

Интерпретация спектра масс

Виктор Кочетков (Криосистемы www.cryosystems.ru)

Пособие в помощь «чайникам» составленное и написанное «чайником»

Не претендую на оригинальное авторство текста, большей частью здесь скомпилированных из нескольких источников

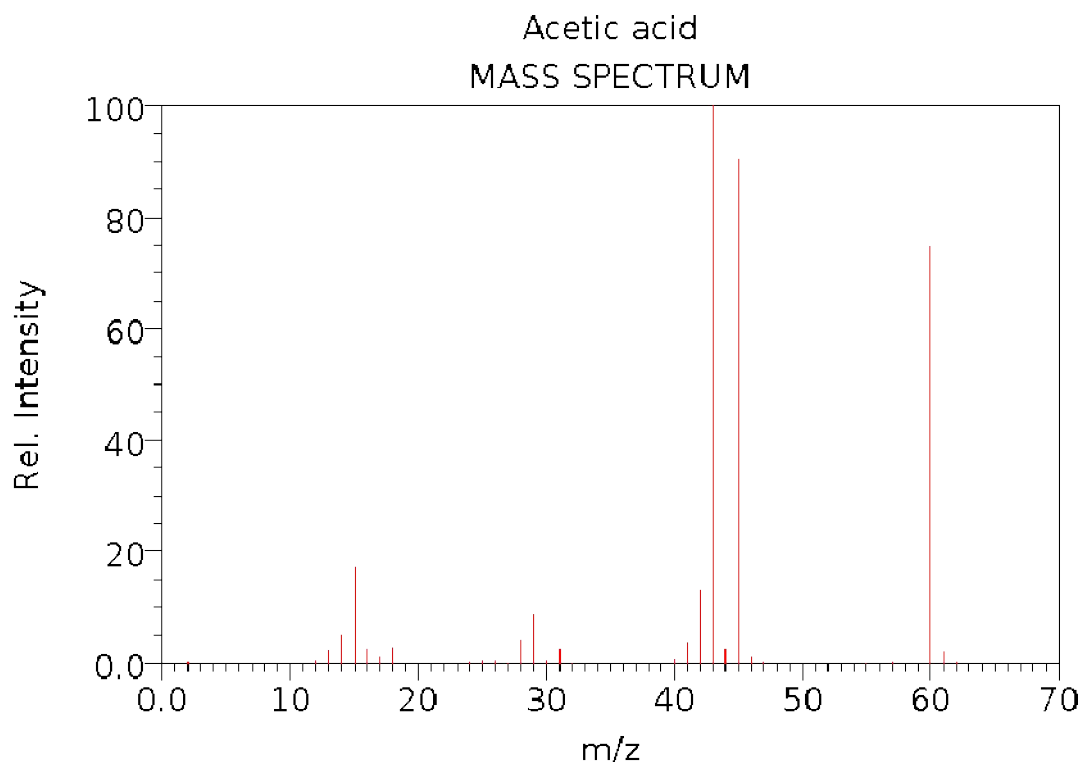
Мое участие ограничилось подборкой (систематизацией) материала по данной теме и «преобразованием» сложных понятий в простые и доступные для тех читателей, кто не имеет кандидатской или докторской степени в масс-спектрологии. Текст пока не совсем закончен. Вот найду время и тогда...!

Немного определений

Молекулярный ион – это молекула с положительным зарядом (катион-радикал), полученным за счёт отрыва электрона от нейтральной молекулы. Т.е. это ионизированная, но не фрагментированная молекула. Пик молекулярного иона имеет высокую интенсивность.

Основной (базовый) ион – это ион, пик которого в спектре имеет максимальную интенсивность, как правило – это наиболее стабильная часть (фрагмент) молекулярного иона.

Фрагмент (фрагментарный ион) – это ион, который образовался при распаде молекулярного иона при разрыве связей

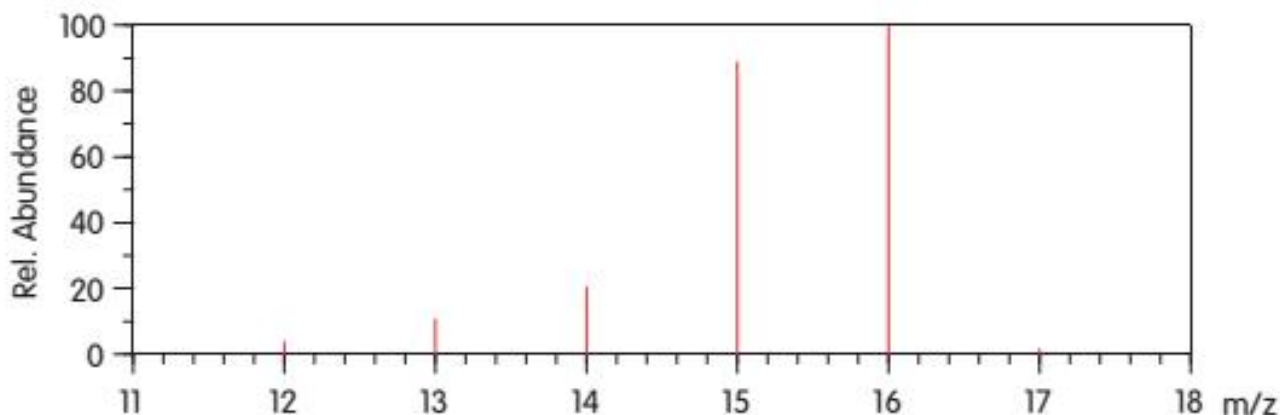


NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

Выше приведен пример спектра уксусной кислоты, в котором пик на массе 60 аем – это молекулярный ион, пик на масс 43 аем – это основной ион $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{O}$, который образовался при отрыве группы OH от основной молекулы, пик на

массе 45 – это фрагмент, образовавшийся при отрыве группы H_3C от основного иона, сама эта группа образует пик на массе 15 аем, пик на массе 28 аем скорее всего принадлежит фрагменту $\text{C}=\text{O}$, а на массе 29 аем – это с большой вероятностью фрагмент $\text{O}=\text{C}-\text{OH}$

Пример спектра 1 (электронная ионизация)



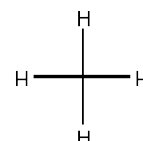
Молекулярный пик (parent peak) этого спектра равен $m/z=16$ аем (аем=атомная единица массы или дальтон) – это самый правый в спектре пик с максимальной интенсивностью. Т.е – это наиболее тяжелая молекула прошедшая сквозь масс-спектрометр. Крошечный пик на 17 аем не может быть принят как молекулярный пик, т.к. интенсивность его очень мала и скорее он указывает на наличие молекулы содержащей редкий (всего 1,1%) изотоп углерода ^{13}C . Что же может иметь массу 16 аем?

Нам необходимо при рассмотрении данного спектра выдвинуть одну или несколько гипотез, и затем пытаться подтвердить основную гипотезу.

Итак, мы знаем что данный спектр содержит углеводородные соединения, поэтому выдвинем гипотезу, что наиболее вероятным будет предположить, что под массой $M=16$ аем скрывается молекулярный ион CH_4^+ (метан)

А пики под массами 15 аем – это скорее всего CH_3^+ , масса 14 принадлежит пику CH_2^+ , 13 – пику CH^+ , а масса 12 аем – это соответственно углерод. Т.е на спектре мы видим молекулярный пик молекулы CH_4^+ и фрагменты этой молекулы, которые образуются при отрыве атомов водорода. Крошечный пик на $M=17$, или сказать по другому на массе $M+1$ только подтверждает нашу гипотезу. Если мы можем измерить его интенсивность, высота пика $M+1$ примерно составит 1,1% от высоты пика M , следовательно это ион образованный изотопом углерода 13, а именно $^{13}\text{CH}_4^+$

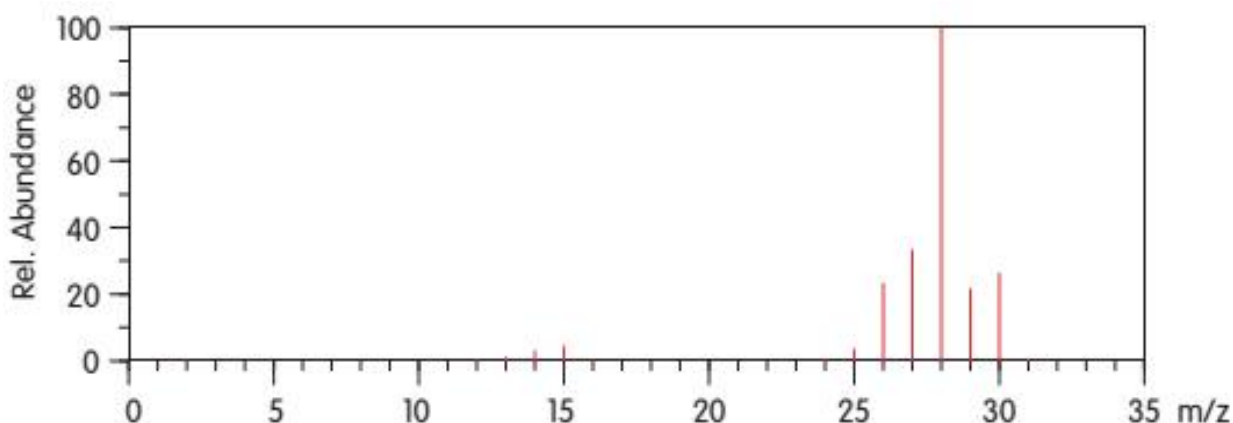
Молекулярный вес метана: 16.0425. Химическая структура:



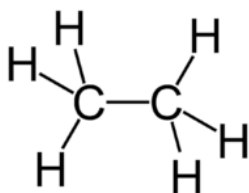
Итак, что мы выучили из примера_1:

1. Молекулярный пик дает нам вес молекулярного иона
2. Пик, полученный из-за существования изотопа, входящего в состав молекулы – молекулярным пиком быть не может
3. Молекула может разваливаться на фрагменты, что усложняет понимание спектра масс.

