

บทที่ 9

แมสสเปกโตรเมตรี

(Mass Spectrometry)

เค้าโครงเรื่อง

1. บทนำ
2. แมสสเปกโตรมิเตอร์
 - 2.1 อุปกรณ์นำสารเข้าสู่แหล่งกำเนิดไอออน
 - 2.2 แหล่งกำเนิดไอออน
 - 2.3 อุปกรณ์สำหรับแยกไอออนและอุปกรณ์สำหรับเก็บรับไอออน
 - 2.4 อุปกรณ์สำหรับบันทึก
3. การนำเสนอแมสสเปกตรัม
4. Molecular ion
5. การหาสูตรโมเลกุลของสารอินทรีย์
6. ประโยชน์ของสูตรโมเลกุล
7. เทคนิคที่ใช้ในการแตกตัวเป็นไอออน
 - 7.1 Chemical ionization (CI) technique
 - 7.2 Field ionization (FI) technique
 - 7.3 Field desorption (FD) technique
8. ความอุดมในธรรมชาติของไอโซโทป
 - 8.1 โมเลกุลซึ่งประกอบขึ้นด้วยคาร์บอน, ไฮโดรเจน, ออกซิเจนและไนโตรเจน
 - 8.2 โมเลกุลซึ่งประกอบขึ้นด้วยซัลเฟอร์ไอโซโทป
 - 8.3 โมเลกุลซึ่งประกอบขึ้นด้วยเฮลิเจนไอโซโทป
9. Doubly-charged ion
10. Metastable ion
 - 10.1 การกำหนด m_1 และ m_2
11. ไอออนชนิดอิเล็กตรอนคู่และไอออนชนิดอิเล็กตรอนคี่
12. สัญลักษณ์ที่ใช้ในแมสสเปกโตรเมตรี

13. กระบวนการแตกหัก
 - 13.1 สัญลักษณ์ที่ใช้ในกระบวนการแตกหัก
 - 13.2 ประเภทของกระบวนการแตกหัก
 - 13.2.1 การแตกหักแบบง่าย
 - 13.2.2 การกำจัดและการจัดตัวใหม่
 - 13.3 กฎทั่วไปที่ใช้ทำนายฟิสิกที่เด่นในสเปกตรัม
14. กระบวนการแตกหักของสารประกอบอินทรีย์ชนิดต่าง ๆ
 - 14.1 สารประกอบอะลิฟาติก
 - 14.1.1 ไฮโดรคาร์บอน
 - 14.1.1.1 ไฮโดรคาร์บอนชนิดอิ่มตัว
 - 14.1.1.2 ไฮโดรคาร์บอนชนิดไม่อิ่มตัว
 - 14.1.2 อัลดีไฮด์และคีโตน
 - 14.1.3 กรดคาร์บอกซิลิก, เอสเทอร์และเอไมด์
 - 14.1.4 แอลกอฮอล์, ไซออลและเอมีนปฐมภูมิ
 - 14.1.5 อีเทอร์, ซัลไฟด์, เอมีนทุติยภูมิและเอมีนตติยภูมิ
 - 14.1.6 สารประกอบเฮไลด์
 - 14.1.7 อะลิฟาติกไนไตรล์
 - 14.1.8 สารประกอบอะลิฟาติกไนโตร
 - 14.2 สารประกอบอะโรมาติก
 - 14.2.1 อะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนและอะริลคิลไฮโดรคาร์บอน
 - 14.2.2 ฟีนอล
 - 14.2.3 อะโรมาติกอีเทอร์
 - 14.2.4 อะโรมาติกคีโตน
 - 14.2.5 อะโรมาติกอัลดีไฮด์
 - 14.2.6 กรดคาร์บอกซิลิกชนิดอะโรมาติก
 - 14.2.7 เอสเทอร์ของกรดคาร์บอกซิลิกชนิดอะโรมาติก
 - 14.2.8 อะโรมาติกเอมีน
 - 14.2.9 อะโรมาติกเอไมด์
 - 14.2.10 อะโรมาติกไนไตรล์
 - 14.2.11 สารประกอบอะโรมาติกไนโตร
 - 14.2.12 อะโรมาติกเฮไลด์

- 14.2.13 เบนซิลแอลกอฮอล์
- 14.2.14 เบนซิลเฮไลด์
- 14.3 สารประกอบไซคลิก
 - 14.3.1 ไซคลิกไฮโดรคาร์บอนชนิดอิ่มตัว
 - 14.3.2 ไซคลิกโอลิฟิน
 - 14.3.3 ไซคลิกแอลกอฮอล์
 - 14.3.4 ไซคลิกคีโตน
 - 14.3.5 แลคโตน
 - 14.3.6 ไซคลิกเอมีน
- 15. การแปลความหมายของแมสสเปกตรัม
- 16. ตัวอย่างการแปลความหมายของแมสสเปกตรัม
- 17. ประโยชน์ของแมสสเปกโตรเมตรี

สาระสำคัญ

1. ที่มาของแมสสเปกตรัม
2. ส่วนประกอบของแมสสเปกโตรมิเตอร์และการทำงาน
3. เทคนิคต่าง ๆ ที่ใช้ในการแตกตัวเป็นไอออนในแมสสเปกโตรมิเตอร์
4. ลักษณะและที่มาของ molecular ion, fragment ion, doubly-charged ion และ metastable ion และประโยชน์ของไอออนเหล่านี้ในการหาสูตรโครงสร้างของสาร
5. ลักษณะพิเศษของ molecular-ion cluster ของโมเลกุลซึ่งประกอบขึ้นด้วยซัลเฟอร์, กลอรีนหรือโบรมีนอะตอม
6. การหาสูตรโมเลกุลของสารอินทรีย์จากแมสสเปกตรัม
7. ลักษณะของไอออนชนิดอิเล็กตรอนคู่และไอออนชนิดอิเล็กตรอนคี่
8. ประเภทของกระบวนการแตกหักและกระบวนการแตกหักซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของสารอินทรีย์ประเภทต่าง ๆ
9. การแปลความหมายของแมสสเปกตรัม
10. ประโยชน์ของแมสสเปกโตรเมตรี

จุดประสงค์การเรียนรู้

- หลังจากศึกษาบทที่ 9 แล้วนักศึกษาควรสามารถ
1. อธิบายที่มาของแมสสเปกโตรเมตรีอย่างคร่าว ๆ

2. อธิบายการเกิด molecular ion, fragment ion, metastable ion และ doubly-charged ion
3. บอกความแตกต่างระหว่างแมสสเปกโตรมิเตอร์ประเภทที่มีกำลังการแยกต่ำกับแมสสเปกโตรมิเตอร์ประเภทที่มีกำลังการแยกสูง
4. บอกส่วนประกอบที่สำคัญของแมสสเปกโตรมิเตอร์และบอกการทำงานของเครื่องมือชนิดนี้อย่างคร่าว ๆ
5. บอกลักษณะของแมสสเปกตรัม, base peak, metastable peak และ isotope peak
6. บอกสาเหตุที่ทำให้การอ่านพีคของ molecular ion ในแมสสเปกตรัมผิดพลาด
7. บอกวิธีที่ใช้ทดสอบว่าพีคซึ่งปรากฏที่ค่า m/z สูงที่สุดในสเปกตรัมเป็นพีคของ molecular ion หรือไม่
8. อธิบายกฎไนโตรเจนและกฎเกี่ยวกับอิเล็กตรอนคู่
9. อธิบายการหาสูตรโมเลกุลของสารอินทรีย์จากแมสสเปกตรัม
10. กำหนดหาจำนวน D.B.E. จากสูตรโมเลกุล และบอกความสัมพันธ์ของค่า D.B.E. กับชนิดของไอออน (ได้แก่ไอออนชนิดอิเล็กตรอนคู่และไอออนชนิดอิเล็กตรอนคู่)
11. อธิบายความแตกต่างระหว่าง electron impact (EI) technique, chemical ionization (CI) technique, field ionization (FI) technique และ field desorption (FD) technique
12. บอกลักษณะพิเศษของ molecular-ion cluster ของโมเลกุลซึ่งประกอบขึ้นด้วยซัลเฟอร์, กลอรีน และ/หรือโบรมีนอะตอม
13. บอกความแตกต่างระหว่างไอออนชนิดอิเล็กตรอนคู่กับไอออนชนิดอิเล็กตรอนคู่
14. บอกรูปแบบการแตกหักซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของไฮโดรคาร์บอนชนิดอิ่มตัว, ไฮโดรคาร์บอนชนิดไม่อิ่มตัว, อัลดีไฮด์, คีโตน, กรดคาร์บอกซิลิก, เอสเทอร์, เอไมด์, แอลกอฮอล์, ไรออล, เอมีน, อีเทอร์, ซัลไฟด์, สารประกอบเฮไลด์, สารประกอบไนไตรล์, สารประกอบไนโตร, ฟีนอล, แลคโตนและสารประกอบไซคลิกบางชนิด
15. แปลความหมายของแมสสเปกตรัมของสารอินทรีย์ต่างๆ

ความนำ

เนื้อหาของบทนี้จะทำให้นักศึกษาเข้าใจที่มาของแมสสเปคตรัม การหาสูตรโมเลกุลของสารอินทรีย์จากแมสสเปคตรัม กระบวนการแตกหักซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของสารอินทรีย์ประเภทต่าง ๆ การแปลความหมายของแมสสเปคตรัมและประโยชน์ของแมสสเปคโตรเมตร

1. บทนำ

แมสสเปกโตรเมตรีหรือแมสสเปกโตรสโคปี (mass spectroscopy) เป็นการศึกษาไอออนที่เกิดขึ้นจากสารโดยเทคนิคพิเศษ ไอออนที่เกิดขึ้นเหล่านี้จะถูกแยกออกจากกันตามค่ามวลต่อประจุ (mass-to-charge ratio หรือ m/z) ที่แตกต่างกัน หลักการของแมสสเปกโตรเมตรีจะแตกต่างจาก UV, IR และ NMR สเปกโตรสโคปีที่ได้กล่าวมาแล้ว กล่าวคือสเปกโตรสโคปี 3 ประเภทหลังจะเกี่ยวข้องกับการที่สารดูดกลืน (หรือคาย) รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วงความยาวคลื่นต่าง ๆ ส่วนแมสสเปกโตรเมตรีไม่เกี่ยวข้องกับรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าเลย ข้อมูลสำคัญที่ได้จากแมสสเปกโตรเมตรีคือ น้ำหนักโมเลกุลของสารซึ่งจะทำให้ทราบถึงสูตรโมเลกุลของสารได้และโครงสร้างของสารซึ่งวิเคราะห์ได้จากไอออนที่เกิดขึ้นจากกระบวนการแตกหัก (fragmentation) ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะสำหรับสารแต่ละชนิด เป็นที่ทราบกันว่าข้อดีของการใช้แมสสเปกโตรเมตรีคือจะใช้สารในปริมาณน้อยมาก ๆ ส่วนข้อเสียคือสารที่ใช้จะไม่สามารถนำกลับคืนมาในรูปเดิมเพราะสารจะถูกทำให้สลายตัว

ประวัติความเป็นมาของแมสสเปกโตรเมตรีเริ่มขึ้นในปี ค.ศ. 1898 Wien ได้แสดงให้เห็นว่าไอออนที่มีประจุบวกสามารถเบี่ยงเบนในสนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็ก ใน ค.ศ. 1912 Thomson ได้แสดงให้เห็นว่าอิเล็กตรอนมี 2 ไอโซโทปโดยใช้เครื่องมือง่าย ๆ ที่ใช้หลักการเบี่ยงเบนของไอออนในสนามแม่เหล็ก ใน ค.ศ. 1918 Dempster และใน ค.ศ. 1919 Aston ได้สร้างเครื่องมือขึ้นเพื่อวัดความอุดมสัมพัทธ์ (relative abundance) ของไอโซโทป อย่างไรก็ตามจนกระทั่งต้นทศวรรษ 1940 จึงได้มีแมสสเปกโตรมิเตอร์ที่เชื่อถือได้ขึ้นใช้ในอุตสาหกรรมปิโตรเลียม เทคนิคของแมสสเปกโตรเมตรีได้มีการพัฒนาเรื่อยมาจนในปัจจุบันนี้แมสสเปกโตรมิเตอร์ที่สร้างขึ้นมีประสิทธิภาพสูงมากจึงทำให้มีราคาแพงมากด้วย

กิจกรรมการเรียนรู้ที่ 1

1. จงอธิบายความหมายของแมสสเปกโตรเมตรีเพียงสั้น ๆ

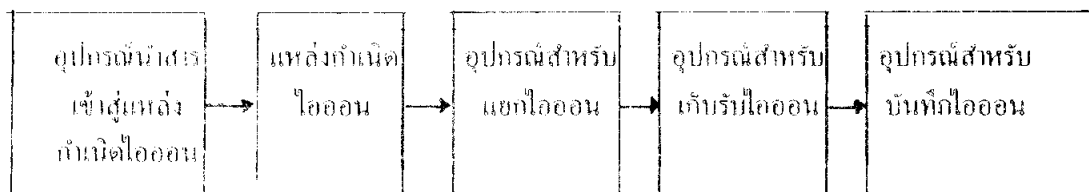
2. แมสสเปกโตรมิเตอร์ (mass spectrometer)

แมสสเปกโตรมิเตอร์ที่ใช้กันอยู่ในปัจจุบันมี 2 ประเภทคือ

1. แมสสเปกโตรมิเตอร์ประเภทที่มีกำลังการแยกต่ำ (low resolution mass spectrometer) คือแมสสเปกโตรมิเตอร์ซึ่งสามารถแยกเฉพาะไอออนที่มีค่ามวลต่อประจุต่างกันเป็นเลขจำนวนเต็ม กล่าวคือค่ามวลต่อประจุจะต้องต่างกันอย่างน้อย 1 หน่วยมวล แมสสเปกโตรมิเตอร์ประเภทนี้จะนิยมใช้กันมากเพราะมีราคาถูกกว่าประเภทที่ 2

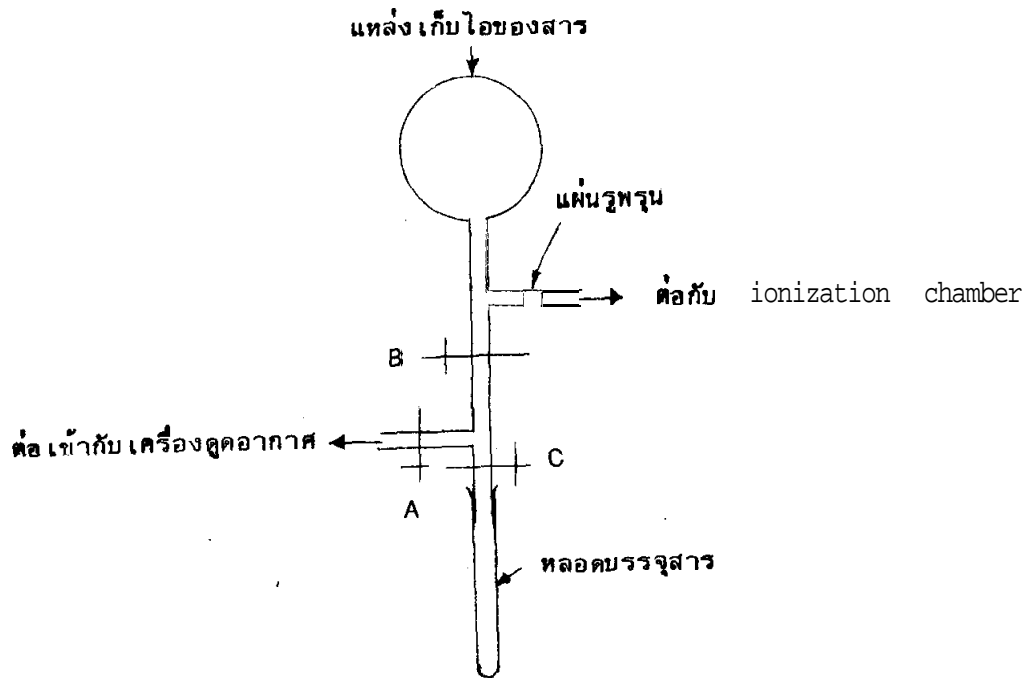
2. แมสสเปกโตรมิเตอร์ประเภทที่มีกำลังการแยกสูง (high resolution mass spectrometer) คือแมสสเปกโตรมิเตอร์ซึ่งสามารถแยกไอออนที่มีค่ามวลต่อประจุต่างกันตรงจุดศูนนิยมลงไปถึงตำแหน่งที่ 3 หลังจุดทศนิยมเช่นไอออน C_2HO^+ , $C_2H_3N^+$ และ $C_3H_5^+$ ซึ่งมีมวล 41.0027, 41.0266 และ 41.0391 ตามลำดับ (เมื่อกำหนดให้ $^{12}C = 12.0000$)

แมสสเปกโตรมิเตอร์ที่ ๆ ไปจะมีส่วนประกอบสำคัญดังนี้



2.1 อุปกรณ์นำสารเข้าสู่แหล่งกำเนิดไอออน (inlet system)

ถ้าสารที่ต้องการศึกษาเป็นแก๊สหรือของเหลวที่ระเหยง่าย การนำสารเหล่านี้เข้าสู่แหล่งกำเนิดไอออนในสภาวะที่เป็นไอจะต้องใช้อุปกรณ์นำสารดังแสดงในรูปที่ 9.1



รูปที่ 9.1 อุปกรณ์นำสารเข้าสู่แหล่งกำเนิดไอออน

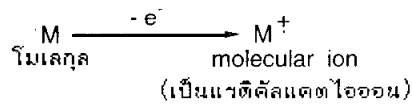
เมื่อไม่ใช้แมสสเปกโตรมิเตอร์ให้เปิดลิ้น C ในขณะที่เปิดลิ้น A และ B เพื่อทำให้บริเวณทั้งหมดเหนือลิ้น C ของอุปกรณ์นำสารเป็นสุญญากาศ ถ้าสารที่ต้องการศึกษาเป็นของเหลวที่ระเหยง่ายให้แช่หลอดบรรจุสารในไนโตรเจนเหลวในขณะที่ดูดอากาศออกจากหลอดบรรจุสารเพื่อทำให้เป็นสุญญากาศ ซึ่งทำได้โดยการเปิดลิ้น A และ C ในขณะที่เปิดลิ้น B เมื่อทั้งระบบเป็นสุญญากาศแล้วให้ปิดลิ้น A และเปิดลิ้น B และให้นำไนโตรเจนเหลวที่ใช้ทำให้หลอดบรรจุสารเย็นออก สารจะระเหยเข้าไปในแหล่งเก็บไอของสาร (reservoir) จากนั้นไอของสารจะแพร่ผ่านรูพรุน (sinter) เข้าสู่แหล่งกำเนิดไอออนด้วยอัตราเร็วพอสมควร

สารอินทรีย์ที่เป็นของแข็งจำนวนมากสามารถระเหยได้ค่อนข้างง่ายและเสถียรต่อความร้อน สารเหล่านี้มักมีน้ำหนักโมเลกุลในช่วง 100-300 สารประเภทนี้สามารถนำเข้าสู่แหล่งกำเนิดไอออนโดยใช้อุปกรณ์นำสารดังแสดงในรูปที่ 9.1 โดยที่ทุกส่วนของอุปกรณ์นำสารยกเว้นหลอดบรรจุสารจะถูกวางในเตาอบซึ่งสามารถปรับอุณหภูมิได้ตั้งแต่อุณหภูมิห้องจนถึง 300° ซ. ส่วนหลอดบรรจุสารสามารถทำให้ร้อนโดยใช้อุปกรณ์ให้ความร้อนที่แยกจากเตาอบ โดยวิธีนี้จะทำให้ได้ไอของสารที่มีความดันพอเหมาะ สำหรับปริมาณของสารที่ใช้จะประมาณ 1 มิลลิกรัม

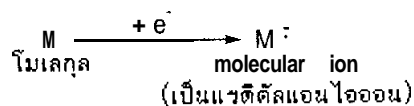
สำหรับสารอินทรีย์ซึ่งไม่เสถียรต่อความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 200–300° ซ หรือสารอินทรีย์ที่มีความดันไอต่ำซึ่งมักจะได้แก่สารที่มีน้ำหนักโมเลกุลในช่วง 300–1200 การนำสารเหล่านี้เข้าสู่แหล่งกำเนิดไอออนจะต้องทำโดยตรง เรียกเทคนิคนี้ว่า direct insertion เทคนิคนี้จะใช้ปริมาณของสารเพียง 2–3 ไมโครกรัมหรือในบางกรณีจะใช้สารเพียง 10⁻⁹–10⁻¹⁰ กรัมเท่านั้น

2.2 แหล่งกำเนิดไอออน (ion chamber)

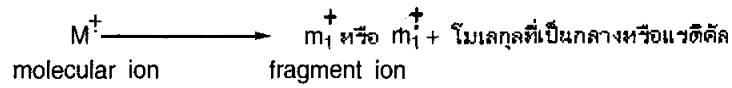
ไอของสารที่ผ่านแผ่นรูพรุนเข้าสู่แหล่งกำเนิดไอออนจะถูกยิงด้วยลำอิเล็กตรอน (electron beam) โดยทั่วไปพลังงานของลำอิเล็กตรอนที่นิยมใช้กันจะมีค่าเท่ากับ 70 eV สารอินทรีย์ส่วนใหญ่มี ionization potential ในช่วง 10–15 eV ดังนั้นการยิงไอของสารด้วยลำอิเล็กตรอนจะทำให้เกิดกระบวนการแตกตัวเป็นไอออน (ionization) ของโมเลกุลของสาร กล่าวคือจะทำให้เกิดการหลุดของอิเล็กตรอน 1 ตัวออกจากโมเลกุล ทำให้เกิดไอออนที่มีประจุบวกเรียกว่า molecular ion เนื่องจากโมเลกุลของสารอินทรีย์เกือบทั้งหมดมีจำนวนอิเล็กตรอนเป็นเลขคู่ ดังนั้นเมื่ออิเล็กตรอนหลุดออกไป 1 ตัวจึงทำให้เกิดเรดิคัลแคตไอออน (radical cation) ซึ่งมีอิเล็กตรอนที่ไม่เป็นคู่ (unpaired electron) อยู่ 1 ตัวดังนี้



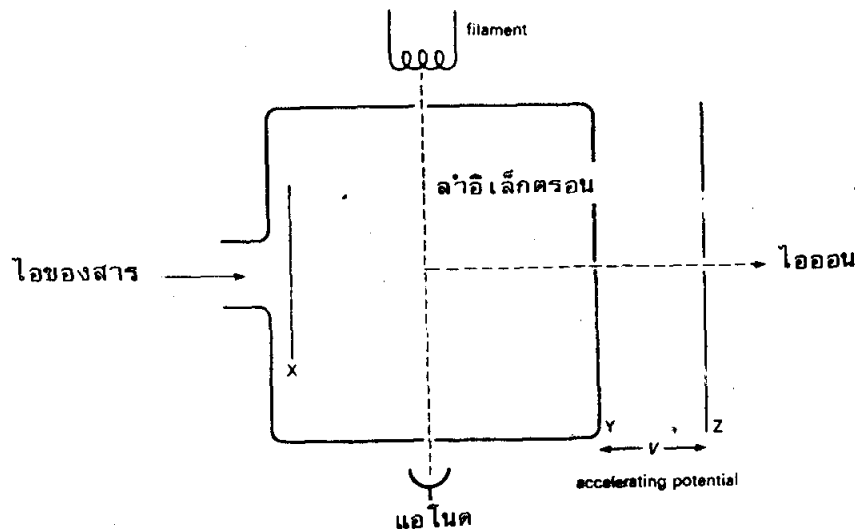
นอกจากนี้การยิงไอของสารด้วยลำอิเล็กตรอนอาจทำให้โมเลกุลของสารรับอิเล็กตรอน 1 ตัวจากลำอิเล็กตรอนทำให้เกิดเรดิคัลแอนไอออน (radical anion) ดังแสดงข้างล่างนี้ แต่โอกาสที่จะเกิดเรดิคัลแอนไอออนมีน้อยกว่าการเกิดเรดิคัลแคตไอออน ในบั้นนี้จะขอกล่าวเฉพาะแมสสเปกโตรเมตรีของไอออนที่มีประจุบวกเท่านั้น



ดังที่ได้กล่าวข้างต้นว่าพลังงานของลำอิเล็กตรอนที่ทำให้ไออิเล็กตรอน 1 ตัวหลุดออกจากโมเลกุลของสารอินทรีย์มีค่าประมาณ 10–15 eV เท่านั้น เมื่อใช้พลังงานของลำอิเล็กตรอนที่มีค่าสูงถึง 70 eV มายังไอของสาร จะสังเกตเห็นว่านอกจากจะทำให้เกิด molecular ion ขึ้นพลังงานจำนวนนี้ยังมีค่ามากพอที่จะทำให้เกิดการแตกหักของพันธะใน molecular ion ต่อไป ด้วยเหตุนี้จึงเกิด fragment ion ขึ้นด้วยดังนี้



ไอออนที่มีประจุบวกซึ่งเกิดขึ้นจากการยิงด้วยลำอิเล็กตรอนจะถูกเร่งด้วยความต่างศักย์ระหว่าง x กับ y (ดูรูปที่ 9.2) ให้เคลื่อนออกจากแหล่งกำเนิดไอออนผ่านทางช่อง (slit) ที่อยู่บน y จากนั้นไอออนที่มีประจุบวกจะเคลื่อนเข้าสู่สนามไฟฟ้าสถิตย์ (electrostatic field) ที่มีค่าความต่างศักย์ v, สูงซึ่งอยู่ระหว่าง y และ z ไอออนในบริเวณนี้จะเคลื่อนที่ด้วยความเร็วสูงขึ้นและเคลื่อนผ่านช่องที่อยู่บน z เข้าสู่หน่วยวิเคราะห์ (analyser unit) เพื่อแยกไอออนที่มีค่า m/z ต่างกันต่อไป



รูปที่ 9.2 แหล่งกำเนิดไอออน

2.3 อุปกรณ์สำหรับแยกไอออนและอุปกรณ์สำหรับเก็บรับไอออน

ถ้าต้องการแยกไอออนที่มีมวลต่างกันอย่างน้อยที่สุด 1 หน่วยมวลออกจากกัน เช่น แยกไอออนที่มีค่า m/z 110 จากไอออนที่มีค่า m/z 111 สามารถทำได้โดยผ่านไอออนซึ่งออกจากแหล่งกำเนิดไอออนเข้าสู่สนามแม่เหล็กที่มีความเข้มสูง ไอออนที่มีค่า m/z มากจะถูกเบี่ยงเบนน้อยกว่าไอออนที่มีค่า m/z น้อยซึ่งเป็นไปตามสมการข้างล่างนี้

การเร่งไอออนซึ่งมีประจุ ze ให้ผ่านเข้าสู่สนามไฟฟ้าสถิตย์ที่มีค่าความต่างศักย์ v จะทำให้ไอออนมีพลังงานจลน์เป็น $\frac{1}{2}mv^2$ เมื่อ m และ v คือมวลและความเร็วของไอออนตาม

ลำดับ แต่ไอออนเหล่านี้มีพลังงานศักย์เป็น zeV ก่อนที่จะถูกเร่ง ซึ่งพลังงานศักย์นี้จะเท่ากับพลังงานจลน์ เมื่อ e คือประจุของอิเล็กตรอนและ z คือจำนวนของประจุดังกล่าว

$$\text{ด้วยเหตุนี้ } zeV = \frac{1}{2}mv^2 \quad (9.1)$$

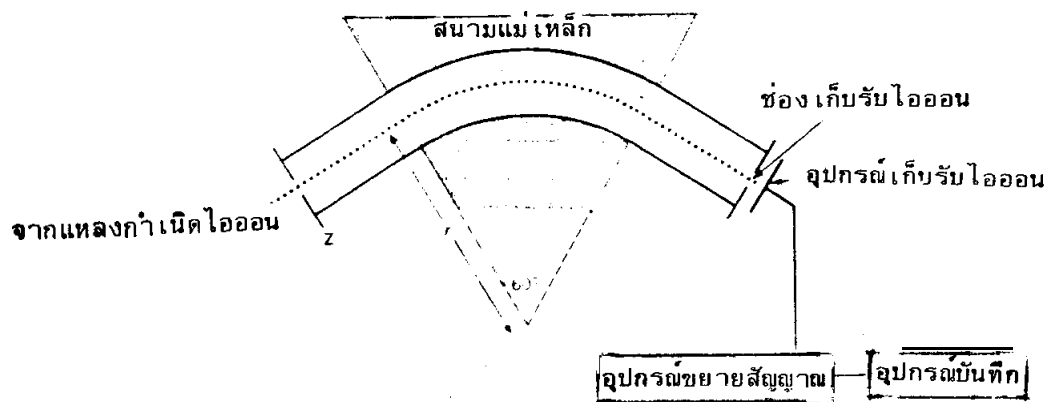
เมื่อไอออนเข้าสู่สนามแม่เหล็กที่มีความเข้ม H ไอออนจะถูกกระทำด้วยแรงดึงสู่ศูนย์กลาง (centripetal force) $Hzev$ ซึ่งแรงนี้จะเท่ากับแรงหนีศูนย์กลาง (centrifugal force) $\frac{mv^2}{r}$ เมื่อ r คือรัศมีการเคลื่อนที่ของไอออน (ดูรูปที่ 9.3)

$$\text{ด้วยเหตุนี้ } Hzev = \frac{mv^2}{r} \quad (9.2)$$

จากสมการ (9.1) และ (9.2) จะได้ว่า

$$m/z = \frac{H^2 r^2 e}{2V} \quad (9.3)$$

จากสมการที่ (9.3) จะเห็นได้ว่ารัศมีการเคลื่อนที่ของไอออน (r) จะเปลี่ยนแปลงเมื่อเปลี่ยนความเข้มของสนามแม่เหล็ก (H) หรือความต่างศักย์ (V) ไม่ว่าจะใช้วิธีการเปลี่ยนค่า H หรือ V ก็ตาม ไอออนที่มีค่า m/z ต่างกันจะสามารถเคลื่อนผ่านไปจนถึงช่องเก็บรับไอออนของอุปกรณ์สำหรับเก็บรับไอออน (collector) ได้ (ดูรูปที่ 9.3)



รูปที่ 9.3 magnetic analyser

อุปกรณ์สำหรับแยกไอออนโดยใช้สนามแม่เหล็กเพียงอย่างเดียวดังที่ได้กล่าวข้างต้นนี้ถูกเรียกว่า magnetic analyser

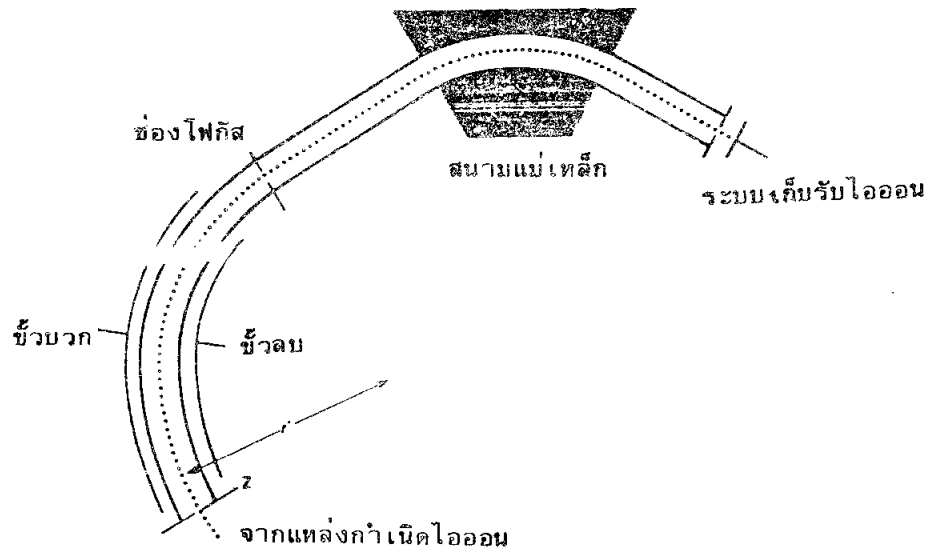
บ่อยครั้งที่เราต้องการแยกไอออนที่มีค่ามวลเป็นเลขจำนวนเต็มเท่ากัน แต่มีค่ามวลละเอียด (exact mass) ต่างกัน ซึ่งควรจะได้เพราะโดยทั่วไปไอโซโทปของธาตุจะมี

มวลไม่เป็นเลขจำนวนเต็ม ถ้ากำหนดให้น้ำหนักอะตอมของ $^{12}\text{C} = 12.0000$ เป็นหลัก มวลของไอโซโทปที่อุดมที่สุดของ H, N และ O จะมีค่าดังนี้

	^1H	^{16}O	^{14}N	CO	H_2CN	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	N_2
มวลละเอียด	1.00782	15.9949	14.0031	27.9949	28.0187	28.0313	28.0061

จากตารางข้างบนนี้จะเห็นได้ว่า CO, H_2CN , $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ และ N_2 มีมวลเป็นเลขจำนวนเต็มเท่ากัน แต่มีมวลละเอียดแตกต่างกัน ถ้าใช้แมสสเปกโตรมิเตอร์ประเภทที่มีกำลังการแยกสูงจะสามารถแยกไอออนที่มีประจุบวกของ CO, H_2CN , $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ และ N_2 ได้หลักการของแมสสเปกโตรมิเตอร์ประเภทนี้มีดังนี้

โดยปกติไอออนที่ออกจากแหล่งกำเนิดไอออนจะมีพลังงานแตกต่างกัน เพราะไอออนเหล่านี้จะมีพลังงานความร้อนแตกต่างกันก่อนที่จะถูกเร่งให้เคลื่อนที่เร็วขึ้นและในแหล่งกำเนิดไอออนยังมีสนามไฟฟ้าสถิตย์ซึ่งช่วยเร่งไอออนอยู่ด้วย ถ้าไอออนที่มีพลังงานค่าเดียว (mono-energetic ion) ถูกเลือกให้เคลื่อนเข้าสู่ magnetic analyser ในกรณีเช่นนี้เราจะสามารถโฟกัสไอออนบนแผ่นเก็บรับไอออนได้แม่นยำขึ้น ในทางปฏิบัติเราจะใช้ electrostatic analyser ทำการเลือกไอออนที่มีพลังงานค่าเดียวให้เคลื่อนผ่านช่อง A เข้าสู่ magnetic analyser เพื่อทำการแยกต่อไป (ดูรูปที่ 9.4) ใน electrostatic analyser จะใช้สนามไฟฟ้าสถิตย์ในการเลือกไอออนที่มีพลังงานค่าเดียว วิธีนี้จะสามารถแยกไอออนที่มีค่ามวลต่างกันเพียง 2-3 ส่วนในล้านส่วนได้ จะเห็นได้ว่าแมสสเปกโตรมิเตอร์ประเภทที่มีกำลังการแยกสูงจะต่างกับประเภทที่มีกำลังการแยกต่ำตรงที่มี electrostatic analyser เพิ่มเข้าไประหว่างแหล่งกำเนิดไอออนกับ magnetic analyser เท่านั้น



รูปที่ 9.4 Double-focusing spectrometer

2.4 อุปกรณ์สำหรับบันทึก

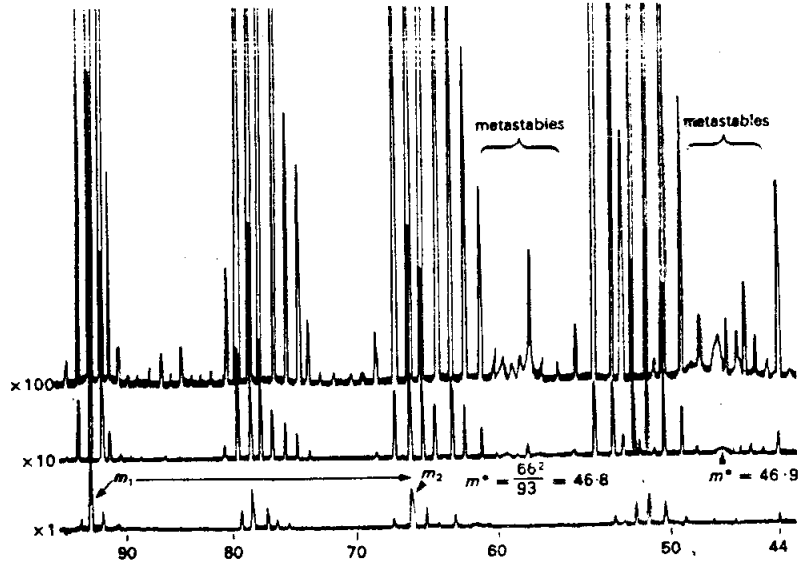
การบันทึกแมสสเปกตรัมอาจทำได้โดยการ scan จากมวลต่ำไปหามวลสูงหรือจากมวลสูงไปหามวลต่ำก็ได้ อุปกรณ์สำหรับบันทึกที่นิยมใช้กันคือแกลแวนอมมิเตอร์ชนิดกระจก (mirror galvanometer) โดยจะใช้แกลแวนอมมิเตอร์ชนิดนี้หลายเครื่องประกอบกันขึ้นเป็นชุด แกลแวนอมมิเตอร์ใน 1 ชุดจะมีสภาพไว (sensitivity) แตกต่างกันไป ตัวอย่างเช่นอาจใช้แกลแวนอมมิเตอร์ 6 เครื่องที่มีอัตราส่วนของสภาพไวเป็น 1:3:10:30:100:300 ประกอบกันขึ้นเป็น 1 ชุดในการบันทึกสเปกตรัมก็ได้ เมื่อไอออนตกกระทบบนแผ่นเก็บรับไอออนเข็มของแกลแวนอมมิเตอร์จะกระดิกทันที ในการบันทึกสเปกตรัมจะใช้รังสีอัลตราไวโอเล็ตเพื่อทำให้เกิดเป็นฟลึคบนกระดาษที่ไวต่อรังสีซึ่งมีการเคลื่อนที่ตลอดเวลาที่บันทึก

กิจกรรมการเรียนรู้ที่ 2

1. จงบอกความแตกต่างระหว่างแมสสเปกโตรมิเตอร์ประเภทที่มีกำลังการแยกต่ำกับแมสสเปกโตรมิเตอร์ประเภทที่มีกำลังการแยกสูง
2. จงบอกส่วนประกอบที่สำคัญของแมสสเปกโตรมิเตอร์ พร้อมบอกหน้าที่ของส่วนประกอบเหล่านั้นเพียงสังเขป

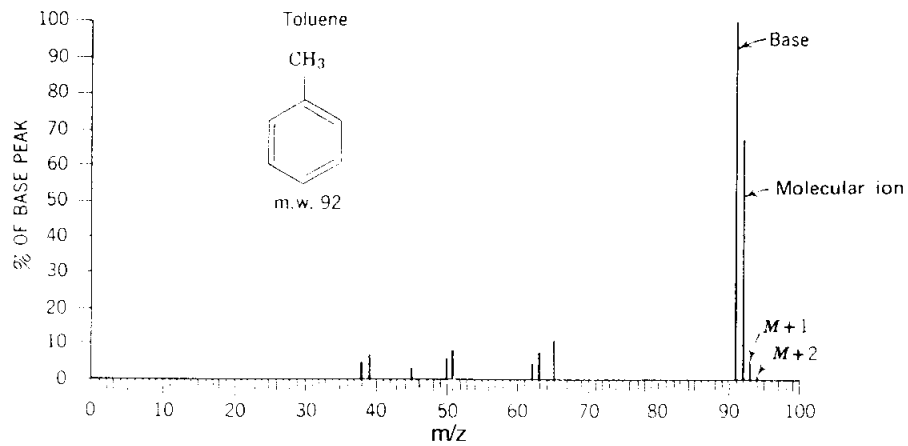
3. การนำเสนอแมสสเปกตรัม

แมสสเปกตรัมซึ่งบันทึกโดยใช้แกลวานอมิเตอร์เป็นอุปกรณ์สำหรับบันทึกจะมีลักษณะดังนี้



รูปที่ 9.5 แมสสเปกตรัมซึ่งถูกบันทึกโดยใช้แกลวานอมิเตอร์ 3 เครื่องที่มีอัตราส่วนของสภาพไวเป็น 1:10:100

สเปกตรัมในรูปที่ 9.5 ได้จากการบันทึกโดยใช้แกลวานอมิเตอร์ 3 เครื่องซึ่งมีอัตราส่วนของสภาพไวเป็น 1:10:100 สเปกตรัมชนิดนี้ไม่สะดวกที่จะนำไปใช้หาสูตรโครงสร้างของสาร สำหรับลักษณะของแมสสเปกตรัมที่มีประโยชน์มากกว่าจะอยู่ในรูป bar graph ซึ่งได้จากการพลอตค่า m/z ของ fragment ion ที่มีประจุบวก (ซึ่งรวมถึง molecular ion ด้วย) กับความอุดมสัมพัทธ์ของไอออนเหล่านี้ดังแสดงในรูปที่ 9.6 ในสเปกตรัมรูป bar graph พีกของไอออนที่อุดมที่สุด (หรือมีความเข้มมากที่สุด) ถูกเรียกว่า base peak และมักกำหนดให้ base peak มีความอุดมสัมพัทธ์เป็น 100% ส่วนความอุดมสัมพัทธ์ของพีกอื่น ๆ รวมทั้งพีกของ molecular ion จะถูกบันทึกในรูปเปอร์เซ็นต์เทียบกับ base peak ข้อดีของสเปกตรัมในรูป bar graph คือช่วยประหยัดเนื้อที่และทำให้สามารถสังเกตลักษณะเด่นของรูปแบบการแตกหัก (fragmentation pattern) ได้โดยตรง



รูปที่ 9.6 แมสสเปกตรัมในรูปแบบ bar graph

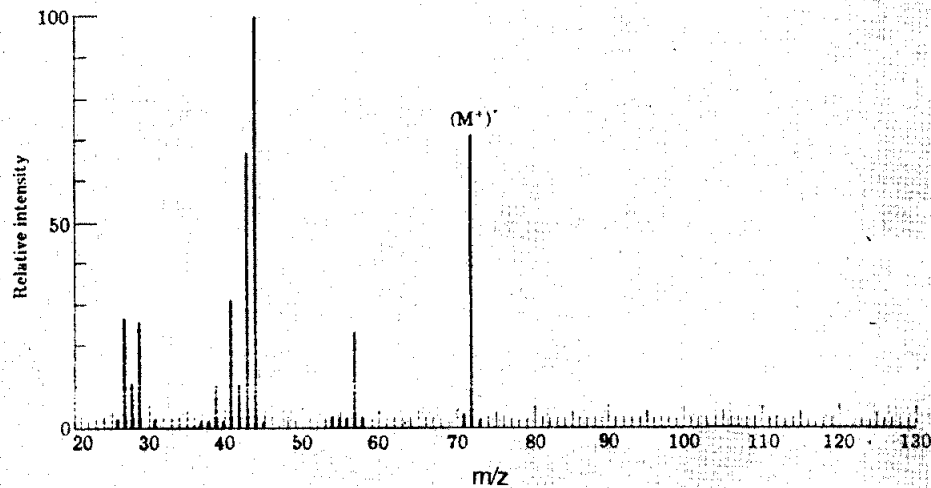
นอกจากนี้ยังมีการนำเสนอแมสสเปกตรัมในรูปแบบตารางดังแสดงในรูปที่ 9.7 ซึ่งความเข้มของไอออนจะอยู่ในรูป % ความอุดมสัมพันธ์ ข้อดีของการนำเสนอสเปกตรัมในรูปแบบตารางคือทำให้ทราบค่าความอุดมสัมพันธ์ของไอออนอย่างถูกต้อง ส่วนข้อเสียคือไม่สามารถสังเกตลักษณะเด่นของรูปแบบการแตกหักได้โดยตรงและการนำเสนอในลักษณะตารางจะใช้เนื้อที่มาก

		ความอุดมของไอโซโทป	
m/z	% of Base Peak	m/z	% of M
38	4.4	92 (M)	100
39	5.3	93 (M+1)	7.23
45	3.9	94 (M+2)	0.29
50	6.3		
51	9.1		
62	4.1		
63	8.6		
65	11		
91	100 (base)		
92	68 (molecular ion peak)		
93	4.9 (M+1)		
94	0.21 (M+2)		

รูปที่ 9.7 แมสสเปกตรัมในรูปแบบตาราง

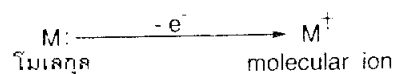
กิจกรรมการเรียนรู้ที่ 3

1. จงบอกข้อดีและข้อเสียของการนำเสนอแมสสเปกตรัมในรูปแบบ bar graph เปรียบเทียบกับการนำเสนอแมสสเปกตรัมในรูปแบบตาราง
2. จงบอกว่ามีพีคใดเป็น base peak ในแมสสเปกตรัมของ butanal



4. Molecular ion

molecular ion, M^+ , หรือบางครั้งเรียกว่า parent ion คือไอออนซึ่งเกิดขึ้นจากการที่โมเลกุลสูญเสียอิเล็กตรอนไป 1 ตัว molecular ion จึงจัดเป็น singly charged ion



ในแมสสเปกตรัมของสารประกอบบริสุทธิ์ molecular ion มักปรากฏเป็นพีคที่ m/z สูงที่สุดยกเว้น isotope peak ของมัน ค่า m/z ของพีคของ molecular ion จะบอกให้ทราบถึงน้ำหนักโมเลกุลของสารประกอบ อย่างไรก็ตามสารประกอบบางชนิดจะมีความเข้มของพีคของ molecular ion ต่ำมากหรือไม่ปรากฏให้เห็นเลยในสเปกตรัม

โดยทั่วไปความเข้มของพีคของ molecular ion จะขึ้นอยู่กับความเสถียรของไอออนชนิดนี้ พบว่า molecular ion ที่มีระบบพายอิเล็กตรอนอยู่ในลักษณะคอนจูเกตจะมีความเสถียรมาก เช่น molecular ion ของสารประกอบอะโรมาติก สำหรับสารประกอบไซคลิกโดยปกติมัก

แสดงพีคของ molecular ion ที่มีความเข้มสูงเช่นกัน เพราะกระบวนการแตกหักเพื่อให้เกิด fragment ion มักเกี่ยวข้องกับ การแตกหักของ 2 พันธะภายในโมเลกุลซึ่งเกิดขึ้นได้ยาก ในทางตรงกันข้ามกระบวนการแตกหักที่ทำให้เกิด fragment ion ที่มีความเสถียรสูงหรือเป็นกระบวนการกำจัดโมเลกุลที่เป็นกลางซึ่งเสถียร จะมีผลทำให้ความอุดมของ molecular ion ลดลง ลำดับความอุดมของ molecular ion จะลดลงตามชนิดของสารประกอบดังนี้

สารประกอบอะโรเมติก, สารประกอบเฮเทอโรอะโรเมติก > ไฮโคอัลเคน, ซัลไฟด์, เมอร์แคปแทน (mercaptans), อัลคีนชนิดคอนจูเกต > อัลดีไฮด์, คีโตน, อัลคีน, กรดคาร์บอกซิลิก, เอไมด์, อีเทอร์, เอมีน, อัลเคนโซ่ตรง > อัลเคนโซ่แขนง, เฮไลด์, ไนไตรล์, แอลกอฮอล์, อะเซทาล (acetal)

จากลำดับความอุดมของ molecular ion ดังแสดงข้างบนนี้ ถ้าพบพีคที่ค่า m/z สูงที่สุดมีความเข้มต่ำในสเปกตรัมของสารประกอบอะโรเมติก แสดงว่าไม่ใช่พีคของ molecular ion แต่ น่าจะเป็นพีคของสารเจือปนมากกว่า ส่วนในกรณีของแอลกอฮอล์ถ้าพบพีคที่ค่า m/z สูงที่สุดมีความเข้มสูงแสดงว่าเป็นพีคของ fragment ion อย่างแน่นอน ซึ่งไอออนนี้น่าจะเกิดจากการสูญเสียจาก molecular ion ($M-18$) เพราะเป็นที่ทราบกันดีว่าแอลกอฮอล์จะเกิดการกำจัดน้ำออกจากโมเลกุลได้ง่ายมาก

การอ่านพีคของ molecular ion จากพีคที่มีค่า m/z สูงที่สุดในสเปกตรัมอาจเกิดความผิดพลาดได้เนื่องมาจากสาเหตุดังต่อไปนี้

1. สารประกอบบางชนิดแสดงพีคของ molecular ion ที่มีความเข้มต่ำมาก ๆ หรือไม่ปรากฏให้เห็นในสเปกตรัม ดังนั้นพีคที่ปรากฏที่ m/z สูงที่สุดในกรณีนี้จะไม่ใช่พีคของ molecular ion อย่างไรก็ตามอาจแก้ไขได้โดยทำการบันทึกสเปกตรัมโดยมีสภาพไวมามากขึ้นและใช้สารตัวอย่างในปริมาณมากขึ้น ถ้ายังไม่เห็น molecular ion ข้อมูลจากแหล่งอื่นอาจจะมีประโยชน์เช่น ชนิดและมวลของสารประกอบอาจพิจารณาได้จากรูปแบบการแตกหัก นอกจากนี้การเปลี่ยนสารประกอบไปอยู่ในรูปสารอนุพันธ์ที่เหมาะสมก็เป็นอีกวิธีหนึ่งที่จะช่วยแก้ปัญหาสำหรับสารประกอบที่ไม่แสดงพีคของ molecular ion

2. พีคซึ่งปรากฏที่ค่า m/z สูงที่สุดเป็นพีคที่เกิดจาก background signal ของเครื่อง ซึ่งสัญญาณชนิดนี้ในบางครั้งจะมีความเข้มมากพอจนทำให้มีลักษณะคล้ายพีคจริง ๆ

3. พีคซึ่งปรากฏที่ค่า m/z สูงที่สุดเป็นพีคของสารเจือปน

4. ถ้าไฮโดรเจนแรดิคัลสามารถหลุดออกจาก molecular ion ได้ง่ายให้พีค $M-1$ (หรือ $M-H$) ซึ่งมีความเข้มสูง ในกรณีนี้อาจทำให้เกิดความสับสนว่าพีค $M-1$ คือพีคของ molecular ion ส่วนพีคของ molecular ion, M^+ , คือ isotope peak ของพีค $M-1$ อย่างไรก็ตามการบอกความแตกต่างระหว่างพีคของ molecular ion และพีค $M-1$ สามารถทำได้โดยการลดพลังงานของลำอิเล็ก-

ตรอนที่ใช้ในการยิงโมเลกุลของสารลง วิธีนี้จะลดความเข้มของพีคทั้งหมด แต่จะเพิ่มความเข้มของพีคของ molecular ion เมื่อเทียบกับพีคอื่น ๆ ซึ่งจะรวมถึงพีคของ fragment ion (แต่ไม่รวมพีคของ molecular ion) ของสารเจือปน

5. สารประกอบซึ่งประกอบขึ้นด้วยเฮทเทอโรอะตอม (O, N หรือ S) เช่น สารประกอบคาร์บอนิล, อีเทอร์และเอมีนอาจเกิดปฏิกิริยาระหว่างไอออนกับโมเลกุลในแหล่งกำเนิดไอออน โดย molecular ion จะดึงไฮโดรเจน 1 อะตอมเข้าหาตัวทำให้เกิดพีคที่ $m/z M+1$ ดังนี้



ตำแหน่งของพีค $M+1$ อาจทำให้เข้าใจผิดว่าเป็นพีคของ molecular ion ได้ ดังนั้นถ้าสงสัยว่ามีกระบวนการดังกล่าวข้างต้นนี้เกิดขึ้น ให้ตรวจสอบโดยเปลี่ยนความดันของแหล่งกำเนิดไอออน เพราะถ้าความดันเพิ่มมากขึ้นการชนกันระหว่างไอออนกับโมเลกุลจะมีมากขึ้น ดังนั้นความเข้มของพีค $M+1$ จะเพิ่มขึ้น นอกจากนี้อาจตรวจสอบโดยการลดความต่างศักย์ที่ใช้เพื่อดันไอออนออกจากแหล่งกำเนิดไอออน ซึ่งก็มีผลทำให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างไอออนกับโมเลกุลมากขึ้น ในทำนองเดียวกันความเข้มของพีค $M+1$ จะเพิ่มขึ้นด้วย

การทดสอบว่าพีคซึ่งปรากฏที่ค่า m/z สูงที่สุดเป็นพีคของ molecular ion หรือไม่ มีหลายวิธีดังนี้

1. พีคของ molecular ion จะต้องเป็นพีคของไอออนเพียงตัวเดียว ถ้าใช้แมสสเปกโตรมิเตอร์ประเภทที่มีกำลังการแยกสูงมาตรวจพบว่าพีคดังกล่าวจริง ๆ แล้วเป็นของไอออน 2 หรือมากกว่า 2 ตัว แสดงว่าพีคนี้ไม่ใช่พีคของ molecular ion อย่างแน่นอนและพีคของ molecular ion จะต้องปรากฏที่ค่า m/z สูงกว่านี้ ตัวอย่างเช่นในสเปกตรัมของ N-acetylleucine ethyl ester (น้ำหนักโมเลกุล 201) ซึ่งถูกบันทึกในสภาพที่เป็น unknown พีคที่อยู่เหนือพีคที่ m/z 158 เป็นพีคที่มีความเข้มต่ำมาก ๆ จนอาจมองข้ามไปได้ จากการวัดค่ามวลอย่างละเอียดของพีคที่ m/z 158 พบว่าประกอบขึ้นด้วยไอออน 2 ตัวซึ่งต่างกัน 0.037 หน่วยมวล ไอออนทั้งสองนี้คือ $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NO}_2^+$ และ $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{NO}_3^+$ ซึ่งเกิดจากการสูญเสีย CH_3CO^+ และ $(\text{CH}_2)_2\text{CH}^+$ ออกจาก molecular ion ตามลำดับ ดังนั้นน้ำหนักโมเลกุลจะไม่ใช่ 158

2. โดยปกติกระบวนการแตกหักมักจะดำเนินไปโดยมีการหลุดออกของ fragment ที่เหมาะสม กล่าวคือถ้าพีคแรกที่มี m/z ต่ำกว่าพีคที่สงสัยว่าเป็น molecular ion เกิดจากการหลุดของ fragment ที่มีมวลอยู่ในช่วง 3-14 และ 21-25 แสดงว่าพีคที่สงสัยนั้นไม่ใช่พีคของ molecular ion อย่างแน่นอน เพราะการหลุดของ fragment ที่มีค่ามวลในช่วงดังกล่าวนี้มีความเป็นไปได้้น้อยมาก ส่วนการปรากฏของพีค $M-15$ (ซึ่งเกิดจากการหลุดของหมู่เมทิล) หรือพีค $M-18$

(ซึ่งเกิดจากการหลุดของ H_2O) หรือพีค M-31 (ซึ่งเกิดจากการหลุดของหมู่ $-OCH_3$ จากเมทิล เอสเทอร์) และพีคอื่น ๆ สามารถใช้ยืนยันพีคของ molecular ion นอกจากนี้การปรากฏของพีค M-1 ซึ่งพบบ่อยมาก และพีค M-2 ซึ่งพบในบางครั้งเกิดขึ้นจากการหลุดของ H_2 หรือพีค M-3 ซึ่งพบน้อยครั้งมากในกรณีแอลกอฮอล์ การปรากฏของพีคเหล่านี้ล้วนเป็นไปได้

