

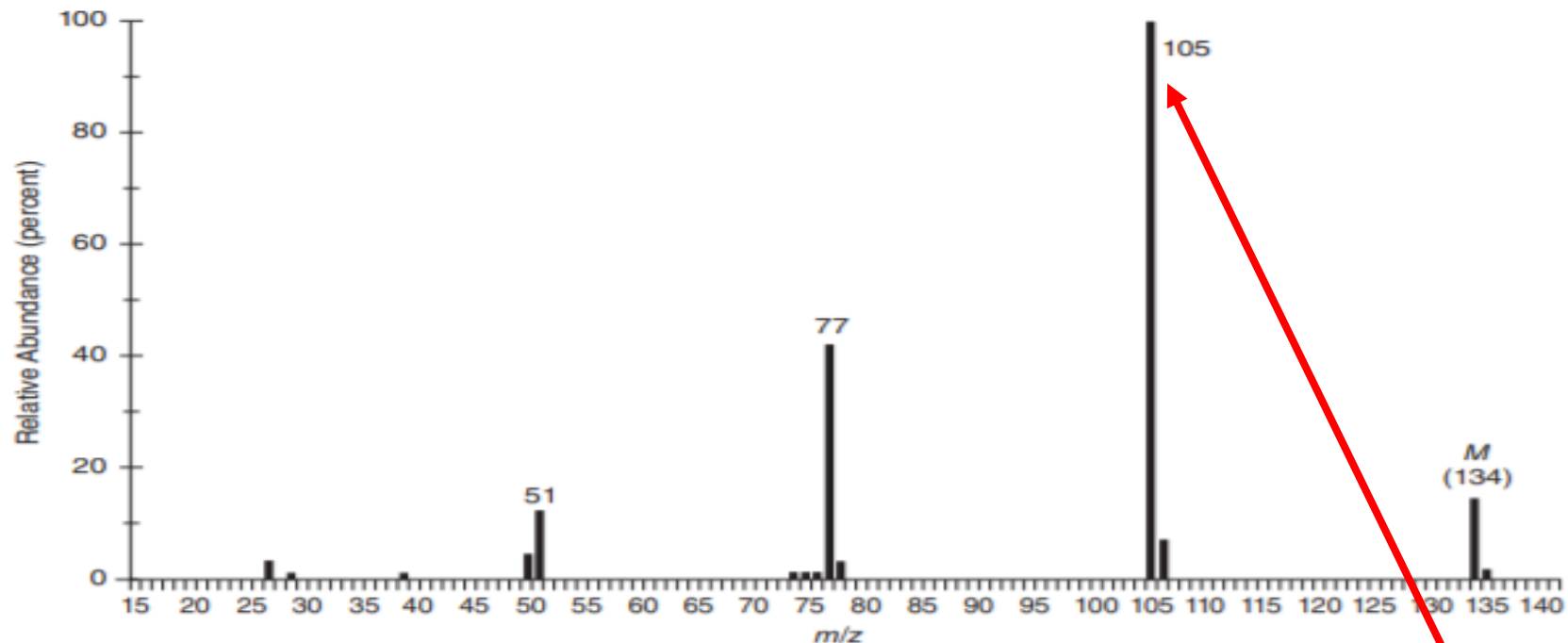
# ΕΥΡΕΣΗ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΑΓΝΩΣΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ ΑΠΟ ΤΟ ΦΑΣΜΑ ΜΑΖΑΣ

Διαίρεση ΜΒ δια 13 (CH)=n, Υπόλοιπο=x → Μ.Τ. C<sub>n</sub>H<sub>m</sub> m=n+x

## Rule of Thirteen

- **Example:** The formula for a hydrocarbon with M<sup>+</sup> = 106 can be found:
  - **Step 1:** n = 106/13 = 8 (R = 2)
  - **Step 2:** m = 8 + 2 = 10
  - **Formula:** C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>
- If a heteroatom is present,
  - Subtract the mass of each heteroatom from the MW
  - Calculate the formula for the corresponding hydrocarbon
  - Add the heteroatoms to the formula

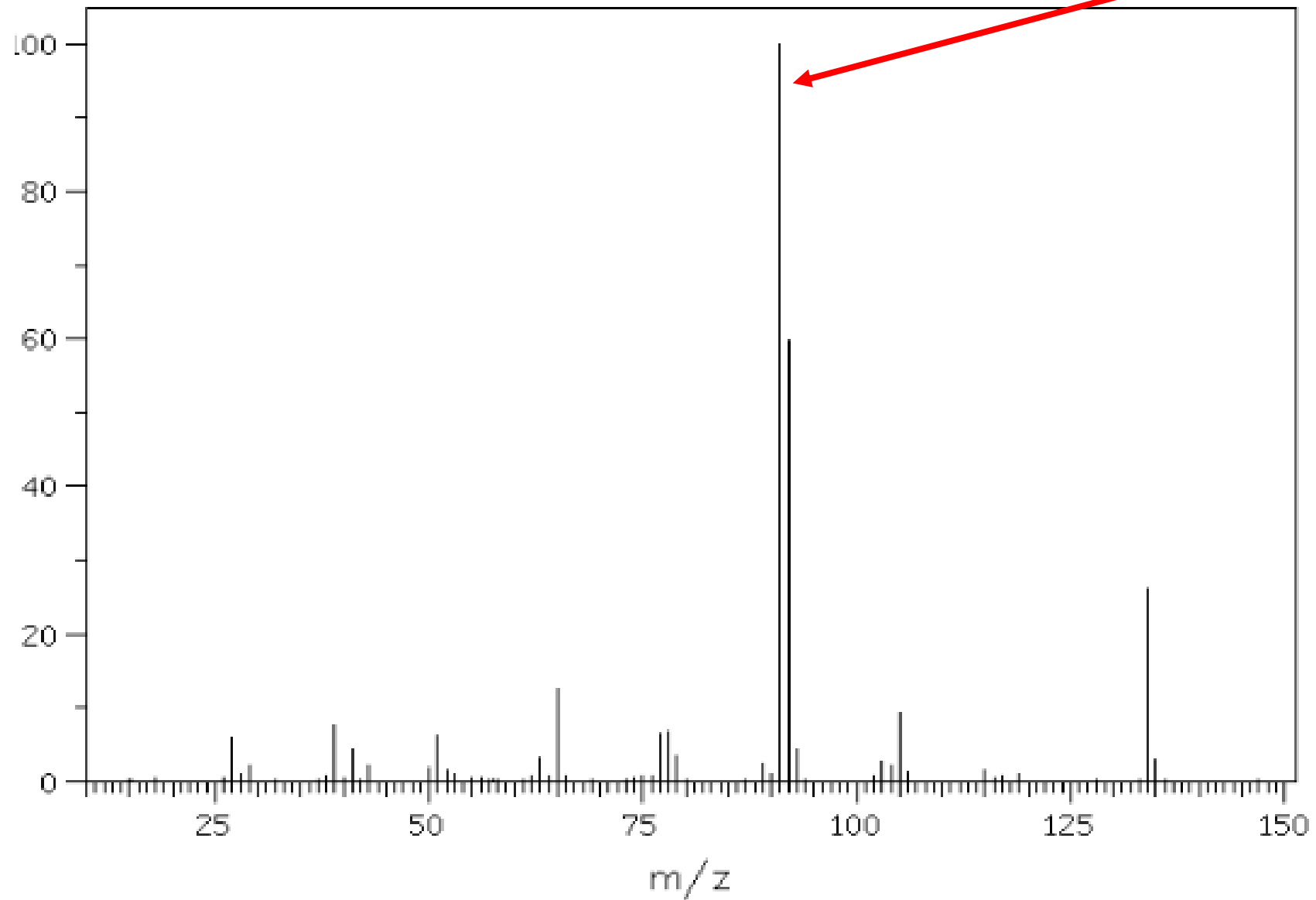
**ΑΣΚΗΣΗ 1.** Μια άγνωστη ένωση έχει το παρακάτω φάσμα MS. Ποια είναι αυτή η ένωση;



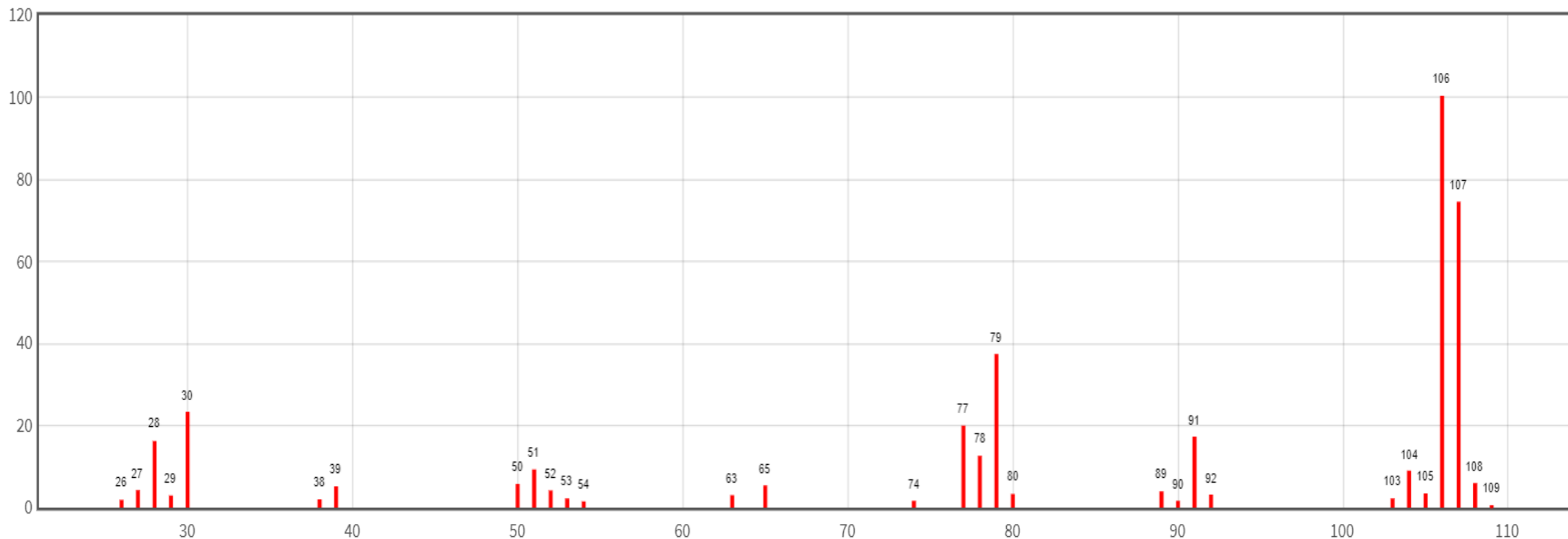
Το  $M^+$  είναι 134. Με βάση τον κανόνα του 13:  $134/13=10$  υπόλοιπο 4. Άρα Μ.Τ.  $C_{10}H_{14}$  και Ισοδύναμο Διπλού Δεσμού 4. Αν υπάρχει ένα O, τότε  $134-16=118$  και  $118/13=9$  και υπόλοιπο 1. Άρα Μ.Τ.  $C_9H_{10}O$ .

Η βασική κορυφή 105 και τα ιόντα 77 και 51 δείχνουν σαν πιθανό για το 105 το  $PhCO^+$ . Η διαφορά  $134-105=29$  δείχνει την παρουσία Et-ομάδας. Δηλαδή  $PhCOEt$  με βάση τον 2° Μ.Τ.

Μ.Τ.  $C_{10}H_{14}$  έχει και η ένωση  $PhCH_2CH_2CH_2CH_3$  που δίνει το παρακάτω φάσμα MS με βασική κορυφή στο  $m/z$  91 για  $PhCH_2^+$ .

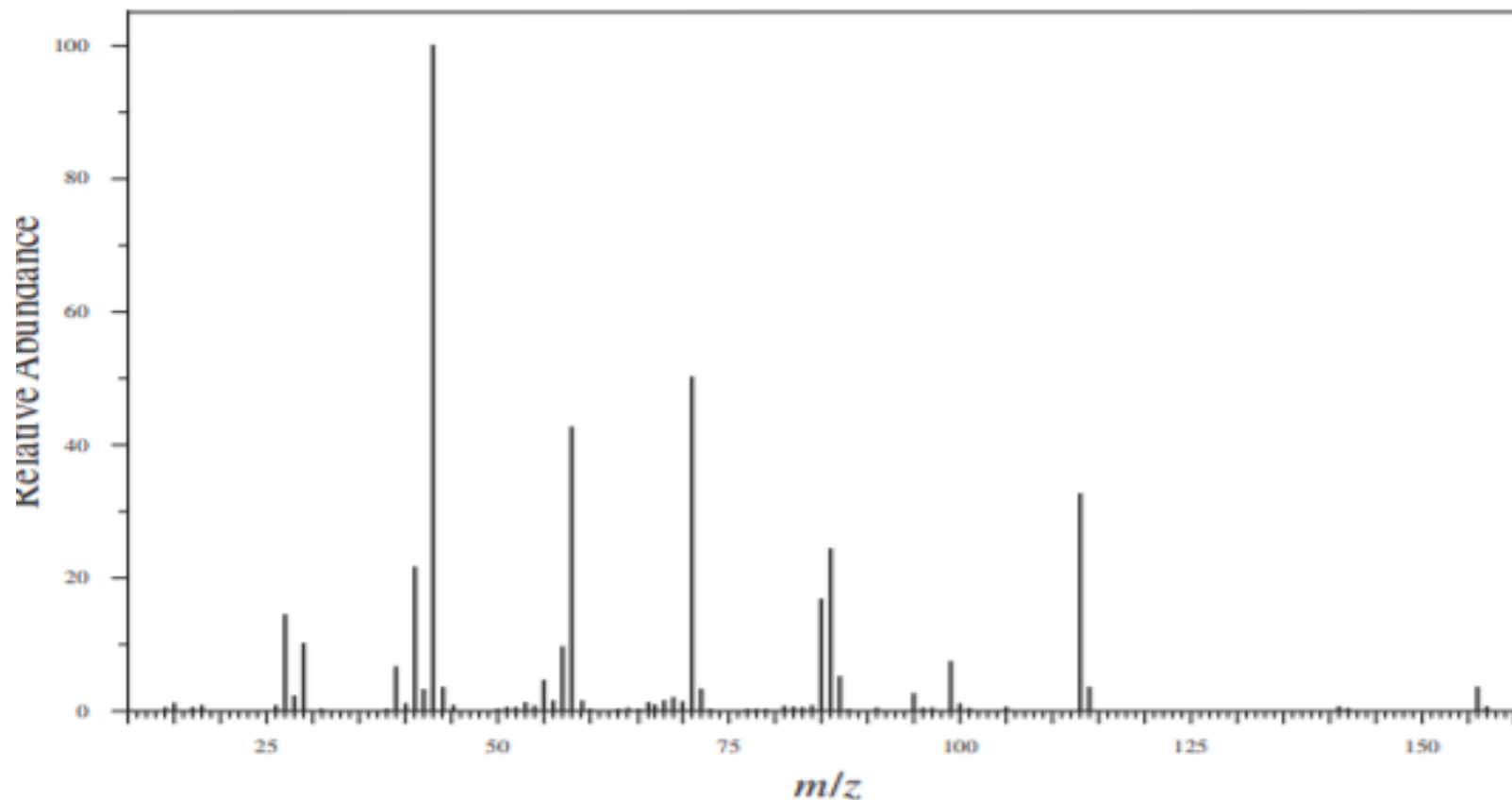


## ΑΣΚΗΣΗ 2. Μια άγνωστη ένωση έχει το παρακάτω φάσμα MS. Ποια είναι αυτή η ένωση;



Το  $M^+$  είναι 107. Εφ'όσον είναι περιττός αριθμός υπάρχει περιττός αριθμός ατόμων N. Αφαιρείται το 14. Μένει 93. Με βάση τον κανόνα του 13:  $93/13=7$  υπόλοιπο 2. Άρα Μ.Τ.  $C_7H_9N$  και Ισοδύναμο Διπλού Δεσμού 4. Το ιόν 91 δείχνει  $PhCH_2^+$ . Μένει  $NH_2$ . Η ένωση είναι βενζυλαμίνη.,  $PhCH_2NH_2$ .

