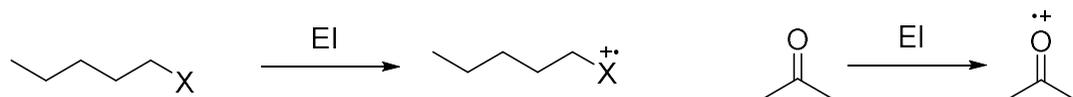


## TIPI DI FRAMMENTAZIONI

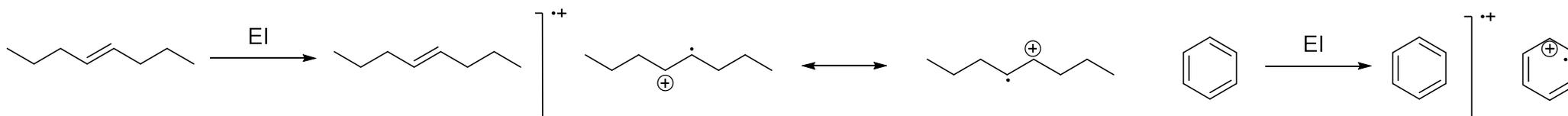
**IMPORTANTE:** è più facile che nella formazione di  $M^{+\bullet}$  venga espulso un elettrone da coppie non condivise (n) rispetto ad elettroni di orbitali  $\pi$  rispetto ad elettroni in orbitali  $\sigma$ .

### Ionizzazione

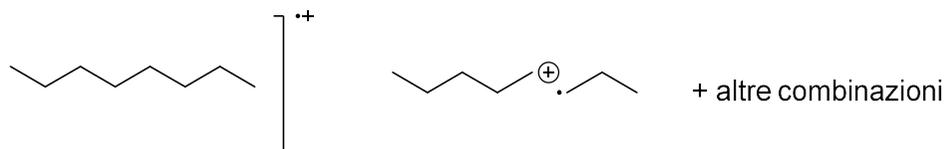
Ionizzazione localizzata su un eteroatomo



La ionizzazione localizzata su un legame  $\pi$



La ionizzazione localizzata su un legame singolo comporta la sua scissione (tipica degli alcani)



## TIPI DI FRAMMENTAZIONI

### **Regola di Stevenson**

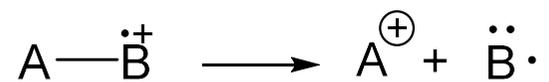
Per scissione di uno ione  $AB^{\bullet+}$  a formare potenzialmente  $A^{\bullet} B^+$  o  $A^+ B^{\bullet}$  si forma la specie cationica che ha l'energia di ionizzazione minore (il catione più facile da formare, cioè il più stabile)

In una frammentazione si stacca il radicale più grande

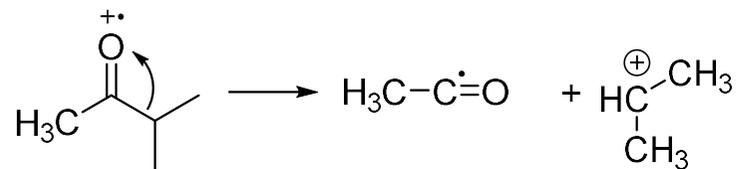
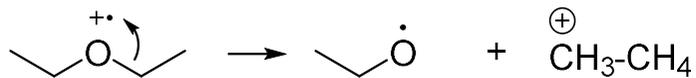
Il frammento risultante è il picco base

## TIPI DI FRAMMENTAZIONI

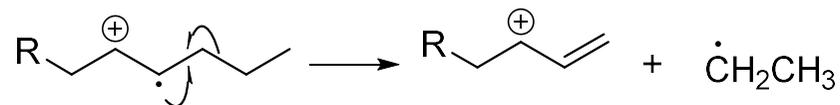
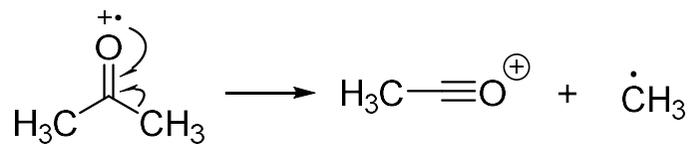
### Inductive cleavage



B = X, O, S, RCO

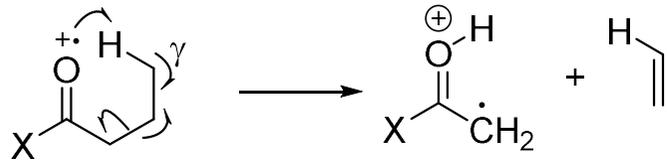


### Scissione $\alpha$

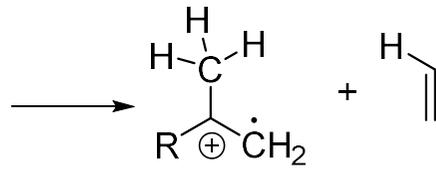
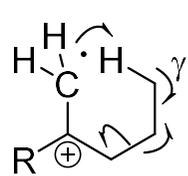
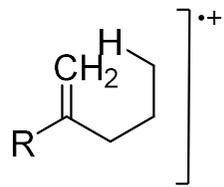


# TIPI DI FRAMMENTAZIONI

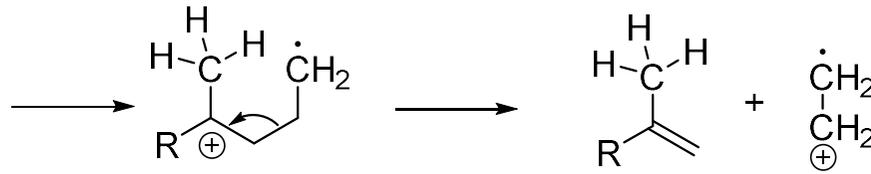
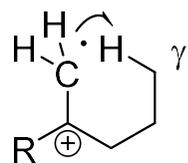
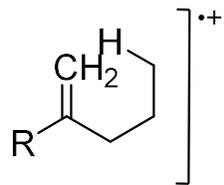
## Trasposizioni



X = R, OR



McLafferty



McLafferty

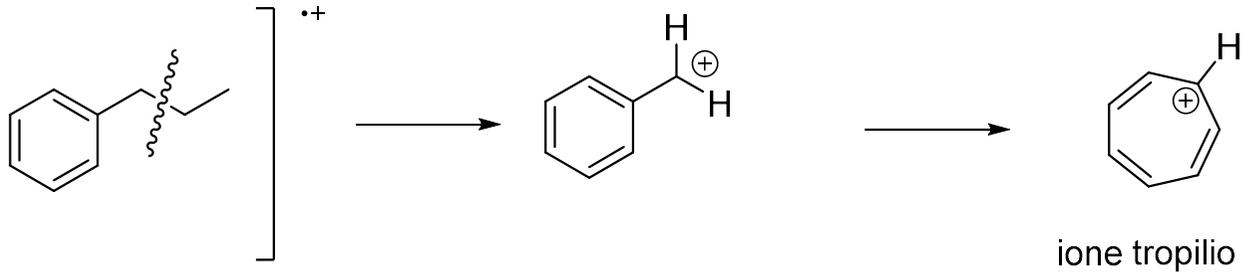
McLafferty

Alcheni,  
composti carbonilici, immine

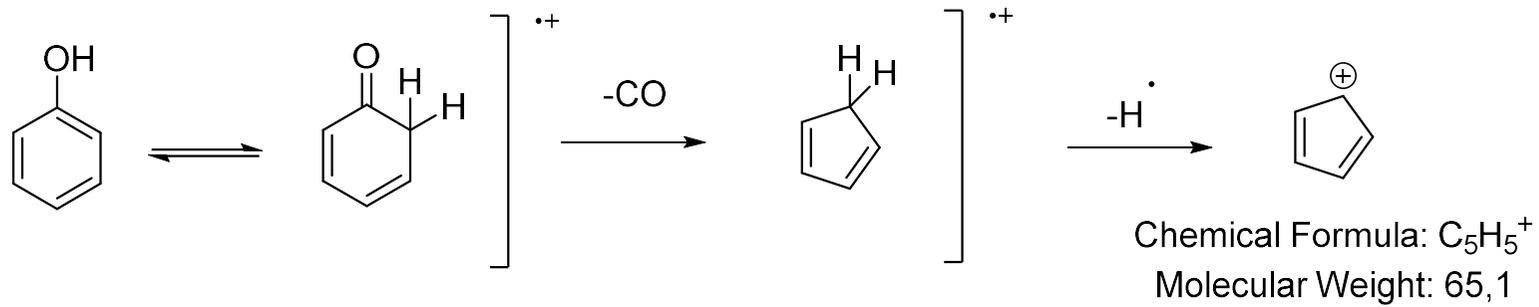
Deve esserci almeno un  
atomo di idrogeno in posizione  $\gamma$

## TIPI DI FRAMMENTAZIONI

### Trasposizioni



### Eliminazione di molecole neutre

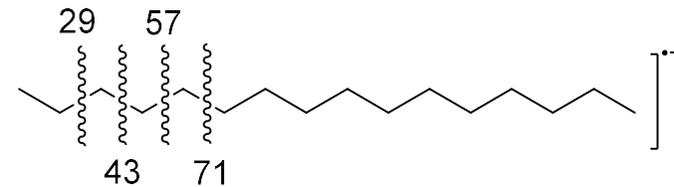
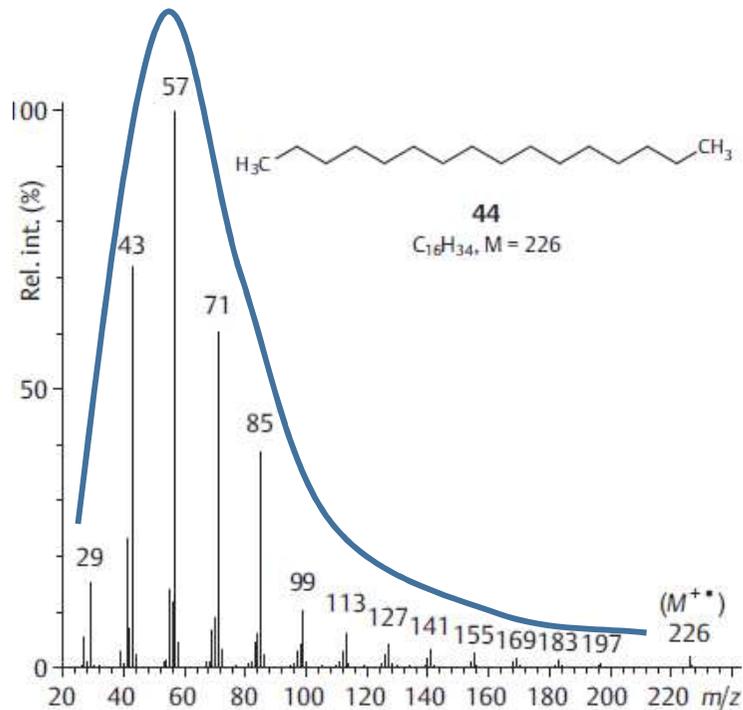


# IDROCARBURI

## ALCANI LINEARI

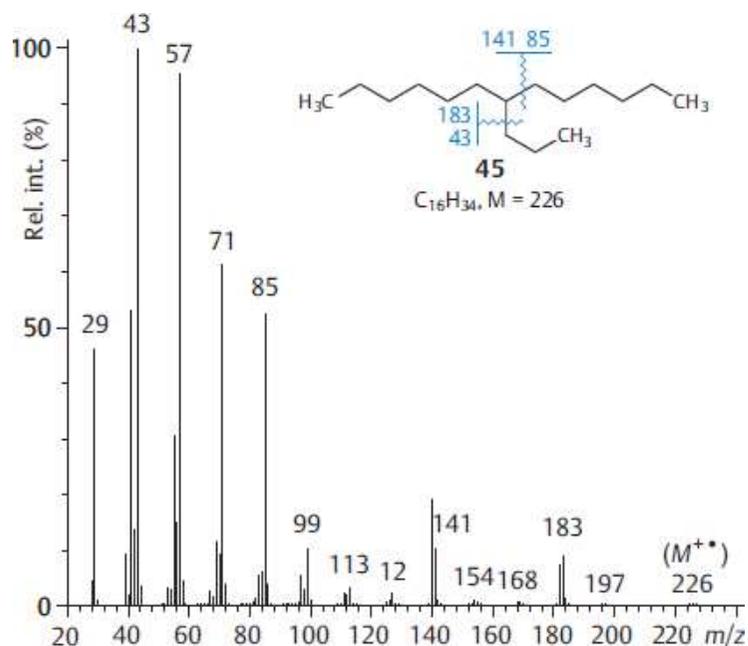
Lo ione  $M^{+\bullet}$  è sempre presente (anche se di bassa intensità) lo spettro è caratterizzato da gruppi distanziati di 14 Da ( $CH_2$ ) gli ioni sono quindi del tipo  $CH_3-(CH_2)_n^+$  cioè  $C_nH_{2n+1}^+$  ( $m/z = 29, 43, 57, 71, 85, \text{etc.}$ ). Il profilo delle intensità presenta un massimo per cationi con 3-4 atomi di carbonio,  $C_4H_9^+$  ( $m/z = 57$ ) è spesso il picco base.

L'intensità dei picchi diminuisce asintoticamente a  $m/z$  elevati. La scissione dello ione  $M^{+\bullet}$  è stocastica (casuale)

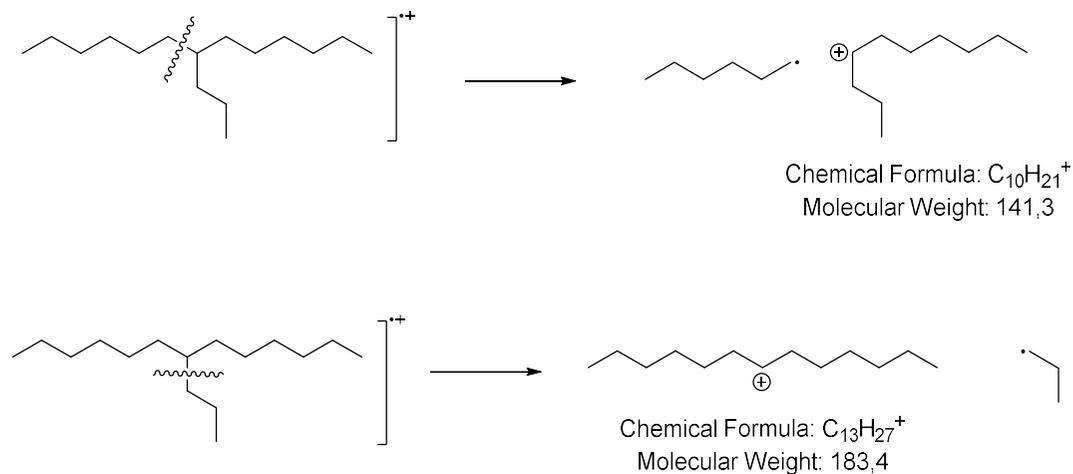


## ALCANI RAMIFICATI

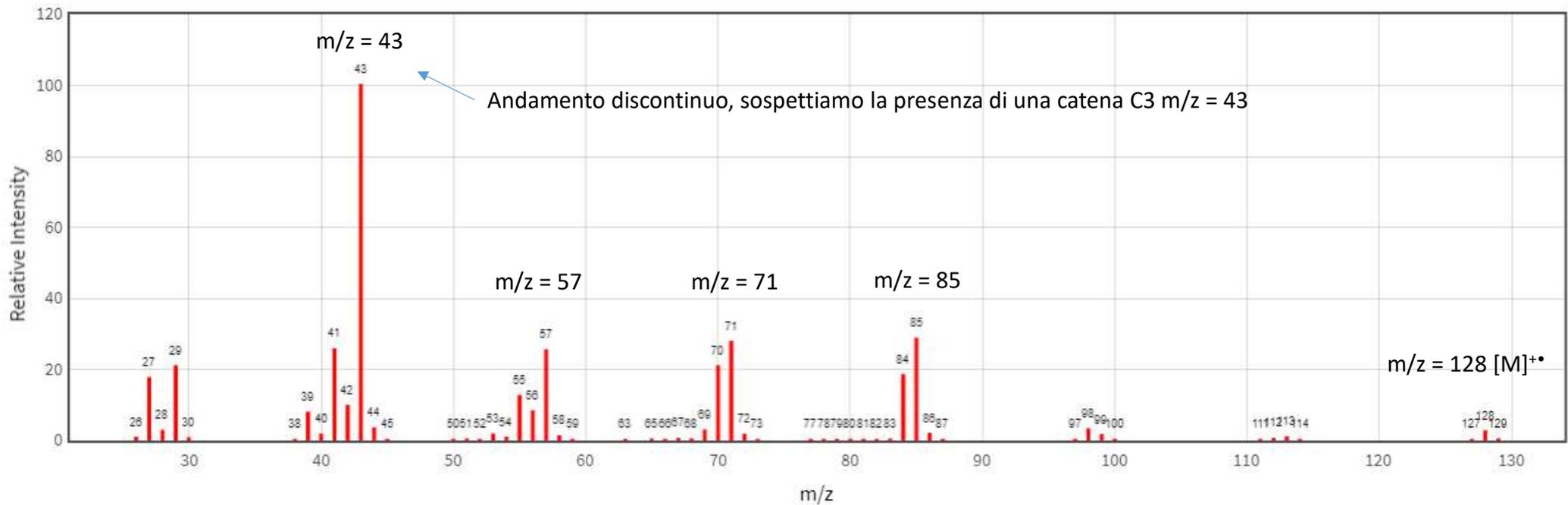
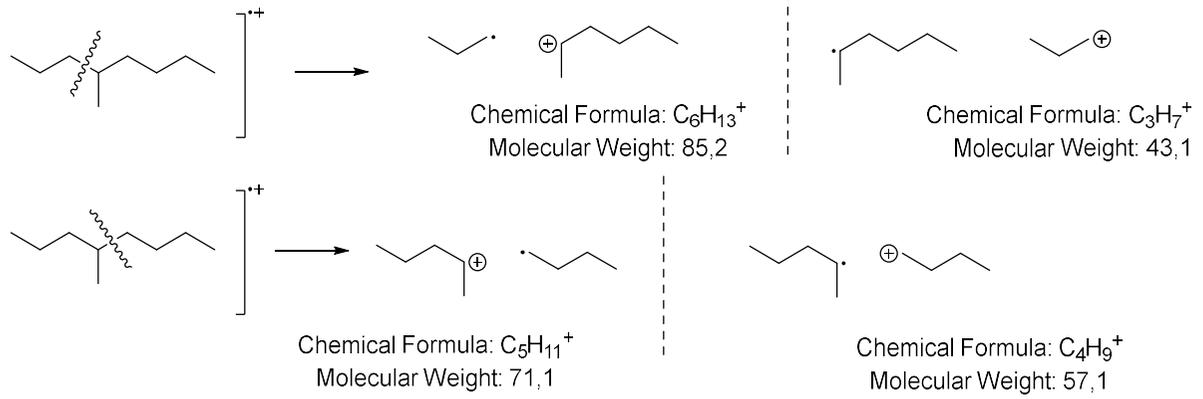
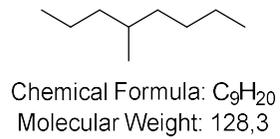
Se l'alcano è ramificato oltre alla serie  $C_nH_{2n+1}^+$  nello spettro MS si osservano ioni dovuti alla perdita della catena in  $\alpha$  alla ramificazione. Questo dà uno ione con carica positiva su un carbonio secondario (catione stabile). Nello spettro di massa compaiono i picchi dovuti ai carbocationi stabili che posso derivare dall'analita.



