



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

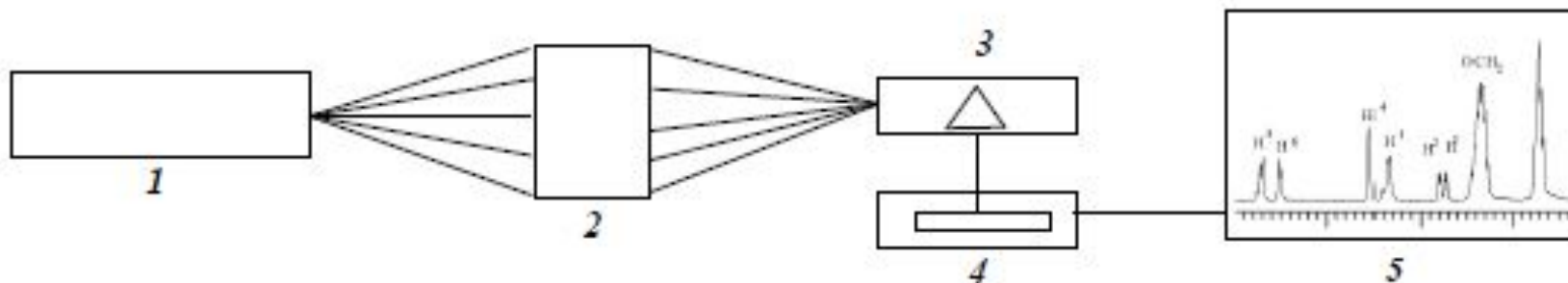


Рис.4. Общая схема получения УФ-, ИК-, ЯМР-спектров: 1) источник излучения с непрерывным спектром; 2) щелевое отделение; 3) монохроматор; 4) приемник; 5) регистрирующее устройство (самописец)



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:

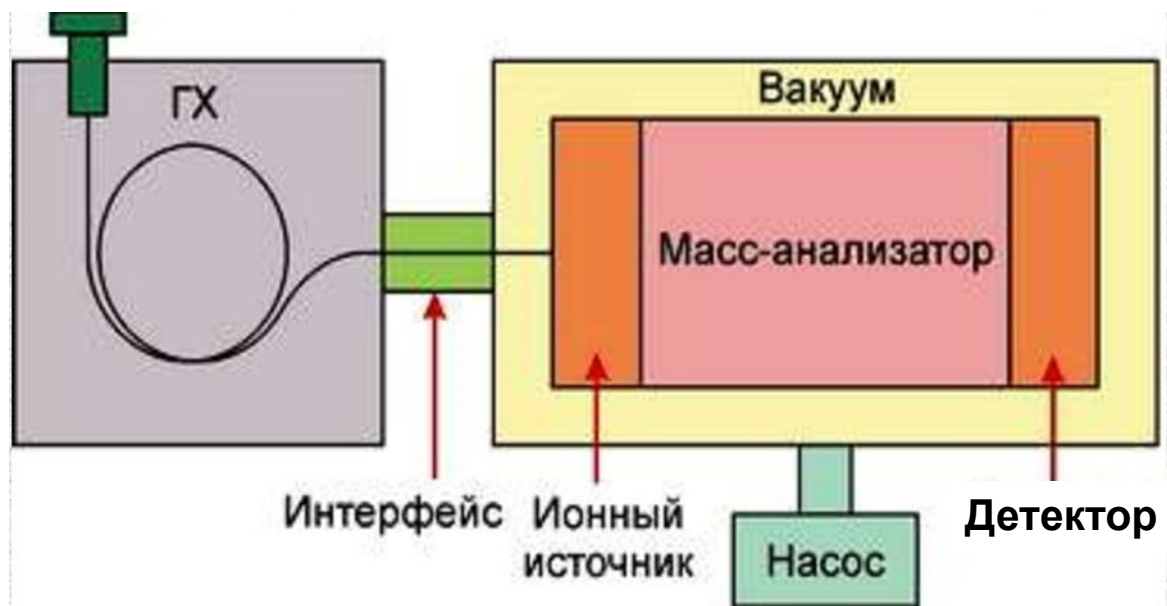
- *Анализируемое вещество должно обладать достаточной **летучестью и термической стабильностью**;*
- ***Отсутствие или низкая интенсивность** в спектрах многих соединений сигнала **молекулярного иона** затрудняет идентификацию.*
- *Диапазон масс: **<1000**.*

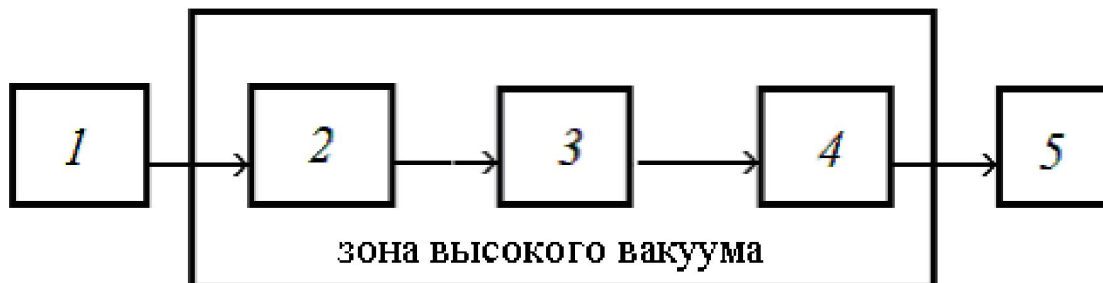


Samara State Technical University

Хромато-масс спектрометрия

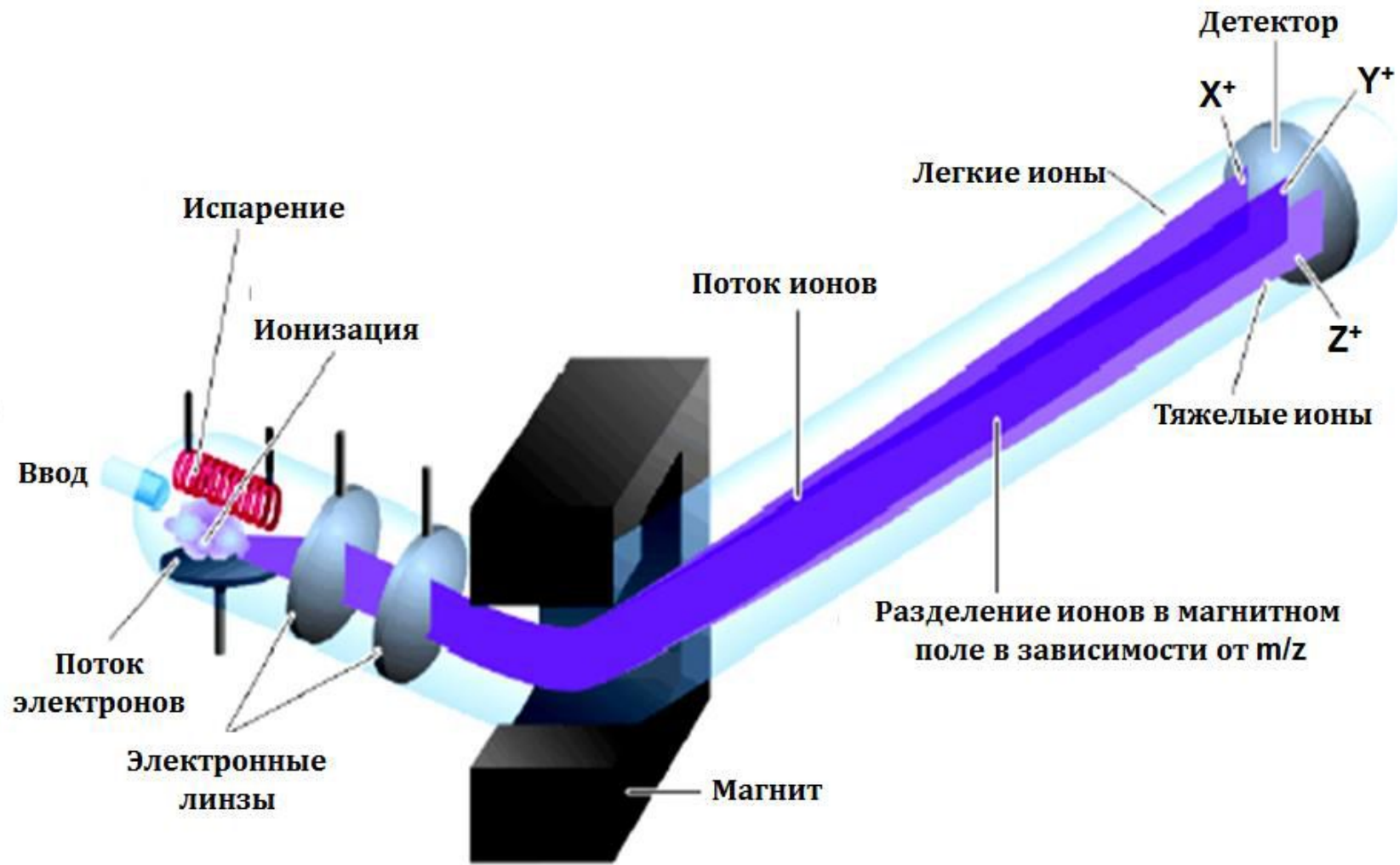






- 1 – система ввода образца
- 2 – источник ионизации с ускорителем ионов
- 3 – масс-анализатор (устройство для разделения ионов)
- 4 – детектор
- 5 – измерительное или регистрирующее устройство

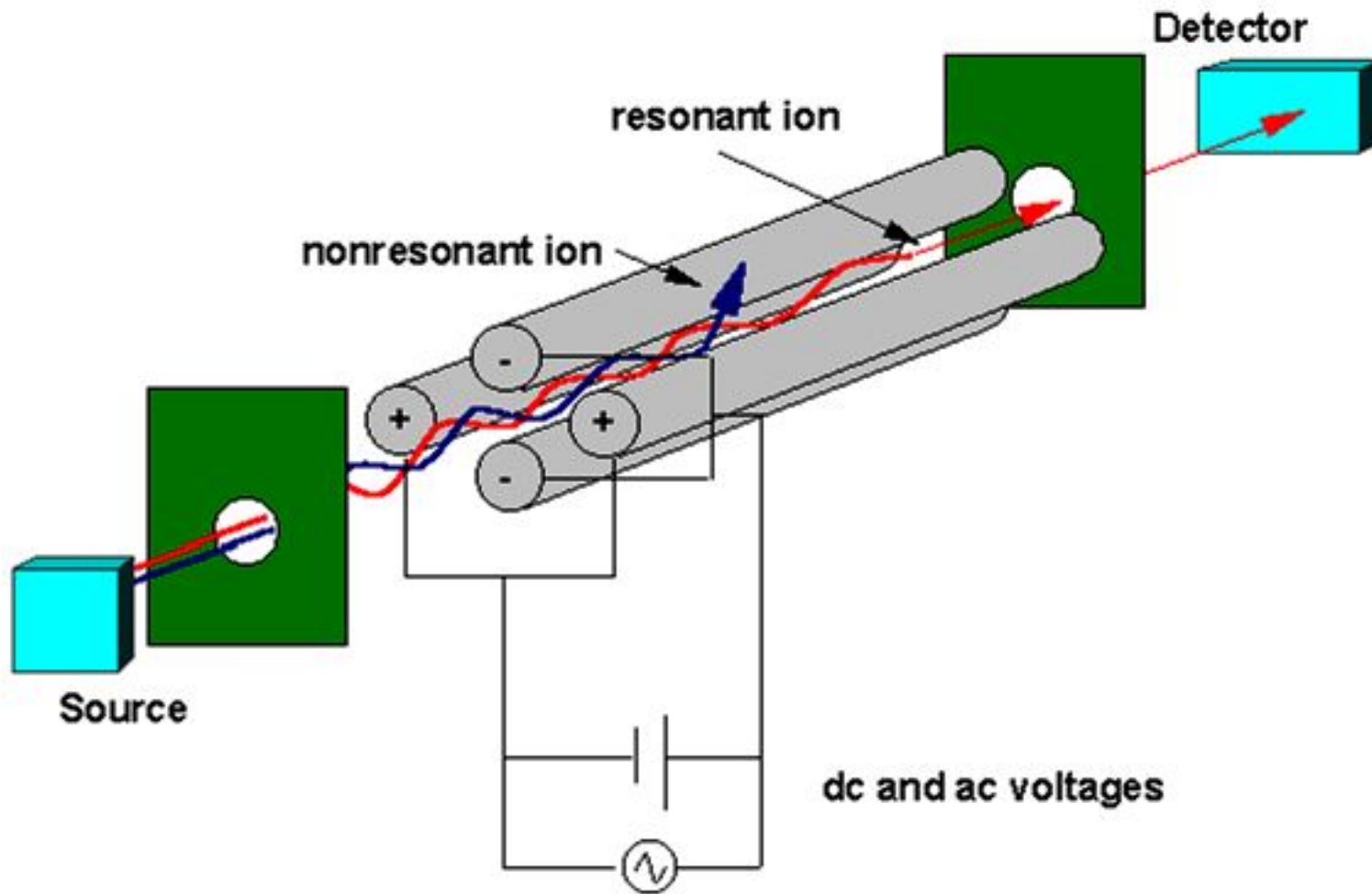
Чтобы исключить соударение ионов с другими атомами или молекулами, анализ происходит в вакууме (в ионизаторе давление $10^{-3} - 10^{-4}$ Па, в масс-анализаторе - $10^{-3} - 10^{-8}$ Па)





Samara State Technical University

Электронная ионизация, метастабильные ионы



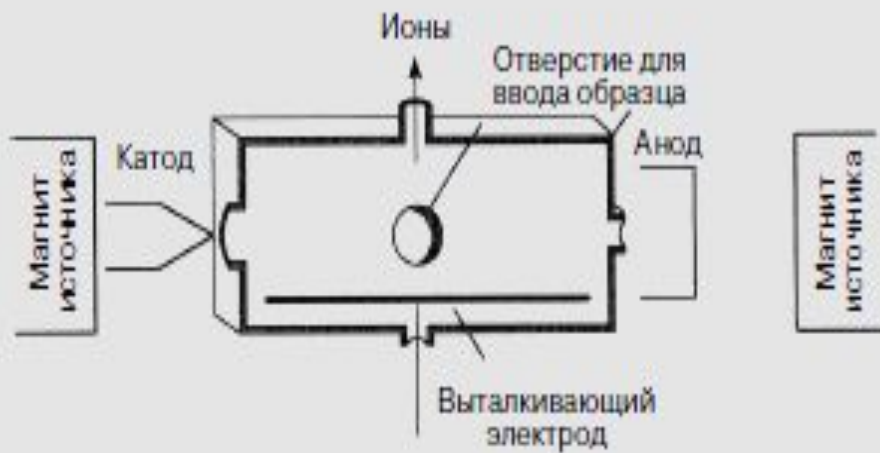


Рис. 2.1. Принципиальная схема источника ионизации электронами

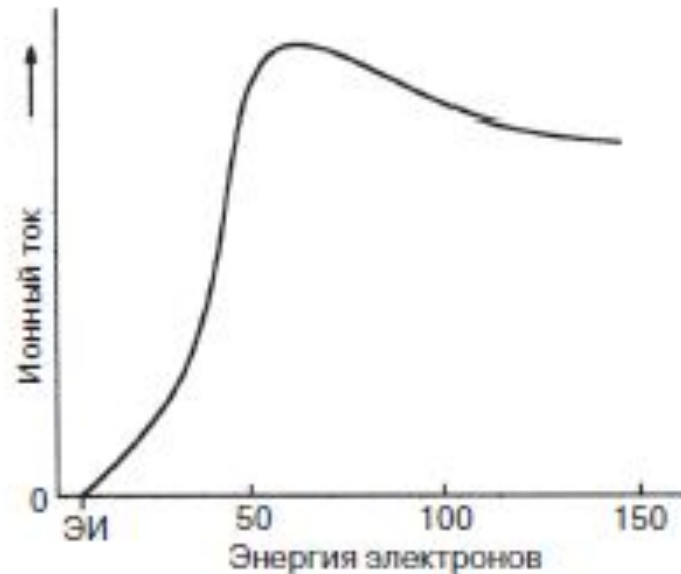
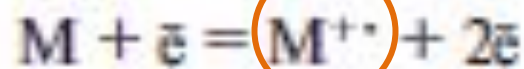


Рис. 2.2. Зависимость величины ионного тока от энергии ионизирующих электронов



$$U = 12-70 \text{ eV}$$

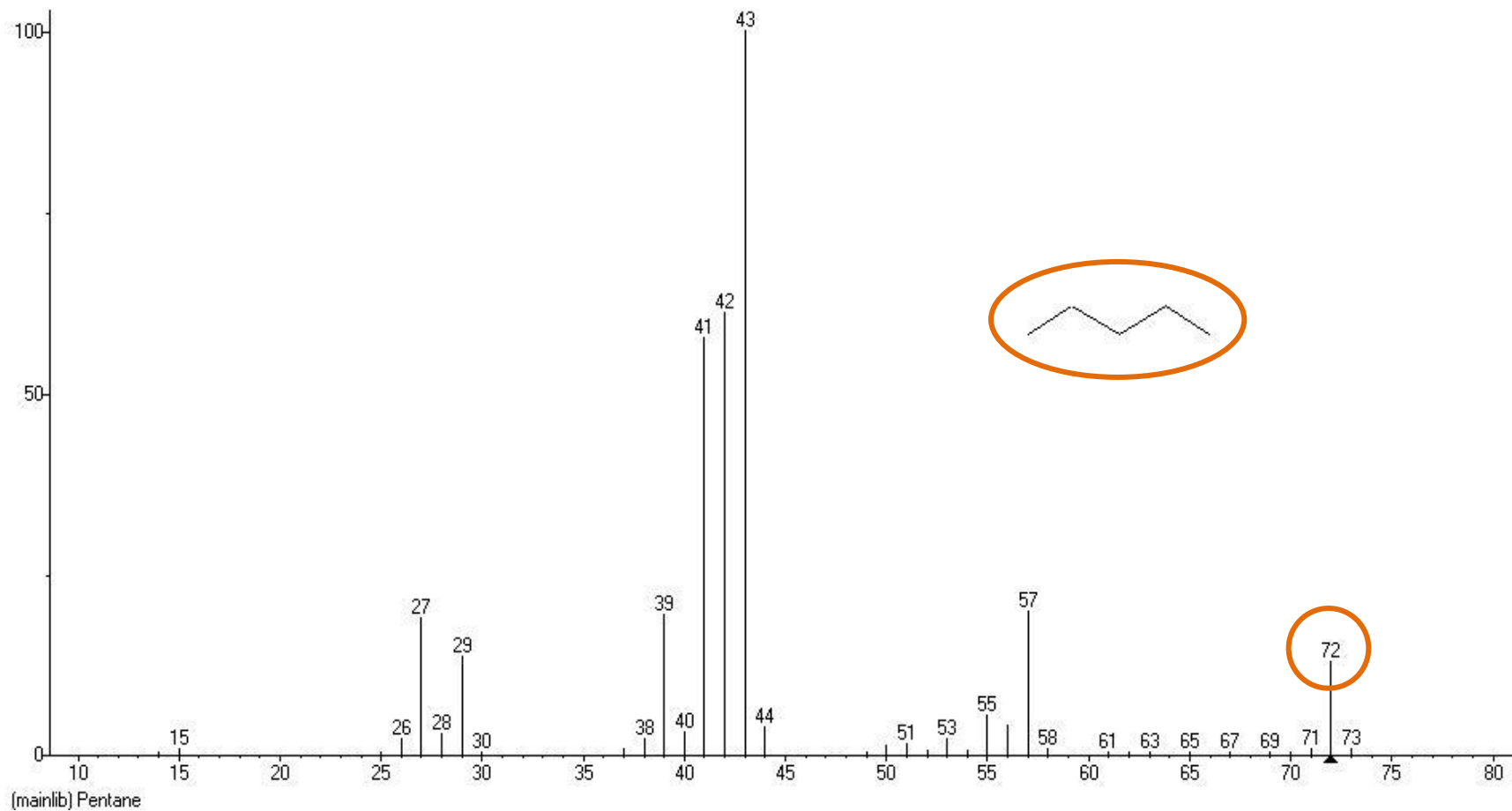


Ионизация с использованием электронного удара



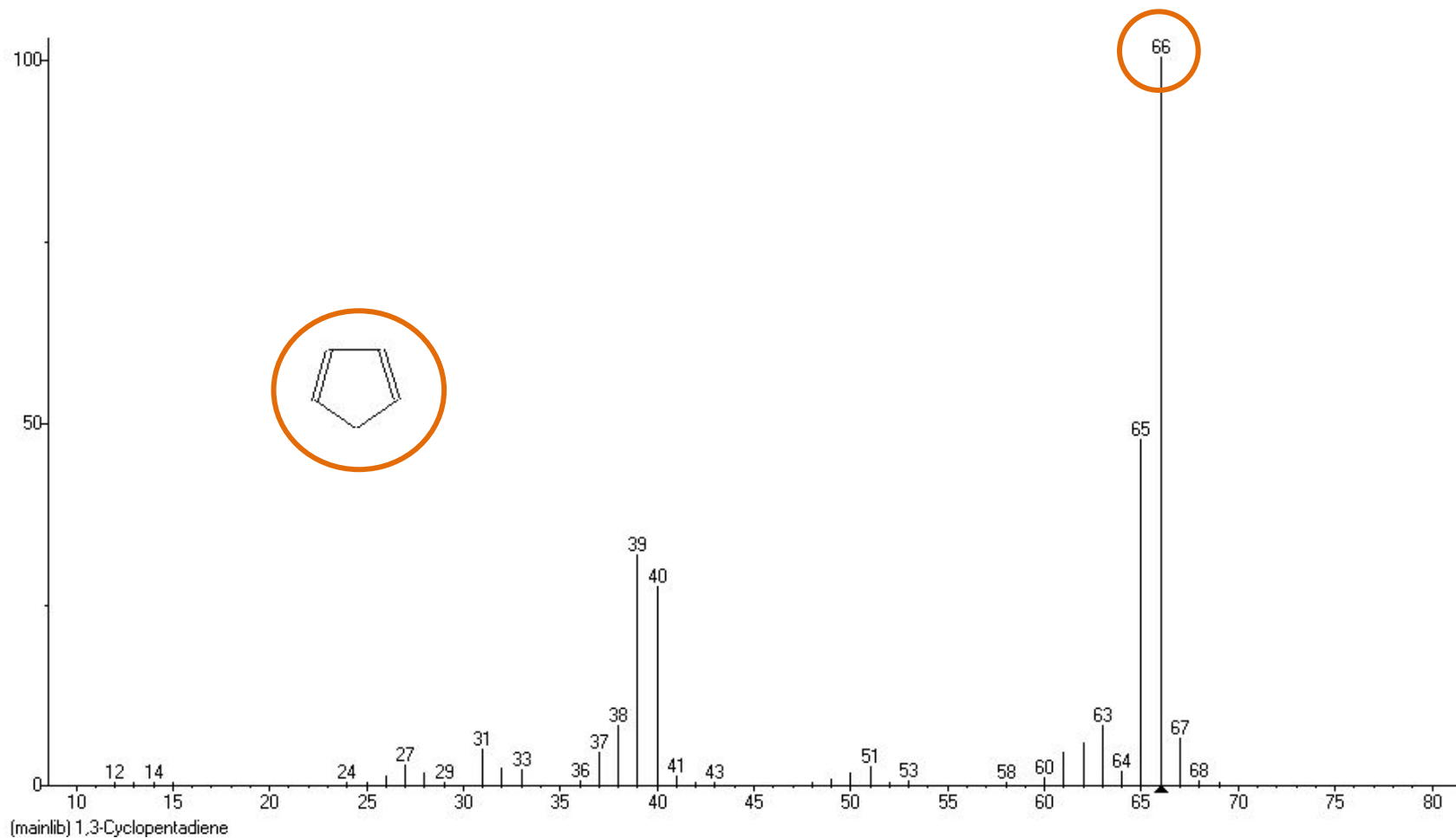


Типичный масс-спектр





Связь между степенью ненасыщенности и интенсивностью МИ





Зависимость интенсивности МИ от ионизирующего напряжения

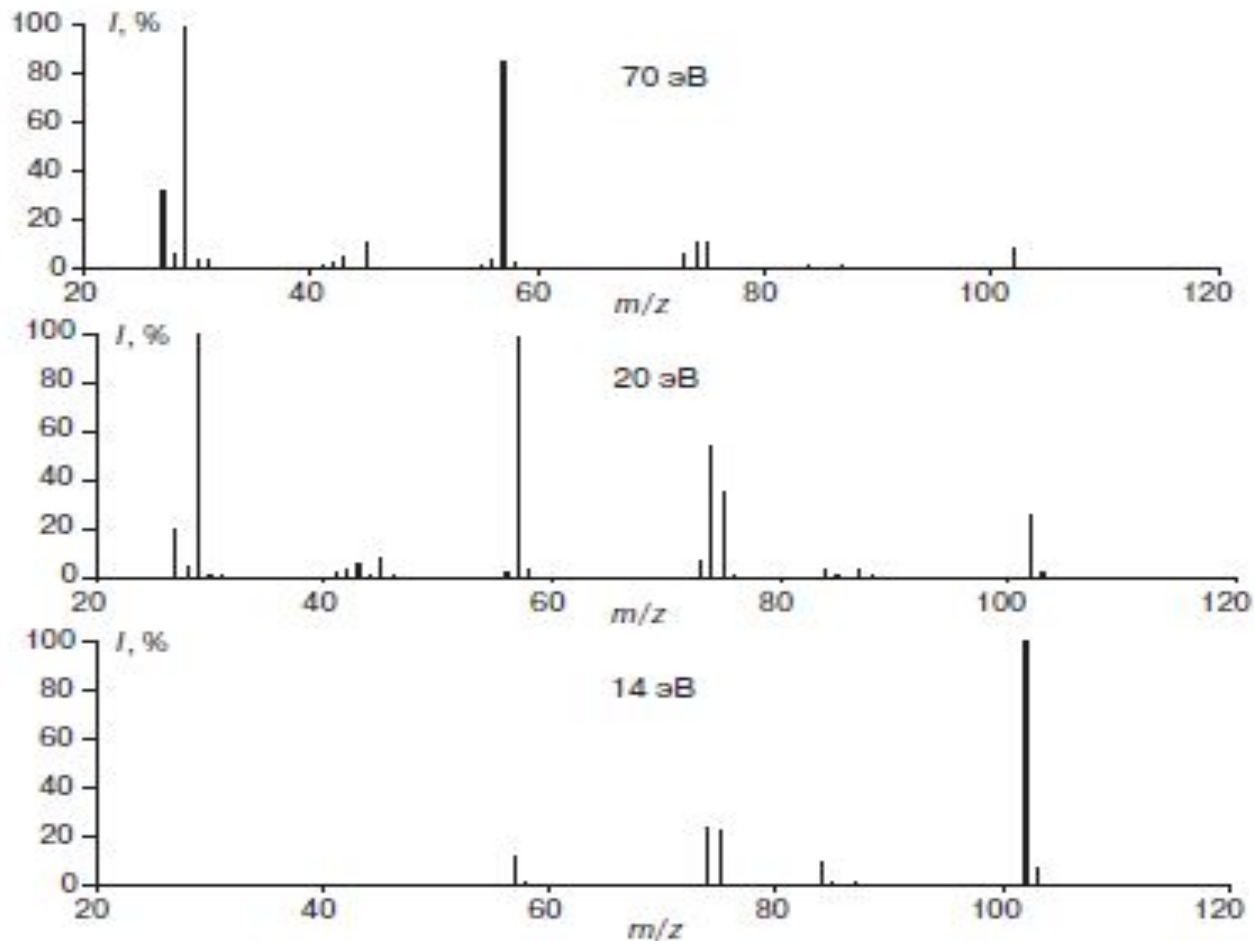
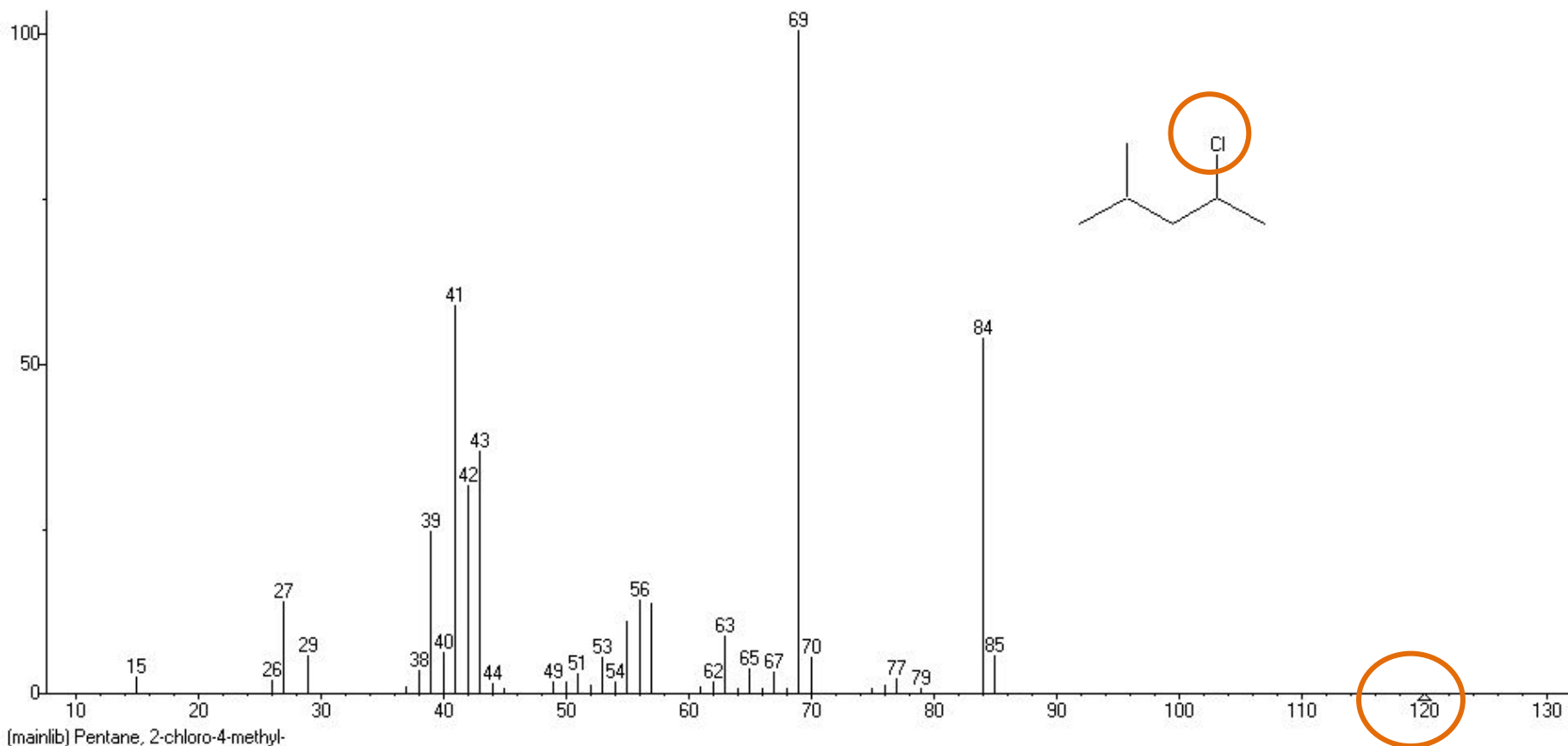


