

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения
Российской академии наук (НИОХ СО РАН)**

УТВЕРЖДАЮ

Врио директора НИОХ СО РАН,
д.ф.-м.н., проф.

_____ Е.Г.
Багрянская

« ____ » _____ 201__ г.

**ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ
МЕТОДЫ АНАЛИЗА**

Направление подготовки 04.06.01 «Химические науки»

Учебно-методический комплекс

Новосибирск 2014

Учебно-методический комплекс предназначен для аспирантов Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук, направление подготовки 04.06.01 «Химические науки», включает программу курса лабораторных работ, задачи для разбора в ходе теоретической и практической подготовке к лабораторным работам с использованием учебной литературы и персонального компьютера, методические указания к решению некоторых задач, рекомендуемую литературу для изучения дисциплины, справочные данные, используемые при решении задач.

Составитель:

канд. хим. наук, ст. преп. А. А. Нефедов

Оглавление

1. Введение.....	4
2. Цели и задачи курса.....	4
3. Место дисциплины в структуре образовательных программ	5
4. Компетенции, формируемые в результате освоения дисциплины.....	6
5. Виды учебной работы и образовательные технологии, используемые при их реализации.....	7
6. Структура и содержание дисциплины.....	8
7. Система контроля и оценки знаний.....	12
8. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины.....	13
9. Материально-техническое обеспечение дисциплины.....	14
10. Примеры решения задач.....	14
11. Задания для решения на лабораторных работах в рамках теоретической подготовки.....	26
Приложения. Справочные материалы по масс-спектрометрии и хромато-масс-спектрометрии высокого разрешения.....	35
1. Вклад изотопов углерода в интенсивность пиков изотопных ионов. (Интенсивность основного пика (М) принята за 100 %)..	35
2. Вклад изотопов некоторых элементов в величину пика (М + 1) и (М + 2).....	36
3. Характеристические потери для различных типов органических соединений.....	36
4. Величины m/z, состав и структуры фрагментных ионов, характерных для распада при электронной ионизации органических соединений.....	40
5. Графический вид групп ионов с разным содержанием атомов хлора и брома.....	51
6. Характерные серии фрагментных ионов разных классов органических соединений.....	51
7. Природная распространенность изотопов химических элементов, часто встречающихся в органических соединениях.....	52
8. Природная распространенность на Земле и масса изотопов некоторых химических элементов.....	53

1. Введение

Дисциплина «Хромато-масс-спектрометрические методы анализа» относится к вариативной части (профильные дисциплины) высшего профессионального образования (аспирантура) по направлению подготовки 04.06.01 «Химические науки» (Исследователь. Преподаватель-исследователь). Данная дисциплина реализуется в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН).

Содержание дисциплины включает в себя обзор современных методов жидкостной и газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии, их особенности и области применения, а также основные методики по определению структур соединений с использованием масс-спектрометрии.

Дисциплина нацелена на формирование у выпускника, освоившего программу аспирантуры, универсальных компетенций УК-1, УК-2, УК-3, УК-4, УК-5, общепрофессиональных компетенций ОПК-1, ОПК-2, ОПК-3.

Преподавание дисциплины предусматривает проведение лабораторных работ, включающих в себя краткое изложение теоретических и практических основ методов хроматографии и масс-спектрометрии, учебно-экспериментальную работу по получению хромато-масс-спектрограмм, интерпретацию полученных результатов, получение навыков работы с масс-спектрометрической информацией для определения структуры молекул или их частей.

Результатом прохождения дисциплины является итоговая оценка, полученная в результате решения экспериментальной задачи по газовой хромато-масс-спектрометрии и задачи на определение структур вещества по данным масс-спектрометрического анализа в виде контрольной работы по курсу.

Система контроля и оценки знаний детально изложена в п. 7 настоящего УМК.

2. Цели и задачи курса

Дисциплина «Хромато-масс-спектрометрические методы анализа» имеет своей целью ознакомление аспирантов с основными ме-

тодами хроматографического анализа, используемыми в современной химии для определения состава смесей, идентификации, паспортизации и характеристики соединений. В рамках курса рассматриваются основные, наиболее широко распространенные и доступные методы (в том числе в НГУ и институтах СО РАН) хроматографического анализа: тонкослойная хроматография, жидкостная хроматография, газовая хроматография, масс-спектрометрия с разными видами электронной ионизации, масс-спектрометрия высокого разрешения и т.п. На лабораторных занятиях аспирантам даются базовые знания по основам методов, разбираются наиболее распространенные методики анализа, предлагаются основные подходы для интерпретации данных. Также в ходе занятий аспиранты разбирают типовые задачи различной сложности, учатся определять по имеющимся масс-спектральным данным структуру соединений, по хроматографическим - состав и соотношение компонентов в смеси. В ходе обучения предполагается интенсивная работа с литературой и справочными данными, в том числе и на английском языке. Также предполагается активное использование баз данных, располагающихся в сети Интернет.

3. Место дисциплины в структуре образовательных программ

Дисциплина «Инструментальные методы анализа» является вариативной частью (профильные дисциплины) высшего профессионального образования (аспирантура) по направлению подготовки 04.06.01 «Химические науки» (Исследователь. Преподаватель-исследователь) и опирается на следующие дисциплины данной ОПОП ВО:

- Физика (электромагнитное излучение, кулоновское взаимодействие, дифракция);
- Физическая химия (строение и свойства атома, природа химической связи, химическая реакция, понятия о кинетике и термодинамике реакций, кислотно-основные равновесия, окислительно-восстановительные реакции);
- Неорганическая химия (строение и свойства атомов, строение молекул, химическая связь);

- Органическая химия (классификация и номенклатура соединений, строение молекул, донорно-акцепторные свойства заместителей, изомерия);

Результаты освоения дисциплины «Хромато-масс-спектрометрические методы анализа» используются в следующих дисциплинах данной ОПОП ВО:

- Научно-исследовательская практика;
- Современные методы хроматографического анализа;
- Спектроскопические методы анализа;
- Физические методы установления строения органических соединений;
- Методология органического синтеза;
- Хромато-спектрометрические методы анализа;
- Современные методы химической кинетики;
- Физические методы исследования твердых тел;
- Аналитическая химия природных объектов.

4. Компетенции, формируемые в результате освоения дисциплины

По окончании изучения дисциплины аспирант должен обладать следующими компетенциями:

Универсальные компетенции:

- способность к критическому анализу и оценке современных научных достижений, генерирование новых идей при решении исследовательских и практических задач, в том числе в междисциплинарных областях (УК-1);
- способность проектировать и осуществлять комплексные исследования, в том числе междисциплинарные, на основе целостного системного научного мировоззрения с использованием знаний в области истории и философии науки (УК-2);
- готовность участвовать в работе российских и международных исследовательских коллективов по решению научных и научно-образовательных задач (УК-3);
- готовность использовать современные методы и технологии научной коммуникации на государственном и иностранном языках

(УК-4);

- способность планировать и решать задачи собственного профессионального и личностного развития (УК-5).

Общепрофессиональные компетенции:

- способность самостоятельно осуществлять научно-исследовательскую деятельность в соответствующей профессиональной области с использованием современных методов исследования и информационно-коммуникационных технологий (ОПК-1);
- готовность организовать работу исследовательского коллектива в области химии и смежных наук (ОПК-2);
- готовность к преподавательской деятельности по основным образовательным программам высшего образования (ОПК-3).

В результате освоения дисциплины обучающийся должен:

- иметь представление об устройстве и принципах работы приборов для хромато- и хромато-масс-спектрометрического анализа;
- иметь представление о физико-химических основах методов хроматографии и масс-спектрометрии, причинах возникновения и формах проявления регистрируемого явления;
- знать основы и способы подготовки анализируемого образца для каждого метода (хроматографии, хромато-масс-спектрометрии);
- знать о том, как проявляются и отличаются в спектральном плане различные структурные группировки в молекулах;
- знать основные методики физико-химических методов;
- уметь определять по спектральным данным функциональные группировки и заместители, входящие в состав молекулы;
- уметь пользоваться справочными данными и базами данных, включая базы данных в сети Интернет, для анализа и интерпретации спектральных данных.

5. Виды учебной работы и образовательные технологии, используемые при их реализации

Преподавание курса ведется в виде лабораторных работ, где происходит чередование материала по теоретическим основам и

практическим аспектам хроматографических и хромато-масс-спектрометрических методов, выполнение экспериментальных работ по хроматографии и газовой хромато-масс-спектрометрии, и решение задач различной сложности по определению структуры анализируемых соединений по данным масс-спектрометрии.

Обратная связь обеспечивается тем, что в ходе проведения занятий преподаватель может оперативно скорректировать подход к изложению курса в зависимости от полученных в ходе проведения лабораторных работ и решения задач результатов в усвоении материала. Обсуждение задач на лабораторную работу, ее результатов, решение экспериментальных задач проходит в форме дискуссии преподавателя с аспирантами (аналог круглого стола, где преподавателю отводится роль ведущего), в ходе которых каждый из участников (студенты или преподаватель) имеют право задавать вопросы и участвовать в анализе разбираемой задачи. Таким образом, на занятиях реализуется интерактивная форма обучения.

В ходе обучения аспиранты знакомятся с современным оборудованием, учатся готовить образцы для анализа, а также учатся работать с программным обеспечением по обработке и поиску спектральных данных, ставить задачи перед аналитическими возможностями изучаемых методов. Занятия проводятся вместе с преподавателем в терминальном классе, в лаборатории, оснащенной газовым хромато-масс-спектрометром в лаборатории физических методов исследования Новосибирского института органической химии СО РАН.

В течение курса лабораторных работ по мере обучения аспиранта выдаются задания, представляющие из себя смесь веществ в растворе, которую необходимо качественно и количественно охарактеризовать. Аспирант должен самостоятельно, с использованием справочной литературы, спектральных библиотек и компьютерных баз данных (в том числе и баз, расположенных в сети Интернет) расшифровать и определить состав и строение молекул веществ в заданной ему смеси.

Стоит отметить, что аспирантам зачастую предлагается решать не теоретические шаблонные задачи, а реальные, встречающиеся в научной деятельности, в частности, проведение анализов и их обработка для веществ и их смесей, получаемых собственно аспирантом в его научной работе.

6. Структура и содержание дисциплины

6.1. Структура курса

В соответствии с учебным планом дисциплина «Хромато-масс-спектрометрические методы анализа» изучается в 7-8-ом семестрах 4-го курса. Общая трудоемкость составляет 5,56 зачетных единицы. Всего 200 академических часов. Программой дисциплины предусмотрены 200 часов лабораторно-практических занятий.

№ п/п	Тема	Виды учебной работы (в часах)			Текущий и промежуточн. контроль
		Лекция	Лабораторно-практ. занятия	Самост. работа	
1	Хроматография, масс-спектрометрия и хромато-масс-спектрометрия высокого разрешения	-	200	-	
					Выполнение самостоятельной лабораторной работы
	Итого	-	200	-	200

6.2. Программа курса

Тема 1. Введение.

Хроматографический и масс-спектрометрический анализ: области применения и сферы использования. История хроматографических и масс-спектральных инструментальных методов, основная классификация методов, различия между хроматографическим и химическим анализом. Демонстрация простейших видов хроматографии – тонкослойной на пластинках, бумажной, колоночной при разделении смеси красителей, различия между этими видами хроматографии.

Особенности использования хроматографических методов в аналитической химии.

Тема 2. Хроматографический анализ.

Введение. Термины. Основы хроматографического метода. Разделение веществ в хроматографическом методе. Понятие о теории тарелок (ТТТ). Простейшие виды хроматографии: хроматография на пластинках и колоночная хроматография. Линейная хроматография. Качественный и количественный хроматографический анализ. Экспериментальная оценка эффективности хроматографической системы по ТТТ на примере газового хроматографа.

Тема 3. Инструментальные методы хроматографического анализа

Газовая хроматография. Устройство газового хроматографа. Условия разделения веществ в газовом хроматографе. Виды хроматографических колонок для ГХ-анализа. Распределительная хроматография. Основные виды хроматографических детекторов для газовой хроматографии: по теплопроводности, пламенно-ионизационный, масс-спектрометрический, элементочувствительный. Качественный и количественный анализ с применением газового хроматографа.

Изучение устройства газового хроматографа на примере газового хроматографа Agilent 6890N.

Жидкостная хроматография. ВЭЖХ-анализ. Простейшие виды жидкостной хроматографии. Флэш-хроматография. Устройство высокоэффективного жидкостного хроматографа. Условия разделения веществ в жидкостном хроматографе. Виды хроматографических колонок для ВЭЖХ-анализа. Типы детекторов в методе ВЭЖХ-анализа: УФ-детекторы, рефрактометрический, флуоресцентный, диодно-матричный, масс-спектрометрический. Хроматография в системе «жидкость-твердое тело». Ионо-обменная хроматография. Эксклюзионная хроматография.

Тема 4. Краткие сведения о масс-спектрометрии

Образование и вид масс-спектра. Молекулярные ионы, многозарядные и метастабильные ионы. Элементный состав ионов. Принципиальная схема масс-спектрометра. Системы напуска: холодный ввод, горячий ввод, прямой ввод. Хромато-масс-спектрометрия. Методы ионизации: электронная ионизация, фотоионизация, иони-

зация полем, полевая десорбция, химическая ионизация, электро-спрей, лазерная десорбция, химическая ионизация при атмосферном давлении. Разделение ионов: электрический, магнитный, квадрупольный, времяпролетный анализаторы, ионная ловушка. Масс-спектрометры с двойной фокусировкой. Основные характеристики масс-спектрометра: разрешающая способность, массовая область, способ развертки масс-спектра. Способы регистрации и представления масс-спектров.

Энергетическое состояние ионов, образующихся при ионизации. Принцип Франка – Кондона, адиабатический потенциал ионизации. Основное и электронно-возбужденные состояния молекулярного иона. Процессы перегруппировки в масс-спектрометрии.

Влияние различных методов ввода и ионизации на вид масс-спектра. Модификация масс-спектра. Способы повышения летучести соединений.

Метод хромато-масс-спектрометрии. Стыковка масс-спектрометра с хроматографом. Информация, получаемая в методе хромато-масс-спектрометрии.

Современное состояние методов масс-спектрометрии и хромато-масс-спектрометрии.

Изучение устройства квадрупольного масс-спектрометра на примере масс-анализатора Agilent 5973N и его стыковки с газовым хроматографом Agilent 6890N.

