

Инструментальные методы исследования органических веществ



Спектроскопические методы – Масс-спектрометрия



Масс-спектрометрия



Масс-спектрометрия – метод анализа, основанный на **ионизации** молекул веществ, **разделении** образующихся **ионов** и их **регистрации**.

Масс-спектрометрия – это «**взвешивание**» молекул, находящихся в **пробе**.

Ионизация – эндотермический процесс образования **ионов** из нейтральных атомов или молекул.

Положительно заряженный ион образуется, если **электрон** в молекуле получает достаточную энергию для преодоления потенциального барьера, равную ионизационному потенциалу.

Масс-спектр – это зависимость интенсивности ионного тока (количества вещества) от отношения массы к заряду m/z (природы вещества).

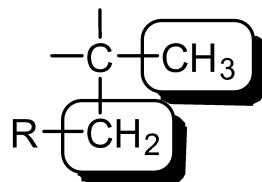
Масс-спектрометр – это прибор, использующий физические законы движения заряженных частиц в магнитных и электрических полях, необходимый для получения **масс-спектра**.

Масс-спектрометрия



Общие характеристики масс-спектров классов органических соединений

Неразветвленные алканы ($C_n H_{2n+2}$)



Молекулярный ион. **Средней интенсивности**

Фрагментация. Алкильные фрагменты большого размера (с $C > 4$) образуются, главным образом, при прямом **распаде**. Их **дегидрогенирование** сопровождается перегруппировкой с участием **атомов H** скелета.

Алкильные фрагменты меньшего размера (от C_2 до C_4) образуются при **вторичном распаде** более **крупных алкильных** фрагментов. Одновременно происходит **элиминирование** групп из середины цепи (и рекомбинация ее концов).

Серии ионов. Алкановая серия $C_n H_{2n+1}$ (отличается на группу CH_2 m/z 29, 43, 57, 71...).

Максимум интенсивности находится при m/z **43** или **57**.

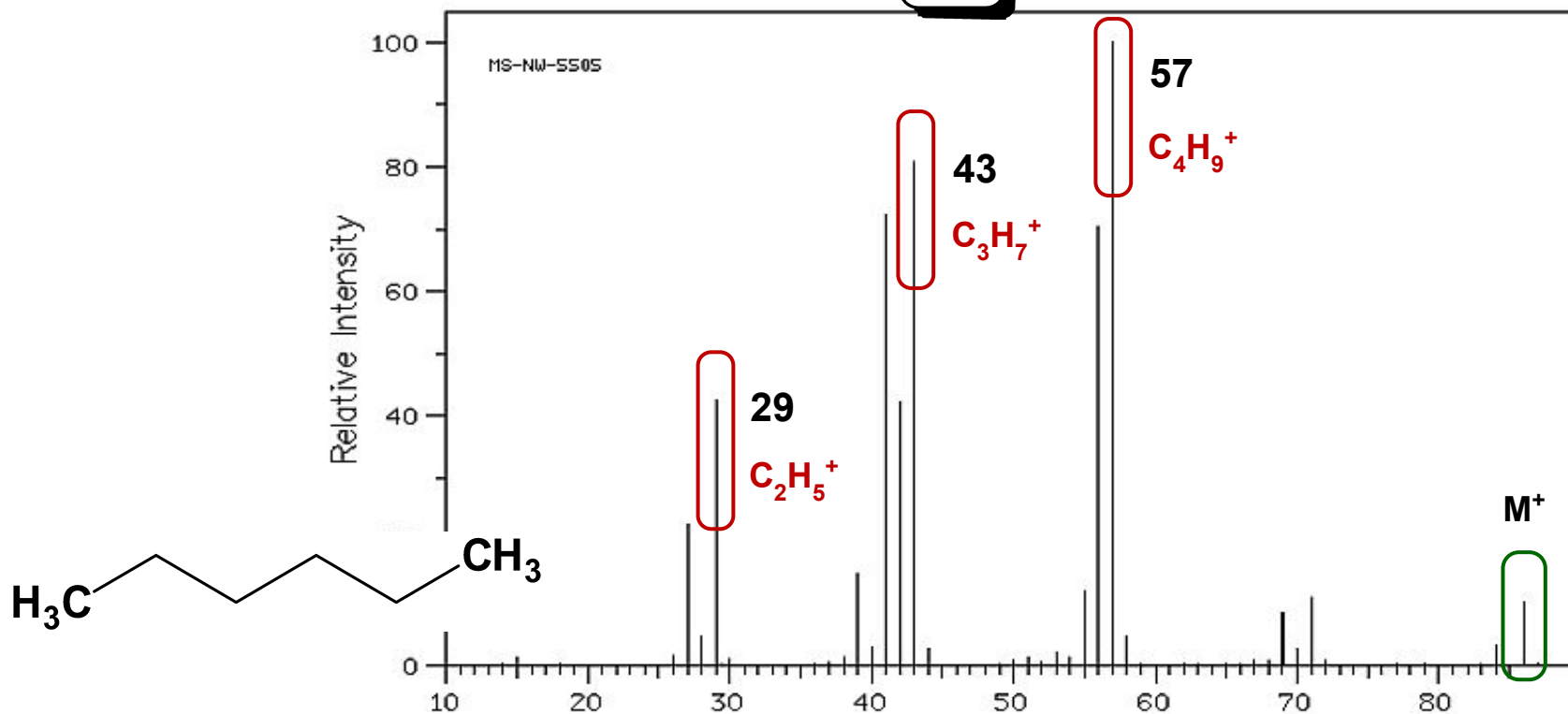
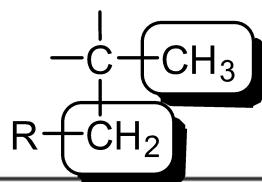
Пики $C_n H_{2n+1}$ сопровождаются сигналами $C_n H_{2n-1}$ (m/z 27, 41, 55, 69...) и $C_n H_{2n}$ (m/z 28, 42, 56, 70...) **меньшей** интенсивности.

Масс-спектрометрия



Общие характеристики масс-спектров классов органических соединений

Неразветвленные алканы (C_nH_{2n+2})



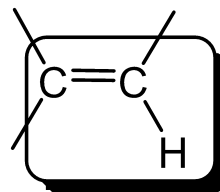
Масс-спектр с ионизацией ЭУ **гексана** (молекулярный ион **86**).

Масс-спектрометрия



Общие характеристики масс-спектров классов органических соединений

Неразветвленные алкены (C_nH_{2n})



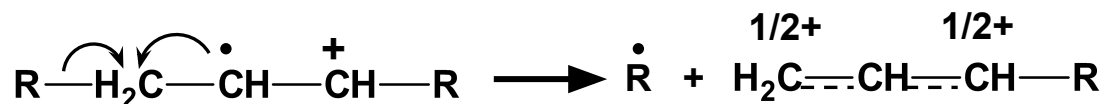
Молекулярный ион. **Идентифицируется**

Фрагментация. Преобладает отщепление **алкильных остатков** и нейтральных алкенов. Определение положения **C=C**-связи в **ациклических алкенах затруднено**. **Невозможно** также определить принадлежность к *цис*- или *транс*-изомеру.

Интенсивность пика молекулярного иона **транс-изомера выше**, чем у *цис*-изомера.

Серии ионов. Последовательности пиков, соответствующие C_nH_{2n-1} (27, 41, 55, 69, 83...), сопровождаются сигналами алкильных C_nH_{2n+1} (m/z 29, 43, 57, 71, 85...) и алкеновых ионов C_nH_{2n} (m/z 28, 42, 56, 70...) обычно **малой** интенсивности.

Образование пиков **алкеновой** серии обусловлено **аллильным распадом** (**правило 7**):

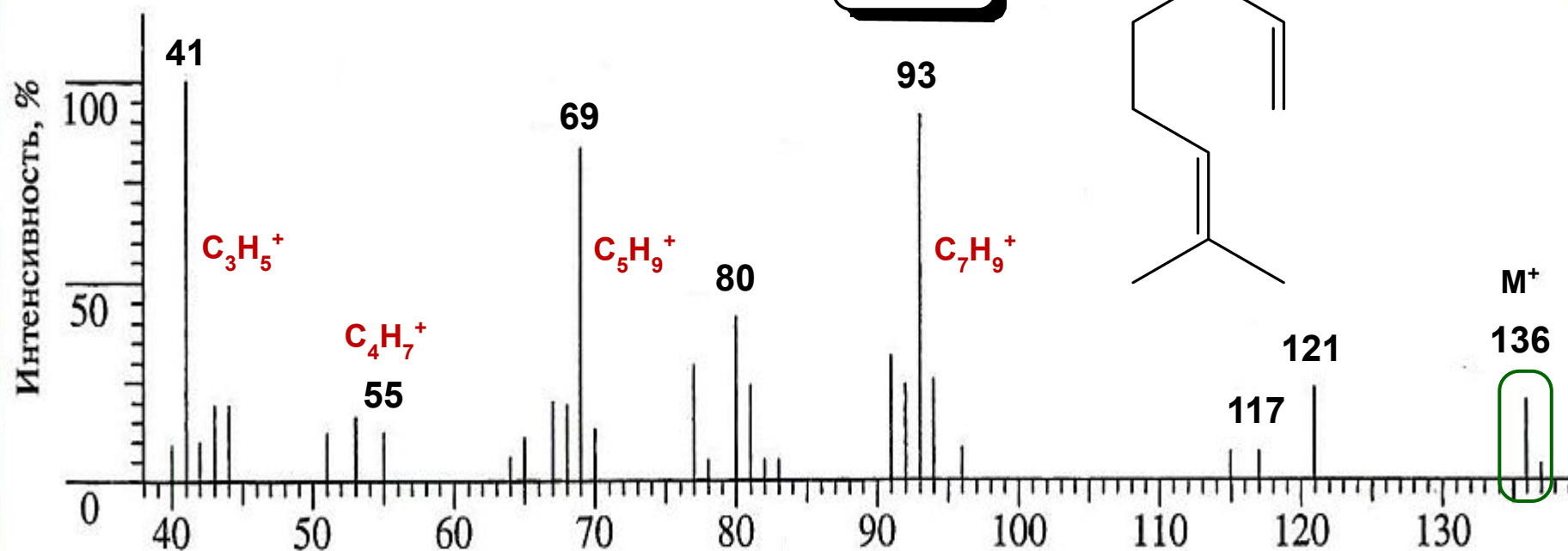
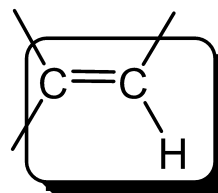


Масс-спектрометрия



Общие характеристики масс-спектров классов органических соединений

Неразветвленные алкены (C_nH_{2n})



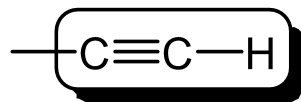
Масс-спектр с ионизацией ЭУ β -миргена (молекулярный ион 136).

Масс-спектрометрия



Общие характеристики масс-спектров классов органических соединений

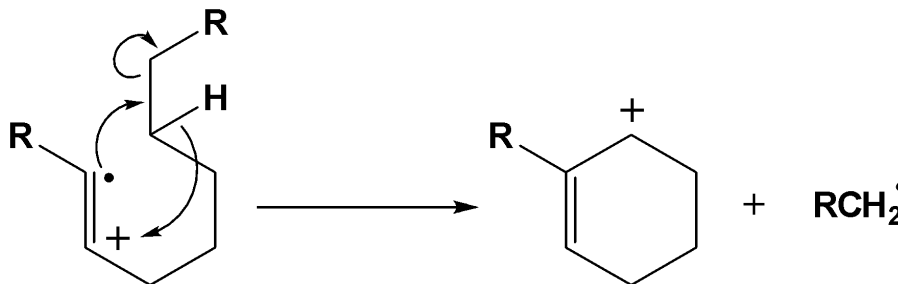
Алкины ($C_n H_{2n-3}$)



Молекулярный ион. Пик M^+ терминальных алкинов может **отсутствовать** в спектре. По мере перемещения **тройной** связи ближе к **центру** молекулы **стабильность M^+** повышается.

Фрагментация. Основной механизм фрагментации аналогичен **аллильному** разрыву связи в **алкенах**.

Перегруппировочный процесс, сопровождающийся образованием **шестичленного циклического** иона, что позволяет делать выводы о положении кратной связи в исходной молекуле.



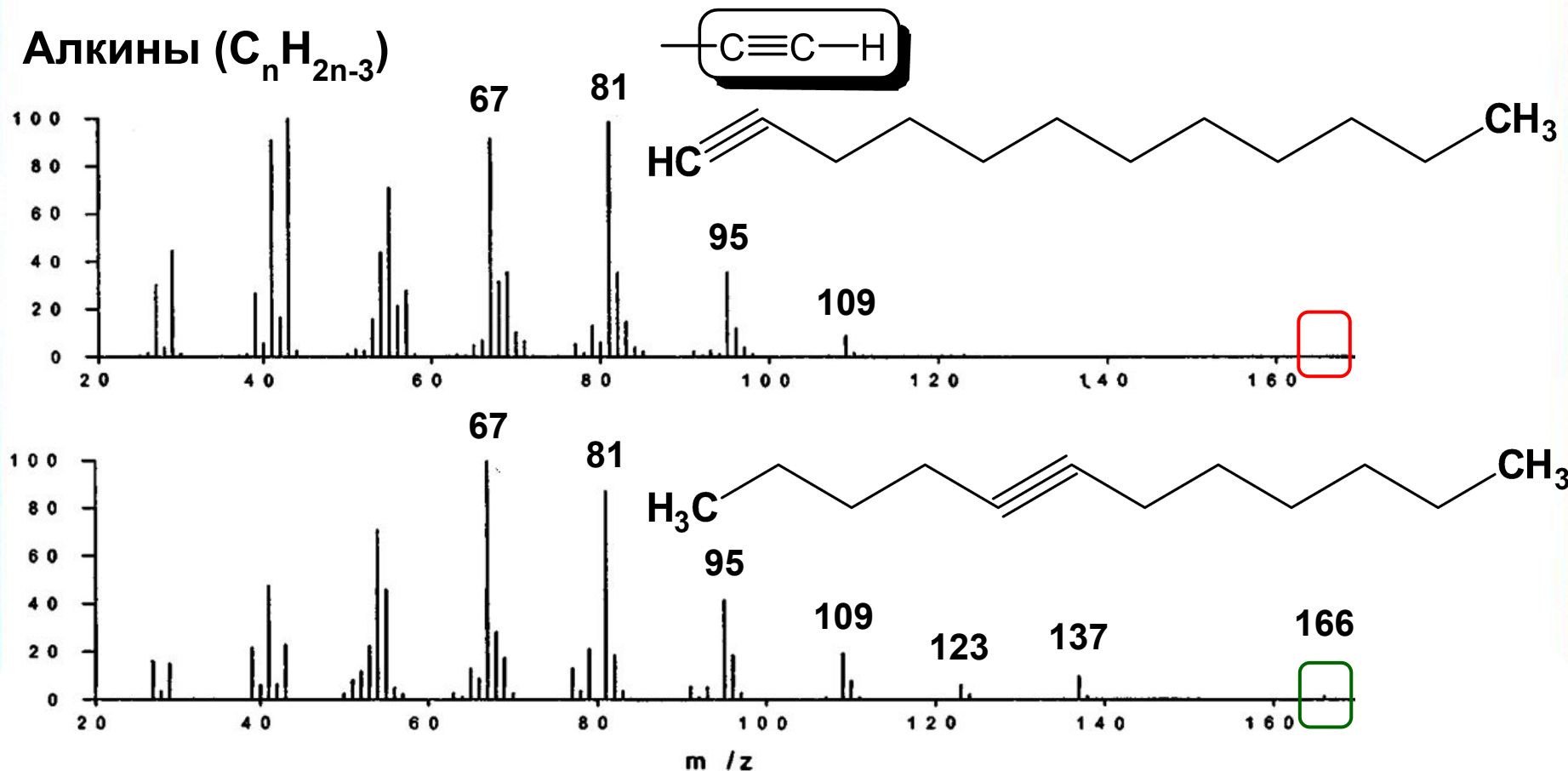
Серии ионов. Последовательности пиков **алкиновой** серии $C_n H_{2n-3}$: 67, 81, 95,...

Масс-спектрометрия



Общие характеристики масс-спектров классов органических соединений

Алкины ($C_n H_{2n-2}$)



Масс-спектр с ионизацией ЭУ **додецина-1** и **додецина-5** (молекулярный ион **166**).

Масс-спектрометрия

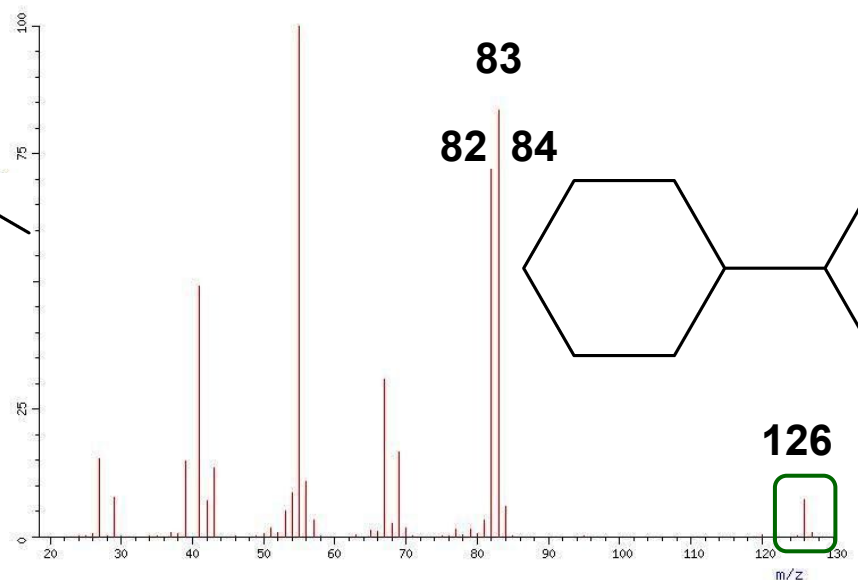
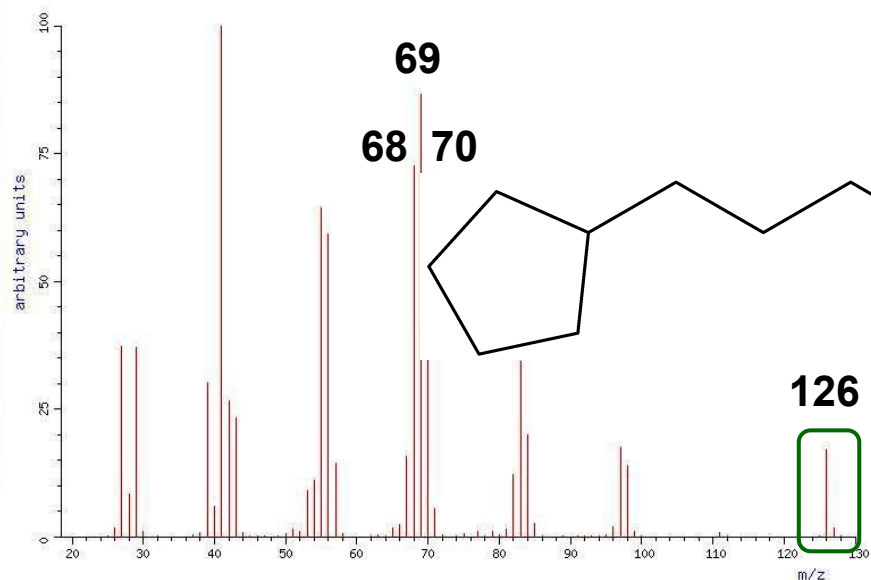


Общие характеристики масс-спектров классов органических соединений

Алициклические углеводороды

Молекулярный ион. Средней интенсивности

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



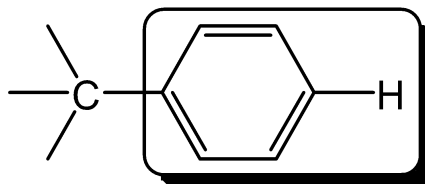
Масс-спектр с ионизацией ЭУ **бутилциклопентана** и **изопропилциклогексана** (M^+ - 126).

Масс-спектрометрия



Общие характеристики масс-спектров классов органических соединений

Арены (C_nH_n)



Молекулярный ион. **Интенсивный** пик вследствие стабилизации (правило 6)

Фрагментация. Соединения проявляют **слабую** склонность к фрагментации. Происходит элиминирование $H^\bullet$ с последующей потерей H_2 , что приводит к пикам $[M-1]^+$, $[M-3]^+$, $[M-5]^+$ с **убывающей** интенсивностью.

Последующая типичная фрагментация состоит в **отщеплении** ацетилена (m/z 26) и C_3H_3 (m/z 39).