Рис. 2.3. Масс-спектр ионизации электронами этилпропионата (молекулярная масса 102 дальтона) при энергиях ионизирующих электронов 70, 20 и 14 эВ

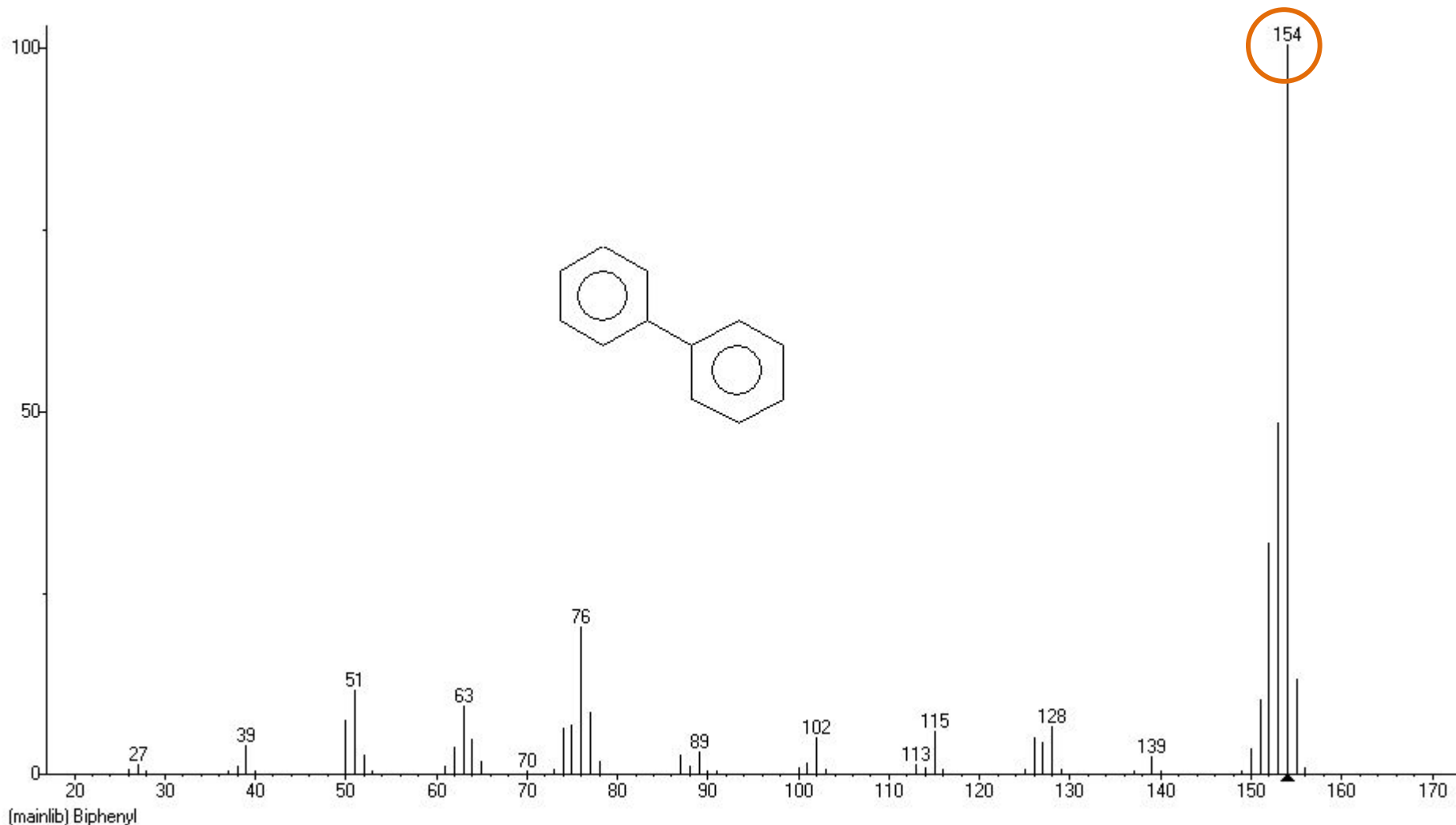


Вероятность появления молекулярного иона



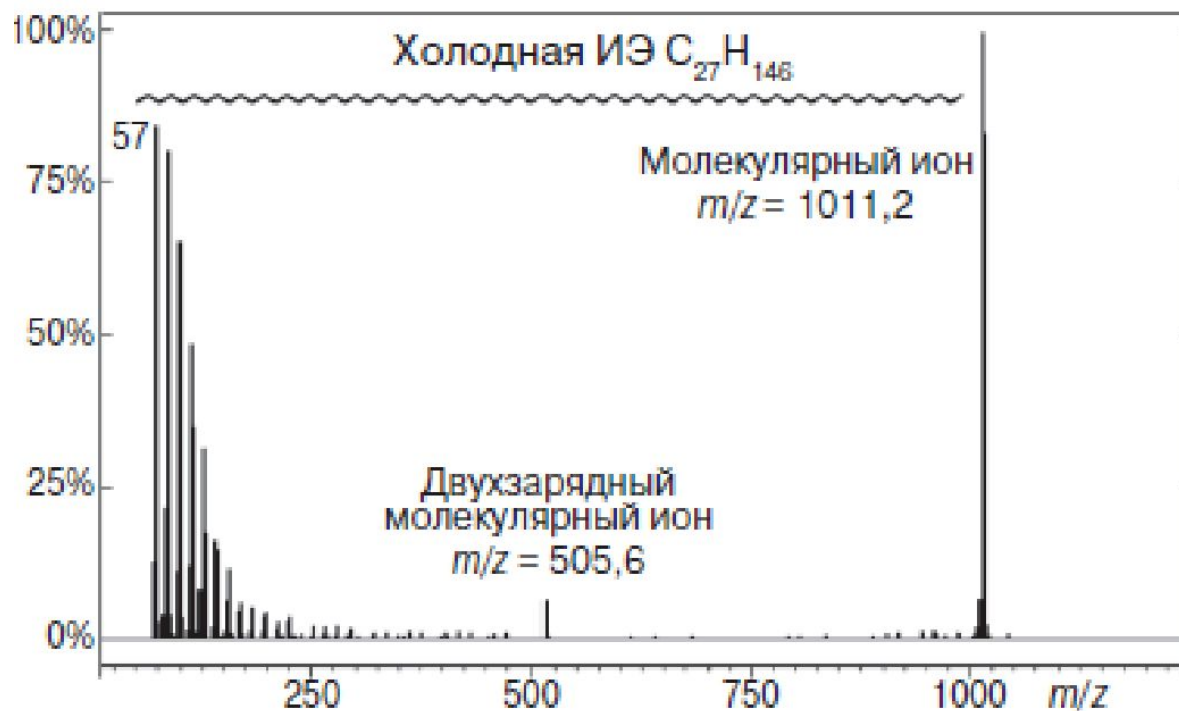


Вероятность появления молекулярного иона

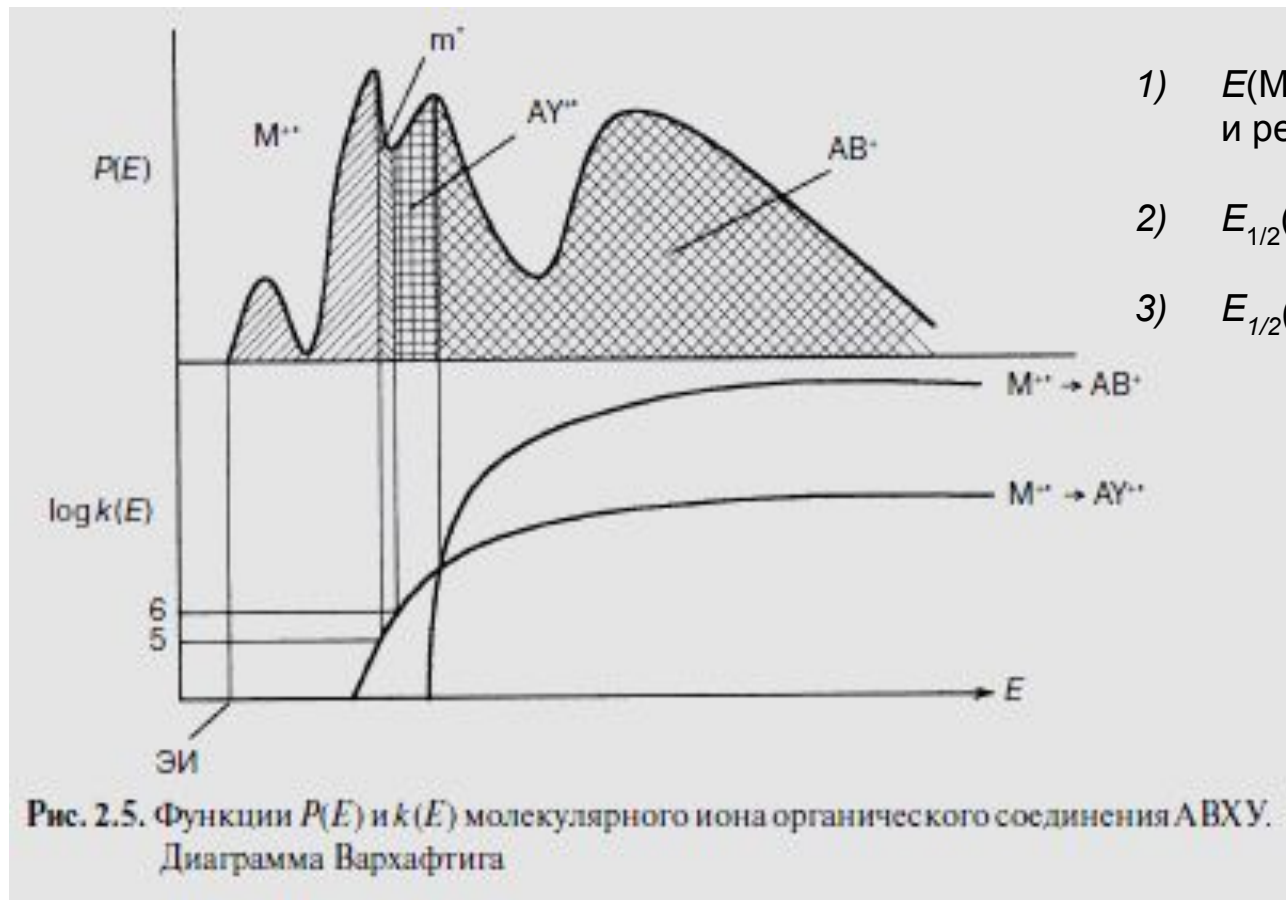




Электронная ионизация (Electron Ionization, EI)



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



- 1) $E(M^{+\bullet}) < E_0(AY^{+\bullet})$ - ион стабилен и регистрируется как $M^{+\bullet}$
- 2) $E_{1/2}(AY^{+\bullet}) = \frac{1}{2} M^{+\bullet} + \frac{1}{2} AY^{+\bullet}$
- 3) $E_{1/2}(AB^+) = \frac{1}{2} AB^+ + \frac{1}{2} AY^{+\bullet}$





Электронная ионизация, конкуренция направлений распада

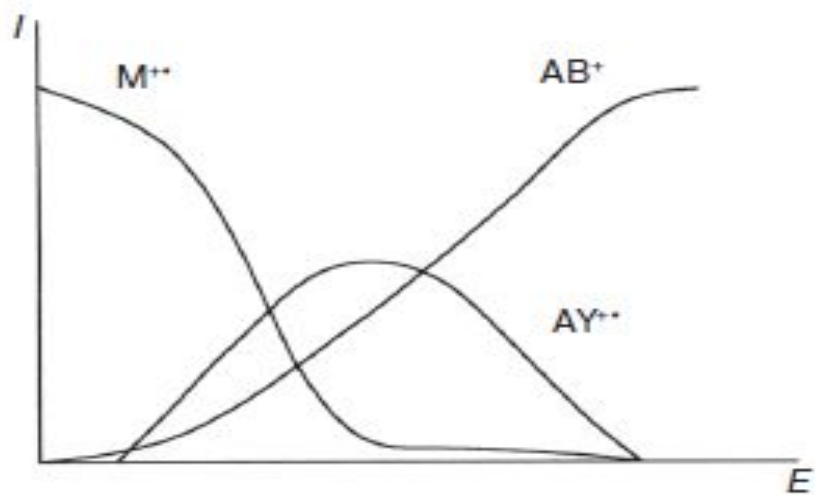


Рис. 2.6. Зависимость интенсивности пиков ионов в спектре от внутренней энергии M^{+}

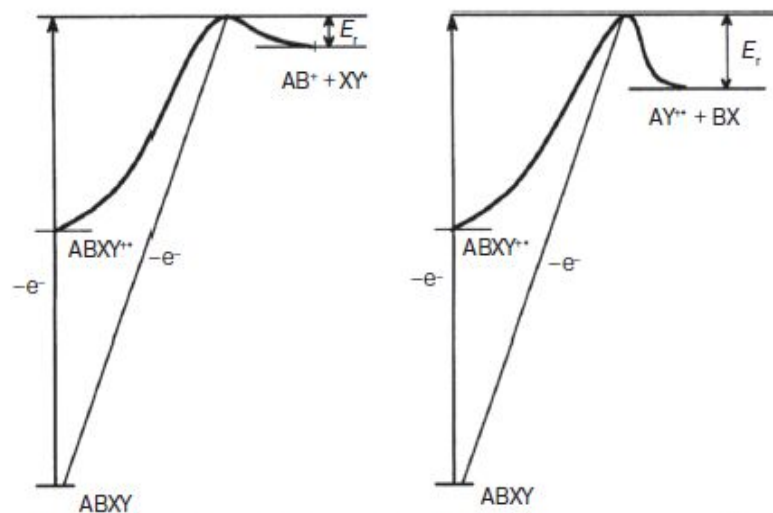


Рис. 2.7. Изменение потенциальной энергии вдоль координаты реакции для простого разрыва связи (левая часть) и перегруппировки (правая часть)



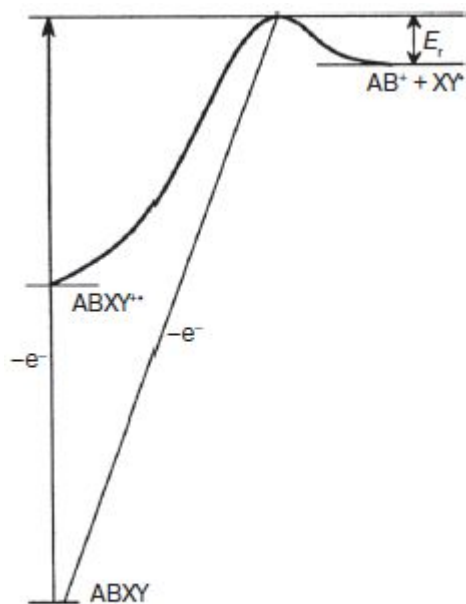


Рис. 3.1. Энергетическая диаграмма образования иона AB^+ из молекулы $ABXY$

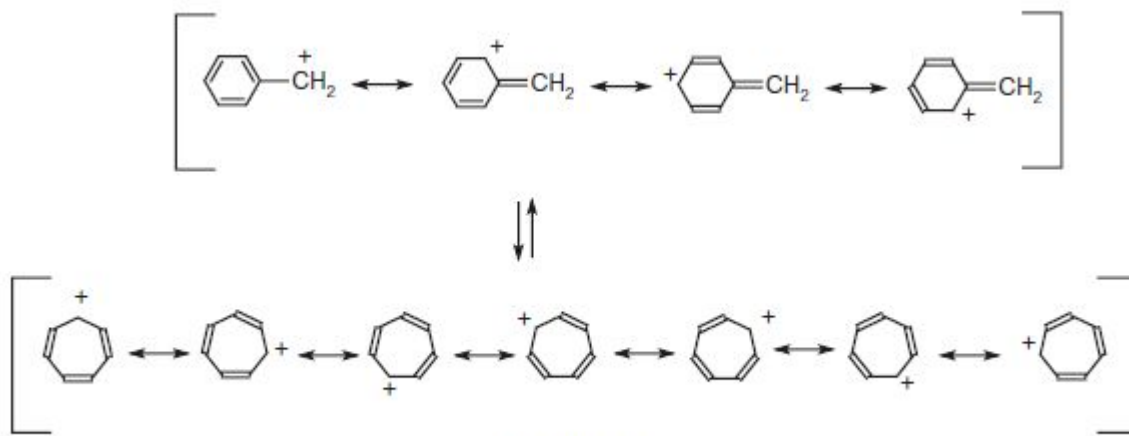


Схема 3.1



Схема 3.2



Samara State Technical University

Выбросы простейших нейтральных частиц

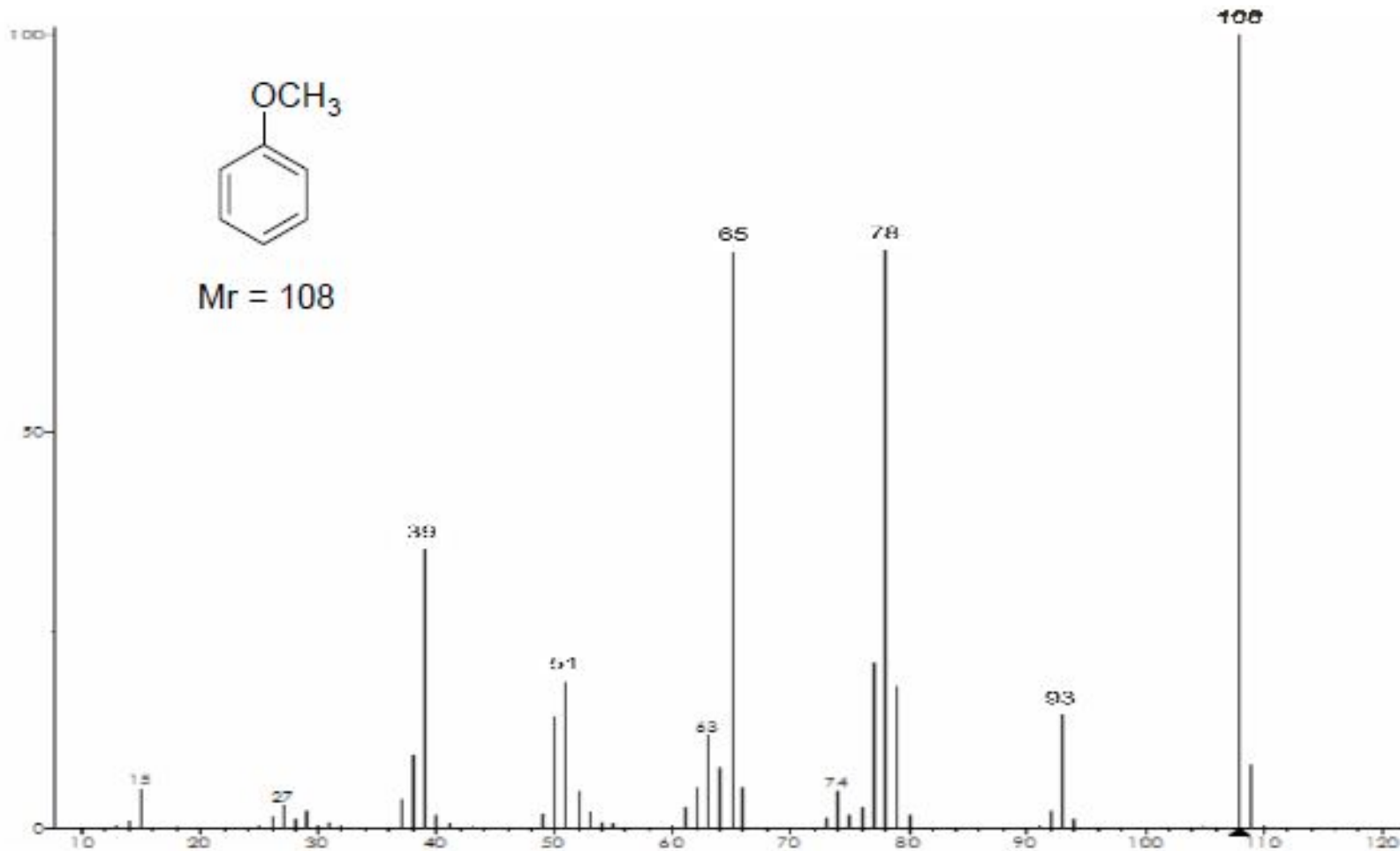
Ионы с большой массой: [M-1]⁺, [M-15]⁺, [M-18]⁺, [M-20]⁺ и т. д.

| <i>m/z</i> | <i>Фрагмент</i> | <i>Сведения о соединении</i> |
|------------|----------------------------------|---|
| 1 | H [*] | Большинство органических соединений |
| 15 | CH ₃ [*] | Алканы, циклоалканы |
| 16 | O [*] | N-оксиды, сульфоксиды, эпоксиды, нитросоединения, хиноны |
| | NH ₂ [*] | Ароматические амиды |
| | CH ₄ | Алкилпроизводные (редко) |
| 17 | *OH | Фенолы, третичные алифатические спирты, ароматические карбоновые кислоты, нитросоединения |
| | NH ₃ | Диамины, алифатические или ароматические |
| 18 | H ₂ O | Спирты, фенолы, кислоты, альдегиды |
| 19 | F [*] | Полифторированные соединения |
| 20 | HF | Фтористые алкилы и другие соединения, содержащие одновременно водород и фтор |
| | H ₂ +H ₂ O | Алифатические спирты (часто термически) |
| 26 | C ₂ H ₂ | Ароматические соединения |
| | *CN | Ароматические нитрилы |
| 27 | HCN | N-содержащие гетероциклы, ароматические амины, нитрилы |
| | *C ₂ H ₃ | Ароматические соединения, этиловые эфиры кислот |
| 28 | ∞ | Хиноны, фенолы; O-содержащие гетероциклы, формиаты, β-дикарбонильные соединения, диарилловые эфиры, альдегиды |
| | C ₂ H ₄ | Ациклические соединения, эфиры типа Ar-O-C ₂ H ₅ и N-этиламины |
| 29 | *CHO | Алифатические и ароматические альдегиды, фенолы, хиноны, диарилловые эфиры |



Samara State Technical University

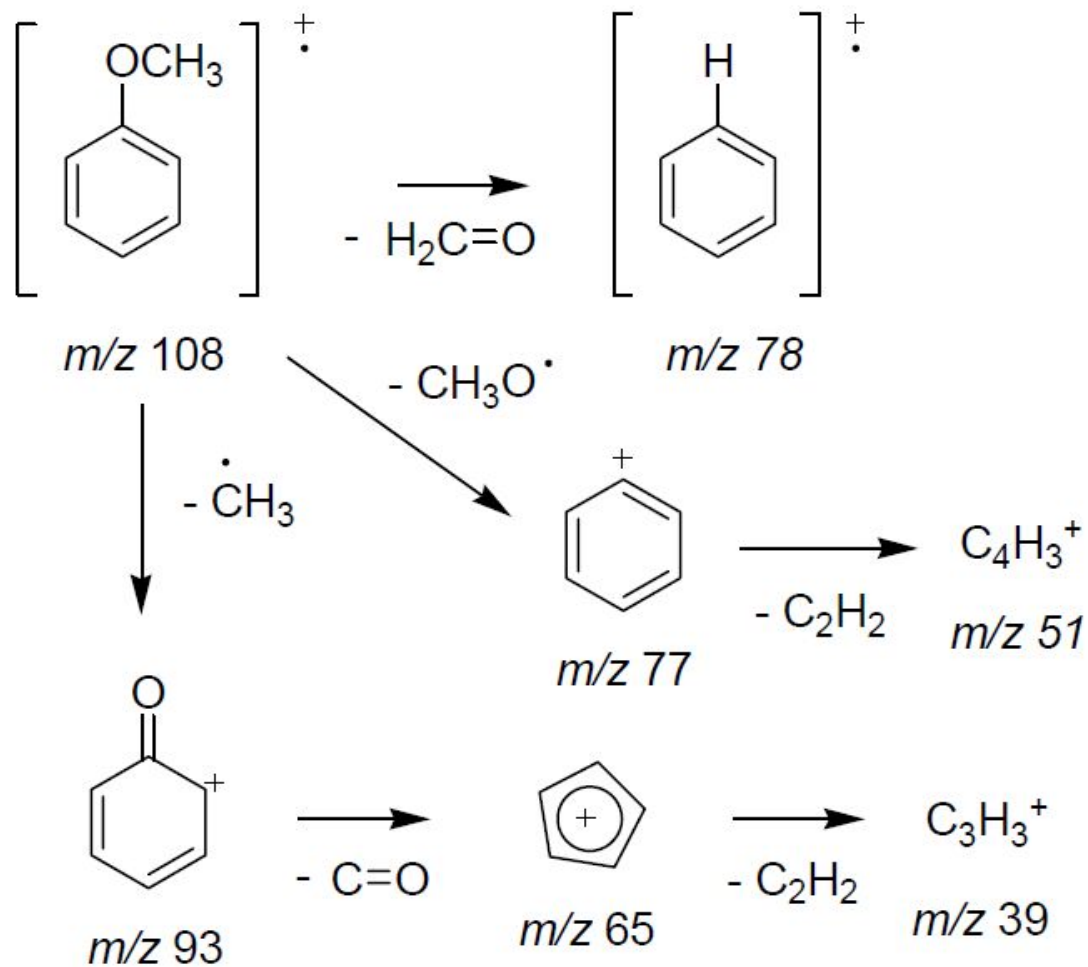
Выбросы простейших нейтральных частиц





Samara State Technical University

Выбросы простейших нейтральных частиц



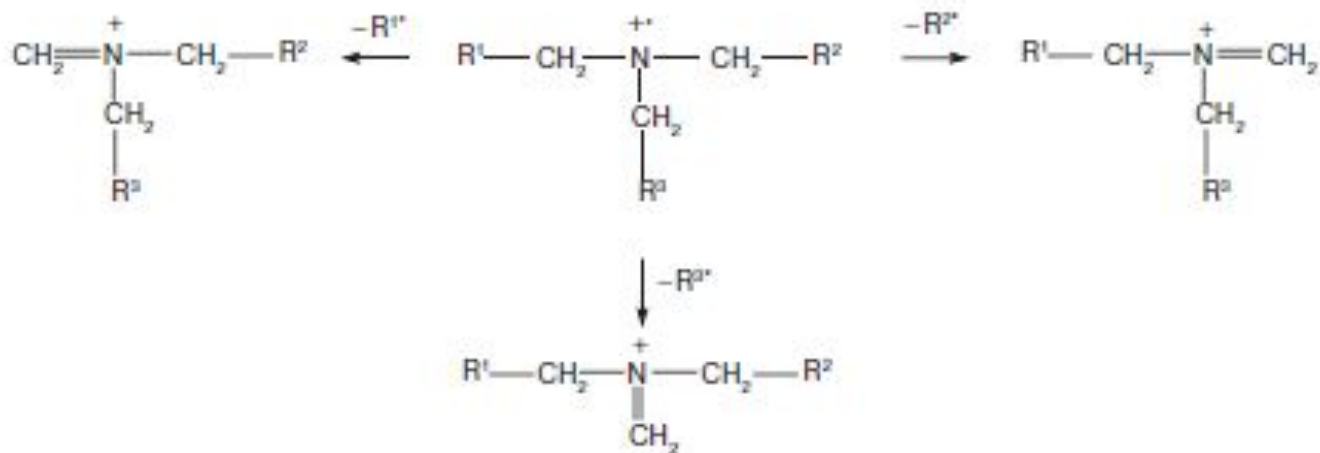
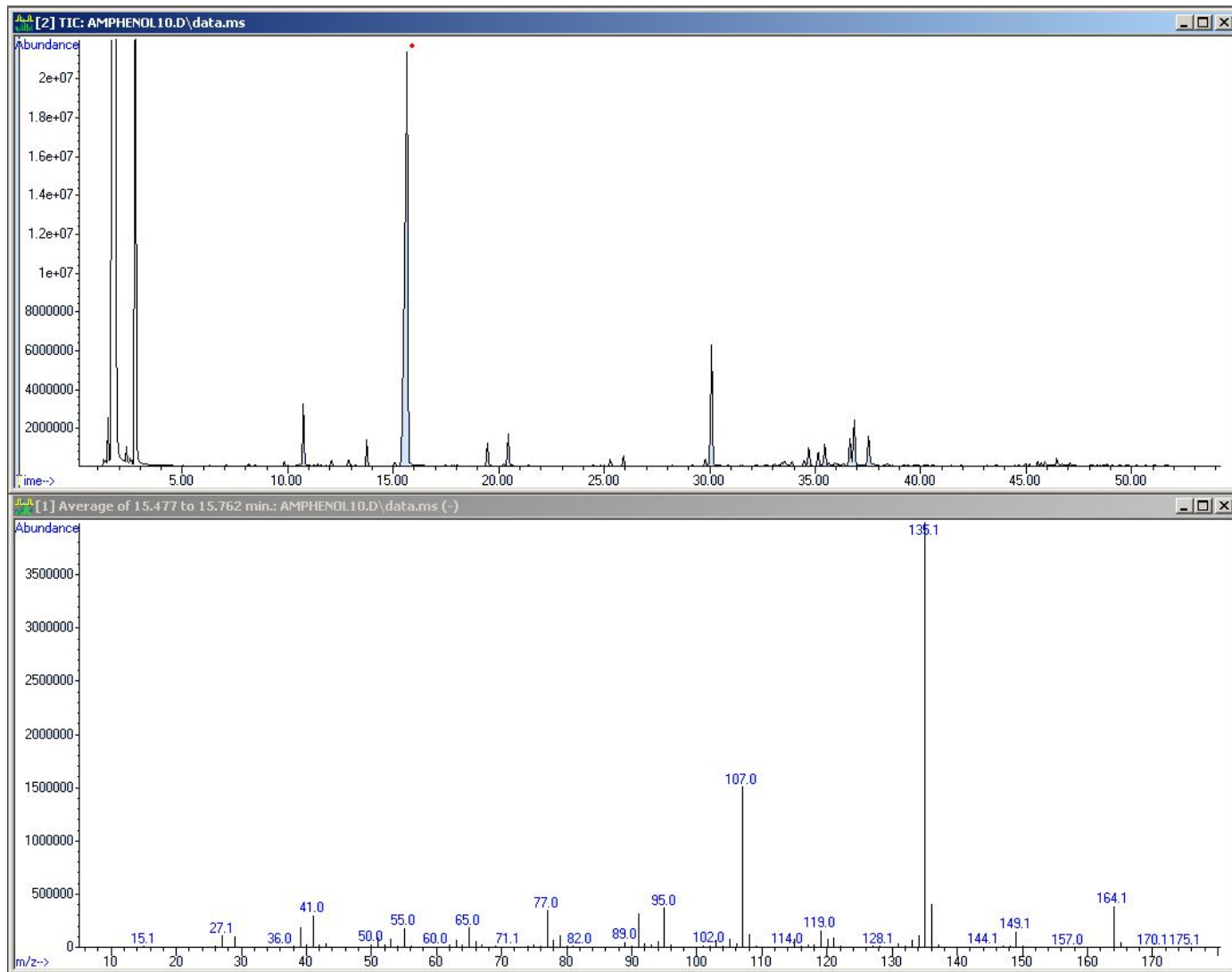


