

Лекция

1. Масс-спектрометрия. Введение

2. Техника эксперимента

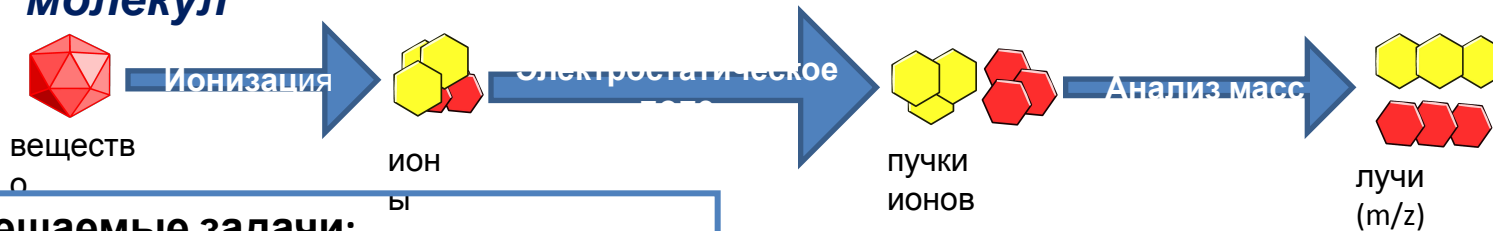
- Методы ионизации
- Анализаторы масс

2. Масс-спектрометрия с ионизацией электронным ударом.

Общие положения

- Интерпретация масс-спектров с ионизацией электронным ударом

Масс-спектрометрия - физический метод исследования и анализа веществ, в основе которого лежит ионизация молекул



Решаемые задачи:

оценка чистоты образца,
определения молекулярной массы,
определение элементного состава;
структурный анализ

Массовая область - диапазон массовых чисел однозарядных ионов, регистрируемых прибором

Разрешающая способность - возможность раздельной регистрации близких по массам ионов

Чувствительность масс-спектрометра - минимальное количество анализируемого вещества, при котором показания прибора превышают уровень шумов не менее, чем в два раза

Количество образца: 10^{-6} , 10^{-12} г.

Нижняя граница: 1, 2 а.е. м.
Верхняя граница:
60-80 а.е.м.
400-500 а.е.м.
до 2000 а.е.м. и более.

Минимальная концентрация вещества в пробе (до 10^{-7} %),
минимальное парциальное давление (до 10^{-14} Па),
минимальное количество пробы (до 10^{-12} г и менее).

Блок-схема типичного масс-спектрометра

Компьютер

Введение
пробы

Метод
ионизации

Метод
разделения
ионов

Регистрация

1. Ионизация в газовой фазе:

Ионизация электронным ударом (ЭУ, EI)

Химическая ионизация (ХИ, CI)

2. Десорбционная ионизация:

Полевая десорбция (ПД, FD)

Бомбардировка быстрыми атомами (ББА, FAB)

Плазменная десорбционная ионизация

Лазерная десорбционная ионизация

3. Ионизация при испарении

Масс-спектрометрия с термораспылением

Масс-спектрометрия с электрораспылением

1. Магнитный секторный масс-спектрометр

2. Квадрупольный масс-спектрометр

3. Масс-спектрометр с ионной ловушкой

4. Времяпролетный масс-спектрометр

5. Масс-спектрометр с преобразованием Фурье

Методы

ионизации

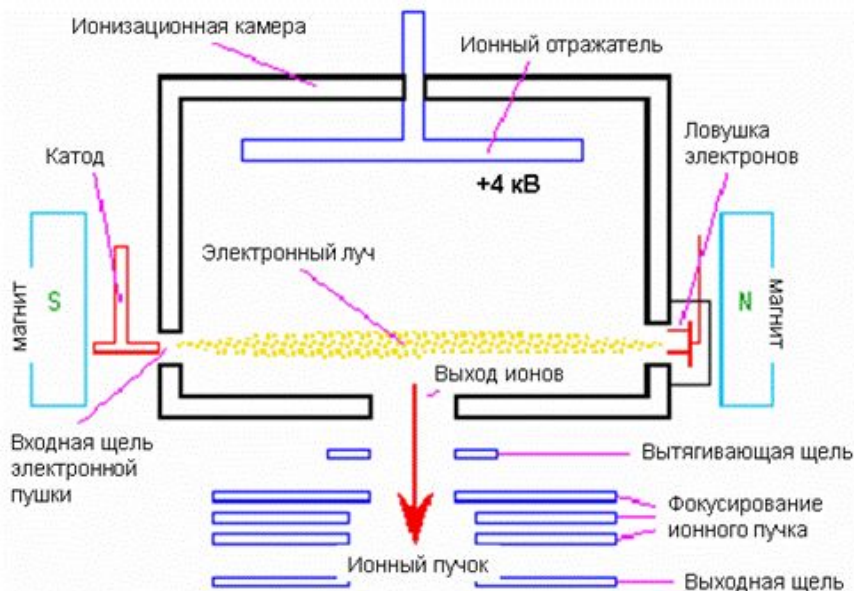
Метод ионизации	Преимущества	Недостатки
Электронный удар	Возможность использования поисковых систем и баз данных, структурная информация	M+ иногда отсутствует
Химическая ионизация	Обычно присутствует ион M+	Мало информации о структуре молекулы
Полевая десорбция	Нелетучие соединения	Специальное оборудование
Бомбардировка быстрыми атомами	Нелетучие соединения, информация о порядке соединения фрагментов	Мешающее влияние матрицы, трудности в интерпретации
Плазменная десорбция	Нелетучие соединения	Мешающее влияние матрицы
Лазерная десорбция	Нелетучие соединения, выброс ионов	Мешающее влияние матрицы
Термическое распыление	Нелетучие соединения	Вышел из употребления
Электрораспыление	Нелетучие соединения	Ограниченные классы соединений, мало информации о структуре молекулы

Основные характеристики масс-

Масс-анализатор	Диапазон масс	Преимущества	Недостатки
Магнитный секторный масс-спектрометр	1-15000	Высокое разрешение	Низкая чувствительность; Высокая стоимость; Сложен технически
Квадрупольный масс-спектрометр	1-5000	Высокая чувствительность; Прост в использовании; относительно недорогой	Низкое разрешение, узкий диапазон масс
Ионная ловушка	1-5000	Высокая чувствительность, прост в использовании	Низкое разрешение, узкий диапазон масс, бывает дорогой

Масс-спектрометрия с ионизацией электронным ударом

Основана на разрушении органической молекулы под действием электронного удара и регистрации массы образующихся осколков

