

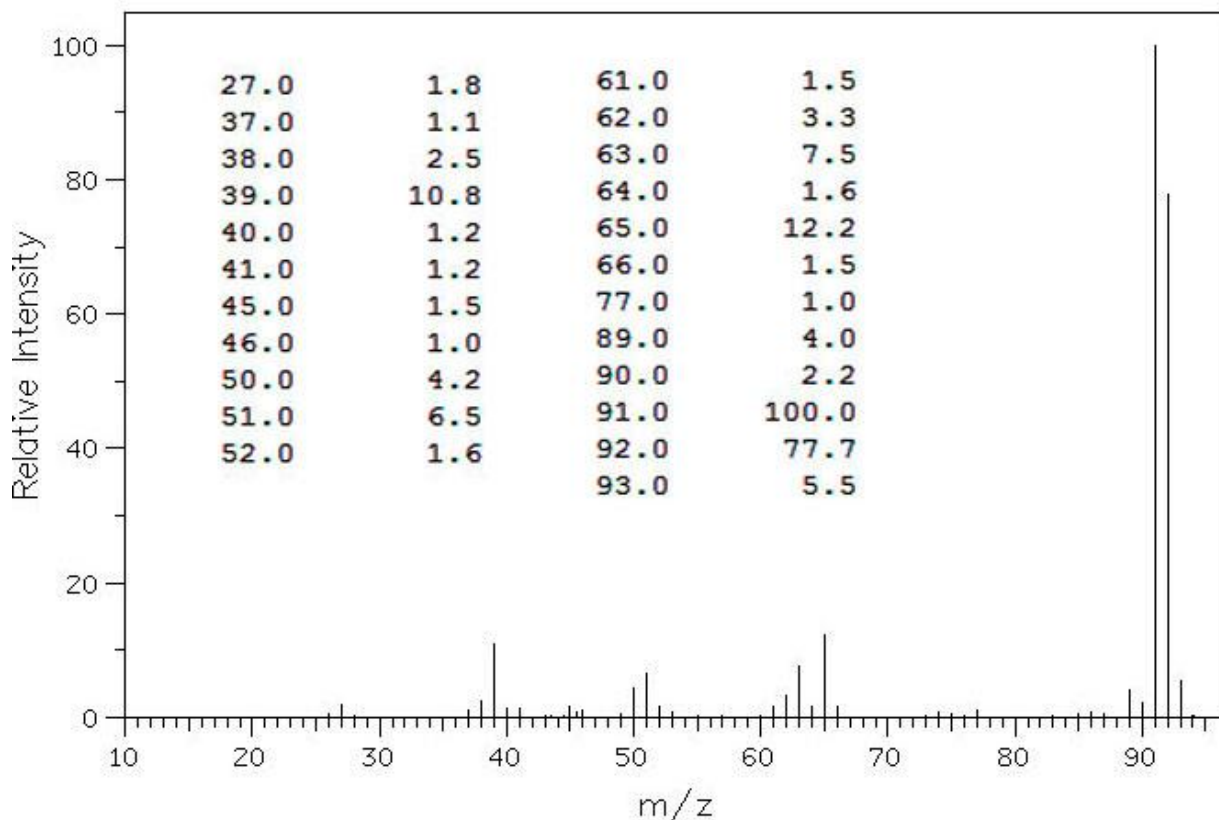
Розділ: Мас-спектрометрія
Лабораторна робота № 1

Тема: Молекулярний іон у мас-спектрі EI

Мета: Навчитись коректно ідентифікувати молекулярний іон у мас спектрі EI і отримувати максимум інформації про елементний склад сполуки з кластеру молекулярного іону.

Визначення можливих емпіричних формул на основі значення m/z

Завдання 1. Для наведеного спектра гідрогенкарбону визначити можливі емпіричні формули сполуки.



Підказка.

1) У кластері іонів з найбільшою молекулярною масою обрати пік імовірного молекулярного іону.

2) Поділити m/z молекулярного іону на 13. Ціла частина від ділення дає число атомів Карбона. Число атомів Гідрогена отримуємо, додаючи до нього залишок від ділення. Наприклад, для молекулярного іону з m/z 54 отримуємо $54/13 = 4$ залишок 2, тобто формула C_4H_6 .