**Άσκηση 3.** Μια δεκανόνη έχει το παρακάτω φάσμα. Ποια ισομερής δεκανόνη είναι;



Οι κετόνες δίνουν συνήθως α-σχάση και μετάθεση McLafferty. Οπότε τα πιθανά ισομερή θα έδιναν:

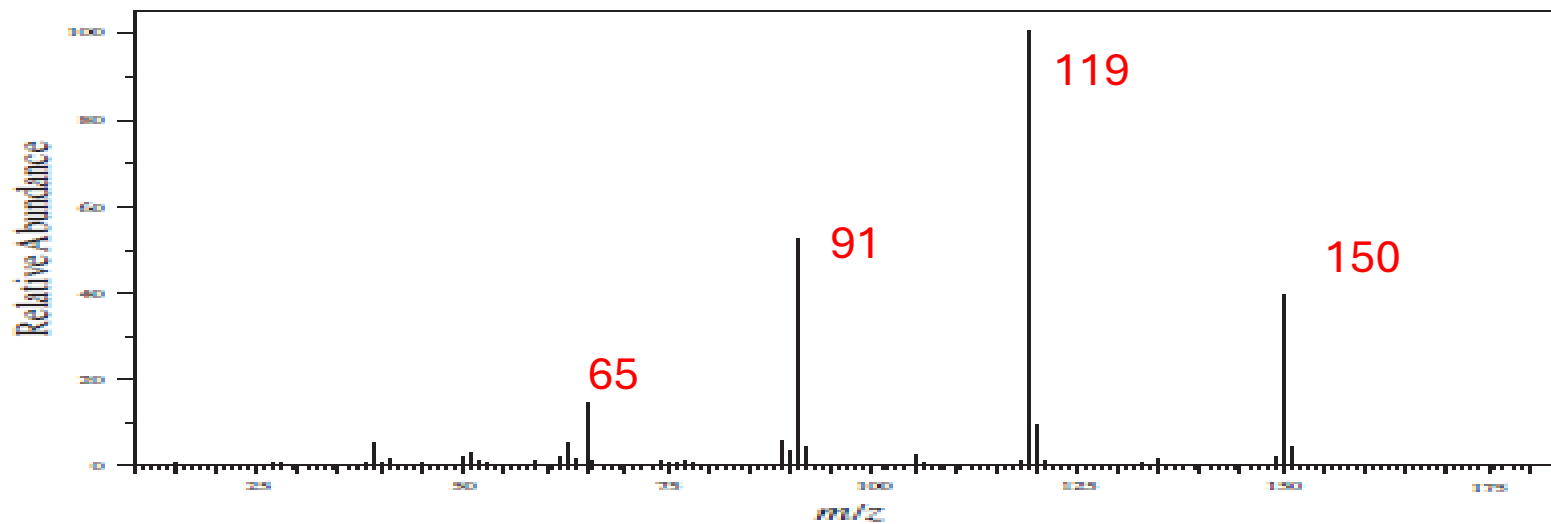
Decanone isomer	$\alpha$ -cleavage fragments ( $m/z$ )	McLafferty fragments ( $m/z$ )
2-decanone	<b>43</b> and <u>141</u>	<u>58</u>
3-decanone	<b>57</b> and <u>127</u>	<u>72</u>
4-decanone	<b>71</b> and <b>113</b>	<u>128</u> and <b>86</b>
5-decanone	<b>85</b> and <b>99</b>	<u>100</u> and <u>114</u>

**Δεν υπάρχουν  
ή είναι ελάχιστα**

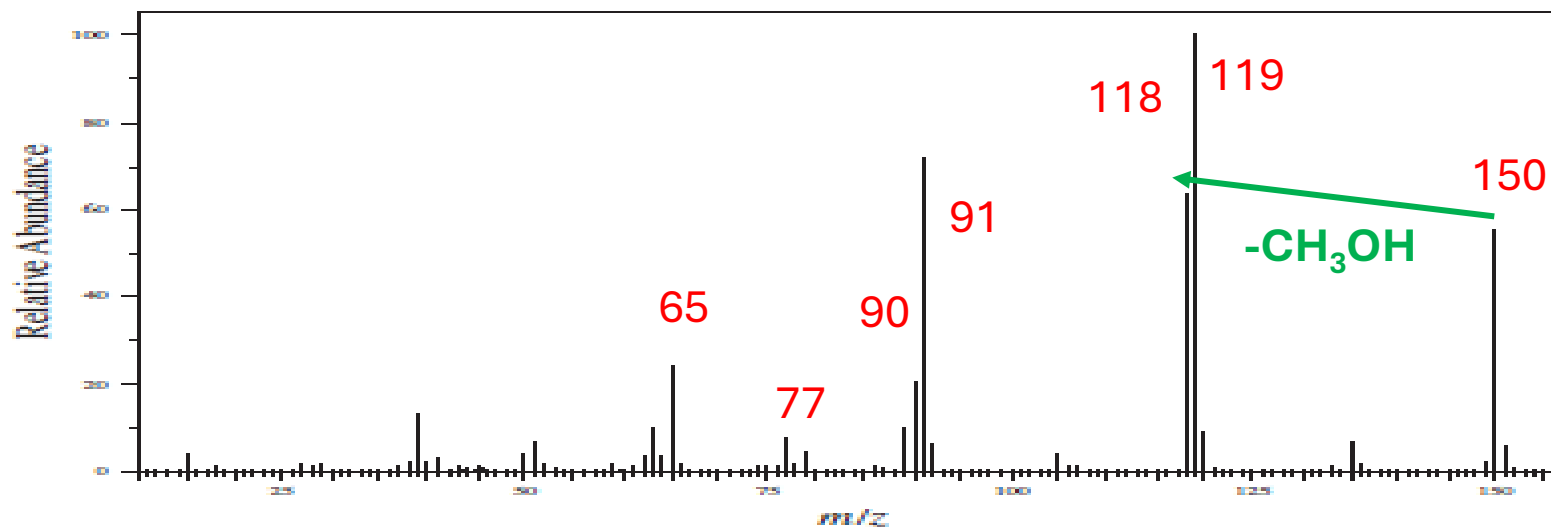
**Άρα η ένωση είναι η 4-δεκανόνη.**

Άσκηση 4. Τα φάσματα EI MS του 2-μεθυλοβενζοϊκού μεθυλεστέρα και 3-μεθυλοβενζοϊκού μεθυλεστέρα δίνονται παρακάτω. Προσδιορίστε σε ποιο αντιστοιχεί το καθένα.

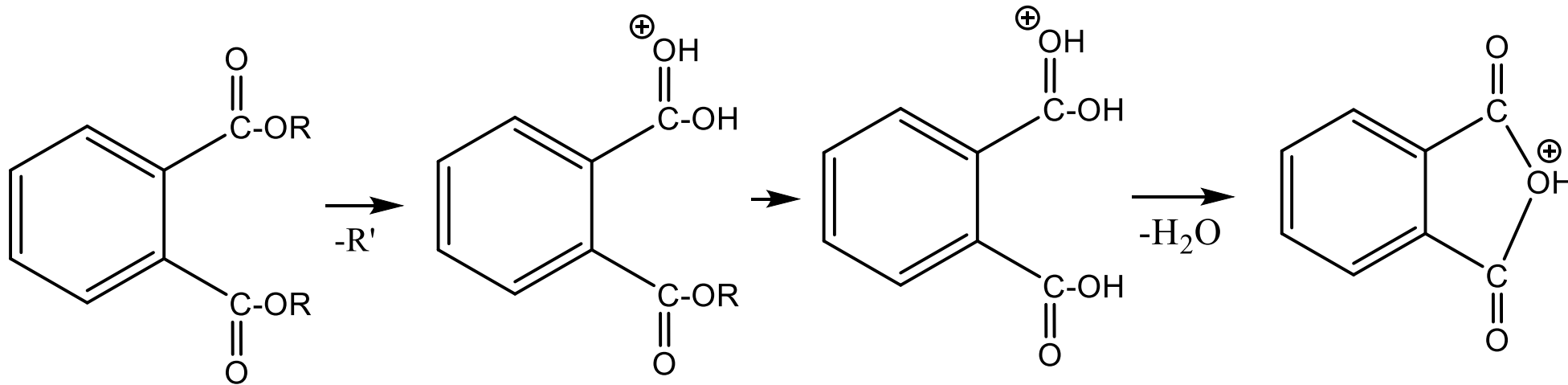
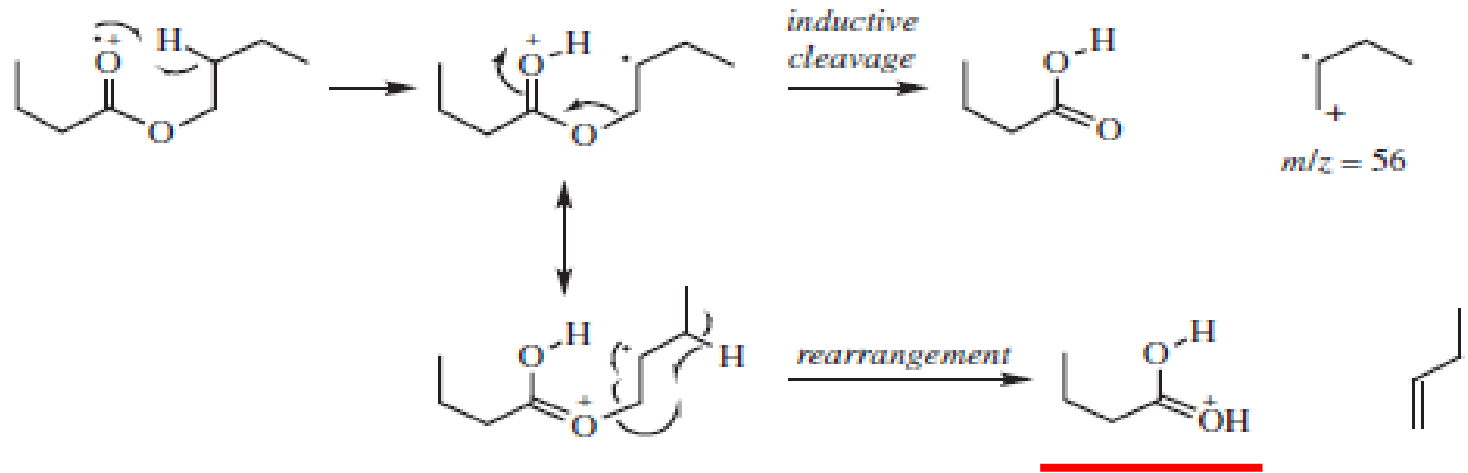
Spectrum 1



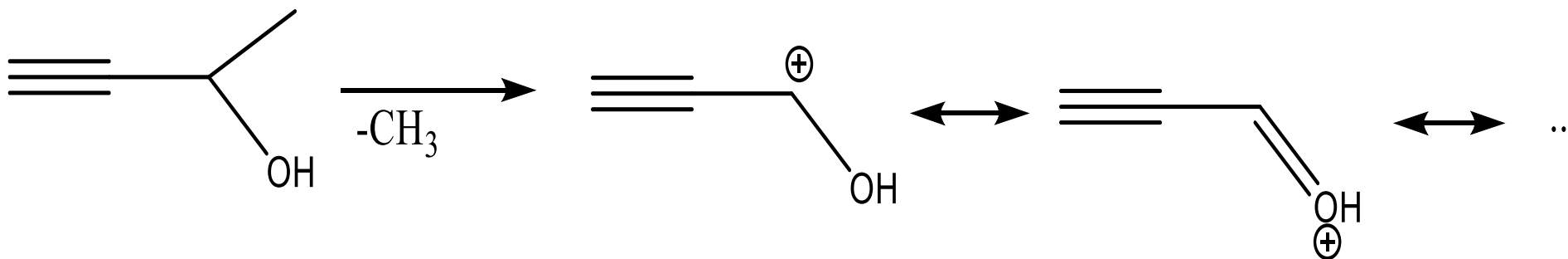
Spectrum 2



**Άσκηση 5.** Οι φθαλικοί εστέρες χρησιμοποιούνται σαν πλαστικοποιητές. Έτσι μπορούν να δώσουν κάποια πρόσμειξη από τις αντλίες διάχυσης που έχουν λάδι. Το χαρακτηριστικό τους είναι ένα θραύσμα σε  $m/z$  149. Εξηγείστε αυτό το ιόν.



**Άσκηση 6.** Το φάσμα MS της βουτ-3-υν-2-όλης δίνει ένα μεγάλο θραύσμα σε  $m/z = 55$ . Σχεδιάστε τη δομή του και εξηγήστε τη σταθερότητά του.

