

***Масс-спектрометрия и  
хромато-масс-  
спектрометрия высокого  
разрешения***

**Лекция 3. Интерпретация масс-  
спектров.**

**Нефёдов Андрей Алексеевич,  
лаборатория физических методов исследования НИОХ СО  
РАН**

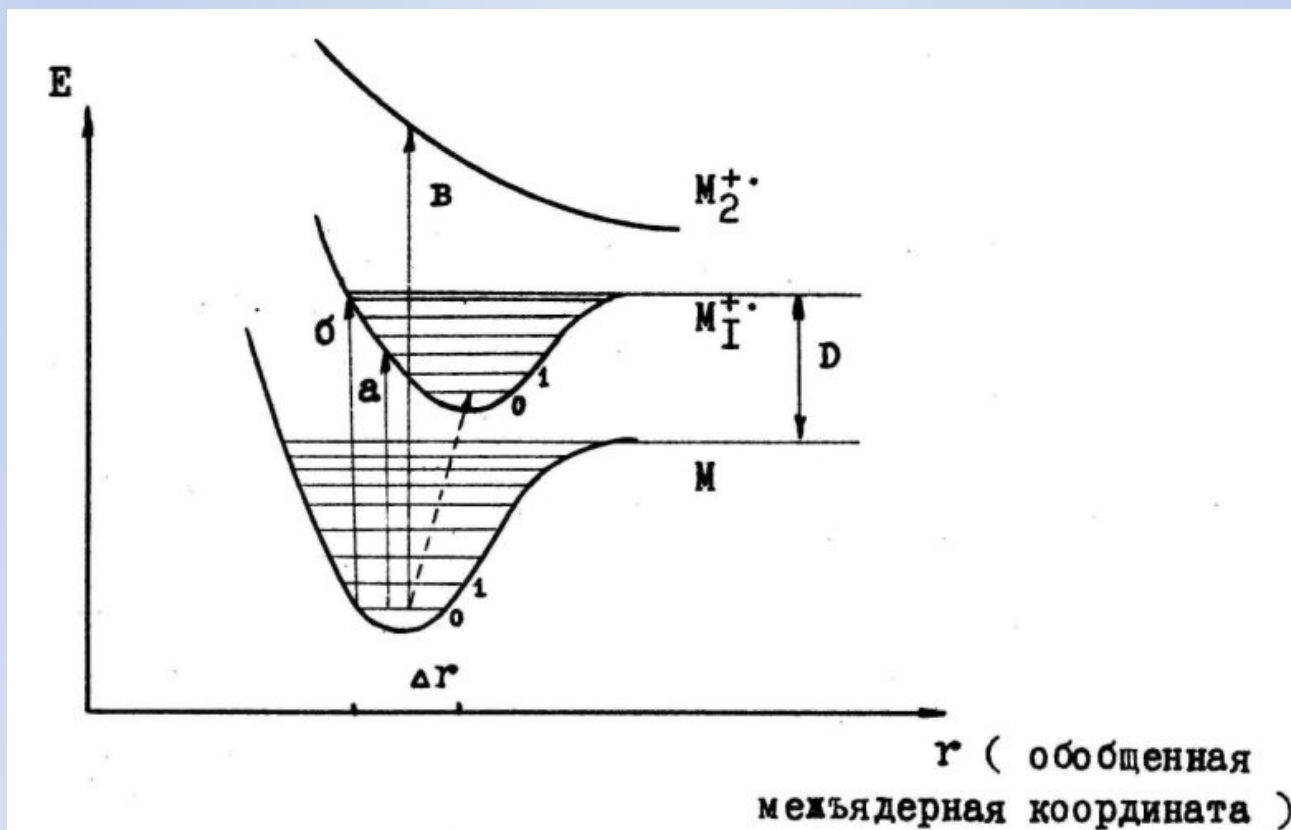
# Состав масс-спектра

**Масс-спектр может состоять из нескольких типов ионов:**

- 1. Молекулярный ион**
- 2. Перегруппировочные ионы**
- 3. Фрагментные ионы**
- 4. Многозарядные ионы**
- 5. Метастабильные ионы**

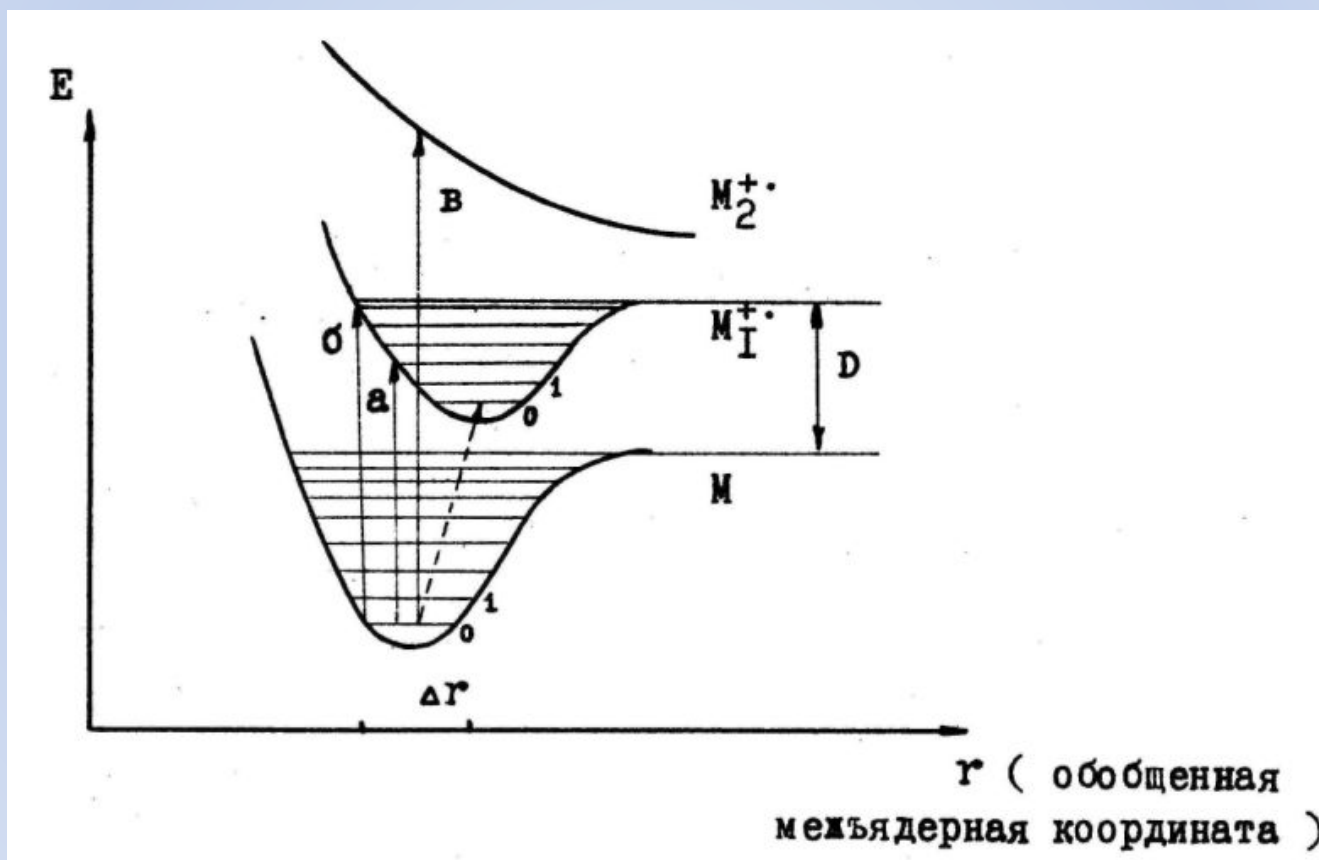
# Молекулярный ион

Первоначально образуется при электронной ионизации и ряде других методов ионизации. Имеет массу, равную массе исследуемой молекулы (за вычетом массы одного электрона, что важно в масс-спектрометрии высокого разрешения). При этом из молекулы, как правило, находящейся в основном (невозбужденном) электронном состоянии, возникает ион, находящийся в возбужденном электронном состоянии:



# Молекулярный ион

Образование молекулярного иона происходит в соответствии с **принципом Франка-Кондона**: во время электронного перехода и последующей ионизации межъядерные расстояния ( $r$ , следовательно, геометрия) в ионизируемой молекуле не изменяются.



## Молекулярный ион

Дает информацию о массе молекулы, в случае измерения точной массы или анализа интенсивности изотопных линий – о брутто-формуле молекулы. Молекулярный ион обязан:

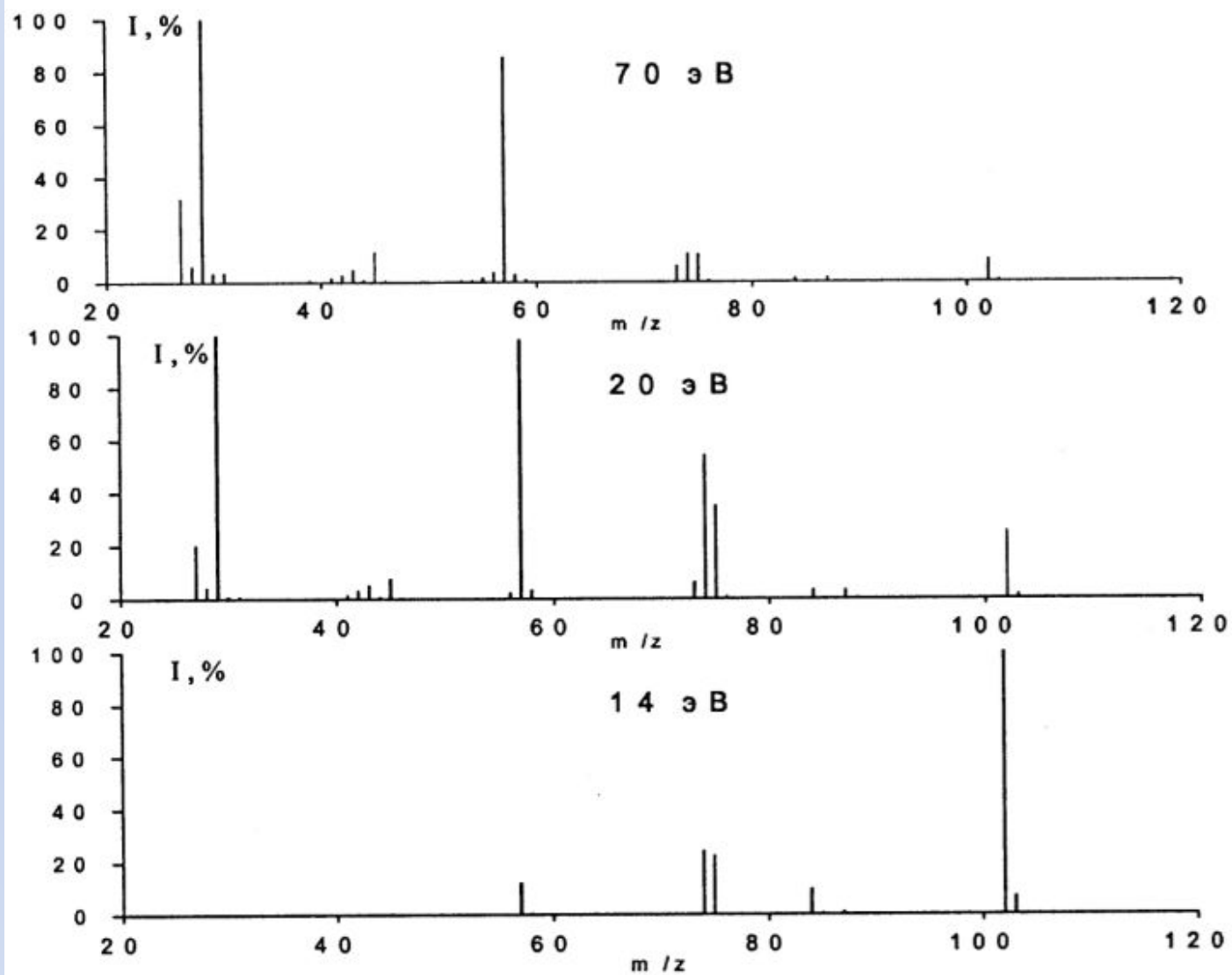
- 1) иметь самую большую массу ( $m/z$ ) в спектре.
- 2) быть нечетноэлектронным.
- 3) быть способным образовывать важнейшие фрагментные ионы с большой массой за счет выброса реальных нейтральных частиц.
- 4) включать все элементы, наличие которых можно увидеть по фрагментным ионам.

# Повышение стабильности молекулярного иона

возможно разными способами:

- 1) Изменение типа ионизации на более мягкий.
- 2) Снижение энергии электронной ионизации (со стандартных 70 до 20-25 эВ, например).
- 3) введение в молекулу групп атомов с низким потенциалом ионизации или заменой дестабилизирующих молекулярный ион групп. Например:  $C_6H_5^-$ ,  $CH_3O^-$ ,  $(CH_3)_2N^-$  и т.п. Уменьшают стабильность молекулярного иона  $NO_2$ ,  $O-N=O$ ,  $-O-NO_2$ ,  $Cl$ ,  $Br$ ,  $I$ .
- 4) Понижение температуры образца – приводит к снижению внутренней энергии молекулярного иона, способного к фрагментации. Эффект велик для алифатических углеводородов, мал для ароматических. Здесь же – понижение температуры образца потребует увеличения его летучести, для чего его модифицируют, переводя в эфиры, используя силилирование, ацетилирование и восстановление.

# Ионизация электронным ударом – зависимость интенсивности пика молекулярного иона от величины энергии ионизации:



Масс-спектр электронного удара этилпропионата  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C(=O)-O-CH}_2\text{-CH}_3$  (молекулярная масса 102) при энергиях ионизирующих электронов 70, 20 и 14 эВ – чем меньше энергия ионизации, тем выше пик молекулярного иона



# Определение элементного состава по масс-спектру низкого разрешения

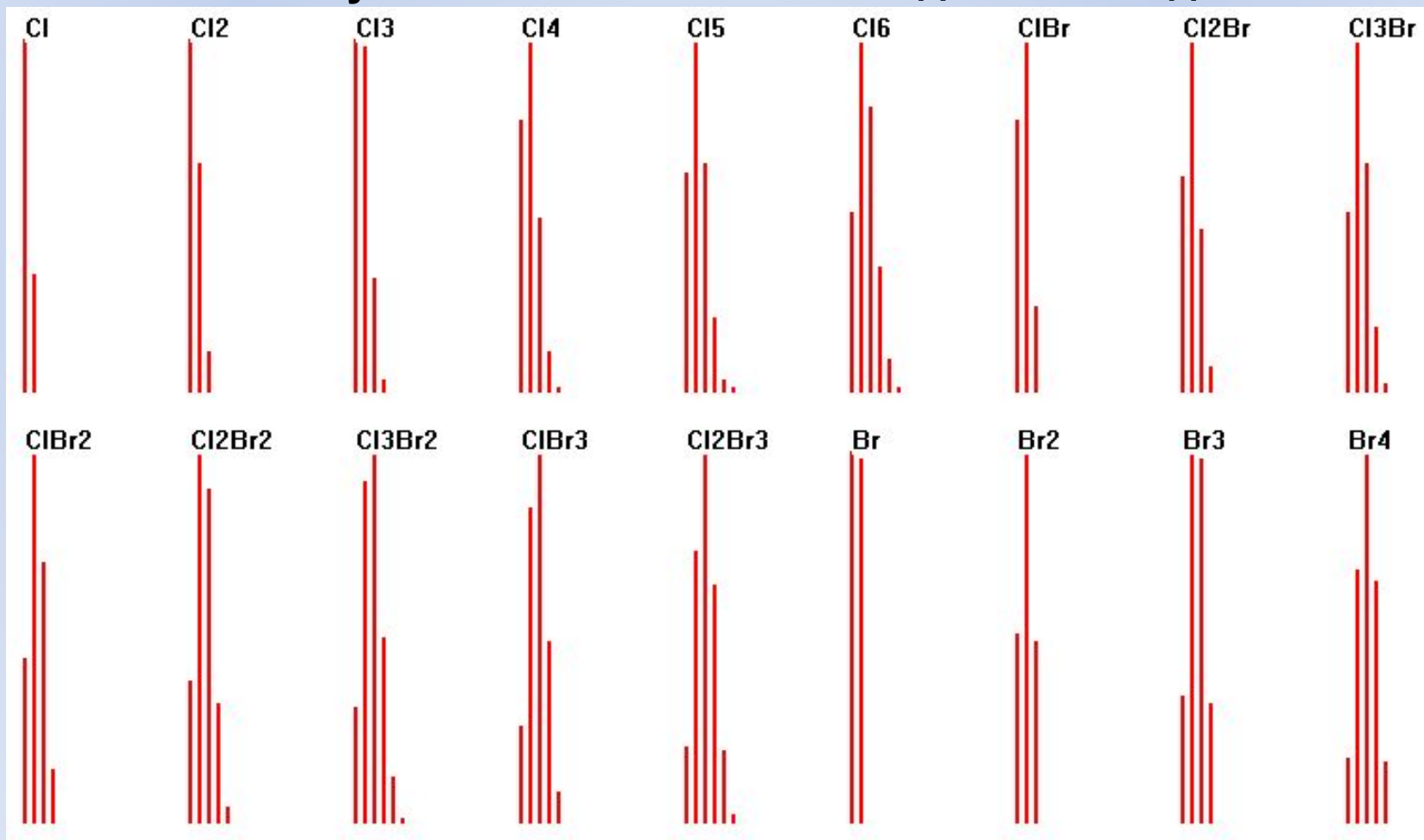
Молекулярному иону сопутствуют так называемые «изотопные пики», пики ионов, имеющих массу большую, чем молекулярный ион. Изотопные пики, как правило (исключение - бромсодержащие вещества), существенно менее интенсивны, чем молекулярный ион, и при этом их интенсивность подчиняется ряду закономерностей, что позволяет производить даже по спектру низкого разрешения элементный анализ образца или иона. Для этого производят анализ группы линий молекулярного иона:  $M^+$ ,  $(M+1)^+$ ,  $(M+2)^+$  и т.д., сравнивая их интенсивности. Интенсивность изотопных спектральных линий, соответствующих определенному иону, зависит от элементного состава данного иона.

Существует ряд правил, позволяющих извлечь много информации даже из масс-спектра низкого разрешения.



## Определение элементного состава при помощи молекулярного иона при масс-спектре низкого разрешения:

1) Хлор, бром, сера и кремний легко детектируются благодаря характерной для каждого элемента мультиплетности сигнала, зависящей от природной распространенности изотопов соответствующих элементов, т.е. можно сразу сказать, какое количество атомов указанных галогенов находится в соединении



## Определение элементного состава при помощи молекулярного иона при масс-спектре низкого разрешения:

2) Если интенсивность пика  $M^{+2}$  составляет менее 3% от интенсивности пика  $M^{+}$ , исследуемое соединение не содержит атомов хлора, брома, серы и кремния (правило применимо и для рассмотрения состава осколочных ионов).

### 3) Азотное правило

*Для молекулы и молекулярного иона:*

Если соединение содержит четное число атомов азота или азота в составе нет, его молекулярная масса четная; если число атомов азота нечетное, молекулярная масса тоже нечетная.

*Для фрагментных ионов:*

Нечетноэлектронный ион имеет четную массу, если содержит четное число атомов азота; четноэлектронный ион имеет четную массу, если содержит нечетное число атомов азота.

4) Интенсивность пика  $M+1$  и  $M+2$  для органических соединений прямо пропорциональна содержанию атомов углерода в молекуле анализируемого вещества.

## Определение элементного состава при помощи молекулярного иона при масс-спектре низкого разрешения:

5) Несмотря на относительно малую распространенность природного изотопа  $^{18}\text{O}$  (примерно 0.2% от основного  $^{16}\text{O}$ ) возможно делать определенные предположения об числе атомов кислорода в частице: если интенсивность пика иона  $(M+2)^+$  в спектре образца с небольшим числом атомов углерода в молекуле больше 0.5% от интенсивности  $M^+$ , можно предположить, что в состав соединения входит 1 или более атомов кислорода. Другими словами – каждый атом кислорода в частице повышает интенсивность сигнала  $(M+2)^+$  иона на 0.2% от интенсивности сигнала  $M^+$ .

