



Uniwersytet Jagielloński, Collegium Medicum
Katedra Chemii Organicznej



Spektroskopia masowa

Materiały do ćwiczeń

Barbara Drożdż

Kraków 2016





Spis treści

Wstęp	4
Budowa spektrometru masowego	4
Układ wprowadzenia próbki	5
Jonizacja związku	5
Analizator jonów	5
Detekcja i rejestracja jonów	6
Sposoby przedstawiania masy	7
Bezwzględna masa atomowa i cząsteczkowa	7
Masa atomowa i cząsteczkowa	7
Masa molowa pierwiastków i cząsteczek	7
Masa izotopowa	7
Średnia ważona masa atomowa i cząsteczkowa	8
Masa w spektroskopii MS	9
Widmo masowe	9
Rodzaje jonów na widmie MS	9
Jon molekularny	9
Jony fragmentacyjne	10
Piki izotopowe	10
Określenie ilości atomów węgla	11
Wskazania na obecność azotu	11
Wskazania na obecność atomów chloru	11
Wskazania obecności atomów bromu	13
Fragmentacja związków organicznych	14
Główne drogi rozpadu	14
Rozszczepienie α	14
Przegrupowanie McLafferty'ego	14
Efekt orto	15
Charakterystyka dróg rozpadu głównych grup związków organicznych...	15
Węglowodory nasycone	15
Węglowodory nienasycone	17
Węglowodory aromatyczne	17
Alkohole	19
Fenole	21
Aldehydy i ketony	22
Kwasy karboksylowe	25
Aminy	27
Związki nitrowe	27
Interpretacja widma masowego w MS z jonizacją EI	29
Zadania	30
Bibliografia	37

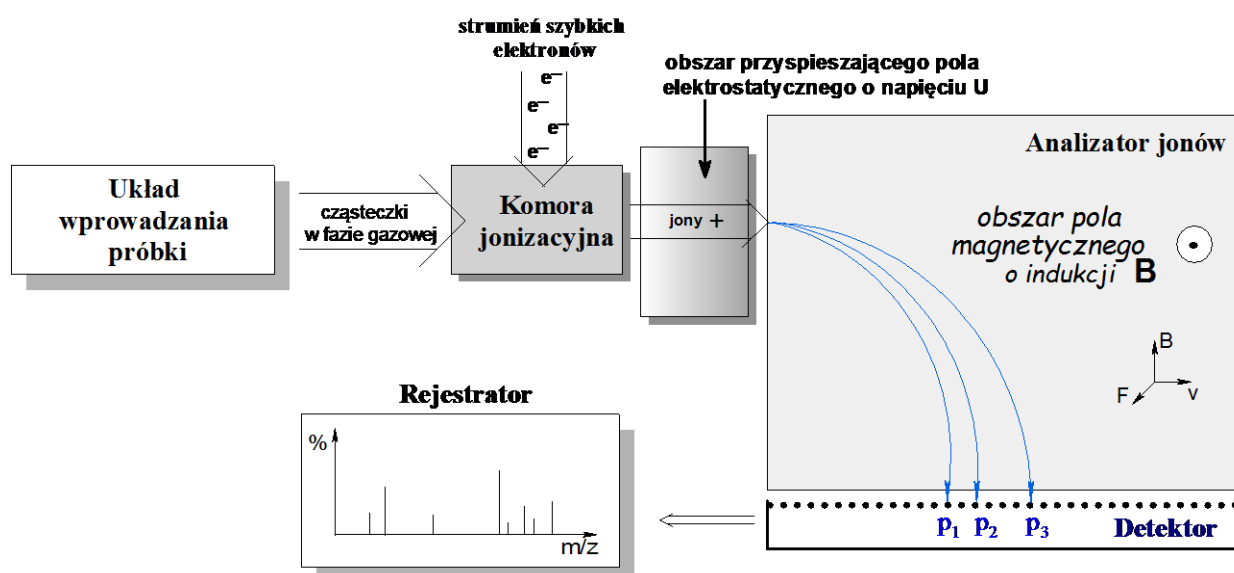
Wstęp

Spektroskopię masową (MS) zalicza się do metod spektroskopowych tylko dlatego, że jej wyniki przedstawiane są w postaci widm (spektrum). W spektroskopii tej nie wykorzystuje się zjawiska absorpcji ani emisji promieniowania elektromagnetycznego jak to ma miejsce w spektroskopiach UV, IR czy NMR.

Widmo masowe obrazuje rozpad cząstek analizowanej substancji na mniejsze, naładowane fragmenty powstające pod wpływem różnych czynników jonizujących. Detektor spektrometru masowego różnicuje mieszaninę dochodzących do niego jonów wg stosunku ich masy do ładunku (m/z) oraz dokonuje pomiaru względnej ich zawartości. Zmiany te przedstawiane są graficznie w postaci wykresu, na którym na osi rzędnych zaznaczana jest intensywność sygnałów, a na osi odciętych wartość stosunku masy jonów do ich ładunku, z dokładnością odpowiadającą rozdzielczości aparatu, nie większą niż jedna jednostka masy (unit $1u = 1.66 \cdot 10^{-27}$ kg). Spektroskopia masowa jest metodą pozwalającą wyznaczyć masę cząsteczkową badanego związku oraz masy fragmentów, na jakie ten związek rozpada się w trakcie jonizacji w spektrometrze masowym.

Budowa spektrometru masowego

Istnieje wiele modeli spektrometrów masowych, ich budowa zależy od rodzaju zastosowań i wymaganej dokładności prowadzonych pomiarów. We wszystkich spektrometrach można jednak wyróżnić te same główne elementy konstrukcji: układ wprowadzania próbki, komorę jonizacyjną, analizator, detektor jonów oraz rejestrator (rys.1).



Rys. 1 Schemat budowy spektrometru masowego z jonizacją elektronową.



Układ wprowadzenia próbki

Istnieje kilka sposobów wprowadzania badanej próbki do spektrometru masowego. Wybór najlepszej metody wprowadzania związku zależy od jego lotności i trwałości w wysokiej temperaturze (nawet do 300°C). Zwykle badana substancja jest przeprowadzana w gaz o bardzo niskim ciśnieniu panującym w całym aparacie (rzędu 10^{-4} Pa). Wysoka próżnia (ciśnienie 10^9 razy niższe od atmosferycznego) pozwala na minimalizację zderzeń między cząsteczkami. Przeprowadzona w stan gazowy próbka jest kierowana do komory, w której ulega jonizacji.

Jonizacja związku

Ponieważ działanie spektrometru masowego opiera się na odchyłaniu strumienia jonów w polu magnetycznym, analizowane cząsteczki muszą mieć ładunek elektryczny. W pierwszym etapie analizy badane cząsteczki przeprowadza się w jony.

Jonizację próbki można wywołać wieloma sposobami między innymi działaniem strumienia elektronów (EI), jonizacją chemiczną (CI), desorpcją polem (FD), desorpcją laserową (LD), rozpylaniem w polu elektrycznym (ES).

Jedną ze stosowanych metod jest jonizacja wiązką elektronów (EI). Elektrony używane do jonizacji mają energię rzędu 15-100 eV (standardowe widma masowe związków organicznych otrzymuje się przy wartościach 70 eV). Taka energia znacznie przewyższa pierwszy potencjał jonizacji (wynoszący np. dla atomu wodoru 13.6 eV, dla atomu węgla 11.3 eV) i dostarcza powstałym jonom dużo wyższej energii niż posiadają substraty w zwykłych reakcjach chemicznych. Wysoka energia dostarczona cząsteczce może powodować rozerwanie każdego wiązania i powstanie jonów, których nie spotyka się w innych warunkach np. w reakcjach chemicznych. W spektrometrze masowym oprócz procesów rozerwania wiązań w badanym związku, zachodzą również reakcje wewnątrzcząsteczkowych przegrupowań. W wyniku jonizacji strumieniem elektronów w komorze jonizacyjnej powstaje mieszanina różnych jonów i cząsteczek obojętnych. Cząsteczki, które są obdarzone ładunkiem dodatnim są wypychane z komory jonizacyjnej przez przyłożenie niewielkiego potencjału dodatniego, dzięki czemu jony ujemne i cząstki obojętne nie przedostają się do analizatora jonów.

Analizator jonów

(Do właściwego zrozumienia tego rozdziału należy przypomnieć sobie wiadomości związane z ruchem cząstek naładowanych w polu magnetycznym)

Wydostające się z komory jonizacyjnej jony dodatnie są przyspieszane działaniem silnego pola elektrostatycznego (U rzędu 2-8 kV) i kierowane do analizatora, w którym jony są poddawane rozdziałowi zgodnie z wartością stosunku ich masy do ładunku. Często stosowanym analizatorem jest analizator magnetyczny. Naładowane dodatnio jony o dużej energii kinetycznej w polu magnetycznym pod wpływem siły Lorentza ($F = Bqv$) zaczynają poruszać się po torach o różnych promieniach krzywizny r ($Bqv = mv^2/r$), dzięki czemu trafiają do detektora w różnych punktach (rys.1 - punkty p_1, p_2, p_3).

Zdolność rozdzielcza spektrometrów masowych, czyli zdolność do rozróżnienia sygnałów pochodzących od jonów o minimalnie różniących się masach (określanych w MS wartością m/z) jest bardzo duża.

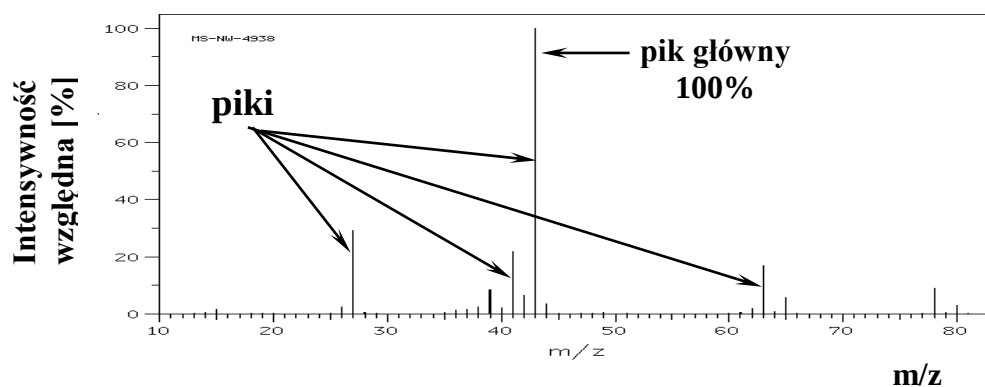
Najczęściej używane przyrządy o małej zdolności rozdzielczej odróżniają jony o masach różniących się o jedną jednostkę masy atomowej (**nigdy o więcej**). Przykładowo każdy spektrometr masowy odróżnia jon $C_5H_5^+$ o $m/z = 65$ od jonu $C_5H_4^+$ o $m/z = 64$.

Spektrometry MS o średniej i dużej rozdzielczości potrafią rozdzielić jony o masach różniących się nawet o 0.0001u, co zdecydowanie ułatwia interpretację widma, niestety jednak znacznie podnosi cenę jego wykonania. Piki pochodzące od jonów $C_2H_4^+$ i N_2^+ w widmie o niskiej rozdzielczości pojawiają się przy tej samej wartości $m/z = 28$, natomiast w widmie o dużej rozdzielczości pojawiają się dla tych jonów odpowiednio przy wartościach $m/z = 28.0312$ i $m/z = 28.0062$ (patrz tabela 1).

Detekcja i rejestracja jonów

Każdy jon docierający do detektora wzbudza impuls elektryczny (tzw. prąd jonowy), który jest następnie przetwarzany w postać cyfrową, która może być opracowana w dowolny sposób.

Dane otrzymane przez spektrometr masowy są najczęściej przedstawiane w postaci tabeli lub widma (spektrum) jak to pokazano na rys.2. Wyniki zawierają informację o intensywnościach względnych, pojawiających się w detektorze jonów o określonym stosunku masy do ładunku. Intensywność względna jest liczona w stosunku do jonu o największym natężeniu, który przyjmuje się za **jon główny** i przypisuje mu intensywność 100%. Intensywność pozostałych pików jest przedstawiana w procentach względem piku głównego. Wartości m/z podawane są bezwymiarowo, dotyczą jednak wielkości masy wyrażonej w jednostkach masy atomowej (unitach) i ładunku podawanego jako wielokrotność ładunku elementarnego ($1.6022 \cdot 10^{-19}C$). Przykładowo jon fragmentacyjny $C_3H_6^+$ pojawi się na widmie przy wartości $m/z = 42$ ($m = 42u$, $z = 1$)



m/z	%*	m/z	%*
26	1.2	44	4.2
27	29.5	62	3.3
39	8.8	63	17.9
41	20.2	65	7.1
42	7.5	78	9.2
43	100	80	2.5

* % - wysokość piku liczona w stosunku do piku o maksymalnej wysokości, któremu przypisana jest umownie intensywność 100%

Rys. 2 Przykładowe formy przedstawiania widma masowego.



Sposoby przedstawiania masy

Masa jest wielkością fizyczną określającą ilość materii. W układzie SI jednostką masy jest kilogram. W chemii służy głównie do obliczeń stechiometrycznych prowadzonych reakcji. Najczęstszym źródłem, z którego korzysta chemik do określenia masy pierwiastków jest układ okresowy lub tablice fizykochemiczne, jednak zawarte tam wartości mas **nie nadają się do obliczeń mas cząsteczek docierających do detektora spektrometru masowego**.

Przed przystąpieniem do interpretacji widm masowych należy przypomnieć sobie wszystkie sposoby określania masy stosowane w chemii, aby móc odpowiedzieć, którą z nich możemy odczytać z widma masowego.

Bezwzględna masa atomowa i cząsteczkowa

Masa atomów i cząsteczek wyrażona w kilogramach. Przykładowo dla atomu wodoru wynosi $1.6735 \cdot 10^{-27}$ kg.