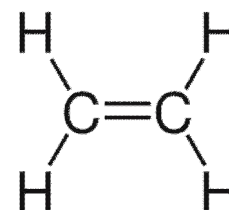
Пример спектра 2 (электронная ионизация)



Интерпретация этого спектра усложнена из-за того, что наиболее интенсивный пик (называемый **базовым пиком**) не находится в дальней правой части спектра. Масса этого пика равна $m/z=28$ аем, но наиболее интенсивный дальний пик в правой части находится на массе $M=30$ аем, значит выдвинем гипотезу что это и есть **молекулярный пик** (parent peak), т.е. наиболее тяжелая молекула прошедшая через масс-спектрометр до детектора. Что за соединение может иметь массу 30?? Наиболее вероятное предположение – это Этан: $C_2H_6^+$ (Ethane: $2 \times 12 + 6 \times 1 = 30$). А **базовый пик** на массе 28 – это Этен (Этилен) потерявший два атома водорода, а именно C_2H_4 (Ethene). В пользу нашей гипотезы говорит факт, что если увеличить масштаб спектра, то на массе 31 ($M+1$) мы увидим небольшой пик с интенсивностью 2,2 % от базового пика M . Это говорит нам, что два атома углерода присутствуют в этой молекуле и его химическая структура выглядит как:



Химическая структура Этилена так:



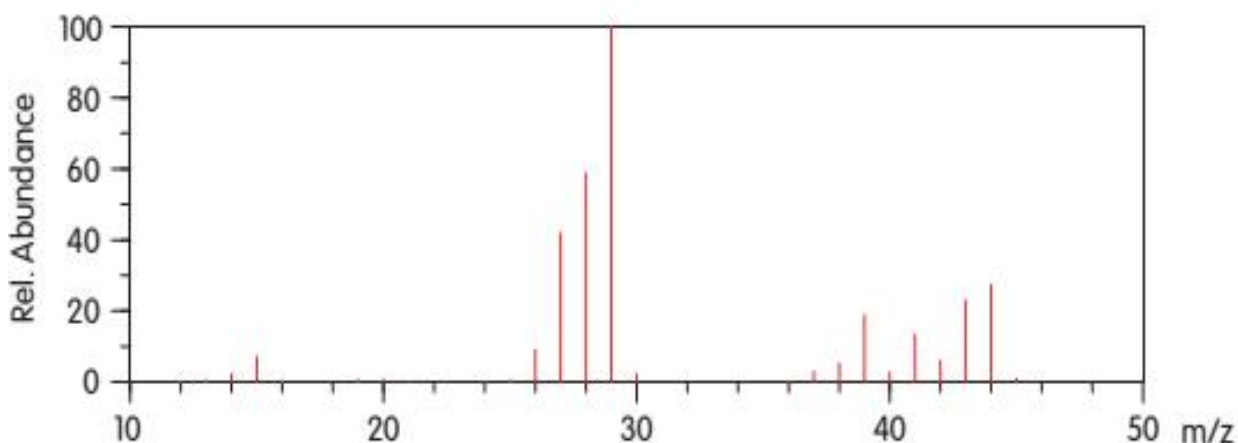
Молекулярный вес Этана: 30.0690

Молекулярный вес Этена (Этилена): 28.0532

Итак, что мы выучили из примера_2:

1. Нахождение молекулярного пика не всегда простая задача. Не всегда молекулярным является пик с наибольшей интенсивностью.
2. Анализ спектра – задача нетривиальная. Сфокусируйтесь на базовом пике и сделайте допущение (выдайте наиболее вероятную гипотезу)
3. Базовый пик- это пик с наибольшей интенсивностью, т.к. он представляет собой наиболее многочисленный образованный фрагмент молекулярного иона или потому что существует несколько возможных путей его образования или он является наиболее стабильным куском молекулы.

Пример спектра 3 (электронная ионизация)



Здесь мы снова наблюдаем, что молекулярный пик (parent peak) явно не самый интенсивный (на массе 29), но самый правый пик значительной высоты, т.е на массе $M=44$ аеи. Что может это быть? Если мы исследуем состав воздуха, то приемлемый начальный вариант был бы CO_2 с молекулярным весом 44.0095, но в данном случае мы исследуем образец углеводородсодержащего газа и хорошим вариантом будет C_3H_8 с молекулярным весом 44.0956. Масс-спектрометр с достаточным разрешением позволит нам сразу сделать хорошее допущение, что это именно C_3H_8 (пропан), но даже при заявленном разрешении мы не можем с достаточным основанием утверждать, что это спектр содержащий CO_2 , т.к. спектр содержащий CO_2 имеет значительный по интенсивности молекулярный пик (parent peak) на массе 44 и гораздо меньший на массе 28 (молекула CO), а на рассматриваемом нами спектре все ровно наоборот. Также спектр CO_2 должен иметь небольшой пик на массах 16 (кислород O_2) и 12 (углерод).

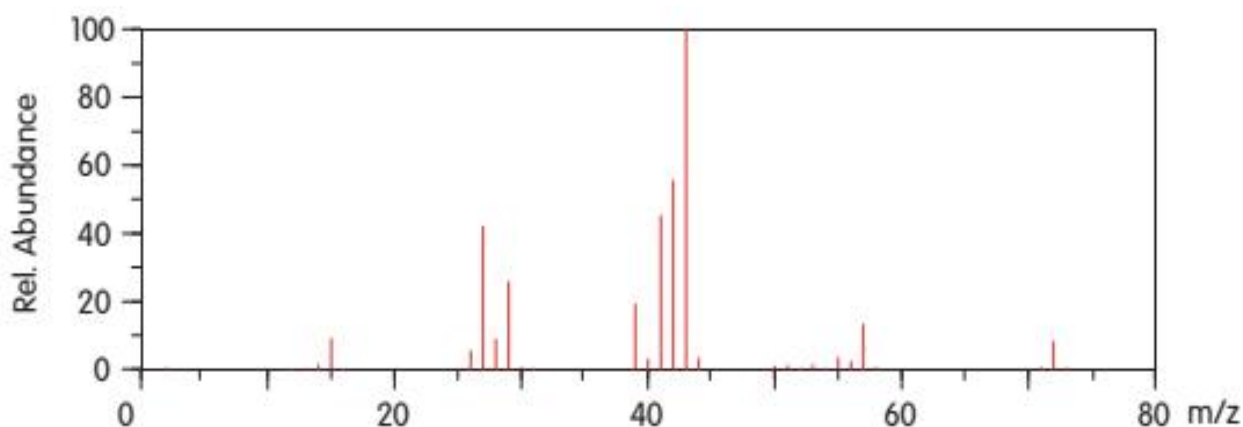
Итак, C_3H_8 - это хорошее допущение ($3 \times 12 + 8 \times 1$) и базовый пик на массе 29 с наибольшей вероятностью является стабильным фрагментом $\text{CH}_3\text{-CH}_2^+$ (этил), когда метиловая группа CH_3 оторвалась от базовой молекулы ($44 - 15 = 29$). И снова нам нет нужды стараться интерпретировать все фрагменты спектра, маленький пик на массе $M+1$ (45 аеи), если мы сможем определить его высоту

составит 3,3% от молекулярного пика М, что даст нам повод выдвинуть гипотезу о наличии 3-х атомов углерода в молекуле.

Итак, выводы из примера_3:

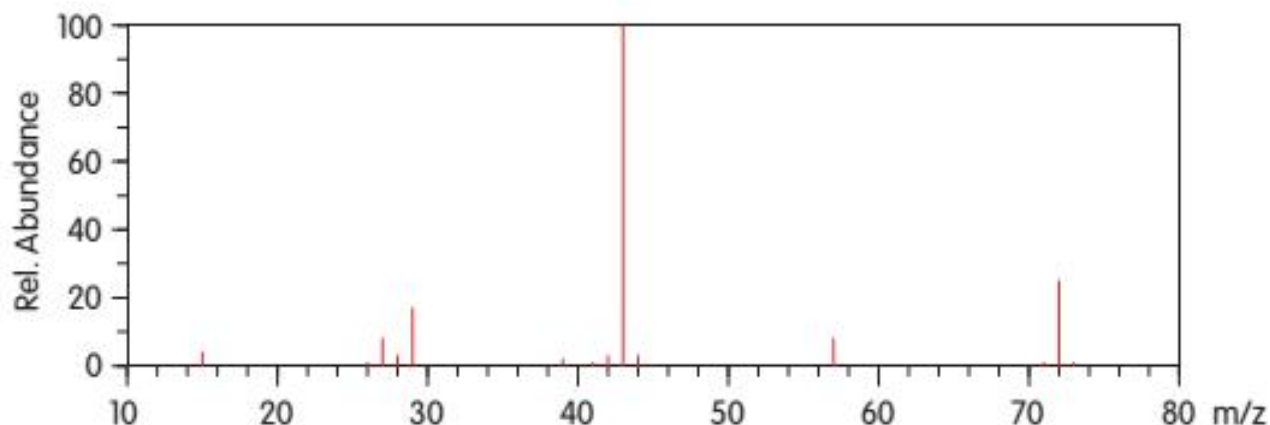
1. Нахождение молекулярного пика не всегда простая задача. Не всегда молекулярным пиком (parent peak) является пик с наибольшей интенсивностью.