**Таблица. Вклад изотопов углерода в интенсивность пиков изотопных ионов. Интенсивность основного пика (M) принята 100%**

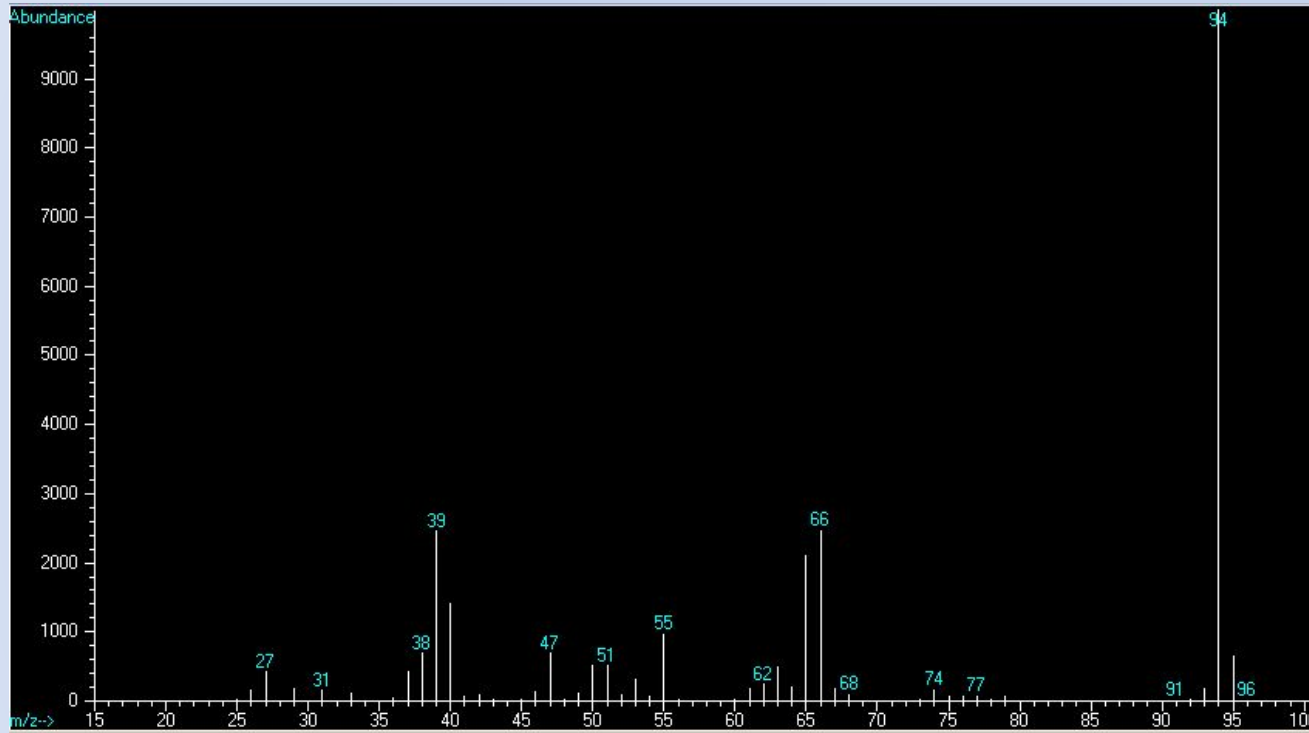
<b>Число атомов углерода в частице</b>	<b>(M+1)</b>	<b>(M+2)</b>	<b>(M+3)</b>	<b>(M+4)</b>
<b>1</b>	<b>1.1</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>
<b>2</b>	<b>2.2</b>	<b>0.01</b>	<b>0</b>	<b>0</b>
<b>3</b>	<b>3.3</b>	<b>0.03</b>	<b>&lt;0.01</b>	<b>0</b>
<b>4</b>	<b>4.4</b>	<b>0.07</b>	<b>&lt;0.01</b>	<b>&lt;0.01</b>
<b>5</b>	<b>5.5</b>	<b>0.12</b>	<b>&lt;0.01</b>	<b>&lt;0.01</b>
<b>6</b>	<b>6.6</b>	<b>0.18</b>	<b>&lt;0.01</b>	<b>&lt;0.01</b>
<b>7</b>	<b>7.7</b>	<b>0.25</b>	<b>&lt;0.01</b>	<b>&lt;0.01</b>
<b>8</b>	<b>8.8</b>	<b>0.34</b>	<b>&lt;0.01</b>	<b>&lt;0.01</b>
<b>9</b>	<b>9.9</b>	<b>0.44</b>	<b>0.01</b>	<b>&lt;0.01</b>
<b>10</b>	<b>11.0</b>	<b>0.54</b>	<b>0.02</b>	<b>&lt;0.01</b>
<b>11</b>	<b>12.1</b>	<b>0.67</b>	<b>0.02</b>	<b>&lt;0.01</b>
<b>12</b>	<b>13.2</b>	<b>0.80</b>	<b>0.03</b>	<b>&lt;0.01</b>
<b>13</b>	<b>14.3</b>	<b>0.94</b>	<b>0.04</b>	<b>&lt;0.01</b>
<b>14</b>	<b>15.4</b>	<b>1.10</b>	<b>0.05</b>	<b>&lt;0.01</b>
<b>15</b>	<b>16.5</b>	<b>1.27</b>	<b>0.06</b>	<b>&lt;0.01</b>
<b>16</b>	<b>17.6</b>	<b>1.45</b>	<b>0.07</b>	<b>&lt;0.01</b>
<b>17</b>	<b>18.7</b>	<b>1.65</b>	<b>0.09</b>	<b>&lt;0.01</b>
<b>18</b>	<b>19.8</b>	<b>1.86</b>	<b>0.11</b>	<b>&lt;0.01</b>
<b>19</b>	<b>20.9</b>	<b>2.07</b>	<b>0.13</b>	<b>&lt;0.01</b>
<b>20</b>	<b>22.0</b>	<b>2.30</b>	<b>0.15</b>	<b>&lt;0.01</b>

**Таблица. Вклад изотопов некоторых элементов в величину пика (M+1) и (M+2)**

<b>Элемент</b>	<b>Вклад в (M+1), %</b>	<b>Вклад в (M+2), %</b>
<b>N</b>	<b>0.37</b>	<b>-</b>
<b>O</b>	<b>0.04</b>	<b>0.2</b>
<b>F</b>	<b>-</b>	<b>-</b>
<b>Si</b>	<b>5.1</b>	<b>3.4</b>
<b>P</b>	<b>-</b>	<b>-</b>
<b>S</b>	<b>0.8</b>	<b>4.4</b>
<b>Cl</b>	<b>-</b>	<b>32.5</b>
<b>Br</b>	<b>-</b>	<b>98.0</b>

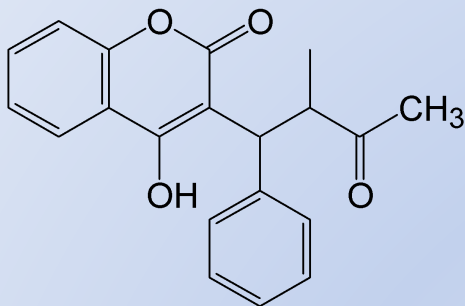
# Определение брутто-формулы

Типичная задача: определить брутто-формулу соединения по известным интенсивностям пиков масс группы молекулярного иона



m/z	I, %	m/z	I, %
37	8,3	64	4,4
38	14,6	65	40,5
39	51,6	66	53,3
40	20,3	67	2,35
47	6,5	74	2,8
49	2,1	75	1,5
50	9,7	76	1,2
51	8,3	77	1,6
53	5,5	79	1,2
55	13,2	94	100
62	5,4	95	6,6
63	9,4	96	0,4

Согласно данным таблицы на предыдущем слайде, в данном соединении 6 атомов углерода:  $6.6\%/1.1\% = 6$ . Одновременно пик (M+2) слишком высок, чтобы быть обусловленным только шестью атомами углерода ( $0.4\%$  вместо  $0.18\%$ ), что дает возможность предположить наличие одного атома кислорода.



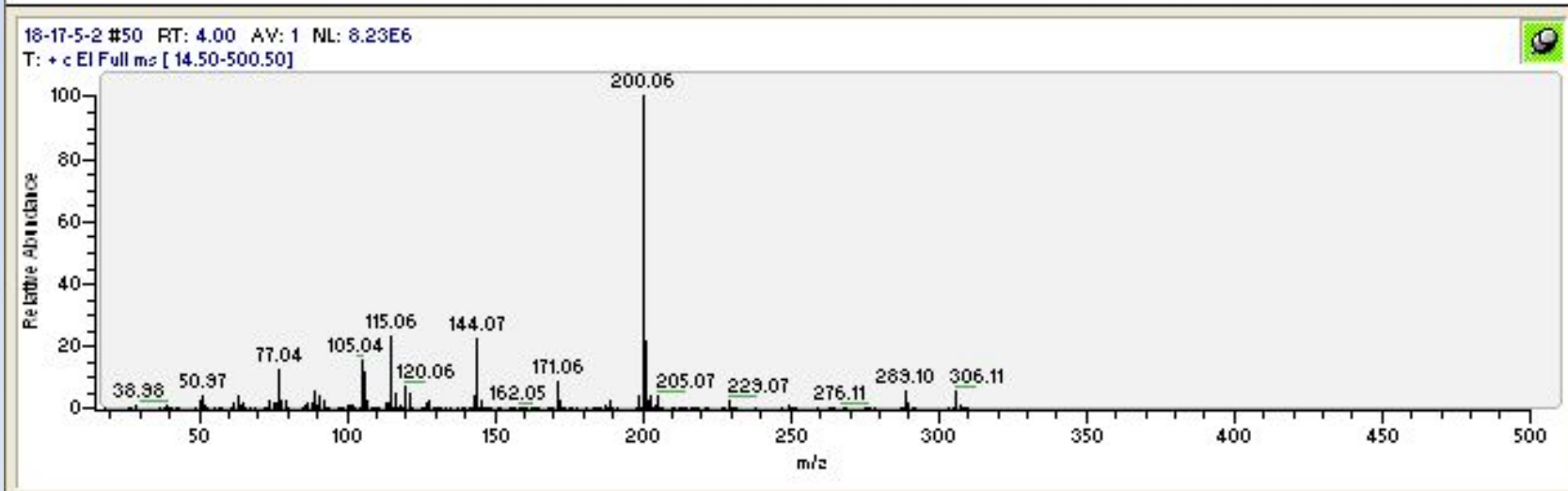
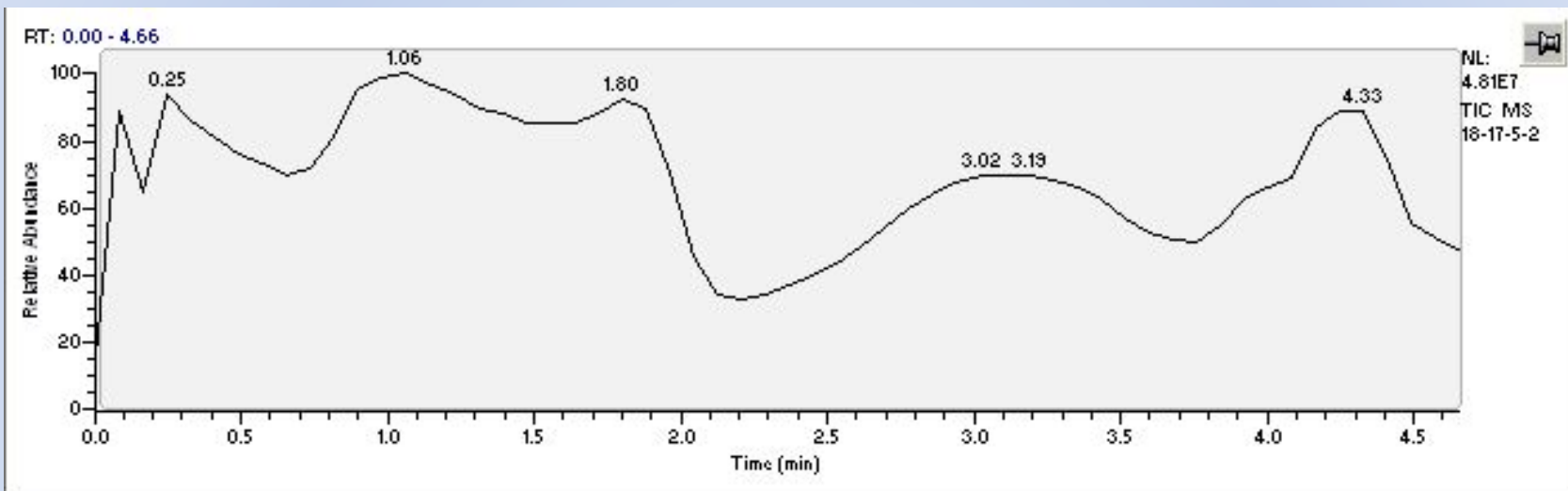
Предполагаемая брутто-формула:  $C_{19}H_{16}O_5$

Предполагаемый молекулярный вес: 324.1

Расчетное  $m/z$ : 324.0992

Измеренное  $m/z$ : 306.0886

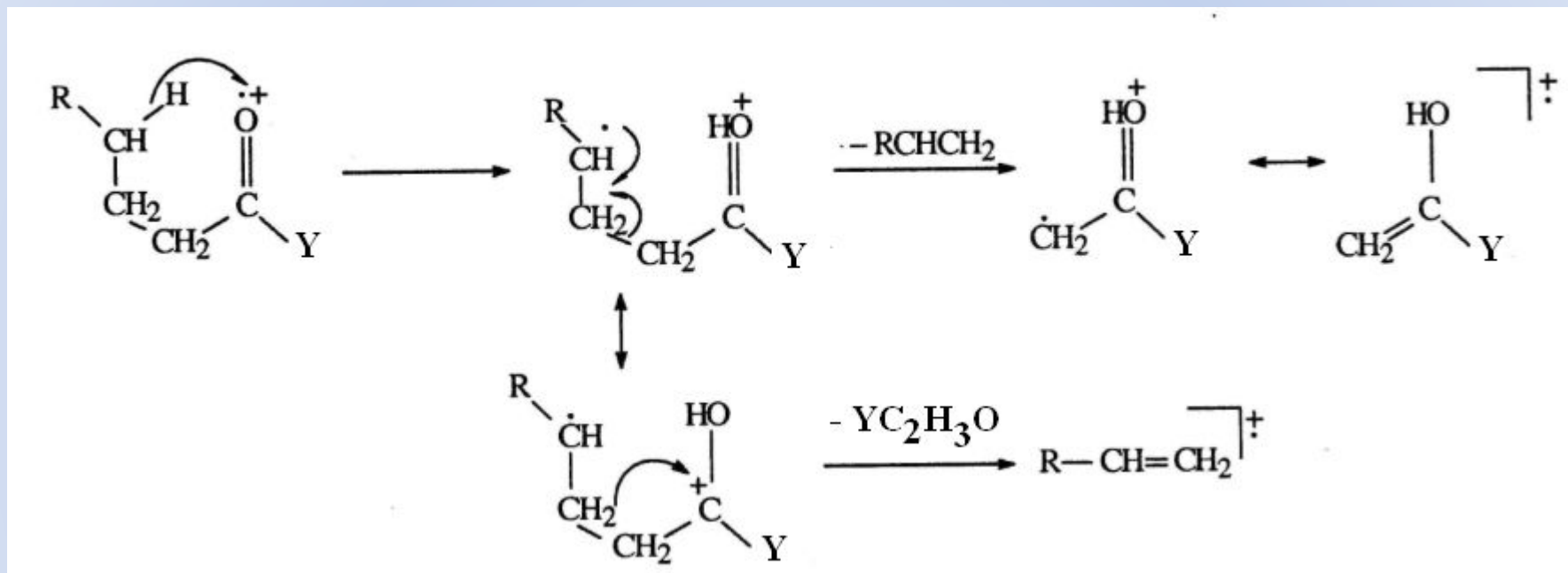
Диагноз – отлетела вода, нет молекулярного иона





# Перегруппировочные ионы

Ионы, образующиеся из первоначальной молекулы, путем перестройки ее геометрии. Наиболее распространена перегруппировка Мак-Лафферти:



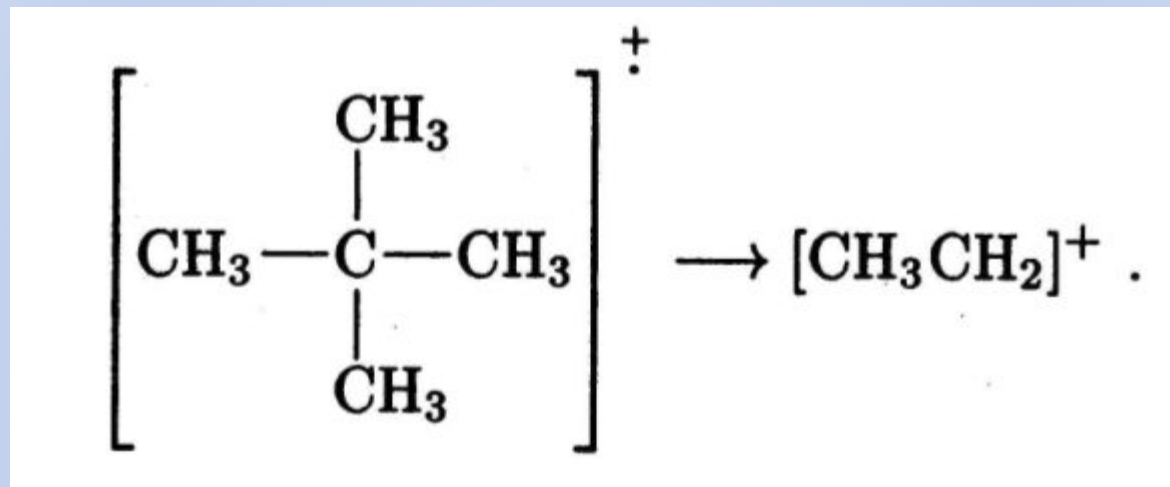
R = углеводородный радикал, Y = H, R, OH, OR, NHR, NR<sub>2</sub>

**Условия протекания перегруппировки Мак-Лафферти:**

- 1) Желательно наличие гетероатома в молекуле (необязательно).
- 2) наличие  $\pi$ -системы (обычно двойная связь).
- 3) водород у  $\gamma$ -атома ( $\gamma$ -положение по отношению к группе C-X, где X – гетероатом).

# Перегруппировочные ионы

Перегруппировка атомов, не включающих атом водорода, называется *скелетной*. Примером перегруппировки с участием атомов водорода может служить перегруппировка неопентана:

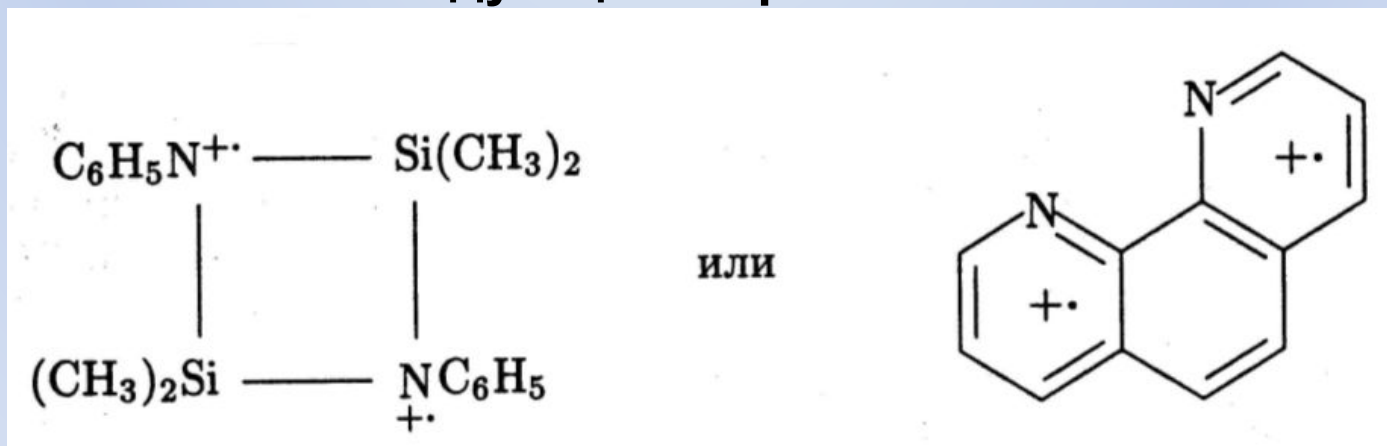


Следует отметить, что представления о механизме образования перегруппировочных ионов основаны на различных допущениях, требующих более строгого теоретического и экспериментального подтверждения. В частности, в случае неопентана возможны несколько различных механизмов образования этильного катион-радикала.