Masa atomowa i cząsteczkowa

Masa atomowa (względna masa atomowa) wskazuje ile razy masa danego atomu jest większa od 1/12 masy izotopu węgla ^{12}C . Oznaczeniem jednostki masy atomowej jest symbol u (unit) lub dalton [Da].

$$1 \text{ u} = 1 \text{ Da} = 1/12 \text{ masy atomu } ^{12}\text{C} \text{ o masie bezwzględnej} = 1,66057 \cdot 10^{-27} \text{ kg.}$$

Masa atomowa jest masą atomu wyrażoną w jednostkach masy atomowej [u, Da]. Ponieważ przyjęta masa izotopu węgla ^{12}C jest równa 12.0000 u, inne pierwiastki mają w tej skali masy ułamkowe np. masa atomu wodoru ^1H wynosi 1.0078 u, a tlenu ^{16}O 15.9949 u.

Masa cząsteczkowa jest sumą mas atomowych atomów wchodzących w skład cząsteczki. Przykładowo masa cząsteczkowa wodoru wynosi 2.0156 u.

Masa molowa pierwiastków i cząsteczek

Masa molowa jest liczbowo równa masie atomowej (lub cząsteczkowej), ale wyrażona jest w g/mol lub zgodnie z układem SI w kg/mol.

Masa izotopowa

Izotopami są atomy tego samego pierwiastka różniące się liczbą neutronów w jądrze, a tym samym liczbą masową. Masa izotopowa jest obliczana na podstawie dokładnych mas atomowych wybranych izotopów pierwiastków wchodzących w skład cząsteczki i wyrażona w jednostkach masy atomowej. Przykładowo dla chlorometanu możemy obliczyć między innymi następujące masy izotopowe:

$$^{12}\text{C}^1\text{H}_3^{35}\text{Cl} = (12.000 + 3 \cdot 1.0078 + 34.9688)\text{u} = 49.9922\text{u}$$

$$^{12}\text{C}^1\text{H}_3^{37}\text{Cl} = (12.000 + 3 \cdot 1.0078 + 36.9659)\text{u} = 51.9893\text{u}$$

$$^{12}\text{C}^1\text{H}_2^2\text{H}^{35}\text{Cl} = (12.000 + 2 \cdot 1.0078 + 2.014 + 34.9688)\text{u} = 50.9984\text{u}$$

Średnia ważona masa atomowa i cząsteczkowa
(Średnia masa atomowa, cząsteczkowa)

Średnia masa atomowa (podawana np. w układzie okresowym) jest to masa obliczona jako średnia ważona izotopów pierwiastka uwzględniająca występujący w przyrodzie skład izotopowy; podawana jest w jednostkach masy atomowej [u].

Tabela 1. Masy izotopowe najczęściej spotykanych pierwiastków w chemii organicznej.

Liczba atomowa	Symbol	Masa izotopowa [u]	Rozpowszechnienie w przyrodzie [%]	Udział względem najczęściej występującego izotopu danego pierwiastka [%]	Średnia masa atomowa [u]
1	H	1.0078≈1	99.985	100	1.0079
	D	2.0141≈2	0.015	0.0151	
6	¹²C	12.0000=12	98.900	100	12.011
	¹³C	13.0034≈13	1.100	1.112	
7	¹⁴N	14.0031≈14	99.630	100	14.0067
	¹⁵N	15.0001≈15	0.370	0.37	
8	¹⁶O	15.9949≈16	99.790	100	15.9994
	¹⁸O	17.9992≈18	0.200	0.20	
9	¹⁹F	18.9984≈19	100.000	100	18.9984
15	³¹P	30.9738≈31	100.000	100	30.9738
16	³²S	31.9721≈32	95.030	100	32.066
	³³S	32.9715≈33	0.750	0.789	
	³⁴S	33.9679≈34	4.220	4.44	
17	³⁵Cl	34.9688≈35	75.770	100	35.453
	³⁷Cl	36.9659≈37	24.230	31.98	
35	⁷⁹Br	78.9183≈79	50.690	100	79.904
	⁸¹Br	80.9163≈81	49.310	97.28	
53	¹²⁷I	126.9045≈127	100.000	100	126.9045

Średnią masę cząsteczkową oblicza się z podanego poniżej wzoru:

$$m_{cz} = \frac{\sum (m_i \cdot x_i)}{100\%}$$

gdzie: m_i – masy izotopowe pierwiastków związku
 x_i – udział procentowy izotopów w przyrodzie



Przykładowo masa cząsteczkowa CCl₄ (masy izotopów i ich udziały procentowe podaje tabela 1)

$$m_{cz} = \frac{12.0000u \cdot 98.90\% + 13.0034u \cdot 1.10\% + 4 \cdot (34.9688u \cdot 75.77\% + 36.966u \cdot 24.23\%)}{100\%}$$

$$m_{cz} = 153.8219u$$

Masa w spektroskopii MS

Wspomniana we wstępie wysoka rozdzielczość, z jaką detektor w spektrometrze masowym rozróżnia masy docierających do niego jonów, wymaga posługiwania się w obliczeniach masami izotopowymi. Większość pierwiastków występuje w przyrodzie jako mieszanina izotopów, przy czym skład izotopowy jest stały i niezależny od pochodzenia próbki.

W tabeli 1 przedstawiono składy izotopowe pierwiastków najczęściej spotykanych w chemii organicznej.

Szukając na widmie MS przykładowo piku jonu CH₂Cl₂⁺ musimy uwzględnić obecność nie tylko jonu ¹²C¹H₂³⁵Cl₂⁺, ale również jonów o innych składach: ¹²C¹H₂³⁵Cl³⁷Cl⁺, ¹³C¹H₂³⁵Cl₂⁺, ¹²C¹H²H³⁵Cl₂⁺, ¹³C¹H₂³⁵Cl³⁷Cl⁺ itd. Na szczęście wiele izotopów występuje bardzo rzadko, w związku z czym ich izotopy nie odgrywają istotnej roli w interpretacji widm masowych.

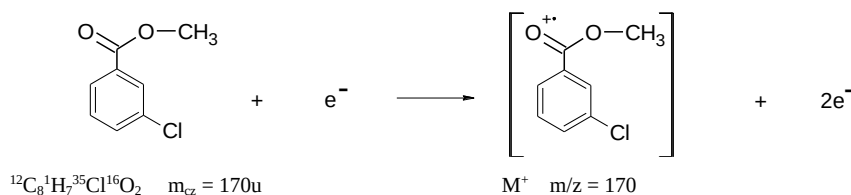
Widmo masowe

Rodzaje jonów na widmie MS

Jon molekularny

Związki organiczne poddane działaniu strumienia elektronów o odpowiedniej energii ulegają rozpadowi, z których najprostszy polega na utracie przez cząsteczkę jednego elektronu i utworzeniu **jonu molekularnego (cząsteczkowego, masowego, macierzystego)**, oznaczanego M⁺ i pojawiającego się na widmie MS przy największych wartościach m/z (nie licząc pików jonów izotopowych, opisanych w dalszej części tekstu).

W omawianych tu spektrometrach z jonizacją EI wartość m/z odpowiadająca jonowi molekularnemu, ze względu na bardzo małą masę elektronu, jest równa masie cząsteczkowej badanego związku. Masa jonu M⁺ odpowiada zawsze masie cząsteczki złożonej z najlżejszych izotopów.



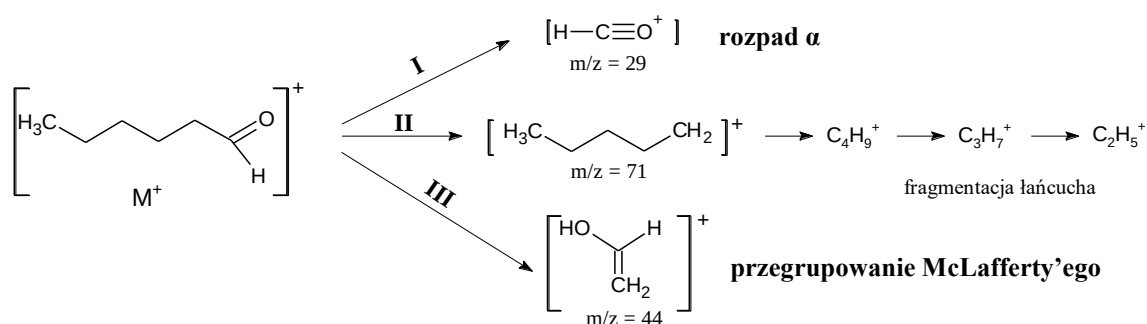
Piki molekularne nie są widoczne dla wszystkich związków. Nie posiadają ich prawie wszystkie długołańcuchowe związki nasycone, zarówno alkany jak i związki z grupami funkcyjnymi, np. alkohole czy aminy.

Jony fragmentacyjne

Jon molekularny może ulegać dalszym rozpadom dając obojętne cząsteczki, rodniki oraz dodatnio naładowane jony fragmentacyjne. **Jony fragmentacyjne** powstają zarówno przez rozpad wiązań, jak i poprzez różnego rodzaju przegrupowania, związane z tworzeniem nowych wiązań lub przeniesieniem atomu wodoru w obrębie cząsteczki.

Ten sam związek może ulegać fragmentacjom na różnych niezależnych od siebie drogach jak pokazano na poniższym schemacie:

Schemat obrazujący **trzy różne** (niezależne od siebie) drogi fragmentacji związku



Intensywność pików jonów fragmentacyjnych zależy od szybkości tworzenia tego jonu i szybkości jego dalszego rozpadu w reakcjach następnych (fragmentacja wieloetapowa).

W związkach organicznych rozpadowi ulegają przede wszystkim wiązania słabe o niskiej energii, natomiast wiązania wielokrotne ($C=C$, $C=O$, $C\equiv N$) rzadko ulegają bezpośredniemu rozpadowi.

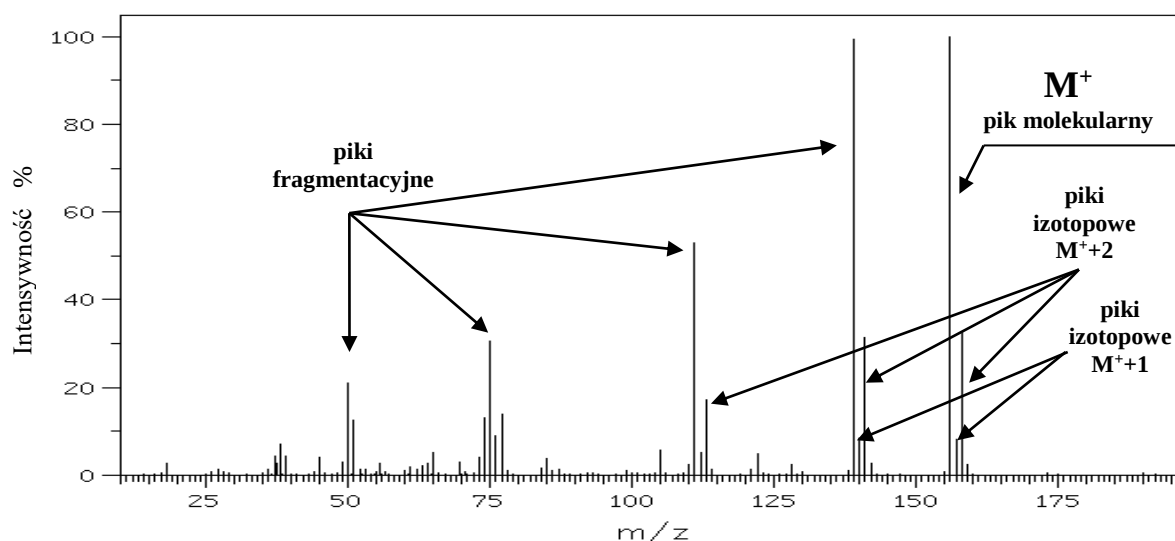
Intensywność pików pochodzących od jonów fragmentacyjnych opiera się między innymi na:

- trwałości karbokationów związanej ze wzrostem ich rzędowości ($CH_3^+ < RCH_2^+ < R_2CH^+ < R_3C^+$)
- trwałości kationów aromatycznych (kationu cyklopropenylowego i tropyliowego)
- możliwości wydzielenia w procesie fragmentacji stabilnych cząsteczek obojętnych, takich jak C_2H_2 , C_2H_4 , CO , CO_2 , H_2O , HCN , HCl .

Piki izotopowe

W spektrometrze masowym detektor rozróżnia jony różniące się masą o jedną jednostkę masy atomowej (lub w dokładniejszych spektrometrach o jej ułamkową część). Dlatego każdy jon molekularny lub fragmentacyjny może pojawić się jako układ kilku pików pochodzących od jonów o tym samym składzie pierwiastkowym, ale zbudowanych z różnych izotopów. Wzajemna wysokość tych pików jest zależna od procentowej zawartości określonego izotopu w przyrodzie (tabela 1). Ponieważ najlżejsze izotopy pierwiastków występują najczęściej, najwyższy pik odpowiada jonowi zbudowanemu z najlżejszych izotopów. Obok niego w kierunku wyższych wartości m/z pojawiają się **piki izotopowe**.

Analizując tabelę 1 można zauważyć, że największe znaczenie w interpretacji widm MS mają (ze względu na udział procentowy) jony izotopowe zawierające atomy chloru i bromu.



Rys. 3 Widmo masowe kwasu m-chlorobenzoesowego z zaznaczonymi rodzajami pików.

Określenie ilości atomów węgla

Widmo masowe pozwala na określenie ilości atomów węgla w cząsteczce lub w jej fragmencie na podstawie porównania intensywności danego pików z jego pikami izotopowymi. Jednak rzeczywiście dokładne wyniki otrzymuje się w tej metodzie dla widm o dużej rozdzielczości. Jeżeli badany związek nie zawiera atomów azotu, liczbę atomów węgla określa się na podstawie intensywności pików $[M+1]^+$.

Intensywność pików $[M+1]^+$ w stosunku do intensywności pików M^+ powinna być procentowo równa liczbie atomów węgla w związku pomnożonej przez 1.112 (czyli procentowy udział węgla ^{13}C – tabela 1).

Przykładowo związek zawierający 10 atomów węgla będzie miał pik $[M+1]^+$ o intensywności stanowiącej 11.12% intensywności pików M^+ ($1.112\% \cdot 10 \text{ atomów} = 11.12\%$).

I odwrotnie, wiedząc, że intensywność pików $[M+1]^+$ wynosi np. 13% względem pików M^+ , możemy wnioskować, że związek zawiera 12 atomów węgla ($13\% / 1.112\% \approx 12 \text{ atomów}$).