Практическое ознакомление с работой масс-спектрометра. Изучение программного обеспечения, управляющего хромато-масс-спектрометром на примере пакета программ Agilent Chemstation для управления хромато-масс-спектрометром Agilent 6890N с масс-анализатором Agilent 5973N. Формирование навыков работы. Подбор условий для записи сложных образцов, варьирование температурных режимов, объема проб, способов введения образца (с разделением и без разделения потоков), способов регистрации масс-спектров и т.д.

Обработка масс-спектра для его представления в графическом и табличном виде.

Тема 5. Обработка и анализ масс-спектра

Расшифровка масс-спектров. Стабильные изотопы и вычисление интенсивностей изотопных пиков. Определение молекулярного веса

и элементного состава соединения по масс-спектру низкого разрешения. Определение элементного состава по масс-спектру низкого и высокого разрешения. Формальная ненасыщенность.

Применение масс-спектрометрии для решения структурных задач органической химии. Функциональные группы, характеристические потери и пики. Анализ масс-спектров с помощью ЭВМ. Методы определения содержания изотопной метки в соединениях, меченных стабильными изотопами.

Тема 6. Получение экспериментальных хромато-масс-спектрограмм и обработка полученных результатов

Экспериментальные задачи по определению элементного состава соединения по масс-спектру низкого разрешения. Анализ масс-спектров смеси соединений. Расчет содержания изотопной метки на примере смеси дейтерированного и недейтерированного растворителя.

Задачи по определению строения неизвестного соединения по его масс-спектру.

Работа с хромато-масс-спектрограммами, записанными на хромато-масс-спектрометре Agilent 6890N с масс-анализатором Agilent 5973N: выяснение количественного и качественного состава анализируемого образца. Знакомство и обучение работе с программой обработки хромато-масс-спектрограмм Standalone Review Data. Использование баз масс-спектральных данных, как предустановленных, так и находящихся в доступе по сети «Интернет». Создание индивидуальных баз данных масс-спектров.

Для облегчения работы приведены справочные данные по материалу курса в прил. 1–8.

7. Система контроля и оценки знаний

Формой текущего контроля при прохождении дисциплины «Хромато-масс-спектрометрические методы анализа» является контроль посещаемости занятий, защита лабораторных работ и полученных к ним теоретических задач, выполнение самостоятельной работы по определению состава неизвестной смеси методом газовой хромато-масс-спектрометрии.

С целью оптимизации выполнения лабораторных и практических занятий студенты делятся на подгруппы и предоставляют результаты работ также в подгруппах.

Задания для лабораторной работы студенту выдаются в виде образцов смесей веществ, печатных материалов и/или электронных данных. Для решения полученных задач студент может использовать любую справочную литературу, программное обеспечение, спектральные библиотеки и базы данных, доступные ему.

Поскольку курс является факультативным и ознакомительным, зачета и экзамена по данному курсу не предусмотрено.

8. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины

Основная литература

1. Лебедев А. Т. Масс-спектрометрия в органической химии. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. 496 с.
2. Экман Р., Зильберинг Е., Вестман-Брилькман Э., Край А. Масс-спектрометрия. Аппаратура, толкование и приложения. – М.: Техносфера, 2013. 384 с.
3. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия для анализа объектов окружающей среды. – М.: Техносфера, 2013. 632 с.
4. Конюхов В.Ю. Хроматография. – М.: Лань, 2012. – 224 с.
5. Сычев К.С. Практическое руководство по жидкостной хроматографии. – М.: Техносфера, 2010. – 280 с.

Дополнительная литература

1. Лаваньини И., Маньо Ф., Сералья Р., Тральди П. Количественные методы в масс-спектрометрии. – М.: Техносфера, 2008. 176 с.
2. Руденко Б.А., Руденко Г.И. Высокоэффективные хроматографические процессы. Т. 1. Газовая хроматография. – М.: Наука, 2003. 476 с.

Программное обеспечение и интернет-ресурсы

1. Интернет-представительство Факультета естественных наук НГУ («Методические пособия»). URL: <http://fen.nsu.ru/fen.phtml?topic=meth>
2. Интернет-портал фундаментального химического образования России. URL: www.chem.msu.ru.

3. Научно-популярный портал. URL: www.elementy.ru.
4. Химический Интернет-портал. URL: www.chemport.ru.
5. База данных Национального института стандартизации и технологии США по свойствам соединений. URL: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
6. База данных Национального института современной индустриальной науки и технологии, Япония. URL: http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi
7. База данных масс-спектров. URL: <http://www.massbank.jp/>
8. Программное обеспечение обработки хромато-масс-спектрограмм Standalone Review Data с подключенными демонстрационными базами масс-спектрометрической информации.
9. Программное обеспечение управления хромато-масс-спектрометром Agilent Chemstation.

9. Материально-техническое обеспечение дисциплины

• Приборы:

Газовый хромато-масс-спектрометр Agilent 6890N с масс-анализатором Agilent 5973N (EI/CI).

- Компьютерный терминальный класс (15 рабочих мест) с возможностью выхода в сеть «Интернет».
- Персональные компьютеры с необходимым ПО (10), мультимедийный проектор, ноутбуки, экраны.

• Лабораторная техника:

Электронные весы различного класса от технических до аналитических. Пипетки-дозаторы переменного объема, лабораторная посуда, виалы для отбора проб.

10. Примеры решения задач

Пример 1.1

Может ли в указанной серии ион с максимальной массой быть молекулярным и обусловить образование следующего ряда фрагментов: 130, 129, 126, 120, 113, 100...?

Решение

В качестве молекулярного нам предложено рассмотреть ион с $m/e = 130$. При этом потери составляют: 1 (130-129), 4 (130-126), 10 (130-120), 17 (130-113), 30 (130-100). Потери в диапазоне от 4 до 12 маловероятны для органических соединений, в то время как две такие потери, 4 и 10, наблюдаются. Из чего можно сделать вывод, что ион с $m/e = 130$ не является молекулярным.

Ответ: нет, не может.

Пример 1.2

Может ли частица с максимальной массой быть молекулярным ионом и обусловить образование следующей серии фрагментов: $C_8H_{13}N_3O_2$, $C_8H_{12}N_3O_2$, $C_7H_{10}N_3O_2$, $C_8H_{13}N_2O$, $C_8H_{14}N_3O$, $C_7H_{10}NO_3$, $C_7H_{13}N_2...$?

Решение

В данном примере присутствуют брутто-формулы фрагментов, что позволяет проверить потенциальный молекулярный ион на соответствие требованиям к молекулярному иону. Таких требований четыре. Пик молекулярного иона должен:

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

По первому критерию указанный ион $C_8H_{13}N_3O_2^+$ подходит, из представленных он самый тяжелый. Массы всех остальных ионов ниже, чем у него, и при этом не попадают в запрещенные (маловероятные) интервалы потерь массы, т. е. и по третьему критерию ион $C_8H_{13}N_3O_2^+$ может быть молекулярным.

Для второго критерия необходимо определить формальную ненасыщенность R по формуле:

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

где R – степень ненасыщенности, т. е. число кратных связей и циклов в ионе; x , y , z – индексы в брутто-формуле иона $C_xH_yN_zO_n$, в нашем случае 8, 13, 3, 2 соответственно, из чего:

$$R = 8 - 6,5 + 1,5 + 1 = 4.$$

При расчете формальной ненасыщенности подразумевается, что валентность азота равна 3. Если же формальная валентность азота выше (например, в нитрогруппе), то данный расчет даст ошибочный результат (однако все равно полученный результат будет указывать, четное электронное у нас ион или нет). В данном случае результат расчета не противоречит гипотезе о том, что ион $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2^+$ является молекулярным (целое значение формальной ненасыщенности указывает на нечетное электронное ион).

Однако частица $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}$ содержит 14 атомов водорода, в то время как предполагаемый молекулярный ион – 13, т. е. по четвертому критерию ион $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2^+$ не является молекулярным.

Ответ: нет, не может.

Пример 1.3

Определите интенсивность пика $(M + 8)^+$ по отношению к пику M^+ в масс-спектре соединения, содержащего 5 атомов брома.

Решение

Изотопы брома, ^{79}Br и ^{81}Br , отличаются по атомным массам на 2 единицы, т. е. бром, так же как и хлор, сера и ряд других элементов, является так называемым $(A+2)$ -элементом, где A – атомная масса наименьшего по массе из распространенных изотопов элемента (в нашем случае – ^{79}Br). Природная распространенность изотопов основных элементов, встречающихся в органических соединениях, приведена в прил. 1.7.

Известно, что ион, содержащий n атомов $(A+2)$ -элемента, будет характеризоваться кластером из $n + 1$ пиков, отстоящих друг от друга на 2 а.е.м. Интенсивность каждого из этих пиков можно рассчитать по формуле биномиального распределения:

$$(a + b)^n = a^n + na^{n-1}b + \frac{n(n-1)a^{n-2}b^2}{2!} + \frac{n(n-1)(n-2)a^{n-3}b^3}{3!} + \\ + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)a^{n-4}b^4}{4!} + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)(n-4)a^{n-5}b^5}{5!} + \dots$$

где a и b – природное соотношение изотопов соответствующего элемента (в нашем случае для брома 1 и 0,98; для хлора 1 и 0,325; для серы 1 и 0,044 (см. прил. 1.7)); n – число атомов элемента в частице (ионе). Чтобы упростить вычисления, удобно округлять распространенности изотопов относительно друг друга, например, в нашем случае – изотопы брома, 1:1 (хлор 3:1, сера 25:1).

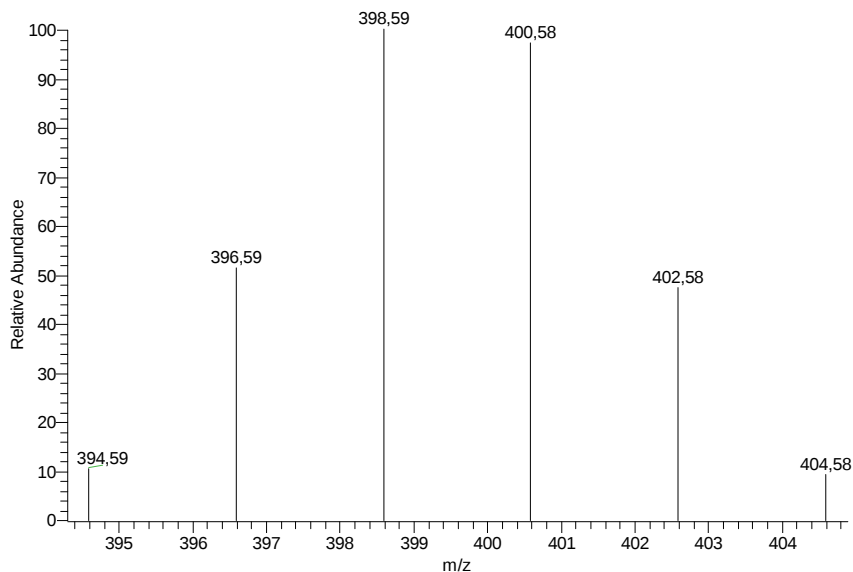
Подставляем наши данные, соотношение изотопов 1:1, нужна интенсивность пятого пика в кластере. Пик $(M + 8)$ будет именно пятым: M , $(M + 2)$, $(M + 4)$, $(M + 6)$, $(M + 8)$:

$$1^5 + 5 \cdot 1^{5-1} \cdot 1 + \frac{5(5-1) \cdot 1^{5-2} \cdot 1^2}{2!} + \frac{5(5-1)(5-2) \cdot 1^{5-3} \cdot 1^3}{3!} + \frac{5(5-1)(5-2)(5-3) \cdot 1^{5-4} \cdot 1^4}{4!},$$

т. е. $1 + 5 + 10 + 10 + 5$.

Таким образом, интенсивность 5-го пика в кластере по отношению к первому будет в 5 раз выше. Можно проиллюстрировать это на следующей схеме:

Br5: Br5 па Chrg 1



Как видно из задачи, интенсивность молекулярного иона может быть много меньше интенсивности изотопных линий, что затрудняет часто определение брутто-формулы по линиям вблизи молекулярного иона. Однако наличие характерных кластеров упрощает эту задачу, позволяя определить число атомов элементов $(A + 2)$, выбрав из изотопных пик для работы (чаще всего – наибольший по массе из изотопных пиков $(A + 2)$ -элементов).

Ответ: $M : (M + 8) = 1 : 5$

Пример 1.4

Рассчитайте число и относительную интенсивность (в % от максимального пика) изотопных пиков в кластере молекулярного иона для дибромдихлорметана без учета изотопных пиков от углерода.

Решение

Возможна ситуация, когда в соединении присутствуют одновременно два или более разных $(A + 2)$ -элемента, то расчет интенсивностей в кластере осуществляется с помощью матричного перемножения. Например, для дибромдихлорметана CBr_2Cl_2 в области молекулярного иона будет (без учета изотопов углерода) 5 пиков (4 атома $(A + 2)$ -элемента дают кластер именно в 5 пиков), отстоящих друг от друга на 2 а.е.м. Необходимо подсчитать интенсивности по каждому из атомов $(A + 2)$ -элемента:

1) два атома хлора дадут три пика с соотношением $(3 + 1)^2 - 9:6:1$;

2) два атома брома дадут три пика с соотношением $(1 + 1)^2 - 1:2:1$.

Полученные соотношения следует матрично перемножить одно на другое:

$$\begin{array}{r}
 (9:6:1) \times (1:2:1) = 9:6:1 \\
 18:12:2 \\
 \hline
 9:6:1 \\
 9:24:22:8:1
 \end{array}$$

Получаем, что в кластере будет пять пиков интенсивностью 9:24:22:8:1, или, принимая самый большой за 100 %, относительные интенсивностью 37 %:100 %:92 %:33 %:4 %.

Ответ: 37 %:100 %:92 %:33 %:4 %.

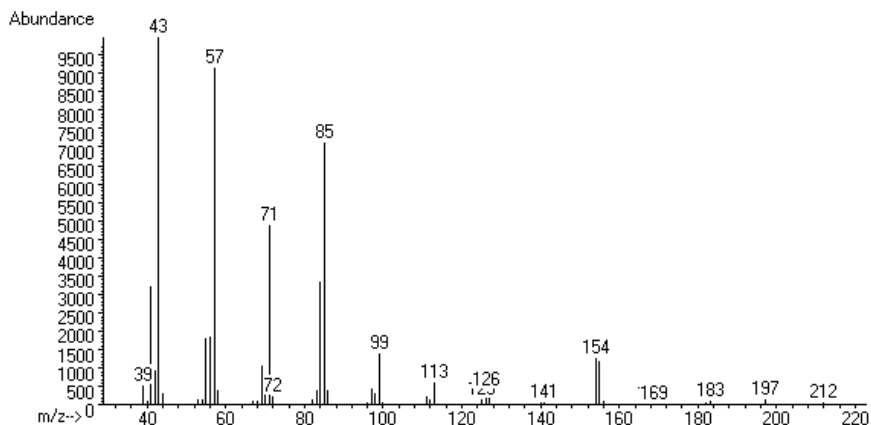
Некоторые случаи вида изотопных кластеров ионов галогенсодержащих частиц приведены в прил. 1.5.