# Многозарядные ионы

Многозарядные ионы – имеющие заряд больший, чем 1 (2, 3 и т.д.). Соответственно, отношение  $m/z$  у них кратно меньше, чем у однозарядного иона, и возможно появление нецелочисленных масс.

В экспериментальных условиях вероятность получения многозарядных ионов невелика (за исключением метода электроспрей-ионизации), хотя для соединений некоторых классов, таких как ароматические, образование двухзарядных ионов довольно частое явление. Условием стабилизации многозарядного иона является максимальное разделение зарядов, происходящее, например, в молекулах конденсированных ароматических соединений. Разделение зарядов показывают следующим образом:



Многозарядные ионы также могут претерпевать фрагментацию.

# Метастабильные ионы

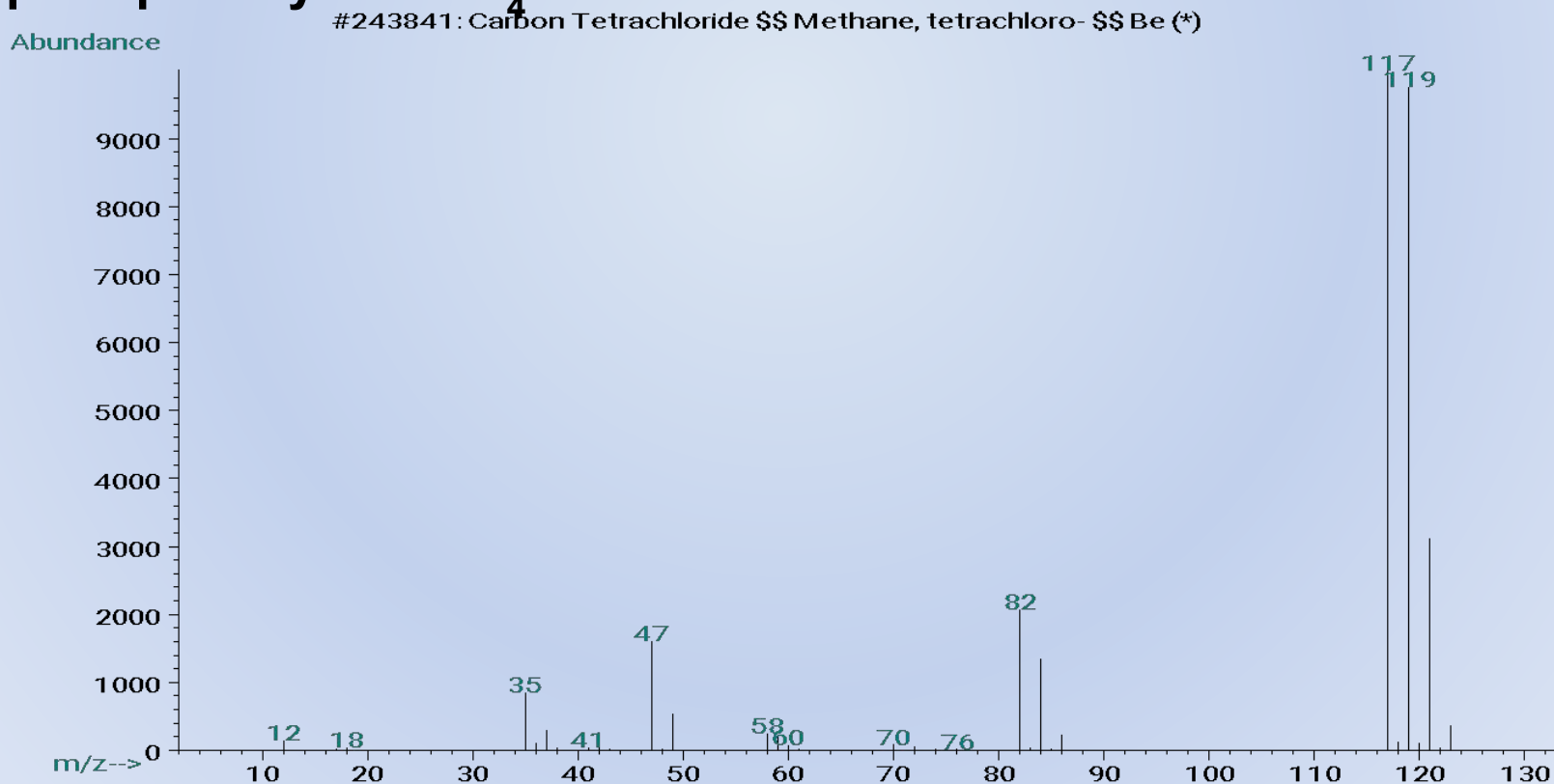
Ионы, имеющие время жизни порядка  $10^{-6}$ - $10^{-5}$  с, далее претерпевают распад на ион и нейтральную частицу.

Время жизни метастабильных ионов короче, чем время пролета через масс-анализатор. В результате зарегистрированное детектором соотношение массы к заряду изменяется, что приводит к образованию слабого уширенного (размытого) пика, при этом максимум пика, как правило, соответствует нецелочисленным значениям массовых чисел.

Регистрация в масс-спектре метабильного иона в ряде случаев является полезной, т.к. позволяет доказать протекание конкретной реакции, связывающей «родительский» и «дочерний» ионы.

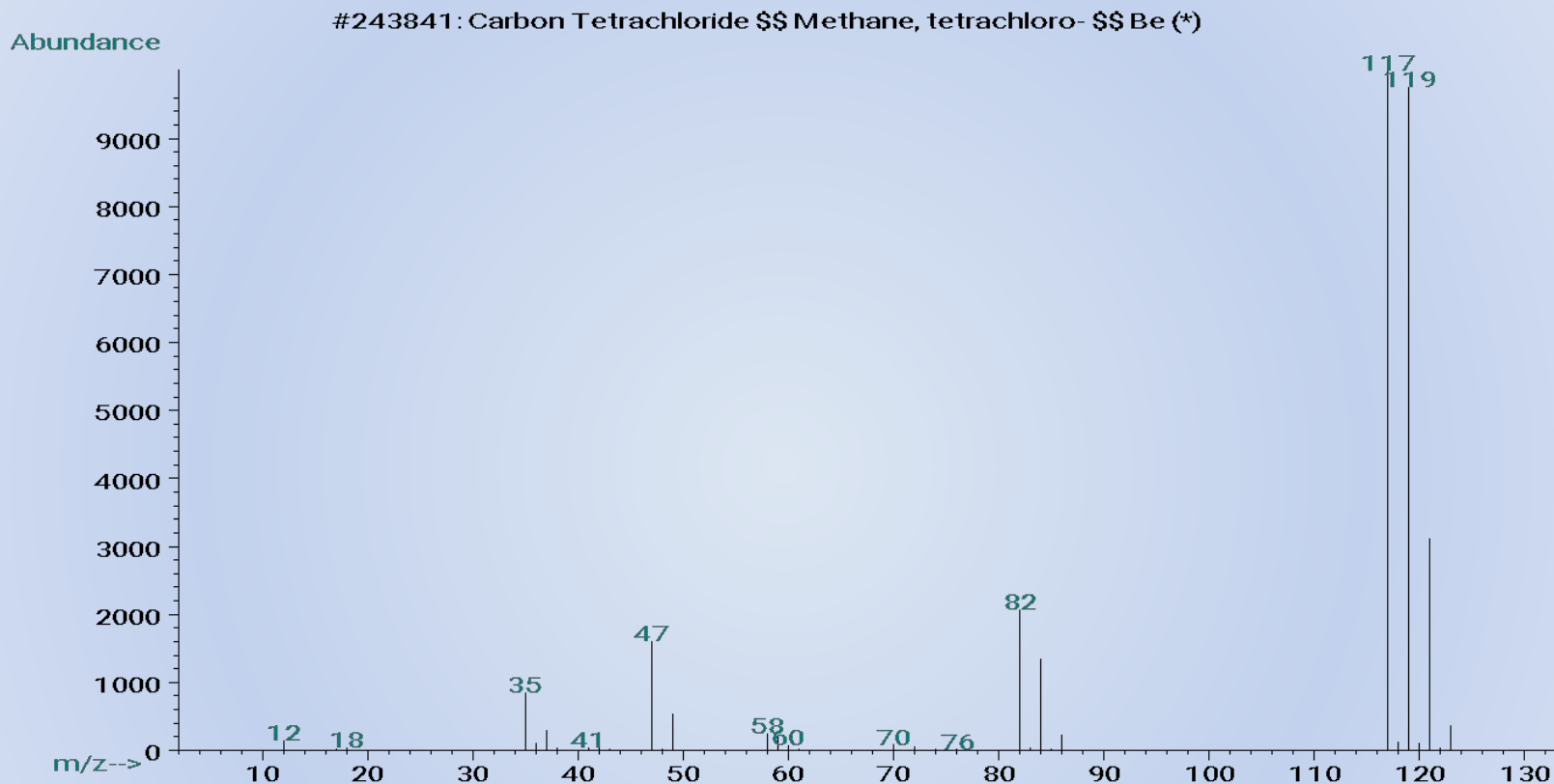
# Фрагментные (осколочные) ионы

В силу того, что зачастую при ионизации молекулам передается большое количество энергии (до 70 эВ, прочность химических связей при этом порядка 10-20 эВ), молекулярный ион может претерпевать разрушение через разрыв связей – фрагментацию – в разных направлениях, обусловленных исходным строением молекулы. В масс-спектре некоторых соединений практически отсутствует молекулярный ион, как, например в случае  $\text{CCl}_4$ :



# Фрагментные (осколочные) ионы

Как видно, в масс-спектре  $\text{CCl}_4$  присутствуют ионы  $\text{CCl}_3^+$  (117),  $\text{CCl}_2^+$  (82),  $\text{CCl}^+$  (47),  $\text{Cl}^+$  (35),  $\text{C}^+$ :



Увеличение энергии ионизирующих частиц приводит к более глубокому распаду молекулярного иона.

Вместе с тем именно процессы фрагментации дают возможность проводить структурные масс-спектрометрические исследования

# **ФРАГМЕНТАЦИЯ ОСНОВНЫХ КЛАССОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

**Общая строгая теория распада молекулярного иона отсутствует, т.к. для описания фрагментации требуется знание электронных состояний ионов разных типов и вероятностей перехода между этими состояниями.**

**Вместе с тем накопленный массив экспериментальных данных позволил сформировать качественные полуэмпирические представления о направлениях фрагментации, которые используют принципы сохранения структуры молекулы при ее ионизации (принцип Франка-Кондона) и минимума структурных изменений в результате разрыва связей при фрагментации.**



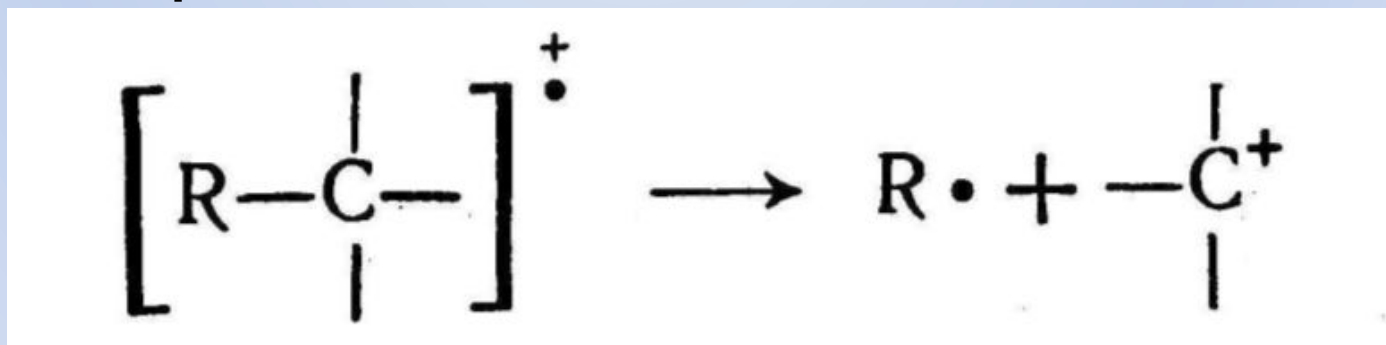
# Фрагментные (осколочные) ионы:

В органической масс-спектрометрии следует уделять пристальное внимание следующим фрагментным ионам:

- 1) Наиболее тяжелые ионы, образующиеся из  $M^+$ . в результате выброса простейших частиц, т.е. без существенной перестройки в структуре исходной молекулы.
- 2) Ионы, характеризующиеся наиболее интенсивными пиками в спектре.
- 3) Характерные серии ионов, различающиеся на гомологическую разность, т.е. на 14 а.е.м.
- 4) Ионы с характерными изотопными пиками.

## ФРАГМЕНТАЦИЯ ОСНОВНЫХ КЛАССОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

- 1) Для неразветвленных соединений относительная интенсивность молекулярного иона максимальна и понижается по мере увеличения разветвленности
- 2) С увеличением молекулярного веса в гомологическом ряду относительная интенсивность молекулярного иона обычно уменьшается (исключения: эфиры жирных кислот, которые часто встречаются, например, в экстрактах растений)
- 3) Распад идет преимущественно по разветвленным атомам углерода. Чем больше разветвление, тем вероятнее распад. Это результат повышения стабильности третичного карбониевого катиона по сравнению со вторичным, который, в свою очередь, стабильнее первичного:



Порядок стабильности катионов:

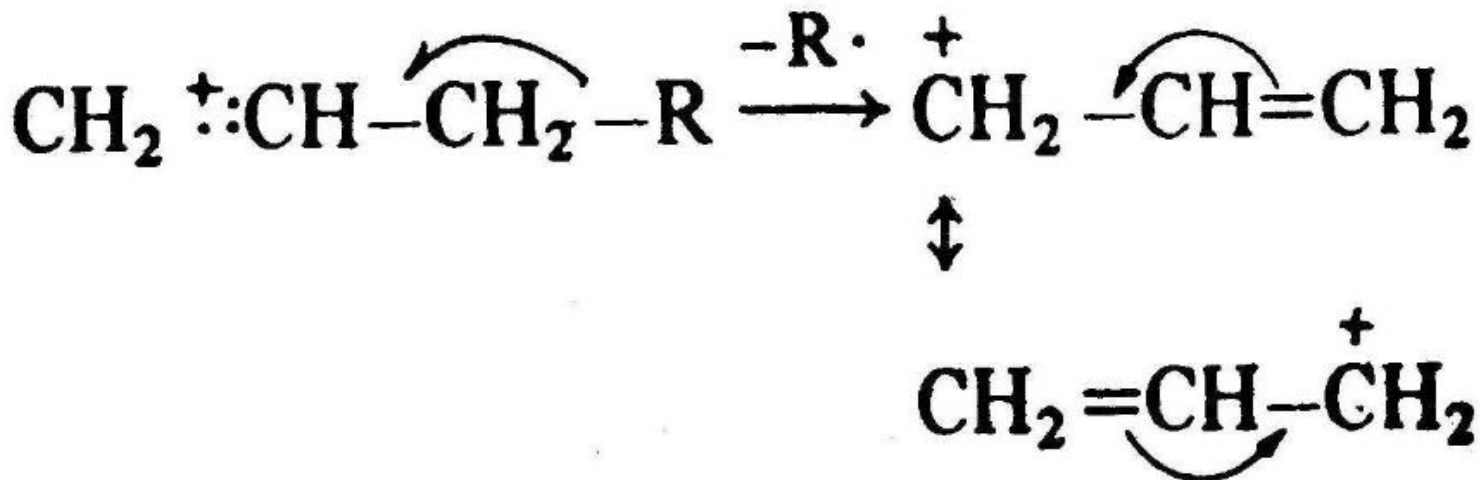


## ФРАГМЕНТАЦИЯ ОСНОВНЫХ КЛАССОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

4) Наибольший заместитель в разветвленной цепи отщепляется легче в виде радикала, т.к. радикал с длинной цепью может легче стабилизироваться за счет делокализации одного электрона

5) Двойные связи, циклические структуры и особенно ароматические и гетероароматические циклы стабилизируют молекулярный ион и таким образом повышают вероятность его появления (и уменьшают фрагментацию)

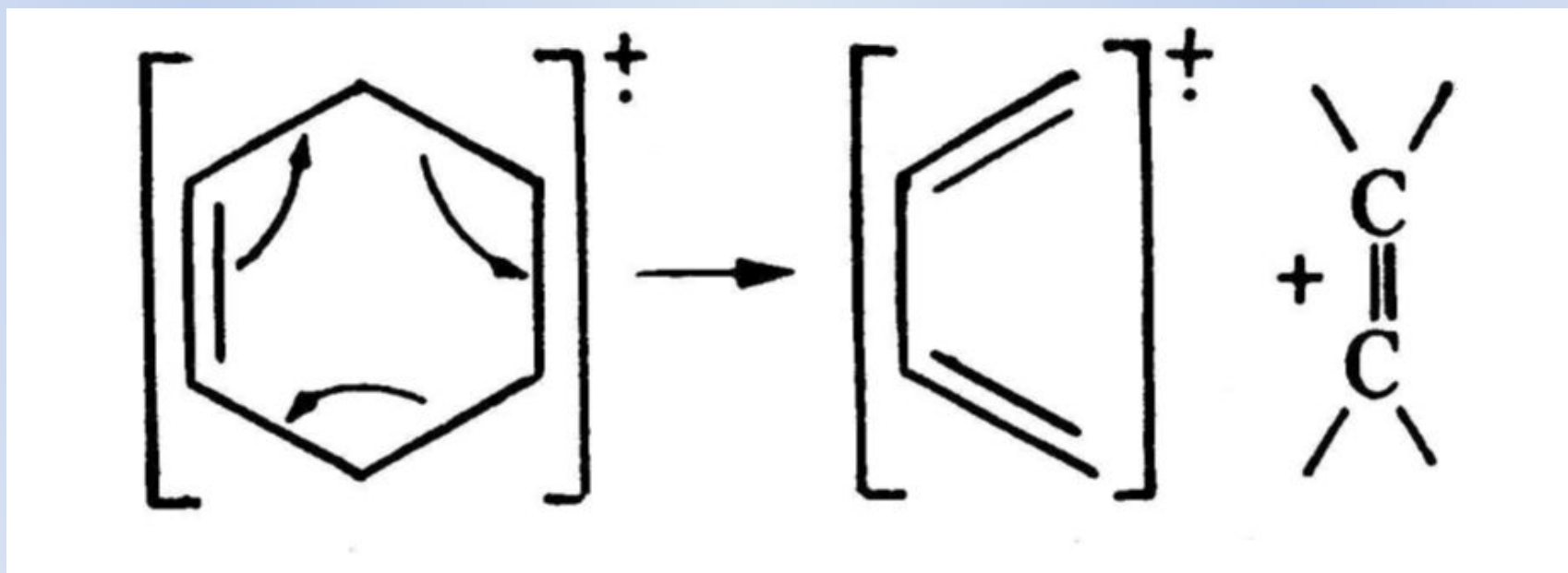
6) Двойные связи способствуют аллильному распаду и дают резонансно-стабилизированный аллильный карбониевый ион:



## ФРАГМЕНТАЦИЯ ОСНОВНЫХ КЛАССОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

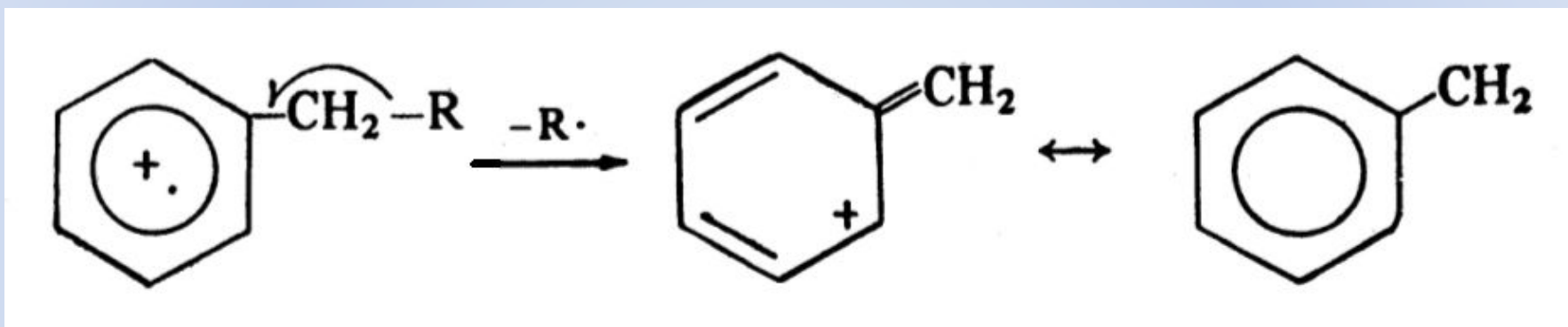
7) Насыщенные циклы имеют тенденцию терять боковые цепи при  $\alpha$ -связи. Это просто особый случай разветвления. Положительный заряд остается на фрагменте цикла.

