

Reguły fragmentacji jonu molekularnego w widmie MAS EI - formalizm i pogłębienie

Reguła 1: Względna intensywność pików jonu molekularnego jest największa dla związków o prostym łańcuchu i zmniejsza się wraz ze stopniem rozgałęzienia.

1. Co dokładnie oznacza „intensywność pików jonu molekularnego”?

W EI jon molekularny to rodnikokation (M^+):



Jego intensywność zależy od:

- prawdopodobieństwa powstania,
- czasu życia (stabilności) przed rozpadem,
- konkurencji z innymi kanałami fragmentacji.

Im szybciej jon się rozpada, tym słabszy pik M^+ .

2. Dlaczego związki o prostym łańcuchu mają silniejszy pik M^+ ?

(a) Mniej korzystnych dróg fragmentacji

W prostych (nierozgałęzionych) alkanach:

- liczba różnych, energetycznie korzystnych pęknięć wiązań C-C jest mniejsza,
- fragmenty, które mogłyby powstać, są mniej stabilne (pierwszorzędowe rodniki/kationy).

Jon molekularny „ma mniej powodów”, by się rozpaść.

(b) Brak stabilizacji karbokationów w fragmentach

Rozgałęzienie zwiększa liczbę miejsc prowadzących do:

- karbokationów 2° i 3°,
- stabilizowanych rodników alkilowych.

Stabilne fragmenty = niższa bariera energetyczna rozpadu.

W związkach liniowych powstają głównie fragmenty 1°, mniej stabilne stąd rozpad mniej preferowany.

3. Dlaczego rozgałęzienie osłabia pik M^+ ?

(a) Rozgałęzienie = więcej dróg rozkładu

W EI dominują rozkłady względem miejsca jonizacji:

- więcej podstawników alkilowych
- więcej wiązań C-C, których rozerwanie prowadzi do stabilnych jonów.

Przykład:

- izobutan → łatwe powstawanie *tert*-butylowego kationu ($C_4H_9^+$),
- *n*-butan → brak tak stabilnego fragmentu.

(b) Reguła stabilności karbokationów

Energetyka rozpadu jest podporządkowana regule: $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > CH_3^+$

Im wyższy stopień rozgałęzienia:

- tym łatwiej powstają kationy 2° i 3° ,
- tym szybszy rozpad jonu molekularnego.

Pik M^+ zanika lub jest bardzo słaby.

4. Ujęcie energetyczne (kluczowe!)

Jon molekularny w EI:

- ma ~10 eV energii nadmiarowej,
- znajduje się w stanie wzbudzonym.

Jeśli:

- istnieje niskoenergetyczna ścieżka rozpadu,
- prowadząca do stabilnych jonów fragmentacyjnych,

to: jon rozpada się zanim dotrze do detektora.

5. Znaczenie analityczne (bardzo ważne!)

(a) Identyfikacja masy cząsteczkowej

- Związki liniowe $\rightarrow M^{+}$ często widoczny $\rightarrow$ łatwe ustalenie M.
- Związki rozgałęzione $\rightarrow M^{+}$ słaby lub brak $\rightarrow$ konieczne:
 - analiza wzoru fragmentacji,
 - izotopów,
 - ewentualnie CI zamiast EI.

(b) Wnioskowanie strukturalne

Słaby lub brak pików M^{+} przy jednocześnie:

- silnych pikach niskomasywnych (np. m/z 43, 57),
- sugeruje silne rozgałęzienie.

7. Podsumowanie reguły 1.

Im bardziej rozgałęziony związek, tym łatwiej jon molekularny ulega rozpadowi do stabilnych fragmentów, co prowadzi do spadku intensywności (lub zaniku) pików M^{+} w widmie EI.

Reguła 2: Względna wysokość pików jonu molekularnego zazwyczaj zmniejsza się wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej w szeregu homologicznym.

1. Co dokładnie się zmienia wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej?

Wraz z wydłużaniem łańcucha:

- rośnie liczba atomów i wiązań,
- rośnie liczba możliwych kanałów fragmentacji,
- wzrasta prawdopodobieństwo rozpadu przed detekcją.

To wszystko działa przeciwko obserwacji stabilnego M^{+} .

2. Statystyka kanałów fragmentacji - liczba możliwych pęknięć wiązań C-C

Dla alkanów:

- etan: 1 możliwe pęknięcie C—C
- propan: 2
- butan: 3

- pentan: 4
- heksan: 5
- ...

Każde dodatkowe $\text{-CH}_2\text{-}$:

- dodaje nowe miejsca rozkładu,
- zwiększa liczbę stanów przejściowych fragmentacji.

Fragmentacja staje się statystycznie coraz bardziej prawdopodobna.

3. Ujęcie energetyczne: rozkład energii wewnętrznej

Jon molekularny po EI:

- posiada kilka-kilkanaście eV energii wewnętrznej.

W małych cząsteczkach:

- energia skupia się na niewielkiej liczbie trybów drgań,
- trudniej osiągnąć konfigurację prowadzącą do rozpadu.

W dużych cząsteczkach:

- energia rozkłada się na dziesiątki trybów drgań,
- łatwiej osiągnąć warunki lokalnego rozerwania wiązania.

Stąd: większa cząsteczka = większa podatność na rozpad.

4. Efekt „lawiny fragmentacyjnej”

Po pierwszym pęknięciu:

- powstaje jon fragmentacyjny nadal silnie wzbudzony,
- który ulega kolejnym rozpadom.

Im większa cząsteczka wyjściowa:

- tym dłuższy łańcuch kaskady fragmentacji,
- tym mniejsze prawdopodobieństwo przetrwania jonu $\text{M}^{+\cdot}$.