3. metastable peak ซึ่งปรากฏที่ค่า m/z สูง ๆ อาจช่วยในการทดสอบพีคของ molecular ion ได้ ตัวอย่างเช่นสเปกตรัมซึ่งมีพีคที่ค่า m/z สูงปรากฏที่ 172 และ 187 และมี metastable peak ที่ m/z 170.6 metastable peak นี้ใช้ยืนยันได้ว่าพีคที่ m/z 187 ไม่ได้เปลี่ยนไปเป็นพีคที่ m/z 172 และจากการคำนวณ metastable peak ของการเปลี่ยนของพีคที่ m/z 187 \rightarrow 172 จากสูตร $m^* = m_2^2/m_1$ พบว่า $m^* = 158.2$ ดังนั้น m^* ที่ m/z 170.6 น่าจะยืนยันการเปลี่ยนของพีคที่ m/z 205 \rightarrow 187 (m^* จากการคำนวณ = 170.6) พีคที่ m/z 205 ไม่ปรากฏในสเปกตรัมนี้แต่สามารถหาได้จาก metastable peak

4. doubly charged ion ต้องมีค่ามวลไม่มากกว่าครึ่งหนึ่งของมวลของ molecular ion ถ้าพบว่าในสเปกตรัมมี doubly charged ion ที่ $m/z(x+0.5)$ แสดงว่ามวลของ molecular ion อย่างน้อยจะต้องเท่ากับ $(2x+1)$ หน่วยมวล

5. ไม่มี fragment ion ใด ๆ ที่มีองค์ประกอบของอะตอมมากกว่า molecular ion ตัวอย่างเช่นจากการวัดมวลละเอียดพบว่า fragment ion มีองค์ประกอบของอะตอมบางชนิดมากกว่าของ molecular ion แสดงว่า fragment ion นี้ น่าจะเกิดจากสารเจือปน

6. กฎไนโตรเจน กล่าวว่ามีเลขคู่ที่มีน้ำหนักโมเลกุลเป็นเลขคู่จะต้องไม่มีไนโตรเจนอะตอมประกอบอยู่หรือถ้ามีไนโตรเจนอะตอมประกอบอยู่จะต้องมีเป็นจำนวนคู่ ส่วนโมเลกุลที่มีน้ำหนักโมเลกุลเป็นเลขคี่จะต้องมีไนโตรเจนอะตอมประกอบอยู่เป็นจำนวนคี่ กฎนี้ใช้ได้กับสารประกอบทั้งหมดที่ประกอบด้วยคาร์บอน, ไฮโดรเจน, ออกซิเจน, ไนโตรเจน, ซัลเฟอร์ และเฮโลเจนอะตอม นอกจากนี้ยังรวมถึงฟอสฟอรัส, โบรอน, ซิลิคอน, อาร์ซีนิก และโลหะแอลคาไลน์เอิร์ท

จากกฎไนโตรเจน molecular ion ซึ่งปรากฏที่ค่า m/z เป็นเลขคู่จะต้องไม่มีไนโตรเจนประกอบอยู่ หรือถ้ามีก็จะต้องมีจำนวนไนโตรเจนอะตอมเป็นเลขคู่ ส่วน molecular ion ซึ่งปรากฏที่ค่า m/z เป็นเลขคี่จะต้องมีไนโตรเจนประกอบอยู่เป็นจำนวนคี่เสมอ ถ้าพีคที่สงสัยมีค่า m/z ไม่เป็นไปตามกฎไนโตรเจน แสดงว่าไม่ใช่พีคของ molecular ion

กิจกรรมการเรียนรู้ที่ 4

- จงอธิบายหัวข้อต่อไปนี้เพียงสั้น ๆ
 - molecular ion
 - กฎไนโตรเจน
- จงบอกสาเหตุซึ่งทำให้การอ่านพีค molecular ion จากพีคที่มีค่า m/z สูงที่สุดในสเปกตรัมเกิดผิดพลาด
- จงบอกวิธีทดสอบว่าพีคที่ปรากฏที่ค่า m/z สูงที่สุดเป็นพีคของ molecular ion หรือไม่
- จงคำนวณค่า m/z ของ molecular ion ของสารประกอบต่อไปนี้
 - 1,2-dichloroethane
 - p-bromophenol
 - aniline
 - 2-propanol

5. การหาสูตรโมเลกุลของสารอินทรีย์

การหาสูตรโมเลกุลของสารอินทรีย์สามารถทำได้ 2 วิธีดังนี้

- จากการวัดค่ามวลละเอียดของ molecular ion โดยใช้แมสสเปกโตรมิเตอร์ประเภทที่มีกำลังการแยกสูง วิธีนี้จะทำให้ทราบสูตรโมเลกุลหรือสูตรของ fragment ion ที่แน่นอนได้ เพราะมวลของอะตอมมีค่าไม่เป็นจำนวนเต็มดังแสดงในตารางที่ 9.1

ตารางที่ 9.1 ค่ามวลละเอียดของไอโซโทปของธาตุบางชนิด

Element	Atomic Weight	Nuclide	Mass
Hydrogen	1.00797	¹ H	1.00783
		D (² H)	2.01410
Carbon	12.01115	¹² C	12.00000 (std)
		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
		³¹ P	30.9738
Phosphorus	30.974	³² S	31.9721
Sulfur	32.064	³³ S	32.9715
		³⁴ S	33.9679
		³⁵ Cl	34.9689
		³⁷ Cl	36.9659
Chlorine	35.453	⁷⁹ Br	78.9183
		⁸¹ Br	80.9163
Bromine	79.909	¹²⁷ I	126.9045
Iodine	126.904		

ตัวอย่างเช่นสารประกอบ CO, N₂, CH₂N และ C₂H₄ ล้วนมีค่ามวลเป็นเลขจำนวนเต็ม = 28 แต่มีค่ามวลละเอียดที่ได้จากการคำนวณแตกต่างกันดังนี้

¹² C	12.0000	¹⁴ N ₂	28.0062	¹² C	12.0000	¹² C ₂	24.0000
¹⁶ O	15.9949			¹ H ₂	2.0156	¹ H ₄	4.0312
	<u>27.9949</u>			¹⁴ N	14.0031		<u>28.0312</u>
					<u>28.0187</u>		

ค่ามวลซึ่งได้จาก molecular ion ของสารประกอบเป็นผลรวมของมวลของไอโซโทปที่มีความอุดมมากที่สุดของธาตุทั้งหมด ค่ามวลดังกล่าวนี้จะแตกต่างจากน้ำหนักโมเลกุลของสารประกอบซึ่งได้มาจากผลรวมของน้ำหนักอะตอมของธาตุทั้งหมด โดยน้ำหนักอะตอมของธาตุที่กล่าวถึงนี้เป็นน้ำหนักเฉลี่ยของไอโซโทปทั้งหมดในธรรมชาติของธาตุนั้น ๆ ตัวอย่างเช่น น้ำหนักอะตอมของคาร์บอน = 12.01 น้ำหนักอะตอมของออกซิเจน = 15.999 อย่างไรก็ตาม ในบางครั้งการหาสูตรโมเลกุลโดยวิธีนี้จะได้สูตรโมเลกุลที่เป็นไปได้มากกว่า 1 สูตร ในกรณีนี้

จะต้องพิจารณาประกอบกับรูปแบบการแตกหักที่ปรากฏในสเปกตรัมและการหาสูตรโดยวิธีที่ 2 ซึ่งจะกล่าวถึงต่อไป

2. จากอัตราส่วนความอุดมสัมพัทธ์ของ isotope peak

การหาสูตรโมเลกุลของสารประกอบโดยพิจารณาจากความอุดมสัมพัทธ์หรือความเข้มของ isotope peak (เป็นพีคซึ่งเกิดขึ้นจากโมเลกุลที่ประกอบขึ้นด้วยไอโซโทปหนัก) ของ molecular ion การหาสูตรโมเลกุลโดยวิธีนี้จะใช้ได้เฉพาะในกรณีที่ความเข้มของพีคของ molecular ion และ isotope peak ของมันจะต้องมีค่ามากพอที่จะวัดได้อย่างถูกต้อง สารประกอบที่มีค่ามวลมากกว่า 250 การหาสูตรโมเลกุลโดยวิธีนี้จะได้ผลน้อยลง

ตารางที่ 1 ในภาคผนวกที่ 4 ใช้เทียบหาสูตรโมเลกุลของสาร ข้อมูลที่ปรากฏในตารางนี้ได้แก่น้ำหนักโมเลกุลที่เป็นจำนวนเต็มและสูตรโมเลกุลที่เป็นไปได้ทั้งหมด ซึ่งสูตรโมเลกุลแต่ละสูตรจะมีอัตราส่วนความเข้มของ isotope peak M+1 และ M+2 กำกับอยู่ นอกจากนี้ยังมีค่ามวลละเอียดกำกับอยู่ด้วย

ตัวอย่างเช่นการหาสูตรโมเลกุลของสารอินทรีย์ซึ่งมีความอุดมของ isotope peak ดังนี้

m/z	%
150 (M)	100
151 (M+1)	10.2
152 (M+2)	0.88

ในกรณีนี้พีคของ molecular ion คือพีคที่ m/z 150 แสดงว่าน้ำหนักโมเลกุลของสารประกอบคือ 150 ความเข้มของพีค M+2 แสดงว่าไม่มีซัลเฟอร์หรือเฮโลเจนอะตอมประกอบอยู่ในโมเลกุล จากตารางที่ 1 ในภาคผนวกที่ 4 เมื่อดูตรงน้ำหนักโมเลกุล 150 ให้เขียนสูตรโมเลกุลทั้งหมดซึ่งมีความเข้มของพีค M+1 อยู่ระหว่าง 9.00–11.00 เพราะพีคของ M+1 ในกรณีนี้มีความเข้มเป็น 10.2 % ของความเข้มของพีคของ molecular ion และให้เขียนความเข้มของพีค M+2 กำกับด้วยดังนี้

สูตรโมเลกุล	M+1	M+2
$C_7H_{10}N_4$	9.25	0.38
$C_8H_8NO_2$	9.23	0.78
$C_8H_{10}N_2O$	9.61	0.61
$C_8H_{12}N_3$	9.98	0.45
$C_9H_{10}O_2$	9.96	0.84
$C_9H_{12}NO$	10.34	0.68
$C_9H_{14}N_2$	10.71	0.52

จากกฎไนโตรเจน (ในหัวข้อที่ 4) สามารถตัดสูตรโมเลกุล 3 สูตรออกเพราะประกอบด้วยไนโตรเจนอะตอมเป็นจำนวนคี่ เนื่องจากพีค M+2 ในกรณีนี้มีความเข้มเป็น 0.88% ของความเข้มของพีคของ molecular ion ดังนั้นสูตรโมเลกุลที่ใกล้เคียงกับข้อมูลนี้คือ $C_8H_{10}O_2$ อย่างไรก็ตาม $C_8H_{10}N_2O$ ยังตัดออกไม่ได้จนกว่ามีข้อมูลอื่น ๆ มายืนยัน สิ่งที่ควรสังเกตคือมวล 150 เป็นผลรวมของมวลของไอโซโทปธรรมดา (common isotope) ของธาตุที่มีอยู่ในโมเลกุลมวลของไอโซโทปที่ใช้เป็นเลขจำนวนเต็มเช่น C=12, N=14 เป็นต้น

นอกจากนี้ยังสามารถคำนวณจำนวนคาร์บอนอะตอมโดยประมาณที่มีอยู่ในสูตรโมเลกุลหรือสูตรของ fragment ion โดยหารความเข้มของพีค M+1 ด้วย % ความอุดมในธรรมชาติของ ^{13}C ซึ่งเท่ากับ 1.1%

กิจกรรมการเรียนรู้ที่ 5

1. จงหาสูตรโมเลกุลและจำนวนคาร์บอนอะตอมของสารอินทรีย์จากแผนภูมิความเข้มดังนี้

ก.

m/z	ความเข้ม (ในรูป % ของ base peak)
86 M ⁺	10.00
87	0.56
88	0.04

ข.

m/z	ความเข้ม (ในรูป % ของ base peak)
14	8.0
15	38.6
18	16.3
28	39.7
29	23.4
42	46.6
43	10.7

44	100.0 (base)
73	86.1 M
74	3.2
75	0.2

ก.

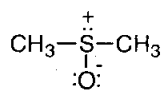
m/z	ความเข้ม ในรูป % ของ base peak
27	34
39	11
41	27
43	100.0 (base)
55	8
73	10.1
79	0.2
80	3

ตัวอย่าง การหาสูตรโมเลกุล จากข้อมูลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของสารประกอบอินทรีย์ที่มีสูตรโมเลกุล C₇H₁₂O₂ และมวลโมเลกุลที่ทราบค่าเป็น 116.15 หน่วยมวลอะตอม จะได้ว่าสูตรโมเลกุลของสารประกอบอินทรีย์นั้นคือ C₇H₁₂O₂

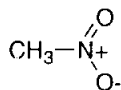
6. ประโยชน์ของสูตรโมเลกุล

สูตรโมเลกุลนับว่าเป็นข้อมูลที่สำคัญสำหรับนักเคมีอินทรีย์ เพราะนอกจากจะทำให้ทราบชนิดและจำนวนของอะตอมที่ประกอบอยู่ในโมเลกุล สูตรโมเลกุลยังบอกให้ทราบถึงจำนวนของ D.B.E. (ดูรายละเอียดจากหัวข้อที่ 7 ในบทที่ 7) D.B.E. สามารถคำนวณสำหรับสารที่ประกอบขึ้นด้วยคาร์บอน, ไฮโดรเจน, ไนโตรเจน, เฮโลเจน, ออกซิเจนและซัลเฟอร์อะตอม โดยคำนวณได้จากสูตรดังต่อไปนี้ $D.B.E. = \frac{1}{2} (2n_4 + n_3 - n_1 + 2)$

ข้อควรสังเกตโครงสร้างที่มีขั้ว (polar structure) มักนิยมใช้กับสารประกอบซึ่งประกอบขึ้นด้วยอะตอมที่มีเวเลนซ์สูง เช่นซัลเฟอร์หรือฟอสฟอรัส เช่นถ้าพิจารณาให้ซัลเฟอร์อะตอมใน dimethyl sulfoxide เป็นไดเวเลนซ์ที่อะตอม D.B.E.=0 ซึ่งจะตรงกับโครงสร้าง

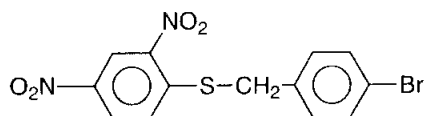


ในทำนองเดียวกันถ้าพิจารณาให้ไนโตรเจนอะตอมของไนโตรมีเทน เป็นไตรเวเลนท์ อะตอม D.B.E.=1 จะตรงกับโครงสร้าง



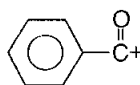
ถ้าพิจารณาให้ฟอสฟอรัสไนโตรฟีนิลฟอสฟีน (triphenylphosphine) เป็นไตรเวเลนท์ อะตอม D.B.E.=12 จะตรงกับโครงสร้าง $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^+\text{O}^-$

ตัวอย่าง จากสูตรโมเลกุล $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_4\text{BrS}$ จะคำนวณ D.B.E. = $13 - 10/2 + 2/2 + 1 = 10$ ซึ่งจะตรงกับโครงสร้างดังนี้



ข้อควรสังเกตวงเบนซีน 1 วงมี D.B.E. = 4 และหมู่ NO_2 1 หมู่มี D.B.E. = 1

สูตรการคำนวณ D.B.E. สามารถนำไปประยุกต์ใช้กับ fragment ion เช่นเดียวกับที่ใช้กับ molecular ion เมื่อนำสูตรนี้ไปใช้กับไอออนชนิดอิเล็กตรอนคู่ผลที่ได้เสมอคือจำนวนที่เป็นเลขคี่ลงท้ายด้วย 0.5 ตัวอย่างเช่น $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}^+$ มี D.B.E. = 5.5 ดังนั้นสูตรโครงสร้างที่เป็นไปได้คือ



สำหรับไอออนชนิดอิเล็กตรอนคู่จะมี D.B.E. เป็นจำนวนเต็ม

กิจกรรมการเรียนรู้ที่ 6

1. จงกำหนดค่า D.B.E. จากสูตรโมเลกุลต่อไปนี้

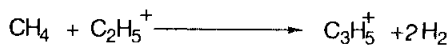
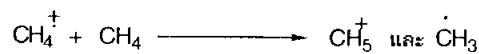


7. เทคนิคที่ใช้ในการแตกตัวเป็นไอออน

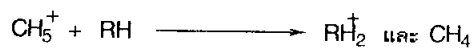
นอกจากการแตกตัวเป็นไอออนโดยการระดมยิงโมเลกุลของสารด้วยลำอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูงซึ่งเรียกกันว่า electron impact (EI) technique ดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น ยังมีอีกหลายเทคนิคที่ได้พัฒนาขึ้นมาเพื่อใช้ในการหาตำแหน่งของพีคของ molecular ion ที่มีความเข้มต่ำมาก ๆ หรือไม่ปรากฏให้เห็นในสเปกตรัม เทคนิคเหล่านี้ได้แก่

7.1 Chemical ionization (CI) technique

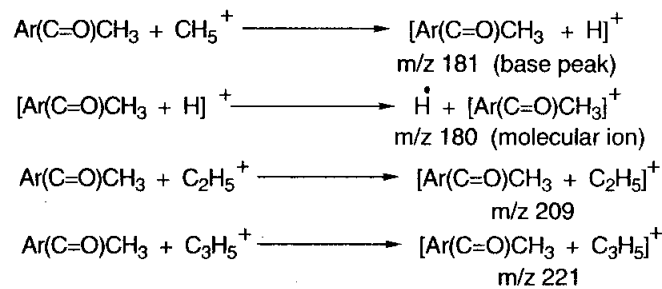
ในการแตกตัวเป็นไอออนโดยวิธีนี้สารตัวอย่างจะถูกนำเข้าสู่แหล่งกำเนิดไอออนที่มีความดันประมาณ 1 ทอร์พร้อมกับ carrier gas เช่นมีเทน มีเทนจะถูกแตกตัวเป็นไอออนที่เรียกว่าไอออนปฐมภูมิ (primary ion) ได้แก่ CH_4^+ + CH_3^+ และอื่น ๆ โดย electron impact method ไอออนปฐมภูมิเหล่านี้จะทำปฏิกิริยาต่อกับมีเทนที่มากเกินไปให้ไอออนทุติยภูมิ (secondary ion) ดังนี้



ไอออนทุติยภูมิจะทำปฏิกิริยากับสารตัวอย่าง (RH) ดังนี้



ไอออน $M+1$ ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาข้างบนนี้มักจะเด่นมาก ไอออนชนิดนี้เรียกกันว่า quasi-molecular ion ไอออน $M+1$ สามารถสูญเสีย H_2 ออกไปให้ไอออน $M-1$ เป็นไอออนที่เด่น เนื่องจากไอออน $M+1$ เกิดจากปฏิกิริยาเคมีดังกล่าวข้างต้นจึงไม่มีพลังงานมากเกินไปพอเช่นเดียวกับไอออนซึ่งเกิดจากการแตกตัวเป็นไอออนโดย electron impact technique ดังนั้น ไอออน $M+1$ จะเกิดการแตกหักต่อไปได้น้อย ตัวอย่างเช่นสเปกตรัมชนิด EI ของ 3,4-dimethoxyacetophenone นอกจากจะแสดงพีคของ molecular ion ที่ m/z 180 ยังมี fragment peak อีก 49 พีคอยู่ในช่วง m/z 40–167 ซึ่งพีคในช่วงนี้จะรวมถึง base peak ที่ m/z 165 และพีคที่เด่นที่ m/z 137 และ 77 แต่สเปกตรัมชนิด CI ของสารชนิดเดียวกันนี้จะแสดงพีคของ quasi-molecular ion (MH^+ , m/z 181) เป็น base peak (ความเข้ม 100%) สำหรับพีคอื่นๆ ที่ปรากฏล้วนมีความเข้มเพียง 2–3% ได้แก่ พีคที่ m/z 180 (molecular ion) , 209 และ 221 ซึ่ง 3 พีคหลังนี้เกิดจากปฏิกิริยากับคาร์โบแคตไอออนดังนี้



Ar = 3,4-dimethoxyphenyl

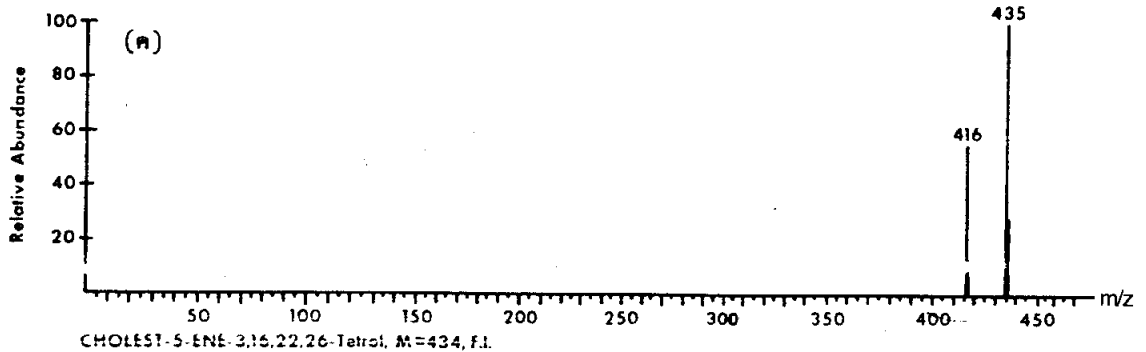
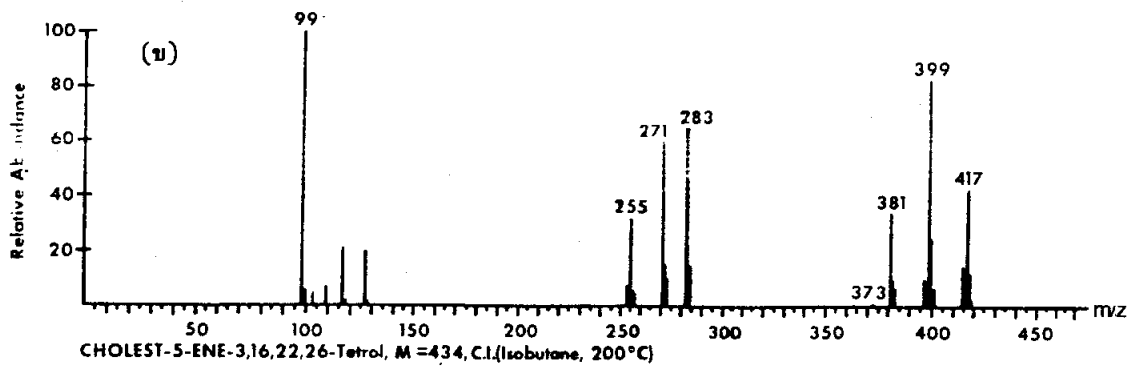
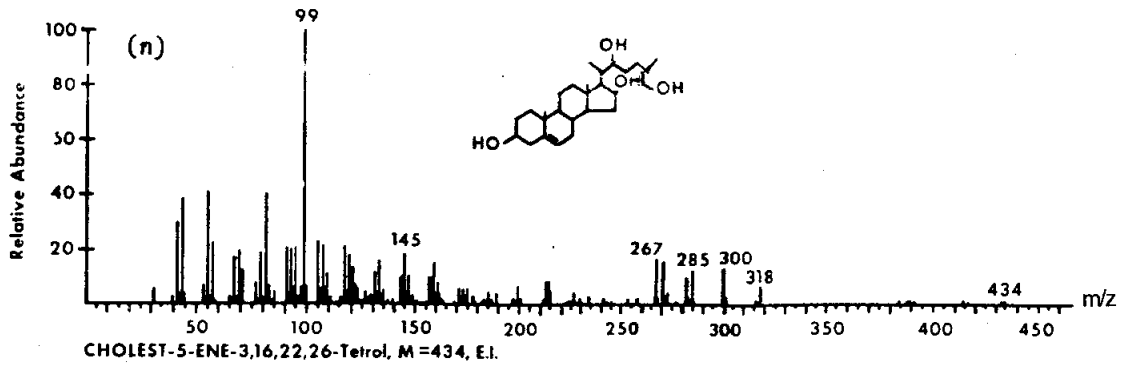
7.2 Field ionization (FI) technique

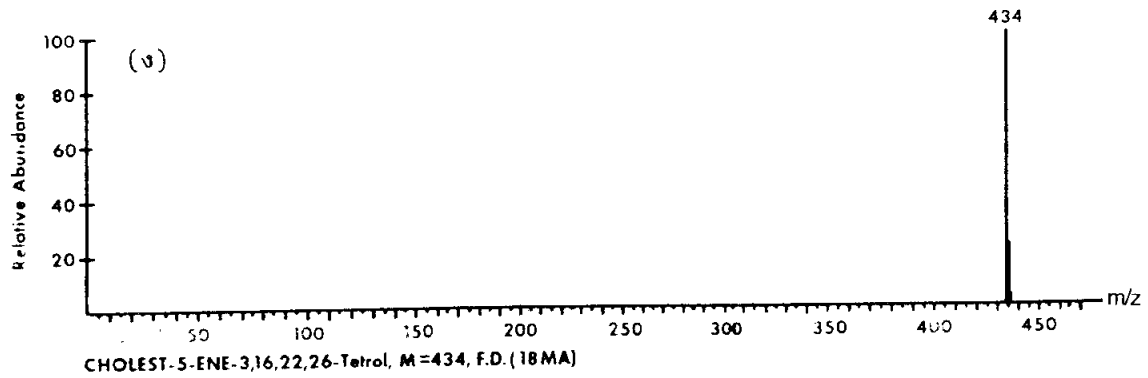
ในทำนองเดียวกับ CI และ EI technique FI technique จำต้องใช้สารตัวอย่างซึ่งอยู่ในสถานะแก๊สที่มีความเข้มข้นพอสมควร ในเทคนิคนี้โมเลกุลของสารตัวอย่างในสถานะแก๊สจะเคลื่อนที่เข้าหาผิวของโลหะบริเวณที่แหลมคมซึ่งมีความต่างศักย์ที่เป็นบวกสูงมาก (10^8 โวลต์/เซนติเมตร) ความต่างศักย์นี้จะมีผลทำให้เกิด tunnel ขึ้นจากโมเลกุลของสารตัวอย่างไปยังผิวของโลหะ กระบวนการนี้เกิดขึ้นโดยที่โมเลกุลของสารตัวอย่างไม่ถูกกระตุ้น และเนื่องจาก molecular ion ถูกเร่งอย่างรวดเร็ว ดังนั้นช่วงเวลาสำหรับการวิเคราะห์จะสั้นกว่าเมื่อใช้ EI technique มาก ด้วยเหตุนี้จึงมีการแตกหักของไอออนเกิดขึ้นน้อยมาก ทำให้พีคของ molecular ion มีความเข้มเพิ่มขึ้น

7.3 Field desorption (FD) technique

molecular ion สามารถเกิดขึ้นจากสารตัวอย่างซึ่งระเหยได้ยากโดยใช้ FD technique ในเทคนิคนี้สารตัวอย่างซึ่งเป็นของแข็งจะถูกวางบน field ion emitter โดยตรง แหล่งกำเนิดไอออน

ที่ใช้จะมีอุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิห้องเพียงเล็กน้อย ด้วยเหตุนี้ไอออนที่เกิดขึ้นจะมีพลังงานภายใน (internal energy) เพียงเล็กน้อยหรือไม่มีพลังงานภายในเลย เนื่องจากพลังงานภายในซึ่งจำเป็นต่อการแตกหักไม่มีอยู่ในไอออน ดังนั้นไอออนส่วนใหญ่ที่พบคือ molecular ion ไอออนเหล่านี้ถูกคายออกจากสารตัวอย่างที่เป็นของแข็งโดยสนามไฟฟ้าที่มีความเข้มสูง





รูปที่ 9.8 แมสสเปกตรัมของ cholest-5-ene-3, 16, 22, 26-tetrol (ก) Electron Impact (EI) (ข) Chemical Ionization (CI) (ค) Field Ionization (FI) (ง) Field Desorption (FD) technique

จากรูปที่ 9.8 (ก) EI สเปกตรัมแสดงพีคของ molecular ion ที่มีความเข้มต่ำ บ่อยครั้งที่สเปกตรัมชนิดนี้ของสเตียรอยด์จะไม่แสดงพีคของ molecular ion ให้เห็น CI สเปกตรัมในรูปที่ 9.8 (ข) ไม่แสดงพีคของ molecular ion ให้เห็น เพราะในกรณีนี้ molecular ion ที่ถูก protonated จะกำจัดน้ำออกได้ง่ายให้พีคที่ m/z 417 FI สเปกตรัมในรูปที่ 9.8 (ค) แสดงพีค $M+H$ ซึ่งมีความเข้มสูง นอกจากนี้ยังพบพีคที่ m/z 416 ซึ่งเกิดจากการกำจัดน้ำออกจาก molecular ion จะเห็นได้ว่าการกำจัดน้ำไม่ได้เกิดขึ้นโดยอาศัยความร้อนทั้งหมด ส่วนใน FD สเปกตรัมในรูปที่ 9.8 (ง) จะแสดงเฉพาะพีคของ molecular ion

กิจกรรมการเรียนรู้ 7

1. จงอธิบายเทคนิคที่ใช้ในการแตกตัวเป็นไอออนต่อไปนี้เพียงสั้น ๆ
 - ก. EI technique
 - ข. CI technique
 - ค. FI technique
 - ง. FD technique

8. ความอุดมในธรรมชาติของไอโซโทป (natural isotope abundance)

ธาตุเป็นจำนวนมากประกอบขึ้นด้วย 2 หรือมากกว่า 2 ไอโซโทปดังแสดงในตารางที่ 9.2 เป็นที่ทราบกันแล้วว่าไอโซโทปของธาตุจะแตกต่างกันตรงจำนวนนิวตรอนซึ่งอยู่ในนิวเคลียส ดังนั้นไอออนซึ่งประกอบขึ้นด้วยไอโซโทปที่ต่างกันของธาตุชนิดเดียวกันจะมีค่า m/z แตกต่างกัน เนื่องจากไอโซโทปที่เบาที่สุดของธาตุมักเป็นไอโซโทปที่มีความอุดมมากที่สุด ดังนั้น molecular ion (ซึ่งแสดงน้ำหนักโมเลกุลของสาร) จะต้องได้มาจากโมเลกุลซึ่งประกอบขึ้นด้วยไอโซโทปที่อุดมที่สุดของธาตุแต่ละชนิด อย่างไรก็ตามแมสสเปกโตรมิเตอร์เป็นเครื่องมือที่ไวมากชนิดหนึ่งจึงสามารถบันทึกไอออนที่เกิดจากโมเลกุลที่ประกอบด้วยไอโซโทปหนัก 1 หรือมากกว่า 1 ไอโซโทป ซึ่งไอออนเหล่านี้จะทำให้เกิดพีคที่เรียกว่า isotope peak ด้วยเหตุนี้ในแมสสเปกตรัมจึงมักปรากฏกลุ่มของพีคที่ m/z ต่าง ๆ กัน สำหรับกลุ่มของพีคของ molecular ion จะปรากฏที่ m/z $M, M+1, M+2, \dots$ ในบางครั้งเรียกกลุ่มของพีคของ molecular ion ว่า molecular-ion cluster

ตารางที่ 9.2 ความอุดมสัมพัทธ์ของไอโซโทปของธาตุบางชนิด

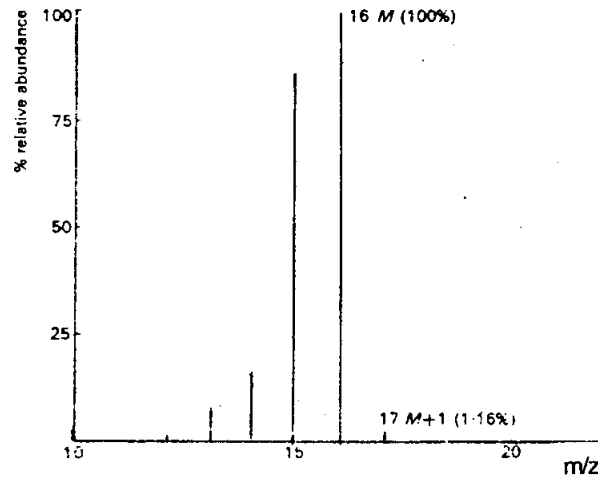
Elements	Abundance					
Carbon	^{12}C	100	^{13}C	1.08		
Hydrogen	^1H	100	^2H	0.016		
Nitrogen	^{14}N	100	^{15}N	0.38		
Oxygen	^{16}O	100	^{17}O	0.04	^{18}O	0.20
Fluorine	^{19}F	100				
Silicon	^{28}Si	100	^{29}Si	5.10	^{30}Si	3.35
Phosphorus	^{31}P	100				
Sulfur	^{32}S	100	^{33}S	0.78	^{34}S	4.40
Chlorine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

8.1 โมเลกุลซึ่งประกอบขึ้นด้วยคาร์บอน, ไฮโดรเจน, ออกซิเจนและไนโตรเจน ไอโซโทป

ถ้าพิจารณาสเปกตรัมของมีเทน (รูปที่ 9.9) จะเห็นได้ว่า molecular-ion cluster ประกอบขึ้นด้วย 2 พีคที่ m/z 16 ซึ่งเกิดจากไอออน ($^{12}\text{C}^1\text{H}_4$)⁺ และ m/z 17 ซึ่งเกิดจากไอออน ($^{13}\text{C}^1\text{H}_4$)⁺ เป็นส่วนใหญ่และมีเพียงส่วนน้อยซึ่งเกิดจากไอออน ($^{12}\text{C}^1\text{H}_3^2\text{H}$)⁺ สำหรับการปรากฏของพีคที่ m/z 18 ซึ่งเป็นของไอออน ($^{13}\text{C}^1\text{H}_3^2\text{H}$)⁺ หรือ ($^{12}\text{C}^1\text{H}_2^2\text{H}_2$)⁺ สามารถตัดทิ้งได้ เพราะความอุดมในธรรมชาติของ ^2H มีเพียง 0.02% ซึ่งนับว่าต่ำมาก ดังนั้นจึงเป็นไปได้น้อย

มากที่สุดจะพบ ^2H 2 อะตอมหรือ ^2H กับ ^{13}C อย่างละ 1 อะตอมในโมเลกุลของมีเทน อัตราส่วนความเข้มของพีคของ $(^{13}\text{C}^1\text{H}_4)^+$ สามารถคำนวณได้จากความอุดมในธรรมชาติของ ^{13}C ดังนี้

$$\%(M+1) = \frac{M+1}{M} \times 100 = \frac{1.08}{100} \times 100 = 1.08$$



รูปที่ 9.9 แมสสเปกตรัมของมีเทน

ในกรณีของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ซับซ้อนขึ้นเช่น $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$ molecular-ion cluster จะประกอบขึ้นด้วยพีคที่มีความเข้มพอสังเกตเห็นได้อย่างน้อยที่สุด 3 พีคคือพีคที่ m/z 422, 423 และ 424 (ซึ่งได้แก่ M, M+1 และ M+2) ในกรณีนี้พีค M+2 จะตัดทิ้งไม่ได้ เพราะโอกาสที่โมเลกุลนี้จะประกอบขึ้นด้วย ^{13}C 2 อะตอมจะมีมากขึ้นเพราะมีคาร์บอนมากถึง 30 อะตอม ดังนั้นพีค M+2 จึงมีความสำคัญมากขึ้น อัตราส่วนความเข้มของพีค M+1 ซึ่งคำนวณจากความอุดมในธรรมชาติของ ^{13}C มีค่าเป็น

$$\%(M+1) = \frac{M+1}{M} \times 100 \approx 30 \times \frac{1.08}{100} \times 100 \approx 32.4$$

เนื่องจากโมเลกุลนี้มีไฮโดรเจนอะตอมประกอบอยู่เป็นจำนวนมาก ดังนั้นความเข้มของพีค M+1 ซึ่งเกิดจากการมี ^2H อยู่ในโมเลกุลคำนวณได้ดังนี้

$$\%(M+1) = \frac{M+1}{M} \times 100 \approx 62 \times \frac{0.02}{100} \times 100 \approx 1.24$$

ดังนั้น $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$ จะมีอัตราส่วนความเข้มของพีค M+1 เป็น

$$\%(M+1) = \frac{M+1}{M} \times 100 \approx 32.4 + 1.24 \approx 33.64$$

ส่วนอัตราส่วนความเข้มของพีค M+2 ก็สามารถคำนวณได้จากค่าความอุดมในธรรมชาติของคาร์บอนอะตอมและไฮโดรเจนอะตอมเช่นกัน

การคำนวณอัตราส่วนความเข้มของพีคดังแสดงข้างต้นนี้จะให้ค่าโดยประมาณเท่านั้น อย่างไรก็ตามในปี ค.ศ. 1963 Beynon และ Williams ได้คำนวณอัตราส่วนความเข้มของ $M+1/M$ และ $M+2/M$ สำหรับสารประกอบทั้งหมดซึ่งประกอบขึ้นด้วย C, H, O และ N ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงถึง 500 การใช้ตารางที่แสดงค่าความเข้มของ $M+1/M$ และ $M+2/M$ อาจช่วยในการกำหนดสูตรโมเลกุลของสารประกอบได้ ข้อสังเกต molecular-ion cluster ต้องมีความเข้มพอสมควรจึงจะวัดค่าได้แน่นอน

สำหรับสารประกอบที่มีสูตรโมเลกุล $C_wH_xN_yO_z$ % (M+1) และ % (M+2) สามารถคำนวณได้จากสูตรดังต่อไปนี้

$$\%(M+1) = \frac{M+1}{M} \times 100 = 1.08 \times w + 0.02 \times x + 0.38 \times y + 0.04 \times z$$

$$\%(M+2) = \frac{M+2}{M} \times 100 = \frac{(1.08 \times w + 0.02 \times x)^2}{200} + 0.20 \times z$$

8.2 โมเลกุลซึ่งประกอบขึ้นด้วยซัลเฟอร์ไอโซโทป

ซัลเฟอร์อะตอมมี 3 ไอโซโทปคือ ^{32}S , ^{33}S และ ^{34}S ซึ่งมีความอุดมสัมพัทธ์ในธรรมชาติ = 100 : 0.8 : 4.4 ดังนั้นสารประกอบซึ่งประกอบขึ้นด้วยซัลเฟอร์ 1 อะตอมจะมีความเข้มของพีค $M+2$ เพิ่มขึ้น 4.4% เมื่อเทียบกับพีค $M+2$ ของสารประกอบที่ไม่มีซัลเฟอร์อะตอมประกอบอยู่ ดังนั้นถ้ามีซัลเฟอร์อะตอมอยู่ในสารประกอบจะสังเกตเห็นพีค $M+2$ ได้ง่ายจากสเปกตรัม ส่วนไอโซโทปของ ^{33}S จะมีผลต่อความเข้มของพีค $M+1$ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องหักค่า 0.8 ออกจากความเข้มของพีค $M+1$ และความเข้มของพีค $M+1$ ที่เหลือจึงจะแสดงถึงองค์ประกอบที่ได้จากไอโซโทปที่หนักของ C, H, N และ O ข้อควรสังเกตสารประกอบทั้งหมดซึ่งประกอบขึ้นด้วย C, H, N และ O ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงถึง 500 มักมีความเข้มของพีค $M+2$ ไม่เกิน 10.0% ในที่นี้จะแสดงอัตราส่วนความเข้มของพีค $M+1$ และ $M+2$ ของ C_5H_5NS เทียบกับของ $C_5H_5NO_2$ โดยจะเริ่มการคำนวณจากอัตราส่วนความเข้มของพีคของ C_5H_5N ดังนี้

$$C_5H_5N \frac{M+1}{M} \times 100 = 5 \times 1.08 + 5 \times 0.02 + 1 \times 0.38 = 5.87$$

$$\frac{M+2}{M} \times 100 = \frac{(5 \times 1.08 + 5 \times 0.02)^2}{200} = 0.15$$

$$C_5H_5NS \frac{M+1}{M} \times 100 = 5.87 + 1 \times \frac{0.78}{100} \times 100 = 6.65$$

$$\frac{M+2}{M} \times 100 = 0.15 + 1 \times \frac{4.4}{100} \times 100 = 4.55$$

$$C_5H_5NO_2 \frac{M+1}{M} \times 100 = 5.87 + 0 = 5.87$$

$$\frac{M+2}{M} \times 100 = 0.15 + 2 \times 0.2 = 0.55$$

8.3 โมเลกุลซึ่งประกอบขึ้นด้วยเฮโลเจนไอโซโทป

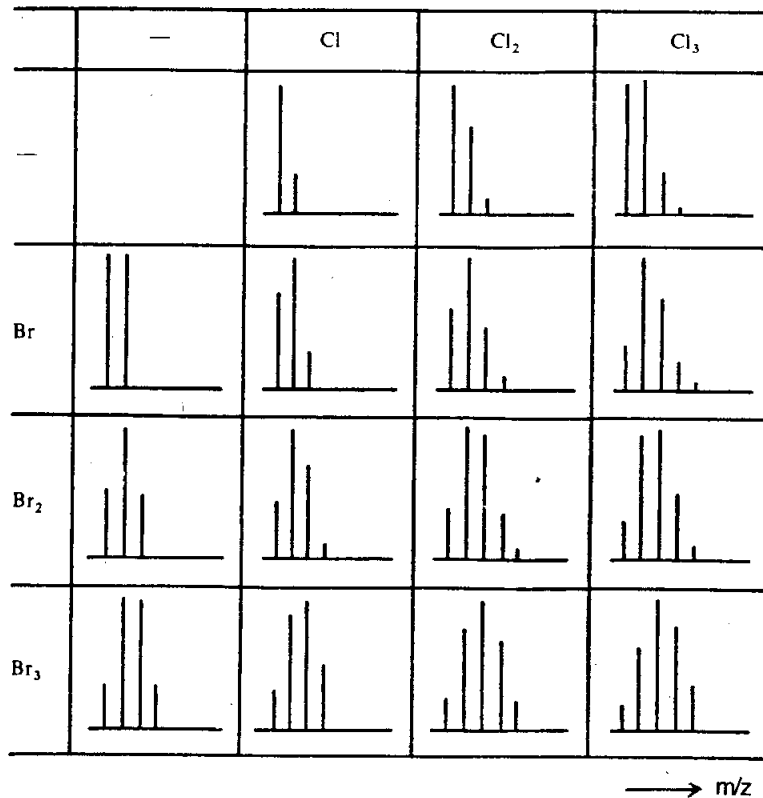
ฟลูออรีนและไอโอดีนเป็นธาตุที่มีเพียงไอโซโทปเดียว อย่างไรก็ตามโมเลกุลซึ่งประกอบขึ้นด้วยธาตุเหล่านี้ยังอาจพิจารณาได้จากความเข้มของพีค $M+1$ และ $M+2$ ซึ่งจะมีค่าต่ำกว่าพีคที่พบในสารประกอบซึ่งประกอบขึ้นด้วย C, H, N และ O ตามลำดับ (หรืออาจกล่าวได้ว่าความเข้มของพีคเหล่านี้จะต่ำอย่างผิดสังเกตเมื่อเทียบกับน้ำหนักโมเลกุล)

สำหรับคลอรีนและโบรมีนประกอบขึ้นด้วย 2 ไอโซโทปโดยไอโซโทปที่หนักกว่าจะมีความอุดมในธรรมชาติค่อนข้างมาก กล่าวคืออัตราส่วนความอุดมในธรรมชาติของ $^{35}\text{Cl} : ^{37}\text{Cl}$ และ $^{79}\text{Br} : ^{81}\text{Br}$ เป็น 3:1 และ 1:1 ตามลำดับ ด้วยเหตุนี้ molecular-ion cluster ที่ $M, M+2, M+4, \dots$ จึงมีลักษณะพิเศษมาก ส่วนความเข้มของพีค $M+1$ จะไม่ได้รับผลจากการมีคลอรีนหรือโบรมีนอะตอมอยู่ในโมเลกุลเลย จึงยังคงใช้แสดงองค์ประกอบของ C, H, N และ O ของส่วนที่เหลือของโมเลกุล อัตราส่วนความเข้มของ molecular-ion cluster ซึ่งเกิดจากไอโซโทปของเฮโลเจนสามารถคำนวณโดยอาศัย binomial expansion $(a+b)^n$ เมื่อ a คือความอุดมในธรรมชาติของไอโซโทปที่เบากว่า b คือความอุดมในธรรมชาติของไอโซโทปที่หนักกว่า และ n คือจำนวนอะตอมของเฮโลเจน

เมื่อ $n = 3$ binomial expansion จะเป็น $a^3 + 3a^2b + 3ab^2 + b^3$ ดังนั้นการมีเฮโลเจน 3 อะตอมอยู่ในโมเลกุลจะให้ molecular-ion cluster ซึ่งประกอบขึ้นด้วย 4 พีค โดยทั่วๆ ไปการมีเฮโลเจน n อะตอมอยู่ในโมเลกุลจะให้ molecular-ion cluster ซึ่งประกอบขึ้นด้วย $n+1$ พีค โดยพีคเหล่านี้จะห่างกัน 2 หน่วยมวล โดยเทอมซึ่งประกอบขึ้นด้วย a ล้วนๆ จะตรงกับ molecular ion M^+ และเมื่อแทน $a = 1$ ตัวด้วย b จะทำให้ค่ามวลเพิ่มขึ้น 2 หน่วยมวล

ตัวอย่างเช่นถ้ามีคลอรีนอยู่ 3 อะตอม $a=3, b=1$ ดังนั้น $a^3 + 3a^2b + 3ab^2 + b^3 = 3^3 + 3 \times 3^2 \times 1 + 3 \times 3 \times 1^2 + 1^3 = 27 + 27 + 9 + 1$

ดังนั้น molecular-ion cluster ซึ่งเกิดจากคลอรีนอะตอมจะมีอัตราส่วนความเข้มของพีค $M:M+2:M+4:M+6$ เป็น 27:27:9:1 ตามลำดับ สำหรับโมเลกุลซึ่งประกอบขึ้นด้วยคลอรีนและโบรมีนอะตอมอัตราส่วนความเข้มของพีคเหล่านี้ อาจจะสามารถคำนวณได้โดยใช้ผลรวมของ binomial expansion ของคลอรีนและโบรมีนคือ $(a+b)^n(c+d)^m$ เมื่อ n และ m คือจำนวนอะตอมของคลอรีนและโบรมีนตามลำดับ ลักษณะพิเศษของ molecular-ion cluster ของโมเลกุลซึ่งประกอบขึ้นด้วยคลอรีนและ/หรือโบรมีนอะตอมจำนวนต่างๆ กันมีดังแสดงในรูปที่ 9.10



รูปที่ 9.10 molecular-ion cluster ของโมเลกุลซึ่งประกอบขึ้นด้วยคลอรีนและ/หรือโบรมีนอะตอมจำนวนต่าง ๆ กัน

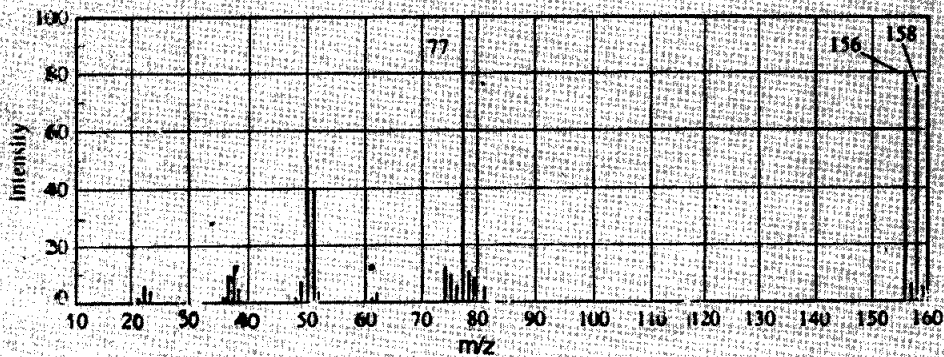
ตัวอย่างการหาสูตรโมเลกุลจาก isotope peak

สารประกอบซึ่งมีความเข้มของ molecular-ion cluster ที่ m/z 154 (4.9%) ($M+2$), 153 (9.4%) ($M+1$) และ 152 (100%) (M) จะมีสูตรโมเลกุลเป็นอย่างไร

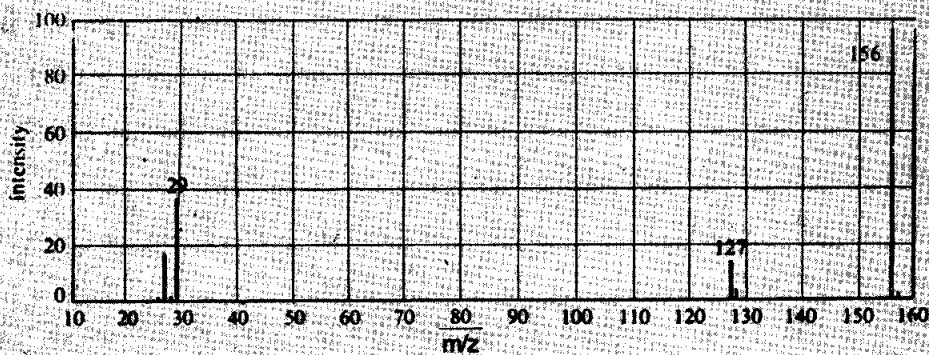
จากความเข้มของพีค $M+2$ แสดงว่ามีซัลเฟอร์ 1 อะตอมอยู่ในโมเลกุล จากตารางที่ 1 ในภาคผนวกที่ 4 ถ้าไม่มีซัลเฟอร์อยู่ในโมเลกุลพีค $M+2$ จะมีความเข้มมากที่สุดเป็น 0.9% สำหรับความเข้มของพีค $M+1$ เมื่อหักความอุดมในธรรมชาติของ ³³S จะเหลือความเข้มของพีค $M+1 = 9.4 - 0.8 = 8.6$ สำหรับองค์ประกอบของไอออนที่มีค่า m/z 120 (= 152 - 32) คือ $C_7H_8N_2$ ดังนั้นสูตรโมเลกุลของสารประกอบคือ $C_7H_8N_2S$

กิจกรรมการเรียนรู้ที่ 8

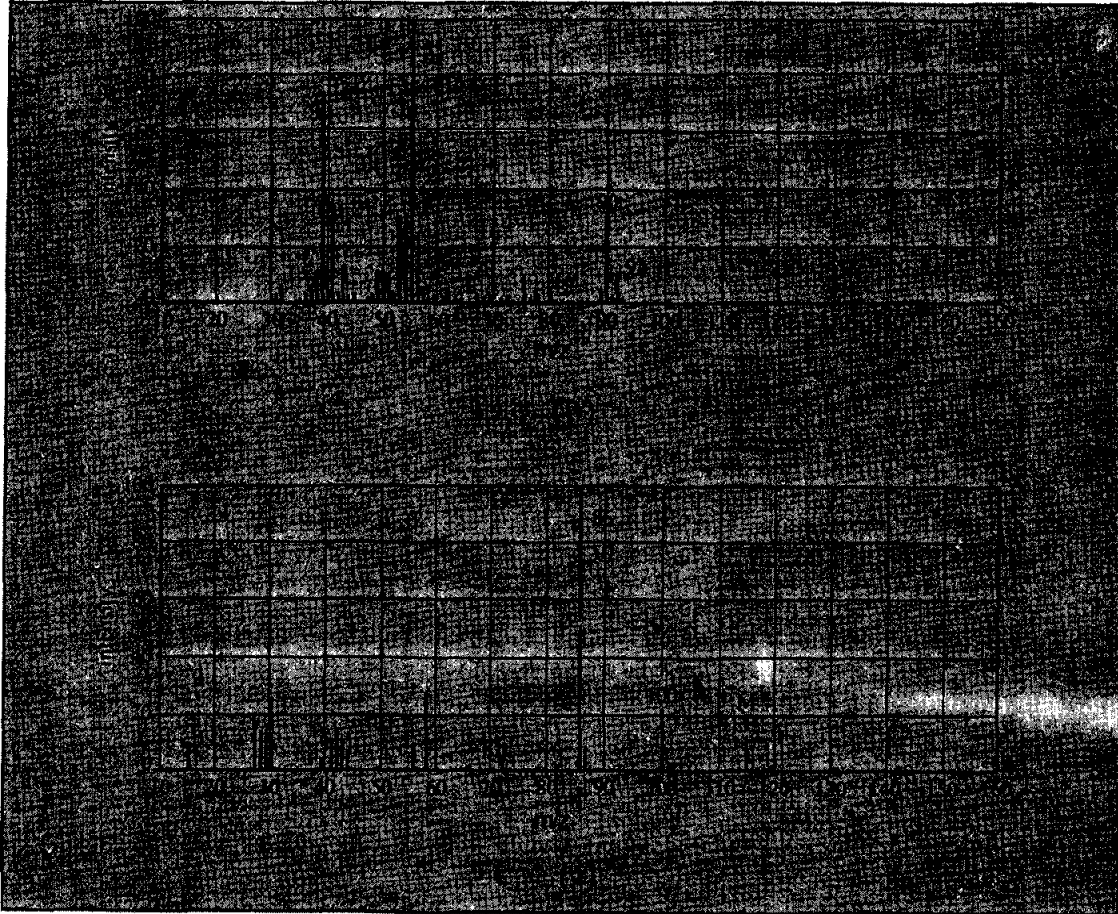
- จงคำนวณความเข้มของพีค $M+1$ ($\%M+1$) ของสารประกอบต่อไปนี้
 - 1-decanol
 - 1,2-diaminonaphthalene
 - 1-phenylheptane
 - n-hexacosane ($C_{26}H_{54}$)
 - methyl iodide
 - hexafluoroethane
- จงทำนายอัตราส่วนความเข้มของพีค $M:M+2$ ของ CH_3Cl และ CH_3Br
- สารอินทรีย์มีพีค M^+ ที่ m/z 122 และมีพีคซึ่งมีความเข้มเท่ากับอีกหนึ่งพีคที่ m/z 124 จงหาสูตรโมเลกุลของสารอินทรีย์ตัวนี้
- จงบอกว่าแมสสเปกตรัมใดแสดงว่ามีซิลเฟอร์, คลอรีน, โบรมีน, ไอโอดีนหรือไนโตรเจนประกอบอยู่ พร้อมทำนายสูตรโมเลกุลสำหรับแต่ละสเปกตรัม



(ก)



(ข)



9. Doubly-charged ion

doubly-charged ion คือไอออนที่เกิดจากการที่อิเล็กตรอนหลุดออกไป 2 อิเล็กตรอน โดยทั่วไปไอออนชนิดนี้จะมีประโยชน์น้อยมากในการหาโครงสร้างของสารประกอบ อย่างไรก็ตามถ้า doubly-charged ion มีความอุดมในสเปกตรัมจะแสดงว่าโมเลกุลเริ่มต้นเป็นโมเลกุลที่ถูกทำให้เสถียรมากเช่นโมเลกุลของสารประกอบอะโรเมติกและโมเลกุลที่ประกอบด้วยระบบคอนจูเกต doubly-charged ion ที่มีมวลเป็นเลขคู่จะปรากฏที่ค่า m/z ที่เป็นเลขจำนวนเต็ม ซึ่งจะทำให้ยากที่จะทราบว่าพีคใดเป็นของ doubly-charged ion สำหรับวิธีที่ใช้บอกความแตกต่างของไอออนชนิดนี้สามารถทำได้โดยการบันทึกสเปกตรัมเมื่อพลังงานของอิเล็กตรอนมีค่าสูงประมาณ 70 eV และให้ตรวจหาค่าตำแหน่งของ doubly-charged ion, $[M+1]^2+$, ซึ่งจะปรากฏที่ค่า m/z ที่เป็นเลขซึ่งลงท้ายด้วย 0.5

