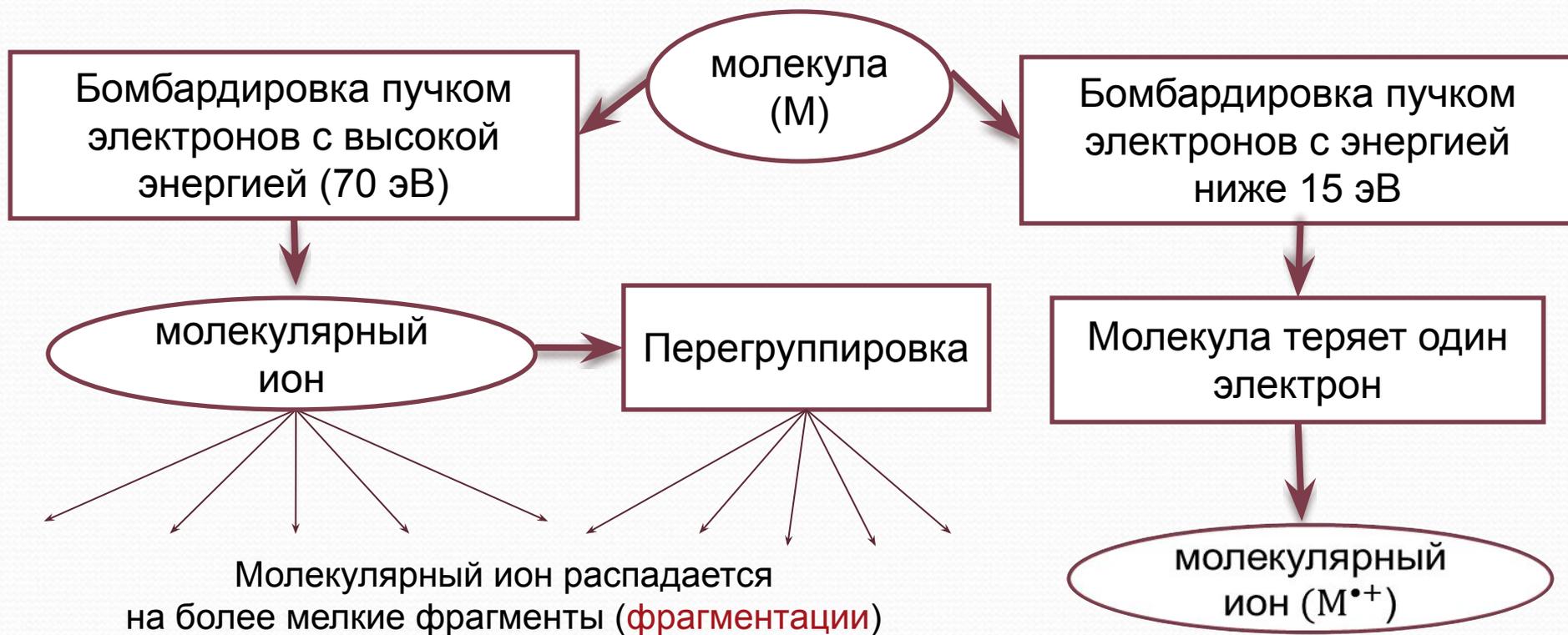


**Физико-химические  
методы исследования  
органических соединений**

**Масс-спектрометрия**

# Теоретические основы масс-спектрометрии

Метод основан на регистрации ионов, возникающих при деструкции молекул вещества путем ионизации тем или иным способом (электронным ударом, химическая ионизация и др.)