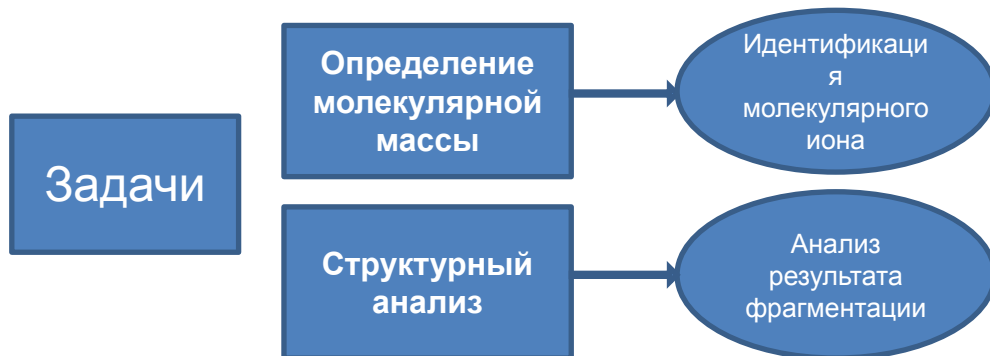


Энергия (потенциал) ионизации вещества (U_e) - наименьшая энергия ионизирующих электронов, при которой возможно образование из данной молекулы иона

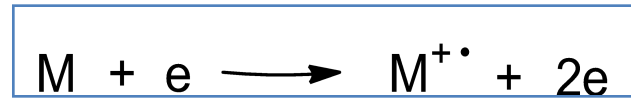
Для органических молекул энергия ионизации составляет 9-12 эВ

Стандартные масс-спектры ЭУ снимают, используя ионизирующие электроны с энергией 70эВ

Масс-спектрометрия с ионизацией электронным ударом



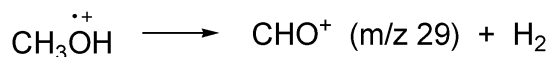
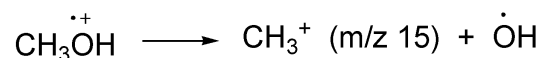
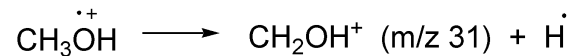
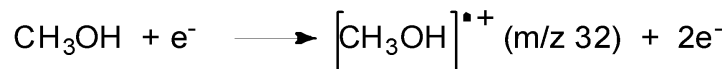
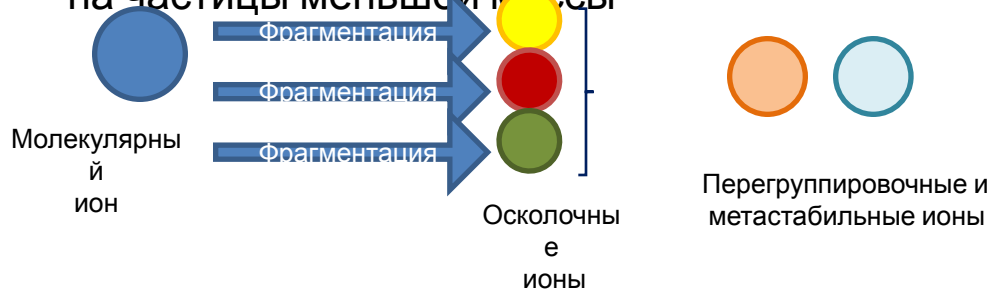
Молекулярный ион - образующийся в результате потери одного электрона катион-радикал



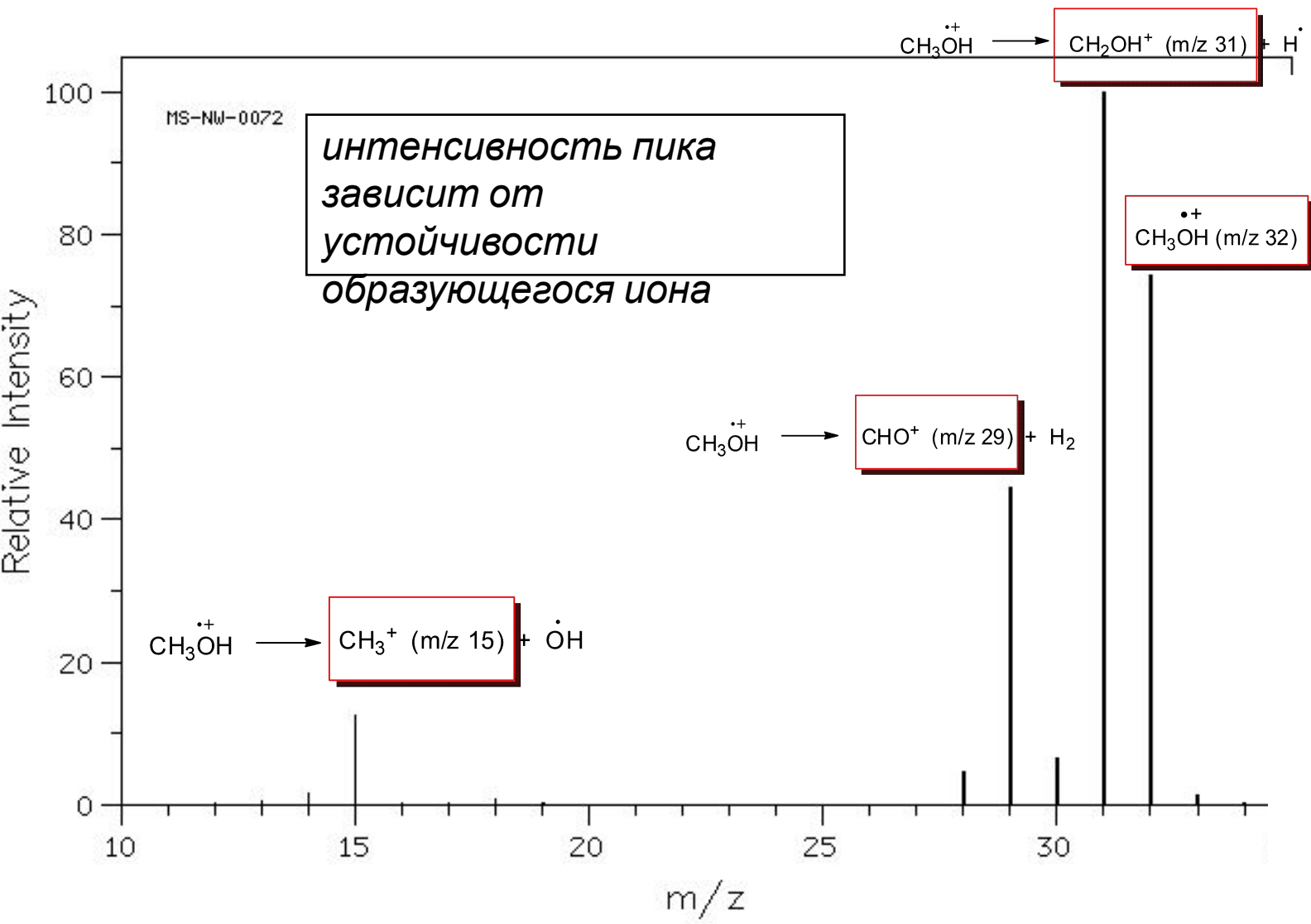
Заряд исходного иона равен единице, отношение m/z - молекулярная масса исследуемого вещества

