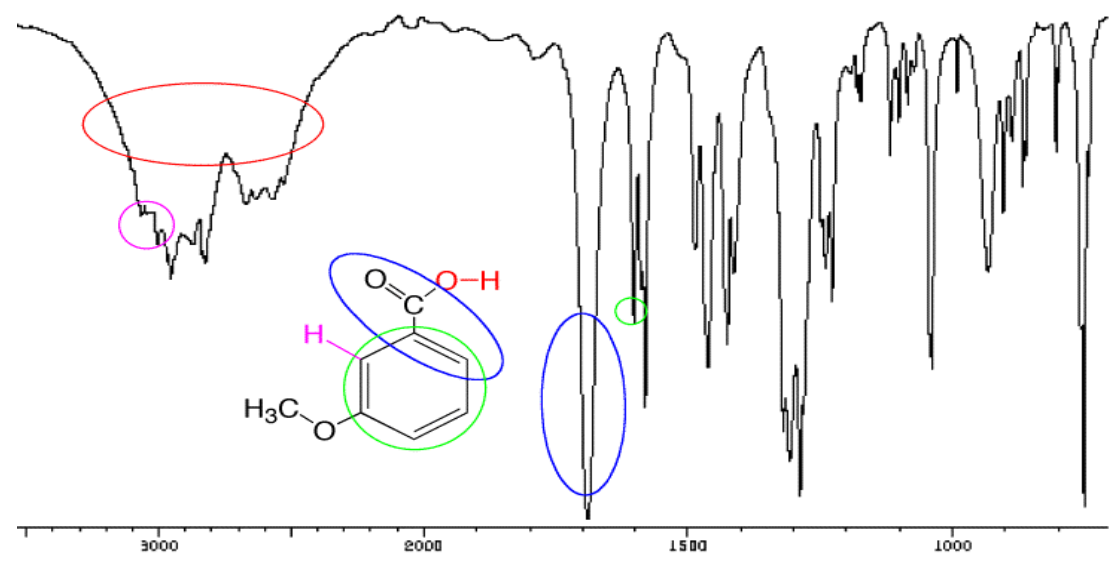
$C_5H_8O = 2$  degrees of unsaturation







$C_8H_8O_2 = 5$  degrees of unsaturation



$C_{11}H_{14}O_2 = 5$  degrees of unsaturation

