

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**РЯЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ РАДИОТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ им. В.Ф. УТКИНА**

Кафедра «Общая и экспериментальная физика»

МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ

***МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ
В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ***

Направление подготовки бакалавров
11.03.04 Электроника и наноэлектроника

Квалификация (степень) выпускника – бакалавр

Формы обучения – очная

РЯЗАНЬ 2021

Цель настоящих рекомендаций к работе по изучению материалов лекций в курсе «Масс-спектрометрия в органической химии» – способствовать в приобретении умений слушать лекции и правильно их конспектировать; систематически и осознанно работать над конспектами с привлечением дополнительных источников.

Для достижения поставленной цели необходимо посещение лекций с готовностью эффективного восприятия излагаемого материала. Поскольку вопросы, рассматриваемые на лекции, в определенной степени связаны с предыдущими темами курса, необходимым условием подготовки к лекции является систематическая работа по освоению курса.

Во время лекции студент должен совместить два момента: внимательно слушать лектора и одновременно вести осмысленную запись излагаемого материала, составляя краткий конспект. Умение сосредоточенно слушать лекции, активно воспринимать излагаемые сведения является неперенным условием их глубокого и прочного усвоения, а также развития умственных способностей.

Конспект является полезным, когда записано самое существенное, основное. Не нужно стремиться записать дословно всю лекцию, и просить лектора несколько раз повторять одну и ту же фразу. Лекция не является уроком-диктантом. Конспектируется только самое важное: формулировки определений и законов, выводы основных уравнений и формул, и то, что старается выделить лектор, на чем акцентирует внимание студентов. Запись лекций рекомендуется вести по возможности собственными формулировками. Целесообразно разработать собственную систему сокращений слов, значки, символы.

Тетрадь для конспекта лекций нужно сделать практичной и удобной, так как она является основным информативным и направляющим источником при подготовке к различным занятиям, зачетам и экзаменам. В тетради следует отделить поля, где можно изложить свои мысли и вопросы, появившиеся в ходе лекции. Полезно одну из страниц оставлять свободной для занесения дополнительной информации по данной теме, полученной из других источников. После прослушивания лекции необходимо проработать полученный материал. При работе с конспектом следует пометить материалы, вызывающие затруднения для понимания, и постараться найти ответы на затруднительные вопросы, используя рекомендуемую литературу. Если самостоятельно не удастся разобраться в материале, необходимо сформулировать вопросы и обратиться за помощью к преподавателю.

Приступая к изучению той или иной темы (раздела) материала, следует уяснить предмет и исходные положения темы, а также ее взаимосвязь с другими темами. Важно понять взаимосвязь разделов курса, представляющих основные положения данных теорий. Необходимо выяснить происхождение, определение, физический смысл и границы применимости всех физических величин и моделей, рассматриваемых в теме. Только твердое знание данного материала открывает возможность изучения соответствующих физических законов и теорий.

Планомерная и целенаправленная обработка лекционного материала обеспечивает его надежное закрепление. При работе над изучаемым материалом в той или иной степени целесообразно использовать различные виды памяти: зрительную (запоминая зрительные образы, иллюстрации, расположение текста), слуховую (перечитывая записи вслух, пересказывая текст) и двигательную (делая выписки, наброски и рисунки).

При изучении теоретической части курса рекомендуется дополнять собственный конспект лекций, материалами из учебника, полученными на консультациях. При этом следует придерживаться плана для описываемой части курса согласно конспекту лекций или учебнику. Составление такого конспекта учит работе с разнообразными источниками, развивает способности выражать свои мысли словами и переносить их на бумагу (и иные носители), позволяет лучше запоминать и понимать материал и существенно упрощает подготовку к экзамену.

В любом случае полезно составление логических схем изучаемого материала. Данный метод способствует детальному осмыслению и обобщению материала. Необходимо регулярно

отводить время для повторения пройденного материала, проверяя свои знания, умения и навыки по контрольным вопросам. Таким образом, умение слушать лекцию и правильно её конспектировать, систематически, добросовестно и осознанно работать над конспектом с привлечением дополнительных источников – залог успешного усвоения учебного материала.

Для осмысленного восприятия теоретического материала рекомендуется заранее ознакомиться с вопросами, рассматриваемыми на лекции.

Содержание дисциплины, структурированное по темам (разделам)

Раздел модуля	Содержание
1. Введение	
Понятие масс-спектрометрии. История развития масс-спектрометрии. Роль масс-спектрометрии в органической химии. Основные понятия и определения.	
2. Физические основы и техника масс-спектрометрии	
2.1. Основные принципы масс-спектрометрии	Структурная схема масс-спектрометра, его основные части и их назначение.
2.2. Физические основы и техника ионизации	Физические основы ионизации и масс-спектрометрического распада ионов. Классификация методов ионизации. Основные методы ионизации, их достоинства, недостатки и области применения.
2.3. Физические основы и техника разделения ионов	Физические основы разделения ионов при движении в электрических и магнитных полях. Классификация масс-анализаторов. Принципы работы и устройство основных типов масс-анализаторов, применяемых в органической химии, их достоинства, недостатки и области применения.
2.4. Физические основы и техника детектирования ионов	Классификация методов детектирования ионов. Основные методы детектирования ионов, их достоинства, недостатки и области применения.
2.5. Физические основы и техника предварительного разделения	Назначение методов предварительного разделения смесей органических соединений, их классификация и физические основы. Основные достоинства, недостатки и области применения хроматографических, электрических и электрохроматографических методов предварительного разделения.
2.6. Физические основы и техника tandemной масс-спектрометрии	Понятие о tandemной масс-спектрометрии. Структурная схема tandemных масс-спектрометров. Классификация и физические основы методов диссоциации ионов в tandemной масс-спектрометрии. Основные типы tandemных масс-спектрометров. Основные аналитические режимы работы tandemных масс-спектрометров.
3. Практические основы интерпретации масс-спектров	
3.1. Основные классы органических соединений	Органические соединения и принципы их классификации. Изомерия. Принципы номенклатуры органических соединений.
3.2. Практические основы анализа фрагментации ионов	Основные направления фрагментации ионов: простой разрыв углеродной связи, элиминирование нейтральной молекулы, аллильный и бензильный разрывы, реакции распада ионов, инициируемые радикальным и зарядовым центром. Основные

Раздел модуля	Содержание
	правила распада ионов.
3.3. Основные правила и подходы к интерпретации масс-спектра	Порядок интерпретации масс-спектра. Характеристические ионы. Гомологические серии ионов. Молекулярный ион, необходимые условия пика молекулярного иона. Определение элементного состава ионов по изотопным пикам.
3.4. Основные правила интерпретации масс-спектров ациклических углеводов	Основные направления фрагментации и основные правила интерпретации масс-спектров алканов, алкенов и алкинов.
3.5. Основные правила интерпретации масс-спектров карбоциклических углеводов	Основные направления фрагментации и основные правила интерпретации масс-спектров циклоалканов, циклоалкенов и алкилбензолов.
3.6. Основные правила интерпретации масс-спектров спиртов	Основные направления фрагментации и основные правила интерпретации масс-спектров насыщенных спиртов, полиолов и алициклических спиртов
4. Основные направления применения масс-спектрометрии в органической химии	
Основные направления применения масс-спектрометрии и особенности используемых методов и технологий в космических исследованиях, экологии, нефтехимии, клинической химии и медицине, геномике, криминалистике.	

Краткий конспект лекционного материала

Понятие о масс-спектрометрии

Масс-спектрометрия – физико-химический метод анализа вещества, заключающийся в переводе его в ионизированную форму с последующим пространственным разделением и регистрацией полученных ионов.

Масс-спектр позволяет сделать выводы о молекулярной массе соединения, его составе и структуре

Основные решаемые задачи:

- идентификация веществ;
- установление структуры неизвестного соединения;
- изучение процессов фрагментации ионизированных молекул.

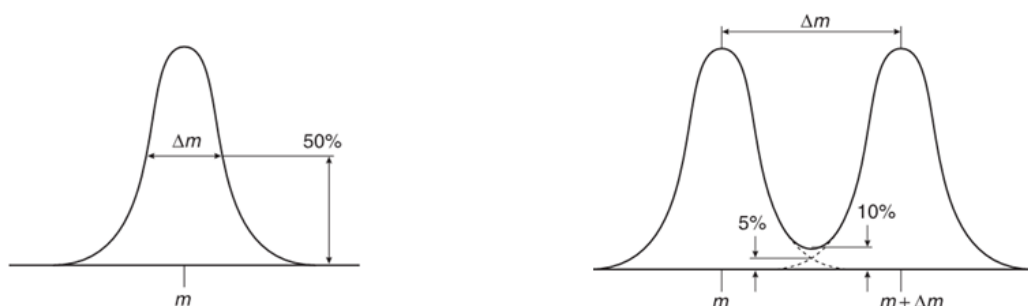
Преимущества масс-спектрометрии:

- чувствительность;
- экспрессность;
- информативность;
- надежность.

Основные понятия и определения

- **Ион** – электрически заряженная частица вещества, имеющая положительный или отрицательный заряд кратный элементарному заряду
- **m/z** – безразмерная величина, равная отношению массы иона, выраженной в а.е.м., к его заряду, выраженному в числе элементарных зарядов без учета знака. *Примечание: часто указывается в Да*
- **Дальтон (Да)** – единица массы, не входящая в систему СИ, равная унифицированной атомной единице массы
- **Точная масса** – экспериментально определенная масса иона
- **Моноизотопная масса** – масса иона, вычисленная с помощью масс наиболее распространенных изотопов каждого элемента
- **Номинальная масса иона** – масса иона или молекулы (в Да), вычисленная с использованием масс наиболее распространенных изотопов каждого элемента и округленная до ближайшего целого числа.

- **Масс-спектр** – зависимость интенсивности ионного сигнала как функции значения m/z в форме графика или таблицы
- **Пик** – локализованная область ионного сигнала в масс-спектре
- **Ширина пика** – полная ширина пика Δm на половине его высоты
- **Интенсивность пика** – высота или площадь пика в масс-спектре.
- **Разрешающая способность** – масса пика в масс-спектре, деленная на разность масс между пиками, при которой соседние пики разделяются, то есть $m/\Delta m$.
- **Разрешение по массе** – минимальная разность Δm между двумя пиками равной высоты, такая, что разделение между этими пиками происходит на определенной высоте, выраженной в процентах



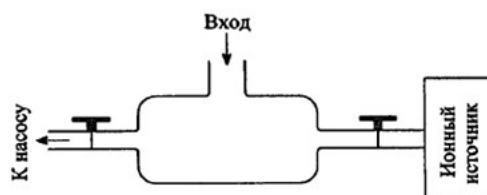
ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И АППАРАТУРА МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Блок-схема масс-спектрометра

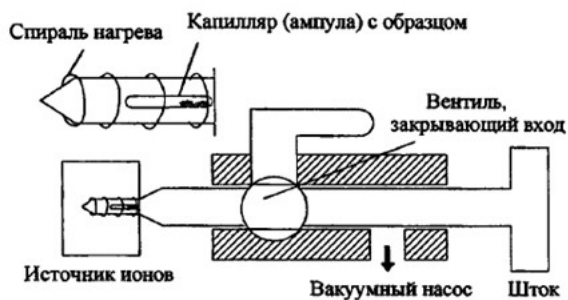


Системы ввода

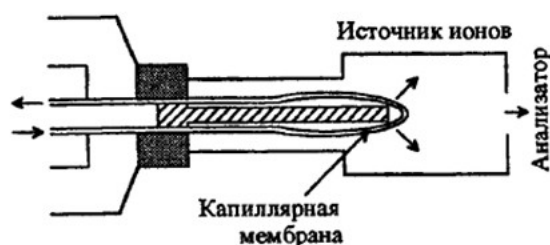
Баллон напуска



Прямой ввод

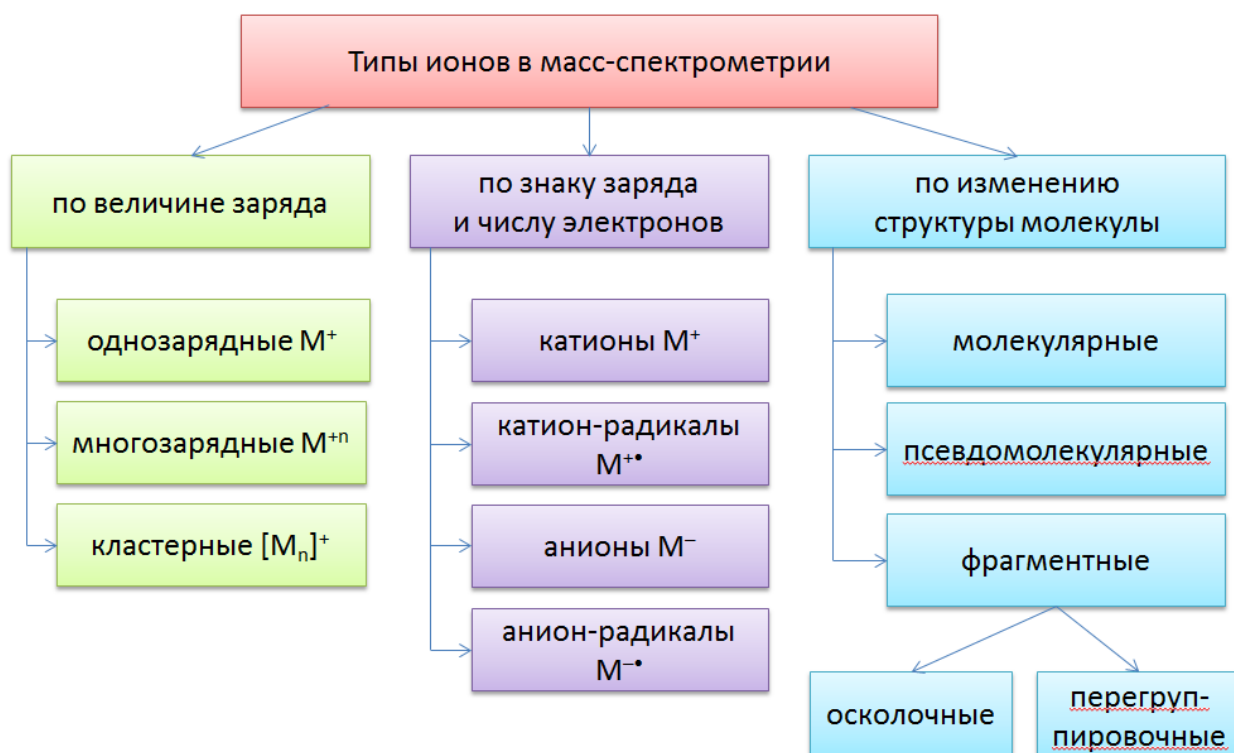


Мембранный ввод



Физические основы и аппаратура ионизации

Физические основы ионизации



Физические основы ионизации электронами

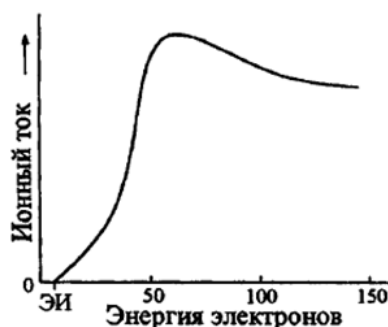
Уравнение реакции: $M + \bar{e} = M^{+\bullet} + 2\bar{e}$

Энергия ионизации (ЭИ) – минимальная энергия, необходимая для осуществления ионизации нейтральной молекулы.

Для большинства органических соединений ЭИ составляет 6÷12 эВ.

Вероятность ионизации имеет величину порядка 10^{-4} и зависит от энергии ионизирующих электронов.

Для стандартных спектров ЭУ энергия ионизирующих электронов составляет 70 эВ



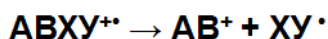
Зависимость величины ионного тока от энергии ионизирующих электронов

Физические основы масс-спектрометрического распада

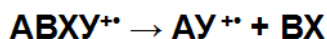
Образовавшийся при ионизации электронами молекулярный ион получает избыточную внутреннюю энергию в диапазоне 0 ÷ 20 эВ.

Фрагментные ионы – ионы, образующиеся при распаде молекулярного иона:

- **осколочные** – образуются в результате простых разрывов связей;



- **перегруппировочные** – кроме разрывов происходит образование новых связей

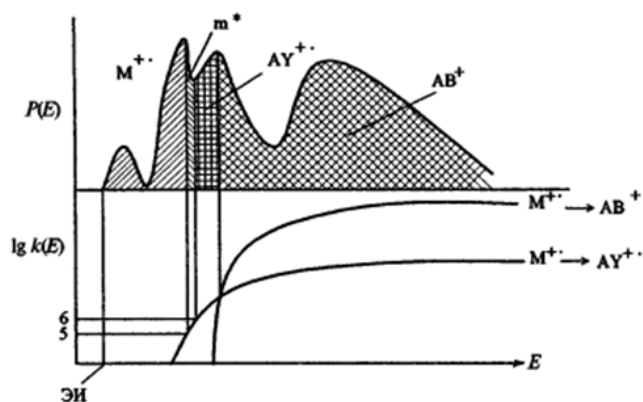


$P(E)$ – функция плотности вероятности появления иона

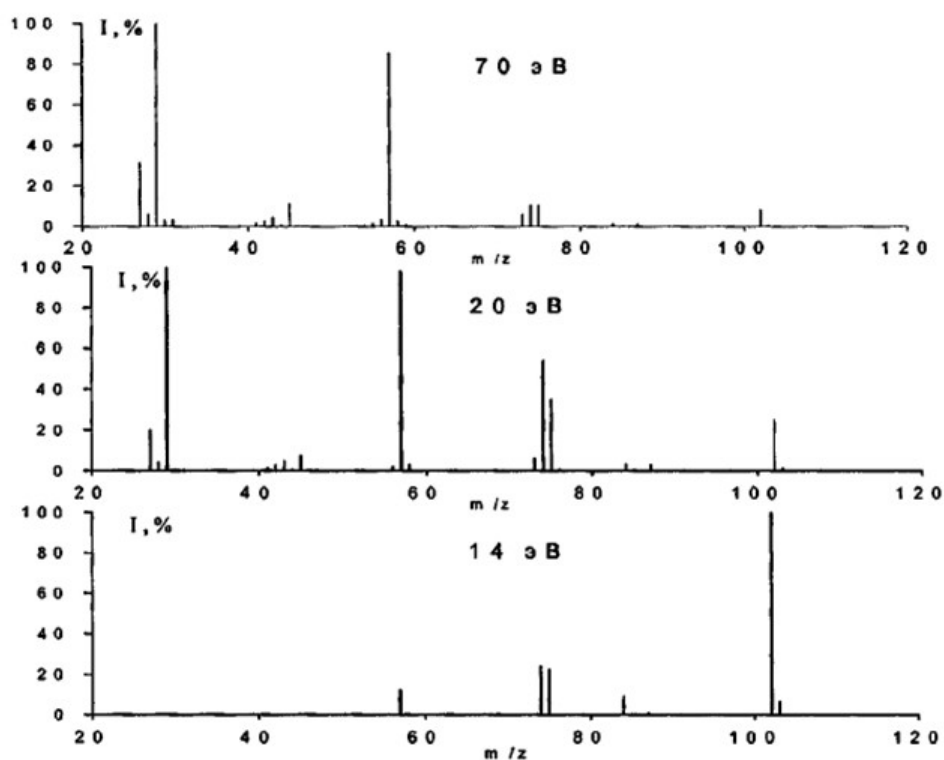
$k(E)$ – скорость реакции масс-спектрометрического распада

Энергия диссоциации – минимальная энергия ионизирующих электронов, при которой образуется фрагментный ион

Энергия появления – минимальная энергия ионизирующих электронов, при которой фрагментный ион регистрируется в масс-спектре



Если пик молекулярного иона отсутствует в масс-спектре, полученном при энергии ионизирующих электронов 70 эВ, его не будет и при меньшей энергии электронов.



Масс-спектр электронного удара этилпропионата ($M = 102$ Да) при энергиях ионизирующих электронов 70, 20 и 14 эВ.

Теории масс-спектрометрического распада

1. Квазиравновесная теория Розенштока (КРТ)
2. Теория Райса-Рампсберга-Касселя-Маркуса (РРКМ)

Обе теории базируются допущениях:

1. Движения частиц независимы друг от друга.
2. Движения ядер могут быть описаны уравнениями классической механики.
3. Все микросостояния частиц равновероятны, т. е. энергия равновероятно распределяется по всем степеням свободы иона.
4. Существует энергетическая граничная поверхность, разделяющая родительские и дочерние ионы, которая может пересекаться только в одном направлении.

Процесс потери электрона нейтральной молекулой протекает за 10^{-16} с
Колебания ядер начинаются через $10^{-12} \div 10^{-13}$ с.

Ион в возбужденном электронном состоянии живет порядка 10^{-8} с.

$$k = \nu \left[\frac{(E - E_0)}{E} \right]^{N-1}$$

k - константа скорости,
 ν - частотный фактор,
 E - избыток внутренней энергии,
 E_0 - критическая энергии конкретной реакции,
 N - число осцилляторов.

Метастабильные ионы

Метастабильный ион – ион, образовавшийся с избыточной внутренней энергией, превышающей энергию диссоциации, но со временем жизни, достаточным для того, чтобы покинуть источник ионов.

Метастабильный ион распадается до детектирования.

Регистрируемая масса метастабильного иона

$$m^* = \frac{m_2^2}{m_1} \quad \begin{array}{l} m_1 - \text{масса родительского иона,} \\ m_2 - \text{масса дочернего иона} \end{array}$$

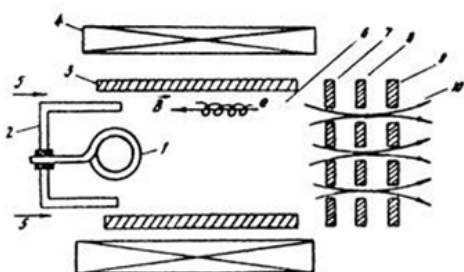
Метастабильные ионы проявляются в виде слабых уширенных пиков.

Вред – ухудшают разрешение в спектре

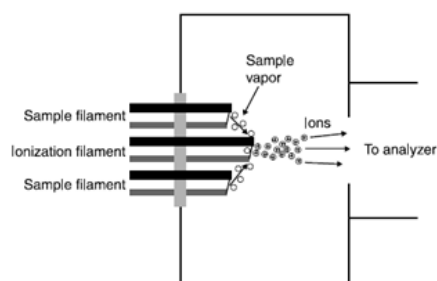
Польза – позволяют установить протекание конкретной реакции

ОБЗОР МЕТОДОВ ИОНИЗАЦИИ

Метод	Сокращение	Природа ионизации	Тип ионов	Особенности
Газовый разряд	—	Разряд	Атомарные ионы	Первый метод ионизации в масс-спектрометрии
<u>Термоионизация</u>	ТИ TI	Ионизация нагреванием (поверхностная)	Атомарные ионы	Измерение изотопных соотношений, элементный анализ следовых количеств, анализ твердых проб



**Схема газоразрядного
источника ионов**



**Схема термоионизационного
источника ионов**

Метод	Сокращение	Природа ионизации	Тип ионов	Особенности
Искровой источник ионов	ИИ SS	Разряд	Атомарные ионы	Элементный анализ следовых количеств в твердых пробах
Тлеющий разряд	ТР GD	Плазменный источник	Атомарные ионы	Элементный анализ следовых количеств
Индуктивно-связанная плазма	ИСП ICP	Плазменный источник	Атомарные ионы	Измерение изотопных соотношений, элементный анализ следовых количеств

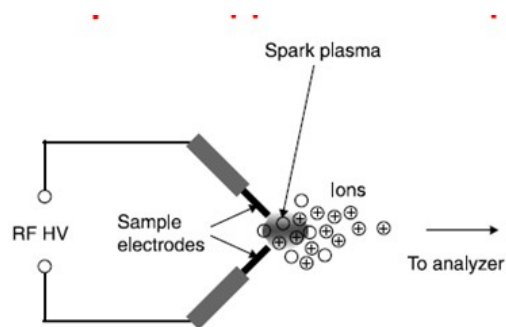
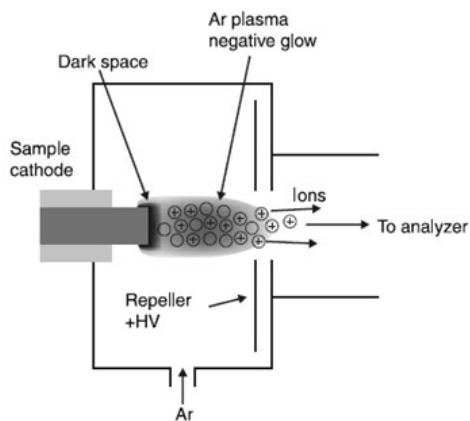
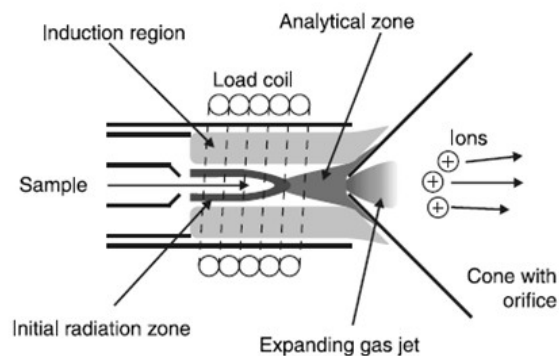


Схема искрового источника ионов



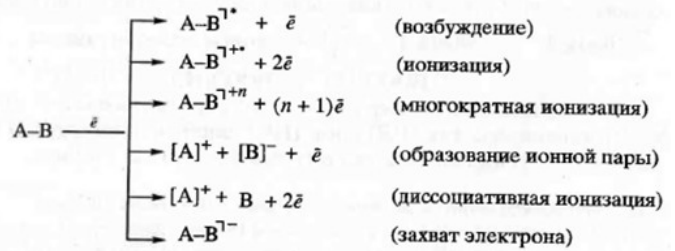
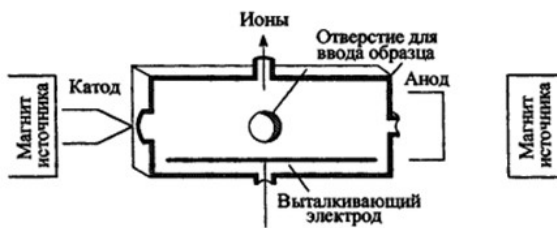
**Схема источника ионов
с тлеющим разрядом**



**Схема источника ионов
с индуктивно связанной плазмой**

Метод	Сокращение	Природа ионизации	Тип ионов	Особенности
Ионизация электронами	ИЭ, ЭУ EI	Ионизация, индуцированная электронами	Молекулярные ионы летучих соединений	Небольшие молекулы, ГХ-МС, создание библиотек спектров
Химическая ионизация	ХИ CI	Ионизация, индуцированная электронами	Молекулярные ионы летучих соединений	Небольшие молекулы, ГХ-МС
Химическая ионизация при атмосферном давлении	ХИАД APCI	Ионизация, индуцированная электронами	Молекулярные ионы нелетучих соединений	Небольшие молекулы, ЖХ-МС

Ионизация электронами



Электронный удар – наиболее распространенный метод ионизации

Достоинства:

- универсальный;
- надежный;
- существуют обширные библиотеки спектров ЭУ.