5. Przykład: alkanany (typowy szereg homologiczny)

Związek	Masa (u)	Intensywność M^{+}
etan	30	wysoka
propan	44	wysoka
butan	58	umiarkowana
pentan	72	niska
heksan	86	bardzo niska
heptan	100	śladowa
oktan i wyżej >114		często brak

Trend jest systematyczny i przewidywalny.

6. Dlaczego „zazwyczaj”, a nie „zawsze”?

Istnieją ważne wyjątki, które należy znać:

(a) Stabilizacja jonu molekularnego

Pik M^{+} może być silny nawet dla dużych cząsteczek, jeśli:

- jon jest sprzężony π -elektronowo (aromaty, polieny),
- istnieje delokalizacja ładunku i elektronu.

Przykłady:

- benzen, naftalen - bardzo silny M^{+} ,
- aromatyczne ketony, estry - M^{+} widoczny mimo dużej masy.

(b) Sztywność struktury

Cząsteczki:

- cykliczne,
- aromatyczne,
- policykliczne

Posiadają mniej elastycznych dróg fragmentacji niż długie łańcuchy alifatyczne.

7. Znaczenie analityczne reguły 2

(a) Identyfikacja masy cząsteczkowej

W wyższych homologach:

- brak M^{+} nie oznacza, że go „nie ma”,
- oznacza, że nie przetrwał jonizacji EI.

W praktyce:

- dla cięższych związków $\rightarrow$ CI zamiast EI,
- lub analiza wzorów fragmentacji (m/z 43, 57, 71 itd.).

(b) Wnioskowanie strukturalne

Jeśli:

- masa teoretyczna rośnie,
- a intensywność M^{+} systematycznie maleje,

to:

- masz do czynienia z szeregiem homologicznym,
- bez istotnych efektów stabilizacji elektronowej.

8. Podsumowanie reguły 2

Wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej rośnie liczba energetycznie dostępnych dróg fragmentacji jonu molekularnego, co prowadzi do coraz słabszego (lub zanikającego) piku M^{+} w widmie EI.

Reguła 3: Preferowany jest rozpad przy atomie węgla z podstawnikiem alkilowym. Im bardziej podstawiony atom, tym bardziej prawdopodobny rozpad. Jest to konsekwencja wzrastającej trwałości 3° karbokationów w porównaniu do 2°, 1° i metylowego.

1. Co naprawdę oznacza „rozpad przy atomie węgla”?

W EI nie rozpada się cząsteczka obojętna, lecz rodnikokation.

Dominującym mechanizmem jest α -rozkład:

- pęknięcie wiązania C-C sąsiadującego z miejscem jonizacji,

- prowadzące do kationu parzystoelektronowego + rodnika obojętnego.

Widmo „preferuje” takie rozpady, które prowadzą do stabilnych kationów.

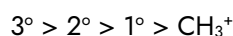
2. Dlaczego atom węgla z podstawnikiem alkilowym jest „słabym punktem”?

(a) Stabilizacja karbokationu przez podstawniki alkilowe

Podstawniki alkilowe stabilizują dodatni ładunek poprzez:

- hiperkoniugację ($\sigma \rightarrow p$),
- dodatni efekt indukcyjny +I.

Skala stabilności:



Im bardziej podstawiony atom węgla:

- tym niższa energia kationu fragmentacyjnego,
- tym niższa bariera energetyczna rozpadu.

Rozpad „przy” takim atomie jest kinetycznie i energetycznie uprzywilejowany.

(b) Widmo EI jest widmem *kationów*, nie rodników

To bardzo ważne ponieważ:

- widzimy to, co jest stabilnym jonem,
- nie widzimy rodników obojętnych (one uciekają).

Stąd:

- rozpad, który daje stabilny kation, dominuje,
- nawet jeśli rodnik po drugiej stronie jest niestabilny.

3. Dlaczego „bardziej podstawiony = łatwiej się rozpada”?

Dla węgla 3° :

- kation fragmentacyjny jest najniżej energetyczny,
- więc bariera rozpadu jest najniższa.

W praktyce:

- jon molekularny rozpada się tam, gdzie może „zostawić” ładunek na najlepiej stabilizowanym atomie.

4. Przykład klasyczny

Alkany rozgałęzione

- n-butan → brak preferencji (tylko 1° i 2°)
- izobutan → silny pik m/z 43 (C_3H_7^+)
- neopentan → dominujący *tert*-butylowy kation (m/z 57)

Jest to selekcja najstabilniejszego karbokationu.

5. Doprecyzowanie: To nie jest „klasyczna $\text{S}_{\text{N}}1$ ”

Choć używamy języka „trwałości karbokationów”, to:

- karbokation nie powstaje jako osobny etap reakcji,
- rozpad zachodzi w wzbudzonym rodnikokationie,
- nie ma pełnej relaksacji strukturalnej.

Ale:

- trend stabilności jest ten sam,
- bo wynika z tej samej teorii elektronowej.

6. Konsekwencja praktyczna: reguła „najbardziej podstawionego kationu”

W EI obserwuje się najczęściej:

- m/z 15 (CH_3^+) - rzadko,
- m/z 29 (C_2H_5^+) - słabo,
- m/z 43 (C_3H_7^+) - bardzo często,
- m/z 57 (C_4H_9^+) - dominująco w rozgałęzionych alkanach.

Widmo „faworyzuje” większe, bardziej podstawione fragmenty.

7. Jak ta reguła łączy się z regułami 1 i 2?

- Reguła 1: rozgałęzienie osłabia M^+ → bo umożliwia tworzenie stabilnych karbokationów.
- Reguła 2: wzrost masy osłabia M^+ → bo rośnie liczba możliwych stabilnych fragmentów.
- Reguła 3: mówi gdzie cząsteczka pęka → tam, gdzie powstaje najlepszy karbokation.