# Масс-спектрометр

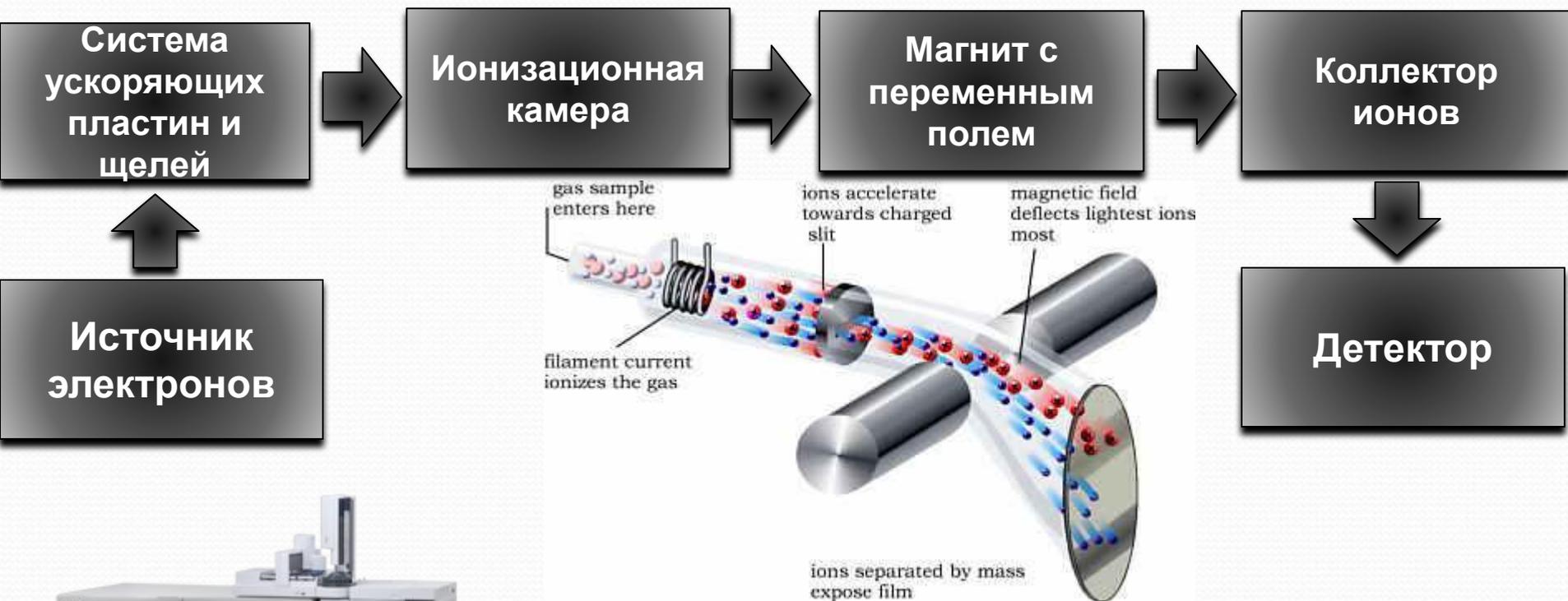
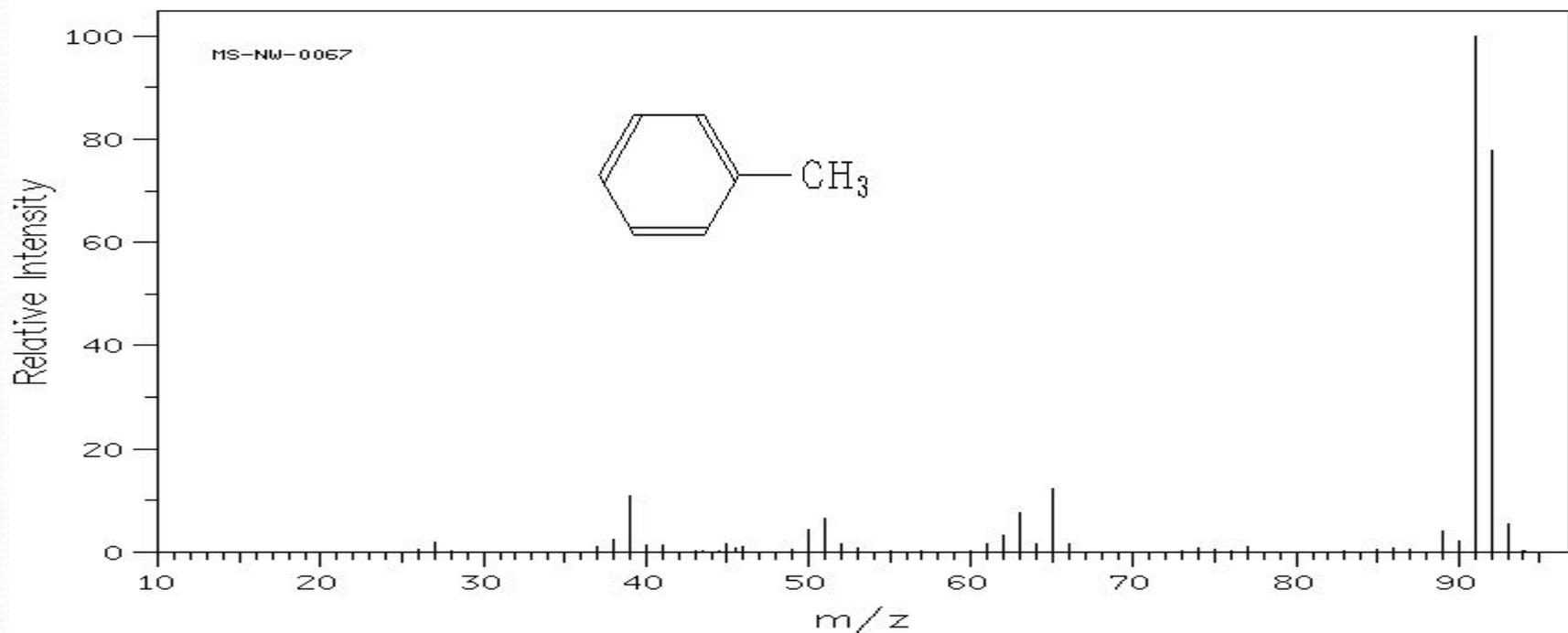


Схема прибора

# Масс-спектр

Представляет собой графическую запись зависимости относительной интенсивности заряженных осколков молекулы в процентах (%) от отношения массы к заряду ( $m/z$ ).