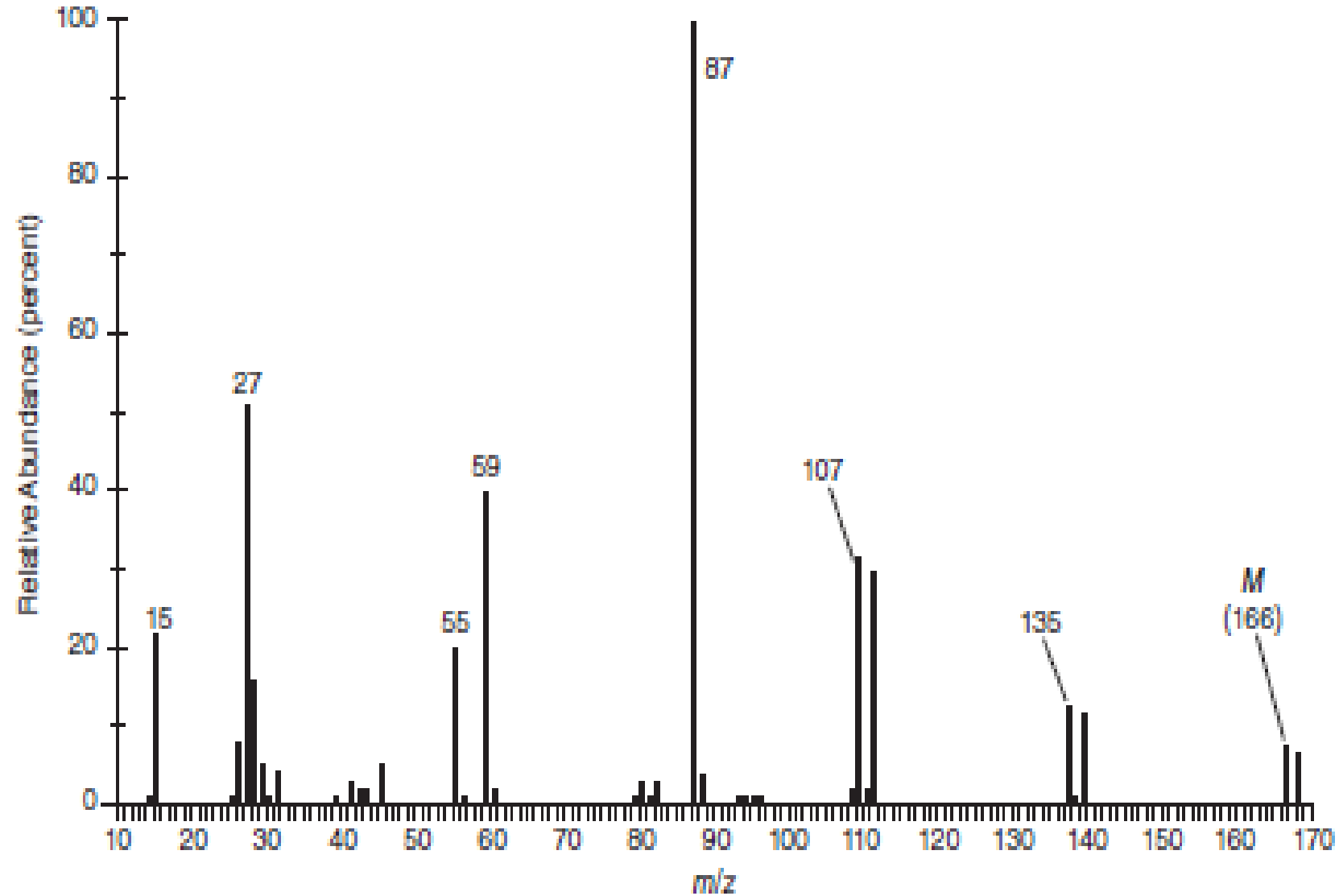


Ποια θα είναι η βασική κορυφή για τη πεντανόλη-2 και την ισομερή της 2-μεθυλοβουτανόλη-2;

Πώς θα διακρίνετε με τα φάσματα MS τα ισομερή οξικό βενζυλεστέρα και βενζοϊκό αιθυλεστέρα;

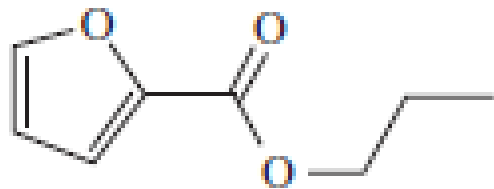
Πώς θα διακρίνετε με τα φάσματα MS τα ισομερή 2-μεθυλο βενζοϊκό οξύ και 4-μεθυλοβενζοϊκό οξύ;

Μια ένωση με Μ.Τ.  $C_4H_7BrO_2$  Δίνει το επόμενο φάσμα MS . Ποια ένωση είναι;

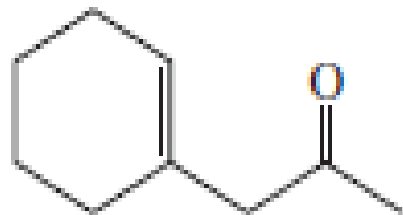


## Εξηγείστε τα θραύσματα για τις αντίστοιχες ενώσεις:

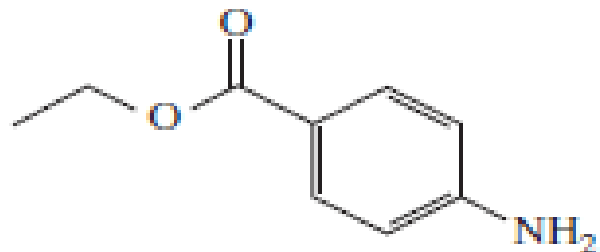
Fragment ion at  $m/z = 95$  (base peak in spectrum)



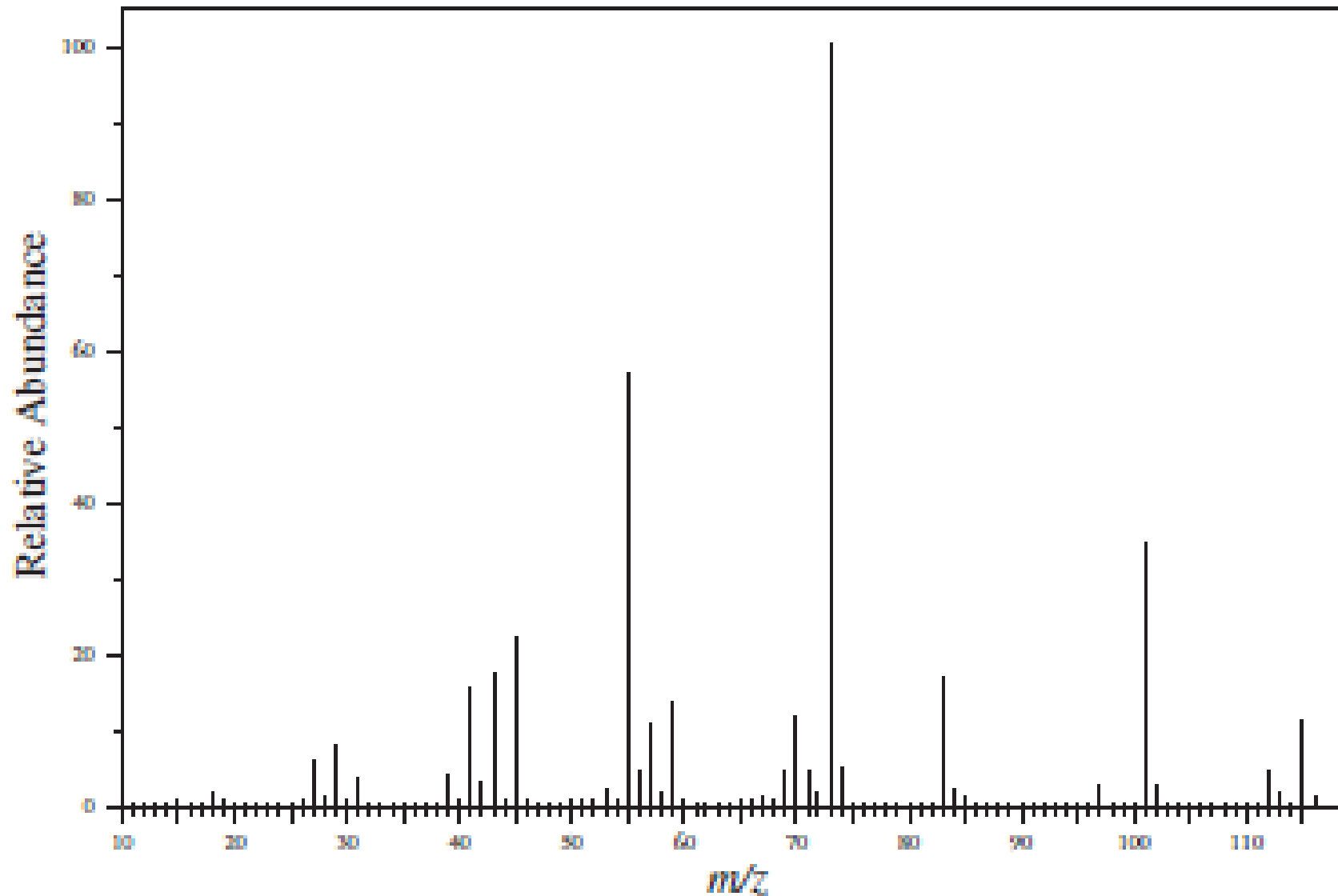
Fragment ions at  $m/z = 95$  (base peak) and 43



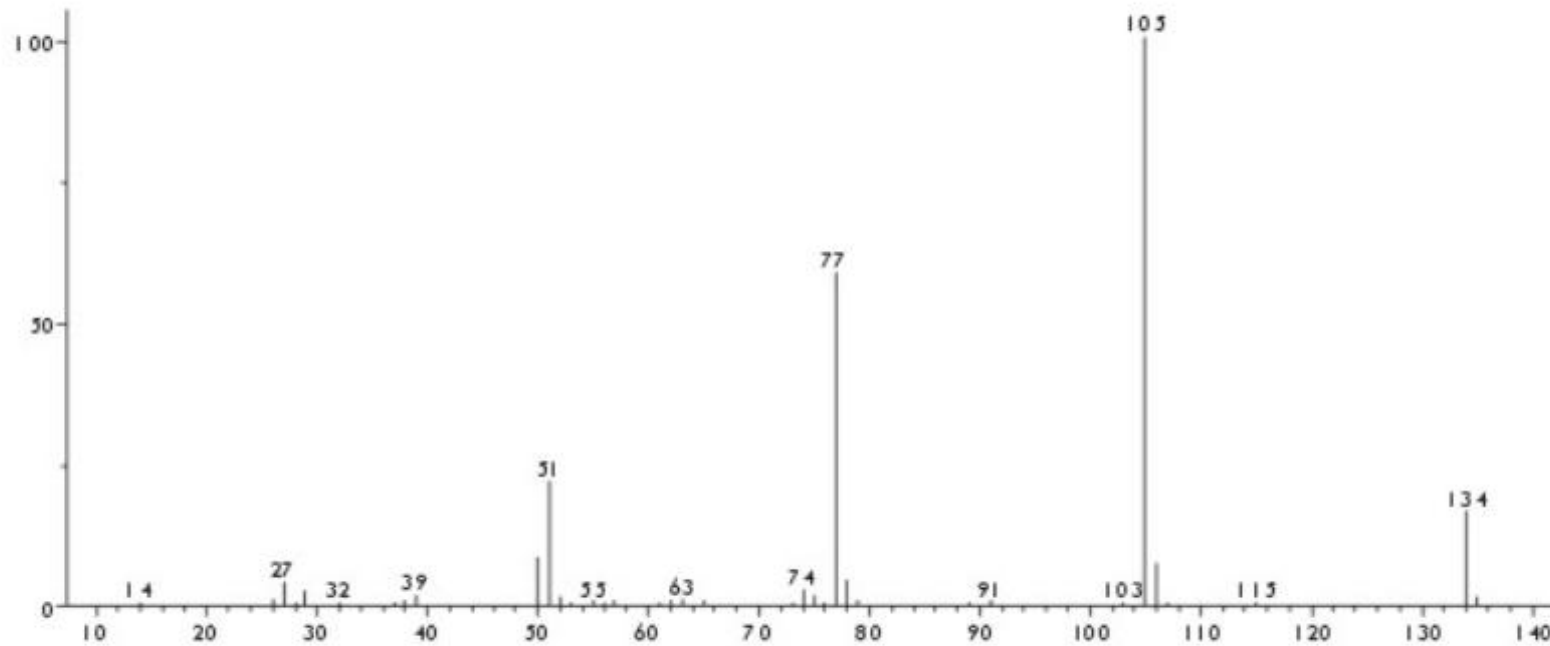
Fragment ion at  $m/z = 120$  (base peak)



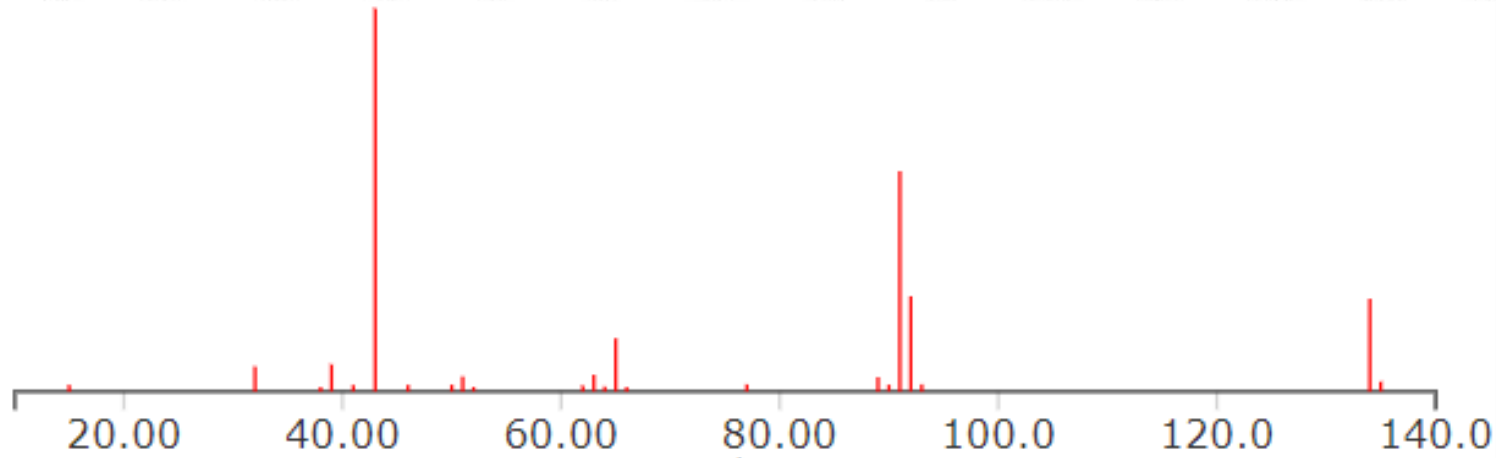
Εξηγείστε τα σημαντικά θραύσματα για το παρακάτω φάσμα MS της 3-μεθυλο-3-επτανόλης.



