Методы идентификации

- *Качественный анализ органических соединений*
- *физико-химические методы исследования:*
  - *УФ-спектроскопия (~50-100 нм)*
  - *ИК-спектроскопия (~300 мкм до 300 мм)*
  - *Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР)*
  - *Масс-спектрометрия*
  - *Хроматография*

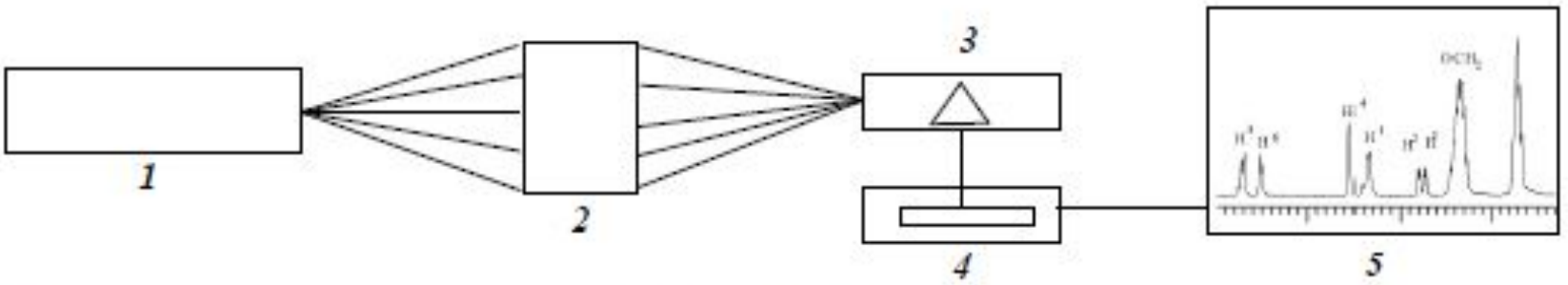


Рис.4. Общая схема получения УФ-, ИК-, ЯМР-спектров:1) источник излучения с непрерывным спектром; 2) кюветное отделение; 3) монохроматор; 4) приемник; 5) регистрирующее устройство (самописец)

Масс-спектрометрия

Масс-спектрометрия - метод исследования и анализа веществ, основанный на ионизации молекул вещества и последующем разделении образующихся положительных или отрицательных ионов в соответствии с их массовым числом ***m/z*** - отношением массы иона к его заряду - в электрическом или магнитном поле.

Преимущества метода:

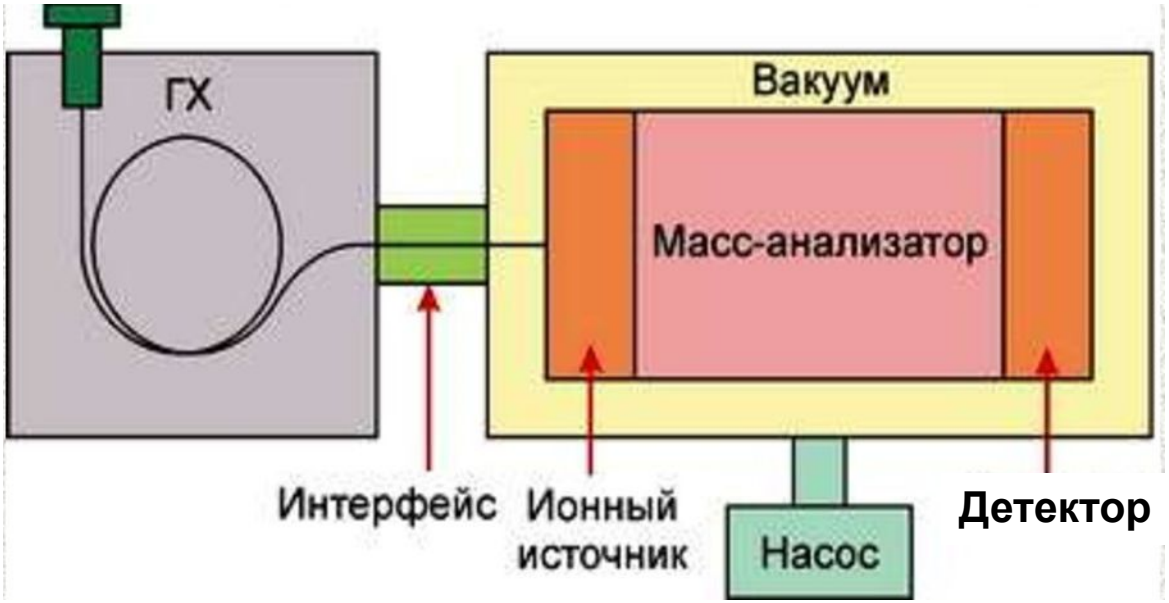
- *Высокая чувствительность*
- *Малое количество анализируемого образца*
- *Простота подготовки пробы*
- *Информативность (прямое измерение массового числа **m/z**, в случае, если вещество дает молекулярный ион)*
- *Возможность анализа сложных смесей (в совокупности с ГХ)*
- *Возможность одновременного проведения качественного и количественного анализа*
- *Наличие библиотек масс-спектральных данных (Wiley, NIST, AIST)*

Недостатки метода:

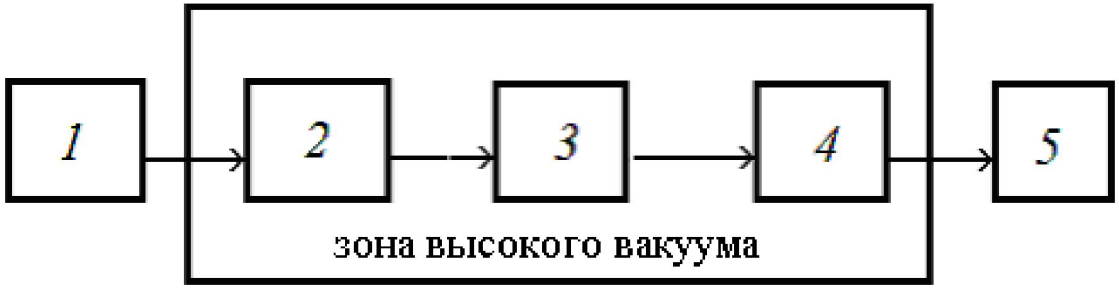
- *Анализируемое вещество должно обладать достаточной **летучестью и термической стабильностью**;*
- ***Отсутствие или низкая интенсивность** в спектрах многих соединений сигнала **молекулярного иона** затрудняет идентификацию.*
- *Диапазон масс: **<1000.***

Хромато-масс спектрометрия

Хромато-масс спектрометрия



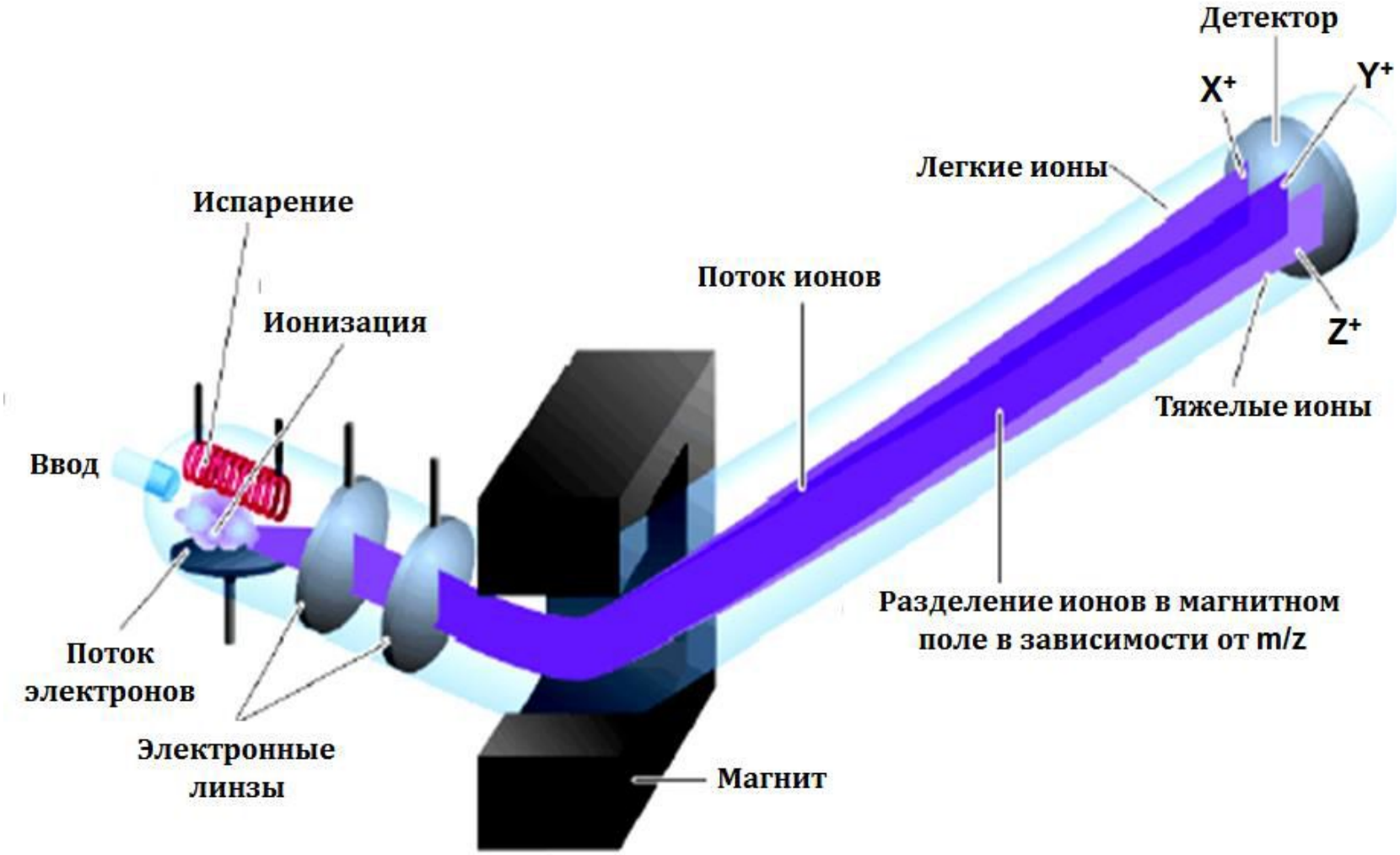
Хромато-масс спектрометрия



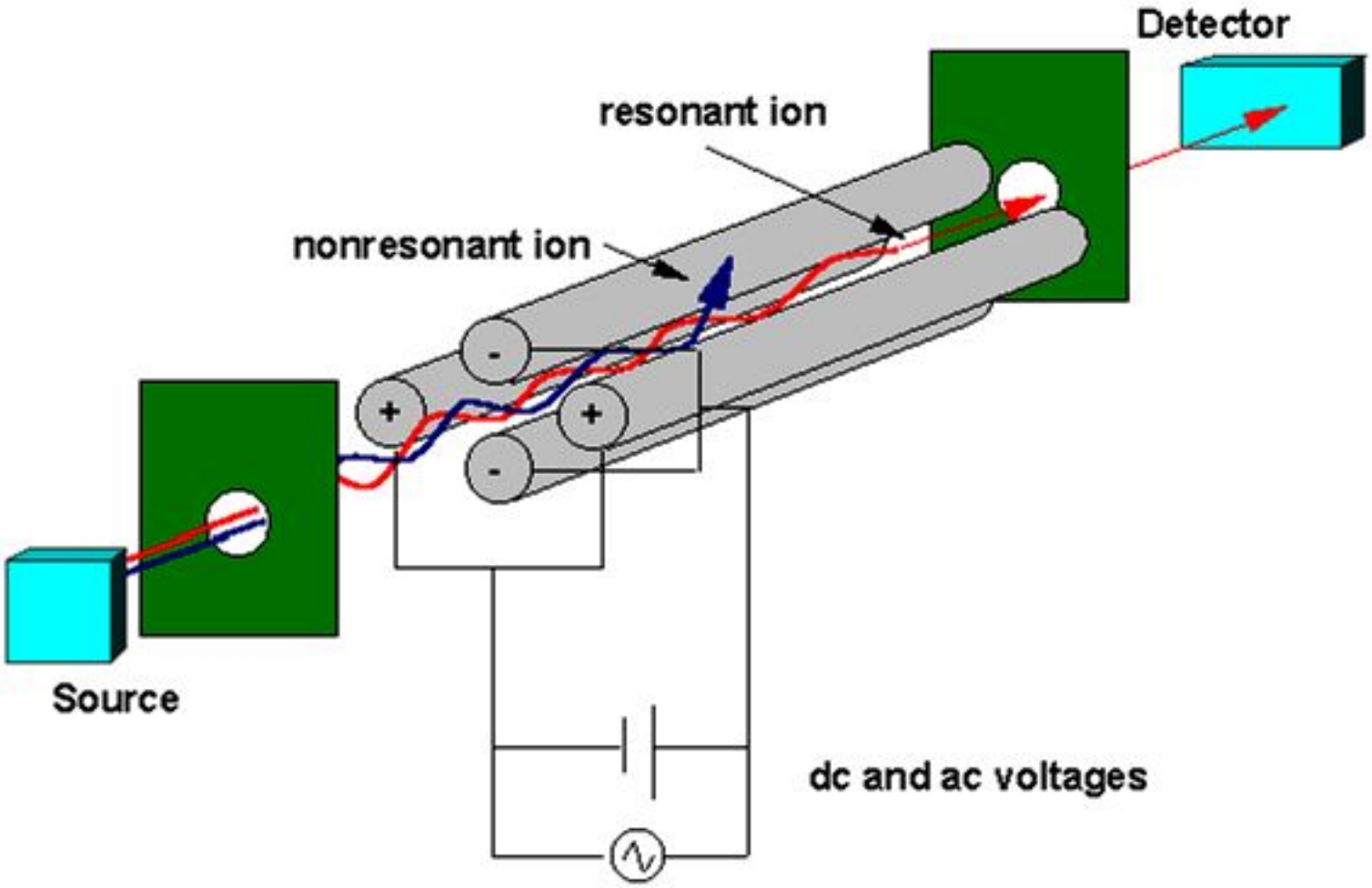
- *1* – система ввода образца
- *2* – источник ионизации с ускорителем ионов
- *3* – масс-анализатор (устройство для разделения ионов)
- *4* – детектор
- *5* – измерительное или регистрирующее устройство

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)

Электронная ионизация, метастабильные ионы



Электронная ионизация, метастабильные ионы



Электронная ионизация (Electron Ionization, EI)

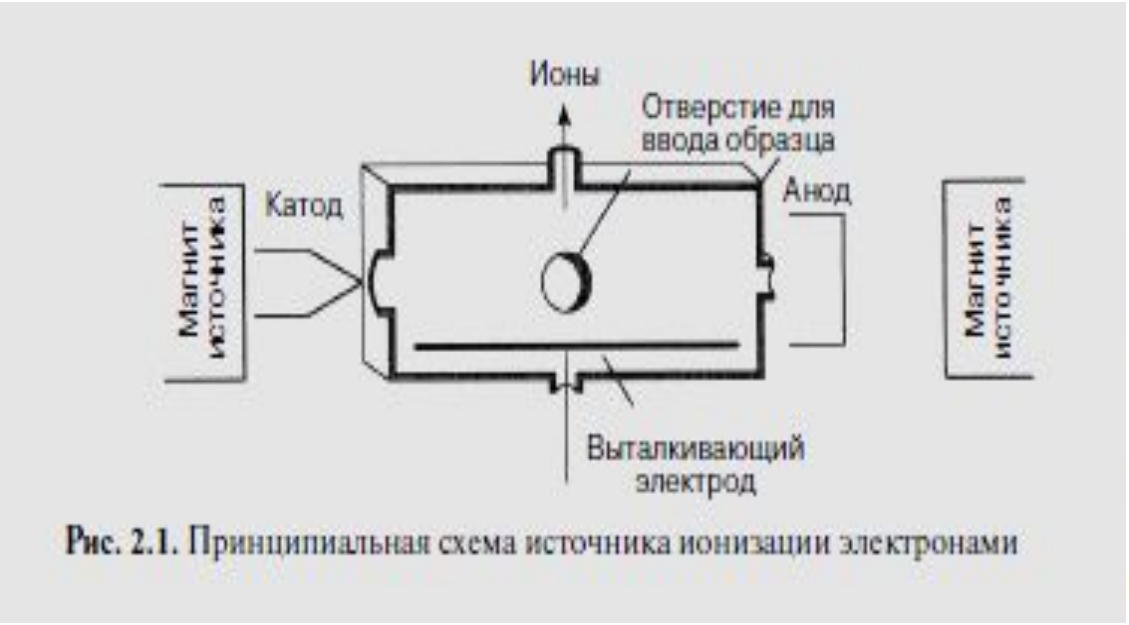


Рис. 2.1. Принципиальная схема источника ионизации электронами

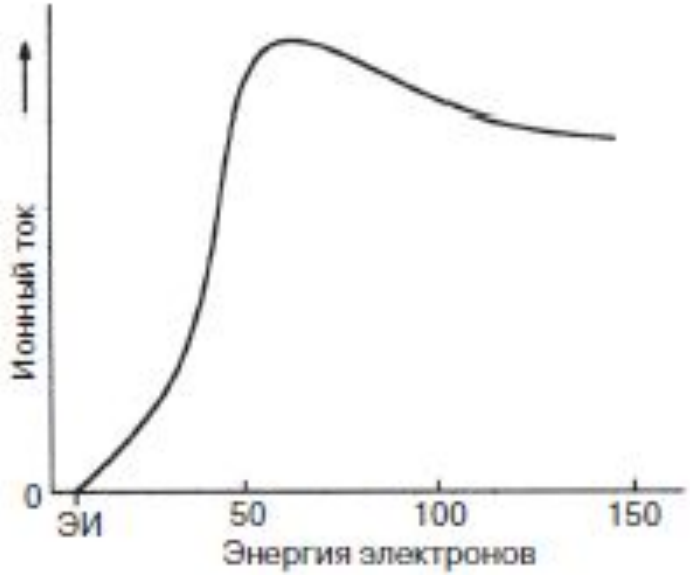


Рис. 2.2. Зависимость величины ионного тока от энергии ионизирующих электронов

$$M + \bar{e} = M^{+\cdot} + 2\bar{e}$$

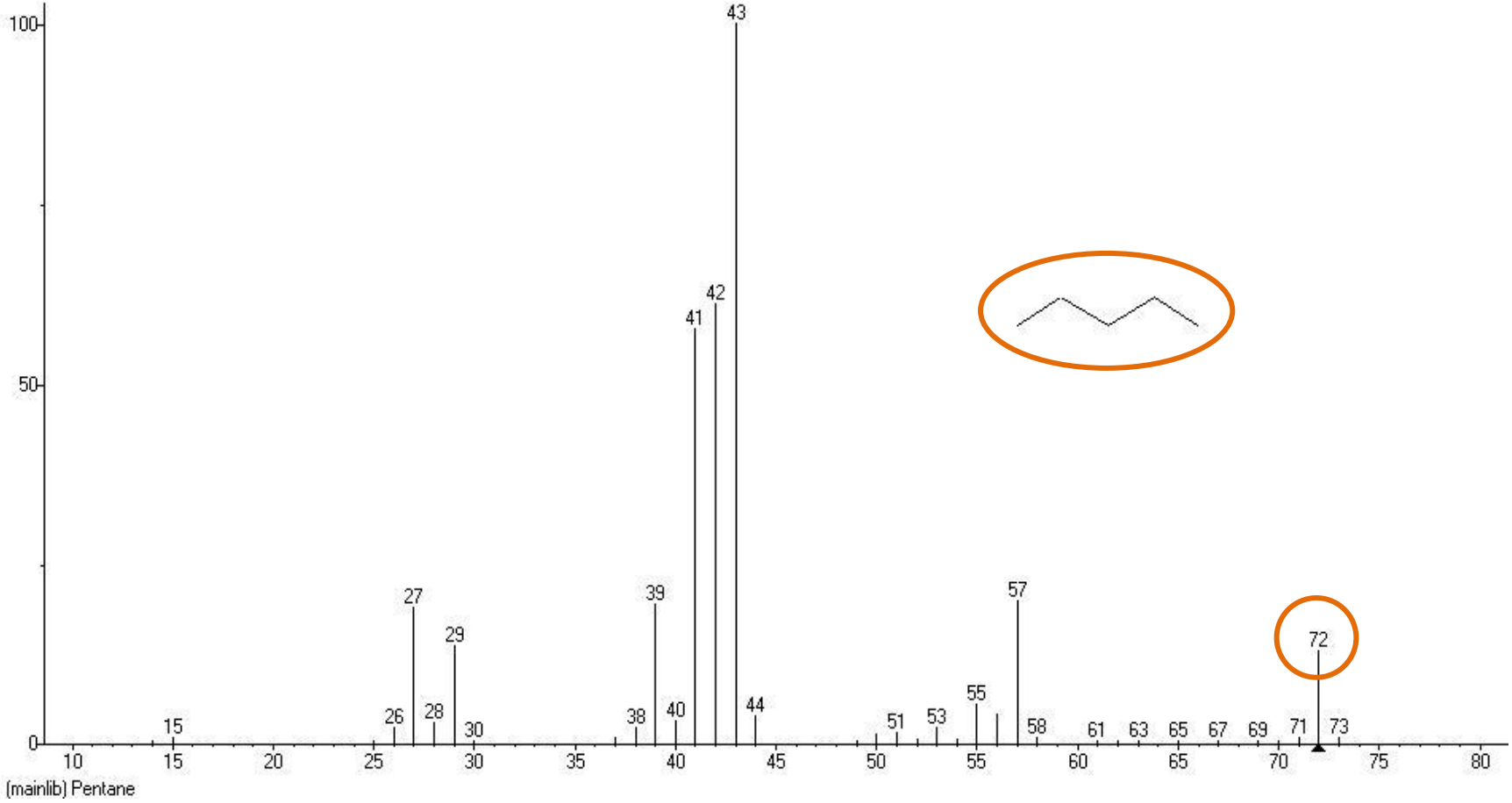
U = 12-70 eV

Электронная ионизация (Electron Ionization, EI)

$$M + \bar{e} = M^{+\bullet} + 2\bar{e}$$

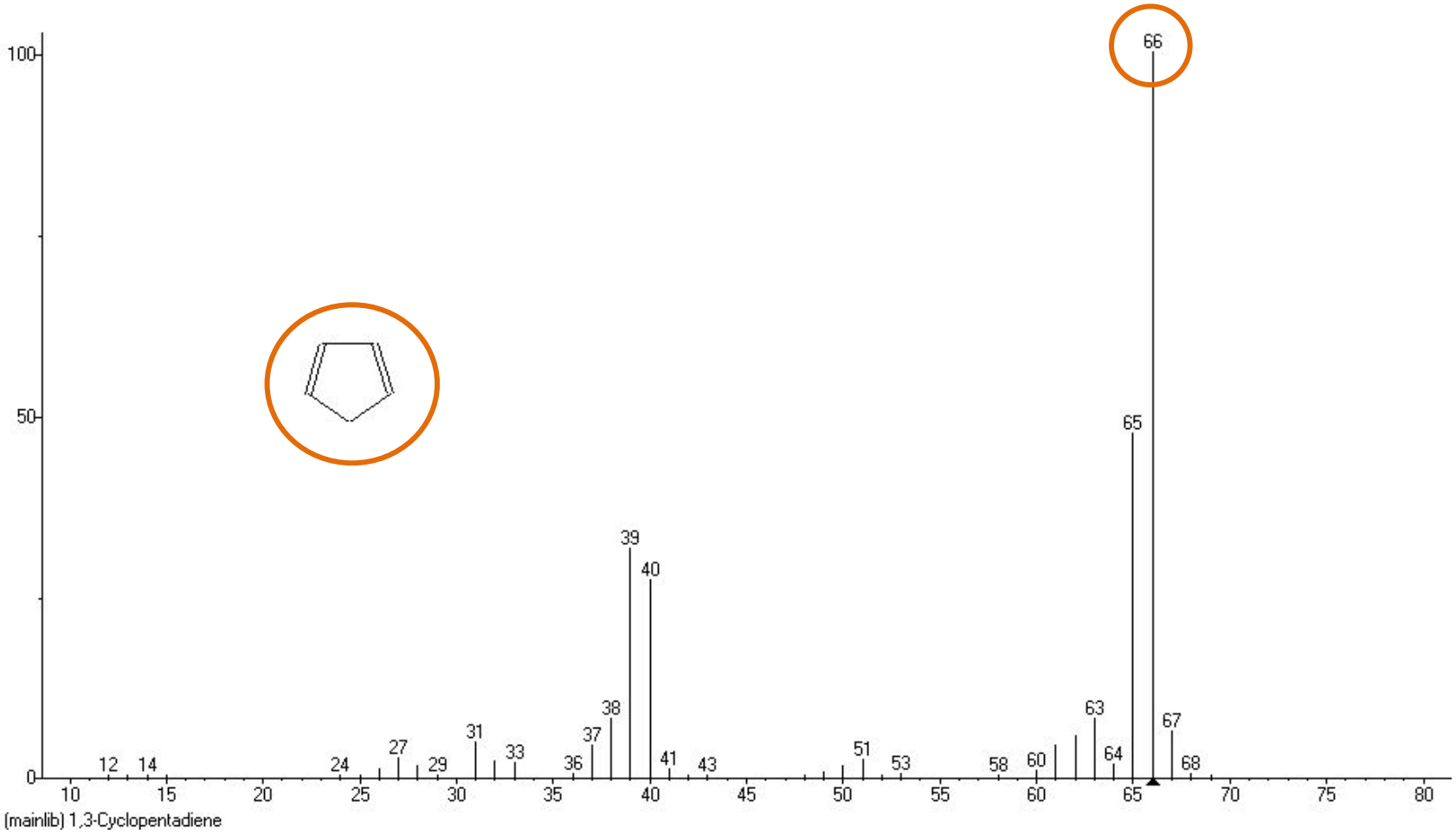
$$AY^{+\bullet} + B{=}X \leftarrow ABXY^{+\bullet} \rightarrow AB^{+} + XY^{\bullet}$$

Типичный масс-спектр



Samara State Technical University

Связь между степенью ненасыщенности и интенсивностью МИ



Зависимость интенсивности МИ от ионизирующего напряжения

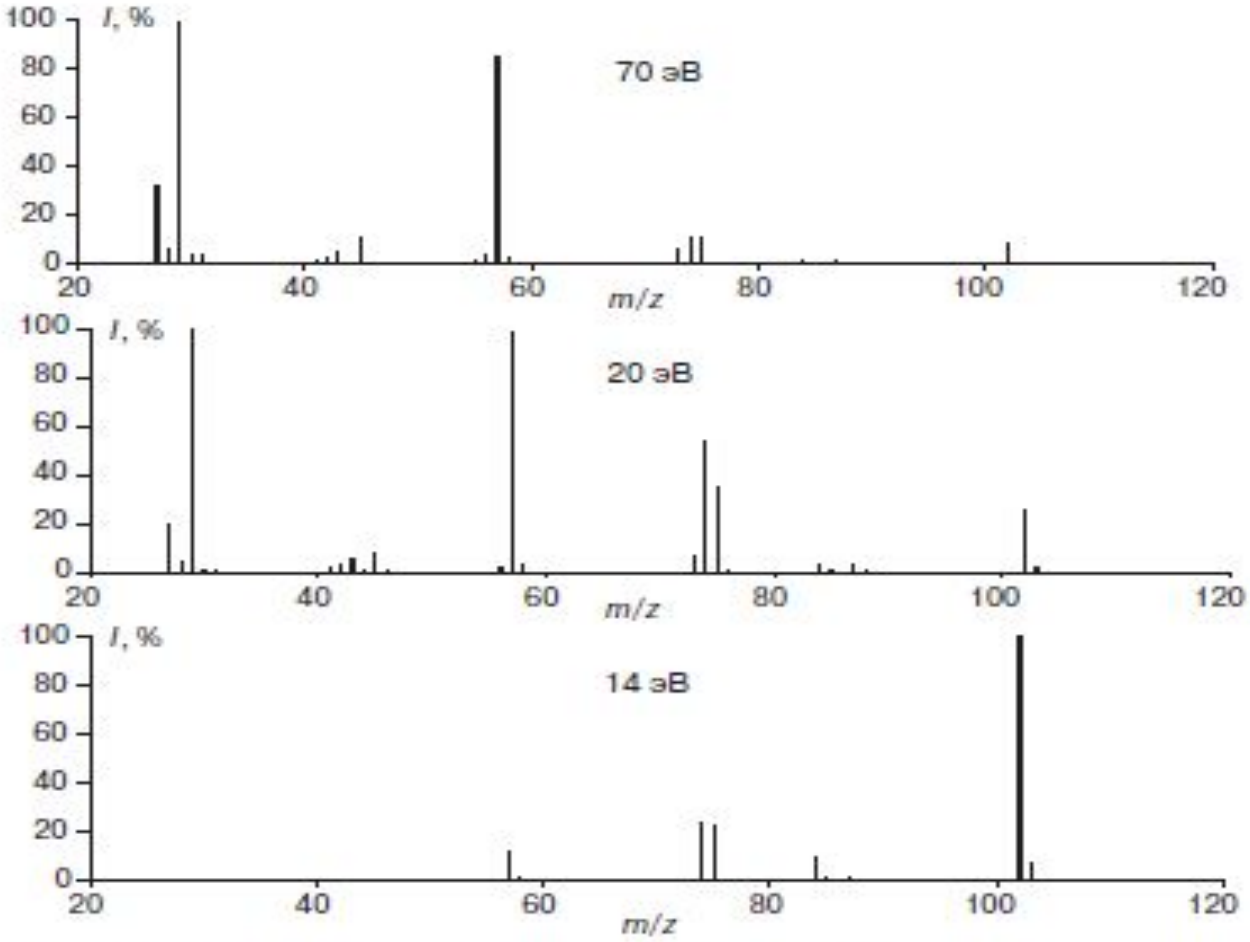
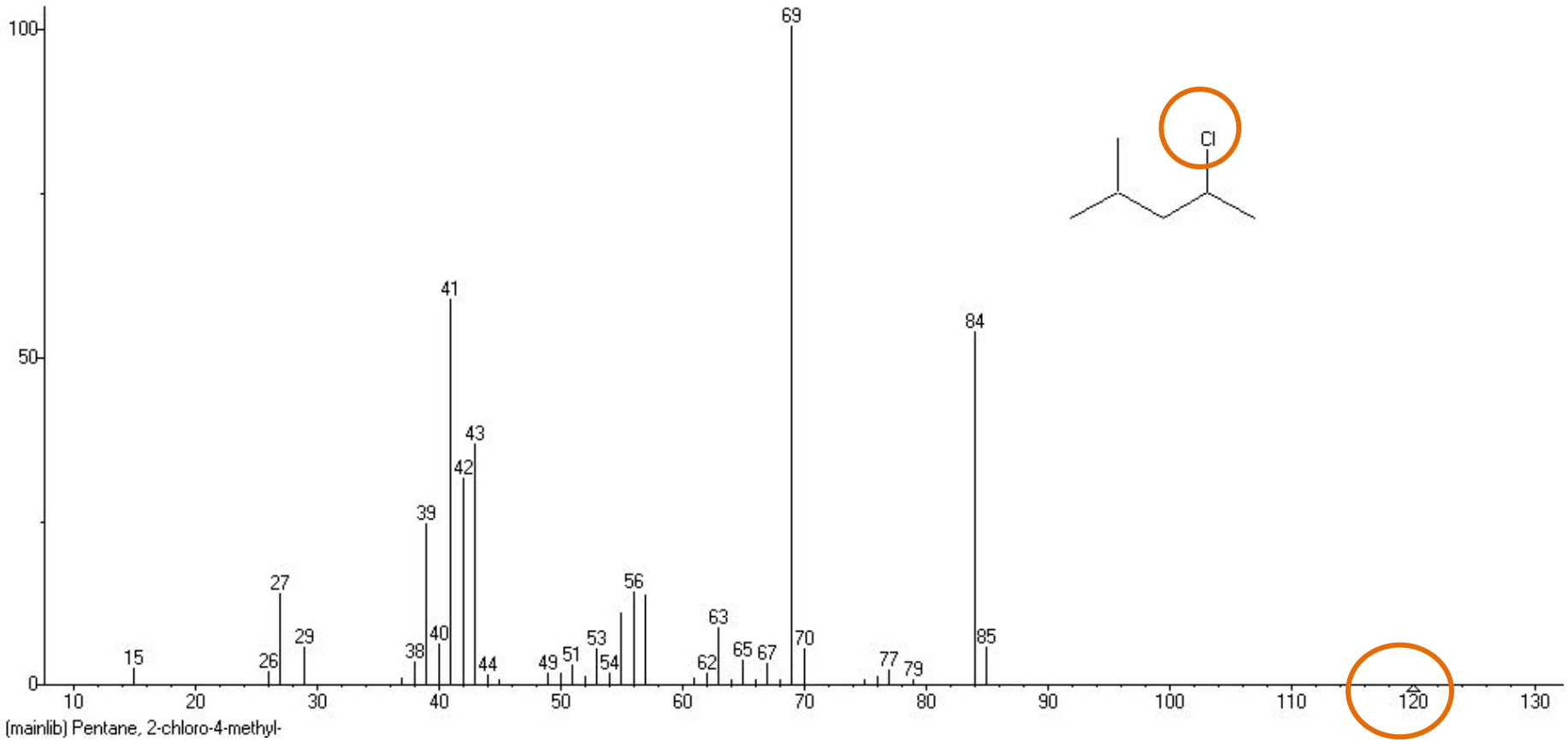
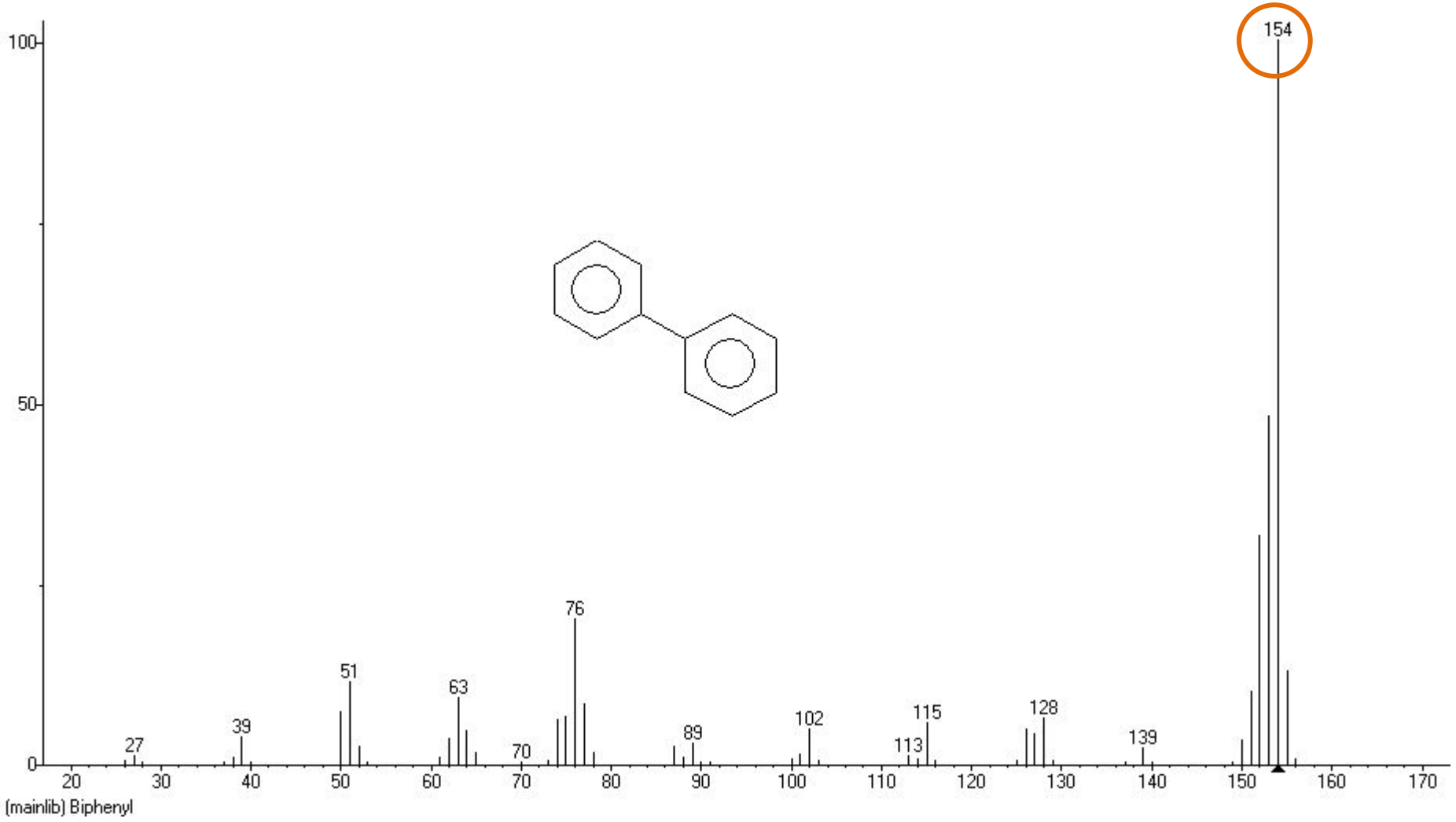