Wskazania na obecność azotu

Związki organiczne zawierające nieparzystą liczbę atomów azotu mają zawsze nieparzyste masy cząsteczkowe (dotyczy to związku złożonego z głównych izotopów występujących w nim pierwiastków) – stwierdzenie to nosi nazwę **reguły azotu**.

Wskazania na obecność atomów chloru

W widmie związku zawierającego jeden atom chloru pik izotopowy jonu molekularnego ($M^+ + 2$) wykazuje intensywność 32 % względem intensywności pików jonu M^+ , co wynika z występowania w przyrodzie izotopów chloru ^{35}Cl i ^{37}Cl w takim właśnie stosunku (tabela 1). Identyczna zależność dotyczy również jonów fragmentacyjnych zawierających atom chloru. Jeżeli zakładamy obecność atomu chloru w analizowanym pikie danego fragmentu, np. pik o $m/z = 145$, **to musi** występować obok niego pik jonu o $m/z = 147$ i intensywności równej około jednej trzeciej wysokości pików o $m/z = 145$. Należy pamiętać, że detektor spektrometru masowego reaguje na obecność pojedynczo padających na niego

fragmentów badanej cząsteczki. Przykładowo jednoznacznie rozróżnia (zawierające takie same pierwiastki) kationy $^{12}\text{C}^1\text{H}_3^{35}\text{Cl}^+$ o $m/z = 50$ lub kationu $^{12}\text{C}^1\text{H}_3^{37}\text{Cl}^+$ o $m/z = 52$. W związku z tym używanie masy atomu chloru równej 35.5 (stosowanej w obliczeniach stechiometrycznych) jest poważnym błędem.

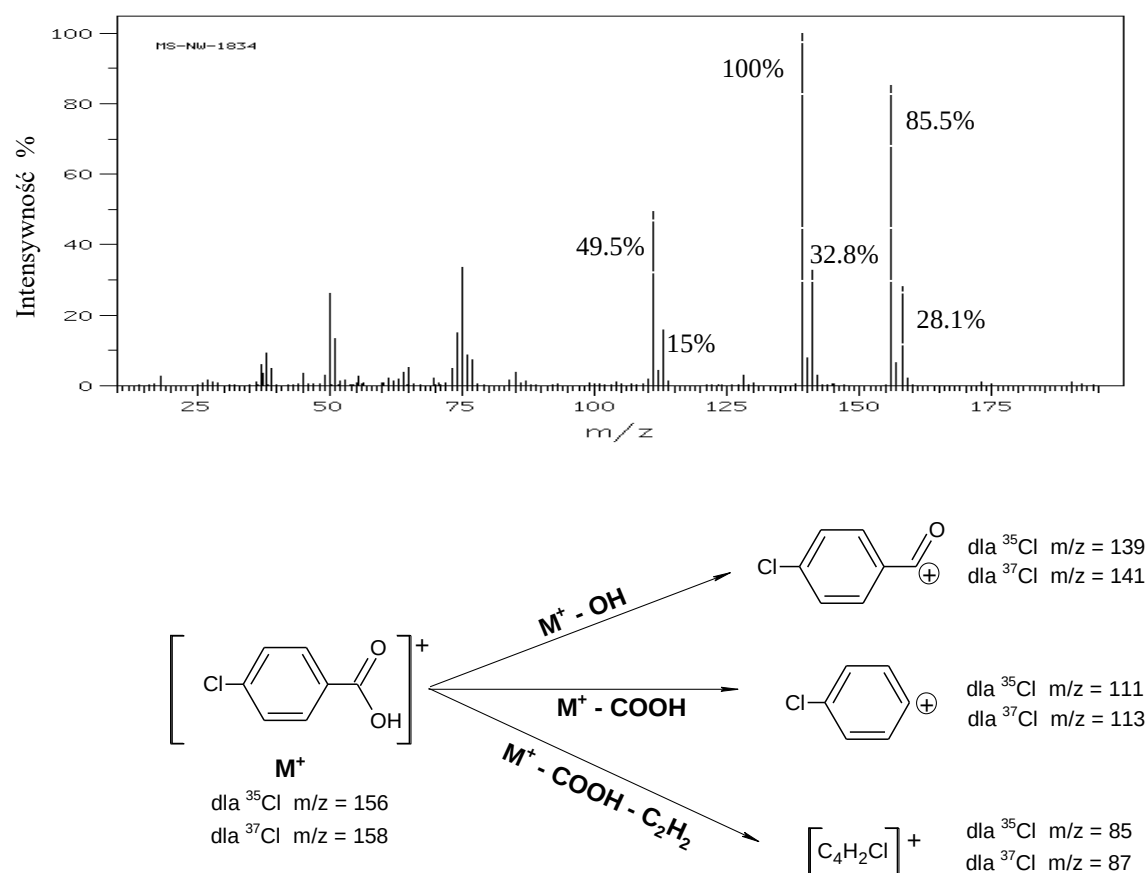
Większa ilość atomów chloru w jonie powoduje powstanie dodatkowo pików izotopowych ($M^+ + 4$), ($M^+ + 6$) itd.

Tabela 2. Intensywności pików izotopowych jonów molekularnych zawierających chlor

Jon	M^+	$M^+ + 2$	$M^+ + 4$	$M^+ + 6$
RCl^+	100%	32.0%	-	-
RCl_2^+	100%	65.5%	10.5%	-
RCl_3^+	100%	99.8%	31.9%	3.5%

Poniżej (rys.4) pokazano przykładowe widmo oraz przebieg fragmentacji związku zawierającego jeden atom chloru (kwas p-chlorobenzoowy).

Z analizy tego widma (tabela 3) wynika, że każdemu pikowi jonu zawierającego atom chloru towarzyszy pik izotopowy o odpowiedniej wysokości.



Rys. 4 Widmo MS i drogi fragmentacji kwasu p-chlorobenzoowego.

Tabela 3. Analiza wartości m/z i intensywności wybranych pików jonów powstających w spektrometrze MS dla kwasu p-chlorobenzoowego.

jon	m/z	intensywność w %	stosunek intensywności pików jonów zawierających atomy ^{35}Cl i ^{37}Cl
jon M^+	156	85.3	$85.3 / 28.1 = 3.04$
jon $\text{M}^+ + 2$	158	28.1	
$\text{M}^+ - \text{OH}$	139	100.0	$100 / 32.8 = 3.05$
$\text{M}^+ - \text{OH} + 2$	141	32.8	
$\text{M}^+ - \text{COOH}$	111	49.5	$49.5 / 15 = 3.3$
$\text{M}^+ - \text{COOH} + 2$	113	15.0	
$\text{M}^+ - \text{COOH} - \text{C}_2\text{H}_2$	85	3.8	$3.8 / 1.2 = 3.17$
$\text{M}^+ - \text{COOH} - \text{C}_2\text{H}_2 + 2$	87	1.2	

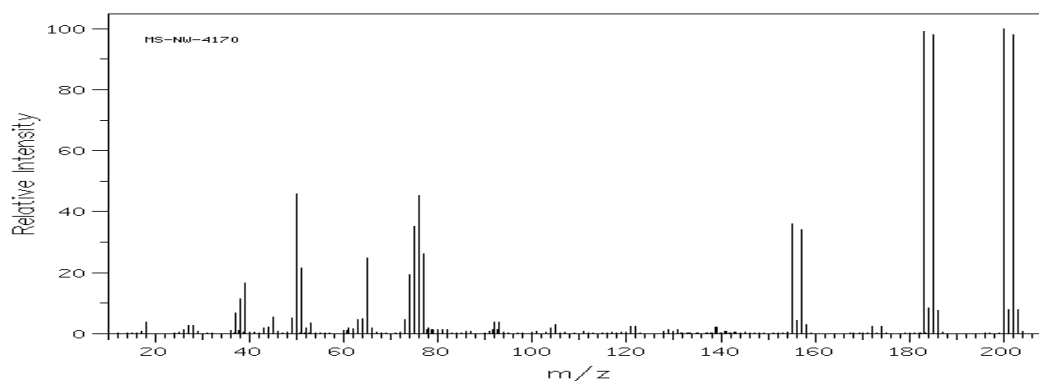
Wskazania obecności atomów bromu

Podobnie jak dla chloru wskaźnikiem obecności w cząsteczce atomu bromu jest pik ($\text{M}^+ + 2$). Brom istnieje w przyrodzie w postaci dwóch izotopów ^{79}Br i ^{81}Br występujących w prawie równych ilościach. Ponieważ pojedyncza cząsteczka docierająca do detektora może zawierać tylko jeden z izotopów, nie wolno do obliczeń mas w MS przyjmować średniej masy atomowej wynoszącej 80.

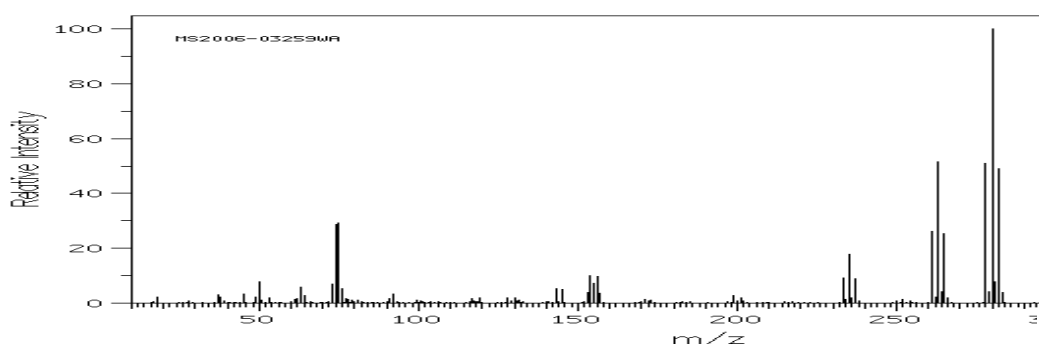
Tabela 4. Intensywności pików izotopowych jonów molekularnych zawierających brom.

Jon	M^+	$\text{M}^+ + 2$	$\text{M}^+ + 4$	$\text{M}^+ + 6$
RBr^+	100%	97.7%	-	-
RBr_2^+	100%	195.5%	95.5%	-
RBr_3^+	100%	293.3%	286.7%	93.4%

Poniżej pokazano przykładowe widma związków zawierających jeden i dwa atomy bromu (rys.5 i 6).



Rys. 5 Widmo MS kwasu o-bromobenzoowego.



Rys. 6 Widmo MS kwasu 2,5-dibromobenzoowego.

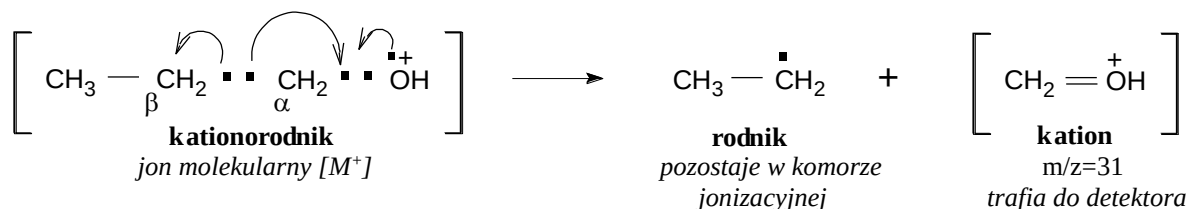
Fragmentacja związków organicznych

Główne drogi rozpadu

We wszystkich rodzajach związków organicznych pojawiają się pewne, omówione poniżej, wspólne typy fragmentacji.

Rozszczepienie α

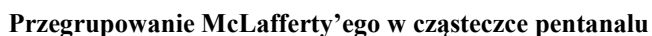
Ten rodzaj rozszczepienia zachodzi pomiędzy atomami α i β względem heteroatomu. Ulegają mu takie związki jak alkohole i tiole, etery i tioetery, aminy oraz związki zawierające grupy karbonylowe – aldehydy, ketony, kwasy, estry, amidy. Rozszczepienie α zachodzi dzięki stabilizacji rezonansowej powstającego kationu, jak to pokazano na przykładzie propan-1-olu.



Przegrupowanie McLafferty'ego

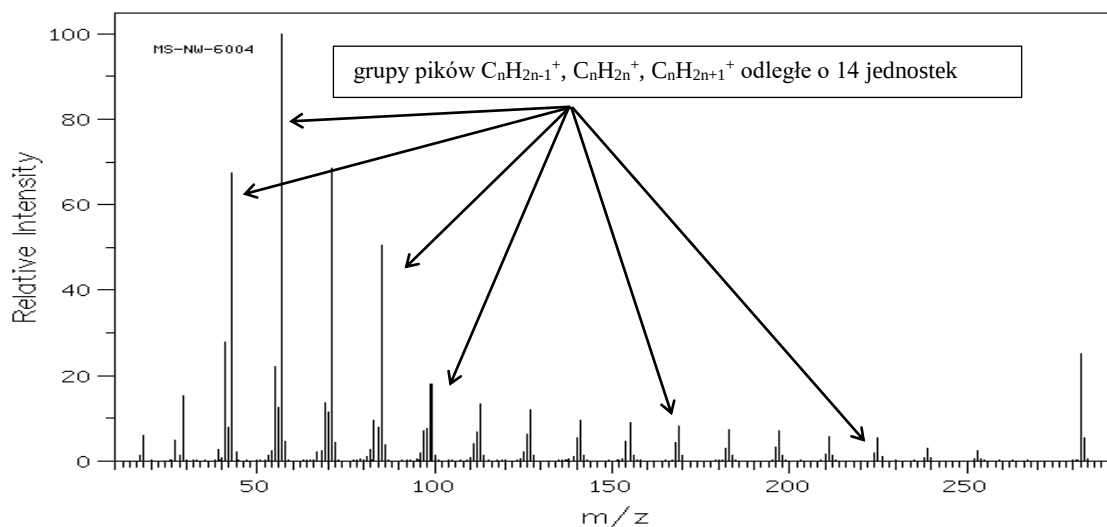
Przegrupowanie McLafferty’ego może zachodzić tylko dla związków posiadających atomy wodoru przy atomie węgla w położeniu 4 w stosunku do atomu będącego kationorodnikiem (patrz schemat poniżej).