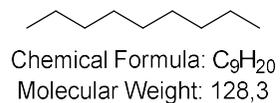
### Frammentazione con perdita della catena in $\alpha$ alla ramificazione



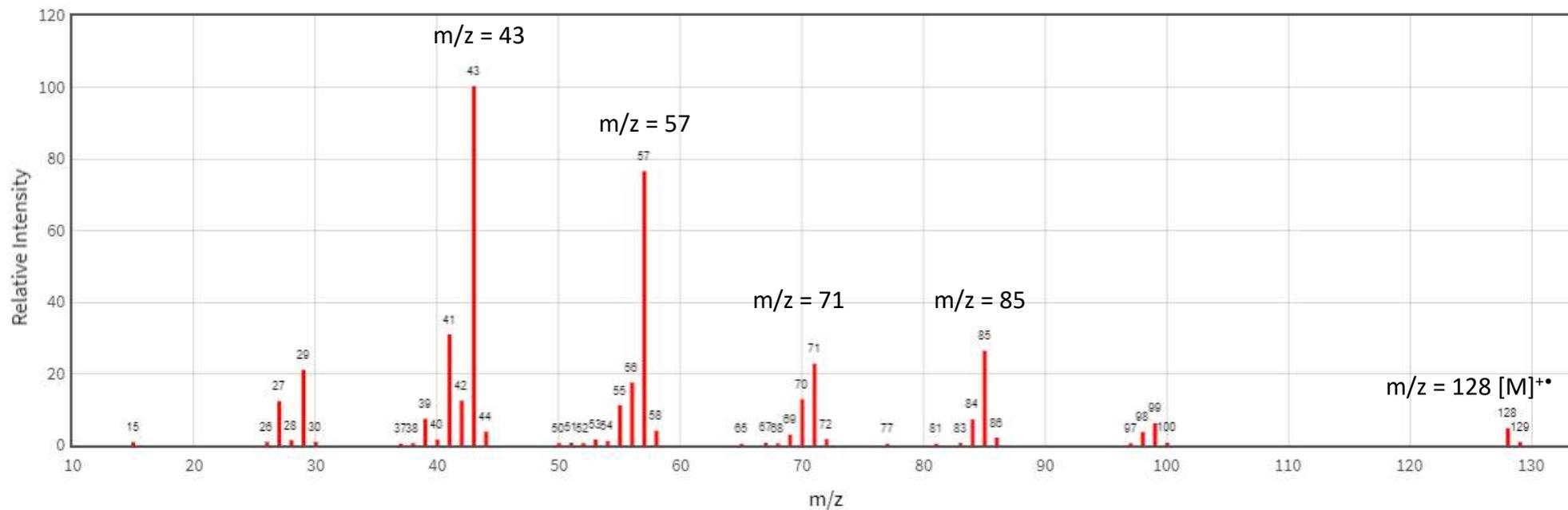
# ALCANI RAMIFICATI ESEMPIO DEL 4-METILOTTANO VS NONANO



## ALCANI RAMIFICATI ESEMPIO DEL 4-METILOTTANO VS NONANO



Le intensità dei picchi dovuti alla serie  $C_nH_{2n+1}^+$  ( $m/z = 29, 43, 57, 71, 85, \text{etc}$ ) è più regolare rispetto al 4-metilottano che isomero del nonano



## ALCHENI

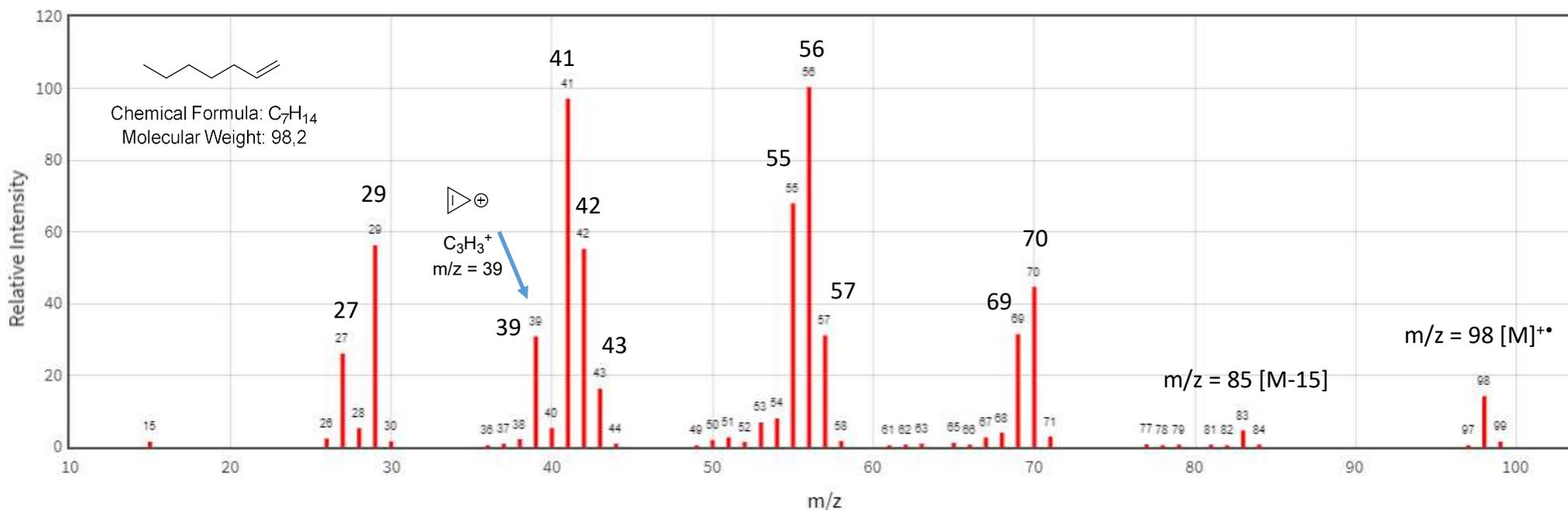
Nello spettro MS degli alcheni lo ione  $M^{+\bullet}$  è in genere visibile ( $m/z = 98$ )

Alcheni terminali perdono catione allilico  $C_3H_5^+$  ( $m/z = 41$ ) si vede nello spettro, il picco è visibile anche per alcheni non terminali.

Subiscono trasposizione di McLafferty

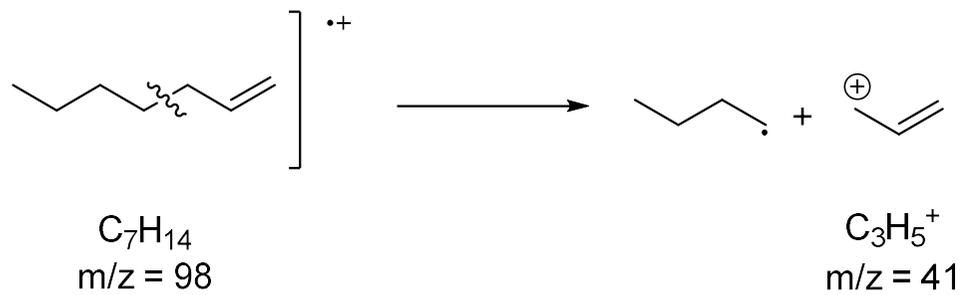
Sono tipici ioni  $C_nH_{2n}^+$  e  $C_nH_{2n-1}^+$  (ma anche  $C_nH_{2n+1}^+$  poco intensi) cioè serie di picchi distanziati di 14  $m/z$

Serie  $C_nH_{2n}^+$  : 28, 42, 56, 70, ect    Serie  $C_nH_{2n-1}^+$  : 27, 41, 55, 69, etc    Il doppio legame spesso migra nello ione  $M^{+\bullet}$

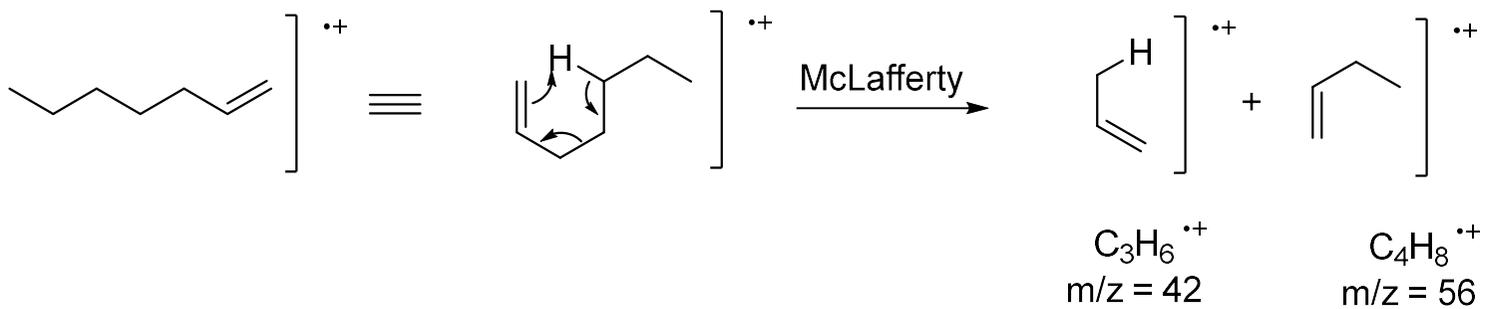


# ALCHENI

## Scissione allilica



## Trasposizione di McLafferty



## ALCHENI

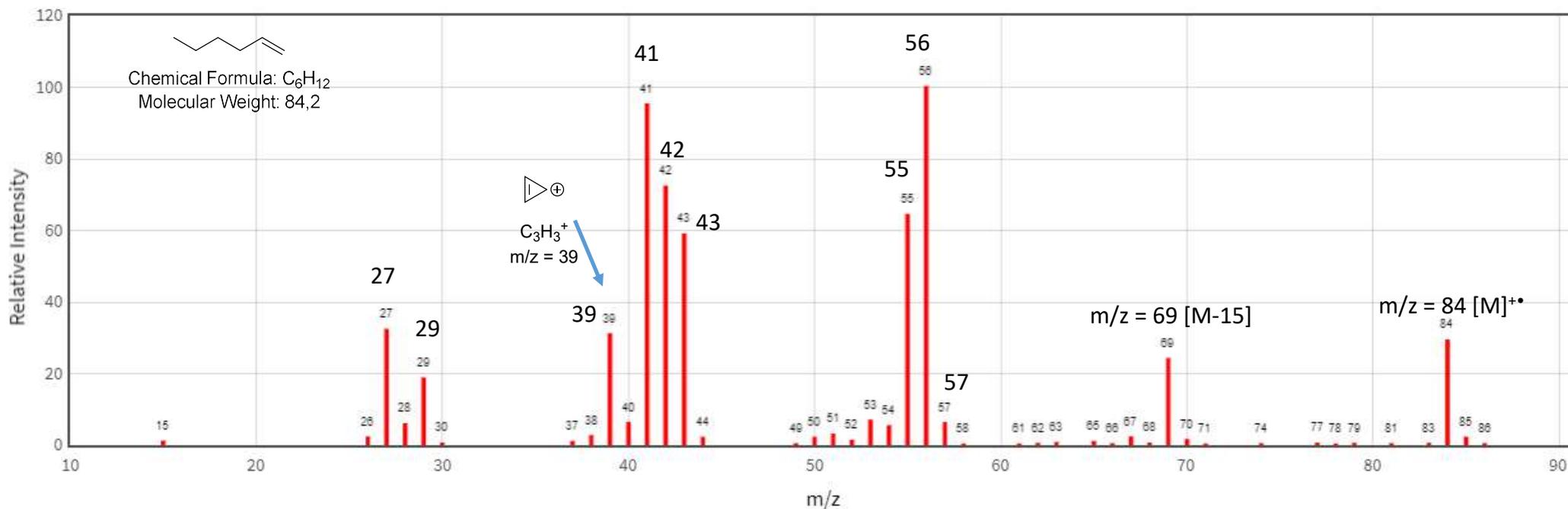
Nello spettro MS degli alcheni lo ione  $M^{\bullet+}$  è in genere visibile ( $m/z = 84$ )

Alcheni terminali perdono catione allilico  $C_3H_5^+$  ( $m/z = 41$ ) si vede nello spettro.

Sono tipici ioni  $C_nH_{2n}^+$  e  $C_nH_{2n-1}^+$  (ma anche  $C_nH_{2n+1}^+$  poco intensi) cioè serie di picchi distanziati di 14  $m/z$

Serie  $C_nH_{2n}^+$  : 28, 42, 56, 70, etc    Serie  $C_nH_{2n-1}^+$  : 27, 41, 55, 69, etc

Alcheni a catena corta possono perdere  $Me\bullet$  per dare cationi ciclici



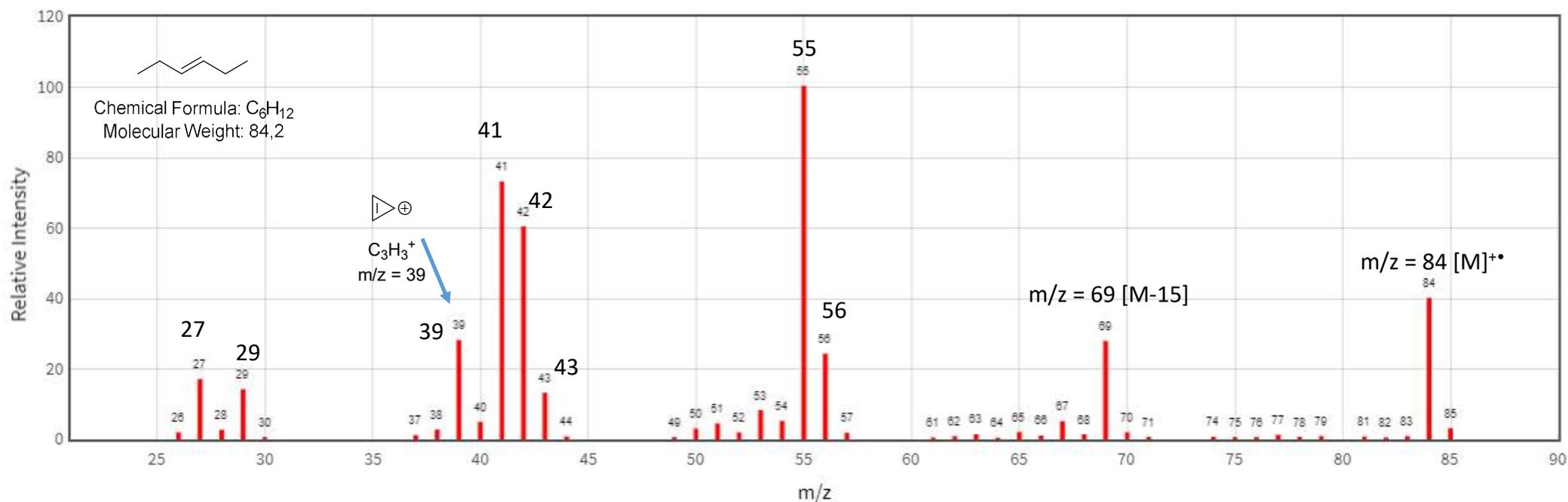
## ALCHENI

Nello spettro MS degli alcheni lo ione  $M^{+\bullet}$  è in genere visibile ( $m/z = 84$ )

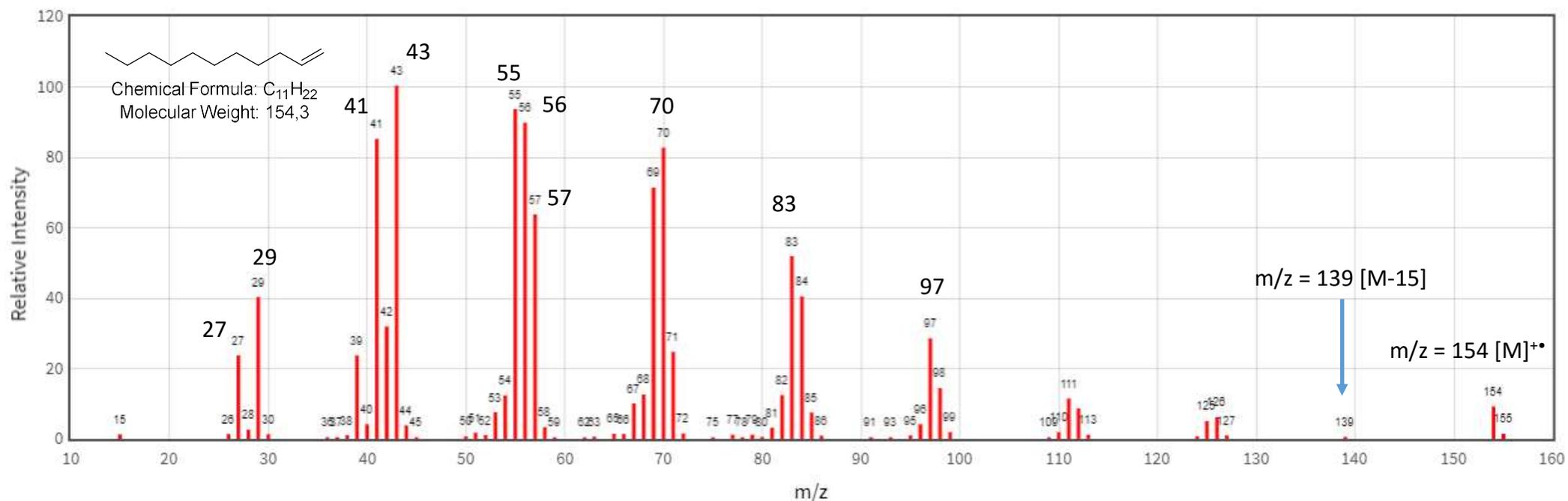
Alcheni terminali perdono catione allilico  $C_3H_5^+$  ( $m/z = 41$ ) si vede nello spettro.

Sono tipici ioni  $C_nH_{2n}^+$  e  $C_nH_{2n-1}^+$  (ma anche  $C_nH_{2n+1}^+$  poco intensi) cioè serie di picchi distanziati di 14  $m/z$

Serie  $C_nH_{2n}^+$  : 28, 42, 56, 70, etc    Serie  $C_nH_{2n-1}^+$  : 27, 41, 55, 69, etc



# ALCHENI



$M^{+\bullet}$  m/z = 154

Sono tipici ioni  $C_nH_{2n}^+$  e  $C_nH_{2n-1}^+$  serie di picchi distanziati di 14 m/z

Serie  $C_nH_{2n}^+$  : 28, 42, 56, 70, 84, 98

Serie  $C_nH_{2n-1}^+$  : 27, 41, 55, 69, 83, 97, 111

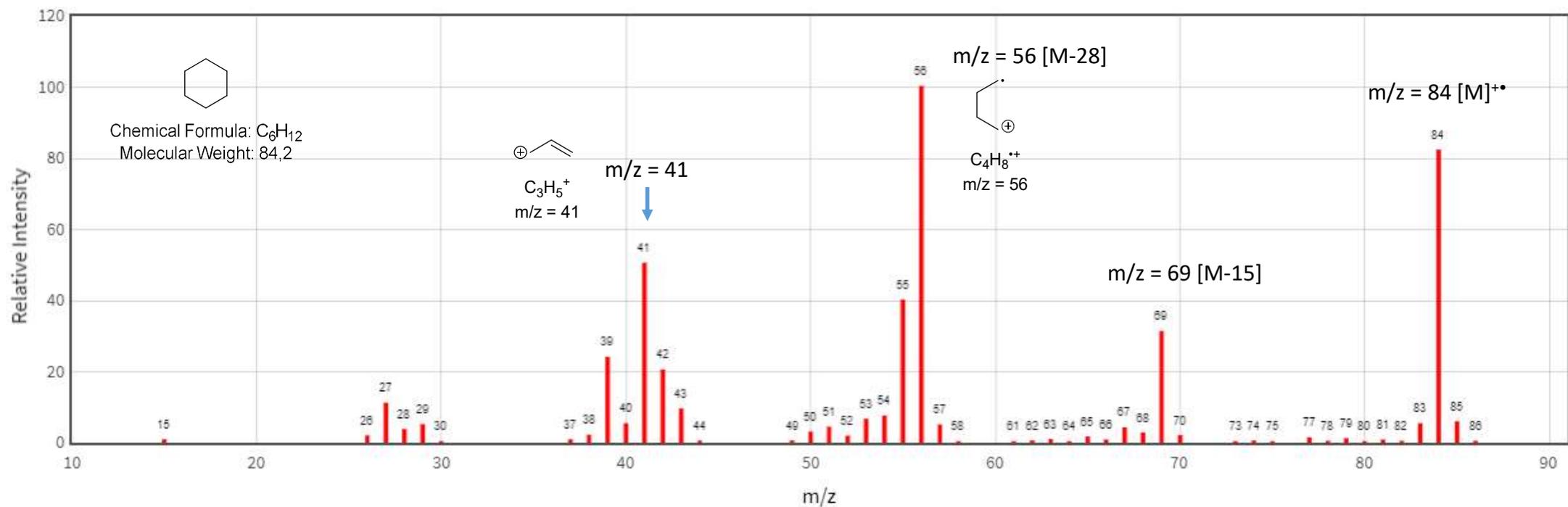
Serie  $C_nH_{2n+1}^+$  : 29, 43, 57, 71, 86

## CICLOALCANI

Lo ione molecolare è in genere visibile.

La frammentazione principale è la perdita di  $C_2H_4$  dallo ione molecolare ed eventuali altre successive perdite di  $C_2H_4$ .

Si osserva la perdita di  $Me\bullet$  [M-15]



# CICLOALCANI



Chemical Formula:  $C_5H_{10}$   
Molecular Weight: 70,1

$m/z = 42$  [M-28]

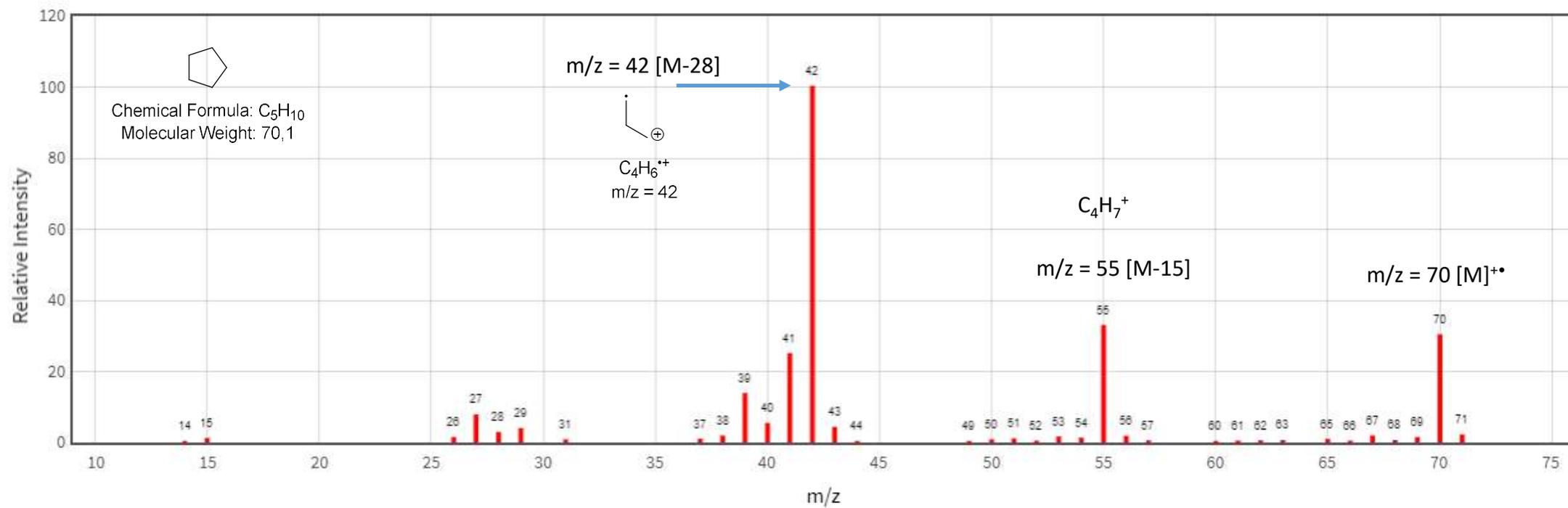


$C_4H_6^{+\bullet}$   
 $m/z = 42$

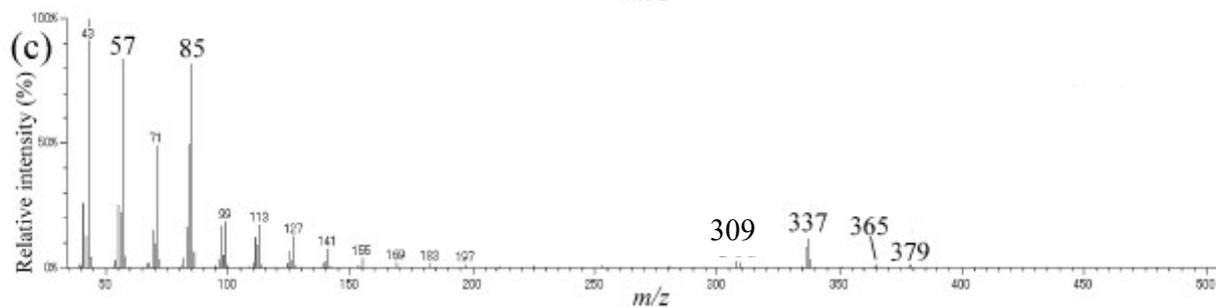
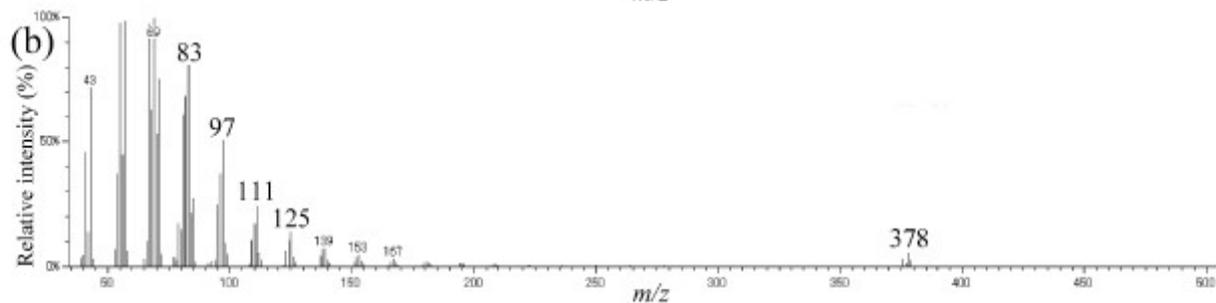
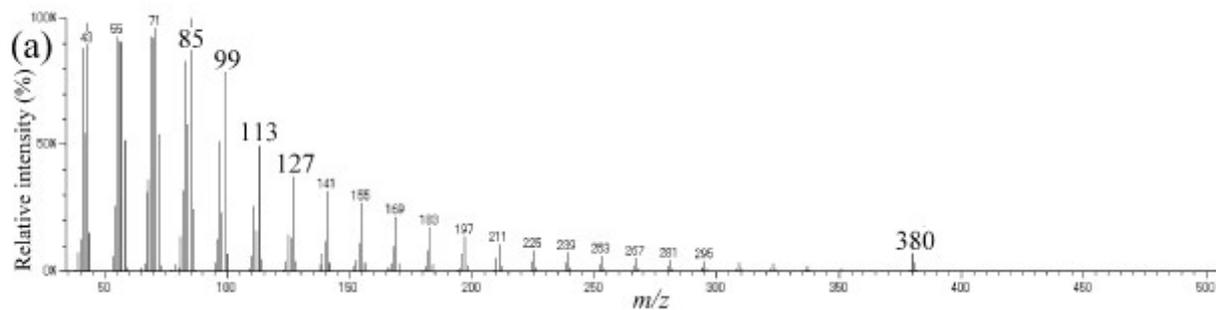
$C_4H_7^+$