Πώς θα διακρίνετε με τα φάσματα MS τα ισομερή προπιοφαινόνη και 2-φαινυλακετόνη;

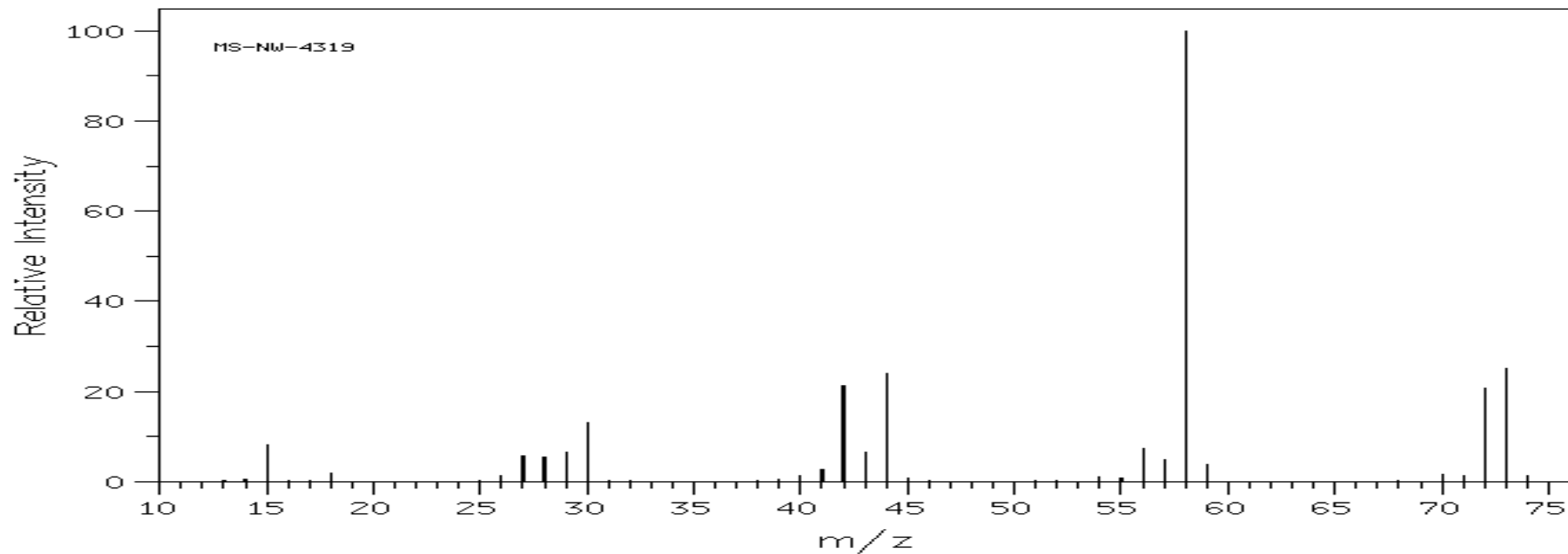
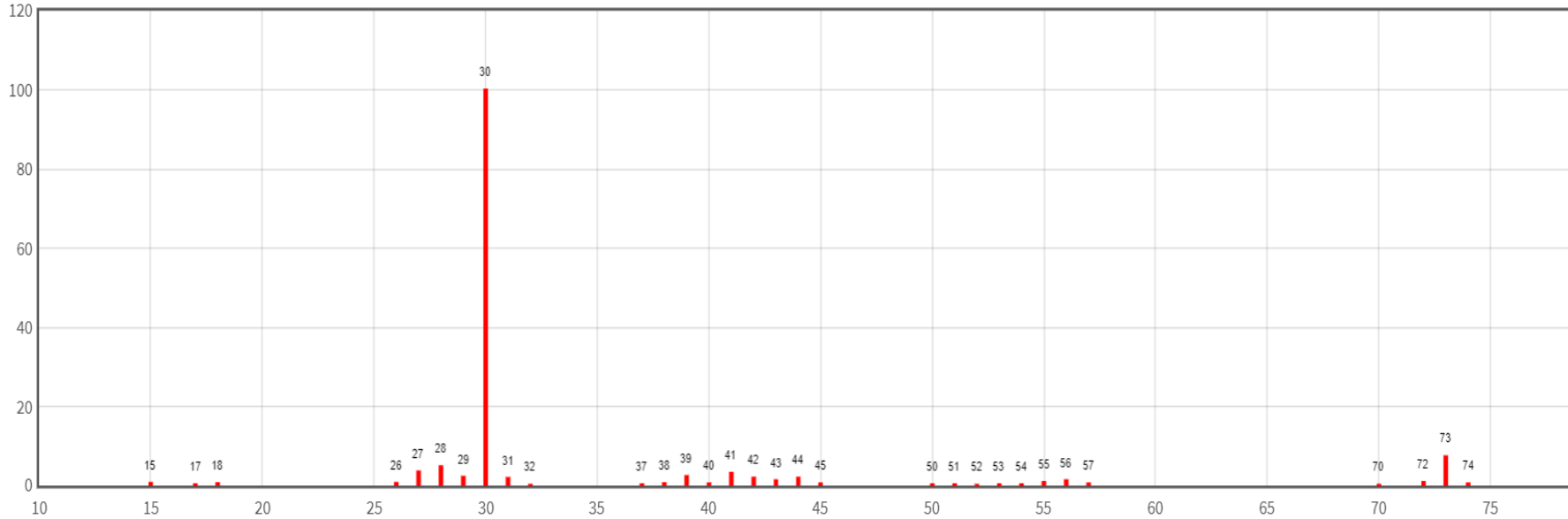


PhCOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

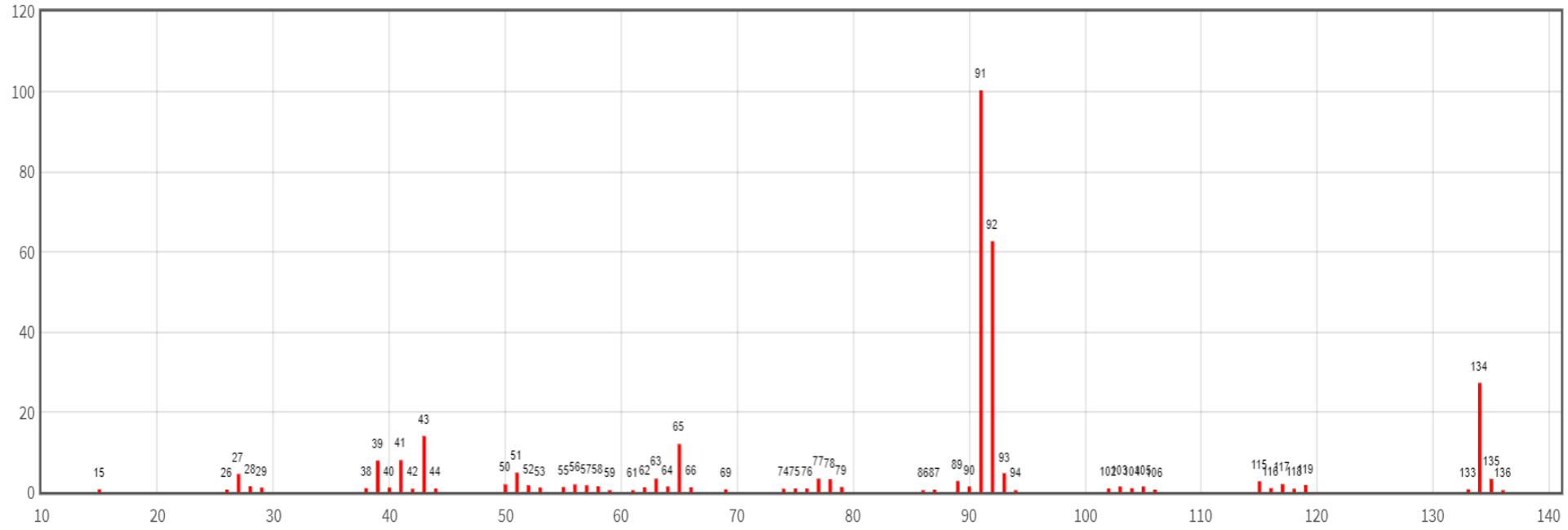


PhCH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>

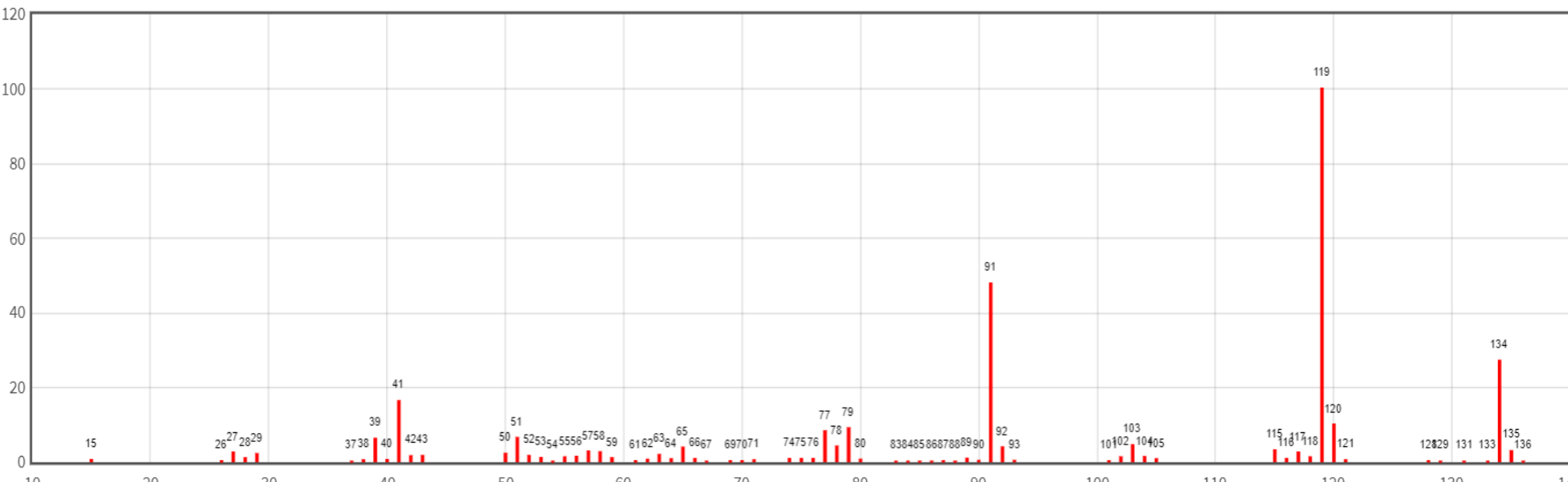
# Πώς θα διακρίνετε με τα φάσματα MS τα ισομερή βουταναμίνη και N-μεθυλοπροπαναμίνη;



# Πώς θα διακρίνετε με τα φάσματα MS τα ισομερή $\text{PhC}(\text{CH}_3)_3$ και $\text{PhCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ;

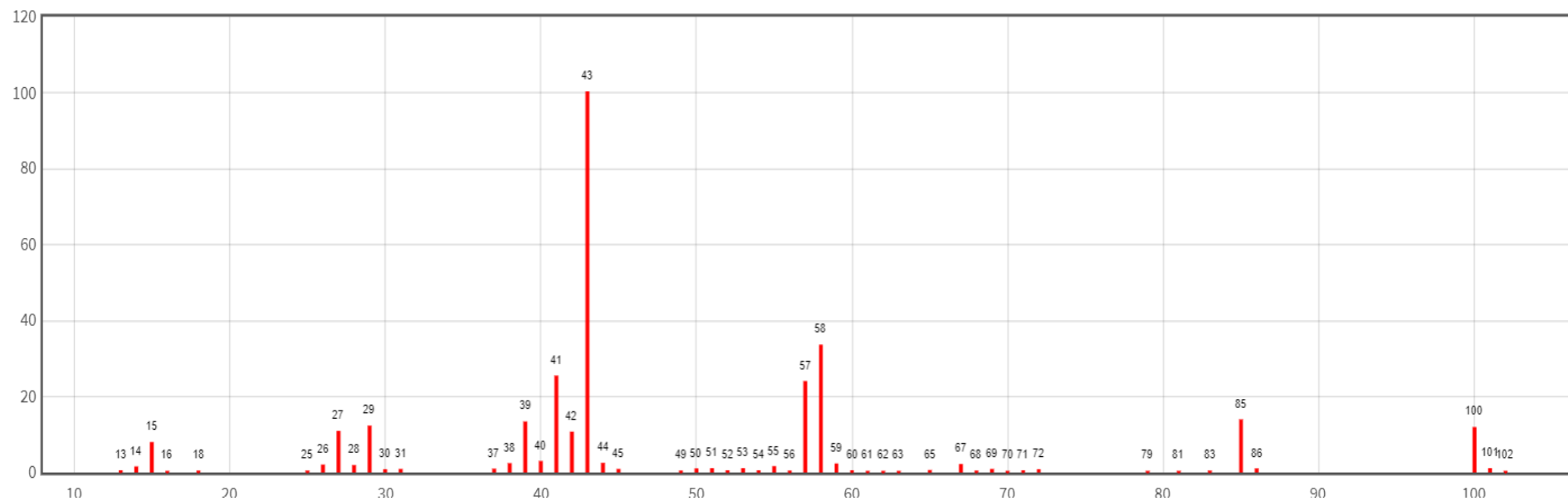
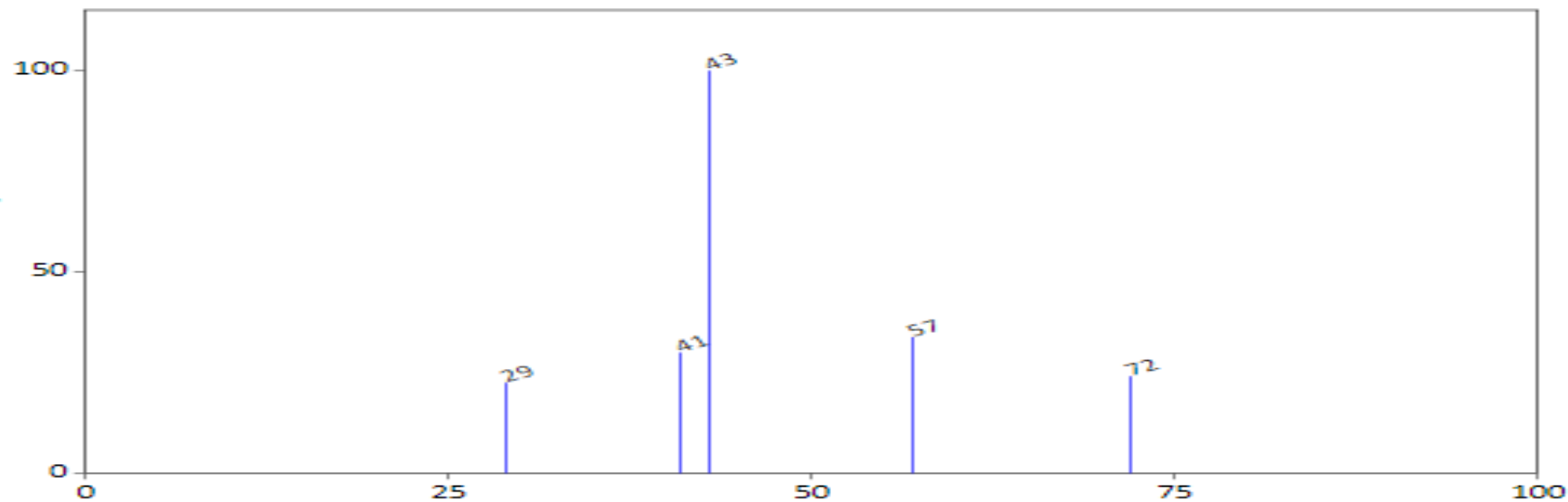