Пример спектра 4 (электронная ионизация)



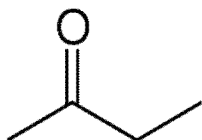
Здесь мы снова наблюдаем, что молекулярный пик (parent peak) явно не самый интенсивный (на массе 43), но самый правый пик значительной высоты, т.е на массе $M=72$ аеи. Что может это быть? Пентан C_5H_{12} - это хорошее допущение, т.к. $(5 \times 12 + 12 \times 1=72)$. Пик наибольшей интенсивности на массе 43 - тогда не что иное как пропиловый фрагмент базовой молекулы при потере этиловой группы C_2H_5 ($72-29=43$). И снова нам нет нужды стараться интерпретировать все фрагменты спектра, маленький пик на массе $M+1$ (73 аеи), если мы сможем определить его высоту составит 5,5% от молекулярного пика М, что даст нам повод выдвинуть гипотезу о наличии 5-и атомов углерода в молекуле

Пример спектра 5 (электронная ионизация)



Здесь мы снова наблюдаем, что молекулярный пик (parent peak) явно не самый интенсивный (на массе 43), но самый правый пик значительной высоты, т.е на массе $M=72$ аем. Первой гипотезой было бы предположить, что это пентан как в предыдущем примере, но сравнение спектров 4 и 5 говорит нам что это явно не одинаковые спектры, соответственно пик на 72 не может быть пентаном (или в примере 4 мы сделали неверное допущение и там не Пентан, оба этих спектра не могут быть пентаном). Маленький пик на массе $M+1$ (73 аем), если мы сможем определить его высоту составит 4,4% от базового пика M , что даст нам повод выдвинуть гипотезу о наличии 4-х атомов углерода в молекуле. Предположим, что это C_4H_8O . Нелишним будет заметить, что эта молекула испытывает дефицит водорода. Молекула, не имеющая дефицита водорода, имеет молекулярную формулу C_nH_{2n+2} . Отсутствующие атомы водорода говорят нам, что здесь присутствует двойная валентная связь или кольцо. Молекула называется Метилэтилкетон (или 2-Бутанон). Эта молекула относится к производным углеводородов – кетонам, т.к в ее составе имеется карбонильная группа $>C=O$, а углерод карбонильной группы связан с двумя углеводородными остатками. По международной номенклатуре карбонильная группа называется также оксогруппой, а альдегиды и кетоны – соответственно оксосоединениями. Общая формула $C_nH_{2n}O$. Существует большое количество изомерных молекул Метилэтилкетона, т.е одинаковых по массе и составу, но различающихся по строению или расположению атомов в пространстве. Но нам пока нет нужды в рамках этого краткого пособия фокусироваться на этом

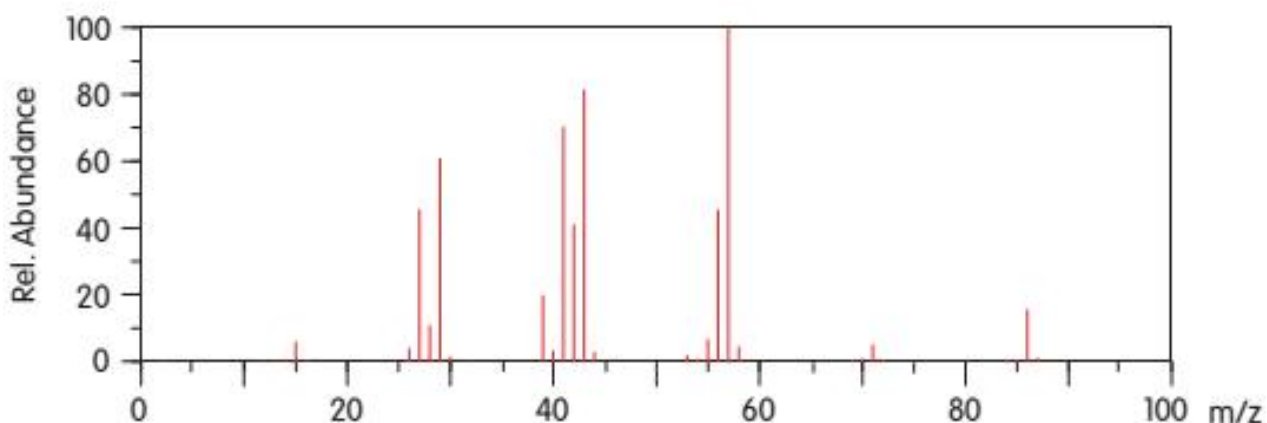
Молекулярный вес 2-Бутанона: 70.1057. Его химическая структура:



Итак, выводы из примера_5:

1. Обычно существует большое количество Молекулярных формул для найденного молекулярного веса. Но каждая молекула или ее изомер имеет уникальный вид спектра масс (это как отпечаток пальца молекулы).
2. Изомеры молекулы или разные молекулы, но с одинаковым молекулярным весом имеют уникальные образцы фрагментации молекулы, но обычно, интерпретация этой фрагментации является весьма трудным делом.
3. Пик на массе $M+1$, если найден, может нам подсказать количество атомов углерода

Пример спектра 6 (электронная ионизация)



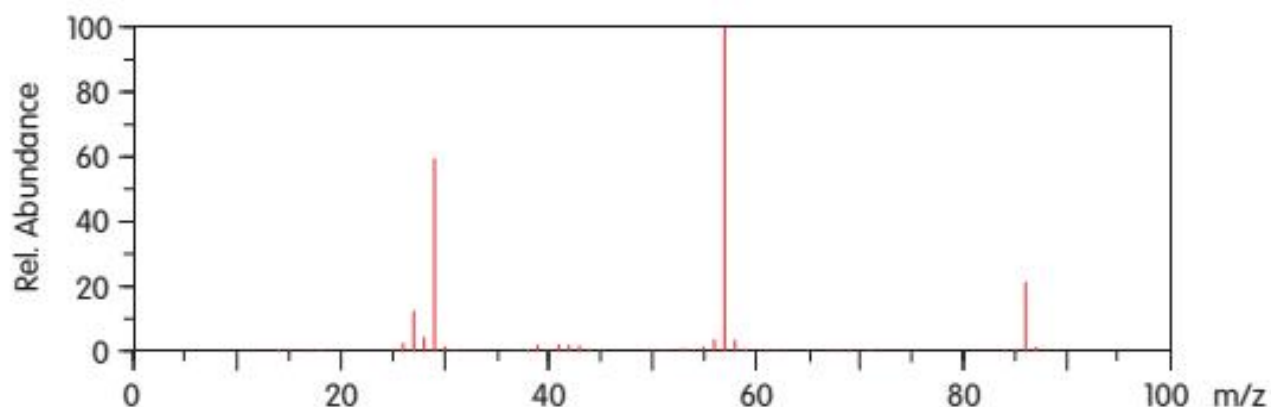
Надеюсь, что теперь к данному примеру Вы научились уверенно находить молекулярный пик. Как мы выяснили молекулярный пик – это наиболее дальний пик в правой части спектра имеющий значительную интенсивность. Рассмотрим данный нам спектр масс и найдем этот пик на нем. Есть пик на массе $M=86$ аем, подходящий под наше определение. Что может это быть? Хорошо подходит Гексан C_6H_{14} ($6 \times 12 + 14 \times 1 = 86$). Молекула Гексана относится к насыщенным, т.е. не имеет дефицита водорода, а молекула, не имеющая дефицита водорода, имеет, как мы помним, молекулярную формулу C_nH_{2n+2}

Гексан имеет 5 изомеров, но нам нет нужды интерпретировать все фрагментации всех изомеров. В данном случае это n-Гексан и мы наблюдаем пентилловый фрагмент на массе 71, бутиловый фрагмент (C_4H_9) на массе 57, пропиловый фрагмент (C_3H_7) на массе 43, и этиловый на массе 86.

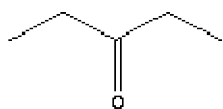
Для более дотошных

Структура иона		Точная масса	Масса
(C ₆ H ₁₄) ⁺	(CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃) ⁺	86.1096	86
C ₅ H ₁₁ ⁺	(CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂) ⁺	71.0961	71
C ₄ H ₉ ⁺	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂) ⁺	57.0705	57
C ₃ H ₇ ⁺	(CH ₃ CH ₂ CH ₂) ⁺	43.0548	43
C ₂ H ₅ ⁺	(CH ₃ CH ₂) ⁺	29.0391	29
CH ₃ ⁺	(CH ₃) ⁺	15.0235	15

Пример спектра 7 (электронная ионизация)



