

Министерство образования и науки Российской Федерации
Южно-Уральский государственный университет
Кафедра «Теоретическая и прикладная химия»

547(07)
И467

Е.С. Ильиных, Д.Г. Ким

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Учебное пособие

Челябинск
Издательский центр ЮУрГУ
2016

УДК 547(075.8)

И467

*Одобрено учебно-методической
комиссией химического факультета*

Рецензенты:

*Сосновских В.Я., д. х. н., профессор, заведующий кафедрой органической
химии Уральского федерального университета;*

*Шуров С.Н., д. х. н., профессор, заведующий кафедрой органической
химии Пермского государственного университета (НИУ)*

Ильиных, Е.С.

И467 Масс-спектрометрия в органической химии: учебное пособие /
Е.С. Ильиных, Д.Г. Ким. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2016.
– 63 с.

Учебное пособие составлено в соответствии с программой дисциплины «Анализ органических соединений» для студентов-магистров направления «Химия» высших учебных заведений.

Пособие включает в себя два раздела. Первый раздел содержит краткое теоретическое введение, в котором рассматриваются основные понятия и физические основы метода масс-спектрометрии, а также основные правила фрагментации органических соединений и расшифровки масс-спектров, необходимые для решения типовых практических заданий по данной теме. После теоретического введения дается список задач и упражнений по идентификации и анализу органических соединений методом масс-спектрометрии и приведены примеры решения некоторых типовых задач по данной теме.

Учебное пособие предназначено для самостоятельной работы студентов-магистров на практических занятиях и может быть использовано для текущего контроля их знаний.

Учебное пособие может быть полезно и для аспирантов, обучающихся по специализации «Органическая химия».

УДК 547(075.8)

© Издательский центр ЮУрГУ, 2016

ВВЕДЕНИЕ

Огромное разнообразие органических соединений требует существования надёжных методов их исследования. Современное изучение строения и свойств органических веществ предполагает использование комплекса химических и физических методов, тесно связанных друг с другом. Роль физических методов в решении задач синтетической органической химии непрерывно возрастает, причем эти методы не только сокращают время, необходимое для исследования, но дают принципиально новую информацию о строении соединений и их свойствах, а также позволяют делать выводы об их реакционной способности.

Среди физико-химических методов исследования органических соединений значительное распространение получил метод масс-спектрометрии, основанный на ионизации и фрагментации вещества в электромагнитном поле и активно используемый в химии, биологии, медицине, экологии, криминалистике и т.д. Говоря о достоинствах масс-спектрометрии, следует прежде всего отметить чувствительность, экспрессность, информативность и надёжность метода. Масс-спектрометрия имеет явное преимущество перед другими физико-химическими методами, поскольку оперирует с простейшими характеристиками вещества: массой молекулы и ее основных фрагментов, а также с отношением количеств этих фрагментов.

Определенные трудности представляет анализ проб неизвестного состава. К наиболее эффективному методу идентификации органических соединений в составе сложных смесей относится хроматомасс-спектрометрия, которая бурно развивается в последнее время. Расширение сферы применения классической масс-спектрометрии обусловлено развитием методов «мягкой» ионизации, tandemной масс-спектрометрии и жидкостной хроматографии.

Особое внимание в данном учебном пособии уделено не только теоретическим основам масс-спектрометрии, но также и возможностям метода и путям его наиболее рационального применения для решения конкретных задач современной органической химии, связанных с синтезом органических соединений. Для лучшего освоения материала студентами приведены примеры решения типовых задач по идентификации и анализу органических соединений методом масс-спектрометрии. Пособие содержит также задачи для самостоятельного решения, которые в совокупности с теоретической базой позволят студенту овладеть методом масс-спектрометрии даже в том случае, если он не имеет возможности пользоваться масс-спектрометром.

1. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ (ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ)

1.1. Физические основы метода масс-спектрометрии

Масс-спектрометрия – это физико-химический метод анализа, заключающийся в переводе молекул образца в ионизированную форму с последующим разделением и регистрацией образующихся при этом положительных и отрицательных ионов в виде масс-спектра.

Масс-спектр позволяет сделать выводы о молекулярной массе соединения, его составе и структуре. Масса самого тяжелого иона в спектре, как правило, равна молекулярной массе анализируемого соединения. Масс-спектр представляют в виде графика или таблицы (рис. 1.1).

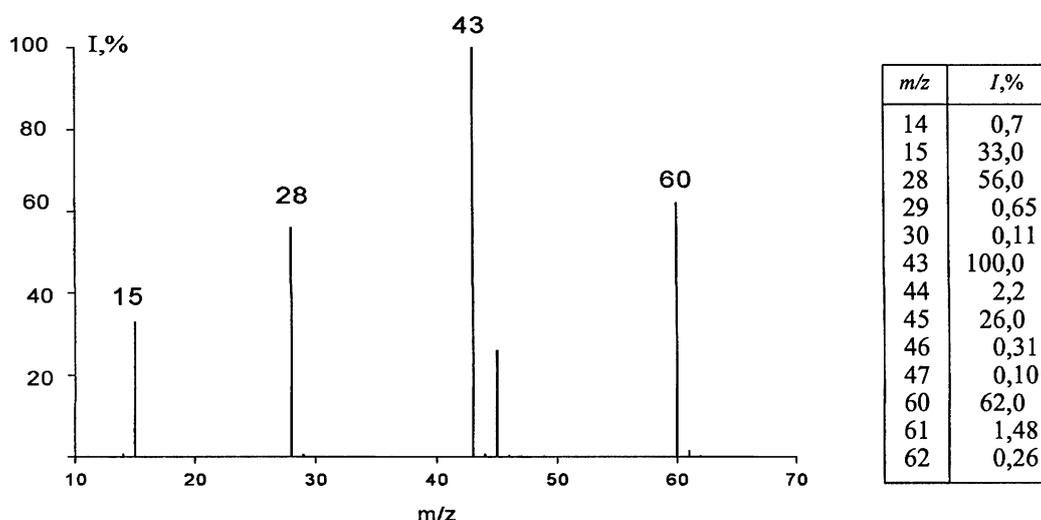


Рис. 1.1. Масс-спектр соединения с брутто-формулой $C_2H_4O_2$ в виде графика и таблицы

В случае графического изображения по оси абсцисс откладывается масса ионов (точнее величина отношения массы иона к его заряду m/z), а по оси ординат – их интенсивности, т.е. относительное количество ионов данного вида. Интенсивность ионов принято выражать в процентах к полному ионному току (суммарной интенсивности всех ионов в спектре) или к интенсивности максимального иона.

Задачи, решаемые методом масс-спектрометрии:

- идентификация веществ;
- химический анализ смесей веществ;
- элементный анализ;
- изотопный анализ;
- разделение изотопов.

Масс-спектрометры представляют собой вакуумные приборы, действие которых основано на физических законах движения заряженных частиц в электрических и магнитных полях.

Масс-спектрометр включает в себя следующие основные устройства:

1. Устройство для подготовки исследуемого вещества, т.е. для перевода вещества в газовую фазу в среде вакуума и ввода пробы.
2. Ионный источник, где вещество подвергается ионизации и формируется ионный пучок.
3. Масс-анализатор, в котором происходит разделение ионного пучка на отдельные ионы по массе.
4. Детектор (приемник) ионов, где ионный ток преобразуется в электрический сигнал, который усиливается и регистрируется. Из масс-анализатора в детектор поступает также информация о массе ионов.
5. Компьютер, в котором поступающая информация обрабатывается и представляется в виде масс-спектра.

На рис. 1.2 представлена принципиальная блок-схема масс-спектрометра.



Рис. 1.2. Блок-схема масс-спектрометра

1.2. Система подготовки и ввода образца

Чтобы исключить нежелательные химические реакции между молекулами и ионами, в источнике масс-спектрометра поддерживается высокий вакуум (10^{-5} – 10^{-6} мм рт. ст.). Для этого используется тандем из создающих форвакуум (неглубокий вакуум) механических электронасосов и устройств, создающих глубокий вакуум – диффузионных насосов, турбомолекулярных насосов, азотных ловушек, специальных веществ – сорбентов (геттеров).

В настоящее время широко распространены *прямой* и *непрямой* способы ввода образца.

При *прямом вводе* вещества в область ионизации твердый образец помещается в специальную микрокапсулу (стекло, кварц, керамика, металл), которая штоком вводится непосредственно в ионный источник, т.е. испарение осуществляется прямо в источнике ионов в условиях глубокого вакуума.

Данный способ ввода используется для анализа труднолетучих проб, а требуемая масса пробы не превышает нескольких наногرامмов. Кроме того, в случае полного испарения введенного образца становится возможным

измерить количество соединения, т.е. прямой ввод позволяет наряду с качественным проводить и количественный анализ веществ.

Принципиальная схема прямого ввода представлена на рис. 1.3. Программируемый нагрев образца в вакууме позволяет перевести в газовую фазу широкий круг органических соединений, подобрать оптимальную температуру съемки и проводить качественный и количественный анализ смеси соединений с разной степенью летучести без ее предварительного разделения.

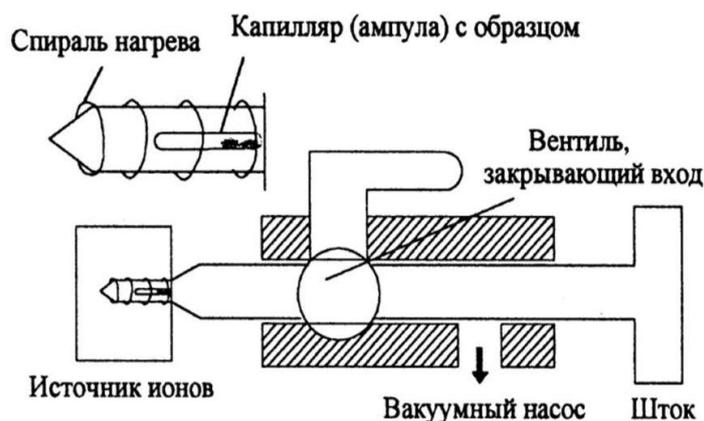


Рис. 1.3. Система прямого ввода

При **непрямом вводе** вещества пробу вводят в ионизатор в газообразном состоянии. Жидкие и твердые вещества испаряют в вакуумной камере, и пары через специальное отверстие поступают в анализатор. Количество вводимой пробы не превышает нескольких микромолей, чтобы не нарушить вакуум внутри прибора.

В случае анализа смеси веществ, данный способ ввода пробы обязательно сочетают с предварительной стадией разделения смеси.

Анализируемое вещество может поступать в масс-спектрометр в ходе **хроматографического разделения**. В настоящее время **хромато-масс-спектрометрия** является наиболее широко используемой разновидностью масс-спектрометрии в области органической химии.

Хроматография – метод разделения веществ, основанный на разности распределения веществ между двумя фазами – подвижной (элюентом) и неподвижной (сорбент с развитой поверхностью, часто полимерной природы). Данный метод основан на различии в скоростях движения концентрационных зон разных веществ, которые перемещаются в потоке элюента вдоль слоя неподвижной фазы, причем исследуемые соединения распределены между обеими фазами.

Дополнительные характеристики вещества, получаемые при стыковке методов хроматографии и масс-спектрометрии:

1. **Время удерживания (время выхода)** – время, проходящее между моментом ввода анализируемой пробы в колонку, и моментом выхода вершины пика вещества из колонки.

2. **Объем удерживания** – объем газа/жидкости-носителя, который проходит по хроматографической колонке с момента ввода анализируемой пробы в колонку до момента выхода вершины пика вещества из колонки.

3. **Индекс удерживания** – отношение времен удерживания какого-то стандартного вещества (обычно для неполярных колонок какого-либо углеводорода известного строения) и определяемого вещества. Для одинаковых по химическому составу колонок является постоянной величиной.

4. **Площадь хроматографического пика** – параметр, характеризующий количество вещества в пробе.

Такие параметры, как время удерживания и площадь хроматографического пика, позволяют во многих случаях проводить качественный и количественный анализ смеси изомеров, масс-спектры которых практически неразличимы.

В зависимости от агрегатного состояния элюента (подвижной фазы) хроматографию делят на газовую и жидкостную. В хромато-масс-спектрометрии применяются оба типа хроматографирования.

В случае **газовой хроматографии–масс-спектрометрии (ГХ–МС или GC–MS)** подвижной средой является инертный газ-носитель (гелий), а неподвижной фазой – засыпанное («набитое») внутри трубки из инертного материала либо нанесенное на внутреннюю поверхность кварцевой трубки-капилляра твердое вещество (капиллярная колонка), в зависимости от решаемых задач имеющее ту или иную химическую природу.

Метод ГХ–МС прежде всего предназначен для анализа смесей органических соединений и заключается в их разделении на колонке хроматографа при атмосферном давлении и температуре 250–300 °С (в некоторых случаях до 400 °С) с последовательным выходом компонентов из колонки в ионный источник масс-спектрометра, где происходит их ионизация. Масс-спектрометр регистрирует спектр каждого компонента несколько раз (5–10 спектров), поскольку концентрация веществ очень быстро изменяется. Лучшим будет спектр, зарегистрированный на вершине хроматографического пика, а для улучшения качества спектра необходимо проводить усреднение и вычитание фона.

Возможности газовых хромато-масс-спектрометров:

1. Автоматический ввод образца/серии образцов через газовый хроматограф.

2. Прямой ввод образца/серии образцов (при использовании штока прямого ввода).

3. Диапазон измеряемых масс от 10 до 850 а.е.м.

4. Программируемое изменение температуры хроматографической колонки от -50 до 400 °С.

5. Анализ жидких проб – веществ в растворе.

6. Возможность анализа легкокипящих образцов (температура кипения которых меньше либо больше температуры кипения растворителя).

7. Возможность подбора хроматографической колонки под узкоспециализированные задачи: анализ нефтепродуктов, лекарственных препаратов, разделение оптических изомеров и т.д.

8. Возможность подключения других модулей (в частности, термоаналитической приставки).

Тем не менее, следует отметить, что число соединений, которые можно проанализировать методом ГХ–МС, значительно меньше, чем при использовании масс-спектрометра с прямым вводом. Связано это с невозможностью ГХ–МС анализа без предварительной дериватизации труднолетучих, высокополярных, термолабильных соединений.

Решить проблему анализа тяжелых полярных термолабильных соединений можно при замене газового хроматографа на жидкостный.

В случае *жидкостной хроматографии–масс-спектрометрии (ЖХ-МС или LC–MS)*, которая в настоящее время становится все более популярной, подвижной средой является растворитель-носитель (ацетонитрил, метанол, вода, смеси растворителей), а неподвижной фазой – трубка-капилляр, в которую забит SiO_2 или Al_2O_3 с развитой поверхностью, на которую привиты кремнийсодержащие соединения, в зависимости от решаемых задач имеющие ту или иную химическую природу.

Существует значительное число интерфейсов ЖХ–МС, наиболее важными из которых являются ленточный транспортер, прямой ввод жидкости, поток частиц, термораспыление (термоспрей) и плазмораспыление (плазмаспрей).

Возможности жидкостных хромато-масс-спектрометров:

1. Автоматический и ручной ввод образца/серии образцов.

2. Диапазон измеряемых масс от 20 до 20000 а.е.м. и выше.

3. Программируемое изменение температуры хроматографической колонки до температуры кипения растворителя (обычно 25 – 100 °С).

4. Анализ жидких проб – веществ в растворе.

5. Возможность анализа полимеров, олигомеров, биологических объектов, полярных соединений, веществ, содержащих много -ОН и других ионогенных групп и т.д., т.е. тех веществ, которые не проходят через хроматографическую колонку газового хроматографа.

6. Возможность подбора хроматографической колонки под узкоспециализированные задачи: анализ нефтепродуктов, ароматических соединений, полярных веществ, лекарственных препаратов и т.д.

Распространенной вариацией метода ЖХ–МС является **высокоэффективная жидкостная хроматография–масс-спектрометрия (ВЭЖХ-МС или HPLC)**, которая обеспечивает значительное сокращение времени анализа, позволяет осуществить количественный анализ и селективное детектирование выбранных ионов. Отличительной особенностью ВЭЖХ является использование высокого давления (до 400 бар) и мелкозернистых сорбентов (до 1,8 мкм). Это позволяет разделять сложные смеси веществ быстро и полно (среднее время анализа от 3 до 30 мин). Ультрабыстрым и ультраэффективным современным методом разделения и идентификации белков и пептидов является метод **ВЭЖХ быстрых разделений** или **нано-ВЭЖХ**, основанный на использовании нанонасосов, работающих при давлении до 800 бар.

Помимо газа или жидкости подвижной фазой для хроматографического разделения органических соединений может служить вещество, находящееся в сверхкритическом состоянии. В **сверхкритической флюидной хроматографии–масс-спектрометрии (СФХ–МС или SFC–MS)** в качестве подвижной фазы используется диоксид углерода, имеющий состояние плотного газа с высокой сольватирующей способностью. Метод СФХ–МС позволяет анализировать более тяжелые и более термолабильные соединения по сравнению с ГХ–МС и является в этом плане промежуточным между методами ЖХ–МС и ГХ–МС. СФХ–МС широко применяется для анализа пестицидов, силиконов, неионогенных ПАВ, природных соединений и т.д.

Существенное повышение разрешающей способности разделения компонентов смесей и, как следствие, эффективности анализа стало возможным с появлением и развитием метода **капиллярного электрофореза–масс-спектрометрии (CE–MS)**, который используется прежде всего для анализа биологических молекул (белков, аддуктов с ДНК и т.д.). Преимуществами данного метода являются очень малое требуемое количество пробы (менее 10^{-9} л) и возможность сверхбыстрого разделения компонентов смеси.

Среди современных методов масс-спектрального анализа следует отметить также метод **масс-спектрометрии с мембранным вводом пробы (MIMS)**. Мембрана изготавливается из органического материала и пропускает в источник масс-спектрометра соединения, растворимые или адсорбируемые материалом мембраны и обладающие высоким коэффициентом диффузии в нем. Достоинством данного метода является селективность в пропускании веществ разной природы. Поскольку мембрана не пропускает воду, неорганические газы и соли, она может использоваться для эффективного мониторинга загрязнения воздуха или воды органическими соединениями, а также для контроля биохимических процессов.

1.3. Методы ионизации пробы и разделения ионов

Поскольку в масс-спектрометрии регистрируются положительные или отрицательные ионы, после ввода вещества в прибор требуется провести ионизацию молекул образца. В настоящее время существует несколько десятков методов ионизации вещества в зависимости от его агрегатного состояния, в частности, следующие методы:

Газовая фаза

- электронная ионизация (EI)
- химическая ионизация (CI)
- электронный захват (EC)
- ионизация в электрическом поле (FI)

Жидкая фаза

- фотоионизация при атмосферном давлении (APPI)
- электроспрей (APESI)
- термоспрей
- ионизация при атмосферном давлении (AP)
- химическая ионизация при атмосферном давлении (APCI)

Твердая фаза

- прямая лазерная десорбция – масс-спектрометрия (LDMS)
- матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация (MALDI)
- масс-спектрометрия вторичных ионов (SIMS)
- бомбардировка быстрыми атомами (FAB)
- десорбция в электрическом поле (FD)
- плазменная десорбция (PD)
- ионизация в индуктивно-связанной плазме (ICP)
- термоионизация или поверхностная ионизация
- ионизация в тлеющем разряде и искровая ионизация
- ионизация в процессе лазерной абляции

Исторически первым и наиболее распространенным на сегодняшний день методом ионизации является *электронная ионизация (EI)* – ионизация паров вещества потоком электронов, разогнанных в электрическом поле. При этом электрон, пролетая рядом или через молекулу ионизируемого вещества, не захватывается ею, а передает часть своей энергии, что приводит к «возбуждению» молекулы и отрыву от нее одного или нескольких электронов. Формально процесс ионизации может быть представлен уравнением:



В результате образуется *молекулярный ион* $M^{+\bullet}$ – это положительно заряженный нечетноэлектронный ион, т.е. катион-радикал. Эффективность ионизации очень низка и зависит от энергии ионизирующих электронов. Максимум эффективности достигается при энергии около 70 эВ, которая в настоящее время принята за стандарт. В некоторых случаях, когда хотят увеличить интенсивность пика $M^{+\bullet}$, снимают спектр, используя ионизирующие электроны с энергией 12–20 эВ. Однако при этом происходит потеря определенной информации, так как многие направления фрагментации не реализуются в таких условиях.

Достоинства метода электронной ионизации:

1. Наиболее распространенный и простой в реализации метод ионизации.
2. Позволяет получить богатый фрагментами масс-спектр соединения для дальнейших структурных исследований.
3. Наличие больших баз данных масс-спектров, позволяющих быстро производить идентификацию соединений.

Недостатки метода электронной ионизации:

1. Молекулярный ион не всегда регистрируется в масс-спектре.
2. Большая фрагментация образца.
3. Невозможность работы с образцами, которые нельзя перевести в газовую фазу.

После проведения ионизации образца, образовавшиеся в источнике ионы должны быть разделены. Для этой цели используется несколько типов *анализаторов*:

- магнитный анализатор
- электрический анализатор
- квадрупольный анализатор
- времяпролетный анализатор
- ионная ловушка

1.4. Практические основы интерпретации масс-спектров и некоторые масс-спектрометрические правила

Для успешной интерпретации масс-спектра необходимо располагать следующими данными: метод синтеза и выделения анализируемого соединения, природа исходных реагентов и растворителей, наличие примесей, параметры съемки масс-спектра и т.д.

Масс-спектр может состоять из нескольких типов ионов:

1. Молекулярный ион.
2. Перегруппировочные ионы.
3. Фрагментные ионы.
4. Многозарядные ионы.
5. Метастабильные ионы.

Молекулярный ион. Основную работу с масс-спектром начинают с установления пика молекулярного иона. Анализируя форму и относительную интенсивность пика молекулярного иона, можно получить очень важную информацию.

Масса M^{+} – это молекулярная масса анализируемого соединения. Соотношение изотопных пиков позволяет установить примерный элементный состав, а измерение точной массы M^{+} с помощью масс-спектрометрии высокого разрешения – точный элементный состав соединения. Относительная интенсивность пика M^{+} позволяет сделать определенные предположения о его структуре и принадлежности анализируемого соединения к тому или иному классу.

Молекулярный ион должен удовлетворять следующим условиям:

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

Количество электронов в ионе можно проверить, рассчитав степень его ненасыщенности:

$$R = x - 1/2y + 1/2z + 1 \quad (1.2)$$

где R – степень ненасыщенности (число кратных связей и циклов ионе); x, z – индексы в брутто-формуле иона $C_xH_yN_zO_n$. Если в состав входят другие элементы, индексы x, y, n, z будут суммами атомов соответствующих валентностей (для С и Si $4-x$, N и P $3-z$, O и S $2-n$, H и Hal $1-y$).

