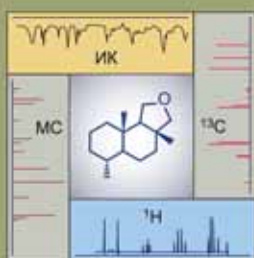


Р. Сильверстейн, Ф. Вебстер, Д. Кимл

СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ



ИЗДАТЕЛЬСТВО

БИНОМ

**СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

SPECTROMETRIC IDENTIFICATION OF ORGANIC COMPOUNDS

SEVENTH EDITION

Robert M. Silverstein
Francis X. Webster
David J. Kiemle

State University of New York
College of Environmental Science & Forestry



JOHN WILEY & SONS, INC.

М Е Т О Д Ы В Х И М И И

Р. Сильверстейн, Ф. Вебстер, Д. Кимл

СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Перевод с английского
профессора, доктора хим. наук Н. М. Сергеева
и канд. хим. наук Б. Н. Тарасевича



Москва
БИНОМ. Лаборатория знаний
2011

УДК 543.42
ББК 24.2я73
С36

Серия основана в 2003 г.

Сильверстейн Р.

С36 Спектрометрическая идентификация органических соединений / Р. Сильверстейн, Ф. Вебстер, Д. Кимл ; пер. с англ. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. — 557 с. : ил. — (Методы в химии).

ISBN 978-5-94774-392-0

Учебное издание, написанное американскими учеными с большим опытом преподавательской деятельности, посвящено определению строения органических соединений с использованием совокупности современных физико-химических методов исследования (масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии, спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C и др.). Изложены теоретические основы методов, описаны особенности эксперимента и расшифровки спектров. Приведены конкретные примеры установления структуры соединений по спектральным данным. Книга великолепно иллюстрирована, содержит большое число упражнений для студентов, подробную библиографию к каждой главе и обширный справочный материал.

Для студентов старших курсов, аспирантов, преподавателей и научных работников.

УДК 543.42
ББК 24.2я73

**По вопросам приобретения обращаться:
«БИНОМ. Лаборатория знаний»
Телефон: (499) 157-5272
e-mail: binom@Lbz.ru, <http://www.Lbz.ru>**

ISBN 978-5-94774-392-0

Copyright © 2005 John Wiley & Sons, Inc.
All rights reserved.
This translation published under license.
© Перевод на русский язык. БИНОМ.
Лаборатория знаний, 2011

Оглавление

Предисловие к русскому изданию	5
Предисловие	7
Предисловие к первому изданию	10
1. Масс-спектрометрия	11
1.1. Введение	11
1.2. Техника эксперимента	11
1.3. Методы ионизации	13
1.3.1. Методы ионизации в газовой фазе	13
1.3.1.1. Ионизация электронным ударом	13
1.3.1.2. Химическая ионизация	13
1.3.2. Методы десорбционной ионизации	15
1.3.2.1. Полевая десорбция	15
1.3.2.2. Бомбардировка быстрыми атомами	15
1.3.2.3. Плазменная десорбционная ионизация	16
1.3.2.4. Лазерная десорбционная ионизация	17
1.3.3. Методы ионизации при испарении	17
1.3.3.1. Масс-спектрометрия с термораспылением	17
1.3.3.2. Масс-спектрометрия с электрораспылением	17
1.4. Анализаторы масс	20
1.4.1. Магнитные секторные масс-спектрометры	20
1.4.2. Квадрупольные масс-спектрометры	21
1.4.3. Масс-спектрометр с ионной ловушкой	22
1.4.4. Времяпролетный масс-спектрометр	23
1.4.5. Масс-спектрометр с преобразованием Фурье	23
1.4.6. Тандемная масс-спектрометрия	24
1.5. Интерпретация масс-спектров с ионизацией электронным ударом	25
1.5.1. Идентификация пика молекулярного иона	26
1.5.2. Определение молекулярной формулы	26
1.5.2.1. Молекулярный ион и изотопные пики в масс-спектрах низкого разрешения	26
1.5.2.2. Молекулярный ион в спектре высокого разрешения	27
1.5.3. Использование молекулярной формулы. Показатель водородной ненасыщенности	28
1.5.4. Фрагментация	29
1.5.5. Перегруппировки	31
1.6. Масс-спектры некоторых классов органических соединений	32
1.6.1. Углеводороды	32
1.6.1.1. Насыщенные углеводороды	32
1.6.1.2. Алкены (олефины)	34
1.6.1.3. Ароматические и алкилароматические углеводороды	35
1.6.2. Гидроксилсодержащие соединения	36
1.6.2.1. Спирты	36
1.6.2.2. Фенолы	37