สำหรับ doubly-charged ion ที่มีมวลเป็นเลขคี่จะปรากฏที่ค่า m/z ที่ไม่เป็นเลขจำนวนเต็ม (แต่มีค่าลงท้ายด้วย 0.5) โดยปกติไอออนชนิดหลังนี้จะสังเกตได้ง่ายจากการที่ระยะห่างระหว่างพีคจะเปลี่ยนแปลงให้เห็นอย่างกะทันหัน

กิจกรรมการเรียนรู้ที่ 9

1. จงบอกลักษณะของ doubly-charged ion

10. Metastable ion

metastable ion คือไอออนที่เกิดจากไอออน m_1 (parent ion) เกิดการสลายตัวไปเป็นไอออน m_2 (daughter ion) กับโมเลกุลที่เป็นกลางหรือเรดิคัลในบริเวณ field-free region ซึ่งอยู่ระหว่างแหล่งกำเนิดไอออนกับ magnetic analyser ในกรณีของแมสสเปกโตรมิเตอร์ประเภทที่มีกำลังการแยกสูง metastable ion จะเกิดขึ้นก่อนเข้าสู่ electrostatic analyser ในสภาวะปกติ ไอออนชนิดนี้จะไม่ถูกบันทึกในแมสสเปกตรัม เพราะ electrostatic analyser จะเลือกเฉพาะไอออนที่มีค่าพลังงานที่เหมาะสมผ่านไปยัง magnetic analyser เท่านั้น แต่ถ้าเพิ่มพลังงานจลน์ให้แก่ parent ion daughter ion ที่เกิดบริเวณ field-free region จะมีพลังงานจลน์มากพอที่จะเคลื่อนผ่าน electrostatic analyser ในกรณีนี้ metastable ion จะปรากฏให้เห็นในสเปกตรัมได้

metastable ion ที่มีความเข้มสูงมักเกิดขึ้นจากปฏิกิริยาการจัดตัวใหม่โดยมีการกำจัดโมเลกุลที่เป็นกลางเช่นน้ำ (18), คาร์บอนมอนนอกไซด์ (28), เอทีลิน (28), และโพโรไฟลีน (42) ออกไป ตัวเลขที่อยู่ในวงเล็บคือค่ามวลของโมเลกุลที่เป็นกลาง นอกจากนี้ไอออนชนิดนี้อาจเกิดจากกระบวนการแตกหักที่มีการกำจัดเรดิคัลออกไปด้วย

สัญลักษณ์ที่ใช้แทน metastable ion คือ m^* พิกของไอออนชนิดนี้จะปรากฏที่ค่า m/z ซึ่งคำนวณได้จากสมการดังต่อไปนี้

$$m^* = \frac{m_2^2}{m_1}$$

metastable peak เป็นพีคที่มีลักษณะกว้าง มีความอุดมต่ำกว่าพีคปกติ และมักปรากฏที่ค่า m/z ซึ่งไม่เป็นจำนวนเต็ม สิ่งที่ควรสังเกต m^* มักมีค่า m/z ต่ำกว่า m_1 และ m_2 เสมอ

การปรากฏของพีคนี้ในแมสสเปกตรัมจะยืนยันว่ากระบวนการแตกหักจาก $m_1 \rightarrow m_2$ เป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นใน 1 ขั้นตอน นับเป็นพีคที่มีประโยชน์เพราะทำให้ทราบถึงกระบวนการแตกหักของไอออนบางตัว อย่างไรก็ตามการที่ไม่มี metastable peak ปรากฏในสเปกตรัมไม่สามารถใช้ยืนยันว่าไอออน m_1 และ m_2 ไม่สัมพันธ์กัน เพราะกระบวนการแตกหักจำนวนมากจะเกิดอย่างสมบูรณ์ในแหล่งกำเนิดไอออนก่อนที่จะเข้าสู่ field-free region นอกจากนี้ metastable peak ยังมีประโยชน์ในการศึกษากลไกการแตกหักของโมเลกุลที่ติดฉลากด้วยไอโซโทป (isotopically labelled molecule) และใช้วิเคราะห์แมสสเปกตรัมของสารผสมของ 2 โมเลกุลที่มี

โครงสร้างแตกต่างกัน ความเข้มสัมพัทธ์ของ metastable ion, parent ion และ daughter ion สามารถใช้ตัดสินว่าไอออนที่มีสูตรโมเลกุลเหมือนกันแต่พบในสเปกตรัมของสารประกอบ 2 ชนิดซึ่งแตกต่างกันมีโครงสร้างและการแจกแจงของพลังงาน (energy distribution) เหมือนกัน ถ้าความเข้มสัมพัทธ์ดังกล่าวข้างต้นนี้เหมือนกัน

10.1 การกำหนด m_1 และ m_2

เมื่อทราบค่า m/z ของ metastable ion จากสเปกตรัม การจะหาว่าไอออน m_1 และ m_2 คือไอออนตัวใดสามารถทำได้โดยการลองจับคู่ไอออนแล้วแทนค่าลงในสูตร $m^* = \frac{m_2^2}{m_1}$ ถ้าค่าที่คำนวณได้อยู่ในช่วง ± 2 หน่วยมวลแสดงว่าคู่ไอออนดังกล่าวนี้ทำให้เกิด m^* ตัวอย่างเช่น

1. metastable peak ในสเปกตรัมของ acetophenone ปรากฏที่ m/z 56.5 ซึ่งสงสัยว่าเกิดจากไอออนที่ m/z 105 $[C_6H_5CO]^+$ สูญเสียคาร์บอนมอนอกไซด์ให้ไอออนที่ m/z 77 $[C_6H_5]^+$ จากการคำนวณจะได้ว่า

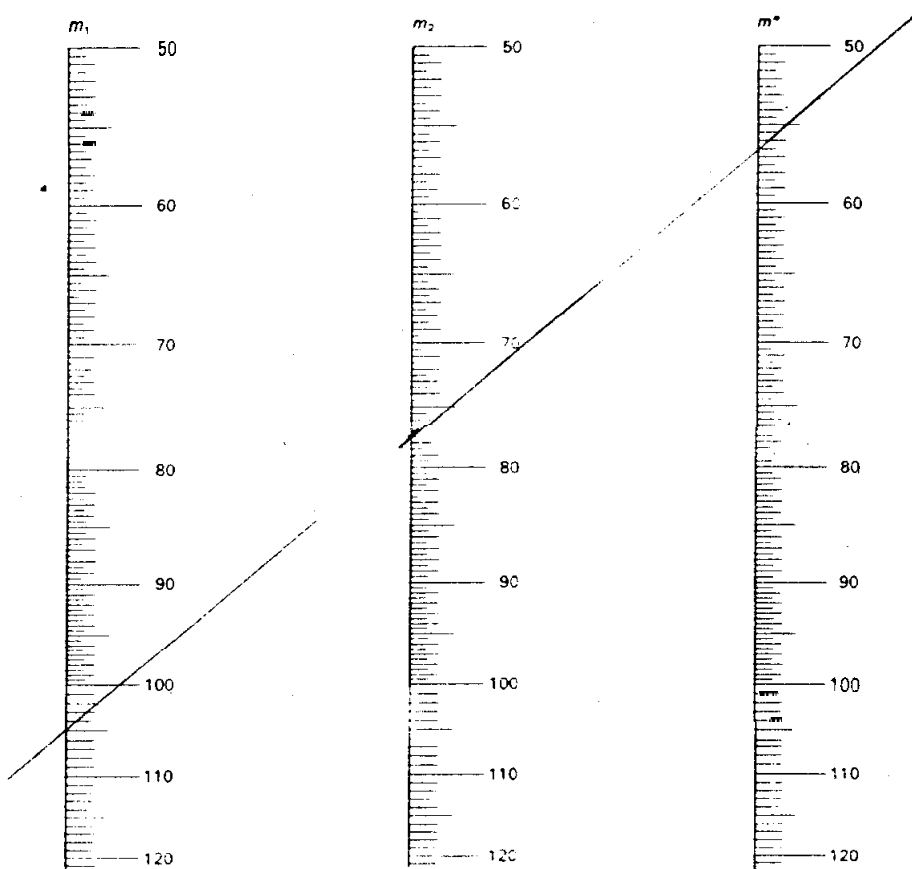
$$m^* = \frac{(77)^2}{105} = 56.47$$

แสดงว่าการกำหนดไอออน m_1 และ m_2 ถูกต้อง

2. metastable peak ในสเปกตรัมของ 3-methyl-trans-2-pentene ปรากฏที่ m/z 30.0 คาดว่าเกิดจากการสูญเสียเมทิลแรดิกัลจากไอออนที่ m/z 56 $[C_4H_9]^+$ ให้ไอออนที่ m/z 41 $[C_3H_5]^+$ จากการคำนวณค่า m^* ดังแสดงข้างล่างนี้ยืนยันว่าการกำหนดไอออน m_1 และ m_2 ถูกต้อง

$$m^* = \frac{(41)^2}{56} = 30.00$$

J.H. Beynon ได้ผลิตโนโมแกรม (nomogram) ขึ้นดังแสดงในรูปที่ 9.11 เพื่อใช้ในการกำหนดตำแหน่งของ m_1 และ m_2



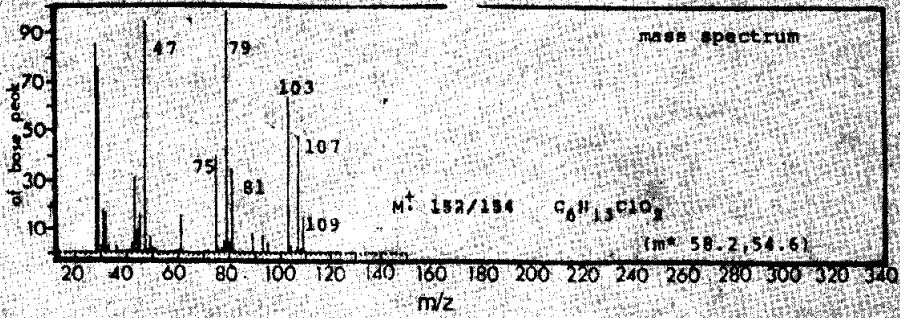
รูปที่ 9.11 โมโนแกรมซึ่งใช้ในการกำหนดตำแหน่งของ m_1 และ m_2

เส้นทแยงในรูปที่ 9.11 แสดงการกำหนด m_1 และ m_2 เมื่อ m^* ปรากฏที่ m/z 56.5 ในสเปกตรัมของ acetophenone วิธีลากเส้นทแยงให้ลากจากสเกลของ m^* ซึ่งทราบค่า m/z ไปตัดสเกล m_2 โดยสมมติค่า m/z ของ m_2 ขึ้น 1 ค่าจากพีคที่ปรากฏในสเปกตรัม แล้วลากเส้นนี้ไปตัดสเกล m_1 ถ้าค่า m/z ของไอออน m_1 ที่ได้มีปรากฏในสเปกตรัมก็แสดงว่าการกำหนด m_1 และ m_2 ถูกต้อง

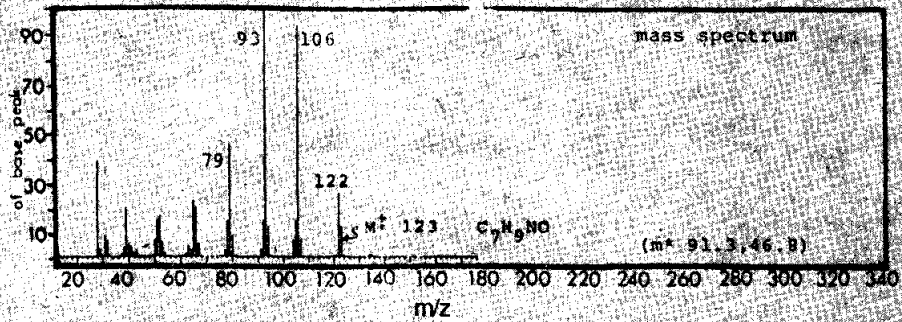
กิจกรรมการเรียนรู้ที่ 10

1. จงบอกลักษณะของ metastable ion พร้อมบอกประโยชน์ของไอออนชนิดนี้ในแมสสเปกตรัม

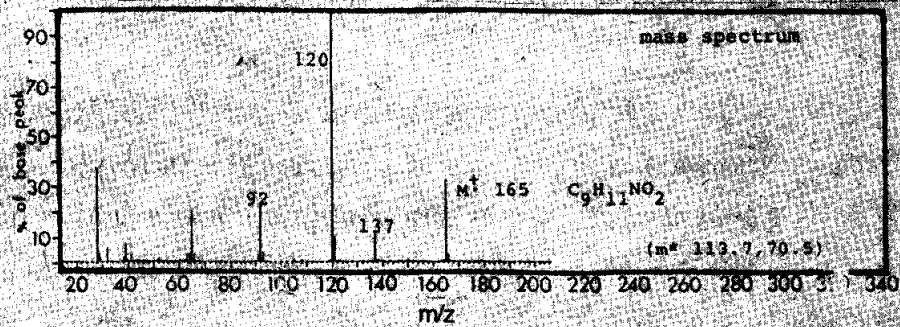
2. จงหาไอออน m_1 และ m_2 ซึ่งทำให้เกิดพีก m^+ ในแมสสเปกตรัมต่อไปนี้



ก.



ข.

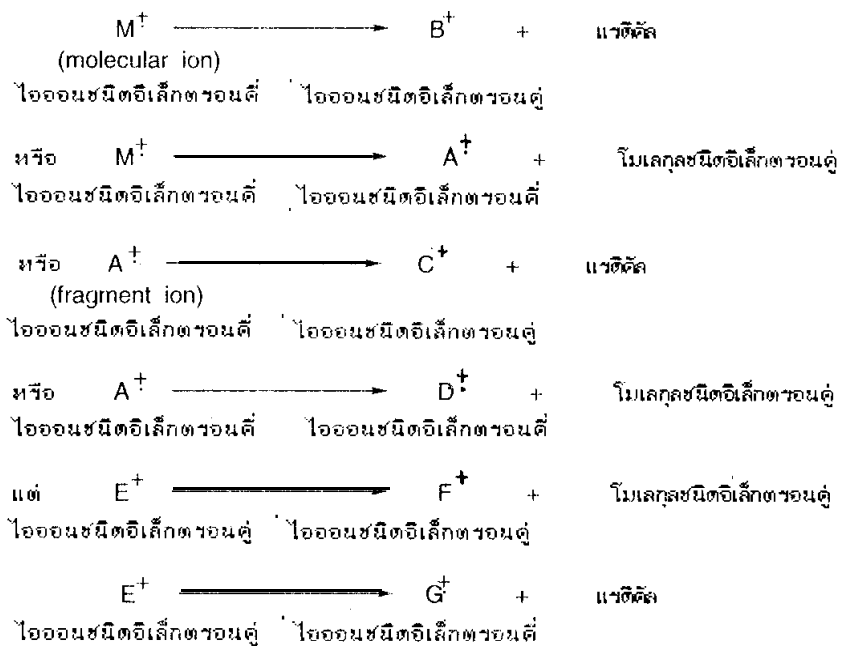


ค.

11. ไอออนชนิดอิเล็กตรอนคู่ (even-electron ion) และไอออนชนิดอิเล็กตรอนคี่ (odd-electron ion)

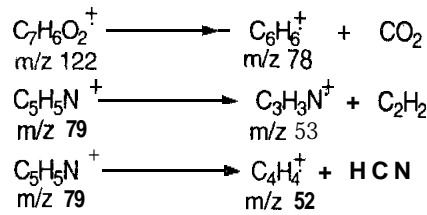
molecular ion ของสารประกอบอินทรีย์ส่วนใหญ่จะเป็นเรดิคัลหรือไอออนชนิดอิเล็กตรอนคี่ ส่วน fragment ion จะเป็นได้ทั้งไอออนชนิดอิเล็กตรอนคู่และไอออนชนิดอิเล็กตรอนคี่

กฎเกี่ยวกับอิเล็กตรอนคู่ (even-electron rule) กล่าวว่าไอออนชนิดอิเล็กตรอนคี่จะสลายตัวโดยการหลุดของเรดิคัลหรือโมเลกุลชนิดอิเล็กตรอนคู่ ขณะที่ไอออนชนิดอิเล็กตรอนคู่ส่วนใหญ่จะสลายตัวโดยการหลุดของโมเลกุลชนิดอิเล็กตรอนคู่ดังแสดงข้างล่างนี้

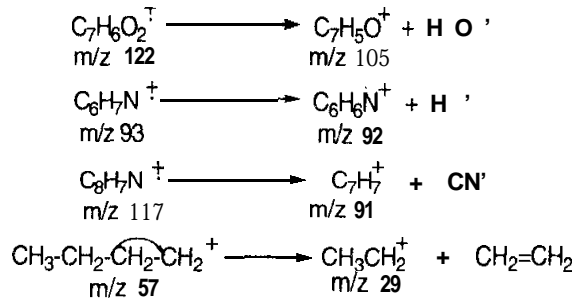


การสลายตัวในสมการสุดท้ายมีโอกาสเกิดน้อยมาก

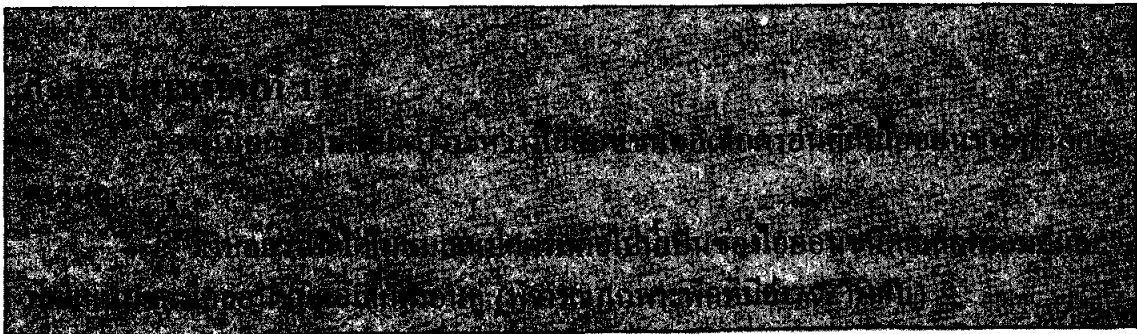
ไอออนชนิดอิเล็กตรอนคี่ทั้งหมดรวมทั้ง molecular ion จะมีค่า m/z เป็นเลขคู่ยกเว้นเมื่อไอออนประกอบด้วยไนโตรเจนอะตอมเป็นจำนวนคี่ จากกฎข้างต้นนี้สรุปได้ว่าไอออนชนิดอิเล็กตรอนคี่เกิดขึ้นจากการสูญเสียโมเลกุลที่เป็นกลางจาก molecular ion หรือไอออนชนิดอิเล็กตรอนคี่อื่น ๆ เช่น

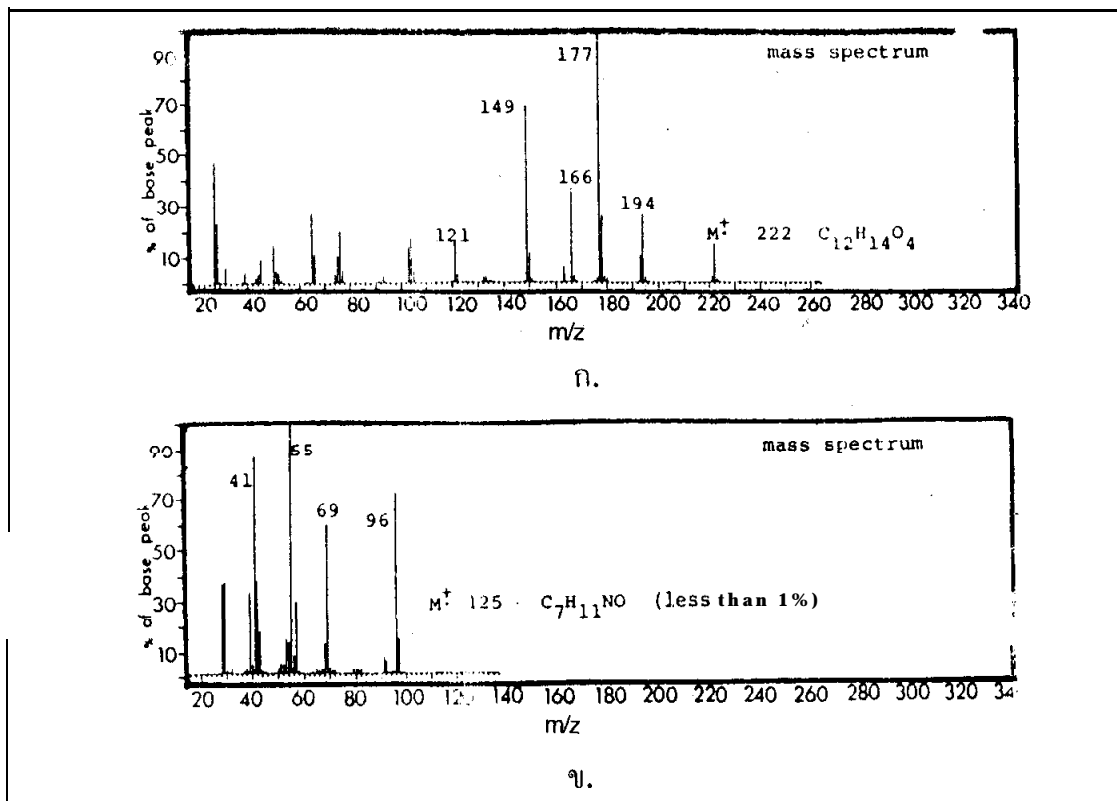


ส่วนไอออนชนิดอิเล็กตรอนคู่ทั้งหมดจะมีค่า m/z เป็นเลขคี่ยกเว้นเมื่อไอออนประกอบขึ้นด้วยไนโตรเจนอะตอมเป็นจำนวนคี่ จากกฎข้างต้นนี้สรุปได้ว่าไอออนชนิดอิเล็กตรอนคู่เกิดขึ้นจากการสูญเสียแรดิคัลจาก molecular ion หรือไอออนชนิดอิเล็กตรอนคี่อื่นๆ หรือเกิดจากการสูญเสียโมเลกุลที่เป็นกลางจากไอออนชนิดอิเล็กตรอนคู่ ตัวอย่างเช่น



ในแมสสเปกตรัมโดยปกติไอออนชนิดอิเล็กตรอนคี่จะเกิดขึ้นน้อยกว่าไอออนชนิดอิเล็กตรอนคู่มาก แต่เมื่อไรก็ตามถ้ามีไอออนชนิดอิเล็กตรอนคี่เกิดขึ้น ไอออนชนิดนี้มักมีความสำคัญต่อการหาโครงสร้างของสารประกอบ เพราะไอออนชนิดอิเล็กตรอนคี่ที่มีความอุดมเป็นจำนวนมากมักเกิดจากกระบวนการจัดตัวใหม่ที่เฉพาะเจาะจง อนุกรมฮอมอโลกส์ของไอออนชนิดอิเล็กตรอนคี่จะพบยากมากเพราะอนุกรมนี้จะเกิดขึ้นจากการสูญเสีย CH_2 ในรูปคาร์บีน (carbene) อย่างไรก็ตามในสเปกตรัมของสารประกอบอะลิฟาติกมักประกอบด้วยพีคของไอออนชนิดอิเล็กตรอนคู่ซึ่งอยู่ในอนุกรมฮอมอโลกส์





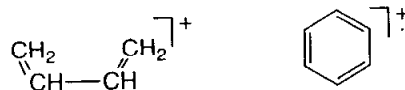
12. สัญลักษณ์ที่ใช้ในแมสสเปกโตรเมตรี

สัญลักษณ์ที่ใช้ในแมสสเปกโตรเมตรีมีดังนี้

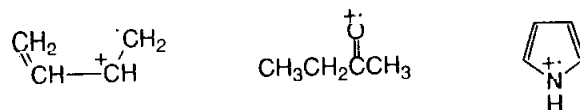
$[M]^+$ ใช้ “+” แสดงไอออนชนิดอิเล็กตรอนคู่

$[M]^+$ ใช้ “+” แสดงไอออนชนิดอิเล็กตรอนคู่

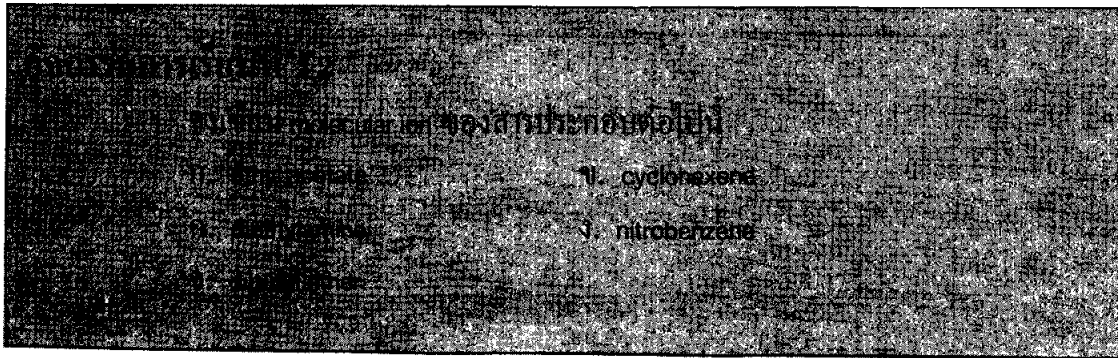
ในกรณีที่ไม่สามารถระบุตำแหน่งของประจุและเรดิคัลที่เกิดจากการแตกตัวเป็นไอออน ให้ใส่ประจุและเรดิคัลไว้ในวงเล็บดังนี้ $[M]^+$ หรือ $[M]^+$ โดยปกติมักนิยมตัดวงเล็บทั้งหมดออกคงเหลือเฉพาะวงเล็บมุมบนด้านขวามือคือ M^+ หรือ M^+ ตัวอย่างเช่น



แต่ถ้าทราบตำแหน่งของประจุและเรดิคัล จะใช้สัญลักษณ์ดังแสดงในตัวอย่างข้างล่างนี้



สำหรับสัญลักษณ์ที่ใช้ในกระบวนการแตกหักจะกล่าวถึงในหัวข้อที่ 13.1



13. กระบวนการแตกหัก

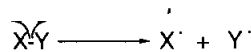
13.1 สัญลักษณ์ที่ใช้ในกระบวนการแตกหัก

สัญลักษณ์ที่ใช้ในกระบวนการแตกหักเพื่อแสดงการเคลื่อนของอิเล็กตรอนมีดังนี้

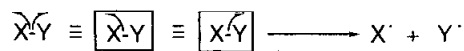
➤ แสดงการเคลื่อนของ 2 อิเล็กตรอนจะใช้แสดง heterolytic cleavage ของพันธะ



⤵ แสดงการเคลื่อนของ 1 อิเล็กตรอนจะใช้แสดง homolytic cleavage ของพันธะ



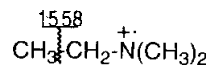
เพื่อลดความสับสนมักนิยมใช้สัญลักษณ์ดังต่อไปนี้



┌ แสดงว่ามีการแตกหักโดยด้านที่หัวเครื่องหมายชี้ไปจะปรากฏเป็นพีคในสเปกตรัมเช่น



└ แสดงว่าการแตกหักจะให้ 2 ไอออนปรากฏเป็นพีคในสเปกตรัมเช่น



13.2 ประเภทของกระบวนการแตกหัก

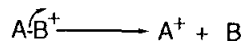
กระบวนการแตกหักที่พบในแมสสเปกโตรเมตรีมี 2 ประเภทใหญ่ ๆ ดังนี้

13.2.1 การแตกหักแบบง่าย (simple fission)

การแตกหักแบบง่ายจะหมายถึงการเกิด homolysis ของพันธะในไอออนชนิดอิเล็กตรอนคู่ซึ่งทำให้เกิด fragment ion ชนิดอิเล็กตรอนคู่กับเรดิคัลดังนี้



หรือการเกิด heterolysis ของพันธะในไอออนชนิดอิเล็กตรอนคู่ซึ่งทำให้เกิด fragment ion ชนิดอิเล็กตรอนคู่กับโมเลกุลที่เป็นกลางดังนี้

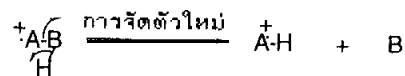
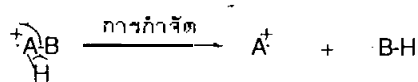


จะเห็นได้ว่ากระบวนการแตกหักแบบง่ายมักทำให้เกิดไอออนชนิดอิเล็กตรอนคู่พร้อมทำให้เกิด cleavage ของ 1 พันธะใน parent ion อัตราเร็วของกระบวนการนี้ขึ้นอยู่กับพลังงานก่อกัมมันต์ซึ่งจำเป็นต่อการเกิดสถานะแทรนซิชันเพื่อนำไปสู่ผลผลิต

13.2.2 การกำจัด (elimination) และการจัดตัวใหม่ (rearrangement)

การกำจัดและการจัดตัวใหม่เป็นกระบวนการแตกหักซึ่งเกี่ยวข้องกับการแตกของพันธะ 2 พันธะหรือมากกว่า 2 พันธะ และการเคลื่อนที่ของอะตอมหรือหมู่อะตอมจากตำแหน่งหนึ่งไปยังอีกตำแหน่งหนึ่ง ชนิดของอะตอมที่เคลื่อนที่ซึ่งพบกันเสมอคือไฮโดรเจนอะตอม

โดยปกติทั้งการกำจัดและการจัดตัวใหม่มักเกี่ยวข้องกับไอออนชนิดอิเล็กตรอนคู่ทำให้เกิด fragment ion ชนิดอิเล็กตรอนคู่กับโมเลกุลที่เป็นกลาง ในกรณีที่พบน้อยมากคือไอออนอิเล็กตรอนคู่อาจเกิดการจัดตัวใหม่ให้ fragment ion ชนิดอิเล็กตรอนคู่กับโมเลกุลที่เป็นกลาง สิ่งที่ควรสังเกตในกระบวนการกำจัดไฮโดรเจนถูกเคลื่อนไปเป็นส่วนหนึ่งของโมเลกุลที่เป็นกลางซึ่งถูกกำจัดออกไป ขณะที่ในกระบวนการจัดตัวใหม่ไฮโดรเจนถูกเคลื่อนไปเพื่อเป็นส่วนหนึ่งของ radical-ion fragment ที่เกิดขึ้นดังนี้



ความเสถียรของโมเลกุลที่เป็นกลาง B-H และ B จะมีความสำคัญต่อกระบวนการทั้งสองนี้ โมเลกุลซึ่งมักถูกกำจัดออกได้แก่ H₂O, CH₃CO₂H, HCN, HX (X คือเฮโลเจนอะตอม) และ H₂S ขณะที่โมเลกุลซึ่งมักสูญเสียไประหว่างการจัดตัวใหม่ได้แก่ RCH=CH₂, RC≡CH, CH₂O, RCH=C=O, CO และ CO₂

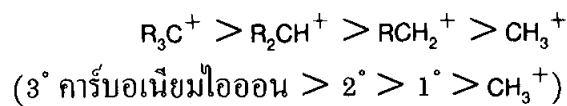
ปฏิกิริยากำจัดและการจัดตัวใหม่จำนวนมากอาจเกิดผ่านสารมัธยันตร์ที่เป็นวง (cyclic intermediate) โดยมีการสร้างและการแตกของพันธะเกิดขึ้นพร้อมกันหรือเกือบพร้อมกัน กระบวนการที่เกิดผ่านสถานะแทรนซิชันซึ่งเป็นวงขนาดหกเหลี่ยมชอบที่จะเกิดมาก อย่างไรก็ตามก็ตามสถานะแทรนซิชันซึ่งเป็นวงขนาดสามเหลี่ยม, วงขนาดสี่เหลี่ยมและวงขนาดห้าเหลี่ยมจะพบในกระบวนการแตกหักบางชนิด

13.3 กฎทั่วไปที่ใช้ทำนายฟักที่เด่นในสเปกตรัม

13.3.1 molecular ion จะมีความอุดมมากที่สุดในการประกอบไซ้ตรง และความอุดมจะลดลงเมื่อสารประกอบมีแขนงมากขึ้น

13.3.2 โดยปกติความอุดมของ molecular ion จะลดลงเมื่อเพิ่มน้ำหนักโมเลกุลในอนุกรมฮอโมโลกัส ยกเว้นใน fatty ester

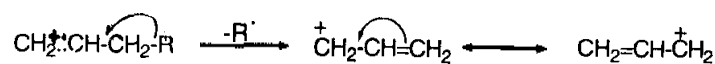
13.3.3 การแตกหักมักเกิดที่คาร์บอนอะตอมซึ่งอยู่ตรงแขนง เพราะความเสถียรของคาร์บอนเนียมไอออนที่เกิดมีดังนี้



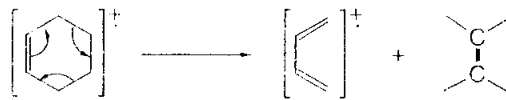
โดยทั่วไปหมู่แทนที่ที่มีขนาดใหญ่ที่สุดตรงแขนงจะถูกกำจัดออกในรูปแรดิคัลง่ายที่สุด เพราะแรดิคัลโซ่ยาว (long-chain radical) จะมีความเสถียรอันเกิดจากการไม่ประจําที่ของอิเล็กตรอนคู่โดด

13.3.4 พันธะคู่และโครงสร้างที่เป็นวงและโดยเฉพาะวงอะโรมาติก (หรือวงเฮเทอโรอะโรมาติก) จะมีส่วนทำให้ molecular ion ของสารประกอบที่มีโครงสร้างเหล่านี้อยู่ในโมเลกุลเสถียร ซึ่งจะทำให้มีโอกาสเห็น molecular ion มากขึ้น

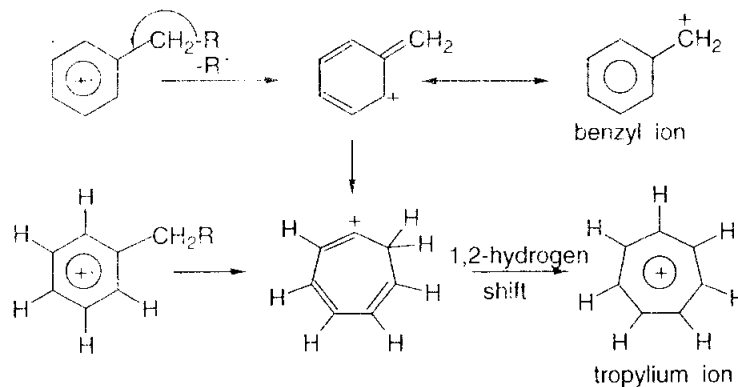
13.3.5 โมเลกุลซึ่งประกอบขึ้นด้วยพันธะคู่มักเกิด allylic cleavage เพราะ allylic carbonium ion ที่เกิดขึ้นถูกทำให้เสถียรโดยเรโซแนนซ์ดังนี้



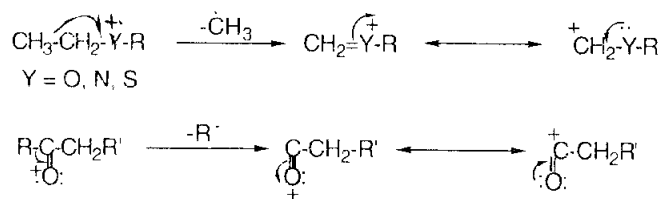
13.3.6 วงชนิดอิ่มตัว (saturated ring) มักเกิดการสูญเสีย side chain ที่พันธะตรงตำแหน่งแอลฟาโดยปรากฏที่ผลิตภัณฑ์จะคงอยู่กับ fragment ส่วนที่มีวงประกอบอยู่ ส่วนวงชนิดไม่อิ่มตัว (unsaturated ring) จะเกิด retro-Diels-Alder reaction ดังนี้



13.3.7 ในสารประกอบอะโรแมติกที่มีหมู่อัลคิลเกาะอยู่การแตกหักที่เกิดขึ้นมากที่สุดคือตรงพันธะที่อยู่ตำแหน่งเบต้ากับวงให้ benzyl ion หรือ tropylium ion โดยตรง



13.3.8 พันธะ C-C ซึ่งอยู่ถัดจากเฮเทอโรอะตอมมักจะเกิดการแตกหักในลักษณะที่ให้ประจุคงอยู่กับ fragment ที่ประกอบด้วยเฮเทอโรอะตอม เพราะ fragment ที่ได้จะถูกทำให้เสถียรโดยการเกิดเรโซแนนซ์ดังนี้



กิจกรรมการเรียนรู้ 13

1. จงบอกประเภทของกระบวนการแตกหักที่พบในแมสสเปกโตรเมตรี
2. จงบอกสาเหตุที่ทำให้ฟังก์ชันในแมสสเปกตรัมมีความเข้มสูงมาก

14. กระบวนการแตกหักของสารประกอบอินทรีย์ชนิดต่าง ๆ

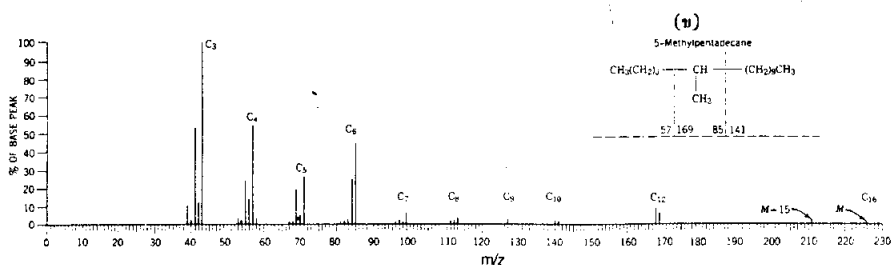
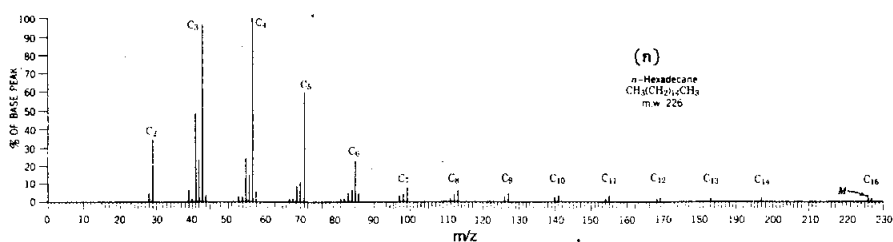
14.1 สารประกอบอะลิฟาติก

14.1.1 ไฮโดรคาร์บอน

14.1.1.1 ไฮโดรคาร์บอนชนิดอิ่มตัว

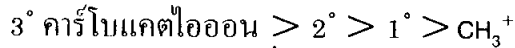
ระหว่างไฮโดรคาร์บอนชนิดอิ่มตัวซึ่งเป็นไอโซเมอร์กัน พิกของ molecular ion จะมีความเข้มมากที่สุดเมื่อสารประกอบเป็นโซ่ตรง และความเข้มจะลดลงเมื่อสารประกอบมีแขนงเพิ่มมากขึ้น สำหรับสารประกอบซึ่งอยู่ในอนุกรมฮอโมโลกส์เดียวกันความเข้มของพิกของ molecular ion จะลดลงเมื่อน้ำหนักโมเลกุลเพิ่มขึ้น

รูปแบบการแตกหักของไฮโดรคาร์บอนชนิดอิ่มตัวจะมีลักษณะเฉพาะคือมักปรากฏเป็นกลุ่มของพิก สำหรับไฮโดรคาร์บอนซึ่งเป็นโซ่ตรงพิกในแต่ละกลุ่มจะแตกต่างกันเพียง 14 หน่วยมวล (ซึ่งเท่ากับมวลของ CH_2) พิกที่มีความเข้มมากที่สุดในแต่ละกลุ่มเป็นพิกของ $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ fragment นอกจากนี้ยังมีพิกของ C_nH_{2n} และ $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$ fragment ซึ่งจะมีความเข้มน้อยกว่าพิก 2 ชนิดหลังนี้เกิดจากการสูญเสียไฮโดรเจนจาก $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ fragment ไป 1 และ 2 อะตอมตามลำดับ สำหรับ fragment ซึ่งมีความอุดมมากที่สุดคือ fragment ซึ่งประกอบขึ้นด้วยคาร์บอนจำนวน 3 และ 4 อะตอม (คือที่ C_3 และ C_4) และความอุดมของ fragment จะลดลงในลักษณะเส้นโค้งเรียงลงไปจนถึงพิก $\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5$ ส่วนพิก $\text{M}-\text{CH}_3$ มักเป็นพิกที่มีความเข้มต่ำหรือไม่ปรากฏให้เห็น ตัวอย่างเช่นแมสสเปกตรัมของ n-hexadecane (รูปที่ 9.12 (ก)) ข้อควรสังเกตสารประกอบซึ่งประกอบด้วยคาร์บอนมากกว่า 8 อะตอมจะมีแมสสเปกตรัมคล้ายคลึงกัน ดังนั้นการพิสูจน์ว่าเป็นแมสสเปกตรัมของสารประกอบตัวใดจึงขึ้นอยู่กับพิกของ molecular ion



รูปที่ 9.12 แมสสเปกตรัมของ (ก) n-hexadecane (ข) 5-methylpentadecane

สำหรับไฮโดรคาร์บอนชนิดอิ่มตัวที่เป็นโซ่แขนงจะเกิดการแตกหักตรงแขนงได้ง่าย เพราะจะทำให้เกิดคาร์โบแคตไอออนซึ่งมีความเสถียรมากกว่า คาร์โบแคตไอออนที่เกิดจากแตกหักตรงโซ่ตรง



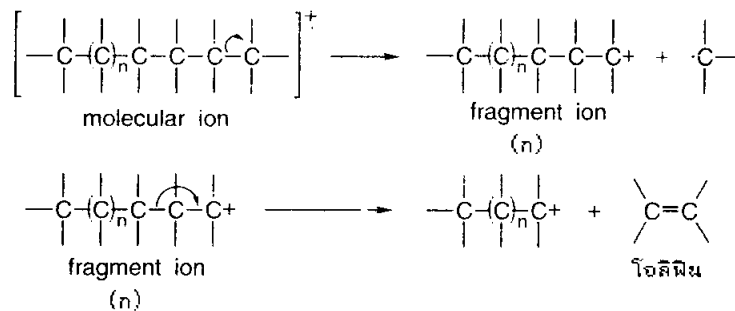
โดยทั่วไปหมู่อะตอมซึ่งมีขนาดใหญ่ที่สุดตรงแขนงจะหลุดออกไปในรูปแรดิคัลได้ง่ายที่สุด เพราะแรดิคัลที่เป็นโซ่ยาวจะมีความเสถียรซึ่งเกิดจากการไม่ประจำที่ของอิเล็กตรอนที่โดดเดี่ยว พิก M-CH₃ จะปรากฏให้เห็นถ้าสารประกอบมีแขนงซึ่งเป็นหมู่เมทิล เป็นที่น่าสังเกตว่าแมสสเปกตรัมของสารประกอบชนิดนี้จะคล้ายคลึงกับสารประกอบโซ่ตรง แต่กลุ่มของพิกมีความเข้มลดลงในลักษณะที่ไม่เป็นเส้นโค้งเรียบ ให้ดูเปรียบเทียบแมสสเปกตรัมในรูปที่ 9.12 (ก) และ (ข)

จากรูปที่ 9.12 (ข) แสดงว่าแขนงที่ยาวที่สุดของ 5-methyl-pentadecane ประกอบขึ้นด้วยคาร์บอน 10 อะตอม ส่วนพิกที่ m/z 169 และ 85 เป็นพิกซึ่งเกิดขึ้นจากการแตกหักตรงแขนง นอกจากนี้การปรากฏของพิก M-15 แสดงว่ามีแขนงซึ่งเป็นหมู่เมทิลอยู่ในโมเลกุล fragment ซึ่งเกิดขึ้นจากการแตกหักตรงแขนงมีแนวโน้มที่จะสูญเสียไฮโดรเจน 1 อะตอมทำให้เกิด C_nH_{2n} fragment ขึ้น พิก C_nH_{2n} เป็นพิกที่สำคัญและในบางครั้งจะมีความเข้มมากกว่าพิก C_nH_{2n+1}

กระบวนการแตกหักซึ่งพบในไฮโดรคาร์บอนชนิดอิ่มตัวมีดังนี้

1. การแตกหักแบบง่าย

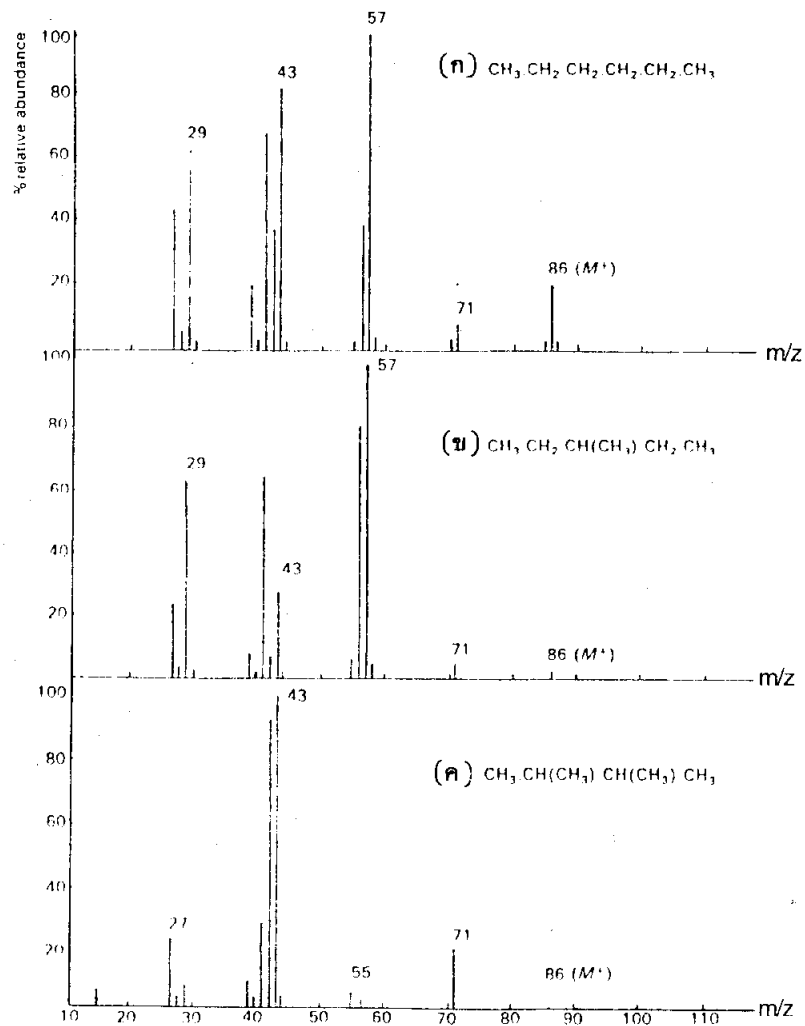
การแตกหักแบบง่ายของไฮโดรคาร์บอนชนิดอิ่มตัวจะทำให้เกิดการแตกหักของพันธะ C-C ให้ไอออนชนิดอิเล็กตรอนคู่ซึ่งเป็นไอออนที่พบมากในแมสสเปกตรัมของสารประกอบชนิดนี้



2. การจัดตัวใหม่

การจัดตัวใหม่ซึ่งพบในไฮโดรคาร์บอนชนิดอิ่มตัวจะเกิดขึ้นอย่างไม่มีกฎเกณฑ์ที่แน่นอน พิกซึ่งเกิดจากการแตกหักวิธีนี้มักจะมีความเข้มไม่มากนัก

แมสสเปกตรัมของไฮโดรคาร์บอนชนิดอิ่มตัวมีความสำคัญมากเพราะในสเปกตรัมของสารประกอบอะลิฟาติกส่วนใหญ่จะประกอบขึ้นด้วยพีคซึ่งเกิดจากการแตกหักของส่วนที่เป็นไฮโดรคาร์บอนชนิดอิ่มตัวและพีคซึ่งเกิดจากหมู่ฟังก์ชันอื่น ๆ ที่มีอยู่ในสารประกอบเหล่านั้น



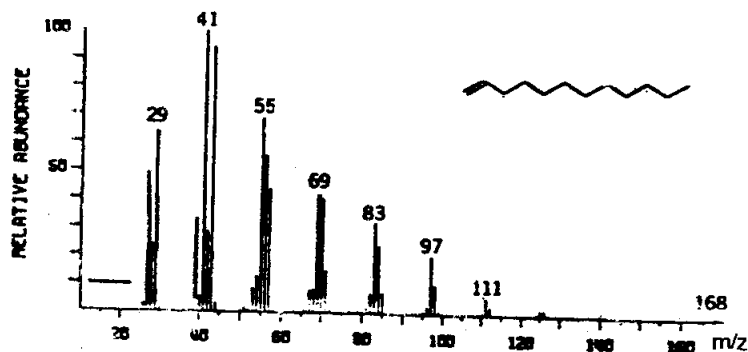
รูปที่ 9.13 แมสสเปกตรัมของ (ก) hexane (ข) 3-methyl-pentane (ค) 2,3-dimethylbutane

รูปที่ 9.13 เป็นแมสสเปกตรัมของไฮโดรคาร์บอนซึ่งประกอบขึ้นด้วยคาร์บอนเพียง 6 อะตอม ในสเปกตรัมของ n-hexane มีพีค $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}^+$ ที่ m/z 29, 43, 57, 71 และพีค $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}^+$ ซึ่งมีความเข้มพอควรที่ m/z 27, 41 สเปกตรัมของ 3-methylpentane ประกอบด้วยอนุกรมของ

พีก $C_nH_{2n+1}^+$ เช่นกัน แต่ความเข้มของพีก m/z 43 จะลดลงอาจเนื่องมาจากความยากในการเกิด $C_3H_7^+$ ไอออนซึ่งจะต้องอาศัยการจัดตัวใหม่เข้าช่วย ส่วนสเปกตรัมของ 2, 3-dimethylbutane พีก $C_nH_{2n+1}^+$ ปรากฏที่ m/z 29, 43, 71 ขณะที่พีกที่ m/z 57 จะไม่ปรากฏให้เห็น นอกจากนี้พีกที่ m/z 29 จะมีความเข้มลดลงมากเมื่อเทียบกับ 2 สเปกตรัมแรก สาเหตุเนื่องมาจาก $C_4H_9^+$ (m/z 57) หรือ $C_2H_5^+$ (m/z 29) ไม่สามารถเกิดขึ้นได้ง่ายจากโครงสร้างของ 2, 3-dimethylbutane พีกของ molecular ion ในสเปกตรัมของ n-hexane จะมีความเข้มมากกว่าใน 2 กรณีหลังซึ่งเป็นไฮโดรคาร์บอนที่เป็นโซ่แขนง

14.1.1.2 ไฮโดรคาร์บอนชนิดไม่อิ่มตัว

โดยปกติพีกของ molecular ion ของโอเลฟินโดยเฉพาะโพลีโอเลฟินจะปรากฏให้เห็นอย่างชัดเจน การหาตำแหน่งของพันธะคู่ในโอเลฟินจะทำได้ยากเพราะพันธะคู่จะเกิดการเคลื่อนที่ใน fragment ได้ง่าย อย่างไรก็ตามพันธะคู่จะมีตำแหน่งแน่นอนเมื่ออยู่ในลักษณะคอนจูเกตกับหมู่คาร์บอนิลหรืออยู่ในวง แมสสเปกตรัมของโอเลฟินมีลักษณะพิเศษเหมือนของไฮโดรคาร์บอนชนิดอิ่มตัวคือประกอบขึ้นด้วยกลุ่มของพีกซึ่งแตกต่างกันเพียง 14 หน่วยมวล ในกลุ่มของพีกเหล่านี้พีก C_nH_{2n-1} และ C_nH_{2n} จะมีความเข้มมากกว่าพีก C_nH_{2n+1} โดยปกติแมสสเปกตรัมของซิสและทรานส์ไอโซเมอร์จะคล้ายคลึงกันมากจนยากที่จะบอกความแตกต่าง รูปที่ 9.14 แสดงแมสสเปกตรัมของ 1-dodecene พีกที่ m/z 41, 55, 69, 83, 97 และ 111 ตรงกับ C_nH_{2n-1} fragment เมื่อ $n=3, 4, 5, 7, 8$ และ 9 ตามลำดับ

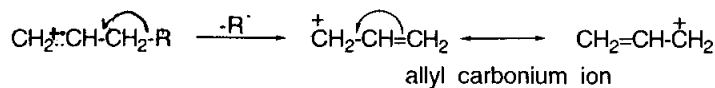


รูปที่ 9.14 แมสสเปกตรัมของ 1-dodecene

กระบวนการแตกหักซึ่งพบในโอเลฟินคือ

1. allylic cleavage

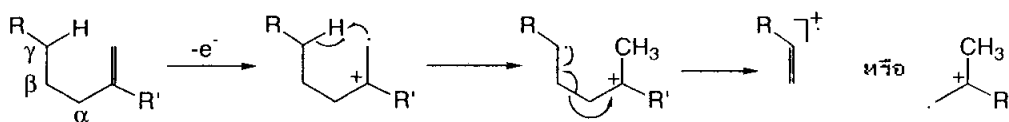
allylic cleavage เป็นกระบวนการแตกหักที่สำคัญมากของโอเลฟินเพราะทำให้เกิด allyl carbonium ion ซึ่งมีความเสถียรมากดังนี้



โดยทั่วไปพีคซึ่งเกิดจากการแตกหักวิธีนี้มักปรากฏเป็น base peak ในสเปกตรัม

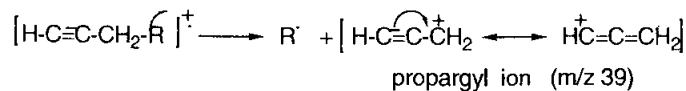
2. การจัดตัวใหม่

อัลคีนที่มีหมู่แทนที่เกาะอยู่จะเกิดการจัดตัวใหม่ของไฮโดรเจนอะตอมตรงตำแหน่งแกมมาให้ไอออนชนิดอเล็กตรอนคี่และโอลิฟินดังนี้



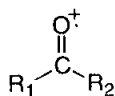
นอกจากนี้โอลิฟินยังสามารถเกิดไอโซเมอร์ไรเซชันได้ง่ายระหว่างเกิดการแตกหัก อัลคีนแสดงแมสสเปกตรัมและรูปแบบการแตกหักคล้ายคลึงกับอัลคีน สำหรับพีคของ molecular ion ของอัลคีนจะมีความเข้มค่อนข้างสูง กระบวนการแตกหักที่สำคัญมีดังนี้

1. การแตกหักแบบง่าย



14.1.2 อัลดีไฮด์และคีโตน

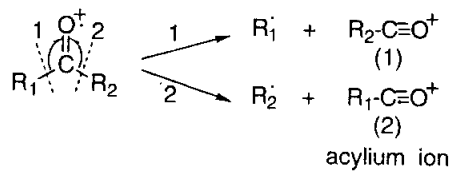
พีคของ molecular ion ของอัลดีไฮด์และคีโตนมักปรากฏให้เห็นอย่างชัดเจน เพื่อความสะดวกในการอธิบายการแตกหักของอัลดีไฮด์และคีโตน ให้พิจารณาว่า molecular ion มีโครงสร้างดังแสดงข้างล่างนี้คือมีประจุอยู่กับที่ตรงออกซิเจนอะตอม



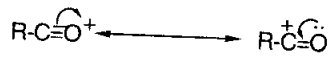
กระบวนการแตกหักที่สำคัญของอัลดีไฮด์และคีโตนมีดังนี้

1. การแตกหักแบบง่าย (α -cleavage)