Если R – целое число, ион нечетноэлектронный и, следовательно, может быть молекулярным; если R – дробь, ион четноэлектронный и молекулярным быть не может.

Третье необходимое условие позволяет проверить правильность выбора M^{+} на основании анализа первичных фрагментных ионов. Обычно M^{+} легко отщепляет молекулы CO, CO₂, H₂O, C₂H₄, HHal; радикалы Alk[•], H[•], Hal[•], OH[•] и т.д. **Потери из M^{+} от 5 до 14 или от 21 до 25 а.е.м., приводящие к возникновению интенсивных пиков ионов, крайне маловероятны.** Если в спектре такие пики все же присутствуют, пик M^{+} , по видимому, выбран неверно; или образце имеются примеси. Например, если в масс-спектре чистого соединения самый тяжелый ион имеет массу 120, следующий за ним – 112, ион 120 – не молекулярный, а фрагментный, т.е. в данном случае M^{+} нестабилен и не регистрируется в спектре.

Поскольку большинство химических элементов имеет несколько стабильных изотопов, элементный состав ионов можно с определенной сте-

пенью надежности установить по обычным масс-спектрам низкого разрешения.

Молекулярному иону сопутствуют так называемые «*изотопные пики*» – пики ионов, имеющих массу большую, чем молекулярный ион. Изотопные пики, как правило (исключение – бромсодержащие вещества), существенно менее интенсивны, чем молекулярный ион, и при этом их интенсивность подчиняется ряду закономерностей, что позволяет определить элементный состав образца или иона даже по масс-спектру низкого разрешения. Для этого производят анализ группы линий молекулярного иона: M^+ , $(M+1)^+$, $(M+2)^+$ и т.д., сравнивая их интенсивности. Интенсивность изотопных спектральных линий, соответствующих определенному иону, зависит от элементного состава данного иона.

Определение элементного состава соединения следует начинать с пика $M+2$: *если интенсивность пика $M+2$ составляет менее 3% от интенсивности пика M , соединение не содержит атомов хлора, брома, серы и кремния.*

Кроме того, хлор, бром, сера и кремний легко детектируются методом масс-спектрометрии благодаря характерной для каждого элемента мультиплетности сигнала (рис. 1.4), зависящей от природной распространенности изотопов соответствующих элементов, т.е. можно определенно сказать, какое количество атомов указанных элементов находится в соединении.

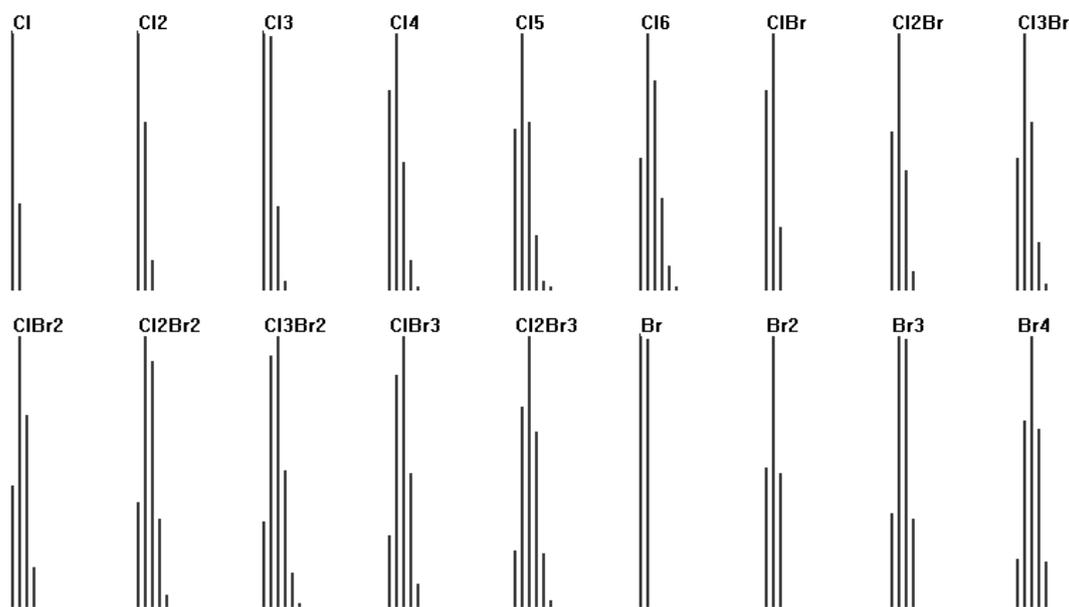


Рис. 1.4. Графический вид кластеров ионов с разным содержанием атомов хлора и брома

Несмотря на относительно малую распространенность природного изотопа ^{18}O (примерно 0,2% от основного изотопа ^{16}O), вполне правомерно делать определенные предположения о числе атомов кислорода в молекуле: если интенсивность пика иона $M+2$ в спектре образца с небольшим

числом атомов углерода в молекуле больше 0,5% от интенсивности M^+ ; можно предположить, что в состав соединения входит один или более атомов кислорода. Другими словами, каждый атом кислорода в молекуле повышает интенсивность сигнала $M+2$ иона на 0,2% от интенсивности сигнала M^+ .

В зависимости от источника анализируемого образца содержание изотопа ^{13}C может колебаться в диапазоне 1,08–1,12% от ^{12}C . При интерпретации масс-спектров обычно используется величина отношения ^{13}C к ^{12}C 1,1%. Так, наличие одного атома углерода в молекуле метана приводит появлению наряду с пиком M^+ с m/z 16 пика иона с m/z 17 и интенсивностью 1,1% от M^+ за счет молекул $^{13}\text{CH}_4$. **Интенсивность пиков ионов $M+1$, $M+2$, $M+3$ и т.д. для органических соединений прямо пропорциональна содержанию атомов углерода в молекуле анализируемого вещества** (табл. 1.1): увеличение числа атомов углерода в молекуле приводит увеличению интенсивности пиков ионов $M+1$ до величины $1,1n\%$, где n – число атомов углерода молекуле.

Таблица 1.1

Вклад изотопов углерода в интенсивности пиков изотопных ионов.
Интенсивность основного пика (M) принята 100%

Число атомов углерода в молекуле	($M+1$)	($M+2$)	($M+3$)	($M+4$)
1	1,1	0	0	0
2	2,2	0,01	0	0
3	3,3	0,03	<0,01	0
4	4,4	0,07	<0,01	<0,01
5	5,5	0,12	<0,01	<0,01
6	6,6	0,18	<0,01	<0,01
7	7,7	0,25	<0,01	<0,01
8	8,8	0,34	<0,01	<0,01
9	9,9	0,44	0,01	<0,01
10	11,0	0,54	0,02	<0,01
11	12,1	0,67	0,02	<0,01
12	13,2	0,80	0,03	<0,01
13	14,3	0,94	0,04	<0,01
14	15,4	1,10	0,05	<0,01
15	16,5	1,27	0,06	<0,01

Окончание табл. 1.1

Число атомов углерода в молекуле	(M+1)	(M+2)	(M+3)	(M+4)
16	17,6	1,45	0,07	<0,01
17	18,7	1,65	0,09	<0,01
18	19,8	1,86	0,11	<0,01
19	20,9	2,07	0,13	<0,01
20	22,0	2,30	0,15	<0,01

Для большинства элементов, входящих в состав органических соединений, имеется соответствие между валентностью и массой наиболее распространенного изотопа: либо оба числа четные (C, O, S, Si, Ge, Pb и др.), либо – нечетные (H, F, Cl, Br, I, As, Sb и др.). Важнейшим исключением является азот, который имеет четную массу и нечетную валентность. Так в масс-спектрометрии появилось **азотное правило: если соединение содержит четное число атомов азота или азота в составе нет, его молекулярная масса четная; если число атомов азота нечетное, молекулярная масса тоже нечетная.** Правило применимо не только к молекуле и молекулярному иону, но и к фрагментным ионам. В этом случае оно формулируется следующим образом: **нечетноэлектронный ион имеет четную массу, если содержит четное число атомов азота; четноэлектронный ион имеет четную массу, если содержит нечетное число атомов азота.**

Наличие и количество атомов азота и других элементов в структуре органического соединения также можно идентифицировать по их вкладу в интенсивности пиков ионов M+1 и M+2 (табл. 1.2).

Таблица 1.2

Вклад изотопов некоторых элементов в интенсивности пиков (M+1) и (M+2)

Элемент	Вклад в (M+1), %	Вклад в (M+2), %
N	0,37	–
O	0,04	0,2
F	–	–
Si	5,1	3,4
P	–	–
S	0,8	4,4
Cl	–	32,5
Br	–	98,0

Фрагментные ионы. После анализа масс-спектра в области молекулярного иона, следует перейти к рассмотрению фрагментных ионов.

В силу того, что зачастую при ионизации молекулам передается большое количество энергии (до 70 эВ), а прочность химических связей составляет порядка 10–20 эВ, молекулярный ион может претерпевать **фрагментацию** – разрушение через разрыв связей по разным направлениям, обусловленным исходным строением молекулы. По этой причине в масс-спектрах некоторых соединений молекулярный ион отсутствует, как, например, в масс-спектре CCl_4 , в котором имеются только фрагментные ионы CCl_3^+ (117), CCl_2^+ (82), CCl^+ (47), Cl^+ (35) и C^+ (12).

Фрагментные ионы можно разделить на перегруппировочные и осколочные, однако при интерпретации масс-спектра пользуются также другой классификацией. 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.

Эффективность процесса фрагментации определяется стабильностью не только дочернего иона, но и отщепляющейся нейтральной частицы. При оценке стабильности можно использовать обычные критерии, известные из курса органической химии. Третичный алкильный карбокатион устойчивее вторичного, вторичный – первичного. Для карбанионов этого типа порядок стабильности обратный. Бензильный и аллильный ионы устойчивы благодаря резонансной стабилизации, причем для бензильного катиона помимо четырех резонансных форм существует возможность энергетически выгодной в газовой фазе трансформации в катион тропилия, который имеет уже семь резонансных форм (рис. 1.5).

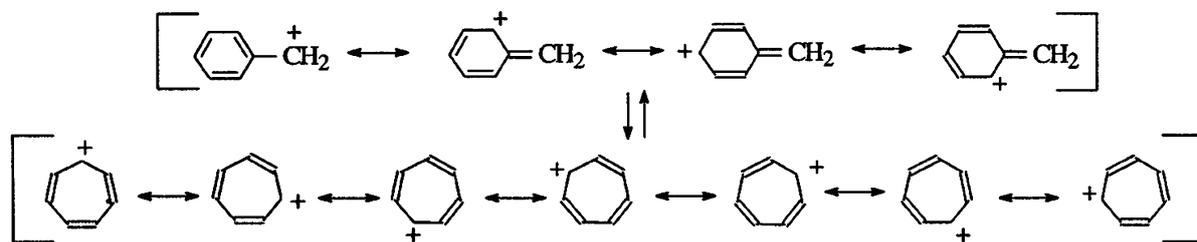


Рис. 1.5. Резонансная стабилизация бензильного катиона

Распад может осуществляться по определенному направлению благодаря удобной делокализации электрона в нейтральном продукте фрагментации. В этом случае вновь «работают» классические правила органической химии. Делокализация электрона вследствие эффекта резонанса уве-

личивает стабильность аллильного или бензильного радикалов, участие связей α -СН приводит к повышенной стабильности третичных алкильных радикалов и т.д.

Зачастую ионы распадаются с выбросом небольших нейтральных молекул: водород, метан, вода, монооксид и диоксид углерода, монооксид азота, хлористый водород, сероводород, метанол и т.д.

При объяснении или предсказании масс-спектрометрического поведения органических молекул часто пользуются **«четно-электронным» правилом** и **правилом Стивенсона-Одье**.

«Четно-электронное» правило заключается в том, что ион-радикалы (нечетное число электронов) могут элиминировать или радикалы, или четно-электронные нейтральные молекулы, тогда как ионы (четное число электронов) могут терять лишь нейтральные четно-электронные частицы, но не радикалы (рис. 1.6).



Рис. 1.6. «Четно-электронное» правило масс-спектрометрической фрагментации ион-радикалов и ионов

Правило Стивенсона-Одье впервые было установлено для алканов, а позднее распространено и на более сложные органические молекулы. В современной трактовке правило звучит следующим образом: **фрагмент с большей энергией ионизации (ЭИ) имеет большую склонность к удержанию неспаренного электрона. Следовательно, вероятность образования иона с меньшей энергией ионизации будет больше.**

Перегруппировочные ионы. Ионы, образующиеся из первоначальной молекулы путем перестройки ее структуры, называют **перегруппировочными ионами**.

Наиболее распространена перегруппировка Мак-Лафферти (рис. 1.7).

Условия протекания перегруппировки Мак-Лафферти:

1. Желательно наличие гетероатома в молекуле (необязательно).
2. Наличие π -системы (обычно двойная связь).
3. Наличие водорода у γ -атома (в γ -положении по отношению к группе С–R).

Перегруппировка атомов, не включающих атом водорода, называется **скелетной**. Примером перегруппировки с участием атомов водорода может служить перегруппировка неопентана (рис. 1.8).

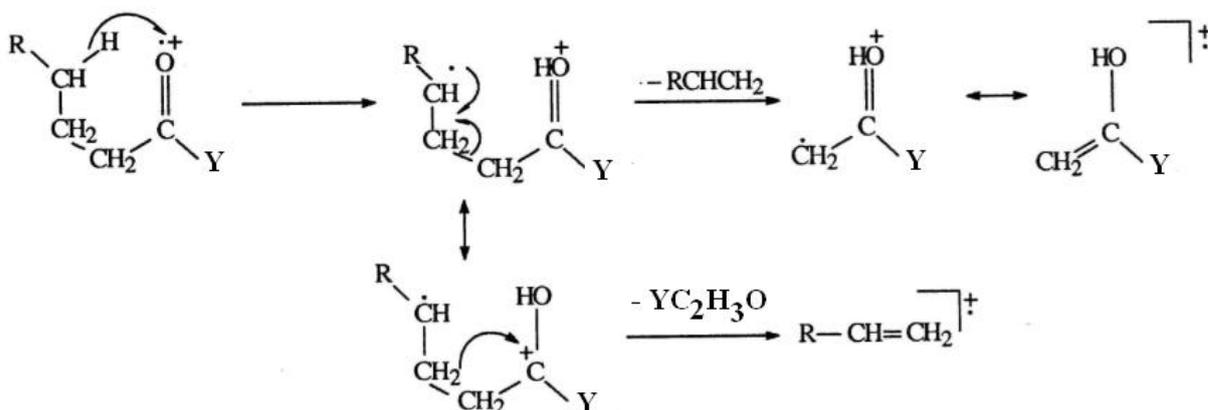


Рис. 1.7. Перегруппировка Мак-Лафферти

Следует отметить, что представления о механизме образования перегруппировочных ионов основаны на различных допущениях, требующих более строгого теоретического и экспериментального подтверждения. В частности, в случае неопентана возможны несколько различных механизмов образования этильного катион-радикала.

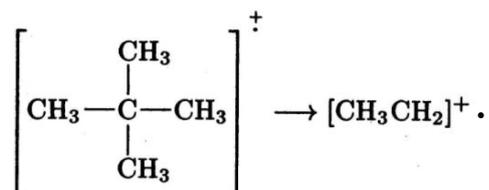


Рис. 1.8. Перегруппировка неопентана с участием атомов водорода

Многозарядные ионы. *Многозарядные ионы* – ионы, имеющие заряд больший, чем 1 (2, 3 и т.д.). Соответственно, отношение m/z у них кратно меньше, чем у однозарядного иона, и возможно появление нецелочисленных масс.

В экспериментальных условиях вероятность получения многозарядных ионов невелика (за исключением метода электроспрей-ионизации), хотя для соединений некоторых классов, таких как ароматические, образование двухзарядных ионов довольно частое явление. Условием стабилизации многозарядного иона является максимальное разделение зарядов, происходящее, например, в молекулах конденсированных ароматических соединений. Пример разделения зарядов в многозарядных ионах показан на рис. 1.9.

Многозарядные ионы также могут претерпевать фрагментацию.

Метастабильные ионы. Ионы, имеющие время жизни порядка 10^{-6} - 10^{-5} с, называются *метастабильными* и претерпевают распад на ион и нейтральную частицу. Время жизни метастабильных ионов короче, чем время пролета через масс-анализатор. В результате зарегистрированное де-

тектором соотношение массы к заряду изменяется, что приводит к образованию слабого уширенного (размытого) пика, при этом максимум пика, как правило, соответствует нецелочисленным значениям массовых чисел.

Регистрация в масс-спектре метастабильного иона в ряде случаев является полезной, т.к. позволяет доказать протекание конкретной реакции, связывающей «родительский» и «дочерний» ионы.

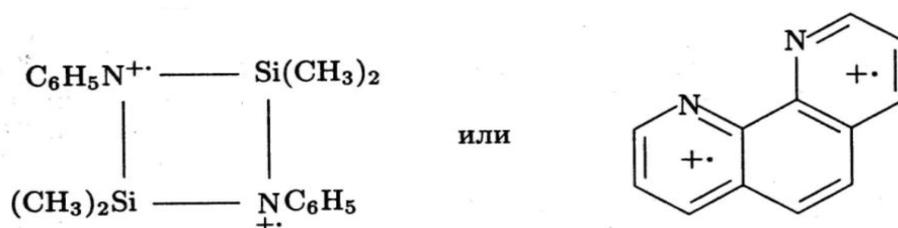


Рис. 1.9. Разделение зарядов в многозарядных ионах

1.5. Основные типы реакций распада органических соединений при электронной ионизации (ЭИ)

Простой разрыв связей. К этому типу реакций распада относятся те, которые протекают с разрывом одной или двух связей С–С или С–Х (Х=Н или любой другой атом или группа) и не сопровождаются миграцией атомов водорода или групп атомов. Одновременный разрыв трех или более связей маловероятен.

Наиболее отчетливо этот тип распада проявляется в спектрах алканов. Основное число образующихся ионов имеет состав $[C_nH_{2n+1}]^+$. Однако в результате *разрыва типа А-1* (рис. 1.10) могут возникнуть лишь ионы с большой массой. Образование низкомолекулярных гомологов является следствием перегруппировочных процессов.

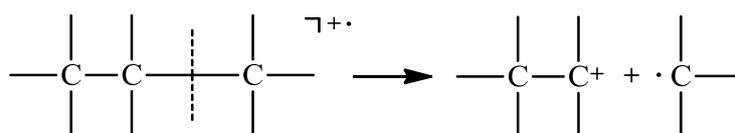


Рис. 1.10. Тип А-1. Отщепление алкильного радикала

При разрыве типа А-1 алкильный радикал элиминируется тем легче, чем больше его масса. При этом стабильность ионов возрастает в ряду $H_3C^+ < RH_2C^+ < RR'HC^+ < RR'R''C^+$.

Тип распада А-2 представляет собой выброс олефина из алкильного иона в результате сдвига электронной пары (гетеролитический разрыв) (рис. 1.11). Разновидностью типа А-2 считается распад ацильных ионов.

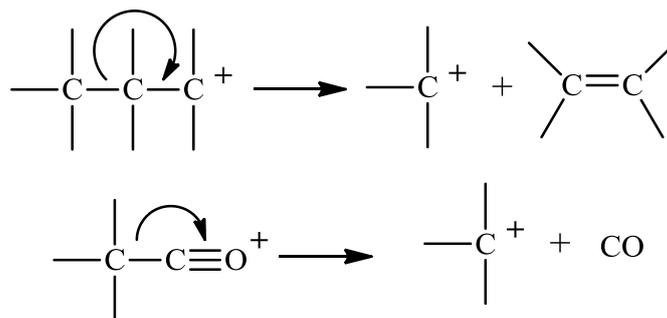


Рис. 1.11. Тип А-2. Выброс олефина из алкильного иона

Тип распада А-3 формально можно рассматривать как разрыв дестабилизированной аллильной С-С связи (аллильный разрыв). Однако при ионизации олефинов предпочтительно удаляется один из π -электронов двойной связи, поэтому правильнее этот распад представлять схемой, показанной на рис. 1.12.

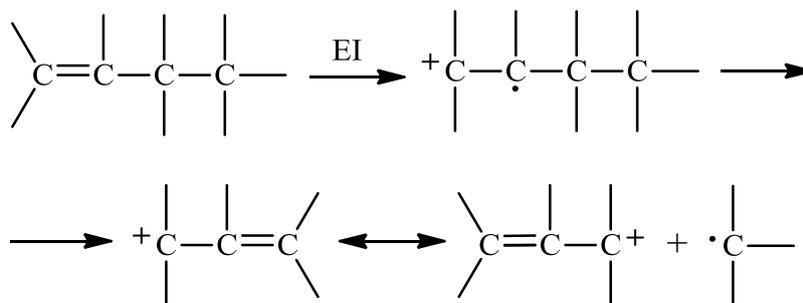


Рис. 1.12. Тип А-3. Аллильный разрыв

Некоторые первичные ионы состава $[C_nH_{2n-3}]^+$ образуются в результате разрыва типа А-3 также и в ряду ацетиленовых углеводородов.

Тип распада А-4 (бензильный разрыв) очень сходен с аллильным. Разрыв бензильной связи, как правило, приводит к ионам, пики которых имеют наибольшую интенсивность с спектрах. Для алкилбензолов, не содержащих заместителя в α -положении, этот тип распада иллюстрируется схемой, приведенной на рис. 1.13.

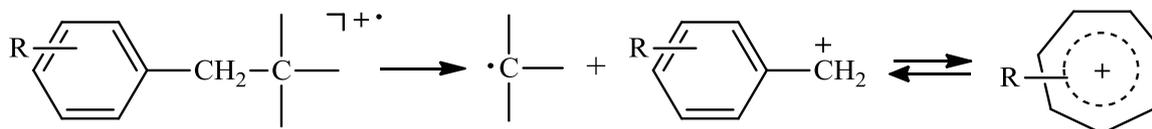


Рис. 1.13. Тип А-4. Бензильный разрыв

В большинстве случаев образующийся ион имеет тропилиевую структуру.

Разрыв типа А-4 характерен для алкилзамещенных ароматических и гетероароматических соединений, а также для соединений, содержащих функциональные группы в алкильной цепи или в ароматическом кольце.

