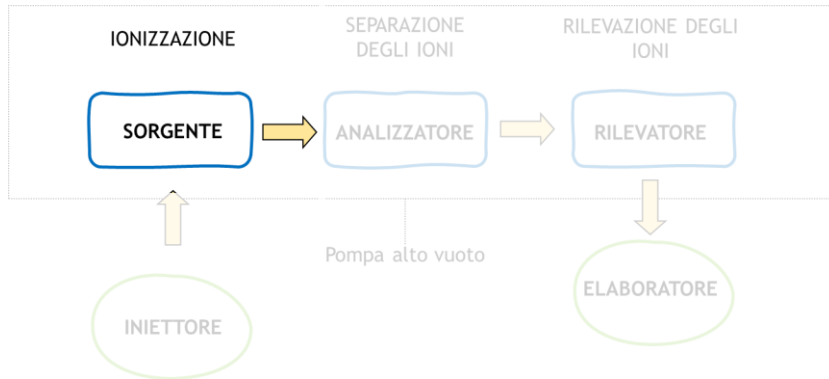


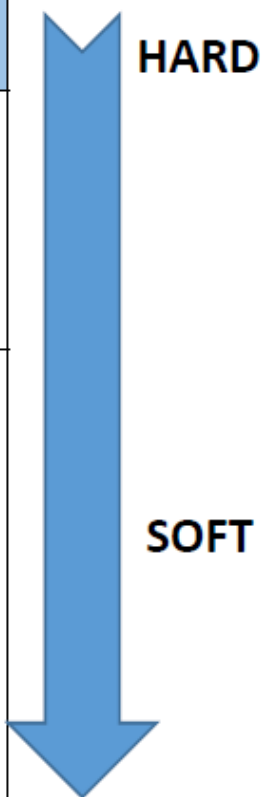
Sorgenti di ioni



La sorgente impartisci una carica all'analita

- ✓ Impatto elettronico
- ✓ Ionizzazione chimica
- ✓ Ionizzazione laser

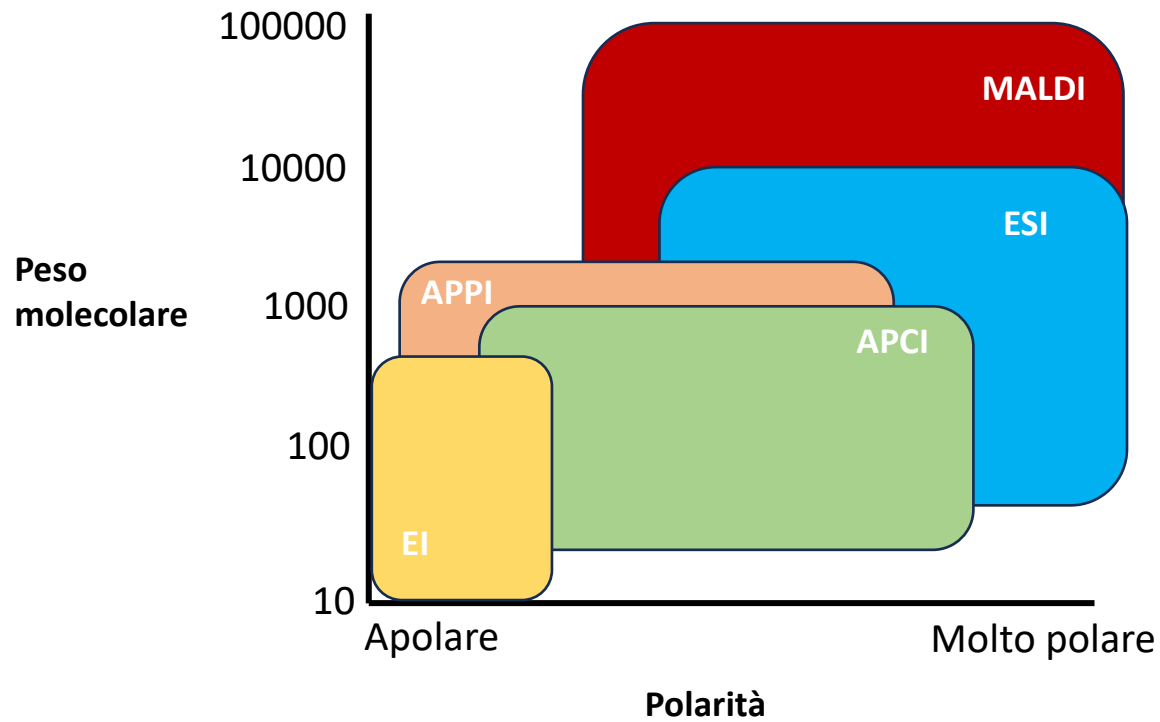
- EI (electronic impact)
- CI (chemical ionization)
- ESI (electrospray ionization)
- APCI (atmospheric pressure chemical ionization)
- APPI (atmospheric pressure photo ionization)
- MALDI (matrix assisted laser desorption ionization)
- FAB (fast atom bombardment)