$m/z = 55$  [M-15]

$m/z = 70$  [M]<sup>++</sup>



## ESERCIZIO



Gli spettri di massa (a), (b), (c) sono relativi a:

- un composto con formula bruta  $C_{27}H_{56}$
- un composto con formula bruta  $C_{27}H_{54}$
- un composto con formula bruta  $C_{28}H_{58}$

Assegnare correttamente le corrispondenze, e proporre una struttura per il composto di formula bruta  $C_{28}H_{58}$

## IDROCARBURI AROMATICI (ALCHILBENZENI)

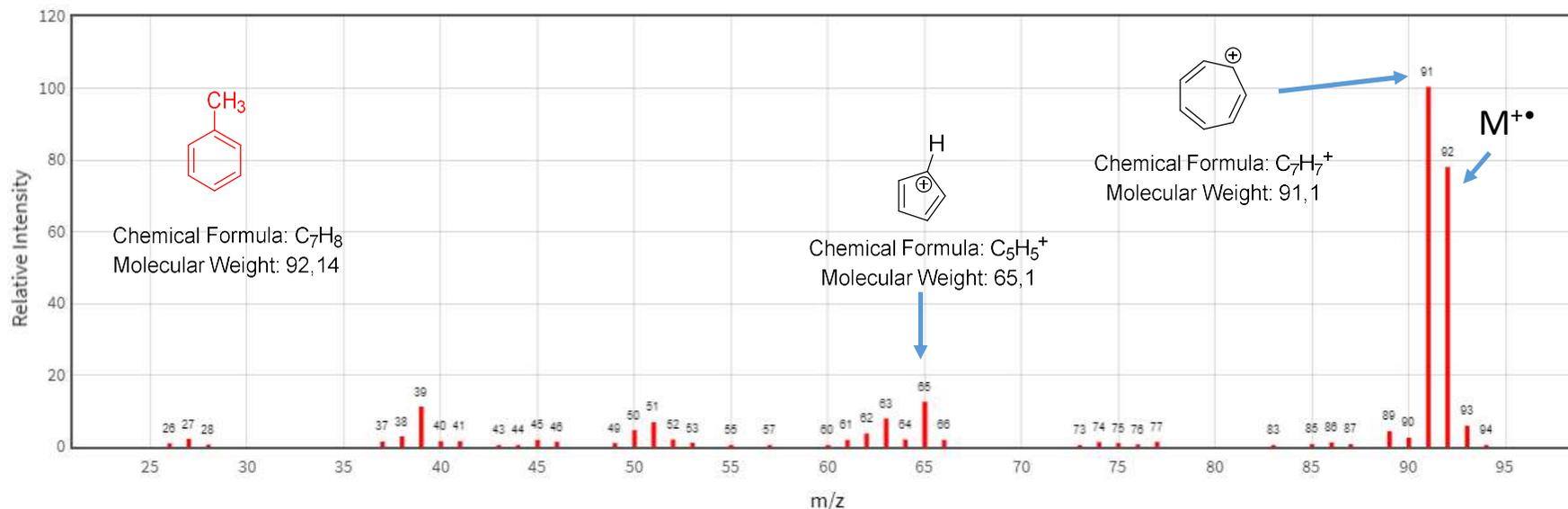
Nello spettro MS degli idrocarburi aromatici lo ione  $M^{+\bullet}$  è in genere ben visibile (gli idrocarburi aromatici sono stabili)

Spesso è presente un picco a  $m/z = M-1$  (perdita di  $H^\bullet$  dallo ione molecolare)

E' in genere presente un picco a  $m/z = 91$  (ione tropilio, aromatico, formato per riarrangiamento)

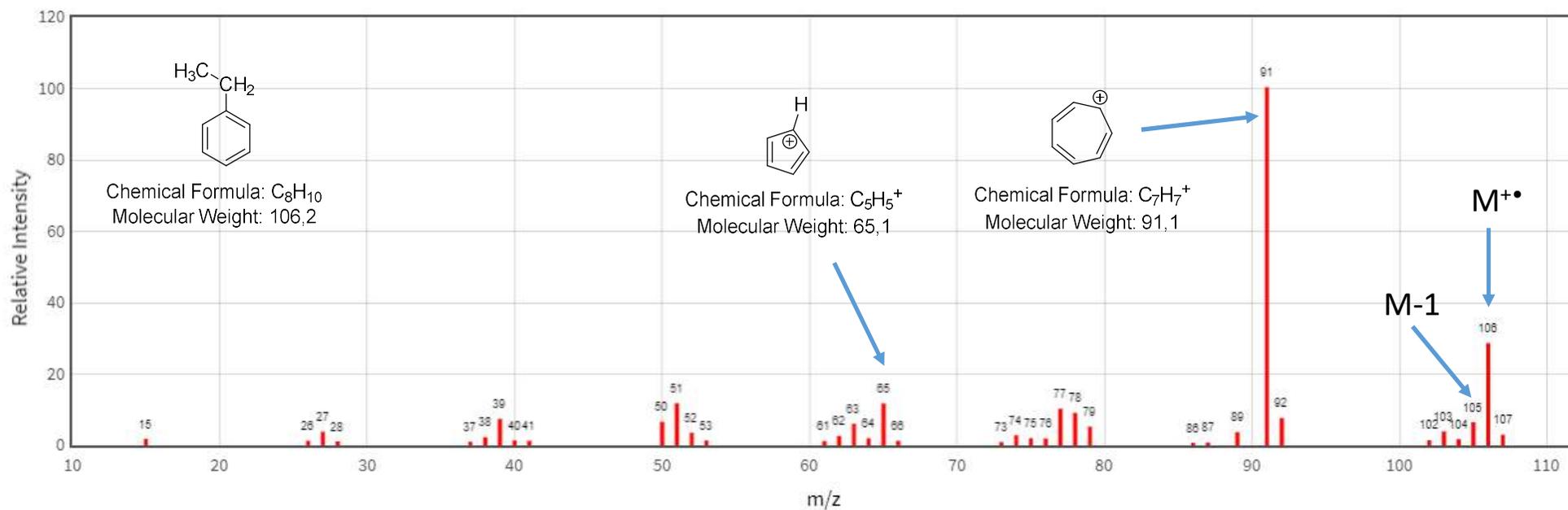
Se la catena alchilica è più lunga di due atomi di carbonio è presente un picco a  $m/z = 92$

Spesso è presente un picco a  $m/z = 65$  formato per eliminazione di acetilene dallo ione tropilio.



# IDROCARBURI AROMATICI (ALCHILBENZENI)

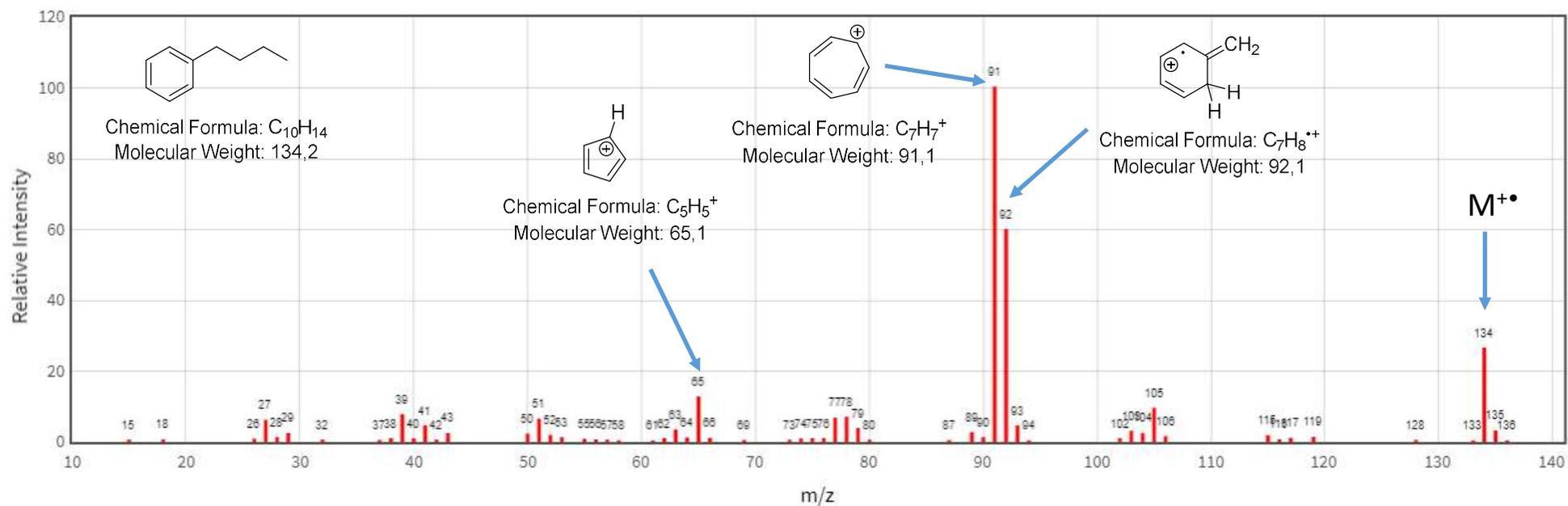
## Etilbenzene



Sono evidenti  $M^+$  ( $m/z = 92$ ); lo ione tropilio ( $m/z = 91$ ) lo ione  $C_5H_5^+$  ( $m/z = 65$ )

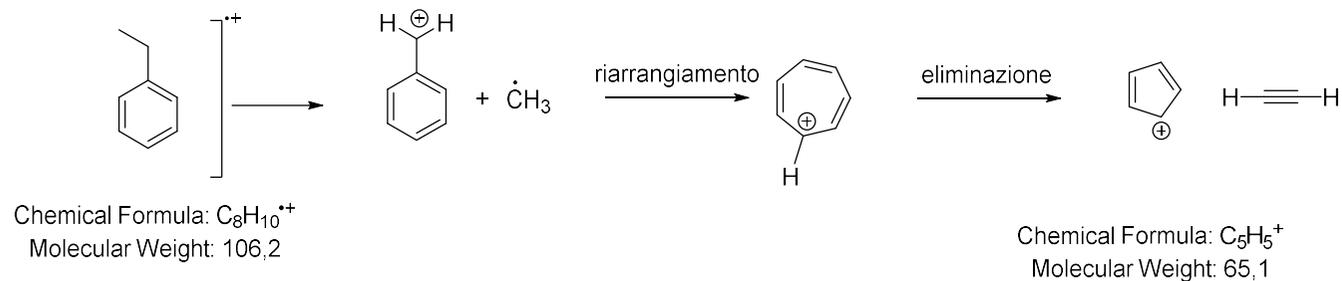
# IDROCARBURI AROMATICI (ALCHILBENZENI)

## Butilbenzene

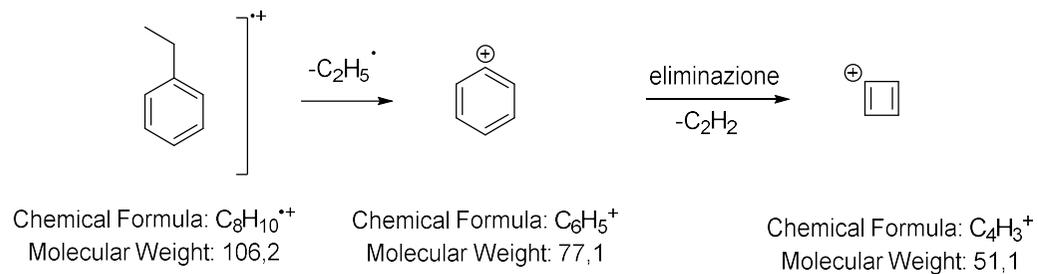


Sono evidenti  $M^{+\bullet}$  ( $m/z = 134$ ); lo ione tropilio ( $m/z = 91$ ) lo ione  $C_5H_5^+$  ( $m/z = 65$ ) ma anche lo ione a  $m/z = 92$

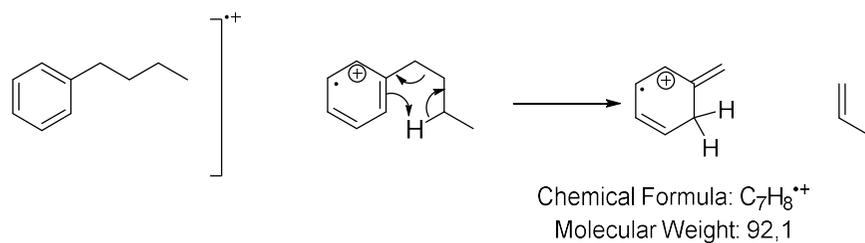
# IDROCARBURI AROMATICI (ALCHILBENZENI), FRAMMENTAZIONI



Scissione benzilica



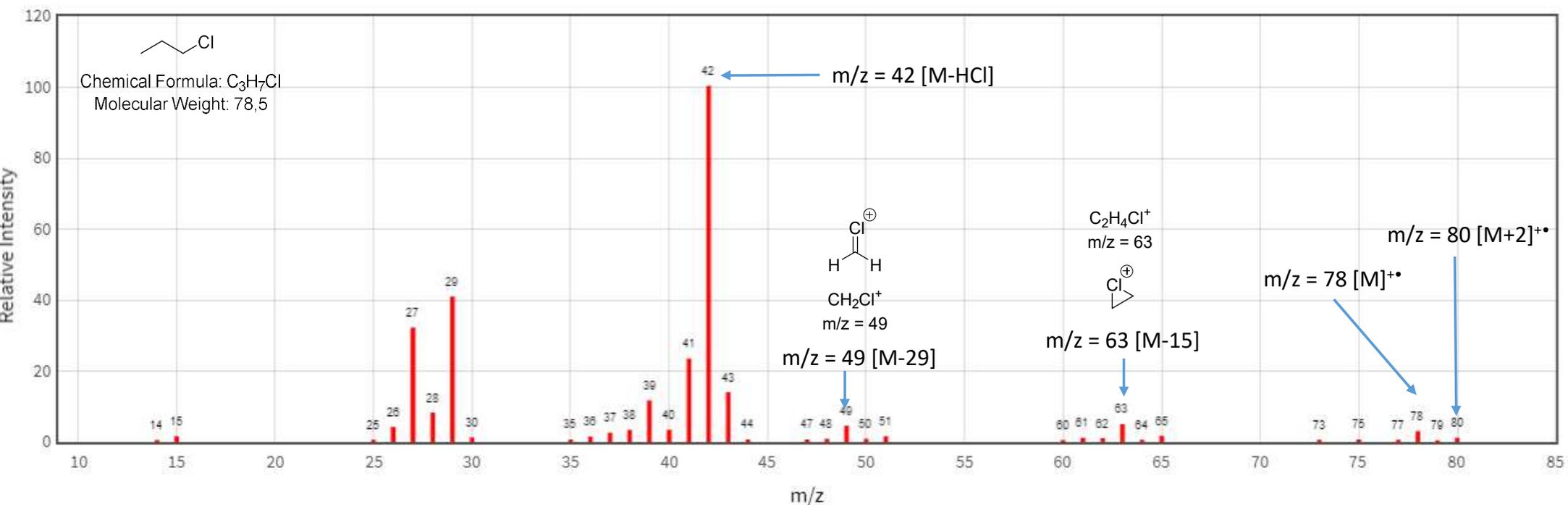
Scissione 'fenilica'



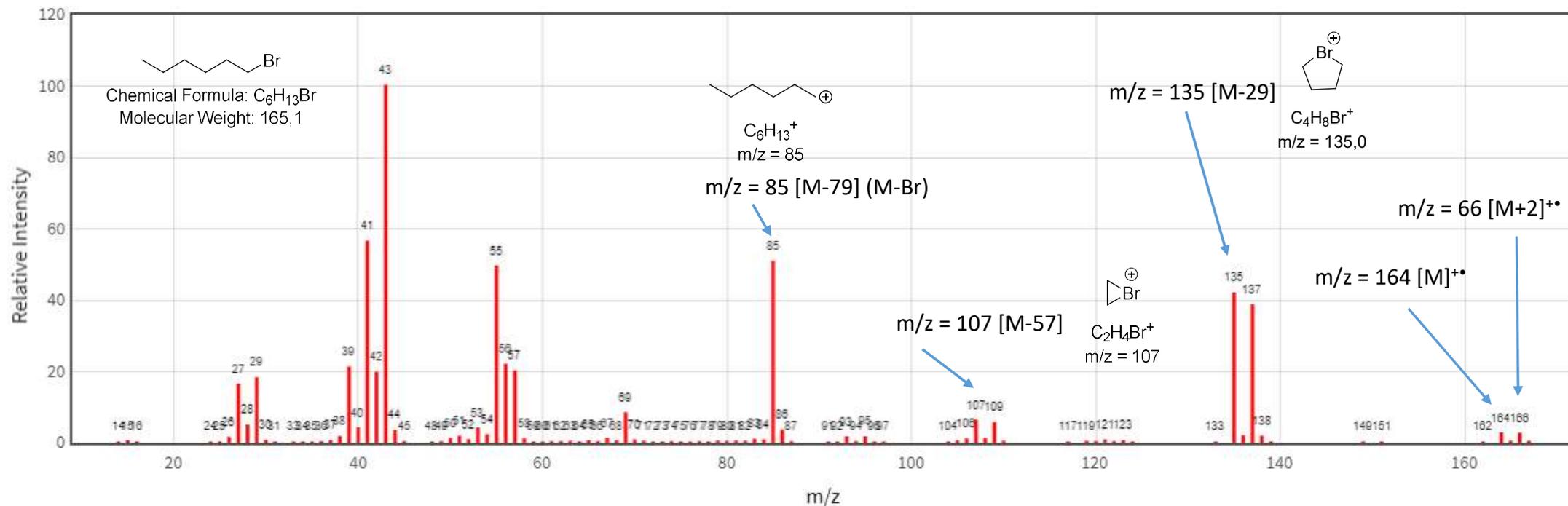
## ALOGENURI ALCHILICI

**Ricordare:** il pattern isotopico dà informazioni sulla composizione.

- lo ione molecolare è osservabile, spesso di bassa intensità
- Si osserva perdita di alogenuro di idrogeno;
- Si può osservare perdita di X•
- Si osserva scissione  $\alpha$
- Si possono osservare ioni alonio ciclici



# ALOGENURI ALCHILICI



serie  $C_nH_{2n+1}^+$   $m/z = 29, 43, 57, 71, 85, \text{etc}$

Poco informative

serie  $C_nH_{2n}^+$   $m/z = 28, 42, 56, 70, 84, \text{etc}$

serie  $C_nH_{2n-1}^+$   $m/z = 27, 41, 55, 69, 83, \text{etc}$

## ALCOLI

Nello spettro MS degli alcoli lo ione  $M^{+\bullet}$  è in genere poco intenso o assente, può essere presente un picco a  $m/z = M-1$  ( $-H^{\bullet}$ )  
Il picco a  $m/z = M-1$  è più intenso dei  $M^{+\bullet}$  Picchi a  $M-2$  ed  $M-3$  si possono anche osservare

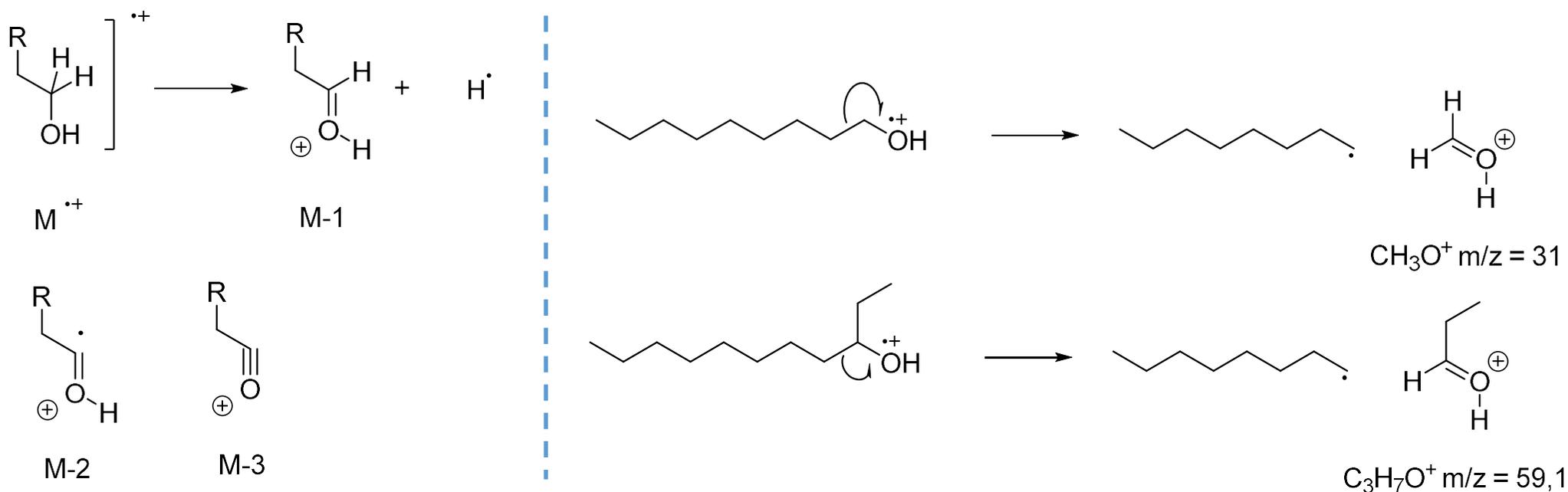
Si osserva un picco ad  $M-18$ , perdita di acqua

