

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ  
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

# МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ

До виконання та оформлення розрахункової роботи з  
освітнього компоненту "Мас-спектроскопія органічних  
сполук"

**Навчальний посібник**

Рекомендовано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського  
як навчальний посібник для здобувачів ступеня бакалавра  
за освітньою програмою «Хімічна технологія органічних речовин»  
спеціальності 161 "Хімічні технології та інженерія"

Електронне мережне навчальне видання

Київ  
КПІ ім. Ігоря Сікорського  
2024



## ЗМІСТ

1. Методичні вказівки .....	3
2. Приклади вирішення типових задач.....	5
3. Варіанти завдань РР .....	22
3.1. Варіанти першого завдання .....	22
3.1.1. Молекулярний іон .....	22
3.1.2. Визначення елементного складу іонів .....	23
3.2. Варіанти другого завдання .....	26
3.2.1. Фрагментні іони. Алкани.....	26
3.2.2. Фрагментні іони. Ароматичні вуглеводні .....	26
3.2.3. Фрагментні іони. Спирти та феноли .....	27
3.2.4. Фрагментні іони. Етери та сульфідиди .....	27
3.2.5. Фрагментні іони. Аміни .....	28
3.2.6. Фрагментні іони. Алкілгалогеніди та арилгалогеніди .....	28
3.2.7. Фрагментні іони. Карбонільні сполуки .....	28
3.2.8. Фрагментні іони. Карбонові кислоти та їх похідні .....	29
3.3. Варіанти третього завдання .....	29
3.3.1. Ідентифікація органічних сполук по мас-спектрам, ч.І .....	29
3.3.2. Ідентифікація органічних сполук по мас-спектрам, ч.ІІ .....	31
3.4. Варіанти четвертого завдання .....	34
3.4.1. Ідентифікація органічних сполук по мас-спектрам, ч.ІІІ .....	34
3.4.2. Ідентифікація органічних сполук по мас-спектрам, ч.ІV.....	36
3.5. Варіанти п'ятого завдання .....	41
3.5.1. Ідентифікація органічних сполук по мас-спектрам. Вуглеводні .....	41
3.5.2. Ідентифікація органічних сполук по мас-спектрам. Галогеніди .....	46
3.5.3. Ідентифікація органічних сполук по мас-спектрам. Спирти .....	51
3.5.4. Ідентифікація органічних сполук по мас-спектрам. Етери та феноли .....	56
3.5.5. Ідентифікація органічних сполук по мас-спектрам. Альдегіди та кетони .....	60
3.5.6. Ідентифікація органічних сполук по мас-спектрам. Кислоти та естери .....	65
Література .....	70

## 1. МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ.

Мас-спектрометрія – один з найбільш ефективних методів аналізу та встановлення будови органічних сполук. Це стосується як індивідуальних сполук, так і їх сумішей завдячуючи тому, що мас-спектрометри можна об'єднати з хроматографами в єдиний пристрій та можливості обробки одержаної інформації за допомогою сучасної комп'ютерної техніки.

Метод мас-спектрометрії полягає в тому, що нейтральні молекули органічної сполуки в газовій фазі іонізуються з утворенням іонів, внутрішня енергія яких може бути достатньою для розпаду з утворенням нових іонів. Суміш іонів розділяється та для кожного з них вимірюється маса (точніше, відношення маси до заряду електрона,  $m/z$ ).

Перш ніж приступати до вирішення конкретної спектрометричної задачі необхідно повторити основні теоретичні положення та емпіричні правила мас-спектрометрії: методи іонізації, основні правила та підходи до інтерпретації мас-спектрів, практичні основи інтерпретації мас-спектрів, основні напрямки фрагментації найважливіших класів органічних сполук [1, 3, 4].

Послідовність вирішення задачі ідентифікації сполуки по її мас-спектру може бути такою:

- 1) мас-спектр повинен бути представлений у табличній формі (якщо в умовах задачі така форма не надана);
- 2) загальний аналіз мас-спектру, з якого можна зробити деякі попередні висновки, наприклад, наявність фенольного радикалу, атому (атомів) галогену, тощо;
- 3) визначити молекулярний іон;
- 4) нормування піків кластеру молекулярного іону (якщо молекулярний іон не є стовідсотковим);
- 5) аналіз інтенсивності піку  $M+2$  та висновок про присутність  $A+2$  елементів (Cl, Br, S, Si);

6) розрахунок кількості атомів С по піку M+1 та перевірка її по інтенсивності піку M+2 згідно відповідної таблиці [4];

7) розрахунок кількості атомів водню та визначення брутто-формули сполуки;

8) визначення степеня (індексу) ненасиченості;

9) висунення гіпотези про структурну формулу сполуки;

10) визначення остаточного варіанту структури на основі аналізу варіантів (схем) фрагментації.

Методика вирішення мас-спектрометричної задачі може мінятися в залежності від складності спектру (відсутність молекулярного іону, складний вигляд молекулярного кластеру, тощо).

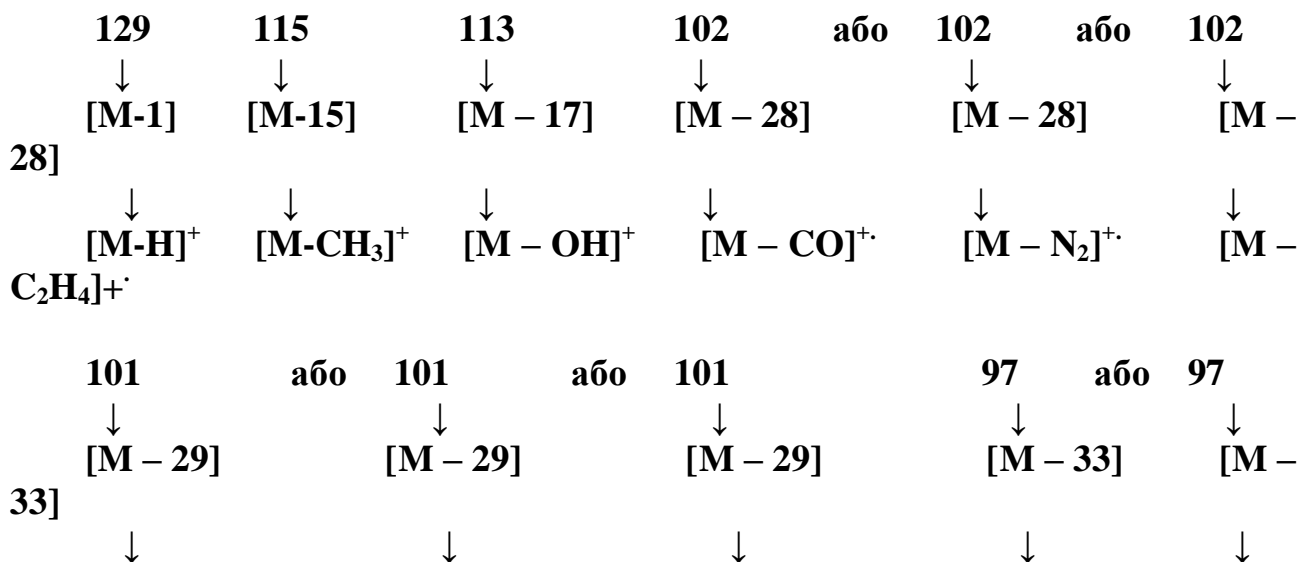
## 2. ПРИКЛАДИ ВИРІШЕННЯ ТИПОВИХ ЗАДАЧ.

Велика кількість прикладів вирішення задач різної складності наведена в літературі [1].

**Задача 1.** Чи може іон з максимальною масою бути молекулярним та обумовити утворення наступної серії фрагментів ?

**130, 129, 115, 113, 102, 101, 97 ...**

*Вирішення.* Оскільки іон, що розглядається має максимальну масу, а його елементний склад не наводиться, можна розглядати тільки викид нейтральних часток. Наведені фрагменти можуть бути обумовлені викидами наступних часток:

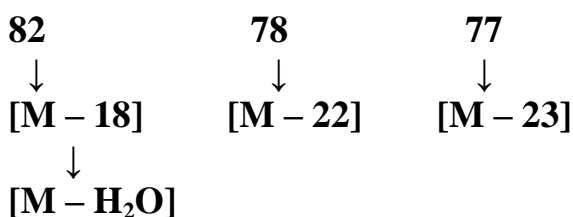




Таким чином, іон з  $m/z$  130 може бути молекулярним.

**Задача 2.** Чи може іон з максимальною масою бути молекулярним та обумовити утворення наступної серії фрагментів ?

**100, 82, 78, 77, 66, 65, 57 ...**



*Вирішення.* Іони з масами 78 та 77 утворитися з іону масою 100 не можуть, тому що відщеплення 22 та 23 а.о.м є неможливим. Таким чином іон з масою 100 не є молекулярним.

**Задача 3.** Чи може іон з максимальною масою бути молекулярним та обумовити утворення наступної серії фрагментів ?

**$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_2$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}$ ,  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$ ,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}$  ...**

*Вирішення.* На відміну від попередніх задач, знання брутто-формули дозволяє наряду з викидом нейтральних часточок встановити ступінь ненасиченості іону та перевірити його непарноелектронність. Розрахуємо, перш за все ступінь (індекс) ненасиченості по формулі:

$$R = 12 - (15 : 2) + 1 = 5.5$$

*Висновок:* іон парноелектронний, отже молекулярним бути не може. Можна перевірити викиди нейтральних часточок, але це не має сенсу. Відповідь на питання вже отримана.

**Задача 4.** Чи може іон з максимальною масою бути молекулярним та обумовити утворення наступної серії фрагментів ?

**$\text{C}_8\text{H}_{12}$ ,  $\text{C}_8\text{H}_{11}$ ,  $\text{C}_7\text{H}_9$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_7$  ...**

*Вирішення.* Розрахуємо ступінь ненасиченості.  $R = 8 - (12:2) + 1 = 3$ . Іон непарноелектронний, таким чином, цей критерій дозволяє вважати його молекулярним. Тепер необхідно перевірити викид нейтральних часток.

$C_8H_{11} \rightarrow [M - H]^+$ ,  $C_7H_9 \rightarrow [M - CH_3]^+$ ,  $C_6H_{12} \rightarrow [M - 24]$ ? Останній процес неможливий, тобто, іон  $C_8H_{12}$  молекулярним бути не може.

**Задача 5.** Чи може іон з максимальною масою бути молекулярним та обумовити утворення наступної серії фрагментів?

$C_8H_{13}N_3O_2$ ,  $C_8H_{12}N_3O_2$ ,  $C_7H_{10}N_3O_2$ ,  $C_8H_{13}N_2O$ ,  $C_7H_{10}NO_3$ ,  $C_7H_{13}N_2 \dots$   
 $M^+$              $- H \cdot$              $- CH_3$              $- NO \cdot$             ?             $- CO_2$

*Вирішення.* Розрахуємо ступінь ненасиченості.  $R = 8 - (13:2) + (3:2) + 1 = 4$ . Таким чином, по цьому критерію найбільш важкий іон може бути молекулярним. Маса усіх інших іонів менше, ніж у вирогідного  $M^+$ . Таким чином, по цьому критерію найбільш важкий іон може бути молекулярним.

Маса усіх інших іонів нижче, ніж у вирогідного  $M^+$  та не попадають у заборонені інтервали. Однак, іон  $C_7H_{10}NO_3$  має 3 атоми кисню, тобто по четвертому критерію іон з максимальною масою не є молекулярним.

**Задача 6.** Визначте число атомів карбону у сполуці по ізотопним пікам  $M^+$ .

$M^+$  100%,  $(M + 1)$  7.9%,  $(M + 2)$  0.2%

*Вирішення.* Для вирішення треба розділити інтенсивність піка  $M + 1$  на 1.1 та перевірити отримане число атомів С по інтенсивності піка  $M + 2$  (див. відповідну табл.). При цьому необхідно пам'ятати про азотне правило та про можливість присутності  $(A + 2)$ -елементів. Якщо інтенсивність  $M^+$  не 100%, необхідно зробити нормування. Не треба очікувати абсолютного співпадіння розрахованих та реальних інтенсивностей у спектрі. Таким чином, для визначення числа атомів С ділимо інтенсивність піка  $M + 1$  на 1.1 ( $7.9 : 1.1 \approx 7$ ). Для сполуки з 7 атомами С інтенсивність піка  $M + 2$  повинна становити 0.25%, що приблизно відповідає значенню, наведеному у задачі.

*Висновок:* у молекулі **7 атомів карбону**.

**Задача 7.** Визначте число атомів карбону у сполуці по ізотопним пікам  $M^+$ .

**134 (100), 135 (6.6), 136 (33), 137 (2.1)**

*Вирішення.* Присутність у спектрі піка іону  $M + 2$  ( $m/z$  136) інтенсивністю 33% від  $M$  ( $m/z$  134) означає, що сполука має один атом Cl. Інтенсивність піка  $M + 1$  ділимо на 1.1. Отримаємо 6 атомів C. Наявність атому Cl маскує долю інтенсивності піка  $M + 2$ , обумовлену одночасною присутністю двох атомів  $^{13}\text{C}$  у молекулі. У зв'язку з цим для перевірки неможливо використати інтенсивність піка  $M + 2$  для 6 C з таблиці [4]. Тим не менш перевірити результат можна по інтенсивності піка  $M + 3$ , обумовленого іоном, що має по одному ізотопу  $^{13}\text{C}$  та  $^{37}\text{Cl}$ . Інтенсивність іону  $M + 3$  повинна скласти  $1/3$  від інтенсивності  $M + 1$  ( $2.1 : 6.6 = 0.32 \approx 33\%$ ) та 6.6% від інтенсивності піка  $M + 2$  ( $2.1 : 33 = 0.064 \approx 6.6\%$ ). Тобто співпадіння доволі прийнятне.

*Висновок:* **сполука має 6 атомів карбону**.

**Задача 8.** Визначте елементний склад молекулярного іону по інтенсивності ізотопних піків.

**107 (33), 108 (2.7), 109 (0.08).**

*Вирішення.* Пік молекулярного іону має інтенсивність 33%. Приймаємо цю величину за 100% та нормуємо інтенсивність інших піків по  $M^+$ . Отримуємо нову послідовність  $M^+$  ( $m/z$  107) 100% ,  $M + 1$  ( $m/z$  108) 8.1 %  $M + 2$  ( $m/z$  109) 0,24%. Оскільки молекулярна маса непарна, речовина має непарне число атомів нітрогену. Ділимо інтенсивність піку  $M + 1$  на 1.1. Отримаємо  $8.1 : 1.1 = 7.4$ . Якщо у молекулі 7 атомів C, їх маса 84. Залишається  $107 - 84 = 23$  а.е.м. Якщо в молекулі 7 атомів C, їх маса 84. Залишається  $107 - 84 = 23$  а.е.м. Це може бути тільки N ( $23 - 14 = 9$  а.о.м) та водень (9 а.о.м). Склад  **$\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$** . Інтенсивність піка  $M + 1$  становить  $7.7 + 0.37 = 8.07$ , що



точно відповідає умові, а інтенсивність піка  $M + 2$  дорівнює 0.25 (табл. [1]), що теж відповідає умові.

**Задача 9.** Визначте елементний склад молекулярного іону по інтенсивності ізотопних піків.

**$M^+$  (m/z 108) 100%,  $M+1$  (m/z 109) 7.7%,  $M+2$  (m/z 110) 0.4%**

*Вирішення.* Оскільки інтенсивність піку  $M+2$  становить лише 0.4% від  $M^+$ , речовина не містить S, Si, Cl, Br, але може містити 1 або 2 атоми O.

За інтенсивністю піку  $M + 1$  визначаємо число атомів C:  $7.7 : 1.1 = 7$ . Сім атомів C дадуть інтенсивність піку  $M + 2$  0.2% (табл. [1]). Ще 0.2% інтенсивності піку  $M^+$  повинні бути обумовлені одним атомом O. Разом маємо 7C і 1O. Усього  $(12 \times 7) + 16 = 100$ . Залишається  $108 - 100 = 8$  а.о.м, що може бути тільки атомами H. Брутто-формула  $C_7H_8O$ . Ступінь ненасиченості  $R = 7 - (8 : 2) + 1 = 4$ . Це цикл, що містить три подвійні зв'язки, тобто, феніл.

**Відповідь:  $PhCH_2OH$ .**

**Задача 10.** Визначте елементний склад молекулярного іону по інтенсивності ізотопних піків.

**79 (100), 80 (5.9), 81 (0.1)**

*Вирішення.* Інтенсивність піку  $M+2$  становить лише 0.1% від інтенсивності  $M^+$ . З урахуванням непарної маси молекулярного іону, атомів N може бути 1 або 3. Азот – (A+1)-елемент. Це треба пам'ятати при підрахунку числа атомів C за піком  $M + 1$ . Ділимо 5.9 на 1.1. Отримуємо 5.37.  $5C + 1N$  дадуть інтенсивність піку  $M + 1$   $(1.1 \times 5) + 0.37 (\approx 0.4) = 5.9$ , що відповідає умові завдання. Інтенсивність піку  $M + 2$  буде 0.12 (табл. [1]), що також збігається з величиною з умови. Отже  $5C + 1N$  мають масу  $(12 \times 5) + 14 = 74$  а.о.м. Залишається 5 а.о.м на 5H. Отже, брутто-формула сполуки становить  $C_5H_5N$ .  $R = 5 - (5 : 2) + 1 / 2 + 1 = 4$ . Це ароматичний цикл. **Відповідь: піридин.**

**Задача 11.** Визначіть молекулярний іон та визначте його елементний склад.

**94 (1.9), 95 (7.1), 96 (100), 97 (6.5), 98 (0.2)**

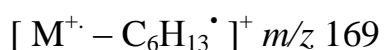
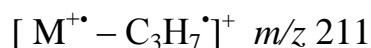
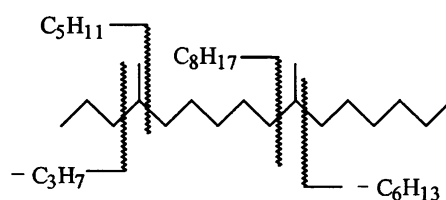
*Вирішення.* Два перші іони серії ( $m/z$  94 і 95) не можуть бути молекулярними, тому що інтенсивність піку іона з  $m/z$  96 занадто велика, щоб її можна було пояснити важким ізотопом якогось елемента. Не може бути молекулярним і іон з  $m/z$  97. Тоді аномально інтенсивним виявився б іон  $[M - H]^+$ . Такого співвідношення інтенсивностей у МС немає. Отже, єдиним кандидатом у  $M^+$  залишається іон з  $m/z$  96. Інтенсивність  $M + 2$  становить 0.2%, що свідчить про відсутність у складі молекули атомів Cl, Br, S, Si. Інтенсивність піку  $M + 1$  становить 6.5%, що відповідає приблизно 6 атомам С ( $6.5 : 1.1 = 5.9$ ). По табл. [1] визначаємо, що інтенсивність  $M + 2$  з 6С дорівнює 0.18%. Це відповідає умові завдання. Одночасно це означає, що у молекулі відсутні атоми кисню, і навіть інші (A + 1)- та (A + 2)-елементи. Маса 6С дорівнює 72 а.о.м. Решта  $96 - 72 = 24$  а.о.м. припадають на А-елементи. На 6С не може припадати 24 Н (це дуже багато). Варіантом є 1 атом F (А-елемент) та ( $24 - 19 = 5$  а.е.м.) 5 атомів Н. Отже склад -  **$C_6H_5F$** . З огляду на те, що максимальним піком є  $M^+$ , можна припустити, що це **фторбензол**.

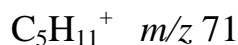
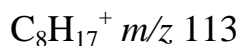
**Задача 12.** Інтенсивність яких піків в спектрах ІЕ буде аномально високою в порівнянні з піком ізомеру нормальної будови ?

*Вирішення.*

#### 4,10 – Діметілгексадекан.

Розриви в місцях розгалуження :

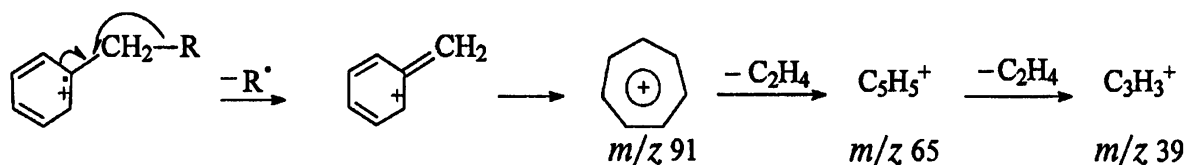




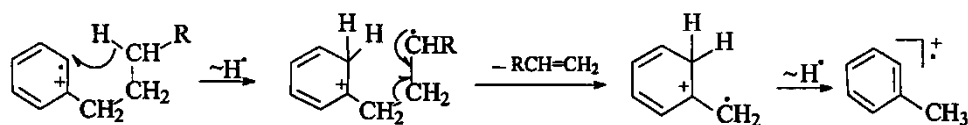
**Задача 13.** Які відмінності у фрагментації дозволяють відрізнити сполуки по їх масах-спектрах ІЕ ?

### Пропілбензол і ізопропілбензол

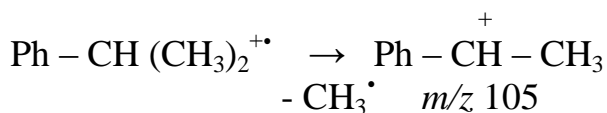
*Вирішення.*



де  $\text{R} = -\text{C}_2\text{H}_3$

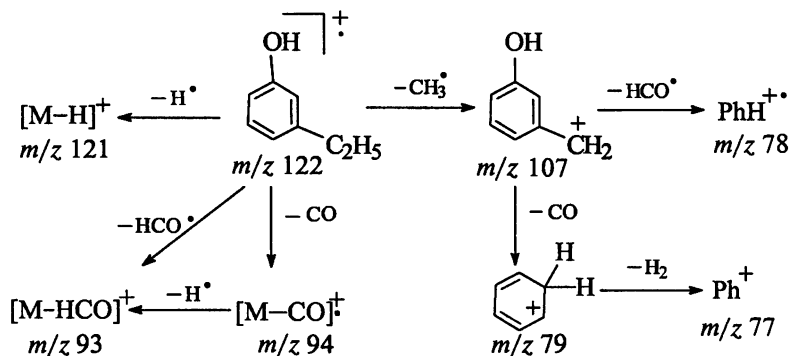


де  $\text{R} = \text{H}$



**Задача 14.** Складіть допустиму схему фрагментації  $\text{M}^{\bullet+}$  для 3-етилфенолу.

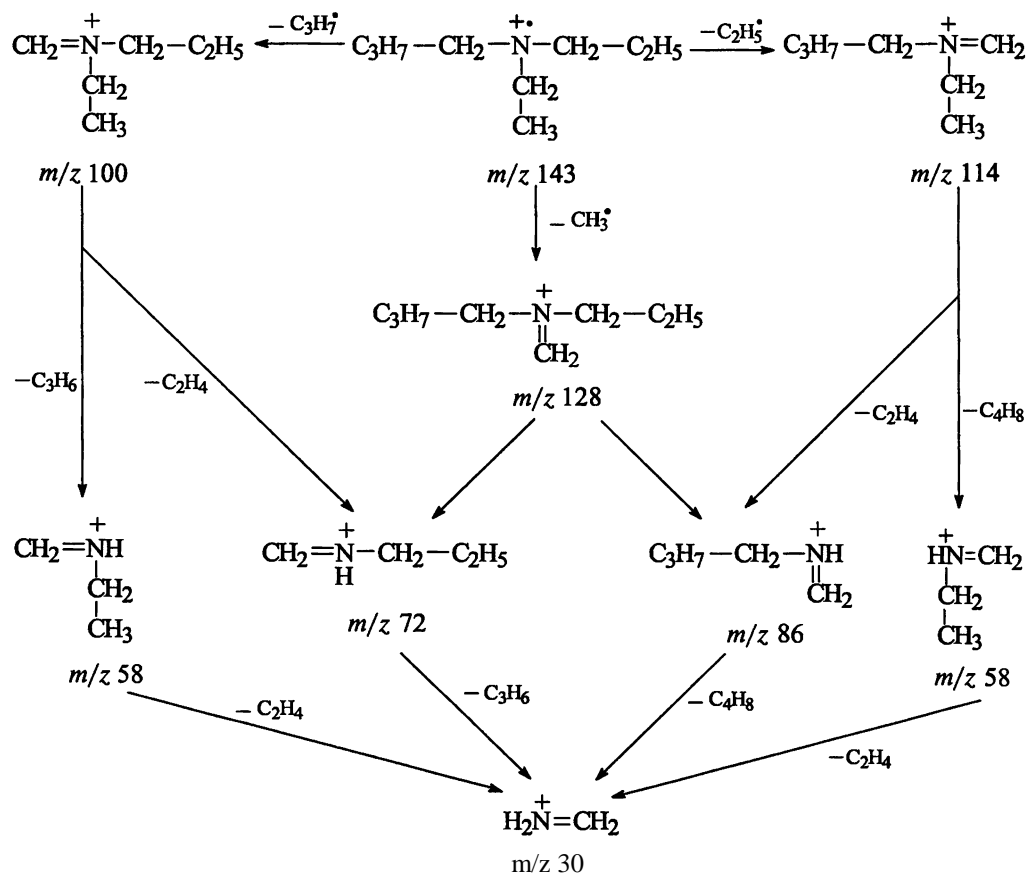
*Вирішення.*



Два типи "фенольного распаду" з переважанням схеми у правій частині внаслідок первинного утворення бензильного катіону з  $m/z \ 107$ .