Mechanizm tej reakcji polega na powstawaniu cyklicznego, sześciocząłowego stanu przejściowego, w którym następuje przeniesienie atomu wodoru do kationorodnika, a następnie rozpad powstałej cząsteczki na kation i nienasyconą cząsteczkę obojętną. Przegrupowaniu McLafferty'ego ulegają między innymi alkeny, węglowodory aromatyczne z podstawnikami alifatycznymi, nityle, aldehydy, ketony oraz kwasy karboksylowe i ich pochodne. Mechanizm tego typu przegrupowania pokazano na przykładzie pentanal.


$$\left[\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{X-H} \\ \text{Y-Z} \end{array} \right]^+ \xrightarrow{-\text{HZ}} \left[\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{X} \\ \text{Y} \end{array} \right]^+$$

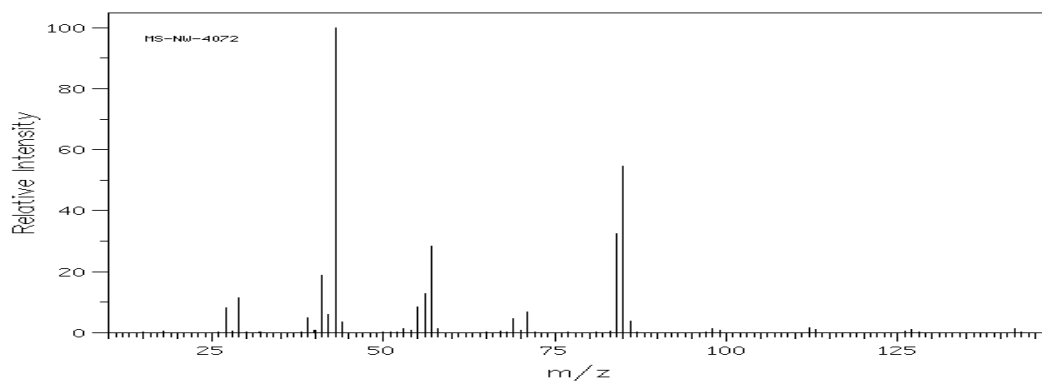
dla X = CH₂, O, NH; Y = CH₂, CO; Z = OH, OR, NH₂

Spektroskopia Masowa – skrypt 2016

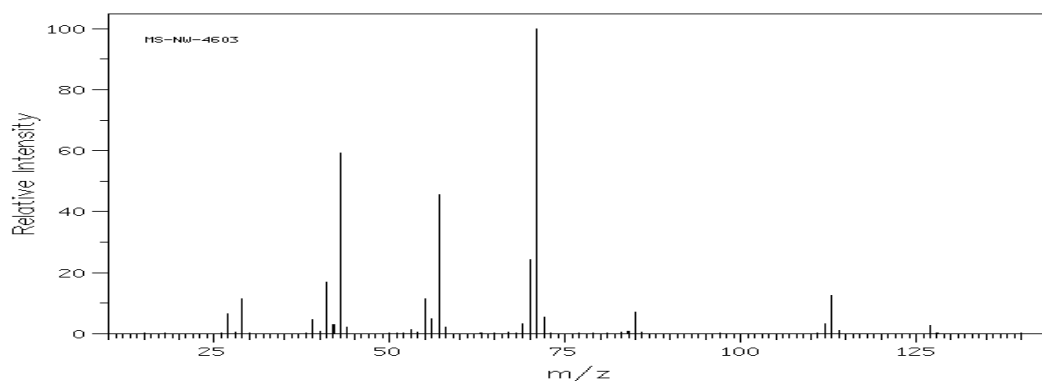


Rys. 7 Widmo MS ikozanu $C_{20}H_{42}$.

Węglowodory rozgałęzione ulegają przede wszystkim rozpadom przy trzecio i czwartorzędowym atomie węgla, w wyniku czego odpowiadające im piki mają największą intensywność, co może stanowić wartość diagnostyczną w analizie ich widma (rys.8 i 9). Często są również przegrupowania, związane z odszczepianiem cząsteczek H_2 i CH_4 .



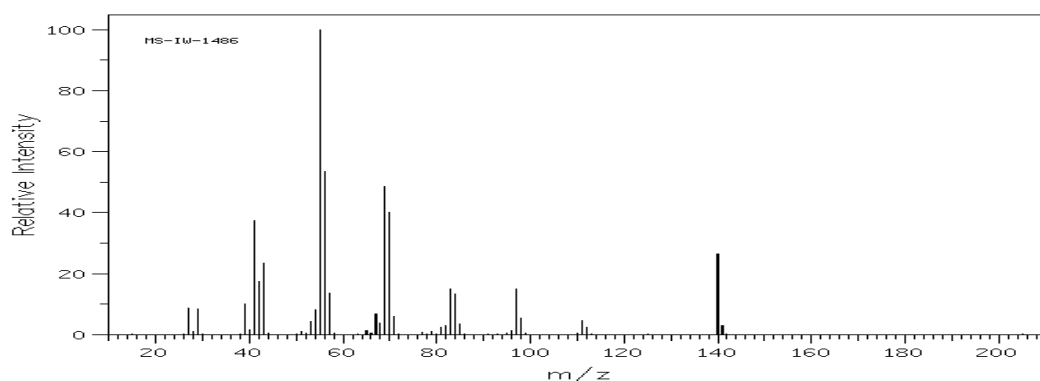
Rys. 8 Widmo MS 5-metylononanu ($C_{10}H_{22}$).



Rys. 9 Widmo MS 3,3-dimetylooktanu ($C_{10}H_{22}$).

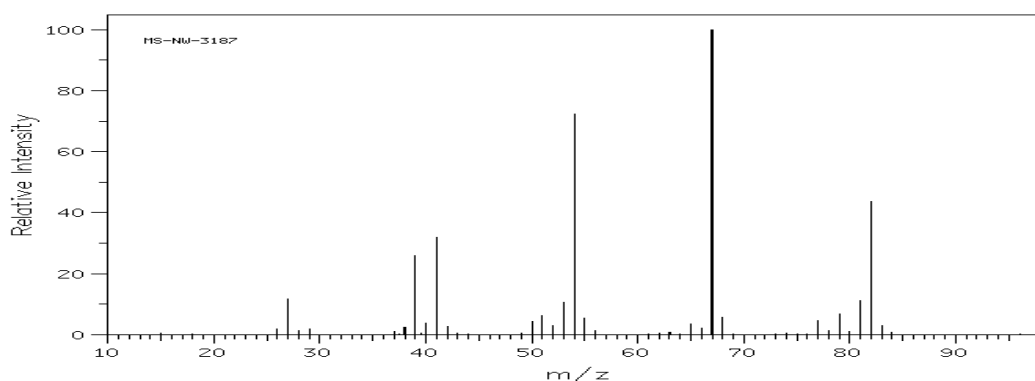
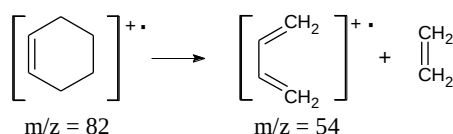
Węglowodory nienasycone

Węglowodory zawierające wiązania nienasycone dają często wyraźne piki molekularne. Ładunek dodatni powstających jonów fragmentacyjnych jest na ogół umiejscowiony we fragmencie zawierającym wiązanie nienasycone. W widmie pojawiają się, podobnie jak w alkanach, grupy pików odległe o 14 daltonów, wśród których najwyższy odpowiada jonowi $C_nH_{2n-1}^+$ (a nie $C_nH_{2n+1}^+$) co wyraźnie odróżnia je od widm alkanów (rys.10).



Rys. 10 Widmo MS dek-5-enu ($C_{10}H_{20}$) – (pik 41 jest wyższy od 43).

Cykloheksen i jego pochodne ulegają charakterystycznej fragmentacji określanej jako reakcja retrodienowa – reakcja przeciwna do reakcji Dielsa-Aldera, w wyniku której powstaje dodatnio naładowana cząsteczka dienu i obojętna cząsteczka alkeny (rys.11).



Rys. 11 Widmo MS cykloheksenu.

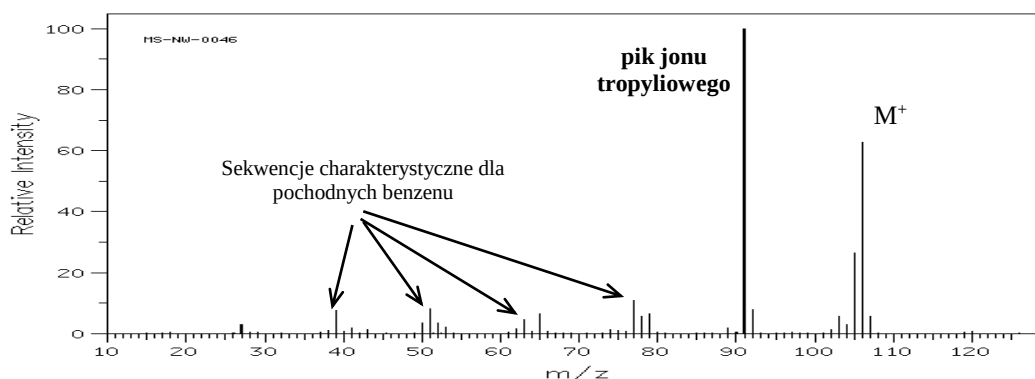
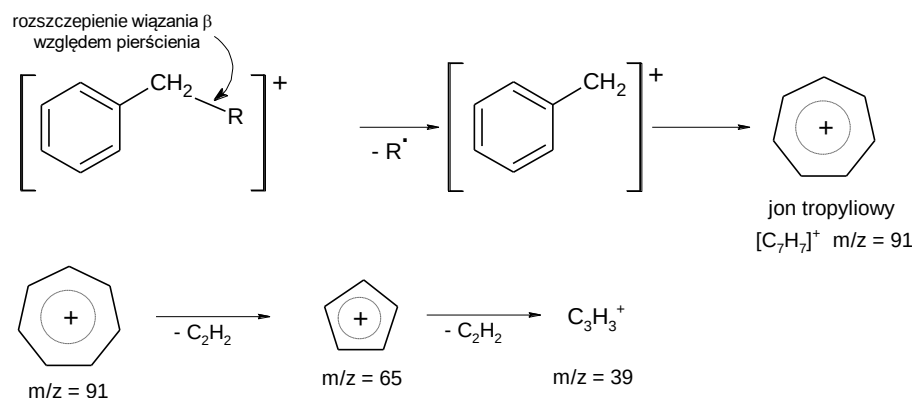
Węglowodory aromatyczne

Jony molekularne węglowodorów aromatycznych charakteryzują się dużą trwałością, dzięki czemu odpowiadające im piki posiadają dużą intensywność i często są pikami głównymi. Niewielką intensywność, ale istotne znaczenie, ma obecność piky pochodzącego od jonu powstałego przez odszczepienie acetyleny od jonu molekularnego, w przypadku benzenu występującego przy $m/z = 52$ ($C_4H_4^+$).

W widmach pochodnych benzenu pojawiają się zazwyczaj charakterystyczne sekwencje pików pochodzące od poniższych jonów:

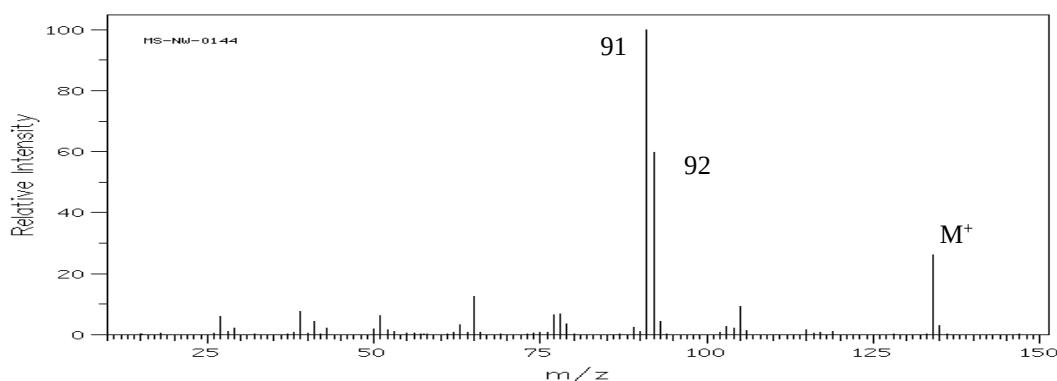
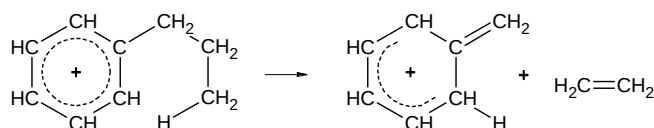
- $(C_3H_3^+)$ $m/z = 39$,
- $(C_4H_2^+)$ $m/z = 50$, $(C_4H_3^+)$ $m/z = 51$, $(C_4H_4^+)$ $m/z = 52$
- $(C_5H_3^+)$ $m/z = 63$, $(C_5H_4^+)$ $m/z = 64$, $(C_5H_5^+)$ $m/z = 65$
- $(C_6H_3^+)$ $m/z = 75$, $(C_6H_4^+)$ $m/z = 76$, $(C_6H_5^+)$ $m/z = 77$, $(C_6H_6^+)$ $m/z = 78$
- alkilowe pochodne dają $(C_6H_7^+)$ $m/z = 79$

Dla alkilowych pochodnych benzenu najbardziej charakterystyczny pik pochodzi od jonu o $m/z = 91$, będącego rezultatem rozszczepienia, w wyniku, którego powstaje bardzo trwały **jon tropyliowy**. Fragmentacja jonu tropyliowego zachodzi przez odszczepienie kolejnych cząsteczek acetylenu (rys.12).



Rys. 12 Widmo MS o-ksylenu z charakterystycznym jonem tropyliowym $m/z = 91$ i sekwencjami pików o $m/z = 39, 50 - 53, 63, 65, 77, 78, 79$.

Węglowodory aromatyczne o łańcuchach bocznych, zawierających przynajmniej trzy atomy węgla, posiadają piki pochodzące z przegrupowania McLafferty'ego (rys.13).