Фрагментация - распад молекулярного иона

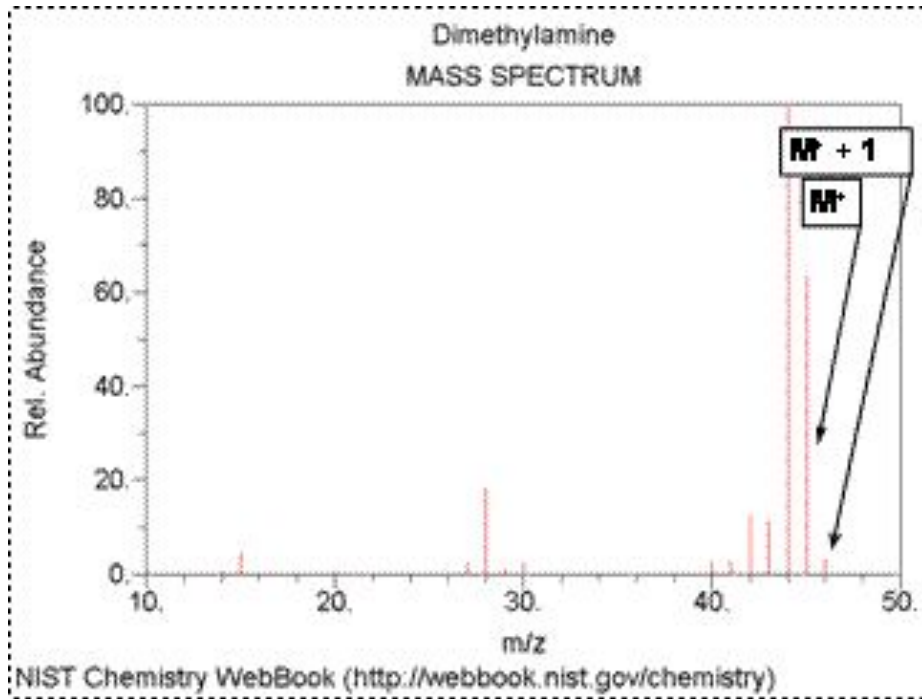
на частицы меньшей массы



Масс-спектр – представление относительных концентраций положительно заряженных осколков (включая молекулярный ион) в зависимости от их масс.



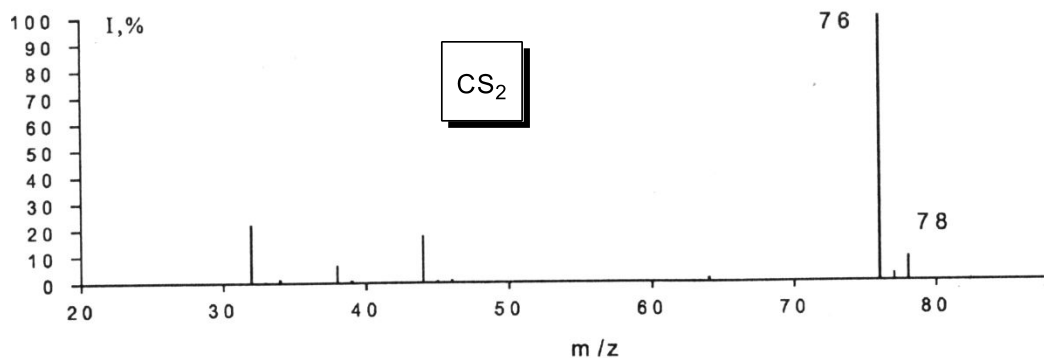
ИЗОТОПНЫЕ ИОНЫ



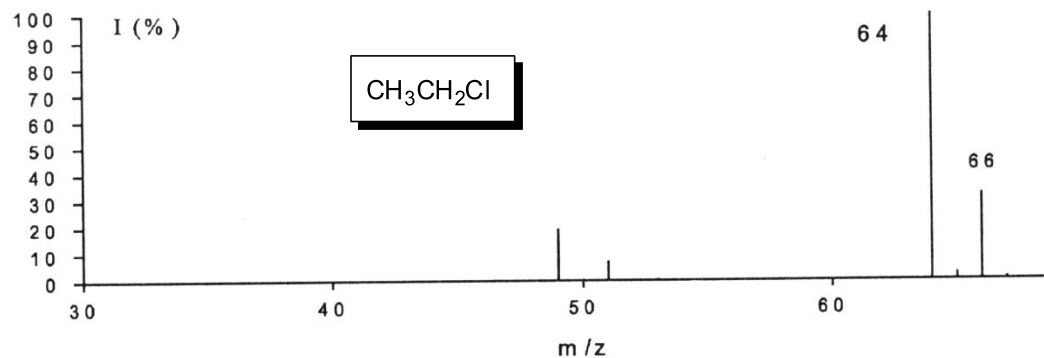
В масс-спектре появляются пики с массами $M+1$ и $M+2$

Элемент	Изотоп (естественное содержание, %)			Тип элемента
H	^1H (99.99)	^2H (0.01)	-	A
C	^{12}C (98.9)	^{13}C (1.1)	-	A+1
N	^{14}N (99/64)	^{15}N (0.36)	-	A+1
O	^{16}O (99/8)	-	^{18}O (0.04)	A+2
F	(100)	-	-	A
Si	^{28}Si (92/18)	^{29}Si (4.71)	^{30}Si (3.12)	A+2*
P	^{31}P (100)	-	-	A
S	^{32}S (95.0)	^{33}S (0.76)	^{34}S (4.2)	A+2*
Cl	^{35}Cl (75.8)	-	^{37}Cl (24.2)	A+2
Br	^{79}Br (50.5)	-	^{81}Br (49.5)	A+2

