

# ΤΥΠΟΙ ΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΤΑΞΕΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

## Αλκάνια.

Στα γραμμικά αλκάνια εμφανίζεται  $M^+$ , ενώ στα διακλαδισμένα είναι ελάχιστο ή δεν υπάρχει.

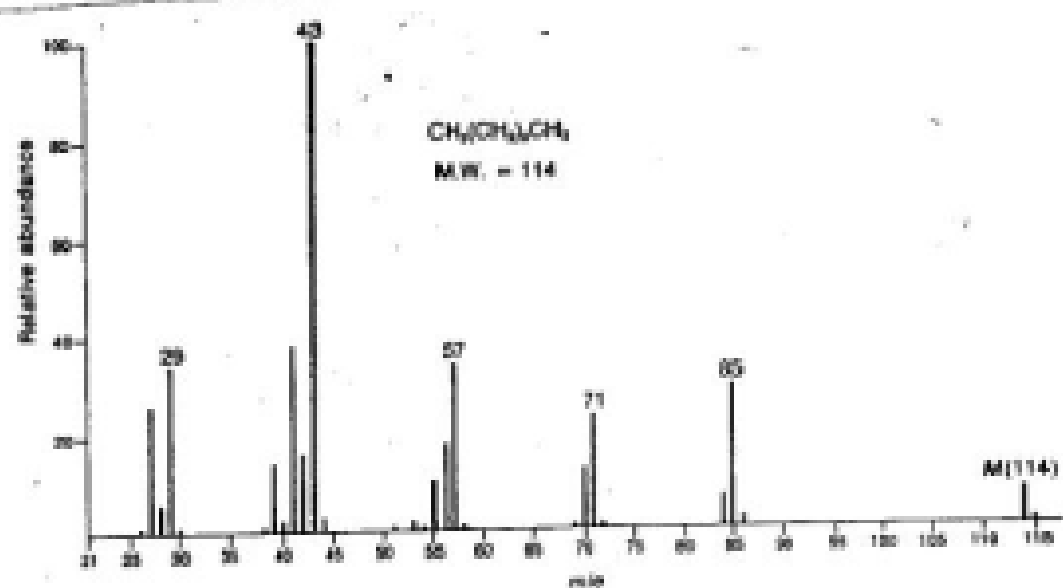
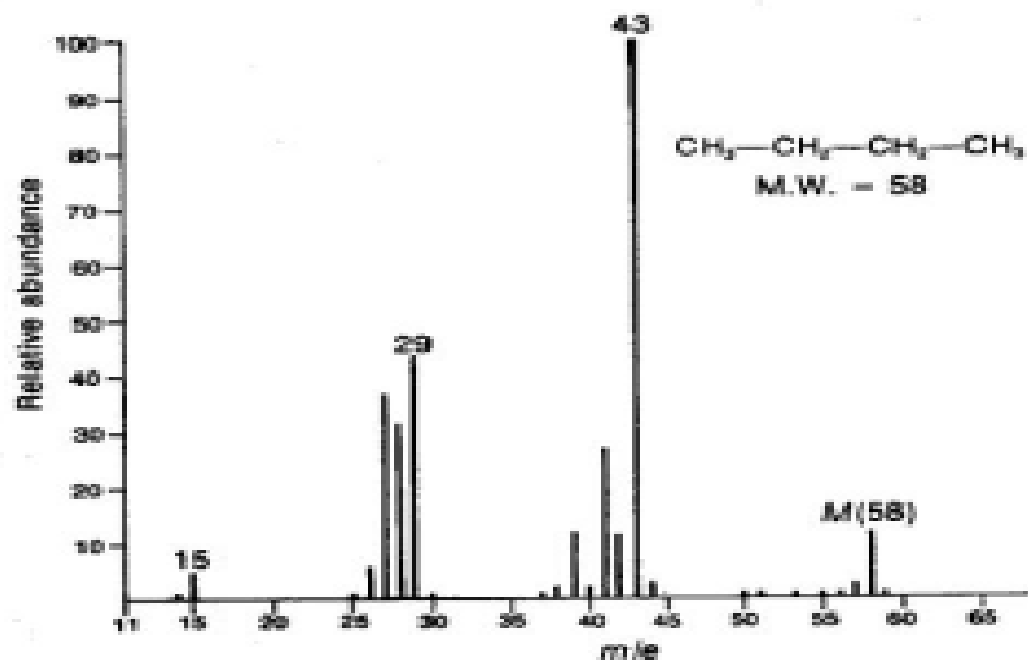
### SPECTRAL ANALYSIS BOX — Alkanes

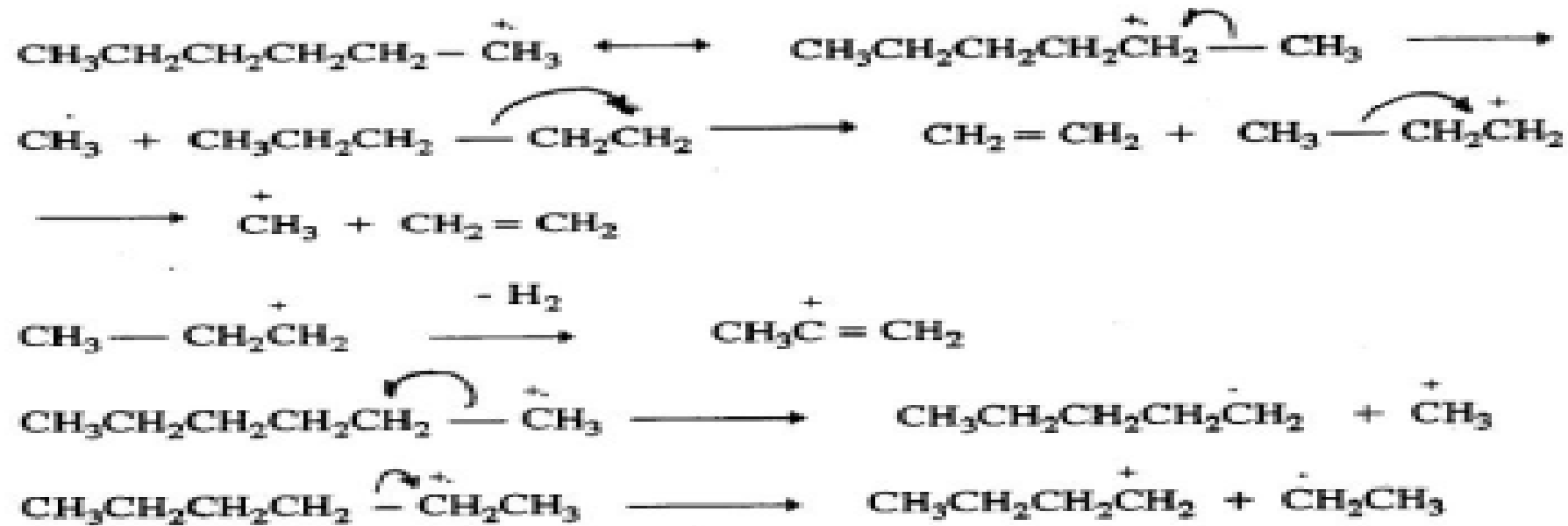
#### MOLECULAR ION

Strong  $M^+$

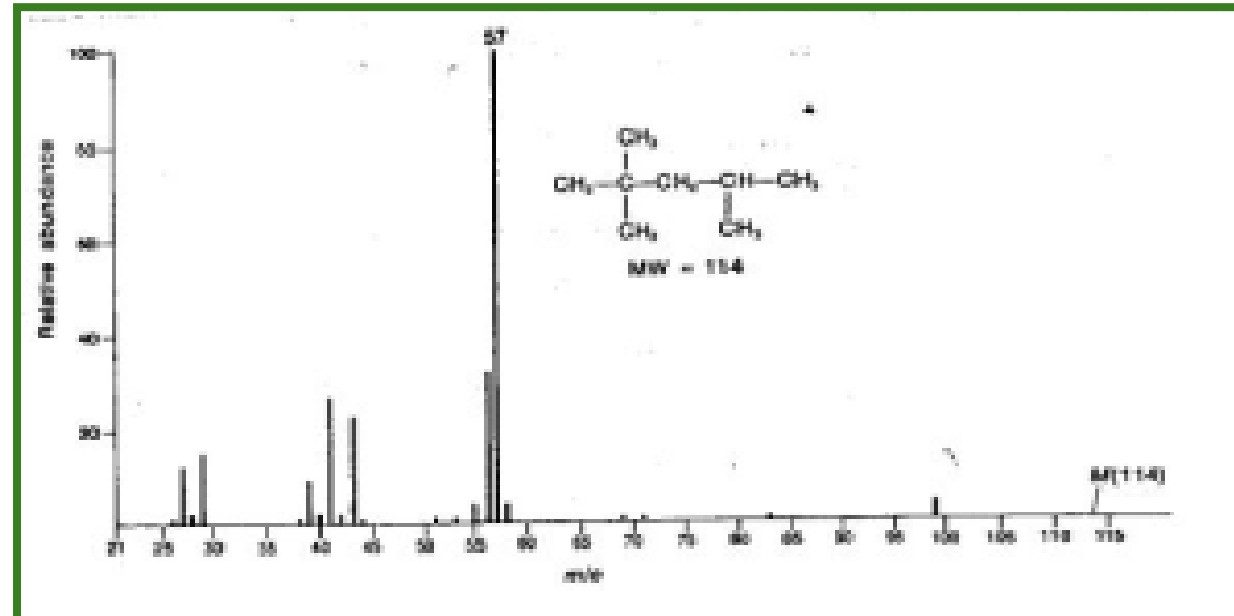
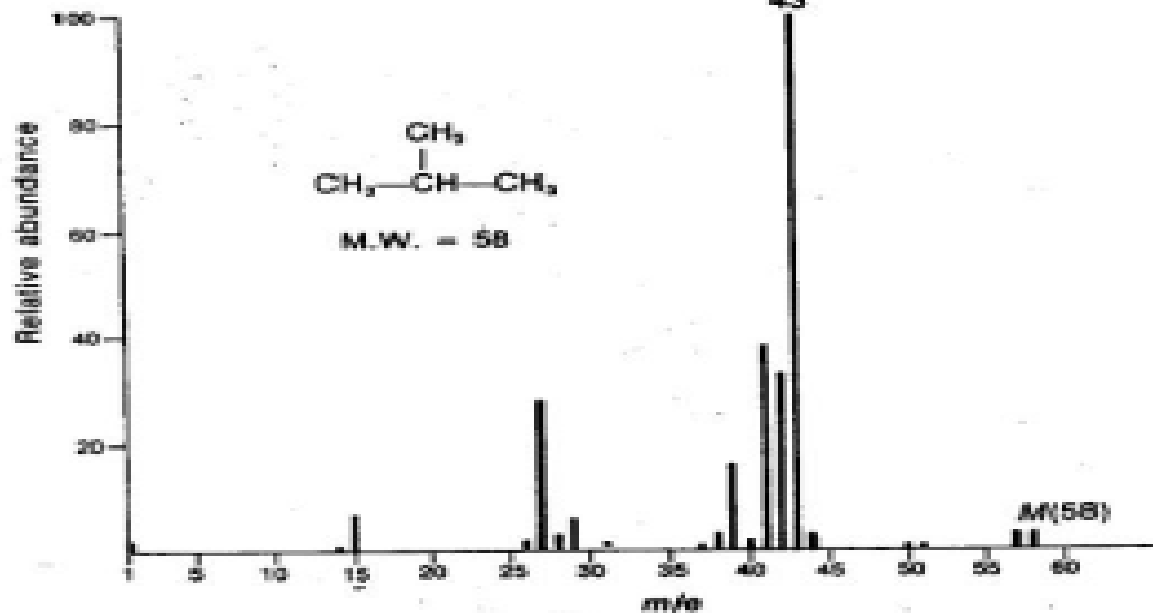
#### FRAGMENT IONS

Loss of  $CH_2$  units in a series:  $M - 14$ ,  $M - 28$ ,  $M - 42$ , etc.





Τρόποι διάσπασης των κορεσμένων υδρογονανθράκων.



## Κυκλοαλκάνια.

Απαιτείται η διάσπαση δύο δεσμών C-C. Σε κυκλοαλκάνια με πλευρική αλυσίδα αποσπάται συνήθως αυτή η πλευρική αλυσίδα. Πολλές φορές αποσπάται CH<sub>3</sub> με απόσπαση CH<sub>2</sub> και H.

### SPECTRAL ANALYSIS BOX — Cycloalkanes

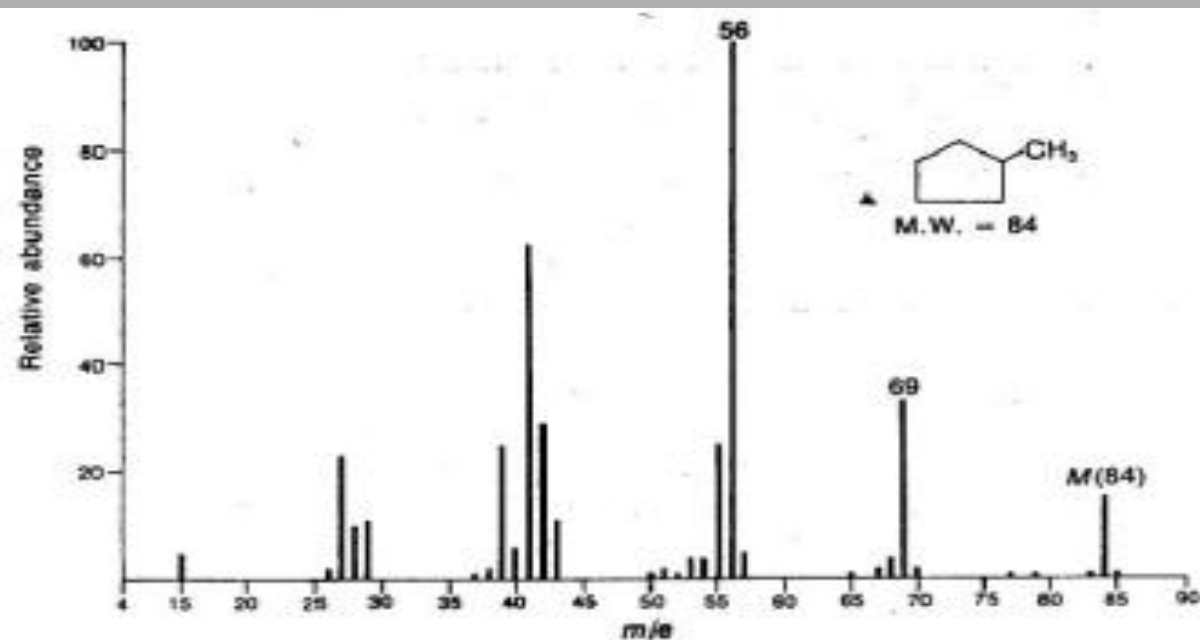
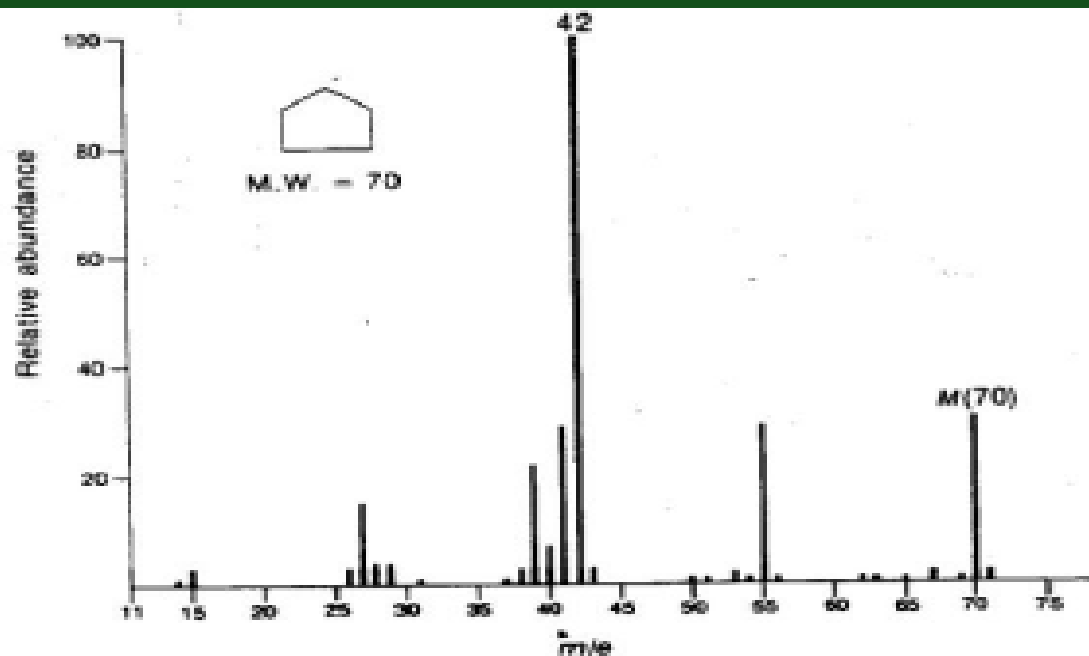
#### MOLECULAR ION

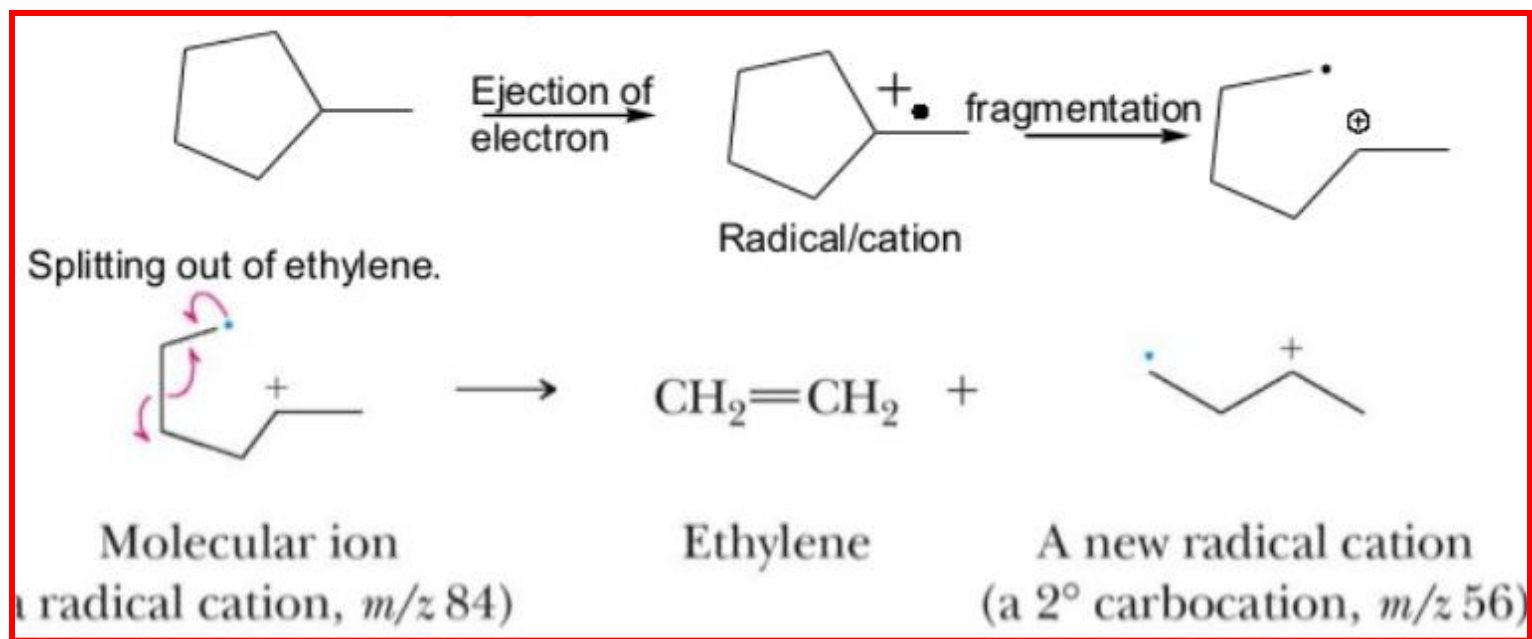
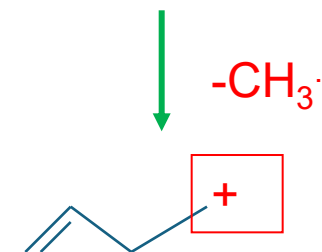
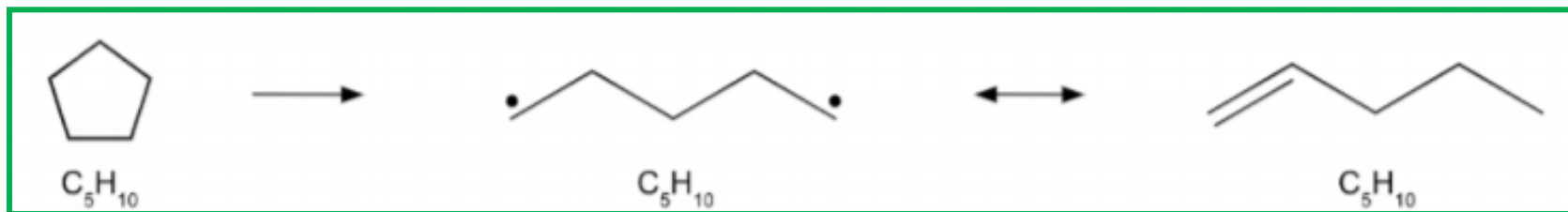
Strong M<sup>+</sup>