Alcoli primari perdono anche  $H_2O$  e  $CH_3$  dando un picco  $M-33$

Per scissione  $\alpha$  gli alcoli primari danno un picco a  $m/z = 31$  (non è comunque diagnostico);

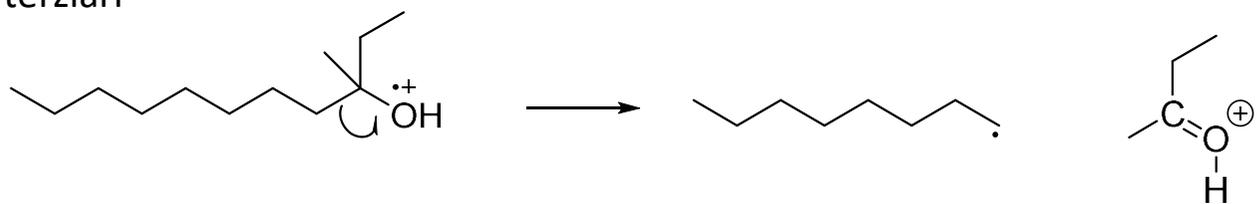
I secondari danno picchi a  $m/z = 45, 59, 73$  etc

I terziari a  $m/z = 59, 73, 81$  etc. **la scissione  $\alpha$  dà origine a picchi intensi negli spettri degli alcoli**



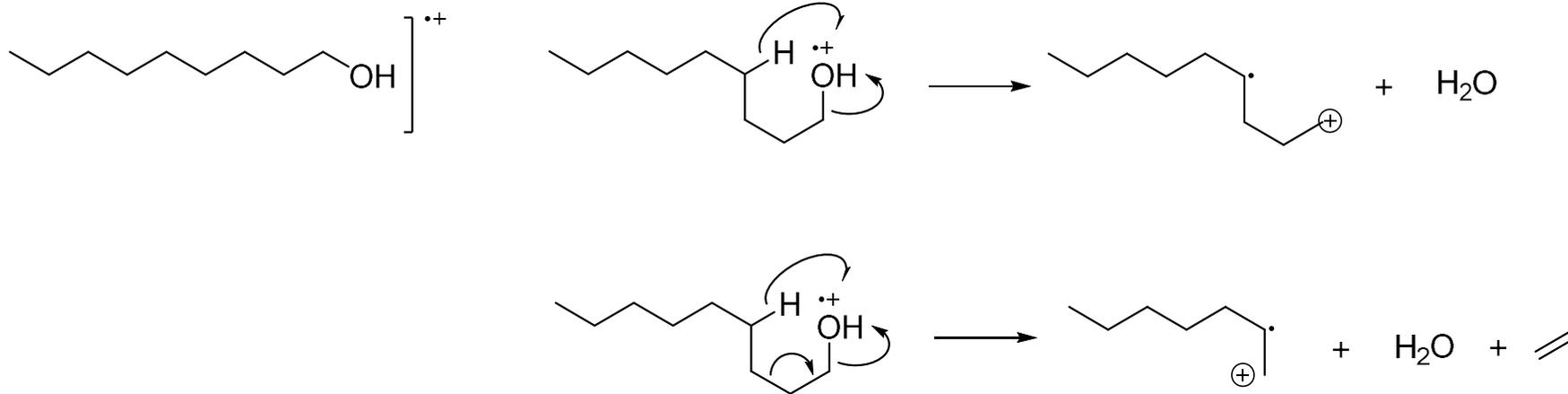
# ALCOLI

terziari

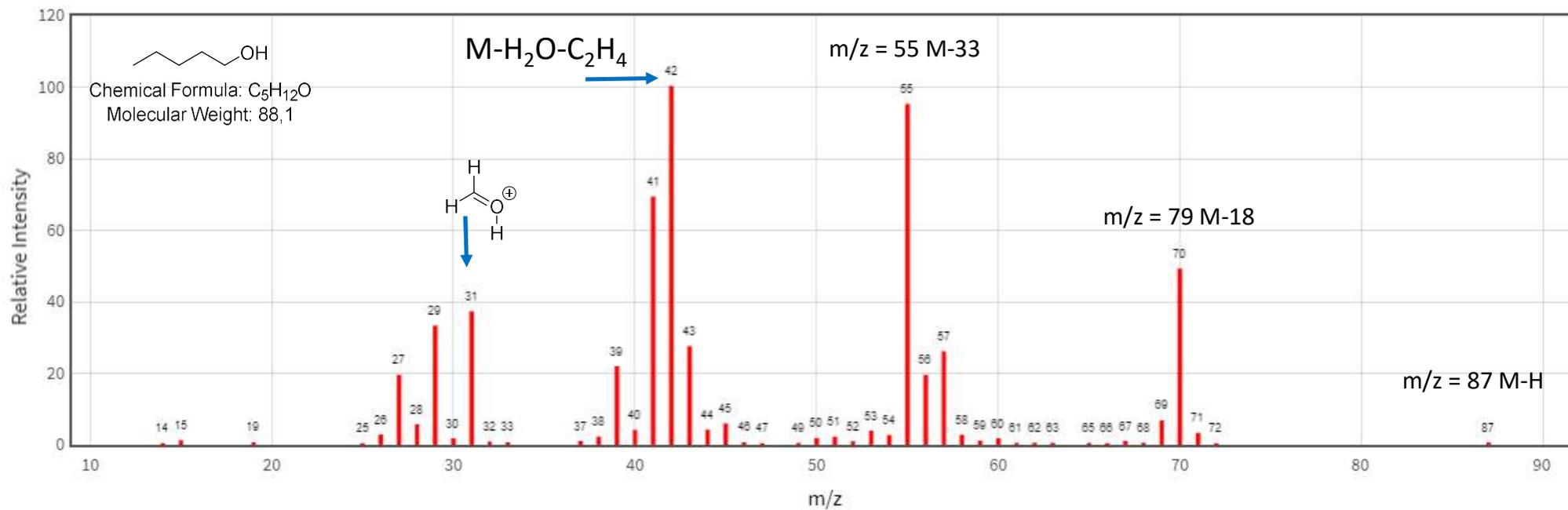


$C_4H_9O^+$  m/z = 73

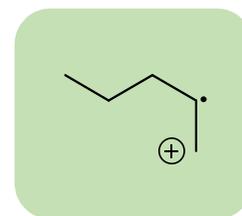
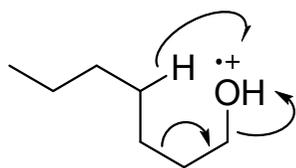
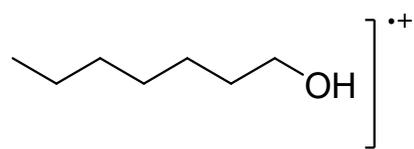
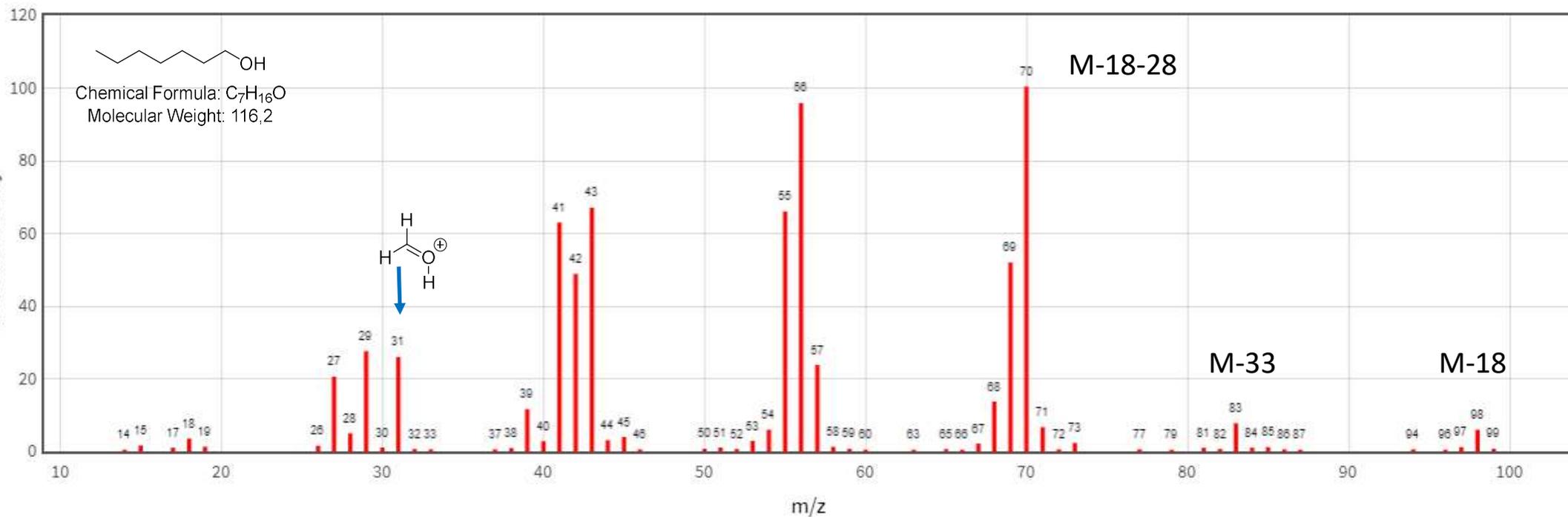
Perdita di acqua



# ALCOLI



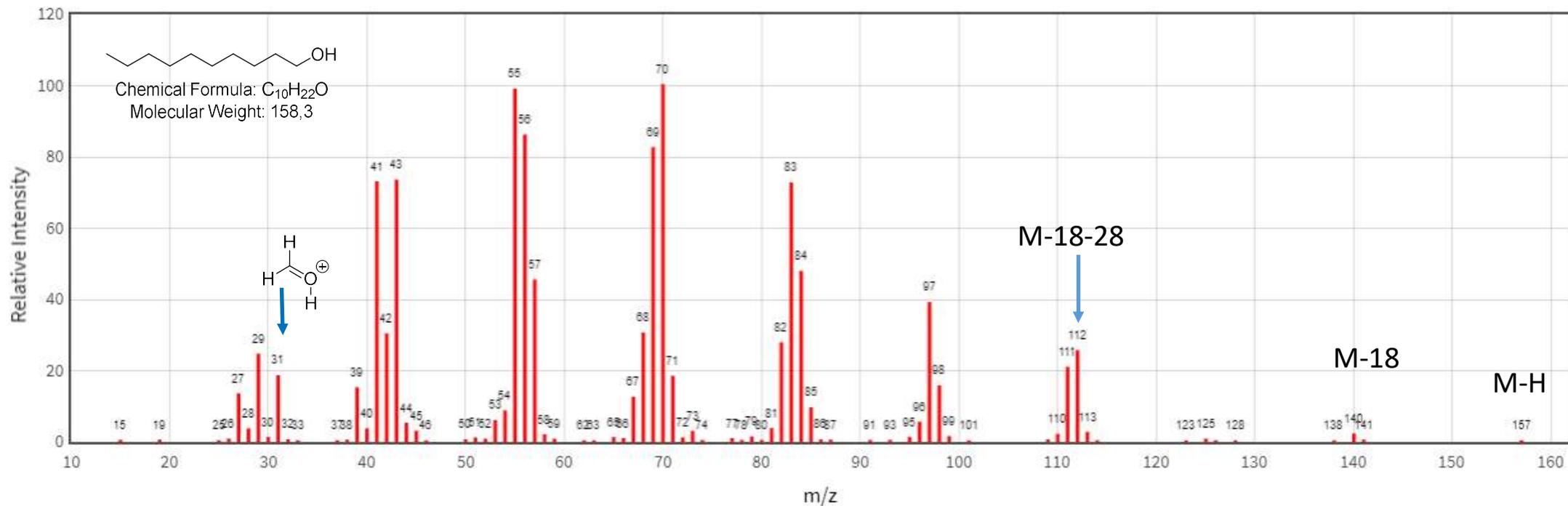
# ALCOLI



Serie  $C_nH_{2n}^+$  : 28, 42, 56, 70, etc

Serie  $C_nH_{2n-1}^+$  : 27, 41, 55, 69, etc

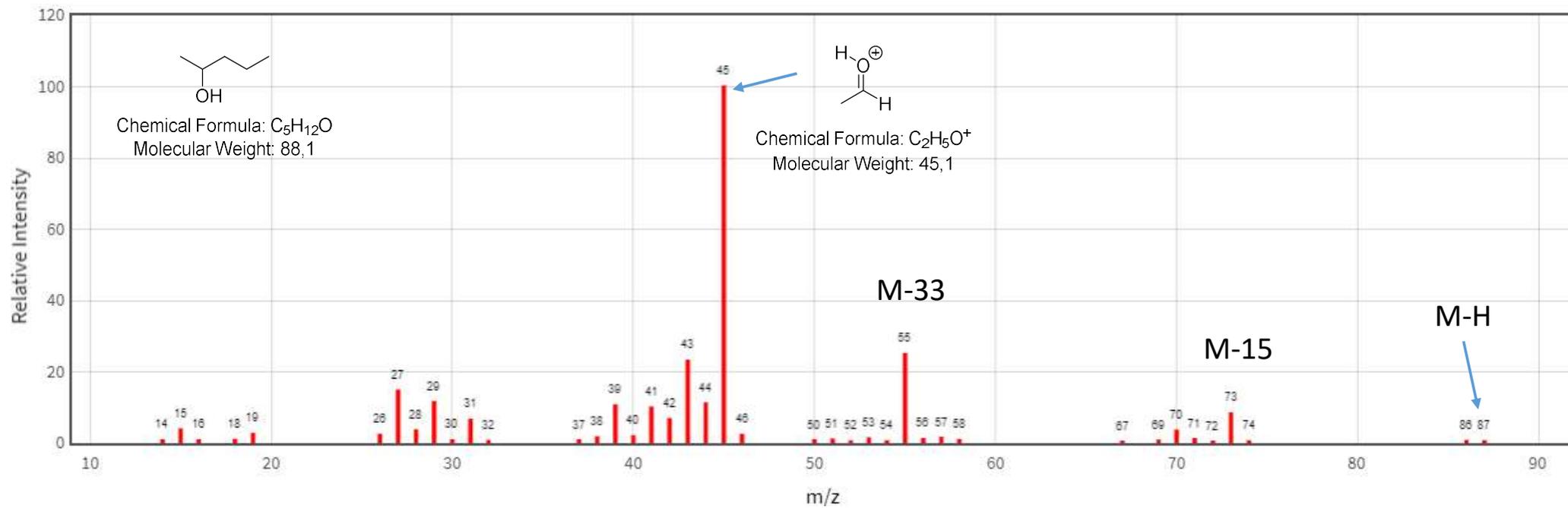
# ALCOLI



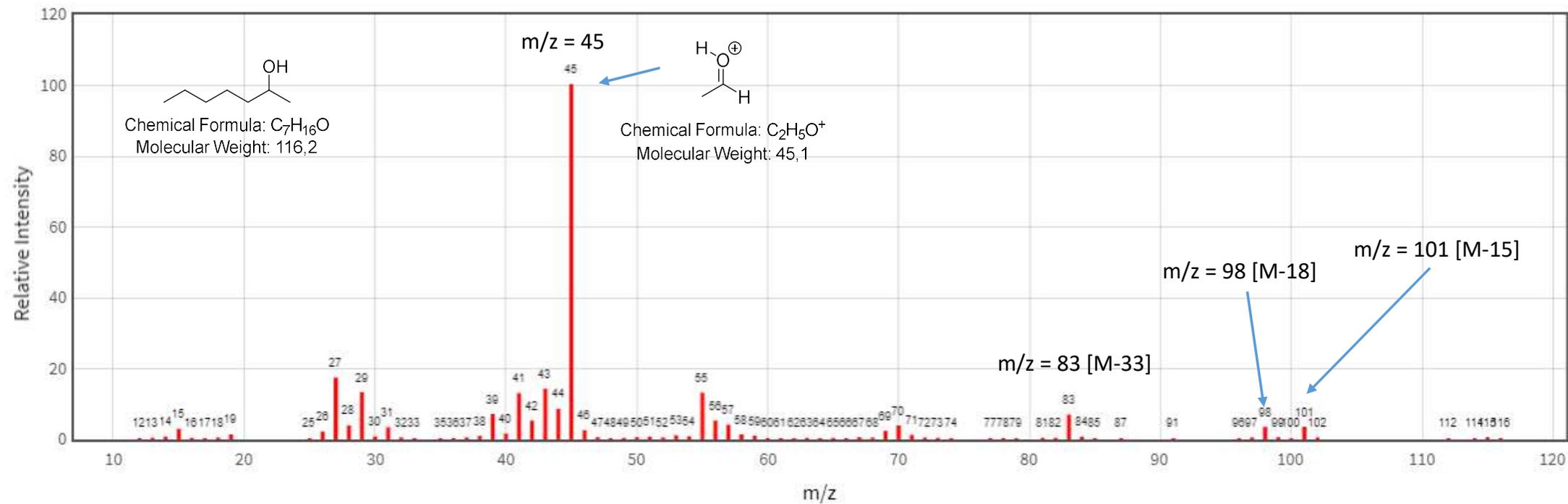
Serie  $C_nH_{2n}^+$  : 28, 42, 56, 70, 84, 98 etc

Serie  $C_nH_{2n-1}^+$  : 27, 41, 55, 69, 83, 97 etc

# ALCOLI



# ALCOLI



## AMMINE

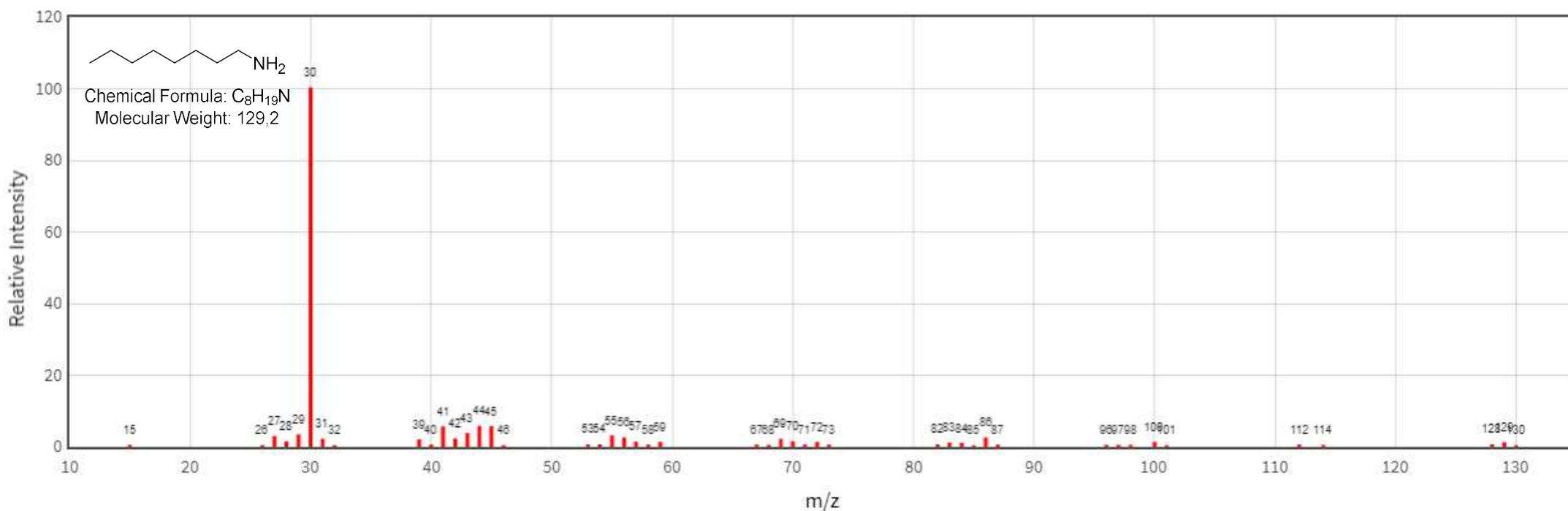
Nello spettro MS delle ammine l'ione  $M^{+\bullet}$  è in genere poco intenso o assente, ha massa dispari (regola dell'azoto)

Il picco a  $M-1$  è in genere visibile ma di bassa intensità

Per scissione  $\alpha$  le ammine primarie danno un picco intenso a  $m/z = 30$  (processo simile a quello degli alcoli)

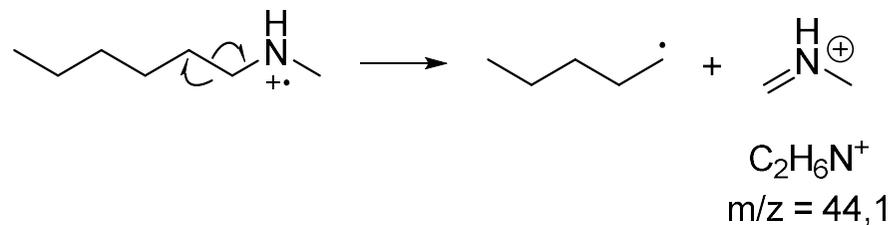
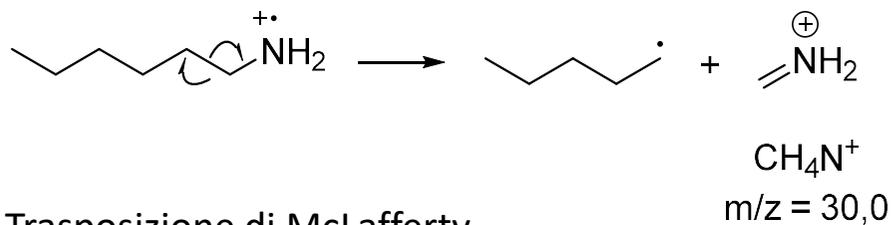
Ammine secondarie o ramificate danno picchi a  $m/z = 44, 58, 72$  etc.

