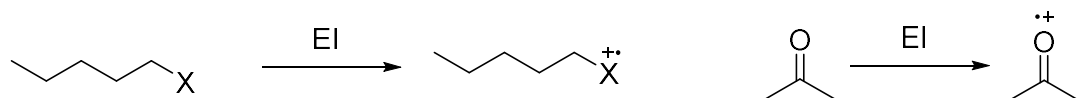


TIPI DI FRAMMENTAZIONI

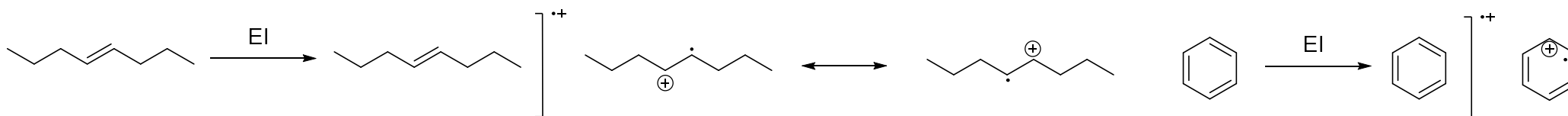
IMPORTANTE: è più facile che nella formazione di $M^{+\bullet}$ venga espulso un elettrone da coppie non condivise (n) rispetto ad elettroni di orbitali π rispetto ad elettroni in orbitali σ .

Ionizzazione

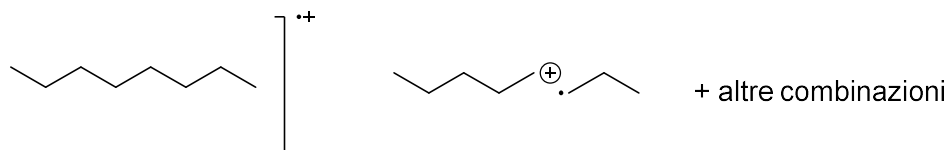
Ionizzazione localizzata su un eteroatomo



La ionizzazione localizzata su un legame π

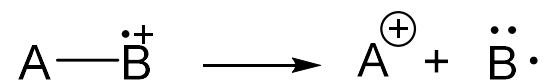


La ionizzazione localizzata su un legame singolo comporta la sua scissione (tipica degli alcani)

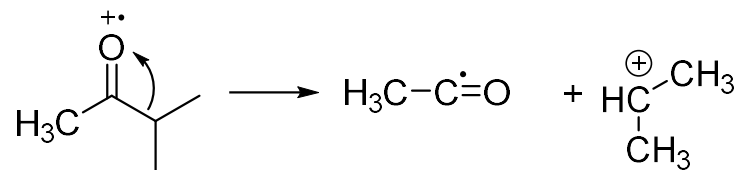
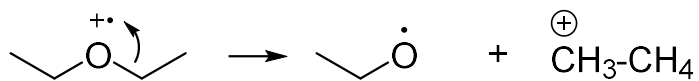


TIPI DI FRAMMENTAZIONI

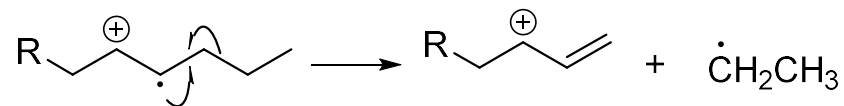
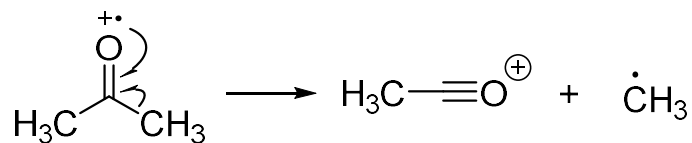
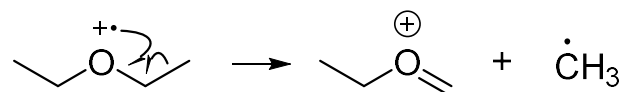
Inductive cleavage



B = X, O, S, RCO

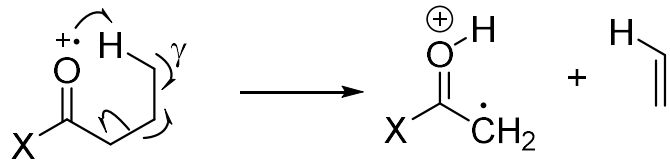


Scissione α

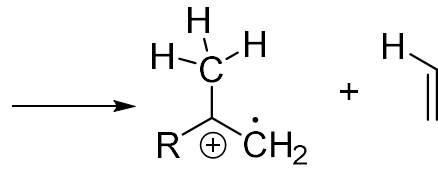
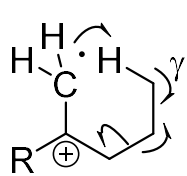
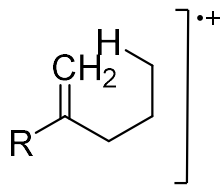


TIPI DI FRAMMENTAZIONI

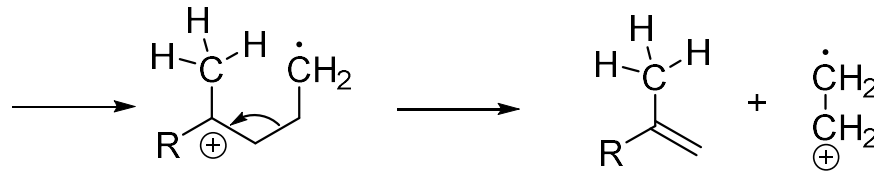
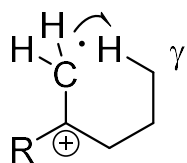
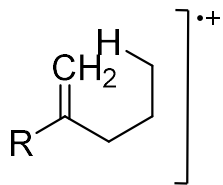
Trasposizioni



X = R, OR



McLafferty



McLafferty

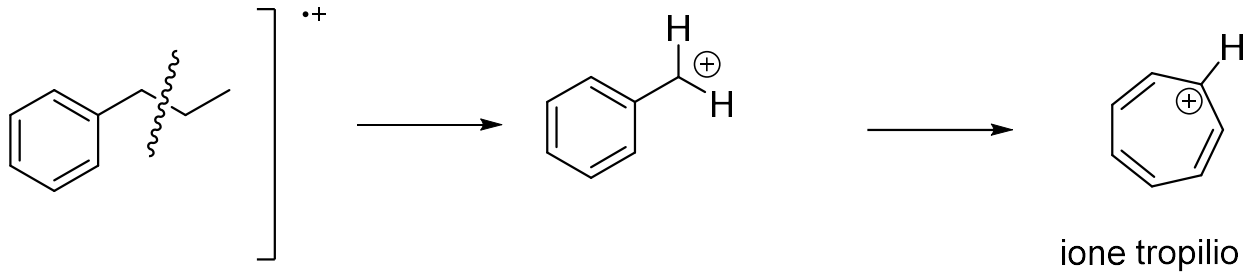
McLafferty

Alcheni,
composti carbonilici, immine

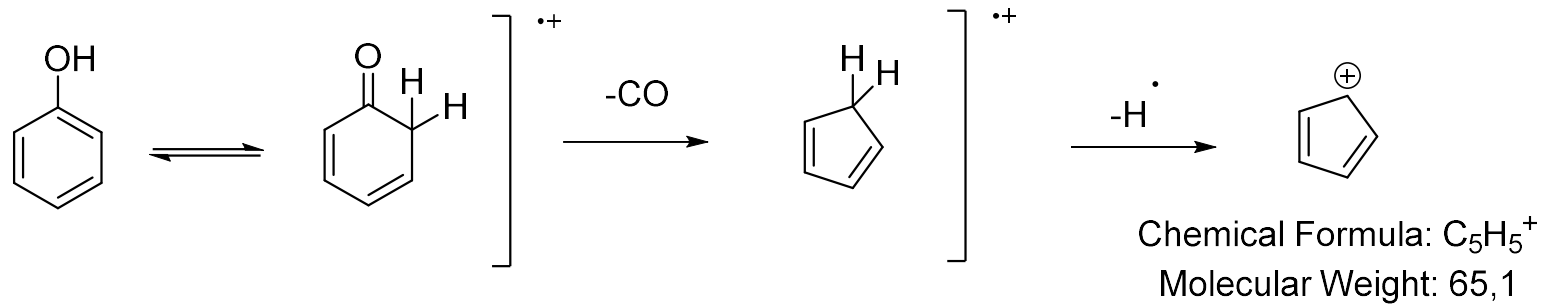
Deve esserci almeno un
atomo di idrogeno in posizione γ

TIPI DI FRAMMENTAZIONI

Trasposizioni



Eliminazione di molecole neutre



IDROCARBURI AROMATICI (ALCHILBENZENI)

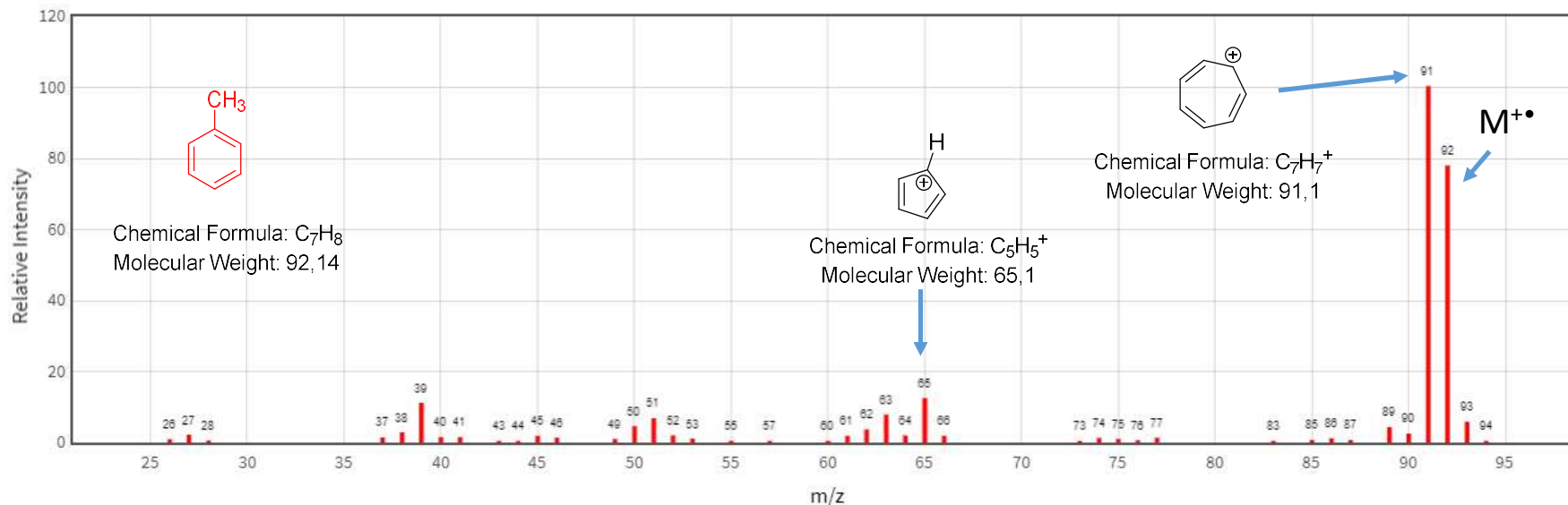
Nello spettro MS degli idrocarburi aromatici lo ione $M^{+\bullet}$ è in genere ben visibile (gli idrocarburi aromatici sono stabili)

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)

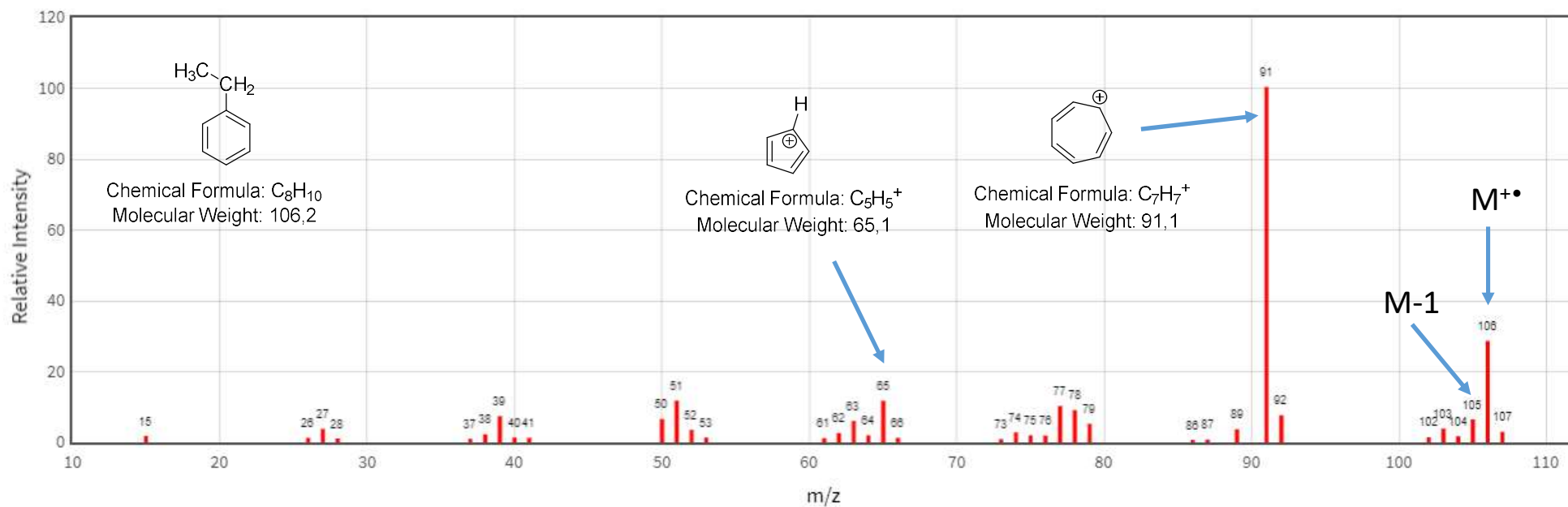
Se la catena alchilica è più lunga di due atomi di carbonio è presente un picco a $m/z = 92$

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



IDROCARBURI AROMATICI (ALCHILBENZENI)

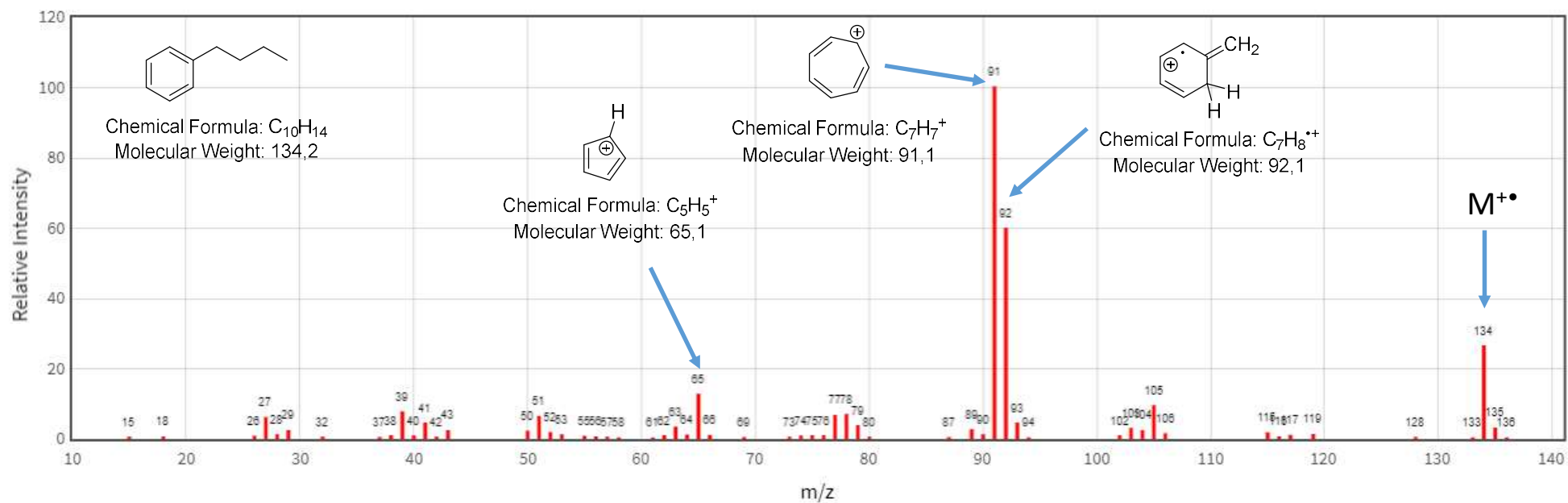
Etilbenzene



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

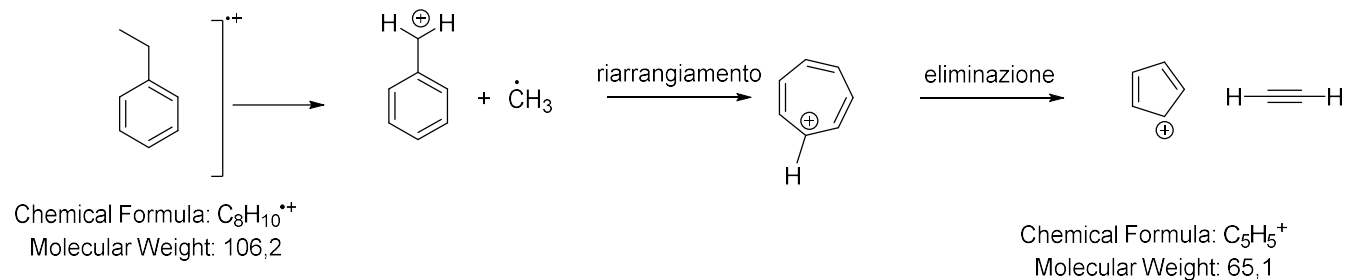
IDROCARBURI AROMATICI (ALCHILBENZENI)

Butilbenzene

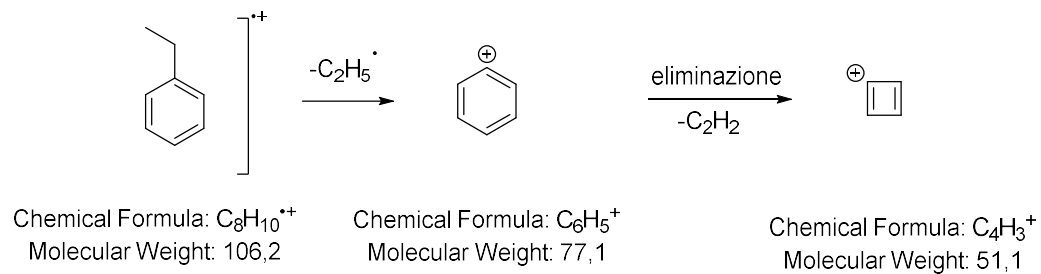


Sono evidenti $M^{+\bullet}$ ($m/z = 134$); lo ione tropilio ($m/z = 91$) lo ione $C_5H_5^+$ ($m/z = 65$) ma anche lo ione a $m/z = 92$

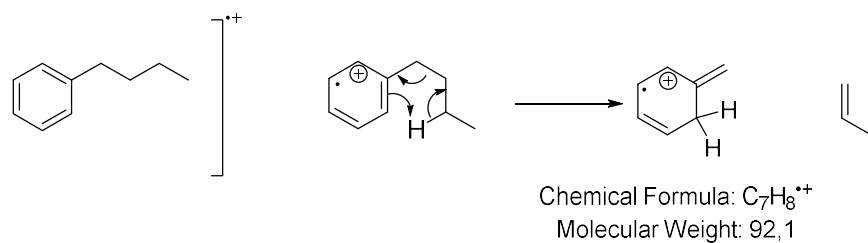
IDROCARBURI AROMATICI (ALCHILBENZENI), FRAMMENTAZIONI



Scissione benzilica



Scissione 'fenilica'



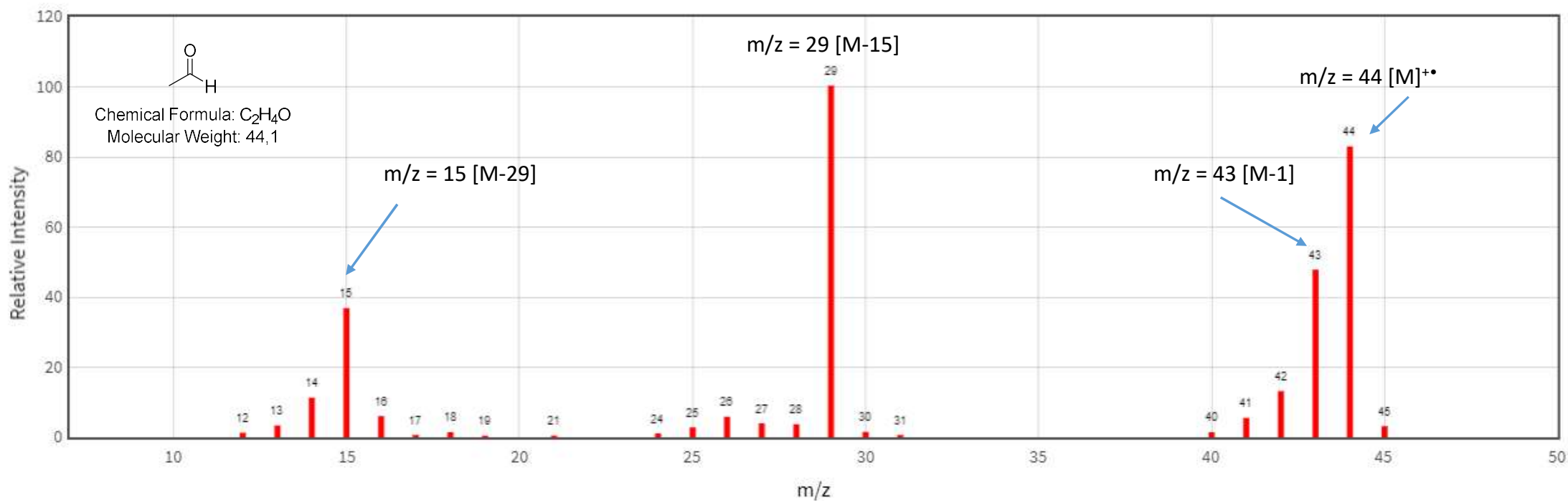
ALDEIDI

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.

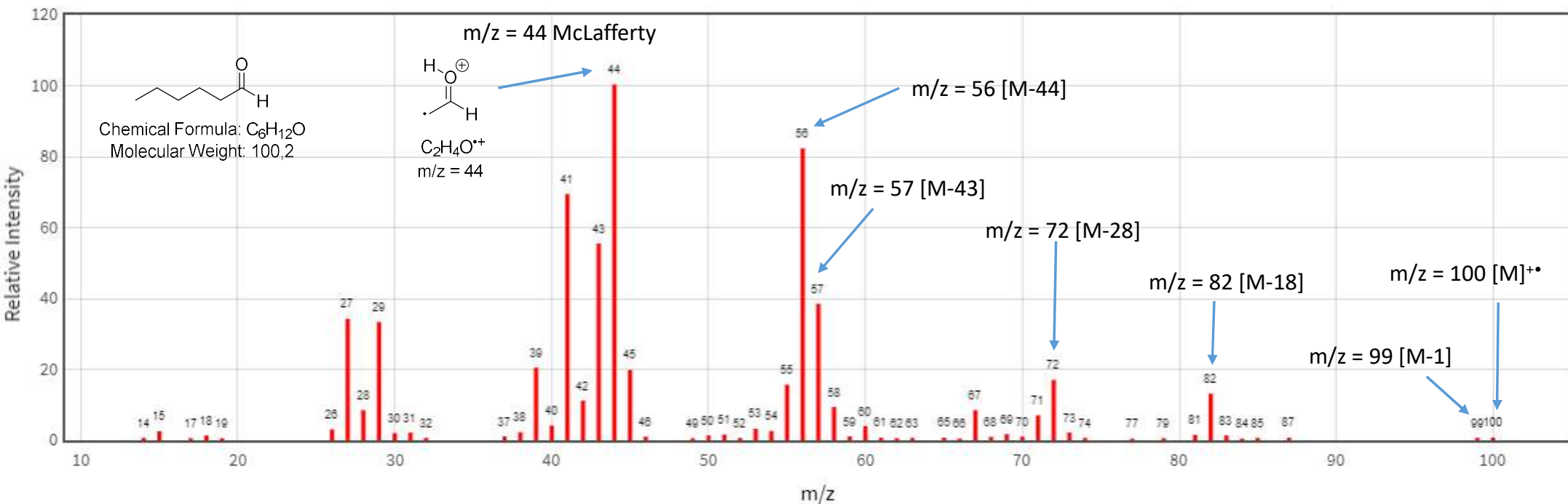
Lo ione molecolare delle aldeidi sottostà a perdita di acqua M-18.

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

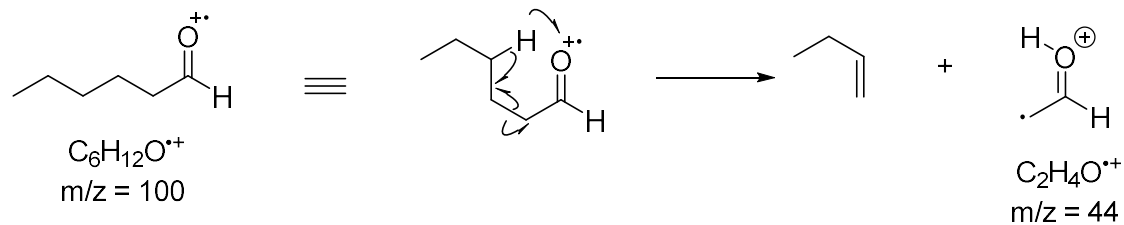
Danno trasposizione di McLafferty.



ALDEIDI



McLafferty



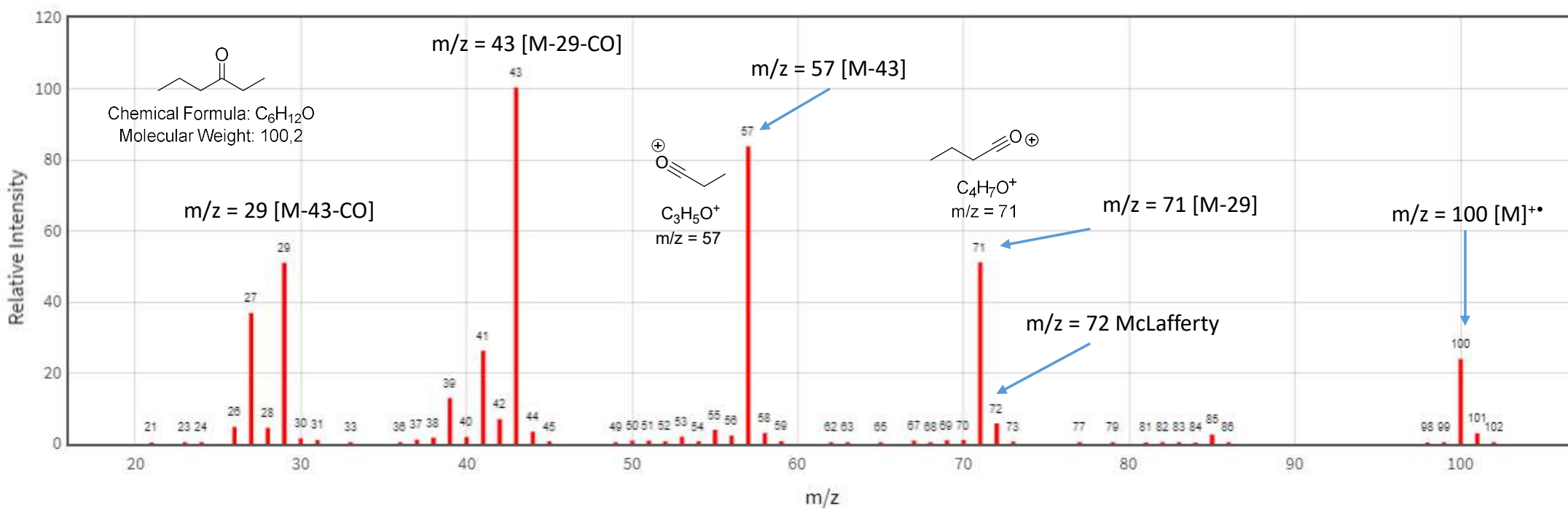
CHETONI

Lo ione molecolare è visibile, di intensità variabile

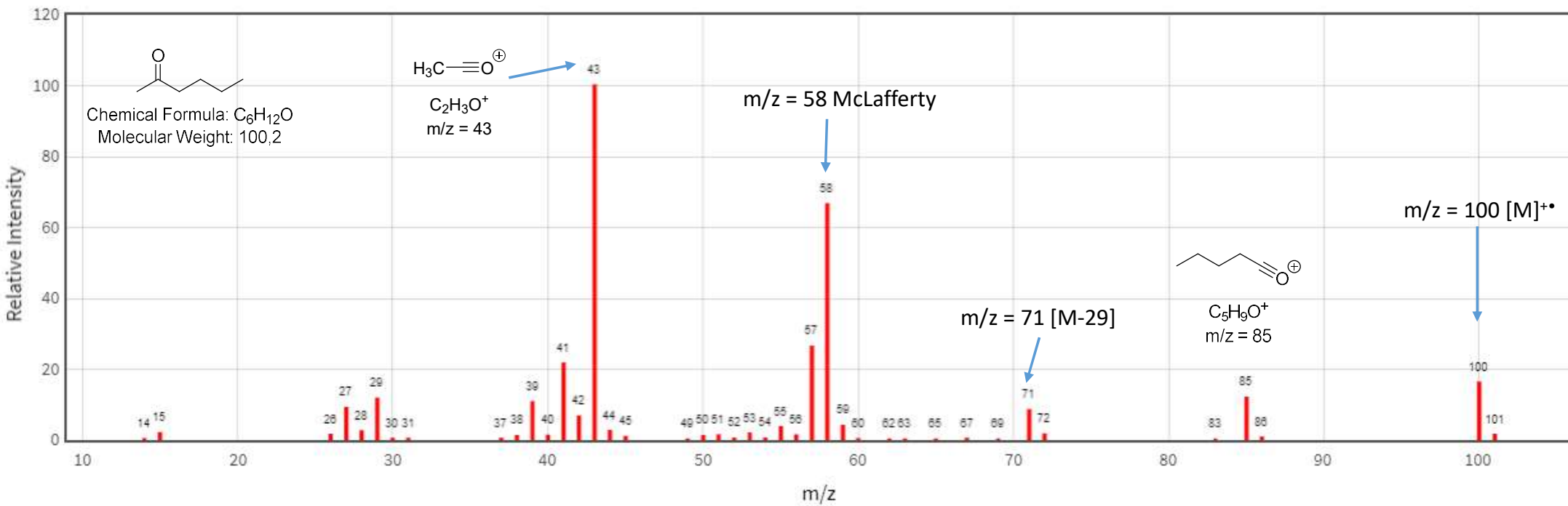
La scissione con formazione di un radicale alchilico ed uno ione acilio è facile

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

Lo ione molecolare dà trasposizione di McLafferty

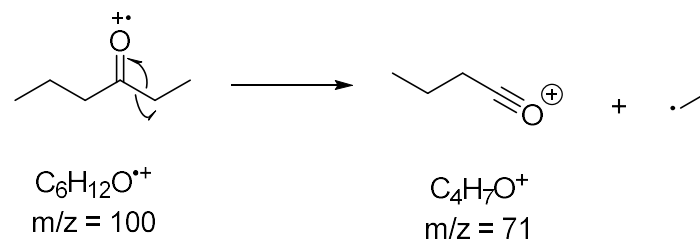
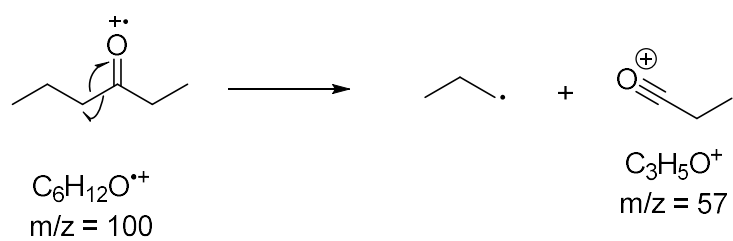


CHETONI

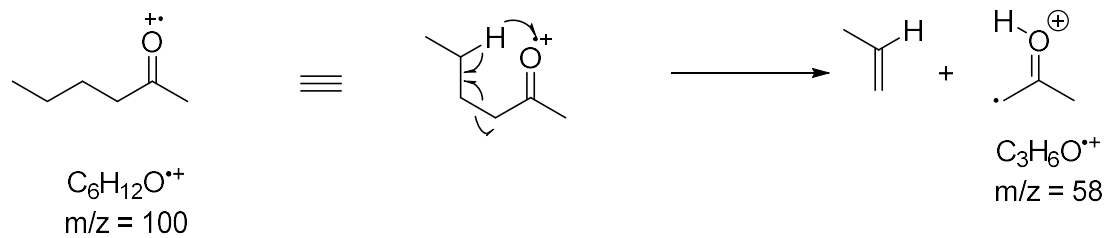


CHETONI

Scissione α



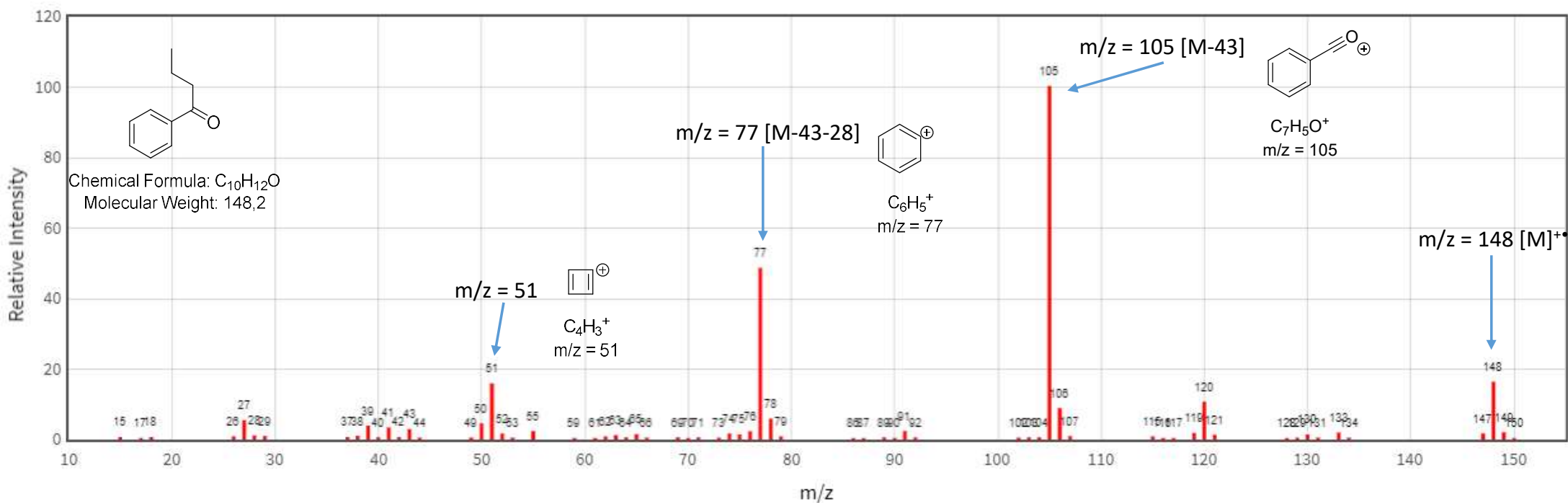
McLafferty



CHETONI AROMATICI (ARIL-ALCHILCHETONI)

Gli ioni molecolari sono visibili

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



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