3) Супінь ненасиченості (сумарне число подвійних зв'язків і циклів у молекулі; потрійний зв'язок еквівалентний двом подвійним) визначають за формулою

$R = x - \frac{1}{2}y + \frac{1}{2}z + 1$, (для молекули $C_xH_yN_zO_n$; для молекул, які містять інші елементи, x,y,z,n – відповідно суми коефіцієнтів чотири-, одно-, три- та двовалентних елементів; для молекул, які містять елементи з валентністю більше чотирьох, формула не працює).

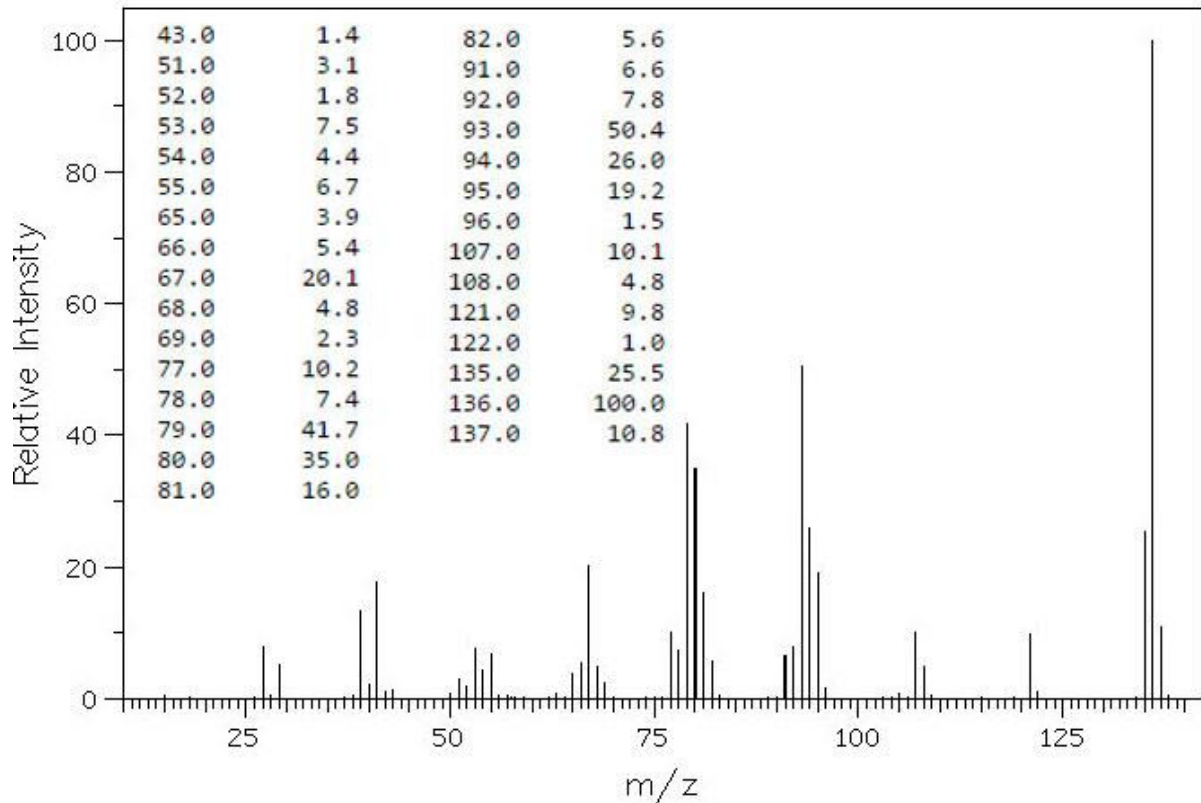
4) Якщо ступінь ненасиченості – неціла, тоді молекулярний іон ідентифікований невірно; кроки 1-3 слід повторити з іншим імовірним піком молекулярного іону.

5) Ідентифікуємо найближчий фрагментний іон. Якщо молекулярний іон ідентифікований вірно, ще дві умови мають бути виконані: 1) фрагментний іон має