Gli ioni imminio sottostanno a trasposizione di McLafferty

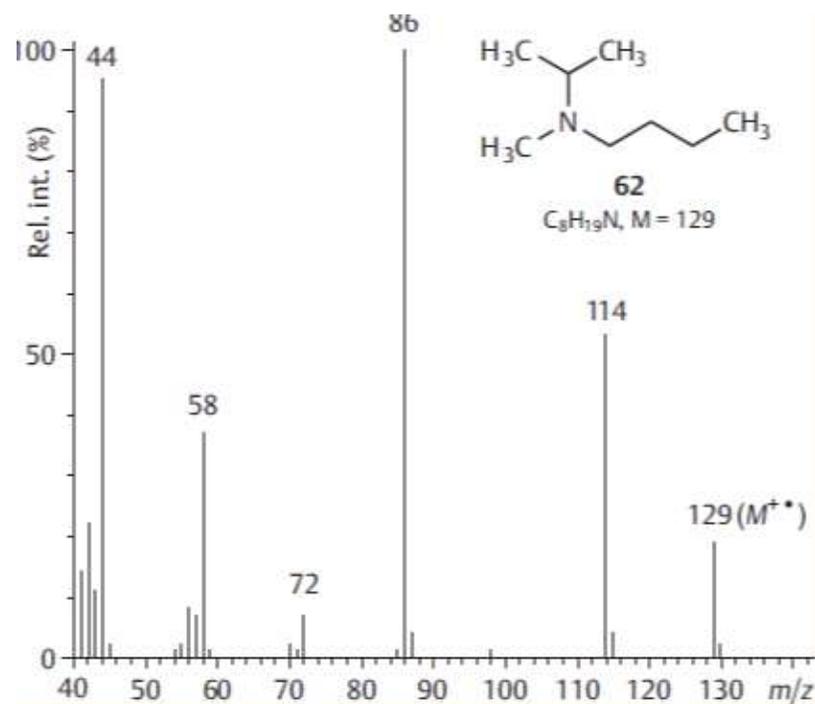
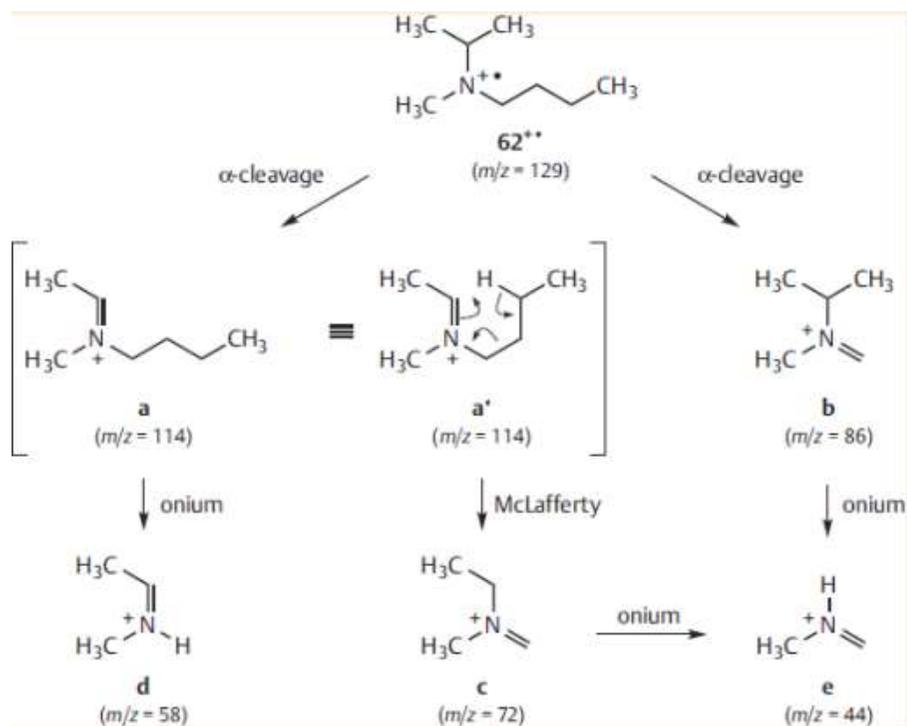


# AMMINE

Scissione  $\alpha$



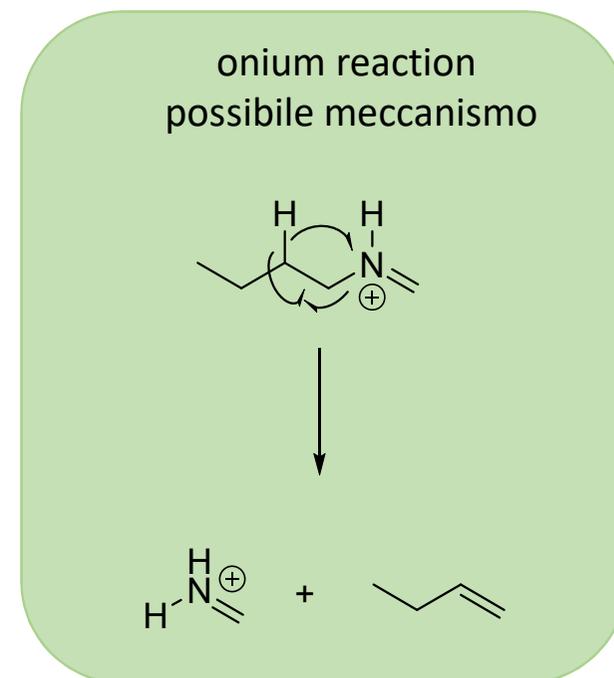
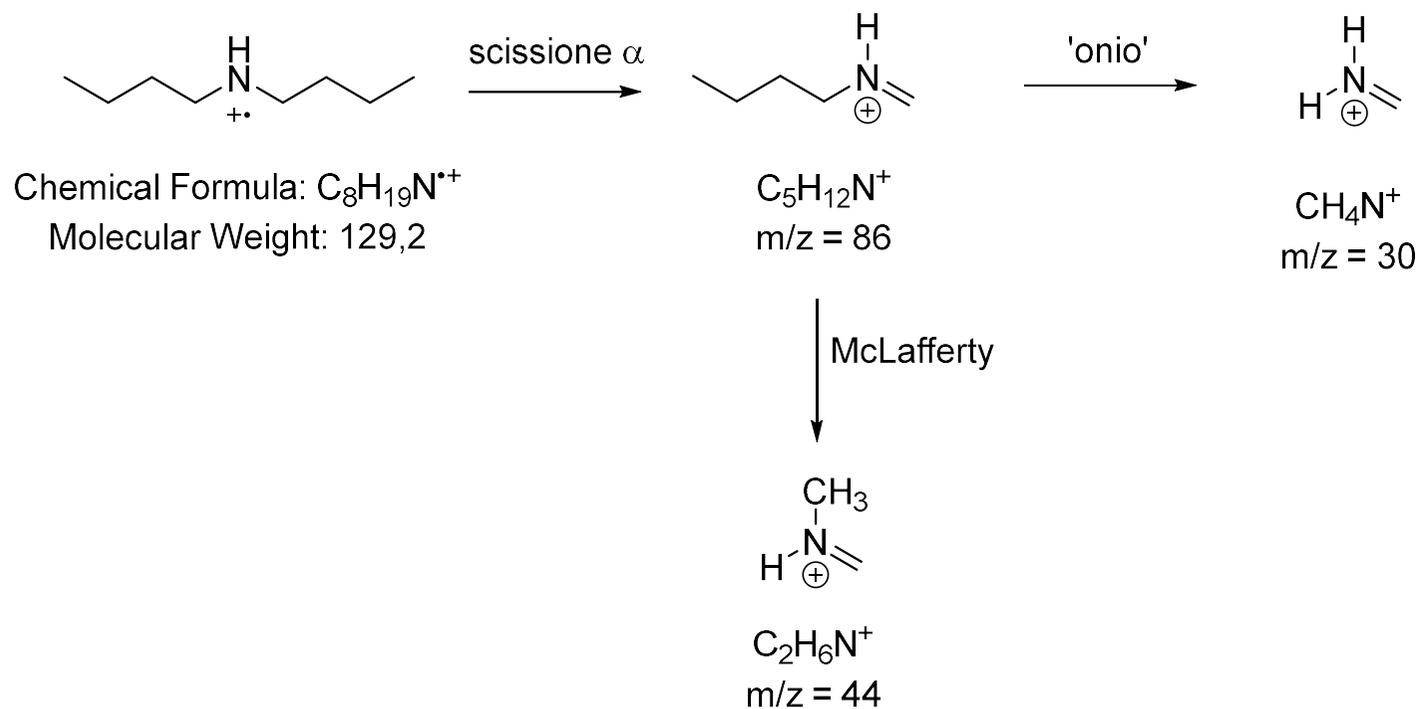
Trasposizione di McLafferty



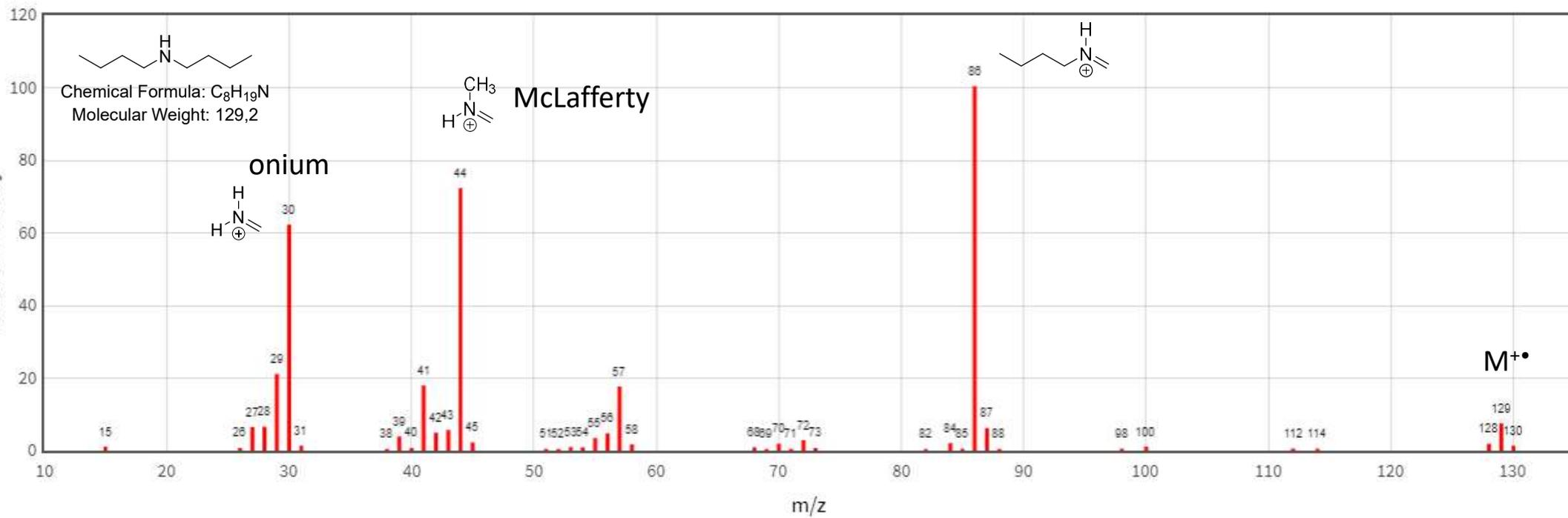
## AMMINE

Gli ioni imminio sottostanno anche alla 'reazione onio' (onium reaction)

Si osserva in ioni in cui un eteroatomo porta la carica positiva. Consiste nel trasferimento di idrogeno all'eteroatomo da una catena con almeno due atomi di carbonio e perdita della catena



# AMMINE



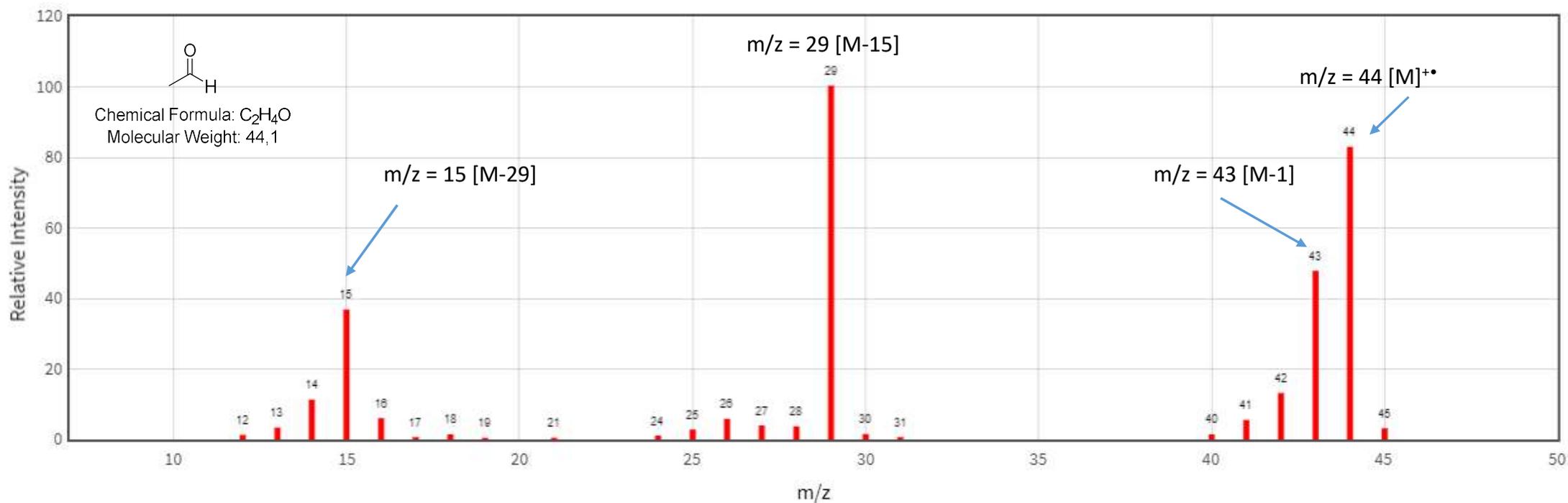
## ALDEIDI

Il picco dello ione molecolare è in genere visibile, di intensità variabile. E' presente un picco a M-1 dovuto alla perdita dell'idrogeno aldeidico.

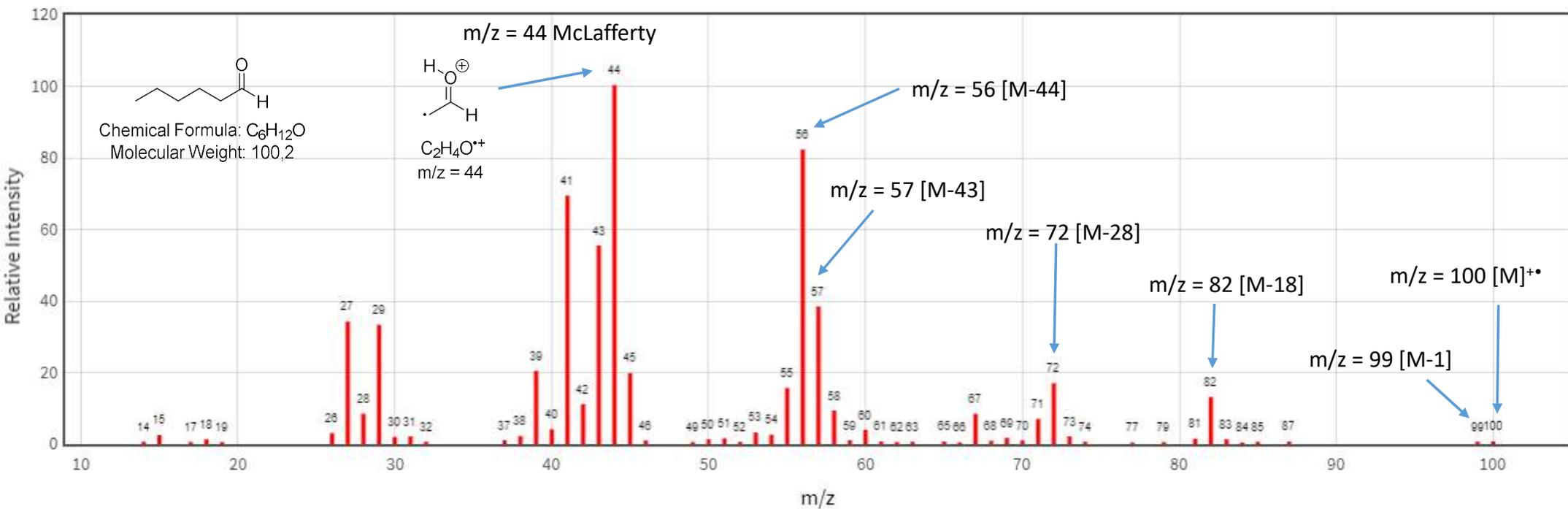
Lo ione molecolare delle aldeidi sottostà a perdita di acqua M-18.

Picchi caratteristici sono a M-28 (perdita di etilene); M-29 (perdita di HCO•); M-43; M-44.

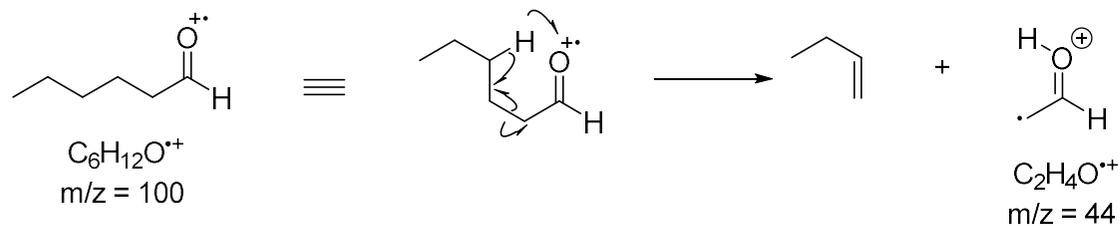
Danno trasposizione di McLafferty.