Тип распада А-5 объединяет те реакции, в результате которых рвется связь между атомом углерода и гетероатомом, а заряд локализуется на углеродном фрагменте (рис. 1.14).

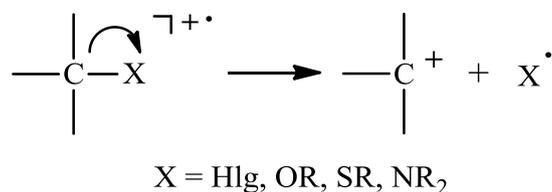


Рис. 1.14. Тип А-5. Образование алкильных ионов при выбросе неалкильного радикала

Вероятность отрыва радикала X[•] возрастает с облегчением стабилизации положительного заряда на углероде, например, за счет введения к последнему алкильных заместителей, а также винильной и арильной группы, обеспечивающих делокализацию заряда.

Образование ониевых ионов в результате **разрыва типа Б (β-разрыва)** является наиболее общим свойством соединений, содержащих в молекуле гетероатом (рис. 1.15).

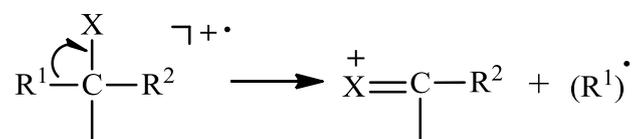


Рис. 1.15. Тип Б. Образование ониевых ионов (β-разрыв)

Стабильность ониевых ионов увеличивается по мере возрастания электроотрицательности гетероатома (O < S < N) и с увеличением электронной плотности на гетероатоме за счет индукционного влияния алкильных групп.

Частным случаем распада типа Б является образование ацильных ионов (**α-разрыв**) при распаде M⁺ кетонов, альдегидов, кислот, сложных эфиров и амидов (рис. 1.16).

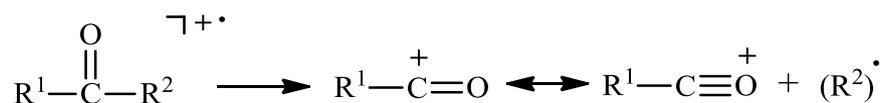


Рис. 1.16. Тип Б-1. Образование ацильных ионов (α-разрыв)

Тип распада В заключается в выбросе нейтральной молекулы при простом разрыве двух связей и может осуществляться как в $M^{+\cdot}$ циклических соединений, так и в циклических осколочных ионах (рис. 1.17).

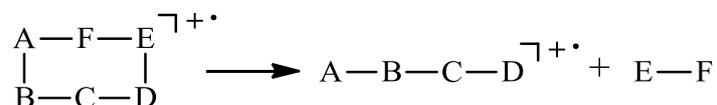


Рис. 1.17. Тип В. Выброс нейтральной молекулы при простом разрыве двух связей

Наиболее часто этот распад реализуется в случае предельных циклоалканов. Распад ароматических и гетероароматических циклов по типу В менее выгоден, но все же имеет место. Например, из $M^{+\cdot}$ бензола и пиридина теряются осколки C_2H_2 и HCN , соответственно. Молекула ацетилена элиминируется также из тропилиевого и фенильного ионов.

Распад типа В-1 (ретродиеновый распад) является частным случаем распада типа В и характерен для моно- и полициклических соединений, содержащих мононенасыщенное шестичленное кольцо (рис. 1.18).

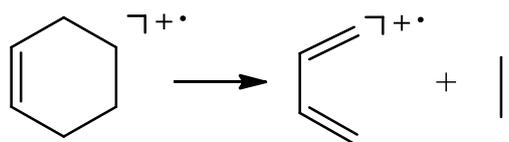


Рис. 1.18. Тип В-1. Ретродиеновый распад или ретрореакция Дильса–Альдера (РДР)

Перегруппировочные процессы. В общем случае к перегруппировочным процессам относятся те реакции, которые сопровождаются разрывом связей исходной молекулы и образованием новых связей, ей не присущих. В зависимости от характера мигрирующих групп выделяют водородные (**типы Н**) и скелетные перегруппировки (**типы С**).

Сюда относятся те реакции распада $M^{+\cdot}$ и осколочных ионов, которые наряду с разрывом связей скелета включают разрыв связей $\text{X}-\text{H}$ и образование новых связей $\text{Y}-\text{H}$ (X и Y – любые элементы).

Перегруппировки **типа Н-1** чаще всего протекают в осколочных ионах. Обычно атом H мигрирует к катионному центру от β -углеродного атома через четырехчленное переходное состояние (рис. 1.19).

Перегруппировки **Н-1** характерны для распада ониевых ионов, образованных по механизмам типа Б, а также ионов, возникающих при простых разрывах типа А. Они могут протекать, если элиминирующаяся частица содержит не менее двух C -атомов.

уходит из положений 3 и 4 с соотношением вероятностей 0,7 : 1 или 0,5 : 1. Для сложных алициклических спиртов отщепление H_2O протекает с участием Н-атома, который наиболее выгодно расположен относительно группы ОН. В случае циклических спиртов с закрепленной конформацией осуществляется стереоспецифическое 1,3-элиминирование воды.

Выброс CH_3COOH . Этот процесс особенно легко протекает в M^{+} ацетатов алифатических и алициклических спиртов. Для первых характерно 1,2- и 1,3-*цис*-элиминирование молекулы CH_3COOH , тогда как для вторых – чаще 1,2-элиминирование.

Выброс CH_3OH . В ряду метоксициклогексанов выброс молекулы CH_3OH из M^{+} на 66% осуществляется по механизму 1,3-элиминирования.

Выброс H_2S . Элиминирование H_2S из M^{+} алкилмеркаптанов протекает по механизму 1,4- и 1,3-отщепления в соотношении 6 : 4.

Выброс $HNaI$. Из M^{+} алкилхлоридов, алкилбромидов и циклоалкилхлоридов молекула $HNaI$ выбрасывается по механизму 1,3-элиминирования.

К **типу распада Н-4** относятся все реакции элиминирования молекул HX или радикалов HY^{\bullet} , которые реализуются вследствие *орто*-расположения их элементов. Разновидностью данной реакции является согласованный выброс молекулы HX через шестичленное переходное состояние (рис. 1.21).

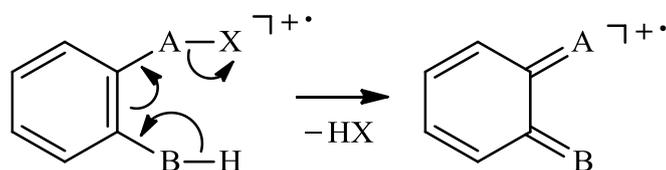


Рис. 1.21. Тип Н-4. Выброс нейтральной молекулы HX или радикала HY^{\bullet} за счет «*орто*-эффекта»

Тип фрагментации Н-5 характерен для карбо- и гетероциклических соединений, в M^{+} которых на первом этапе распада происходит простой разрыв цикла около атома, на котором локализован заряд, в результате чего происходит разделение катионного и радикального центров. Сдвиг Н-атома может проходить через переходные состояния различных размеров. Заряд в образующихся ионах делокализуется либо за счет аллильной двойной связи, либо за счет системы сопряженных двойных связей.

Очень часто распад типа Н-5 встречается в циклических соединениях, содержащих группы, способные инициировать первичное расщепление цикла по типу Б (рис. 1.22).

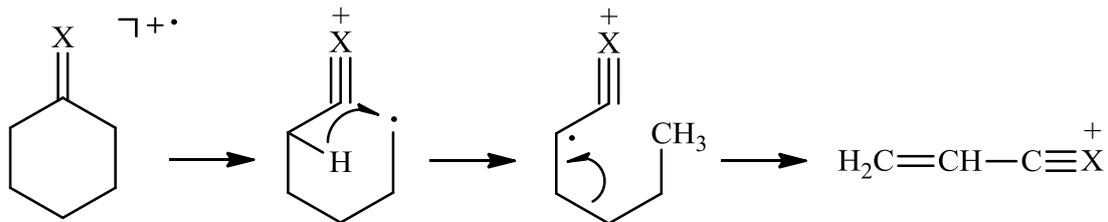


Рис. 1.22. Тип Н-5. Миграция атома водорода в циклических соединениях после первичного размыкания цикла

Перегруппировка типа Н-5 является довольно общим свойством гетероалициклических соединений (рис. 1.23).

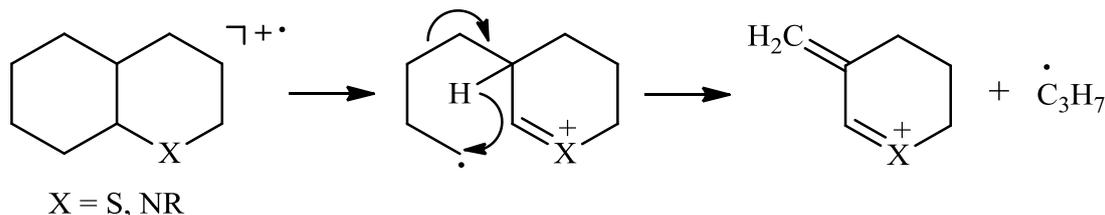


Рис. 1.23. Тип Н-5. Миграция атома водорода в циклических соединениях после первичного размыкания цикла

Скелетные перегруппировки. К скелетным перегруппировкам относятся такие реакции распада, которые сопровождаются образованием новых связей, не присущих исходным распадающимся ионам. Существенным отличием скелетных перегруппировок от миграций Н-атомов является то, что для них более характерны четырехцентровые механизмы.

К *типу С-1* относятся скелетные перегруппировки в осколочных ионах, в которых со значительной долей вероятности заряд можно фиксировать на углеродном атоме (рис. 1.24).

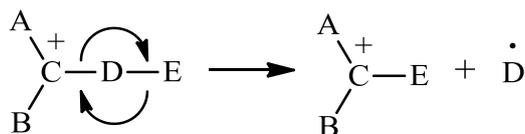


Рис. 1.24. Тип С-1. Миграция к катионному центру с выбросом нейтральной молекулы

Перегруппировки такого рода наиболее характерны для фрагментов, в которых катионный центр стабилизирован арильной группой.

Тип перегруппировок С-2 аналогичен типу С-1, но подразумевает миграцию к катионному центру на гетероатоме (рис. 1.25).

Скелетные перегруппировки типа С-2 особенно часто встречаются в ряду силиловых эфиров.

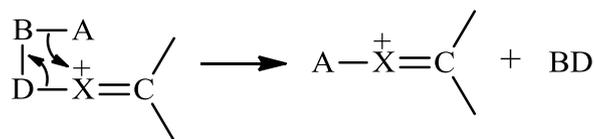


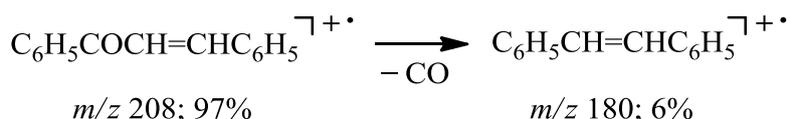
Рис. 1.25. Тип С-2. Миграция к катионному центру на гетероатоме с выбросом нейтральной молекулы

К *типу С-3* отнесены многочисленные скелетные перегруппировки в ион-радикалах, в которых трудно установить локализацию положительного заряда и радикала.

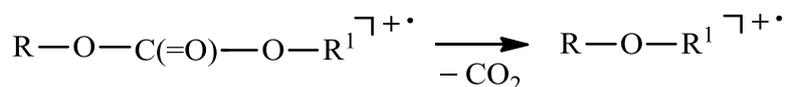
К перегруппировкам типа С-3 относятся реакции элиминирования СО из $\text{M}^{+\cdot}$ циклических кетонов, лактонов, лактамов, когда в возникающих ионах образуется новая связь. В противном случае их следует относить к простому разрыву типа В-2.

Примерами скелетных перегруппировок этого типа являются:

- последовательный двукратный выброс групп СО из $\text{M}^{+\cdot}$ антрахинона;
- выброс СО из $\text{M}^{+\cdot}$ халкона:



- перегруппировка в карбонатах, сопровождающаяся выбросом CO_2 :



Последняя реакция протекает лишь тогда, когда хотя бы одна из групп $-\text{R}$ или R^1 – является арильной.

Выделение *типа С-4* скелетных перегруппировок в значительной мере условно. В эту группу входят перегруппировки, связанные с элиминированием радикалов или карбенов, в частности, дигалогенкарбенов.

Высокая стабильность дифторкарбена стимулирует его легкий выброс на различных стадиях распада фторалкилароматических соединений (рис. 1.26).

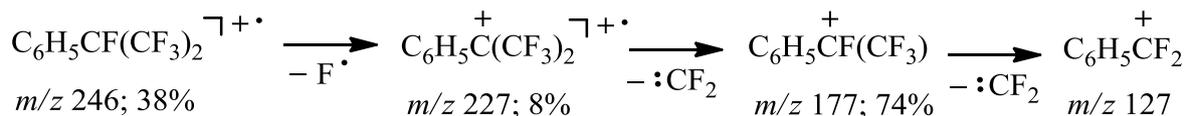


Рис. 1.26. Тип С-4. Скелетные перегруппировки с элиминированием карбенов

Рассмотренный выше бензильный разрыв в алкилбензолах является простым (тип А-4), но если данный процесс сопряжен с расширением цикла до тропилиевого, то его следует рассматривать как скелетную перегруппировку *типа С-5*. Расширение цикла в процессе разрыва, родственного бензильному, имеет место также в случае производных гетероароматических соединений (рис. 1.27).

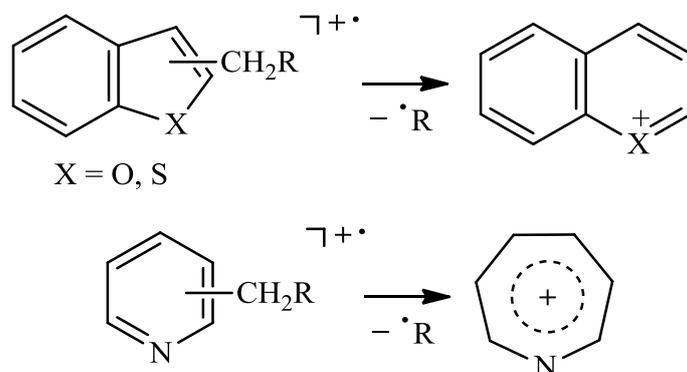


Рис. 1.27. Тип С-5. 1,2-Миграция алкильных и арильных групп к атому углерода (включая расширение цикла)

Перегруппировка *типа С-6* заключается в 1,2-миграции алкильной или арильной группы к гетероатому и в общем виде может быть представлена рис. 1.28. В этом случае перегруппировка предшествует распаду M^+ , и о ее наличии свидетельствует лишь возникновение ионов с новыми, не присущими исходной молекуле связями. Чаще всего элемент Y является кислородом, а заместители А и (или) В – ненасыщенными или арильными группами.



Рис. 1.28. Тип С-6. 1,2-Миграция алкильной или арильной группы к гетероатому

Типичным примером перегруппировки типа С-6 может служить изомеризация M^+ сульфоксидов и сульфонов в сульфинаты и сульфенаты. Признаком перегруппировки является обнаружение в соответствующих спектрах ионов типа $[RO]^+$ и $[R^1O]^+$. Образование ароксид-катионов $[ArO]^+$ в результате выброса NO из нитроароматических соединений также может быть лишь следствием перегруппировки по типу С-6.

Тип скелетных перегруппировок С-7 (электроциклические и квазитермические перегруппировки) предложен для объяснения поведения при ЭИ ион-радикалов, содержащих сопряженные π -системы. Была введена формальная четырехцентровая схема, которая в ряде случаев аналогична обратным термическим перегруппировкам (рис. 1.29).

1.6. Основные направления фрагментации важнейших классов органических соединений

Общая строгая теория распада молекулярного иона отсутствует, т.к. для описания фрагментации требуется знание электронных состояний ионов разных типов и вероятностей перехода между этими состояниями.

Вместе с тем накопленный массив экспериментальных данных позволил сформировать качественные полуэмпирические представления о направлениях фрагментации, которые используют принципы сохранения структуры молекулы при ее ионизации (принцип Франка-Кондона) и минимума структурных изменений в результате разрыва связей при фрагментации.

Общие принципы фрагментации основных классов органических соединений под действием ЭИ:

1. Для неразветвленных соединений относительная интенсивность молекулярного иона максимальна и понижается по мере увеличения разветвленности.

2. С увеличением молекулярного веса в гомологическом ряду относительная интенсивность молекулярного иона обычно уменьшается, за исключением эфиров жирных кислот, которые часто встречаются, например, в экстрактах растений.

3. Распад идет преимущественно по разветвленным атомам углерода. Чем больше разветвление, тем вероятнее распад. Это результат повышения стабильности третичного карбониевого катиона по сравнению со вторичным, который, в свою очередь, стабильнее первичного (см. рис. 1.10).

4. Наибольший заместитель в разветвленной цепи отщепляется легче в виде радикала, т.к. радикал с длинной цепью может легче стабилизироваться за счет делокализации одного электрона (см. рис. 1.10).

5. Двойные связи, циклические структуры и особенно ароматические и гетероароматические циклы стабилизируют молекулярный ион и таким образом повышают вероятность его появления и уменьшают фрагментацию.

6. Двойные связи способствуют аллильному распаду и дают резонансно-стабилизированный аллильный карбониевый ион (см. рис. 1.12).

7. Насыщенные циклы имеют тенденцию терять боковые цепи при α -связи. Это особый случай разветвления. Положительный заряд остается на фрагменте цикла.

8. Ненасыщенные циклы могут подвергаться ретродиеновому распаду (см. рис. 1.18).

9. Распад ароматических алкилзамещенных соединений наиболее вероятен по β -связи относительно цикла. В результате получается резонансно-стабилизированный бензил-ион, способный к перестройке в тропилий-ион (см. рис. 1.13).

10. Связи С–С, следующие за гетероатомом, часто разрываются, оставляя заряд на фрагменте, содержащем гетероатом, несвязывающие электроны которого обеспечивают резонансную стабилизацию.

11. Распад часто происходит через удаление небольших стабильных молекул, например, CO, NH₃, H₂O, HCN, H₂S, олефинов, спиртов или меркаптанов, кетенов.

В масс-спектрах часто присутствует серия пиков фрагментных ионов, различающихся на гомологическую разность (CH₂), т.е. 14 а.е.м. Гомологические серии ионов характерны для каждого класса органических веществ и несут важную информацию о структуре исследуемого вещества.

Далее представлена общая характеристика масс-спектров, снятых в условиях ЭИ, для различных классов органических соединений, в том числе гетероциклических соединений.

Алканы

Молекулярный ион. Малой интенсивности, интенсивность сигнала уменьшается с увеличением длины цепи или степени разветвленности молекулы. В спектрах сильно разветвленных алканов пик M⁺ может отсутствовать вовсе.

Серии ионов. Алкановая серия [C_nH_{2n+1}]⁺ (*m/z* 29, 43, 57, 71, 85 ...). Максимальными в спектрах являются пики ионов с *m/z* 43 (C₃H₇⁺), 57 (C₄H₉⁺), 71 (C₅H₁₁⁺). Алкановая серия ионов сопровождается алкеновой серией [C_nH_{2n-1}]⁺ (*m/z* 27, 41, 55, 69 ...) и серией пиков [C_nH_{2n}]⁺ с четной массой, которые достаточно интенсивны.

Фрагментация. Ионы [C_nH_{2n+1}]⁺ могут образовываться как в результате простого гомолитического разрыва любых С–С-связей по типу А-1, так и в результате сложных перегруппировочных процессов.

Алкильные фрагменты большого размера (с С > 4) образуются, как правило, при прямом распаде. Их дегидрогенирование сопровождается перегруппировкой с участием атомов водорода.

Алкильные фрагменты меньшего размера (от С₂ до С₄) образуются при вторичном распаде более крупных алкильных фрагментов. Следует отметить, что отщепление от M⁺ концевой СН₃-группы в случае *n*-алканов происходит слабо, тогда как в случае разветвленных алканов появляется пик иона [M–СН₃]⁺.

На рис. 1.32 представлены масс-спектры ЭИ изомерных пентадекана (а) и 2-метилтетрадекана (б).

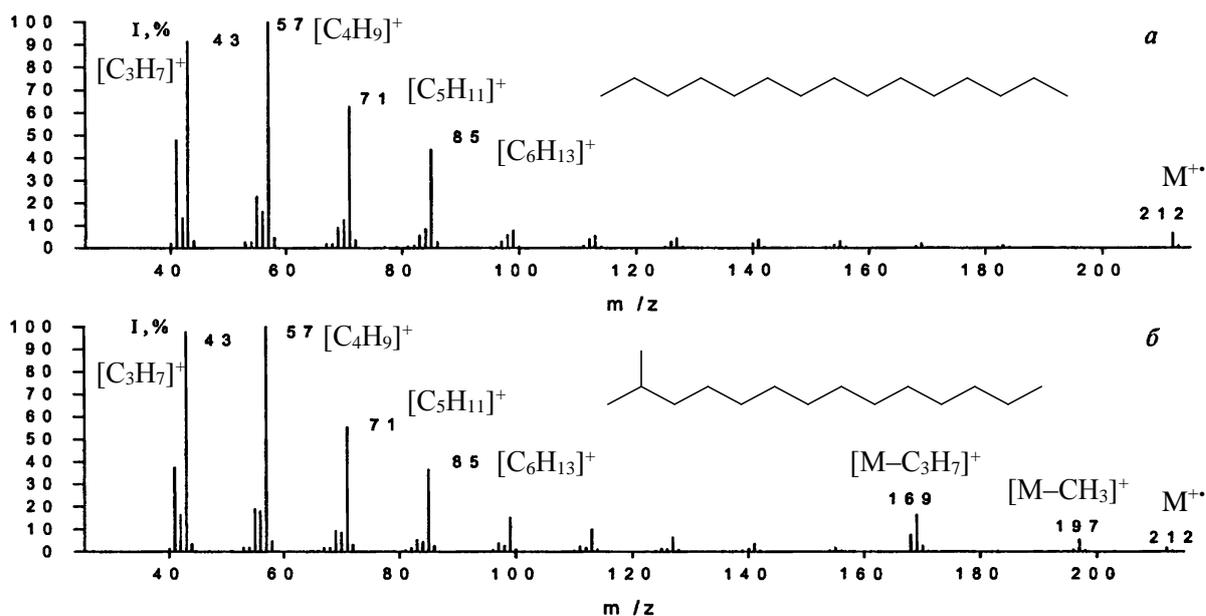


Рис. 1.32. Масс-спектры ЭИ пентадекана (а) и 2-метилтетрадекана (б)

Алкены, диены и полиены

Молекулярный ион. Более интенсивные пики M^{+} , чем в случае алканов.