**Задача 15.** Які первинні іони утворюються з бутилпропілетиламіну при розпаді під ІЕ ?

*Вирішення.*



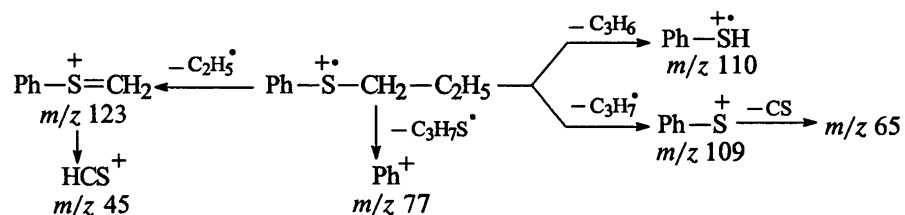
Іон  $[\text{M} - \text{C}_3\text{H}_7]^+$  може зазнавати розпаду по пропильній групі з викидом молекули пропілену або по етильній групі з викидом молекули етилену. В результаті утворюються іони з  $m/z$  58 та 72. Перший далі відщеплює молекулу етилену, а другий - пропілену. Обидва процеси призводять до утворення іону з  $m/z$  30.

Іон  $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5]^+$  може зазнавати розпаду по бутильній групі з викидом молекули бутілену або за етильною групою з викидом молекули етилену. У результаті утворюються іони з  $m/z$  58 та 86. Перший далі відщеплює молекулу етилену, а другий - бутілену. Обидва процеси призводять до утворення іону  $m/z$  30.

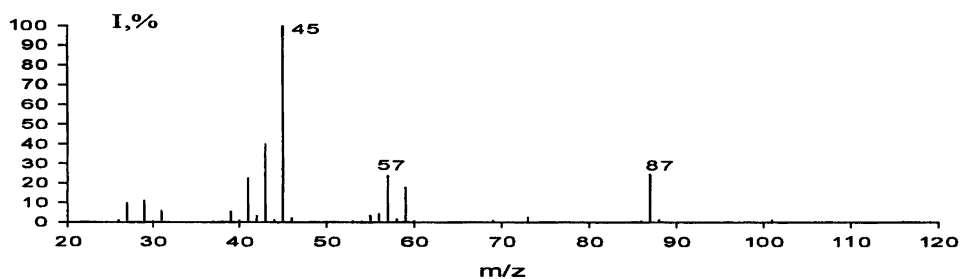
Іон  $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$  може зазнавати розпаду по бутильній групі з викидом молекули бутілену або по пропильній групі з викидом молекули пропілену. У



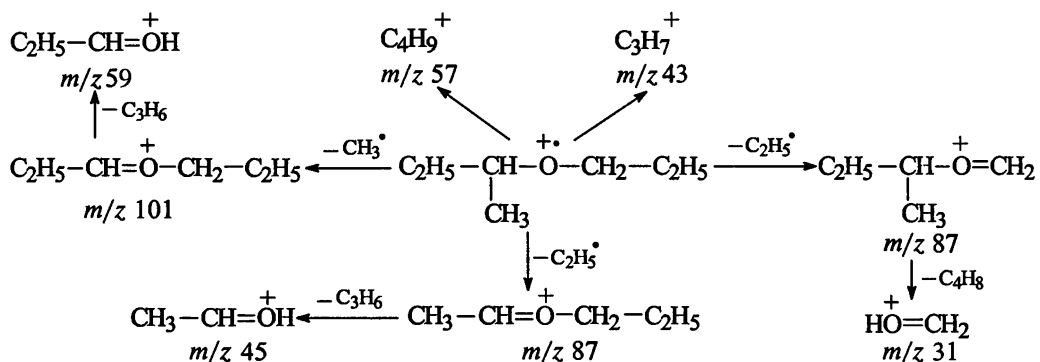
Основні напрямки фрагментації пропілфенілсульфиду представлені на схемі.



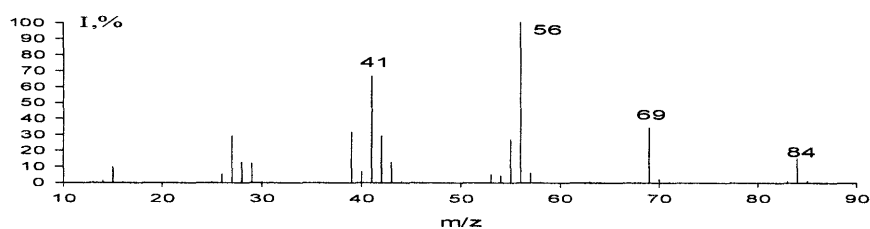
**Задача 18.** Складіть схему фрагментації для втор-бутилпропілового етеру, спектр ІЕ якого представлено на рисунку.



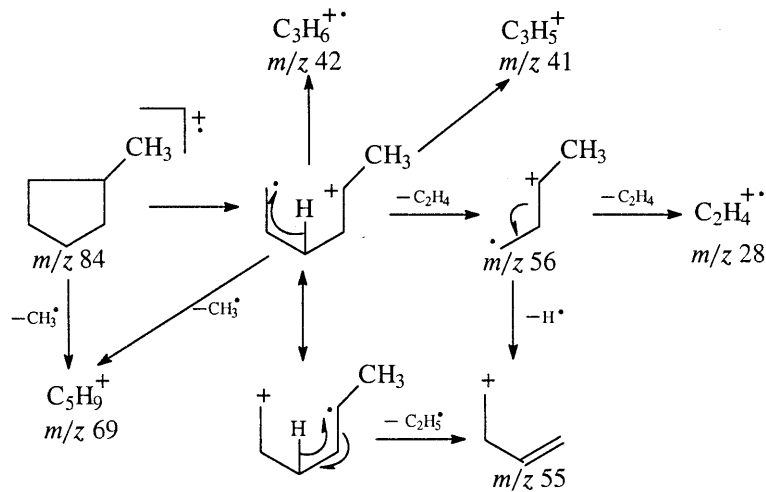
Основні напрямки фрагментації втор-бутилпропілового етеру представлені на схемі.



**Задача 19.** Складіть схему фрагментації метил циклопентану, спектр ЕУ якого представлений на рисунку.

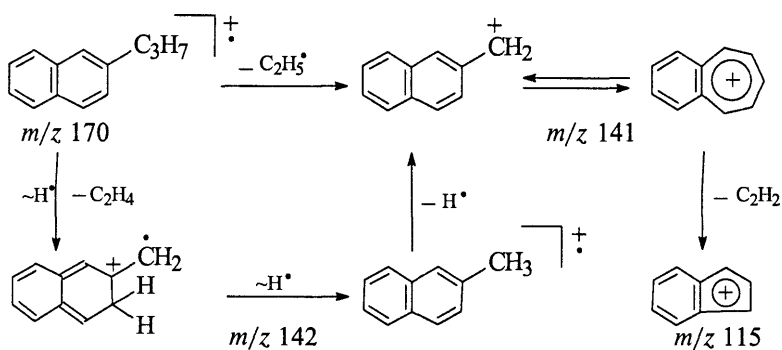


*Вирішення.* Основні напрямки фрагментації молекулярного іону метилциклопентану зв'язані з відщепленням метильного радикалу (як екзоциклічного, так і з участю атому вуглецю кільця), молекули етилену та етильного радикалу. Слід також відзначити утворення іонів  $C_3H_6^{+\bullet}$ ,  $C_3H_5^+$ ,  $C_2H_4^{+\bullet}$ ,  $C_2H_4^+$ :

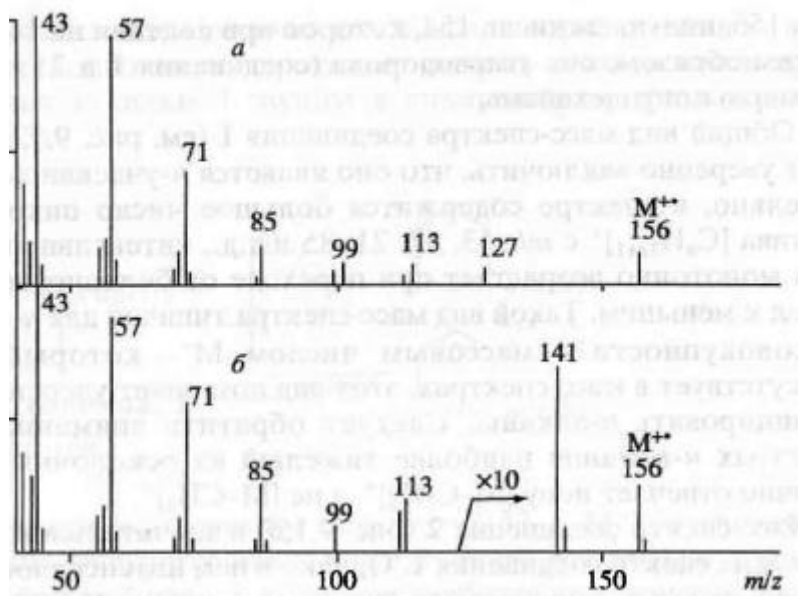


**Задача 20.** Які інтенсивні піки первинних фрагментів будуть спостерігатися в спектрі електронного удару 2-пропілнафталіну ?

*Вирішення.* Розпад алкілзаміщених поліциклічних вуглеводнів проходить по тим же напрямкам, що і вуглеводнів ряду бензолу:



**Задача 21.** Визначте структури вуглеводнів (сполуки **а** та **б**) по наведеним мас-спектрам ІЕ.



*Вирішення.* Мас-спектри **сполуки а** та **б** містять максимальні за масовим числом піки з  $m/z$  156, які з великою впевненістю можуть бути прийняті за піки молекулярних іонів. Справді, ці піки мають парне масове число. Крім того, найважчий осколковий іон у випадку **сполуки а** з  $m/z$  127 відповідає викиду частки масою 29, тобто найбільш вірогідний радикал  $C_2H_5\cdot$ , а у разі **сполуки б** пік з  $m/z$  141 відповідає викиду частки масою 15, яка може бути лише радикалом  $CH_3$ . Викид таких частинок з  $M^{+}$  органічних сполук цілком реальний, а для вуглеводнів взагалі характерний.

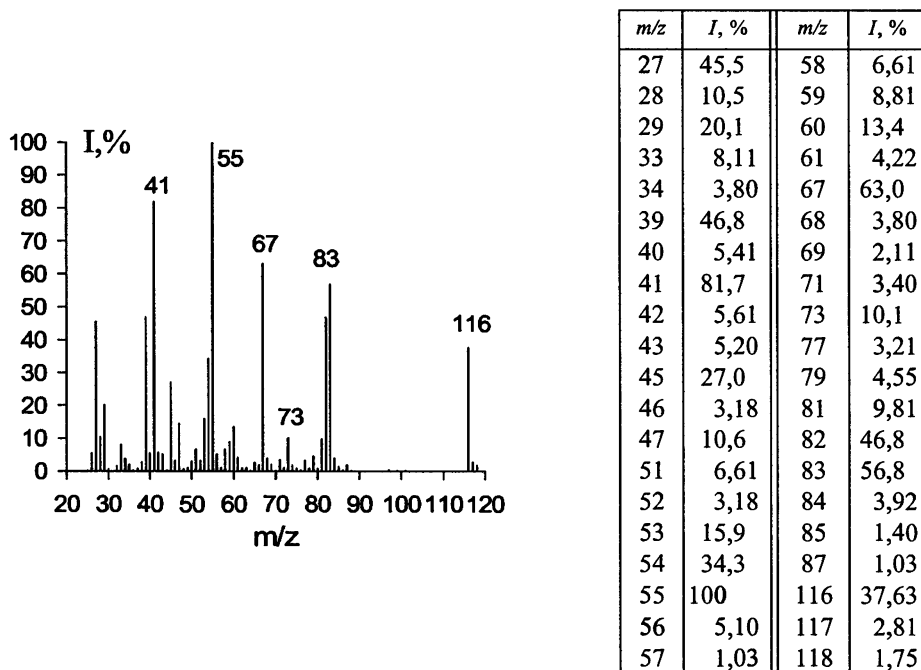
В умовах задачі сказано, що обидві сполуки, що аналізуються є вуглеводнями. За масовим числом піку  $M^{+}$  можна визначити тип вуглеводню (алкан, алкен, циклоалкан і т.п.). Брутто-формулу алканів  $C_nH_{2n+2}$  можна перетворити на формулу  $n(CH_2) + 2H$ . Якщо цифра, яку отримано після віднімання числа 2 з масового числа  $M^{+}$ , ділиться на 14 (тобто на гомологічну різницю  $CH_2$ ) без залишку, то сполука є алканом, причому результат такого поділу представляє собою число атомів карбону в молекулі. Віднімаючи 2 із 156, отримуємо число 154, яке при розподілі на 14 дає 11. Таким чином, обидва вуглеводні (сполуки **а** і **б**) є ізомерними ундеканами. Загальний вигляд мас-





У випадку алкенів та моноциклічних вуглеводнів з елементним складом  $C_nH_{2n}$  масове число піку  $M^+$  ділиться на 14 без залишку. Для визначення числа C-атомів у молекулах вуглеводнів з більш високим ступенем ненасиченості до масового числа піку  $M^+$  потрібно додати 2, 4, 6 і т.д., щоб сума ділилася на 14. При цьому також визначається ступінь ненасиченості.

**Задача 22.** Ідентифікуйте сполуку по спектру ІЕ.



116 (37.63%), 117 (2.81%), 118 (1.75%) → нормуємо →  
 $M^+$                        $M + 1$                        $M + 2$

116 (100), 117 (7.47), 118 (4.65)

1)  $M + 2$  → немає атомів Cl, Br, Si

2) кількість атомів C →  $7.47 : 1.1 = 6.79$  по  $M + 2$  7C 0.25

3) кількість атомів S →  $(4.65 - 0.25) : 4.4 = 1$

4) брутто- формула →

для 7C → 7C  $12 \times 7 = 84$ , 1S 32,  $116 - 84 - 32 = 0$  →

гідрогену немає.

**брутто-формула** →

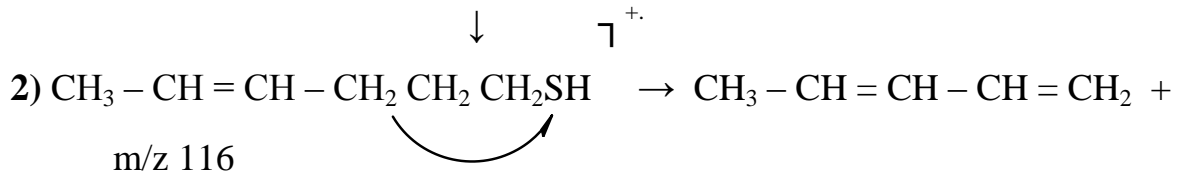
для 6C → 6C 12 x 6 = 72, 1S 32, 116 - 72 - 32 = 12 → **12 атомів Н**



5) Ступінь ненасиченості →  $R = 6 - (12 : 2) + 1 = 1$

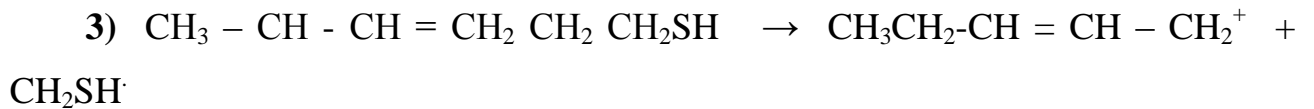
### Варіанти

1)  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{SH}$  не підходить по R.



+  $\text{CH}_2\text{SH}_2^+$  цього іону немає у спектрі

$m/z \ 48$

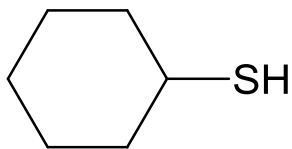


$m/z \ 116$

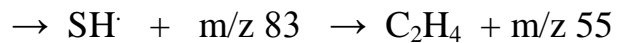
$m/z \ 69 \ 2.11\%$  занадто

мало

4)  $\gamma^+$

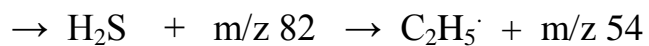


$m/z \ 116$



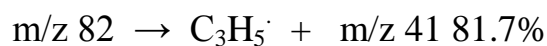
56.8%

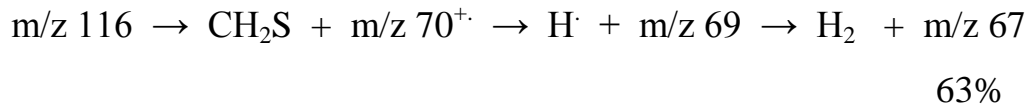
100%



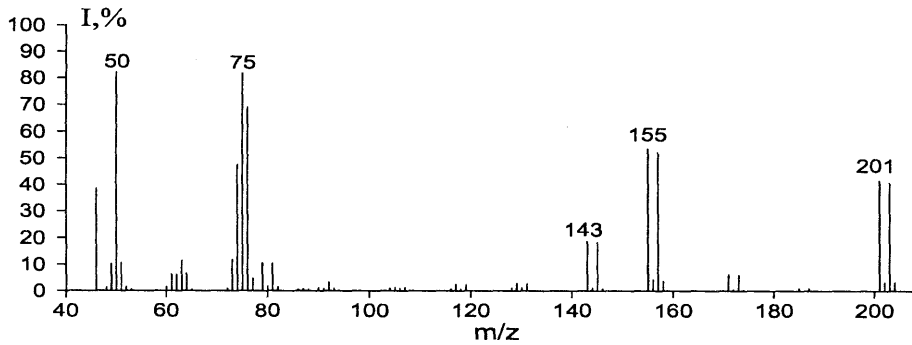
46.8%

34.3%



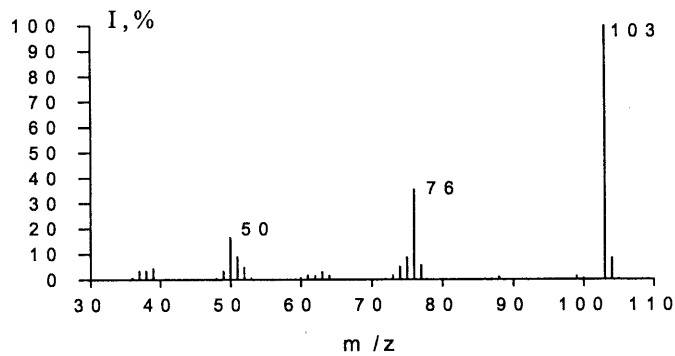


**Задача 23.** Ідентифікуйте сполуку по спектру ІЕ.



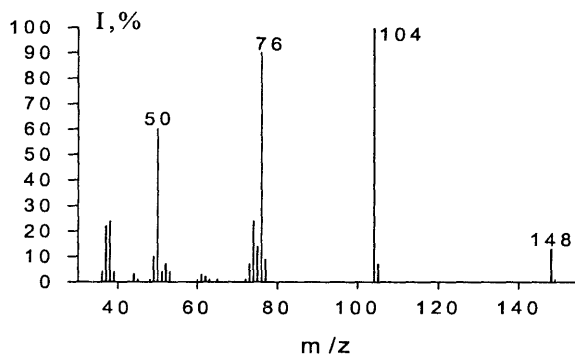
m/z	I, %	m/z	I, %	m/z	I, %	m/z	I, %
46	38,4	74	47,5	105	1,20	145	18,3
48	1,30	75	81,5	106	0,90	155	53,4
49	10,2	76	69,0	107	1,10	156	4,30
50	82,0	77	4,70	117	2,40	157	52,2
51	10,6	79	10,5	119	2,20	158	3,50
52	1,40	80	1,60	128	1,10	171	6,10
61	6,30	81	10,4	129	2,70	173	5,90
62	6,10	82	1,50	130	1,20	201	41,6
63	11,4	90	1,20	131	2,60	202	3,30
64	6,40	92	3,30	143	18,7	203	40,6
73	11,7	93	1,03	144	1,20	204	3,10

Вирішення. Попередній погляд на спектр дозволяє зробити важливі висновки. Сполука має ароматичний характер (інтенсивний пік  $M^{+}$  та характерна серія ароматичних фрагментів з  $m/z$  76, 75, 50), містить один атом бромю (дублет із співвідношенням 1:1 піків  $M^{+}$  та ряду фрагмент них іонів) та непарне число атомів азоту (непарна молекулярна маса). Первинні фрагментні іони обумовлені викидами 16, 30, 46 Да з  $M^{+}$ , що безперечно вказує на нітрогрупу. Додатковим підтвердженням нітроароматичної природи сполуки є іон  $[M-\text{NO}, -\text{CO}]^{+}$ , представлений в спектрі дублетом з  $m/z$  143, 145. Маса атому бромю та нітрогрупи  $79+46=125$  Да. Залишкові 76 Да обумовлені бензольним ядром  $\text{C}_6\text{H}_4$ . Таким чином, ми маємо справу з бромнітробензолом. Встановити розташування замісників по спектру, на жаль, неможливо.

**Задача 24.** Ідентифікуйте сполуку по спектру ІЕ.

m/z	I, %	m/z	I, %
27	1,67	64	1,53
37	3,28	73	1,75
38	3,26	74	4,95
39	4,30	75	8,60
49	3,11	76	35,3
50	16,2	77	5,55
51	8,85	88	1,01
52	4,75	99	1,42
61	1,58	103	100
62	1,53	104	8,18
63	2,97	105	0,24

*Вирішення.* Непарна маса найбільш важкого іону (вирогідно  $M^{+}$ ) свідчить про непарне число атомів азоту в молекулі. Висока інтенсивність піку цього іону та дві групи фрагментів в при 76 та 50 Да характерні для ароматичних сполук. Досить легко вирахувати елементний склад молекули по ізотопним упікам:  $C_7H_5N$ , при індексу ненасиченості 6. Враховуючи, що сполука ароматична, можна вже на цій стадії залишити лише два варіанти: бензонітрил та бензізонітрил. На жаль, вибір між цими двома ізомерами на підставі наведеного масс-спектру зробити неможливо.

**Задача 25.** Ідентифікуйте сполуку по спектру ІЕ.

m/z	I, %	m/z	I, %
26	7,01	53	4,72
27	3,27	61	3,27
28	4,17	73	7,01
29	2,13	74	24,3
36	4,17	75	14,7
37	22,0	76	90,1
38	24,3	77	9,01
39	4,17	104	100
44	3,27	105	7,61
49	10,1	106	0,45
50	60,5	148	13,0
51	4,17	149	1,19
52	7,01	150	0,11

В спектрі яскраво виявляється викид з  $M^{+}$  44 Да. Завдяки високій інтенсивності піків ключових іонів легко визначити їх елементні склади по пікам  $M+1$  та  $M+2$ . Для молекулярного іону ( $m/z$  148) склад -  $C_8H_4O_3$ ; а для іону

з  $m/z$  104 –  $C_7H_4O$ . В спектрі чітко простежується ароматична серія ( $m/z$  76, 50, 38), притому такий ряд ( $m/z$  77, 51, 39) є характерним для дизаміщеного бензолу. Склад інших структурних елементів -  $C_2O_3$ . Такий склад можливий тільки для фталевого ангідриду.

### 3. ВАРІАНТИ ЗАВДАНЬ РР

#### 3.1. Варіанти першого завдання.

##### 3.1.1. Молекулярний іон.

1) Чи може іон з максимальною молекулярною масою обумовити утворення наступної серії фрагментів:

128, 127, 120, 113, 102, 100 ...?

2) Чи може іон з максимальною молекулярною масою обумовити утворення наступної серії фрагментів:

162, 161, 147, 134, 115, 105 ...?

3) Чи може іон з максимальною молекулярною масою зумовити утворення наступної серії фрагментів:

178, 177, 176, 152, 151 ...?

4) Чи може іон з максимальною молекулярною масою обумовити утворення наступної серії фрагментів:

154, 153, 152, 151, 150, 127, 126 ...?

5) Чи може іон з максимальною молекулярною масою обумовити утворення наступної серії фрагментів:

143, 142, 128, 125, 119, 115 ...?

6) Чи може іон з максимальною молекулярною масою обумовити утворення наступної серії фрагментів:

124, 123, 111, 109, 107, 106, 96, 95 ...?

7) Чи може іон з максимальною молекулярною масою обумовити утворення наступної серії фрагментів:

220, 219, 218, 217, 201, 205, 185, 163 ...?

8) Чи може іон з максимальною молекулярною масою обумовити утворення наступної серії фрагментів:

179, 178, 161, 150, 136 ...?

9) Чи може іон з максимальною молекулярною масою обумовити утворення наступної серії фрагментів:

100, 85, 71, 70, 69, 57 ...?

10) Чи може іон з максимальною молекулярною масою обумовити утворення наступної серії фрагментів:

58, 57, 43, 29, 28, 27, 15 ...?

### 3.1.2. Визначення елементного складу іонів на підставі ізотопних піків.

1) Визначіть приблизне число атомів карбону в сполуці по ізотопним пікам  $M^+$ .

$M^+$  ( $m/z$  128) 100%,  $M+1$  ( $m/z$  129) 11,2%,  $M+2$  ( $m/z$  130) 0.5%.

2) Визначіть приблизне число атомів карбонув сполуці по ізотопним пікам  $M^+$ . Спектр представлений у вигляді: величина  $m/z$  (інтенсивність до максимального піку в спектрі у %). Пік молекулярного іону вказано в ряду першим.