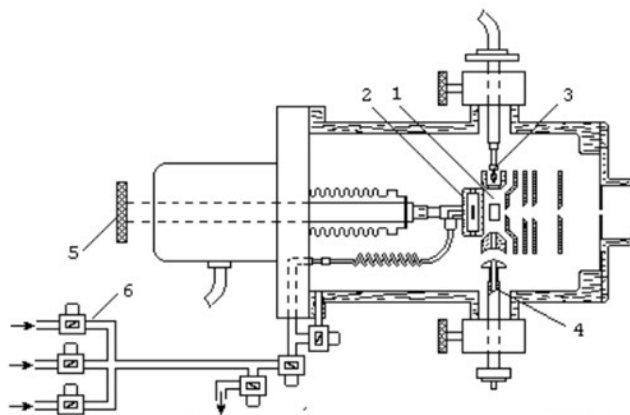


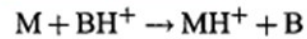
Схема комбинированного источника ЭИ и ХИ



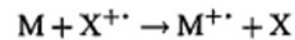
Схема источника ионов, работающего при атмосферном давлении

ХИ положительных ионов

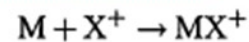
1. Протонирование



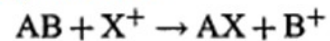
2. Перезарядка



3. Электрофильное присоединение

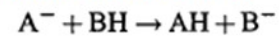


4. Отрыв аниона

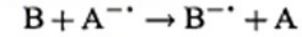


ХИ отрицательных ионов

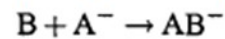
1. Депротонирование



2. Перезарядка



3. Нуклеофильное присоединение

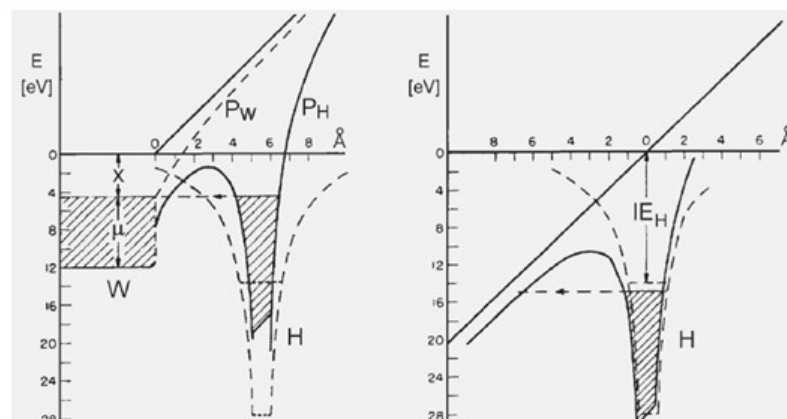


4. Нуклеофильное замещение

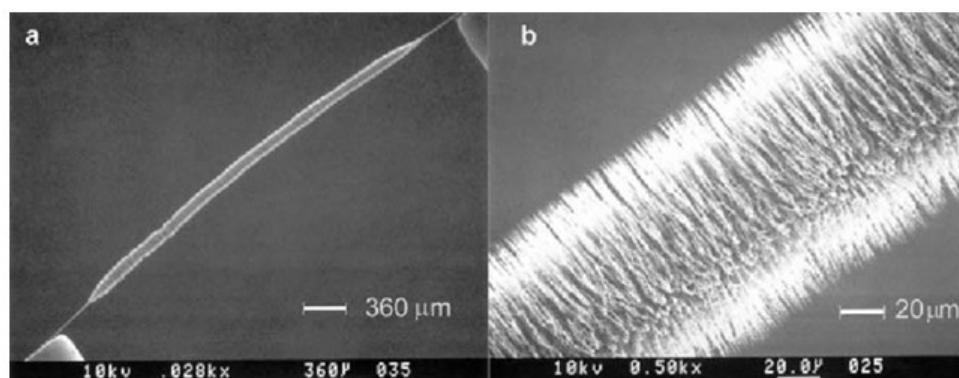


Метод	Сокращение	Природа ионизации	Тип ионов	Особенности
<u>Фотоионизация</u>	ФИ PI	<u>Фотоионизация</u>	Молекулярные ионы летучих соединений	Небольшие молекулы, ГХ-МС
Резонансная многофотонная ионизация	МФИ MPI	<u>Фотоионизация</u>	Молекулярные ионы летучих соединений	МФИ высокоселективна, анализ следовых количеств вещества
<u>Фотоионизация при атмосферном давлении</u>	ФИАД APPI	<u>Фотоионизация</u>	Молекулярные ионы нелетучих соединений	Небольшие молекулы, ЖХ-МС

Метод	Сокращение	Природа ионизации	Тип ионов	Особенности
Полевая ионизация	ПИ FI	Ионизация в электрическом поле	Молекулярные ионы летучих соединений	Мягкая ионизация
Полевая десорбция	ПД FD	<u>Десорб./ион.</u> в электрическом поле	Молекулярные ионы нелетучих соединений	Мягкая ионизация



Полевая десорбция и ионизация



Полевой эмиттер на основе карбидизированной вольфрамовой нити

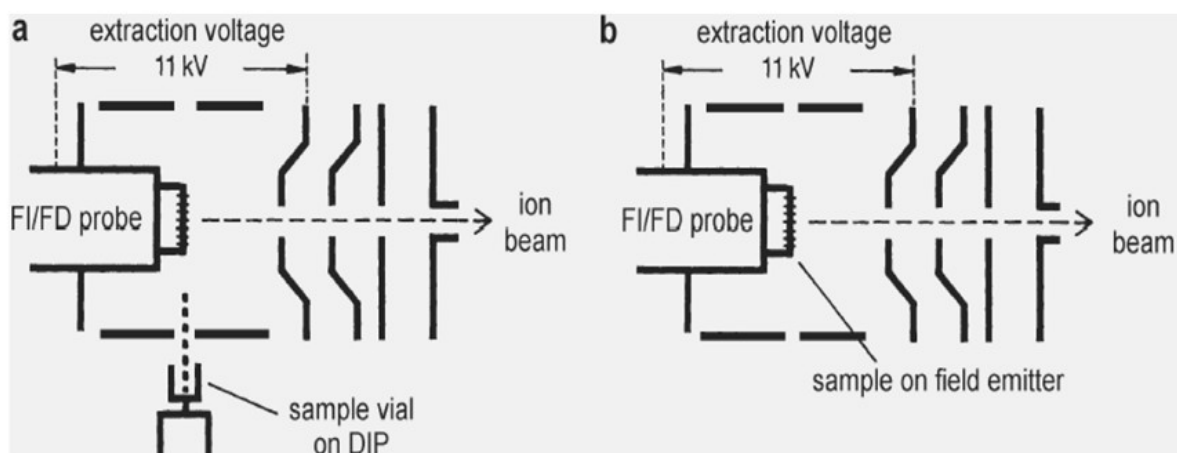
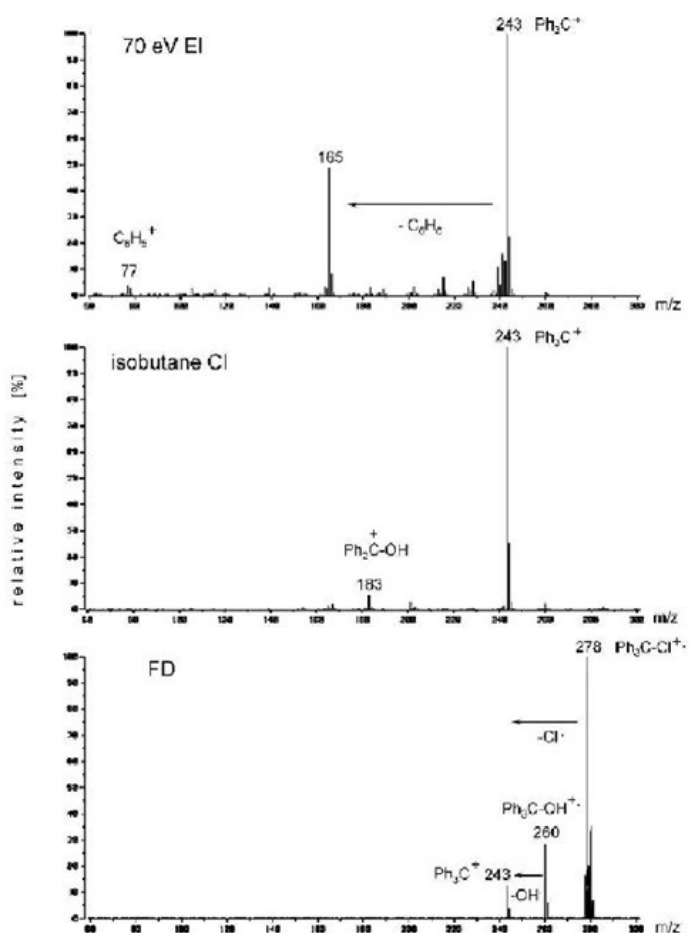


Схема источника ионов ПИ/ПД

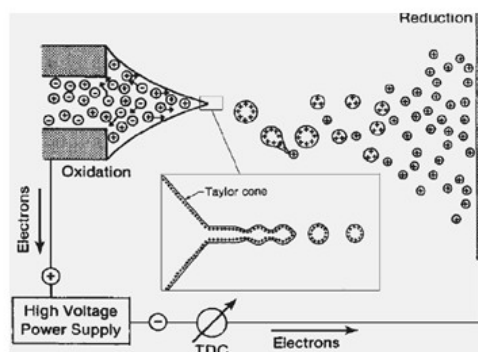
а – в режиме ПИ

б – в режиме ПД

**Сравнение спектров
ЭИ (EI), ХИ (CI) и ПД (FD)
трифенилхлорметана**



Метод	Сокращение	Природа ионизации	Тип ионов	Особенности
<u>Термоспрей</u>	ТРИ TSI	Распыление	Молекулярные ионы нелетучих соединений	ЖХ-МС
<u>Электроспрей</u>	ЭРИ ESI	Распыление	Молекулярные ионы нелетучих соединений	Мягкая ионизация, ЖХ-МС
Десорбционное электро-распыление	ДЭРИ DESI	Распыление	Молекулярные ионы нелетучих соединений	Без <u>пробоподготовки</u>



Принцип электрораспыления

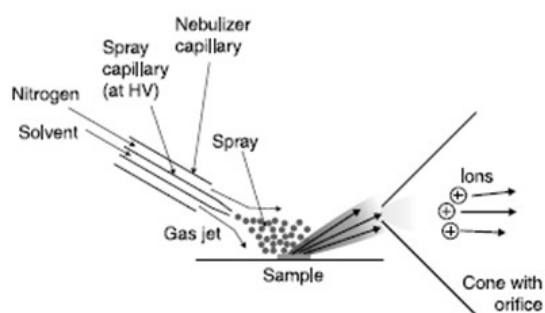


Схема источника ДЭРИ

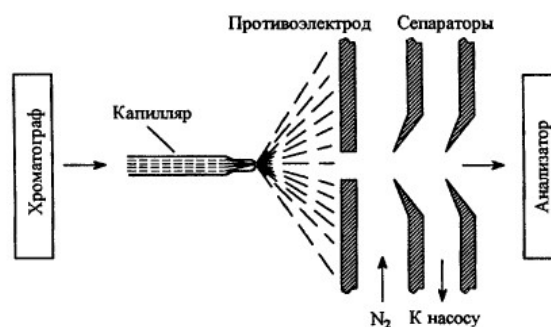


Схема источника ЭРИ

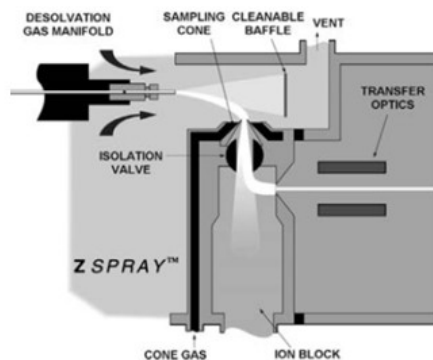
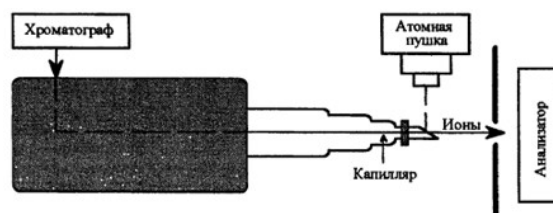
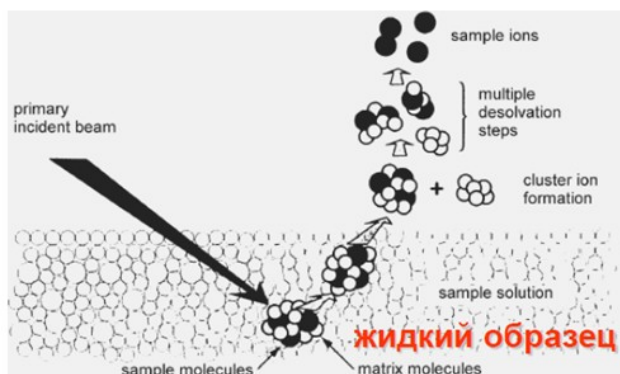
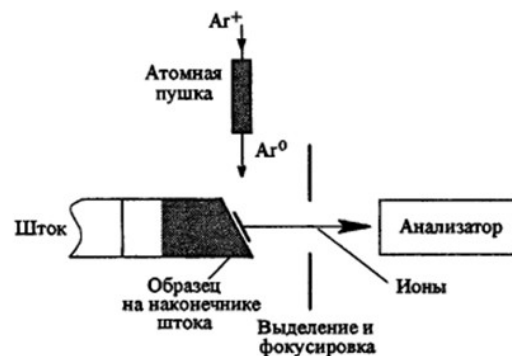
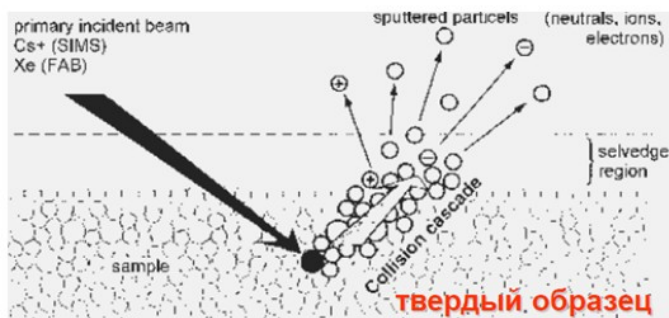


Схема источника Z-спрей

Метод	Сокращение	Природа ионизации	Тип ионов	Особенности
Вторично-ионная масс-спектрометрия	ВИМС SIMS	<u>Десорб./иониз.</u> , индуцированная частицами	Молекулярные ионы нелетучих соединений	Анализ поверхности металлов, п/п и диэлектриков
Бомбардировка быстрыми атомами	ББА FAB	<u>Десорб./иониз.</u> , индуцированная частицами	Молекулярные ионы нелетучих соединений	Мягкая ионизация, большие молекулы
Плазменная десорбция	ПД PD	<u>Десорб./иониз.</u> , индуцированная частицами	Молекулярные ионы нелетучих соединений	Мягкая ионизация, большие молекулы



Метод	Сокращение	Природа ионизации	Тип ионов	Особенности
Лазерная десорб./иониз.	ЛДИ	Десорб./иониз., индуцированная фотонами	Молекулярные ионы нелетучих соединений	Измерение изотопных соотношений, анализ следовых количеств
Матрично-активированная лазерная десорб./иониз.	МАЛДИ	Десорб./иониз., индуцированная фотонами	Молекулярные ионы нелетучих соединений	Мягкая ионизация, большие молекулы
Матрично-активированная лазерная десорб./иониз. при атмосферном давлении	МАЛДИ АД	Десорб./иониз., индуцированная фотонами	Молекулярные ионы нелетучих соединений	Мягкая ионизация, большие молекулы

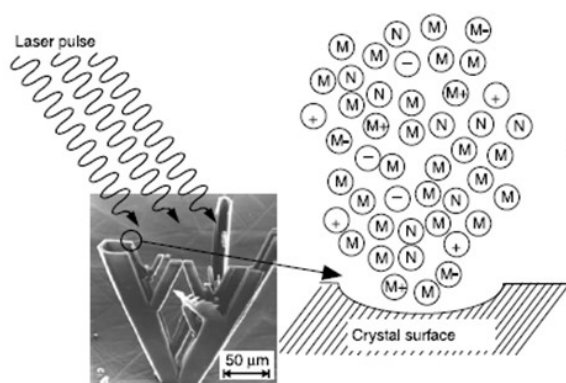


Схема лазерной ионизации
на матрице

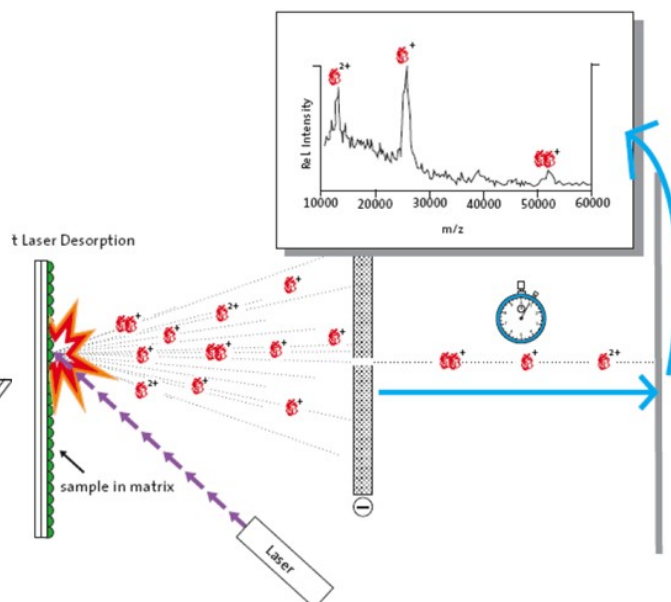


Схема источника ионов МАЛДИ

ОБЗОР МАСС-АНАЛИЗАТОРОВ

Основные параметры масс-анализаторов

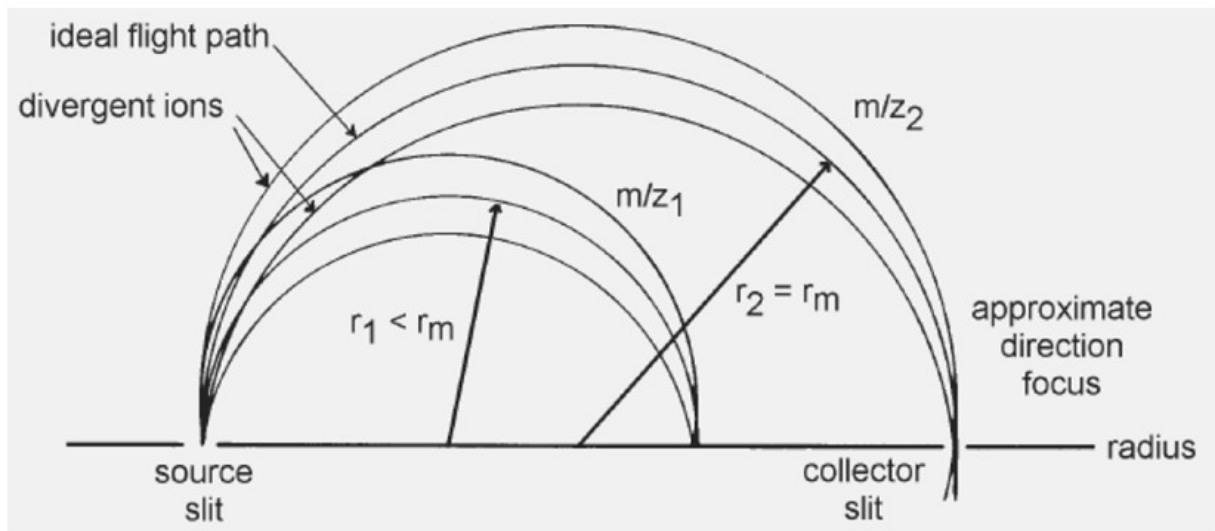
Анализатор	Магнитный	Время-пролетный	Фильтр масс	Ионная ловушка	Орбитрэп	ИЦР ПФ
Разрешение	Очень высокое	Низкое-высокое	Низкое-среднее	Низкое-высокое	Очень высокое	Очень высокое
Точность массы	Очень высокая	Высокая	Низкая	Низкая-средняя	Очень высокая	Очень высокая
Диапазон масс	Средний	Очень широкий	Небольшой	Небольшой-средний	Небольшой	Средний
<u>Чувствительность</u>	Высокая	Высокая	Высокая	Высокая	Средняя	Средняя
Динамический диапазон	Очень большой	Средний	Большой	Небольшой-средний	Средний	Средний
Количественный анализ	Очень хороший	Средний-хороший	Хороший	Слабый	Средний	Средний
Быстродействие	Низкое	Очень высокое	Среднее-высокое	Среднее-высокое	Низкое-среднее	Низкое-среднее
Источник ионов	<u>Непрерывн.</u>	<u>Непрерывн./импульсн.</u>	<u>Непрерывн.</u>	<u>Непрерывн./импульсн.</u>	<u>Непрерывн./импульсн.</u>	<u>Непрерывн./импульсн.</u>
Управление	Среднее-сложное	Простое-среднее	Простое	Простое	Среднее	Сложное

180° магнитный масс-анализатор

$$F_L = qVB \quad (V \perp B)$$

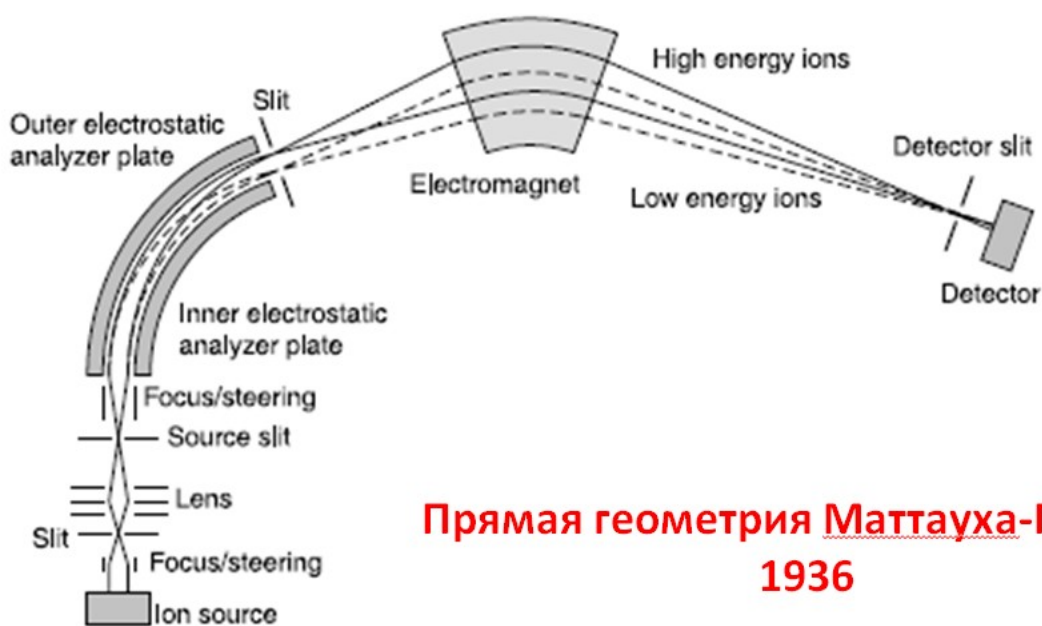
$$mV^2/r = qVB$$

$$\frac{m}{z} = \frac{er^2 B^2}{2U}$$



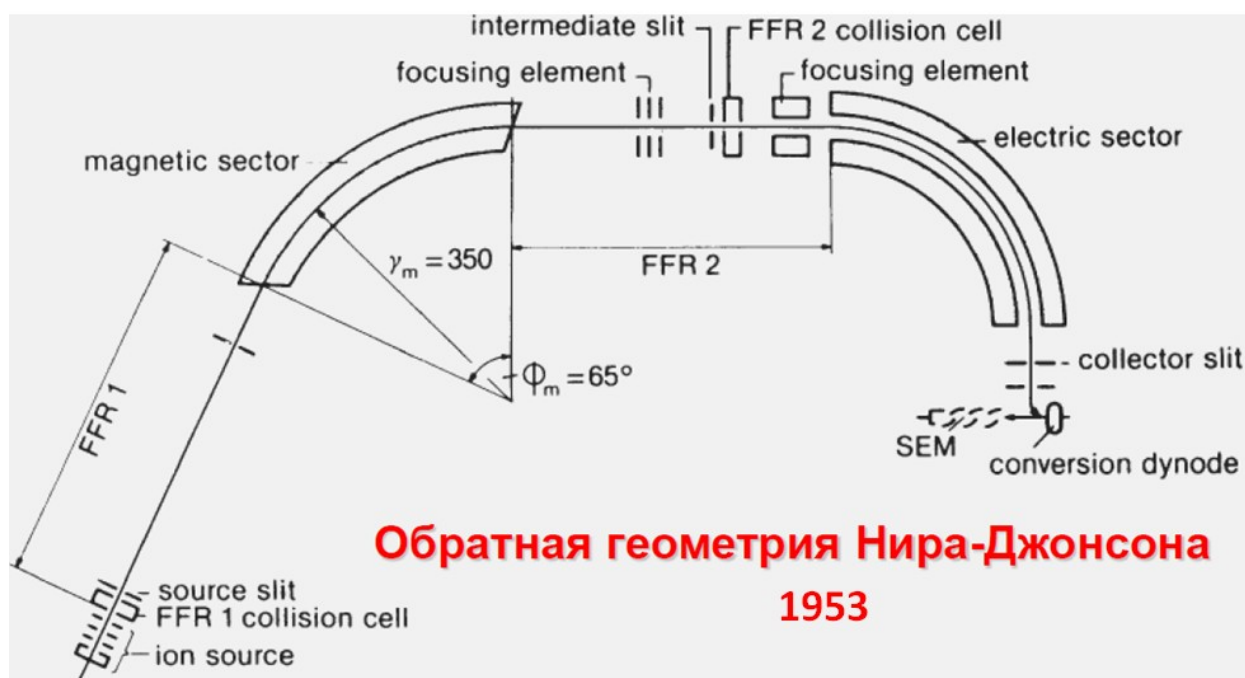
Демпстер, 1918

Магнитный масс-анализатор с двойной фокусировкой



Прямая геометрия Маттауха-Герцога
1936

Магнитный масс-анализатор с двойной фокусировкой



Достоинства магнитного масс-спектрометра

- разрешающая способность свыше 100000;
- высокая воспроизводимость;
- точный количественный анализ;
- широкий диапазон.