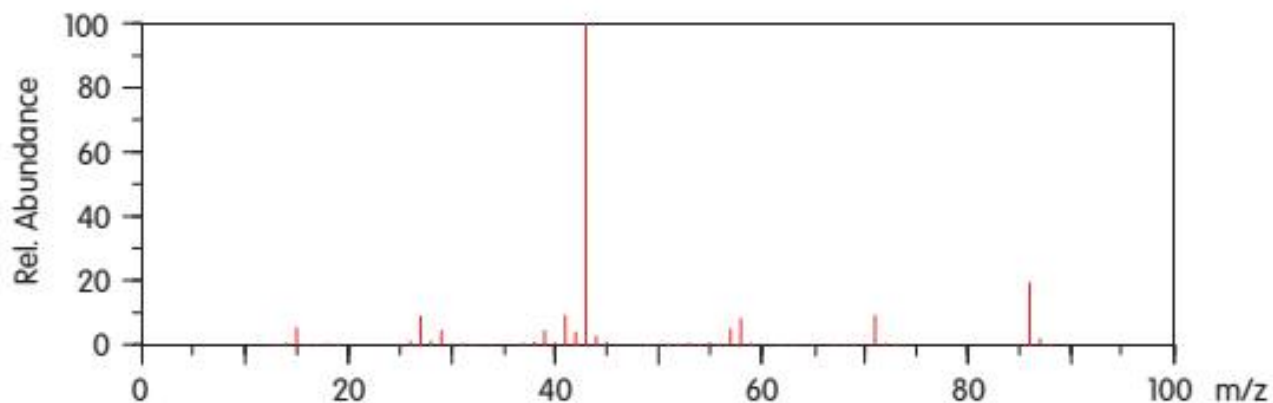
Молекулярный пик этого спектра находится на той же массе, что и в примере_6, т.е на 86 аем. Т. к. этот спектр масс отличается по виду от предыдущего, то это явно не n-гексан. Если мы можем определить интенсивности пика M+1 и найдем, что она равна 5,5% от интенсивности пика M, это даст нам подсказку о существовании не менее 5-и атомов углерода в молекуле. Что может иметь массу 86, но только 5 атомов углерода?? После небольшого размышления мы можем выдвинуть гипотезу, что это C₅H₁₀O, эта молекула не насыщена, в ней отсутствуют два атома водорода. Это сразу наводит на мысль о существовании в ней двойной связи или кольца. Существуют много изомеров этой молекулы и среди них есть следующие:



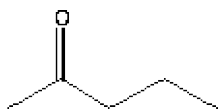
У нас мало информации, чтобы точно определить это, поэтому скажем сразу, что это спектр масс принадлежит 3-пентанону (3-pentanone)

Молекулярный вес 3-Пентанона: 86.1323

Пример спектра 8 (электронная ионизация)



Молекулярный пик этого спектра находится на той же массе, что и в примере_6 и 7, т.е на 86 аеи. Т. к. этот спектр масс отличается по виду от предыдущего, то это явно не n-гексан и не 3-Пентанон. Если мы можем определить интенсивности пика $M+1$ и найдем, что она равна 5,5% от интенсивности пика M , это даст нам подсказку о существовании не менее 5-и атомов углерода в молекуле. Опять мы приходим к версии, что это та же молекула $C_5H_{10}O$, но не 3-пентанон, а ее изомер, т.к. спектр масс отличается. Правильный ответ на этот пример – 2-пентанон. Структура этого изомера следующая:

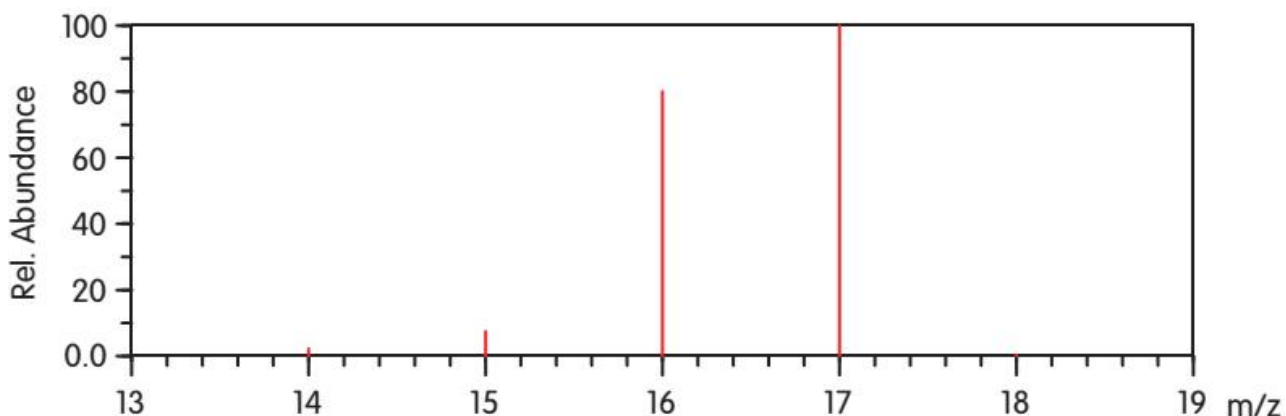


Основной пик на массе 43 аеи – это фрагмент $H_3C-C=O$, фрагмент на 58 аеи – это H_2C-CH_2 , пик на массе 71 должен быть результатом отрыва метиловой группы от молекулярного иона ($86 - 15 = 71$ или $M^+ - CH_3$)

Итак, выводы из примера_8:

1. Обычно изомеры одной и той же молекулы весьма похожи, так что их проблематично установить используя только масс-спектрометр. Может помочь анализ фрагментов, но обычно это весьма трудная задача.

Пример спектра 9 (электронная ионизация)



Легко установить, что для данного спектра молекулярный пик находится на 17 а.е.м. Очевидно, что это весьма легкая молекула. На массе $M+1$ нет никаких пиков, что наводит нас на мысль об отсутствии атомов углерода в этой молекуле. Какая молекула может иметь молекулярный вес 17?? В таблице Менделеева не так много легких элементов, чтобы сделать хорошее допущение, что это NH_3 ($1 \times 14 + 3 \times 1$). Фрагменты молекулы на пиках 16, 15 и 14 могут быть соответственно NH_2^+ , NH_2^+ и N^+ . Хорошим тоном будет подметить, что молекула имеет нечетный вес. Большинство обычных атомов в органических соединениях имеют четные массы (^{12}C , ^{14}N , ^{16}O). И хотя водород имеет нечетную массу = 1, он обычно в органических соединениях находится в парах, т.к. углерод четырехвалентен, а кислород двухвалентен. Исключением является только Азот N. Имеющий четную массу, азот трехвалентен, поэтому нечетное количество атомов водорода дает на выходе нечетную молекулярную массу.

Это известно как **правило Азота**: Существует высокая вероятность, того, что при нечетном молекулярном весе соединения в его состав входит азот (или что более правильно: нечетное количество атомов азота)

Или можно сформулировать **ПРАВИЛО АЗОТА** так:

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

Нечетной молекулярной массой обладают соединения с нечетным количеством атомов азота ($N = 1, 3, 5, \dots$) в структуре

Вот хорошие примеры на правило азота:

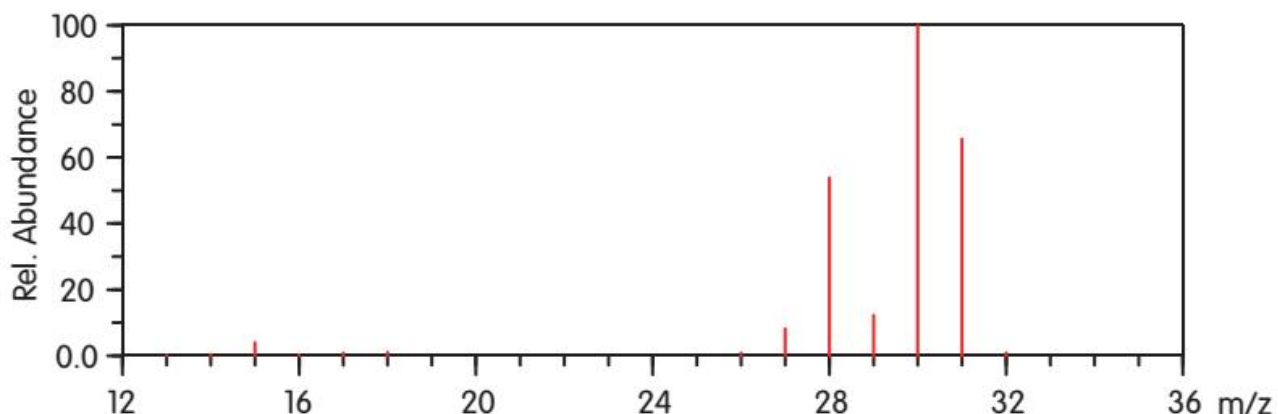
$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2$ – тетраметилгидразин с двумя атомами азота в молекуле (четная масса = 88)

$\text{C}_4\text{H}_7\text{N}$ – молекула с массой 69 и одним атомом азота (Butanenitrile)

Итак, выводы из примера_9:

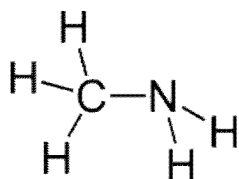
1. Если молекулярный пик имеет нечетный вес, жди наличия Азота!

Пример спектра 10 (электронная ионизация)



Как и в предыдущем примере легко установить молекулярный пик на массе $M=31$ аем и видно, что масса молекулы – нечетная. Итак, хорошей гипотезой будет предположить наличие азота в составе соединения, небольшой пик на $M+1$ дает нам подсказку о существовании углерода в ее составе (он явно обусловлен изотопом углерода ^{13}C) и после недолгих раздумий предположим, что это CH_5N – Метиламин ($1 \times 12 + 5 \times 1 + 1 \times 14$). Заметим также, что N-H связь с готовностью рвется в «неприветливых» условиях масс-спектрометра, поэтому часто наблюдается пик $M-1$.

