Mass spectrometry

Prepared and presented by: Amir Mahdi Imanzadeh

PharmD_PhD student of pharmaceutics

2025-2026

الگو های کلی فراگمانتاسیون

- در جریان گسست از نوع آلفا، پیوندی که به موقعیت آلفا نسبت به مبدا یونیزاسیون متصل است، گسسته میشود.
- در جریان گسست القایی هم یک جفت الکترون از سوی پیوند به سمت یک هترواتم الکترونگاتیو کشیده میشود.
- شکل های مختلفی جهت بررسی نوع این گسست ها آورده شده است، همچنین حتما حتما از سری ویدیوهای آپاراتم در مورد نحوه پیش بینی مسیر های فراگمانتاسیون که تمام این موارد رو بصورت هدیه خدمتتون تقدیم شده است.

الگو های کلی فراگمانتاسیون

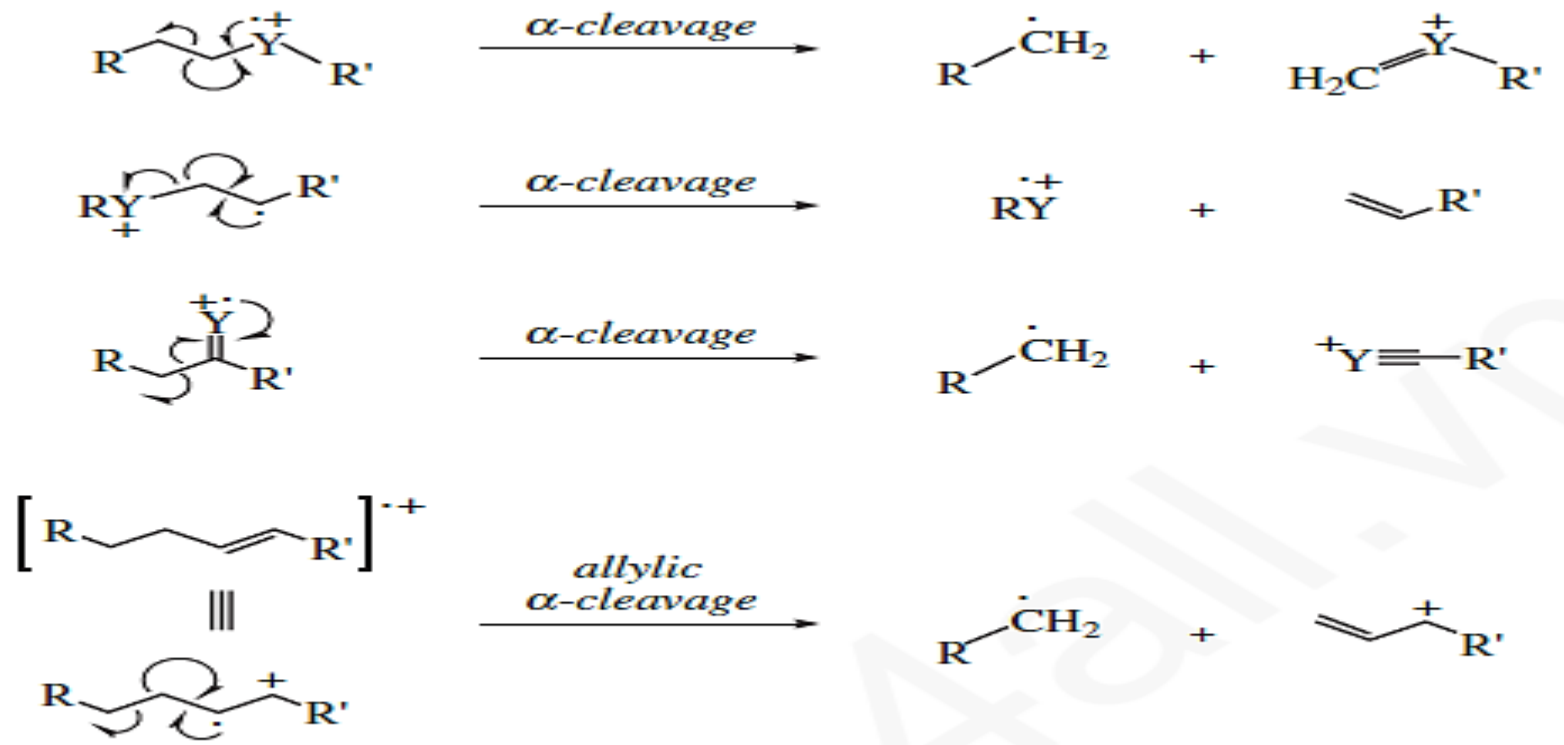
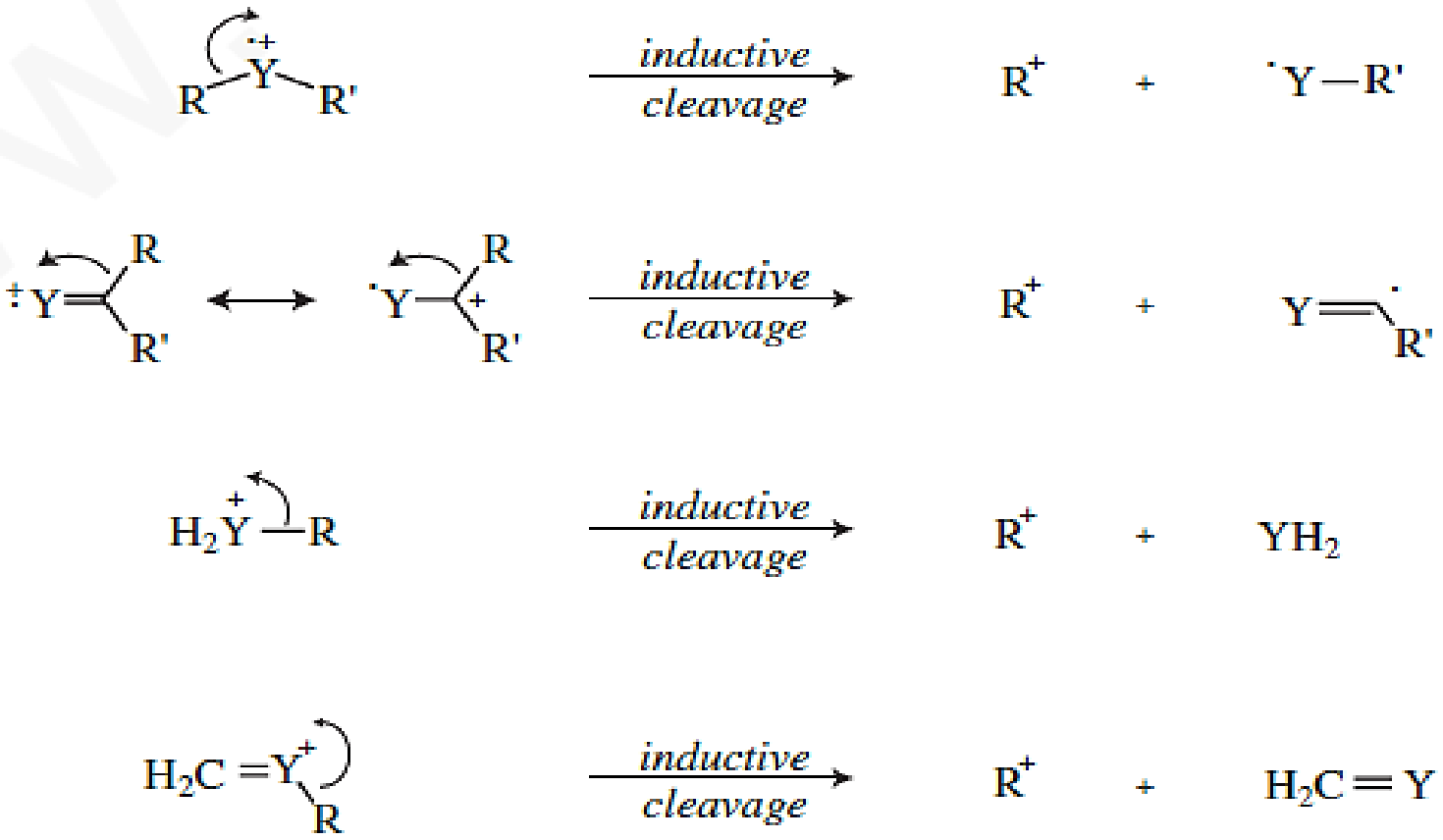
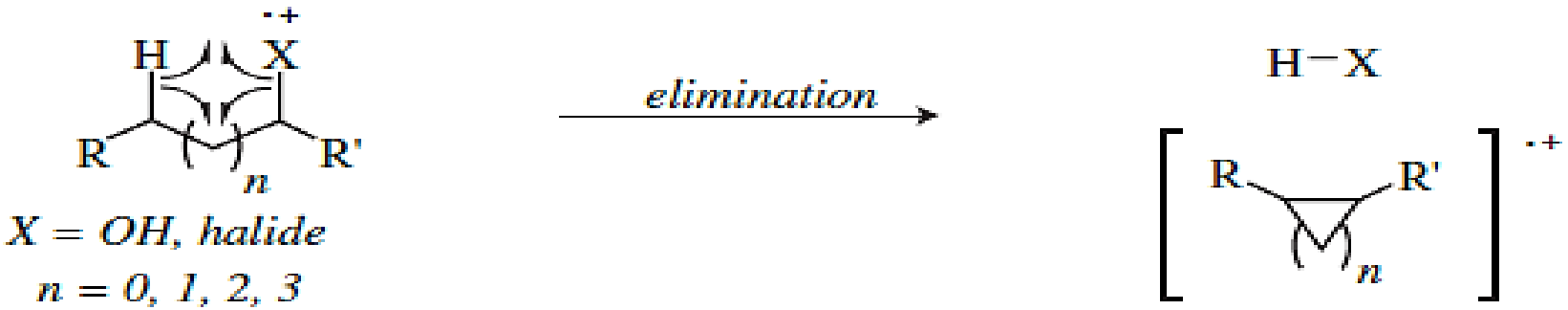


FIGURE 8.19 Representative α-cleavage fragmentations (Y = heteroatom).

الگو های کلی فراگمانتاسیون

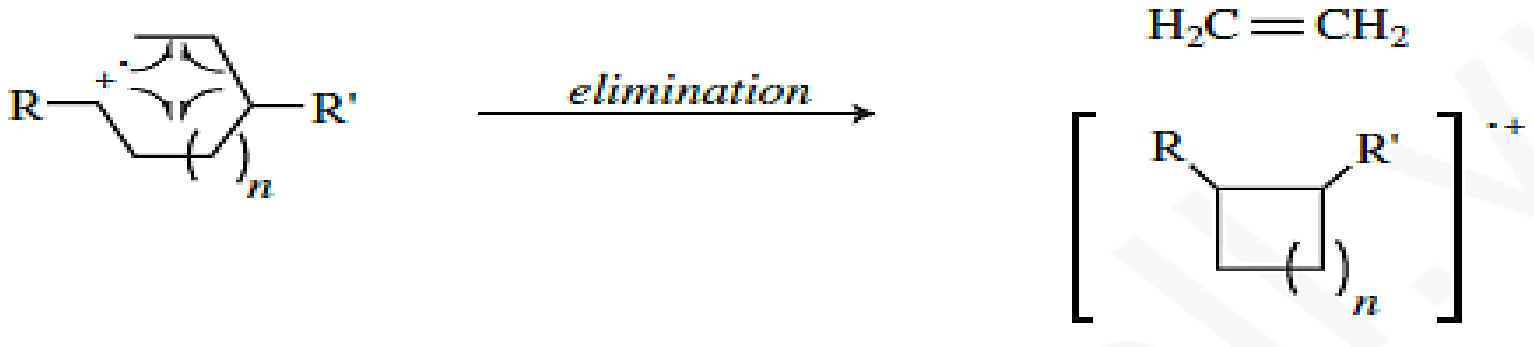


الگو های کلی فراگمانتاسیون



X = OH, halide

n = 0, 1, 2, 3



نوآرایی مک لافرتی و رتروودیلز-آلدر

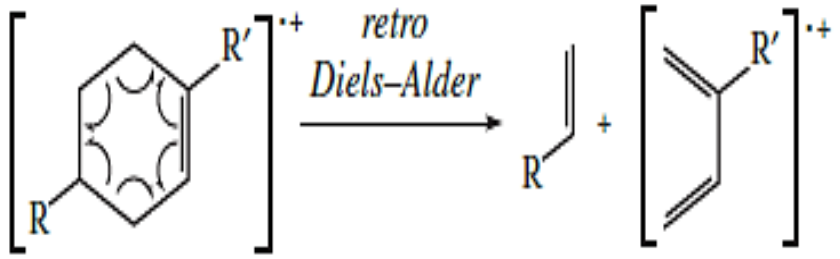


FIGURE 8.22 A retro Diels–Alder fragmentation.

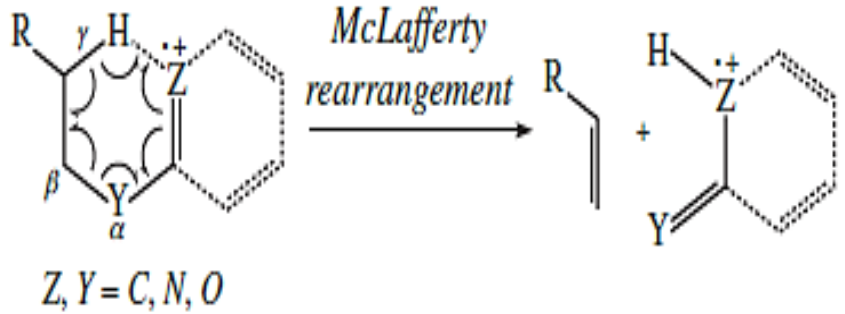


FIGURE 8.23 The McLafferty rearrangement.

- در مورد ترکیباتی که شش ضلعی هستند و باند دوگانه دارند(غیراشباع) ، میتوانیم پروسه رترو دیلز-آلدر را برایشان تصور کنیم. که طبق قاعده استیونسون، دی ان است که کاتیون رادیکال میشود.
- مک لافرتی هم برای طیف وسیعی از ترکیبات کاربرد دارد، هرجا که هیدروژن گاما را داشته باشیم، این نوآرایی با احتمال خیلی بالا رخ خواهد داد.

نکات طیف سنجی جرمی بر حسب هر ساختار

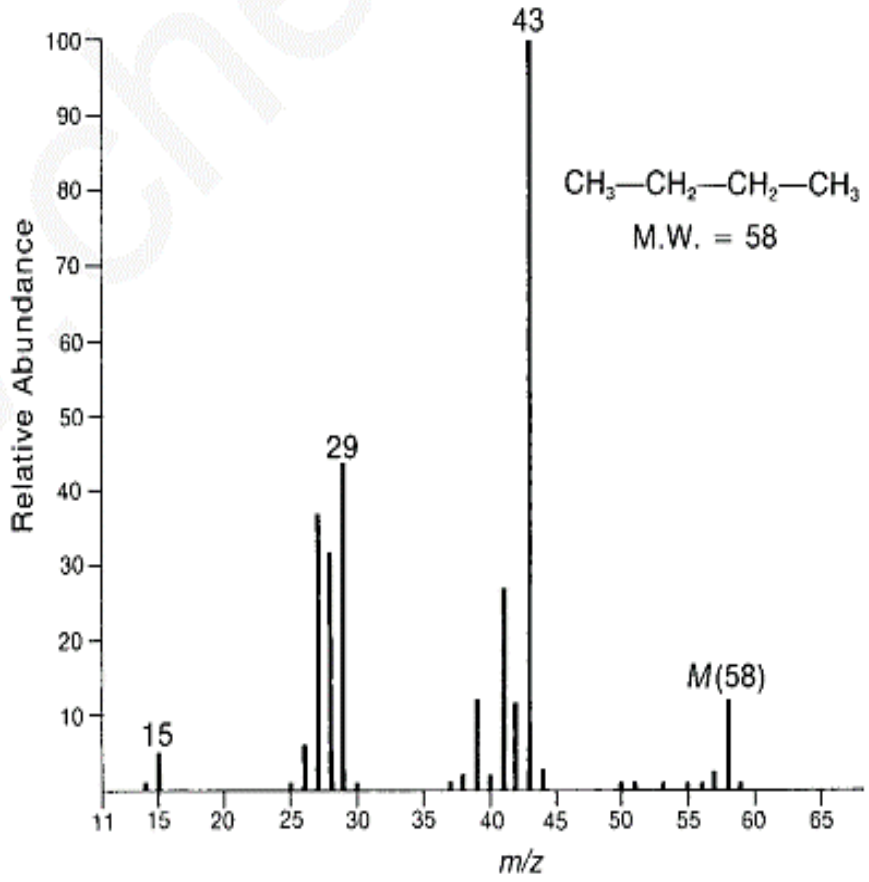
آلکان ها

SPECTRAL ANALYSIS BOX — Alkanes

MOLECULAR ION	FRAGMENT IONS
Strong M^+	Loss of CH_2 units in a series: $M-14$, $M-28$, $M-42$, etc.

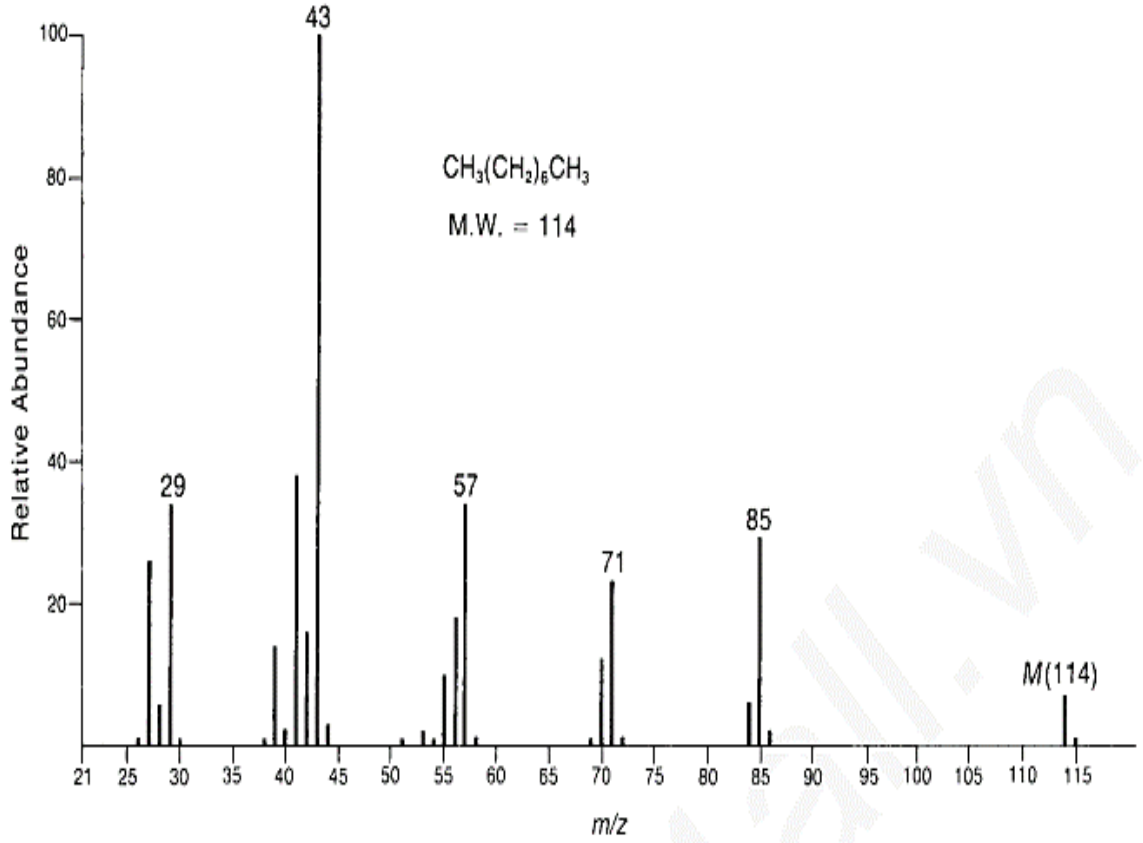
- هر چقدر که آلکان ما شاخه دار بشود، شدت پیک یون مولکولی کاهش می یابد.
- آلکان های راست زنجیر، ماحصل فراگمانتاسیونشان همیشه کربوکاتیون های نوع اول است. و از آنجایی که کربوکاتیون های نوع اول بسیار ناپایدار هستند، بخاطر همین فراگمانتاسیونشان اتفاق مطلوبی ازنظر ترمودینامیکی نیست. و تعداد زیادی از یون های مولکولی دست نخورده و بدون فراگمانتاسیون به دتکتور میرسند. بخاطر همین فراوانی بالایی دارند.

تفسیر طیف نرمال بوتان؟



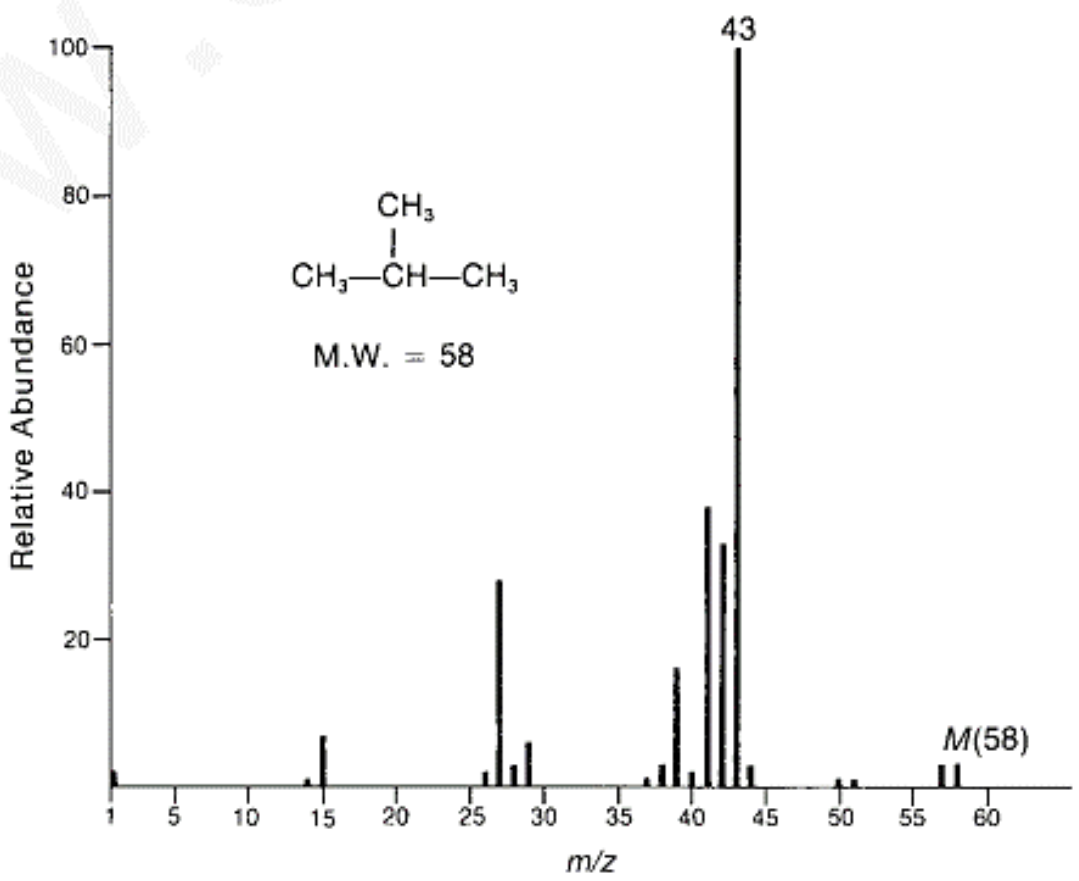
- مشاهده میشود که یون مولکولی فراوانی بالایی دارد دلیلش توضیح داده شد.
- دسته های فراگمانتاسیون را ببینید، به فاصله ۱۴ واحدی از هم قرار دارند و داخل هر دسته یک دو تا اتم هیدروژن کمتر یا بیشتر فراگمان ها قابل مشاهده هستند. (متیلن هستند)
- میدانیم که یونیزه ها هستند که به دتکتور میرسند.
- رادیکال اتیل و کاتیون اتیل، رادیکال متیل و کاتیون پروپیل و ...

تفسیر طیف نرمال اکتان؟



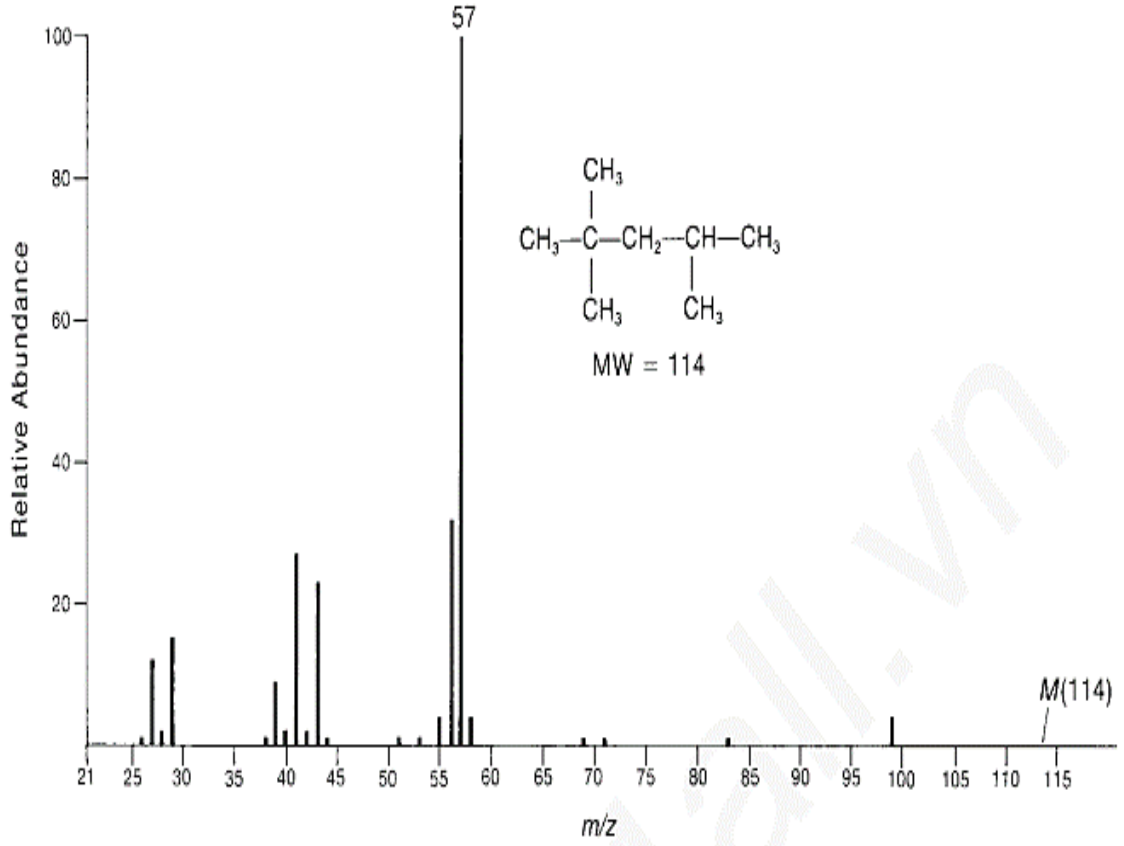
- مشاهده میشود که یون مولکولی فراوانی بالایی دارد دلیلش توضیح داده شد.
- دسته های فراگمانتاسیون را ببینید، به فاصله ۱۴ واحدی از هم قرار دارند و داخل هر دسته یک دو تا اتم هیدروژن کمتر یا بیشتر فراگمان ها قابل مشاهده هستند. (۹۹ رو نداریم)
- فرگمان ۴۳ پروپیل می باشد که چون نوآرایی ممکن است رخ دهد و کربوکاتیون نوع بالاتر بدهد و نیز ازلحاظ آماری فراوانی بیشتری دارد.
- ۵۷ و ۲۹ و ۷۱ و ۸۵ همه مهم هستند.

تفسیر طیف ایزوبوتان؟



- در ایزوبوتان یون مولکولی خیلی کوچکتر از بوتان نرمال است زیرا تعدادبیشتری یون مولکولی دچار فراگمانتاسیون میشوند که آن هم به علت پایداری بالای کربوکاتیون نوع دوم یا کربوکاتیون ایزوپروپیل می باشد.
- فراگمنت ۴۳ بخاطر از دست دادن متیل ایجاد میشود (۱۵ واحد از جرم یون مولکولی کم میشود)

تفسیر طیف ایزوبوتان؟



- شکست بین کربن ۲ و ۳ باعث ایجاد کاتیون ترسیوبوتیل میشود که کربوکاتیون نوع سوم است و بسیار پایدار میباشد. (پیک پایه)
- یون مولکولی تقریبا نیست، زیرا یکی از شکست ها آنقدر ازنظر ترمودینامیکی مطلوب است که تعداد بسیار بالایی یون مولکولی تمایل به فراگمانتاسیون دارد.
- هرچه فراگمانی از نظر اماری احتمال تولیدش بالا باشد، و ترمودینامیکی پایدارهم باشد، فراوانی اش بالا خواهد بود.

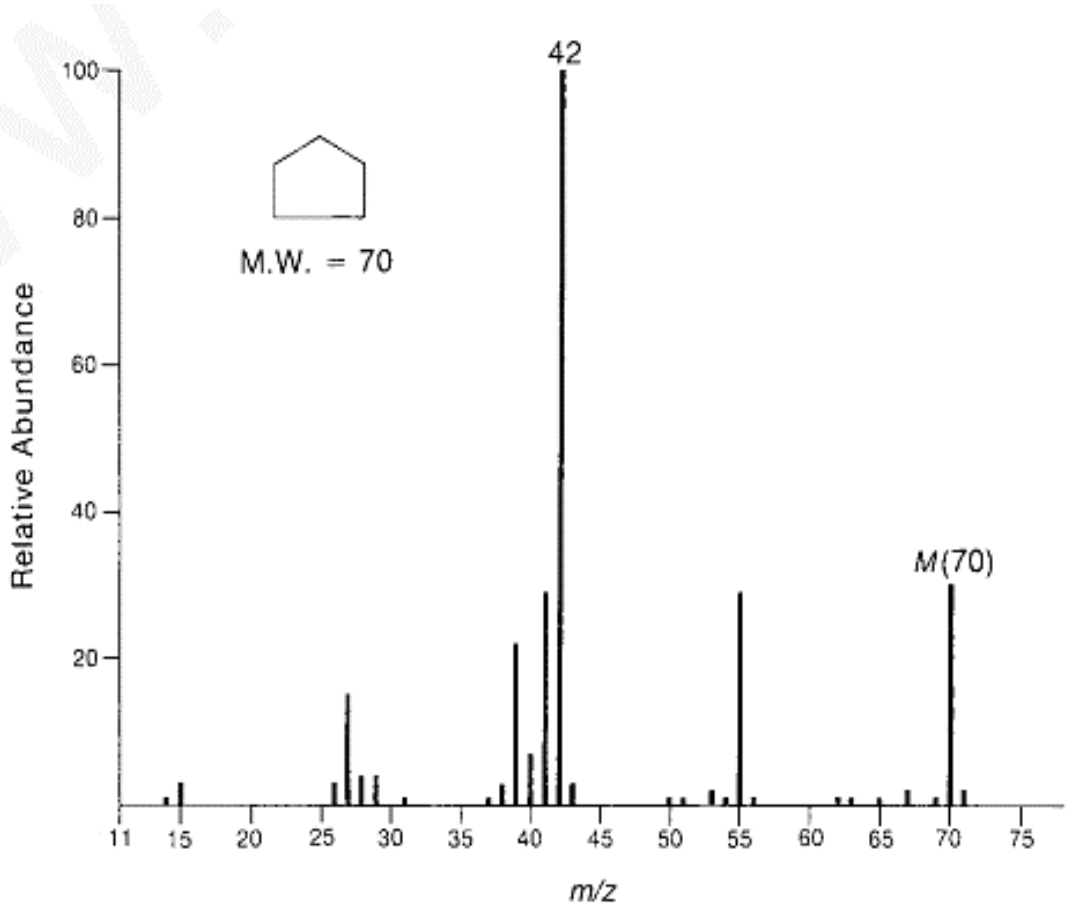
سیکلو آلکان ها

SPECTRAL ANALYSIS BOX — Cycloalkanes

MOLECULAR ION	FRAGMENT IONS
Strong M^+	$M - 28$ A series of peaks: $M - 15$, $M - 29$, $M - 43$, $M - 57$, etc.

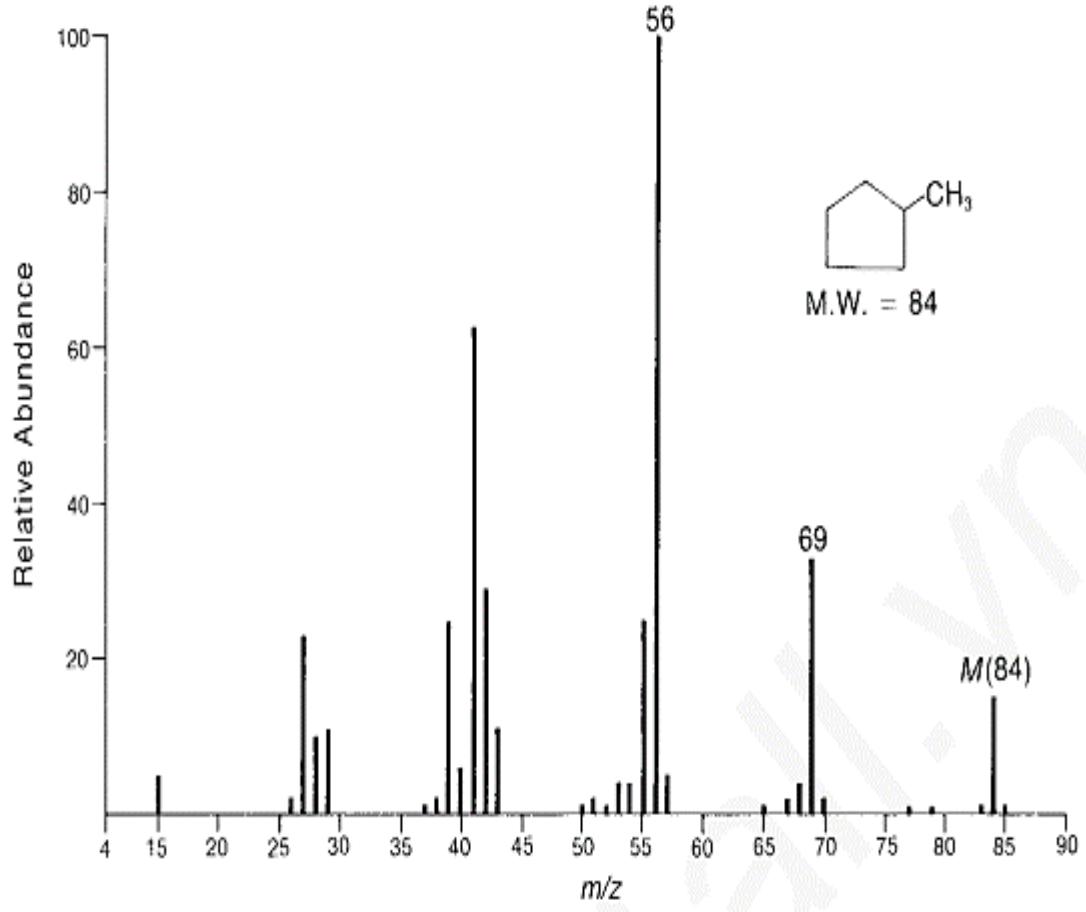
- شکستن حلقه بسیار سخت است و به علت اینکه ازنظر ترمودینامیکی ناپایدار می باشد، تعداد بیشتری یون مولکولی بدون فراگمانتاسیون جلو می روند.
- فراگمان منفی ۲۸، بیانگر از دست دادن یک اتن (اتیلن) می باشد.
- درصورتیکه زنجیره جانبی داشته باشد، از دست دادن آن میتواند مطلوب باشد، چراکه موجب تشکیل کربوکاتیون نوع دوم خواهد شد.

تفسیر طیف سیکلوپنتان؟



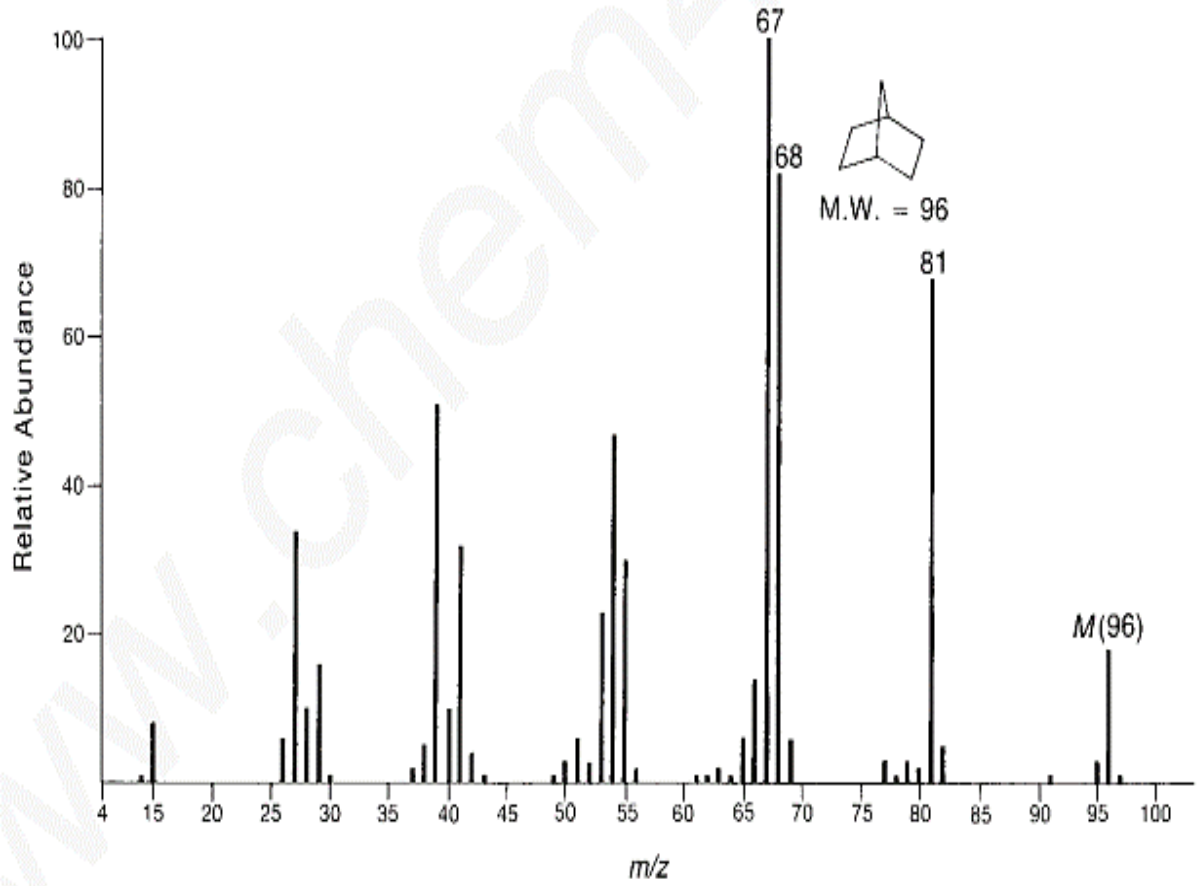
- فراگمنت ۴۲ به دلیل از دست دادن یک اتیلن می باشد. (حالا در ترکیبات مختلف ممکنه یا از ترکیب مادر یا از حدواسط ها)
- سیکلوآلکان ها مثل آلکان ها میتوانند فراگمنت هایی به فاصله ۱۴ واحد ایجاد کنند.
- یون مولکولی شان هم فراوانی بالایی دارد مشابه آلکان ها، که البته دلیلش اینجا سخت بودن شکسته شدن حلقه است. کلا شکستن حلقه کار بسیار سخت و انرژی بری است.

تفسیر طیف متیل سیکلوپنتان؟



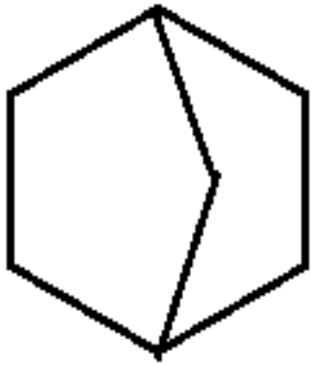
- فراگمنت ۵۶ که بیشترین فراوانی را دارد و پیک پایه به شمار می آید، به دلیل از دست دادن اتن یا اتیلن می باشد.
- فراگمنت ۶۹ هم به دلیل از دست دادن زنجیر جانبی متیل است که ۱۵ واحد از جرم یون مولکولی کم شده است. و دلیل فراوانی بالای آن تشکیل کربوکاتیون نوع دوم بعد از دست دادن استخلاف متیل است. این فراگمانتاسیون مطلوب می باشد.

تفسیر طیف متیل نوربورنان (بای سیکلو ۲,۲,۱ هپتان)؟

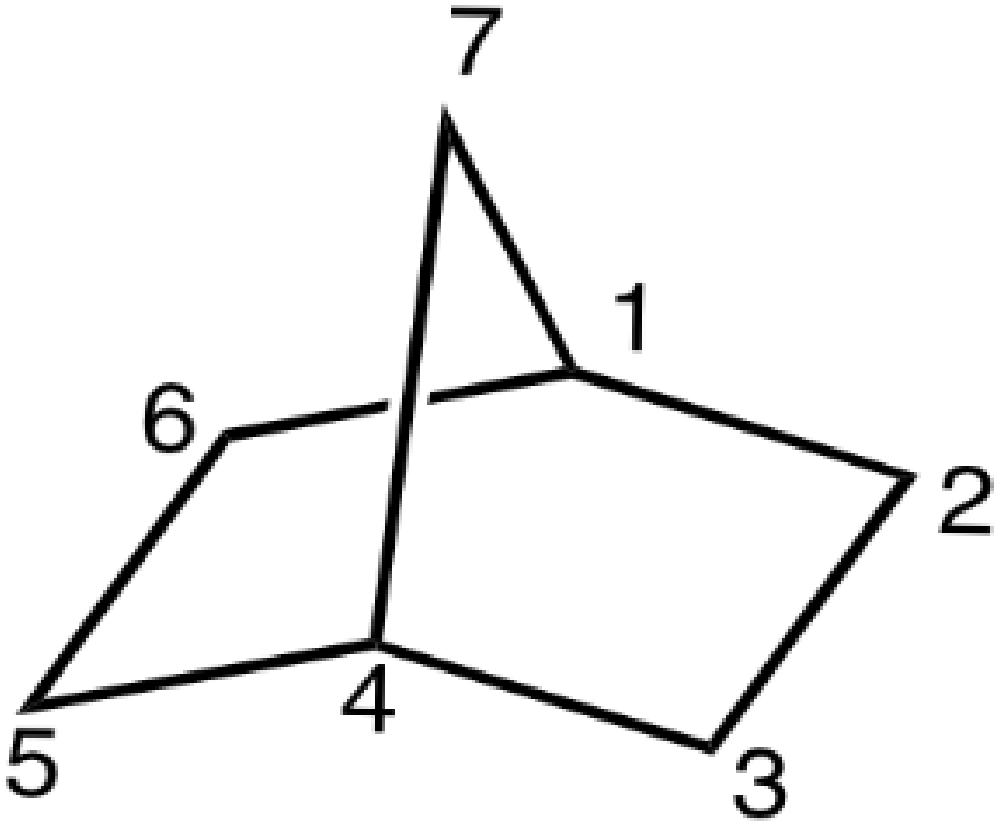


- فراگمنت ۶۸ به دلیل از دست دادن اتن می باشد، ۶۷ هم از همان فراگمن ۶۸ یک عدد پروتون کنده شده است.
- فراگمنت ۸۱ به علت از دست دادن زنجیره جانبی که دراینجا یک متیلن یا پل متیلنی به همراه یک عدد پروتون اضافه تر می باشد.
- سایر فراگمنت ها هم میتوانند به فاصله ۱۴ واحدی و از دست دادن متیلن به همراه یکی دو پروتون کمتر یا بیشتر باشند.

تفسیر طیف متیل نوربورنان (بای سیکلو ۱,۲,۲ هپتان)؟



Bicyclo (2,2,1) heptane



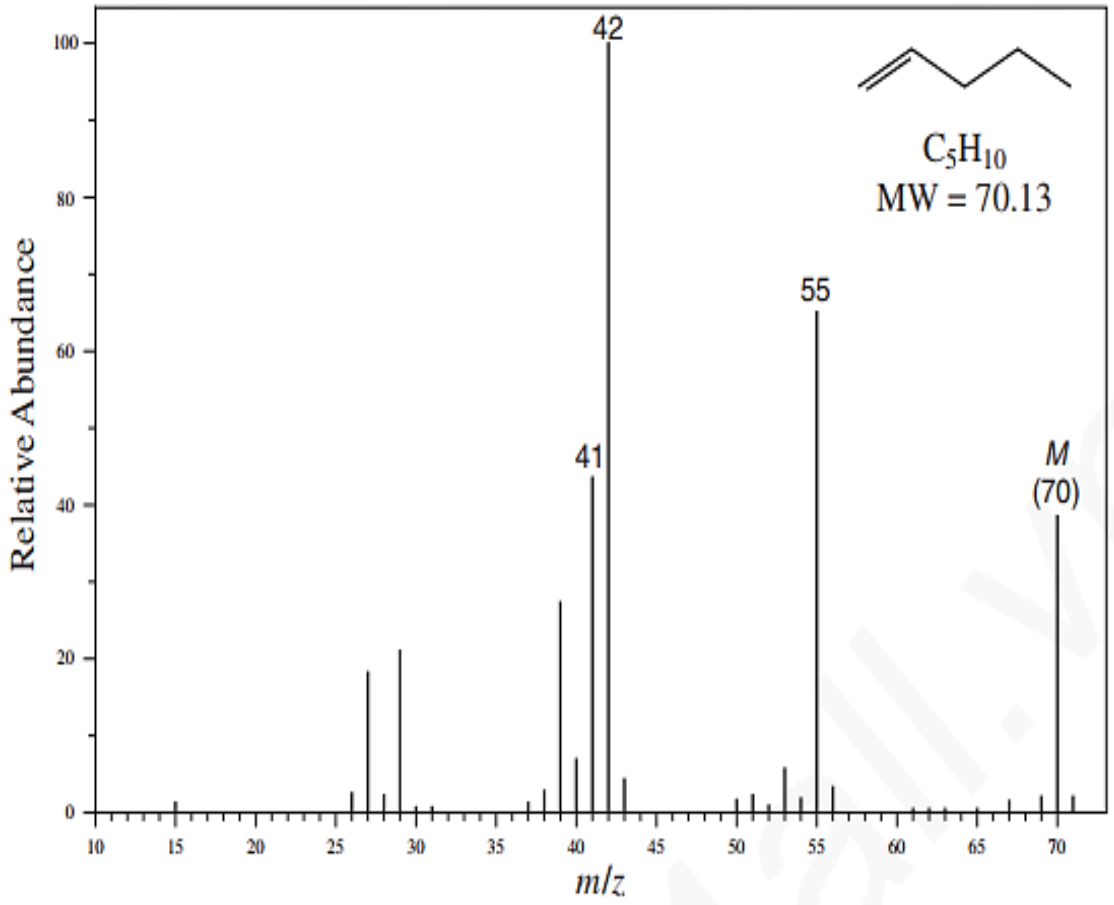
آلکن ها

SPECTRAL ANALYSIS BOX — Alkenes

MOLECULAR ION	FRAGMENT IONS
Strong M^+	$m/z = 41$ A series of peaks: $M-15$, $M-29$, $M-43$, $M-57$, etc.

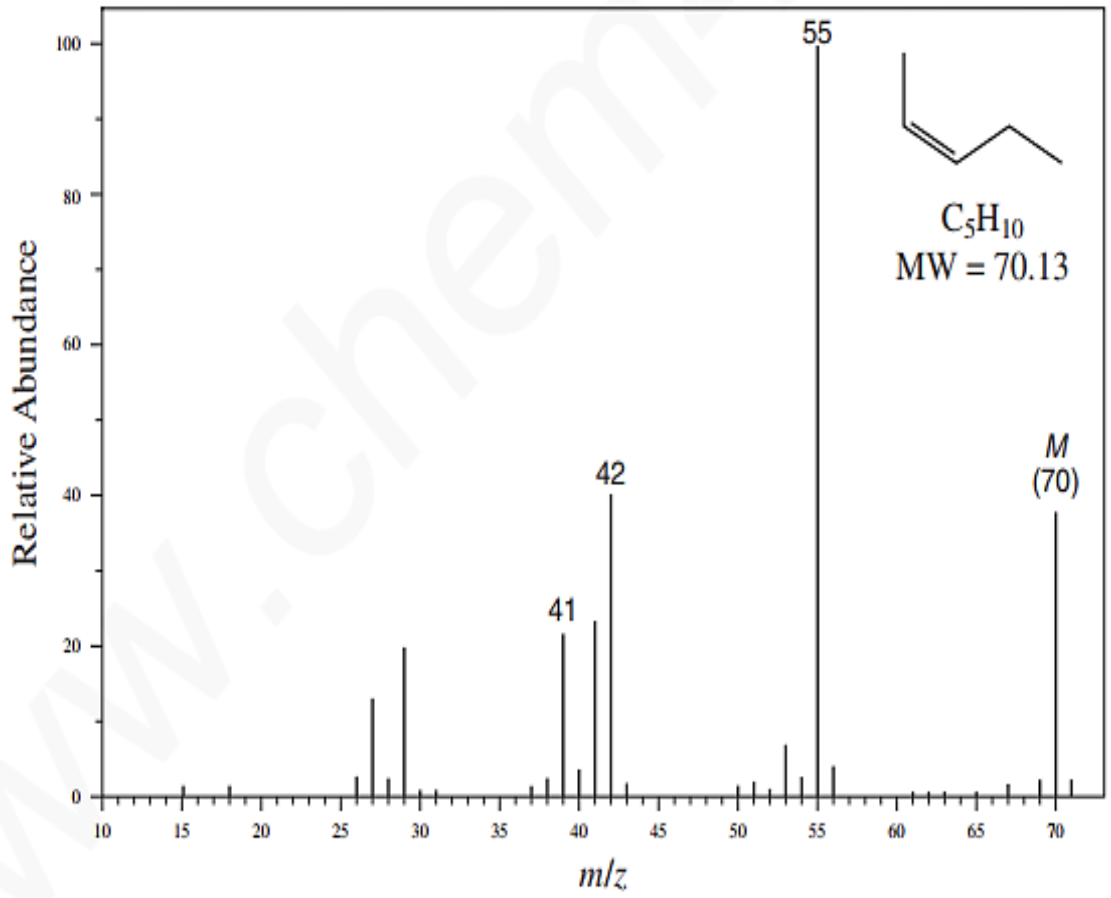
- یون مولکولی آلکن ها با فراوانی بالا ظاهر میشود و کاملا مشخص است.
- اندکس کمبود هیدروژنی در این ترکیبات حداقل برابر با یک است.
- تعیین محل باند دوگانه در این ترکیبات، به دلیل تحرکات این باند معمولا دشوار است.
- دو فراگمنت خیلی مهم شان $C_nH_{2n}^+$ and $C_nH_{2n-1}^+$ می باشد.