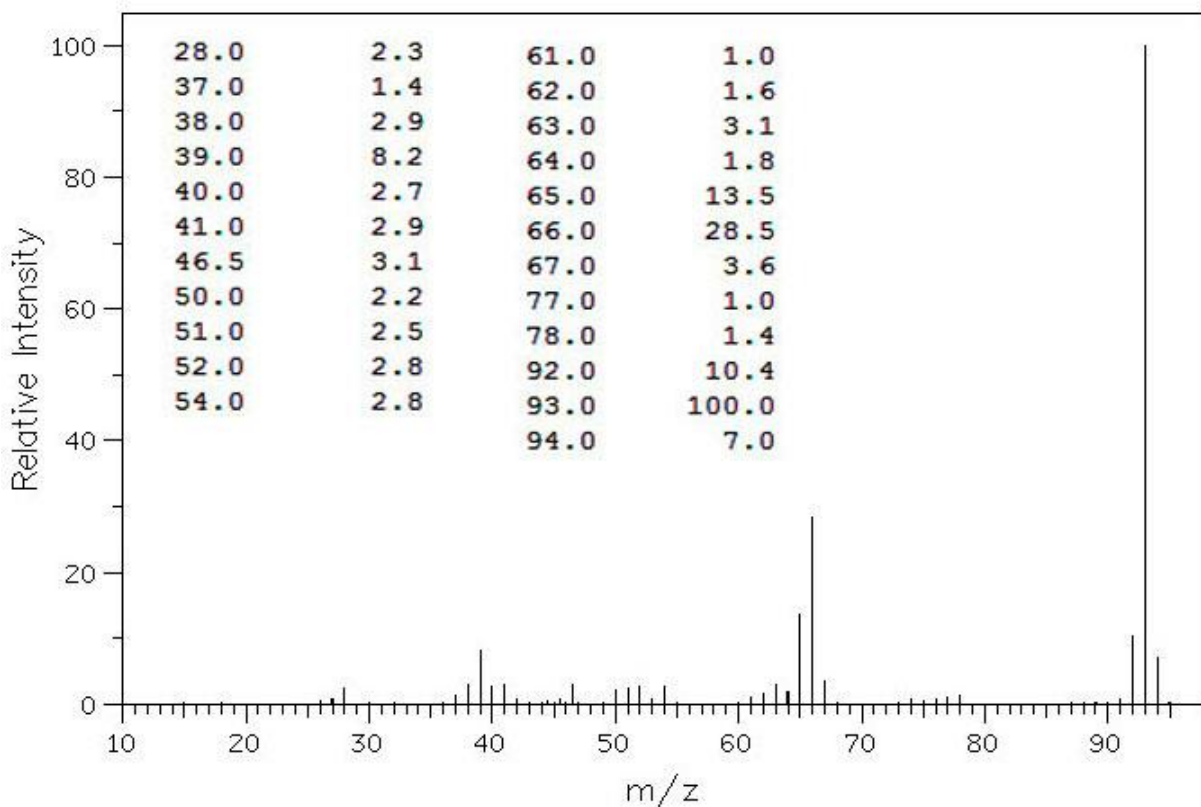
непарне m/z (при парному для m/z для молекулярного іону, що відповідає фрагментації розривом зв'язку; **правило може мати виняток!**); 2) m/z фрагментного іону має відповідати втраті молекулярним іоном реалістичних мас (молекулярний іон не може втрачати 5-14, 21-25 а.о.м).

Завдання 2.

На основі нижче наведеного спектра ЕІ гідрогенкарбону визначте можливі емпіричні формули сполуки.



Завдання 3. Для сполуки, яка містить Нітроген, зробити віднесення молекулярного іону і запропонувати емпіричні формули.