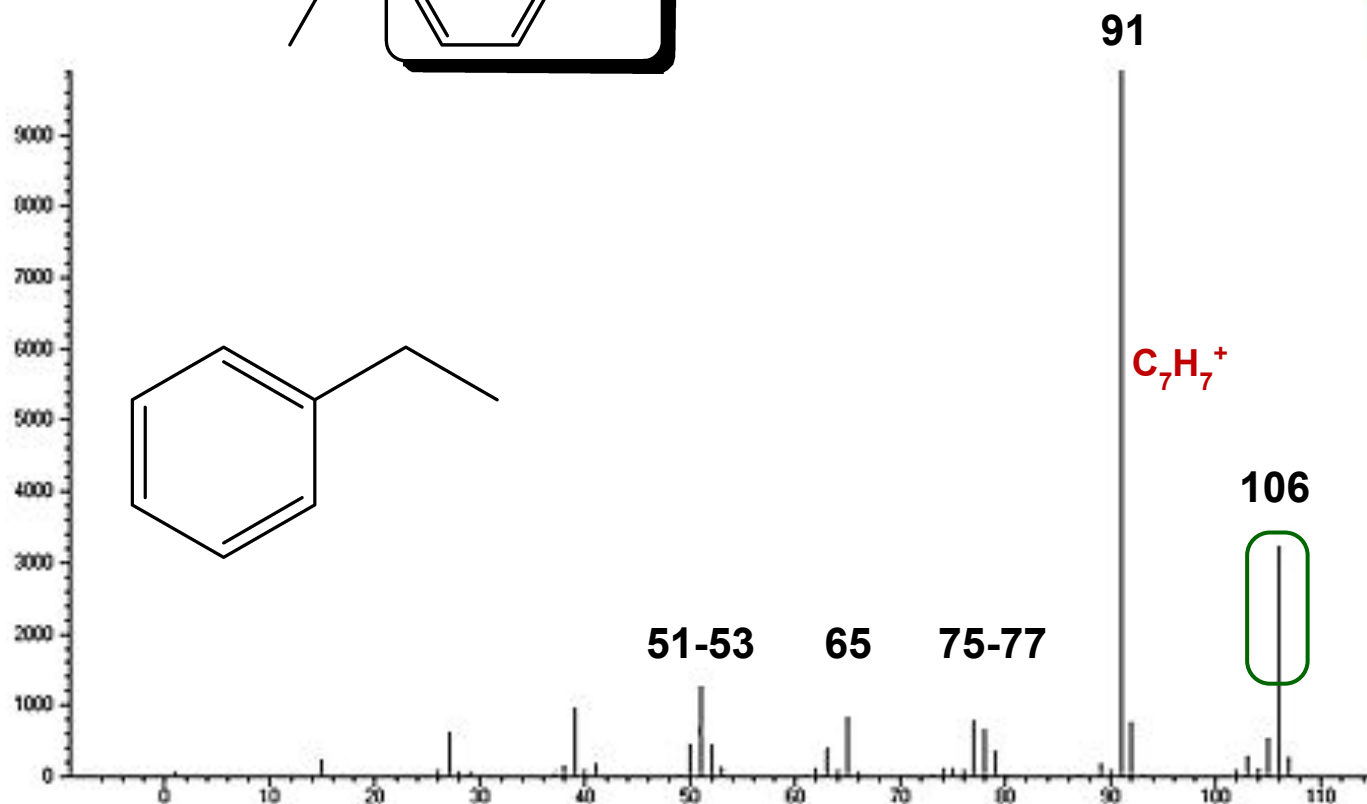
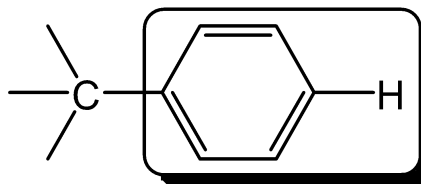
В масс-спектрах **алкилбензолов** появляется **интенсивный** пик (часто **максимальный**) с m/z 91 ($C_7H_7^+$) (правило 4), при этом часто наблюдается пик с m/z 65, что объясняется элиминированием нейтральной молекулы **ацетилена** из **тропилиевого иона**.

Серии ионов. Пики C_nH_n и $C_nH_{n\pm 1}$ (m/z 29, 51-53, 63-65, 75-77...).

Масс-спектрометрия

Общие характеристики масс-спектров классов органических соединений

Арены (C_nH_n)



Масс-спектр с ионизацией ЭУ **этилбензола** (молекулярный ион **106**).

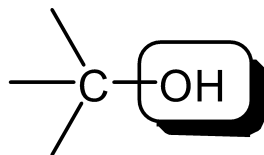
Масс-спектрометрия



Общие характеристики масс-спектров классов органических соединений

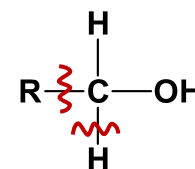
Спирты

Алифатические спирты



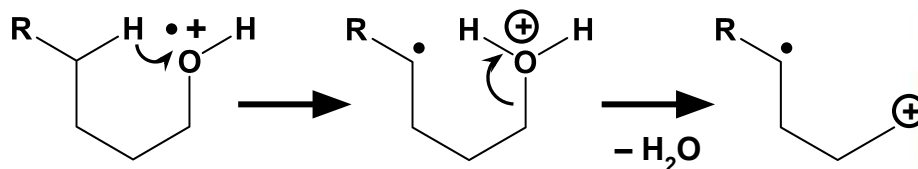
Молекулярный ион. Обычно **слабый**, для третичного спирта – часто **неразличим**.

Фрагментация. Разрыв связи **C-C** с атомом кислорода – **закономерность (правило 8)**. В масс-спектрах **первичных** спиртов наблюдается характерный пик, обусловленный ионом **$\text{CH}_2=\text{O}^+\text{H}$** (m/z **31**) и ионом **$[\text{M}-1]$** ($\text{RCH}=\text{O}^+\text{H}$), которые соответствуют следующей **схеме разрыва связей**:

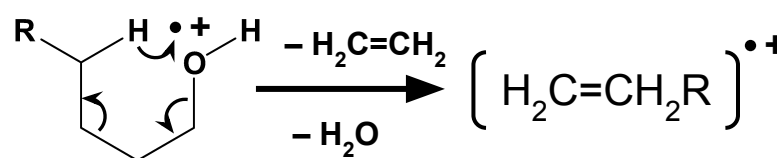


У **вторичных** и **третичных** спиртов – характерные пики, обусловленные ионами **$\text{RCH}=\text{O}^+\text{H}$** (m/z 45, 59, 73...) и **$\text{RR}'\text{C}=\text{O}^+\text{H}$** (m/z 59, 73, 87...).

Часто фиксируется **значительный** пик при **$[\text{M}-18]$** (**отщепление воды**).



Характерным для всех спиртов является элиминирование **воды** и **алкена**, что обуславливает появление пика при **M** – (**алкен + H_2O**), т.е. пиков **$[\text{M}-46]$** , **$[\text{M}-74]$** , **$[\text{M}-102]$** :



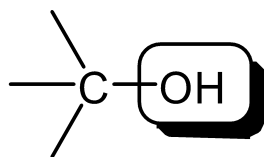
Масс-спектрометрия



Общие характеристики масс-спектров классов органических соединений

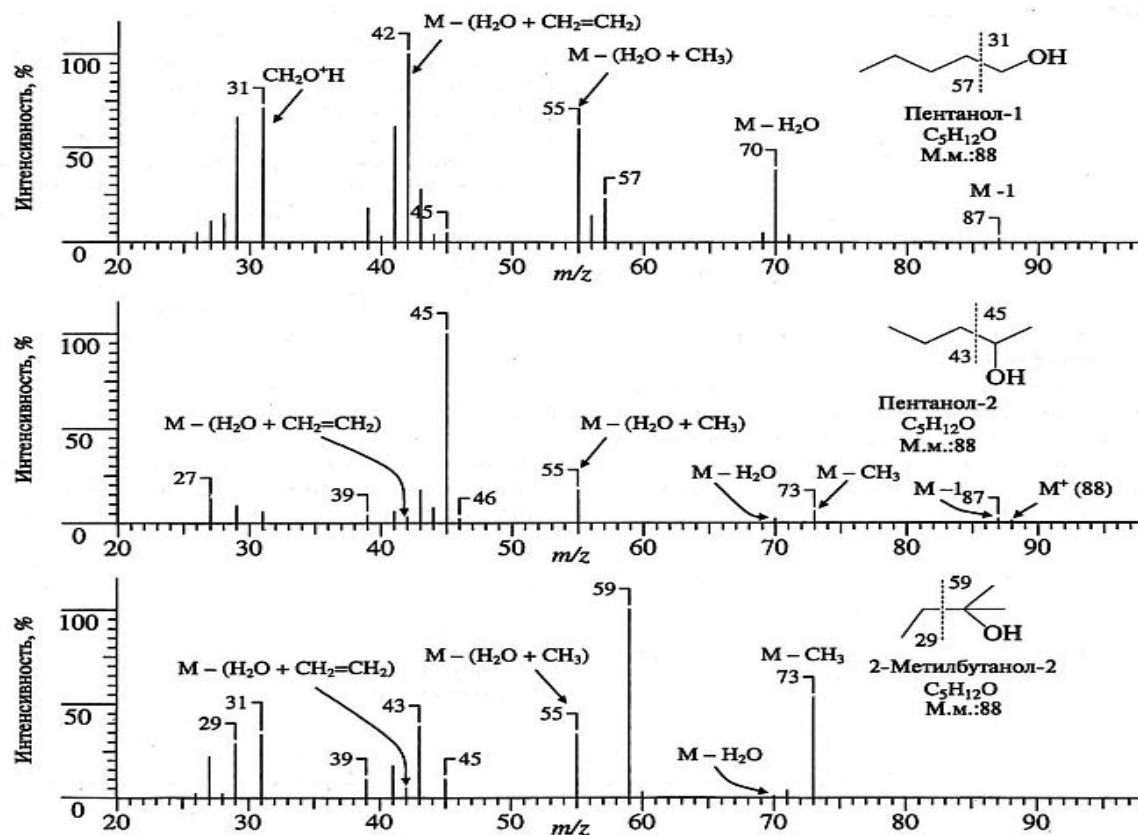
Спирты

Алифатические спирты



Серии ионов. Преобладают последовательности ионов алкенов $C_n H_{2n-1}$ (41, 55, 69...), $C_n H_{2n}$ (m/z 42, 56, 70...), сопровождающиеся более **слабыми** пиками $C_n H_{2n+1} O$ (m/z 31 {преобладает в **первичных** спиртах}, 45, 59...).

Масс-спектры с ионизацией ЭУ изомерных **пентанолов**.



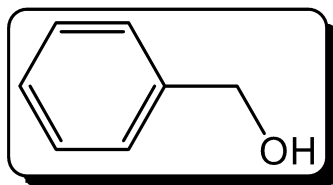
Масс-спектрометрия



Общие характеристики масс-спектров классов органических соединений

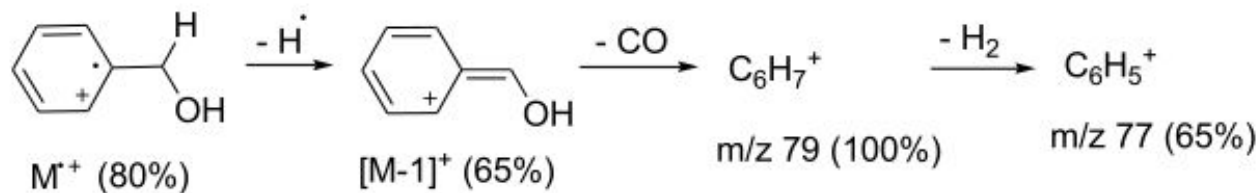
Спирты

Бензиловые спирты

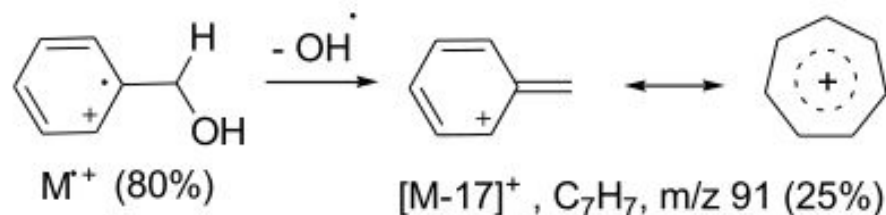


Молекулярный ион. **Интенсивный** пик.

Фрагментация. Потеря $\text{H}^\bullet$ и последующее элиминирование CO (m/z 28) приводит к протонированной молекуле **бензола**, от которой в дальнейшем отрывается H_2 .



Второе важное **направление** фрагментации – элиминирование OH (m/z 17) с образованием **тропилий-катиона**:

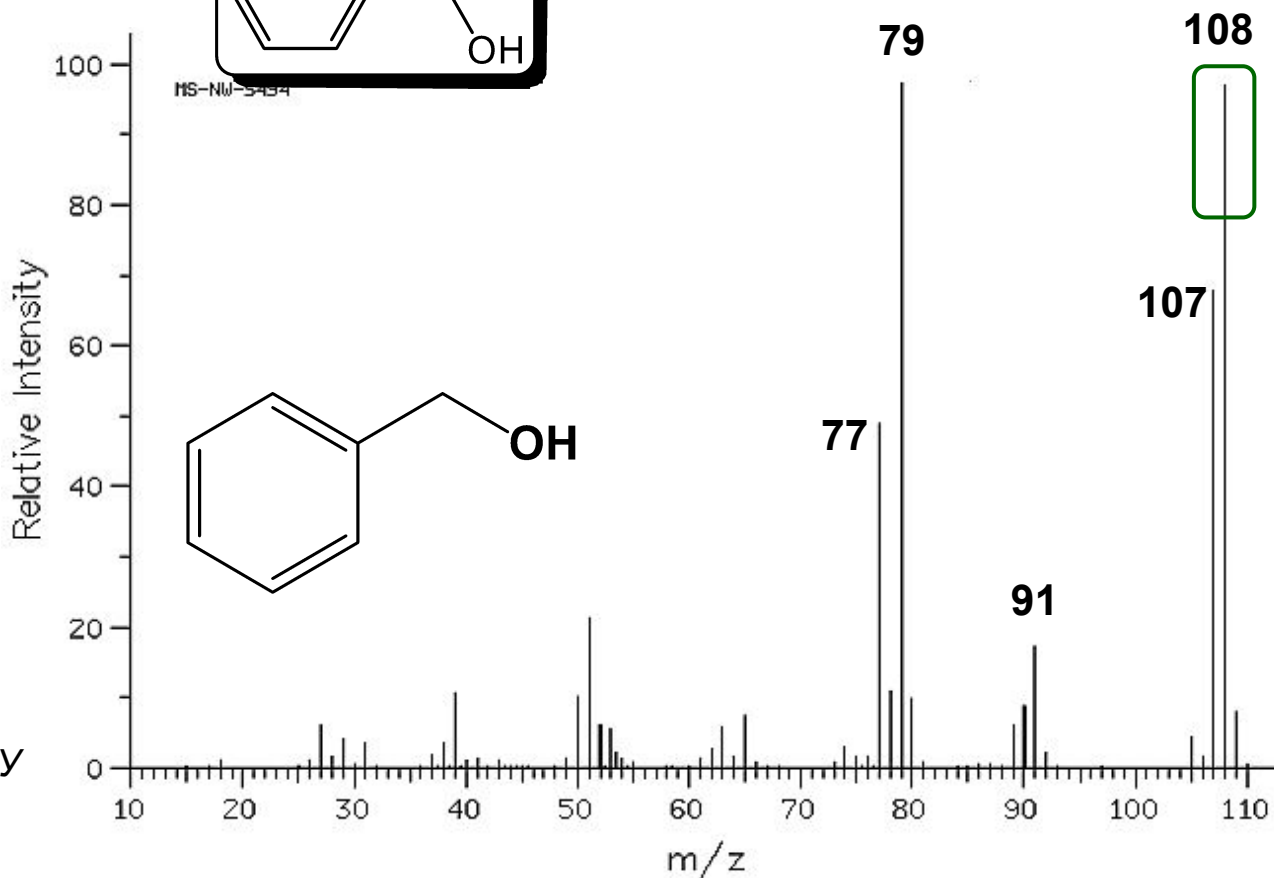
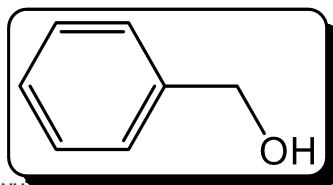


Масс-спектрометрия

Общие характеристики масс-спектров классов органических соединений

Спирты

Бензиловые спирты



Масс-спектр с ионизацией ЭУ
бензинового спирта
(молекулярный ион **108**).

Масс-спектрометрия



Общие характеристики масс-спектров классов органических соединений

Фенолы

Молекулярный ион. Достаточно **интенсивен**, в самом феноле – **основной**.

Фрагментация. Обычно наблюдаются пики иона C_6H_5^+ с m/z **77** и пики, возникающие при потере **CO** [M-28], **CHO** [M-29]. Важную роль играет потеря **H₂O₂** (m/z **34**), **H₂O** (m/z **18**), **HO[•]** (m/z **17**) и **O** (m/z **16**).

Серии ионов. Главным образом, **ароматическая** серия C_nH_n и $\text{C}_n\text{H}_{n\pm 1}$ (m/z 29, 51-53, 63-65, 75-77...).

Обычно присутствует **незначительный** пик m/z **55** ($\text{C}_3\text{H}_3\text{O}$).

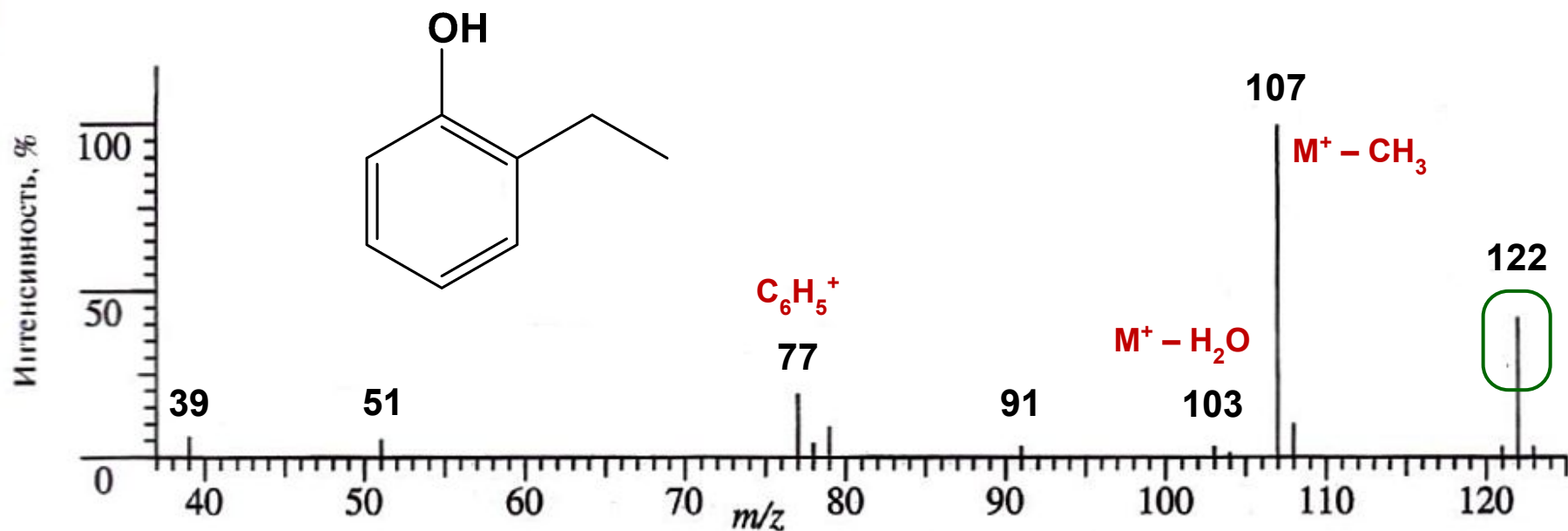
Пик m/z **69** ($\text{O}\equiv\text{CCH}=\text{C}=\text{O}$) характерен для **1,3-дигидроксильного** замещенного.

Масс-спектрометрия



Общие характеристики масс-спектров классов органических соединений

Фенолы



Масс-спектр с ионизацией ЭУ *орто*-этилфенола (молекулярный ион **122**).

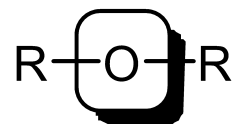
Масс-спектрометрия



Общие характеристики масс-спектров классов органических соединений

Простые эфиры

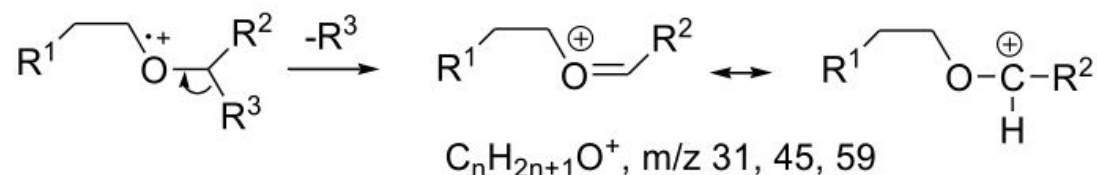
Алифатические эфиры



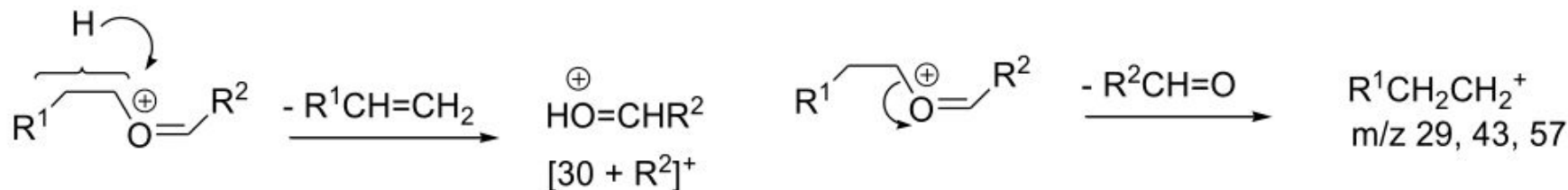
Молекулярный ион. Заметный или **слабый** пик, интенсивность **уменьшается** по мере **увеличения** длины цепи и **разветвленности**.

Фрагментация.