Рис. 2.3. Масс-спектр ионизации электронами этилпропионата (молекулярная масса 102 дальтона) при энергиях ионизирующих электронов 70, 20 и 14 эВ

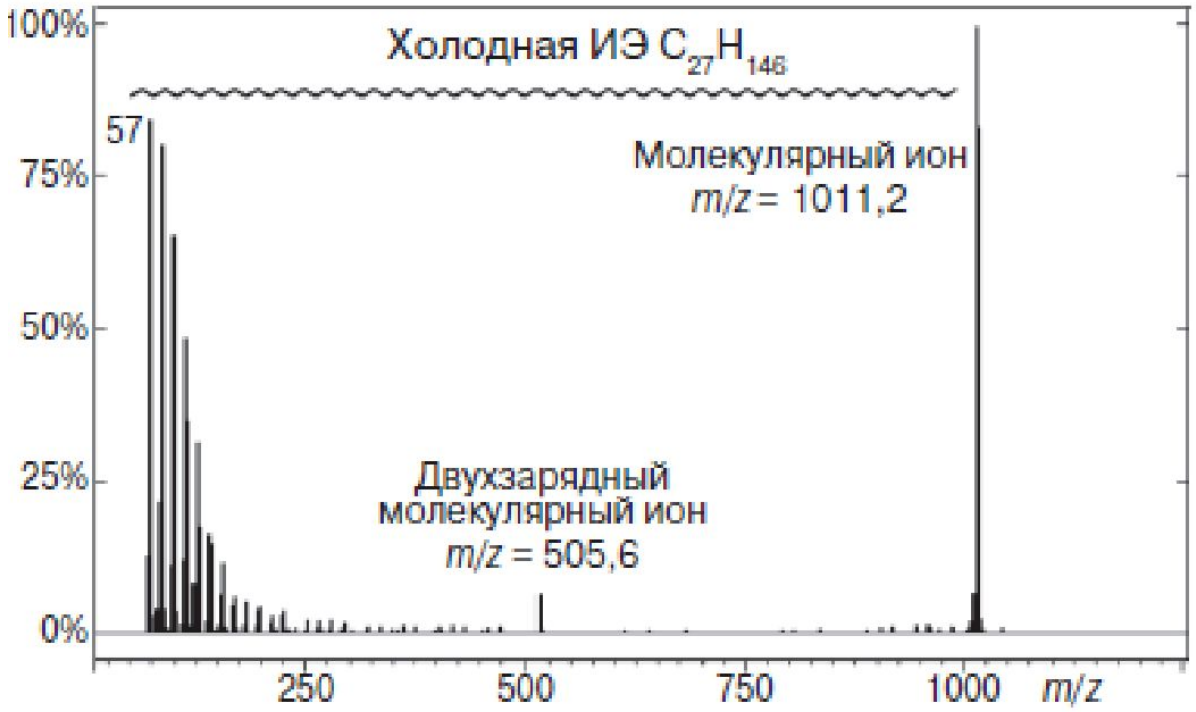
Вероятность появления молекулярного иона



Вероятность появления молекулярного иона



Электронная ионизация (Electron Ionization, EI)



. Масс-спектр алкана $C_{72}H_{146}$, полученный методом ГХ/МС с интерфейсом ультразвуковых молекулярных пучков

Электронная ионизация (Electron Ionization, EI)

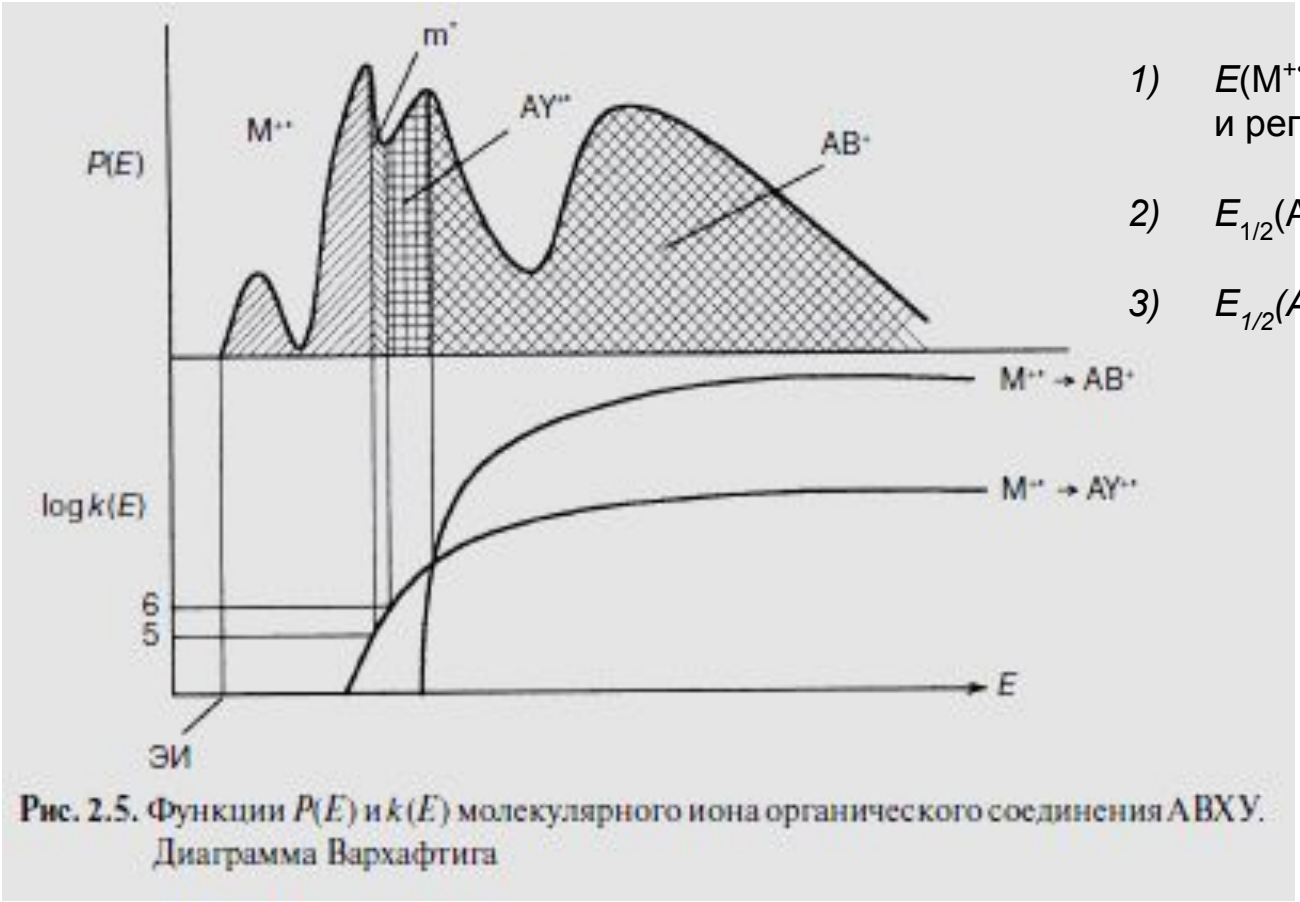


Рис. 2.5. Функции $P(E)$ и $k(E)$ молекулярного иона органического соединения АВХУ. Диаграмма Вархафтига

1) $E(M^{+\bullet}) < E_0(AY^{+\bullet})$ - ион стабилен и регистрируется как $M^{+\bullet}$

2) $E_{1/2}(AY^{+\bullet})$ – ½ $M^{+\bullet}$ + ½ $AY^{+\bullet}$

3) $E_{1/2}(AB^{+})$ – ½ AB^{+} + ½ $AY^{+\bullet}$

$$AY^{+\bullet} + B{=}X \leftarrow ABXY^{+\bullet} \rightarrow AB^{+} + XY^{\bullet}$$

Электронная ионизация, конкуренция направлений распада

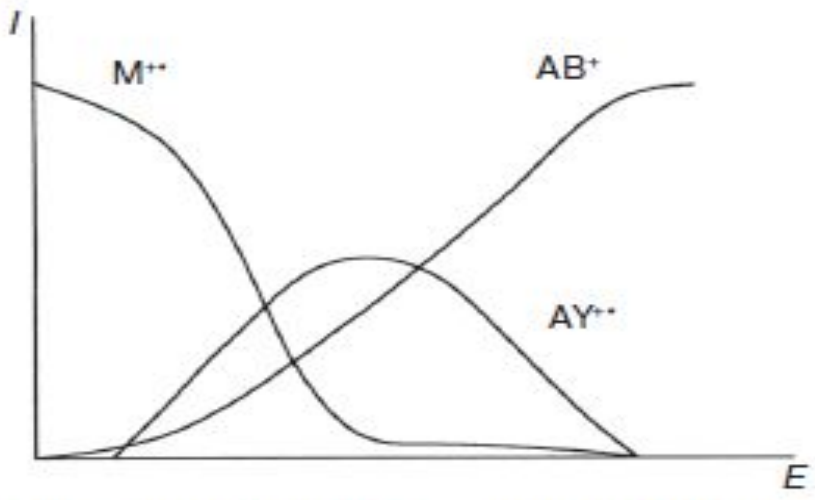


Рис. 2.6. Зависимость интенсивности пиков ионов в спектре от внутренней энергии $M^{+\cdot}$

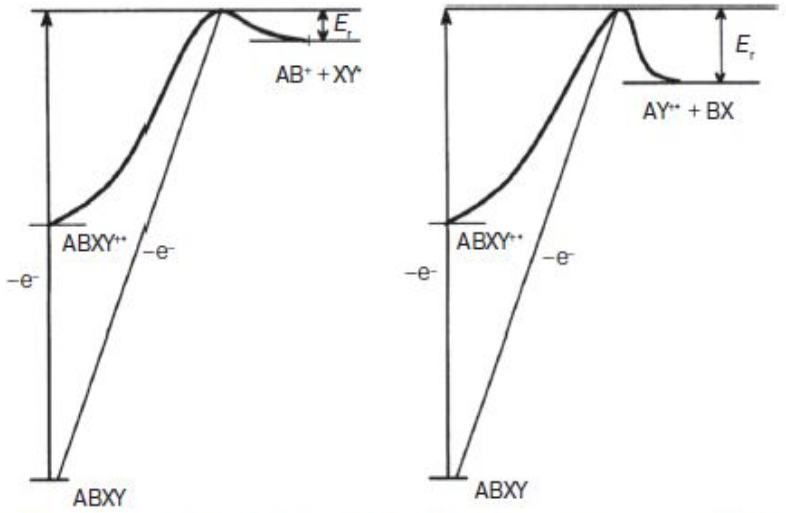


Рис. 2.7. Изменение потенциальной энергии вдоль координаты реакции для простого разрыва связи (левая часть) и перегруппировки (правая часть)

$$AY^{+\bullet} + B{=}X \leftarrow ABXY^{+\bullet} \rightarrow AB^{+} + XY^{\bullet}$$

Стабильность ионов и нейтральных частиц

$$AY^{+\bullet} + B{=}X \leftarrow ABXY^{+\bullet} \rightarrow AB^{+} + XY^{\bullet}$$

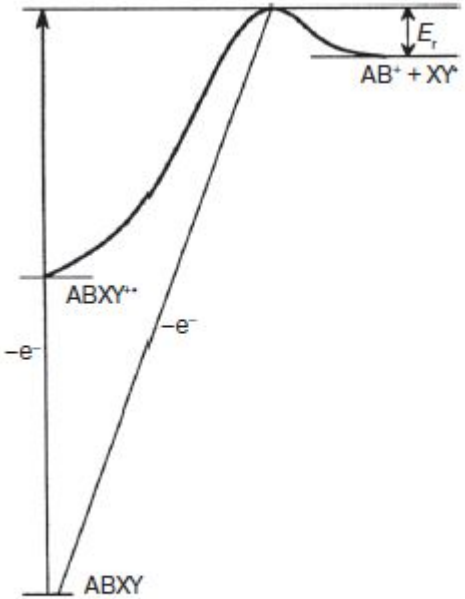


Рис. 3.1. Энергетическая диаграмма образования иона AB^+ из молекулы ABXY

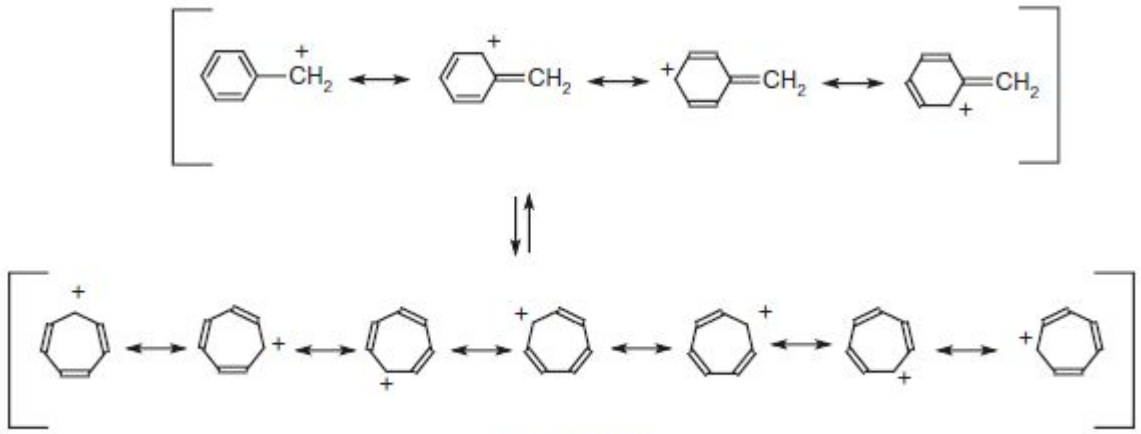


Схема 3.1

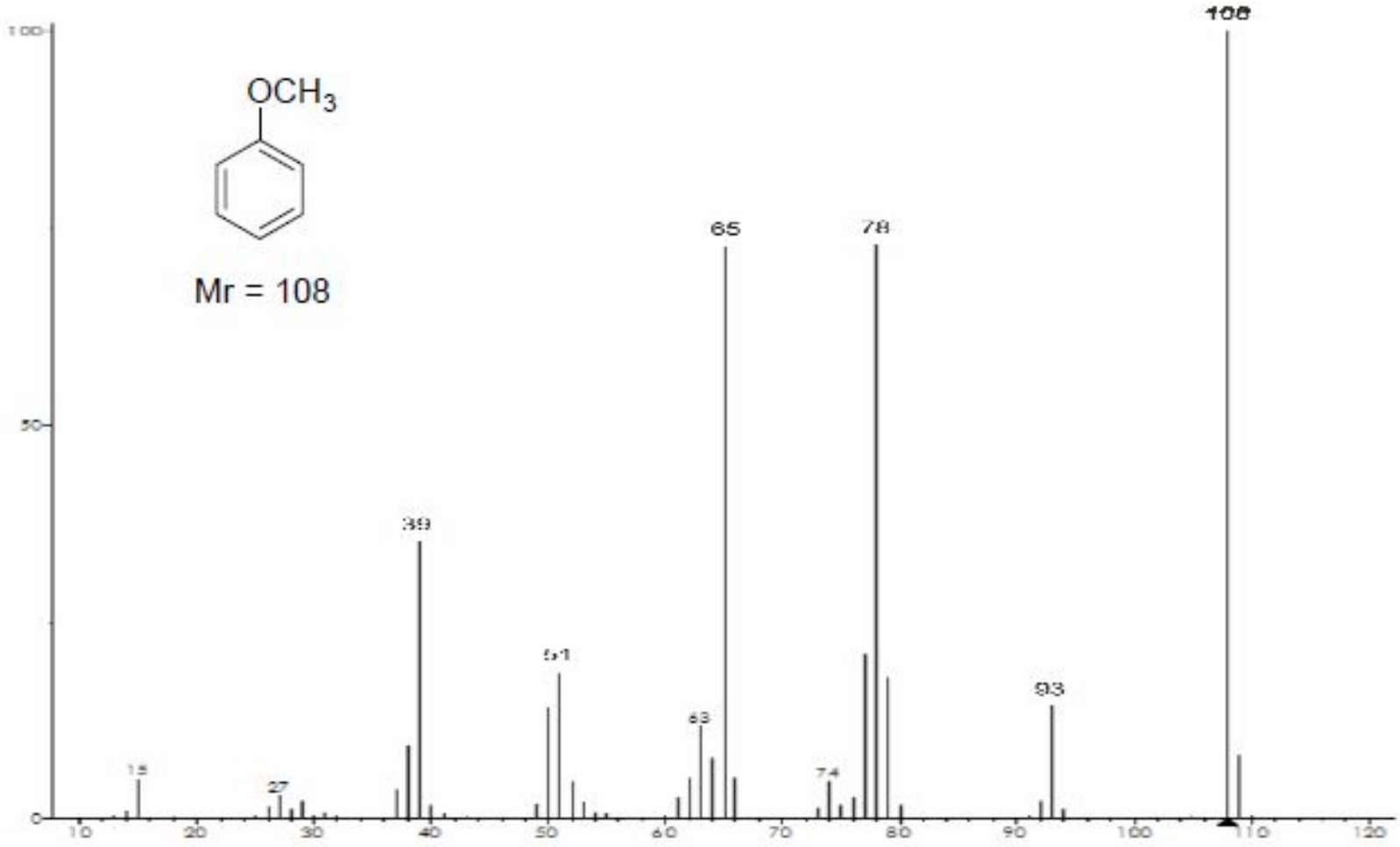
Схема 3.2

Выбросы простейших нейтральных частиц

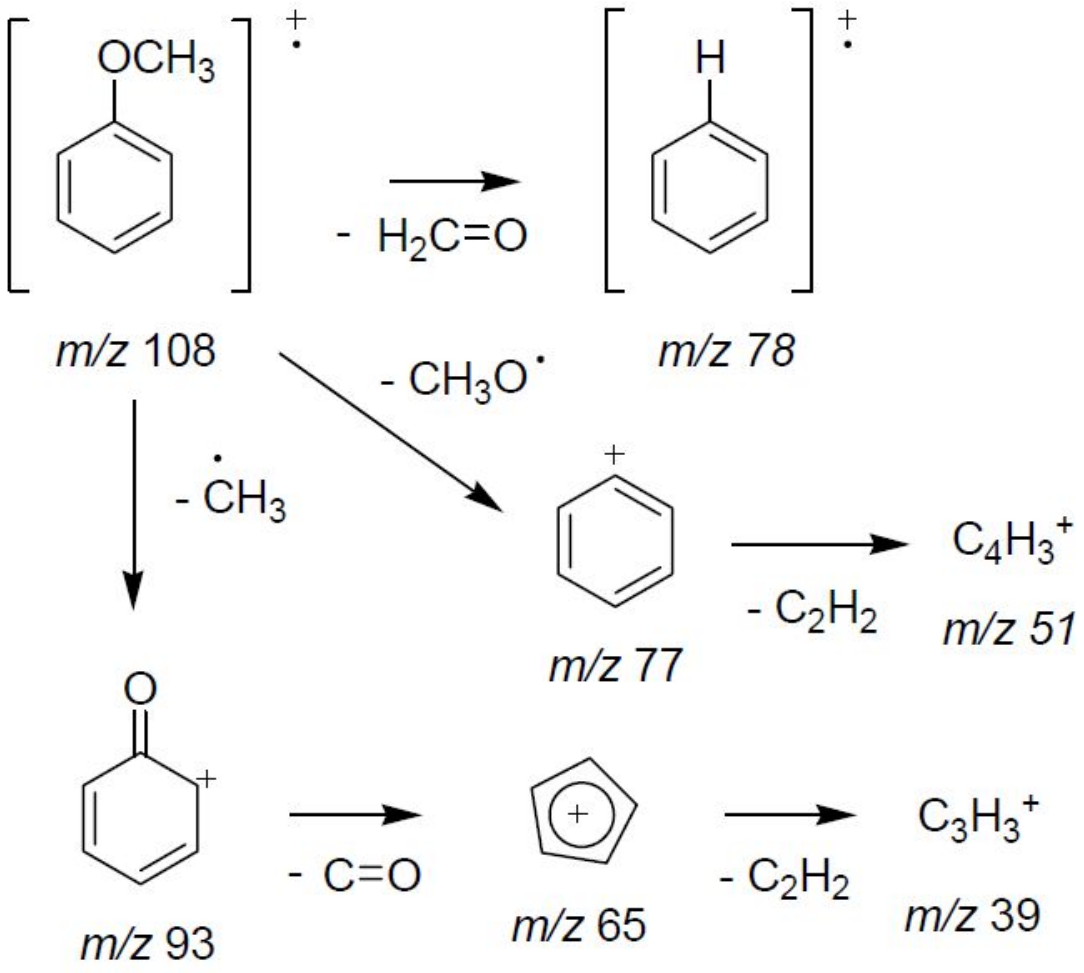
Ионы с большой массой: [M-1]+, [M-15]+, [M-18]+', [M-20]+' и т. д.

m/z	*Фрагмент*	*Сведения о соединении*
1	H*	Большинство органических соединений
15	CH3*	Алканы, циклоалканы
16	O*	N-оксиды, сульфоксиды, эпоксиды, нитросоединения, хиноны
	NH2*	Ароматические амиды
	CH4	Алкилпроизводные (редко)
17	*OH	Фенолы, третичные алифатические спирты, ароматические карбоновые кислоты, нитросоединения
	NH3	Диамины, алифатические или ароматические
18	H2O	Спирты, фенолы, кислоты, альдегиды
19	F*	Полифторированные соединения
20	HF	Фтористые алкилы и другие соединения, содержащие одновременно водород и фтор
	H2+H2O	Алифатические спирты (часто термически)
26	C2H2	Ароматические соединения
	*CN	Ароматические нитрилы
27	HCN	N-содержащие гетероциклы, ароматические амины, нитрилы
	*C2H3	Ароматические соединения, этиловые эфиры кислот
28	CO	Хиноны, фенолы; O-содержащие гетероциклы, формиаты, β-дикарбонильные соединения, диариловые эфиры, альдегиды
	C2H4	Ациклические соединения, эфиры типа Ar-O-C2H5 и N-этиламины
29	*CHO	Алифатические и ароматические альдегиды, фенолы, хиноны, диариловые эфиры

