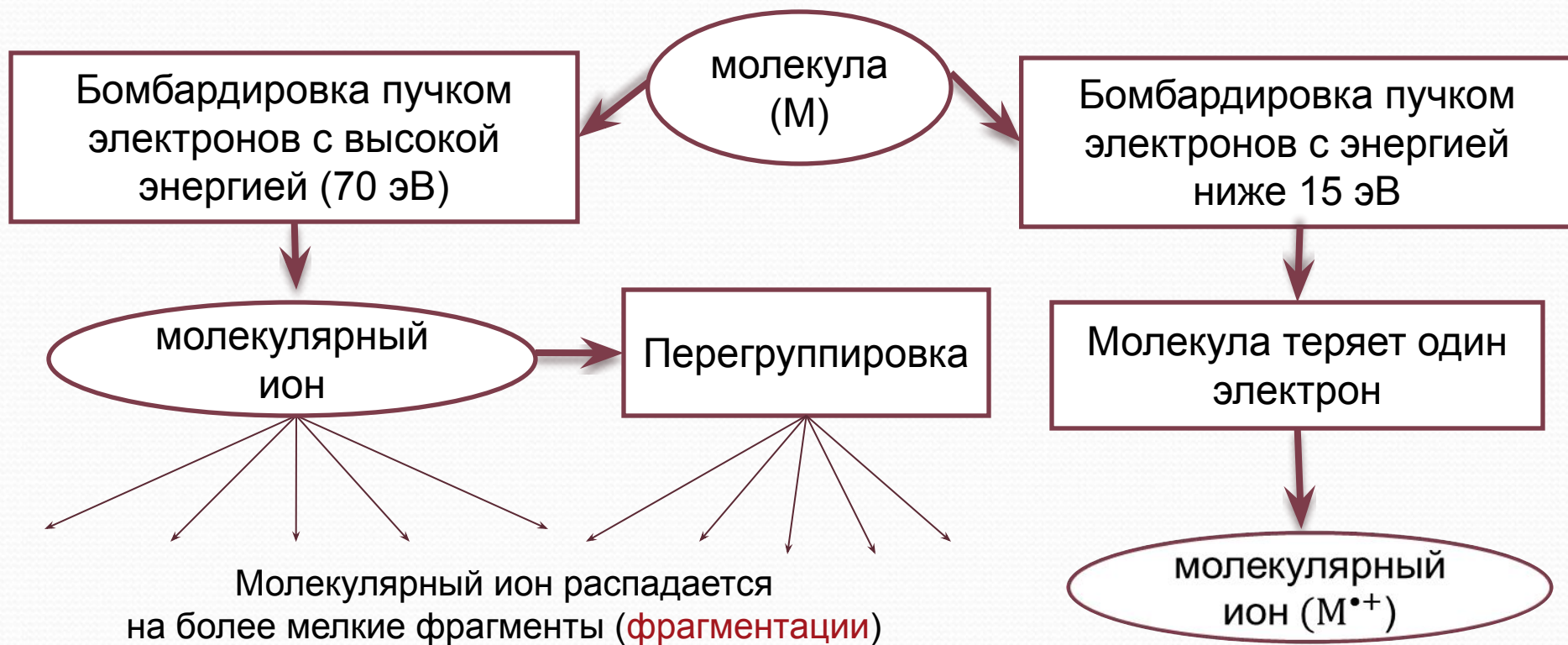


**Физико-химические
методы исследования
органических соединений**

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