Структура:

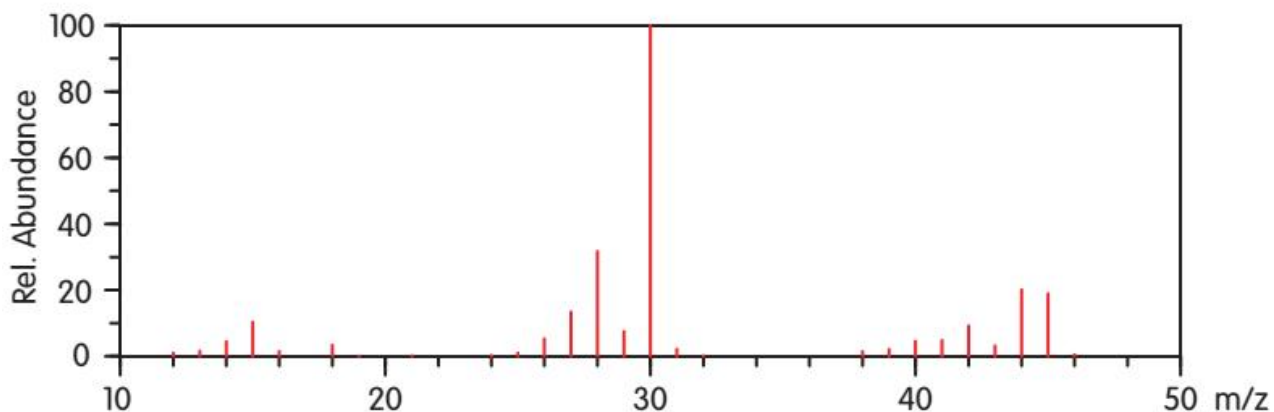


Молекулярный вес Метиламина: 31.0571

Итак, выводы из примера_10:

1. Если молекулярный пик имеет нечетный вес, жди наличия Азота!

Пример спектра 11 (электронная ионизация)



Определяем молекулярный пик – он находится на массе $M=45$ аем. Ждем наличия азота в составе молекулы! Замечаем маленький пик на массе $M+1$, делаем вывод, что в составе соединения находится и углерод и выдвигаем гипотезу – это C_2H_7N ($2 \times 12 + 7 \times 1 + 1 \times 14$) – Этиламин.

Пик на $M-1$ подтверждает нашу гипотезу указывая на потерю одного атома водорода и дает ион $C_2H_6N^+$ с массой $m/z=44$.

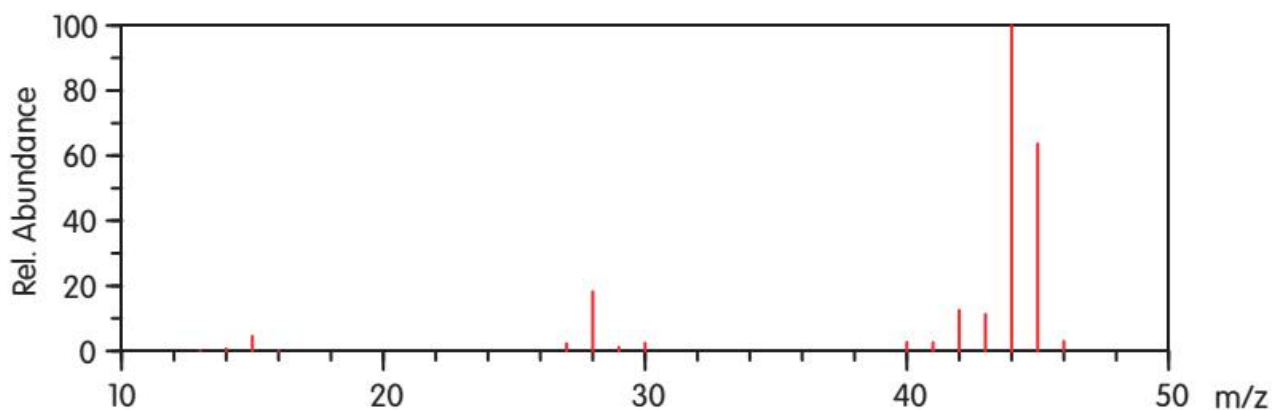
Базовый пик на $m/z=30$ происходит из-за α -расщепления и образования молекулярного иона $CH_2=NH_2$ с массой $m/z = 30$

Молекулярный вес Метиламина: 45.0831

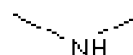
Структура:



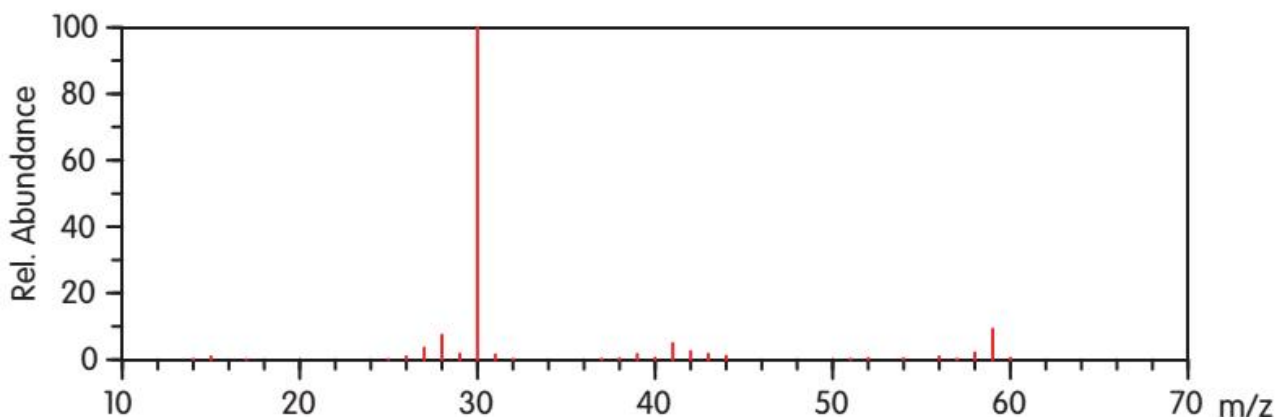
Пример спектра 12 (электронная ионизация)



Здесь мы видим молекулярный пик на $m/z=45$, что вероятно обуславливается наличием азота. Замечаем маленький пик на массе $M+1$, делаем вывод, что в составе соединения находится и углерод и выдвигаем гипотезу – это C_2H_7N ($2 \times 12 + 7 \times 1 + 1 \times 14$) – но не Этиламин а его изомер – Диметиламин с тем же молекулярным весом но другой структурой:

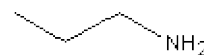


Пример спектра 13 (электронная ионизация)



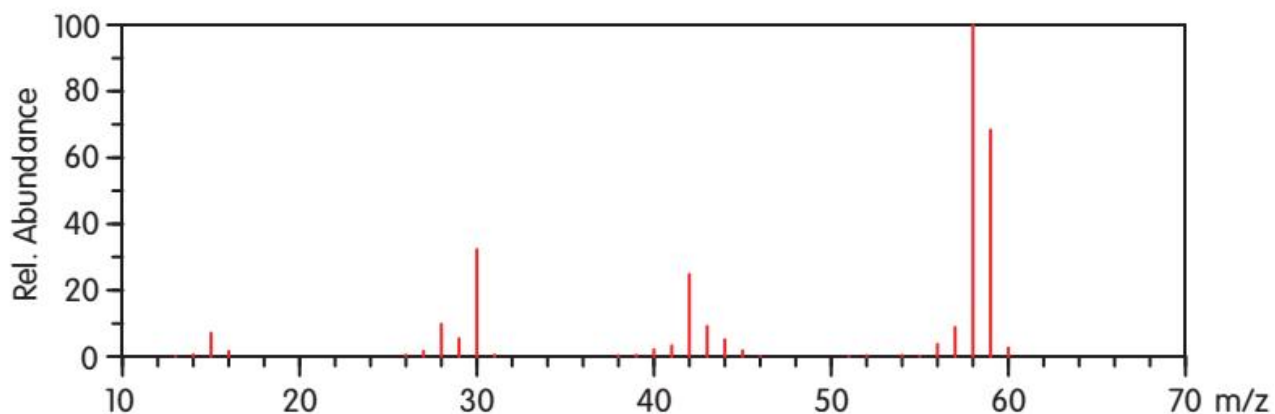
Здесь мы видим молекулярный пик на $m/z=59$, масса нечетная, что вероятно обуславливается наличием азота. Заметен небольшой пик на $M+1$, что вероятно обусловлено наличием изотопа углерода ^{13}C . У нас формируется гипотеза, что искомым соединением может быть $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}^+$ с массой $m/z=59$ ($3 \times 12 + 9 \times 1 + 1 \times 14$). Это соединение называется Пропиламин, его структура выглядит так:

Молекулярный вес 59.1103

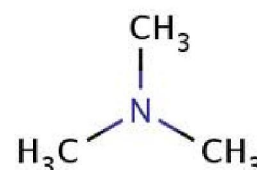


На спектре на массе $m/z=30$ видно базовый пик, это часть молекулы Пропиламина из-за отрыва ее части и образования молекулярного иона $\text{CH}_2=\text{NH}_2$

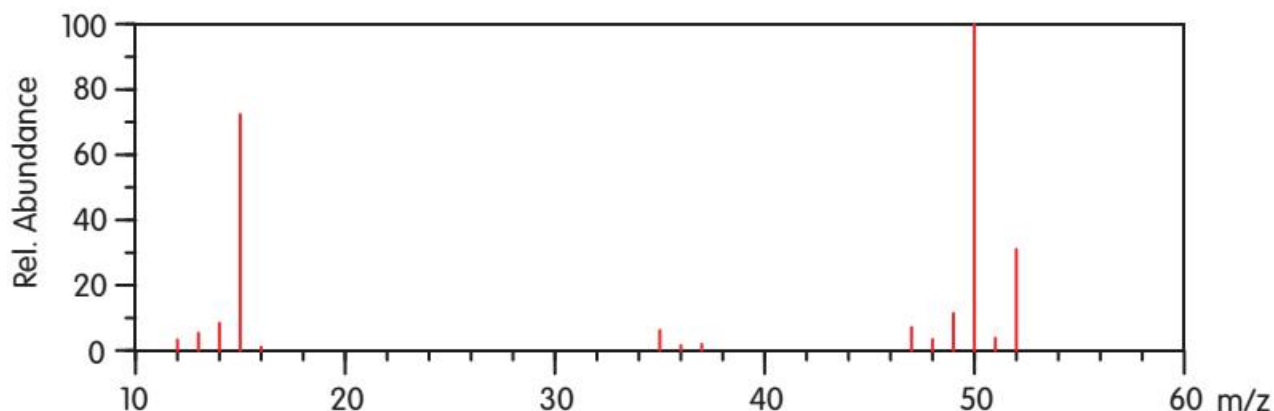
Пример спектра 14 (электронная ионизация)