Выбросы простейших нейтральных частиц



Выбросы простейших нейтральных частиц



Правило выброса максимального алкильного радикала

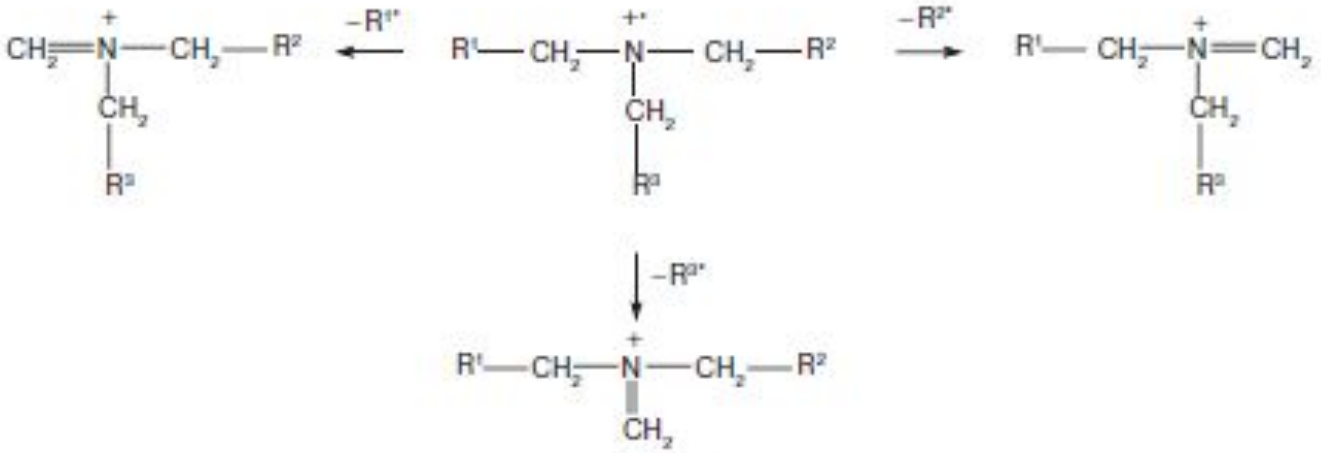
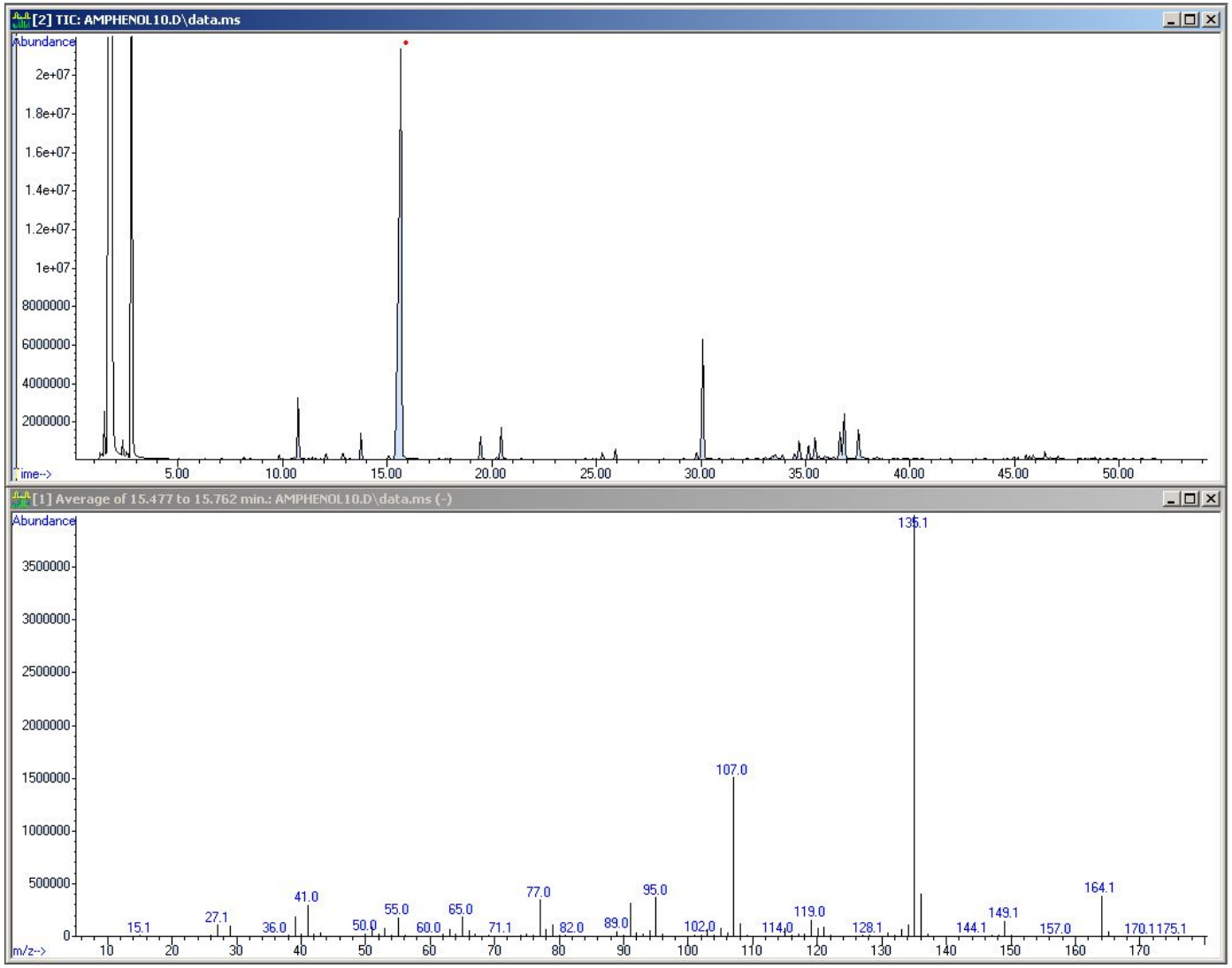
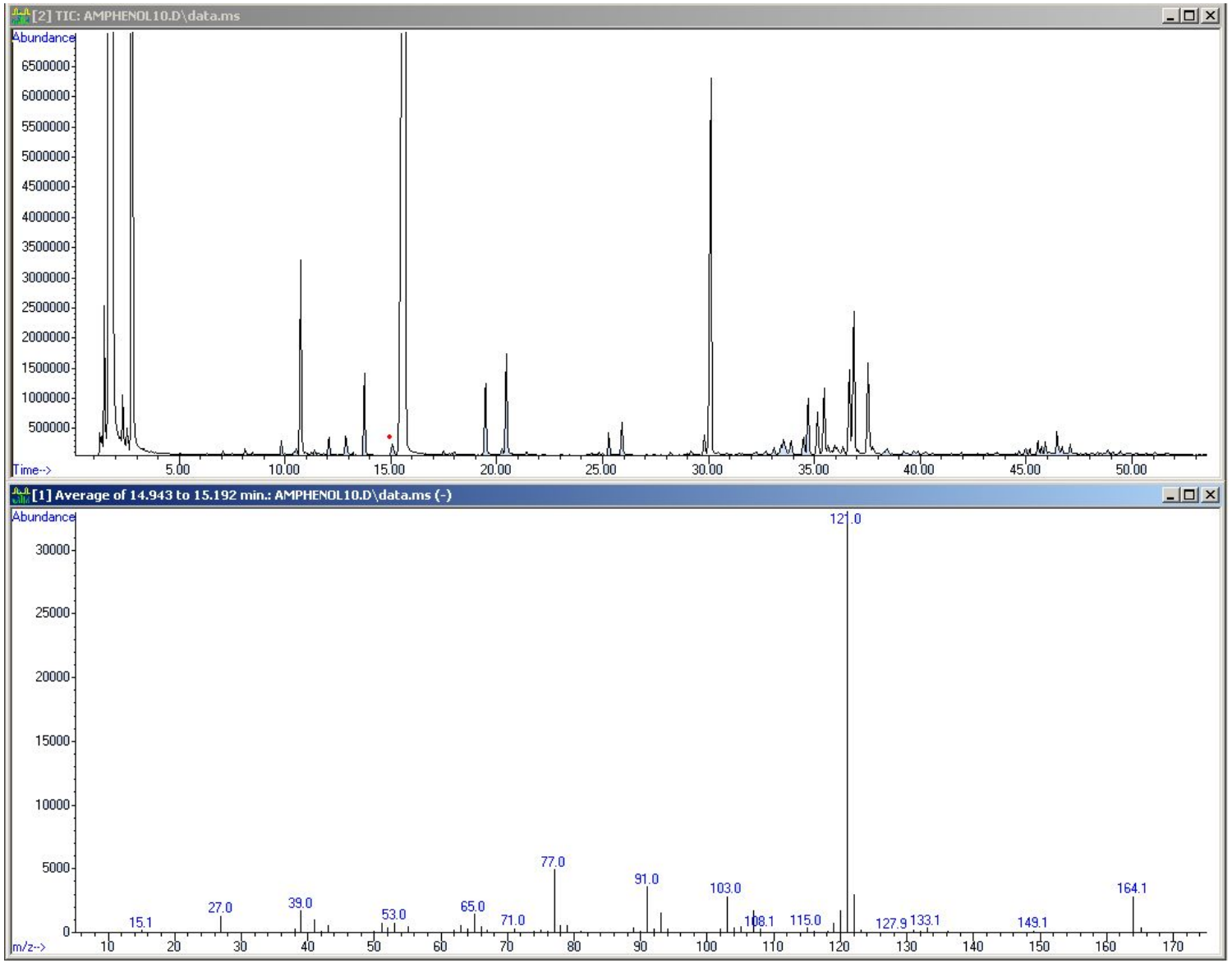


Схема 3.3

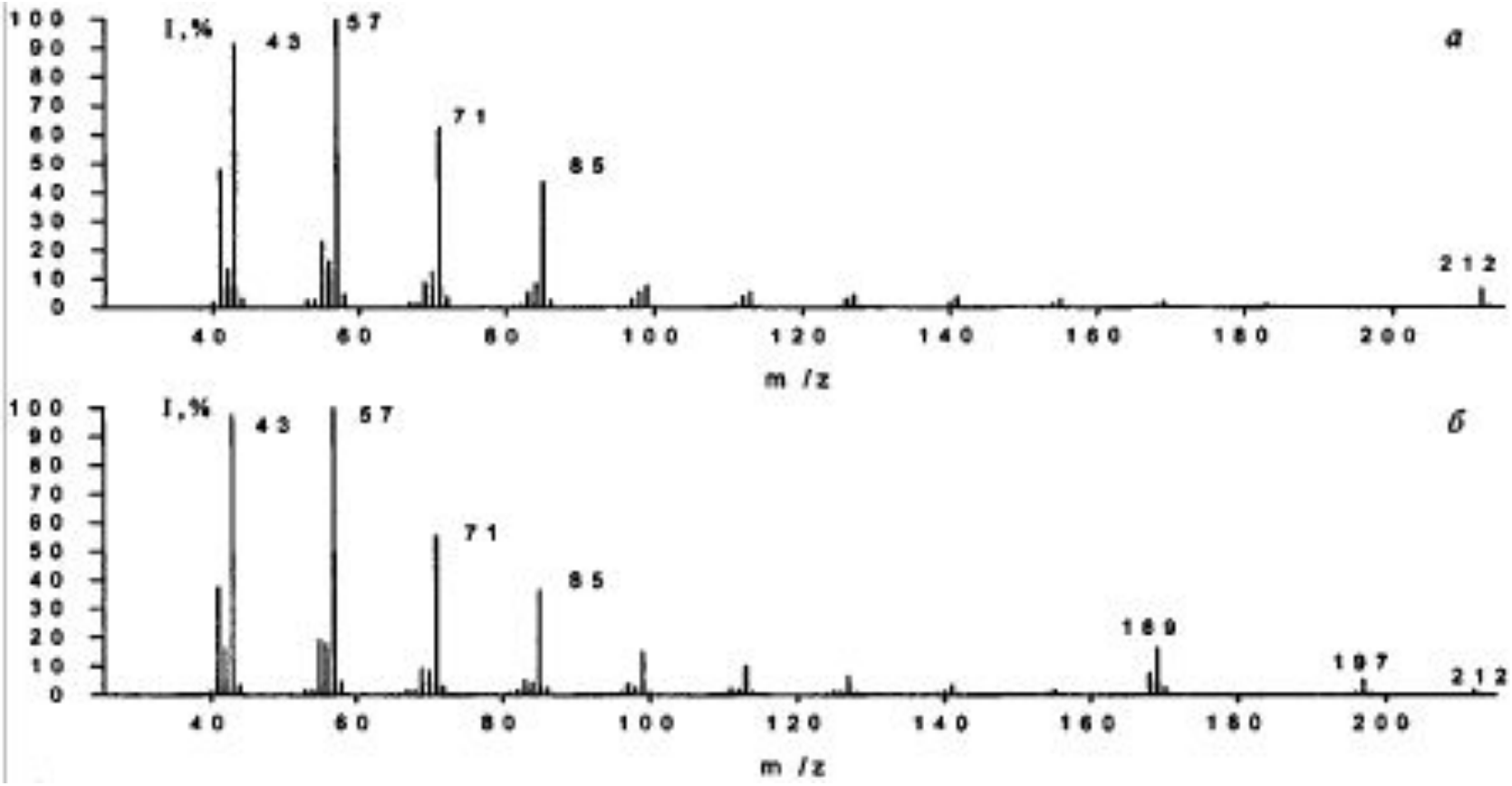
Правило выброса максимального алкильного радикала



Правило выброса максимального алкильного радикала



Правило выброса максимального алкильного радикала



Правило выброса максимального алкильного радикала

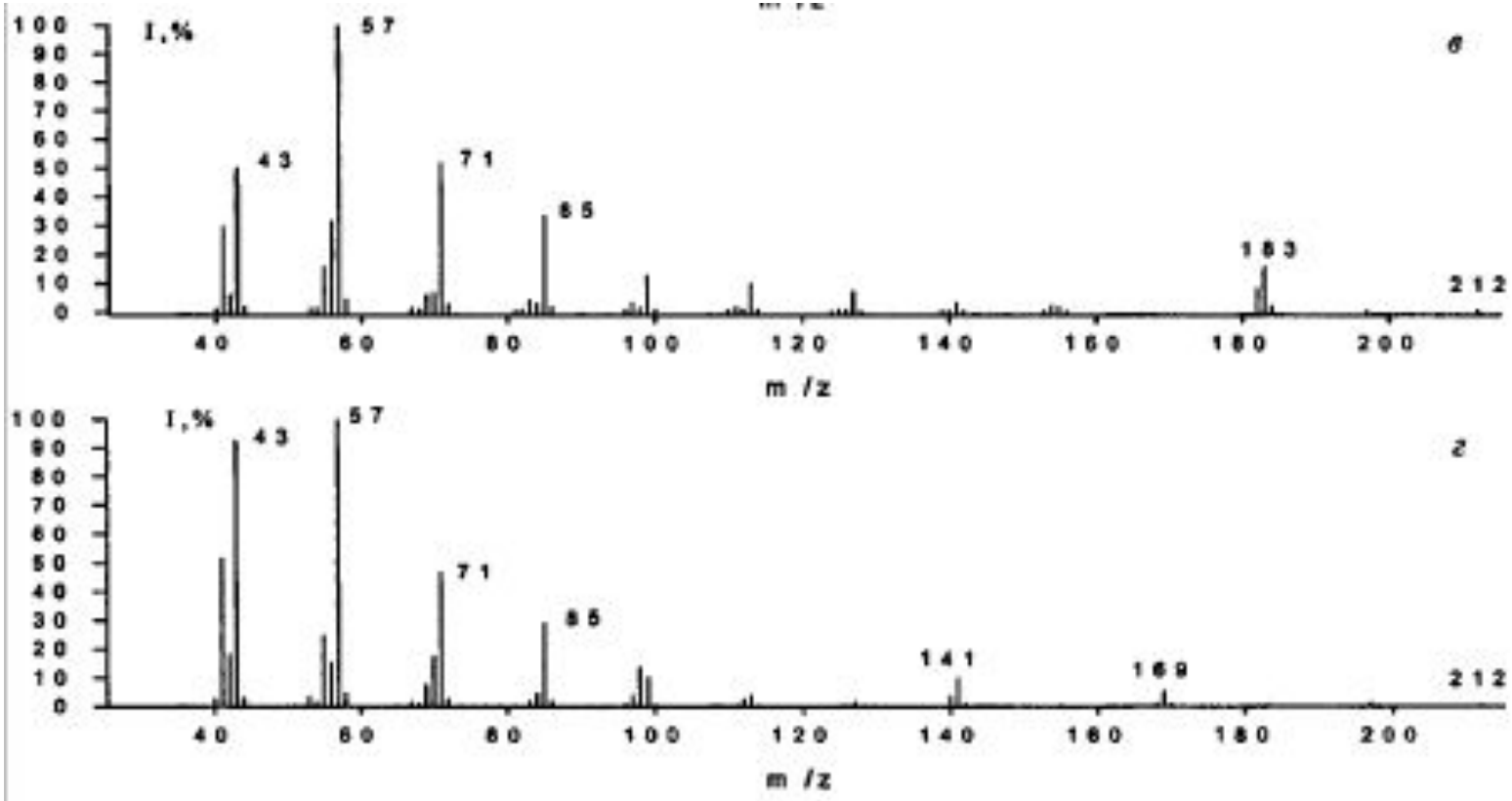


Рис. 8.1. Масс-спектры электронного удара пентадекана (*а*), 2-метилтетрадекана (*б*), 3-метилтетрадекана (*в*) и 4,8-диметилтридекана (*г*)

Правило четноэлектронных ионов

$$AB^+ \rightarrow A^+ + B$$

Четноэлектронные ионы распадаются в основном с выбросом молекул, а не радикалов, т.е. из катионов образуются прежде всего катионы, а не катион-радикалы.

Правило степеней свободы

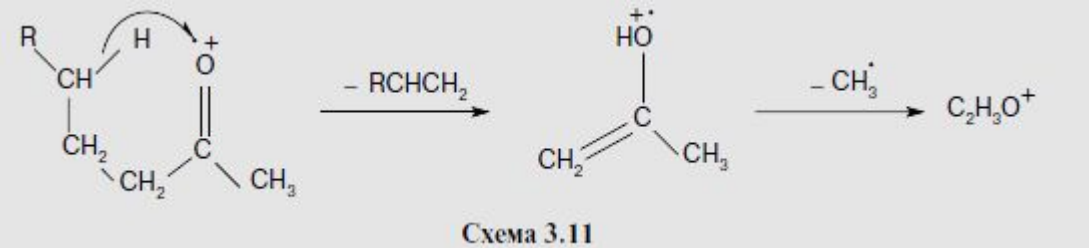


Схема 3.11

Чем больший нейтральный фрагмент отщепился, тем меньшим будет разброс избыточной энергии фрагментного иона. Именно эта энергия и обусловливает вторичные процессы распада.

Прочность химической связи

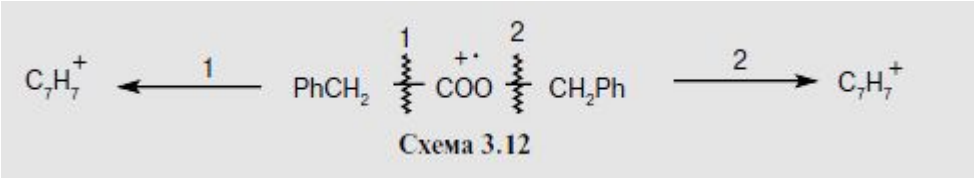
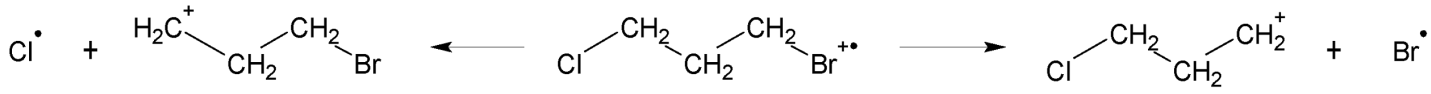


Схема 3.12



m/z 121

C-Cl 330 êÄæ/ìîëü C-Br 276 êÄæ/ìîëü

m/z 77

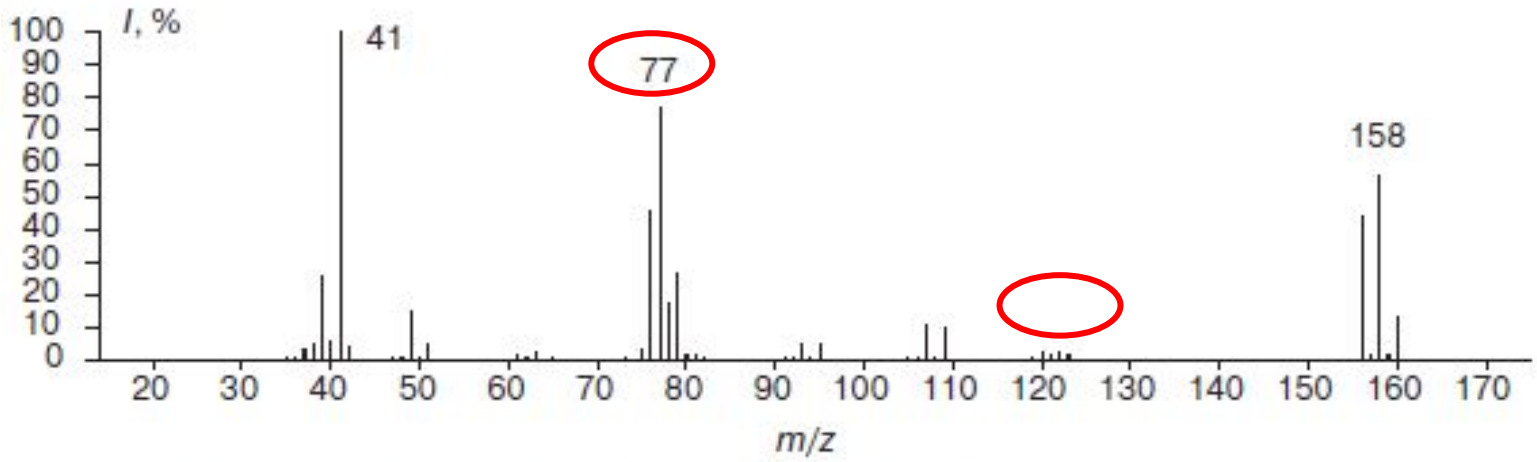
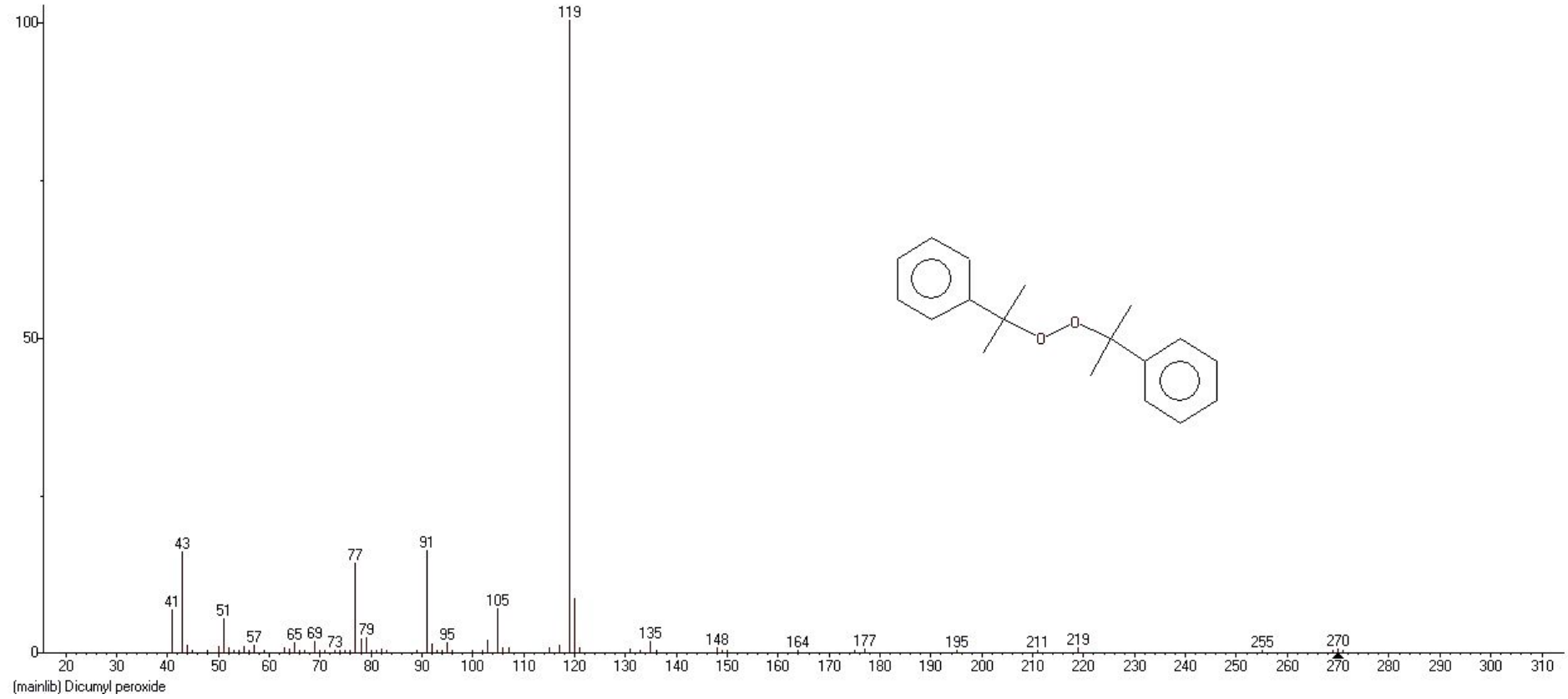


Рис. 3.2. Масс-спектр ионизации электронами 1-бром-3-хлорпропана

Прочность химической связи



Структурные и стереохимические факторы

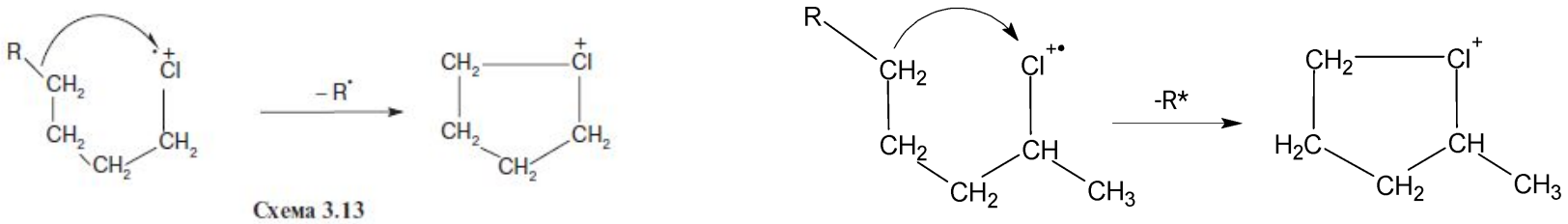


Схема 3.13

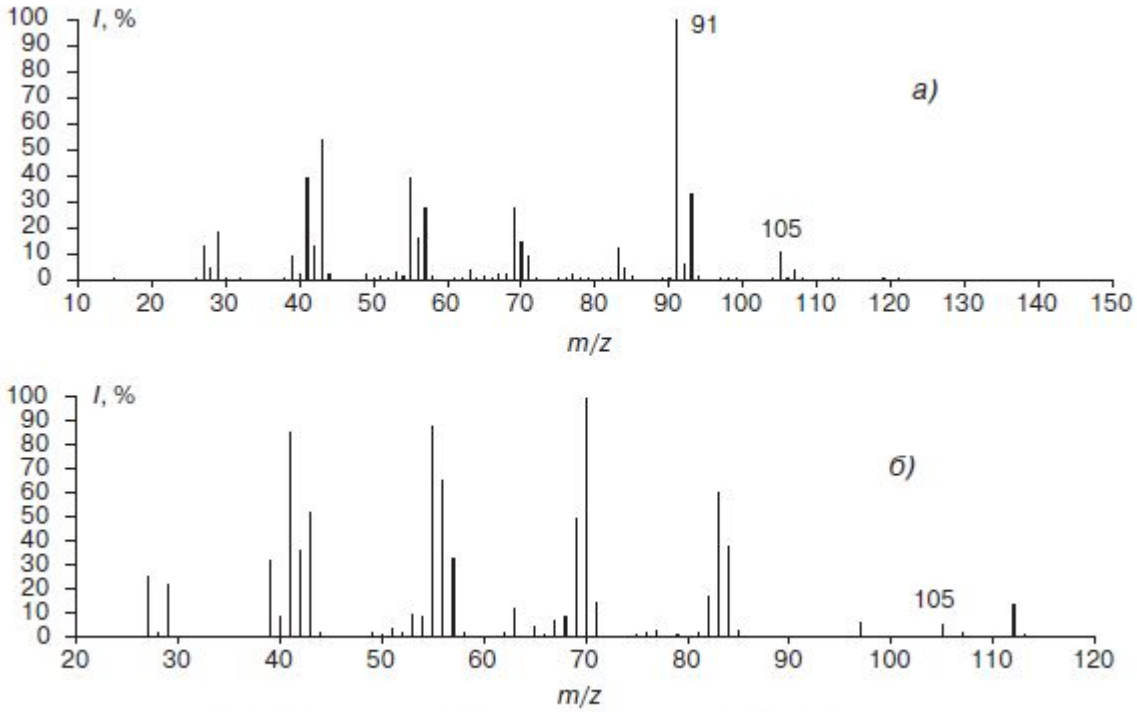


Рис. 3.3. Масс-спектр ИЭ 1-хлороктана (*а*), 2-хлороктана (*б*)

Структурные и стереохимические факторы

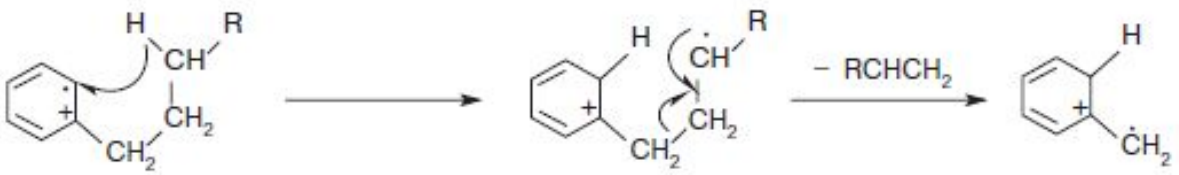
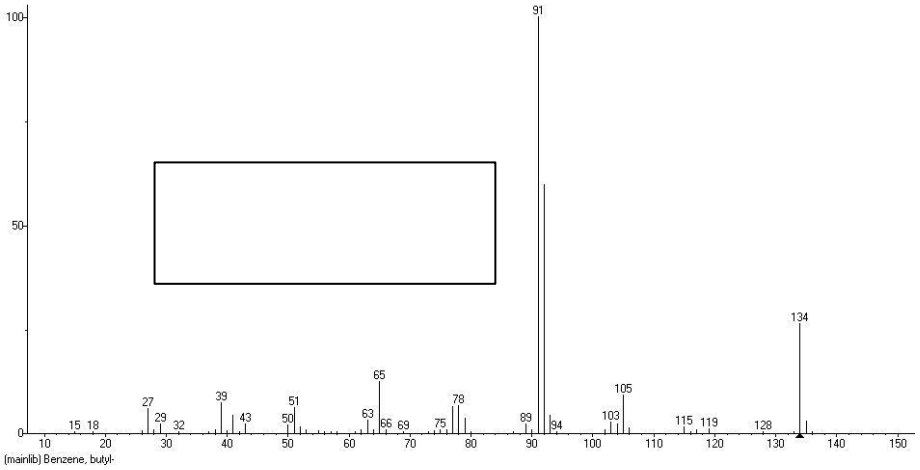
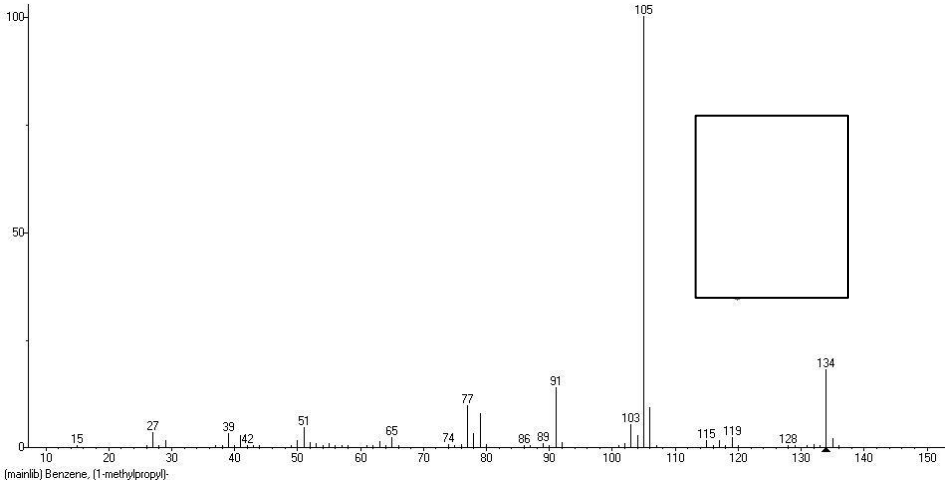


Схема 3.14





Орто-эффект

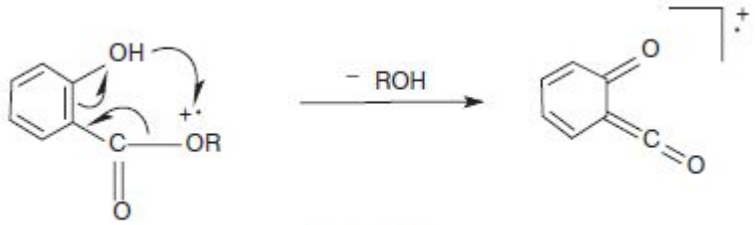
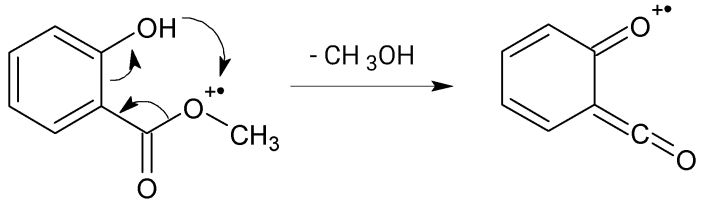
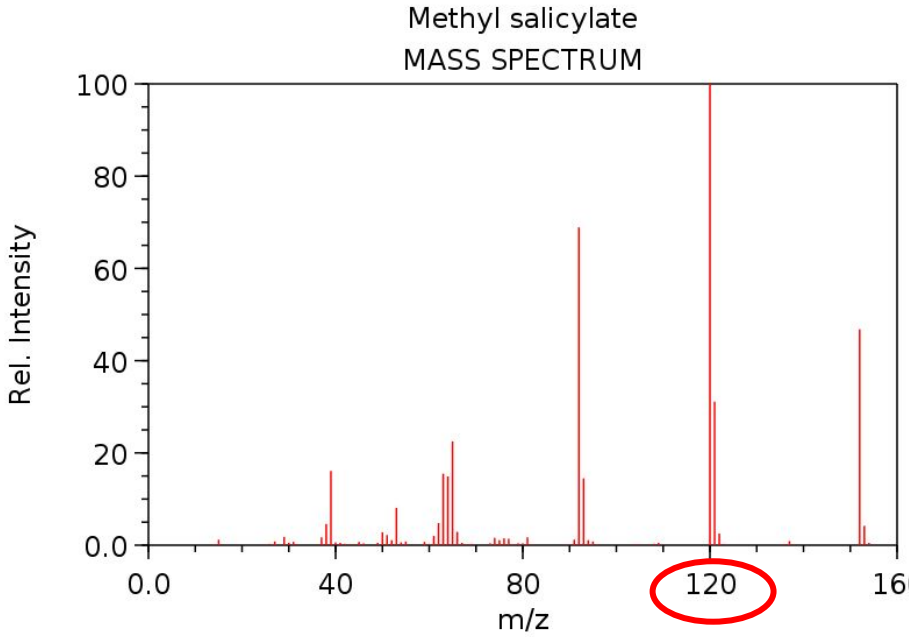
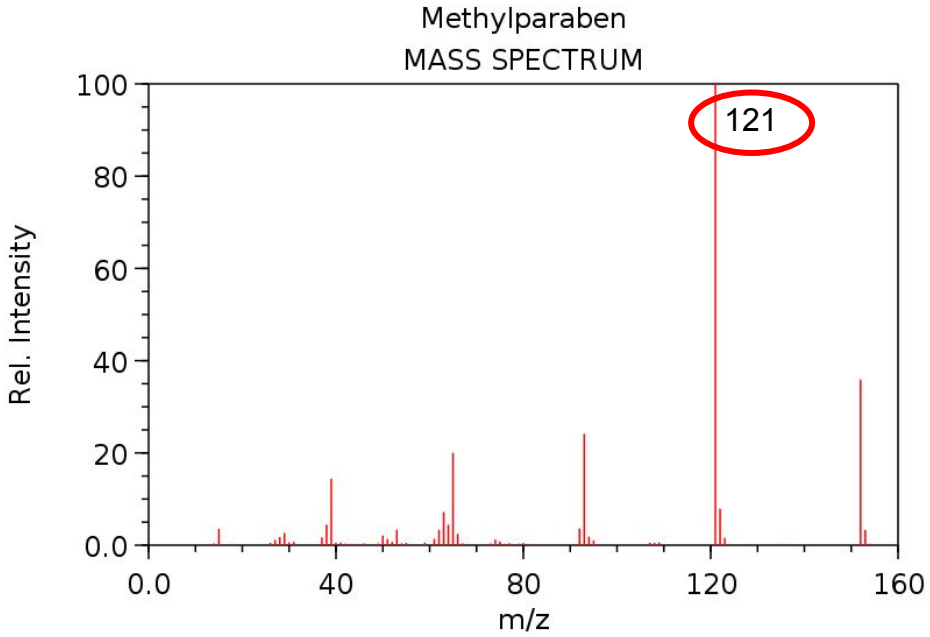