# ALDEIDI

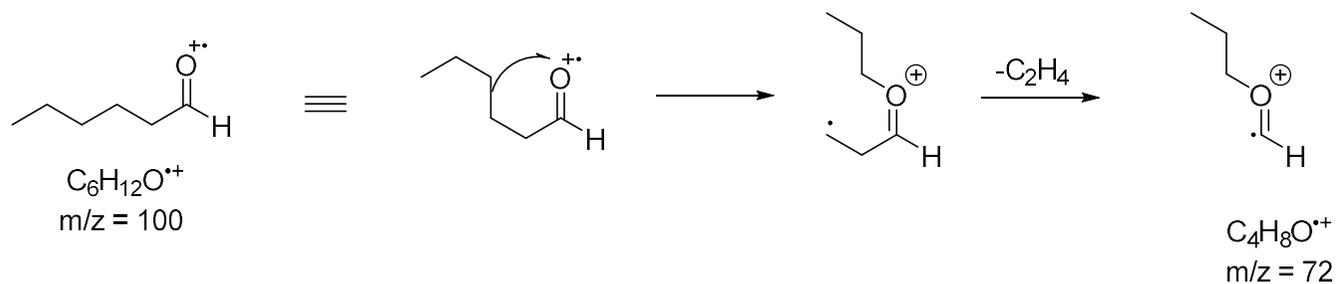


## McLafferty



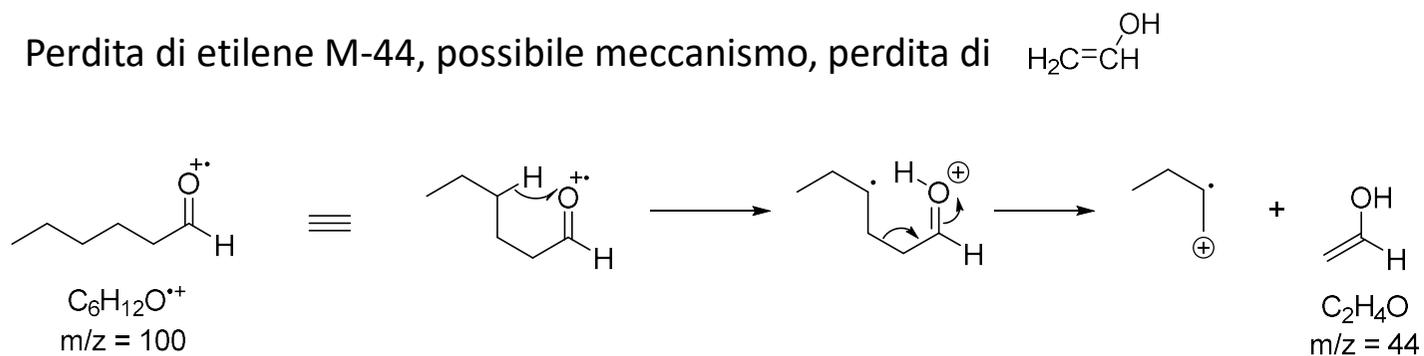
## ALDEIDI

Perdita di etilene M-28, possibile meccanismo



*JACS* **1969**, *91*, 6814

Perdita di etilene M-44, possibile meccanismo, perdita di  $H_2C=CH-OH$



*JACS* **1969**, *91*, 6814

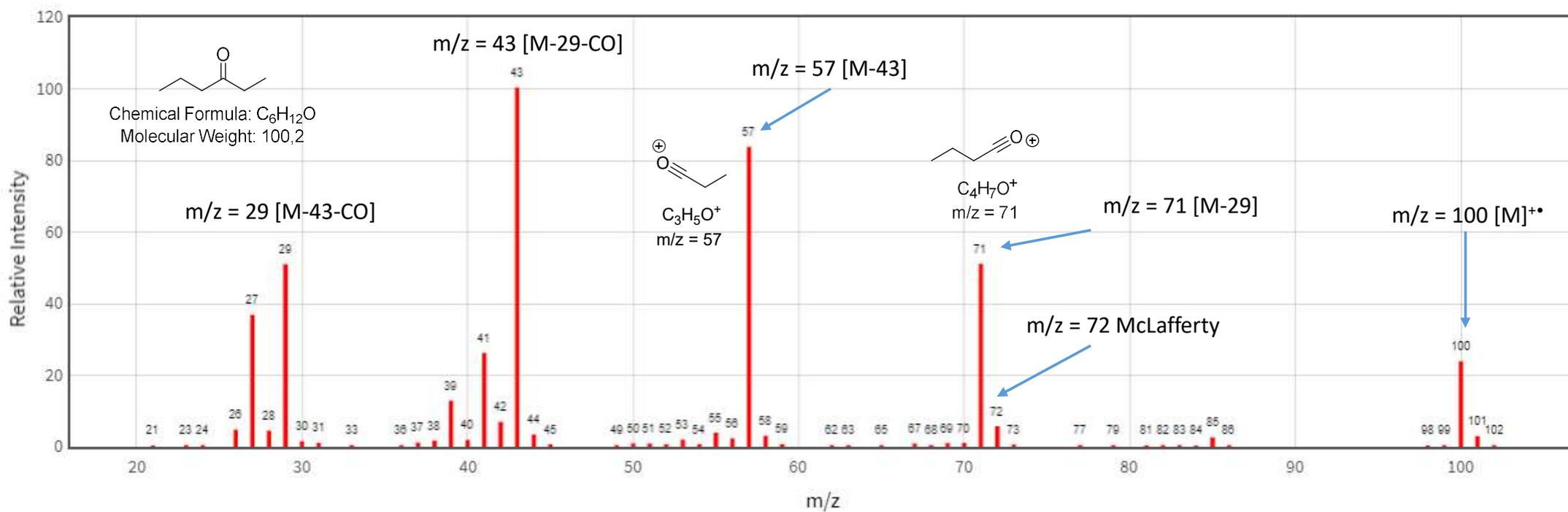
# CHETONI

Lo ione molecolare è visibile, di intensità variabile

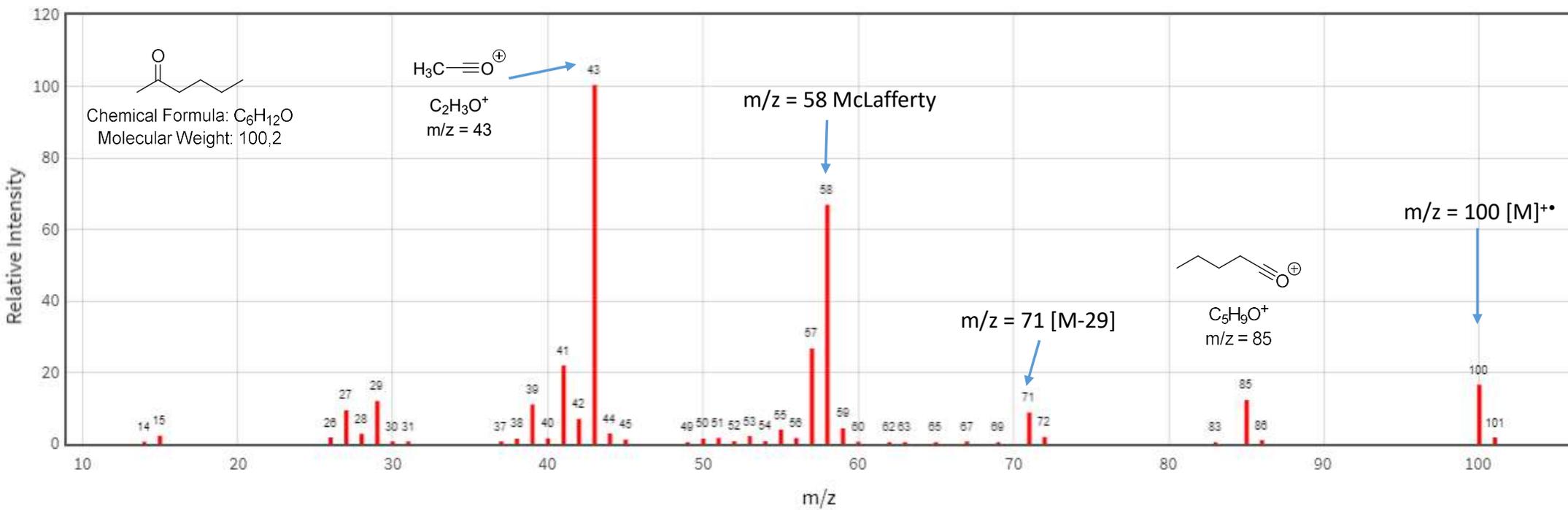
La scissione con formazione di un radicale alchilico ed uno ione acilio è facile

In genere non perdono acqua M-18 è in genere assente (differenza con le aldeidi)

Lo ione molecolare dà trasposizione di McLafferty

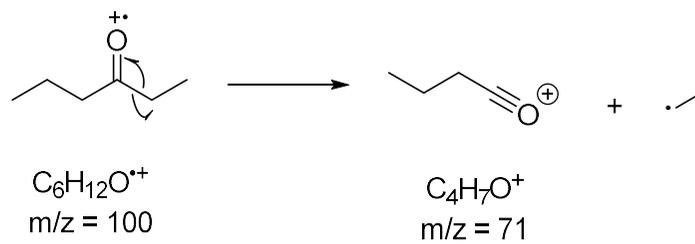
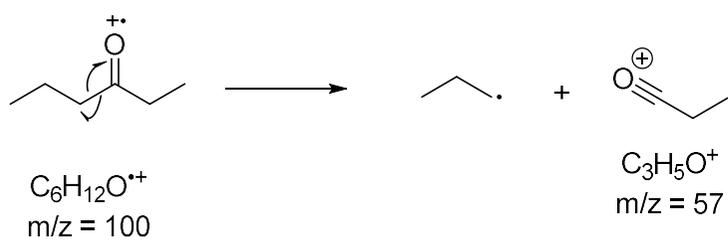


# CHETONI

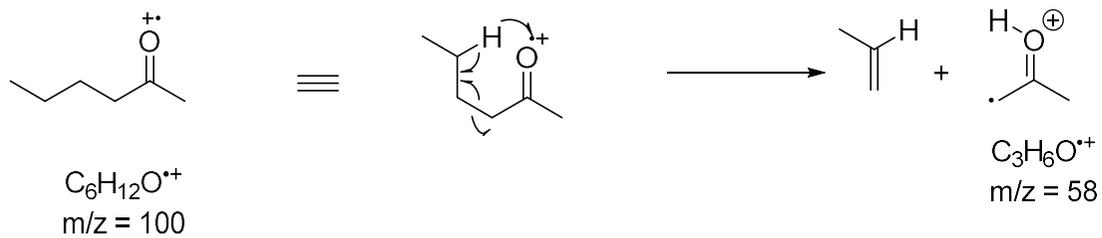


# CHETONI

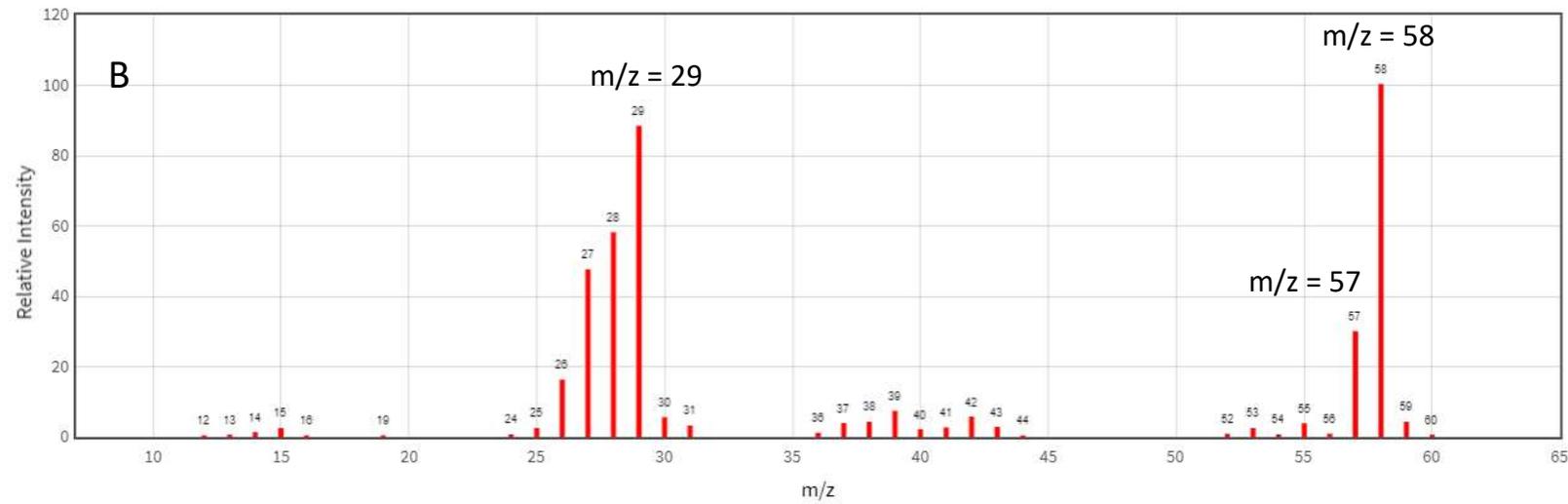
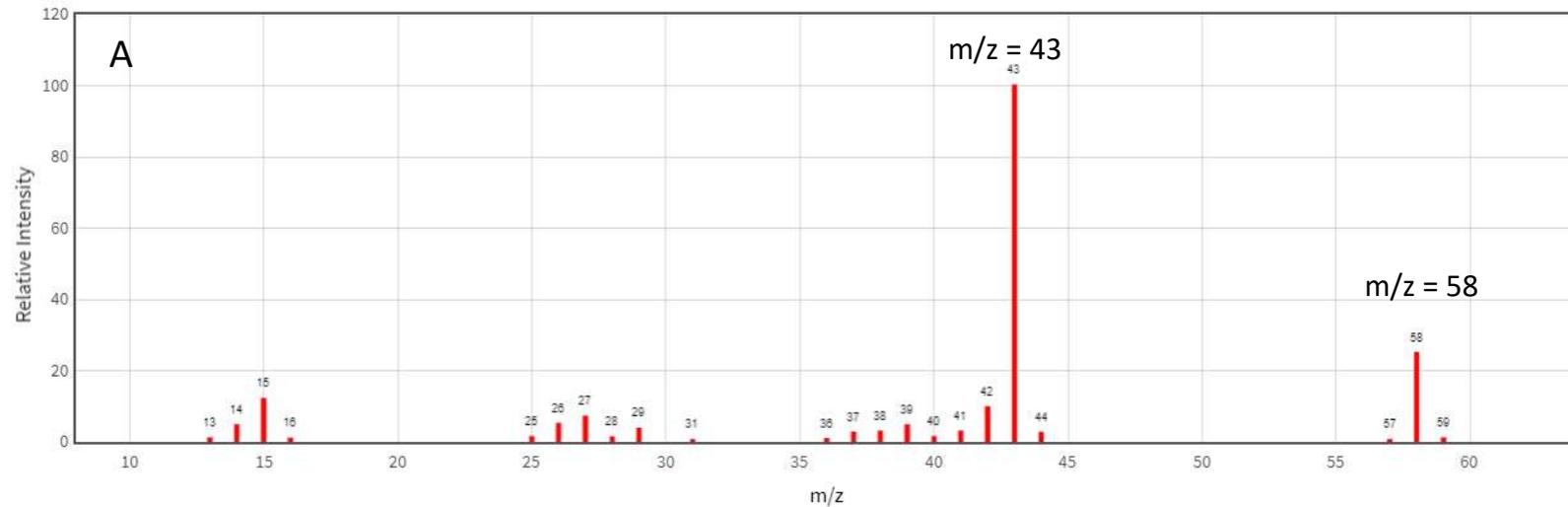
## Scissione $\alpha$



## McLafferty

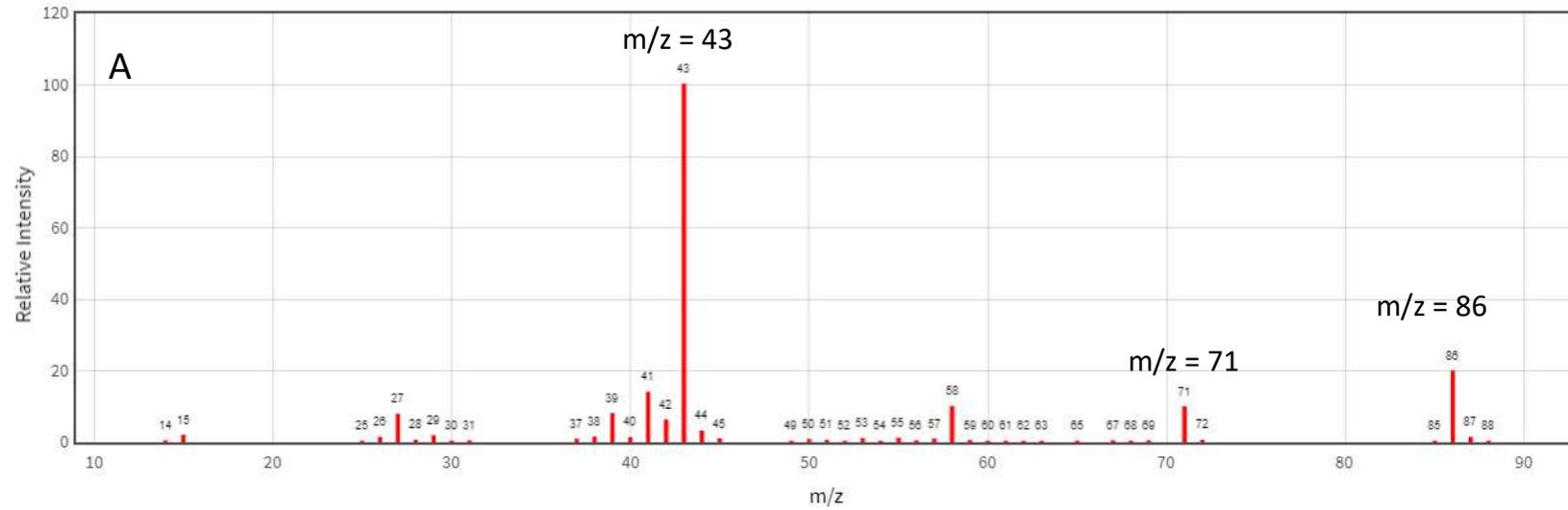


## ESERCIZIO

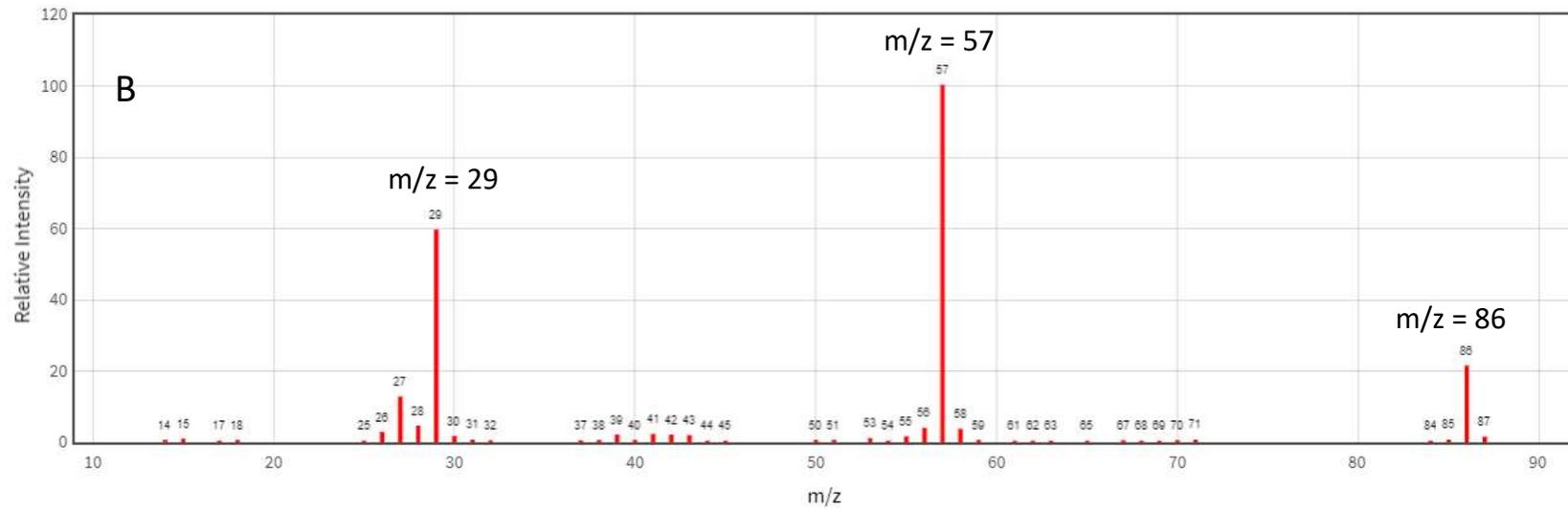


Acetone e propanale sono due composti isomeri con formula bruta  $C_3H_6O$ , massa nominale 58. Assegnare correttamente gli spettri di massa A e B ai due composti

## ESERCIZIO

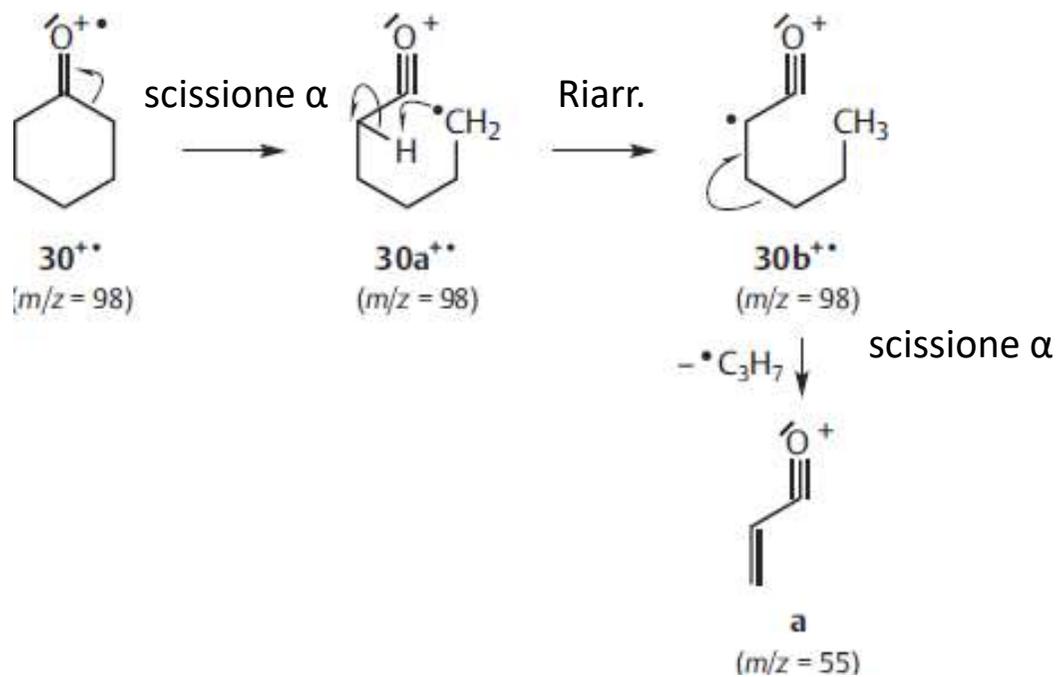
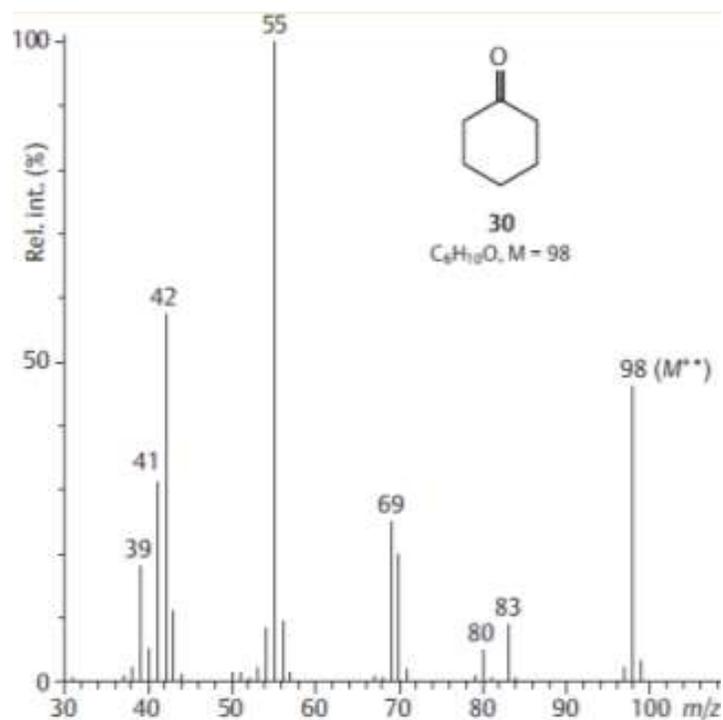


Associare correttamente i due  
spettri di massa al  
2-pentanone o al 3-pentanone  
 $C_5H_{10}O$ , massa nominale 86.