การแตกหักแบบง่ายซึ่งพบในอัลดีไฮด์และคีโตนมักเกิดตรงพันธะซึ่งอยู่ติดกับหมู่คาร์บอนิลหรือพันธะซึ่งอยู่ตำแหน่งแอลฟาต่อหมู่คาร์บอนิล ดังนั้นจึงมักเรียกการแตกหักวิธีนี้ว่า α -cleavage การแตกหักนี้จะเกิดขึ้นได้ทั้งที่ตำแหน่ง 1 และ 2 ให้ acylium cation 2 ตัวคือ (1) และ (2) ตามลำดับดังนี้

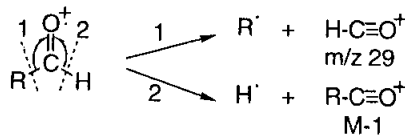


acylium ion ทั้งสองที่เกิดขึ้นถูกทำให้เสถียรโดย mesomerism ดังนี้



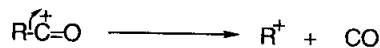
ความเสถียรของแรดิคัล $\text{R}_1\cdot$ และ $\text{R}_2\cdot$ จะเป็นแฟกเตอร์ซึ่งควบคุมว่าการแตกหักที่ตำแหน่งใดใน 2 ตำแหน่งชอบที่จะเกิดมากกว่า โดยปกติหมู่อะตอมซึ่งมีขนาดใหญ่กว่าจะหลุดออกได้ง่ายกว่า

ในอัลดีไฮด์การเกิด α -cleavage จะทำให้เกิดพีค M-1 (หรือ M-H) และ M-R (m/z 29, CHO^+) ดังแสดงข้างล่างนี้ พีค M-1 โดยทั่วไปจะไม่ปรากฏในสเปกตรัมของอะลิฟาติกอัลดีไฮด์ซึ่งตรงกันข้ามกับอะโรมาติกอัลดีไฮด์ ส่วนพีคที่ m/z 29 ซึ่งพบในสเปกตรัมของอัลดีไฮด์ซึ่งประกอบด้วยคาร์บอน 4 อะตอมหรือมากกว่า 4 อะตอมมักเกิดขึ้นจาก C_2H_5^+ ไอออน



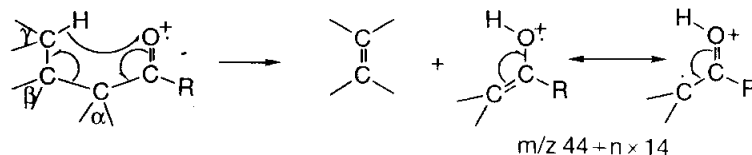
การเกิด α -cleavage ของคีโตนทำให้ได้ 2 fragment ion ซึ่งมีองค์ประกอบทั่วไปเป็น $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CO}^+$ (m/z 43, 57, 71,...) พีคเหล่านี้จะมีค่า m/z เหมือนกับ $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}^+$ ไอออน ดังนั้นจึงจำเป็นต้องใช้แมสสเปกโตรมิเตอร์ประเภทที่มีกำลังการแยกสูงเพื่อแยกแยะความแตกต่างระหว่างหมู่ของ isobaric ion (คือไอออนต่างชนิดกันแต่มีค่า m/z เท่ากัน) ตัวอย่างเช่น CH_3CO^+ และ C_3H_7^+ มีค่า $m/z = 43$ พีคซึ่งเกิดจากการหลุดออกของหมู่อัลคิลซึ่งมีขนาดใหญ่กว่ามักปรากฏเป็น base peak ในสเปกตรัมของคีโตน

acylium cation ซึ่งเกิดขึ้นจาก α -cleavage ของอัลดีไฮด์และคีโตนสามารถเกิดการแตกหักแบบง่ายต่อไปโดยการกำจัดโมเลกุลที่เสถียรซึ่งได้แก่คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ออกไปให้ไอออนชนิดอิเล็กตรอนคู่ซึ่งมีองค์ประกอบเป็น $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}^+$ ดังแสดงข้างล่างนี้



McLafferty rearrangement

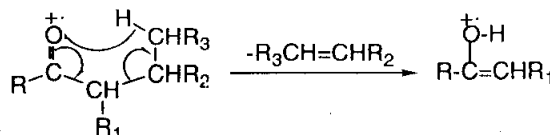
McLafferty rearrangement จะเกิดขึ้นเมื่อหมู่แอลคิล R_1 หรือ R_2 มีแกมมาไฮโดรเจน อะตอมเท่านั้น ในการจัดตัวใหม่นี้แกมมาไฮโดรเจนอะตอมจะเคลื่อนย้ายไปเกาะที่ออกซิเจน อะตอมของหมู่คาร์บอนิลโดยเกิดผ่านสถานะแทรนซิชันที่เป็นวงขนาดหกเหลี่ยมพร้อมกับการหลุดออกของอัลคีนดังนี้



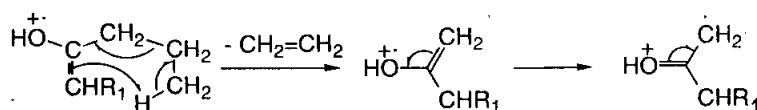
โดยปกติกระบวนการนี้มักก่อให้เกิดไอออนชนิดอิเล็กตรอนที่มีความอุดมสูง โดยมีค่า m/z เป็น $44 + n \times 14$ (ได้แก่ $m/z\ 44, 58, 72, 86...$) อัลดีไฮด์ซึ่งไม่มีหมู่แทนที่เกาะอยู่ที่ตำแหน่งแอลฟาจะเป็นสารประกอบคาร์บอนิลเพียงตัวเดียวที่ให้พีคที่ $m/z\ 44$

อัลดีไฮด์จะเกิด McLafferty rearrangement เพียงด้านเดียวของหมู่คาร์บอนิล โดยปกติไอออนที่เกิดจากการแตกหักวิธีนี้มักปรากฏเป็น base peak ในสเปกตรัม

สำหรับคีโตนที่มีหมู่แอลคิล 2 หมู่เป็นหมู่ n-propyl หรือหมู่ที่มีขนาดใหญ่กว่า จะสามารถเกิด McLafferty rearrangement ทั้ง 2 ด้านของหมู่คาร์บอนิล นอกจากนี้ fragment ion ซึ่งได้จากการเกิด McLafferty rearrangement ครั้งแรกจะสามารถเกิด McLafferty rearrangement ครั้งที่ 2 ได้ดังนี้



ถ้า $R = -CH_2CH_2CH_3$ จะเกิด McLafferty rearrangement ครั้งที่ 2 ดังนี้



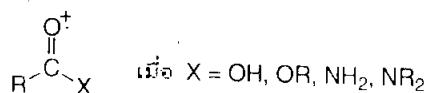
ความซับซ้อนอาจเกิดขึ้นถ้าอัลคีนที่หลุดออกไปมีขนาดใหญ่และสามารถที่จะทำให้ประจุบวกเสถียรได้ ในกรณีนี้ McLafferty rearrangement อาจเกิดขึ้นในลักษณะที่ประจุบวกจะคงอยู่กับ fragment ซึ่งเป็นอัลคีนดังนี้

สำหรับพีคที่เหลือนี้อาจมีค่า m/z ตรงกับไอออนซึ่งมีองค์ประกอบเป็น $C_nH_{2n+1}^+$ หรือ $C_nH_{2n+1}CO^+$ (m/z 29, 43, 57) นอกจากนี้ยังมีพีคซึ่งเกิดจากการสูญเสียไฮโดรเจน (m/z 27, 41) จากการสีกษาพีคที่ m/z 29 โดยใช้แมสสเปกโตรมิเตอร์ประเภทที่มีกำลังการแยกสูงพบว่า มีลักษณะเป็นพีคคู่ซึ่งประกอบขึ้นด้วย isobaric ion $C_2H_5^+$ และ HCO^+ โดยพีคของ $C_2H_5^+$ จะมีความเข้มมากกว่า พีคที่ m/z 71 ซึ่งเกิดจากการสูญเสียไฮโดรเจน 1 อะตอมจะไม่ปรากฏในสเปกตรัมของ butanal ซึ่งเป็นอะลิฟาติกอัลดีไฮด์

butanone ไม่มีแกมมาไฮโดรเจนอะตอมดังนั้นจึงไม่มีพีคของไอออนชนิดอิเล็กตรอนที่ที่มีความอุดมสูงในรูปที่ 9.15 (ข) base peak ที่ m/z 43 เป็นของ CH_3CO^+ ซึ่งเกิดขึ้นจาก α -cleavage โดยมีเอทิลแรดิคัลหลุดออกไป ส่วนพีคที่ m/z 57 เป็นของ $CH_3CH_2CO^+$ ซึ่งเกิดขึ้นจาก α -cleavage โดยมีเมทิลแรดิคัลหลุดออกไป เนื่องจาก α -cleavage ซึ่งกล่าวถึงที่หลังนี้เกิดขึ้นได้ง่ายกว่า ดังนั้นพีคที่ m/z 57 จึงมีความเข้มน้อยกว่าพีคที่ m/z 43 สิ่งที่ต้องสังเกตในสเปกตรัมทั้ง 2 นี้คือพีคของ molecular ion จะมีความเข้มมากพอควร

11.1.3 การแตกตัวของอัลคิล เอสเทอร์ และเอไมด์

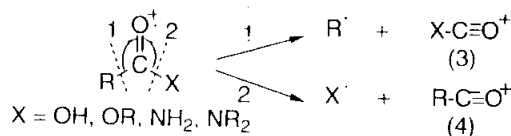
โดยปกติพีคของ molecular ion ของกรดคาร์บอกซิลิก เอสเทอร์ และเอไมด์มักปรากฏให้เห็นได้ในสเปกตรัม ในทำนองเดียวกับอัลดีไฮด์และคีโตนการพิจารณาการแตกหักของสารประกอบเหล่านี้ให้ถือว่า molecular ion มีประจุอยู่ตรงออกซิเจนอะตอมของหมู่คาร์บอนิลดังนี้



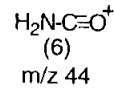
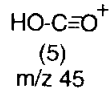
กระบวนการแตกหักที่สำคัญของกรดคาร์บอกซิลิก เอสเทอร์ และเอไมด์มีดังนี้

1. การแตกหักแบบง่าย (α -cleavage)

สารอนุพันธ์ของกรดคาร์บอกซิลิกสามารถเกิด α -cleavage ได้ 2 ทางให้ไอออน (3) และ acylium ion (4) ดังนี้



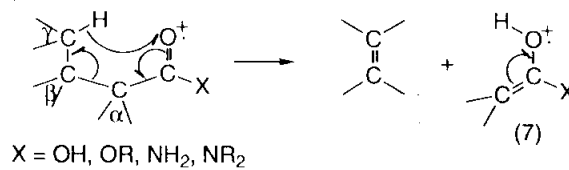
α -cleavage ตามทางที่ 1 ชอบที่จะเกิดกับกรดคาร์บอกซิลิกและเอไมด์ปฐมภูมิทำให้เกิดไอออน (5) หรือ (6) ไอออน (6) จะเป็น base peak ในเอไมด์ปฐมภูมิซึ่งประกอบขึ้นด้วยคาร์บอน 1-3 อะตอมและใน isobutyramide



ขณะที่ α -cleavage ตามทางที่ 2 ขอบที่จะเกิดกับเอสเทอร์, เอไมด์ทุติยภูมิและ เอไมด์ตติยภูมิ acylium ion ที่ได้จาก α -cleavage นี้สามารถเกิดการแตกหักแบบง่ายต่อไปให้อัลคิลคาร์โบเนียมไอออนโดยการหลุดออกของ CO ดังเช่นที่พบในกรณีของอัลดีไฮด์และคีโตน

2. McLafferty rearrangement

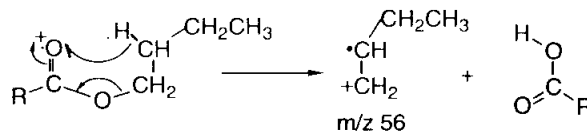
McLafferty rearrangement จะเกิดถ้าโมเลกุลประกอบขึ้นด้วยแกมม่าไฮโดรเจนอะตอม ไอออนชนิดอิเล็กตรอนคู่ซึ่งเกิดจากกระบวนการแตกหักชนิดนี้มี $m/z \ 60+n \times 14$ สำหรับกรดคาร์บอกซิลิกและเอสเทอร์และ $m/z \ 59+n \times 14$ สำหรับเอไมด์



เอสเทอร์, เอไมด์ทุติยภูมิและเอไมด์ตติยภูมิสามารถเกิด McLafferty rearrangement ได้อีกทางหนึ่ง โดยไอออน (8) ที่เกิดขึ้นยังคงมีสูตรทั่วไปเหมือนโครงสร้าง (7) ในกรณีของ formate พิกนั้จะปรากฏที่ $m/z \ 46$



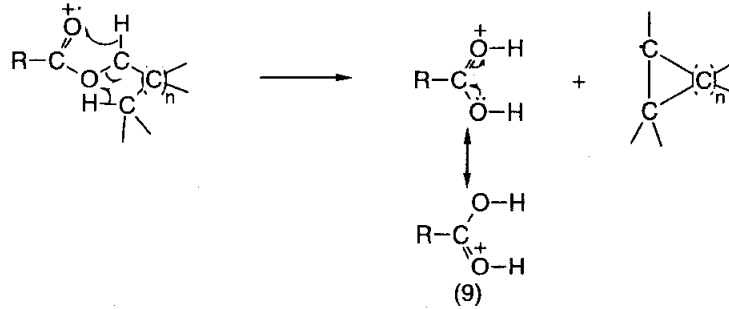
ถ้า fragment ซึ่งเป็นอัลคีนสามารถทำให้ประจุบวกเสถียรได้ การแตกหักจะเกิดขึ้นในลักษณะที่ประจุบวกจะอยู่กับอัลคีนดังแสดงข้างล่างนี้



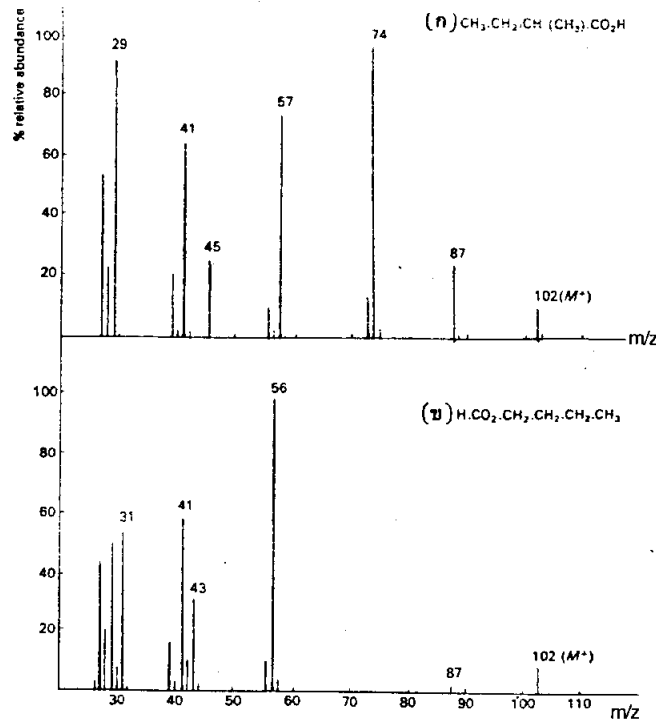
การแตกหักชนิดนี้จะพบในบิวทิลเอสเทอร์หรืออัลคิลเอสเทอร์ซึ่งมีขนาดใหญ่กว่า บิวทิลเอสเทอร์และในกรดคาร์บอกซิลิกไซยา

3. Double rearrangement

double rearrangement สามารถเกิดกับเอทิลเอสเทอร์และอัลคิลเอสเทอร์ซึ่งมีขนาดใหญ่มากกว่าเอทิลเอสเทอร์ ทำให้เกิดพีคในแมสสเปกตรัมซึ่งตรงกับไอออน (9) กลไกของ double rearrangement มีดังนี้

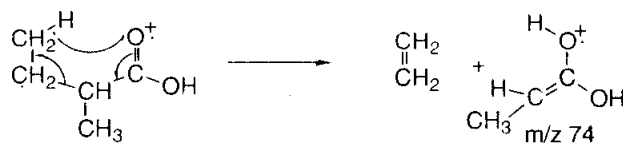


การเคลื่อนที่ของไฮโดรเจน 2 อะตอมในการแตกหักนี้จะให้ไอออนชนิดอิเล็กตรอนคู่ซึ่งมีค่า m/z เป็น $47+n \times 14$ เช่น formate m/z 47, acetate m/z 61, propionate m/z 75 และอื่น ๆ ในเอไมด์ทุติยภูมิและเอไมด์ตติยภูมิกระบวนการแตกหักของเอมีนจะเกิดขึ้นได้ถ้าหมู่อะตอมซึ่งเกาะอยู่กับไนโตรเจนอะตอมมีโครงสร้างที่เหมาะสม

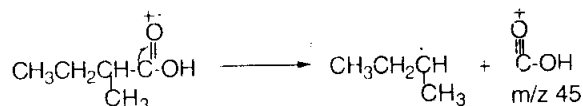


รูปที่ 9.16 แมสสเปกตรัมของ (ก) 2-methylbutanoic acid (ข) butyl formate

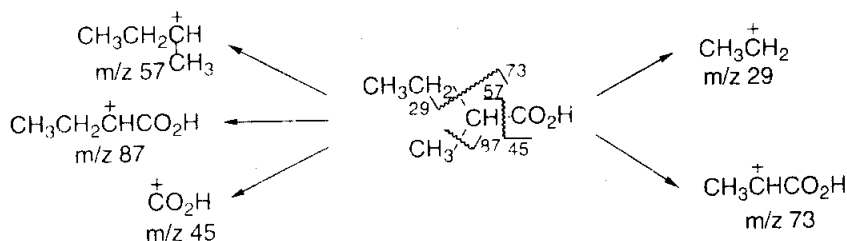
แมสสเปกตรัมของ 2-methylbutanoic acid (รูปที่ 9.16 (ก)) แสดง base peak ที่ m/z 74 พิกนนี้เป็นของไอออนชนิดอิเล็กตรอนที่ซึ่งเกิดจาก McLafferty rearrangement และค่า m/z ของพิกนยังบอกให้ทราบว่าหมู่เมทิลเกาะอยู่ที่ตำแหน่งที่ 2 ดังนี้



พิกนที่ m/z 45 ซึ่งเกิดจากการแตกหักแบบง่าย (α -cleavage) ของพันธะที่อยู่ติดกับหมู่คาร์บอนิลเป็นพิกนสำคัญซึ่งแสดงว่ามีหมู่ -COOH อยู่ในโมเลกุล

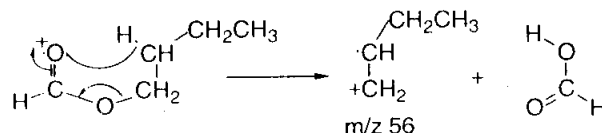


สำหรับพิกนที่เหลือเกิดจากการแตกหักของพันธะดังแสดงข้างล่างนี้

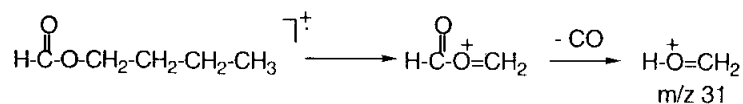


ข้อสังเกตในกรดคาร์บอกซิลิกโซ่สั้นพิกนที่ M-OH และ M-COOH จะเป็นพิกนที่เด่น พิกนทั้งสองนี้เกิดจากการแตกหักของพันธะที่อยู่ติดกับหมู่คาร์บอนิล ในกรดคาร์บอกซิลิกโซ่ยาวนอกจากพิกนที่เกิดจาก McLafferty rearrangement แล้วสเปกตรัมยังประกอบด้วยอนุกรมของพิกน 2 อนุกรมซึ่งเกิดจากการแตกหักของพันธะ C-C โดยประจุจะคงอยู่บน fragment ซึ่งมีออกซิเจนประกอบอยู่ด้วย $C_nH_{2n-1}O_2^+$ (m/z 45, 59, 73, 87...) หรือบน alkyl fragment (m/z 29, 43, 57, 71, 85...) ส่วนที่เป็นไฮโดรคาร์บอนจะให้พิกนที่ m/z 27, 28; 41, 42; 55, 56; 69, 70...

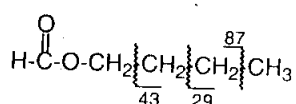
แมสสเปกตรัมของ butyl formate (รูปที่ 9.16 (ข)) มี base peak ที่ m/z 56 เป็นพิกนของ butene ion ซึ่งเกิดขึ้นจาก McLafferty rearrangement ดังนี้



เนื่องจากกระบวนการแตกหักนี้ทำให้เกิดการสูญเสีย 46 หน่วยมวลซึ่งตรงกับน้ำหนักโมเลกุลของกรดฟอร์มิกแสดงว่าเอสเทอร์ตัวนี้ต้องเป็น formate ester ส่วนพีคที่ m/z 47 ซึ่งเกิดจาก double rearrangement จะไม่ปรากฏในสเปกตรัมของสารประกอบตัวนี้ พีคที่ m/z 31 เกิดจากกระบวนการแตกหักซึ่งคล้ายคลึงกับที่พบในแอลกอฮอล์ตามด้วยการหลุดออกของ CO ดังนี้

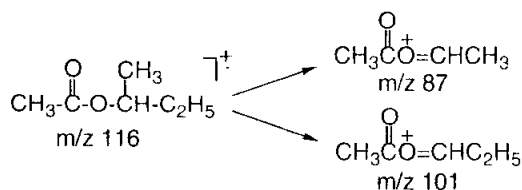


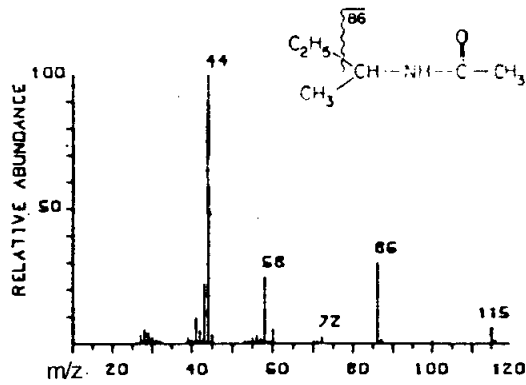
ส่วนพีคที่เหลือเกิดจากการแตกหักของพันธะ C-C ของส่วนที่เป็นไฮโดรคาร์บอน ดังนี้



พีคที่ m/z 29 และ 43 เป็นของ $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}^+$ เมื่อ n=2 และ 3 ตามลำดับ ส่วนพีคที่ m/z 27 และ 41 เป็นของ $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}^+$ เมื่อ n=2 และ 3 ตามลำดับ พีคเหล่านี้เป็นรูปแบบการแตกหักของไฮโดรคาร์บอน

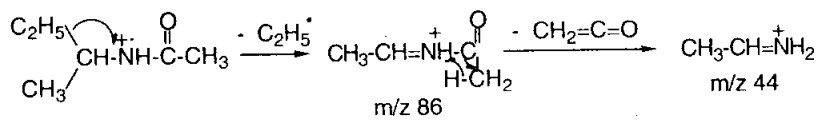
ข้อสังเกตเอสเทอร์ซึ่งมีส่วนของกรดเป็นส่วนที่เด่นของโมเลกุลเช่นเมทิลเอสเทอร์ของกรดคาร์บอกซิลิกโซ่ยาวจะมีรูปแบบการแตกหักเหมือนกรดคาร์บอกซิลิก คือจะเกิดการแตกหักที่พันธะ C-C แต่ละพันธะให้อัลคิลไอออน (m/z 29, 43, 57...) และไอออนซึ่งประกอบด้วยออกซิเจนอะตอม $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{O}_2^+$ (m/z 59, 73, 87,...) สำหรับเอสเทอร์ซึ่งมีส่วนของแอลกอฮอล์เป็นส่วนที่เด่นของโมเลกุลได้แก่เอสเทอร์ของแอลกอฮอล์โซ่ยาวจะมีพีคซึ่งเกิดจากการกำจัดโมเลกุลของกรดโดยผ่านกลไกที่คล้ายคลึงกับ McLafferty rearrangement ดังที่กล่าวถึงในสเปกตรัมของ butyl formate พีคที่มีประโยชน์คือพีคที่ m/z 47, 61, 75 หรือ 89... ซึ่งเกิดขึ้นจาก double rearrangement นอกจากนี้ยังมีพีคซึ่งเกิดขึ้นจากการแตกหักตามรูปแบบของแอลกอฮอล์ ตัวอย่างเช่น



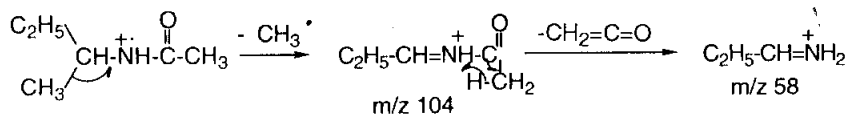


รูปที่ 9.17 แมสสเปกตรัมของ sec-butyl acetamide

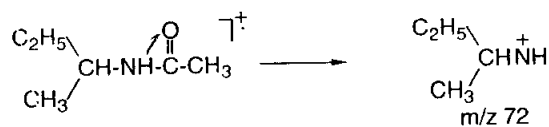
แมสสเปกตรัมของ sec-butyl acetamide (รูปที่ 9.17) มี base peak ที่ m/z 44 ซึ่งเกิดขึ้นจากการแตกหักของหมู่แอลคิลที่อยู่ในตำแหน่งเบต้าต่อไนโตรเจนอะตอม และการแตกหักของพันธะ C-N ของหมู่ $\text{-C-N}<$ พร้อมกับการเคลื่อนที่ของแอลฟาไฮโดรเจน 1 อะตอมของหมู่เอซิดดังนี้



พีคที่ m/z 58 เกิดขึ้นได้ในทำนองเดียวกับพีคที่ m/z 44 ดังนี้



สำหรับพีคที่ m/z 72 เกิดขึ้นจากการแตกหักของพันธะ C-N โดยประจุจะคงอยู่บนไนโตรเจนอะตอม การแตกหักชนิดนี้โดยปกติจะไม่เกิดขึ้นในกรณีของเอไมด์ทุติยภูมิและเอไมด์ตติยภูมิ



ในกรณีของ sec-butyl acetamide จะเห็นได้ว่าพีคซึ่งเกิดขึ้นจาก α -cleavage และ McLafferty เป็นพีคที่ไม่เด่นมาก

ข้อสังเกตเอไมด์ปฐมภูมิมีรูปแบบการแตกหักคล้ายกรดคาร์บอกซิลิกและเมทิล เอสเทอร์ โดยพีกซึ่งเกิดจาก McLafferty rearrangement จะปรากฏที่ m/z 59, 73, 87... ส่วนอนุกรมของพีกซึ่งเกิดจากการสูญเสียหมู่อัลคิลจะปรากฏที่ m/z 44, (58), 72, 86... พีกของส่วนที่เป็นไฮโดรคาร์บอนคือพีก $C_nH_{2n+1}^+$ และ $C_nH_{2n-1}^+$ จะมีความอุดมแน่นกว่าที่พบในสเปกตรัมของกรดคาร์บอกซิลิก

สำหรับเอไมด์ทุติยภูมิและเอไมด์ตติยภูมิจะมีรูปแบบการแตกหักทำนองเดียวกับเอสเทอร์ของแอลกอฮอล์โซ่ยาว แต่พีกซึ่งเกิดจากการแตกหักของส่วนที่เป็นเอมีนจะเป็นพีกที่เด่นกว่าพีกซึ่งเกิดจาก α -cleavage และ McLafferty rearrangement ดังที่ได้กล่าวถึงในตัวอย่างข้างต้นนี้

14.1.4 แอลกอฮอล์ ไซออล และเอมีนปฐมภูมิ

พีกของ molecular ion ของแอลกอฮอล์ปฐมภูมิและแอลกอฮอล์ทุติยภูมิจะมีความเข้มต่ำ ส่วนแอลกอฮอล์ตติยภูมิจะไม่ปรากฏให้เห็น

โดยปกติพีกของ molecular ion ของเอมีนจะมีความเข้มต่ำ และในเอมีนที่เป็นโซ่ยาวหรือมีแขนงมาก ๆ พีกนี้จะไม่ปรากฏในสเปกตรัม ในไซออลพีกของ molecular ion มักมีความเข้มสูง

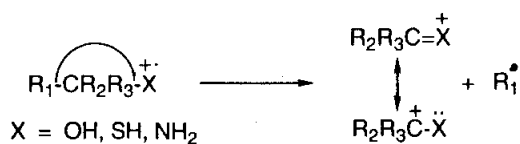
เพื่อความสะดวกในการอธิบายการแตกหักของสารประกอบเหล่านี้เราจะกำหนดให้ molecular ion มีประจุอยู่กับที่คืออยู่ตรงเฮทเทอโรอะตอม

สเปกตรัมของสารประกอบทั้ง 3 ชนิดนี้มีลักษณะพิเศษคือมักประกอบขึ้นด้วยไอออนชนิดอิเล็กตรอนคู่ซึ่งเกิดจากการแตกหักแบบง่ายและในกรณีของแอลกอฮอล์และไซออลยังมีไอออนชนิดอิเล็กตรอนคู่ซึ่งเกิดจากการกำจัดโมเลกุลที่เป็นกลางออกจาก molecular ion

กระบวนการแตกหักที่สำคัญของแอลกอฮอล์, ไซออลและเอมีนปฐมภูมิมีดังนี้

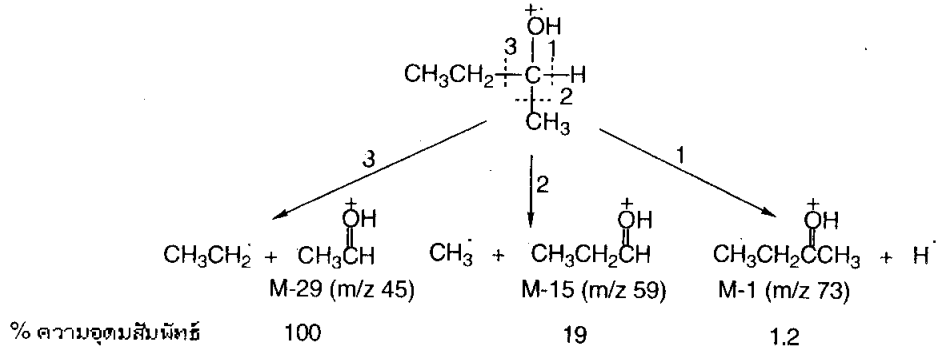
1. การแตกหักแบบง่าย (α -cleavage)

การแตกหักแบบง่ายของพันธะซึ่งอยู่ในตำแหน่งแอลฟาต่อหมู่ฟังก์ชันจะให้คาร์โบเนียมไอออนซึ่งถูกทำให้เสถียรโดย mesomerism ไอออนชนิดนี้จะให้พีกที่ m/z $31+nx14$ (เมื่อ $X=OH$), m/z $47+nx14$ (เมื่อ $X=SH$) และ m/z $30+nx14$ (เมื่อ $X=NH_2$)



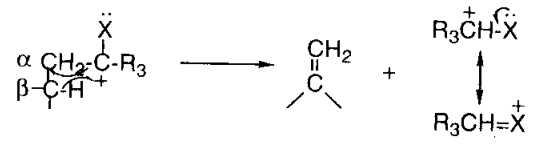
ความเสถียรของคาร์โบเนียมไอออนจะเพิ่มขึ้นโดยมีลำดับดังนี้ $O < S < N$ ดังนั้นในสเปกตรัมของเอมีนพีคที่ $m/z 30 + nx14$ เป็นพีคที่เด่นมาก ขณะที่ในสเปกตรัมของแอลกอฮอล์พีคที่ $m/z 31 + nx14$ จะมีความสำคัญน้อยมาก นอกจากนี้ความเสถียรของไอออนชนิดนี้ยังขึ้นอยู่กับชนิดของหมู่อะตอม R ที่เกาะอยู่ ถ้า R เป็นหมู่ที่ให้อิเล็กตรอนจะทำให้ไอออนเสถียรมากกว่าเมื่อ R เป็นหมู่ดึงอิเล็กตรอน

ในกระบวนการแตกหักนี้คาร์โบเนียมไอออนซึ่งเกิดจากการหลุดออกของอัลคิลแรดิกัลที่มีขนาดใหญ่ที่สุดจะเป็นไอออนที่มีความเข้มมากที่สุด ตัวอย่างเช่น



2. การจัดตัวใหม่ของ fragment ion

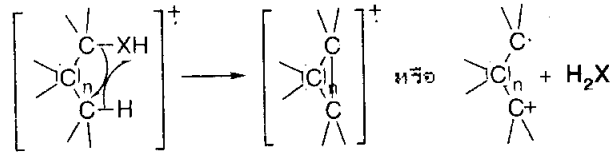
fragment ion ที่ได้จากการแตกหักแบบง่ายจะเกิดการจัดตัวใหม่เมื่อหมู่ R_2 หรือ R_3 เป็นหมู่เอทิลหรือหมู่ที่มีขนาดใหญ่กว่า การจัดตัวใหม่นี้จะมีการกำจัดโมเลกุลของอัลคีนออกไปโดยเกิดผ่านกลไกที่มีสถานะแทรนซิชันเป็นวงขนาดสี่เหลี่ยมดังนี้



คาร์โบเนียมไอออนซึ่งเกิดขึ้นจากการจัดตัวใหม่นี้ยังจัดอยู่ในอนุกรมฮอโมโลกัสเดียวกับไอออนที่ได้จากการแตกหักแบบง่าย

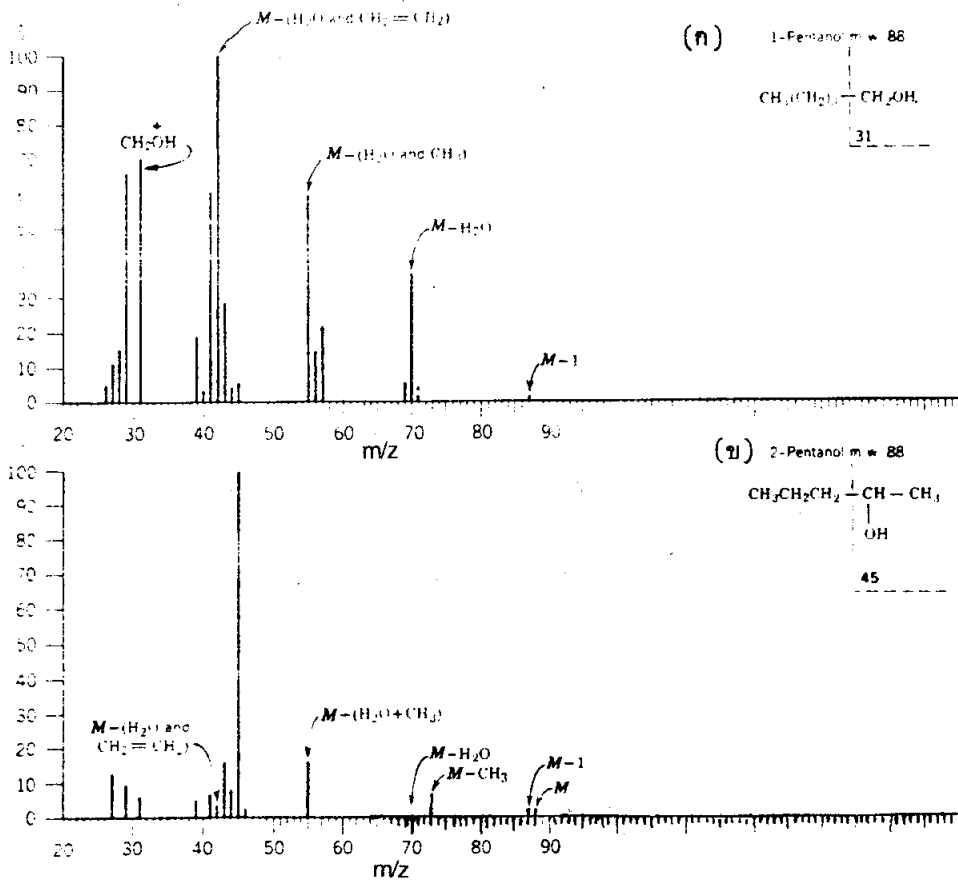
3. การกำจัด

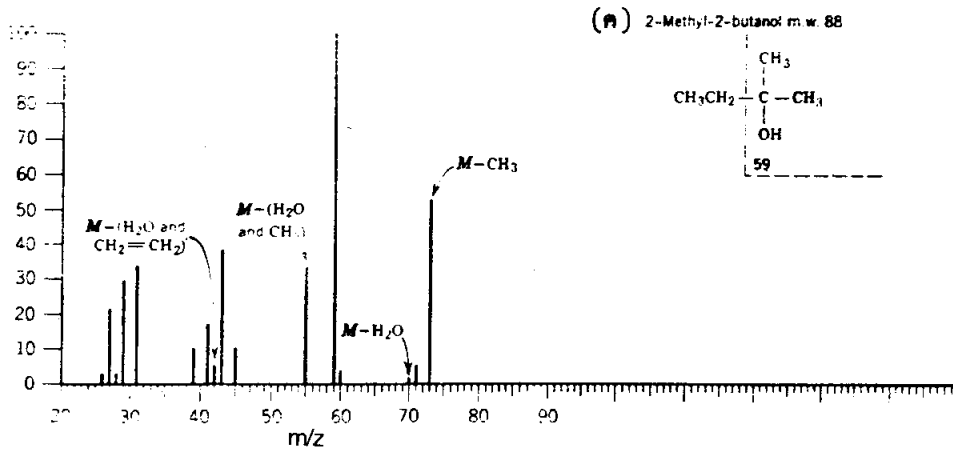
การกำจัดโมเลกุลที่เป็นกลางออกจาก molecular ion ของแอลกอฮอล์และไรออลเป็นกระบวนการที่สำคัญ molecular ion จะสูญเสียโมเลกุลของน้ำหรือไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) ให้ไอออนชนิดอิเล็กตรอนที่ $m/z M-18$ หรือ $M-34$ ตามลำดับ



มีหลักฐานยืนยันว่าการกำจัดนี้เกิดผ่านสถานะแทรนซิชันที่เป็นวง ซึ่งการเกิดผ่านวงขนาดหกเหลี่ยมจะเกิดได้ดีที่สุด แต่ยังไม่มียืนยันว่าโครงสร้างของ fragment ion มีลักษณะเป็นวงหรือเป็นโซ่เปิด

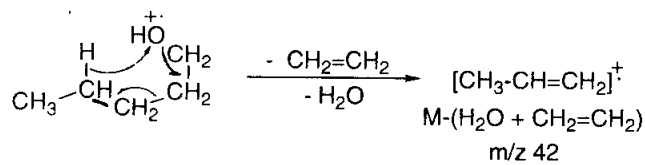
โดยปกติเอมีนจะไม่แสดงพีคที่ M-17 ซึ่งเกิดขึ้นจากการกำจัดแอมโมเนีย (NH₃)



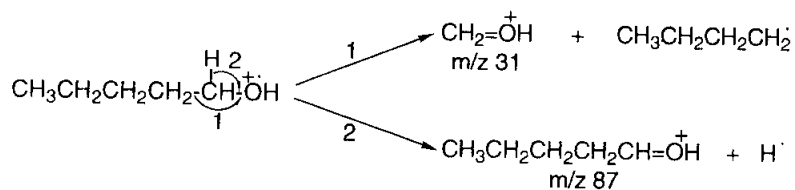


รูปที่ 9.18 แมสสเปกตรัมของ (ก) 1-pentanol (ข) 2-pentanol (ค) 2-methyl-2-butanol

แมสสเปกตรัมของ 1-pentanol (รูปที่ 9.18 (ก)) มี base peak ที่ m/z 42 ซึ่งเกิดขึ้นจากการกำจัดน้ำและเอทิลีนออกจาก molecular ion ดังนี้

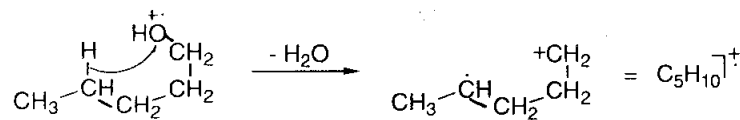


พีคที่ m/z 31 และ m/z 87 (M-1) เกิดจากการแตกหักแบบง่ายดังนี้



พีคที่ m/z 31 เป็นพีคที่แสดงให้เห็นว่าเป็นแอลกอฮอล์ปฐมภูมิ พีคนี้จะมีค่าความเข้มมากพอควรในสเปกตรัมของแอลกอฮอล์ปฐมภูมิ

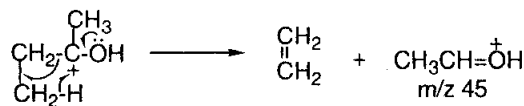
ส่วนพีคที่ m/z 70 (M-18) เกิดขึ้นจากการกำจัด H₂O พีคชนิดนี้จะปรากฏให้เห็นอย่างชัดเจนในสเปกตรัมของแอลกอฮอล์ปฐมภูมิ



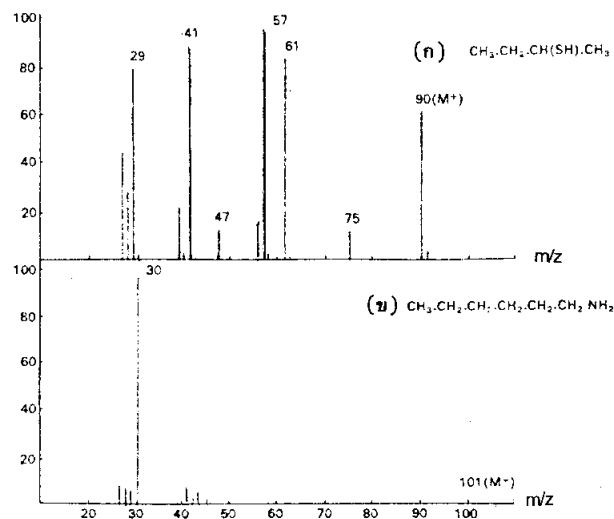
นอกจากนี้พีคที่ m/z 41 และ 55 เป็นพีคของไอออนในอนุกรม $C_nH_{2n-1}^+$ ซึ่งเกิดขึ้นจากไอออนชนิดอิเล็กตรอนที่ $C_5H_{10}^+$ โดยกระบวนการแตกหักแบบง่าย

ข้อสังเกตในบางครั้งแมสสเปกตรัมของแอลกอฮอล์ปฐมภูมิจะมีพีคซึ่งมีความเข้มต่ำปรากฏที่ $M-2$ ($R-CH=O^+$) และ $M-3$ ($R-C\equiv O^+$) พีคทั้งสองนี้อาจทำให้เกิดความสับสนว่าเป็นพีคของ molecular ion ได้ นอกจากนี้กระบวนการแตกหักทั้ง 3 วิธีที่กล่าวข้างต้น แอลกอฮอล์ปฐมภูมิยังสามารถเกิดการแตกหักของพันธะ C-C โดยความเข้มของพีคที่เกิดจะลดลงถ้าพันธะอยู่ห่างจากออกซิเจนอะตอมมากขึ้น

พีคซึ่งปรากฏในสเปกตรัมของ 2-pentanol (รูปที่ 9.18 (ข)) และ 2-methyl-2-butanol (รูปที่ 9.18 (ค)) เกิดจากกระบวนการแตกหักดังที่ได้กล่าวถึงแล้วใน 1-pentanol เป็นที่น่าสังเกตว่าในสเปกตรัมของ 2-methyl-2-butanol base peak ที่ m/z 59 และพีคที่ m/z 73 เกิดขึ้นจาก α -cleavage ส่วนพีคที่ m/z 31 ซึ่งแสดงว่าเป็นแอลกอฮอล์ปฐมภูมิ ในกรณีนี้ไม่สามารถเกิดขึ้นจาก α -cleavage โดยตรงแต่จะต้องเกิดขึ้นจากการจัดตัวใหม่ที่ซับซ้อน ส่วนพีคที่ m/z 45 ซึ่งมีความอุดมในสเปกตรัมนี้เกิดขึ้นจากการจัดตัวใหม่ของ fragment ion โดยมีการสูญเสียเอทิลีนดังนี้

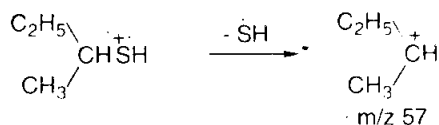


ส่วนพีคซึ่งเกิดจากการกำจัดน้ำที่ m/z 70 ในรูปที่ 9.18 (ค) เป็นพีคที่มีความเข้มค่อนข้างต่ำ

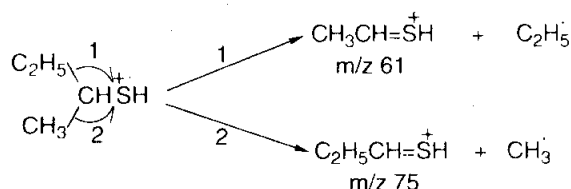


รูปที่ 9.19 แมสสเปกตรัมของ (ก) 2-butanethiol และ (ข) 1-hexylamine

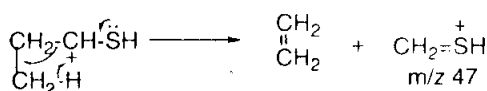
สเปกตรัมของ 2-butanethiol (รูป ที่ 9.19 (ก)) แสดงพีคของ **molecular ion** (m/z 90) ซึ่งมีความเข้มมาก **base peak** ที่ m/z 57 (M-33) เกิดจากการสูญเสียไฮโดรเจนซัลไฟด์ ซึ่งสำคัญว่า การกำจัดไฮโดรเจนซัลไฟด์ การแตกหักในลักษณะเช่นนี้ในบางครั้งจะพบในแอลกอฮอล์ ทุติยภูมิและแอลกอฮอล์ตติยภูมิ



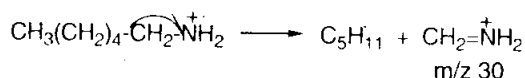
พีคของ C_4H_8^+ ที่ m/z 56 และอนุกรมของไอออน $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}^+$ ที่ m/z 27 และ 41 ก็ปรากฏ ในสเปกตรัม สำหรับพีคที่ m/z 61 และ 75 เกิดขึ้นจาก α -cleavage ดังนี้



จะเห็นได้ว่าพีคที่ m/z 61 ซึ่งเกิดจากการหลุดออกของเอทิลแรดิคัลจะมีความอุดม มมากกว่าพีคที่ m/z 75 **fragment ion** ซึ่งเกิดจาก α -cleavage สามารถจัดตัวใหม่โดยการกำจัด เอทิลให้ไอออนที่ m/z 47 ดังนี้



สเปกตรัมของ 1-hexylamine (รูปที่ 9.19 (ข)) มีพีคเด่นที่สุดที่ m/z 30 ซึ่งเกิดจาก α -cleavage ดังนี้



ข้อสังเกตพีคซึ่งเกิดจาก α -cleavage ดังกล่าวข้างต้นนี้มักปรากฏเป็น **base peak** ใน เอมีนปฐมภูมิทั้งหมดและในเอมีนทุติยภูมิและเอมีนตติยภูมิซึ่งไม่มีแขนงที่คาร์บอนตรง ตำแหน่งแอลฟา สำหรับเอมีนปฐมภูมิซึ่งไม่มีแขนงที่คาร์บอนตรงตำแหน่งแอลฟาพีคนี้จะ ปรากฏที่ m/z 30 เสมอ

ในเอมีนพีค M-1 ซึ่งเกิดขึ้นจาก α -cleavage (เมื่อ R_2 และ/หรือ $\text{R}_3=\text{H}$) โดยปกติจะ ปรากฏให้เห็นและมีความเข้มมากกว่าในกรณีของแอลกอฮอล์ เพราะไอออนถูกทำให้เสถียร โดยเรโซแนนซ์มากกว่าเนื่องจากไนโตรเจนมีอิเล็กโตรเนกาติวิตีน้อยกว่าออกซิเจน

เอมีนปฐมภูมิโซ่ยาวแสดงอนุกรมฮอมอโลกส์ของพีคซึ่งมีความเข้มลดหลั่นลงไปเรื่อย ๆ (การแตกหักที่พันธะตรงตำแหน่ง ϵ จะสำคัญกว่าพันธะที่อยู่ใกล้เคียง) ที่ m/z 30, 44, 58... พีคเหล่านี้เกิดจากการแตกหักของพันธะ C-C ซึ่งอยู่ห่างจากไนโตรเจนอะตอมโดยประจุจะคงอยู่ที่ fragment ion ซึ่งประกอบด้วยไนโตรเจนอะตอม นอกจากพีคเหล่านี้ยังมีพีคของไอออน $C_nH_{2n+1}^+$ ไอออน $C_nH_{2n}^+$ และ $C_nH_{2n-1}^+$ เกิดจากการแตกหักของส่วนที่เป็นไฮโดรคาร์บอน ด้วยเหตุนี้จึงสังเกตได้ง่ายจากกลุ่มของพีคซึ่งห่างกัน 14 หน่วยมวล ในแต่ละกลุ่มของพีคจะประกอบด้วยพีคของ $C_nH_{2n+2}N^+$ เนื่องจากการแตกหักเพื่อให้เกิด base peak เกิดง่ายมาก รูปแบบการแตกหักในช่วงมวลที่มีค่าสูงจึงมีน้อยมาก

14.1.5 อีเทอร์ ซัลไฟด์ เอมีนทุติยภูมิและเอมีนตติยภูมิ

สเปกตรัมของสารประกอบเหล่านี้จะคล้ายคลึงกับแอลกอฮอล์, ไซโคลและเอมีนปฐมภูมิ ในกรณีนี้ให้พิจารณาการแตกหักจาก molecular ion ซึ่งมีประจุอยู่กับที่เช่นกัน

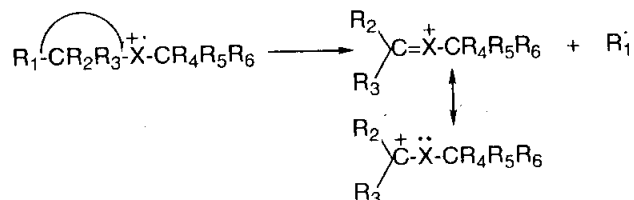
ในอีเทอร์พีคของ molecular ion (ซึ่งมีค่า m/z มากกว่าของไฮโดรคาร์บอนที่คล้ายคลึงกันเพียง 2 หน่วยมวล) มีความเข้มต่ำ แต่ถ้าเพิ่มขนาดของสารตัวอย่างให้มากขึ้นจะทำให้พีคของ molecular ion และพีค $M+1$ ปรากฏชัดยิ่งขึ้น

สำหรับพีคของ molecular ion ของซัลไฟด์โดยปกติจะมีความเข้มสูงมากพอที่จะทำให้สามารถวัดพีค $M+2$ ได้แม่นยำมากขึ้น

กระบวนการแตกหักที่สำคัญของอีเทอร์ ซัลไฟด์ เอมีนทุติยภูมิและเอมีนตติยภูมิ มีดังนี้

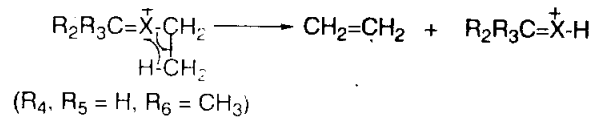
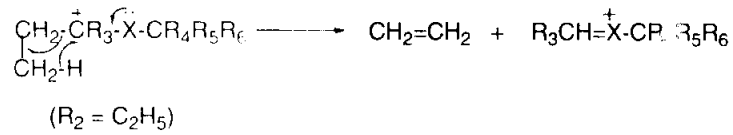
1. การแตกหักแบบง่าย (α -cleavage)

การเกิดการแตกหักแบบง่ายของพันธะที่ตำแหน่ง α ของสารประกอบเหล่านี้จะให้คาร์โบเนียมไอออนซึ่งถูกทำให้เสถียรโดย mesomerism ในกระบวนการแตกหักนี้หมู่แอลคิลที่มีขนาดใหญ่ที่สุดจะหลุดออกได้ง่ายที่สุดและคาร์โบเนียมไอออนที่เกิดขึ้นจะปรากฏที่ m/z ซึ่งอยู่ในอนุกรมฮอมอโลกส์ m/z $45+nx14$ (เมื่อ $X=O$), m/z $61+nx14$ (เมื่อ $X=S$) และ m/z $44+nx14$ (เมื่อ $X=NR$)



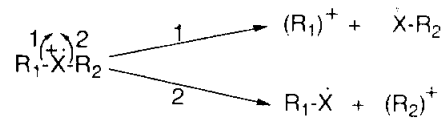
2. การจัดตัวใหม่ของ fragment ion

fragment ion ซึ่งเกิดจากการแตกหักแบบง่ายในข้อ 1 สามารถเกิดการจัดตัวใหม่ได้หลายวิธี ในที่นี้จะขอกล่าวถึงเพียง 2 วิธีดังนี้

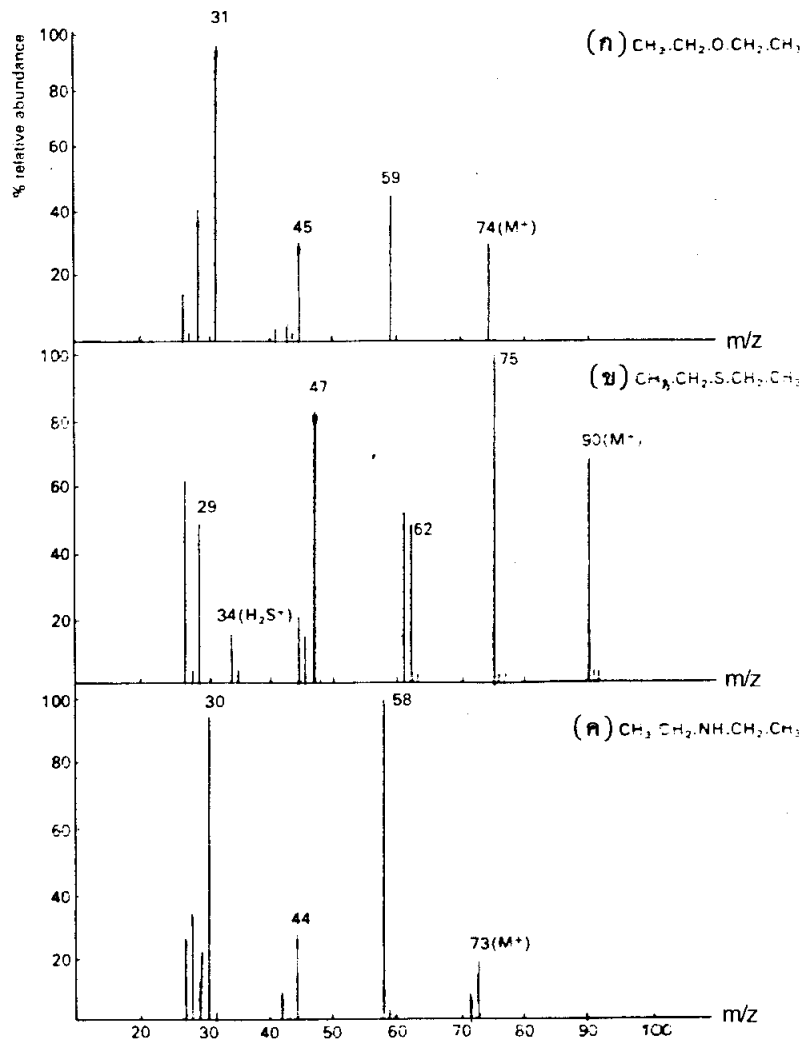


3. การแตกหักแบบง่ายของพันธะ C-X

การเกิดการแตกหักแบบง่ายของพันธะ C-X ในอีเทอร์และซัลไฟด์จะมีความสำคัญมากกว่าในแอลกอฮอล์และไซคลอที่คล้ายคลึงกัน อย่างไรก็ตามกระบวนการนี้มีความสำคัญในไซคลอถ้า C⁺ มีความเสถียรเพียงพอ