Схема 3.16





NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)



NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)

Концепция локализации заряда и неспаренного электрона

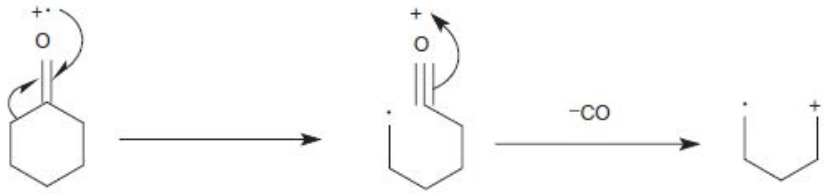


Схема 3.19

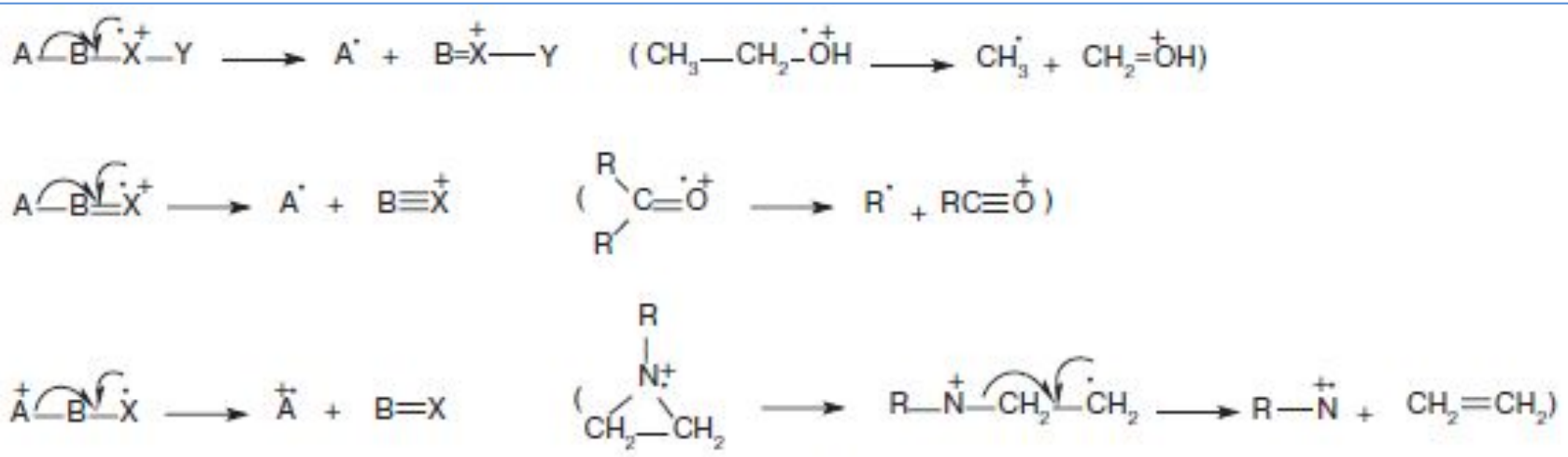


Схема 3.20

Концепция локализации заряда и неспаренного электрона

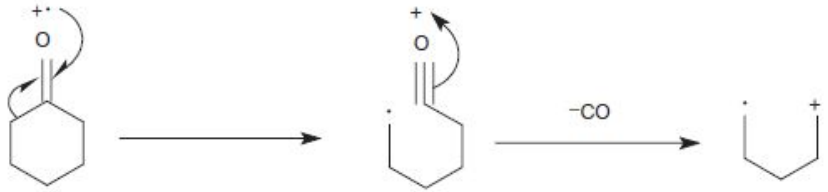


Схема 3.19

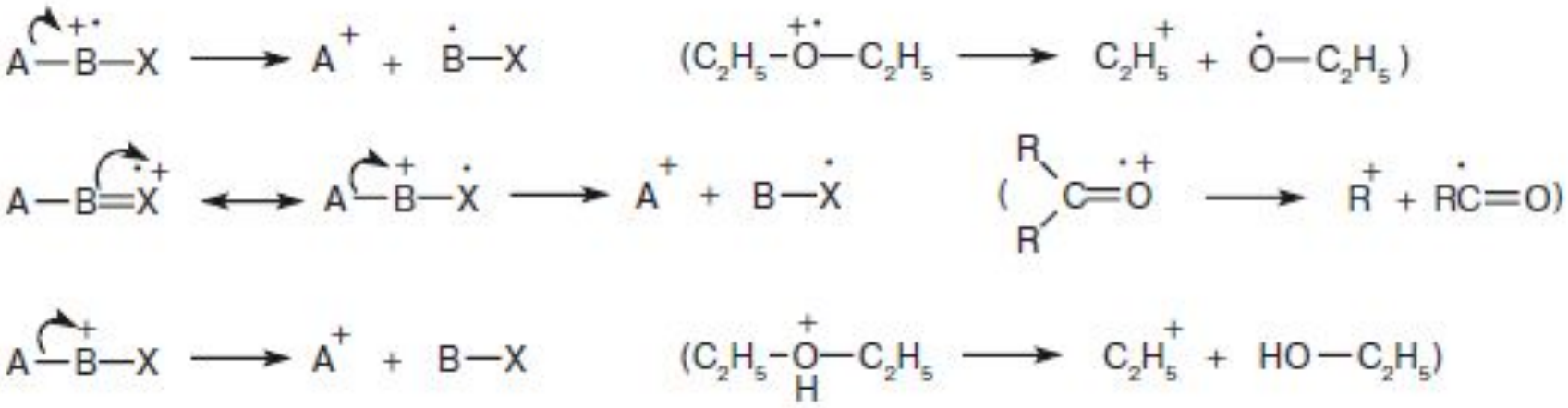
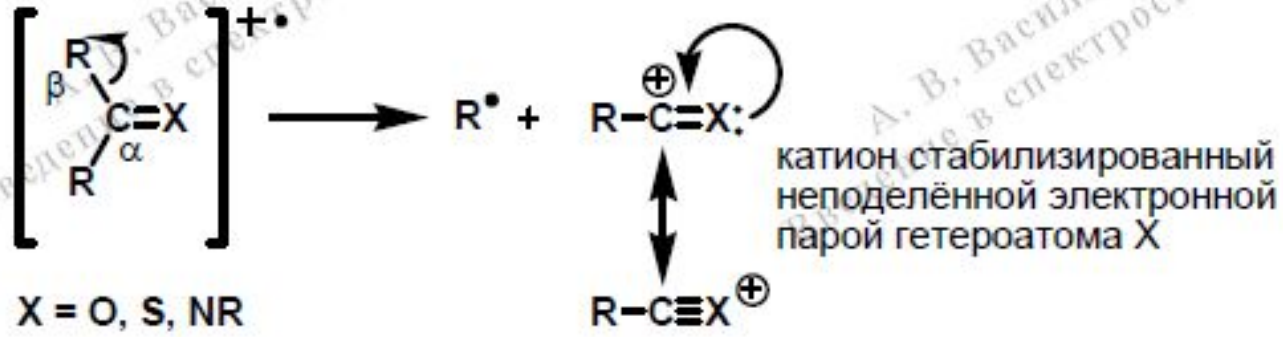
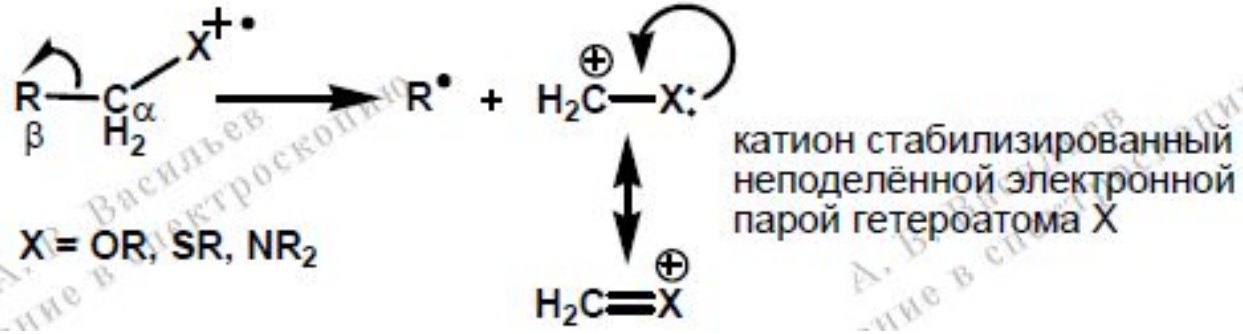


Схема 3.21

Основные закономерности фрагментации органических соединений

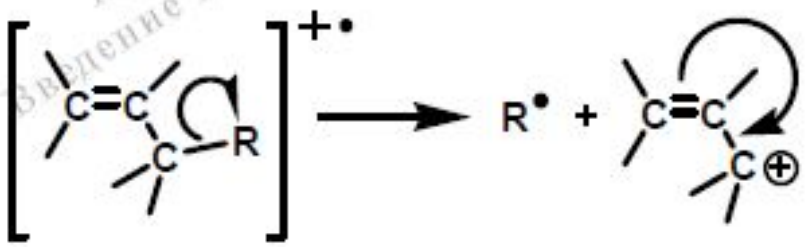
1. Разрыв α-β связи соседней с гетероатомом.



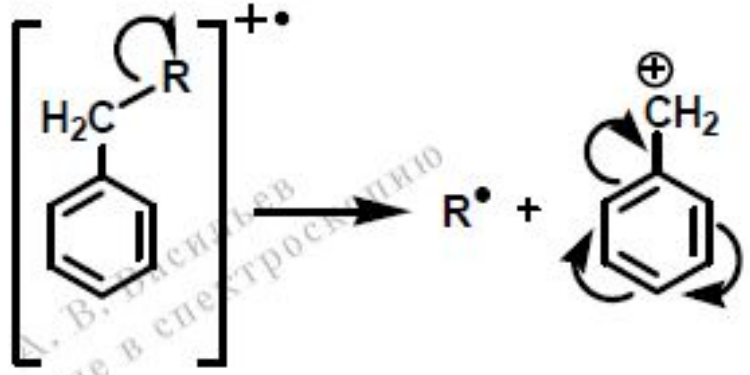


Основные закономерности фрагментации органических соединений

2. Разрыв С-С связи в аллильном (бензильном) положении.



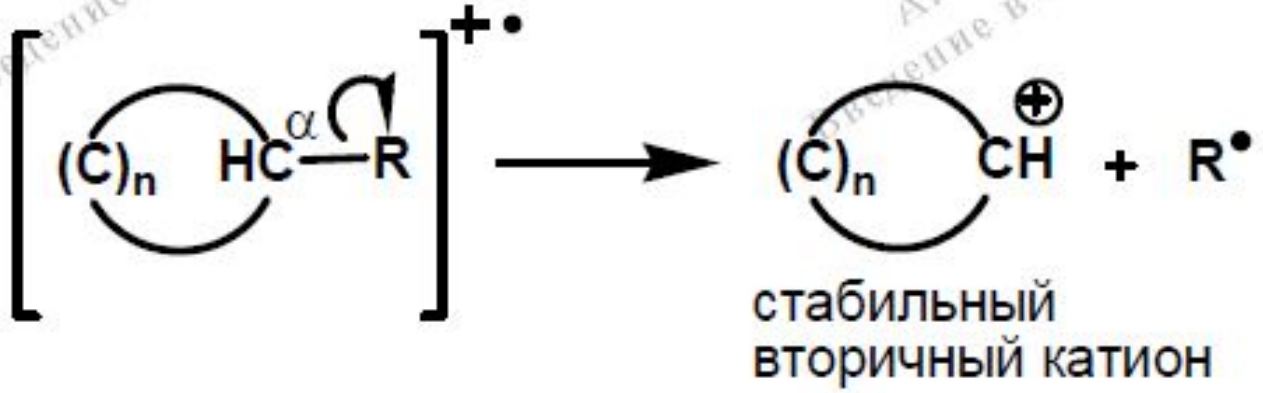
аллильный катион стабилизированный электроннами π–связи



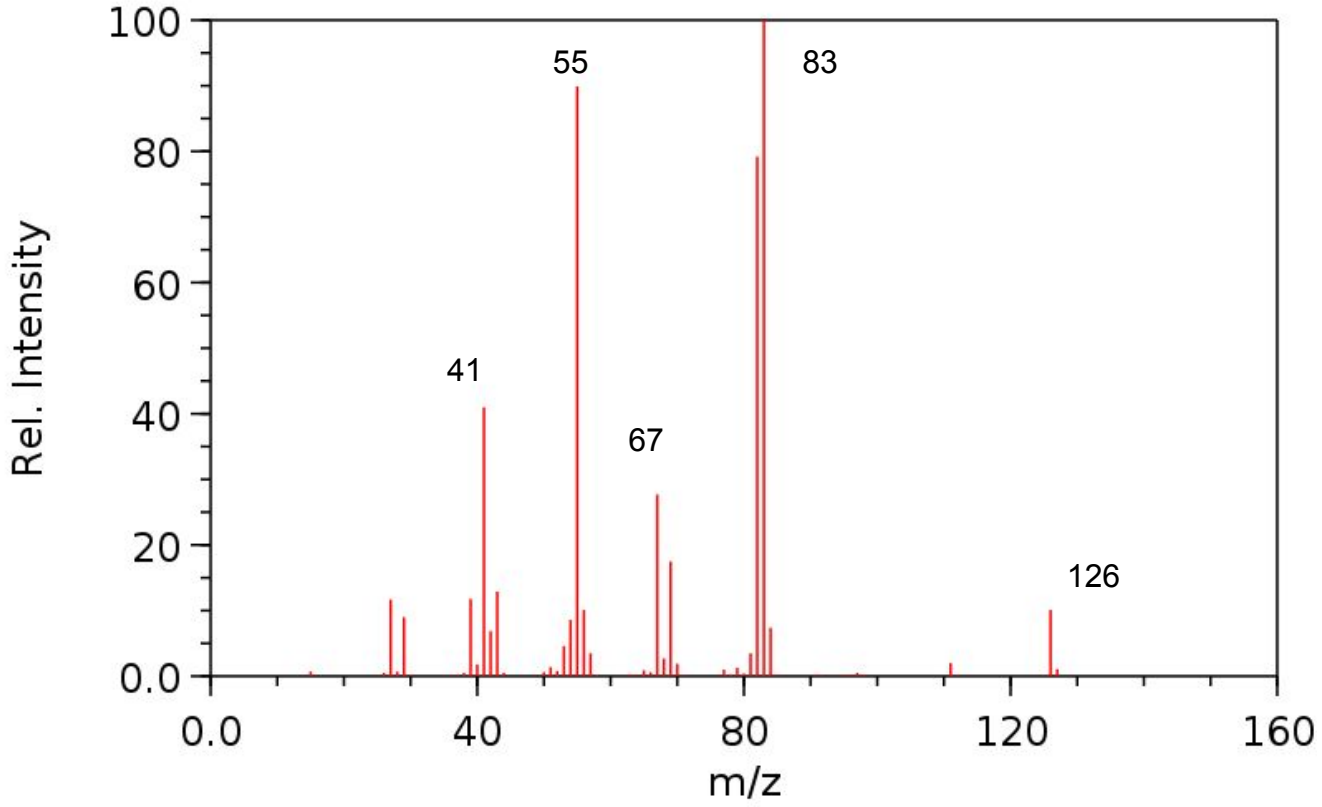
бензильный катион стабилизированный электроннами π–связи

Основные закономерности фрагментации органических соединений

3. Разрыв α-связи в циклических системах.



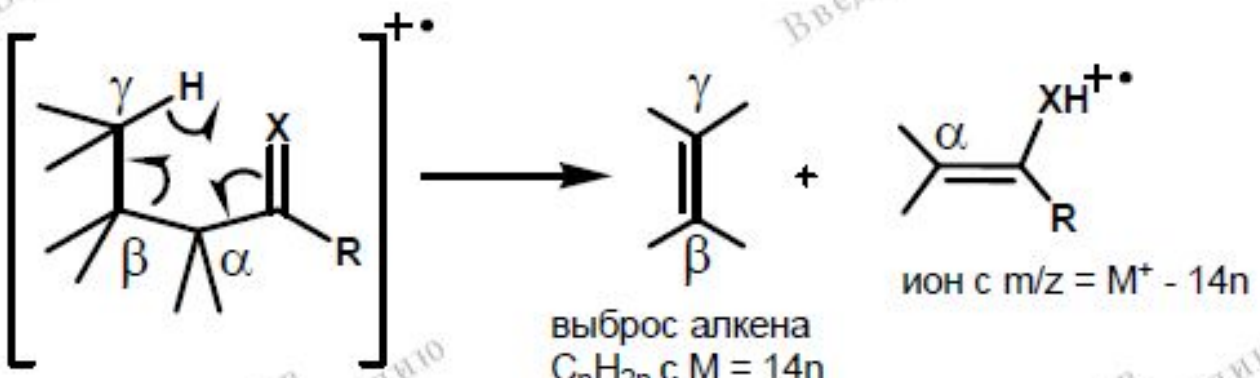
Основные закономерности фрагментации органических соединений



NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)

Основные закономерности фрагментации органических соединений

4. Перегруппировка Мак-Лафферти. Протекает при наличии атома водорода в γ-положении к группе C=X.



X = O, S, NR, CR_2 и др.

Введение в спектроскопию А. В. Васильев

Перегруппировка Мак-Лафферти

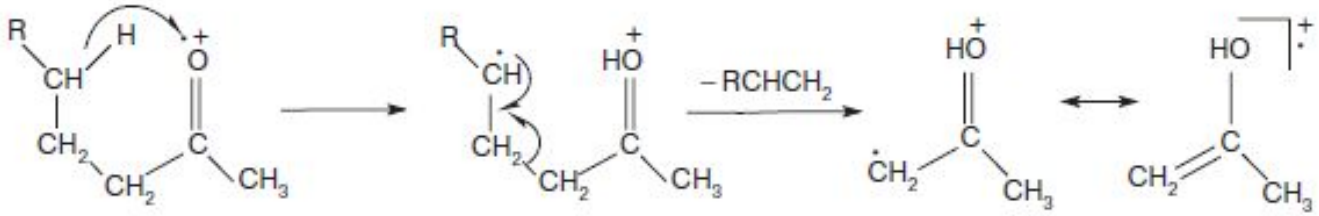


Схема 3.22

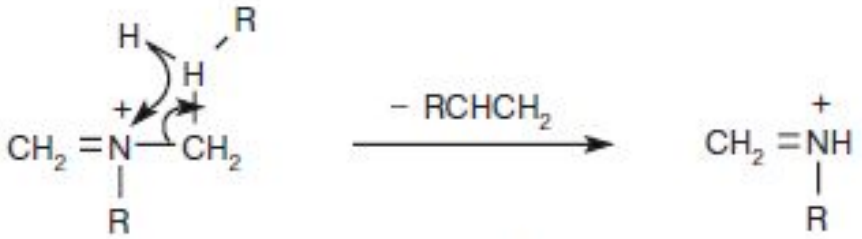
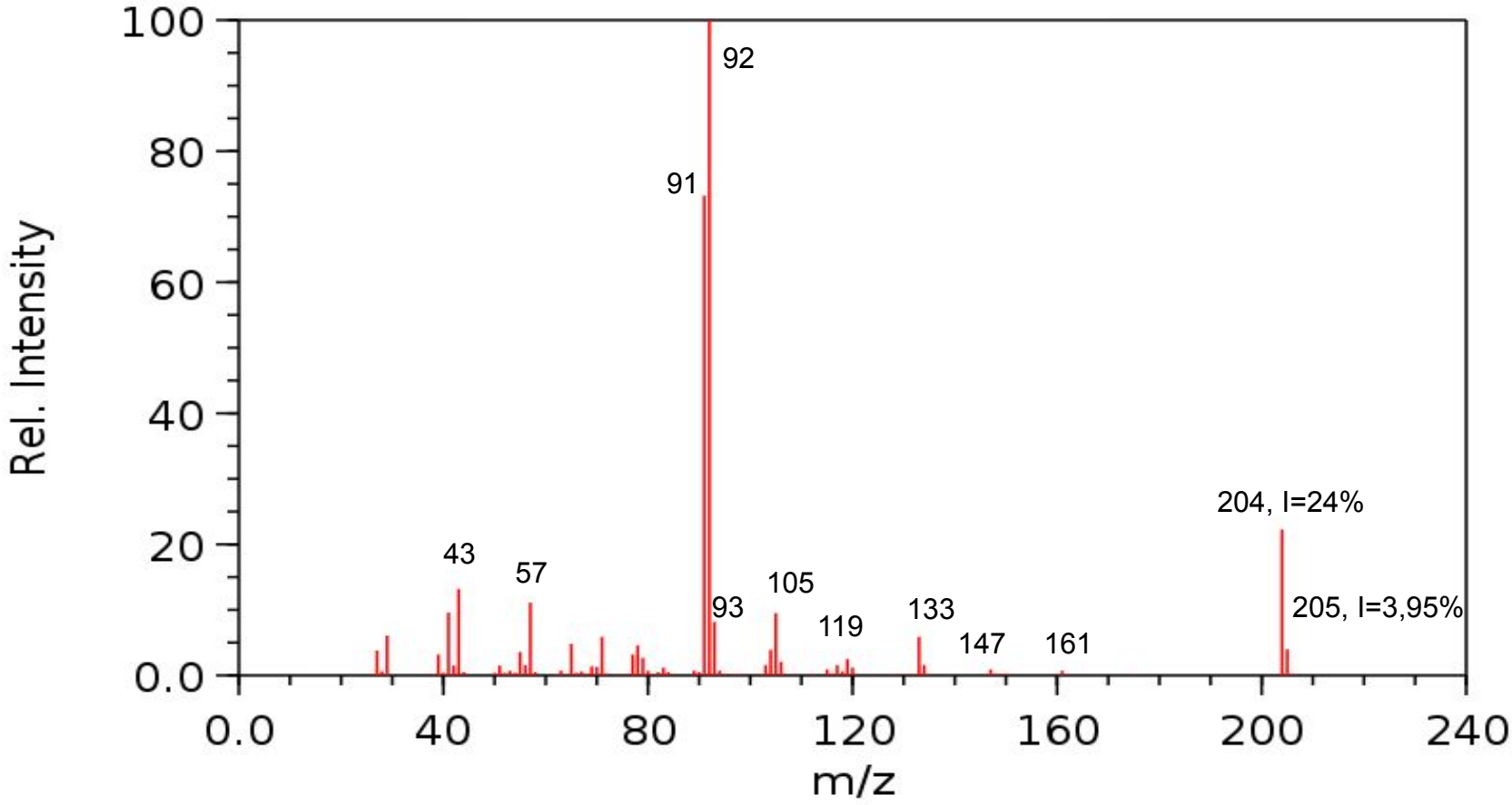


Схема 3.23

Перегруппировка Мак-Лафферти



NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)

Практические основы интерпретации масс-спектров

1. Молекулярный ион M^{+*} должен:

- иметь самую большую молекулярную массу в спектре
- быть нечетноэлектронным

$$R = x - \frac{1}{2}y + \frac{1}{2}z + 1$$ $C_xH_yN_zO_n$ $C_5H_9N_3O_2ClBr$ $C_{12}SiH_{11}PSBr_3$

-быть способным образовать важнейшие ионы с большой массой за счет выброса реальных нейтральных частиц

CO, CO2, H2O, C2H4, HHal; радикалы Alk*, H*, Hal*, OH*

Потери из M^{+*} от 5 до 15 или от 21 до 25 а.е.м., приводящие к возникновению интенсивных пиков ионов, крайне маловероятны.

- включать все элементы, наличие которых в образце можно увидеть по фрагментарным ионам.

Определение элементного состава ионов на основании изотопных пиков

Любой ион в масс-спектре представлен кластером пиков из-за наличия изотопов элементов

Интенсивность пика *M+1 (IM+1) относительно и*нтенсивности пика *M+ (IM+) определяется в* основном вкладом изотопа 13*C :*

$$\frac{I_{M+1}}{I_{M+}} = \frac{1.07}{98.93} \times n_C \times 100\% + \text{малые вклады изотопов H, N, O} \approx$$

$$\approx 1.08 \times n_C$$

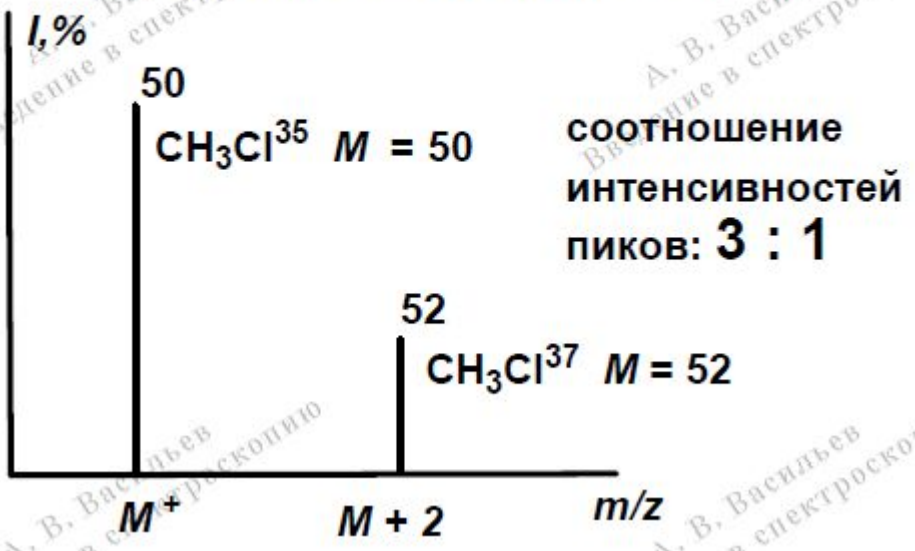
$$n_C \approx \frac{(I_{M+1}/I_{M+})\%}{1.1}$$

Число атомов углерода в молекуле	A+1	A+2	A+3	A+4	A+5
1	1,1	0	0	0	0
2	2,2	0,01	0	0	0
3	3,3	0,03	<0,01	0	0
4	4,4	0,07	<0,01	<0,01	0
5	5,5	0,12	<0,01	<0,01	<0,01
6	6,6	0,18	<0,01	<0,01	<0,01
7	7,7	0,25	<0,01	<0,01	<0,01
8	8,8	0,34	<0,01	<0,01	<0,01
9	9,9	0,44	0,01	<0,01	<0,01
10	11,0	0,54	0,02	<0,01	<0,01
11	12,1	0,67	0,02	<0,01	<0,01
12	13,2	0,80	0,03	<0,01	<0,01
13	14,3	0,94	0,04	<0,01	<0,01
14	15,4	1,10	0,05	<0,01	<0,01
15	16,5	1,27	0,06	<0,01	<0,01
16	17,6	1,45	0,07	<0,01	<0,01
17	18,7	1,65	0,09	<0,01	<0,01
18	19,8	1,86	0,11	<0,01	<0,01
19	20,9	2,07	0,13	<0,01	<0,01
20	22,0	2,30	0,15	<0,01	<0,01
30	33,0	5,26	0,54	0,04	<0,01
40	44,0	9,44	1,32	0,13	0,01
50	55,0	14,8	2,54	0,32	0,03
60	66,0	21,4	4,55	0,71	0,09
70	77,0	29,2	7,29	1,34	0,19
80	88,0	38,2	10,9	2,32	0,39
90	99,0	48,5	15,6	3,74	0,68
100	110	59,9	21,5	5,74	1,21

Определение элементного состава ионов на основании изотопных пиков

$$\frac{I_{M+}}{I_{M+2}} = \frac{\text{распространённость } {}^{35}Cl}{\text{распространённость } {}^{37}Cl} = \frac{75.53\%}{24.47\%} \approx \frac{3}{1}$$

Масс-спектр хлорметана CH_3Cl.
Область пика молекулярного иона.