**Масс спектр позволяет изучать лишь заряженные фрагменты**

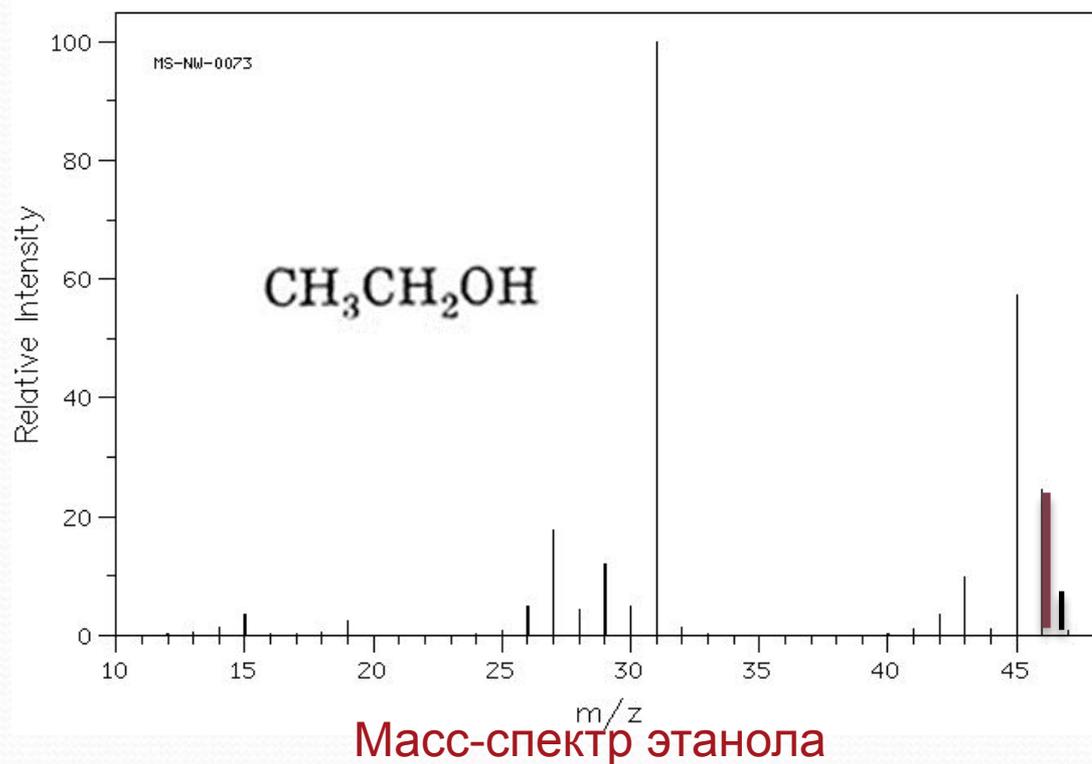


**Масс-спектр толуола**

# Определение молекулярной массы

Молекулярную массу вещества определяют по пику молекулярного иона

Как идентифицировать пик молекулярного иона?

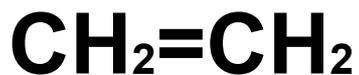


# Идентификация пика молекулярного иона

Пик молекулярного иона должен обладать наибольшим массовым числом,  
за исключением изотопных пиков

Должен объяснять появление пиков важнейших ионов, возникающих  
при фрагментации за счет потери:

## Нейтральных молекул



## Радикалов

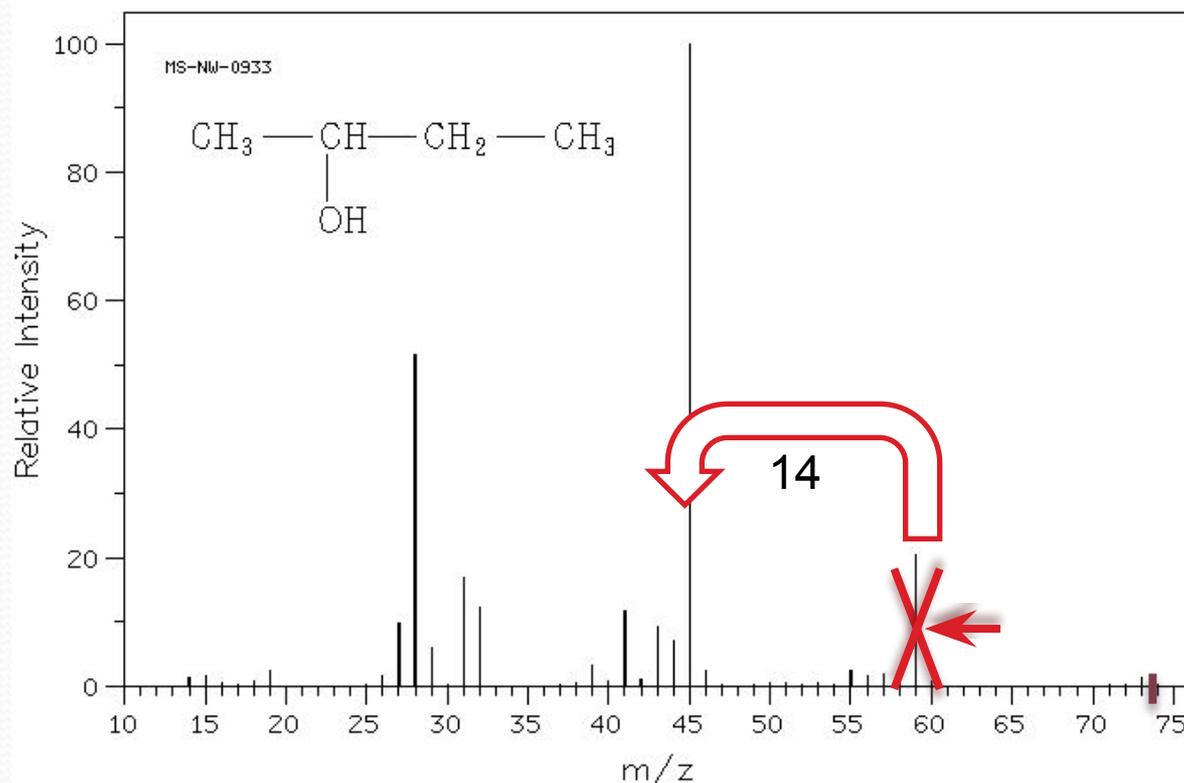
молекулярный  
ион ( $\text{M}^{\bullet+}$ )