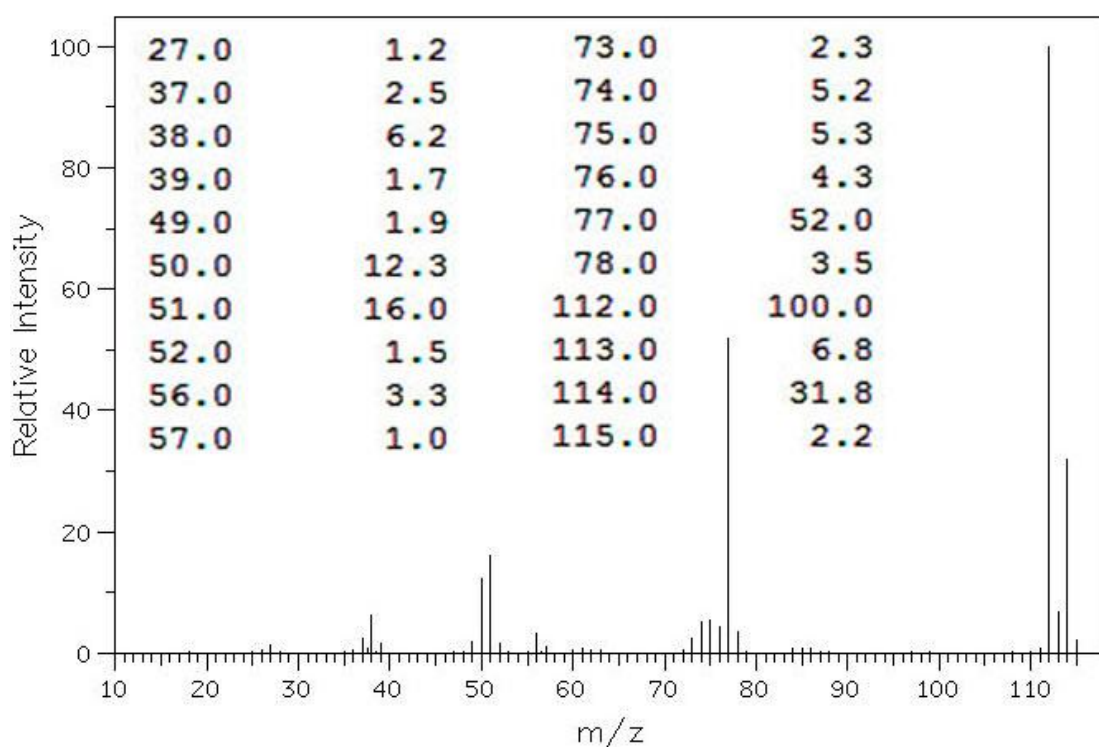
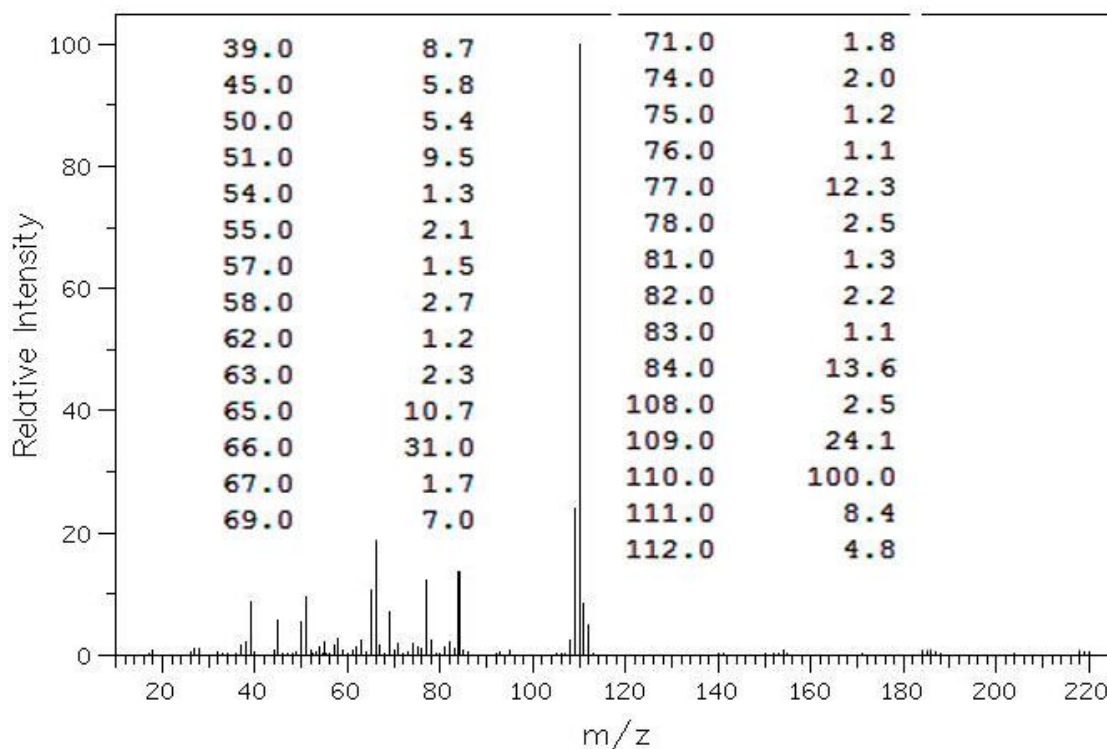