1. Гомолитический разрыв связи **С-С** рядом с атомом **кислорода**. Преимущественно разрывается связь около наиболее **замещенного** С-атома с отрывом самой **крупной алкильной** группы (правило 2).



За этим гомолизом происходит **элиминирование алкенов, карбонильных групп, воды**.



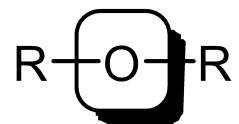
Масс-спектрометрия



Общие характеристики масс-спектров классов органических соединений

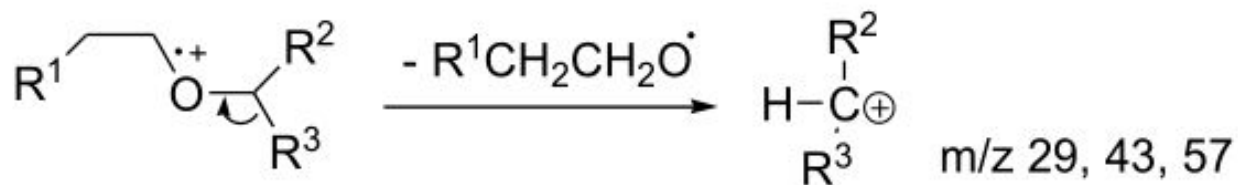
Простые эфиры

Алифатические эфиры

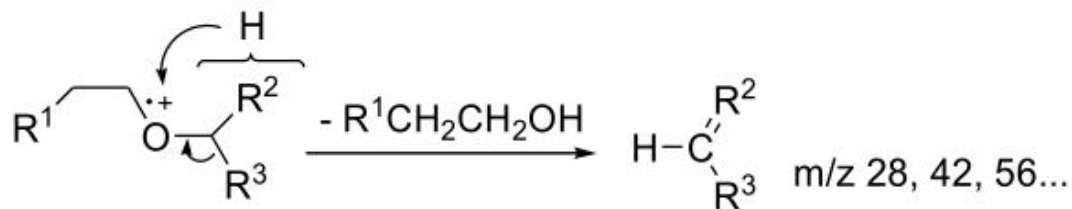


Фрагментация.

2. Гетеролитический **разрыв** связи при **O**-атоме, приводящий к **сильным** сигналам алкильных ионов.



3. Миграция водорода с одновременным элиминированием молекулы спирта.



Серии ионов. Алкильные фрагменты $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ (m/z 29, 43, 57...); алкенильные серии C_nH_{2n} (m/z 28, 42, 56...); кислородсодержащие фрагменты $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}$ (m/z 31, 45, 59...)

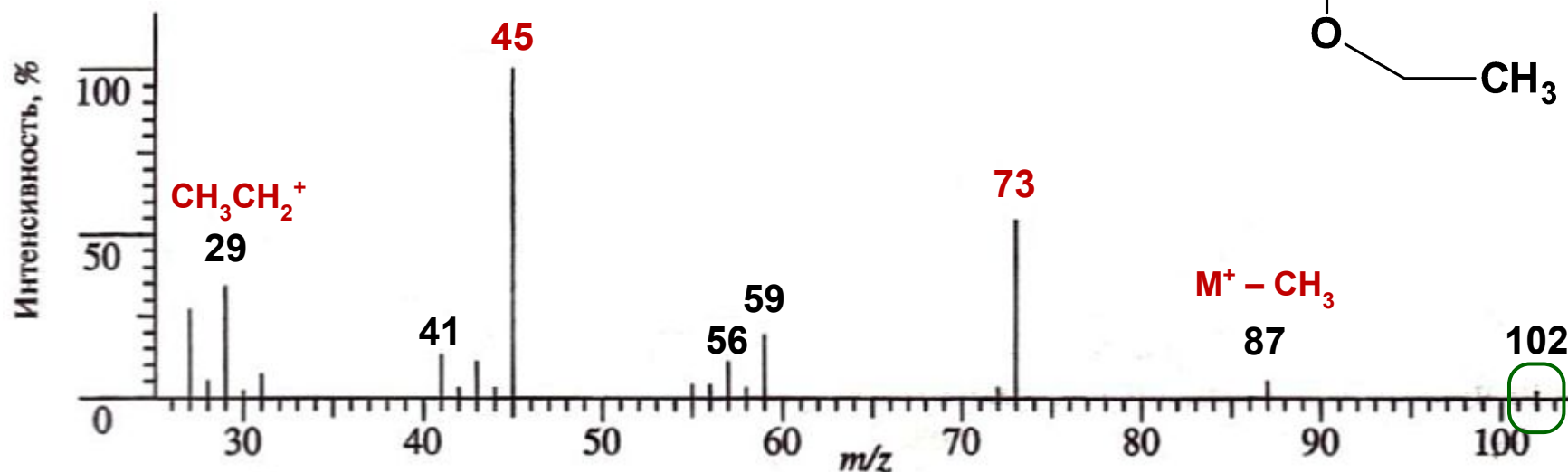
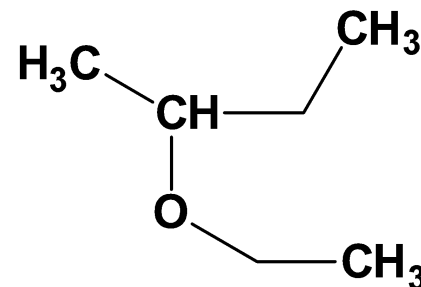
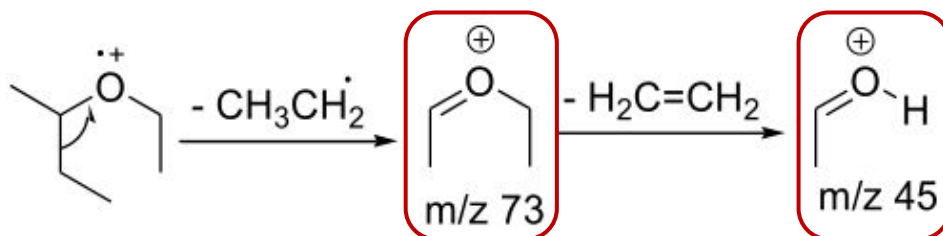
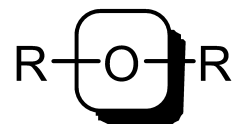
Масс-спектрометрия



Общие характеристики масс-спектров классов органических соединений

Простые эфиры

Алифатические эфиры



Масс-спектр с ионизацией ЭУ втор-бутилэтилового эфира.

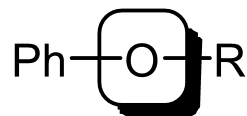
Масс-спектрометрия



Общие характеристики масс-спектров классов органических соединений

Простые эфиры

Ароматические эфиры



Молекулярный ион. **Интенсивный** сигнал.

Фрагментация. От M^+ отрываются $\text{H}^\bullet$ (m/z 1), CO (m/z 28), $\text{CHO}^\bullet$ (m/z 29).

Разрыв связи $\text{C}-\text{O}$ и **декарбонилирование** продуктов распада с последующим дегидрогенированием.

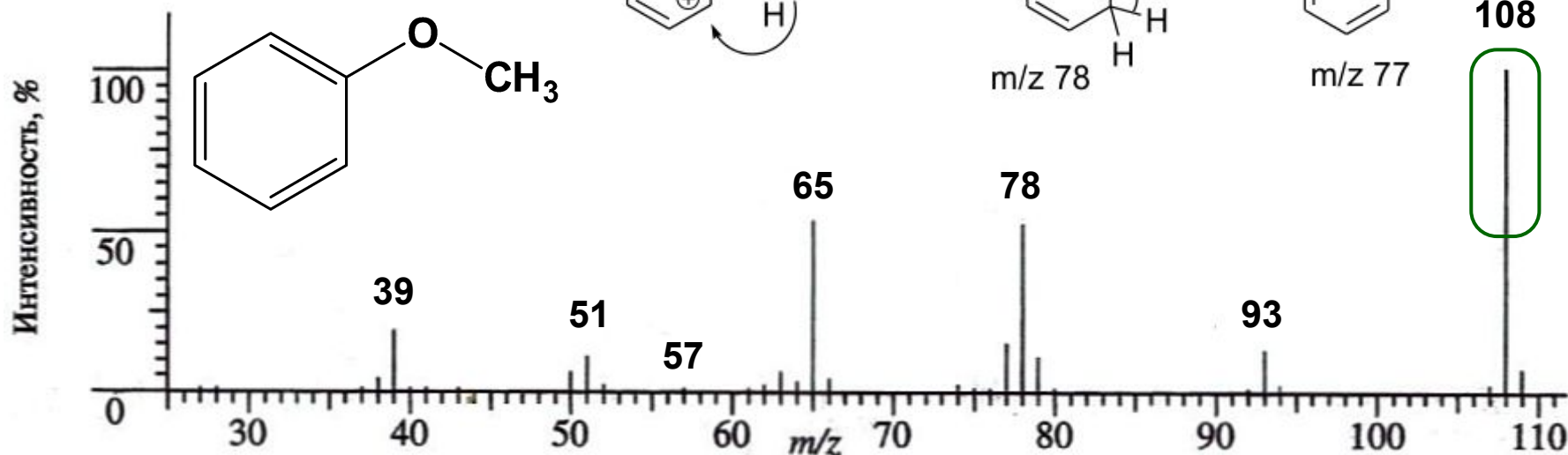
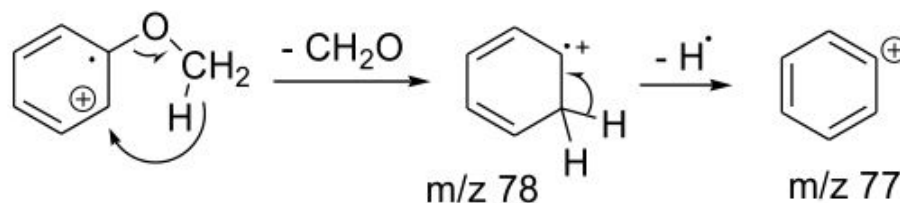
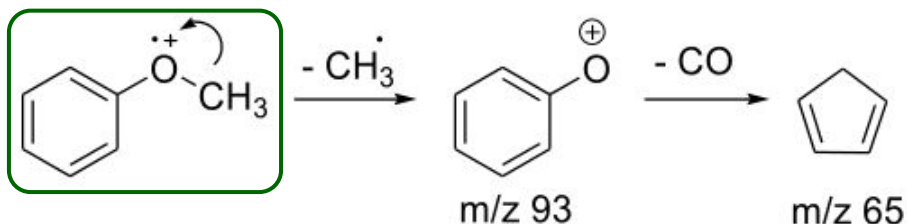
Серии ионов. Алкильные фрагменты $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ (m/z 29, 43, 57...); алкенильные серии C_nH_{2n} (m/z 28, 42, 56...); кислородсодержащие фрагменты $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}$ (m/z 31, 45, 59...)

Масс-спектрометрия

Общие характеристики масс-спектров классов органических соединений

Простые эфиры

Ароматические эфиры



Масс-спектр с ионизацией ЭУ анизола.

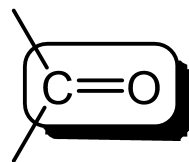
Масс-спектрометрия



Общие характеристики масс-спектров классов органических соединений

Кетоны

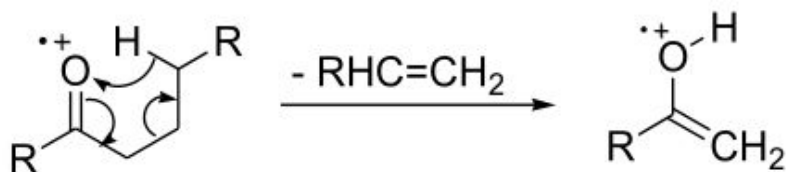
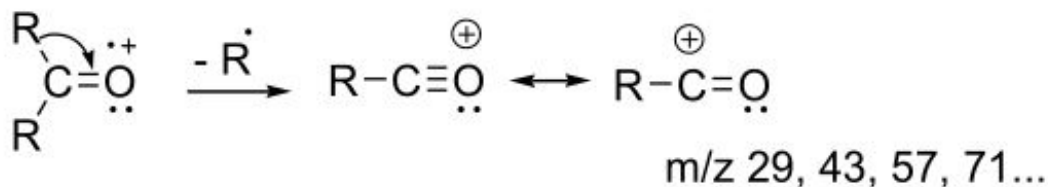
Алифатические кетоны



Молекулярный ион. Относительно **интенсивный** сигнал.

Фрагментация. Разрыв следующей за **C=O** связью – самый **важный первичный** процесс, заряд остается на резонансностабилизированном **ацилий-катионе**:

Затем **ацильные** ионы теряют **CO**.
Перегруппировка Мак-Лафферти
приводит к образованию ионов
C_nH_{2n}O⁺ (m/z 58, 72, 86...).



Фрагментация углеводородной цепи похожа на фрагментацию в соответствующих **алканах**.

Серии ионов. Последовательности **осколочных** ионов **C_nH_{2n+1}** и **C_nH_{2n-1}O⁺** (в обоих случаях m/z 29, 43, 57...); **максимумы** с четными массами **C_nH_{2n}O⁺** (57, 72, 86...).

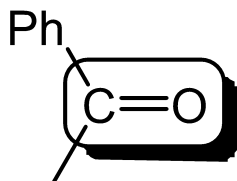
Масс-спектрометрия



Общие характеристики масс-спектров классов органических соединений

Кетоны

Ароматические кетоны



Молекулярный ион. **Интенсивный** сигнал.

Фрагментация. Преобладает **α -распад** с образованием бензоильного иона $\text{PhC}=\text{O}$ (m/z **105**) (часто бывает наиболее **интенсивным**) с последующим **декарбонилированием**, приводящим к **фенильному иону** с пиком **меньшей** интенсивности.

Если алкильная цепь содержит **три** и **более** атомов **углерода**, происходит **перегруппировка Мак-Лафферти** с элиминированием **алкена**, при этом возникают максимумы с **четной** массой.

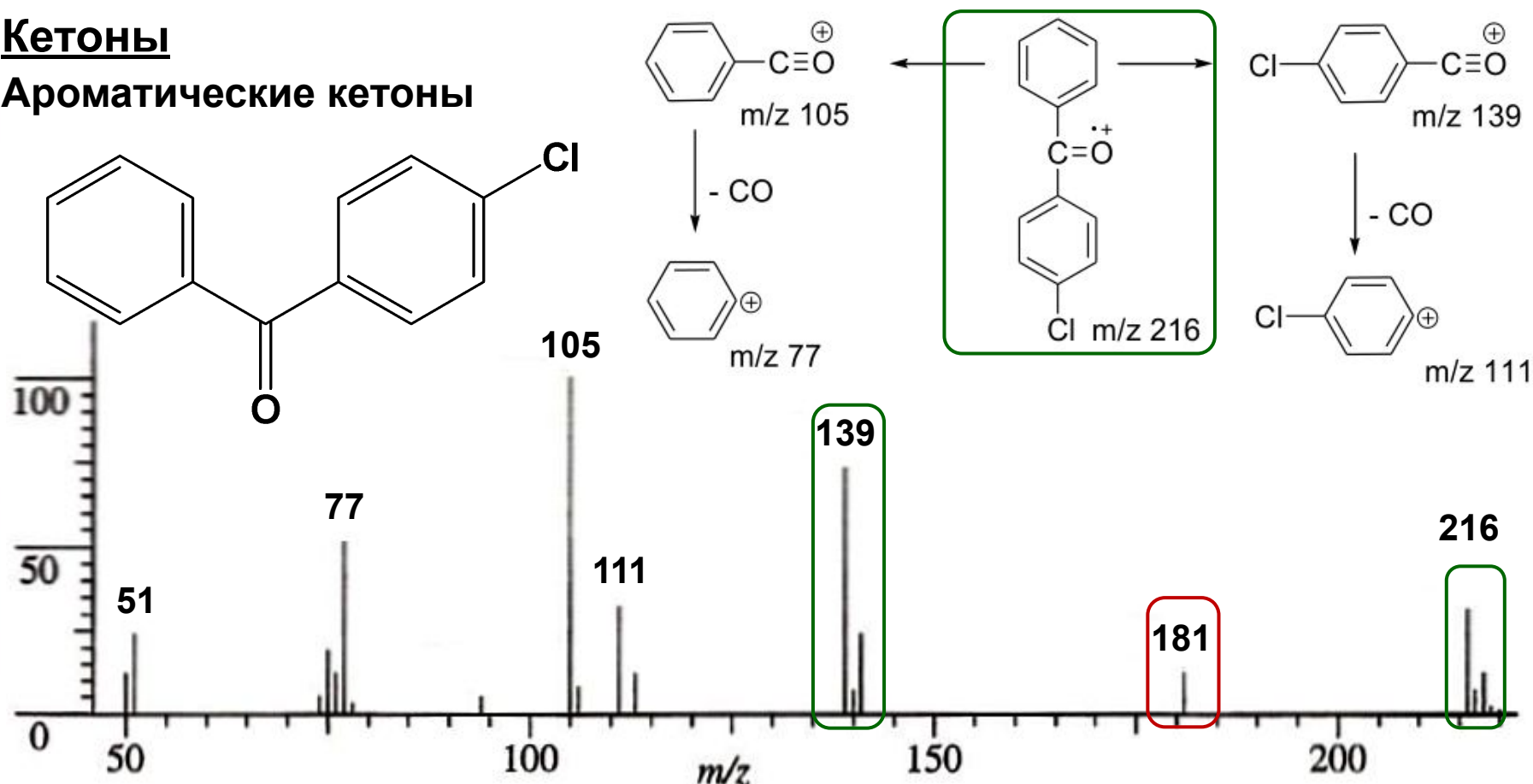
Серии ионов. Ароматическая серия C_nH_n и $\text{C}_n\text{H}_{n\pm 1}$ (m/z 39, 51-53, 63-65, 75-77...).

Масс-спектрометрия

Общие характеристики масс-спектров классов органических соединений

Кетоны

Ароматические кетоны



Масс-спектр с ионизацией ЭУ *p*-хлорбензофенона.

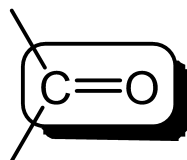
Масс-спектрометрия



Общие характеристики масс-спектров классов органических соединений

Альдегиды

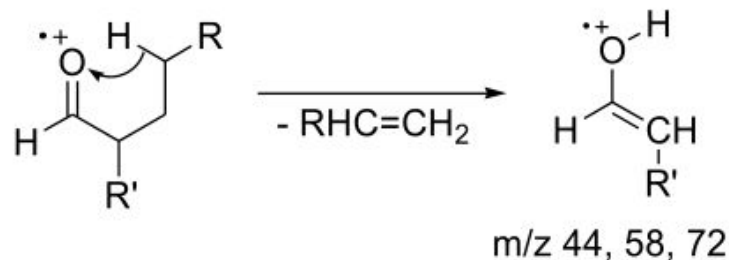
Алифатические альдегиды



Молекулярный ион. Сигнал **интенсивный** только для молекул с **низкой** молекулярной массой; очень **слабый** для $C_n > 9$. Пик $[M-1]^+$, может быть более **значим**, чем M^+ .

Фрагментация. Разрыв связей **C-H** и **C-C**, следующих за атомом **кислорода**, приводит к пикам **M-1** и **M-R** (m/z 29, CHO^+). В **альдегидах**, содержащих **четыре** и **более** атомов **углерода**, наблюдается **перегруппировка Мак-Лафферти**, приводящая к образованию $C_n H_{2n}^{+\bullet}$ (m/z 28, 42, 56...) и к $C_n H_{2n} O^{+\bullet}$ (m/z 44, 58, 72...).

В альдегидах с нормальной цепью распознаются следующие характеристичекие пики: **[M-18]** (элиминирование **воды**), **[M-28]** (элиминирование **этилена**), **[M-43]** (элиминирование $CH_2=CH-O^+$) и **[M-44]** (элиминирование $CH_2=CH-OH$).



Серии ионов. Преобладают последовательности **осколочных** ионов $C_n H_{2n+1}$ и $C_n H_{2n-1} O$ (в обоих случаях m/z 29, 43, 57...).

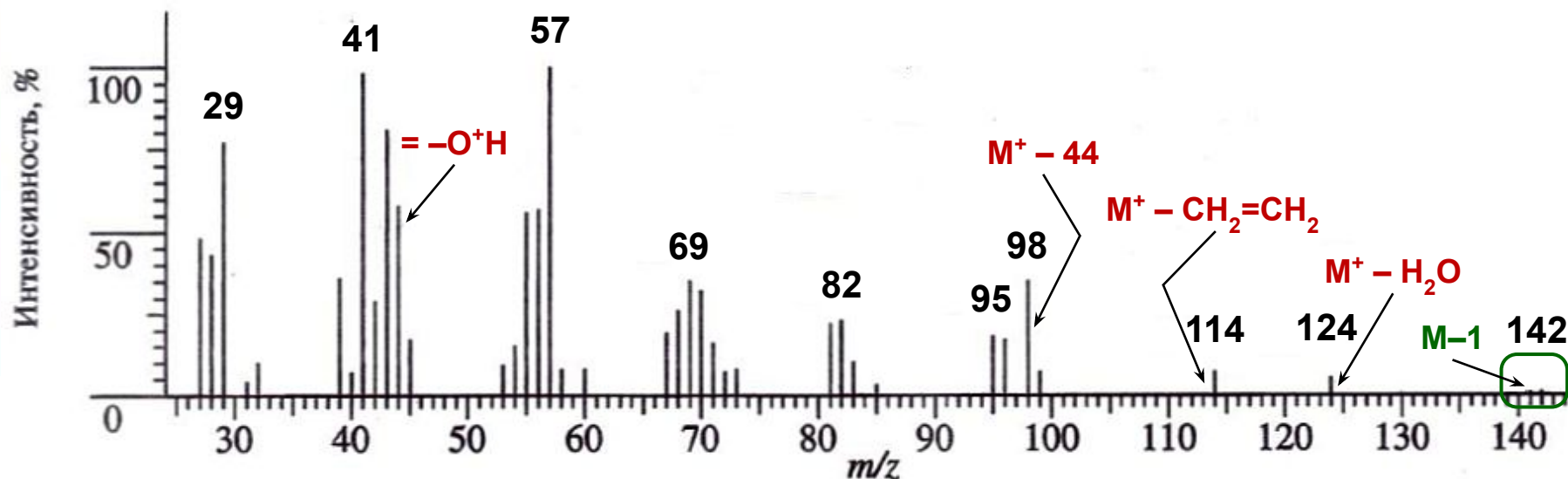
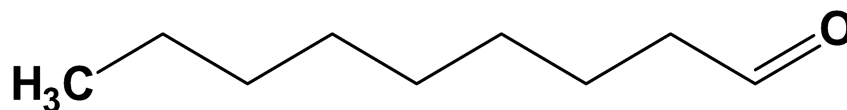
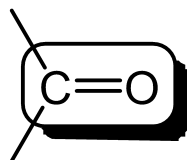
Масс-спектрометрия



Общие характеристики масс-спектров классов органических соединений

Альдегиды

Алифатические альдегиды



Масс-спектр с ионизацией ЭУ **нонилового альдегида**.