8) Ненасыщенные циклы могут подвергаться ретродиеновому распаду:

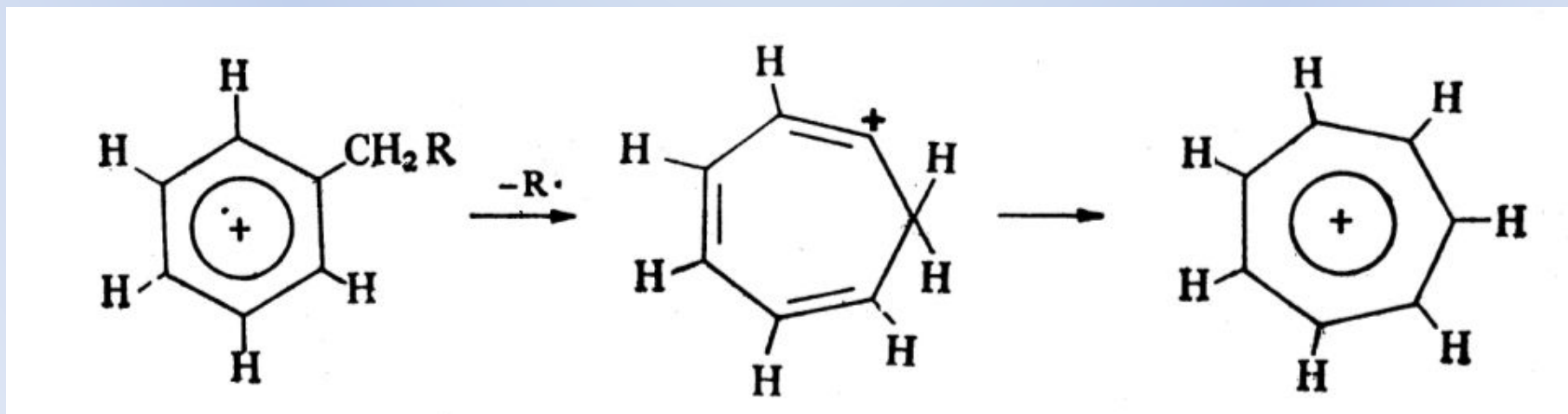


## ФРАГМЕНТАЦИЯ ОСНОВНЫХ КЛАССОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

9) Распад ароматических алкилзамещенных соединений наиболее вероятен по  $\beta$ -связи относительно цикла. В результате получается резонансно-стабилизированный бензил-ион:

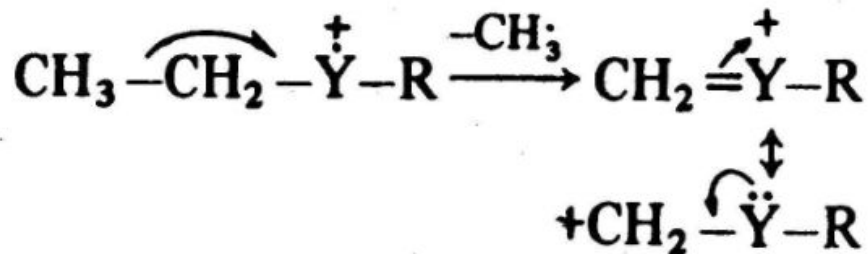


способный к перестройке в тропилий-ион:

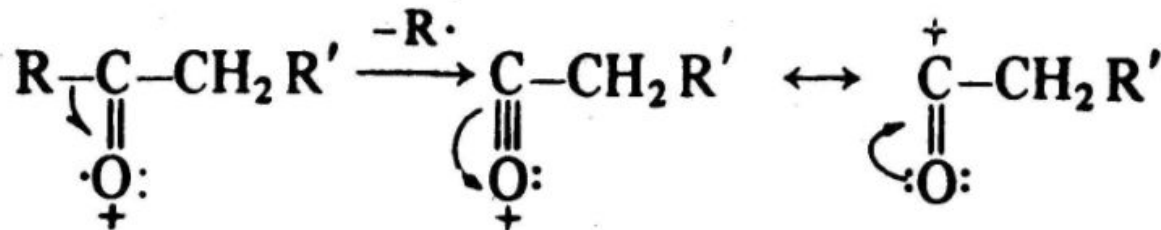


## ФРАГМЕНТАЦИЯ ОСНОВНЫХ КЛАССОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

10) Связи С-С, следующие за гетероатомом, часто разрываются, оставляя заряд на фрагменте, содержащем гетероатом, несвязывающие электроны которого обеспечивают резонансную стабилизацию:



Y = O, N или S

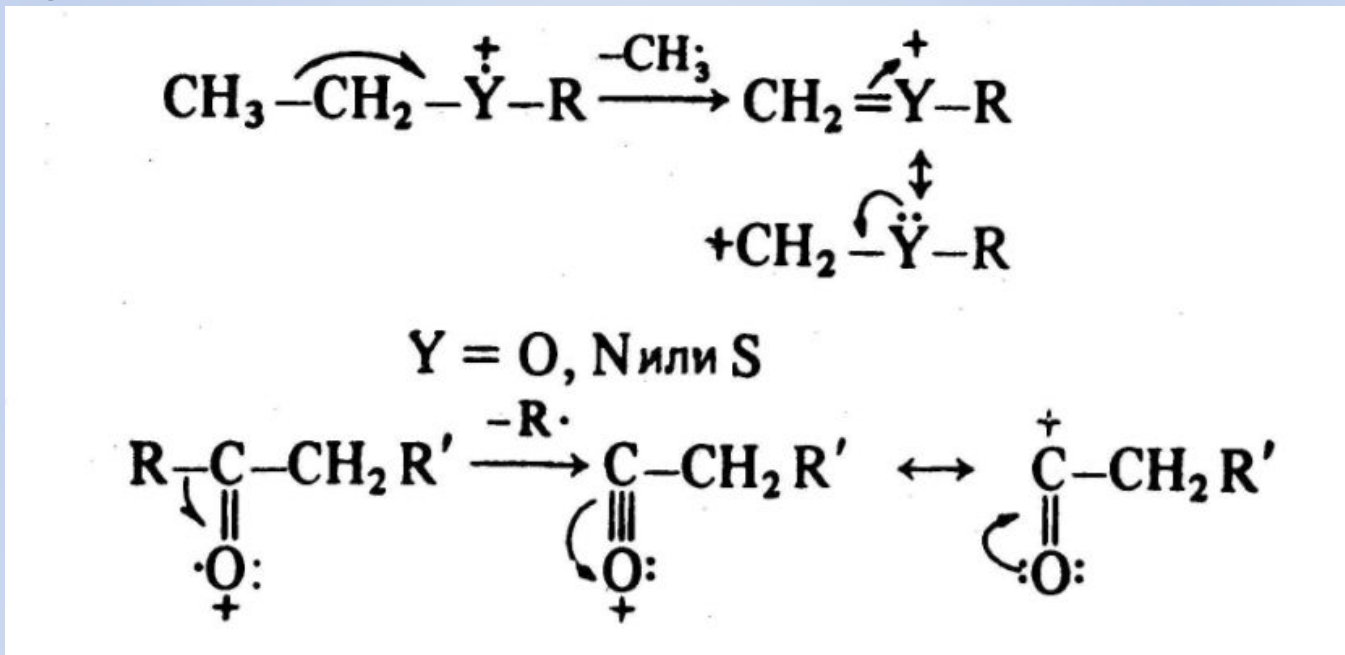


11) Распад часто происходит через удаление небольших стабильных молекул, например, CO, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, HCN, H<sub>2</sub>S, олефины, спирты или меркаптаны, кетены.



# ФРАГМЕНТАЦИЯ ОСНОВНЫХ КЛАССОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

10) Связи С-С, следующие за гетероатомом, часто разрываются, оставляя заряд на фрагменте, содержащем гетероатом, несвязывающие электроны которого обеспечивают резонансную стабилизацию:



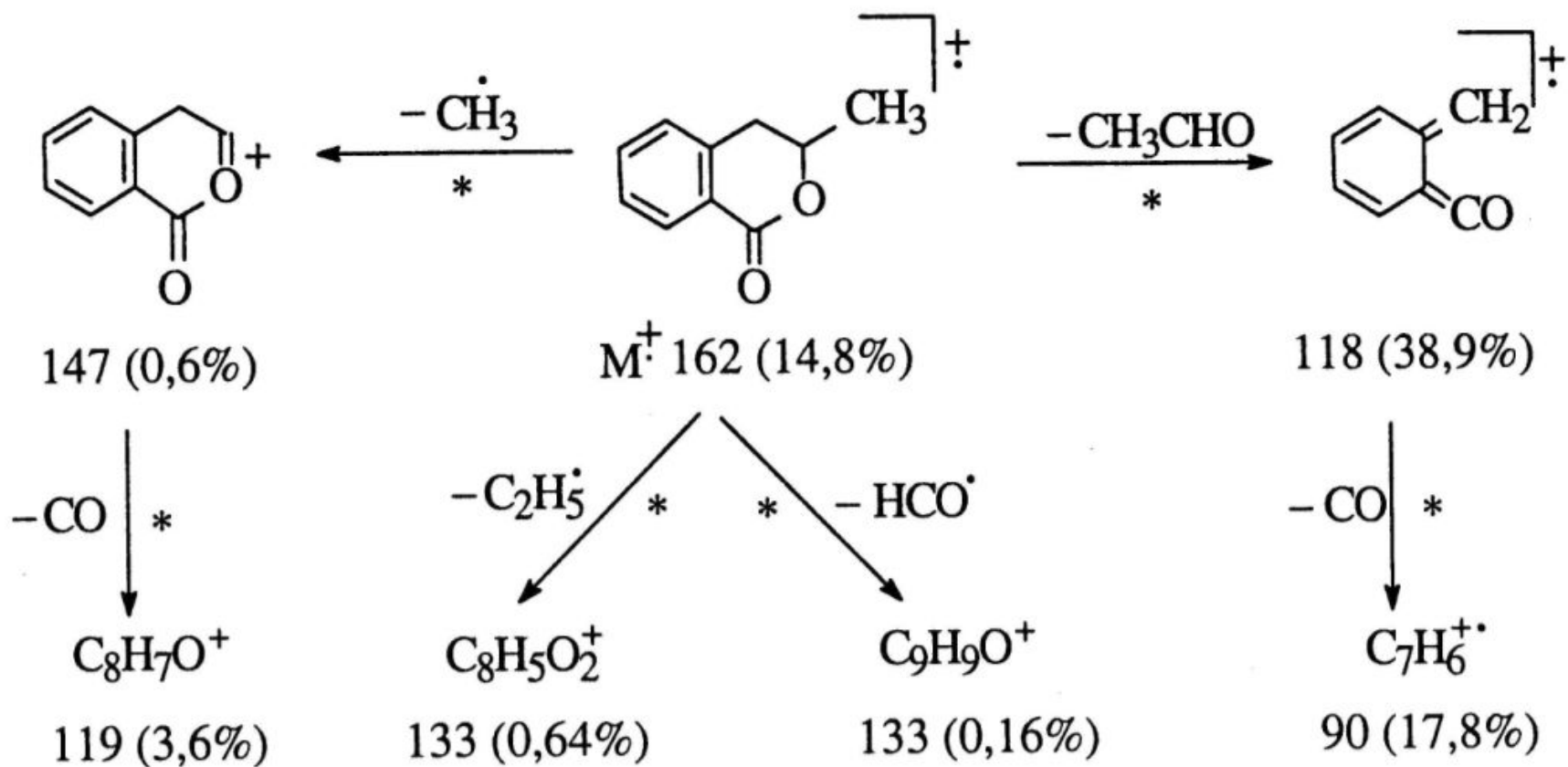
11) Распад часто происходит через удаление небольших стабильных молекул, например, CO, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, HCN, H<sub>2</sub>S, олефины, спирты или меркаптаны, кетены.



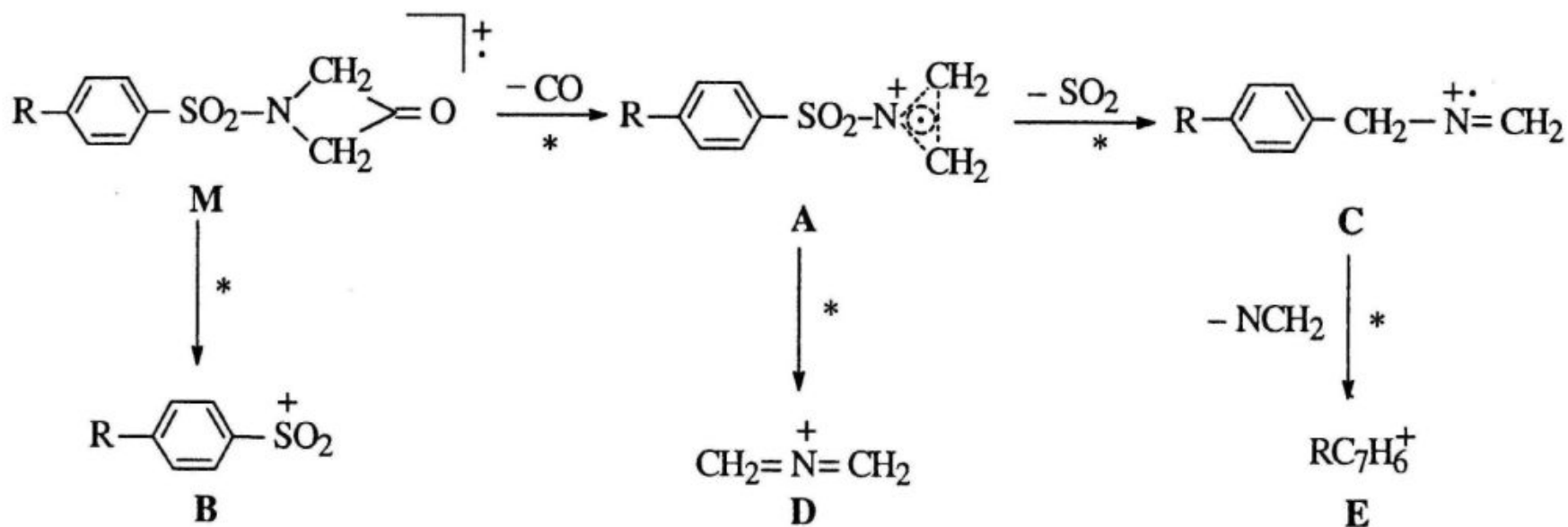
## Схемы фрагментации

Схема фрагментации отражает основные характеристические направления распада молекулярного иона, а также состав фрагментных ионов, их структуру по возможности, взаимосвязь этих ионов друг с другом, удобно привести относительные интенсивности пиков.

Схема 1.



## Схема 2.



Относительные интенсивности характеристических фрагментных ионов в масс-спектрах ЭУ N-арилсульфонилазетидин-3-онов

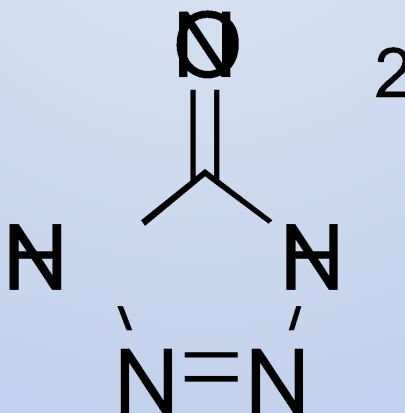
R	Интенсивности пиков ионов, % (относительно полного ионного тока)					
	M	A	B	C	D	E
H	—	0,5	0,3	0,1	75,0	1,1
CH <sub>3</sub>	—	0,4	0,2	0,1	77,5	0,7
OCH <sub>3</sub>	0,3	0,6	0,9	0,8	73,7	0,7
Cl	—	0,5	0,4	—	77,7	0,2
NO <sub>2</sub>	—	0,1	0,1	0,1	65,7	0,5

## Еще один вариант представления фрагментации

**Масс-спектр  $(\text{NH}_4^+)_2[5\text{-NATZ}]^{2-}$  из работы** Илюшин М.А., Терпигорев А.Н., Целинский И.В. Влияние изомерного строения (N-нитроамино) тетразолов на свойства их солей // ЖОХ. 1999. Т. 69. Вып. 10. С. 1727-1730.

Соль	Осколочные ионы, m/z (% полного ионного тока)
$(\text{NH}_4^+)_2[5\text{-NATZ}]^{2-}$ M=164 г/моль	129(0.4), 97(0.7), 83(0.7), 69(1.2), 60(1.2), 55(1.6), 46(6.5), 44(4.0), 42(7.0), 41(2.6), 36(5.7), 30(14.0), 28(34.1), 18(20.3)

5-нитраминотетразол (5-NATZ):

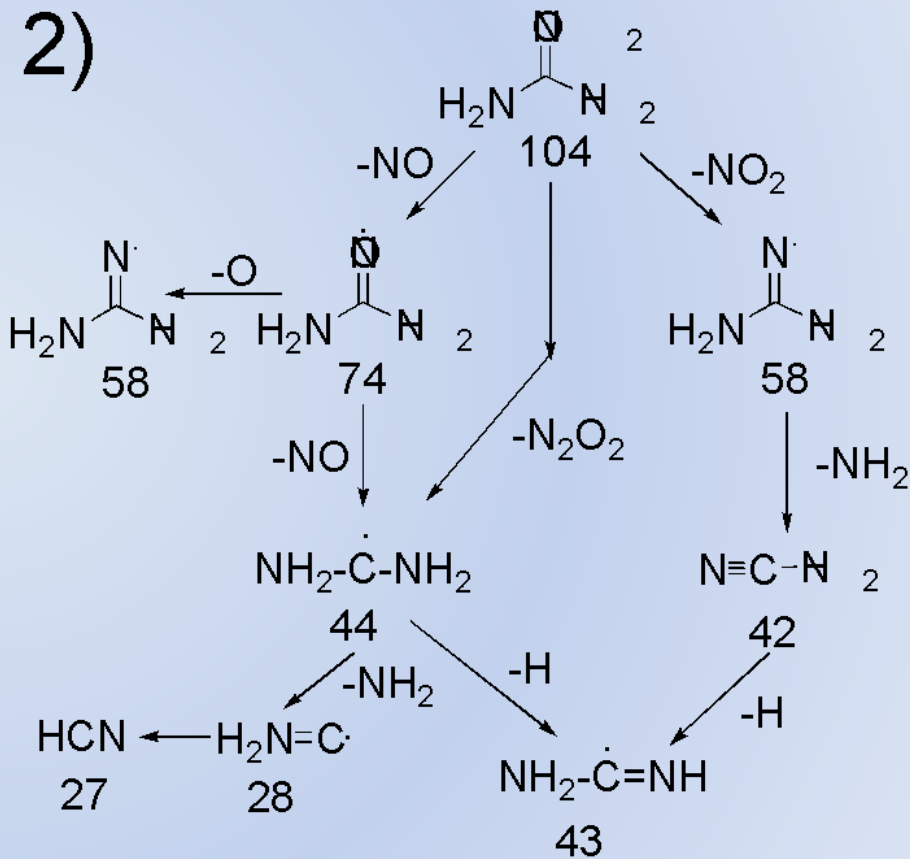
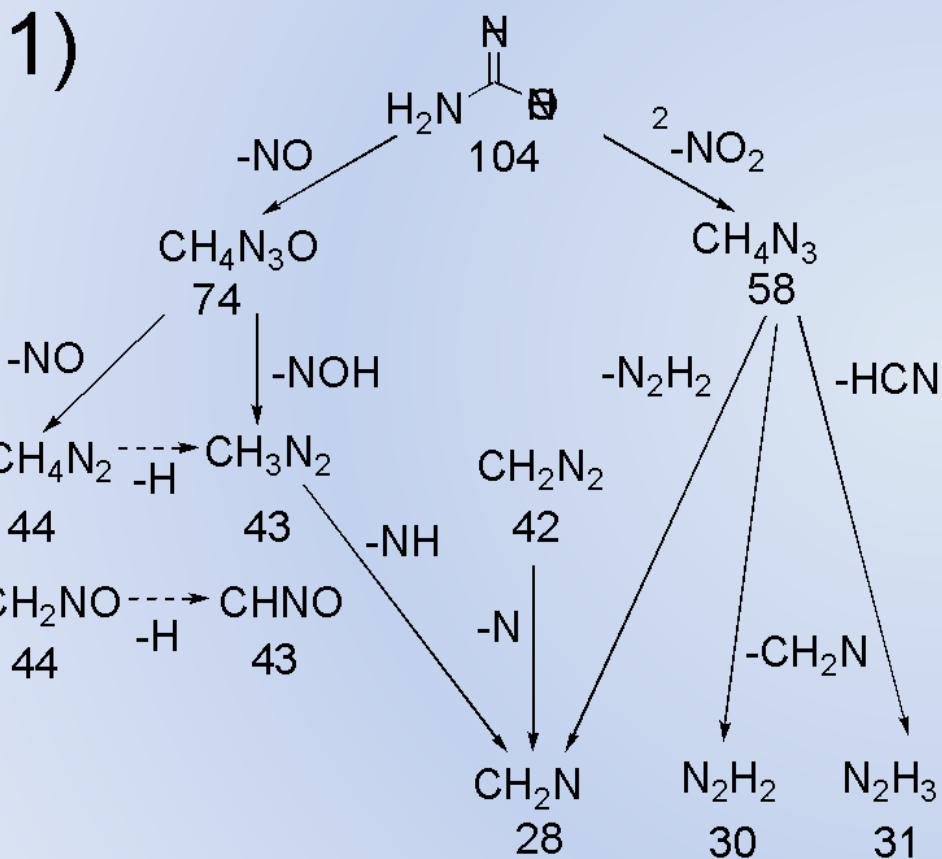


## Схемы фрагментации

Следует отметить, что в настоящий момент схемы фрагментации не корректно строить лишь на основании масс-спектра низкого разрешения, как это было в начале развития метода масс-спектрометрии. Во-первых, одному и тому же целому массовому числу может соответствовать несколько комбинаций атомов, порой встречающихся в одной молекуле. Во-вторых, возможна существенная перестройка фрагментных ионов, в результате чего сложно объяснить дальнейшие процессы фрагментации.