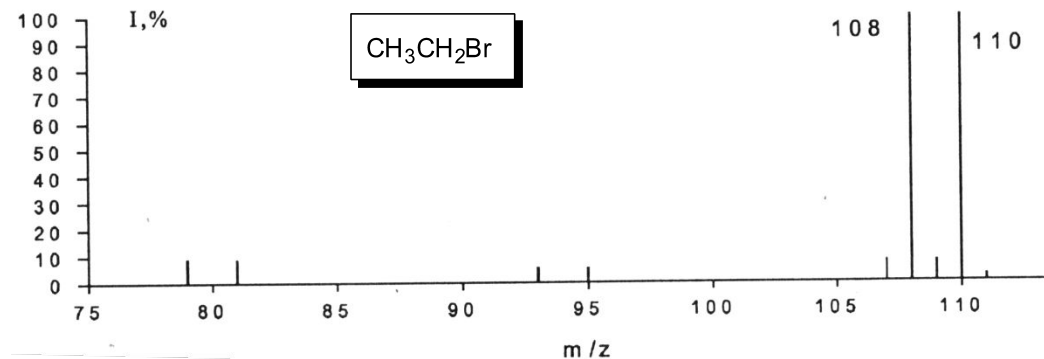
Если интенсивность пика $M+2$ составляет менее 3% от интенсивности пика M , соединение не содержит атомов хлора, брома, серы и кремния



Exact Mass: 75,94
 Molecular Weight: 76,14
 m/z: 75.94 (100.0%),
 77.94 (9.0%),
 76.94 (1.6%),
 76.95 (1.1%)



Exact Mass: 64,01
 Molecular Weight: 64,51
 m/z: 64.01 (100.0%),
 66.01 (32.0%),
 65.01 (2.2%)



Exact Mass: 107,96
 Molecular Weight: 108,97
 m/z: 107.96 (100.0%),
 109.96 (97.3%),
 108.96 (2.2%),
 110.96 (2.2%)

Интерпретация масс-спектров

С чего начинать процесс расшифровки?

1. Информация об образце
2. Спектральная база данных
3. Анализ вида спектра:
 - Параметры съемки
 - Наиболее интенсивные пики
 - Характерные группы пиков
4. Установить молекулярный ион

Если спектр характеризуется большим числом фрагментов, пики которых имеют все большую интенсивность при движении вниз по шкале масс, скорее всего это алифатическое соединение

Редкие интенсивные пики характерны для ароматических структур

Определение молекулярного иона

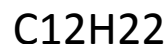
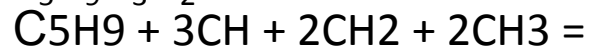
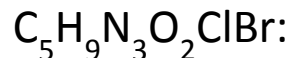
Необходимые условия, которым должен удовлетворять молекулярный ион:

1. Иметь самую большую молекулярную массу в спектре
2. Быть нечетноэлектронным (определение ненасыщенности)
3. Быть способным образовывать важнейшие ионы с большой массой за счет выброса нейтральных частиц
4. Включать все элементы, наличие которых в образце можно увидеть по фрагментным ионам

Расчет ненасыщенности

Степень ненасыщенности R (число кратных связей и циклов в ионе):

R – целое число, то ион нечетноэлектронный R – дробь, ион четноэлектронный



Одновалентные элементы – CH_3

Двухвалентные – CH_2

Трехвалентные – CH

Четырехвалентные – C

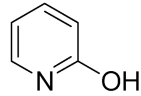
(Соответствует додекану $C_{12}H_{26}$)

$$R = (26 - 22)/2 = 2$$

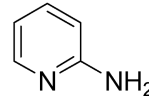
Ненасыщенность = 2, нечетноэлектронный, может быть молекулярным ионом

Определение молекулярного иона

Азотное правило: молекула с четной молекулярной массой либо не содержит азот, либо содержит четное число атомов азота



2-гидроксипиридин,
м.м. 95.04



2-аминопиридин,
м.м. 94.05

Обычно молекулярный ион легко отщепляет:

- Молекулы CO , CO_2 , H_2O , C_2H_4 , HNaI
- Радикалы Alk^\cdot , H^\cdot , Hal^\cdot , OH^\cdot

Потери из молекулярного иона от:

5 до 14 или от 21 до 25 а.е.м.,

приводящие к возникновению интенсивных пиков ионов, крайне маловероятны

Например: в масс-спектре самый тяжелый ион 120, следующий за ним – 112.

Вывод: ион 120 – не молекулярный, а фрагментный

Фрагментные ионы

Все важнейшие фрагментные ионы делятся:

1. Наиболее тяжелые ионы, образующиеся из M^{+} в результате выброса простейших частиц (важны для установления путей фрагментации)
2. Ионы, характеризующиеся наиболее интенсивными пиками в спектре
3. Характерные серии ионов, различающихся на гомологическую разность

Гомологические серии ионов

Алкановая серия: 15, 29, 43, 57, 71, 85...

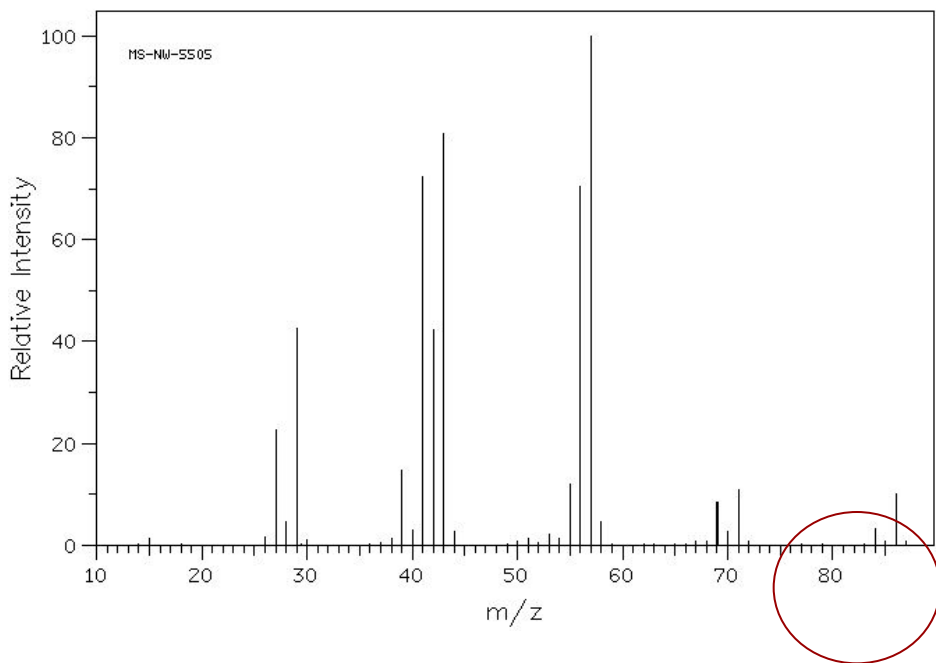
Спирты, простые эфиры: 31, 45, 59, 73, 87...