تفسیر طیف ۱-پِنتِن؟



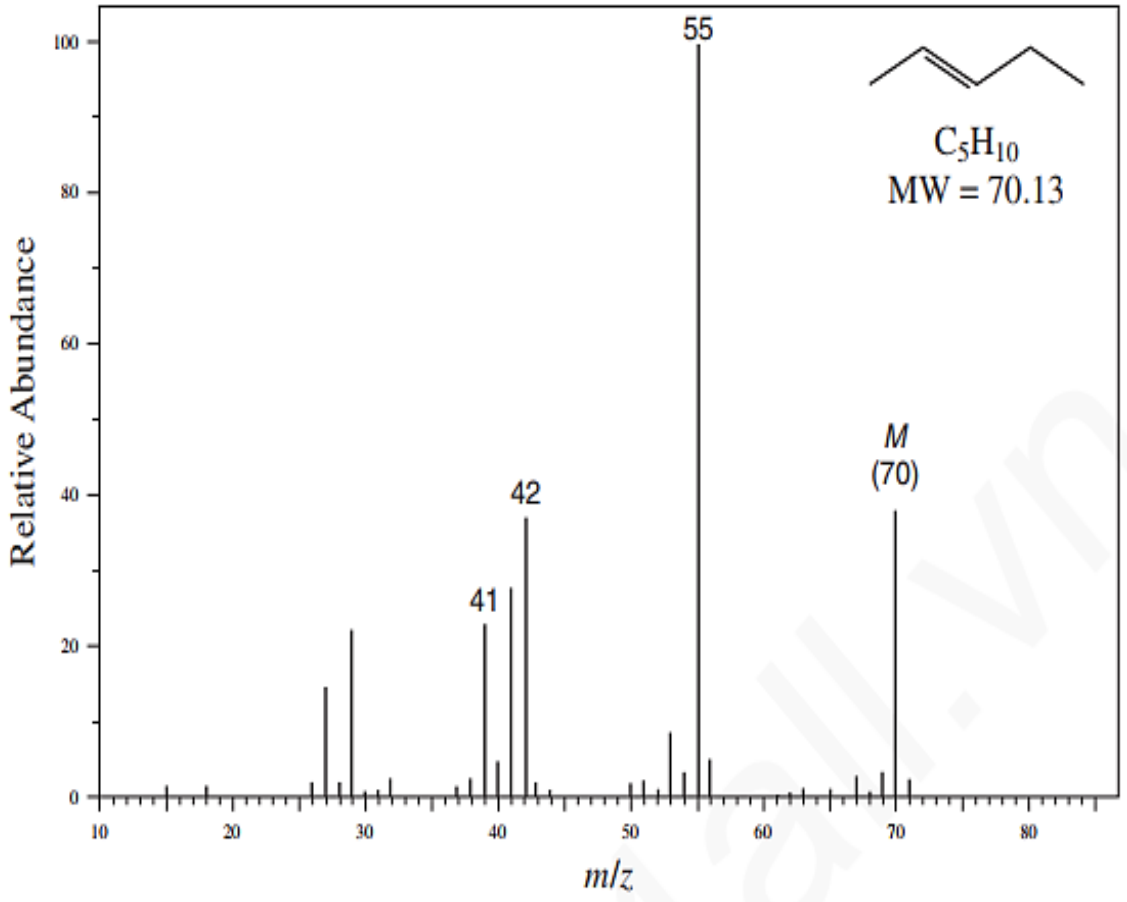
- امکان اتفاق افتادن نوآرایی شبیه مک لافرتی اینجا وجود دارد و فراگمنت ۴۲ به همین علت ایجاد شده است.
- فراگمنت ۴۱ هم به علت شکست-آلفا آلیلی ایجاد شده است.
- فراگمنت ۵۵ به دلیل از دست دادن متیل ایجاد میشود که در مثال های بعدی پیک پایه میگردد به علت اینکه رزونانس آلیلی دارد.

تفسیر طیف سیس-۲-پِنتِن؟



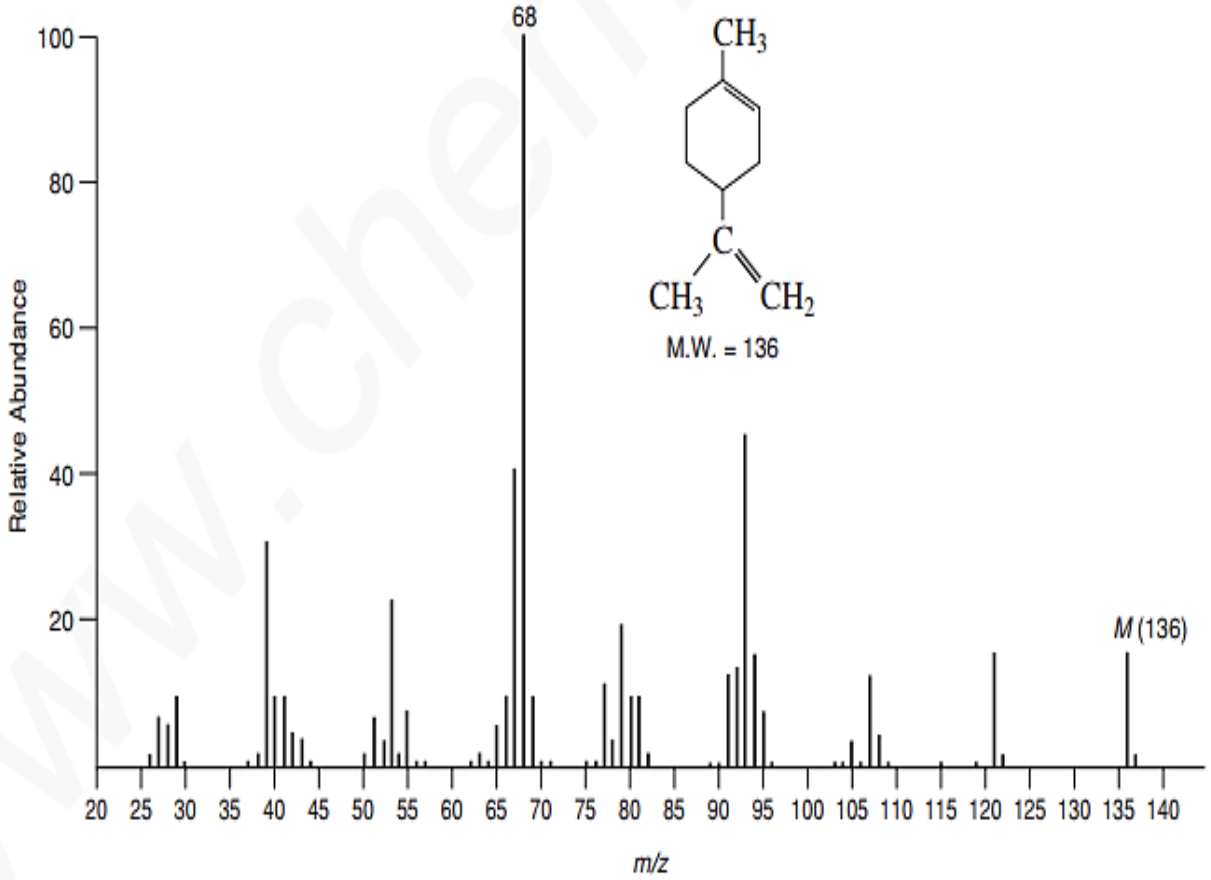
- فراگمنت ۵۵ به دلیل اینکه بخاطر از دست دادن متیل اتفاق تشکیل شده، کاتیون آلیلی ایجاد میشود.
- بقیه موارد شبیه به همدیگر هستند.

تفسیر طیف ترانس-۲-پِنتِن؟



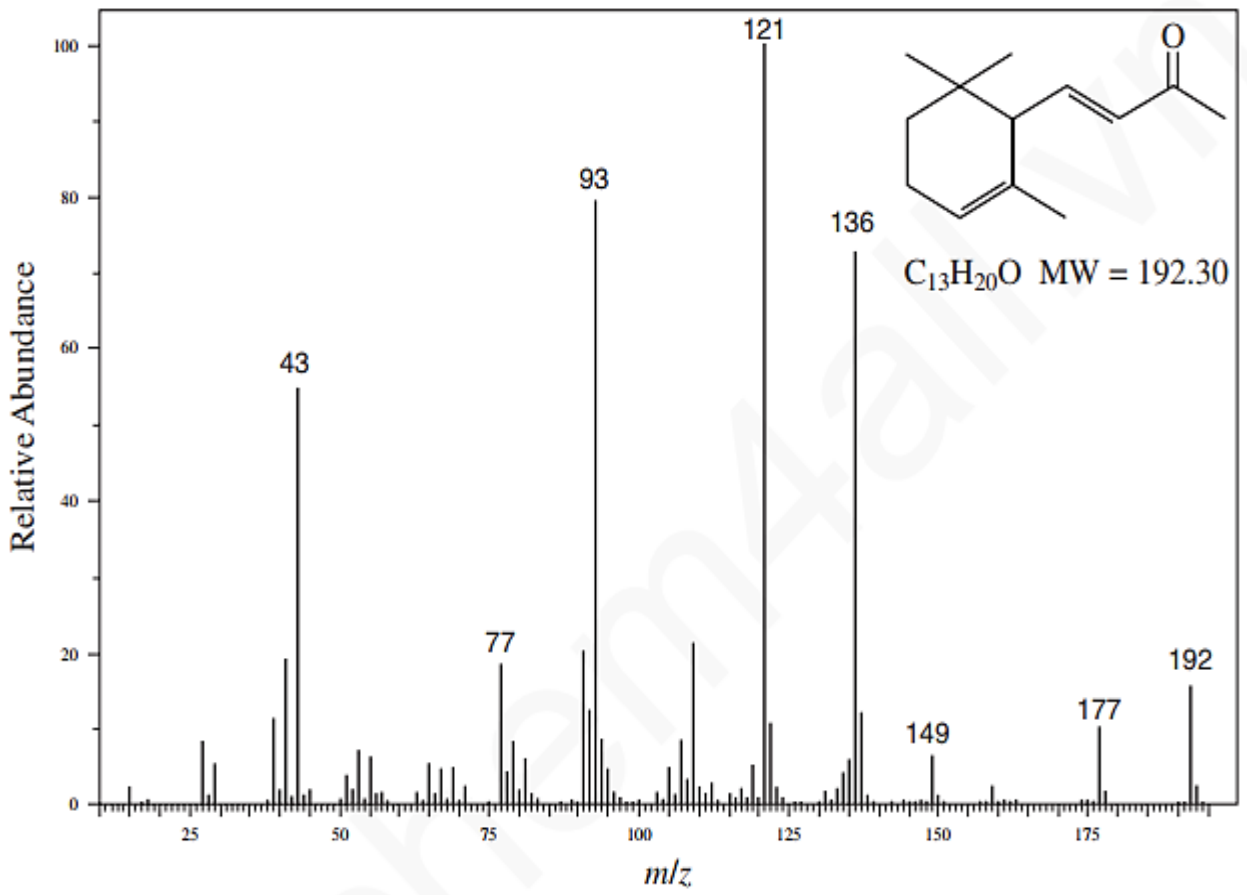
- فراگمنت ۵۵ به دلیل اینکه بخاطر از دست دادن متیل اتفاق تشکیل شده، کاتیون آلیلی ایجاد میشود.
- بقیه موارد شبیه همدیگر هستند.

تفسیر طیف لیمونن؟



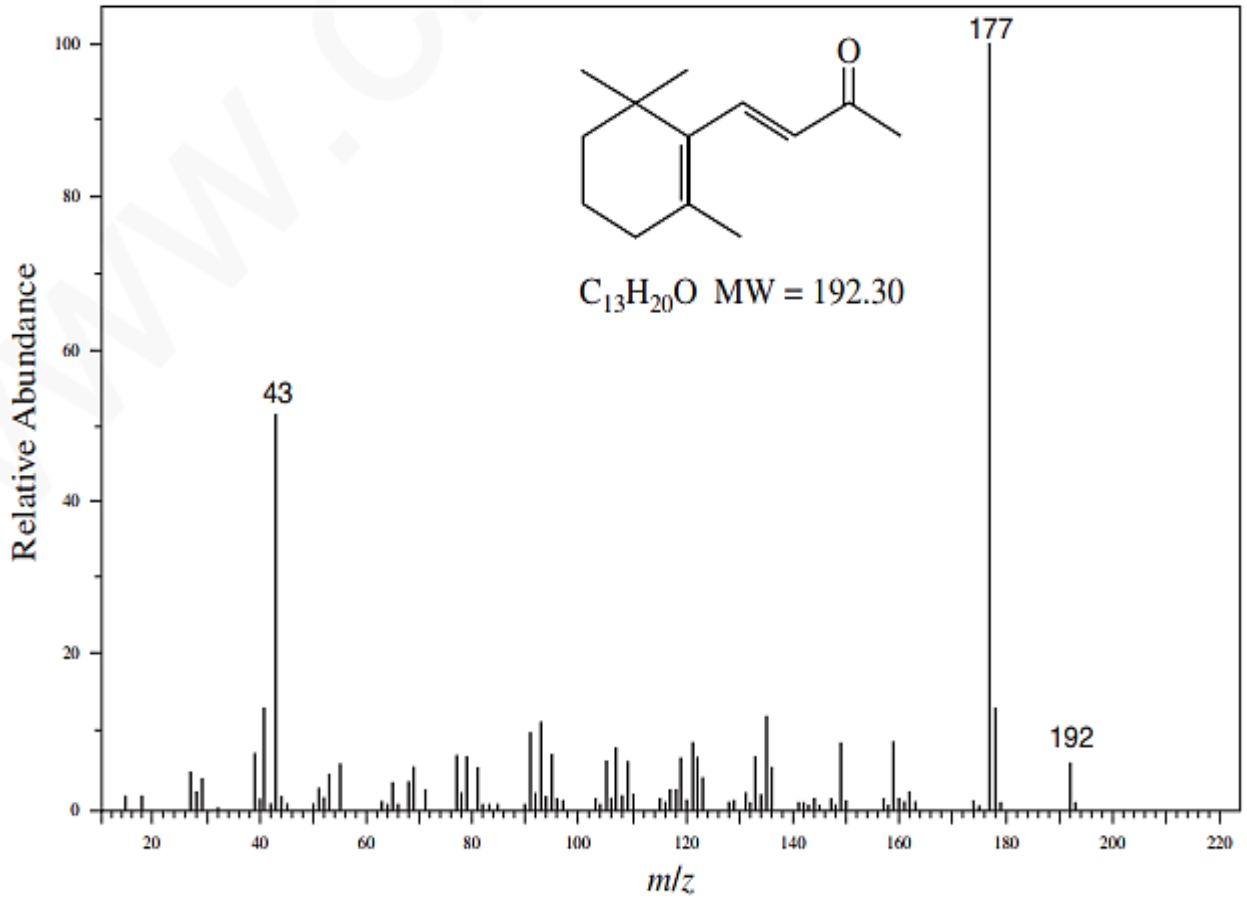
- در مورد سیکلوهگزن ها مهم ترین فراگمن ناشی از دیلز-آلدر معکوس یا برگشتی می باشد. که اینجا همان فرگمنت ۶۸ می باشد.
- فراگمنت ۱۲۱ هم داریم ناشی از دمتیله شدن و تشکیل کربوکاتیون نوع دوم. فراگمنت ۹۳ هم به دلیل از دست دادن پروپیلی میتواند باشد.
- مشخص کردن محل باند دوگانه بسیار دشوار و عملا ناممکن است با این روش، سیکلوپنتن، سیکلوهپتن، سیکلوهگزن همینطور.

تفسیر طیف آلفا-یونون؟



- حضور سیکلوهگزن بصورت قطعی باعث واکنش دیلز-آلدر برگشتی نمیشود، الزاما فراگمنت پایدار نخواهیم داشت.
- فراگمنت ۱۷۷ به دلیل از دست دادن متیل است.
- فراگمنت ۱۳۶ به دلیل دیلزآلدر برگشتی دتکت شده است.(از دست دادن ایزوبوتن)

تفسیر طیف بتا-یونون؟



- اصولا باید در ۱۶۴ یک فراگمنت ناشی از دیلزآلدر میدیدیم، که نیست.
- ولی به دلیل از دست دادن متیل، میتواند یک کربوکاتیون نوع سوم آلیلی تشکیل بشود که بسیار پایدار می باشد. (از دست دادن متیل رادیکال با کلیواژ آلفا، که این حالت رو در آلفا-یونون نداریم)

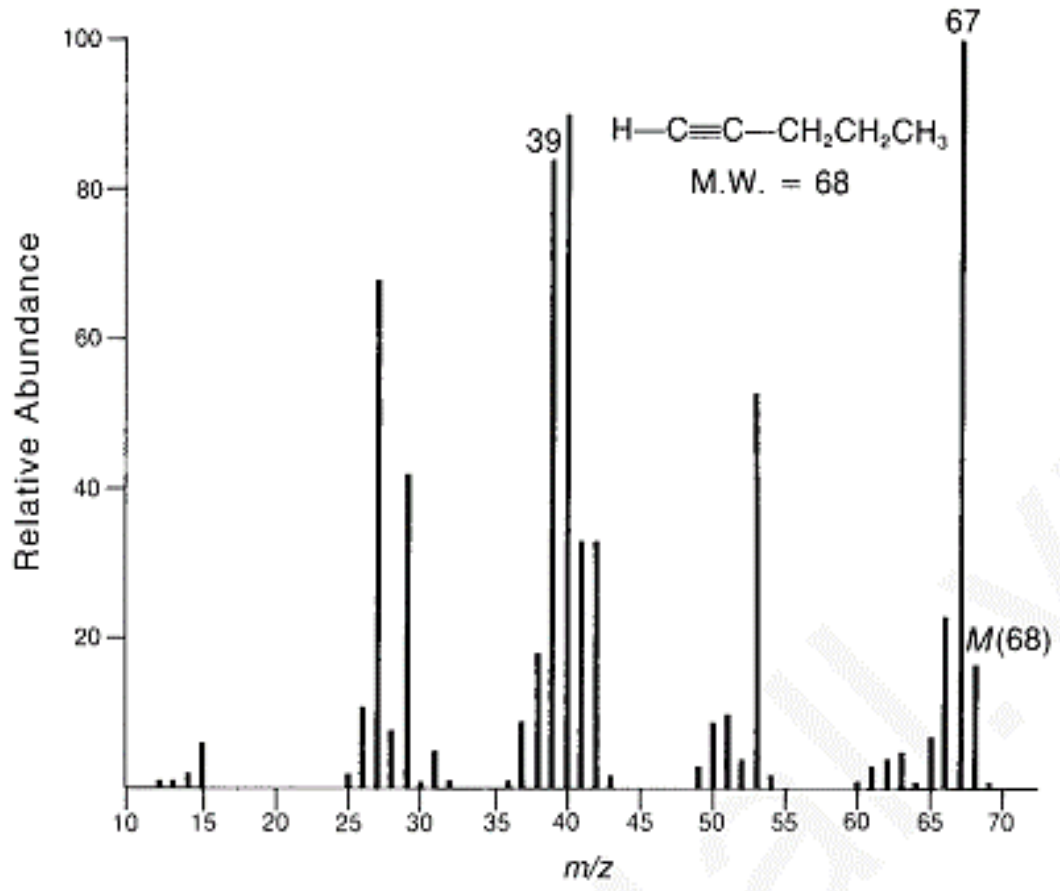
آلکین ها

SPECTRAL ANALYSIS BOX — Alkynes

MOLECULAR ION	FRAGMENT IONS
Strong M^+	$m/z = 39$
	Strong $M - 1$ peak

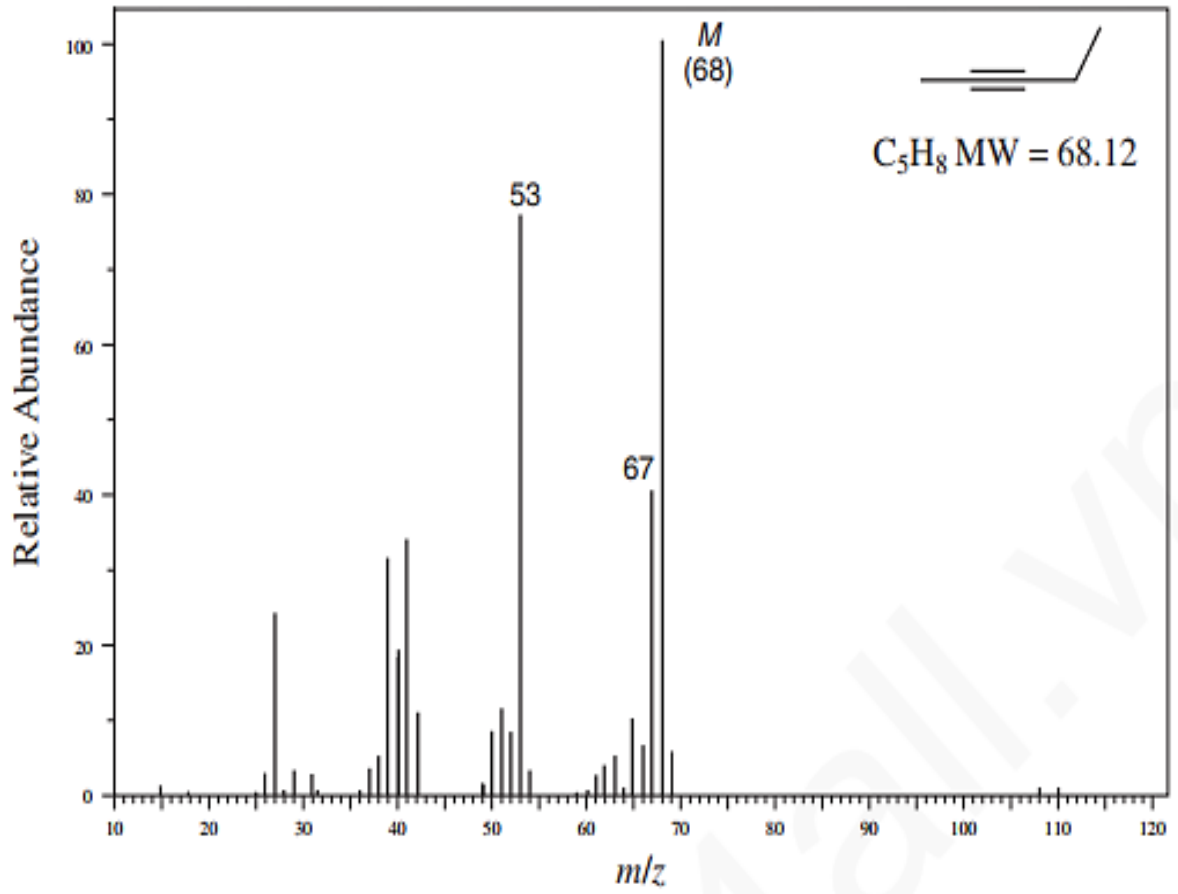
- طیف شبیه آلکن ها می باشد، یون مولکولی با فراوانی بالایی ارائه میدهند.
- پروپارژیل فراگمنت بسیار مهمی در آلکین ها می باشد.
- در مورد آلکین های انتهایی، یکی از مهم ترین فراگمنت ها، فراگمنتی است که یک عدد پروتون از دست دهد.

تفسیر طیف ۱-پِنتین؟



- از دست دادن اتیل رادیکال، باعث ایجاد فراگمنت ۳۹ میشود، که پروپارژیلی است، با آلفا کلیواژ.
- یک اتم هیدروژن هم از دست که برود فراگمنت ۶۷ ایجاد میشود که بسیار پایدار است.
- فراگمنت ۵۳ هم به دلیل از دست دادن متیل می باشد.

تفسیر طیف ۲-پِنتین؟



- فراگمنت ۵۳ به دلیل ازدست دادن متیل با ۱۵ واحد ایجاد میشود.
- فراگمنت ۶۷ هم به دلیل از دست دادن یک اتم هیدروژن ایجاد میشود مشابه شکل قبلی.

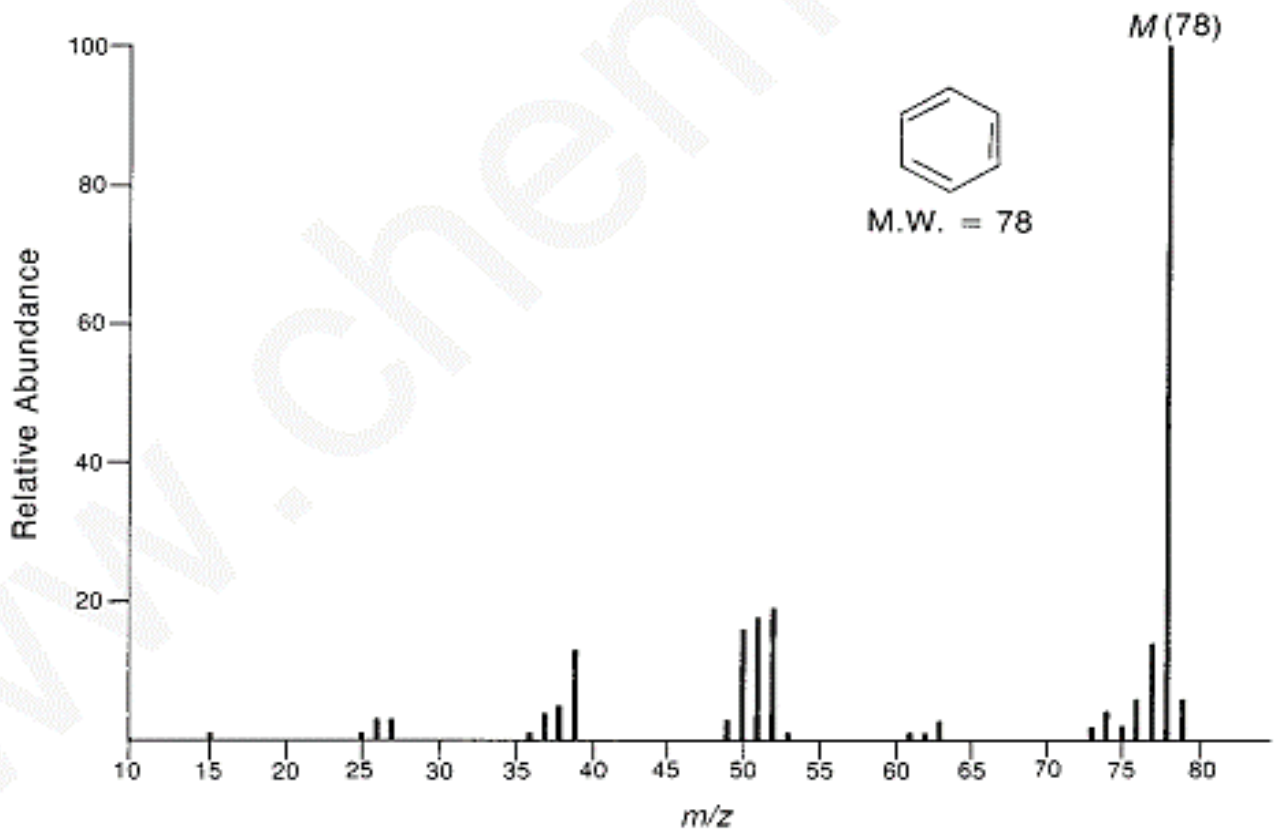
هیدروکربن های آروماتیک

SPECTRAL ANALYSIS BOX — Aromatic Hydrocarbons

MOLECULAR ION	FRAGMENT IONS
Strong M^+	$m/z = 91$
	$m/z = 92$

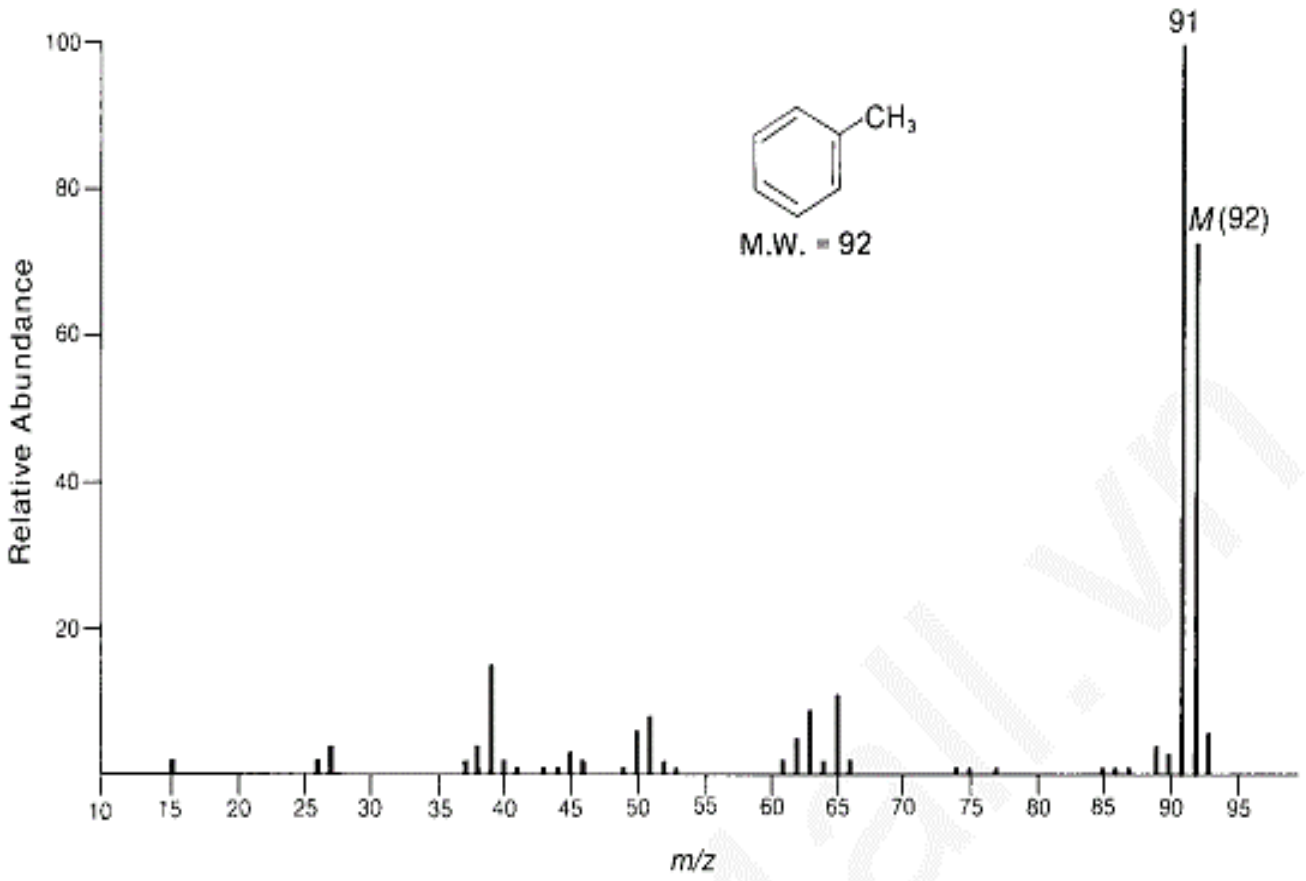
- یون مولکولی فراوانی اش بالاست، چون شکستن حلقه کار بسیار دشواری است. بسیار انرژی بالایی می خواهد.
- فراگمنت های ۹۱ و ۹۲ هم بسیار مهم هستند، که در ادامه توضیح خواهم داد.

تفسیر طیف بنزن؟



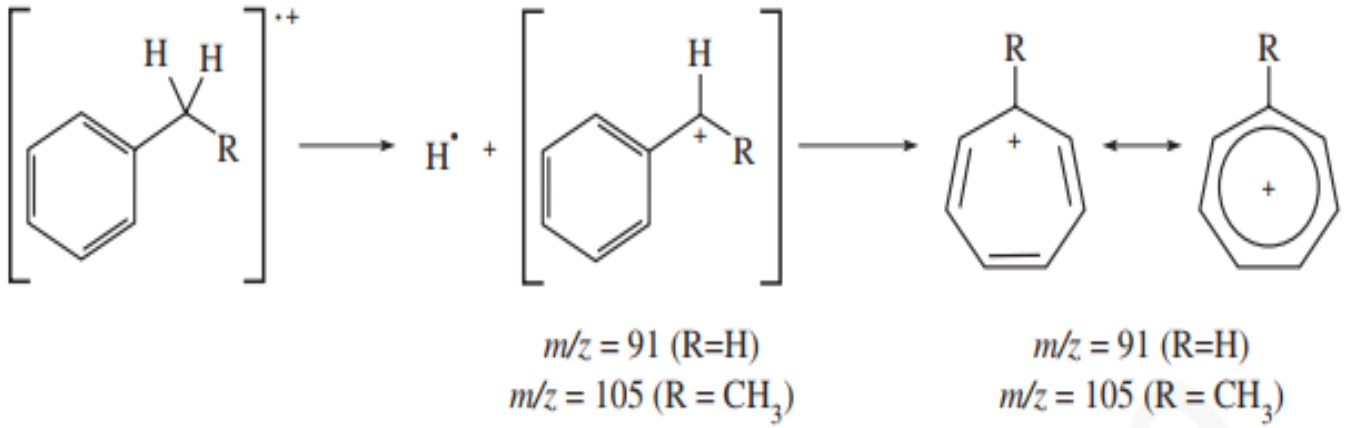
- همانطورکه مشاهده میشود یون مولکولی بسیار بسیار فراوانی بالایی دارد، زیرا همانطورکه گفتیم شکستن حلقه کار بسیار دشواری می باشد.

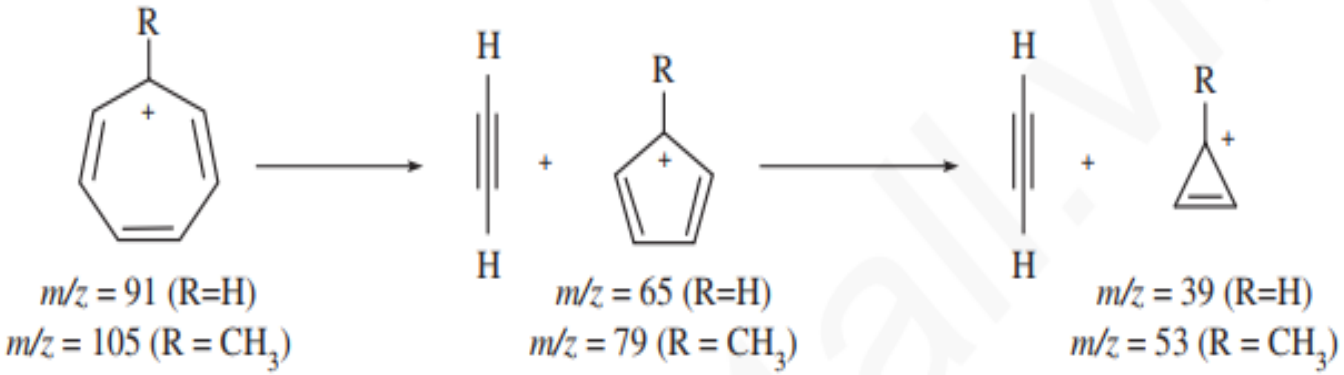
تفسیر طیف متیل بنزن (تولوئن)؟



- از یون مولکولی در صورتیکه یک عدد هیدروژن از دست برود، همان فراگمنت ۹۱ را ایجاد میکند. که همان کاتیون بنزیلی می باشد.
- فراگمنت ۹۱ علاوه بر اینکه نشانگر کاتیون بنزیلی میتواند باشد، میتواند به دلیل نوآرایی ناشی از از حلقه و تشکیل تروپیلیوم هم باشد. اسلاید بعد.

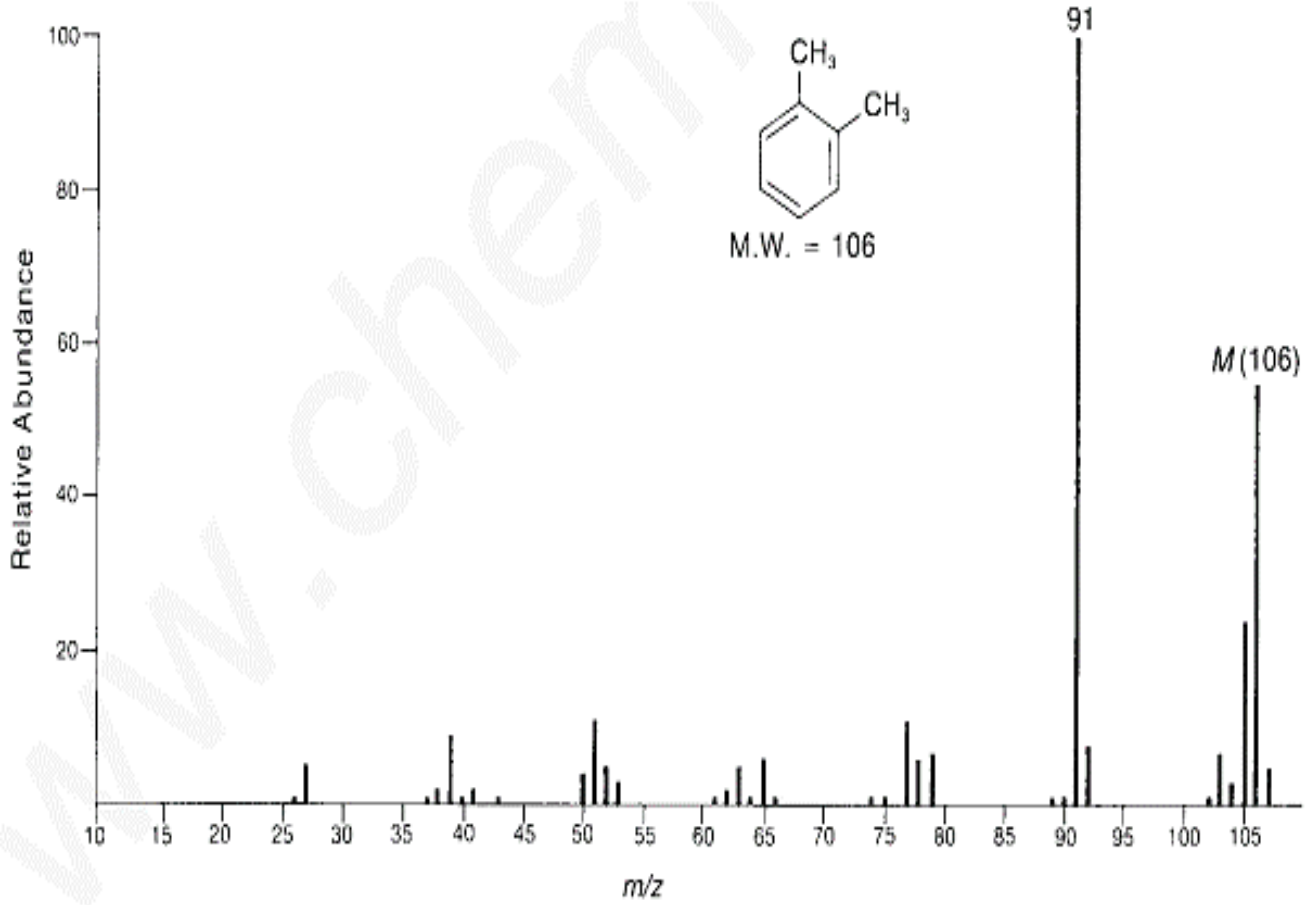
تفسیر طیف متیل بنزن (تولوئن)؟





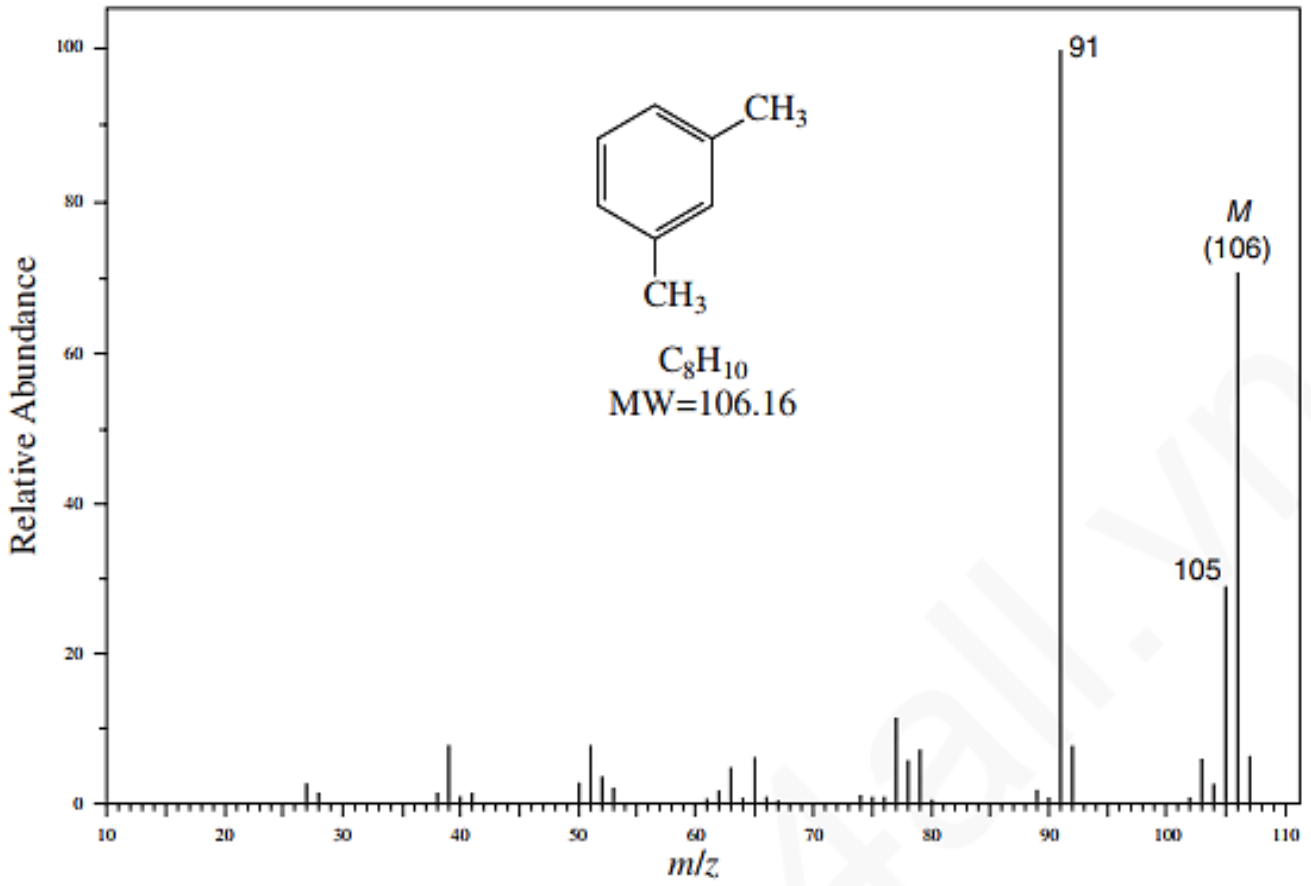
- کاتیون بنزیلی یک نوآرایی خاص انجام میدهد که دارید مشاهده میکنید و حلقه تروپیلیوم تشکیل میشود، خود این حلقه چندین فراگمنت مهم میتواند ازش ایجاد شود که در این شکل مشاهده میشود.
- برحسب اینکه R هیدروژن باشد یا متیل، فراگمنت ها متفاوت هستند.
- به اتین های ایجاد شده هم دقت کنید.

تفسیر طیف اورتو-زایلن ؟



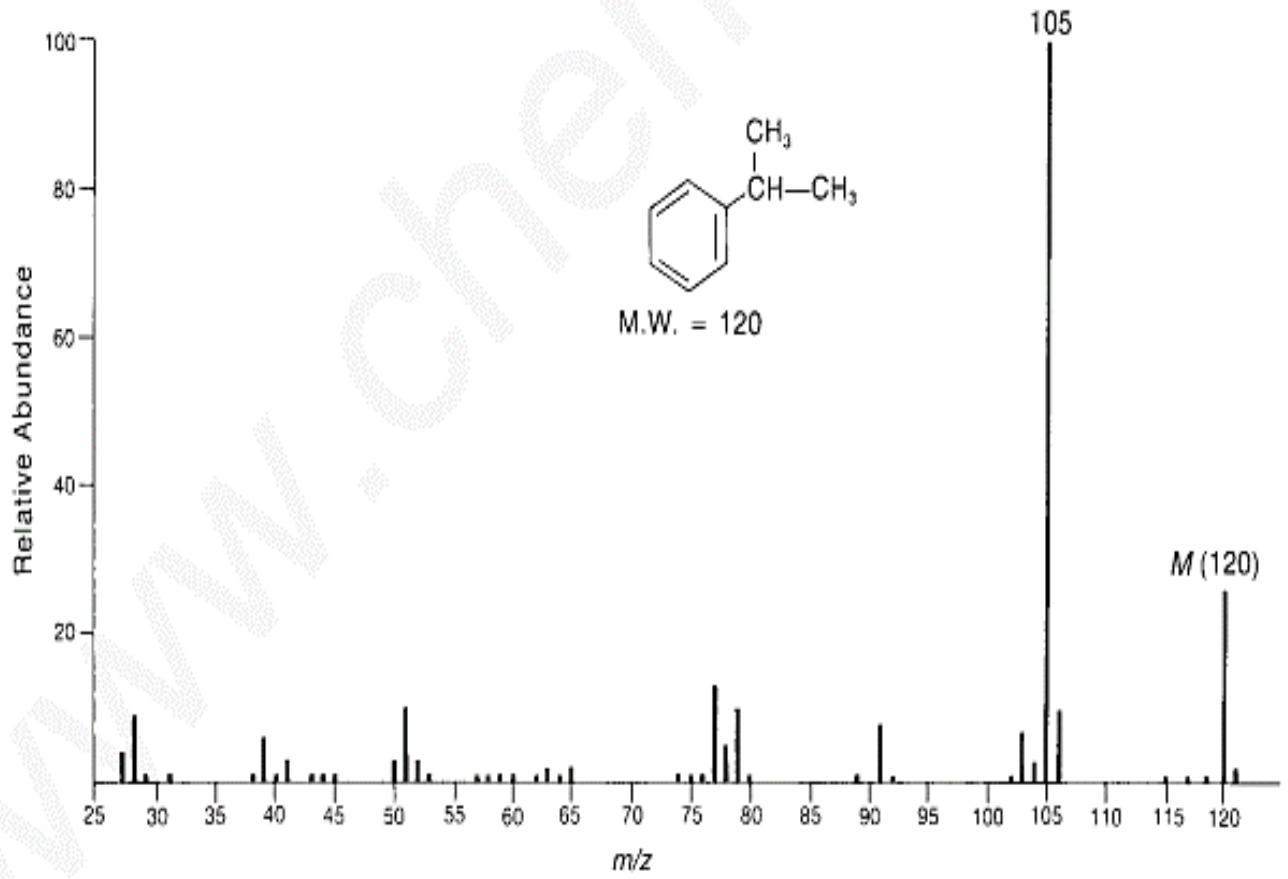
- شکست های صفحه قبلی بسیار مهم هستند، یون مولکولی ۱۰۶ داریم، با از دست دادن یک هیدروژن میتواند فراگمنت ۱۰۵ شود. (متیل تروپیلیوم)
- فراگمنت ۹۱ هم به دلیل ازدست دادن متیل می باشد و تروپیلیوم را تشکیل میدهد، نوآرایی ها و شکل های خاص آن در اسلاید قبلی صحبت شد.
- فراگمنت های ریزتر هم داریم که ۶۵ و ۳۹ هستند.

تفسیر طیف متا-زایلن ؟



- نکته مهم این است که ایزومر های مختلف زایلن که دو استخلافی هستند، مثل اورتو، متا و پارا زایلن، با طیف سنجی جرمی قادر به افتراقشان نیستیم.
- جهت افتراقشان از HNMR و CNMR و تکنیک های پیشرفته دیگر میتوان استفاده کرد.

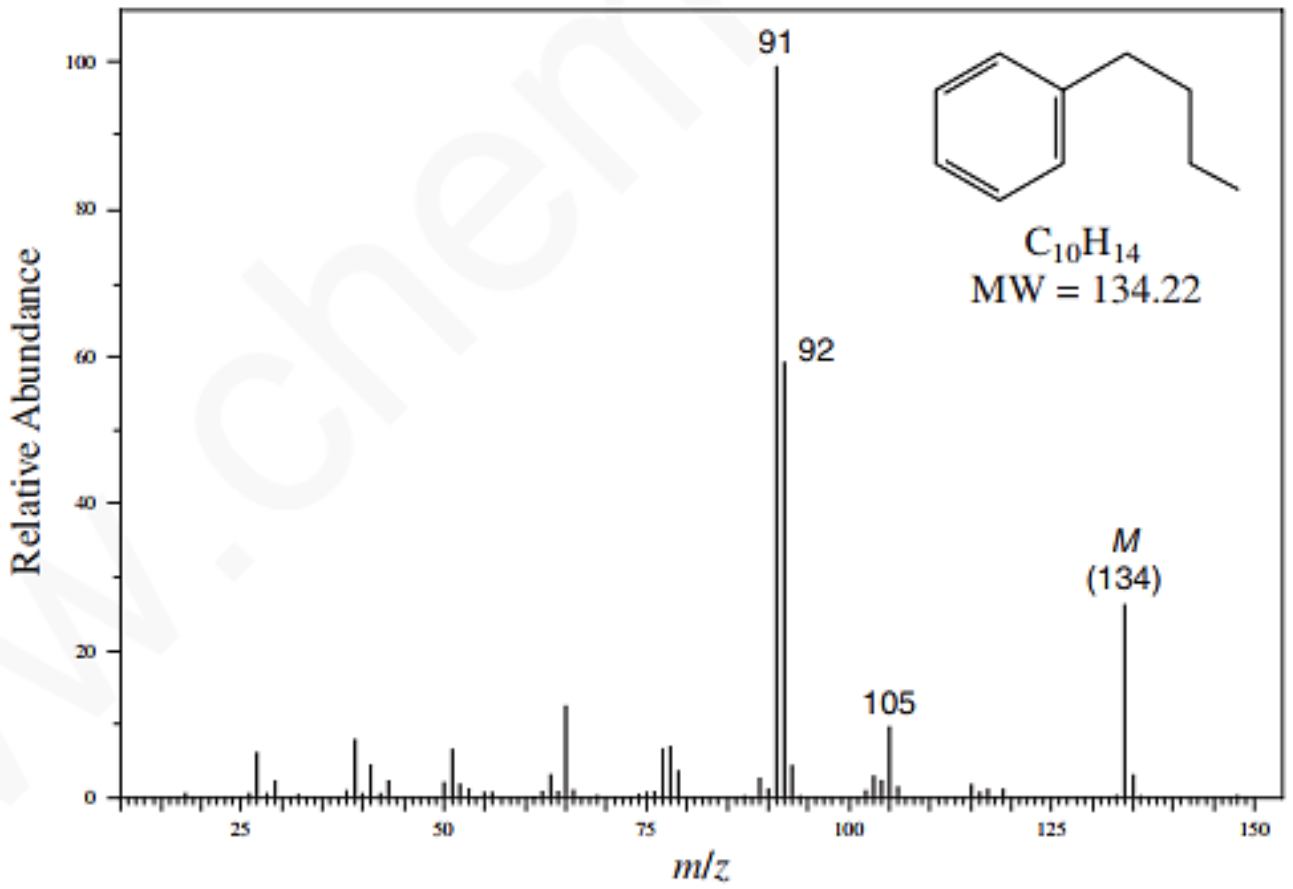
تفسیر طیف ایزوپروپیل بنزن(کومِن) ؟



- با از دست دادن یک متیل، کاتیون بنزیلی میتواند ایجاد شود که با نوآرایی های گفته شده تبدیل شود به متیل تروپیلیوم فراگمنت ۱۰۵.
- فراگمنت های سیکلوپنتنیل و سیکلوپروپنیل هم ایجاد میشوند از همین تروپیلیوم که صحبتشو کردیم.
- فراگمنت ۹۱ هم دیده میشود که پایداری کمتری نسبت به متیل تروپیلیوم دارد و فراوانی اش کم است.