Схема 3.3



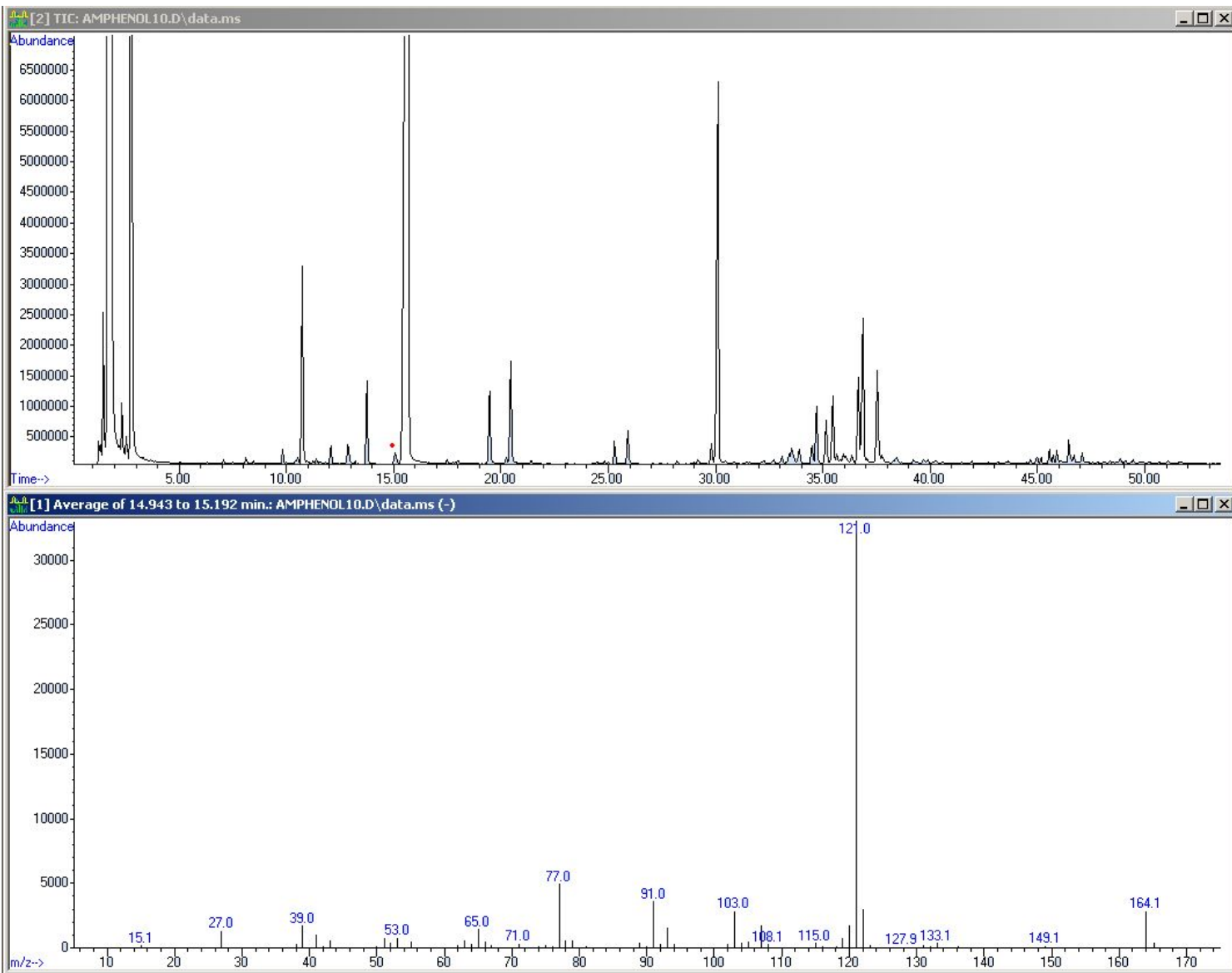
Samara State Technical University

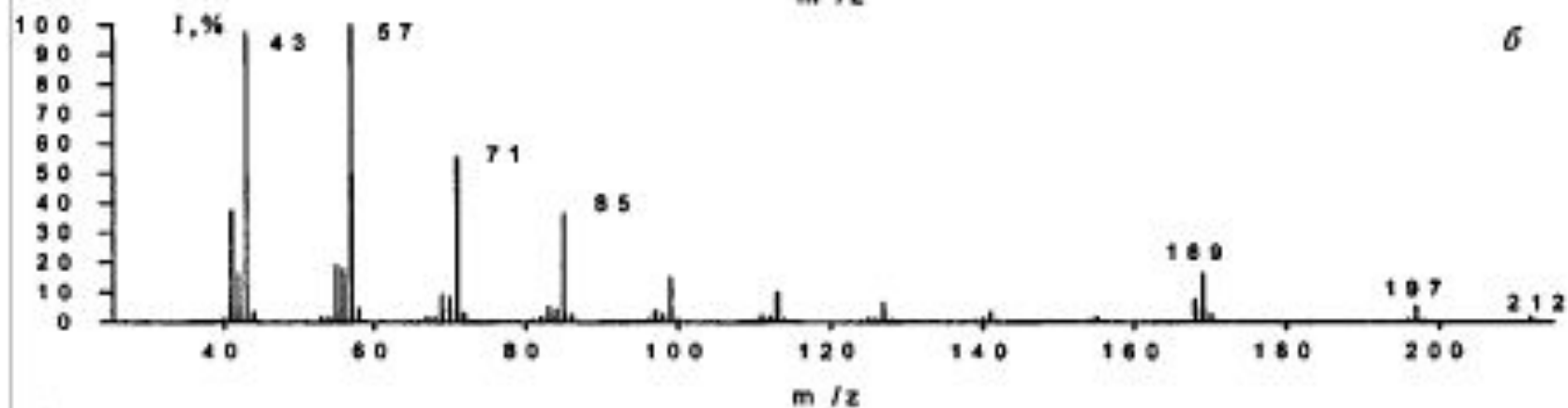
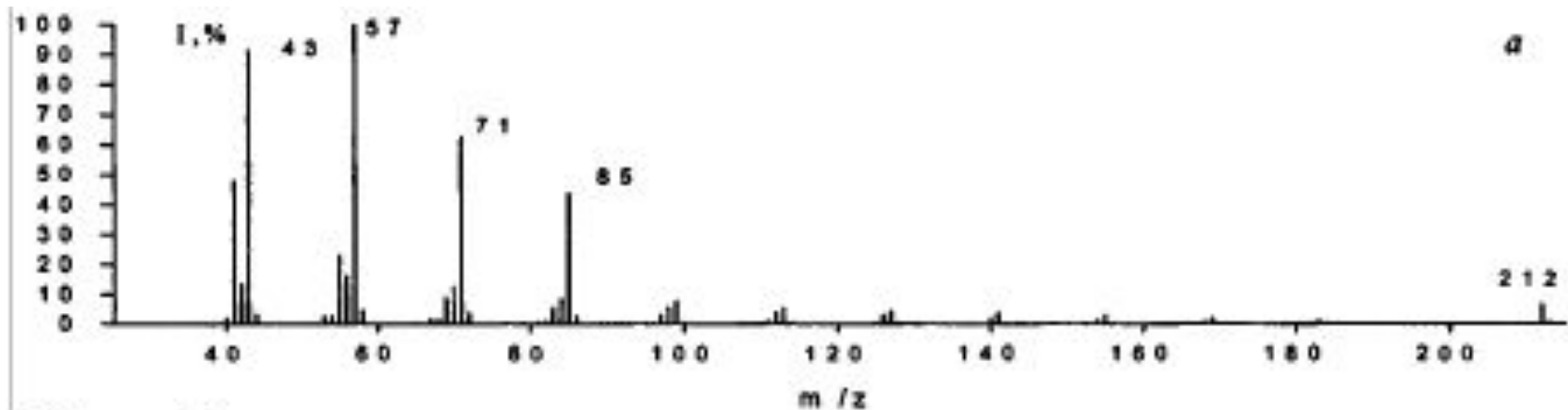
Правило выброса максимального алкильного радикала





Правило выброса максимального алкильного радикала





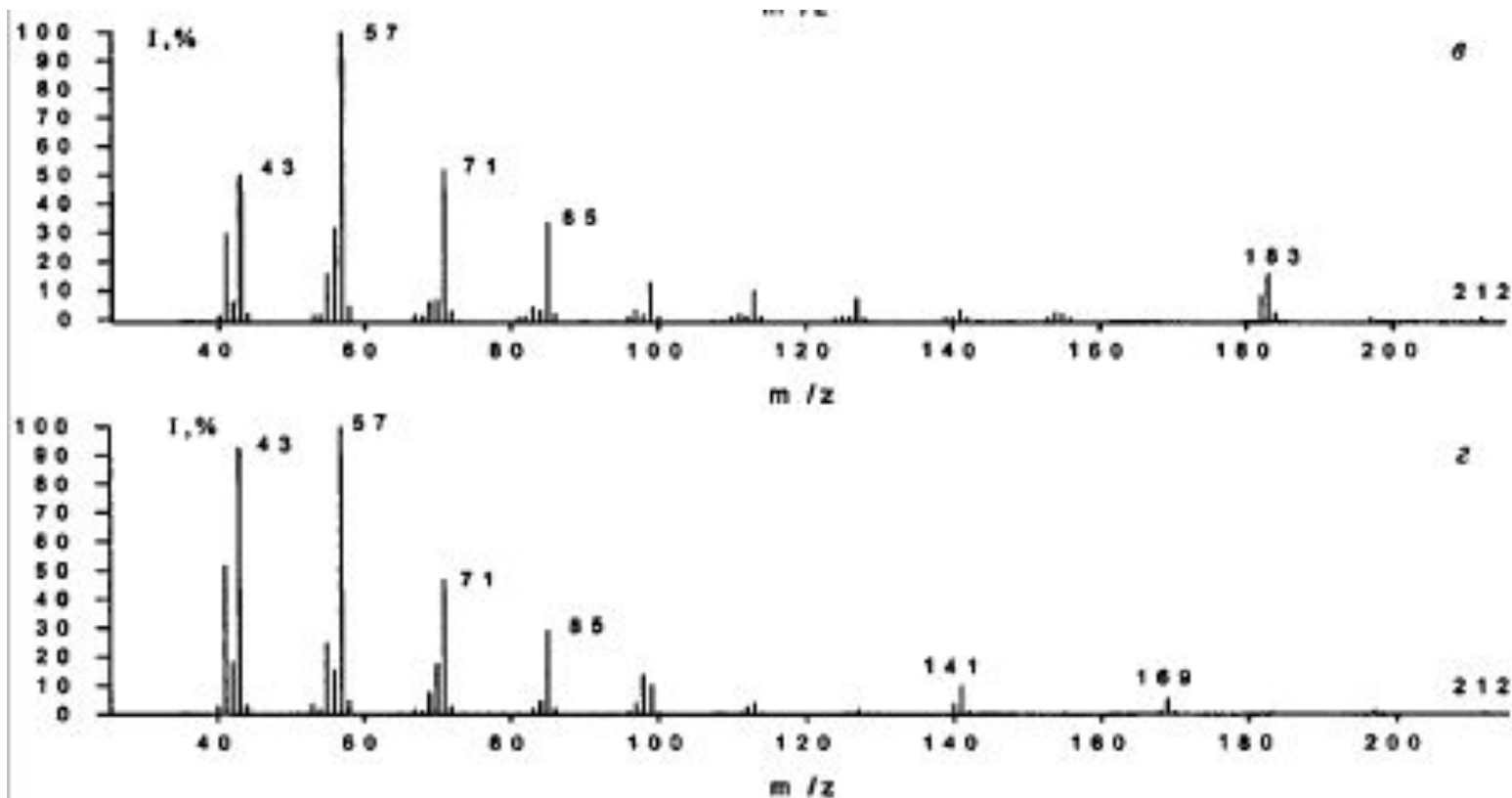
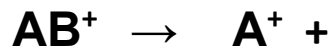


Рис. 8.1. Масс-спектры электронного удара пентадекана (а), 2-метилтетрадекана (б), 3-метилтетрадекана (в) и 4,8-диметилтридекана (г)



Samara State Technical University

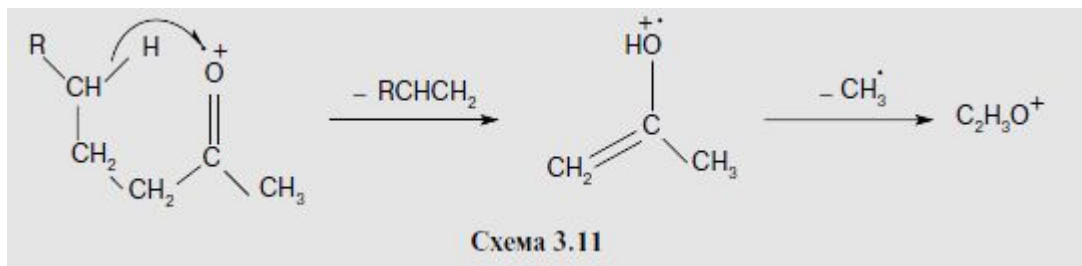
Правило четноэлектронных ионов



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



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



Samara State Technical University

Прочность химической связи

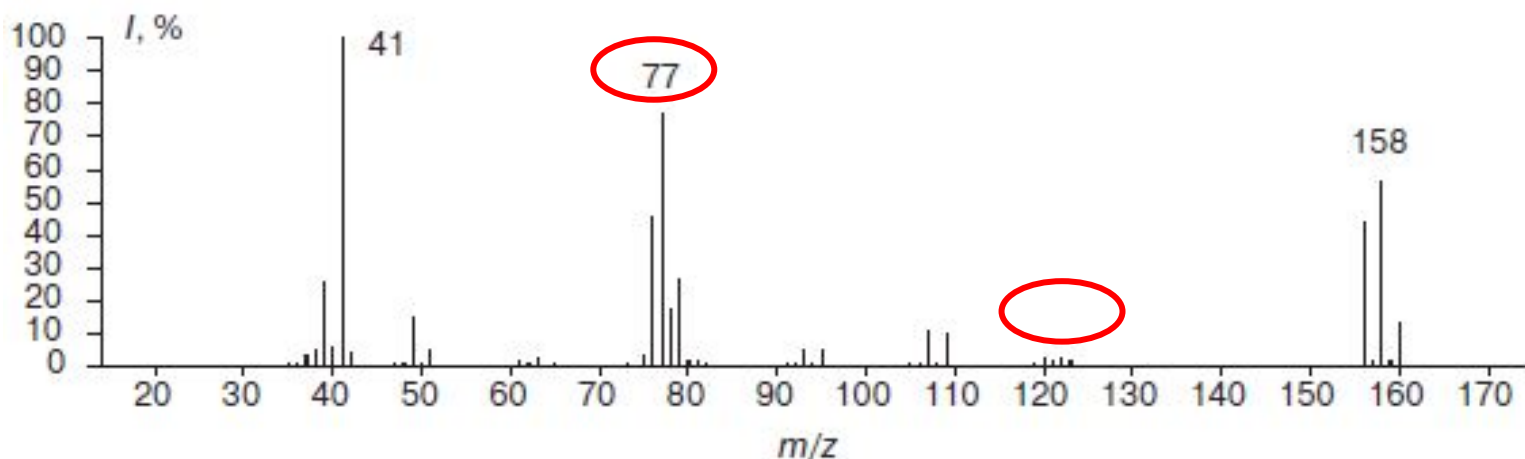
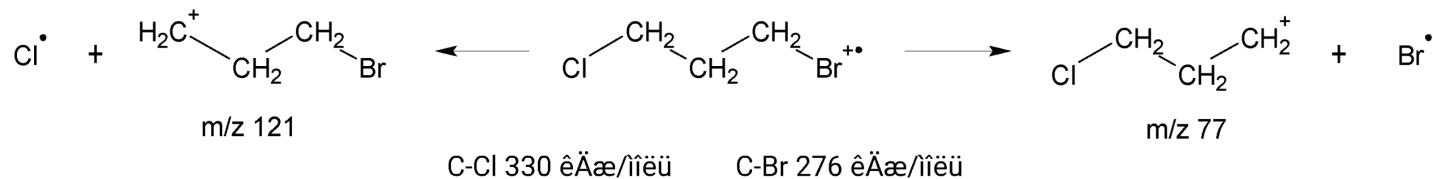
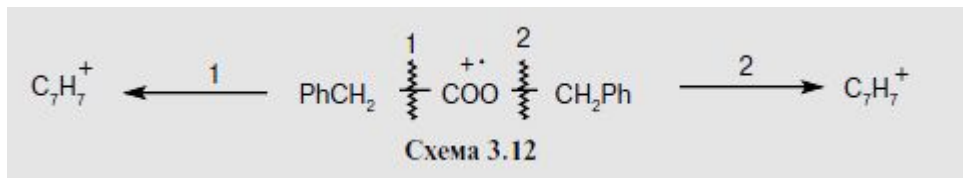
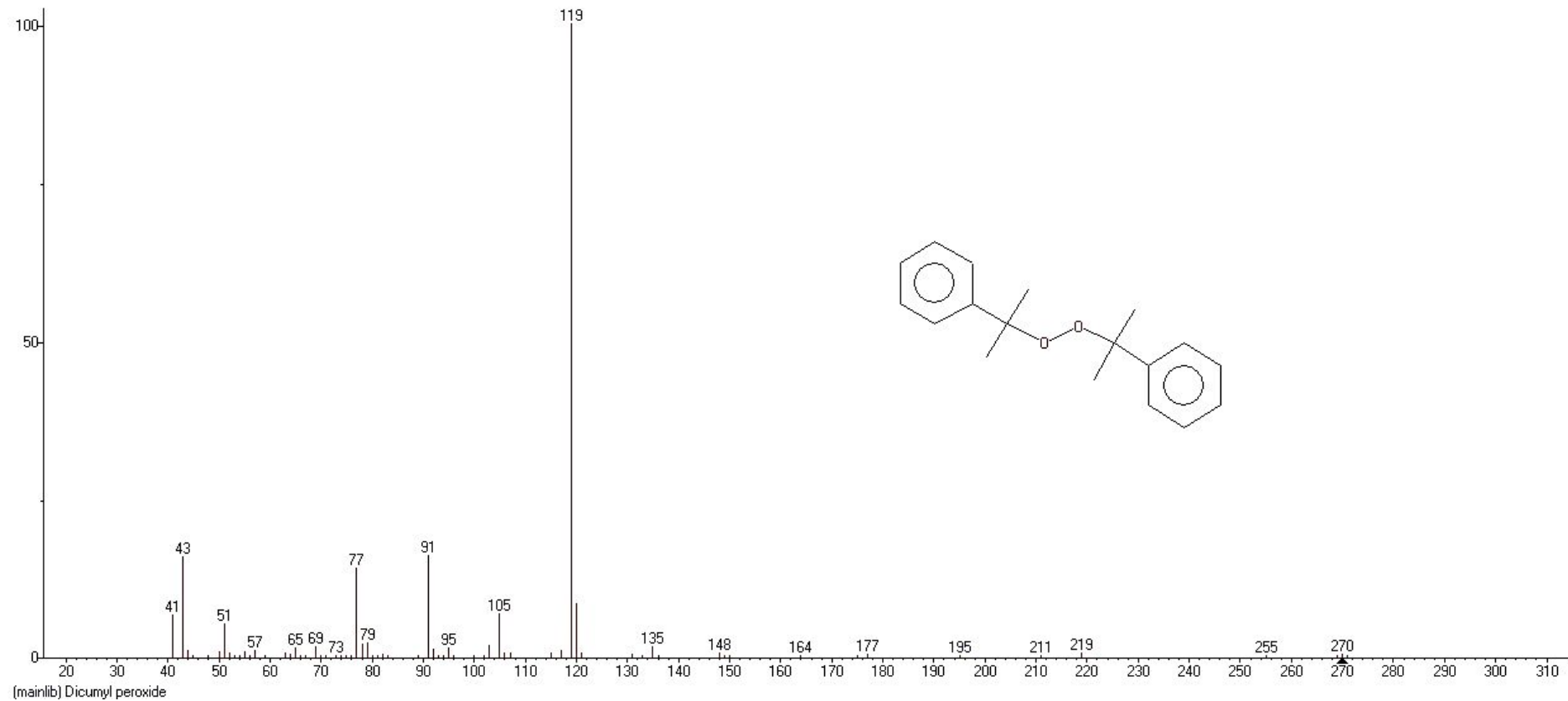


Рис. 3.2. Масс-спектр ионизации электронами 1-бром-3-хлорпропана



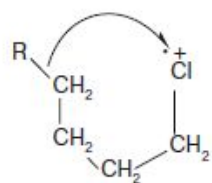


Схема 3.13

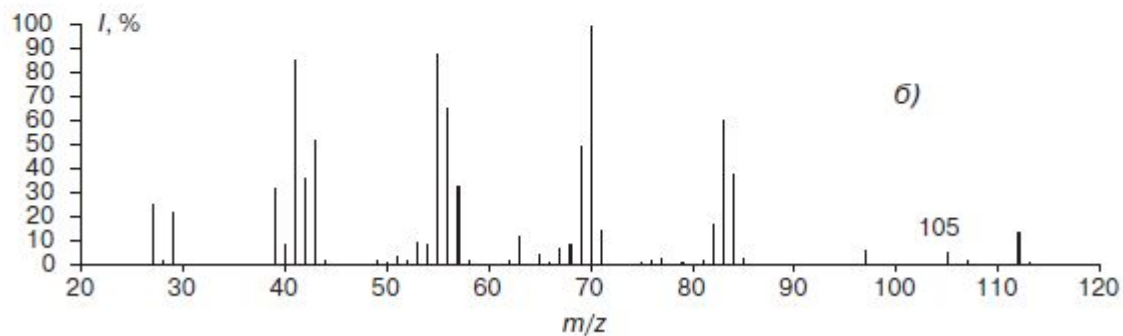
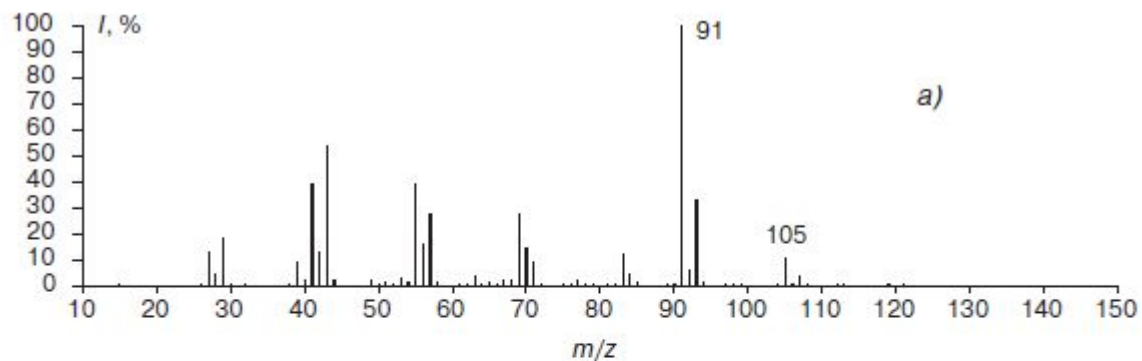
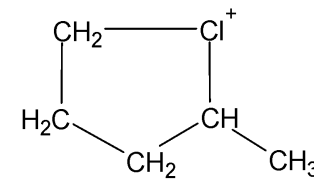
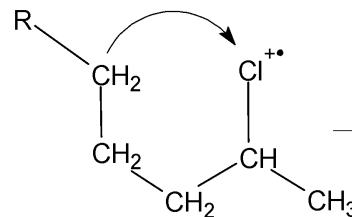
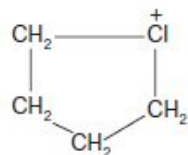


Рис. 3.3. Масс-спектр ИЭ 1-хлороктана (а), 2-хлороктана (б)



Samara State Technical University

Структурные и стереохимические факторы

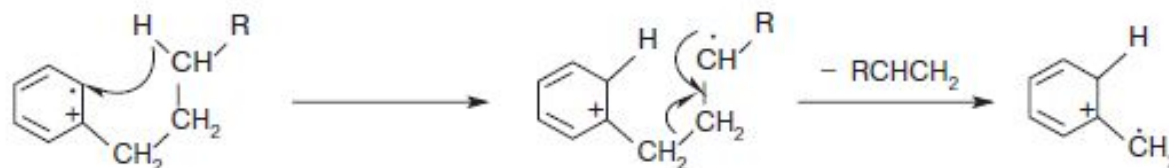
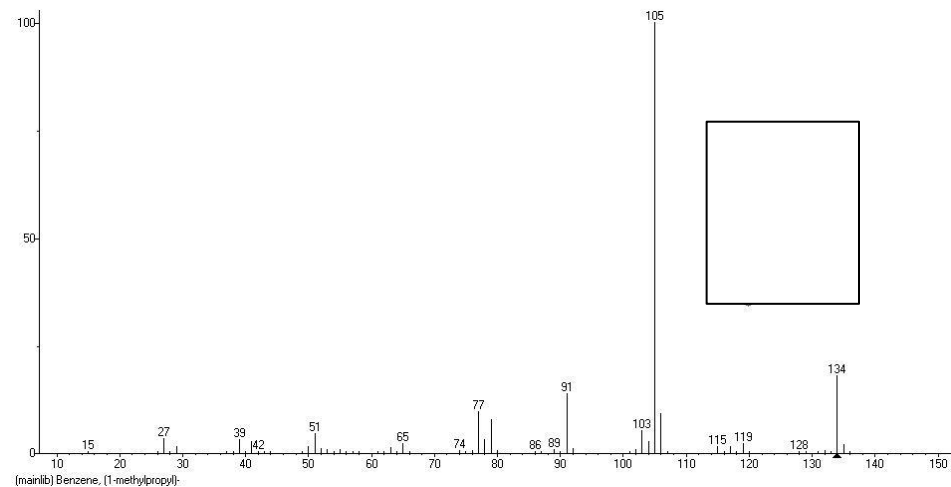
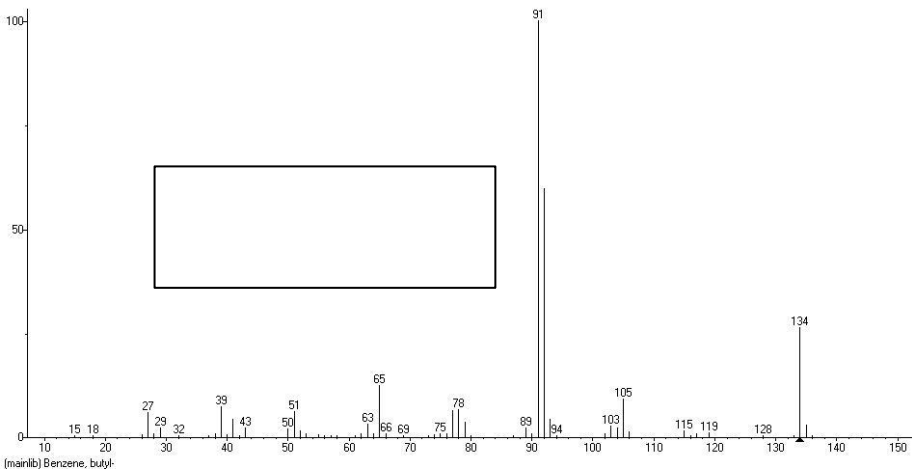