133(100), 134(6.6), 135(0.3).

3) Визначіть приблизне число атомів карбону в сполуці по ізотопним пікам  $M^+$ . Спектр представлений у вигляді: величина  $m/z$  (інтенсивність до максимального піку в спектрі у %). Пік молекулярного іону вказано в ряду першим.

156(100), 157(2.3), 158(0).

4) Визначіть приблизне число атомів карбону в сполуці по ізотопним пікам  $M^+$ . Спектр представлений у вигляді: величина  $m/z$  (інтенсивність до максимального піку в спектрі у %). Пік молекулярного іону вказано в ряду першим.

120(100), 121(8.6), 122(4.7).

5) Визначіть приблизне число атомів карбону в сполуці по ізотопним пікам  $M^{+}$ . Спектр представлений у вигляді: величина  $m/z$  (інтенсивність до максимального піку в спектрі у %). Пік молекулярного іону вказано в ряду першим.

180(100), 181(4.6), 182(98), 183(4.5).

6) Визначіть приблизне число атомів карбону в сполуці по ізотопним пікам  $M^{+}$ . Спектр представлений у вигляді: величина  $m/z$  (інтенсивність до максимального піку в спектрі у %). Пік молекулярного іону вказано в ряду першим.

159(100), 160(10.4), 161(33), 162(3.4).

7) Визначіть приблизне число атомів карбону в сполуці по ізотопним пікам  $M^{+}$ . Спектр представлений у вигляді: величина  $m/z$  (інтенсивність до максимального піку в спектрі у %). Пік молекулярного іону вказано в ряду першим.

77(100), 78(2.6), 79(0).

8) Визначіть приблизне число атомів карбону в сполуці по ізотопним пікам  $M^{+}$ . Спектр представлений у вигляді: величина  $m/z$  (інтенсивність до максимального піку в спектрі у %). Пік молекулярного іону вказано в ряду першим.

184(50), 185(1.1), 186(100), 187(2.2), 188(50), 189(1.1).

9) Визначіть приблизне число атомів карбону в сполуці по ізотопним пікам  $M^{+}$ . Спектр представлений у вигляді: величина  $m/z$  (інтенсивність до максимального піку в спектрі у %). Пік молекулярного іону вказано в ряду першим.

128(100), 129(11.0), 130(0.5).

10) Визначіть приблизне число атомів карбону в сполуці по ізотопним пікам  $M^{+}$ . Спектр представлений у вигляді: величина  $m/z$  (інтенсивність до максимального піку в спектрі у %). Пік молекулярного іону вказано в ряду першим.

98(100), 99(6.3), 100(4.5).



11) Визначіть приблизне число атомів карбону в сполуці по ізотопним пікам  $M^+$ . Спектр представлений у вигляді: величина  $m/z$  (інтенсивність до максимального піку в спектрі у %). Пік молекулярного іону вказано в ряду першим.

208(80), 209(12.4), 201(1.2).

12) Визначіть приблизне число атомів карбону в сполуці по ізотопним пікам  $M^+$ . Спектр представлений у вигляді: величина  $m/z$  (інтенсивність до максимального піку в спектрі у %). Пік молекулярного іону вказано в ряду першим.

98(100), 99(2.2), 100(66), 101(1.4), 102(11.0), 103(0.2).

13) Визначіть приблизне число атомів карбону в сполуці по ізотопним пікам  $M^+$ . Спектр представлений у вигляді: величина  $m/z$  (інтенсивність до максимального піку в спектрі у %). Пік молекулярного іону вказано в ряду першим.

204(80), 205(7.7), 206(0.2).

14) Визначіть приблизне число атомів карбону в сполуці по ізотопним пікам  $M^+$ . Спектр представлений у вигляді: величина  $m/z$  (інтенсивність до максимального піку в спектрі у %). Пік молекулярного іону вказано в ряду першим.

85(75), 86(3.4), 87(3.3).

15) Визначіть приблизне число атомів карбону в сполуці по ізотопним пікам  $M^+$ . Спектр представлений у вигляді: величина  $m/z$  (інтенсивність до максимального піку в спектрі у %). Пік молекулярного іону вказано в ряду першим.

158(100), 159(7.4), 160(5.2), 161(0.2).

### 3.2. Варіанти другого завдання.

#### 3.2.1. Фрагментні іони. Алкани.

1) Інтенсивності піків яких фрагментів в спектрі ІЕ будуть аномально великими порівняно з ізомером нормальної будови ?

3,12-диметилгексадекан

2) Інтенсивності піків яких фрагментів в спектрі ІЕ будуть аномально великими порівняно з ізомером нормальної будови ?

3,9,14-триметилгептадекан

3) Інтенсивності піків яких фрагментів в спектрі ІЕ будуть аномально великими порівняно з ізомером нормальної будови ?

2,2-диметилдекан

4) Інтенсивності піків яких фрагментів в спектрі ІЕ будуть аномально великими порівняно з ізомером нормальної будови ?

5,10,15-триметилдектадекан

5) Які відмінності будуть спостерігатися у спектрах ІЕ 2-метилоктану та 3-метилоктану ?

#### 3.2.2. Фрагментні іони. Ароматичні вуглеводні.

1) Які відмінності у фрагментації дозволяють розрізнити сполуки по їх мас-спектрам ІЕ ?

2,4-диметилбутилбензол та 2,6-диметилбутилбензол

2) Які відмінності у фрагментації дозволяють розрізнити сполуки по їх мас-спектрам ІЕ ?

бутилбензол та ізобутилбензол

3) Які відмінності у фрагментації дозволяють розрізнити сполуки по їх мас-спектрам ІЕ ?

*втор*-бутилбензол та *трет*-бутилбензол

4) Які відмінності у фрагментації дозволяють розрізнити сполуки по їх мас-спектрам ІЕ ?

ізобутилбензол та *трет*-бутилбензол

5) Які інтенсивні піки первинних фрагментів будуть спостерігатися у спектрі ІЕ *втор*-амілбензолу ?

6) Які інтенсивні піки первинних фрагментів будуть спостерігатися у спектрі ІЕ *орто*-метилізобутилбензолу ?

### 3.2.3. Фрагментні іони. Спирти, феноли, тіоли.

1) Пік якого первинного фрагменту буде найбільш інтенсивним в спектрі ізоаміл-*втор*-бутилети́лкарбінолу ?

2) Пік якого первинного фрагменту буде найбільш інтенсивним в спектрі октанолу-3 ?

3) Пік якого первинного фрагменту буде найбільш інтенсивним в спектрі 3-метилдеканолу-4 ?

4) Пік якого первинного фрагменту буде найбільш інтенсивним в спектрі 3,3-диметил-4-етилотанолу-4 ?

5) Пік якого первинного фрагменту буде найбільш інтенсивним в спектрі гексадеканолу-1 ?

### 3.2.4. Фрагментні іони. Етери та сульфідні.

1) Які розбіжності будуть спостерігатися у спектрах ІЕ ? метилетиловий етер та пропанол-1

2) Які розбіжності будуть спостерігатися у спектрах ІЕ ? ізопропілметиловий етер та пропілметиловий етер

3) Які розбіжності будуть спостерігатися у спектрах ІЕ ? пропілфеніловий етер та етилбензиловий етер

4) Які розбіжності будуть спостерігатися у спектрах ІЕ ? *трет*-бутилетиловий етер та неопентилметиловий етер

5) Які розбіжності будуть спостерігатися у спектрах ІЕ ? *пара*-толілетиловий етер та фенілпропіловий етер ?

### 3.2.5. Фрагментні іони. Аміни.

- 1) Які первинні іони утворюються при розпаді під ІЕ диметилетиламіну ?
- 2) Які первинні іони утворюються при розпаді під ІЕ *трет*-бутилізопропіламіну ?
- 3) Які первинні іони утворюються при розпаді під ІЕ *трет*-бутилізопропілетиламіну ?
- 4) Які первинні іони утворюються при розпаді під ІЕ *втор*-бутилпропілетиламіну ?
- 5) Які первинні іони утворюються при розпаді під ІЕ ізобутил-*втор*-бутил-*трет*-бутиламіну ?

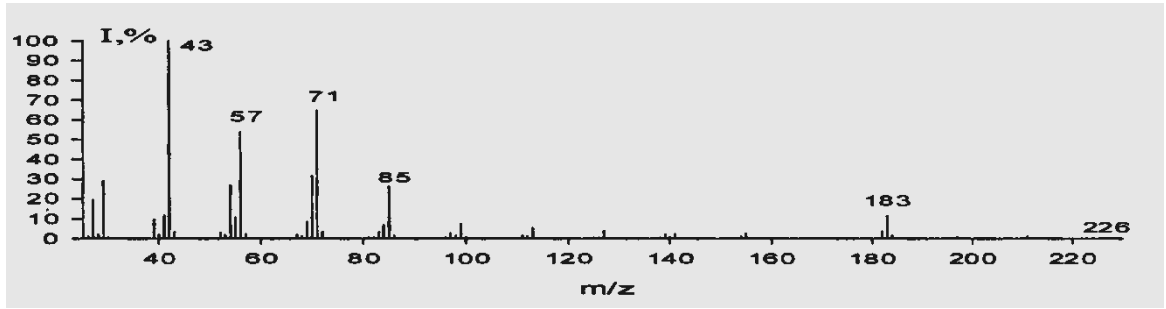
### 3.2.6. Фрагментні іони. Алкілгалогеніди та арилгалогеніди.

- 1) Як можна по спектрах ІЕ розрізнити 1-хлорпентан та 1-хлор-2-метилгексан ?
- 2) Як можна по спектрах ІЕ розрізнити 3-пропілбромбензол та 1-феніл-3-бромпропан ?
- 3) Як можна по спектрах ІЕ розрізнити *о*-хлорметилфенол та *м*-хлорметилфенол ?
- 4) Складіть припустиму схему фрагментації 4-бромфенолу .

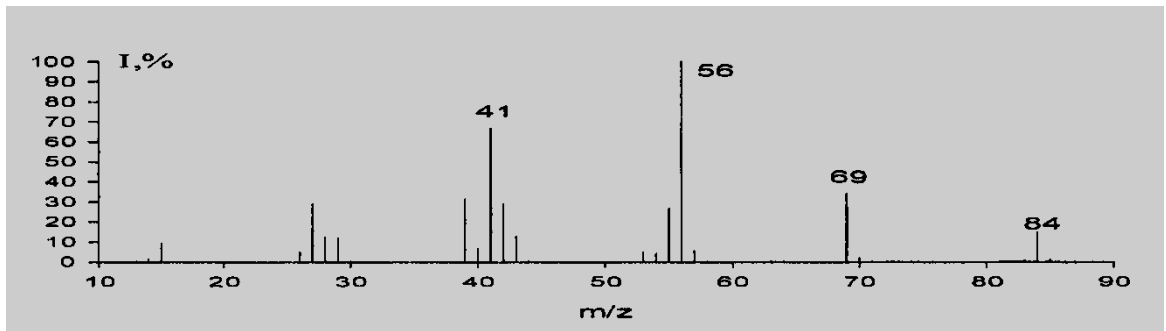
### 3.2.7. Фрагментні іони. Карбонільні сполуки.

- 1) Складіть схему перегрупування Мак-Лафферті 3-метилоктанону-4 .
- 2) Складіть схему перегрупування Мак-Лафферті 3-метил-5-етилоктанону-4 .
- 3) Складіть схему перегрупування Мак-Лафферті 3,5-диетилоктанону-4 .
- 4) Складіть схему перегрупування Мак-Лафферті 3-етилоктанону-2 .
- 5) Складіть схему перегрупування Мак-Лафферті 4-метилдеканону-5 .

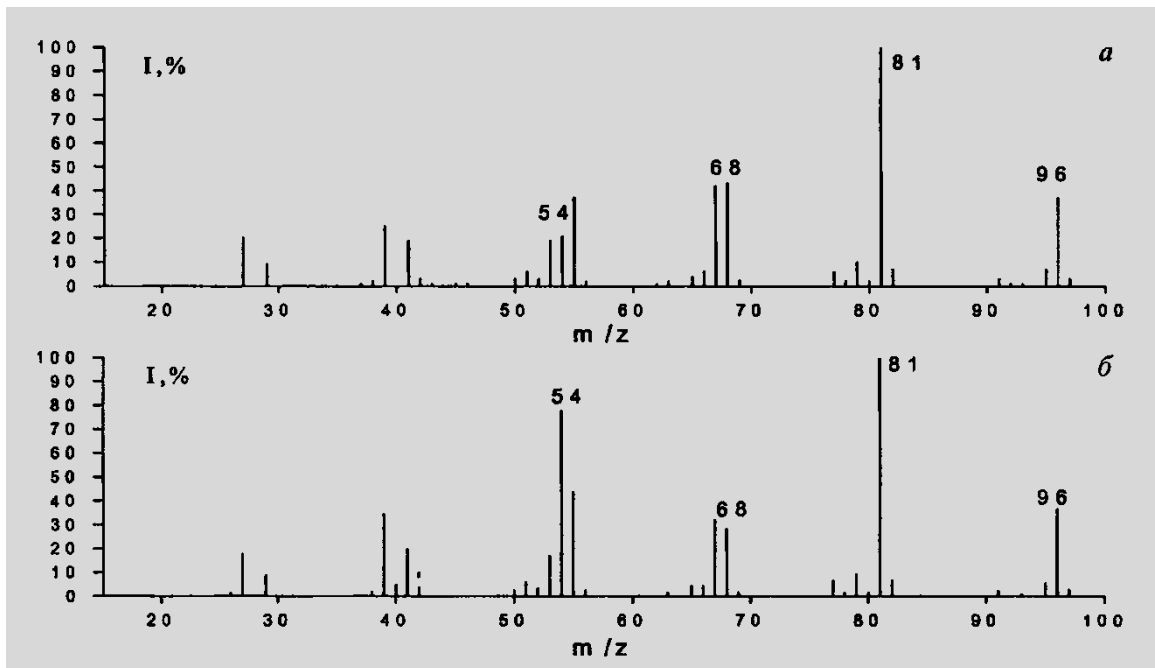




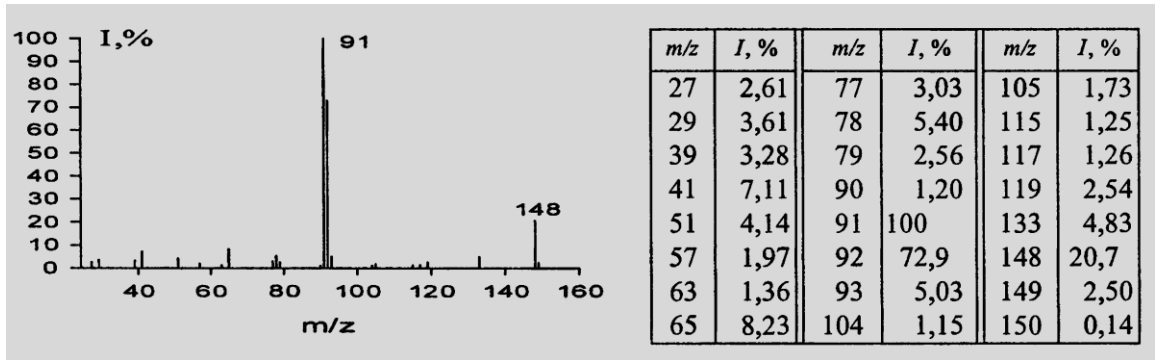
3) Складіть схему фрагментації метилциклопентану по спектру ІЕ.



4) Встановіть структуру двох ізомерних метилциклогексенів по їх мас-спектрам.

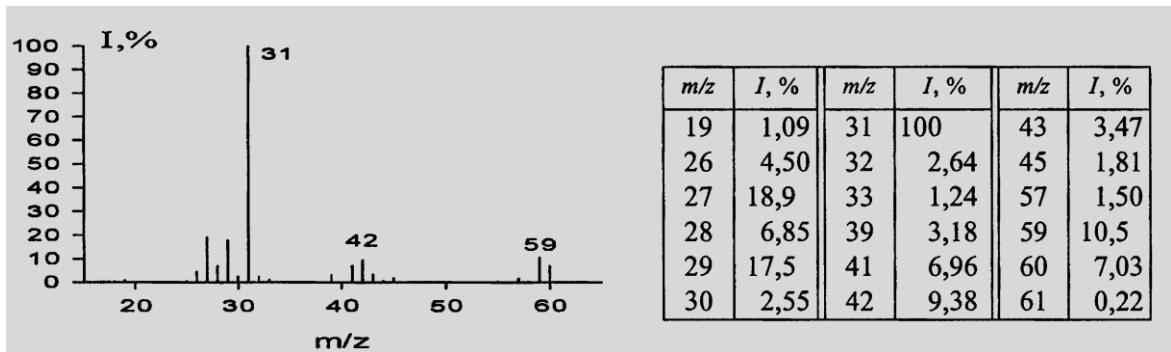


5) Ідентифікуйте сполуку по спектру ІЕ.

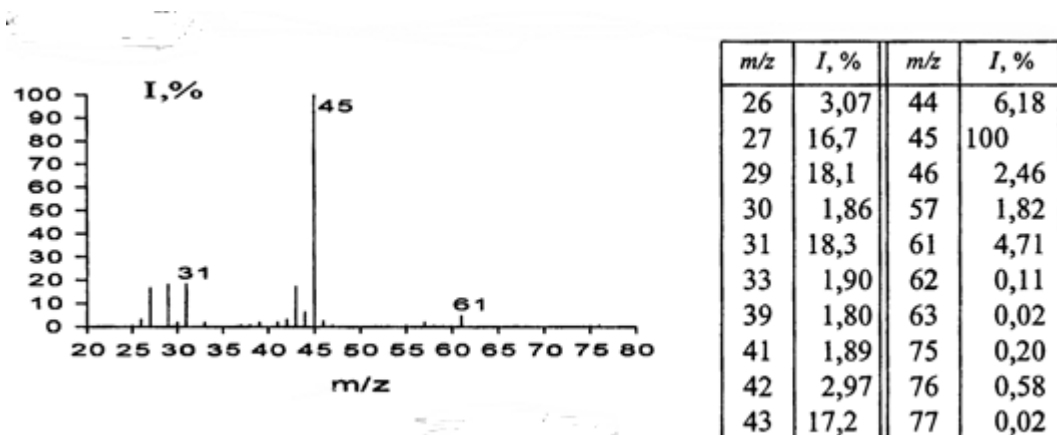


### 3.3.2. Ідентифікація органічних сполук по мас-спектрам, ч.ІІ.

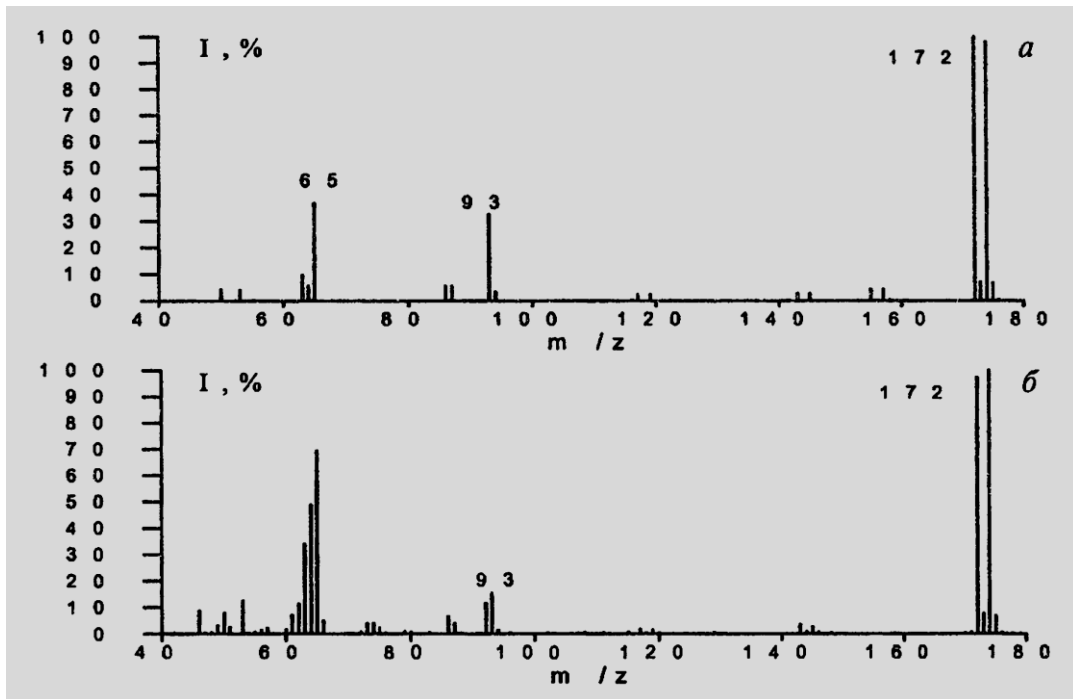
1) Ідентифікуйте сполуку по спектру ІЕ.



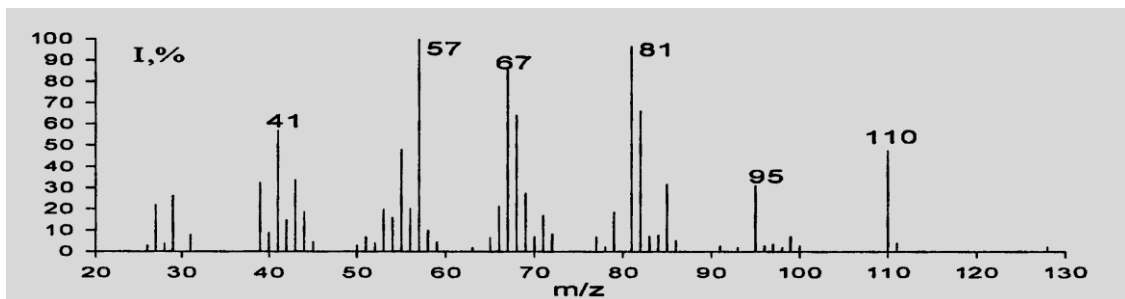
2) Ідентифікуйте сполуку по спектру ІЕ.



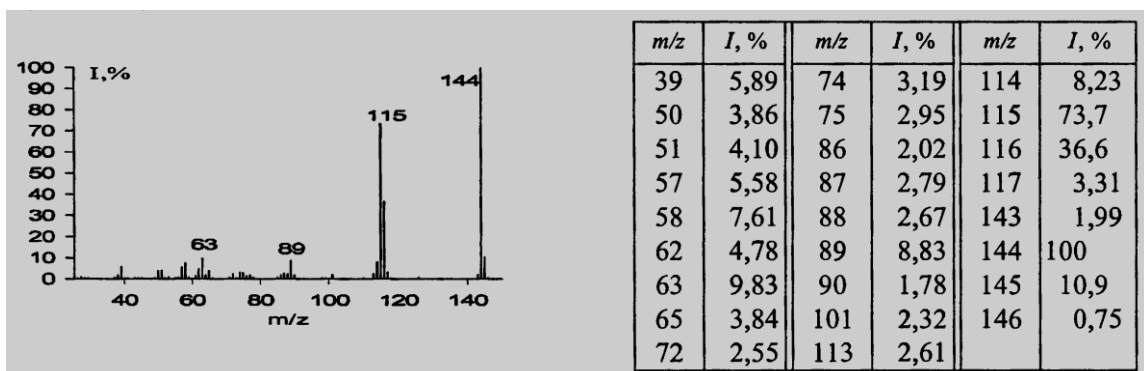
3) На малюнку представлені мас-спектри ІЕ 2-бромфенолу та 3-бромфенолу. Зробіть віднесення.



4) Визначіть положення замісника в етилциклогексанолі по його мас-спектру.



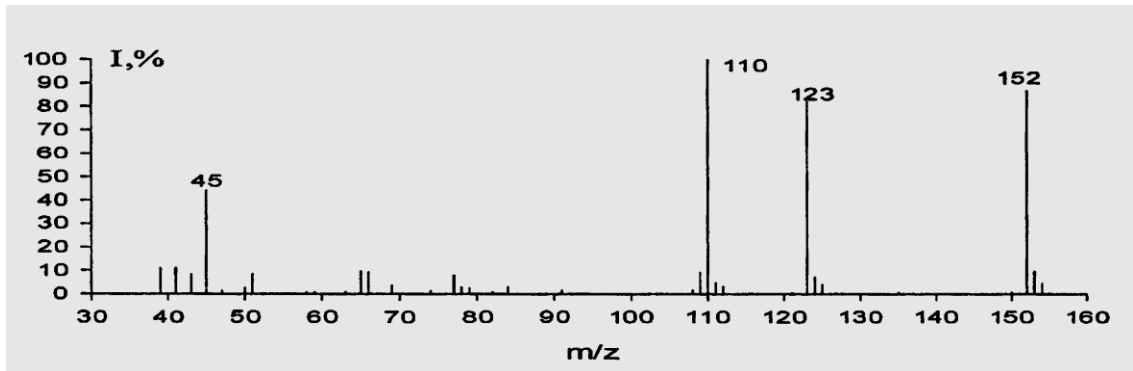
5) Ідентифікуйте сполуку по спектру ІЕ.