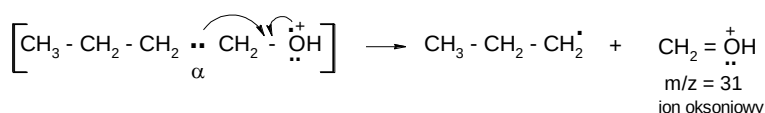


Rys. 13 Widmo MS butylobenzenu z charakterystycznym jonem tropyliowym $m/z = 91$ i jonem $m/z = 92$ pochodzącym z przegrupowania McLafferty'ego.

Alkohole

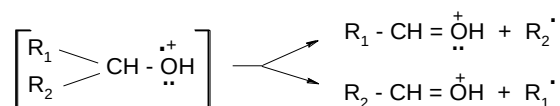
W widmach alkoholi alifatycznych na ogół nie pojawia się pik jonu molekularnego. Wyjątek stanowią alkohole o krótkich łańcuchach (do czterech atomów węgla).

Najbardziej charakterystyczny rozpad alkoholi jest rezultatem rozszczepienia α względem grupy hydroksylowej w wyniku, którego powstaje **jon oksoniowy**, będący często pikiem głównym. Dla alkoholi pierwszorzędowych jest to pik o $m/z = 31$ ($\text{CH}_2 = \text{OH}^+$).



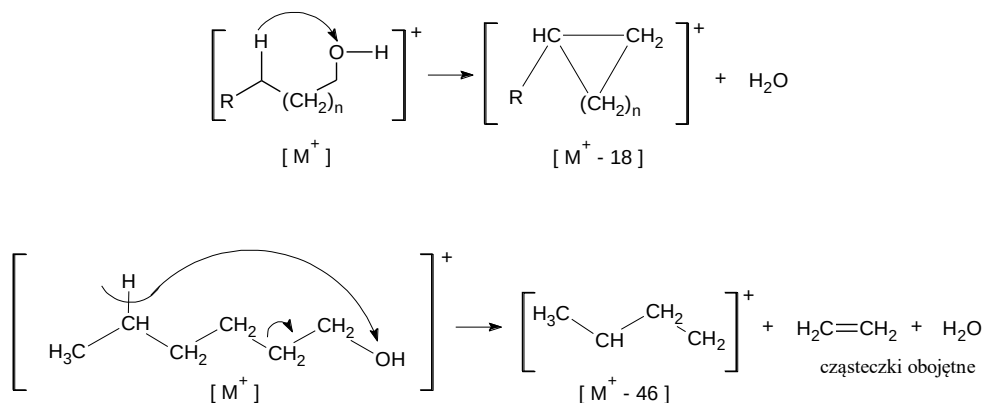
W alkoholach I rzędowych pojawiają się również piki będące wynikiem rozpadu dalszych wiązań względem grupy hydroksylowej, o wartościach $m/z = 45, 59$ itd.

Pik $m/z = 31$ występujący w widmach alkoholi II i III rzędowych ma mniejszą intensywność niż w przypadku alkoholi I rzędowych. Jest wynikiem rozpadu α i następującego po nim przegrupowania. Alkohole II i III rzędowe w wyniku rozszczepienia α tracą największy podstawnik tworząc jony o wartościach $m/z = 45, 59, 73, 87$ itd.

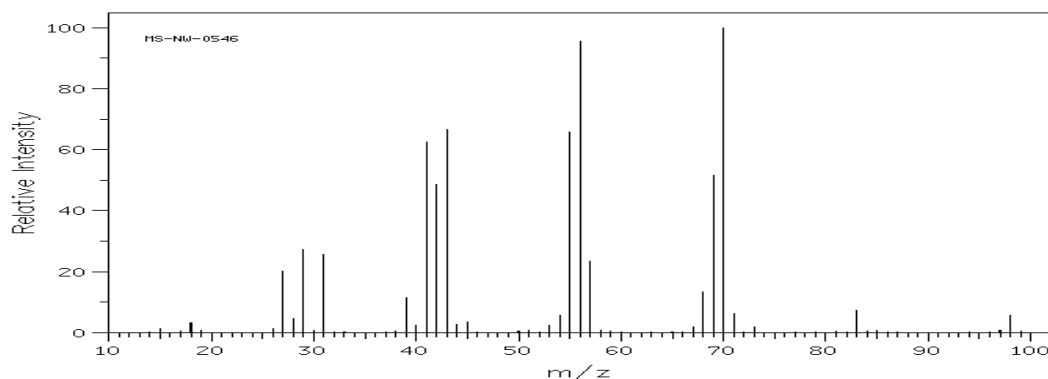


Dla alkoholi zawierających w rozgałęzieniu grupę metylową pojawia się pik $[\text{M}^+ - 33]$ o dużej intensywności, powstający po utracie jednocześnie cząsteczki wody i grupy metylowej.

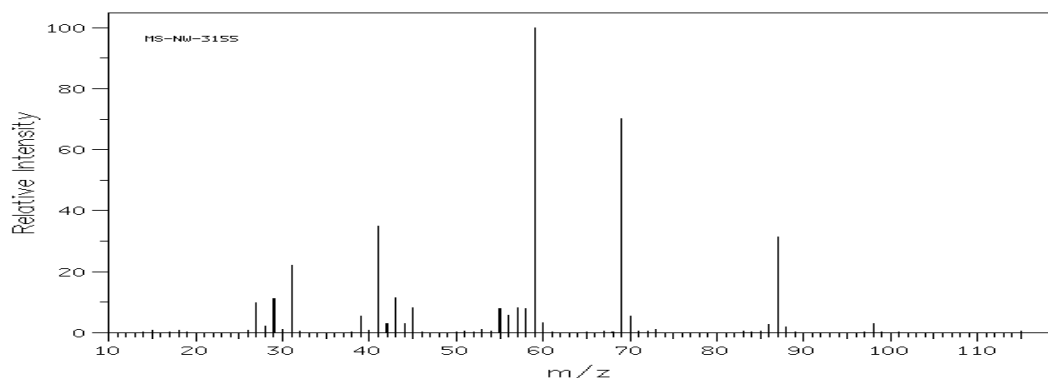
Dużą rolę diagnostyczną w identyfikacji alkoholi odgrywają piki jonów powstałych przez odszczepienie cząsteczki wody ($M^+ - 18$), a także jony powstałe przez jednoczesne odszczepienie cząsteczki wody i alkenu, wśród których największą intensywność ma pik $M^+ - 46$ odpowiadający odszczepieniu wody i etenu.



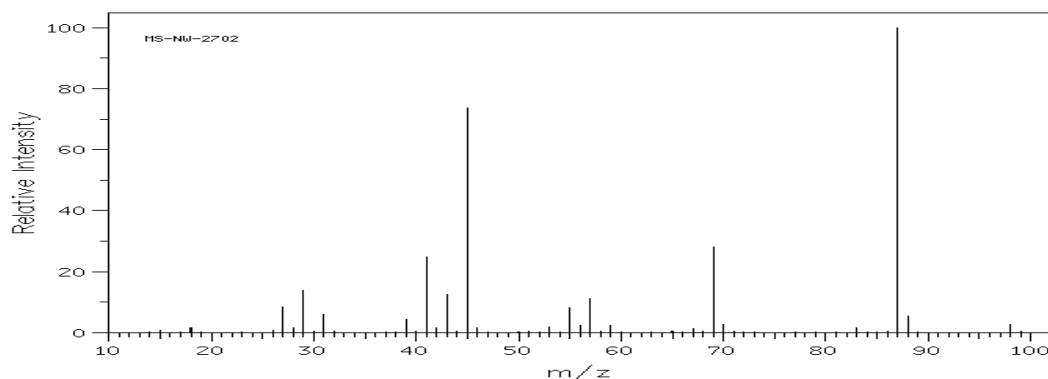
We wszystkich alkoholach łańcuchowych pojawiają się piki związane z fragmentacją łańcucha węglowego, których sekwencja odpowiada widmom alkenów omówionym w rozdziale dotyczącym węglowodorów. Dla alkoholi długołańcuchowych piki związane z fragmentacją łańcucha węglowego stanowią większość pików widma.



Rys. 14 Widmo MS heptan-1-olu - alkohol I rzędowy.

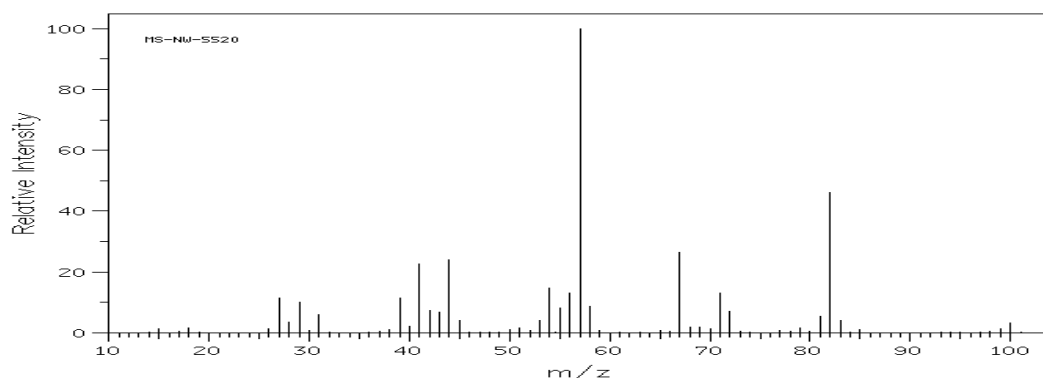
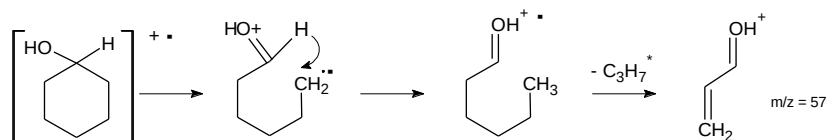


Rys. 15 Widmo MS heptan-3-olu - alkohol II rzędowy.



Rys. 16 Widmo MS 3-etylopentan-3-olu - alkohol III rzędu.

Fragmentacja cykloheksanolu, pokazana na schemacie poniżej, daje charakterystyczny jon o $m/z = 57$ (rys.17).

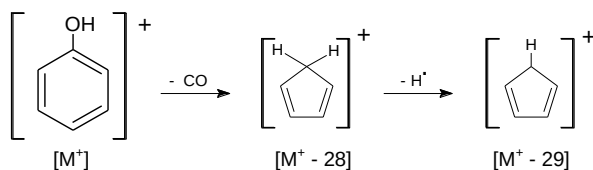


Rys. 17 Widmo MS cykloheksanolu.

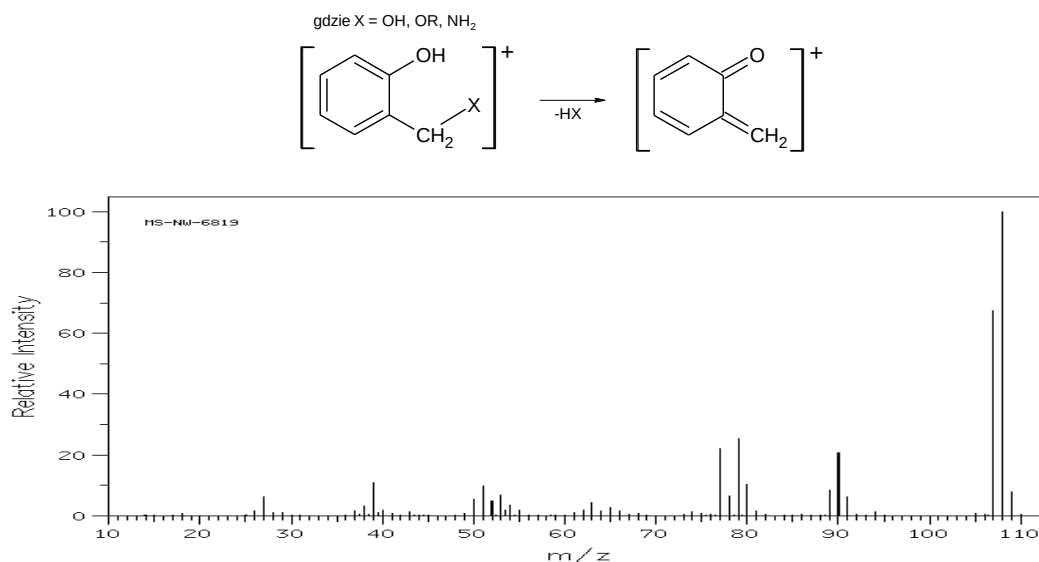
Alkohol benzylowy, w przeciwieństwie do alkoholi alifatycznych, charakteryzuje wyraźny pik jonu molekularnego i towarzyszący mu pik ($M^+ - 17$), odpowiadający odsczepieniu grupy hydroksylowej i utworzeniu jonu tropyliowego.

Fenole

Fenole zawierają pierścień aromatyczny, w związku z czym wykazują wyraźny pik jonu molekularnego oraz jonu ($M^+ - 1$), powstałego przez odsczepienie atomu wodoru. Nie obserwuje się na ogół pików jonów powstałych przez odsczepienie grupy OH. Rozpad fenoli przebiega również na drodze przegrupowań połączonych z eliminacją atomu węgla z pierścienia w postaci grupy CO oraz CO i rodnika wodorowego, co skutkuje powstaniem odpowiednio pików ($M^+ - 28$) i ($M^+ - 29$).



W pochodnych fenoli podstawionych w pozycji 2 względem grupy hydroksylowej podstawnikami, jak np. CH_2OH , CH_2OR , CH_2NH_2 , mogą pojawiać się produkty przegrupowania związanego z efektem *orto*.



Rys. 19 Widmo MS o-krezolu.

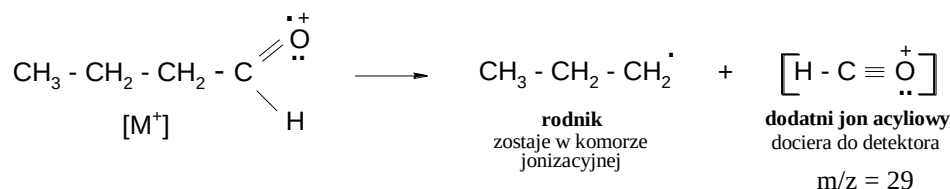
Aldehydy i ketony

Piki jonów molekularnych aldehydów alifatycznych są słabe, natomiast aldehydów i ketonów aromatycznych intensywne.