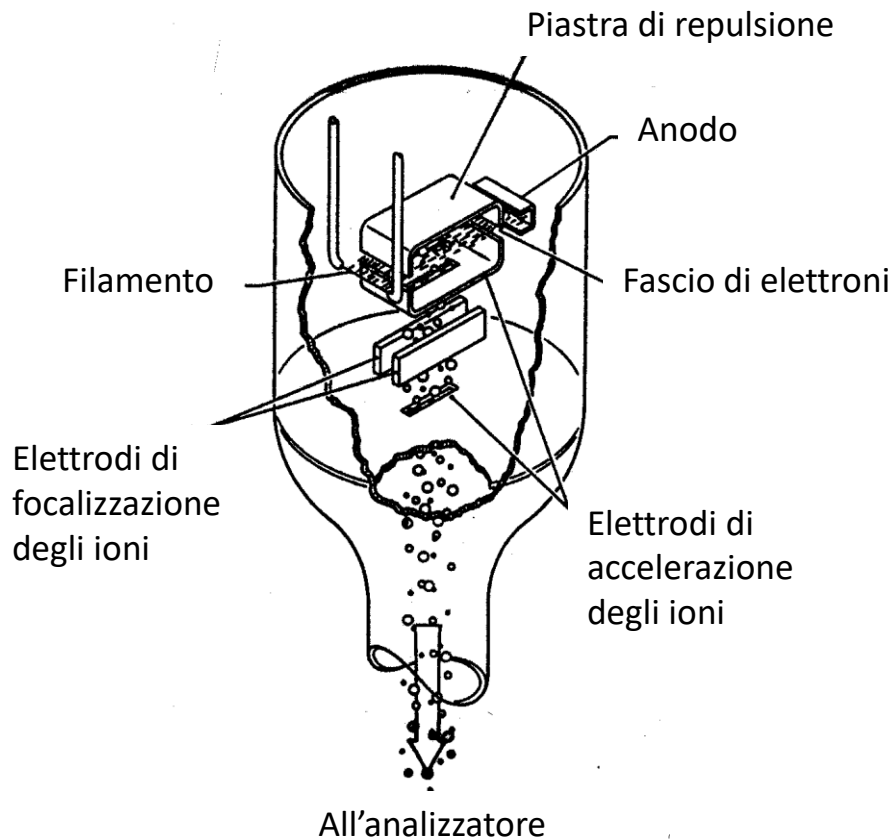
HARD

SOFT

Metodo di ionizzazione	Volatilizzazione del campione	Tipo di analite
Impatto elettronico (EI , electronic impact)	vaporizzazione	- Molecole piccole (1000 Da) - Volatili
Ionizzazione chimica (CI , chemical ionization)	vaporizzazione	
Bombardamento con atomi veloci (FAB , fast atom bombardement)	desorbimento	- Molecole grandi (fino a 6000 per FAB e ESI, 500.000 per MALDI) - Termicamente poco stabili - Non volatili
Ionizzazione laser assistita da matrice (MALDI , matrix assisted laser ionization)	desorbimento	
Ionizzazione per elettrospray (ESI , electrospray)	nebulizzazione	

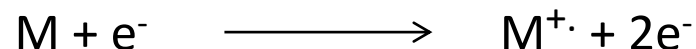


Ionizzazione ad impatto elettronico (EI)



Nella camera di ionizzazione vi è un vuoto molto elevato; al suo interno si inserisce il campione da analizzare sotto forma di vapore o gas.

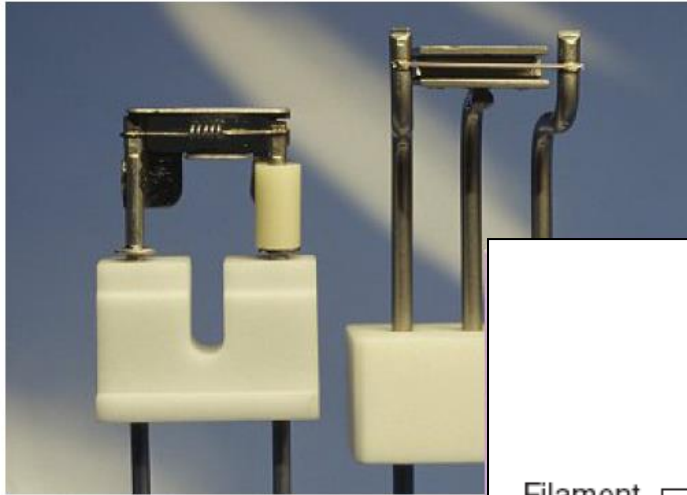
La molecola di campione (M) viene ionizzata per impatto con un fascio di elettroni ad alta velocità:



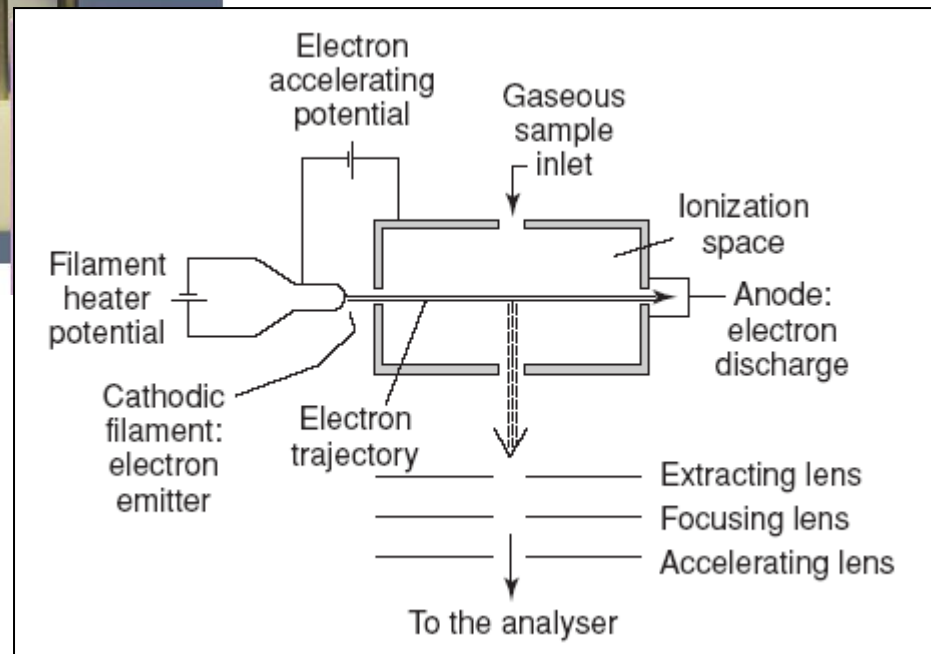
$M^{+\bullet}$ È un radicale catione e viene chiamato **ione molecolare**

Oltre allo ione molecolare $M^{+\bullet}$ si formano anche una serie di altri frammenti carichi, F_1^{+} , F_2^{+} etc. ottenuti dalla disintegrazione dello ione molecolare a causa della sua elevata energia/instabilità. A volte lo ione molecolare può non essere visibile. **L'energia di un legame chimico C-H o C-C è di ca. 5 eV.**

Filamenti (tungsteno o renio)



Schema sorgente



La sorgente lavora a bassa pressione per evitare reazioni ione-molecole

Ionizzazione bassa efficienza: circa 0.1% delle molecole introdotte sono ionizzate

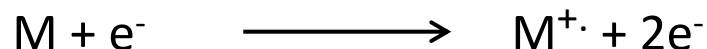
Spettri di massa ottenuti da urto elettronico (EI)

Il *potenziale di ionizzazione* (IP) o *energia di ionizzazione* (IE) è l'energia minima necessaria per rimuovere un elettrone da una specie neutra e portarlo a distanza infinita secondo la reazione:



Molecola	IP (eV)
CH ₄	12,5
CH ₃ OH	10,9
	9,2

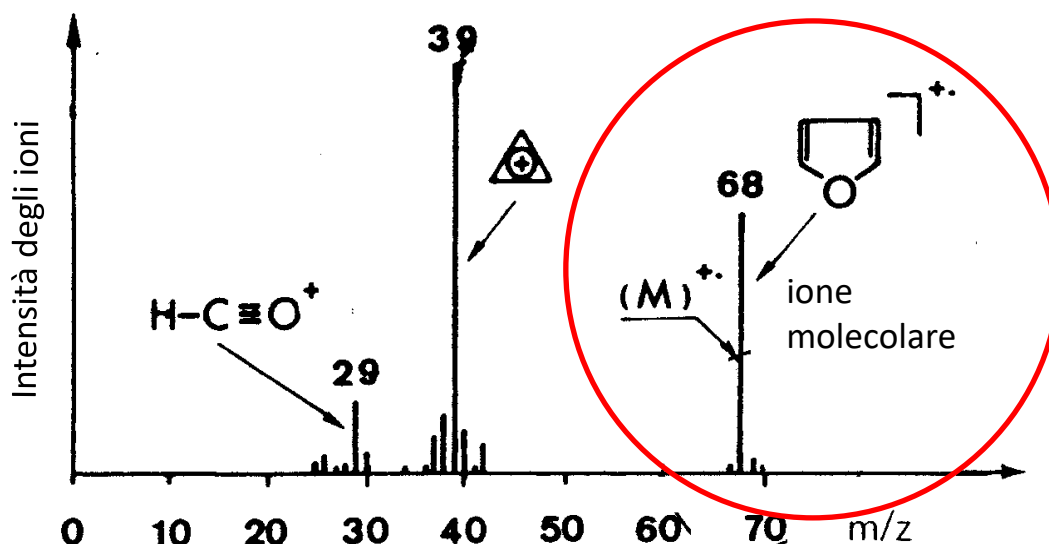
Nella ionizzazione per urto elettronico avviene formalmente la reazione:



dove l'energia dell'elettrone incidente è tipicamente 70 eV, ben superiore all' IP delle molecole organiche! (tipicamente IP = 8-15 eV $\approx$ 180-350 kcal/mol*)

* 1 eV = 96,49 kJ/mol = 23,06 kcal/mol

Esempio: lo spettro di massa EI del furano

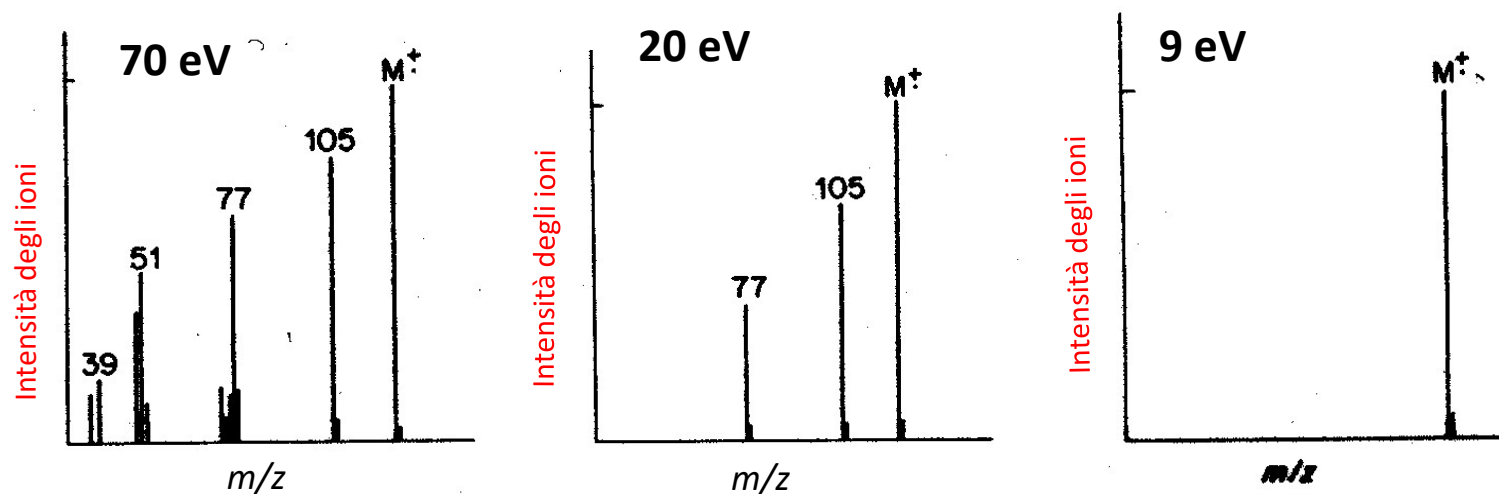


Questo grafico (intensità vs. m/z) è lo **spettro di massa**.

Oltre al segnale dello ione molecolare, vi sono anche altri segnali dovuti ad altri ioni: si tratta di frammenti della molecola che si generano nella camera di ionizzazione.

Dipende dal tipo di ionizzazione impiegato nell'esperimento

Nella ionizzazione per impatto elettronico lo spettro di massa si trasforma in questo modo mano a mano che diminuisce l'energia del fascio di elettroni con i quali abbiamo bombardato la nostra sostanza:



Se lo spettro viene registrato con un' energia di 5 eV non si vede alcun segnale (perché?)

Quando l'energia del fascio di elettroni diventa molto bassa si vede solo lo ione molecolare, mentre ad energie più alte si vedono altri ioni.

Ionizzazione per impatto elettronico: perché 70 eV?

70 eV è un'energia in largo eccesso per ottenere la ionizzazione



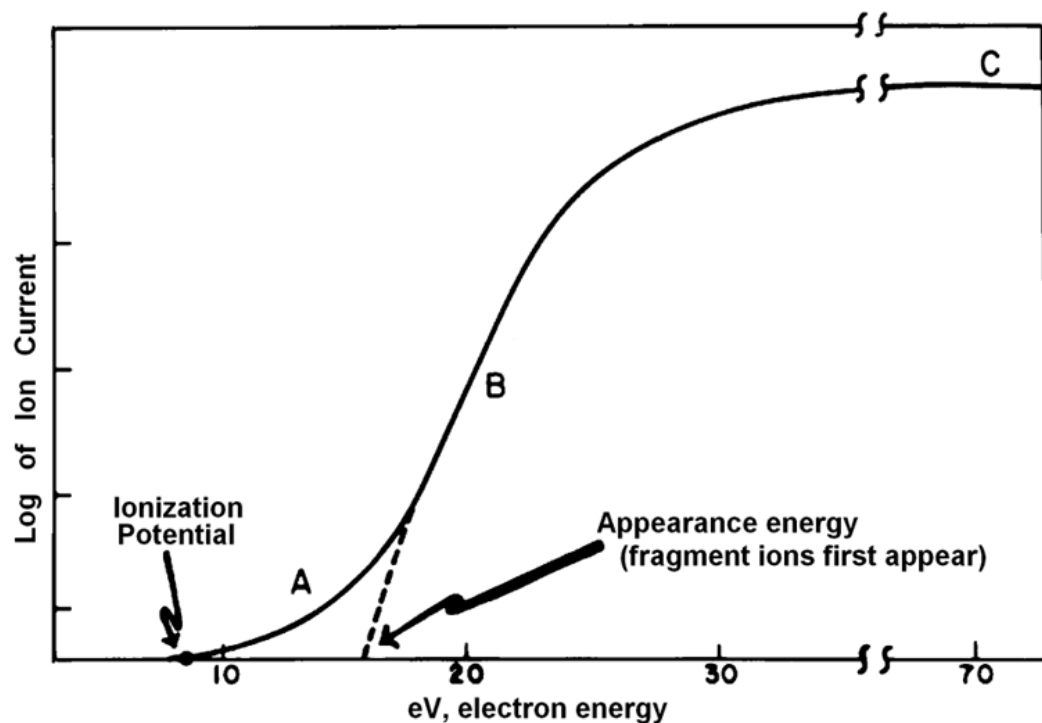
molti ioni molecolari $M^{+\bullet}$ sono prodotti in stati eccitati, indicati come $M^{+\bullet*}$ oppure $[M^{+\bullet}]^*$