Алкилбензолы: 38, 39, 50-52, 63-65, 75-78, 91, 105, 119

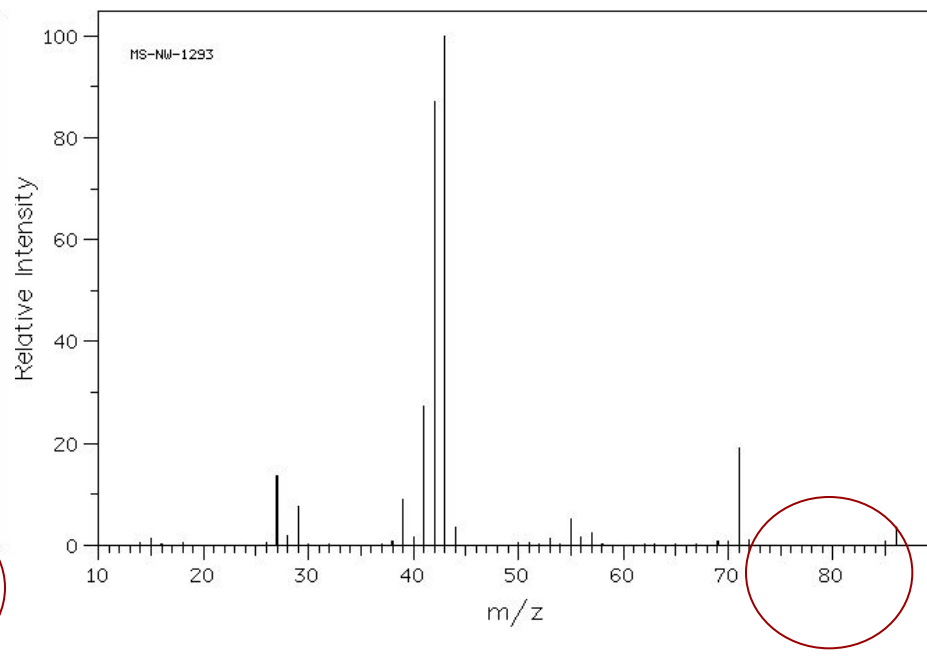
Если степень ненасыщенности молекулы или количество функциональных групп велико, значимые серии ионов с низкой массой, отстоящих друг от друга на CH_2 -группу, в спектре отсутствуют

Общие правила для предсказания наиболее интенсивных пиков в масс-спектре, полученным с использованием электронного удара

1. Относительная интенсивность пика молекулярного иона максимальна для неразветвленных соединений и уменьшается по мере увеличения разветвленности.