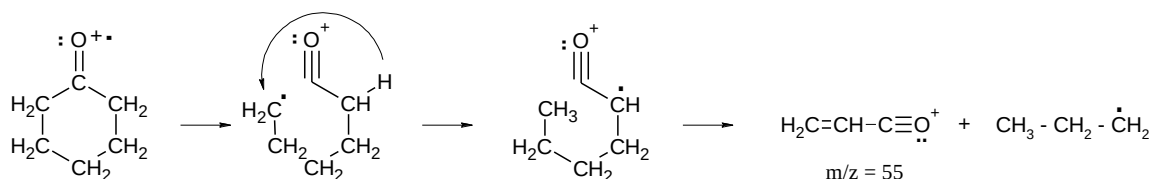
Identyfikując jon molekularny należy pamiętać, że masy cząsteczkowe aldehydów i ketonów mają takie same wartości jak alkanoy zawierające o jeden atom węgla więcej, np. butan (C_4H_{10}), propanal ($\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$) i propanon (CH_3COCH_3) mają masę 58u, dlatego obecność jonu masowego o określonej wartości m/z nie ma takiej wartości diagnostycznej jak w innych klasach związków.

Charakterystycznym typem rozpadu dla aldehydów i ketonów jest rozszczepienie α względem grupy $\text{C}=\text{O}$, które w różnych związkach karbonylowych prowadzi do przedstawionych poniżej produktów :

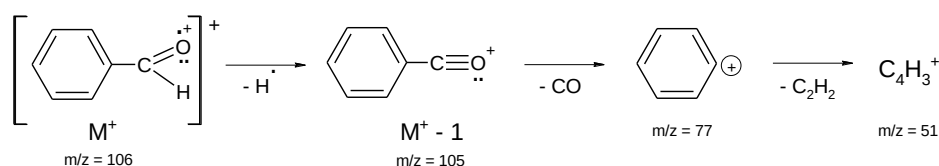
- w aldehydach alifatycznych (R-CHO) dochodzi do rozpadu α względem heteroatomu i powstania jonu $[\text{H-C}\equiv\text{O}]^+$ o $m/z=29$ oraz odpowiedniego rodnika alkilowego (rys.20):



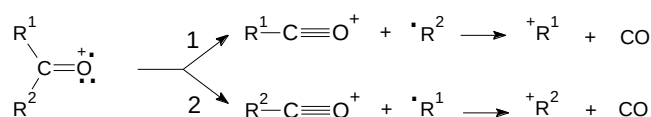
- rozszczepienie α cykloheksanonu (widmo rys.21) prowadzi do rozerwania pierścienia zachodzącego wg schematu:



- w aldehydach aromatycznych (Ar-CHO) rozerwaniu ulega wiązanie C-H w grupie CHO w wyniku czego powstaje kation acyliowy $[\text{Ar}-\text{C}\equiv\text{O}]^+$ i rodnik wodorowy. Dlatego cechą charakterystyczną widm masowych aldehydów aromatycznych jest obecność intensywnego pik $[\text{M}-\text{H}]^+$, pik ten często pozwala na odróżnienie aldehydów od ketonów (rys.22).

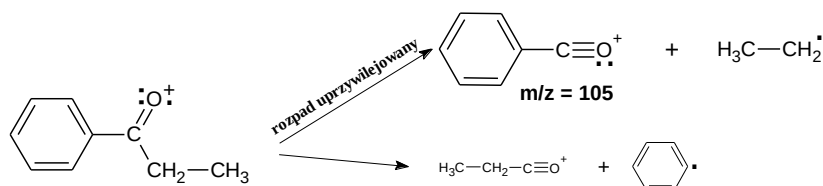


- w ketonach alifatycznych dochodzi w pierwszej kolejności do oderwania większego podstawnika (rys.23)

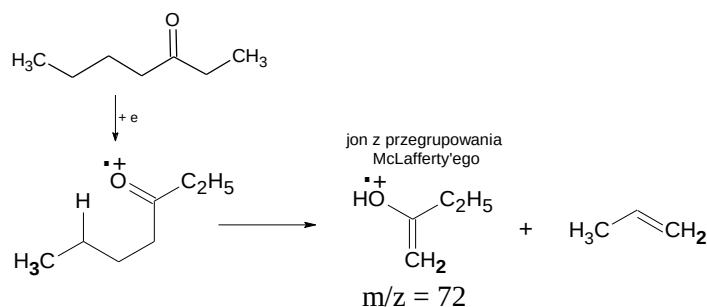


jeżeli R^1 jest większy od R^2 to rozpad na drodze 2 jest bardziej prawdopodobny

- w ketonach alifatycznoaromatycznych kation tworzy się głównie przez oderwanie rodnika alkilowego (rys.24)

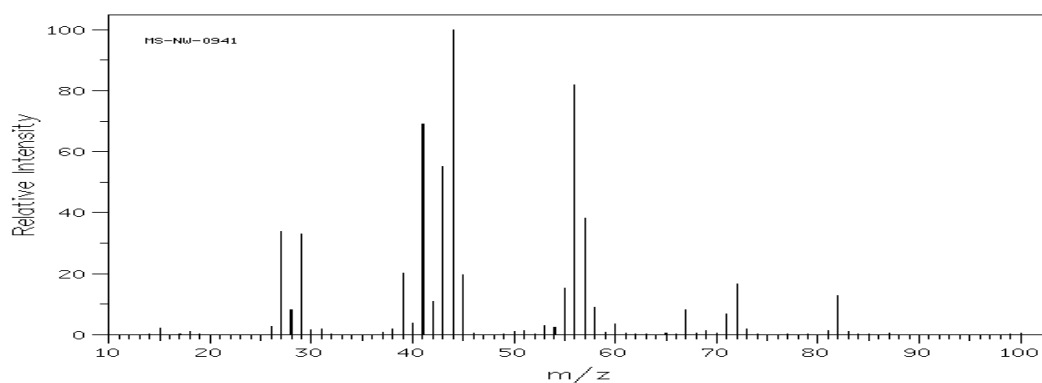


Aldehydy i ketony alifatyczne o odpowiedniej ilości atomów węgla ulegają reakcji przegrupowania McLafferty'ego, a powstające w tym procesie jony stanowią najczęściej jony główne (rys.20).

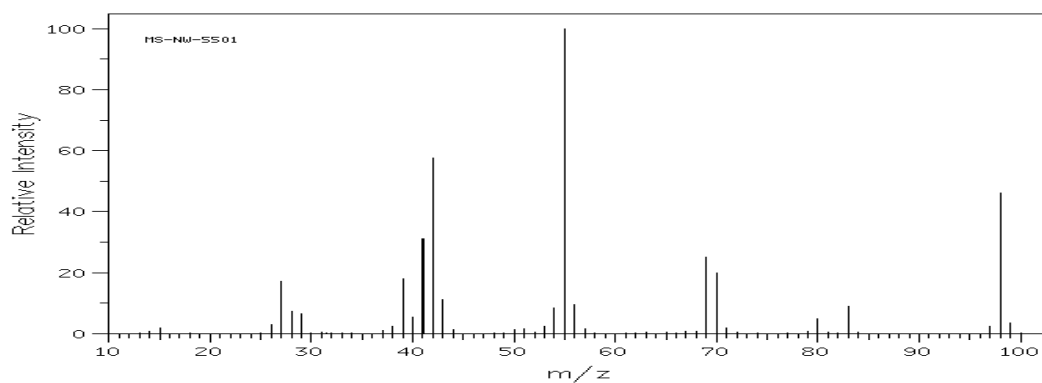


Aldehydy o prostych łańcuchach dają piki (rys.20):

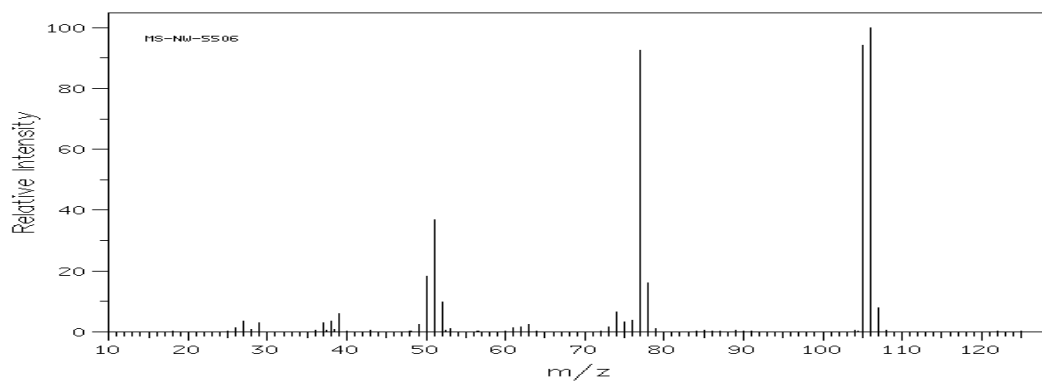
- $M^+ - 18$ powstały w wyniku utraty cząsteczki wody
- $M^+ - 28$ powstały w wyniku utraty cząsteczki etylenu
- $M^+ - 43$ powstały w wyniku utraty rodnika $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{O}^\bullet$
- $M^+ - 44$ powstały w wyniku utraty cząsteczki $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{OH}$



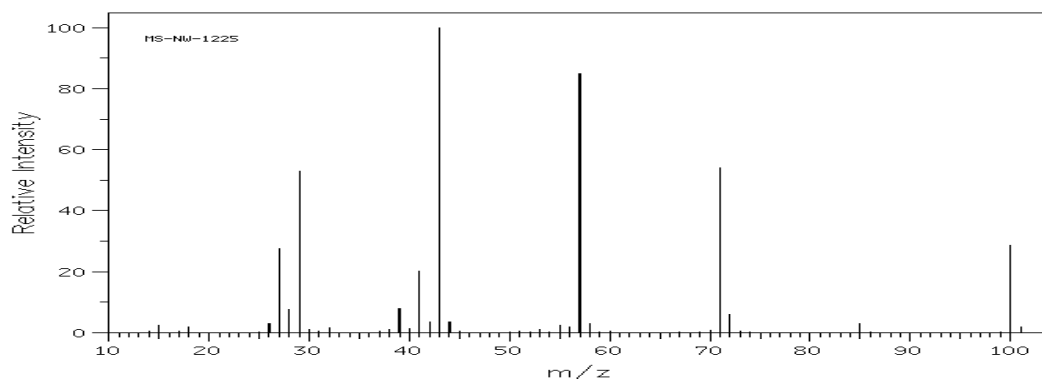
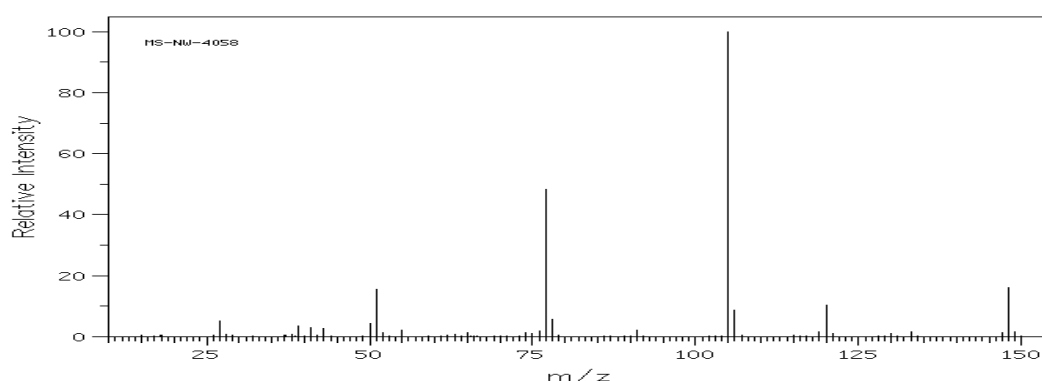
Rys. 20 Widmo MS heksanal.



Rys. 21 Widmo MS cykloheksanonu.



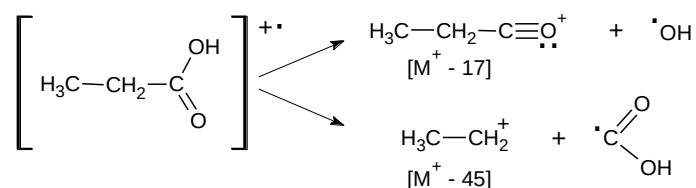
Rys. 22 Widmo MS benzaldehydu.


Rys. 23 Widmo MS heksan-3-onu ($m_{cz} = 100$).


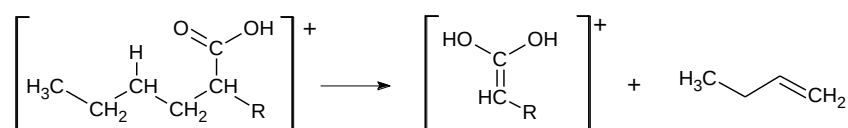
Rys. 24 Widmo MS 1-fenylobutan-1-onu.

Kwasy karboksylowe

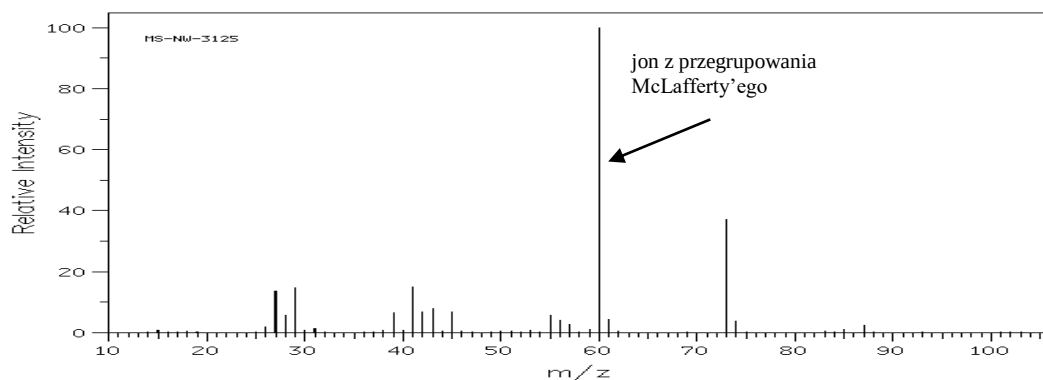
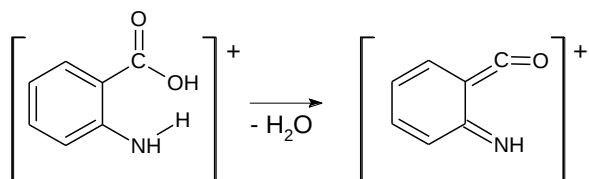
Alifatyczne kwasy krótkołańcuchowe i kwasy aromatyczne wykazują wyraźne piki jonów odpowiadające odszczepieniu grupy OH ($M^+ - 17$) i COOH ($M^+ - 45$) będące wynikiem rozszczepienia α względem grupy karbonylowej.