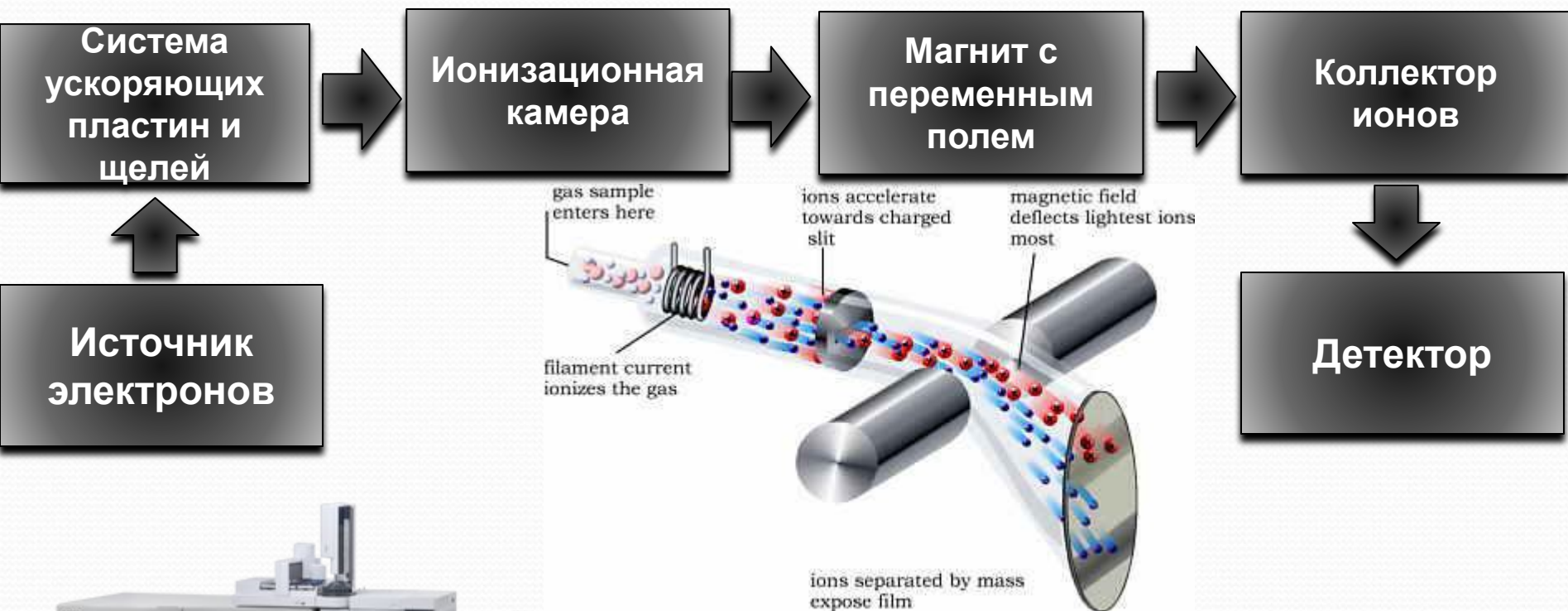


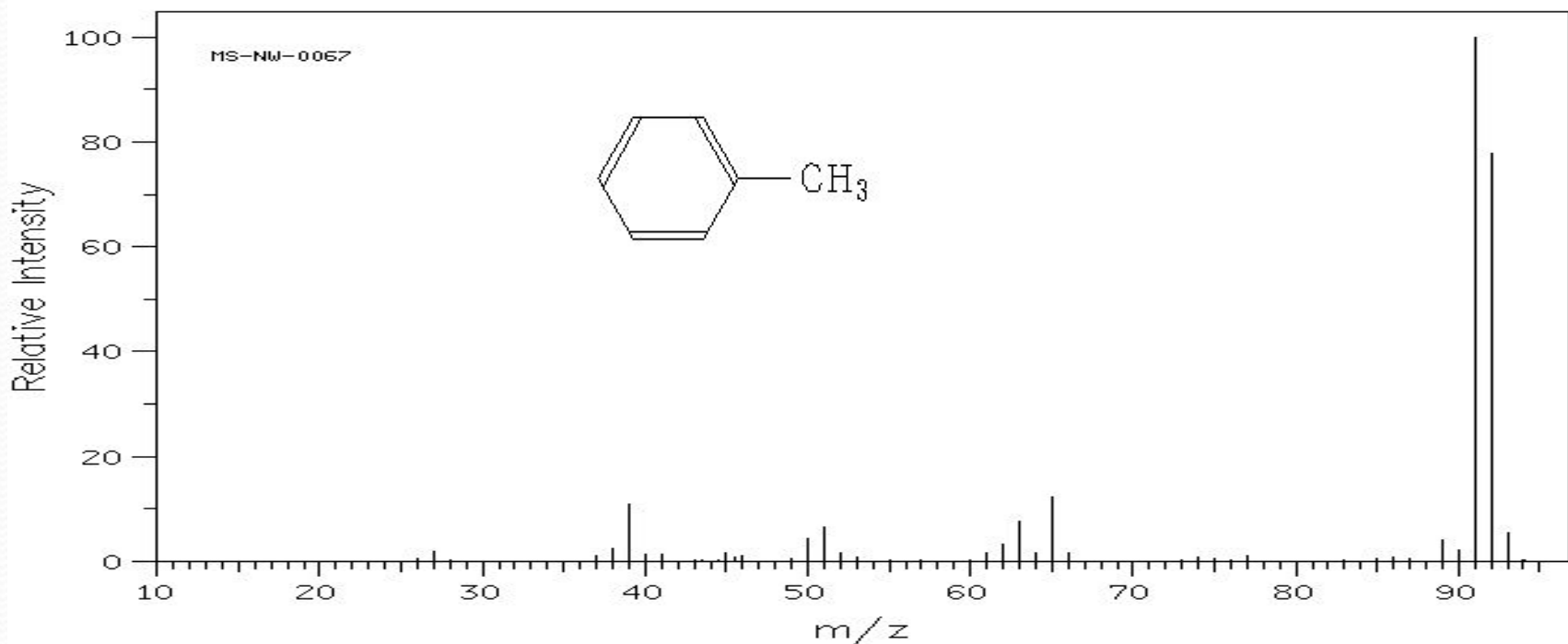
Схема прибора



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

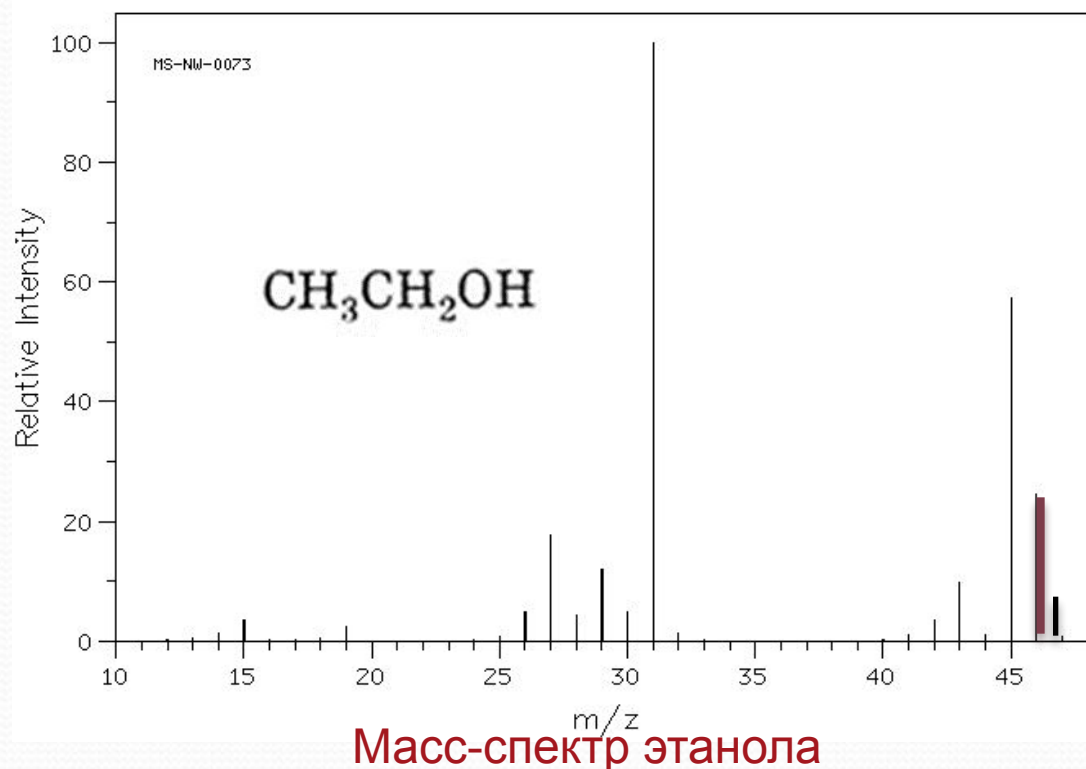


Масс-спектр толуола

Определение молекулярной массы

Молекулярную массу вещества определяют по пику молекулярного иона

Как идентифицировать пик молекулярного иона?