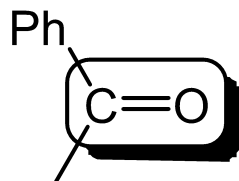
Масс-спектрометрия



Общие характеристики масс-спектров классов органических соединений

Альдегиды

Ароматические альдегиды



Молекулярный ион. Сигнал относительно **интенсивный**. Обычно значение имеет пик **$[M-1]^+$** .

Фрагментация. Характерная потеря $H^\bullet$ приводит к образованию соответствующего **бензоильного иона** ($Ph-C\equiv O^+$), который всегда **интенсивен**. Последующее **декарбонилирование** дает **фенильный ион** (m/z **77**), который в свою очередь элиминирует **ацетилен**, образуя ион $C_4H_3^+$ (m/z **51**).

Серии ионов. Ароматическая серия C_nH_n и $C_nH_{n\pm 1}$ (m/z 39, 51-53, 63-65, 75-77...).

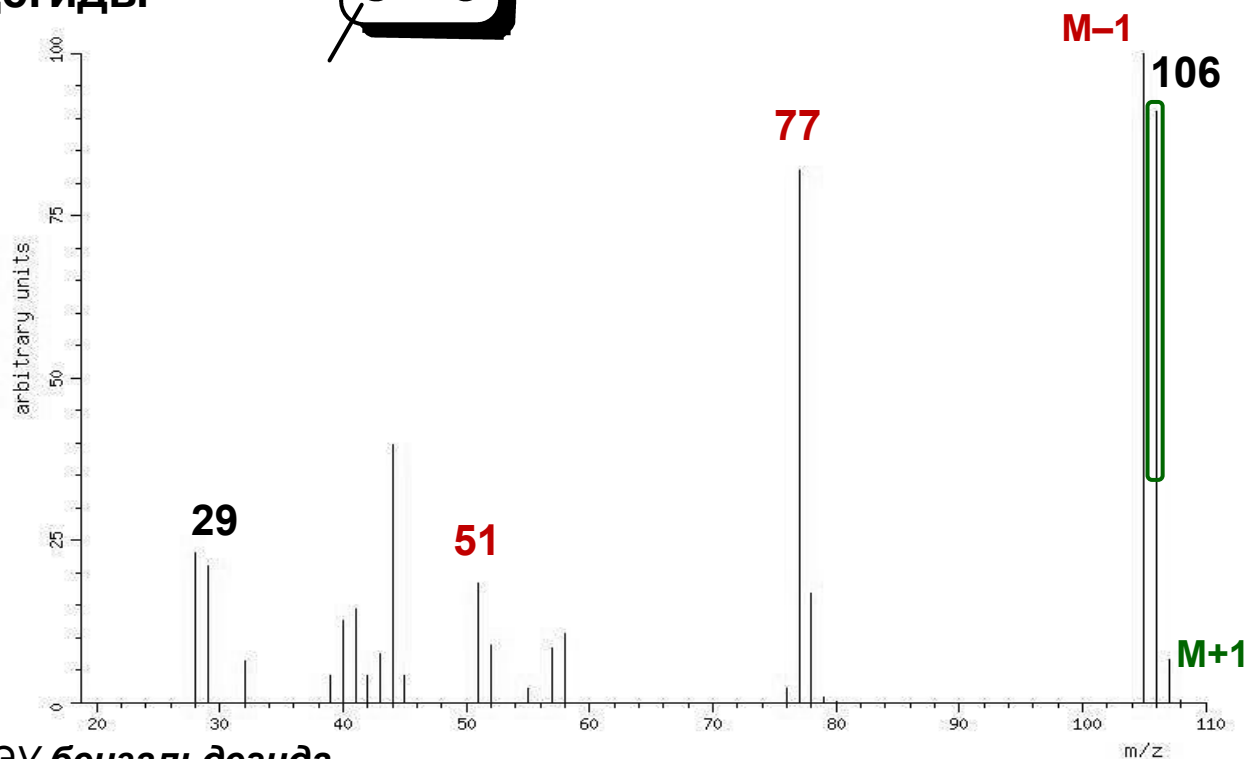
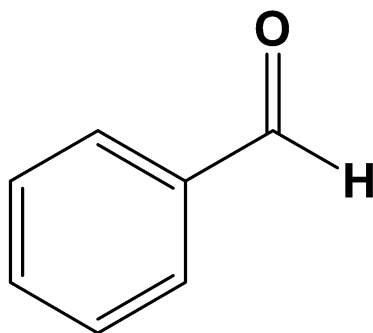
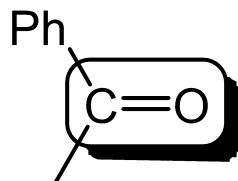
Масс-спектрометрия



Общие характеристики масс-спектров классов органических соединений

Альдегиды

Ароматические альдегиды



Масс-спектр с ионизацией ЭУ бензальдегида.

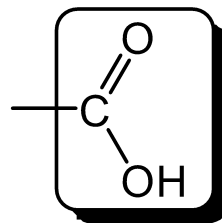
Масс-спектрометрия



Общие характеристики масс-спектров классов органических соединений

Карбоновые кислоты

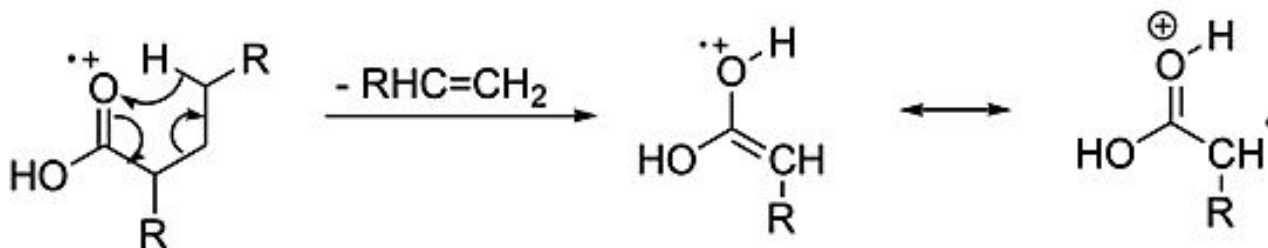
Алифатические кислоты



Молекулярный ион. Обычно **регистрируется**.

Фрагментация. **Разрыв** связи C–CO приводит к частицам с **сохранением заряда** либо на **кислородсодержащих** фрагментах (m/z 45, 59, 73, 87...), либо на **алкильных** фрагментах (m/z 29, 43, 57, 71, 85).

Наиболее **характеристичными** (зачастую **максимальными**) являются пики с m/z 60, 74, 88..., обусловленные **перегруппировкой Мак-Лафферти**:



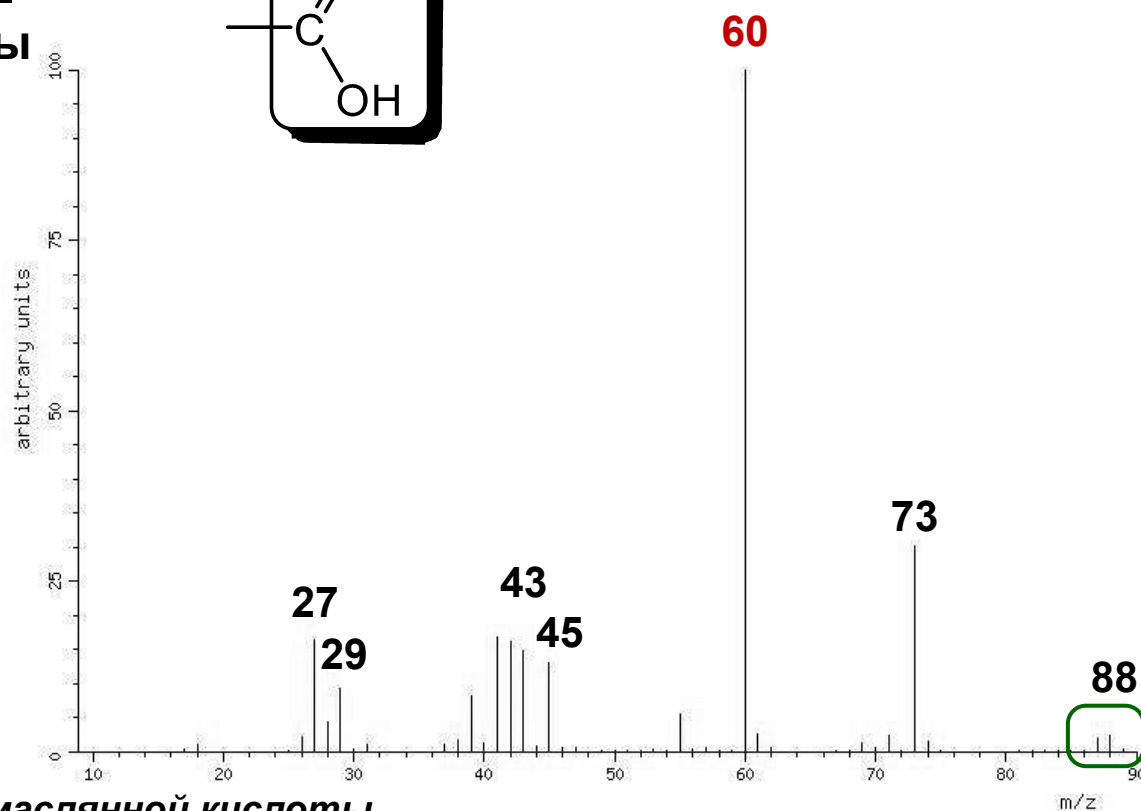
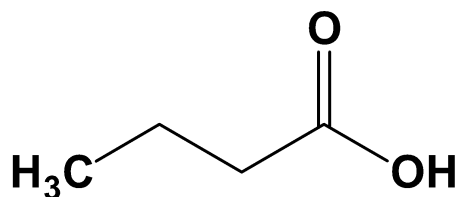
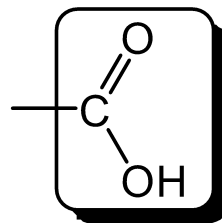
Двухосновные кислоты обычно имеют **низкую летучесть**, и для увеличения давления паров их превращают в **сложные эфиры** (например, **триметилсилильные эфиры**). Этот процесс носит название **derivatизация** (от нем. **Derivat** – производное).

Масс-спектрометрия

Общие характеристики масс-спектров классов органических соединений

Карбоновые кислоты

Алифатические кислоты



Масс-спектр с ионизацией ЭУ **масляной кислоты**.

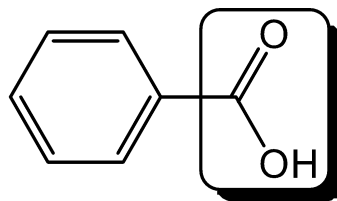
Масс-спектрометрия



Общие характеристики масс-спектров классов органических соединений

Карбоновые кислоты

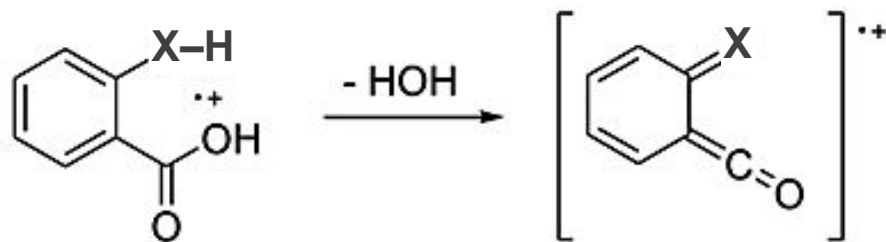
Ароматические кислоты



Молекулярный ион. **Интенсивный**.

Фрагментация. Потеря $\text{OH}^\bullet$ приводит к появлению иона $[\text{M}-17]^+$ (характерный пик), последующее **декарбонилирование** (m/z 28) обеспечивает образование **фенильного** иона (**менее интенсивен**). Потеря CO_2H также приводит к появлению характеристического иона $[\text{M}-45]$.

Если присутствует **орто-заместитель**, содержащий способный к переносу атом H, то происходит элиминирование **воды** (одна из разновидностей **перегруппировки Мак-Лафферти**) и образование пика $[\text{M}-18]^+$:



m/z 118 для $\text{X} = \text{CH}_3$ характерна только для **орто**-изомеров, что позволяет их отличить от **мета**- и **пара**-изомеров.
 m/z 119 для $\text{X} = \text{NH}_2$
 m/z 120 для $\text{X} = \text{O}$

Серии ионов. Ароматическая серия C_nH_n и $\text{C}_n\text{H}_{n\pm 1}$ (m/z 39, 51-53, 63-65, 75-77...).

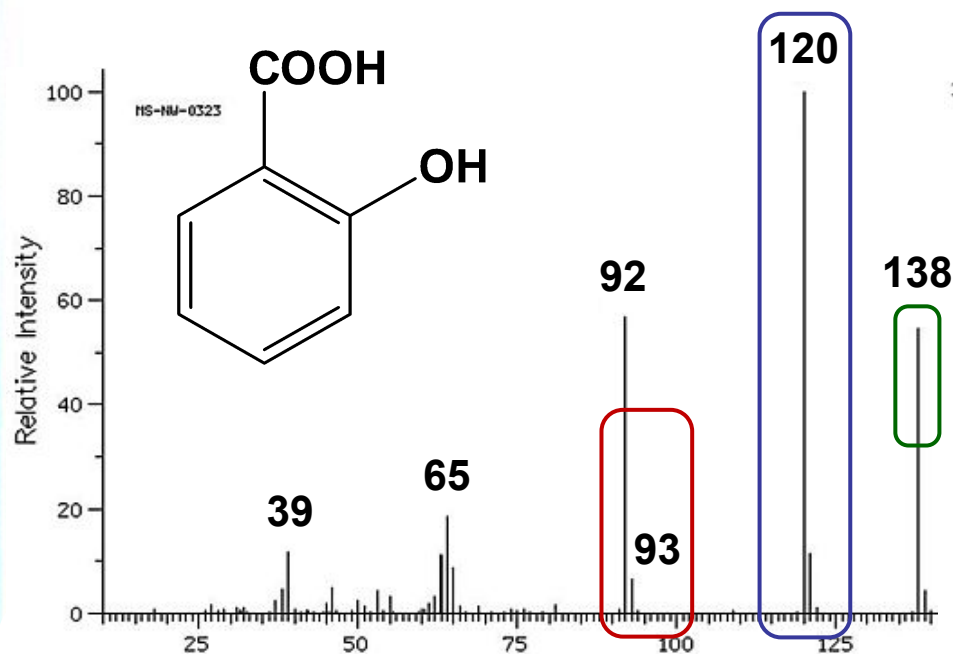
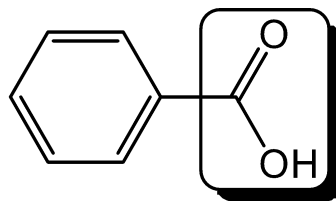
Масс-спектрометрия



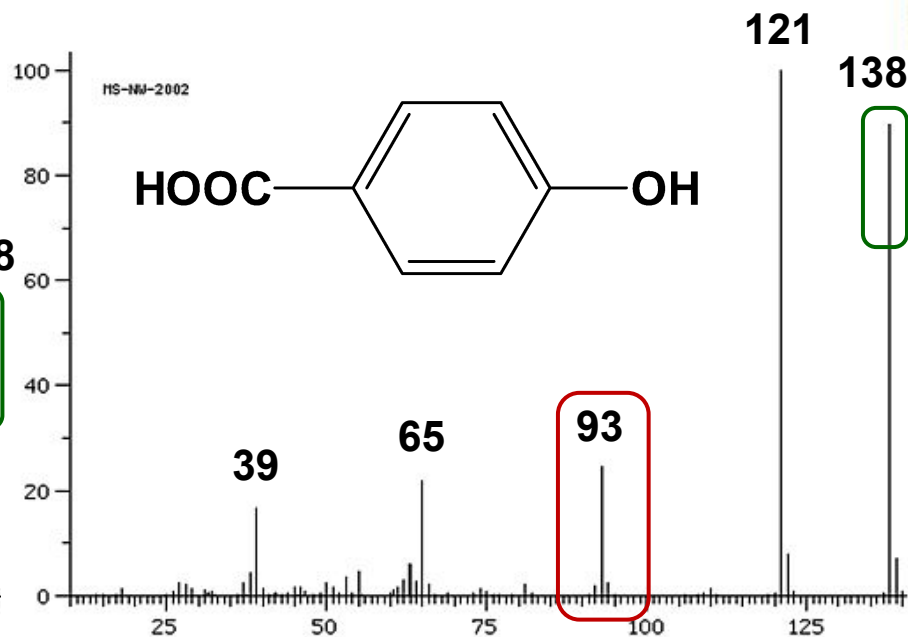
Общие характеристики масс-спектров классов органических соединений

Карбоновые кислоты

Ароматические кислоты



Масс-спектр с ионизацией ЭУ
салициловой кислоты.



Масс-спектр с ионизацией ЭУ
p-гидроксибензойной кислоты.

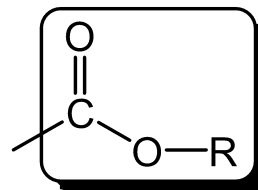
Масс-спектрометрия



Общие характеристики масс-спектров классов органических соединений

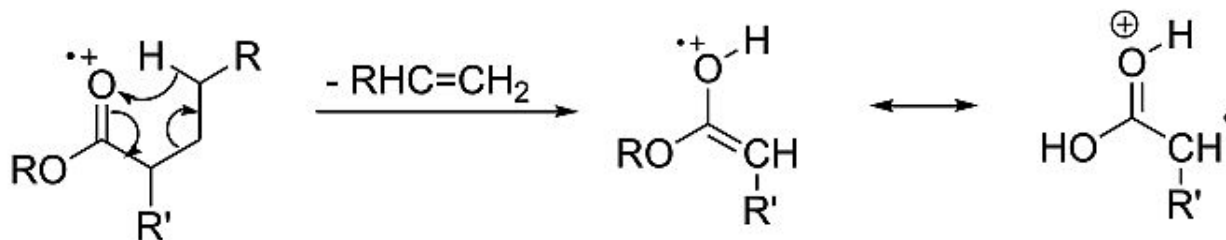
Сложные эфиры карбоновых кислот

Сложные эфиры алифатических кислот

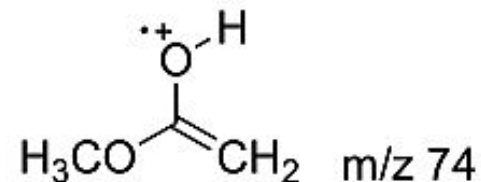


Молекулярный ион. Обычно **различим**.

Фрагментация. Наиболее **характерный** пик обусловлен **перегруппировкой** Мак-Лафферти:



В спектрах **метиловых эфиров**, не имеющих разветвления у α -углеродного атома, наблюдается **интенсивный** пик с m/z 74, обусловленный ионом:



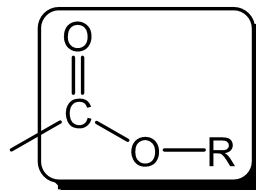
Масс-спектрометрия



Общие характеристики масс-спектров классов органических соединений

Сложные эфиры карбоновых кислот

Сложные эфиры алифатических кислот



Фрагментация.

В спектре **сложного эфира** $R-COOR'$ можно **ожидать** появления следующих ионов:

- R^+ обнаруживается в масс-спектрах **сложных эфиров** с **короткой** цепью;
- ион $[C(=O)OR']^+$ не имеет большого значения, однако в **метиловых эфирах** узнается легко (m/z **59**);
- $R-C\equiv O^+$ распознается **легко**. В **метиловых эфирах** он наблюдается при m/z **31** (OCH_3^+), при этом ион $[OR']^+$, как правило, не имеет большого значения.

Далее картина **фрагментации** зависит от того, какая часть молекулы (**кислотная** или **спиртовая**) содержит **большой** алкильный радикал.