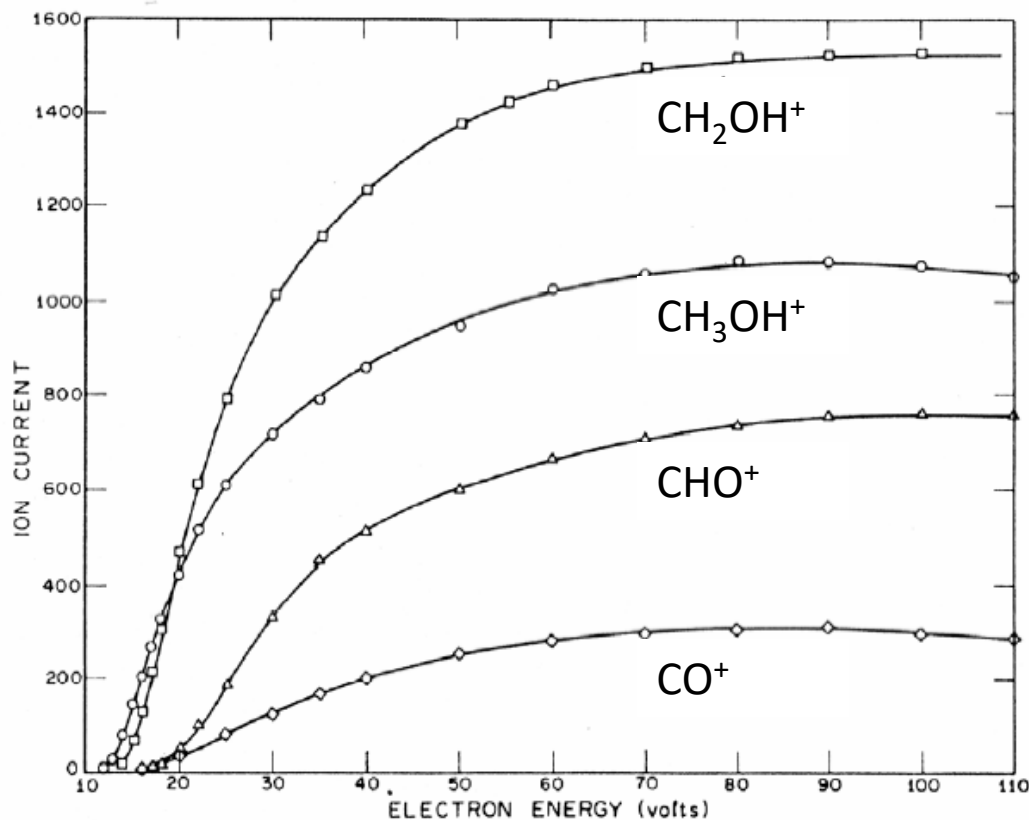
l'eccesso di energia non può essere eliminato tramite collisioni perché siamo nel vuoto



reazioni di frammentazione



Le efficienze di ionizzazione raggiungono un valore costante per quasi tutte le molecole attorno a 70 eV

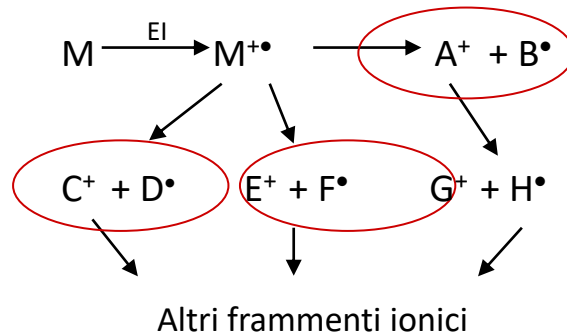


Curve di efficienza di ionizzazione per alcuni ioni in CH_3OH

Le molecole hanno differenti potenziali (IP) di ionizzazione ma le loro efficienze di ionizzazione raggiungono un valore relativamente costante attorno ai 70 eV.

Reazioni di frammentazione

- Sono reazioni **unimolecolari**
- Possono essere consecutive o paralleli. Si possono distinguere **frammenti primari** (formati direttamente da $M^{+\bullet}$) e quelli **secondari** (formati da frammentazioni successive).

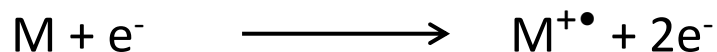


- Dipende **dall'energia di ionizzazione e dalla struttura** di $M^{+\bullet}$

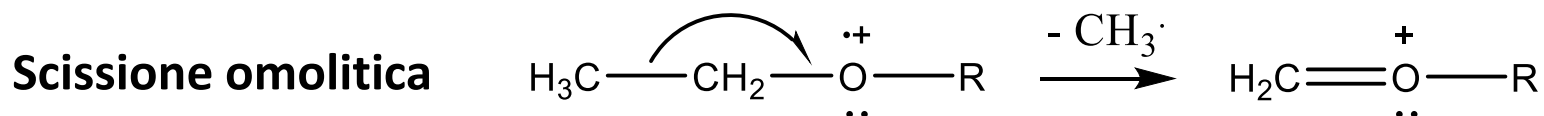
E' più facile che nella formazione di $M^{+\bullet}$ venga espulso un elettrone da coppie non condivise (n) rispetto ad elettroni di orbitali π rispetto ad elettroni in orbitali σ .

Frammentazioni nello spettro di massa EI

La frammentazione ha inizio con l'impatto elettronico



La frammentazione dello ione molecolare con numero dispari di elettroni (il radicale catione $M^{+\bullet}$) può avvenire per:



I frammenti risultanti sono un *catione* (con gli elettroni accoppiati) ed un *radicale* (a numero dispari di elettroni)

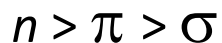


Una coppia di elettroni si muove verso il sito carico; i frammenti sono ancora un catione ad elettroni appaiati ed un radicale, ma in questo caso la carica si trova sul gruppo alchilico

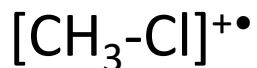
Viene rivelato solo il frammento carico!