Пример 1.5

Идентифицируйте метилалкан по масс-спектру электронного удара.

Решение

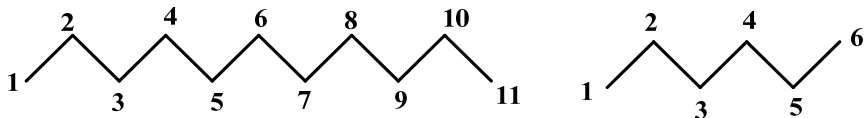
Необходимо отметить, что сравнительно легко решается задача на установление строения алканов, имеющих одно или два разветвления. Определение строения более разветвленных алканов масс-спектрометрическим методом затруднено.



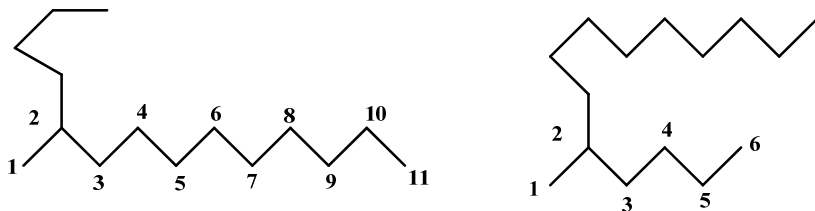
Перед нами масс-спектр, в котором присутствует молекулярный ион с $m/z = 212$. Это значение соответствует молекулярной формуле $C_{15}H_{32}$. Углеводород имеет, согласно условию задачи, разветвленное строение (одно разветвление). Известно, что фрагментация алканов происходит преимущественно в местах разветвлений – образуется более устойчивый вторичный/третичный карбокатион. Обратим внимание на пики 154–155. Эти массы соответствуют брутто-

формулам $C_{11}H_{22}$ и $C_{11}H_{23}$. Интенсивность ионов 84 и 85, соответствующих брутто формулам C_6H_{12} и C_6H_{23} , относительно высока.

Согласно условию имеем моноразветвленный метилалкан, тогда в ходе фрагментации должны образовываться линейные фрагменты, другими словами, фрагменты C_{11} и C_6 – линейные, с разрывом связи у второго атома в цепи:



Учитывая правило потери наибольшего радикала, брутто-формулу алкана, а также формулы фрагментов, получаем, что фрагмент C_{11} потерял линейный фрагмент C_4 , а фрагмент C_6 – линейный фрагмент C_9 . Исходя из этого присоединяем ко второму атому в цепи соответствующие фрагменты:

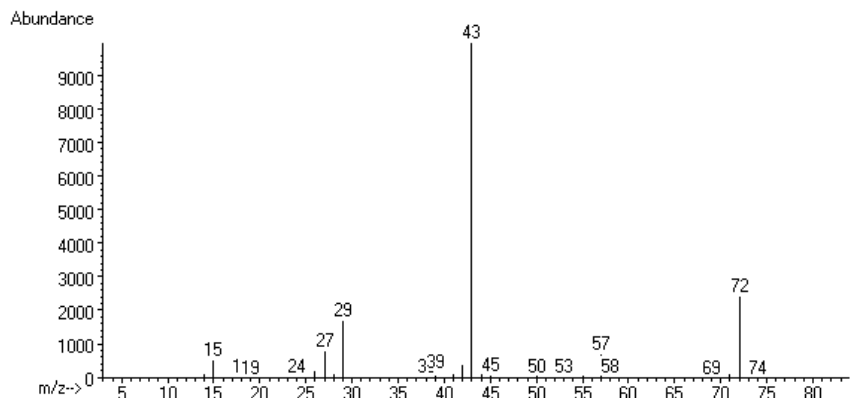


Получился 5-метилтетрадекан.

Ответ: 5-метилтетрадекан.

Пример 1.6

Идентифицируйте соединение по масс-спектру электронной ионизации.



m/z	I, %	m/z	I, %	m/z	I, %	m/z	I, %	m/z	I, %
15	4,31	28	3,25	41	1,03	44	2,23	72	25,00
26	1,12	29	17,60	42	3,12	57	8,87	73	1,11
27	8,34	39	2,78	43	100,00	71	1,29		

Решение

Почти любую масс-спектрометрическую задачу следует начинать с определения молекулярного иона и возможной брутто-формулы (если, конечно, в том или ином виде доступны данные для этого расчета). На роль молекулярного иона подходит ион с $m/z = 72$. Принимая его интенсивность за 100 %, определим интенсивность (в % от интенсивности молекулярного иона) сигнала изотопного пика ($M + 1$):

$$I_{M+1}(\%) = \frac{1,11}{25,00} \cdot 100 \% = 4,44.$$

Теперь определим число атомов углерода в соединении, для этого надо разделить интенсивность в % поделить на 1,1:

$$N_C = \frac{4,44}{1,1} = 4,04.$$

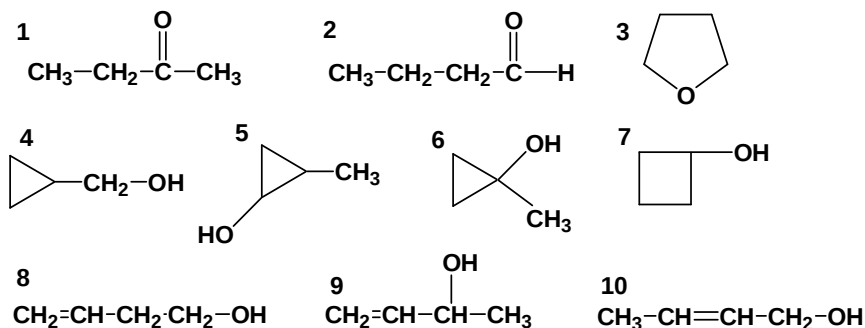
Итак, в нашем соединении находятся 4 атома углерода, что в сумме дает 48 а.е.м. из 72, т. е. необходимо охарактеризовать еще 24 а.е.м. Учитывая, что молекулярный ион имеет четную массу, в нем не может быть атомов азота; если был бы один – то масса была бы нечетной, а два – уже не укладываются в молекулярную массу.

Это также ни сера, ни хлор, ни бром. Для фтора нет потери 19, остается один вариант – один атом кислорода, остальное – атомы водорода. Итак, брутто-формула полученного соединения – это C_4H_8O .

Рассчитаем степень ненасыщенности R соединения (подробно о расчете степени ненасыщенности – в примерах 2 и 7):

$$R = 4 - 4 + 1 = 1,$$

т. е. наше соединение может содержать одну двойную связь или один цикл. Такому условию могут отвечать, по меньшей мере, 10 структур.



В этой ситуации следует провести анализ потерь соединения. Итак, у нас есть серия относительно интенсивных пиков: 72, 57 (72-15), 43 (72-29), 29 (72-43), 27 (72-45), 15 (72-57). При анализе потерь и фрагментов удобно пользоваться прил. 1.3 и 1.4. Отсутствие потерь в 17 и 18 позволяет исключить из рассмотрения соединения, имеющие OH-группу, спирты, т. е. 4, 5, 7, 8, 9, 10.

Потери в 15 и 29 соответствуют углеводородным радикалам, CH_3 и C_2H_5 соответственно, такие потери не характерны для структуры 3. Потерю 29 также может давать и альдегид (масса фрагмента CNO – 29 а.е.м.). Остается сделать выбор между бутаналем и 2-бутанолом. Возможно проанализировать ион с $m/z = 43$ с целью установления его состава, поскольку известна интенсивность изо-топного пика ($m/z = 44$) к нему:

$$N_C = \frac{2,23}{100 \cdot 1,1} = 2,03.$$

Таким образом, фрагмент с $m/z = 43$ имеет в своем составе два атома углерода (24 а.е.м. суммарно), атом кислорода (16 а.е.м.) – поскольку иных вариантов нет, и три атома водорода, всего в сумме – 43 а.е.м., C_2H_3O . Такой фрагмент не характерен для альдегидов, зато характерен для кетонов, из чего остается один вариант – 2-бутанон.

Ответ: 2-бутанон.

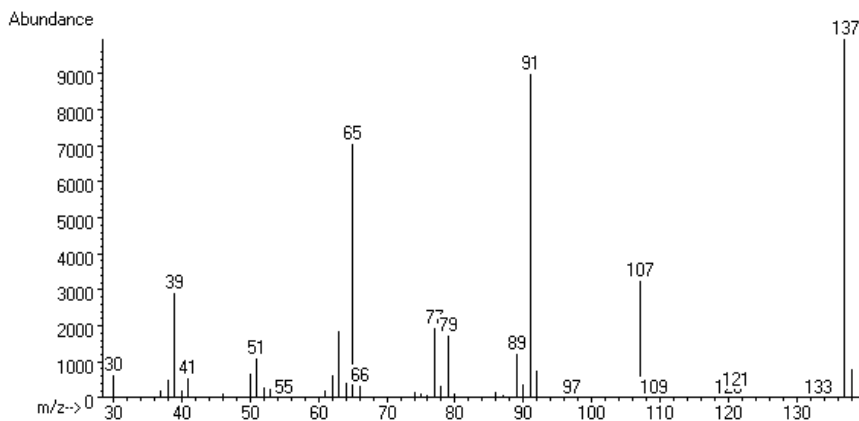
Пример 1.7

Какую структурную информацию можно извлечь из масс-спектра органического соединения, представленного на рис. 3? Известно, что интенсивности сигналов с m/e 137 и 138 равны 76 % и 6,2 % соответственно.

Решение

Сначала рассмотрим область молекулярного иона, пики с массами 137 и 138. Молекулярным ионом является пик с $m/e = 137$, пик с $m/e = 138$ является изотопным. Нечетная масса молекулярного иона указывает на то, что в молекуле может быть нечетное число атомов азота (1, 3, 5 и т. д.).

Интенсивности в 76 % и 6,2 % соответственно позволяют провести выявление брутто-формулы вещества.



Для этого необходимо разделить интенсивность пика иона $(M + 1)^+$ на интенсивность пика молекулярного иона M^+ (в нашем случае – интенсивности пиков 138 и 137 соответственно):

$$\left(\frac{I_{138}}{I_{137}}\right) \cdot 100 = \left(\frac{6,2\%}{76\%}\right) \cdot 100 = 8,16.$$

Полученный результат необходимо поделить на 1,1 – именно такой вклад в изотопный пик $(M + 1)^+$ вносит каждый атом углерода, входящий в состав молекулы (прил. 1.1), т. е.

$$\frac{8,16}{1,1} = 7,42.$$

Полученное число 7,41 не является целым. Можно предположить, что в соединении могут быть 7 атомов углерода (ср. с прил. 1.1). С учетом того, что вклад атома азота в интенсивность изотопного пика $(M + 1)^+$ согласно прил. 1.2 составляет 0,37, то хорошо подходит такой вариант – в молекуле 7 атомов углерода и один атом азота, в сумме:

$$7 \cdot 12 + 1 \cdot 14 = 84 + 14 = 98 \text{ дальтон.}$$

Молекулярная масса же составляет 137 дальтон, т. е. «недосдача»:

$$137 - 98 = 39 \text{ дальтон.}$$

Это могут быть атомы водорода, но 39 слишком много на 7 атомов углерода. Можно предположить, что в молекуле содержатся еще атомы кислорода, один или два. Если один, то на всю молекулу остается 23 атома водорода, что опять-таки много для 7 атомов углерода. Если предположить наличие двух атомов кислорода, то остается семь атомов водорода, что вполне соответствует реальности. Итак, брутто-формула соединения $C_7H_7NO_2$.

В принципе, уже из брутто-формулы видно, что соотношение числа атомов углерода и водорода указывает на возможную ароматическую природу соединения – слишком мало атомов водорода. Определим формальную ненасыщенность R соединения:

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

где R – степень ненасыщенности, т. е. число кратных связей и циклов в ионе; x, y, z – индексы в брутто-формуле иона $C_xH_yN_zO_n$, в нашем случае 7, 7, 1, 2 соответственно, из чего следует:

$$R = 7 - \frac{1}{2} \cdot 7 + \frac{1}{2} \cdot 1 + 1 = 5.$$

Итак, соединение предположительно содержит в сумме 5 двойных связей и циклов.

Следующий этап – это анализ структуры молекулы по характерным линиям масс-спектра. Наличие линии 91 (катион тропилия) указывает на ароматическое ядро, производное толуола или производное анилина (см. прил. 1.4). Пик с $m/e = 77$ только укрепляет эту догадку.

Далее есть потери в 16, 30 и 46 (137–121, 137–107, 137–91), которые указывают на возможное наличие в соединении нитрогруппы (см. прил. 1.3), что не противоречит данным из анализа брутто-формулы. Но противоречит данным расчета формальной ненасыщенности R – ее расчет проводится в предположении, что азот трехвалентен, в то время как в нитрогруппе азот формально пятивалентен.

Итак, имеем ароматическое ядро (массой 75–77 дальтон) и нитрогруппу массой 46 дальтон. Тогда на все остальные группы остается (137–46–75 или 77) = 14–16. Этой массе, состоящей только из атомов углерода и водорода, соответствует метильный радикал – CH_3 . Таким образом, наше соединение состоит из ароматического ядра, нитрогруппы и метильного радикала, т. е. представляет собой нитротолуол. Обратим внимание, что формальная ненасыщенность этого соединения всего 4 (три формально двойные связи в ароматическом ядре и один цикл).

Ответ: нитротолуол.

11. Задачи для решения на лабораторных работах в рамках теоретической подготовки.

Задача 1.1. Может ли в указанной серии ион с максимальной массой быть молекулярным и обусловить образование следующего ряда фрагментов:

- а) 130, 129, 126, 120, 113, 100...;
- б) 144, 143, 142, 141, 140, 127, 126...;
- в) 163, 162, 148, 145, 134, 120...;
- г) 124, 123, 111, 109, 107, 106, 96, 95...?

Аргументируйте свой ответ.

Задача 1.2. Может ли в указанной серии ион с максимальной массой быть молекулярным и обусловить при электронной ионизации следующие серии фрагментов:

- а) $C_{10}H_8$, $C_{10}H_7$, $C_{10}H_6$, $C_{10}H_5$, C_8H_6 , C_8H_5 ...;
- б) C_7H_7ClO , C_7H_6ClO , C_6H_6Cl , C_7H_7O , C_7H_6O ...;
- в) $C_{10}H_{14}$, $C_{10}H_{13}$, C_9H_{11} , C_9H_{10} , C_8H_9 , C_7H_8 ...;
- г) $C_{10}H_{12}N$, $C_{10}H_{11}N$, C_9H_9N , C_8H_7N , C_9H_{11} ...?

Аргументируйте свой ответ.

Задача 1.3. Определите элементный состав соединения с молекулярным весом 123, если в масс-спектре этого вещества интенсивности линий 123, 124 и 125 равны 71, 5,1 и 0,43 мм соответственно.

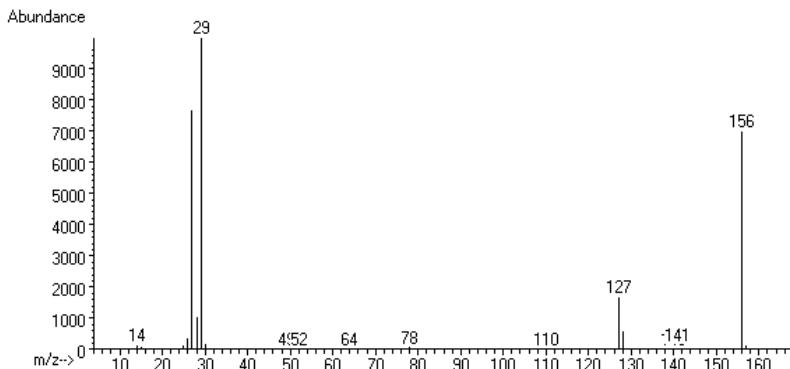
Задача 1.4. Рассчитайте интенсивности пиков кластера молекулярного иона для следующих соединений без учета изотопного состава по углероду:

- | | |
|-----------------|--------------------|
| а) бромформ; | б) трихлорэтилен; |
| в) сероуглерод; | г) бромхлорбензол. |

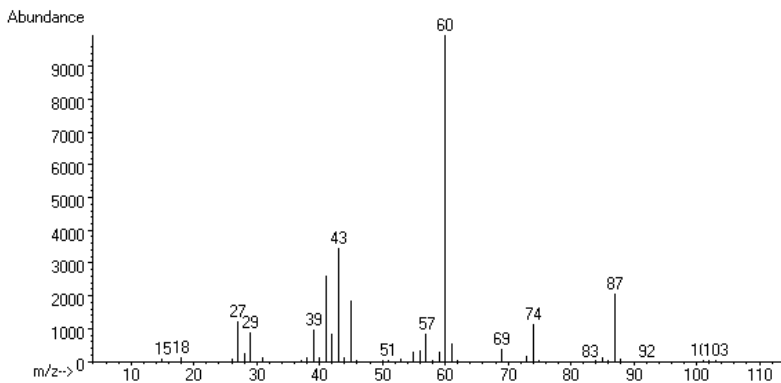
Ответ привести в процентах от максимального пика в кластере перечислением массового числа пика и интенсивности в процентах в скобках рядом с массовым числом.

Задача 1.5. Определите строение соединения по представленному ниже масс-спектру. Молекулярный вес соединения 156, ин-

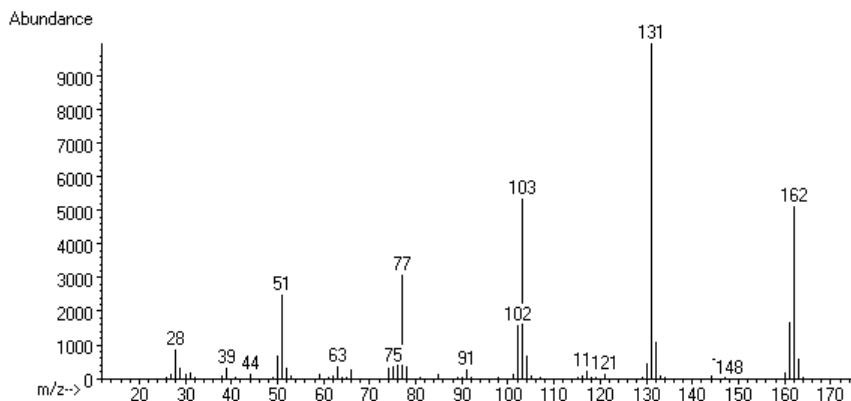
интенсивность линии иона $(M + 1)^+$ составляет 2,4 % от интенсивности линии молекулярного иона M^+ .



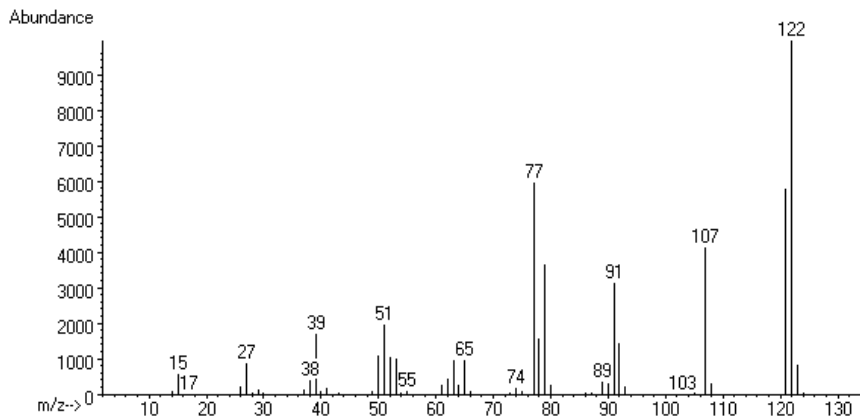
Задача 1.6. Определите строение соединения по представленному ниже масс-спектру. Молекулярный вес соединения равен 102, по данным элементного анализа вещество содержит только углерод, водород и кислород; интенсивность линии иона $(M + 1)^+$ составляет 5,9 %, а интенсивность линии $(M + 2)^+$ – 0,6 % от интенсивности линии молекулярного иона M^+ .



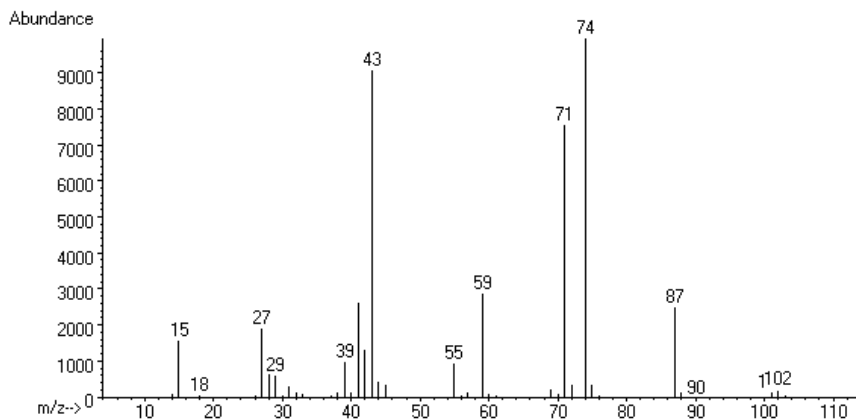
Задача 1.7. Соединение $C_{10}H_{10}O_2$ имеет масс-спектр, представленный ниже. Что можно сказать о строении этого соединения?



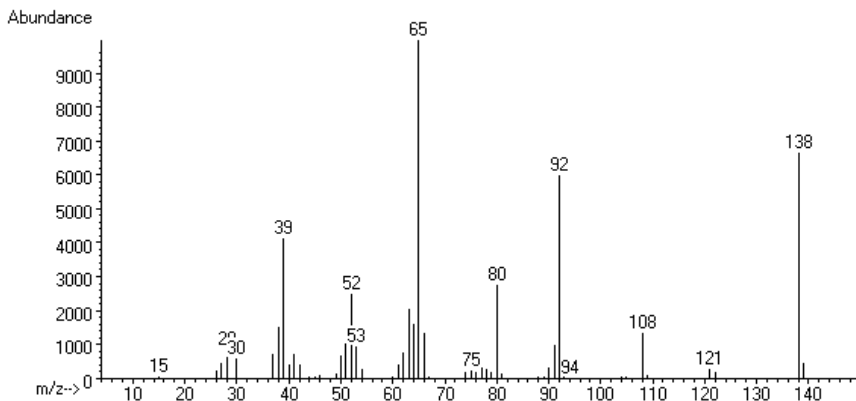
Задача 1.8. Определите структурную формулу соединения по представленному ниже масс-спектру. Известно, что при энергии ионизации в 10,5 эВ отношение интенсивностей линий с $m/e = 122$ и 123 составляет примерно 11:1.



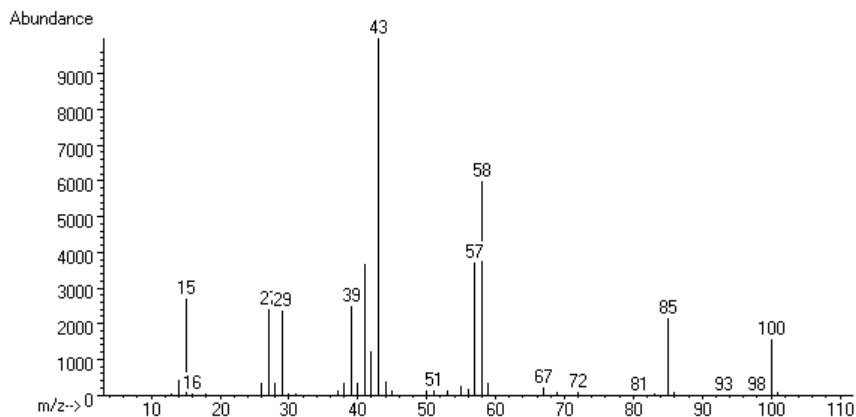
Задача 1.9. Соединение $C_5H_{10}O_2$ имеет масс-спектр, изображенный ниже. Предложите структурную формулу соединения.



Задача 1.10. В масс-спектре соединения с молекулярным весом 138 линии с m/e 138, 139 и 140 имеют интенсивности 43,00, 3,30 и 0,26 %. Предложите структурную формулу соединения.



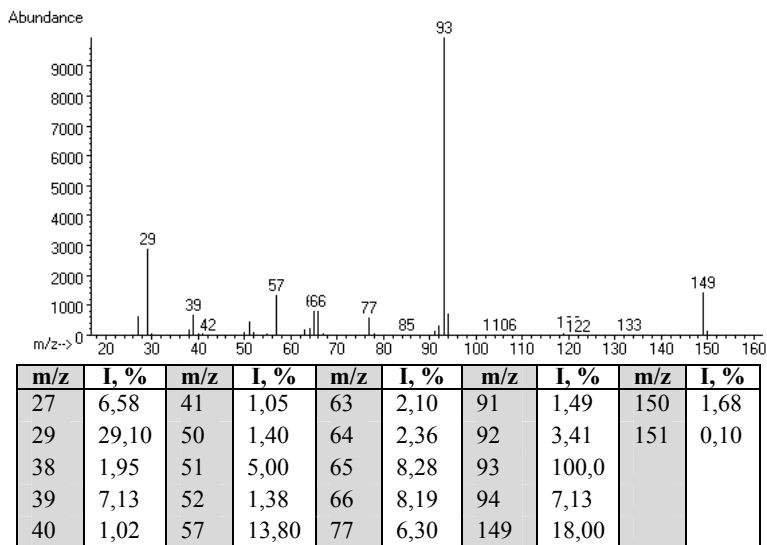
Задача 1.11. Идентифицируйте соединение по масс-спектру электронной ионизации. Предложите структурную формулу данного соединения.



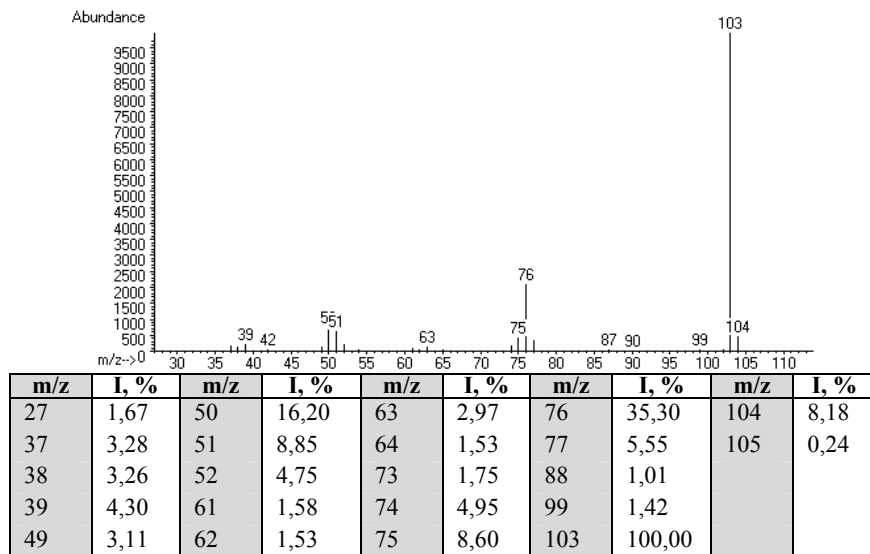
m/z	I, %	m/z	I, %	m/z	I, %	m/z	I, %	m/z	I, %
14	4,70	31	0,80	49	0,30	59	3,80	83	0,80
15	27,12	37	1,60	50	1,40	65	0,30	84	0,30
16	0,70	38	3,60	51	1,50	67	2,50	85	21,92
18	0,60	39	25,22	52	0,40	68	0,30	86	1,27
25	0,30	40	3,80	53	1,70	69	1,20	87	0,10
26	3,50	41	37,03	54	0,40	70	0,20	91	0,10
27	24,22	42	12,41	55	2,90	71	0,40	100	15,71
28	3,60	43	100,0	56	2,10	72	1,20	101	1,10
29	23,92	44	4,20	57	37,53	81	0,20	102	0,10
30	0,80	45	1,60	58	60,17	82	0,20		

Задача 1.12. Определите элементный состав соединения, состоящего, по данным элементного анализа, только из атомов кислорода, углерода и водорода, с точным значением молекулярного веса 158,0368. В указанной массе сложены только атомные массы самых распространенных изотопов входящих в соединение элементов.