молекулярный  
ион ( $\text{M}^{\bullet+}$ )

# Идентификация пика молекулярного иона

Пик молекулярного ион ОПРЕДЕЛЕН НЕВЕРНО, если потеря массы от 5 до 14 и от 21 до 25 приводит к возникновению интенсивных пиков.



Масс-спектр бутанола-2

# Идентификация пика молекулярного иона

Часто молекулярный ион не стабилен



Готовят более устойчивые производные:



# Определение молекулярной формулы

Проводится на основании изотопного состава.

(Руководство С. 132)

## ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

| Элемент | M  | %   | M+1 | %    | M+2 | %    |
|---------|----|-----|-----|------|-----|------|
| C       | 12 | 100 | 13  | 1,1  |     |      |
| N       | 14 | 100 | 15  | 0,37 |     |      |
| Cl      | 35 | 100 |     |      | 37  | 32,5 |
| Br      | 79 | 100 |     |      | 81  | 98   |
| O       | 16 | 100 | 17  | 0,04 | 18  | 0,2  |
| S       | 32 | 100 | 33  | 0,8  | 34  | 4,4  |

# Определение молекулярной формулы

## 1. Анализ пика M+2

Если интенсивность пика M+2 меньше, чем 4,4% -  
в молекуле нет серы, хлора и брома

## 2. Анализ **четных** пиков в кластере изотопного содержания (M, M+2, M+4, M+6)

$$N_{\text{пиков}} - 1 = N_{\text{Hal}}$$

$$\text{Hal} = \text{Cl, Br}$$

молекулярный  
ион ( $M^{\bullet+}$ )