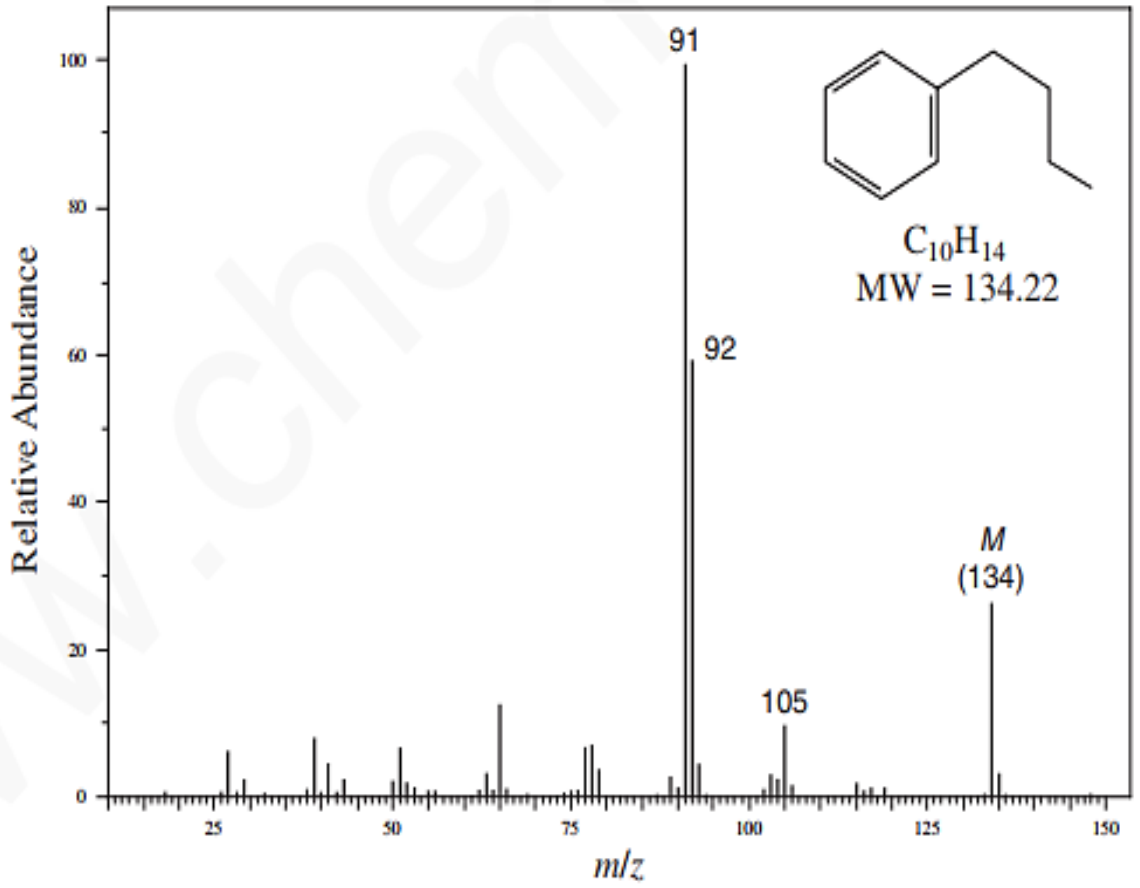
www.chem

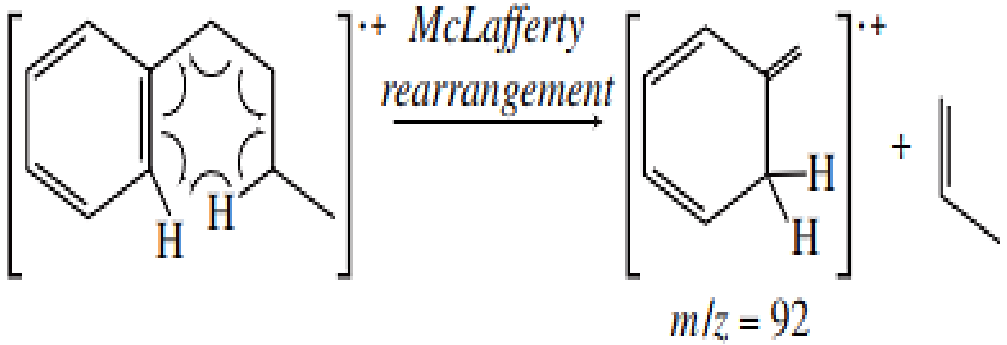
تفسیر طیف بوتیل بنزن؟



- فراگمنت ۹۱ نشانه تروپیلیوم می باشد.
- فراگمنت ۱۰۵ نشانه متیل تروپیلیوم هست.
- فراگمنت ۹۲ ناشی از نوآرایی مک لافرتی می باشد، که وقتی استخلاف متصل به بنزن سه کربنه و بیشتر هست این نوآرایی رخ میدهد.
- که روی کربن گاما (کربن شماره ۳ نسبت به محل استخلاف) حداقل یک عدد هیدروژن باید وجود داشته باشد، تا نوآرایی اتفاق بیفتد.

تفسیر طیف بوتیل بنزن؟





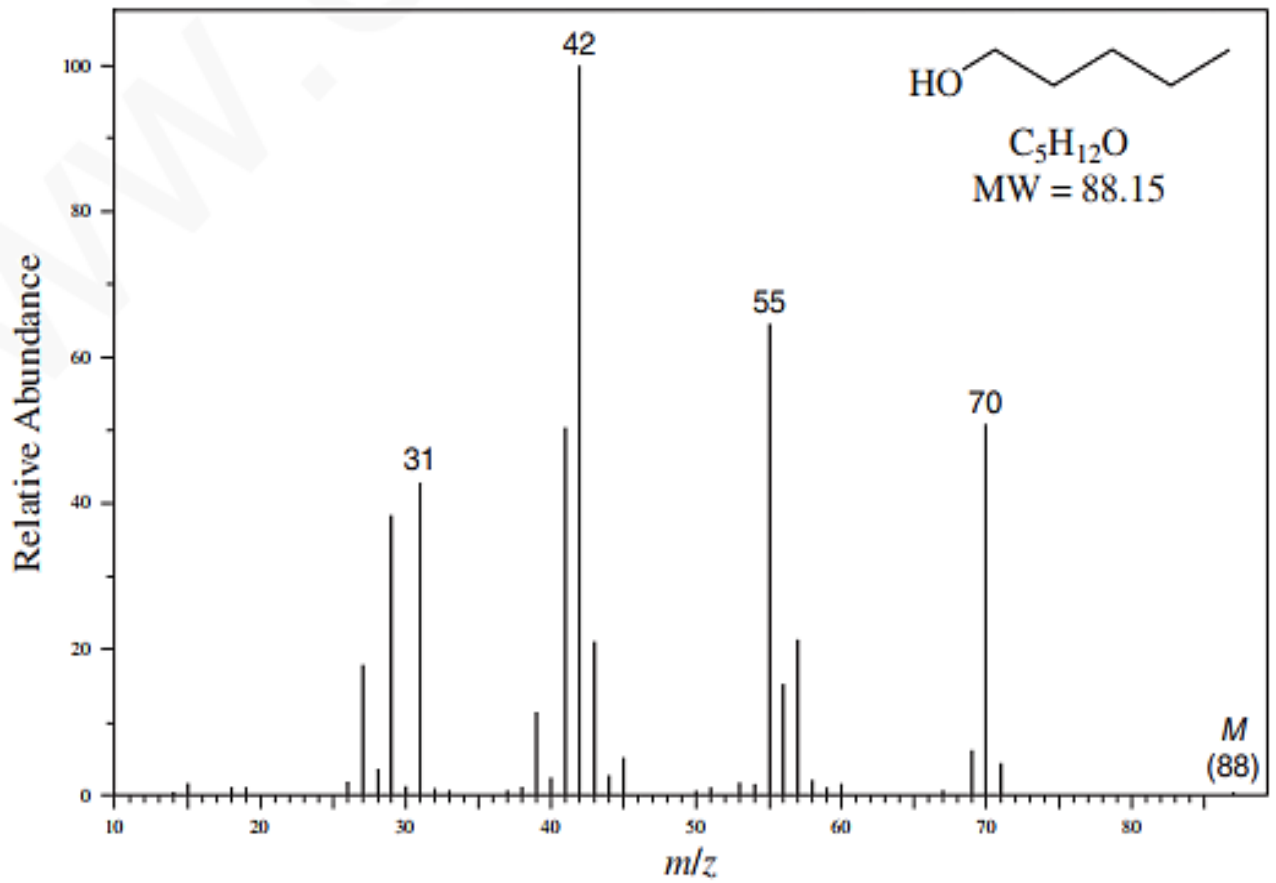
الکل ها

SPECTRAL ANALYSIS BOX — Alcohols

MOLECULAR ION	FRAGMENT IONS
M^+ weak or absent	Loss of alkyl group $M - 18$

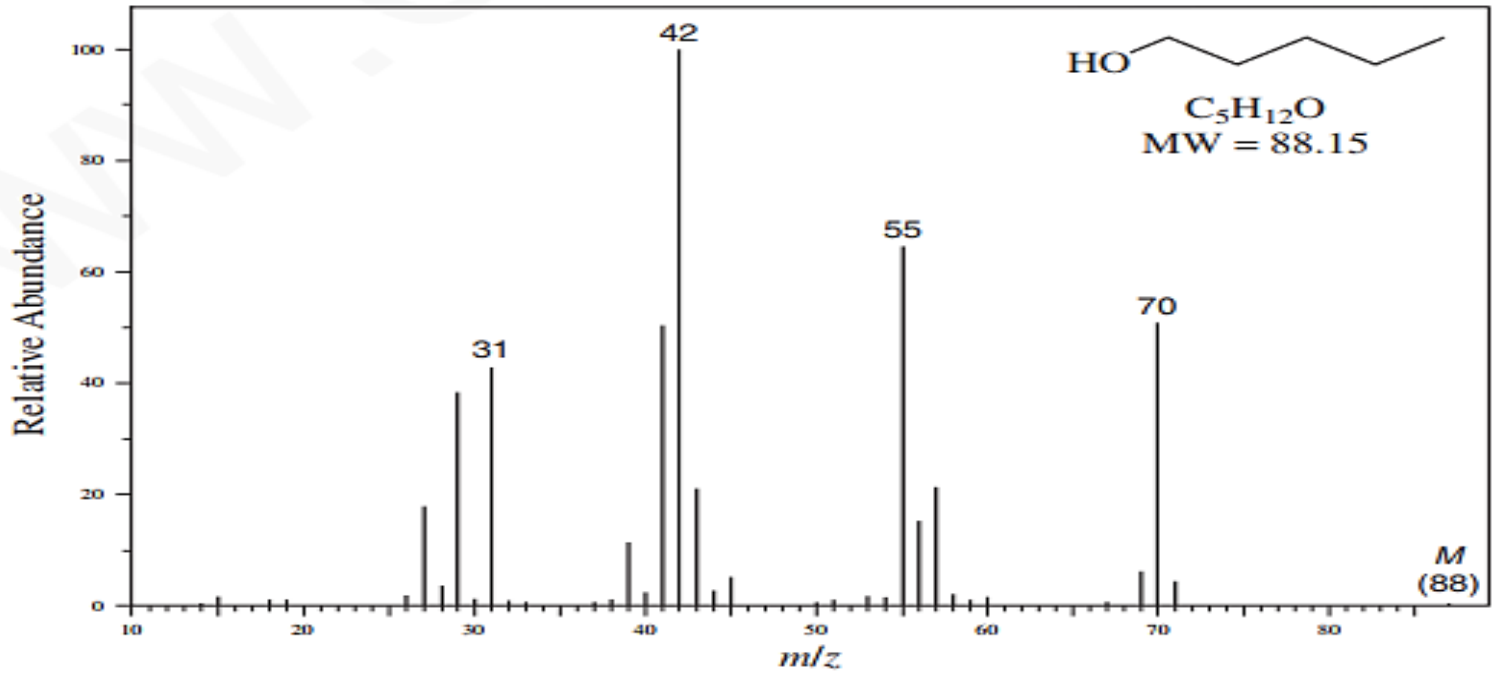
- کلیواژ آلفا و دهیدراسیون از روش های بسیار مهم برای فراگمانتاسیون الکل ها و فنول هاست.
- مخصوصا کلیواژ آلفا الگوی فراگمانتاسیون بسیار بسیار مهمی است که طبق روال مکانیسم هر فراگمانتاسیون را تا جایی که امکان دارد و ثابت شده است، توضیح میدهیم.
- و شکست آلفا ترجیحا به گونه ای رخ میدهد که آنچه شکسته میشود، بلندترین زنجیر را داشته باشد و بنابراین پایدارترین باشد.

تفسیر طیف ۱-پنتانول؟



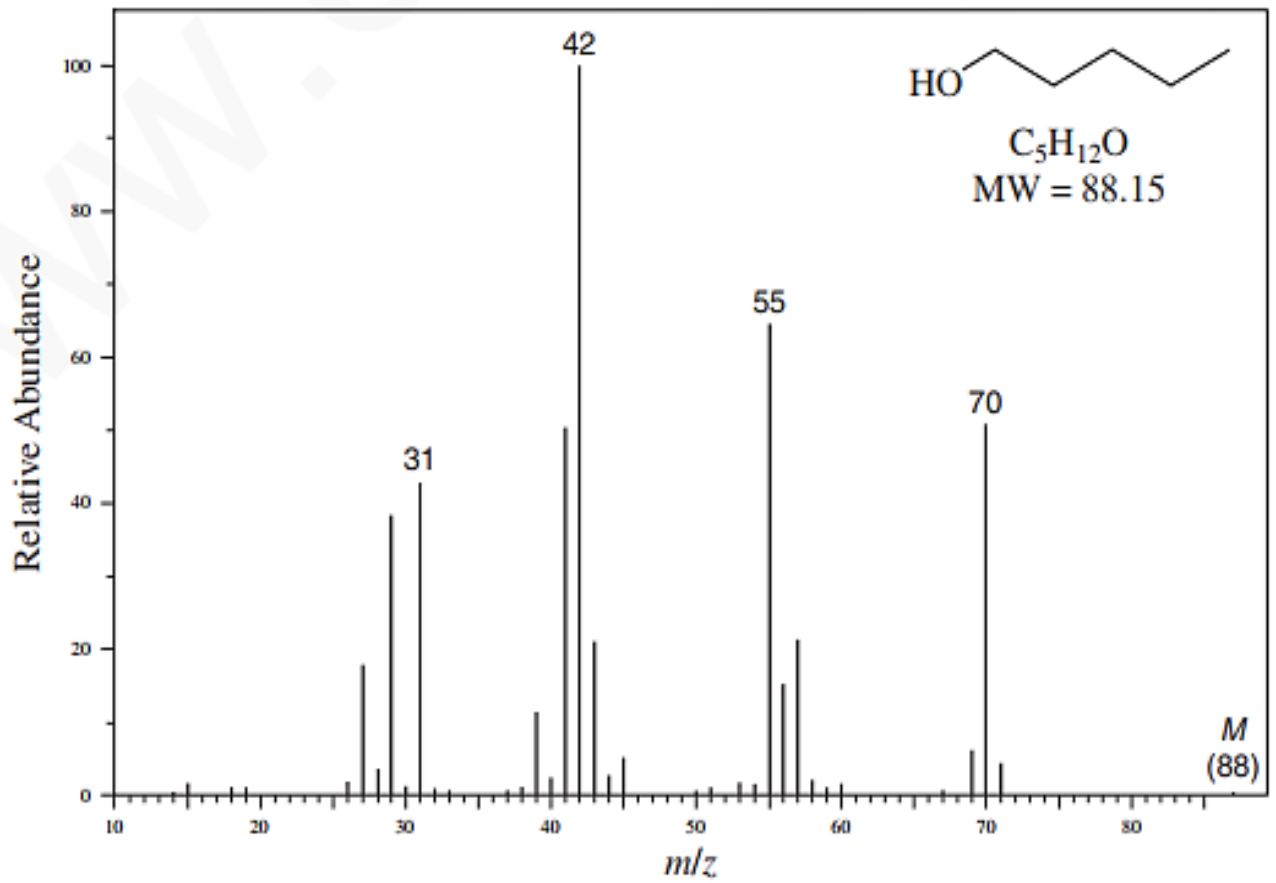
- فراگمنت ۳۱ دلیل ایجادش را در اسلاید بعدی آوردم. به دلیل از دست دادن بوتیل اتفاق ایجاد میشود.
- فراگمنت ۷۰ به علت از دست دادن یک مولکول آب ایجاد میشود که نوآرایی اش شبیه حذف۱و۴ است. هرچند که این فراگمنت به دلیل از دست دادن مولکول آب ایجاد میشود و ترمال دهیدراسیون است که حذف از نوع ۱و۲ می باشد.
- هرچقدرکه طول زنجیر کربنی بزرگتر شود، حذف ۱و۲ یا دهیدراسیون ترمال مطلوب تر است. که با توجه به استیونسون هم قابل توضیح است.

تفسیر طیف ۱-پنتانول؟



group via α-cleavage. As discussed earlier, the largest alkyl group is most readily lost. In the spectrum of 1-pentanol (Fig. 8.45), the peak at $m/z = 31$ is due to the loss of a butyl group to form an $H_2C{=}OH^+$ ion. 2-Pentanol (Fig. 8.46) loses either a propyl group to form the $CH_3CH{=}OH^+$ frag-

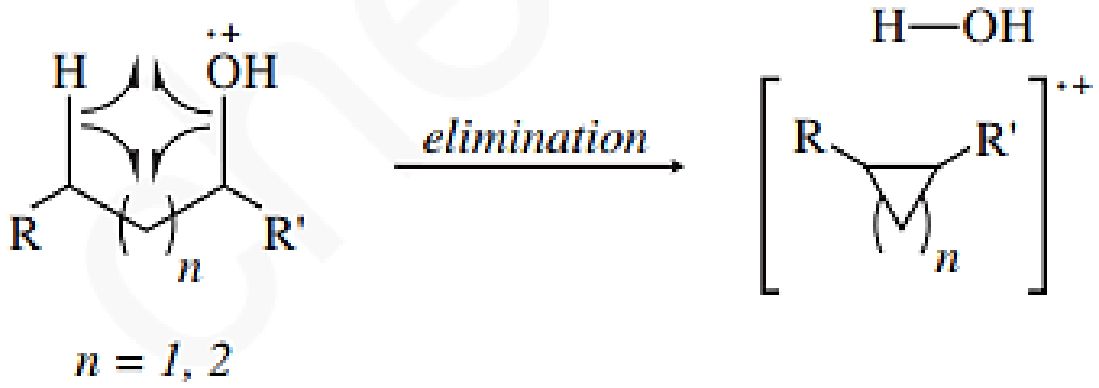
تفسیر طیف ۱-پنتانول؟



- نکاتی بر دهیدراسیون ترمال:
- دهیدراسیون میتواند در جریان فراگمانتاسیون رخ بدهد، یا اینکه قبل از یونیزاسیون.
- در ۱-پنتانول دیده میشود اما در دیگر ایزومر هایش دیده نمیشود.
- در مورد بنزیل و آلیل الکل ها و الکل های نوع سوم خیلی زود دهیدراسیون اتفاق می افتد، در همان محل تزریق نمونه به GC.

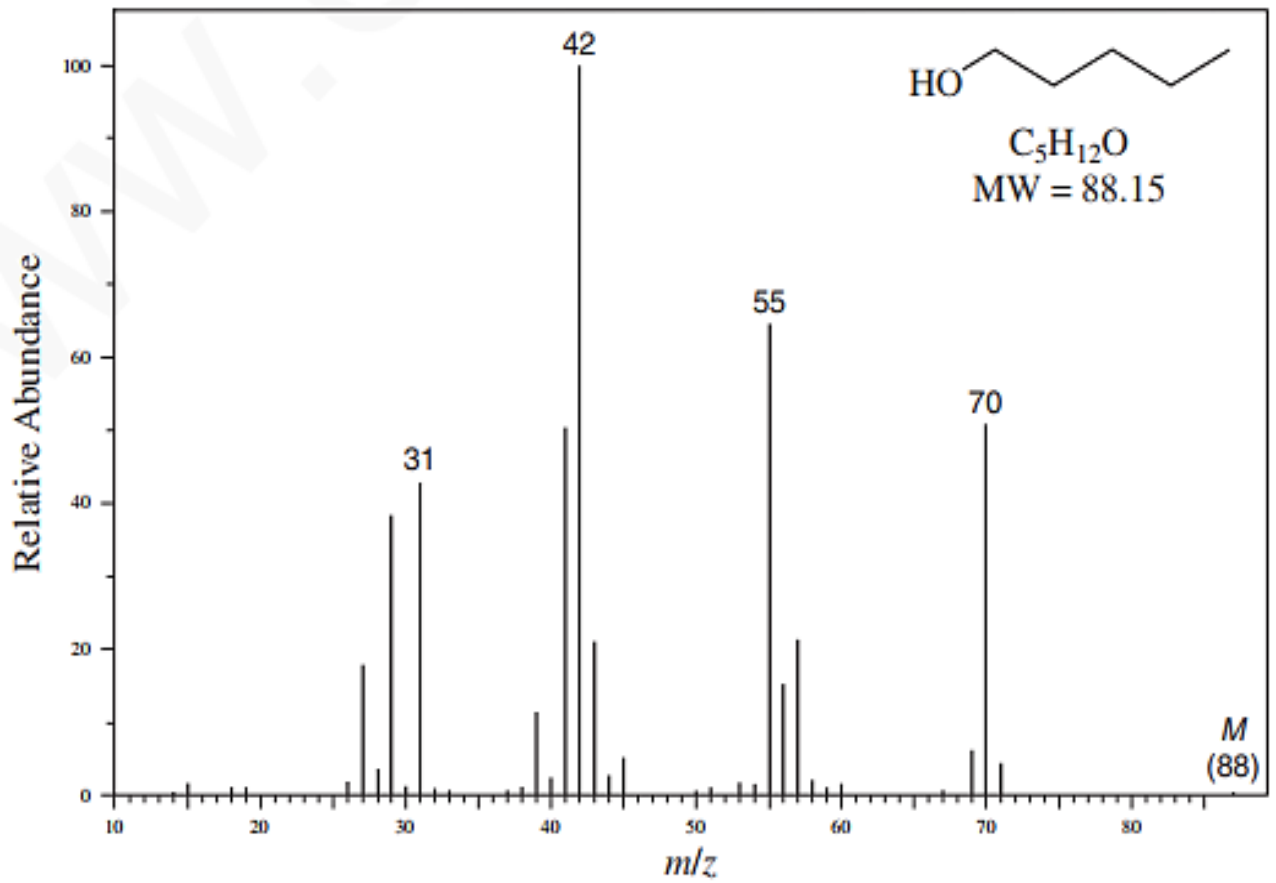
حذف ۱و۲ یا ۱و۴

source of the mass spectrometer. Thermal dehydration is a **1,2-elimination** of water. If the alcohol molecules reach the ion source intact, however, dehydration of the molecular ion can still occur, but in this case it is a **1,4-elimination** of water via a cyclic mechanism:



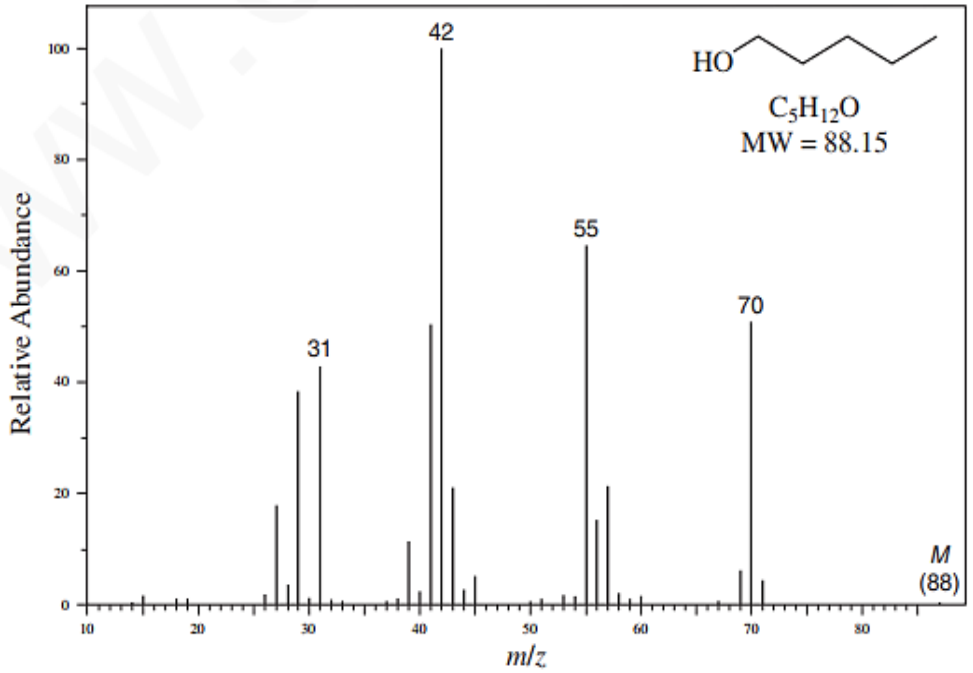
$n = 1, 2$

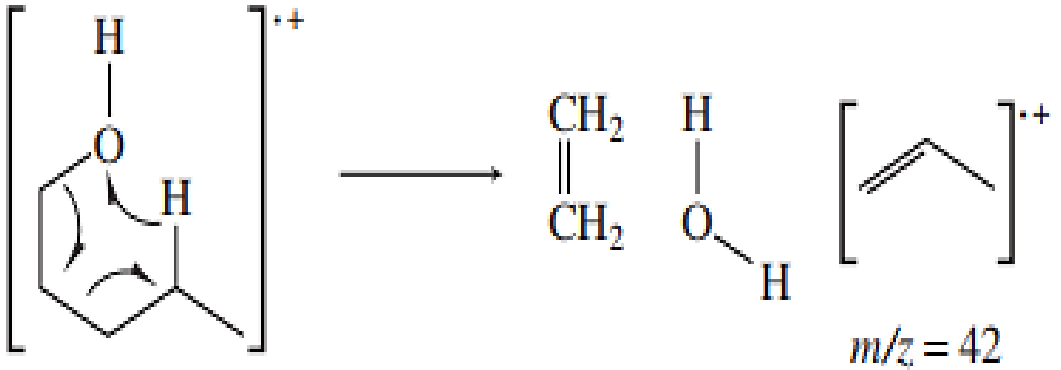
تفسیر طیف ۱-پنتانول؟



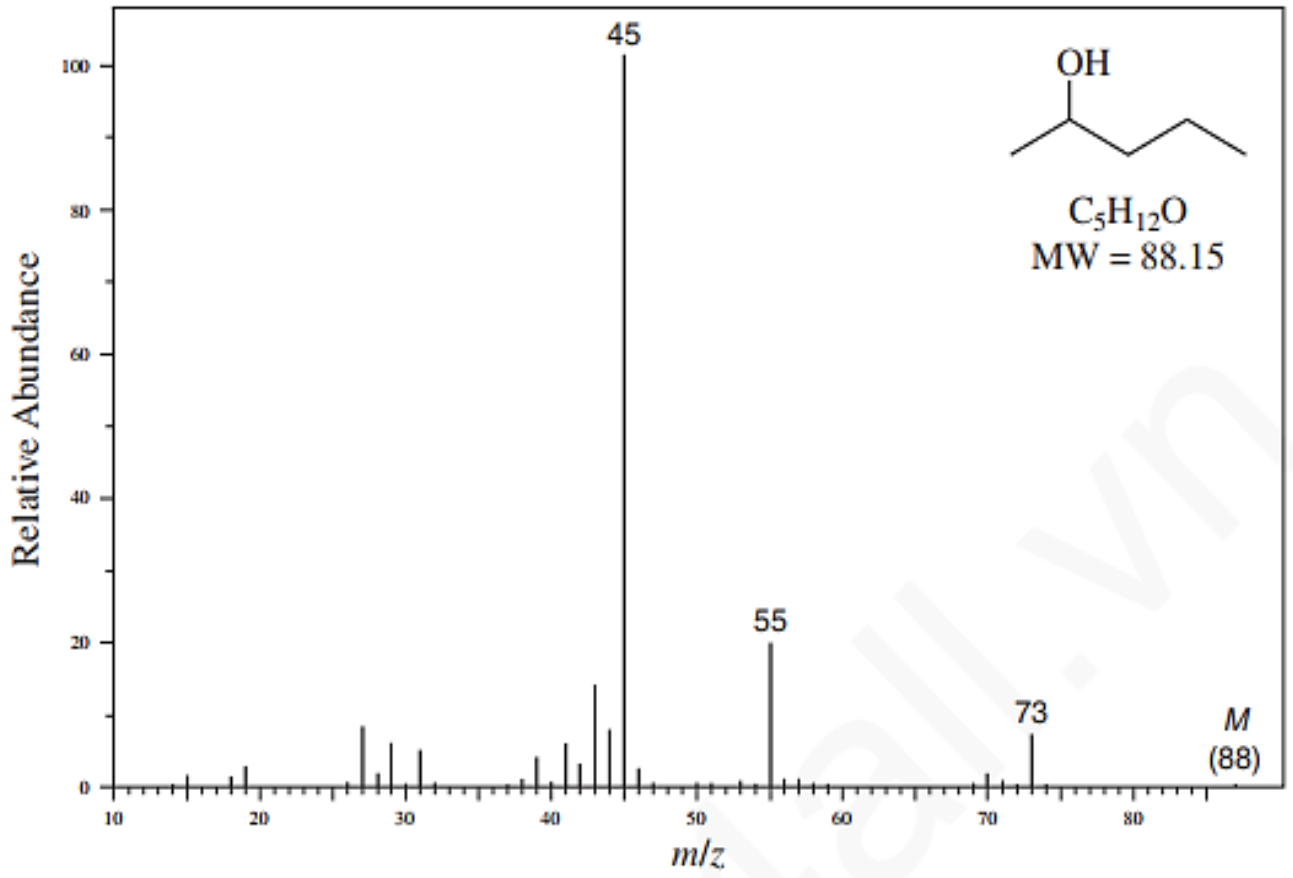
- در صورتیکه زنجیر کربنی الکل چهار کربن یا بیشتر داشته باشد، در اینصورت ممکن است بصورت همزمان هم اتیلن، هم آب از دست بدهد. که فراگمنت ۴۲ به همین علت ایجاد شده است که مکانیسم ان را در اسلاید بعدی صحبت میکنیم.
- همچنین از فراگمنت ۷۰ یک متیل از دست برود، فراگمنت ۵۵ میشود.

تفسیر طیف ۱-پنتانول؟ به همراه توضیح مکانیسم در بورد



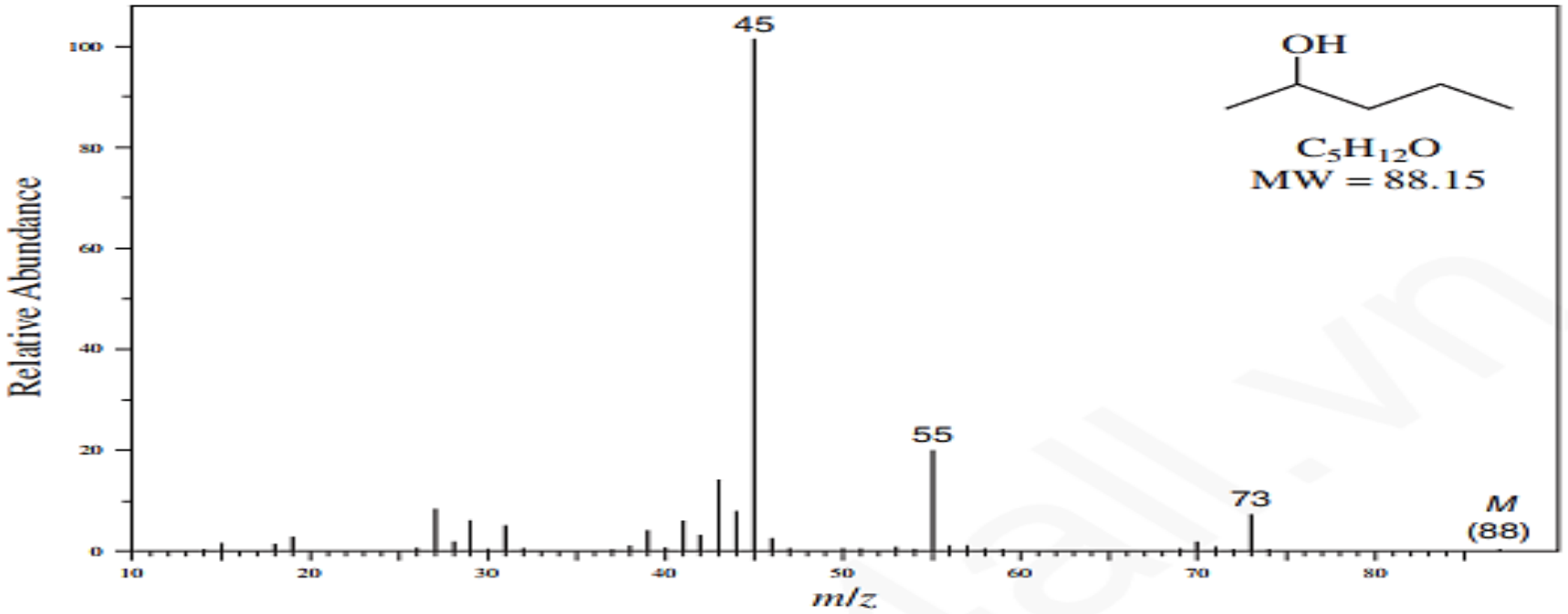


تفسیر طیف ۲-پنتانول؟



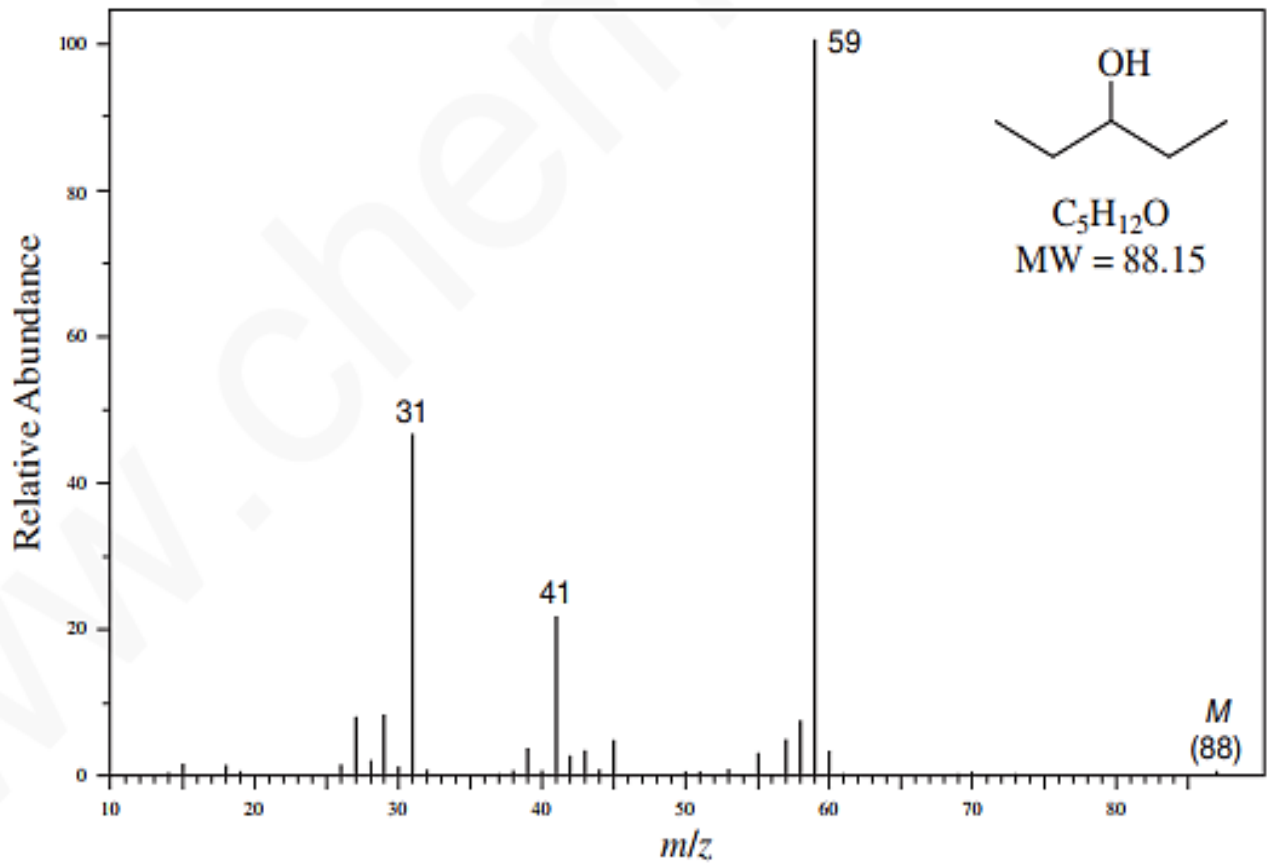
- به دلیل از دست دادن یک استخلاف متیل، فراگمنت ۷۳ ایجاد میشود که با کلیواژ آلفا هم میتواند ایجاد شود.
- فراگمنت ۷۰ همانطورکه مشاهده میکنید وجود ندارد یا بسیار کم شدت و در ایزومر های بعدی هم بسیار کم از نظر فراوانی نسبی است.
- فراگمنت ۵۵ هم بخاطر از دست دادن متیل است.

تفسیر طیف ۲-پنتانول؟



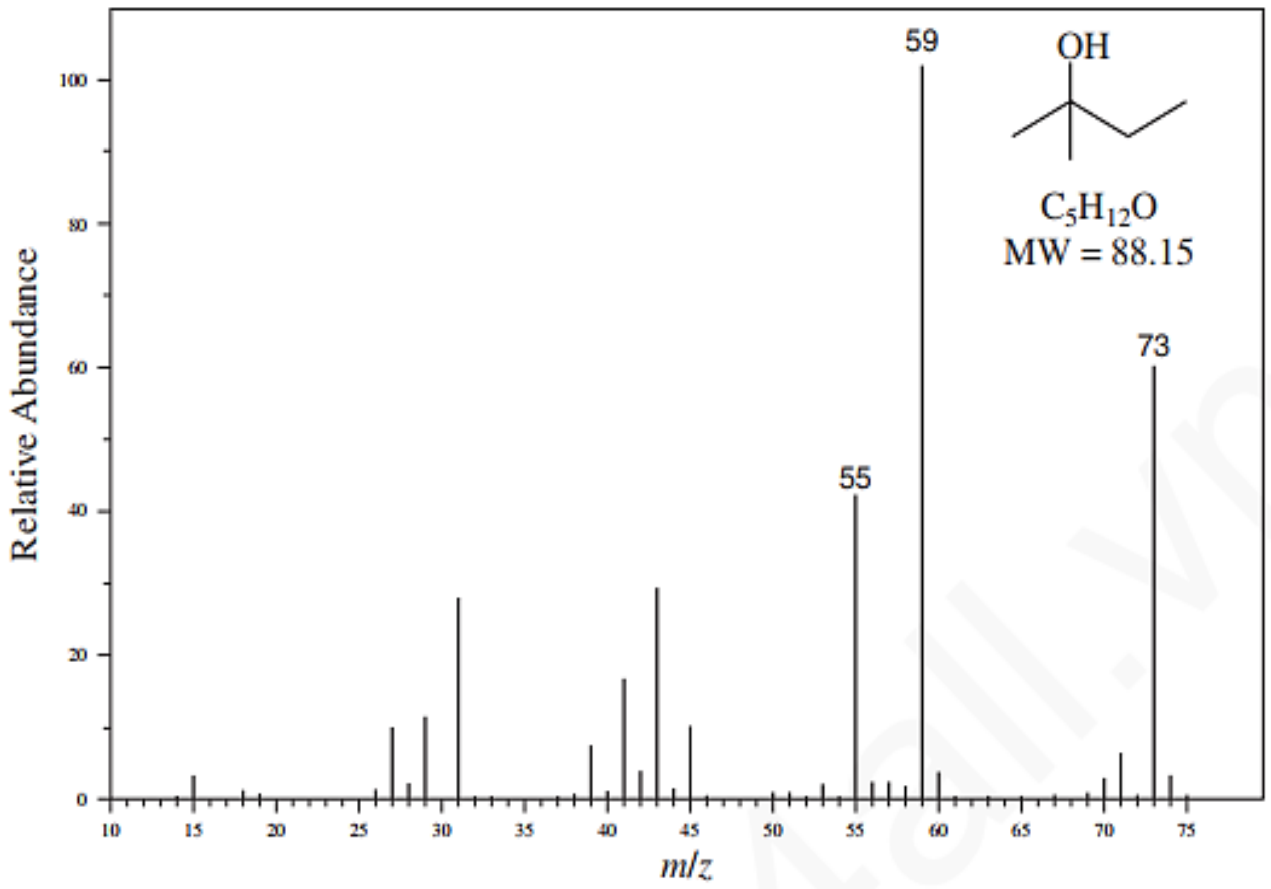
$H_2C{=}OH^+$ ion. 2-Pentanol (Fig. 8.46) loses either a propyl group to form the $CH_3CH{=}OH^+$ fragment at $m/z = 45$ or a methyl radical to form the relatively small peak at $m/z = 73$ corresponding to $CH_3CH_2CH_2CH{=}OH^+$. 3-Pentanol loses an ethyl radical to form the $CH_3CH_2CH{=}OH^+$ ion at $m/z =$

تفسیر طیف ۳-پنتانول؟



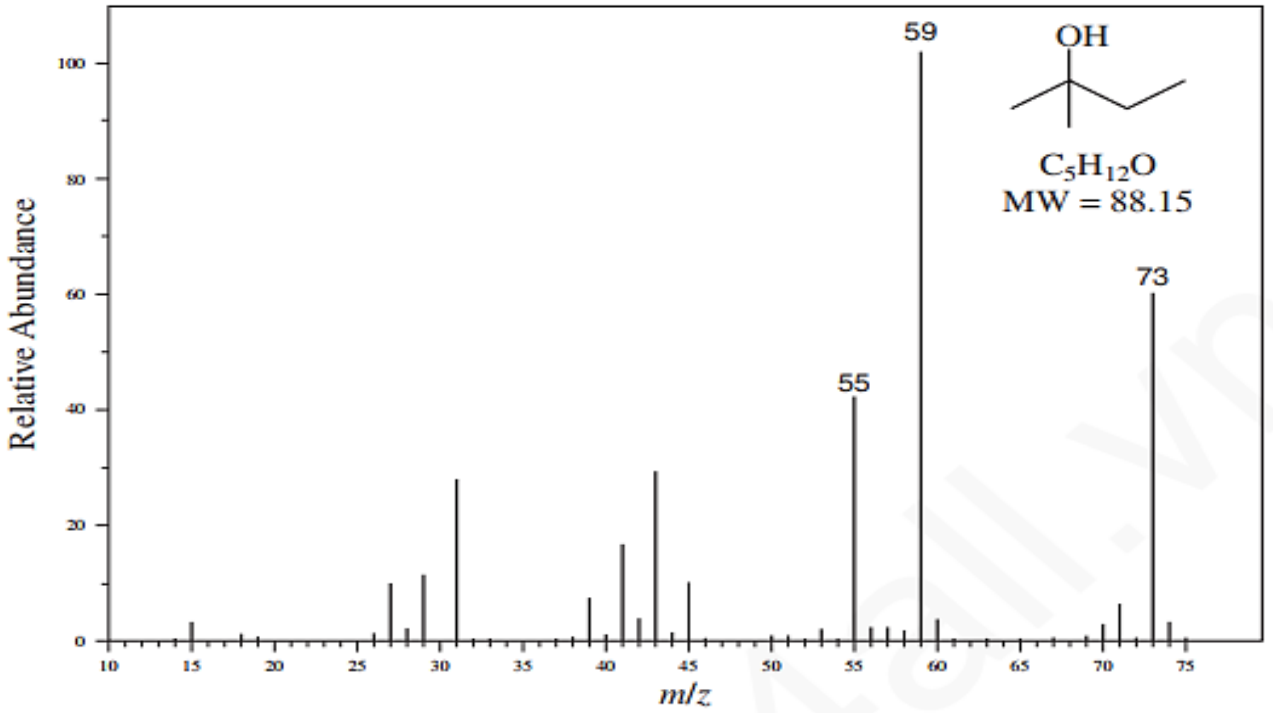
- چون آلفا کلیواژ در مورد این ترکیب هم از سمت راست، هم از سمت چپ، باعث ایجاد ترکیبات یکسان میشود، باعث افزایش درصد فراوانی شده و فراگمنت ۵۹ پیک پایه با بیشترین فراوانی قلمداد میگردد.
- اینجا ترسیم نحوه شکست را هم خواهیم داشت.(خیلی ساده با اصول اولیه آلفا کلیواژ و کندن الکترون و ایجاد رادیکال و کاتیون)

تفسیر طیف ۲-متیل-۲-بوتانول؟



- فراگمنت ۵۹ به دلیل آلفا کلیواژ ایجاد میشود که اتیل رادیکال هم از دست میدهد در نتیجه این کلیواژ.
- فراگمنت ۵۵ هم در ایزومر های قبلی صحبت شد.
- فراگمنت ۷۳ هم به دلیل از دست دادن متیل از کاتیون رادیکال اصلی است.

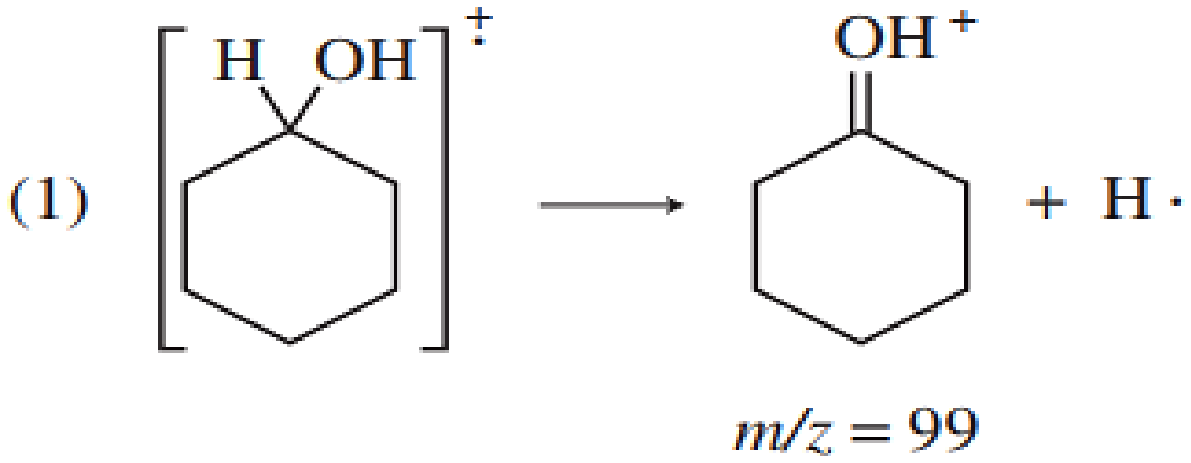
تفسیر طیف ۲-متیل-۲-بوتانول؟



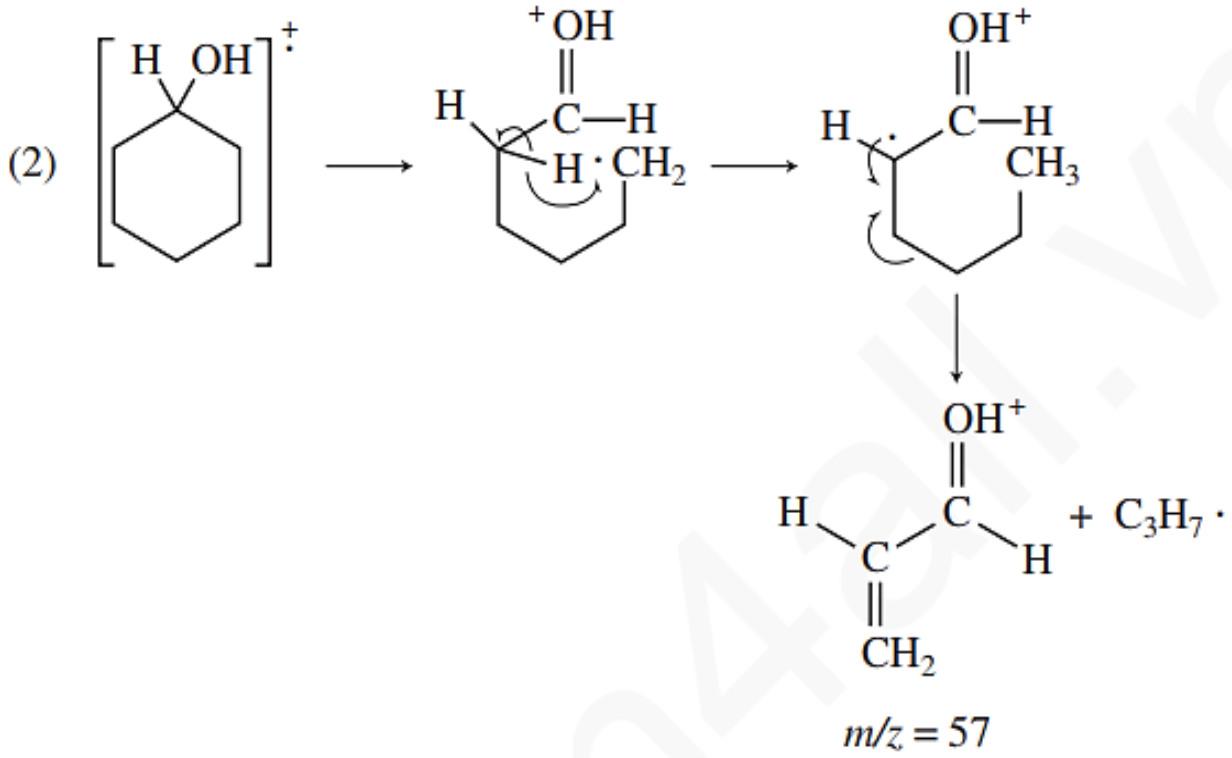
corresponding to that ion even more prevalent. 2-Methyl-2-butanol (Fig. 8.48) undergoes α-cleavage to lose a methyl radical two different ways, creating a considerable size peak at $m/z = 73$ in addition to the peak at $m/z = 59$ corresponding to the $(CH_3)_2C{=}OH^+$ ion formed by loss of an ethyl radical.

تفسیر طیف سیکلوهگزانول؟

- اولین مسیر فراگمانتاسیون، از دست دادن یک اتم هیدروژن می باشد که به دلیل همولایزز رخ میدهد.
- در واقع همان آلفا-کلیواژ است و از دست دادن اتم هیدروژن در نتیجه آن رخ میدهد.