Времяпролетный масс-анализатор

$$1. E_{\text{кин}} = mV^2/2$$

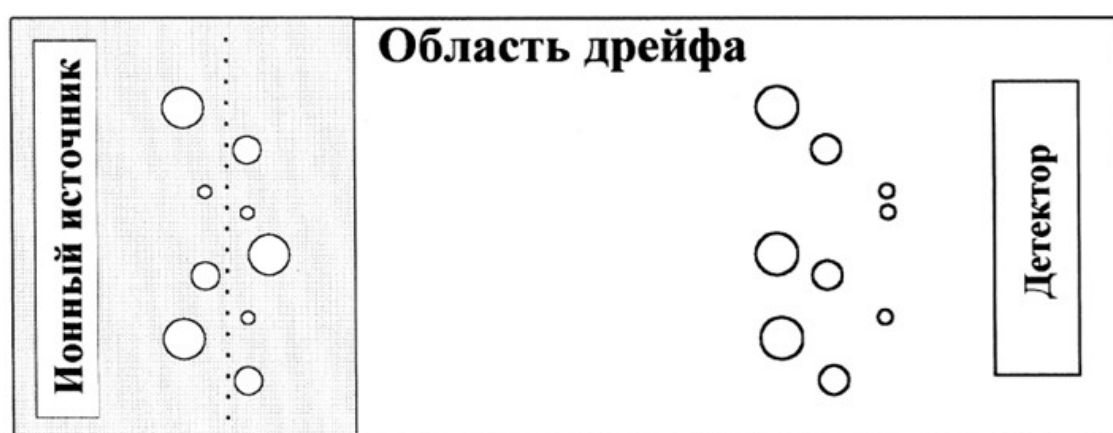
$$2. E_{\text{эл}} = ezU$$

$$3. E_{\text{кин}} = E_{\text{эл}}$$

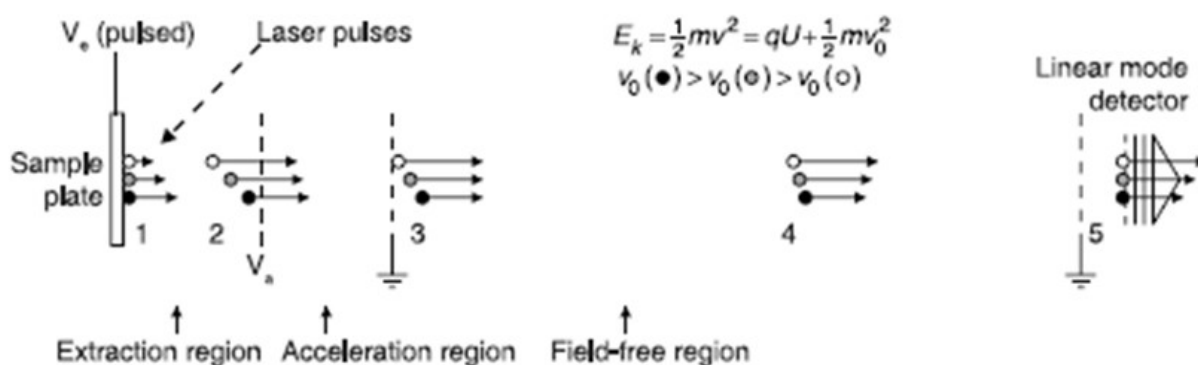
$$4. t = s/V$$

$$t = s \sqrt{\frac{m}{2ezU}}$$

Стивенс, 1946

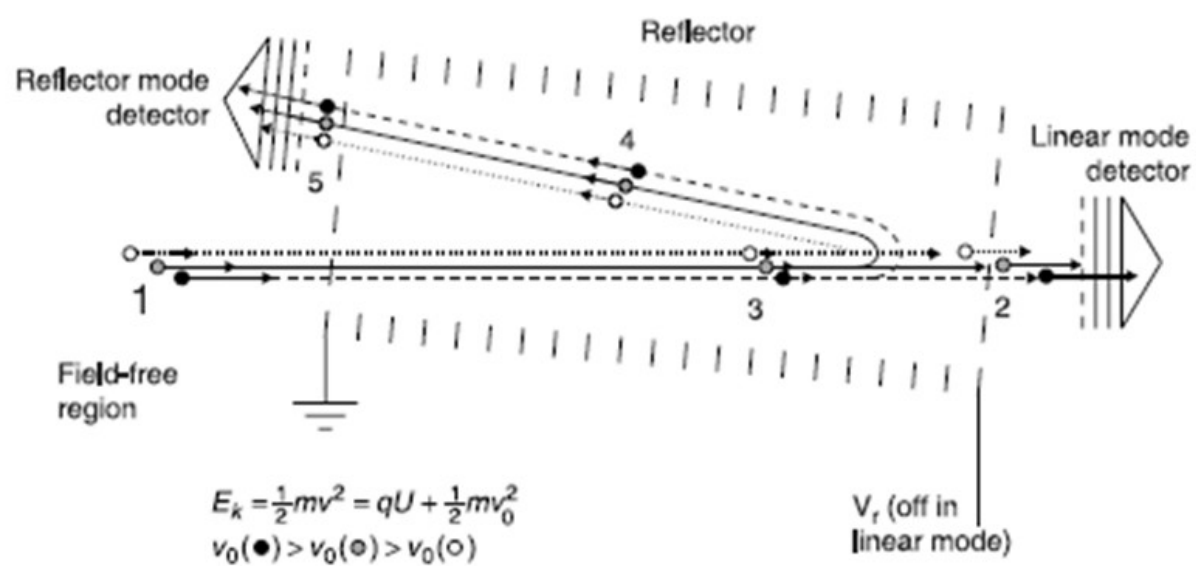


Времяпролетный масс-анализатор с пространственно-временной фокусировкой



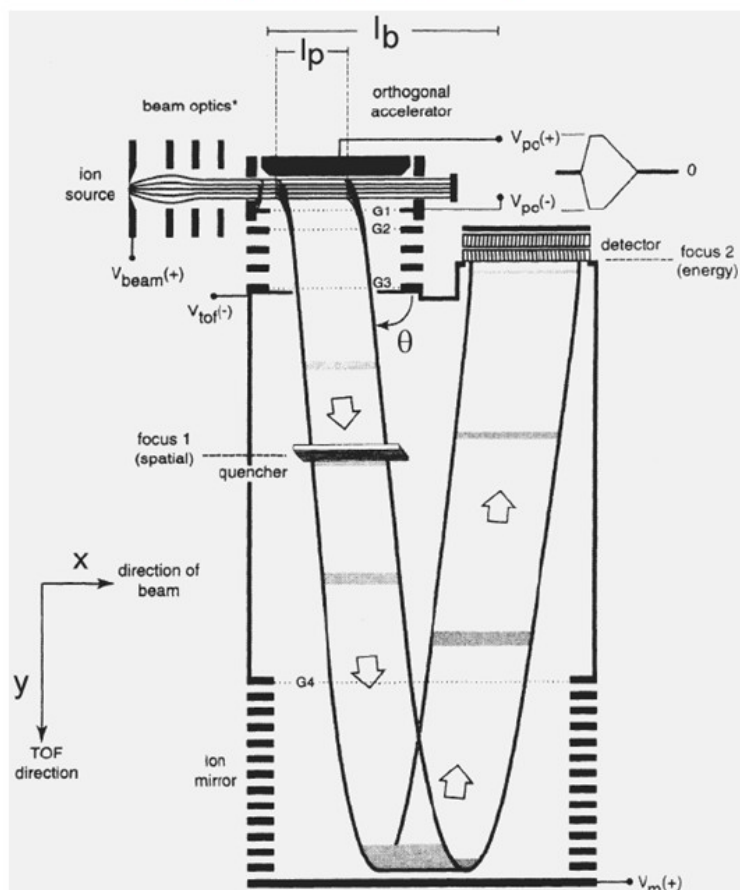
Вилли и Макларен, 1955

Рефлектрон



Б.А. Мамырин, 1973

Рефлектор с ортогональным вводом



**Непрерывный
источник ионов!**

А.Ф. Додонов, 1994

Достоинства времяпролетного масс-анализатора

- имеет более высокую чувствительность по сравнению со сканирующими приборами;
- имеет очень высокую скорость записи спектра (несколько сот спектров в секунду);
- имеет практически неограниченный диапазон масс;
- имеет разрешающую способность более 10000;
- может работать с самыми разнообразными источниками ионов;
- является идеальным вторым анализатором для работы в режиме тандемной масс-спектрометрии;
- относительно небольшие размеры.

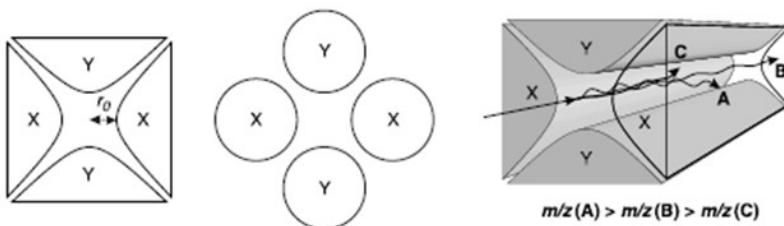
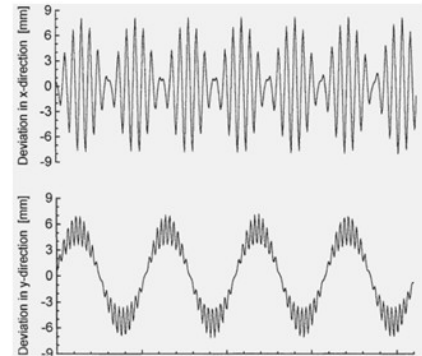
Квадрупольный фильтр масс

Уравнения движения
(уравнения Маттье):

$$\frac{d^2 x}{d\tau^2} + (a_x + 2q_x \cos 2\tau)x = 0$$

$$\frac{d^2 y}{d\tau^2} + (a_y + 2q_y \cos 2\tau)y = 0$$

$$a_x = -a_y = \frac{4eU}{m_i r_0^2 \omega^2}, \quad q_x = -q_y = \frac{2eV}{m_i r_0^2 \omega^2}, \quad \tau = \frac{\omega t}{2}$$

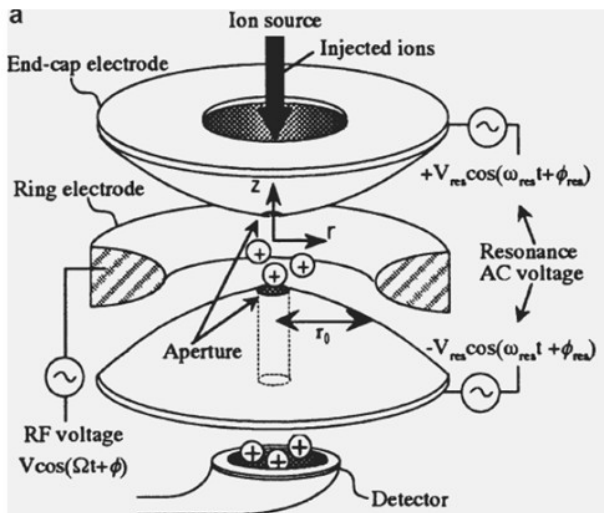


Пауль, 1953

Достоинства квадрупольного фильтра масс

- Квадруполь легко управляется компьютером
- Имеет хороший динамический диапазон (10^5)
- Стыкуется со всеми системами ввода
- Способен без модифицирования разделять и положительные, и отрицательные ионы
- Быстрота сканирования (полный спектр за 5 секунд)
- Небольшие размеры
- Дешевизна
- Возможность работы при повышенном (до 5×10^{-5} мм рт.ст.) давлении

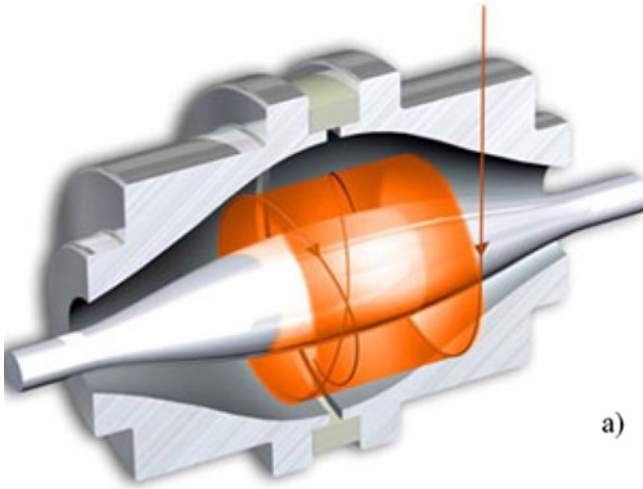
Квадрупольная ионная ловушка



Достоинства квадрупольной ионной ловушки

- разрешающая способность свыше 10000;
- самые малые размеры (анализатор порядка 5 см);
- самая низкая стоимость прибора;
- высокая чувствительность;
- диапазон масс в режиме резонансного вывода до 20000 Да;
- возможность многостадийной масс-спектрометрии MS^n .

Орбитрэп

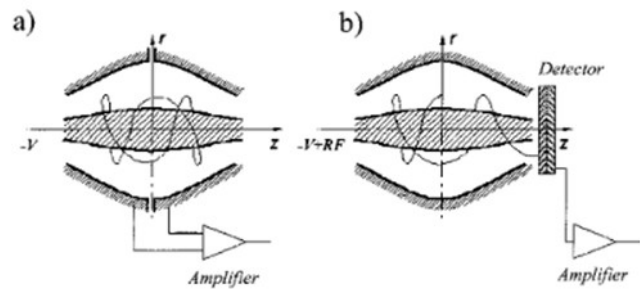


$$U(r,z) = \frac{k}{2} \left(z^2 - \frac{r^2}{2} \right) + \frac{k}{2} (R_m)^2 \ln \left[\frac{r}{R_m} \right] + C$$

$$z(t) = z_0 \cos(\omega t) + \sqrt{(2E_z/k)} \sin(\omega t)$$

$$\omega = \sqrt{(q/m)k}$$

А.А. Макаров, 1999



Достоинства орбитрэпа

- разрешающая способность свыше 100000;
- точность измерения массы превосходит точность квадрупольных и времяпролетных анализаторов;
- компактный (анализатор порядка 10 см);
- конструкция проще и дешевле по сравнению с секторными анализаторами и анализаторами ИЦР ПФ.

**Масс-анализаторы
ионного циклотронного резонанса
с преобразованием Фурье**

1930 – Лоуренс (ИЦР)

1951 – Соммер, Томас (ИЦР в МС)

1974 – Комиссаров, Маршалл (ИЦР ПФ)

$$f_c = \frac{qB}{2\pi \cdot m} \propto \frac{1}{m/z}$$

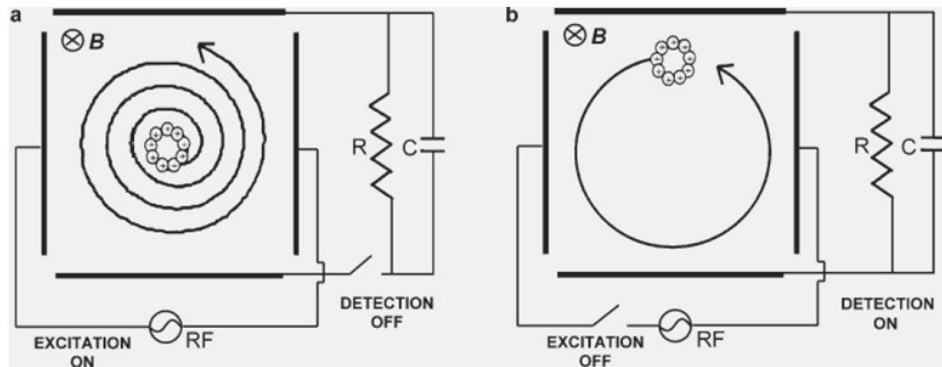
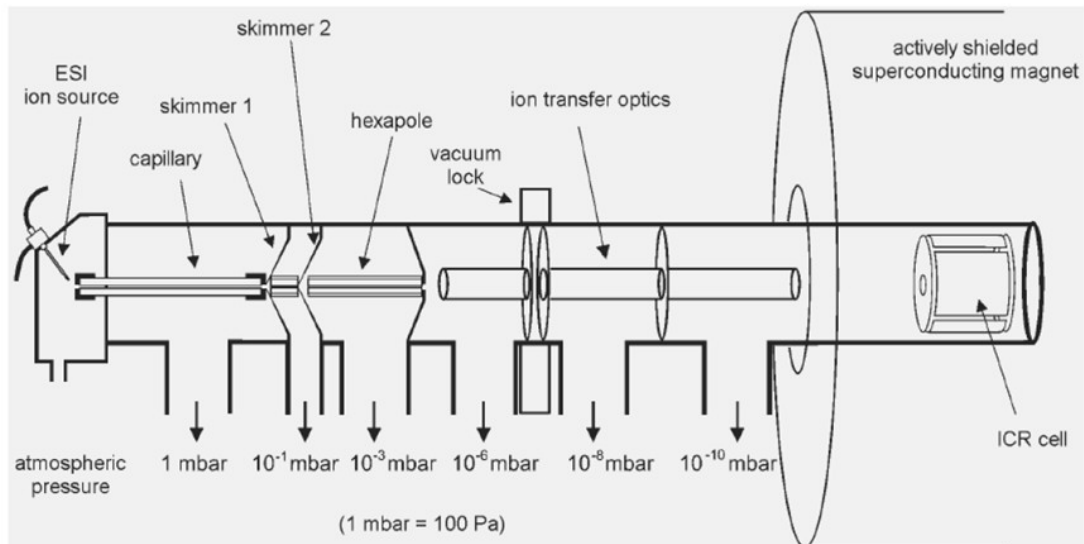


Схема масс-спектрометра ИЦР ПФ

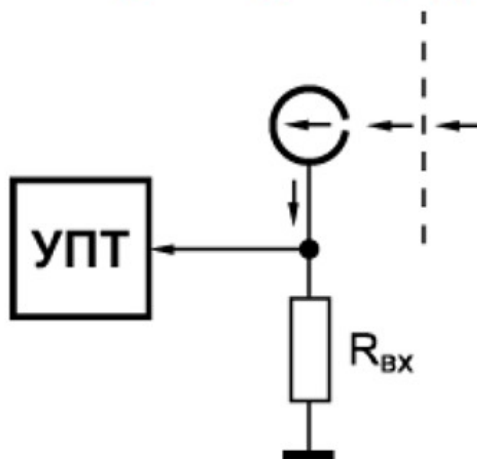


Достоинства ИЦР ПФ

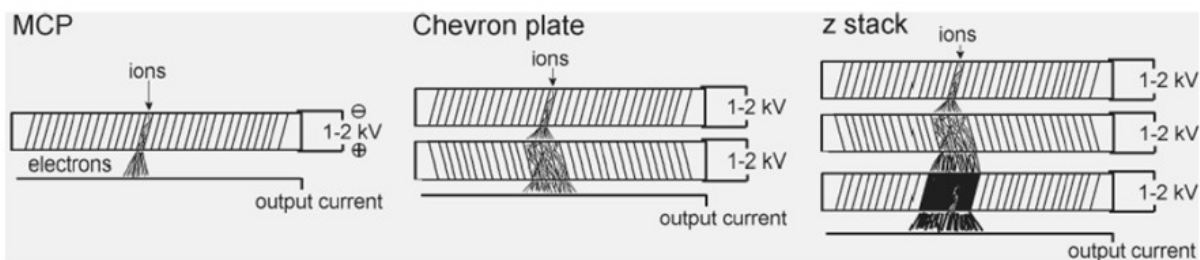
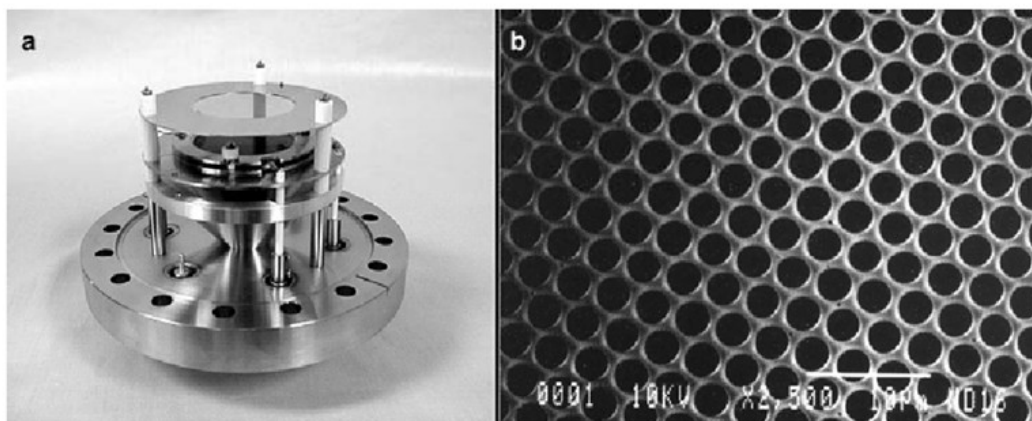
- самая высокая разрешающая способность (8000000);
- самая высокая точность измерения массы (0,0001 Да);
- возможность многостадийной масс-спектрометрии МСⁿ.