Схема 3.14





Samara State Technical University

Орто-эффект

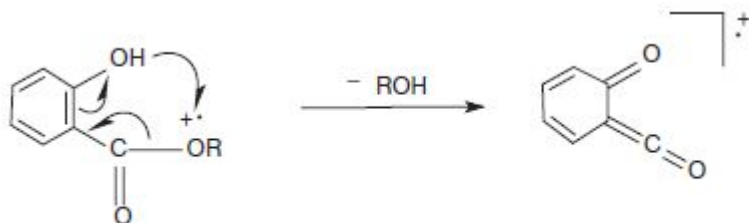
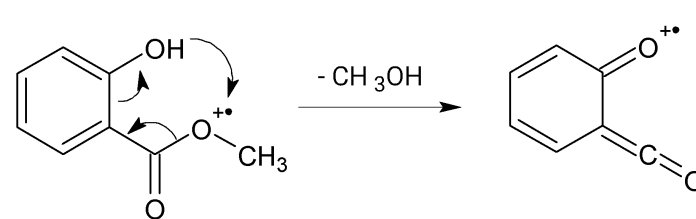
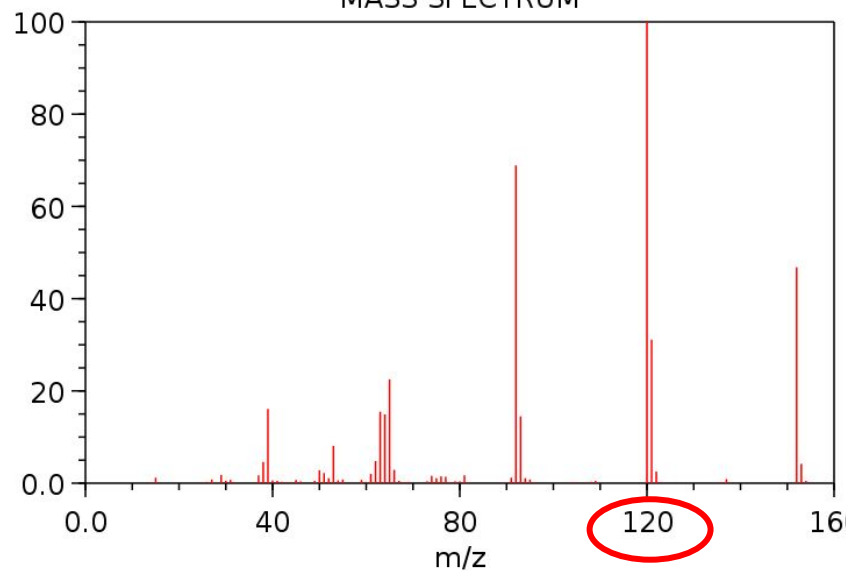


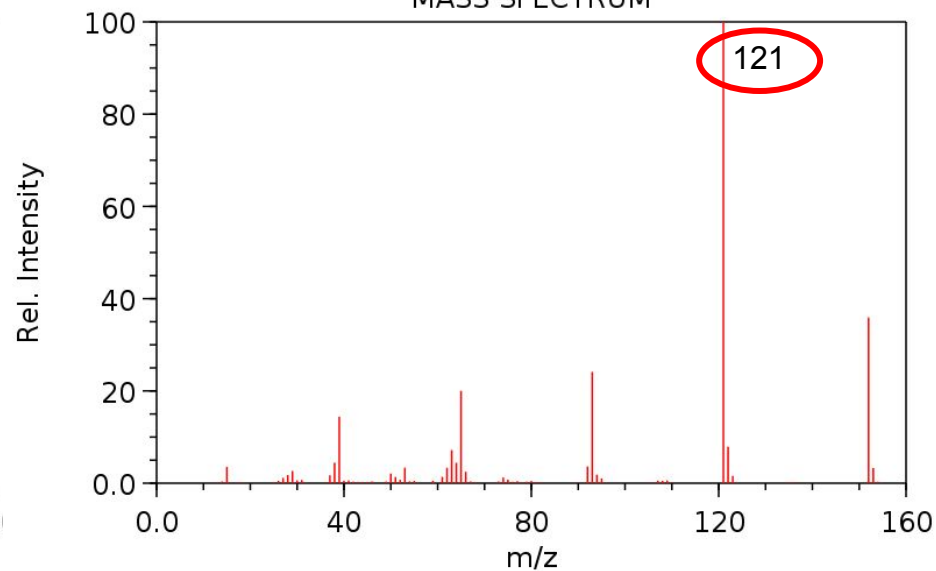
Схема 3.16



Methyl salicylate
MASS SPECTRUM



Methylparaben
MASS SPECTRUM



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

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

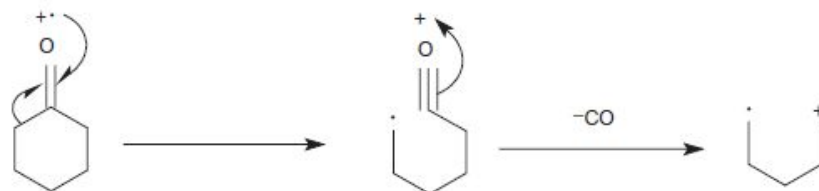


Схема 3.19

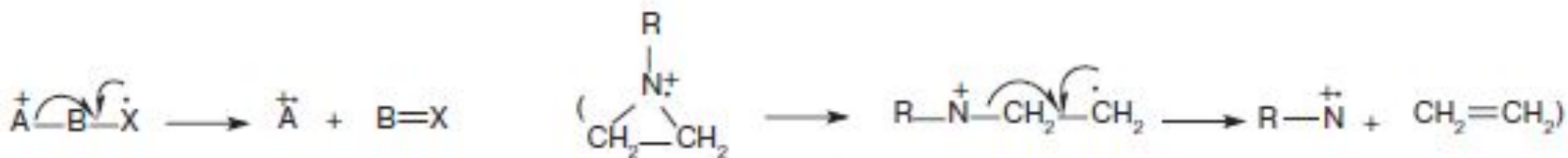
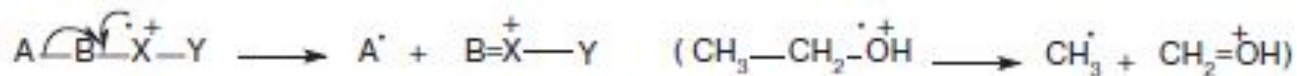


Схема 3.20

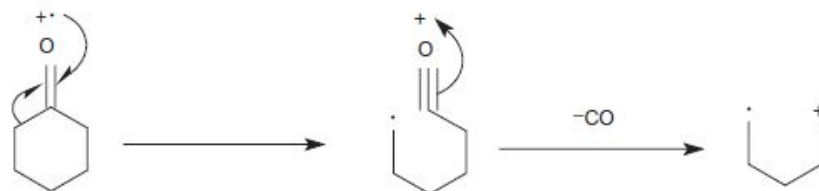


Схема 3.19

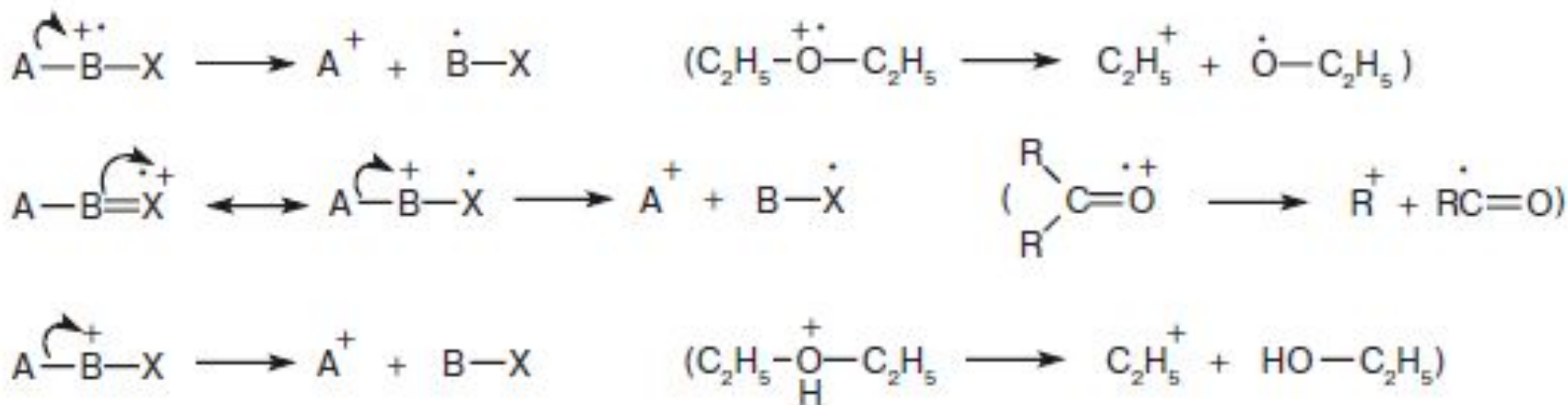
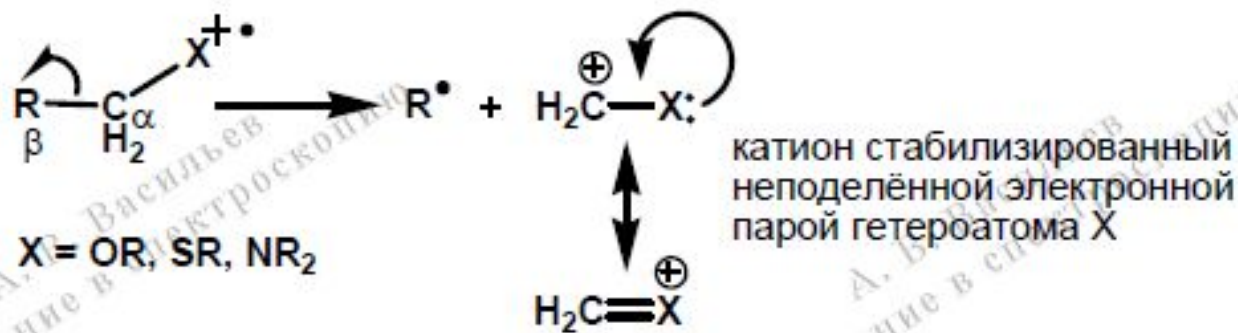
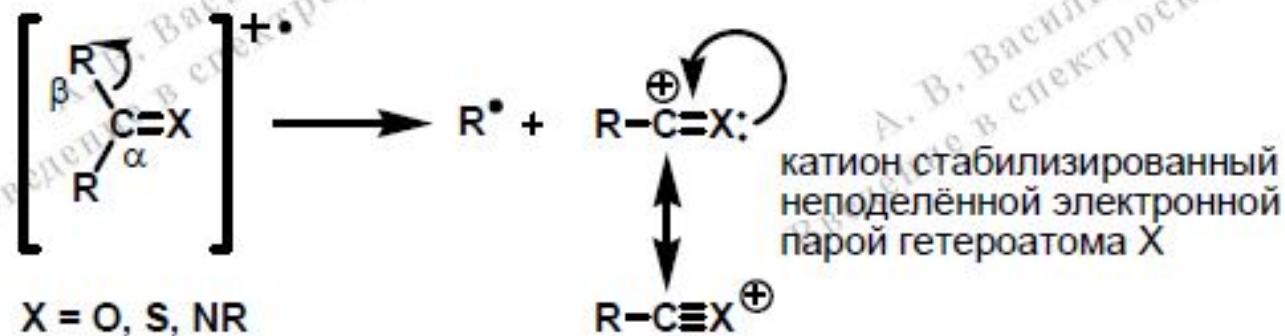


Схема 3.21



Основные закономерности фрагментации органических соединений

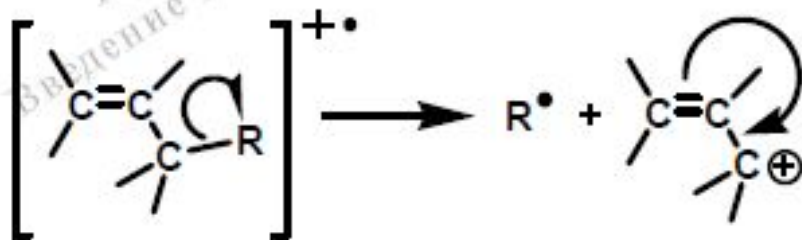
1. Разрыв α - β связи соседней с гетероатомом.



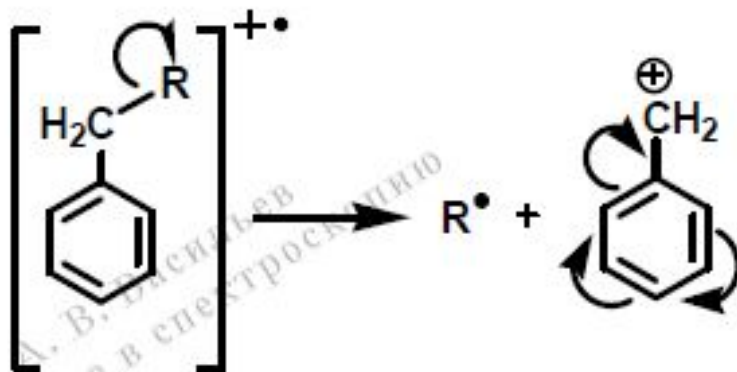


Основные закономерности фрагментации органических соединений

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



аллильный катион
стабилизированный
электронами π -связи



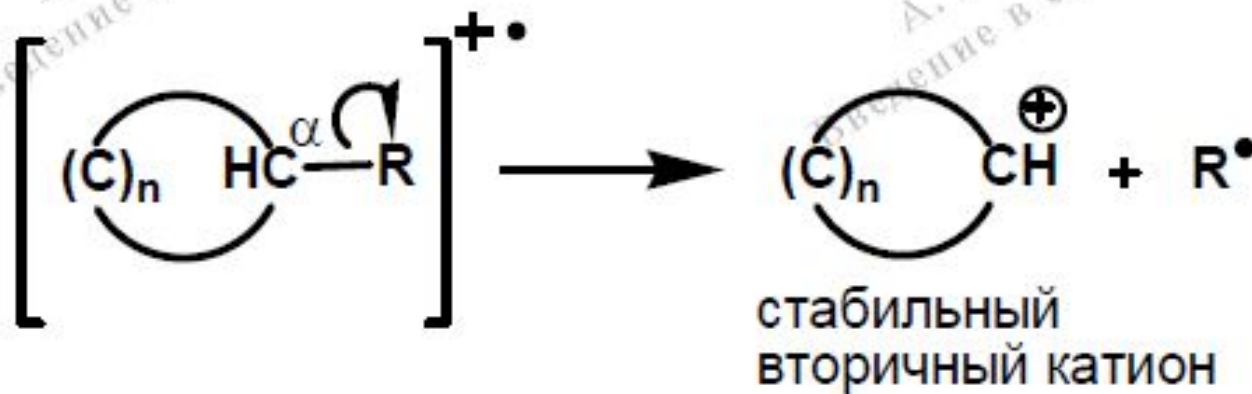
бензильный катион
стабилизированный
электронами π -связи



Samara State Technical University

Основные закономерности фрагментации органических соединений

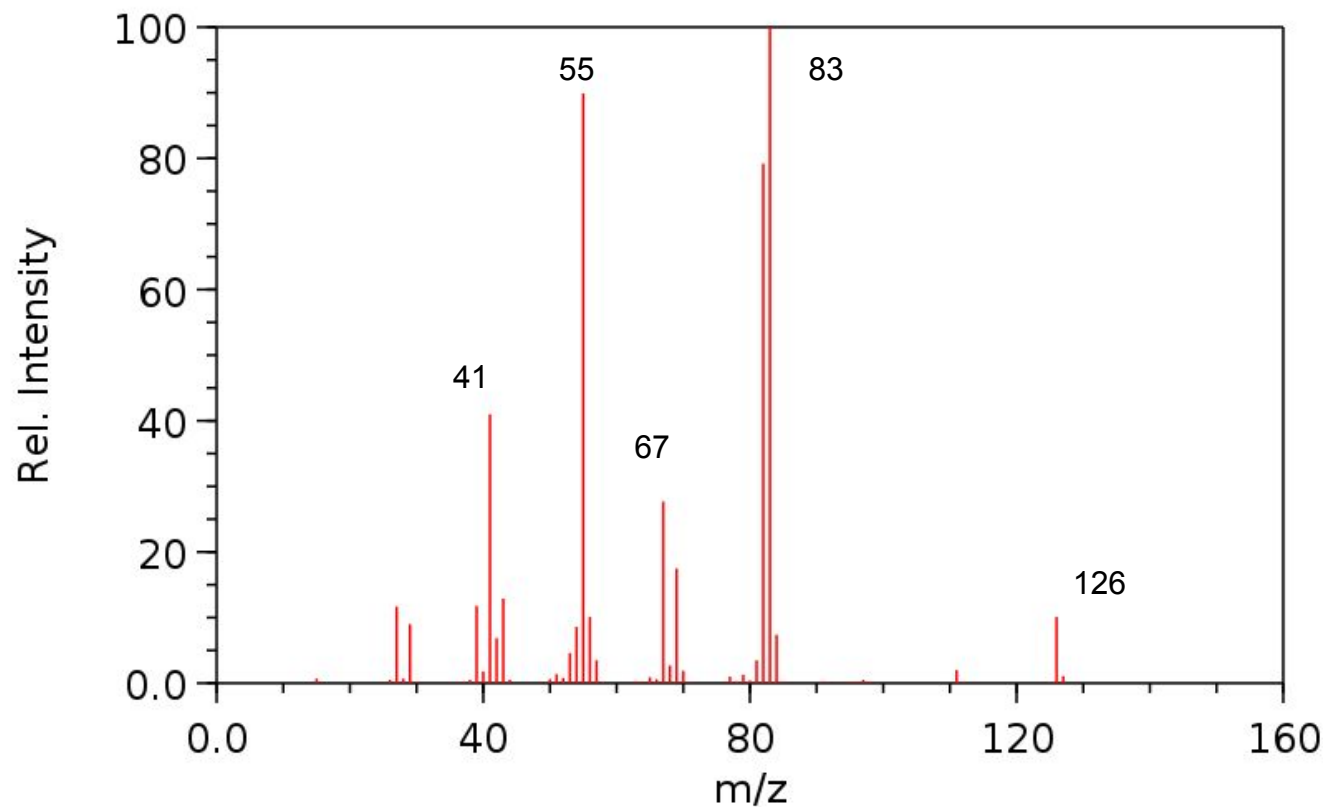
3. Разрыв α -связи в циклических системах.





Samara State Technical University

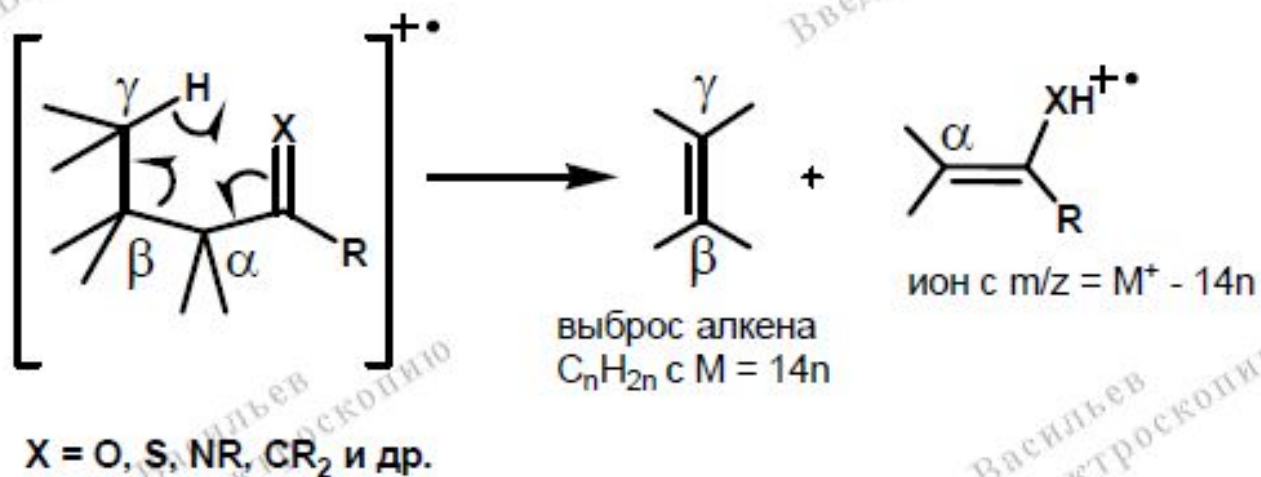
Основные закономерности фрагментации органических соединений



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



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





Samara State Technical University

Перегруппировка Мак-Лафферти

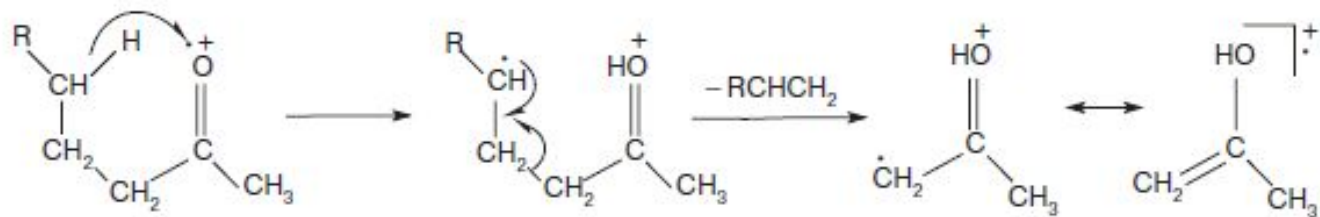


Схема 3.22

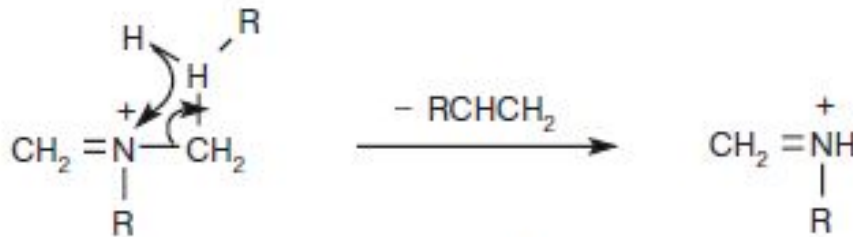
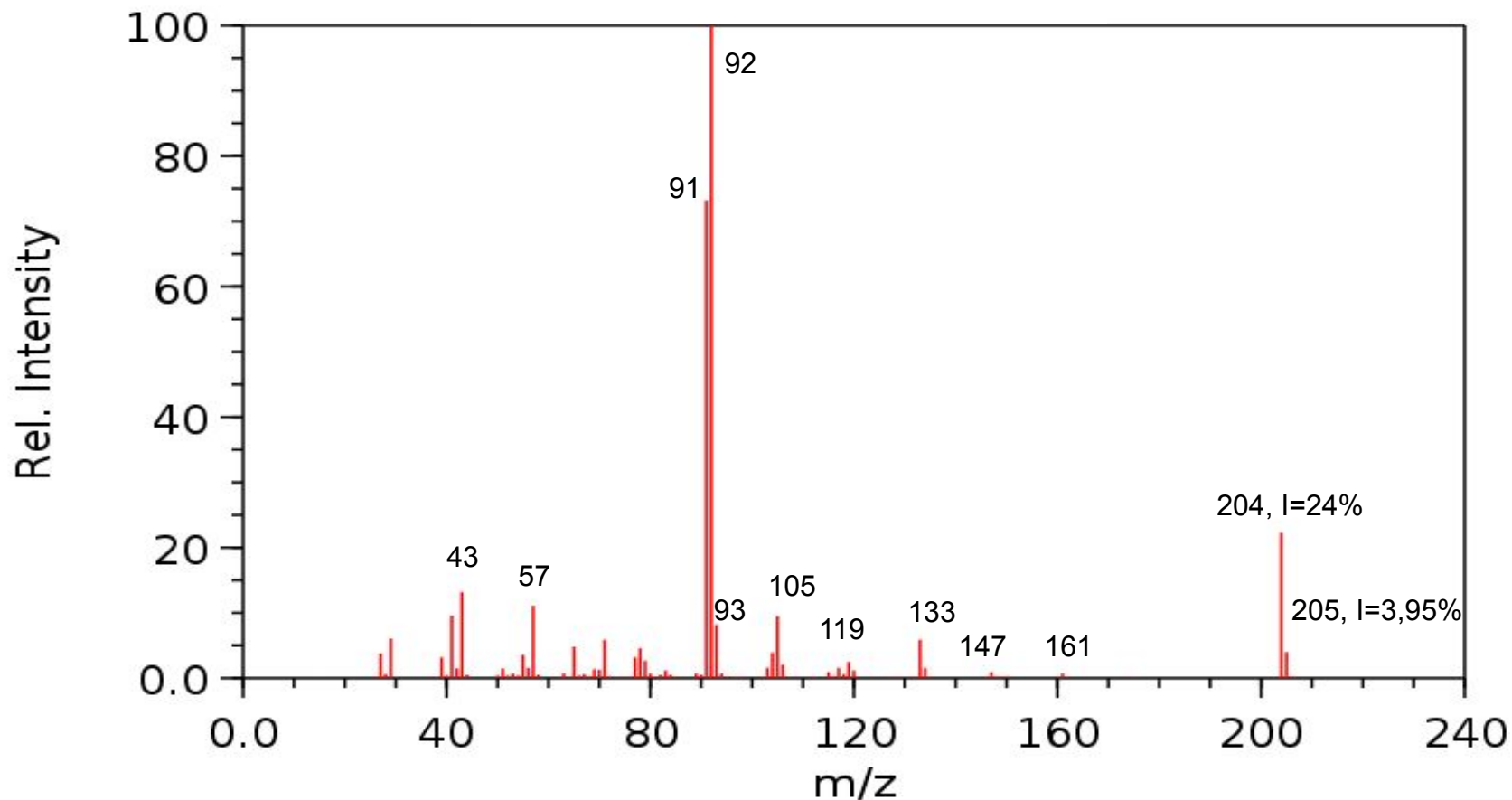


Схема 3.23



Samara State Technical University

Перегруппировка Мак-Лафферти



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



Samara State Technical University

Практические основы интерпретации масс-спектров

1. Молекулярный ион M^{+*} должен:

- иметь самую большую молекулярную массу в спектре
- быть нечетноэлектронным

$$R = x - \frac{1}{2}y + \frac{1}{2}z + 1 \quad C_x H_y N_z O_n \quad C_5 H_9 N_3 O_2 ClBr \quad C_{12} SiH_{11} P S Br_3$$

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

CO, CO₂, H₂O, C₂H₄, HNaI; 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.

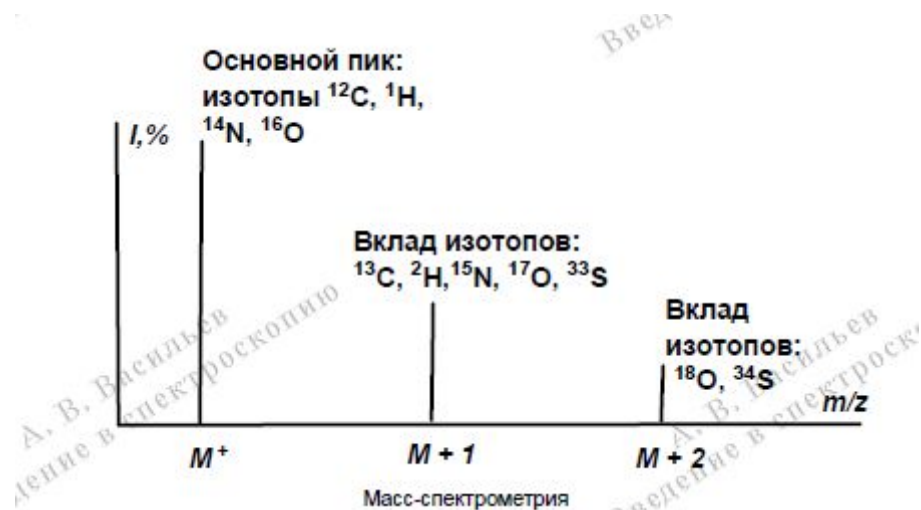
- включать все элементы, наличие которых в образце можно увидеть по фрагментарным ионам.



Samara State Technical University

Определение элементного состава ионов на основании изотопных пиков

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



Интенсивность пика $M+1$ (I_{M+1}) относительно интенсивности пика $M+$ (I_{M+}) определяется в основном вкладом изотопа ^{13}C :

$$\frac{I_{M+1}}{I_{M+}} = \frac{1.07}{98.93} \times n_C \times 100\% + \text{малые вклады изотопов H, N, O} \approx 1.08 \times n_C$$

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



Samara State Technical University

| 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 |



Samara State Technical University

Определение элементного состава ионов на основании изотопных пиков

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



Масс-спектр хлорметана CH_3Cl . Область пика молекулярного иона.





Samara State Technical University

| Элемент | Изотоп | Тип изотопа | Интенсивность, % (относительно \sum изотопов) | Интенсивность, % (относительно наиболее распространенного изотопа) | Тип элемента |
|----------|------------------|-------------|--|---|--------------|
| Водород | ^1H | A | 99,985 | 100,00 | A* |
| | ^2D | 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 |



Samara State Technical University

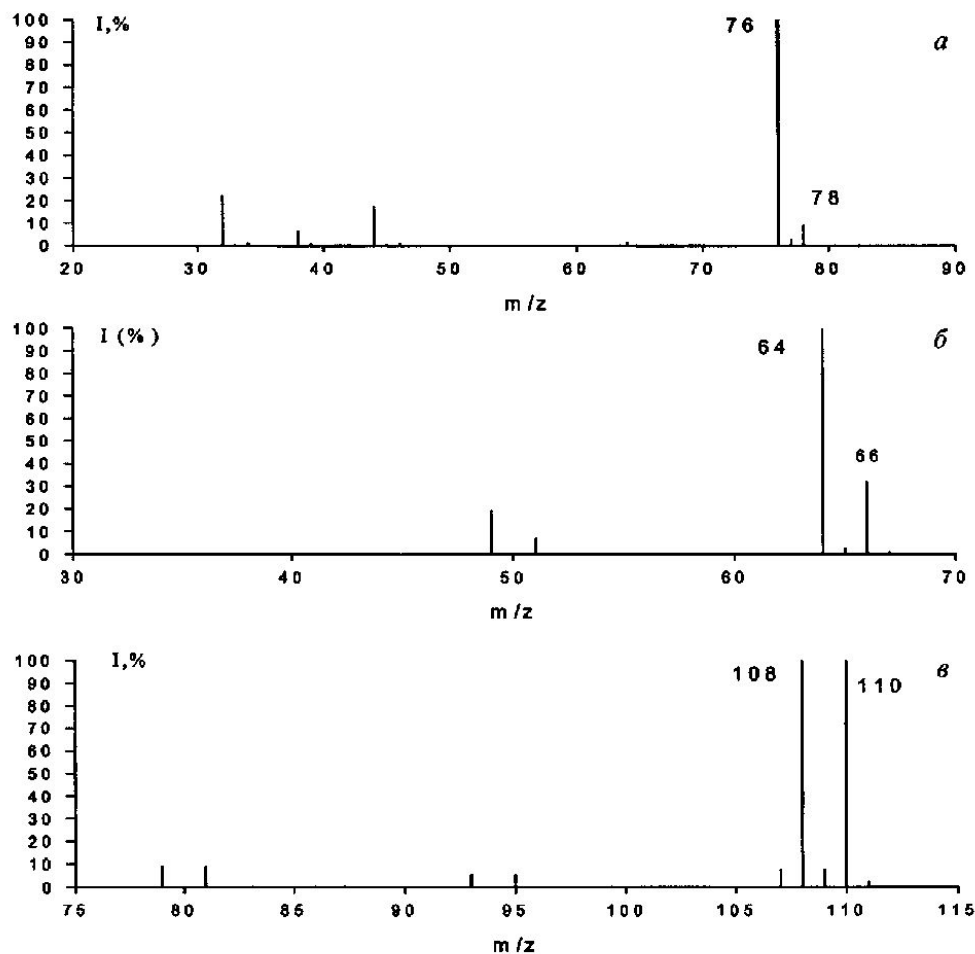
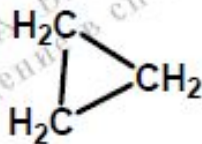


Рис. 4.1. Масс-спектры сероуглерода (*a*), этилхлорида (*б*) и этилбромиды (*в*)

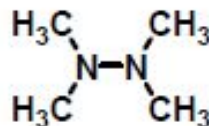


Азотное правило

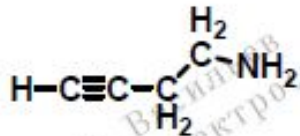
Органические соединения, состоящие из основных атомов органоенов С, Н, N, S, Р, Si, F, Cl, Br, I, имеют чётную молекулярную массу, если в их структуре не содержится атомов азота или число атомов азота чётное ($N = 0, 2, 4, \dots$).
Нечётной молекулярной массой обладают соединения с нечётным количеством атомов азота ($N = 1, 3, 5, \dots$) в структуре.