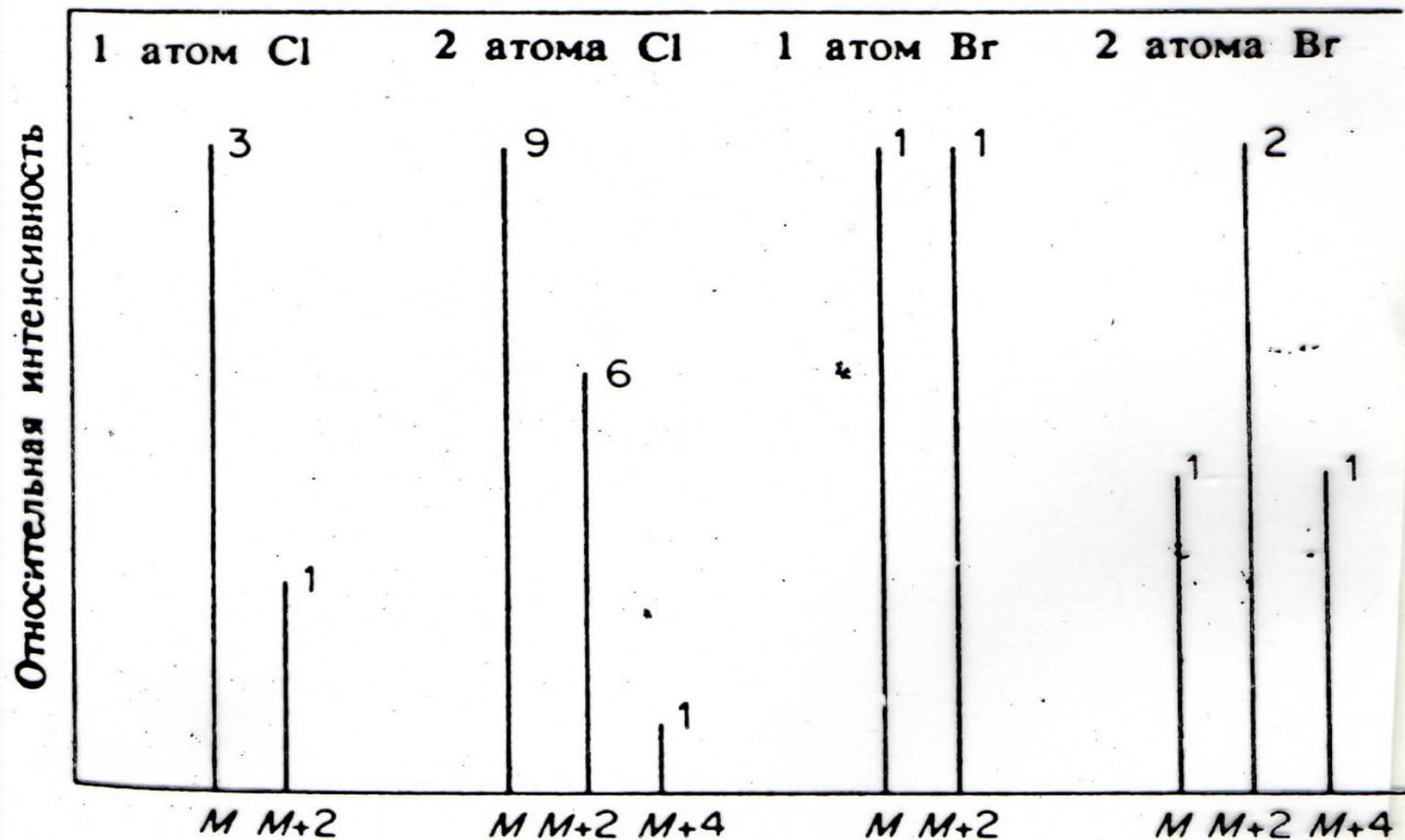
$$n = N_{\text{Hal}}$$

a, b – соотношение распространенности изотопов

# Определение молекулярной формулы

|      | Формула   | M  | M+2 | M+4 | M+6 |
|------|-----------|----|-----|-----|-----|
| 1 Cl | $(3:1)^1$ | 3  | 1   |     |     |
| 1 Br | $(1:1)^1$ | 1  | 1   |     |     |
| 2 Cl | $(3:1)^2$ | 9  | 6   | 1   |     |
| 2 Br | $(1:1)^2$ | 1  | 2   | 1   |     |
| 3 Cl | $(3:1)^3$ | 27 | 27  | 9   | 1   |
| 3 Br | $(1:1)^3$ | 1  | 3   | 3   | 1   |

# Определение молекулярной формулы



**Расчетные наборы пиков  
в кластерах изотопного содержания**

# Определение молекулярной формулы

## 3. Анализ пика M+1

По пику M+1 определяют число атомов углерода:

молекулярный  
ион ( $M^{\bullet+}$ )

молекулярный  
ион ( $M^{\bullet+}$ )

# Определение молекулярной формулы

(Руководство С. 133)

Интенсивности пиков изотопных ионов за счет изотопов углерода и водорода

| Число атомов<br>углерода | Интенсивность*, % |       | Число атомов<br>углерода | Интенсивность*, % |       |
|--------------------------|-------------------|-------|--------------------------|-------------------|-------|
|                          | M + 1             | M + 2 |                          | M + 1             | M + 2 |
| 1                        | 1,1               | 0,00  | 7                        | 7,7               | 0,25  |
| 2                        | 2,2               | 0,01  | 8                        | 8,8               | 0,34  |
| 3                        | 3,3               | 0,04  | 9                        | 9,9               | 0,44  |
| 4                        | 4,4               | 0,07  | 10                       | 11,0              | 0,54  |
| 5                        | 5,5               | 0,12  | 11                       | 12,1              | 0,67  |
| 6                        | 6,6               | 0,18  | 12                       | 13,2              | 0,80  |

Пример:

|          |           |             |
|----------|-----------|-------------|
| <b>M</b> | <b>86</b> | <b>100%</b> |
| M+1      | 87        | 6,6%        |
| M+2      | 88        | 0,18%       |

$C_6H_{14}$  (гексан  
и изомеры)

# Определение молекулярной формулы

Если по пику  $M+2$  обнаружены кислород и сера, то из интенсивности пика  $M+1$  вычитают их вклад

Пример:

|          |            |             |
|----------|------------|-------------|
| <b>M</b> | <b>124</b> | <b>100%</b> |
| M+1      | 125        | 8,6%        |
| M+2      | 126        | 4,7%        |



Если было обнаружено более одного атома брома – число атомов углерода определяется по пику  $M+3$  (нечетному после четного с интенсивностью 100%)

# Определение молекулярной формулы

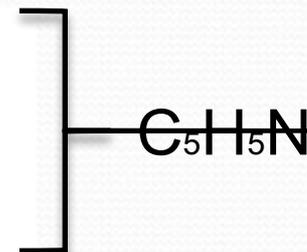
Для идентификации атомов азота пользуются *азотным правилом*:

Нечетная молекулярная масса  $\rightarrow$  Нечетное число атомов азота  
Четная молекулярная масса  $\rightarrow$  Атомы азота отсутствуют  
Четная молекулярная масса  $\rightarrow$  Четное число атомов азота

Если атомы азота обнаружены, то при вычислении числа атомов углерода из интенсивности пика  $M+1$  необходимо вычесть вклад атомов азота.