1.6.3. Простые эфиры	38
1.6.3.1. Алифатические эфиры и ацетали	38
1.6.3.2. Ароматические эфиры	39
1.6.4. Кетоны	39
1.6.4.1. Алифатические кетоны	39
1.6.4.2. Циклические кетоны	40
1.6.4.3. Ароматические кетоны	40
1.6.5. Альдегиды	41
1.6.5.1. Алифатические альдегиды	41
1.6.5.2. Ароматические альдегиды	42
1.6.6. Карбоновые кислоты	42
1.6.6.1. Алифатические кислоты	42
1.6.6.2. Ароматические кислоты	43
1.6.7. Сложные эфиры карбоновых кислот	43
1.6.7.1. Алифатические сложные эфиры	43
1.6.7.2. Бензильные и фенильные сложные эфиры	44
1.6.7.3. Сложные эфиры ароматических кислот	45
1.6.8. Лактоны	45
1.6.9. Амины	45
1.6.9.1. Алифатические амины	45
1.6.9.2. Циклические амины	46
1.6.9.3. Ароматические амины (анилины)	46
1.6.10. Амиды	47
1.6.10.1. Алифатические амиды	47
1.6.10.2. Ароматические амиды	47
1.6.11. Алифатические нитрилы	47
1.6.12. Нитросоединения	48
1.6.12.1. Алифатические нитросоединения	48
1.6.12.2. Ароматические нитросоединения	48
1.6.13. Алифатические нитриты	48
1.6.14. Алифатические нитраты	48
1.6.15. Соединения серы	48
1.6.15.1. Алифатические тиолы (меркаптаны)	49
1.6.15.2. Алифатические сульфиды	49
1.6.15.3. Алифатические дисульфиды	50
1.6.16. Галогенсодержащие соединения	50
1.6.16.1. Алифатические хлорпроизводные	52
1.6.16.2. Алифатические бромиды	52
1.6.16.3. Алифатические иодиды	52
1.6.16.4. Алифатические фториды	52
1.6.16.5. Бензилгалогениды	52
1.6.16.6. Ароматические галогениды	52
1.6.17. Гетероароматические соединения	53
Литература	53
Общая	53
Таблицы данных и атласы масс-спектров	54
Специальные монографии	54
Дополнительная литература	54
Упражнения	55
Приложение А. Точные величины масс для молекулярных формул, содержащих углерод, водород, азот и кислород	63
Приложение Б. Фрагментные ионы	84
Приложение В. Наиболее распространенные нейтральные фрагменты	86

2. Инфракрасная спектроскопия	88
2.1. Введение	88
2.2. Теория	88
2.2.1. Взаимодействие колебаний	90
2.2.2. Водородная связь	93
2.3. Аппаратура	94
2.3.1. Диспергирующий ИК-спектрометр	94
2.3.2. ИК-Спектрометр с преобразованием Фурье (интерферометр)	95
2.4. Подготовка пробы	96
2.5. Интерпретация спектров	97
2.6. Характеристические групповые частоты органических молекул	99
2.6.1. Нормальные алканы (парафины)	100
2.6.1.1. Валентные колебания С–Н	100
2.6.1.2. Деформационные колебания С–Н метильных групп	101
2.6.2. Углеводороды с разветвленной цепью	102
2.6.2.1. Валентные колебания С–Н при третичном атоме углерода	102
2.6.2.2. Деформационные колебания С–Н в геминальных метильных группах	102
2.6.3. Циклоалканы	102
2.6.3.1. Валентные колебания С–Н	102
2.6.3.2. Деформационные колебания С–Н	102
2.6.4. Алкены	103
2.6.4.1. Валентные колебания связи С=C в несопряженных линейных алкенах	103
2.6.4.2. Валентные колебания связей С–Н в алкенах	104
2.6.4.3. Деформационные колебания связей С–Н в алкенах	104
2.6.5. Алкины	105
2.6.5.1. Валентные колебания связи С≡С	105
2.6.5.2. Валентные колебания связей С–Н	105
2.6.5.3. Деформационные колебания связей С–Н	105
2.6.6. Моноядерные ароматические углеводороды	105
2.6.6.1. Внеплоскостные деформационные колебания связей С–Н	106
2.6.7. Полиядерные ароматические соединения	106
2.6.8. Спирты и фенолы	107
2.6.8.1. Валентные колебания связи О–Н	107
2.6.8.2. Валентные колебания связи С–О	108
2.6.8.3. Деформационные колебания связи О–Н	109
2.6.9. Простые эфиры, эпоксиды и пероксиды	110
2.6.9.1. Валентные колебания С–О	110
2.6.10. Кетоны	111
2.6.10.1. Валентные колебания группы С=О	111
2.6.10.2. Валентные и деформационные колебания фрагмента С–С(=О)–С	114
2.6.11. Альдегиды	114
2.6.11.1. Валентные колебания связи С=О	114
2.6.11.2. Валентные колебания связи С–Н	115
2.6.12. Карбоновые кислоты	115
2.6.12.1. Валентные колебания группы О–Н	115
2.6.12.2. Валентные колебания группы С=О	116
2.6.12.3. Валентные колебания связи С–О и деформационные колебания связи О–Н	116
2.6.13. Карбоксилат-анион	116
2.6.14. Сложные эфиры и лактоны	117
2.6.14.1. Валентные колебания группы С=О	117
2.6.14.2. Валентные колебания связи С–О	118
2.6.15. Галогенангидриды кислот	119
2.6.15.1. Валентные колебания группы С=О	119