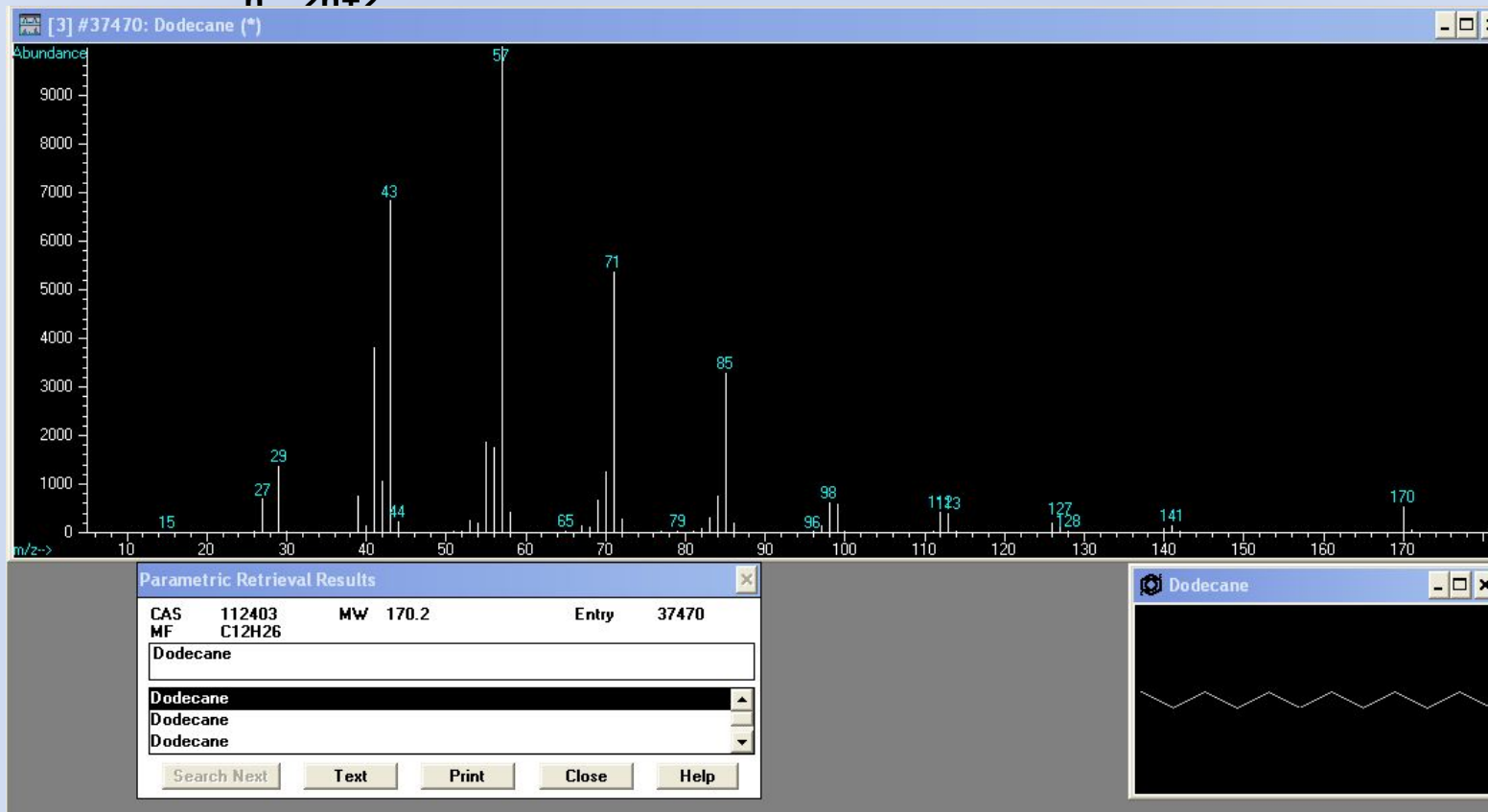
Для корректного построения схемы фрагментации в настоящее время используется масс-спектрометрия высокого разрешения для определения брутто-формул фрагментных ионов, а также «тандемная» (MS-MS) масс-спектрометрия, которая позволяет проследивать фрагментацию уже фрагментных ионов. Технически (если позволяет имеющееся экспериментальное оборудование) такое исследование выполняется так: исследователь выбирает интересующий его ион и проследивает только его превращения, при необходимости «накачивая» его энергией. Такой метод дает информацию о структуре изучаемого иона.

**Схема 3. Распад молекулы нитрогуанидина под электронным ударом в предположении: 1) нитрогуанидин является нитрамином; 2) нитрогуанидин является нитримином**



# ФРАГМЕНТАЦИЯ ПОД ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ ОСНОВНЫХ КЛАССОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

## 1. Алканы $C_nH_{2n+2}$

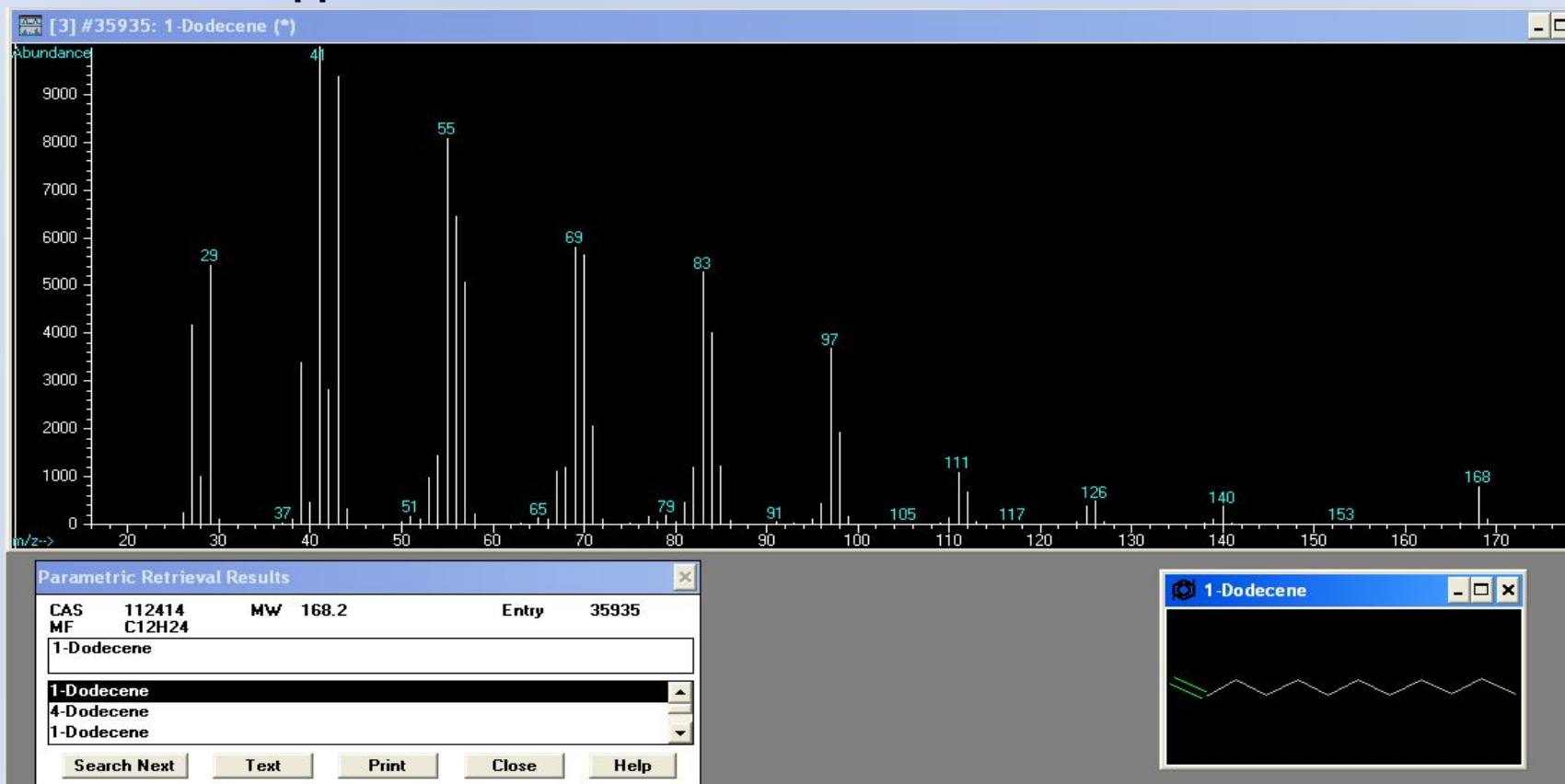


Прослеживается серия 29, 43, 57, 71, ... - гомологическая, отличается на группу  $CH_2$ . Та же серия встречается, если в молекуле есть значительный насыщенный фрагмент, например, в арилалкилах. Присутствует также «алкеновая серия» - 27, 41, 55, 69, ... - но совместно с алкановой и менее интенсивная.



# ФРАГМЕНТАЦИЯ ПОД ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ ОСНОВНЫХ КЛАССОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

## 2. Алкены и диены

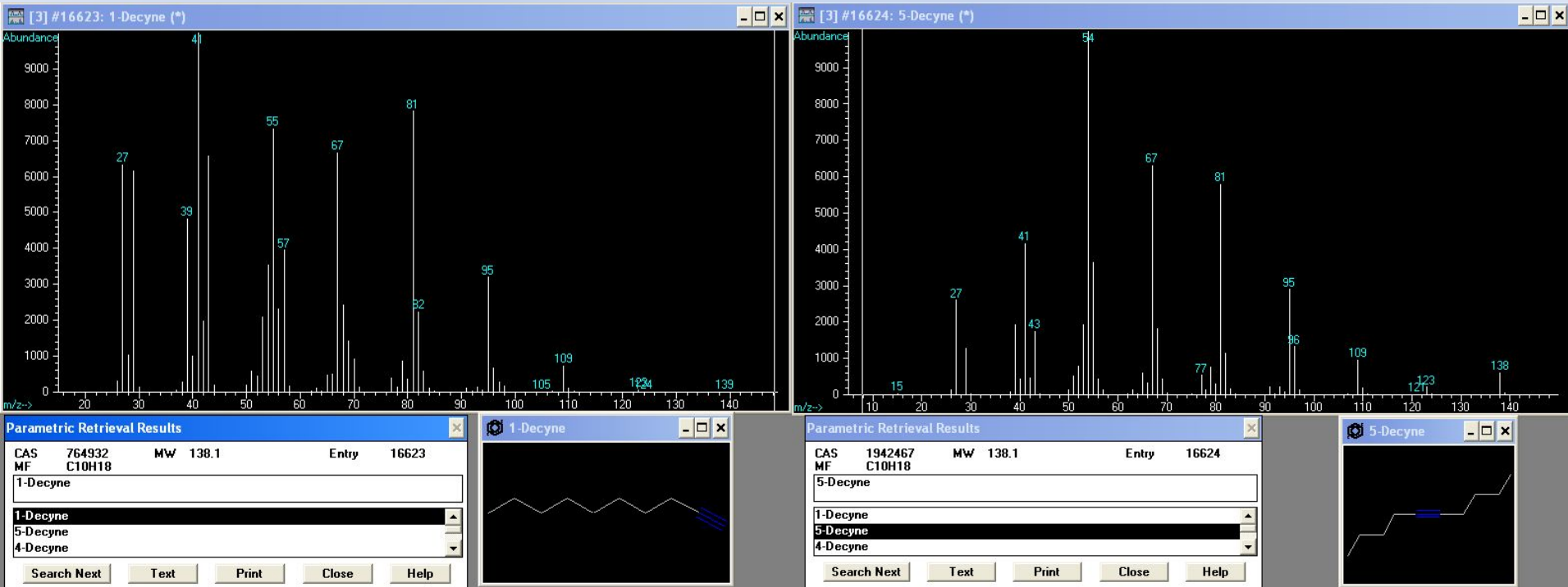


Прослеживается алкеновая серия 27, 41, 55, 69, ... - гомологическая, отличается на группу  $\text{CH}_2$ . Присутствует также «алкановая серия» - 29, 43, 57, 71, ..., но, в отличие от алканов, интенсивность «алкеновой серии» выше.



# ФРАГМЕНТАЦИЯ ПОД ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ ОСНОВНЫХ КЛАССОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

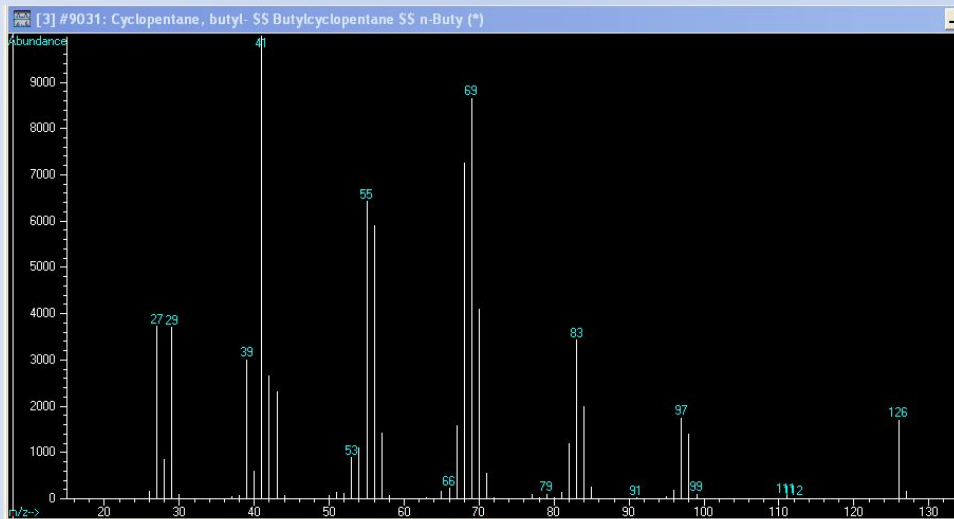
## 3. Алкины



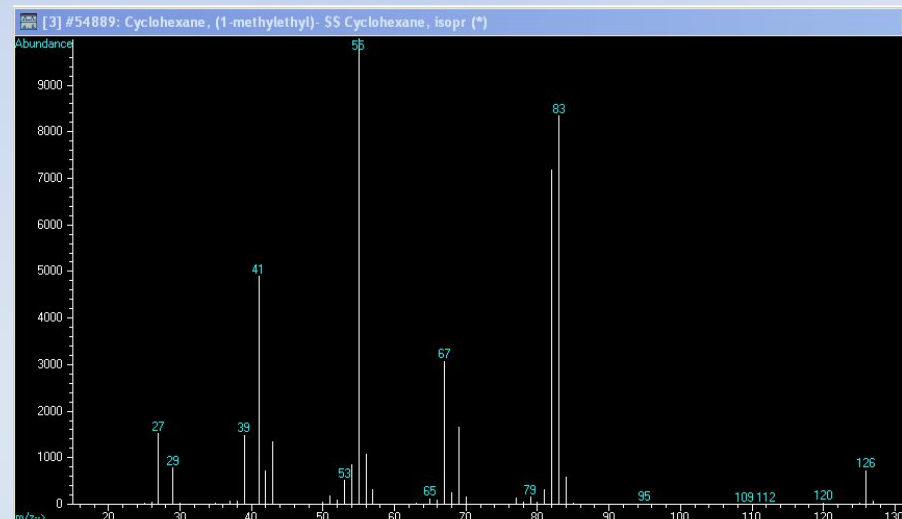
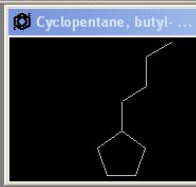
Прослеживается алкиновая серия  $C_n H_{2n-3}^+$ : 67, 81, 95,... - гомологическая, отличается на группу  $CH_2$ .