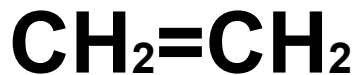


Идентификация пика молекулярного иона

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

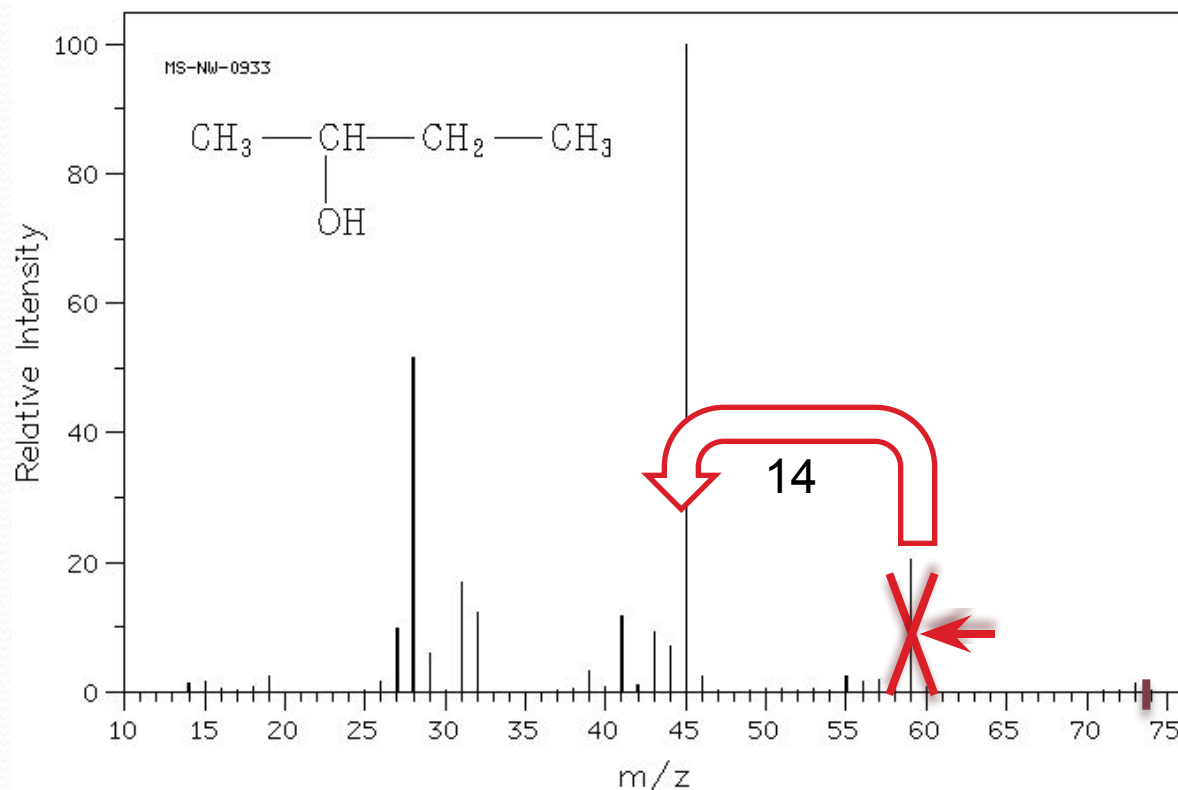
молекулярный
ион ($\text{M}^{\bullet+}$)



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

Идентификация пика молекулярного иона

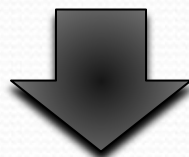
Пик молекулярного ион ОПРЕДЕЛЕН НЕВЕРНО, если потеря массы от 5 до 14 и от 21 до 25 приводит к возникновению интенсивных пиков.



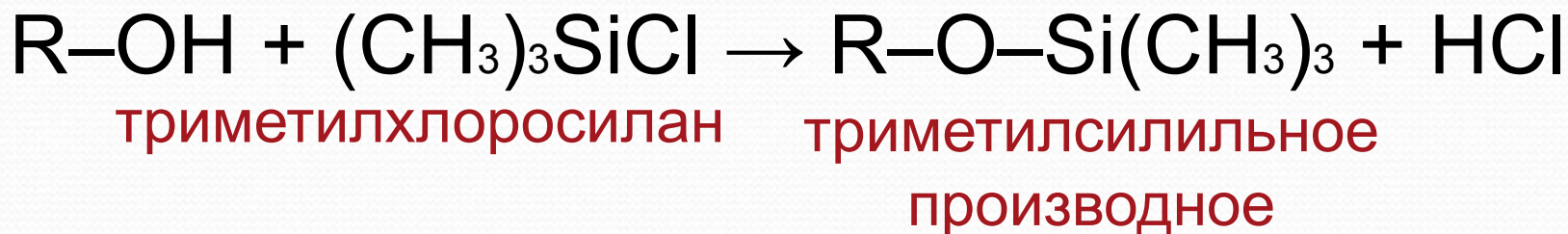
Масс-спектр бутанола-2

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 ($M^{\bullet+}$)