Элемент	Изотоп	Тип изотопа	Интенсивность, % (относительно ∑ изотопов)	Интенсивность, % (относительно наиболее распространенного изотопа)	Тип элемента
Водород	^{1}H	A	99,985	100,00	A*
	^{2}D	A+1	0,015	0,02	
Углерод	^{12}C	A	98,89	100,00	A+1
	^{13}C	A+1	1,11	1,12	
Азот	^{14}N	A	99,64	100,00	A+1
	^{15}N	A+1	0,36	0,37	
Кислород	^{16}O	A	99,76	100,00	A+2
	^{17}O	A+1	0,04	0,04	
	^{18}O	A+2	0,20	0,20	
Фтор	^{19}F	A	100,00	100,00	A
Кремний	^{28}Si	A	92,18	100,00	A+2
	^{29}Si	A+1	4,71	5,11	
	^{30}Si	A+2	3,12	3,38	
Фосфор	^{31}P	A	100,00	100,00	A
Сера	^{32}S	A	95,02	100,00	A+2*
	^{33}S	A+1	0,75	0,79	
	^{34}S	A+2	4,21	4,44	
	^{36}S	A+4	0,11	0,11	
Хлор	^{35}Cl	A	75,40	100,00	A+2
	^{37}Cl	A+2	24,60	32,63	
Бром	^{79}Br	A	50,57	100,00	A+2
	^{81}Br	A+2	49,43	97,75	
Иод	^{127}I	A	100,00	100,00	A

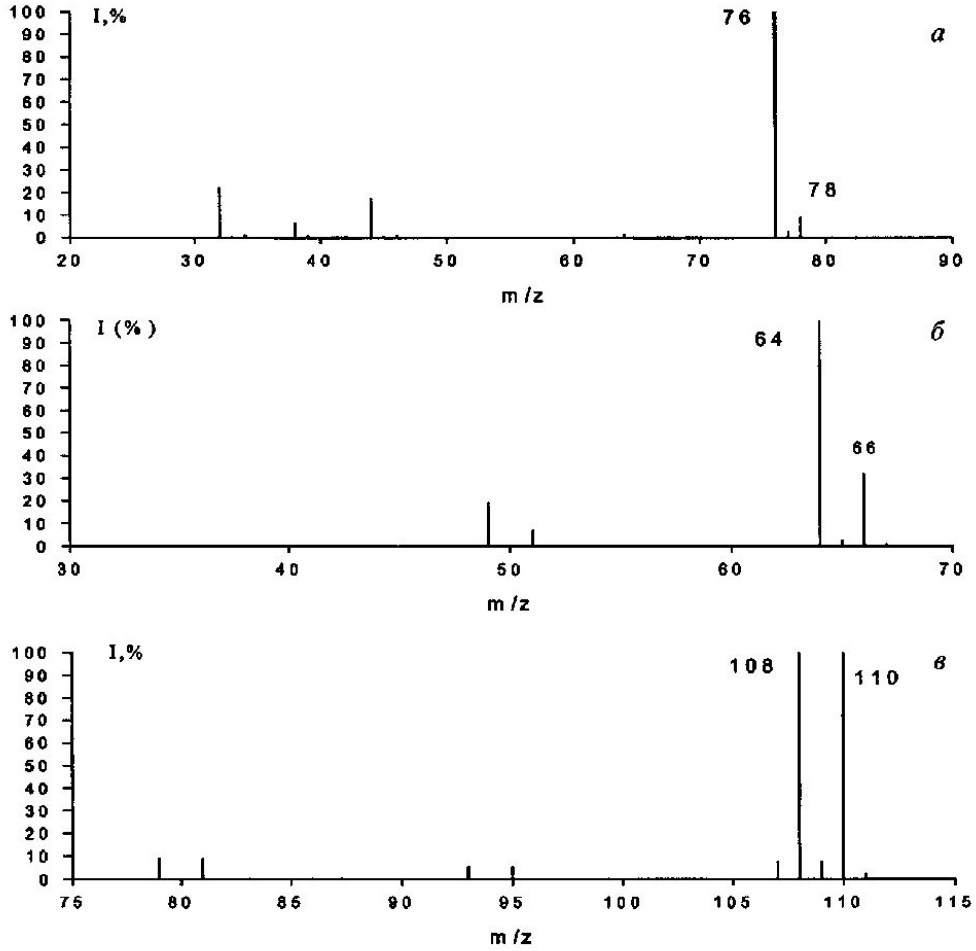
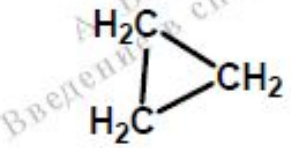


Рис. 4.1. Масс-спектры сероуглерода (*а*), этилхлорида (*б*) и этилбромида (*в*)

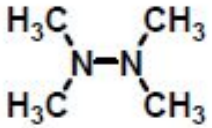
Азотное правило

Органические соединения, состоящие из основных атомов органогенов C, H, N, S, P, Si, F, Cl, Br, I, имеют чётную молекулярную массу, если в их структуре не содержится атомов азота или число атомов азота чётное (N = 0, 2, 4,…).

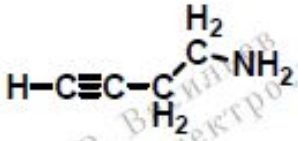
Нечётной молекулярной массой обладают соединения с нечётным количеством атомов азота (N = 1, 3, 5,..) в структуре.



M = 42 (чётная) - нет азота

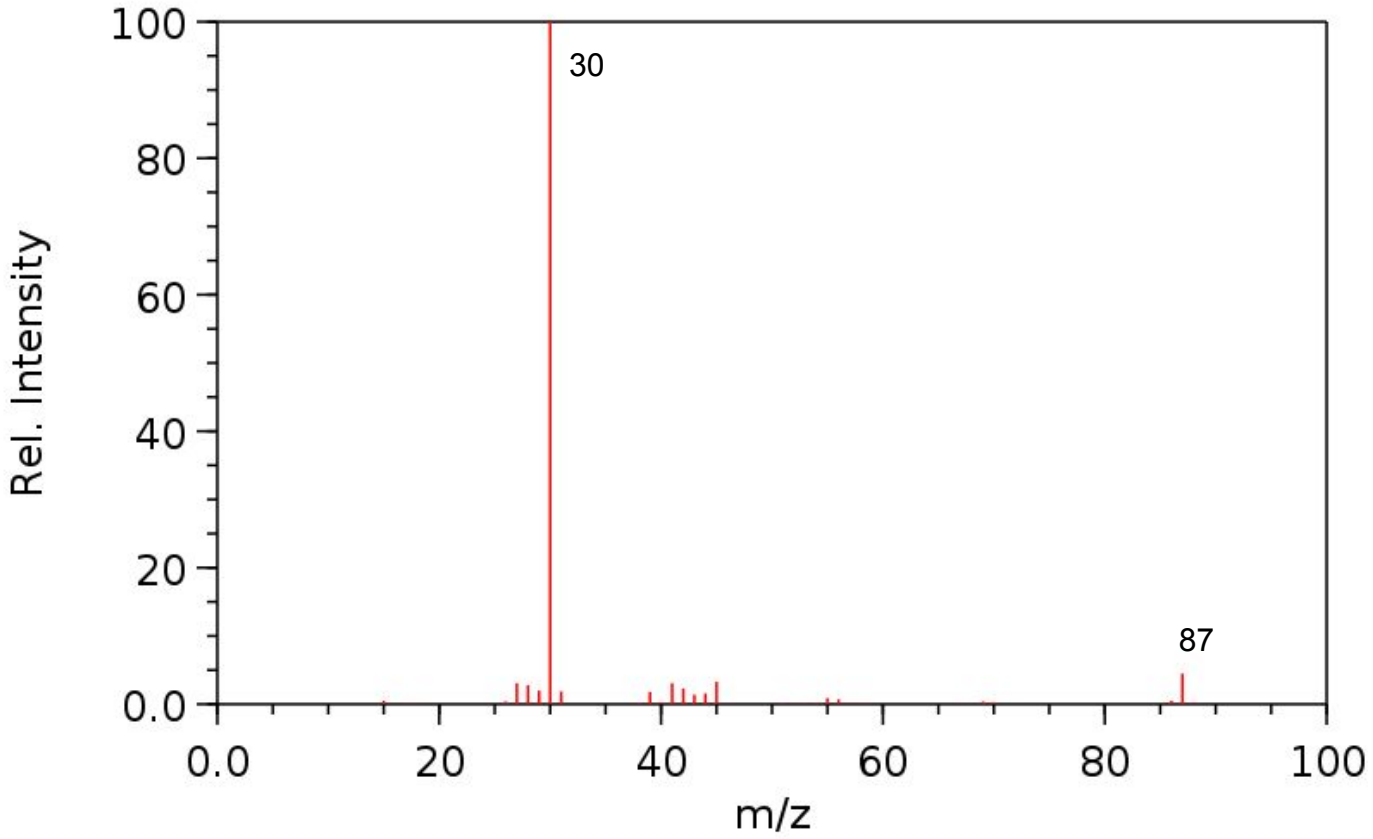


M = 88 (чётная) - два атома азота



M = 69 (нечётная) - один атом азота

Азотное правило



NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)

Фрагментные ионы и гомологические серии ионов

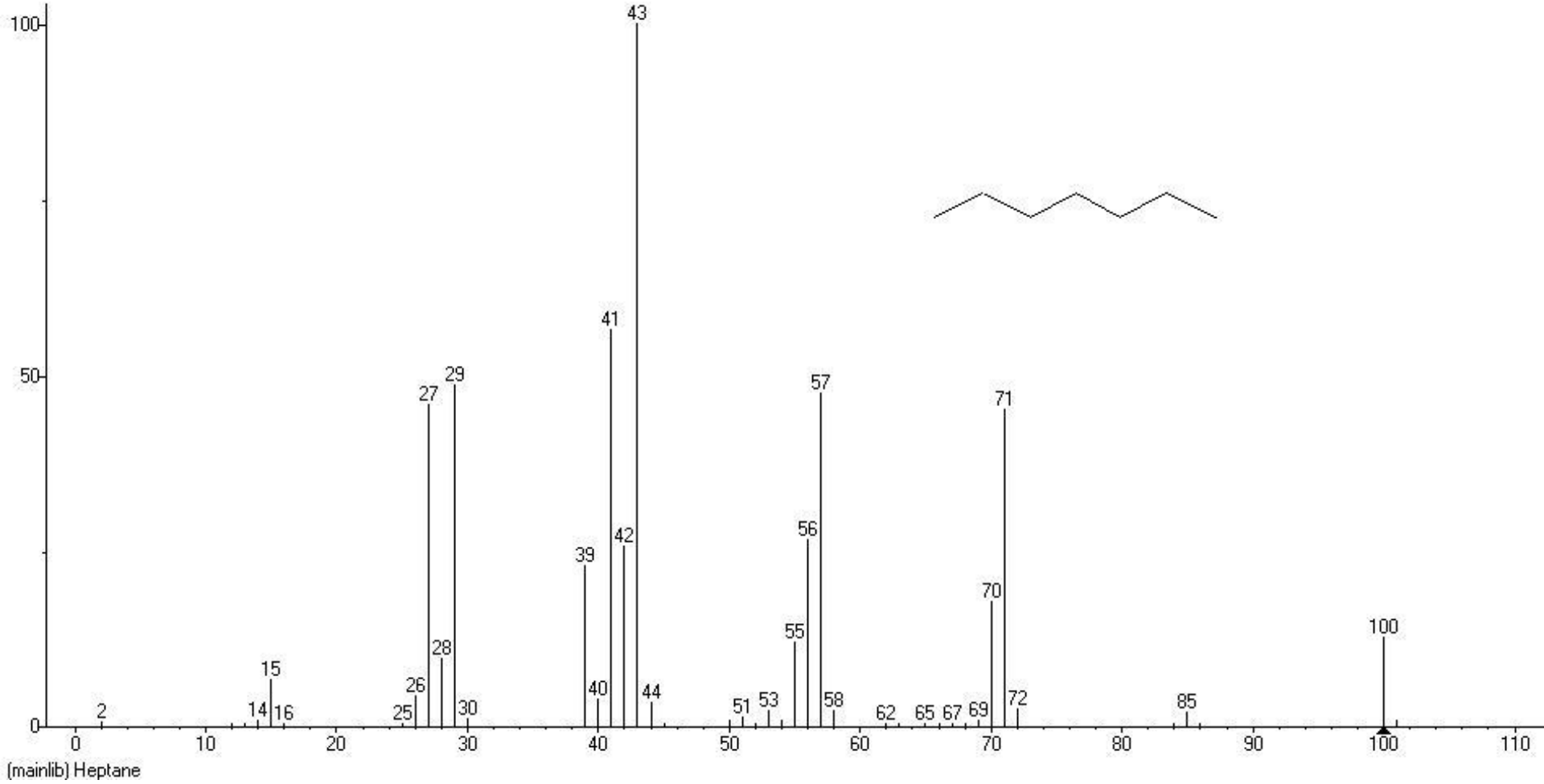
Все важнейшие фрагментные ионы можно разделить на **три** вида:

1) Наиболее тяжелые ионы, образующиеся из M^{+*} в результате выброса простейших частиц, т. е. без существенной перестройки структуры исходной молекулы.
2) Ионы, характеризующиеся наиболее интенсивными пиками в спектре.
3) Характерные серии ионов, различающихся на гомологическую разность, т. е. на 14 а. е. м.

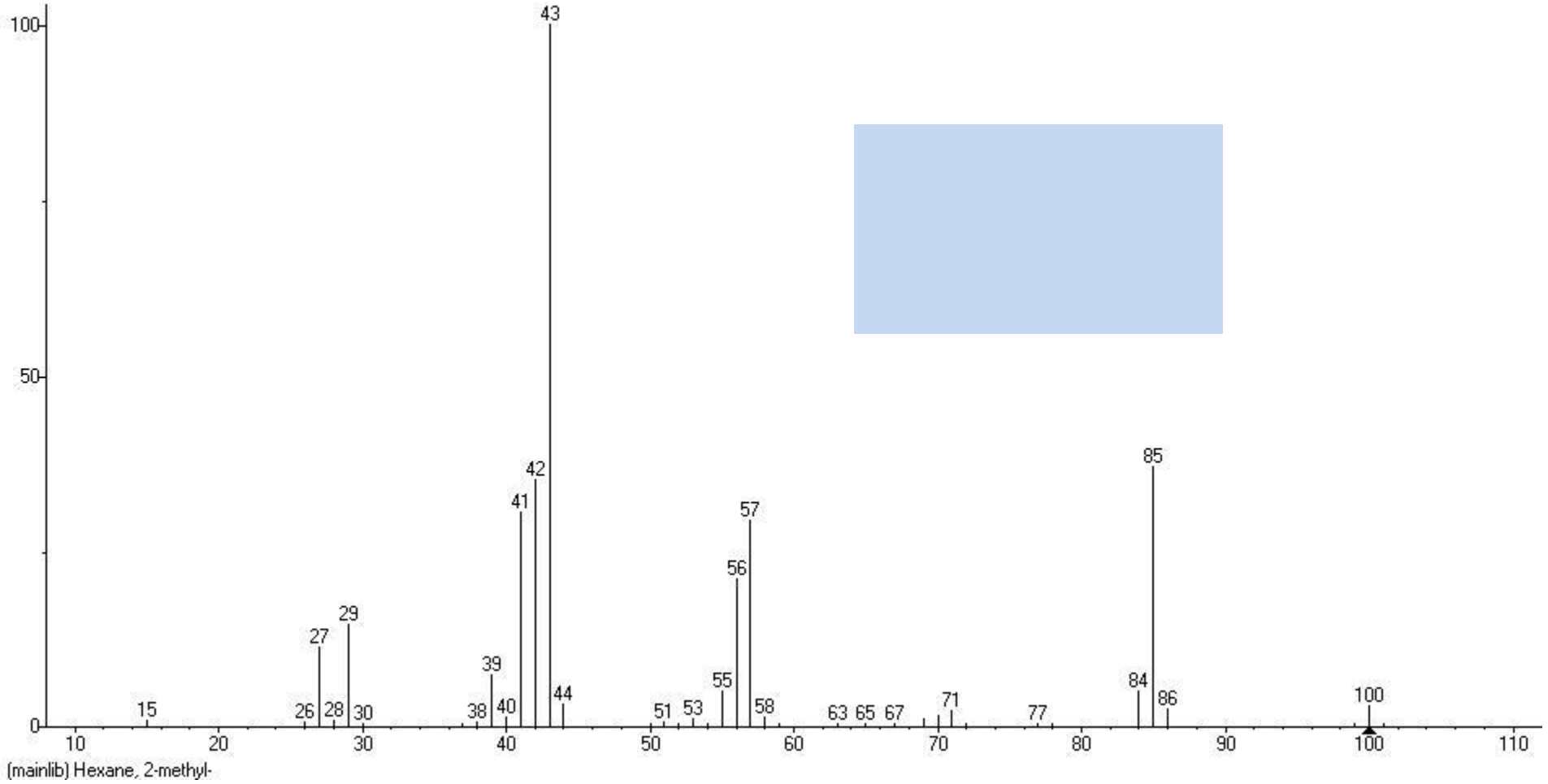
Гомологические серии ионов некоторых классов органических соединений

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...

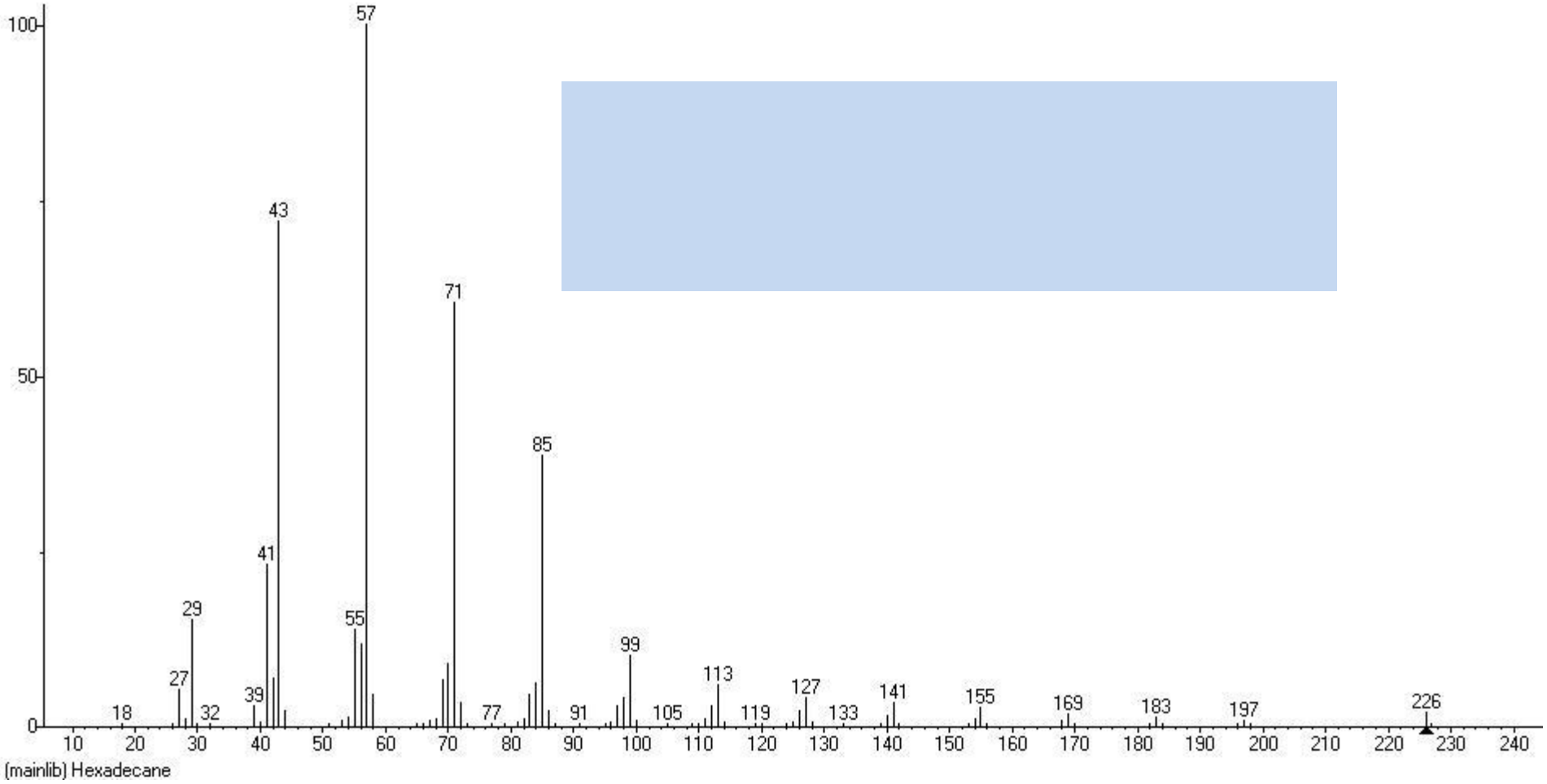
Алканы


100
50
0
43
41
29
27
57
71
56
42
39
70
55
28
100
15
26
40
44
2
14
16
25
30
51
53
58
62
65
67
69
72
85
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
(mainlib) Heptane

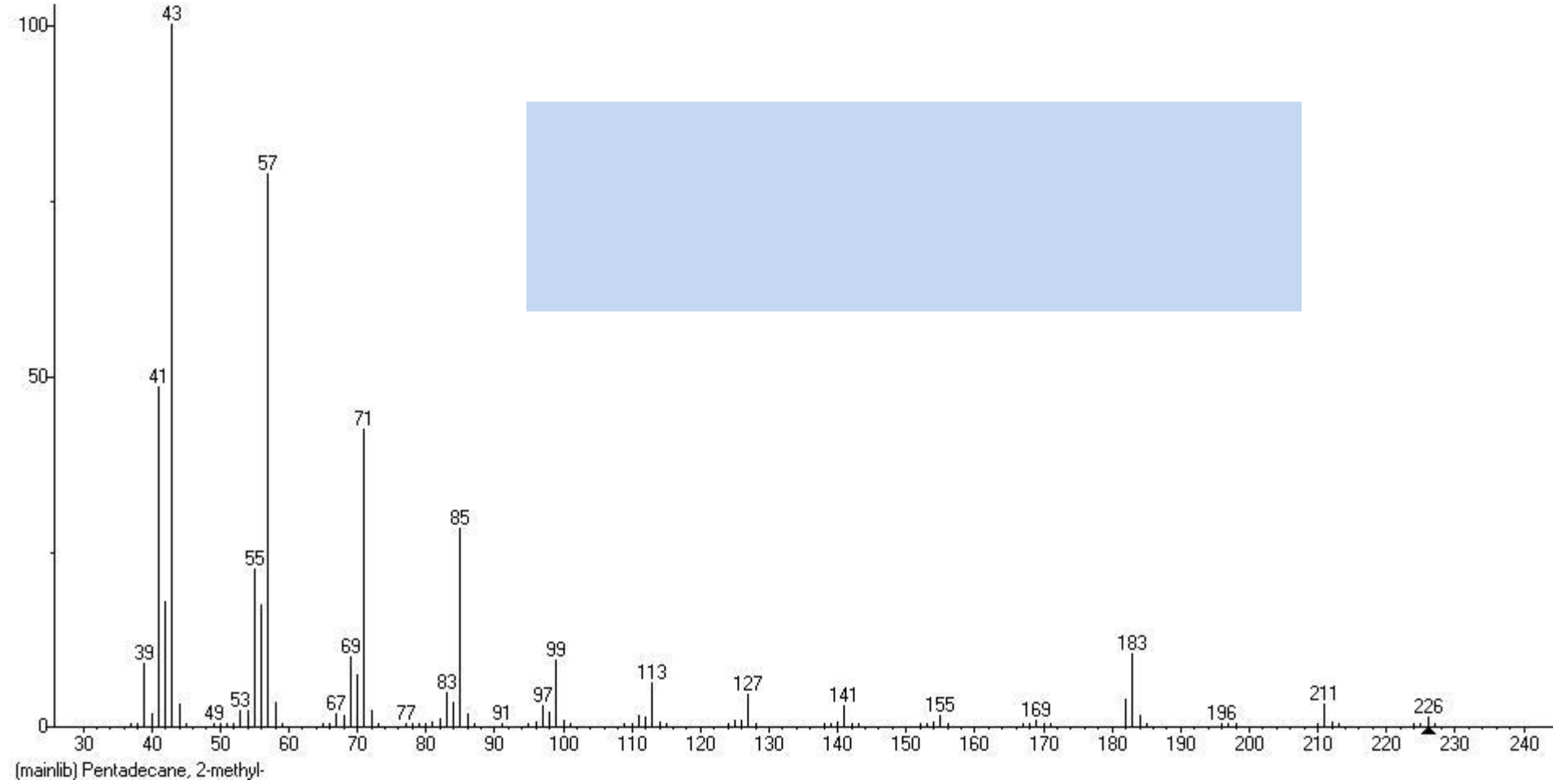
Алканы


100
50
0
43
42
41
29
27
39
44
57
56
55
85
84
86
100
15
26
28
30
38
40
51
53
58
63
65
67
71
77
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
(mainlib) Hexane, 2-methyl-

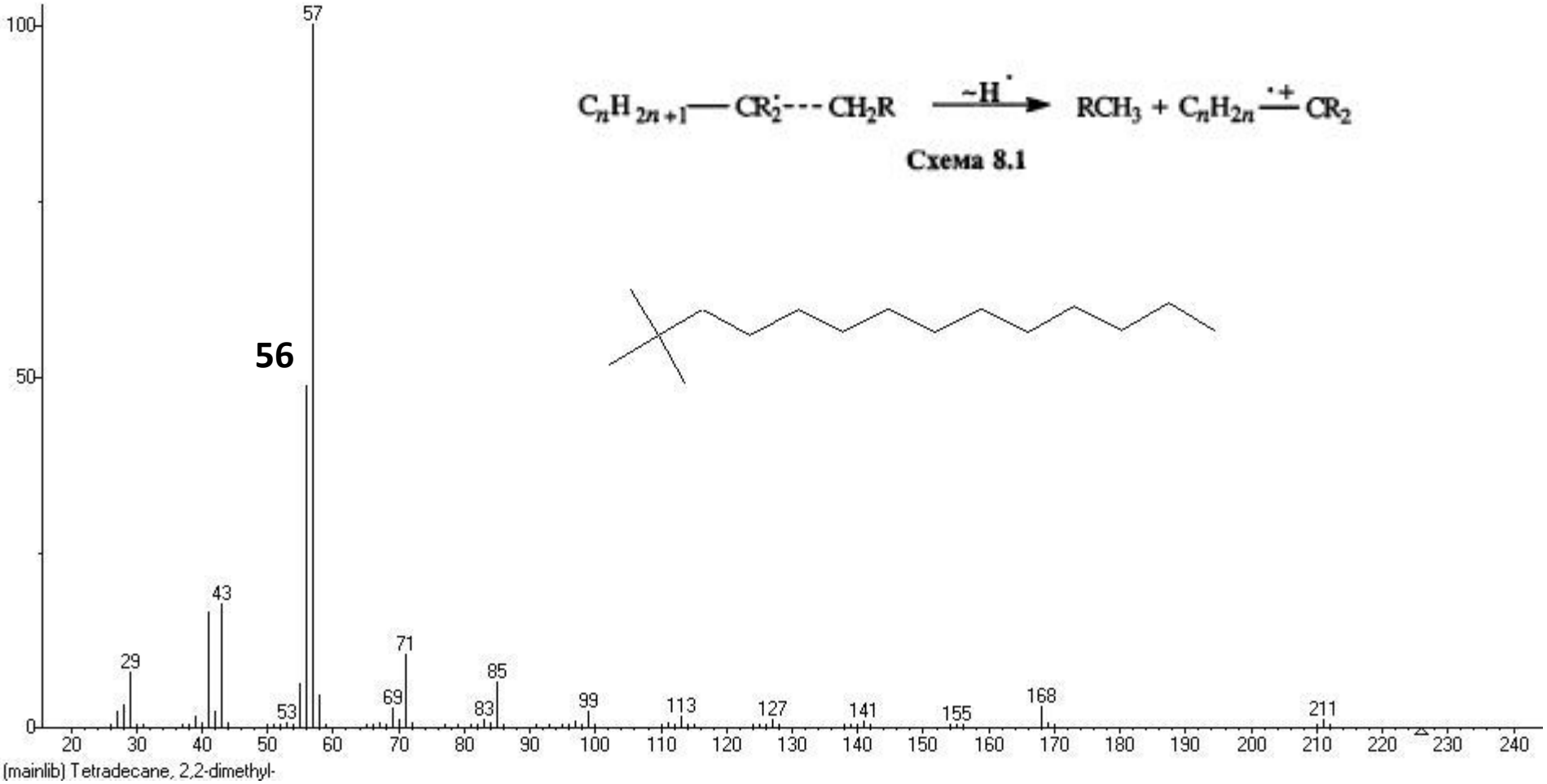
Алканы


100
50
0
57
43
71
85
41
29
55
99
113
127
141
155
169
183
197
226
27
39
18
32
77
91
105
119
133
10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 150 160 170 180 190 200 210 220 230 240
(mainlib) Hexadecane

Алканы


100
50
0
43
57
41
71
85
55
39
69
99
183
83
113
127
53
49
67
77
91
97
141
155
169
196
211
226
30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 150 160 170 180 190 200 210 220 230 240
(mainlib) Pentadecane, 2-methyl-

Алканы

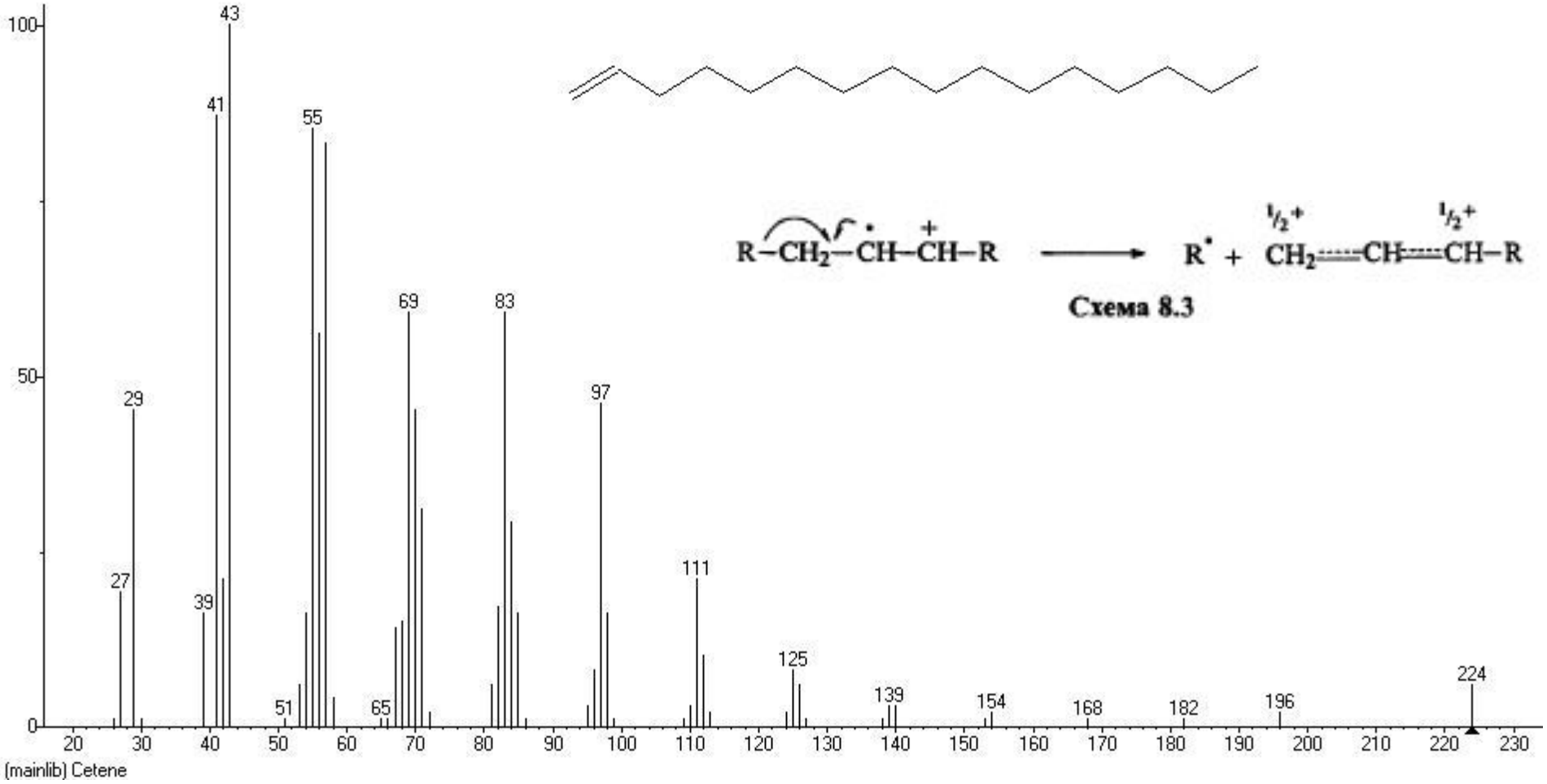


$$C_nH_{2n+1}-CR_2^{\cdot}\cdots CH_2R \xrightarrow{-H^{\cdot}} RCH_3 + C_nH_{2n}\overset{\cdot+}{-}CR_2$$