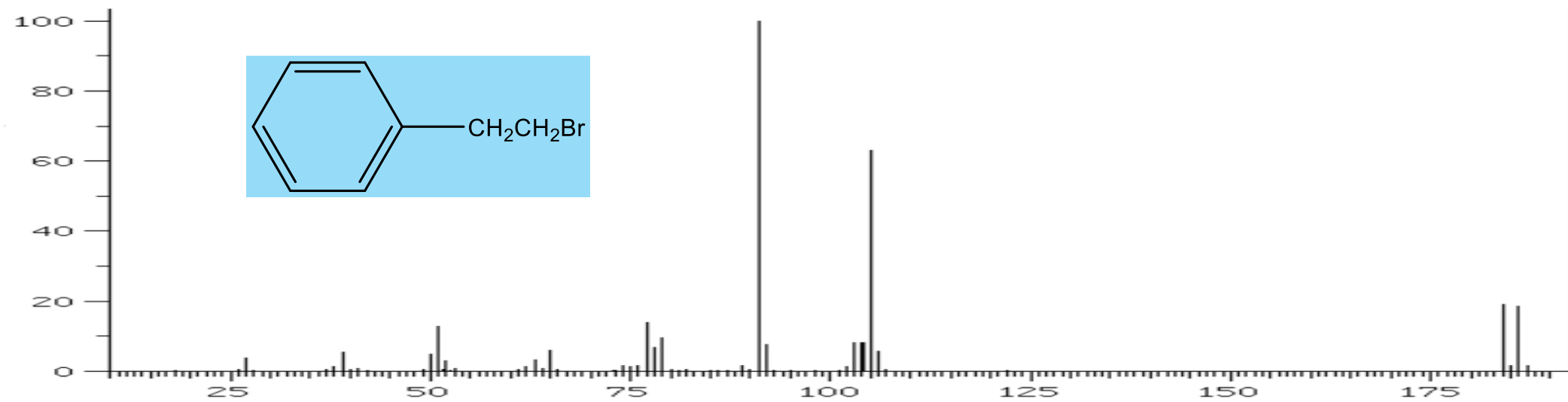
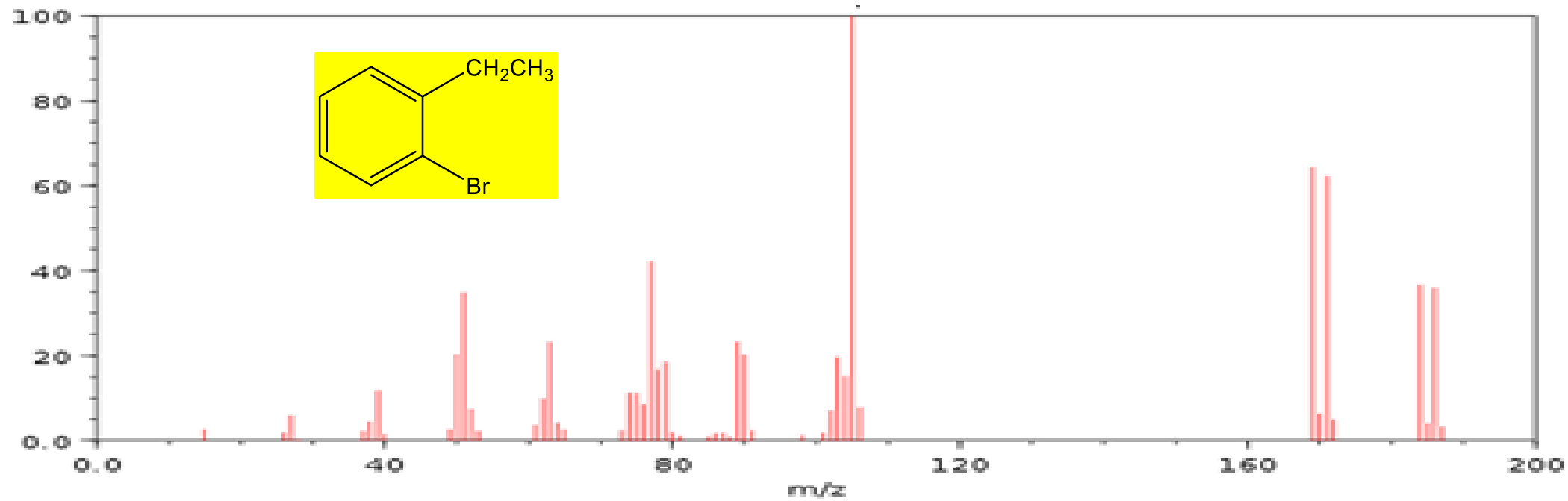
$\text{PhCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

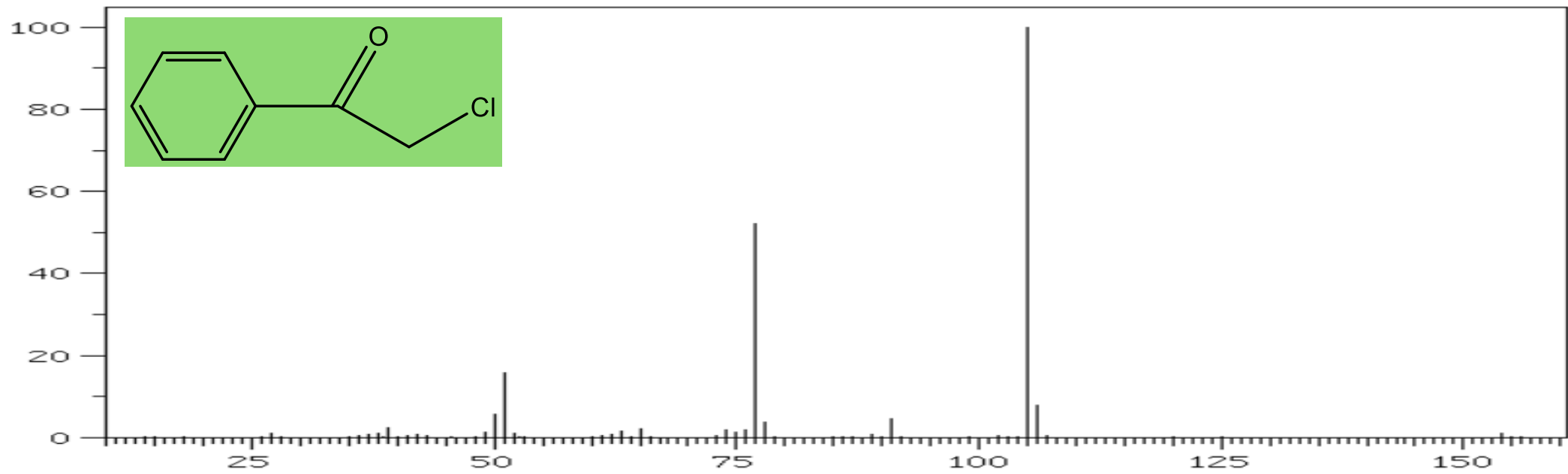
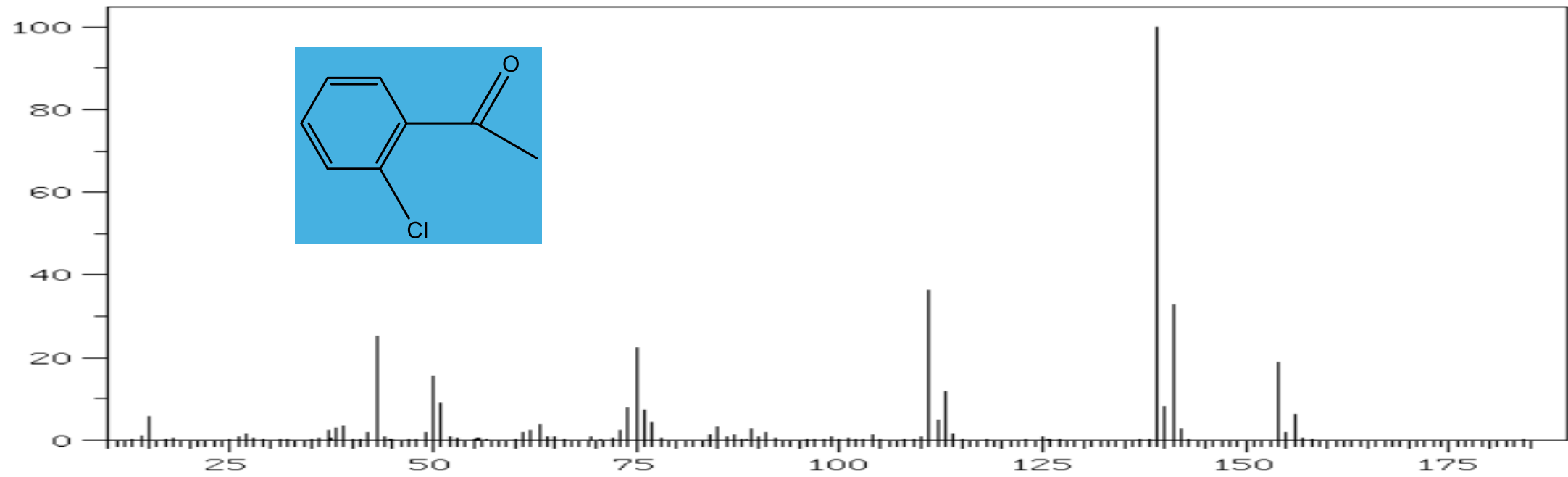


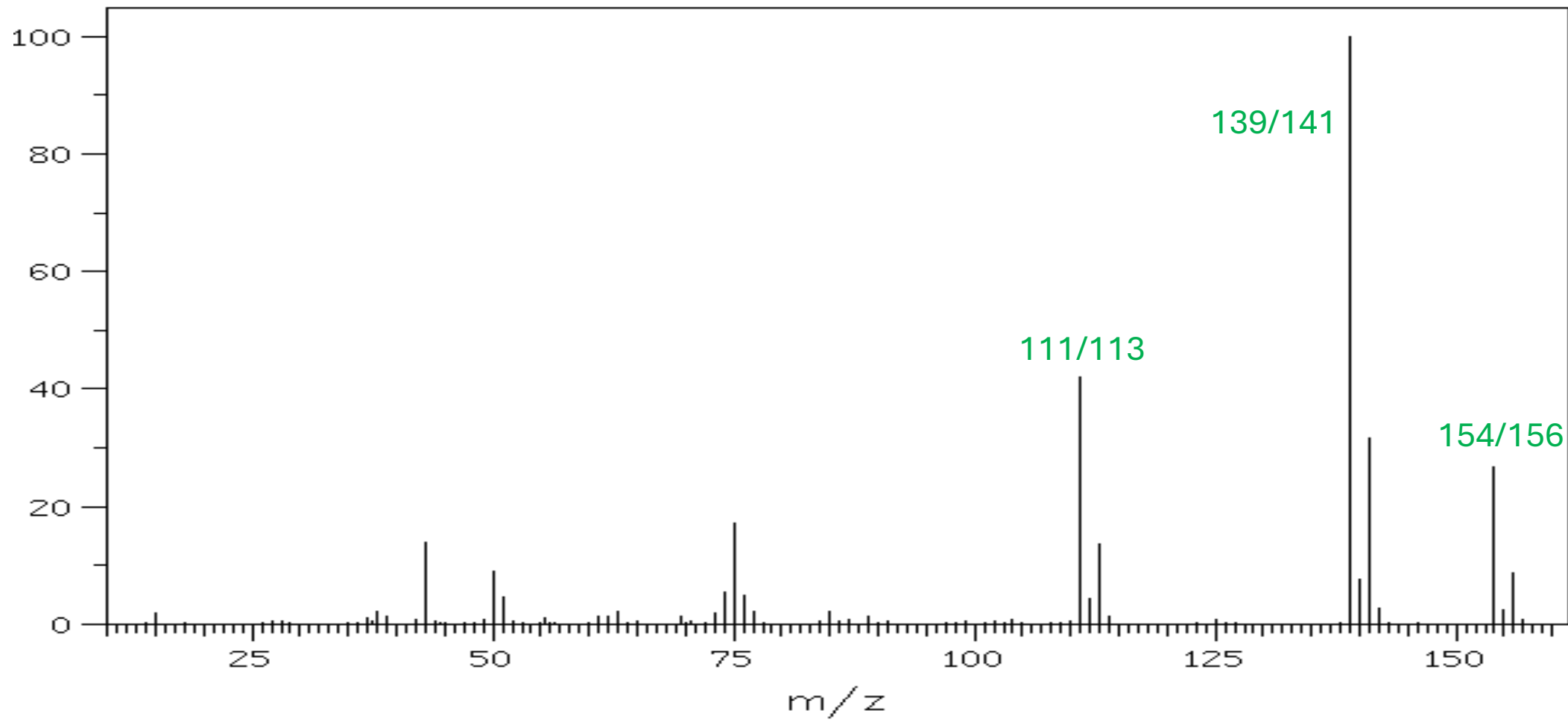
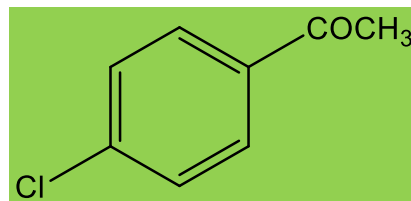
$\text{PhC}(\text{CH}_3)_3$