Formazione dello ione molecolare

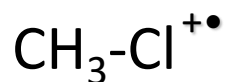
La localizzazione della carica in $M^{+\bullet}$ dipende dalla facilità di rimozione di e^- :

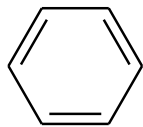


es:



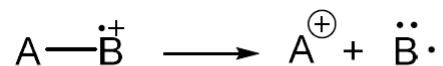
indicato anche $\text{CH}_3\text{-Cl}^{\text{+}\bullet}$



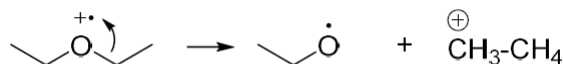
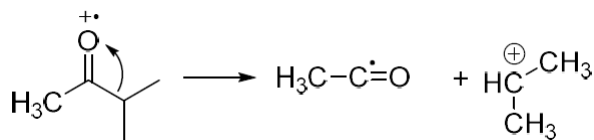
M	IE(eV)	
$\text{CH}_3\text{-CH}_3$	11.5	} σ vs π
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	10.5	
	9.2	
CH_4	12.5	} σ vs n effetto eteroatomo
$\text{CH}_3\text{-OH}$	10.9	
$\text{CH}_3\text{-NH}_2$	8.97	
$\text{CH}_3\text{-F}$	12.5	
$\text{CH}_3\text{-Cl}$	11.2	
$\text{CH}_3\text{-I}$	9.5	
C_5H_{12}	10.2	} dimensioni

Tipi di frammentazione

Scissione induttiva (eterolitica)

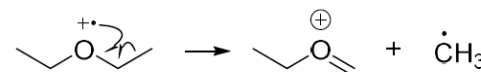
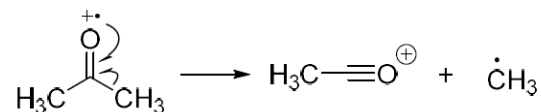


B = X, O, S, RCO

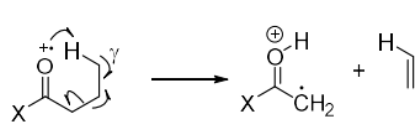


Scissione in α (omolitica)

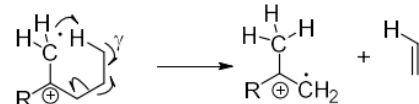
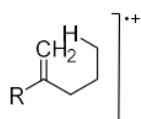
Frammentazione nel legame adiacente



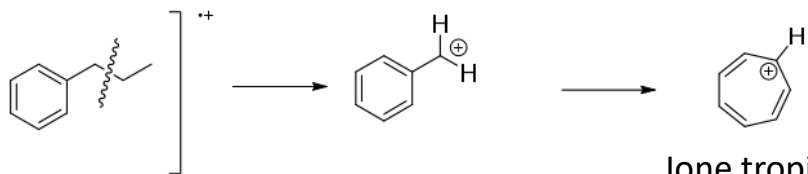
Trasposizioni



X = R, OR

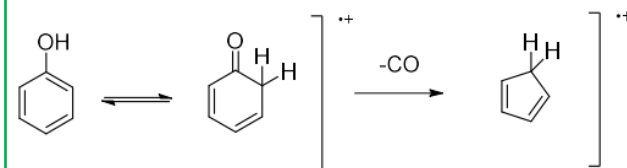


McLafferty: Richiede almeno un atomo H in posizione γ



lone tropilio

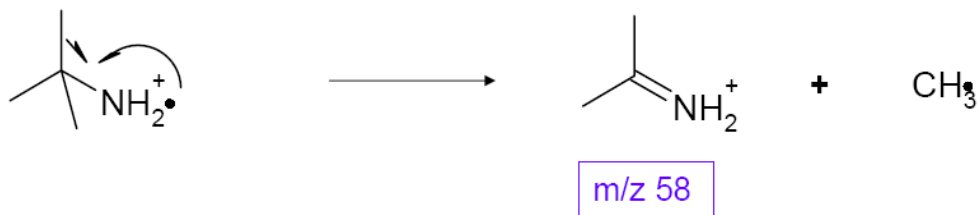
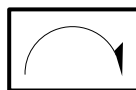
Eliminazione molecole neutre



Frammentazione in α

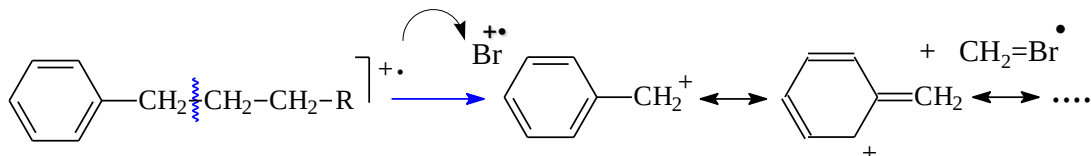
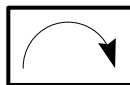
Coinvolge il legame adiacente all'atomo su cui è localizzata la carica

