

Krótkie podsumowanie reguł fragmentacji jonu molekularnego w widmie MAS EI

Widmo EI rejestruje jony, a nie cząsteczki. Każdy obserwowany pik odpowiada relatywnie stabilnemu jonowi, który:

- powstał w wyniku jonizacji elektronowej,
- przetrwał konkurencję z innymi kanałami fragmentacji,
- dotarł do detektora.

Wszystkie reguły fragmentacyjne można sprowadzić do jednego pytania: **gdzie pęknie cząsteczka, aby powstał najbardziej stabilny jon i jednocześnie układ najszybciej pozbył się energii?**

1. Intensywność jonu molekularnego a rozgałęzienie

Im prostszy łańcuch, tym silniejszy pik jonu molekularnego (M^{+}).

Rozgałęzienie:

- zwiększa liczbę dróg fragmentacji,
- umożliwia powstawanie stabilnych karbokationów,
- prowadzi do szybkiego rozpadu jonu molekularnego.

Silnie rozgałęzione alkan-y często nie wykazują piku M^{+} .

2. Intensywność jonu molekularnego a masa cząsteczkowa

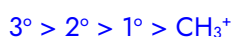
W szeregu homologicznym:

- wraz ze wzrostem masy rośnie liczba możliwych fragmentacji,
- rośnie prawdopodobieństwo rozpadu przed detekcją.

M^{+} słabnie lub zanika wraz ze wzrostem masy, o ile nie działa dodatkowy czynnik stabilizujący.

3. Preferencja rozpadu przy bardziej podstawionym atomie węgla

Rozpad zachodzi tam, gdzie powstaje najbardziej stabilny karbokation:



Widmo EI „faworyzuje” te pęknięcia, które:

- pozostawiają ładunek na najbardziej podstawionym fragmencie,
- prowadzą do niskoenergetycznego jonu.

4. Stabilizacja jonu molekularnego przez układy π i cykliczne

Podwójne wiązania, struktury cykliczne, a szczególnie aromatyczne:

- umożliwiają delokalizację ładunku i elektronu niesparowanego,
- znacząco zwiększają trwałość $M^{+\cdot}$.

Aromaty i heteroaromaty bardzo często wykazują silny pik jonu molekularnego, nawet przy dużej masie.

5. Rozpad allilowy przy wiązaniach podwójnych

W obecności wiązania $C=C$ możliwy jest rozpad allilowy, prowadzący do:

- rezonansowo stabilizowanego karbokationu allilowego.

Zasada ta:

- nie jest wyraźna w prostych alkenach (możliwa migracja wiązania π),
- jest bardzo charakterystyczna dla cykloalkenów, gdzie migracja jest zablokowana.

6. Utrata podstawnika przez pierścienie nasycone

W alkilowanych cykloalkanach:

- pęka wiązanie pierścień-alkil,
- podstawnik odchodzi jako rodnik obojętny,
- ładunek pozostaje na fragmencie pierścieniowym.

Jest to szczególny przypadek reguły 3:

Pierścień tworzy stabilniejszy kation niż łańcuch alkilowy.

7. Rozpad β w alkilobenzenach - jon benzyłowy i tropyliowy

W alkilowanych związkach aromatycznych:

- preferowany jest rozpad wiązania w pozycji β względem pierścienia,

- prowadzi do jonu benzyłowego,
- który bardzo łatwo przegrupowuje się do aromatycznego jonu tropyliowego (m/z 91).

Pik m/z 91 jest jednym z najbardziej diagnostycznych sygnałów w EI.

8. α -rozkład przy heteroatomie

Wiązania C-C sąsiadujące z heteroatomem (O, N, S) rozpadają się preferencyjnie, ponieważ:

- pary niewiążące heteroatomu stabilizują ładunek dodatni,
- powstaje rezonansowo stabilizowany jon fragmentacyjny.

Dotyczy m.in.:

- alkoholi, eterów,
- amin,
- związków karbonylowych.

9. Fragmentacja z przegrupowaniem i eliminacją cząsteczki obojętnej

Rozpad bardzo często:

- nie jest prostym pęknięciem wiązania,
- zachodzi z jednoczesnym przegrupowaniem atomów,
- prowadzi do eliminacji małej, stabilnej cząsteczki obojętnej.

Typowe eliminacje:

- CO, CO₂,
- H₂O, NH₃, H₂S,
- alken,
- keten,
- alkohol, tiol, HNCO.

10. Przegrupowanie McLafferty'ego (szczególny, modelowy przypadek)

Jeśli spełnione są warunki:

- obecność heteroatomu (najczęściej C=O),
- odpowiedni układ wiązań,
- atom wodoru w pozycji γ ,

to zachodzi koncertowe przegrupowanie, prowadzące do:

- eliminacji alkenu,
- powstania charakterystycznego jonu fragmentacyjnego.

Jak używać tych reguł w praktyce? (schemat interpretacyjny)

1. Czy widoczny jest jon molekularny? $\Rightarrow$ aromat / sprzężenie / brak rozgałęzienia?
2. Gdzie mogą powstać stabilne karbokationy? $\Rightarrow$ stopień podstawienia, pierścień, heteroatom.
3. Czy są charakterystyczne piki diagnostyczne? $\Rightarrow$ m/z 91 (tropylium), m/z 43, 57, itp.
4. Czy występują typowe straty neutralne? $\Rightarrow$ -18, -28, -44, -17.
5. Czy możliwe jest przegrupowanie McLafferty'ego? $\Rightarrow$ heteroatom + H γ .

Podsumowanie

Fragmentacja w widmach EI jest procesem selektywnym i energetycznie kontrolowanym, w którym jon molekularny rozpada się w taki sposób, aby powstał możliwie najbardziej stabilny jon, często kosztem przegrupowania i eliminacji małej, stabilnej cząsteczki obojętnej.