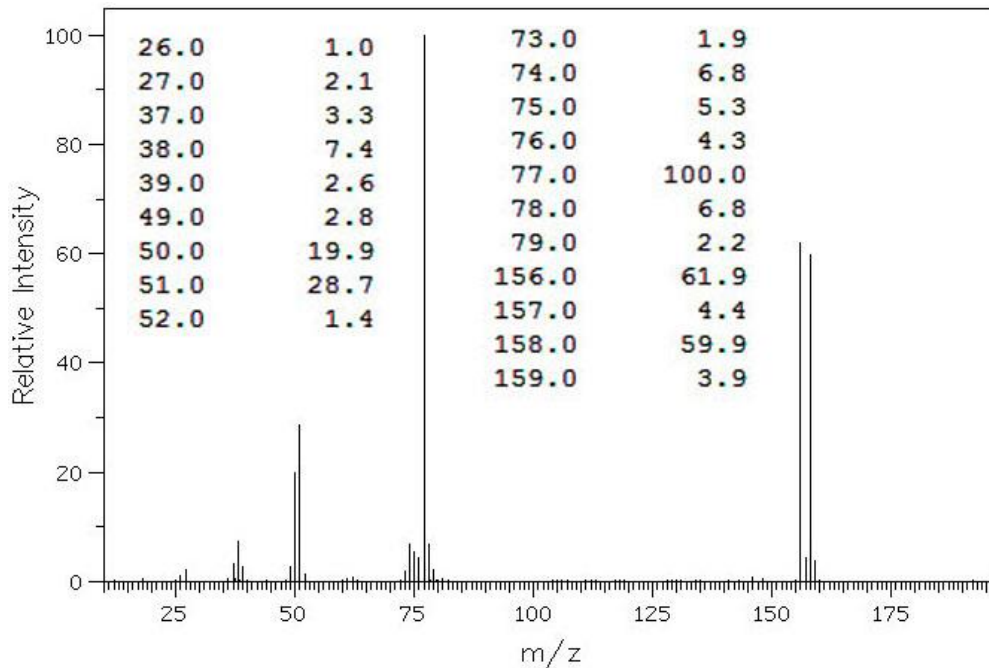
Підказка.

- 1) Зробити кроки 1-2 із завдання 1, отримати формулу C_nH_m .
- 2) До формули C_nH_m додаємо послідовно атоми O та N, одночасно віднімаючи відповідні масові еквіваленти (для O таким є CH_4 , для N - CH_2).
Наприклад, для формули C_4H_6 отримуємо $C_4H_6 + O - CH_4 = C_3H_2O$
 $C_4H_6 + 2N - 2CH_2 = C_2H_2N_2$ і т. д.
- 3) Перевіряємо ступінь ненасиченості і відкидаємо нереалістичні варіанти.

Визначення елементного складу на основі кластера молекулярного іону.

Завдання 4. Наведені нижче спектри відповідають речовинам, кожна з яких містить один атом одного з елементів – Cl, Br або S. Визначити, який спектр якій речовині відповідає, встановити емпіричні формули сполук.