Схема 8.1

Алкены

Схема 8.3



Алкины

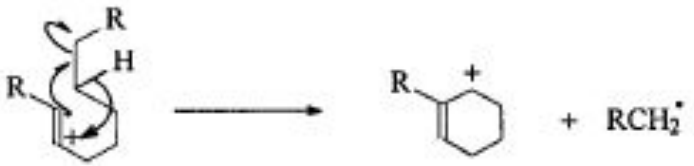


Схема 8.7

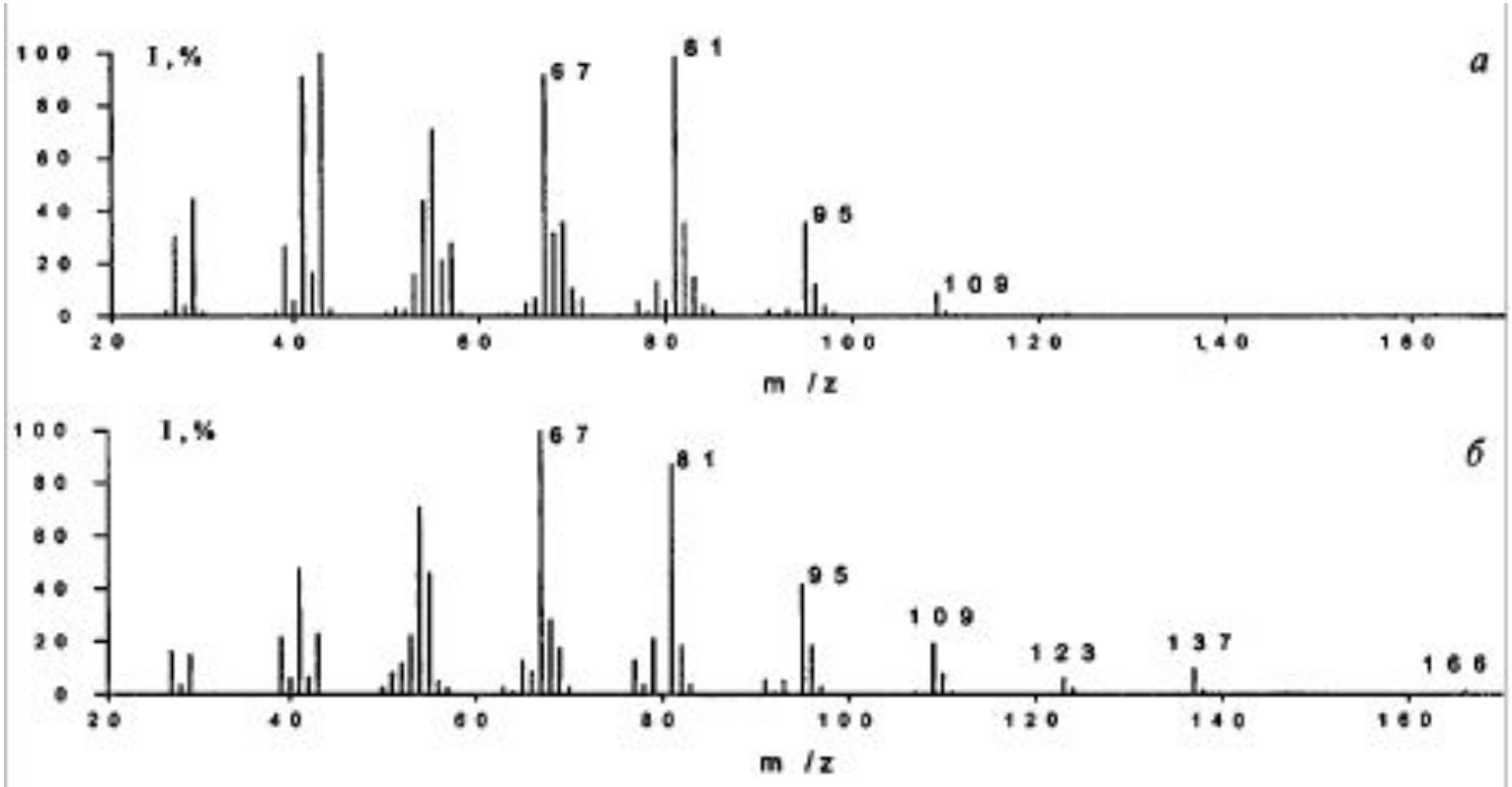


Рис. 8.6. Масс-спектры электронного удара додецина-1 (*а*) и додецина-5 (*б*)

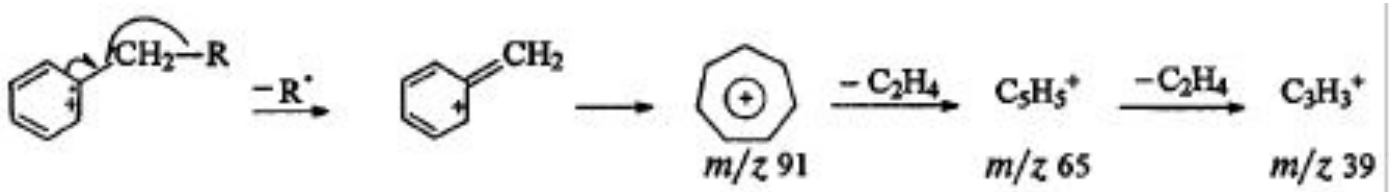


Схема 8.10

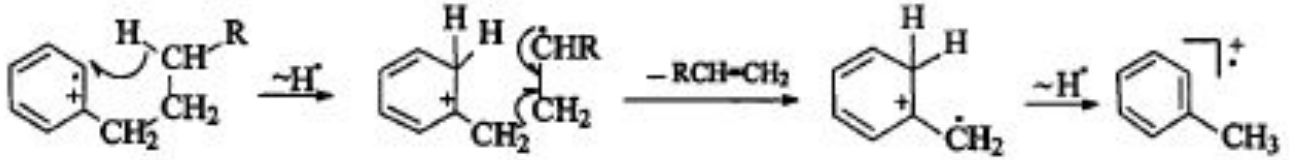
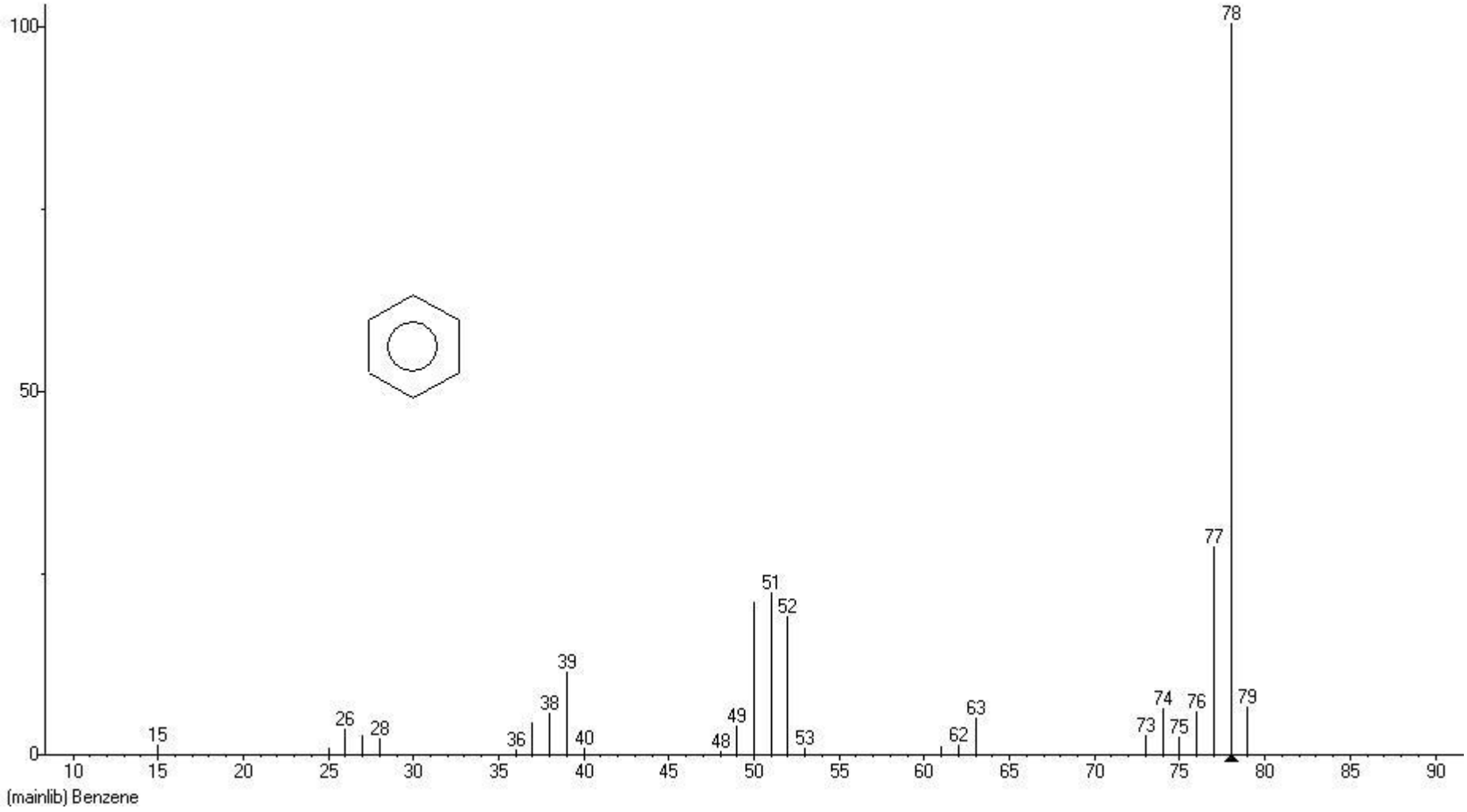
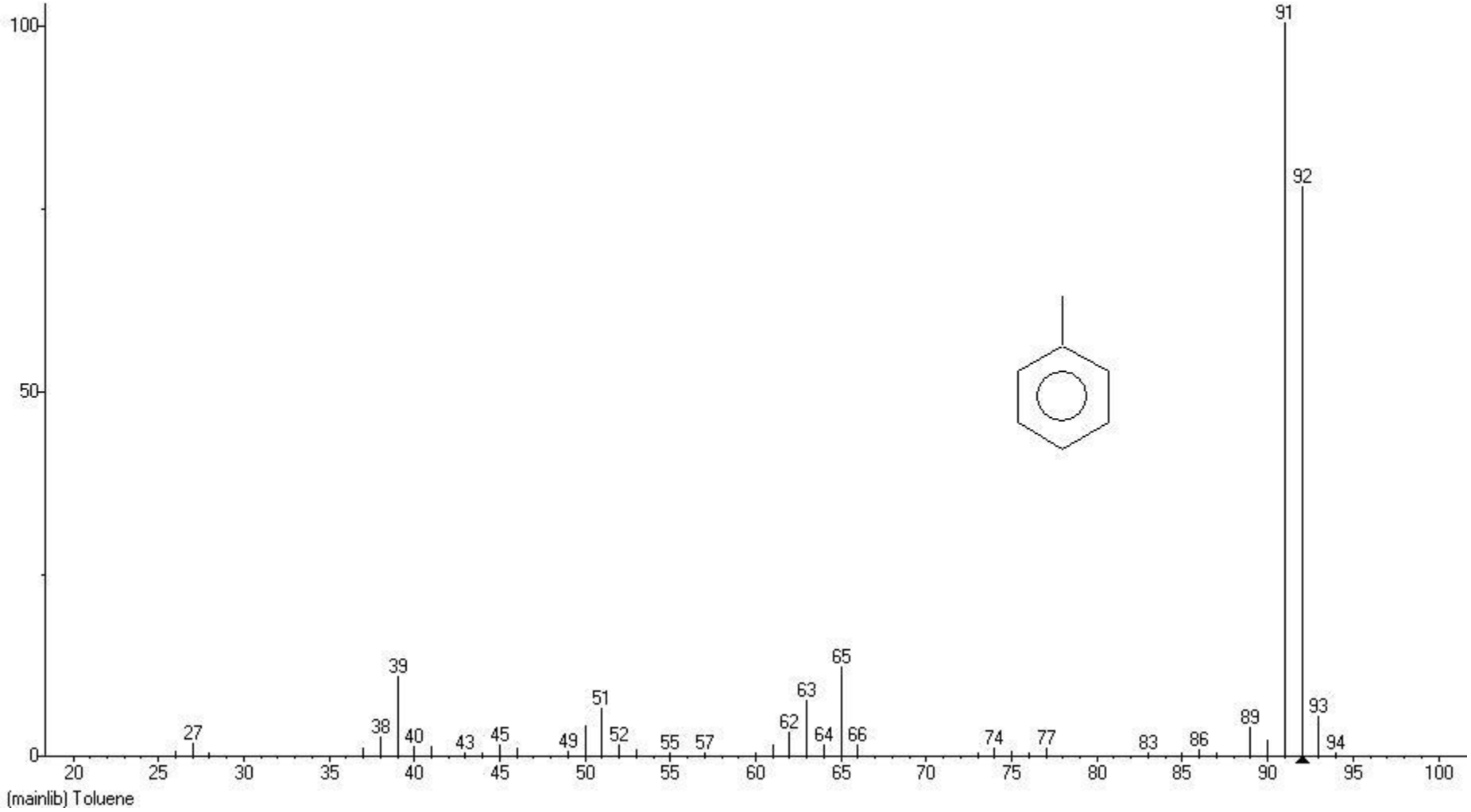


Схема 8.11

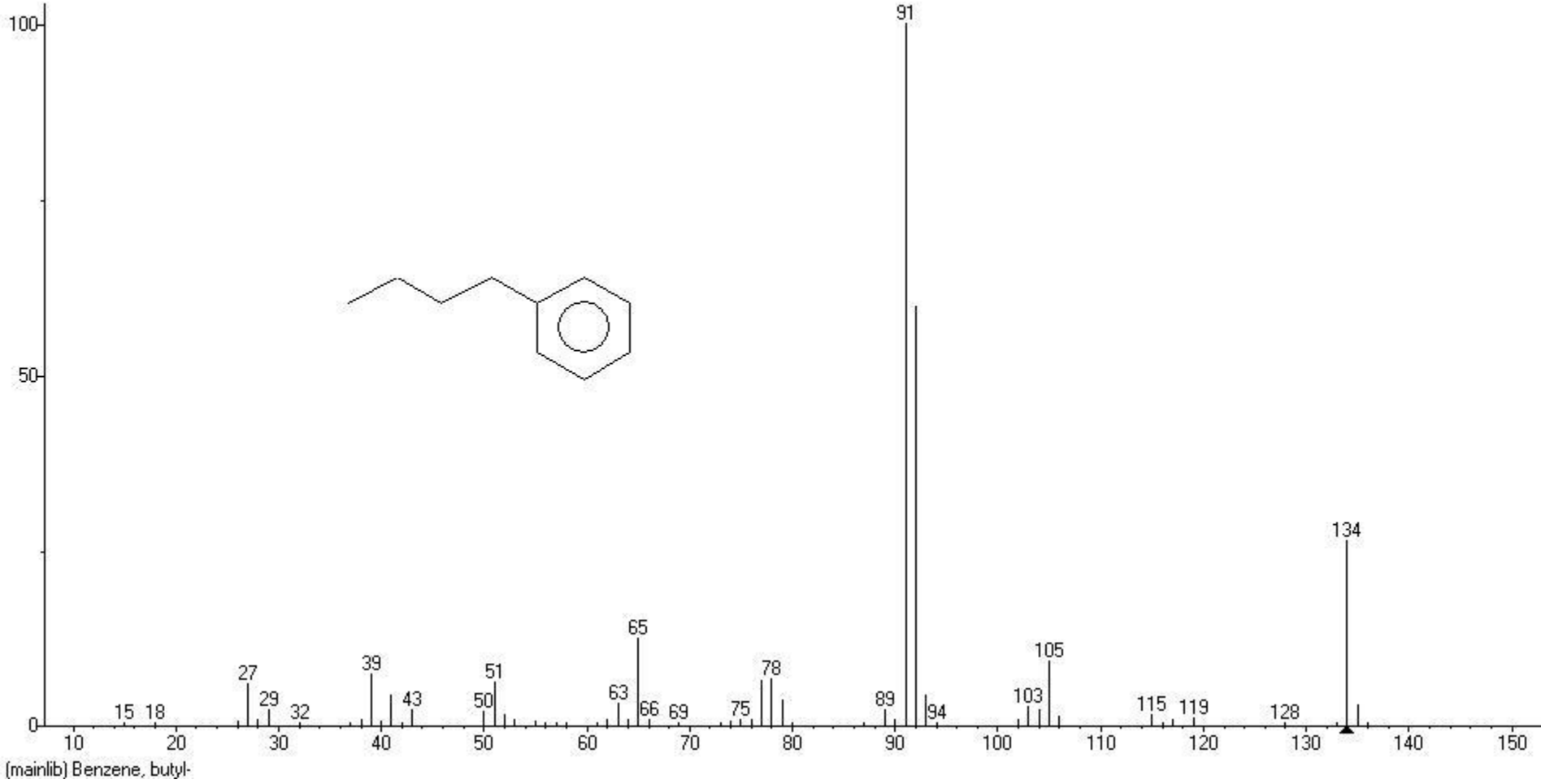
Ароматические соединения



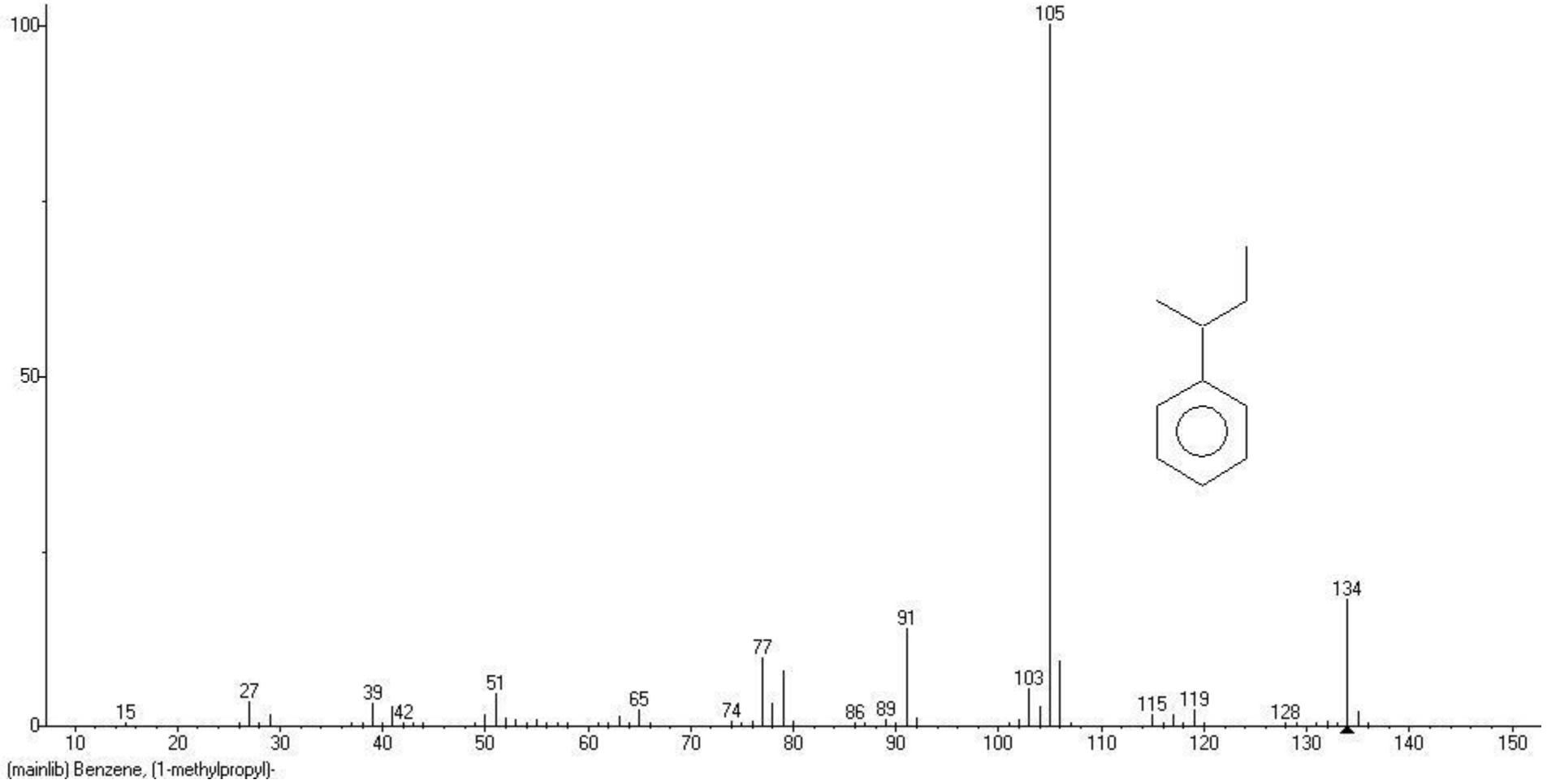
Ароматические соединения



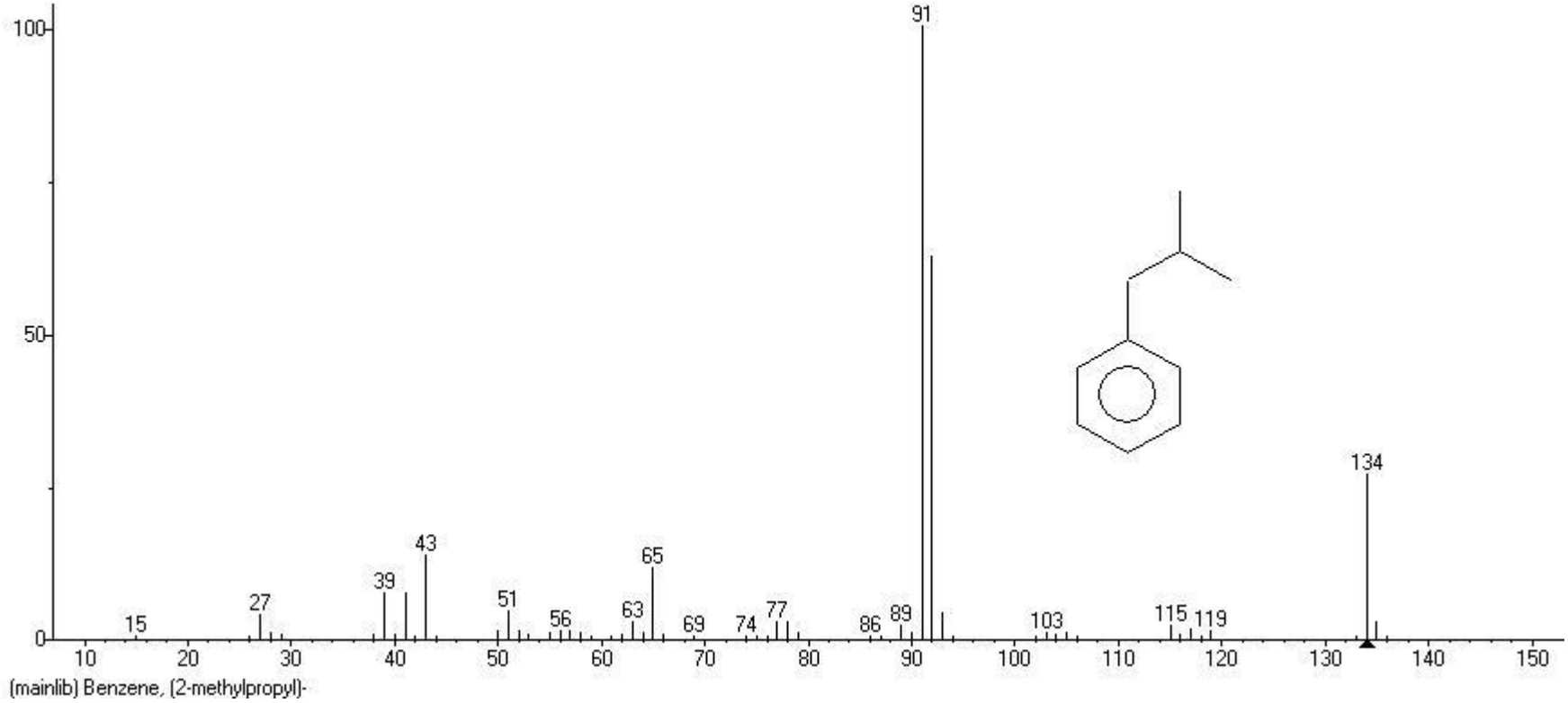
Ароматические соединения



Ароматические соединения

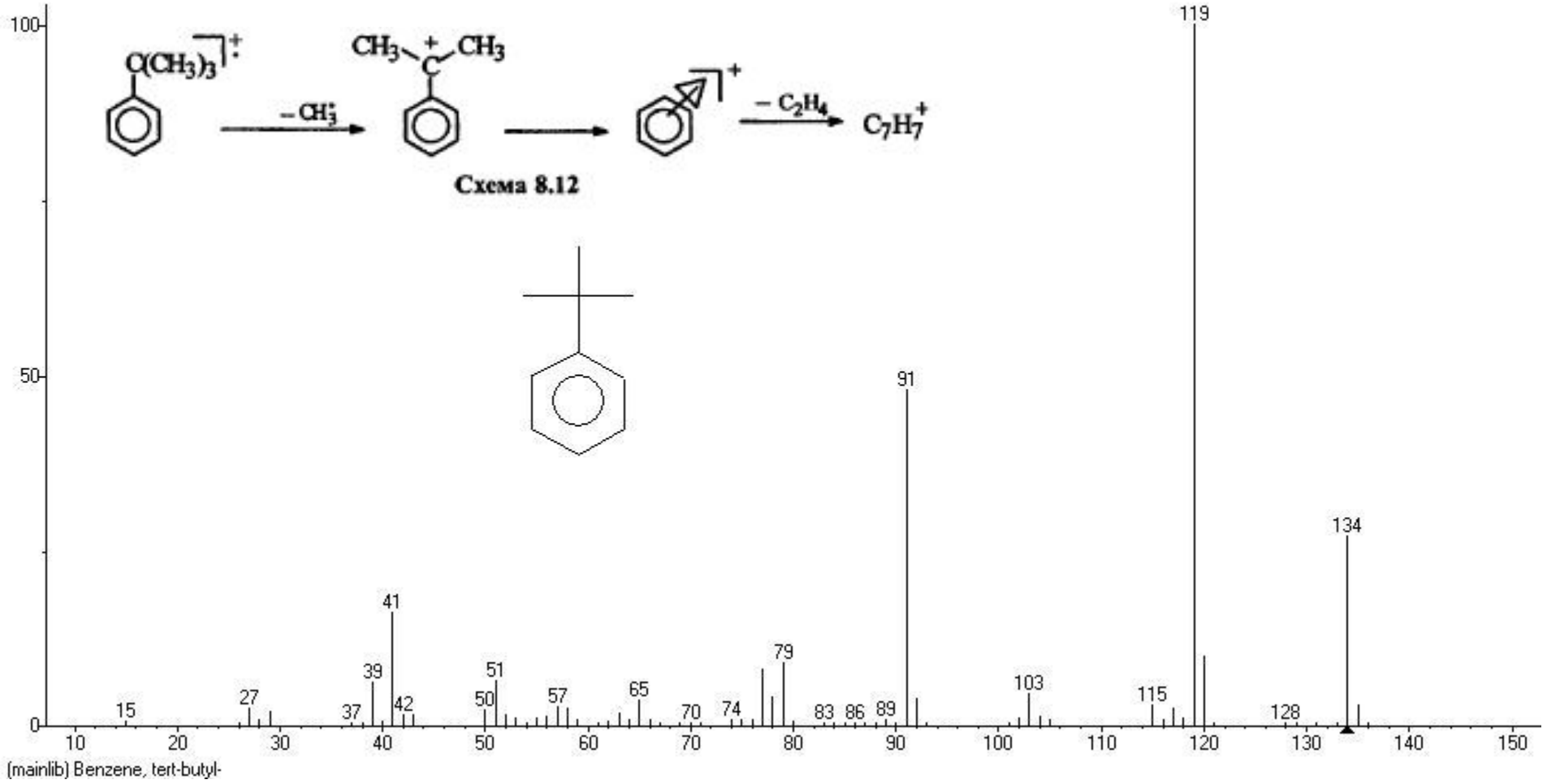


Ароматические соединения

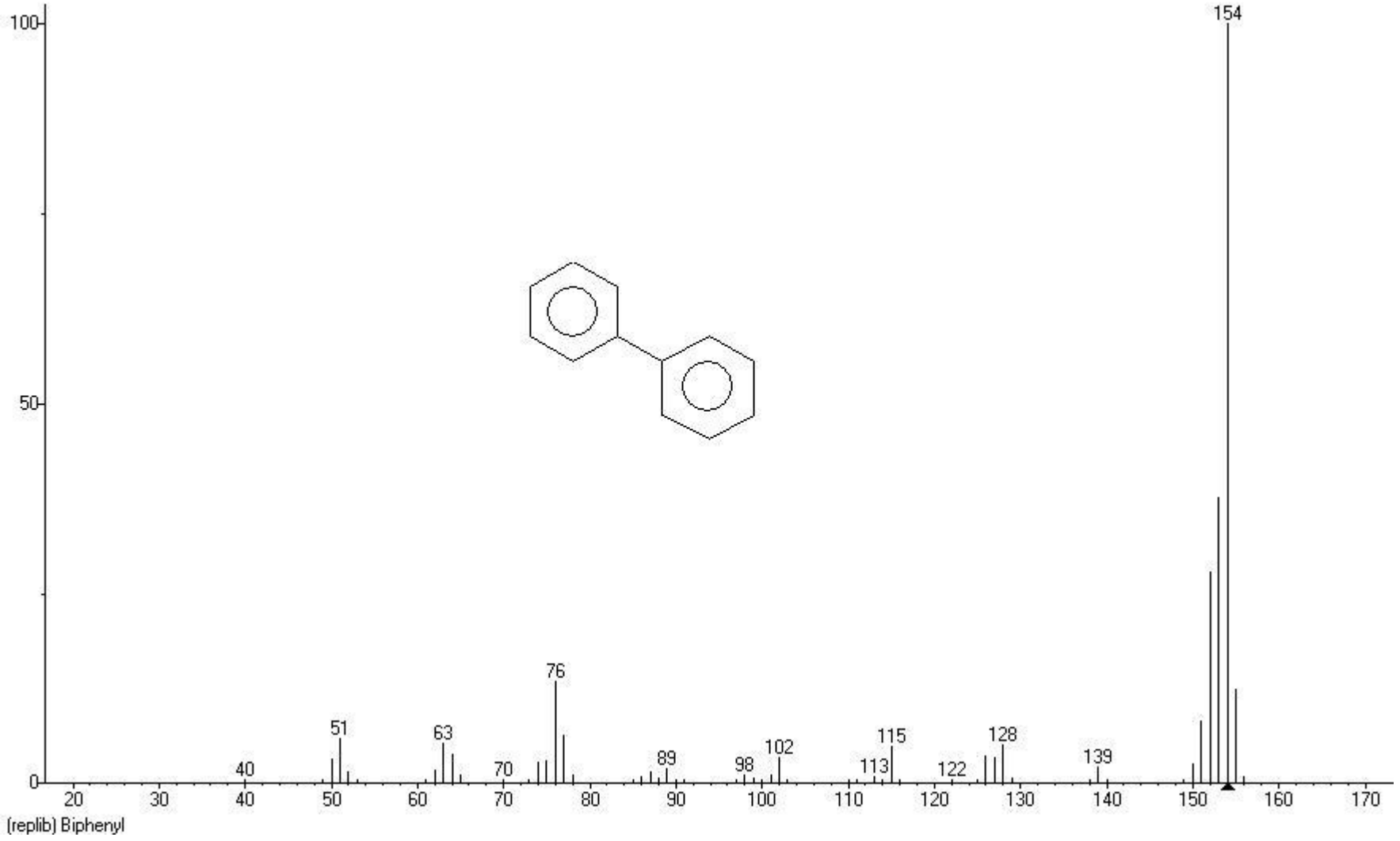


Ароматические соединения

Схема 8.12



Ароматические соединения



Спирты и фенолы

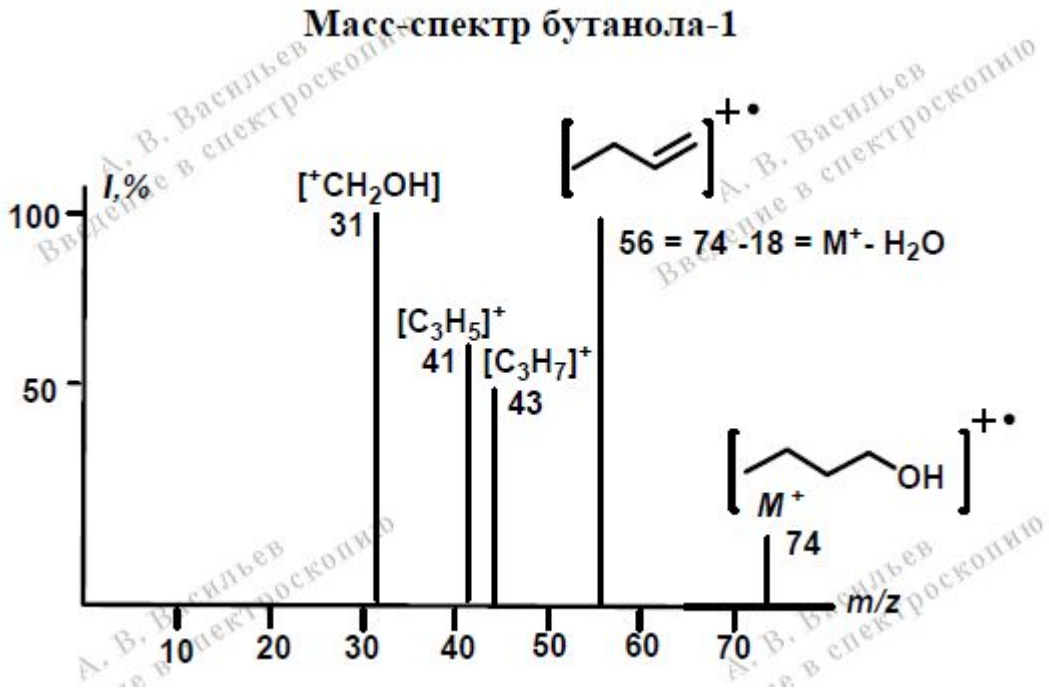
Молекулярные ионы M+ образуются при потере электрона от неподелённой электронной пары атома кислорода.