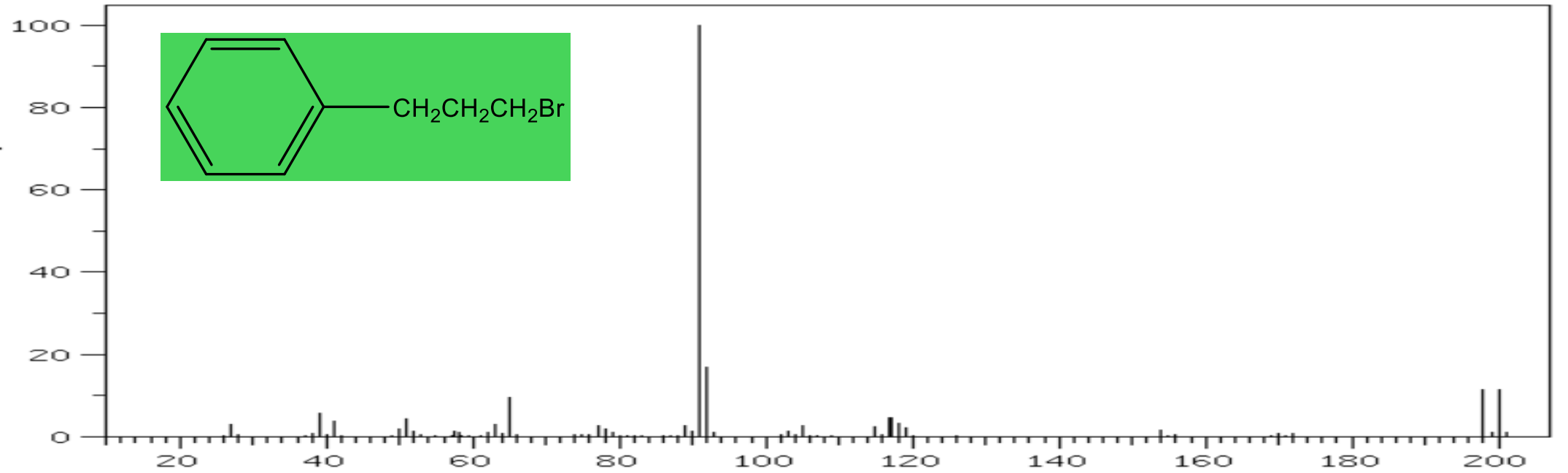
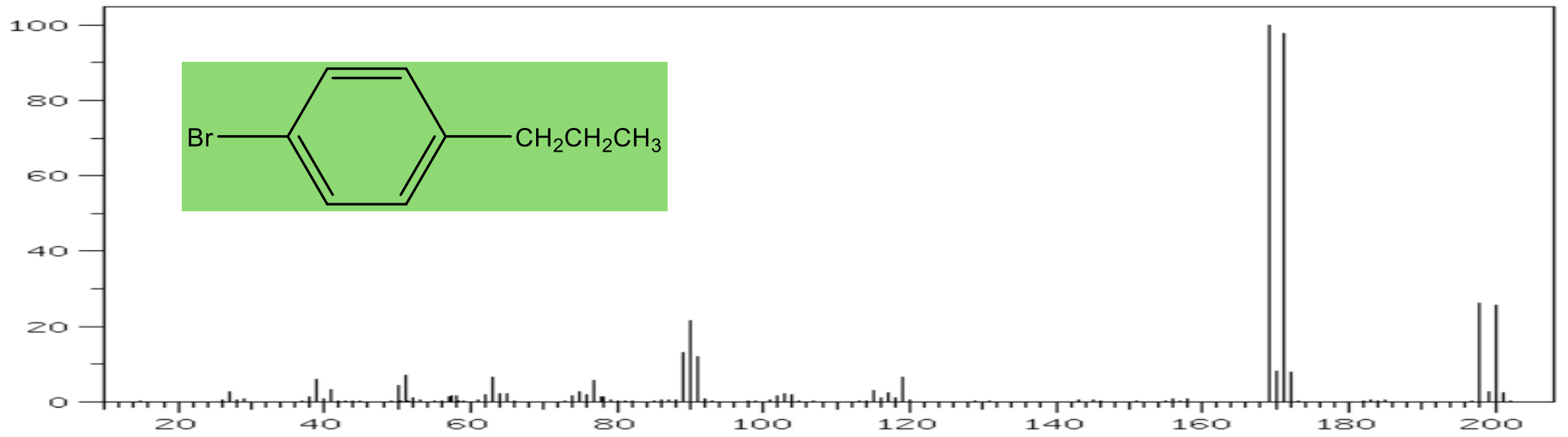
Πώς θα διακρίνετε με τα φάσματα MS τα ισομερή 3-μεθυλοπενταν-2-όνη και 4-μεθυλοπενταν-2-όνη;

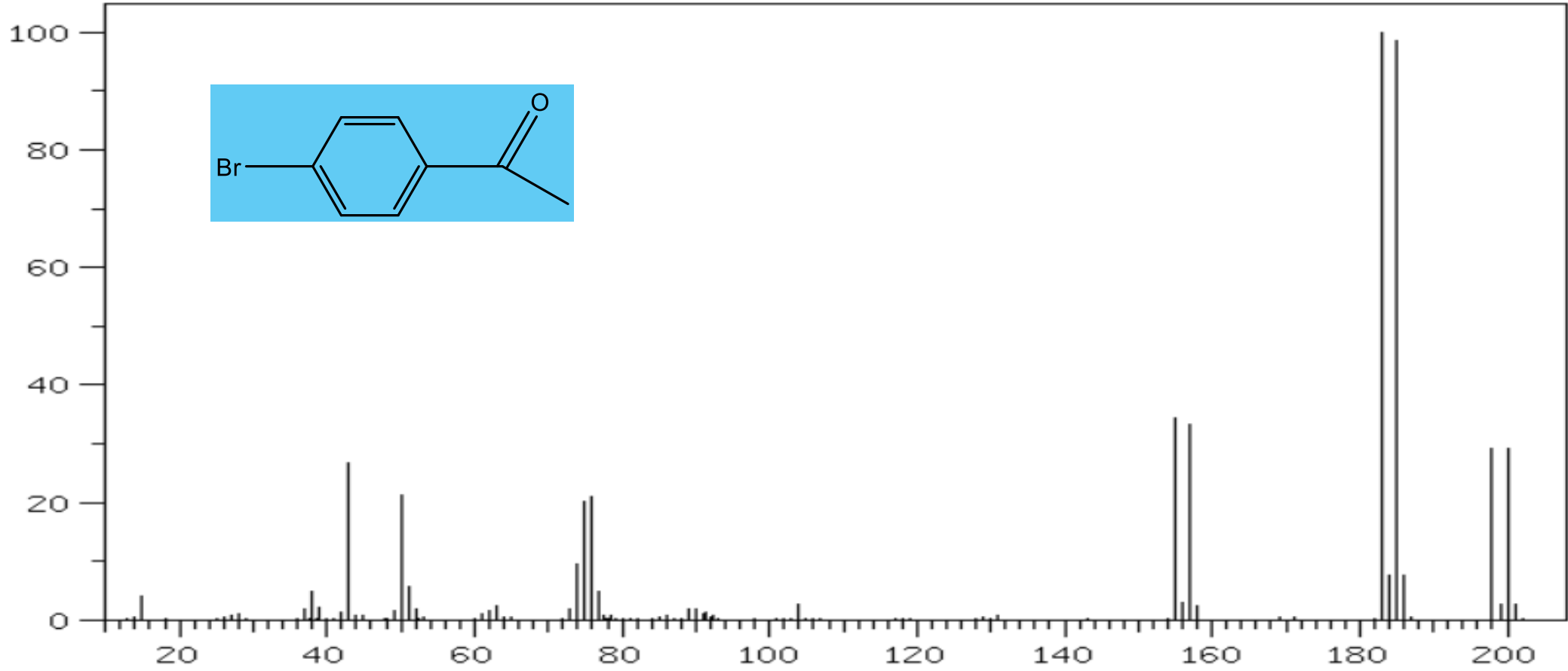
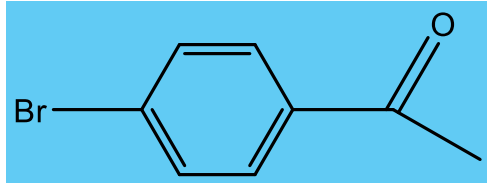