ОБЗОР ДЕТЕКТОРОВ

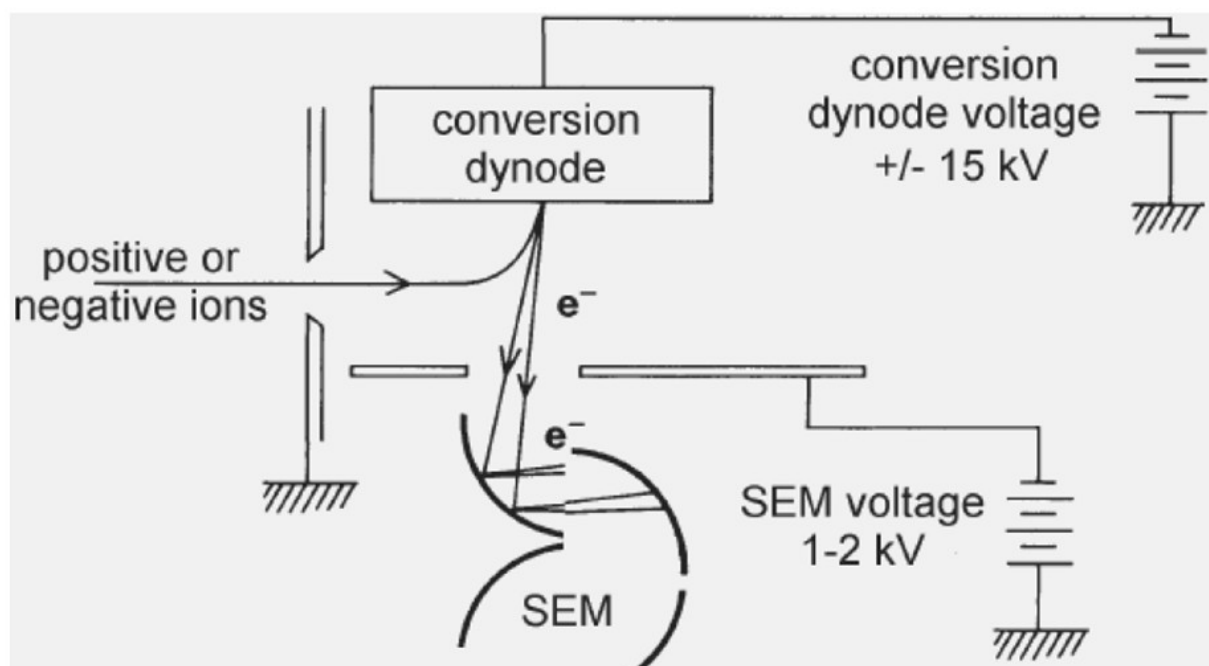
Цилиндр Фарадея



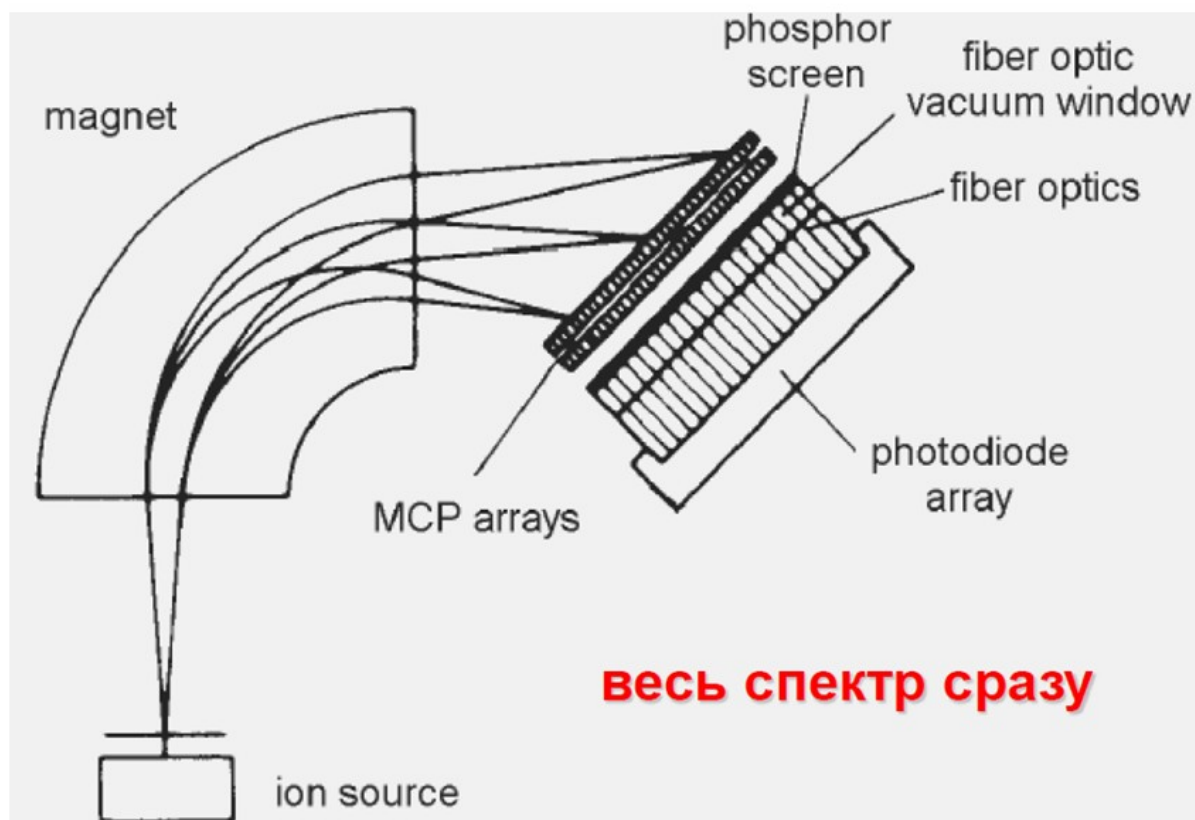
Микроканальные пластины



ВЭУ с конверсионным динодом

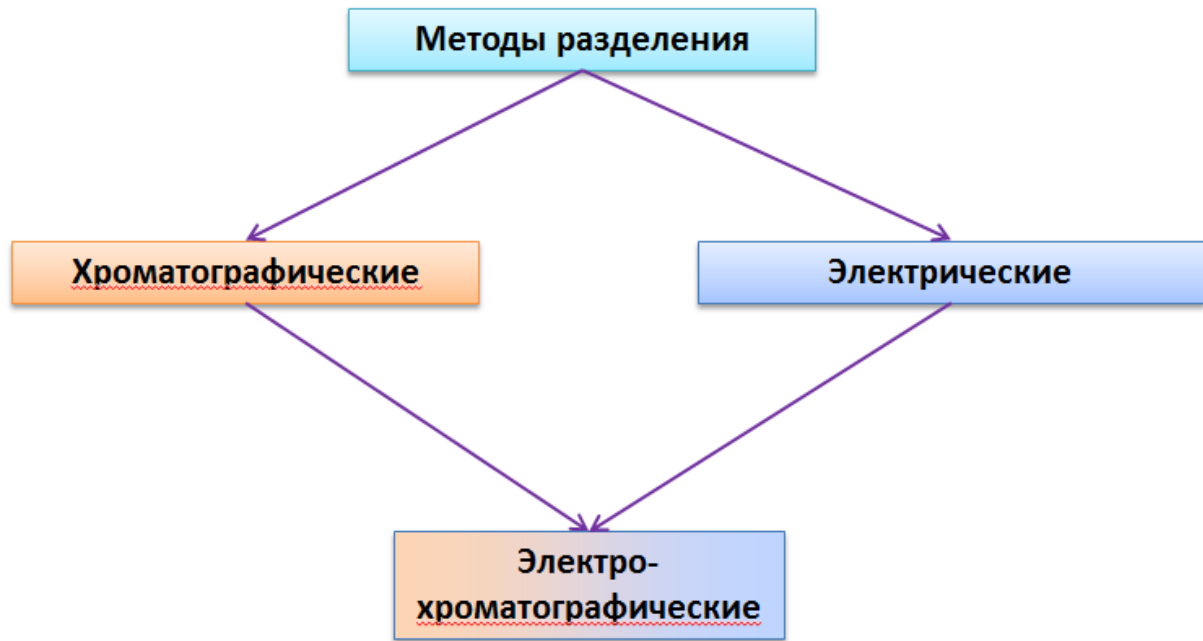


Детектор фокальной плоскости



весь спектр сразу

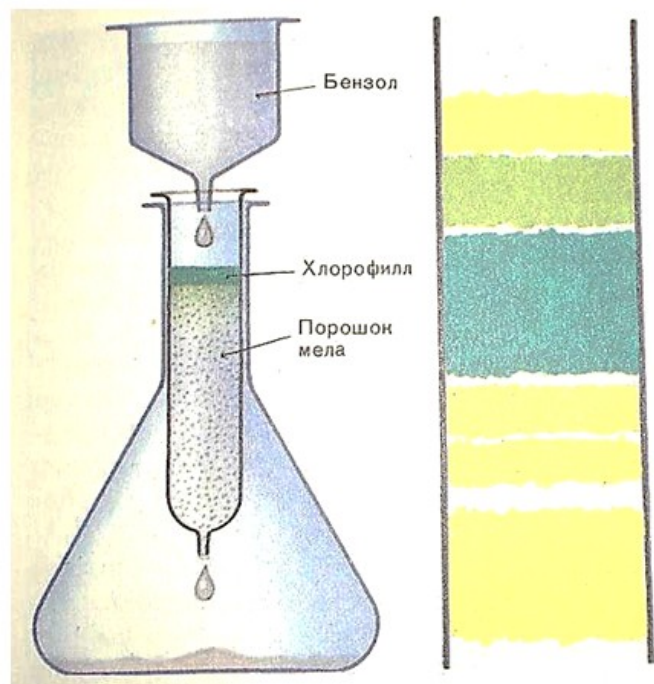
МЕТОДЫ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ



Хроматография

**Михаил Цвет
1906 г.**

Основана на
перераспределении
молекул между
подвижной и
неподвижной фазой

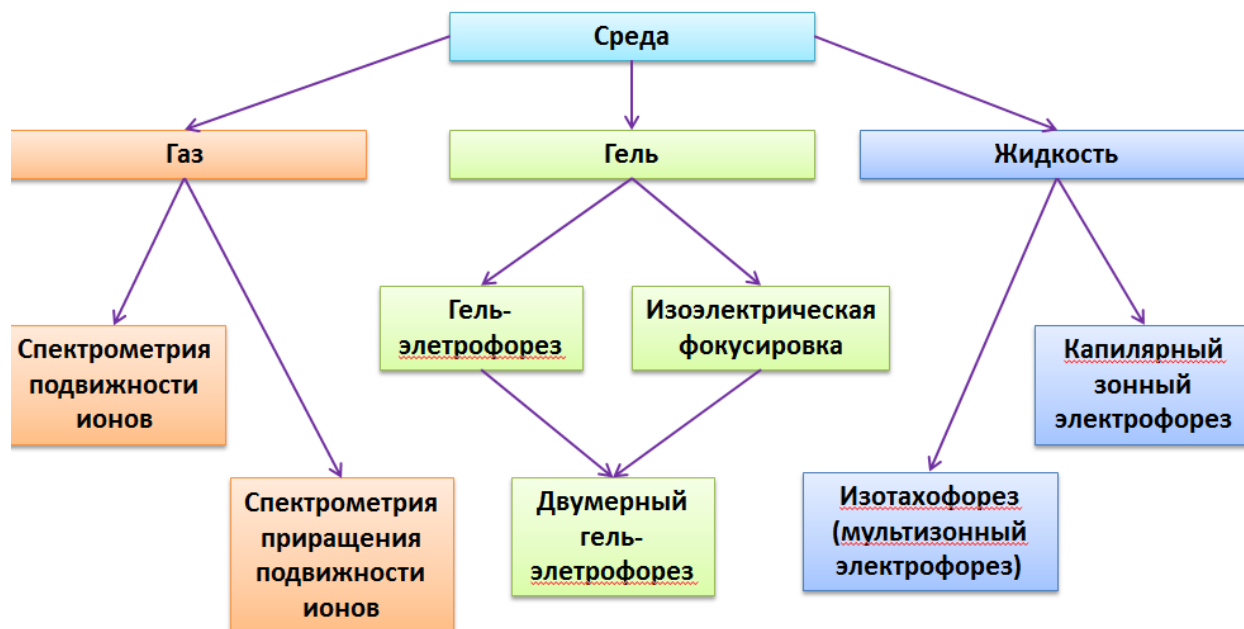


Виды хроматографии

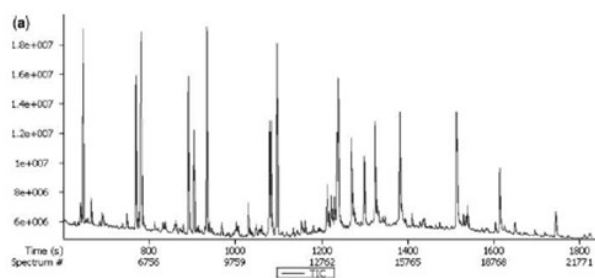


Виды электрического разделения

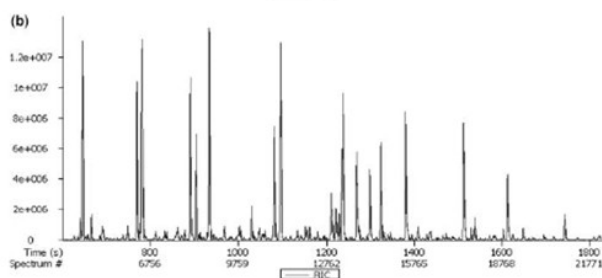
Разделение основано на различии скоростей дрейфа ионов в среде под действием электрического поля



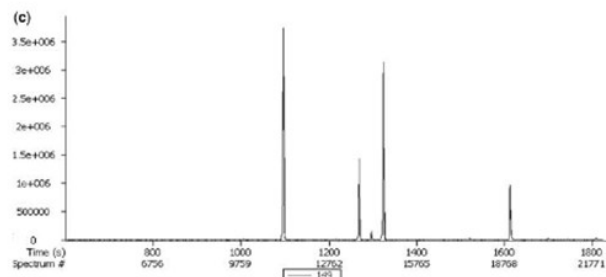
Хромато-масс-спектрометрия



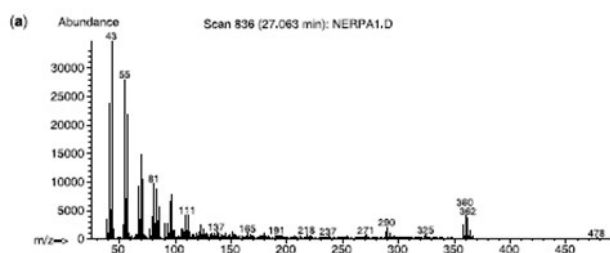
Хроматограмма по полному ионному току (TIC)



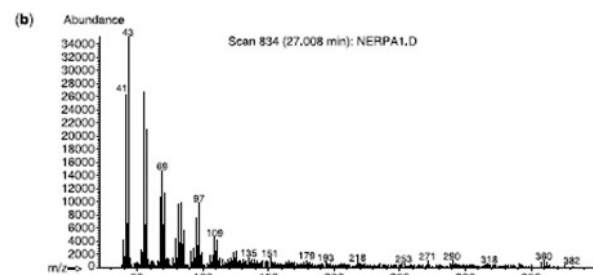
Реконструированная хроматограмма (RIC)



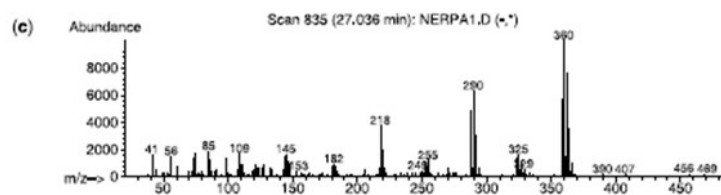
Масс-хроматограмма



Зарегистрированный масс-спектр



Масс-спектр фона



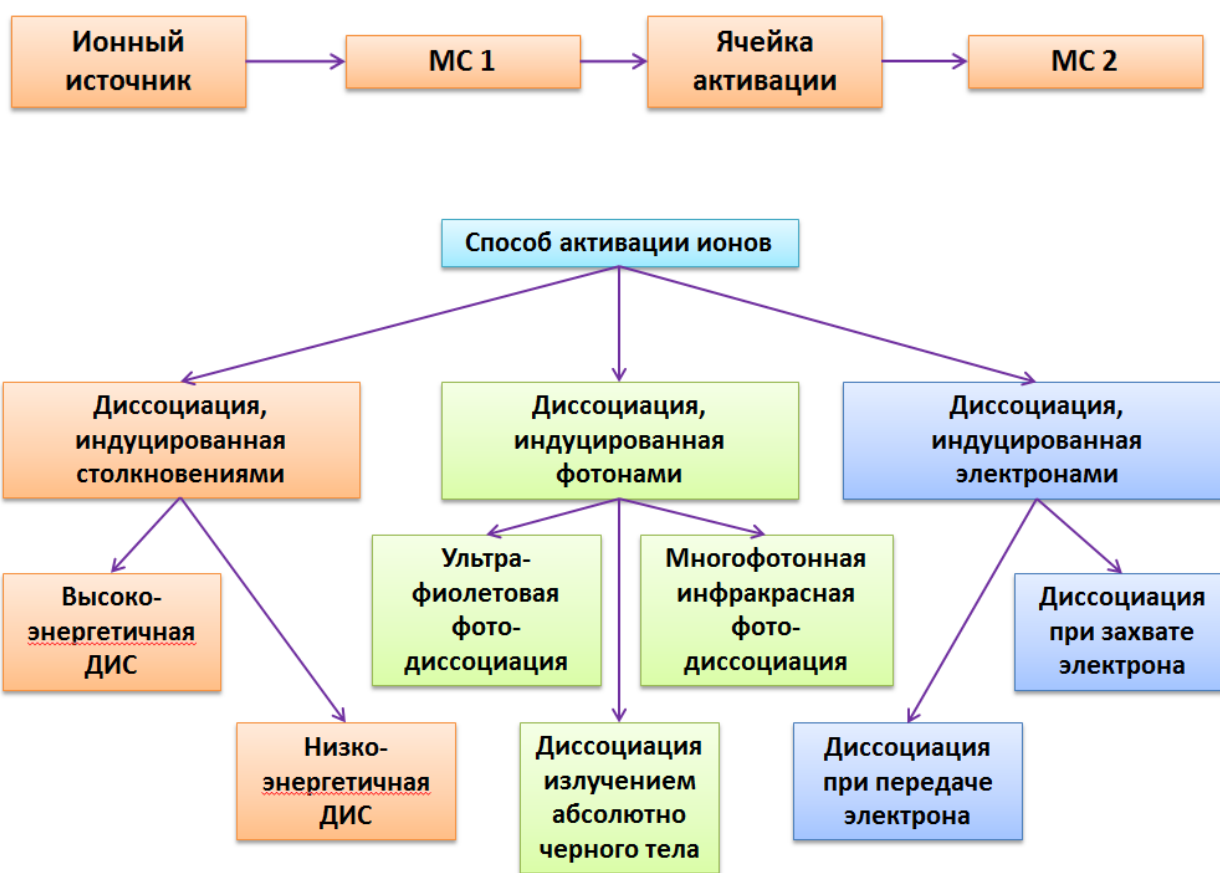
Масс-спектр после вычитания фона

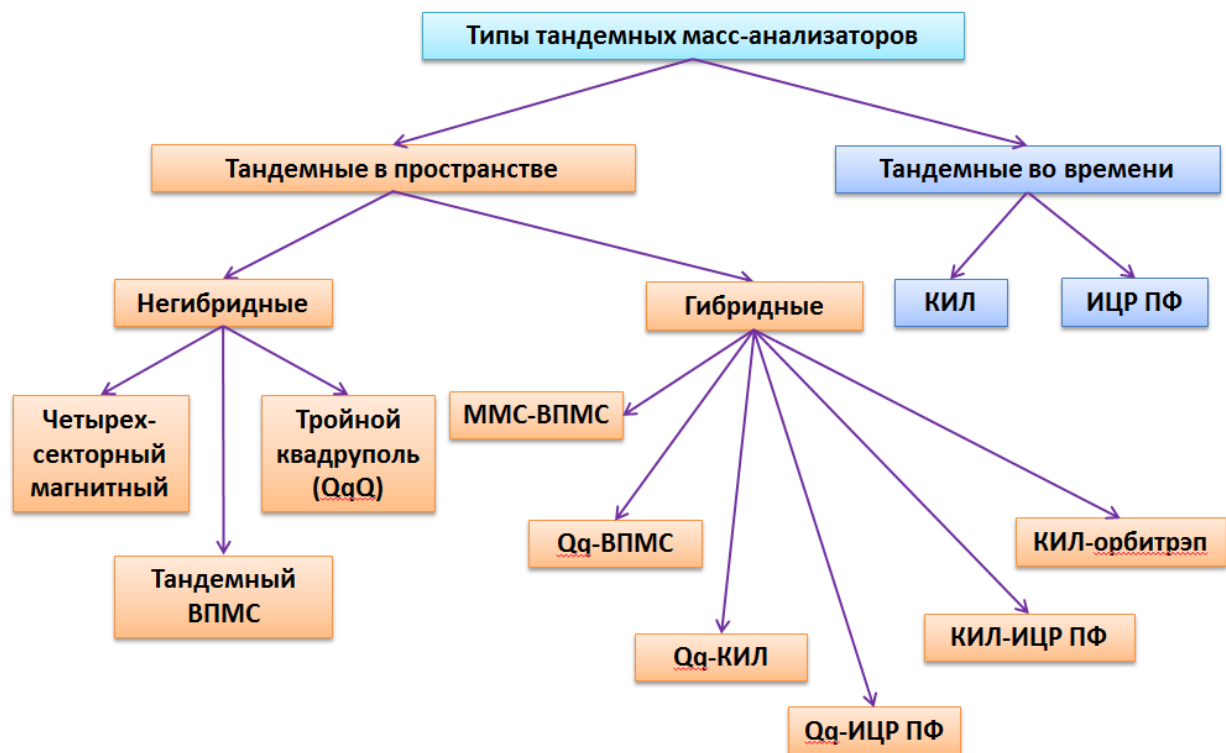
Тандемная масс-спектрометрия

Тандемная масс-спектрометрия – это метод получения структурной информации об ионах с помощью последовательных стадий изолирования, фрагментации и анализа ионов по массам.

МС/МС – двухстадийная

МСⁿ – многостадийная

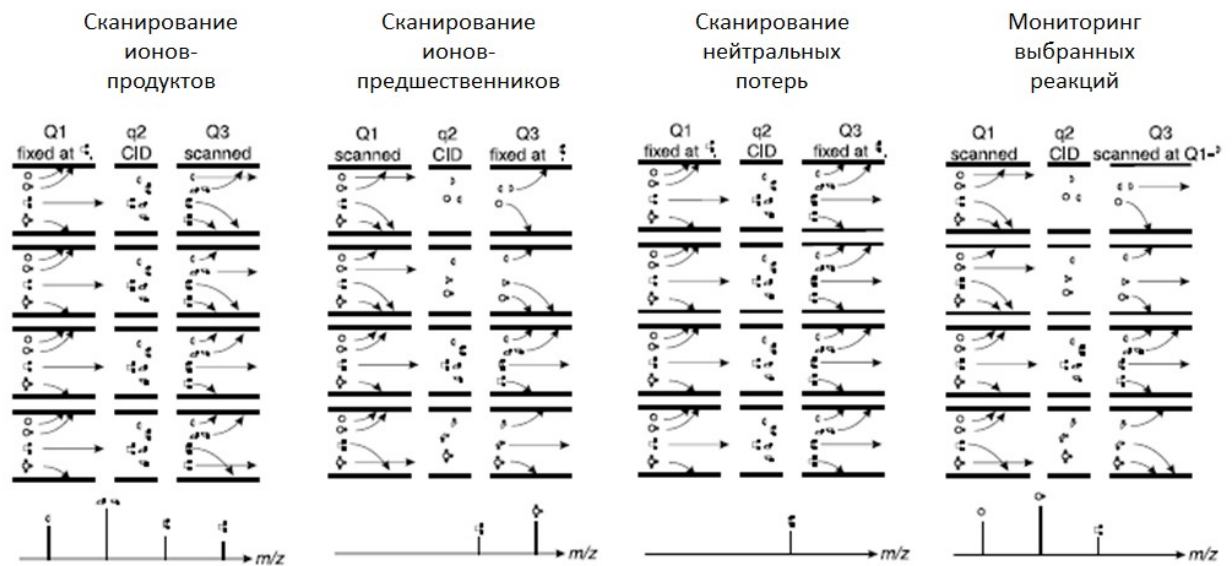




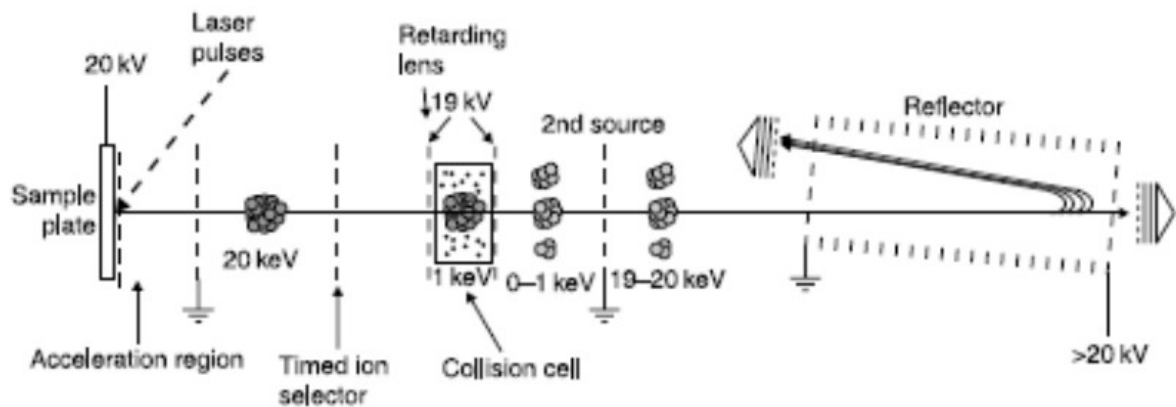
Стандартные tandemные режимы

Режим	Цель	Эксперимент
Сканирование ионов-продуктов	Получение структурной информации о ионе	MC1 изолирует ион-предшественник; MC2 регистрирует спектр ионов-продуктов
Сканирование ионов-предшественников	Нахождение ионов, дающих общий ион-продукт	MC1 сканирует по всем ионам-предшественникам; MC2 изолирует специфический ион-продукт
Сканирование нейтральных потерь	Нахождение ионов, теряющих одну и ту же нейтральную группу	MC1 и MC2 сканируют согласованно со сдвигом на фиксированное значение m/z
Мониторинг выбранных реакций	Определение вещества с характерной реакцией	MC1 изолирует один ион-предшественник; MC2 изолирует один ион-продукт

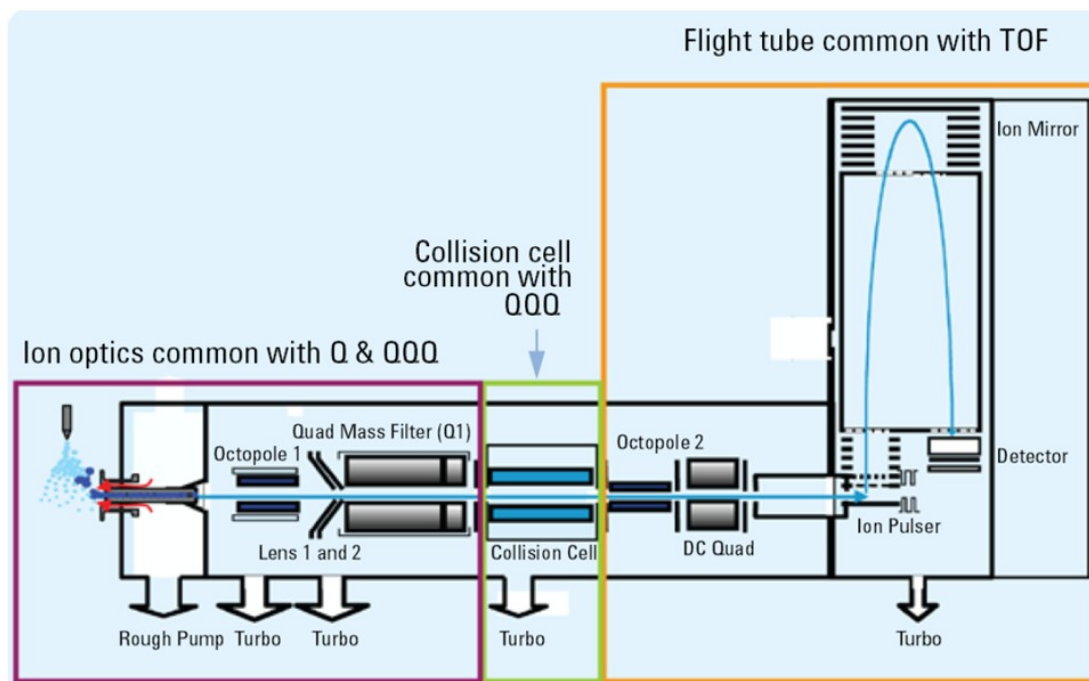
Стандартные тандемные режимы в QqQ



Тандемный ВПМС



Qq-ВПМС



Классификация и номенклатура органических соединений

Принципы классификации

Органические соединения – класс химических соединений, содержащих углерод, за исключение карбидов, угольной и синильной кислот и их производных.