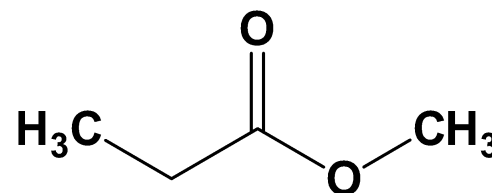
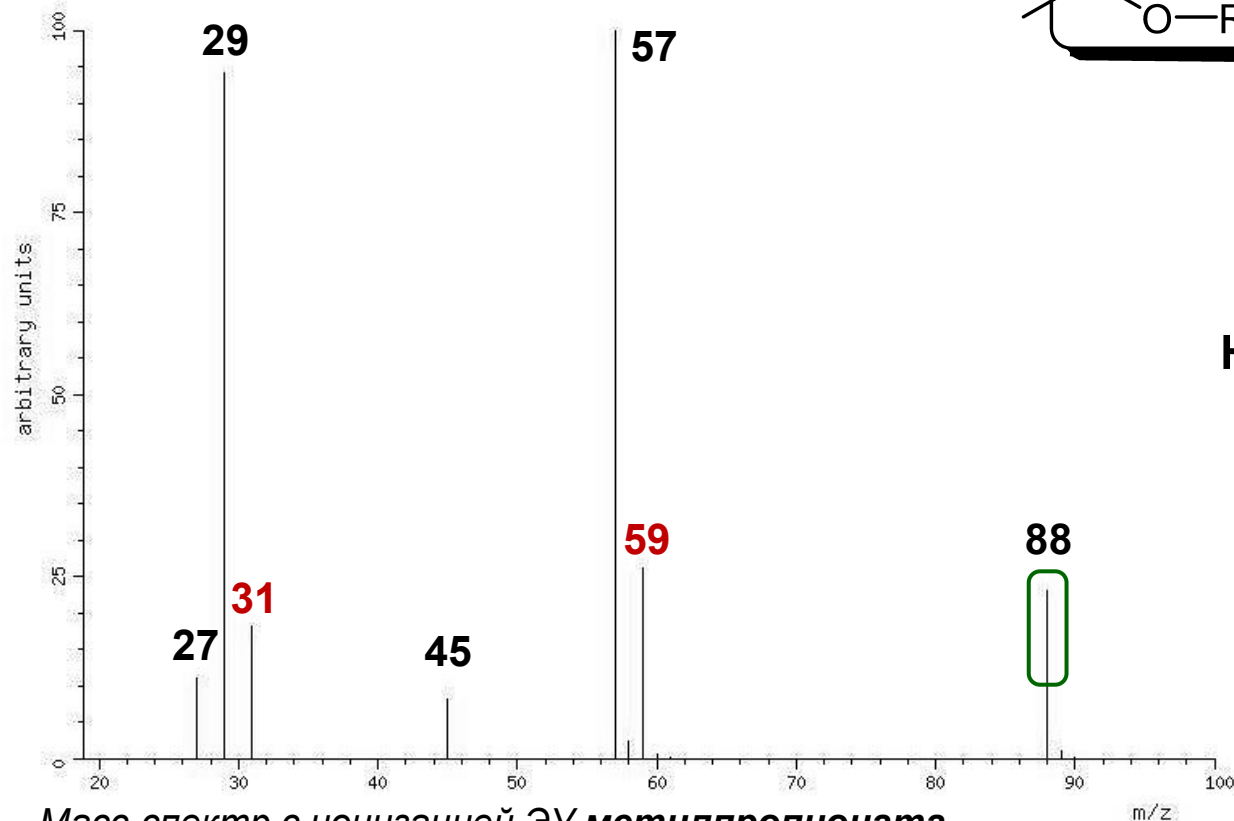
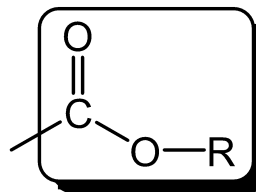
Масс-спектрометрия



Общие характеристики масс-спектров классов органических соединений

Сложные эфиры карбоновых кислот

Сложные эфиры алифатических кислот



Масс-спектр с ионизацией ЭУ метилпропионата.

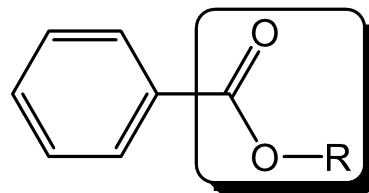
Масс-спектрометрия



Общие характеристики масс-спектров классов органических соединений

Сложные эфиры карбоновых кислот

Сложные эфиры ароматических кислот



Молекулярный ион. **Интенсивный** сигнал.

Фрагментация. Преобладает потеря $RO^\bullet$ с образованием **бензоильного** иона (основной пик), затем происходит **декарбонилирование** (m/z 28) и потеря **ацетилена** (m/z 26).

Отщепление $^\bullet COOR$ приводит к появлению другого **интенсивного** пика; в **метиловых эфирах** – это пик m/z 59.

Из *орто*-замещенных **бензоатов** элиминирует RON , по механизму, описанному для ароматических кислот.

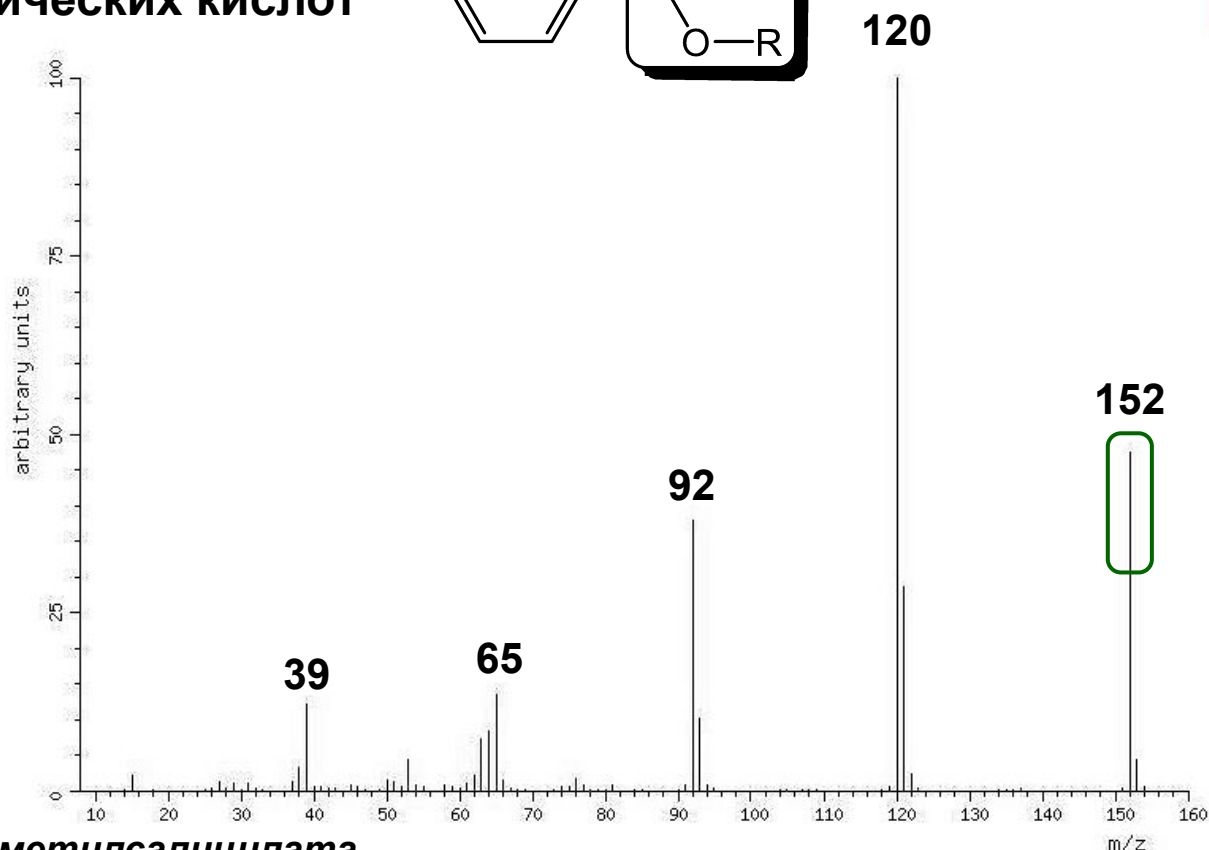
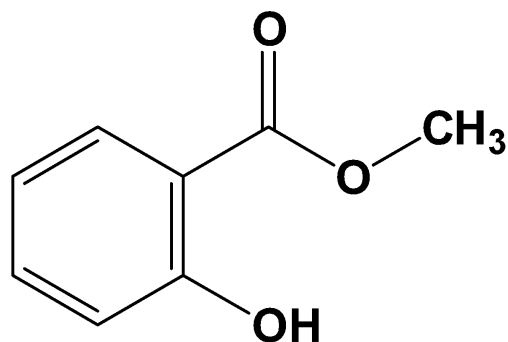
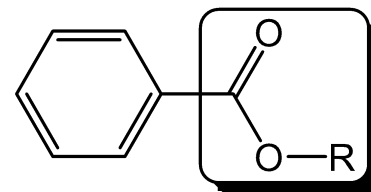
Серии ионов. Ароматическая серия C_nH_n и $C_nH_{n\pm1}$ (m/z 39, 51-53, 63-65, 75-77...).

Масс-спектрометрия

Общие характеристики масс-спектров классов органических соединений

Сложные эфиры карбоновых кислот

Сложные эфиры ароматических кислот



Масс-спектр с ионизацией ЭУ метилсалицилата.

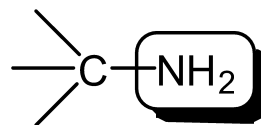
Масс-спектрометрия



Общие характеристики масс-спектров классов органических соединений

Амины

Насыщенные алифатические амины

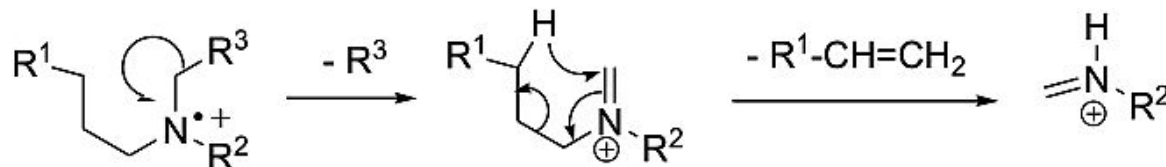


Молекулярный ион. Пик молекулярного иона **первичного алифатического амина** имеет **нечетное** значение массового числа («Азотное правило»), обычно **слабой** интенсивности или **отсутствует**.

Фрагментация. Преобладает потеря **алкильных остатков** при разрыве связи **C-C**, соседней с **атомом азота** (**правило 8**). Для **первичных аминов**, неразветвленных у α -атома **углерода**, это пик с **m/z 30** (CH_2NH_2^+).

Более **крупные** заместители **отщепляются** в **первую очередь** (**правило 1**). Если присутствуют γ -H, происходит элиминирование **алкенов** в результате **перегруппировки** типа **Мак-Лафферти**:

Элиминирование
 NH_3 , RNH_2 , $\text{RR}'\text{NH}$



от первичных, вторичных и третичных аминов соответственно **пренебрежительно мало**.

Серии ионов. Фрагменты типа $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{N}$ с **четными** массами (m/z 30, 44, 58, 72, 86...).

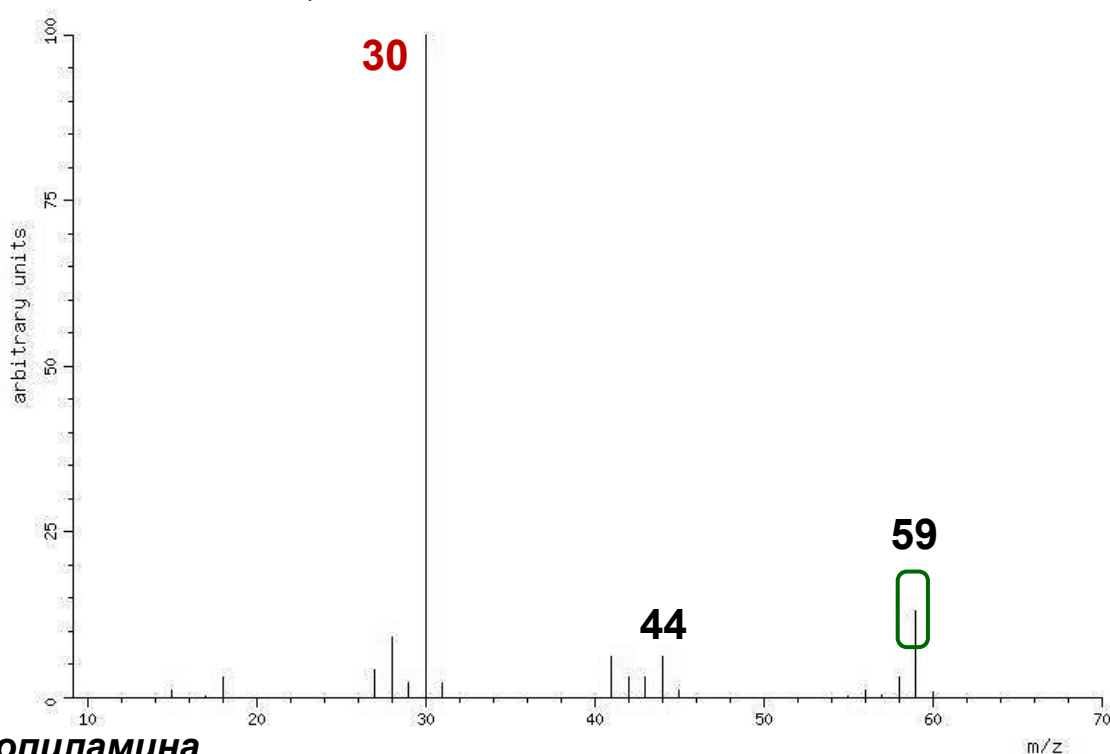
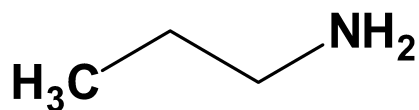
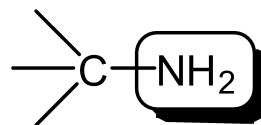
Масс-спектрометрия



Общие характеристики масс-спектров классов органических соединений

Амины

Насыщенные алифатические амины



Масс-спектр с ионизацией ЭУ 1-пропиламина.

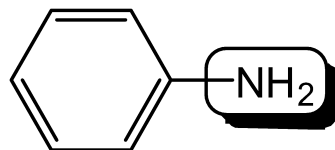
Масс-спектрометрия



Общие характеристики масс-спектров классов органических соединений

Амины

Ароматические амины (анилины)



Молекулярный ион. **Интенсивный**, если нет алифатических заместителей с более чем одним атомом углерода; в противном случае – **средний** или **слабый** (нечетное массовое число).

Фрагментация. Отрыв **одного** атома **водорода** дает пик **[M-1]** **умеренной** интенсивности.

Отрыв **нейтральной** молекулы **HCN** и последующий отрыв **атома водорода** – заметные **характерные** пики с m/z **66** и **65**, соответственно.

Серии ионов. Ароматическая серия C_nH_n и $C_nH_{n\pm1}$ (m/z 39, 51-53, 63-65, 75-77...).

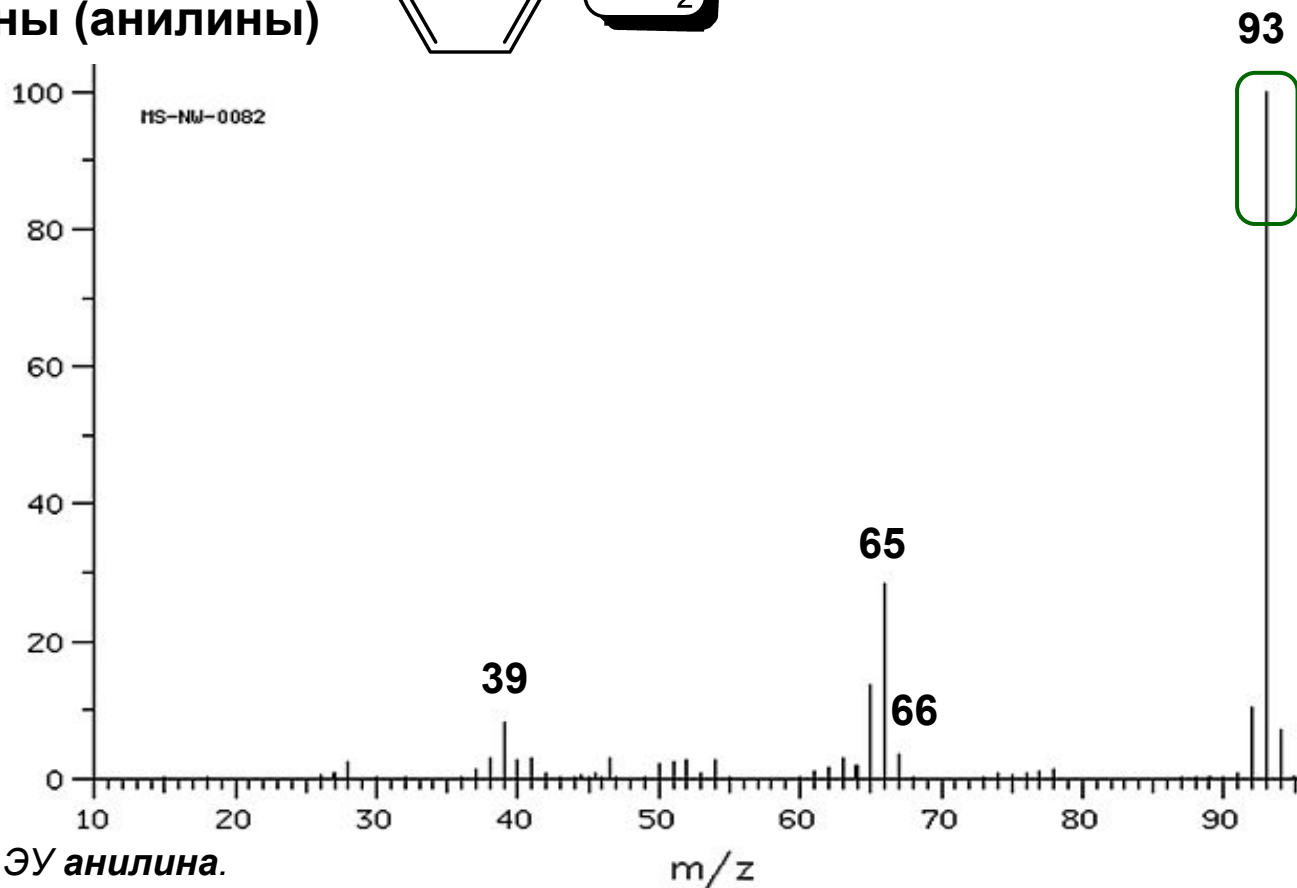
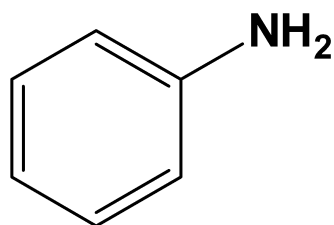
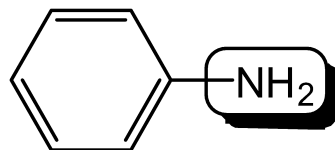
Масс-спектрометрия



Общие характеристики масс-спектров классов органических соединений

Амины

Ароматические амины (анилины)



Масс-спектр с ионизацией ЭУ **анилина**.

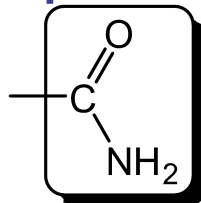
Масс-спектрометрия



Общие характеристики масс-спектров классов органических соединений

Амиды

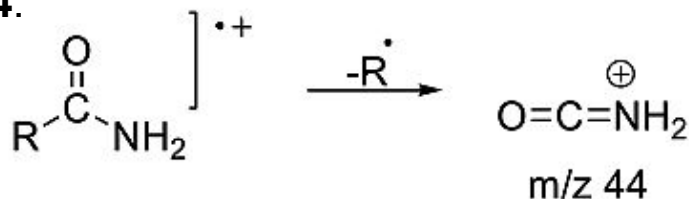
Алифатические амиды



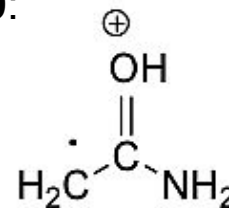
Молекулярный ион. Интенсивность **значительная**.

Фрагментация. Преобладающий тип фрагментации зависит от длины **ацильной** части молекулы, а также от **степени замещения амидного азота** и величины **алкильных заместителей** при нем.

Первичные амиды с C_1 - C_3 и амид изомасляной кислоты дают **максимальный** пик с m/z 44:



В первичных амидах с $C > 3$ (неразветвленная цепь) **максимальный** пик с m/z 59:



Этот пик образуется в результате **перегруппировки Мак-Лафферти**. При разветвлении у α -углеродного атома возникают **гомологические пики** ионов с m/z 73, 87...

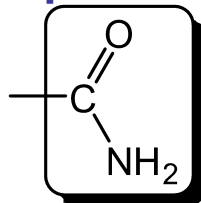
Масс-спектрометрия



Общие характеристики масс-спектров классов органических соединений

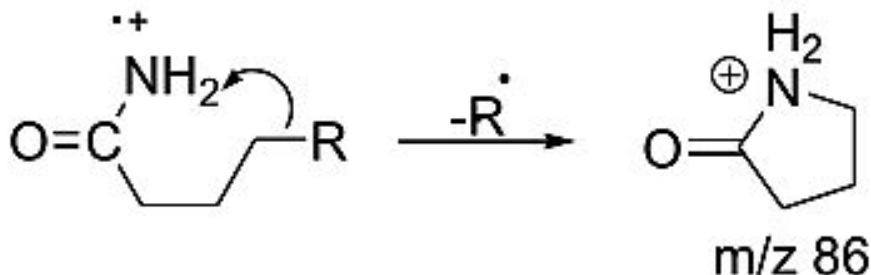
Амиды

Алифатические амиды

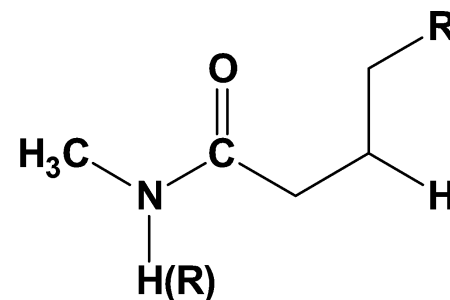


Фрагментация.