$M = 42$ (чётная) - нет азота



$M = 88$ (чётная) - два атома азота

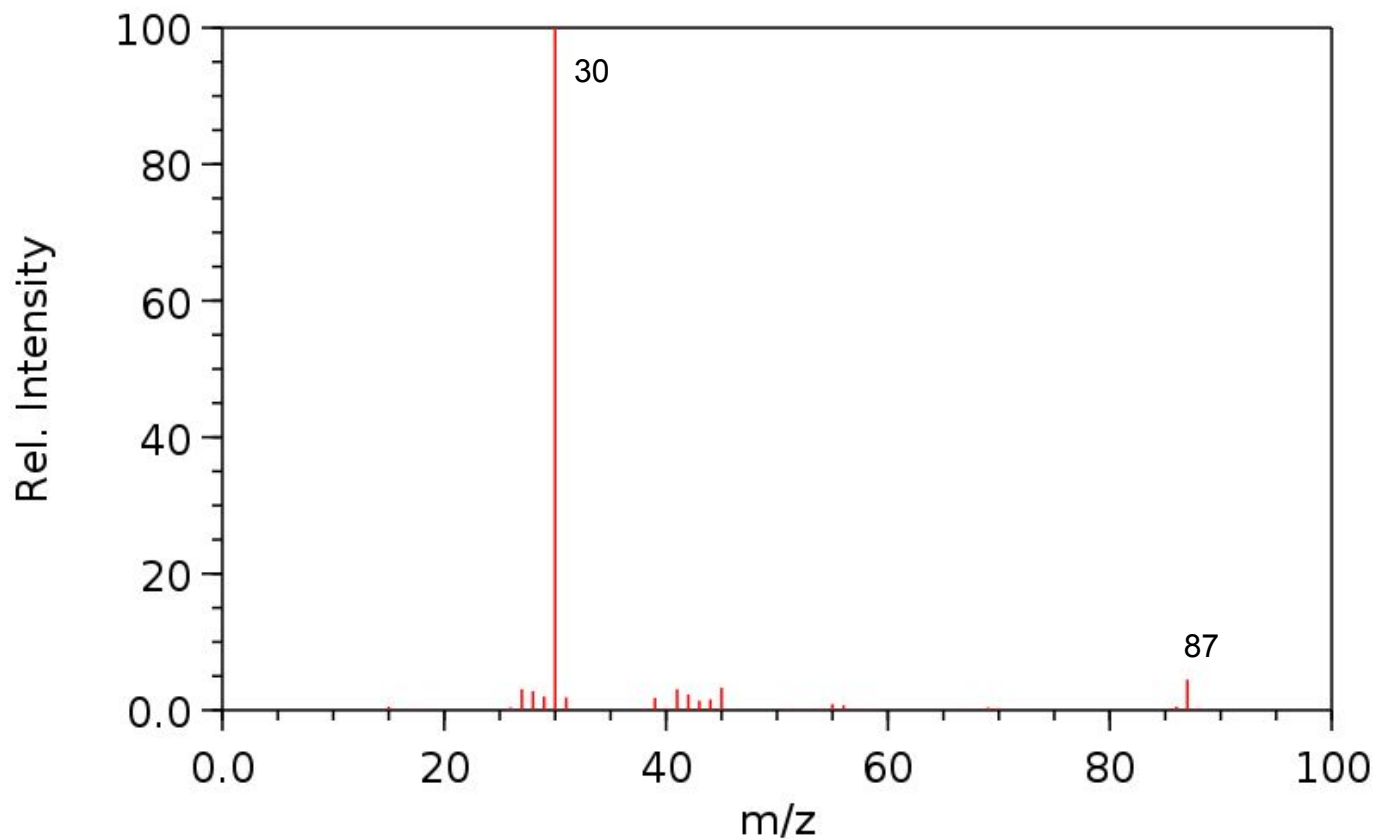


$M = 69$ (нечётная) - один атом азота



Samara State Technical University

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.

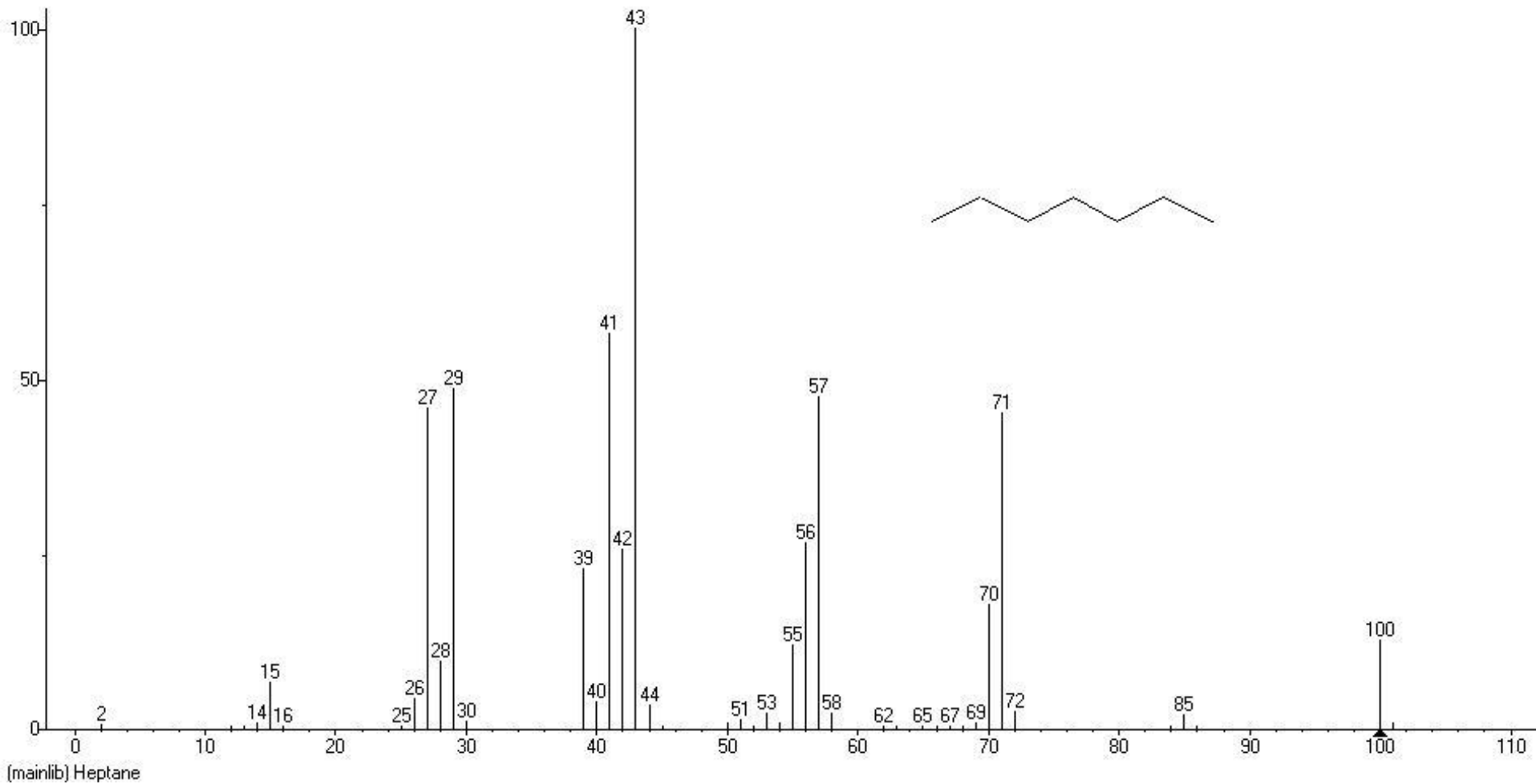
Гомологические серии ионов некоторых классов органических соединений

| 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 ... |



Samara State Technical University

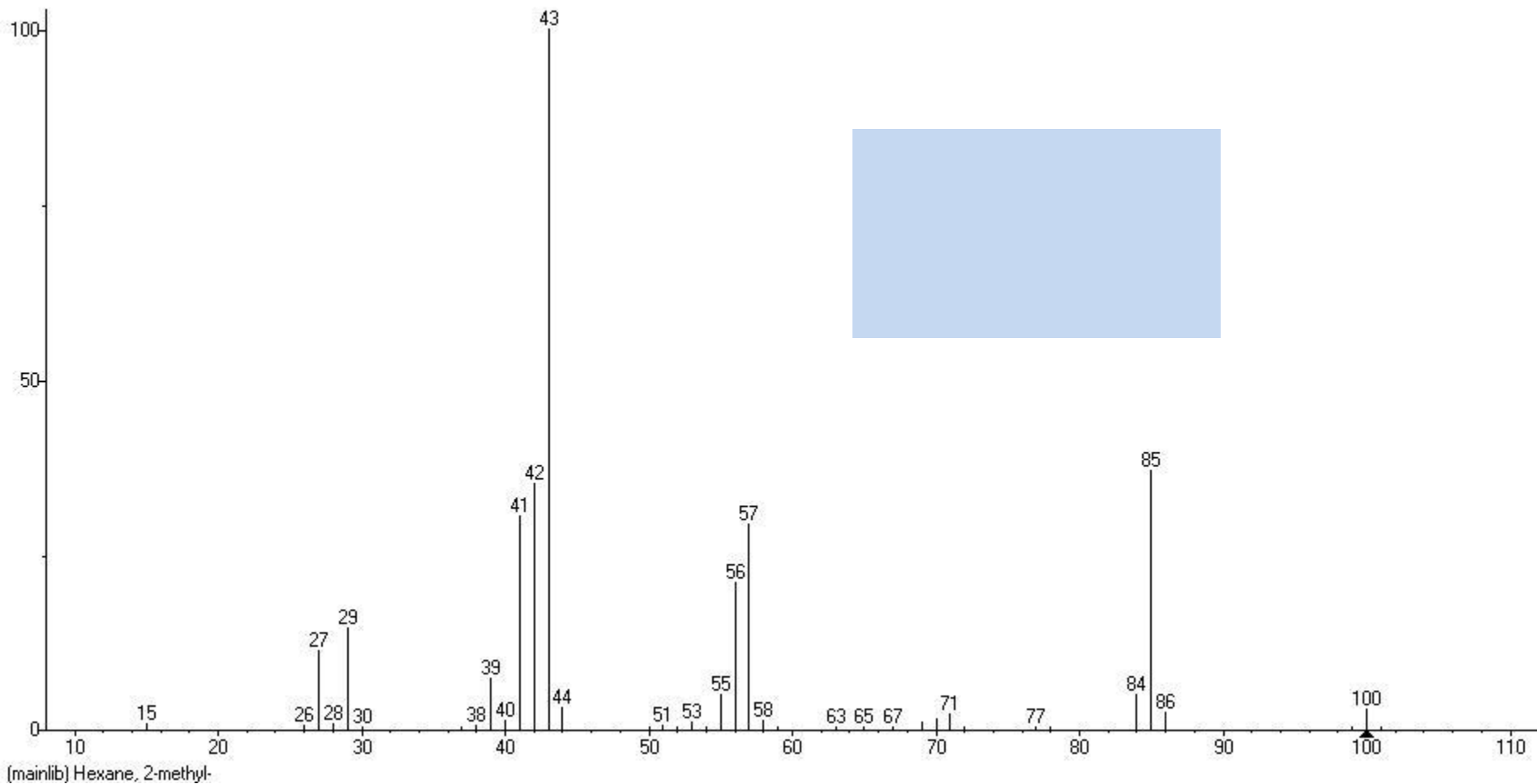
Алканы





Samara State Technical University

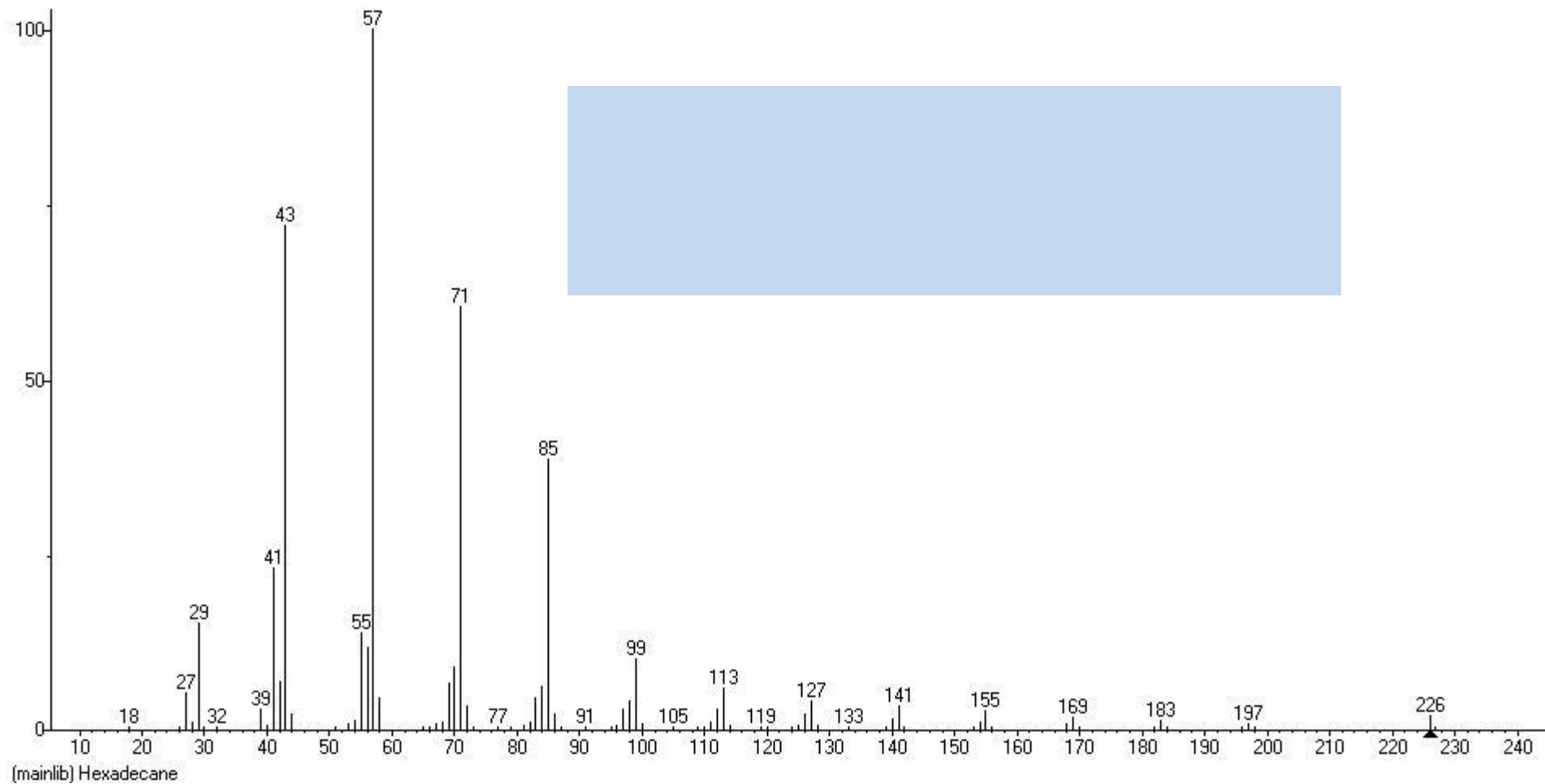
Алканы





Samara State Technical University

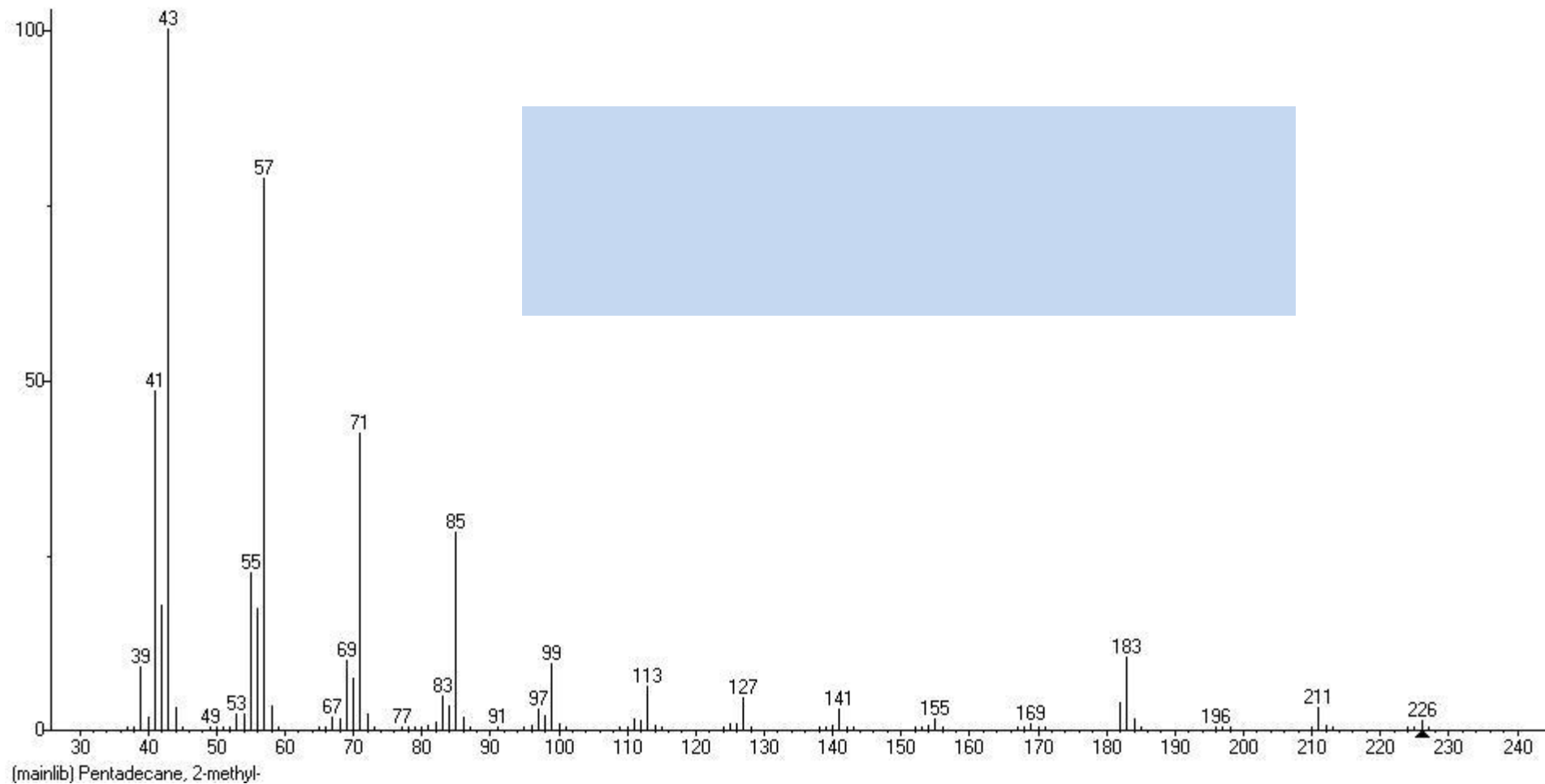
Алканы





Samara State Technical University

Алканы



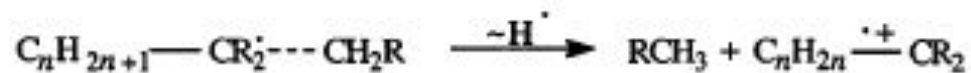


Схема 8.1

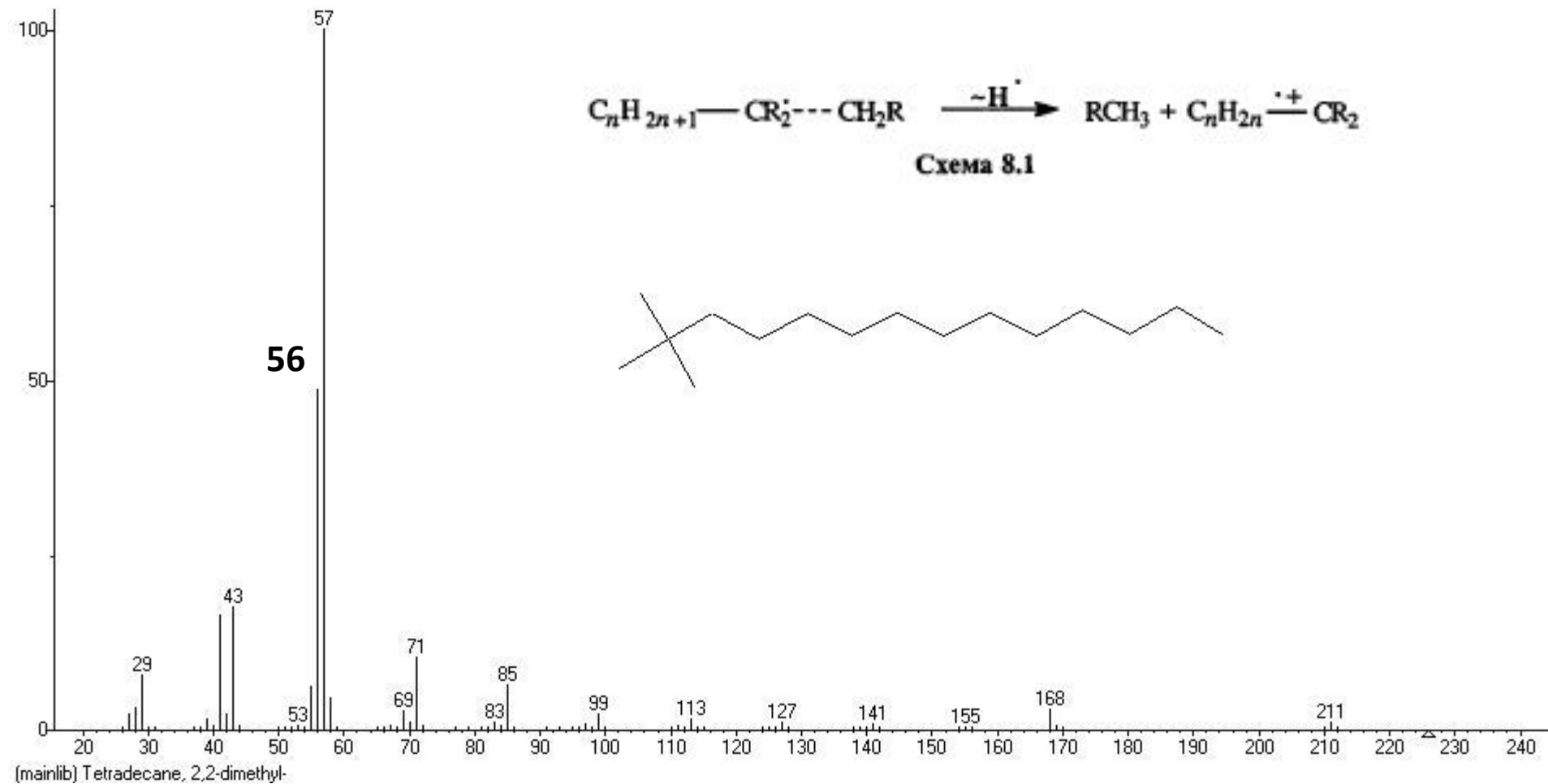
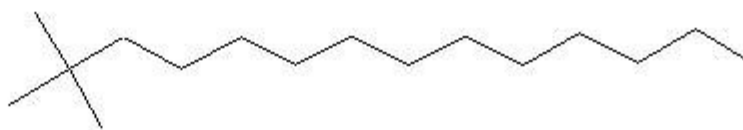
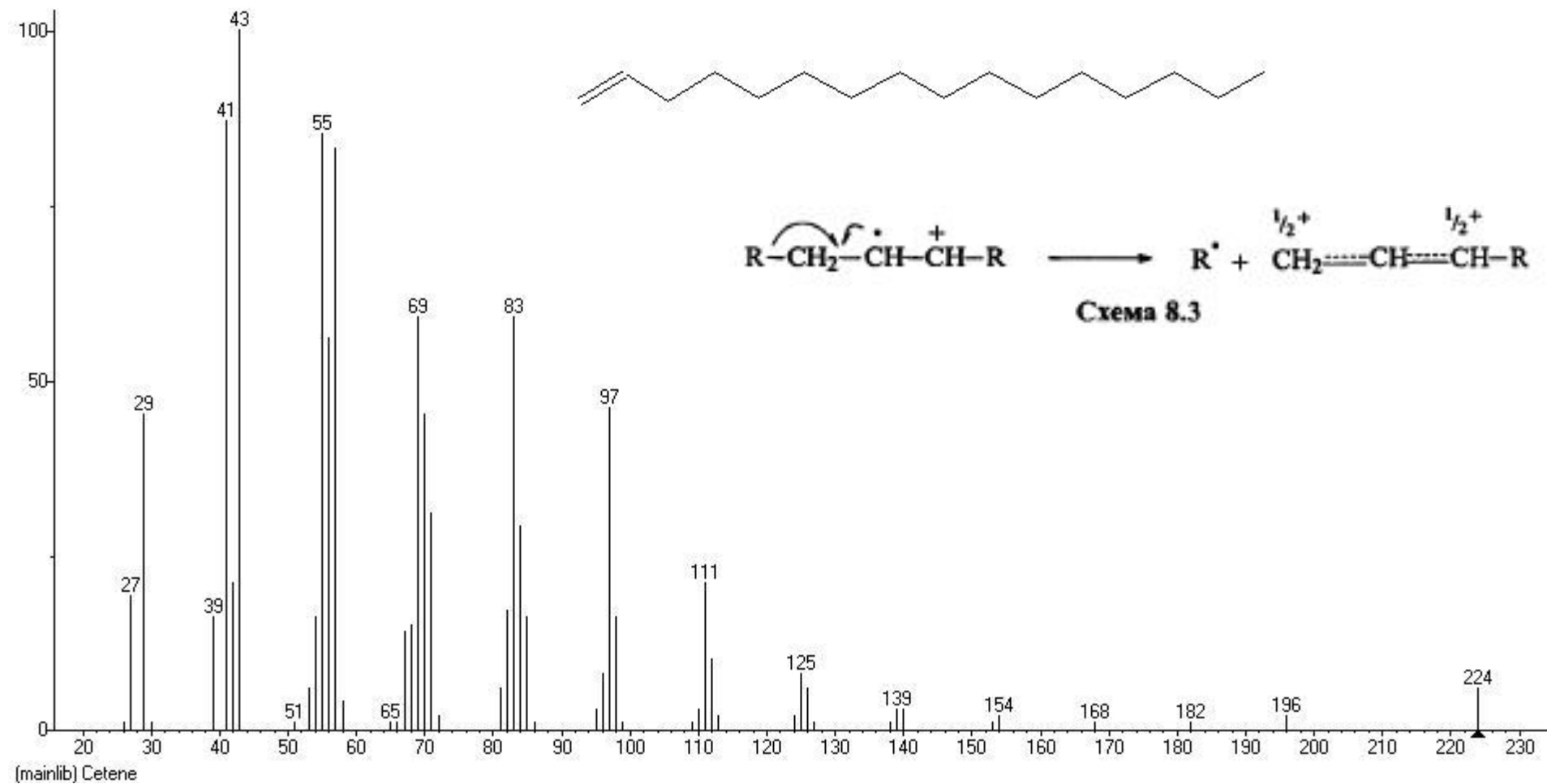