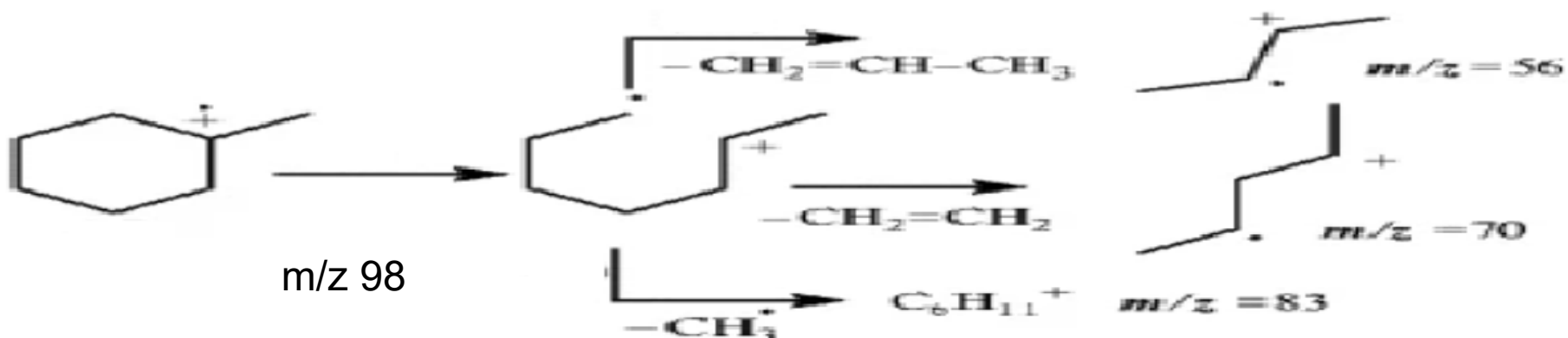
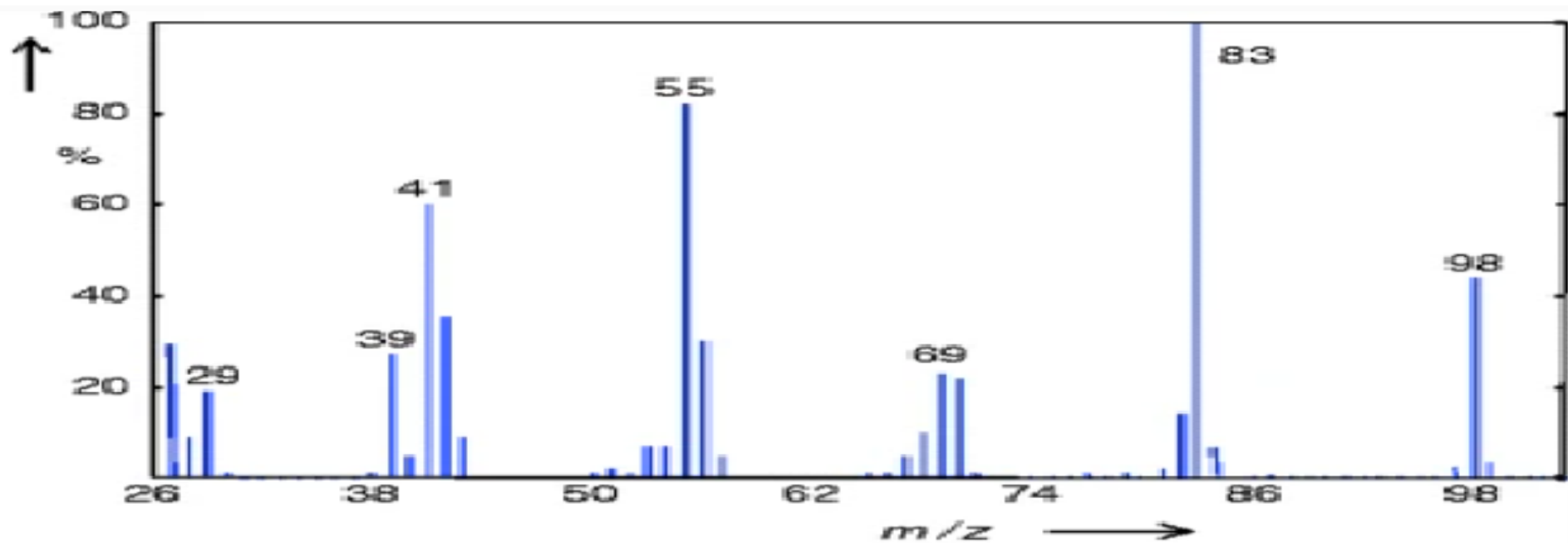
#### FRAGMENT IONS

M - 28

A series of peaks: M - 15, M - 29, M - 43, M - 57, etc.







### Αλκένια.

Συνήθως δίνουν μεγάλο  $M^+$ . Πολλές φορές υπάρχει μετακίνηση διπλού δεσμού, οπότε δεν διακρίνονται ισομερή. Σε τελικά αλκένια εμφανίζεται απόσπαση αλλυλο-κατιόντος. Αν υπάρχουν  $\gamma$ -H τότε γίνεται μετάθεση Mc-Lafferty. Σε κυκλοεξένια παρατηρείται διάσπαση retro Diels-Alder.

#### SPECTRAL ANALYSIS BOX — Alkenes

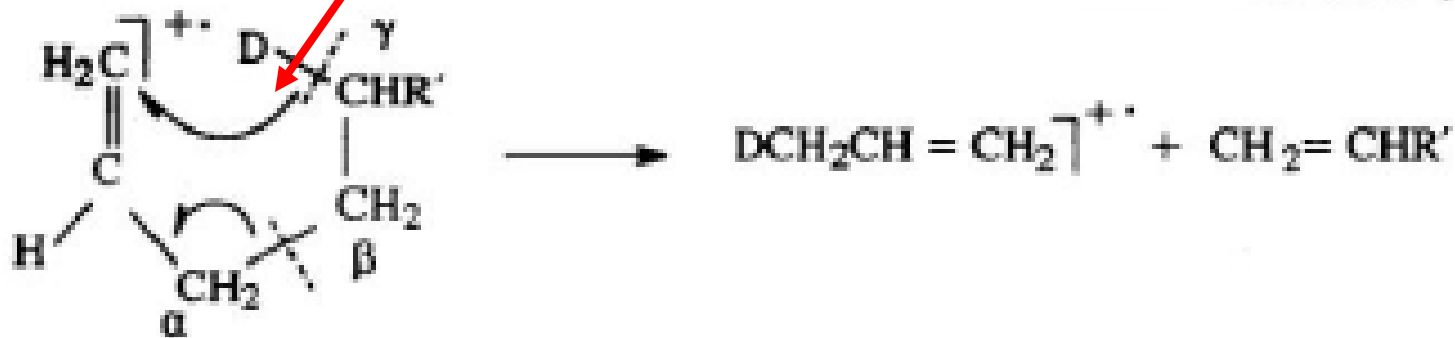
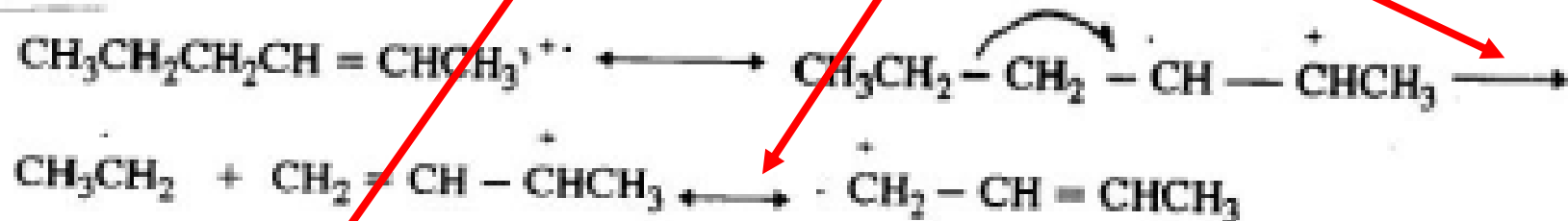
##### MOLECULAR ION

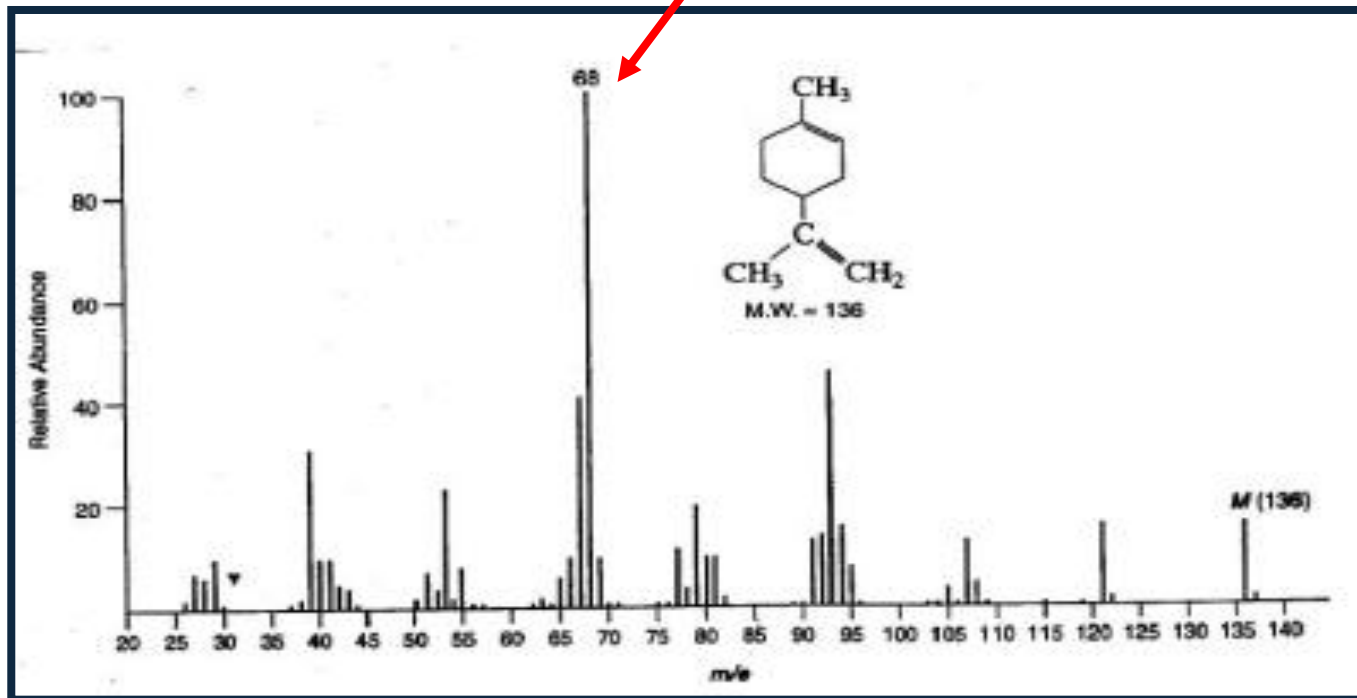
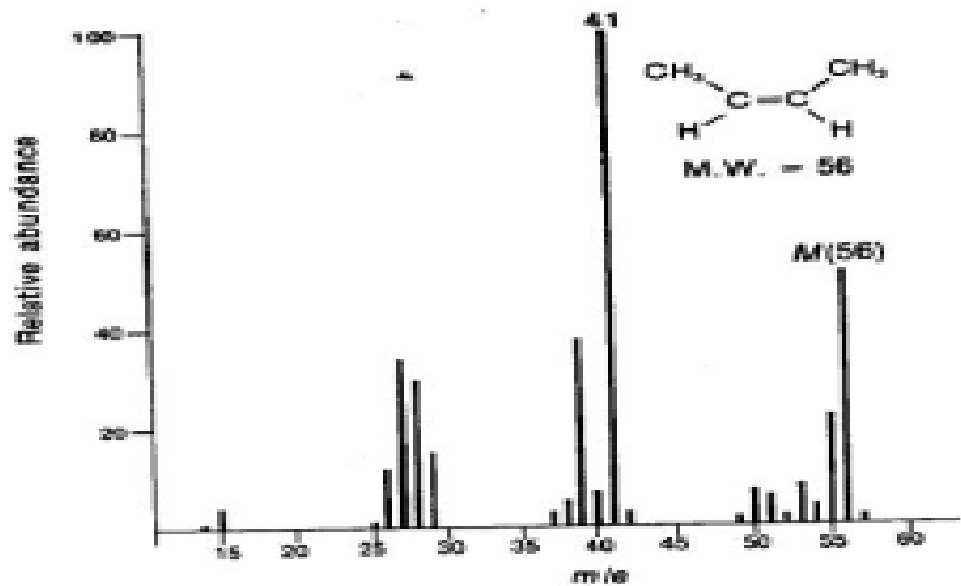
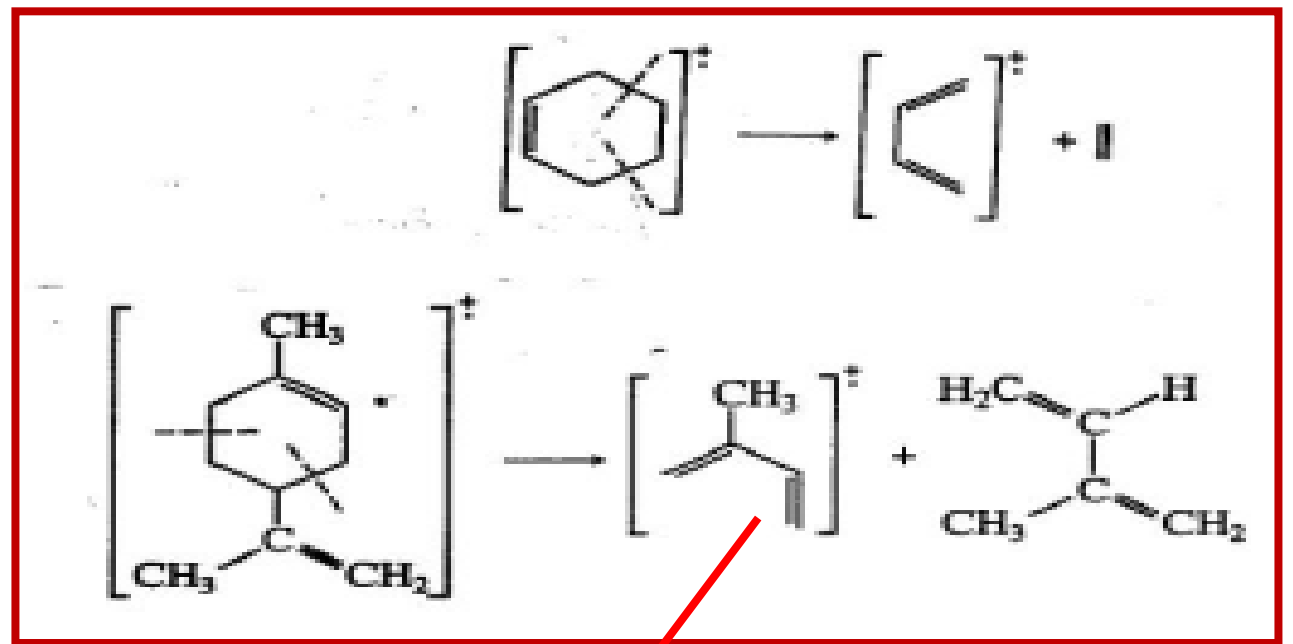
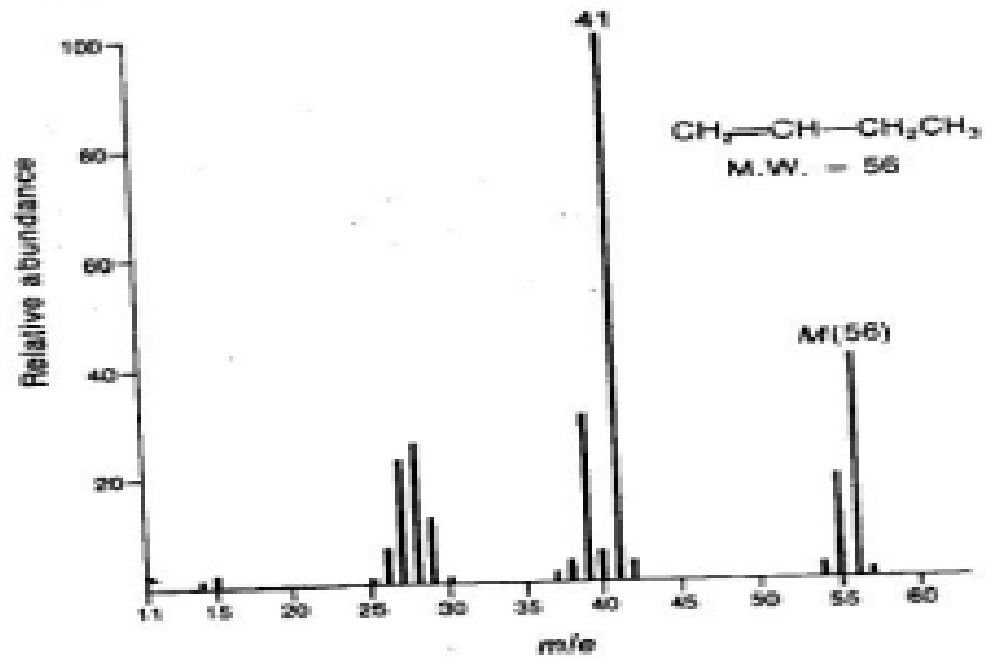
Strong  $M^+$

##### FRAGMENT IONS

$m/e = 41$

A series of peaks:  $M - 15, M - 29, M - 43, M - 57$ , etc.





Αλκύνια.

Συνήθως εμφανίζουν  $M^+$ . Βασική κορυφή είναι πολλές φορές η  $M-1$ . Σε τελικά αλκύνια αποσπάται προπαργυλικό κατιόν. Αν υπάρχει  $\gamma$ -H δίνουν μετάθεση McLafferty.

SPECTRAL ANALYSIS BOX — Alkynes

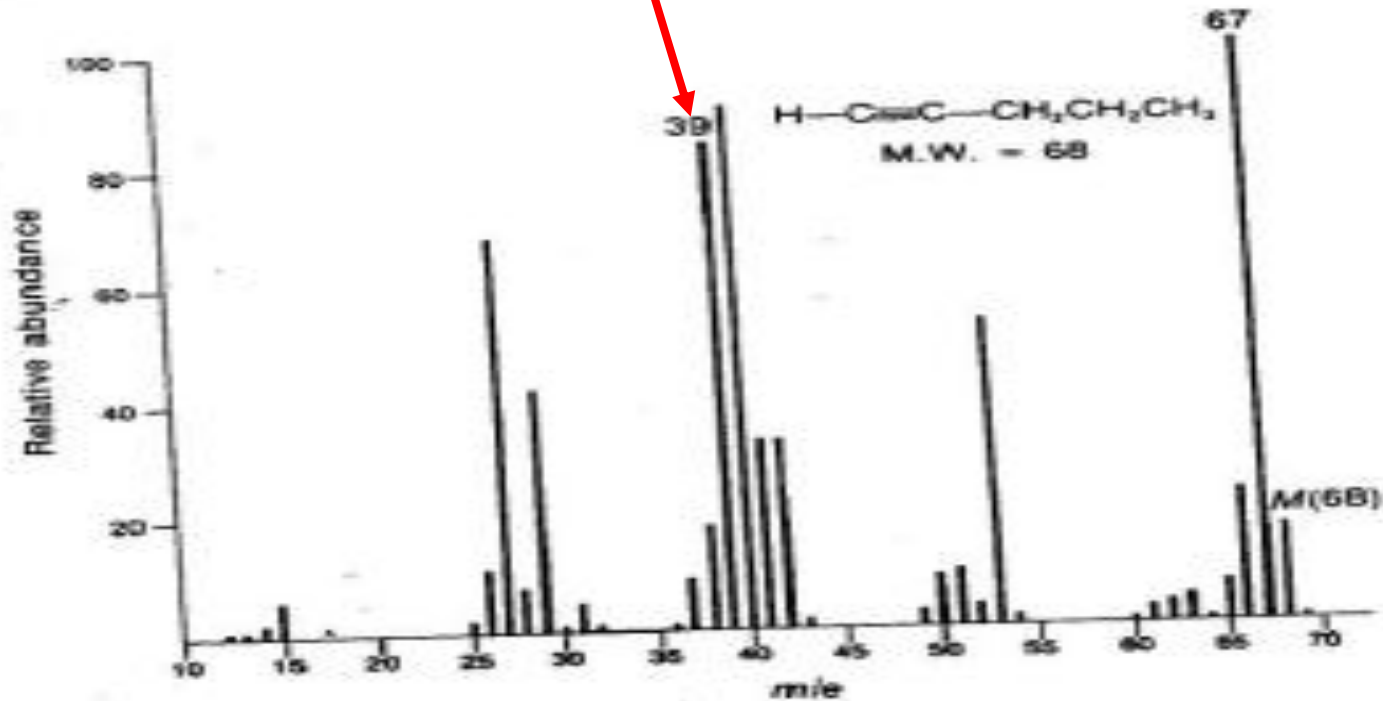
**MOLECULAR ION**

Strong  $M^+$

**FRAGMENT IONS**

$m/e = 39$

Strong  $M - 1$  peak



### Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες.

Εμφανίζουν πολύ μεγάλο  $M^+$ , ακόμη και βασική κορυφή. Υπάρχουν αποσπάσεις ακετυλενίου (-26) Στα αλκυλο παράγωγα σχηματίζεται το σταθερό βενζυλο κατιόν. Όταν συνδέεται αλυσίδα με περισσότερους από 3 ή 4 C, λαμβάνονται θραύσματα από μετάθεση McLafferty.