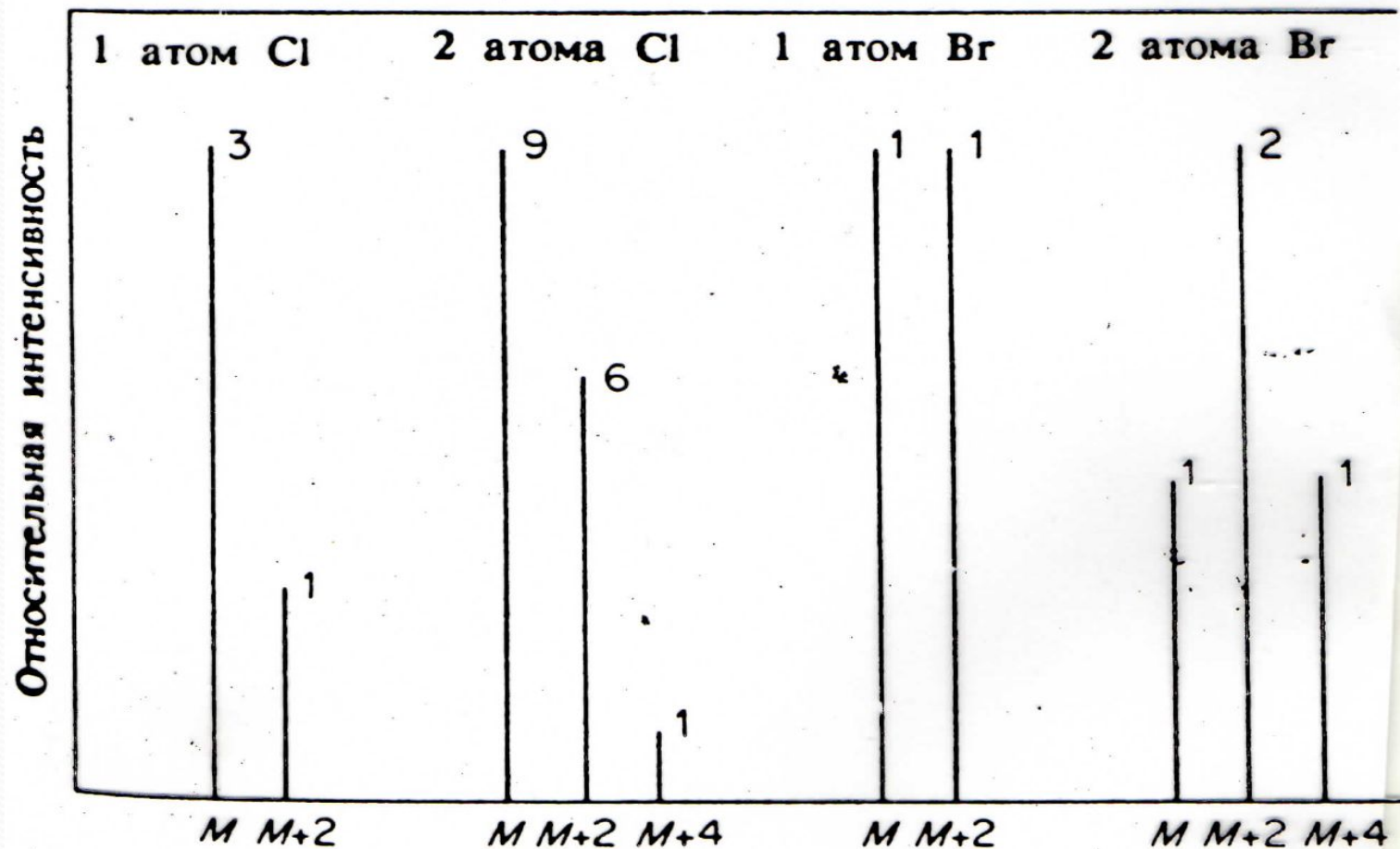
$$n = N_{\text{Hal}}$$

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 углерода	Интенсивность*, %		Число атомов 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:

M	86	100%
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:

M	124	100%
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

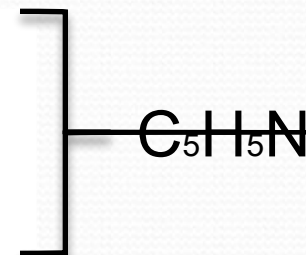
Для идентификации атомов азота пользуются *азотным правилом*:

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:

M	79	100%
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:

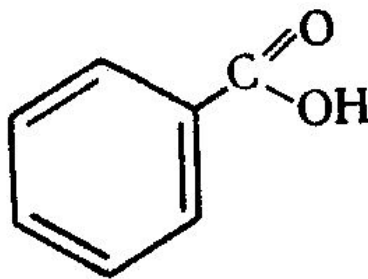
M	122	100%
M+1	123	7,87%
M+2	124	0,65%



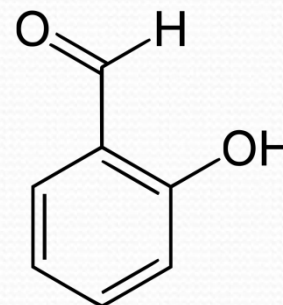
$$H = n_c - (n_H + n_{Hal})/2 + n_N/2 + 1 = 7 - 6/2 + 1 = 5 \rightarrow$$

бензольное кольцо
и заместитель с двойной связью

Н
ЫЕ
СТ



бензойная кислота

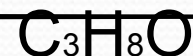


о-гидроксибензальдегид и др.