Схема 8.3



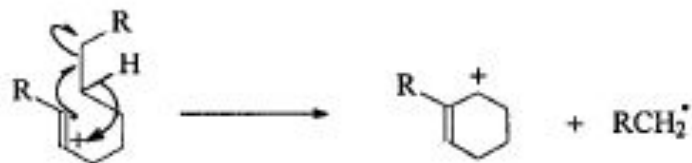


Схема 8.7

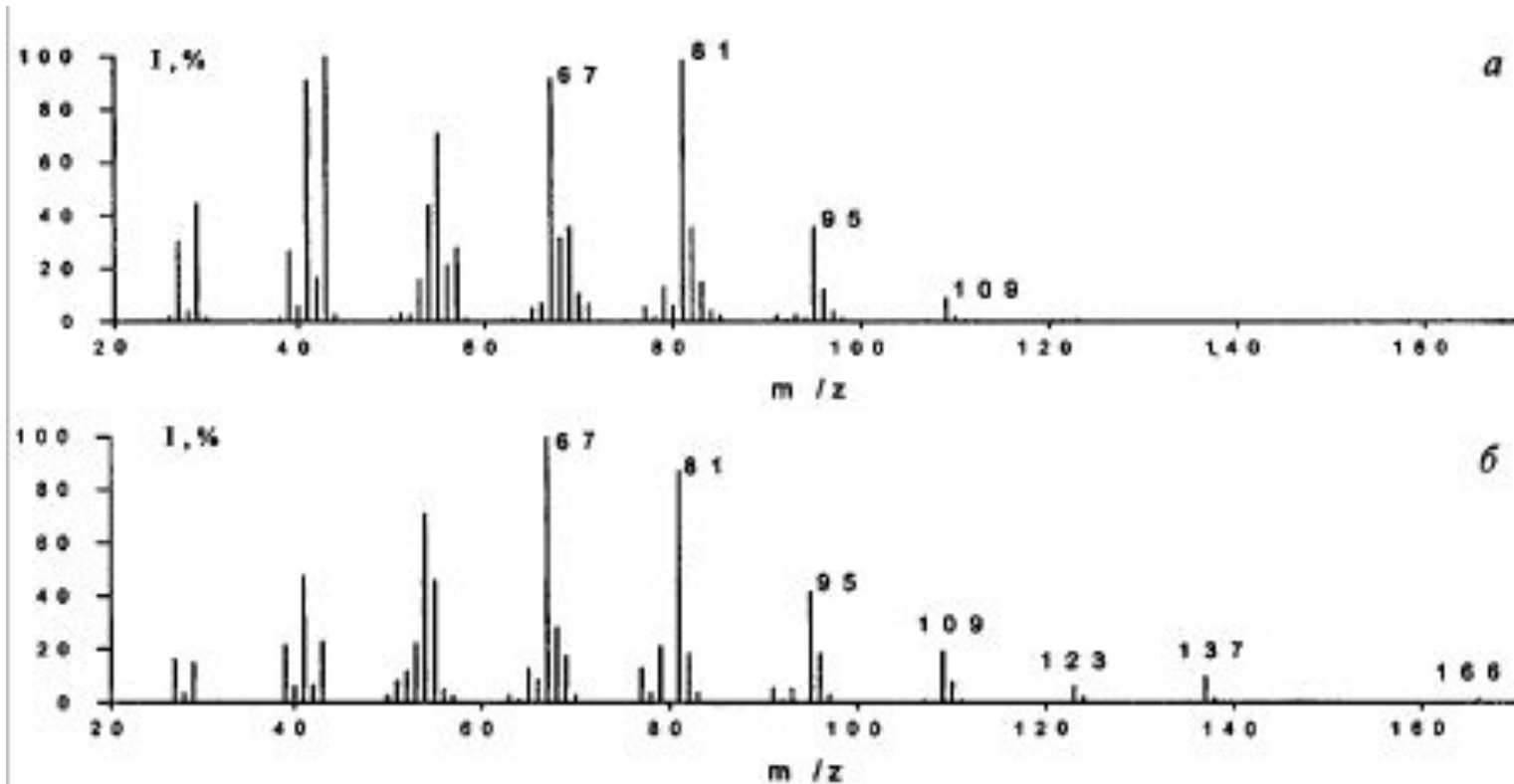


Рис. 8.6. Масс-спектры электронного удара додецена-1 (а) и додецена-5 (б)

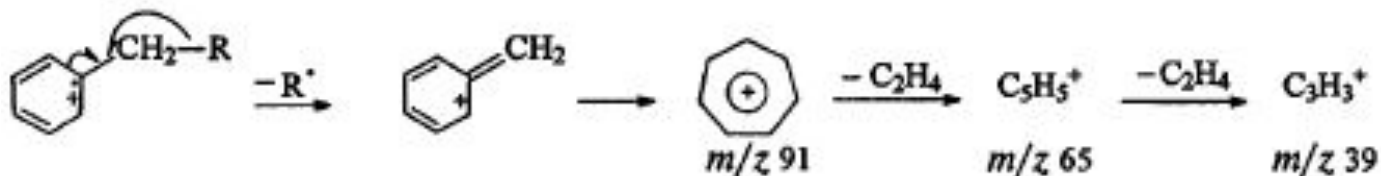


Схема 8.10

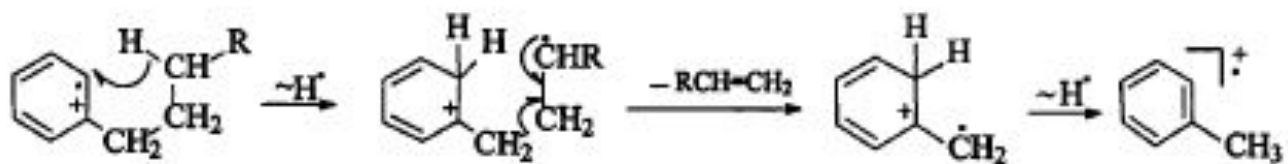
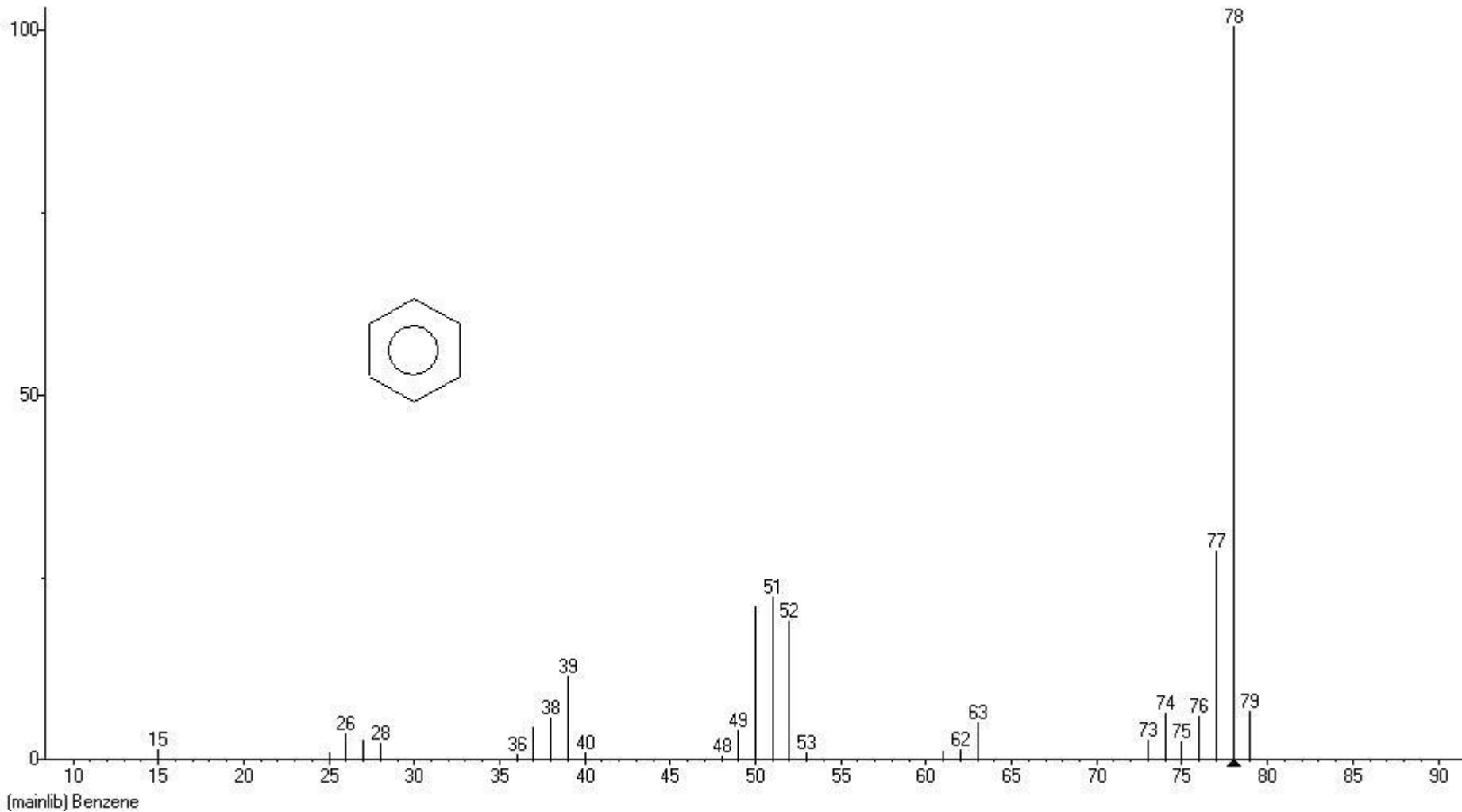


Схема 8.11



Samara State Technical University

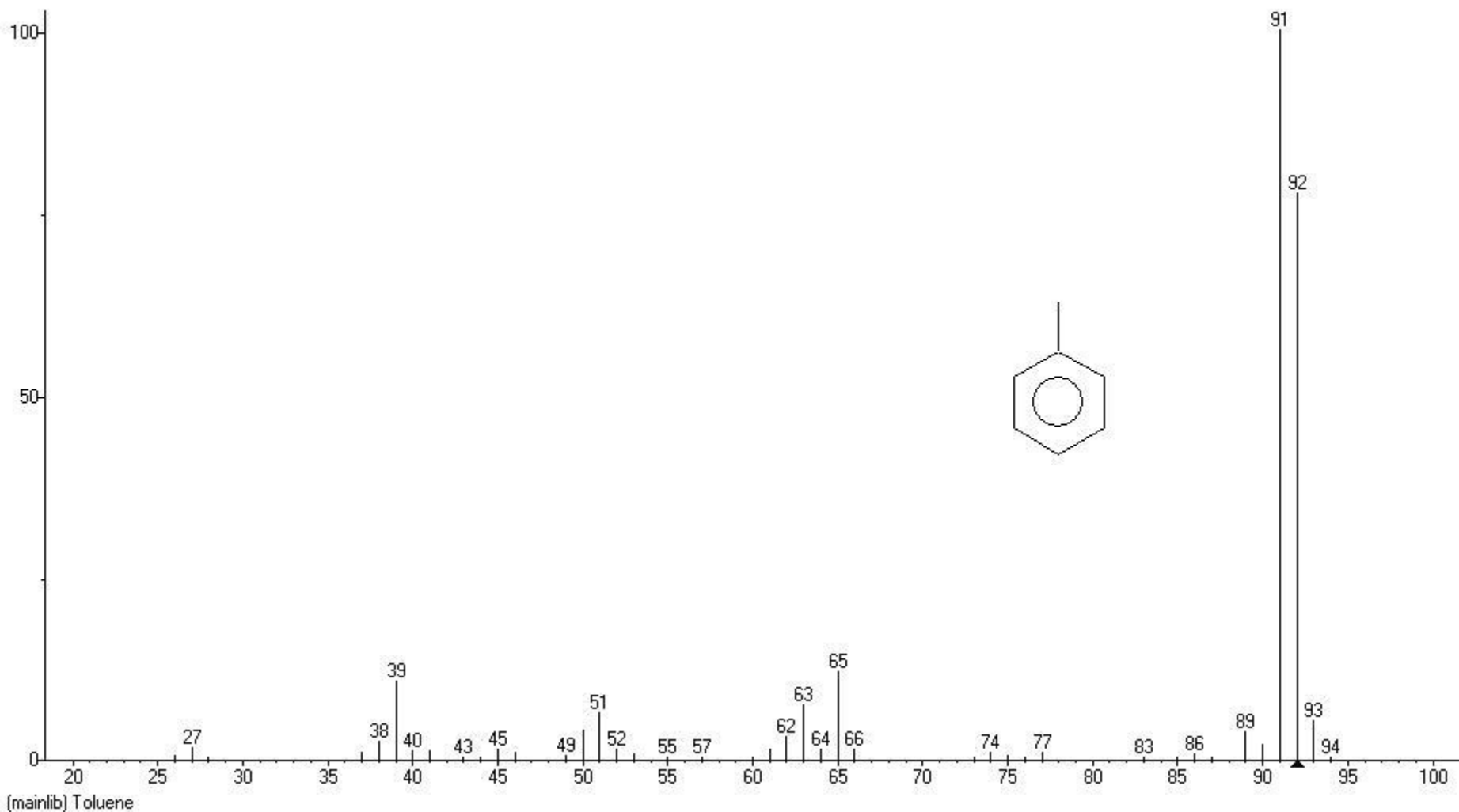
Ароматические соединения





Samara State Technical University

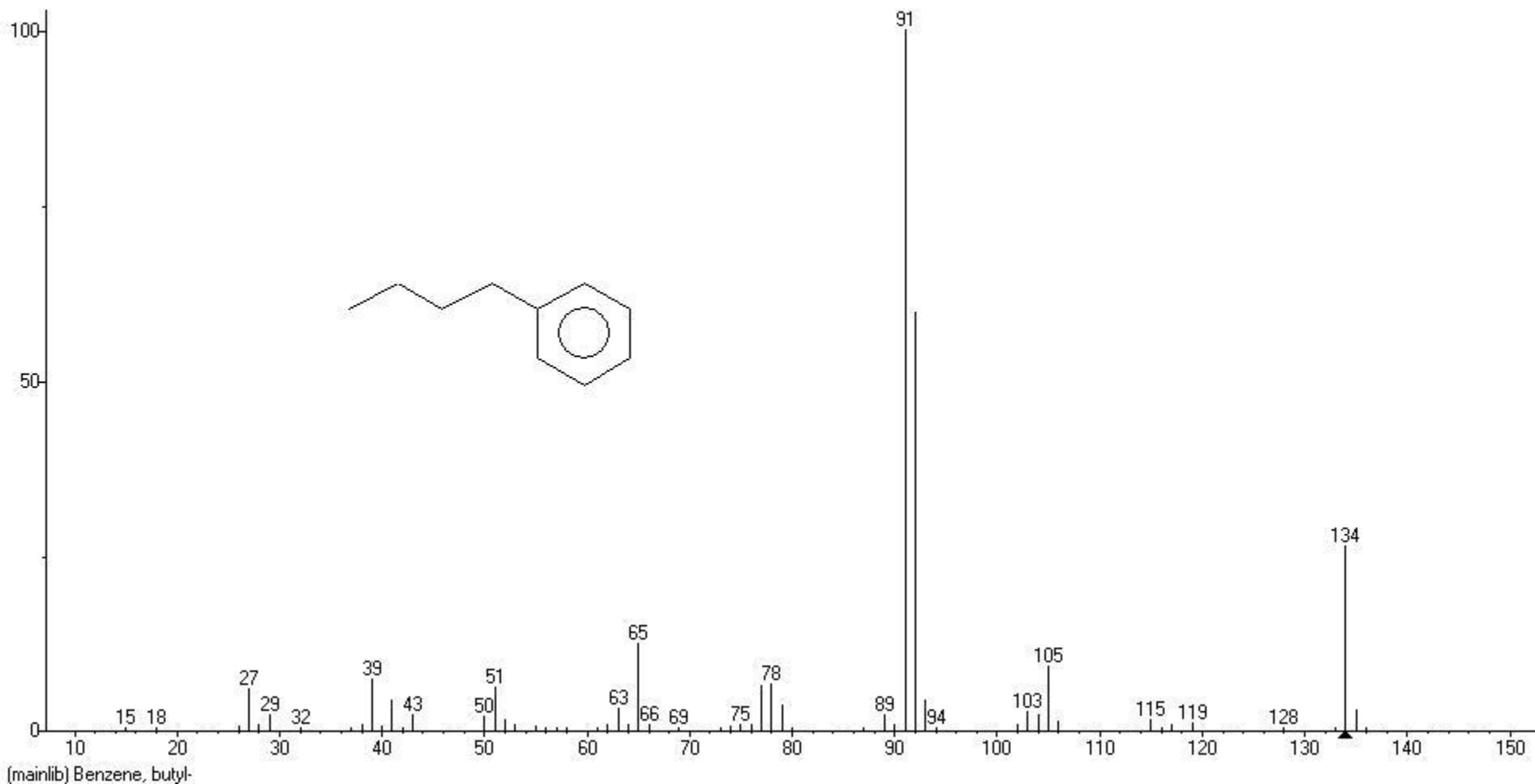
Ароматические соединения





Samara State Technical University

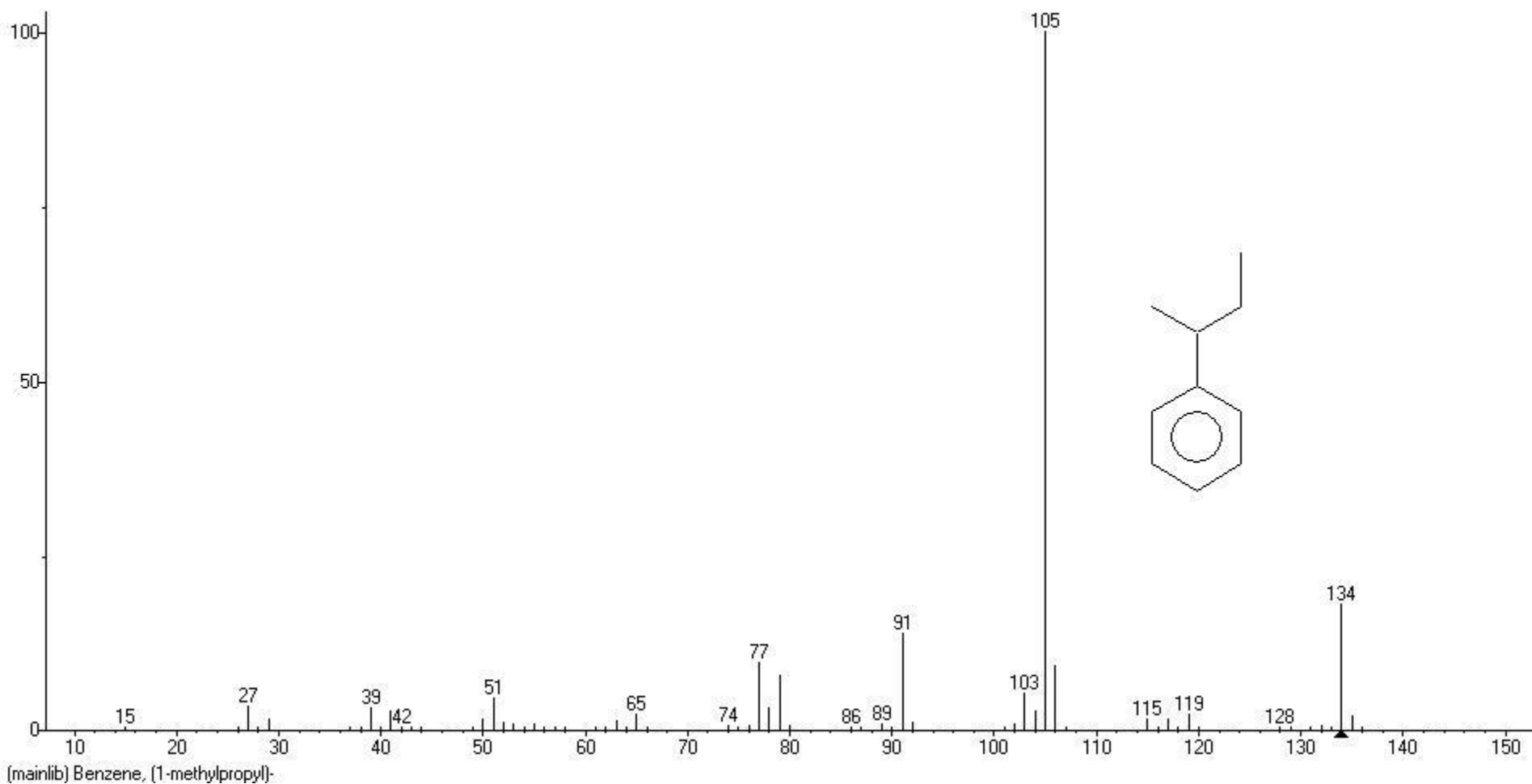
Ароматические соединения

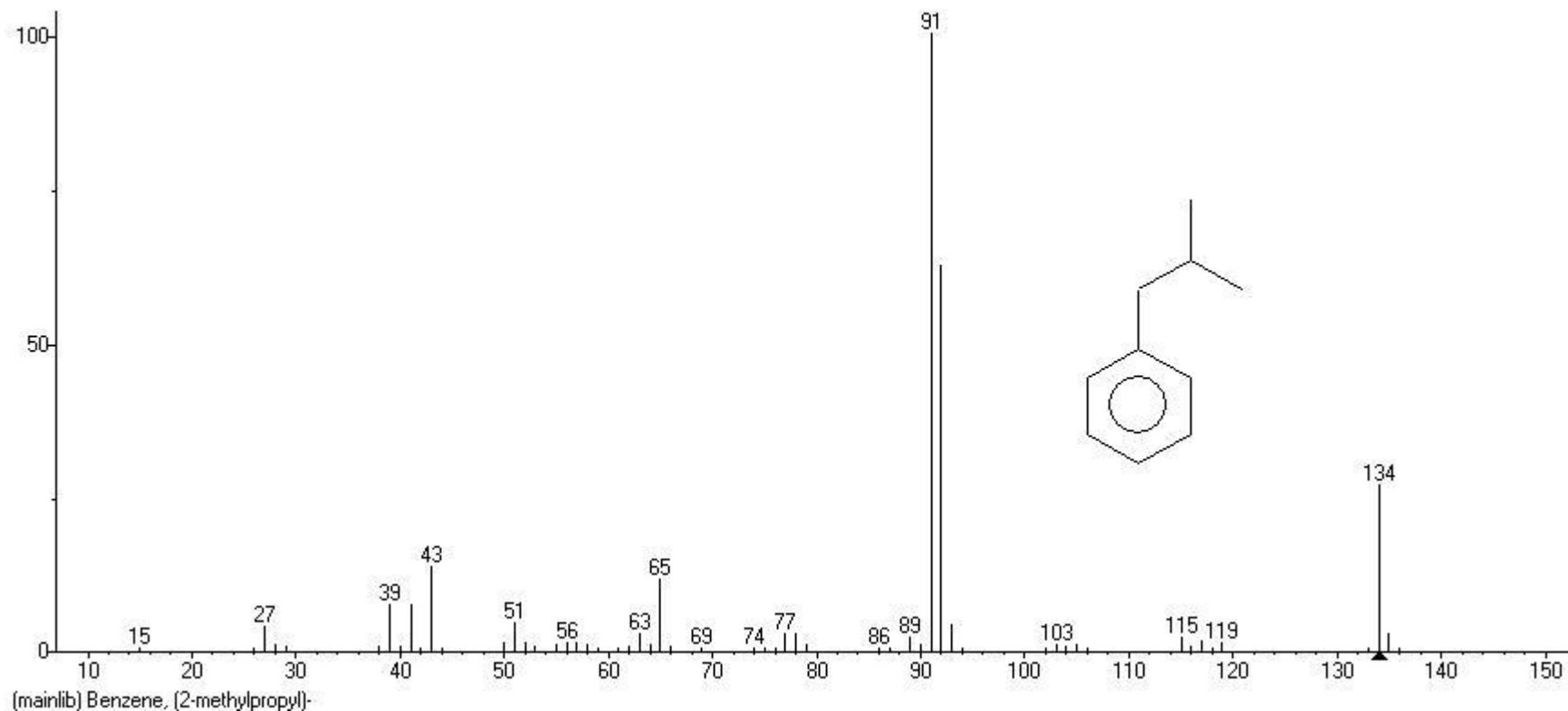




Samara State Technical University

Ароматические соединения





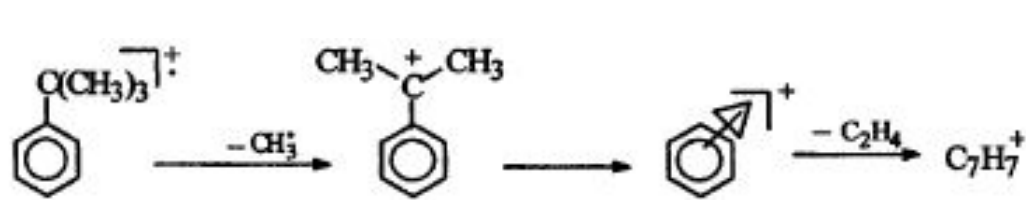
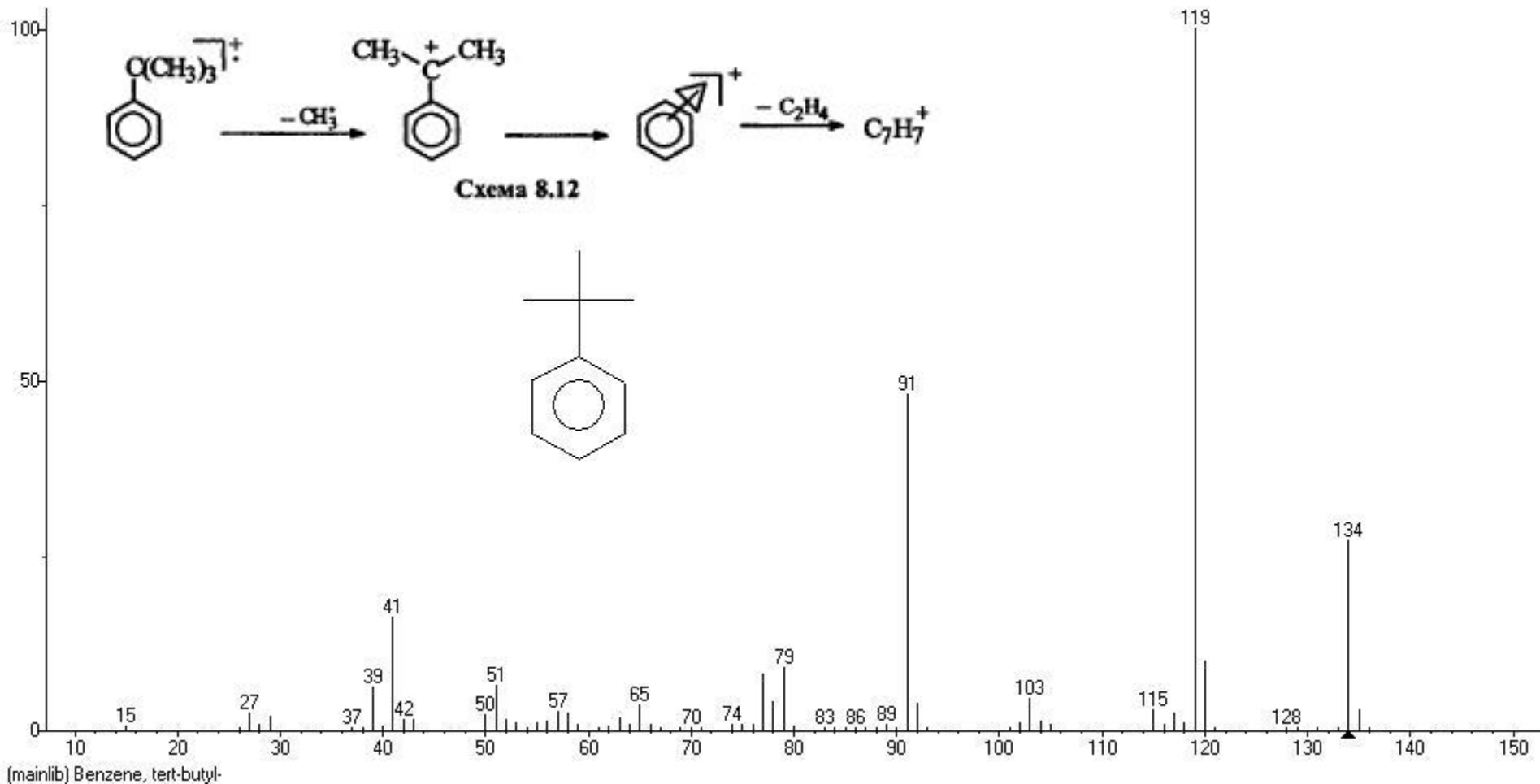
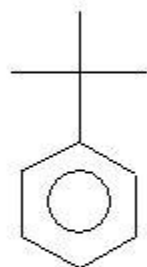


Схема 8.12

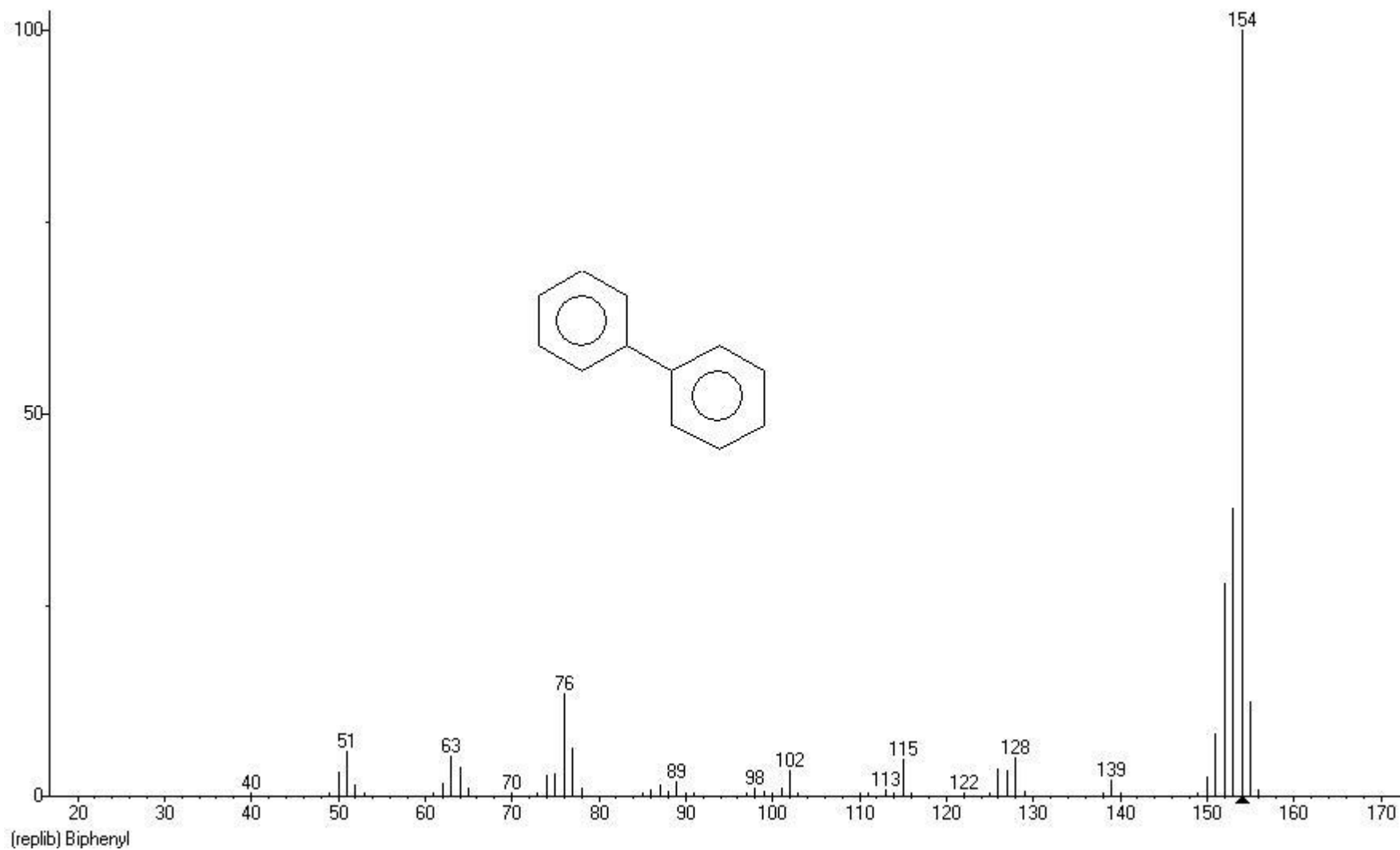


(mainlib) Benzene, tert-butyl-



Samara State Technical University

Ароматические соединения





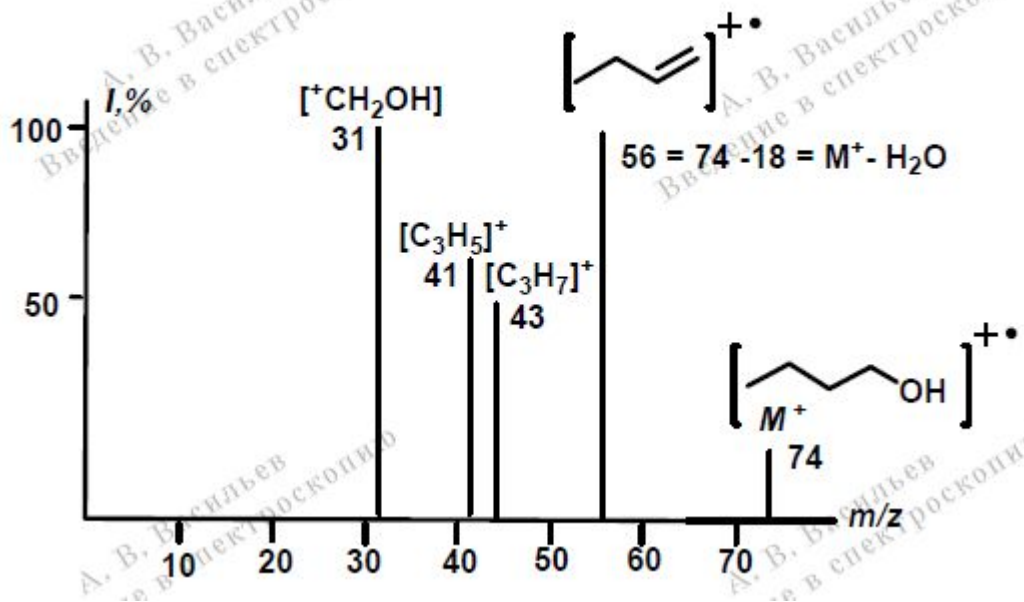
Молекулярные ионы M^+ образуются при потере электрона от неподелённой электронной пары атома кислорода.