Scissione omolitica in α

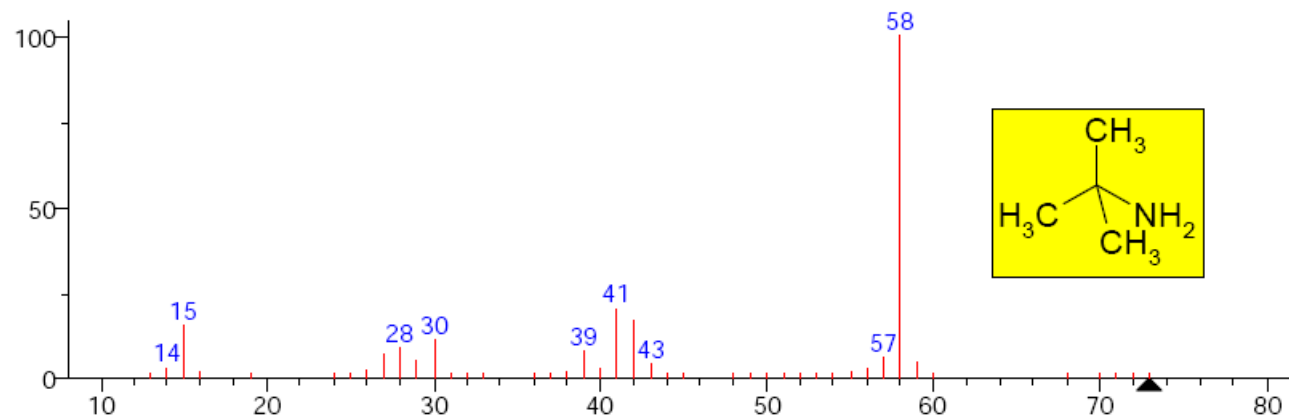


La carica rimane sul frammento contenente l'eteroatomo

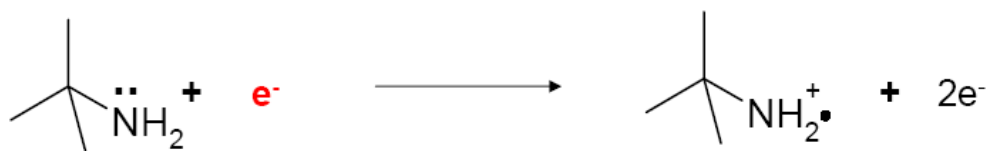
Scissione eterolitica in α



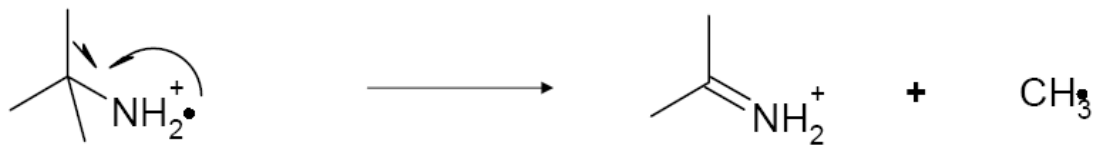
Esempio di frammentazione 1



(mainlib) 2-Propanamine, 2-methyl-

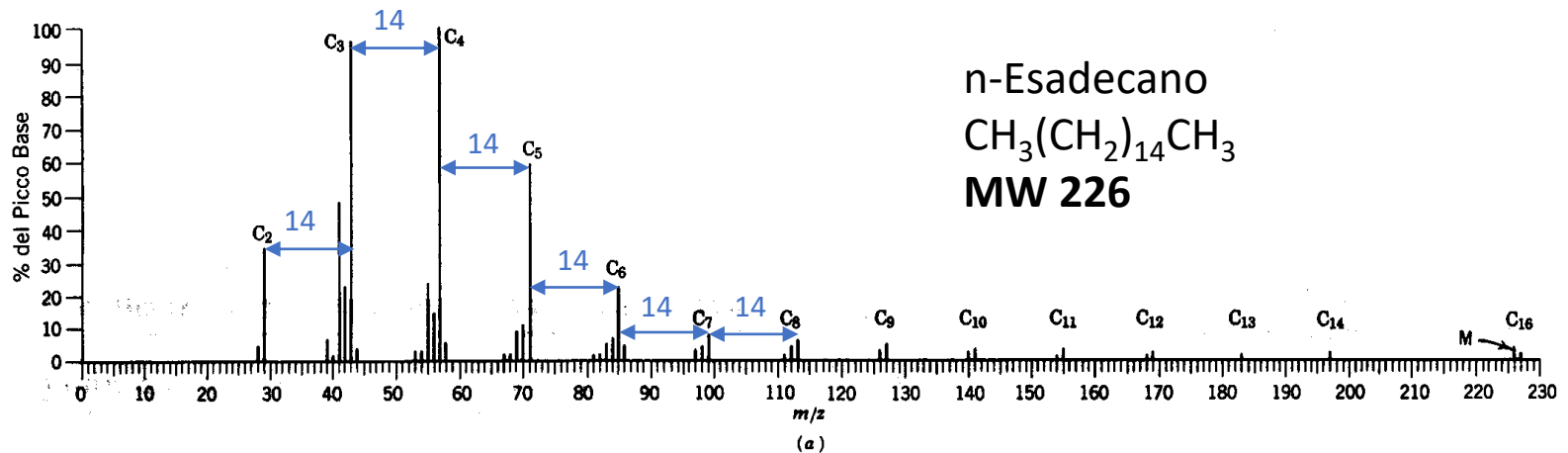


m/z 73



m/z 58

Esempio di frammentazione 2



- L'intensità del segnale viene normalizzata rispetto al segnale più intenso (*picco base*).
- A volte lo ione molecolare è poco intenso!

Le frammentazioni non sono per forza sequenziali, in cui si perde un CH_2 alla volta. Si formano diversi frammenti da diversi punti di rottura.

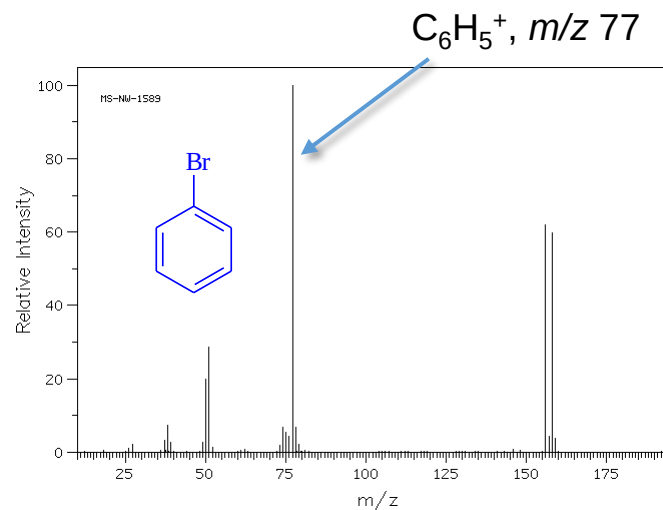
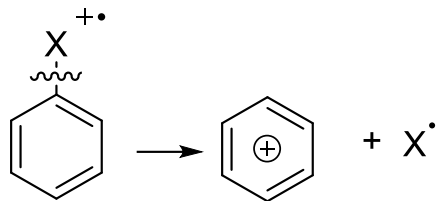
Reazioni di frammentazione

Le reazioni di frammentazione dipendono da

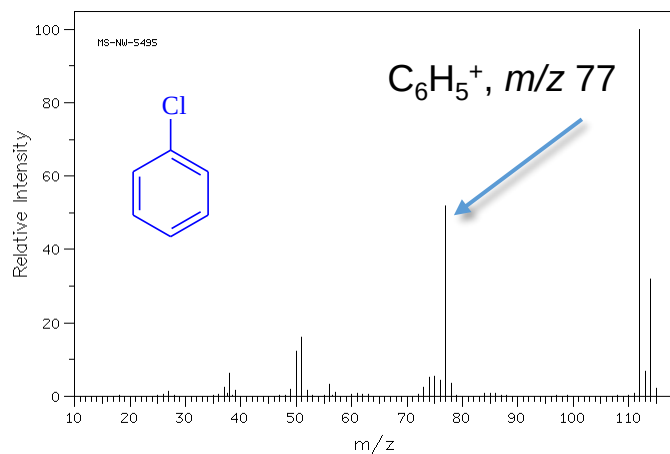
- **forza del legame**
- stabilità del prodotto ionico

Energia di legame (eV)	
C–C	3.6 (347.4 kJ·mol ⁻¹ , 83 kcal·mol ⁻¹)
C–H	4.3
C–O	3.7
C–N	3.2
C–S	2.8
C–F	5.0
C–Cl	3.5
C–Br	2.9
C–I	2.25 (217.1 kJ·mol ⁻¹ , 52 kcal·mol ⁻¹)