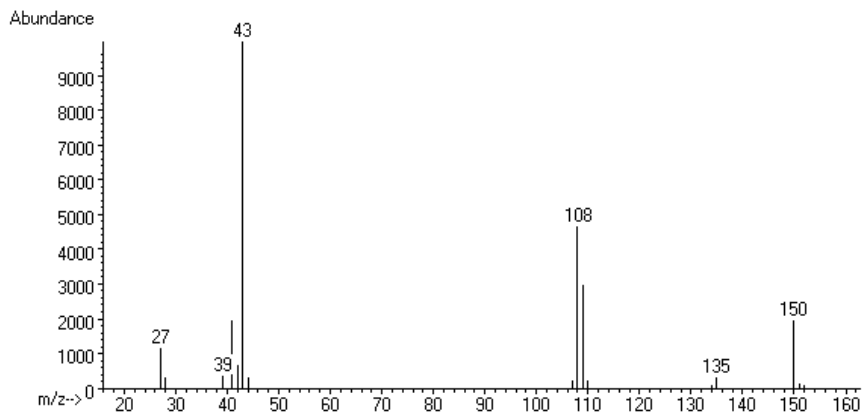
Задача 1.13. Определите структуру соединения по масс-спектру электронной ионизации.



Задача 1.14. Определите структуру соединения по масс-спектру электронной ионизации.

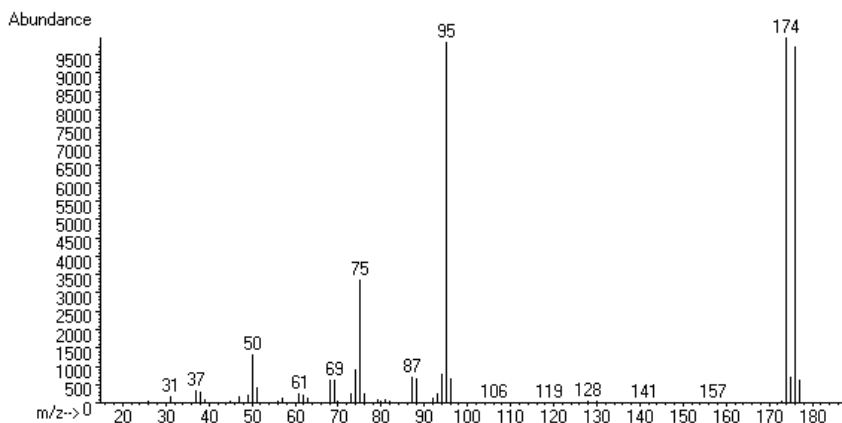


Задача 1.15. Определите структуру соединения по масс-спектру электронной ионизации.

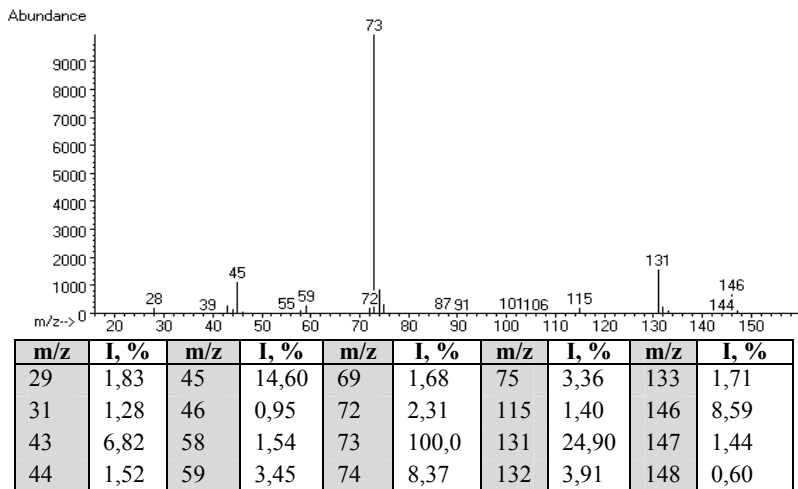


m/z	I, %	m/z	I, %	m/z	I, %	m/z	I, %
27	11,70	42	7,06	108	46,60	135	3,53
28	3,53	43	100,0	109	29,80	150	20,00
39	3,92	44	3,33	110	2,35	151	1,55
41	19,60	107	2,35	134	1,18	152	1,01

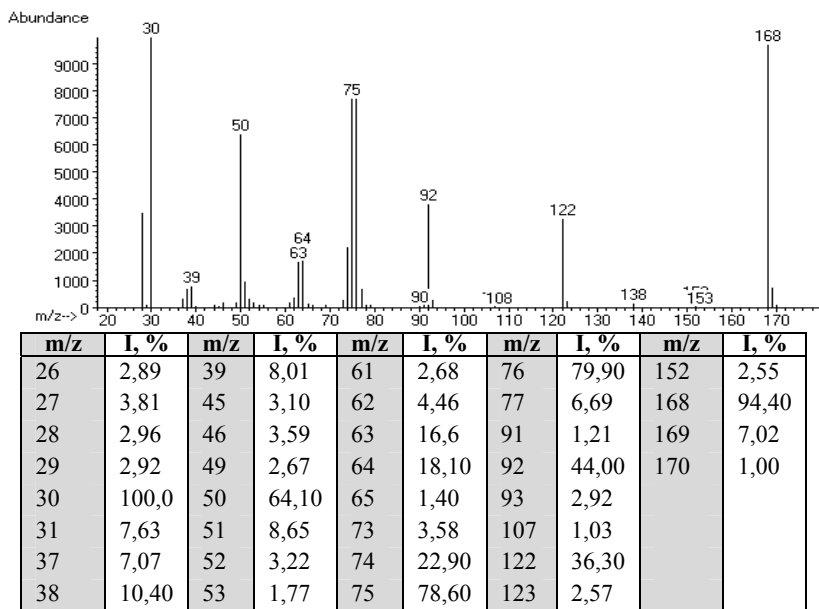
Задача 1.16. Предположите структуру соединения по масс-спектру электронной ионизации.



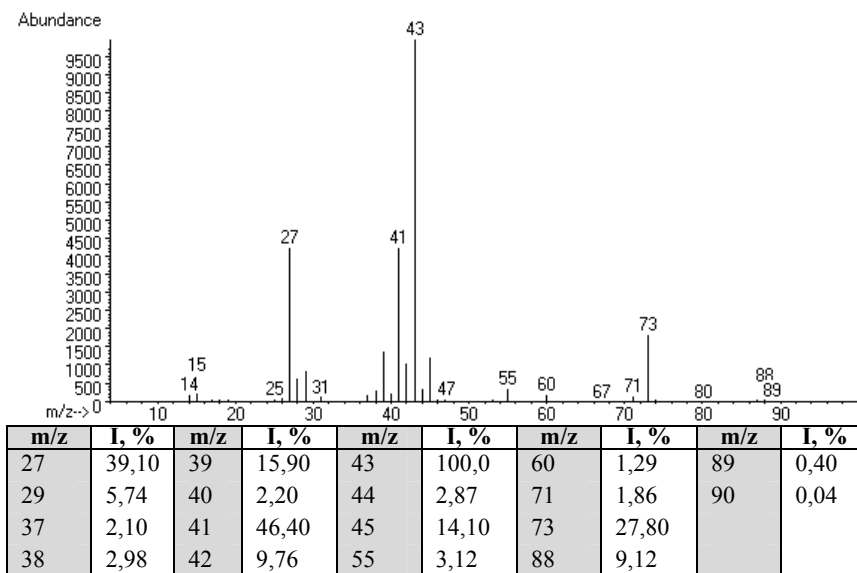
Задача 1.17. Определите структуру соединения по масс-спектру электронной ионизации.



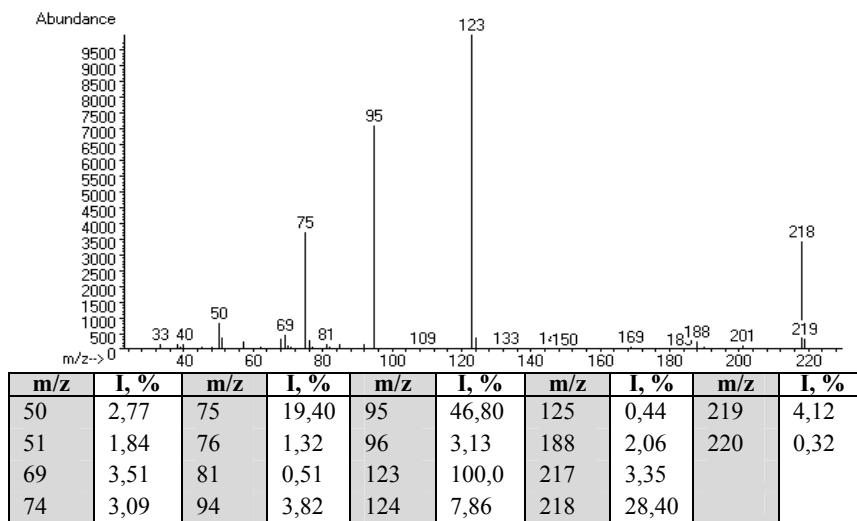
Задача 1.18. Определите структуру соединения по масс-спектру электронной ионизации.



Задача 1.19. Определите структуру ациклического соединения по масс-спектру электронной ионизации.



Задача 1.20. Определите структуру соединения по масс-спектру электронной ионизации.



Приложения

Справочные материалы по масс-спектрометрии и хромато-масс-спектрометрии высокого разрешения

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

Число атомов углерода в частице	M + 1	M + 2	M + 3	M + 4
1	1,1	0	0	0
2	2,2	0,01	0	0
3	3,3	0,03	< 0,01	0
4	4,4	0,07	< 0,01	< 0,01
5	5,5	0,12	< 0,01	< 0,01
6	6,6	0,18	< 0,01	< 0,01
7	7,7	0,25	< 0,01	< 0,01
8	8,8	0,34	< 0,01	< 0,01
9	9,9	0,44	0,01	< 0,01
10	11,0	0,54	0,02	< 0,01
11	12,1	0,67	0,02	< 0,01
12	13,2	0,80	0,03	< 0,01
13	14,3	0,94	0,04	< 0,01
14	15,4	1,10	0,05	< 0,01
15	16,5	1,27	0,06	< 0,01
16	17,6	1,45	0,07	< 0,01
17	18,7	1,65	0,09	< 0,01
18	19,8	1,86	0,11	< 0,01
19	20,9	2,07	0,13	< 0,01
20	22,0	2,30	0,15	< 0,01

2. Вклад изотопов некоторых элементов в величину пика ($M + 1$) и ($M + 2$)

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

3. Характеристические потери для различных типов органических соединений

m/e	Формула осколка	Сведения о соединении
1	H	Большинство органических соединений
2	2H	Силаны, фосфины, полициклические ароматические углеводороды
3	3H	Фосфины, бензиловые спирты, соединения Ag-X-Ag
15	CH ₃	Алканы, циклоалканы, N-C ₂ H ₅ в алкиламинах
16	O	N-оксиды, сульфоксиды, эпоксиды, нитросоединения, хиноны
	NH ₂	Ароматические амиды
	CH ₄	Алкилпроизводные (редко), элементоорганические соединения
17	OH	Фенолы, третичные алифатические спирты, ароматические карбоновые кислоты, нитросоединения
	NH ₃	Диамины, алифатические или ароматические
18	H ₂ O	Спирты, фенолы, кислоты, альдегиды
19	F	Полифторированные соединения
20	HF	Фтористые алкилы и другие соединения, содержащие одновременно водород и фтор
	H ₂ +H ₂ O	Алифатические спирты (часто термически)
26	C ₂ H ₂	Ароматические соединения
	CN	Ароматические нитрилы
27	HCN	N-содержащие гетероциклы, ароматические амины, нитрилы

27	C_2H_3	Ароматические соединения, этиловые эфиры кислот
28	CO	Хиноны, фенолы; О-содержащие гетероциклы, формиа- ты, β-дикарбонильные соединения, диарилловые эфиры, альдегиды
	N_2	Ароматические азосоединения
	CH_2N	Ароматические амины, N-содержащие гетероциклы
	C_2H_4	Ациклические соединения, эфиры типа Ag-O- C_2H_5 и N-этиламины
29	C_2H_5	Алканы, циклоалканы
	CHO	Алифатические и ароматические альдегиды, фенолы, хиноны, диарилловые эфиры
30	CH_2O	Анизолы (метоксиарилы), ацетали
	C_2H_6	Разветвленные алканы или алкилбензолы
	NO	Ароматические нитросоединения
31	CH_3O	Алифатические спирты, простые или сложные метило- вые эфиры
32	CH_4O	Циклоалканолы, метиловые эфиры ненасыщенных или двухосновных карбоновых кислот
	S	Сульфиды, тиофенолы
33	HS	Серосодержащие соединения
	CH_2F	Фторпроизводные
	CH_3+H_2O	Некоторые спирты
34	H_2S	Меркаптаны, тиоэфиры, сульфиды
35	^{35}Cl	Хлористые алкилы или ацилы
36	$H^{35}Cl$	Хлористые алкилы, хлорпроизводные
37	^{37}Cl	Хлорпроизводные
38	$H^{37}Cl$	Хлорпроизводные
39	C_3H_3	Некоторые алленовые и пропаргильные производные
40	C_3H_4	Алкениларилловые эфиры, ароматические соединения
	CH_2CN	Нитрилы
41	C_3H_5	Пропиловые эфиры кислот, пропиламиды
42	C_3H_6	Функциональные пропилопроизводные, цикланы, циклоалкены
	C_2H_2O	Ацетаты фенолов или енолов, N-ацилированные соеди- нения, ациклические кетоны
43	C_3H_7	Пропильная (изопропильная) группа
	C_2H_3O	Ацетилсодержащие соединения
	HNCO	Циклические амиды