Пик умеренной интенсивности с m/z 86 появляется благодаря **разрыву** γ,δ -связей и возможной **циклизацией**:



Вторичные и третичные амиды типа:



дают доминирующий пик, обусловленный **перегруппировкой Мак-Лафферти**. В других случаях **фрагментация идет по-иному**, с образованием иона $^+NH_2=CH_2$ (m/z 30).

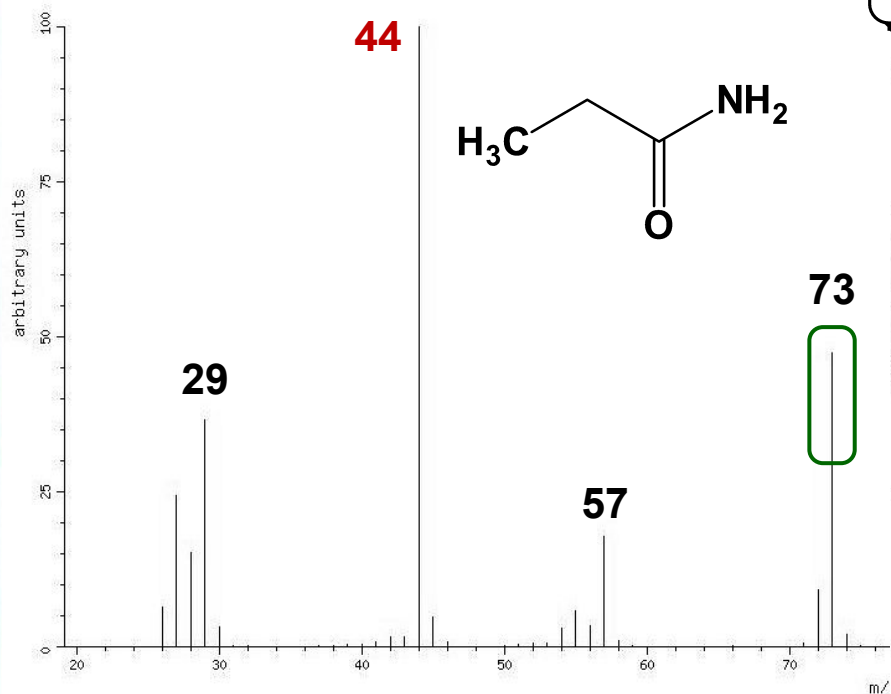
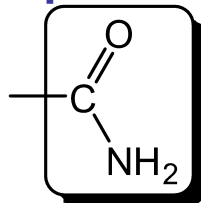
Масс-спектрометрия



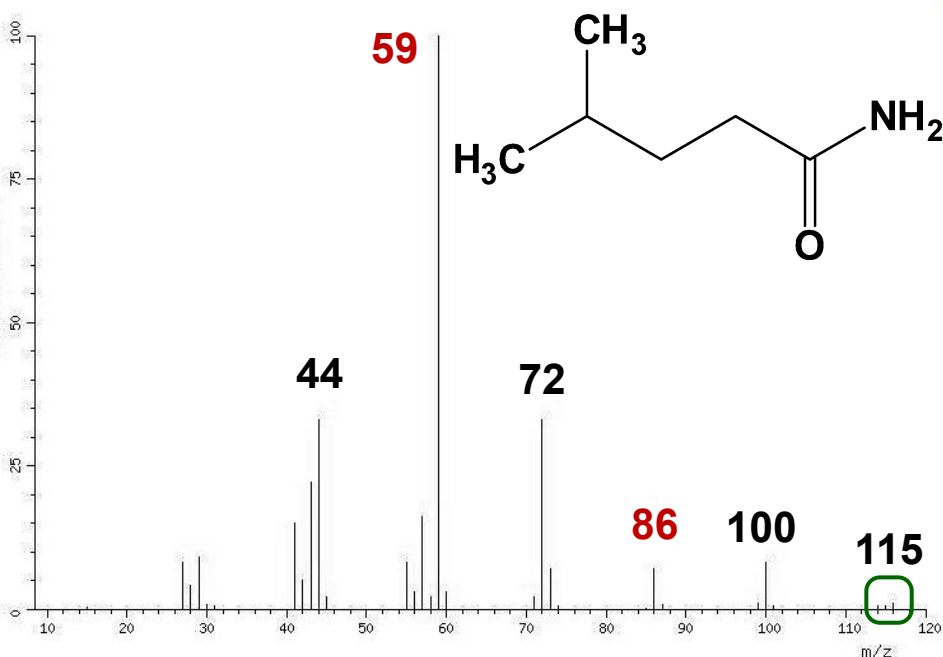
Общие характеристики масс-спектров классов органических соединений

Амиды

Алифатические амиды



Масс-спектр с ионизацией ЭУ пропанамиды.



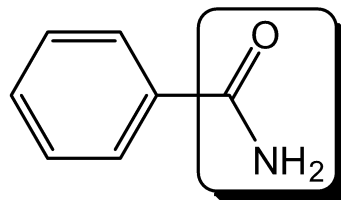
Масс-спектр 4-метилпентанамиды.

Масс-спектрометрия

Общие характеристики масс-спектров классов органических соединений

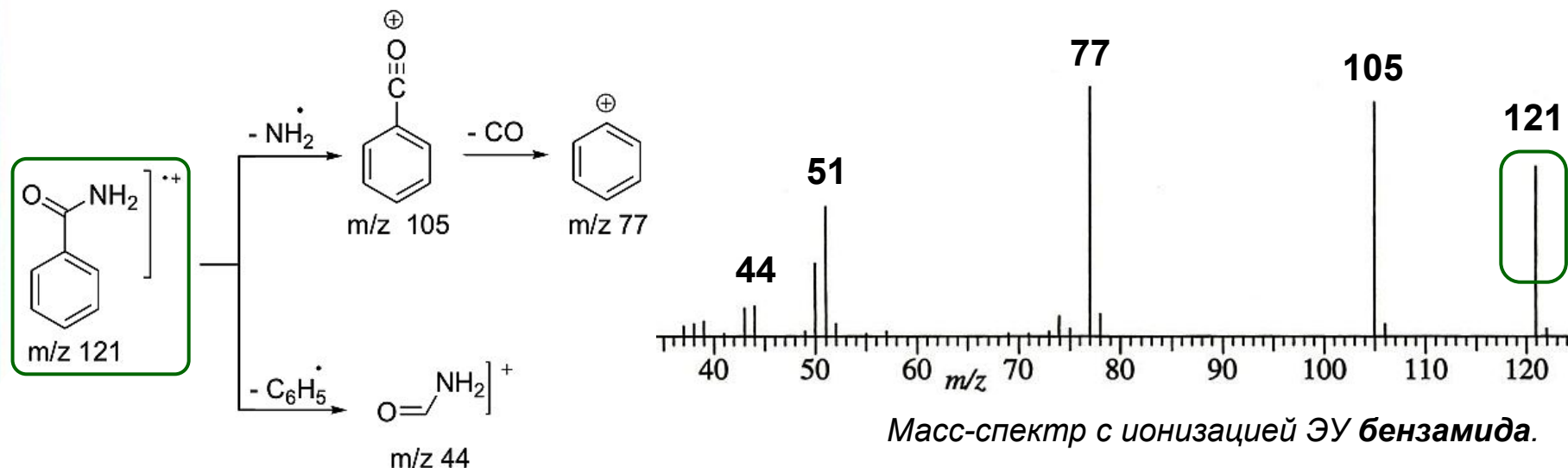
Амиды

Амиды ароматических кислот



Молекулярный ион. **Интенсивный** сигнал.

Фрагментация. **Максимальные** пики возникают в результате **разрыва** амидной связи с образованием **бензоильного катиона** и последующего **декарбонилирования**.



Серии ионов. Ароматическая серия C_nH_n и $C_nH_{n\pm1}$ (m/z 39, 51-53, 63-65, 75-77...).

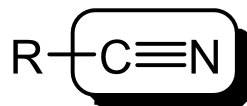
Масс-спектрометрия



Общие характеристики масс-спектров классов органических соединений

Нитрилы

Алифатические нитрилы



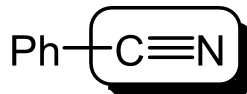
Молекулярный ион. Слабый или **отсутствует**.

Фрагментация. Элиминирование **алкильных** радикалов с образованием ионов $(\text{CH}_2)_n\text{CN}^+$ (m/z 40, 54, 68...).

Перегруппировка Мак-Лафферти приводит к $\text{CR}_2=\text{C}=\text{NH}^+\bullet$ (m/z 41 для $\text{R}=\text{H}$).

Серии ионов. Пики **насыщенных** и **ненасыщенных** ионов преимущественно в области **малых** масс ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ m/z 29, 43, 57... и $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$ 27, 41, 55...).

Ароматические нитрилы



Молекулярный ион. Часто **максимальной** интенсивности.

Фрагментация. Последовательное элиминирование **HCN** и **ацетилена**.

Серии ионов. Ароматическая серия C_nH_n и $\text{C}_n\text{H}_{n\pm 1}$ (m/z 39, 51-53, 63-65, 75-77...).

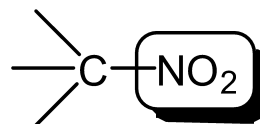
Масс-спектрометрия



Общие характеристики масс-спектров классов органических соединений

Нитросоединения

Алифатические нитросоединения



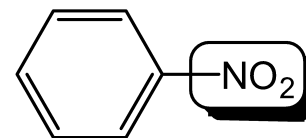
Молекулярный ион. Пик **слабый** или **отсутствует**.

Фрагментация. Главные пики обусловлены **углеводородными** фрагментами вплоть до $[M-NO_2]$. Нитрогруппа обнаруживается по интенсивному пику иона с m/z **30** (NO^+) и **менее** интенсивному пику иона с m/z **46** (NO_2^+).

Серии ионов. $C_n H_{2n+1}$ (m/z 43, 57, 71...) и $C_n H_{2n-1}$ (m/z 41, 55, 69...).

Ароматические нитросоединения

Молекулярный ион. Часто **максимальной** интенсивности.



Фрагментация. **Значимые** для идентификации пики:

- $[M-46]$ (в нитробензоле **максимальный**) обусловлен элиминированием NO_2 ; **Отщепление** молекулы ацетилена от $[M-46]$ приводит к появлению **интенсивного** пика $[M-72]$;
- $[M-30]$ обусловлен образованием **фенокси-катиона** в результате элиминирования NO с дальнейшей **перегруппировкой**. При отщеплении CO от иона $[M-30]$ возникает пик $[M-58]$;
- пик с m/z **30**, обусловленный ионом NO^+ .

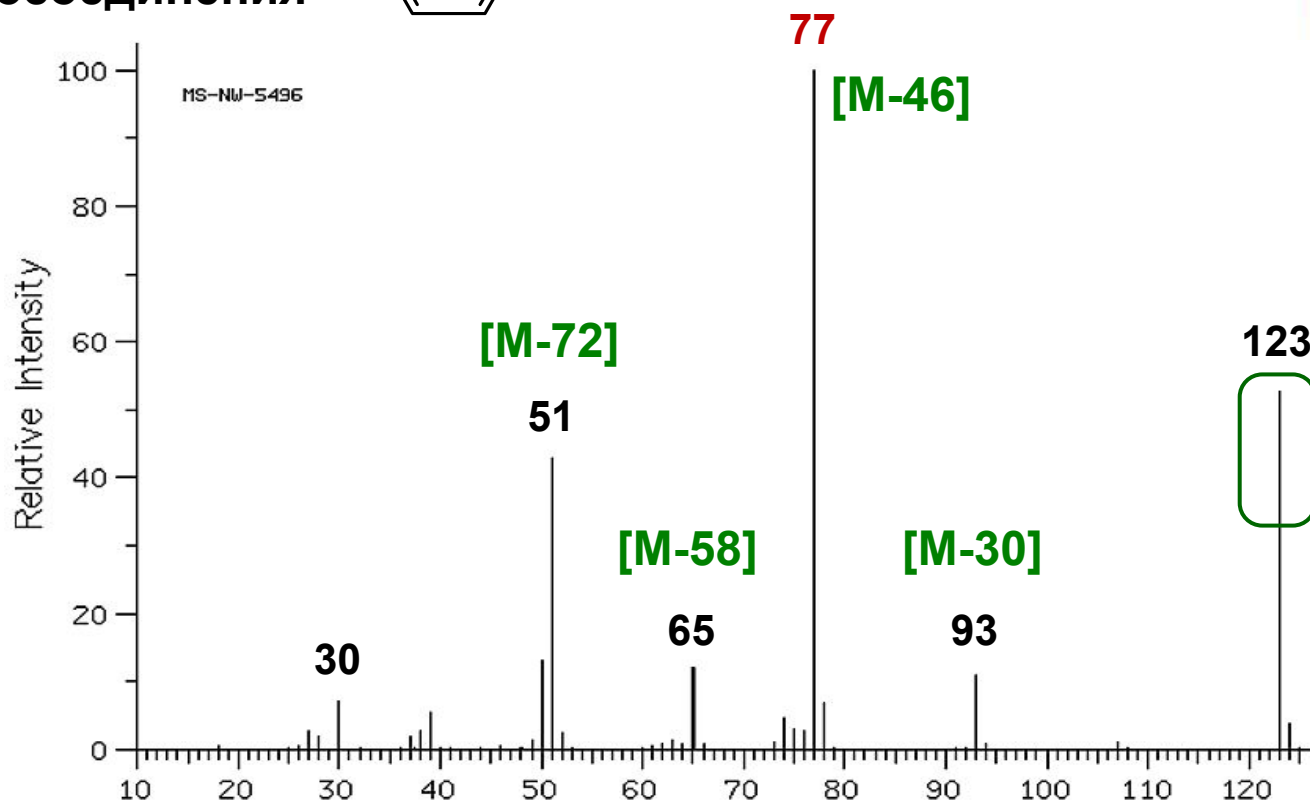
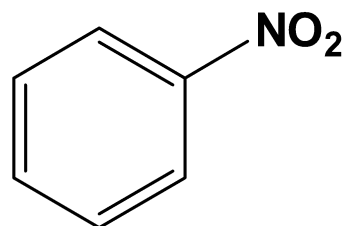
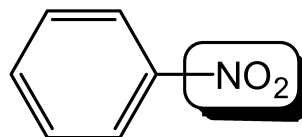
Серии ионов. Ароматическая серия $C_n H_n$ и $C_n H_{n\pm 1}$ (m/z 39, 51-53, 63-65, 75-77...).

Масс-спектрометрия

Общие характеристики масс-спектров классов органических соединений

Нитросоединения

Ароматические нитросоединения



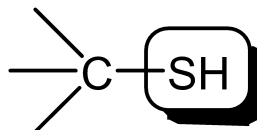
Масс-спектр с ионизацией ЭУ **нитробензола** (молекулярный ион **123**).

Масс-спектрометрия



Общие характеристики масс-спектров классов органических соединений

Тиолы

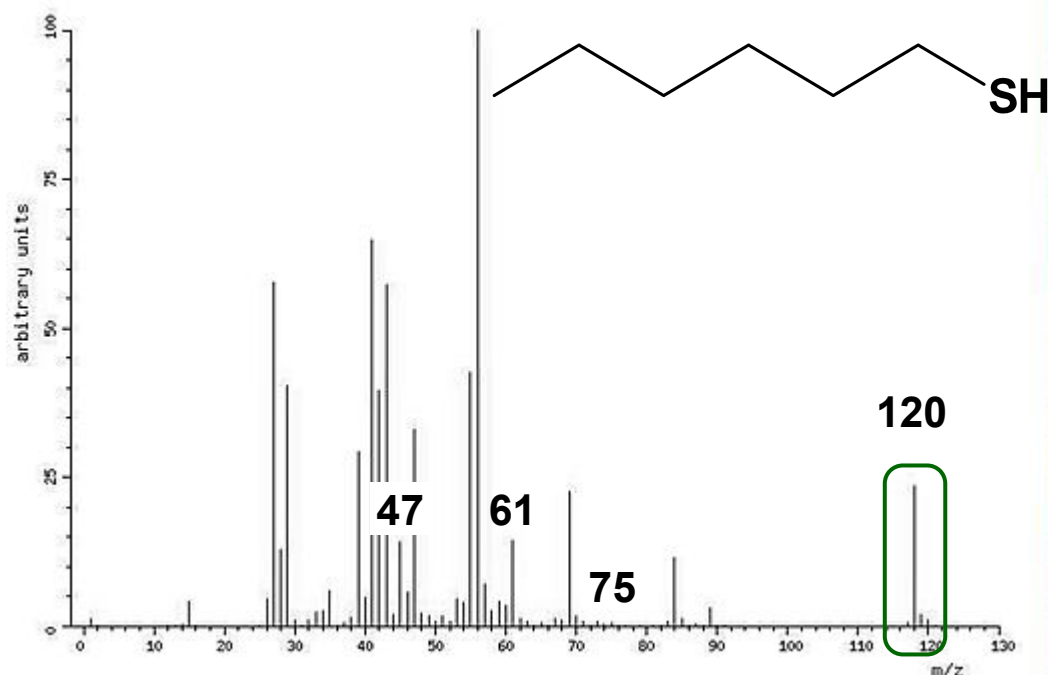


Молекулярный ион.

Идентифицируется (легко отличить по характерной изотопной «гребенке»).

Фрагментация. При фрагментации элиминируется молекула H_2S , альтернативно может отщепляться радикал SH .

Серии ионов. «Тиольная» серия включает ионы с m/z 47, 61, 75..., часто пики не очень интенсивные.



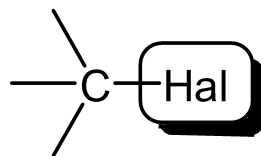
Масс-спектр с ионизацией ЭУ гексантиола-1 (молекулярный ион 120).

Масс-спектрометрия



Общие характеристики масс-спектров классов органических соединений

Галогенсодержащие соединения



Масс-спектрометрия является **надежным** методом установления присутствия **хлора** и **брома** в молекуле **органического** соединения.

В масс-спектрах соединений с **одним** атомом **хлора**, благодаря присутствию иона с изотопом ^{37}Cl , возникает пик **$M+2$** , интенсивность которого равна приблизительно **трети интенсивности молекулярного иона**.

Соединение с **одним** атомом **брома** демонстрируют пик с **$M+2$** , почти **равный по интенсивности пику молекулярного иона** и относящийся к молекулярному иону с изотопом ^{81}Br .

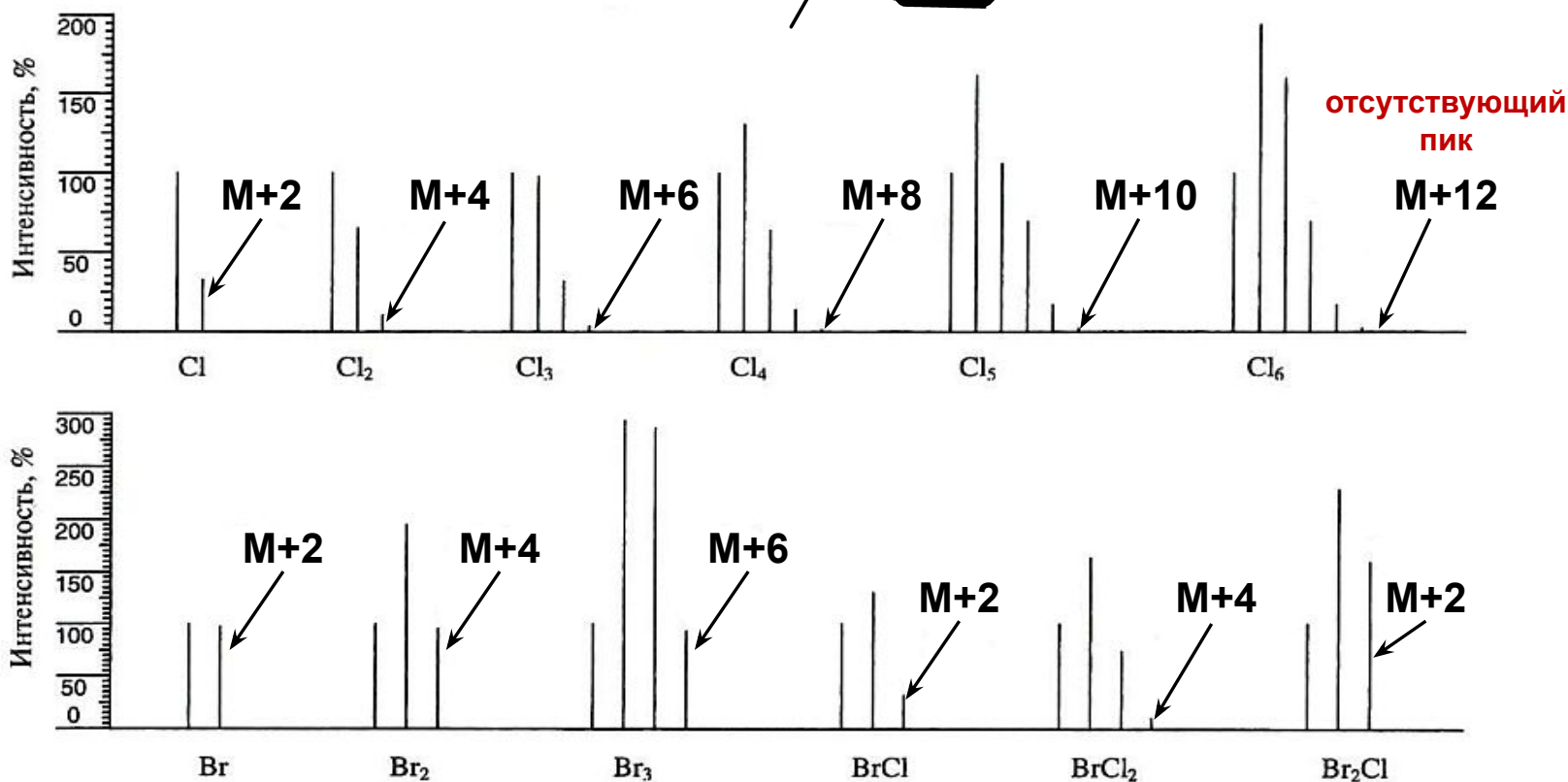
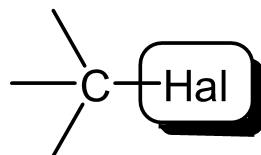
Число атомов **хлора** и (или) **брома** в молекуле можно определить по числу пиков, **больших по массе** по сравнению с **молекулярным ионом**.