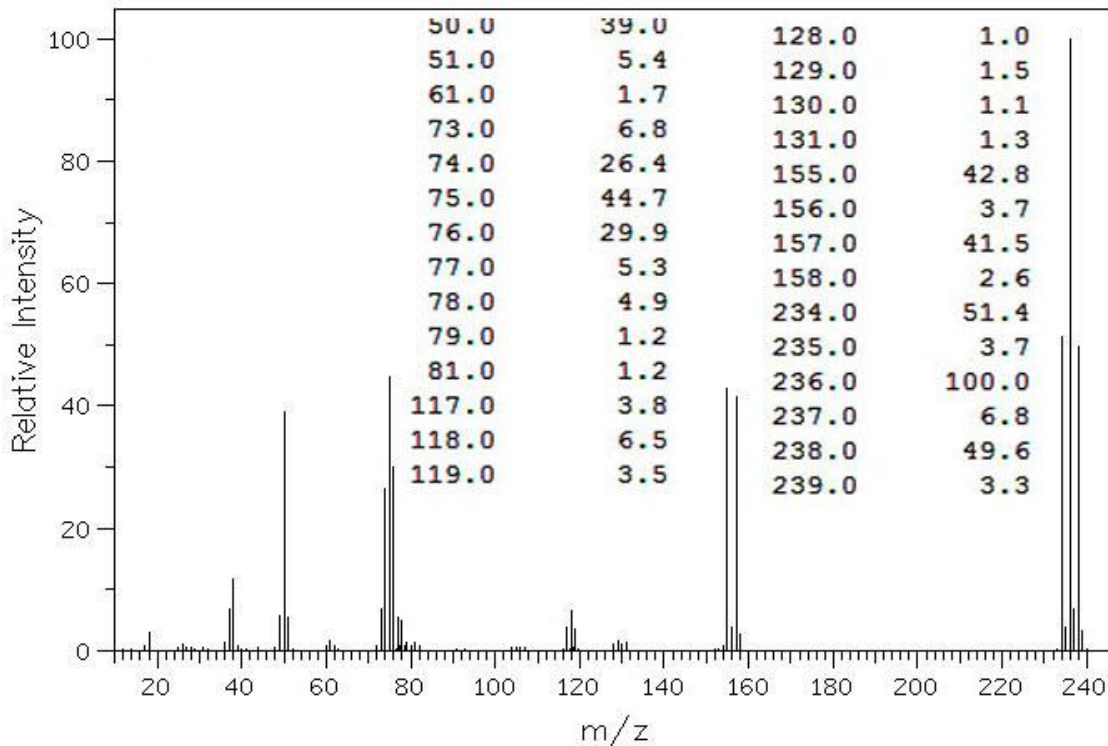


Підказка. Слід звернути увагу на структуру кластера молекулярного іону, а також дані наведеної нижче таблиці, і відповісти на запитання: 1) до елементів якого типу відносять S, Cl, Br? 2) що означає тип елемента у даній таблиці? 3) яку інтенсивність (по відношенню до молекулярного піка) мають піки M+2 у кожному спектрі? якому елементу відповідно до таблиці відповідає такий розподіл інтенсивностей?

Природная распространённость изотопов химических элементов

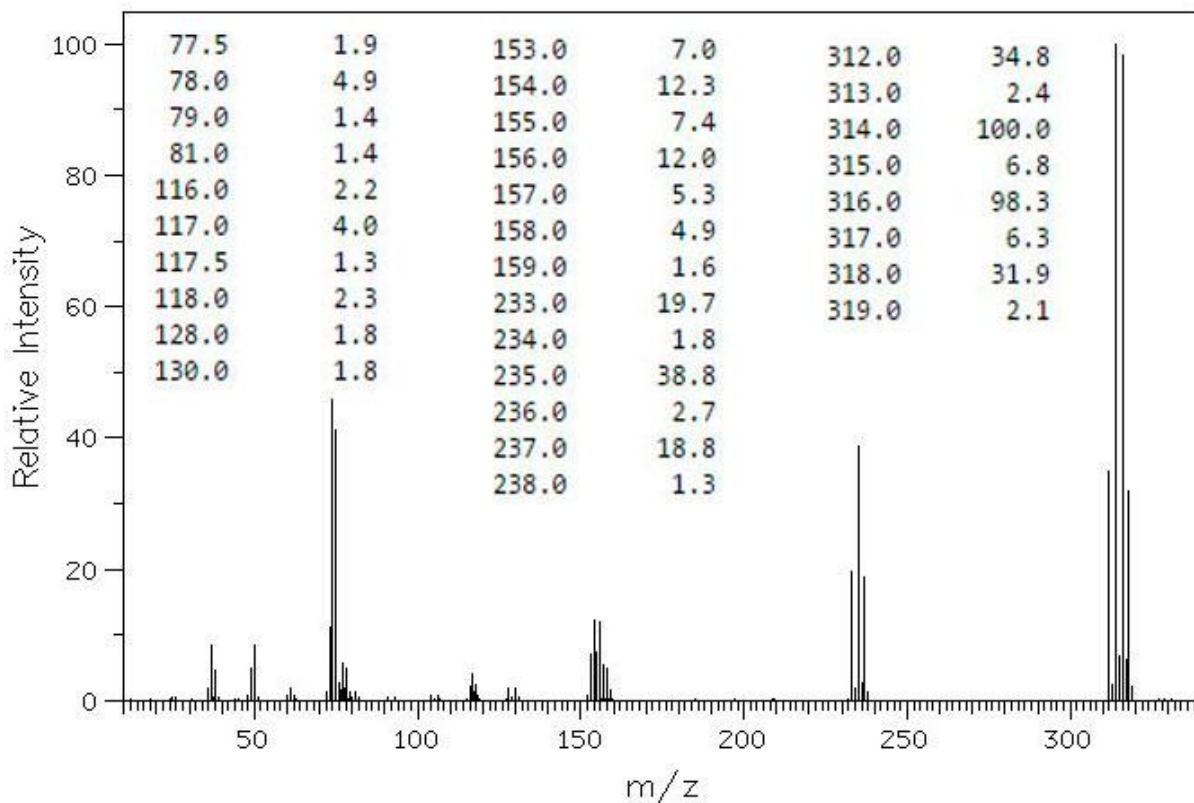
Элемент	Изотоп	Тип изотопа	Интенсивность, % (относительно Σ изотопов)	Интенсивность, % (относительно наиболее распространенного изотопа)	Тип элемента
Водород	^1H	A	99,985	100,00	A*
	^2D	A+1	0,015	0,02	
Углерод	^{12}C	A	98,89	100,00	A+1
	^{13}C	A+1	1,11	1,12	
Азот	^{14}N	A	99,64	100,00	A+1
	^{15}N	A+1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