# ФРАГМЕНТАЦИЯ ПОД ЭЛЕКТРОНЫМ УДАРОМ ОСНОВНЫХ КЛАССОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

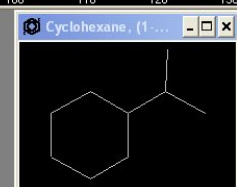
## 4. Алициклические углеводороды (частый компонент нефтей)



Parametric Retrieval Results			
CAS	2040951	MW	126.0
MF	C9H18	Entry	9031
Cyclopentane, butyl- \$\$ Butylcyclopentane \$\$ n-Butylcyclopentane			
Cyclopentane, butyl- \$\$ Butylcyclopentane \$\$ n-Butylcyclopentane			
trans-7-Methyl-3-octene			
Cyclopentane, [2-methylpropyl]- \$\$ Cyclopentane, isobutyl- \$\$ Isobutylcyclopentane			
Search Next Text Print Close Help			



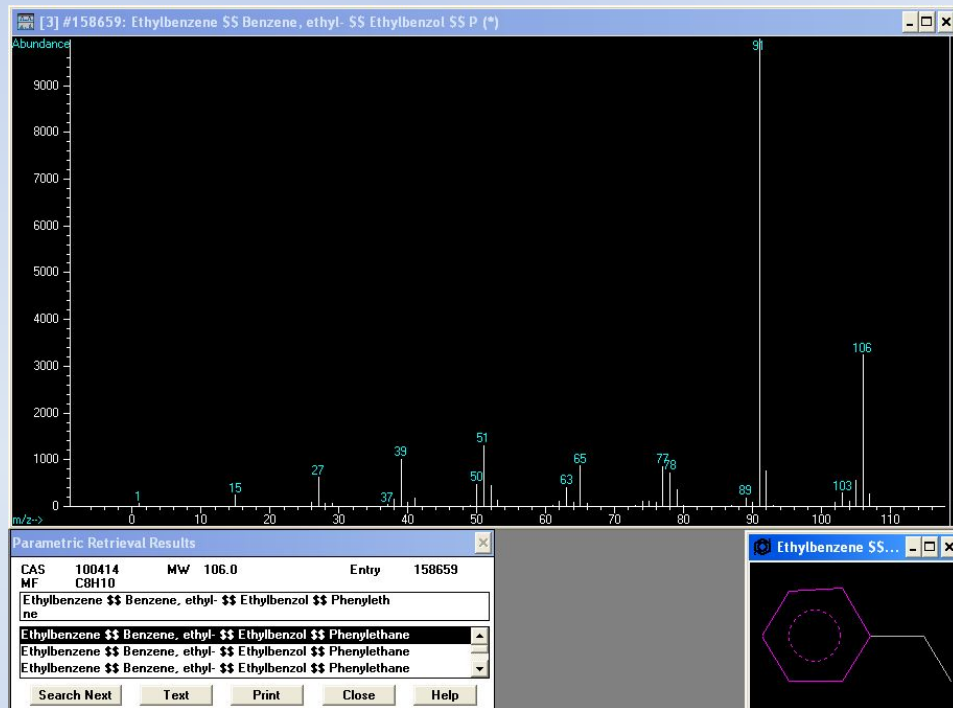
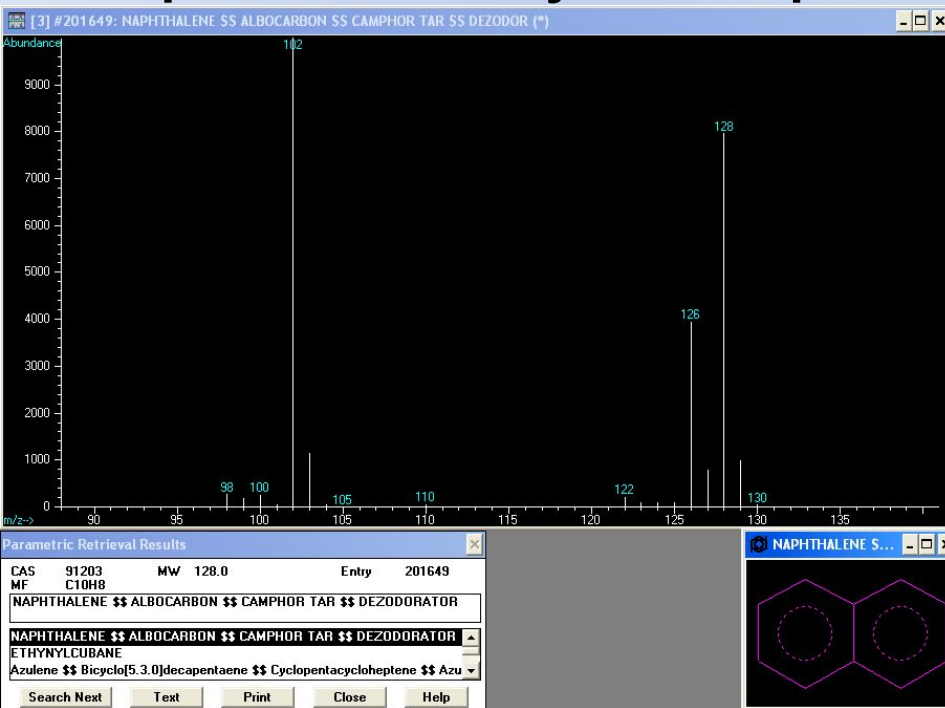
Parametric Retrieval Results			
CAS	696297	MW	126.0
MF	C9H18	Entry	54889
Cyclohexane, (1-methylethyl)- \$\$ Cyclohexane, isopropyl- \$\$ Isopropylcyclohexane \$\$ Hexahydrocumene			
Cyclohexane, (1-methylethyl)- \$\$ Cyclohexane, isopropyl- \$\$ Isopropylcyclohexane			
Cyclohexane, 1-ethyl-4-methyl-, cis- \$\$ cis-1-Ethyl-4-Methylcyclohexane \$\$ trans-1-Ethyl-4-methyl-, cis- \$\$ cis-1-Ethyl-4-Methylcyclohexane \$\$ trans-1-Ethyl-4-methyl-, cis- \$\$ cis-1-Ethyl-4-Methylcyclohexane			
Search Next Text Print Close Help			



Характеристические ионы зависят от размера цикла, например, для циклопентанов – группа 68, 69, 70 (рис. слева), для циклогексанов 82, 83, 84 (рис. справа).

# ФРАГМЕНТАЦИЯ ПОД ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ ОСНОВНЫХ КЛАССОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

## 5. Ароматические углеводороды

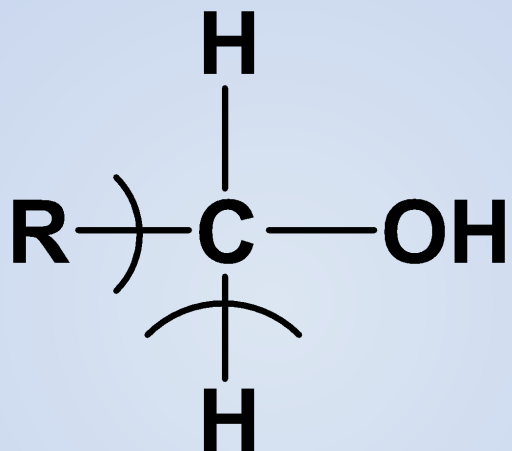


Характеристическими ионами являются молекулярные ионы соответствующих ароматических углеводородов за счет стабилизации заряда ароматической электронной системой. Для алкилбензолов характерно образования катиона тропилия ( $m/z=91$ ). Представлены масс-спектры нафталина (слева) и этилбензола (справа).

# ФРАГМЕНТАЦИЯ ПОД ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ ОСНОВНЫХ КЛАССОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

## 6. Спирты

В масс-спектрах спиртов характерными осколочными ионами являются ионы с массами 31 и M-1, которые соответствуют следующей схеме разрыва связей:

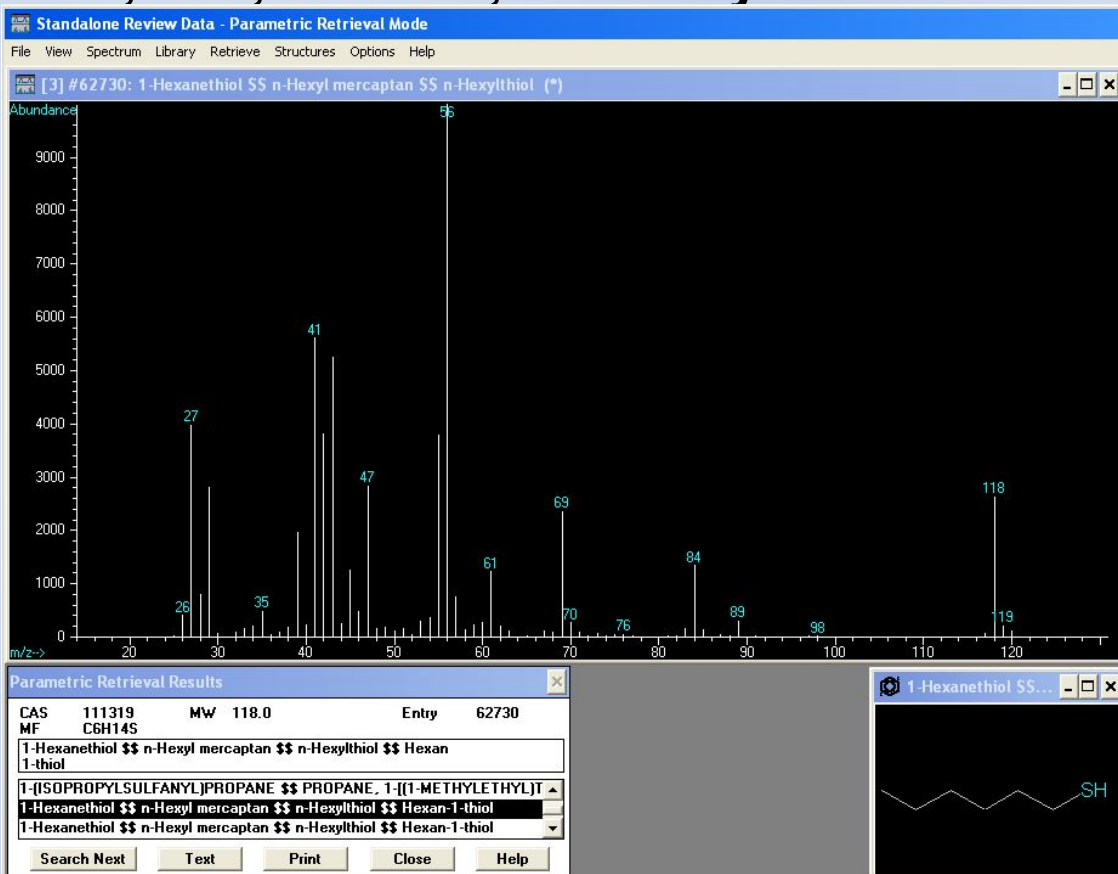


Предполагают, что при образовании иона происходит стабилизация за счет образования кратной связи  $\text{CH}_2=\overset{+}{\text{O}}\text{H}$  (31) или  $\text{RCH}=\overset{+}{\text{O}}\text{H}$  (M-1). Такие же схемы возможны для разветвленных спиртов.

# ФРАГМЕНТАЦИЯ ПОД ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ ОСНОВНЫХ КЛАССОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

## 7. Тиолы

В масс-спектрах тиолов практически всегда можно выделить молекулярный ион и легко отличить по характерной изотопной «гребенке» серы. Молекулярный ион элиминирует молекулу  $\text{H}_2\text{S}$ , альтернативно может отщепляться радикал  $\text{SH}$ . «Тиольная» серия включает ионы с  $m/z$  47, 61, 75 ..., зачастую не очень интенсивными.

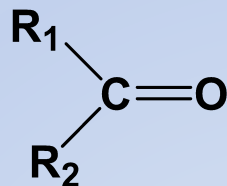


На рис. представлен масс-спектр гексантиола-1.

# ФРАГМЕНТАЦИЯ ПОД ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ ОСНОВНЫХ КЛАССОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

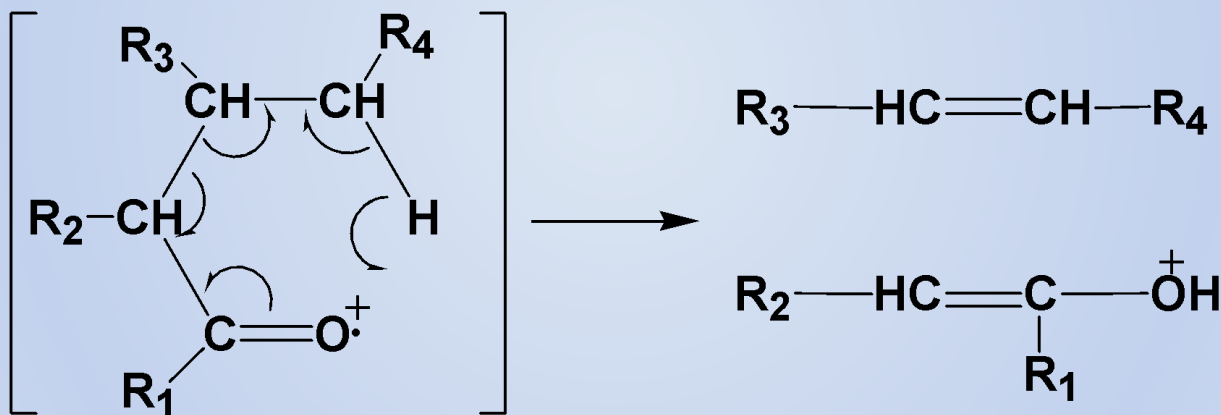
## 8. Кетоны

Масс-спектр кетонов



содержит ионы  $R_1-C\equiv O^+$  и  $R_2-C\equiv O^+$ .

Если алкильная цепь содержит три или более атомов углерода, то происходит разрыв  $\beta$ -связи и далее перегруппировка с участием атома водорода:



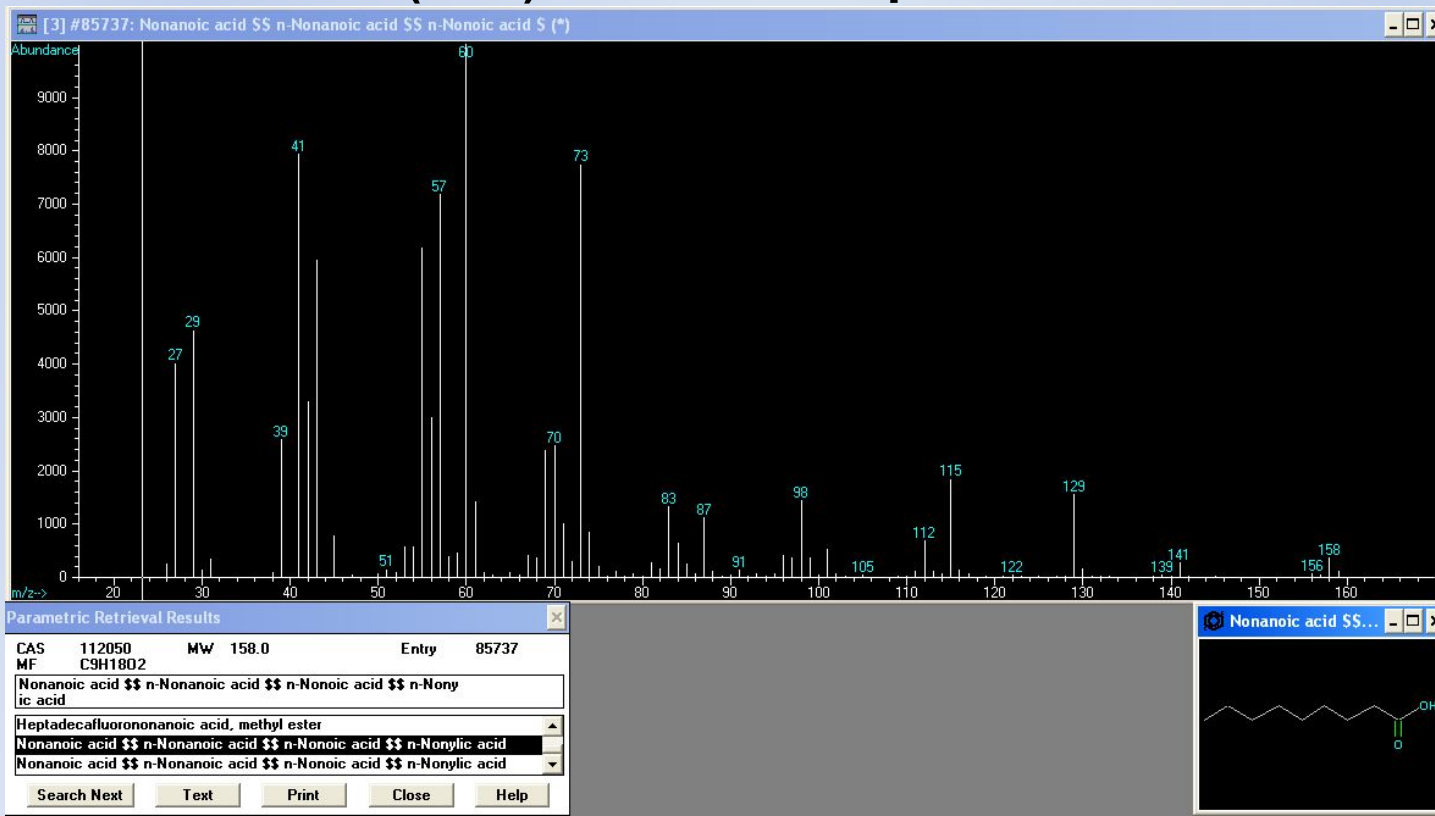
В этом случае кроме иона образуется устойчивая нейтральная молекула олефина.



# ФРАГМЕНТАЦИЯ ПОД ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ ОСНОВНЫХ КЛАССОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

## 9. Карбоновые кислоты

Пики молекулярных ионов в масс-спектрах карбоновых кислот и их производных присутствуют, но их интенсивность снижается с увеличением длины и числа разветвлений в цепи углеводородных радикалов. Основные направления фрагментации  $M^+$  связаны с разрывом связей рядом с карбонильной группой. Также имеет место неселективная потеря атома водорода, приводящая к образованию иона  $(M-H)^+$ . Масс-спектр нонановой кислоты:



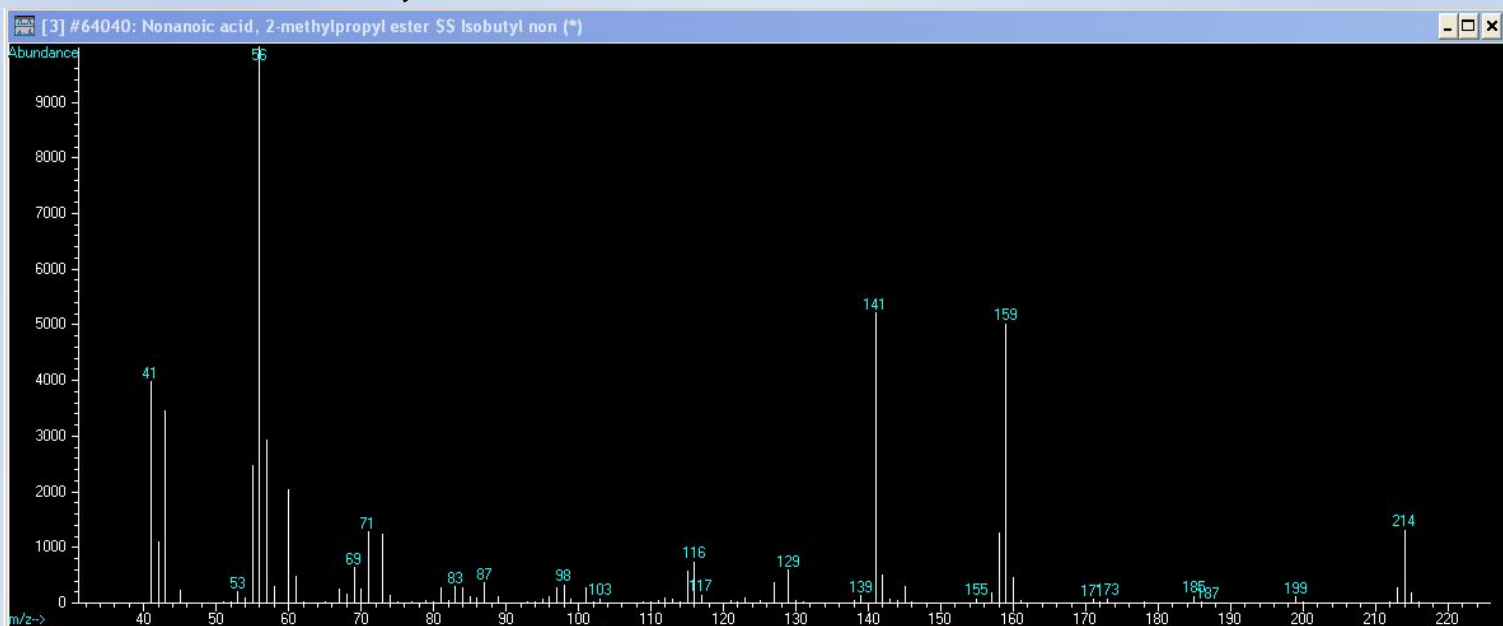


# ФРАГМЕНТАЦИЯ ПОД ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ ОСНОВНЫХ КЛАССОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

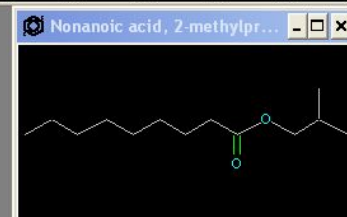
## 9. Карбоновые кислоты

Разрывы C-C-связей в алкильной цепочке кислот и сложных эфиров приводят к появлению серий ионов с  $m/z$  59, 73, 87, 101, ..., характеристической серии с общей формулой  $[(CH_2)_nCOOR]^+$ .