#### SPECTRAL ANALYSIS BOX — Aromatic Hydrocarbons

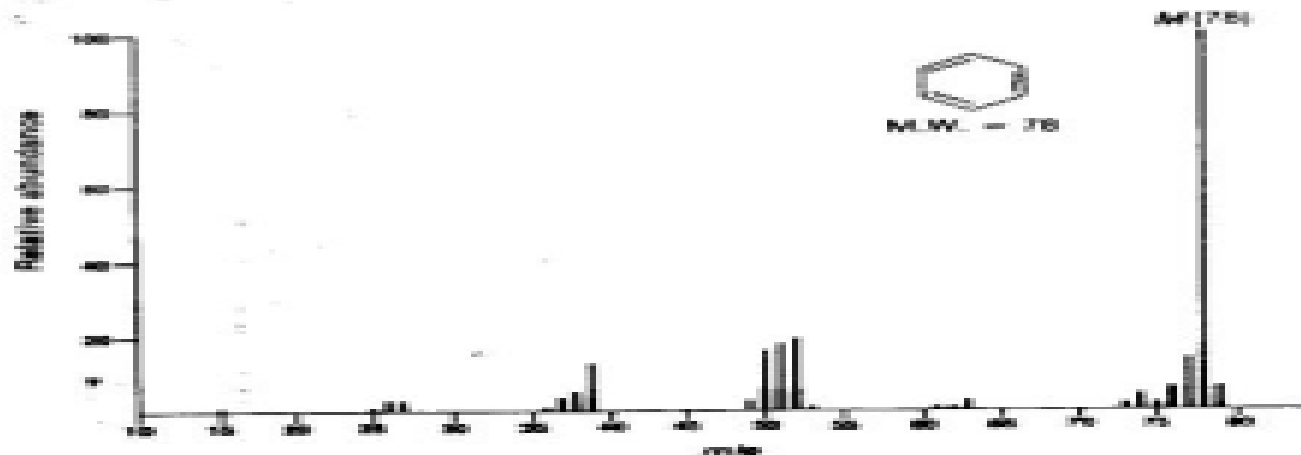
##### MOLECULAR ION

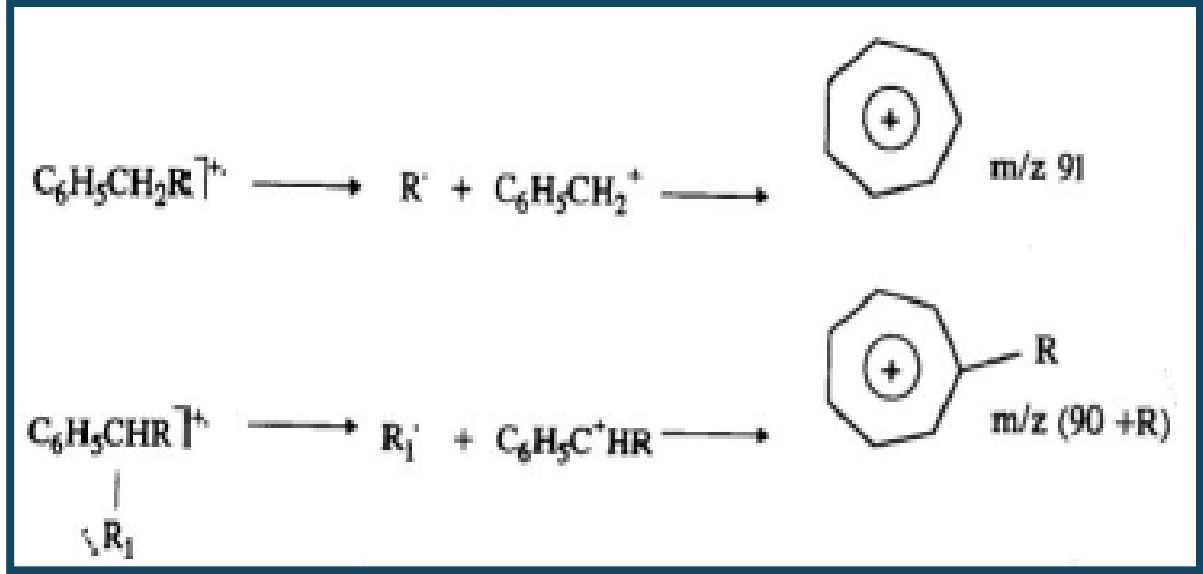
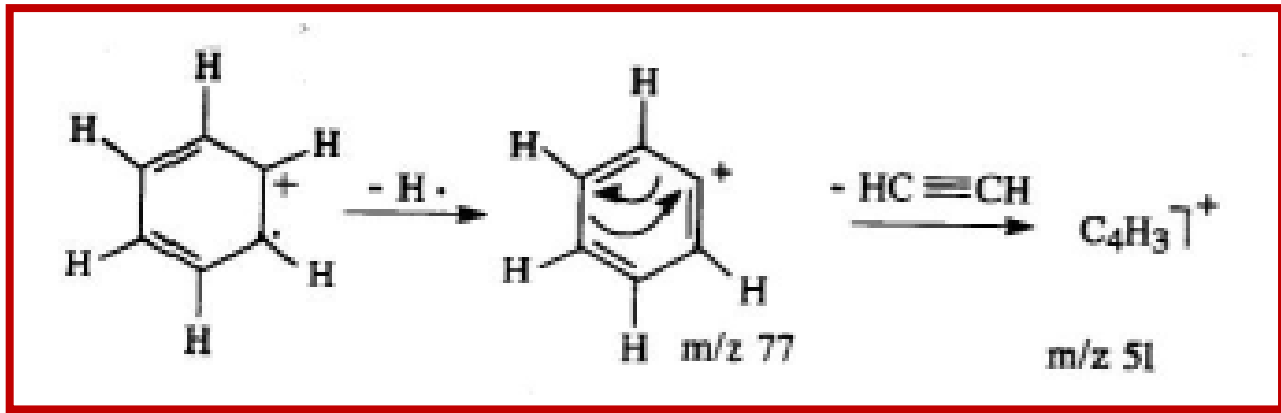
Strong  $M^+$

##### FRAGMENT IONS

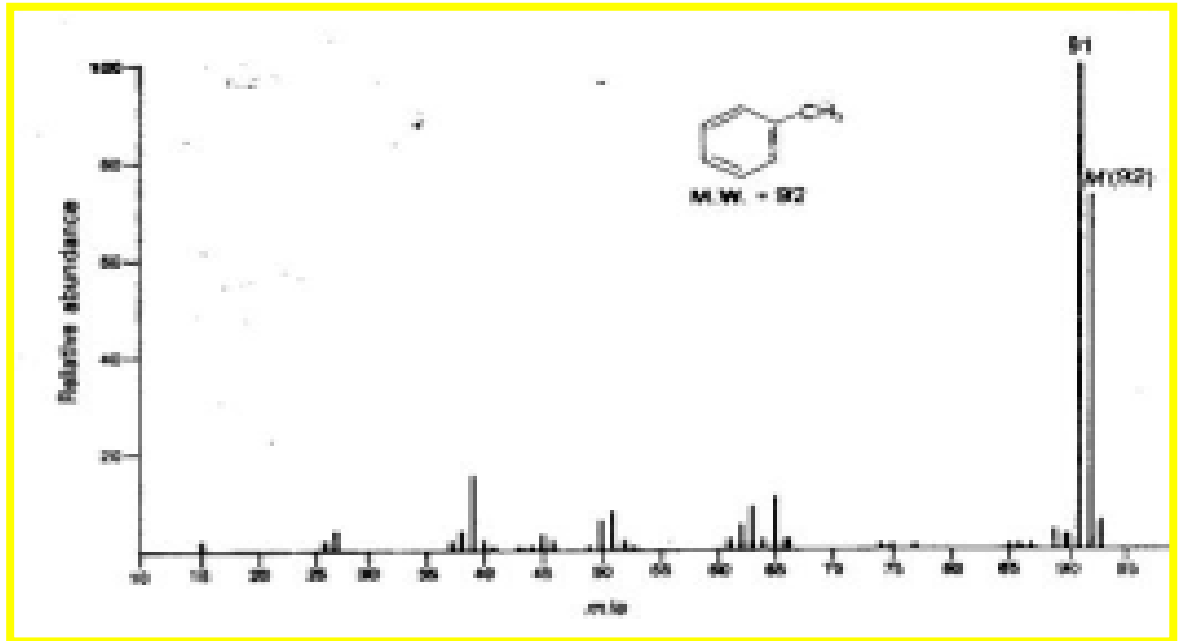
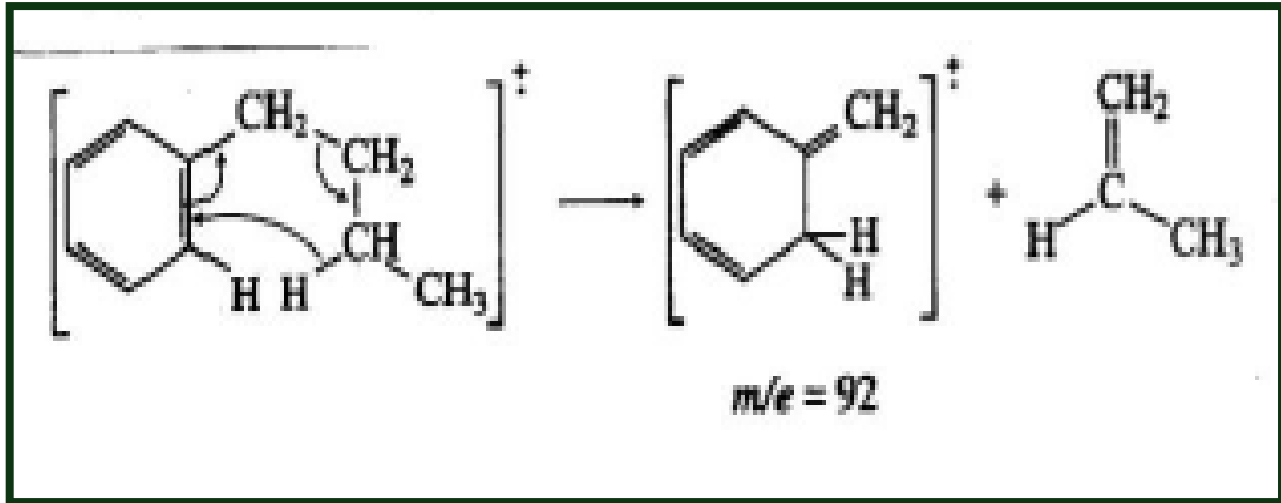
$m/e = 91$

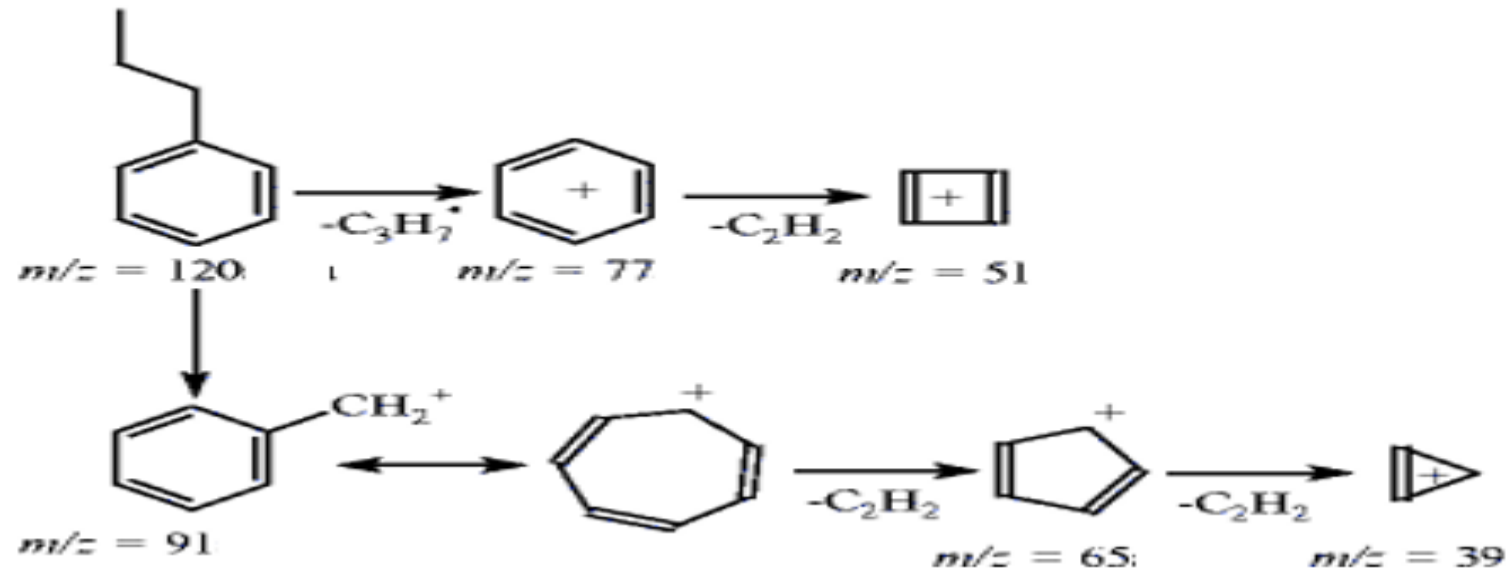
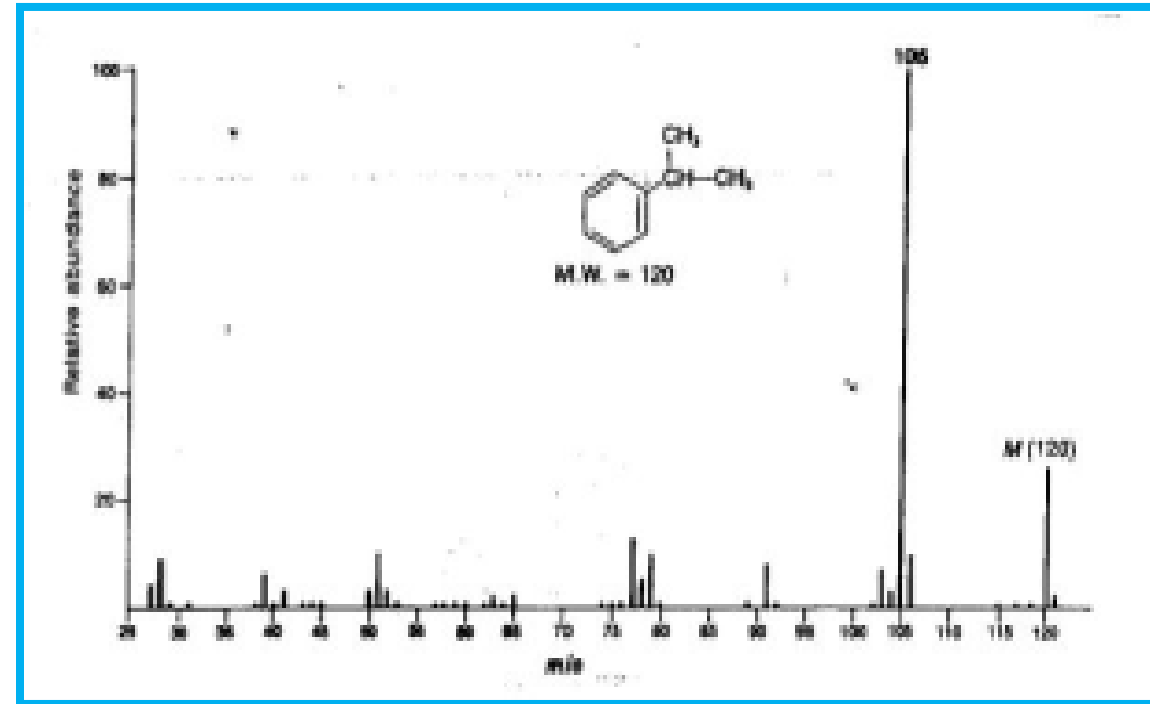
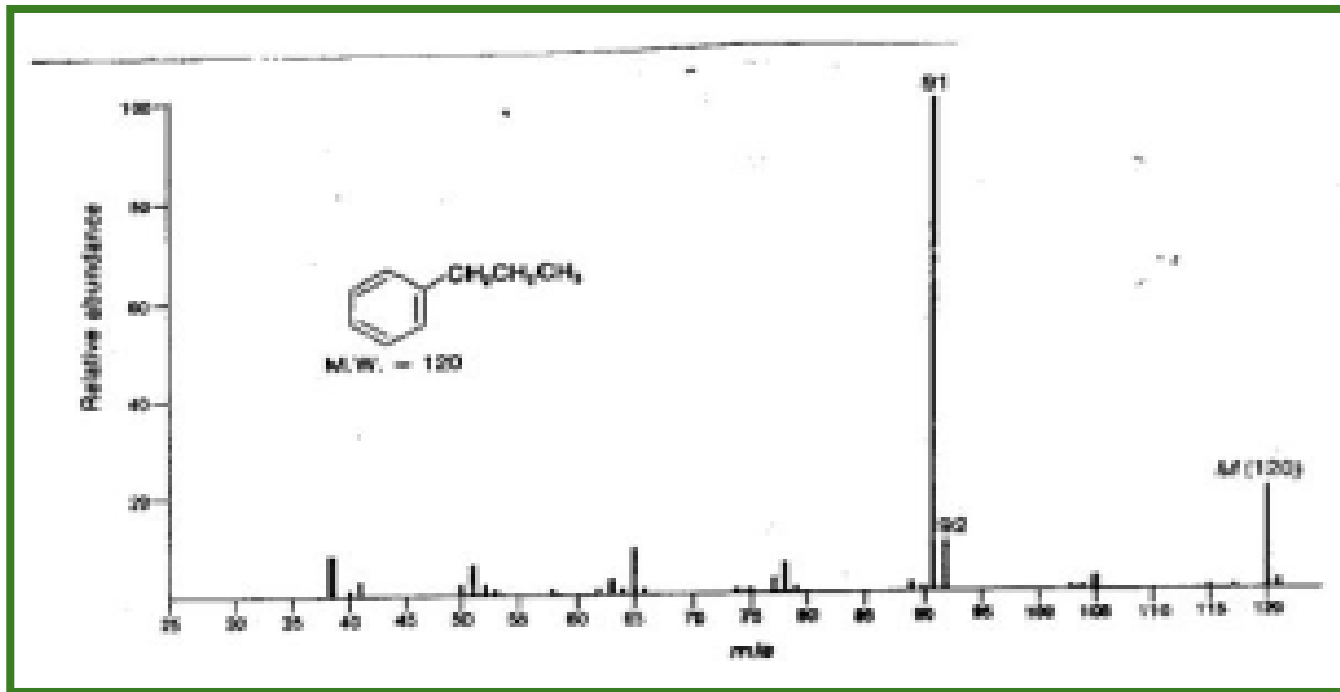
$m/e = 92$





### Mc-Lafferty





### Αλκοόλες.

Η ένταση του  $M^+$  για  $RCH_2OH$  ή  $RR'CHOH$  είναι πολύ μικρή, ενώ στις  $RR'R''COH$  συνήθως το  $M^+$  δεν φαίνεται. Η απόσπαση  $H_2O$  γίνεται είτε από γειτονικές θέσεις είτε μετά από μετάθεση McLafferty. Απόσπαση  $R'$  γίνεται συνήθως με  $\beta$ -διάσπαση.

#### SPECTRAL ANALYSIS BOX — Alcohols

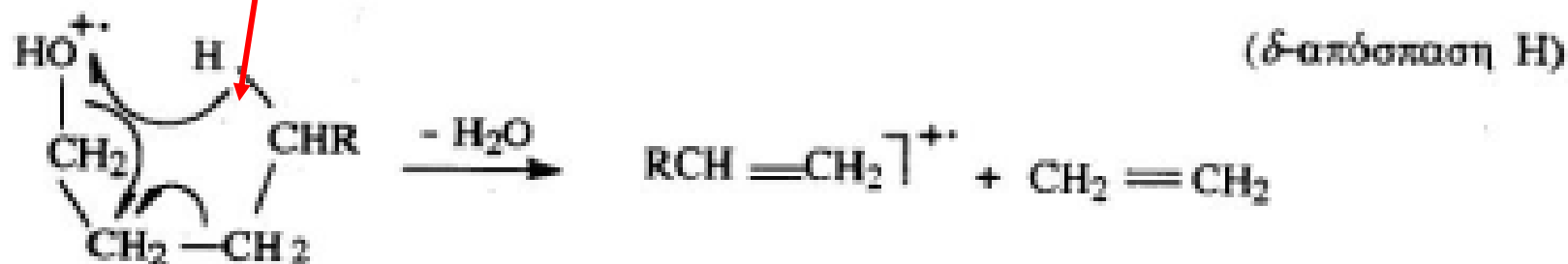
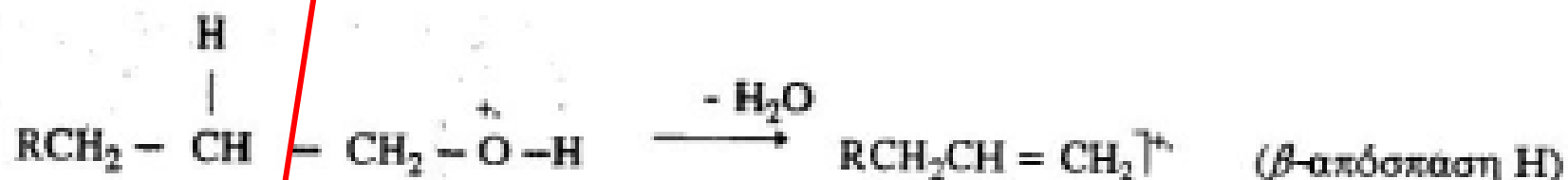
##### MOLECULAR ION