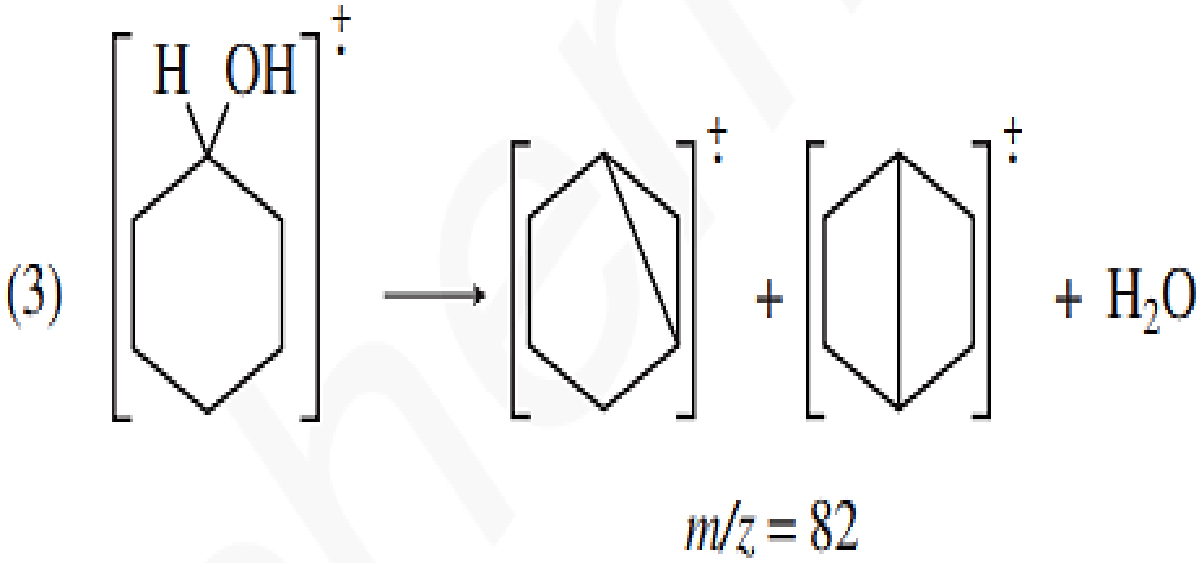


تفسیر طیف سیکلوهگزانول؟



- در مسیر دوم، براثر کلیواژ-آلفا حلقه می شکند و کل پروسه بر اثر همولایزز پیش می رود.
- بعد کلیواژ آلفا مهاجرت ۱ به ۵ اتم هیدروژن اتفاق می افتد.
- درانتها با یک آلفا-کلیواژ دیگر، یون آکرولئین پروتونه و رادیکال پروپیل ایجاد میشود.

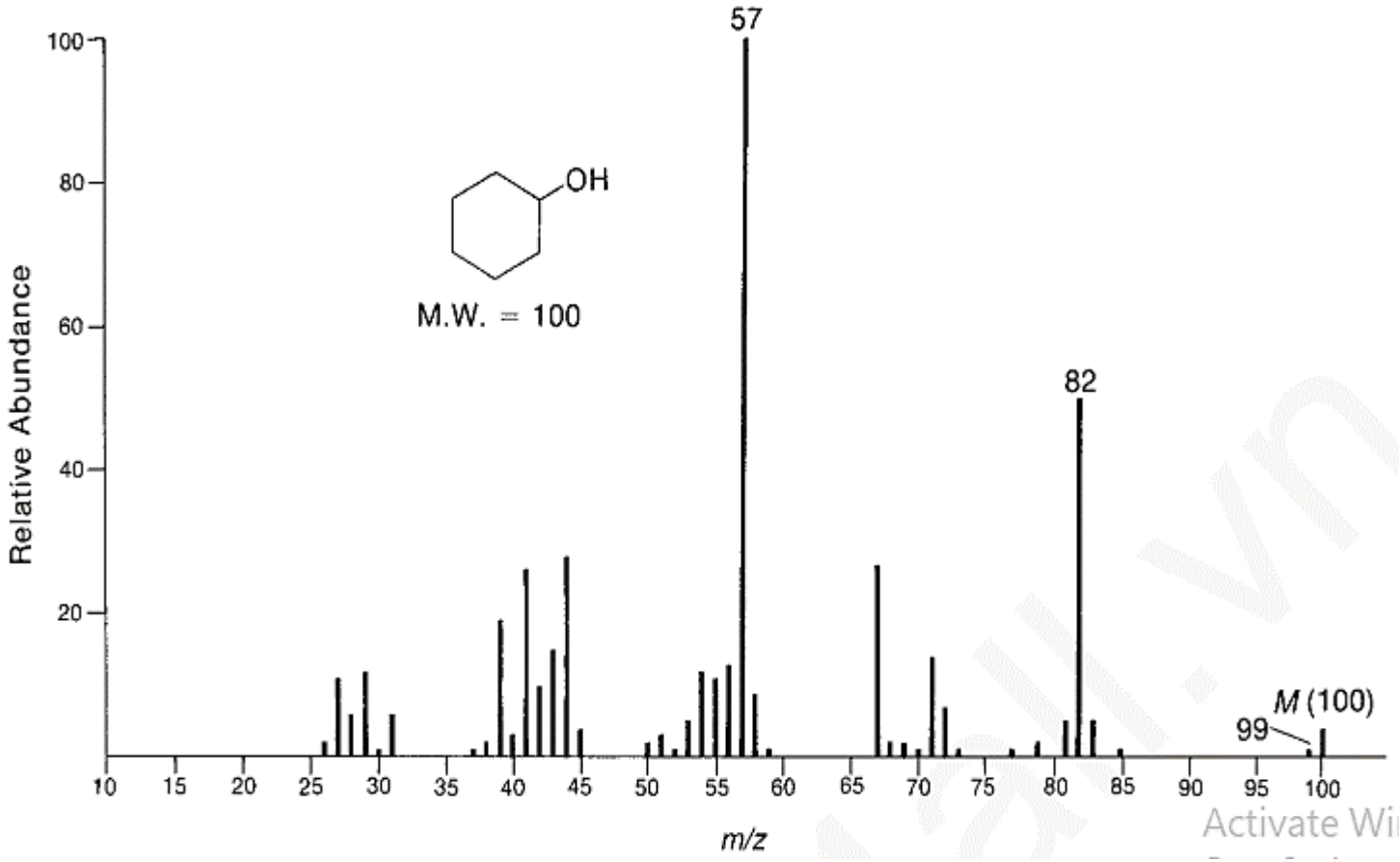
تفسیر طیف سیکلوهگزانول؟



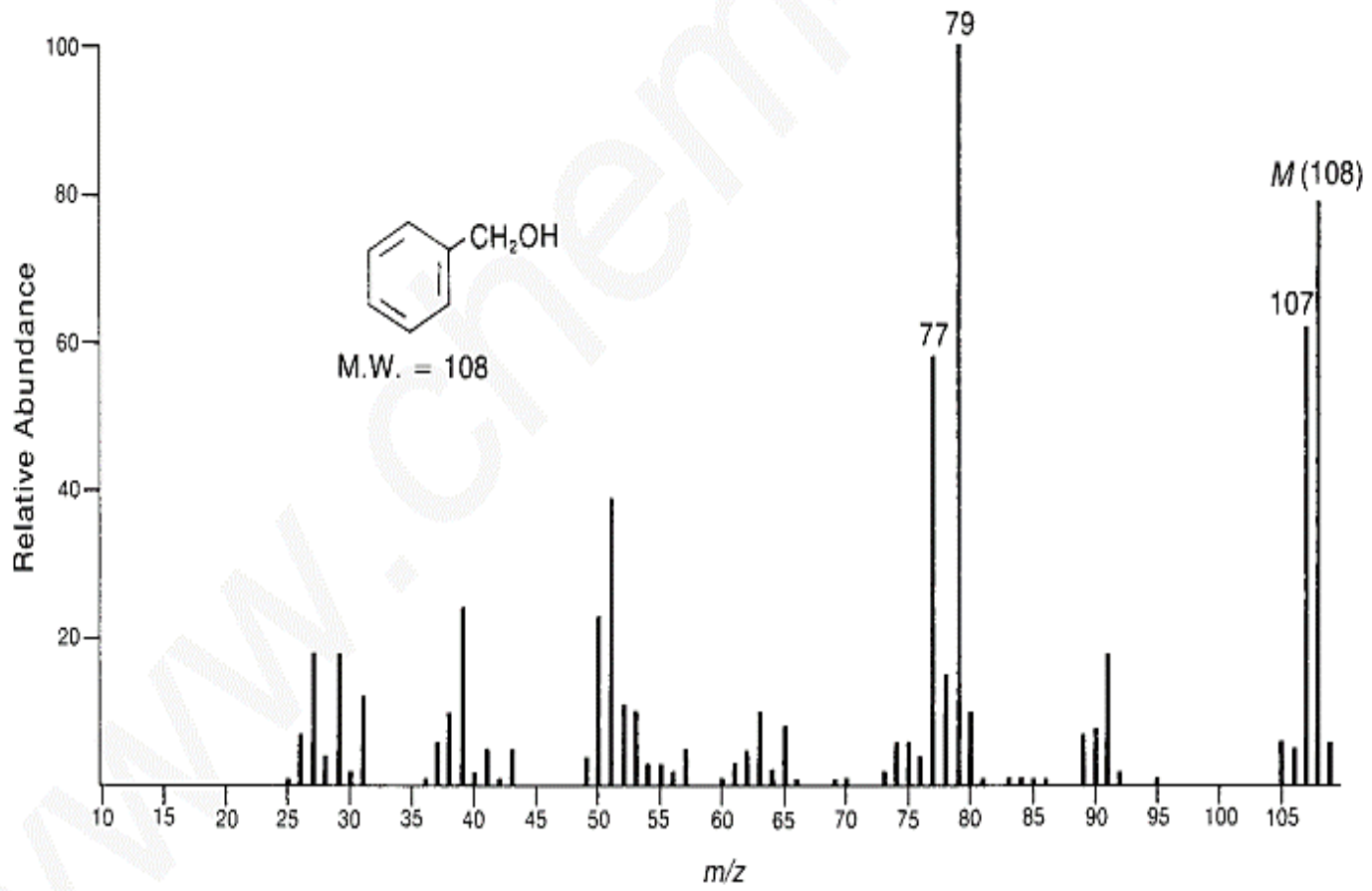
- در مسیر سوم یعنی دهیدراسیون، از کربن شماره سوم یا چهارم هیدروژنی بصورت رادیکالی جدا میشود تا با رادیکال هیدروکسیل آب را ایجاد کند و ترکیبات بای سیکلو ایجاد کنند.
- هیدروکسیل داریم که به صورت هترولایزز جدا میشود و از موقعیت سه یا چهار به صورت همولایزز هیدروژن رادیکالی جدا میشود تا هیدروکسیل رادیکالی و هیدروژن رادیکالی با هم واکنش دهند و همزمان با ایجاد آب، کاتیون رادیکال تولید شود.

تفسیر طیف سیکلوهگزانول؟

- تمام قسمت های اصلی فراگمانتاسیون را در بخش های قبلی صحبت کردیم.



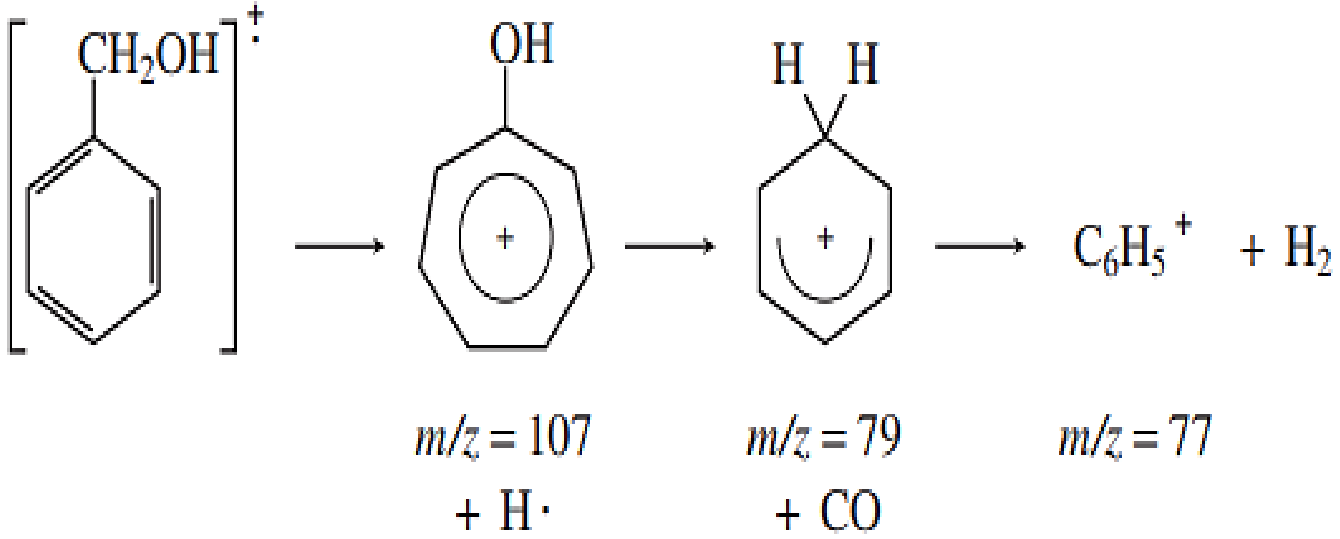
تفسیر طیف بنزیل الکل؟



- فراگمنت ۱۰۷ بر اثر از دست دادن یک اتم هیدروژن و تشکیل یون هیدروکسی تروپیلیوم تشکیل میشود.
- فراگمنت ۷۹ هم براثر از دست دادن کربن مونوکسید و تشکیل سیکلوهگزادی انیل پایدارشده براثر دلوکالیزاسیون بار مثبت ایجاد میشود.
- فراگمنت ۷۷ هم براثر ازدست دادن یک مولکول هیدروژن از فراگمنت ۷۹، و تشکیل یون فنیل ایجاد میشود.

تفسیر طیف بنزیل الکل؟

- بنزیل الکل مسیر فارگمانتاسیون مهم و اساسی اش همین هست.
- بسیار مهم می باشد که قدم های مختلف این فراگمانتاسیون را به یاد داشته باشید.
- بنزیل الکل ها یون مولکولی با فراوانی نسبی بالایی میدهند.



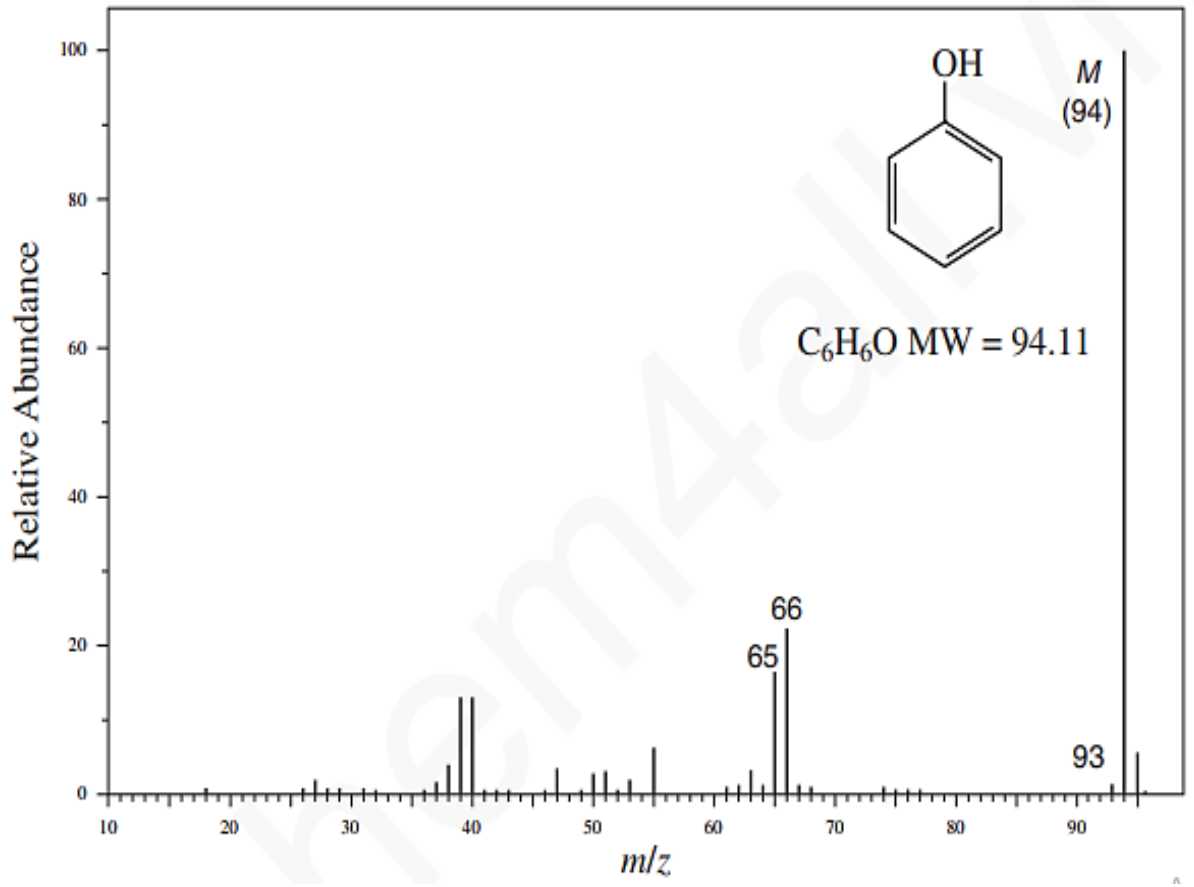
فنول ها

SPECTRAL ANALYSIS BOX — Phenols

MOLECULAR ION	FRAGMENT IONS
M^+ strong	$M-1$
	$M-28$
	$M-29$

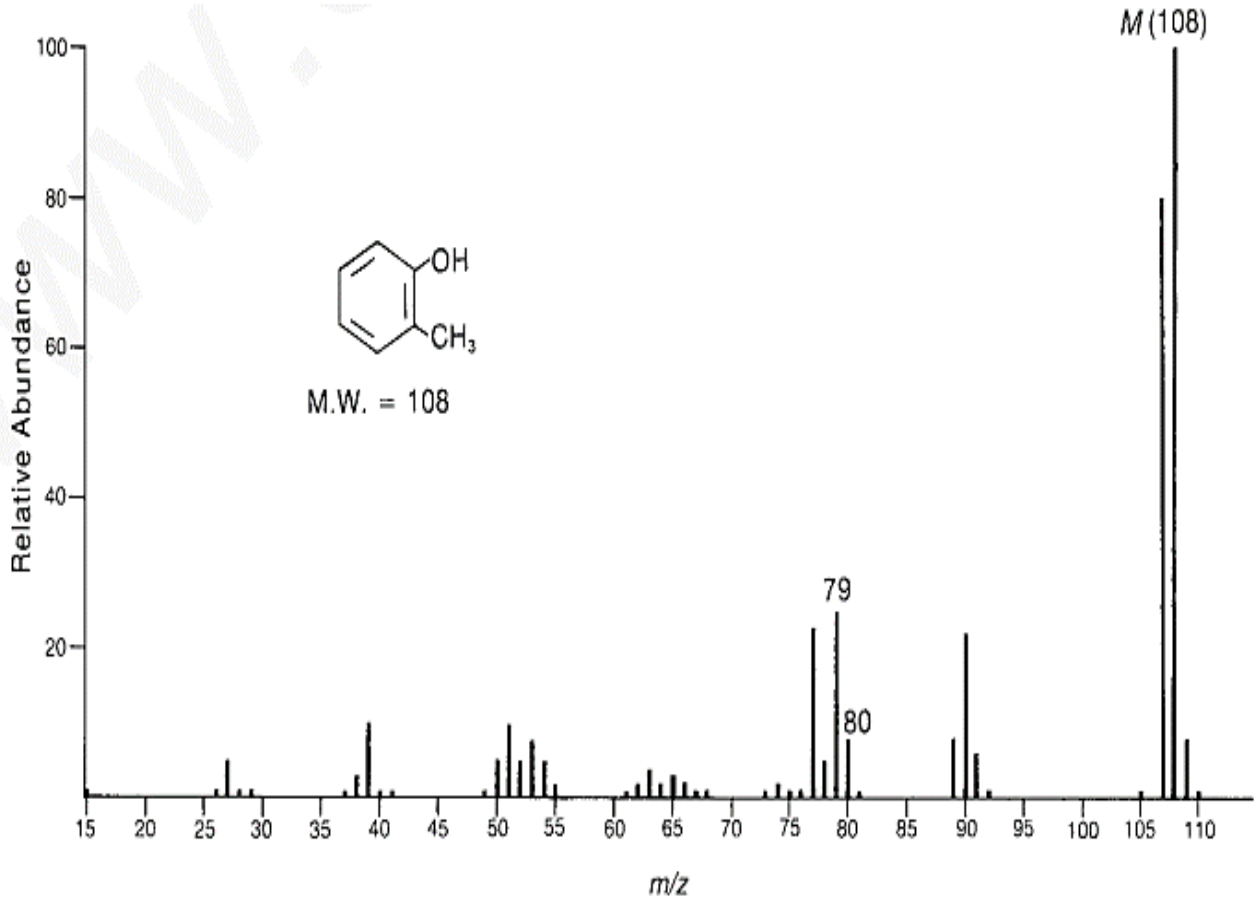
- یون مولکولی این ترکیبات با شدت بالایی ظاهر میشود که به دلیل سخت بودن فراگمنته شدن ترکیبات حلقوی است.
- از دست دادن اتم هیدروژن تنها، ادیکال فرمیل و کربن مونوکسید راههای فراگمانتاسیون بسیار مهم برای این سری ترکیبات می باشد.

تفسیر طیف فنول؟



- فراگمنت ۹۳ به دلیل از دست دادن یک اتم هیدروژن است.
- به دلیل از دست دادن یک گروه مونوکسید کربن فراگمنت ۶۶ ایجاد میشود.
- فراگمنت ۶۵ هم به علت از دست دادن رادیکال فرمیل می باشد. (formyl radical)، که همان کاتیون سیکلوپنتادی انیل است.
- بَعضی مواقع ممکن است ترکیب یک کربن مونوکسید از دست بدهد و متعاقبش یک اتم هیدروژن.

تفسیر طیف اورتو کرزول؟



- فراگمنت ۱۰۷ به دلیل از دست دادن یک اتم هیدروژن ایجاد میشود، که نسبت به فنول بدون استخلاف فراوانی نسبی بالاتری دارد. (راههای ایجاد مختلفی دارد حتی ممکن است کاتیون بنزیلی ایجاد کند که پایدارتر است)
- فراگمنت ۸۰ به دلیل از دست دادن کربن مونوکسید و فراگمنت ۷۹ به علت از دست دادن فرمیل رادیکال یا دو مرحله از دست دادن کربن مونوکسید و به دنبال آن از دست دادن اتم هیدروژن دیگر ایجاد میشود.

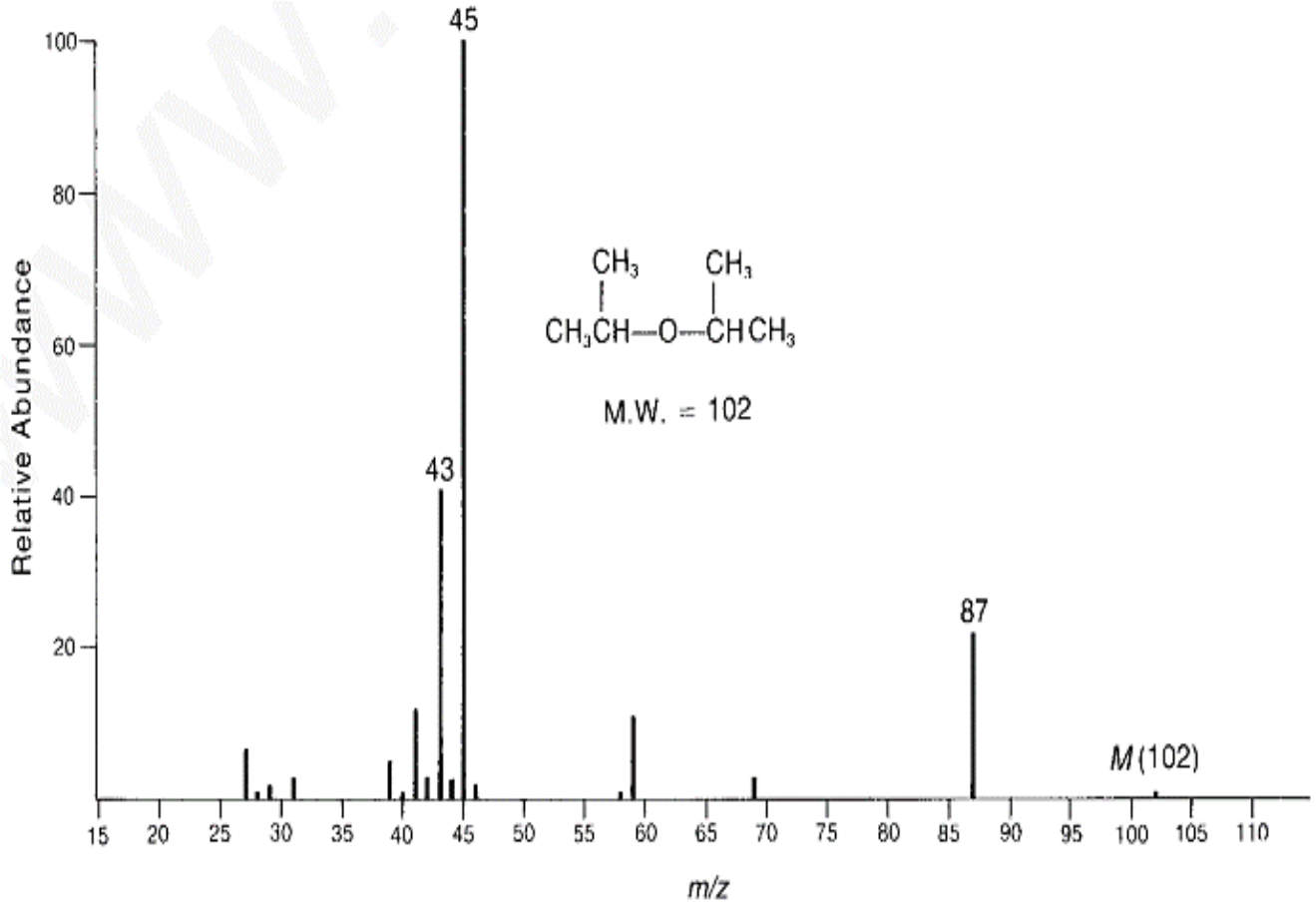
اتر ها

SPECTRAL ANALYSIS BOX — Ethers

MOLECULAR ION	FRAGMENT IONS
M^+ weak, but observable	α-Cleavage $m/z = 43, 59, 73$, etc. $M - 31, M - 45, M - 59$, etc.

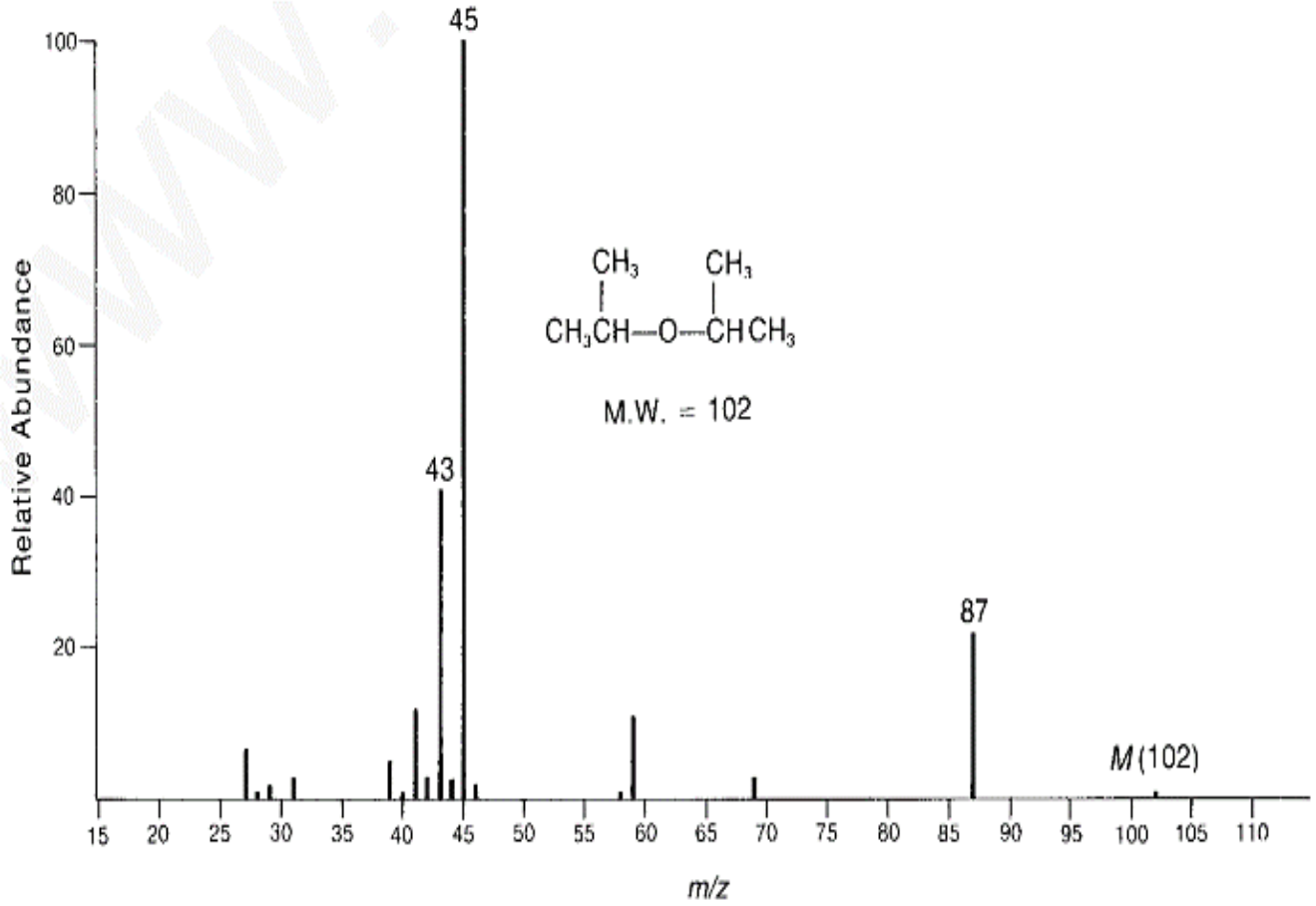
- یون مولکولی اتر های الیفاتیک کمی با شدت بیشتر نسبت به الکل های با تعداد کربن یکسان می باشد.
- شکست آلفا، شکست بتا و از دست دادن رادیکال های آلکوکسی روش های فراگمانتاسیون معروف این دسته ازت رکیبات آلی می باشد.

تفسیر طیف دی ایزوپروپیل اتر؟



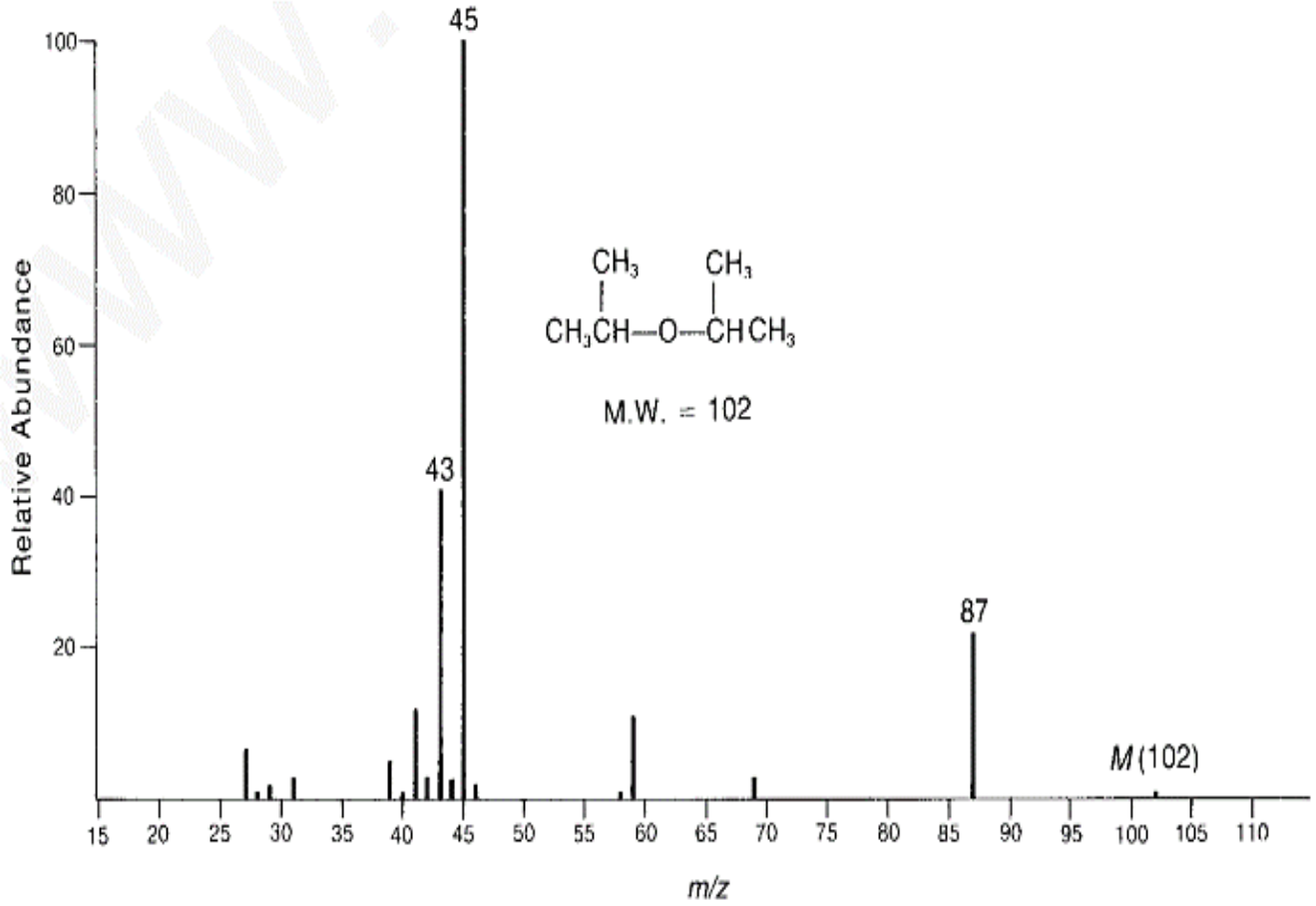
- فراگمنت ۸۷ به دلیل از دست دادن رادیکال متیل با متد شکست آلفا می باشد.
- فراگمنت ۴۳ به علت از دست دادن کاتیون پروپیل طبق مکانیسم هترولایزز ایجاد میشود، رادیکال ایزوپروپوکسیل هم ایجاد میشود.
- یک راه سومی هم برای فراگمانتاسیون وجود دارد که در اسلاید بعدی در موردش صحبت میکنیم.

تفسیر طیف دی ایزوپروپیل اتر؟



- این راه سوم فراگمانتاسیون به خصوص وقتی رخ میدهد که کربن آلفا، شاخه دار باشد و هیدروژن بتا مهاجرت میکند روی کربن آلفا، همزمان با آن یک آلکن هم تشکیل میشود و خارج میگردد.
- که فراگمنت ۴۵ به این دلیل تشکیل میشود و مزومری ای که ایجاد میکند فراوانی بالای قطعه را موجب میشود. همچنین چندین هیدروژن بتا داریم که راه های متعدد تشکیل این فراگمنت است و نتیجتا فراوانی بالایی ایجاد خواهد نمود.

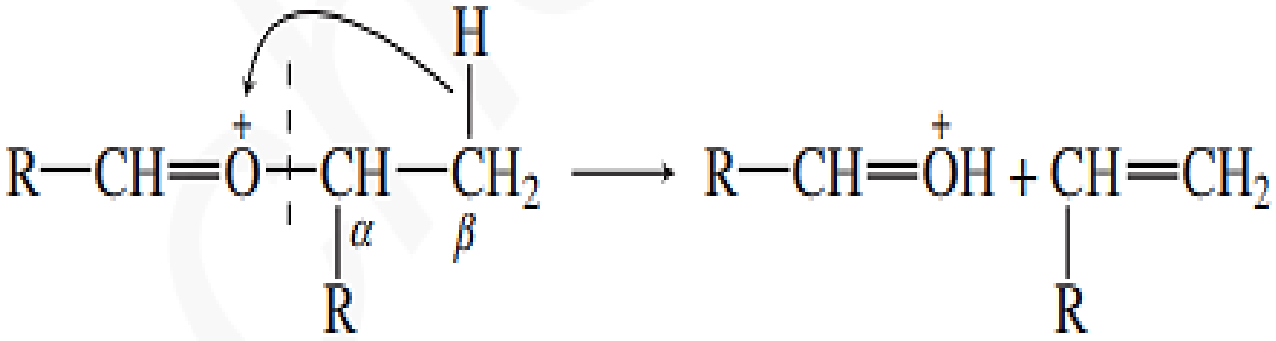
تفسیر طیف دی ایزوپروپیل اتر؟



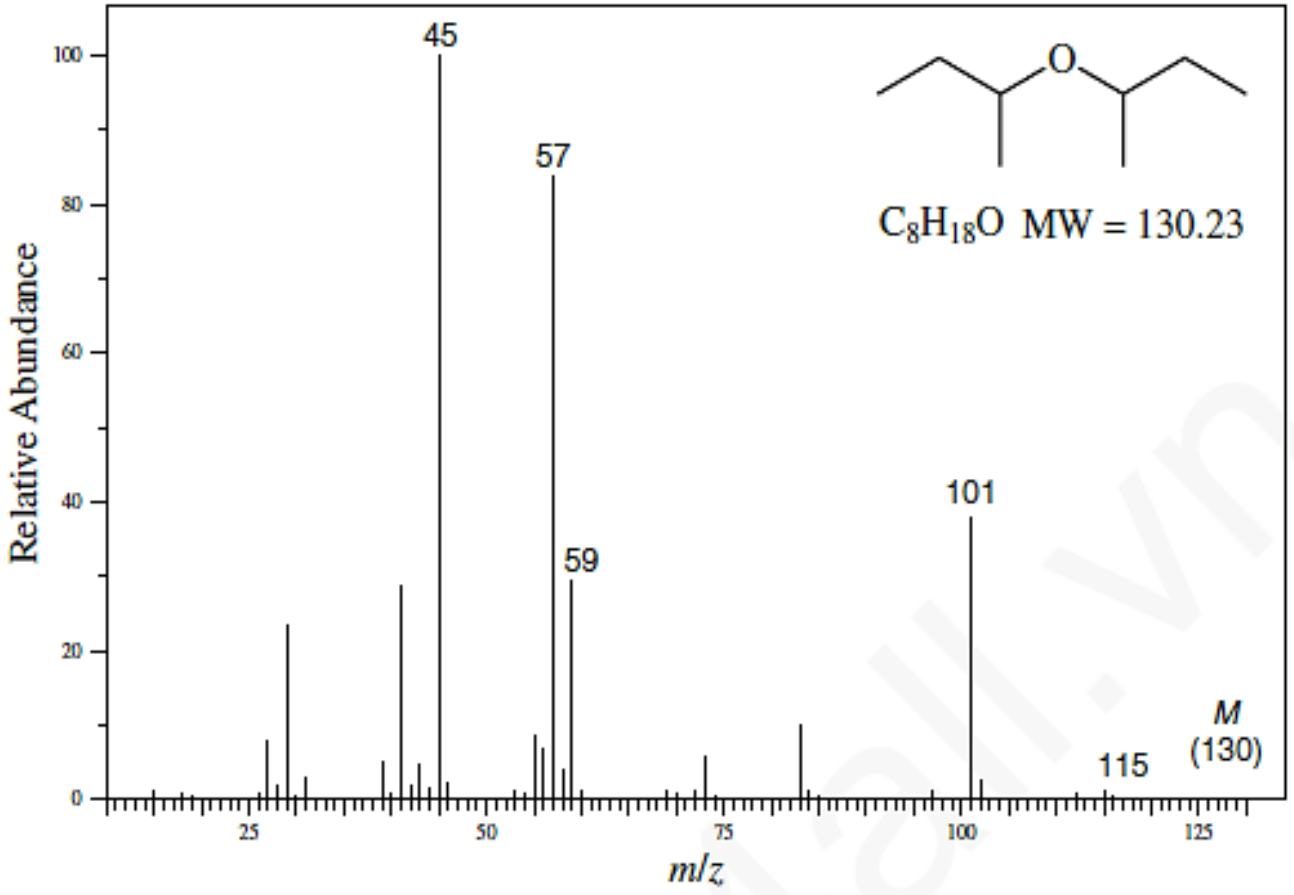
- این راه سوم فراگمانتاسیون به خصوص وقتی رخ میدهد که کربن آلفا، شاخه دار باشد و هیدروژن بتا مهاجرت میکند روی کربن آلفا، همزمان با آن یک آلکن هم تشکیل میشود و خارج میگردد.
- که فراگمنت ۴۵ به این دلیل تشکیل میشود و مزومری ای که ایجاد میکند فراوانی بالای قطعه را موجب میشود. همچنین چندین هیدروژن بتا داریم که راه های متعدد تشکیل این فراگمنت است و نتیجتا فراوانی بالایی ایجاد خواهد نمود.

تفسیر طیف دی ایزوپروپیل اتر؟

- این هم نحوه اتفاق افتادن نوآرایی در شکل توضیح داده میشود.
- همان مسیر سوم فراگمانتاسیون که برای اتر هایی که کربن آلفای آنها شاخه دارد، بسیار مطلوب است.

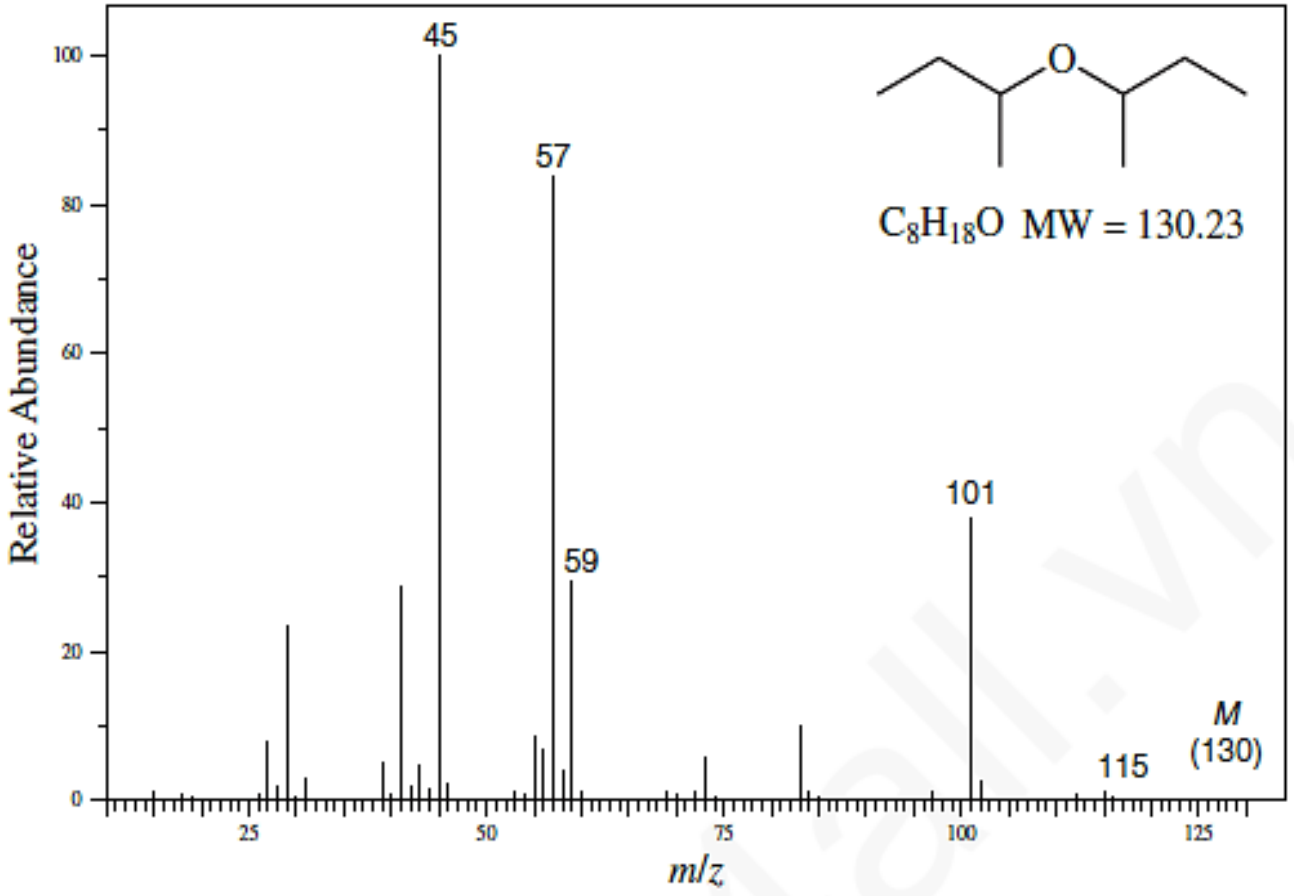


تفسیر طیف دی- (سکندری)- بوتیل اتر؟



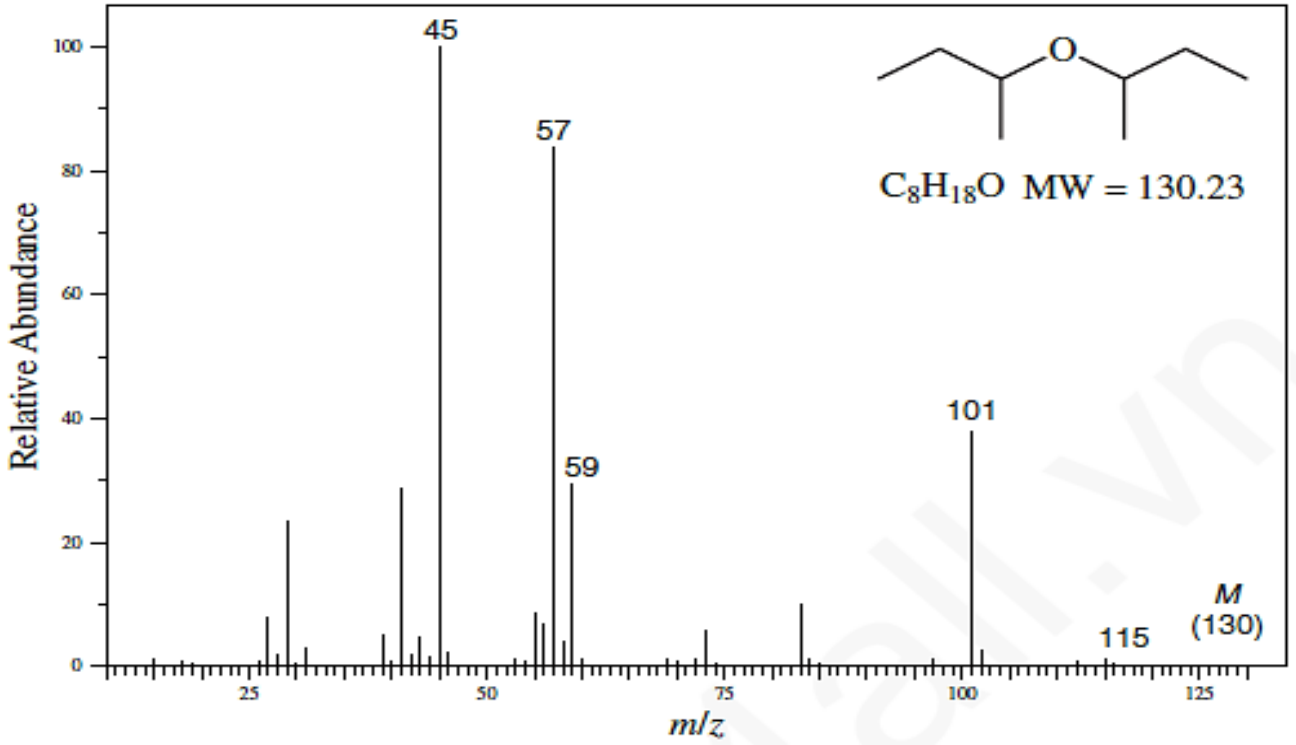
- شکست آلفا میتواند به روش همولایزز، یک متیل را بصورت رادیکالی جدا کند و فراگمنت ۱۱۵ ایجاد شود که بسیار فراوانی کمتری دارد، اما با همین روش شکست آلفا میتواند اتیل را بصورت رادیکالی از دست بدهد و فراگمنت ۱۰۱ را ایجاد کند که پایدار تر هم می باشد. (قطعه رادیکالی جداشده هم پایدارتر است)

تفسیر طیف دی- (سکندری)- بوتیل اتر؟



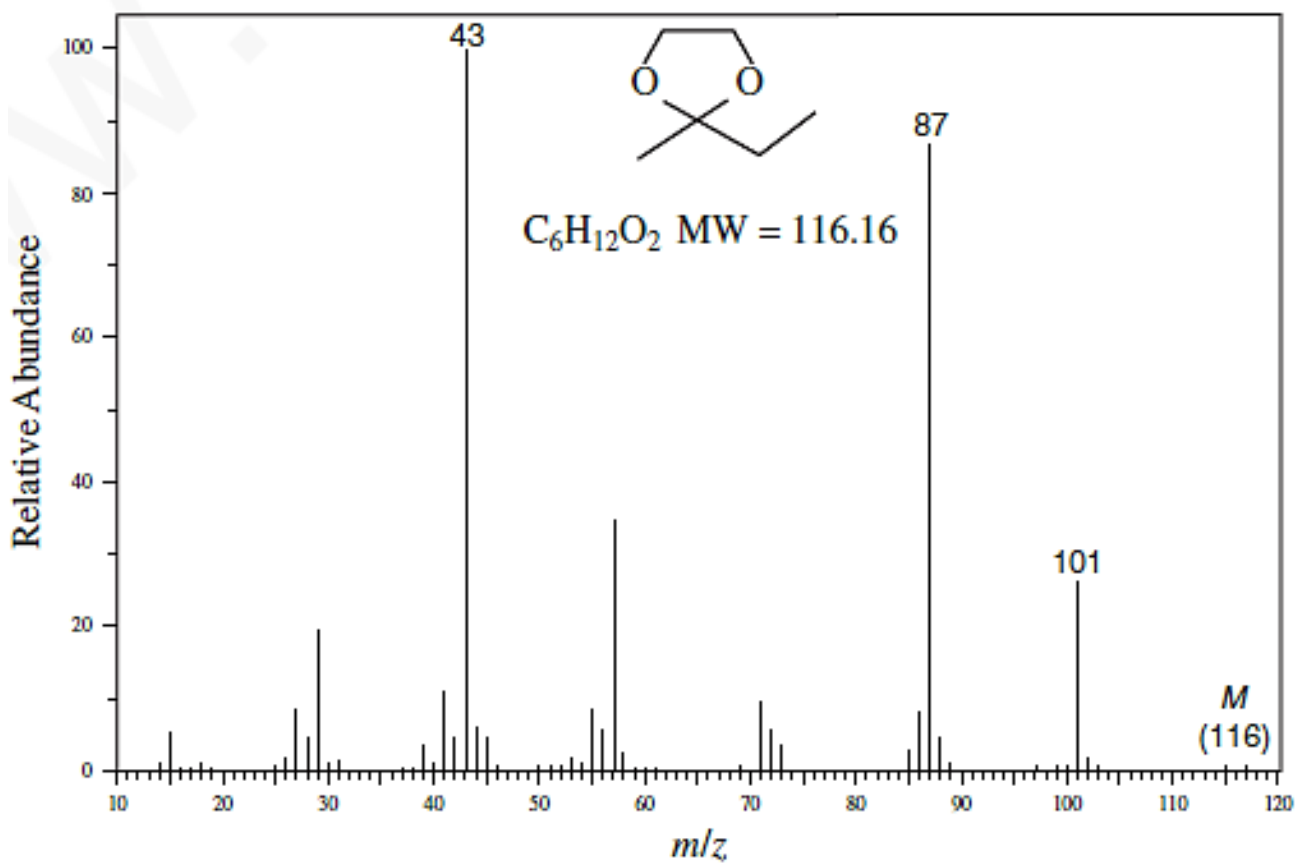
- فراگمنت ۵۷ هم به دلیل هترولایزز ایجاد میشود و بوتیل نوع دوم بصورت کاتیونی ایجاد میشود.
- محصولات شکست آلفا باعث ایجاد فراگمنت های ۴۵ و ۵۹ میشود، با نوآرایی ای که در مثال قبلی یاد گرفتیم.