Здесь мы видим молекулярный пик на $m/z=59$, масса нечетная, что вероятно обуславливается наличием азота. Заметен небольшой пик на $M+1$, что вероятно обусловлено наличием изотопа углерода ^{13}C . У нас формируется гипотеза, что искомым соединением может быть также $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}^+$ с массой $m/z=59$ ($3 \times 12 + 9 \times 1 + 1 \times 14$). Это явно изомер предыдущего соединения и по характерному спектру мы можем определить, что это Триметиламин (Methylamine, N,N-dimethyl). Его химическая структура:

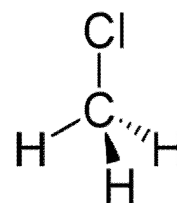


Пример спектра 15 (электронная ионизация)



Молекулярный пик этого спектра, как можно подумать вначале, находится на $m/z=52$ аем, базовый отделен от него двумя аем и находится на $m/z=50$ аем. Заманчиво генерировать гипотезу, что основное соединение на массе $m/z=52$ и на массе $m/z=50$ находится его часть, но скорее всего такое предположение неверно. Если бы в состав молекулярного пика входили бы такие атомы как C, N, H, то мы могли бы увидеть слабый пик на $M+1$, обусловленный наличием изотопа одного из элементов, однако там ничего нет. Однако в таблице Менделеева есть атом имеющий многочисленный тяжелый изотоп из-за наличия двух дополнительных нейтронов, а именно Хлор. В природе встречаются два стабильных изотопа ^{35}Cl и ^{37}Cl с процентным соотношением 75,8% и 24,2%. В этом случае соединение, имеющее в своем составе хлор имело бы два пика отделенных между собой на 2 аем и пик содержащий изотоп хлора ^{35}Cl был бы примерно в 3 раза выше пика на $M+2$, что и наблюдается на нашем спектре. Этот масс спектр - красноречивая сигнатура наличия хлора. Что же за соединение может быть? (50 аем – 35 аем для ^{35}Cl = 15 аем). Напрашивается наличие метиловой группы CH_3 . Итак нашим искомым вполне может быть Метилхлорид (Хлорметан CH_3Cl). Его структура:

Молекулярный вес: 50.488

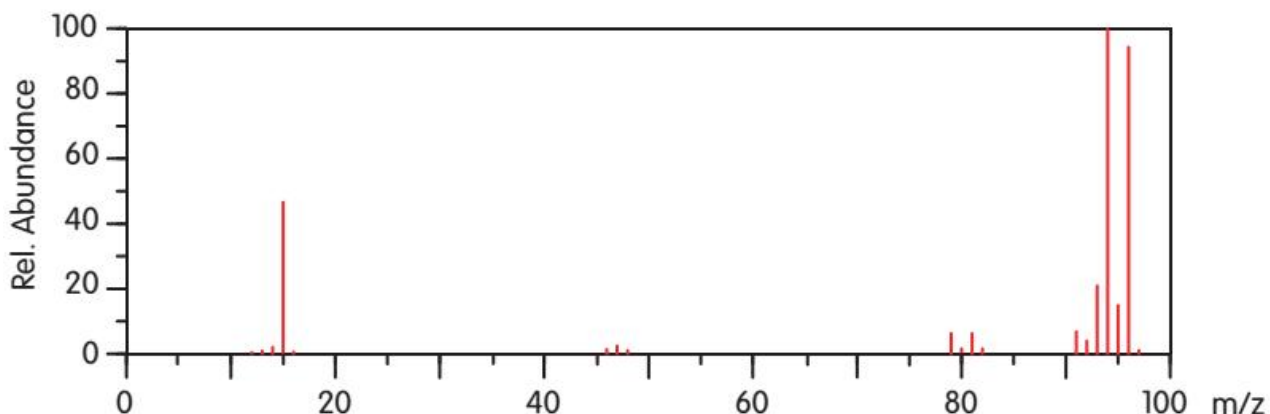


А значительный пик на $m/z=15$ аем – это скорее всего CH_3^+ , что подтверждает наличие метиловой группы в нашем соединении. Небольшие пики на 35 и 37 аем указывают на ионы 2-х изотопов хлора

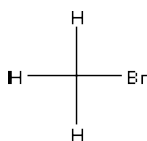
Итак, что мы выучили из примера_15:

1. Наличие хлора в соединении дает необычную изотопную сигнатуру, с двумя пиками значительной интенсивности на M и $M+2$ (в соотношении интенсивности 3:1)

Пример спектра 16 (электронная ионизация)



Два пика на $m/z=94$ и 96 аем могут навести нас на мысль о наличии в искомом соединении хлора, как в предыдущем примере, однако соотношение интенсивностей не говорит в пользу этой версии. Обратимся опять к таблице Менделеева и там есть другой элемент, имеющий многочисленный тяжелый изотоп из-за наличия двух дополнительных нейтронов, а именно Бром. В природе встречаются два стабильных изотопа ^{79}Br и ^{81}Br с процентным соотношением 50,9% и 49,3%. Что же за соединение может быть? (94 аем – 79 аем для ^{79}Br = 15 аем). Напрашивается наличие метиловой группы CH_3 . Итак нашим искомым вполне может быть Метилбромид (Бромметан CH_3Br). Его структура:



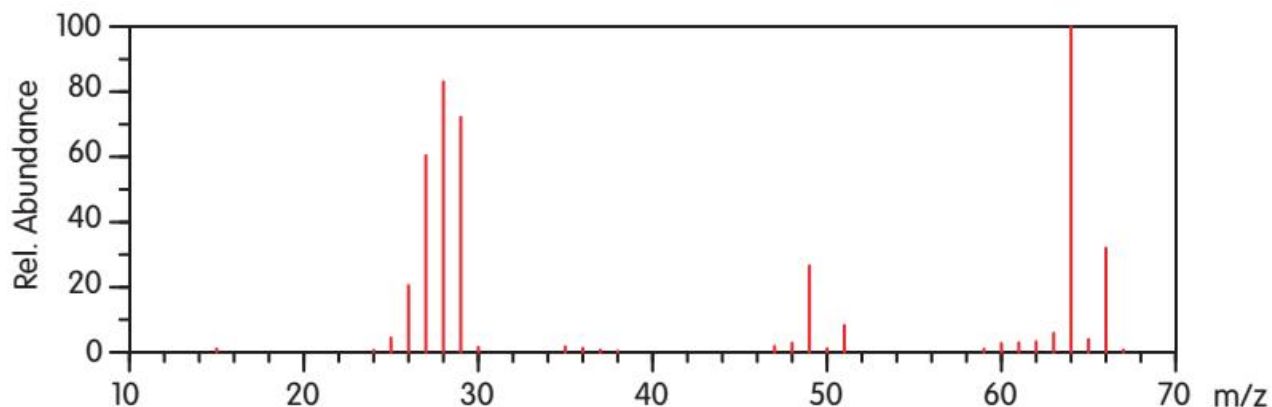
Молекулярный вес: 94.939

А пик на $m/z=15$ аем – это скорее всего CH_3^+ , что подтверждает наличие метиловой группы в нашем соединении. Небольшие пики на 79 и 81 аем указывают на ионы 2-х изотопов брома, дошедшие до детектора масс-спектрометра.

Итак, что мы выучили из примера_16:

1. Наличие Брома в соединении дает необычную изотопную сигнатуру, с двумя пиками значительной интенсивности на M и $M+2$ (в соотношении интенсивности примерно 1:1)

Пример спектра 17 (электронная ионизация)



Этот, пока неизвестный нам, масс спектр имеет весьма характерную сигнатуру: два пика на M и $M+2$ (64 и 66 аеи). Пик на $m/z=66$ примерно в три раза меньше по интенсивности пика M , что дает нам гипотезу наличия хлора. Что тогда это может быть? (64 аеи – 35 аеи для ^{35}Cl = 29 аеи). Напрашивается наличие этиловой группы $\text{CH}_3\text{-CH}_2$. Тогда пик на $m/z=64$ – это Этилхлорид (Хлорэтан $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$) со структурой:

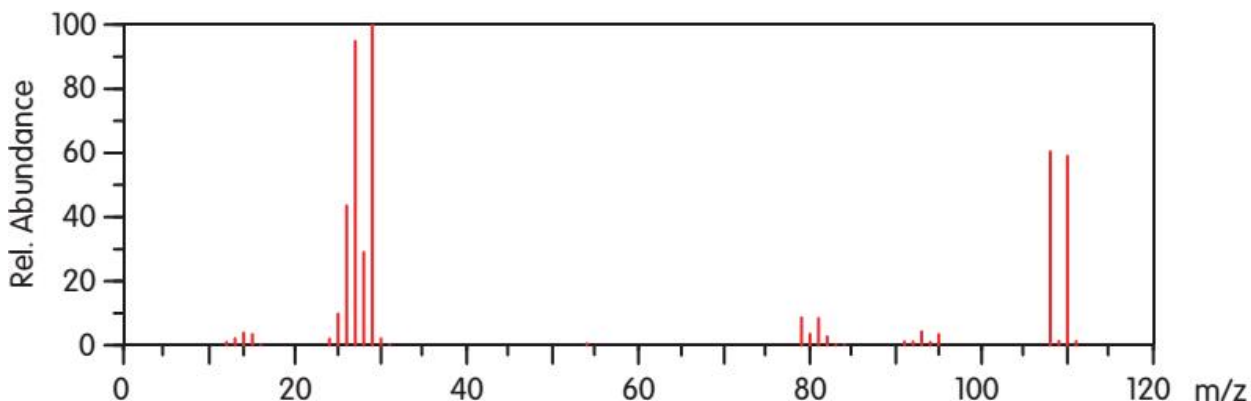


Пик на $m/z=29$ указывает на оторванную этиловую группу $\text{CH}_3\text{-CH}_2$, пики на $m/z=28$ и 27 , возможно, относятся к потере этиловой группой атомов водорода. Пики на $m/z=49$ и 51 явно происходят от отрыва только метиловой группы CH_3^+ от хлорэтана и образования хлорметилового радикала CH_2Cl .