Пример:

|          |           |             |
|----------|-----------|-------------|
| <b>M</b> | <b>79</b> | <b>100%</b> |
| M+1      | 80        | 5,9%        |
| M+2      | 81        | 0,14%       |



# Показатель

## водородной ненасыщенности

Для характеристики структуры молекулы удобно пользоваться **показателем водородной ненасыщенности**

$$H = n_c - (n_H + n_{Hal})/2 + n_N/2 + 1$$

Одновалентные  
элементы

Трехвалентные  
элементы

$H = 1 \rightarrow$  алкен или циклоалкан

$H = 2 \rightarrow$  алкин или алкадиен

$H = 4 \rightarrow$  бензольное кольцо

# Определение молекулярной формулы

Пример:

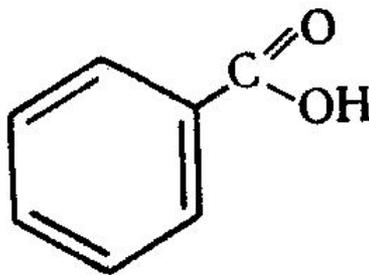
|          |            |             |
|----------|------------|-------------|
| <b>M</b> | <b>122</b> | <b>100%</b> |
| M+1      | 123        | 7,87%       |
| M+2      | 124        | 0,65%       |



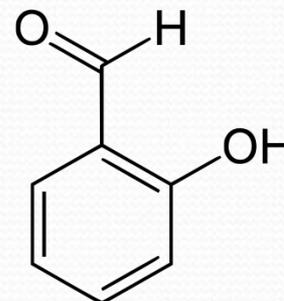
$$H = n_c - (n_H + n_{Hal})/2 + n_N/2 + 1 = 7 - 6/2 + 1 = 5 \rightarrow$$

бензольное кольцо  
и заместитель с двойной связью

Н  
ЫЕ  
СТ



бензойная кислота



о-гидроксибензальдегид и др.

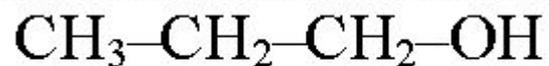
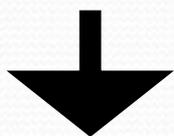
# Определение молекулярной формулы

Пример:

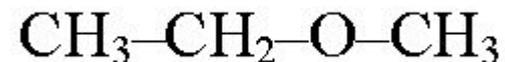
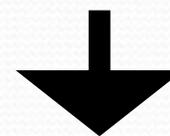
|          |           |             |
|----------|-----------|-------------|
| <b>M</b> | <b>60</b> | <b>100%</b> |
| M+1      | 61        | 3,46%       |
| M+2      | 62        | 0,24%       |



$$H = n_c - (n_H + n_{Hal})/2 + n_N/2 + 1 = 3 - 8/2 + 1 = 0 \rightarrow \text{насыщенное соединение}$$



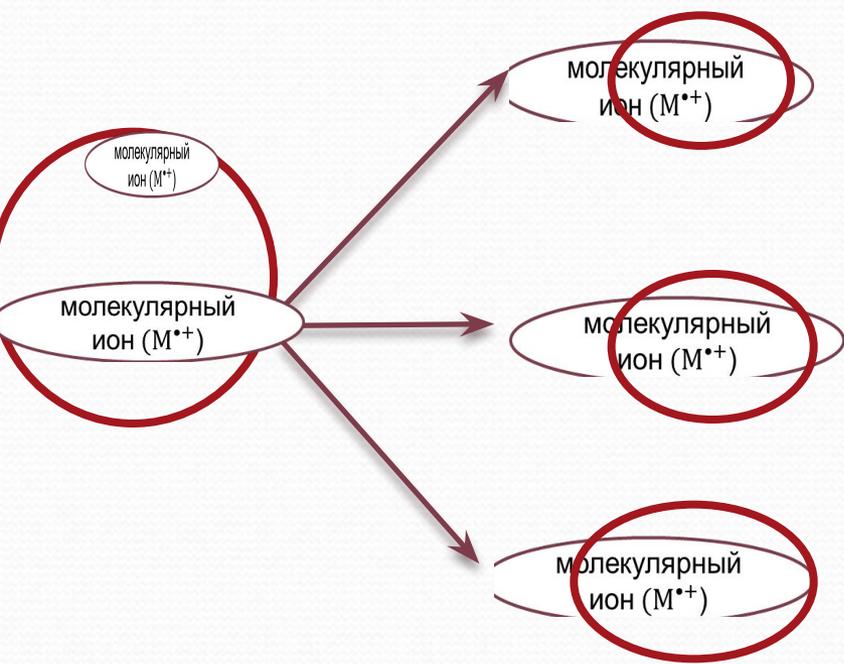
пропиловый спирт



метилэтиловый эфир

# Фрагментация

Ионы, образующиеся при деструкции молекулярного иона называются **фрагментными**.



$ab$  – нейтральная молекула  
( $H_2O$ ,  $HCN$ ,  $H_2S$ ,  $HHal$ )