تفسیر طیف دی- (سکندری)- بوتیل اتر؟



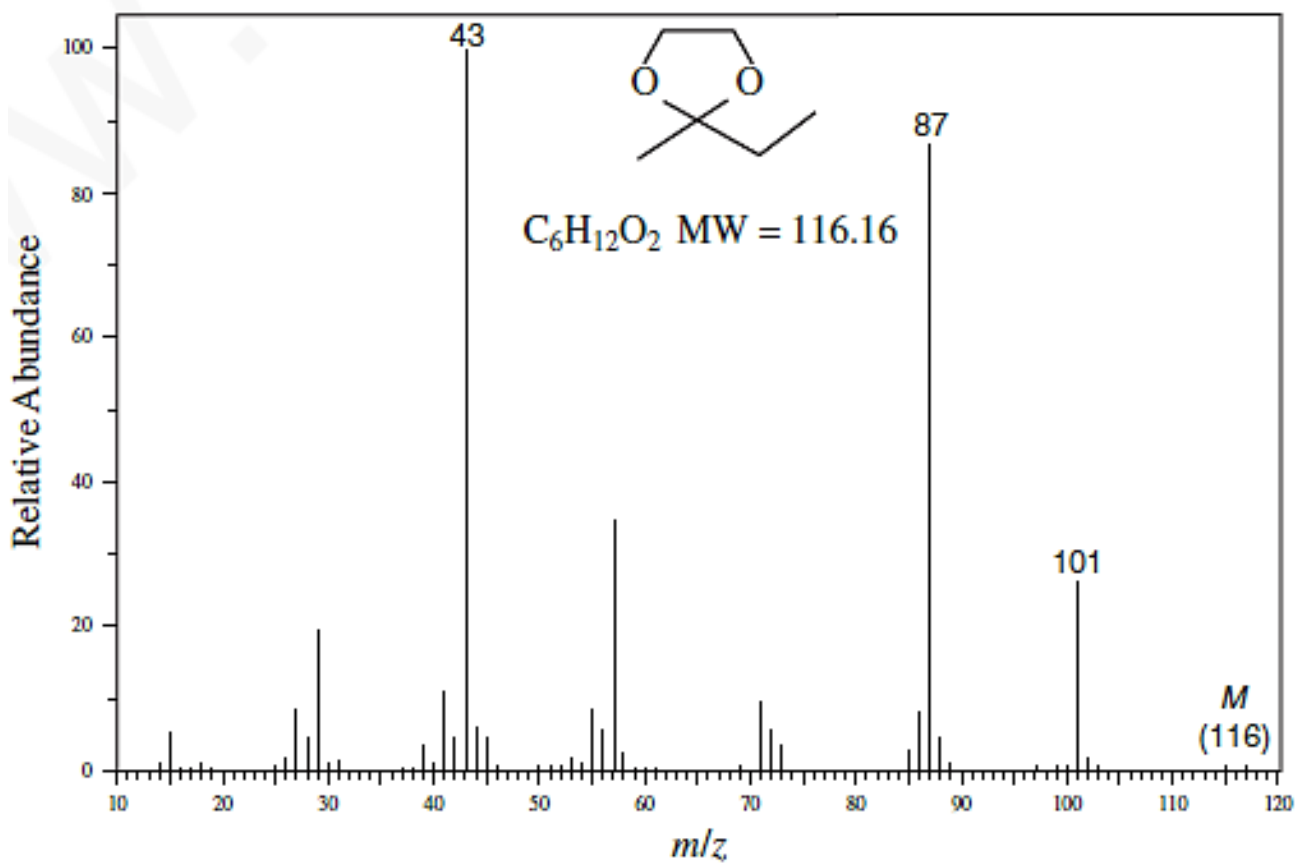
rearrangement of the α-cleavage products produce ions at m/z = 45 and 59, corresponding to $(HO{=}CHCH_3)^+$ and $(HO{=}CHCH_2CH_3)^+$, respectively.

تفسیر طیف ۲-اتیل-۲-متیل-۱و۳-دی اوکسولان؟



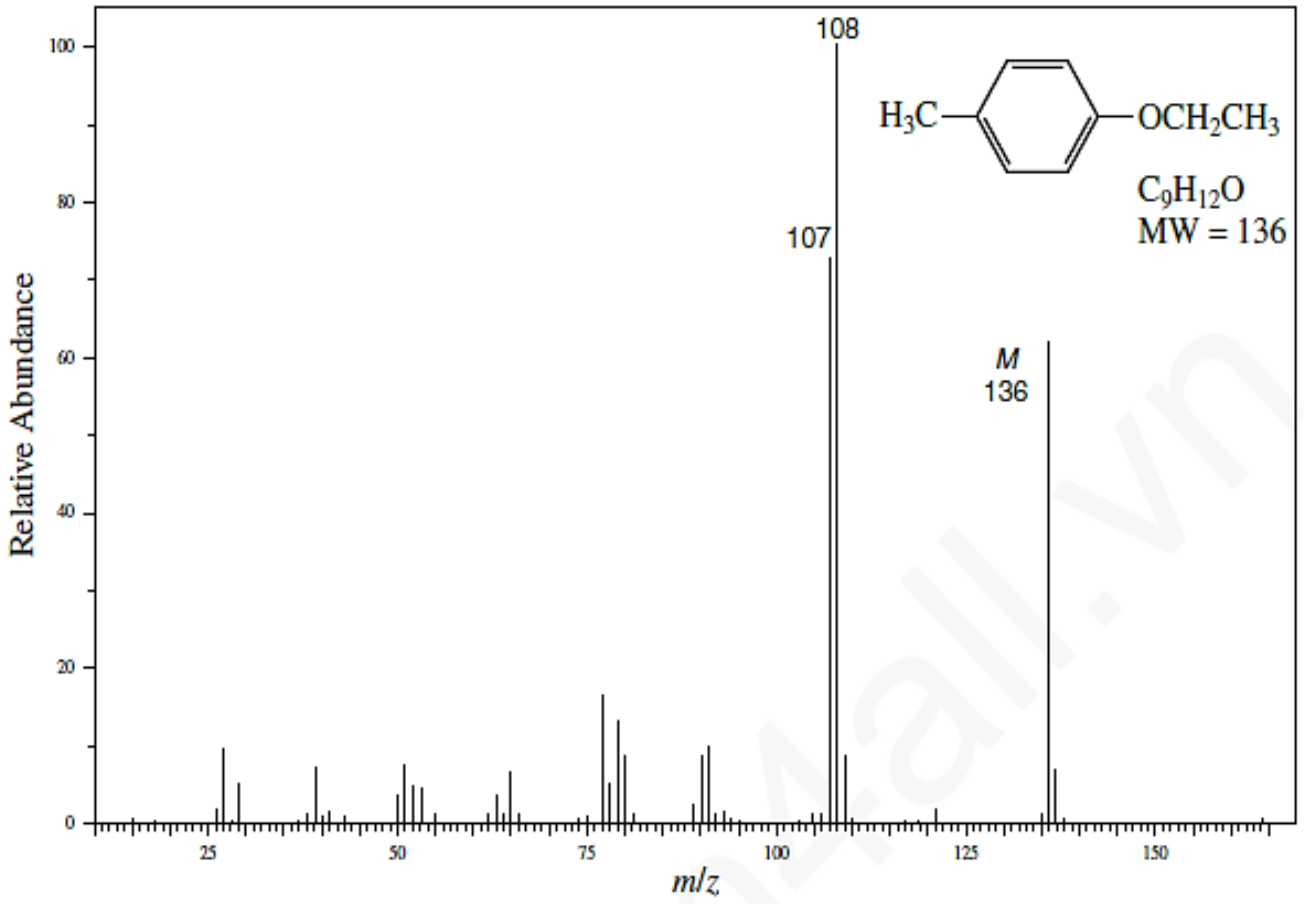
- در این مدل ترکیبات که استال و کتال نامیده میشوند، یون مولکولی فراوانی بسیار کمتری دارد نسبت به اتر ها. یعنی فراگمانتاسیون برای این دسته از ترکیبات بسیار مطلوب است زیرا که فراگمنت های پایداری ایجاد میکنند، مثلا فراگمنت ۱۰۱ به دلیل از دست دادن رادیکال متیل و فراگمنت ۸۷ به دلیل از دست دادن رادیکال اتیل.

تفسیر طیف ۲-اتیل-۲-متیل-۱و۳-دی اوکسولان؟



- پیک پایه ۴۳ در مورد این دسته از ترکیبات بسیار مهم است و خاطرتان باشد.
- به دلیل نوآرایی های مک لافرتی مانند و انتقال هیدروژن فراگمنت بسیار پایدار ۴۳ (پروپیل کاتیونی احتمالا) ایجاد میشود.

تفسیر طیف ۴-متیل فنتول؟



- پیک یون مولکولی ۱۳۶ می باشد که به دلیل حلقوی بودن ترکیب شکستن آن سخت می باشد و به همین علت تمایلی به فراگمانتاسیون ندارد.
- براثر مک لافرتی میتواند یک اتن از دست بدهد و فراگمنت ۱۰۸ را ایجاد کند.
- فراگمنت ۱۰۷ هم براثر از دست دادن اتیل رادیکالی تشکیل میشود

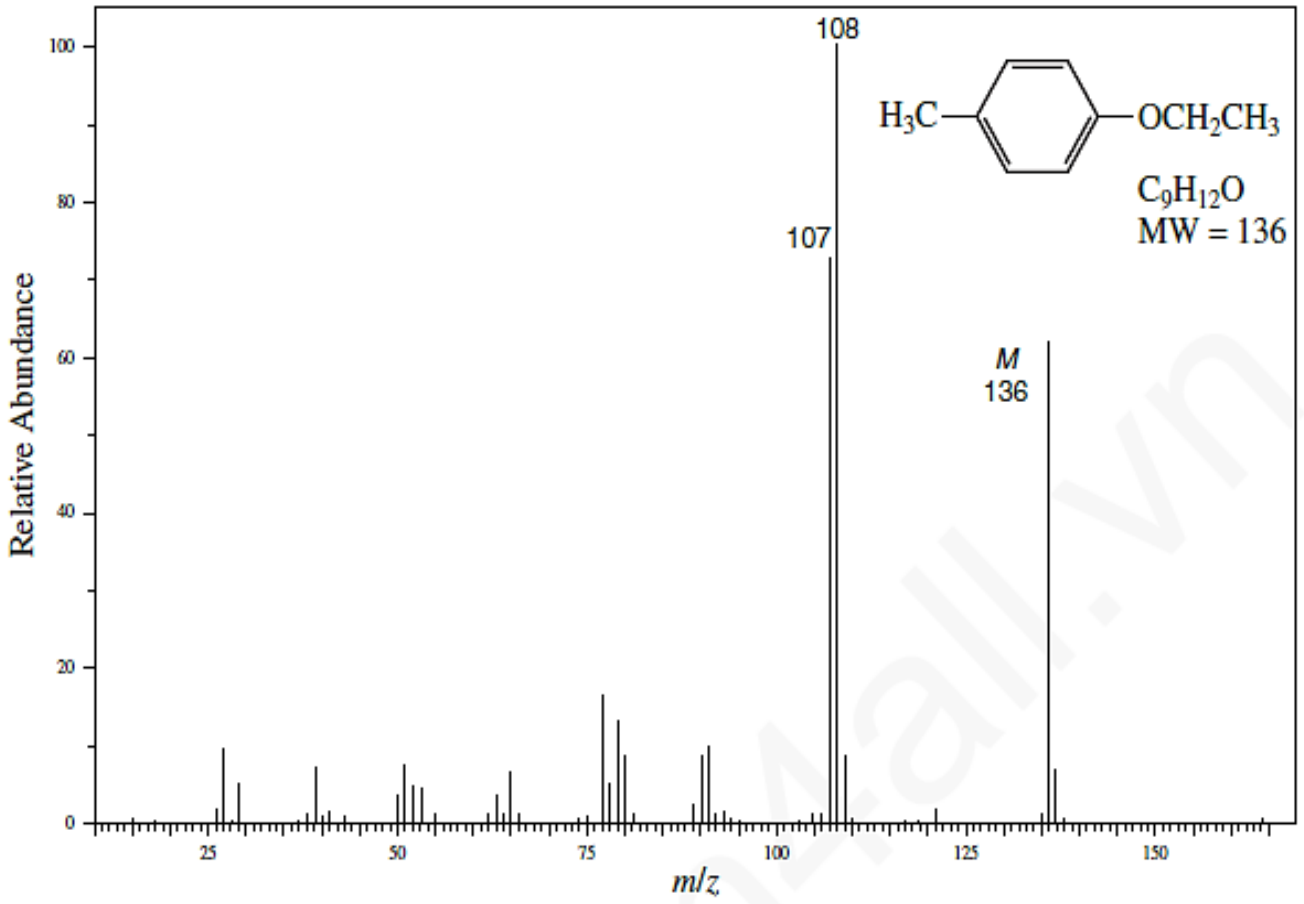
تفسیر طیف ۴-متیل فنتول؟

- در اسلاید قبلی که درمورد مک لافرتی صحبت کردیم، اینجا هم مکانیسم اش رو براتون گذاشتم که چطور اون قطعه اتن جدا میشود.

FIGURE 8.22 A retro Diels–Alder fragmentation.

FIGURE 8.23 The McLafferty rearrangement.

تفسیر طیف ۴-متیل فنتول؟



- در این دسته از اتر های آروماتیک، ممکن است براثر از دست دادن قسمت آلکیل در آلکوکسی، فنوکسی مانند تشکیل میشود و حتی در ادامه کربن مونوکسید از دست بدهد تا سیکلوپنتادی انیل تشکیل دهد که قبلا در فنول ها صحبت کردیم.
- حتی ممکن است کل گروه آلکوکسی را ازدست بدهد، و کاتیون فنیلی ایجاد کند.

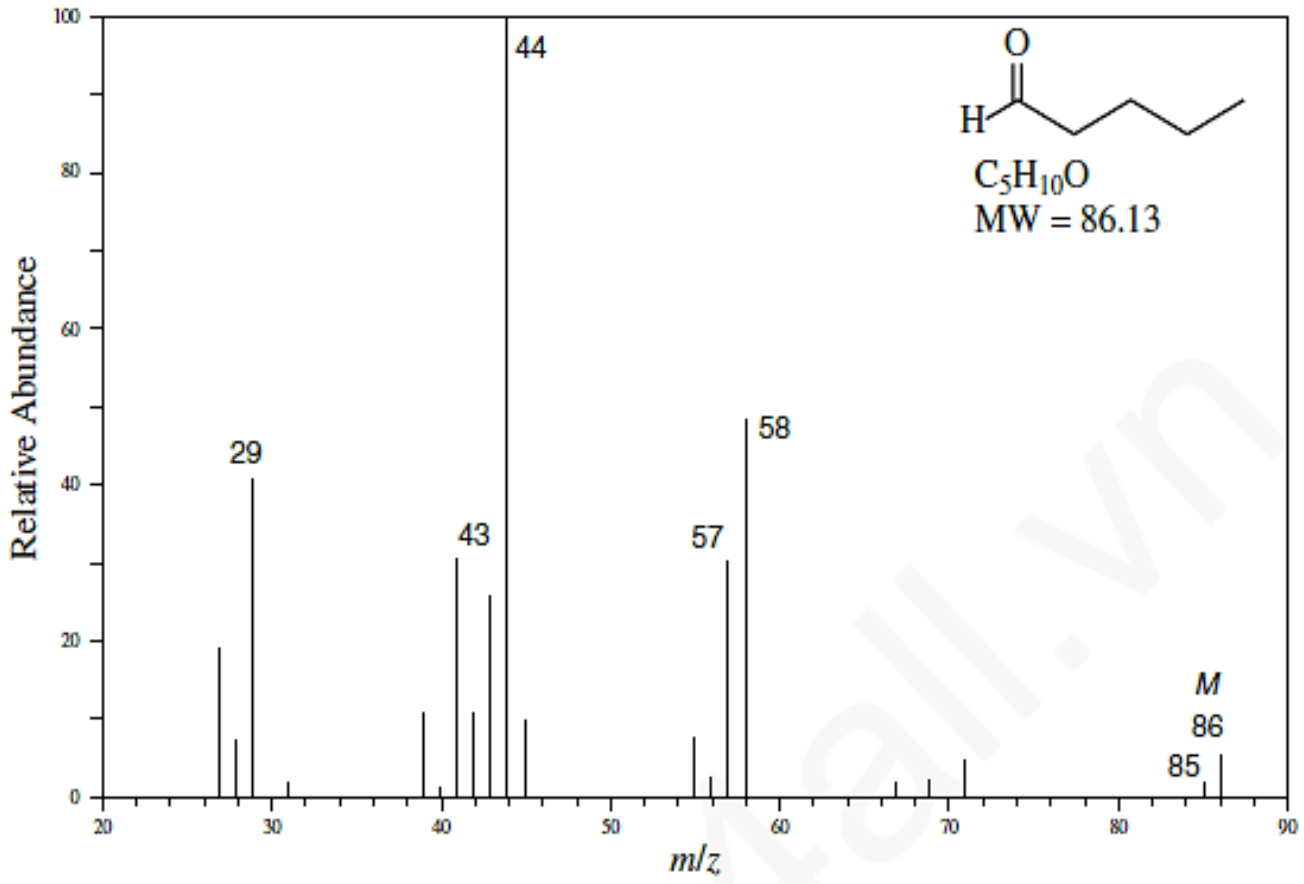
آلدهید ها

SPECTRAL ANALYSIS BOX — Aldehydes

MOLECULAR ION	FRAGMENT IONS
M^+ weak, but observable (aliphatic)	Aliphatic:
M^+ strong (aromatic)	$m/z = 29$, $M - 29$,
	$M - 43$, $m/z = 44$
	Aromatic:
	$M - 1$, $M - 29$

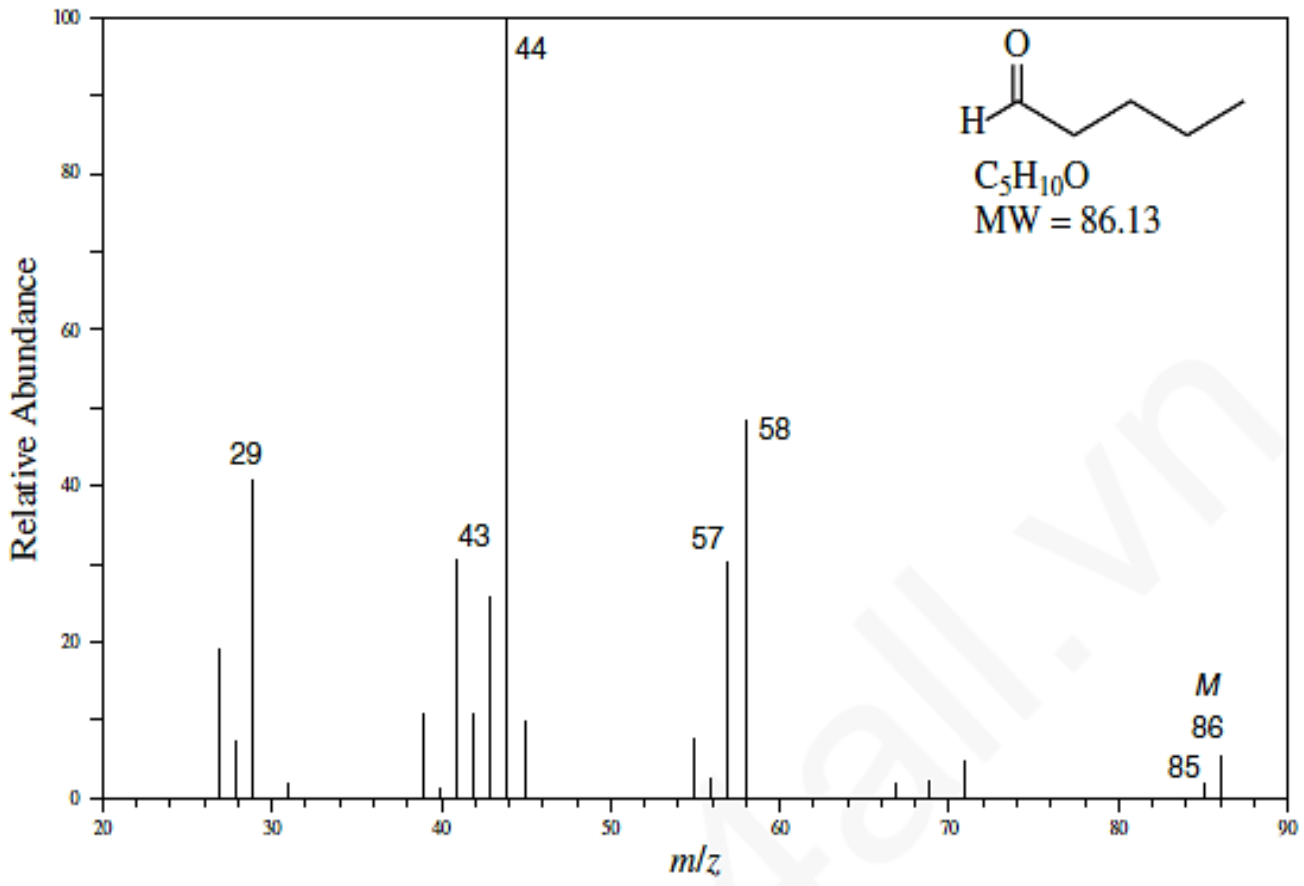
- آلدهید ها یون مولکولی شون کاملا قابل مشاهده در طیف است.
- در مورد آلدهید ها مهم ترین مسیر های شکست همان شکست آلفا و بتا می باشد.
- در صورتیکه به کربونیل، حداقل سه کربن وصل بوده باشد، مک لافرتی امکان پذیر است.

تفسیر طیف والرآلدهید؟



- فراگمنت ۸۵ به دلیل از دست دادن یک اتم هیدروژن تشکیل میشود، که بصورت رادیکالی و همولایزز جدا میشود. بسیار برای آلدهید ها مهم هست.
- فراگمنت ۲۹ هم بسیار مهم برای آلدهید هاست، که فرمیل بصورت کاتیونی جدا و ظاهر میشود.

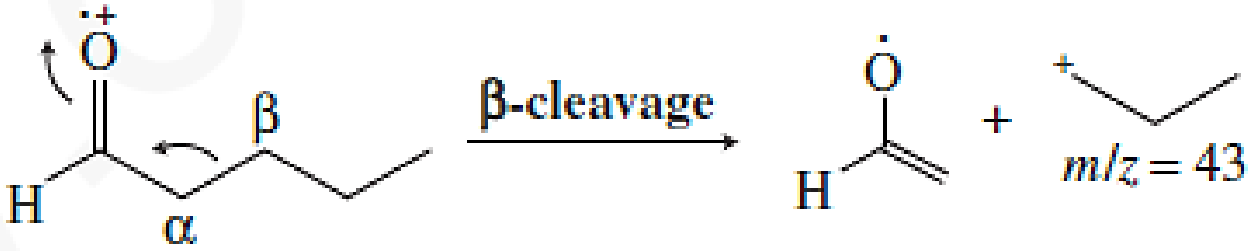
تفسیر طیف والرآلدهید؟



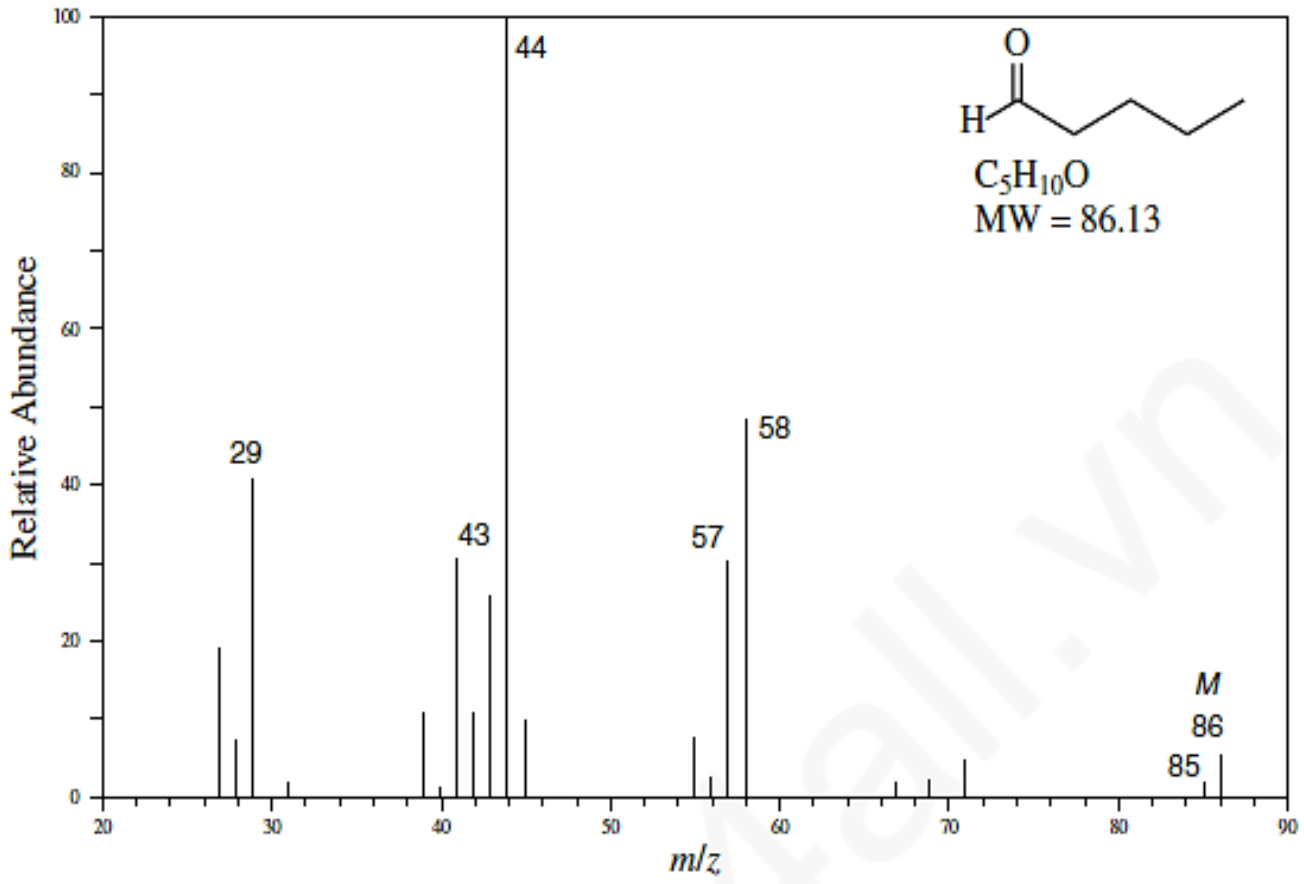
- فراگمنت ۴۳ بیانگر کاتیون پروپیل است که به دلیل شکست بتا یا کلیواژ القایی تشکیل میشود.
- فراگمنت ۴۴ هم به علت مک لافرتی ایجاد میگردد، بسیار مهم است و فقط زمانی که زنجیر آلکیل سه عدد یا بیشتر کربن داشته باشد، میتواند تشکیل شود.

تفسیر طیف والرآلدهید؟

- فراگمنت ۴۳ به دلیل شکست بتا با هترولایزز یا کلیواژ القایی ایجاد میگردد.
- فراگمنت ۵۷ هم با همین حرکت ایجاد میشود، فقط شکست بصورت آلفا رخ میدهد.

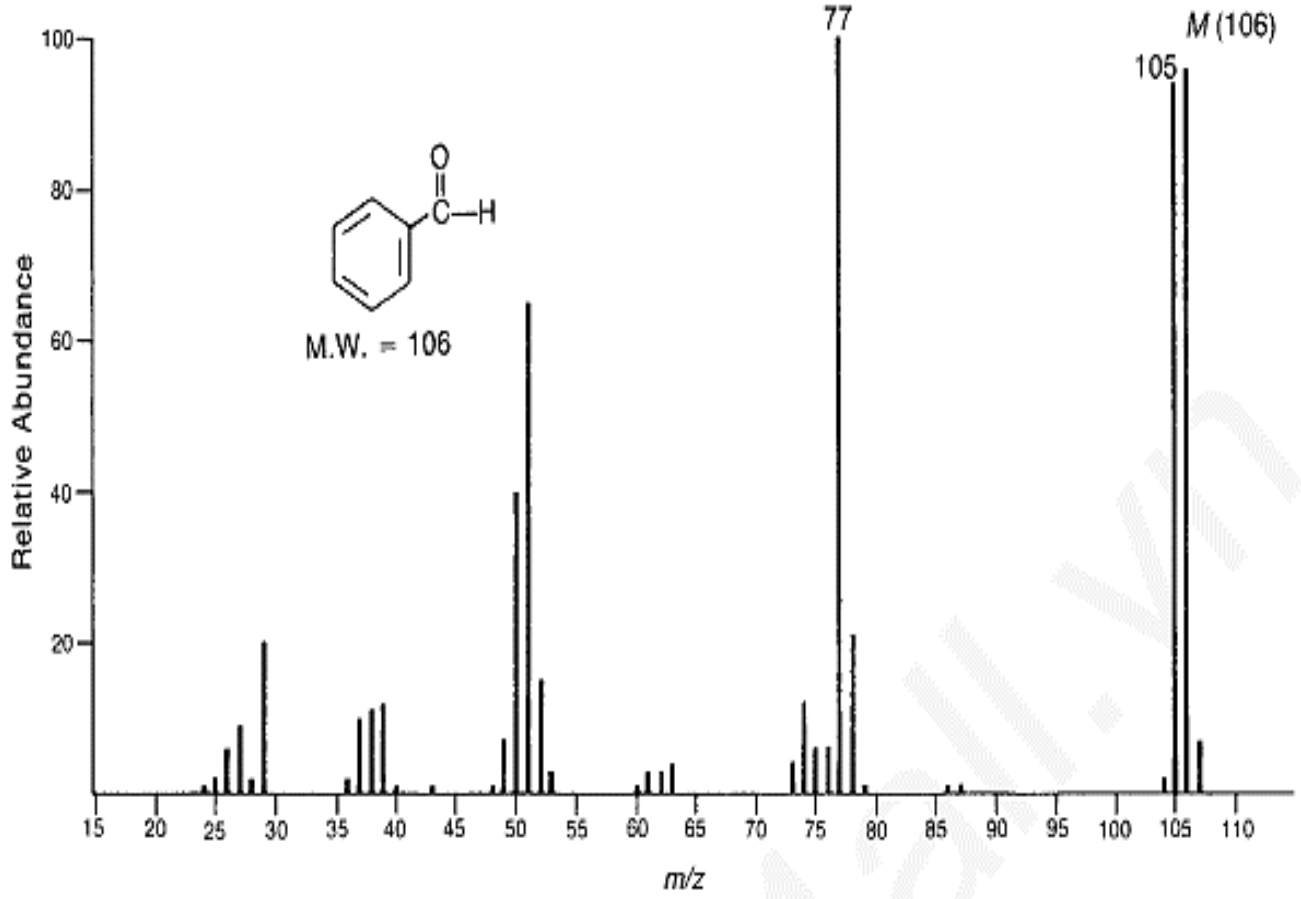


تفسیر طیف والرآلدهید؟



- فراگمنت ۵۸ میتواند یک نوآرایی مک لافرتی مانند ایجاد کند و ترکیب کاتیونی حلقوی سیکلوپروپیل-۱-اُل را داشته باشیم.
- فراگمنت ۵۷ هم کاتیون بوتیل می باشد که با کلیواژ القایی یا هترولایزز تشکیل میشود.

تفسیر طیف بنزآلدهید؟



- فراگمنت ۷۷ به دلیل از دست دادن فرمیل رادیکال یا متعاقب از دست دادن کربن مونوکسید از فراگمنت دهیدروژنه شده می باشد. (یک کاتیون تروپیلیوم)
- فراگمنت ۱۰۵ هم به دلیل از دست دادن یک اتم هیدروژن ایجاد شده است.

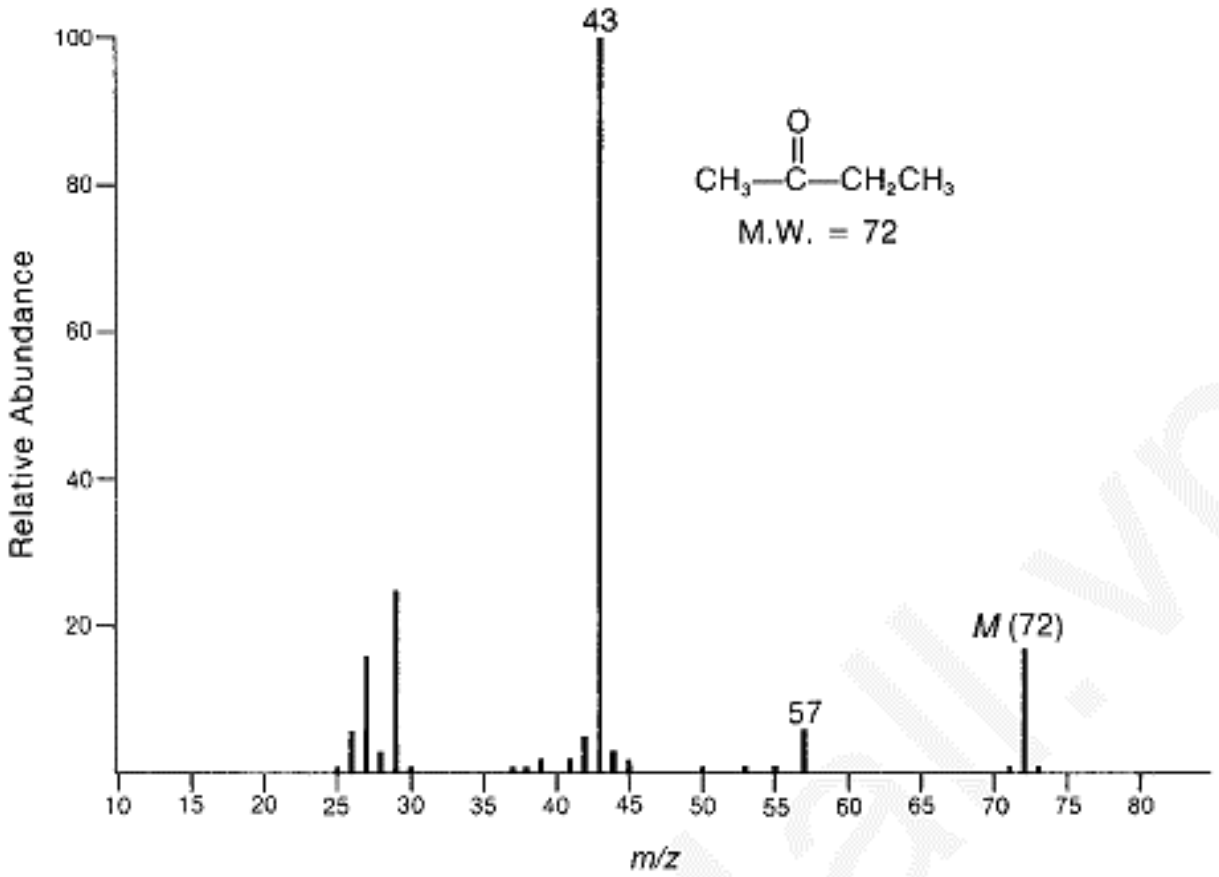
کتون ها

SPECTRAL ANALYSIS BOX — Ketones

MOLECULAR ION	FRAGMENT IONS
M^+ strong	Aliphatic:
	$M-15$, $M-29$, $M-43$, etc.
	$m/z = 43$
	$m/z = 58, 72, 86$, etc.
	$m/z = 42, 83$
	Aromatic:
	$m/z = 105, 120$

- یون مولکولی با شدت بالایی ایجاد میکنند، از دست دادن گروه های آلکیل مهم ترین مسیر برا فراگمانتاسیون این دسته از ترکیبات است. (شکست آلفا مشابه آلدهید ها)
- هرچه زنجیر آلکیلی که قرار است، از دست برود بلندزنجیر تر باشد، بهتر و محتمل تر است.(قاعده اسیتونسون)

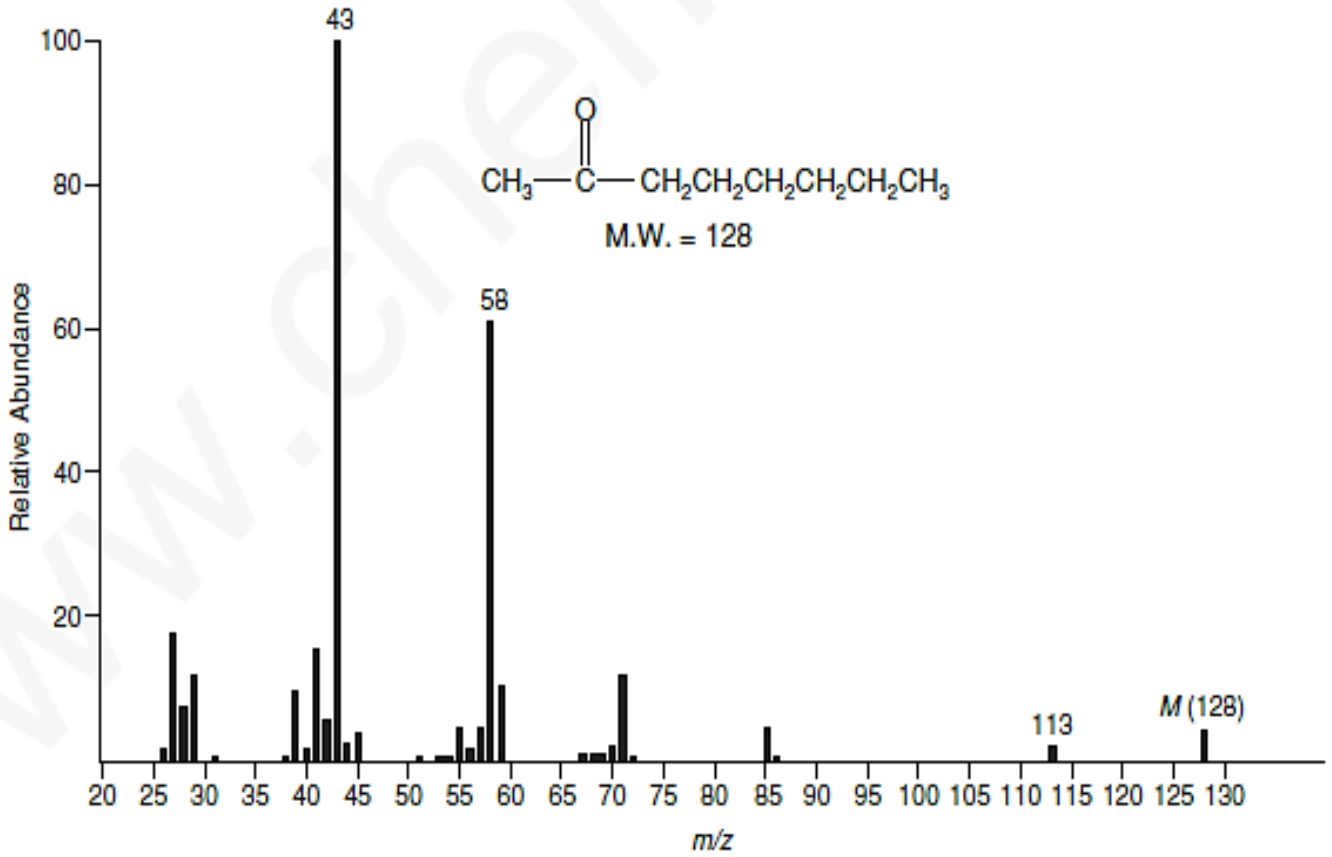
تفسیر طیف ۲-بوتانون؟



- فراگمنت ۵۷ به دلیل از دست دادن متیل بصورت رادیکالی است که شدت ان بسیار پایین است.
- فراگمنت ۴۳ مدل ایجادش بسیار بسیار مهم است، تسکیل یون آسیلیوم می باشد در کتون و آلدهید ها می بینیم، فوق العاده اهمیت دارد نحوه تشکیل آن را یاد بگیریم. با روش همولایزز و ناحیه آلفا.

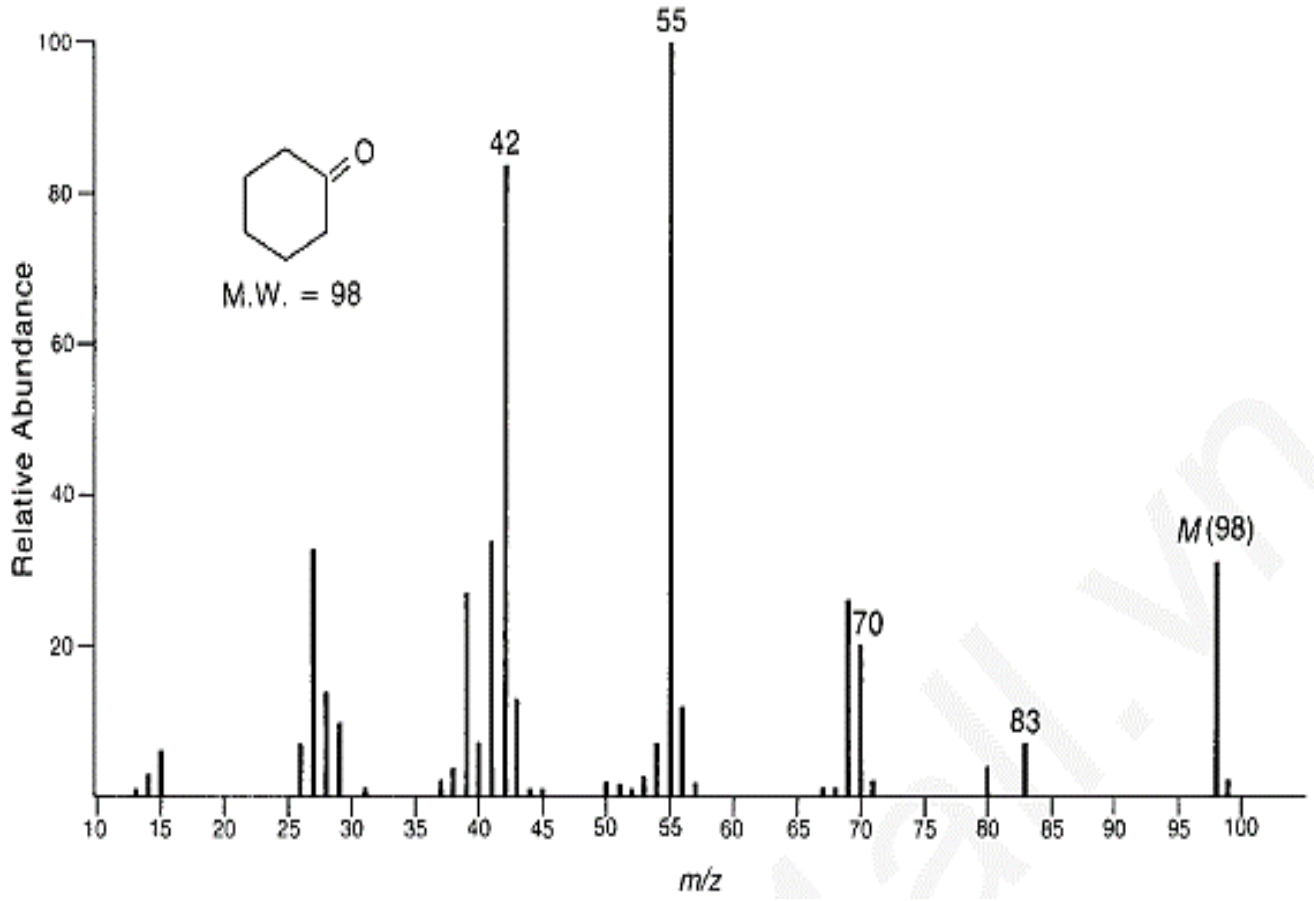
more likely to be lost, in keeping with Stevenson's Rule. The ion formed from this type of α-cleavage in ketones (and aldehydes) is the acylium ion ($RC{\equiv}O^+$). In the mass spectrum of 2-butanone (Fig.

تفسیر طیف ۲-اکتانون؟



- فراگمنت ۴۳ به علت از دست دادن رادیکال هگزیل است، که گفتیم هرچقدر طول زنجیر از دست داده بیشتر باشد، رادیکال حاصله پایدار تر خواهد بود و اینجا کاتیون هم پایدارتر است که اسیلیوم است. نور علی نور! مثلا فراگمنت ۱۱۳ به دلیل از دست دادن متیل رادیکال می باشد که شدت ان بسیار کم است.
- فراگمنت ۵۸ هم به دلیل مک لافرتی ایجاد میشود که مواقعی روی میدهد حداقل سه کربن بعد کربونیل داشته باشیم.

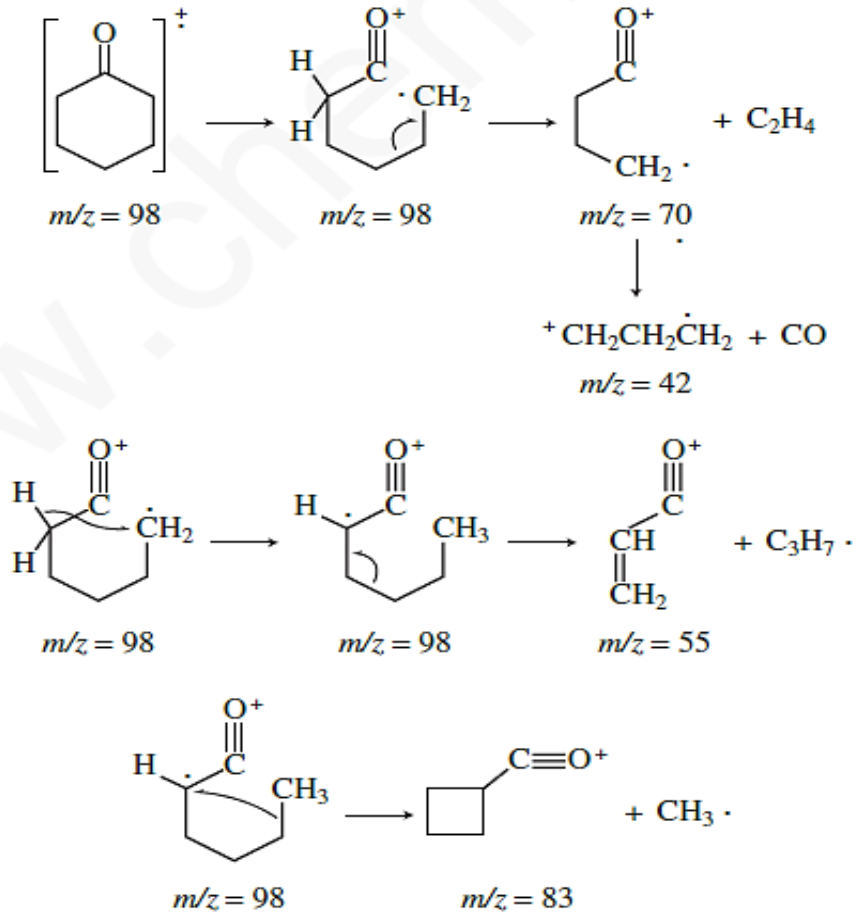
تفسیر طیف سیکلوهگزانون؟



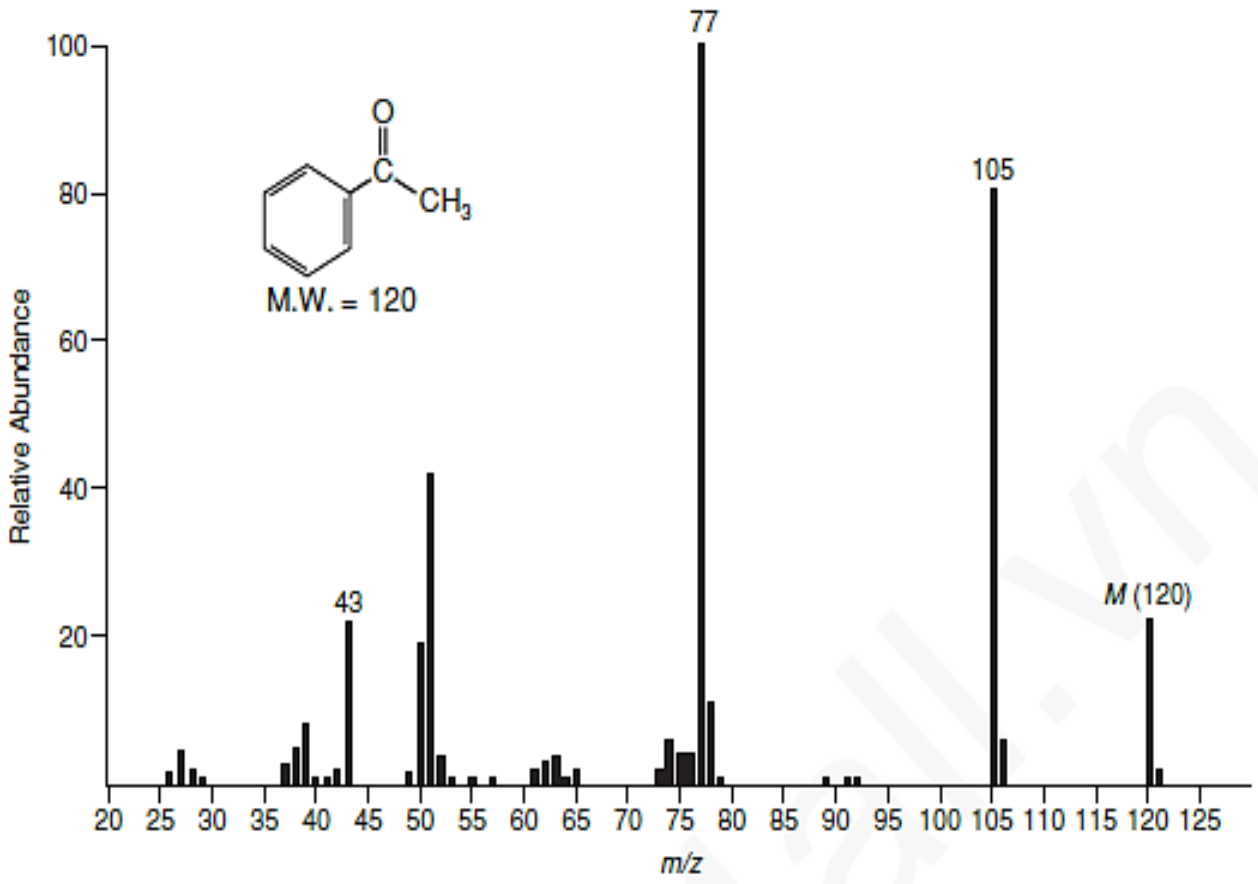
- فراگمنت هایی که در طیف جرمی این ترکیب مشاهده میکنید، هرکدام مسیر شکست بسیار ویژه و خاصی دارد.
- هر کدام از این مسیر ها را کامل فرا بگیرید.