Основные пути распада:

- элиминирование молекулы H_2O ;
- разрыв α - β связи.

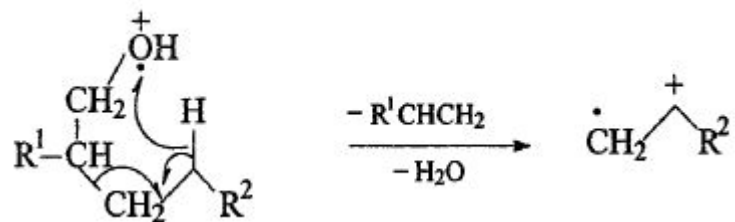
Вследствие термической деструкции могут наблюдаться $[M-2H]^+$, $[M-H_2O]^+$, $[M-H_2, -H_2O]^+$.

Масс-спектр бутанола-1

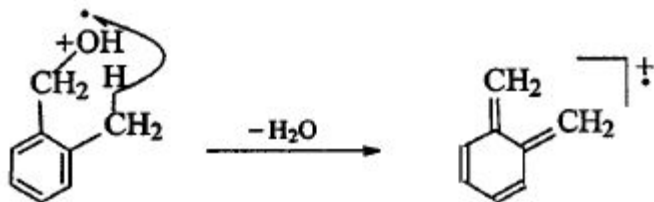




образование иона $[M-46]^+$



Орто-эффект при отщеплении молекулы воды от замещенного бензильного спирта

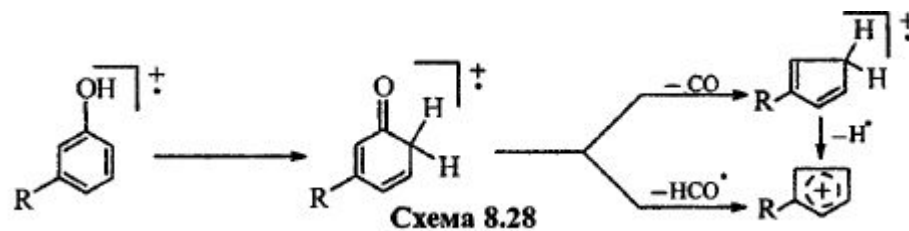




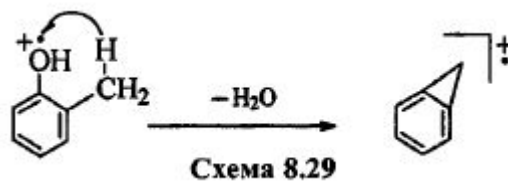
Samara State Technical University

Спирты и фенолы

Отщепление нейтральных частиц от молекулярного иона

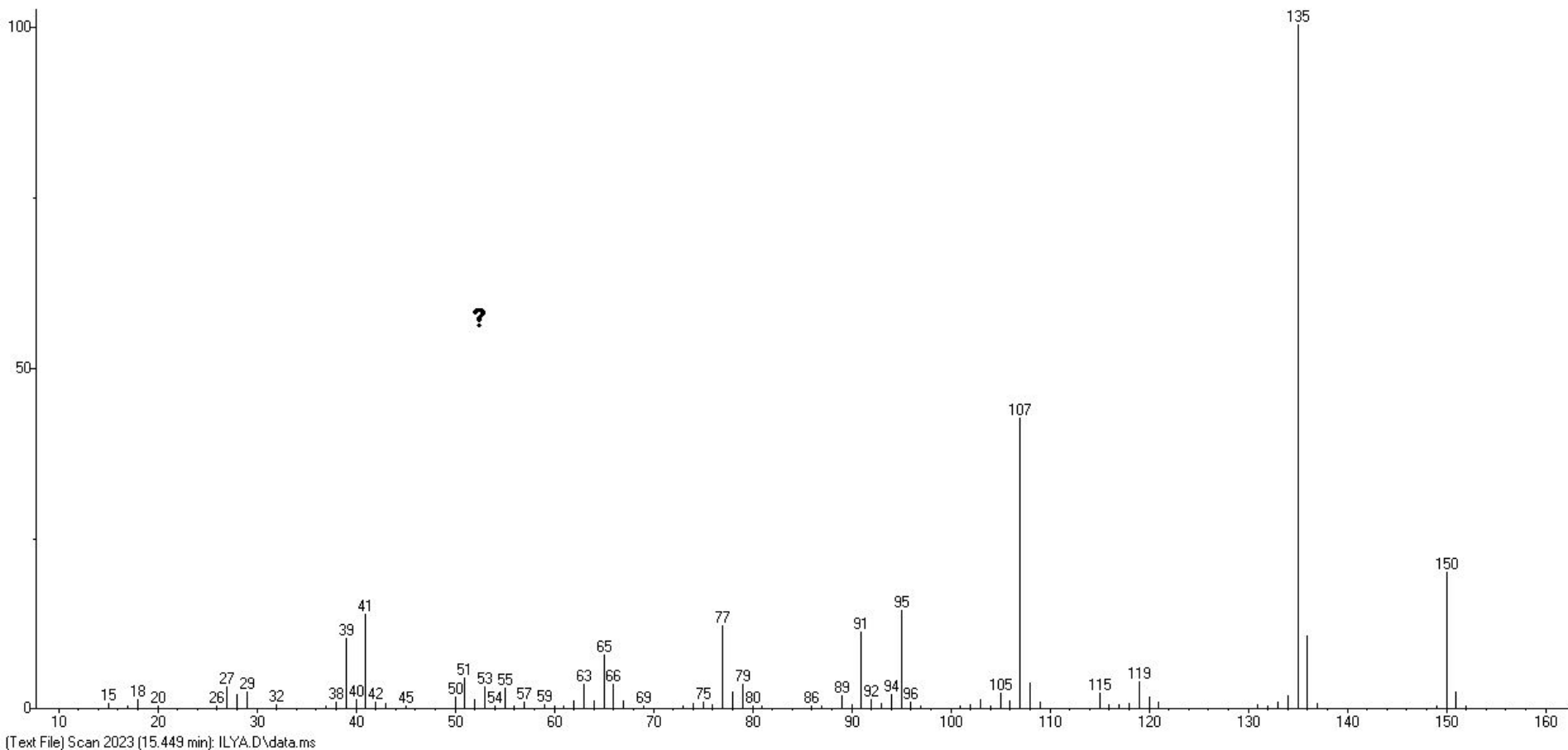


Орто-эффект



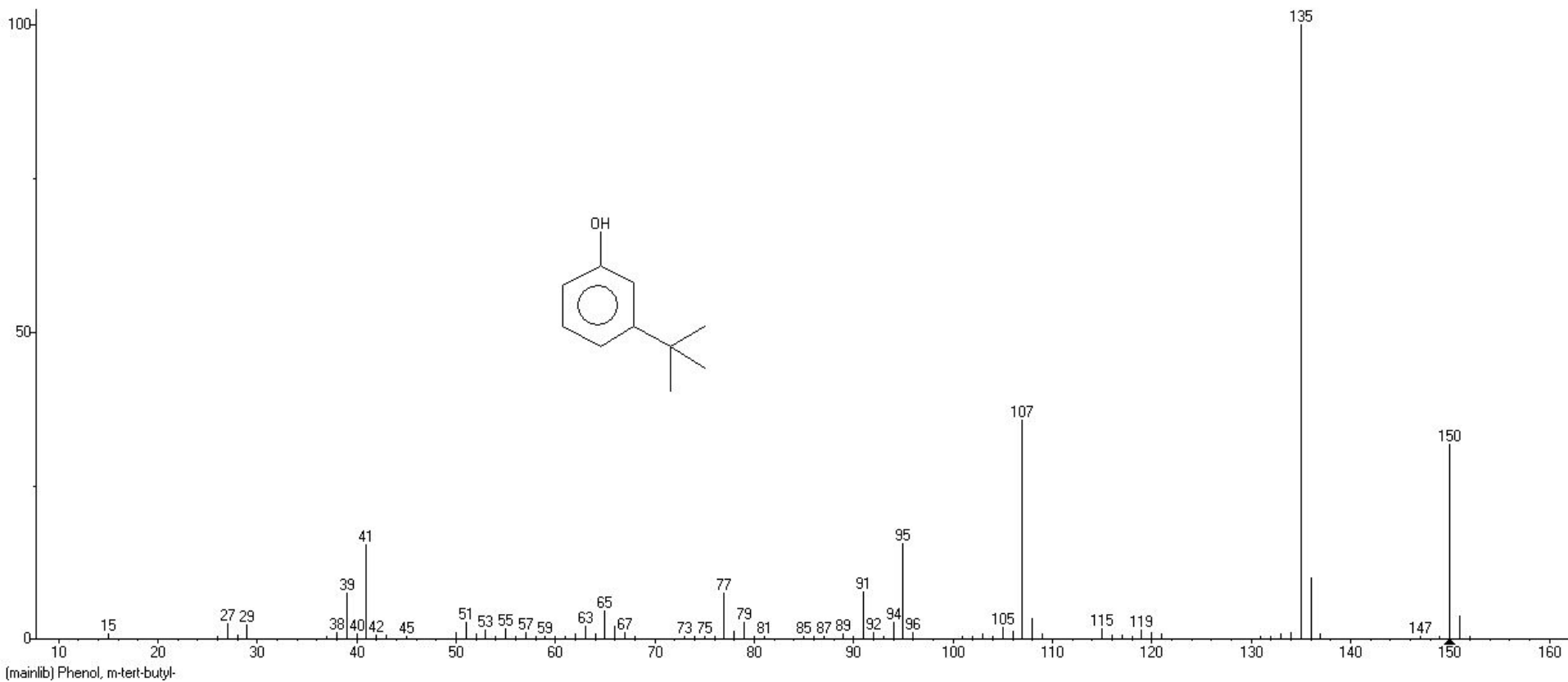


Samara State Technical University



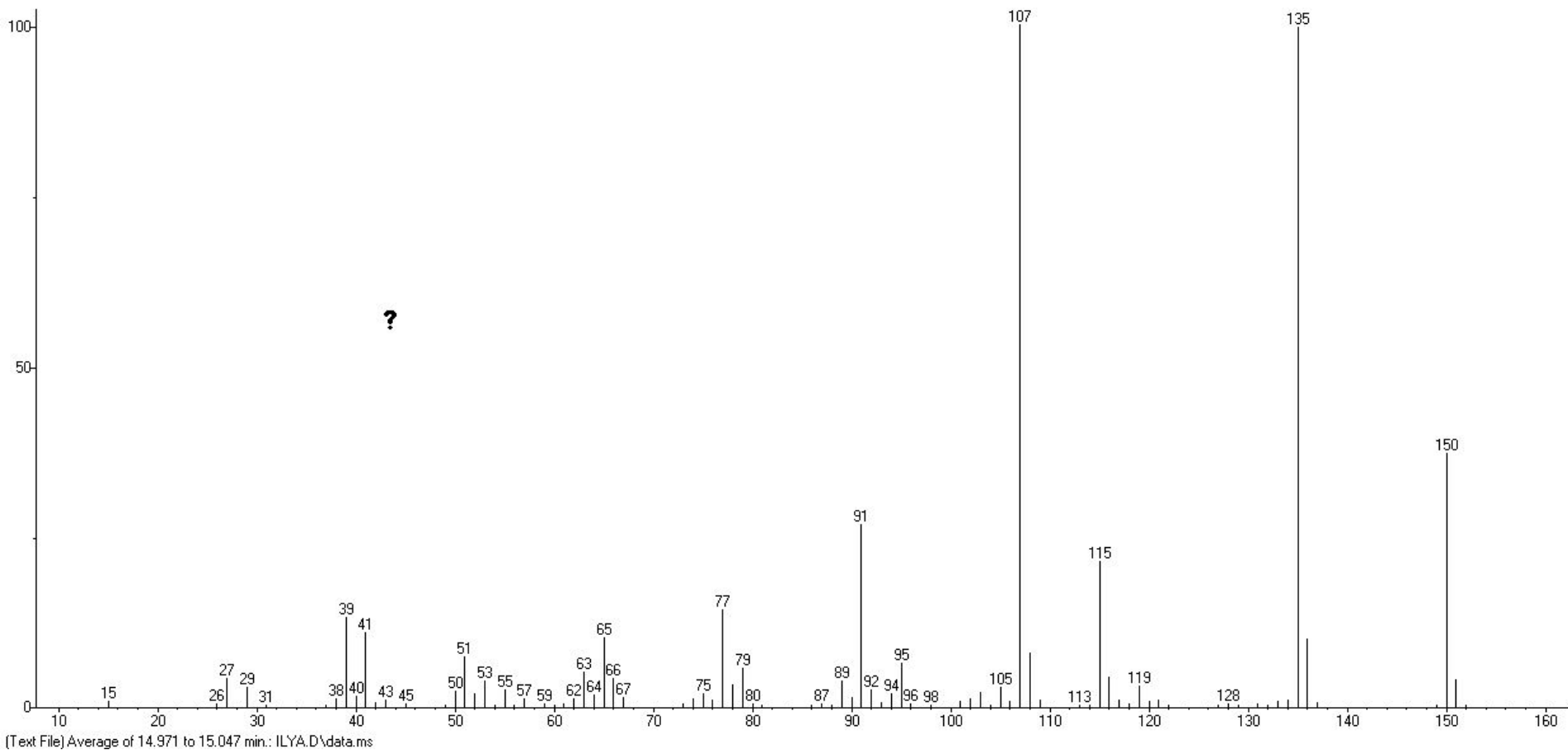


Samara State Technical University



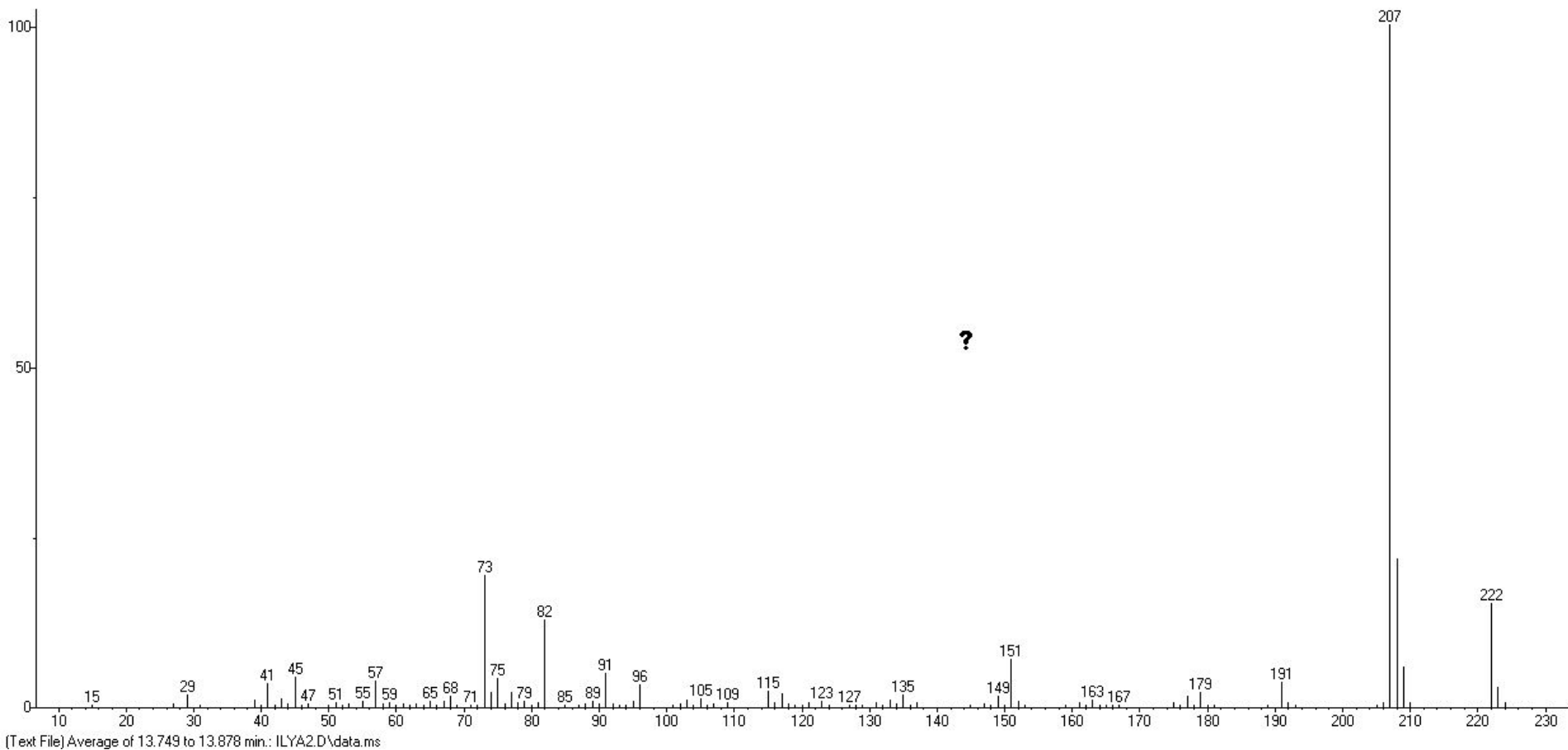


Samara State Technical University



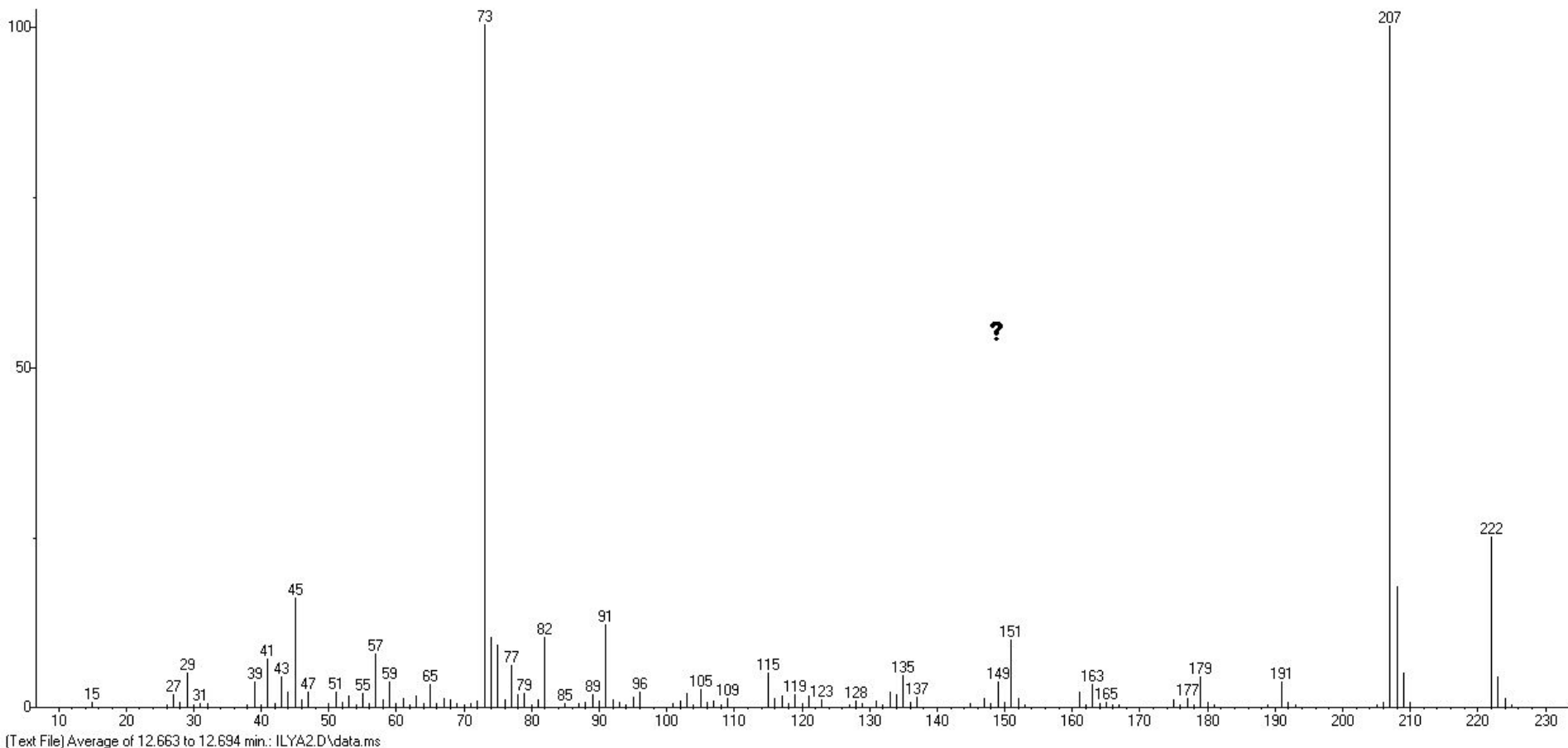


Samara State Technical University



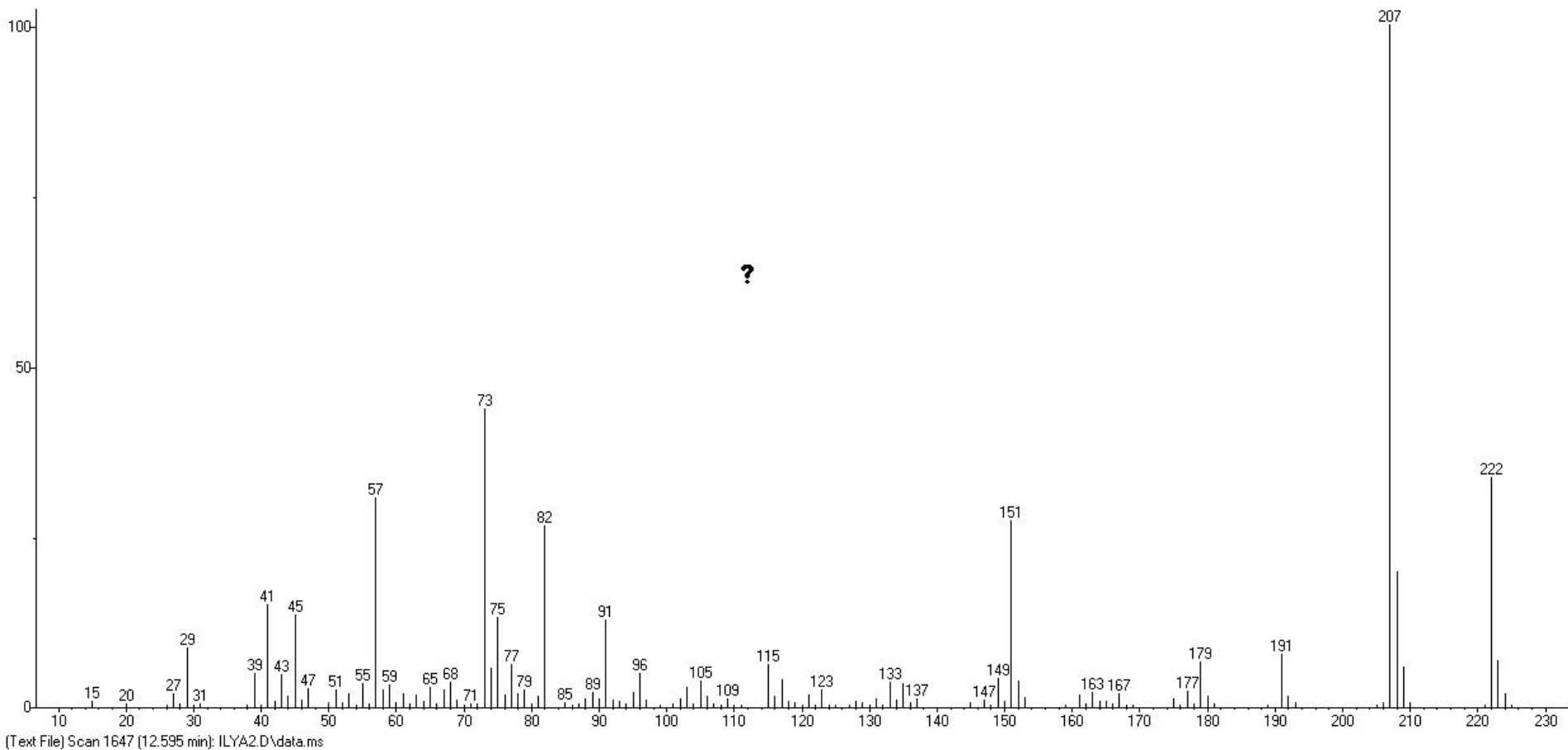


Samara State Technical University



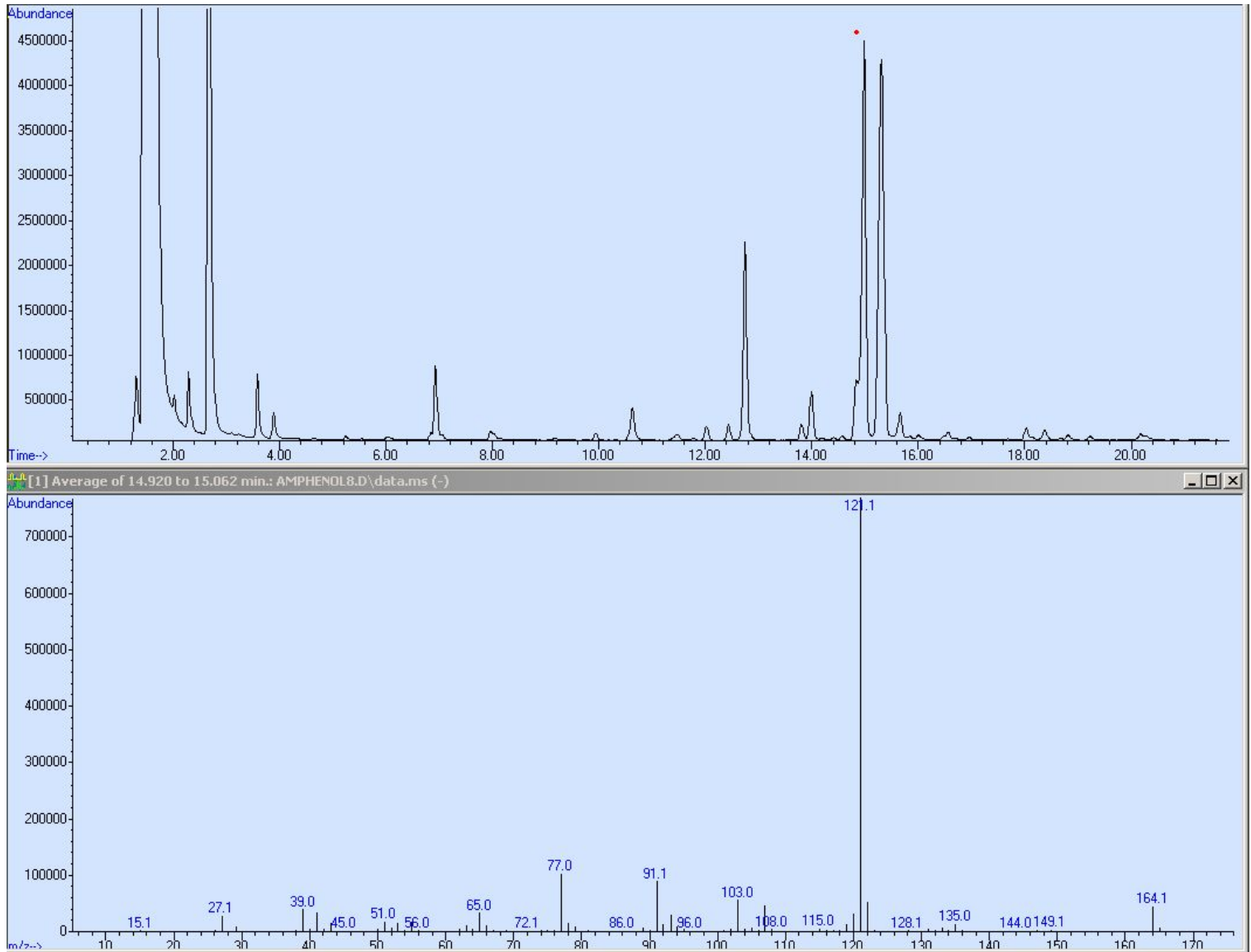


Samara State Technical University



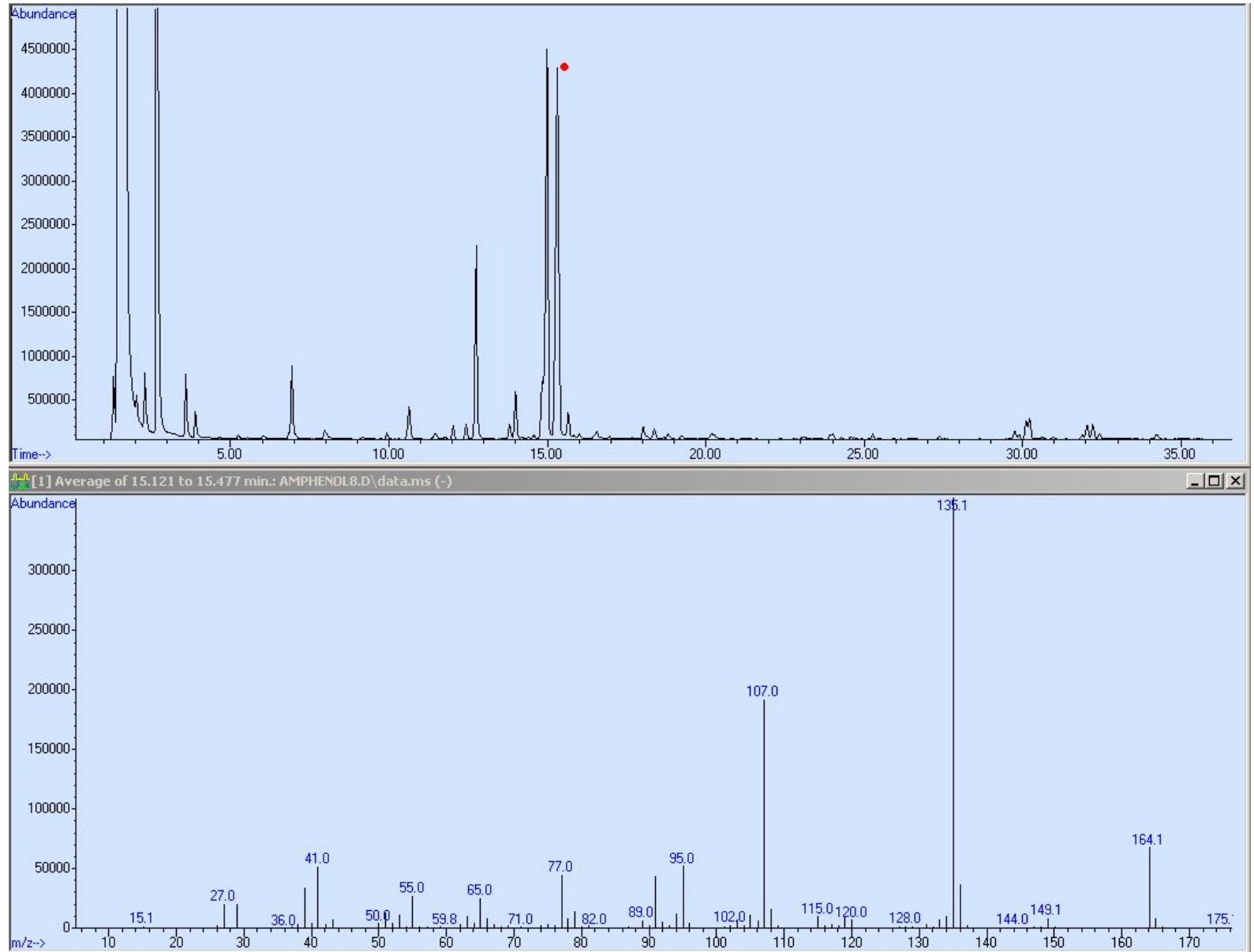


Samara State Technical University





Samara State Technical University



Appendix

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

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

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

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

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

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



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 |

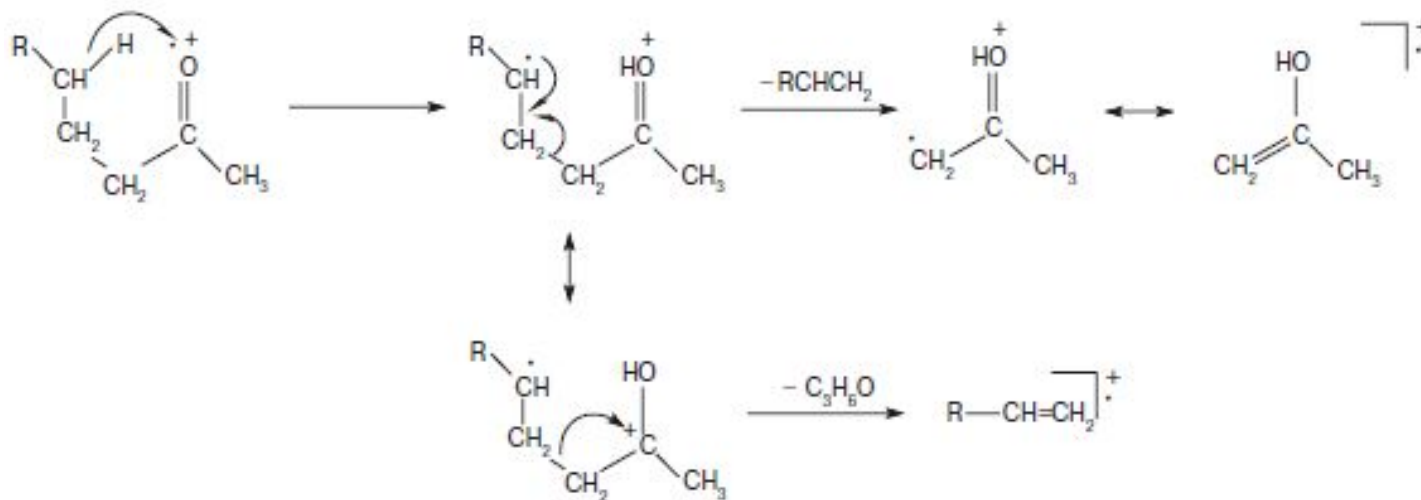


Схема 3.8а

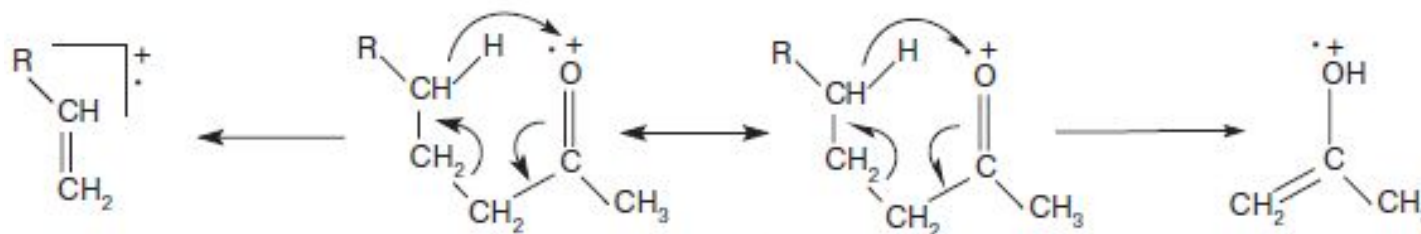


Схема 3.8б



Samara State Technical University

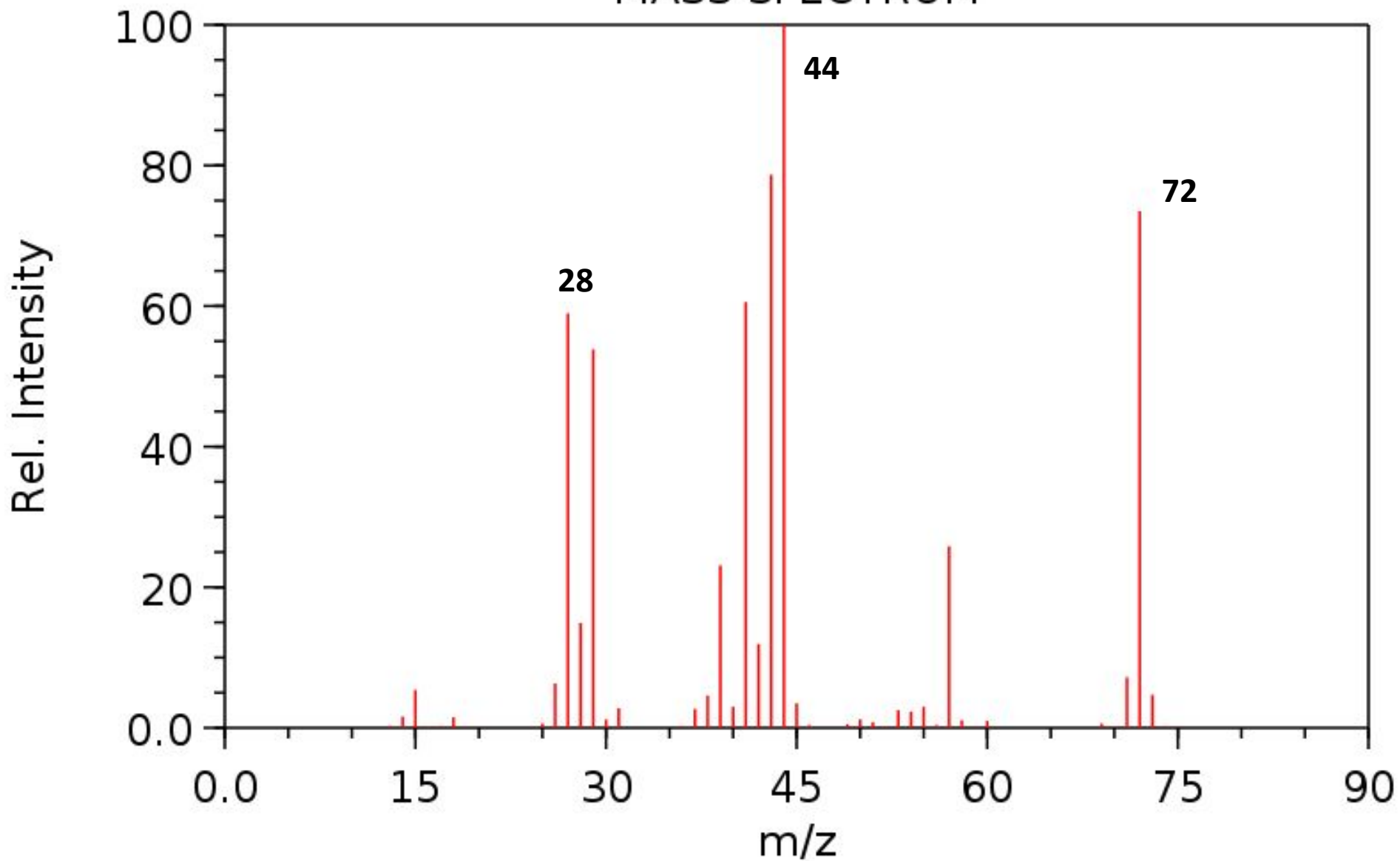
Правило Стивенсона (Стивенсона – Одье)



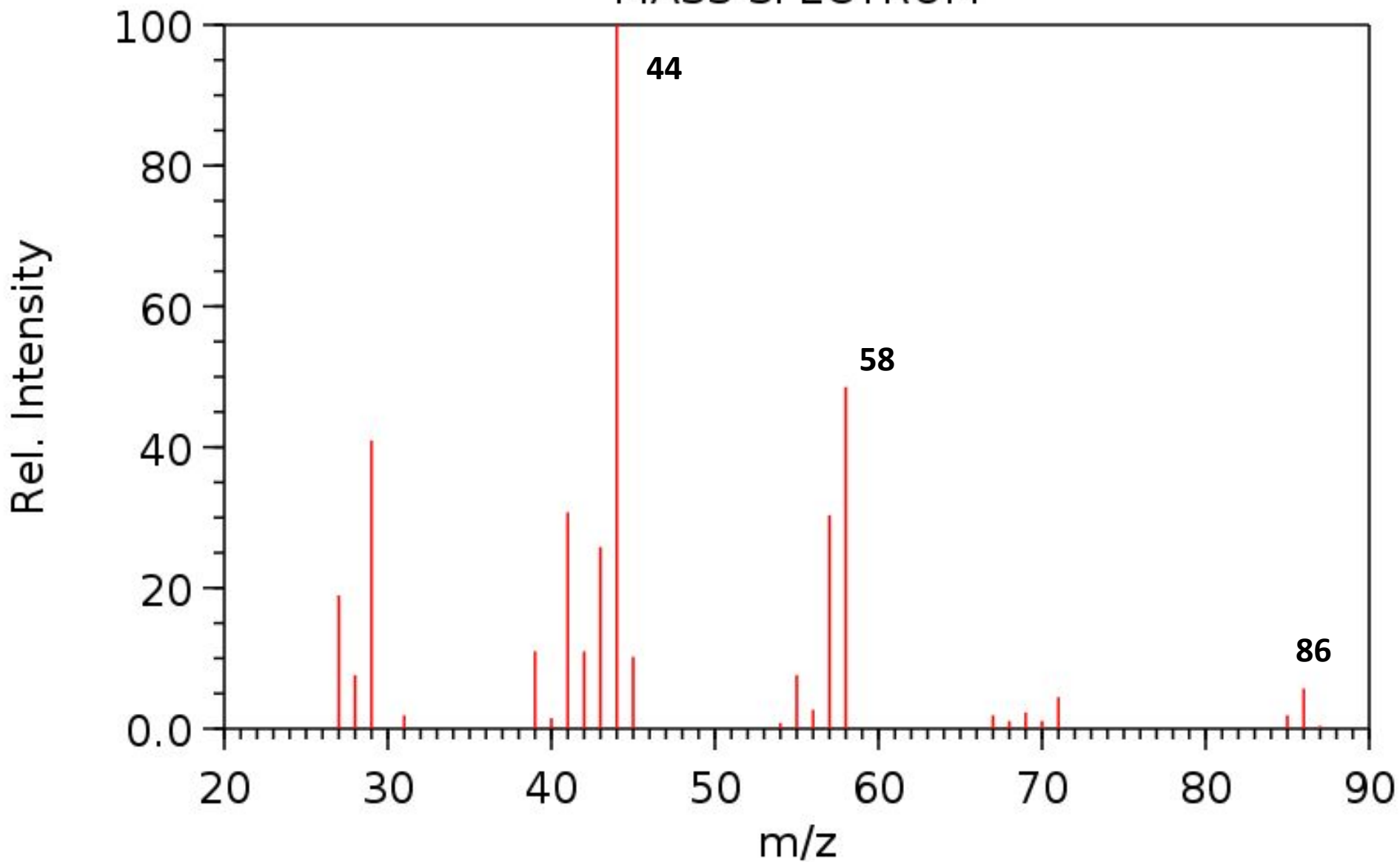
| Соединение | Фрагмент – ЭИ, эВ | Интенсивность, % к \sum_{27} | Фрагмент – ЭИ, эВ | Интенсивность, % к \sum_{27} |
|------------------|----------------------|-----------------------------------|----------------------|-----------------------------------|
| Бутаналь | $C_2H_4 - 10,5$ | 3,4 | $C_2H_4O - 9,5$ | 16,5 |
| Пентаналь | $C_3H_6 - 9,8$ | 2,4 | $C_2H_4O - 9,5$ | 26,4 |