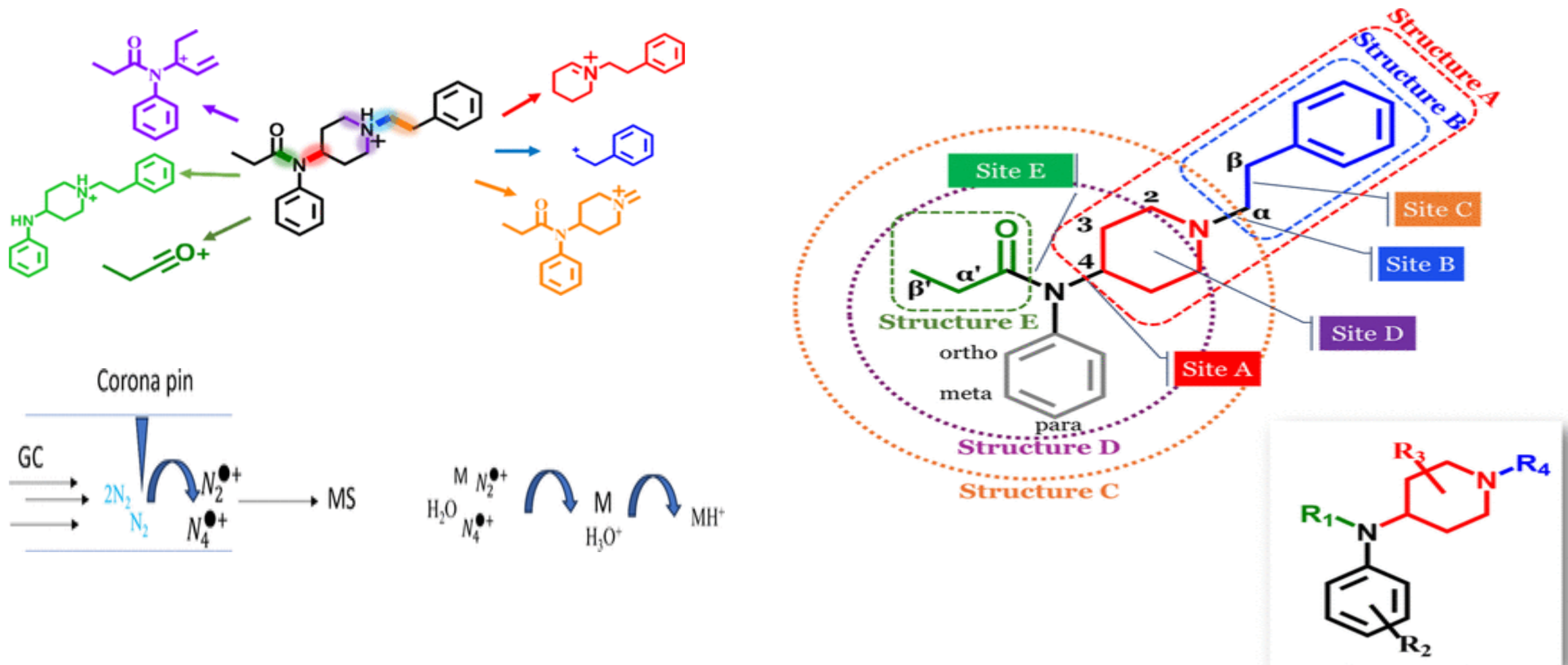






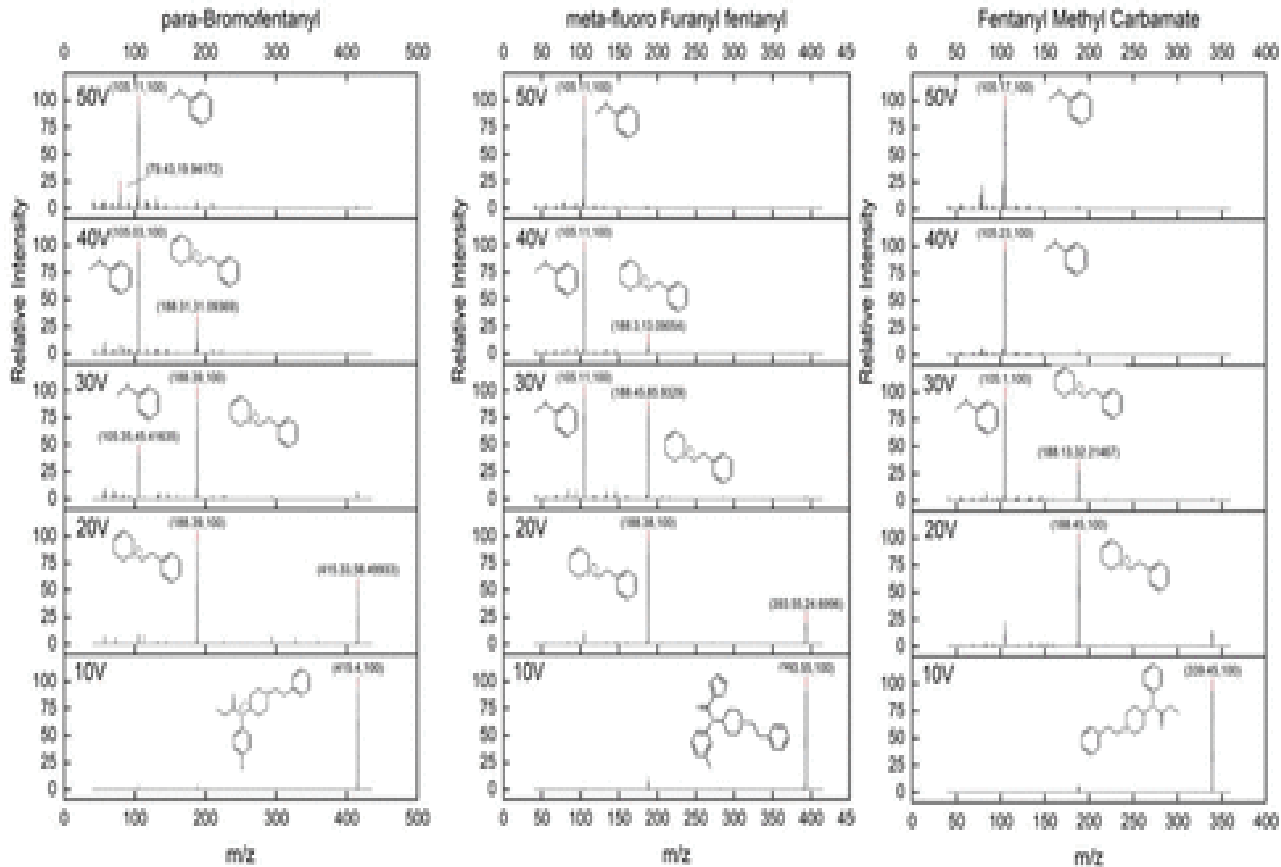
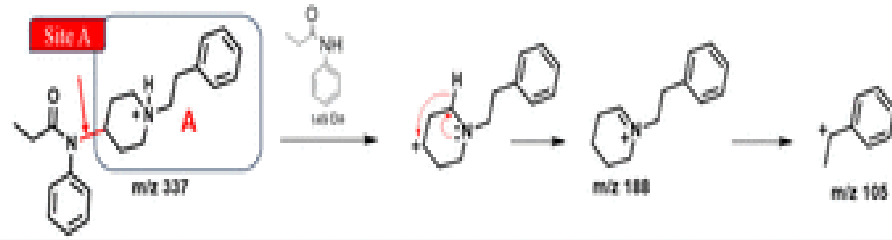
# ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΦΑΣΜΑΤΩΝ ΜΑΖΑΣ

Analysis of Fentanyl and Fentanyl Analogs (74) Using Atmospheric Pressure Chemical Ionization Gas Chromatography–Mass Spectrometry (APCI-GC-MS)

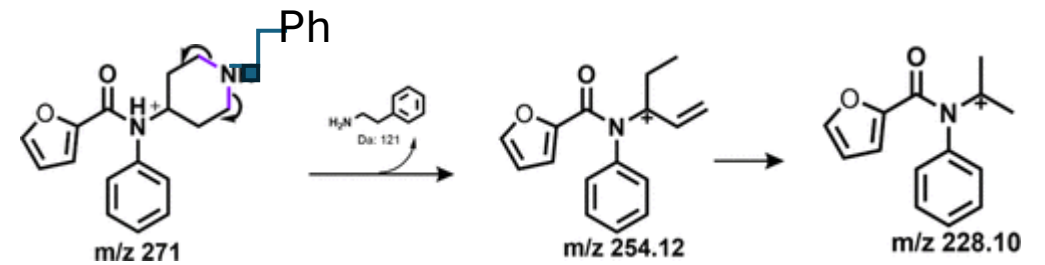
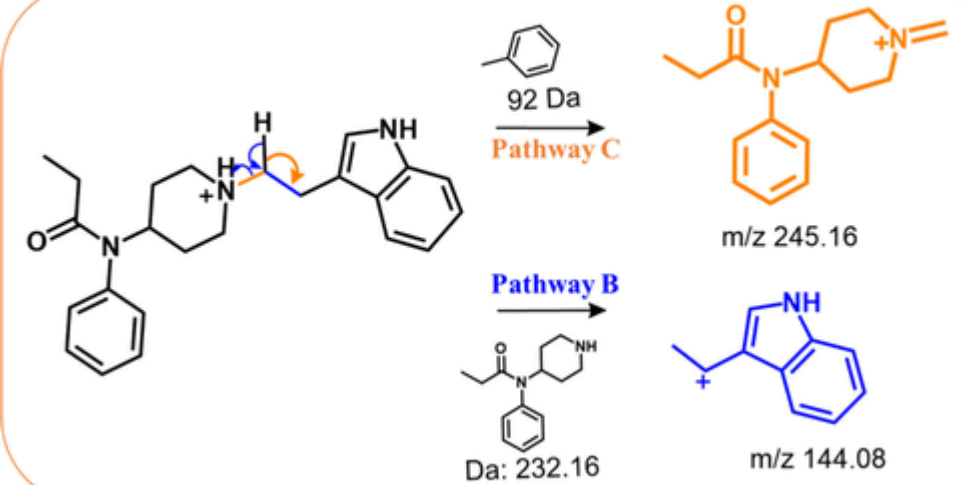


# CID (Collision-Induced Dissociation) 10-50 V στο 2° τετράπολο.

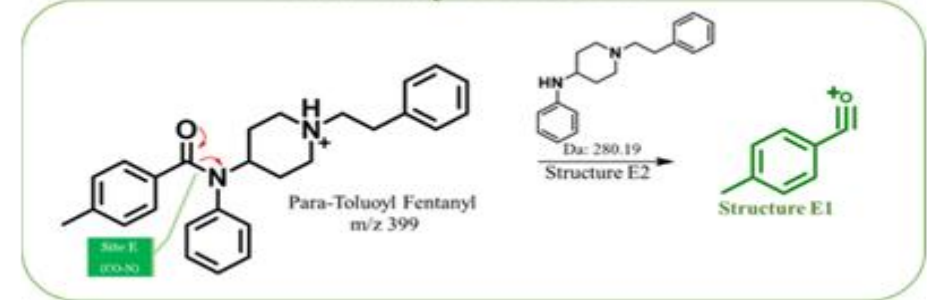
## Pathway A Mechanism



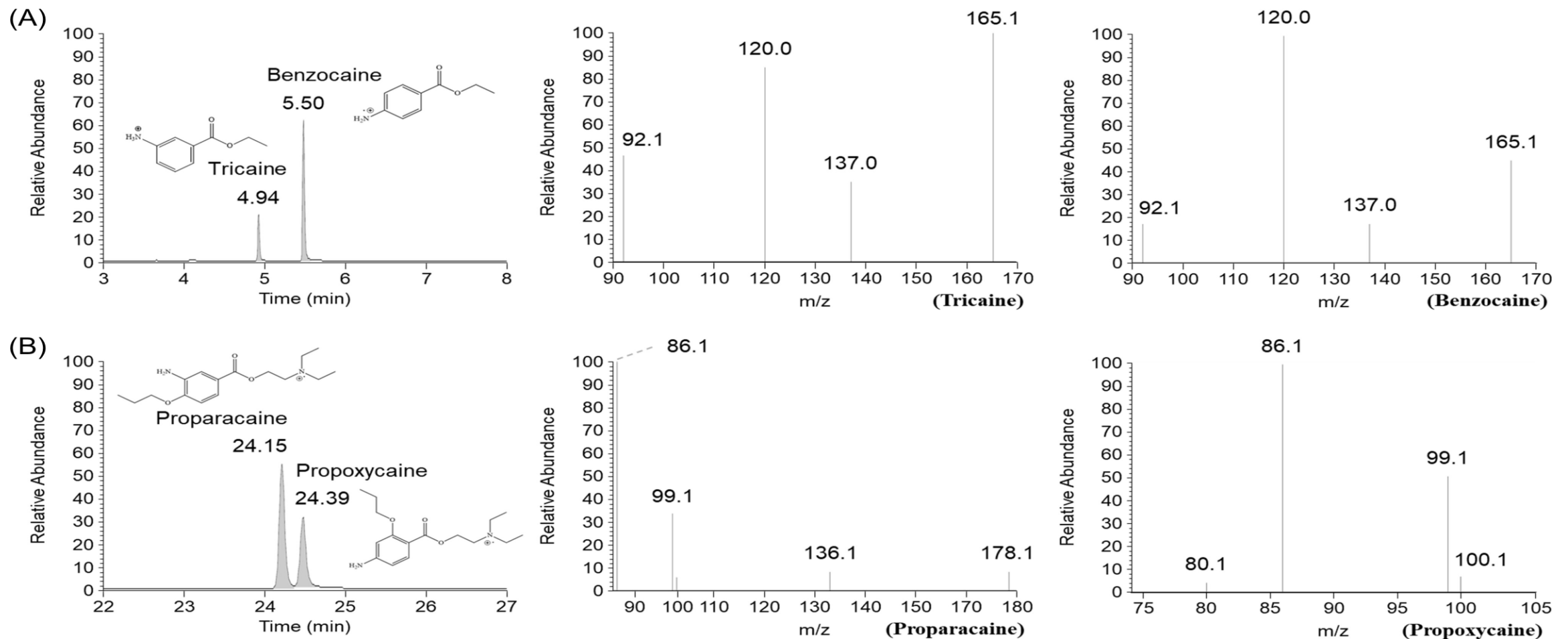
## Pathway B & C Mechanism



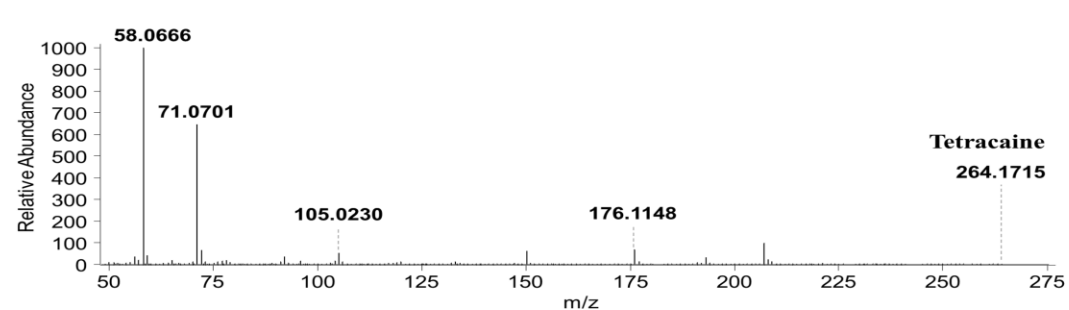
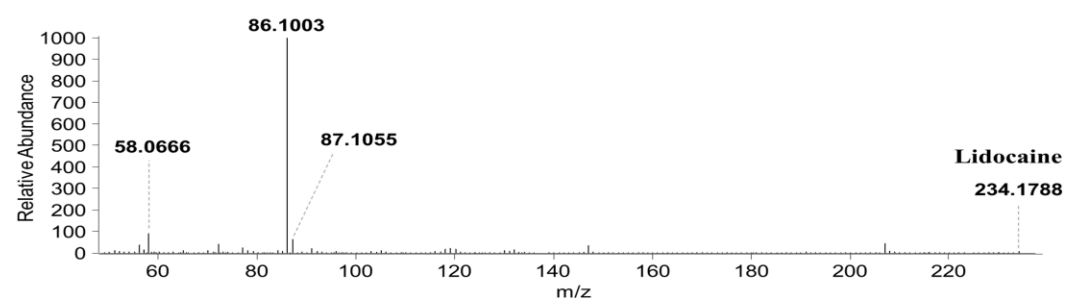
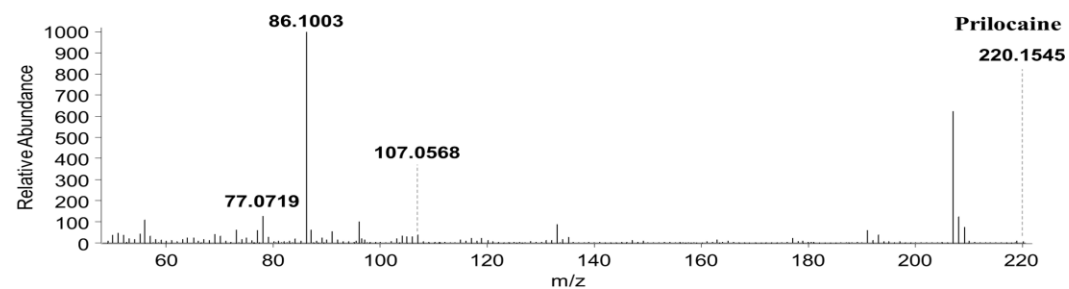
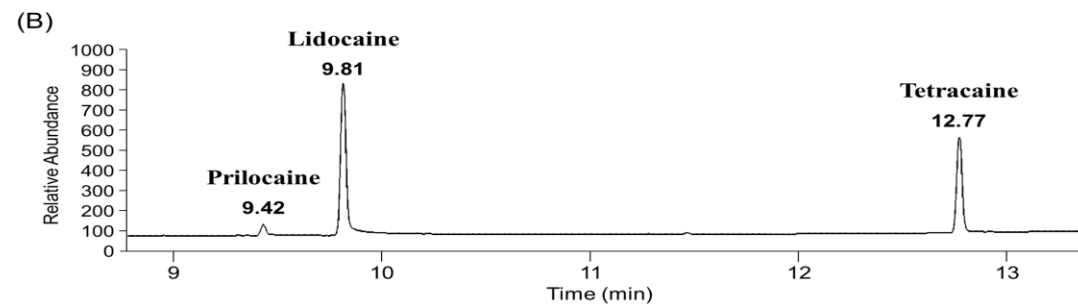
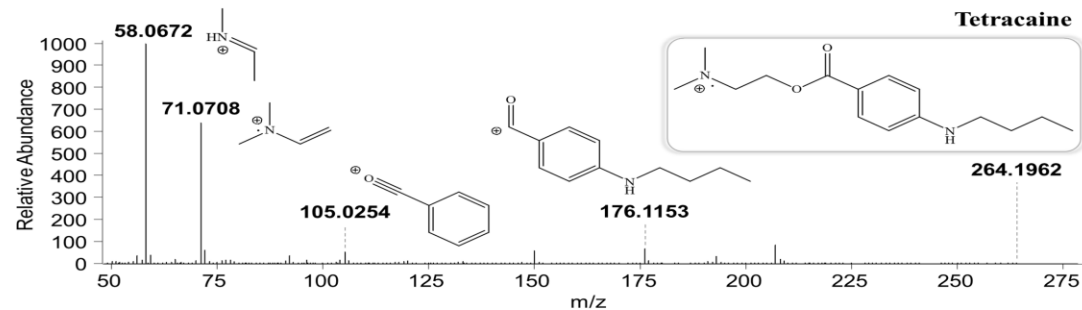
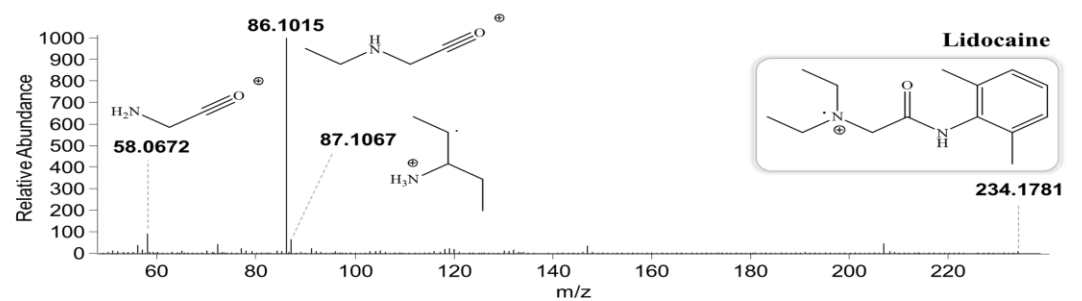
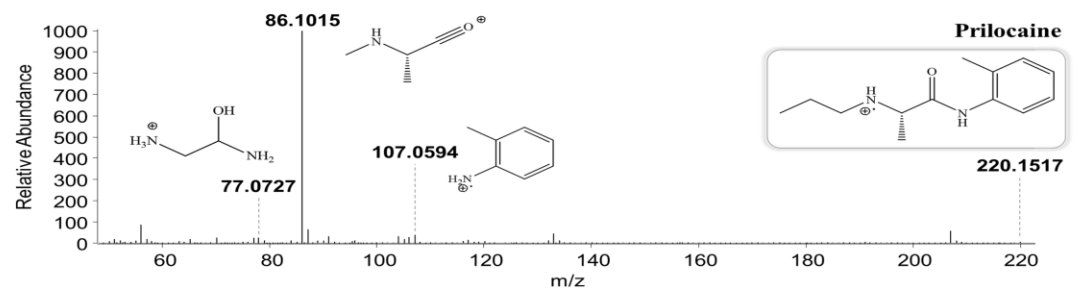
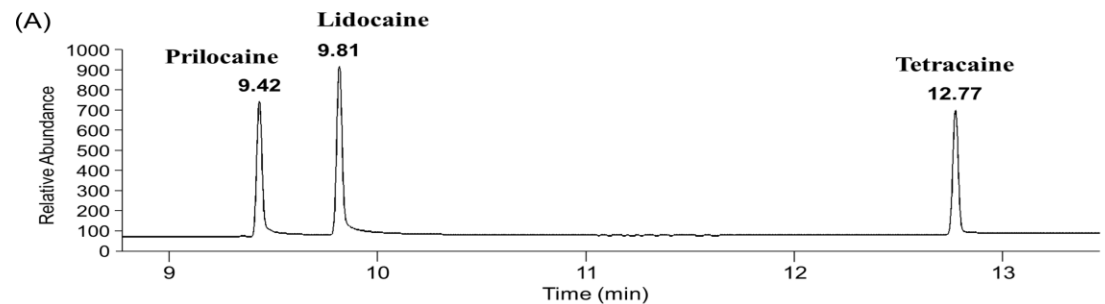
## Pathway E