44	CO ₂	Ангидриды карбоновых кислот, карбонаты, сложные эфиры ненасыщенных алифатических карбоновых кислот
	C ₂ H ₄ O	Алифатические альдегиды
	C ₃ H ₈	Алкилпроизводные
	CONH ₂	Амиды
	CS	Тиофенолы, диарилсульфиды
45	C ₂ H ₅ O	Простые или сложные этиловые эфиры, этоксипроизводные
	COOH	Карбоновые кислоты
	HCS	Тиофенолы
	(CH ₃) ₂ NH	Диметиламинопроизводные
46	NO ₂	Нитросоединения
	C ₂ H ₅ OH	Простые и сложные эфиры (этиловые)
	H ₂ O+C ₂ H ₄	Первичные спирты с длинной цепью
	CH ₂ S	Метиларилсульфиды
47	CH ₃ S	Серосодержащие соединения, тиолы, метилсульфиды
	HNO ₂	Алифатические нитросоединения
	C ₂ H ₄ F	Фторпроизводные
48	CH ₄ S	Меркаптаны, метилсульфиды, тиолы
	SO	Ароматические сульфоксиды
49	HF+C ₂ H ₅	Фторпроизводные
	CH ₂ ³⁵ Cl	Хлорпроизводные
50	CF ₂	Полифторароматические соединения, трифторметильные производные
	H ₂ O+CH ₃ OH	Полиолы, метиловые эфиры полиолов
51	CHF ₂	Фторпроизводные
	CH ₂ ³⁷ Cl	Хлорпроизводные
53	C ₄ H ₅	Некоторые алленовые и пропаргильные соединения
54	C ₄ H ₆	Ароматические соединения, алкенилариловые эфиры, циклоалкены
	C ₃ H ₂ O	Ненасыщенные алициклические кетоны
55	C ₄ H ₇	Бутиловые эфиры кислот, бутиламиды
56	C ₄ H ₈	Функциональные бутилпроизводные, цикланы, циклоалкены
	CH ₃ CHCO	Пропионильные производные, алициклические кетоны
57	C ₄ H ₉	Алкилпроизводные
	C ₂ H ₅ CO	Некоторые этилкетоны, алициклические кетоны
	CH ₃ NCO	Циклические амиды

58	C_3H_6O	Алифатические метилкетоны
	C_4H_{10}	Алкилпроизводные
	C_2H_6CO	Метилкетоны (с образованием стабилизированного иона)
	$NO+CO$	Ароматические нитросоединения
59	C_3H_7O	Пропоксипроизводные
	CH_3CO_2	Метилловые эфиры карбоновых кислот, некоторые алкилацетаты
60	$C_2H_4O_2$	Алифатические ацетаты, некоторые метилловые эфиры карбоновых кислот
	C_3H_7OH	Простые и сложные пропиловые эфиры
	CH_3COOH	Некоторые ацетаты
61	C_2H_5S	Этилсульфиды
62	$H_2S+C_2H_4$	Тиолы
63	$C_2H_4^{35}Cl$	Хлорпроизводные
64	CH_4ON_2	Производные мочевины
	SO_2	Сульфонамиды
	$(CH_3OH)_2$	Полиолы, сахара, их метилловые эфиры
65	$C_2H_4^{37}Cl$	Хлорпроизводные
67	C_5H_7	Некоторые алленовые и пропаргильные соединения
68	C_5H_8	Ароматические соединения, алкениларилловые эфиры, циклоалкены, терпены
69	CF_3	Полифторированные соединения
	C_5H_9	Амилловые эфиры кислот, амиламины
70	C_5H_{10}	Функциональные амилпроизводные, цикланы, циклоалкены
	C_3H_6CO	Бутирильные производные, алициклические кетоны
71	C_5H_{11}	Алкилпроизводные
	C_3H_7CO	Некоторые пропилкетоны, алициклические кетоны
	C_2H_5NCO	Циклические амиды
72	C_5H_{12}	Алкилпроизводные
	C_3H_8CO	Некоторые кетоны и альдегиды
73	C_4H_9O	Бутилоксипроизводные
	$C_2H_5CO_2$	Этиловые эфиры некоторых карбоновых кислот
74	C_4H_9OH	Простые и сложные бутиловые эфиры
	$(CH_3)_3SiH$	Триметилсилильные производные
76	$H_2S+C_3H_6$	Тиолы
77	C_6H_5	Некоторые фенилпроизводные
78	C_6H_6	Некоторые фенилпроизводные

79	^{79}Br	Бромсодержащие соединения
	H^{79}Br	Бромпроизводные
81	^{81}Br	Бромсодержащие соединения
82	H^{81}Br	Бромпроизводные
88	$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	Политриметилсилильные производные
91	C_7H_7	Бензильные и толильные производные
93	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$	Феноксипроизводные
	$\text{CH}_2^{79}\text{Br}$	Бромпроизводные
95	$\text{CH}_2^{81}\text{Br}$	Бромпроизводные
105	$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}$	Фрагмент $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$
127	^{127}I	Йодсоединения

4. Величины m/z , состав и структуры фрагментных ионов, характерных для распада при электронной ионизации органических соединений

m/e	Состав ионов	Соединения, для которых характерны данные ионы
15	CH_3	Алкилпроизводные
16	O	Кислородсодержащие соединения
	NH_2	Азотсодержащие соединения
	CH_4	Алкилпроизводные
17	OH	Фенолы, третичные алифатические спирты, ароматические карбоновые кислоты, нитросоединения
	NH_3	Диамины, алифатические или ароматические
18	H_2O	Спирты, фенолы, кислоты, альдегиды
	NH_4	Амины
19	F	Полифторированные соединения
	H_3O	Полиолы
20	HF	Фтористые алкилы и другие соединения, содержащие одновременно водород и фтор
	Ar	Аргон (двухзарядный ион)
26	C_2H_2	Ароматические соединения
	CN	Азотсодержащие соединения
27	HCN	N-содержащие гетероциклы, ароматические амины, нитрилы
	C_2H_3	Ароматические соединения
28	CO	Хиноны, фенолы; O-содержащие гетероциклы, форматы, β -дикарбонильные соединения, диарилловые эфиры, альдегиды

28	N_2	Воздух, ароматические азосоединения
	C_2H_4	Ациклические соединения, эфиры типа $Ag-O-C_2H_5$ и N- этиламины
	CH_2N	Ароматические амины, N-содержащие гетероциклы
29	C_2H_5	Алканы, циклоалканы
	CHO	Алифатические и ароматические альдегиды, фенолы, хиноны, диарилловые эфиры
	SiH	Кремнийорганические соединения
30	CH_2O	Анизолы, метоксипроизводные
	C_2H_6	Разветвленные алканы или алкилбензолы
	NO	Ароматические нитросоединения
	CH_2NH_2	Амины
31	CH_3O	Алифатические спирты, простые или сложные метиловые эфиры, ацетали
	CF	Фторсодержащие соединения
32	CH_4O	Циклоалканолы, метиловые эфиры ненасыщенных или двухосновных карбоновых кислот
	O_2	Кислород (воздух)
	NHOH	Оксимы
	S	Тиолы, сульфиды, полисульфиды
33	HS	Серосодержащие соединения, тиолы, сульфиды
	CH_3O	Спирты, полиолы, ацетали
	PH_2	Фосфины
	CH_2F	Фторсодержащие соединения
34	H_2S	Меркаптаны, тиоэфиры
	PH_3	Фосфины
35	^{35}Cl	Хлористые алкилы или ацилы
	H_3S	Тиолы, сульфиды
36	$H^{35}Cl$	Хлористые алкилы, хлорсодержащие соединения
37	^{37}Cl	Хлористые алкилы или ацилы
38	$H^{35}Cl$	Хлористые алкилы, хлорсодержащие соединения
	C_3H_2	Ароматические соединения с электроноакцепторными заместителями
39	C_3H_3	Алкены, диены, ацетилены, ароматические соединения
40	Ar	Аргон (воздух)
	C_3H_4	Ароматические соединения
41	C_3H_5	Алкилпроизводные, алициклы, алкеновая серия
	CH_2CNH	Нитрилы

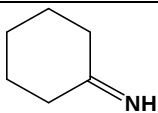
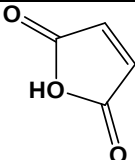
42	C_2H_2O	Ацетаты фенолов или енолов, N-ацилированные соединения
	C_3H_6	Алкилпроизводные, алкены, алициклы
	CH_2NCH_2	Этиленимины
43	C_3H_7	Пропильная (изопропильная) группа, алкильные производные
	$HNCO$	Циклические амиды
	C_2H_3O	Ацетилсодержащие соединения, кетоны, циклические спирты
	C_2F	Перфторуглероды
	$SiCH_3$	Кремнийпроизводные
44	CO_2	Ангидриды карбоновых кислот, карбонаты, сложные эфиры ненасыщенных алифатических карбоновых кислот
	CS	Тиофенолы, диарилсульфиды
	CH_3SiH	Силаны, силиацклоалканы
	$CONH_2$	Амиды
	CH_2CHOH	Алифатические альдегиды, циклические спирты, сложные эфиры
	CH_3CHNH_2	Амины
	CH_2NHCH_3	Амины
45	CH_2CHOH	Простые или сложные этиловые эфиры, спирты
	CH_3CH_2O	Этоксипроизводные
	CH_3OCH_2	Простые эфиры
	$COOH$	Карбоновые кислоты, сложные эфиры
	$(CH_3)_2NH$	Диметиламинопроизводные
	CH_3NNH_2	Метилалкилгидразины
	CHS	Ароматические тиолы, сульфиды
	CH_3SiH_2	Алкилсиланы
46	NO_2	Нитросоединения
	CH_2S	Тиолы, сульфиды
	CH_3CH_2OH	Этиловые эфиры кислот
47	CH_3S	Серосодержащие соединения, тиолы, сульфиды
	C_2H_7O	Диолы, алкоксиспирты
	CH_3O_2	Ацетали
	C_2H_4F	Алкилфториды
	CH_2PH_2	Фосфины
48	CH_4S	Меркаптаны, метилсульфиды
	SO	Сульфоксиды, сульфоны

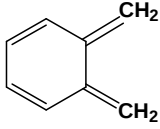
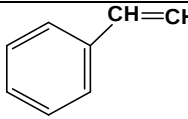
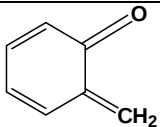
48	CH_3PH_2	Фосфины
	CH^{35}Cl	Хлорсодержащие соединения
49	CH_3SH_2	Метилсульфиды
	$\text{CH}_2^{35}\text{Cl}$	Хлоралкильные производные
50	CF_2	Полифторароматические соединения
	C_4H_2	Ароматические, полиненасыщенные соединения
	CH^{37}Cl	Хлорсодержащие соединения
51	C_4H_3	Ароматические, полиненасыщенные соединения
	CHF_2	Перфторуглеводороды
	$\text{CH}_2^{37}\text{Cl}$	Хлорсодержащие соединения
52	C_4H_4	Ароматические, полиненасыщенные соединения
53	C_4H_5	Ненасыщенные углеводороды
54	C_4H_6	Ненасыщенные углеводороды, циклоалкены
55	C_4H_7	Алкилпроизводные, алициклы, алкеновая серия
	CH_2CHCO	Циклические кетоны
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$	Нитрилы
	C_3F	Перфторуглероды
56	C_4H_8	Алкилпроизводные, алициклы
	CH_2CHCHON	Циклоалкиламины
	$\text{C}_2\text{H}_4\text{CO}$	Циклические кетоны
57	C_4H_9	Алкилпроизводные
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}$	Этилкетоны, производные пропионовой кислоты
	CH_2CHCHON	Циклоалканолы
	NH_2CHCO	α -Аминокислоты
	$\text{C}_3\text{H}_2\text{F}$	Фторуглеводороды
58	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	Алифатические метилкетоны
	$\text{C}_2\text{H}_2\text{S}$	Сульфиды
	CH_4NCO	Амиды
	$\text{C}_3\text{H}_8\text{N}$	Алкиламины
	$\text{C}_2\text{H}_6\text{CO}$	Циклоалканолы
	$\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3$	Кетоны
	CH_3CHCHON	α -Метилальдегиды
59	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$	Сложные эфиры карбоновых кислот
	$\text{C}_3\text{H}_6\text{OH}$	Спирты
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2$	Простые эфиры
	CH_3OCO	Метилвые эфиры кислот
	$\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{NH}_2$	Амиды карбоновых кислот
	CH_2CHNHOH	Альдоксимы
	$\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_2$	Алкилгидразины

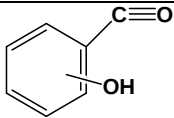
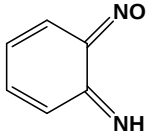
59	C_2H_3S	Тиацикланы
	$SiH(CH_3)_2$	Алкилсиланы
60	C_3H_8O	Спирты, полиолы, простые эфиры $> C_5$
	$CH_2C(OH)_2$	Алифатические карбоновые кислоты, их эфиры
	$HOCHCHOH$	Углеводы
	C_2H_6NO	Амиды карбоновых кислот
	CH_2ONO	Алифатические нитросоединения
	C_2H_4S	Циклические сульфиды
61	$CH_3C(OH)_2$	Алифатические карбоновые кислоты, их эфиры
	C_3H_9O	Спирты, полиолы, простые эфиры $> C_5$
	C_2H_5S	Тиолы, сульфиды
	C_2H_6P	Фосфины
	CH_2NO_2H	Нитроалканы
62	$HO(CH_2)_2OH$	Полиолы
	$C_2H_5PH_2$	Фосфины
	C_2H_5SH	Сульфиды
	$CH_2N(OH)_2$	Нитроалканы
63	C_5H_3	Ароматические, полиненасыщенные соединения
	CH_2SOH	Диалкилсульфоксиды
	$C_2H_4^{35}Cl$	Алкилхлориды
64	CH_4ON_2	Производные мочевины
	C_5H_4	Ароматические, полиненасыщенные соединения
	S_2	Сера, дисульфиды
	SO_2	Сульфонамиды, сульфоны, сульфокислоты
68	C_5H_8	Циклоалканы, циклоалканола
	C_4H_6N	Нитрилы
69	C_5H_9	Алкилпроизводные, алициклы, алкеновая серия
	C_4H_5O	Алициклические спирты, кетоны
	C_4H_7N	Нитрилы
	CF_3	Полифторированные соединения
70	C_5H_{10}	Алкилпроизводные, алициклы, алкены
	C_4H_6O	Алициклические кетоны
	C_4H_8N	Алициклические амины
71	C_5H_{11}	Алкилпроизводные
	C_3H_7CO	Кетоны, алициклические спирты
72	C_4H_8O	Кетоны, альдегиды, алициклические спирты
	$C_4H_{10}N$	Амины
	C_2H_6NCO	Амиды
73	C_4H_9O	Алифатические спирты, эфиры