Итак, что мы выучили из примера_17:

1. Наличие хлора в соединении дает необычную изотопную сигнатуру, с двумя пиками значительной интенсивности на M и $M+2$ (в соотношении интенсивности 3:1)

Пример спектра 18 (электронная ионизация)



По аналогии с предыдущим примером один взгляд на небольшие пики на 79 и 81 подскажет нам, что явно не обошлось без брома, два пика на $M=108$ и $M+2=110$ в соотношении почти 1 к 1 по интенсивности подтверждают зарождающуюся гипотезу, два маленьких пика на $M+1$ и $M+2+1$ укажут нам на наличие изотопа углерода ^{13}C , пик на $m/z=29$ наводит на размышление существования этиловой группы $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ и вуаля, это явно Этилбромид (Бромэтан $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$) со структурой:

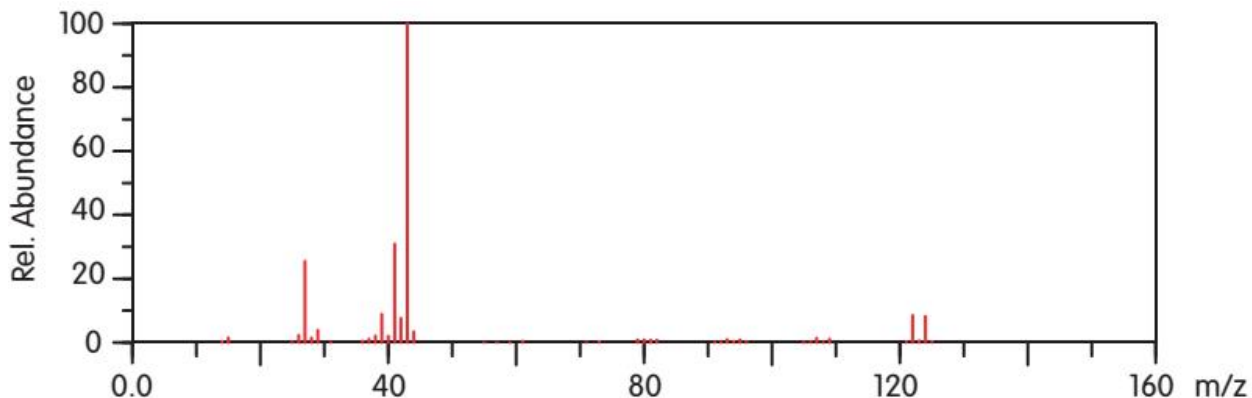


Пики на $m/z=93$ и 95 явно происходят от отрыва только метиловой группы CH_3^+ от Бромэтана и образования бромметилового радикала CH_2Br . А пик на массе 15 аем – это конечно-же CH_3^+ , на 14 аем – CH_2 и т.д.

Итак, что мы выучили из примера_18:

1. Наличие Брома в соединении дает необычную изотопную сигнатуру, с двумя пиками значительной интенсивности на M и $M+2$ (в соотношении интенсивности примерно 1:1)
2. Внимательно изучайте соотношение интенсивности парных пиков

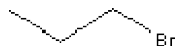
Пример спектра 19 (электронная ионизация)



Взглянем внимательно на этот спектр: явно прослеживаются два молекулярных пика на $M=122$ и $M+2=124$ в соотношении характерном для брома, т.е почти 1:1 и пик на $M+2$ чуть меньше по интенсивности, далее есть небольшие пики на 107 и 109 и 93 и 95. Отсюда начинает формироваться гипотеза: $122 - 107 = 15$ (указание на отрыв и метиловую группу), $122 - 93 = 29$ (указание на явный отрыв и существование этиловой группы $\text{CH}_3\text{-CH}_2$). Так что же скрывается под $m/z=122$?: ($122 - 79$ для $^{79}\text{Br} = 43$) и, наконец, приходит озарение: пропиловая группа $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ как раз вписывается в нашу картину мира ($m/z = 43$). Значит наше соединение – это пропилбромид.

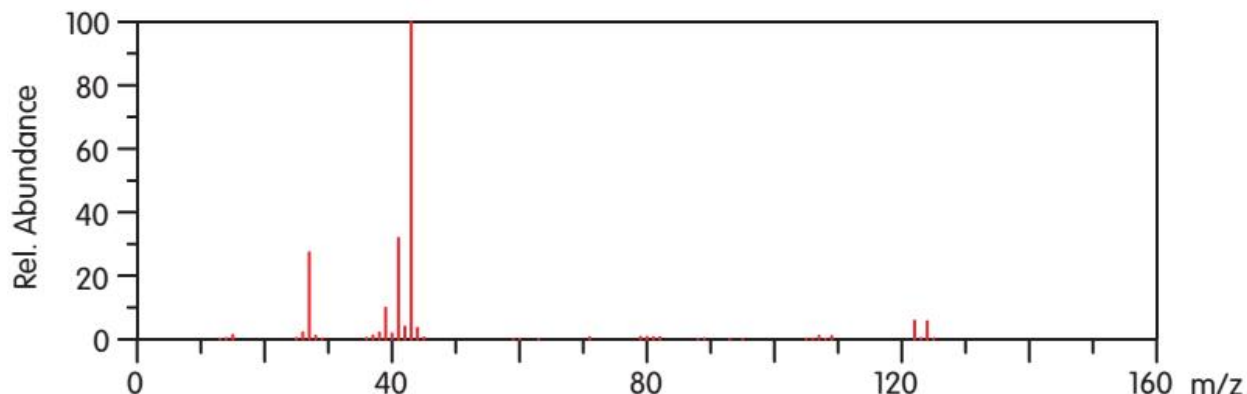
Если мы взглянем на более детальный спектр этого соединения мы легко найдем на него и ионы обеих изотопов брома, маленькие пики на массах 79 и 81, базовый пик на $m/z=43$ подтверждает нашу гипотезу на все 100%

Структура молекулы:

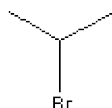


Молекулярный вес: 122.992

Пример спектра 20 (электронная ионизация)



Мы подходим к рассмотрению этого спектра уже во всеоружии, один взгляд на него указывает и на наличие брома и на все, что находилось на предыдущем спектре, однако спектр этого примера чуть отличается от примера 19 и с полной уверенностью мы можем выдвинуть гипотезу о том, что это изомер пропилбромида, со структурой



Итак, что мы еще можем вынести из всех перечисленных примеров?

Формируется следующая картина при образовании фрагментов:

Четная масса фрагмента: Происходит **от четной массы** молекулярного иона M^+ при перегруппировке атомов или разрыве двойной связи

Нечетная масса фрагмента: Происходит **от четной массы** молекулярного иона M^+ при разрыве одинарной связи

Четная масса фрагмента: Происходит **от нечетной массы** молекулярного иона M^+ при разрыве одинарной связи

ПРАВИЛО 13

Рассмотрим группу **СН**, ее молекулярный вес = 13 аем

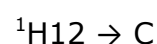
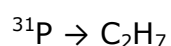
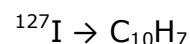
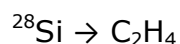
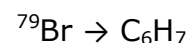
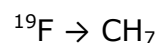
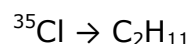
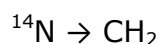
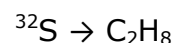
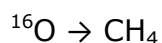
Если мы разделим массу молекулярного иона на 13 мы можем предложить наиболее вероятный вариант для молекулярного иона.

Пример: Молекулярный ион с пиком на массе 152 аем. $152/13=11,69$ – это дает нам вероятное количество атомов углерода в возможной молекуле = 11.

Отсюда строим наше предположение: Масса углерода = $12 * 11 = 132$, отсюда количество атомов водорода равно $152-132 = 20$

И молекулярный ион может быть: $C_{11}H_{20}$.