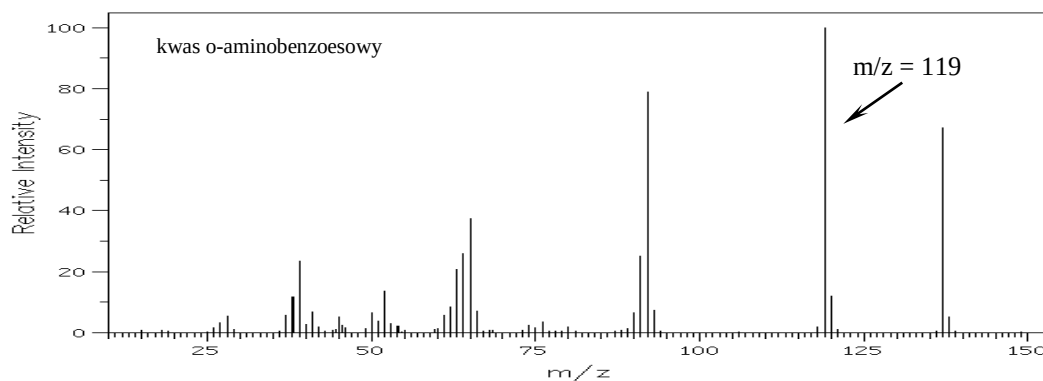
W widmach kwasów o długości łańcucha równej lub większej niż cztery atomy węgla najintensywniejszy pik pojawia się dla jonów będących efektem przegrupowania McLafferty'ego, w wyniku którego powstaje pik o $m/z = 60, 74, 88$ itd.



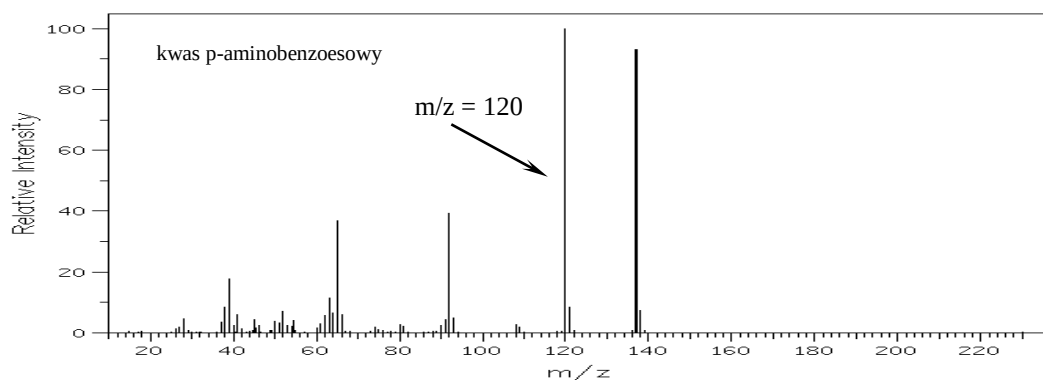
Kwasy aromatyczne z podstawnikami w położeniu 2 zawierającymi wodór mogą dawać jony będące wynikiem przegrupowania związanego z efektem *orto*.



Rys. 25 Widmo MS kwasu pentanowego.

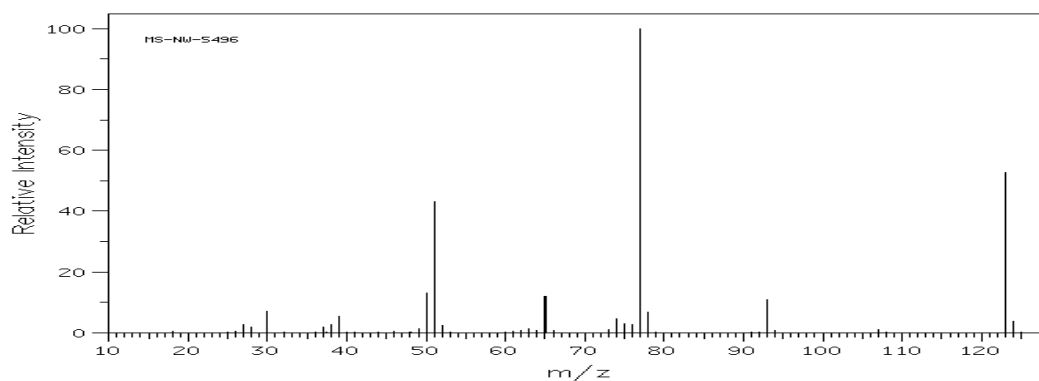


Jon o $m/z = 119$ jest wynikiem przegrupowania związanego z efektem orto (odszczępienie cząsteczki wody)



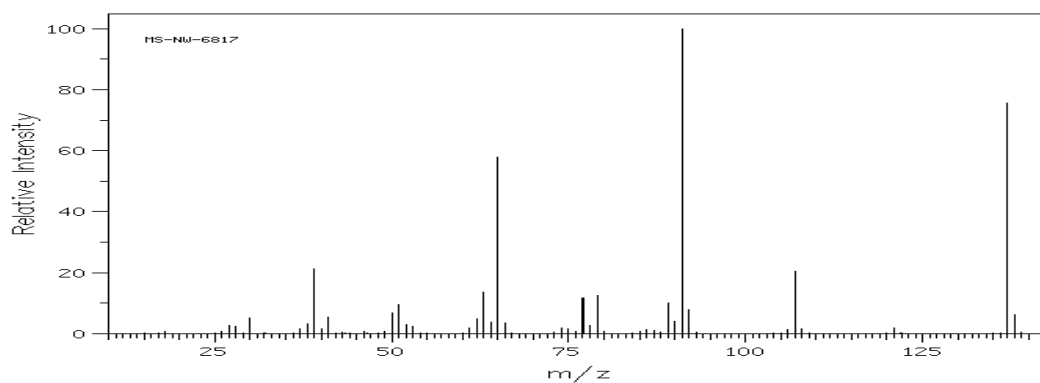
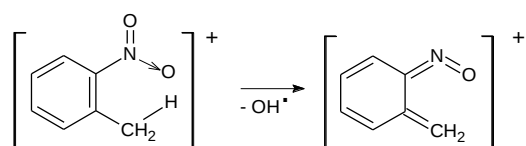
Jon o $m/z = 120$ jest wynikiem odzczępienie grupy OH charakterystycznego dla kwasów

Rys. 26 Widmo MS kwasu o-aminobenzoesowego i p-aminobenzoesowego.



Rys. 27 Widmo MS nitrobenzenu.

Aromatyczne związki nitrowe z grupą metylową lub aminową w położeniu orto dają jony z przegrupowania orto



Rys. 28 Widmo MS o-nitrotoluenu.



Interpretacja widma masowego w MS z jonizacją EI

Uwagi ogólne

- Interpretując widmo masowe otrzymane w spektrometrze z jonizacją strumieniem elektronów (EI) należy pamiętać, że z uwagi na dużą dokładność tej metody pomiarowej, w obliczeniach należy posługiwać się **tylko** masami izotopowymi zamieszczonymi w tabeli 1. Jeżeli analizowane widmo zostało wykonane spektrometrem o małej rozdzielczości (z dokładnością 1 u) wystarczy posługiwać się masami z dokładnością do jednostki (np. dla jednego z izotopów chloru masą 35 a nie 34.9688, ale nigdy 35.5).
- W spektroskopii MS pod wpływem wiązki elektronów cząsteczki ulegają rozpadom na jony, rodniki i cząstki obojętne. Ustalając budowę cząsteczki, której obecność wiążemy z obecnością pików o określonym m/z należy pamiętać, że cząsteczka ta mogła dotrzeć do detektora tylko w formie jonu dodatniego.
- Określając od jakich jonów pochodzą analizowane piki można podać schemat fragmentacji, w wyniku której te jony powstały, co jednoznacznie określa ich pochodzenie. Można także podać tylko wzór sumaryczny od którego pik pochodzi. Sugerowany w takim wypadku skład jonu musi być jednak możliwy do logicznego wytłumaczenia. Na przykład zakładając, że badanym związkiem jest 1,4-dichlorobenzen nie można sugerować obecności jonu CHCl_2^+ , bo jego powstanie byłoby niemożliwe.

Potwierdzenie budowy znanego związku opiera się po pierwsze na stwierdzeniu, że jego masa cząsteczkowa liczona dla najlżejszych izotopów jest zgodna z wartością m/z odpowiadającą pikowi molekularnemu. Następnie sprawdza się obecność jonów związanych z charakterystycznymi drogami rozpadu występującymi w klasie związków, do której należy badana próbka.

Poszukiwanie struktury na podstawie widma MS jest już znacznie trudniejsze. Należy się liczyć z tym, że pik o największej wartości m/z nie musi być pikiem molekularnym, bo wiele związków go nie daje. Dodatkowo istnieją różne związki, których masy cząsteczkowe są identyczne (np. izomeryczne aldehydy, ketony, cykliczne alkohole).

Jedną z metod ustalania nieznanej struktury może być stwierdzenie obecności lub jej braku poniższych pików:

- grupy pików oddalone o 14 jednostek świadczą na ogół o obecności długich prostych łańcuchów
- jony izotopowe ($M^+ + 2$) o odpowiedniej intensywności są związane z obecnością chloru lub bromu
- jony M^+ o nieparzystej wartości m/z mogą świadczyć o obecności azotu
- $m/z = 91$ jest na ogół dowodem obecności jonu tropyliowego
- $m/z = 30$ jest często występującym jonem w alifatycznych aminach pierwszorzędowych
- $m/z = 31$ jest charakterystyczne dla pierwszorzędowych alkoholi



Zadania

1. Podaj pamiętając o odpowiednich jednostkach:

- a.) masę atomową węgla
- b.) masę cząsteczkową benzenu
- c.) masę molową toluenu
- d.) bezwzględną masę cząsteczki etanolu
- e.) masę izotopową i masę atomową chloru

Odpowiedź:

- a.) 12.011 u
- b.) 78.11 u
- c.) 92.14 g/mol
- d.) $7.647 \cdot 10^{-26}$ kg
- e.) masy izotopowe 35 u i 37 u,
masa atomowa 35.5 u

2. Podaj definicje następujących pojęć:

jon molekularny, jon główny, jon izotopowy, jon fragmentacyjny jon tropyliowy
reguła azotu, rozszczepienie α , efekt *orto* przegrupowanie McLafferty'ego

3. Wymień po dwa przykłady związków, dla których w widmie MS pojawią się piki będące wynikiem:

- przegrupowania McLafferty'ego
- rozpadu α
- efektu *orto*

narysuj wzory strukturalne tych jonów i podaj odpowiadające im wartości m/z.

4. Jakie związki na ogół nie dają pików jonu molekularnego?

5. Przy jakich wartościach m/z pojawiają się piki masowe:

- bromobenzenu
- dibromobenzenu
- p-chloroaniliny
- 1,2-dichlorocykloheksanu

Jakie piki izotopowe odpowiadają pikom masowym wymienionych związków – podaj wartości m/z tych pików i ich intensywności jakie powinny wykazywać względem piku molekularnego?

6. Jak przy pomocy widma MS można szybko i jednoznacznie odróżnić 5-chlorodekan od 4-bromo-1-heptenu?



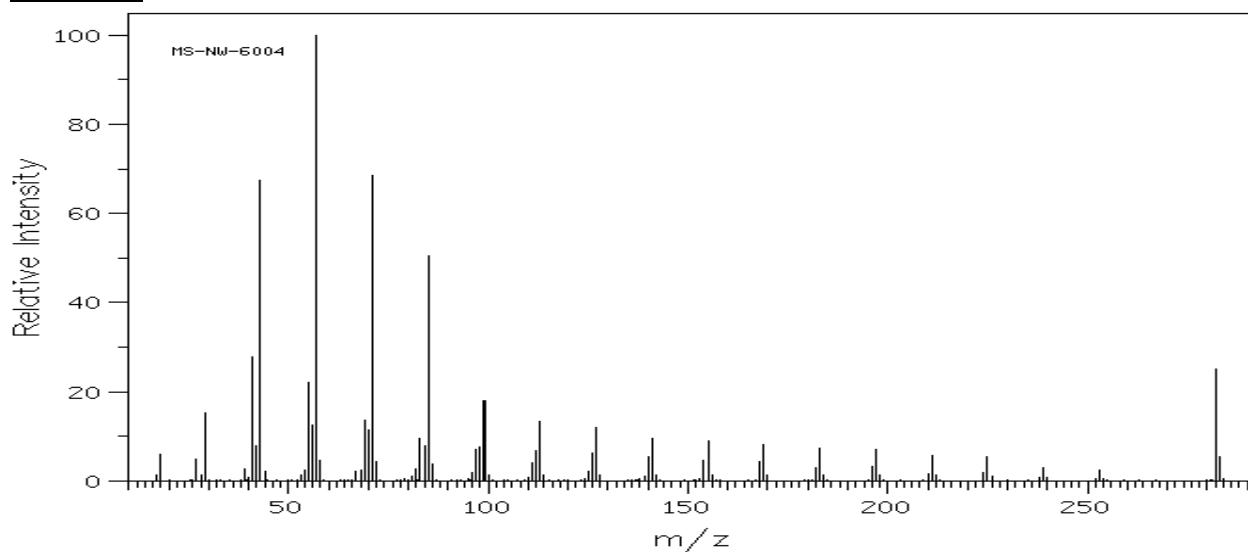
7. Jakie jony fragmentacyjne mogą pojawić się w widmie MS nonan-4-onu?
8. W przedstawionym widmie ikozanu zwróć uwagę na oddalone od siebie o 14 jednostek grupy pików $[C_nH_{2n-1}]^+$, $[C_nH_{2n}]^+$, $[C_nH_{2n+1}]^+$, $[C_nH_{2n+2}]^+$.
9. Z intensywności pików izotopowych dla jonu masowego $[M]^+$ ikozanu o $m/z = 282$ oceń liczbę atomów węgla wchodzącą w skład tego jonu.