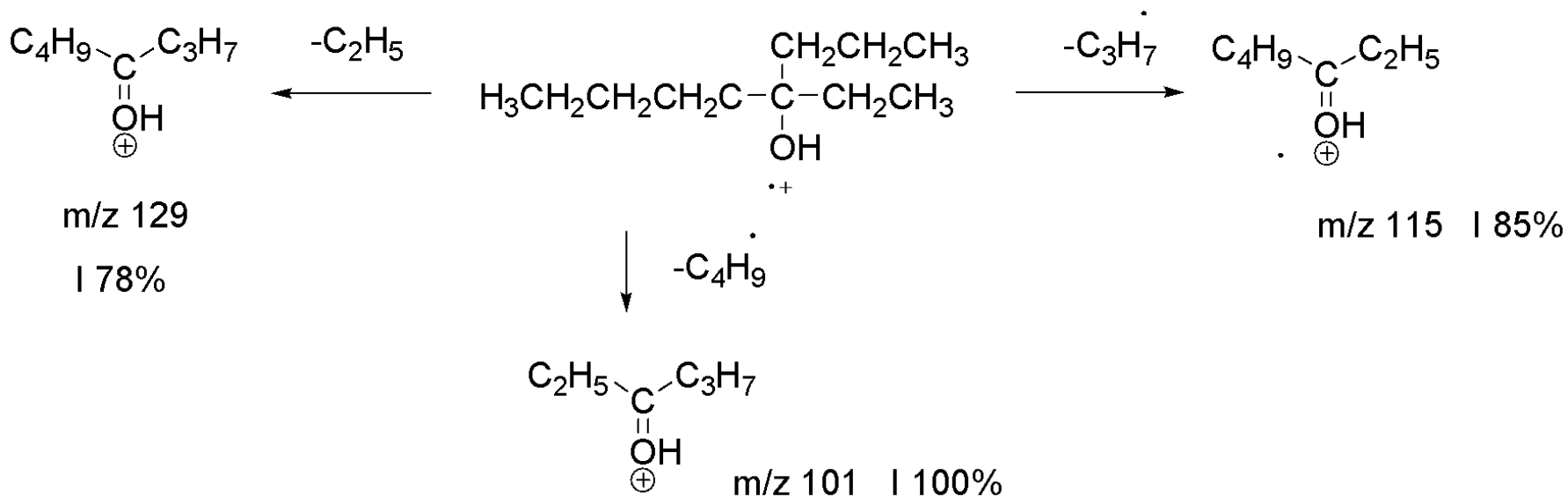


**Масс-спектр гексана
(молекулярный ион 86)**



**Масс-спектр 2,3-диметилбутана
(молекулярный ион 86)**

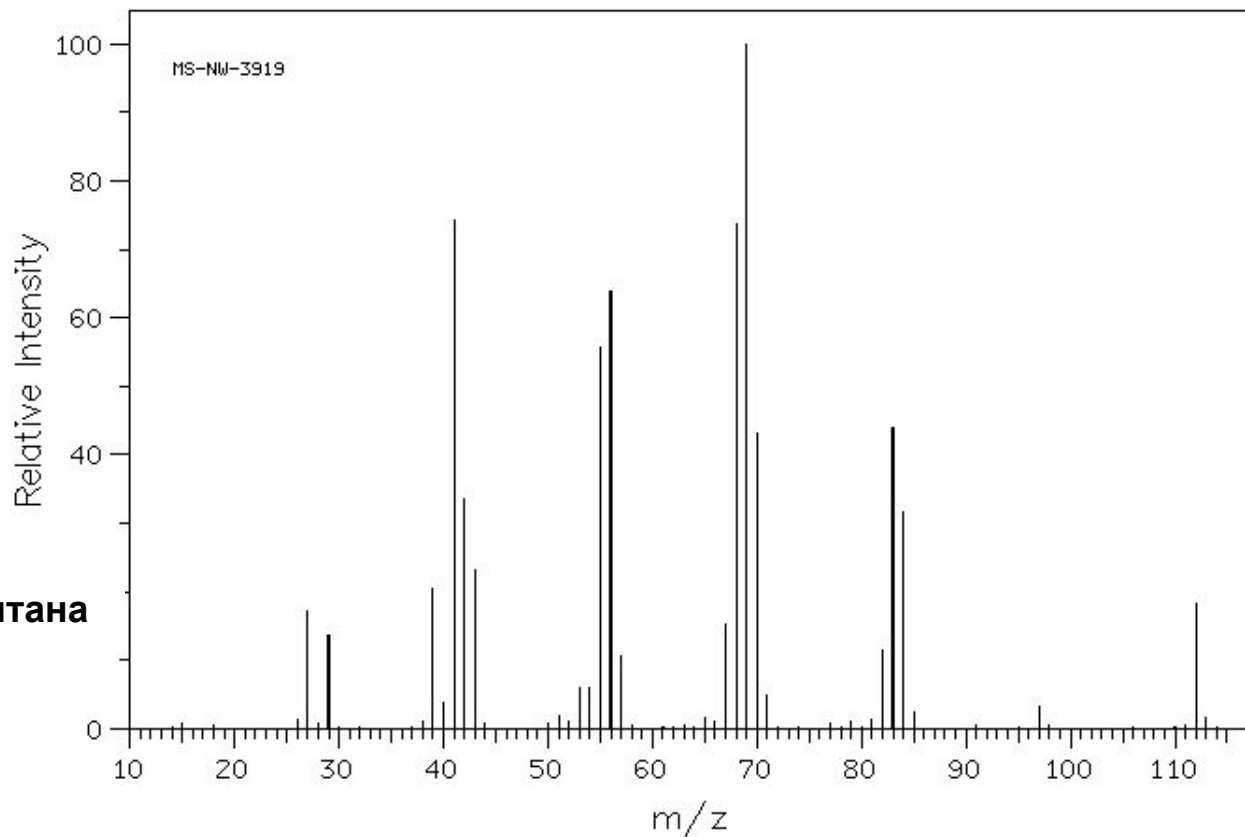
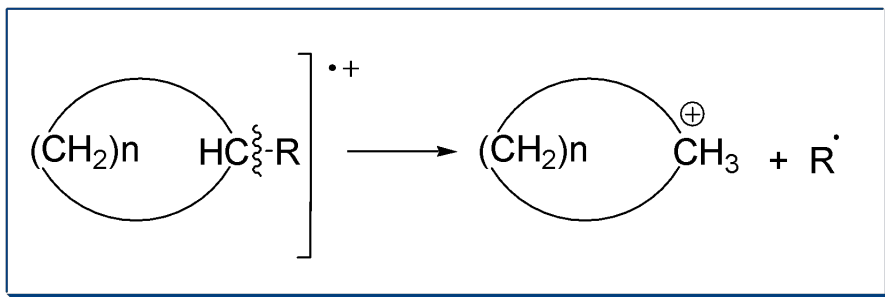
2. Разрыв связей происходит преимущественно по алкилзамещенным атомам углерода.



Правило выброса максимального алкильного радикала:

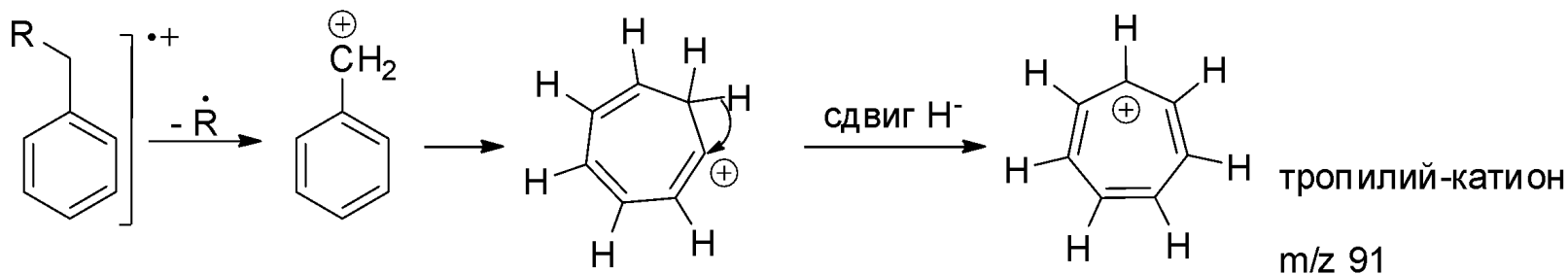
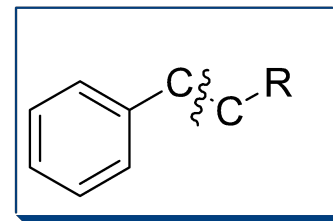
Интенсивность пика ионов, образующихся при выбросе максимального радикала – наивысшая, при выбросе минимального радикала - низшая

3. Насыщенные циклы способны терять боковые цепи при α -связи. Положительный заряд остается на циклическом фрагменте.