| Гексаналь | $C_4H_8 - 9,6$ | 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– $M^{+•}$.

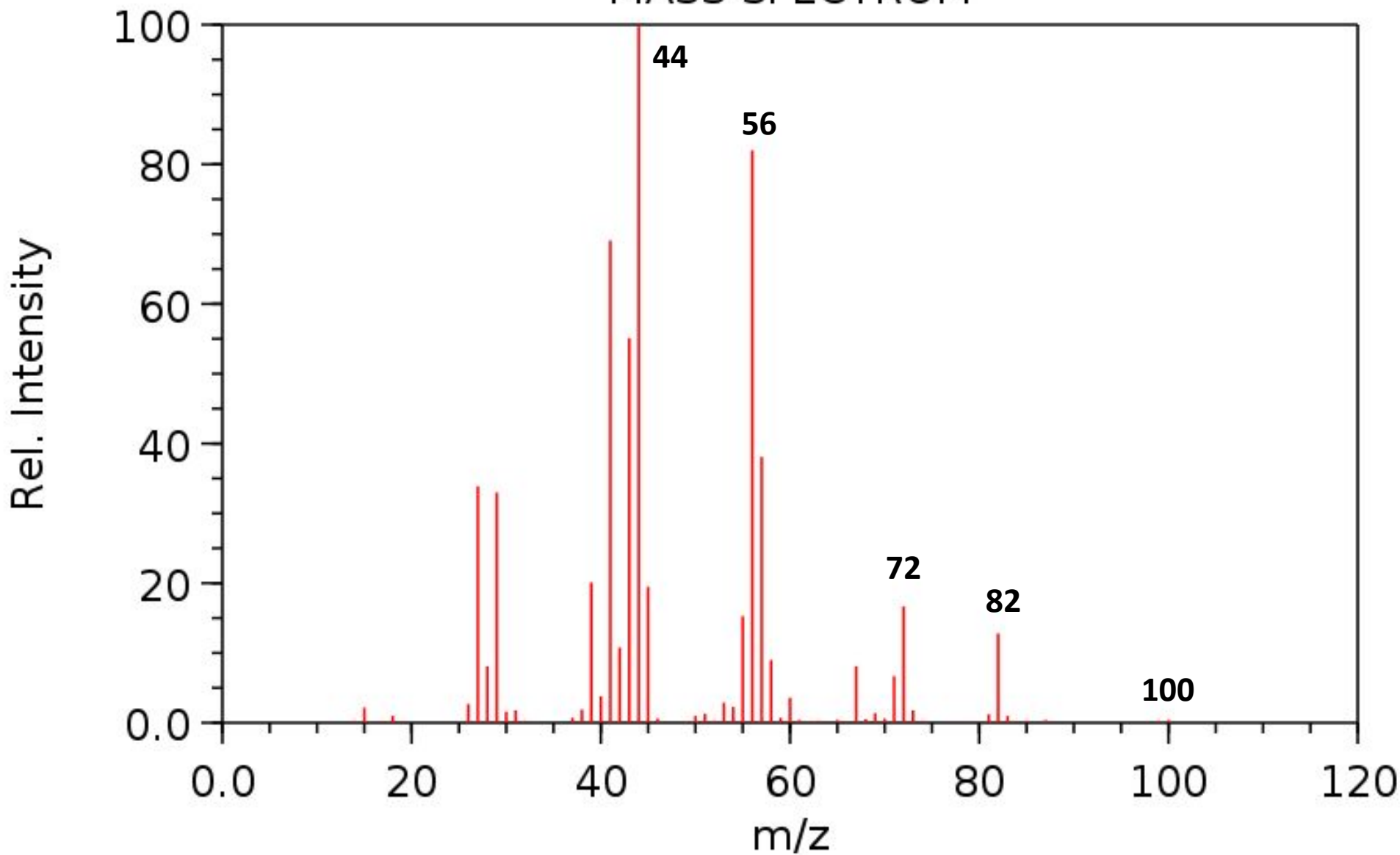
Butanal
MASS SPECTRUM



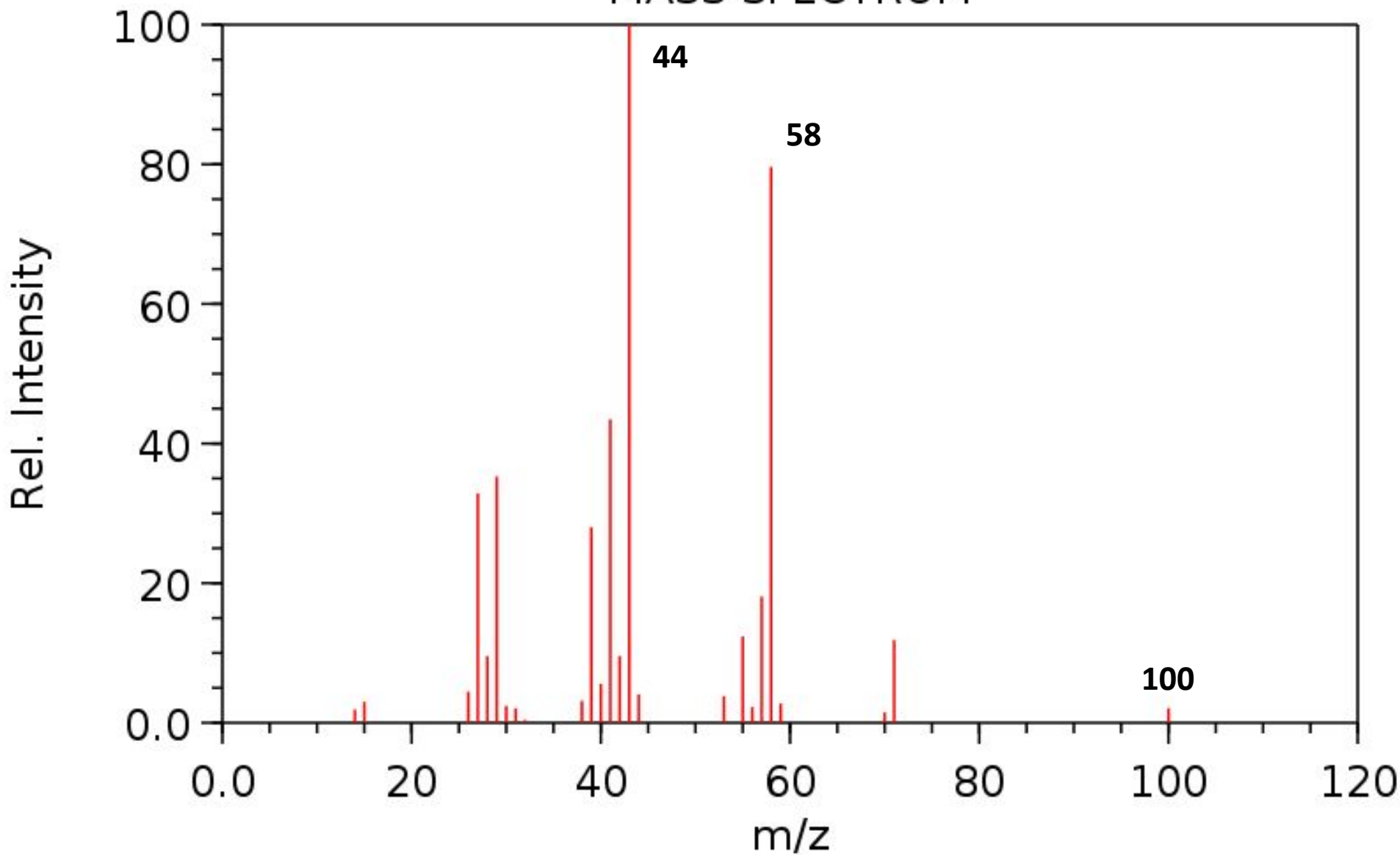
Pentanal
MASS SPECTRUM



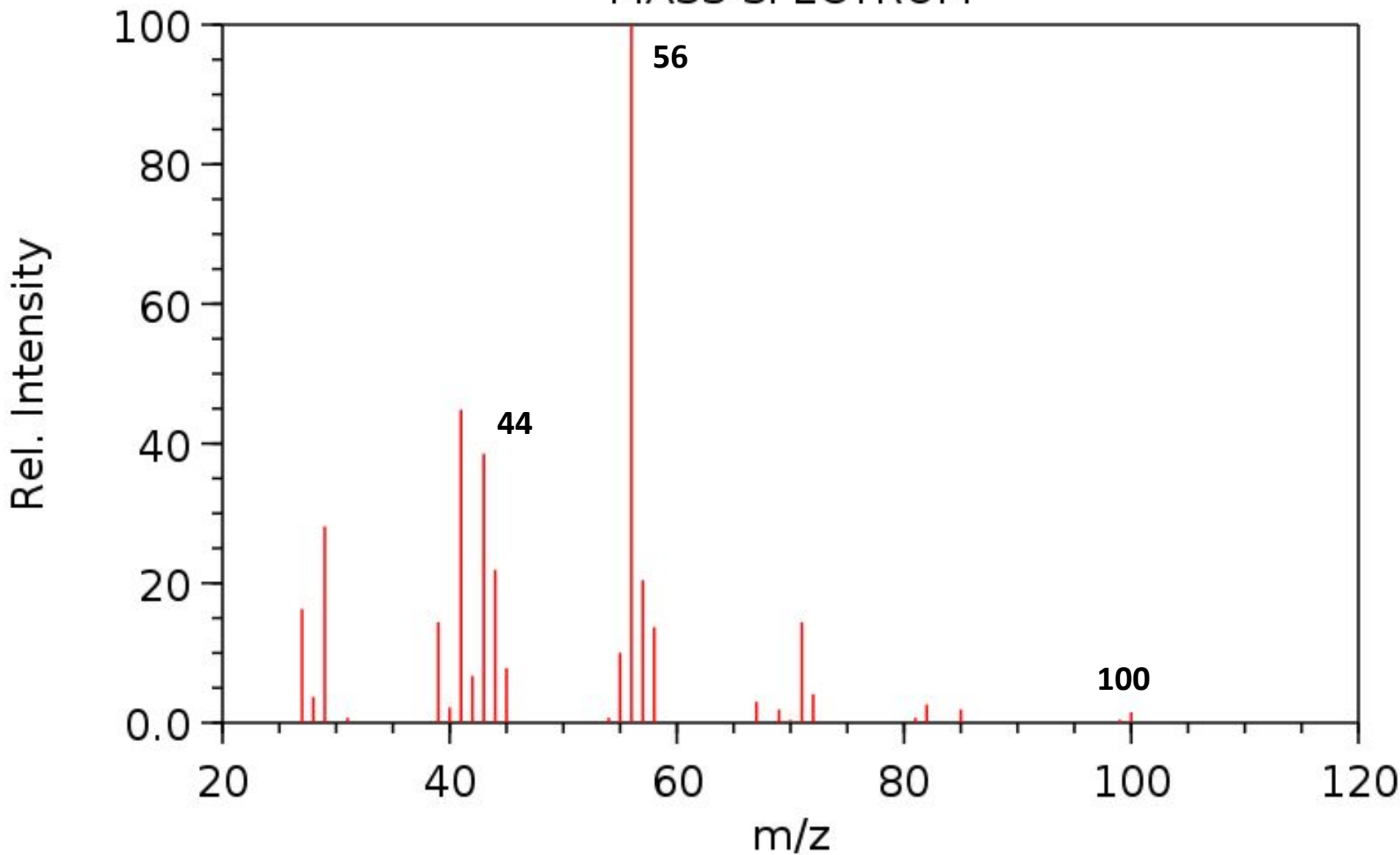
Hexanal
MASS SPECTRUM



Pentanal, 2-methyl-
MASS SPECTRUM



Pentanal, 3-methyl-
MASS SPECTRUM

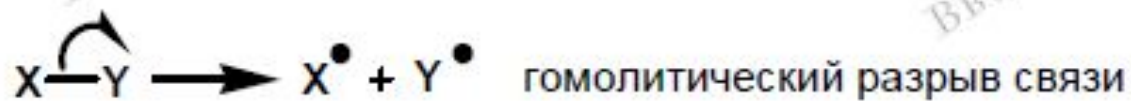





Samara State Technical University

Основные закономерности фрагментации органических соединений

Обозначения:



 стрелка с одним "усиком" - перемещение одного электрона

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

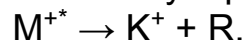


Samara State Technical University

Выбросы простейших нейтральных частиц

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

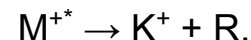
Некоторые нейтральные фрагменты R, элиминируемые молекулярными ионами:



| Элиминируемый фрагмент R [*] | | Возможный источник элиминируемого фрагмента |
|---------------------------------------|-----------------------------|--|
| масса, а.е.м. | состав | |
| 1 | H [*] | углеводородные остатки |
| 2 | H ₂ [*] | |
| 15 | ·CH ₃ | RCONH ₂ амиды |
| 16 | ·NH ₂ | |
| | O | RNO ₂ нитро-, R ₂ SO ₂ сульфоны |

| | | |
|----|--------------------------------|---------------------------------------|
| 18 | H ₂ O | спирты, альдегиды, карбоновые кислоты |
| 26 | C ₂ H ₂ | ароматические соединения |
| 28 | C ₂ H ₄ | перегруппировка Мак-Лафферти |
| 29 | ·CHO | альдегиды |
| 43 | ·CH ₃ CO | метилкетоны |
| 45 | ·CO ₂ H | карбоновые кислоты |
| 57 | ·C ₄ H ₉ | алканы, алкилбензолы |

Некоторые типичные структуры осколочных ионов K⁺:



| Осколочный ион K ⁺ | | Возможные предшественники осколочных ионов |
|-------------------------------|--|--|
| масса, а.е.м. | структура | |
| 19 | [F] ⁺ | алкилфториды |
| 20 | [HF] ⁺ | |
| 29 | [C ₂ H ₅] ⁺ | алкильные остатки |
| 30 | [CH ₂ =NH ₂] ⁺ | первичные алкиламины |
| 36/38 | [HCl] ⁺ | алкилхлориды |

| | | |
|-------|---|---|
| 43 | [C ₃ H ₇] ⁺ | алканы |
| | [CH ₃ CO] ⁺ | метилкетоны |
| 50 | [C ₄ H ₂] ⁺ | арены |
| 60 | [CH ₂ =C(OH) ₂] ⁺ | карбоновые кислоты (продукт перегруппировки Мак-Лафферти) |
| 77 | [C ₆ H ₅] ⁺ | арены |
| 80/82 | [HBr] ⁺ | алкилбромиды |