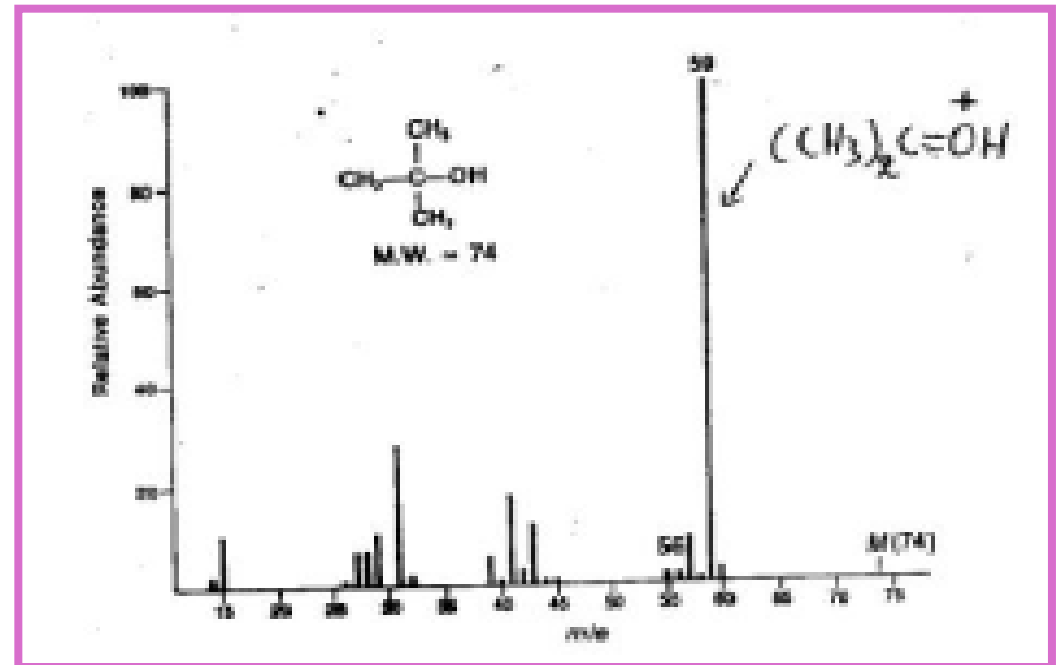
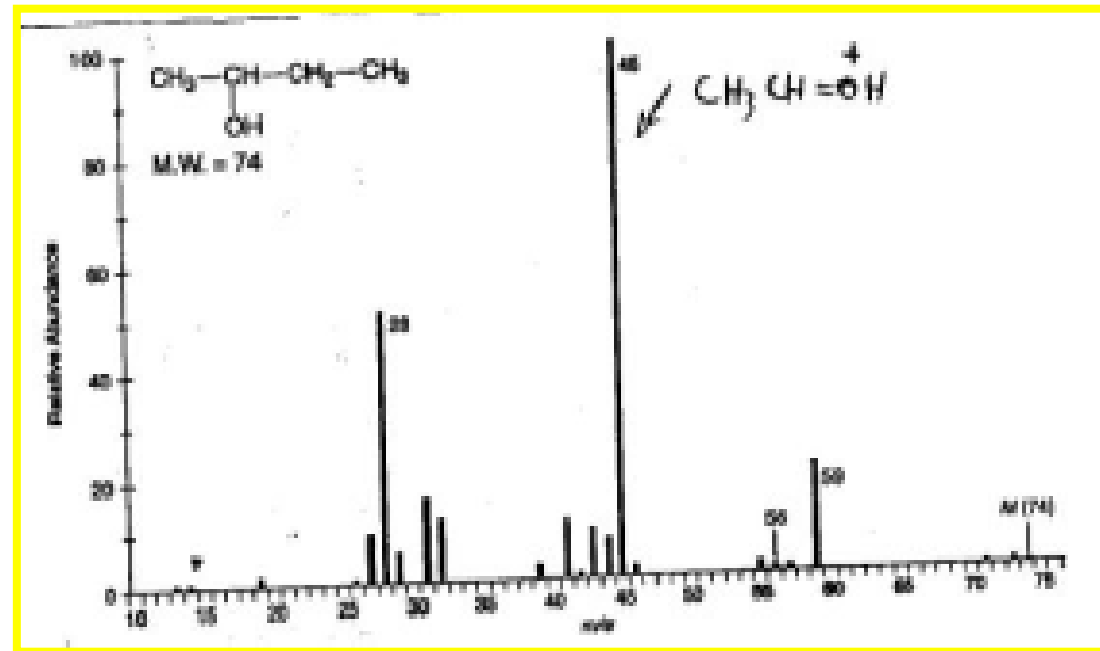
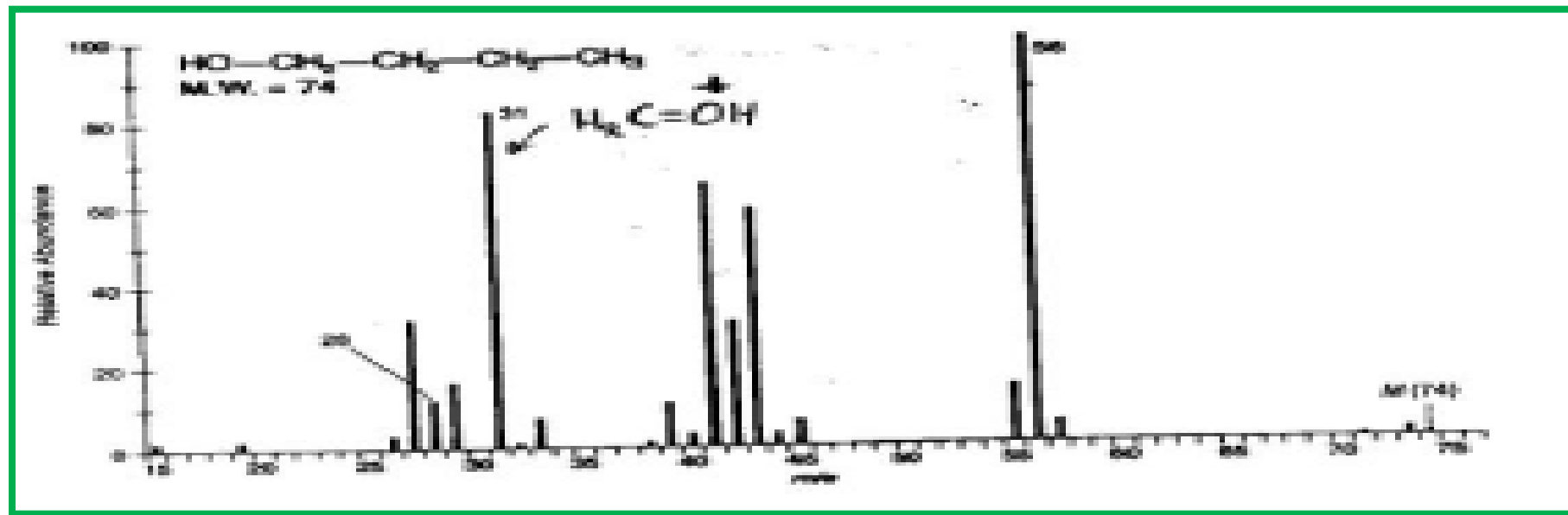
$M^+$  weak or absent

##### FRAGMENT IONS

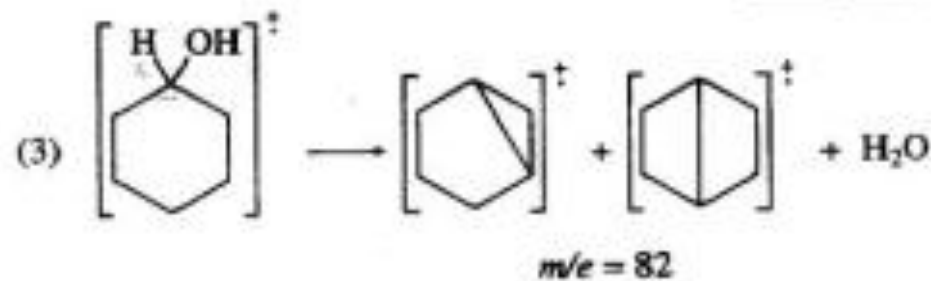
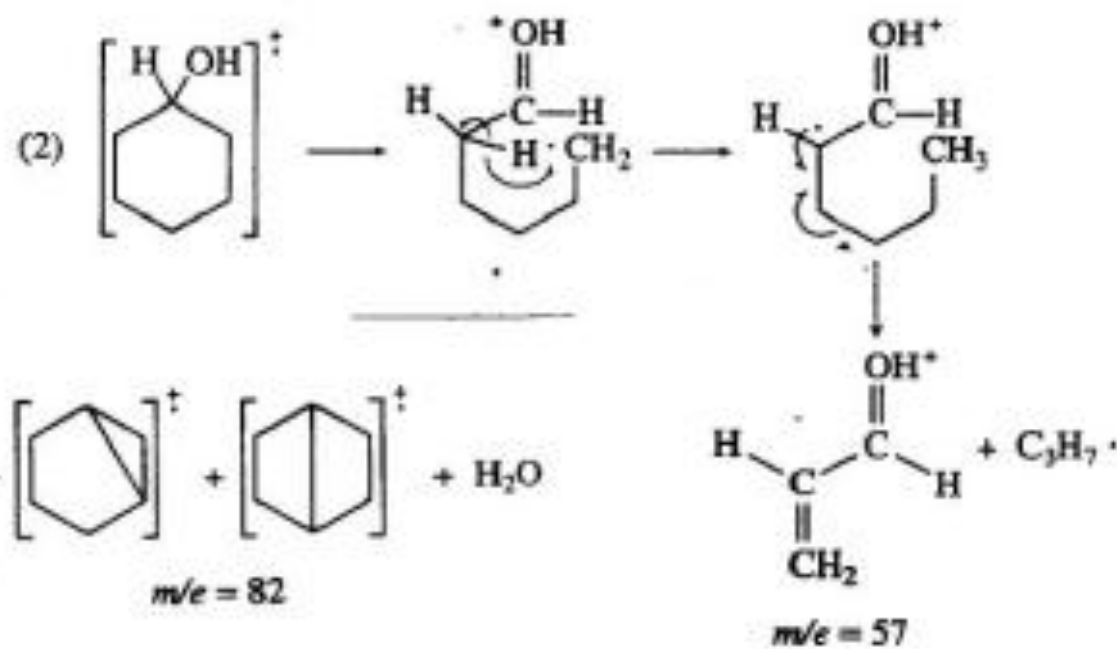
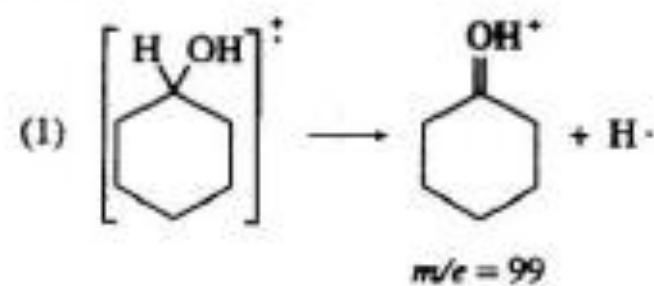
Loss of alkyl group

$M - 18$





Οι κυκλικές αλκοόλες μπορούν να υποστούν διάσπαση με τρεις τρόπους. Οι βενζυλικές αλκοόλες χάνουν  $H^{\cdot}$  και  $CO$ , ενώ οι ο-αλκυλοϋποκατεστημένες χάνουν  $H_2O$ .





### Φαινόλες.

Υφίστανται μετάθεση H<sup>+</sup> και στη συνέχεια χάνουν CO και H<sup>+</sup>. Οι κρεσόλες εμφανίζουν αυτά τα θραύσματα σαν ασθενείς κορυφές.

#### SPECTRAL ANALYSIS BOX—Phenols

##### **MOLECULAR ION**

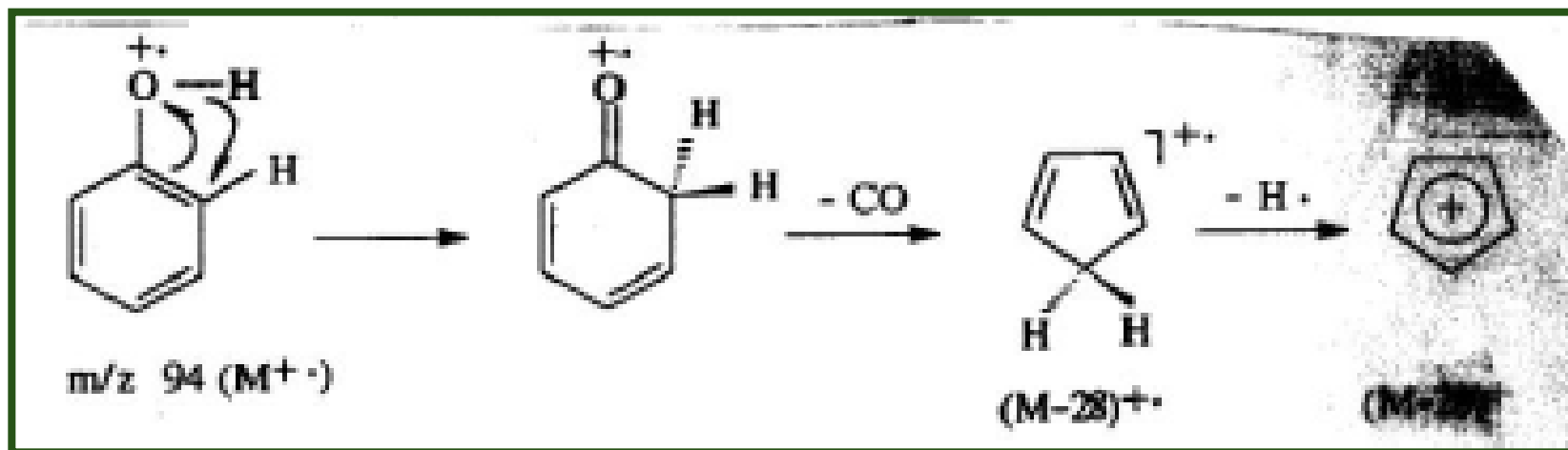
$M^+$  strong

##### **FRAGMENT IONS**

$M - 1$

$M - 28$

$M - 29$



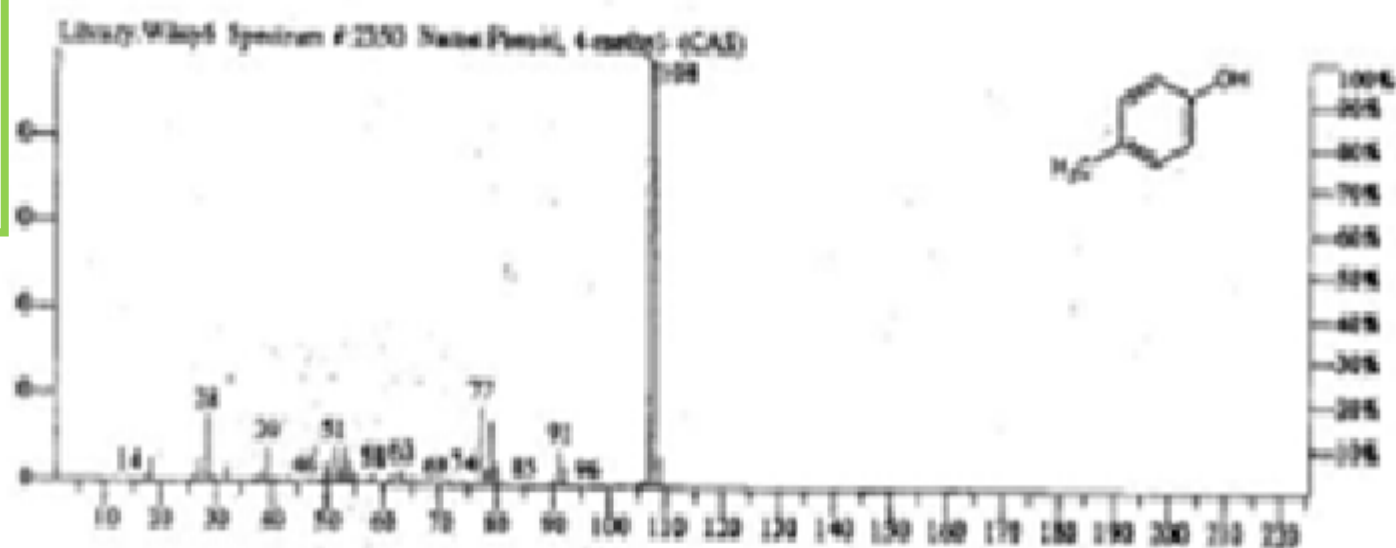
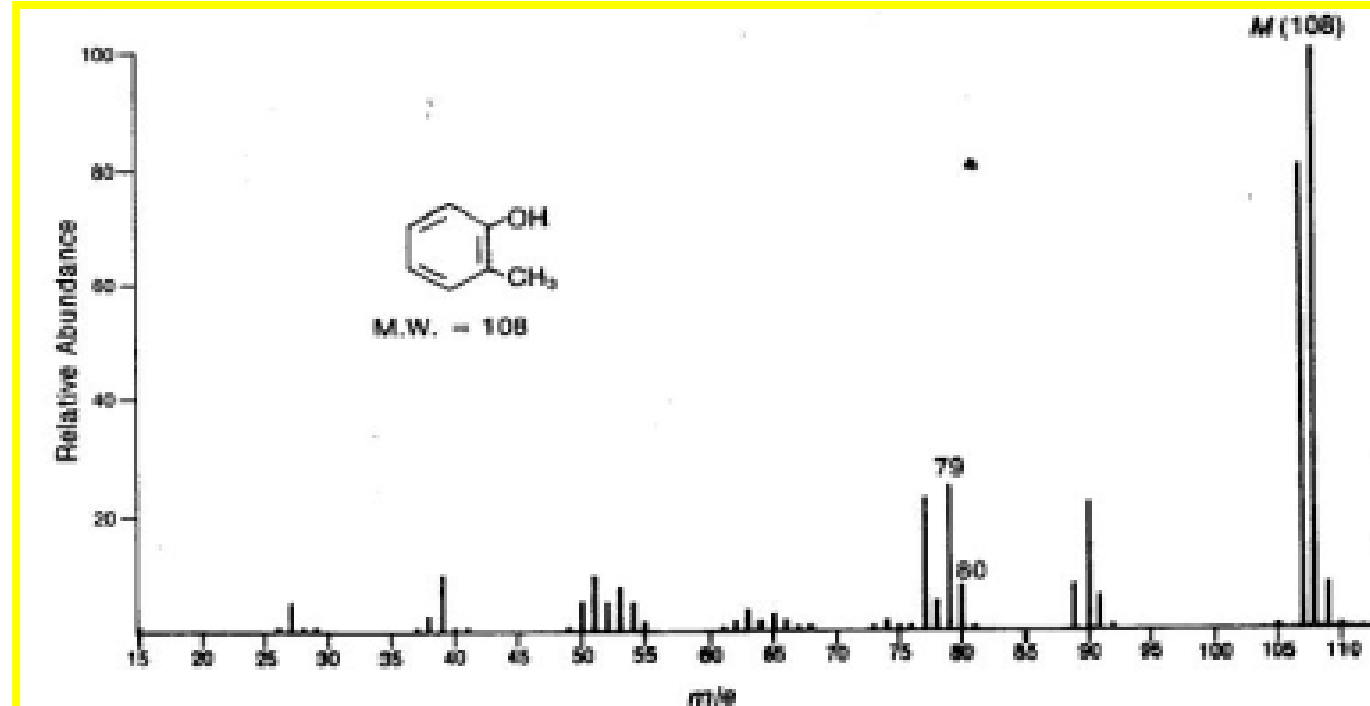
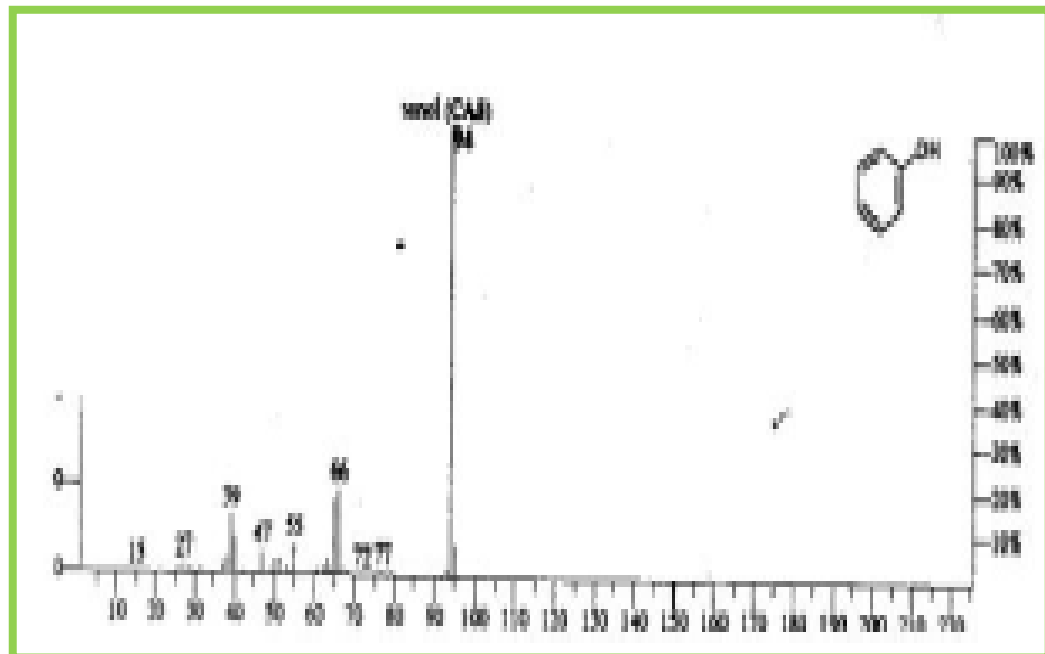


Fig. 3.72 p-Cresol  $C_7H_8O$ , M: 108, CAS Reg. No.: 106-44-3

## Αιθέρες.

Δίνουν μικρής έντασης  $M^+$ . Δίνουν παρόμοιες διασπάσεις με τις αλκοόλες. Οι αρωματικοί αιθέρες χάνουν R, CO ή και RO.