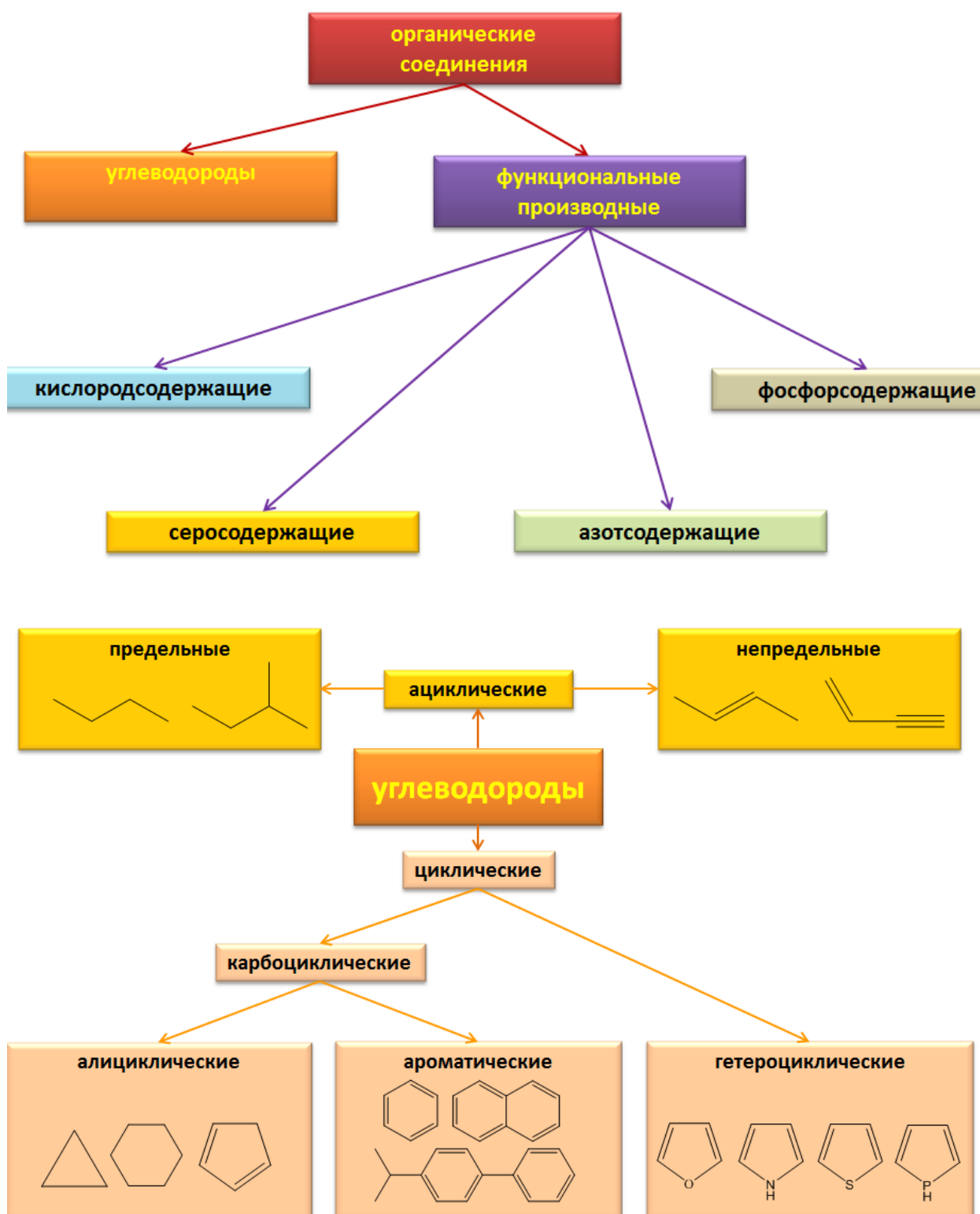
Кроме углерода (C) в состав органических веществ входит, как правило, водород (H), а также гетероатомы – чаще кислород (O) или азот (N), реже сера (S), фосфор (P), галогены (F, Cl, I, Br) или металлы (Fe, Pb).

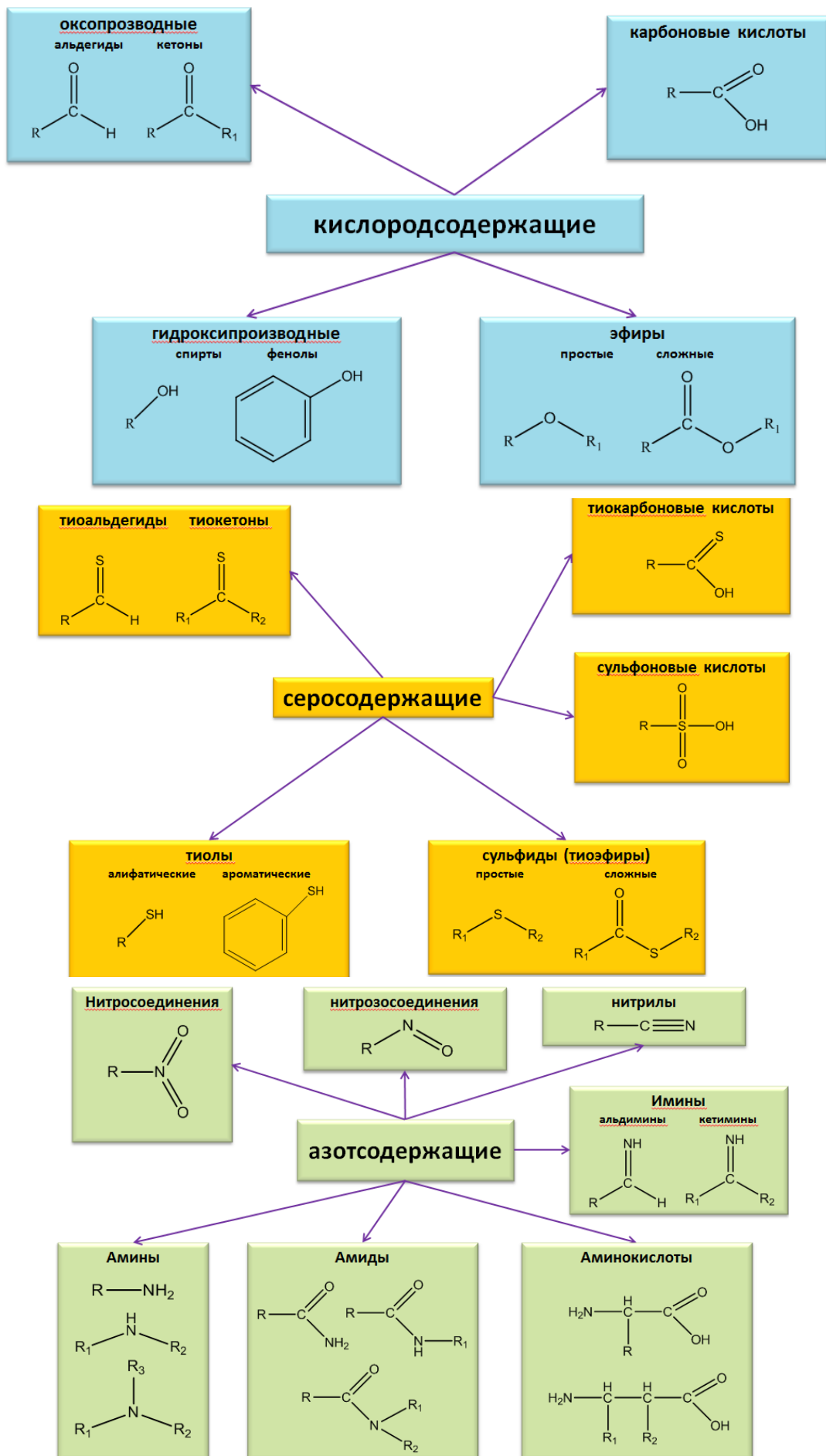
Признаки, лежащий в основе классификации:

- 1) строение скелета молекулы;
- 2) степень насыщенности, которая определяется природой связи между атомами углерода – одинарная или кратная (двойная, тройная);
- 3) наличие функциональных групп и их природа.

Основные классы соединений

ПЗ (





Гомология и изомерия

Гомологический ряд – ряд химических соединений одного структурного типа, отличающихся друг от друга по составу на определенное число повторяющихся структурных единиц (гомологическую разность)

Изомерия – явление, заключающееся в существовании химических соединений – изомеров, – одинаковых по атомному составу, но различающихся по строению или расположению атомов в пространстве.

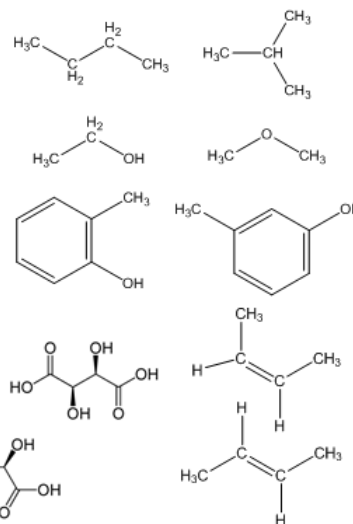
Типы изомерии:

1) структурная изомерия:

- изомерия углеродного скелета;
- изомерия функциональной группы (межклассовая);
- изомерия положения функциональной группы;

2) пространственная изомерия (стереоизомерия):

- оптическая изомерия (энантиомерия);
- диастереомерия:
 - σ- диастереомерия;
 - π- диастереомерия



Основные термины номенклатуры

Органический радикал – остаток молекулы, из которой удаляются один или несколько атомов водорода и при этом остаются свободными одна или несколько валентностей.

Родоначальная структура – химическая структура (цепь атомов углерода или цикл), составляющая основу называемого соединения.

Характеристическая группа – функциональная группа, связанная с родоначальной структурой или частично входящая в ее состав.

Заместитель – любой атом или группа атомов, замещающие в органическом соединении атом водорода.

Локант – цифра или буква, указывающая положение заместителя или кратной связи.

Конструкция названия по заместительной номенклатуре

название соединения			
префиксы	корень	суффиксы	
все заместители, кроме старшей характеристической группы в алфавитном порядке	название <u>родоначальной</u> структуры	степень ненасыщенности <u>родоначальной</u> структуры	только старшая характеристическая группа

Класс соединений	Группа	Префикс	
Галогенопроизводные	-Br, -I, -F, -Cl	Бromo-, иодо-, фторо-, хлоро-	
Простые эфиры	-OR	Алкокси-	
Сульфиды	-SR	Алкилтио-	

Класс соединений	Характеристическая группа		
	формула*	префикс	суффикс
Карбоновые кислоты	-COOH -COOH	- карбоксо-	-овая кислота -карбоновая кислота
Сульфоновые кислоты	-SO ₃ H	сульфо-	-сульфоновая кислота
Альдегиды	-CH=O -CH=O	оксо- формил-	-аль -карбальдегид
Кетоны	>C=O	оксо-	-он
Спирты, фенолы	-OH	гидрокси-	-ол**
Тиолы	-SH	меркапто-	-тиол
Амины	-NH ₂	амино-	-амин

Правила построения названия

Правило 1. Выбор старшей характеристической группы. Выявляют все имеющиеся заместители. Среди характеристических групп определяют старшую группу, используя шкалу старшинства.

Правило 2. Определение родоначальной структуры. В качестве родоначальной используют главную цепь атомов углерода или основную циклическую структуру. Главную цепь атомов углерода следующим критериям:

- максимальное число характеристических групп, обозначаемых как префиксами, так и суффиксами;
- максимальное число кратных связей;
- максимальная длина цепи атомов углерода;
- максимальное число характеристических групп, обозначаемых только префиксами.

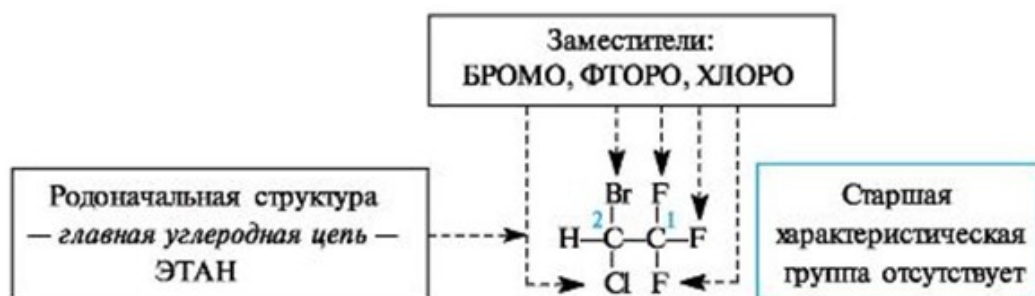
Правило 3. Нумерация родоначальной структуры. Родоначальную структуру нумеруют так, чтобы старшая характеристическая группа получила наименьший локант. Если выбор нумерации неоднозначен, то применяют правило наименьших локантов, т. е. нумеруют так, чтобы заместители и кратные связи получили наименьшие номера.

Правило 4. Название блока родоначальной структуры со старшей характеристической группой. В названии родоначальной структуры степень насыщенности отражают суффиксами: **-ан** в случае насыщенного углеродного скелета, **-ен** - при наличии двойной и **-ин** - тройной связи. К названию родоначальной структуры присоединяют суффикс, обозначающий старшую характеристическую группу.

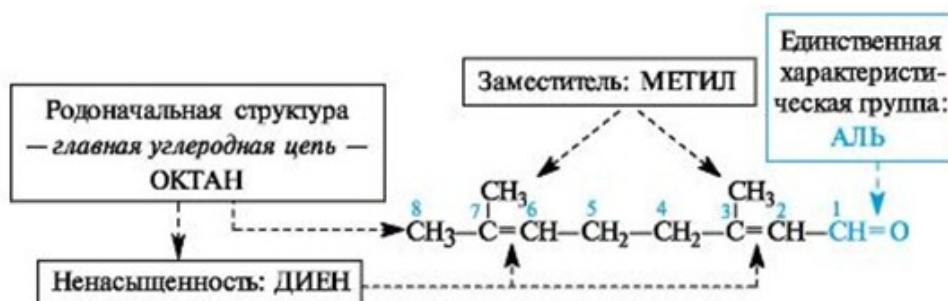
Правило 5. Префиксы. Дают название заместителям, обозначаемым префиксами в алфавитном порядке.

Правило 6. Локанты. Положение каждого заместителя и каждой кратной связи указывают цифрами, соответствующими номеру атома углерода, с которым связан заместитель. В русской номенклатуре цифры указывают перед префиксами и после суффиксов.

Примеры построения названия



2-бromo-1,1,1-трифторо-2-хлорэтан (фторотан)



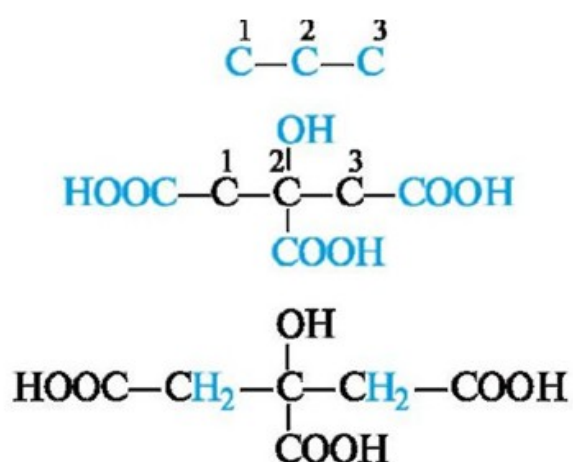
3,7-диметилоктадиен-2,6-аль

Построение структуры по названию

- записать родоначальную структуру - открытую цепь или цикл;
- пронумеровать атомы углерода;
- расставить заместители;
- дописать атомы водорода.

2-гидроксипропан-1,2,3-трикарбоновая кислота (лимонной кислота)

2-гидроксипропан-1,2,3-трикарбоновая кислота



ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА РАСПАДА ИОНОВ В МАСС-СПЕКТРИИ Простой разрыв углеродной связи



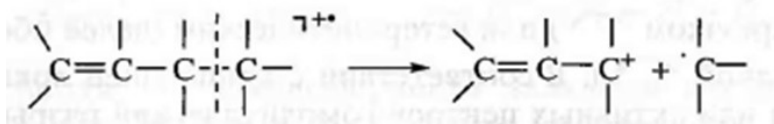
Для разветвленного углеродного скелета предпочтителен разрыв связи в α-положении к разветвлению (α-разрыв)

Элиминирование олефина из алкильного иона



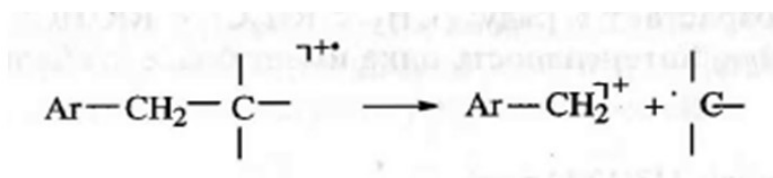
(β-разрыв)

Аллильный разрыв



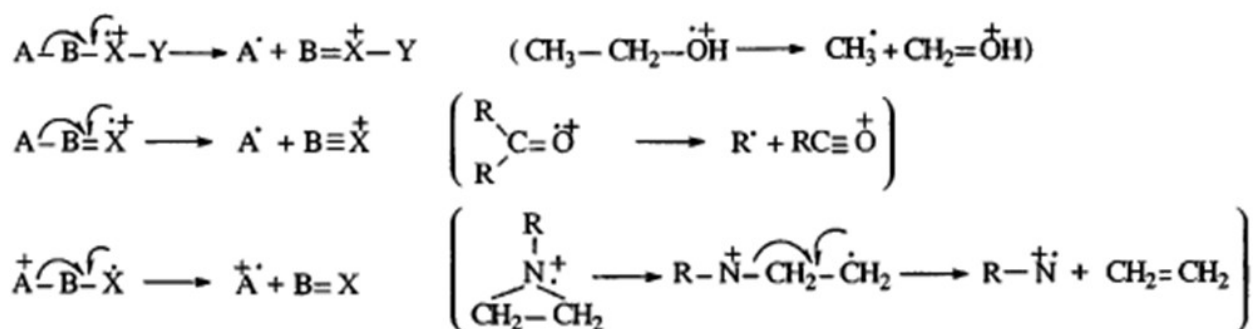
Разрыв связи в α-положении к кратной связи затруднен

Бензильный разрыв



Разрыв связи в α-положении к ароматическому радикалу затруднен

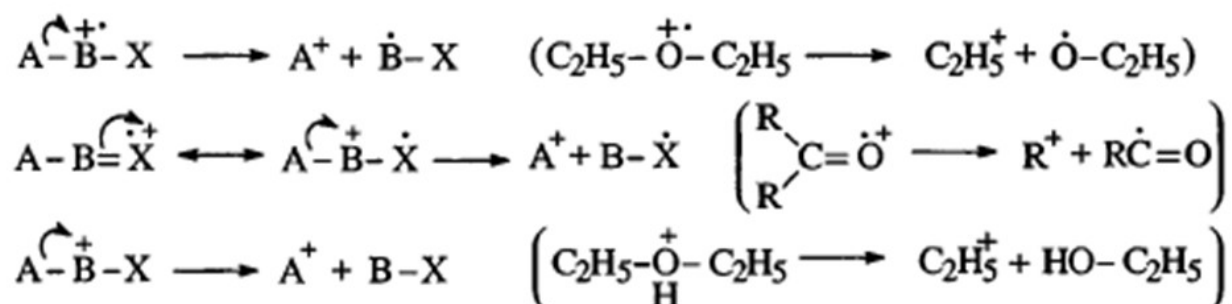
Реакции, инициированные радикальным центром на гетероатоме



Активность радикального центра возрастает в следующем порядке

галогены → кислород, сера → азот

Реакции, инициированные зарядовым центром на гетероатоме



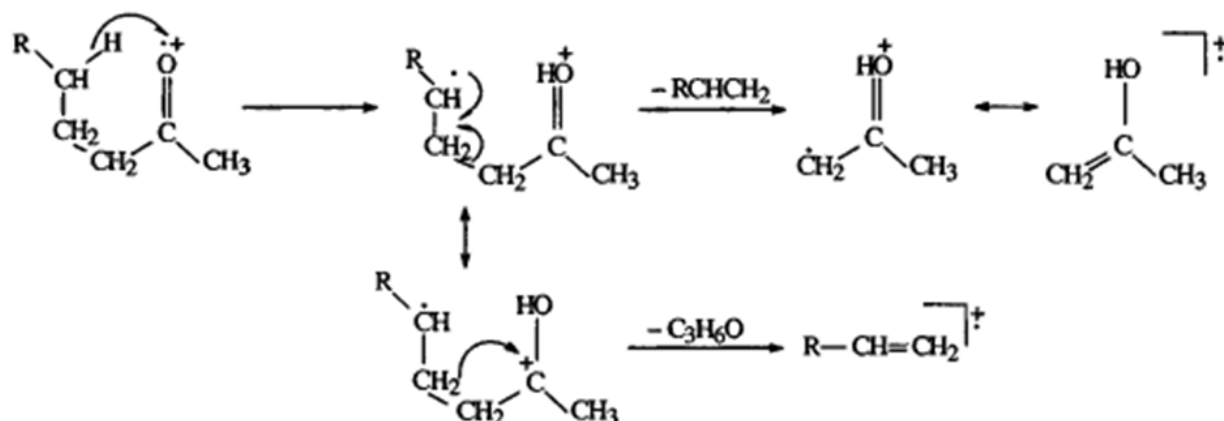
Активность зарядового центра возрастает в следующем порядке

азот → кислород, сера → галогены

Перегруппировочные процессы

1. Шестичленная перегруппировка (перегруппировка Мак-Лафферти)

инициируемая радикальным центром миграция атома водорода в катион-радикалах, содержащих ненасыщенную группу $C=X$ (где $X - C, O, N, S$), через промежуточное шестичленное переходное состояние



Перегруппировочные процессы

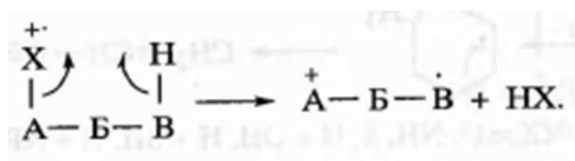
2. Четырехчленная перегруппировка

инициируемая зарядовым центром миграция атома водорода в катионах и катион-радикалах через промежуточное четырехчленное переходное состояние



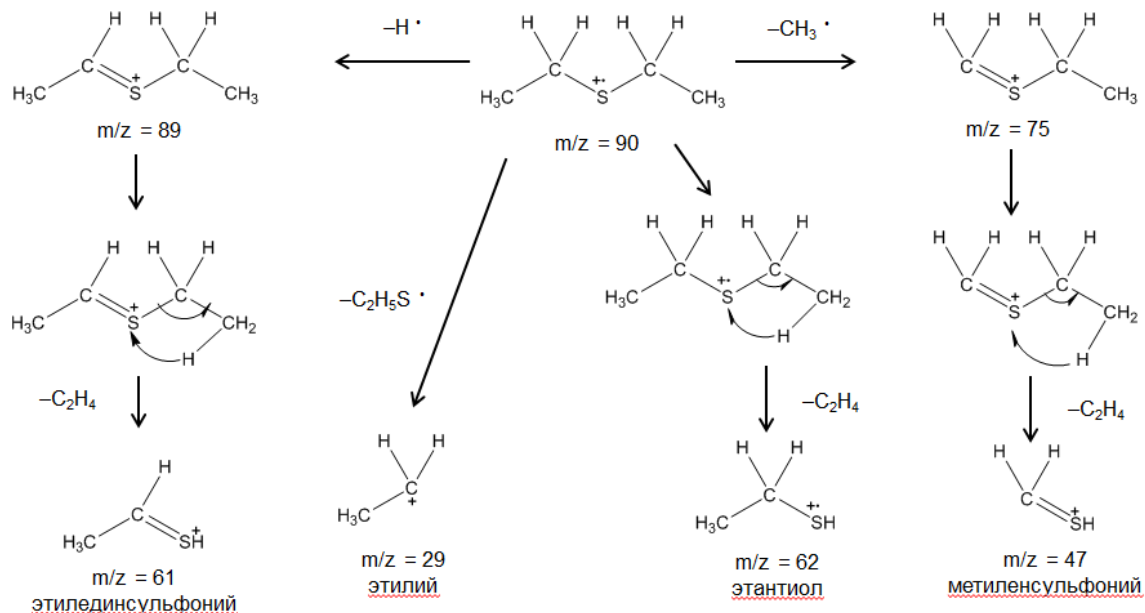
3. Элиминирование нейтральной молекулы HX

инициируемая зарядовым центром миграция атома водорода из различных положений в катионах и катион-радикалах



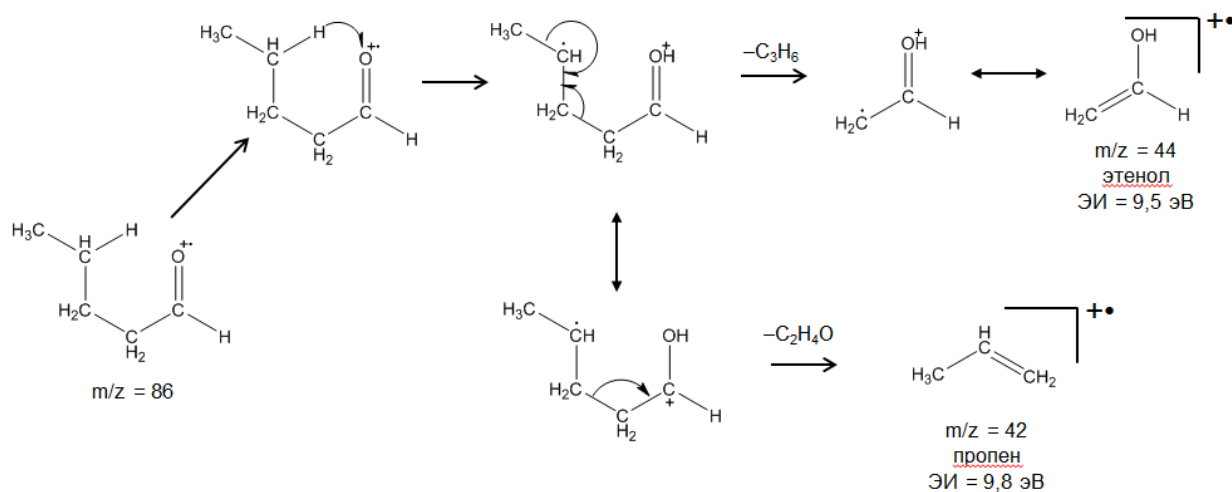
Какие реакции фрагментации, инициированные радикальным и зарядовым центром, должны протекать при распаде молекулярных ионов следующих соединений:

1) диэтилсульфид (удален n-электрон S).



Какие ионы образуются в результате перегруппировки Мак-Лафферти для следующих соединений:

1) пентаналь.



Основные правила распада иона

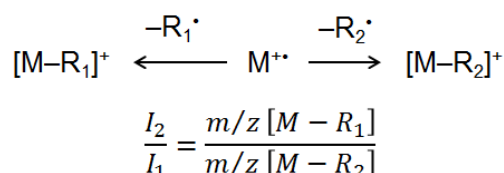
1. Общее правило стабильности

Из альтернативных направлений распада иона наиболее вероятно направление, приводящее к более термодинамически стабильным продуктам реакции (фрагментным ионам и нейтральным молекулам). Таким образом, чем больше отрицательная теплота образования (энтальпия, $-\Delta H$) продуктов реакции, тем больше интенсивность пика соответствующего иона в масс-спектре.