تفسیر طیف سیکلوهگزانون؟

- مسیرها را تحلیل میکنیم.

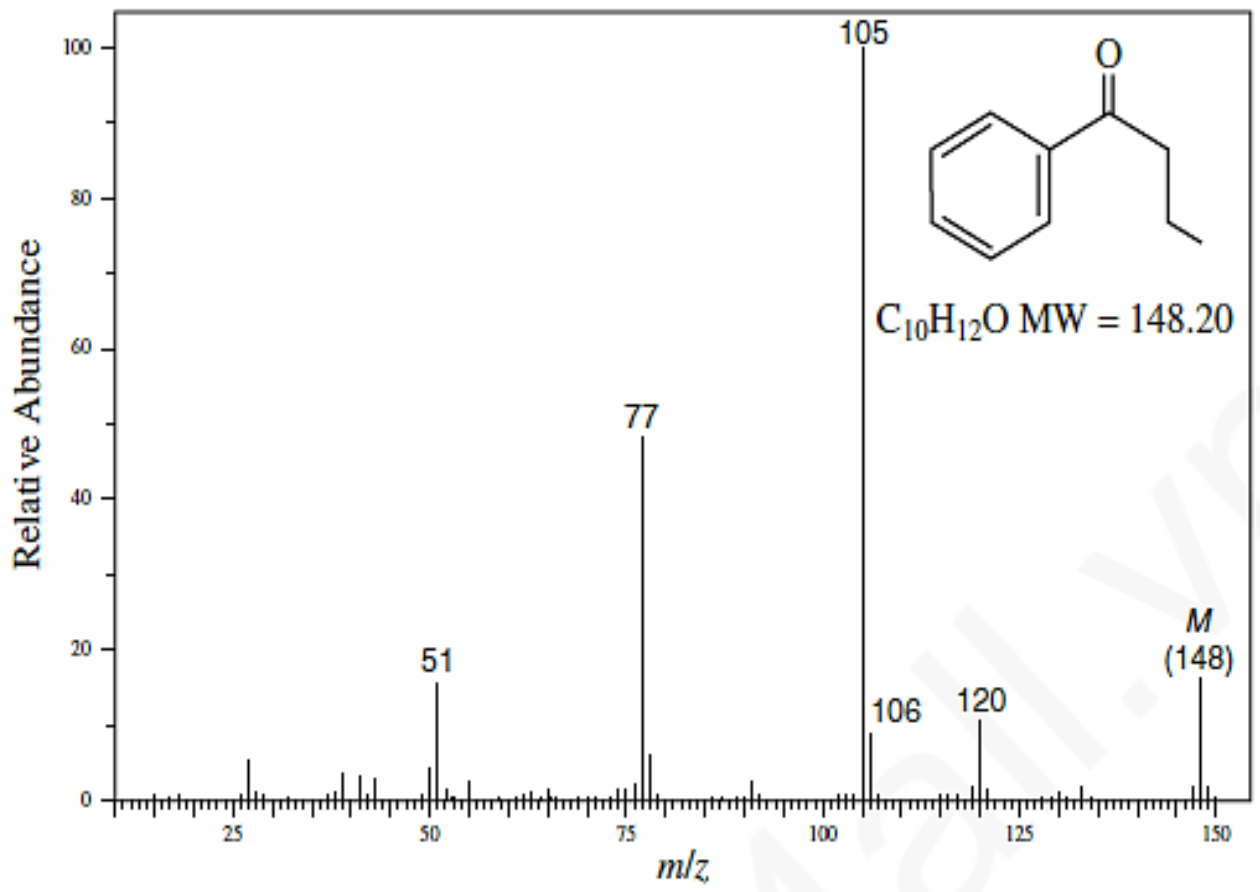


تفسیر طیف استوفنون؟



- فراگمنت ۱۰۵ به دلیل از دست دادن متیل رادیکالی و تشکیل فنیل آسیلیوم ایجاد میشود. که نوعی شکست آلفا می باشد.
- فراگمنت ۷۷ هم به علت ازدست دادن کربن مونوکسید از همین فراگمنت ۱۰۵ ایجاد میشود که همان کاتیون تروپیلیوم است.

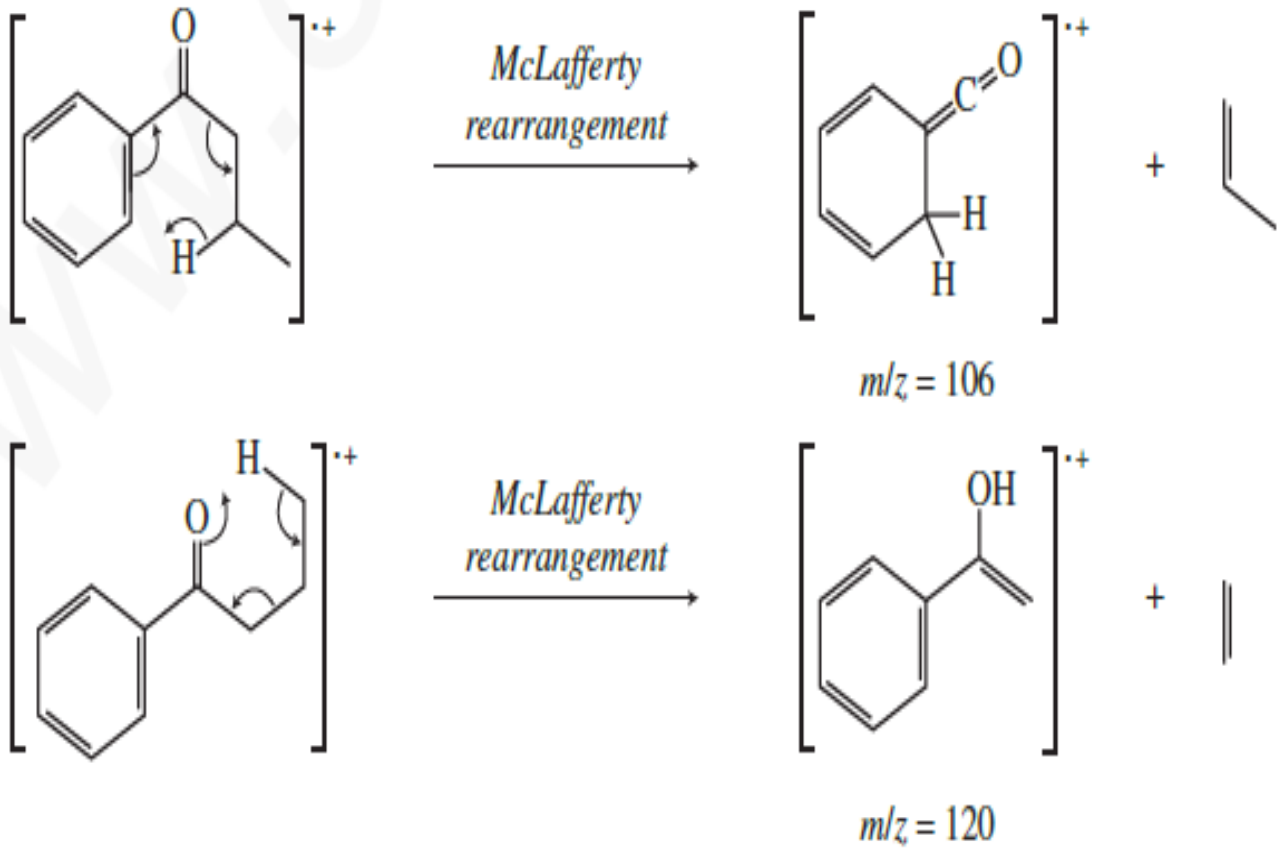
تفسیر طیف بوتیروفنون؟



- فراگمنت ۱۲۰ میتواند با یک شکست آلفای دیگر، فراگمنت ۱۰۵ را ایجاد کند که فنیل آسیلیوم است.
- مک لافرتی های خاصی میتواند ایجاد کند که در اسلاید بعدی اورده ام.
- کاتیون تروپیلیوم هم فراگمنت ۷۷ است.

تفسیر طیف بوتیروفنون؟

- وقتی زنجیر کربنی متصل به کربونیل حاوی حداقل سه کربن باشد، در این صورت نوآرایی مک لافرتی چه برای حلقه و چه برای کربونیل اتفاق می افتد و هرکدام فراگمنت های خاصی ایجاد میکند.



استر ها

SPECTRAL ANALYSIS BOX — Esters

MOLECULAR ION

M^+ weak, but generally observable

FRAGMENT IONS

Methyl esters:

$M - 31$, $m/z = 59, 74$

Higher esters:

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

$m/z = 73, 87, 101$

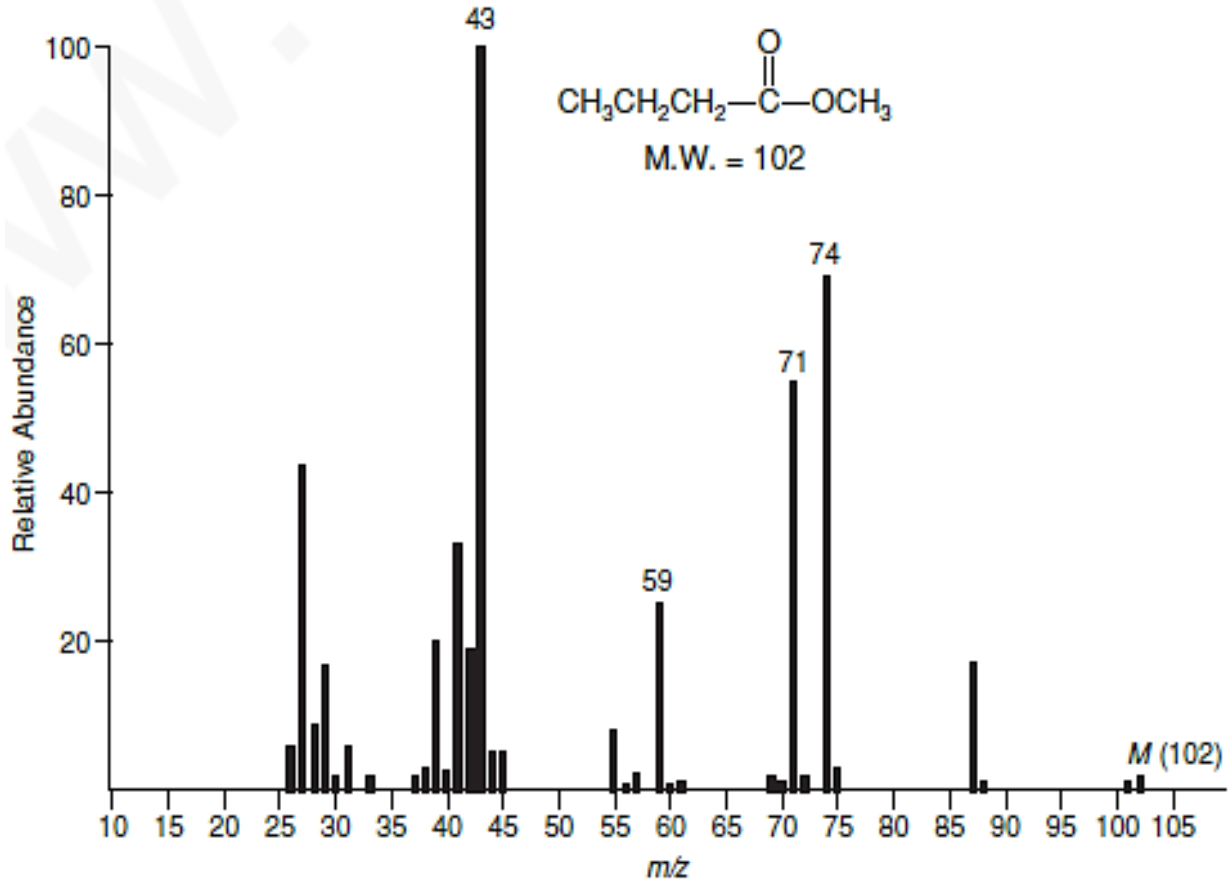
$m/z = 88, 102, 116$

$m/z = 61, 75, 89$

$m/z = 77, 105, 108$

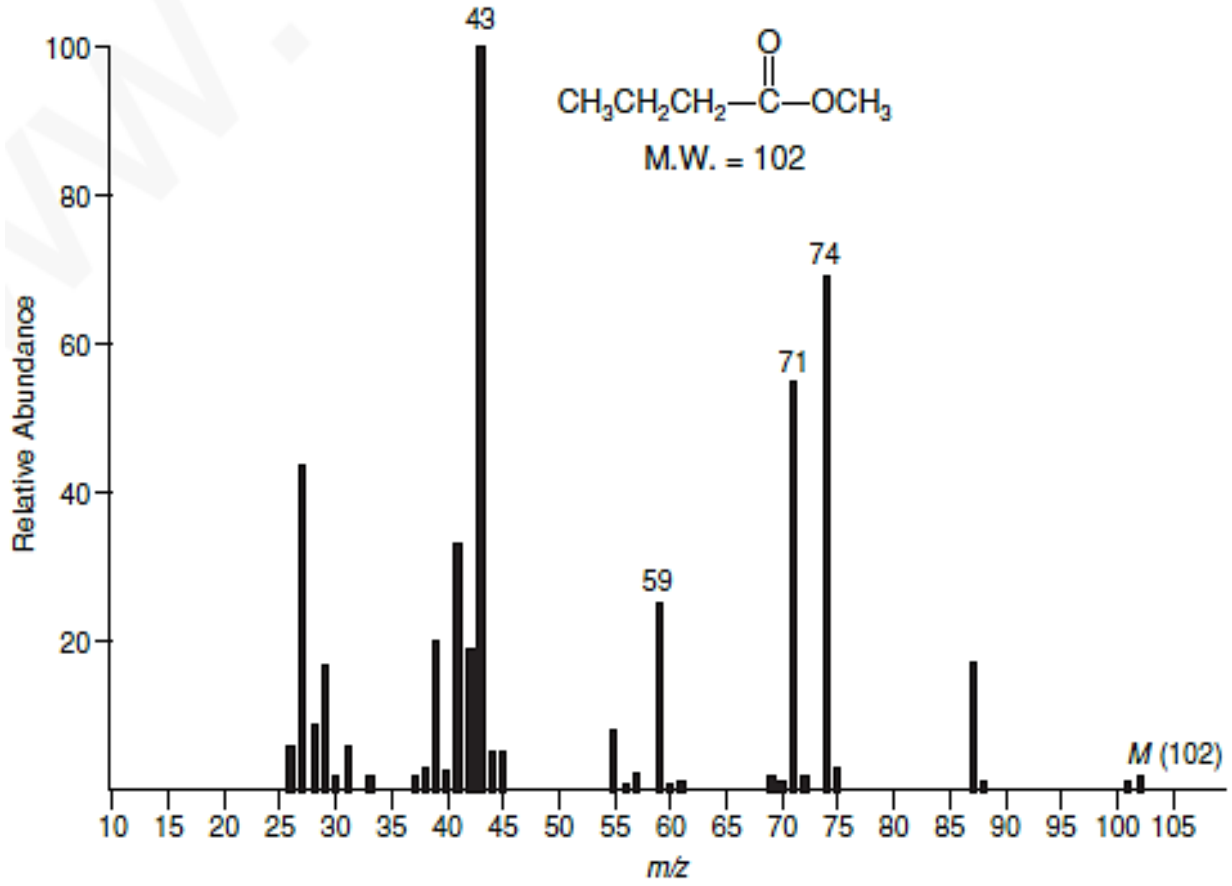
$M - 32$, $M - 46$, $M - 60$

تفسیر طیف متیل بوتیرات؟



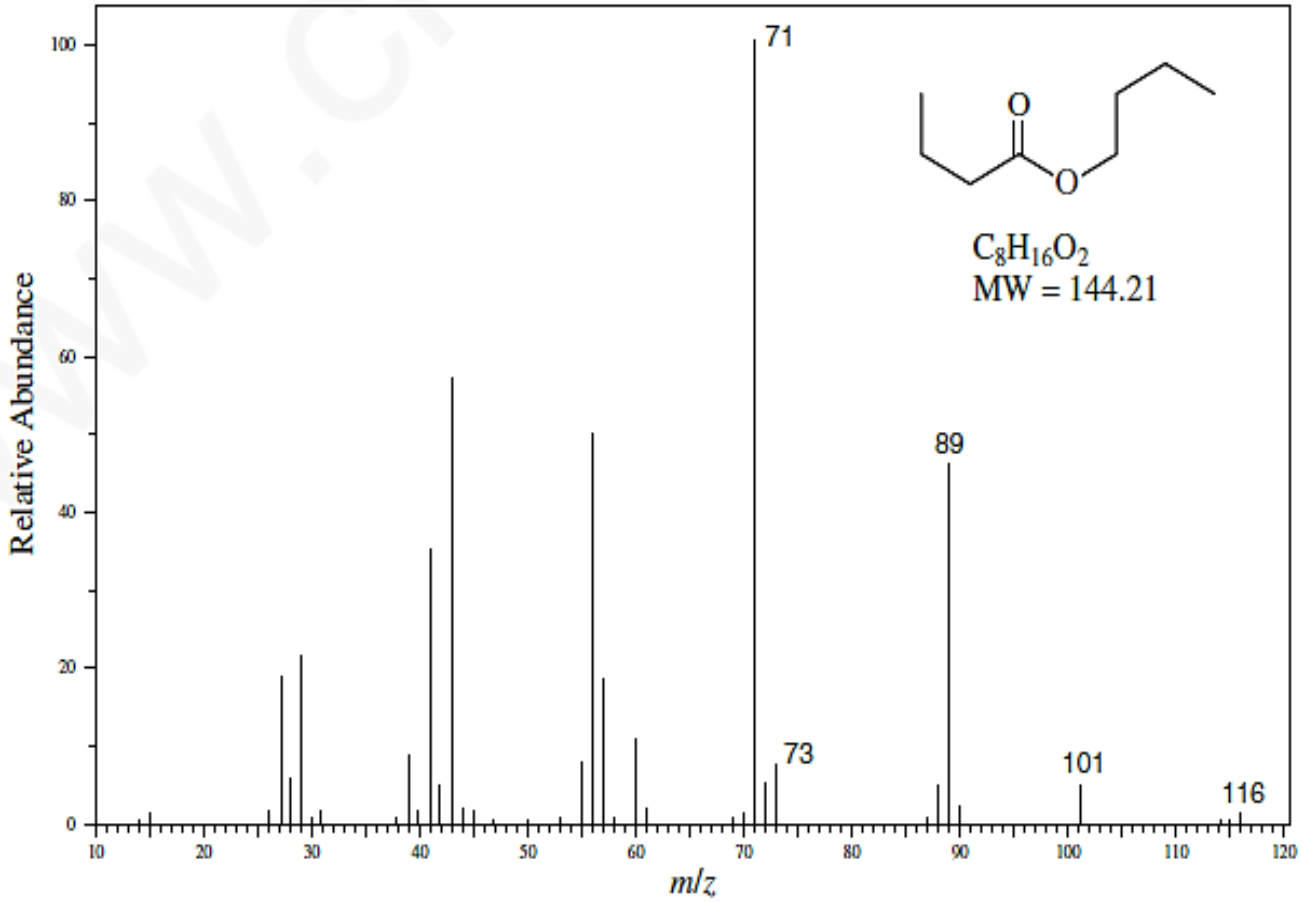
- یکی از مهم ترین مسیر های فراگمانتاسیون در مورد استر ها شکست آلفا و ازدست دادن آلکوکسی رادیکال می باشد. که باعث ایجاد آسیلیوم میشود و بسیار پایدار است. که فراگمنت ۷۱ را ایجاد میکند.
- فراگمنت ۷۴ هم به دلیل از دست دادن اتن است که با مک لافرتی روی میدهد.

تفسیر طیف متیل بوتیرات؟



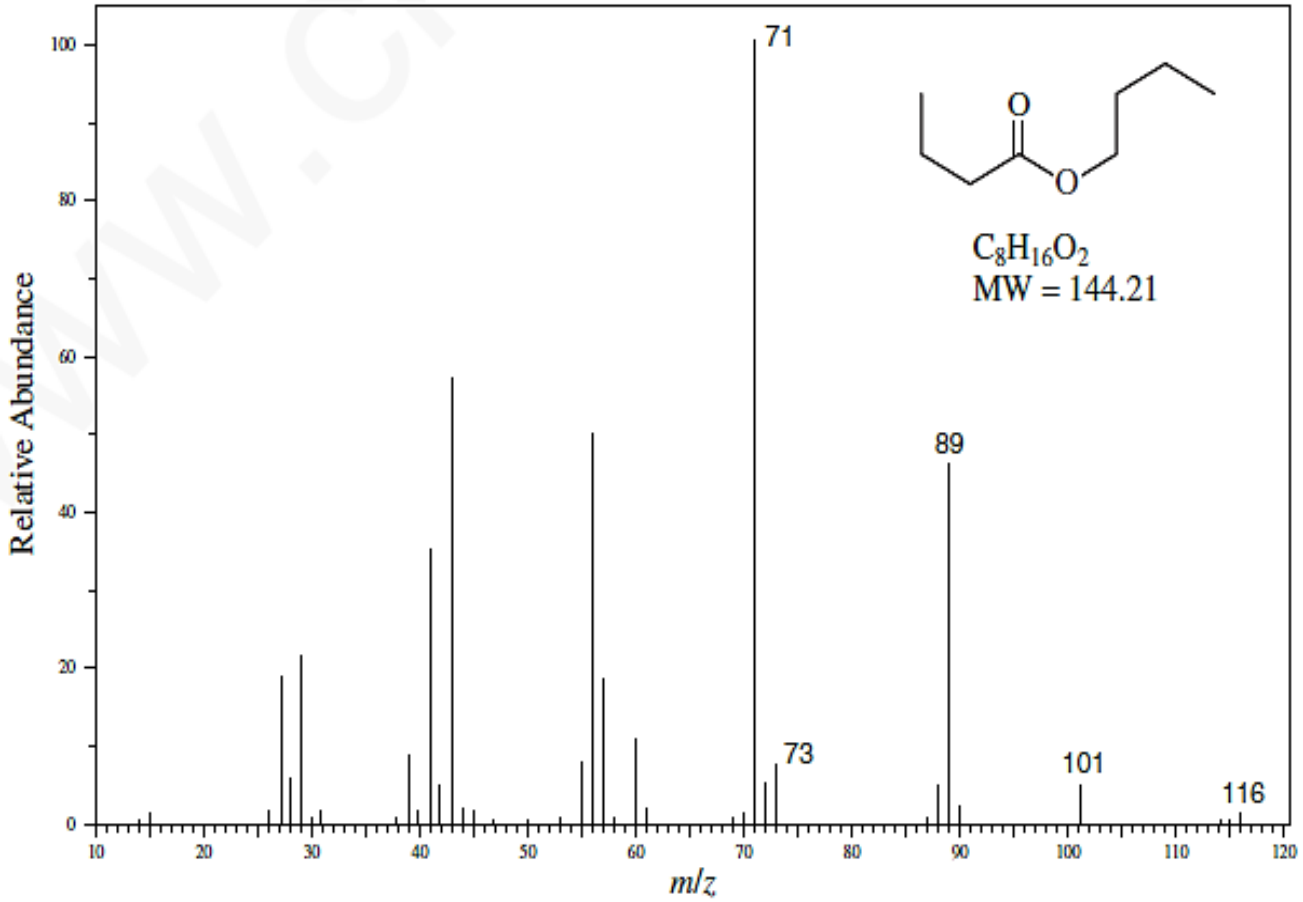
- فراگمنت ۵۹ به دلیل از دست دادن رادیکال پروپیل اتفاق می افتد که مسیر دوم محتمل برای فراگمانتاسیون استر هاست.
- فراگمنت ۳۱ هم خیلی کوچک قابل مشاهده است.
- فراگمنت ۴۳ هم به دلیل هترولایزز در بخش پروپیلی تشکیل میشود.
- نوآرایی مک لافرتی برای استر ها بسیار مهم است، برای متیل استر ها فراگمنت ۷۴ وجود دارد، اتیل، پروپیل و بوتیل و بالاتر را در استر ها می بینیم (قطعه ۷۴)

تفسیر طیف بوتیل بوتیرات؟



- علاوه بر مک لافرتی که در مثال قبلی گفته شد، بخش آلکوکسی این دسته از ترکیبات نوآرایی های جدیدی انجام میدهد که باعث ایجاد قطعاتی با ترتیب ۶۱و۷۵و۸۹ و ... میشود.
- که به این پروسه فراگمانتاسیون مک لافرتی+۱ یا نوآرایی مک لافرتی با انتقال زوج هیدروژن گفته میشود.

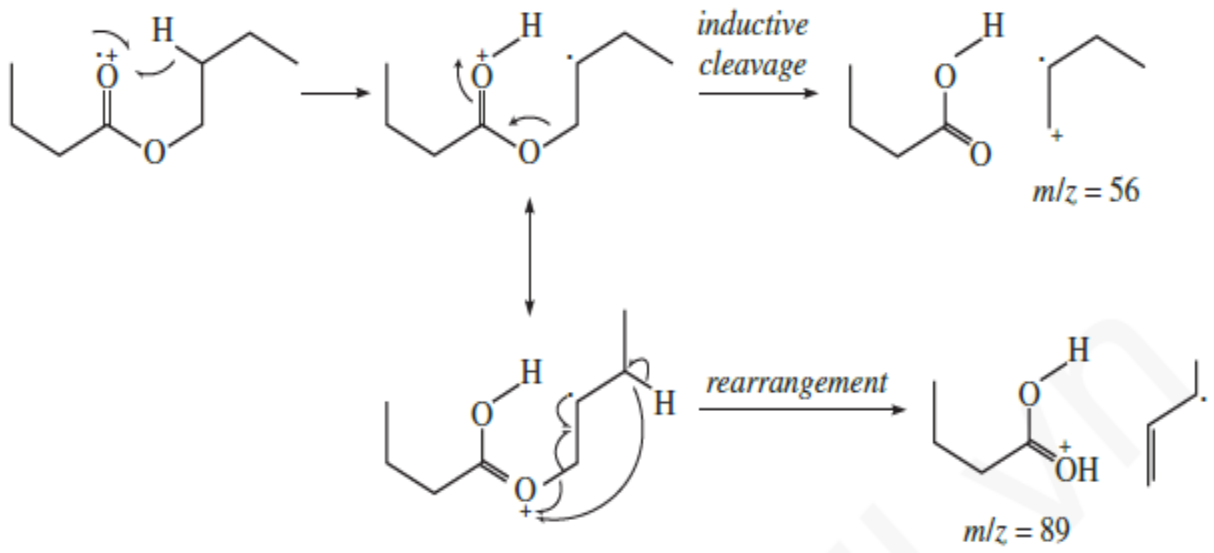
تفسیر طیف بوتیل بوتیرات؟



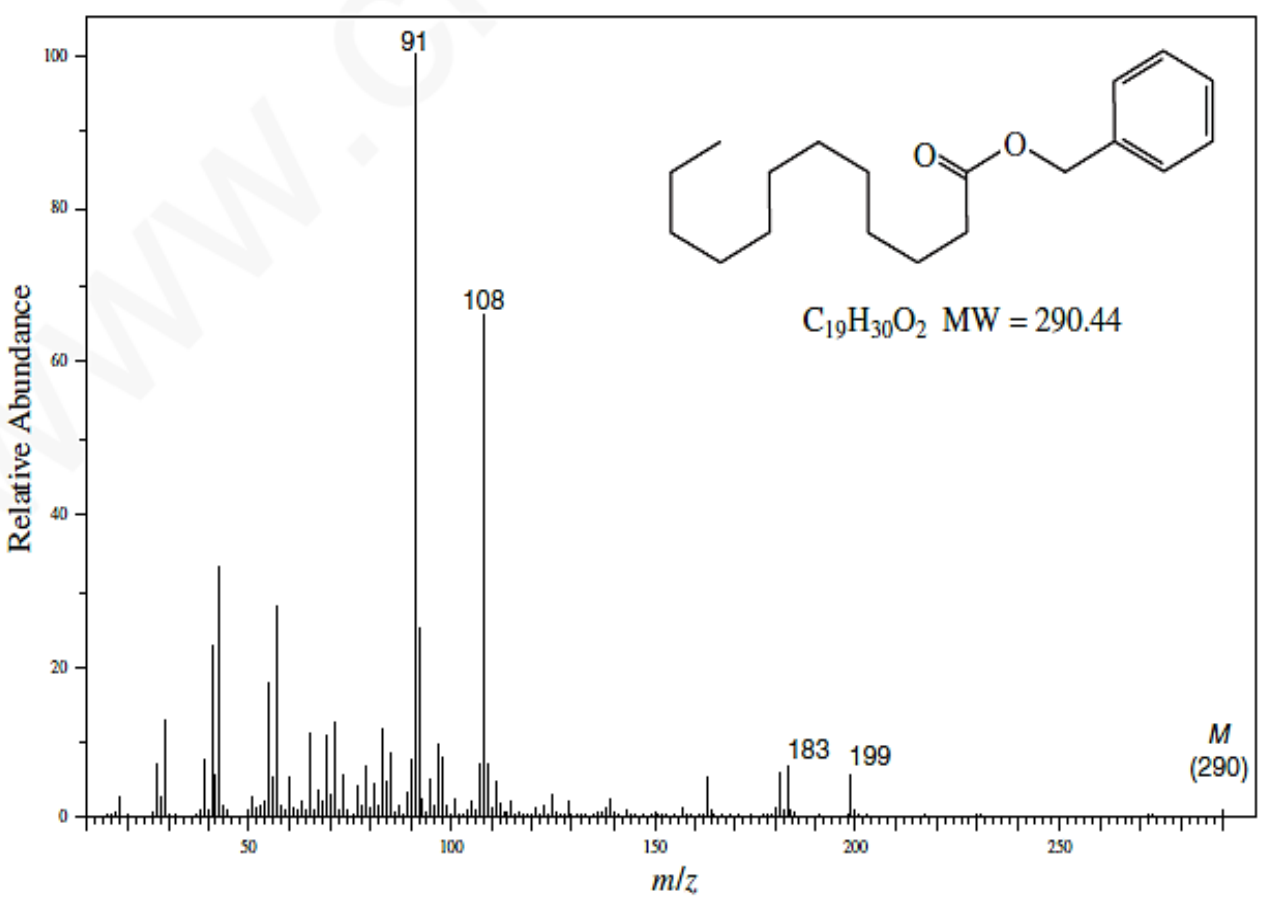
- فراگمنت ۱۰۱ همان بوتوکسی آسیلیوم می باشد که به دلیل ازدست دادن رادیکال پروپیل روی میدهد. از همین فراگمنت یک نوآرایی مک لافرتی میتواند فراگمنت ۷۳ را ایجاد کند. (ازدست دادن اتن)
- فراگمنت ۷۱ هم به علت ازدست دادن رادیکال بوتوکسی و تشکیل آسیلیوم دیگر (از سمت مخالف) ایجاد میشود.

تفسیر طیف بوتیل بوتیرات؟

- نوآرایی های مک لافرتی + ۱ که در اسلاید قبلی صحبت کردیم

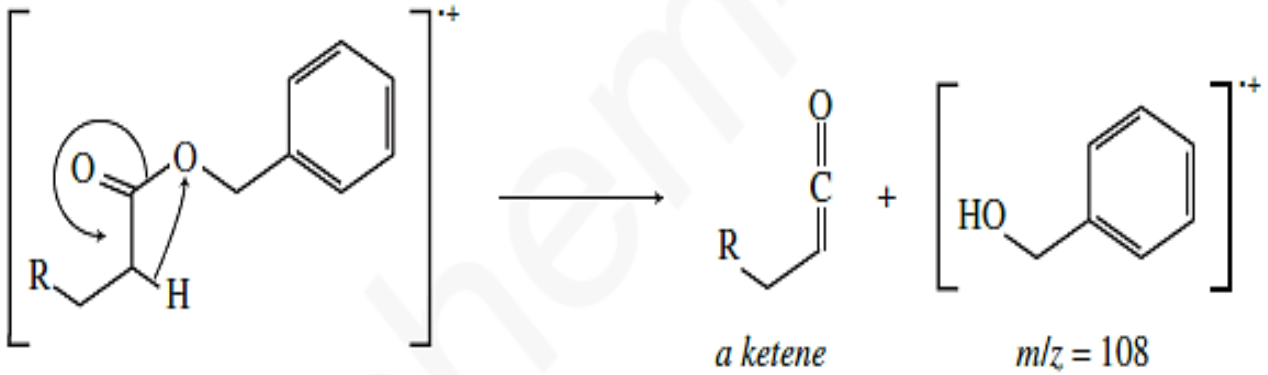


تفسیر طیف بنزیل لورات؟



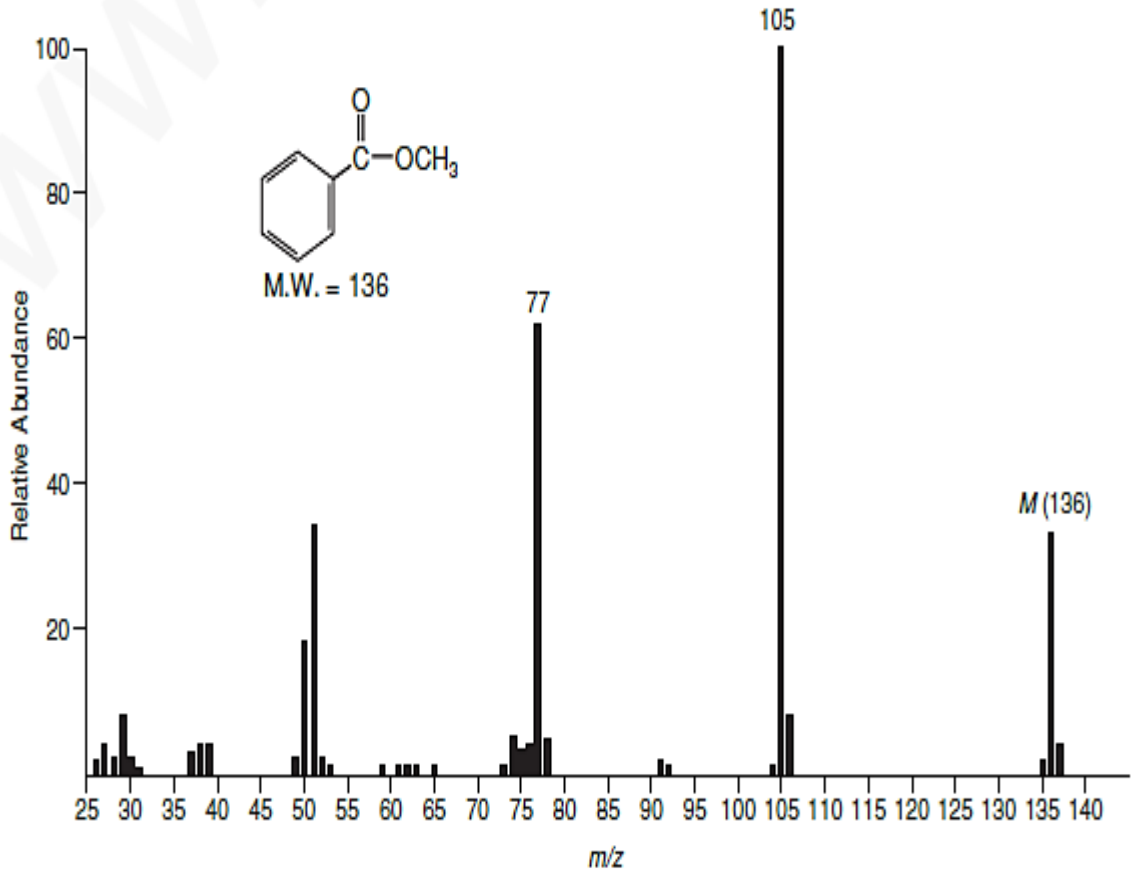
- بنزیل استر ها یک مسیر ویژه دارند که ترکیب خنثی به نام کتن جدا میگردد، دراسلاید بعدی مسیرَرا بررسی میکنیم.فراگمنت ۱۰۸ همان کاتیون رادیکال بنزیل الکل است که تشکیل میشود.
- فراگمنت ۹۱ هم کاتیون تروپیلیوم یا بنزیل می باشد.
- فراگمنت ۱۹۹ درنتیجه شکست آلفا و ازدست دادن رادیکال بنزیل، فراگمنت ۱۸۳ هم در نتیجه از دست دادن رادیکال بنزیل اکسی تشکیل میشود.

تفسیر طیف بنزیل لورات؟



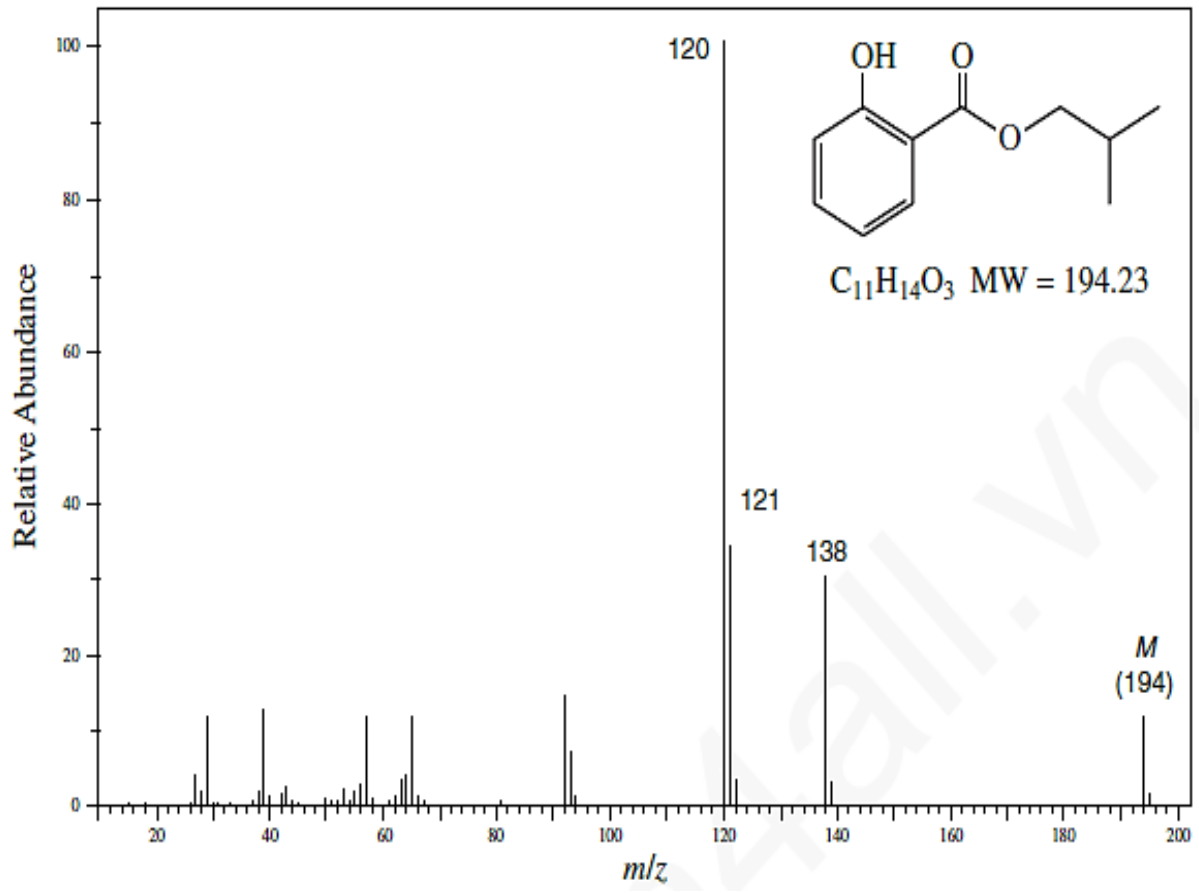
- بنزیل استر ها یک مسیر ویژه دارند که ترکیب خنثی به نام کتن جدا میگردد، دراسلاید بعدی مسیرَرا بررسی میکنیم.فراگمنت ۱۰۸ همان کاتیون رادیکال بنزیل الکل است که تشکیل میشود.
- فراگمنت ۹۱ هم کاتیون تروپیلیوم یا بنزیل می باشد.
- فراگمنت ۱۹۹ درنتیجه شکست آلفا و ازدست دادن رادیکال بنزیل، فراگمنت ۱۸۳ هم در نتیجه از دست دادن رادیکال بنزیل اکسی تشکیل میشود.

تفسیر طیف متیل بنزوات؟



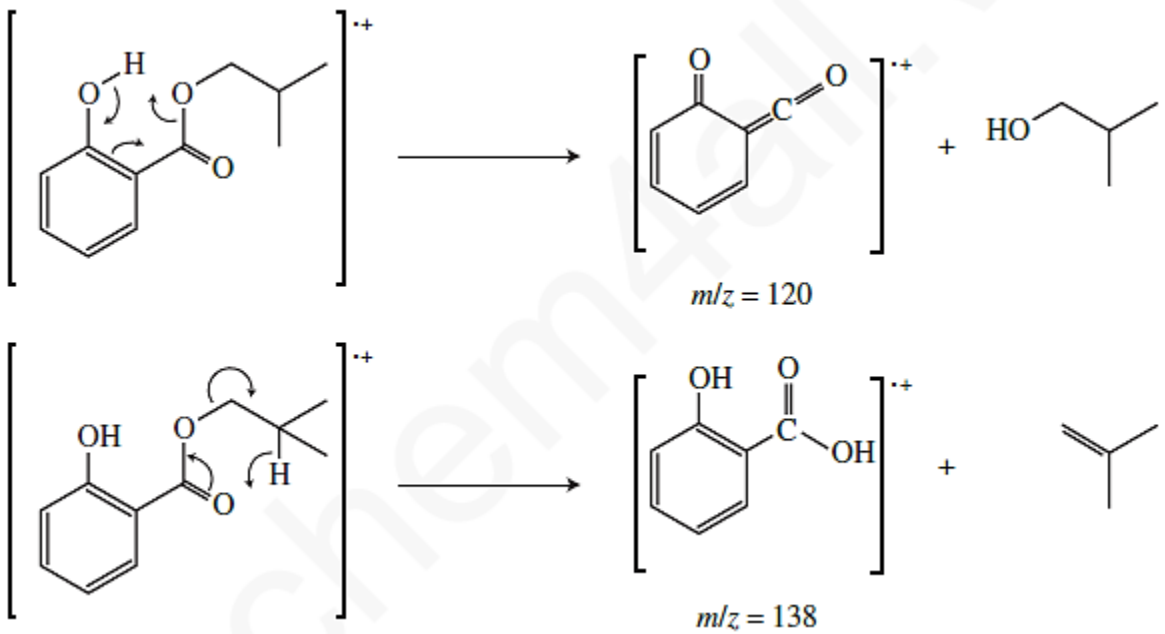
- تمایل استر های آلکیل بنزوآتی به ازدست دادن گروه آلکوکسی می باشد، که فراگمنت ۱۰۵ ایجاد شود.
- فراگمنت ۷۷ هم به دلیل ازدست دادن کربن مونوکسید از فراگمنت ۱۰۵ تشکیل میگردد.

تفسیر طیف ایزوبوتیل سالیسیلات؟



- با حضور یک استخلاف روی حلقه بنزیل استر ها، اتفاق خاصی روی طیف نمی افتد مگر اینکه حالت اورتو نسبت به استر داشته باشد و این حالت اورتو باعث حذف یک الکل از استراولیه خواهد شد. فراگمنت ۱۲۰ به دلیل این اثر موقعیت اورتو و حذف یک ایزوبوتیل الکل روی میدهد.
- فراگمنت۱۲۱ به علت ازدست دادن ایزوبوتوکسیل رادیکال با شکست آلفا ایجاد میشود.
- فراگمنت ۱۳۸ هم احتمالا با حذف یک مولکول ایزوبوتن ایجاد میشود.
- دراسلاید بعدی بحث میکنیم.

تفسیر طیف ایزوبوتیل سالیسیلات؟



- با حضور یک استخلاف روی حلقه بنزیل استرها، اتفاق خاصی روی طیف نمی افتد مگر اینکه حالت اورتو نسبت به استر داشته باشد و این حالت اورتو باعث حذف یک الکل از استراولیه خواهد شد. فراگمنت ۱۲۰ به دلیل این اثر موقعیت اورتو و حذف یک ایزوبوتیل الکل روی میدهد.
- فراگمنت ۱۲۱ به علت ازدست دادن ایزوبوتوکسیل رادیکال با شکست آلفا ایجاد میشود.
- فراگمنت ۱۳۸ هم احتمالا با حذف یک مولکول ایزوبوتن ایجاد میشود

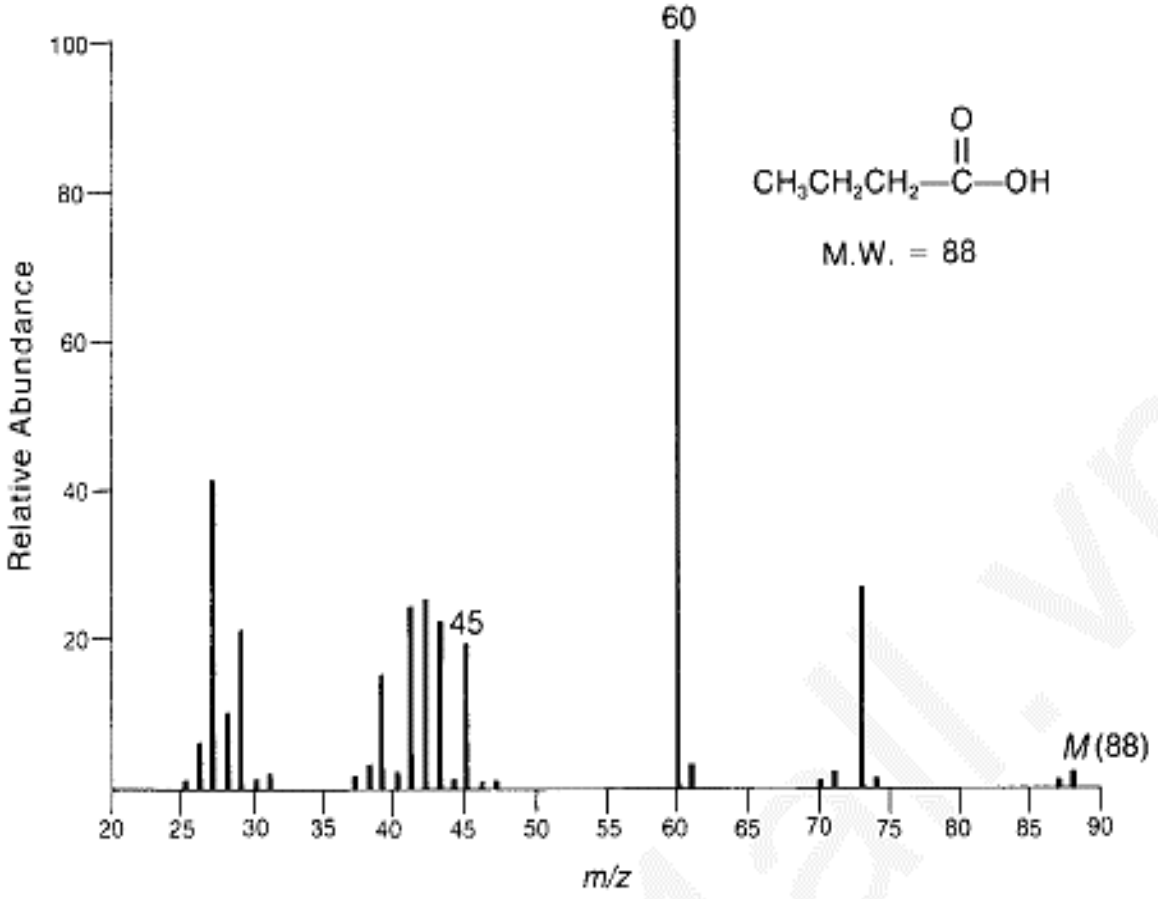
اسید ها

SPECTRAL ANALYSIS BOX — Carboxylic Acids

MOLECULAR ION	FRAGMENT IONS
Aliphatic carboxylic acids:	Aliphatic carboxylic acids:
M^+ weak, but observable	$M-17$, $M-45$
	$m/z = 45, 60$
Aromatic carboxylic acids:	Aromatic carboxylic acids:
M^+ strong	$M-17$, $M-45$
	$M-18$

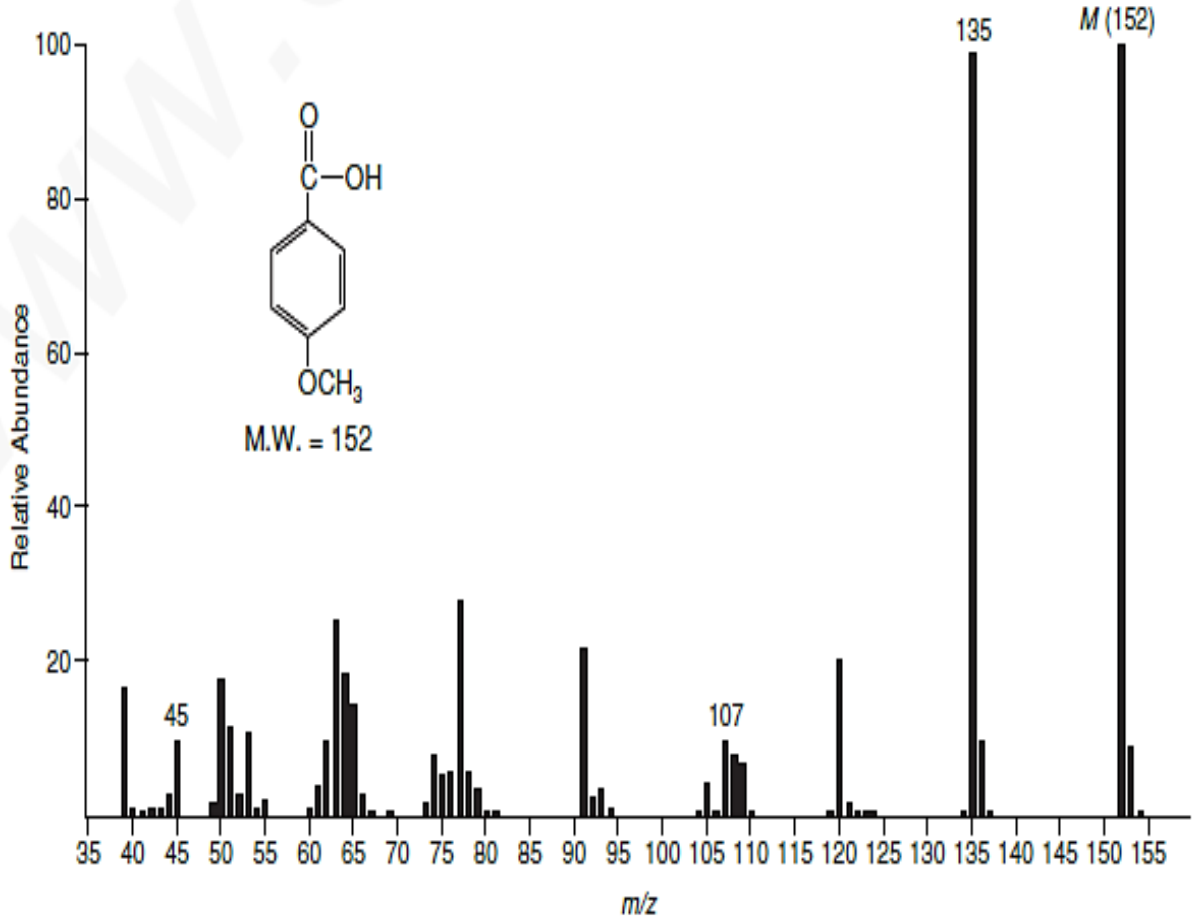
- این دسته از ترکیبات بصورت الیفاتیک یون مولکولی شدت پایینی دارند ولی بصورت اروماتیک یون مولکولی شون شدت بالایی دارد.
- مسیر های اصلی فراگمانتاسیون برای این دسته از ترکیبات مشابه متیل استر ها می باشد.