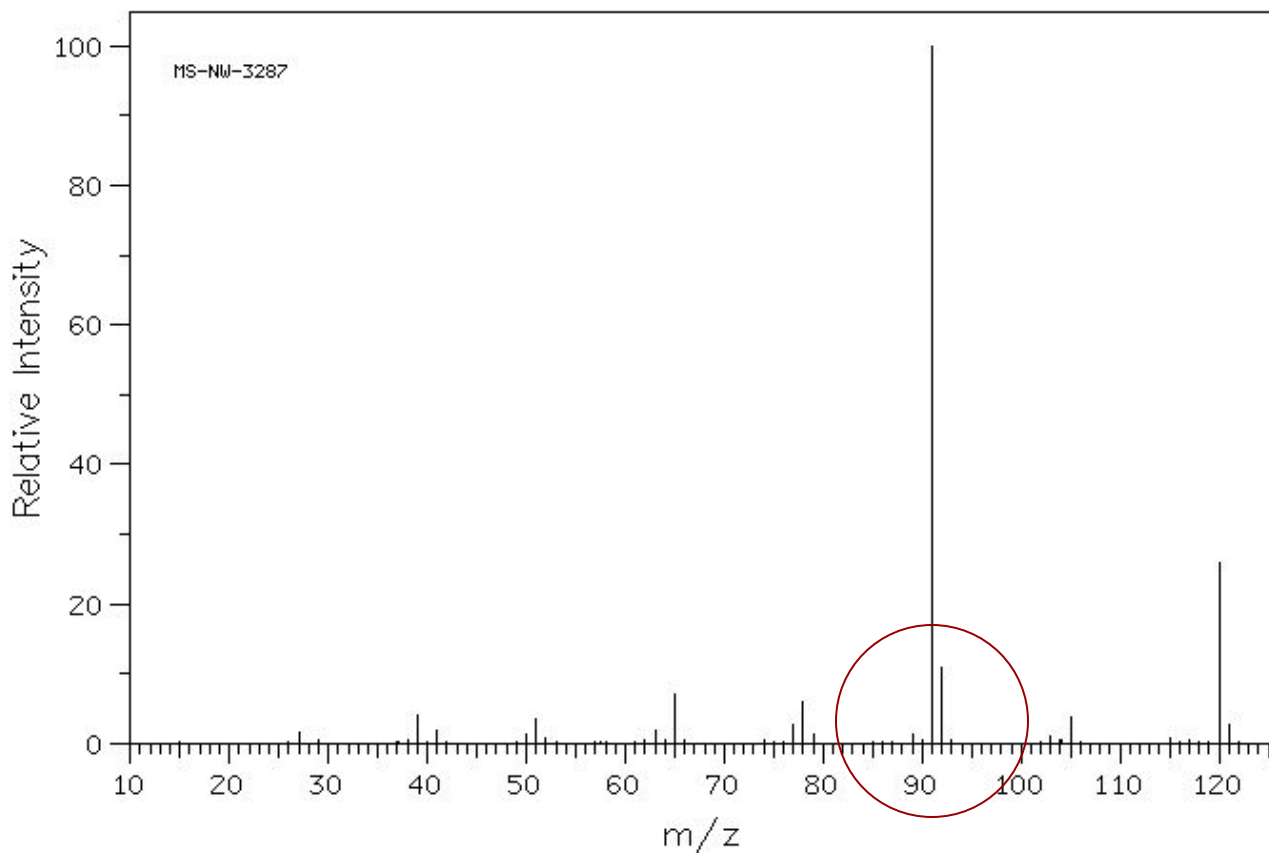


Масс-спектр пропилциклопентана

4. Распад ароматических алкилзамещенных соединений наиболее вероятен по β -связи относительно цикла. В результате получается бензильный ион или ион тропиля



Масс-спектр пропилбензола (молекулярный ион 120)



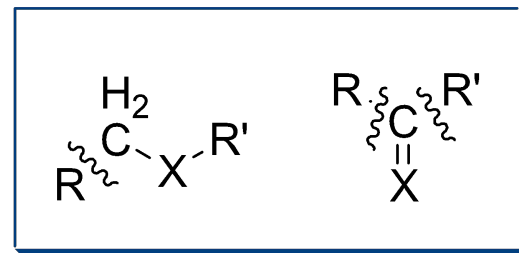
Правила интерпретации масс-спектров с ионизацией электронным ударом

5. С увеличением молекулярной массы в гомологическом ряду относительная интенсивность пика молекулярного иона обычно уменьшается. Исключение – сложные эфиры жирных кислот.

6. Двойные связи, циклические структуры и, особенно ароматические (гетероароматические) циклы стабилизируют молекулярный ион.

7. Двойные связи способствуют аллильному распаду с образованием аллильного карбокатиона.

8. Следующие за гетероатомом связи C-C часто разрываются, оставляя заряд на содержащем гетероатомом фрагменте.

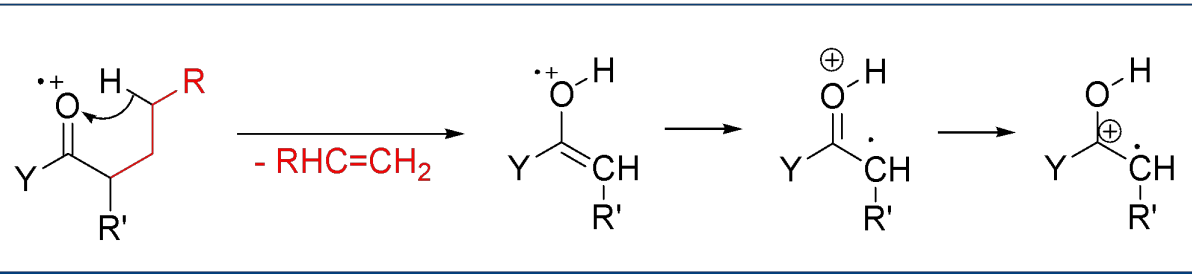


9. Распад часто сопровождается элиминированием небольших устойчивых нейтральных молекул (CO, CH₂CH₂, H₂O, NH₃ и др.)

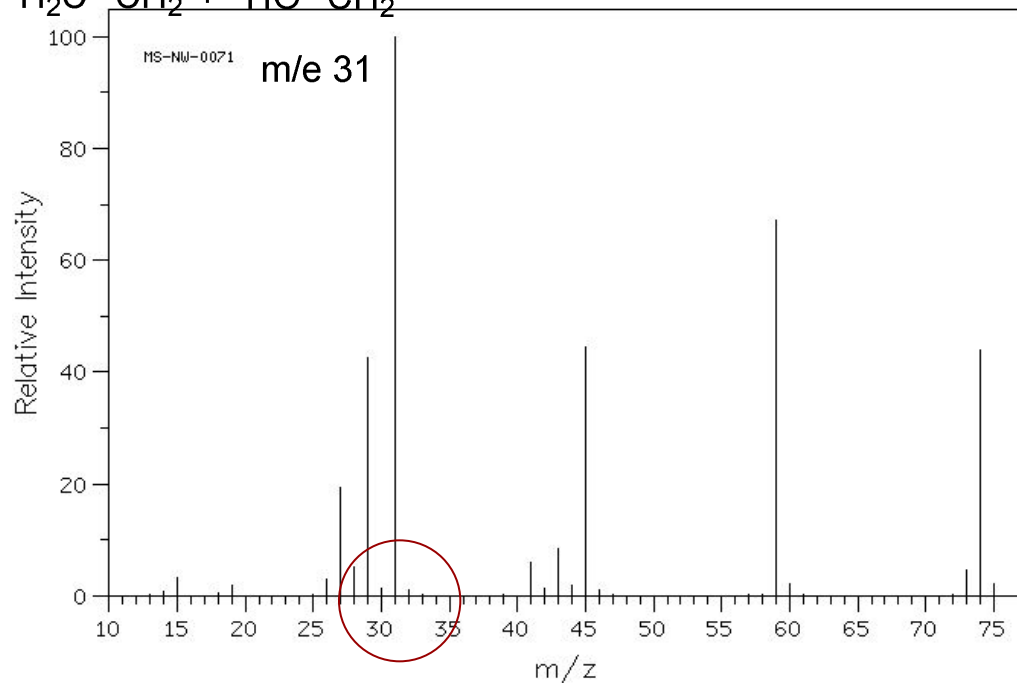
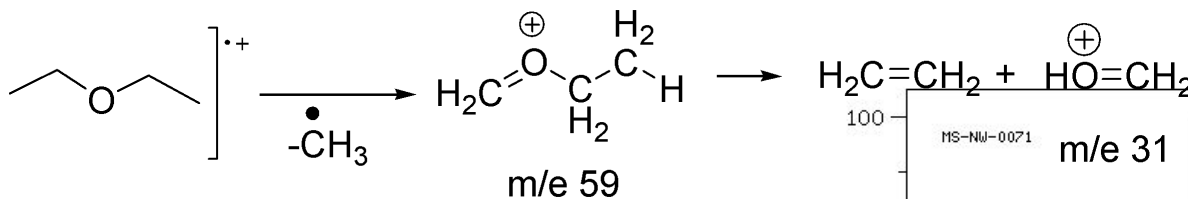
Перегруппировки