Масс-спектрометрия



Общие характеристики масс-спектров классов органических соединений

Галогенсодержащие соединения



Наборы пиков M , $M+2$, $M+4$... для соединений с различной комбинацией атомов хлора и брома

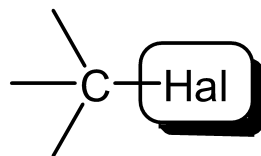
Масс-спектрометрия



Общие характеристики масс-спектров классов органических соединений

Галогенсодержащие соединения

Алифатические галогениды



Молекулярный ион. **Интенсивный** пик для малых алканов с возрастающей интенсивностью в ряду **F, Cl, Br, I**. Интенсивность **падает** по мере увеличения массы и разветвленности углеводородного радикала.

Фрагментация. Возможны следующие направления:

- потеря **радикала галогена** (**F < Cl < Br < I**) с последующим элиминированием **алкенов**;
- отрыв **алкильного радикала** и дальнейшее отщепление **кислоты HHal**;
- потеря **кислоты** с образованием **алкенового катион-радикала**.

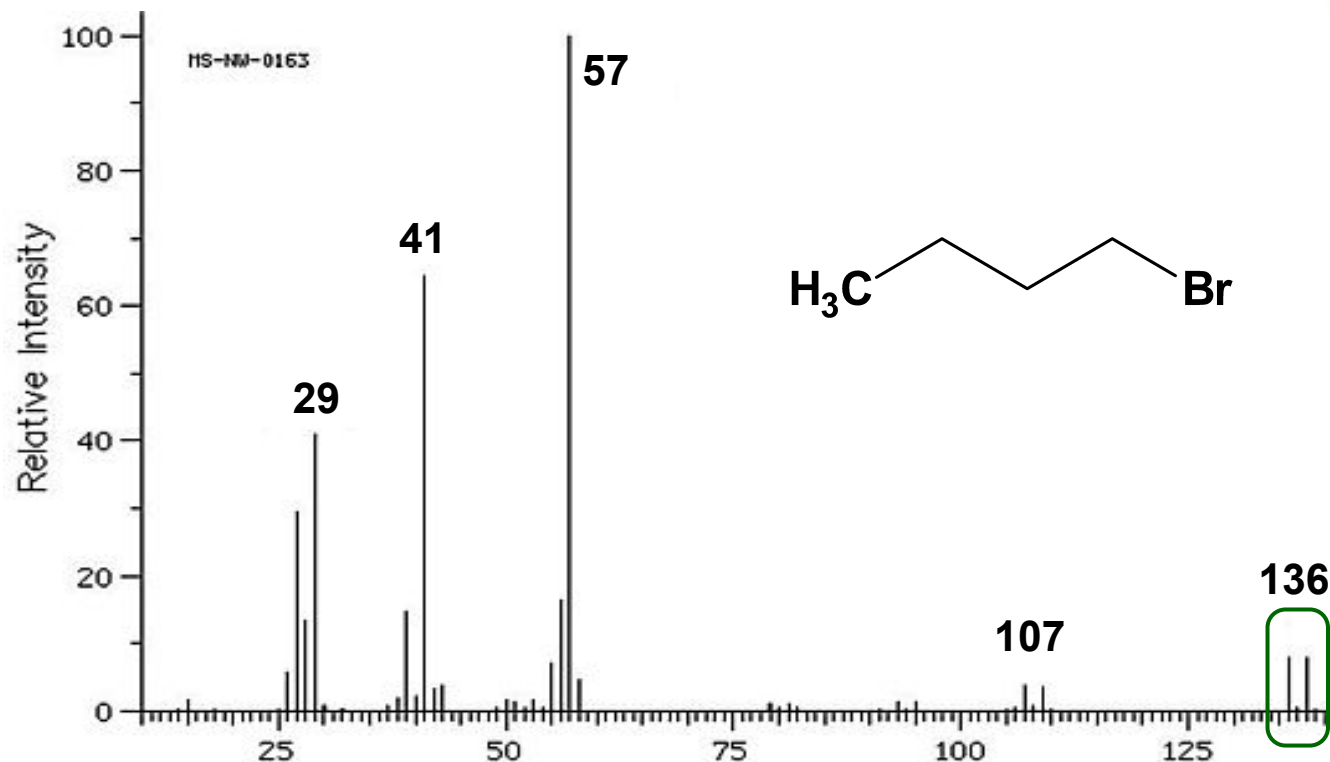
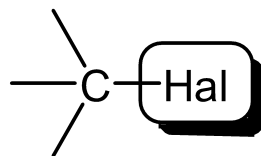
Серии ионов. Преобладают алкенильные серии **C_nH_{2n-1}** (27, 41, 55...).

Масс-спектрометрия

Общие характеристики масс-спектров классов органических соединений

Галогенсодержащие соединения

Алифатические галогениды



Масс-спектр с ионизацией ЭУ **н-бромбутана** (молекулярный ион **136**).

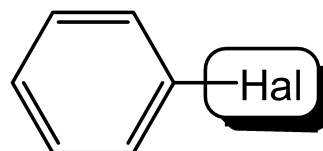
Масс-спектрометрия



Общие характеристики масс-спектров классов органических соединений

Галогенсодержащие соединения

Ароматические галогениды



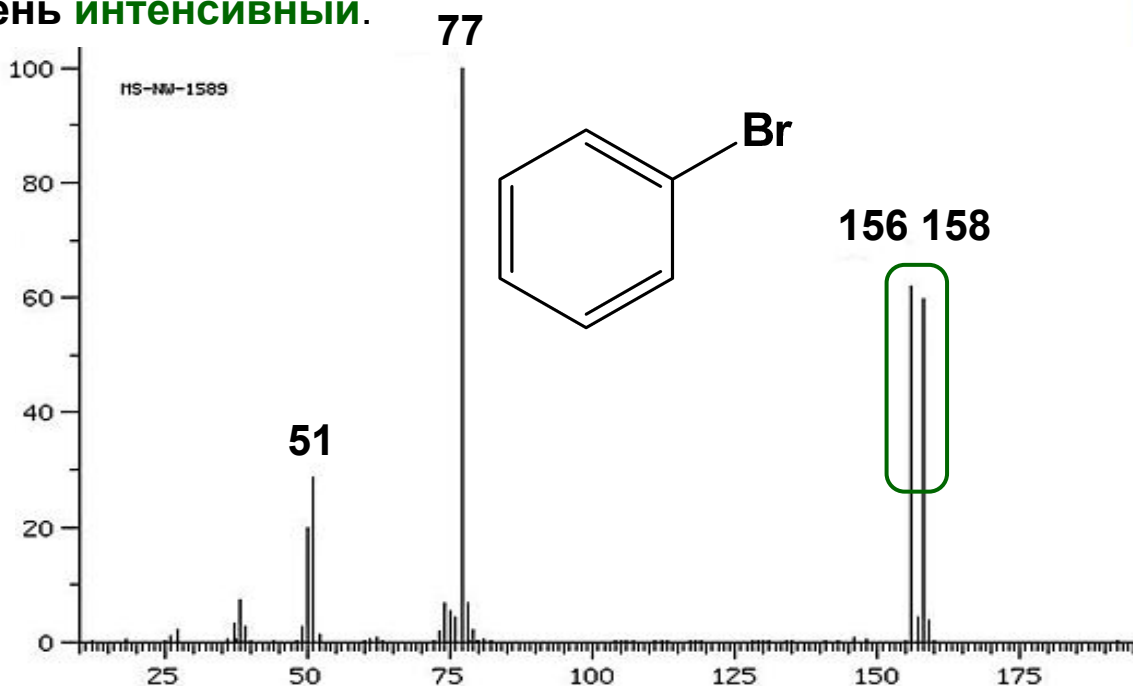
Молекулярный ион. Обычно **очень интенсивный**.

Фрагментация.

Последовательная потеря радикалов галогена и/или кислоты HHal .

В случае **алкильных** заместителей с $\text{C}_n > 1$ **основной** пик возникает в результате **бензильного распада**.

Серии ионов. Ароматическая серия C_nH_n и $\text{C}_n\text{H}_{n\pm 1}$ (m/z 39, 51-53, 63-65, 75-77...).



Масс-спектр с ионизацией ЭУ **бромбензола**
(молекулярный ион **156**).

Инструментальные методы анализа



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

1. Изучить всю имеющуюся информацию о веществе. 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.
3. Провести тест на молекулярный ион
4. Отметить важнейшие нечетно-электронные ионы, обусловленные перегруппировочными процессами.
5. Изучить общий вид спектра
6. Приписать возможные структуры сериям ионов с низкой массой, важнейшим первичным нейтральным фрагментам, а также вторичным, важнейшим характеристическим ионам.
7. Постулировать структуру молекулы

Спектроскопические методы – Масс-спектрометрия (решение задач)



Масс-спектрометрия



Интерпретация масс-спектров

Интерпретация масс-спектра включает в себя идентификацию **молекулярного иона**, **фрагментных ионов** и написание **схемы фрагментации**.

Необходимо уметь использовать справочную литературу, где описаны основные закономерности фрагментации классов органических веществ, охарактеризованы наиболее часто встречающиеся **фрагментные ионы** (структурная формула, значение m/z), серии **гомологических** рядов ионов и т.д.

Уметь работать с имеющимися **базами спектральных данных**.

Масс-спектрометрия



Идентификация пика молекулярного иона

1. **Азотное правило:** «Молекула с **четной** молекулярной массой либо не должна содержать **азот**, либо число атомов **азота** должно быть **четным**».
2. Обычно молекулярный ион легко **отщепляет** молекулы CO , CO_2 , H_2O , C_2H_4 , HAl ; радикалы $\text{Alk}\cdot$, $\text{H}\cdot$, $\text{HAl}\cdot$, $\text{OH}\cdot$.
3. Интенсивность пика молекулярного иона определяется его стабильностью. **Способность давать пик молекулярного иона уменьшается в ряду:** ароматические $\rightarrow$ алкены $\rightarrow$ насыщенные циклические $\rightarrow$ сульфиды $\rightarrow$ неразветвленные алканы $\rightarrow$ тиолы
4. Обычно заметные пики молекулярных ионов образуют следующие соединения: **кетоны** $\rightarrow$ **амины** $\rightarrow$ **сложные эфиры** $\rightarrow$ **простые эфиры** $\rightarrow$ **карбоновые кислоты** $\rightarrow$ **альдегиды** $\rightarrow$ **амиды** $\rightarrow$ **галогенпроизводные**
5. Пик молекулярного иона часто **не обнаруживается** для: алифатических спиртов, нитрилов, нитратов, нитросоединений, нитритов, сильно разветвленных соединений.

Масс-спектрометрия



Идентификация пика молекулярного иона

6. Необходимые **условия**, которым должен удовлетворять **молекулярный ион**:

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

Масс-спектрометрия



Фрагментация

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

Масс-спектрометрия



Фрагментация

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

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 гетероатом фрагменте.
9. **Распад** часто сопровождается **элиминированием** небольших устойчивых нейтральных молекул (CO , CH_2CH_2 , H_2O , NH_3 и др.)

Масс-спектрометрия



Фрагментация

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

10. Необходимо знать некоторые **специфические** ионы, характеризующиеся **ИНТЕНСИВНЫМИ** пиками:

m/z 77 – фенил C_6H_5

m/z 30 – аминогруппа CH_2NH_2

m/z 91 – тропий C_7H_7 (бензил)

m/z 105 – бензоил $PhC=O$

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

12. **Редкие интенсивные пики** характерны для **ароматических** структур.

13. Пики с массовыми числами **73, 147, 207, 281, 355** и т.д. **не относятся** к спектру исследуемого вещества, а являются следствием **выброса фрагментов**, наиболее распространенных **полидиметилсиликоновых** фаз **хроматографической колонки** в источник масс-спектрометра.

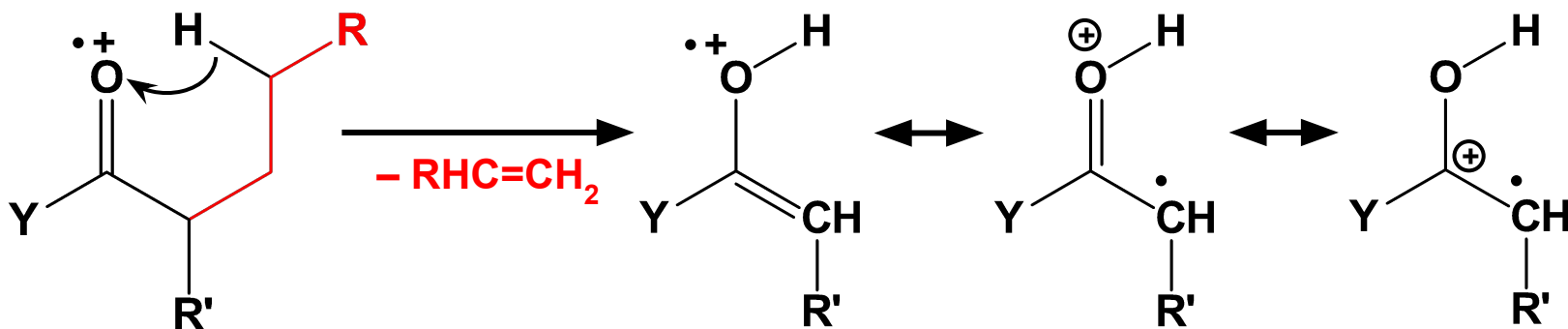
Масс-спектрометрия



Перегруппировки

В масс-спектрах встречаются ионы, образующиеся в результате внутримолекулярной перегруппировки атомов в процессе фрагментации.

Перегруппировки Мак-Лафферти:



Перегруппировка Мак-Лафферти наблюдается при **фрагментации** молекулярных ионов спиртов, кетонов, сложных эфиров, амидов, алкилгетероциклов, ароматических простых эфиров, виниловых эфиров, олефинов.

Масс-спектрометрия



Перегруппировки

Пики перегруппировочных ионов можно идентифицировать, рассматривая массовые числа (m/z) осколочных ионов и соответствующих им молекулярных ионов.

Простой **распад** молекулярного иона с **четным** массовым числом дает осколочный ион с **нечетным** массовым числом.

Простой **распад** молекулярного иона с **нечетным** массовым числом дает осколочный ион с **четным** массовым числом.

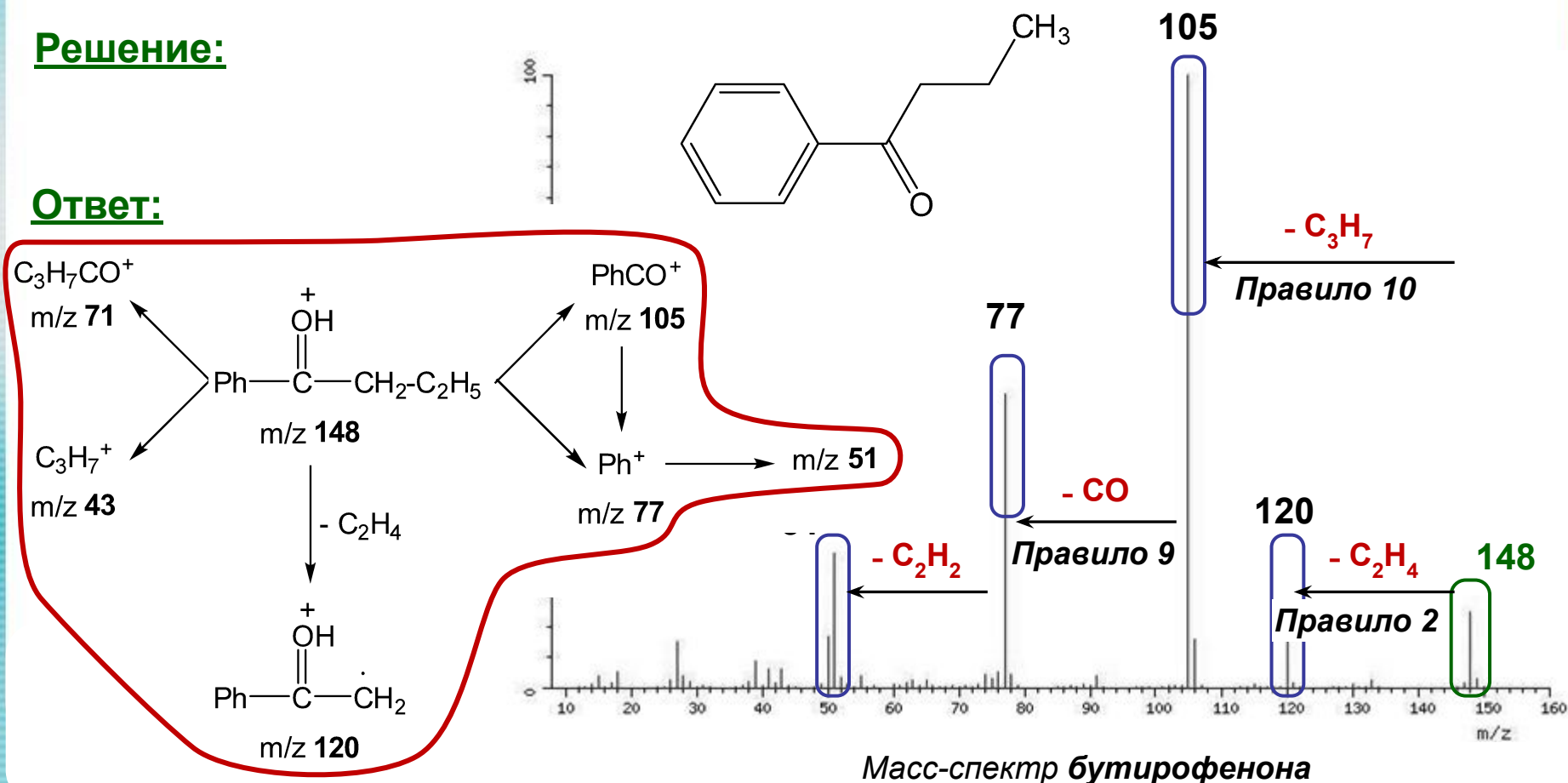
Пик с **четным** массовым числом, возникающий из молекулярного иона с **четным** массовым числом получается в результате **двух распадов**, которые сопровождаются перегруппировкой.

Масс-спектрометрия

Задание: Составьте схему фрагментации **бутирофенона**, масс-спектр которого представлен ниже?

Решение:

Ответ:



Масс-спектрометрия

Задание: Идентифицируйте представлен ниже?