8. Podsumowanie reguły 3:

Rozpad jonu molekularnego w EI zachodzi preferencyjnie przy atomach węgla prowadzących do najbardziej stabilnych karbokationów, a stopień podstawienia decyduje o energetycznej i kinetycznej dostępności danego kanału fragmentacji.

Reguła 4: Podwójne wiązania, układy cykliczne, a szczególnie pierścienie aromatyczne (lub heteroaromatyczne) stabilizują jon molekularny i zwiększają prawdopodobieństwo jego pojawienia się.

1. Co znaczy „stabilizują jon molekularny” w EI?

Jon molekularny w EI to rodnikokation, a jego „stabilność” oznacza:

- dłuższy czas życia,
- mniejszą skłonność do fragmentacji,
- niższą efektywną energię wewnętrzną dostępną dla rozpadu.

Im bardziej stabilny jest rodnikokation, tym większa intensywność piku M^+ .

2. Dlaczego wiązania podwójne stabilizują jon molekularny?

(a) Delokalizacja elektronu niesparowanego i ładunku

W obecności wiązań π :

- elektron niesparowany nie jest zlokalizowany na jednym atomie,
- ładunek dodatni również ulega rozmyciu (delokalizacji).

To prowadzi do:

- obniżenia energii jonu,
- zmniejszenia lokalnych naprężeń elektronowych,
- mniejszej tendencji do pękania wiązań σ .

Rodnikokation sprzężony = mniej reaktywny (bardziej stabilny) = wolniej się rozpada.

(b) Sprzężenie $\pi-\pi$ i $\pi-\sigma$

W układach sprzężonych:

- jonizacja często usuwa elektron z orbitalu π o dużym zasięgu,
- powstały jon zachowuje ciągłość struktury elektronowej.

To szczególnie często występujące w:

- dienach sprzężonych,
- enonach,
- aromatach.

3. Układy cykliczne – dlaczego są „odporniejsze” na fragmentację?

(a) Ograniczona liczba dróg rozpadu

W cząsteczkach cyklicznych:

- mniej możliwych pęknięć C—C niż w łańcuchach otwartych,
- pęknięcie często prowadzi do energetycznie kosztownego otwarcia pierścienia.

Fragmentacja jest kinetycznie utrudniona.

(b) Redystrybucja energii w pierścieniu

Sztywna struktura cykliczna:

- sprzyja rozproszeniu energii drgań,
- utrudnia koncentrację energii w jednym wiązaniu.

To zmniejsza prawdopodobieństwo natychmiastowego rozpadu.

4. Aromatyczność - najsilniejszy efekt stabilizujący

(a) Zachowanie aromatyczności w jonie molekularnym

Dla pierścieni aromatycznych:

- jonizacja nie niszczy reguły $(4n+2)$,

- aromatyczny układ π pozostaje aromatyczny także w $M^{+\cdot}$.

Przykład:

- benzen $\rightarrow$ 6 elektronów π
- benzen $^{+\cdot}$ $\rightarrow$ nadal 6 elektronów π (inny rozkład obsadzeń, ale aromatyczność zachowana)

Aromatyczność drastycznie obniża energię jonu molekularnego (stabilizuje go).

(b) Konsekwencja: bardzo silny pik $M^{+\cdot}$

Dlatego:

- nawet ciężkie areny dają intensywny, wyraźny $M^{+\cdot}$,
- często $M^{+\cdot}$ jest pikiem bazowym lub jednym z głównych.

To jest bezpośrednie przeciwieństwo alkanów.

5. Heteroaromaty - jeszcze silniejszy efekt stabilizujący

W heteroaromatach:

- heteroatomy (N, O, S) umożliwiają:
 - dodatkową delokalizację ładunku,
 - stabilizację przez wolne pary elektronowe,
 - obniżenie energii jonizacji.

Efekt:

- $M^{+\cdot}$ łatwiej powstaje,
- wolniej ulega fragmentacji,
- często dominuje w widmie.

6. Porównanie ilustracyjne (intuicyjne)

Typ związku	Intensywność $M^{+\cdot}$
alkany liniowe	niska / brak
alkany rozgałęzione	bardzo niska
alkeny	umiarkowana
cykloalkany	umiarkowana

dieny sprzężone	wysoka
aromaty	bardzo wysoka
heteroaromaty	bardzo wysoka / dominująca

7. Konsekwencje interpretacyjne (praktyczne!)

(a) Obecność silnego $M^{+\cdot}$ sugeruje:

- aromatyczność,
- sprzężenie π ,
- strukturę cykliczną,
- sztywność elektronową.

(b) Brak $M^{+\cdot}$ przy dużej masie:

- sugeruje alifatyczność,
- brak sprzężenia,
- dużą elastyczność struktury.

8. Powiązanie z wcześniejszymi regułami

- Reguły 1–3: mówią, *jak i gdzie* cząsteczka się rozpada
- Reguła 4: mówi, *kiedy w ogóle nie chce się rozpadać*

Aromatyczność i sprzężenie „wygrywają” z tendencją do fragmentacji.

9. Podsumowanie reguły 4

Układy π -sprzężone, cykliczne i aromatyczne stabilizują rodnikokation poprzez delokalizację ładunku i elektronu niesparowanego, co znacząco zwiększa czas życia jonu molekularnego i intensywność piku $M^{+\cdot}$ w widmie EI.

Reguła 5: Podwójne wiązanie ułatwia rozpad allilowy, który prowadzi do powstania stabilizowanego rezonansem karbokationu allilowego. Zasada ta nie odnosi się do prostych alkenów ze względu na łatwość migracji wiązania podwójnego, ale sprawdza się dla cykloalkenów.

1. Czym jest rozpad allilowy w EI?

Rozpad allilowy to szczególny przypadek α -rozkładu, w którym:

- pęka wiązanie C-C sąsiadujące z wiązaniem C=C,
- ładunek dodatni pozostaje na fragmencie allilowym,
- powstaje karbokation stabilizowany rezonansem.

2. Dlaczego karbokation allilowy jest tak uprzywilejowany?

(a) Stabilizacja rezonansowa

Karbokation allilowy:

- nie ma ładunku zlokalizowanego na jednym atomie,
- posiada dwie równocenne struktury rezonansowe.

To daje:

- wyraźne obniżenie energii fragmentu jonowego,
- niższą barierę energetyczną rozpadu,
- wysoką intensywność odpowiadającego piku (często m/z 41, 55 itd.).

W EI rezonans wygrywa z samym stopniem podstawienia.

(b) Zgodność z ogólną zasadą widm EI

Widmo EI „faworyzuje” te rozpady, które:

- prowadzą do stabilnych, parzystoelektronowych kationów,
- pozwalają na delokalizację ładunku.

Rozpad allilowy spełnia oba warunki idealnie.

3. Dlaczego ta reguła NIE działa dla prostych (acyklicznych) alkenów?

(a) Łatwa migracja wiązania podwójnego

W prostych alkenach:

- rodnikokation nie jest strukturalnie „usztyniony”,
- wiązanie C=C może migrować wzdłuż łańcucha (allylic shift),

- dochodzi do szybkiej izomeryzacji jonu molekularnego.

Efekt:

- „miejsce allilowe” nie jest jednoznaczne,
- zamiast jednego dominującego rozpadu powstaje wiele konkurencyjnych kanałów,
- intensywność pojedynczego pików allilowego rozmywa się.

(b) Konkurencja z innymi procesami

W alkenach acyklicznych silnie konkurują:

- zwykłe α -rozkłady do kationów alkilowych,
- przegrupowania wodoru,
- dalsza fragmentacja po migracji wiązania π .

To osłabia selektywność rozpadu allilowego.

4. Dlaczego cykloalkeny są wyjątkiem (i „modelowym” przypadkiem)?

(a) Zablockowana migracja wiązania podwójnego

W cykloalkenach:

- wiązanie C=C jest geometrycznie unieruchomione w pierścieniu,
- migracja wymagałaby:
 - rozerwania pierścienia albo
 - silnie niekorzystnej reorganizacji geometrycznej.

Podsumowując: jon molekularny nie może się „rozpuścić strukturalnie”.

(b) Jednoznaczne miejsce rozpadu

Skutek:

- rozpad allilowy zachodzi w konkretnym, uprzywilejowanym miejscu,
- powstaje ten sam stabilizowany rezonansowo fragment,
- pik allilowy jest silny i diagnostyczny.

Dlatego w cykloalkenach:

- rozpad allilowy jest jednym z dominujących procesów EI.

5. Ujęcie energetyczne

Dla cykloalkenu:

- bariera rozpadu allilowego < bariera innych pęknięć C—C,
- energia wzbudzenia jonu molekularnego wystarcza dokładnie na ten kanał,
- inne drogi są mniej dostępne kinetycznie.

To jest klasyczny przykład kontroli kinetycznej fragmentacji EI.

6. Znaczenie praktyczne w interpretacji widm

(a) Silny pik allilowy sugeruje:

- obecność wiązania C=C,
- strukturę cykliczną,
- brak swobodnej izomeryzacji.

(b) Brak selektywnego piku allilowego:

- nie wyklucza alkeny,
- ale sugeruje łańcuch otwarty.

7. Powiązanie z wcześniejszymi regułami

- Reguła 3: stabilność karbokationu steruje rozpadem
- Reguła 4: sprzężenie π stabilizuje jon
- Reguła 5: szczególny przypadek, gdzie rezonans allilowy determinuje miejsce pęknięcia

8. Podsumowanie reguły 5

W EI obecność wiązania podwójnego umożliwia selektywny rozpad allilowy prowadzący do rezonansowo stabilizowanego karbokationu, przy czym efekt ten jest wyraźny tylko wtedy, gdy migracja wiązania π jest strukturalnie zablokowana, jak w cykloalkenach.

Reguła 6: Pierścienie nasycone tracą podstawnik alkilowy. Jest to szczególny przypadek rozgałęzienia (reguła 3). Ładunek dodatni wykazuje tendencję do pozostania na fragmencie pierścieniowym.

1. Co dokładnie „odpada” w tej regule?

Rozważamy nasycone cykloalkany z podstawnikiem alkilowym, np.:

- metylocykloheksan
- etylocykloheksan
- izopropyl-cyklopentan

W EI dominującym procesem jest:

- pęknięcie wiązania C—C łączącego pierścień z podstawnikiem,
- utrata podstawnika jako rodnika obojętnego,
- pozostawienie ładunku na fragmencie pierścieniowym.

2. Dlaczego to jest „szczególny przypadek reguły 3”?

Reguła 3 (przypomnienie): rozpad zachodzi tam, gdzie powstaje najstabilniejszy karbokation

W układzie: pierścień-alkil mamy dwie możliwości lokalizacji ładunku po pęknięciu:

1. ładunek na fragmencie alkilowym
2. ładunek na fragmencie pierścieniowym

Widmo EI zawsze wybiera wariant stabilniejszy energetycznie.

3. Dlaczego ładunek „woli” fragment pierścieniowy?

(a) Większy stopień podstawienia węgla pierścieniowego

Atom węgla w pierścieniu:

- jest zwykle co najmniej drugorzędowy (2°),
- po utracie podstawnika często tworzy kation cykloalkilowy o charakterze 2° lub 3° .

Podstawnik alkilowy:

- po oderwaniu dawałby zwykle kation 1° lub metylowy,
- czyli wyraźnie mniej stabilny.

Zgodnie z regułą 3: ładunek zostaje tam, gdzie kation jest stabilniejszy - na pierścieniu.

(b) Dodatkowa stabilizacja konformacyjna pierścienia

Pierścienie nasycone:

- mają możliwość szybkiej relaksacji konformacyjnej,
- rozkładają dodatni ładunek na kilka wiązań σ (hiperkoniugacja).

To daje pierścieniowemu kationowi:

- niższą energię,
- dłuższy czas życia,
- większą szansę detekcji.

4. Mechanistyczny obraz rozpadu (EI)

1. Jonizacja $\rightarrow$ rodnikokation cząsteczki
2. α -rozkład wiązania pierścień-alkil
3. Powstaje:
 - kation pierścieniowy (obserwowany),
 - rodnik alkilowy (niewidoczny)

Widmo pokazuje stabilny jon, a nie „miejsce pęknięcia”.

5. Charakterystyczne skutki widmowe

(a) Dominujące piki pierścieniowe

W alkilowanych cykloalkanach często obserwuje się:

- intensywne piki odpowiadające „nagim” pierścieniom (po utracie podstawnika),
- znacznie słabsze piki odpowiadające kationom alkilowym.

Przykładowo:

- metylocykloheksan $\rightarrow$ silny fragment cykloheksylowy
- etylocykloheksan $\rightarrow$ pierścień nadal „wygrywa” z etylem

(b) Diagnostyczna utrata podstawnika

Utrata:

- $\text{CH}_3^\cdot$ (15 u),
- $\text{C}_2\text{H}_5^\cdot$ (29 u),
- $\text{C}_3\text{H}_7^\cdot$ (43 u),

przy jednocześnie silnym pikie fragmentu pierścieniowego: silna przesłanka obecności pierścienia nasyconego.

6. Dlaczego reguła dotyczy *pierścieni nasyconych*?

Bo w pierścieniach:

- ładunek σ -kationowy jest relatywnie dobrze stabilizowany,
- nie ma konkurencji z aromatyczną delokalizacją π (jak w arenach),
- a pęknięcie wiązania pierścień-alkil jest energetycznie „czyste”.

W aromatach sytuacja jest inna:

- pierścień aromatyczny zwykle zatrzymuje ładunek jeszcze silniej,
- ale mechanizm i konsekwencje są inne (reguła 4).

7. Powiązanie z wcześniejszymi regułami (spójność)

- Reguła 3 $\rightarrow$ wybór najstabilniejszego karbokationu
- Reguła 4 $\rightarrow$ pierścień jako stabilizator jonu molekularnego
- Reguła 6 $\rightarrow$ praktyczny przypadek: *pierścień* > *podstawnik*

8. Podsumowanie reguły 6

W widmach EI alkilowane pierścienie nasycone ulegają preferencyjnej utracie podstawnika alkilowego, ponieważ pozostawienie ładunku dodatniego na fragmencie pierścieniowym prowadzi do powstania stabilniejszego kationu niż w przypadku fragmentu alkilowego.

Reguła 7: W związkach aromatycznych z podstawnikiem alkilowym bardzo prawdopodobny jest rozpad wiązania w położeniu β względem pierścienia, prowadzący do stabilizowanego rezonansowo jonu benzyłowego, lub częściej, jonu tropyliowego.

1. Co oznacza „położenie β względem pierścienia”?

Dla alkilobenzenu:

- atom węgla bezpośrednio połączony z pierścieniem $\rightarrow$ pozycja α ,
- kolejny atom w łańcuchu alkilowym $\rightarrow$ pozycja β .

Rozpad β oznacza:

- pęknięcie wiązania $C\alpha-C\beta$,
- utrzymanie ładunku na fragmencie pierścieniowym.

To najbardziej uprzywilejowany kanał energetyczny.

2. Dlaczego właśnie rozpad β jest tak preferowany?

(a) Powstaje jon benzyłowy jest silnie stabilizowany rezonansowo

Po rozpadzie β otrzymujemy jon benzyłowy ($C_6H_5-CH_2^+$), w którym:

- dodatni ładunek jest sprzężony z układem aromatycznym,
- może być delokalizowany na pierścieniu (kilka struktur rezonansowych).

To oznacza:

- znaczące obniżenie energii jonu,
- bardzo niską barierę fragmentacji.

Z punktu widzenia EI: idealny jon do detekcji.

(b) Aromatyczność „wygrywa” z innymi czynnikami

Wcześniejsze reguły mówiły o:

- stopniu podstawienia (reguła 3),
- stabilizacji π (reguła 4).

Tutaj oba efekty nakładają się:

- aromatyczny pierścień +
- benzyłowa delokalizacja ładunku.

Dlatego ten rozpad:

- zachodzi szybciej niż α -rozkłady alifatyczne,
- dominuje nawet w ciężkich alkilobenzenach.

3. Dlaczego jeszcze częściej obserwuje się jon tropyliowy?

(a) Przegrupowanie benzyl $\rightarrow$ tropylium

Jon benzylowy:

- nie jest końcowym produktem,
- bardzo łatwo ulega przegrupowaniu do jonu tropyliowego ($C_7H_7^+$).

To przegrupowanie:

- nie wymaga zderzeń,
- zachodzi spontanicznie w warunkach EI.

(b) Jon tropyliowy jest aromatyczny

Jon tropyliowy:

- jest płaski,
- posiada 6 elektronów π (reguła Hückla),
- jest w pełni aromatyczny.

Efekt:

- jeszcze większa stabilizacja niż w jonie benzylowym,
- wyjątkowo intensywny i trwały sygnał.

Dlatego m/z 91 jest jednym z najsilniejszych i najbardziej rozpoznawalnych pików w EI.

4. Dlaczego ten proces jest tak selektywny?

(a) Konkurencyjne drogi są energetycznie gorsze

Alternatywy:

- pozostawienie ładunku na fragmencie alkilowym $\rightarrow$ niestabilny kation 1° ,
- pęknięcia w pierścieniu $\rightarrow$ bardzo wysokie bariery energetyczne,

- inne przegrupowania → wolniejsze lub mniej stabilne produkty.

Rozpad β prowadzący do benzylu/tropylium zdecydowanie wygrywa kinetycznie.

(b) Niezależność od długości łańcucha alkilowego

Praktycznie:

- toluen → m/z 91
- etylobenzen → m/z 91
- propylobenzen → m/z 91
- butylobenzen → m/z 91

Niezależnie od długości łańcucha, pierścień „zabiera” ładunek, a reszta odpada jako rodnik.

5. Konsekwencje interpretacyjne/diagnostyczne.

(a) Obecność pików m/z 91 oznacza:

- pierścień aromatyczny,
- podstawnik alkilowy,
- brak silnych grup dezaktywujących benzyłowy kation.

To jeden z najbardziej jednoznacznych markerów strukturalnych w EI.

(b) Brak m/z 91 sugeruje:

- brak podstawników alkilowych przy pierścieniu,
- albo silne grupy, które zmieniają mechanizm fragmentacji (np. $-\text{CO}-$, $-\text{NO}_2$).

6. Powiązanie z wcześniejszymi regułami

- Reguła 4 → aromatyczność stabilizuje jon
- Reguła 6 → pierścień preferuje „zatrzymanie” ładunku
- Reguła 7 → konkretny, ekstremalnie stabilny przypadek: benzył/tropylium

7. Podsumowanie reguły 7

W alkilowanych związkach aromatycznych rozpad β względem pierścienia jest silnie uprzywilejowany, ponieważ prowadzi do powstania rezonansowo i aromatycznie stabilizowanych jonów benzyłowego i tropyliowego, z których ten drugi (m/z 91) dominuje w widmach EI.

Reguła 8: Wiązanie C—C sąsiadujące z heteroatomem rozpada się, pozostawiając ładunek na fragmencie zawierającym heteroatom, którego elektrony niewiążące uczestniczą w stabilizacji rezonansowej.

1. Co dokładnie oznacza „sąsiadujące z heteroatomem”?

Chodzi o α -rozkład względem heteroatomu:

- heteroatom = O, N, S, halogen (rzadziej P),
- rozpad dotyczy wiązania C—C przy węglu bezpośrednio połączonym z heteroatomem,
- ładunek dodatni pozostaje na fragmencie zawierającym heteroatom.

2. Dlaczego heteroatom „ściąga” ładunek dodatni?

(a) Kluczowa rola par niewiążących (n)

Heteroatomy posiadają wolne pary elektronowe, które mogą:

- donować gęstość elektronową do sąsiedniego centrum kationowego,
- stabilizować ładunek przez sprzężenie $n \rightarrow p$.

To prowadzi do:

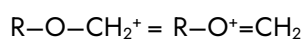
- obniżenia energii jonu fragmentacyjnego,
- wydłużenia jego czasu życia,
- wzrostu intensywności odpowiadającego piku.

Widmo EI „wybiera” fragment, w którym ładunek może być rezonansowo stabilizowany.

(b) Stabilizacja rezonansowa, nie tylko indukcyjna:

- efekt indukcyjny ($-I$, $+I$) nie wystarcza,
- decydująca jest delokalizacja ładunku z udziałem orbitali heteroatomu.

Przykład (eter):



Takiej stabilizacji nie da się uzyskać w czysto węglowych fragmentach.

3. Mechanistyczny obraz rozpadu (EI)

1. Jonizacja EI $\rightarrow$ rodnikokation cząsteczki
2. Lokalizacja ładunku w pobliżu heteroatomu
3. α -rozkład wiązania C-C przy heteroatomie
4. Powstaje:
 - o stabilizowany heteroatomowy kation (obserwowany),
 - o rodnik węglowy (niewidoczny).

Jest to jeden z najszybszych kanałów fragmentacji w EI.

4. Przykłady charakterystyczne:

(a) Etery ($R-O-R'$)

- silne piki alkoksykationów (RO^+ , RCH_2O^+),
- słabsze fragmenty węglowe.

(b) Alkohole

- rozpad α przy C-C,
- często towarzyszy mu utrata H_2O , ale pierwszy etap to właśnie α -rozkład.

(c) Aminy

- powstają iminium jony ($R_2N=CH_2^+$),
- wyjątkowo stabilne i intensywne piki.

(d) Związki karbonylowe

- klasyczny α -rozkład karbonylowy,
- kation acyliowy $R-CO^+$ (bardzo stabilny rezonansowo).

5. Dlaczego ładunek NIE zostaje na fragmencie węglowym?

Bo alternatywny wariant dawałby:

- kation alkilowy 1° lub 2° ,
- bez możliwości rezonansowej stabilizacji,
- wyraźnie wyższy energetycznie.

Widmo EI niemal zawsze „oddaje” ładunek heteroatomowi, jeśli tylko jest to możliwe.