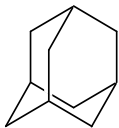
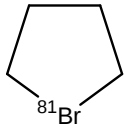
73	$C_3H_5O_2$	Алифатические карбоновые кислоты, их эфиры
	CH_2COCH_2OH	Углеводы
	C_2H_7NCO	Амиды
	$C_3H_9N_2$	Диалкилгидразины
	$(CH_3)_3Si$	Триметилсилильные производные
74	C_6H_2	Ароматические, полиненасыщенные соединения
	$C_3H_6O_2$	Алифатические карбоновые кислоты, их эфиры
	$C_2H_4NO_2$	Алифатические нитросоединения
	$NH_2CHCOOH$	α -Аминокислоты
	C_3H_6S	Циклические сульфиды
75	C_6H_3	Ароматические, полиненасыщенные соединения
	$C_4H_{11}O$	Спирты, полиолы, простые эфиры $> C_5$
	$C_3H_7O_2$	Карбоновые кислоты, их эфиры, ацетали
	$NH_2CHC(OH)_2$	α -Аминокислоты
	C_3H_7S	Тиолы, сульфиды
	$(CH_3)_2SiOH$	Триметилсилильные эфиры
	C_3H_8P	Алкилфосфины
76	C_6H_4	Ароматические, полиненасыщенные соединения
	$C_3H_7PH_2$	Алкилфосфины
	C_3H_7SH	Диалкилсульфиды
77	C_6H_5	Бензольное кольцо, монозамещенные бензолы, ароматические, полиненасыщенные соединения
	$C_3H_6^{35}Cl$	Алкилхлориды
78	C_6H_6	Монозамещенные бензолы
	C_5H_4N	Ароматические амины
	C_2H_5SOH	Этилалкилсульфоксиды
79	C_6H_7	Ароматические, полиненасыщенные соединения
	C_5H_5N	Ароматические амины
	$C_3H_6^{37}Cl$	Алкилхлориды
	^{79}Br	Бромсодержащие соединения
80	C_6H_8	Замещенные циклогексены
	CH_3SSH	Метилдисульфиды
	$H^{79}Br$	Бромсодержащие соединения
81	C_6H_9	Циклоалкены, диены, ацетилены
	C_5H_5O	Алициклические спирты, альдегиды
	^{81}Br	Бромсодержащие соединения
82	C_6H_{10}	Монозамещенные циклогексаны, полизамещенные цикlopентаны, циклоалканолаы
	C_4H_8CN	Алифатические нитрилы

82	CHCF_3	Триформетилалканы
	C^{35}Cl_2	Полихлорсодержащие соединения
	H^{81}Br	Бромсодержащие соединения
83	C_6H_{11}	Алкилпроизводные, алициклы, алкеновая серия
	$\text{CH}^{35}\text{Cl}_2$	Полихлорсодержащие соединения
	$\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}$	Алициклические спирты, эфиры, альдегиды, кетоны
84	C_6H_{12}	Алкилпроизводные, алициклы, алкены
	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$	Алициклические кетоны
	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}$	Алициклические амины
85	C_6H_{13}	Алкилпроизводные
	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Si}$	Кетоны, алициклические спирты
86	$\text{C}_3\text{H}_7\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2$	Пропилалкилкетоны
	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}$	Алифатические амины
	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{Si}$	Силациклоалканы
87	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}$	Спирты, эфиры
	$\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2$	Алифатические карбоновые кислоты, их эфиры
	$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}_2$	Диалкилгидразины
	$\text{C}_3\text{H}_9\text{NCO}$	Амиды
88	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	Алифатические карбоновые кислоты, их эфиры
	$\text{C}_3\text{H}_6\text{NO}_2$	Алифатические нитросоединения
	$\text{C}_4\text{H}_8\text{S}$	Циклические сульфиды
89	$\text{C}_5\text{H}_{13}\text{O}$	Спирты, полиолы, простые эфиры $> \text{C}_5$
	$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2$	Карбоновые кислоты, их эфиры, ацетали
	$\text{C}_4\text{H}_9\text{S}$	Сульфиды, тиолы
	$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}$	Триметилсилильные эфиры
	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{P}$	Алкилфосфины
90	C_7H_6	Ароматические соединения, замещенные бензонитрилы
	$\text{C}_4\text{H}_9\text{PH}_2$	Алкилфосфины
91	$\text{C}_7\text{H}_7 (\text{Tr}^+)$	Бензильное производное, катион тропилия
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$	Производные анилина
		1-Хлоралканы
92	C_7H_8	Ароматические соединения, монозамещенные бензолы
	$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}$	Производные анилина
	$\text{C}_3\text{H}_7\text{SON}$	Пропилалкилсульфоксиды
93	C_7H_9	Циклодиены, терпены

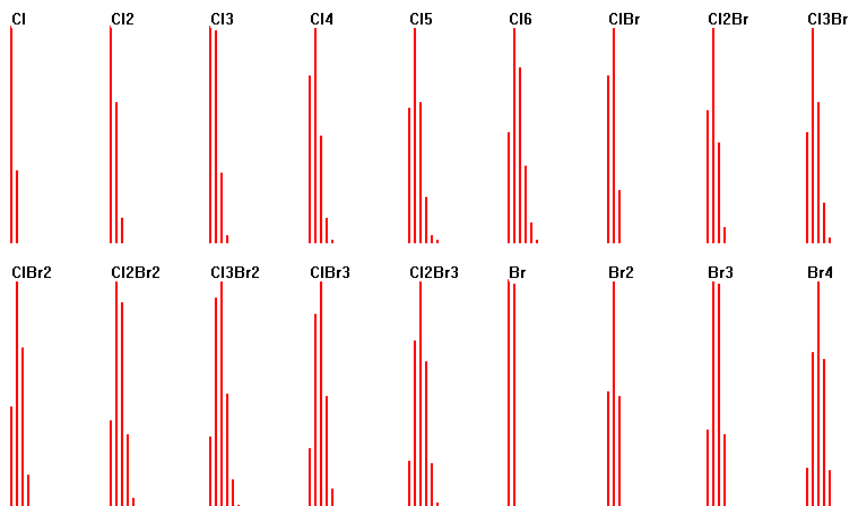
93	C_6H_5O	Производные фенола
	$CH_2^{81}Br$	Алкилбромиды
94	C_6H_5OH	Фениловые эфиры, бензопилены
95	C_7H_{11}	Диены, циклоалкены, ацетилены
	$CH_2^{81}Br$	Алкилбромиды
96	$C_5H_{10}CN$	Алифатические нитрилы
97	C_7H_{13}	Алкилпроизводные, алициклы, алкеновая серия
	C_5H_9N	Алициклические кетоны
		Алифатические нитрилы
98	C_7H_{14}	Алкилпроизводные, алициклы, алкены
	$C_5H_{10}CO$	Алициклические кетоны
	$C_6H_{12}N$	Алициклические амины
99	C_7H_{15}	Алкилпроизводные
	$C_5H_{11}CO$	Алифатические кетоны
	$C_6H_{11}O$	Алициклические спирты
	$CH_3CONHCHCO$	N-ацетил-α-аминокислоты
		Диалкилмалеаты
100	$C_5H_{12}CO$	Алифатические кетоны
	$C_6H_{12}O$	Алициклические спирты
	$C_6H_{14}N$	Алифатические амины
	$C_4H_{10}NCO$	Алифатические амиды
	C_2F_4	Перфторалканы
101	$C_5H_9O_2$	Алифатические карбоновые кислоты, их эфиры
	$C_6H_{13}O$	Алифатические спирты, эфиры, кетоны
	C_5H_9S	Алициклические тиолы, сульфиды
102	C_6H_5CCH	Ароматические производные
	$C_5H_{10}O_2$	Алифатические карбоновые кислоты, их эфиры
	$C_5H_{12}NO$	Алифатические амиды
	$C_4H_8NO_2$	Алифатические нитросоединения
	$H_2NCHCO_2C_2H_5$	Этиловые эфиры α-аминокислот
103	$C_6H_5C_2H_2$	Алкенилбензолы
	$C_6H_{15}O$	Спирты, полиолы, простые эфиры

103	$C_5H_{11}O_2$	Алифатические карбоновые кислоты, их эфиры
	$C_5H_{11}S$	Тиолы, сульфиды
104		o-Замещенные бензолы
		β-Фенилэтиловые эфиры, алкенилбензолы
	$C_5H_{11}PH_2$	Алифатические фосфины
105	C_7H_5O	Фрагмент C_6H_5CO , бензоилпроизводные
	$C_6H_5C_2H_4$	Алкилбензолы, алкилароматические спирты
	$C_5H_{10}^{35}Cl$	Хлоралканы
106	$C_6H_5C_2H_5$	Алкилбензолы
	$C_6H_5NHCH_2$	Алканилины
		o-Замещенные фениловые эфиры
	C_4H_9SOH	Бутилалкилсульфоксиды
107	C_8H_{11}	Циклодиены, терпены
	C_7H_6OH	Алкилфенолы
	$C_2H_4^{79}Br$	Бромсодержащие соединения
108	C_8H_{12}	Циклодиены, терпены
	C_7H_7OH	Бензиловые и толиловые эфиры
109	C_8H_{13}	Диены, циклоалкены, ацетилены
	PhS	Фенилсульфиды, фенилсульфоксиды
110	$C_6H_4(OH)_2$	Алкоксифенолы (алкил > CH_3)
	$C_6H_{12}CN$	Алифатические нитрилы
111	C_8H_{15}	Алкилпроизводные, циклоалканы, алкены
	$C_6H_{11}O$	Алициклические кетоны
112	C_8H_{16}	Алкилпроизводные, циклоалканы, алкены
	$C_7H_{12}O$	Алициклические кетоны
	$C_7H_{14}N$	Алициклические амины
113	C_8H_{17}	Алкилпроизводные
114	$C_7H_{16}N$	Алифатические амины
115	C_9H_7	Нафталины, индены

115	$C_6H_{11}O_2$	Алифатические карбоновые кислоты, их эфиры
	$C_6H_{13}NO$	Алифатические амиды
	$C_6H_{11}S$	Алициклические тиолы, сульфиды
116	$C_6H_{12}O_2$	Алифатические карбоновые кислоты, их эфиры
	$C_6H_{14}NO$	Алифатические амиды
117	$C_6H_5C_3H_4$	Алкенилбензолы, замещенные стиролы, циклоалкилбензолы
	$C_7H_{17}O$	Спирты, полиолы, простые эфиры
	$C_6H_{13}O_2$	Алифатические карбоновые кислоты, их эфиры
	$(CH_3)_3SiOOC$	Триметилсилильные эфиры α -аминокислот
	$C^{35}Cl_3$	Трихлорметильные производные
118	$C_6H_5C_3H_5$	Алкенилбензолы
119	$C_6H_5C_3H_6$	Алкилбензолы
	$CH_3C_6H_4CO$	Толуиловые кислоты и их эфиры
	CF_3CF_2	Перфторалканы
	$C^{35}Cl_2^{37}Cl$	Трихлорметильные производные
120	C_9H_{12}	Алкилбензолы
	$C_6H_5C(OH)CH_2$	Фенилалкилкетоны
	$C_8H_{10}N$	Алкиланилины
121	C_9H_{13}	Терпены
	C_8H_9O	Замещенные фенолы, метоксибензолы
		Производные салициловой кислоты
		o-Нитроанилины
	$C_8H_{11}^{79}Br$	
122	C_6H_5COOH	Производные бензойной кислоты
123	$C_8H_{11}O$	Терпены
	$C_6H_5COOH_2$	Производные бензойной кислоты
	$C_3H_6^{81}Br$	Бромсодержащие соединения
124	$C_7H_{14}CN$	Алифатические нитрилы
125	C_9H_{17}	Алкилпроизводные, циклоалканы, алкены
	C_6H_5SO	Алкилфенилсульфоксиды
126	C_9H_{18}	Алкилпроизводные, циклоалканы, алкены
	C_6H_5SON	Алкилфенилсульфоксиды

127	^{127}I	Йодсоединения
	C_9H_{19}	Алкилпроизводные
	C_{10}H_7	Нафталины
128	C_{10}H_8	Нафталины
	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}$	Алифатические амины
	HI	Иодсодержащие соединения
129	$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2$	Алифатические карбоновые кислоты, их эфиры
131	C_3F_5	Перфторалканы
132	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}$	Алкенилбензолы
133	$\text{C}_{10}\text{H}_{23}$	Алкилбензолы
135		Монозамещенные адамантаны
		Алкилбромиды
137		Алкилбромиды
138	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{CN}$	Алифатические нитрилы
140	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}$	Алкилпроизводные, циклоалканы, алкены
141	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	Алкилпроизводные
	C_{11}H_9	Алкилнафталины
	CH_2I	Алкилиодиды
147	$\text{C}_{11}\text{H}_{15}$	Полиалкилбензолы
	$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{Si}_2\text{O}_2$	Полидиметилсилоксаны (фаза колонки)
149	$\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3$	Эфиры о-фталевой кислоты (фталаты)
155	$\text{C}_{12}\text{H}_{11}$	Алкилнафталины
207	$\text{C}_5\text{H}_{15}\text{Si}_3\text{O}_3$	Полидиметилсилоксаны (фаза колонки)
221	$\text{C}_6\text{H}_{17}\text{Si}_3\text{O}_3$	Полидиметилсилоксаны (фаза колонки)
281	$\text{C}_7\text{H}_{21}\text{Si}_3\text{O}_4$	Полидиметилсилоксаны (фаза колонки)

5. Графический вид групп ионов с разным содержанием атомов хлора и брома



6. Характерные серии фрагментных ионов разных классов органических соединений

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...

7. Природная распространенность изотопов химических элементов, часто встречающихся в органических соединениях

Элемент	Изотоп	Тип изотопа	Интенсивность, % (относительно суммы изотопов)	Интенсивность, %	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

* Хотя у водорода и серы имеются природные изотопы A + 1 и A + 4 соответственно, тем не менее эти элементы считаются A и A + 2, поскольку распространенность других природных изотопов очень низка и может проявляться только при наличии очень большого числа атомов водорода или серы в частице образца.