В эфирах кислот могут быть интенсивными пики  $OR^+$ , в данном случае представлен масс-спектр 2-метилпропилового эфира нонановой кислоты, пик с  $m/z=73$ :



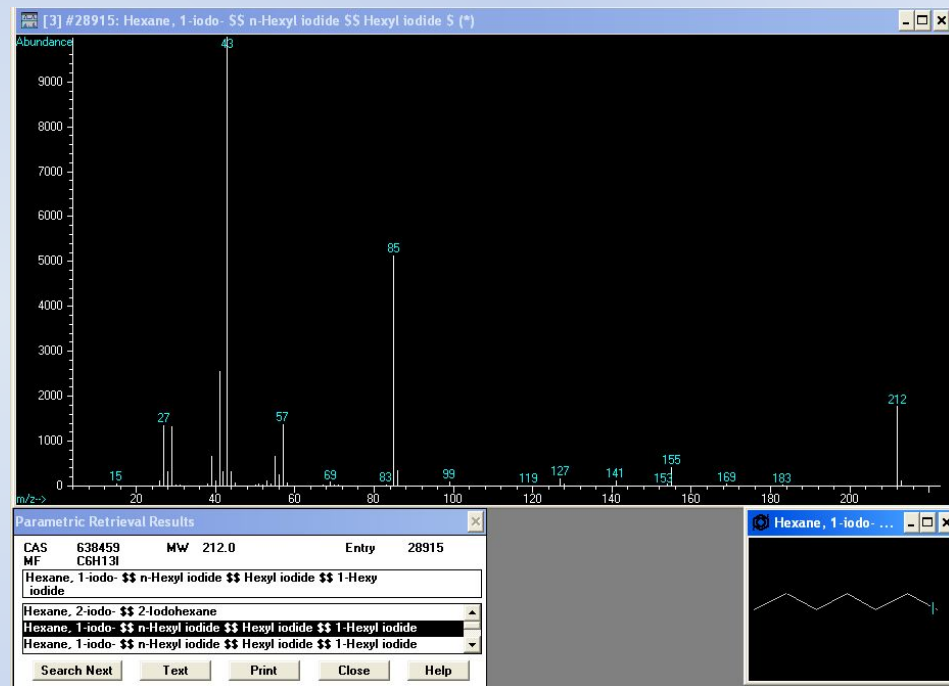
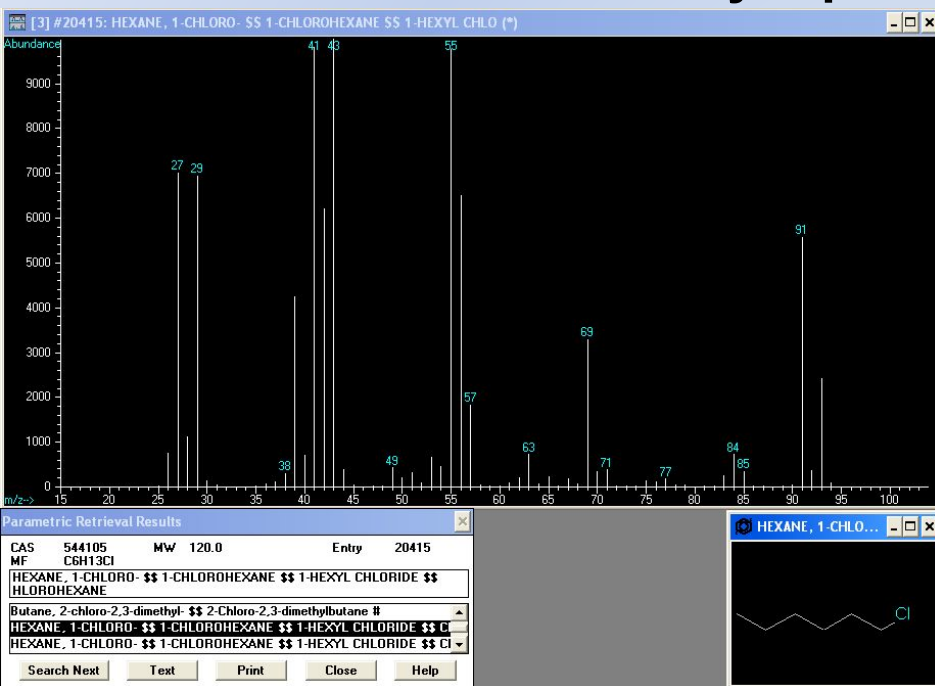
Parametric Retrieval Results			
CAS	30982037	MW	214.0
Entry	64040		
MF	C13H26O2		
Nonanoic acid, 2-methylpropyl ester \$\$ Isobutyl nonoate \$\$ isobutyl nonanoate #			
Nonanoic acid, isobutyl ester			
Nonanoic acid, 2-methylpropyl ester \$\$ Isobutyl nonoate \$\$ Isobutyl nonanoate			
Nonanoic acid, butyl ester \$\$ Butyl nonanoate			
Search Next			
Text			
Print			
Close			
Help			



# ФРАГМЕНТАЦИЯ ПОД ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ ОСНОВНЫХ КЛАССОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

## 10. Алифатические алкилгалогениды

Алифатические фториды, хлориды и бромиды дают малую интенсивность молекулярного ионного тока, но иодиды имеют значительный пик молекулярного иона:

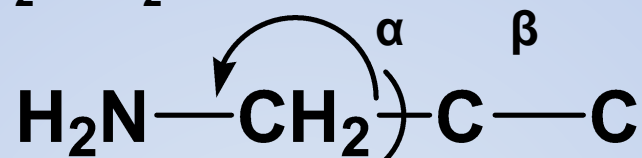


На рис. Слева представлен масс-спектр 1-хлоргексана, справа – масс-спектр 1-йодгексана. Отметим наличие на масс-спектре 1-йодгексана пика с  $m/z=127$  – йод.

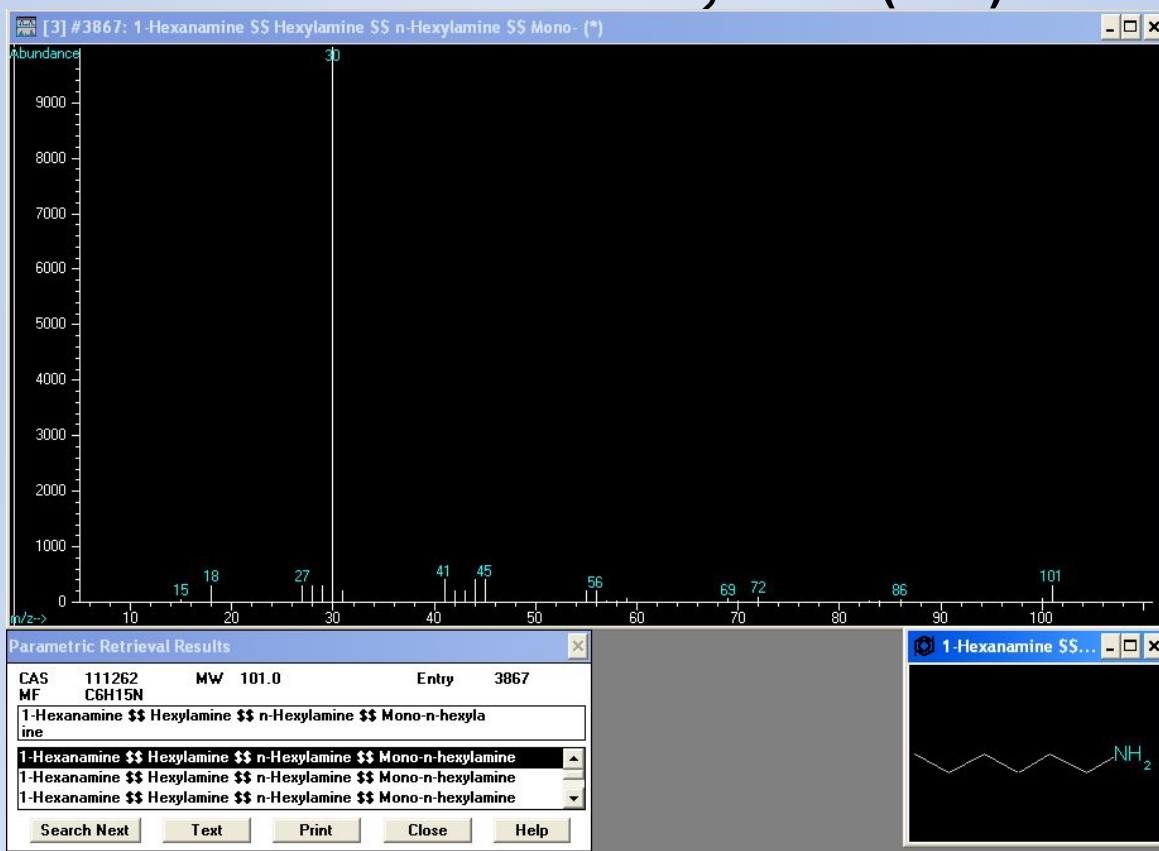
# ФРАГМЕНТАЦИЯ ПОД ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ ОСНОВНЫХ КЛАССОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

## 11. Амины

Для аминов  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{R}$  характерен разрыв  $\alpha$ -связи с образованием иона  $\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2=\text{CH}_2$  (30):



Значительным также является пик  $\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2=\text{CHR}$  (M-1).



# ФРАГМЕНТАЦИЯ ПОД ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ ОСНОВНЫХ КЛАССОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

## 12. Нитрилы

Алифатические нитрилы имеют малоустойчивые молекулярные ионы, более вероятно образование пиков  $(M-N)^+$ ; так же в случае нитрилов очень вероятно образование ионов  $MN^+$ . Для нитрилов характерны две гомологические серии ионов 26, 40, 54, 68 и 27, 41, 55, 69 – изобарны углеводородным сериям, при этом следует учесть, что  $\alpha$ -разрывы связей C-C для нитрилов не характерны. Нитрилы часто образуют (при достаточной длине цепи) фрагментные ионы циклического строения с  $m/z$  96, 110.

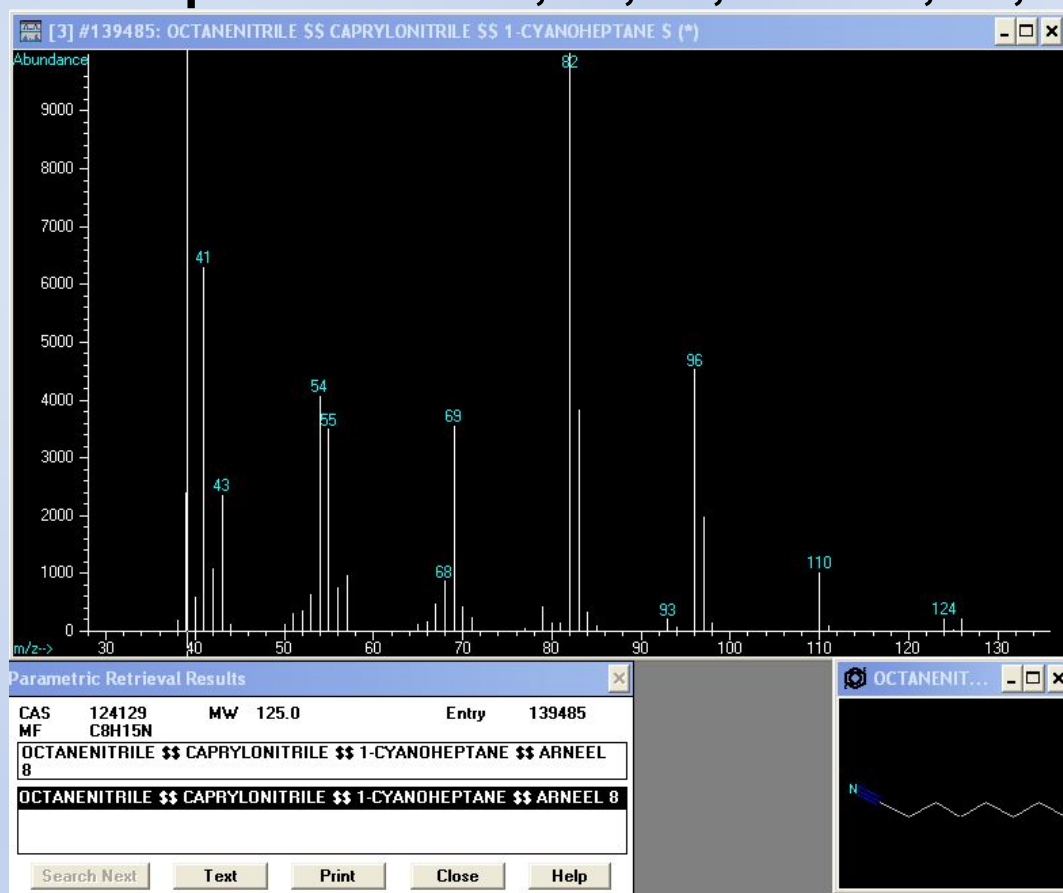


Рис. Масс-спектр 1-цианогептана.

# ФРАГМЕНТАЦИЯ ПОД ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ ОСНОВНЫХ КЛАССОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

## 12. Нитрилы

Ароматические нитрилы, в отличие от алифатических, имеют интенсивные пики молекулярных ионов  $M^+$ .

Основным процессом фрагментации является отрыв молекулы  $HCN$ , ионы  $(M-H)^+$  и  $(M-CN)^+$  характеризуются низкими интенсивностями.

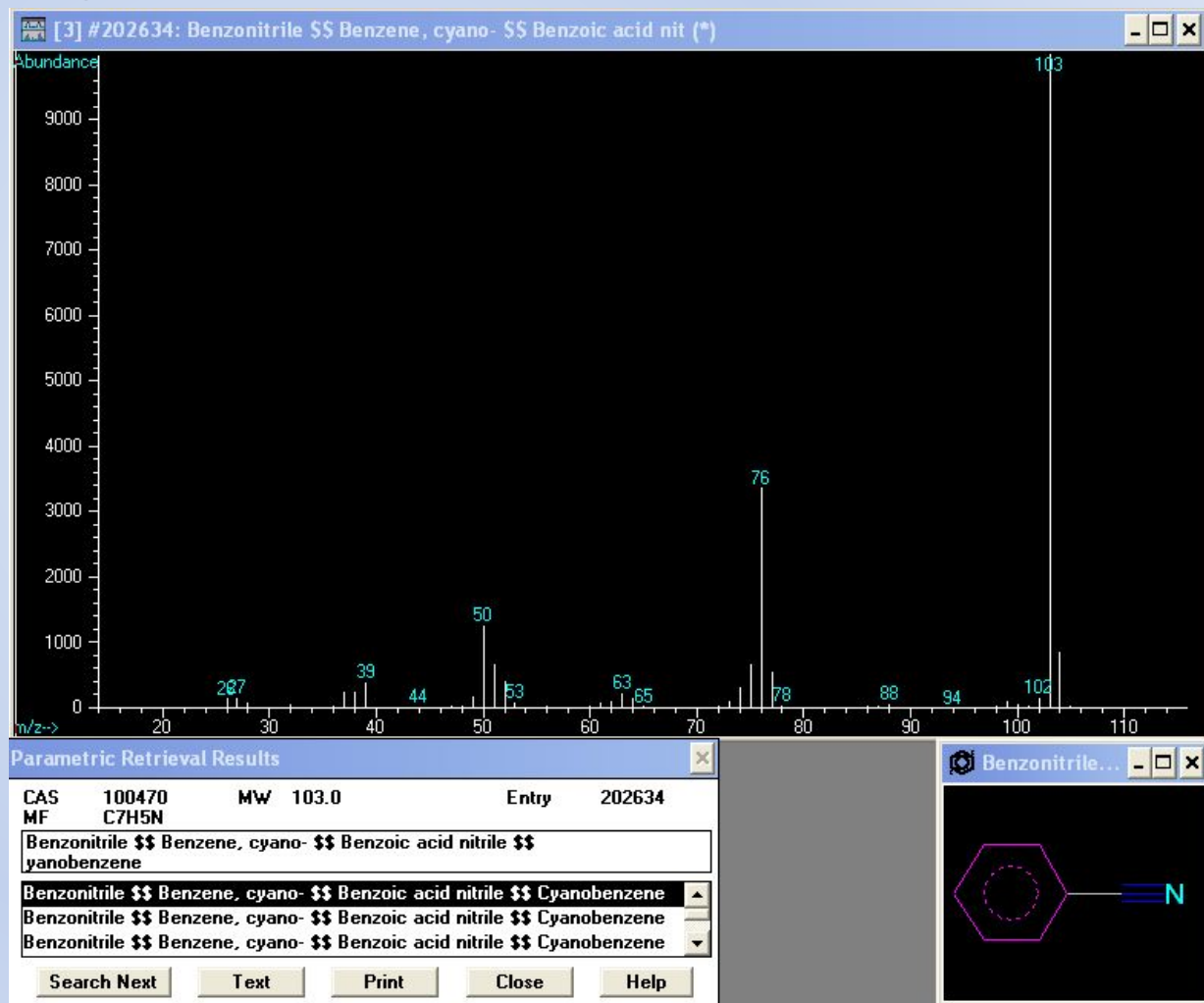


Рис. Масс-спектр цианобензола.



# ФРАГМЕНТАЦИЯ ПОД ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ ОСНОВНЫХ КЛАССОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

## 13. Нитросоединения

В масс-спектрах алифатических нитросоединений пики молекулярного иона отсутствуют, главный процесс связан с элиминированием  $\text{NO}_2$ -группы - пик  $(\text{M}-46)^+$ . В то же время как пики молекулярных ионов ароматических нитросоединений достаточно интенсивны. Для всех типов нитросоединений характерны потеря атома кислорода и молекулы  $\text{NO}$ :

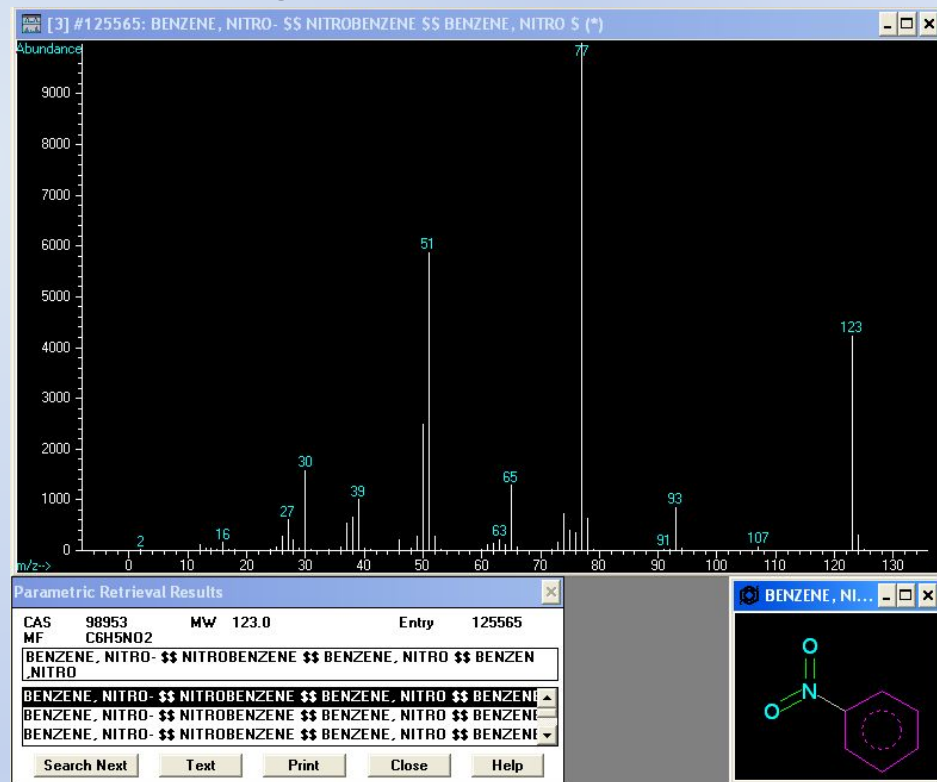
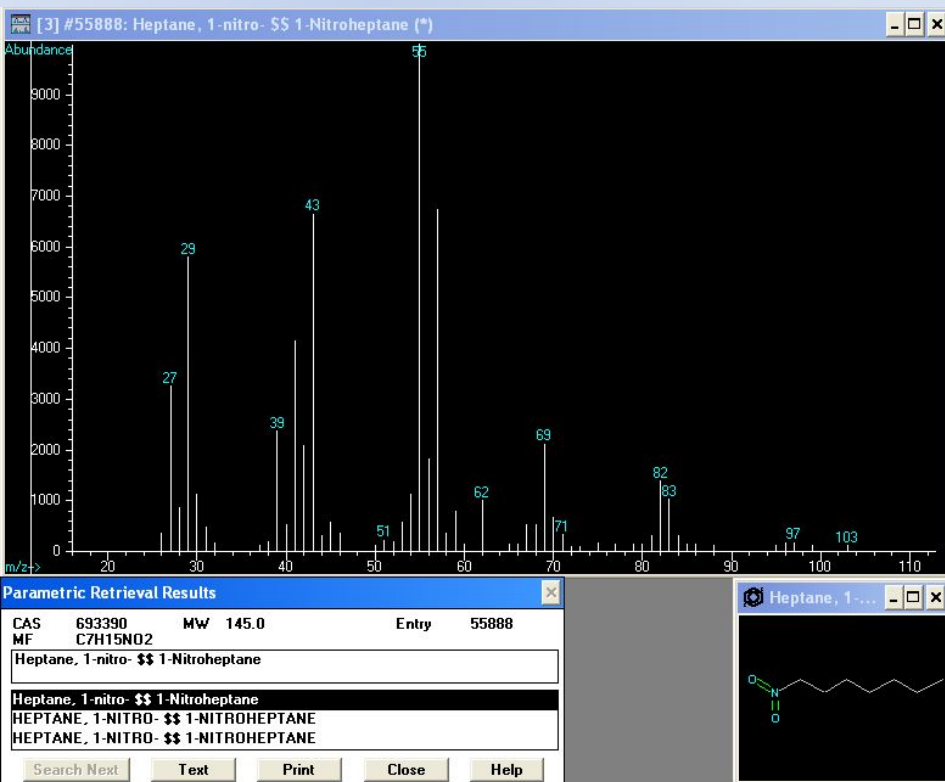