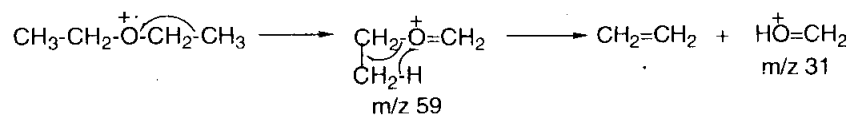


คาร์โบเนียมไอออน (R₁⁺ หรือ R₂⁺) ซึ่งมีความเสถียรมากกว่าจะชอบที่จะเกิดมากกว่า โดยทั่วไปสเปกตรัมของเอมีนจะแสดงการแตกหักของพันธะ C-N น้อยมาก

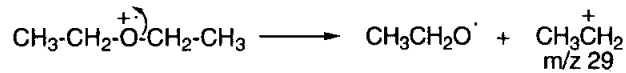


รูปที่ 9.20 แมสสเปกตรัมของ (ก) diethyl ether (ข) diethyl sulphide (ค) diethylamine

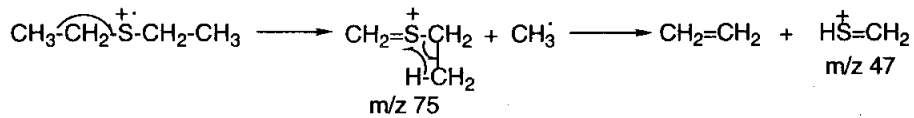
สเปกตรัมของ diethyl ether (รูปที่ 9.20 (ก)) แสดงพีคซึ่งเกิดจาก α -cleavage ที่ m/z 59 ส่วนพีคที่ m/z 31 เกิดจากการจัดตัวใหม่ของ fragment ion พร้อมกับการหลุดออกของเอทิลีนด้วย



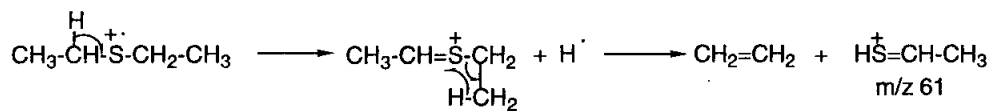
พีคที่ m/z 29 ในสเปกตรัมนี้เกิดขึ้นจากการแตกหักแบบง่ายของพันธะ C-O ดังนี้



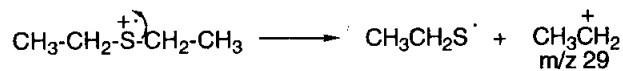
ในสเปกตรัมของ diethyl sulphide (รูปที่ 9.20 (ข)) การเกิด α -cleavage ของ molecular ion ตามด้วยการจัดตัวใหม่พร้อมการหลุดออกของเอทิลีนแสดงให้เห็นจากพีคที่ m/z 75 และ 47 ดังนี้



พีคที่ m/z 61 เกิดขึ้นจากกระบวนการแตกหักที่คล้ายคลึงกับที่ทำให้เกิดพีคที่ m/z 47 ดังนี้

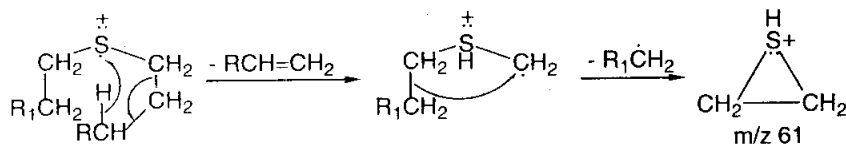


สำหรับการแตกหักของพันธะ C-S จะให้อิออน C_2H_5^+ ที่ m/z 29

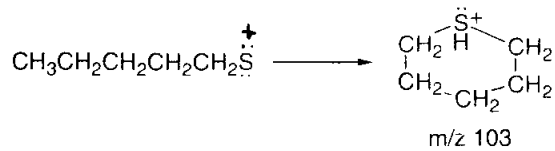


ข้อสังเกตสำหรับซัลไฟด์ซึ่งไม่มีแขนงเกาะอยู่ที่คาร์บอนตำแหน่งแอลฟา ความเข้มของไอออน $\text{CH}_2=\text{SH}^+$ (m/z 47) อาจทำให้เกิดความสับสนกับไอออนตัวเดียวกันนี้ที่ได้จากไฮดรอล อย่างไรก็ตามในสเปกตรัมของซัลไฟด์จะไม่มีพีคที่ $\text{M-H}_2\text{S}$ หรือ M-SH

พีคที่ m/z 61 ซึ่งมีความเข้มปานกลางถึงความเข้มมากจะปรากฏในสเปกตรัมของอัลคิลซัลไฟด์ทั้งหมดยกเว้นซัลไฟด์ตติยภูมิ (tertiary sulfide) พีคนี้เกิดจากกระบวนการแตกหักตามที่ได้กล่าวข้างต้นนี้ อย่างไรก็ตามพีคที่ m/z 61 ซึ่งมีความเข้มสูงในสเปกตรัมของซัลไฟด์โซยาวจะเกิดจากการแตกหักซึ่งมีกลไกที่แตกต่างกันดังนี้

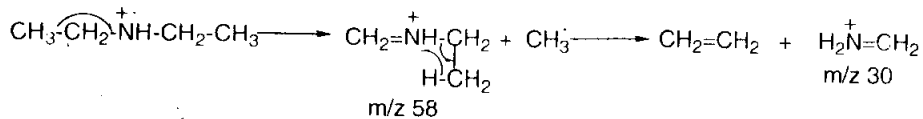


ซัลไฟด์จะให้ไอออนที่มีลักษณะพิเศษ RS^+ ซึ่งเกิดจากการแตกหักของพันธะ C-S โดยประจุจะคงอยู่บนซัลเฟอร์ ไอออนชนิดนี้จะให้พีคที่ m/z $32+\text{CH}_3$, $32+\text{C}_2\text{H}_5$, $32+\text{C}_3\text{H}_7$... ไอออนที่ m/z 103 ขอบที่จะเกิดเป็นพิเศษเพราะไอออนสามารถจัดตัวใหม่ในลักษณะเป็นวง ดังนี้

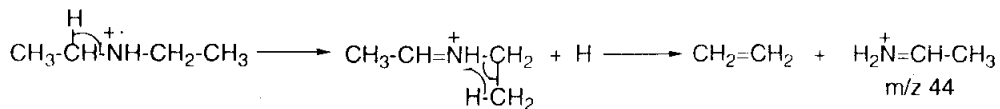


พิกซึ่งเกิดจากการแตกหักของส่วนที่เป็นไฮโดรคาร์บอนโดยเฉพาะพิกของ $\text{C}_n\text{H}_{2n}^+$ อาจเป็นพิกที่เด่นในสเปกตรัมของซัลไฟด์โซ่ยาว ในซัลไฟด์โซ่แขนงการแตกหักที่แขนงจะลดความเข้มสัมพัทธ์ของพิกซึ่งเป็นลักษณะพิเศษของซัลไฟด์

ในสเปกตรัมของ diethylamine (รูปที่ 9.20 (ค)) พิกที่ m/z 58 และ 30 เกิดจากกระบวนการแตกหักดังนี้



ในตัวอย่างนี้ไอออน C_2H_5^+ (m/z 29) จะไม่สำคัญเท่าในสเปกตรัมของอีเทอร์หรือซัลไฟด์ สำหรับพิกที่ m/z 44 เกิดจากการแตกหักดังนี้

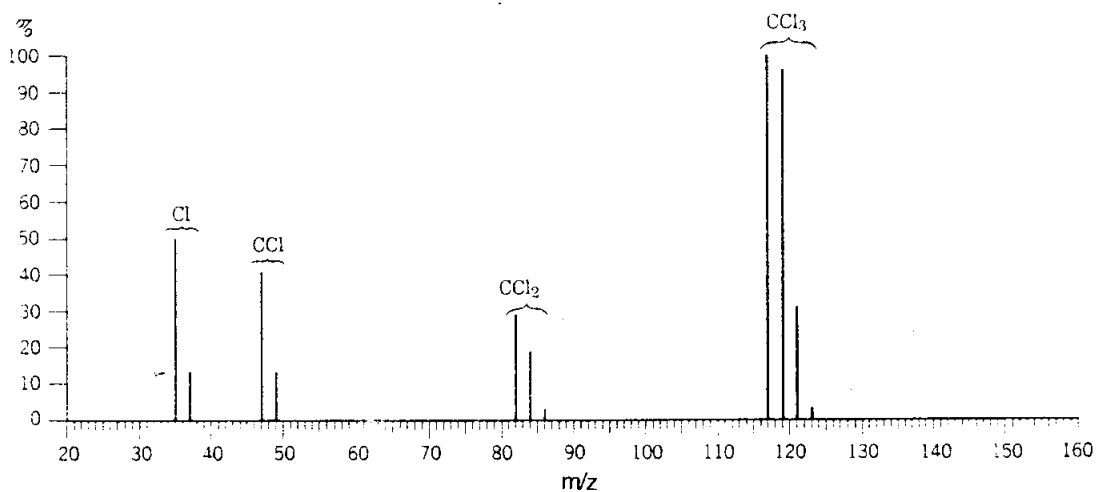


14.1.6 สารประกอบเฮไลด์

โดยปกติจำนวนของคลอรีนหรือโบรมีนอะตอมซึ่งมีอยู่ใน molecular ion สามารถทราบได้จากลักษณะเฉพาะของ molecular-ion cluster กล่าวคือสารประกอบซึ่งประกอบขึ้นด้วยคลอรีน 1 อะตอมจะมีอัตราส่วนความเข้มของพิก M:M+2 เป็น 3:1 ส่วนสารประกอบซึ่งประกอบขึ้นด้วยโบรมีน 1 อะตอมจะมีอัตราส่วนความเข้มของพิก M:M+2 เป็น 1:1 พิก M+2 โบรมีนทั้ง 2 นี้เกิดจากการมีไอโซโทป ^{37}Cl และ ^{81}Br เป็นองค์ประกอบอยู่ใน molecular ion แต่ถ้าสารประกอบประกอบขึ้นด้วยคลอรีน 2 อะตอมหรือโบรมีน 2 อะตอมหรือคลอรีนและโบรมีนอย่างละ 1 อะตอมจะแสดงพิก M+4 นอกเหนือจากพิก M+2 เพราะ molecular ion ประกอบขึ้นด้วยไอโซโทปหนัก 2 อะตอม โดยทั่วไปจำนวนของคลอรีนและ/หรือโบรมีนอะตอมในโมเลกุลสามารถทราบได้จากจำนวนของ isotope peak ซึ่งอยู่หลังพิกของ molecular ion ดังนั้นถ้ามีคลอรีน 3 อะตอมในโมเลกุลจะมีพิกปรากฏที่ M+2, M+4 และ M+6 ในสารประกอบโพลีคลอโร (polychloro compound) พิกซึ่งมีค่ามวลสูงสุดอาจมีความเข้มต่ำจนไม่สามารถสังเกตเห็นได้

อย่างไรก็ตามความเข้มของพีค $M+1$ ยังคงมีประโยชน์ในการหาสูตรโมเลกุลของสารประกอบเฮไลด์ โดยนำน้ำหนักโมเลกุลซึ่งหักมวลของคลอรีนและโบรมีนอะตอมออกไปตรวจสอบกับตารางที่ 1 ในภาคผนวกที่ 4

โดยทั่วไปการประยุกต์ใช้ isotope peak จะมีประโยชน์สำหรับสารประกอบอะโรเมติกเฮไลด์ แต่จะใช้ได้เพียงจำกัดสำหรับสารประกอบอะลิฟาติกเฮไลด์เพราะสารประกอบชนิดนี้จำนวนมากซึ่งประกอบขึ้นด้วยจำนวนคาร์บอนมากกว่า 6 อะตอมสำหรับไซโคลหรือมากกว่า 2-3 อะตอมสำหรับไซแซนเจนมี molecular ion ที่มีความเข้มต่ำ อย่างไรก็ตามในสารประกอบซึ่งประกอบขึ้นด้วยคลอรีนหรือโบรมีน 1 อะตอม fragment ซึ่งประกอบขึ้นด้วยเฮไลเจนจะสามารถสังเกตได้จากอัตราส่วนความเข้มของพีคของ fragment : พีคของ fragment + 2 ในสารประกอบโพลีคลอโร และโพลีโบรมิพีคของ (fragment+ไอโซโทป) จะปรากฏเป็นกลุ่มของพีคซึ่งชัดเจนมากดังแสดงในรูปที่ 9.21

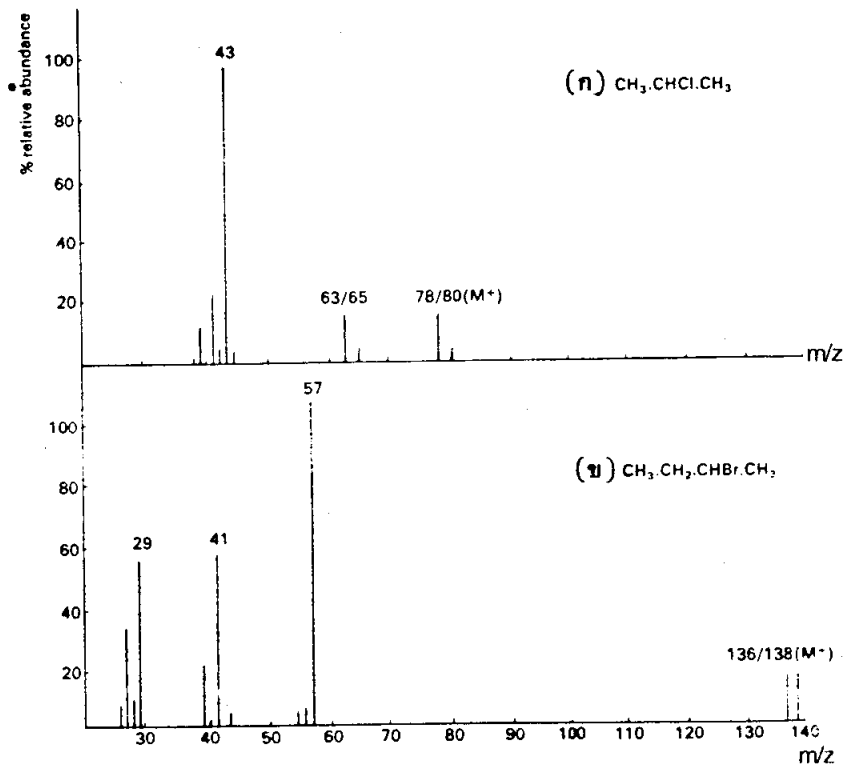


รูปที่ 9.21 แมสสเปกตรัมของคาร์บอนเตตระคลอไรด์

ในระหว่างสารประกอบอะลิฟาติกเฮไลด์ อะลิฟาติกไอโอไดด์มีพีคของ molecular ion ที่มีความเข้มสูงที่สุด ในขณะที่อะลิฟาติกฟลูออไรด์มีพีคของ molecular ion ที่มีความเข้มต่ำที่สุด เนื่องจากฟลูออรีนและไอโอดีนไม่มีไอโซโทปหนัก ดังนั้นการที่จะทราบว่ามีอะตอม 2 ชนิดนี้อยู่ในโมเลกุลให้สังเกตจากพีคของไอโซโทปซึ่งมีความเข้มต่ำผิดปกติเมื่อเทียบกับความเข้มของ molecular ion เพื่อความสะดวกให้ถือว่า molecular ion มีประจวบกับที่

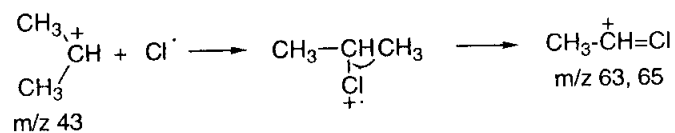
กระบวนการแตกหักที่สำคัญของสารประกอบเฮไลด์มีดังนี้

1. กระบวนการแตกหักแบบง่าย (α -cleavage)

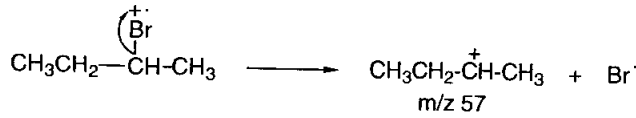


รูปที่ 9.22 แมสสเปกตรัมของ (ก) 2-chloropropane (ข) 2-bromobutane

สเปกตรัมของ 2-chloropropane (รูปที่ 9.22 (ก)) แสดงอัตราส่วนความเข้มของพีค $M:M+2 = 3:1$ ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของโมเลกุลที่มีคลอรีนอยู่ 1 อะตอม base peak ที่ $m/z 43$ เกิดจากการสูญเสียคลอรีนแรดิคัล ซึ่งยืนยันได้เนื่องจากไม่มีพีคปรากฏที่ $m/z 45$ สำหรับ α -cleavage ซึ่งทำให้เกิดการหลุดออกของเมทิลแรดิคัลจะให้พีคที่ $m/z 63$ และ 65 ซึ่งมีอัตราส่วนความเข้มเป็น 3:1



สเปกตรัมของ 2-bromobutane (รูปที่ 9.22 (ข)) แสดงอัตราส่วนความเข้มของพีค $M:M+2 = 1:1$ ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของสารประกอบซึ่งประกอบด้วยโบรมีน 1 อะตอม base peak ที่ $m/z 57$ เกิดจากการหลุดออกของโบรมีนแรดิคัล สำหรับพีคที่ $m/z 29$ และ 41 เป็นของ C_2H_5^+ และ C_3H_5^+ ตามลำดับซึ่งเกิดจากส่วนที่เป็นไฮโดรคาร์บอน



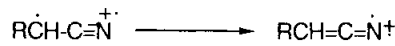
14.1.7 อะลิฟาติกไนไตรล์

พีคของ molecular ion ของอะลิฟาติกไนไตรล์ (ยกเว้น acetonitrile และ propionitrile) จะมีความเข้มต่ำหรือไม่ปรากฏให้เห็น

กระบวนการแตกหักที่สำคัญสำหรับอะลิฟาติกไนไตรล์มีดังนี้

1. การแตกหักแบบง่าย

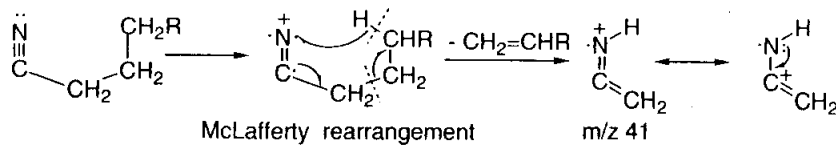
พีคที่มีความเข้มต่ำแต่มีประโยชน์ในการวิเคราะห์สเปกตรัมคือพีค $M-1$ ซึ่งเกิดจากการสูญเสียแอลฟาไฮโดรเจนให้อิออนที่เสถียรดังนี้



ส่วนพีค $M+1$ จะปรากฏให้เห็นเมื่อความดันของสารตัวอย่างสูง

2. McLafferty rearrangement

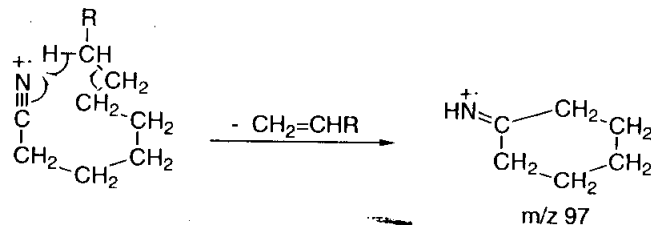
base peak ของไนไตรล์โซ่ตรงระหว่าง C_4 และ C_9 คือพีคที่ m/z 41 พีคนี้เป็นของไอออนซึ่งเกิดจาก McLafferty rearrangement ดังนี้



อย่างไรก็ตามพีคที่ m/z 41 นี้จะไม่มีประโยชน์ในการวิเคราะห์สเปกตรัมเพราะโมเลกุลทั้งหมดซึ่งประกอบด้วยโซ่คาร์บอนจะแสดงพีคของ $C_3H_5^+$ ที่ m/z 41 เช่นกัน

3. การกำจัด

พีคที่ m/z 97 เป็นพีคที่มีลักษณะพิเศษและมีความเข้มสูง (ในบางครั้งจะเป็น base peak) พบในไนไตรล์โซ่ตรงตั้งแต่ C_8 ขึ้นไป กลไกการเกิดพีคนี้มีดังนี้



นอกจากนี้ยังมีการแตกหักแบบง่ายเกิดขึ้นที่พันธะ C-C แต่ละพันธะ (ยกเว้นพันธะที่อยู่ถัดจากไนโตรเจนอะตอม) ให้อนุกรมของพีคซึ่งมีค่า m/z เป็นเลขคู่ (m/z 40, 54, 68, 82...) ซึ่งเกิดจาก $(CH_2)_n C \equiv N^+$ ไอออน นอกจากนี้ยังมีพีคซึ่งเป็นแบบอย่างของไฮโดรคาร์บอนปรากฏให้เห็นด้วย

14.1.8 สารประกอบอะลิฟาติกไนโตร

สารประกอบอะลิฟาติกไนโตรแสดงพีคของ molecular ion ที่มีความเข้มต่ำหรือไม่ปรากฏให้เห็น (ยกเว้นในสารประกอบที่มีขนาดเล็ก) พีคหลักในสเปกตรัมเป็นของ fragment ของไฮโดรคาร์บอนจนถึง $M-NO_2$ หมู่ไนโตรที่มีอยู่ในสารประกอบชนิดนี้แสดงให้เห็นจากพีคที่ m/z 30 (NO^+) และพีคที่มีความเข้มน้อยกว่าที่ m/z 46 (NO_2^+)

14.2 สารประกอบอะโรมาติก

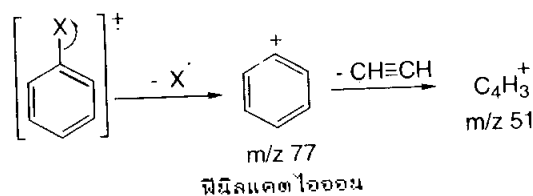
ระบบพายอิเล็กตรอนของสารประกอบอะโรมาติกมีผลทำให้ molecular ion ที่เกิดขึ้นมีความเสถียร ดังนั้น molecular ion ของสารประกอบอะโรมาติกจึงมักปรากฏเป็น base peak ในสเปกตรัม ความเสถียรดังกล่าวนี้มักทำให้เกิดการสูญเสียอิเล็กตรอนตัวที่สองขึ้นในแหล่งกำเนิดของไอออนให้ doubly charged ion ซึ่งจะปรากฏเป็นพีคที่ครึ่งหน่วยมวล เมื่อ m/z มี m เป็นเลขคี่ พีคชนิดนี้จะเป็นเครื่องแสดงถึงอะโรมาติซิตี (aromaticity) ของสารประกอบ

แมสสเปกตรัมของสารประกอบอะโรมาติกมักมีลักษณะพิเศษคือประกอบขึ้นด้วยอนุกรมของพีคที่ m/z 78, 65, 52, 39 ซึ่งเป็นของไอออน $C_nH_n^+$ โดยทั่วไปไอออนเหล่านี้เกิดขึ้นจากการสูญเสียอะเซทิลีน พีคของ $C_nH_n^+$ อาจจะถูกแทนที่หรือถูกติดตามด้วยพีคที่ m/z 77, 76, 64, 63, 51, 50, 38, 37 ซึ่งเกิดขึ้นจากการสูญเสียไฮโดรเจน 1 หรือ 2 อะตอม

กระบวนการแตกหักที่สำคัญของสารประกอบอะโรมาติกมีดังนี้

1. การแตกหักแบบง่ายตรงพันธะที่ติดอยู่กับวงอะโรมาติก

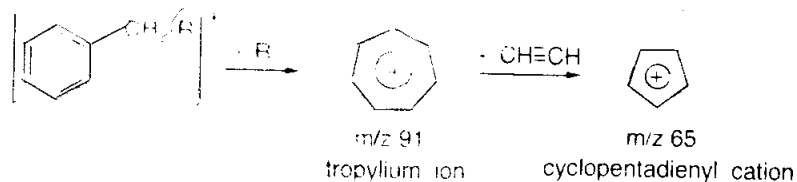
การแตกหักชนิดนี้จะพบเห็นได้บ่อย ๆ กรณีส่วนใหญ่ที่พบไอออนที่เกิดจากการแตกหักชนิดนี้มักมีความอุดมต่ำ เพราะฟีนิลแคตไอออน (phenyl cation) มีความเสถียรไม่มากนัก



2. การแตกหักแบบง่ายของพันธะซึ่งอยู่ระหว่างตำแหน่งแอลฟาและเบต้าของวงอะโรมาติก (β -cleavage)

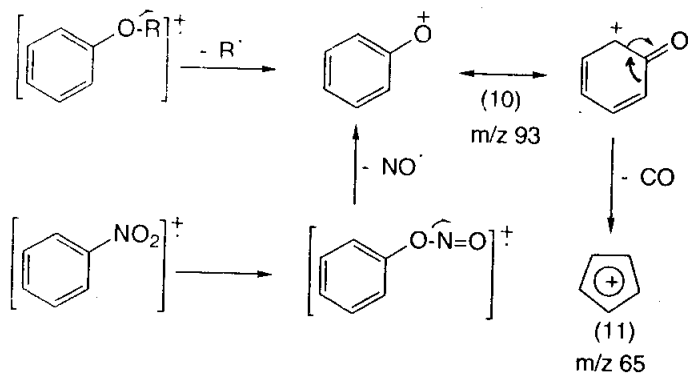
การแตกหักชนิดนี้มีความสำคัญเป็นลำดับที่ 2 ในกระบวนการแตกหักที่พบในสารประกอบอะโรเมติก เพราะทำให้เกิดประจุบวกขึ้นใกล้ระบบพายอเล็กตรอนของวงอะโรเมติก ไอออนที่เกิดขึ้นถูกทำให้เสถียรโดย mesomerism ด้วยเหตุนี้ไอออนชนิดนี้จึงมีความเสถียรมากกว่าฟีนิลแคตไอออน พิกของไอออนซึ่งเกิดจากการแตกหักนี้จึงมักมีความอุดมสูง

อัลกิลเบนซีนมีพิกซึ่งมีความเข้มข้นสูงมากเกิดจากกระบวนการแตกหักชนิดนี้ พิกนี้เป็นวง tropylium ion ซึ่งสามารถเกิดการสูญเสียอะเซทิลีนต่อไปให้ไอออนที่ m/z 65 ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของสารประกอบอะโรเมติก

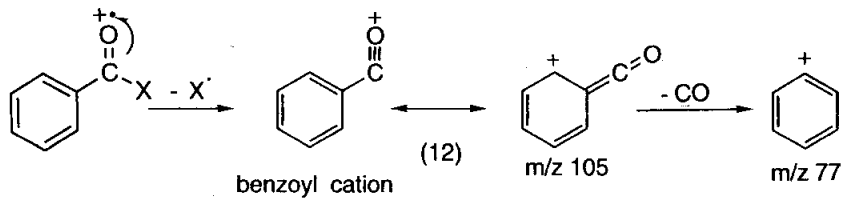


อะโรเมติกอีเทอร์จะเกิดการแตกหักแบบง่ายของพันธะซึ่งอยู่ระหว่างตำแหน่งแอลฟาและเบต้าของวงอะโรเมติกให้ fragment ion ซึ่งไม่เสถียรและพร้อมที่จะกำจัดคาร์บอนมอนนอกไซด์ออกให้ C_5H_5^+ ที่ m/z 65 (11)

สำหรับสารประกอบไนโตรในขั้นแรกจะเกิดการจับตัวใหม่ให้ nitrite ซึ่งจะเกิดการหลุดออกของ nitrous oxide ในขั้นต่อไปให้ fragment ion (10) ซึ่งเหมือนกับในกรณีของอะโรเมติกอีเทอร์

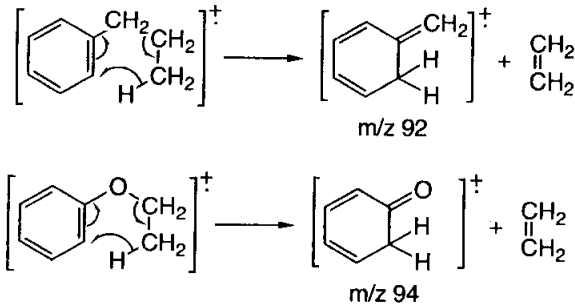


อะโรเมติกอัลดีไฮด์, คีโตนและเอสเทอร์จะให้ benzoyl cation (12) ซึ่งเกิดจากการสูญเสีย X แรดิคัล benzoyl cation จะสูญเสียคาร์บอนมอนนอกไซด์ต่อไปให้ฟีนิลแคตไอออนที่ m/z 77



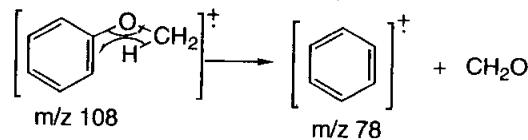
3. McLafferty rearrangement

ถ้ามีไฮโดรเจนอะตอมอยู่ตรงตำแหน่งแกมมาต่อวงอะโรมาติกจะเกิดการจัดตัวใหม่ผ่านสถานะแทรนซิชันที่เป็นวงขนาดหกเหลี่ยมโดยปกติจะให้ไอออนที่มีความอุดมตัวอย่างเช่น



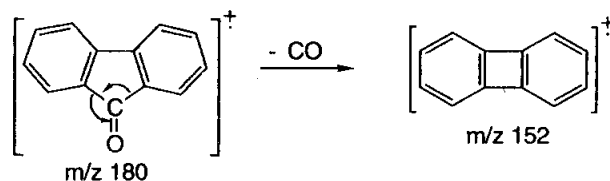
4. การจัดตัวใหม่ชนิดอื่น ๆ

molecular ion ของสารประกอบอะโรมาติกบางชนิดจะเกิดการจัดตัวใหม่ผ่านสถานะแทรนซิชันซึ่งเป็นวงขนาดสี่เหลี่ยม ตัวอย่างเช่นการสูญเสียฟอร์มัลดีไฮด์จากสารอนุพันธ์อะโรมาติกเมทอกซี (aromatic methoxy derivatives)

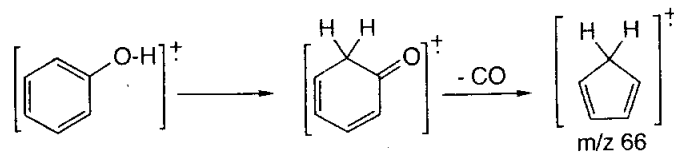


หลักฐานซึ่งยืนยันว่าการจัดตัวใหม่นี้เป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นเพียง 1 ขั้นตอนคือการปรากฏของ metastable peak ที่ m/z 56.4 (จากการคำนวณ $m^* = (78)^2/108 = 56.3$)

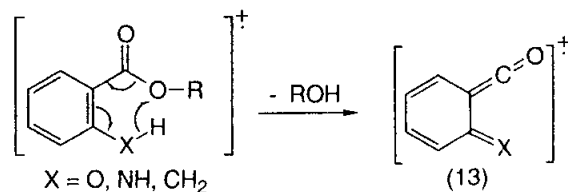
การจัดตัวใหม่พร้อมการกำจัดคาร์บอนมอนนอกไซด์มักจะพบในสารประกอบอะโรมาติก การจัดตัวใหม่นี้จะไม่มีที่ของไฮโดรเจนอะตอม ตัวอย่างเช่นสเปกตรัมของ fluorenone จะแสดงพีคที่มีความเข้มสูงที่ m/z 152 ซึ่งเกิดจากการสูญเสียคาร์บอนมอนนอกไซด์จาก molecular ion ดังนี้



molecular ion ของไบนอลสามารถเกิดการจัดตัวใหม่พร้อมกำจัดคาร์บอนมอนนอกไซด์ดังนี้



5. การกำจัดโมเลกุลที่เป็นกลางจากหมู่อะตอมซึ่งเกาะอยู่ที่ตำแหน่งออร์โท หมู่อะตอมซึ่งเกาะอยู่ในตำแหน่งออร์โทของวงอะโรเมติกอาจทำให้เกิดการกำจัดโมเลกุลที่เป็นกลางเช่นน้ำหรือแอลกอฮอล์ตัวอย่างเช่น



เมื่อ $x = \text{CH}_2$ การกำจัดโมเลกุลที่เป็นกลางจะเกิดได้ง่ายที่สุด ไอออน (13) สามารถเกิดการแตกหักโดยการหลุดออกของคาร์บอนมอนนอกไซด์ต่อไป

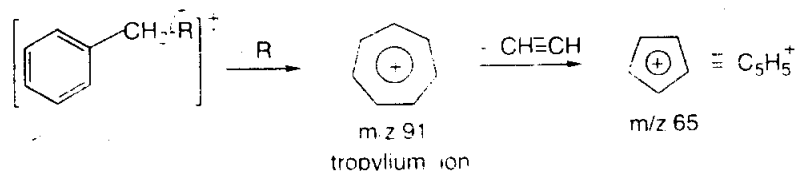
14.2.1 อะโรเมติกไฮโดรคาร์บอนและอะริลคิลไฮโดรคาร์บอน (aralkyl hydrocarbon)

การมีวงอะโรเมติกอยู่ในโมเลกุลจะมีผลทำให้พีคของ molecular ion เสถียร ดังนั้นโดยปกติพีคนี้จะมีความเข้มสูงกระบวนการแตกหักซึ่งไม่ทำลายวงอะโรเมติกมักจะชอบที่จะเกิดมากกว่า

กระบวนการแตกหักที่สำคัญของอะริลคิลไฮโดรคาร์บอนมีดังนี้

1. β -cleavage หรือ benzylic cleavage

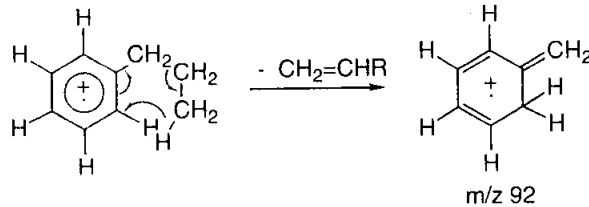
อะริลคิลไฮโดรคาร์บอนซึ่งไม่มีแขนงที่คาร์บอนตำแหน่งแอลฟาจะเกิด β -cleavage ให้ C_7H_7^+ เป็นพีคเด่นที่ $m/z \ 91$ (ซึ่งมักปรากฏเป็น base peak ในสเปกตรัม) พีคนี้เป็นพีคที่แสดงว่าสารประกอบเป็นเบนซีนที่มีหมู่แอลคิลเกาะอยู่ ในกรณีส่วนใหญ่ที่พบพีคนี้จะเป็นของ tropylium ion มากกว่า benzylic cation tropylium ion นี้เกิดขึ้นมักกำจัดอะเซทิลีนต่อไปให้พีคที่ $m/z \ 65$ เป็นพีคซึ่งปรากฏให้เห็นบ่อย ๆ



ถ้ามีแขนงเกาะอยู่ที่คาร์บอนตำแหน่งแอลฟาจะให้พีคที่ m/z มากกว่า 91 โดยจะมีค่า m/z เพิ่มขึ้นครั้งละ 14 หน่วยมวล สำหรับการแตกหักตรงแขนงยังคงถือหลักว่าหมู่อะตอมที่มีขนาดใหญ่ที่สุดจะหลุดออกได้ง่ายที่สุด ในบางครั้งจะมีพีคเด่นที่ $M-1$ ซึ่งเกิดจาก benzylic cleavage ของพันธะ C-H

2. McLafferty rearrangement

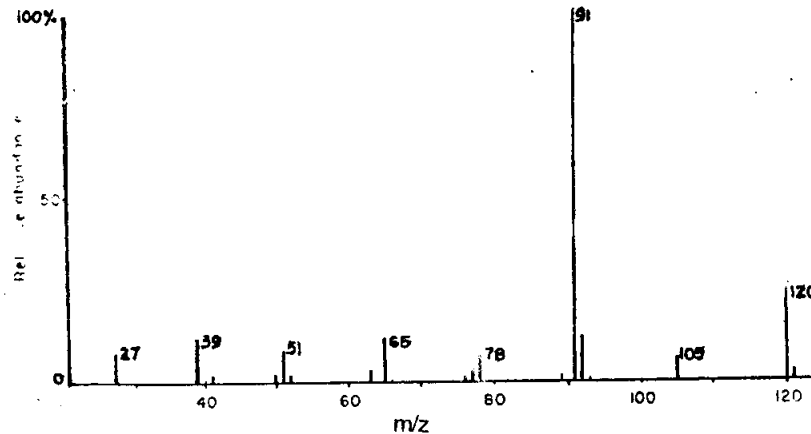
ถ้าหมู่แอลคิลที่เกาะกับวงอะโรเมติกประกอบขึ้นด้วยคาร์บอนมากกว่า 2 อะตอมจะเกิด McLafferty rearrangement ได้ดังนี้



การแตกหักนี้จะมีการเคลื่อนที่ของไฮโดรเจนอะตอมพร้อมกับเกิดการกำจัดอัลคีนออกไป ไอออนที่เกิดขึ้นจะปรากฏที่ m/z 92

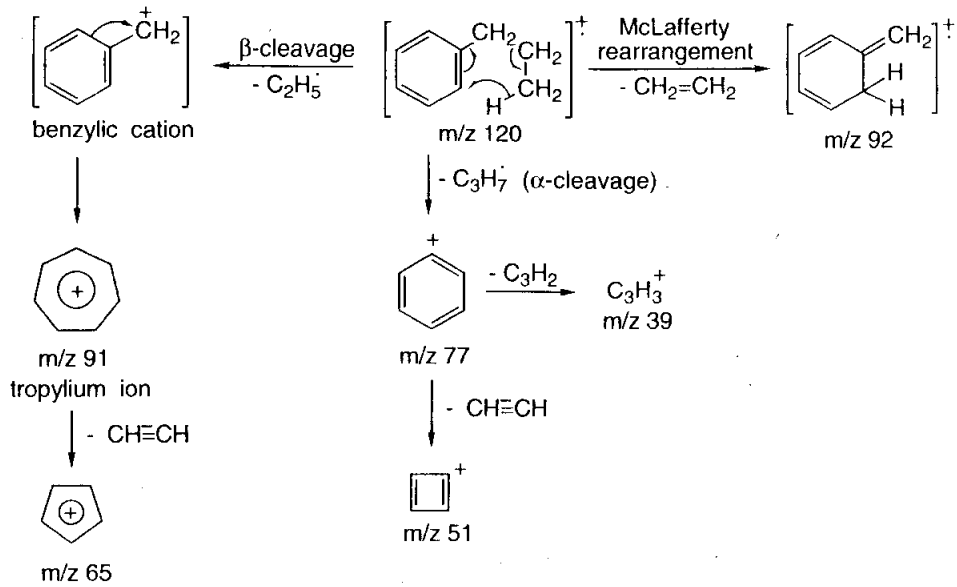
3. α -cleavage

ในโมโนอัลคิลเบนซีน (monoalkylbenzene) กลุ่มของไอออนซึ่งเกิดจาก α -cleavage ติดตามด้วยการเคลื่อนที่ของไฮโดรเจนจะปรากฏที่ m/z 77 ($C_6H_5^+$), 78 ($C_6H_6^+$) และ 79 ($C_6H_7^+$)

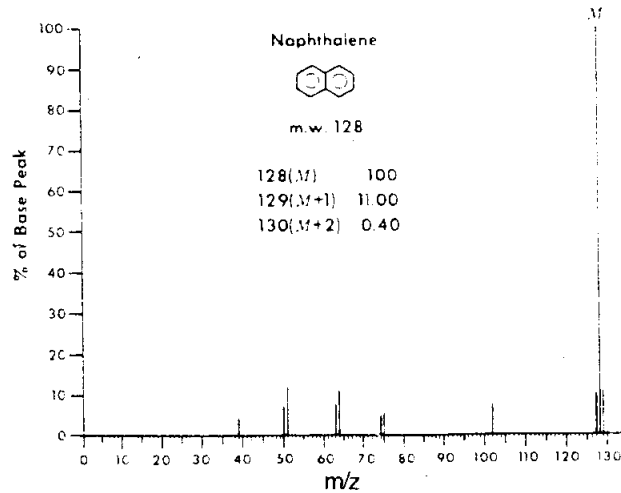


รูปที่ 9.23 แมสสเปกตรัมของ n-propylbenzene

สเปกตรัมของ n-propylbenzene (รูปที่ 9.23) ประกอบขึ้นด้วย fragment ion ต่าง ๆ ซึ่งเกิดจากกระบวนการแตกหักต่อไปนี้



การแตกหักของโพลีอัลกิลเบนซีน (polyalkylbenzene) จะเกิดขึ้นตามที่ได้กล่าวไว้ข้างต้น ส่วนสารประกอบโพลีไซคลิกอะโรมาติกจะเกิดการแตกหักน้อยมากเช่น naphthalene จะมี molecular ion เป็น base peak ส่วนพิกที่เหลือจะมีความเข้มต่ำดังแสดงในรูปที่ 9.24

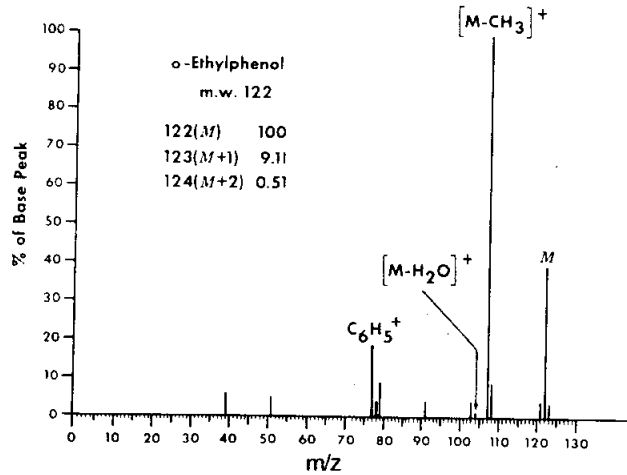
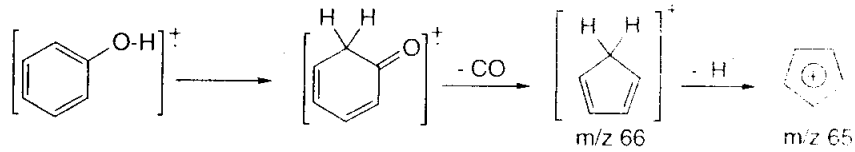


รูปที่ 9.24 แมสสเปกตรัมของ naphthalene

14.2.2 ฟีนอล

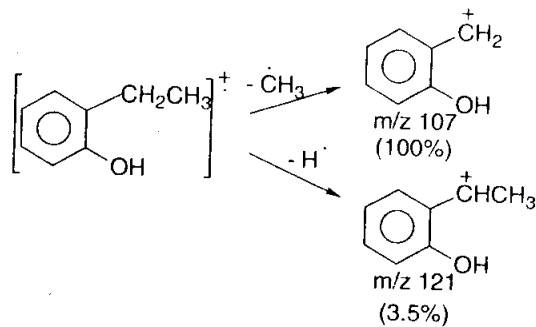
พิกของ molecular ion จะช่วยในการพิสูจน์เอกลักษณ์ของฟีนอล ในฟีนอลเองพิกของ molecular ion จะเป็น base peak และพิก M-1 จะมีความเข้มต่ำ ใน cresol พิก M-1 จะมีความ

เข้มมากกว่าพีคของ molecular ion เพราะ benzylic cleavage ของพันธะ C-H เกิดได้ง่าย นอกจากนั้น ยังมีพีคที่ m/z 77 ซึ่งเกิดจากการจัดตัวใหม่ พีคที่ M-28 และ M-29 ซึ่งเกิดจากการสูญเสีย CO และ CHO ตามลำดับ พีคเหล่านี้มักพบในสเปกตรัมของฟีนอล



รูปที่ 9.25 แมสสเปกตรัมของ o-ethylphenol

สเปกตรัมของ o-ethylphenol (รูปที่ 9.25) แสดงให้เห็นว่าการสูญเสียหมู่เมทิลจะเกิดได้ง่ายกว่าการสูญเสียแอลฟาไฮโดรเจน ดังแสดงข้างล่างนี้

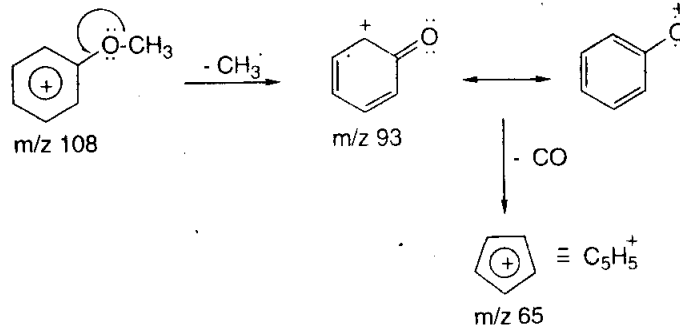


14.2.3 อะโรเมติกอีเทอร์

อะโรเมติกอีเทอร์มีพีคของ molecular ion เป็นพีคที่เด่น กระบวนการแตกหักที่พบในอะโรเมติกอีเทอร์มีดังนี้

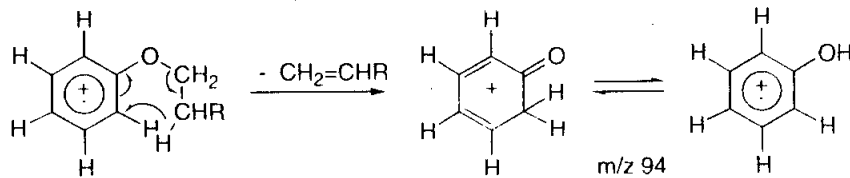
1. β -cleavage

anisole จะเกิด β -cleavage ให้ไอออนที่ m/z 93 ซึ่งสามารถสลายตัวต่อไปให้ไอออนที่ m/z 65 ดังนี้



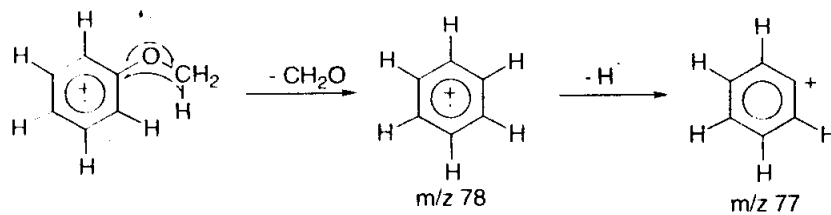
2. McLafferty rearrangement

ในอะโรมาติกอัลคิลเอเทอร์เมื่อหมู่อัลคิลประกอบด้วยคาร์บอน 2 อะตอมหรือมากกว่า จะเกิดการแตกหักตรงตำแหน่งเบต้าต้องพร้อมกับการเคลื่อนที่ของไฮโดรเจนอะตอม ดังนี้



3. การจัดตัวใหม่ชนิดอื่น ๆ

anisole จะแสดงพีคที่ m/z 78 ซึ่งเกิดจากการกำจัดฟอร์มัลดีไฮด์จาก molecular ion โดยผ่านสถานะแทรนซิชันซึ่งเป็นวงขนาดสี่เหลี่ยม



ไดเอริลอีเทอร์ (diaryl ether) แสดงพีคของ molecular ion ซึ่งมีความเข้มสูงและพีคสำคัญที่ M-H ส่วนพีค M-CO และ M-CHO ซึ่งเกิดจากการจัดตัวใหม่ที่ซับซ้อน

14.2.4 อะโรมาติกคีโตน

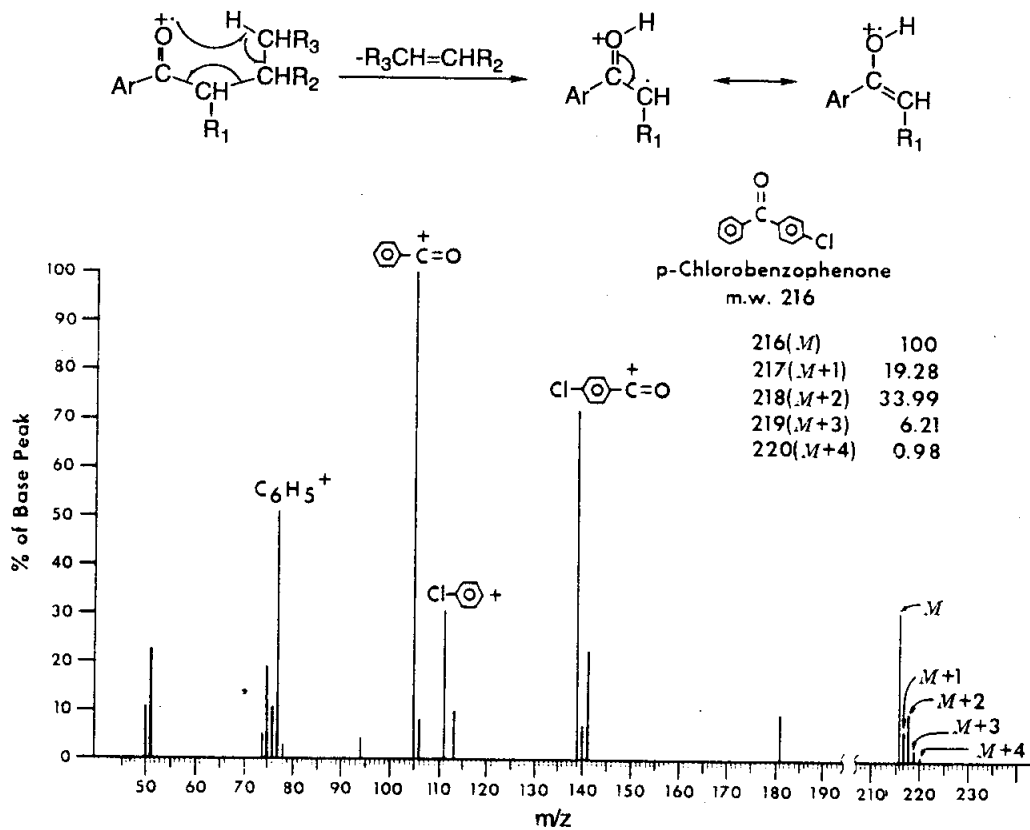
อะโรมาติกคีโตนแสดงพีคของ molecular ion ที่เด่น กระบวนการแตกหักซึ่งพบในอะโรมาติกคีโตนมีดังนี้

1. α -cleavage

โดยปกติการเกิด α -cleavage ของเอริลอัลคิลคีโตน (aryl alkyl ketone) มักให้ $\text{ArC}\equiv\text{O}^+$ fragment ซึ่งจะปรากฏเป็น base peak ในสเปกตรัม fragment นี้จะกำจัด CO ต่อกันไปให้เอริลไอออน m/z 77 ในกรณีของ acetophenone สำหรับ α -cleavage ให้ $\text{R-C}\equiv\text{O}^+$ fragment มีความสำคัญน้อยแม้การแตกหักชนิดนี้จะเกิดเพิ่มมากขึ้นเมื่อมีหมู่ที่ดึงอิเล็กตรอนเกาะอยู่ในตำแหน่งพาราของหมู่ฟีนิล

2. McLafferty rearrangement

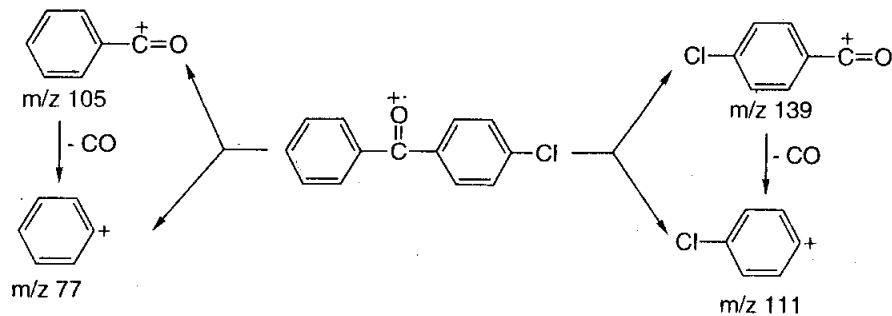
ในอะโรเมติกคีโตนถ้าหมู่อัลคิลประกอบขึ้นด้วยคาร์บอน 3 อะตอมหรือมากกว่า จะเกิด McLafferty rearrangement ในทำนองเดียวกับอะลิฟาติกคีโตน การจัดตัวใหม่นี้จะให้ไอออนที่เสถียรและเกิดการกำจัดอัลคีนดังนี้



รูปที่ 9.26 แมสสเปกตรัมของ p-chlorobenzophenone

ในแมสสเปกตรัมของ p-chlorobenzophenone (รูปที่ 9.26) พีกของ molecular ion (m/z 216) เป็นพีกที่เด่น ความเข้ม (33.99%) ของพีก $M+2$ เมื่อเทียบกับพีกของ molecular ion แสดงว่ามีคลอรีนอยู่ 1 อะตอมในโมเลกุล

นอกจากนี้พีคที่ m/z 141 และ 113 จะมีความเข้มประมาณ 1/3 ของความเข้มของพีคที่ m/z 139 และ 111 ตามลำดับแสดงว่า fragment ทั้งสองมีคลอรีนประกอบอยู่ 1 อะตอม พีคสำคัญ ๆ ซึ่งปรากฏในรูปที่ 9.26 เกิดจากการแตกหักดังนี้

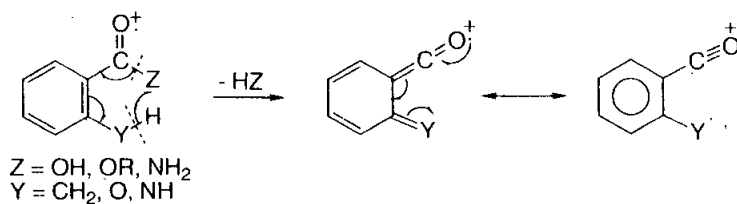


14.2.5 อะโรเมติกอัลดีไฮด์

อะโรเมติกอัลดีไฮด์แสดงพีคของ molecular ion ที่มีความเข้มสูง นอกจากนี้ยังมีพีค $M-1$ ($Ar-C\equiv O^+$) ซึ่งมักจะมีความเข้มสูงและอาจจะมีค่าเข้มมากกว่าพีคของ molecular ion ไอออน $M-1$ ในกรณีของ $C_6H_5C\equiv O^+$ จะกำจัด CO ให้ฟีนิลไอออน (m/z 77) ซึ่งสามารถกำจัด $HC\equiv CH$ ต่อไปให้ไอออน $C_4H_3^+$ (m/z 51)

14.2.6 กรดคาร์บอกซิลิกชนิดอะโรเมติก (aromatic carboxylic acid)

พีคของ molecular ion ของกรดคาร์บอกซิลิกชนิดอะโรเมติกจะมีความเข้มสูง พีคเด่นอื่น ๆ เกิดจากการสูญเสีย OH ($M-17$) และ COOH ($M-45$) พีค $M-18$ ซึ่งเกิดจากการสูญเสียน้ำ จะพบถ้าหมู่อะตอมในตำแหน่งออร์โธมีไฮโดรเจนประกอบอยู่ การสูญเสียโมเลกุลที่เป็นกลาง เช่น H_2O , ROH หรือ NH_3 ซึ่งเกิดจาก ortho effect จะเกิดผ่านสถานะแทรนซิชันซึ่งเป็นวงขนาดหกเหลี่ยมดังนี้

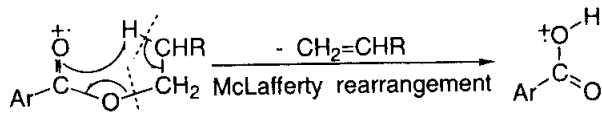


14.2.7 เอสเทอร์ของกรดคาร์บอกซิลิกชนิดอะโรเมติก

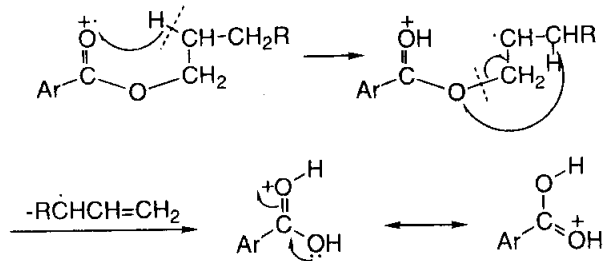
พีคของ molecular ion ของเมทิลเอสเทอร์ของกรดคาร์บอกซิลิกชนิดอะโรเมติกเป็นพีคที่เด่น แต่เมื่อขนาดของส่วนที่เป็นแอลกอกซิลใหญ่ขึ้นความเข้มของพีคของ molecular ion จะลดลงอย่างรวดเร็วจนเป็นศูนย์ที่ C_5 base peak เกิดจากการกำจัด OR ส่วนการกำจัด COOR จะให้พีคที่เด่นเช่นกัน ในเมทิลเอสเทอร์พีคทั้งสองนี้จะปรากฏที่ $M-31$ และ $M-59$ ตามลำดับ

เมื่อความยาวของส่วนที่เป็นอัลคิลเพิ่มขึ้น การแตกหักที่สำคัญมี 3 ชนิดดังนี้

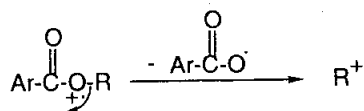
1. McLafferty rearrangement



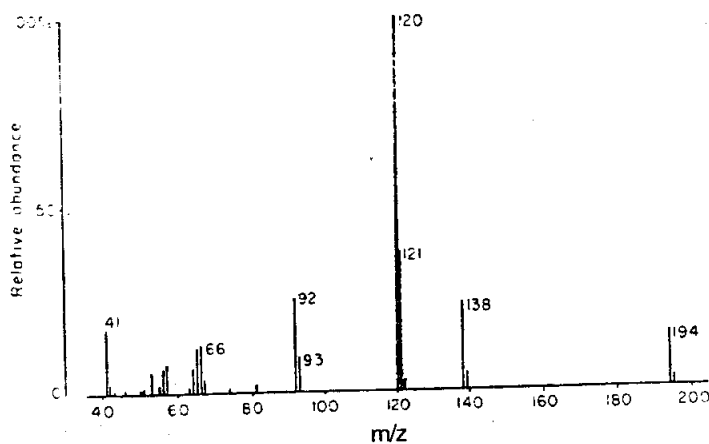
2. การจับตัวใหม่ของไฮโดรเจน 2 อะตอมพร้อมเกิดการกำจัด allylic radical ดังนี้



3. การแตกหักโดยมีประจุบวกคงอยู่กับหมู่อัลคิล

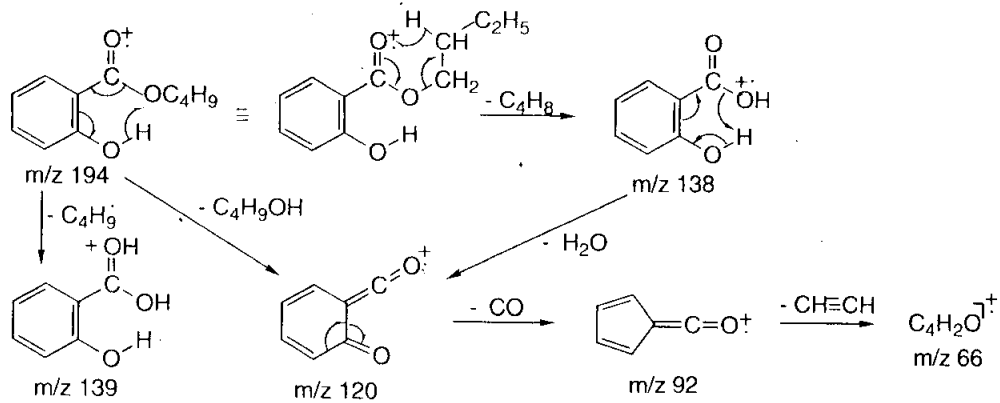


สำหรับเบนโซเอตที่มีหมู่แทนที่อยู่ในตำแหน่งออร์โทจะกำจัด ROH ผ่าน ortho effect ซึ่งได้กล่าวถึงแล้วในหัวข้อที่ 14.2.6 ดังนั้น base peak ในสเปกตรัมของ methyl salicylate จะอยู่ที่ m/z 120 ไอออนนี้สามารถกำจัด CO ต่อไปให้พีคซึ่งมีความเข้มสูงที่ m/z 92



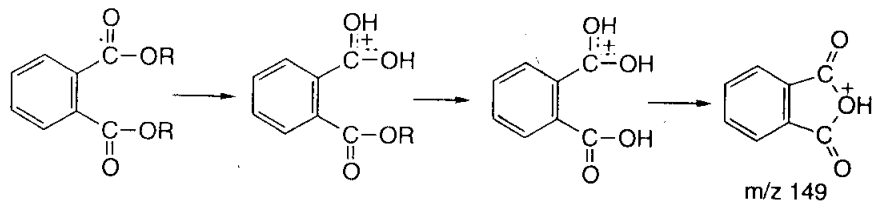
รูปที่ 9.27 ส่วนหนึ่งของแมสสเปกตรัมของ n-butyl salicylate

สเปกตรัมของ n-butyl salicylate (รูปที่ 9.27) ประกอบด้วยพีคซึ่งเกิดขึ้นจากกระบวนการแตกหักดังต่อไปนี้



ข้อสังเกตพีคที่ m/z 138 คือ molecular ion ของ salicylic acid ดังนั้น fragment ทั้งหมดซึ่งเกิดจากการแตกหักของกรดตัวนี้จะปรากฏให้เห็นในสเปกตรัม ในทำนองเดียวกับ fragment ทั้งหมดที่เกิดจากการแตกหักของ protonated salicylic acid (m/z 139)

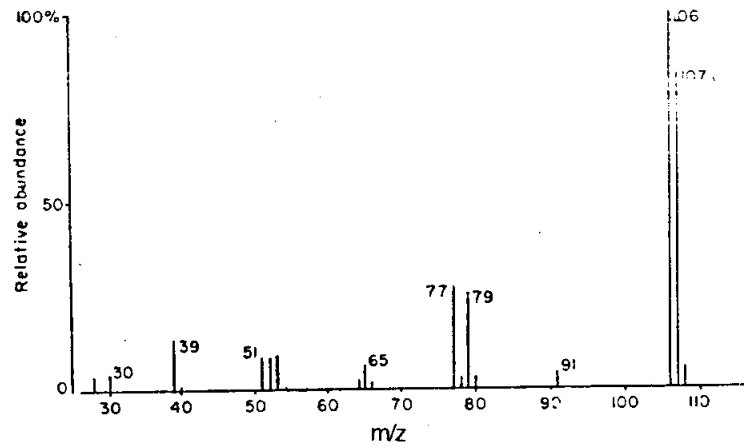
พีคที่มีความเข้มสูงที่ m/z 149 จะพบในสเปกตรัมของเอสเทอร์ทั้งหมดของ phthalic acid เริ่มตั้งแต่ไดเอทิลเอสเทอร์ขึ้นไป ในไดเมทิลหรือเมทิลเอสเทอร์ของ phthalic acid และเอสเทอร์ของ isophthalic acid หรือ terephthalic acid พีคนี้จะไม่สำคัญ เอสเทอร์ทั้งหมดนี้จะให้พีคที่ M-R, M-2R, M-COOR และ M-2COOR fragment ที่ m/z 149 อาจเกิดจากการแตกหักของหมู่เอสเทอร์ 2 หมู่ซึ่งเกี่ยวข้องกับการเคลื่อนที่ของไฮโดรเจน 2 อะตอมและจากนั้นจะเกิดการเคลื่อนที่ของไฮโดรเจนอีก 1 อะตอมตามด้วยการกำจัดน้ำดังนี้



14.2.8 อะโรเมติกเอมีน

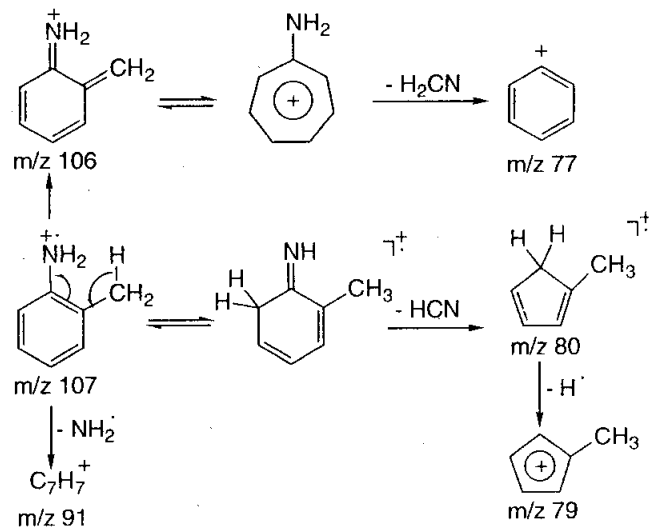
พีคของ molecular ion ของอะโรเมติกเอมีนเป็นพีคที่มีความเข้มมาก การหลุดออกของไฮโดรเจน 1 อะตอมจากหมู่เอมีนจะให้พีค M-1 ซึ่งมีความเข้มปานกลาง อย่างไรก็ตามพีค M-1 อาจกลายเป็น base peak เช่นใน tolylamine การหลุดออกของไฮโดรเจน 1 อะตอมจะให้ aminotropylium ion

สำหรับเอมีนปฐมภูมิการสูญเสีย NH_2 จะเกิดขึ้นไม่ได้ กระบวนการแตกหักที่สำคัญจะเกิดจากการสูญเสีย HCN จาก molecular ion ให้ cyclopentadiene ion ต่อจากนั้นจะเกิดการสูญเสียไฮโดรเจนแรดิกัลให้ cyclopentadienyl cation ซึ่งเทียบได้กับการสูญเสีย CO และ CHO จาก molecular ion ของฟีนอล

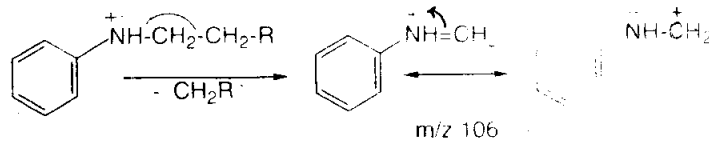


รูปที่ 9.28 แมสสเปกตรัมของ o-toluidine

พีกสำคัญๆ ซึ่งปรากฏในสเปกตรัมของ o-toluidine เกิดจากกระบวนการแตกหักดังต่อไปนี้



สำหรับเอมีนทุติยภูมิและเอมีนตติยภูมิเมื่อใช้อัลคิลยาวพอที่จะเกิด McLafferty rearrangement การแตกหักชนิดนี้จะเกิดเพียงเล็กน้อย ส่วนกระบวนการแตกหักที่สำคัญคือการแตกหักตรงพันธะซึ่งอยู่ตำแหน่งเบตากับไนโตรเจนดังนี้



14.2.9 อะโรเมติกเอไมด์

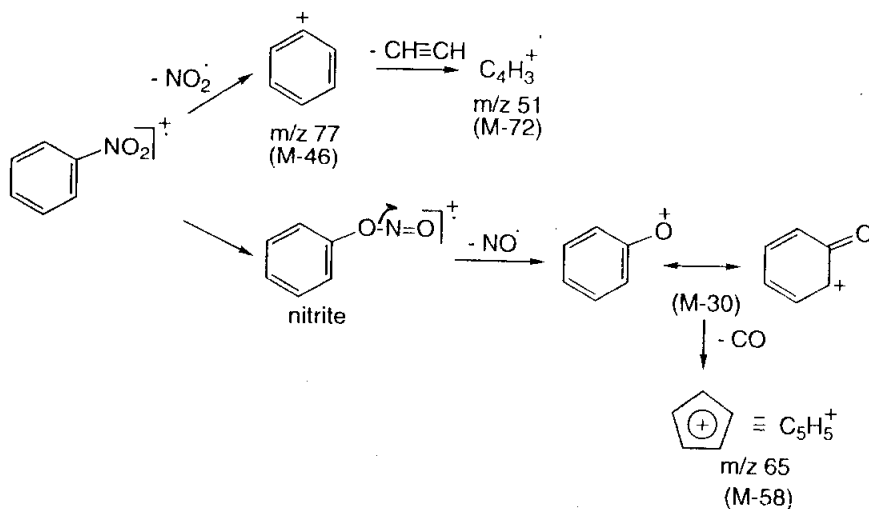
แมสสเปกตรัมของเบนซามีด์ (benzamide) ที่มีหมู่แทนที่เกาะอยู่จะค่อนข้างง่าย พีกของ molecular ion จะเป็นพีกที่เด่น สำหรับ base peak เป็นของ Ar-C=O^+ ซึ่งเกิดจากการหลุดออกของเอมีนแรดิคัล fragment ซึ่งเกิดจากการแตกหักของ Ar-C=O จะทำให้เกิดพีกที่เหลือในสเปกตรัม

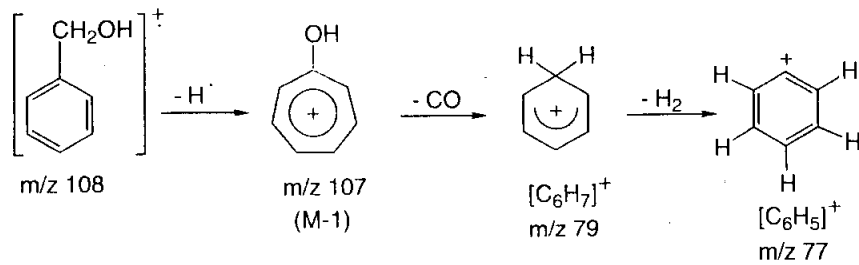
14.2.10 อะโรเมติกไนไตรล์

ในอะโรเมติกไนไตรล์พีกของ molecular ion จะมีความเข้มมากและมักปรากฏเป็น base peak การสูญเสีย CN จาก molecular ion จะเกิดน้อยมาก การแตกหักที่สำคัญคือการสูญเสีย HCN สำหรับการสูญเสีย H_2CN จะเกิดน้อยมาก

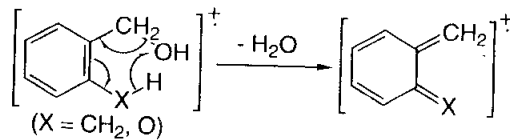
14.2.11 สารประกอบอะโรเมติกไนโตร

พีกของ molecular ion ของสารประกอบอะโรเมติกไนโตรจะมีความเข้มมาก พีกเด่นเกิดจากการกำจัด NO_2 แรดิคัล (M-46 ซึ่งเป็น base peak ในไนโตรเบนซีน) และการกำจัดโมเลกุลที่เป็นกลาง NO พร้อมการจัดตัวใหม่ให้พีนอกซีแคตไอออน (M-30) พีกทั้งสองนี้เป็นพีกที่ใช้ยืนยันว่าเป็นสารประกอบอะโรเมติกไนโตร การสูญเสีย $\text{HC}\equiv\text{CH}$ จากไอออน M-46 จะให้พีกที่มีความเข้มสูงที่ M-72 การสูญเสีย CO จากไอออน M-30 จะให้พีกที่ M-58 การแตกหักของไนโตรเบนซีนดังแสดงในสมการข้างล่างนี้ นอกจากนี้พีกที่ m/z 30 ซึ่งเกิดจากไอออน NO^+ จะเป็นพีกที่ใช้ยืนยันว่าเป็นสารประกอบอะโรเมติกไนโตร





การสูญเสีย H_2O จะให้พีค $M-18$ ซึ่งเป็นลักษณะที่พบเสมอในสเปกตรัมของเบนซิลแอลกอฮอล์ พีคนี้จะมีสำคัญและมีกลไกการเกิดค่อนข้างตรงไปตรงมาในเบนซิลแอลกอฮอล์ที่มีหมู่แทนที่แบบออร์โทบางตัวดังนี้



14.2.14 เบนซิลเฮไลด์

โดยปกติพีคของ molecular ion ของเบนซิลเฮไลด์จะปรากฏให้เห็นในสเปกตรัม benzyl ion หรือ tropylium ion ซึ่งเกิดจากการสูญเสียเฮไลด์ชอบที่จะเกิดมากกว่าการเกิด β -cleavage ของหมู่แอลกิล สำหรับฟีนิลไอออนซึ่งมีหมู่แทนที่เกาะอยู่จะเป็นพีคเด่นเมื่อมีหมู่แทนที่หลายหมู่เกาะอยู่กับวง ไอออนชนิดหลังนี้เกิดจาก α -cleavage

14.3 สารประกอบไซคลิก

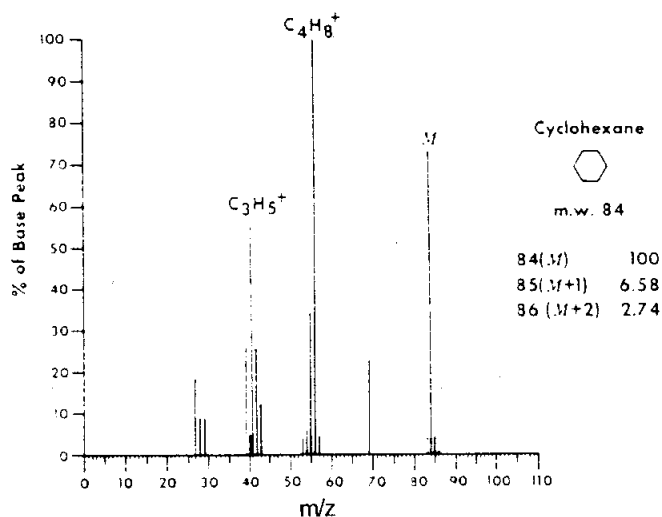
14.3.1 ไซคลิกไฮโดรคาร์บอนชนิดอิ่มตัว

สารประกอบไซคลิกชนิดอิ่มตัวจะแสดงพีคของ molecular ion ที่มีความเข้มมากกว่าของสารประกอบโซ่เปิดซึ่งมีจำนวนคาร์บอนอะตอมประกอบอยู่เท่ากัน เพราะโครงสร้างที่เป็นวงสามารถทำให้ molecular ion เสถียร การแตกหักตรงพันธะที่เชื่อมระหว่างวงกับส่วนอื่นของโมเลกุล (α -cleavage) มักชอบที่จะเกิด

สำหรับการแตกหักของพันธะในวงโดยปกติจะเกิดจากการสูญเสียของคาร์บอน 2 อะตอมเช่น C_2H_4 (28) และ C_2H_6 (29) แนวโน้มของการสูญเสีย fragment ที่มีมวลเป็นเลขคู่ของการแตกหักนี้จะให้สเปกตรัมซึ่งประกอบด้วยไอออนที่มีมวลเป็นเลขคู่เป็นจำนวนมากกว่าที่พบในสเปกตรัมของไฮโดรคาร์บอนชนิดไม่อิ่มตัว ในทำนองเดียวกับไฮโดรคาร์บอนที่เป็นโซ่แขนงการแตกหักของพันธะ C-C ของสารประกอบไซคลิกชนิดอิ่มตัวมักตามด้วยการสูญเสียของไฮโดรเจน 1 อะตอม สิ่งนี้เห็นได้แก่ในสเปกตรัมที่จะอยู่ในอนุกรมของ $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$ และ $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$

ตัวอย่างเช่นแมสสเปกตรัมของไซโคลเฮกเซน (รูปที่ 9.29) แสดง molecular ion ที่มีความเข้มมากกว่า molecular ion ของสารประกอบที่ไม่เป็นวง เพราะการแตกหักของไซโคล-

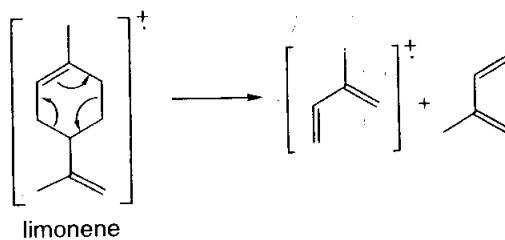
เฮกเซนจะเกี่ยวข้องกับการแตกหักของพันธะ C-C 2 พันธะ ในสเปกตรัมนี้ base peak จะปรากฏที่ m/z 56 เป็นพีคของไอออนซึ่งเกิดจากการสูญเสีย C_2H_4 และมีพีคที่มีความเข้มสูงที่ m/z 41 ซึ่งเป็นของ fragment ในอนุกรม C_nH_{2n-1} เมื่อ $n=3$



รูปที่ 9.29 แมสสเปกตรัมของไซโคลเฮกเซน

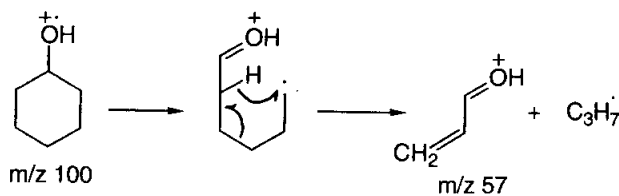
14.3.2 ไซคลิกโอลิฟิน

โดยปกติไซคลิกโอลิฟินจะแสดง molecular ion ที่เด่นชัด การแตกหักซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของสารประกอบประเภทนี้คือปฏิกิริยา retro-Diels-Alder ซึ่งเป็นการกำจัดเอทิลีนหรือเอทิลีนที่มีหมู่แทนที่เกาะอยู่ (m/z 28, 42, 56...) ตัวอย่างเช่นใน limonene



14.3.3 ไซคลิกแอลกอฮอล์

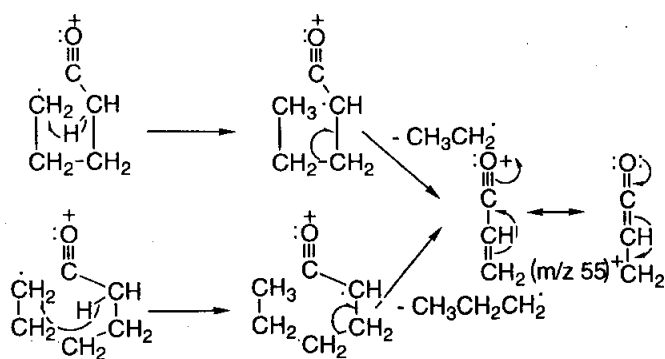
ในกระบวนการแตกหักที่สำคัญของไซคลิกแอลกอฮอล์ ขั้นแรกจะเกิดการแตกของพันธะในวงให้ออกซิเนียมไอออน (oxonium ion) ซึ่งจะตามด้วยการเคลื่อนที่ของไฮโดรเจนแรดิคัลให้โอลิฟิน-ออกซิเนียมไอออน สถานะแทรนซิชันสำหรับการเคลื่อนที่ของไฮโดรเจนแรดิคัลจะเป็นได้ทั้งวงขนาดเล็กและวงขนาดใหญ่ สำหรับไซโคลเฮกซานอล กระบวนการแตกหักดังกล่าวนี้จะปรากฏเป็น base peak ที่ m/z 57 ดังนี้



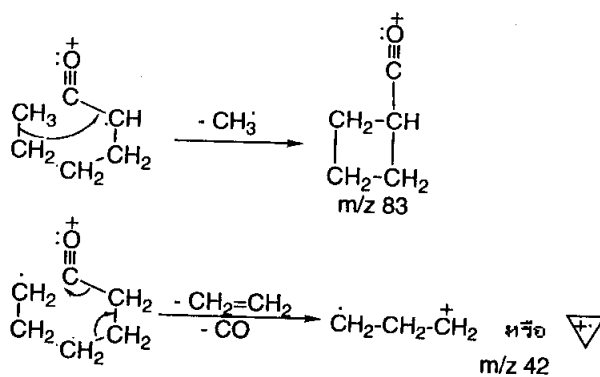
นอกจากนี้ยังพบการแตกหักที่คล้ายคลึงกับของไซคลิกไฮโดรคาร์บอนเกิดขึ้นด้วย แต่จะมีความสำคัญน้อย

14.3.4 ไซคลิกคีโตน

ในไซคลิกคีโตนพีคของ molecular ion จะเด่นชัด ในทำนองเดียวกับอะลิฟาติกคีโตนการแตกหักขั้นแรกจะเกิดตรงพันธะซึ่งอยู่ใกล้หมู่คาร์บอนิล แต่ไอออนที่เกิดขึ้นสามารถแตกหักต่อไปเป็น fragment ion ซึ่งจะปรากฏเป็น base peak ในสเปกตรัมของไซโคลเพนทาโนน และไซโคลเฮกซาโนนที่ $m/z \ 55$ ดังนี้



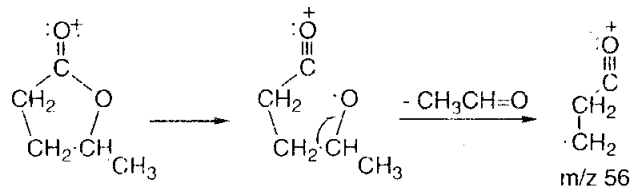
สำหรับพีคอื่น ๆ ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะจะเกิดที่ $m/z \ 83$ และ 42 ในสเปกตรัมของไซโคลเฮกซาโนน โดยมีกลไกการเกิดดังนี้



14.3.5 แลคโตน

พีคของ molecular ion ของแลคโตนที่มีวงขนาดห้าเหลี่ยมจะเด่นชัดแต่พีคนี้จะมี ความเข้มลดลงเมื่อมีหมู่แอลคิลเกาะอยู่ที่ C₄ เพราะการแตกหักของ side chain ที่ตำแหน่ง C₄ จะเกิดขึ้นได้ง่ายให้พีคที่มีความเข้มสูงที่ m/z = M-หมู่แอลคิล

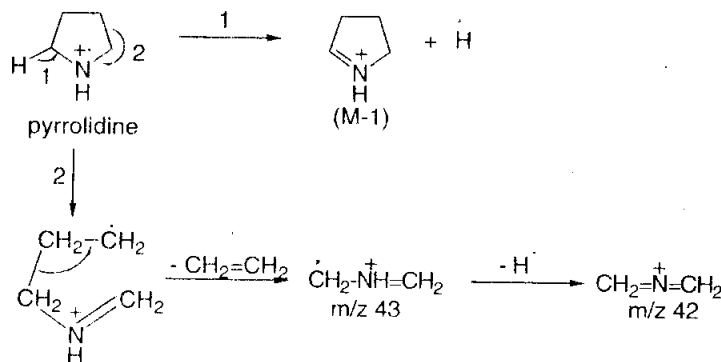
base peak ที่ m/z 56 ของ γ -valerolactone และพีคที่เหมือนกันของ butyrolactone น่าจะเกิดขึ้นจากการแตกหักดังนี้



อย่างไรก็ตามส่วนหนึ่งของพีคที่ m/z 56 ของ γ -valerolactone เกิดจากไอออน C₄H₈⁺ สำหรับพีคที่มีความเข้มอื่น ๆ ของ γ -valerolactone จะปรากฏที่ m/z 27 (C₂H₃⁺), 28 (C₂H₄⁺), 29 (C₂H₅⁺), 41 (C₃H₅⁺) และ 43 (C₃H₇⁺) และ 85 (C₄H₉O₂⁺ ซึ่งเกิดจากการสูญเสียหมู่เมทิล) ส่วน ใน butyrolactone มีพีคที่มีความเข้มสูงที่ m/z 27, 28, 29, 41 และ 42 (C₃H₆⁺)

14.3.6 ไซคลิกเอมีน

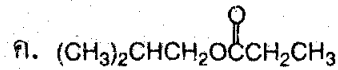
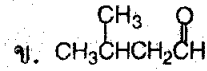
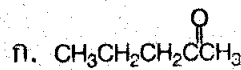
โดยปกติพีคของ molecular ion ของไซคลิกเอมีนจะมีความเข้มสูงซึ่งตรงกันข้ามกับ ที่พบในอะไซคลิกเอมีน ตัวอย่างเช่นพีคของ molecular ion ของ pyrrolidine พบว่ามีความเข้มสูง ในขั้นแรกการแตกหักจะเกิดที่พันธะซึ่งอยู่ถัดจากไนโตรเจนอะตอม ทำให้เกิดการสูญเสีย ไฮโดรเจนอะตอมที่ตำแหน่งแอลฟาให้พีค M-1 ที่มีความเข้มสูงหรือทำให้เกิดการเปิดวง ในกรณีหลังนี้มักตามด้วยการกำจัดเอทิลีนให้ $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{NH}=\text{CH}_2$ (m/z 43 เป็น base peak) จากนั้นไอ-ออนที่ได้จะเกิดการสูญเสียไฮโดรเจนอะตอมให้ $\text{CH}_2=\text{N}=\text{CH}_2$ (m/z 42) สำหรับ N-methyl pyrrolidine จะให้พีคของ C₂H₄N⁺ (m/z 42) เช่นเดียวกันแต่พบว่าไอออนนี้เกิดขึ้นจากกระบวนการแตกหักมากกว่า 1 วิธี



ในทำนองเดียวกัน piperidine แสดง molecular ion ที่มีความเข้มสูง และพีค M-1 ซึ่งเป็น base peak นอกจากนี้การแตกหักซึ่งทำให้เกิดการเปิดวงจะให้พีคที่มีลักษณะพิเศษที่ m/z 70, 57, 56, 44, 43, 42, 30, 29 และ 28

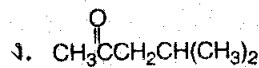
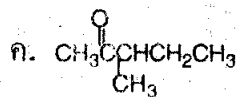
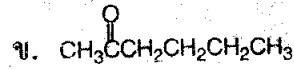
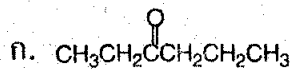
กิจกรรมการเรียนรู้ที่ 14

1. จงทำนายไอออนซึ่งเป็นผลผลิตจากการเกิด McLafferty rearrangement ของสารประกอบต่อไปนี้

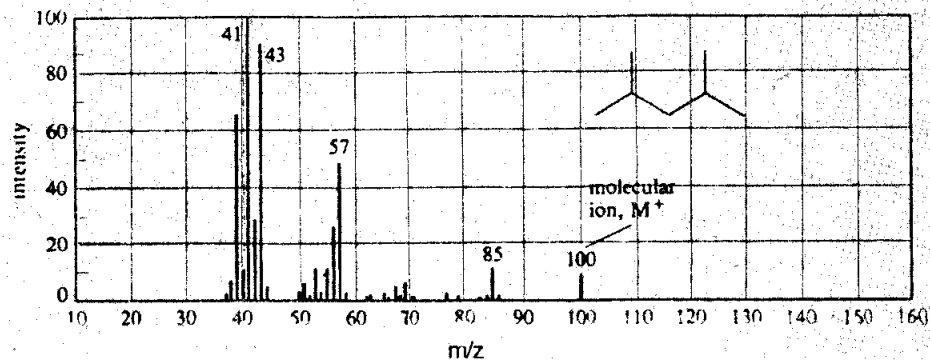


(ให้เขียนค่า m/z ของไอออนกำกับ)

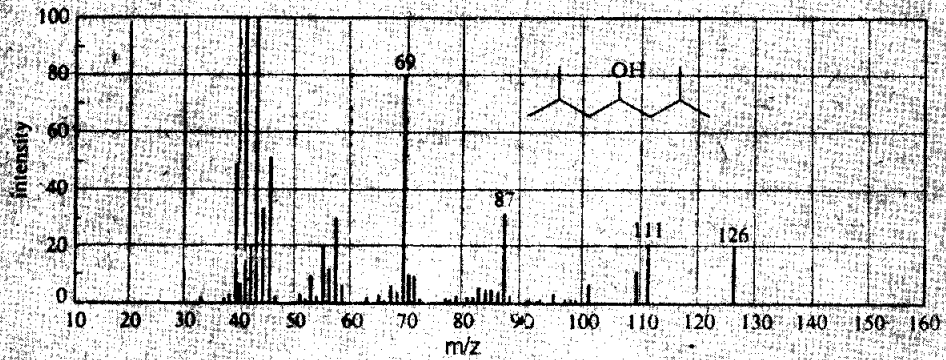
2. ก๊าซตัวใดที่แสดงพีคที่ m/z 100, 85, 58 และ 43 ในแมสสเปกตรัม



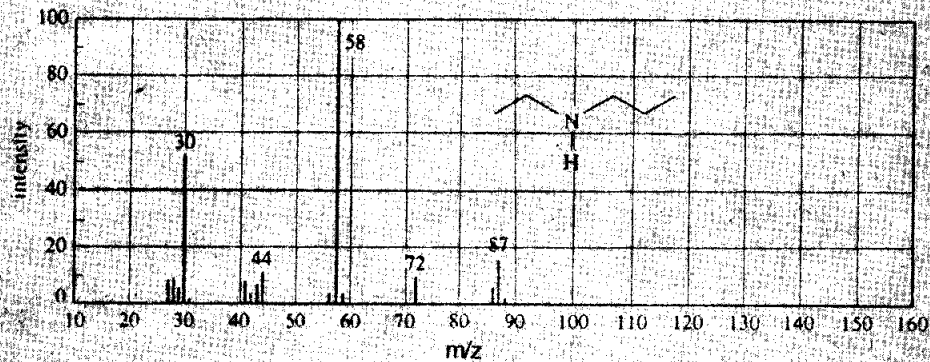
3. จงแสดงการแตกหักที่ทำให้เกิดพีคที่ m/z 43, 57 และ 85 ในแมสสเปกตรัมของ 2,4-dimethylpentane ดังแสดงข้างล่างนี้



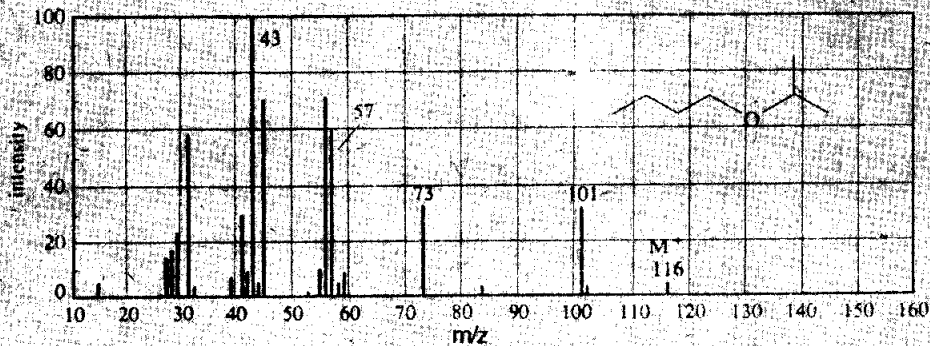
4. จงแสดงการแตกหักที่ทำให้เกิดพีคที่ m/z 69, 87, 111 และ 126 ในแมสสเปกตรัม
ของ 2, 6-dimethyl-4-heptanol (diisobutyl carbinol) ดังแสดงข้างล่างนี้



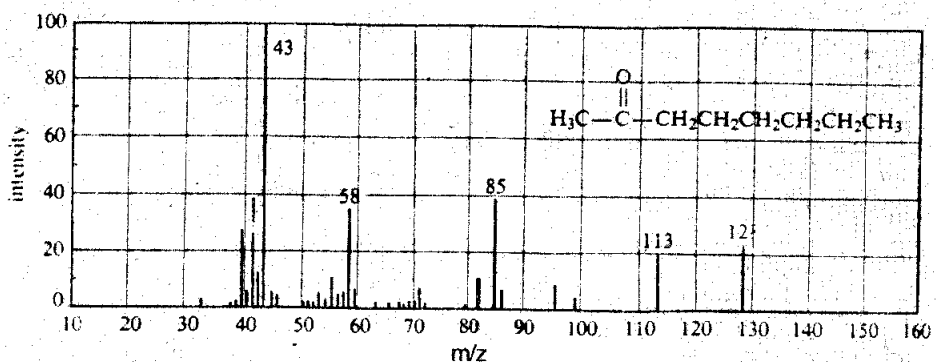
5. จงแสดงการแตกหักที่ทำให้เกิดพีคที่ m/z 30, 44, 58 และ 72 ในแมสสเปกตรัม
ของ ethyl propyl amine ดังแสดงข้างล่างนี้



6. จงแสดงการแตกหักที่ทำให้เกิดพีคที่ m/z 43, 57, 73 และ 101 ในแมสสเปกตรัม
ของ n-butyl isopropyl ether ดังแสดงข้างล่างนี้



7. จงแสดงการแตกหักที่ทำให้เกิดพีคที่ m/z 43, 58, 85 และ 113 ในแมสสเปกตรัมของ 2-octanone ดังแสดงข้างล่างนี้



8. สารประกอบตัวใดที่แสดงพีคที่ m/z 128, 100, 86, 85 และ 71 ในแมสสเปกตรัม

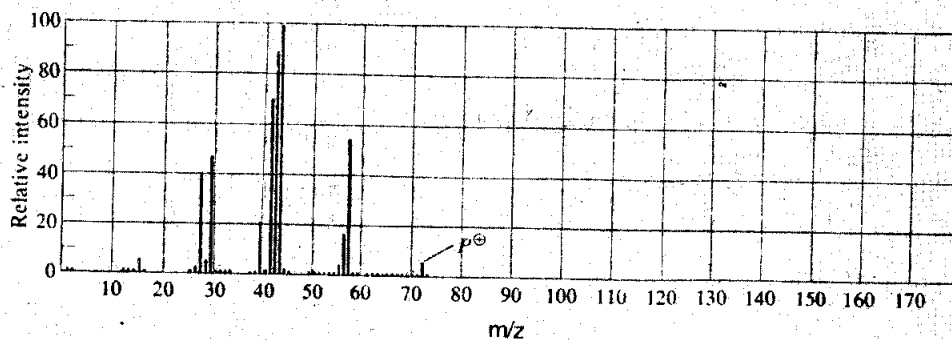
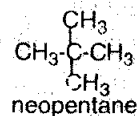
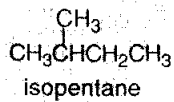
ก. 2-octanone

ข. 4-octanone

ค. 2-octen-3-ol

ง. 5-propoxy-1-pentanol

9. จงบอกว่าแมสสเปกตรัมข้างล่างนี้เป็นของ isopentane หรือ neopentane พร้อมให้เหตุผลประกอบคำตอบ.



15. การแปลความหมายของแมสสเปกตรัม

การแปลความหมายของแมสสเปกตรัมยังไม่มีกฎเกณฑ์ที่แน่นอน อย่างไรก็ตาม ในที่นี้จะขอกล่าวถึงขั้นตอนทั่วไปซึ่งจะช่วยในการแปลความหมายของแมสสเปกตรัมสำหรับผู้เริ่มต้นเรียนเรื่องนี้

1. บันทึกเงื่อนไขซึ่งทำให้ได้สเปกตรัม ถ้าเงื่อนไขต่างไปจากปกติ ควรทำนายผลที่อาจมีต่อสเปกตรัม

2. บันทึกข้อมูลของสารตัวอย่างที่ได้จากแหล่งอื่น เช่นค่าคงที่ทางกายภาพ วิธีเตรียม ปฏิกริยาเคมี หรือข้อมูลทางสเปกโตรสโคปีอื่น ๆ เพราะข้อมูลเหล่านี้จะช่วยในการแปลความหมายของแมสสเปกตรัม

3. วิเคราะห์ค่า m/z ของไอออนที่ปรากฏในสเปกตรัม

4. หาตำแหน่งของ molecular ion จำไว้ว่าในบางกรณี molecular ion จะไม่ปรากฏให้เห็น นอกจากนี้ในบางครั้งพิกที่มีความเข้มสูงที่สุดในกลุ่มของ molecular ion อาจตรงกับ $[M-H]^+$, $[M-H_2]^+$ หรือ $[M+H]^+$ แต่ความเข้มของไอออน $[M+H]^+$ จะขึ้นกับความดัน ดังนั้นการเปลี่ยนค่าความดันของสารตัวอย่างจะสามารถพิสูจน์ได้ว่าเป็นไอออน $[M+H]^+$ หรือไม่

5. หาสูตรโมเลกุลของสารตัวอย่างจากข้อมูลที่ได้จากแมสสเปกโตรมิเตอร์ประเภทที่มีกำลังการแยกสูง, ความอุดมในธรรมชาติของไอโซโทป, การวิเคราะห์หาธาตุและอื่น ๆ ง่ายๆ 2 ข้อซึ่งจะช่วยในการหาสูตรโมเลกุลมีดังนี้

5.1 จากกฎไนโตรเจนซึ่งกล่าวไว้ว่า molecular ion มีค่า m/z เป็นเลขคู่แสดงว่าสารตัวอย่างไม่ประกอบด้วยไนโตรเจนอะตอมหรือประกอบด้วยไนโตรเจนอะตอมเป็นจำนวนคู่ในทางตรงกันข้ามถ้า molecular ion มีค่า m/z เป็นเลขคี่แสดงว่าสารตัวอย่างประกอบด้วยไนโตรเจนอะตอมเป็นจำนวนคี่

5.2 ถ้าสารตัวอย่างประกอบด้วยไนโตรเจน, ฟอสฟอรัสหรือเฮไลเจนอะตอมถ้ามีจำนวนของอะตอมเหล่านี้ในโมเลกุลเป็นจำนวนคู่โมเลกุลนี้จะมีจำนวนของไฮโดรเจนอะตอมเป็นเลขคู่ ในทางตรงกันข้ามถ้ามีธาตุเหล่านี้เป็นจำนวนคี่อยู่ในโมเลกุลจะมีจำนวนของไฮโดรเจนอะตอมเป็นเลขคี่ด้วย

6. เมื่อทราบสูตรโมเลกุลให้หาจำนวนของ double bond equivalent (D.B.E.) ที่มีอยู่

7. บันทึกความเข้มของพิกของ molecular ion เปรียบเทียบกับพิกที่เหลือในสเปกตรัม ข้อมูลนี้จะแสดงถึงความเสถียรของ molecular ion และในบางครั้งจะทำให้ทราบถึงชนิดของสารตัวอย่าง โดยปกติพิกของ molecular ion ที่มีความเข้มมากจะแสดงว่าเป็นสารประกอบอะโรเมติก

8. บันทึก fragment ion ที่สำคัญทั้งหมดในสเปกตรัม พร้อมระบุว่าป็นไอออนชนิดอิเล็กตรอนคู่หรือคี่

9. ค้นหาสูตรของไอออนชนิดอิเล็กตรอนคู่

10. บันทึกค่า m/z ของไอออนชนิดอิเล็กตรอนคี่ ไอออนชนิดนี้โดยทั่วไปจะเป็นไอออนซึ่งเกิดจากการจัดตัวใหม่หรือการกำจัดออก ไอออนเหล่านี้มักมีความสำคัญในการหาสูตรโครงสร้างของสารประกอบ

11. บันทึกความแตกต่างของค่า m/z ระหว่าง molecular ion กับ fragment ion ที่มีค่ามวลสูง และระหว่าง fragment ion ด้วยกัน แล้ววิเคราะห์ fragment ที่เป็นกลางและยืนยันโดยใช้ metastable peak ที่ปรากฏ

12. ทำนายโครงสร้างของ fragment ion ที่มีความอุดมยืนยันด้วยข้อมูลที่ได้จากแมสสเปกโตรมิเตอร์ประเภทที่มีกำลังการแยกสูง หรือจากอัตราส่วนความอุดมในธรรมชาติของไอโซโทป วิธีหลังนี้ขึ้นอยู่กับว่าจะต้องมี fragment ion อื่น ๆ ซึ่งมีค่า m/z เท่ากับผลของ fragment ที่ประกอบขึ้นด้วยไอโซโทป และที่ต่ำที่สุดก็จะเป็นเครื่องชี้อย่างหยอหยนๆ ถึงองค์ประกอบของ fragment ion

13. รวมโครงสร้างของ fragment ion ทั้งหมดเข้าด้วยกัน และทำนายสูตรโครงสร้างที่เป็นไปได้

ทดสอบข้อมูลที่ทราบทั้งหมด และยืนยันครั้งสุดท้ายโดยการเปรียบเทียบกับแมสสเปกตรัมของ authentic sample

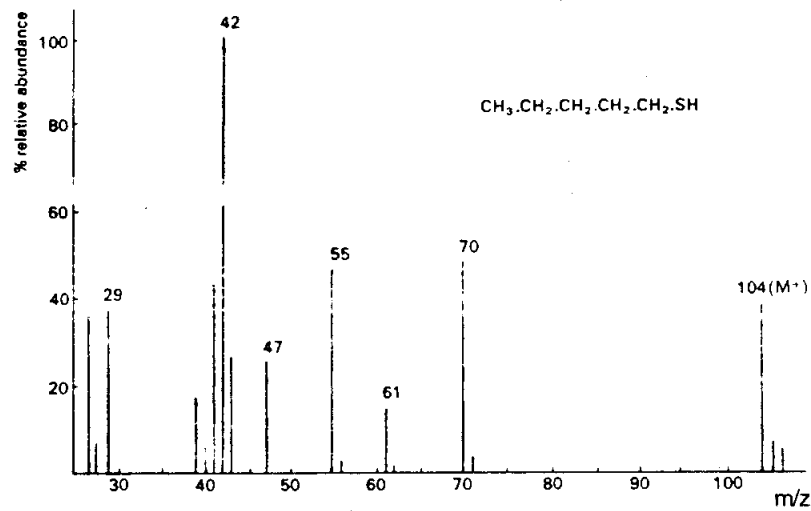
กิจกรรมการเรียนรู้ที่ 15

1. งานบอกขั้นตอนการแปลความหมายของแมสสเปกตรัม

16. ตัวอย่างการแปลความหมายของแมสสเปกตรัม

ตัวอย่างข้างล่างนี้จะแสดงการหาโครงสร้างของสารประกอบอินทรีย์จากแมสสเปกตรัม สำหรับสูตรโมเลกุลสามารถหาได้มาจากการวัดค่ามวลละเอียด การหาสูตรโมเลกุลอาจไม่จำเป็นสำหรับสารประกอบต่างๆ เพราะเฉพาะลักษณะพิเศษของแมสสเปกตรัมของสารประกอบเหล่านี้ก็อาจทำให้ผู้มีประสบการณ์เกี่ยวกับเรื่องนี้สามารถหาโครงสร้างของสารประกอบได้แล้ว ส่วนการหาโครงสร้างของโมเลกุลที่ซับซ้อนโดยใช้แมสสเปกตรัมเพียงอย่างเดียวจะทำได้ยาก ในกรณีนี้อาจจำเป็นต้องอาศัยข้อมูลที่ได้จากเทคนิคการสเปกโตรสโกปีอื่นๆ มาใช้ประกอบการหาโครงสร้างของสาร

ตัวอย่างที่ 1



รูปที่ 9.30 แมสสเปกตรัมของตัวอย่างที่ 1 (1-pentanethiol)

สเปกตรัมในรูปที่ 9.30 ได้จากเงื่อนไขมาตรฐานที่ใช้ในการบันทึกแมสสเปกตรัม พีกของ molecular ion ที่ m/z 104 ปรากฏให้เห็นพร้อมกับพีกของไอโซโทปที่ m/z 105 และ 106 ความเข้มสัมพันธ์ของพีก M:M+1:M+2 เป็น 100:6.24:4.50 จะเห็นได้ว่าความเข้มสัมพันธ์ของพีก M+2 มีค่ามากแสดงว่าต้องมีซัลเฟอร์ 1 อะตอมอยู่ในโมเลกุล เนื่องจากน้ำหนักโมเลกุลเป็นเลขคู่แสดงว่าไม่มีไนโตรเจนอะตอมหรือมีไนโตรเจนอะตอมเป็นจำนวนคู่อยู่ในโมเลกุล ยิ่งกว่านั้นความเข้มของพีก M+1 แสดงว่ามีคาร์บอนอะตอมอย่างน้อย 5 อะตอมอยู่ในโมเลกุล ดังนั้นสูตรโมเลกุลที่เป็นไปได้คือ C₅H₁₂S ซึ่งมีความเข้มของพีก M:M+1:M+2 สามารถคำนวณได้ดังนี้

$$\text{สำหรับ } C_5H_{12} \quad \frac{M+1}{M} \times 100 = 5 \times 1.08 + 12 \times 0.02 = 5.64$$

$$\frac{M+2}{M} \times 100 = \frac{(5 \times 1.08 + 12 \times 0.02)^2}{200} = 0.16$$

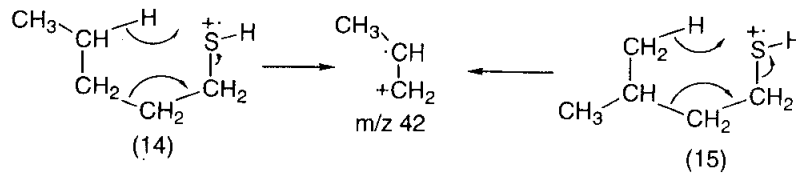
$$\text{ดังนั้นสำหรับ } C_5H_{12}S \quad \frac{M+1}{M} \times 100 = \frac{5.64 + 1 \times 0.75 \times 100}{95.03} = 6.43$$

$$\frac{M+2}{M} \times 100 = \frac{0.16 + 1 \times 4.22 \times 100}{95.03} = 4.59$$

สรุปได้ว่าสูตรโครงสร้างคือ $C_5H_{12}S$

$$D.B.E. = \frac{1}{2} (2 \times 5 - 12 + 2) = 0$$

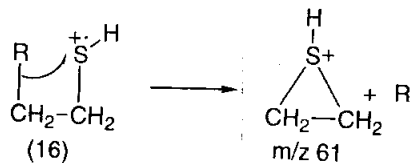
ในสเปกตรัมข้างบนนี้มีไอออนชนิดอิเล็กตรอนคู่ที่สำคัญ 2 ไอออนคือไอออนที่ m/z 70 (M-34) และ 42 [M-(34+28)] การสูญเสีย 34 หน่วยมวล (H_2S) แสดงว่าเป็นไรออล base peak ที่ m/z 42 เป็นของ $C_3H_6^+$ ซึ่งเกิดจากการหลุดออกของ H_2S และ $CH_2=CH_2$ จาก molecular ion ไอออน $C_3H_6^+$ สามารถเกิดจากการแตกหักของโครงสร้าง (14) และ (15) โดยผ่านสถานะแทรนซิชั่นที่เป็นวงขนาดหกเหลี่ยมดังนี้



อนุกรมของไอออนชนิดอิเล็กตรอนคู่ที่เด่นที่สุดอยู่ที่ m/z 27, 41 และ 55 เป็นของไอออน $C_nH_{2n-1}^+$ ซึ่งยืนยันว่าเป็นโซ่อัลคิล ไอออนชนิดอิเล็กตรอนคู่ที่ m/z 47 เป็น fragment ion ที่เกิดจาก α -cleavage ซึ่งแสดงว่าเป็นไรออลปฐมภูมิ

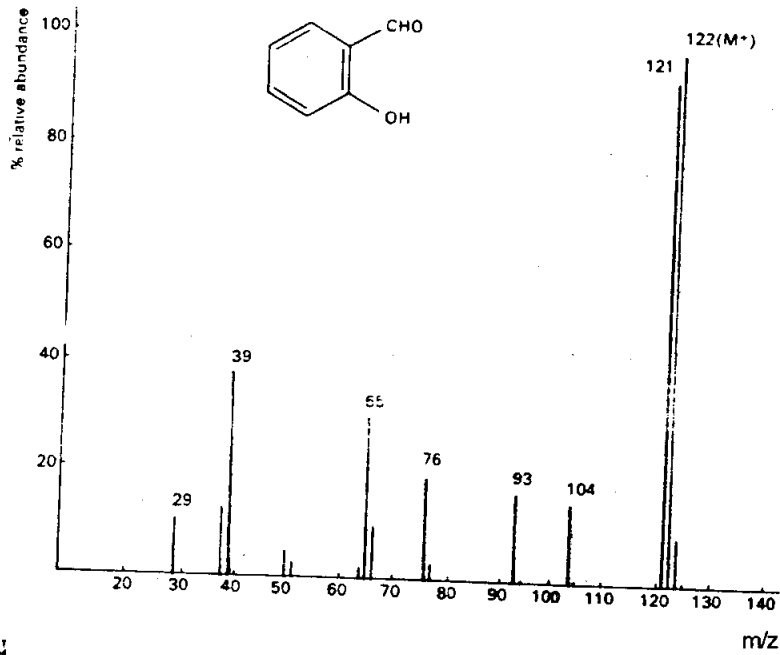


ฟีกของไอออนชนิดอิเล็กตรอนคู่ที่ m/z 61 เป็นของไอออนซึ่งประกอบขึ้นด้วยซัลเฟอร์ได้แก่ $C_2H_5S^+$ การมีไอออน (16) จะช่วยสนับสนุนโครงสร้าง (14) และ (15)



นอกจากนี้การมีฟีกที่มีความเข้มสูงที่ m/z 29 แสดงว่าโครงสร้างที่ถูกต้องคือ 1-pentanethiol (14) เพราะ 3-methyl-1-butanethiol (15) จะทำให้เกิดไอออน $C_2H_5^+$ ได้โดยกระบวนการจัดตัวใหม่ที่ซับซ้อนเท่านั้น

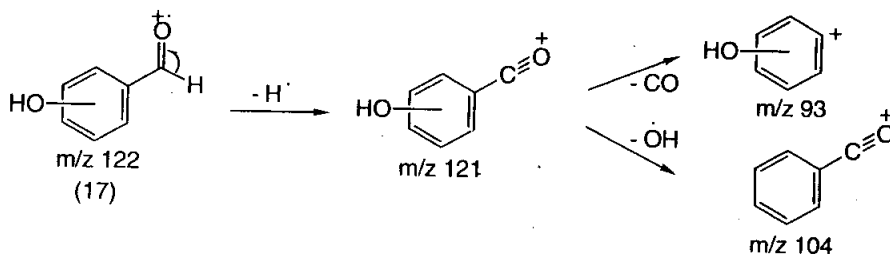
ตัวอย่างที่ 2



รูปที่ 9.31 แมสสเปกตรัมของตัวอย่างที่ 2 (salicylaldehyde)

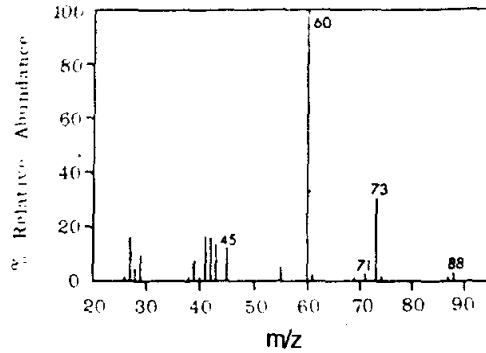
จากรูปที่ 9.31 จะเห็นได้ว่า molecular ion อยู่ที่ m/z 122 ไม่มี isotope peak ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของคลอรีน โบรมีน หรือซัลเฟอร์อะตอม ข้อมูลที่ได้จากแมสสเปกโตรมิเตอร์ประเภทที่มีกำลังการแยกสูงทำให้ทราบน้ำหนักโมเลกุลอย่างละเอียด ซึ่งจะทำให้ทราบสูตรโมเลกุลว่าเป็น $C_7H_6O_2$ ดังนั้นจำนวน D.B.E. = $\frac{1}{2}(2 \times 7 - 6 + 2) = 5$