Завдання 5. Молекула речовини, спектр якої наведений нижче, містить два атомів галогена. Чи можна визначити, якого саме, на основі кластера молекулярного іону? Зробити віднесення молекулярного іону, визначити емпіричні формули.

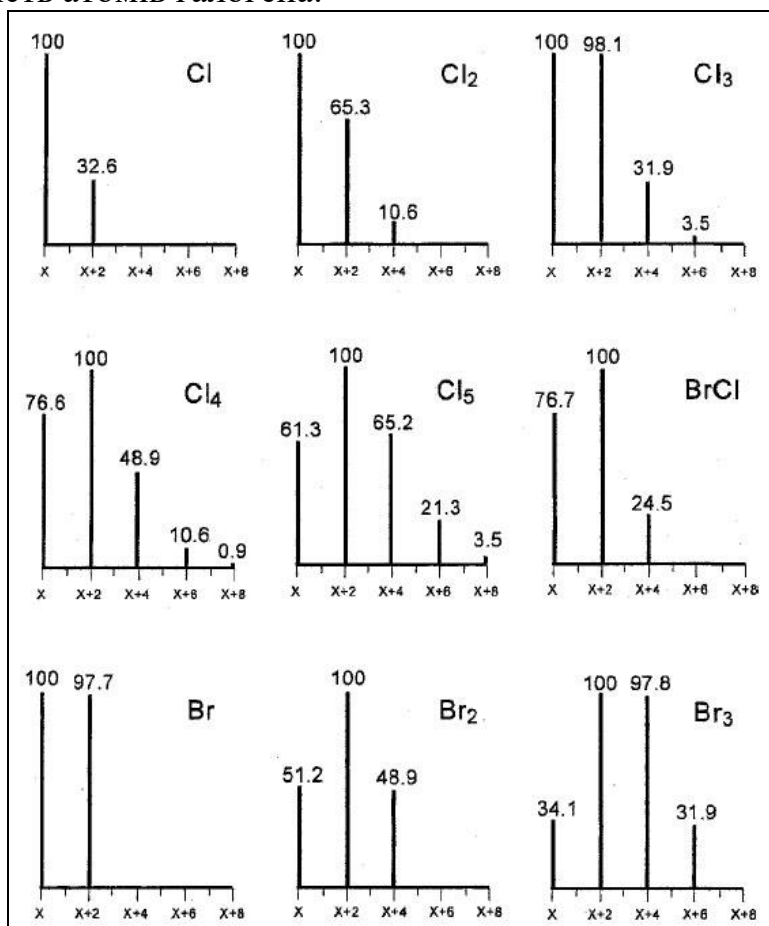


Підказка. Кластер молекулярного іону, речовини, яка містить n атомів $(A+2)$ -елемента, містить $(n+1)$ піків, серед яких $M, M+2, M+4$ і т. д., інтенсивність яких пропорційна коефіцієнтам $(a+b)^n$, де a, b -природний вміст ізотопів A і $A+2$. Наприклад, Для двох атомів елемента $A+2$ маємо $(a+b)^2 = a^2+2ab+ b^2$, піки $M, M+2, M+4$ будуть мати відносну інтенсивність пропорційну $a^2, 2ab, b^2$ відповідно.