Перегруппировочные ионы образуются в результате внутримолекулярной перегруппировки атомов в процессе фрагментации

Перегруппировка Мак-Лафферти (миграция атома водорода)



спирты, кетоны, сложные эфиры, амиды, алкилбензолы, алкилгетероциклы, ароматические простые эфиры, виниловые эфиры, олефины



из M^+ с четной м.м. образуется осколочный ион (ОИ) с нечетной м.м.

Если из M^+ с четной м.м. фиксируется ОИ с четной м.м., значит произошла фрагментация с миграцией H-атома

Некоторые специфические ионы, характеризующиеся интенсивными пиками

m/z 77 – фенил

m/z 91 – тропилий C_7H_7 (бензил)

m/z 30 – аминогруппа CH_2NH_2

m/z 105 – бензоил PhCO

m/z 149 исследуемое соединение относится к диалкилфталатам

73, 147, 207, 281, 355 и т.д. – следствие выброса фрагментов наиболее распространенных полидиметилсиликоновых фаз хроматографической колонки в источник масс-спектрометра

Масс-спектрометр — это **вакуумный** прибор, использующий физические законы движения заряженных частиц в магнитных и электрических полях, и необходимый для получения масс-спектра



Блок-схема масс-спектрометра



- 1 – система ввода образца
- 2 – источник ионизации с ускорителем ионов
- 3 – масс-анализатор (устройство для разделения ионов)
- 4 – детектор
- 5 – измерительное или регистрирующее устройство
- Чтобы исключить соударение ионов с другими атомами или молекулами, анализ происходит в вакууме (в ионизаторе давление $10^{-3} - 10^{-4}$ Па, в масс-анализаторе - $10^{-3} - 10^{-8}$ Па)

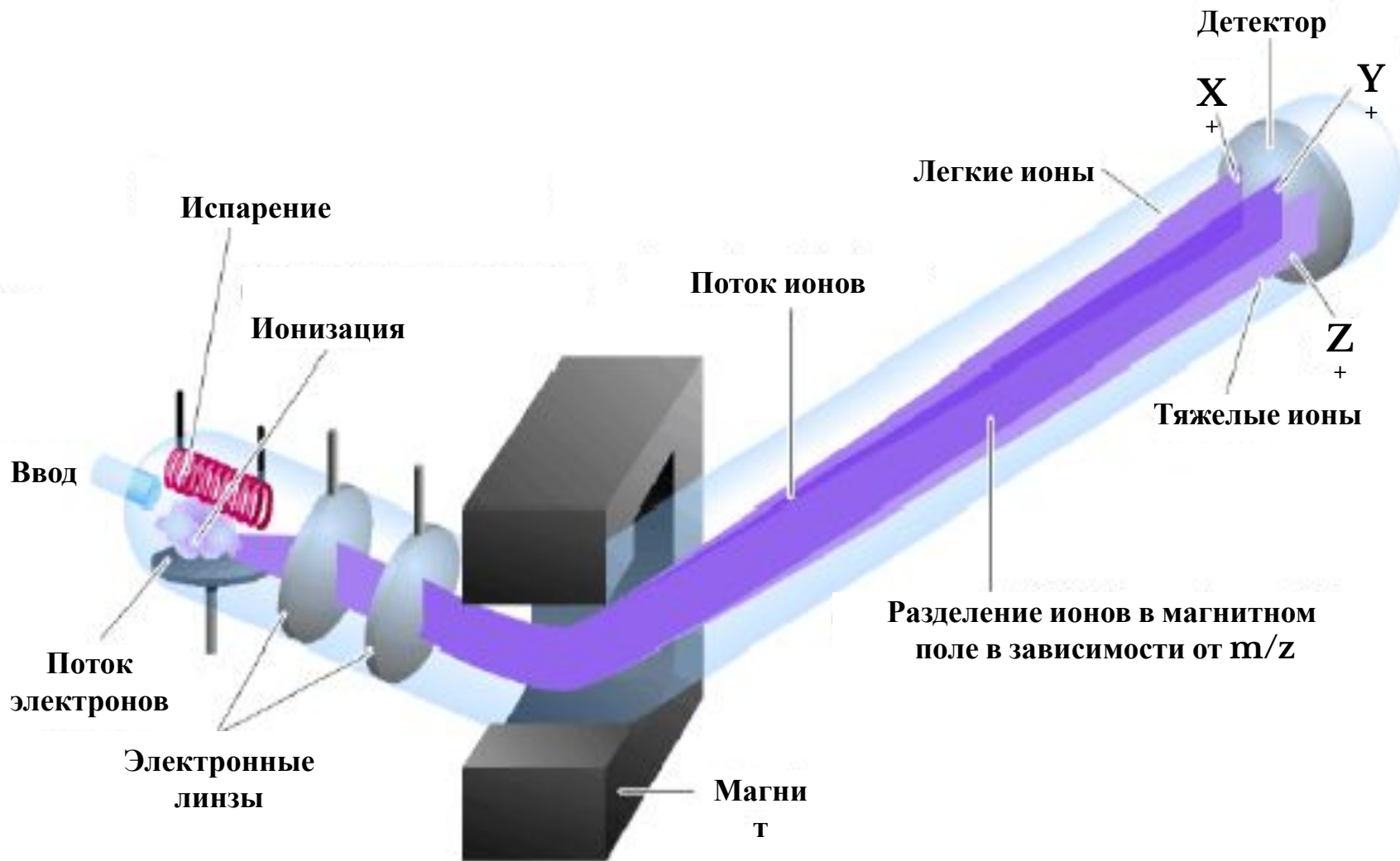


Схема масс-спектрометра



ГАЗОВЫЕ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРЫ