

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

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

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

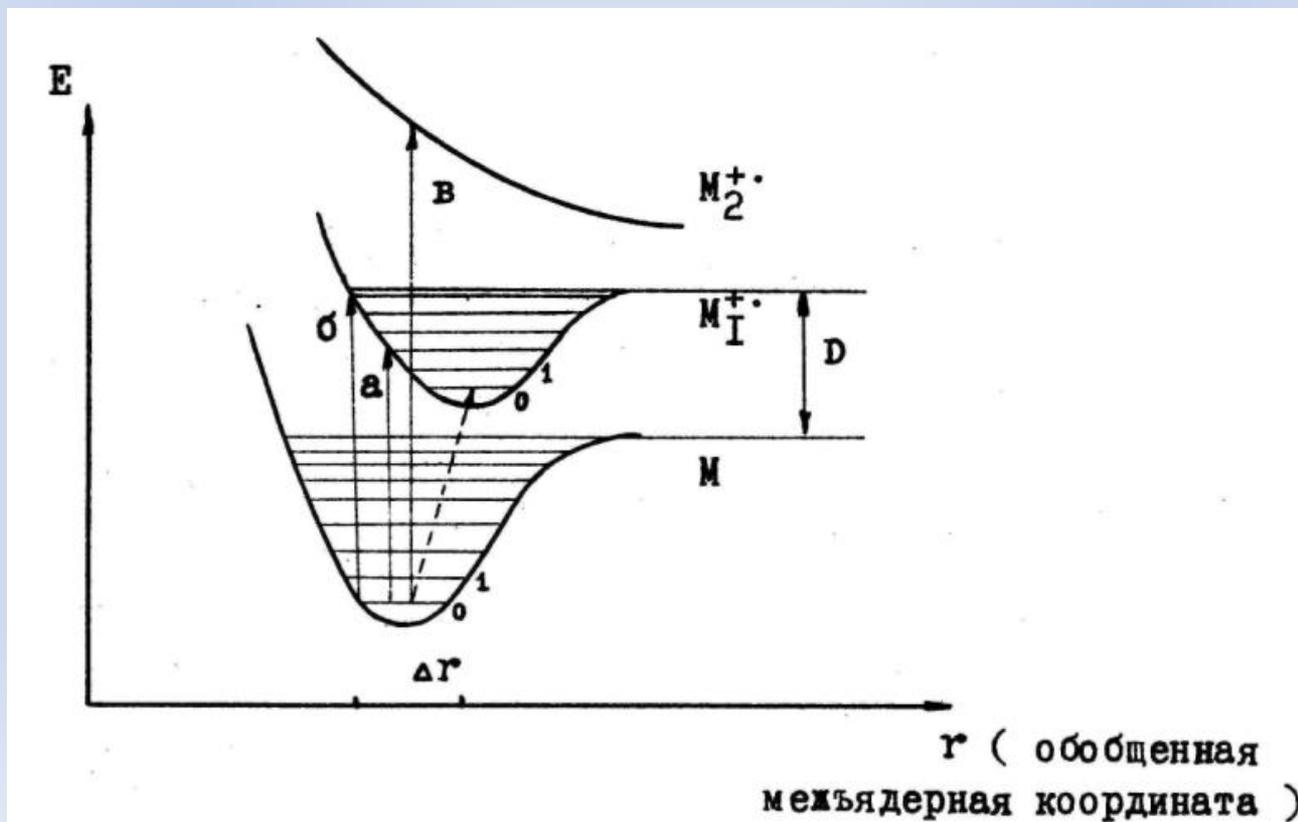
Состав масс-спектра

Масс-спектр может состоять из нескольких типов ионов:

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

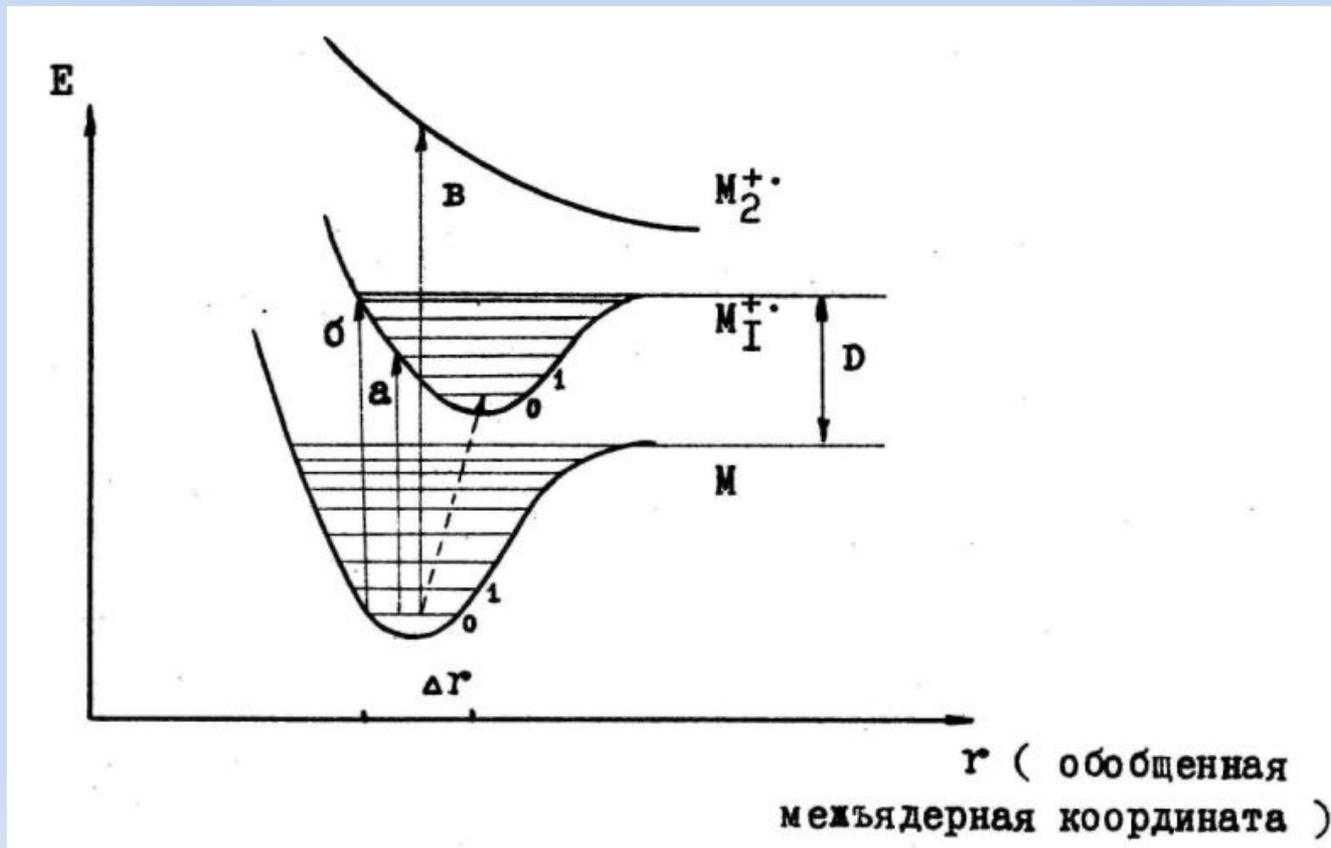
Молекулярный ион

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:

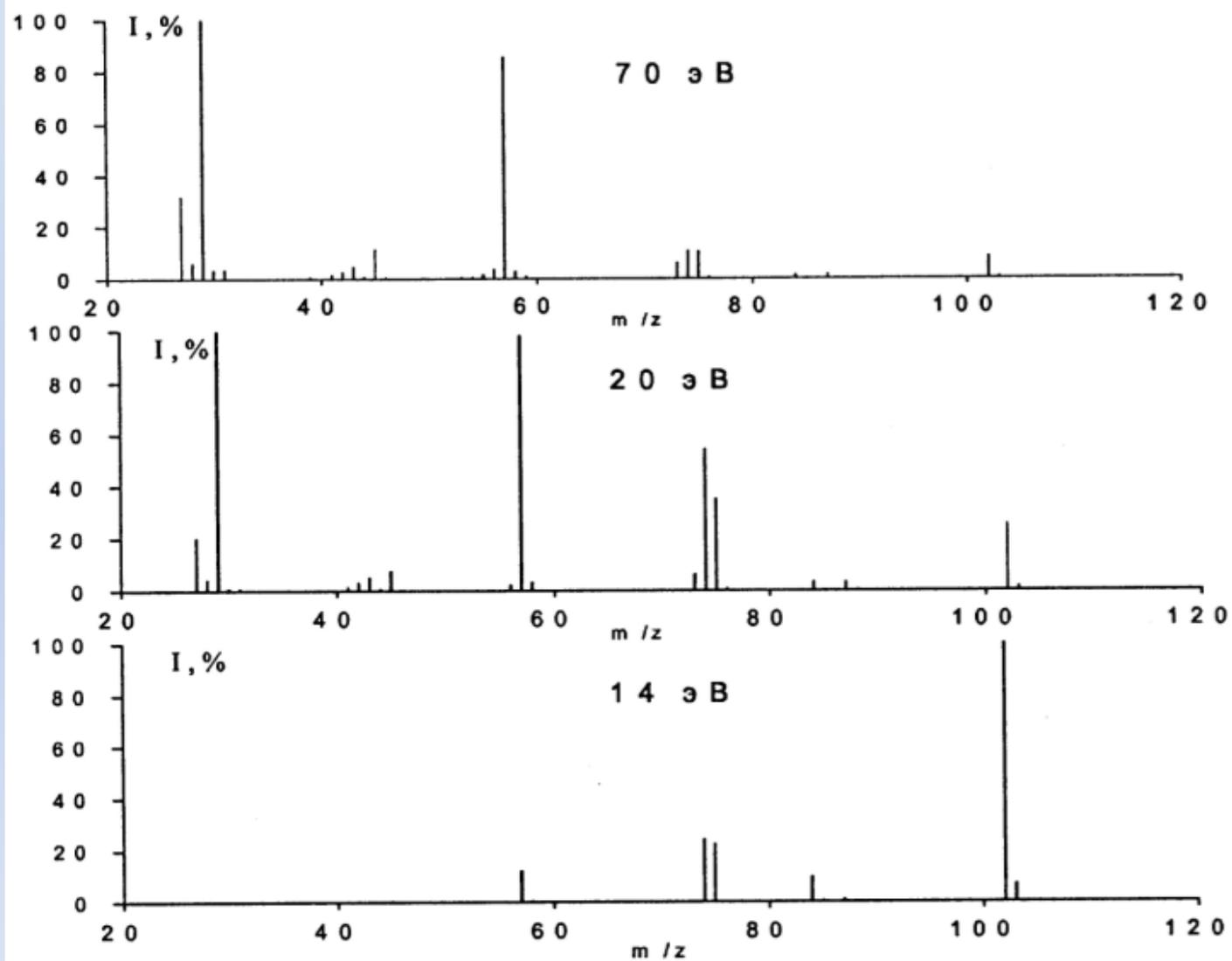
- 1) иметь самую большую массу (m/z) в спектре.**
- 2) быть нечетноэлектронным.**
- 3) быть способным образовывать важнейшие фрагментные ионы с большой массой за счет выброса реальных нейтральных частиц.**
- 4) включать все элементы, наличие которых можно увидеть по фрагментным ионам.**

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

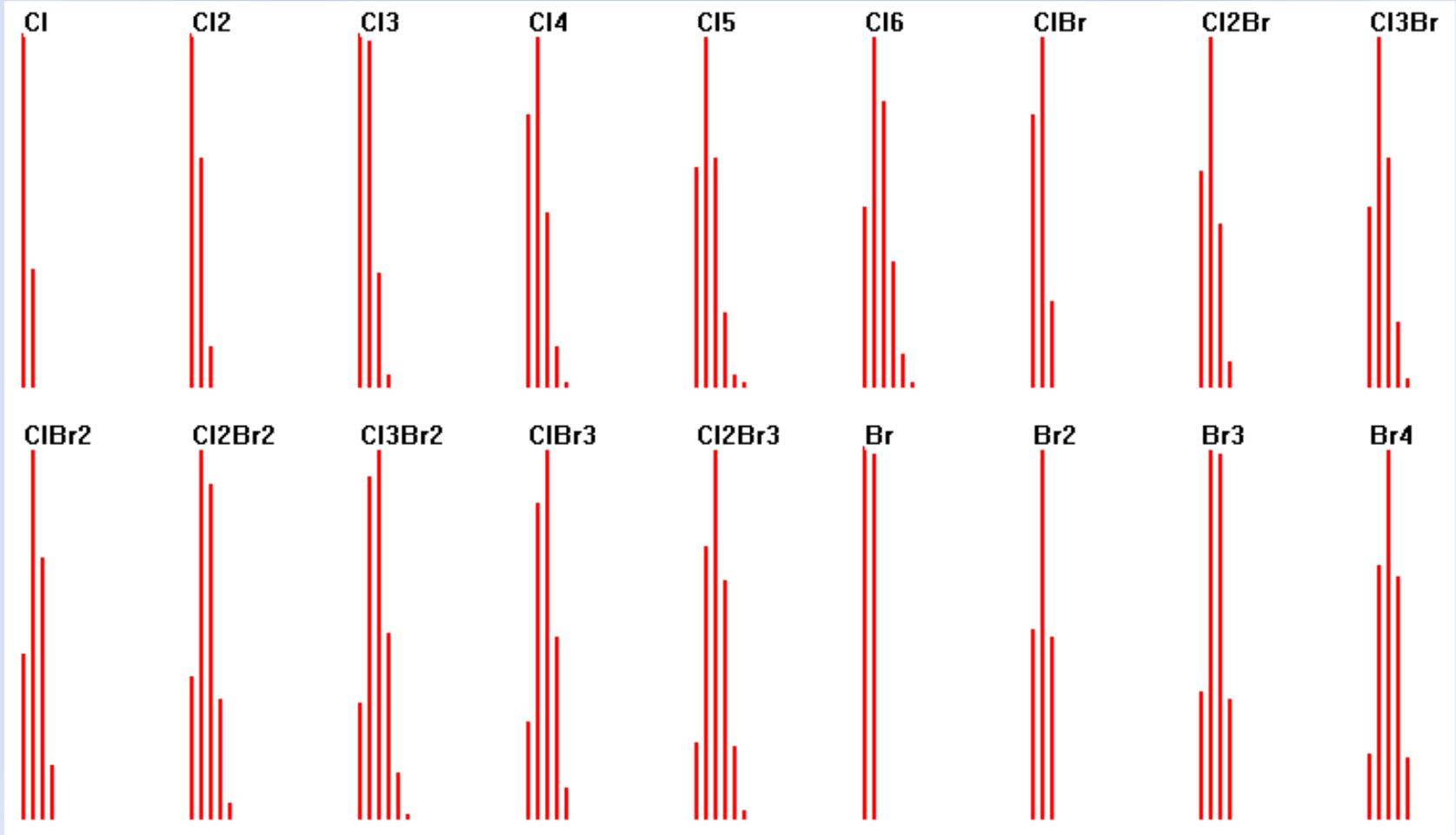
Определение элементного состава по масс-спектру низкого разрешения

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}O (примерно 0.2% от основного ^{16}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%

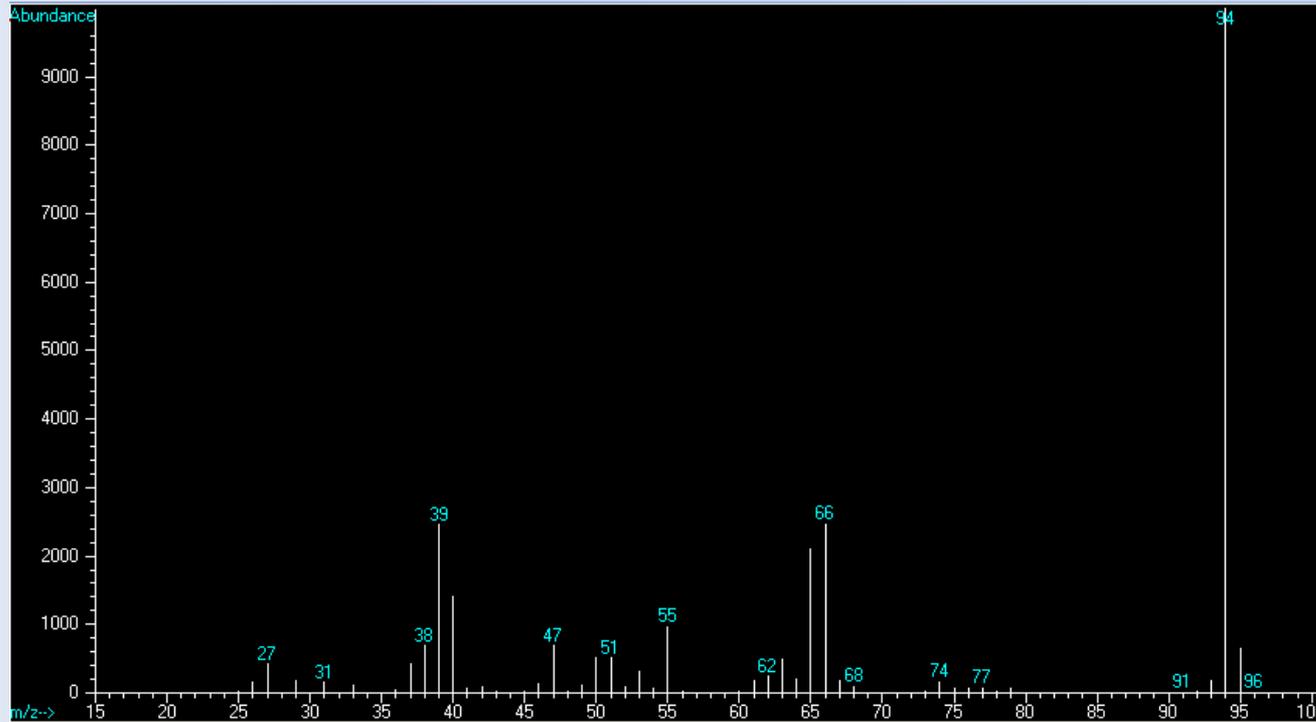
Число атомов углерода в частице	(M+1)	(M+2)	(M+3)	(M+4)
1	1.1	0	0	0
2	2.2	0.01	0	0
3	3.3	0.03	<0.01	0
4	4.4	0.07	<0.01	<0.01
5	5.5	0.12	<0.01	<0.01
6	6.6	0.18	<0.01	<0.01
7	7.7	0.25	<0.01	<0.01
8	8.8	0.34	<0.01	<0.01
9	9.9	0.44	0.01	<0.01
10	11.0	0.54	0.02	<0.01
11	12.1	0.67	0.02	<0.01
12	13.2	0.80	0.03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

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

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

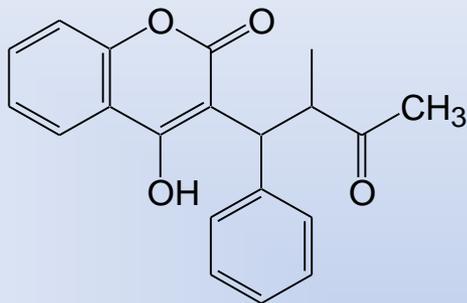
Определение брутто-формулы

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.



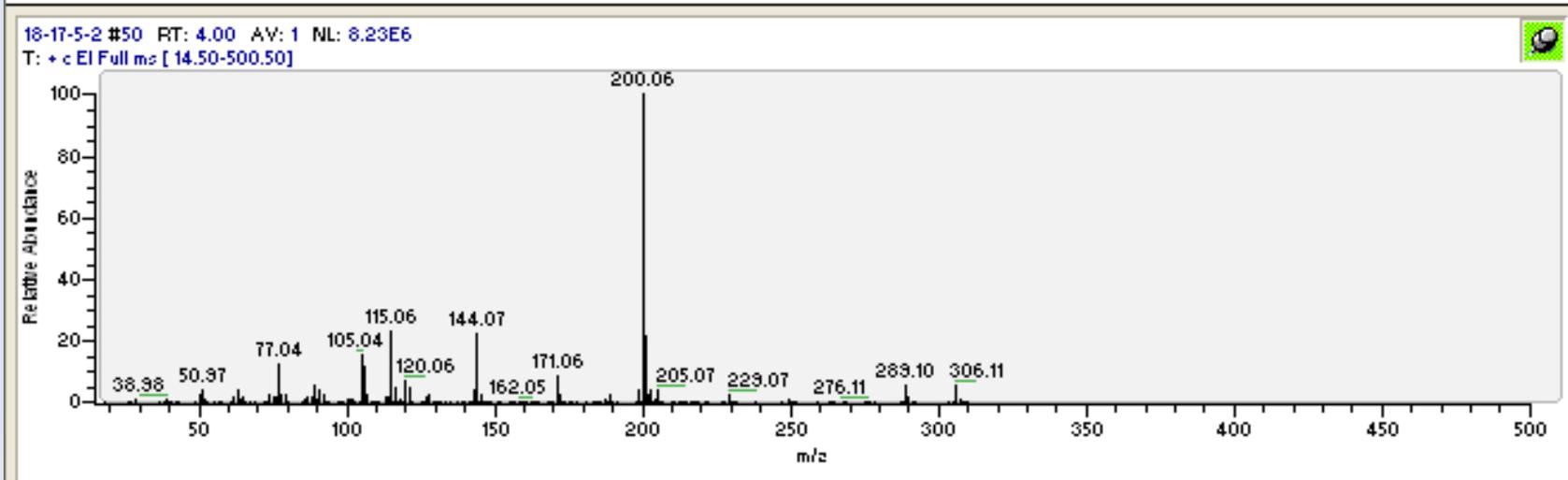
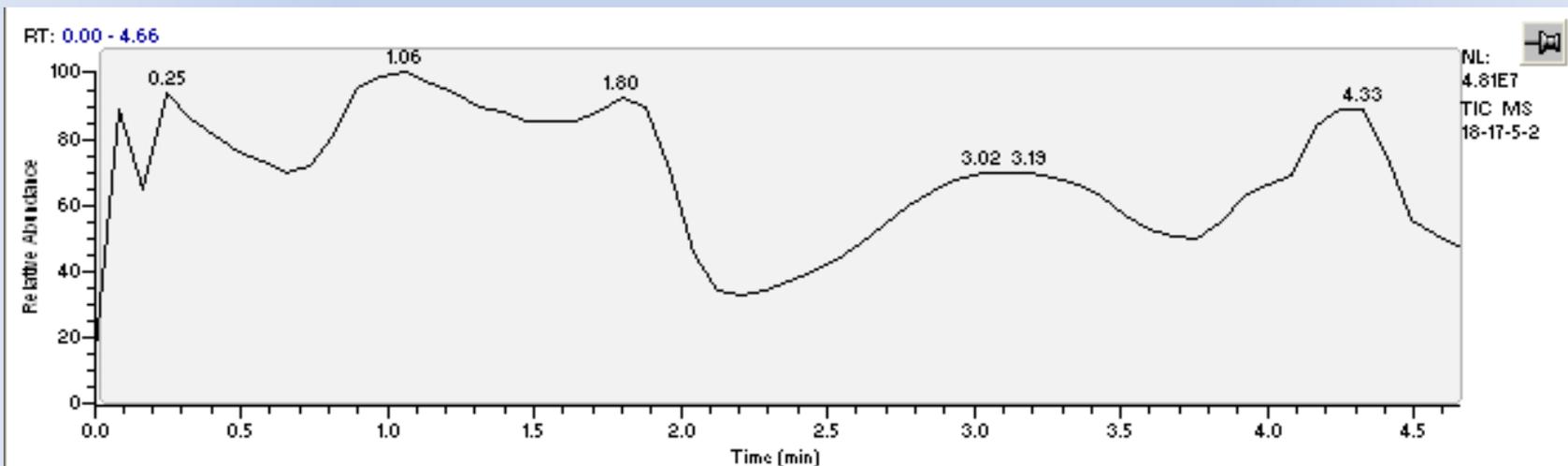
Предполагаемая брутто-формула: $C_{19}H_{16}O_5$

Предполагаемый молекулярный вес: 324.1

Расчетное m/z : 324.0992

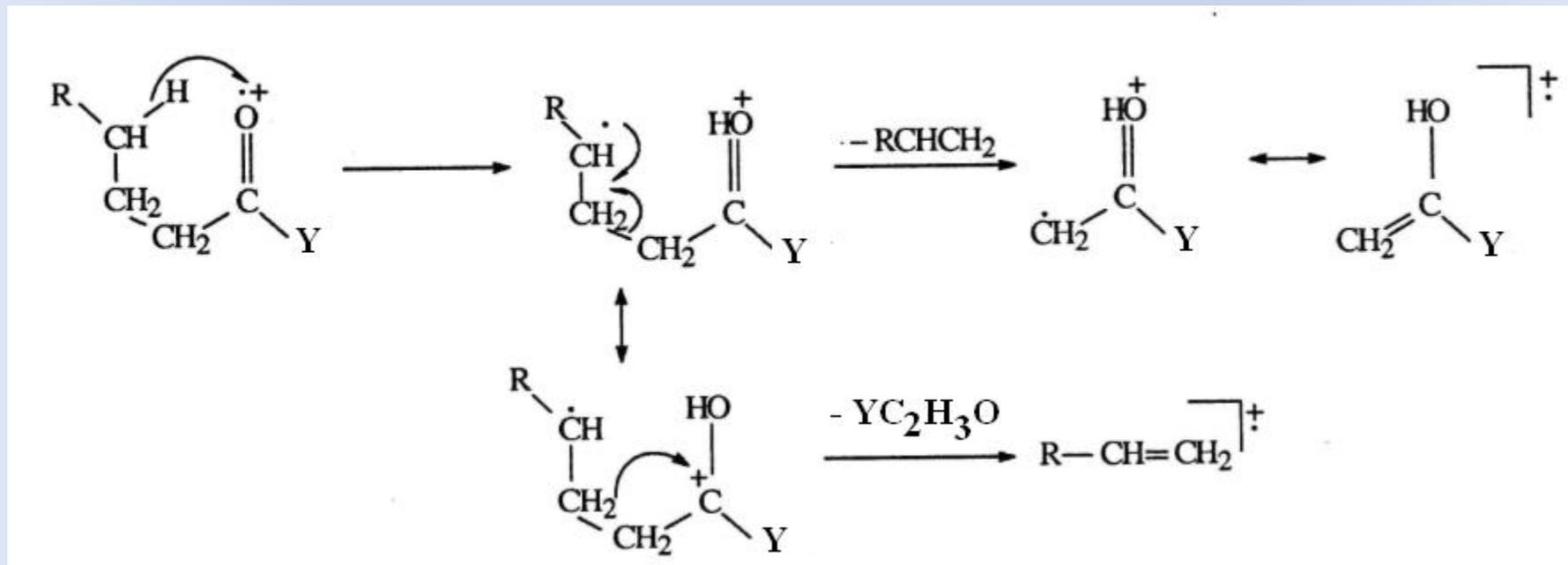
Измеренное m/z : 306.0886

Диагноз – отлетела вода, нет молекулярного иона



Перегруппировочные ионы

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



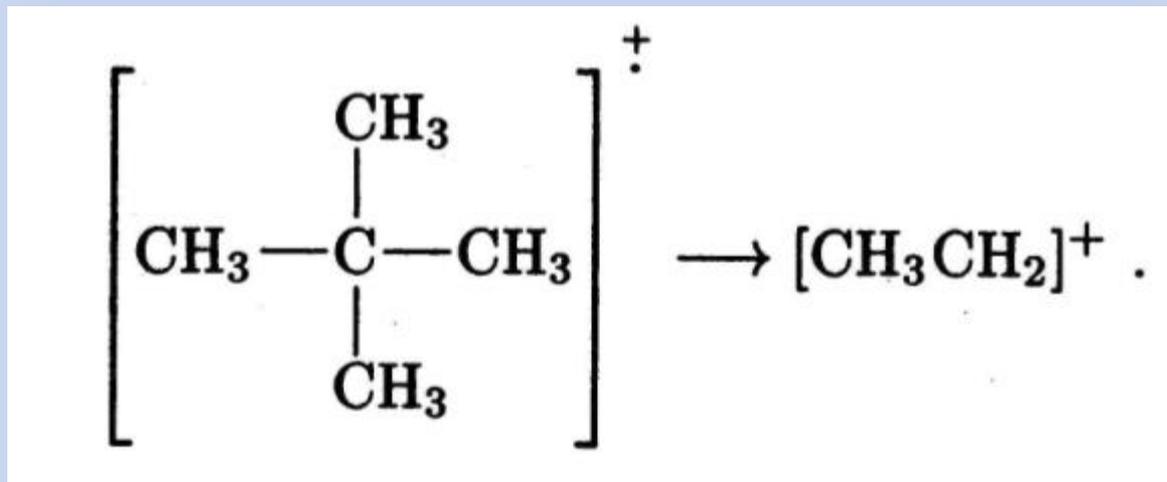
R = углеводородный радикал, Y = H, R, OH, OR, NHR, NR₂

Условия протекания перегруппировки Мак-Лафферти:

- 1) Желательно наличие гетероатома в молекуле (необязательно).
- 2) наличие π -системы (обычно двойная связь).
- 3) водород у γ -атома (γ -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:

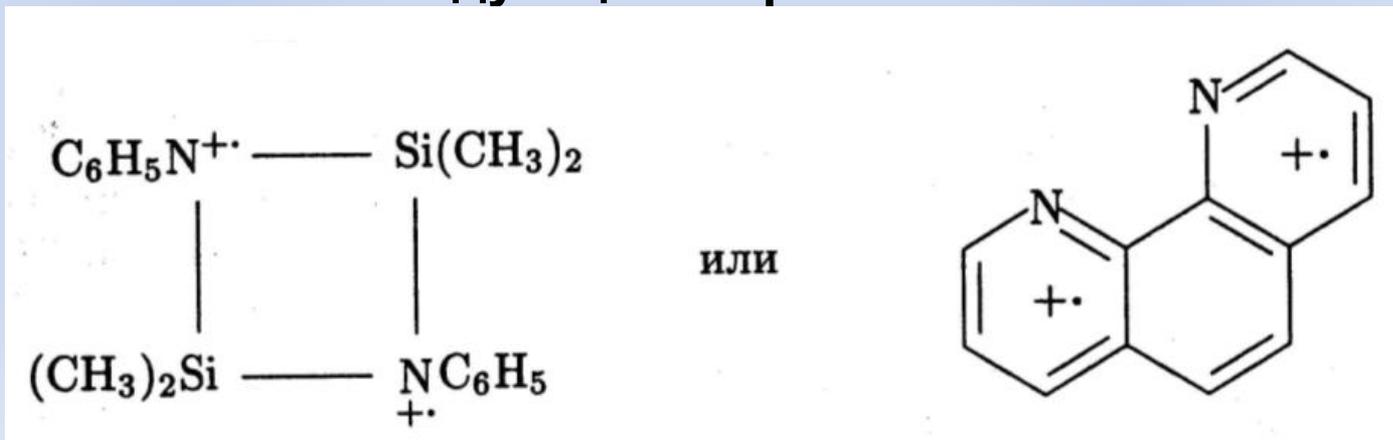


Следует отметить, что представления о механизме образования перегруппировочных ионов основаны на различных допущениях, требующих более строгого теоретического и экспериментального подтверждения. В частности, в случае неопентана возможны несколько различных механизмов образования этильного катион-радикала.

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

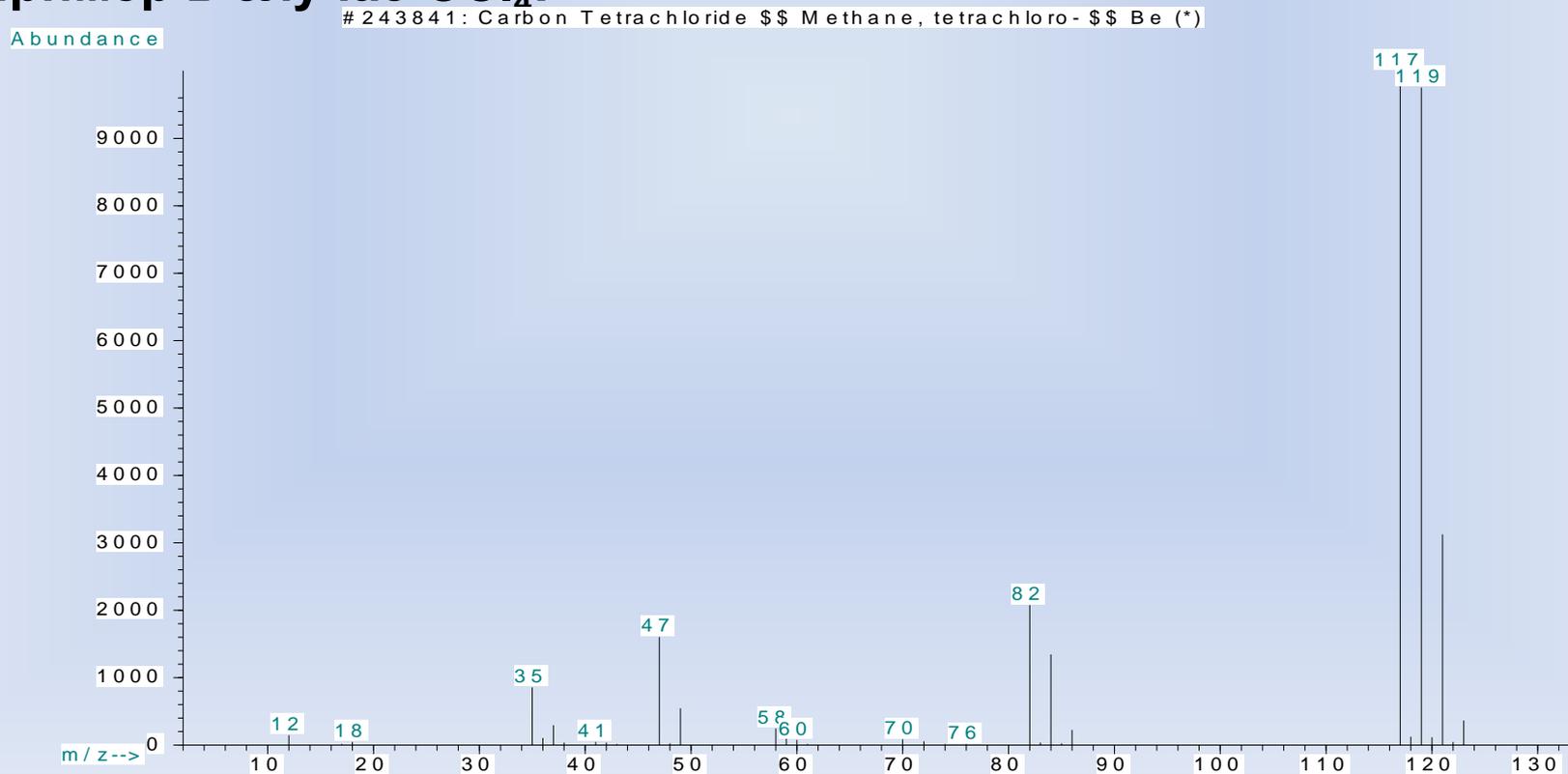
Ионы, имеющие время жизни порядка 10^{-6} - 10^{-5} с, далее претерпевают распад на ион и нейтральную частицу.

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.

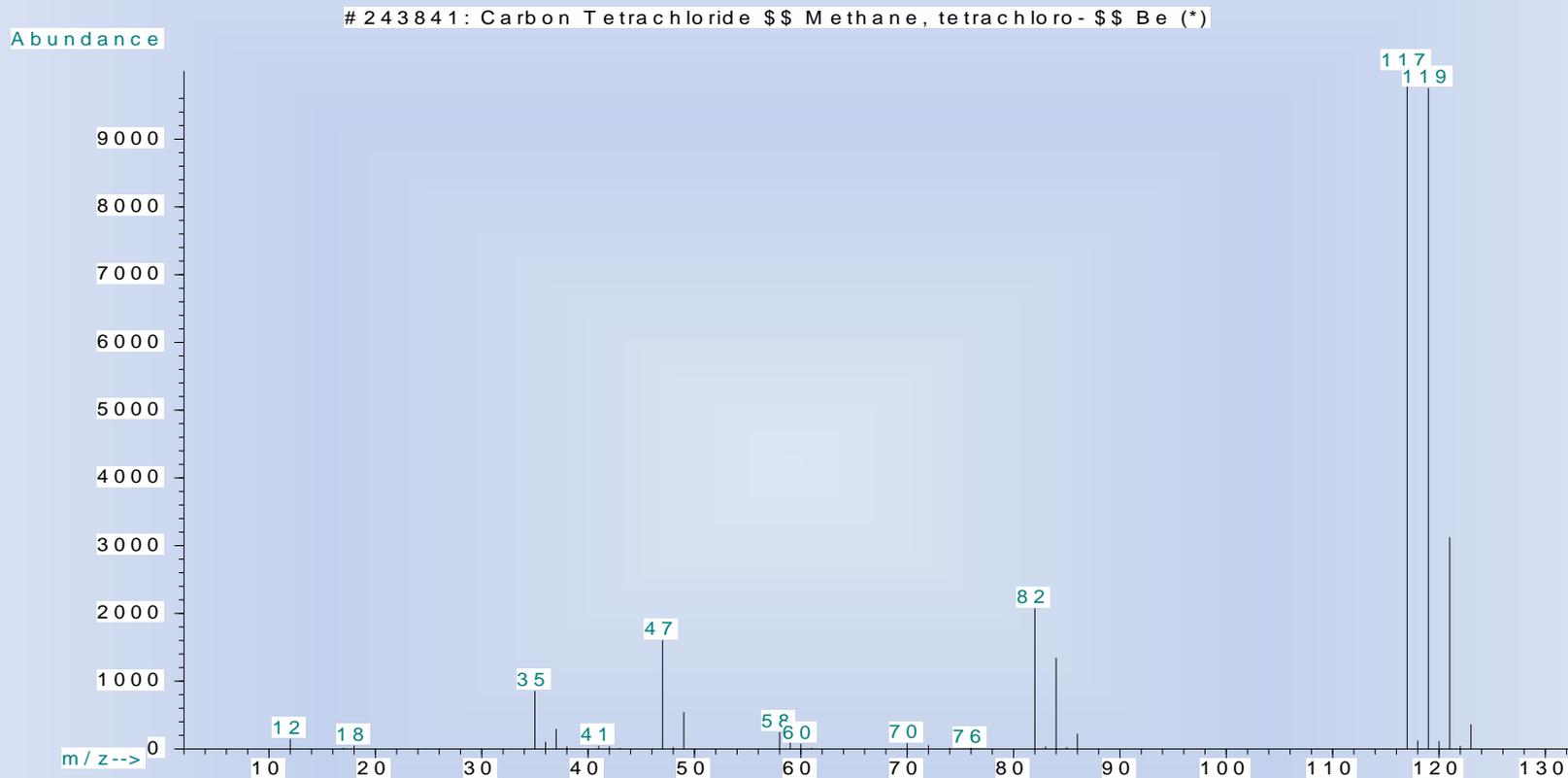
Фрагментные (осколочные) ионы

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 CCl_4 :



Фрагментные (осколочные) ионы

Как видно, в масс-спектре CCl_4 присутствуют ионы CCl_3^+ (117), CCl_2^+ (82), CCl^+ (47), Cl^+ (35), 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.

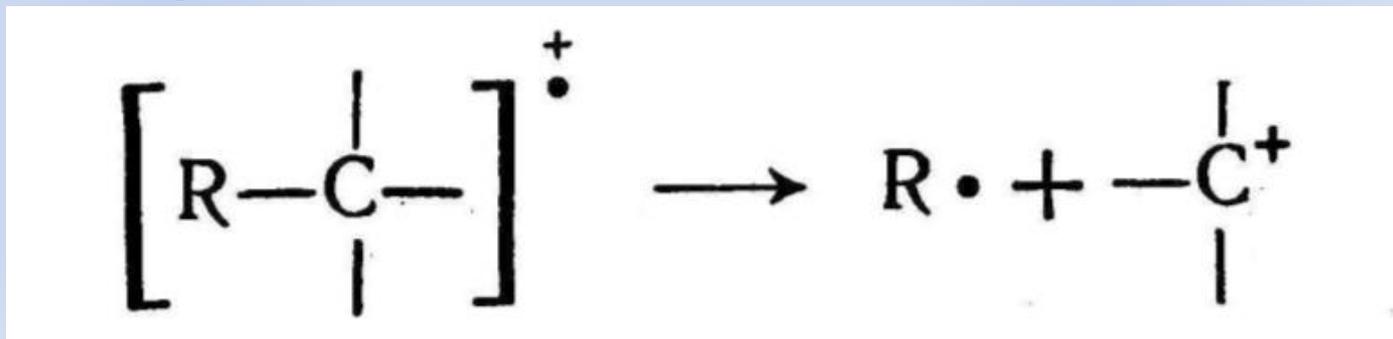
Фрагментные (осколочные) ионы:

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:

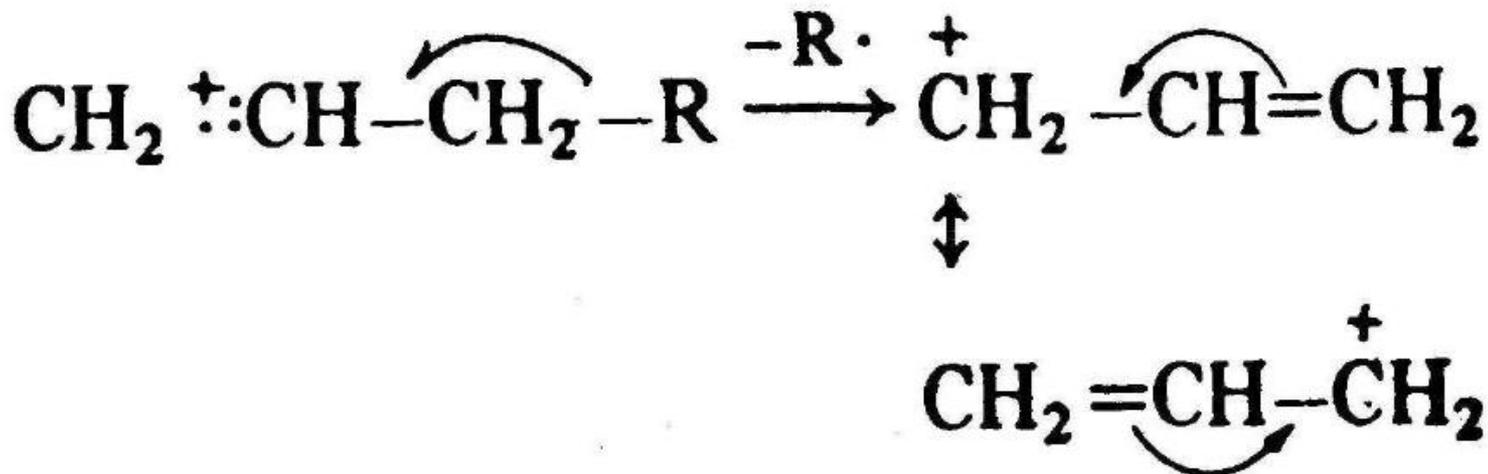


ФРАГМЕНТАЦИЯ ОСНОВНЫХ КЛАССОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

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)

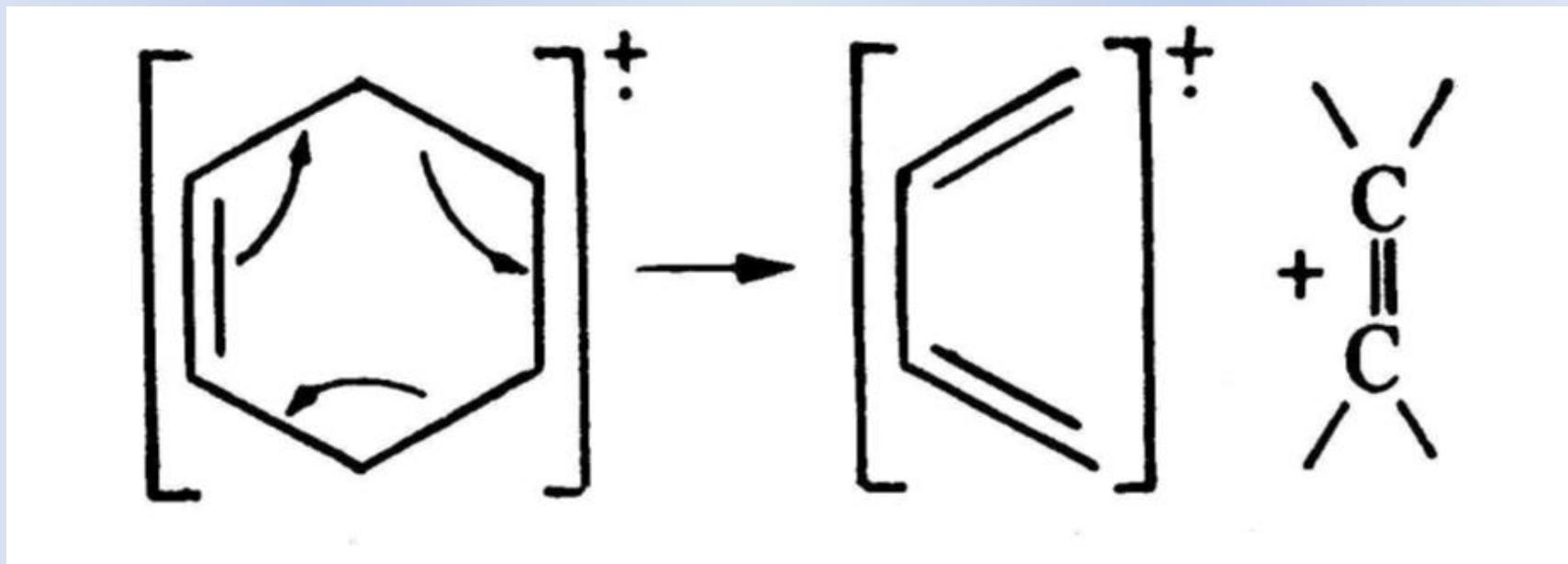
6) Двойные связи способствуют аллильному распаду и дают резонансно-стабилизированный аллильный карбониевый ион:



ФРАГМЕНТАЦИЯ ОСНОВНЫХ КЛАССОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

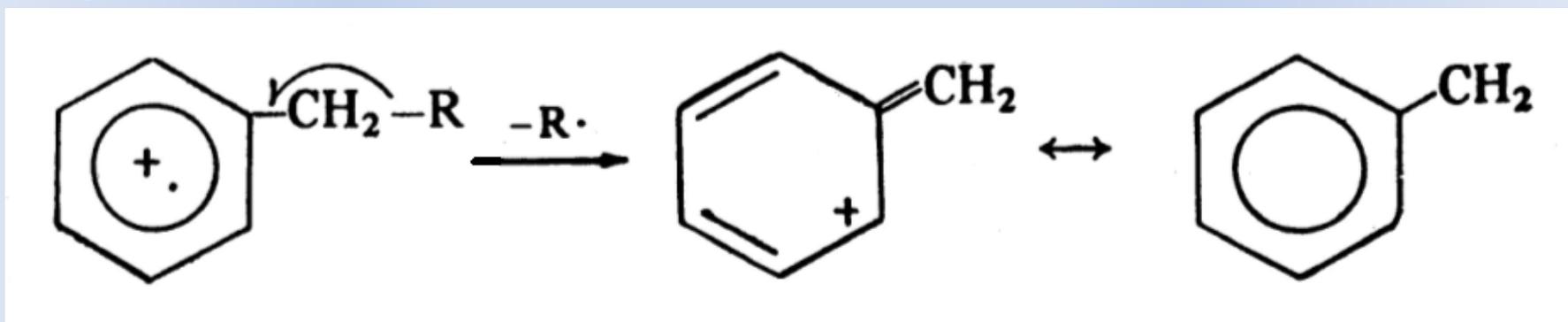
7) Насыщенные циклы имеют тенденцию терять боковые цепи при α -связи. Это просто особый случай разветвления. Положительный заряд остается на фрагменте цикла.

8) Ненасыщенные циклы могут подвергаться ретродиеновому распаду:

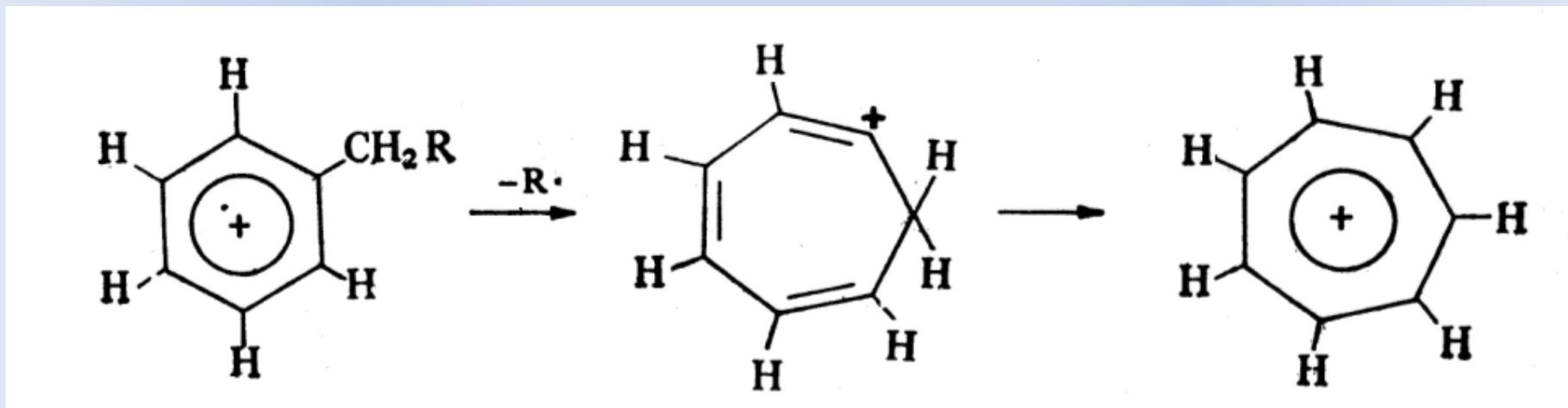


ФРАГМЕНТАЦИЯ ОСНОВНЫХ КЛАССОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

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



способный к перестройке в тропилий-ион:



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.

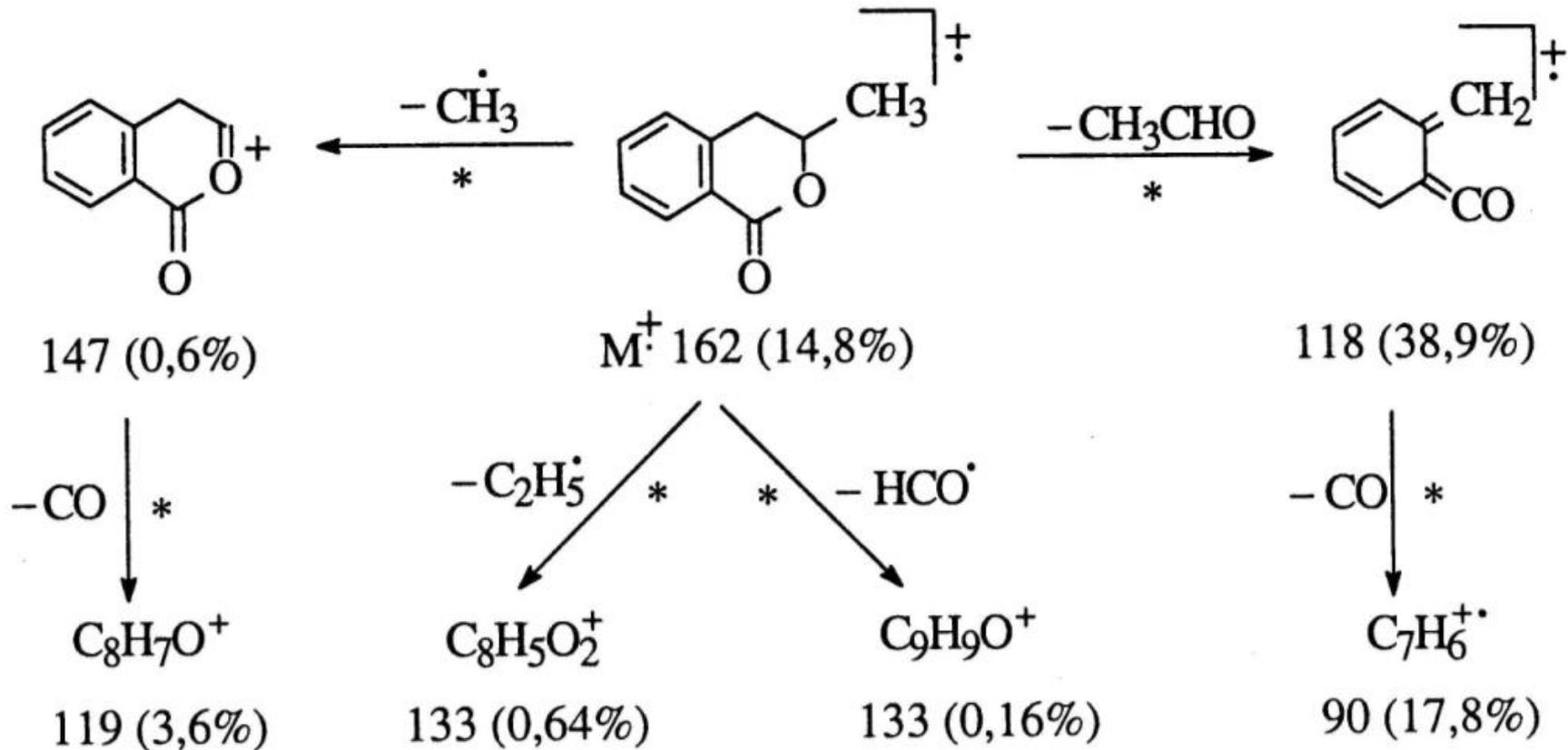
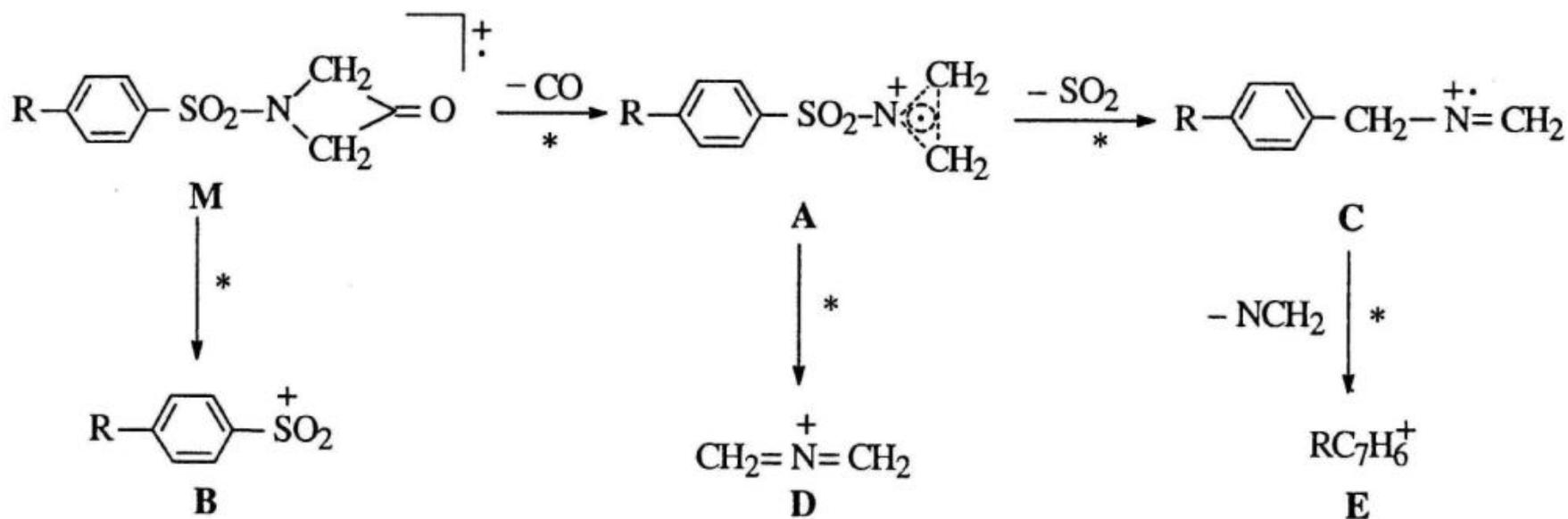


Схема 2.



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

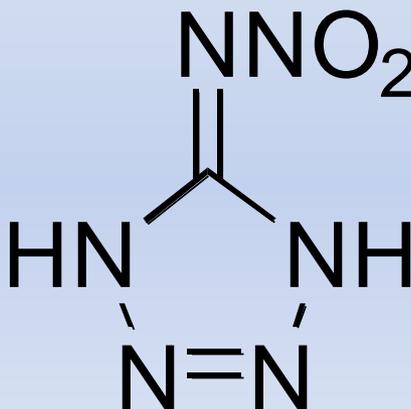
R	Интенсивности пиков ионов, % (относительно полного ионного тока)					
	M	A	B	C	D	E
H	—	0,5	0,3	0,1	75,0	1,1
CH ₃	—	0,4	0,2	0,1	77,5	0,7
OCH ₃	0,3	0,6	0,9	0,8	73,7	0,7
Cl	—	0,5	0,4	—	77,7	0,2
NO ₂	—	0,1	0,1	0,1	65,7	0,5

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):

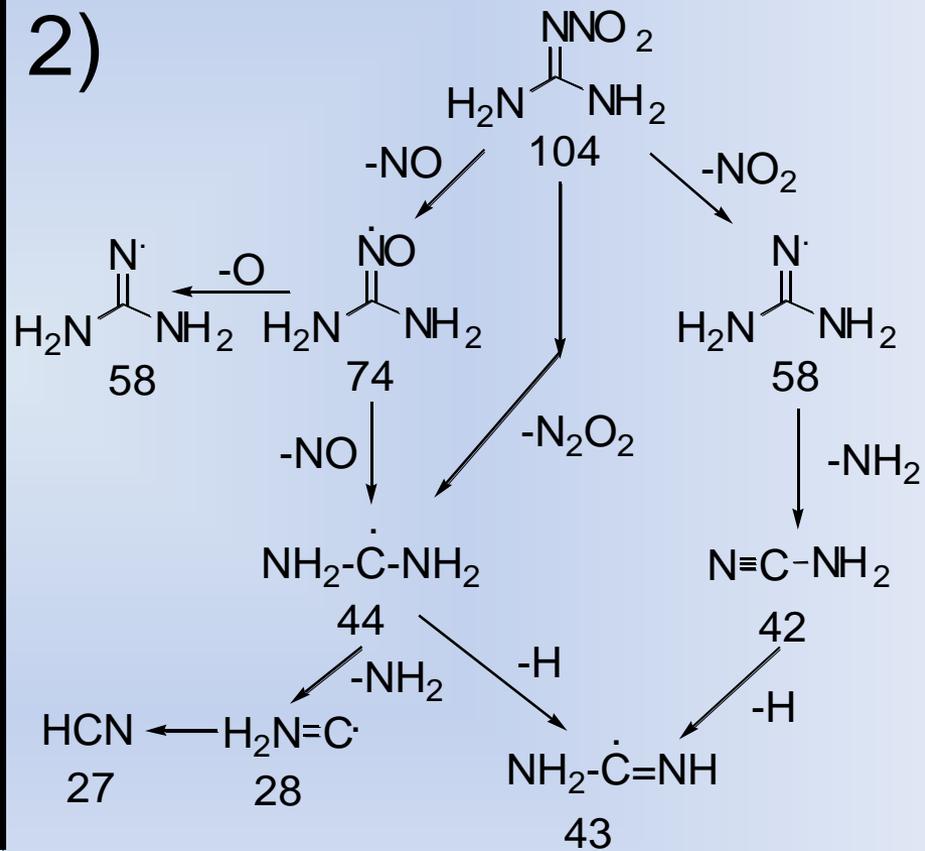
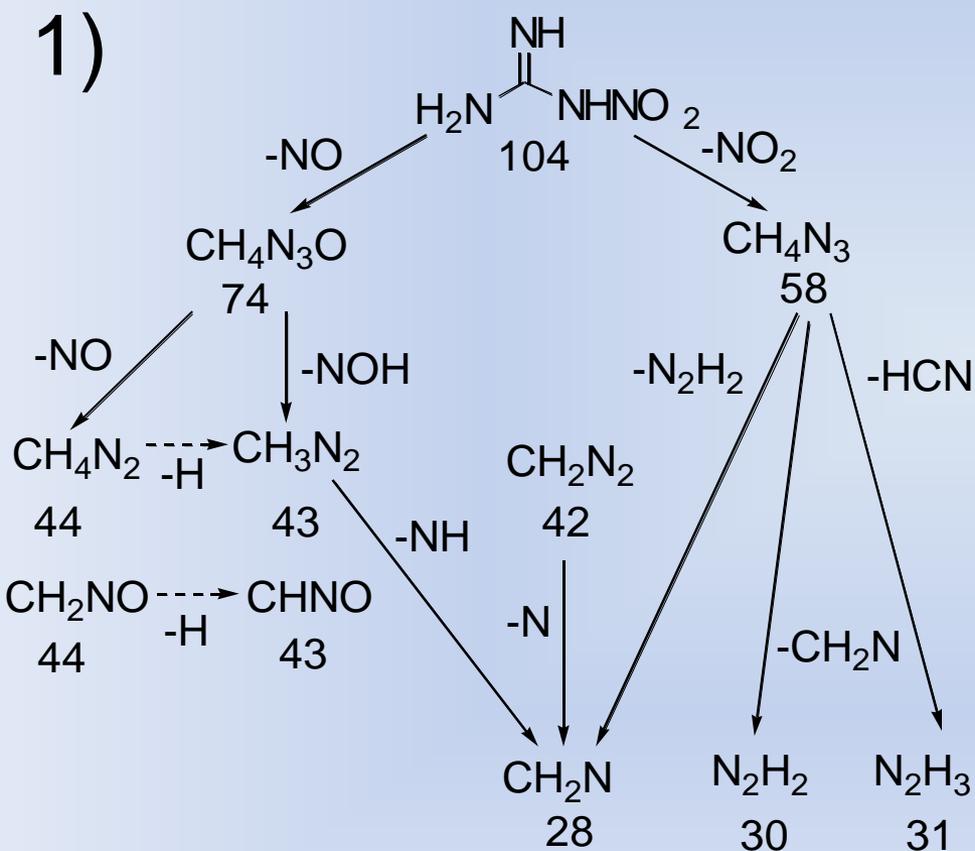


Схемы фрагментации

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.

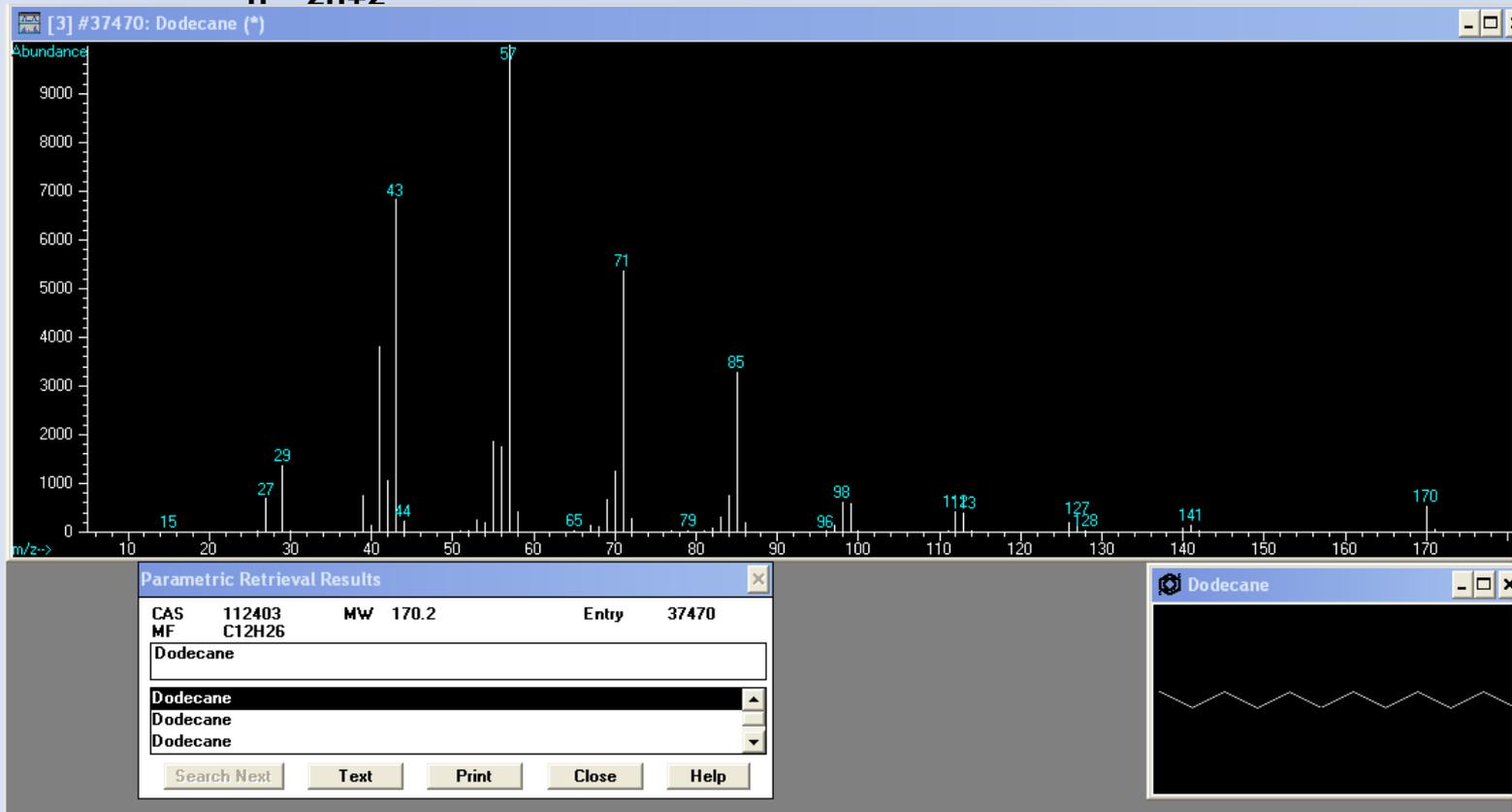
Для корректного построения схемы фрагментации в настоящее время используется масс-спектрометрия высокого разрешения для определения брутто-формул фрагментных ионов, а также «тандемная» (MS-MS) масс-спектрометрия, которая позволяет проследивать фрагментацию уже фрагментных ионов. Технически (если позволяет 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}

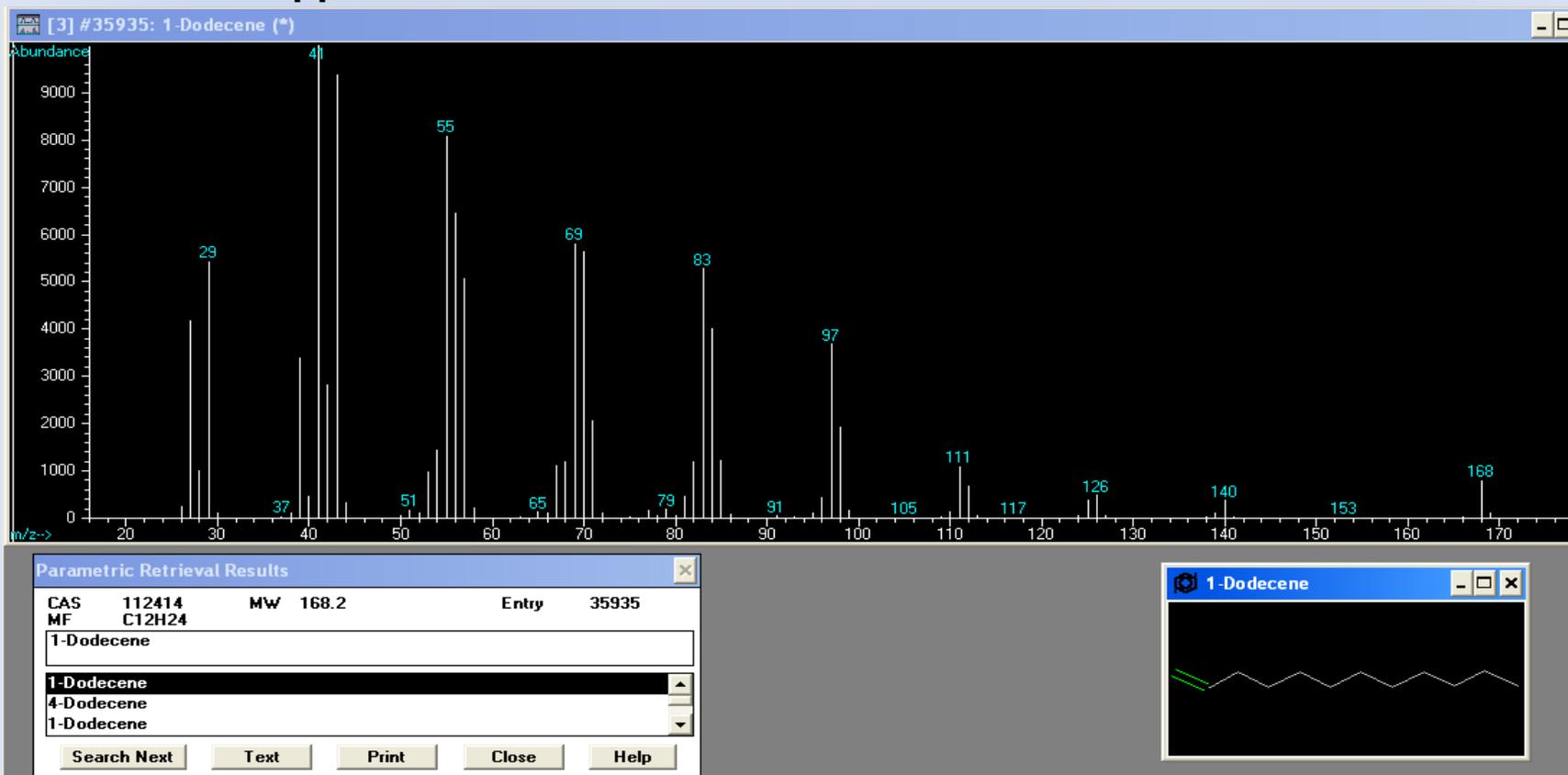


Прослеживается серия 29, 43, 57, 71, ... - гомологическая, отличается на группу CH_2 . Та же серия встречается, если в молекуле есть значительный насыщенный фрагмент, например, в арилалкилах.

Присутствует также «алкеновая серия» - 27, 41, 55, 69, ... - но совместно с алкановой и менее интенсивная.

ФРАГМЕНТАЦИЯ ПОД ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ ОСНОВНЫХ КЛАССОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

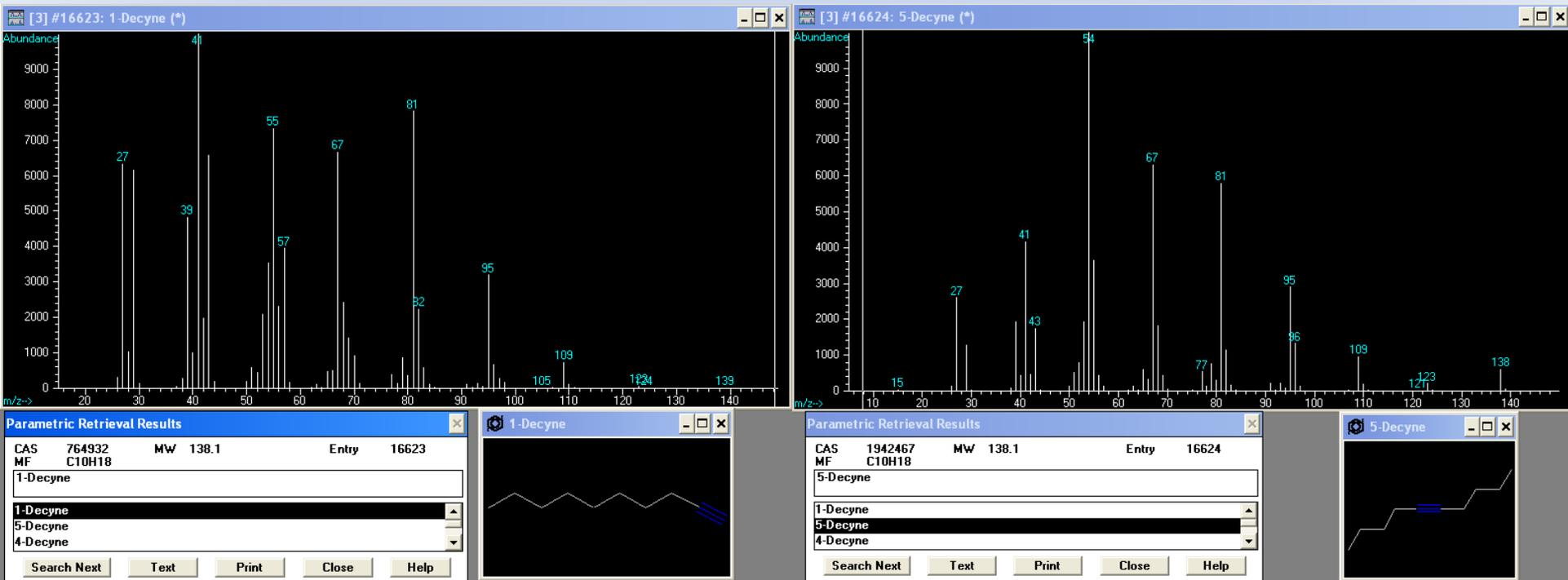
2. Алкены и диены



Прослеживается алкеновая серия 27, 41, 55, 69, ... - гомологическая, отличается на группу 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

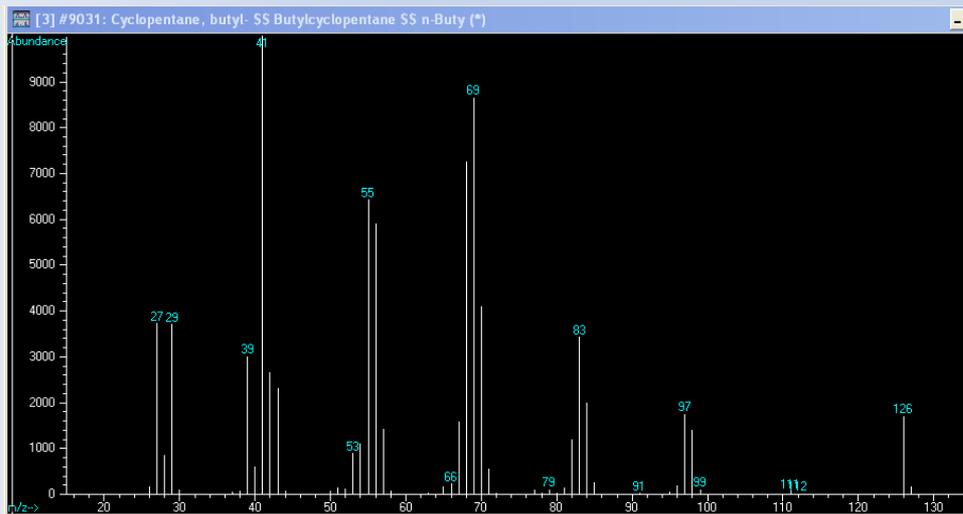
3. Алкины



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

ФРАГМЕНТАЦИЯ ПОД ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ ОСНОВНЫХ КЛАССОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

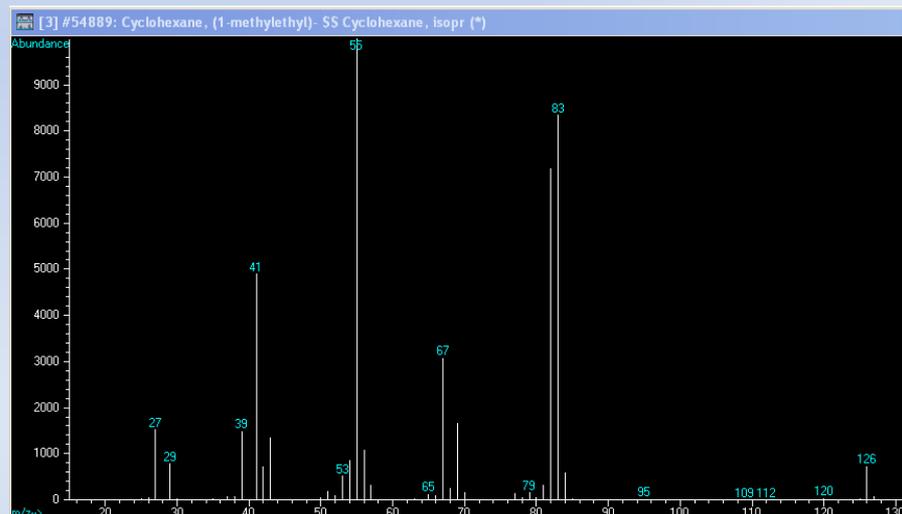
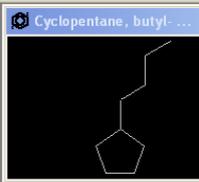
4. Алициклические углеводороды (частый компонент нефтей)



Parametric Retrieval Results

CAS	2040951	MW	126.0	Entry	9031
MF	C9H18				
Cyclopentane, butyl- \$\$ Butylcyclopentane \$\$ n-Butylcyclopentane					
Cyclopentane, butyl- \$\$ Butylcyclopentane \$\$ n-Butylcyclopentane					
trans-7-Methyl-3-octene					
Cyclopentane, [2-methylpropyl]- \$\$ Cyclopentane, isobutyl- \$\$ Isobutylcyclopentane					

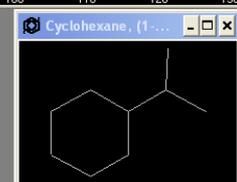
Search Next Text Print Close Help



Parametric Retrieval Results

CAS	696297	MW	126.0	Entry	54889
MF	C9H18				
Cyclohexane, (1-methylethyl)- \$\$ Cyclohexane, isopropyl- \$\$ Isopropylcyclohexane \$\$ Hexahydrocyclohexene					
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					

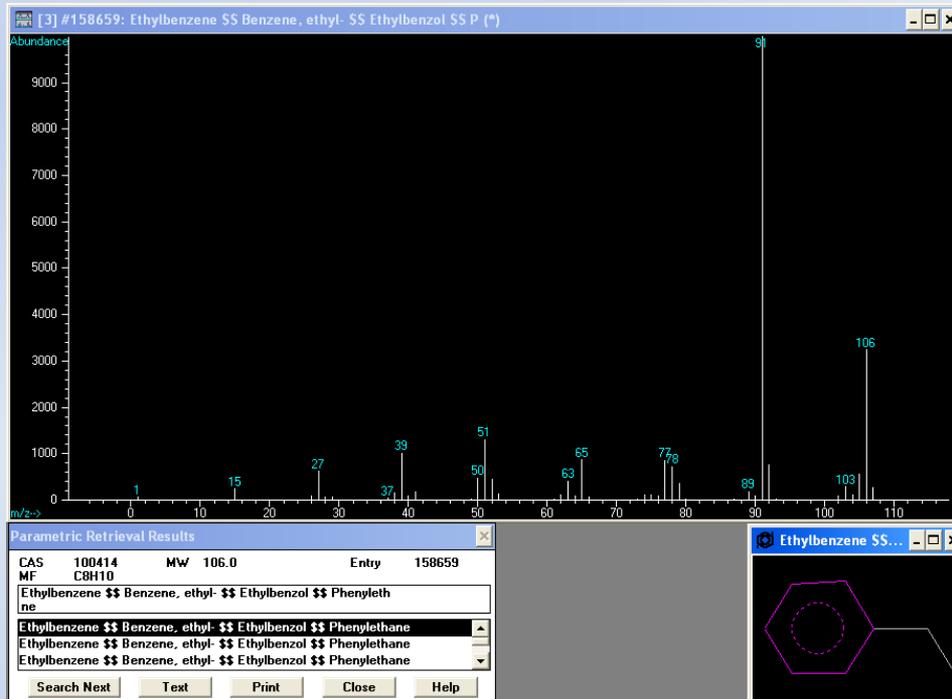
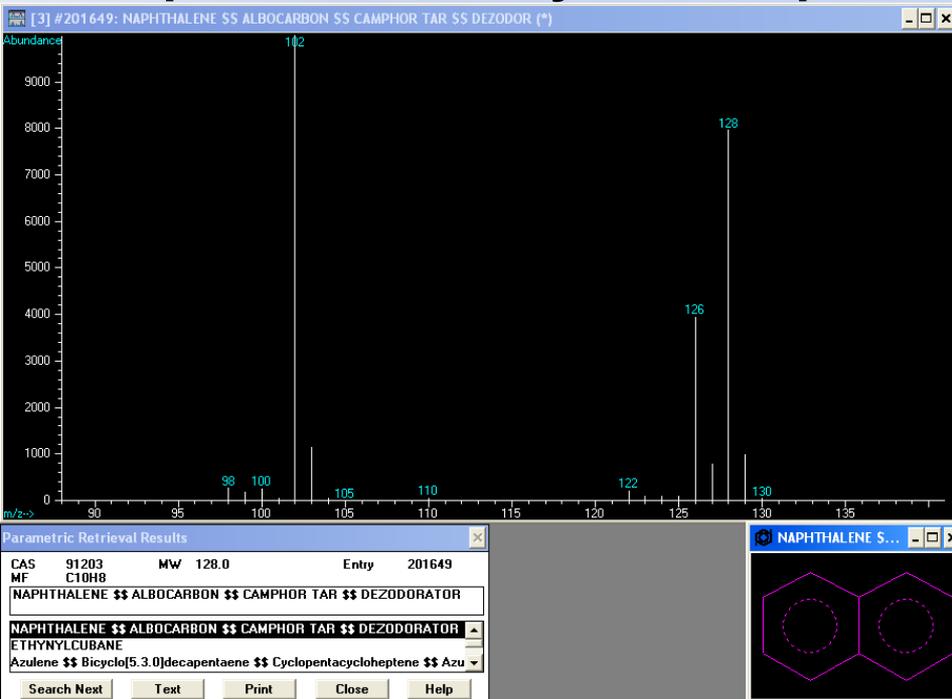
Search Next Text Print Close Help



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

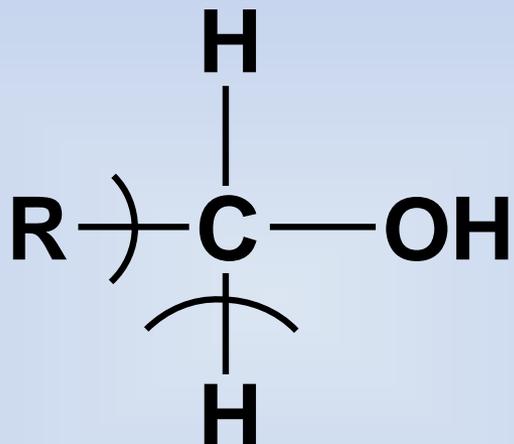


Характеристическими ионами являются молекулярные ионы соответствующих ароматических углеводородов за счет стабилизации заряда ароматической электронной системой. Для алкилбензолов характерно образования катиона тропилия ($m/z=91$). Представлены масс-спектры нафталина (слева) и этилбензола (справа).

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:

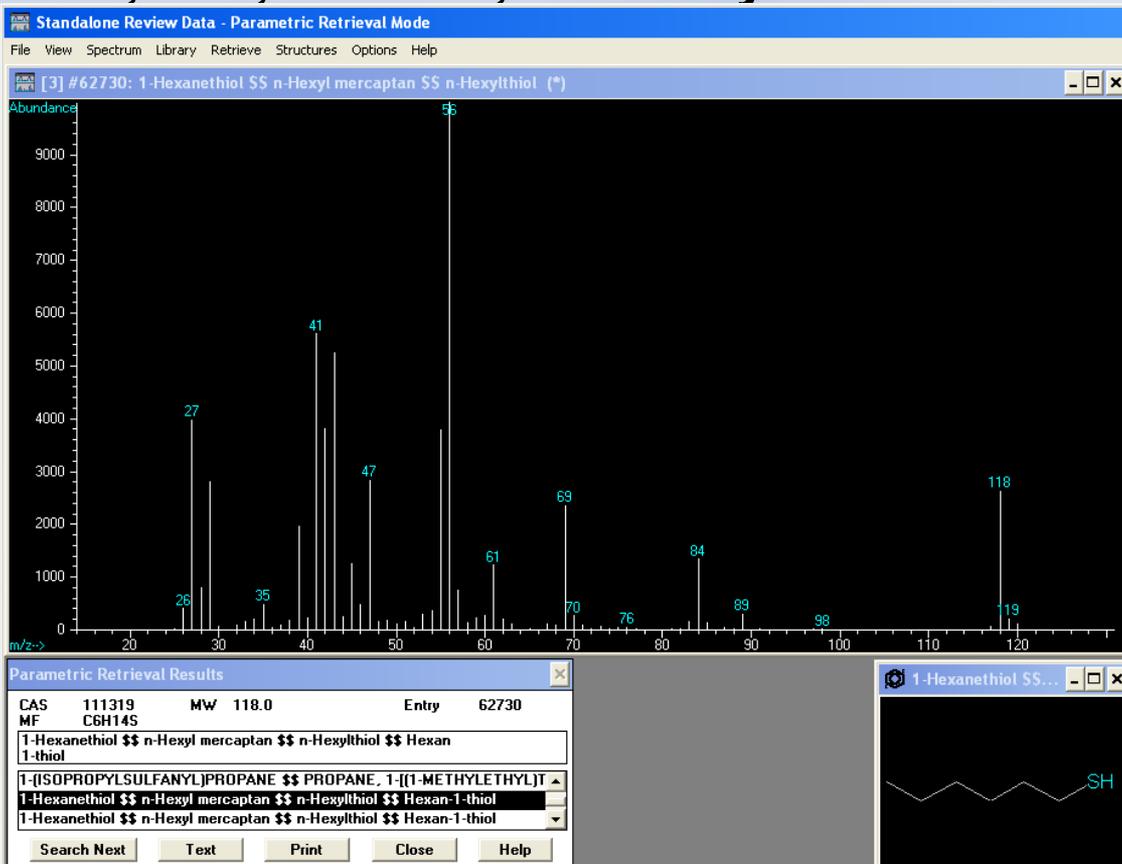


Предполагают, что при образовании иона происходит стабилизация за счет образования кратной связи $\text{CH}_2=\text{OH}^+$ (31) или $\text{RCH}=\text{OH}^+$ (M-1). Такие же схемы возможны для разветвленных спиртов.

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 H_2S , альтернативно может отщепляться радикал SH . «Тиольная» серия включает ионы с m/z 47, 61, 75 ..., зачастую не очень интенсивными.

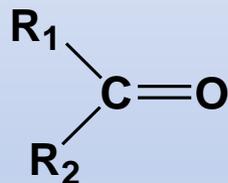


На рис. представлен масс-спектр гексантиола-1.

ФРАГМЕНТАЦИЯ ПОД ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ ОСНОВНЫХ КЛАССОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

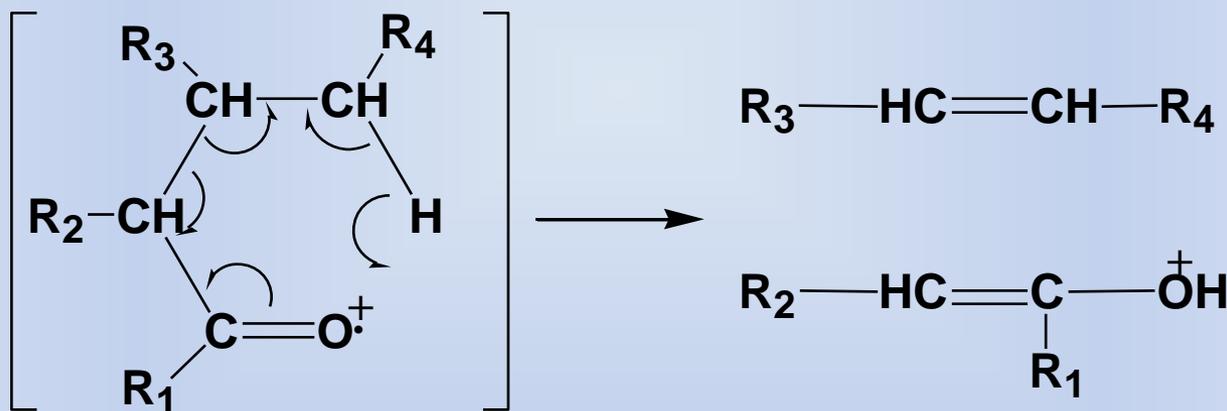
8. Кетоны

Масс-спектр кетонов



содержит ионы $R_1-C\equiv\overset{+}{O}$ и $R_2-C\equiv\overset{+}{O}$.

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

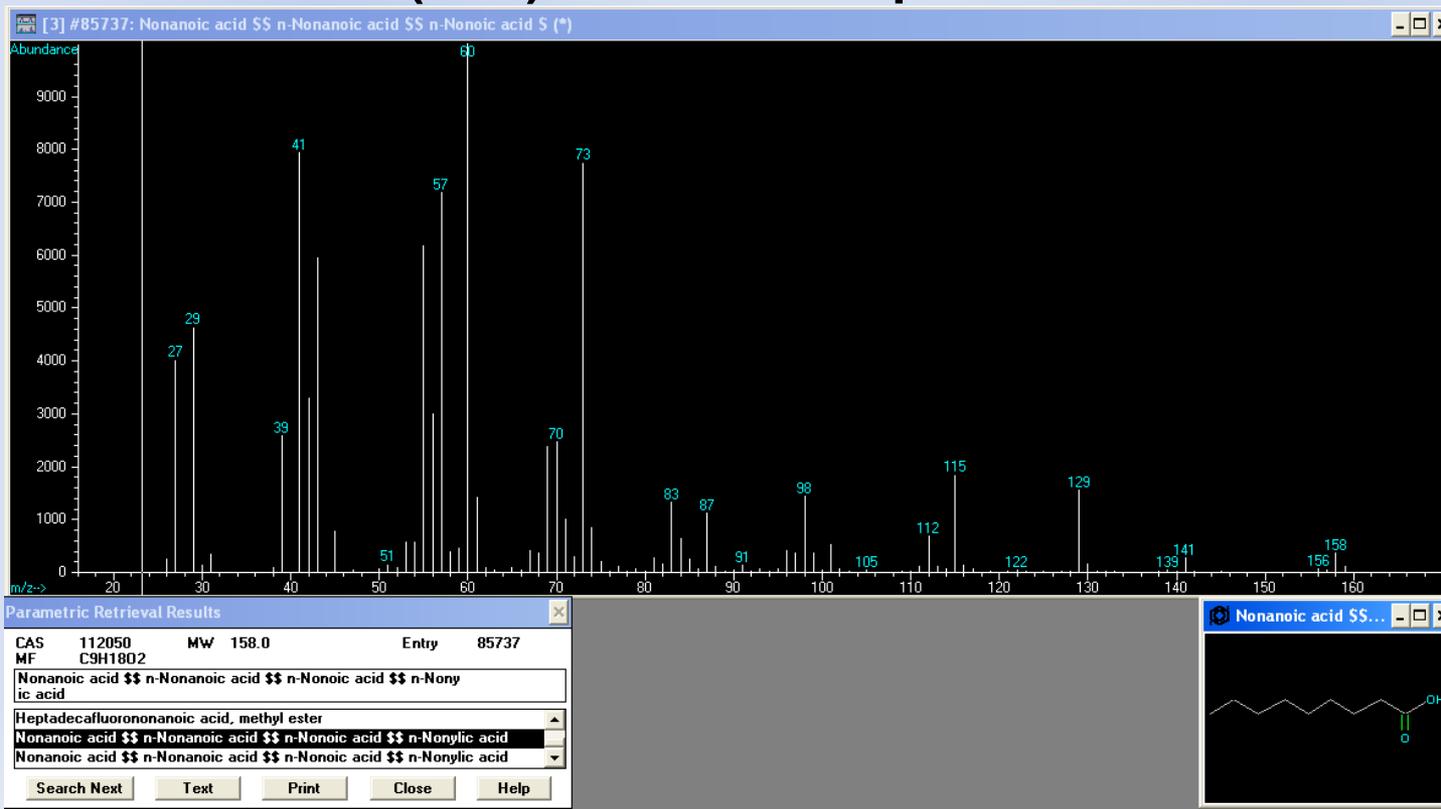


В этом случае кроме иона образуется устойчивая нейтральная молекула олефина.

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:

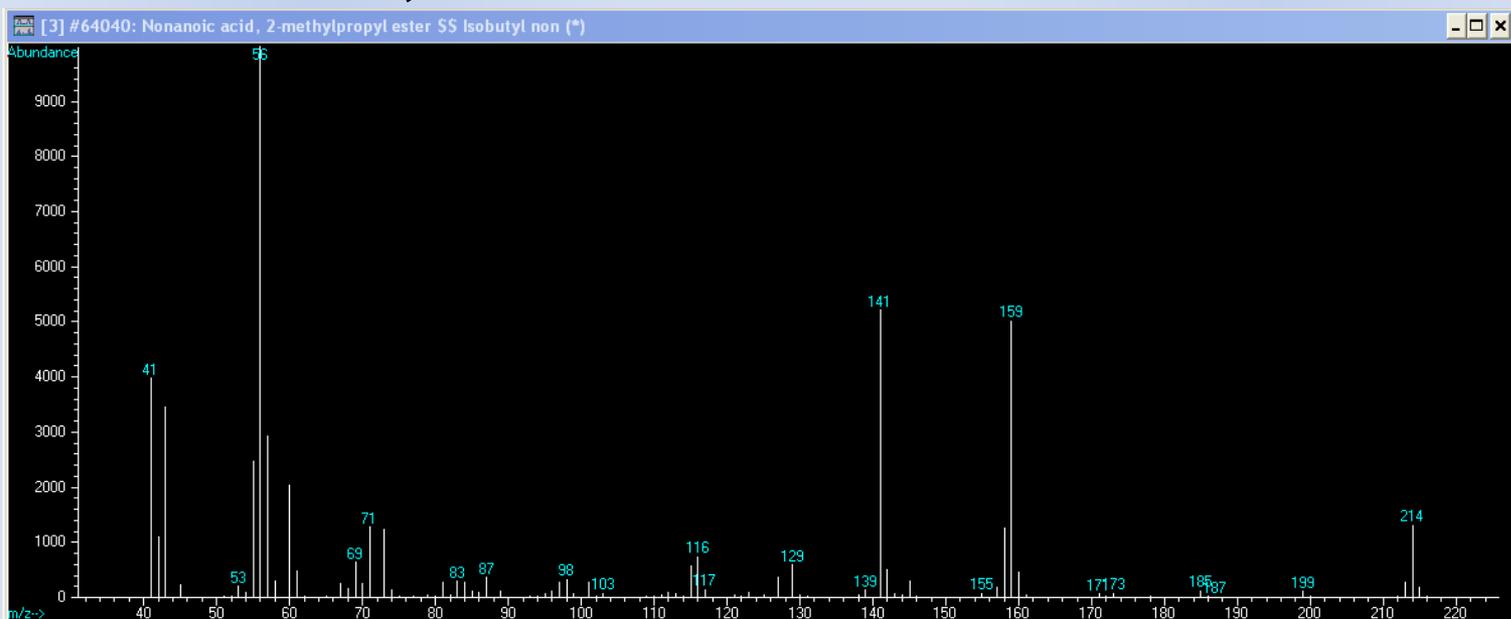


ФРАГМЕНТАЦИЯ ПОД ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ ОСНОВНЫХ КЛАССОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

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 $[(CH_2)_nCOOR]^+$.

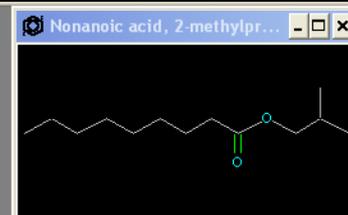
В эфирах кислот могут быть интенсивными пики OR^+ , в данном случае представлен масс-спектр 2-метилпропилового эфира нонановой кислоты, пик с $m/z=73$:



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					

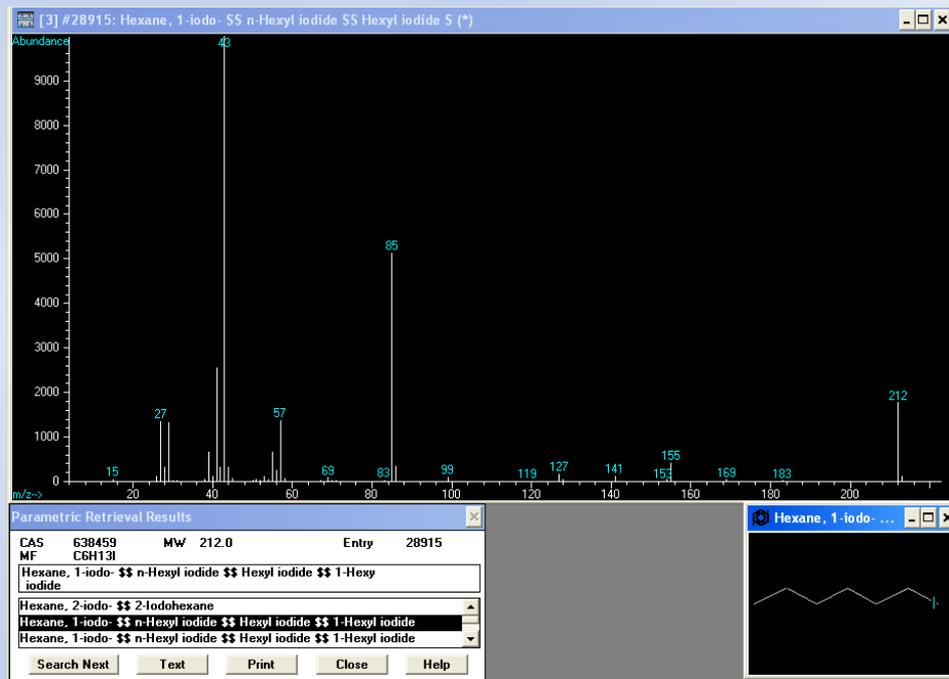
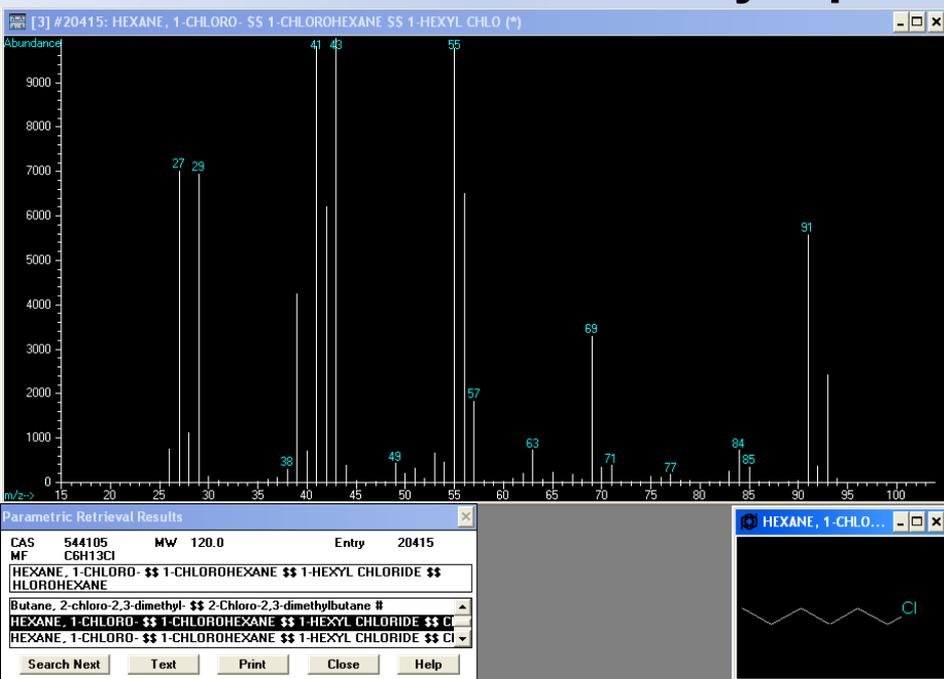
Search Next Text Print Close Help



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:

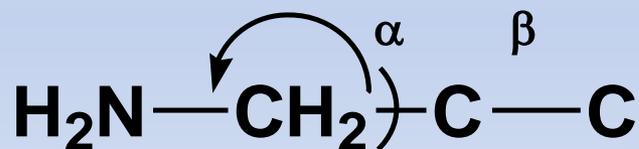


На рис. Слева представлен масс-спектр 1-хлоргексана, справа – масс-спектр 1-йодгексана. Отметим наличие на масс-спектре 1-йодгексана пика с $m/z=127$ – йод.

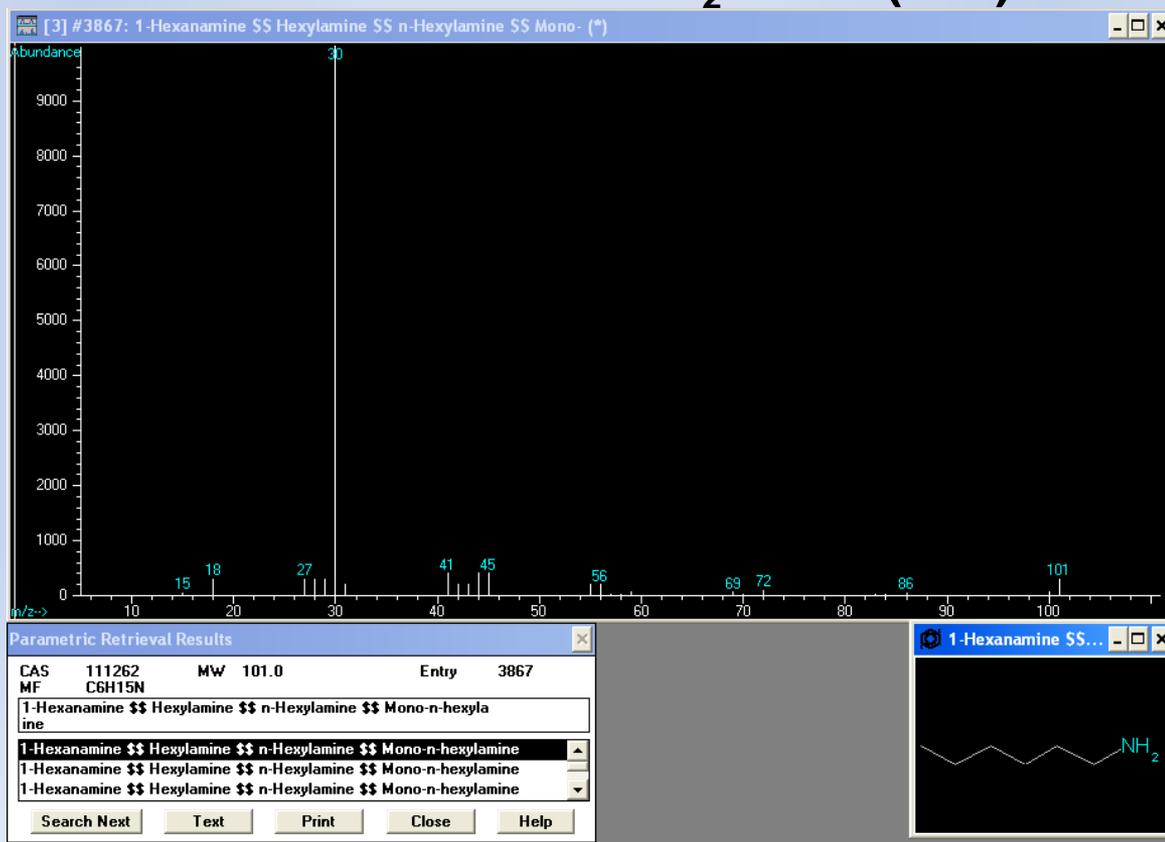
ФРАГМЕНТАЦИЯ ПОД ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ ОСНОВНЫХ КЛАССОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

11. Амины

Для аминов $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{R}$ характерен разрыв α -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 α -разрывы связей C-C для нитрилов не характерны. Нитрилы часто образуют (при достаточной длине цепи) фрагментные ионы циклического строения с m/z 96, 110.

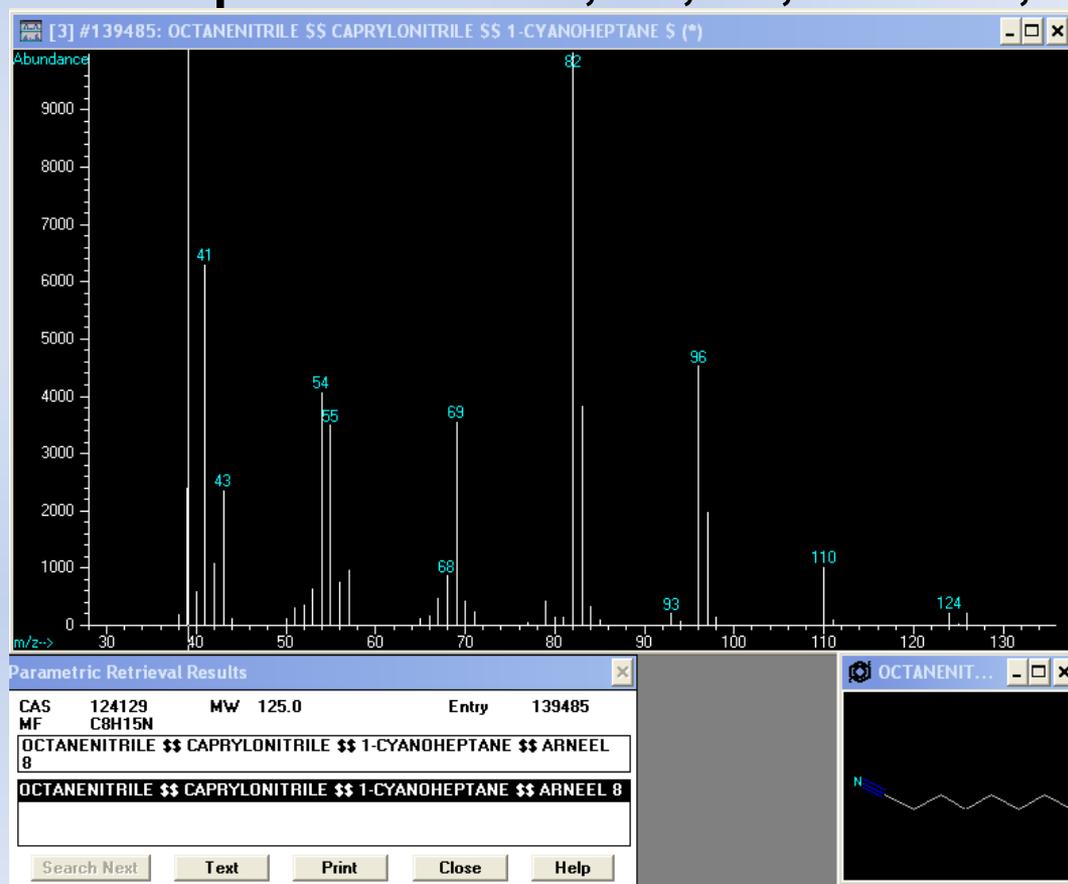


Рис. Масс-спектр 1-цианогептана.

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.

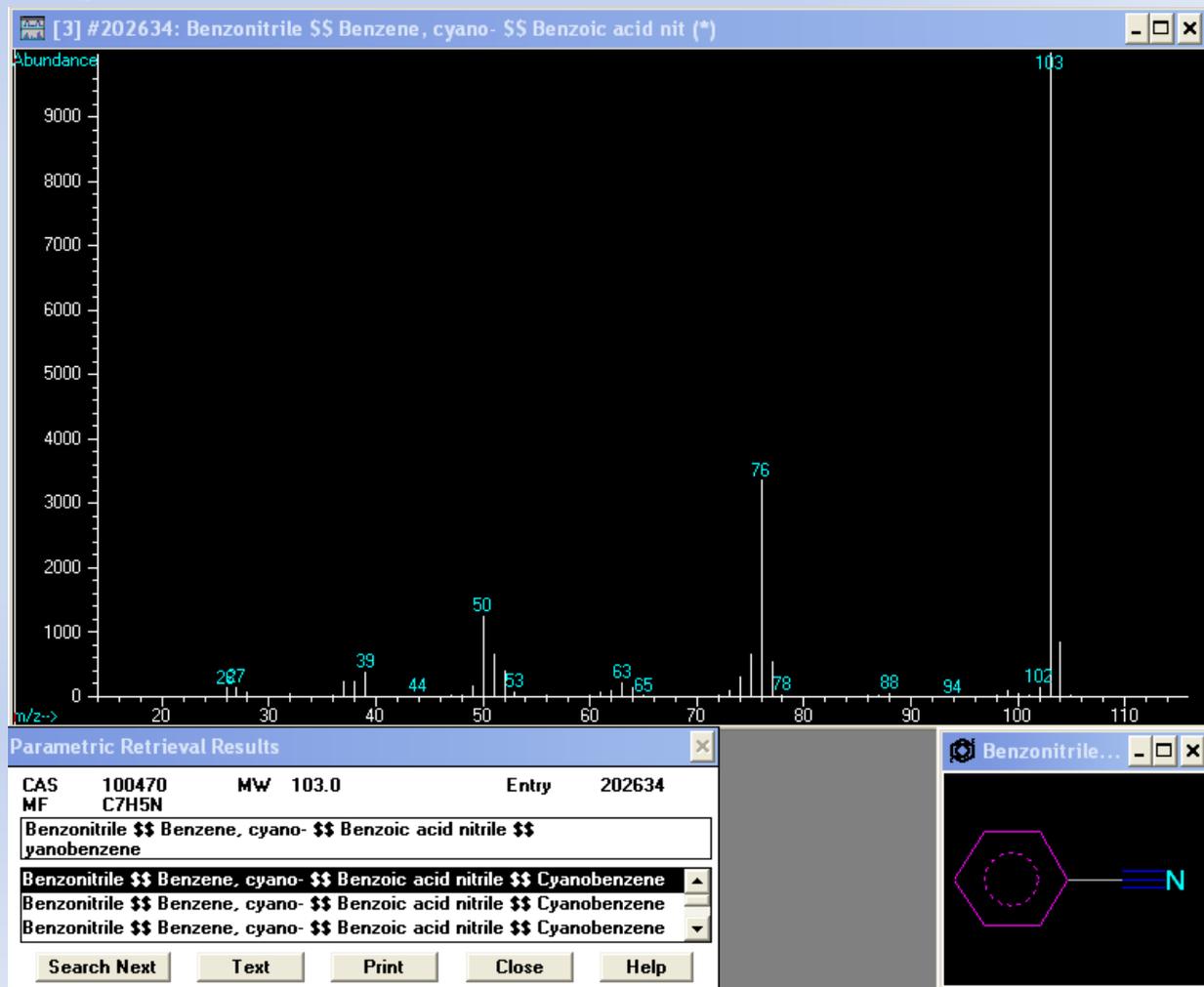


Рис. Масс-спектр цианобензола.