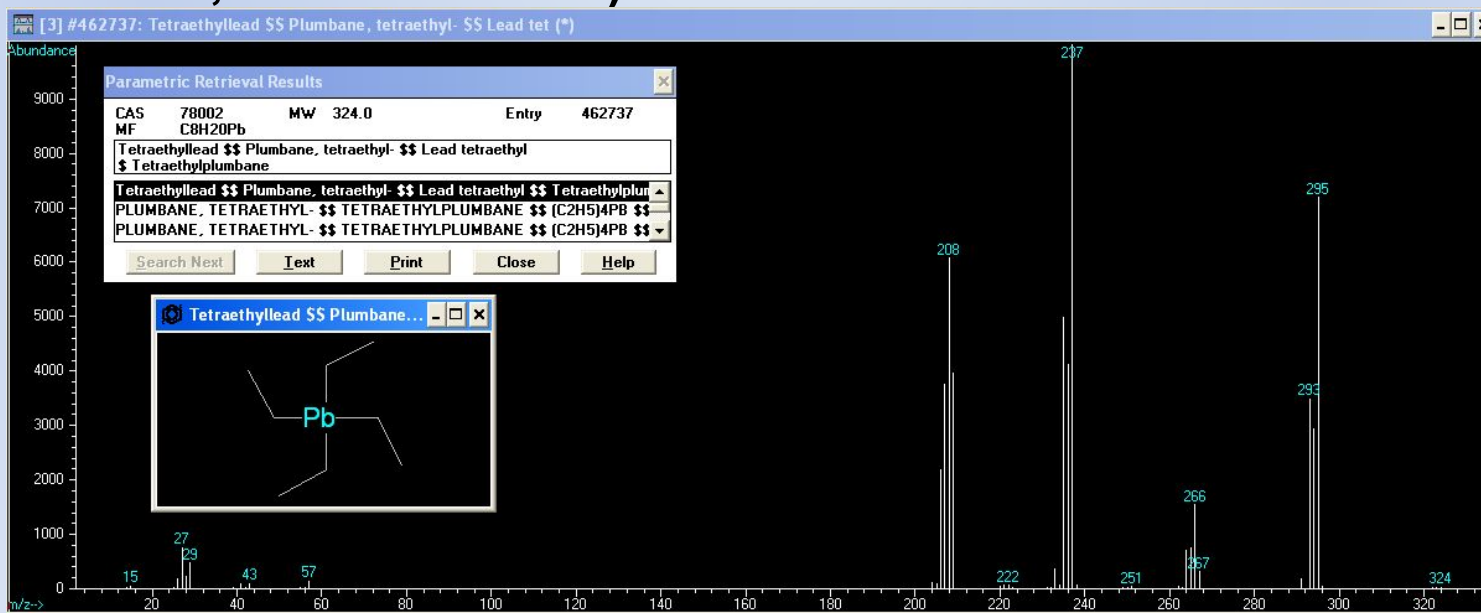
Рис. Масс-спектр 1-нитрогептана (слева) и нитробензола (справа)

# ФРАГМЕНТАЦИЯ ПОД ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ ОСНОВНЫХ КЛАССОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

## 14. Металлорганические соединения

Металлоорганические соединения обладают крайне низкой энергией связи металл-углерод, что приводит к резкому уменьшению интенсивности молекулярного иона в масс-спектре и потому одним из основных пиков является  $(M-Me-X)^+$ , где  $X = R, Hal$ .

Вместе с тем часто молекулярный ион присутствует, что позволяет по характерным изотопным гребням определить присутствие того или иного элемента в органическом соединении, например, для тетраэтилсвинца ( $^{204}Pb - 1.37\%$ ,  $^{206}Pb - 25.15\%$ ,  $^{207}Pb - 21.11\%$ ,  $^{208}Pb - 52.38\%$ ):





# ФРАГМЕНТАЦИЯ ПОД ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ ОСНОВНЫХ КЛАССОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Таблица. Характерные серии фрагментных ионов разных классов органических соединений

Класс соединения	Формула	m/z
Алканы	$C_n H_{2n+1}^+$	15, 29, 43, 57, 71, 85...
Алкены, нафтены	$C_n H_{2n-1}^+$	27, 41, 55, 69, 83...
Алкины, диены	$C_n H_{2n-3}^+$	25, 39, 53, 67, 81...
Спирты, простые эфиры	$C_n H_{2n+1} O^+$	31, 45, 59, 73, 87...
Альдегиды, кетоны	$C_n H_{2n-1} O^+$	29, 43, 57, 71, 85...
Кислоты, сложные эфиры	$C_n H_{2n-1} O_2^+$	45, 59, 73, 87, 101...
Тиолы, сульфиды	$C_n H_{2n+1} S^+$	47, 61, 75, 89, 103... (по $^{32}S$ )
Амины	$C_n H_{2n+2} N^+$	30, 44, 58, 72, 86, 100...
Алкилхлориды	$C_n H_{2n} Cl^+$	35, 49, 63, 77, 91, 105... (по $^{35}Cl$ )
Алкилфториды	$C_n H_{2n} F^+$	19, 33, 47, 61, 75...
Алкилбромиды	$C_n H_{2n} Br^+$	79, 93, 107, 121... (по $^{79}Br$ )
Алкилиодиды	$C_n H_{2n} I^+$	127, 141, 155, 169...
Нитрилы	$C_n H_{2n-2} N^+$	40, 54, 68, 82, 96...
Алкилбензолы		38, 39, 50-52, 63-65, 75-78, 91, 105, 119...

Таким образом, опираясь на закономерности фрагментации органических соединений и данные таблицы на предыдущих слайдах, возможно в ряде случаев определить примерный класс анализируемого соединения или крупного фрагмента анализируемого соединения, что существенно упрощает задачу по установлению структуры.

Целесообразно, при решении структурной задачи, определять брутто-состав фрагментных ионов.

В целом, при работе с масс-спектральной информацией для решения структурных задач, полезно пользоваться алгоритмом, предложенным проф. Ф. Мак-Лафферти, представленном на следующем сайте.

## **Алгоритм действий при интерпретации масс-спектра (Мак-Лафферти)**

- 1) изучить всю имеющуюся информацию о веществе (спектральную, химическую, историю появления данного образца). Отметить все параметры съемки масс-спектра. Проверить значения  $m/z$ .**
- 2) используя изотопные пики, вывести элементный состав всех фрагментов, для которых это возможно, подсчитать их степень ненасыщенности. Как вариант – использовать масс-спектрометрию высокого разрешения для определения элементного состава фрагментов.**
- 3) Провести тест на молекулярный ион (максимальное значение  $m/z$ , нечетно-электронность, выбросы нейтральных частиц)**
- 4) Отметить важнейшие нечетно-электронные ионы, обусловленные перегруппировочными процессами.**
- 5) Изучить общий вид спектра (стабильность молекулярного иона, лабильность связей и т.д.)**
- 6) Приписать возможные структуры сериям ионов с низкой массой, важнейшим первичным нейтральным фрагментам, а также вторичным (по спектрам метастабильных ионов и активации соударением), важнейшим характеристическим ионам.**
- 7) Постулировать структуру молекулы (тест по реальному спектру идентифицированного вещества из базы данных, например, по спектрам близких структур, по спектру, предсказанному теоретически).**

**Важнейшим инструментом для быстрой  
расшифровки результатов масс-  
спектрометрического анализа являются**

**Библиотеки масс-  
спектральных данных**

## **Библиотеки масс-спектральных данных**

**NIST 07, NIST 08** – библиотеки масс-спектральных данных, созданные и поддерживаемые Национальным институтом стандартизации и технологии США, около 300 000 масс-спектров.

**WILEY 07** – библиотека масс-спектральных данных, созданная профессором Мак-Лафферти, при участии Национального бюро стандартов США, около 450 000 масс-спектров, во многом пересекается с библиотеками NIST.

**Библиотеки**, созданные и поддерживаемые в НИОХ СО РАН, по природным соединениям, веществам, часто используемым в синтезах химиками НИОХ СО РАН, продуктам и полупродуктам синтезов – суммарно до 10 000 масс-спектров. Содержат, помимо самих масс-спектров, информацию о методе записи хроматограммы, из которой взят масс-спектр, время удержания или индекс удержания.

**Литературный поиск** при помощи РЖХ, каталогов CAS и Belstein – в редких случаях.

**Другие приложения масс-  
спектрометрии:**

**кинетические и  
термодинамические масс-  
спектроскопические  
исследования**

### **Кинетические исследования:**

1. Определение механизмов химических процессов (в том числе по изотопным меткам).
2. Определение констант скоростей химических процессов.
3. Определение порядка и молекулярности реакции.

### **Термодинамические исследования:**

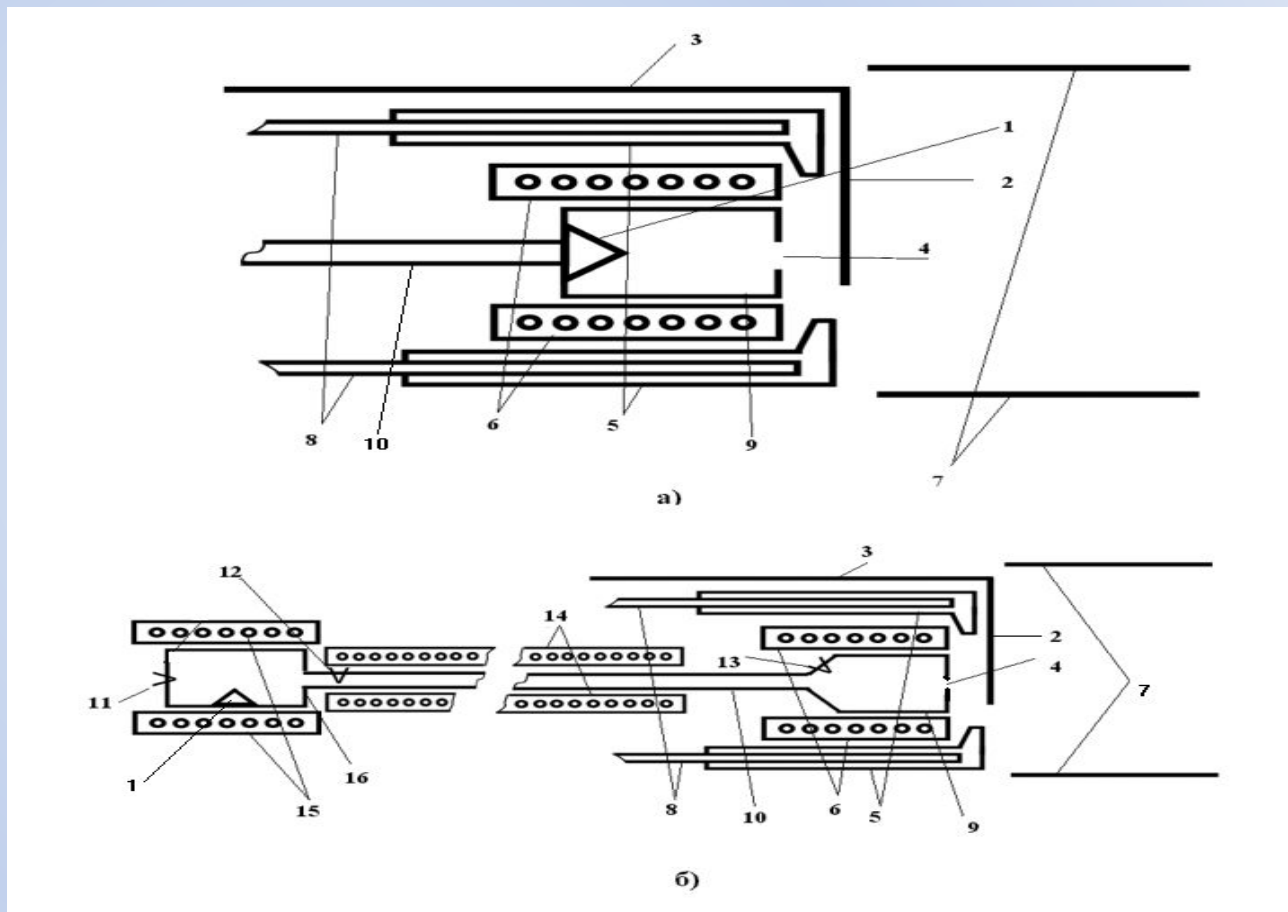
1. Определение потенциалов ионизации молекул и появления ионов.
2. Определение парциального давления паров вещества.
3. Определение теплоты сублимации.
4. Определение константы равновесия химической реакции и теплоты химической реакции.
5. Ион-молекулярные равновесия.



# Масс-спектрометрическая ячейка Кнудсена

1 – вещество; 2 – заслонка, перекрывающая отверстие эффузионной камеры Кнудсена; 3 – привод заслонки; 4 – эффузионное отверстие,  $d=0,2$  мм; 5 – рубашка охлаждающего контура; 6 – нагреватель эффузионной камеры; 7 – ионизационная камера; 8 – трубопроводы водного охлаждения; 9 –

охлаждения; 9 – эффузионная камера Кнудсена; 10 (рис. а) – шток; 10 (рис. б) – трубопровод для газовой фазы; 11 – контрольная термопара реактора; 12 – контрольная термопара трубопровода; 13 – контрольная термопара камеры Кнудсена; 14 – нагреватель трубопровода; 15 – нагреватель реактора; 16 – реактор.



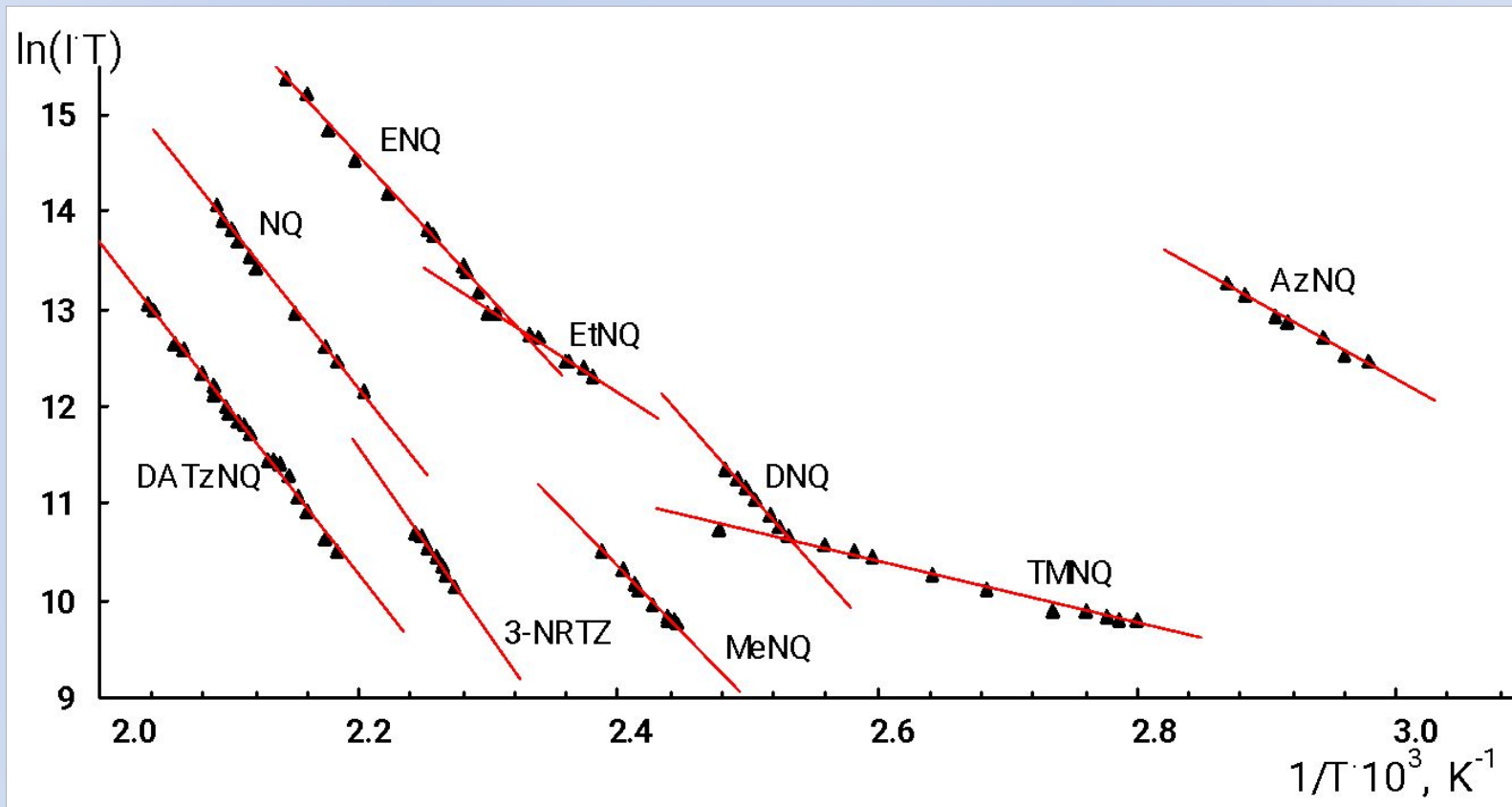
# Измерение теплот сублимации и испарения

## Уравнение Клапейрона-Клаузиуса

$$\frac{\Delta H}{R} = \frac{\partial \ln(I \cdot T)}{\partial(1/T)}$$

Использование масс-спектрометрии позволяет определить теплоты сублимации (испарения) летучих веществ. Для этого измеряли интенсивность пика молекулярного иона при различных температурах, результаты вносили в интегрированную форму уравнения Клапейрона-Клаузиуса, где:  $I$  – интенсивность сигнала молекулярного иона (в произвольных единицах измерения);  $T$  – температура, К;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $\Delta H$  – теплота сублимации (испарения). Линеаризация этого уравнения в координатах  $\ln(I \cdot T)$  от  $1/T$  дает возможность по углу наклона прямой определить теплоту сублимации (испарения) вещества.

# Измерение теплот сублимации и испарения



Температурные зависимости интенсивностей  
ионного тока молекулярных ионов нитриминов

# Теплоты сублимации/испарения для некоторых нитриминов

Соединение	Экспериментальные точки, интенсивность (mV) и температура (в скобках, K)	$\Delta H_{\text{субл}}$ или $\Delta H_{\text{исп}}$ (*), кДж/моль
<b>AzNQ</b>	784.37(335.65); 812.50(337.90); 975.00(339.65); 1125.00(342.90); 1208.33(343.91); 1458.33(346.88); 1667.63(348.39)	61.4±3.7
<b>NQ</b>	414.81(453.91); 573.56(458.08); 653.50(459.99); 928.97(464.80); 1458.33(471.38); 1645.83(472.65); 1906.33(474.53); 2146.75(475.91); 2354.17(477.17); 2680.80(478.21)	139.7 ±2.3
<b>ENQ</b>	981.25(433.52); 1208.33(436.27); 1479.17(438.08); 1604.17(438.34); 2166.67(442.77); 2312.50(444.04); 3312.50(449.86); 4562.57(455.17); 6187.47(459.35); 8812.50(463.15); 10062.54(466.69)	120.0±2.5
<b>DNQ</b>	108.19(395.18); 118.18(396.19); 135.80(397.45); 155.67(399.10); 177.08(400.37); 193.75(401.50); 204.17(402.77)	123.6±2.2
<b>DATzNQ</b>	81.25(457.834); 91.67(459.86); 118.75(462.77); 137.50(464.67); 172.91(466.19); 193.75(467.58); 200.00(468.59); 202.08(469.48); 258.33(472.52); 287.50(473.61); 297.92(474.53); 322.92(476.83); 341.67(476.83); 391.67(478.67); 418.75(479.13); 481.25(481.20)	141.9±1.9
<b>3-NRTZ</b>	57.29(439.73); 64.58(441.13); 70.83(441.76); 77.08(442.52); 85.42(444.04); 95.83(444.80); 100.00(445.68)	158.7±6.8
<b>MeNQ</b>	43.16(409.10); 43.72(409.23); 44.63(410.00); 45.61(410.31); 51.44(412.14); 60.36(413.91); 63.38(414.14); 74.02(416.15); 88.83(418.71)	113.0±3.5