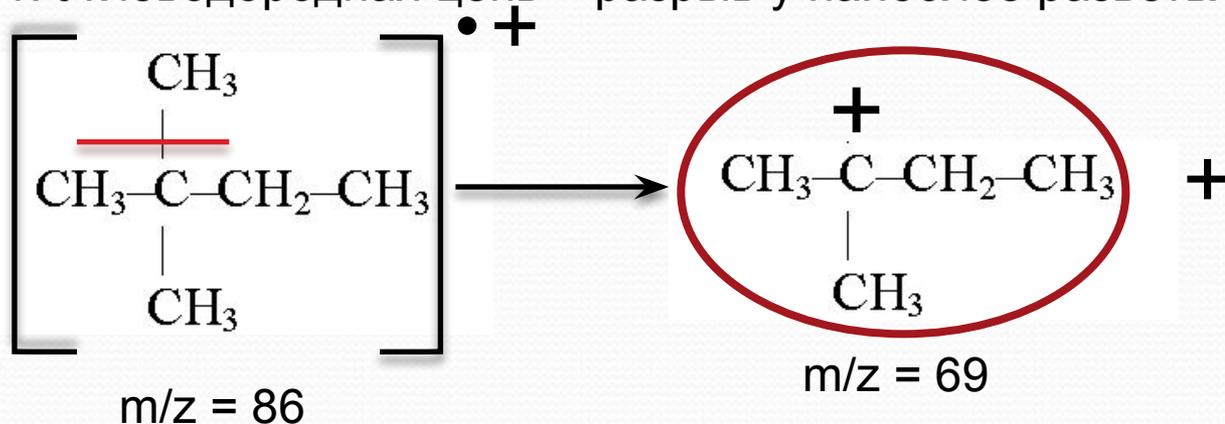
$a$  – нейтральная молекула  
( $R-CH=CH_2$ ,  $R-C\equiv CH$ ,  $H_2C=O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ )

Проявляются  
в масс-спектре

# Основные пути фрагментации

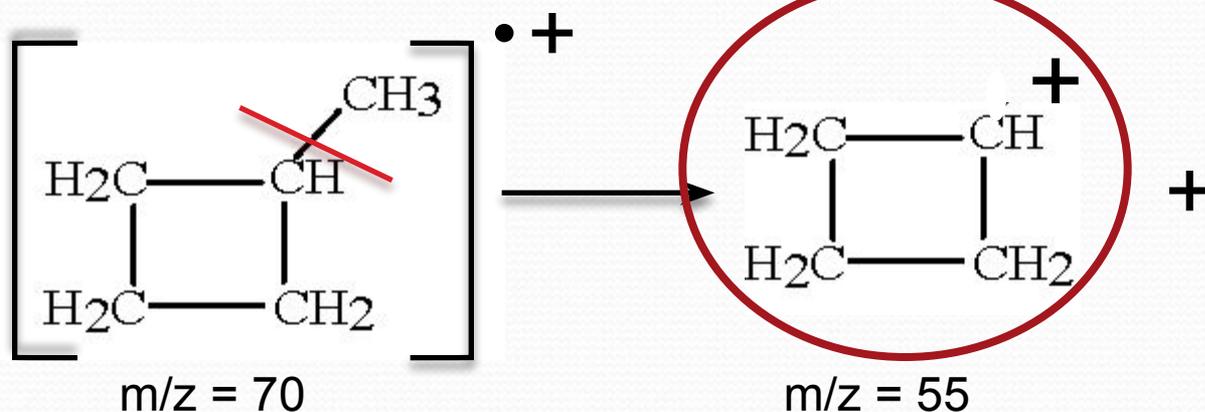
Образование наиболее стабильных катионов или катион-радикалов

1. Углеводородная цепь – разрыв у наиболее разветвленного атома углерода



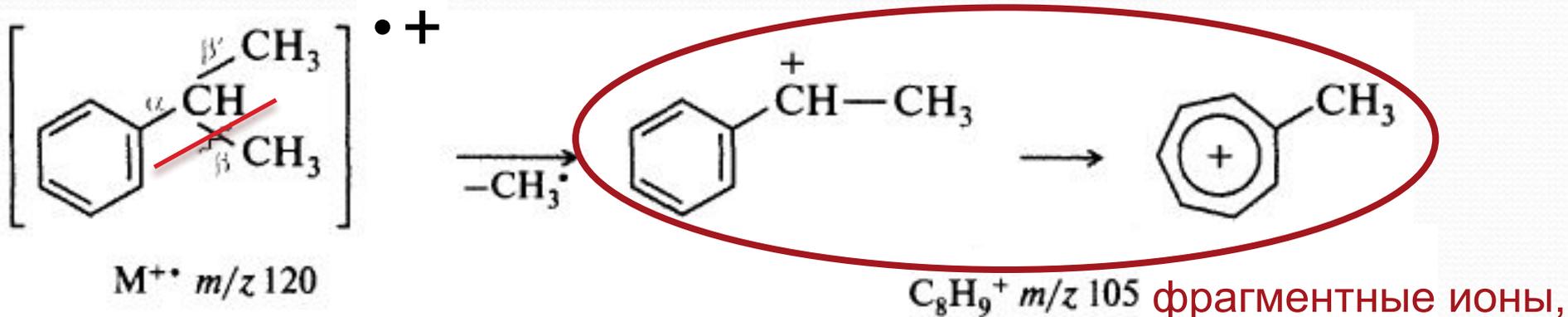
фрагментные ионы,  
наблюдаемые в  
масс-спектре