6. Związek z wcześniejszymi regułami (spójność całego zestawu)

- Reguła 3 → wybór najstabilniejszego kationu
- Reguła 4 → delokalizacja stabilizuje jon
- Reguła 8 → heteroatom zapewnia *najsilniejszą lokalną stabilizację rezonansową*

To szczególny, bardzo silny przypadek reguły stabilności jonu.

7. Konsekwencje interpretacyjne

(a) Silny fragment heteroatomowy oznacza:

- obecność O, N, S w cząsteczce,
- bliskość heteroatomu do miejsca pęknięcia,
- często pozwala zlokalizować heteroatom w szkielecie.

(b) Brak takiego fragmentu:

- sugeruje, że heteroatom jest:
 - sprzężony aromatycznie,
 - częścią grupy funkcyjnej o innej dominującej fragmentacji,
 - lub „ukryty” (np. amid vs amina).

8. Podsumowanie reguły 8:

W EI wiązania C—C w pozycji α względem heteroatomu ulegają preferencyjnemu rozpadowi, ponieważ fragment zawierający heteroatom może stabilizować dodatni ładunek poprzez rezonansowe zaangażowanie par niewiążących, co czyni ten kanał fragmentacji energetycznie i kinetycznie uprzywilejowanym.

Reguła 9: Rozpad jest często połączony z przegrupowaniem i eliminacją małej, stabilnej, obojętnej cząsteczki, takiej jak CO, alken, H₂O, NH₃, H₂S, HNCO, RSH, keten lub alkohol.

1. Dlaczego EI „lubi” eliminację małych cząsteczek obojętnych?

Kluczowa jest tutaj zasada energetyczna: **najbardziej uprzywilejowane są te rozpady, które prowadzą do stabilnego jonu oraz stabilnej cząsteczki obojętnej.**

Małe cząsteczki obojętne:

- są niskoenergetyczne,
- często mają pełne obsady elektronowe,
- łatwo „wynoszą” nadmiar energii z układu.

Eliminacja neutralna obniża energię resztkowego jonu, zwiększając jego trwałość i intensywność pików.

2. Dlaczego rozpad jest połączony z przegrupowaniem?

W wielu przypadkach:

- bez przegrupowania nie da się wytworzyć stabilnej cząsteczki obojętnej,
- ani stabilnego kationu końcowego.

Dlatego:

- zachodzą migracje atomów wodoru lub grup alkilowych,
- często w jednym, skorelowanym etapie (proces koncertowy).

To nie są klasyczne reakcje w roztworze tylko:

- wewnętrzne reakcje wzbudzonego rodnikokationu.

3. Najważniejsze typy eliminacji neutralnych (mechanistycznie)

(a) Eliminacja CO – związki karbonylowe

- aldehydy, ketony, kwasy, estry
- CO jest:
 - małe,
 - bardzo stabilne,
 - łatwo „odczepialne” po przegrupowaniu.

Efekt:

- intensywne piki $[M - 28]^+$,
- często silniejsze niż sam M^+ .

(b) Eliminacja alkenu – „reguła McLafferty’ego”

Klasyczny przypadek:

- obecność atomu wodoru w pozycji γ względem grupy karbonylowej,
- sześcioczłonowy stan przejściowy,
- jednoczesna migracja H i pęknięcie C–C.

Produkt:

- stabilny enol/ketonowy kation,
- obojętny alken (np. etylen, propen).

(c) Eliminacja H_2O – alkohole i kwasy

- wymaga przegrupowania H,
- prowadzi do:
 - alkenu jako jonu,
 - cząsteczki wody jako neutralnej.

Efekt:

- charakterystyczny pik $[M - 18]^+$,
- często dominujący.

(d) Eliminacja NH_3 , H_2S , RSH

Typowa dla:

- amin,
- tioalkoholi,
- tioamidów.

Neutralne cząsteczki:

- są bardzo stabilne,
- łatwo opuszczają układ po protonowych przegrupowaniach.

(e) Eliminacja ketenu ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$)

Charakterystyczna dla:

- estrów,
- niektórych amidów,
- układów acylowych.

Keten:

- stabilny jako cząsteczka obojętna,
- „idealny” nośnik energii.

4. Dlaczego te procesy są tak częste mimo złożoności?

Bo EI dostarcza:

- bardzo dużej energii wzbudzenia (~ 70 eV),
- która umożliwia:
 - reorganizację wiązań,
 - migrację atomów,
 - pokonanie barier geometrycznych.

W rezultacie:

- proces koncertowy + eliminacja neutralna jest szybszy niż proste, „brutalne” pęknięcie $\text{C}-\text{C}$.

5. Widmowe konsekwencje reguły 9

(a) Charakterystyczne straty masowe

W praktyce interpretacyjnej można od razu rozpoznać:

- $-18 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
- $-17 \rightarrow \text{NH}_3$
- $-28 \rightarrow \text{CO} / \text{C}_2\text{H}_4$

- $-44 \rightarrow \text{CO}_2 / \text{HNCO}$

To są sygnatury strukturalne, nie przypadek.

(b) Zanik jonu molekularnego

Reguła 9 często tłumaczy:

- dlaczego M^+ jest słaby lub niewidoczny,
- mimo że związek nie jest ani rozgałęziony, ani ciężki.

Jon molekularny:

- „przeskakuje” bezpośrednio do $[\text{M} - \text{neutral}]^+$.

6. Powiązanie z wcześniejszymi regułami (spójność całości)

- Reguły 1–3 $\rightarrow$ gdzie pęka szkielet
- Reguły 4–8 $\rightarrow$ gdzie zostaje ładunek
- Reguła 9 $\rightarrow$ *jak układ pozbywa się energii*

To jest reguła energetycznego „rozładowania” jonu.