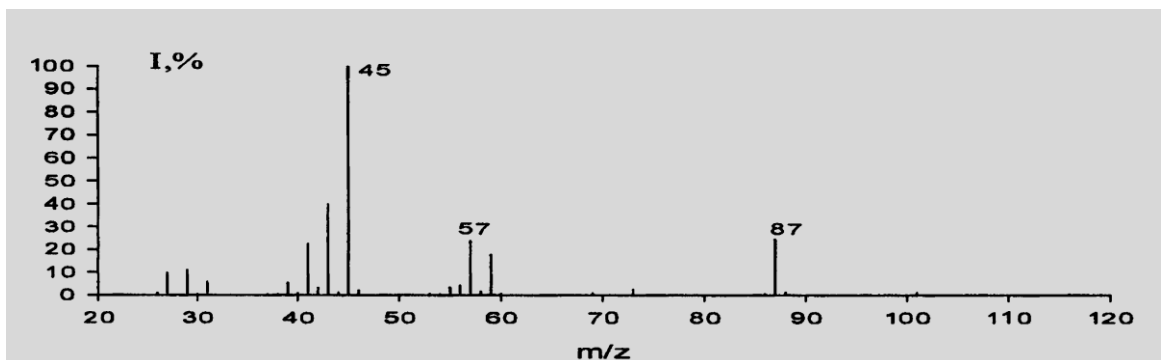
m/z	I, %	m/z	I, %	m/z	I, %
39	5,89	74	3,19	114	8,23
50	3,86	75	2,95	115	73,7
51	4,10	86	2,02	116	36,6
57	5,58	87	2,79	117	3,31
58	7,61	88	2,67	143	1,99
62	4,78	89	8,83	144	100
63	9,83	90	1,78	145	10,9
65	3,84	101	2,32	146	0,75
72	2,55	113	2,61		



6) Поясніть утворення фрагментних іонів з  $m/z$  123, 110, 109, 77, 65, 45 у спектрі ІЕ пропілфенілсульфіду. Складіть схему фрагментації цієї сполуки.



7) Складіть схему фрагментації для втор-бутилпропілового етеру по його спектру ІЕ.

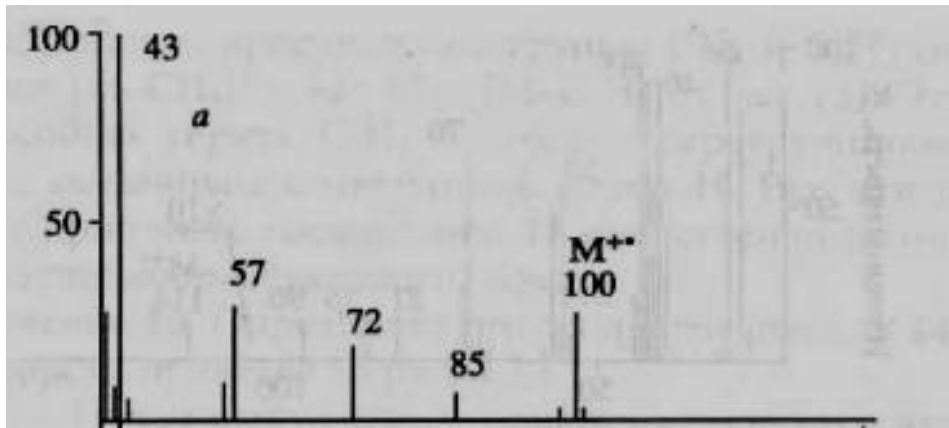


### 3.4. Варіанти четвертого завдання.

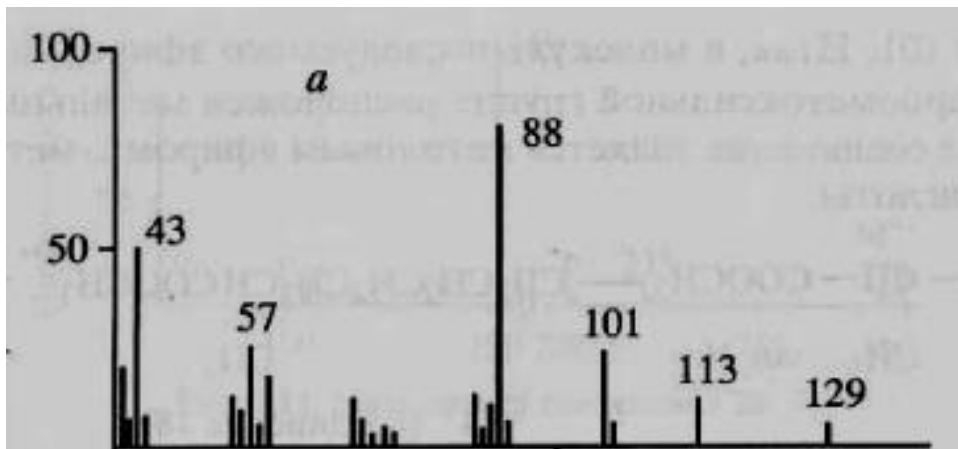
#### 3.4.1. Ідентифікація органічних сполук по мас-спектрам ч.ІІІ.

1) Встановіть структуру сполуки по її мас-спектру ІЕ.

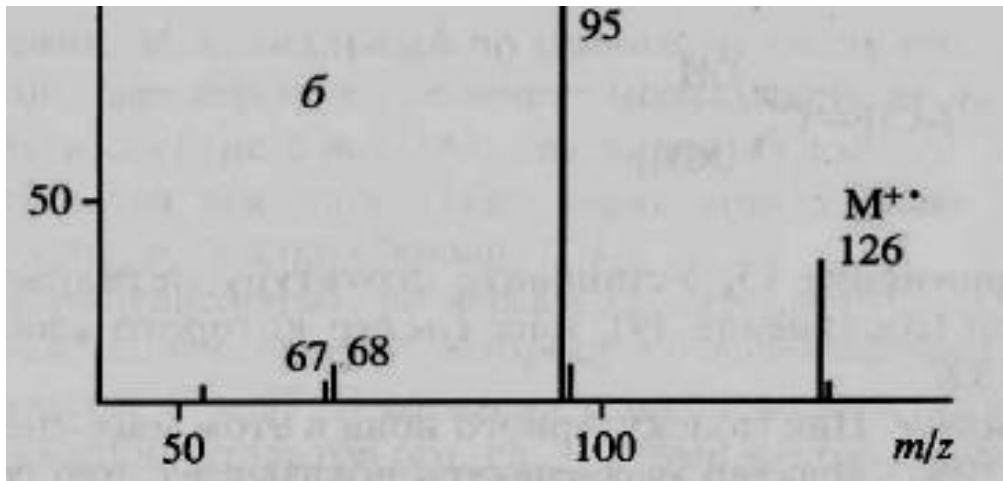
У мас-спектрі є метастабільні піки з  $m^* = 72.2, 51.8, 18.5$ , що відповідають одностадійним переходам  $100 \rightarrow 85, 100 \rightarrow 72$  та  $100 \rightarrow 43$ .



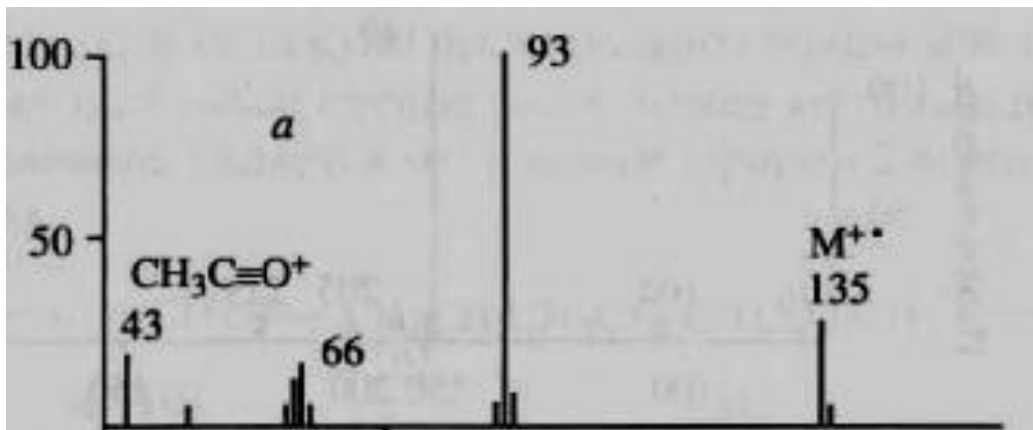
2) Встановіть структуру метилового естеру кислоти по його спектру ІЕ.



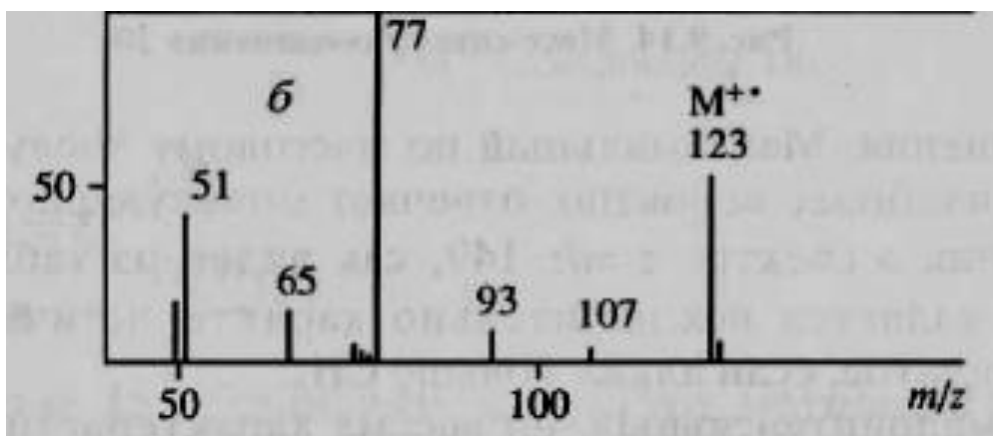
3) Встановіть структуру метилового естеру кислоти по його спектру ІЕ.



4) Встановіть структуру сполуки по її мас-спектру ІЕ.

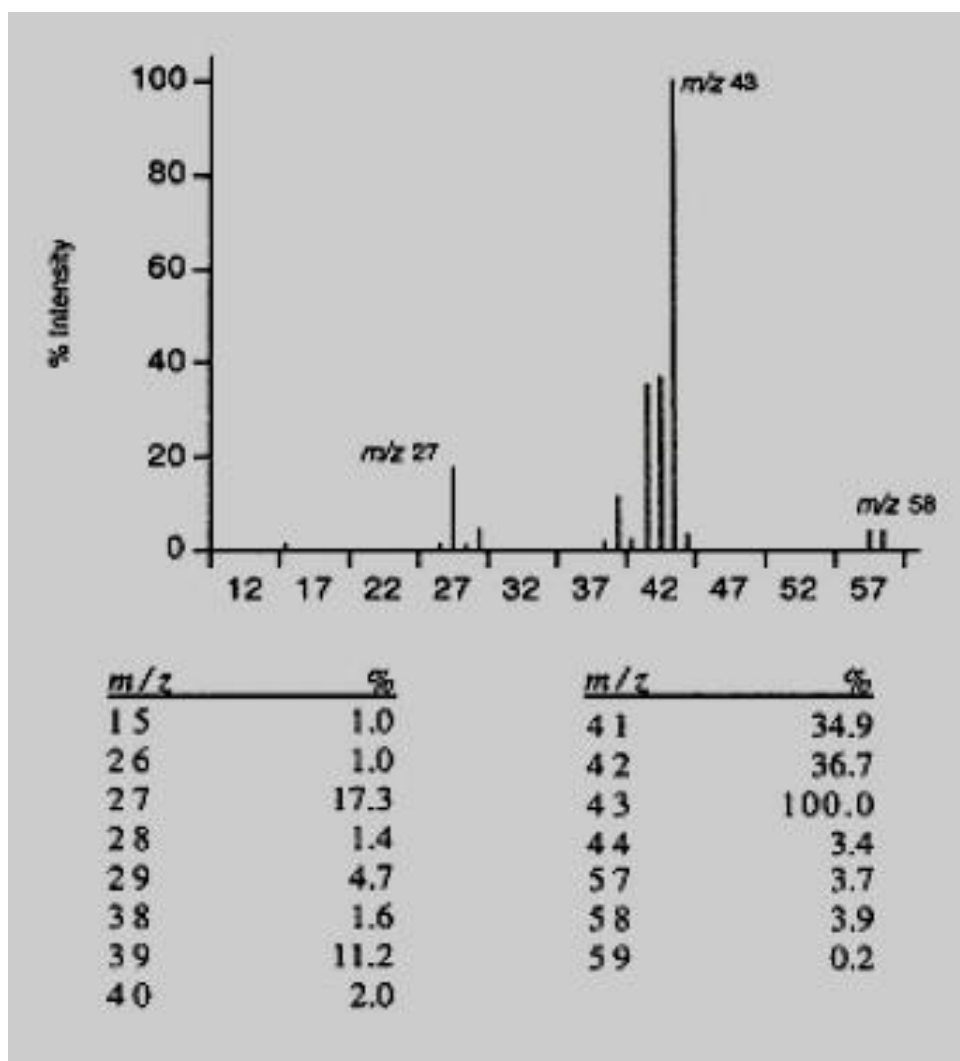


5) Встановіть структуру сполуки по її мас-спектру ІЕ.

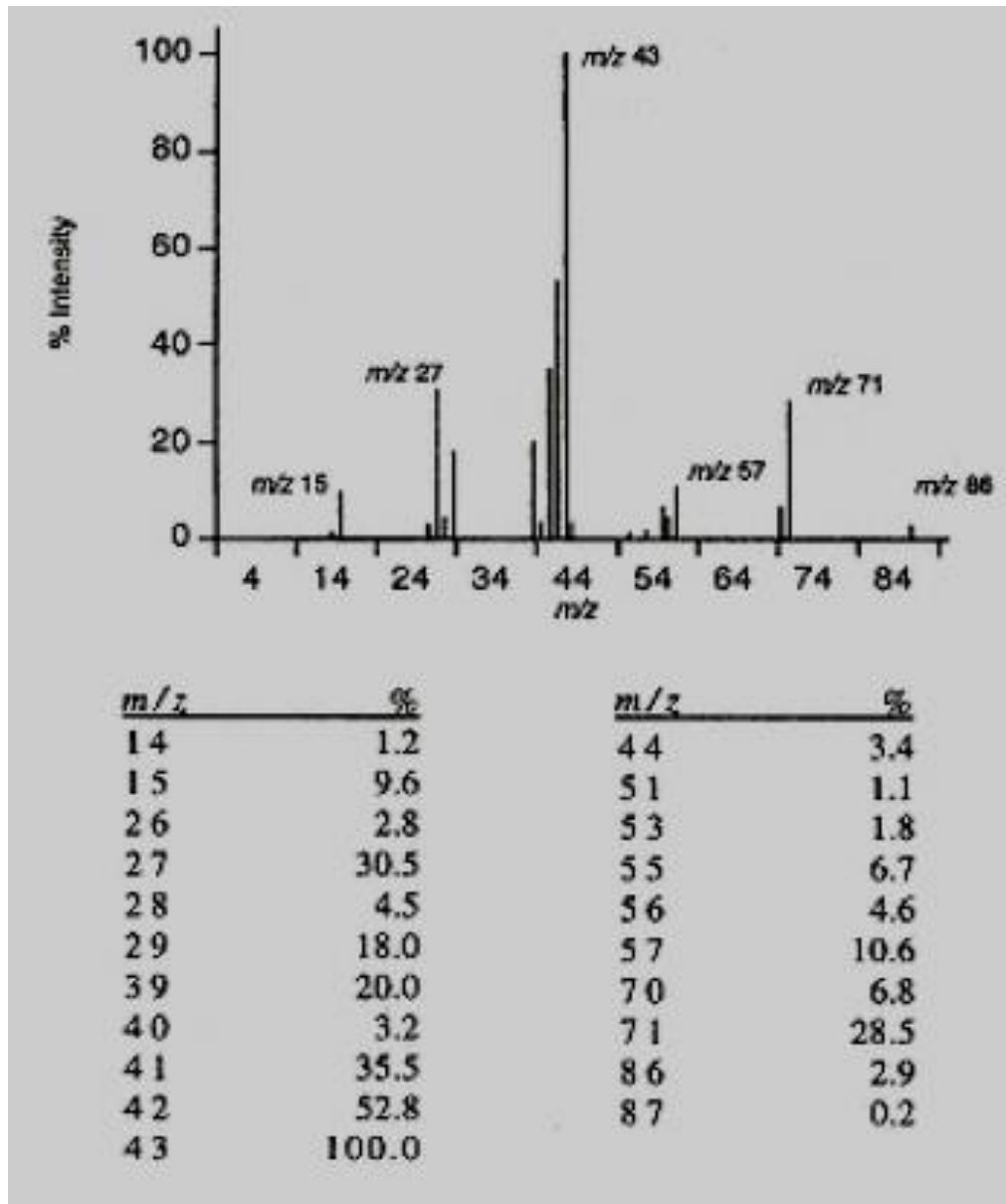


### 3.4.2. Ідентифікація органічних сполук по мас-спектрам, ч.IV.

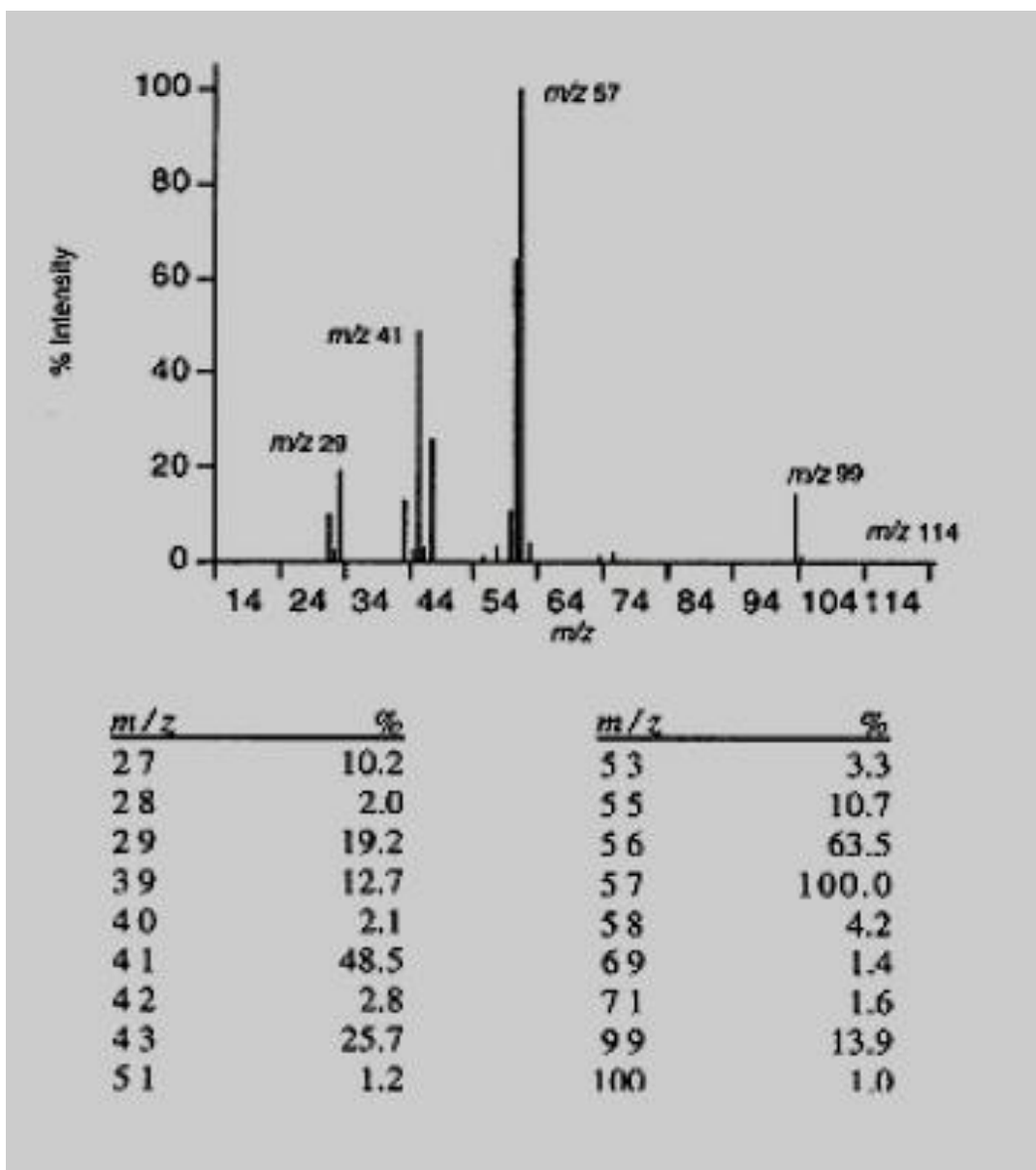
1) Встановіть структуру алкану за його мас-спектром ІЕ.



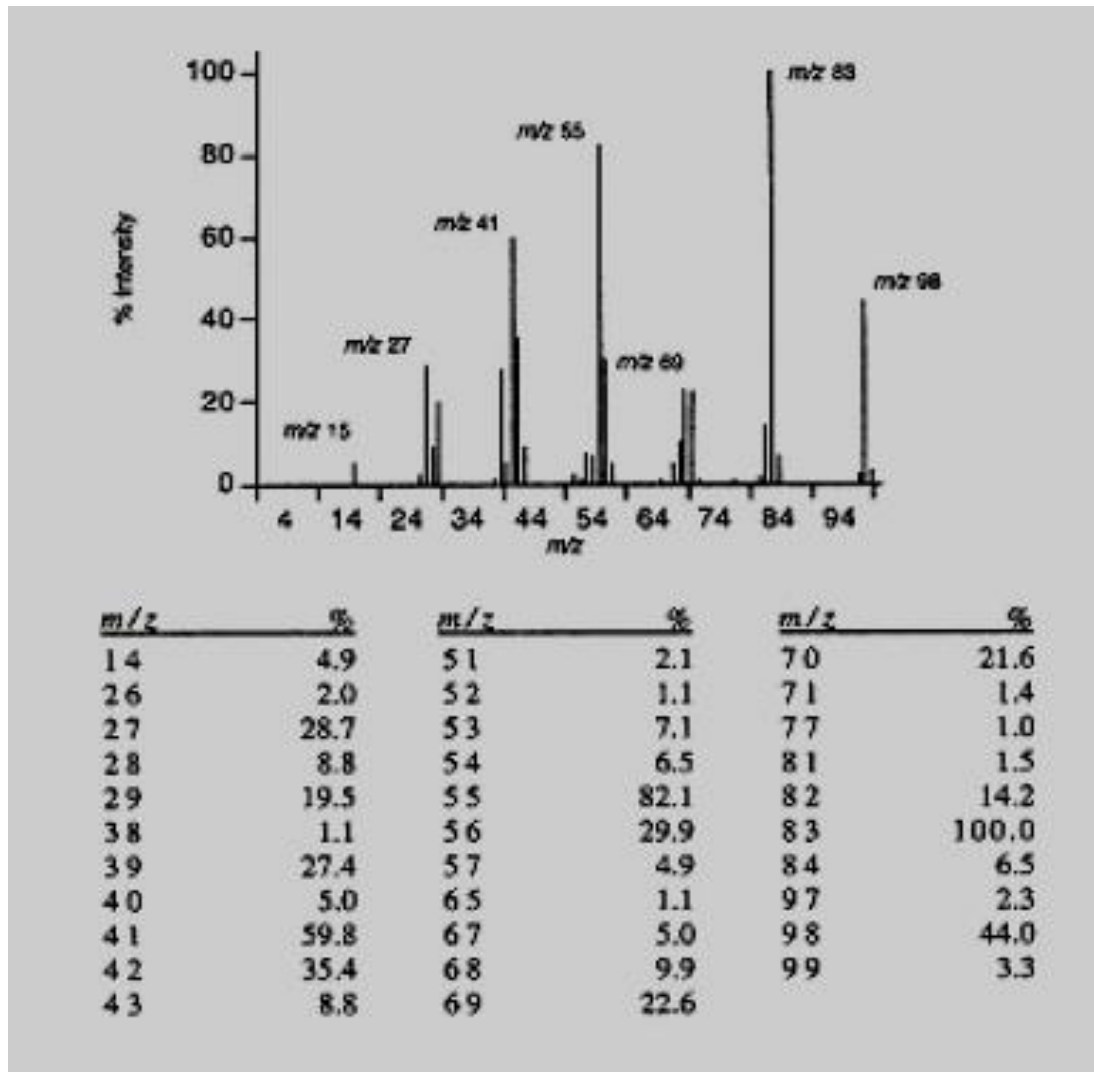
2) Встановіть структуру алкану за його мас-спектру ІЕ.