Серии ионов. Наиболее характеристические пики в спектрах соответствуют ионам алкеновой серии $[C_nH_{2n-1}]^+$ (m/z 27, 41, 55, 69 ...). Наряду с ними присутствуют пики ионов алкановой серии $[C_nH_{2n+1}]^+$, которые имеют значительную интенсивность в области низких значений m/z , а также пики алкеновых «псевдомолекулярных» ионов $[C_nH_{2n}]^+$.

Сопряженные диеновые углеводороды распадаются под действием ЭИ аналогично моноолефинам и образуют преимущественно группы ионов состава $[C_3H_x]^+$ и $[C_5H_x]^+$.

Фрагментация. Преобладает фрагментация с образованием алкильных остатков и нейтральных алкенов. Образование алкеновой серии ионов обусловлено аллильным распадом (см. рис. 1.12). Нечетноэлектронные фрагменты $[C_nH_{2n}]^{+}$ образуются в результате перегруппировки Мак-Лафферти (см. рис. 1.7). Определение положения С=C-связи затруднено. Не поддается установлению также принадлежность соединения к *цис*- или *транс*-изомерам. Однако, молекулярный ион, как правило, более интенсивен в спектре *транс*-изомера.

Наиболее интересной особенностью каротиноидов, содержащих сопряженную полиеновую цепь, является выброс из M^{+} части полиеновой цепи в виде молекул толуола (ион $[M-92]^{+}$) и ксилола (ион $[M-106]^{+}$) (рис. 1.33).

На рис. 1.34 представлен масс-спектры ЭИ 1,3-*транс*,5-*цис*-октатриена.

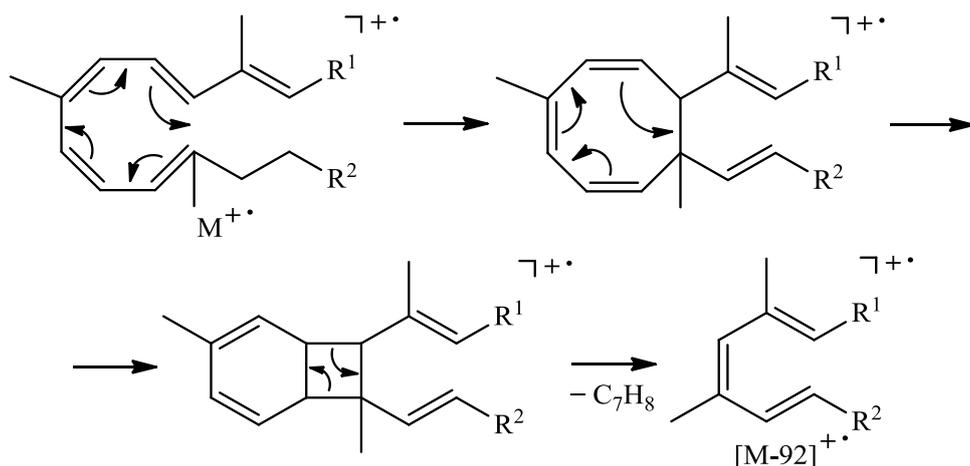


Рис. 1.33. Фрагментация молекулярного иона полиенов

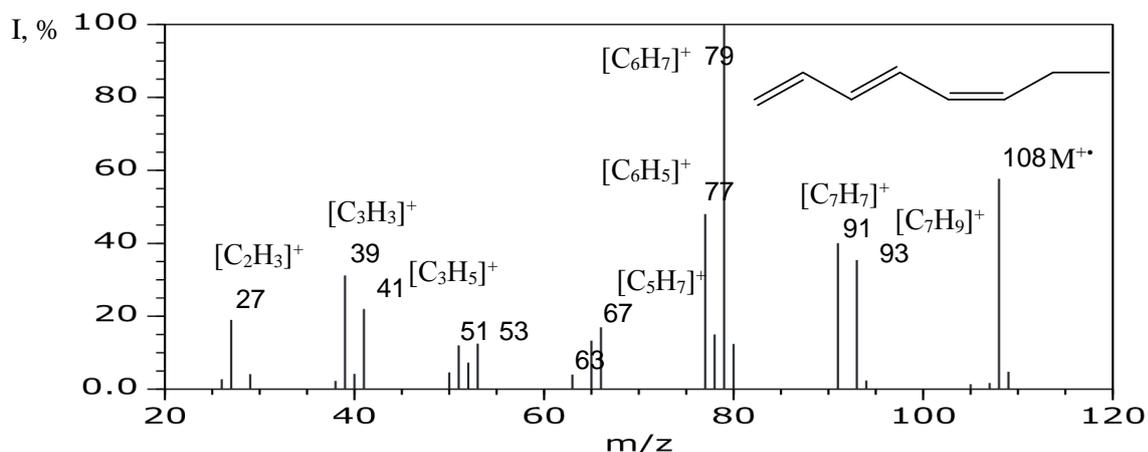


Рис. 1.34. Масс-спектр ЭИ 1,3-транс,5-цис-октатриена

Алкины

Молекулярный ион. Интенсивность пиков $M^{+\bullet}$ крайне низка и достигает больших значений лишь для низших членов гомологического ряда. Начиная с нормального 1-пентина и выше пик $M^{+\bullet}$ практически отсутствует, но довольно заметен пик иона $[M-1]^{+\bullet}$. По мере перемещения тройной связи к центру цепи стабильность $M^{+\bullet}$ увеличивается.

Серии ионов. Характерной для алкинов является гомологическая серия ионов $[C_nH_{2n-3}]^+$ (m/z 25, 39, 53, 67 ...). В масс-спектрах 1-, 2-, 3- и 4-алкинов наиболее интенсивны пики с m/z 81, 95, 109 и 123, соответственно.

Фрагментация. Основной механизм образования ионов серии $[C_nH_{2n-3}]^+$ аналогичен аллильному разрыву связи типа А-3 (см. рис. 1.12) в $M^{+\bullet}$ алкенов. В данном случае образуются пропаргильные ионы, стабилизированные эффектом резонанса, но в меньшей степени, чем аллильные (рис. 1.35).



Рис. 1.35. Фрагментация *n*-алкинов с разрывом типа А-3

В отличие от алканов и алкенов перегруппировочный процесс типа С-8 (рис. 1.36), сопровождающийся образованием шестичленного циклического иона, позволяет делать выводы о положении тройной связи в исходной молекуле.

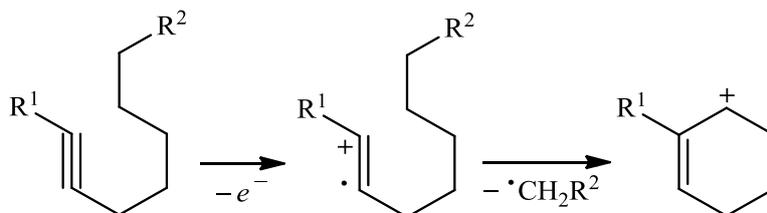


Рис. 1.36. Скелетная перегруппировка типа С-8 в ряду алкинов

На рис. 1.37 представлен масс-спектры ЭИ додецина-1.

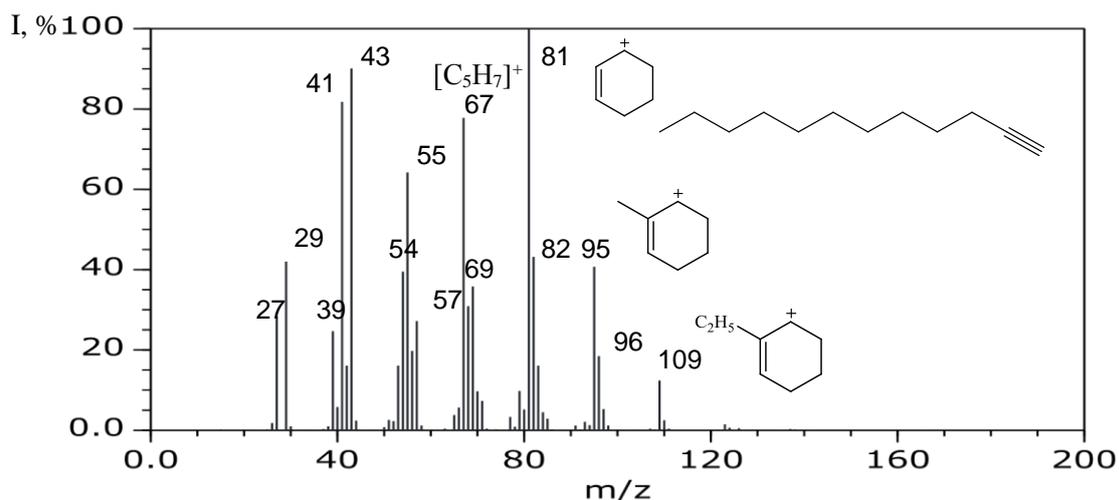


Рис. 1.37. Масс-спектр ЭИ додецина-1

Ароматические углеводороды

Молекулярный ион. Молекулярные ионы незамещенного бензола и его полициклических аналогов характеризуются максимальными по интенсивностям пиками в спектре вследствие стабилизации заряда ароматической системой. С увеличением числа конденсированных колец интенсивность иона M^+ возрастает. В случае замещенных ароматических углеводородов молекулярные ионы также характеризуются интенсивными пиками в спектрах.

Серии ионов. В спектрах регистрируются серии ионов $[C_nH_n]^+$ и $[C_nH_{n+1}]^+$ (m/z 39, 51-53, 63-65, 75-77 ...).

Фрагментация. При распаде $M^{+\bullet}$ незамещенного бензола происходит последовательное элиминирование H^{\bullet} и H_2 , что приводит к пикам $[M-1]^+$, $[M-H_2]^+$, $[M-3]^+$, $[M-5]^+$ с убывающей интенсивностью. Дальнейшая фрагментация состоит в отщеплении ацетилена C_2H_2 (Δm 26) и $C_3H_3^+$ (Δm 39). Аналогичные процессы характерны для любых незамещенных полициклических ароматических углеводородов.

В масс-спектрах алкилбензолов основные направления фрагментации связаны с бензильным разрывом связей типа А-4 (см. рис. 1.13), в результате чего появляется интенсивный (часто максимальный) пик стабильного тропилий-катиона $[C_7H_7]^+$ (m/z 91). Этот катион можно считать первым в гомологической серии характеристических для алкилбензолов ионов с общей формулой $Ph(CH_2)_n^+$. При дальнейшем элиминировании от тропилий-катиона двух нейтральных молекул ацетилена появляются пики ионов с m/z 65 и m/z 39 (рис. 1.38).

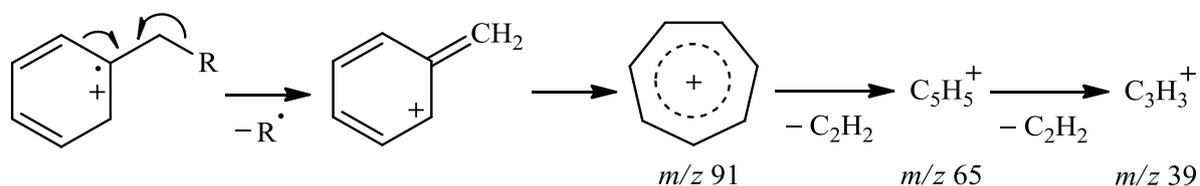


Рис. 1.38. Фрагментация алкилбензолов через процесс бензильного разрыва

В случае монозамещенных алкилбензолов распад молекулярного иона может также осуществляться по механизму перегруппировки Мак-Лафферти (рис. 1.39). В результате в масс-спектре появляется нечетно-электронный ион толуола (m/z 92) с интенсивностью, часто сравнимой с интенсивностью тропилий-катиона (m/z 91).

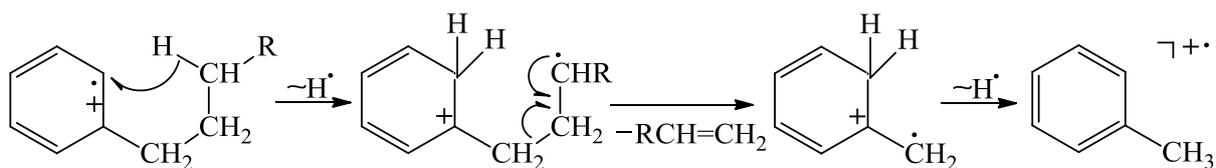


Рис. 1.39. Фрагментация алкилбензолов через перегруппировку Мак-Лафферти

Данная перегруппировка возможна в том случае, если цепь заместителя является неразветвленной и состоит из трех или более атомов и, по крайней мере, одно *орто*-положение свободно.

На основании двух описанных процессов (бензильный разрыв и перегруппировка Мак-Лафферти) можно устанавливать структуры изомерных ароматических углеводородов. Например, масс-спектр *n*-пропилбензола (рис. 1.40, *a*) будет характеризоваться максимальным пиком с m/z 91 и ин-

тенсивным пиком перегруппировочного иона с m/z 92. Для изомерного изопропилбензола перегруппировочный процесс невозможен ($n = 2$), а бензильный разрыв приводит к иону с m/z 105 (рис. 1.40, б). Однако *орто*-, *мета*- и *пара*-изомеры алкилзамещенных ароматических углеводородов идентифицировать по их масс-спектрам невозможно.

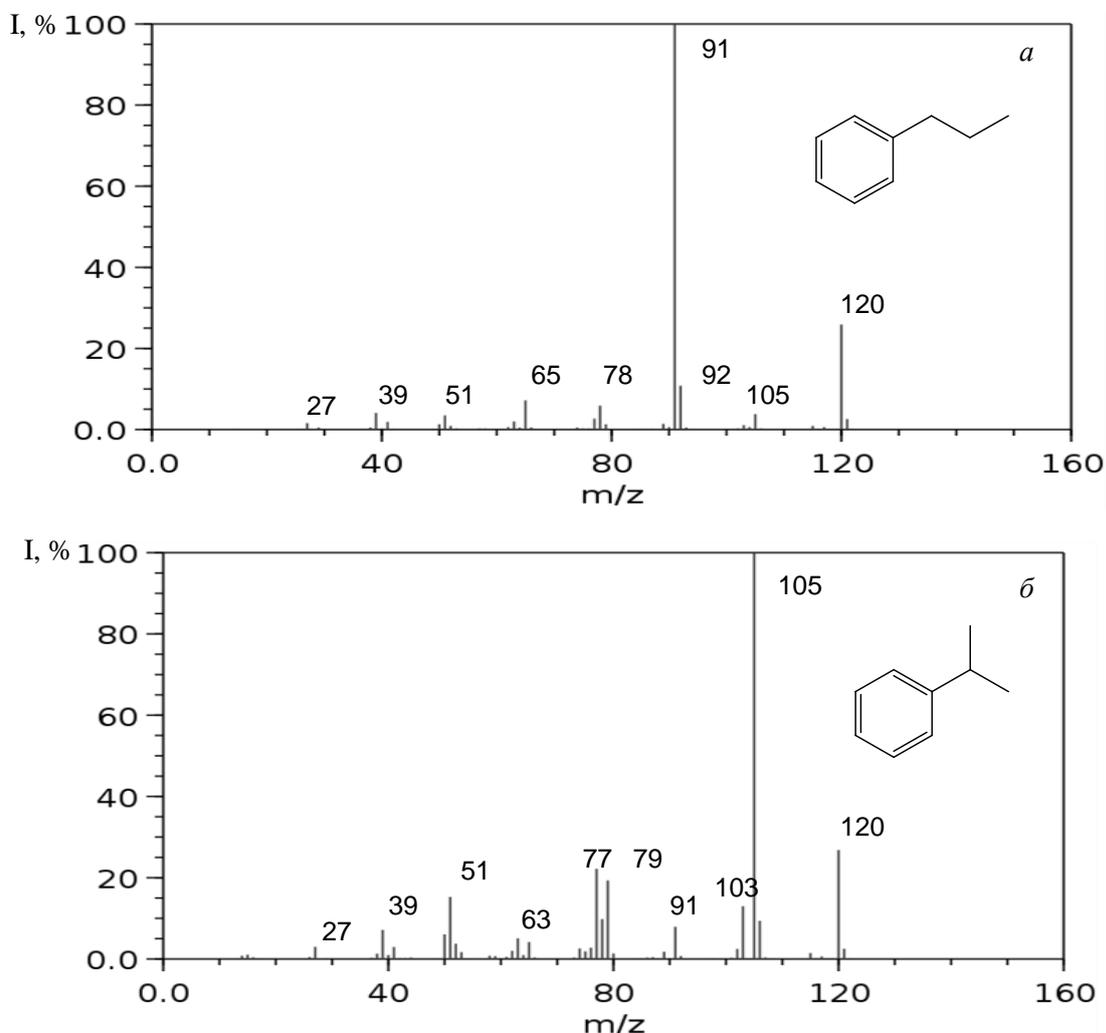


Рис. 1.40. Масс-спектры ЭИ *n*-пропилбензола (а) и изопропилбензола (б)

Основные закономерности, отмеченные для моноалкилбензолов, наблюдаются и в случае полиалкилзамещенных. Для полиметилбензолов основной процесс фрагментации связан с выбросом из $M^{+\bullet}$ радикала CH_3 . Примечательно, что в масс-спектре 1,2-диэтилбензола максимальным является пик иона $[M-C_2H_5]^+$.

Алифатические спирты

Молекулярный ион. Обычно имеет слабую интенсивность. В спектрах третичных, а иногда и вторичных спиртов пик $M^{+\bullet}$ часто отсутствует вовсе.

Нестабильность $M^{+\bullet}$ вызвана благоприятными процессами фрагментации, инициируемыми ионизированной гидроксильной группой.

Серии ионов. Ионы характеристической «спиртовой» серии $[C_nH_{2n+1}O]^+$ имеют значения m/z 31 (преобладает в первичных спиртах), 45, 59, 73, 87 и т.д. Пики ионов этой серии в масс-спектрах могут быть как очень интенсивными, так и едва заметными. Наряду с пиками спиртовой серии высокую интенсивность будут иметь пики ионов алкановой и алкеновой серий, в особенности при распаде неразветвленных соединений. В результате термической деструкции молекул, а также за счет обычных процессов масс-спектрометрической фрагментации $M^{+\bullet}$ в масс-спектрах возникают также ионы $[M-H_2]^+$, $[M-H_2O]^+$, $[M-H_2, -H_2O]^+$.

Фрагментация. Наиболее характерный процесс фрагментации $M^{+\bullet}$ спиртов связан с α -распадом и последующими перегруппировочными процессами с выбросами молекул олефинов. При этом в масс-спектрах первичных спиртов наблюдается характерный пик, обусловленный ионом $CH_2=^+OH$ (m/z 31); у вторичных и третичных спиртов – характерные пики, обусловленные ионами $RCH=^+OH$ (m/z 45, 59, 73 ...) и $RR'C=^+OH$ (m/z 59, 73, 87 ...), соответственно.

Важным направлением распада спиртов является элиминирование молекулы воды. Атом водорода, отщепляющийся вместе с гидроксильной группой, может захватываться наиболее вероятно из положений 2, 3 и 4. В результате этого процесса возникают олефиновые или циклановые ионы (рис. 1.41).

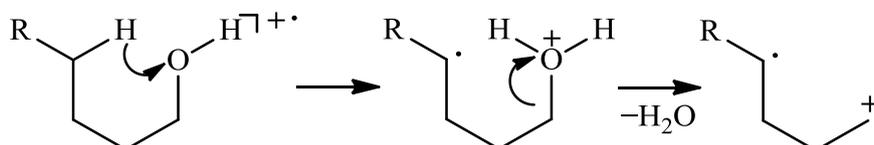


Рис. 1.41. Распад молекулярного иона спиртов, сопровождающийся элиминированием воды

Выброс молекулы воды может сопровождаться элиминированием молекулы этилена (отщепляются α - и β -атомы углерода), что обуславливает появление пика $[M-(алкен + H_2O)]^+$, т.е. $[M-46]^+$, $[M-74]^+$, $[M-102]^+$. Этот процесс протекает по механизму, представленному на рис. 1,42. По значению m/z образующегося иона можно судить о наличии разветвлений у α - и β -атомов углерода.

На рис. 1.43 представлены масс-спектры ЭИ изомерных пентанолов (пентанола-1, пентанола-2 и 2-метилбутанола-2).