### SPECTRAL ANALYSIS BOX — Ethers

#### MOLECULAR ION

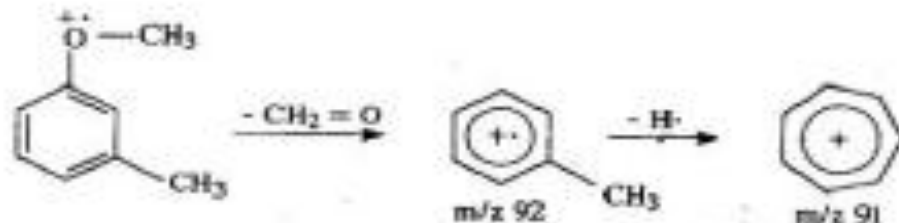
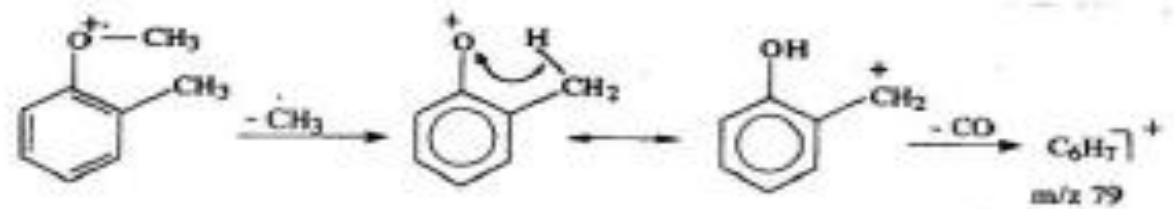
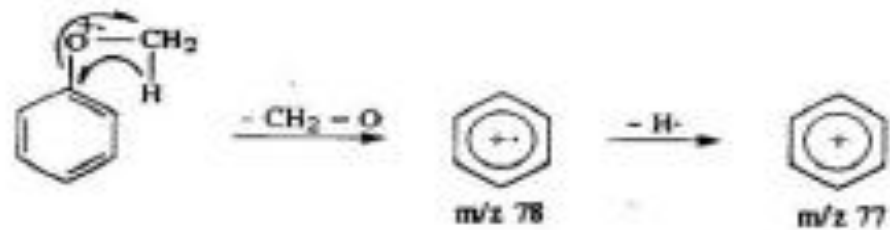
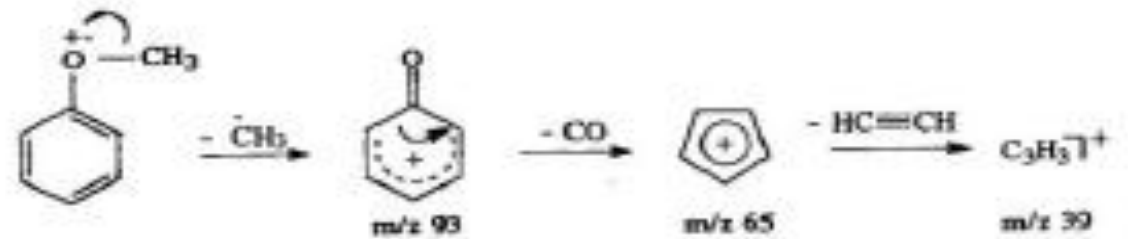
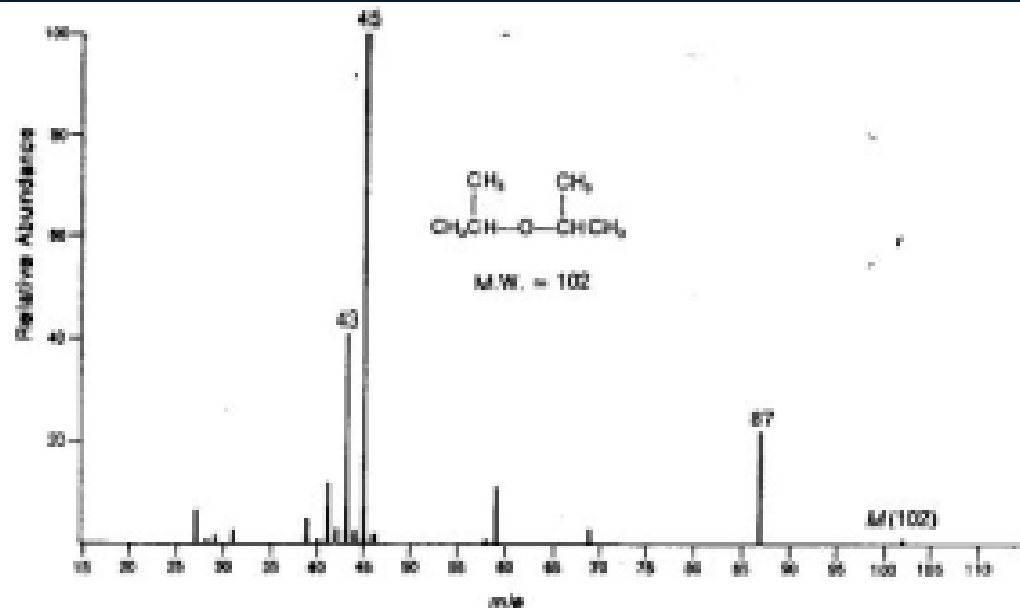
$M^+$  weak, but observable

#### FRAGMENT IONS

$\alpha$ -Cleavage

$m/z = 43, 59, 73, \text{etc.}$

$M - 31, M - 45, M - 59, \text{etc.}$



### Οξέα – Αλιφατικά Οξέα.

Τα αλιφατικά οξέα γενικά δίνουν ασθενή  $M^+$ . Εμφανίζονται απόσπασση  $-COOH$  και θραύσμα  $O=C=O^+H$ . Οξέα με  $\gamma$ -H δίνουν σαν βασική κορυφή την κορυφή από μετάθεση McLafferty.

#### SPECTRAL ANALYSIS BOX — Carboxylic Acids

##### MOLECULAR ION

Aliphatic carboxylic acids:

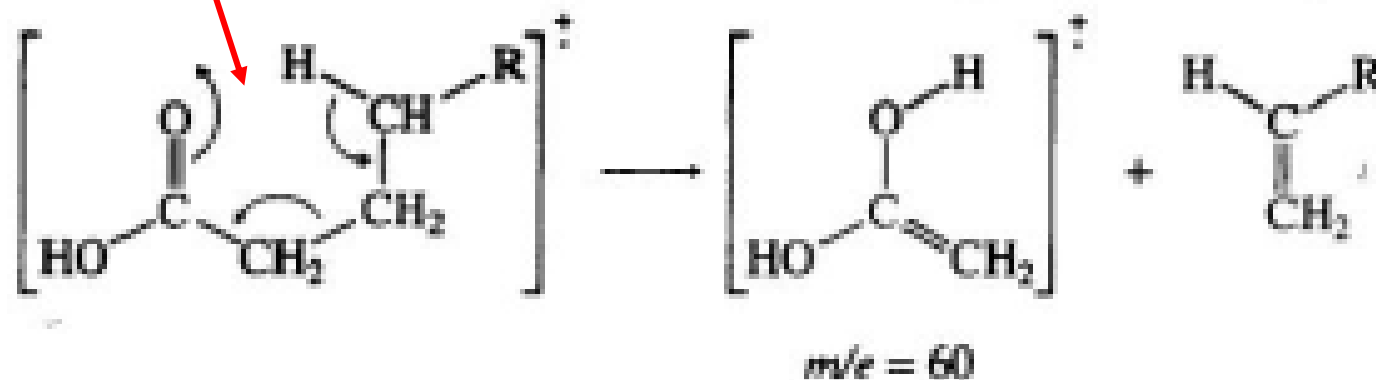
$M^+$  weak, but observable

##### FRAGMENT IONS

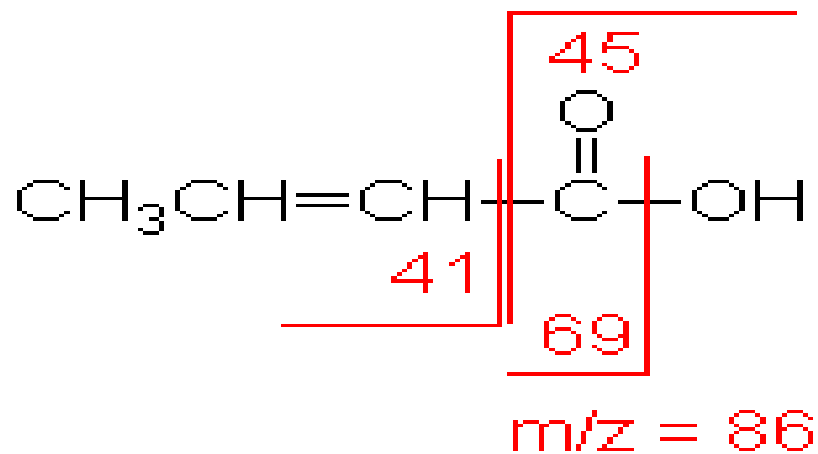
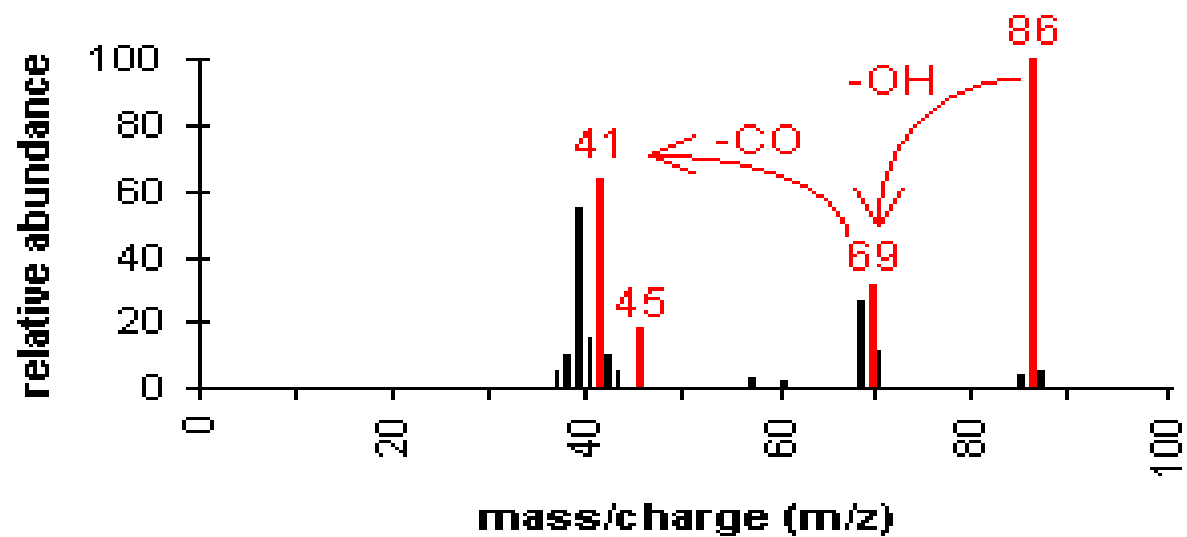
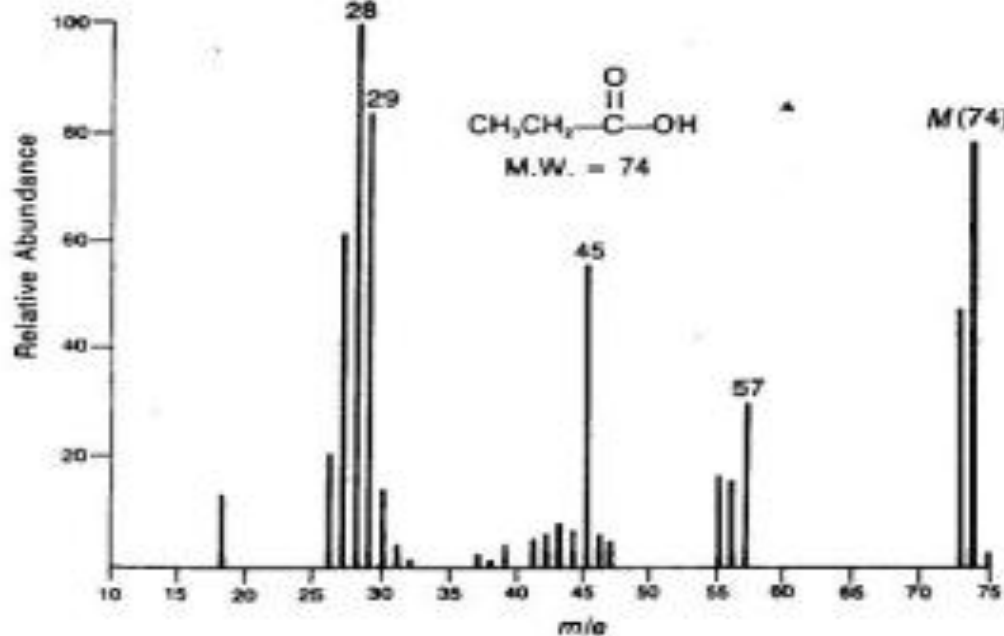
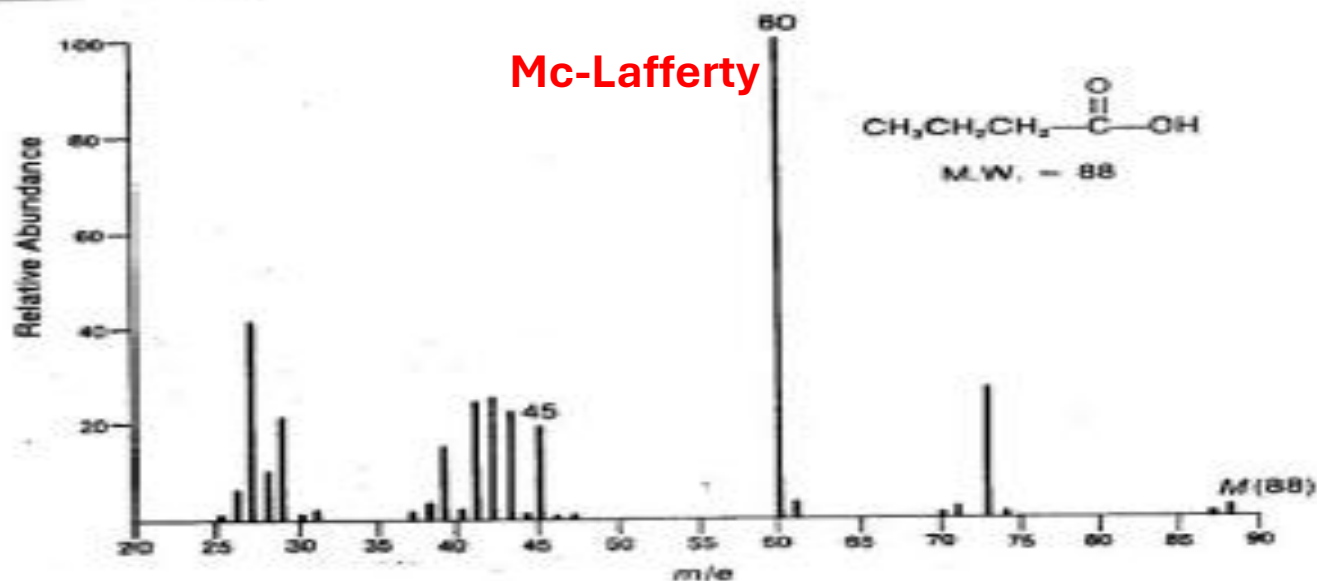
Aliphatic carboxylic acids:

$M - 17, M - 45$

$m/e = 45, 60, 73$



Mc-Lafferty



## Αρωματικά Οξέα.

Δίνουν ισχυρό  $M^+$ . Χάνουν  $\text{OH}$  προς το ισχυρό ιόν  $\text{PhCO}^+$ , που στη συνέχεια χάνει  $\text{CO}$  προς ιόν  $\text{C}_6\text{H}_5^+$ . Στα ο-αλκυλο-, υδροξυ-, αμινο-υποκατεστημένα βενζοϊκά οξέα απόσπάζεται  $\text{H}_2\text{O}$ .

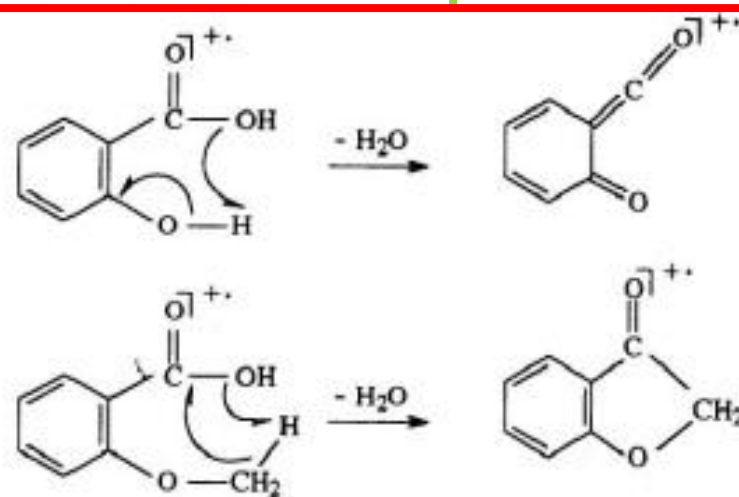
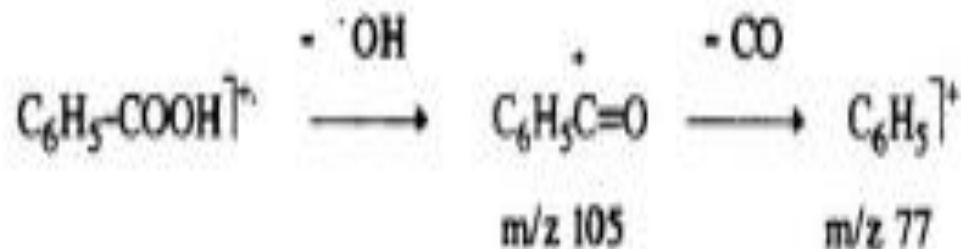
Aromatic carboxylic acids:

$M^+$  strong

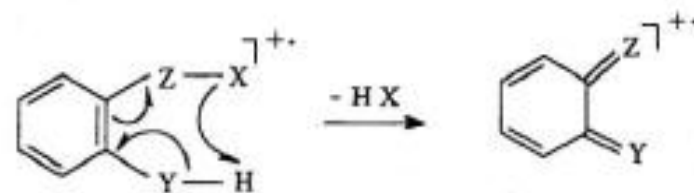
Aromatic carboxylic acids:

$M - 17, M - 45$

$M - 18$



Σχήμα 16.14 Πιθανός τρόπος διάσπασης ο-υποκαταστημένων βενζοϊκών οξέων.



Σχήμα 16.15 Πιθανός τρόπος γενικής διάσπασης ο-υποκαταστημένων αρωματικών παραγώγων.

## Εστέρες.

Οι αλειφατικοί εμφανίζουν πολύ ασθενές  $M^+$ . Υφίστανται  $\alpha$ -απόσπαση  $RO^+$  ομάδας και στη συνέχεια απόσπαση  $CO$ . Ακόμη αποσπάται  $R^+$  δίνοντας κατιόν ακυλίου  $R^+OCO^+$ . Όταν υπάρχει  $\gamma$ -H από οποιαδήποτε πλευρά υφίστανται μετάθεση McLafferty. Στους βενζυλεστέρες αποσπάται κετόνη. Οι βενζοϊκοί αλκυλεστέρες χάνουν  $RO^+$  ομάδα προς  $PhCO^+$ . Οι αρωματικοί  $o$ -αλκυλεστέρες χάνουν με μετάθεση  $ROH$ .

### SPECTRAL ANALYSIS BOX — Esters

#### MOLECULAR ION

$M^+$  weak, but generally observable

#### FRAGMENT IONS

Methyl esters:

$M - 31$

$m/e = 59, 74$

#### Higher esters:

$M - 45, M - 59, M - 73$

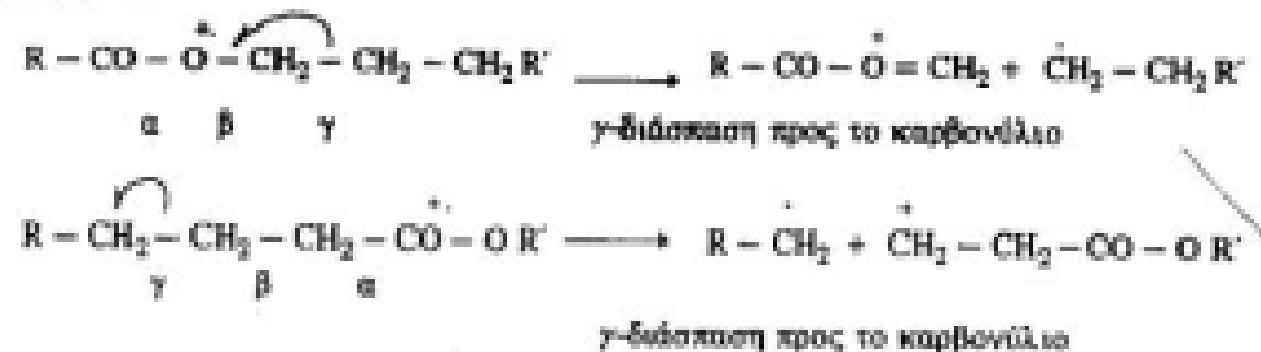
$m/e = 73, 87, 101$

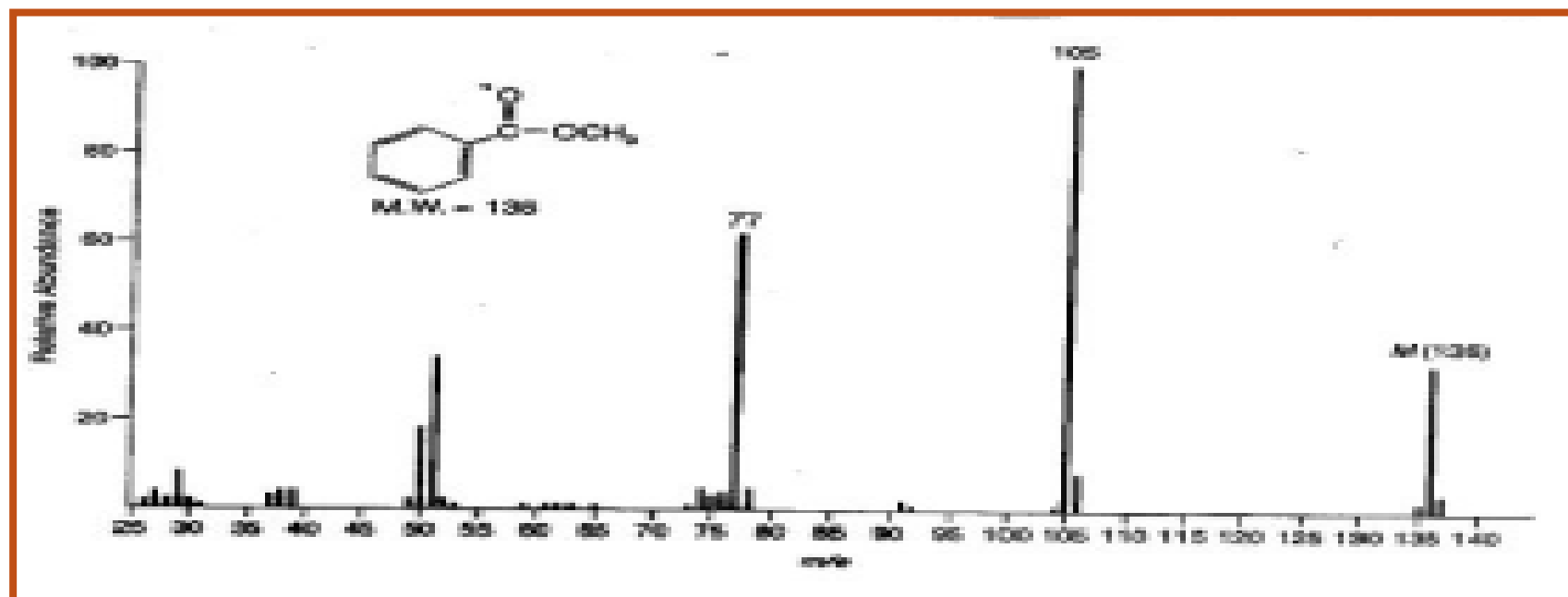
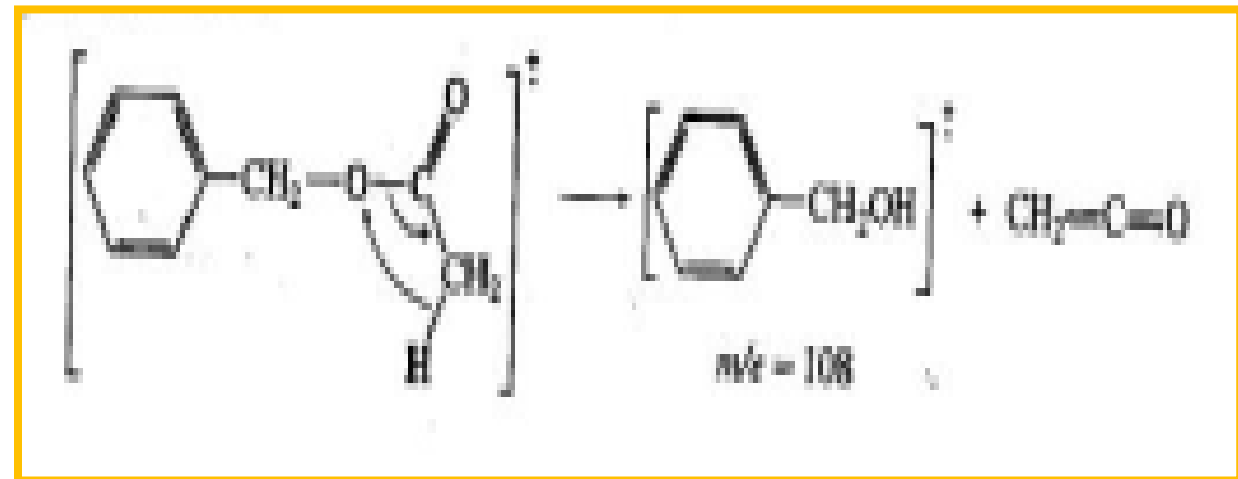
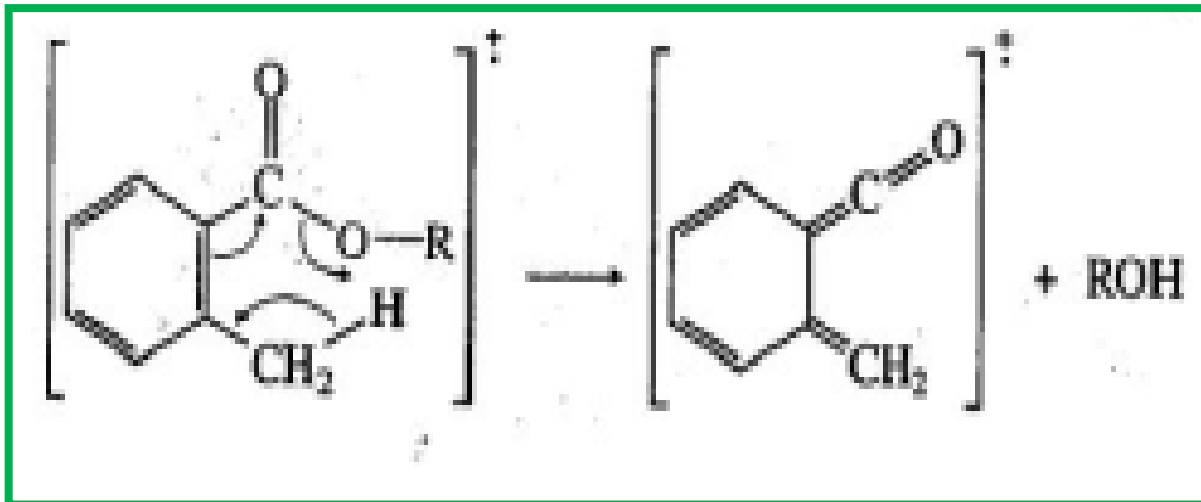
$m/e = 88, 102, 116$

$m/e = 61, 75, 89$

$m/e = 77, 105, 108$

$M - 32, M - 46, M - 60$





### Αλδεΐδες.

Οι αρωματικές εμφανίζουν μεγάλο  $M^+$ . Μεταξύ των διασπάσεων σημαντικές είναι η  $\alpha$ -, η  $\beta$ - και McLafferty. Υπάρχει επίσης κατιόν  $HCO^+$ .

#### SPECTRAL ANALYSIS BOX — Aldehydes

##### MOLECULAR ION

$M^+$  weak, but observable (aliphatic)

$M^+$  strong (aromatic)

##### FRAGMENT IONS

Aliphatic:

$m/e = 29$

$M - 29$

$CH_2=CH-O$   $M - 43$

$m/e = 44$

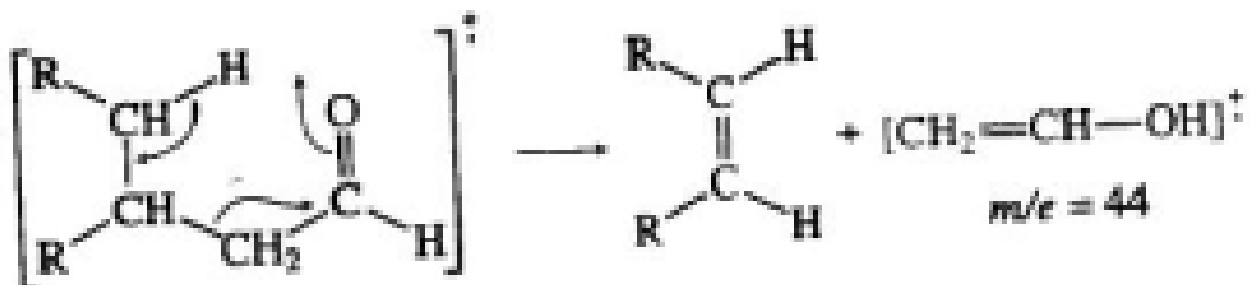
$CH_2=CH-OH$  [ $M - 44$ ]

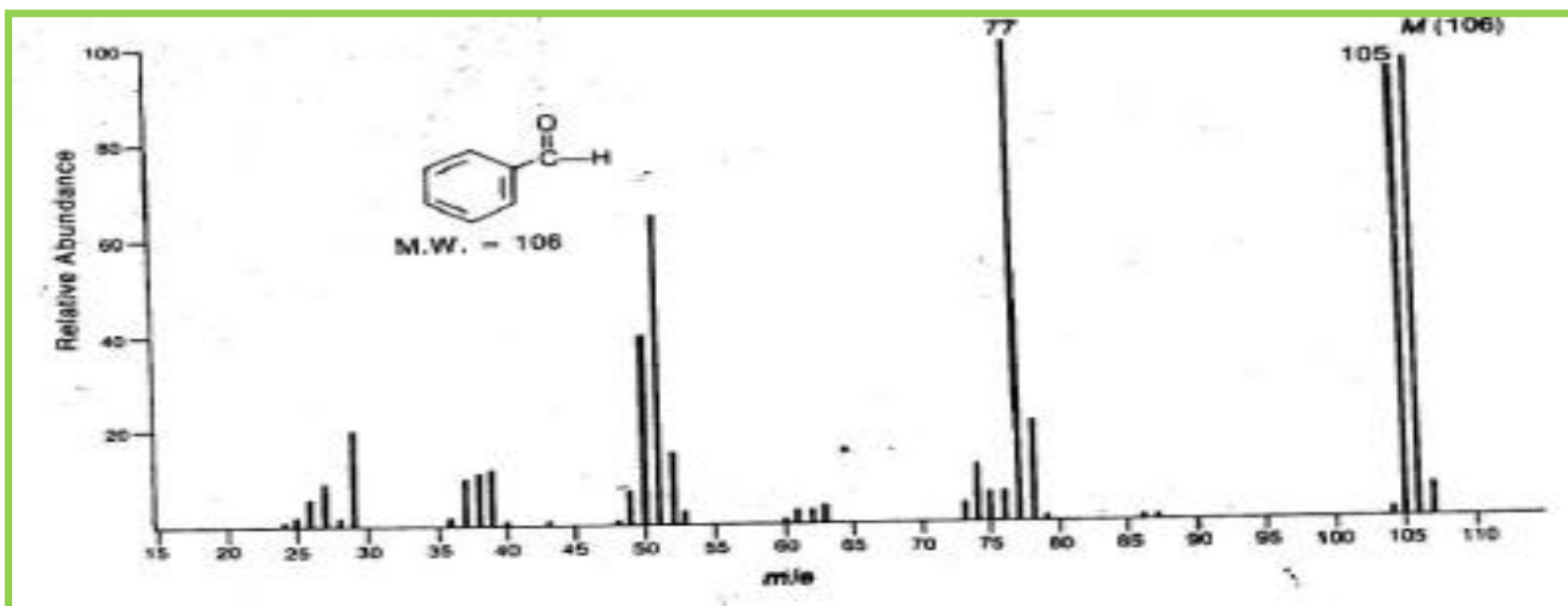
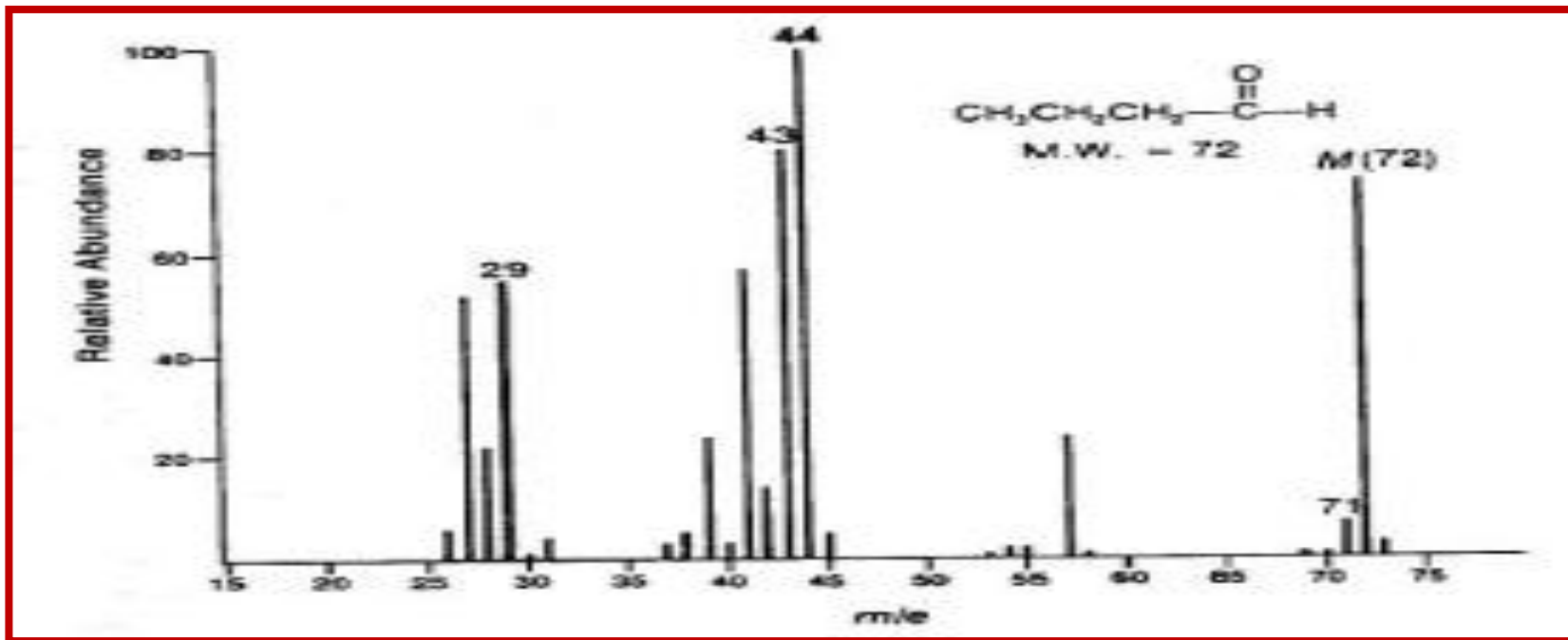


Aromatic:

$M - 1$

$M - 29$





## Κετόνες.

Εμφανίζουν μεγάλο  $M^+$  με ανάλογες διασπάσεις, όπως οι αλδεύδες. Συνήθως αποσπάται το μεγαλύτερο R'. Οι κυκλικές κετόνες ακολουθούν ποικιλία τρόπων διάσπασης με αποσπάσεις R' και CO. Οι αρωματικές κετόνες χάνουν R' και CO.

### SPECTRAL ANALYSIS BOX — Ketones

#### MOLECULAR ION

$M^+$  strong

#### FRAGMENT IONS

Aliphatic:

$M - 15, M - 29, M - 43, \text{etc.}$

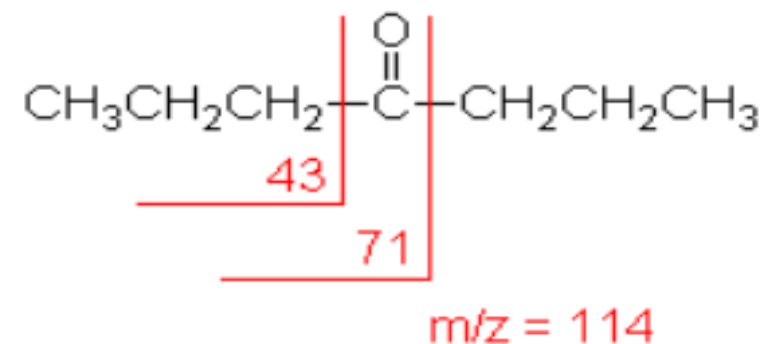
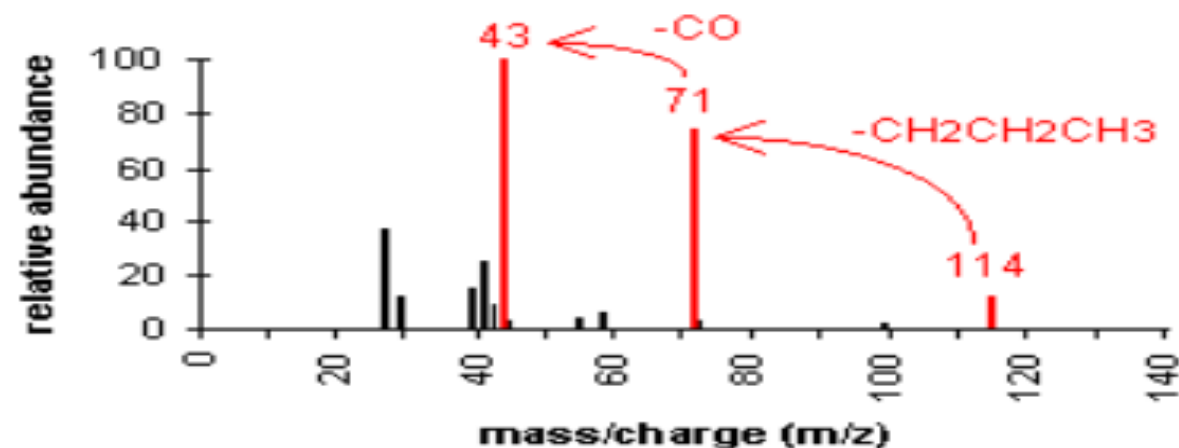
$m/e = 43$

$m/e = 58, 72, 86, \text{etc.}$

$m/e = 42, 83$

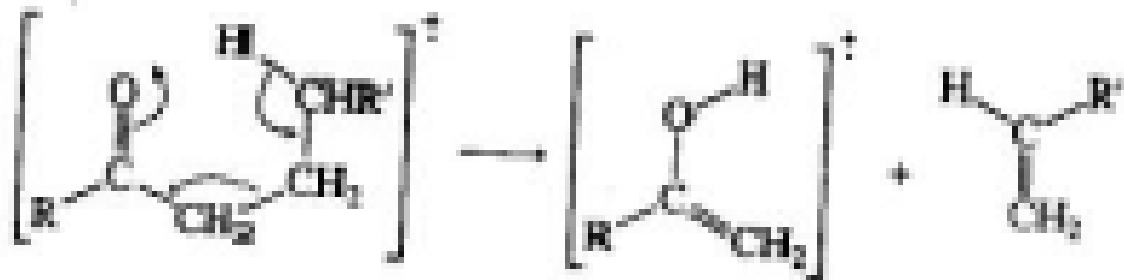
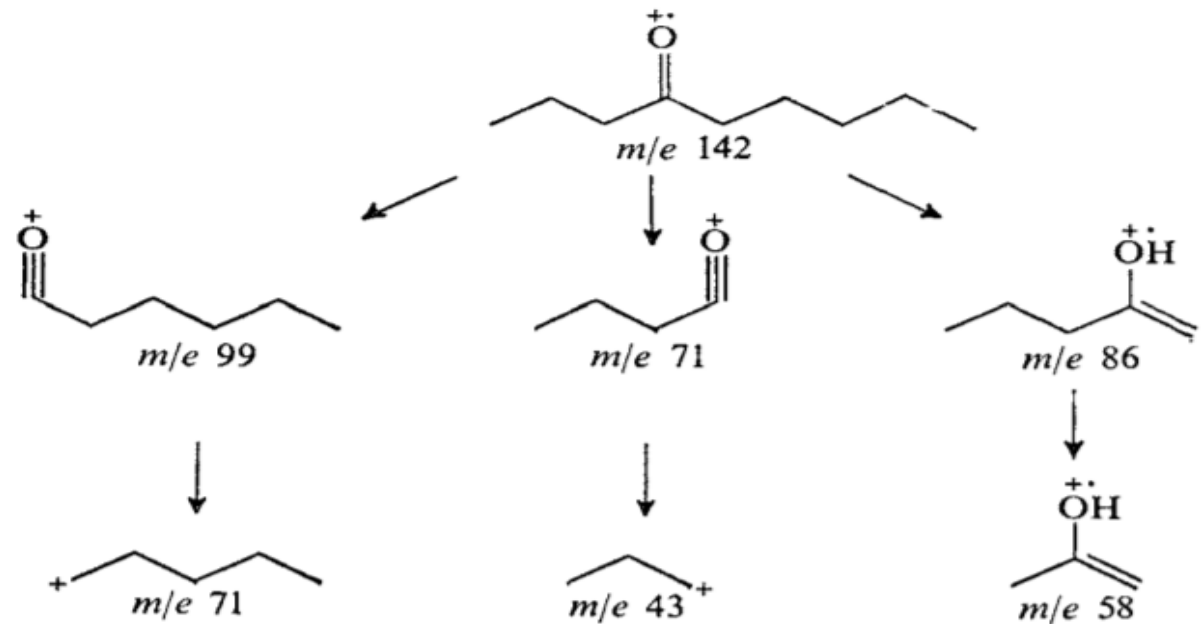
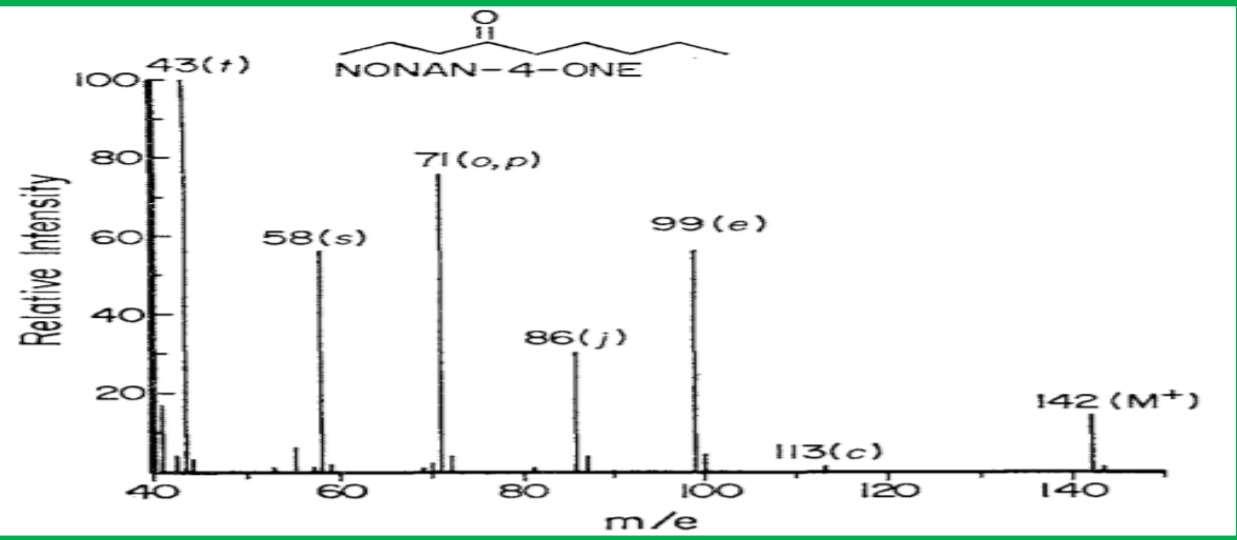
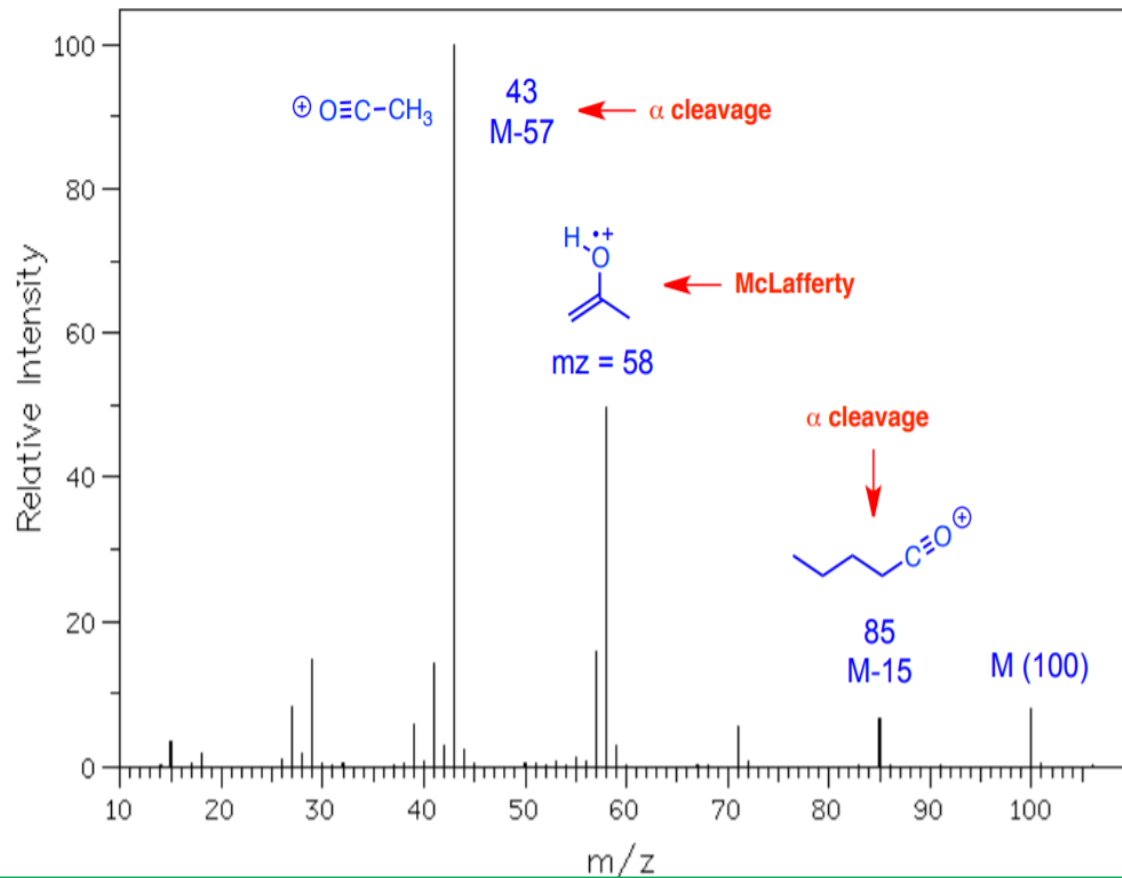
Aromatic:

$m/e = 105, 120$

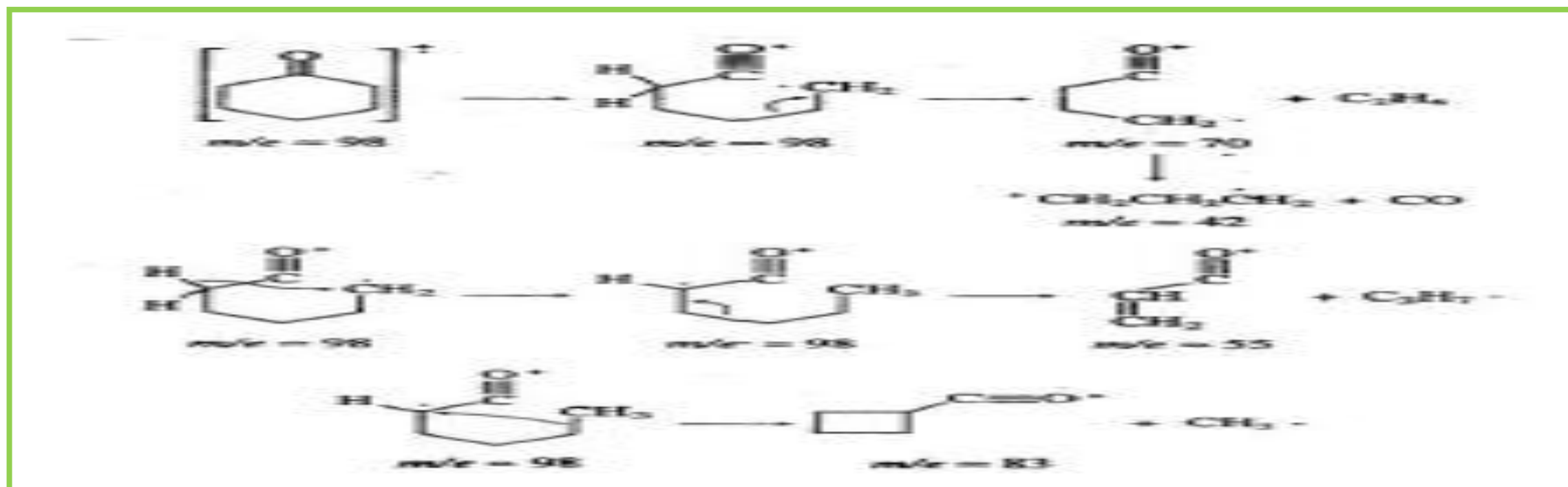
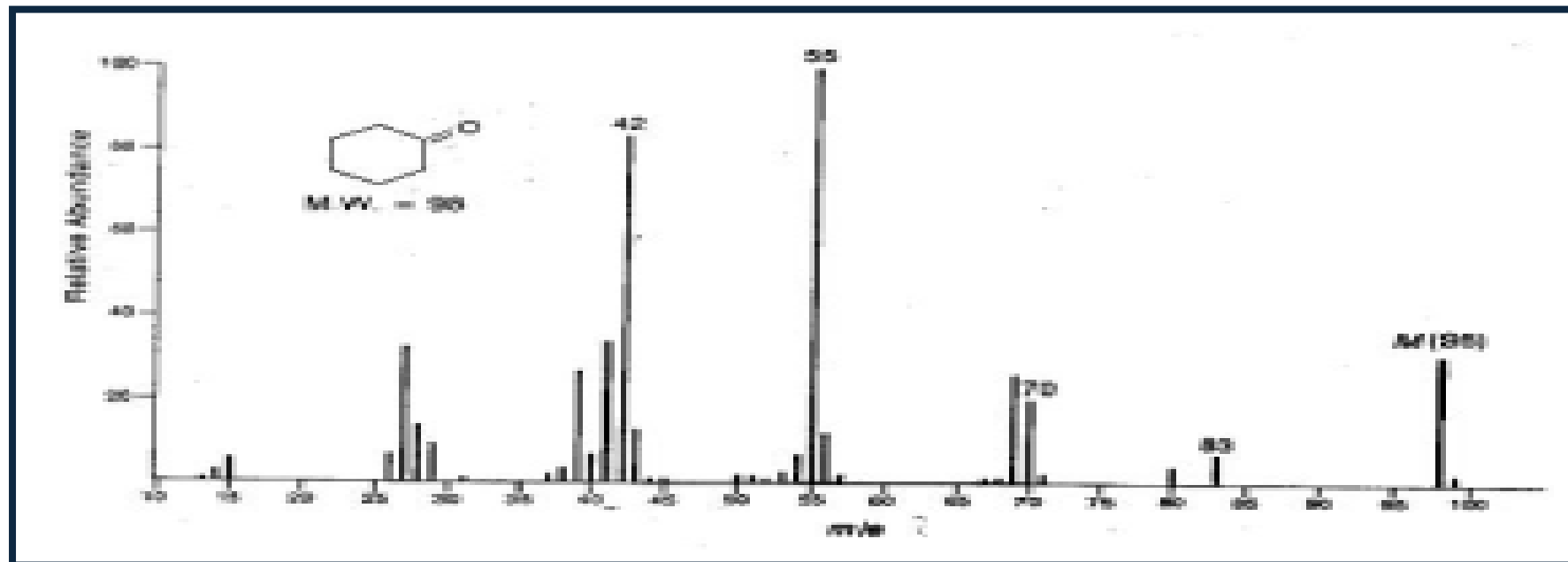


## 2-hexanone

MW = 100



Organic Mass Spectrometry, 1971, 5, 917-933.



## Αμίνες.

Οι αλειφατικές δίνουν πολύ μικρό  $M^+$ . Ένωση με περιττό αριθμό ατόμων N έχει περιττό M.B. (Κανόνας του N) και  $M^+$ . Σε περίπτωση περισσοτέρων R απομακρύνεται το μεγαλύτερο R. Δίνουν διασπάσεις  $\alpha$ -,  $\beta$ -, στην άκρη της αλυσίδας, McLafferty. Κυκλικές, αρωματικές και ετεροκυκλικές αρωματικές αμίνες εμφανίζουν  $M^+$  σαν βασική κορυφή. Οι αρωματικές χάνουν HCN.

### SPECTRAL ANALYSIS BOX — Amines

#### MOLECULAR ION

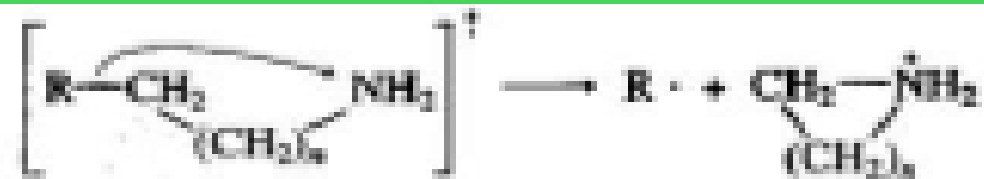
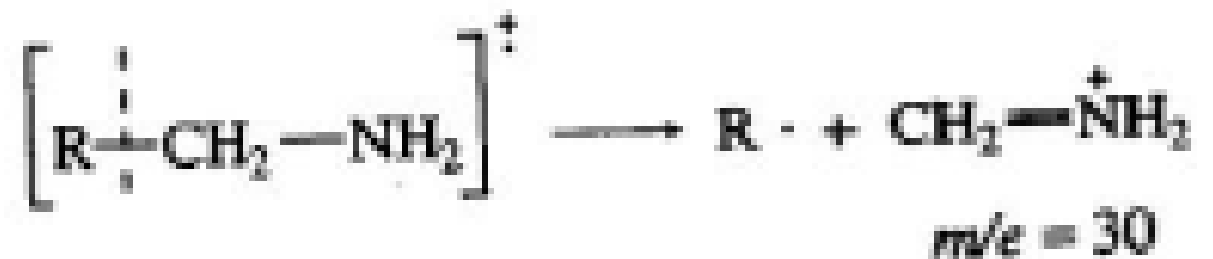
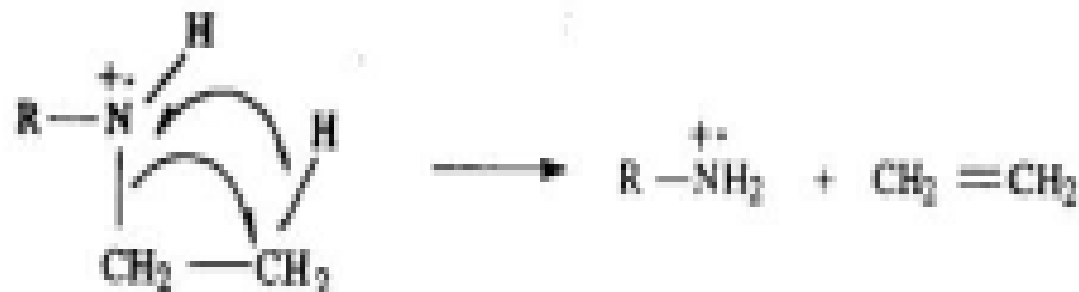
$M^+$  weak or absent

Nitrogen Rule obeyed

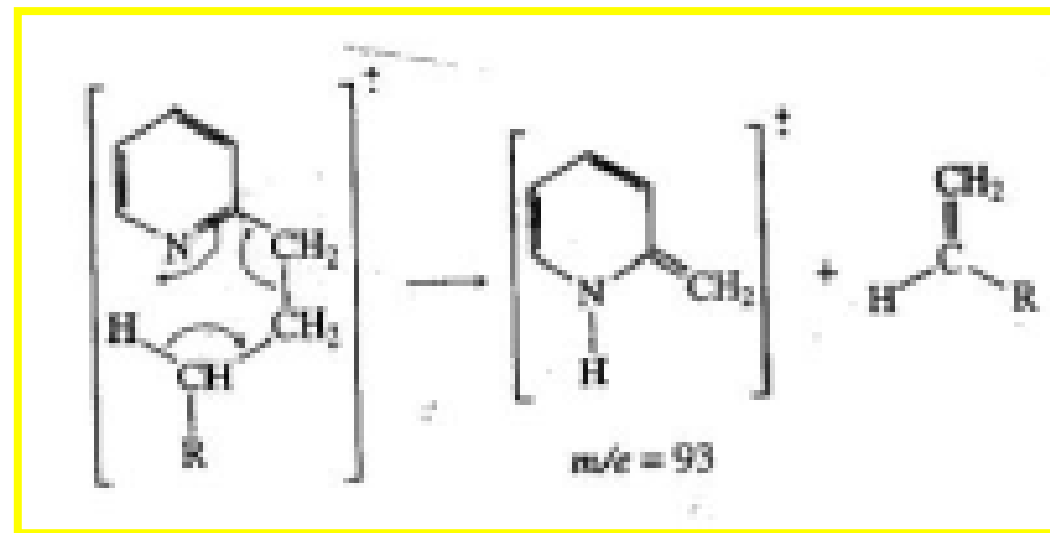
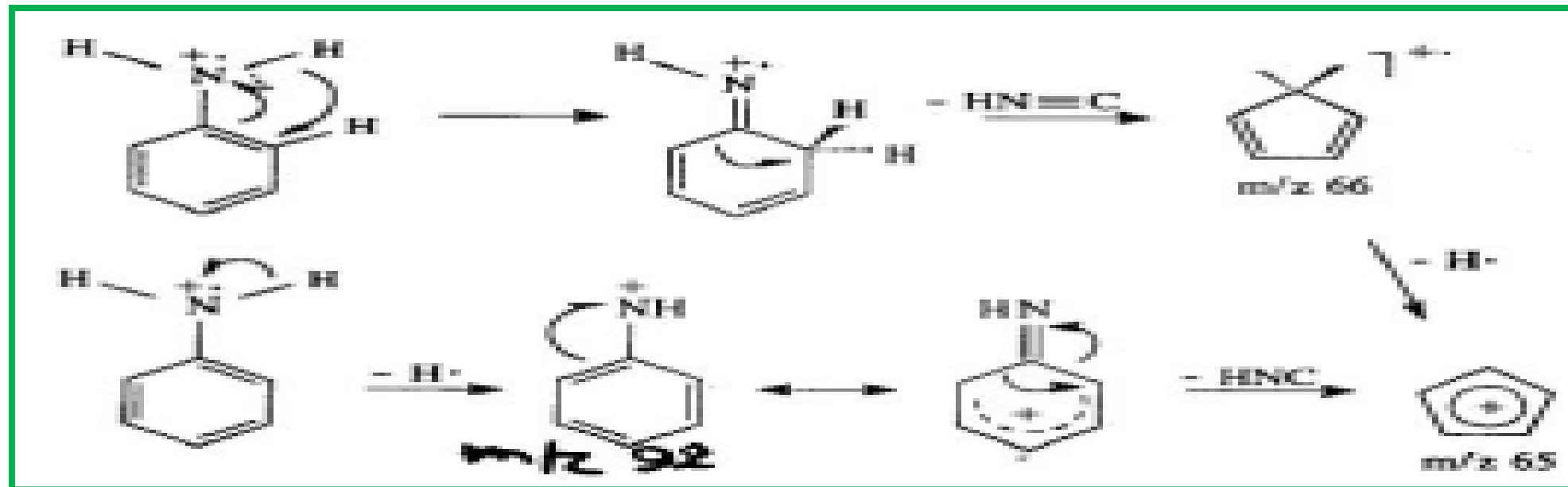
#### FRAGMENT IONS

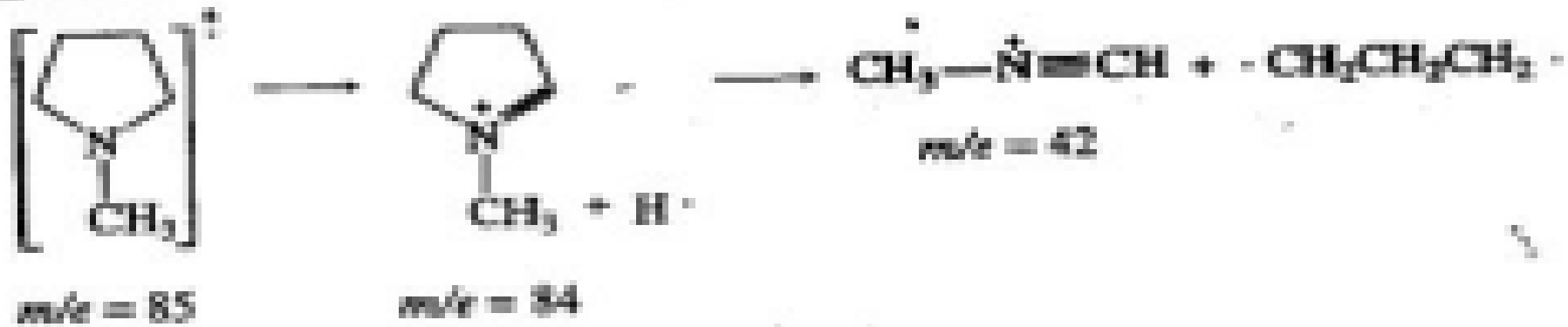
$\alpha$ -Cleavage

$m/e = 30$



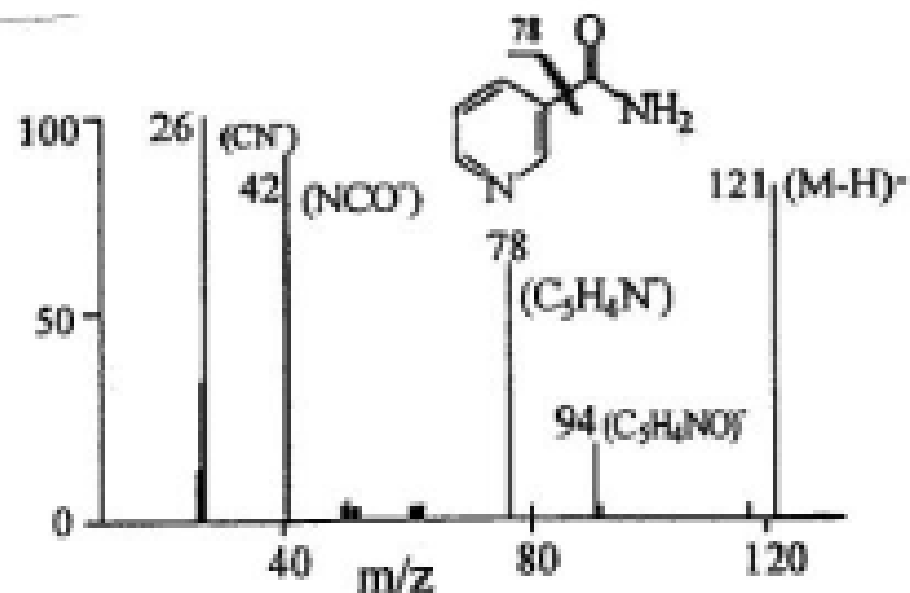






### Αμίδια.

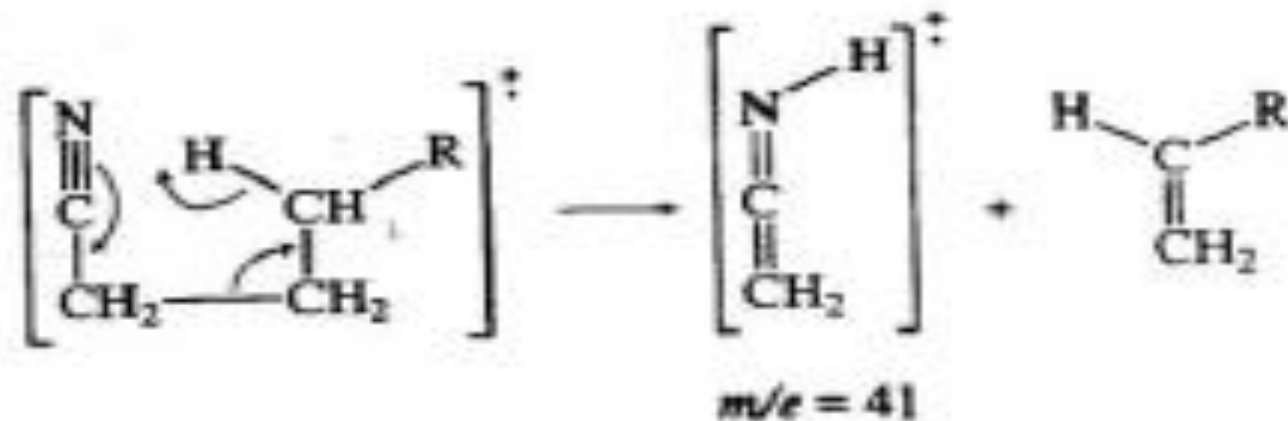
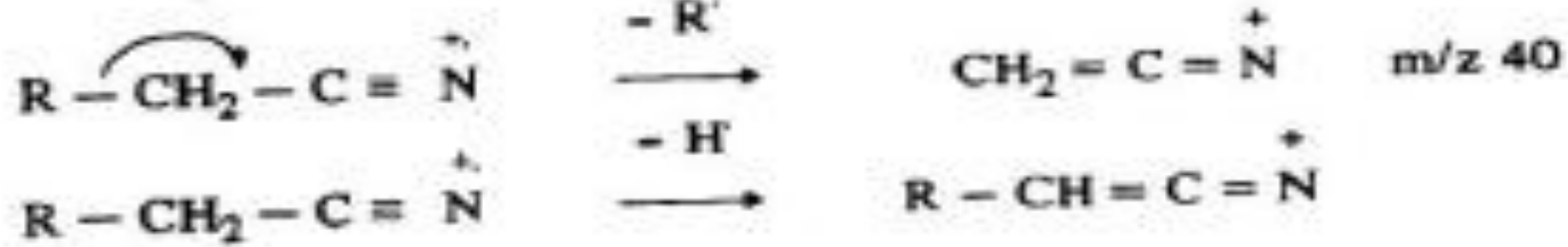
Διασπώνται ανάλογα με τα οξέα και τα παράγωγά τους (εστέρες, αλογονίδια, ανυδρίτες). Δίνουν θραύσματα α-, β-διασπάσεων και McLafferty. Πολλές φορές αποσπώνται κετόνες.