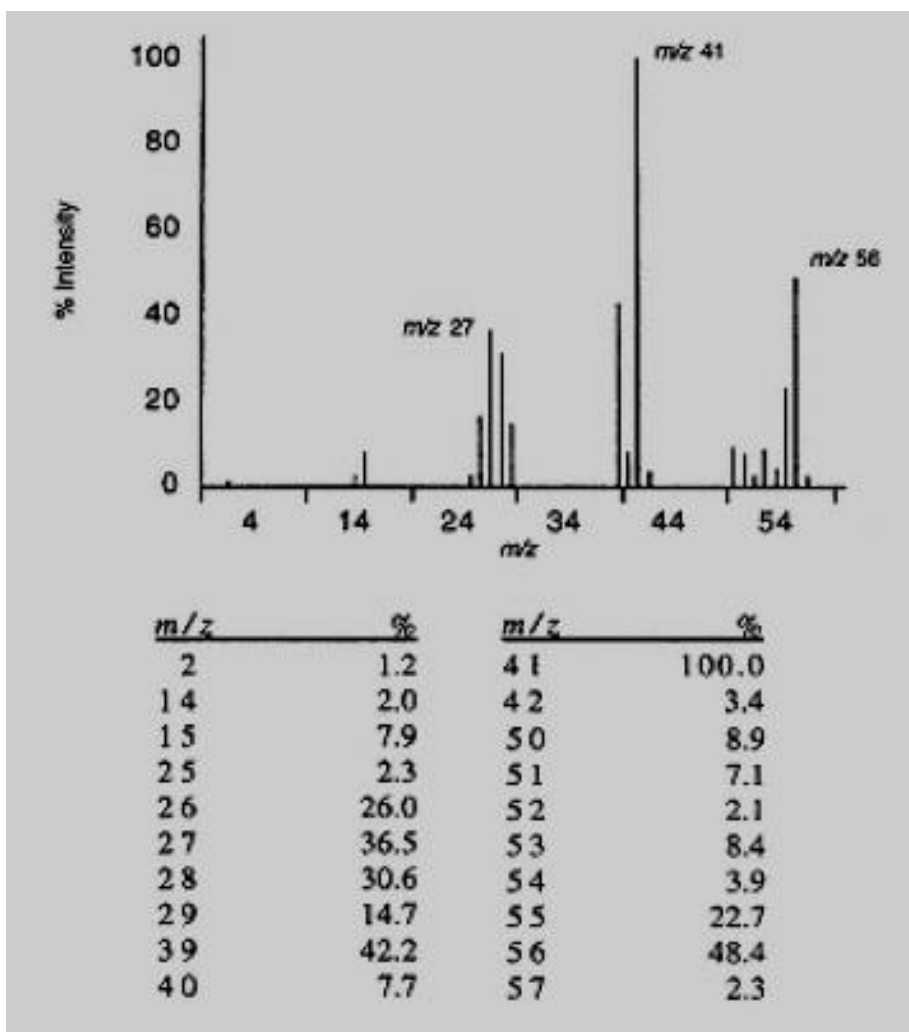
3) Встановіть структуру алкану за його мас-спектром ІЕ.



4) Встановіть структуру алкану за його мас-спектром ІЕ.



5) Встановіть структуру алкєну за його спектром ІЕ.



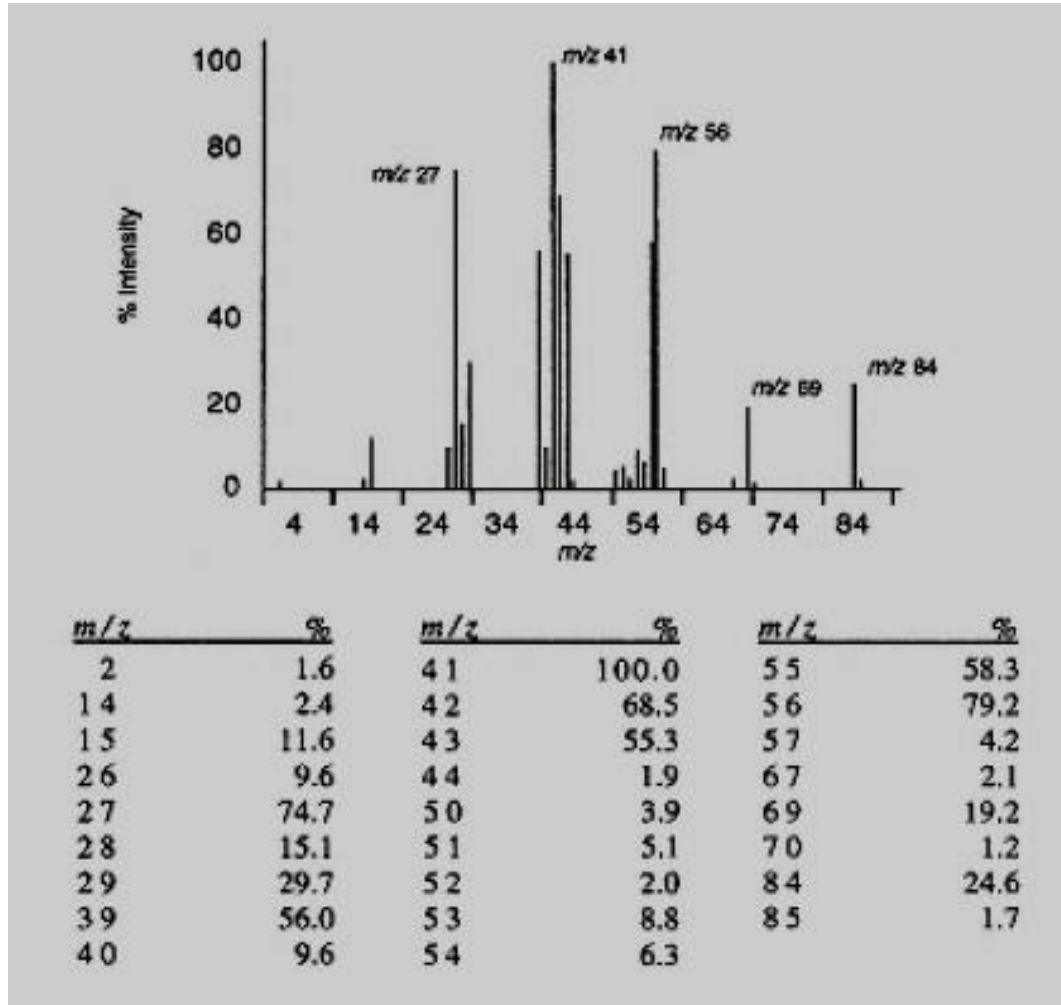


### 3.5. Варіанти п'ятого завдання.

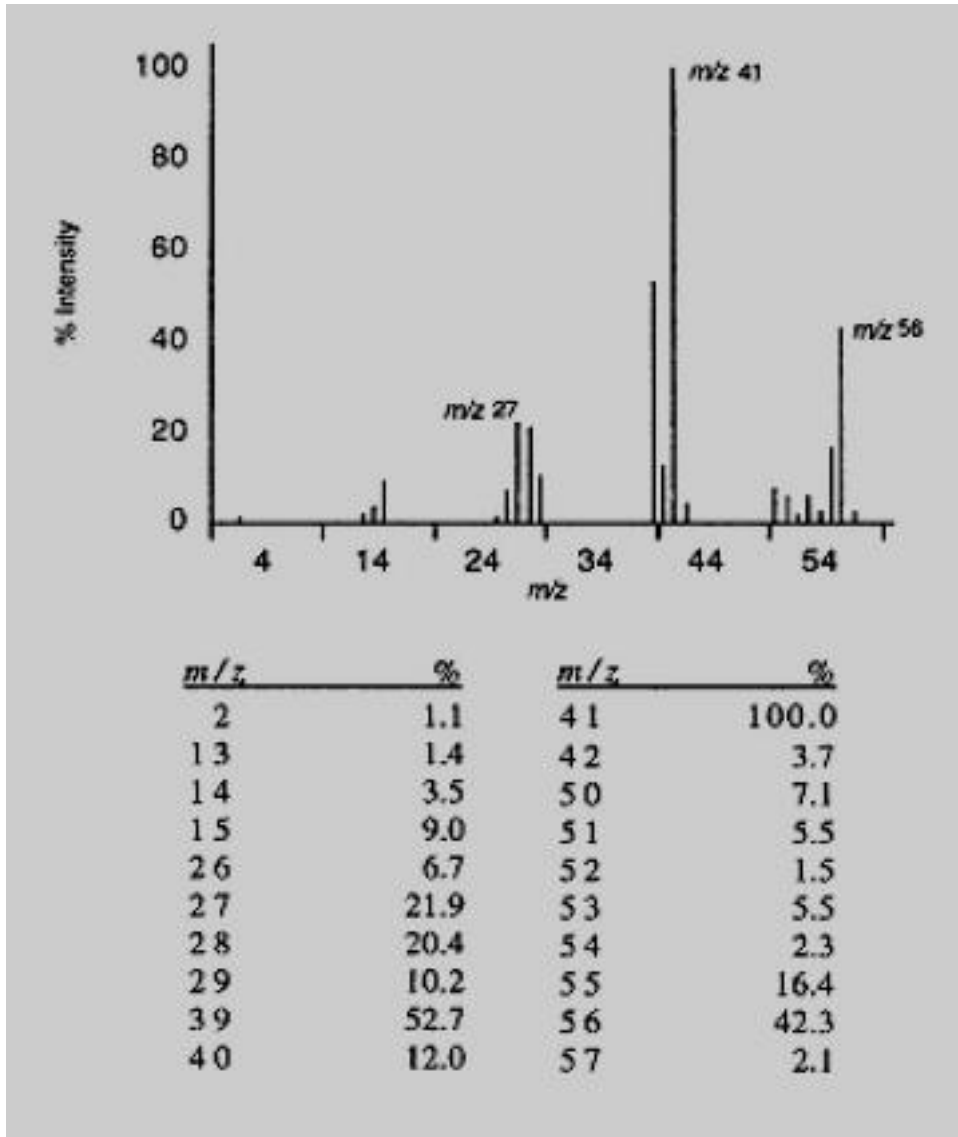
#### 3.5.1. Ідентифікація органічних сполук по мас-спектрам.

##### Вуглеводні

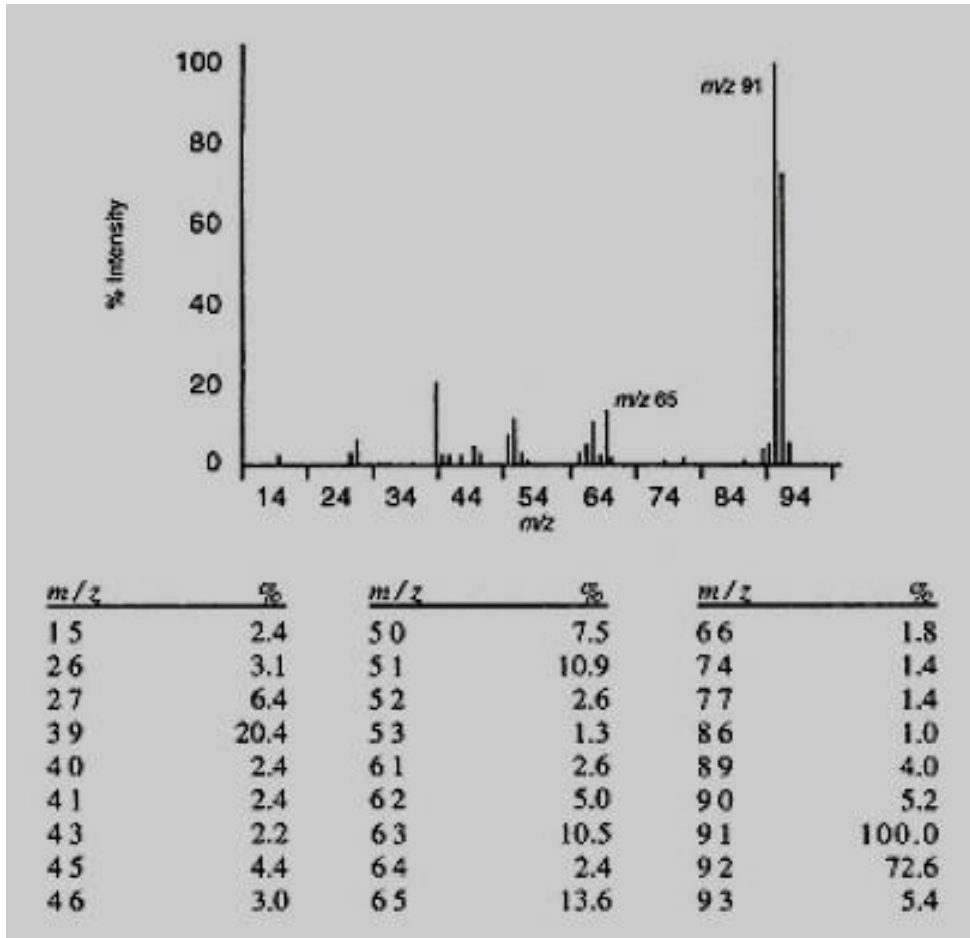
1) Встановіть структуру алкєну за його мас-спектрум ІЕ.



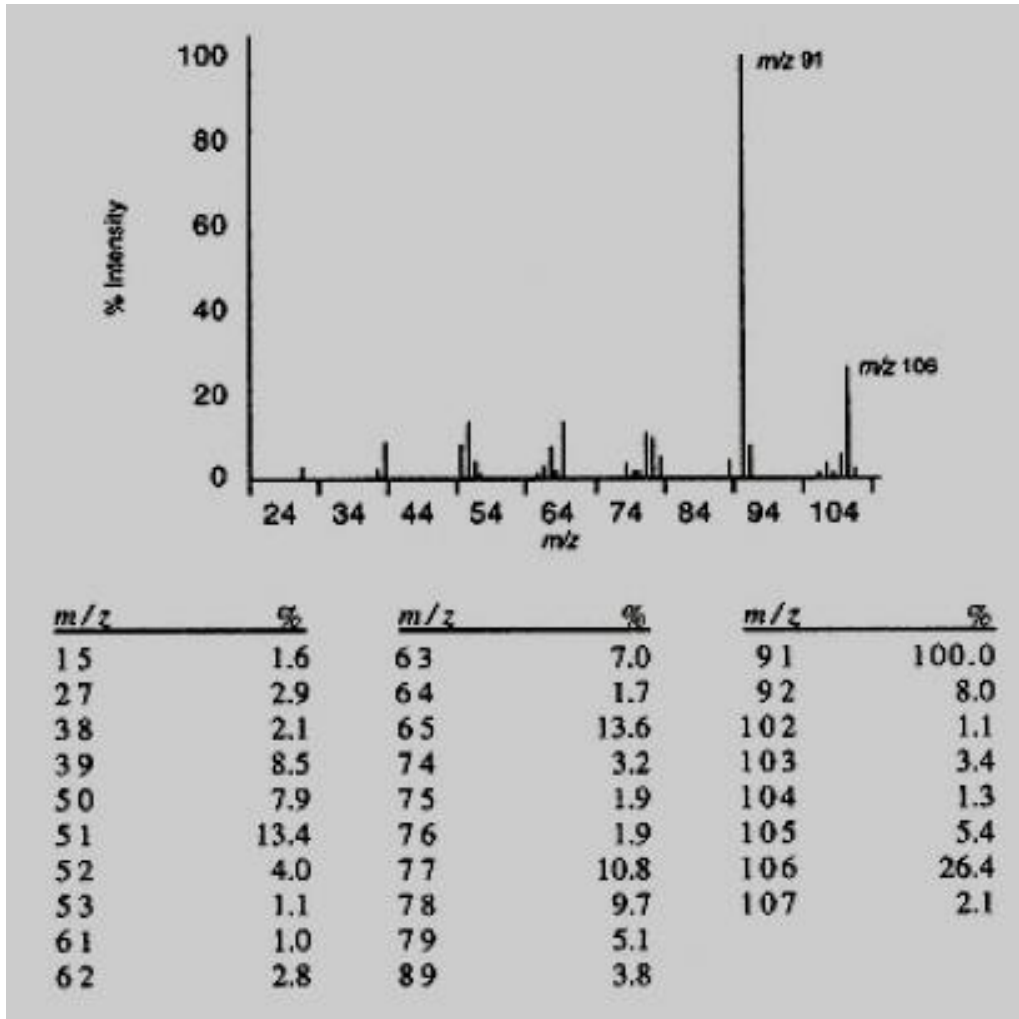
2) Визначить структуру алкену за його мас-спектром ІЕ.



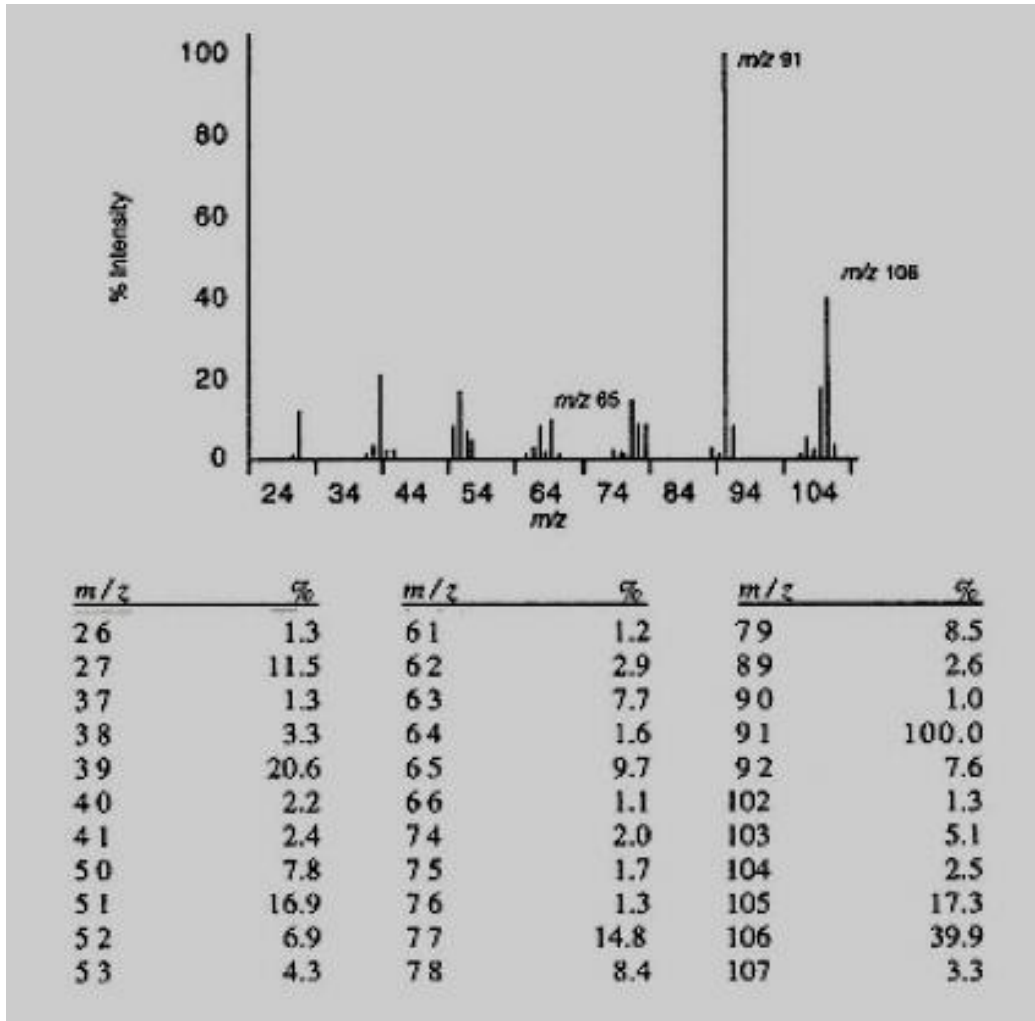
3) Визначить структуру вуглеводню за його мас-спектром ІЕ.



4) Визначить структуру вуглеводню за його мас-спектром ІЕ.



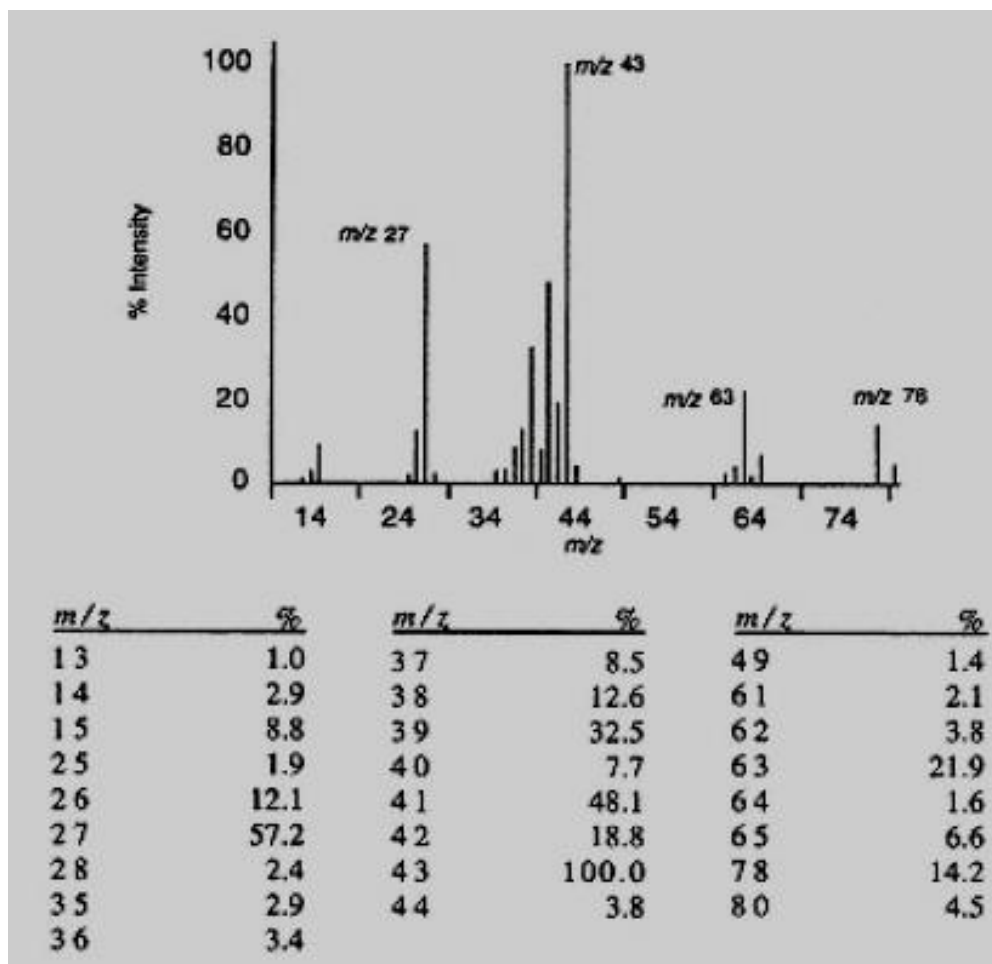
5) Визначить структуру вуглеводню за його мас-спектром ПЕ.



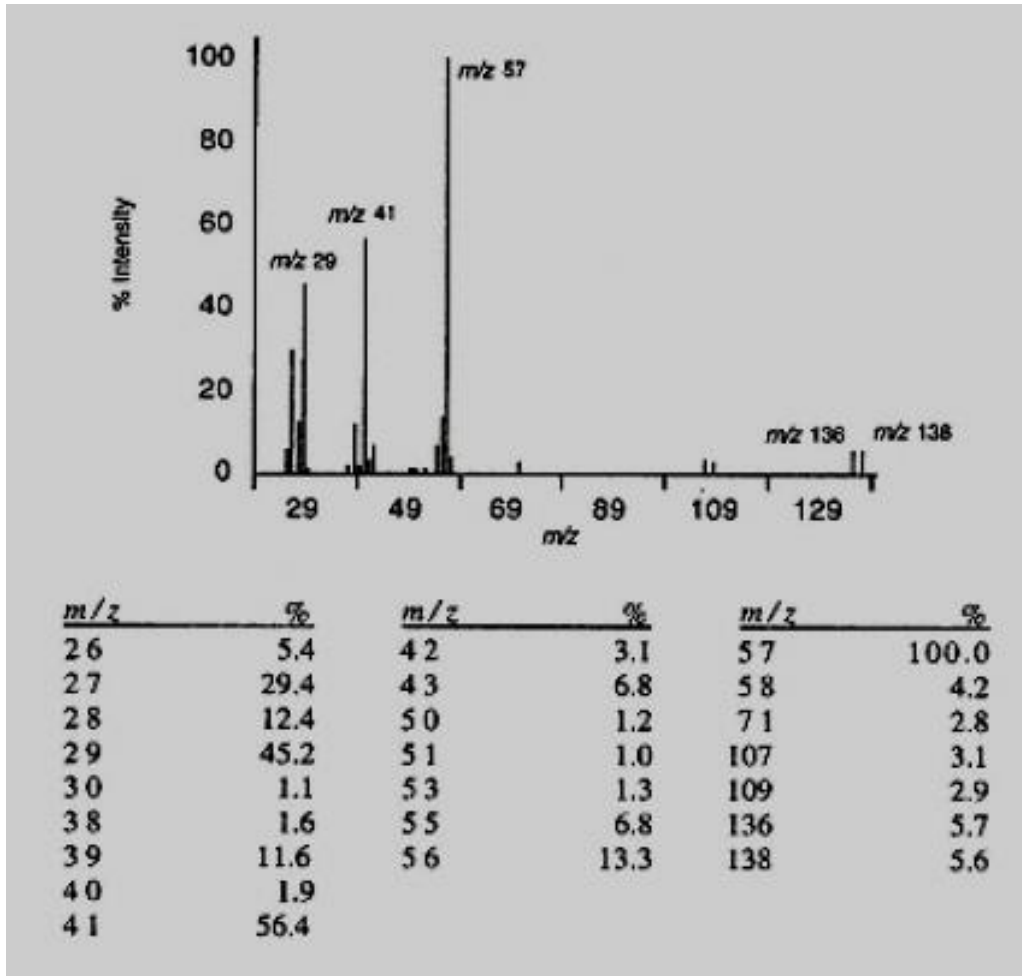
### 3.5.2. Ідентифікація органічних сполук по мас-спектрам.