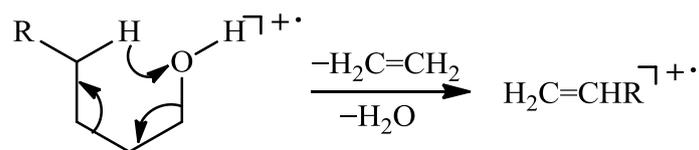


Рис. 1.42. Распад молекулярного иона спиртов, сопровождающийся элиминированием воды и этилена

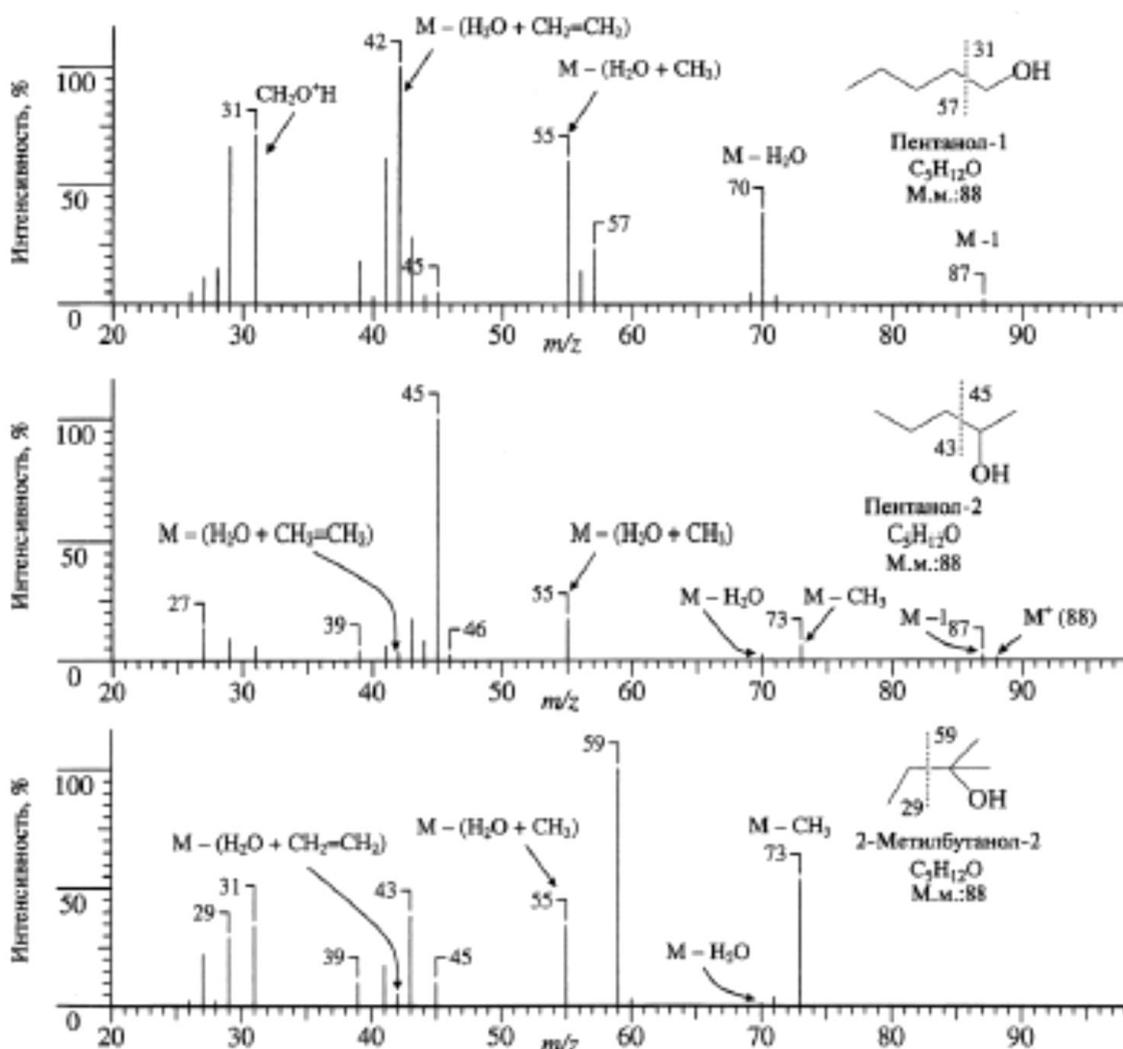


Рис. 1.43. Масс-спектры ЭИ изомерных пентанолов

Бензиловые спирты

Молекулярный ион. Интенсивный пик.

Фрагментация. Характерно элиминирование атома водорода Н^{*} с последующим отщеплением молекулы СО и выбросом молекулы водорода с образованием фенил-катиона С₆Н₅⁺ (рис. 1.44). Следует отметить, что отрыв атома водорода может идти от любого из атомов углерода, что подразумевает трансформацию М⁺ до распада.

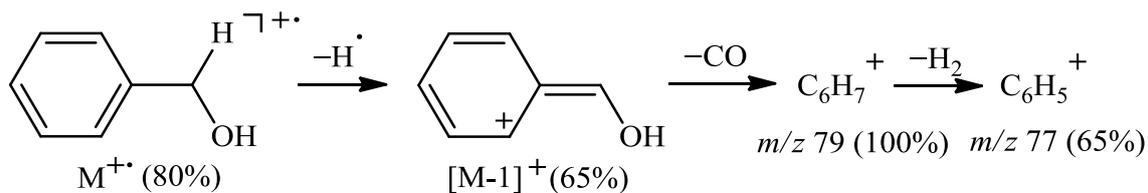


Рис. 1.44. Распад молекулярного иона бензилового спирта, сопровождающийся элиминированием атомарного $\text{H}\cdot$ и молекулы CO

Другое направление фрагментации – отщепление гидроксильной группы с образованием стабильного тропилиевого катиона (m/z 91) (рис. 1.45).

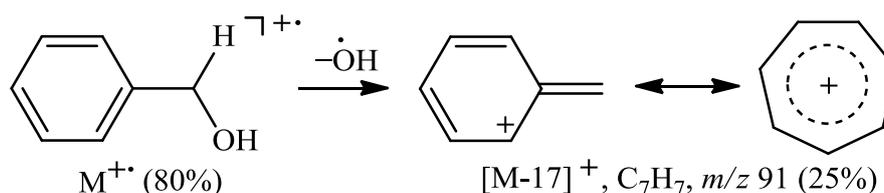


Рис. 1.45. Распад молекулярного иона бензилового спирта, сопровождающийся элиминированием группы $\text{OH}\cdot$

На рис. 1.46 представлен масс-спектр ЭИ бензилового спирта.

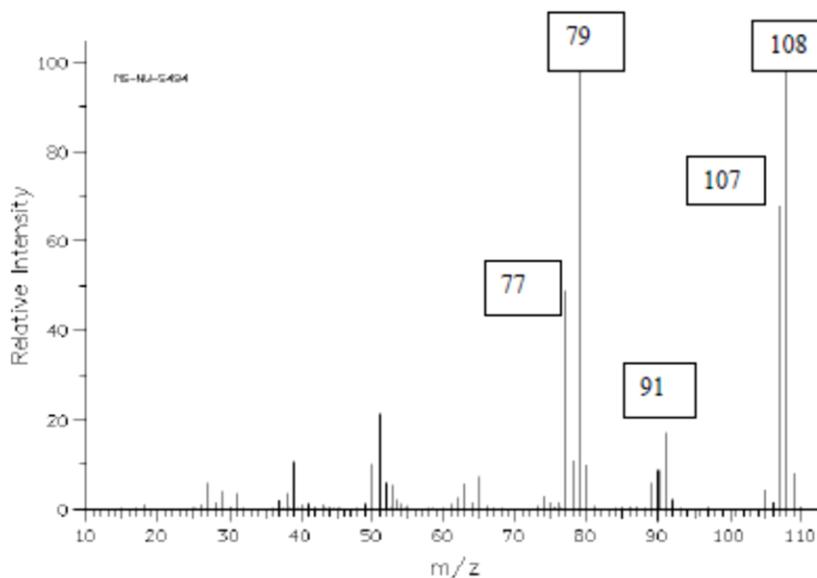


Рис. 1.46. Масс-спектр ЭИ бензилового спирта

Фенолы

Молекулярный ион. Интенсивный пик, в самом феноле – основной.

Серии ионов. Основная серия ионов – ароматическая серия $[\text{C}_n\text{H}_n]^+$ и $[\text{C}_n\text{H}_{n\pm 1}]^+$ (m/z 39, 51-53, 63-65, 75-77 ...). Пик m/z 69 ($\text{O}=\text{CCH}=\text{C}=\text{O}$) характерен для 1,3-дигидроксильного производного.

Фрагментация. Специфический «фенольный» распад заключается в элиминировании из $M^{+\bullet}$ частиц CO (Δm 28) и HCO^\bullet (Δm 29) (рис. 1.47). Важную роль играет также потеря H_2O_2 (Δm 34), H_2O (Δm 18), HO^\bullet (Δm 17) и O^\bullet (Δm 16). Элиминирование молекулы воды обусловлено *орто*-эффектом и наблюдается только для *орто*-замещенных фенолов.

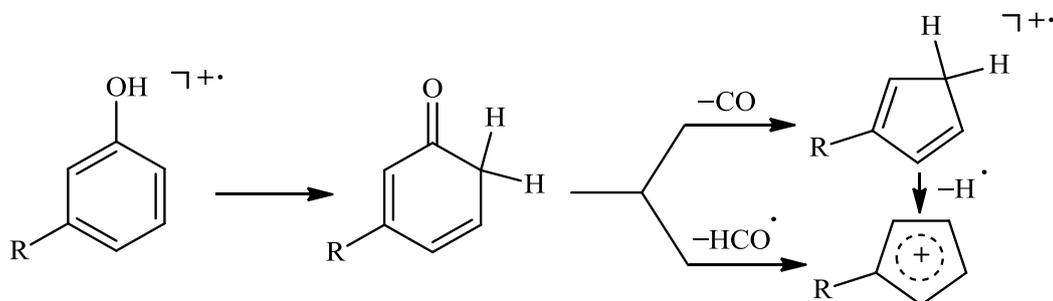


Рис. 1.47. Фенольный распад, сопровождающийся элиминированием частицы HCO^\bullet и молекулы CO

На рис. 1.48 представлен масс-спектр ЭИ *орто*-этилфенола.

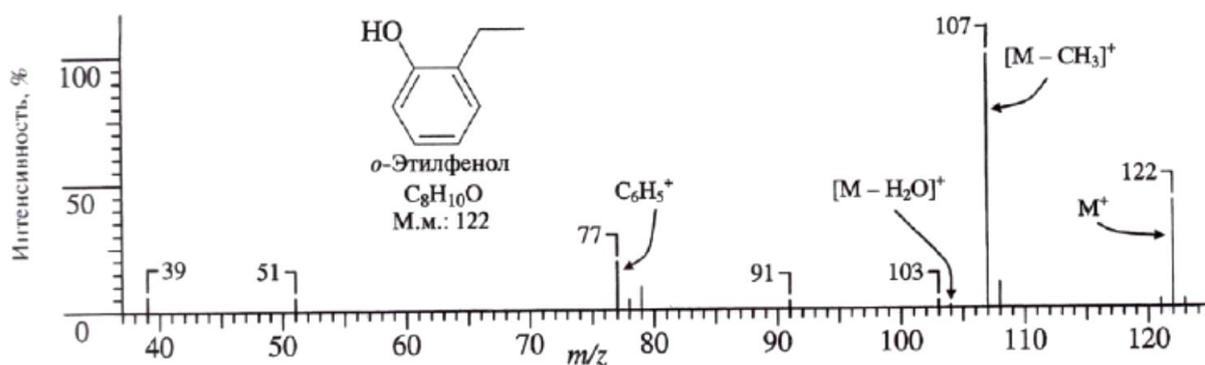


Рис. 1.48. Масс-спектр ЭИ *орто*-этилфенола

Простые эфиры (алифатические)

Молекулярный ион. Пики молекулярных ионов, за исключением низших гомологов, имеют незначительную интенсивность. Интенсивность пика уменьшается по мере увеличения длины цепи и разветвленности.

Серии ионов. Масс-спектры характеризуются теми же гомологическими сериями ионов, что и спектры спиртов: алкановой $[C_nH_{2n+1}]^+$ (m/z 29, 43, 57 ...), алкеновой $[C_nH_{2n}]^{+\bullet}$ (m/z 28, 42, 56 ...) и спиртовой $[C_nH_{2n+1}O]^+$ (m/z 31, 45, 59 ...).

Фрагментация. Основные направления распада молекулярного иона алифатического простого эфира следующие:

1. Гомолитический разрыв связи C-C около атома кислорода. Преимущественно разрывается связь с наиболее замещенным C-атомом с отрывом самой крупной алкильной группы (рис. 1.49).

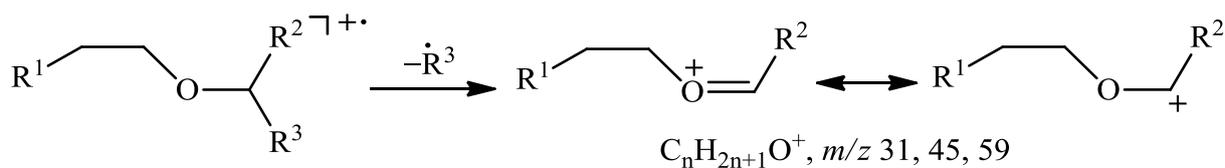


Рис. 1.49. Гомолитический разрыв связи С-С около атома кислорода в молекулярном ионе алифатического простого эфира

На следующей стадии после гомолитического распада $M^{+\bullet}$ происходит элиминирование алкенов, карбонильных групп, воды (рис. 1.50).

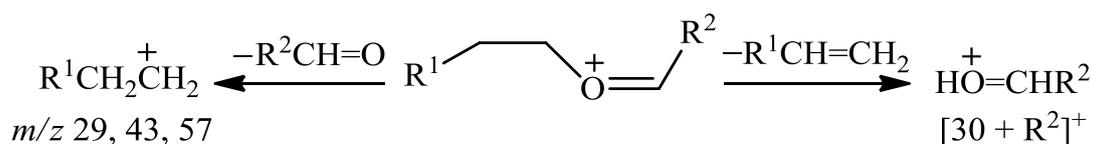


Рис. 1.50. Элиминирование алкенов и карбонильных групп после гомолитического разрыва связи С-С около атома кислорода

2. Гетеролитический разрыв связи С-О, приводящий к интенсивным сигналам алкильных ионов (рис. 1.51).

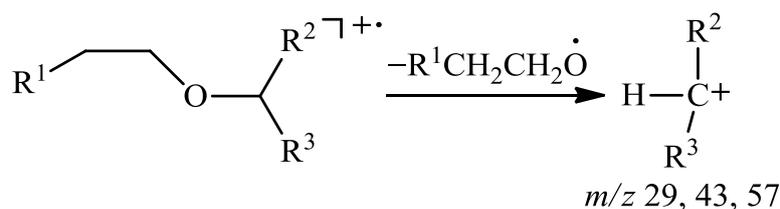


Рис. 1.51. Гетеролитический разрыв связи С-О в молекулярном ионе алифатического простого эфира

3. Миграция водорода с одновременным элиминированием молекулы спирта (рис. 1.52).

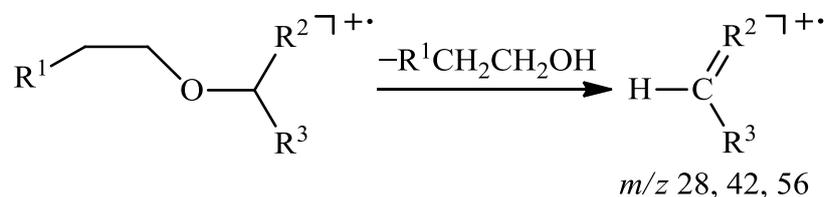


Рис. 1.52. Распад молекулярного иона алифатического простого эфира, сопровождающийся элиминированием молекулы спирта

В качестве примера на рис. 1.53 представлен масс-спектр ЭИ втор-бутилэтилового эфира.

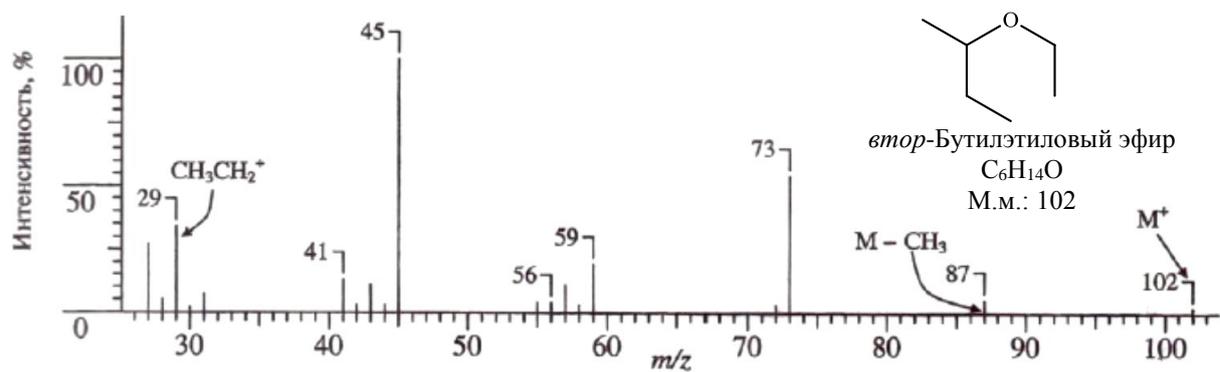


Рис. 1.53. Масс-спектр ЭИ *втор*-бутилэтилового эфира

Простые эфиры (ароматические)

Молекулярный ион. Очень интенсивные пики молекулярных ионов.

Серии ионов. Ароматические серии ионов $[C_nH_n]^{+\bullet}$ и $[C_nH_{n+1}]^+$ (m/z 39, 51-53, 63-65, 75-77 ...).

Фрагментация. Происходит отрыв от $M^{+\bullet}$ H^\bullet (Δm 1), CO (Δm 28) и HCO^\bullet (Δm 29). Для арилметилового эфира наблюдается отщепление молекулы формальдегида или последовательное отщепление метильной группы и молекулы CO . Ниже представлены схема фрагментации (рис. 1.54) и масс-спектр ЭИ (рис. 1.55) анизола (метилфенилового эфира).

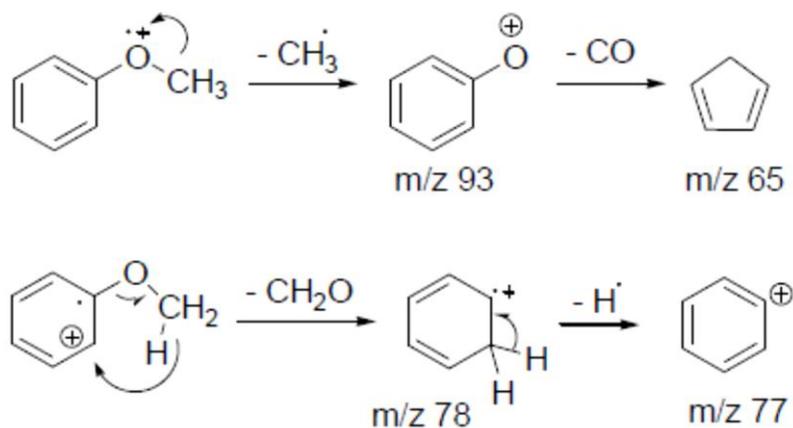


Рис. 1.54. Фрагментация молекулярного иона анизола

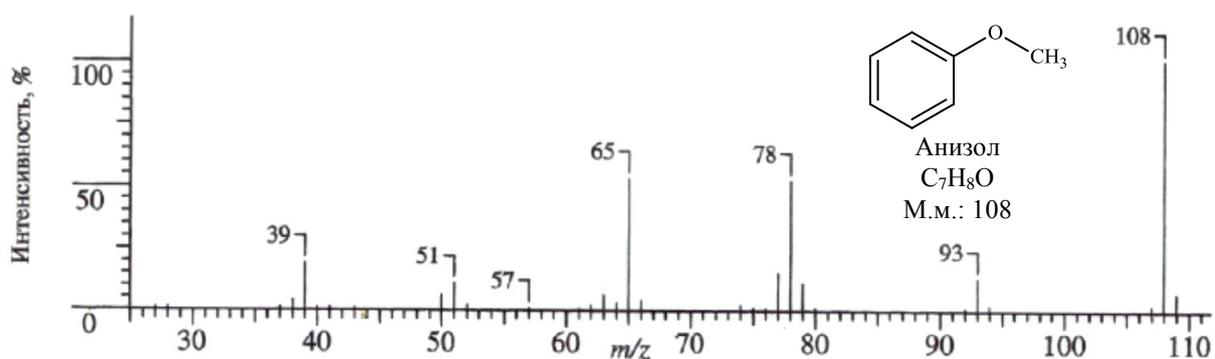


Рис. 1.55. Масс-спектр ЭИ анизола

Альдегиды (алифатические)

Молекулярный ион. Сигнал молекулярного иона интенсивный только для низкомолекулярных альдегидов. При переходе к соединениям с длинной цепью пик M^+ может отсутствовать в спектре.

Серии ионов. Преобладают серии осколочных ионов $[C_nH_{2n+1}]^+$ и $[C_nH_{2n-1}O]^+$ (m/z 29, 43, 57 ...).

Фрагментация. Фрагментация M^+ по пути α -распада для альдегидов менее характерна, чем для кетонов. Пик иона HCO^+ (m/z 29) наблюдается только в спектрах низших гомологов, а также альдегидов с сильными электроноакцепторными группами, например C_3F_7CHO . Пик иона $[M-H]^+$ имеет очень слабую интенсивность.

В случае альдегидов, содержащих четыре и более атомов углерода, появляется новое направление распада – перегруппировка Мак-Лафферти, приводящая к образованию ионов $[C_nH_{2n}]^{+\bullet}$ (m/z 28, 42, 56 ...) и $[C_nH_{2n}O]^+$ (m/z 44, 58, 72 ...) (рис. 1.56).

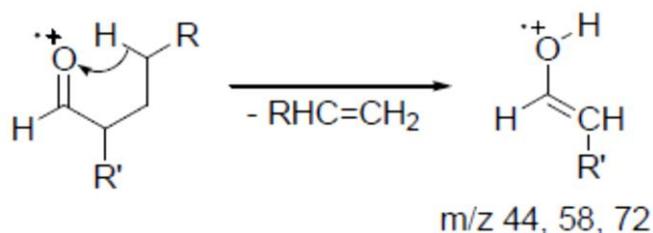


Рис. 1.56. Перегруппировка Мак-Лафферти при распаде молекулярного иона алифатических альдегидов

В масс-спектрах неразветвленных альдегидов наблюдаются следующие характеристические пики: $[M-18]^{+\bullet}$ (элиминирование воды), $[M-28]^{+\bullet}$ (элиминирование этилена), $[M-43]^+$ (элиминирование $CH_2=CH-O^{\bullet}$) и $[M-44]^{+\bullet}$ (элиминирование $CH_2=CH-OH$). В качестве примера приведен масс-спектр ЭИ нонилового альдегида (рис. 1.57).

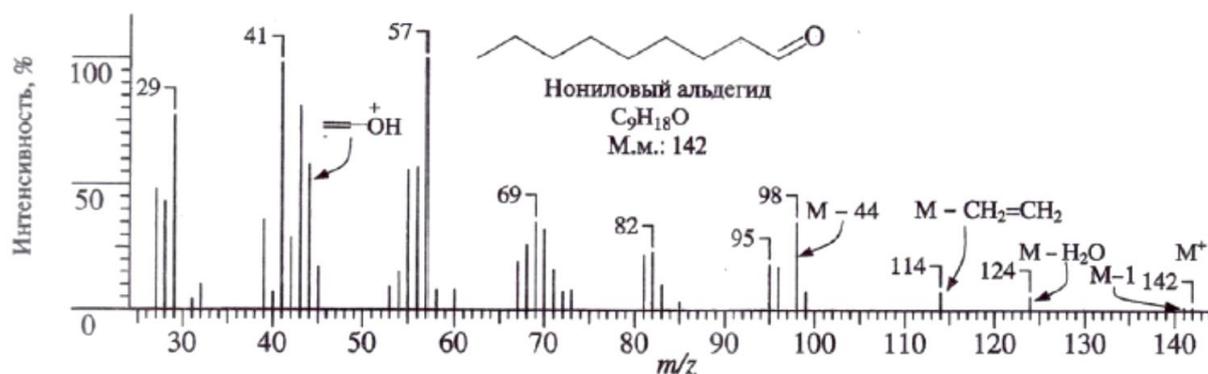


Рис. 1.57. Масс-спектр ЭИ нонилового альдегида

Альдегиды (ароматические)

Молекулярный ион. Сигнал молекулярного иона, как правило, весьма интенсивный. Важным отличием от алифатических альдегидов является интенсивный пик иона $[M-H]^+$, представляющего собой устойчивый резонансно стабилизированный бензоилкатион $ArCO^+$.