Σχήμα 2-22. Φάσμα μάζης DI αρνητικών ιόντων του νικοτιναμίδιου (Βομβαρδισμός με  $\text{Ar}^+$ , 5 keV, δείγμα στερεό)

### Νιτρίλια.

Τα αλειφατικά εμφανίζουν ασθενές  $M^+$ . Στα αρωματικά το  $M^+$  είναι η βασική κορυφή. Στα αλειφατικά αποσπώνται  $R^{\cdot}$  ή  $H^{\cdot}$  ή θραύσματα από μετάθεση McLafferty. Στα αρωματικά αποσπάται  $HCN$  και  $\cdot CN$ .



### Αλογονοπαράγωγα.

Τα χλωρίδια και τα βρωμίδια εμφανίζουν τις χαρακτηριστικές  $[M + 2]^+$  ισοτοπικές κορυφές. Στα αρωματικά, όταν υπάρχουν όλα τα αλογόνα, αποσπώνται κατά σειρά I, Br, Cl και τέλος το HF. Στα RX όσο μεγαλύτερο το μήκος του αλκυλίου τόσο πιο μικρό  $M^+$  υπάρχει. Επίσης η ένταση του  $M^+$  ελαττώνεται από το I προς Br, Cl, F.

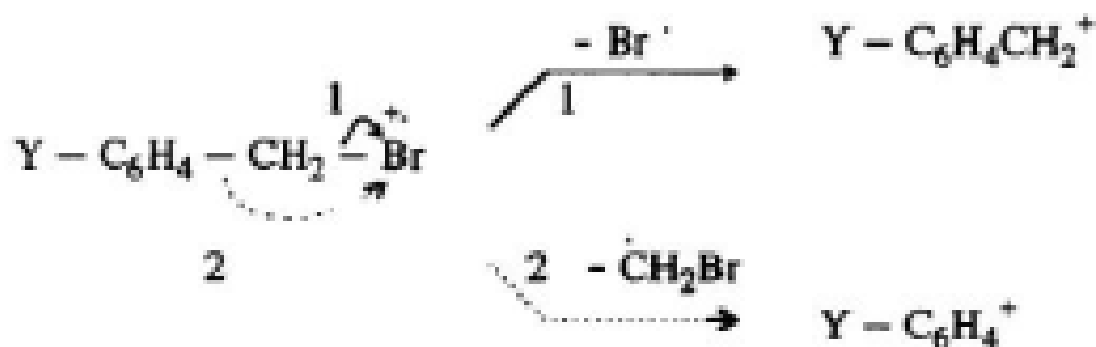
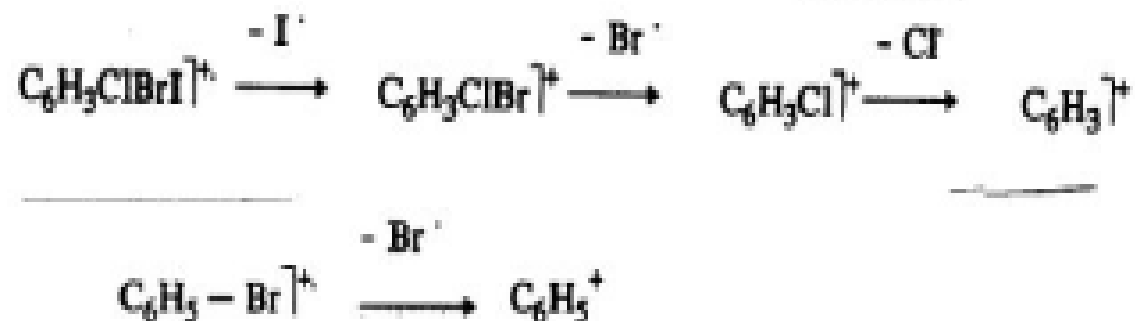
### SPECTRAL ANALYSIS BOX — Alkyl Halides

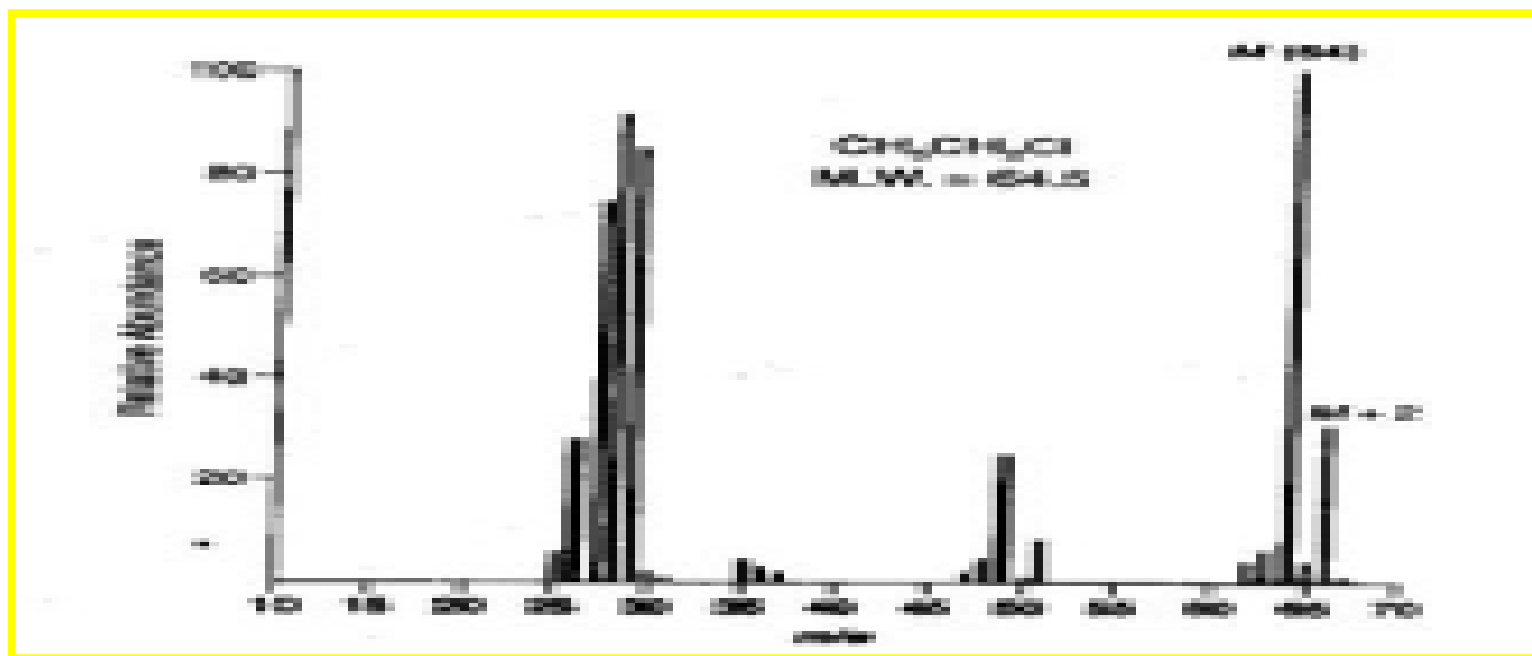
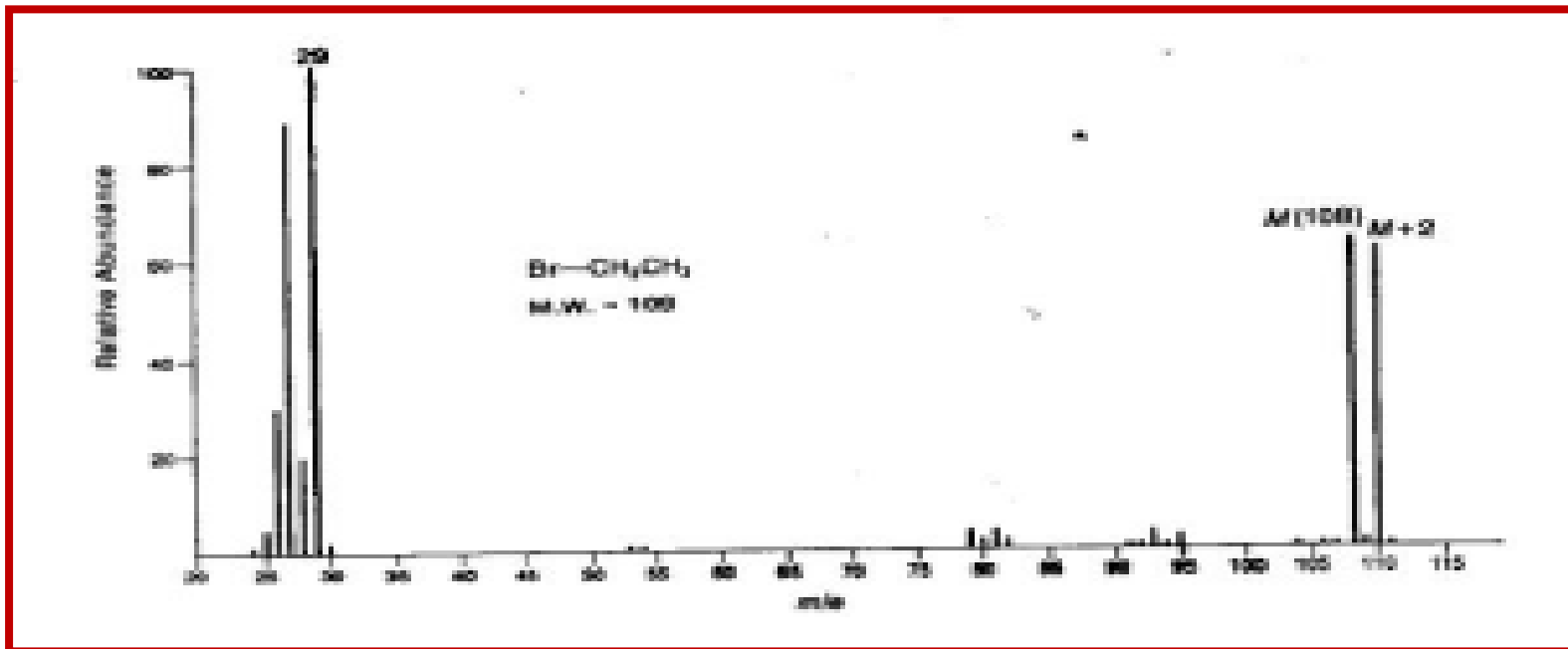
#### MOLECULAR ION

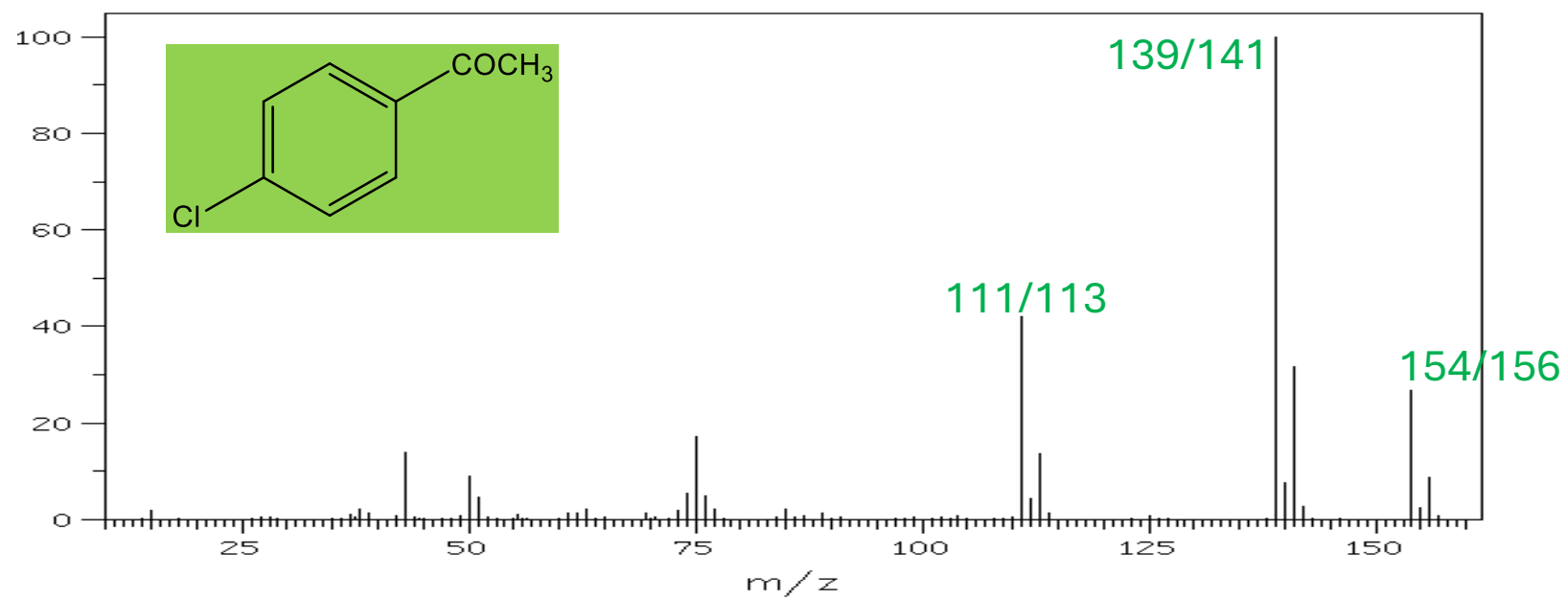
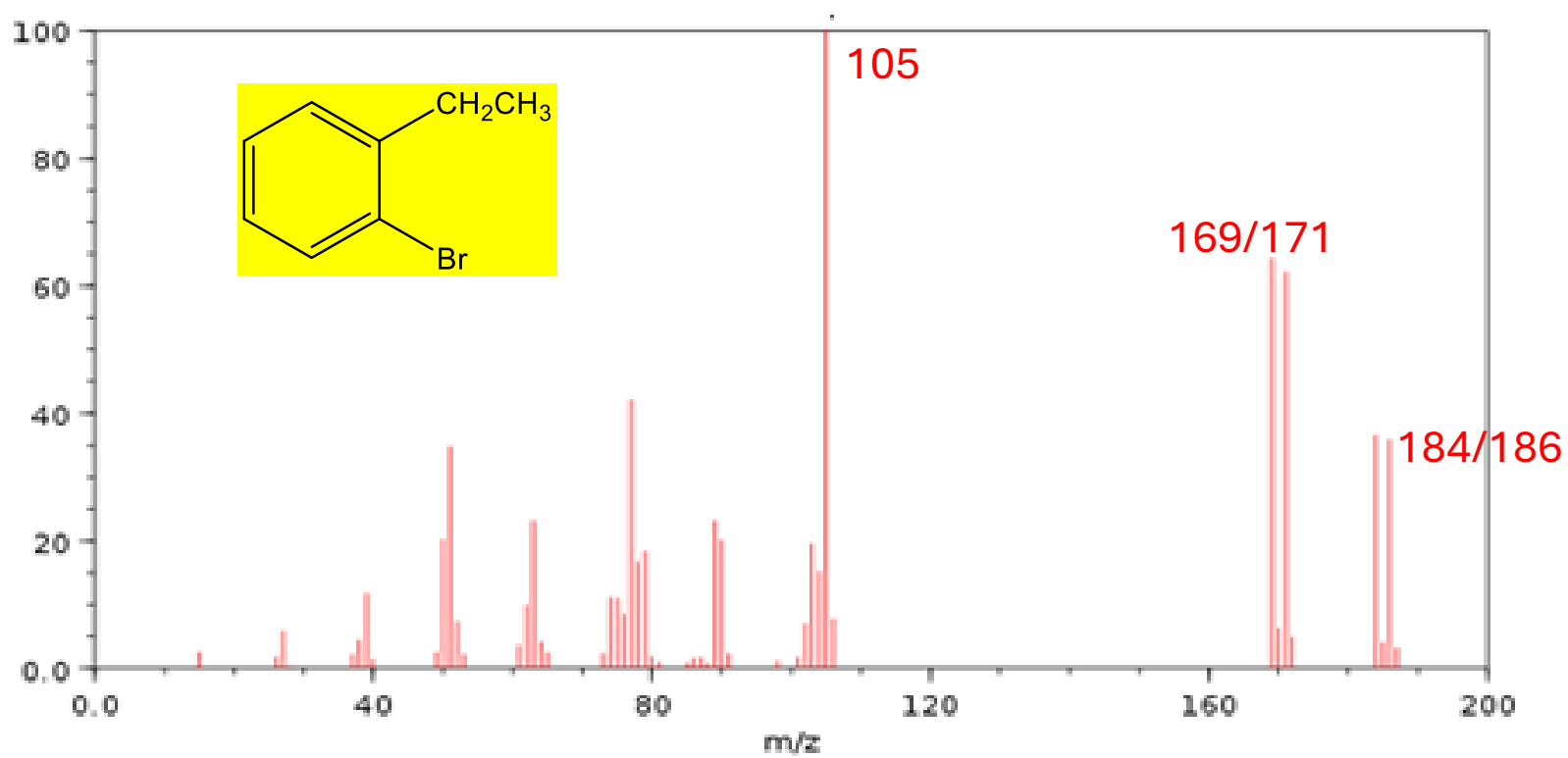
Strong  $M + 2$  peak  
(for Cl,  $M/M + 2 = 3:1$ ;  
for Br,  $M/M + 2 = 1:1$ )

#### FRAGMENT IONS

Loss of Cl or Br  
Loss of HCl  
 $\alpha$ -Cleavage

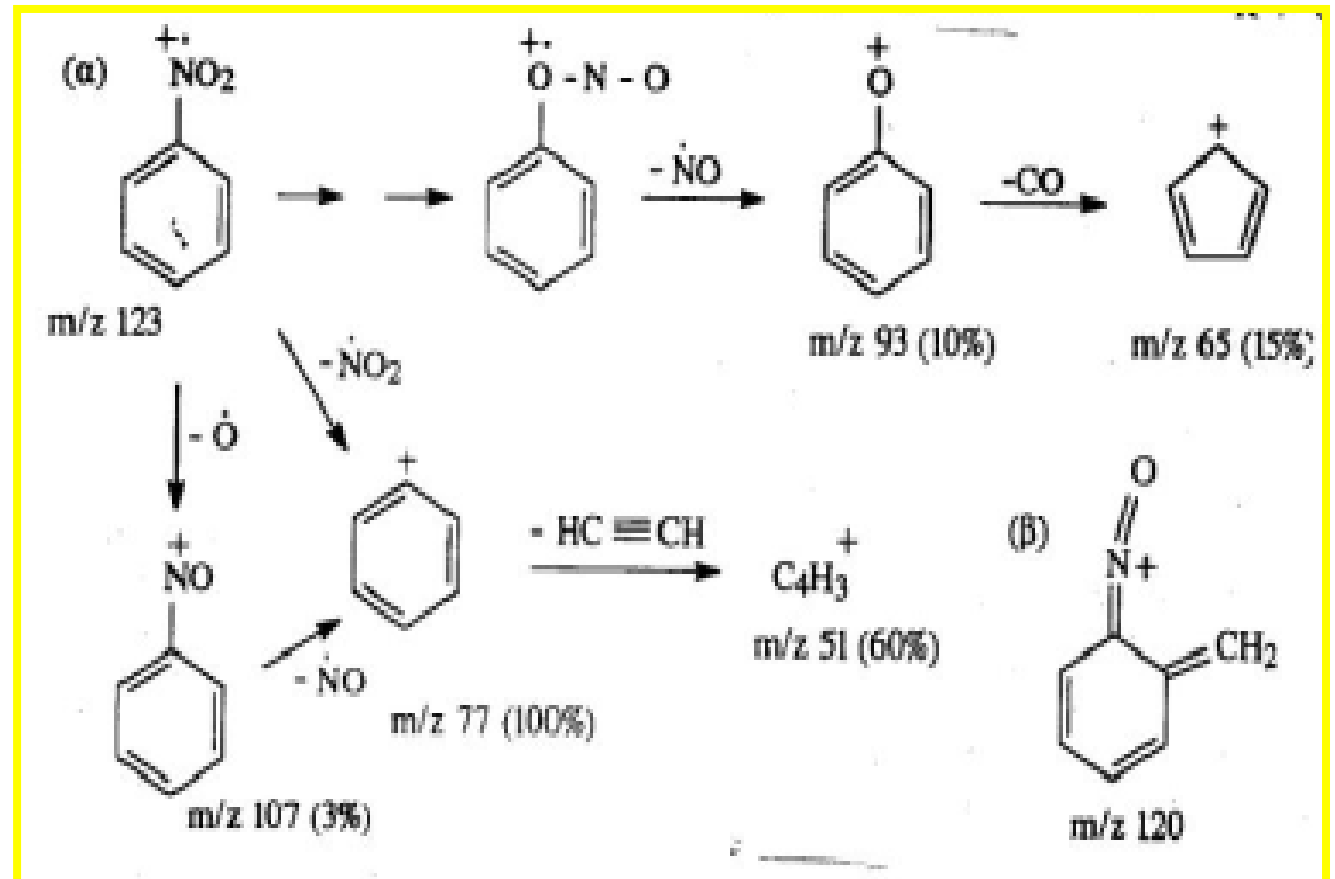
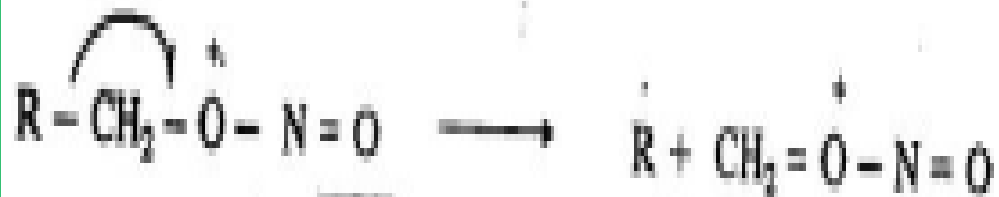






### Νιτρο-ενώσεις.

Οι αλειφατικές δίνουν ασθενές  $M^+$ . Οι αρωματικές δίνουν μεγάλο  $M^+$ . Από τα αλειφατικά παράγωγα αποσπάται  $\text{NO}_2$ . Οι ισομερείς  $\text{RONO}$  εστέρες δίνουν β-απόσπαση. Οι αρωματικές χάνουν  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{O}$ . Τα ο-αλκυλοποκατεστημένα αρωματικά παράγωγα χάνουν  $\text{OH}$  μέσω μετάθεσης McLafferty.



Διασπάσεις Ετεροκυκλικών Ενώσεων.

Διασπώνται στον ετεροκυκλικό δακτύλιο είτε στην πλευρική αλυσίδα.