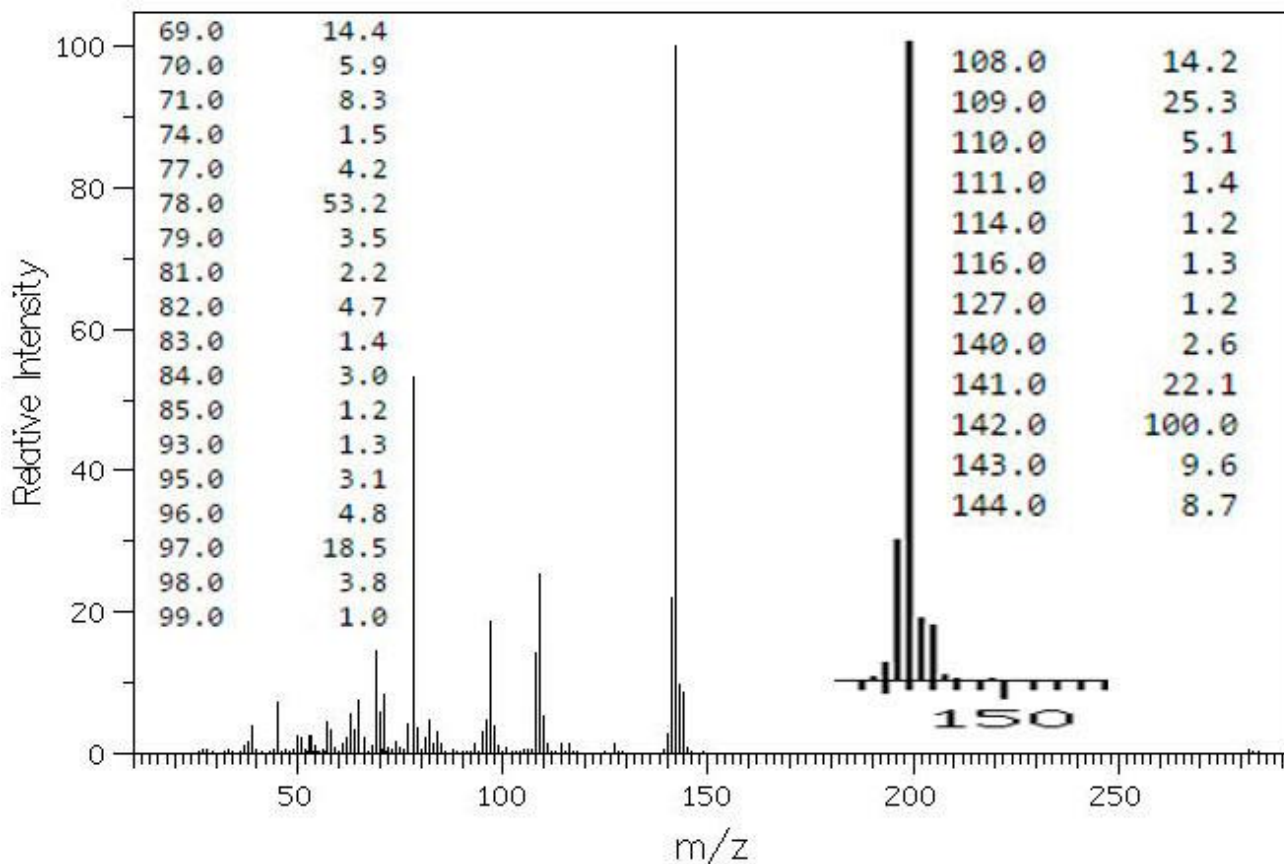
Завдання 6. Молекула речовини, спектр якої наведений нижче, містить кілька атомів галогена. Чи можна визначити, якого саме, на основі кластера молекулярного іону? Зробити віднесення молекулярного іону, визначити емпіричні формули.



Підказка. Скористатись малюнком нижче і за характером кластера молекулярного іону виявити кількість атомів галогена.



Завдання 7. Для наведеного спектра визначити, які елементи можуть входити до складу речовини, і в якій кількості. Віднести молекулярний іон, визначити емпіричну формулу.



Завдання 8. Для спектра, наведеного у завданні 2, визначити приблизно число атомів Карбону в молекулі на основі кластера молекулярного іону. Перевірити відповідність отриманій раніше емпіричній формулі.

Підказка. Використати значення відносної інтенсивності піку $M+1$.

Завдання 9 (індивідуальне). У запропонованому спектрі ідентифікувати молекулярний іон, визначити можливі емпіричні формули сполуки; використати інформацію про будову кластера.