Термические константы веществ. Под ред. В.П. Глушко, ВИНТИ. М., 1965-1981
<http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl>

2. Правило выброса максимального алкильного радикала

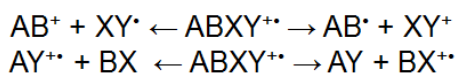
Из альтернативных направлений распада иона, связанных с выбросом алкильных радикалов, наиболее вероятен выброс максимального радикала.



Интенсивность при выбросе метильной группы $CH_3^\bullet$ получается завышенной в 2 раза.

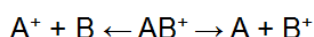
Интенсивный пик иона $[M-H]$ указывает на то, что атом углерода, от которого отщепляется атом водорода не связан с алкильными группами.

3. Правило распада нечетноэлектронных ионов (правило Стивенсона)



При распаде нечетноэлектронного иона вероятность образования фрагментных ионов с меньшей энергией ионизации будет больше.

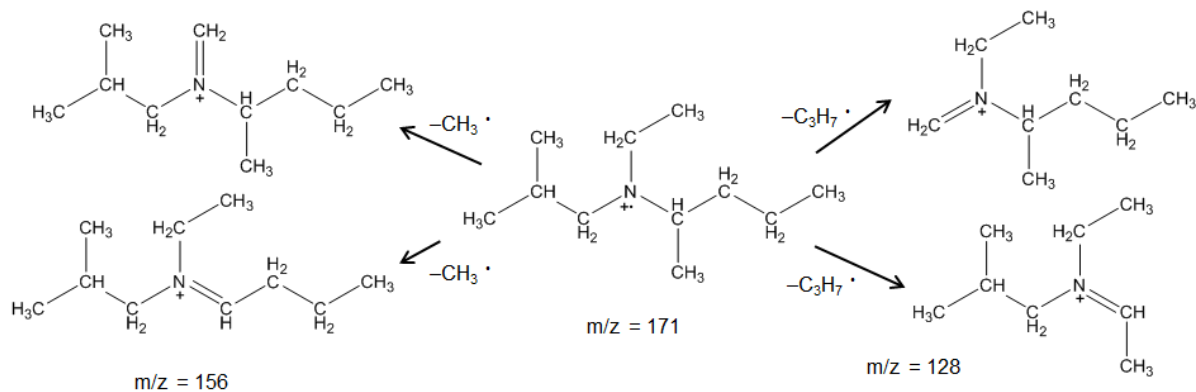
4. Правило распада четноэлектронных ионов



При распаде четноэлектронного иона вероятность образования фрагментных ионов с большим сродством к протону будет больше.

Оценить интенсивности первичных фрагментных ионов, образовавшихся при потере молекулярным ионом алкильных фрагментов:

1) втор-пентилизобутилэтиламин.



$$I_{128} = 100 \%$$

$$I_{156} = \frac{128}{156} 100 \% = 82 \%$$

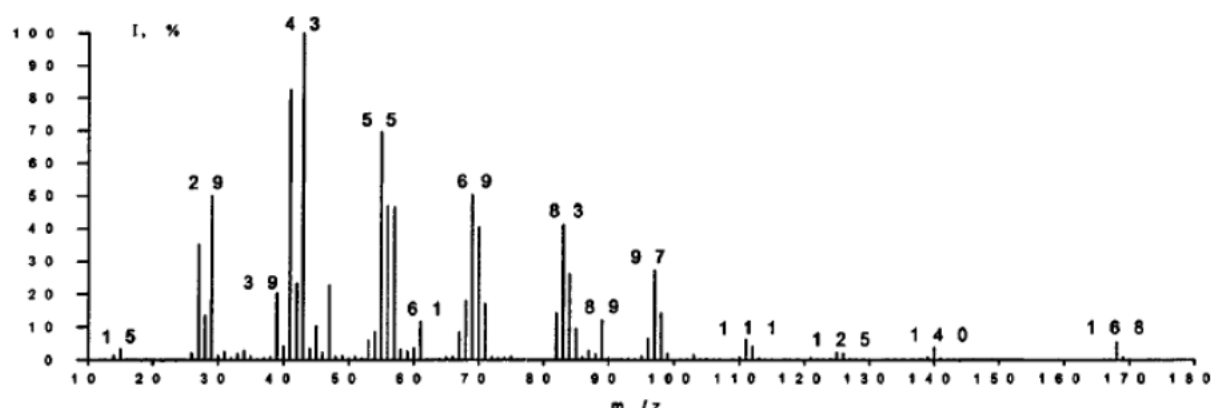
ОСНОВНЫЕ ПОДХОДЫ К ИНТЕРПРЕТАЦИИ МАСС-СПЕКТРОВ

Порядок интерпретации масс-спектра

1. Изучить общий вид спектра, выявить группы пиков характеристических ионов.
2. Используя изотопные пики, вывести элементный состав всех характеристических ионов, для которых это возможно; подсчитать степень их ненасыщенности.
3. Выявить молекулярный ион либо установить его нестабильность.
4. Отметить все важнейшие нечетноэлектронные фрагментные ионы, обусловленные перегруппировочными процессами.
5. Приписать возможные структуры сериям ионов с низкой массой и первичным нейтральным фрагментам.
6. Установить структуру молекулы и схему фрагментации молекулярного иона.

Характеристические ионы

1. Молекулярный ион.
2. Наиболее тяжелые ионы, образующиеся из молекулярного в результате выброса простейших частиц.
3. Ионы, характеризующиеся наиболее интенсивными пиками в спектре.
4. Гомологические серии ионов, различающиеся на гомологическую разность – 14 Да.



Гомологические серии ионов

Класс соединения	Формула	m/z
Алканы	$C_nH_{2n+1}^+$	15, 29, 43, 57, 71, 85...
Алкены, нафтенy	$C_nH_{2n-1}^+$	27, 41, 55, 69, 83...
Алкины, диены	$C_nH_{2n-3}^+$	25, 39, 53, 67, 81...
Спирты, простые эфиры	$C_nH_{2n+1}O^+$	31, 45, 59, 73, 87...
Альдегиды, кетоны	$C_nH_{2n-1}O^+$	29, 43, 57, 71, 85...
Кислоты, сложные эфиры	$C_nH_{2n-1}O_2^+$	45, 59, 73, 87, 101...
Тиолы, сульфиды	$C_nH_{2n+1}S^+$	47, 61, 75, 89, 103... (по ^{32}S)
Амины	$C_nH_{2n+2}N^+$	30, 44, 58, 72, 86, 100...
Алкилхлориды	$C_nH_{2n}Cl^+$	35, 49, 63, 77, 91, 105... (по ^{35}Cl)
Алкилфториды	$C_nH_{2n}F^+$	19, 33, 47, 61, 75...
Алкилбромиды	$C_nH_{2n}Br^+$	79, 93, 107, 121... (по ^{79}Br)
Алкилиодиды	$C_nH_{2n}I^+$	127, 141, 155, 169...
Нитрилы	$C_nH_{2n-2}N^+$	40, 54, 68, 82, 96...
Алкилбензолы		38, 39, 50-52, 63-65, 75-78, 91, 105, 119...

Молекулярный ион

Необходимые условия, которым должен соответствовать пик молекулярного иона

- 1) иметь самую большую масс в спектре;
- 2) быть нечетноэлектронным;
- 3) быть способным образовывать важнейшие ионы с большой массой за счет выброса реальных нейтральных частиц;
- 4) включать все элементы, наличие которых в образце можно увидеть по фрагментным ионам.

степень ненасыщенности (число кратных связей и циклов)

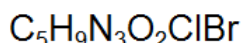
$$R = x - \frac{1}{2}y + \frac{1}{2}z + 1$$

x – число 4-валентных атомов (C, Si)

y – число 1-валентных атомов (H, F)

z – число 3-валентных атомов (N, P)

для нечетноэлектронного иона R целое



$$x=5, y=9+1+1=11, z=3$$

$$R=5 - 11/2 + 3/2 + 1 = 2$$

Распространенные нейтральные частицы, элиминируемые ионами

- молекулы – CO, CO₂, H₂O, C₂H₄, HHal;
- радикалы – Alk•, H•, Hal•, OH•

Потери из M⁺ от 5 до 14 и от 21 до 25 Да крайне маловероятны.

Определения элементного состава ионов

Элементный состав иона может быть установлен по изотопным пикам

Основные типы элементов – A, A+1, A+2

Элементы типа A:

Водород – ^1H
Фтор – ^{19}F
Фосфор – ^{31}P
Йод – ^{127}I

Элементы типа A+1:

Углерод – C
Азот – N

Элементы типа A+2:

Кислород – O
Кремний – Si
Сера – S
Хлор – Cl
Бром – Br

Определение A+2 элементов

Элементы типа A+2

Элемент	Изотоп	Тип	Интенсивность, %
Кислород	^{16}O	A	100,00
	^{17}O	A+1	0,04
	^{18}O	A+2	0,20
Кремний	^{28}Si	A	100,00
	^{29}Si	A+1	5,11
	^{30}Si	A+2	3,38
Сера	^{32}S	A	100,00
	^{33}S	A+1	0,79
	^{34}S	A+2	4,44
Хлор	^{35}Cl	A	100,00
	^{37}Cl	A+2	33,63
Бром	^{79}Br	A	100,00
	^{81}Br	A+2	97,75

Если интенсивность пика M+2 составляет менее 3% от интенсивности пика M, то ион не содержит атомов хлора, брома, серы и кремния

Определение A+2 элементов

Если ион содержит несколько атомов хлора, брома или серы, то он образует мультиплет M, M+2, M+4, M+6 и т.д.

Для расчета интенсивностей пиков в мультиплете удобно использовать следующие отношения: $\text{Cl}(3:1)$, $\text{Br}(1:1)$, $\text{S}(25:1)$

Пример расчета

Cl_2	Br_2	Cl_2Br_2
$3:1 \times 3:1 = 9:3$	$(1:1) \times (1:1) = 1:1$	$(9:6:1) \times (1:2:1) = 9:6:1$
$\frac{3:1}{9:6:1}$	$\frac{1:1}{1:2:1}$	$\frac{18:12:2}{9:6:1}$
		$9:24:22:8:1$



Определение числа атомов углерода

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

Распространенность изотопов углерода:

$^{12}\text{C} - 100 \%$

$^{13}\text{C} - 1,1 \%$

Интенсивность пика углерода

A+m

$$I(\%) = 100 C_n^m (0,011)^m$$

Число атомов углерода

$$n = \frac{I_{A+1}/I_A}{0,011}$$

Азотное правило

Если соединение содержит четное число атомов азота или азота в составе нет, то его молекулярная масса четная; если число атомов азота нечетное, то молекулярная масса нечетная.

Нечетноэлектронный ион имеет четную массу, если содержит четное число атомов азота, четноэлектронный ион имеет четную массу, если содержит нечетное число атомов азота.

Распространенность изотопов азота:

$^{14}\text{N} - 100 \%$

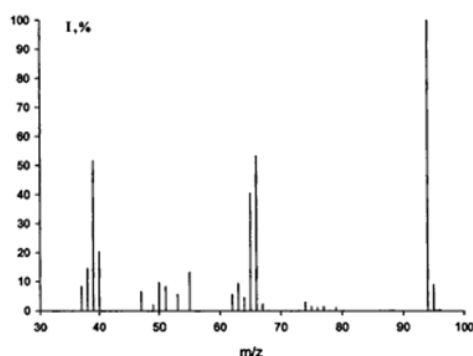
$^{15}\text{N} - 0,37 \%$

Интенсивность пика азота

$A+m$

$$I(\%) = 100C_n^m(0,0037)^m$$

Установить брутто-формулу соединения по масс-спектру



m/z	I, %	m/z	I, %
37	8,3	64	4,4
38	14,6	65	40,5
39	51,6	66	53,3
40	20,3	67	2,35
47	6,5	74	2,8
49	2,1	75	1,5
50	9,7	76	1,2
51	8,3	77	1,6
53	5,5	79	1,2
55	13,2	94	100
62	5,4	95	6,6
63	9,4	96	0,4

1. По общему виду спектра определяем группу пиков молекулярного иона:
 $M = 94$ (100%), $M+1 = 95$ (6,6%), $M+2 = 96$ (0,4%) – номинальная масса 94 Да.
2. Интенсивность пика $M+2$ меньше 3%, следовательно соединение не содержит хлора, брома, серы и кремния, может содержать кислород.
3. По пику $M+1$ находим число атомов углерода – 6 ($6,6/1,1=6$) – масса 72 Да.
4. Устанавливаем вклад углерода в пик $M+2$ – 0,18%;
5. Оставшиеся 0,22% (0,40–0,18) могут приходиться на 1 атом кислорода – 16 Да.
6. Оставшаяся масса $94-72-16 = 6$ приходится на 6 атомов водорода.
7. Брутто-формула соединения – $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$.

Основные направления фрагментации ациклических углеводородов и интерпретация их масс-спектров

Фрагментация н-алканов

Алкановая серия – $C_nH_{2n+1}^+$

$C_2H_5^+ = 29$ Да

$C_3H_7^+ = 43$ Да

$C_4H_9^+ = 57$ Да

$C_5H_{11}^+ = 71$ Да

$C_6H_{13}^+ = 85$ Да

$C_7H_{15}^+ = 99$ Да

Алкеновая серия – $C_nH_{2n-1}^+$

$C_2H_3^+ = 27$ Да

$C_3H_5^+ = 41$ Да

$C_4H_7^+ = 55$ Да

$C_5H_9^+ = 69$ Да

$C_6H_{11}^+ = 83$ Да

$C_7H_{13}^+ = 97$ Да

Серия – $C_nH_{2n}^{++}$

$C_2H_3^+ = 28$ Да

$C_3H_5^+ = 40$ Да

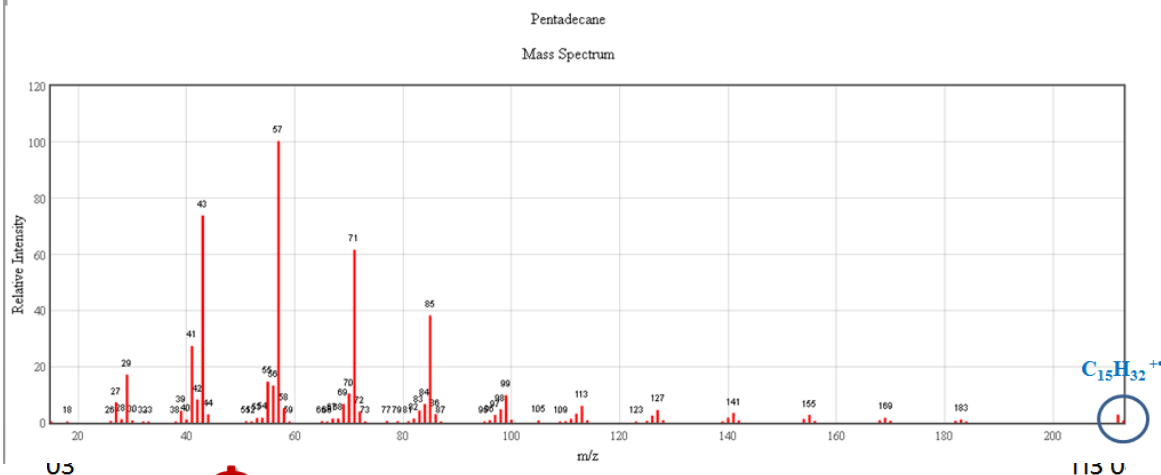
$C_4H_7^+ = 55$ Да

$C_5H_9^+ = 68$ Да

$C_6H_{11}^+ = 84$ Да

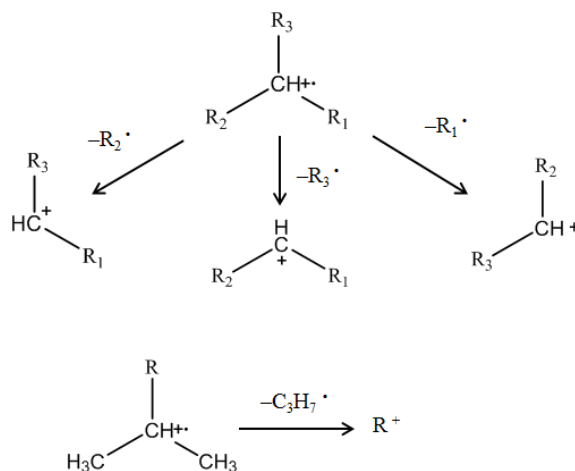
$C_7H_{13}^+ = 98$ Да

Молекулярные пики малоинтенсивны, пики $[M-CH_3]^+$ отсутствуют



Фрагментация изоалканов

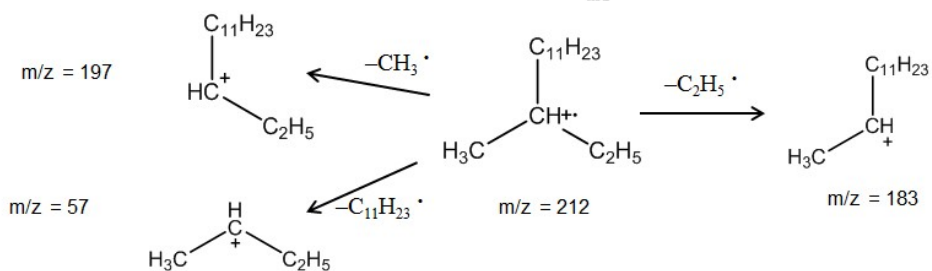
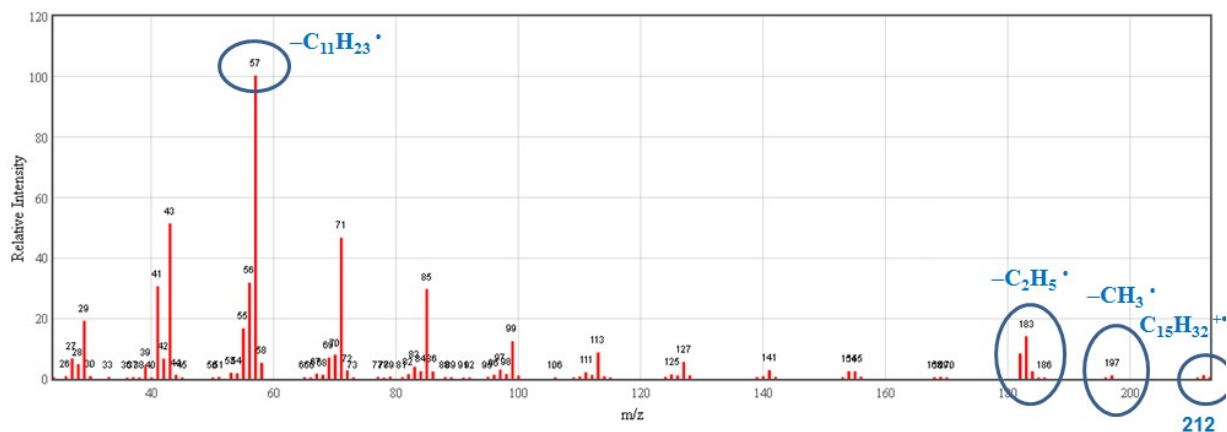
Молекулярные пики изоалканов уменьшаются с ростом разветвленности



Интенсивность соответствующих карбокатионов выше,
чем для изомерных н-алканов

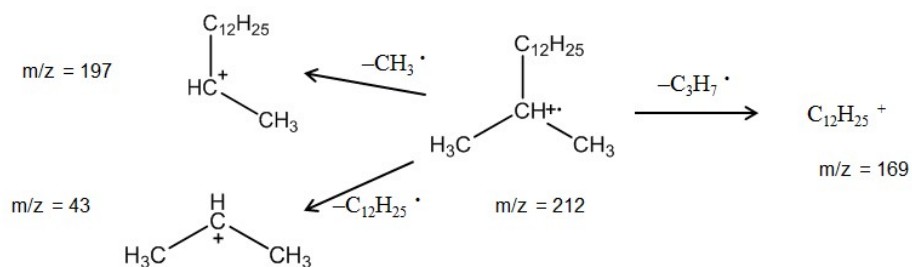
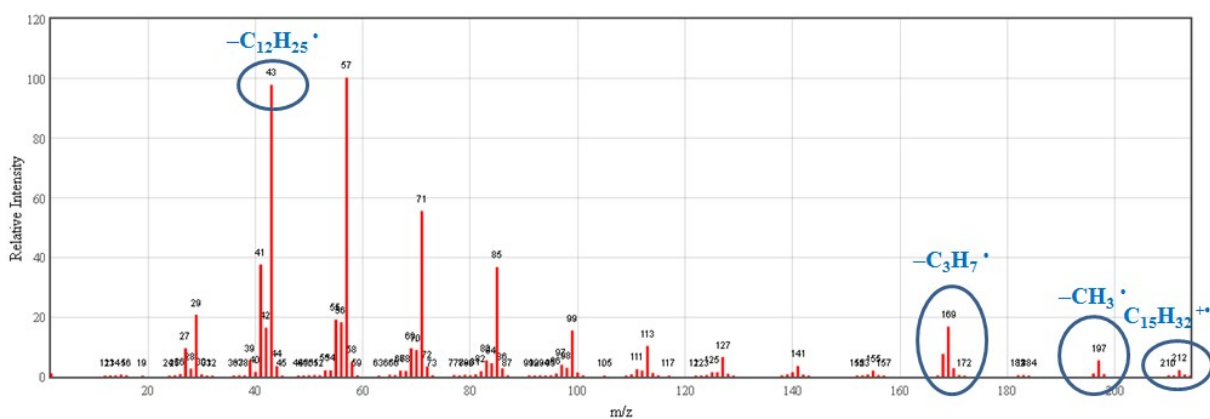
Tetradecane, 3-methyl-

Mass Spectrum



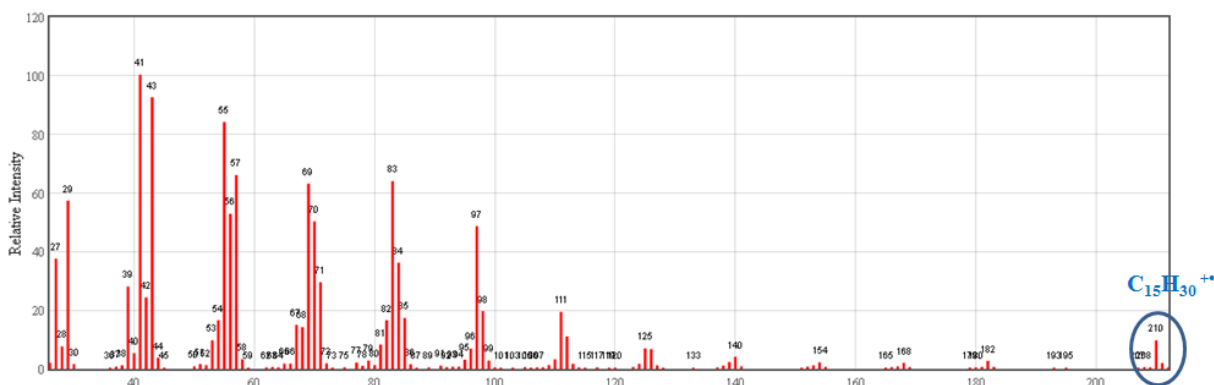
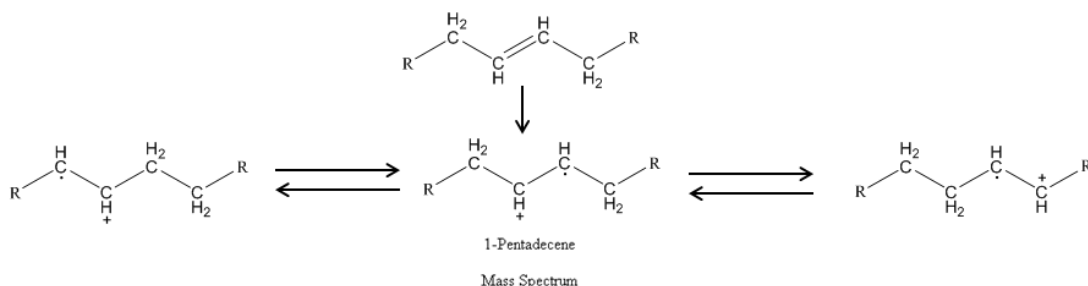
Tetradecane, 2-methyl-

Mass Spectrum



Фрагментация алкенов

Интенсивность молекулярных пиков алкенов выше, чем у алканов.
Гомологические серии те же, но алкеновая серия более интенсивна.
Установить по спектру положение двойной связи практически невозможно.



Фрагментация алкинов

Интенсивность молекулярных пиков алкинов крайне мала,
особенно для терминальных алкинов.