ตามที่ปรากฏจริงในรูปที่ 9.31 base peak ก็คือ molecular ion รวมเข้ากับการมีฟีกที่ m/z 76, 66, 65, 39, 38 แสดงว่าเป็นสารอนุพันธ์ของเบนซีน นอกจากนี้ฟีกที่มีความเข้มรองลงมาจาก base peak ก็คือฟีกที่ m/z 121 ฟีกนี้รวมกับฟีกที่ m/z 29 สรุปได้ว่าเป็นฟีกของ CHO^+ ข้อมูลข้างบนนี้แสดงว่ามีวงเบนซีนและหมู่อัลดีไฮด์อยู่ในโมเลกุล ดังนั้นสารประกอบต้องเป็น hydroxybenzaldehyde (17)



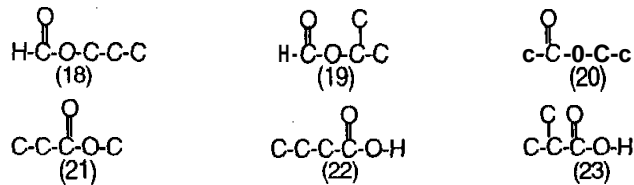
จากกระบวนการแตกหักดังแสดงข้างบนนี้สามารถอธิบายพิกที่ m/z 104 และ 93 ได้ตามความเป็นจริง unknown นี้คือ salicylaldehyde (o-hydroxybenzaldehyde) การจัดตัวของหมู่อะตอมบนวงเบนซีนไม่สามารถกำหนดได้จากแมสสเปกตรัมตามลำพัง

ตัวอย่างที่ 3

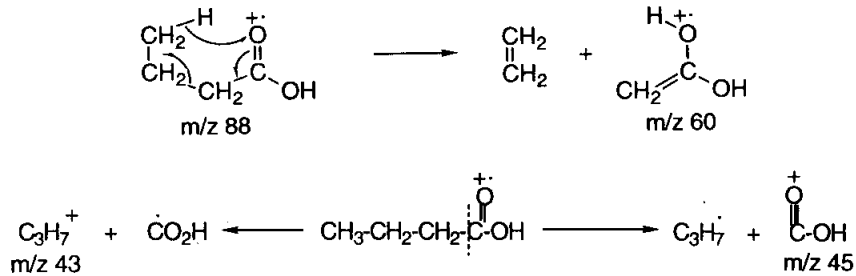


รูปที่ 9.32 แมสสเปกตรัมของตัวอย่างที่ 3

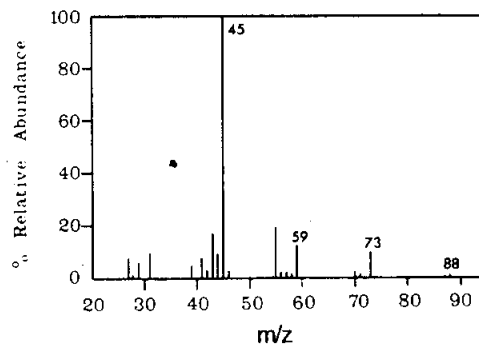
จากรูปที่ 9.32 จะเห็นได้ว่าไม่มี isotope peak ที่มีลักษณะพิเศษซึ่งแสดงว่ามีซัลเฟอร์, คลอรีนหรือโบรมีนอะตอมอยู่ในโมเลกุล พิกของ molecular ion ปรากฏที่ m/z 88 ดังนั้นสูตรโมเลกุลที่เป็นไปได้คือ $C_5H_{12}O$, $C_4H_{12}N_2$ และ $C_4H_8O_2$ จากค่า double bond equivalent ชนิดของสารประกอบที่เป็นไปได้จะรวมถึงแอลกอฮอล์, อีเทอร์, ไตเอมีน, กรดคาร์บอกซิลิก, เอสเทอร์, ไฮดรอกซีคีโตน, อัลคอกซีคีโตน, ไฮดรอกซีอีพอกไซด์และอื่น ๆ จากการใช้แมสสเปกโตรมิเตอร์ประเภทที่มีกำลังการแยกสูงหาน้ำหนักโมเลกุลอย่างละเอียดแสดงว่าสูตรโมเลกุลคือ $C_4H_8O_2$ วิธีนี้จะช่วยลดสารประกอบที่น่าจะเป็นไปได้ให้น้อยลง รูปที่ 9.32 แสดง base peak ที่ m/z 60 ซึ่งเป็นของไอออนที่เกิดจากกระบวนการจัดตัวใหม่ ดังนั้นสารประกอบน่าจะเป็นเอสเทอร์หรือกรดคาร์บอกซิลิกเท่านั้น สำหรับสารประกอบชนิดอื่น ๆ นั้นตัดทิ้งได้ เอสเทอร์และกรดคาร์บอกซิลิกที่เป็นไปได้มีดังนี้



เฉพาะโครงสร้าง (20) และ (22) เท่านั้นที่สามารถกำจัดโมเลกุลที่เป็นกลางได้แก่ เอทิลีนโดย McLafferty rearrangement ถ้าเป็นโครงสร้าง (20) น่าจะมีพิกที่มีความอุดมพอสมควร ที่ m/z 61 ซึ่งเกิดจากกระบวนการ double rearrangement เนื่องจากในรูปที่ 9.32 พิกที่ m/z 61 ไม่ปรากฏให้เห็น ดังนั้นโครงสร้างที่เป็นไปได้คือ (22) สารประกอบคือ n-butanoic acid กระบวนการแตกหักของ n-butanoic acid จะให้พิกตรงตามที่ปรากฏในรูปที่ 9.32 ดังนี้

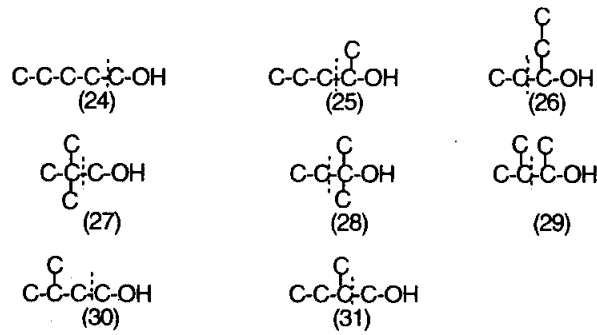


ตัวอย่างที่ 4

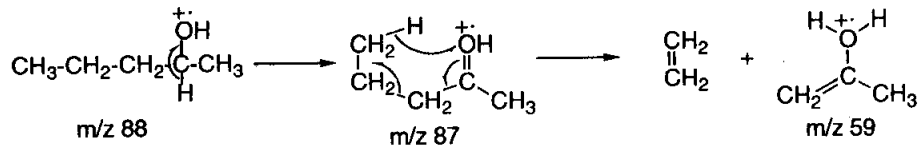


รูปที่ 9.33 แมสสเปกตรัมของตัวอย่างที่ 4

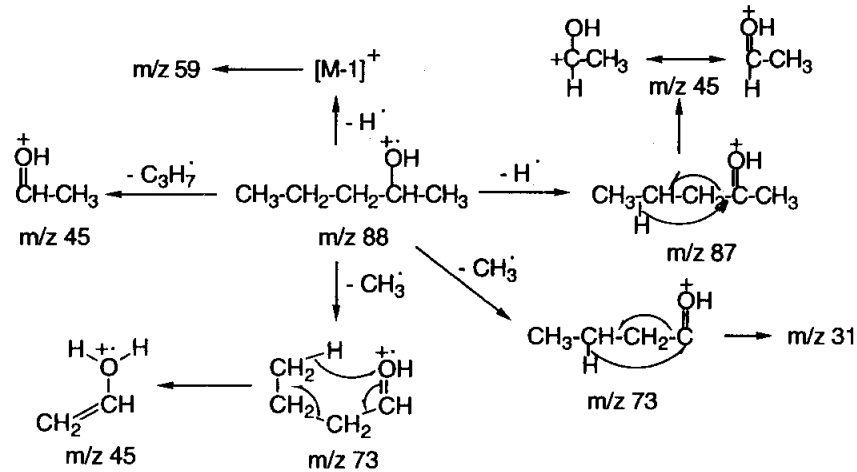
สเปกตรัมในรูปที่ 9.33 ไม่มี isotope peak ซึ่งมีลักษณะพิเศษ จากค่า m/z ของ molecular ion สูตรโมเลกุลที่เป็นไปได้คือ $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2$ และ $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ ชนิดของสารประกอบที่เป็นไปได้จะรวมถึงแอลกอฮอล์, อีเทอร์, กรดคาร์บอกซิลิก, ไดเอมีนและอื่นๆ จากการวัดน้ำหนักโมเลกุลอย่างละเอียดแสดงว่าสูตรโมเลกุลคือ $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ โมเลกุลนี้ไม่มี double bond equivalent ดังนั้นสารประกอบต้องเป็นอีเทอร์หรือแอลกอฮอล์ สำหรับอีเทอร์ตัดออกได้เพราะมีพิก M-18 ปรากฏในสเปกตรัม ดังนั้นสารประกอบต้องเป็นแอลกอฮอล์ แอลกอฮอล์ที่เป็นไปได้มีดังนี้



base peak ที่ m/z 45 เกิดขึ้นจากการแตกหักแบบง่ายของพันธะ C-C ที่ตำแหน่งแอลฟา ข้อมูลนี้จะตัดความน่าจะเป็นทั้งหมดออกไปยกเว้น (25) และ (29) ไอออนที่ m/z 59 ต้องประกอบด้วยออกซิเจนอะตอม และเป็นไอออนที่เกิดจากกระบวนการแตกหักแบบ 2 ขั้นตอน ขั้นตอนแรกคือการสูญเสียไฮโดรเจนอะตอมให้ไอออนที่ m/z 87 ซึ่งสามารถกำจัดเอทิลีนต่อไป กระบวนการแตกหักดังกล่าวนี้จะเกิดขึ้นได้จากโครงสร้าง (25) กระบวนการนี้จะรวมถึงการเกิด McLafferty rearrangement ดังนี้

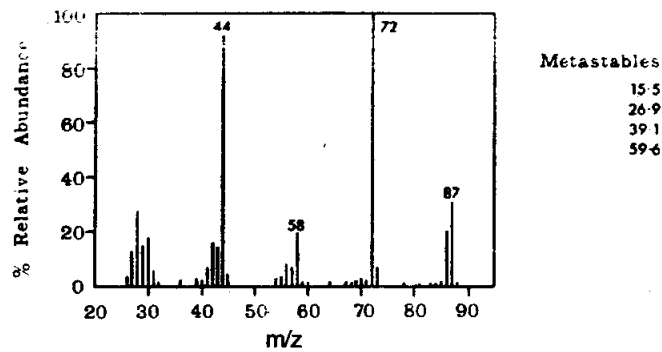


โครงสร้างของ (29) ซึ่งประกอบขึ้นด้วยหมู่ไอโซโพรพิลจะไม่สามารถเกิดวงขนาดหกเหลี่ยมขึ้นในสถานะแทรนซิชัน การกำจัดโมเลกุลที่เป็นกลางได้แก่เอทิลีนจะเกิดขึ้นจากการจัดตัวใหม่ของไอออนที่ m/z 73 ซึ่งเกิดจากโครงสร้าง (25) ดังนี้



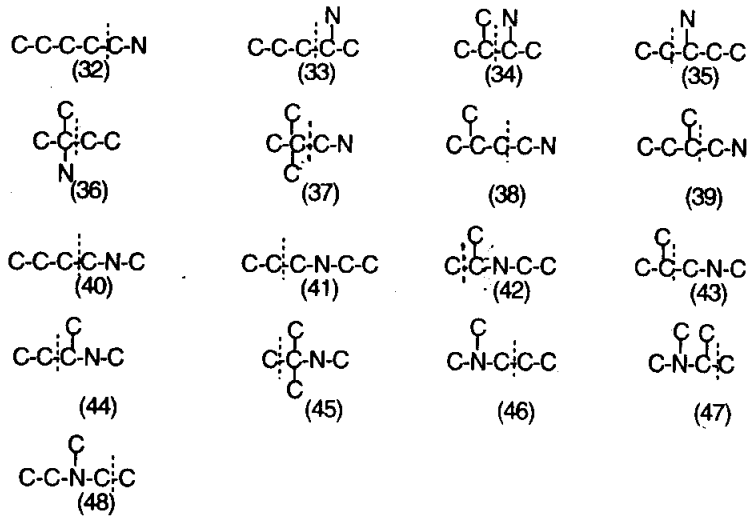
การกำจัดโอลิฟินซึ่งเป็นโมเลกุลที่เป็นกลางจาก fragment ion โดยผ่านสถานะแทรน-ซิชันซึ่งเป็นวงขนาดสี่เหลี่ยมจะไม่มีประโยชน์ในกรณีนี้เพราะทั้งโครงสร้าง (25) และ (29) จะกำจัดโพรพิลีน ดังนั้นโครงสร้างของสารประกอบคือ (25) ซึ่งได้แก่ pentan-2-ol

ตัวอย่างที่ 5

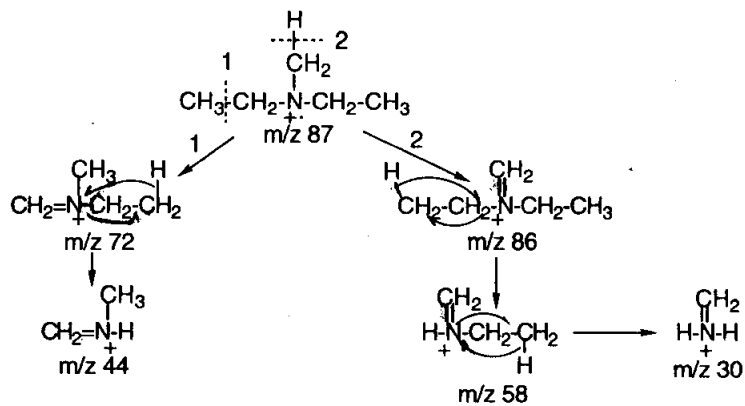


รูปที่ 9.34 แมสสเปกตรัมของตัวอย่างที่ 5

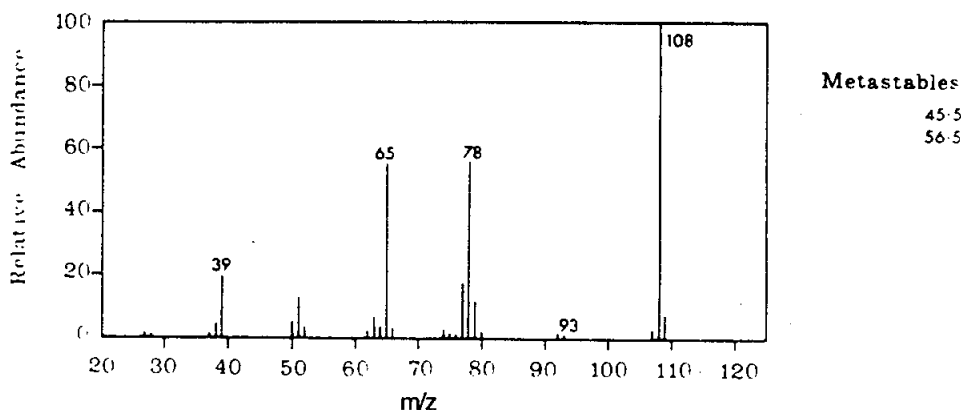
isotope peak ซึ่งมีลักษณะพิเศษไม่ปรากฏในสเปกตรัมนี้ พีคของ molecular ion มีค่า m/z เป็นเลขคี่แสดงว่าเป็นสารประกอบซึ่งประกอบด้วยไนโตรเจนอะตอมเป็นจำนวนคี่ สูตรโมเลกุลที่เป็นไปได้คือ $C_5H_{13}N$, C_4H_9NO , $C_3H_9N_3$, $C_3H_5NO_2$ จากการวัดค่ามวลละเอียดสูตรโมเลกุลของสาร unknown คือ $C_5H_{13}N$ ซึ่งไม่มีค่า double bond equivalent ดังนั้นสารประกอบต้องเป็นเอมีน โครงสร้างที่เป็นไปได้มีดังนี้



base peak ที่ m/z 72 เป็นของไอออนซึ่งเกิดขึ้นจากการสูญเสียหมู่เมทิลจาก molecular ion metastable peak ที่ m/z 59.6 ยืนยันว่ากระบวนการแตกหักของไอออนที่ m/z 87 \rightarrow ไอออนที่ m/z 72+15 เฉพาะโครงสร้าง (42), (45), (47) และ (48) เท่านั้นที่สามารถเกิดการแตกหักแบบง่ายของพันธะ C-C ซึ่งอยู่ในตำแหน่งแอลฟาทำให้เกิดการหลุดออกของหมู่เมทิล metastable peak ที่ m/z 26.9 แสดงว่า m/z 72 \rightarrow m/z 44+28 การสูญเสียโมเลกุลที่เป็นกลางของเอทิลินจะเกิดขึ้นได้จากไอออน $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ ซึ่งเกิดจากโครงสร้าง (42) และ (48) เท่านั้น ขั้นตอนการแตกหักขั้นที่ 2 คือการสูญเสียไฮโดรเจนอะตอมจาก molecular ion ตามด้วยการกำจัดเอทิลิน 2 โมเลกุล metastable peak ที่ m/z 39.1 และ 15.5 ซึ่งตรงกับการเปลี่ยน m/z 86 \rightarrow m/z 58+28 และ m/z 58 \rightarrow m/z 30+28 ตามลำดับ กระบวนการแตกหักดังกล่าวนี้สามารถเกิดจากโครงสร้าง (48) เท่านั้น ดังนั้นสาร unknown คือ methyl diethyl amine สำหรับกระบวนการแตกหักที่เกิดขึ้นมีดังนี้

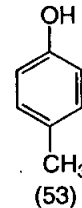
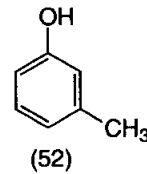
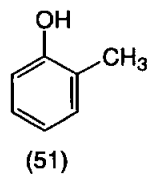
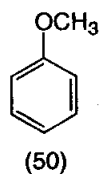
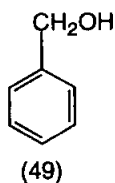


ตัวอย่างที่ 6



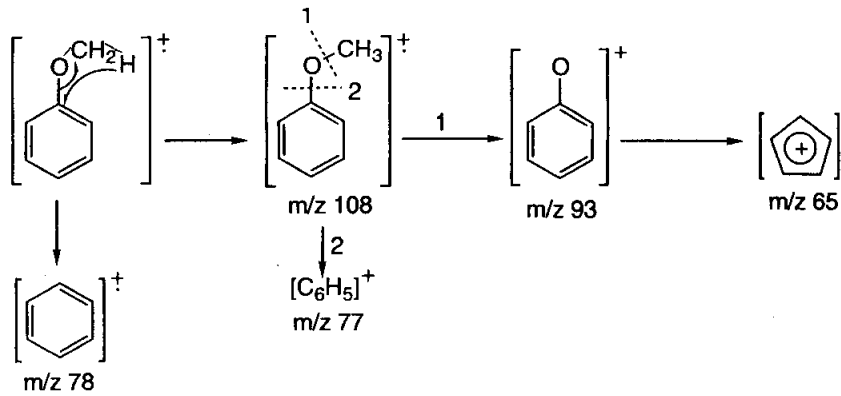
รูปที่ 9.35 แมสสเปกตรัมของตัวอย่างที่ 6

พีคของ molecular ion เป็น base peak และไม่มี isotope peak ที่มีลักษณะพิเศษปรากฏให้เห็น สาร unknown น่าจะเป็นสารประกอบอะโรเมติกมากที่สุด ดังนั้นสูตรโมเลกุลที่เป็นไปได้คือสูตรโมเลกุลที่ให้ค่า double bond equivalent เท่ากับ 4 หรือมากกว่า 4 จากการวัดค่ามวลละเอียด สูตรโมเลกุลของสาร unknown คือ C_7H_8O ซึ่งให้ค่า double bond equivalent = 4 และโครงสร้างที่เป็นไปได้คือแอลกอฮอล์, ฟีนอลหรืออีเทอร์ แอลกอฮอล์ได้แก่เบนซิลแอลกอฮอล์ (49) อีเทอร์ได้แก่ anisole (50) และฟีนอลได้แก่ o-cresol (51), m-cresol (52) และ p-cresol (53)

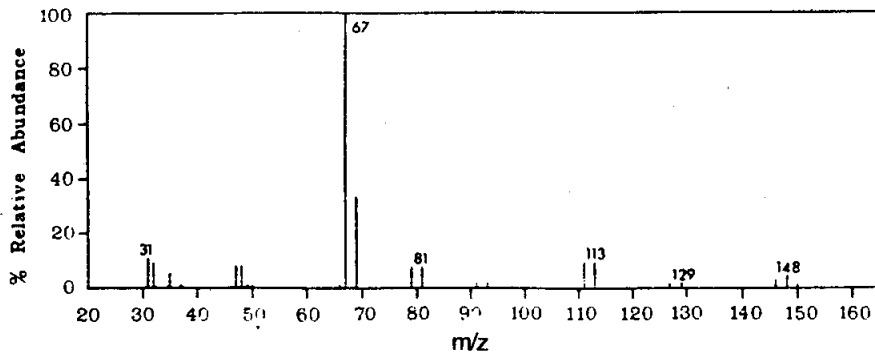


การแตกหักแบบง่ายที่ชอบเกิดคือ α -cleavage โครงสร้าง (49) ตัดออกได้เพราะการเกิด α -cleavage จะให้พีคที่ m/z 91 โครงสร้าง (50) น่าจะเป็นไปได้ ส่วนโครงสร้าง (51), (52) และ (53) ตัดออกได้เพราะโครงสร้างเหล่านี้จะเกิดการสูญเสียไฮโดรเจนอะตอมเมื่อเกิด α -cleavage โครงสร้าง (51) ยังแสดงให้เห็นว่ากระบวนการแตกหักในขั้นต่อไปจะเป็นการกำจัดโมเลกุลของ CO จากไอออน m/z 93 ให้ cyclopentadienyl ion ที่ m/z 65 เป็นพีคที่มีความอุดมมาก การเปลี่ยนในขั้นตอนนี้สามารถยืนยันด้วย metastable peak กระบวนการแตกหักที่เป็นไปได้

อีกอย่างหนึ่งของ molecular ion คือการกำจัดโมเลกุลที่เป็นกลางของฟอร์มัลดีไฮด์ผ่านสถานะแทรนซิชั่นที่เป็นวงขนาดสี่เหลี่ยมให้ไอออนที่ m/z 78 นอกจากนี้การแตกหักตรงตำแหน่งแอลฟาต่อวงอะโรเมติกจะให้ไอออนที่ m/z 77 กระบวนการแตกหักเหล่านี้ดังแสดงข้างล่างนี้ ยืนยันว่าสาร unknown คือ anisole



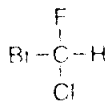
ตัวอย่างที่ 7



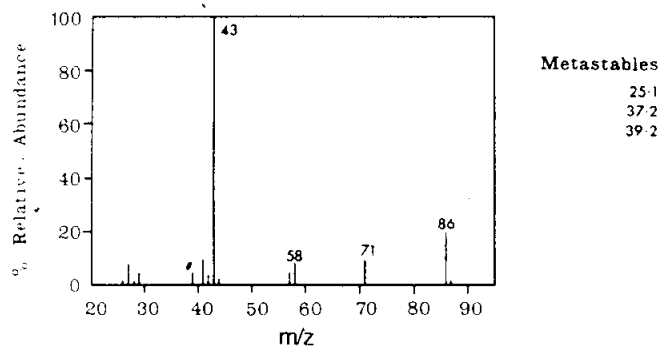
รูปที่ 9.36 แมสสเปกตรัมของตัวอย่างที่ 7 (fluorochlorobromomethane)

สเปกตรัมในรูปที่ 9.36 แสดง isotope peak ที่มีลักษณะพิเศษ พีกเหล่านี้ปรากฏที่ m/z 146, 148 และ 150 อัตราส่วนความอุดมสัมพัทธ์ของพีกเหล่านี้เป็น 3:4:1 ซึ่งแสดงว่าสาร unknown ต้องประกอบด้วยคลอรีนและโบรมีนอย่างละ 1 อะตอม การมีคลอรีนอะตอมอยู่ในโมเลกุลยืนยันได้จากพีกที่ m/z 35 และ 37 ซึ่งมีอัตราส่วนความอุดมสัมพัทธ์เป็น 3:1 ส่วนโบรมีนอะตอมจะแสดงพีกที่ m/z 79 และ 81 โดยมีอัตราส่วนความอุดมสัมพัทธ์เป็น 1:1 นอกจากนี้แมสสเปกตรัมยังแสดงอัตราส่วนความอุดมสัมพัทธ์ของพีกที่ m/z 127, 129 และ 131 เป็น 3:4:1 ความแตกต่างของมวลระหว่างไอออนที่ m/z 146 และ 127 เท่ากับ 19 ซึ่งตรงกับ fragment ที่

เป็นกลาง fragment นี้ต้องมีผลต่อรูปแบบของ isotope peak fragment ที่มีมวล 19 คือ ฟลูออรีน ฟลูออรีนเป็นธาตุที่มีเพียง 1 ไอโซโทป ผลรวมของมวลของฟลูออรีน, คลอรีนและโบรมีนอะตอมเท่ากับ 133 หน่วยมวล (=19+35+79) เหลืออีกเพียง 13 หน่วยมวลซึ่งตรงกับมวลของไฮโดรเจน 1 อะตอมบวกกับมวลของคาร์บอน 1 อะตอม พิกที่ m/z 31 และ 32 ตรงกับ CF และ CHF ตามลำดับ พิกที่ ^{35}Cl , ^{37}Cl , CH^{35}Cl , และ CH^{37}Cl และพิกของ C^{79}Br , C^{81}Br , CH^{79}Br และ CH^{81}Br ก็ปรากฏให้เห็นในสเปกตรัม พิกซึ่งเกิดจากการสูญเสียคลอรีนและโบรมีนอะตอมจาก molecular ion ตามลำดับก็ปรากฏในสเปกตรัม ดังนั้นสาร unknown คือ fluorochlorobromomethane มีน้ำหนักโมเลกุล 146 ตรงกับ $^{12}\text{C}^{1}\text{H}^{19}\text{F}^{35}\text{Cl}^{79}\text{Br}$



ตัวอย่างที่ 8

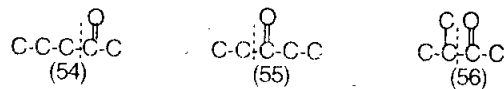


รูปที่ 9.37 แมสสเปกตรัมของตัวอย่างที่ 8

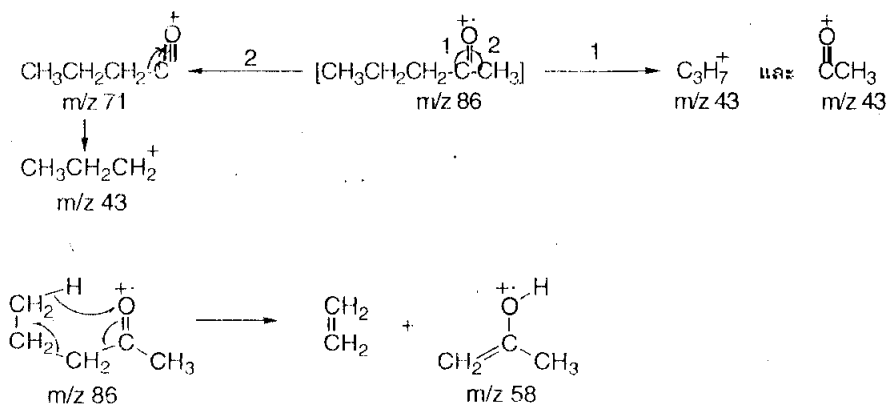
isotope peak ที่มีลักษณะพิเศษไม่ปรากฏให้เห็นในรูปที่ 9.37

ส่วนพิกของ molecular ion ปรากฏที่ m/z 86 สูตรโมเลกุลที่เป็นไปได้คือ C_6H_{14} , $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ และ $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2$ สารประกอบที่เป็นไปได้มีหลายชนิดรวมถึงไฮโดรคาร์บอน, ไดอัลดีไฮด์, ไดคีโตน, ไดอีพอกไซด์, กรดคาร์บอกซิลิกชนิดไม่อิ่มตัว, เอสเทอร์และไดเอมีน การวัดค่ามวลละเอียดแสดงว่าสูตรโมเลกุลคือ $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ ซึ่งมีค่า double bond equivalent เท่ากับ 1 ชนิดของสารประกอบที่เป็นไปได้คืออีพอกไซด์, อัลดีไฮด์, คีโตนรวมถึงแอลกอฮอล์และอีเทอร์ ที่มีพันธะไม่อิ่มตัว 1 พันธะอยู่ในโมเลกุล แอลกอฮอล์สามารถตัดออกได้เพราะไม่มีการสูญเสีย

17 (OH) หรือ 18 (H₂O) หน่วยมวลเกิดขึ้นและไม่มีพีคในอนุกรม m/z 31+n×14 เกิดขึ้น อีเทอร์สามารถตัดออกได้ เพราะไม่มีพีคในอนุกรม m/z 45+n×14 ปรากฏในสเปกตรัมและพีคซึ่งเกิดจากการจัดตัวใหม่ที่ m/z 58 ไม่ควรปรากฏในสเปกตรัมของอีเทอร์ นอกจากนี้ยังตัดอีพอกไซด์ออกได้เพราะพีคซึ่งเกิดจาก double rearrangement ซึ่งอยู่ในอนุกรม m/z 45+n×14 ควรปรากฏในสเปกตรัม จะเห็นได้ว่าสารประกอบที่เป็นไปได้จะลดลงเหลือเพียงอัลดีไฮด์และคีโตน โดยทั่วไปอัลดีไฮด์มีพีคของไอออน [M-1]⁺ และพีคที่ m/z 29 เกิดจากการแตกหักตรงตำแหน่งแอลฟา (α-cleavage) ต่อหมู่คาร์บอนิล ดังนั้นสาร unknown คือคีโตนซึ่งมีโครงสร้างที่เป็นไปได้ 3 โครงสร้างดังนี้

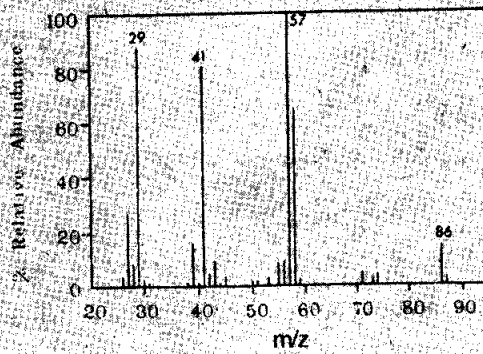


การแตกหักแบบง่ายจะให้ base peak ที่ m/z 43 ทำให้ตัดโครงสร้าง (55) ออกไปได้ เพราะโครงสร้าง (55) จะให้ base peak ที่ m/z 57 McLafferty rearrangement เป็นกระบวนการที่ชอบที่จะเกิดในคีโตนที่มีโครงสร้างที่เหมาะสม ไอออนที่เกิดจากการจัดตัวใหม่ที่ m/z 58 เกิดจากการสูญเสียเอทิลีนจาก molecular ion ของโครงสร้าง (54) เท่านั้น ดังนั้นสาร unknown คือ methyl n-propyl ketone ซึ่งกระบวนการแตกหักที่เกิดขึ้นมีดังนี้

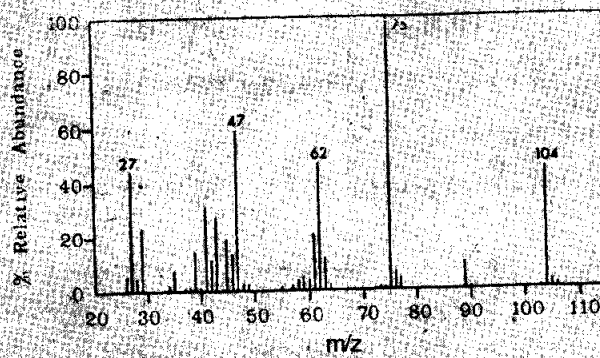


กิจกรรมการเรียนรู้ 16

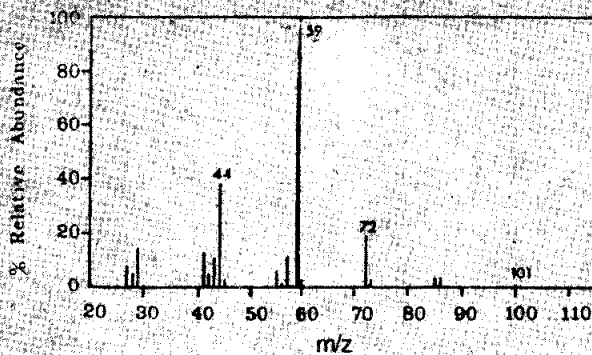
1. จงหาสูตรโครงสร้างของสารประกอบที่มีสูตรโมเลกุล $C_5H_{10}O$ จากแมสสเปกตรัมต่อไปนี้



2. จงหาสูตรโครงสร้างของสารประกอบที่มีสูตรโมเลกุล $C_5H_{12}S$ จากแมสสเปกตรัมต่อไปนี้



3. จงหาสูตรโครงสร้างของสารประกอบที่มีสูตรโมเลกุล C_5H_9NO จากแมสสเปกตรัมต่อไปนี้



17. ประโยชน์ของแมสสเปกโตรเมตรี

นักเคมีอินทรีย์ใช้แมสสเปกโตรเมตรีสำหรับจุดมุ่งหมายต่อไปนี้

1. ให้น้ำหนักโมเลกุลของสารประกอบบริสุทธิ์หรือสารผสมที่สังเคราะห์ขึ้นหรือแยกได้จากธรรมชาติ ในปัจจุบันเทคนิคของแมสสเปกโตรเมตรีถูกนำไปรวมเข้ากับเทคนิคอื่นๆ เพื่อใช้ในการแยกและพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารผสมไปพร้อมๆ กัน ตัวอย่างของเทคนิคที่นำมารวมเข้ากับแมสสเปกโตรเมตรีมีดังนี้แก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรเมตรี (หรือที่เรียกย่อๆ ว่า GC-MS), ลิกวิดโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรเมตรี (หรือที่เรียกย่อๆ ว่า LC-MS) และเทนเดมแมสสเปกโตรเมตรี (Tandem mass spectrometry หรือที่เรียกย่อๆ ว่า MS-MS)

2. ใช้หาสูตรโมเลกุลของสารประกอบ ถ้าสามารถวัดมวลของไอออนได้แน่นอน การหาสูตรโมเลกุลของไอออนใด ๆ จะเป็นไปได้มาก แต่ในทางปฏิบัติมักสนใจหาสูตรโมเลกุลของ molecular ion, M^+ และไอออน $(M+H)^+$ การหาสูตรโมเลกุลนี้ต้องใช้แมสสเปกโตรมิเตอร์ประเภทที่มีกำลังการแยกสูง

3. ใช้สำหรับการวิเคราะห์โครงสร้างซึ่งรวมถึงการใช้เพื่อยืนยันโครงสร้างที่กำหนดแล้วและเพื่อพิสูจน์เอกลักษณ์ของโครงสร้างของสาร unknown โดยการแปลความหมายของไอออนที่เกิดจากกระบวนการแตกหักซึ่งเกิดขึ้นในเครื่องมือชนิดนี้ สำหรับการยืนยันโครงสร้างสามารถทำได้โดยการเปรียบเทียบกับสเปกตรัมของสารประกอบที่ทราบโครงสร้างอย่างแน่นอน หรือจาก 1 authentic compound

4. ใช้น้ำหนักและตำแหน่งของไอโซโทปที่ถูกติดตามเข้าไปในโมเลกุล

กิจกรรมการเรียนรู้ 17

1. จงบอกประโยชน์ของแมสสเปกโตรเมตรี

สรุป

1. แมสสเปกโตรเมตรีเป็นการศึกษาไอออนที่เกิดขึ้นจากสารโดยเทคนิคพิเศษ ไอออนเหล่านี้จะถูกแยกออกตามค่า m/z ที่แตกต่างกัน ข้อดีของแมสสเปกโตรเมตรีคือจะใช้สารในปริมาณน้อยมาก ๆ ส่วนข้อเสียคือสารที่ใช้จะไม่สามารถนำกลับคืนมาในรูปแบบเดิมเพราะสารมักถูกทำให้สลายตัว

2. ข้อมูลสำคัญที่วิเคราะห์ได้จากแมสสเปกตรัมคือสูตรโมเลกุลของสาร (จากน้ำหนักโมเลกุล) และสูตรโครงสร้างของสาร (จากไอออนที่เกิดจากกระบวนการแตกหัก รูปแบบของไอออนเหล่านี้จะเป็นลักษณะเฉพาะสำหรับสารแต่ละชนิด)

3. แมสสเปกโตรมิเตอร์ประเภทที่มีกำลังการแยกต่ำคือแมสสเปกโตรมิเตอร์ซึ่งสามารถแยกเฉพาะไอออนที่มีค่า m/z เป็นเลขจำนวนเต็ม ส่วนแมสสเปกโตรมิเตอร์ประเภทที่มีกำลังการแยกสูงคือแมสสเปกโตรมิเตอร์ซึ่งสามารถแยกไอออนที่มีค่า m/z ต่างกันตรงจุดทศนิยมลงไปถึงตำแหน่งที่ 3 หลังจุดทศนิยม

3. ส่วนประกอบที่สำคัญของแมสสเปกโตรมิเตอร์มีดังนี้ อุปกรณ์นำสารเข้าสู่แหล่งกำเนิดไอออน, แหล่งกำเนิดไอออน, อุปกรณ์สำหรับแยกไอออน, อุปกรณ์สำหรับเก็บรับไอออนและอุปกรณ์สำหรับบันทึกไอออน

4. สารที่จะนำเข้าสู่แหล่งกำเนิดไอออนจะต้องสามารถเปลี่ยนให้อยู่ในสถานะที่เป็นไอออนได้กับสารที่เป็นแก๊ส, ของเหลว หรือของแข็งที่ระเหยง่ายและเสถียรต่อความร้อน สารประเภทหลังนี้มักได้แก่สารที่มีน้ำหนักโมเลกุลในช่วง 100–300

5. direct insertion คือเทคนิคการนำสารเข้าสู่แหล่งกำเนิดไอออนโดยตรง เทคนิคนี้จะใช้กับสารอินทรีย์ซึ่งไม่เสถียรต่อความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 200–300 °C หรือสารอินทรีย์ที่มีความดันไอต่ำซึ่งมักได้แก่สารที่มีน้ำหนักโมเลกุลในช่วง 300–1200

6. ในแหล่งกำเนิดไอออนไอของสารจะถูกยิงด้วยลำอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูง (70 eV) ทำให้เกิด molecular ion และ fragment ion ไอออนเหล่านี้จะถูกแยกตามค่า m/z ต่อไป

7. magnetic analyser คืออุปกรณ์สำหรับแยกไอออนโดยใช้สนามแม่เหล็ก เพราะไอออนที่มีค่า m/z มากจะถูกเบี่ยงเบนในสนามแม่เหล็กน้อยกว่าไอออนที่มีค่า m/z น้อย

8. electrostatic analyser คืออุปกรณ์ที่ทำหน้าที่เลือกไอออนที่มีพลังงานค่าเดียวให้เคลื่อนเข้าสู่ magnetic analyser เพื่อทำการแยกต่อไป การเลือกนี้ทำโดยใช้สนามไฟฟ้าสถิตย์ electrostatic analyser จะมีเฉพาะในแมสสเปกโตรมิเตอร์ประเภทที่มีกำลังการแยกสูง

9. อุปกรณ์สำหรับบันทึกที่นิยมใช้กันคือแกแลวานอมิเตอร์ชนิดกระแสจกซึ่งจะใช้หลาย ๆ เครื่องประกอบกัน โดยแต่ละเครื่องจะมีสภาพไวแตกต่างกัน

10. แมสสเปกตรัมในรูปแบบ bar graph ได้จากการพลอตค่า m/z ของไอออนที่มีประจุบวก

(ได้แก่ molecular ion และ fragment ion) ในแกนนอนกับความอุดมสัมพัทธ์ของไอออนเหล่านี้ ในแกนตั้ง สเปกตรัมประเภทนี้จะแสดงลักษณะเด่นของรูปแบบการแตกหักได้โดยตรงและ ประหยัดเนื้อที่ ส่วนแมสสเปกตรัมในรูปตารางจะทำให้ทราบค่าความอุดมสัมพัทธ์ของไอออน อย่างถูกต้อง แต่ไม่แสดงลักษณะเด่นของรูปแบบการแตกหักโดยตรงและใช้เนื้อที่มาก

11. base peak คือพีคของไอออนที่อุดมที่สุดในแมสสเปกตรัม มักกำหนดให้พีค ชนิดนี้มีความอุดมสัมพัทธ์เป็น 100%

12. molecular ion (M^+) หรือ parent ion คือแรดิคัลแคตไอออนที่เกิดขึ้นจากการที่ โมเลกุลสูญเสียอิเล็กตรอนไป 1 ตัว ค่า m/z ของ molecular ion จะบอกน้ำหนักโมเลกุลของสาร ความอุดมของ molecular ion จะขึ้นอยู่กับความเสถียรของไอออนชนิดนี้และชนิดของสาร ประกอบ

13. สาเหตุที่ทำให้การอ่านพีคของ molecular ion ในแมสสเปกตรัมผิดพลาดมีดังนี้

13.1 พีคของ molecular ion มีความเข้มต่ำมาก ๆ หรือไม่ปรากฏให้เห็นในสเปก-
ตรัม

13.2 พีคที่เกิดจาก background signal ของเครื่องมีความเข้มพอควรและปรากฏ
ที่ค่า m/z สูงที่สุดในสเปกตรัม

13.3 พีคของสารเจือปนปรากฏที่ค่า m/z สูงที่สุดในสเปกตรัม

13.4 พีค $M-1$ เป็นพีคที่มีความเข้มสูงกว่าพีคของ molecular ion

13.5 มีพีค $M+1$ ปรากฏในสเปกตรัม พีคชนิดนี้จะพบในสารซึ่งประกอบขึ้น
ด้วยเฮทเทอโรอะตอม

14. วิธีทดสอบว่าพีคซึ่งปรากฏที่ค่า m/z สูงที่สุดในสเปกตรัมเป็นพีคของ molecular
ion หรือไม่ดังนี้

14.1 ใช้แมสสเปกโตรมิเตอร์ประเภทที่มีกำลังการแยกสูงตรวจสอบพีคที่สงสัย
ว่าเป็นของไอออน 1 หรือมากกว่า 1 ตัว เพราะพีคของ molecular ion จะต้องเป็นพีคของไอออน
เพียงตัวเดียว

14.2 ถ้าพีคแรกที่มีค่า m/z ต่ำกว่าพีคที่สงสัยว่าเป็นพีคของ molecular ion เป็นพีค
ที่เกิดจากการหลุดของ fragment ที่มีมวลอยู่ในช่วง 3-14 และ 21-25 แสดงว่าพีคที่สงสัยนั้น
ไม่ใช่พีคของ molecular ion อย่างแน่นอน

14.3 metastable peak ซึ่งปรากฏที่ค่า m/z สูงอาจช่วยในการทดสอบพีคของ
molecular ion ได้

14.4 ตรวจสอบจาก doubly charged ion เพราะไอออนชนิดนี้จะมีค่ามวลไม่มาก
กว่าครึ่งหนึ่งของมวลของ molecular ion

14.5 หาดองค์ประกอบของ fragment ion

14.6 ค่า m/z ของ molecular ion จะต้องเป็นไปตามกฎไนโตรเจน

15. กฎไนโตรเจนกล่าวว่าโมเลกุลที่มีน้ำหนักโมเลกุลเป็นเลขคู่จะต้องไม่มีไนโตรเจนอะตอมประกอบอยู่หรือมีไนโตรเจนอะตอมประกอบอยู่เป็นจำนวนคู่ ส่วนโมเลกุลที่มีน้ำหนักโมเลกุลเป็นเลขคี่จะต้องมีไนโตรเจนอะตอมประกอบอยู่เป็นจำนวนคี่

16. การหาสูตรโมเลกุลของสารอินทรีย์สามารถทำได้ 2 วิธีดังนี้

16.1 จากการวัดค่ามวลละเอียดของ molecular ion โดยใช้แมสสเปกโตรมิเตอร์ประเภทที่มีกำลังการแยกสูง

16.2 จากอัตราส่วนความอุดมสมบูรณ์ของ isotope peak

17. ประโยชน์ของสูตรโมเลกุลทำให้ทราบชนิดของอะตอม, จำนวนของอะตอม และจำนวนของ double bond equivalent (D.B.E.) ในโมเลกุล

สูตรการคำนวณหาจำนวน D.B.E. สามารถนำไปประยุกต์ใช้กับ fragment ion กล่าวคือ ไอออนชนิดอิเล็กตรอนคู่จะมีค่า D.B.E. เป็นเลขคี่ที่ลงท้ายด้วย 0.5 ส่วนไอออนชนิดอิเล็กตรอนคี่จะมีค่า D.B.E. เป็นจำนวนเต็ม

18. electron impact (EI) technique คือเทคนิคที่ทำให้สารแตกตัวเป็นไอออนโดยการยิงด้วยลำอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูง

19. chemical ionization (CI) technique คือเทคนิคที่ทำให้สารแตกตัวเป็นไอออนโดยอาศัยปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นระหว่างสารกับไอออนทุติยภูมิ ไอออนทุติยภูมิเป็นไอออนที่เกิดจาก carrier gas (เช่นมีเทน) ที่ใส่เข้าไปพร้อมกับสารในแหล่งกำเนิดไอออน เทคนิคนี้จะให้สเปกตรัมที่มีไอออน $M+1$ (ที่เรียกว่า quasi-molecular ion) เป็น base peak

20. field ionization (FI) technique คือเทคนิคที่ทำให้สารแตกตัวเป็นไอออนโดยอาศัยความต่างศักย์ที่เป็นบวกสูงมาก ๆ ตรงผิวของโลหะปลายแหลมทำให้เกิด tunnel ขึ้นจากโมเลกุลของสารตัวอย่างไปยังผิวของโลหะ เทคนิคนี้จะต้องใช้กับสารตัวอย่างในสถานะแก๊ส ข้อดีของเทคนิคนี้คือจะมีการแตกหักของไอออนเกิดขึ้นน้อยมาก จึงทำให้ฟลักซ์ของ molecular ion มีความเข้มข้นเพิ่มขึ้น

21. field desorption (FD) technique คือเทคนิคที่ทำให้สารแตกตัวเป็นไอออนโดยอาศัยสนามไฟฟ้าที่มีความเข้มข้นสูง เทคนิคนี้ต้องใช้กับสารตัวอย่างที่เป็นของแข็ง ข้อดีของเทคนิคนี้คือจะทำให้เกิด molecular ion ขึ้นเป็นส่วนใหญ่

22. isotope peak คือพีคที่เกิดขึ้นจากไอโซโทปหนักของธาตุ

23. molecular-ion cluster คือกลุ่มของพีคของ molecular ion ที่ปรากฏที่ m/z $M, M+1,$

$M+2...$

๕๑. สารประกอบที่มีสูตรโมเลกุล $C_wH_xN_yO_z$ จะกำหนดความอุดมในธรรมชาติของ พิก M+1 และ M+2 ได้จากสมการดังนี้

$$\% (M+1) = \frac{M+1}{M} \times 100 = 1.08 \times w + 0.02 \times x + 0.38 \times y + 0.04 \times z$$

$$\% (M+2) = \frac{M+2}{M} \times 100 = \frac{(1.08 \times w + 0.02 \times x)^2}{200} + 0.20 \times z$$

สารประกอบทั้งหมดซึ่งประกอบขึ้นด้วย C, H, N และ O ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงถึง 500 มักมีความเข้มของพิก M+2 ไม่เกิน 10.0%

25. สารประกอบซึ่งประกอบขึ้นด้วยซัลเฟอร์ 1 อะตอมจะมีความเข้มของพิก M+2 เพิ่มขึ้น 4.4% เมื่อเทียบกับพิก M+2 ของสารประกอบที่ไม่มีซัลเฟอร์อะตอม

26. สารประกอบซึ่งประกอบขึ้นด้วยโบรมีน 1 อะตอมหรือคลอรีน 1 อะตอม จะแสดงอัตราส่วนความเข้มของพิก M:M+2 เป็น 1:1 และ 3:1 ตามลำดับ สำหรับสารประกอบซึ่งประกอบขึ้นด้วยโบรมีนหรือคลอรีนมากกว่า 1 อะตอมจะมีอัตราส่วนความเข้มของ molecular-ion cluster ซึ่งเกิดจากไอโซโทปของเฮไลเจน (พิก M:M+2:M+4...) เป็นไปตาม binomial expansion $(a+b)^n$ เมื่อ a คือความอุดมในธรรมชาติของไอโซโทปที่เบากว่า b คือความอุดมในธรรมชาติของไอโซโทปที่หนักกว่า และ n คือจำนวนอะตอมของเฮไลเจน ส่วนสารประกอบซึ่งประกอบขึ้นด้วยโบรมีนและคลอรีนอะตอมอัตราส่วนความเข้มของ molecular-ion cluster (พิก M:M+2:M+4...) จะเป็นไปตามผลรวมของ binomial expansion ของคลอรีนและโบรมีนคือ $(a+b)^n (c+d)^m$ เมื่อ n และ m คือจำนวนอะตอมของคลอรีนและโบรมีนตามลำดับ

นอกจากนี้โมเลกุลซึ่งประกอบขึ้นด้วยคลอรีนและ/หรือโบรมีน n อะตอมจะแสดง molecular-ion cluster $(M:M+2:M+4...)_{n+1}$ พิก

27. doubly-charged ion คือไอออนที่เกิดจากการที่โมเลกุลสูญเสียอิเล็กตรอนไป 2 ตัว ในสเปกตรัมของสารประกอบอะโรเมติกและสารประกอบที่มีระบบคอนจูเกตจะมี doubly-charged ion ที่อุดมมาก ไอออนชนิดนี้ที่มีมวลเป็นเลขคู่จะปรากฏที่ค่า m/z ที่เป็นเลขจำนวนเต็ม ส่วน doubly-charged ion ที่มีมวลเป็นเลขคี่จะปรากฏที่ค่า m/z ที่ไม่เป็นเลขจำนวนเต็ม (แต่มีผลท้ายด้วย 0.5)

28. metastable ion (m^*) คือไอออนที่เกิดจากไอออน m_1 (parent ion) เกิดการสลายตัวไปเป็นไอออน m_2 (daughter ion) กับโมเลกุลที่เป็นกลางหรือเรดิคัลในบริเวณ field-free region ซึ่งอยู่ระหว่างแหล่งกำเนิดไอออนกับ magnetic analyser หรือ electrostatic analyser ตำแหน่งของพิก m^* จะเป็นไปตามสมการ

$$m^* = \frac{m_2^2}{m_1}$$

metastable peak เป็นพีกที่มีลักษณะกว้าง, มีความเข้มต่ำ และมักปรากฏที่ค่า m/z ซึ่งไม่เป็นเลขจำนวนเต็ม การปรากฏของพีกชนิดนี้ในสเปกตรัมจะใช้ยืนยันกระบวนการแตกหักจาก $m_1 \rightarrow m_2$ ว่าเป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นใน 1 ขั้นตอน

29. กฎเกี่ยวกับอิเล็กตรอนคู่กล่าวว่าไอออนชนิดอิเล็กตรอนคู่จะสลายตัวโดยการหลุดของแรดิคัลหรือโมเลกุลชนิดอิเล็กตรอนคู่ ขณะที่ไอออนชนิดอิเล็กตรอนคู่ส่วนใหญ่จะสลายตัวโดยการหลุดของโมเลกุลชนิดอิเล็กตรอนคู่

30. ไอออนชนิดอิเล็กตรอนคู่ทั้งหมดรวมทั้ง molecular ion จะมีค่า m/z เป็นเลขคู่ ยกเว้นเมื่อไอออนประกอบด้วยไนโตรเจนอะตอมเป็นจำนวนคี่ ไอออนชนิดนี้เกิดจากการสูญเสียโมเลกุลที่เป็นกลางจาก molecular ion หรือไอออนชนิดอิเล็กตรอนคู่อื่นๆ ข้อสังเกต ไอออนชนิดอิเล็กตรอนคู่ที่มีความอุดมเป็นจำนวนมากมักเกิดจากกระบวนการจัดตัวใหม่ที่เฉพาะเจาะจง

31. ไอออนชนิดอิเล็กตรอนคู่ทั้งหมดจะมีค่า m/z เป็นเลขคี่ยกเว้นเมื่อไอออนประกอบด้วยไนโตรเจนอะตอมเป็นจำนวนคี่ ไอออนชนิดนี้เกิดขึ้นจากการสูญเสียแรดิคัลจาก molecular ion หรือไอออนชนิดอิเล็กตรอนคู่อื่นๆ หรือเกิดจากการสูญเสียโมเลกุลที่เป็นกลางจากไอออนชนิดอิเล็กตรอนคู่

32. ในแมสสเปกโตรเมตรีใช้สัญลักษณ์ “+” แสดงไอออนชนิดอิเล็กตรอนคู่, “+” แสดงไอออนชนิดอิเล็กตรอนคู่, “ \frown ” แสดงการเคลื่อนของ 2 อิเล็กตรอน และ “ \smile ” แสดงการเคลื่อนของ 1 อิเล็กตรอน

33. กระบวนการแตกหักที่พบในแมสสเปกโตรเมตรีมี 2 ประเภทคือ

33.1 การแตกหักแบบง่าย เป็นกระบวนการแตกหักของ 1 พันธะ อาจเป็นแบบ homolysis หรือ heterolysis การแตกหักชนิดนี้มักทำให้เกิดไอออนชนิดอิเล็กตรอนคู่

33.2 การกำจัดและการจัดตัวใหม่ การกำจัดเป็นกระบวนการแตกหักซึ่งเกี่ยวข้องกับ การแตกของพันธะ 2 พันธะหรือมากกว่า 2 พันธะ ส่วนการจัดตัวใหม่เป็นกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับการเคลื่อนที่ของอะตอมหรือหมู่อะตอมจากตำแหน่งหนึ่งไปยังอีกตำแหน่งหนึ่ง ชนิดของอะตอมที่เคลื่อนที่ซึ่งพบกันเสมอคือไฮโดรเจนอะตอม โดยปกติการกำจัดและการจัดตัวใหม่มักเกี่ยวข้องกับไอออนชนิดอิเล็กตรอนคู่ทำให้เกิด fragment ion ชนิดอิเล็กตรอนคู่กับโมเลกุลที่เป็นกลาง

34. กระบวนการแตกหักของสารประกอบอินทรีย์ชนิดต่าง ๆ

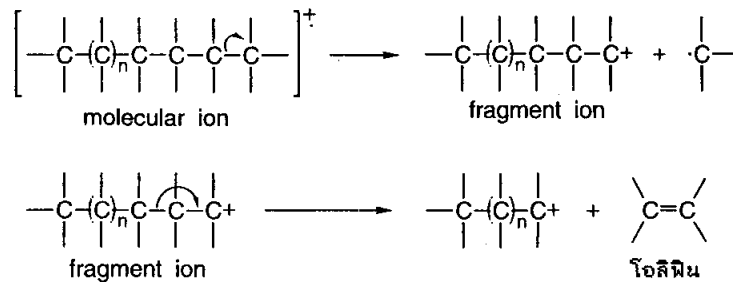
34.1 อัลเคน

molecular ion ของอัลเคนไซตรงจะมีความเข้มมากที่สุด แต่ความเข้มจะลดลงเมื่ออัลเคนมีแขนงเพิ่มมากขึ้น ในแมสสเปกตรัมของอัลเคนมักประกอบด้วยกลุ่มของพีก