После того, как мы сделали свое первое допущение с вариантом углеводородной группы мы можем предположить наличие в составе молекулярного иона и других элементов, просто вычитая значение массы правильной углеводородной группы:



Расчет молекулярных пиков изотопов M+1 и M+2

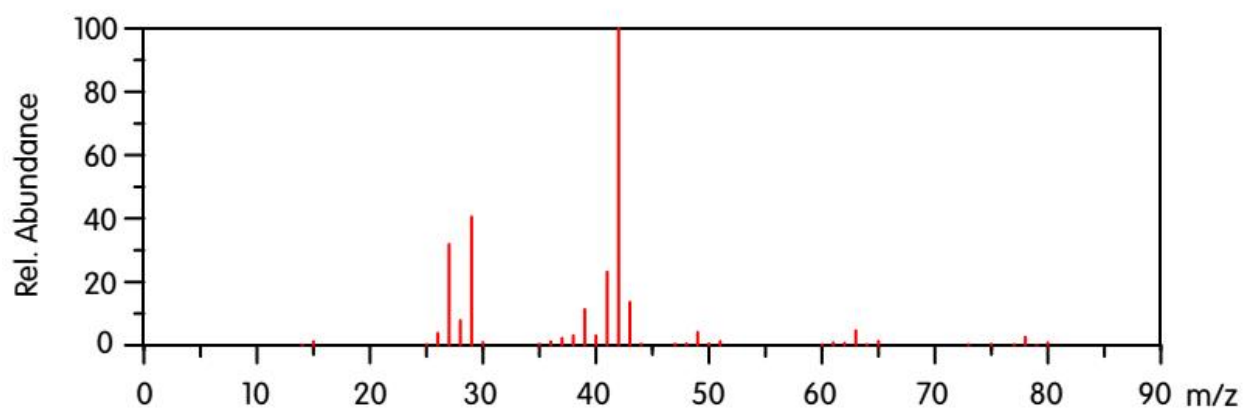
M+1: Изотоп с массой +1 аем к массе молекулярного иона M. Обычно используется для подсчета количества углеводородов

$(M + 1/1,1\%) \sim$ кол-во атомов углерода

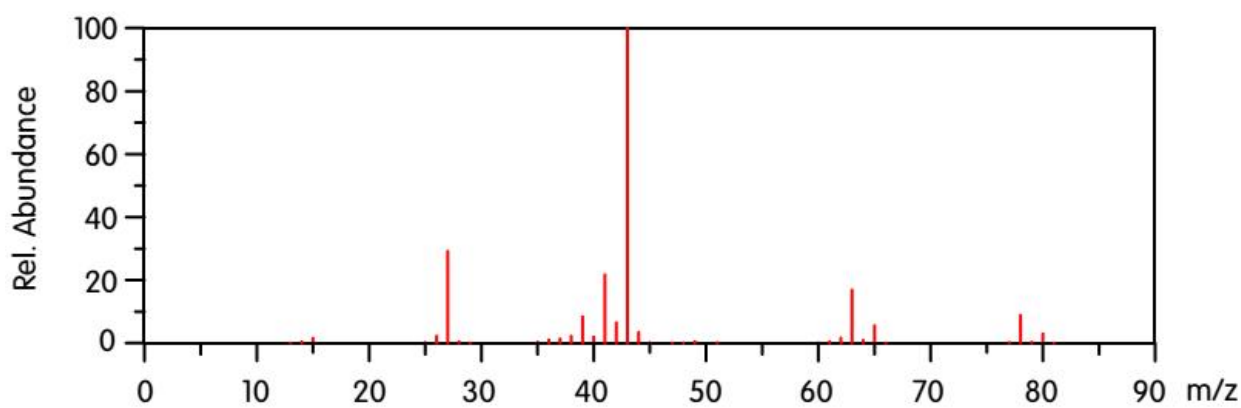
M+2: Изотоп с массой +2 аем к массе молекулярного иона M. Обычно используется для подсчета атомов серы ($\sim 4\%$ интенсивности), хлора ($\sim 33\%$ интенсивности) и брома ($\sim 100\%$ интенсивности)

Предлагаем самим разобрать следующие спектры (мне как «чайнику» после написания предыдущего материала хватило 5 минут на все спектры):

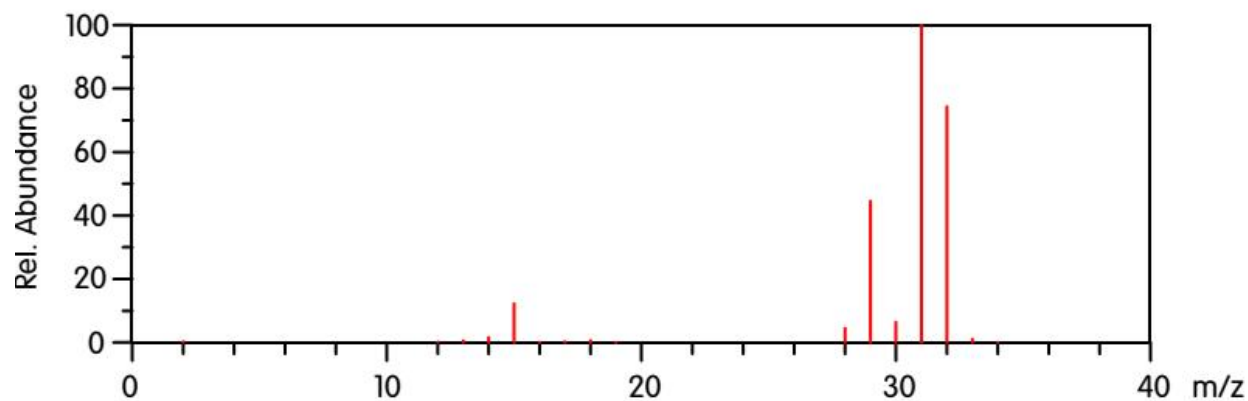
Спектр_21



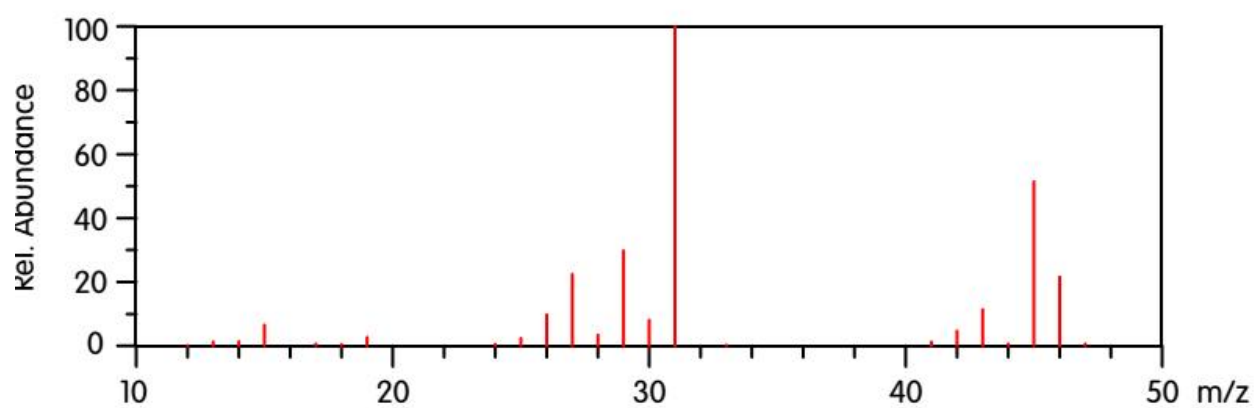
Спектр_22



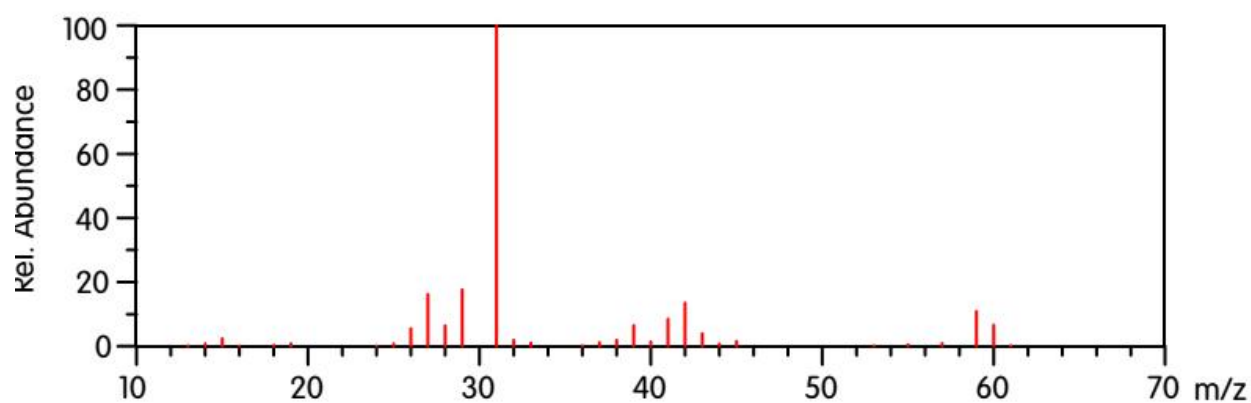
Спектр_23



Спектр_24



Спектр_25



Свои ответы присылайте на victor@cryosystems.ru

Обязательно найду время для подтверждения или опровержения Ваших выводов ;)

Интерференция масс

Большой проблемой в ВИС при анализе спектров является интерференция масс, т.е. расположение двух или более пиков так близко друг к другу, что для их определения требуется спектрометр с высоким разрешением. Способность спектрометра различить два близкорасположенных пика называется разрешением по массе ($m/\Delta m$). Ширина пика Δm определяется на середине его полной высоты (FWHM).

Всего, существует 4 группы интерференции масс:

- 1) Изобарические интерференции от нуклидов разных элементов
- 2) Гидриды
- 3) Оксиды и гидроксиды
- 4) Простые углеводороды

1. Изобарические интерференции

Интерференция масс происходит, когда другой ион имеет одинаковую номинальную массу с анализируемым ионом. Такие интерференции называются изобарическими.

Например,

Ион	Номинальная масса	Точная масса (сумма масс изотопов)
CO	28	27.994915
CH ₂ – CH ₂	28	28.03300
N ₂	28	28.006148

При анализе кремниевой пластины на предмет загрязнения его железом мы наблюдаем интерференцию ионов 28Si^{2+} с ионами 56Fe^{+} (в обеих случаях одинаковая масса = 56 аем). Оксиды являются также большой проблемой, так как связи кислород-металл являются довольно стабильными. Например ион 40CaO^{+} интерферирует с тем же железом 56Fe^{+} .