Серии ионов. Ароматические серии ионов $[C_nH_n]^{+\bullet}$ и $[C_nH_{n+1}]^+$ (m/z 39, 51-53, 63-65, 75-77 ...).

Фрагментация. Характерная потеря H^\bullet приводит к образованию интенсивного пика бензоильного иона $[PhC\equiv O]^+$. При последующем отщеплении от него молекулы CO появляется сигнал фенильного иона (m/z 77), который, в свою очередь, элиминирует ацетилен, образуя ион $[C_4H_3]^+$ (m/z 51).

Кетоны (алифатические)

Молекулярный ион. Относительно интенсивный сигнал.

Серии ионов. Преобладают серии осколочных ионов $[C_nH_{2n+1}]^+$ и $[C_nH_{2n-1}O]^+$ (m/z 29, 43, 57 ...); максимумы с четными массами $[C_nH_{2n}O]^+$ (m/z 58, 72, 86 ...).

Фрагментация. Наиболее важный процесс фрагментации обусловлен разрывом следующей за $C=O$ связи, в результате чего образуется резонансно стабилизированный ацилий-катион (рис. 1.58), от которого впоследствии отщепляется молекула CO.

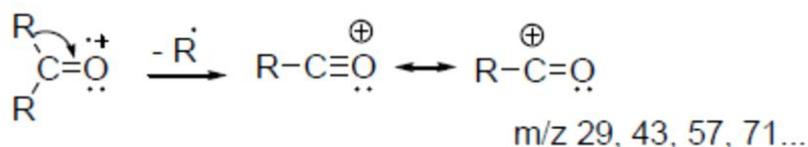


Рис. 1.58. Распад молекулярных ионов алифатических кетонов с образованием ацилий-катиона

Перегруппировка Мак-Лафферти в случае алифатических кетонов приводит к образованию ионов серии $[C_nH_{2n}O]^+$ (m/z 58, 72, 86 ...) (рис. 1.59).

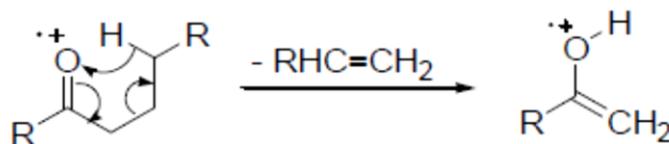


Рис. 1.59. Перегруппировка Мак-Лафферти при распаде молекулярного иона алифатических кетонов

Фрагментация углеводородной цепи аналогична фрагментации соответствующих алканов.

Кетоны (ароматические)

Молекулярный ион. Интенсивный сигнал.

Серии ионов. Ароматические серии ионов $[C_nH_n]^{+\bullet}$ и $[C_nH_{n+1}]^+$ (m/z 39, 51-53, 63-65, 75-77 ...).

Фрагментация. Преобладает α -распад $M^{+\bullet}$ с образованием зачастую наиболее интенсивного бензоильного иона $[PhC\equiv O]^+$ (m/z 105). Последующее декарбонилирование приводит к пику фенильного иона меньшей интенсивности. В качестве примера приведены схема фрагментации (рис. 1.60) и масс-спектр ЭИ (рис. 1.61) несимметричного (4-хлорфенил)-фенилкетона.

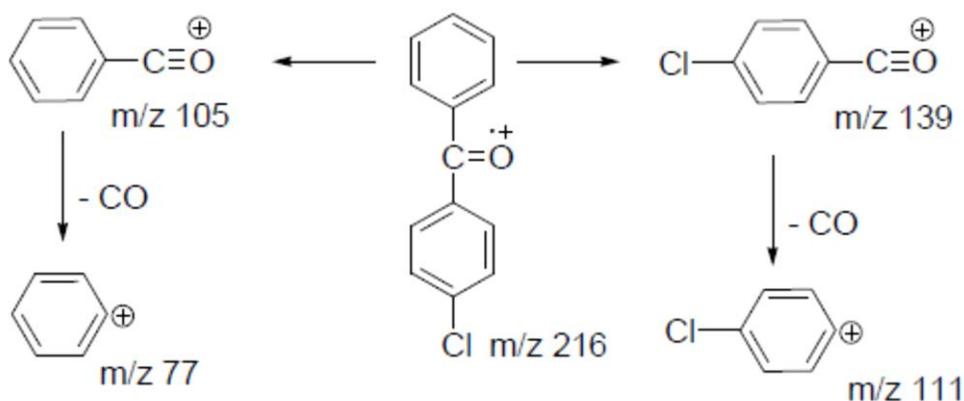


Рис. 1.60. Перегруппировка Мак-Лафферти при распаде молекулярного иона (4-хлорфенил)фенилкетона

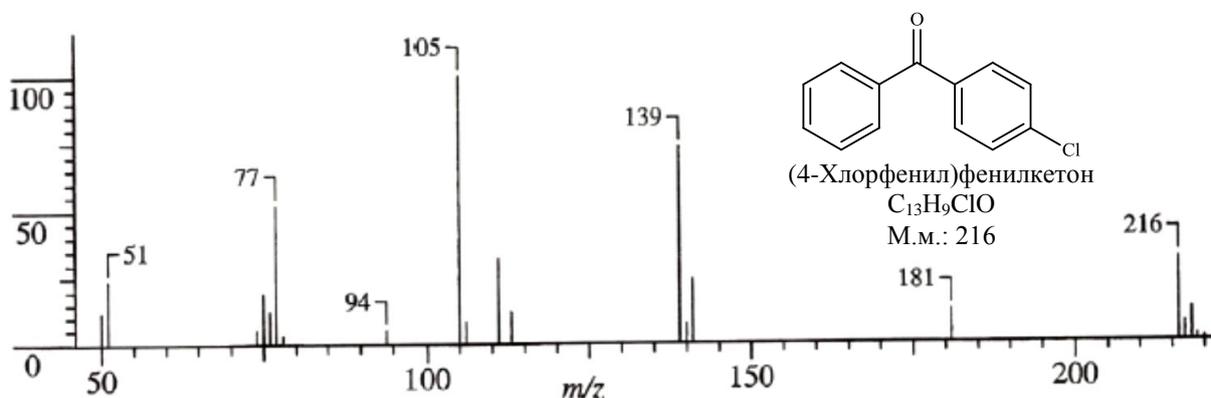


Рис. 1.61. Масс-спектр ЭИ (4-хлорфенил)фенилкетона

В случае $M^{+\bullet}$ алкиларилкетонов, алкильная цепь в структуре которых содержит три и более атомов углерода, происходит перегруппировка Мак-Лафферти с отщеплением алкена и появлением максимальных пиков с четной массой.

Карбоновые кислоты (алифатические)

Молекулярный ион. Пики молекулярных ионов интенсивны в спектрах даже достаточно тяжелых карбоновых кислот. Однако при увеличении

длины и степени разветвленности алкильных радикалов молекулярные ионы становятся менее устойчивы, а их пики можно не увидеть в спектре.

Серии ионов. Наблюдаются характеристическая гомологическая серия ионов $[(\text{CH}_2)_n\text{COOH}]^+$ (m/z 45, 59, 73, 87, 101 ...), а также алкановая серия $[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}]^+$ (m/z 29, 43, 57, 71, 85 ...). Наиболее характеристичными и зачастую максимальными являются пики с m/z 60, 74, 88..., обусловленные перегруппировкой Мак-Лафферти.

Фрагментация. Разрыв связей С-С в алкильной цепочке кислот приводит к появлению ионов серии $[(\text{CH}_2)_n\text{COOH}]^+$ (m/z 45, 59, 73, 87 ...). Через каждые 4 метиленовых звена наблюдается повышенная интенсивность пика соответствующего иона в серии.

Для карбоновых кислот (без заместителя при α -атоме углерода) перегруппировка Мак-Лафферти приводит к иону енольной формы уксусной кислоты с m/z 60 (рис. 1.62). Интенсивности пиков образующихся олефиновых ионов могут быть также достаточно высоки.

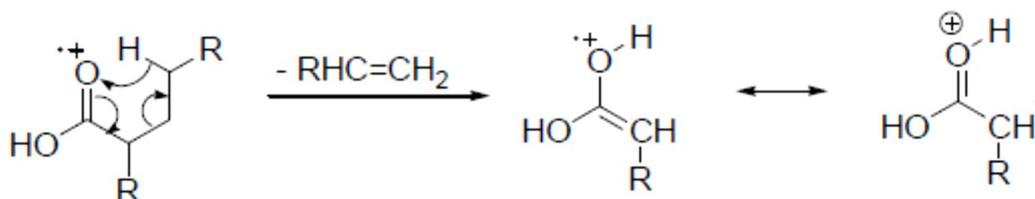


Рис. 1.62. Перегруппировка Мак-Лафферти при распаде молекулярного иона алифатических карбоновых кислот

Карбоновые кислоты (ароматические)

Молекулярный ион. Интенсивные пики молекулярных ионов.

Серии ионов. Ароматические серии ионов $[\text{C}_n\text{H}_n]^{+\bullet}$ и $[\text{C}_n\text{H}_{n\pm 1}]^+$ (m/z 39, 51-53, 63-65, 75-77 ...).

Фрагментация. Фрагментация $\text{M}^{+\bullet}$ начинается с потери OH^{\bullet} , что приводит к образованию характерного и одного из наиболее интенсивных пиков, принадлежащего ацильному иону $[\text{M}-17]^+$. Его последующее декарбонилирование (отщепление CO) (Δm 28) обеспечивает образование менее интенсивного арильного иона. Потеря CO_2H приводит к появлению характеристического иона $[\text{M}-45]^+$.

Если в ароматическом кольце присутствует *орто*-заместитель, содержащий способный к переносу атом Н, то наблюдается элиминирование воды (одна из разновидностей перегруппировки Мак-Лафферти) и образование соответствующего иона $[\text{M}-18]^{+\bullet}$ (рис. 1.63). В масс-спектрах *мета*- и *пара*-изомеров описанная фрагментация не наблюдается.

В качестве примера приведены масс-спектры ЭИ салициловой кислоты (рис. 1.64) и *n*-гидроксibenзойной кислоты (рис. 1.65).

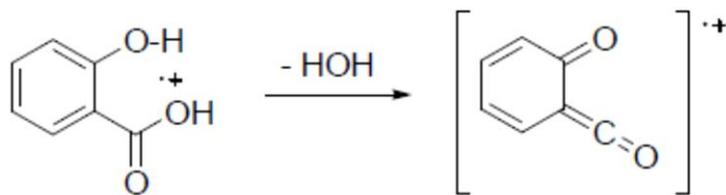


Рис. 1.63. Перегруппировка Мак-Лафферти при распаде молекулярного иона салициловой кислоты

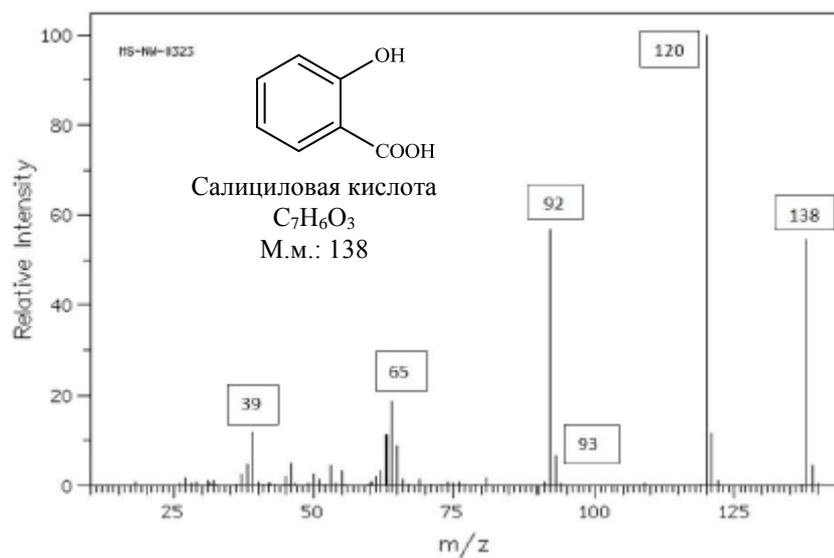


Рис. 1.64. Масс-спектр ЭИ салициловой кислоты

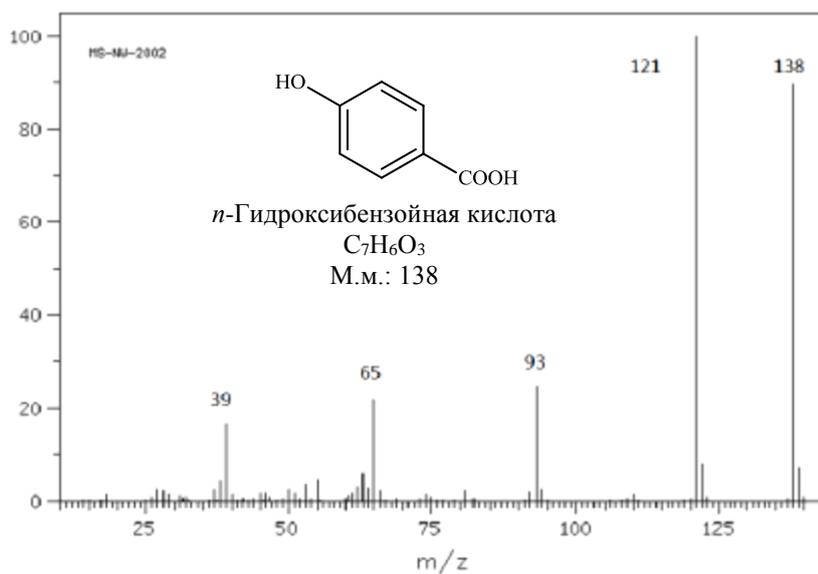


Рис. 1.65. Масс-спектр ЭИ *n*-гидроксibenзойной кислоты

Сложные эфиры алифатических карбоновых кислот

Молекулярный ион. Пики молекулярных ионов различимы и, как правило, интенсивны в спектрах.

Фрагментация. Наиболее характерный пик обусловлен перегруппировкой Мак-Лафферти, протекающей по кислотной цепи (рис. 1.66). Распад $M^{+\bullet}$ сложного эфира может быть инициирован также и спиртовым атомом кислорода (аналогично простым эфирам): при достаточной длине спиртовой цепи (не менее двух атомов углерода) возможна также перегруппировка Мак-Лафферти.

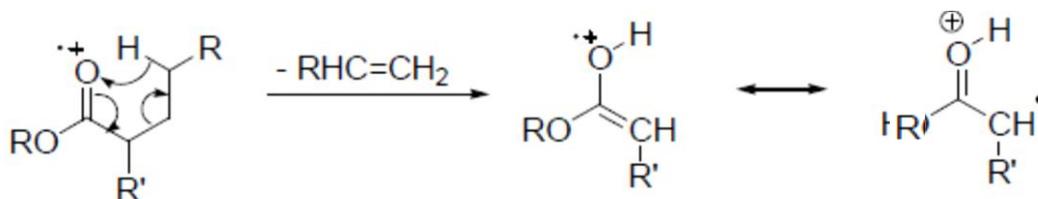


Рис. 1.66. Перегруппировка Мак-Лафферти при распаде молекулярного иона сложных эфиров алифатических карбоновых кислот

В предельном случае $M^{+\bullet}$ сложных эфиров в результате перегруппировок по кислотной и спиртовой цепям распадаются до $M^{+\bullet}$ и $MH^{+\bullet}$ уксусной кислоты. Исключениями являются метиловые эфиры любых кислот, а также любые эфиры α -метилзамещенных карбоновых кислот.

В целом, в масс-спектре сложного эфира $R-COOR'$ можно наблюдать следующие ионы:

1. $R^{+\bullet}$ обнаруживается в масс-спектрах сложных эфиров с короткой цепью;
2. Ион $[C(=O)OR']^{+\bullet}$ легко идентифицируется в случае метиловых эфиров (m/z 59);
3. Ион $[R-C\equiv O]^{+\bullet}$ распознается легко. В метиловых эфирах он наблюдается при $[M-31]^{+\bullet}$.

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

Сложные эфиры ароматических карбоновых кислот

Молекулярный ион. Интенсивные пики молекулярных ионов.

Серии ионов. Ароматические серии ионов $[C_nH_n]^{+\bullet}$ и $[C_nH_{n+1}]^{+\bullet}$ (m/z 39, 51-53, 63-65, 75-77 ...).

Фрагментация. Преобладает потеря RO^{\bullet} с образованием бензоильного иона (основной пик) с последующим элиминированием CO (Δm 28) и потерей ацетилена (Δm 26).

Отщепление $ROOC^{\bullet}$ приводит к появлению другого интенсивного пика; в метиловых эфирах это пик $[M-59]^{+\bullet}$.

Фрагментация $M^{+\bullet}$ орто-замещенных бензоатов включает в себя элиминирование ROH по механизму, описанному выше (см. п. Карбоновые кислоты (ароматические)). В масс-спектре метилсалицилата (рис. 1.67) максимальным является пик с m/z 120; далее этот ион теряет CO, давая интенсивный пик с m/z 92.

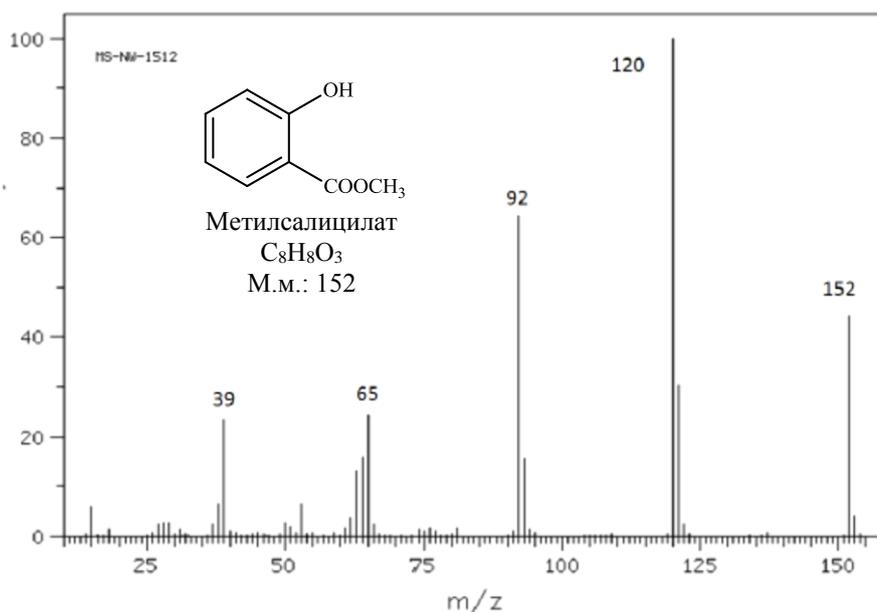


Рис. 1.67. Масс-спектр ЭИ метилового эфира салициловой кислоты

Амины (алифатические)

Молекулярный ион. Интенсивность пиков молекулярных ионов аминов очень низка из-за высокой интенсивности процессов распада. Вместе с тем, азотное правило (см. раздел 1.5) позволяет установить принадлежность вещества к классу аминов.

Серии ионов. Характеристическая гомологическая серия «аминных» ионов с четными массами $[C_nH_{2n+2}N]^+$ (m/z 30, 44, 58, 72, 86 ...).

Фрагментация. В отличие от спиртов, в спектрах которых пики ионов $[M-H_2O]^+$ могут быть весьма интенсивными, ионы $[M-NH_3]^+$ не образуются.

Основные фрагментные ионы обусловлены α -разрывами С-С связей и последующими перегруппировочными процессами с отщеплением молекул олефинов. Для первичных аминов в спектре доминирует пик иона $[CH_2NH_2]^+$ с m/z 30. Более крупные заместители отщепляются в первую очередь.

Если в молекуле амина в γ -положении присутствует атом Н, происходит элиминирование алкенов с миграцией водорода к центру, несущему заряд в результате перегруппировки типа Мак-Лафферти (рис. 1.68).

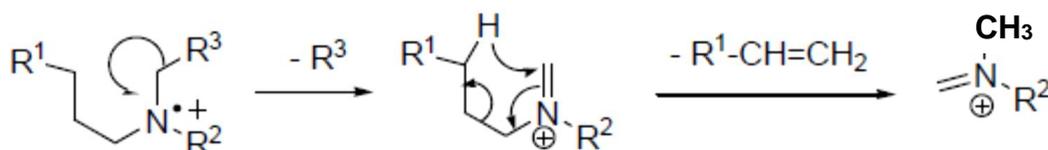


Рис. 1.68. Элиминирование молекулы алкена при распаде молекулярного иона алифатических аминов

Амины (ароматические)

Молекулярный ион. Пики молекулярных ионов имеют максимальную интенсивность в случае, если нет алифатических заместителей с более чем одним атомом углерода в цепи. В противном случае – средний или слабый пик молекулярного иона с нечетной массой.

Серии ионов. Ароматические серии ионов $[C_nH_n]^{+\bullet}$ и $[C_nH_{n+1}]^+$ (m/z 39, 51-53, 63-65, 75-77 ...).

Фрагментация. При отрыве одного атома водорода образуется достаточно интенсивный пик иона $[M-H]^+$, имеющий азатропилиевую структуру. Основной процесс фрагментации связан с последовательным элиминированием из $M^{+\bullet}$ молекулы HCN и атома водорода (рис. 1.69) аналогично потере молекулы CO и атома водорода из $M^{+\bullet}$ фенолов (см. рис. 1.47).

На рис. 1.70 приведен масс-спектр ЭИ анилина.