# Detection of Local Anesthetic Ingredients Including Lidocaine, Tetracaine, and Prilocaine in Illegally Distributed Drugs Through Gas Chromatography–Time-of-Flight Mass Spectrometry and Gas Chromatography–Triple Quadrupole Mass Spectrometry

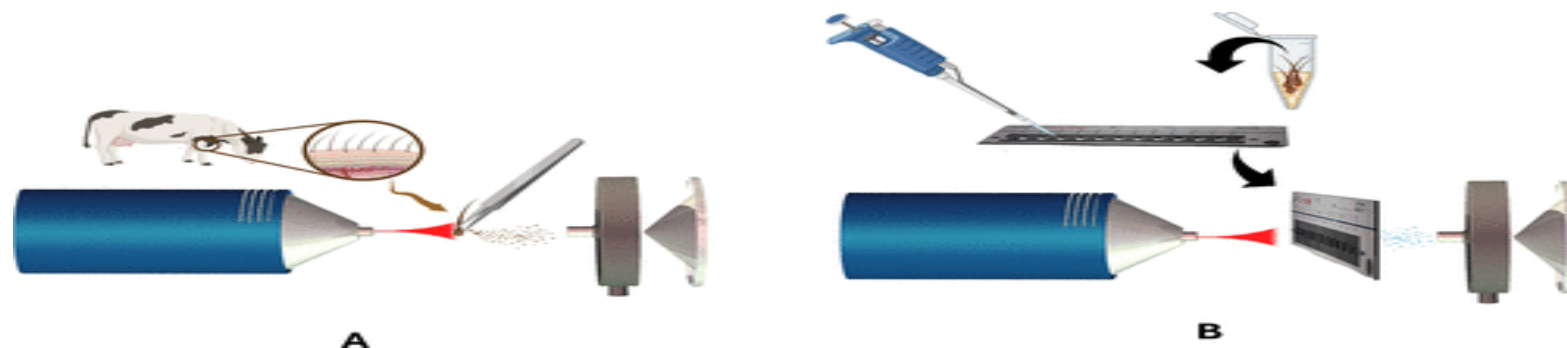


GC–QQQ MS chromatograms and MS spectra of (A) tricaine and benzocaine (165.1) and (B) proparacaine and propoxycaine (294.2) from standard mixture.



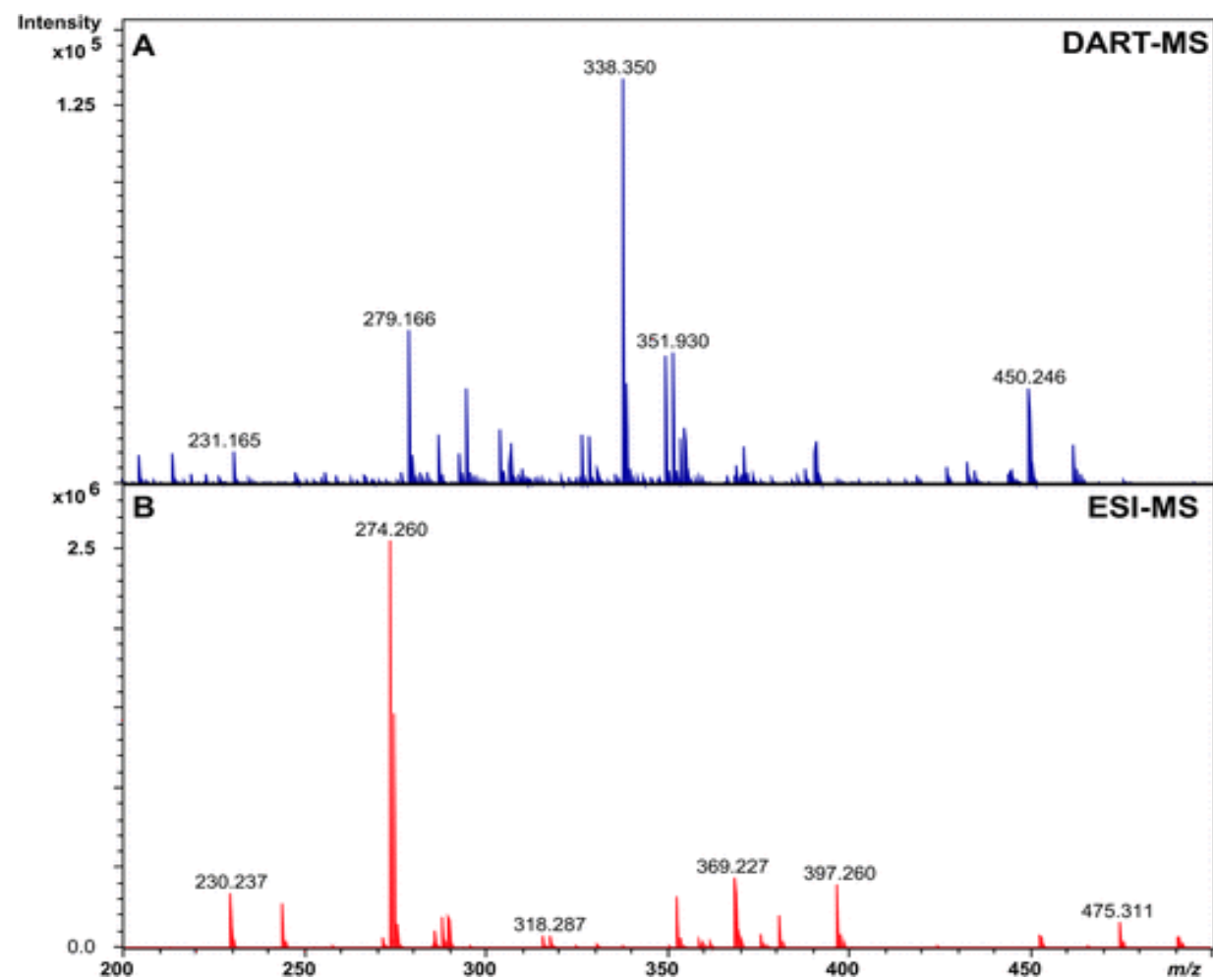
GC-TOF MS chromatograms and full MS spectra of prilocaine, lidocaine, and tetracaine in standard mixture (A) and in the cream-type counterfeit drug (B).

# Assessing Antiparasitic Compounds Persistence in Cattle Hair by Direct Analysis in Real Time Mass Spectrometry DART-MS

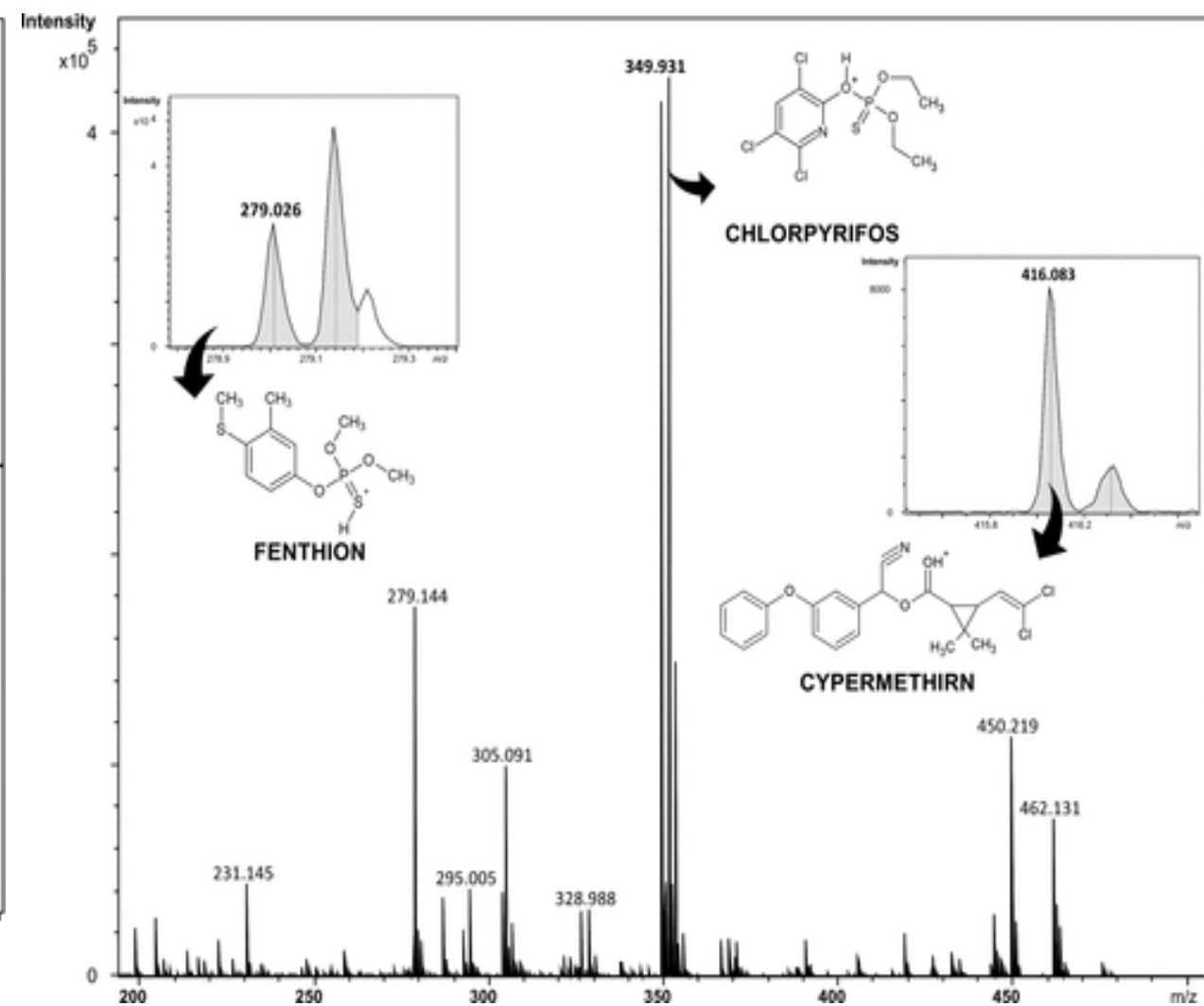


Representation of analysis of cattle hair by DART-MS. (A) *In situ* analysis of cattle hair. (B) Analysis of antiparasitic agents extracted from cattle hair using a QuickStrip card.

Antiparasitic	Molecular Structure	$[M+H]^+$	$m/z$
Fenthion		$C_{10}H_{16}O_3PS_2^+$	279.028
Chlorpyrifos		$C_9H_{12}Cl_3NO_3PS^+$	349.933
Cypermethrin		$C_{22}H_{20}Cl_2NO_3^+$	416.081



Mass spectra obtained from the analysis of cattle hair. (A) Spectrum acquired by DART-MS from the analysis of cattle hair *in situ*. (B) Spectrum acquired by direct infusion using ESI-MS in cattle hair extracts.



Mass spectra obtained for the *in situ* cattle hair analysis obtained by the developed method using DART-MS