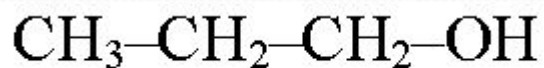
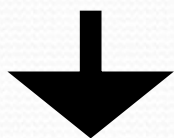
Определение молекулярной формулы

Пример:

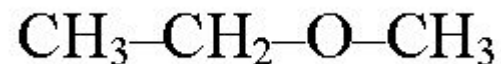
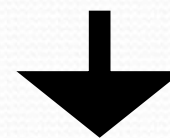
M	60	100%
M+1	61	3,46%
M+2	62	0,24%



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



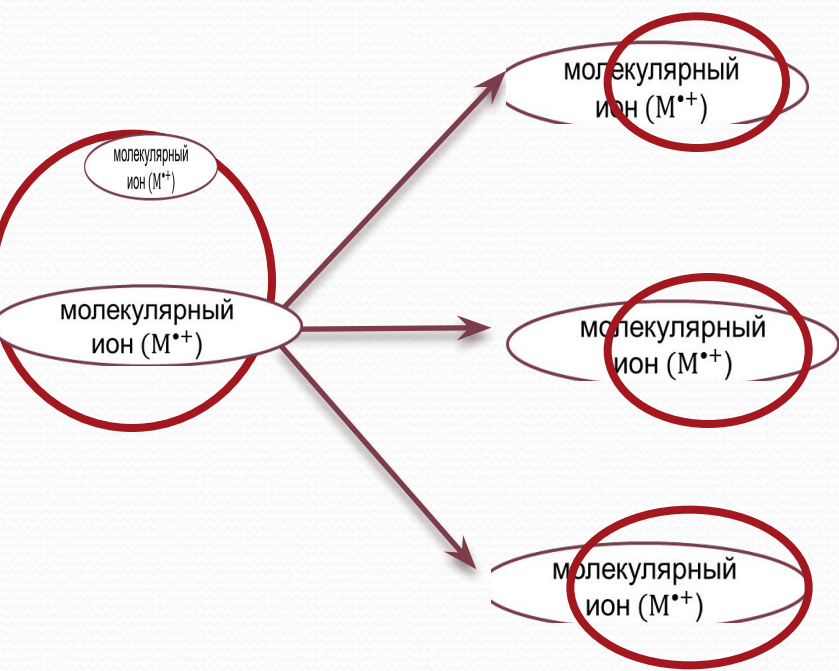
пропиловый спирт



метилэтиловый эфир

Фрагментация

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



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

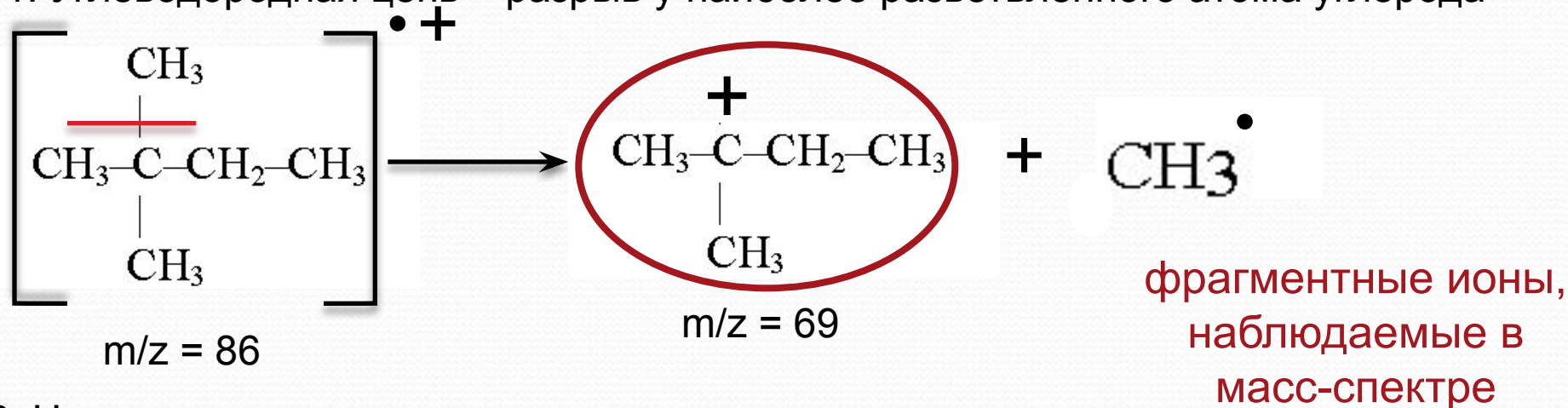
a – нейтральная молекула
($R-CH=CH_2$, $R-C\equiv CH$, $H_2C=O$, CO , CO_2)

Проявляются
в масс-спектре

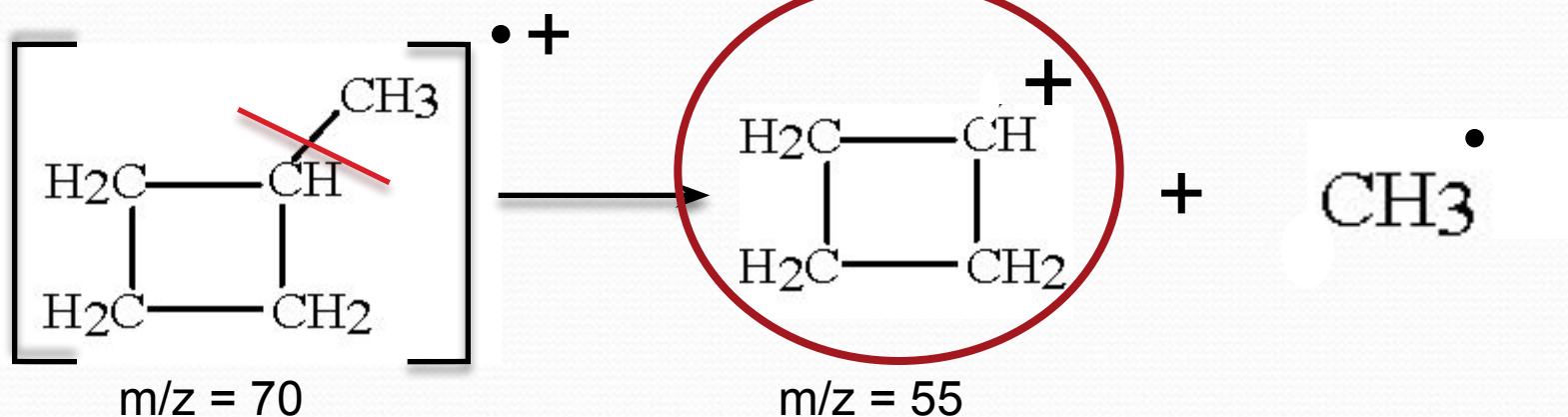
Основные пути фрагментации

Образование наиболее стабильных катионов или катион-радикалов

1. Углеводородная цепь – разрыв у наиболее разветвленного атома углерода

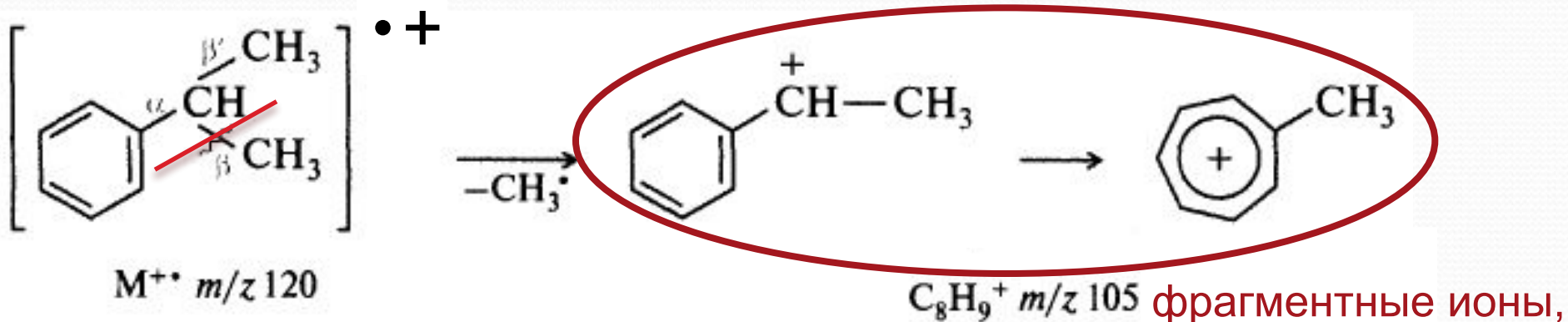


2. Циклоалканы - разрыв α -связи

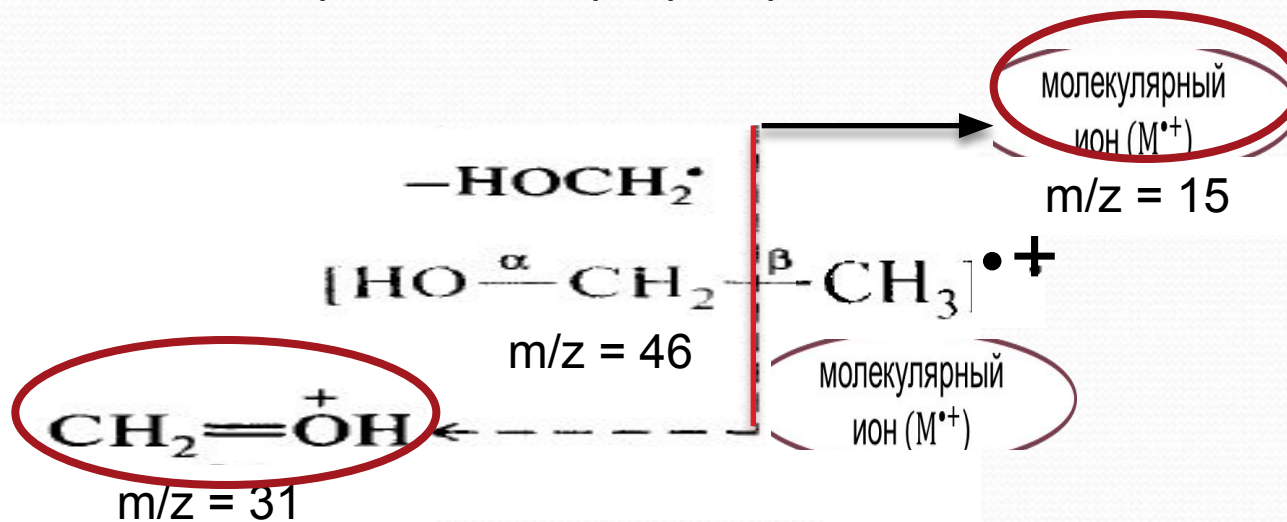


Основные пути фрагментации

3. Непредельные соединения - разрыв β -связи