#### Галогеніди.

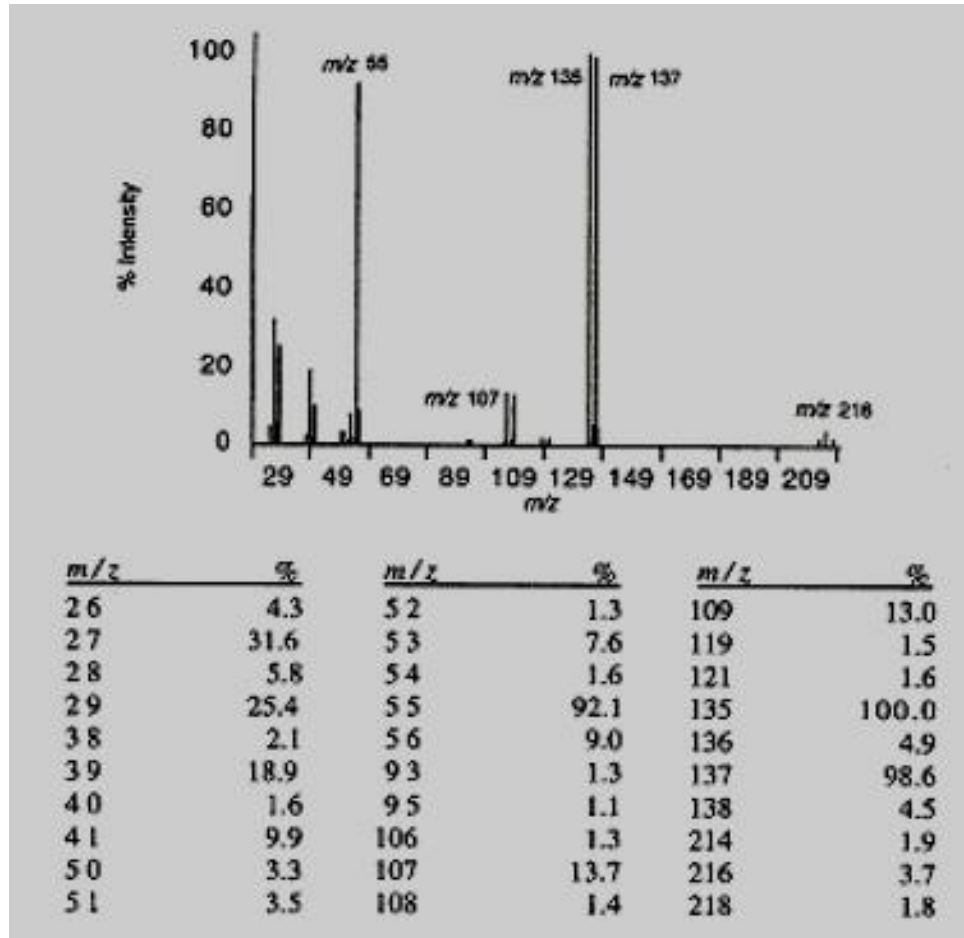
1) Визначіть структуру сполуки за її мас-спектром ІЕ.



2) Визначить структуру сполуки за її мас-спектром ІЕ.

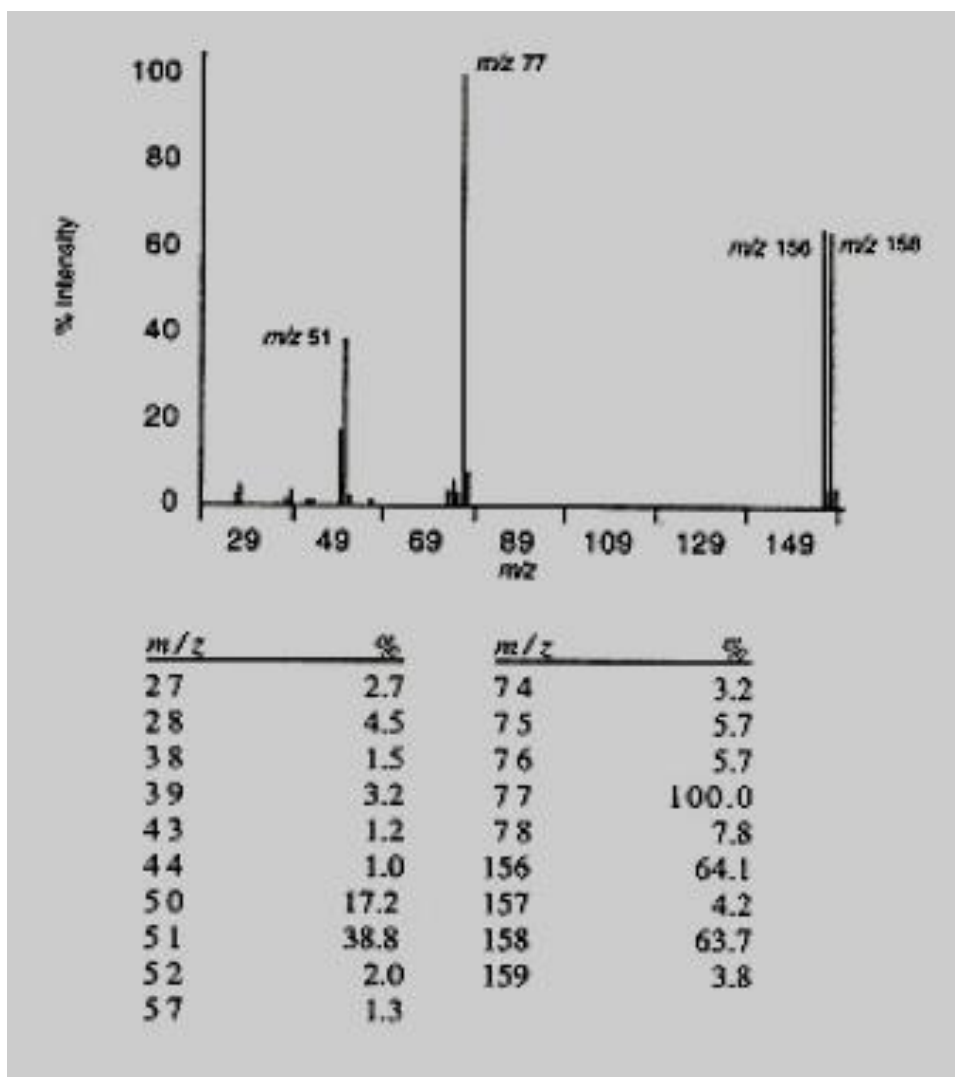


3) Визначить структуру сполуки за її мас-спектром ІЕ.

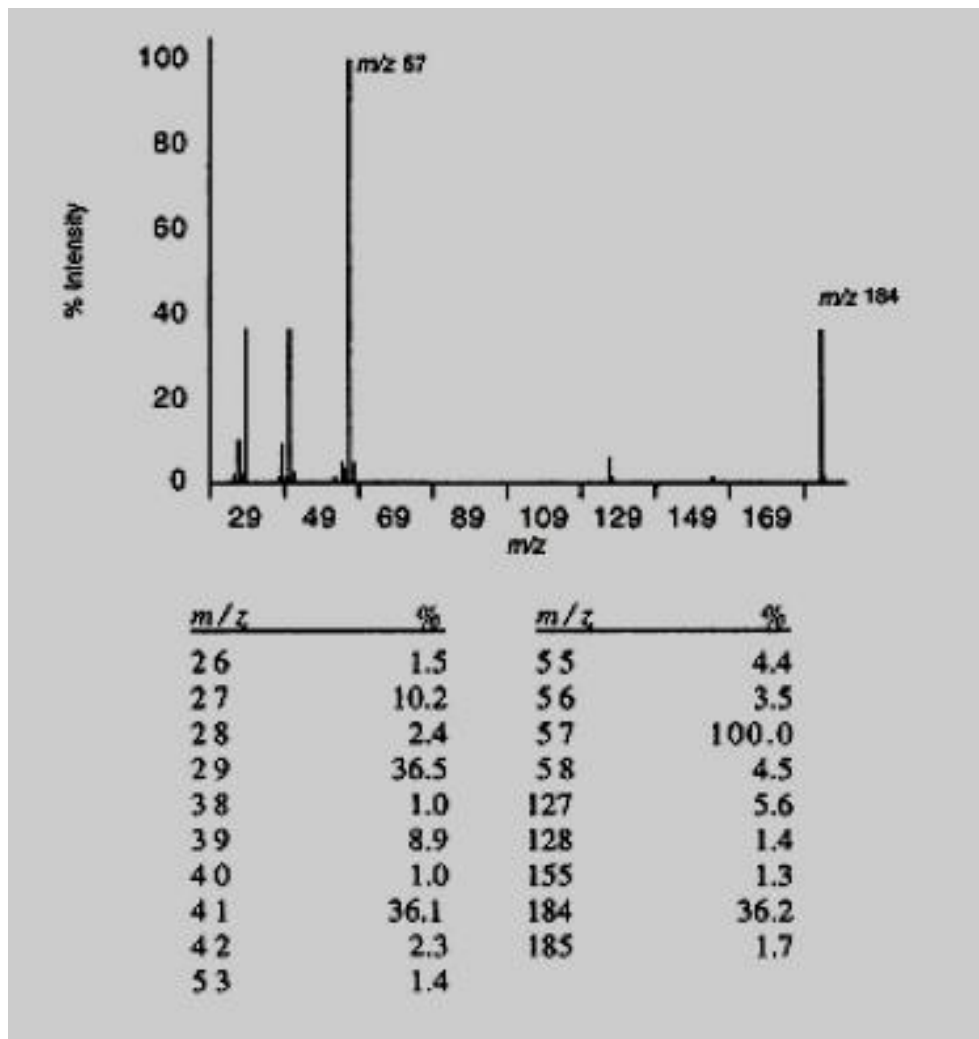




4) Визначить структуру сполуки за її мас-спектром ІЕ.



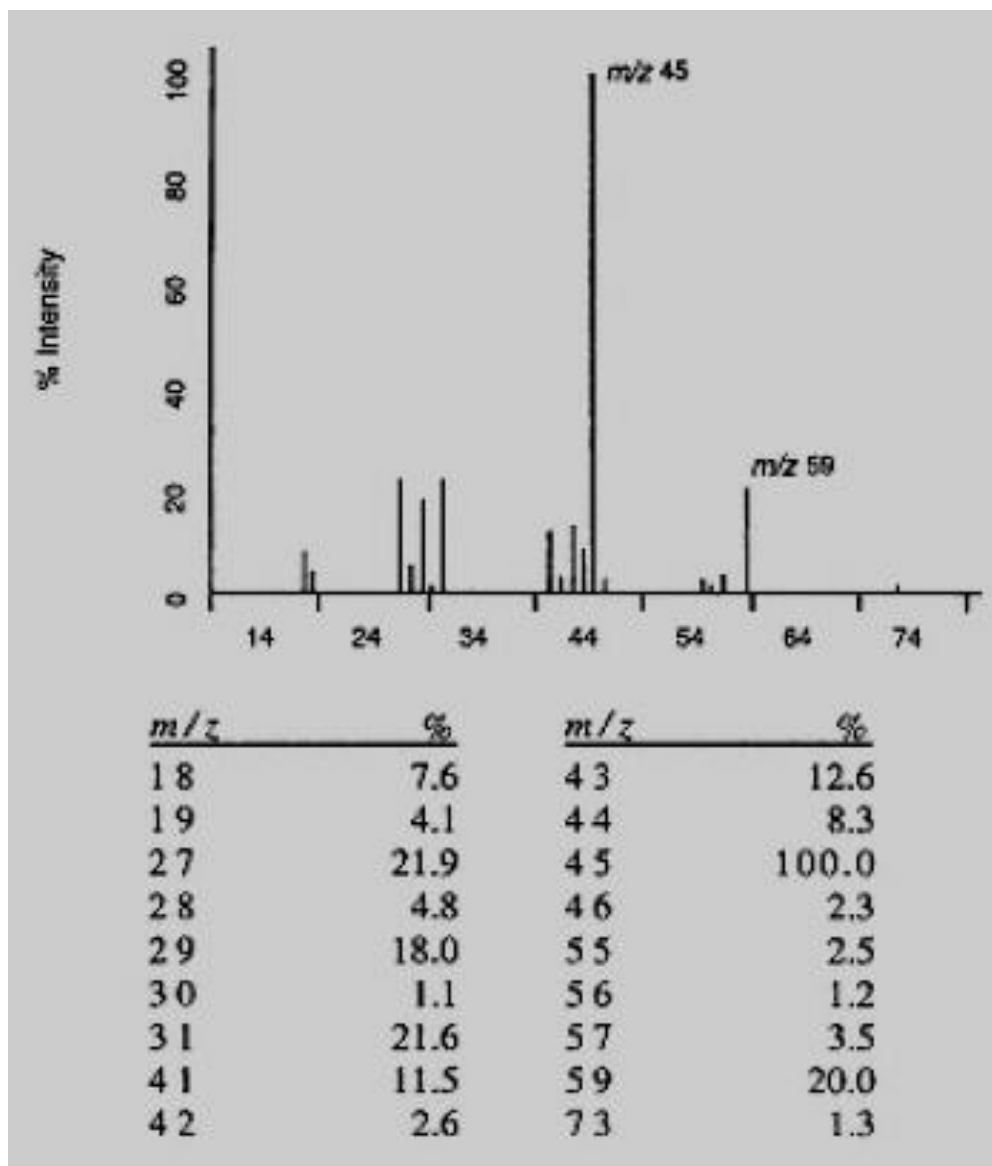
36-37) Визначіть структуру сполуки за її мас-спектром ІЕ.



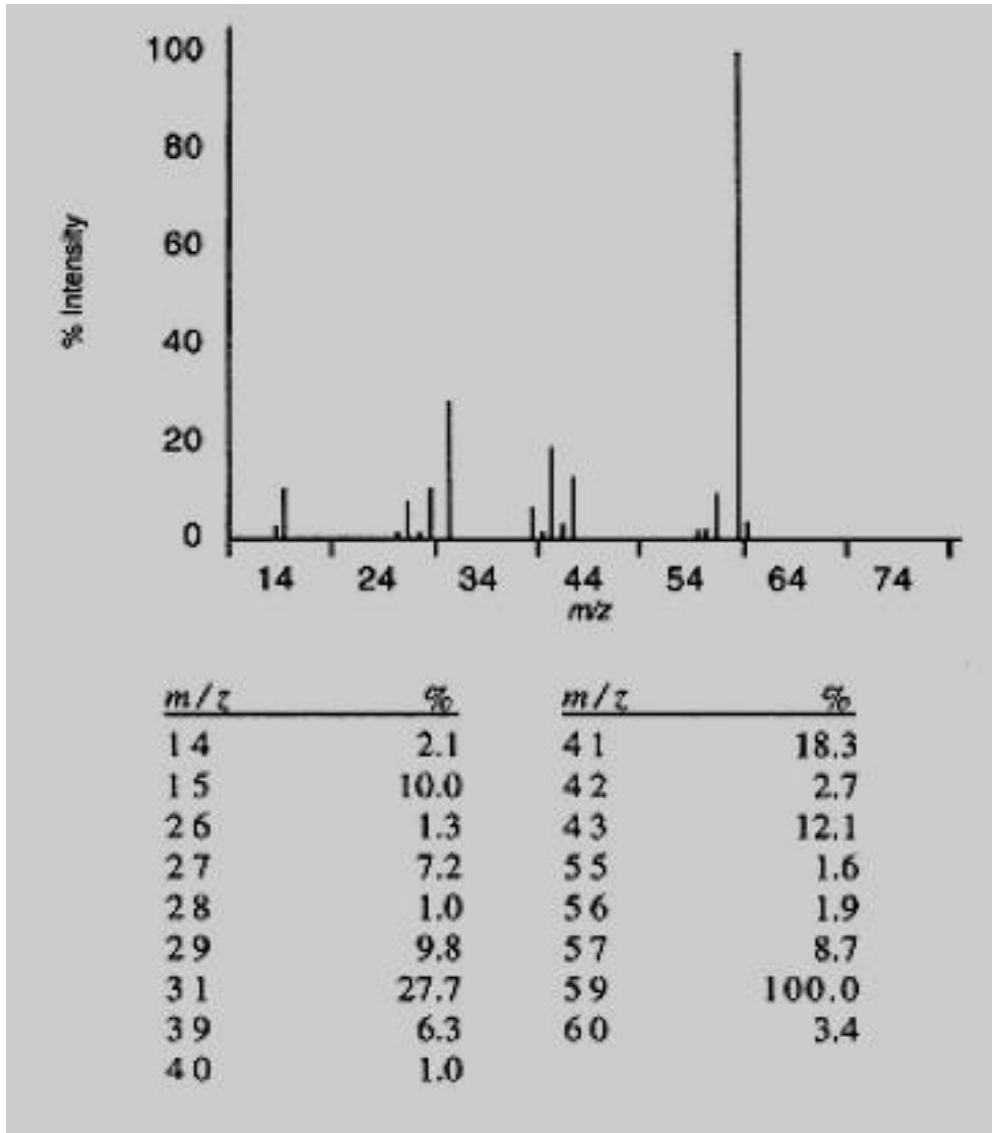
### 3.5.3. Ідентифікація органічних сполук по мас-спектрам.

#### Спирти.

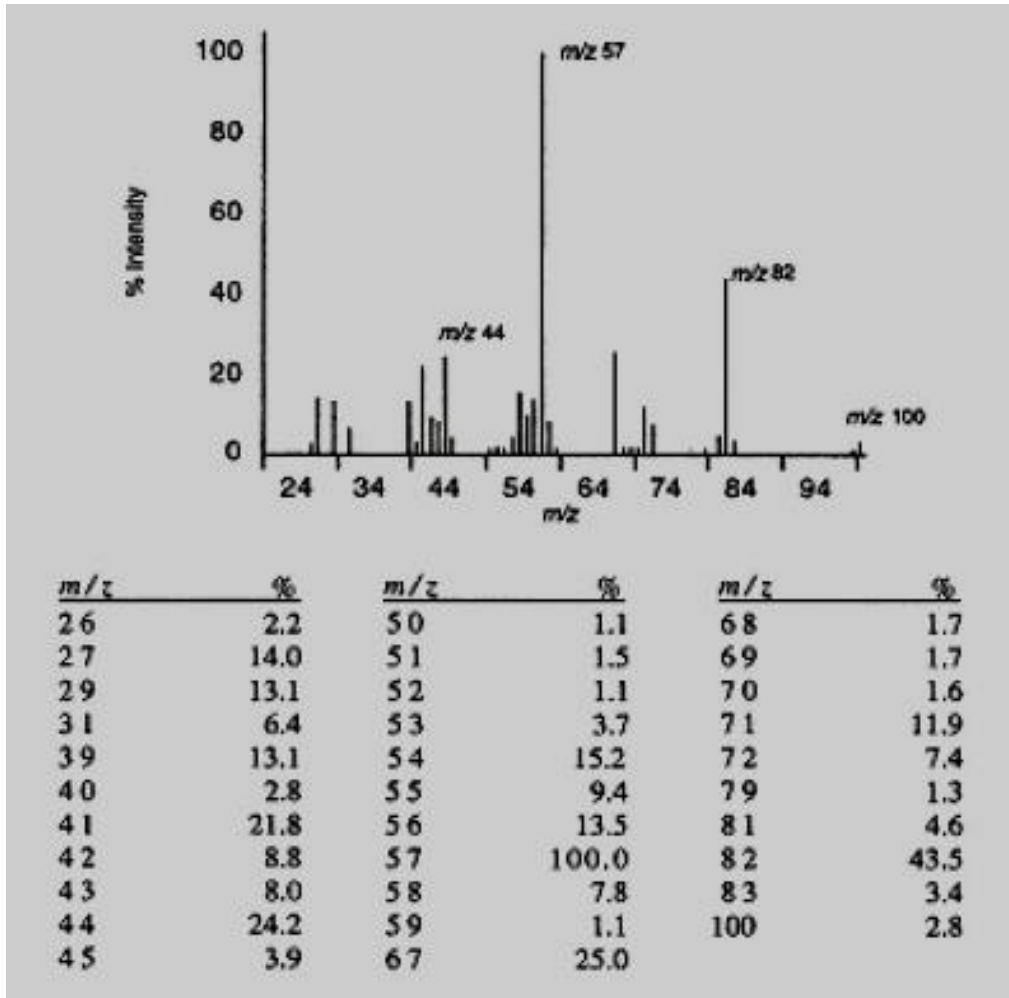
1) Визначить структуру спирту за його мас-спектром ІЕ.



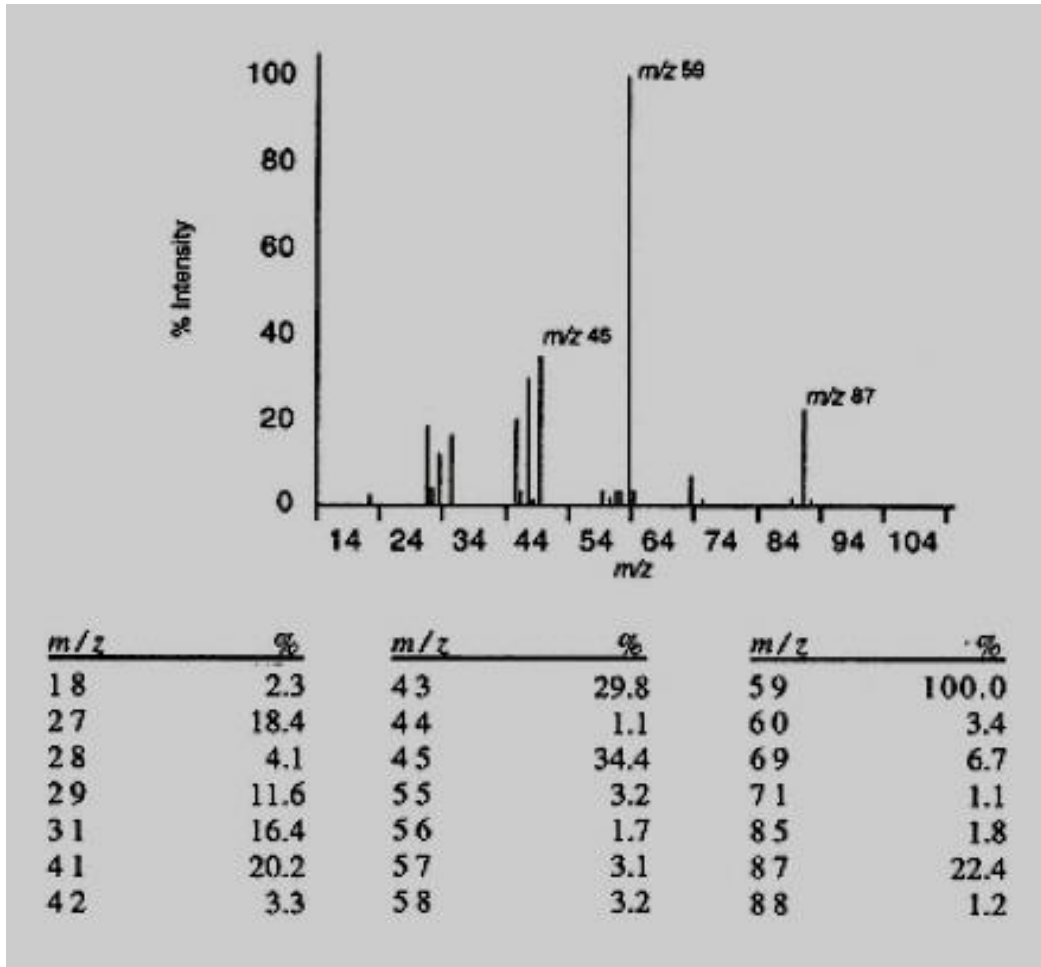
2) Визначить структуру спирту за його мас-спектром ІЕ.



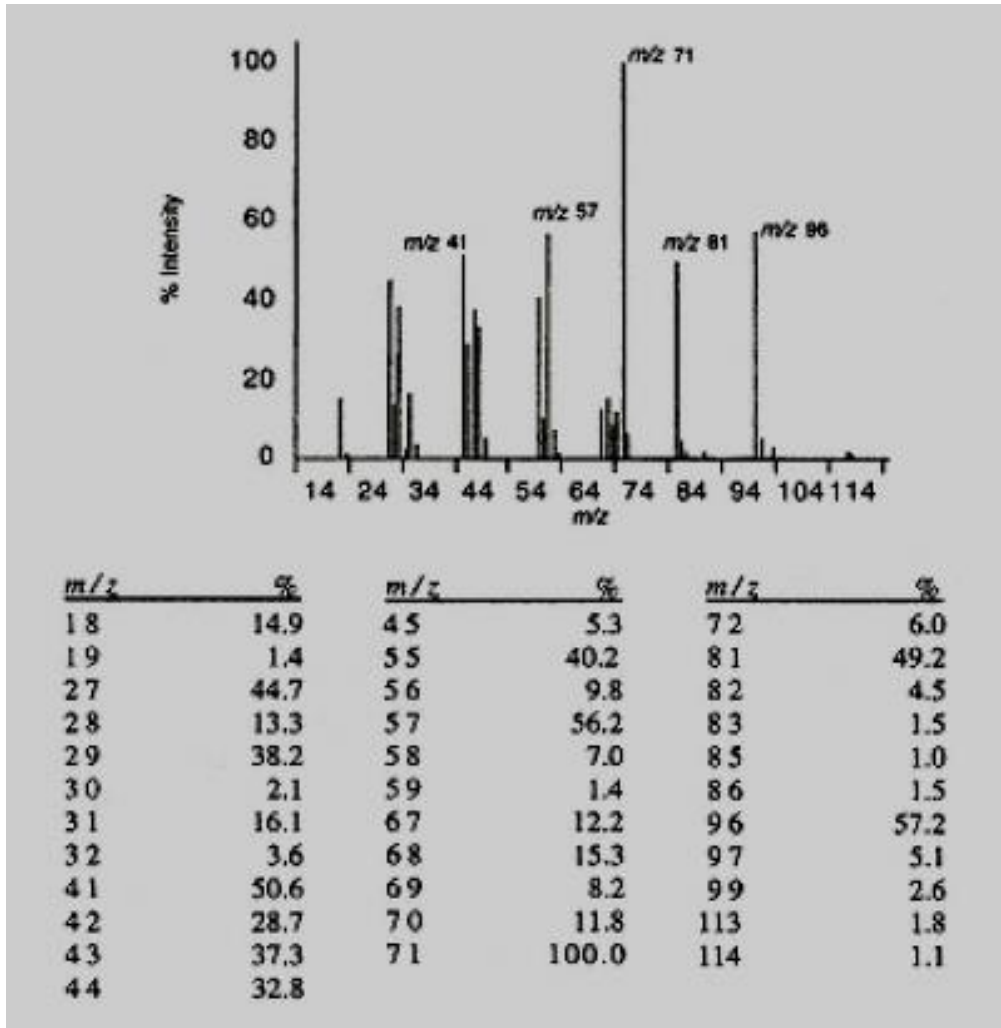
3) Визначить структуру спирту за його мас-спектром ІЕ.