2. Циклоалканы - разрыв  $\alpha$ -связи

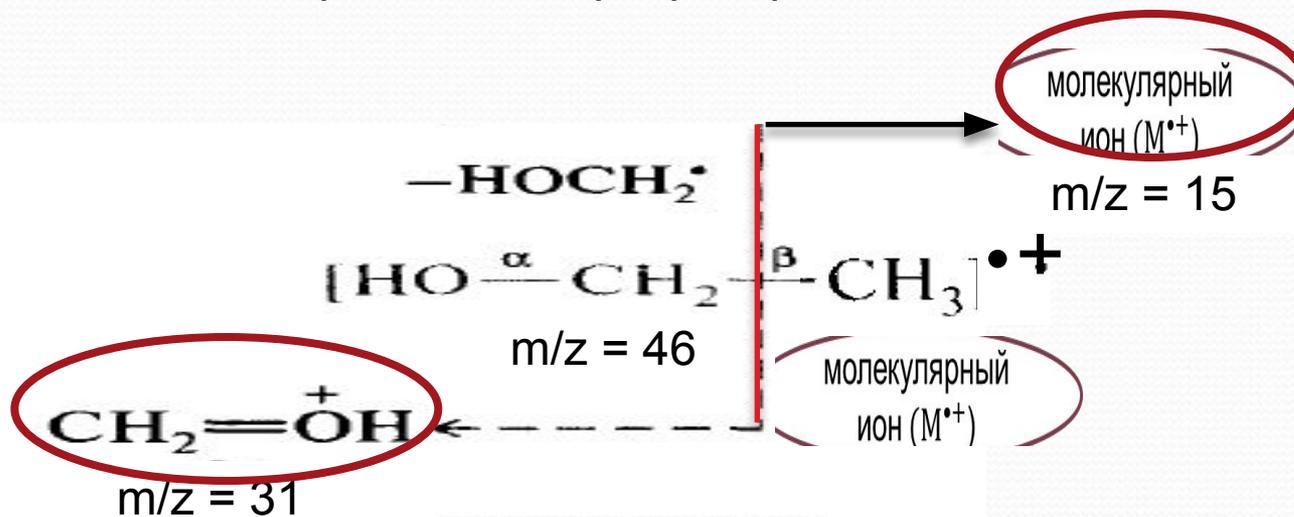


# Основные пути фрагментации

## 3. Непредельные соединения - разрыв $\beta$ -связи

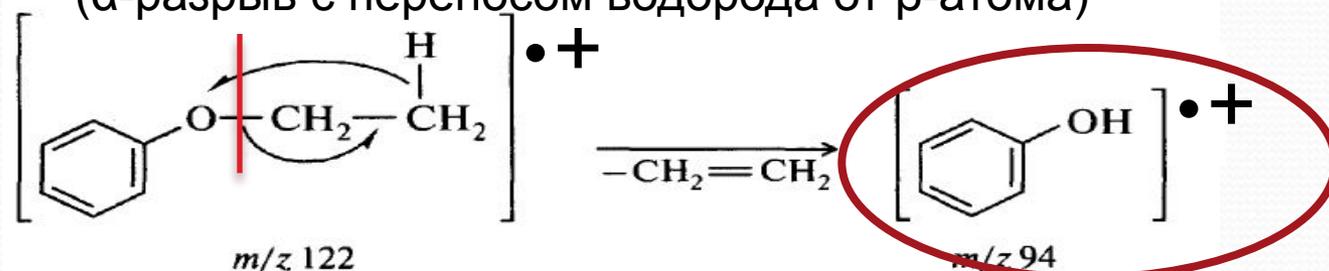


## 4. Соединения с гетероатомом – разрыв $\beta$ -связи



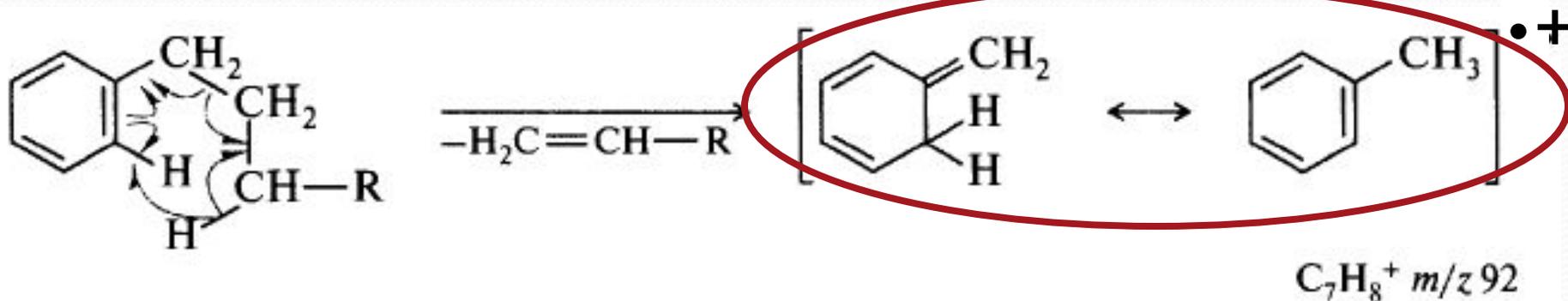
# Фрагментация путем перегруппировки

1. Перегруппировка чаще всего связана с миграцией водорода  
( $\alpha$ -разрыв с переносом водорода от  $\beta$ -атома)



2. Перегруппировка часто происходит через  
шестичленное промежуточное состояние  
(перегруппировка Мак-Лафферти)

фрагментные ионы,  
наблюдаемые в  
масс-спектре



# Возможности масс-спектрометрии

Установление структуры соединения