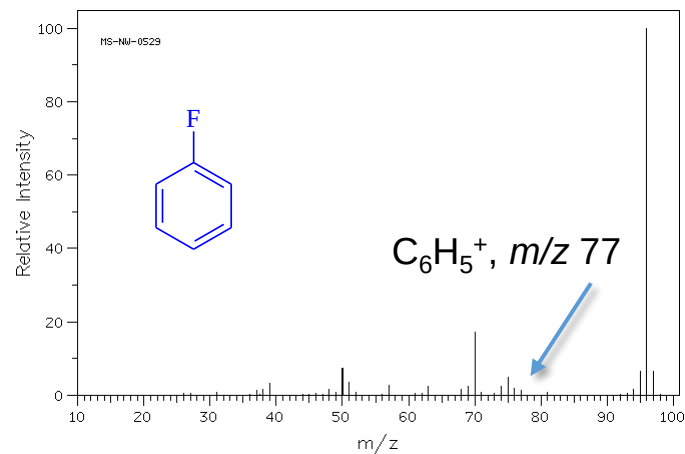
Forza del legame: esempio



Legame C-Br 2.9 eV

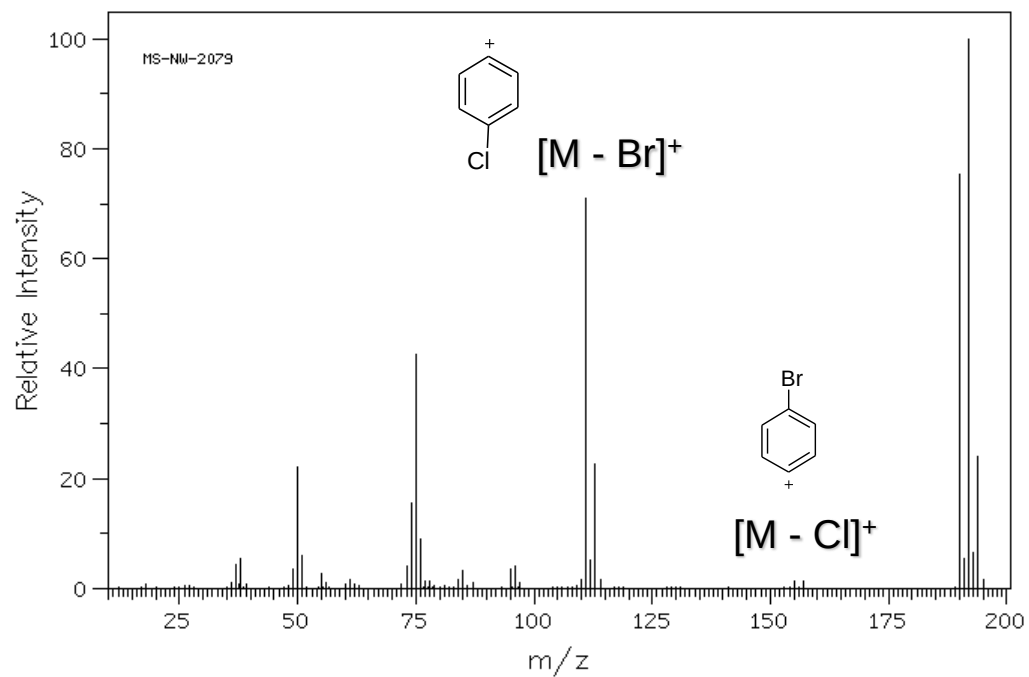


Legame C-Cl 3.5 eV



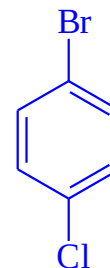
Legame C-F 5.0 eV

La frammentazione del legame più debole è favorita



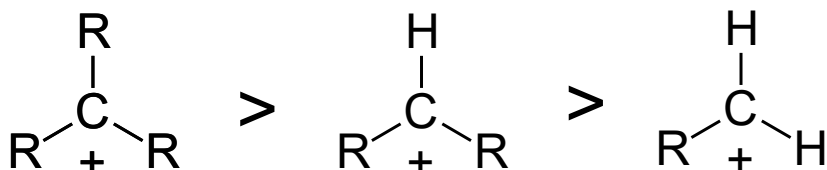
C-Br bond 2.9 eV

C-Cl bond 3.5 eV



Stabilità del prodotto ionico

Più stabile è lo ione che si forma, più facilmente si forma. I criteri per valutare la stabilità degli ioni sono:



Polarizzabilità

(cfr. stabilità dei carbocationi)

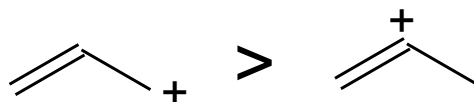


Elettronegatività

(O è più elettronegativo di N)



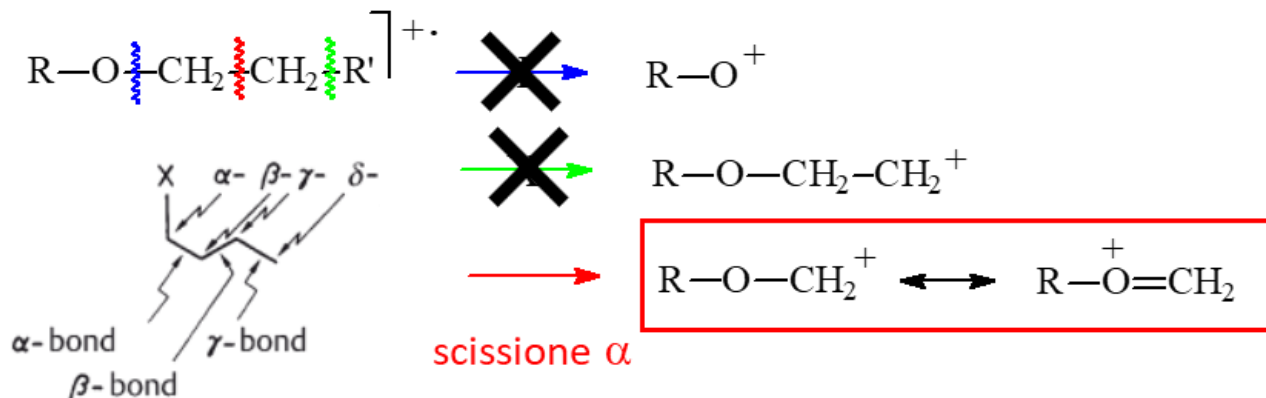
Ottetto completo



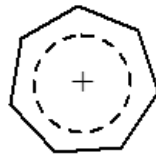
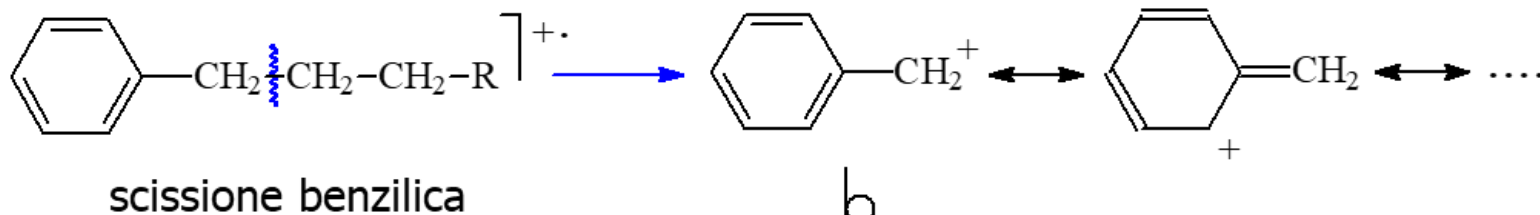
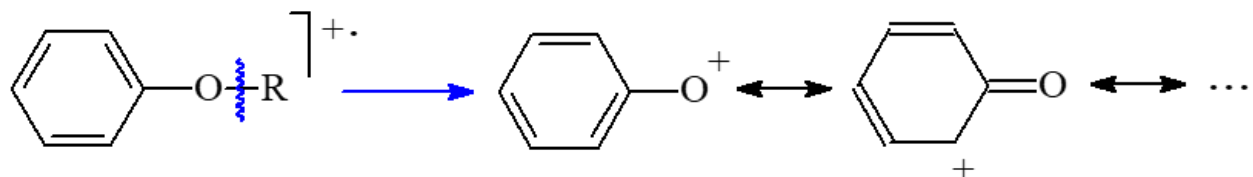
Delocalizzazione per risonanza

(I doppi legami tendono a stabilizzare lo ione molecolare)

Esempi di prodotti ionici

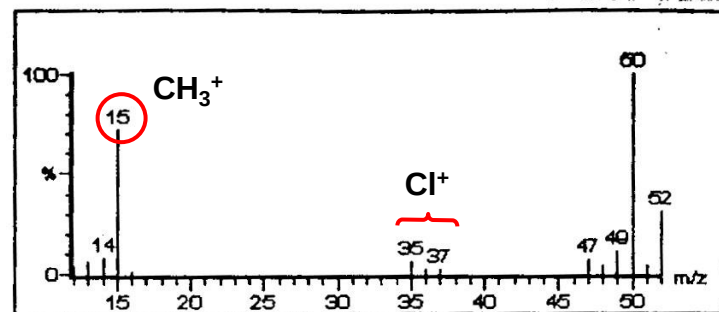
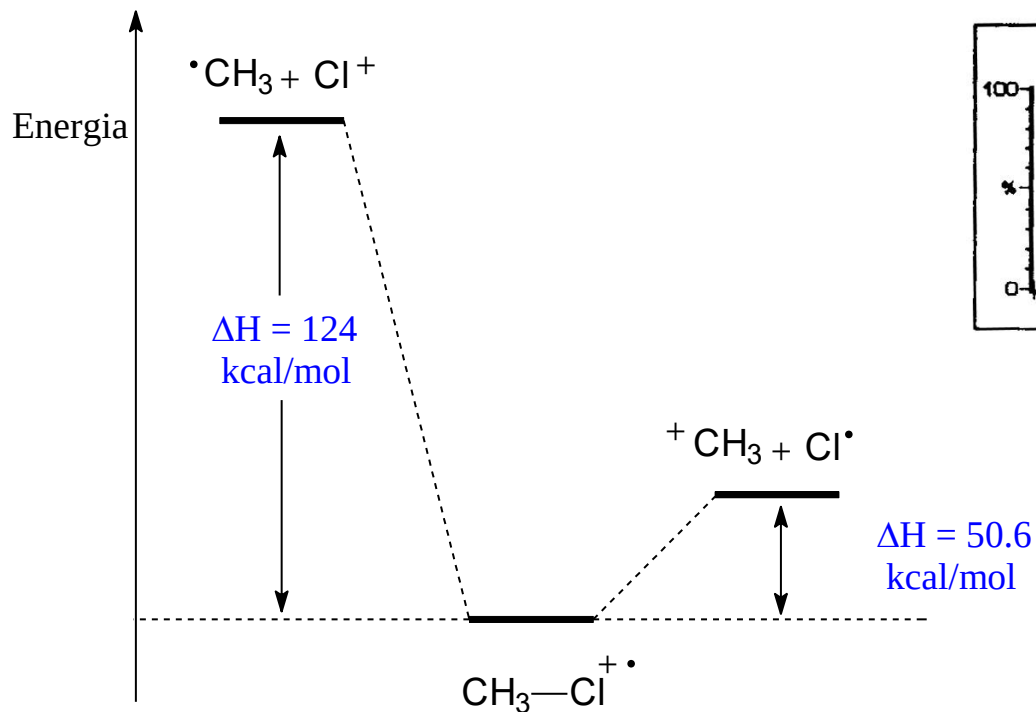
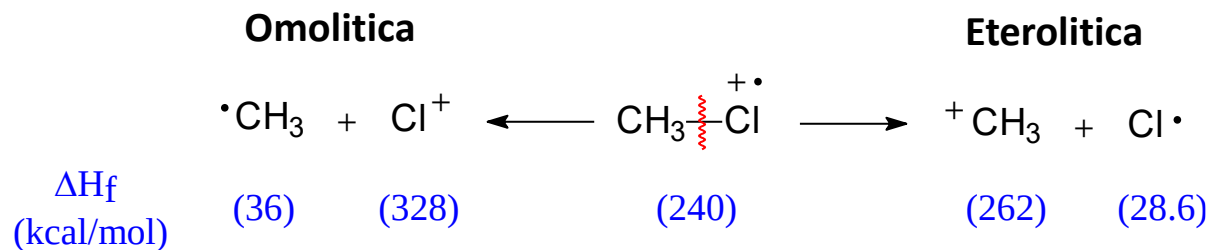


la carica resta sul frammento contenente l'eteroatomo, i cui elettroni di non legame possono stabilizzare la carica per risonanza



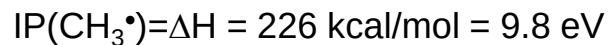
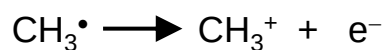
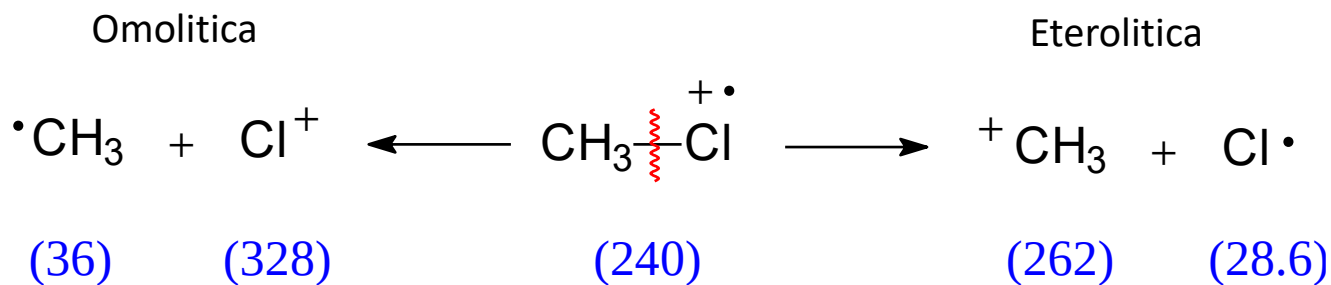
Riarrangiamento a tropilio:
perché?

La formazione del prodotto più stabile è favorita



Regola di Stevenson

Si forma la specie neutra o radicalica col più alto potenziale di ionizzazione



Regola di Even

La formazione di ioni con elettroni pari è favorita. La regola riguarda soprattutto frammentazioni secondarie.

Frammenti primari



Di solito i frammenti ionici hanno un numero dispari di elettroni quando la molecola è molto piccola e stabile



Frammenti secondari

Frammenti ionici con elettroni pari