8. Природная распространенность на Земле и масса изотопов некоторых химических элементов

Элемент, русское название	Элемент, английское название	Изотоп	Масса, у.е.	Интенсивность, % (относительно суммы всех изотопов)	Интенсивность, % (относительно максимального изотопа)
Водород	Hydrogen	H	1,00785	99,985	100,00
Дейтерий	Deuterium	² H	2,014102	0,015	0,02
Гелий	Helium	³ He	3,016029	0,0001	0,0001
		⁴ He	4,002603	100,00	100,00
Литий		⁶ Li	6,015123	7,52	8,13
		⁷ Li	7,016005	92,48	100,00
Бериллий		⁹ Be	9,012183	100,00	100,00
Бор		¹⁰ B	10,012938	18,98	23,43
		¹¹ B	11,009305	81,02	100,00
Углерод	Carbon	¹² C	12,000000	98,89	100,00
		¹³ C	13,003355	1,11	1,12
Азот	Nitrogen	¹⁴ N	14,003074	99,64	100,00
		¹⁵ N	15,000109	0,36	0,37
Кислород	Oxygen	¹⁶ O	15,994915	99,76	100,00
		¹⁷ O	16,999131	0,04	0,04
		¹⁸ O	17,999159	0,20	0,20
Фтор	Fluorine	¹⁹ F	18,998403	100,00	100,00
Неон	Neon	²⁰ Ne	19,992439	90,92	100,00
		²¹ Ne	20,993845	0,26	0,28
		²² Ne	21,993845	8,82	9,70
Натрий	Sodium	²³ Na	22,989770	100,00	100,00
Магний	Magnesium	²⁴ Mg	23,985045	78,60	100,00
		²⁵ Mg	24,985839	10,11	12,86
		²⁶ Mg	25,982595	11,29	14,36
Алюминий	Aluminum	²⁷ Al	26,981541	100,00	100,00
Кремний	Silicon	²⁸ Si	27,976928	92,18	100,00
		²⁹ Si	28,976496	4,71	5,11
		³⁰ Si	29,973772	3,12	3,38
Фосфор	Phosphorus	³¹ P	30,973763	100,00	100,00
Сера	Sulfur	³² S	31,972072	95,02	100,00
		³³ S	32,971459	0,75	0,79
		³⁴ S	33,967868	4,21	4,44
		³⁶ S	35,967079	0,11	0,11
Хлор	Chlorine	³⁵ Cl	34,968853	75,40	100,00
		³⁷ Cl	36,965903	24,60	32,63

Аргон	Argon	³⁶ Ar	35,967546	0,34	0,34
		³⁸ Ar	37,962732	0,06	0,06
		⁴⁰ Ar	39,962383	99,60	100,00
Калий	Potassium	³⁹ K	38,962383	93,08	100,00
		⁴⁰ K	39,963999	0,01	0,01
		⁴¹ K	40,961825	6,91	7,42
Кальций	Calcium	⁴⁰ Ca	39,962591	96,92	100,00
		⁴² Ca	41,958622	0,64	0,66
		⁴³ Ca	42,958770	0,13	0,13
		⁴⁴ Ca	43,955485	2,13	2,20
		⁴⁶ Ca	45,953689	0,00	0,00
		⁴⁸ Ca	47,952532	0,18	0,18
Скандий	Scandium	⁴⁵ Sc	44,955914	100,00	100,00
Титан	Titan	⁴⁶ Ti	45,952633	7,95	10,82
		⁴⁷ Ti	46,951765	7,75	10,55
		⁴⁸ Ti	47,947947	73,45	100,00
		⁴⁹ Ti	48,947870	5,51	7,50
		⁵⁰ Ti	49,944786	5,34	7,27
Ванадий	Vanadium	⁵⁰ V	49,947161	0,24	0,24
		⁵¹ V	50,943962	99,76	100,00
Хром	Chrome	⁵⁰ Cr	49,946046	4,31	5,15
		⁵² Cr	51,940510	83,76	100,00
		⁵³ Cr	52,940651	9,55	11,40
		⁵⁴ Cr	53,938882	2,38	2,84
Марганец	Manganese	⁵⁵ Mn	54,938046	100,00	100,00
Железо	Iron	⁵⁴ Fe	53,939612	5,90	6,45
		⁵⁶ Fe	55,934939	91,52	100,00
		⁵⁷ Fe	56,935396	2,25	2,46
		⁵⁸ Fe	57,933278	0,33	0,36
Кобальт	Cobalt	⁵⁹ Co	58,933198	100,00	100,00
Никель	Nickel	⁵⁸ Ni	57,933198	67,76	100,00
		⁶⁰ Ni	59,930789	26,16	38,61
		⁶¹ Ni	60,931059	1,25	1,84
		⁶² Ni	61,928346	3,66	5,40
		⁶⁴ Ni	63,927968	1,16	1,71
Медь	Copper	⁶³ Cu	62,929599	69,09	100,00
		⁶⁵ Cu	64,927792	30,91	44,74
Цинк	Zinc	⁶⁴ Zn	63,929145	48,89	100,00
		⁶⁶ Zn	65,926035	27,81	56,88
		⁶⁷ Zn	66,927129	4,11	8,41
		⁶⁸ Zn	67,924846	18,56	37,96
		⁷⁰ Zn	69,925325	0,62	1,27
Галлий	Gallium	⁶⁹ Ga	68,925581	60,20	100,00
		⁷¹ Ga	90,924701	39,80	66,11

Германий	Germanium	⁷⁰ Ge	69,924250	20,52	56,16
		⁷² Ge	71,922080	27,43	75,07
		⁷³ Ge	72,923464	7,76	21,24
		⁷⁴ Ge	73,921179	36,54	100,00
		⁷⁶ Ge	75,921403	7,76	21,24
Мышьяк	Arsenic	⁷⁵ As	74,921595	100,00	100,00
Селен	Selenium	⁷⁴ Se	73,922477	0,96	1,92
		⁷⁶ Se	75,919207	9,12	18,25
		⁷⁷ Se	76,919908	7,50	15,01
		⁷⁸ Se	77,917304	23,61	47,26
		⁸⁰ Se	79,916520	49,96	100,00
		⁸² Se	81,916709	8,84	17,69
Бром	Bromine	⁷⁹ Br	78,918336	50,57	100,00
		⁸¹ Br	80,916290	49,43	97,75
Криптон	Krypton	⁷⁸ Kr	77,920397	0,35	0,62
		⁸⁰ Kr	79,916375	2,27	3,99
		⁸² Kr	81,913483	11,56	20,32
		⁸³ Kr	82,914134	11,55	20,30
		⁸⁴ Kr	83,911506	56,90	100,00
		⁸⁶ Kr	85,910614	17,37	30,53
Рубидий	Rubidium	⁸⁵ Rb	84,911800	72,15	100,00
		⁸⁷ Rb	86,909184	27,85	38,60
Стронций	Strontium	⁸⁴ Sr	83,913428	0,56	0,68
		⁸⁶ Sr	85,909273	9,86	11,94
		⁸⁷ Sr	86,908890	7,02	8,50
		⁸⁸ Sr	87,905625	82,56	100,00
Иттрий	Yttrium	⁸⁹ Y	88,905856	100,00	100,00
Цирконий	Zirconium	⁹⁰ Zr	89,904708	51,46	100,00
		⁹¹ Zr	90,905644	11,23	21,82
		⁹² Zr	91,905039	17,11	33,25
		⁹⁴ Zr	93,906319	17,40	33,81
		⁹⁶ Zr	95,908272	2,80	5,41
Ниобий	Niobium	⁹³ Nb	92,906378	100,00	100,00
Молибден	Molybdenum	⁹² Mo	91,906809	15,05	62,71
		⁹⁴ Mo	93,905086	9,35	38,96
		⁹⁵ Mo	94,905838	14,78	61,58
		⁹⁶ Mo	95,904675	16,56	69,00
		⁹⁷ Mo	96,906018	9,60	40,00
		⁹⁸ Mo	97,905405	24,00	100,00
		¹⁰⁰ Mo	99,907473	9,68	40,33
Рутений	Ruthenium	⁹⁶ Ru	95,907596	5,68	18,12
		⁹⁸ Ru	97,905287	2,22	7,08
		⁹⁹ Ru	98,905937	12,81	40,87
		¹⁰⁰ Ru	99,042175	12,70	40,52

		¹⁰¹ Ru	100,905581	16,98	54,18
		¹⁰² Ru	101,904347	31,34	100,00
		¹⁰⁴ Ru	103,905422	18,27	58,30
Родий	Rhodium	¹⁰³ Ro	102,905503	100,00	100,00
Палладий	Palladium	¹⁰² Pd	101,905609	0,80	2,95
		¹⁰⁴ Pd	103,904026	9,30	34,32
		¹⁰⁵ Pd	104,905075	22,60	83,40
		¹⁰⁶ Pd	105,903475	27,10	100,00
		¹⁰⁸ Pd	107,903894	26,70	98,52
		¹¹⁰ Pd	109,905169	13,50	49,81
Серебро	Silver	¹⁰⁷ Ag	106,905169	51,35	100,00
		¹⁰⁹ Ag	108,904754	48,65	94,74
Кадмий	Cadmium	¹⁰⁶ Cd	105,906461	1,22	4,23
		¹⁰⁸ Cd	107,904186	0,89	3,09
		¹¹⁰ Cd	109,903007	12,43	43,14
		¹¹¹ Cd	110,904182	12,86	44,64
		¹¹² Cd	111,902761	23,79	82,57
		¹¹³ Cd	112,904401	12,34	42,83
		¹¹⁴ Cd	113,903361	28,81	100,00
		¹¹⁵ Cd	115,904758	7,66	26,59
Индий	Indium	¹¹³ In	112,904056	4,16	4,34
		¹¹⁵ In	114,903875	95,84	100,00
Олово	Tin	¹¹² Sn	111,904823	0,95	2,88
		¹¹⁴ Sn	113,902781	0,65	1,97
		¹¹⁵ Sn	114,903344	0,34	1,03
		¹¹⁶ Sn	115,901743	14,24	43,19
		¹¹⁷ Sn	116,902954	7,57	22,96
		¹¹⁸ Sn	117,901607	24,01	72,82
		¹¹⁹ Sn	118,903310	8,58	26,02
		¹²⁰ Sn	119,902199	32,97	100,00
		¹²² Sn	121,903440	4,71	14,29
		¹²⁴ Sn	123,905271	5,98	18,14
Сурьма	Antimony	¹²¹ Sb	120,903824	57,25	100,00
		¹²³ Sb	122,904222	42,75	74,67
Теллур	Tellurium	¹²⁰ Te	119,904021	0,09	0,26
		¹²² Te	121,903055	2,46	7,13
		¹²³ Te	122,904278	0,87	2,52
		¹²⁴ Te	123,902825	4,61	13,37
		¹²⁵ Te	124,904435	6,99	20,27
		¹²⁶ Te	125,903310	18,71	54,25
		¹²⁸ Te	127,904464	31,79	92,17
		¹³⁰ Te	129,906229	34,49	100,00
Иод	Iodine	¹²⁷ I	126,904477	100,00	100,00
Ксенон	Xenon	¹²⁴ Xe	123,906120	0,10	0,37

		¹²⁶ Xe	125,904281	0,09	0,33
		¹²⁸ Xe	127,903531	1,92	7,14
		¹²⁹ Xe	128,904780	26,44	98,33
		¹³⁰ Xe	129,903509	4,08	15,17
		¹³¹ Xe	130,905076	21,18	78,76
		¹³² Xe	131,904148	26,89	100,00
		¹³⁴ Xe	133,905395	10,44	38,82
		¹³⁶ Xe	135,907219	8,87	32,99
Цезий	Cesium	¹³³ Cs	132,905433	100,00	100,00
Барий	Barium	¹³⁰ Ba	129,906277	0,10	0,14
		¹³² Ba	131,905042	0,10	0,14
		¹³⁴ Ba	133,904490	2,42	3,38
		¹³⁵ Ba	134,905668	6,59	9,20
		¹³⁶ Ba	135,904556	7,81	10,90
		¹³⁷ Ba	136,905816	11,32	15,80
		¹³⁸ Ba	137,905236	71,66	100,00
Гафний	Hafnium	¹⁷⁴ Hf	173,940065	0,20	0,64
		¹⁷⁶ Hf	175,941420	5,23	16,83
		¹⁷⁷ Hf	176,943233	18,55	59,70
		¹⁷⁸ Hf	177,943710	27,23	87,64
		¹⁷⁹ Hf	178,945827	13,79	44,38
		¹⁸⁰ Hf	179,946561	31,07	100,00
Тантал	Tantalum	¹⁸¹ Ta	180,948014	100,00	100,00
Вольфрам	Tungsten	¹⁸⁰ W	179,946727	0,13	0,42
		¹⁸² W	181,948225	26,31	85,87
		¹⁸³ W	182,950245	14,28	46,61
		¹⁸⁴ W	183,950953	30,64	100,00
		¹⁸⁶ W	185,954377	28,64	93,47
Рений	Rhenium	¹⁸⁵ Re	184,952977	37,07	58,91
		¹⁸⁷ Re	186,955765	62,93	100,00
Осмий	Osmium	¹⁸⁴ Os	183,952514	0,02	0,05
		¹⁸⁶ Os	185,953852	1,59	3,88
		¹⁸⁷ Os	186,955762	1,64	4,00
		¹⁸⁸ Os	187,955850	13,20	32,19
		¹⁸⁹ Os	188,958156	16,10	39,27
		¹⁹⁰ Os	189,958455	26,40	64,39
		¹⁹² Os	191,961487	41,00	100,00
Иридий	Iridium	¹⁹¹ Ir	190,960603	38,50	62,60
		¹⁹³ Ir	192,962942	61,50	100,00
Платина	Platinum	¹⁹⁰ Pt	189,959937	0,01	0,03
		¹⁹² Pt	191,961049	0,78	2,31
		¹⁹⁴ Pt	193,962679	32,80	97,33
		¹⁹⁵ Pt	194,964785	33,70	100,00
		¹⁹⁶ Pt	195,964947	25,40	75,37

		^{198}Pt	197,967879	7,23	21,45
Золото	Gold	^{197}Au	196,966560	100,00	100,00
Ртуть	Mercury	^{196}Hg	195,965812	0,15	0,50
		^{198}Hg	197,966760	10,02	33,62
		^{199}Hg	198,968269	16,84	56,51
		^{200}Hg	199,968316	23,13	77,62
		^{201}Hg	200,970293	13,22	44,36
		^{202}Hg	201,970632	29,80	100,00
		^{204}Hg	203,973481	6,85	22,92
Таллий	Thallium	^{203}Tl	202,972336	29,50	41,84
		^{205}Tl	204,974410	70,50	100,00
Свинец	Lead	^{204}Pb	203,973037	1,37	2,62
		^{206}Pb	205,974455	25,15	48,01
		^{207}Pb	206,975885	21,11	40,30
		^{208}Pb	207,976641	52,38	100,00
Висмут	Bismuth	^{209}Bi	208,980388	100,00	100,00
Торий	Thorium	^{232}Th	232,038054	100,00	100,00
Уран	Uranus	^{234}U	234,040947	0,01	0,01
		^{235}U	235,043925	0,71	0,71
		^{238}U	238,050786	99,28	100,00

Программа составлена в соответствии с требованиями ФГОС ВО, принятым в ФГБУН Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН), с учётом рекомендаций ОПОП ВО по направлению подготовки 04.06.01 «Химические науки» (Исследователь. Преподаватель-исследователь).

Автор:

к.х.н. Андрей Алексеевич Нефедов

Программа одобрена на заседании Ученого совета "19" сентября 2014 г.