Основные пути распада:

- **элиминирование молекулы H2O;**

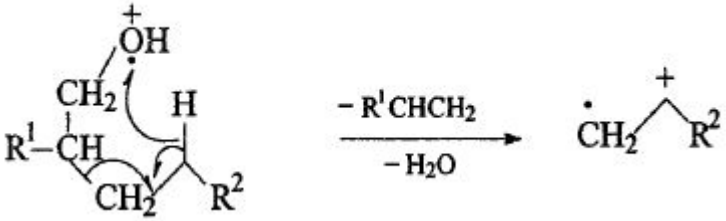
-разрыв α–β связи.

Вследствие термической деструкции могут наблюдаться $[M\text{-}2H]^{+\cdot}$, $[M\text{-}H20]^{+\cdot}$ $[M–H2,\text{-}H2O]^{+\cdot}$.

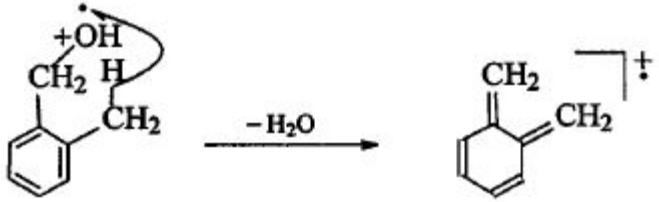


Спирты и фенолы

образование иона [M-46]+'



Орто-эффект при отщеплении молекулы воды от замещенного бензильного спирта



Спирты и фенолы

Отщепление нейтральных частиц от молекулярного иона

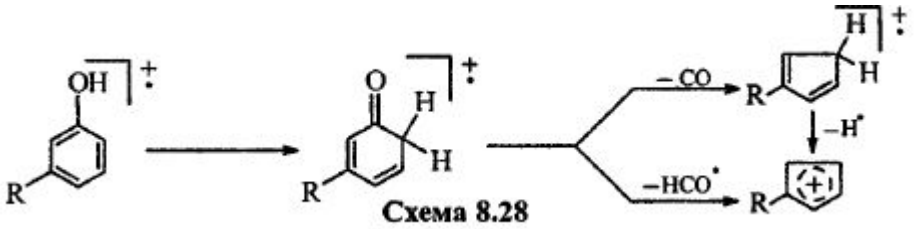


Схема 8.28

Орто-эффект

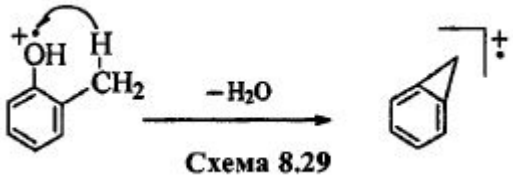
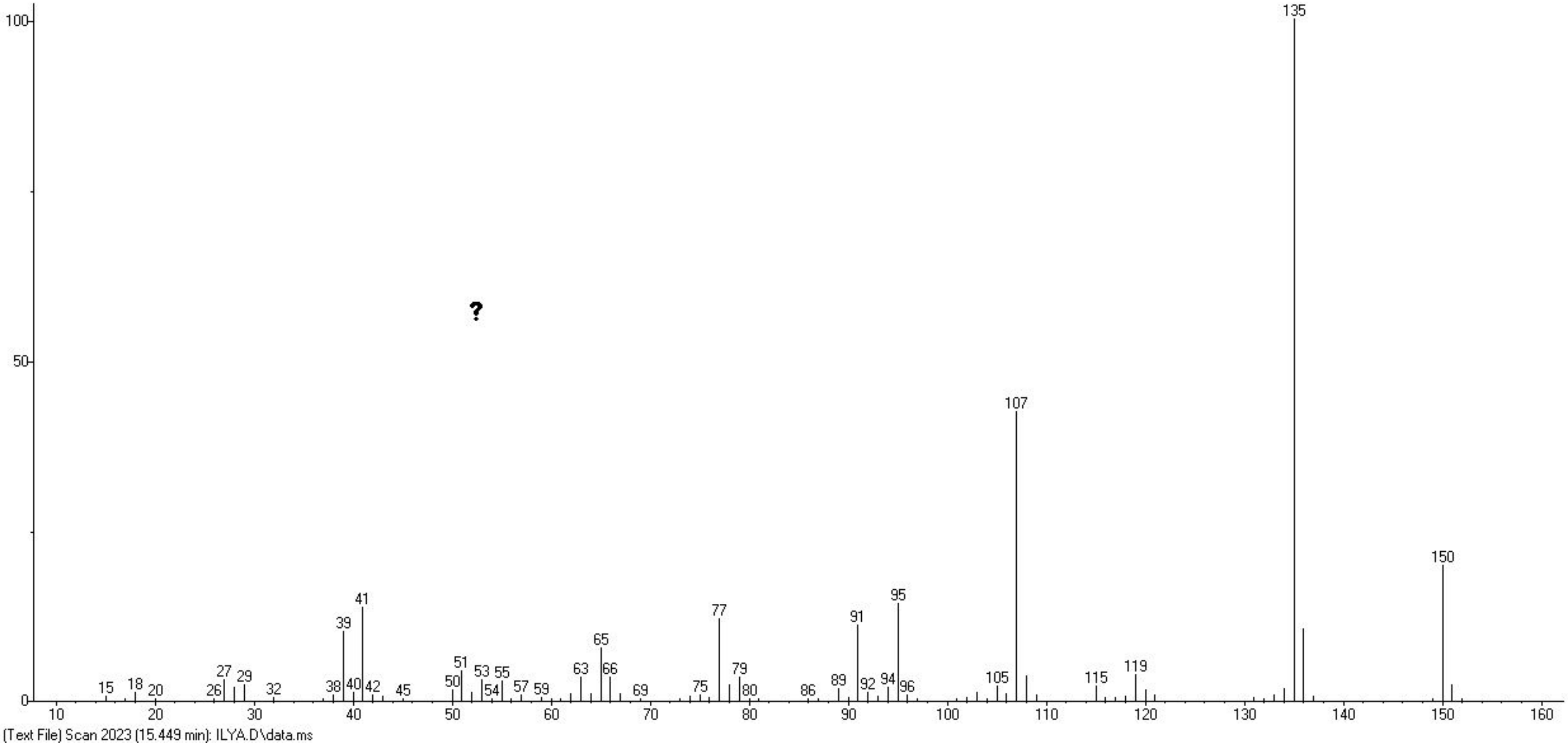
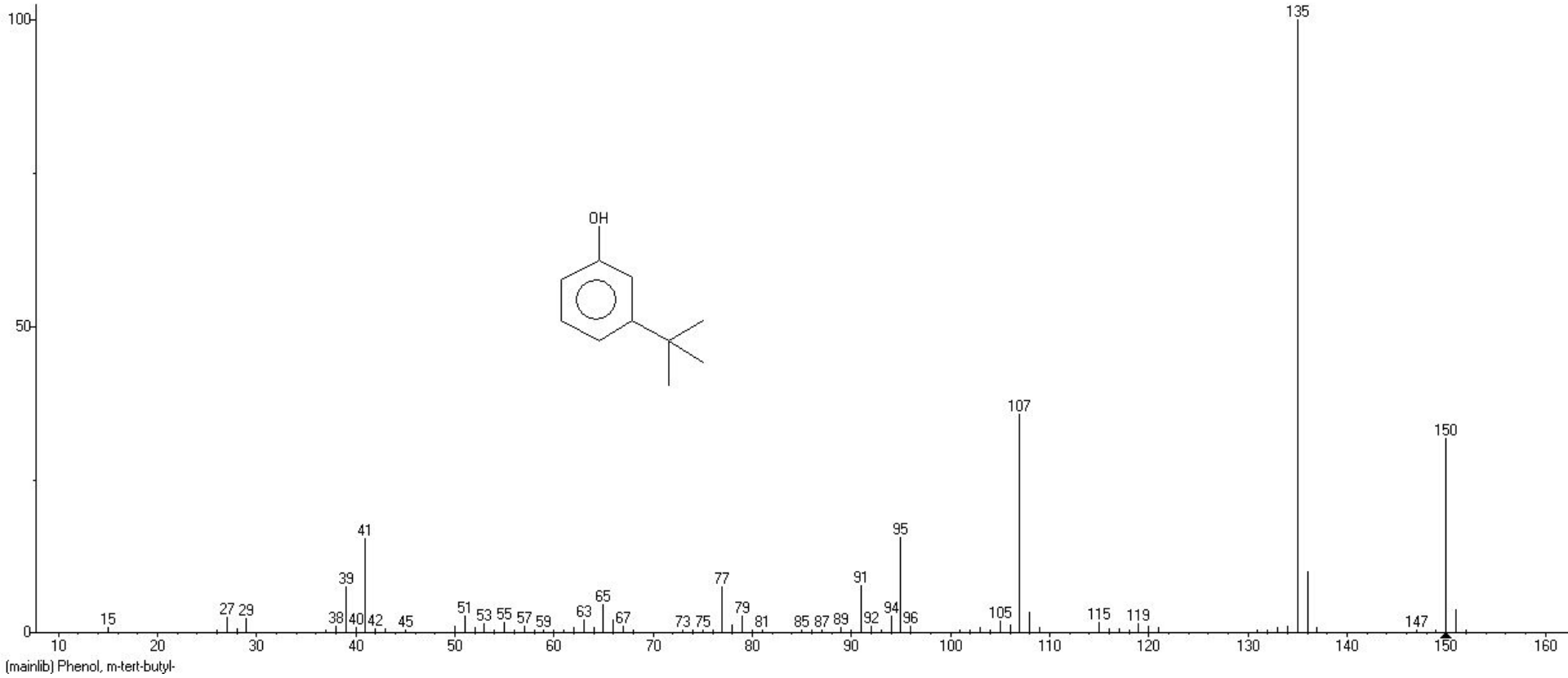
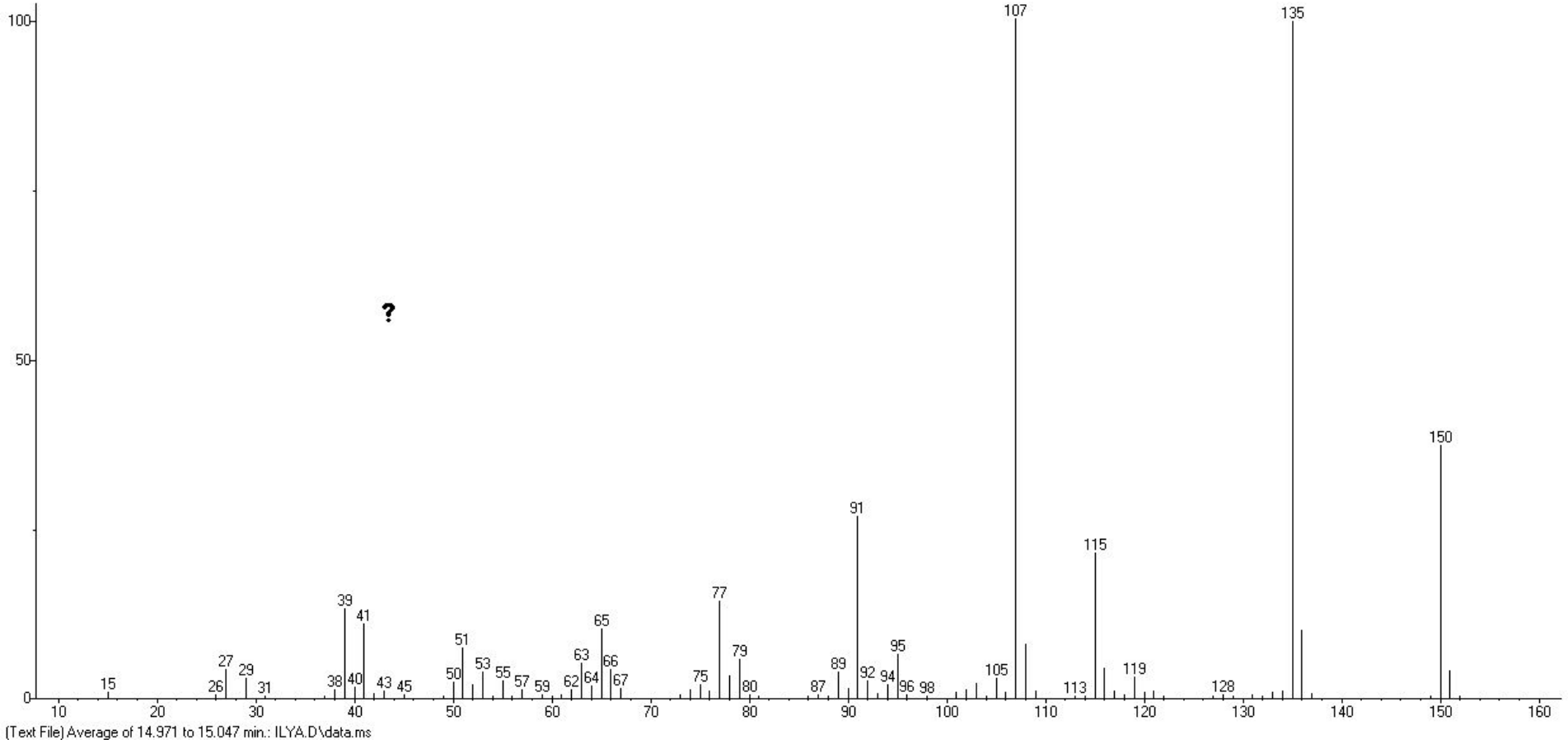


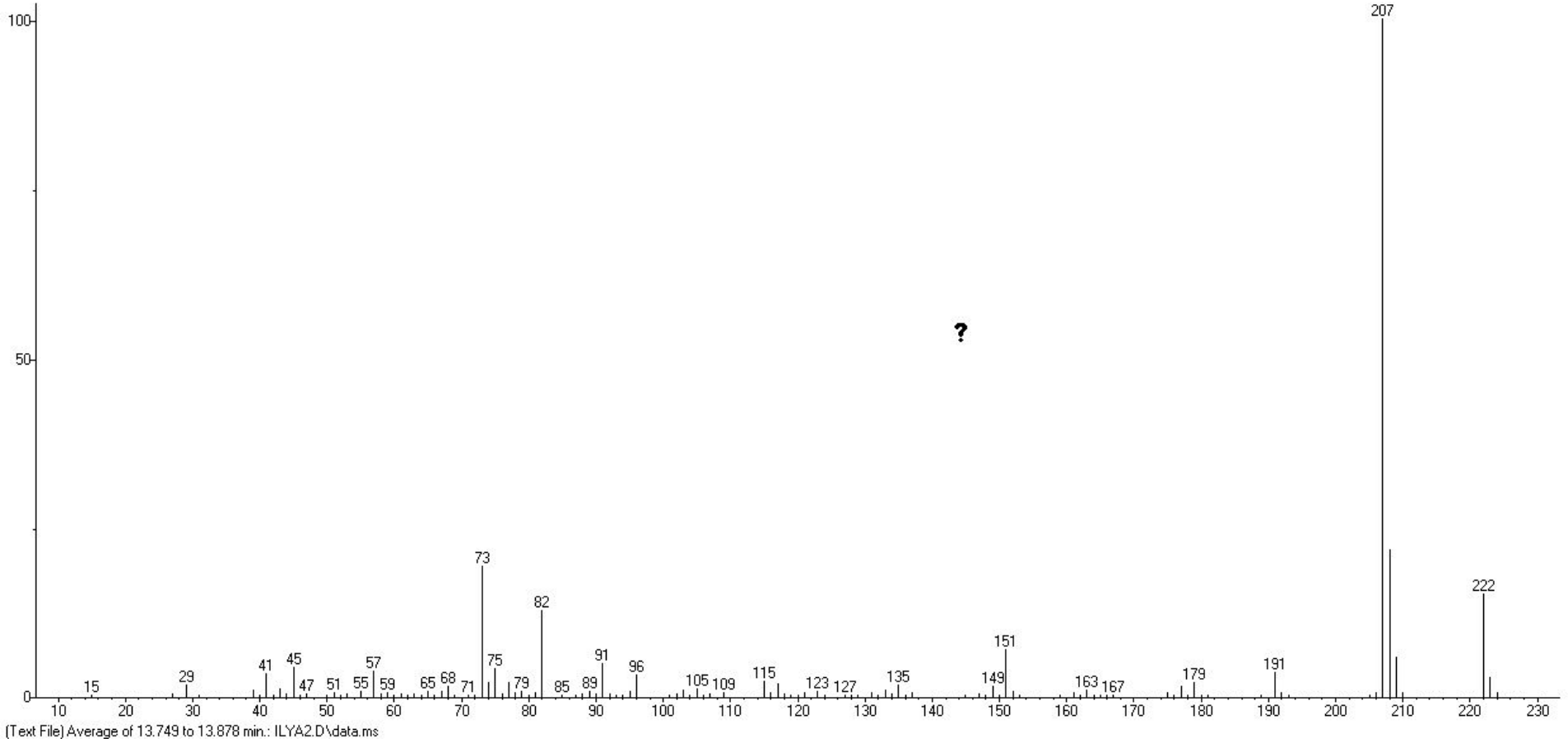
Схема 8.29

Samara State Technical University

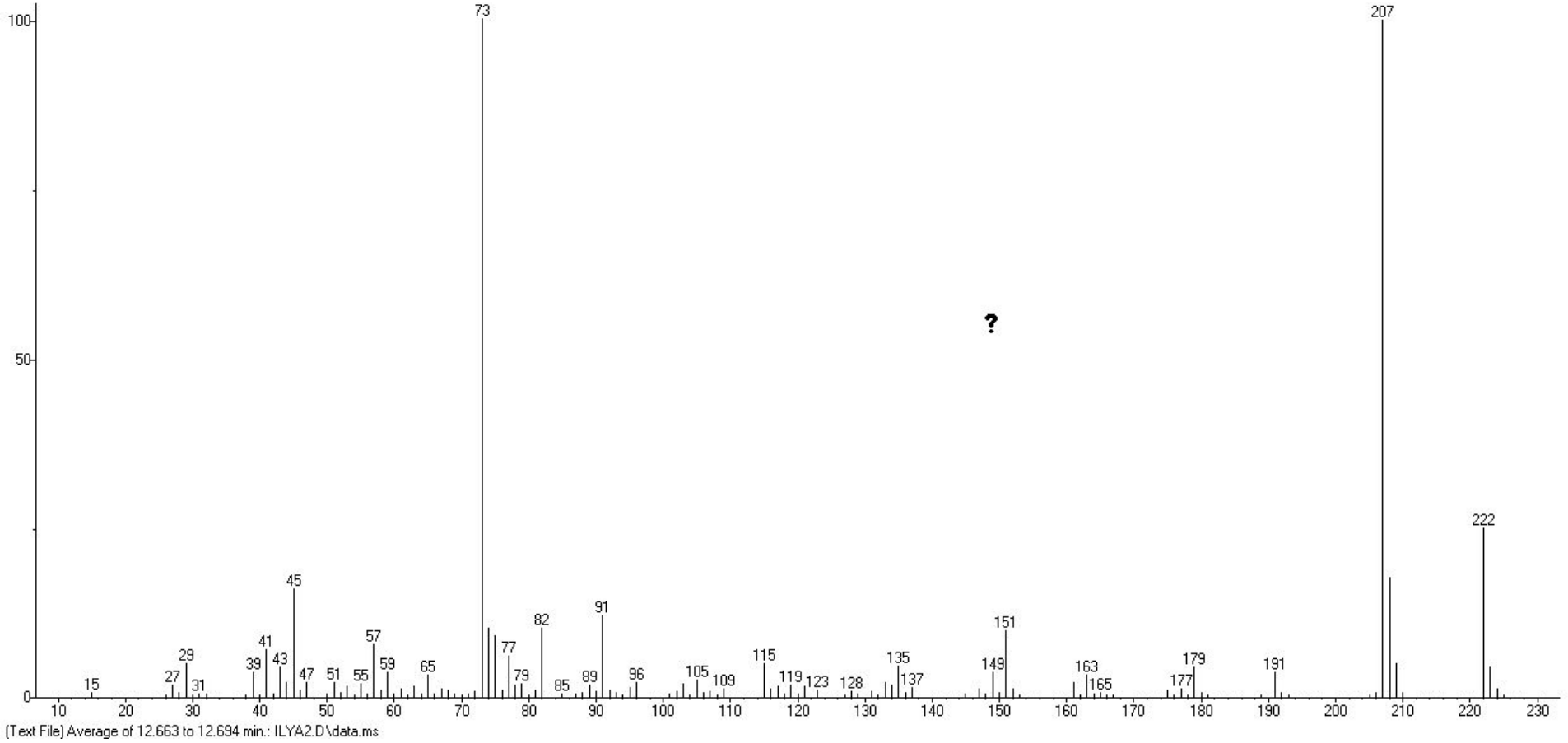


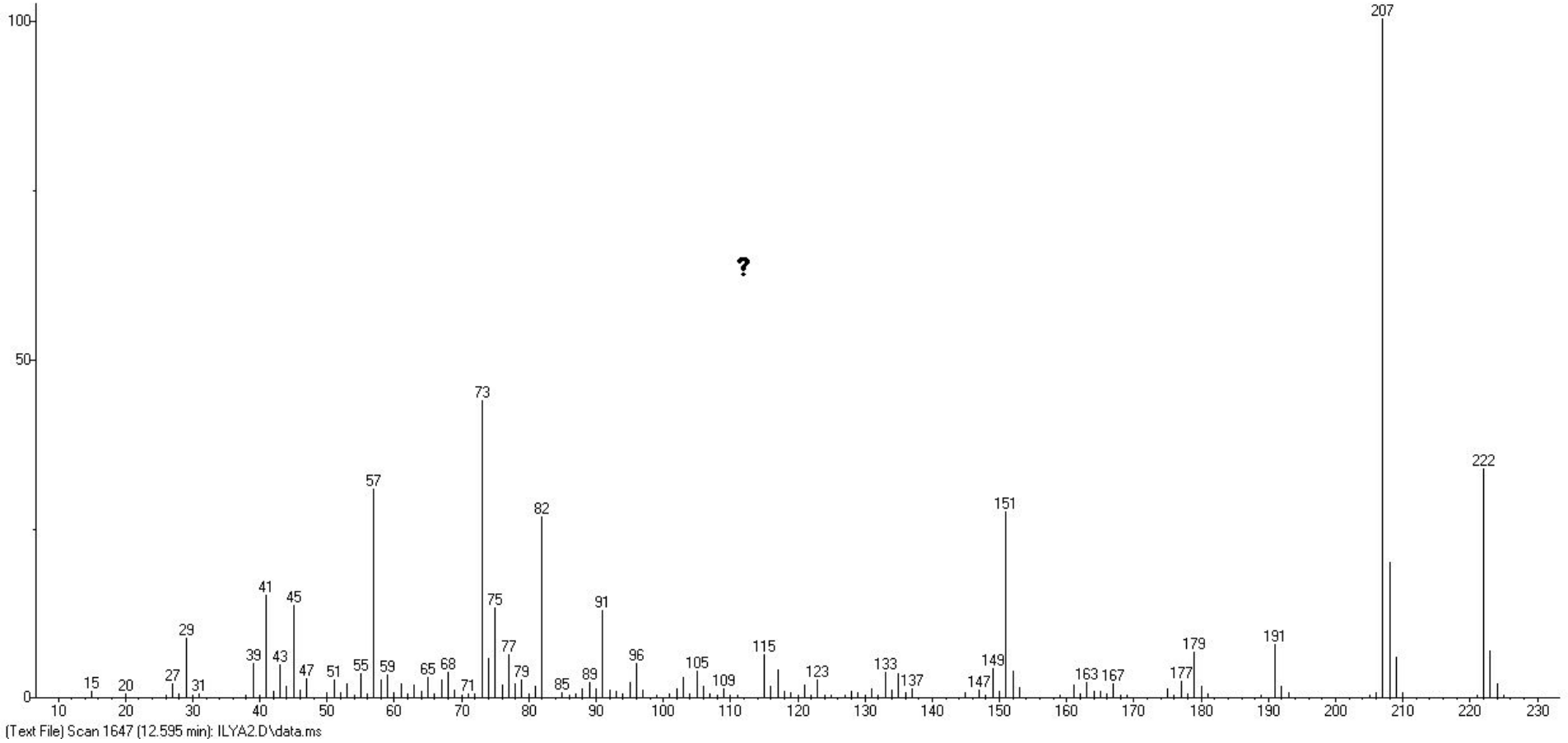

100
50
0
OH
135
107
150
41
95
39
77
91
65
15
27 29
38 40 42 45
51 53 55 57 59
63 67
73 75
79 81
85 87 89
92 94 96
105
115 119
147
10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 150 160
(mainlib) Phenol, m-tert-butyl-

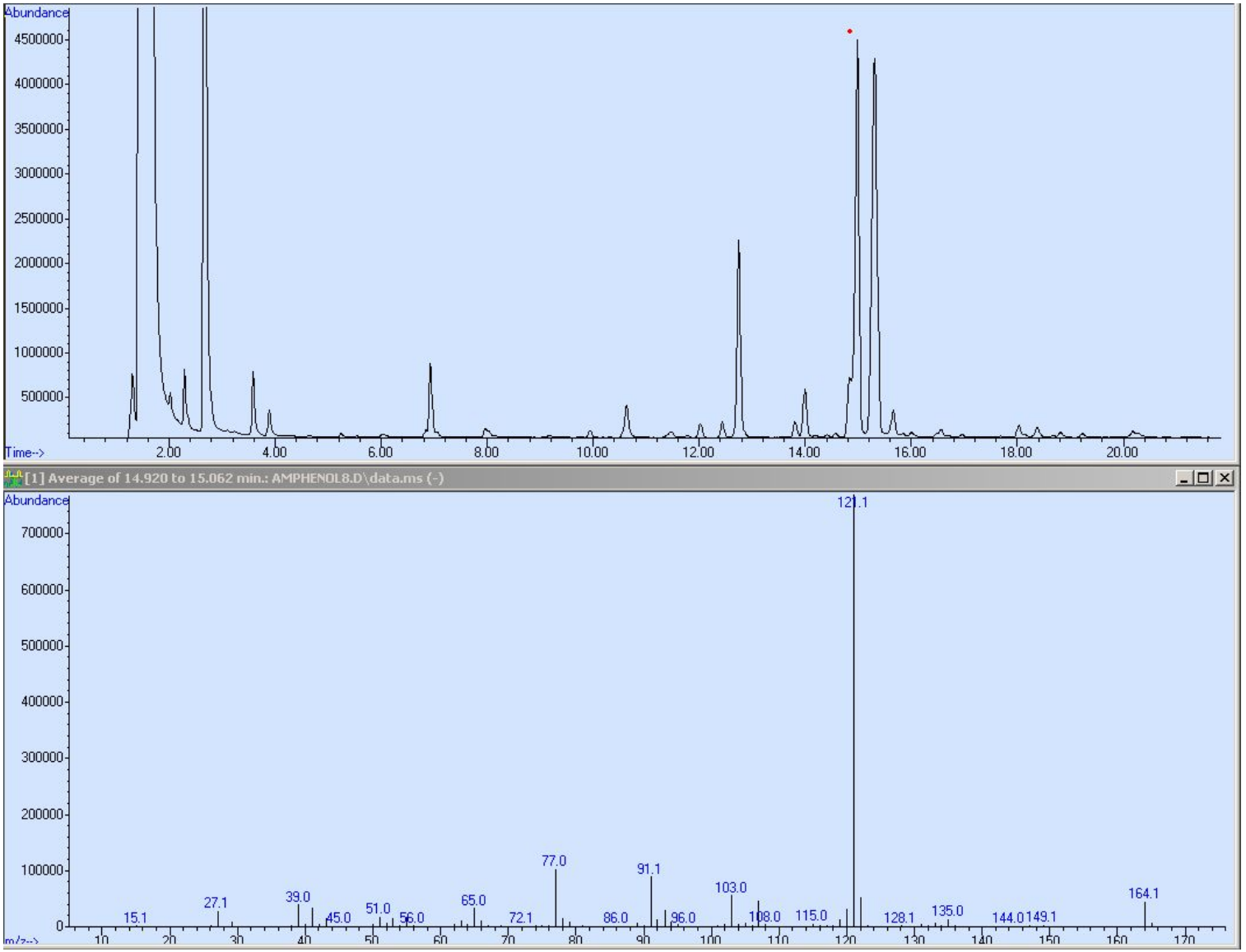

100
50
0
?
107
135
150
91
115
77
39
41
65
51
63
66
95
79
27
29
89
105
119
53
55
15
26
31
38
40
43
45
50
57
59
62
64
67
75
80
87
92
94
96
98
113
128
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
160
(Text File) Average of 14.971 to 15.047 min.: ILYA.D\data.ms