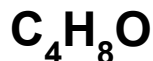
Решение:

25.0 – 100%

1.11 – X%

X = 4.44

$$C_X = 4.44 : 1.11 = 4$$

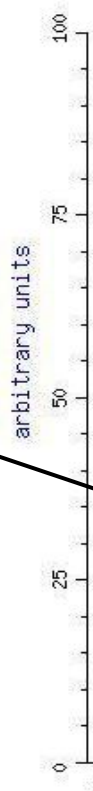


m/z 43 – $C_2H_3O^+$
 ([M⁺] – $C_2H_5^+$)

m/z 29 – $C_2H_5^+$

Ответ:

Масс-спектр бутанона-2



Изотопы
¹²C (98.9)

ПРИЛОЖЕНИЕ А
 МАССЫ И ИЗОТОПНЫЕ СООТНОШЕНИЯ
 ИНТЕНСИВНОСТЕЙ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ КОМБИНАЦИЙ
 УГЛЕРОДА, ВОДОРОДА, АЗОТА И КИСЛОРОДА ^a

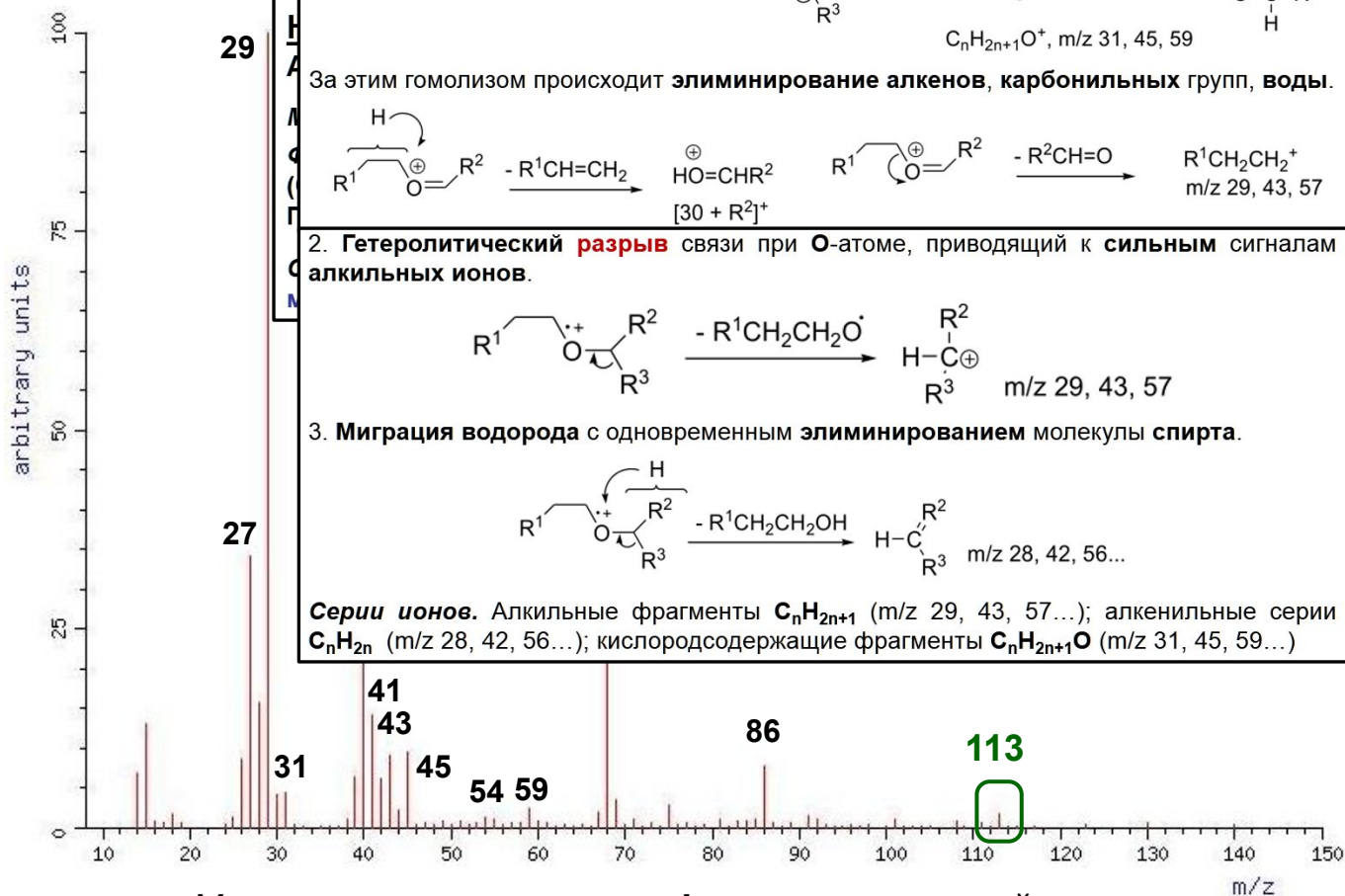
	M+1	M+2		M+1	M+2		M+1	M+2		M+1	M+2
12			C ₂ H ₅ N	1,49		40			C ₂ H ₅ O	2,30	0,23
C	1,06		C ₂ H ₄	2,23	0,01	CN ₂	1,84	0,01	C ₂ H ₅ N	2,66	0,23
13			29 C ₂ H ₃ O ⁺			C ₂ O	2,20	0,21			
CH	1,10		N ₂ H	0,78		C ₂ H ₂ N	2,58	0,02	47		
	M+1	M+2		M+1	M+2	C ₃ H ₄	3,31	0,04	CH ₃ O ₂	1,21	0,40
56			C ₂ H ₆ O ₂	2,34	0,42	C ₅ H ₁₀	5,56	0,13	C ₃ H ₇ N ₂ O	3,08	0,23
CH ₂ N ₃	2,26	0,02	C ₃ H ₂	5,44	0,12	71			C ₂ H ₉ N ₃	3,45	0,05
C ₂ H ₂ NO	2,61	0,22	63			CHN ₃ O	2,28	0,22	C ₃ H ₇ O ₂	3,43	0,44
C ₂ H ₄ N ₂	2,99	0,03	CH ₃ O ₃	1,25	0,60	CH ₂ N ₄	2,65	0,03	C ₃ H ₉ NO	3,81	0,25
C ₃ H ₄ O	3,35	0,24	CH ₃ NO ₂	1,62	0,41	C ₂ HNO ₂	2,64	0,42	C ₅ HN	5,80	0,14
C ₃ H ₆ N ⁺	3,72	0,05	C ₄ HN	4,72	0,09	C ₂ H ₂ N ₂ O	3,01	0,23	C ₆ H ₃	6,53	0,18
C ₄ H ₈	4,45	0,08	C ₅ H ₃	6,45	0,12	C ₃ H ₃ N ₂ O	3,39	0,04			
57			64			C ₃ H ₃ O ₂	3,37	0,44	78		
CHN ₂ O	1,90	0,21	CH ₄ O ₃	1,26	0,60	C ₃ H ₅ NO	3,74	0,25	CH ₂ NO ₃	1,61	0,61
CH ₂ N ₃	2,27	0,02	C ₄ H ₂ N	4,74	0,09	C ₃ H ₇ N ₂	4,12	0,07	CH ₂ N ₂ O ₂	1,99	0,41
C ₂ HO ₂	2,26	0,41	C ₅ H ₄	5,47	0,12	C ₄ H ₇ O	4,47	0,28	CH ₄ N ₃ O	2,36	0,22
C ₂ H ₃ NO	2,63	0,22	65			C ₄ H ₉ N	4,85	0,09	CH ₆ N ₄	2,73	0,03
C ₂ H ₅ N ₂	3,00	0,03	C ₃ HN ₂	4,02	0,06	C ₅ H ₁₁	5,58	0,13	C ₂ H ₄ O ₃	2,34	0,62
C ₃ H ₅ O	3,36	0,24	C ₄ HO	4,38	0,27	72			C ₂ H ₆ NO ₂	2,72	0,43
C ₃ H ₇ N	3,74	0,05	C ₄ H ₃ N	4,75	0,09	CH ₂ N ₃ O	2,20	0,22	C ₂ H ₈ N ₂ O	3,09	0,24
C ₄ H ₉	4,47	0,08	C ₅ H ₅	5,48	0,12	CH ₄ N ₄	2,67	0,03	C ₃ H ₆ O ₂	3,45	0,44
58			66			C ₂ H ₂ NO ₂	2,65	0,42	C ₅ H ₂ N	5,82	0,14
CNO ₂	1,54	0,41	C ₃ H ₂ N ₂	4,04	0,06	C ₂ H ₄ N ₂ O	3,03	0,23	C ₆ H ₄	6,55	0,18
CH ₂ N ₂ O	1,92	0,21	C ₄ H ₂ O	4,39	0,27	C ₂ H ₆ N ₃	3,40	0,44			
CH ₂ N ₃	2,29	0,02	C ₄ H ₄ N	4,77	0,09	C ₃ H ₄ O ₂	3,38	0,44	CHO ₄	1,25	0,80
C ₂ H ₂ O	2,27	0,42	C ₅ H ₆	5,50	0,12	C ₃ H ₆ NO	3,76	0,25	CH ₂ NO ₃	1,63	0,61
C ₂ H ₄ NO	2,65	0,22				C ₃ H ₈ N ₂	4,13	0,07	CH ₅ N ₂ O ₂	2,00	0,41
C ₂ H ₆ N ₂	3,02	0,03				C ₄ H ₈ O	4,49	0,28	CH ₇ N ₃ O	2,38	0,22
C ₃ H ₆ O	3,38	0,24	67			C ₄ H ₁₀ N	4,86	0,09	C ₂ H ₅ O ₃	2,39	0,62
C ₃ H ₈ N	3,75	0,05	C ₂ HN ₃	3,32	0,04	C ₅ H ₁₂	5,60	0,13	C ₂ H ₇ NO ₂	2,73	0,43
C ₄ H ₁₀	4,48	0,08	C ₃ HNO	3,68	0,25	73			C ₄ HN ₂	5,10	0,11
			C ₅ H ₃ N ₂	4,05	0,06	CHN ₂ O ₂	1,94	0,41	C ₅ HO	5,45	0,32
									C ₅ H ₃ N	5,83	0,14

Масс-спектрометрия

Задание: Объясните происхождение ионной пика в масс-спектре циануксусной кислоты?

Ответ:

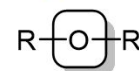
m/z	ион
113	$[M^+]$
86	$(M - HCN)^+$
68	$[NCCH_2CO]^+$
45	$[C_2H_5O]^+$
41	$[CH_2CNH]^+$
40	$[NCCH_2]^+$
29	$[C_2H_5]^+$
27	$[HCN]^+$



Общие характеристики масс-спектров классов органических соединений

Простые эфиры

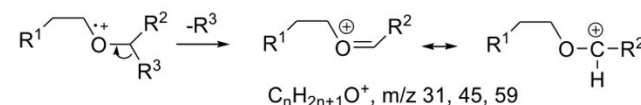
Алифатические эфиры



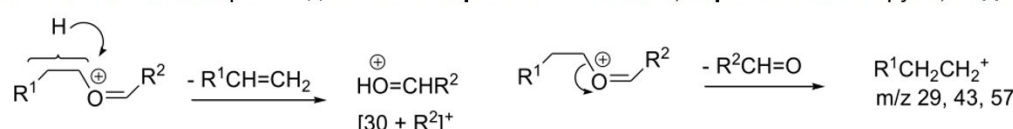
Молекулярный ион. Заметный или **слабый** пик, интенсивность **уменьшается** по мере **увеличения** длины цепи и **разветвленности**.

Фрагментация.

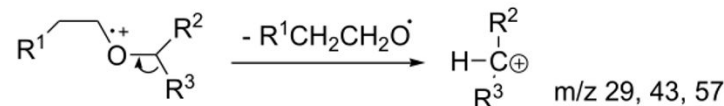
1. Гомолитический разрыв связи **C-C** рядом с атомом **кислорода**. Преимущественно разрывается связь около наиболее **замещенного** C-атома с отрывом самой **крупной** алкильной группы (правило 2).



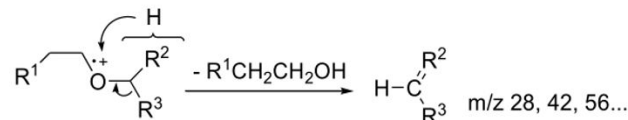
За этим голизом происходит **элиминирование алкенов, карбонильных групп, воды**.



2. Гетеролитический **разрыв** связи при **O-атоме**, приводящий к **сильным** сигналам алкильных ионов.



3. Миграция **водорода** с одновременным **элиминированием** молекулы **спирта**.

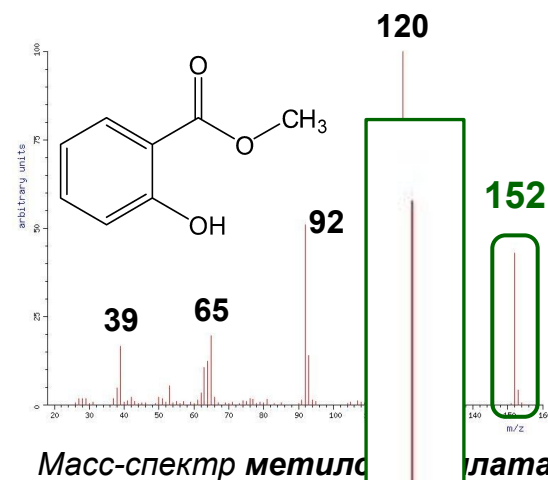
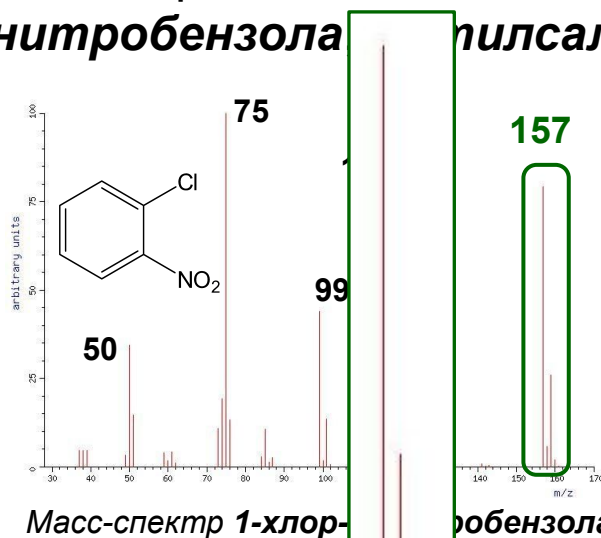
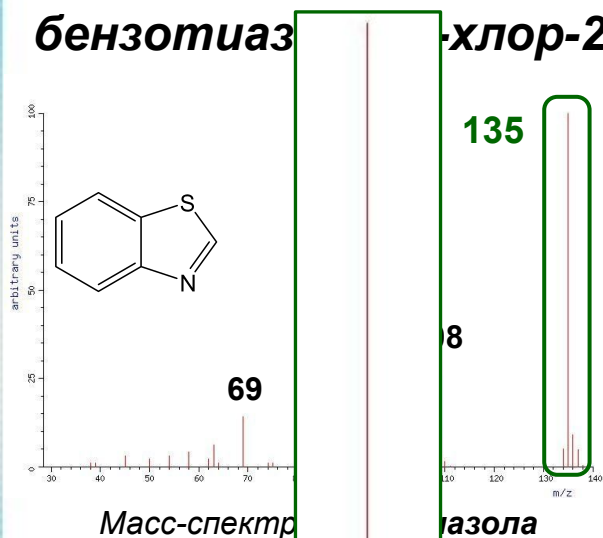


Серии ионов. Алкильные фрагменты C_nH_{2n+1} (m/z 29, 43, 57...); алкенильные серии C_nH_{2n} (m/z 28, 42, 56...); кислородсодержащие фрагменты $C_nH_{2n+1}O$ (m/z 31, 45, 59...)

Масс-спектрометрия

Элемент	Изотоп (естественное содержание, %)		
C	^{12}C (98.9)	^{13}C (1.1)	
S	^{32}S (95.02)	^{33}S (0.75)	^{34}S (4.21)
Cl	^{35}Cl (75.40)		^{37}Cl (24.60)

Задание: Объясните масс-спектры в области пика молекулярного иона бензотиазола, 1-хлор-2-нитробензола и метилсалицилата?



Решение:

Бензотиазол: пик молекулярного иона нечетный (135) – 1 атом N. Пик M+1 (^{13}C) ~ 8%. Пик M+2 (^{34}S) ~ 4% – характерная для серы мультиплетность сигнала («гребенка»).

1-Хлор-2-нитробензол: пик молекулярного иона нечетный (157) – 1 атом N. Интенсивный пик M+2 (^{37}Cl) ~ 24%. Пик M+1 (^{13}C) ~ 6%.

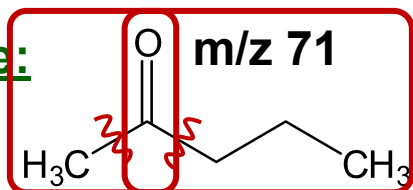
Метилсалицилат: пик M+1 (^{13}C) ~ 9%

Масс-спектрометрия

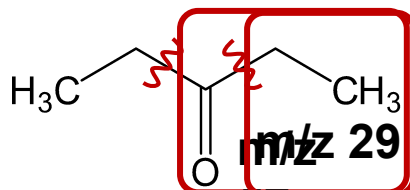
Задание: Какие отличия будут наблюдаться в масс-спектрах **пентанона-2** и **пентанона-3**?

Решение:

m/z 43



пентанон-2



пентанон-3

Ответ: **пентанон-2**

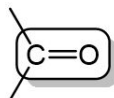
пентанон-3

	пентанон-2	пентанон-3
$C_3H_7CO^+$	71	$C_2H_5CO^+$ 57
CH_3CO^+	43	$C_2H_5^+$ 29

Общие характеристики масс-спектров классов органических соединений

Кетоны

Алифатические кетоны

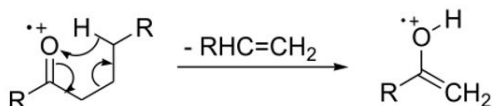
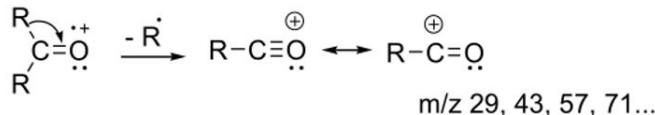


Молекулярный ион. Относительно **интенсивный** сигнал.

Фрагментация. Разрыв следующей за **C=O** связью – самый **важный** первичный процесс, заряд остается на резонансностабилизированном **ацилий-катионе**:

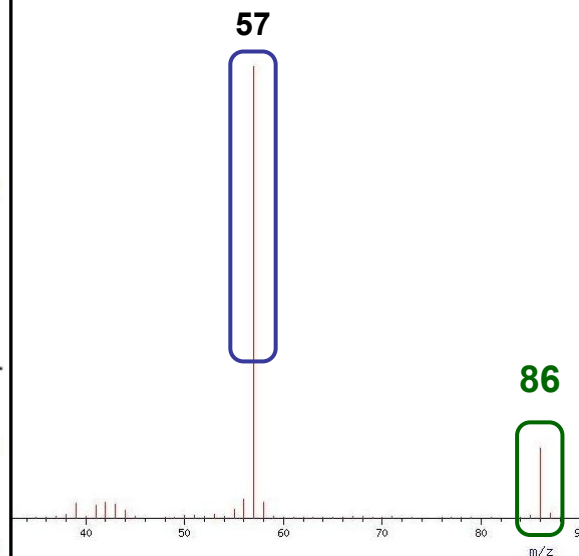
Затем **ацильные** ионы теряют **CO**.
Перегруппировка Мак-Лафферти приводит к образованию ионов

$C_nH_{2n}O^{++}$ (m/z 58, 72, 86...).



Фрагментация углеводородной цепи похожа на фрагментацию в соответствующих **алканах**.

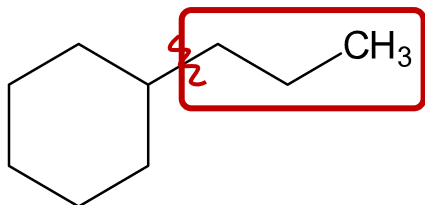
Серии ионов. Последовательности **осколочных** ионов C_nH_{2n+1} и $C_nH_{2n-1}O^+$ (в обоих случаях m/z 29, 43, 57...); **максимумы** с четными массами $C_nH_{2n}O^{++}$ (57, 72, 86...).



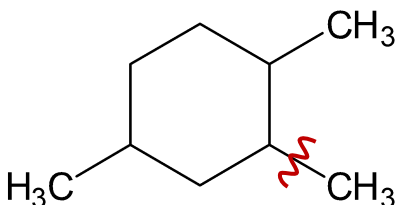
Масс-спектр пентанона-3

Масс-спектрометрия

Задание: Как можно различить по масс-спектрам изомеры?



пропилциклогексан



1,2,4-триметилциклогексан

Решение: $[M^+] - 126$

Ответ:

пропилциклогексан:
 $(M - C_3H_7)^+ m/z 83$

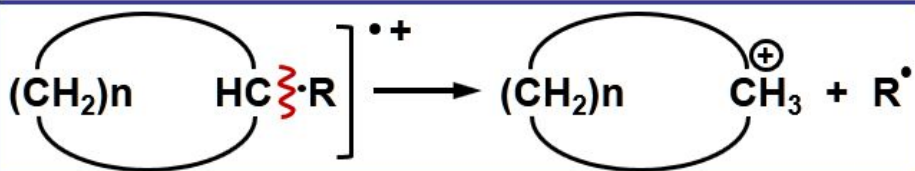
1,2,4-триметилциклогексан:
 $(M - CH_3)^+ m/z 111$

пропилциклогексан: $(M - C_3H_7)^+ m/z 83$ – **интенсивный**

1,2,4-триметилциклогексан: $(M - CH_3)^+ m/z 111$ – **интенсивный**

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

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



Инструментальные методы анализа



Вопросы к лекции:

1. Основы интерпретации масс-спектров?
2. Особенности масс-спектров алифатических соединений?
3. Особенности масс-спектров ароматических соединений?
4. Особенности масс-спектров галогенсодержащих соединений?

Опрос о курсе:

https://docs.google.com/forms/d/e/1FAIpQLSdopM2TVOTSbwkVmYKraZBtAUhsQ_kD4HJxNWO-a6TWyqEGmw/viewform?usp=sf_link

<https://forms.gle/MkQgLwEZBWYaxtCf8>



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Казицина А.А., Куплетская Н.Б.** Применение ИК-, УФ- и ЯМР-мектроскопии в органической химии – М.: Высшая школа, 1971. – 263с.
2. **Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К.** Определение строения органических соединений – М.: Мир, 2006. – 439 с.
3. **Сильверстейн Р., Вебетер Ф., Кимл Д.** Спектрометрическая идентификация органических соединений – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. – 520 с.
4. **Лебедев А.Т.** Масс-спектрометрия в органической химии – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. – 493 с.
5. **База спектральных данных органических веществ** (Spectral database for organic compounds, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology Japan):

http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi?lang=eng

Инструментальные методы исследования органических веществ