สำหรับอัลเคนโซ่ตรงกลุ่มของพีคเกิดจาก fragment ion $C_nH_{2n+1}^+$ โดยมี fragment ion ที่ประกอบขึ้นด้วยคาร์บอน 3 และ 4 อะตอมมีความอุดมมากที่สุด

กระบวนการแตกหักที่สำคัญมีดังนี้

1. การแตกหักแบบง่าย



สำหรับอัลเคนโซ่แขนงจะเกิดการแตกหักตรงแขนงง่ายที่สุด โดยมีหมู่อะตอมที่มีขนาดใหญ่ที่สุดหลุดออกได้ง่ายที่สุด

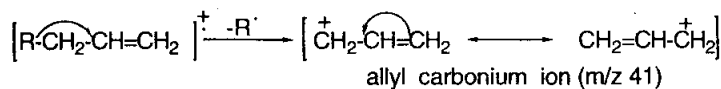
2. การจัดตัวใหม่ซึ่งพบในอัลเคนจะเกิดขึ้นอย่างไม่มีกฎเกณฑ์ที่แน่นอน ทำให้เกิดพีคที่มีความเข้มต่ำ

34.2 อัลคีน

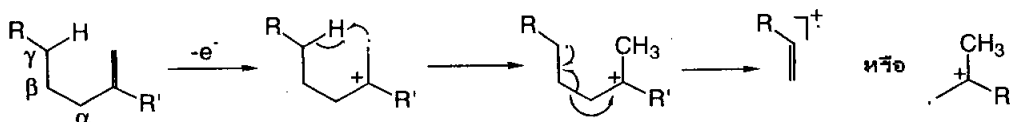
อัลคีนแสดง molecular ion ที่เด่นชัด แมสสเปกตรัมของอัลคีนมีลักษณะพิเศษเหมือนของอัลเคน ข้อสังเกตจะไม่สามารถใช้แมสสเปกตรัมเพื่อบอกความแตกต่างระหว่างไอโซเมอร์ต่าง ๆ ของอัลคีน

กระบวนการแตกหักที่สำคัญมีดังนี้

1. allylic cleavage



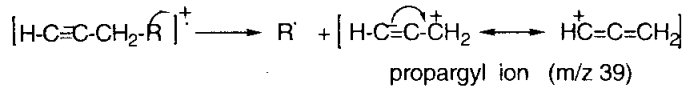
2. การจัดตัวใหม่



34.3 อัลไคน์

อัลไคน์แสดงพีก M^+ ที่มีความเข้มสูง
กระบวนการแตกหักที่สำคัญมีดังนี้

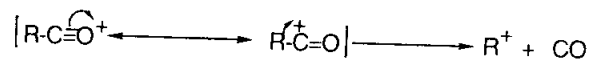
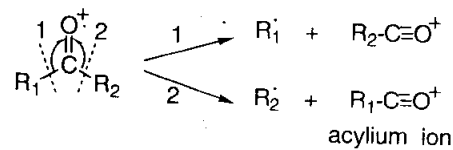
1. การแตกหักแบบง่าย



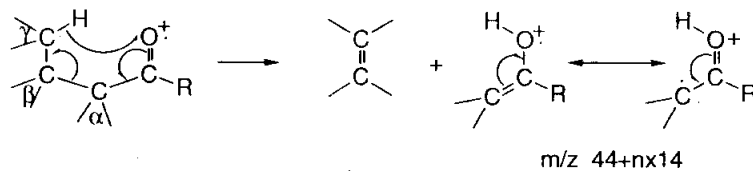
34.4 อัลดีไฮด์และคีโตน

พีก M^+ ของอัลดีไฮด์และคีโตนมักปรากฏให้เห็นอย่างชัดเจน
กระบวนการแตกหักที่สำคัญมีดังนี้

1. การแตกหักแบบง่าย (α -cleavage)



2. McLafferty rearrangement



หมายเหตุ ในคีโตนซึ่งมีแกมมาไฮโดรเจนทั้ง 2 ด้านของหมู่คาร์บอนิลจะเกิด

McLafferty rearrangement ถึง 2 ครั้ง

นอกจากนี้ McLafferty rearrangement อาจเกิดขึ้นในลักษณะที่ประจวบจะคงอยู่กับ fragment ซึ่งเป็นอัลคีนดังนี้

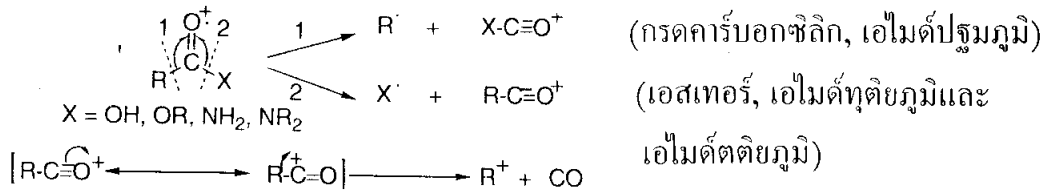


34.5 กรดคาร์บอกซิลิก, เอสเทอร์และเอไมด์

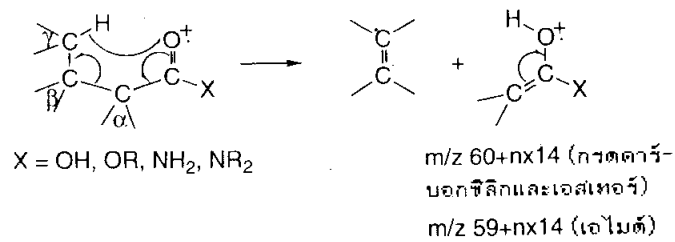
โดยปกติพีค M^+ ของกรดคาร์บอกซิลิก, เอสเทอร์และเอไมด์มักปรากฏให้เห็นในสเปกตรัม

กระบวนการแตกหักที่สำคัญมีดังนี้

1. การแตกหักแบบง่าย (α -cleavage)



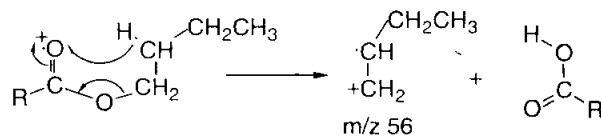
2. McLafferty rearrangement



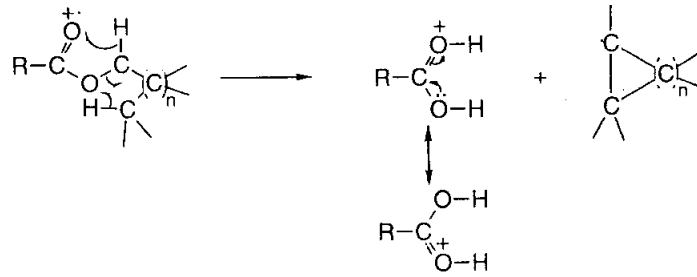
เอสเทอร์, เอไมด์ทุติยภูมิและเอไมด์ตติยภูมิสามารถเกิด McLafferty rearrangement ได้อีกทางหนึ่งดังนี้



ในบิวทิลเอสเทอร์หรืออัลคิลเอสเทอร์ซึ่งมีขนาดใหญ่กว่าบิวทิลเอสเทอร์และในกรดคาร์บอกซิลิกโซ่ยาว การแตกหักจะทำให้ประจวบคองอยู่กับอัลคีนดังนี้



3. double rearrangement



การแตกหักชนิดนี้มักพบในเอทิลเอสเทอร์และอัลคิลเอสเทอร์ซึ่งมีขนาดใหญ่กว่าเอทิลเอสเทอร์

34.6 แอลกอฮอล์, ไธออล และเอมีนปฐมภูมิ

พีค M^+ ของแอลกอฮอล์ปฐมภูมิและแอลกอฮอล์ทุติยภูมิจะมีความเข้มต่ำ ส่วนพีค M^+ ของแอลกอฮอล์ตติยภูมิจะไม่ปรากฏให้เห็น

พีค M^+ ของเอมีนจะมีความเข้มต่ำ และในเอมีนที่เป็นโซ่ยาวหรือมีแขนงมาก ๆ พีคนี้จะไม่ปรากฏในสเปกตรัม ในไธออลพีค M^+ มักมีความเข้มสูง

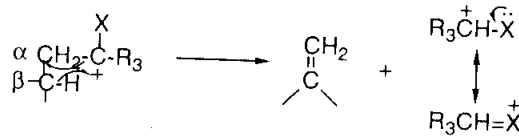
กระบวนการแตกหักที่สำคัญมีดังนี้

1. การแตกหักแบบง่าย (α -cleavage)



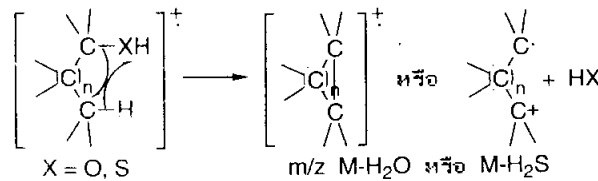
(ความเสถียรของคาร์โบเนียมไอออนมีดังนี้ $N > S > O$)

2. การจัดตัวใหม่ของ fragment ion



3. การกำจัด

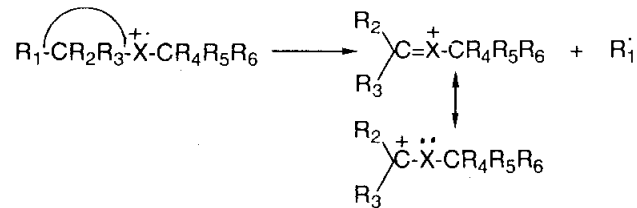
การกำจัดโมเลกุลที่เป็นกลางออกจาก molecular ion ของแอลกอฮอล์และไธออล เป็นกระบวนการที่สำคัญ



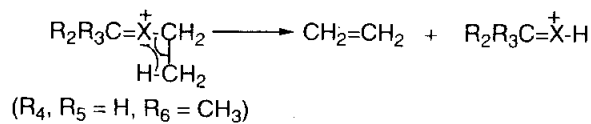
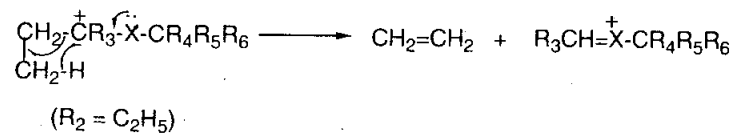
34.7 อีเทอร์, ซัลไฟด์, เอมีนทุติยภูมิและเอมีนตติยภูมิ

ในอีเทอร์พิก M^+ มักมีความเข้มต่ำ ส่วนพิก M^+ ของซัลไฟด์มักมีความเข้มสูง กระบวนการแตกหักที่สำคัญมีดังนี้

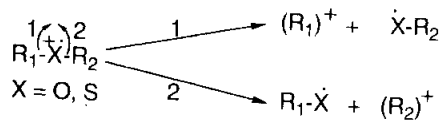
1. การแตกหักแบบง่าย (α -cleavage)



2. การจัดตัวใหม่ของ fragment ion



3. การแตกหักแบบง่ายของพันธะ C-X

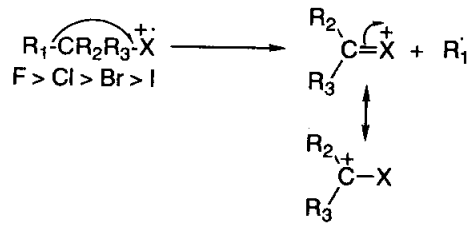


34.8 สารประกอบเฮไลด์

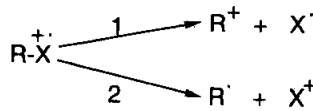
สารประกอบเฮไลด์จะแสดง molecular-ion cluster ซึ่งมีลักษณะเฉพาะ ทำให้ทราบจำนวนคลอรีนและ/หรือโบรมีนอะตอมที่มีอยู่ในโมเลกุลได้ ในระหว่างสารประกอบอะลิฟาติกเฮไลด์ อะลิฟาติกไอโอไดด์แสดงพิก M^+ ที่มีความเข้มสูงที่สุด ขณะที่อะลิฟาติกฟลูออไรด์แสดงพิก M^+ ที่มีความเข้มต่ำที่สุด

กระบวนการแตกหักที่สำคัญมีดังนี้

1. กระบวนการแตกหักแบบง่าย (α -cleavage)



2. การแตกหักแบบง่ายของพันธะ C-X



เกิดกับเฮไลด์ทั้งหมด

เกิดเฉพาะกับโบรมைด์และไอโอดด์

3. การกำจัดไฮโดรเจนเฮไลด์

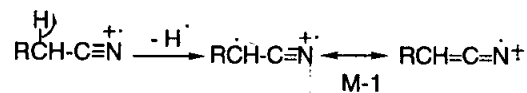
การกำจัดไฮโดรเจนเฮไลด์ซึ่งมักพบคือ M-HF (หรือ M-20) และ M-HCl (หรือ M-36) ในสเปกตรัมของสารประกอบฟลูออไรด์และคลอไรด์ตามลำดับ

34.9 อะลิฟาติกไนไตรล์

พีก M⁺ ของอะลิฟาติกไนไตรล์ มักมีความเข้มต่ำหรือไม่ปรากฏให้เห็น ยกเว้น acetonitrile และ propionitrile

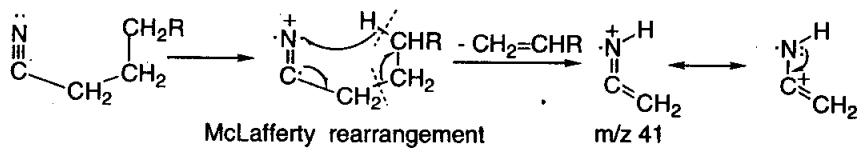
กระบวนการแตกหักที่สำคัญมีดังนี้

1. การแตกหักแบบง่าย



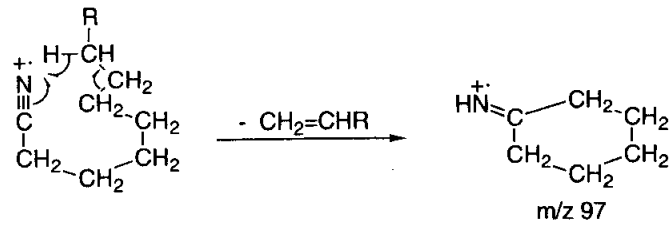
พีก M-1 มีความเข้มต่ำแต่เป็นพีกที่มีประโยชน์

2. McLafferty rearrangement



3. การกำจัด

การกำจัดจะพบในไนโตรลิโซ่ตรงตั้งแต่ C₈ ขึ้นไป



นอกจากนี้ยังมีการแตกหักแบบง่ายตรงพันธะ C-C แต่ละพันธะให้อนุกรมของพีคซึ่งมีค่า m/z เป็นเลขคู่

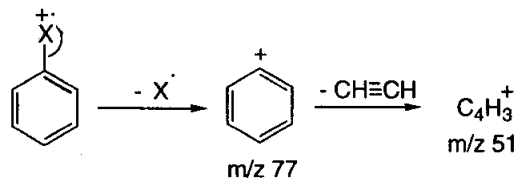
34.10 สารประกอบอะลิฟาติกไนโตร

สารประกอบอะลิฟาติกไนโตรแสดงพีค M⁺ ที่มีความเข้มต่ำหรือไม่ปรากฏให้เห็น พีคซึ่งพบในสเปกตรัมของสารประกอบชนิดนี้เป็นของ fragment ของไฮโดรคาร์บอนจนถึงพีค M-NO₂ นอกจากนี้จะพบพีคที่ m/z 30 (NO⁺) และ m/z 46 (NO₂⁺)

34.11 สารประกอบอะโรเมติก

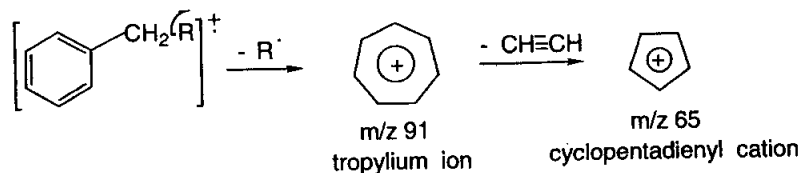
พีค M⁺ ของสารประกอบอะโรเมติกมักปรากฏเป็น base peak ในสเปกตรัมแมสสเปกตรัมของสารประกอบอะโรเมติกมักมีลักษณะพิเศษคือประกอบขึ้นด้วยอนุกรมของพีคที่ m/z 78, 65, 52 และ 39 พีคเหล่านี้เป็นของไอออน C_nH_n⁺ ซึ่งเกิดขึ้นจากการสูญเสียอะเซทิลีน อย่างไรก็ตามพีค C_nH_n⁺ อาจจะถูกแทนที่หรือถูกติดตามด้วยพีคที่ m/z 77, 76, 64, 63, 51, 50, 38 และ 37 ซึ่งเกิดขึ้นจากการสูญเสียไฮโดรเจน 1 หรือ 2 อะตอม กระบวนการแตกหักที่สำคัญมีดังนี้

1. การแตกหักแบบง่ายตรงพันธะที่ติดอยู่กับวงอะโรเมติก

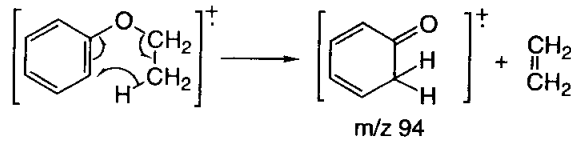


2. การแตกหักแบบง่ายของพันธะซึ่งอยู่ระหว่างตำแหน่งแอลฟาและเบต้า

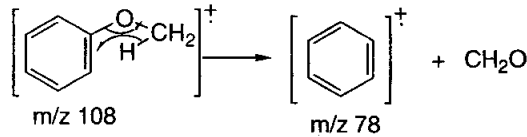
ของวงอะโรเมติก (β-cleavage)



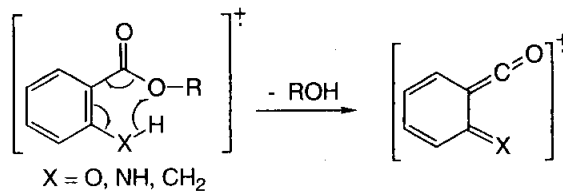
3. McLafferty rearrangement



4. การจัดตัวใหม่ชนิดอื่น ๆ



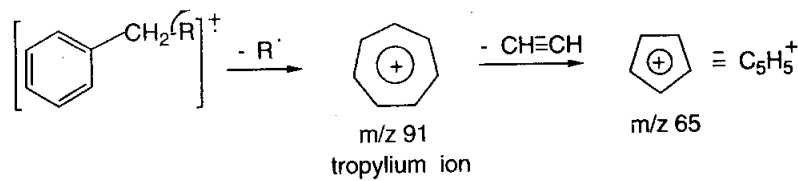
5. การกำจัดโมเลกุลที่เป็นกลางจากหมู่อะตอมซึ่งเกาะอยู่ที่ตำแหน่งออร์โท



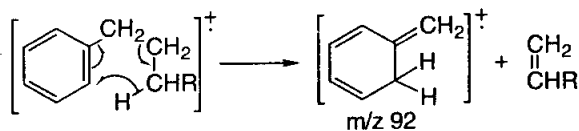
34.12 อะโรแมติกไฮโดรคาร์บอนและอะลคิลไฮโดรคาร์บอน

สารประกอบชนิดนี้แสดงพีค M^+ ที่มีความเข้มสูง
กระบวนการแตกหักที่สำคัญมีดังนี้

1. β -cleavage หรือ benzylic cleavage



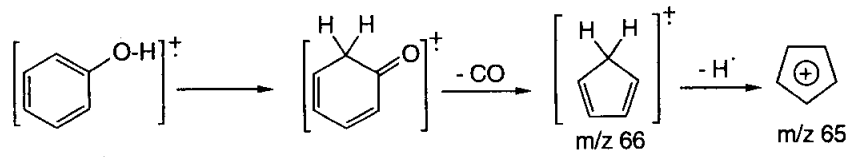
2. McLafferty rearrangement



3. α -cleavage

34.13 ฟีนอล

พีก M^+ ของฟีนอลจะเป็น base peak

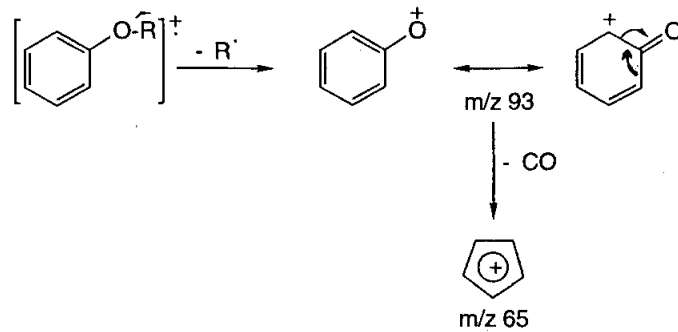


34.14 อะโรเมติกอีเทอร์

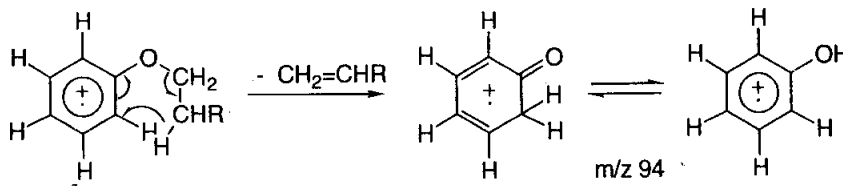
พีก M^+ ของอะโรเมติกอีเทอร์จะเป็นพีกเด่น

กระบวนการแตกหักที่สำคัญมีดังนี้

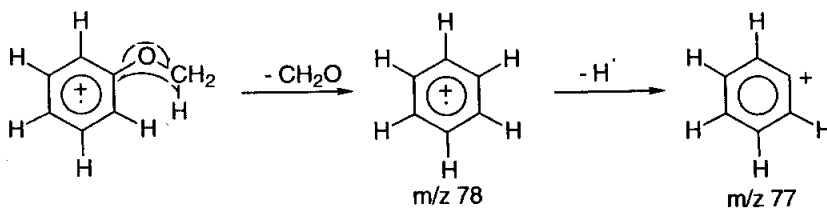
1. β -cleavage



2. McLafferty rearrangement

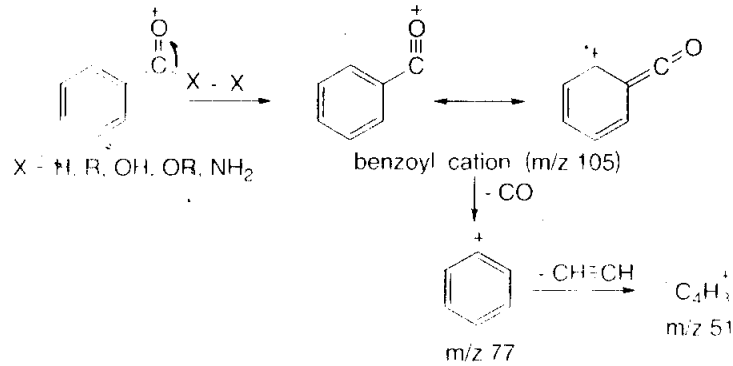


3. การจัดตัวใหม่ชนิดอื่น ๆ



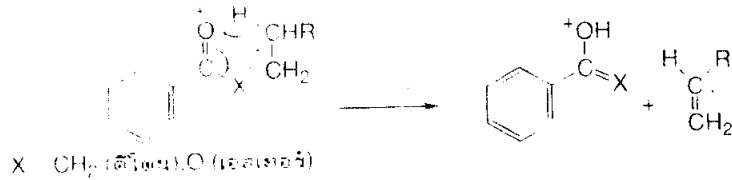
34.15 อะโรเมติกอัลดีไฮด์, อะโรเมติกคีโตน, อะโรเมติกเอไมด์, กรดคาร์บอก-
 ซิลิกชนิดอะโรเมติกและเอสเทอร์ของกรดคาร์บอกซิลิกชนิดอะโรเมติก
 ยกเว้นอะโรเมติกอัลดีไฮด์สารประกอบอีก 4 ชนิดแสดงพีค M^+ ที่เด่นชัด
 กระบวนการแตกหักที่สำคัญมีดังนี้

1. การแตกหักแบบง่าย (α -cleavage)

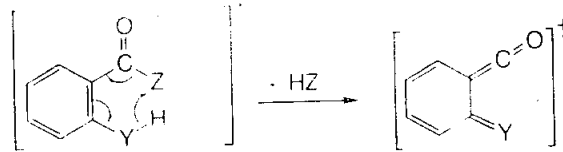


หมายเหตุ อะโรเมติกอัลดีไฮด์แสดงพีค M-1 ที่มีความเข้มมากกว่าพีค M^+

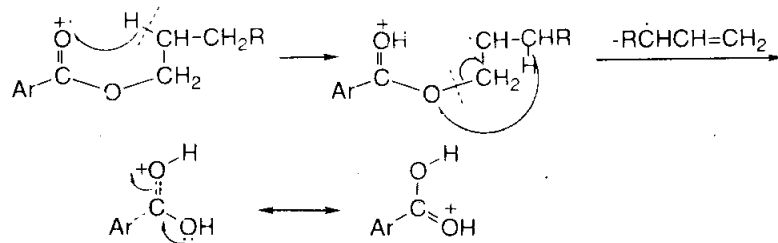
2. McLafferty rearrangement



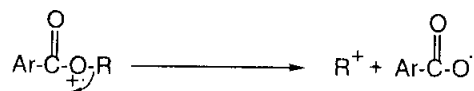
3. การกำจัดโมเลกุลที่เป็นกลางจากหมู่อะตอมซึ่งเกาะอยู่ที่ตำแหน่งออร์โท



4. การจัดตัวใหม่ชนิดอื่น ๆ

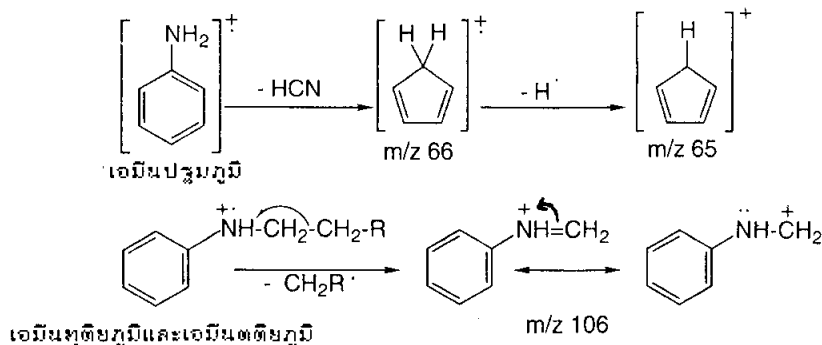


กระบวนการนี้เกิดเฉพาะในเอสเทอร์ นอกจากนี้เอสเทอร์อาจแสดงการแตกหักโดยมีประจวบคองอยู่กับหมู่แอลคิลดังนี้



34.16 อะโรเมติกเอมีน

พีค M^+ ของอะโรเมติกเอมีนจะมีความเข้มสูง ส่วนพีค $M-1$ ซึ่งเกิดจากการหลุดออกของไฮโดรเจน 1 อะตอมจากหมู่เอมิโนจะมีความเข้มปานกลาง



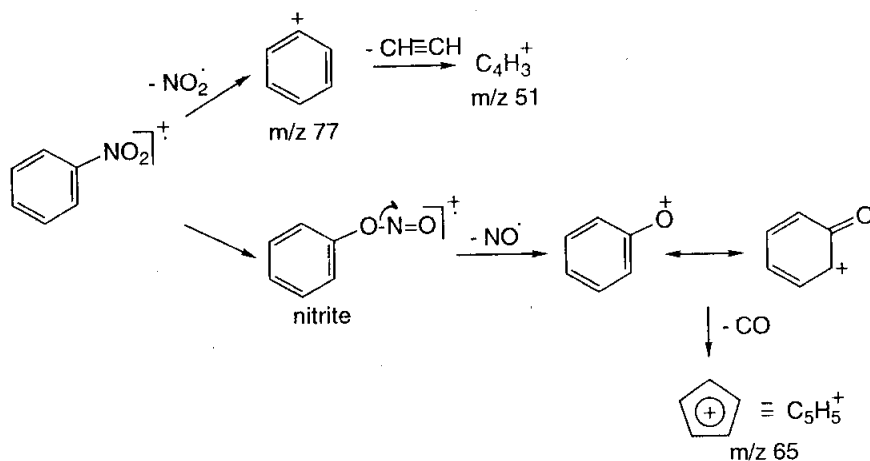
หมายเหตุ เอมีนทุติยภูมิและเอมีนตติยภูมิที่มีโซ่แอลคิลยาวพอจะเกิด McLafferty rearrangement ได้ แต่การแตกหักชนิดนี้จะเกิดเพียงเล็กน้อย

34.17 อะโรเมติกไนไตรล์

อะโรเมติกไนไตรล์แสดงพีค M^+ เป็น base peak สำหรับการแตกหักที่สำคัญคือการสูญเสีย HCN

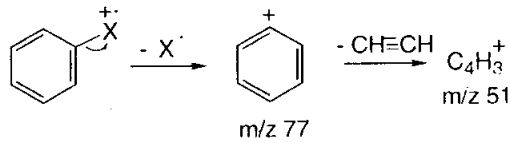
34.18 สารประกอบอะโรเมติกไนโตร

อะโรเมติกไนโตรแสดงพีค M^+ ที่มีความเข้มมาก



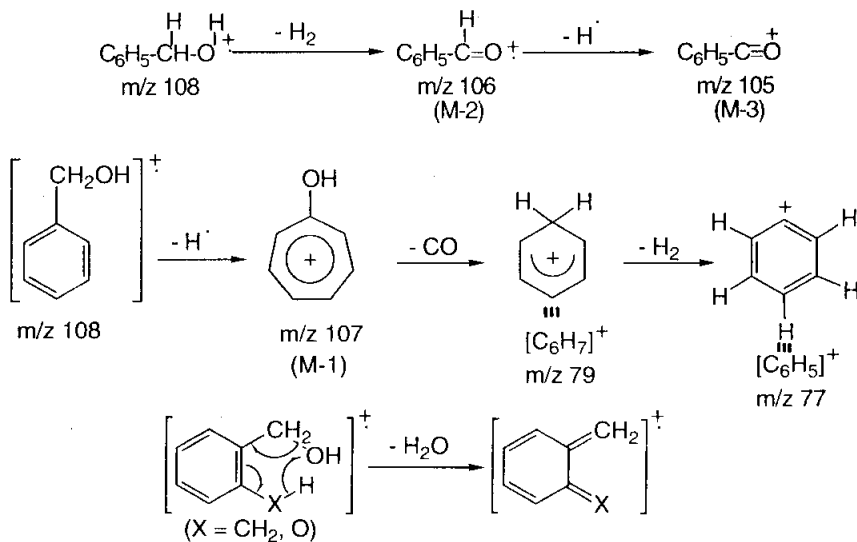
34.19 อะโรเมติกเฮไลด์

อะโรเมติกเฮไลด์แสดงพีก M^+ ที่เด่นชัด



34.20 เบนซิลแอลกอฮอล์

เบนซิลแอลกอฮอล์และสารอนุพันธ์ของมันจะแสดงพีก M^+ ที่มีความเข้มสูง และพีก $M-\text{OH}$ ที่มีความเข้มปานกลาง สำหรับการแตกหักอื่นๆ มีดังนี้

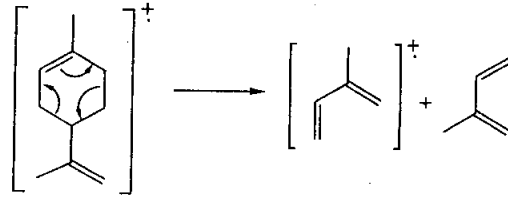


34.21 ไซโคลอัลเคน

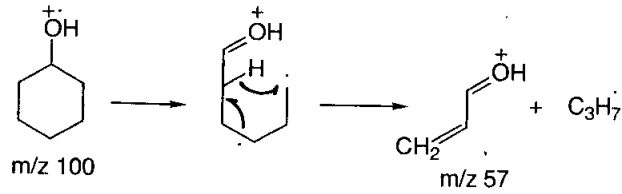
ไซโคลอัลเคนจะแสดงพีก M^+ ที่มีความเข้มมากกว่าอัลเคนที่มีจำนวนคาร์บอนอะตอมเท่ากัน การแตกหักตรงแขนงที่เชื่อมต่อกับวงซอบที่จะเกิด ส่วนการแตกหักของพันธะในวงมักเกิดจากการสูญเสียคาร์บอน 2 อะตอมที่มีมวลเป็นเลขคู่เช่น C_2H_4 (28) นอกจากนี้อาจพบอนุกรมของพีก $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}^+$ และ $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}^+$

34.22 ไซโคลอัลคีน

ไซโคลอัลคีนแสดงพีก M^+ ที่เด่นชัด สำหรับการแตกหักซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของสารชนิดนี้คือปฏิกิริยา retro-Diels-Alder ดังนี้

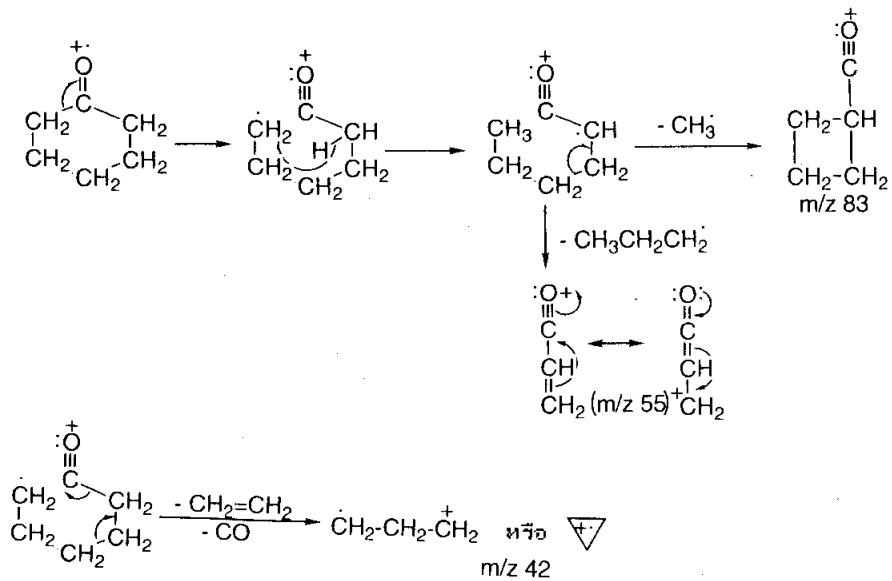


34.23 ไซคลิกแอลกอฮอล์



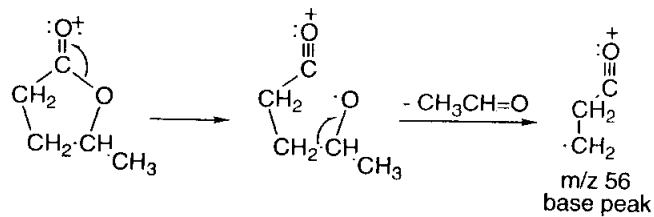
34.24 ไซคลิกคีโตน

พีค M⁺ ของไซคลิกคีโตนจะเด่นชัดมาก



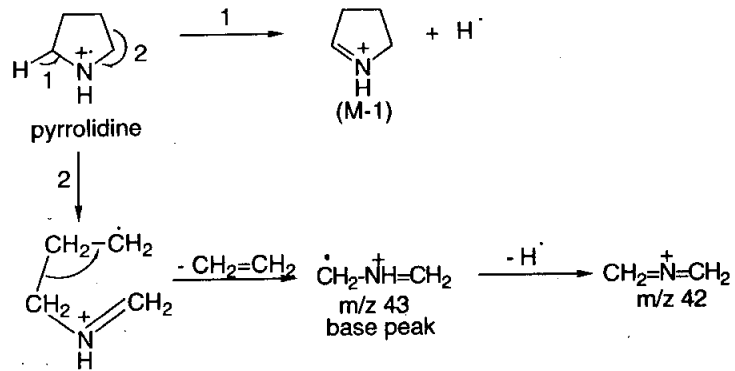
34.25 แลคโตน

แลคโตนที่มีวงขนาดห้าเหลี่ยมจะแสดง M⁺ ที่เด่นชัด แต่พีคนี้จะมีค่าความเข้มลดลงเมื่อมีหมู่อัลคิลเกาะอยู่ที่ C₄



34.26 ไซคลิกเอมีน

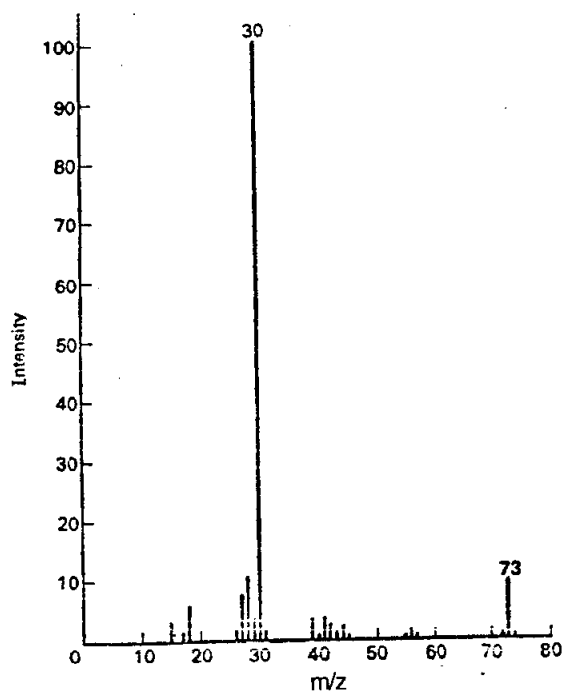
พีค M^+ ของไซคลิกเอมีนจะมีความเข้มสูง



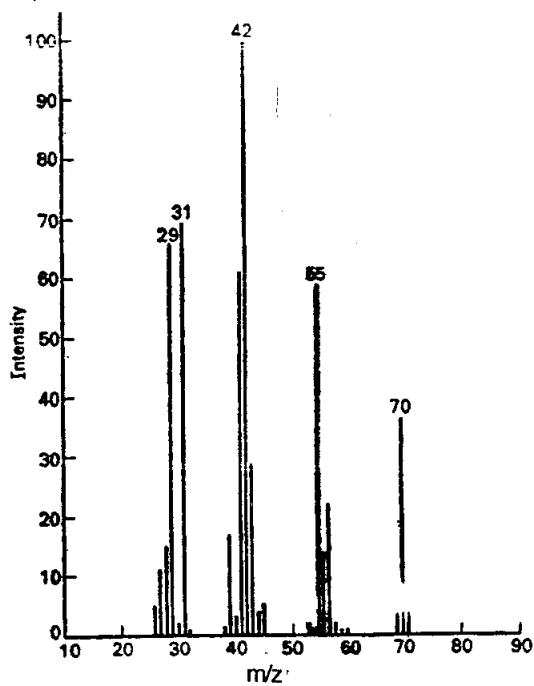
35. ขั้นตอนการแปลความหมายของแมสสเปกตรัมให้ดูในหัวข้อที่ 15
36. ประโยชน์ของแมสสเปกโตรเมตรีมีดังนี้
 - 36.1 ใช้หาน้ำหนักโมเลกุลของสาร
 - 36.2 ใช้หาสูตรโมเลกุลของสาร
 - 36.3 ใช้หาสูตรโครงสร้างของสาร
 - 36.4 ใช้หาจำนวนและตำแหน่งของไอโซโทปที่ถูกติดฉลากเข้าไปในโมเลกุล

แบบฝึกหัดท้ายบท

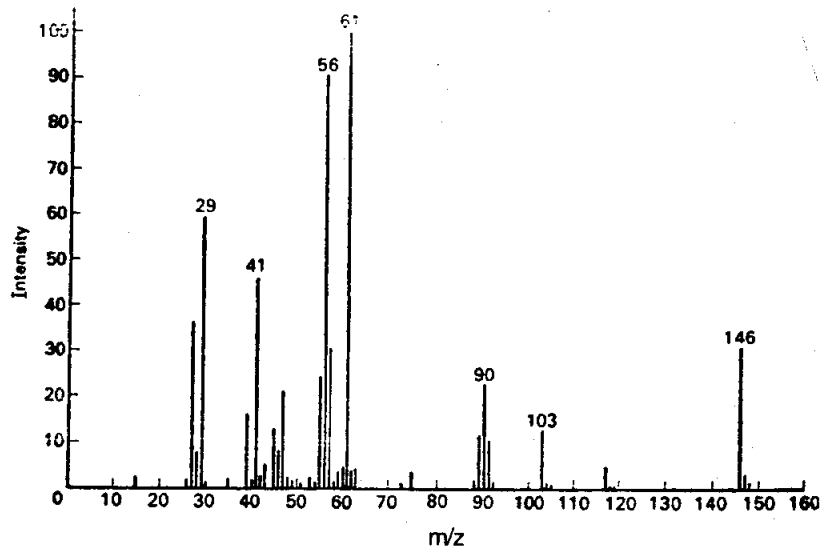
1. จงหาสูตรโครงสร้างของเอมีนที่มีสูตรโมเลกุล $C_4H_{11}N$ จากแมสสเปกตรัมต่อไปนี้



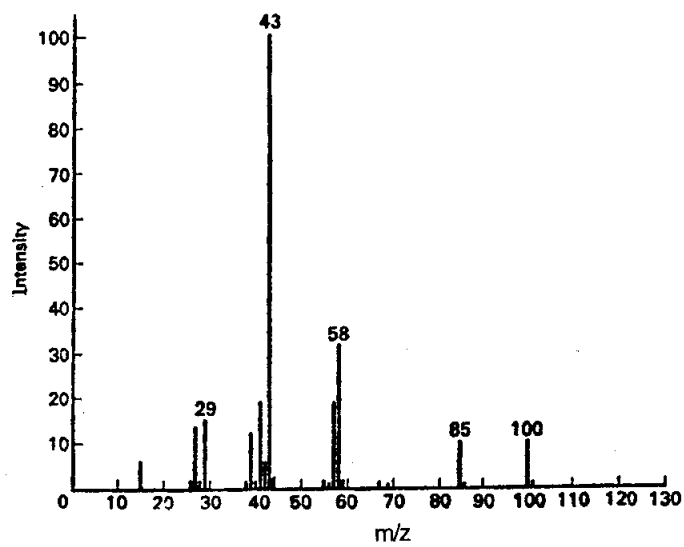
2. จงหาสูตรโครงสร้างของสารประกอบที่มีสูตรโมเลกุล $C_5H_{12}O$ จากแมสสเปกตรัมต่อไปนี้ (เมื่อมี m^+ ที่ m/z 43.3)



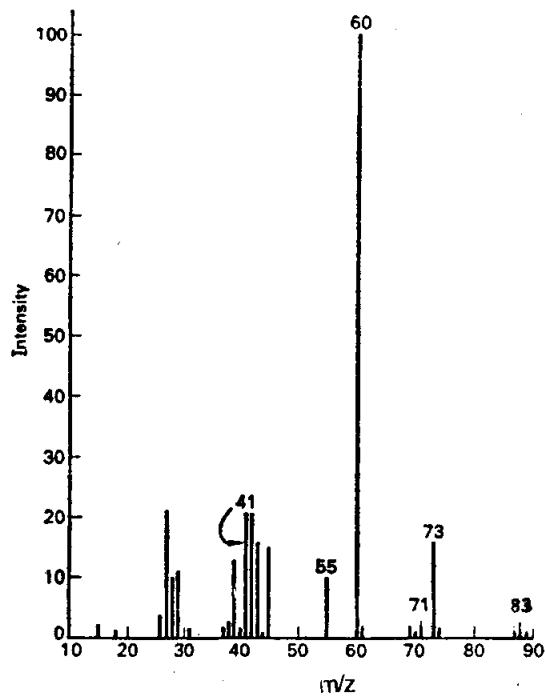
3. จงหาสูตรโครงสร้างของสารประกอบที่มีสูตรโมเลกุล $C_8H_{18}S$ จากแมสสเปกตรัมต่อไปนี (หมายเหตุการแปลความหมายของ base peak ในกรณีนี้จะทำได้ยาก ดังนั้นในขั้นแรกควรพยายามแปลความหมายของ fragment ion สำคัญตัวอื่น ๆ ก่อน)



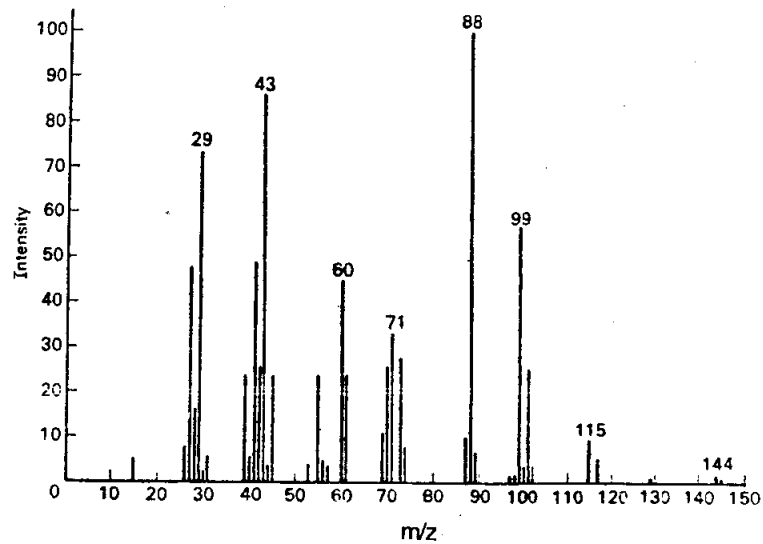
4. จงหาสูตรโครงสร้างของสารประกอบที่มีสูตรโมเลกุล $C_6H_{12}O$ จากแมสสเปกตรัมต่อไปนี (เมื่อมี m^+ ที่ m/z 72.2)



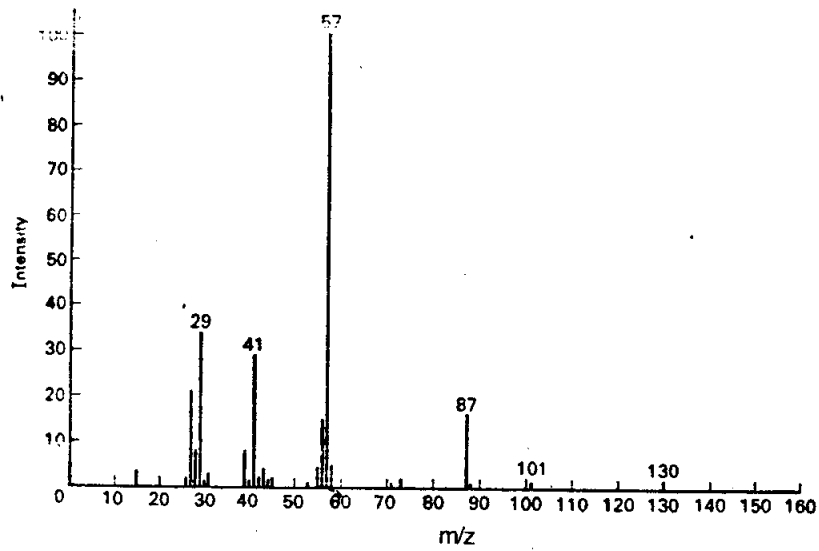
5. จงหาสูตรโครงสร้างของสารประกอบที่มีสูตรโมเลกุล $C_4H_8O_2$ จากแมสสเปกตรัมต่อไปนี้ (เมื่อมี m^+ ที่ m/z 41)



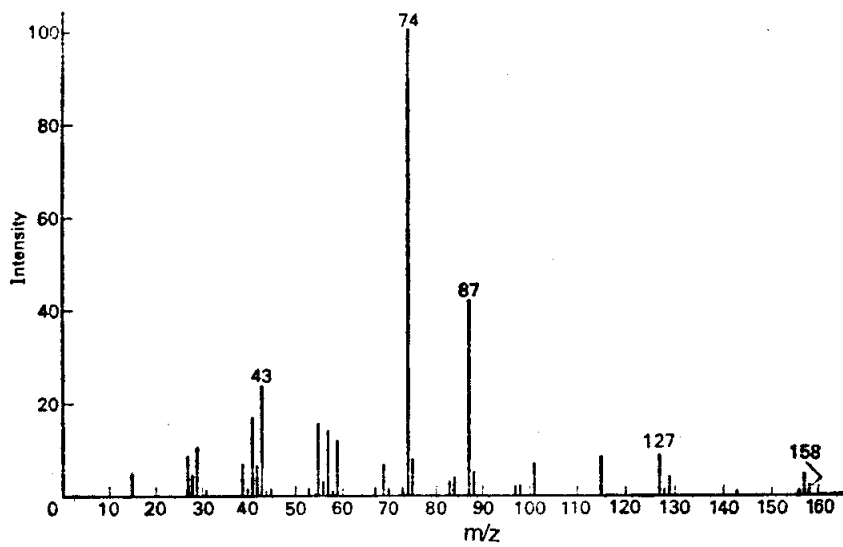
6. จงหาสูตรโครงสร้างของสารประกอบที่มีสูตรโมเลกุล $C_8H_{16}O_2$ จากแมสสเปกตรัมต่อไปนี้ (เมื่อมี m^+ ที่ m/z 53.7)



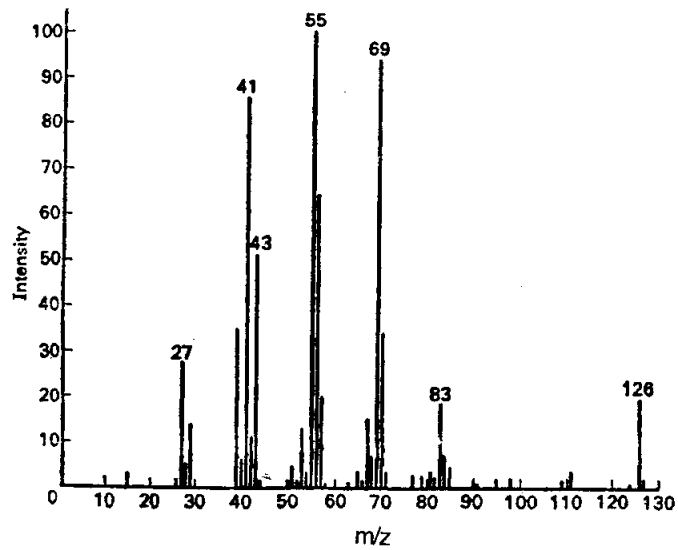
7. จงหาสูตรโครงสร้างของสารประกอบที่มีสูตรโมเลกุล $C_8H_{18}O$ จากแมสสเปกตรัมต่อไปนี



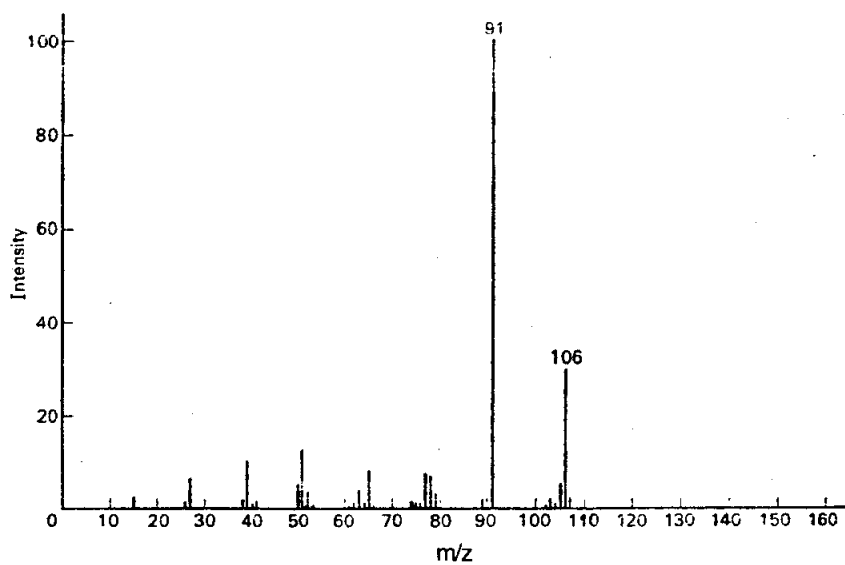
8. จงหาสูตรโครงสร้างของสารประกอบที่มีสูตรโมเลกุล $C_9H_{18}O_2$ จากแมสสเปกตรัมต่อไปนี (เมื่อมี m^+ ที่ m/z 34.7)



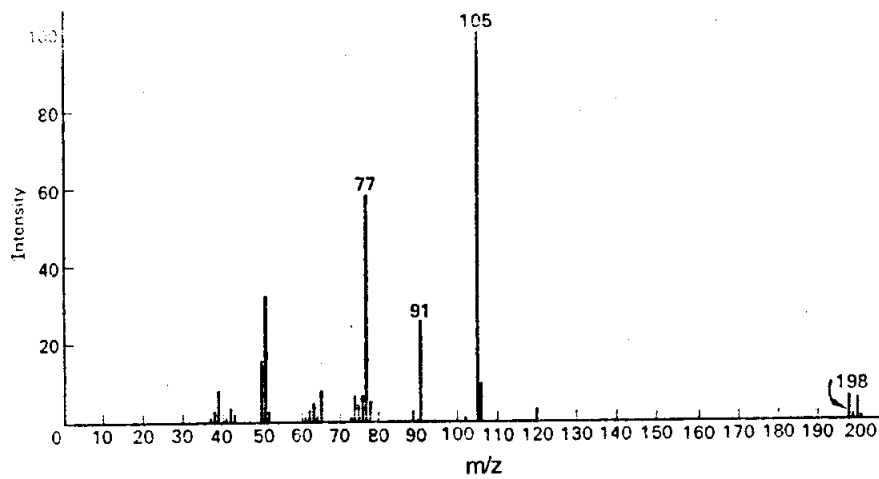
9. จงหาสูตรโครงสร้างของไฮโดรคาร์บอนที่มีสูตรโมเลกุล C_9H_{18} จากแมสสเปกตรัมต่อไปนี เมื่อมี m^+ ที่ m/z 36.5 และ 24.4 (หมายเหตุ การหาสูตรโครงสร้างจากแมสสเปกตรัมโดยตรงค่อนข้างจะคลุมเครือ อย่างไรก็ตามจำนวน D.B.E. ซึ่งคำนวณได้จากสูตรโมเลกุลจะช่วยให้การหาสูตรโครงสร้างในกรณีนี้ง่ายขึ้น)



10. จงหาสูตรโครงสร้างของสารประกอบที่มีสูตรโมเลกุล C_8H_{10} จากแมสสเปกตรัมต่อไปนี



11. จงหาสูตรโครงสร้างของสารประกอบที่มีสูตรโมเลกุล C_8H_7OBr จากแมสสเปกตรัมต่อไปนี้ (เมื่อมี m^+ ที่ m/z 56.5)



12. สเปกตรัม (ก) และ (ข) เป็นของโพซิชั่นนัลไอโซเมอร์ของ methyl hydroxybenzoate จงบอกว่าสเปกตรัมใดเป็นของออร์โทไอโซเมอร์ สเปกตรัม (ก) มี m^+ ที่ m/z 94.7 ส่วนสเปกตรัม (ข) มี m^+ ที่ m/z 96.3 และ 71.5