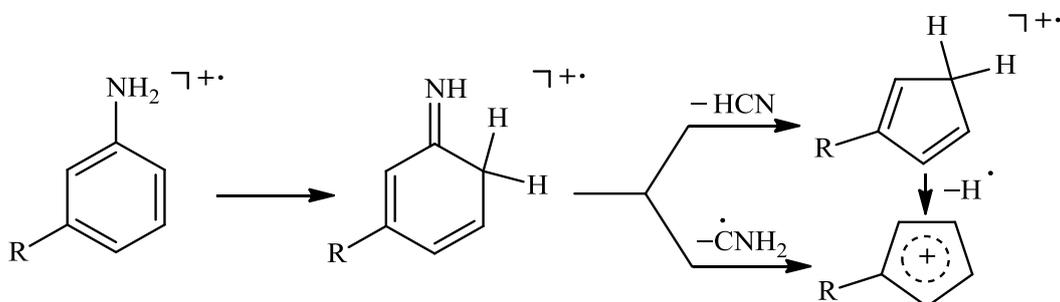


Рис. 1.69. Анилиновый распад, сопровождающийся элиминированием частицы H_2NC^{\bullet} и молекулы HCN

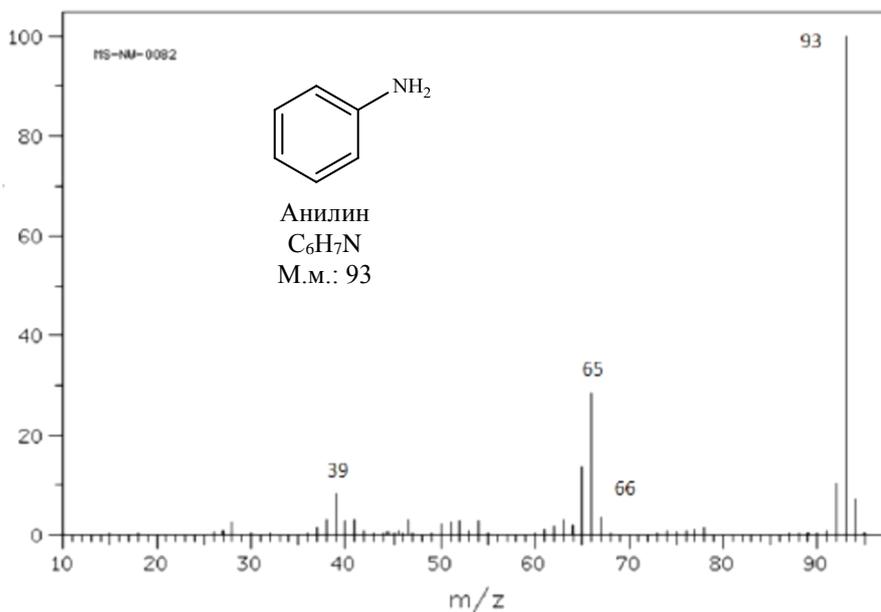


Рис. 1.70. Масс-спектр ЭИ анилина

Амиды (алифатические)

Молекулярный ион. Интенсивность пиков молекулярных ионов амидов невысоки.

Фрагментация. Направление фрагментации алифатических амидов зависит от длины алкильного радикала в ацильной части молекулы, а также от степени замещения амидного азота и величины алкильных заместителей при нем.

Максимальной интенсивностью в масс-спектрах амидов низших кислот (первичные с C₁-C₃ и амид изомасляной кислоты) обладает ион [O=C=NH₂]⁺ с *m/z* 44 (рис. 1.71).

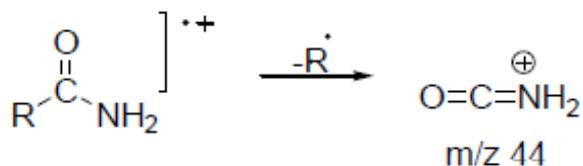


Рис. 1.71. Фрагментация молекулярного иона амидов низших алифатических карбоновых кислот

В случае более длинных алкильных цепей разрывы C-C приводят к гомологической серии ионов с *m/z* 58, 72, 86 ..., а аналогичные разрывы у α-углеродного атома с миграцией атома водорода в результате перегруппировки Мак-Лафферти – к серии ионов с *m/z* 59, 73, 87 ...

Пик умеренной интенсивности с *m/z* 86 образуется благодаря разрыву γ,δ-связей и может сопровождаться циклизацией (рис. 1.72).

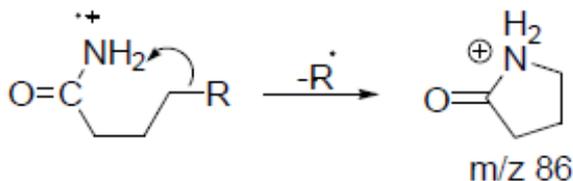


Рис. 1.72. Фрагментация молекулярного иона амидов карбоновых кислот с длинной углеводородной цепью

В отличие от сложных эфиров, отщепление от M⁺ амида группы –NH₂ в случае незамещенных амидов практически не идет. Процесс разрыва этой связи протекает легче в M⁺ диалкиламидами с сохранением заряда на атоме азота.

Амиды (ароматические)

Молекулярный ион. Интенсивный сигнал молекулярного иона.

Серии ионов. Ароматические серии ионов [C_nH_n]⁺ и [C_nH_{n+1}]⁺ (*m/z* 39, 51-53, 63-65, 75-77 ...).

Фрагментация. Основное направление распада предполагает отщепление аминного радикала с образованием бензоильного катиона, который далее теряет молекулу CO (m/z 105 и 77).

Ниже представлены схема фрагментации амида бензойной кислоты (рис. 1.73) и его масс-спектр ЭИ (рис. 1.74).

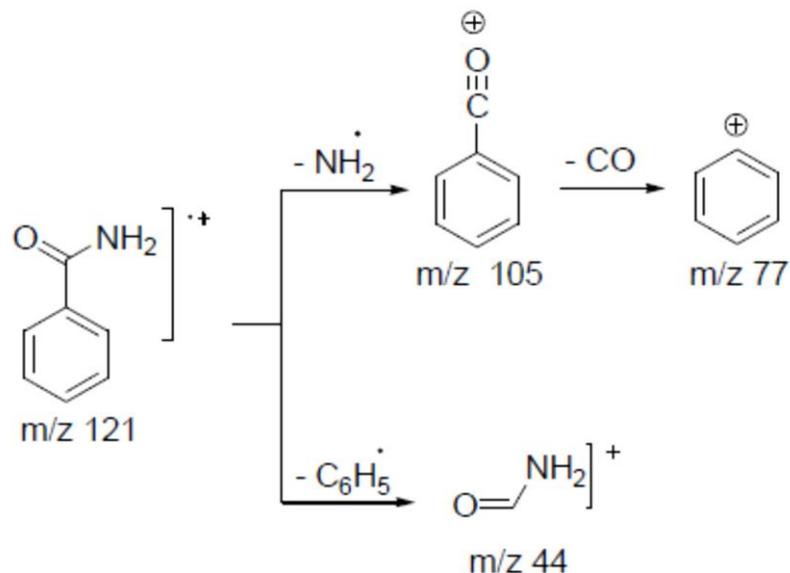


Рис. 1.73. Фрагментация молекулярного иона амида бензойной кислоты

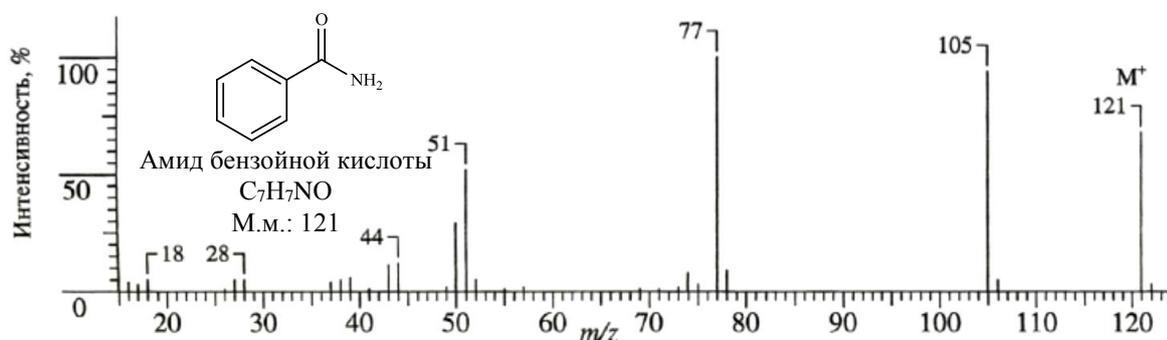


Рис. 1.74. Масс-спектр ЭИ амида бензойной кислоты

Нитрилы (алифатические)

Молекулярный ион. Молекулярные ионы очень неустойчивы, слабой интенсивности или отсутствуют в спектре.

Серии ионов. Гомологические серии насыщенных и ненасыщенных ионов с m/z 26, 40, 54, 68 ... и 27, 41, 55, 69 ..., изобарных углеводородным сериям.

Фрагментация. Одно из направлений фрагментации заключается в элиминировании алкильных радикалов с образованием ионов $[(\text{CH}_2)_n\text{CN}]^+$ (m/z 40, 54, 68 ...). Следует отметить, что обычные для других классов соединений α -разрывы не характерны для нитрилов.

Элиминирование из $M^{+\bullet}$ молекул олефинов по механизму перегруппировки Мак-Лафферти приводит к появлению пика иона $[CH_2=C=NH]^+$ с m/z 41 (рис. 1.75).

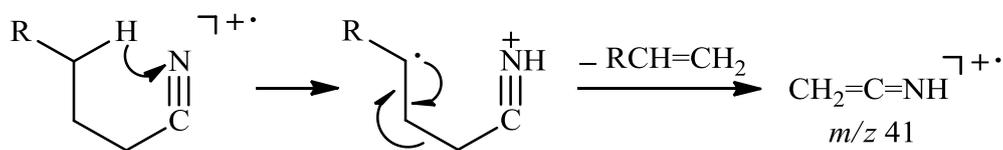


Рис. 1.75. Распад молекулярного иона алифатических нитрилов по механизму перегруппировки Мак-Лафферти

Нитрилы (ароматические)

Молекулярный ион. Пики молекулярных ионов очень интенсивны.

Серии ионов. Ароматические серии ионов $[C_nH_n]^{+\bullet}$ и $[C_nH_{n+1}]^+$ (m/z 39, 51-53, 63-65, 75-77 ...).

Фрагментация. В результате элиминирования молекулы HCN в масс-спектре наблюдается достаточно интенсивный пик иона $[M-HCN]^{+\bullet}$. В случае алкилзамещенных бензонитрилов важную роль играет предварительный бензильный разрыв с образованием иона тропилиевой структуры, который далее распадается с отщеплением молекулы HCN.

Нитросоединения (алифатические)

Молекулярный ион. Пики молекулярных ионов слабые или отсутствуют.

Серии ионов. Серии ионов с m/z 43, 57, 71 ... и 41, 55, 69 ...

Фрагментация. Главный первичный процесс распада связан с элиминированием нитрогруппы. Нитрогруппа обнаруживается по интенсивному пику иона NO^+ с m/z 30 и менее интенсивному пику иона NO_2^+ с m/z 46.

Наличие алкильного заместителя соответствующей длины инициирует процесс фрагментации по механизму перегруппировки Мак-Лафферти (рис. 1.76). С увеличением длины цепи возрастает интенсивность пика иона, возникающего в результате миграции к нитрогруппе двух атомов водорода.

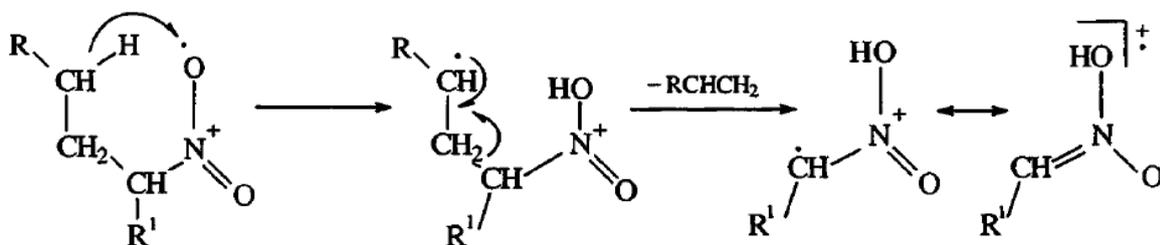


Рис. 1.76. Распад молекулярного иона алифатических нитросоединений по механизму перегруппировки Мак-Лафферти

На рис. 1.77 представлен масс-спектр ЭИ 1-нитрогексана.

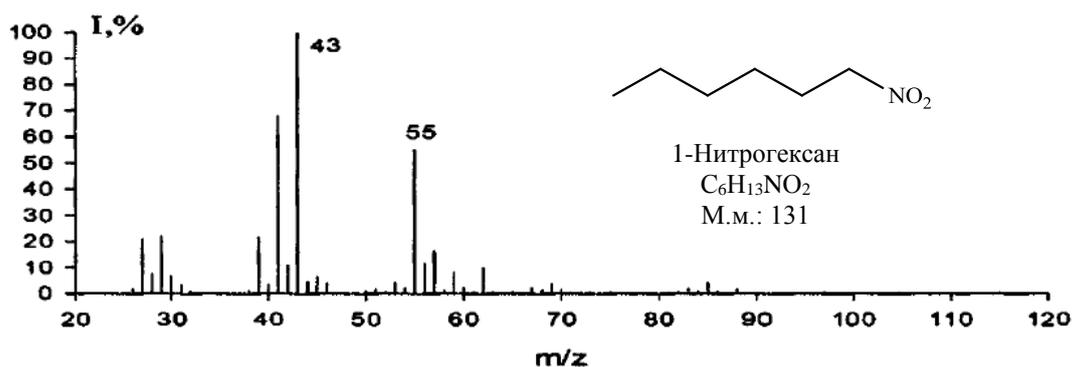


Рис. 1.77. Масс-спектр ЭИ 1-нитрогексана

Нитросоединения (ароматические)

Молекулярный ион. Достаточно интенсивные пики молекулярных ионов.

Серии ионов. Ароматические серии ионов [C_nH_n]⁺ и [C_nH_{n±1}]⁺ (m/z 39, 51-53, 63-65, 75-77 ...).

Фрагментация. Основные направления распада M⁺ ароматического нитросоединения следующие:

1. Элиминирование NO₂[•] с образованием иона [M-46]⁺ с последующим отщеплением от него молекулы ацетилена и появлением интенсивного пика [M-72]⁺.

2. Образование фенокси-катиона [M-30]⁺ в результате элиминирования NO с дальнейшей перегруппировкой и последующее отщепление от него молекулы CO с образованием пика [M-58]⁺.

Ниже представлены схема фрагментации 4-фторнитробензола (рис. 1.78) и его масс-спектр ЭИ (рис. 1.79).

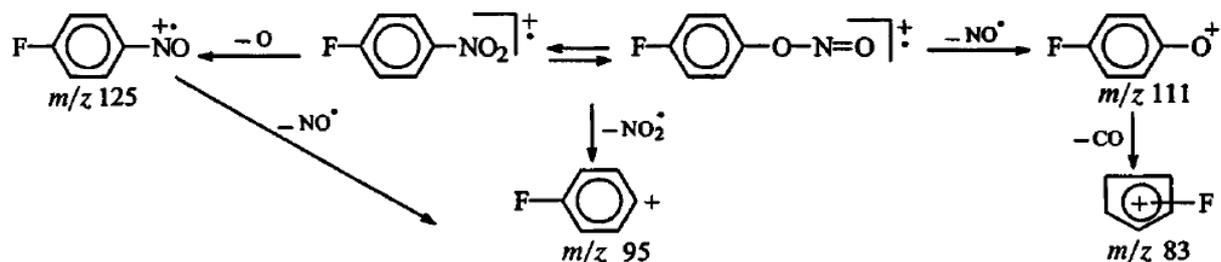


Рис. 1.78. Фрагментация молекулярного иона 4-фторнитробензола

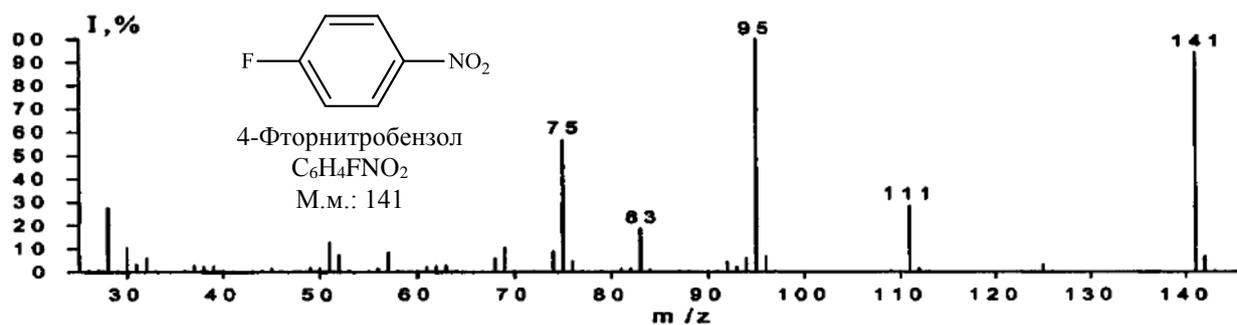


Рис. 1.79. Масс-спектр ЭИ 4-фторнитробензола

Алифатические галогениды

Молекулярный ион. Интенсивность пика молекулярного иона невысока, а пики фрагментов, содержащих атом галогена, также малоинтенсивны. Интенсивность пика M^+ возрастает в ряду фтор-, хлор-, бром- и иодалканов при уменьшении электроотрицательности гетероатома.

Серии ионов. Присутствуют ионы алкеновой серии $[C_nH_{2n-1}]^+$ (m/z 27, 41, 55, 69 ...). Для фторидов характерна гомологическая серия ионов с m/z 33, 47, 61, 75 ...; для хлоридов (по ^{35}Cl) - серия ионов с m/z 49, 63, 77, 91 ...; для бромидов (по ^{79}Br) - серия ионов с m/z 93, 107, 121, 135 ...; для иодидов - серия ионов с m/z 141, 155, 169 ... В случае хлора и брома наблюдается дополнительная серия ионов с массами на две единицы больше за счет изотопов ^{37}Cl и ^{81}Br .

Фрагментация. Особенностью масс-спектров алкилхлоридов и алкилбромидов является наличие в гомологической серии пиков ионов $[C_4H_8Cl]^+$ и $[C_4H_8Br]^+$ с аномально высокой интенсивностью. Они образуются по механизму внутримолекулярной циклизации (рис. 1.80) и представляют собой пятичленные циклы. Разветвления углеродной цепи подавляют этот процесс. Для фтора и иода он вообще не характерен.

Для иодидов, бромидов, а также третичных и реже вторичных хлоридов характерна реакция элиминирования из M^+ атома галогена. Молекулярные ионы фторидов и первичных хлоридов отщепляют галоген в виде $HHal$ с миграцией атома водорода из положения 2 или 4 исходной молекулы.

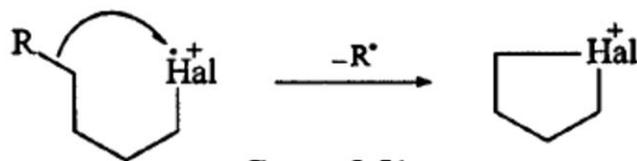


Рис. 1.80. Внутримолекулярная циклизация при фрагментации молекулярных ионов алкилхлоридов и алкилбромидов

На рис. 1.81 приведен масс-спектр ЭИ *n*-бромбутана.

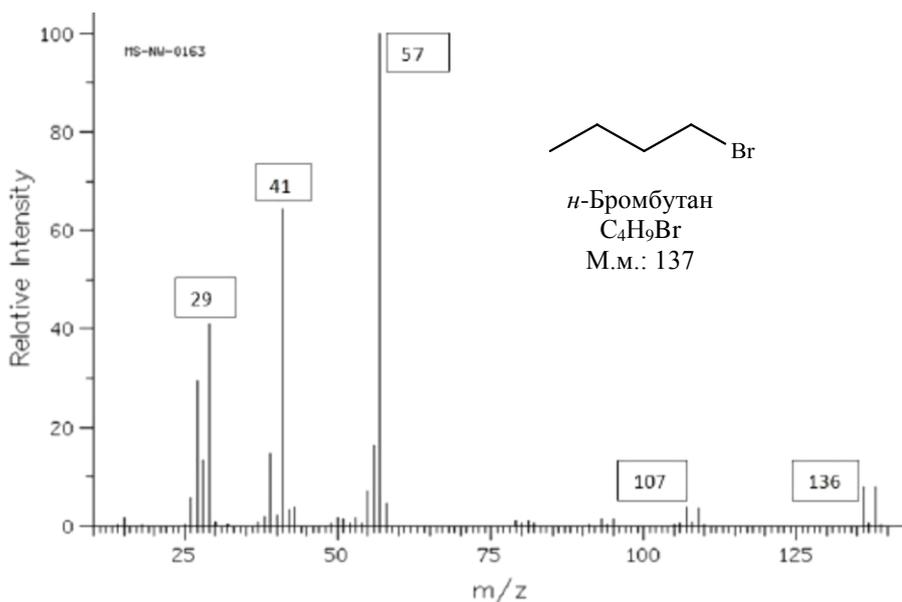


Рис. 1.81. Масс-спектр ЭИ *n*-бромбутана

Ароматические галогениды

Молекулярный ион. Обычно очень интенсивный.

Серии ионов. Ароматические серии ионов $[C_nH_n]^+$ и $[C_nH_{n\pm 1}]^+$ (m/z 39, 51-53, 63-65, 75-77 ...).

Фрагментация. Атомы галогена (за исключением фтора) легко отщепляются из M^+ ароматических галогенпроизводных. Интенсивность пика соответствующего иона может быть очень высока в результате трансформации в более устойчивую структуру.

Для алкилзамещенных арилгалогенидов предпочтителен бензильный разрыв с последующим элиминированием молекулы $HHal$ от первичного иона $[M-R]^+$ с образованием иона с m/z 89 (рис. 1.82).

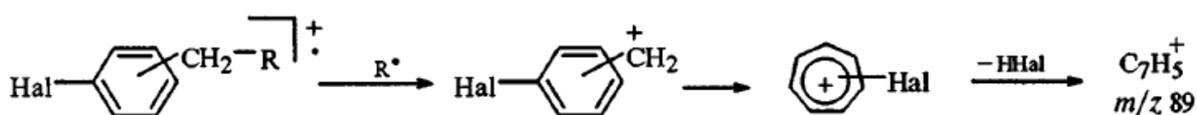


Рис. 1.82. Бензильный разрыв при фрагментации молекулярных ионов алкилзамещенных арилгалогенидов

2. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ (ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ)

2.1. Примеры решения задач

Задача 1

Составьте схему фрагментации молекулярного иона бутирофенона, масс-спектр которого представлен ниже (рис. 1.83).