4) Визначить структуру спирту за його мас-спектром ІЕ.



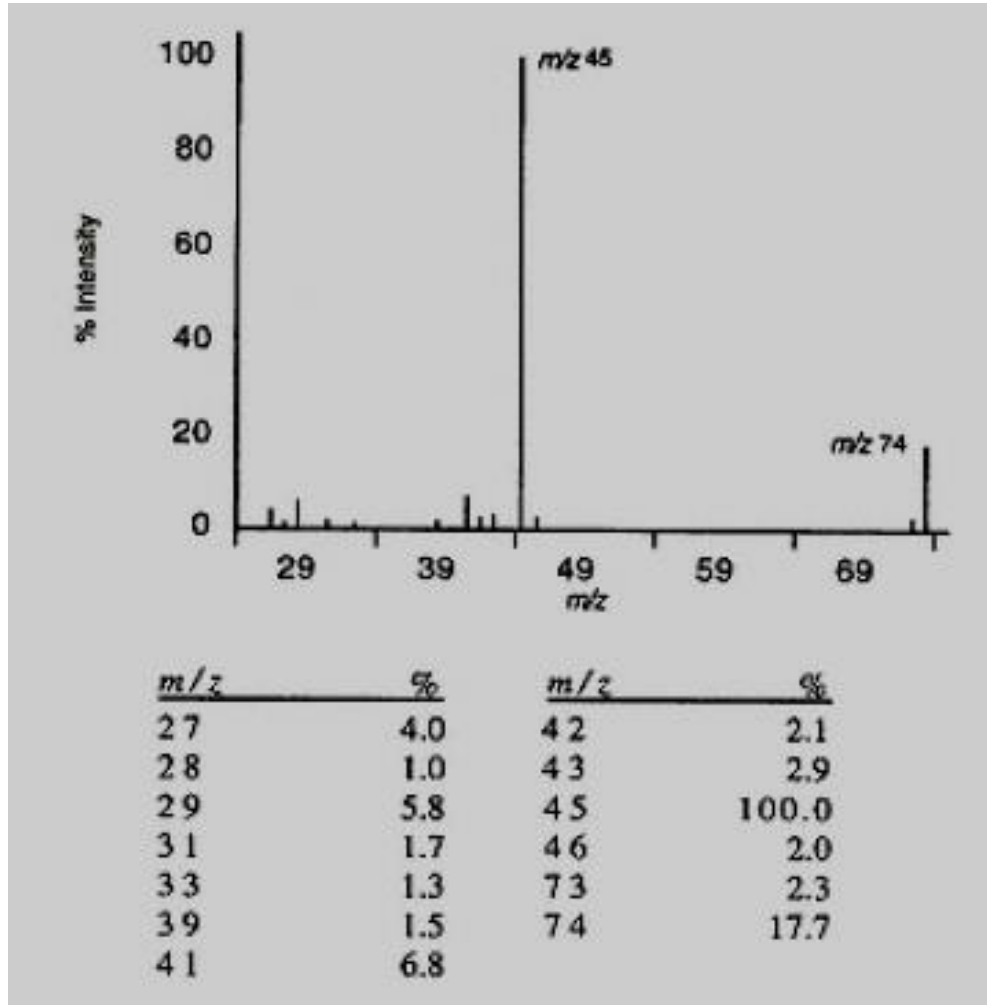
5) Визначить структуру спирту за його мас-спектром ІЕ.



### 3.5.4. Ідентифікація органічних сполук по мас-спектрам.

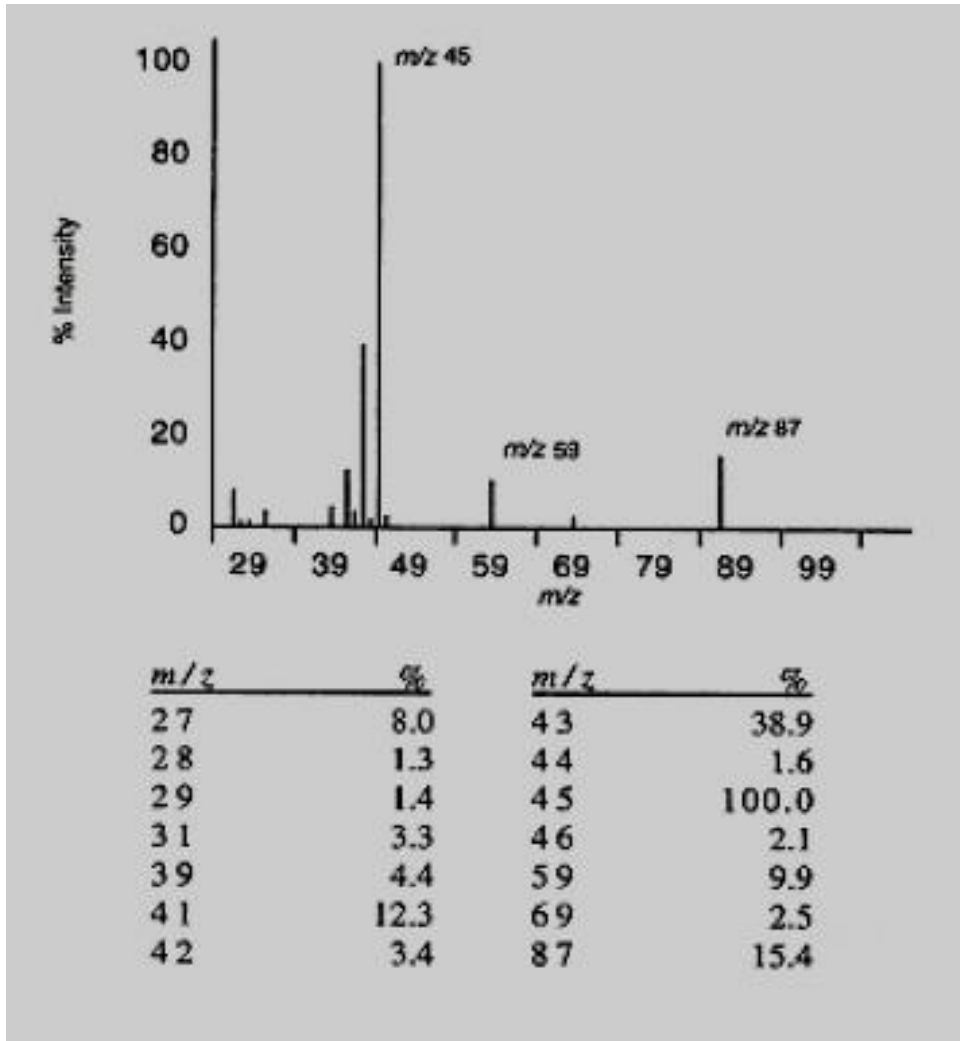
#### Етери та феноли.

1) Визначить структуру етеру за його мас-спектром ІЕ.

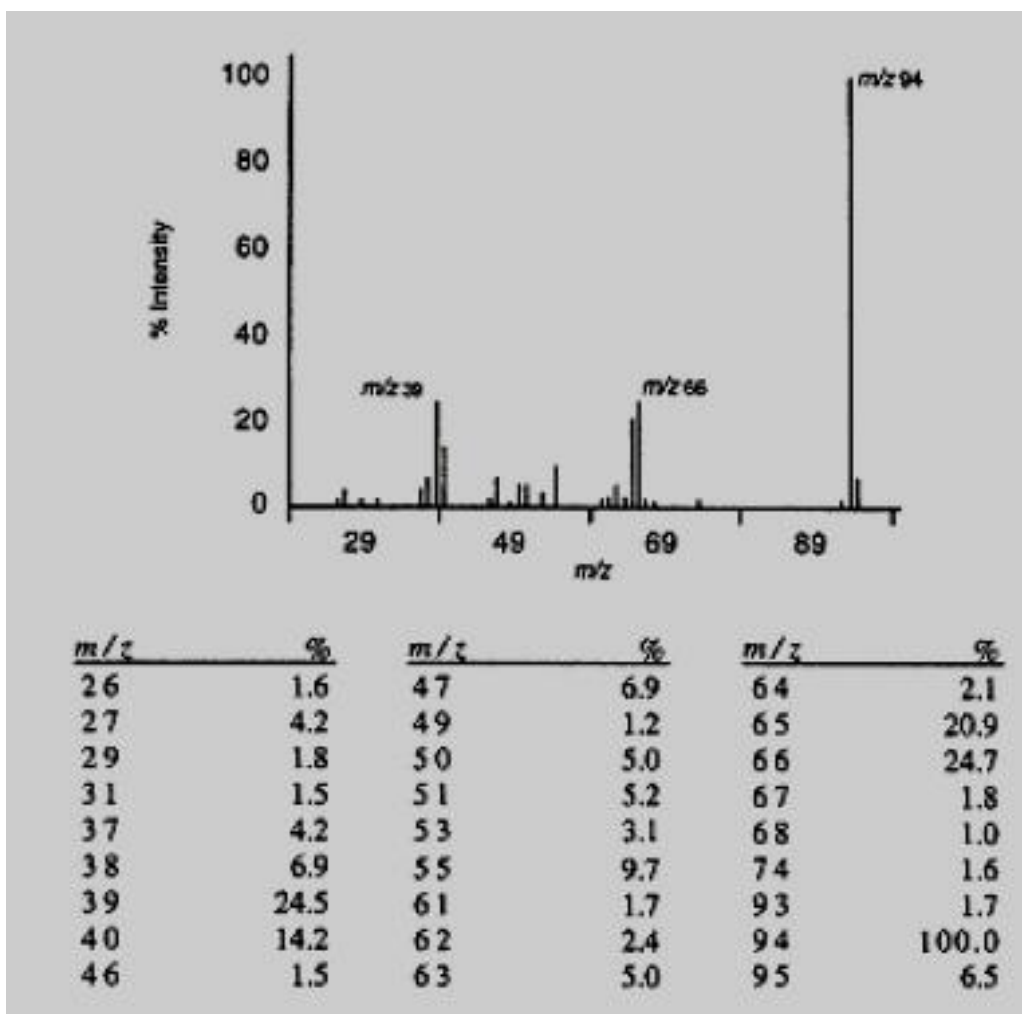




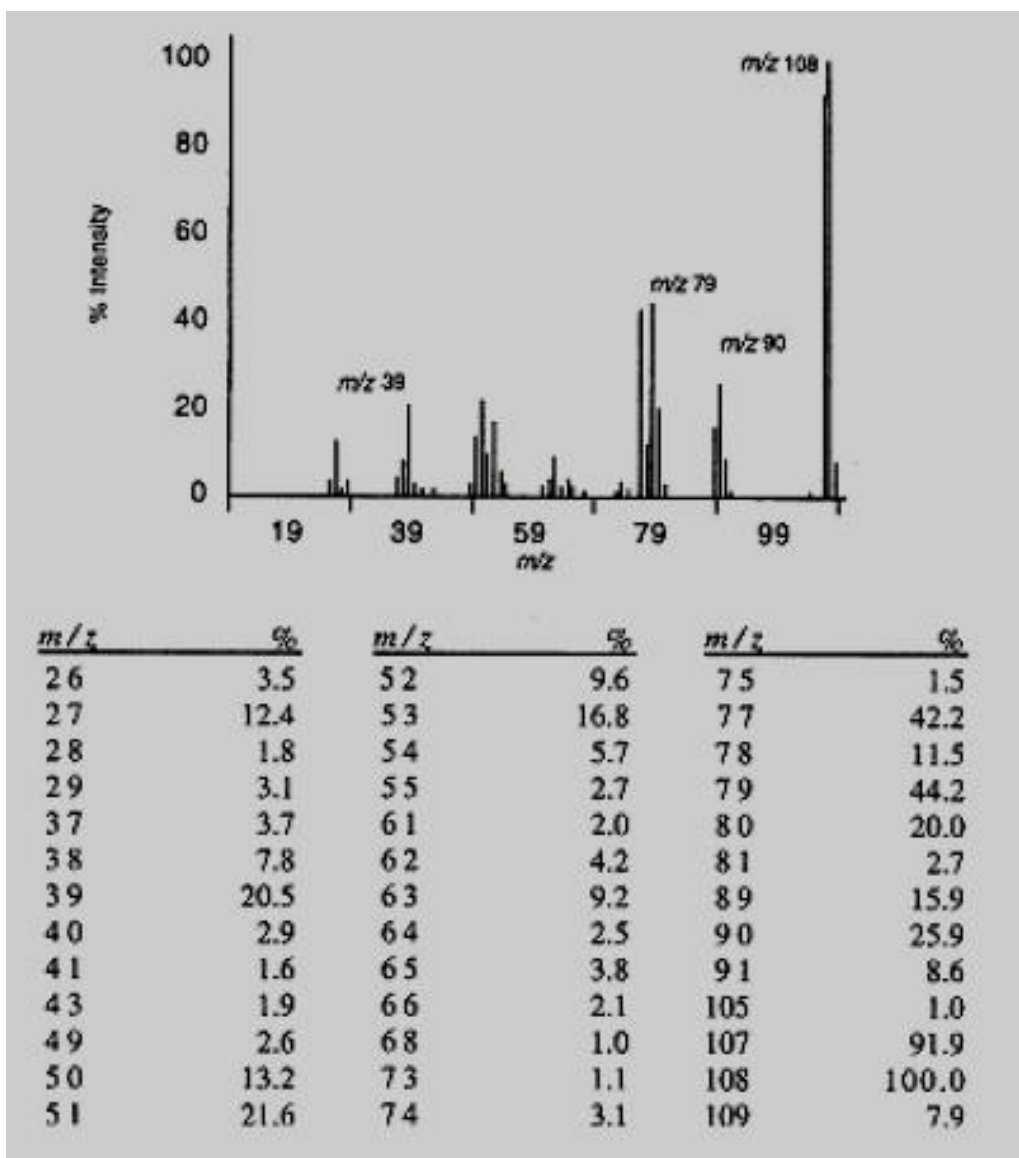
2) Визначить структуру етеру за його мас-спектром ІЕ.



3) Визначить структуру сполуки за його мас-спектром ІЕ.



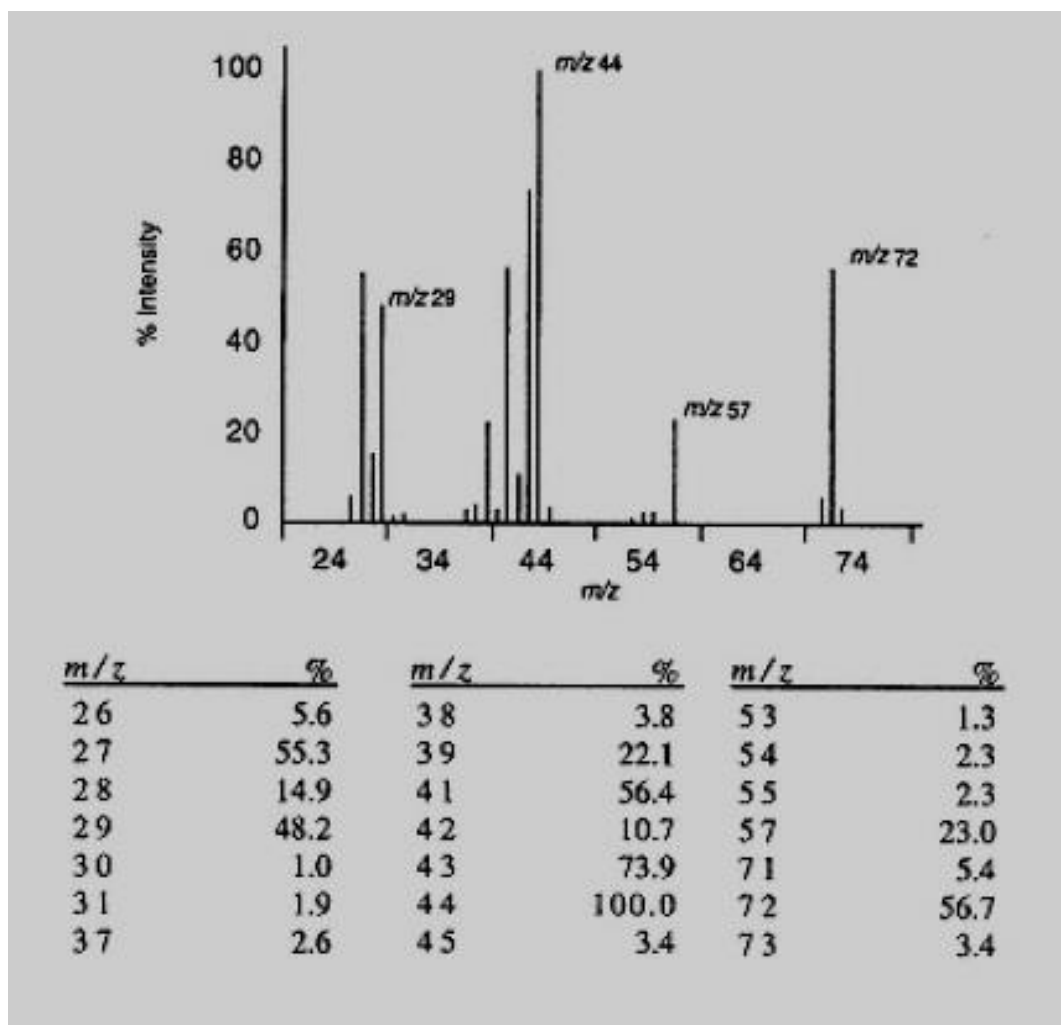
4) Визначіть структуру сполуки за її мас-спектром ІЕ.



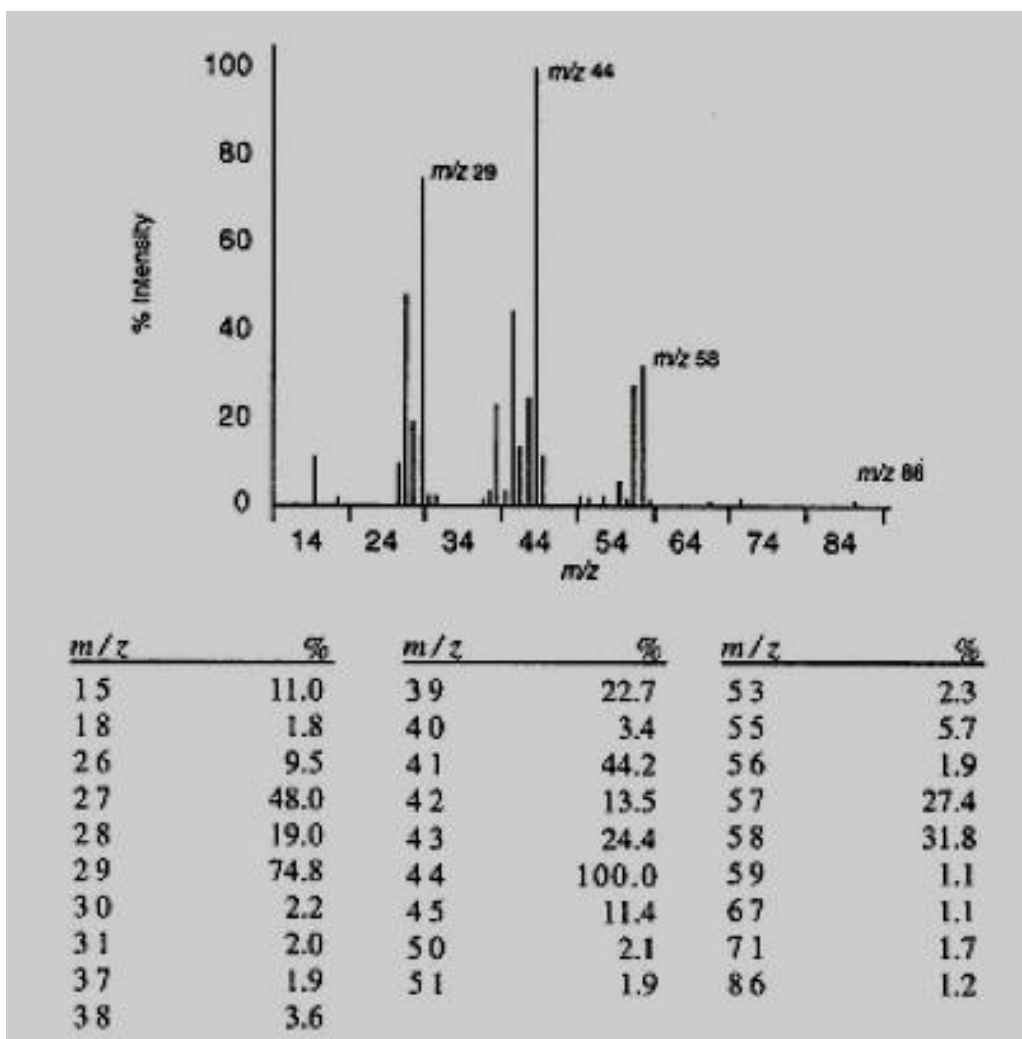
### 3.5.5. Ідентифікація органічних сполук по мас-спектрам.

#### Альдегіди та кетони.

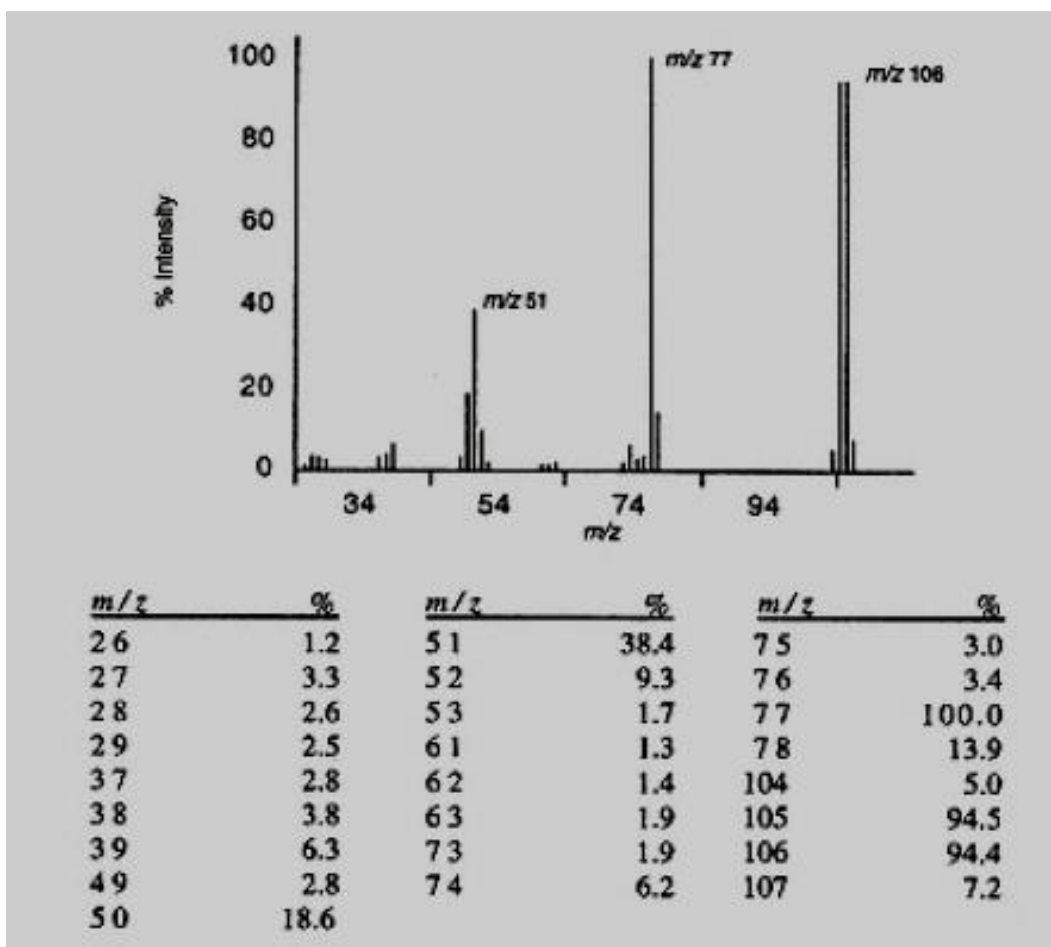
1) Визначте структуру альдегіду за його мас-спектром ІЕ.