Алкиновая серия – C_nH_{2n-3}⁺

C₂H⁺ = 25 Да

C₃H₃⁺ = 39 Да

C₄H₅⁺ = 53 Да

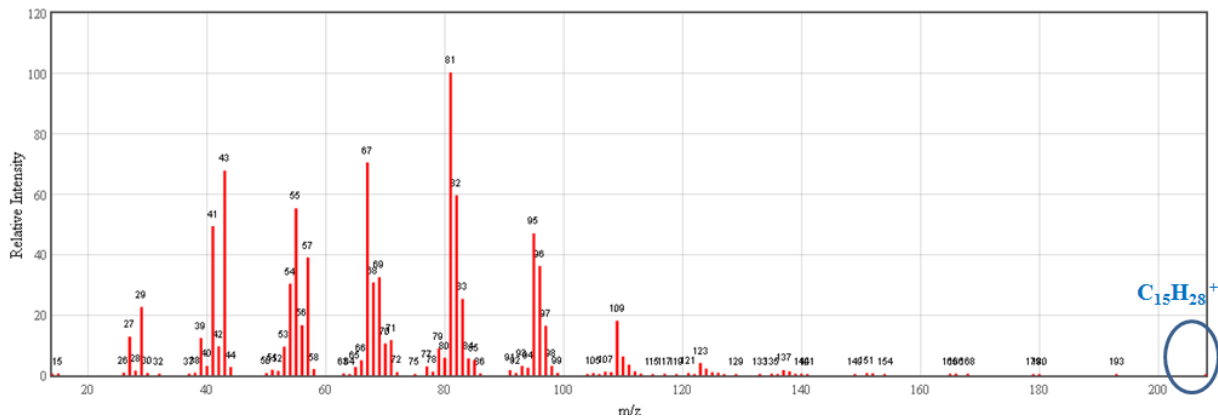
C₅H₇⁺ = 67 Да

C₆H₉⁺ = 81 Да

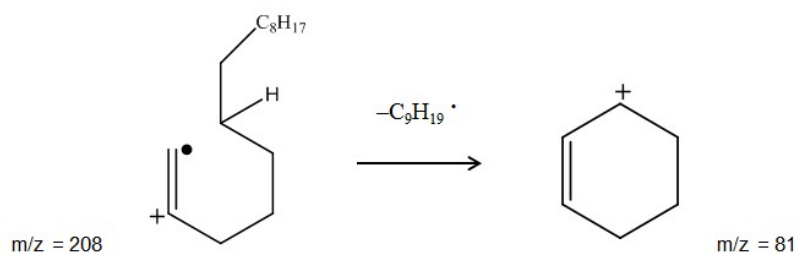
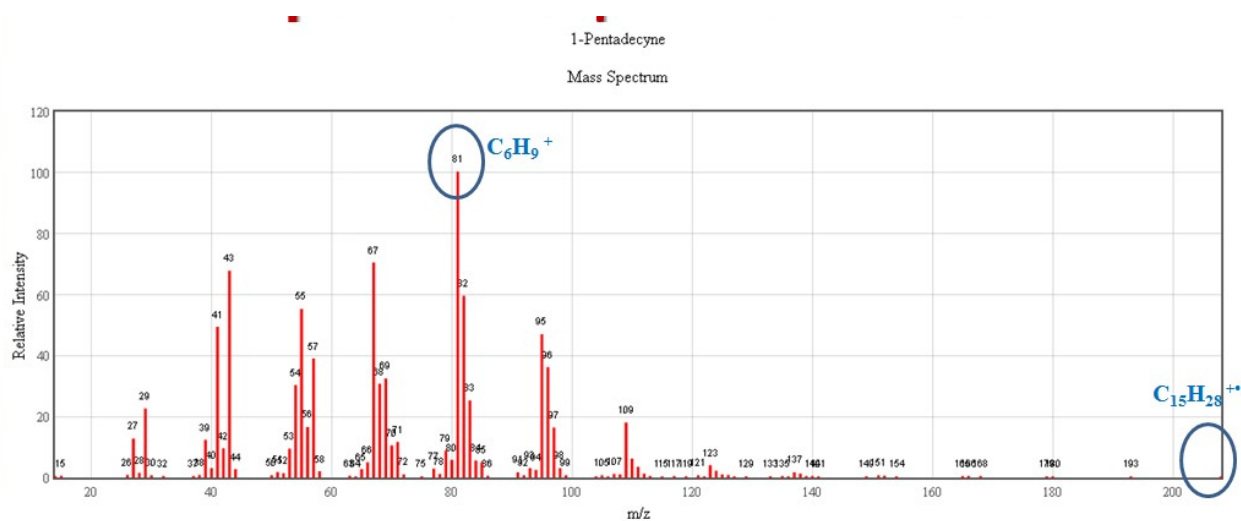
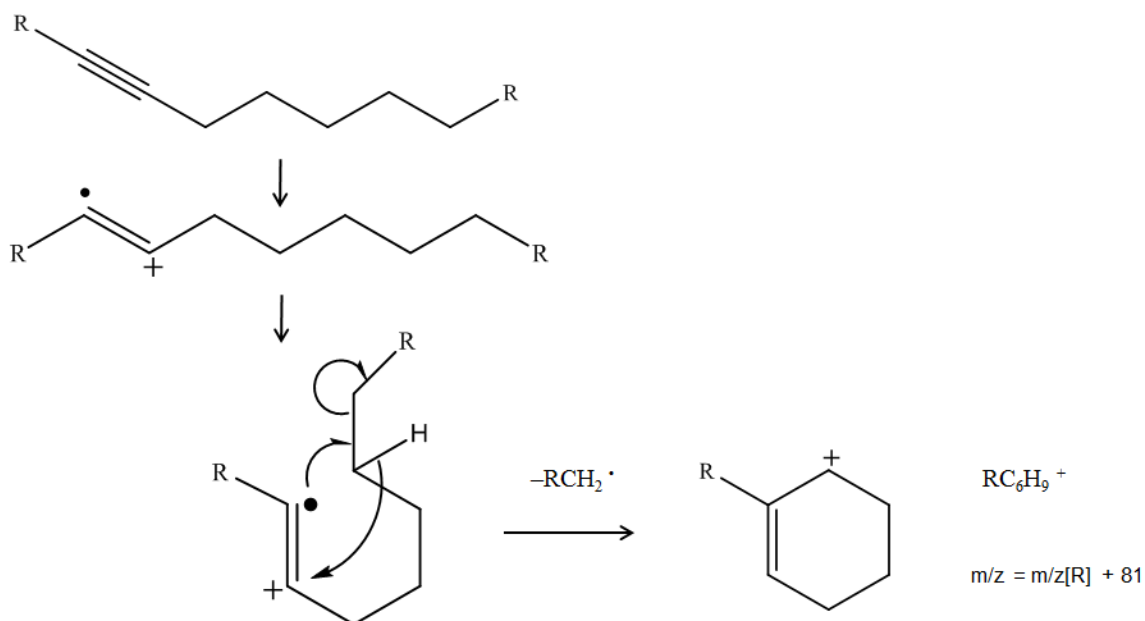
C₇H₁₁⁺ = 95 Да

1-Pentadecyne

Mass Spectrum



Перегруппировочные ионы н-алкинов специфичны и могут быть использованы для определения положения тройной связи



Основные направления фрагментации карбоциклических углеводородов и интерпретация их масс-спектров

Циклоалканы (нафтенy)

1. Интенсивность молекулярных пиков падает с увеличением длины экзоциклического заместителя и наибольшая для алкилциклогексанов.
2. Наиболее интенсивная серия – алкеновая, с увеличением длины алкильного заместителя – алкановая.
3. Интенсивные пики нечетноэлектронных ионов (четная масса), связанные с элиминированием этилена C_2H_4 ($m/z=28$) при раскрытии цикла.

Алкеновая серия – $C_nH_{2n-1}^+$

$C_2H_3^+ = 27$ Да $C_3H_5^+ = 41$ Да

$C_4H_7^+ = 55$ Да $C_5H_9^+ = 69$ Да

$C_6H_{11}^+ = 83$ Да $C_7H_{13}^+ = 97$ Да

Cyclooctane

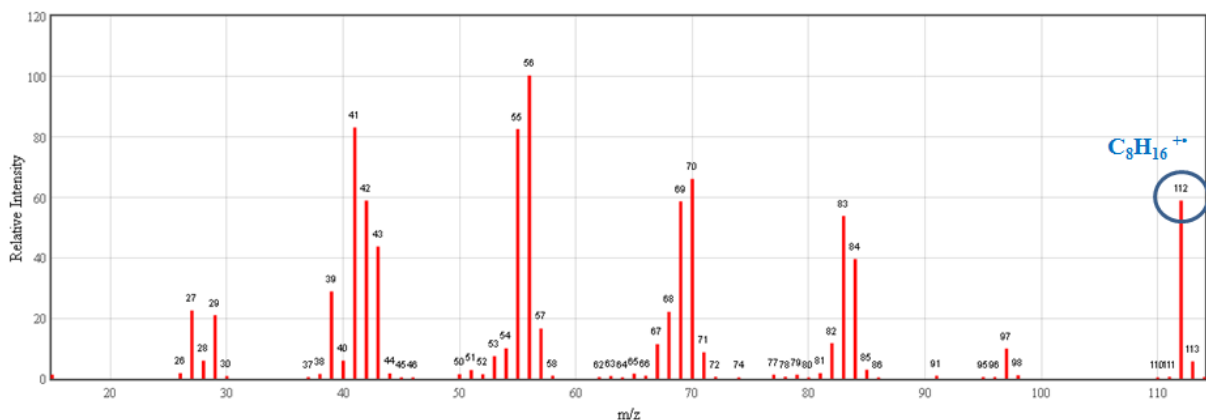
Mass Spectrum

Алкановая серия – $C_nH_{2n+1}^+$

$C_2H_5^+ = 29$ Да $C_5H_{11}^+ = 71$ Да

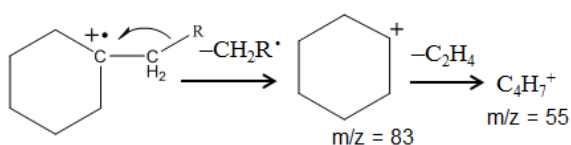
$C_3H_7^+ = 43$ Да $C_4H_9^+ = 57$ Да

$C_6H_{13}^+ = 85$ Да $C_7H_{15}^+ = 99$ Да

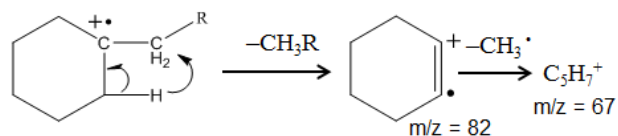


Фрагментация циклоалканов

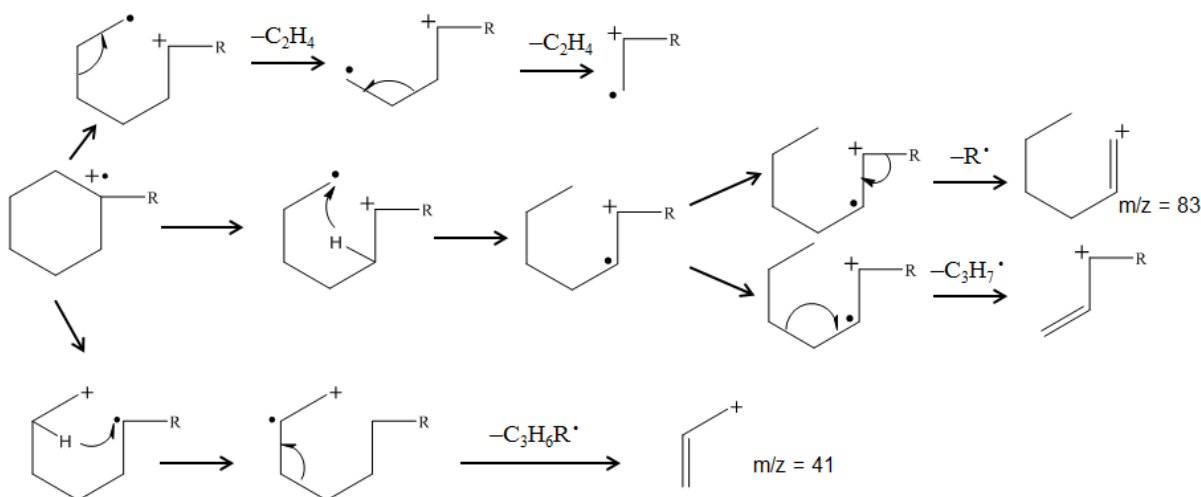
Элиминирование
алкильного радикала



Перегруппировка
с элиминированием алкана



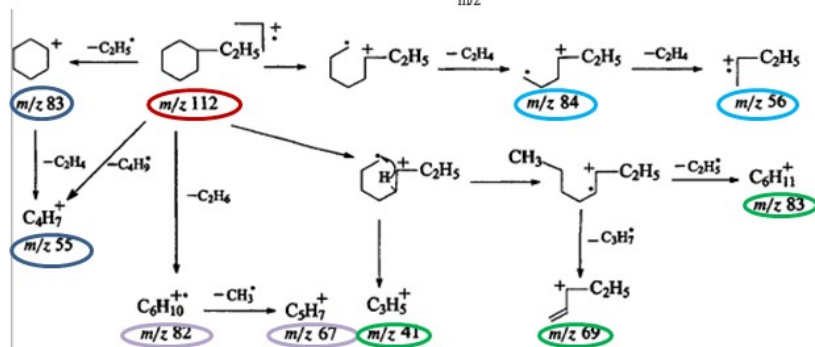
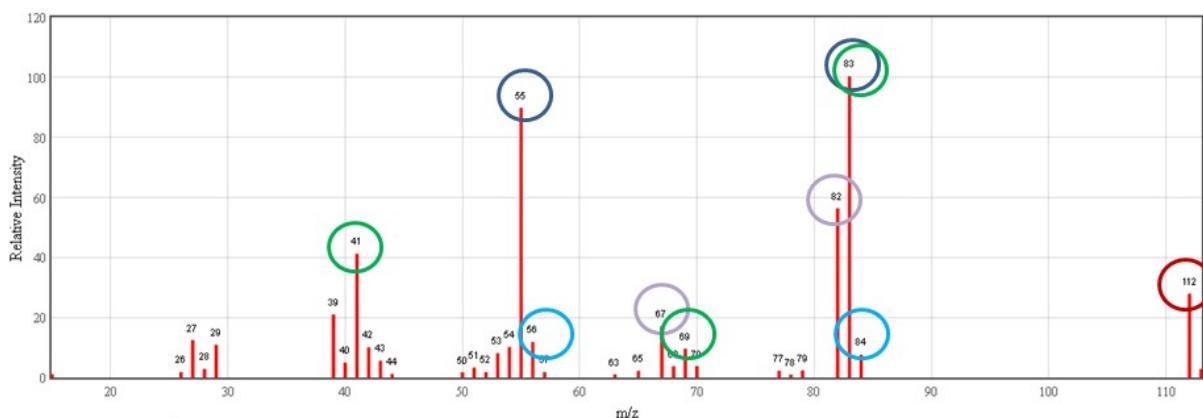
Раскрытие цикла



Фрагментация этилциклогексана

Cyclohexane, ethyl-

Mass Spectrum



Циклоалкены

1. Интенсивность молекулярных пиков больше, чем для циклоалканов.
2. Наиболее интенсивная серия – алкиновая, с увеличением длины алкильного заместителя – алкановая.
3. Интенсивные пики нечетноэлектронных ионов (четная масса), связанные с ретродиеновым распадом цикла.

Алкиновая серия – $C_nH_{2n-3}^+$

$C_2H^+ = 25$ Да $C_3H_3^+ = 39$ Да

$C_4H_5^+ = 53$ Да $C_5H_7^+ = 67$ Да

$C_6H_9^+ = 81$ Да $C_7H_{11}^+ = 95$ Да

Cyclohexene

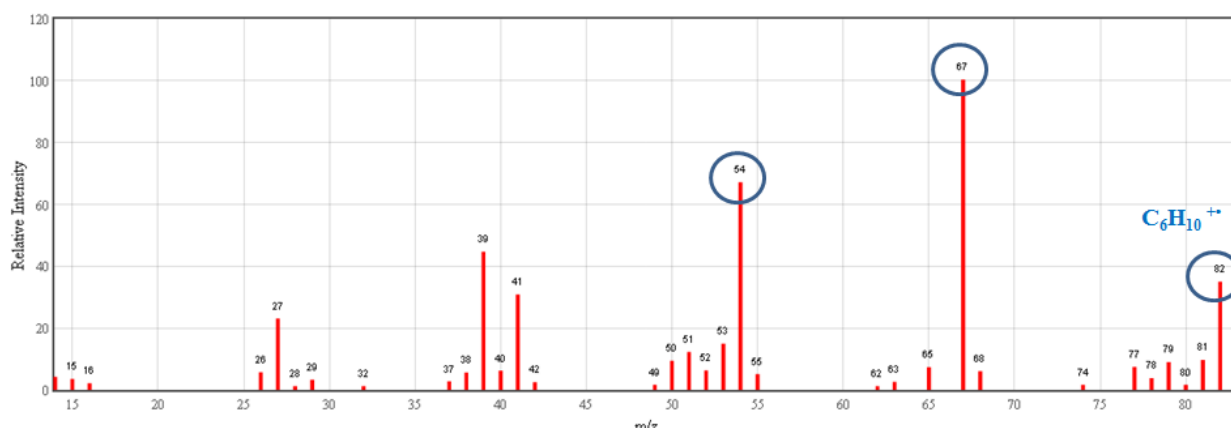
Mass Spectrum

Алкановая серия – $C_nH_{2n+1}^+$

$C_2H_5^+ = 29$ Да $C_5H_{11}^+ = 71$ Да

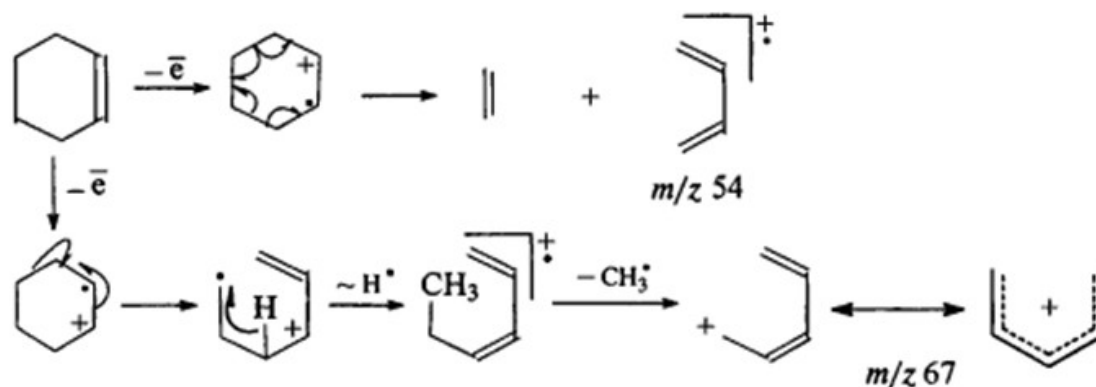
$C_3H_7^+ = 43$ Да $C_4H_9^+ = 57$ Да

$C_6H_{13}^+ = 85$ Да $C_7H_{15}^+ = 99$ Да



Фрагментация циклоалкенов

Ретродиеновый распад цикла



Раскрытие цикла с перегруппировкой

Алкилбензолы

1. Большая интенсивность молекулярных пиков.
2. Наиболее интенсивная серия – алкилбензоловая.
3. Интенсивные пики нечетноэлектронных ионов (четная масса), связанные с перегруппировкой Мак-Лафферти.

Алкибензоловая серия

$C_3H_3^+ = 39$ Да

$C_5H_5^+ = 65$ Да

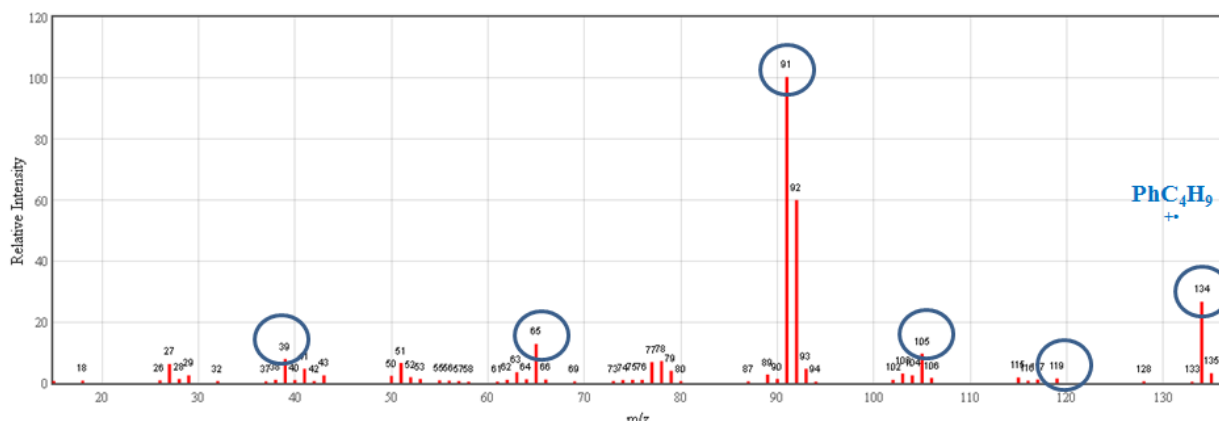
$Ph(CH_2)^+ = 91$ Да

$Ph(CH_2)_2^+ = 105$ Да

$Ph(CH_2)_3^+ = 119$ Да

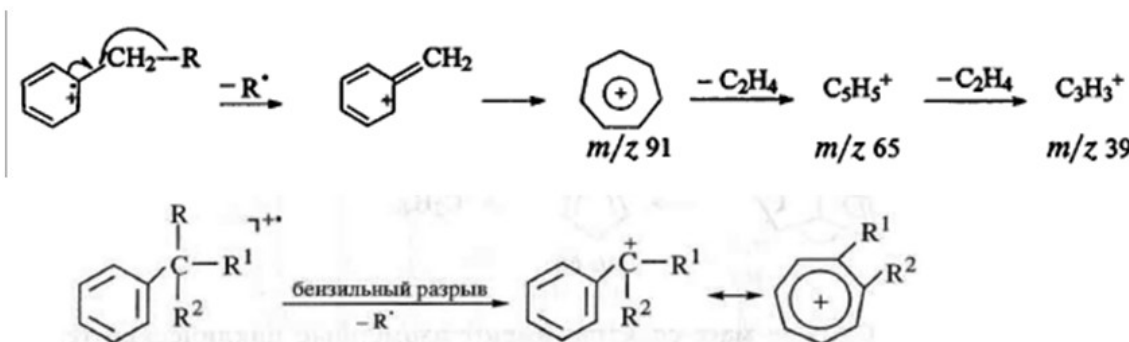
Benzene, n-butyl-

Mass Spectrum

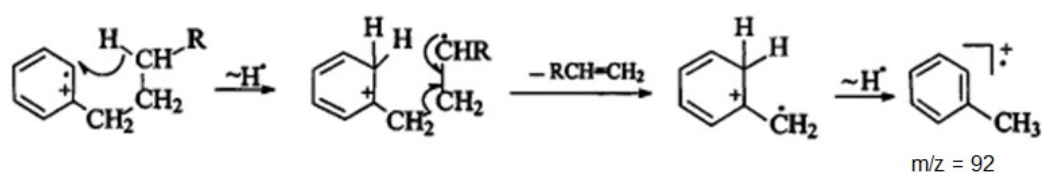


Фрагментация алкилбензолов

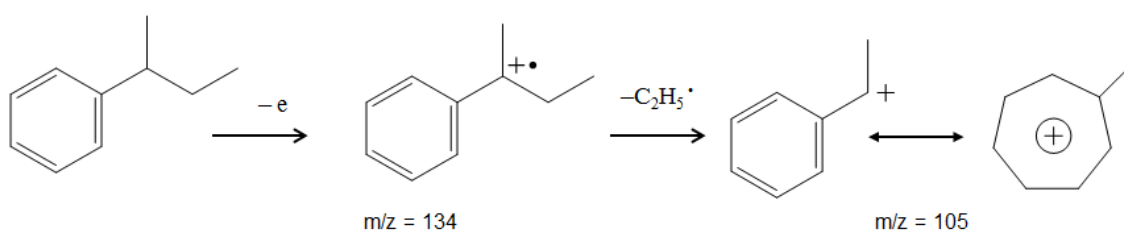
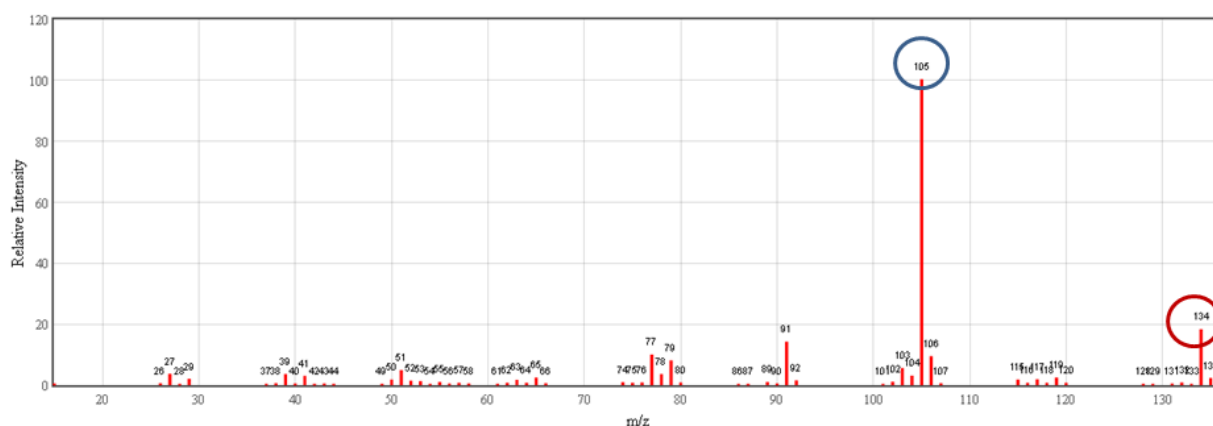
Бензиловый распад с образованием тропиий-катиона и его распадом



Перегруппировка Мак-Лафферти



Фрагментация втор-бутилбензола



**Основные направления
фрагментации
спиртов
и интерпретация
их масс-спектров**

Спирты

1. Интенсивность молекулярных пиков мала и снижается от первичных к третичным спиртам
2. Присутствуют пики $[M+H]^+$ и $[M-H_2]^+$, зависящие от давления образца.
3. Интенсивные серия – спиртовая, алкеновая и алкановая

Спиртовая серия – $C_nH_{2n+1}O^+$

$CH_3O^+ = 31$ Да
 $C_2H_5O^+ = 45$ Да
 $C_3H_7O^+ = 59$ Да
 $C_4H_9O^+ = 73$ Да
 $C_5H_{11}O^+ = 87$ Да
 $C_6H_{13}O^+ = 101$ Да

Алкеновая серия

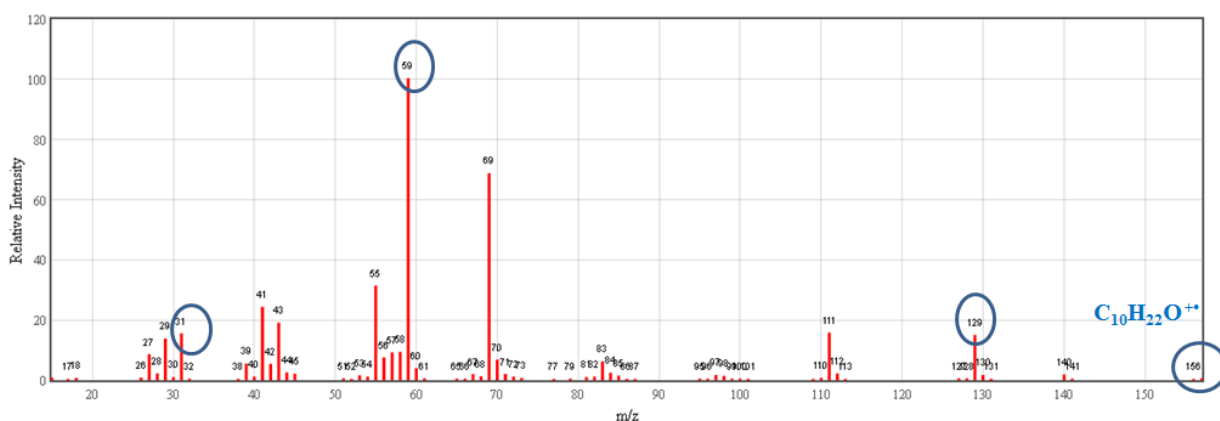
$C_2H_3^+ = 27$ Да
 $C_3H_5^+ = 41$ Да
 $C_4H_7^+ = 55$ Да
 $C_5H_9^+ = 69$ Да
 $C_6H_{11}^+ = 83$ Да