ФРАГМЕНТАЦИЯ ПОД ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ ОСНОВНЫХ КЛАССОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

13. Нитросоединения

В масс-спектрах алифатических нитросоединений пики молекулярного иона отсутствуют, главный процесс связан с элиминированием 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 NO :

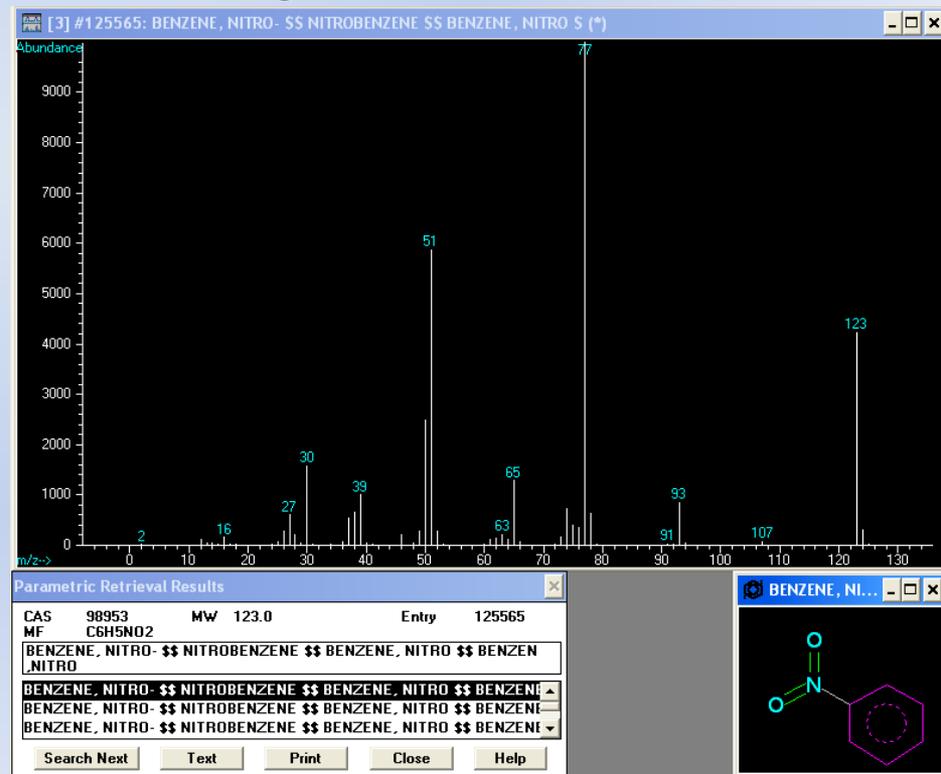
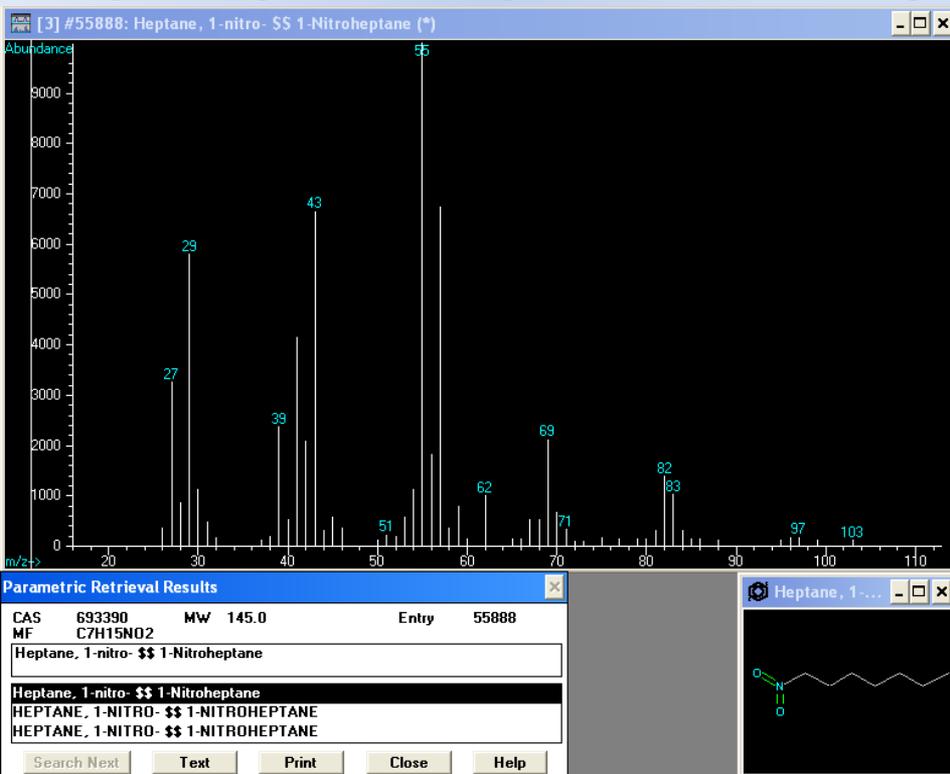


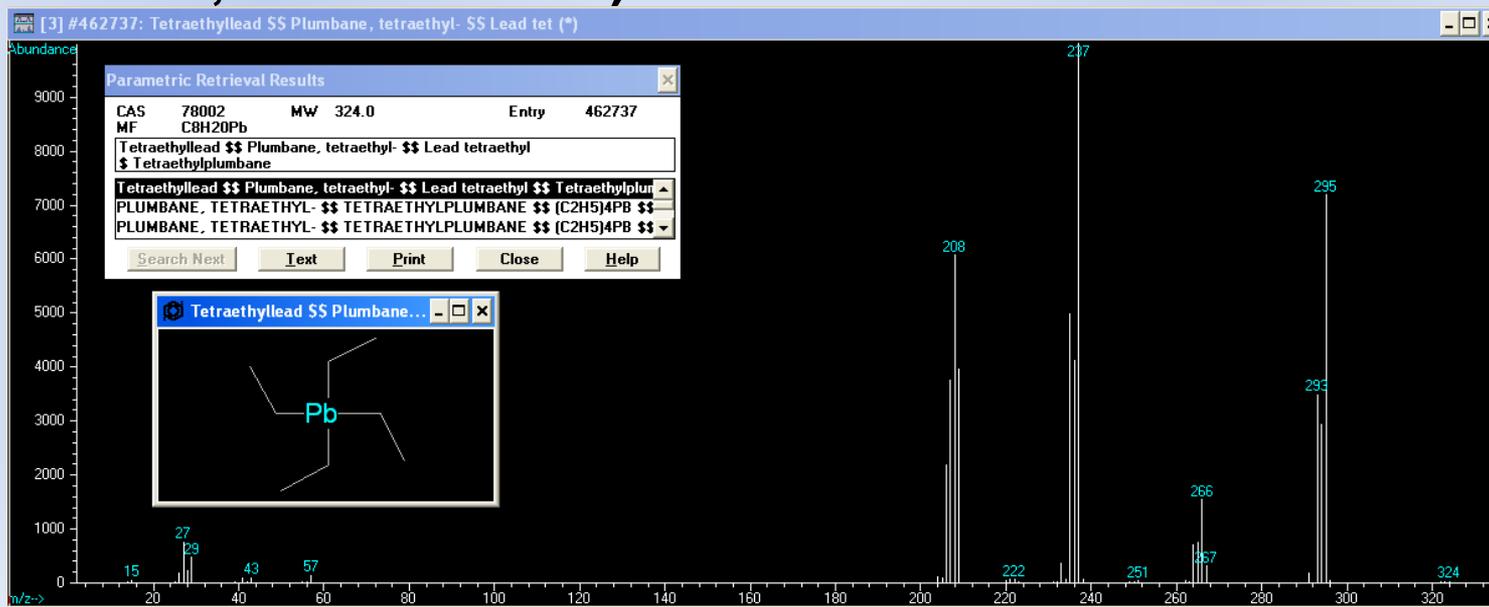
Рис. Масс-спектр 1-нитрогептана (слева) и нитробензола (справа)

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

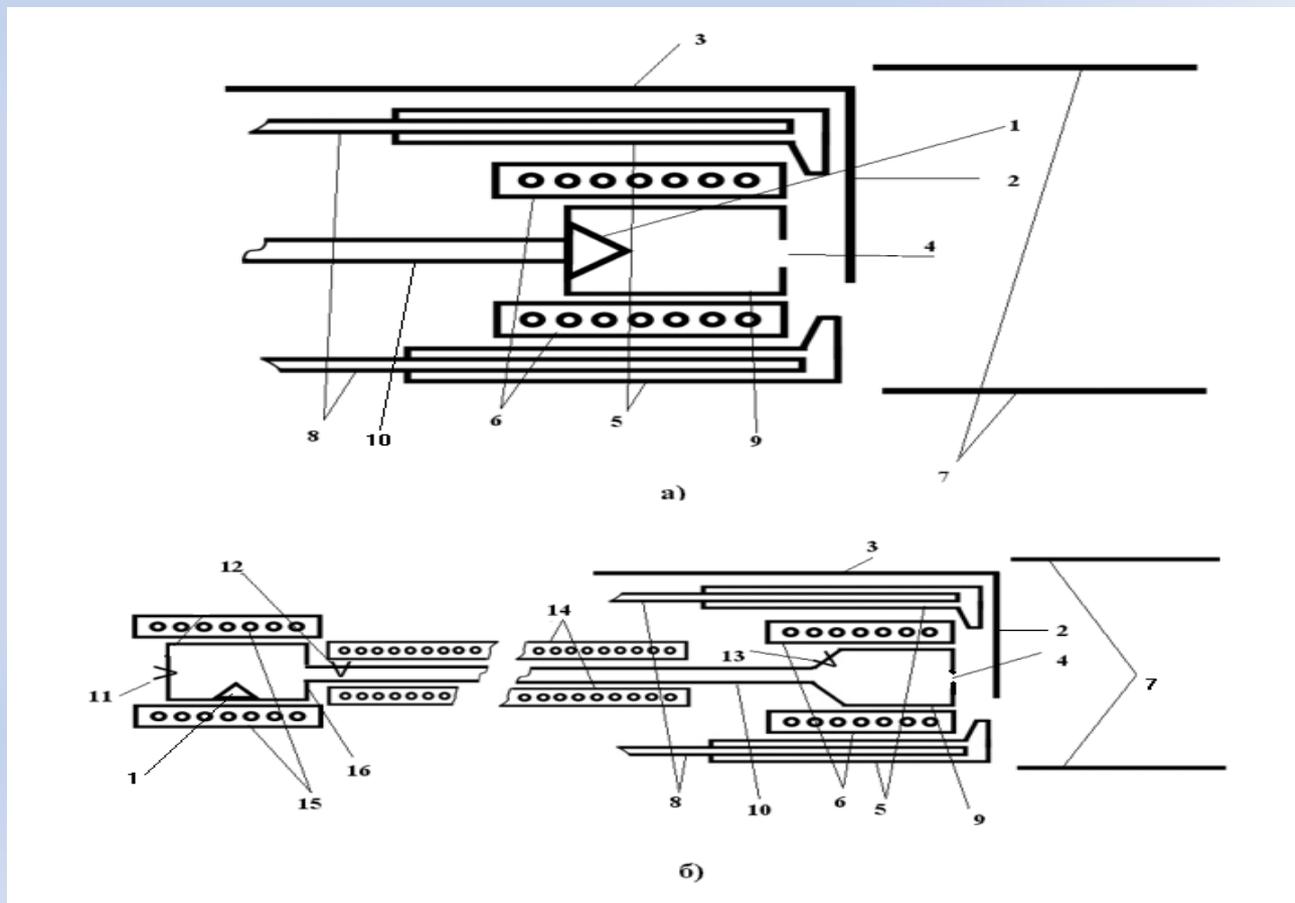
Термодинамические исследования:

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.



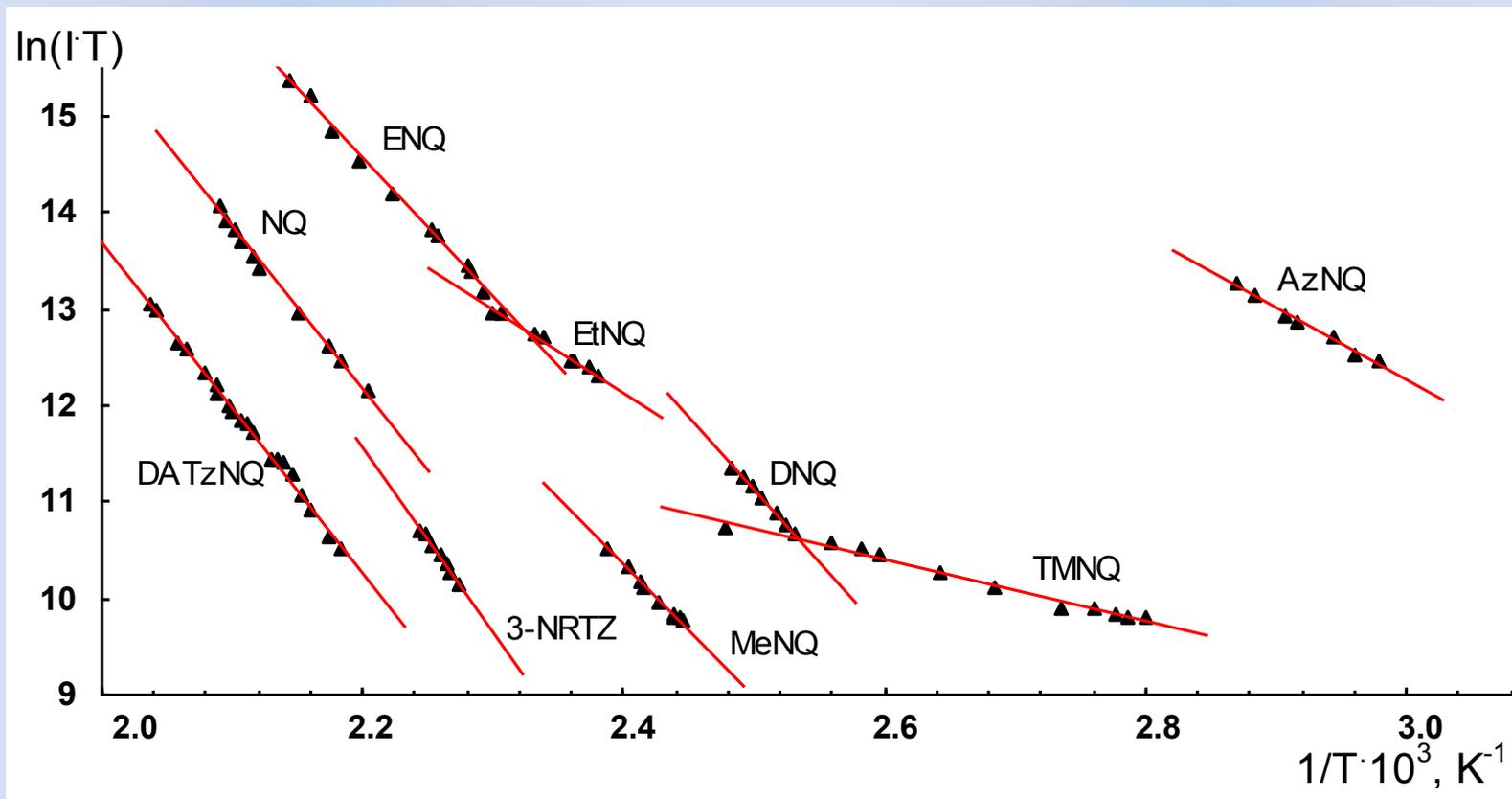
Измерение теплот сублимации и испарения

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; ΔH – 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
AzNQ	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
NQ	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
ENQ	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
DNQ	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
DATzNQ	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
3-NRTZ	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
MeNQ	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