7. Podsumowanie reguły 9:

W EI fragmentacja bardzo często zachodzi poprzez przegrupowanie prowadzące do eliminacji małej, stabilnej cząsteczki obojętnej, ponieważ taki proces jednocześnie obniża energię układu i generuje trwały jon, co czyni go kinetycznie i energetycznie uprzywilejowanym.

Przegrupowanie McLafferty'ego

Idea ogólna

Przegrupowanie McLafferty'ego jest jednym z najważniejszych przykładów fragmentacji w widmach EI, w których powstający jon fragmentacyjny nie może być wyjaśniony prostym pęknięciem wiązania w jonie molekularnym.

Zamiast tego:

- zachodzi wewnątrzcząsteczkowe przegrupowanie atomów,
- połączone z jednoczesnym rozpadem wiązania,
- prowadzące do eliminacji małej, stabilnej cząsteczki obojętnej (najczęściej alkenu).

Takie jony nazywa się jonami z przegrupowania.

Przegrupowania a heteroatomy

Przegrupowania w EI:

- szczególnie często zachodzą w cząsteczkach zawierających heteroatomy (O, N, S),
- ponieważ heteroatomy:
 - stabilizują ładunek dodatni,
 - umożliwiają rezonansową delokalizację,
 - obniżają barierę energetyczną reorganizacji struktury.

Przegrupowanie McLafferty'ego jest modelowym przykładem takiego zachowania.

Przegrupowanie McLafferty'ego - warunki zachodzenia

Aby przegrupowanie McLafferty'ego mogło zajść, muszą być spełnione jednocześnie trzy warunki strukturalne:

1. Obecność odpowiednio zlokalizowanego heteroatomu

Najczęściej:

- atom tlenu w grupie karbonylowej ($C=O$),
- rzadziej inne heteroatomy zdolne do stabilizacji jonu.

Grupa karbonylowa:

- silnie lokalizuje jonizację,
- umożliwia powstanie stabilnego jonu po przegrupowaniu.

2. Odpowiedni układ wiązań (najczęściej wiązanie podwójne)

Klasyczne przegrupowanie McLafferty'ego:

- zachodzi w układach sprzężonych z grupą C=O,
- prowadzi do powstania jonu enolowego lub acylowego,
- oraz obojętnego alkenu.

Wiązanie podwójne:

- stabilizuje produkt jonowy,
- obniża energię końcowego fragmentu.

3. Obecność atomu wodoru w pozycji γ względem grupy C=O

Kluczowy i najbardziej charakterystyczny warunek.

- atom wodoru musi znajdować się na węglu γ względem atomu karbonylowego,
- umożliwia to utworzenie sześciocząłowego stanu przejściowego,
- w którym jednocześnie zachodzi:
 - migracja atomu wodoru,
 - pęknięcie wiązania C-C,
 - eliminacja alkenu jako cząsteczki obojętnej.

Dlatego przegrupowanie McLafferty'ego jest:

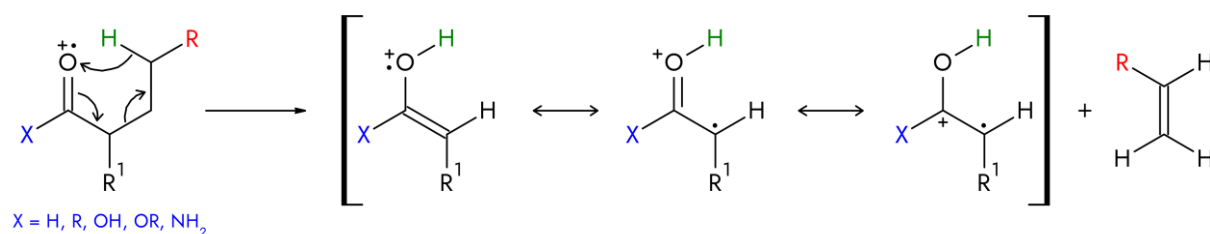
- bardzo powszechne w aldehydach, ketonach, estrach i amidach,
- ale niemożliwe, jeśli atomu H γ brakuje.

Mechanizm

Idea:

1. jon molekularny ulega jonizacji EI,
2. atom wodoru z pozycji γ migruje w stronę heteroatomu,
3. jednocześnie pęka wiązanie C—C,
4. powstaje:
 - o stabilny jon fragmentacyjny (obserwowany w widmie),
 - o obojętna cząsteczka alkenu (niewidoczna).

Schemat:



Rysunek 1. Schemat przegrupowanie McLafferty'ego.

Jest to proces:

- koncertowy (wszystko dzieje się naraz),
- kinetycznie uprzywilejowany,
- bardzo charakterystyczny widmowo.

Znaczenie analityczne przegrupowania McLafferty'ego

Dlaczego jest tak ważne?

- tłumaczy piki, których nie da się wyjaśnić prostym rozpadem σ ,
- pozwala zidentyfikować obecność grupy karbonylowej,
- umożliwia wnioskowanie o długości łańcucha alkilowego,
- często odpowiada za dominujące piki w widmie EI.

Konsekwencje praktyczne

- brak atomu $H_\gamma \rightarrow$ brak przegrupowania McLafferty'ego,

- obecność silnego piku McLafferty'ego → bardzo silna przesłanka strukturalna,
- reguła ta często wyjaśnia zanik piku jonu molekularnego.

Podsumowanie przegrupowania McLafferty'ego

Przegrupowanie McLafferty'ego to koncertowy proces fragmentacji jonu molekularnego zawierającego heteroatom, w którym migracja atomu wodoru z pozycji γ prowadzi do eliminacji stabilnej cząsteczki obojętnej (najczęściej alkenu) i powstania charakterystycznego jonu fragmentacyjnego.