تفسیر طیف بوتیریک اسید؟



- فراگمنت ۷۳ را میتوانیم با ازدست دادن متیل رادیکال توضیح دهیم. با مکانیسم همولایزز.
- فراگمنت ۷۱ هم به علت ازدست دادن هیدروکسی به صورت رادیکالی قابل توضیح است. که شدتش کم هست.
- در اسید ها هم از سمت راست هم چپ میتوان شکست الفا را مدنظر داشت.
- فراگمنت ۴۵ براثر هترولایزز و تشکیل کاتیون کربوکسیلی ایجاد میگردد.
- وقتی زنجیر متصل به کربونیل سه کربن یا بیشتر دارد، مک لافرتی ممکن است و فراگمنت ۶۰ هم بخاطر حذف یک اتن از ترکیب اسیدی می باشد.
- هیدروژن گاما باید حضور داشته باشد.

تفسیر طیف پارا-آنیزیک اسید؟



- یون مولکولی در اروماتیک ها قوی است به این دلیل که شکستن حلقه کار دشواری است.
- ازدست دادن هیدروکسی بصورت رادیکالی باعث تشکیل فراگمنت ۱۳۵ میگردد و یک کربن مونوکسید هم میتواند ازدست بدهد که فراگمنت ۱۰۷ را ایجاد نماید.
- کاتیون تروپیلیوم هم معمولا داریم که فراگمنت ۷۷ است و با ادامه شکست فراگمنت های قبلی قابلیت ایجاد دارد.
- درصورتیکه استخلاف های روی بنزوییک اسید بصورت اورتو قرار بگیرد، نوارایی مشابه انچه در مورد استر گفتیم، روی میدهد و فراگمنت های مشابهی میتواند تشکیل بدهد.

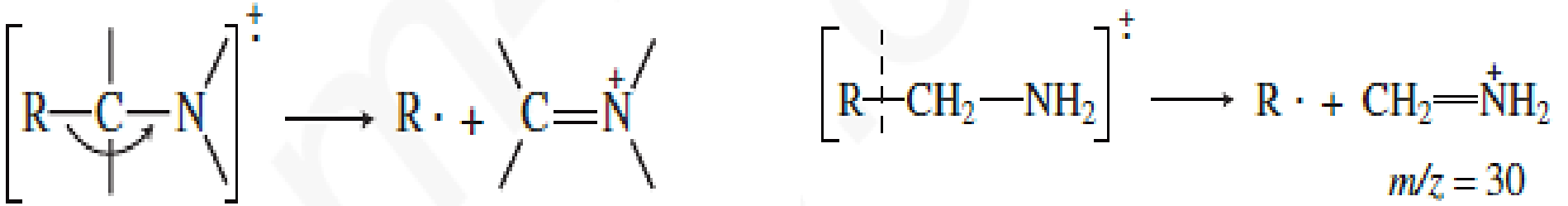
آمین ها

SPECTRAL ANALYSIS BOX — Amines

MOLECULAR ION	FRAGMENT IONS
M^+ weak or absent	α-Cleavage
Nitrogen Rule obeyed	$m/z = 30$

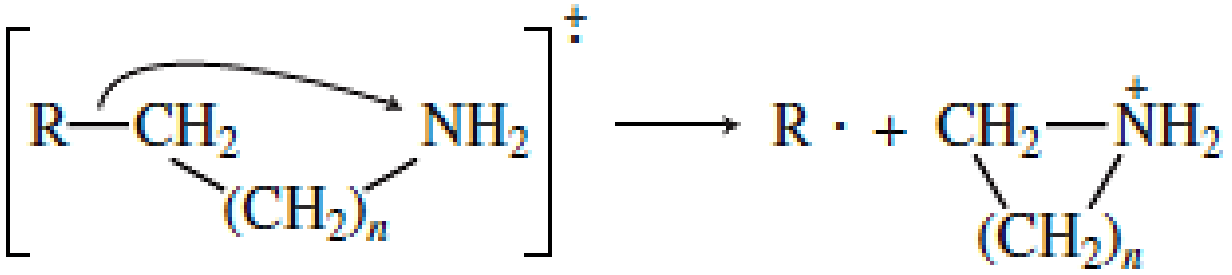
- در صورتیکه تعداد فرد از اتم های نیتروژن را داشته باشیم، جرم مولکولی عددی فرد خواهد بود ولی متاسفانه در آمین های آلیفاتیک، پیک مربوط به یون مولکولی بسیار ضعیف است و دیده نمیشود.

آمین ها



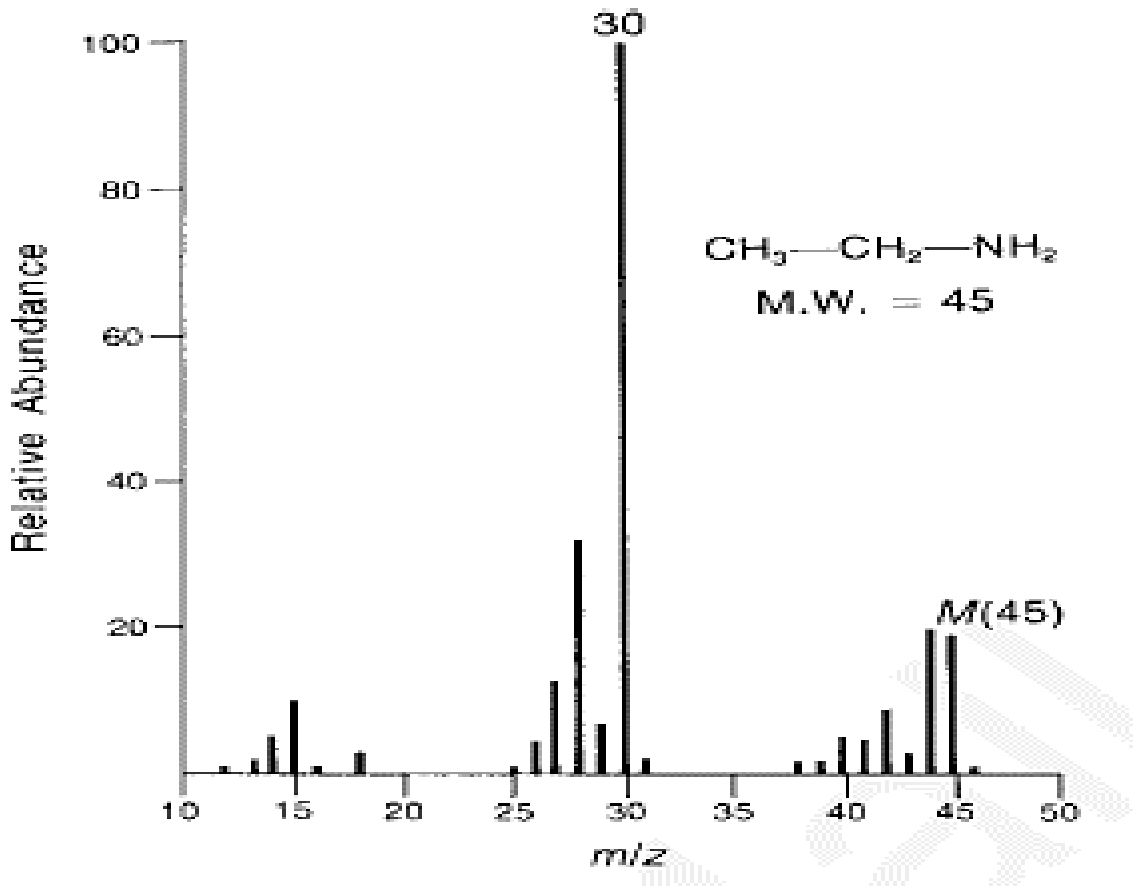
- استخلافی که بزرگتر باشد و از دست برود، بهتر است، یکی از مهم ترین فراگمنت های آمین های آلیفاتیک همین فراگمنت ۳۰ است که با شکست آلفا ایجاد میشود.
- البته همیشه عدد ۳۰ بیانگر حضور آمین نیست، ولی میتواند در صورت تایید موارد دیگر، نشانه آمین باشد.

آمین ها



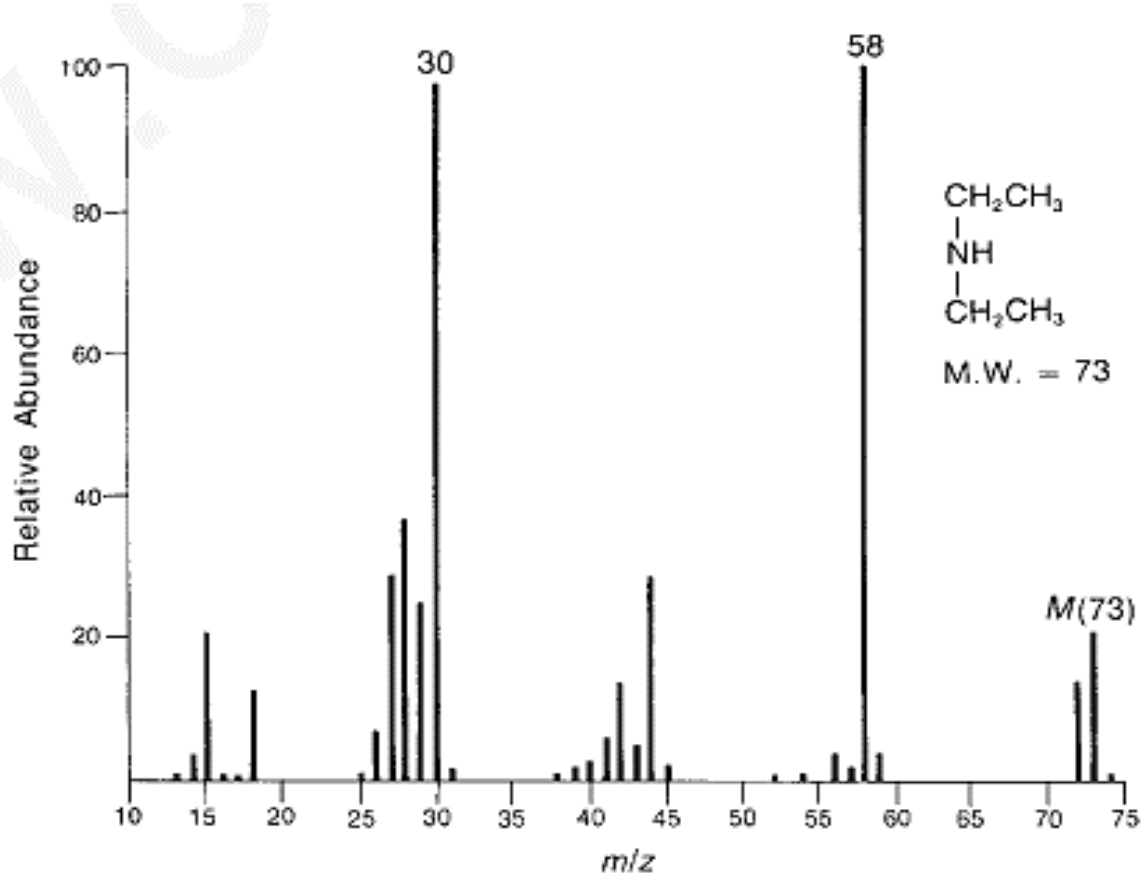
- در مورد آمین هایی که بصورت آلیفاتیک هستند، ممکن هست حلقه زایی اتفاق بیفتد، که در شکل فوق اگر n برابر ۴ باشد، از آنجاکه حلقه شش ضلعی میگردد، شرایط پایدارتری را رقم میزند و مطلوب است. مثلا فراگمنت ۸۶ را میتواند ایجاد کند.
- هرچه زنجیر بلندتر میشود، گسست بتا با احتمال بالاتری رخ خواهد داد.

تفسیر طیف اتیل آمین؟



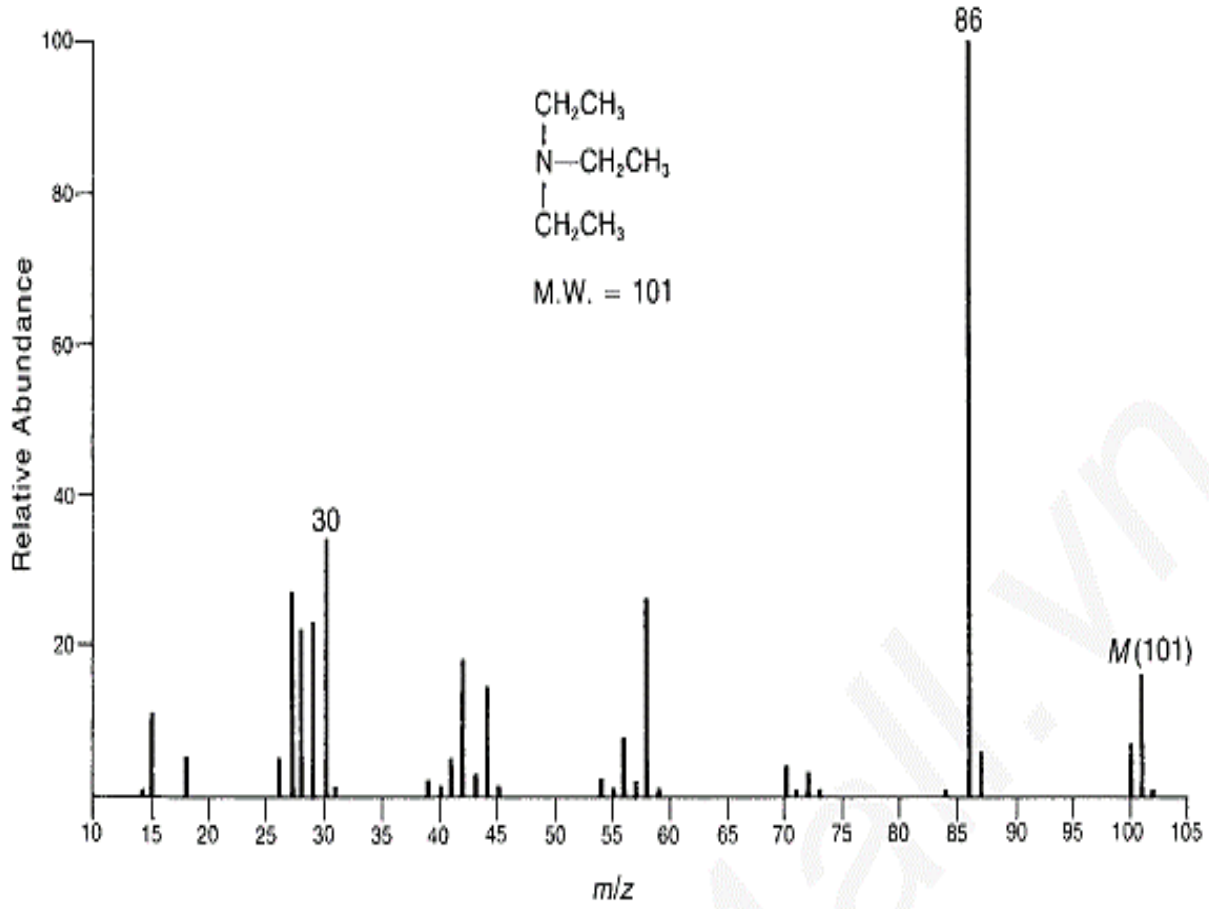
- فراگمنت ۳۰ کاملا مشخص است.
- جرم مولکولی آمین عددی فرد است.
- قسمت زنجیر آلکیلی ممکن است بصورت ۱۴ تا ۱۴ تا فاصله داشته باشد، اینجا ۲۹ و ۱۵ رو داریم هر چند ضعیف.
- ممکنه که واکنش حذفی هم روی بدهد و با ازدست دادن اتم هیدروژن اتیلن با جرم ۲۸ تشکیل بشه که اینجا داریم.

تفسیر طیف دی اتیل آمین؟



- با گسست بتا، و ازدست دادن متیل بصورت رادیکالی، فراگمنت ۵۸ ایجاد میشود که بسیار پایدار است.
- همچنین از همین فراگمنت ایجاد شده ممکن است یک شکست آلفا به مدلی رخ دهد که در اسلایدهای قبلی گفتیم و فراگمنت ۳۰ را ایجاد کند.
- جرم مولکولی هم با توجه به اینکه یک عدد اتم هیدروژن داریم، فرد است اینجا.

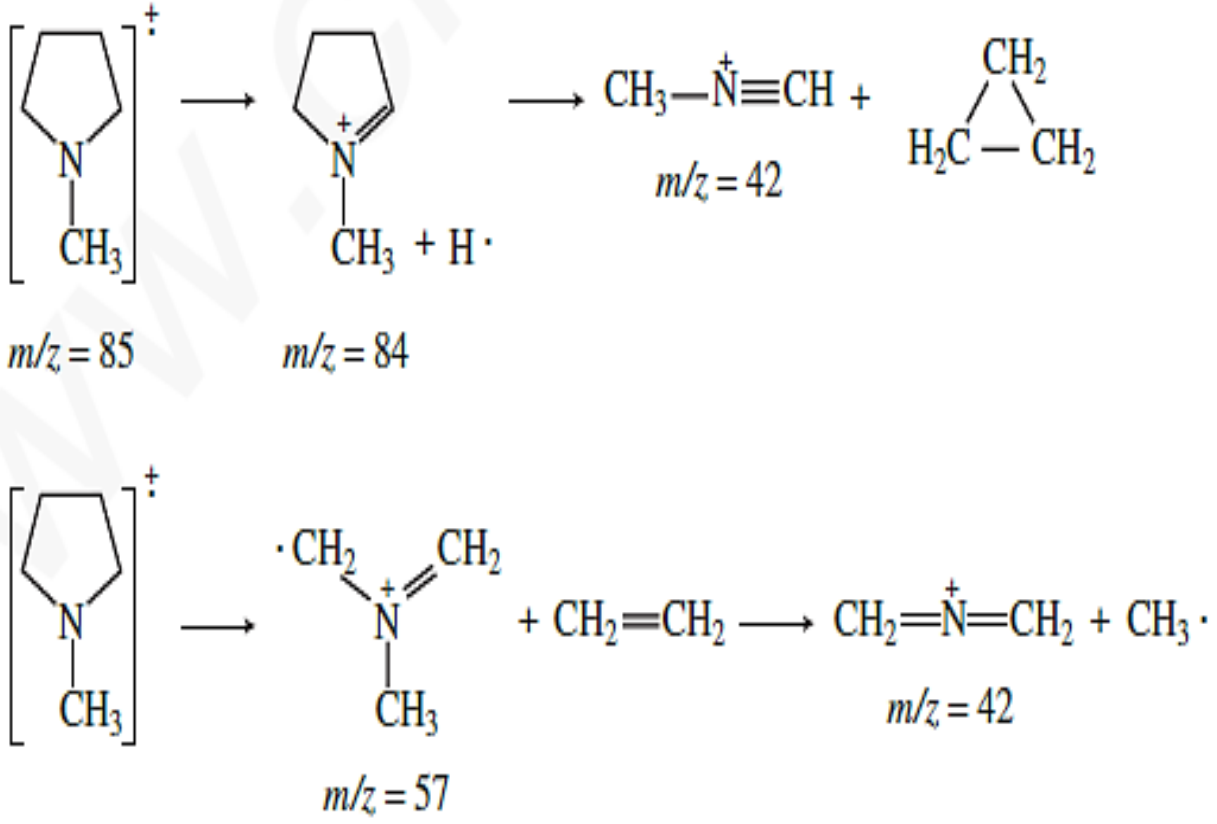
تفسیر طیف تری اتیل آمین؟



- شبیه به ترکیب اسلاید قبلی، با ازدست دادن متیل توسط شکست بتا فراگمنت ۸۶ ایجاد میگردد.
- جرم مولکولی فرد است.
- فراگمنت ۳۰ هم به شکل شکست آلفا از فراگمنت های قبلی ایجاد میگردد.

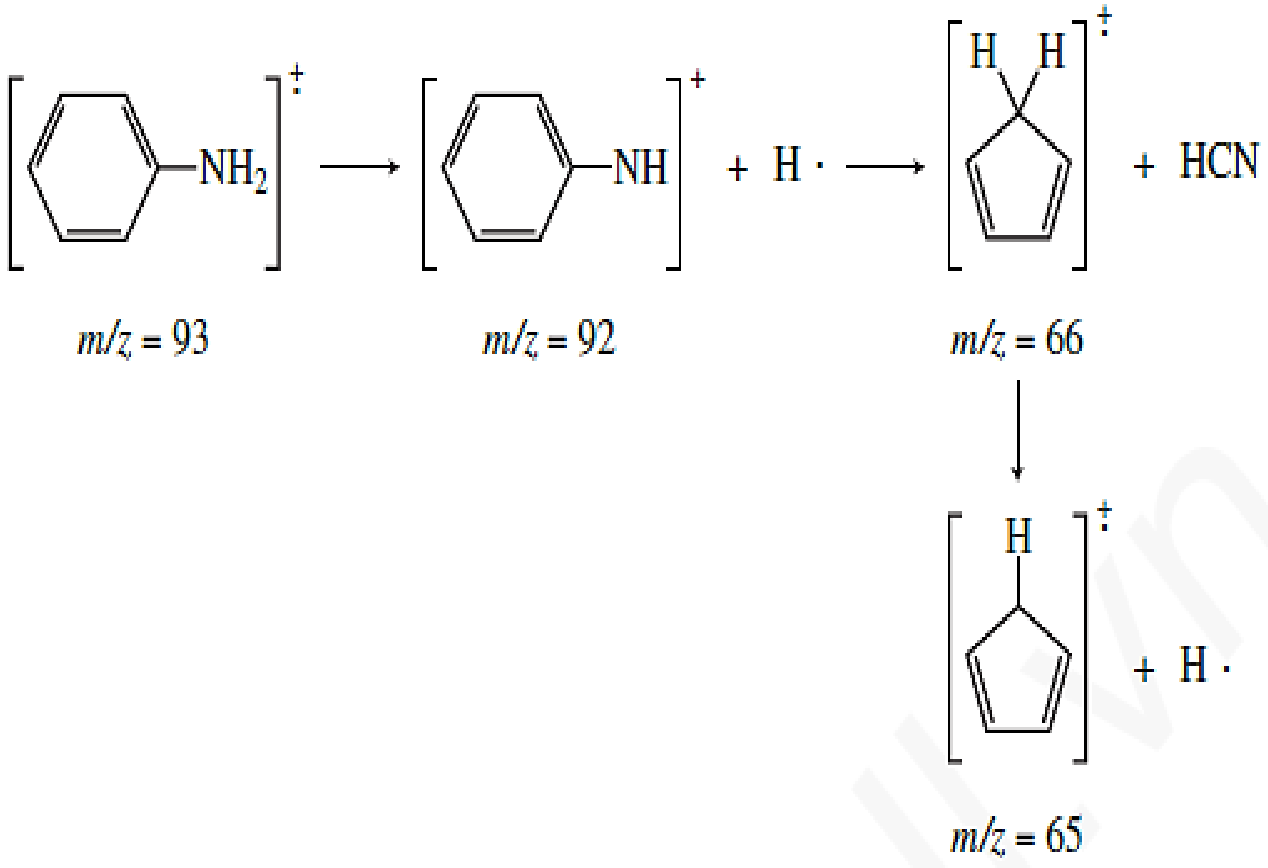
تفسیر طیف آمین های حلقوی؟

- مکانیسم های احتمالی هر کدام مرور شود.
- مدل های فراگمانتاسیون آمین های حلقوی به شکل رو به رو است.
- یون مولکولی این ترکیبات شدت بالایی دارد.

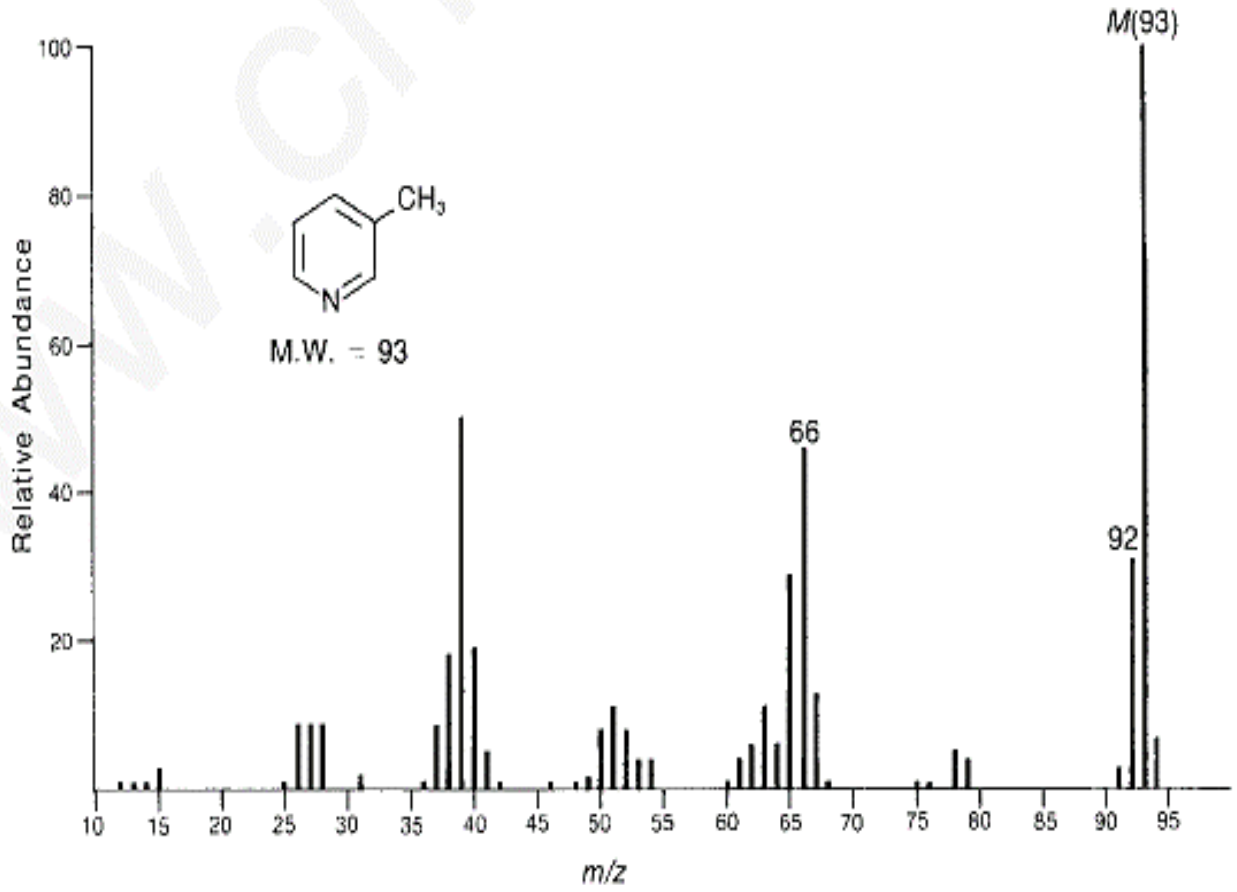


تفسیر طیف آمین های آروماتیک؟

- در آمین های حلقوی هم یون مولکولی شدت بالایی دارد و یک واحد کمتر از آن، فراگمنت شدت متوسطی داریم که به دلیل از دست دادن یک اتم هیدروژن ایجاد میشود.
- ممکن است یک هیدروژن سیانید از دست برودو سپس یک اتم هیدروژن دیگر.



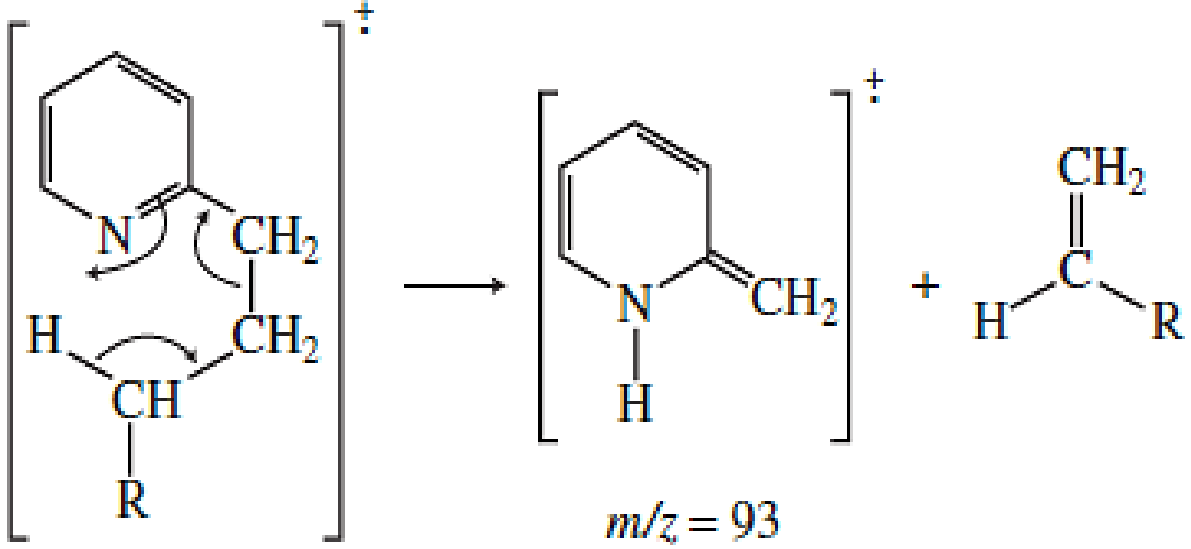
تفسیر طیف ۳-متیل-پیریدین؟



- یون مولکولی قوی و یک واحد از آن کمتر را داریم، مشابه پروسه اسلاید قبلی.
- فراگمنت ۶۶ هم به دلیل از دست دادن هیدروژن سیاندی تشکیل میشود.

چه وقت مک لافرتی در پیریدین استفاده کنیم؟

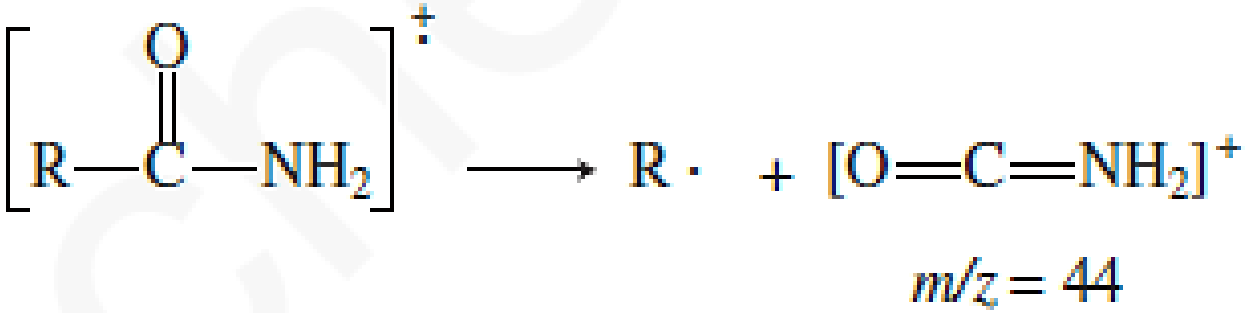
- وقتی که زنجیر آلکیلی متصل حداقل سه کربن داشته باشد.
- یعنی هیدروژن گاما حضور داشته باشد.



$m/z = 93$

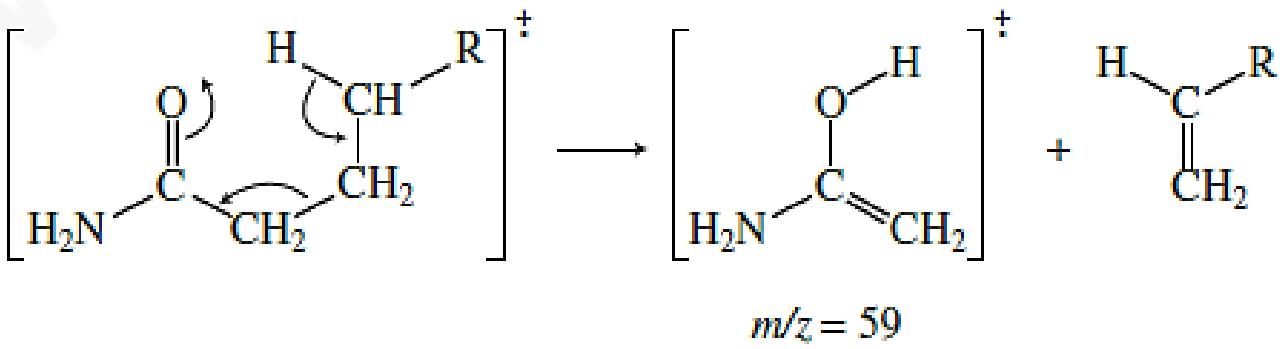
آمید ها

- یون مولکولی با شدت بالایی نشان میدهند.
- مدل فراگمانتاسیون شان شبیه به اسید ها و استر ها می باشد.
- فراگمنت ۴۴ به دلیل شکست آلفا میتواند ایجاد شود، که در صورت داشتن شدت بالا میتواند بیانگر حضور آمید نوع اول باشد.



چه موقع میتوانیم از مک لافرتی در آمید استفاده کنیم؟

- در صورتیکه هیدروژن گاما وجود داشته باشد، امکان مک لافرتی وجود دارد.
- فراگمنت هایی که ایجاد میشود، ممکن است ۱۴ تا از هم فاصله داشته باشند، مثل ۵۹، ۷۳، ۸۷ و ۱۰۱ .

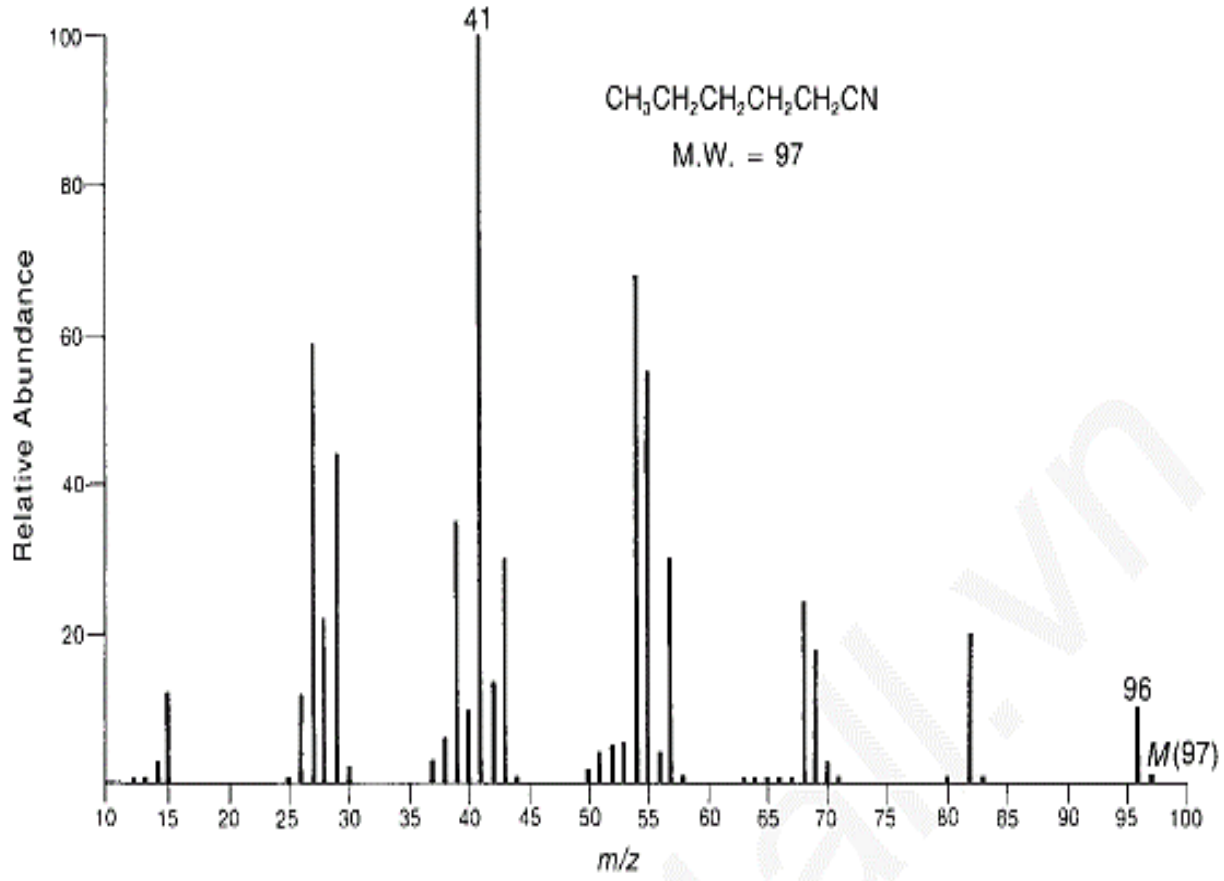


$m/z = 59$

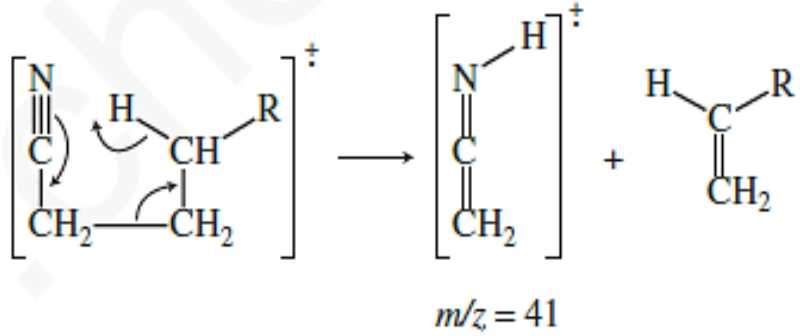
نیتریل ها

- یون مولکولی شان معمولا بسیار ضعیف است.
- در مورد نیتریل ها یکی از مهم ترین روش ها از دست دادن یک اتم هیدروژن است که معمولا یک واحد کمتر از یون مولکولی می باشد.

تفسیر طیف هگزان نیتریل؟

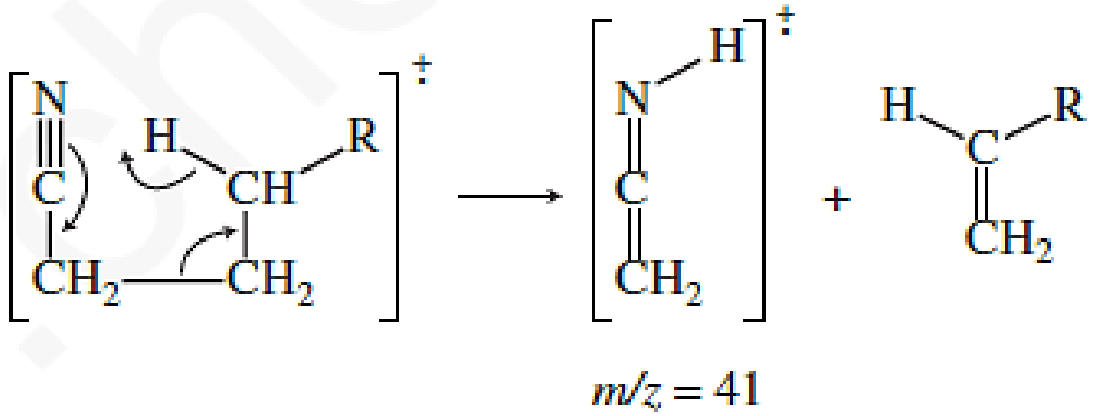


- یک واحد کمتر از نیتریل قابل مشاهده است. در فراگمنت ۹۶.
- فراگمنت ۴۱ میتواند به علت نوآرایی مک لافرتی باشد که در صورت حضور هیدروژن گاما میتواند تشکیل شود.

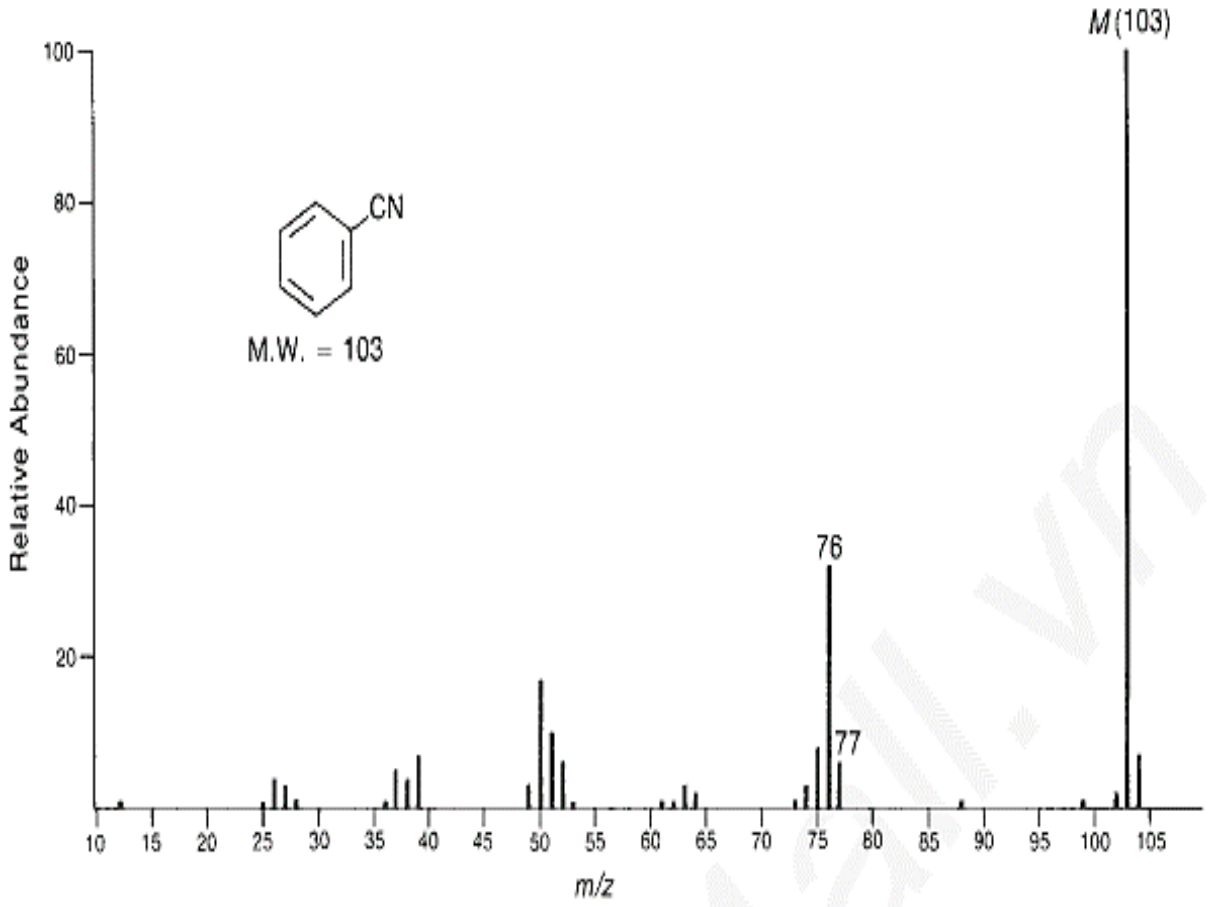


تفسیر طیف هگزان نیتریل؟

- هرچه زنجیر آلیفاتیک بزرگتر میشود، فراگمنت ۴۱ میتواند به دلیل تشکیل یون های دیگری مثل $C_3H_5^+$ باشد.

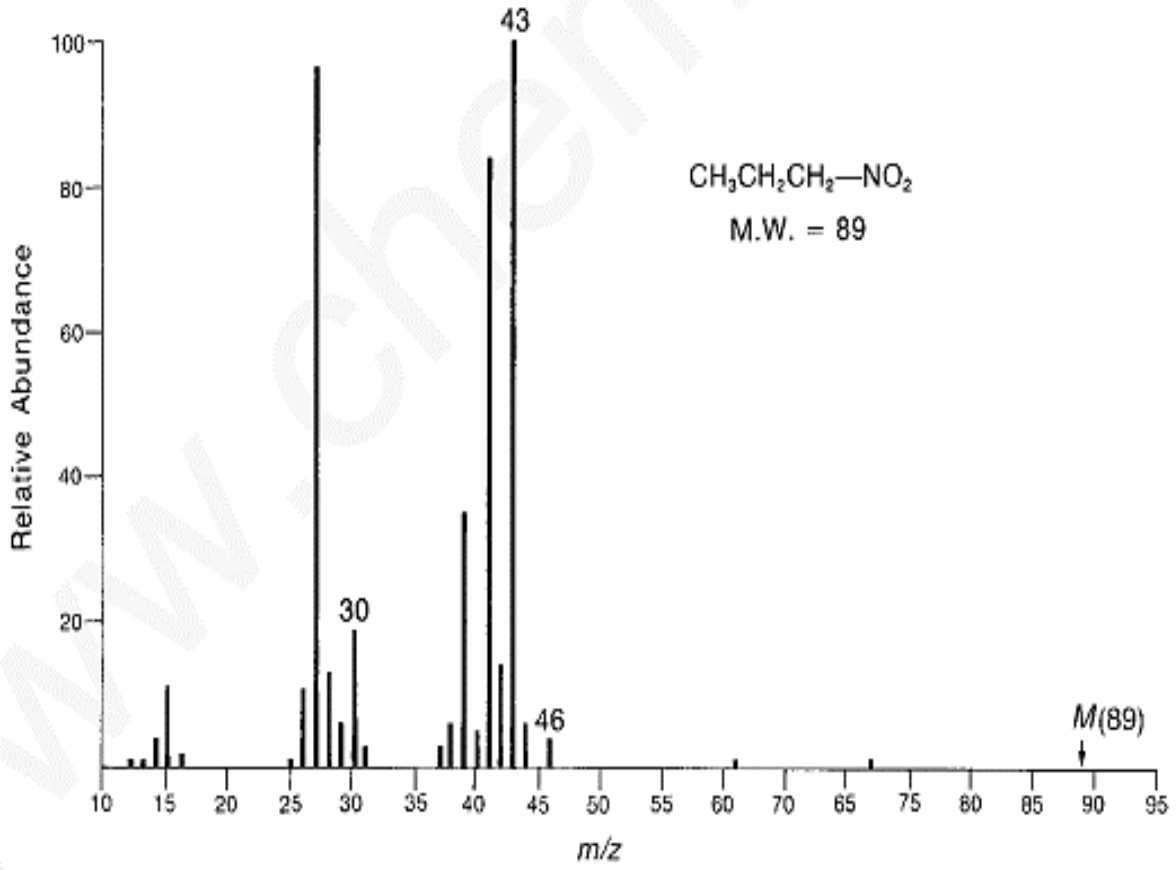


تفسیر طیف هگزان نیتریل؟



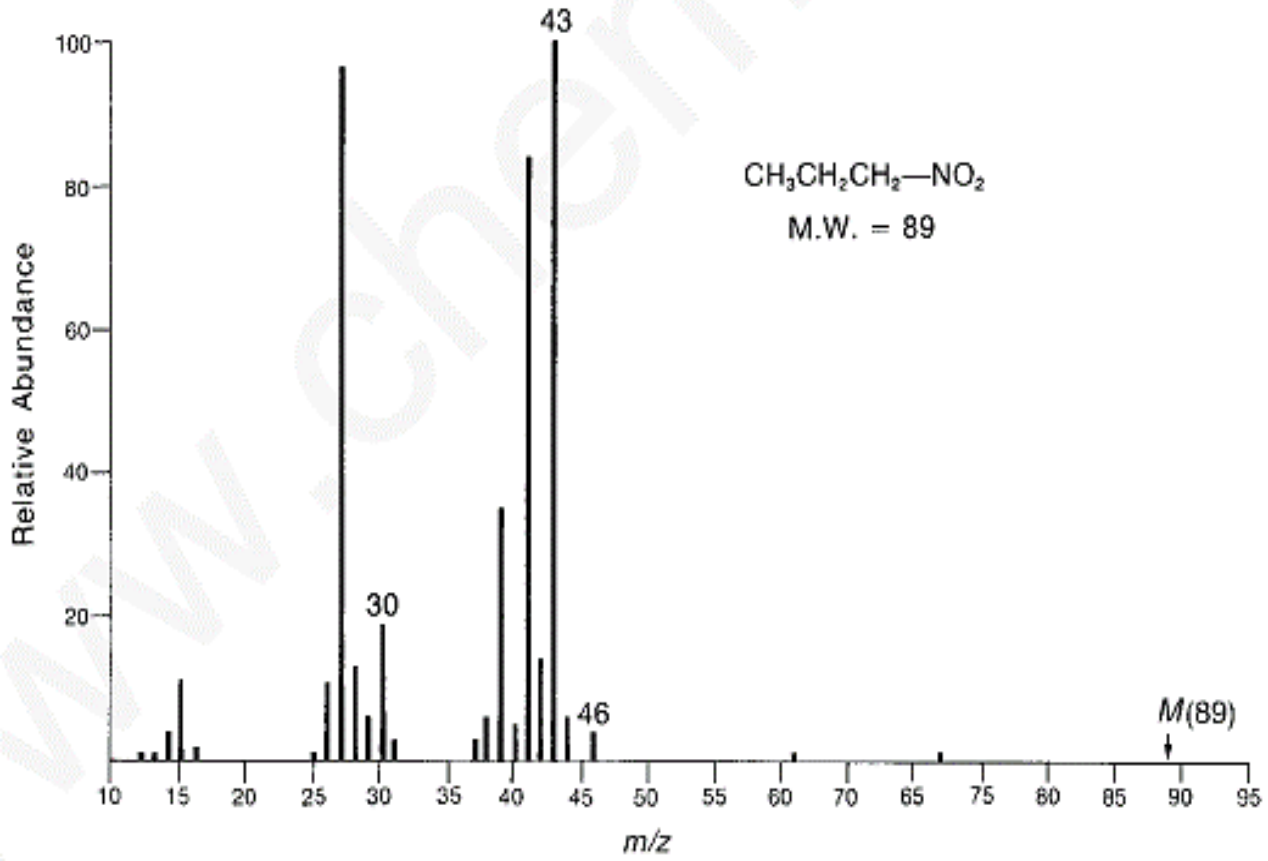
- با از دست دادن سیانید فراگمنت ۷۷ تشکیل میشود که بسیار معروف است، همان کاتیون تروپیلیوم است که بارها صحبت کردیم.
- و یا اینکه میتواند هیدروژن سیانید از دست بدهد و فراگمنت ۷۶ ایجاد شود که آن هم محتمل است.