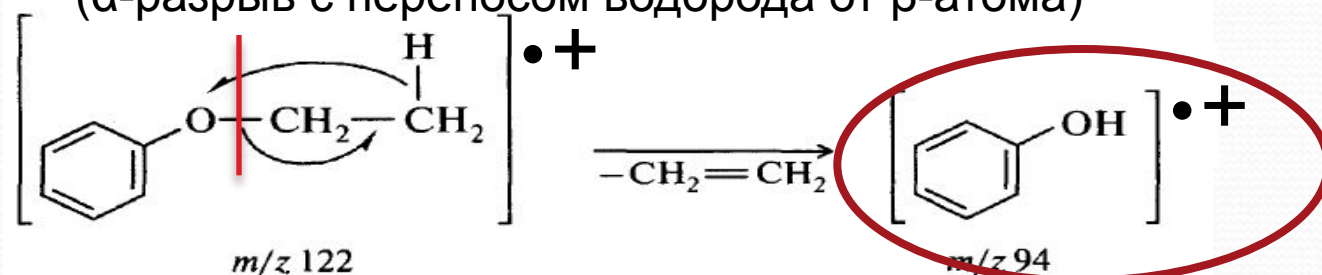


4. Соединения с гетероатомом – разрыв β -связи



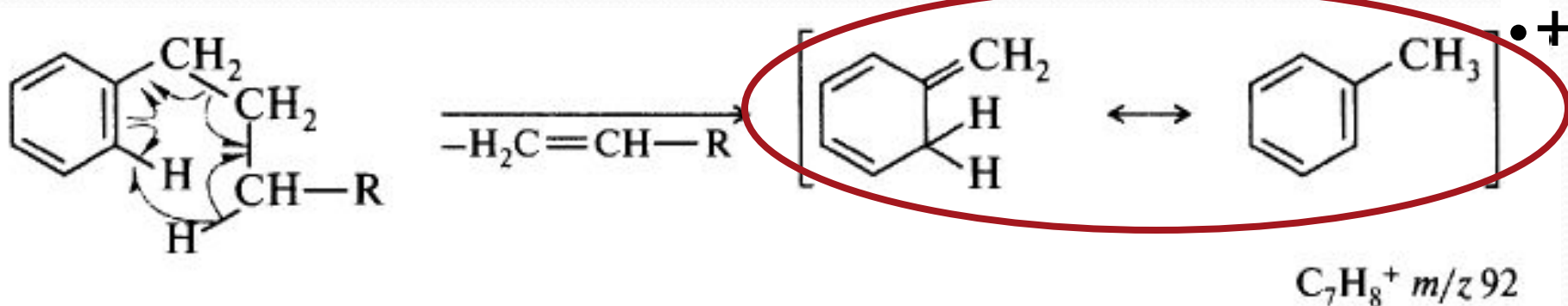
Фрагментация путем перегруппировки

1. Перегруппировка чаще всего связана с миграцией водорода
(α -разрыв с переносом водорода от β -атома)



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

фрагментные ионы,
наблюдаемые в
масс-спектре



Возможности масс-спектрометрии

Установление структуры соединения