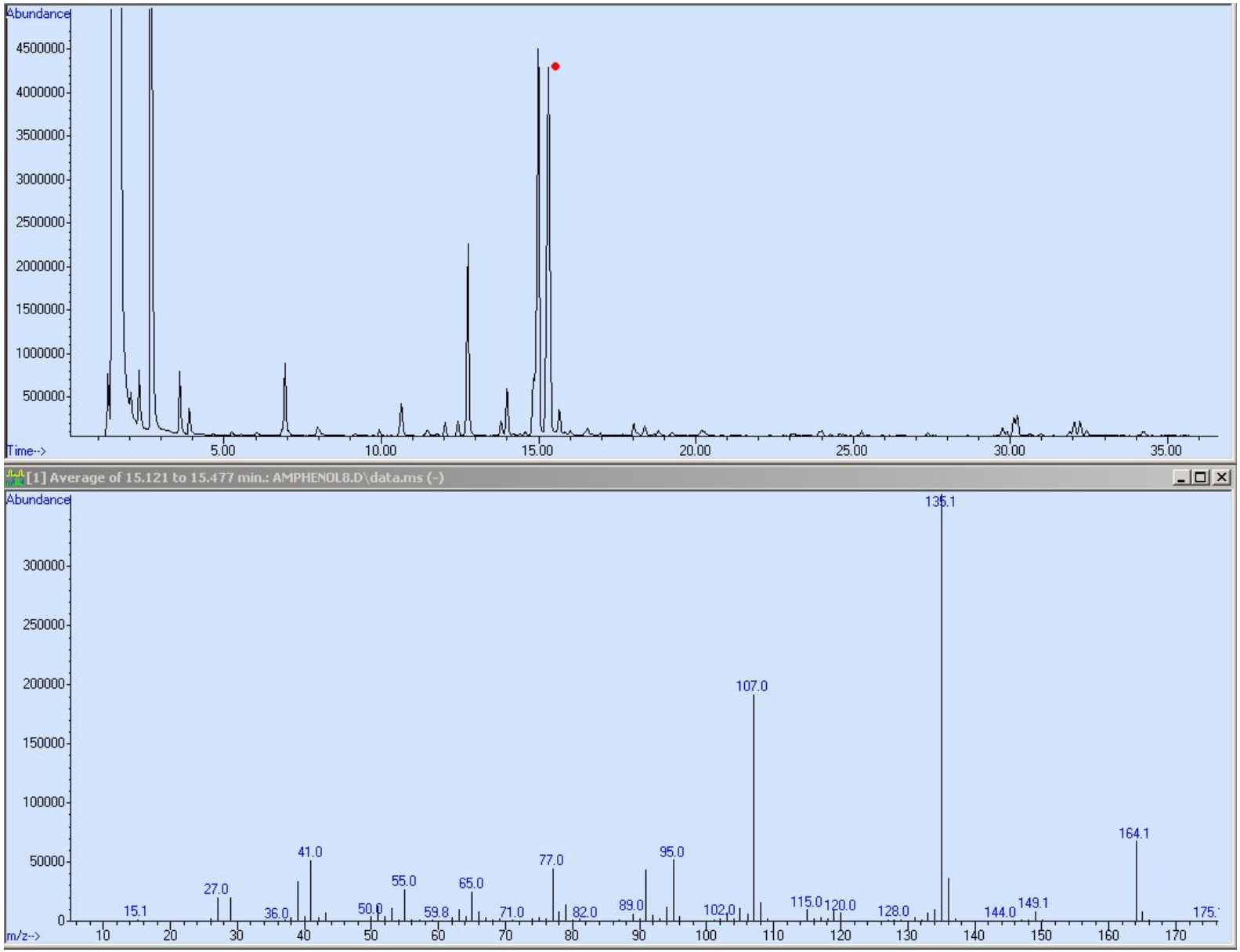

100
50
0
?
207
222
73
82
151
15
29
41
45
47
51
55
57
59
65
68
71
75
79
85
89
91
96
105
109
115
123
127
135
149
163
167
179
191
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
160
170
180
190
200
210
220
230
(Text File) Average of 13.749 to 13.878 min.: ILYA2.D\data.ms

Samara State Technical University




100
50
0
?
207
222
151
73
57
82
41
45
75
91
29
39
43
77
79
96
105
115
123
133
137
147
149
163
167
177
179
191
15
20
27
31
47
51
55
59
65
68
71
85
89
109
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
160
170
180
190
200
210
220
230
(Text File) Scan 1647 (12.595 min): ILYA2.D\data.ms


Abundance
4500000
4000000
3500000
3000000
2500000
2000000
1500000
1000000
500000
Time-->
2.00
4.00
6.00
8.00
10.00
12.00
14.00
16.00
18.00
20.00
[1] Average of 14.920 to 15.062 min.: AMPHENOL8.D\data.ms (-)
Abundance
700000
600000
500000
400000
300000
200000
100000
0
121.1
77.0
91.1
103.0
164.1
15.1
27.1
39.0
45.0
51.0
56.0
65.0
72.1
86.0
96.0
108.0
115.0
128.1
135.0
144.0
149.1


Abundance
4500000
4000000
3500000
3000000
2500000
2000000
1500000
1000000
500000
Time-->
5.00
10.00
15.00
20.00
25.00
30.00
35.00
[1] Average of 15.121 to 15.477 min.: AMPHENOL8.D\data.ms (-)
Abundance
300000
250000
200000
150000
100000
50000
0
m/z-->
135.1
107.0
164.1
41.0
77.0
95.0
55.0
65.0
27.0
15.1
36.0
50.0
59.8
71.0
82.0
89.0
102.0
115.0
120.0
128.0
144.0
149.1
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
160
170

Appendix

$$m_1^{+} \rightarrow m_2^{+} + m_3^{0}$$

$$m_1 v_1^2 = m_2 v_2^2 + m_3 v_3^2$$

$$m_1 v_1 = m_2 v_2 + m_3 v_3$$

$$m^* v^* = m_2 v_1$$

$$\frac{m^* v^{*2}}{2} = \frac{m_1 v_1^2}{2} = eV.$$

$$m^* = \frac{m_2^2}{m_1}.$$

Правило Стивенсона (Стивенсона – Одье)

$$AB^+ + XY^\bullet \leftarrow ABXY^{+\bullet} \rightarrow AB^\bullet + XY^+$$

Если ЭИ(AB) < ЭИ(XY), то ЭП(AB^+) = ЭИ(AB) + D(AB – XY), но

если ЭИ(AB) > ЭИ(XY), то ЭП(AB^+) > ЭИ(AB) + D(AB – XY), т.е.

Фрагмент с большей ЭИ имеет большую склонность к удержанию неспаренного электрона. Следовательно, вероятность образования иона с меньшей энергией ионизации будет больше.

Соединение AB – XY	ЭИ (AB)	Интенсивность AB^+, % к макс.	ЭИ (XY)	Интенсивность XY^+, % к макс.
$HOCH_2 - CH_2NH_2$	~7,6	2,3	~6,2	100
$(CH_3)_2CH - CH_2OH$	7,55	100	~7,6	67
$(CH_3)_2CH - CH(OH)CH_3$	7,55	14,5	~6,9	100
$(CH_3)_3C - CH_2OH$	6,93	100	~7,6	7,4
$(CH_3)_3C - CH(OH)CH_3$	6,93	100	~6,9	79,2
$(CH_3)_3C - CH_2NH_2$	6,93	7,7	~6,2	100
$ClCH_2 - CH_2OH$	9,3	4,0	~7,6	100
$BrCH_2 - CH_2OH$	8,6	15,2	~7,6	100

Правило Стивенсона (Стивенсона – Одье)

$$AY^{+\bullet} + BX \leftarrow ABXY^{+\bullet} \rightarrow AY + BX^{+\bullet}$$

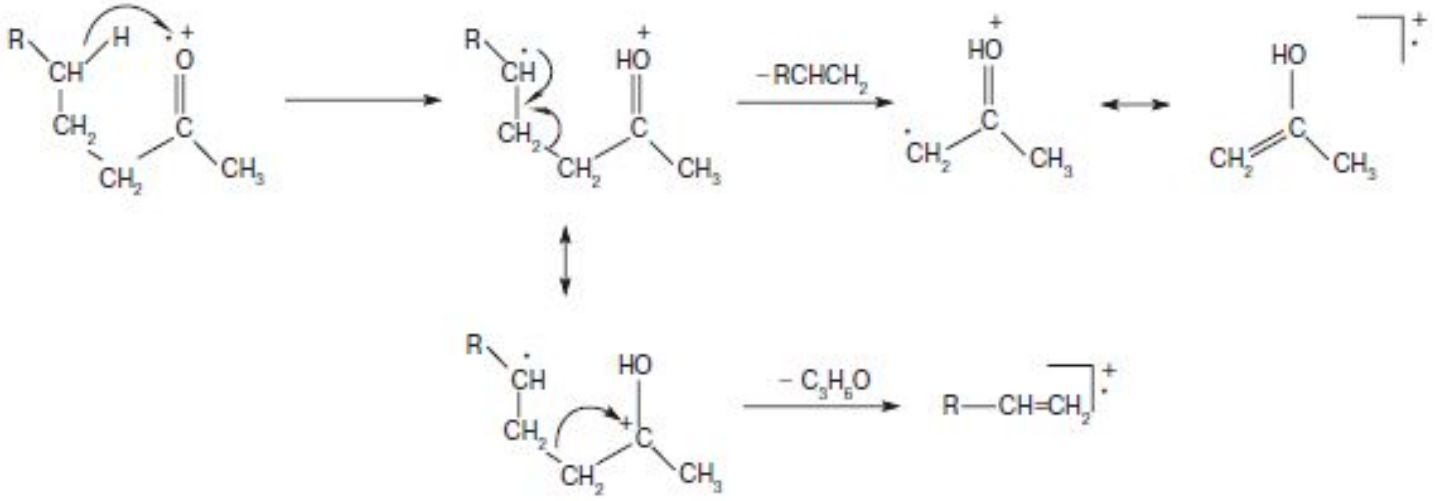


Схема 3.8*а*

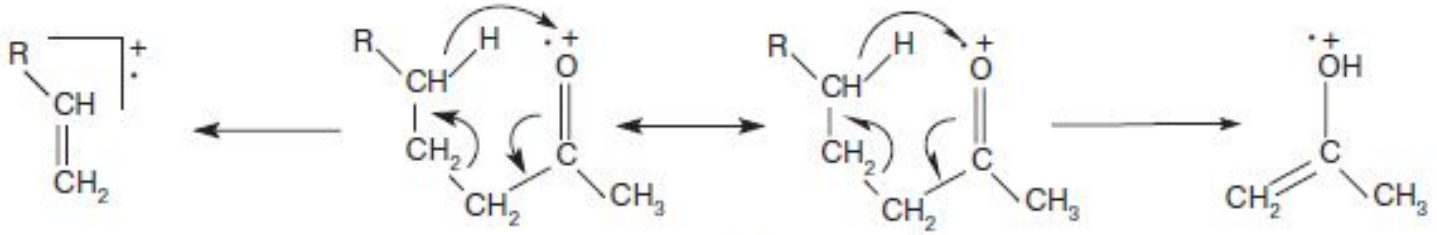


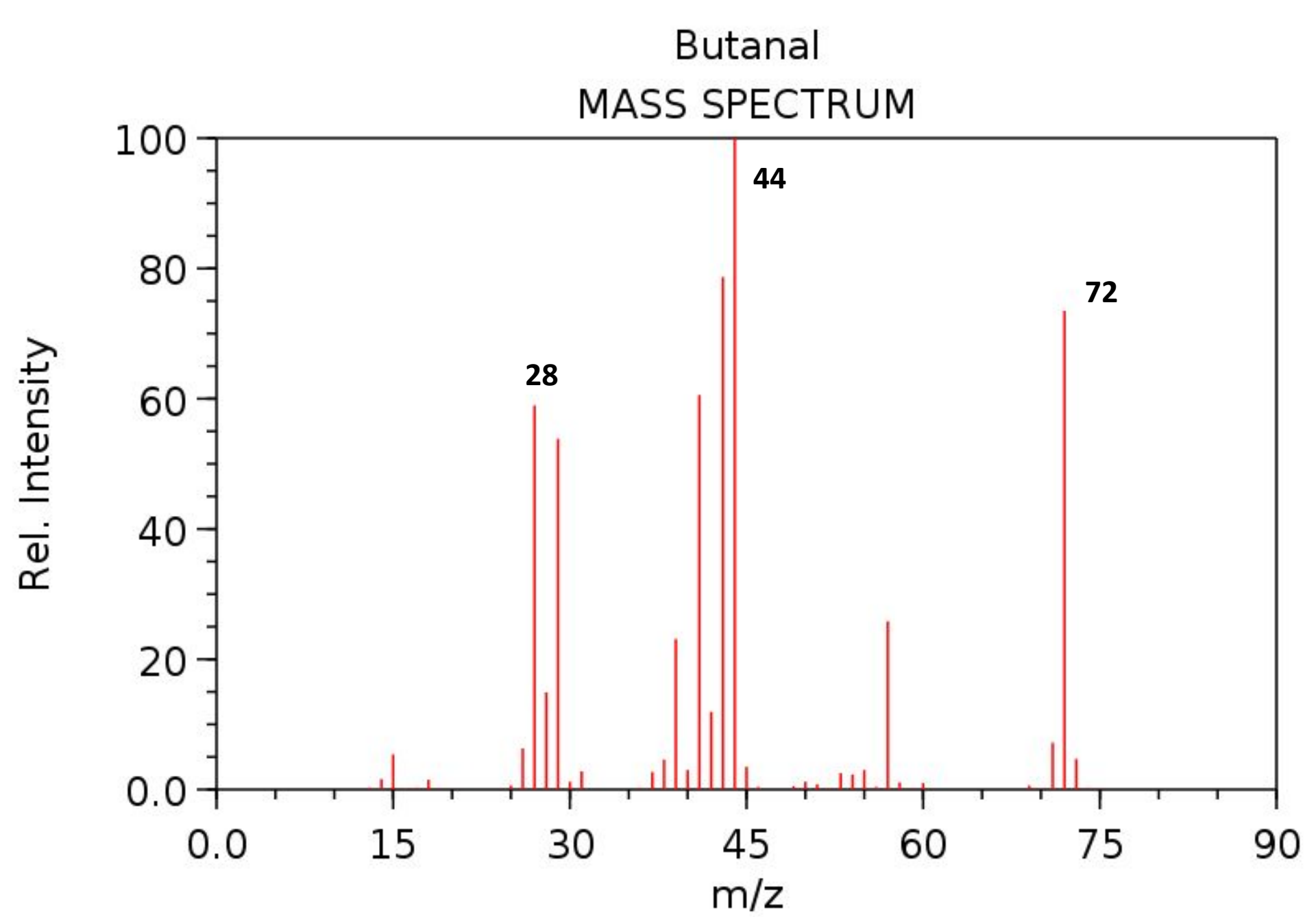
Схема 3.8*б*

Правило Стивенсона (Стивенсона – Одье)

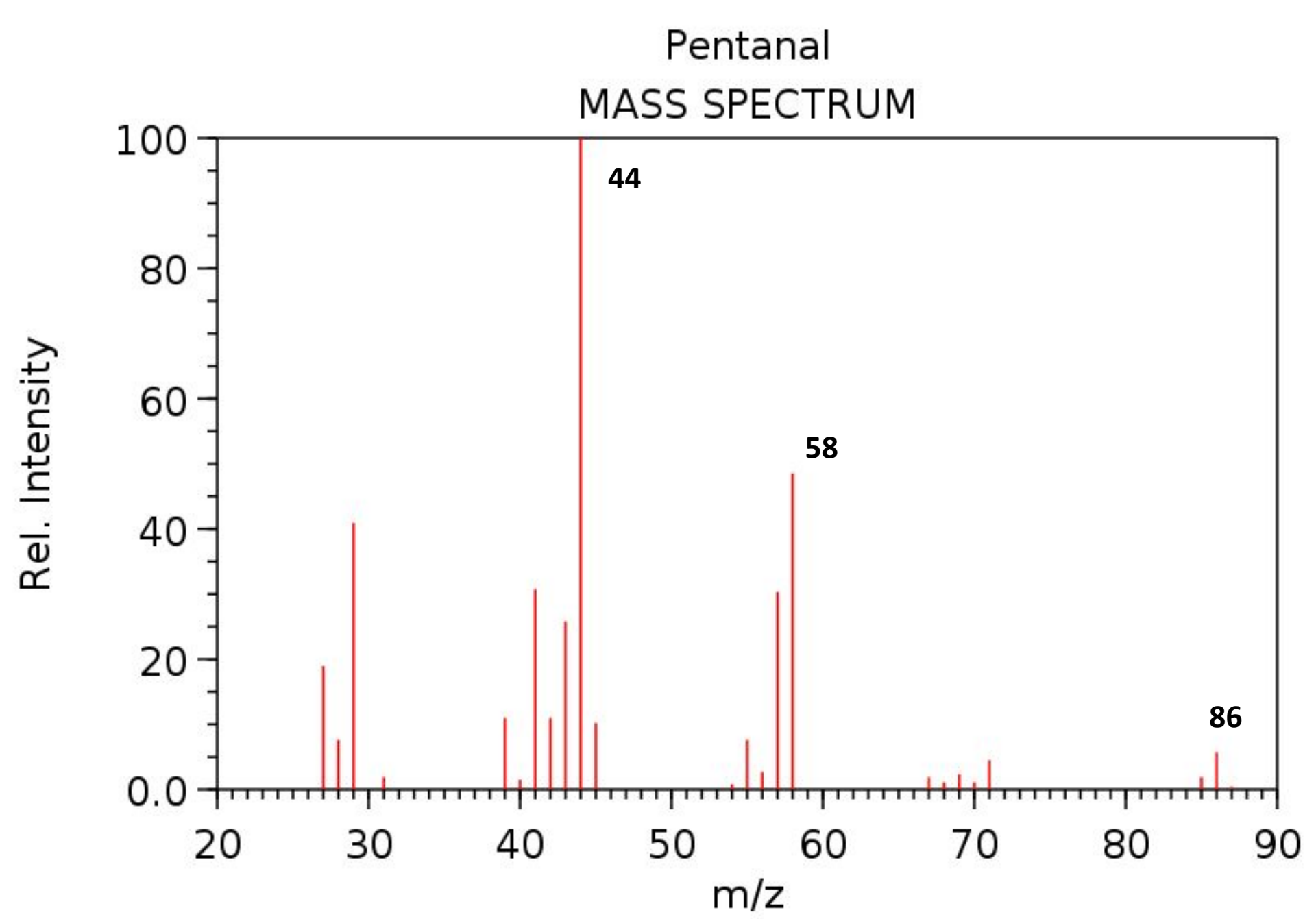
$$AY^{+\bullet} + BX \leftarrow ABXY^{+\bullet} \rightarrow AY + BX^{+\bullet}$$

Соединение	Фрагмент – ЭИ, эВ	Интенсивность, % к $\sum_{27}$	Фрагмент – ЭИ, эВ	Интенсивность, % к $\sum_{27}$
Бутаналь	C_2H_4 – 10,5	3,4	C_2H_4O – 9,5	16,5
Пентаналь	C_3H_6 – 9,8	2,4	C_2H_4O – 9,5	26,4
Гексаналь	C_4H8 – 9,6	16,1	C_2H_4O – 9,5	15,0
2-метилпентаналь	C_3H_6 – 9,8	1,7	C_3H_6O – 9,0	25,1
3-метилпентаналь	C_4H_8 – 9,3	27,0	C_2H_4O – 9,5	5,9

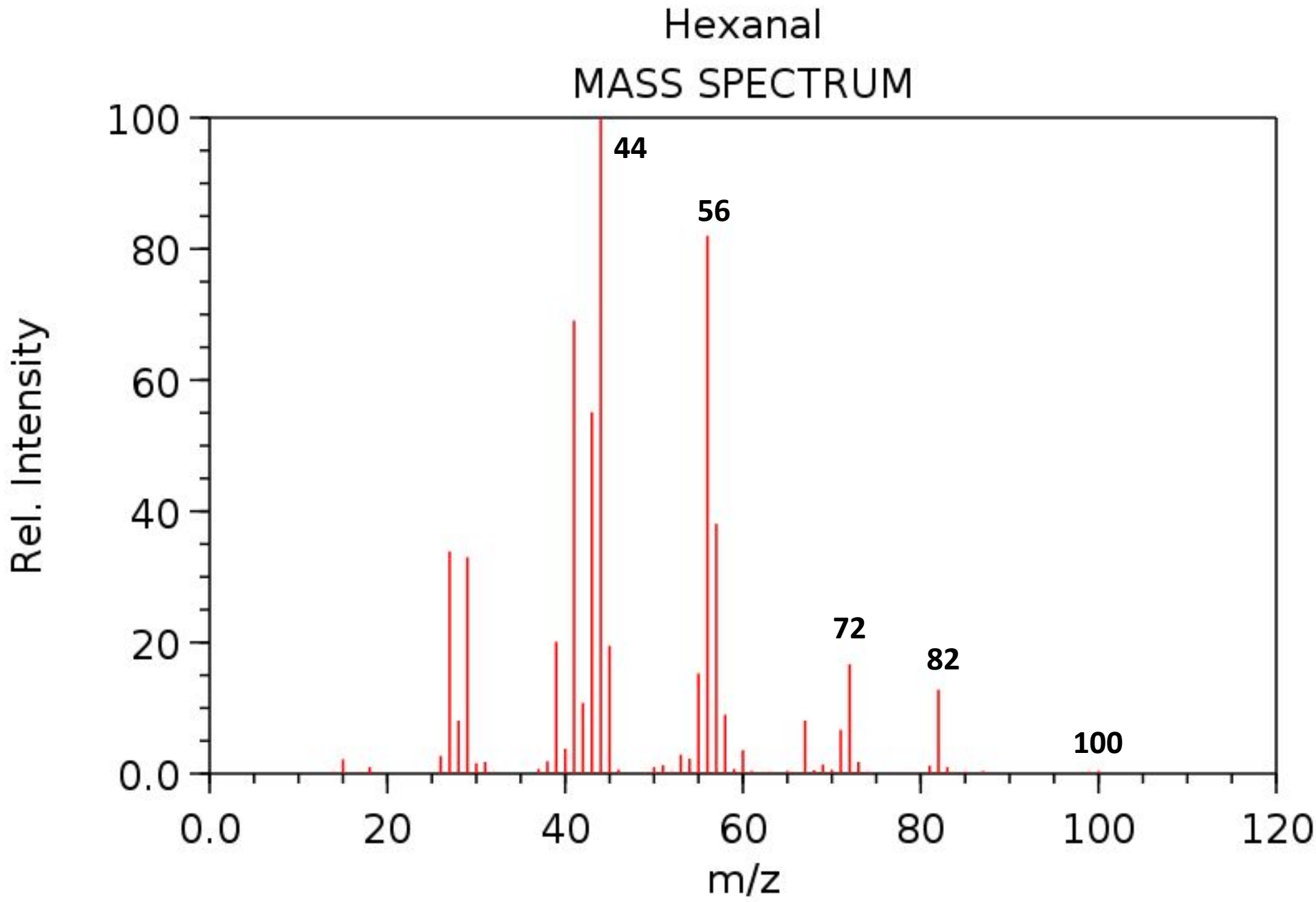
$\sum_{27}$ – полный ионный ток, т.е. сумма интенсивностей пиков всех ионов в спектре в диапазоне m/z 27–$M^{+\bullet}$.



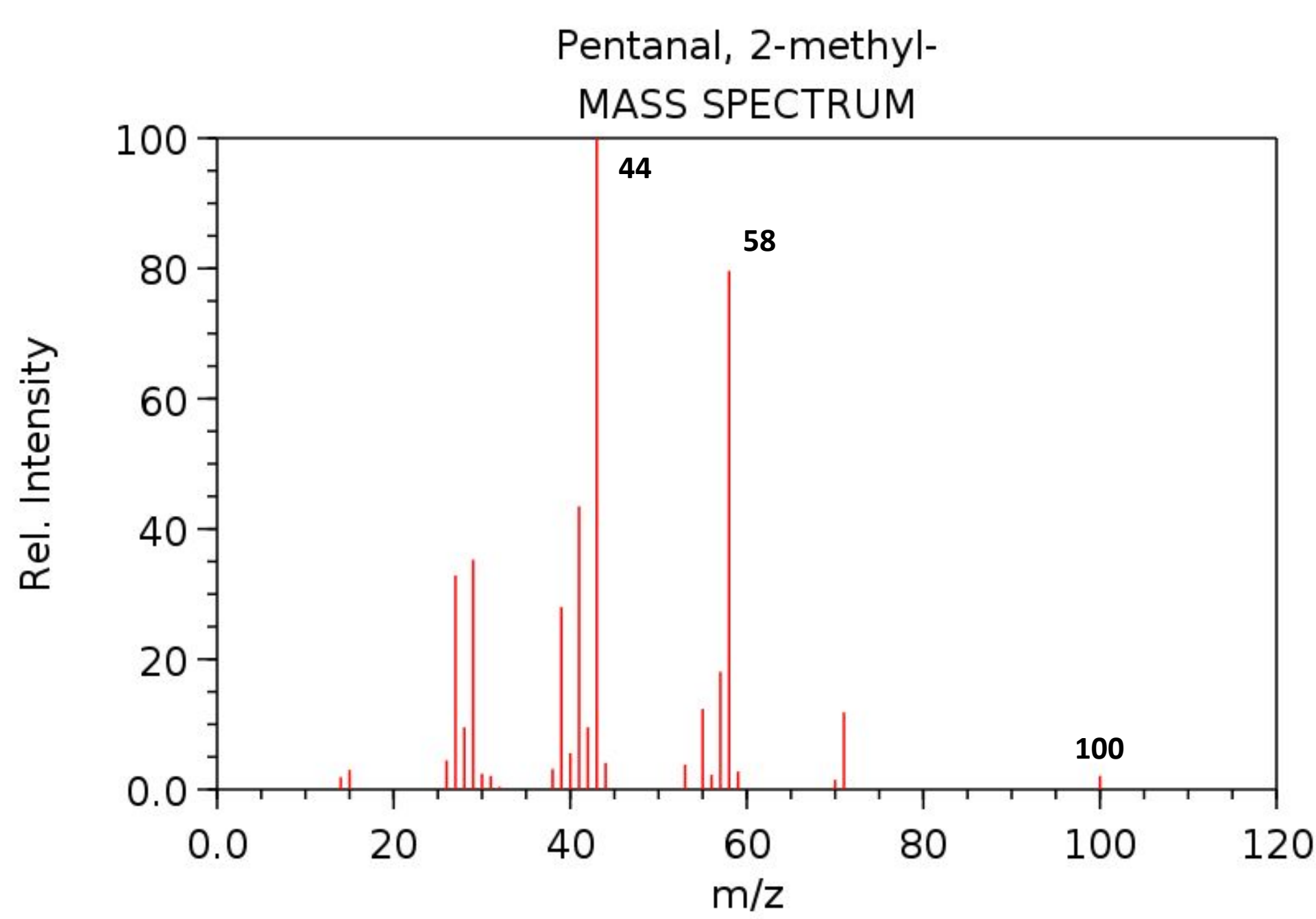
NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)



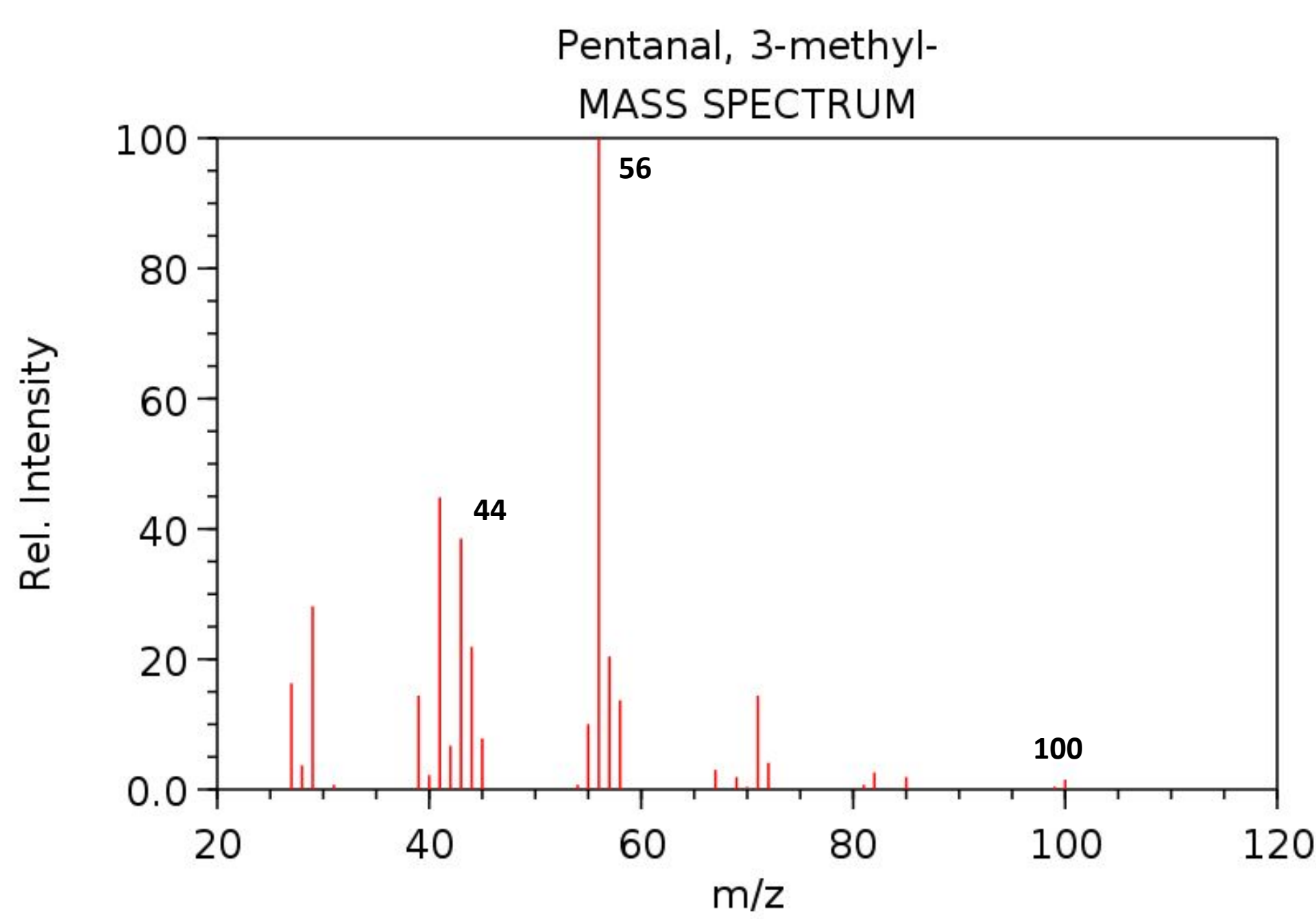
NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)



NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)



NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)



NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)

Основные закономерности фрагментации органических соединений

Обозначения:

гомолитический разрыв связи

стрелка с одним "усиком" - перемещение одного электрона

Направления фрагментации молекул органических веществ определяются образованием наиболее стабильных катионных частиц.

Выбросы простейших нейтральных частиц

Ионы с большой массой: [M-1]+, [M-15]+, [M-18]+', [M-20]+' и т. д.

Некоторые нейтральные фрагменты R. элиминируемые молекулярными ионами:
$M^{+*} \rightarrow K^+ + R.$

Элиминируемый фрагмент R·		Возможный источник элиминируемого фрагмента
масса, а.е.м.	состав	
1	H·	углеводородные остатки
2	H_2	
15	$\cdot CH_3$	
16	$\cdot NH_2$	$RCONH_2$ амиды
	O	RNO_2 нитро-, R_2SO_2 сульфоны
18	H_2O	спирты, альдегиды, карбоновые кислоты
26	C_2H_2	ароматические соединения
28	C_2H_4	перегруппировка Мак-Лафферти
29	$\cdot CHO$	альдегиды
43	$\cdot CH_3CO$	метилкетоны
45	$\cdot CO_2H$	карбоновые кислоты
57	$\cdot C_4H_9$	алканы, алкилбензолы

Некоторые типичные структуры осколочных ионов K^+ :
$M^{+*} \rightarrow K^+ + R.$

Осколочный ион K^+		Возможные предшественники осколочных ионов
масса, а.е.м.	структура	
19	$[F]^+$	алкилфториды
20	$[HF]^+$	
29	$[C_2H_5]^+$	алкильные остатки
30	$[CH_2{=}NH_2]^+$	первичные алкиламины
36/38	$[HCl]^+$	алкилхлориды
43	$[C_3H_7]^+$	алканы
	$[CH_3CO]^+$	метилкетоны
50	$[C_4H_2]^+$	арены
60	$[CH_2{=}C(OH)_2]^+$	карбоновые кислоты (продукт перегруппировки Мак-Лафферти)
77	$[C_6H_5]^+$	арены
80/82	$[HBr]^+$	алкилбромиды