نیترو ها



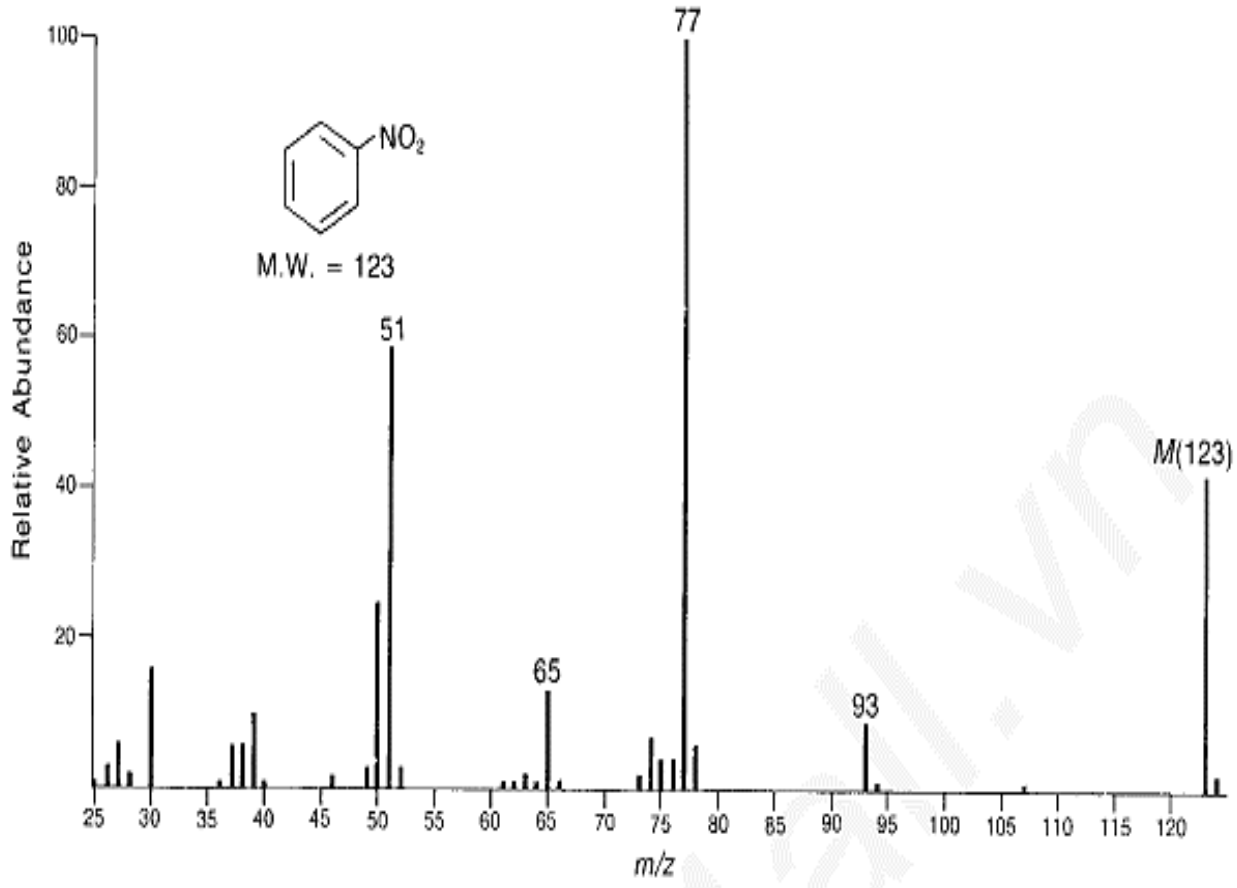
- پیک مربوط به یون مولکولی دیده نمیشود.
- بیشتر فراگمنت ها به علت قسمت زنجیره آلکیلی می باشد و فراگمنته شدن آنها.
- مکانیسم ها مشابه بخش های قبلی می باشد.

تفسیر طیف ۱-نیتروپروپان؟



- فراگمنت ۴۶ به علت تشکیل کاتیون نیتریت می باشد.
- فراگمنت ۳۰ هم به دلیل تشکیل کاتیون نیترو هست.
- فراگمنت ۴۳ هم به علت هترولایزز از تشکیل کاتیون پروپیل ایجاد میگردد.

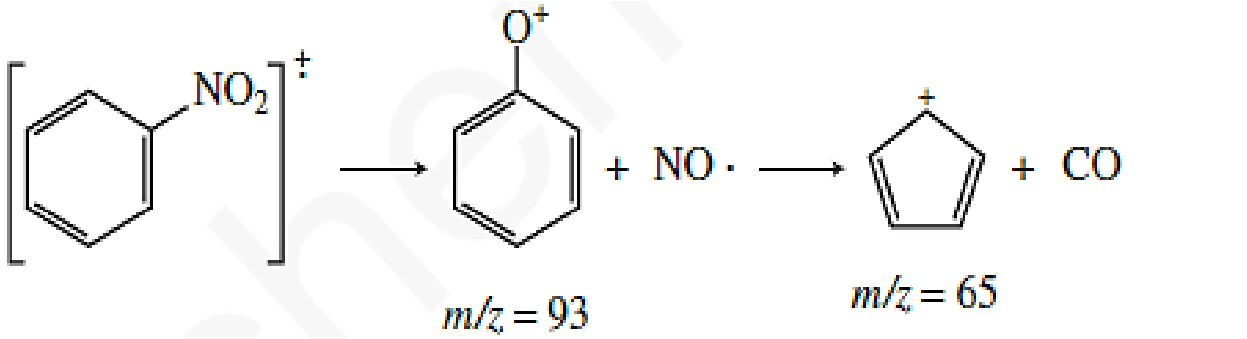
تفسیر طیف ۱-نیتروبنزن؟

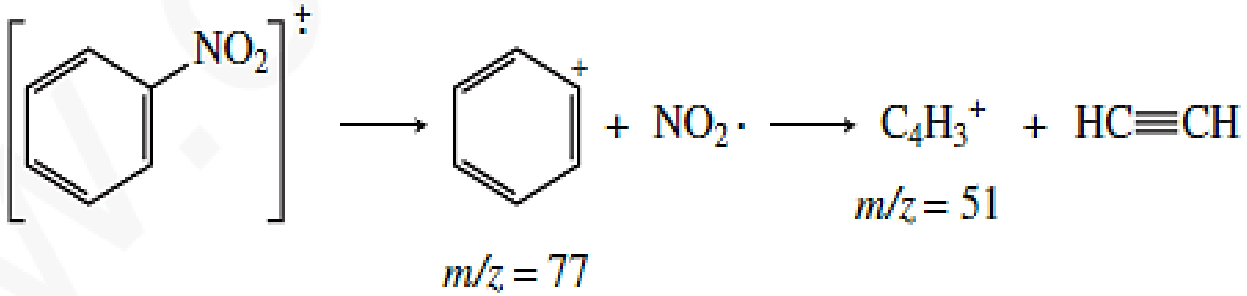


- فراگمنت های خاصی در مورد نیتروبنزن ها وجود دارد، مثل ۹۳، ۷۷، ۶۵ و ۵۱.
- این فراگمنت ها در اسلاید های بعدی آورده شده است و بحث میکنیم.
- یون مولکولی شان به این دلیل دیده میشود که ترکیبات اروماتیک، شکست شان بسیار دشوار است و مشابه این مورد را در ترکیبات اروماتیک قبلی هم بحث کردیم.
- فراگمنت های ۳۰ و ۴۶ هم بسیار کوچک هستند. که در اسلاید قبلی صحبت کردیم.

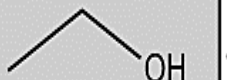
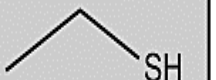
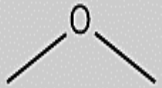
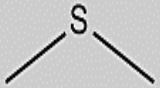
تفسیر طیف ۱-نیتروبنزن؟

- فراگمنت های خاصی در مورد نیتروبنزن ها وجود دارد، مثل ۹۳، ۷۷، ۶۵ و ۵۱.
- این فراگمنت ها در این اسلاید ملاحظه میگردد.





تیول و تیواتر ها

Position	Oxygen		Sulfur		Priority
Terminal		Alcohol (-ol)		Thiol	Root
		Hydroxy		Mercapto	Substiuent
Internal		Ether		Sulfide	Root
		Alkoxy		Alkylthiol	Substiuent

- تیول ها از الکل ها پیک یون مولکولی قوی تری ایجاد میکنند.
- با ازدست دادن هیدروژن سولفید ۳۴ واحد از یون مولکولی کم میشود. (مشابه دهیدراتاسیون الکل ها)
- تیواتر ها نیز شبیه اتر های معمولی هستند، و حنی یون مولکولی شان شدت بیشتری نسبت به اتر های معمولی دارند.

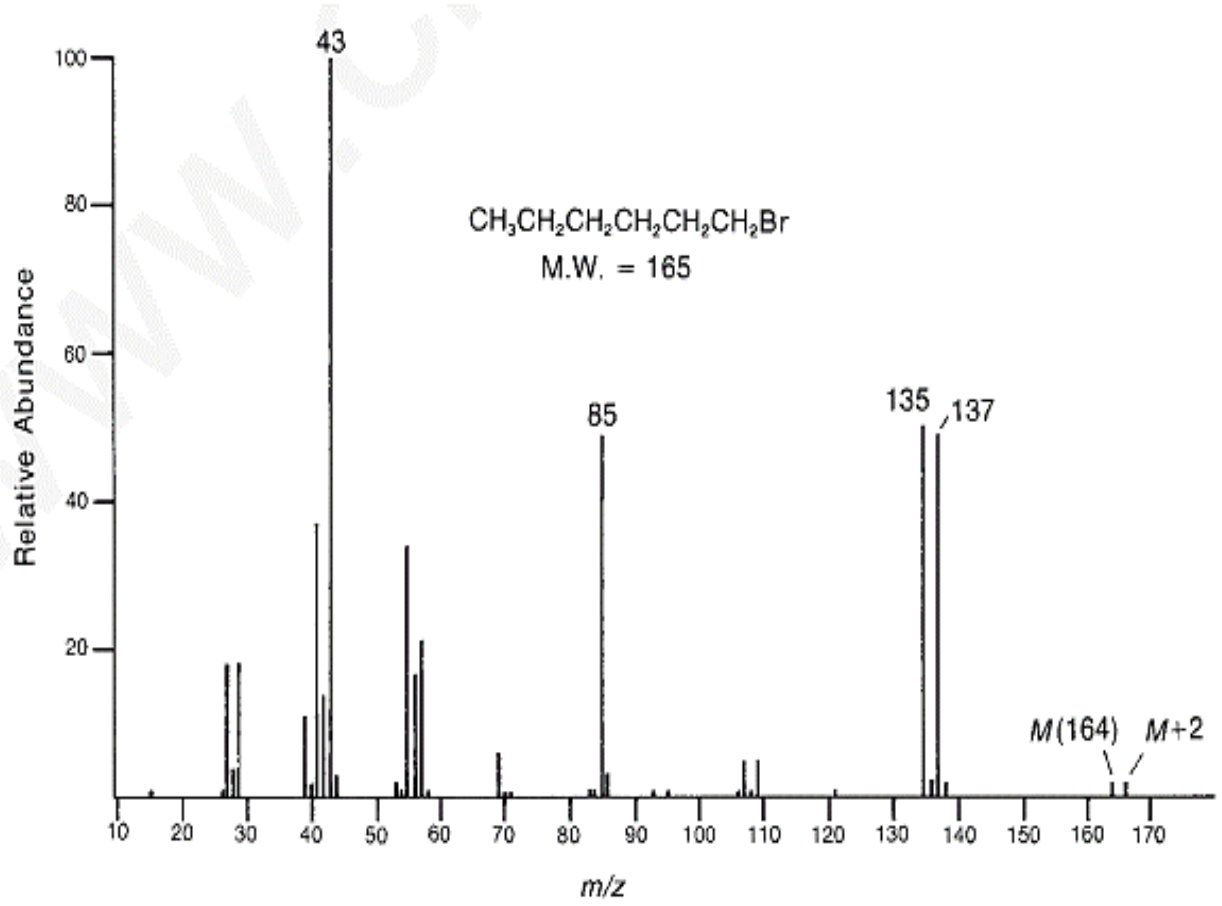
آلکیل کلراید و آلکیل بروماید ها

- هردو حالت ترکیبات کلر دار و برم دار، یون مولکولی و یون مولکولی علاوه ۲ شان شدت قابل توجهی دارند. (به دلیل حضور ایزوتوپ های پایدار در طبیعت)
- آلکیل یداید یون مولکولی اش قوی ترین است، سپس آلکیل بروماید، بعد آلکیل کلراید ضعیف تر از همه آلکیل فلوراید است.
- هرچه آلکیل بلندزنجیر، و شاخه دارتر باشد، یون مولکولی شدتش کمتر میشود زیرا تمایل به شکستن بیشتر میشود. (مثالهای قبلی در این مورد زیاد بحث کردیم)

SPECTRAL ANALYSIS BOX—Alkyl Halides

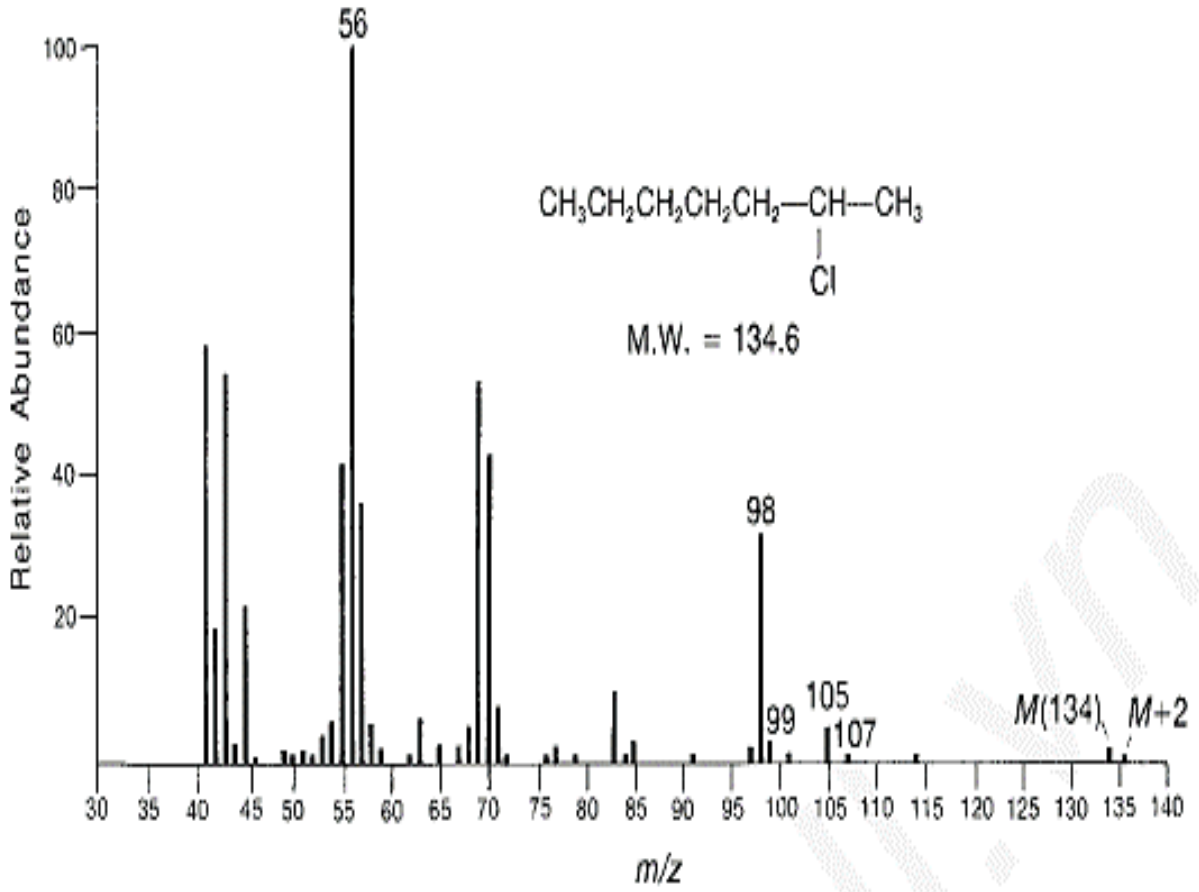
MOLECULAR ION	FRAGMENT IONS
Strong $M + 2$ peak	Loss of Cl or Br
(for Cl, $M/M + 2 = 3:1$;	Loss of HCl
for Br, $M/M + 2 = 1:1$)	α-Cleavage

تفسیر طیف ۱-بروموهگزان؟



- مهم ترین مسیر فراگمانتاسیون برای این دسته از ترکیبات هالوژنه، از دست دادن هالوژن می باشد. و این ازدست دادن هالوژن زمانیکه هالوژن ترک کننده، ترک کننده قوی باشد مثل برم و ید، بهتر اتفاق می افتد.
- فراگمنت ۸۵ اینجا به همین دلیل تشکیل شده است، که کاتیون هگزیل است و با هترولایزز ایجاد میشود.
- از همین فراگمنت هگزیل، ممکن است فراگمنت پروپیل کاتیون ایجاد شود.
- با مکانیسم حلقوی شدن ممکن است فراگمنت های ۱۳۵ و ۱۳۷ ایجاد شوند.

تفسیر طیف ۲-کلروهپتان؟



- فراگمنت ۹۹ بسیار ضعیف هست، چراکه در بخش قبلی گفتیم ترک کننده باید تا جای ممکن قوی باشد.
- درصورتیکه آلکیل کلراید و آلکیل فلوراید داشته باشیم، فراگمانتاسیون به روش از دست دادن هیدروژن هالید بسیارمهم است، اینجا فراگمنت ۹۸ به همین دلیل ایجاد شده است.
- مکانیسم این فراگمانتاسیون را در صفحه بعدی می بینیم، در اسلاید قبلی هم فراگمنت ۸۴ با همین روش ایجاد میشود.
- فراگمنت های ۱۰۵ و ۱۰۷ هم به دلیل حلقوی شدن ایجاد میشوند که البته اینجا ضعیف هست.
- فراگمنت ۵۶ هم میتواند به دلیل از دست دادن یک اتم هیدروژن از کاتیون بوتیلی باشد.

تفسیر طیف ۲-کلروهپتان؟

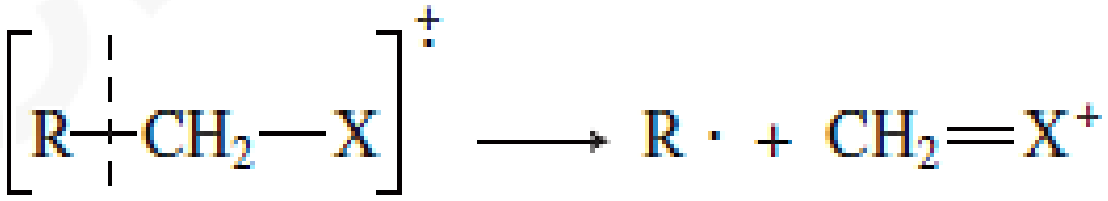
- مکانیسم ایجاد فراگمنت ۹۸ که در اسلاید قبلی دیدیم.
- با روش همولایزز قابل ایجاد است.
- روش های مختلفی برای فراگمانتاسیون ترکیبات هالوژنه وجود دارد، که در قالب مثال انواع روش ها را بررسی میکنیم.

Alkyl halides may also lose a molecule of hydrogen halide according to the process

$$[R{-}CH_2{-}CH_2{-}X]^{+\cdot} \longrightarrow [R{-}CH{=}CH_2]^{+\cdot} + HX$$

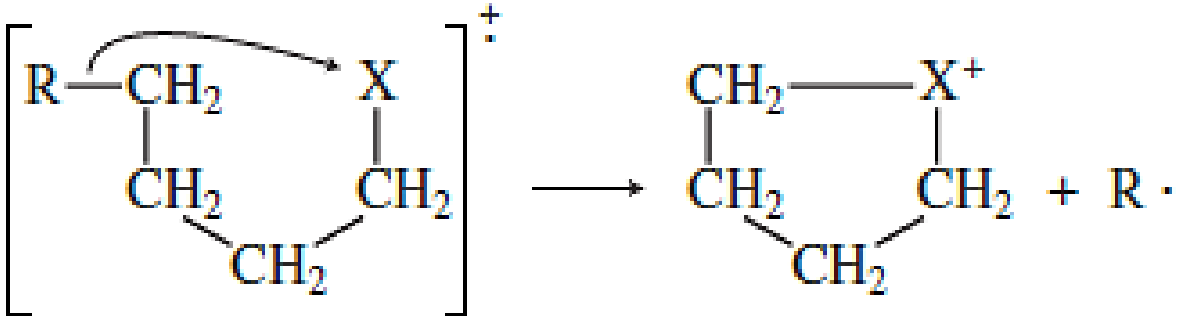
چه زمانی ممکن است گسست آلفا را شاهد باشیم؟

- با روش همولایزز به راحتی میتوانیم این فراگمنت را ایجاد کنیم.
- این مکانیسم، معمولا کاتیون های ضعیف و با شدت پایینی را ایجاد میکند.
- بهترین حالت رخ دادن این گسست آلفا، زمانی است که زنجیر آلکیلی، بلند زنجیر و با تعداد زیادی کربن باشد، دراین حالت طبق قاعده استیونسون، به راحتی کار پیش میرود.

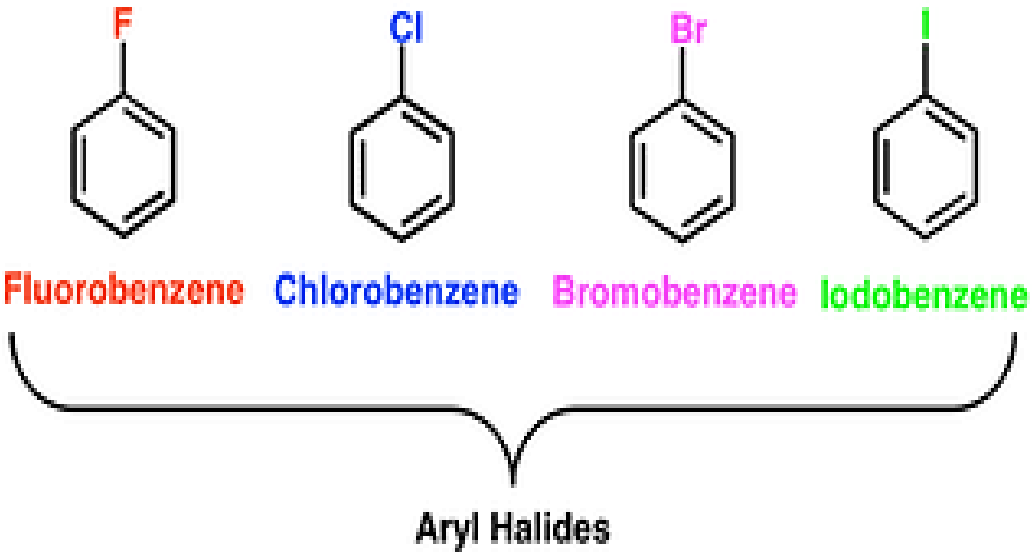


چه زمانی ممکن است حلقوی شدن را شاهد باشیم؟

- وقتی که آلکیل هالید بصورت زنجیر طولانی از کربن ها باشد، در این حالت ممکن است شاهد این حلقوی شدن باشیم.
- مخصوصا در آلکیل کلراید و بروماید ها شاهد این اتفاق هستیم.

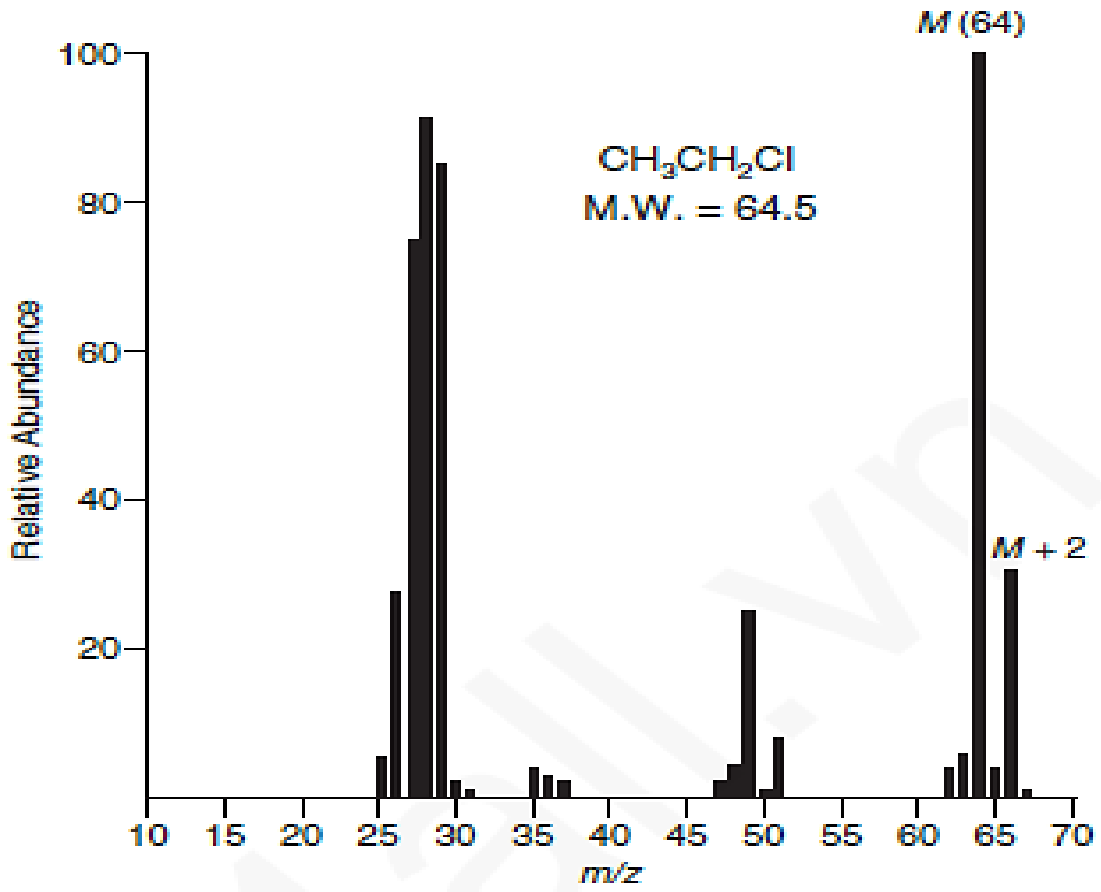


بنزیل هالید ها و آروماتیک های هالوژنه



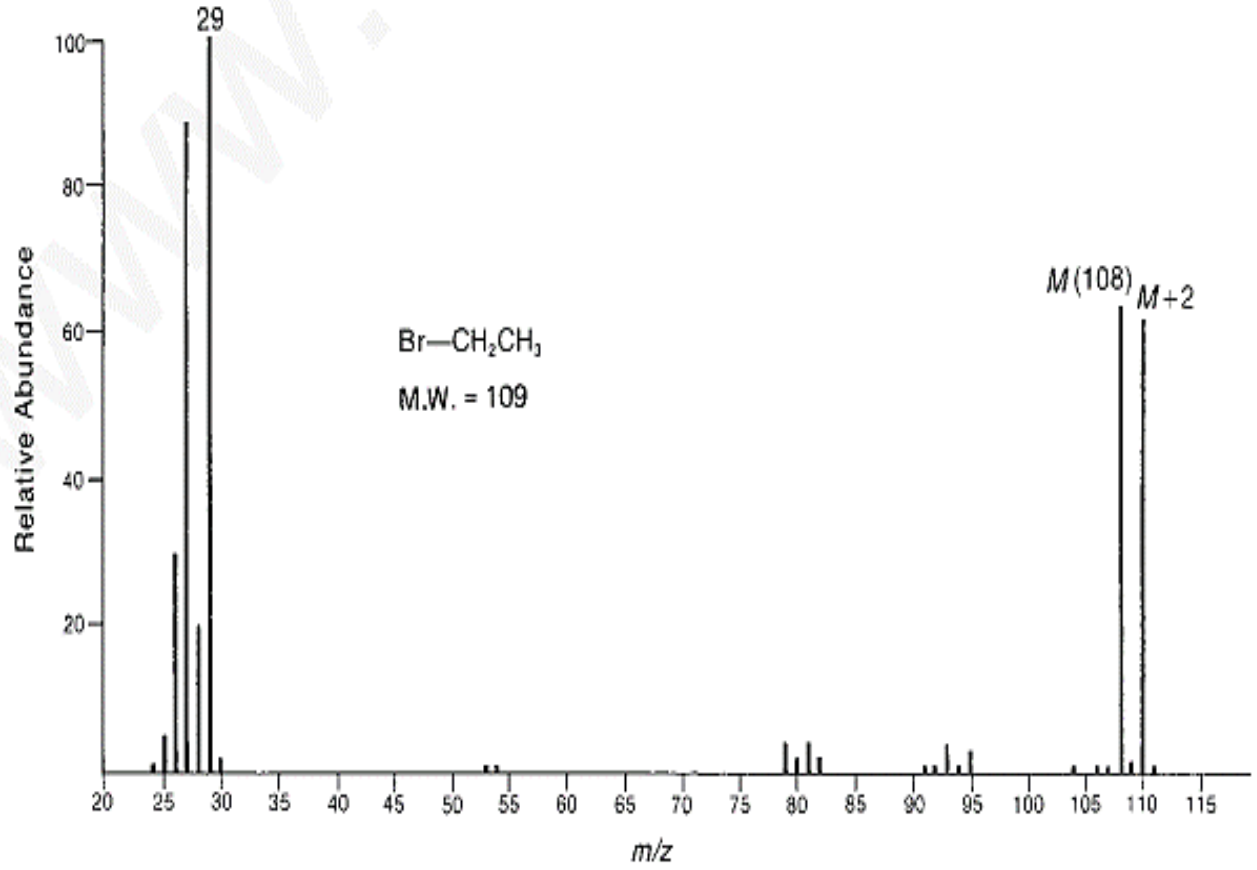
- آروماتیک ها هالوژنه یون مولکولی شون شدت بالایی ایجاد میکند.
- روش های فراگمانتاسیون این دسته از ترکیبات، شبیه همان هایی هستند که در اروماتیک ها گفتیم.
  تشکیل کاتیون تروپیلیوم و یا کاتیون فنیل بسیار مهم و شاخص است. (که درصورت بنزیلی یا فنیلی بودن متفاوت است)
- در فنیل هالید ها هم شبیه همین موارد، یون مولکولی شدت بالا دارد و کاتیون تروپیلیوم قابل مشاهده است. که بسیار باید دقت کرد.
- درصورتیکه استخلاف دار باشد هم امثال متیل تروپیلیوم و مانند آن تشکیل میشود.

تفسیر طیف اتیل کلراید؟



- مسیر های فراگمانتاسیون متنوعی برای هالوژنه ها مرور کردیم، اما مهم ترین مشخصه این دسته از ترکیبات، حضور دو پیک یون مولکولی می باشد.
- فراوانی کلر ۳۷، یک سوم فراوانی کلر ۳۵ است.
- فراوانی هر دو ایزوتوپ برم هم تقریبا برابر هست.
- فراگمنت ۲۹ هم کاتیون اتیل است. که با هترولایزز تشکیل میشود.

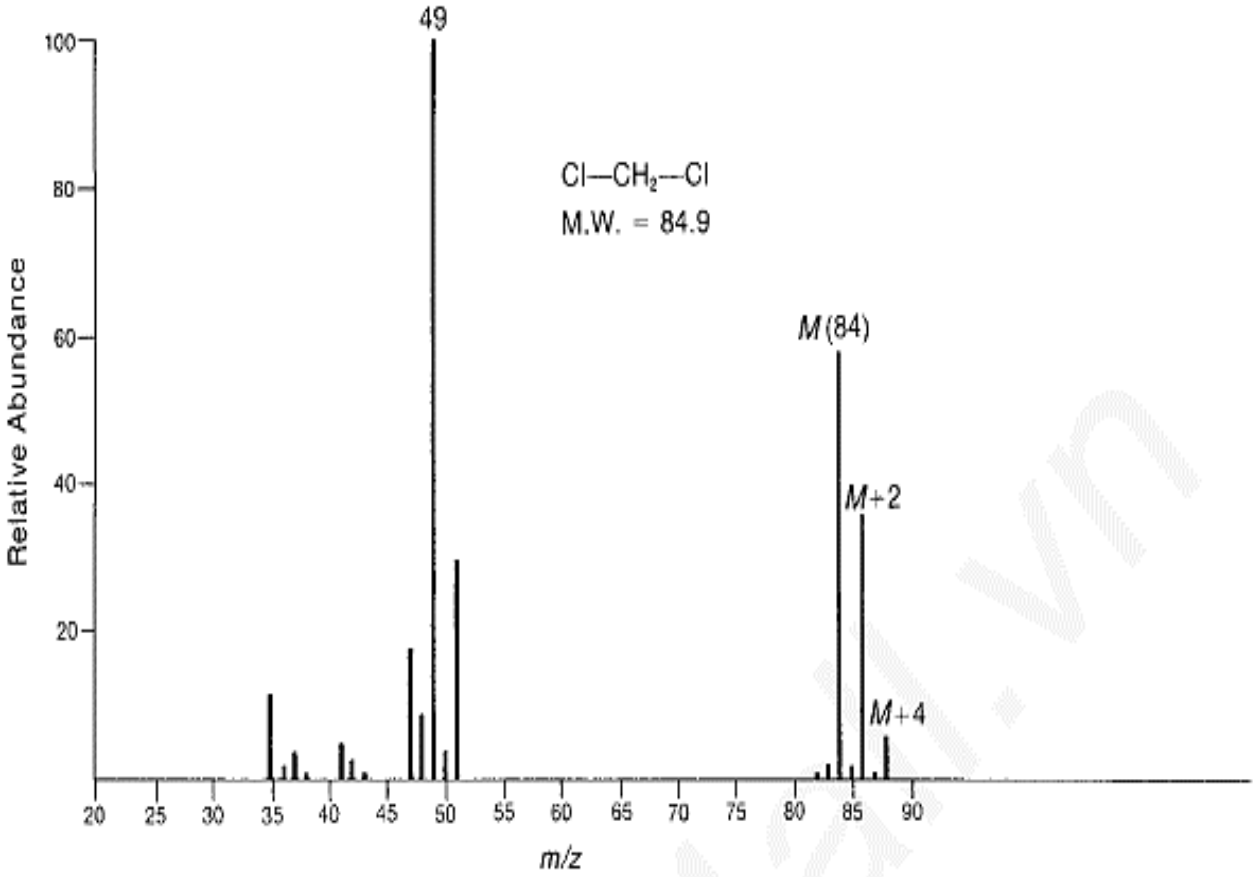
تفسیر طیف اتیل بروماید؟



- مسیر های فراگمانتاسیون متنوعی برای هالوژنه ها مرور کردیم، اما مهم ترین مشخصه این دسته از ترکیبات، حضور دو پیک یون مولکولی می باشد.
- فراوانی کلر ۳۷، یک سوم فراوانی کلر ۳۵ است.
- فراوانی هر دو ایزوتوپ برم هم تقریبا برابر هست.

تفسیر طیف دی کلرومتان؟

- به قسمت یون مولکولی دقت کنید، این الگو نشان دهنده حضور دو اتم کلر می باشد.



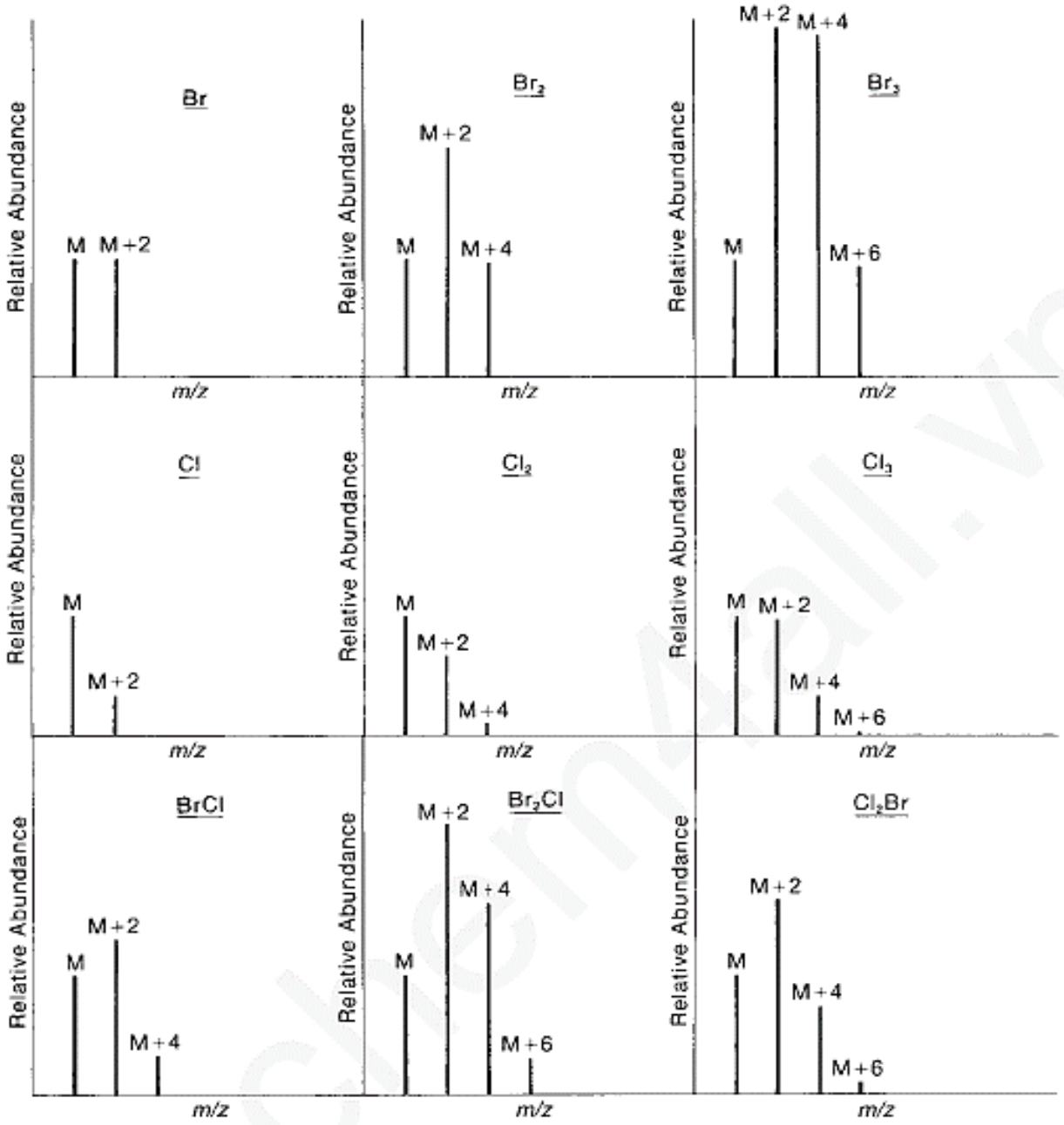
جدول ایزوتوپ ها؟

- جدول بسیار مهم در مورد ایزوتوپ های مختلف

TABLE 8.8
RELATIVE INTENSITIES OF ISOTOPE PEAKS FOR VARIOUS COMBINATIONS OF BROMINE AND CHLORINE

	Relative Intensities			
Halogen	*M*	*M* + 2	*M* + 4	*M* + 6
Br	100	97.7		
Br_2	100	195.0	95.4	
Br_3	100	293.0	286.0	93.4
Cl	100	32.6		
Cl_2	100	65.3	10.6	
Cl_3	100	97.8	31.9	3.47
BrCl	100	130.0	31.9	
Br_2Cl	100	228.0	159.0	31.2
Cl_2Br	100	163.0	74.4	10.4

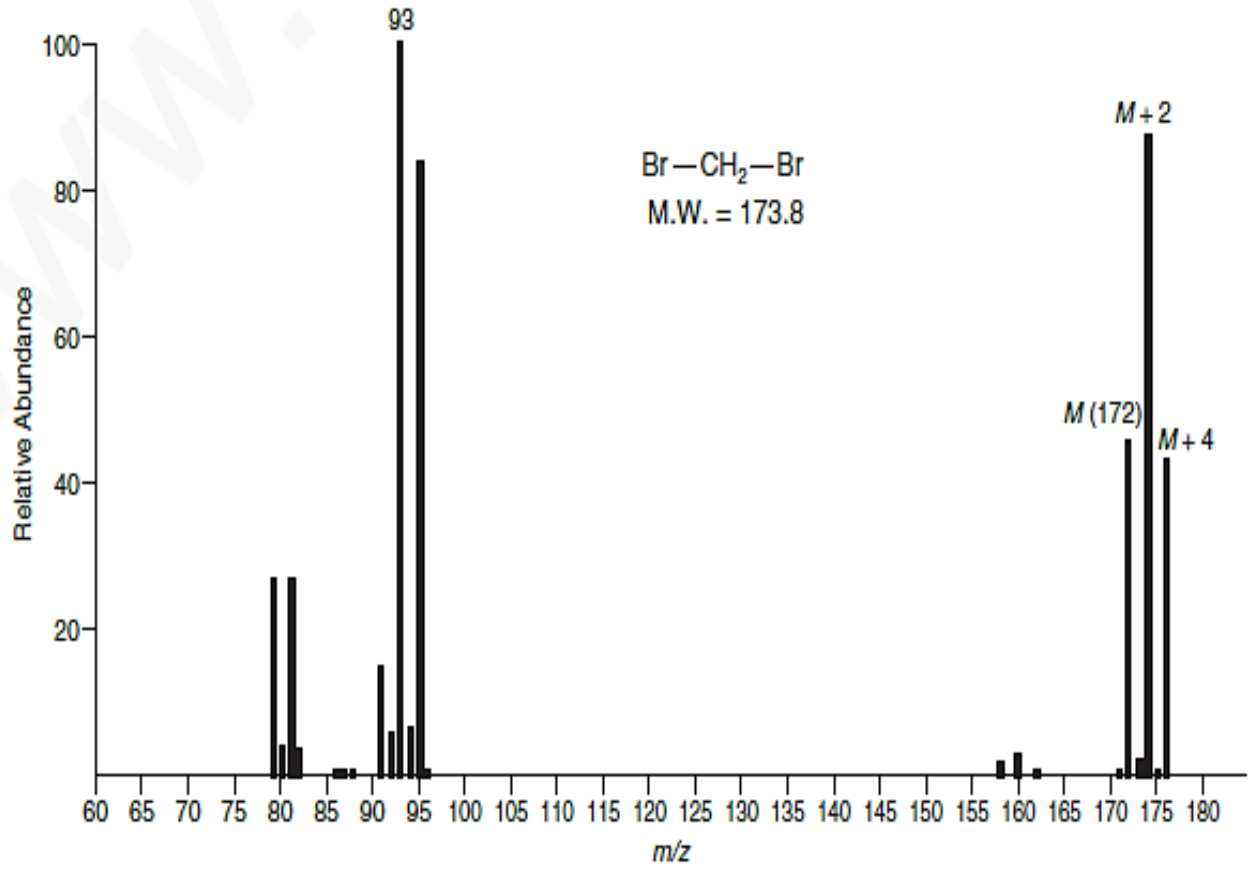
جدول ایزوتوپ ها؟



- جدول بسیار مهم در مورد ایزوتوپ های مختلف
- در هر کدام از این نسبت ها به نوع اتم های کلر و برم باید دقت کنیم، از هرکدام چه تعداد وجود دارد.
- البته بعضی از مواقع ممکن است یون مولکولی دیده نشود، ولی در کل روش جالبی برای پی بردن به حضور یا عدم حضور کلر و برم یا هالوژن های دیگر می باشد.

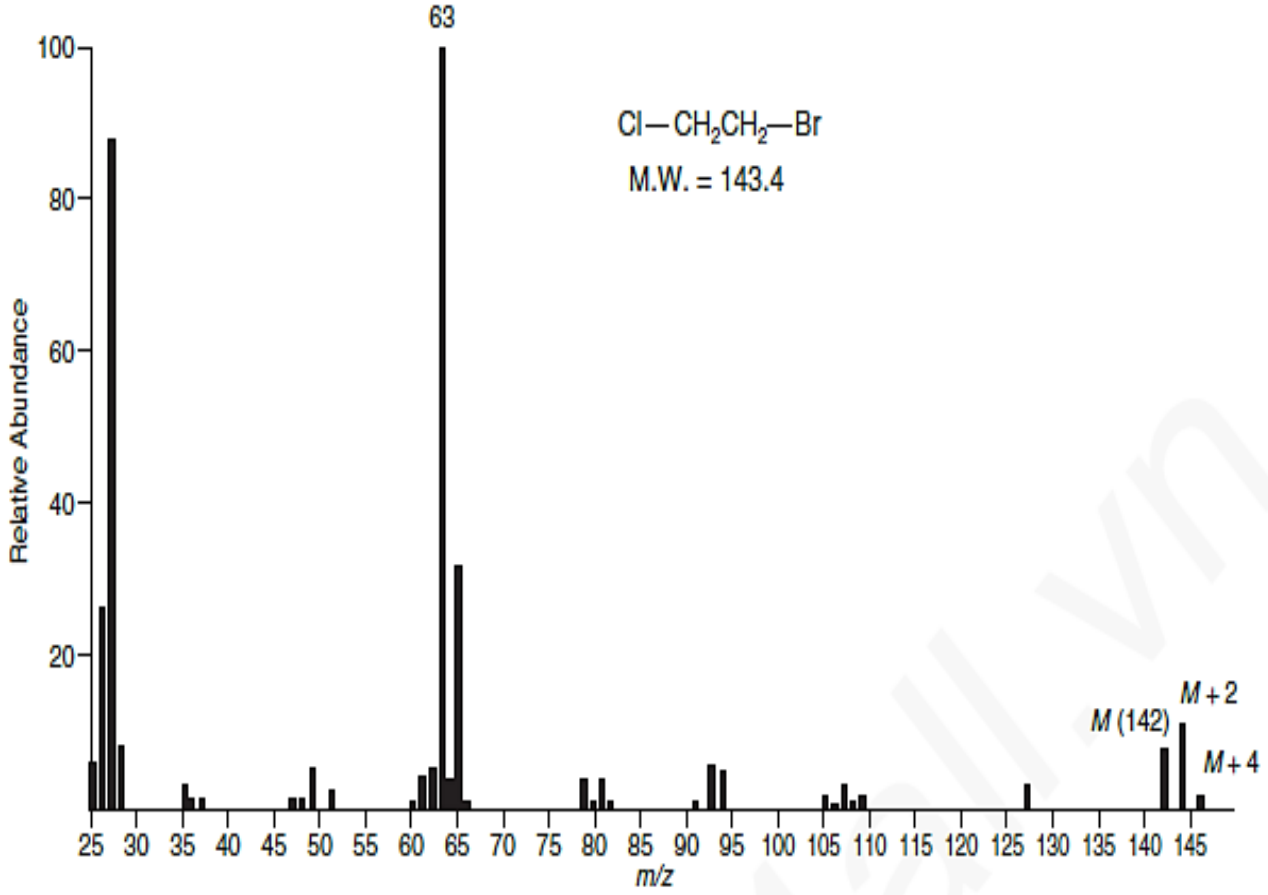
chemfall.ir

تفسیر طیف دی برمومتان؟



- به صورت اتحاد اول، نسبت یک دو یک ایجاد شده است که نشان دهنده حضور دو اتم برم می باشد.

تفسیر طیف ۱-برومو-۲-کلرو-اتان؟



- نسبت ۱۰۰، ۱۳۰ و ۳۰ می باشد.
- در قسمت یون مولکولی این مورد را بسیار دقت میکنیم.
- نشان دهنده کلر و برم از هر کدام یک عدد می باشد.
- فلوئور و ید هم در قسمت یون مولکولی چیز اضافه ای نشان نمی دهند. یون مولکولی داریم ولی دو واحد بیشتر نداریم.

جدول ایزوتوپ ها؟

- جدول بسیار مهم در مورد ایزوتوپ های مختلف
- اینجا ترکیبات متنوع دیگری را مورد بحث قرار میدهیم.

TABLE 8.6
ISOTOPE RATIOS FOR PROPENE AND DIAZOMETHANE

Compound	Molecular Mass	Relative Intensities		
		M	*M* + 1	*M* + 2
C_3H_6	42	100	3.34	0.05
CH_2N_2	42	100	1.87	0.01

TABLE 8.7
ISOTOPE RATIOS FOR CO, N_2, AND C_2H_4

Compound	Molecular Mass	Relative Intensities		
		M	*M* + 1	*M* + 2
CO	28	100	1.12	0.2
N_2	28	100	0.76	
C_2H_4	28	100	2.23	0.01

جدول ایزوتوپ ها؟

- جدول بسیار مهم در مورد ایزوتوپ های مختلف
- اینجا ترکیبات متنوع دیگری را مورد بحث قرار میدهیم.
- و همچنین عناصری که شاید در داروسازی نبینیم.

TABLE 8.5
NATURAL ABUNDANCES OF COMMON ELEMENTS AND THEIR ISOTOPES

Element	Relative Abundance					
Hydrogen	^{1}H	100	^{2}H	0.016		
Carbon	^{12}C	100	^{13}C	1.08		
Nitrogen	^{14}N	100	^{15}N	0.38		
Oxygen	^{16}O	100	^{17}O	0.04	^{18}O	0.20
Fluorine	^{19}F	100				
Silicon	^{28}Si	100	^{29}Si	5.10	^{30}Si	3.35
Phosphorus	^{31}P	100				
Sulfur	^{32}S	100	^{33}S	0.78	^{34}S	4.40
Chlorine	^{35}Cl	100			^{37}Cl	32.5
Bromine	^{79}Br	100			^{81}Br	98.0
Iodine	^{127}I	100				

TABLE 8.4
PRECISE MASSES OF SOME COMMON ELEMENTS

Element	Atomic Weight	Nuclide	Mass
Hydrogen	1.00797	^{1}H	1.00783
		^{2}H	2.01410
Carbon	12.01115	^{12}C	12.0000
		^{13}C	13.00336
Nitrogen	14.0067	^{14}N	14.0031
		^{15}N	15.0001
Oxygen	15.9994	^{16}O	15.9949
		^{17}O	16.9991
		^{18}O	17.9992
Fluorine	18.9984	^{19}F	18.9984
Silicon	28.086	^{28}Si	27.9769
		^{29}Si	28.9765
		^{30}Si	29.9738
Phosphorus	30.974	^{31}P	30.9738
Sulfur	32.064	^{32}S	31.9721
		^{33}S	32.9715
		^{34}S	33.9679
Chlorine	35.453	^{35}Cl	34.9689
		^{37}Cl	36.9659
Bromine	79.909	^{79}Br	78.9183
		^{81}Br	80.9163
Iodine	126.904	^{127}I	126.9045

اعداد جرمی مهم

- این اعداد جرمی بسیار زیاد تکرار میشوند.
- در روند تفسیر طیف های مختلف ممکن است به مثال های متنوعی برخورد کنیم که استفاده از این اعداد را الزامی میکند.

پایداری یون مولکولی

- در روند تفسیر طیف های مختلف، یون مولکولی ترکیبات مختلف را ازنظر میزان پایداری شان مورد بررسی قرار دادیم.
- گفتیم که الکل ها بسیار ضعیف بود یون مولکولی شان و در مقابل بارها ذکر کردیم که ترکیبات آروماتیک هم یون مولکولی بسیار بسیار پایداری دارند.