Odpowiedź:

Liczbę atomów węgla w jonie pojawiającym się w detektorze – dla cząsteczek nie zawierających atomów azotu – można w **przybliżeniu** określić na podstawie intensywności jego jonu izotopowego o m/z większej o jeden. Intensywność pików $[M+1]^+$ w stosunku do pików $[M]^+$ powinna być procentowo równa liczbie atomów węgla w cząsteczce pomnożonej przez 1.1 (czyli % udział węgla ^{13}C). Np. intensywność pików jonu $m/z = 282$ wynosi 25% jego jon izotopowy ma intensywność 5.4%. Przyjmując:

- 25 za wysokość pików $[M]^+$
- 5.4 za wysokość pików izotopowych $[M+1]^+$

obliczamy, że pik izotopowy stanowi 21.6% wysokości pików masowych. 21.6 dzielone przez 1.1 (czyli % udział węgla ^{13}C) daje 19.6 czyli około 20 atomów węgla powinien zawierać jon główny

Ikosan $C_{20}H_{42}$ 

Poniżej podano szczegółowy opis wybranych pików w widmie MS ikozanu

m/z	%	m/z	%	m/z	%	m/z	%
41.0	27.7	55.0	22.2	69.0	13.5	83.0	9.4
42.0	8.0	56.0	12.5	70.0	11.3	84.0	8.0
43.0	67.5	57.0	100.0	71.0	68.6	85.0	50.4
44.0	2.1	58.0	4.7	72.0	4.4	86.0	3.7
m/z	%	m/z	%				
127.0	12.1	282.0	25.0				
128.0	1.4	283.0	5.4				

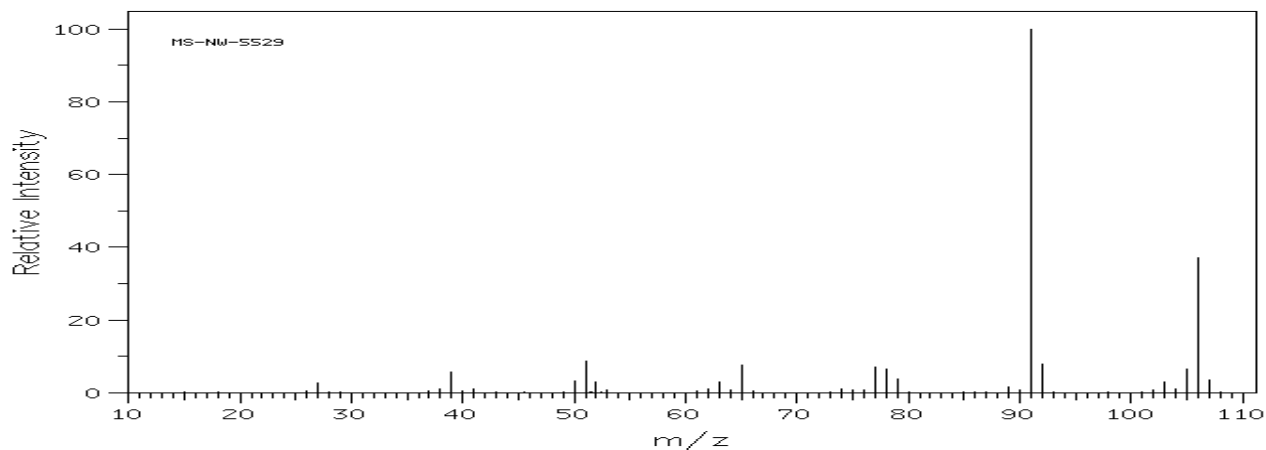


10. a. Ile atomów węgla zawiera cząsteczka węglowodoru, którego jon $[M+1]^+$ stanowi 16.5% jonu molekularnego $[M]^+$?

b. Jaka powinna być intensywność jonu izotopowego $[M+1]^+$ dla związku o wzorze $C_{30}H_{62}$?

11. Zinterpretuj widma alkilowych pochodnych benzenu

Etylobenzen



butylobenzen		tert-butylobenzen		sec-butylobenzen	
m/z	%	m/z	%	m/z	%
27.0	5.9	27.0	2.5	27.0	3.4
29.0	2.2	29.0	2.1	29.0	1.7
39.0	7.5	39.0	6.2	39.0	3.3
41.0	4.3	41.0	16.3	41.0	2.7
50.0	2.0	50.0	2.2	50.0	1.5
51.0	6.2	51.0	6.4	51.0	4.6
52.0	1.6	52.0	1.6	52.0	1.1
53.0	1.0	53.0	1.1	53.0	1.0
63.0	3.2	63.0	1.9	63.0	1.4
65.0	12.5	65.0	3.8	65.0	2.2
77.0	6.5	77.0	8.2	77.0	9.7
78.0	6.8	78.0	4.1	78.0	3.3
79.0	3.6	79.0	9.0	79.0	7.8
89.0	2.4	91.0	47.8	91.0	13.9
90.0	1.0	92.0	3.9	92.0	1.2
91.0	100.0	102.0	1.2	103.0	5.3
92.0	59.7	103.0	4.5	104.0	2.8
93.0	4.3	104.0	1.3	105.0	100.0
103.0	2.8	115.0	3.1	106.0	9.2
104.0	2.2	117.0	2.5	115.0	1.5
105.0	9.3	118.0	1.2	117.0	1.6
106.0	1.3	119.0	100.0	119.0	2.2
115.0	1.5	120.0	10.0	134.0	18.0
119.0	1.1	134.0	27.1	135.0	2.0
134.0	26.3	135.0	2.9		
135.0	2.9				



12. W widmach o – chlorobenzaldehydu, o – bromobenzaldehydu i 2,3 – dichlorotoluenu, znajdź jony zawierające atomy chlorowca.

o-chlorobenzaldehyd

m/z	%	m/z	%	m/z	%
27.0	1.8	60.0	1.2	87.0	1.3
28.0	1.9	61.0	2.4	104.0	3.6
29.0	3.2	63.0	1.5	111.0	41.8
36.0	1.0	73.0	3.6	112.0	9.2
37.0	3.9	74.0	12.1	113.0	14.1
37.5	1.1	75.0	24.9	114.0	2.9
38.0	4.8	76.0	21.7	128.0	1.3
39.0	2.3	77.0	21.0	139.0	100.0
49.0	3.3	78.0	1.4	140.0	75.6
50.0	24.5	84.0	2.0	141.0	38.1
51.0	16.1	85.0	3.5	142.0	24.7
52.0	2.2	86.0	1.2	143.0	1.9

o-bromobenzaldehyd

m/z	%	m/z	%	m/z	%
27.0	2.3	62.0	2.3	104.0	15.2
28.0	1.0	63.0	1.8	105.0	1.6
29.0	4.3	73.0	3.8	155.0	32.2
37.0	5.2	74.0	16.7	156.0	5.6
38.0	8.1	75.0	24.8	157.0	31.7
39.0	3.2	76.0	49.9	158.0	5.3
49.0	4.2	77.0	35.7	170.0	1.2
50.0	39.6	78.0	2.3	172.0	1.7
51.0	24.1	79.0	1.7	183.0	96.7
52.0	2.9	81.0	1.0	184.0	85.8
60.0	1.1	89.0	1.0	185.0	100.0
61.0	2.2	91.0	2.3	186.0	83.0

2,3 – dichlorotoluen

m/z	%	m/z	%	m/z	%
37.0	1.5	73.0	5.7	123.0	3.8
38.0	2.0	74.0	2.4	124.0	6.2
39.0	6.0	75.0	3.4	125.0	100.0
43.0	3.0	80.0	1.0	126.0	9.6
44.0	7.8	84.0	1.5	127.0	31.6
49.0	1.5	85.0	2.0	128.0	2.4
50.0	3.3	86.0	2.2	133.0	1.0
51.0	2.7	87.0	2.4	159.0	6.6
61.0	3.7	89.0	30.5	160.0	41.7
62.0	11.7	90.0	4.4	161.0	7.2
63.0	15.2	97.0	2.2	162.0	26.5
64.0	1.9	99.0	5.7	163.0	2.7
65.0	1.0	101.0	1.7	164.0	4.3



14. W widmach amidów znajdź elementy pozwalające na stwierdzenie obecności azotu, oraz odpowiedz jaki efekt powoduje, że widma te mają różne piki główne.

amid kwasu salicylowego

m/z	%
38.0	5.5
39.0	18.3
40.0	1.9
44.0	7.3
50.0	3.2
51.0	2.1
52.0	1.9
53.0	5.3
54.0	4.2
55.0	1.1
61.0	1.8
62.0	3.4
63.0	10.9
64.0	15.4
65.0	21.8
66.0	2.7
74.0	1.0
75.0	1.1
76.0	1.5
80.0	2.4
91.0	6.6
92.0	62.3
93.0	12.4
94.0	1.1
119.0	3.9
120.0	100.0
121.0	17.5
122.0	1.5
137.0	70.9
138.0	6.1

amid kwasu p-hydroksybenzoesowego

m/z	%
38.0	4.4
39.0	17.4
44.0	4.7
50.0	2.8
51.0	1.9
52.0	1.0
53.0	4.0
54.0	3.3
55.0	1.5
61.0	1.9
62.0	3.5
63.0	7.4
64.0	4.2
65.0	27.9
66.0	2.8
69.0	1.0
74.0	1.5
75.0	1.2
76.0	1.0
80.0	1.5
92.0	3.6
93.0	29.2
94.0	2.7
108.0	2.0
119.0	1.8
120.0	2.6
121.0	100.0
122.0	8.0
137.0	64.6
138.0	5.2

13. W widmach heptanal, 5 – metyloheptan – 3 – onu, heptan – 2 – onu, heptan – 3 – onu, heptan – 4 – on i kwasu masłowego znajdź piki odpowiadające jonom powstałym w wyniku przegrupowania McLafferty'ego i rozszczepienia α .

heptanal

m/z	%	m/z	%	m/z	%
15.0	2.0	45.0	21.9	71.0	23.7
27.0	30.7	53.0	4.0	72.0	8.5
28.0	7.4	54.0	7.6	81.0	19.2
29.0	40.2	55.0	58.6	82.0	2.2
31.0	1.9	56.0	9.7	83.0	3.2
39.0	19.2	57.0	46.5	85.0	4.1
40.0	3.3	58.0	6.4	86.0	15.4
41.0	66.7	67.0	8.8	95.0	2.2
42.0	53.0	68.0	17.5	96.0	14.4
43.0	84.0	69.0	7.1	97.0	2.1
44.0	100.0	70.0	93.7	114.0	1.5

**5 - metyloheptan – 3 – on**

m/z	%	m/z	%	m/z	%
18.0	1.5	42.0	9.5	70.0	1.5
26.0	2.1	43.0	99.6	71.0	87.9
27.0	25.6	44.0	3.5	72.0	82.4
28.0	9.8	53.0	3.2	73.0	18.9
29.0	70.4	55.0	11.3	99.0	66.0
39.0	14.5	56.0	7.3	100.0	4.7
40.0	2.2	57.0	100.0	128.0	25.8
41.0	32.4	58.0	3.6	129.0	2.6
m/z	%	m/z	%		

heptan – 2 – on

m/z	%	m/z	%	m/z	%
27.0	8.9	43.0	100.0	59.0	14.8
28.0	2.0	44.0	2.4	71.0	14.0
29.0	8.7	45.0	1.4	72.0	3.9
39.0	6.7	55.0	5.1	85.0	3.3
40.0	1.0	56.0	1.5	99.0	4.1
41.0	11.6	57.0	1.6	114.0	9.5
42.0	3.0	58.0	90.6	115.0	1.0

heptan – 3 – on

m/z	%	m/z	%	m/z	%
15.0	1.2	41.0	33.7	59.0	1.2
26.0	2.5	42.0	2.8	71.0	5.6
27.0	22.8	43.0	15.2	72.0	32.9
28.0	8.2	53.0	1.5	73.0	2.0
29.0	79.1	55.0	3.6	85.0	43.3
30.0	1.8	56.0	2.8	86.0	2.6
39.0	8.8	57.0	100.0	114.0	14.0
40.0	1.0	58.0	4.4	115.0	1.

heptan – 4 – on

m/z	%	m/z	%	m/z	%
15.0	1.5	41.0	17.5	70.0	1.2
26.0	1.0	42.0	2.6	71.0	84.7
27.0	15.9	43.0	100.0	72.0	3.8
28.0	1.1	44.0	3.5	86.0	1.4
29.0	2.9	55.0	2.2	99.0	2.0
39.0	6.3	57.0	1.4	114.0	14.4
40.0	1.0	58.0	6.7	115.0	1.2

kwasy masłowy

m/z	%	m/z	%	m/z	%
27.0	13.6	42.0	14.0	70.0	1.5
28.0	4.1	43.0	14.1	71.0	2.9
29.0	8.1	45.0	9.9	73.0	32.5
38.0	1.1	55.0	6.7	74.0	1.2
39.0	6.6	60.0	100.0	87.0	1.9
40.0	1.2	61.0	2.7	88.0	2.6
41.0	16.3	69.0	1.3	89.0	1.7



Bibliografia

1. Wszystkie widma MS publikowane w tym opracowaniu pochodzą z bazy SDBSWeb : <http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, date of access 2007-2009)
2. J. Bojarski (red.), „Ćwiczenia z preparatyki i analizy organicznej” CM UJ 1996
3. E. de Hoffmann, J. Charette, V. Stroobant, „Spektrometria mas” WNT, Warszawa 1998
4. R.A.W. Johnstone, „Spektrometria masowa w chemii organicznej”, PWN, Warszawa 1975
5. R.A.W. Johnstone, M. E. Rose, „Spektrometria mas”, PWN, Warszawa 2001
6. R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle, „Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych”, PWN, Warszawa 2007
7. M. Szafran, Z. Dega-Szafran, „Określanie struktury związków organicznych metodami spektroskopowymi. Tablice i ćwiczenia”, PWN, Warszawa 1988.
8. W. Zieliński, A. Rajca (red.), „Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych”, WNT, Warszawa 1995