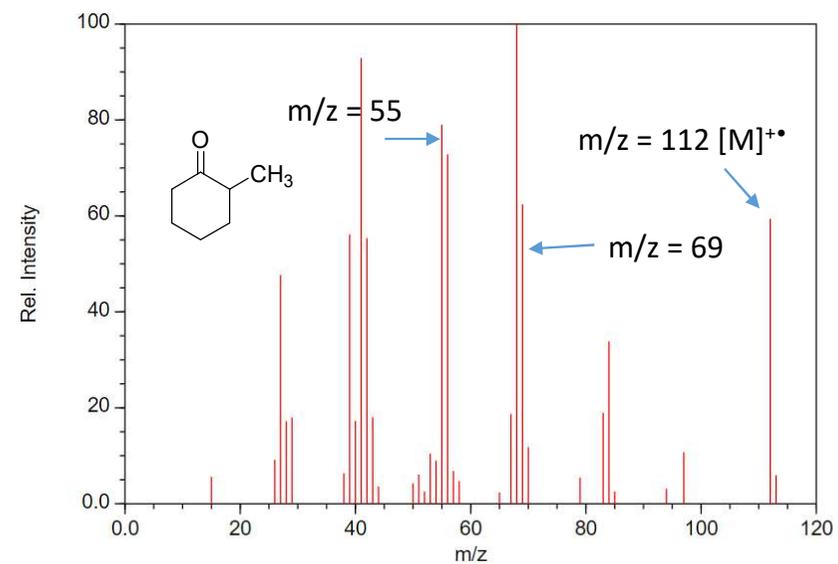
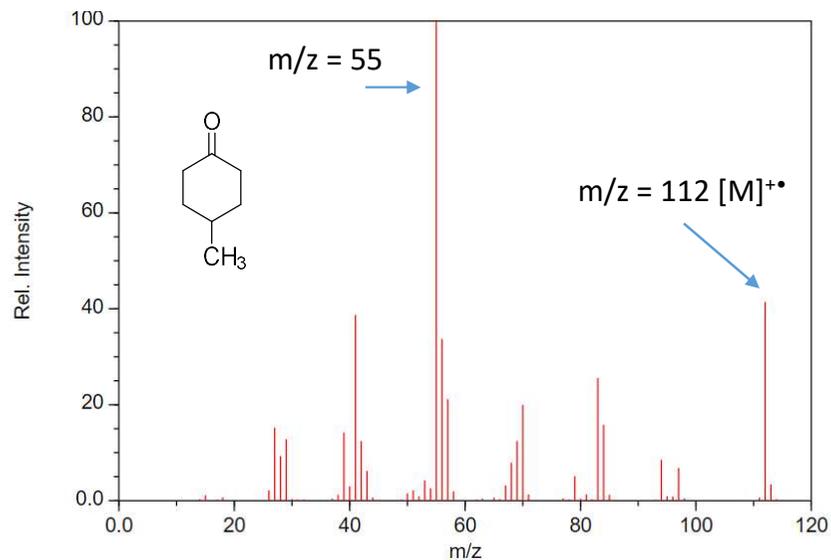
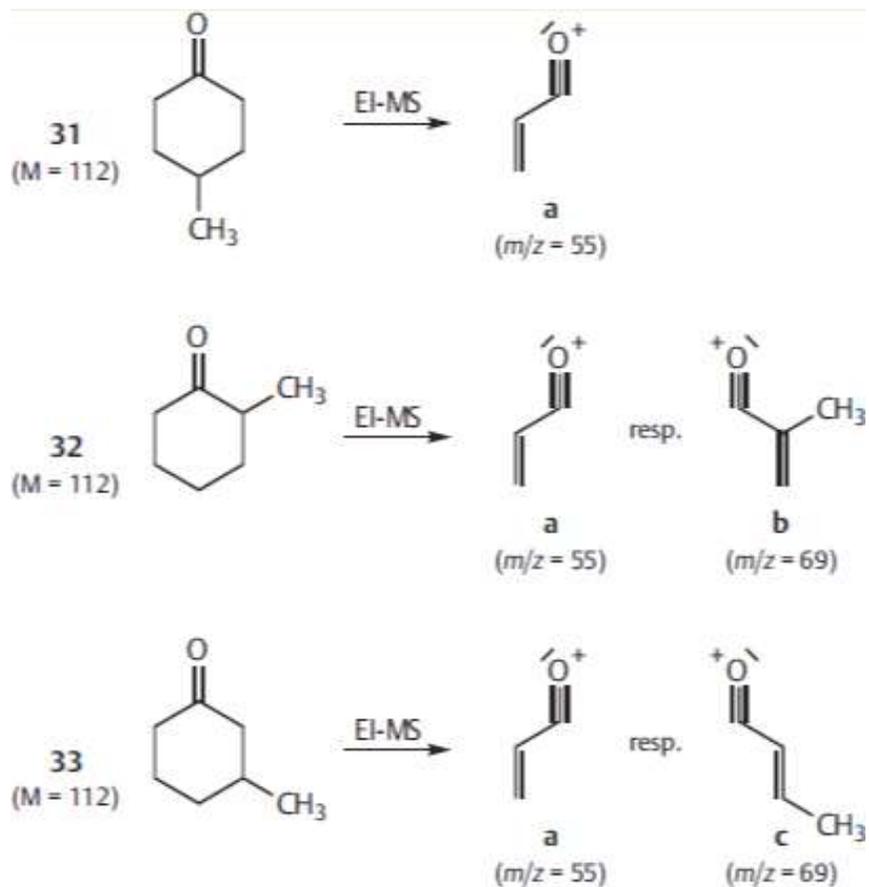


## CHETONI CICLICI (CICLOESANONI)

La scissione  $\alpha$  non porta direttamente alla formazione di frammenti, il meccanismo è più complesso



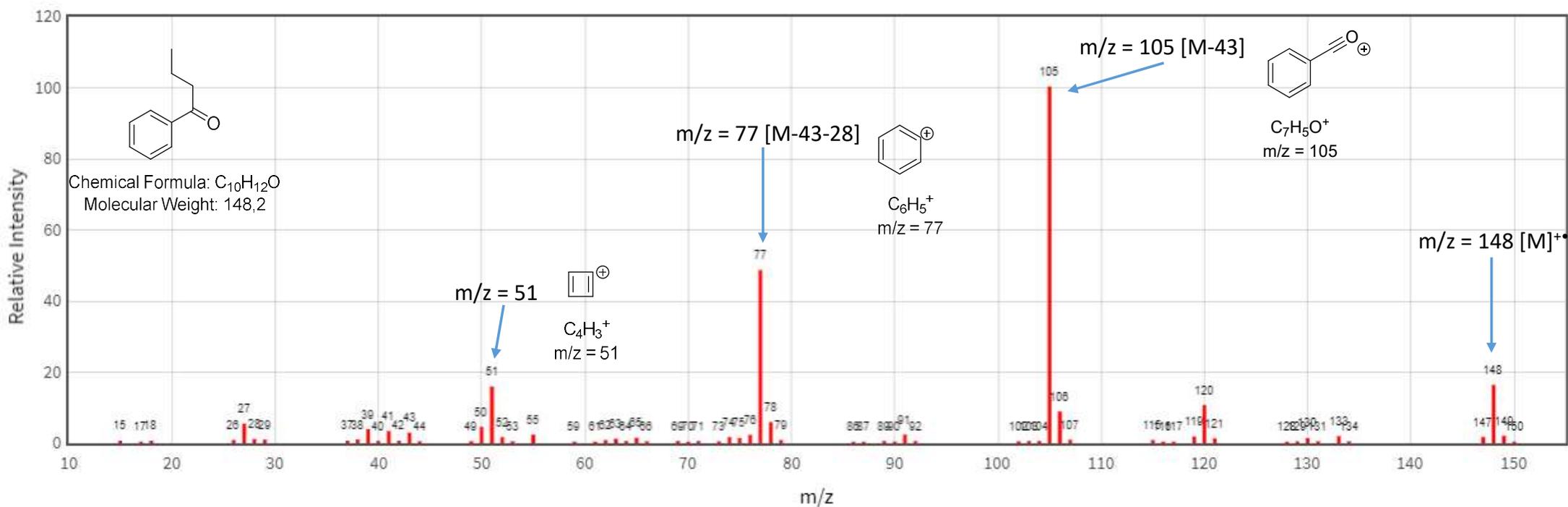
# CHETONI CICLICI (CICLOESANONI)



## CHETONI AROMATICI (ARIL-ALCHILCHETONI)

Gli ioni molecolari sono visibili

La perdita del radicale alchilico dallo ione molecolare è favorita (Scissione  $\alpha$ ) lo ione acilio perde successivamente CO



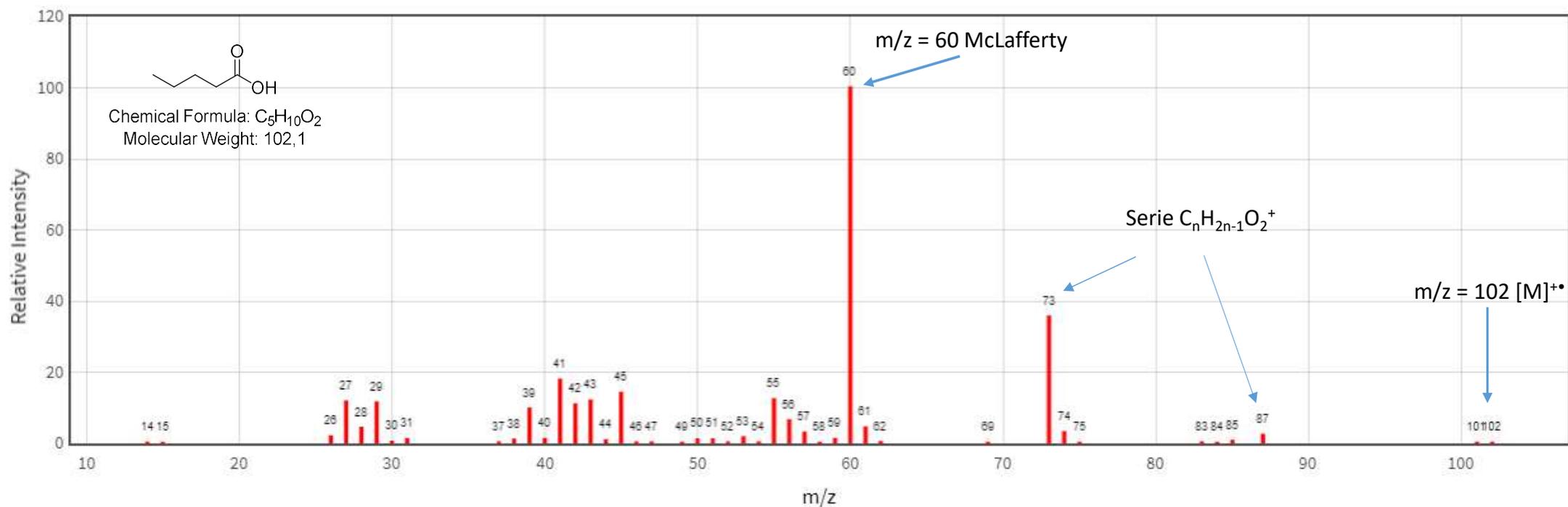
## ACIDI CARBOSSILICI

Gli ioni molecolari sono visibili, intensità variabile

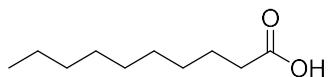
Danno trasposizione di McLafferty, questo origina un picco a  $m/z = 60$  se non ci sono ramificazioni sul carbonio  $\alpha$

E' presente un picco a  $m/z = 45$  (scissione  $\alpha$  con formazione di  $\text{HCO}_2^+$ )

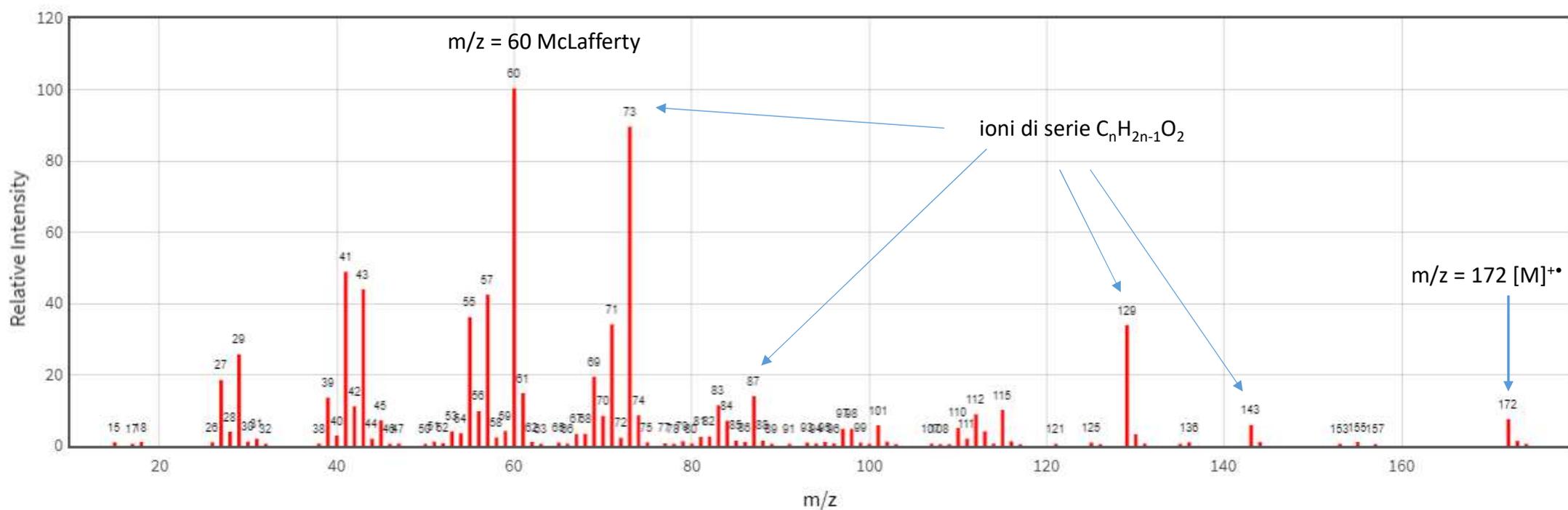
Possono avvenire anche scissioni  $\gamma$  e  $\delta$  etc: ioni di serie  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{O}_2^+$   $m/z = 45, 59, 73, 87, 101, 115, 129, 143$  etc



# ACIDI CARBOSSILICI

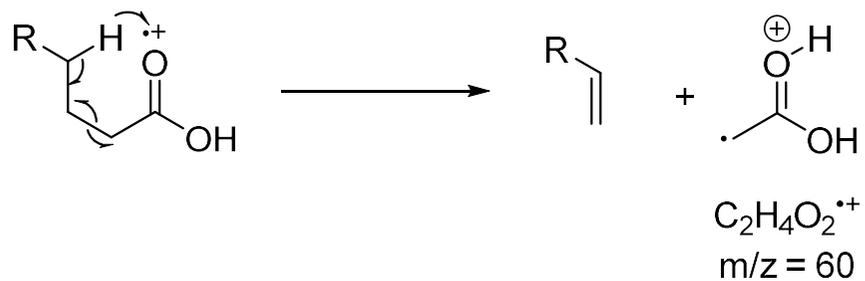


Chemical Formula:  $C_{10}H_{20}O_2$   
Molecular Weight: 172,3

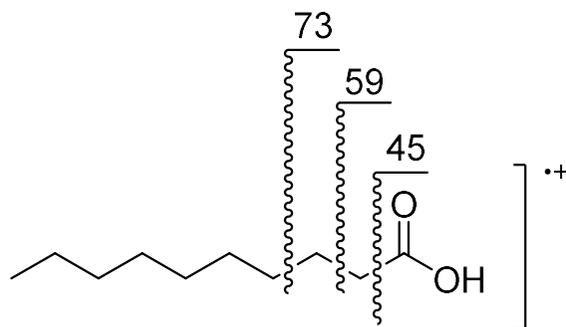


## ACIDI CARBOSSILICI

McLafferty



Serie  $C_nH_{2n-1}O_2^+$   $m/z = 45, 59, 73, 87, 101, 115, 129, 143$  etc



Successive frammentazioni lungo la catena

## ESTERI (DI ACIDI A CATENA LUNGA)

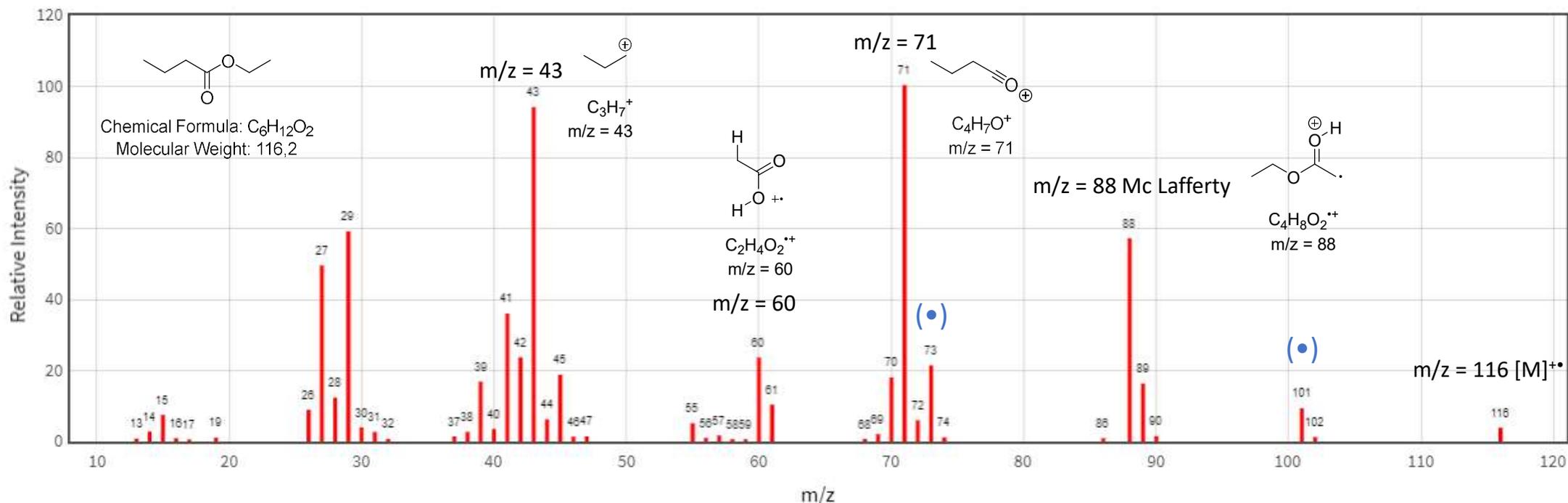
Gli ioni molecolari sono visibili, intensità variabile

Gli ioni molecolari danno scissione  $\alpha$  perdita del radicale RO• e formazione di uno ione acilio e/o perdita di ROCO•

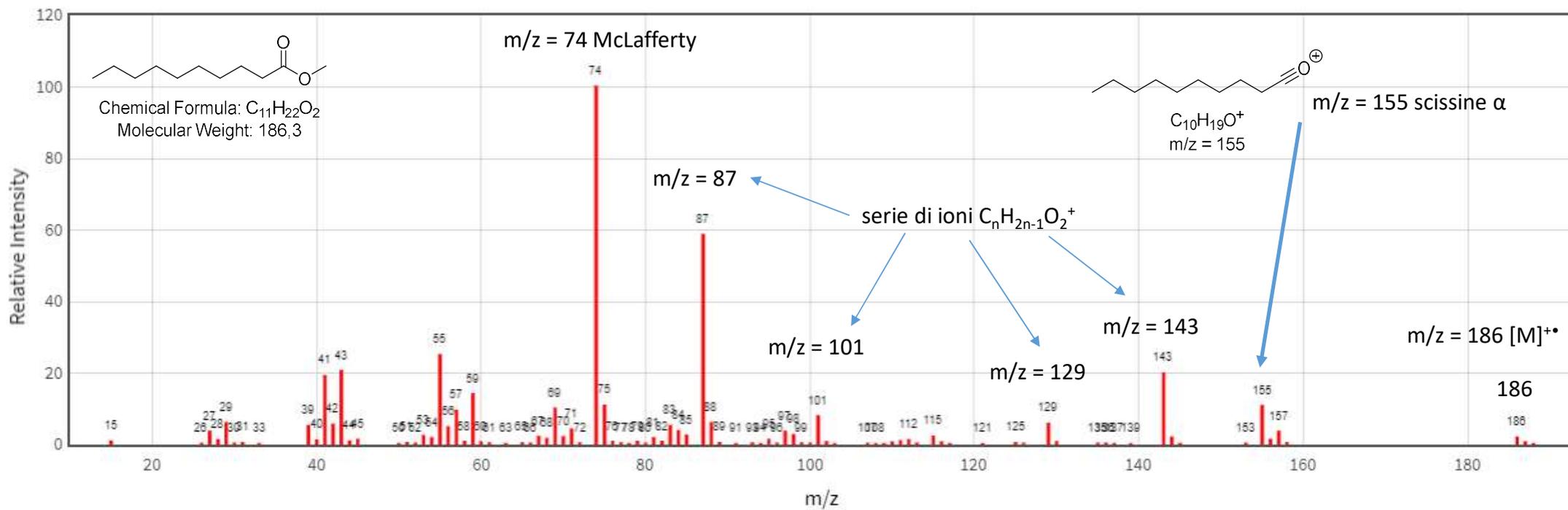
Si osserva una serie di ioni  $C_nH_{2n-1}O_2^+$   $m/z = 45, 59, 73, 87, 101, 115, 129, 143$  etc (**analogia con gli acidi**) (•)

Danno trasposizione di McLafferty

**ATTENZIONE:** si ottengono ioni che hanno ancora il residuo alcolico presente nell'estere di partenza.

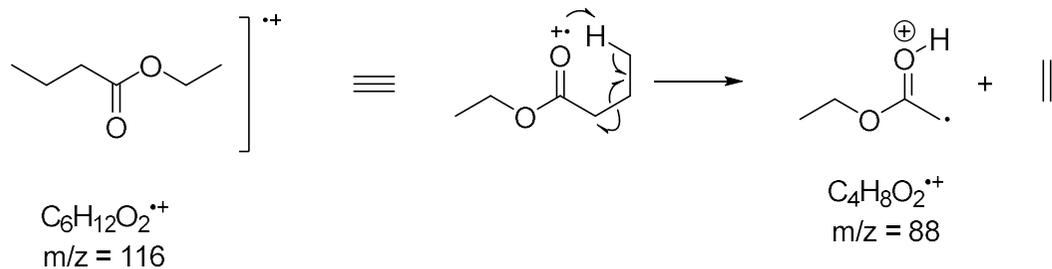


# ESTERI (DI ACIDI A CATENA LUNGA)

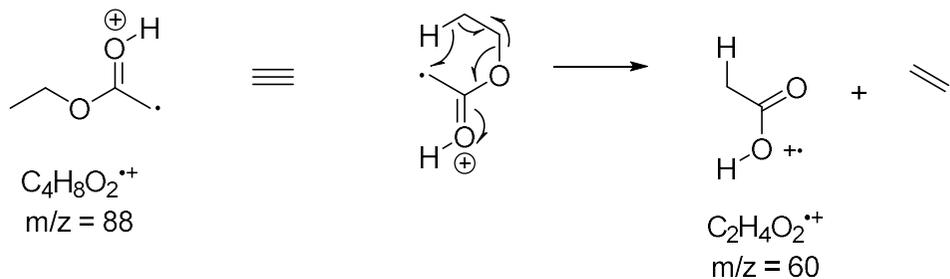
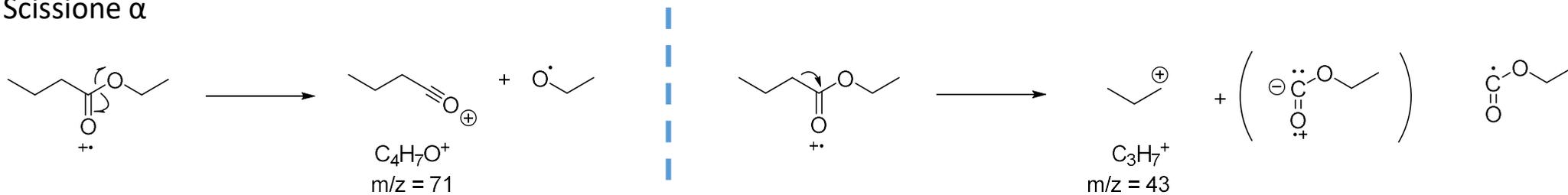


## ESTERI (DI ACIDI A CATENA LUNGA)

### Trasposizione di McLafferty



### Scissione $\alpha$



$m/z = 60$  possibile meccanismo

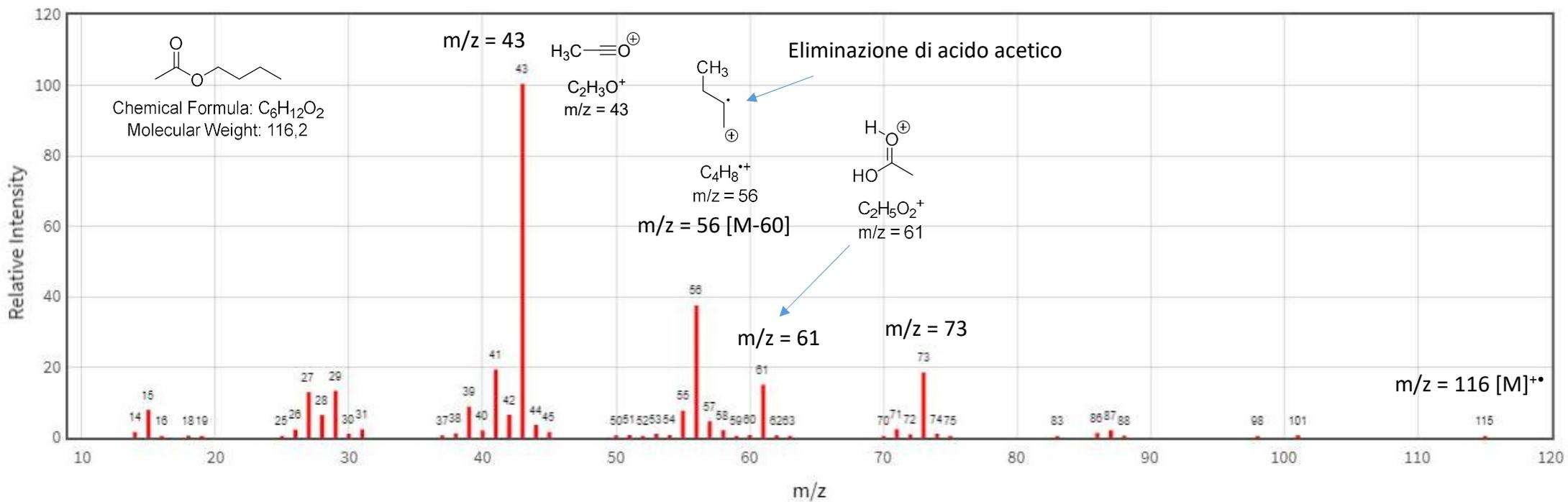
## ESTERI (DI ALCOLI A CATENA LUNGA)

Gli ioni molecolari sono di piccola intensità, spesso non visibili

Gli esteri dell'acido acetico perdono acido acetico M-60

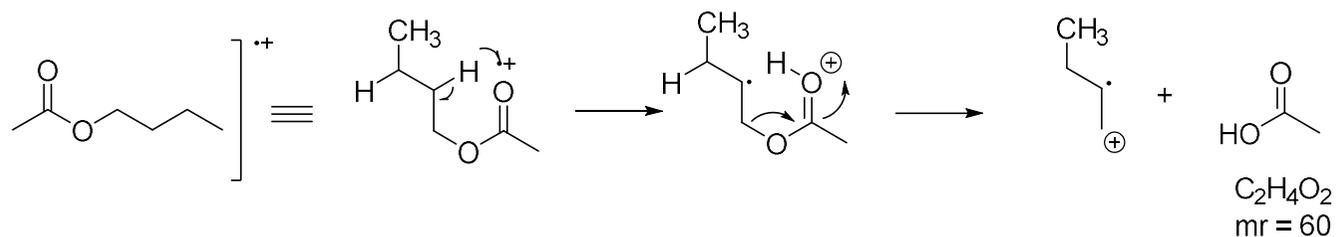
Gli esteri dell'acido acetico danno scissione  $\alpha$  perdendo RO• generando lo ione acilio  $\text{CH}_3\text{CO}^+$   $m/z = 43$ , spesso il picco base

Le frammentazioni sono in genere simili agli alcoli da cui derivano

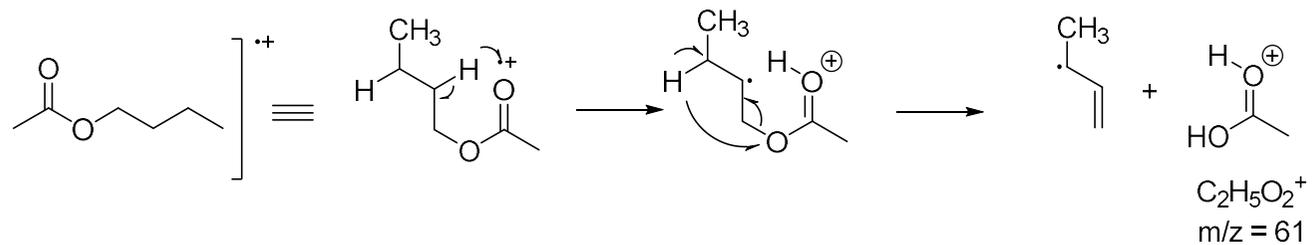
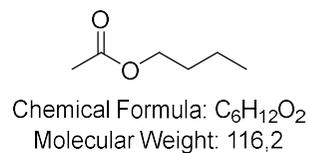


## ESTERI (DI ALCOLI A CATENA LUNGA)

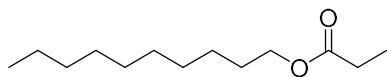
Perdita di acido acetico da esteri acetici (vale anche per altri esteri di acidi a catena corta)



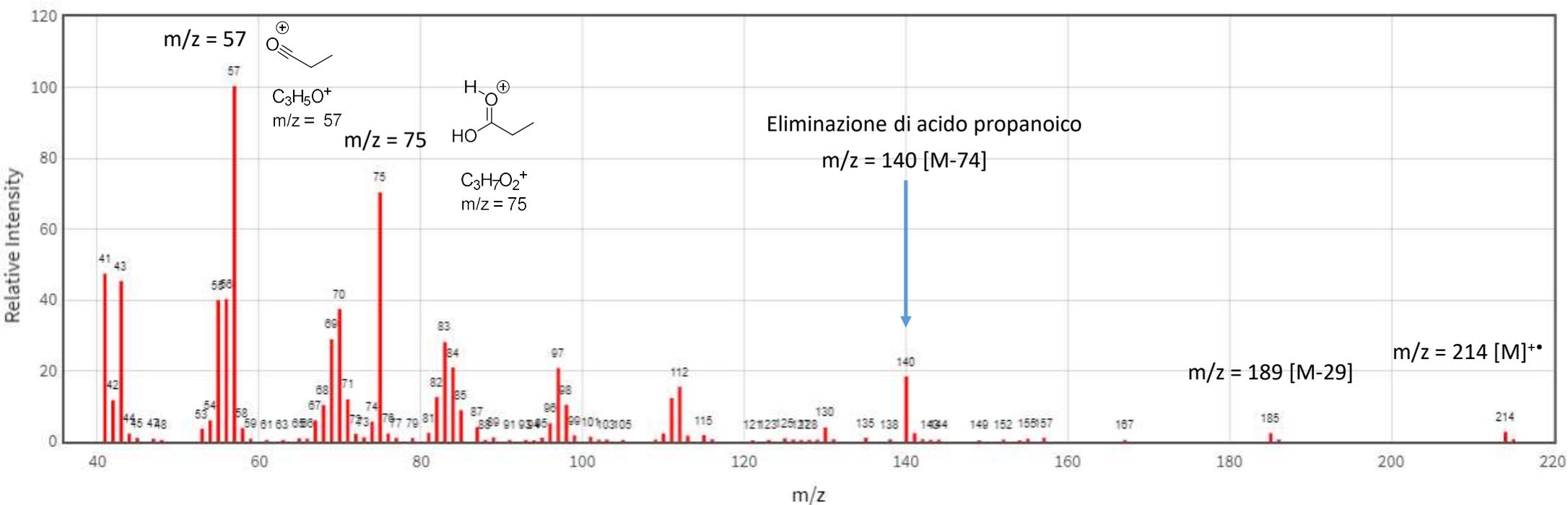
Picco a m/z = 61 possibile meccanismo



# ESTERI (DI ALCOLI A CATENA LUNGA)



Chemical Formula:  $C_{13}H_{26}O_2$   
Molecular Weight: 214,3

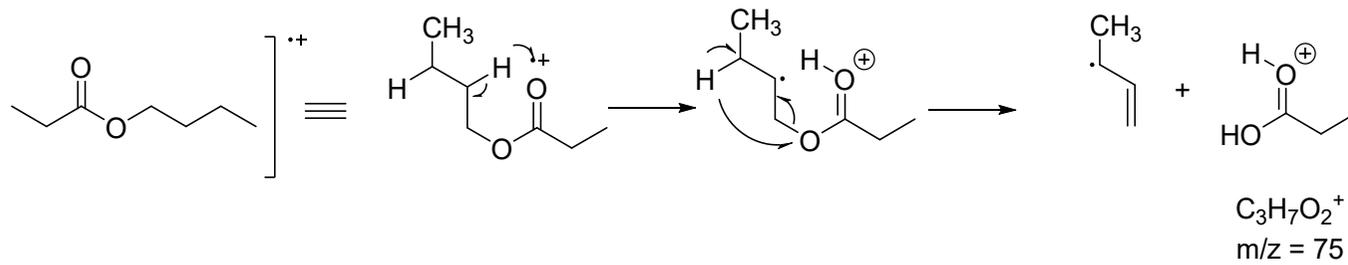


Serie  $C_nH_{2n}^+$  : 42, 56, 70, 84, 98, 112 etc

Serie  $C_nH_{2n-1}^+$  : 41, 55, 69, 83, 97, 111 etc

## ESTERI (DI ALCOLI A CATENA LUNGA)

Picco a  $m/z = 75$  (acido propanoico protonato) possibile meccanismo

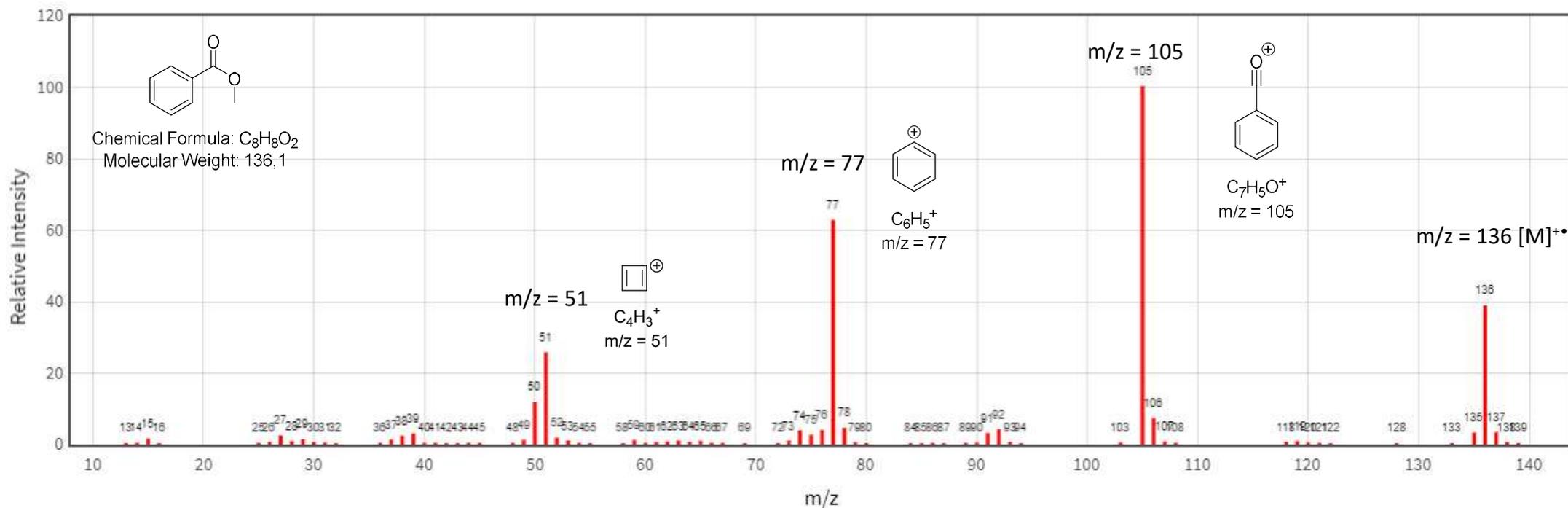


## ESTERI DI ACIDI BENZOICI

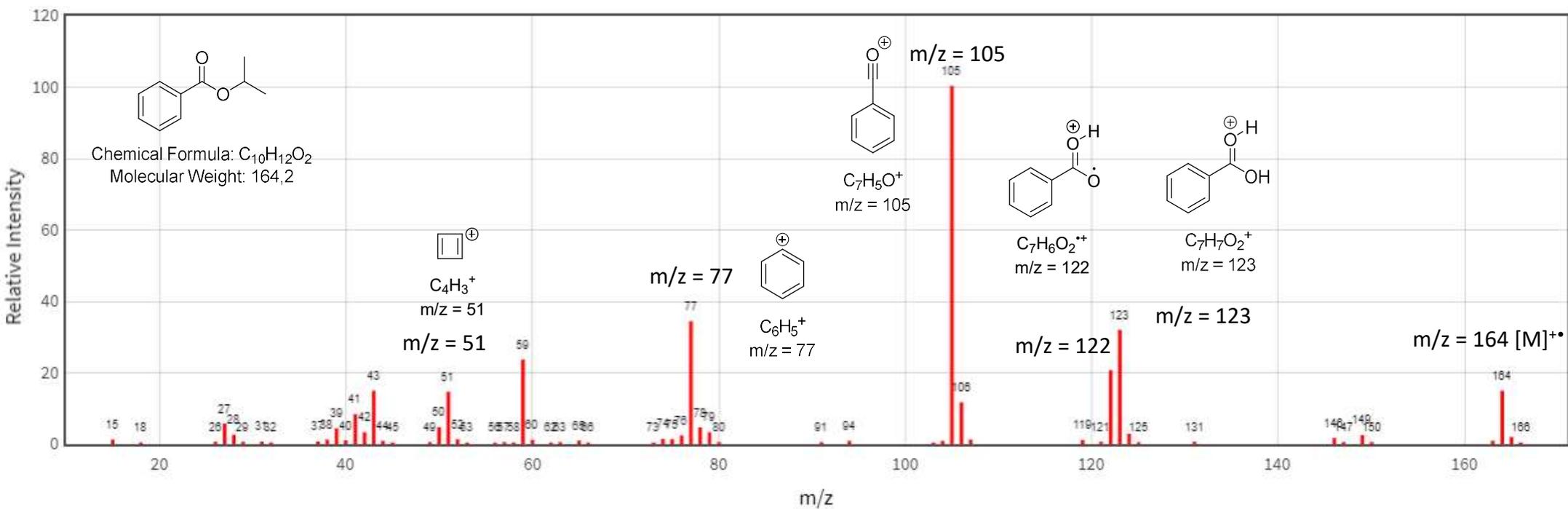
Lo ione molecolare è in genere visibile

E' molto spiccata la tendenza a perdere radicale RO• con formazione di uno ione acilio che poi perde CO (-28) per dare un catione fenile e poi i prodotti carichi della 'scissione fenilica'

Altre frammentazioni sono simili agli esteri di acidi alcanoici



# ESTERI DI ACIDI BENZOICI



## AMMIDI

ATTENZIONE: tenere presente la regola dell'azoto

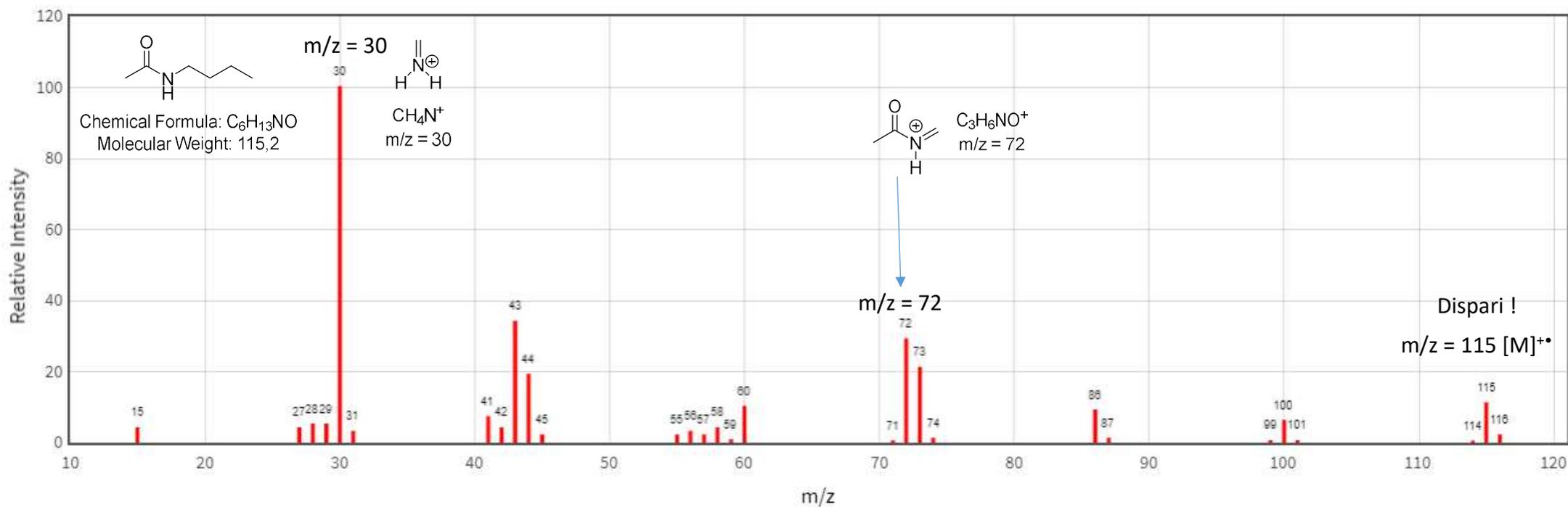
Lo ione molecolare è in genere visibile

Danno scissione  $\alpha$

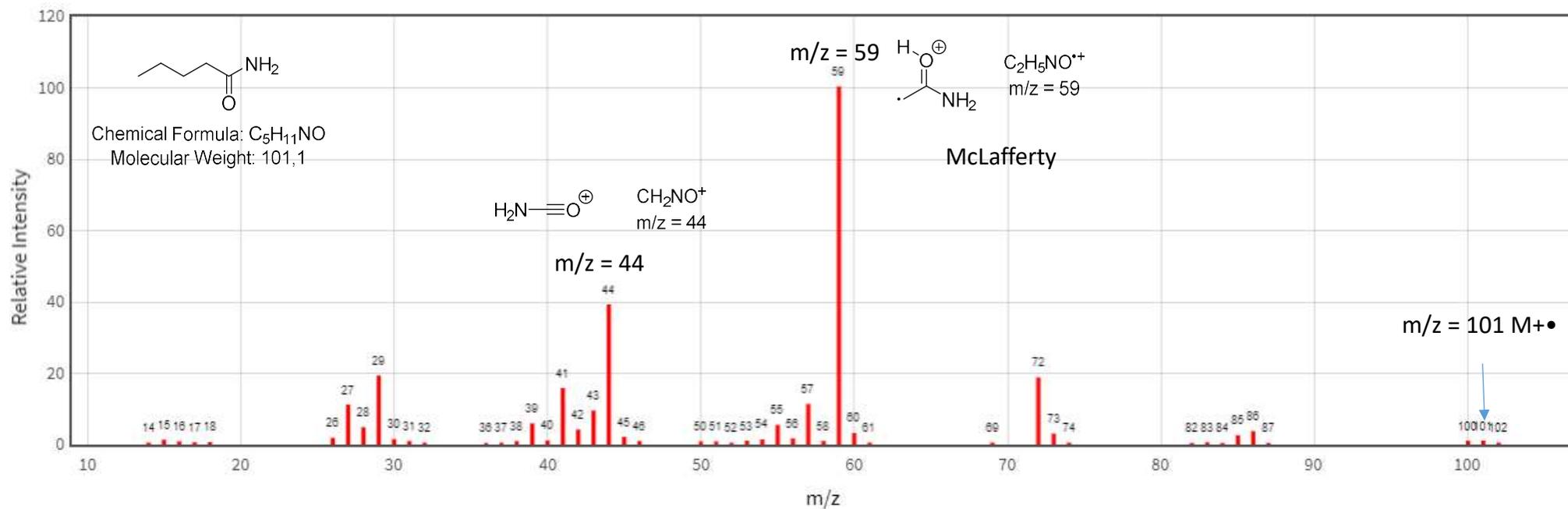
Ammidi primarie danno scissione  $\alpha$  con formazione di una specie a  $m/z = 44$

Se possono danno trasposizione di McLafferty, in genere produce il picco base (ammidi primarie)

Danno la 'onium reaction'

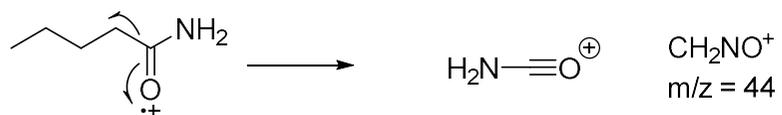


# AMMIDI

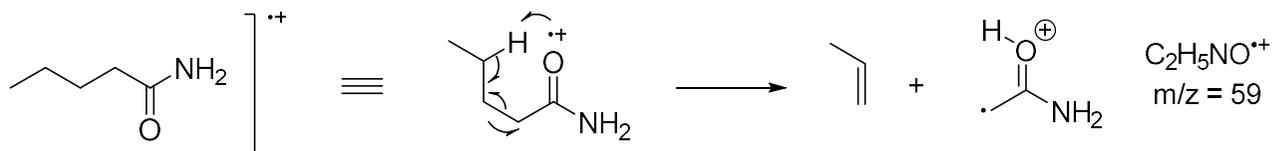


## AMMIDI

scissione  $\alpha$



McLafferty



Tipica ammidi con residuo alchilico sull'azoto più lungo di 2 atomi di carbonio