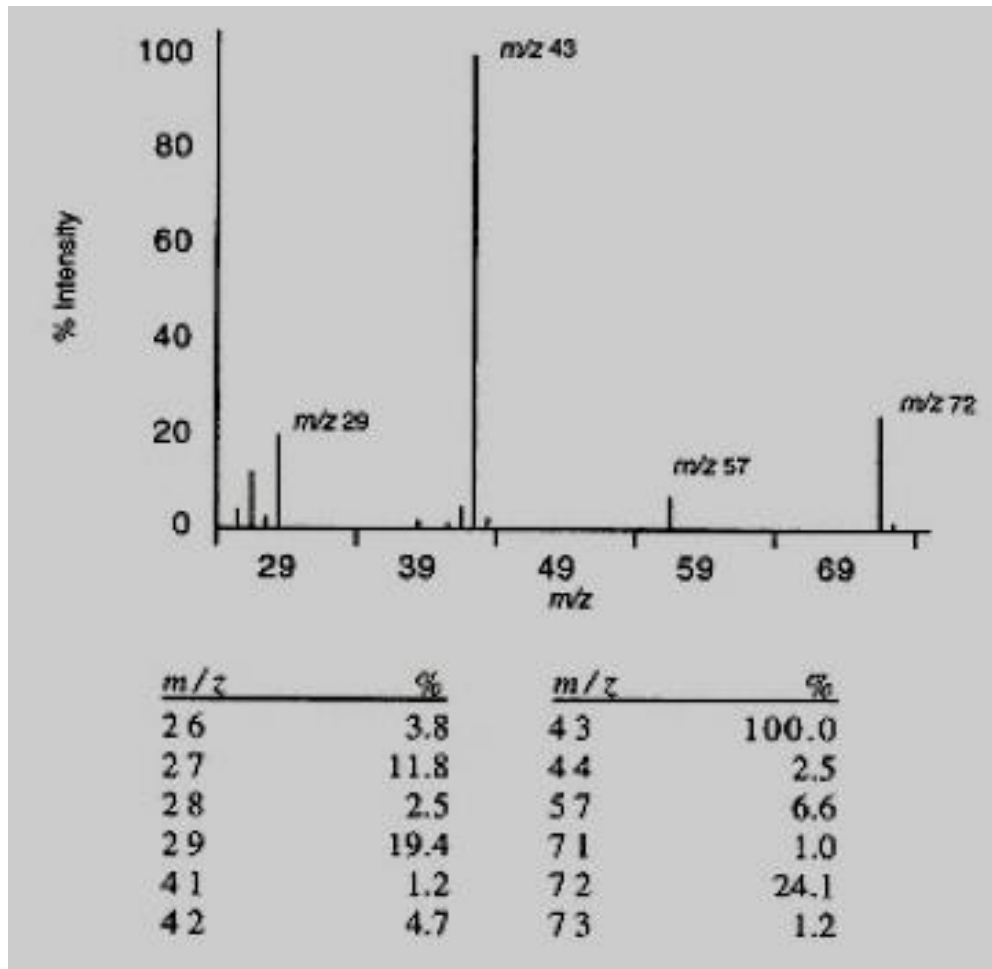
2) Визначить структуру альдегіду за його мас-спектром ІЕ.



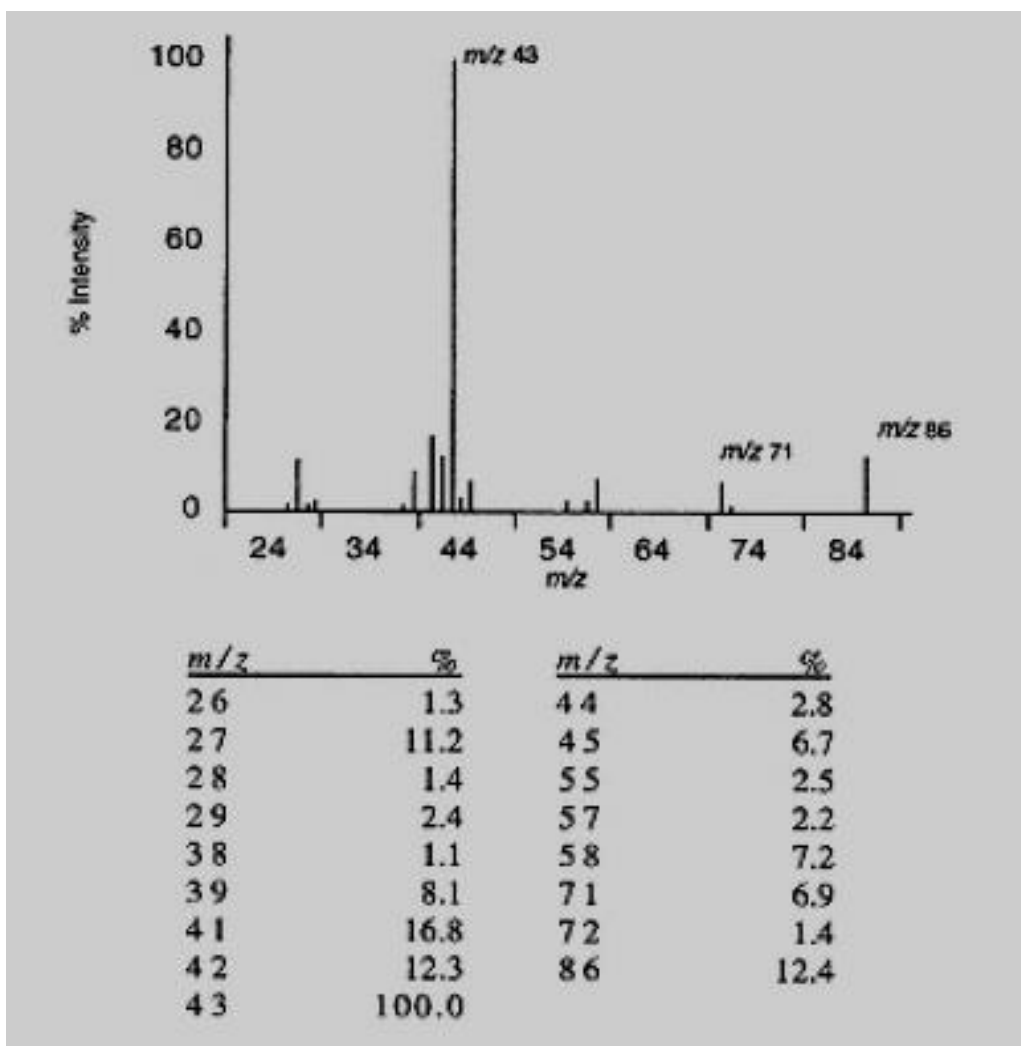
3) Визначить структуру альдегіду за його мас-спектром ІЕ.



4) Визначить структуру кетону за його мас-спектром ІЕ.



5) Визначить структуру кетону за його мас-спектром ІЕ.

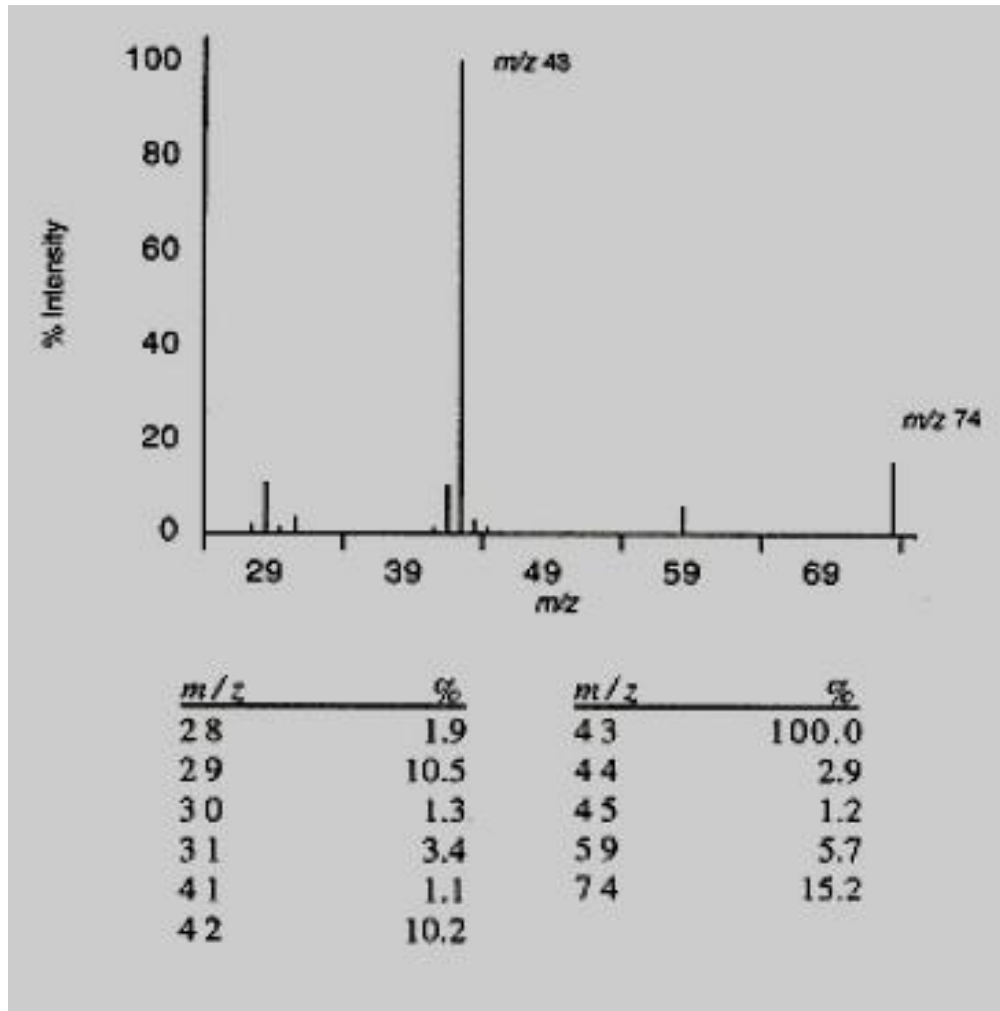




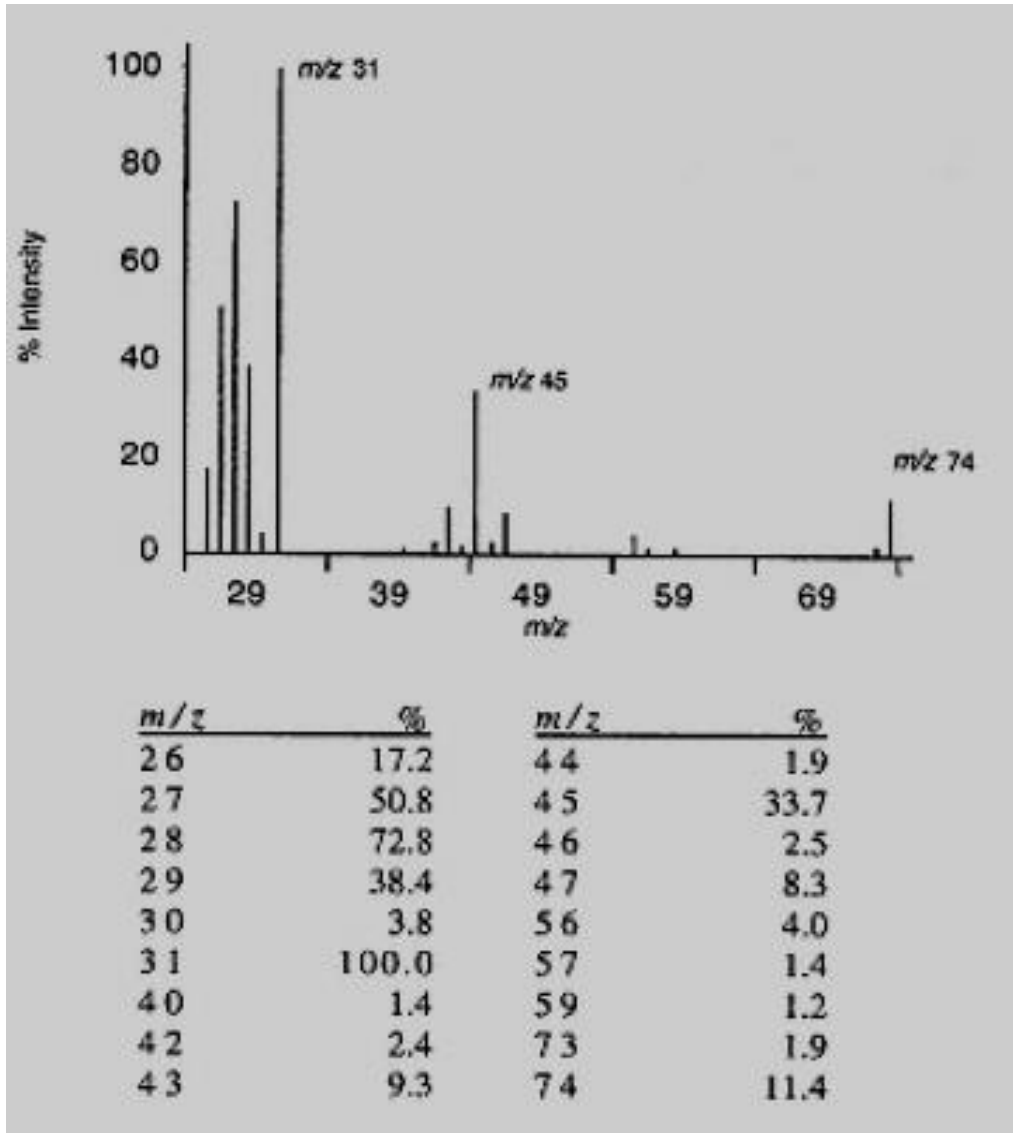
### 3.5.6. Ідентифікація органічних сполук по мас-спектрам.

#### Кислоти та естери.

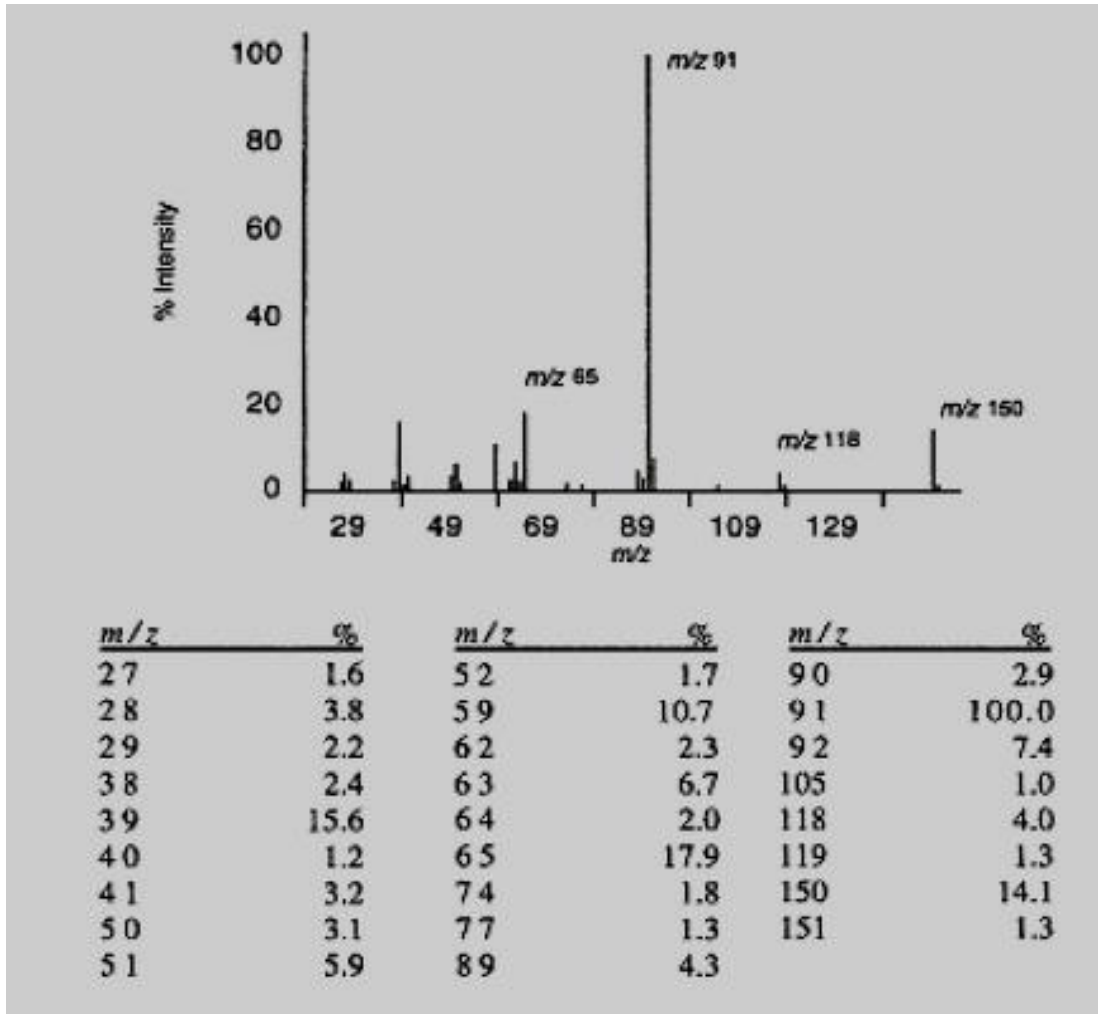
1) Встановіть структуру естеру за його мас-спектром ІЕ.



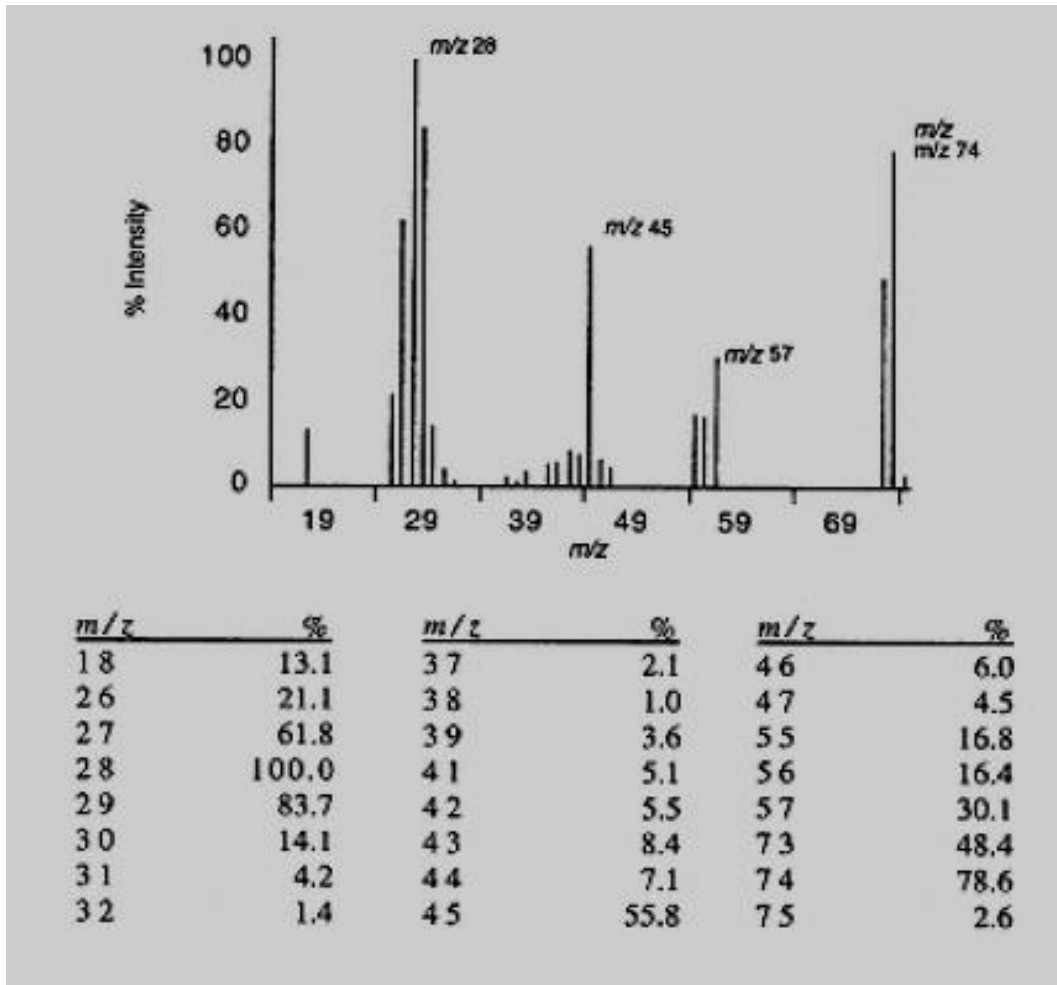
2) Встановіть структуру естеру за його мас-спектром ІЕ.



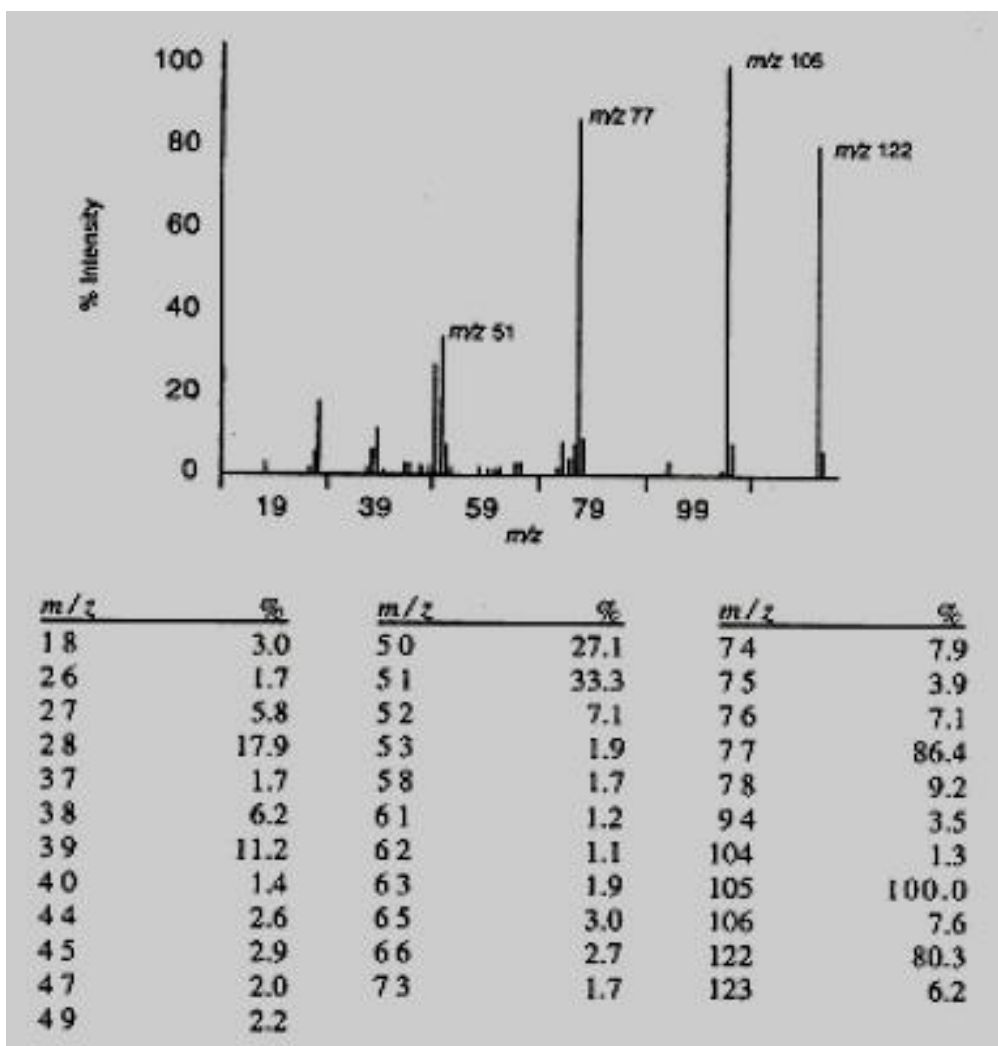
3) Встановіть структуру естеру за його мас-спектром ІЕ.



4) Встановіть структуру карбонової кислоти за її мас-спектром ІЕ.



5) Встановіть структуру кислоти за її мас-спектром ІЕ.



**ЛІТЕРАТУРА**

1. Silverstein R.M. Spectrometric identification of organic compounds – N.Y.: Wiley, 2011, P. 557.
2. Prech E. Determination of the structure of organic compounds. – N.Y.: Wiley, 2006, P.480.
3. Hiraoka K. Fundamentals of Mass Spektrometry. – N.Y.: Springer, 2013. – P. 241.
4. Gross J. H. Massenspektrometrie. – Berlin: Springer. 2013. – S. 819.
5. Lee T. A. A Beginner's Guide to Mass Spectral Interpretation. – N.Y.: Wiley, 2003, P.480.
6. Методичні вказівки та контрольні завдання до самостійної роботи студентів по курсу «Сучасні методи розділення та ідентифікації органічних сполук» / Укладачі: О.Г.Юрченко, С.Д.Ісаєв, І.Р.Лихотворик – Київ: КПІ, 1988. – 64 с.