Алкановая серия

$C_2H_5^+ = 29$ Да
 $C_3H_7^+ = 43$ Да
 $C_4H_9^+ = 57$ Да
 $C_5H_{11}^+ = 71$ Да
 $C_6H_{13}^+ = 85$ Да

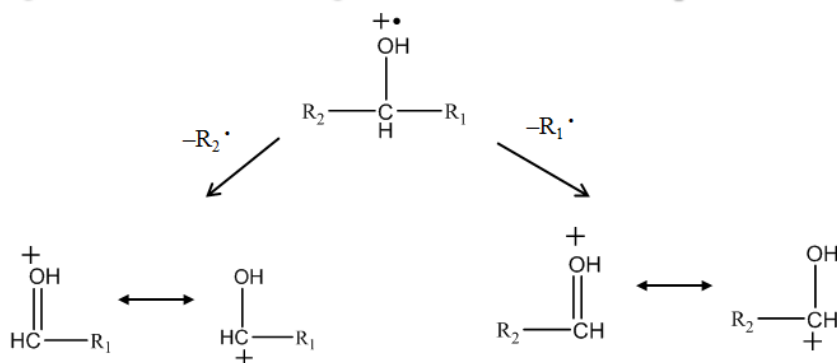
3-Decanol

Mass Spectrum



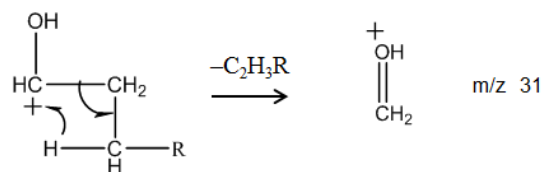
Фрагментация насыщенных спиртов

**α -разрыв с
элиминированием
алкильного
радикала**

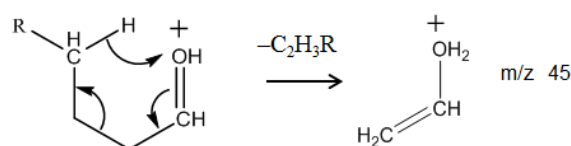


**вторичные
перегруппировки
с элиминированием
алкена**

**четырёхчленная
(с α -разрывом)**



**шестичленная
(с β -разрывом)**

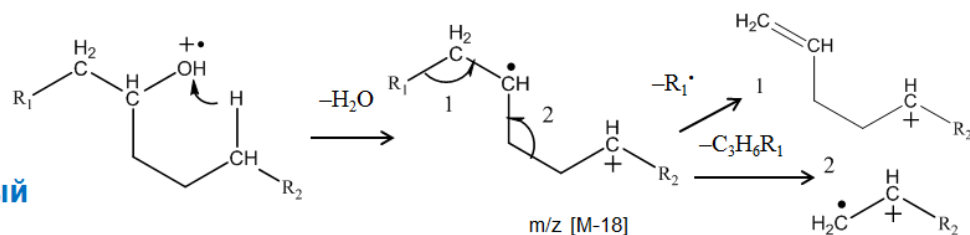


перегруппировка с элиминированием молекулы воды

молекулярный
ион

фрагментация
алкенового
катион-радикала

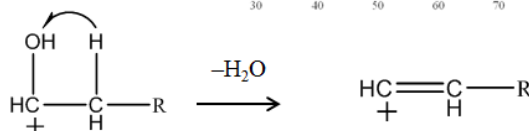
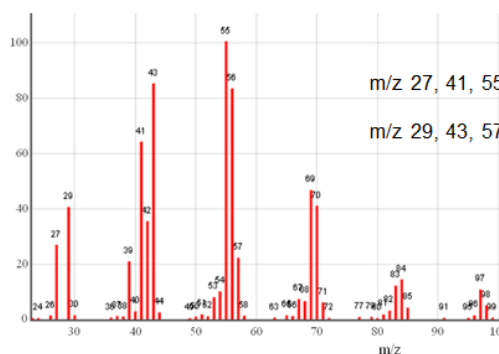
оксониевый
ион



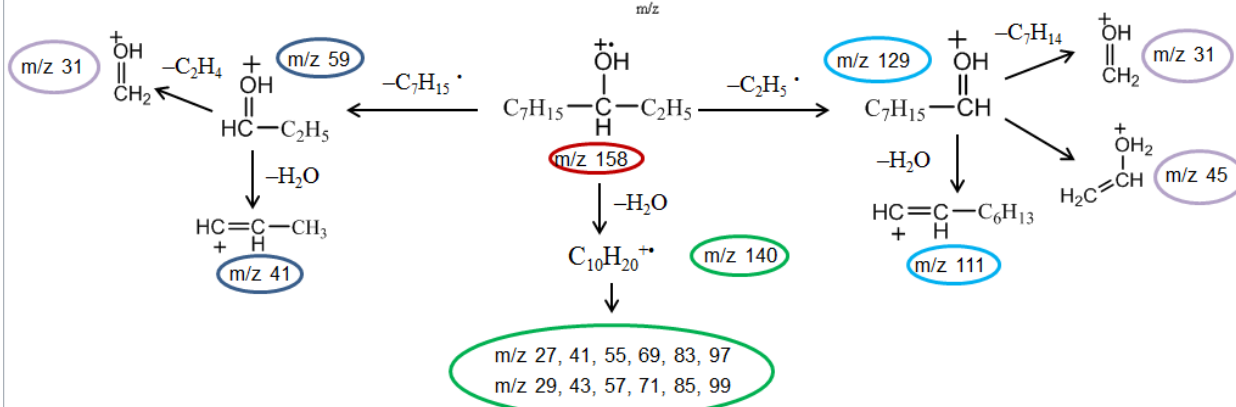
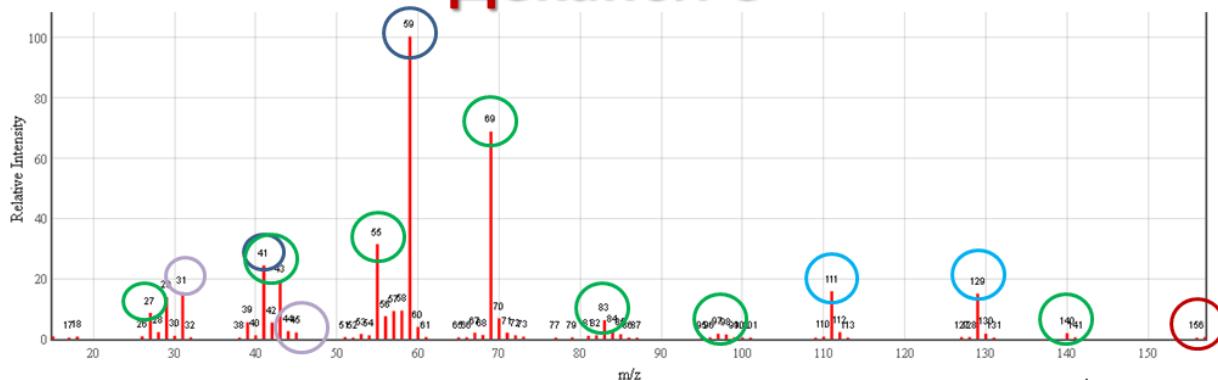
m/z [M]

m/z [M-18]

$\text{C}_n\text{H}_{2n}^{+\bullet}$

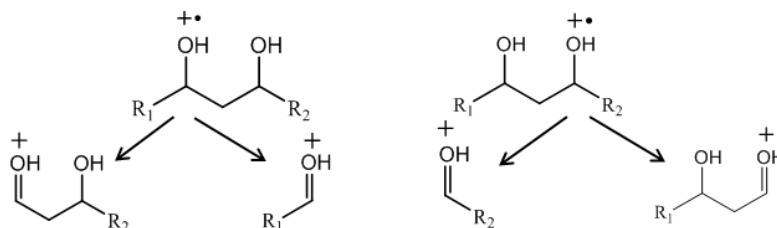


Деканол-3

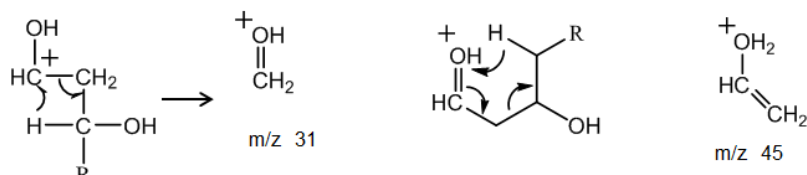


Фрагментация полиолов

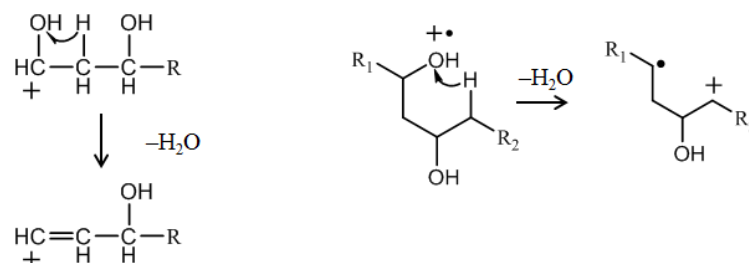
**α-разрыв с
элиминированием
алкильного
радикала**



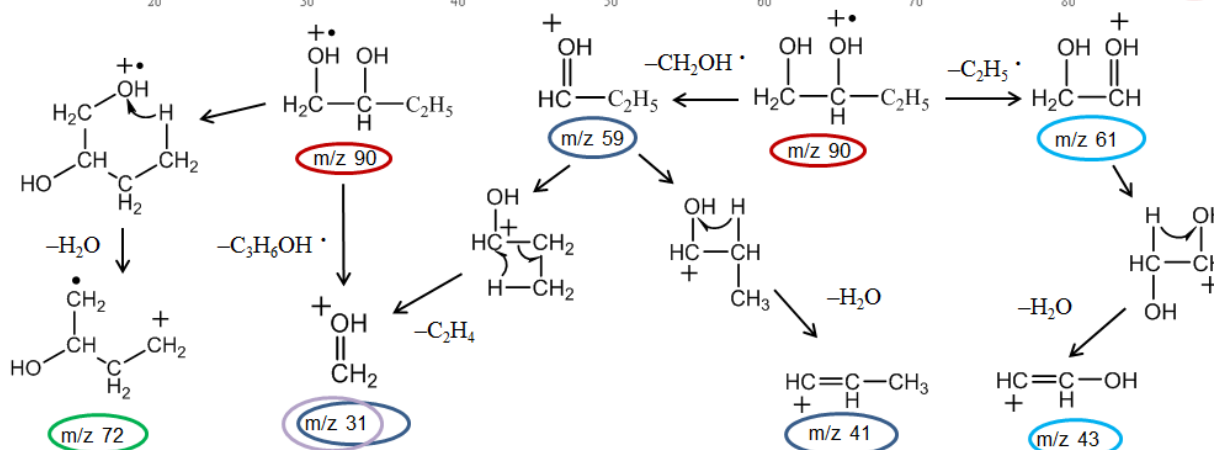
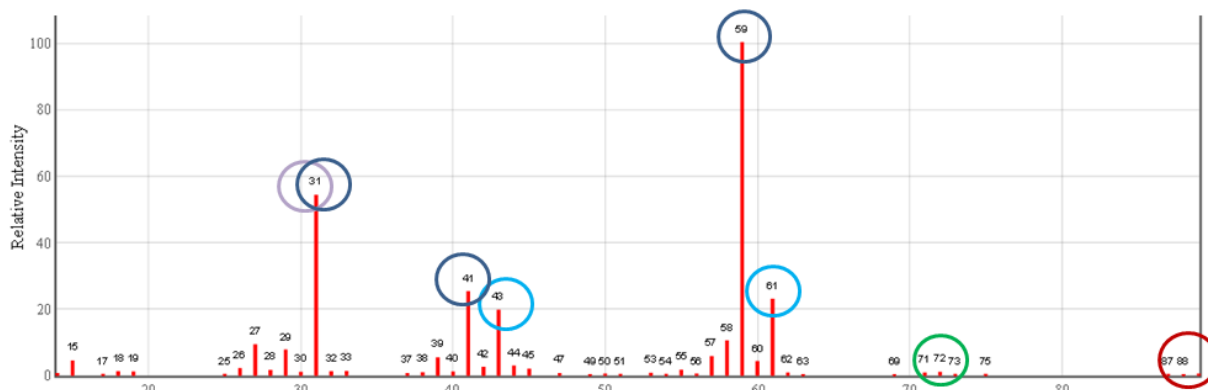
**вторичные
перегруппировки
с элиминированием
алкена**



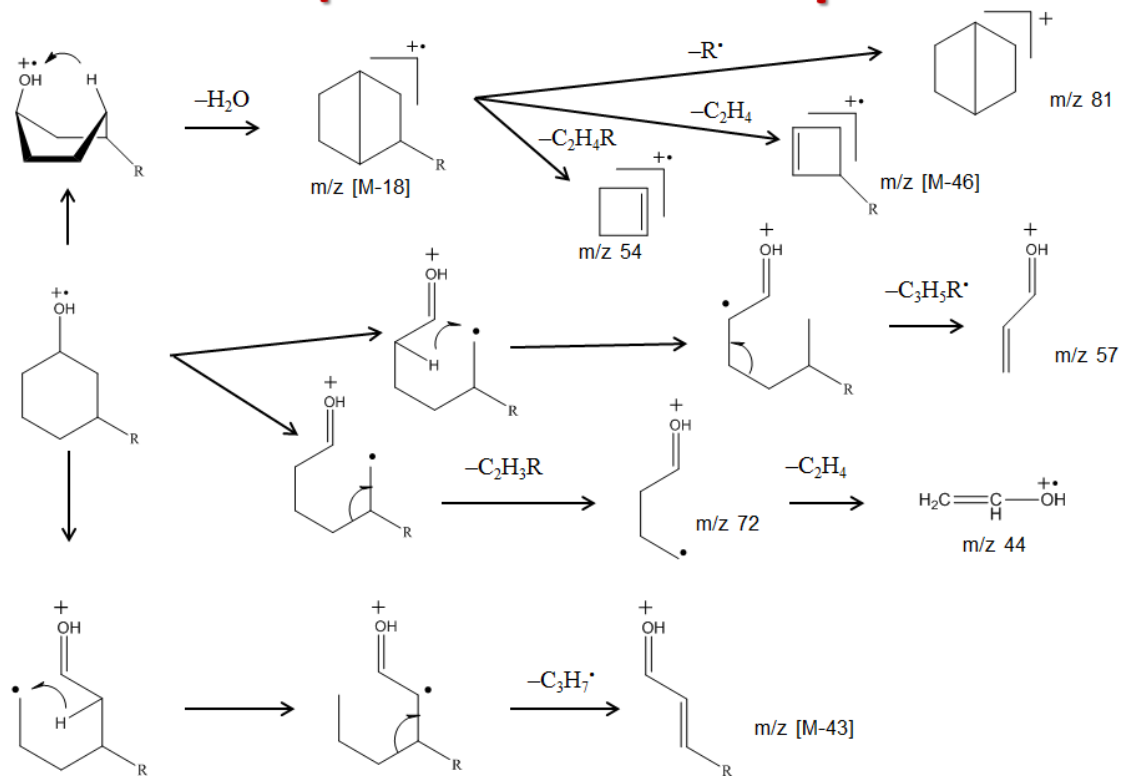
**перегруппировки
с элиминированием
молекулы воды**



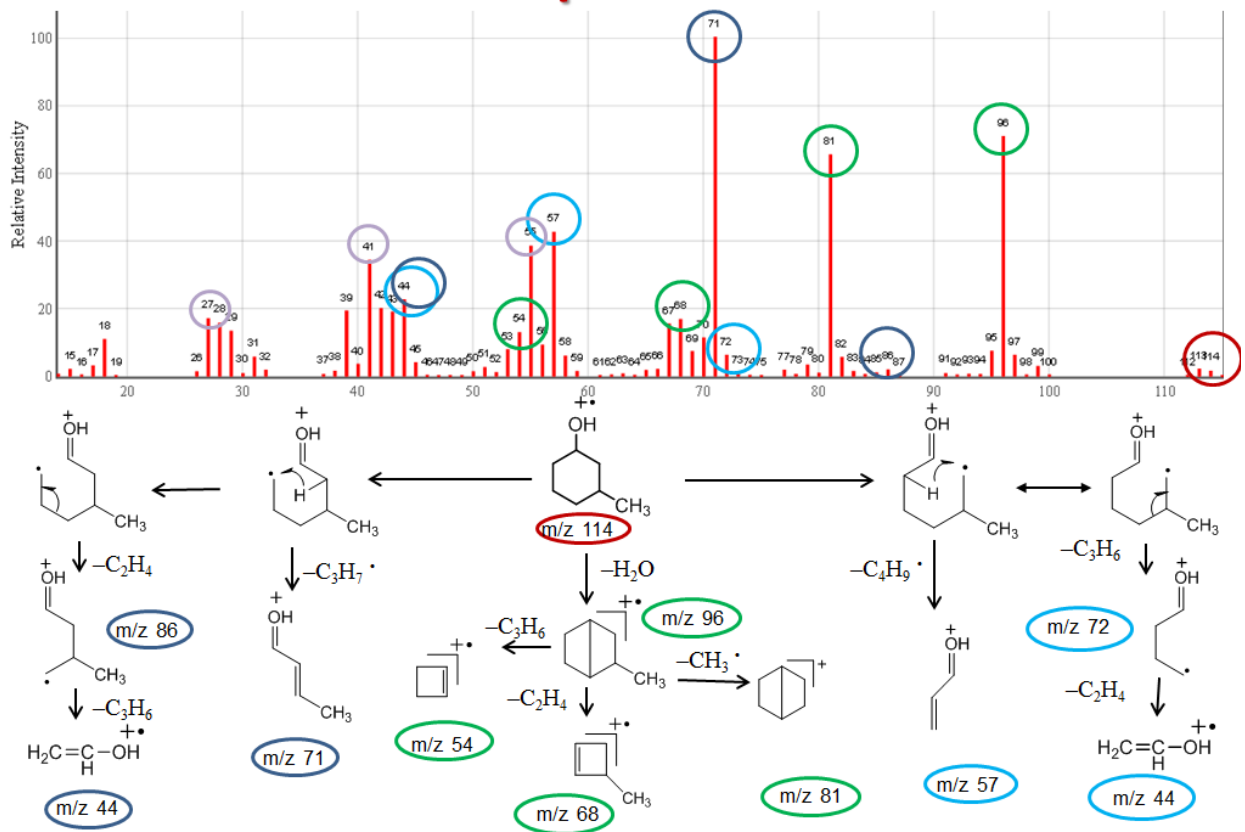
Бутандиол-1,2



Фрагментация алициклических спиртов



3-метилциклогексанол



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
РЯЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ РАДИОТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра «Общая и экспериментальная физика»

**Методические рекомендации к подготовке к лабораторным работам
по дисциплине**

«Масс-спектрометрия в органической химии»

Рязань 2018 г.

Лабораторные работы направлены на экспериментальное подтверждение теоретических положений и формирование учебных и профессиональных практических умений. Выполнение студентами лабораторных работ направлено на обобщение, систематизацию, углубление, закрепление полученных теоретических знаний по конкретным темам дисциплины и формирование необходимых умений и навыков – в ходе выполнения заданий у студентов формируются практические умения и навыки обращения с лабораторным оборудованием, аппаратурой а также исследовательские умения (наблюдать, сравнивать, анализировать, устанавливать зависимости, делать выводы и обобщения, самостоятельно вести исследования, оформлять результаты). Данные задачи решаются в лабораторном практикуме.

Методические указания по проведению лабораторных работ включают: цель работы, приборы и принадлежности, элементы теории, метод эксперимента, порядок выполнения работы, вопросы и задания для самоконтроля, библиографический список.

Для выполнения лабораторной работы студенты делятся на бригады по два-три человека. Каждая бригада выполняет лабораторную работу согласно графику выполнения работ, приведенному на стенде в каждой лаборатории.

Студенты выполняют следующие лабораторные работы:

№ работы	Название лабораторной работы
1	Восстановление брутто-формулы соединения по масс-спектру
2	Идентификация ациклических углеводов по масс-спектру
3	Установление основных направлений фрагментации ионов алициклических углеводов (нафенов) по их спектрам
4	Установление основных направлений фрагментации ионов ароматических углеводов по их спектрам
5	Интерпретация масс-спектров спиртов

При работе в лаборатории студент обязан выполнять правила техники безопасности, с которыми он знакомится на вводном занятии.

При подготовке к выполнению лабораторной работы необходимо изучить описание предстоящей работы, ознакомиться по учебной литературе с новыми понятиями и рассматриваемыми в данной работе закономерностями. Придя на занятие, студент должен иметь заготовленную в соответствии с установленным образцом форму отчета. Отчет должен содержать: название лабораторной работы, цель работы, используемое оборудование, схемы установок, таблицы измерений, расчеты и графики, расчет погрешности, выводы по работе.

Выполнению лабораторной работы предшествует проверка знаний студентов – их теоретической готовности к выполнению задания, понимания выполненных ими измерений, правильной интерпретации полученных результатов. Для облегчения подготовки к сдаче теоретического материала полезно ответить на контрольные вопросы, сформулированные в описании.

Перед выполнением работы следует изучить установку и приобрести навыки работы на ней. При обнаружении неисправности установки необходимо сообщить о ней преподавателю. Для успешного выполнения лабораторной работы студенту необходимо разобраться в устройстве установки или макета. Проверив приборы установки, подготовив их к работе, студент приступает к наблюдению тех эффектов или явлений, которым посвящена данная работа. Отсчёт измеряемых величин полагается производить с максимальной точностью. Поэтому перед снятием результатов измерений необходимо проверять нулевые показания приборов и установить цены деления на шкалах. В отчет заносятся результаты выполнения каждого пункта задания (схемы, диаграммы (графики), таблицы, расчеты, ответы на вопросы пунктов задания, выводы и т.п.)

Обработка результатов измерений не менее важна, чем проведение эксперимента. Многие физические законы, полученные в результате экспериментальных исследований, выражаются в виде математических формул, связывающих числовые значения физических

характеристик. Поэтому необходимо, чтобы при выполнении измерений были разумно согласованы друг с другом точность определения различных величин. Если в лабораторной работе исследуется зависимость одной величины от другой, то эту зависимость следует представить графически. Вычисление искомой величины содержит и расчет погрешностей измерения в соответствии с правилами. После проведения необходимых измерений и вычислений студент представляет отчет на подпись преподавателю. Полностью оформленный отчет по выполненной работе представляется на следующем занятии.

Каждую выполненную работу студент должен защитить в установленные сроки. При подготовке к защите работ необходимо рассмотреть соответствующий теоретический материал по учебнику или конспекту лекций, а также все вопросы, связанные с выполнением работ – по описаниям лабораторных работ. При защите лабораторной работы студент должен показать знание теории и методов измерения, используемых в работе, уметь анализировать полученные результаты.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
РЯЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ РАДИОТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра «Общая и экспериментальная физика»

Методические рекомендации к самостоятельной работе студентов

по дисциплине

«Масс-спектрометрия в органической химии»

Рязань 2018 г.

Общие сведения о самостоятельной работе студентов

Целями самостоятельной работы студентов являются:

- систематизация и закрепление знаний, умений и навыков;
- углубление и расширение теоретических знаний;
- развитие умений использовать справочную документацию и специальную литературу;
- развитие познавательных способностей и активности студентов: творческой инициативы, самостоятельности, ответственности и организованности;
- формирование самостоятельности мышления, способностей к саморазвитию, самосовершенствованию и самореализации.

Задача данного курса – подготовка бакалавров, владеющих методами проведения анализа вещества в зависимости от конкретных условий решаемых задач; ознакомление студентов с современной аналитической аппаратурой и формирование практических навыков работы с подобной аппаратурой и навыков проведения анализа состава вещества.

Самостоятельная работа заключается в подготовке к лекциям и лабораторным занятиям, экзаменам и зачетам, ознакомлении с основной и дополнительной литературой. Основным принципом организации самостоятельной работы студентов является комплексный подход, направленный на формирование навыков творческой деятельности студента в аудитории и домашней подготовке к соответствующим видам занятий. Для успешной самостоятельной работы студент должен планировать свое время в соответствии с рабочей программой дисциплины.

В учебном процессе выделяют два вида самостоятельной работы: аудиторная – самостоятельная работа выполняется на учебных занятиях под непосредственным руководством преподавателя и по его заданию; внеаудиторная – самостоятельная работа выполняется студентом по заданию преподавателя, но без его непосредственного участия.

Аудиторная самостоятельная работа студентов осуществляется на лекциях, практических занятиях.

При выполнении заданий внеаудиторной самостоятельной работы студент должен:

- строго выполнять весь объем заданий самостоятельной работы;
- предоставить преподавателю выполненные задания на проверку;
- после изучения каждой темы готовиться к устным опросам;
- выполнить все задания, независимо от пропуска занятий по уважительным или неуважительным причинам.

Основным принципом организации самостоятельной работы студентов является комплексный подход, направленный на формирование навыков репродуктивной и творческой деятельности студента в аудитории, при внеаудиторных контактах с преподавателем на консультациях и в ходе домашней подготовки.

При выполнении заданий внеаудиторной самостоятельной работы студент должен:

- выполнять весь объем заданий самостоятельной работы;
- предоставить преподавателю выполненные задания на проверку;
- после изучения каждой темы готовиться к устным опросам;
- выполнить все задания, независимо от пропуска занятий по уважительным или неуважительным причинам.

Самостоятельная работа студентов включает в себя следующие виды работ: изучение материалов лекций, подготовка к выполнению и защите лабораторных работ, подготовка к экзамену.

Оператор ЭДО ООО "Компания "Тензор"

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ

СОГЛАСОВАНО

ФГБОУ ВО "РГРТУ", РГРТУ, Дубков Михаил Викторович,
Заведующий кафедрой ОиЭФ

22.08.24 11:22 (MSK)

Простая подпись