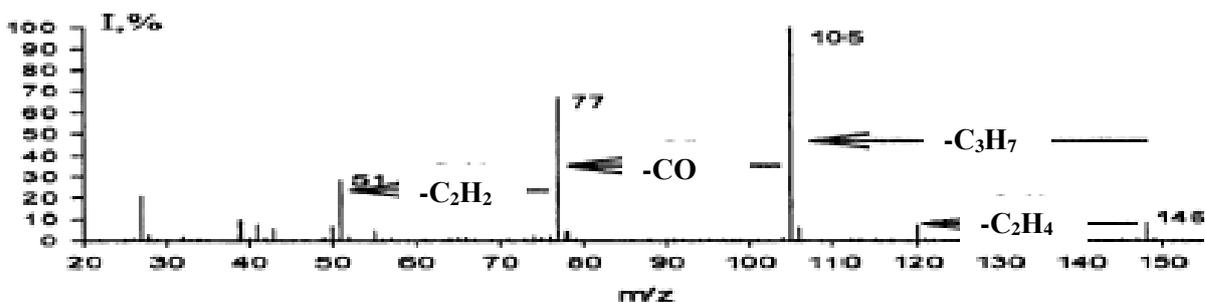


Рис. 1.83. Масс-спектр ЭИ бутирофенона

Ответ: схема фрагментации бутирофенона (рис. 1.84).

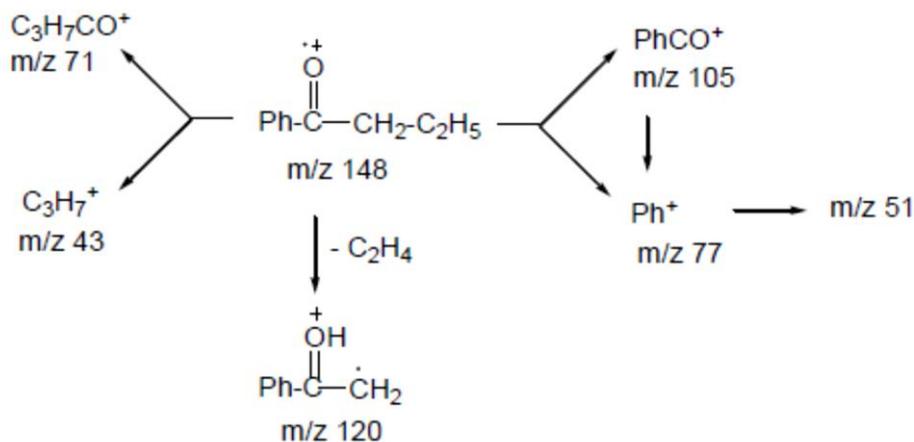
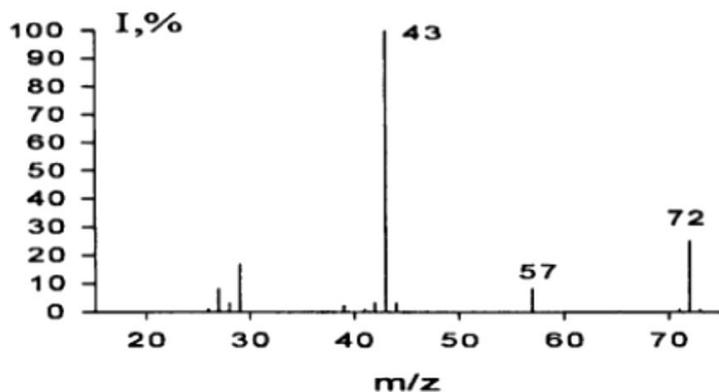


Рис. 1.84. Схема фрагментации молекулярного иона бутирофенона

Задача 2

Идентифицируйте соединение, масс-спектр ЭИ которого представлен ниже:



<i>m/z</i>	<i>I, %</i>	<i>m/z</i>	<i>I, %</i>
15	4,31	42	3,12
26	1,12	43	100
27	8,34	44	2,23
28	3,25	57	8,87
29	17,6	71	1,29
39	2,78	72	25,0
41	1,03	73	1,11

Ответ:

Пик с m/z 72 удовлетворяет критериям, для того чтобы его можно было рассматривать в качестве пика молекулярного иона. По пику $[M+1]$ (см. данные таблицы) устанавливаем максимальное количество атомов углерода (см. табл. 1.1):

$$\begin{aligned} 25,0 - 100 \% \\ 1,11 - x \% \\ x = 4,44 \end{aligned}$$

Определяем количество атомов углерода: $4,44 : 1,11 = 4$.

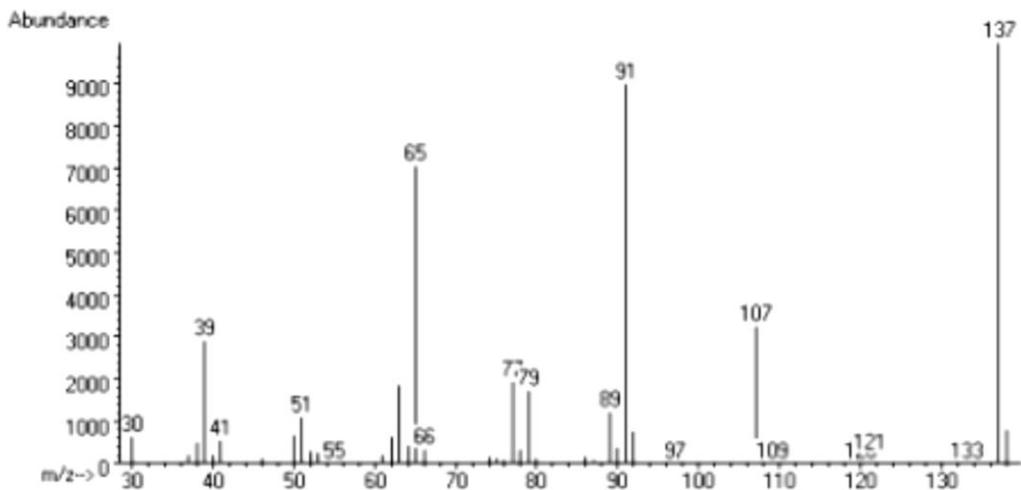
Интенсивность пика $(M+1)$ для четырех атомов углерода должна составлять 4,4 (см. табл. 1.1). Разница между значениями 4,44 и 4,4 (0,04) соответствует вкладу одного атома O в ион $(M+1)$ (см. табл. 1.2).

Таким образом, предполагаемая брутто-формула C_4H_8O . По интенсивности пика с m/z 43 (максимальный) имеет состав $[C_2H_3O]^+$ и образуется в результате элиминирования этильного радикала из M^+ . Таким образом, на рисунке представлен масс-спектр бутанона-2.

2.2. Задачи для самоконтроля

Задача 1

Установите брутто-формулу исходя из данных масс-спектра ЭИ органического соединения, если известно, что интенсивности сигналов с m/z 137 и 138 равны 76% и 6,2%, соответственно.



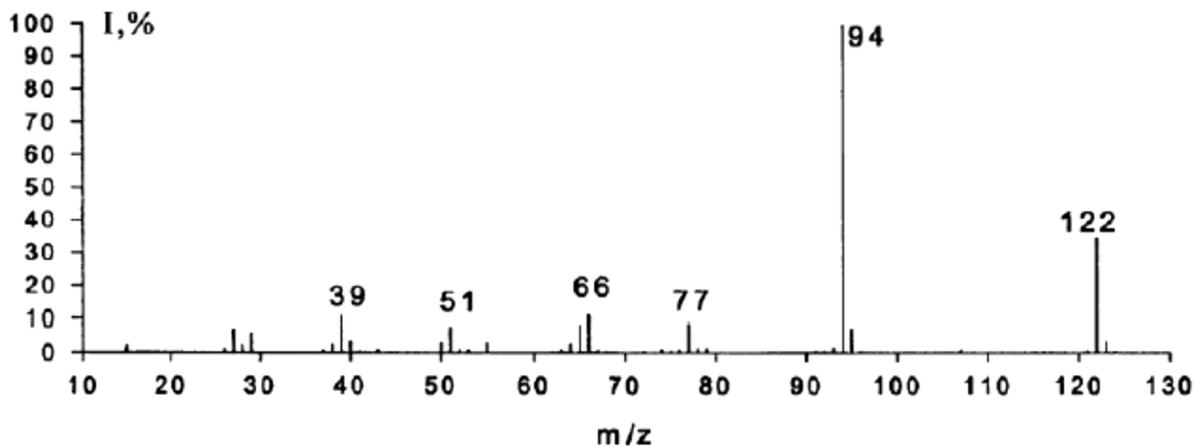
Задача 2

Определите элементный состав приведенных соединений по интенсивностям изотопных пиков молекулярного иона:

- а) 100 (100%), 101 (7.9%), 102 (0.26%);
- б) 124 (100%), 125 (8.6%), 126 (4.7%);
- в) 94 (100%), 95 (1.1%), 96 (98%), 97 (1.08%).

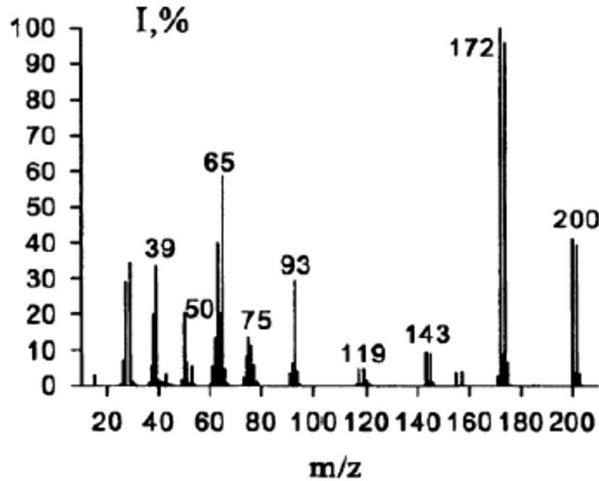
Задача 3

Ниже приведен масс-спектр ЭИ органического соединения. Укажите, какому из перечисленных соединений принадлежит этот спектр: а) бензойная кислота; б) *o*-этилфенол; в) *o*-метокситолуол; г) *n*-этилфенол; д) фенилэтиловый эфир; е) *n*-толилметилловый эфир; ж) 2-фенилэтиловый спирт; з) 1-фенилэтиловый спирт; и) 2,4-диметилфенол; к) 2,6-диметилфенол.



Задача 4

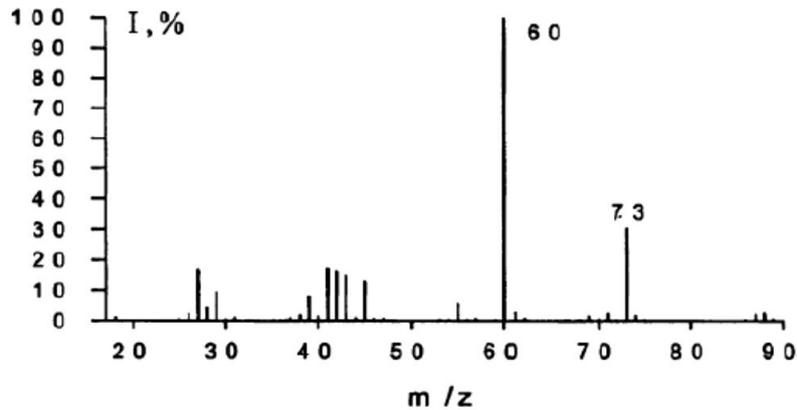
Идентифицируйте соединение по масс-спектру ЭИ.



<i>m/z</i>	<i>I, %</i>	<i>m/z</i>	<i>I, %</i>
27	29,0	93	29,2
29	34,5	94	4,24
38	19,8	117	4,89
39	33,3	119	4,89
50	20,2	120	1,63
51	6,51	143	9,31
53	5,44	144	1,44
61	5,44	145	8,91
62	13,5	155	3,80
63	39,9	157	4,07
64	20,2	171	2,63
65	58,7	172	100
66	4,89	173	8,71
74	8,31	174	95,6
75	13,7	175	6,51
76	11,3	200	41,1
77	5,81	201	3,65
91	3,62	202	40,3
92	6,21	203	3,51

Задача 5

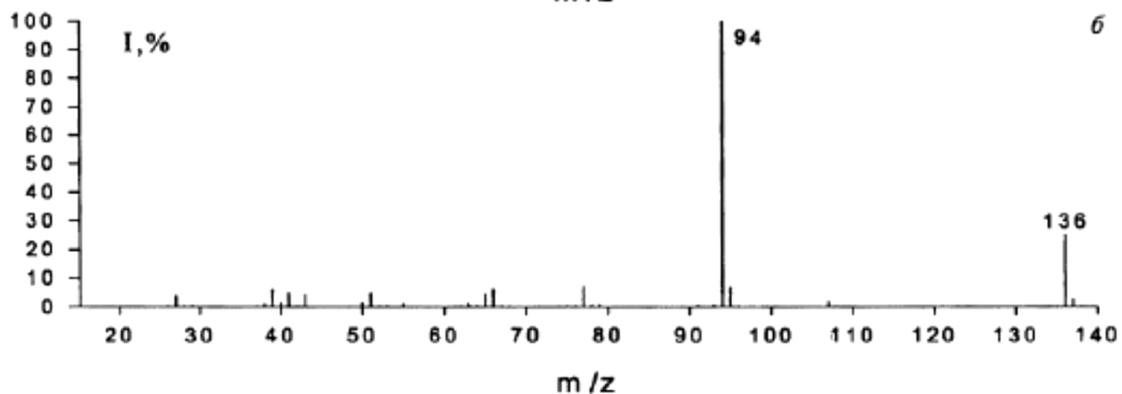
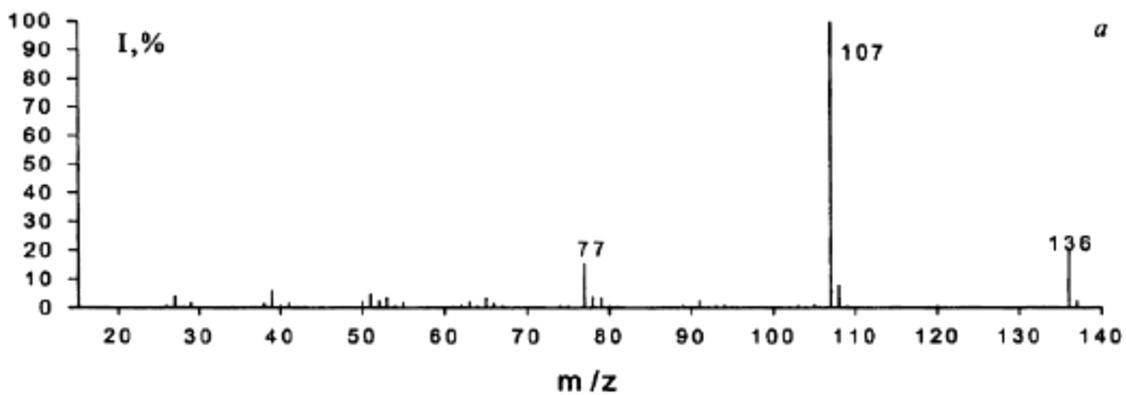
Идентифицируйте соединение по масс-спектру ЭИ.



<i>m/z</i>	<i>I, %</i>	<i>m/z</i>	<i>I, %</i>
18	1,00	45	12,9
26	2,00	55	5,50
27	16,4	60	100
28	4,40	61	2,20
29	9,31	62	0,40
38	1,60	71	2,30
39	8,01	73	30,0
40	1,30	74	1,50
41	16,8	87	1,80
42	16,0	88	3,12
43	14,8	89	0,14

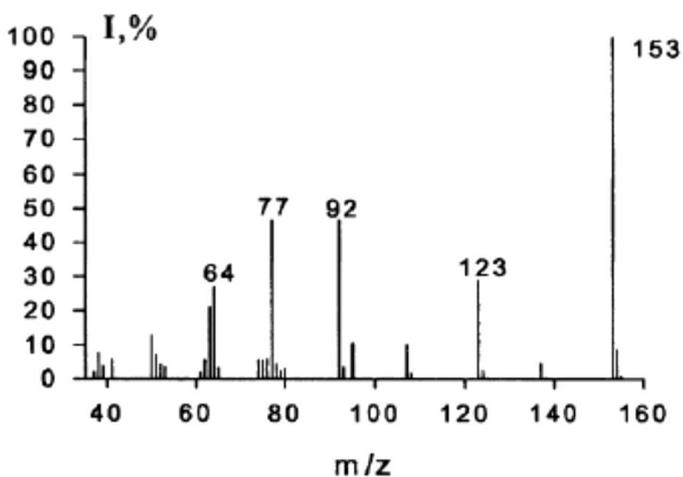
Задача 6

Идентифицируйте изомерные 4-пропилфенол и фенилпропиловый эфир по масс-спектрам ЭИ.



Задача 7

Идентифицируйте соединение по масс-спектру ЭИ.



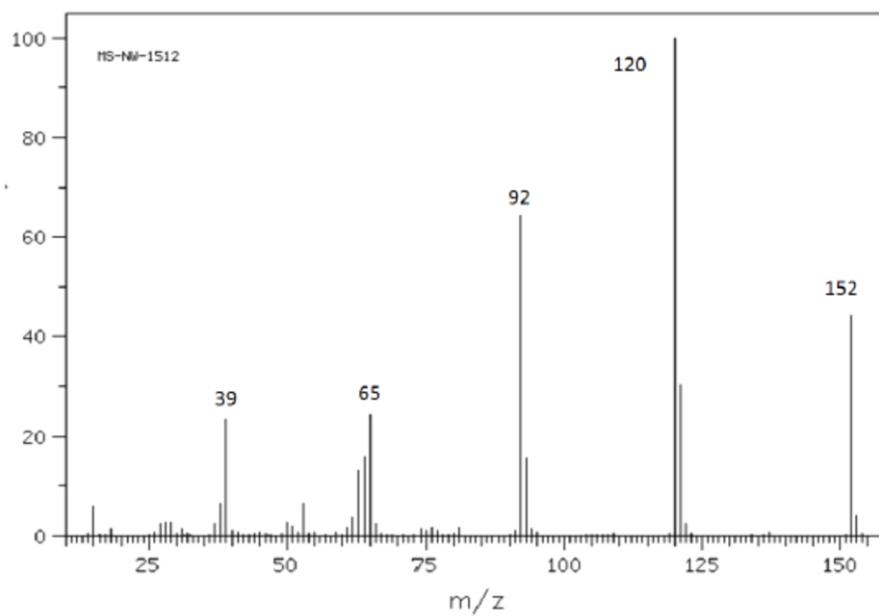
m/z	$I, \%$	m/z	$I, \%$
37	2,09	77	46,5
38	7,59	78	4,39
39	3,79	79	2,39
41	5,79	80	2,79
50	12,6	92	46,5
51	7,29	93	3,39
52	4,19	95	10,3
53	3,50	96	0,66
61	2,09	107	10,0
62	5,50	108	0,78
63	21,0	123	28,6
64	26,7	124	2,32
65	3,19	137	4,39
74	5,50	153	100
75	5,39	154	8,24
76	5,89	155	0,91

Задача 8

Объясните происхождение в масс-спектре ЭИ этанола пиков со значениями m/z 46, 45, 31, 29, 15.

Задача 9

Интерпретируйте фрагментацию метилсалицилата, приводящую к появлению в масс-спектре ЭИ пиков, указанных на рисунке ниже. Составьте схему фрагментации.



БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Сильверстейн, Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Р. Сильверстейн, Ф. Вебстер, Д. Кимл. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2012. – 557 с.
2. Лебедев, А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии: учебное пособие / А.Т. Лебедев. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2003. – 493 с.
3. Пентин, Ю.А. Физические методы исследования в химии: учебник / Ю.А. Пентин, Л.В. Вилков. – М.: Мир: АСТ, 2003. – 683 с.
4. Идентификация органических соединений / Р. Шрайнер, Р. Фьюзон, Д. Кёртин, Т. Моррилл; под ред. Б.А. Руденко. – М.: Мир, 1983. – 703 с.
5. Гордон, А. Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография / А. Гордон, Р. Форд; пер. с англ. Е.Л. Розенберга, С.И. Коппель. – М.: Мир, 1976. – 541 с.
6. Преч, Э. Определение строения органических соединений / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Афвольтер. – М.: Бином: Мир, 2006. – 439 с.
7. Основы масс-спектрометрии органических соединений / В.Г. Заикин, А.В. Варламов, А.И. Микая, Н.С. Простаков. – М.: МАИК «Наука/Интерпериодика», 2001. – 285 с.
8. Хмельницкий, Р.А. Хромато-масс-спектрометрия / Р.А. Хмельницкий, Е.С. Бродский. – М.: Химия, 1984. – 211 с.
9. Журнал «Масс-спектрометрия». – <http://mass-spektrometria.ru/archives/>.
10. Журнал «Journal of Mass Spectrometry». – [http://onlinelibrary.wiley.com/journal/10.1002/\(ISSN\)1096-9888](http://onlinelibrary.wiley.com/journal/10.1002/(ISSN)1096-9888).
11. Журнал «European Journal of Mass Spectrometry». – <http://www.impublications.com/content/european-journal-mass-spectrometry>.
12. Журнал «International Journal of Mass Spectrometry». – <http://www.journals.elsevier.com/international-journal-of-mass-spectrometry/#description>.
13. Журнал «Journal of The American Society for Mass Spectrometry». – <http://www.springer.com/chemistry/analytical+chemistry/journal/13361>.
14. Поисковая база данных Национального института современной индустриальной науки и технологии, Япония (Spectral Database for Organic Compounds SDBS). – http://sdb.db.aist.go.jp/sdb/cgibin/direct_frame_top.cgi.
15. Поисковая база данных Национального института стандартизации и технологии США по свойствам соединений (NIST Standard Reference Database). – <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
1. Масс-спектрометрия (теоретические аспекты)	
1.1. Физические основы метода масс-спектрометрии.....	4
1.2. Система подготовки и ввода образца.....	5
1.3. Методы ионизации пробы и разделения ионов.....	10
1.4. Практические основы интерпретации масс-спектров и некото- рые масс-спектрометрические правила.....	11
1.5. Основные типы реакций распада органических соединений при электронной ионизации (ЭИ).....	19
1.6. Основные направления фрагментации важнейших классов ор- ганических соединений.....	29
2. Масс-спектрометрия (практические аспекты)	
2.1. Примеры решения задач.....	56
2.2. Задачи для самоконтроля.....	57
Библиографический список.....	62