2.6.16. Ангидриды карбоновых кислот	119
2.6.16.1. Валентные колебания группы C=O	119
2.6.16.2. Валентные колебания связи C–O	119
2.6.17. Амиды и лактамы	119
2.6.17.1. Валентные колебания связи N–H	120
2.6.17.2. Валентные колебания группы C=O (полоса Амид I)	120
2.6.17.3. Деформационные колебания связи N–H (полоса «Амид II»)	121
2.6.17.4. Другие колебательные полосы	122
2.6.17.5. Валентные колебания группы C=O в лактамах	122
2.6.18. Амины	122
2.6.18.1. Валентные колебания связи N–H	122
2.6.18.2. Деформационные колебания связей N–H	123
2.6.18.3. Валентные колебания связи C–N	123
2.6.19. Соли аминов	123
2.6.19.1. Валентные колебания связи N–H	123
2.6.19.2. Деформационные колебания связей N–H	123
2.6.20. Аминокислоты и их соли	123
2.6.21. Нитрилы	125
2.6.22. Изонитрилы (R–N ⁺ ≡C ⁻), цианаты (R–O–C≡N), изоцианаты (R–N=C=O), тиоцианаты (R–S–C≡N) и изотиоцианаты (R–N=C=S)	125
2.6.23. Соединения, содержащие группу –N=N	125
2.6.24. Ковалентные соединения, содержащие связи азот–кислород	125
2.6.24.1. Валентные колебания группы N=O в нитросоединениях	126
2.6.25. Органические соединения серы	127
2.6.25.1. Валентные колебания связи S–H в тиолах	127
2.6.25.2. Валентные колебания связей C–S и C=S в сульфидах	127
2.6.26. Соединения, содержащие связи сера – кислород	128
2.6.26.1. Валентные колебания фрагмента S=O в сульфоксидах	128
2.6.27. Органические галогенсодержащие соединения	129
2.6.28. Соединения кремния	129
2.6.28.1. Колебания связей Si–H	129
2.6.28.2. Колебания связей SiO–H и Si–O	129
2.6.28.3. Валентные колебания связей Si–Hal	129
2.6.29. Соединения фосфора	130
2.6.29.1. Валентные колебания связей P=O и P–O	130
2.6.30. Гетероароматические соединения	130
2.6.30.1. Валентные колебания связей C–H	130
2.6.30.2. Частоты валентных колебаний связей N–H	130
2.6.30.3. Валентные колебания кольца (скелетные полосы)	130
2.6.30.4. Внеплоскостные деформационные колебания связей C–H	130
Литература	131
Введение в ИК-спектроскопию и теория	131
Атласы ИК-спектров, справочники, специальная литература	131
Дополнительная литература	132
Упражнения	133
Приложение А. Области прозрачности растворителей и иммерсионных масел	142
Приложение Б. Диапазоны характеристического поглощения органических соединений	143
Приложение В. Поглощение алкенов	148
Приложение Г. Поглощение фосфорорганических соединений	149
Приложение Д. Поглощение ароматических гетероциклических соединений	149

3. Спектроскопия ЯМР ^1H	150
3.1. Введение	150
3.2. Теория	150
3.2.1. Магнитные свойства ядер	150
3.2.2. Возбуждение ядер со спином $\frac{1}{2}$	151
3.2.3. Релаксация	156
3.3. Техника эксперимента и подготовка образца	159
3.3.1. Техника эксперимента	159
3.3.2. Чувствительность в экспериментах по ЯМР	160
3.3.3. Выбор растворителя	161
3.4. Химический сдвиг	163
3.5. Спин-спиновое взаимодействие, мультиплеты, спиновые системы	169
3.5.1. Простые и составные мультиплеты первого порядка	169
3.5.2. Спиновые системы первого порядка	173
3.5.3. Номенклатура Попла для спиновых систем	174
3.5.4. Другие примеры простых спиновых систем первого порядка	174
3.5.5. Анализ спектров первого порядка	176
3.6. Протоны у атомов кислорода, азота и серы. Обменивающиеся протоны	178
3.6.1. Протоны у атома кислорода	178
3.6.1.1. Спирты	178
3.6.1.2. Вода	181
3.6.1.3. Фенолы	181
3.6.1.4. Енолы	181
3.6.1.5. Карбоновые кислоты	181
3.6.2. Протоны у атома азота	182
3.6.3. Протоны у атома серы	184
3.6.4. Протоны вблизи от атомов хлора, брома и иода	184
3.7. Константы спин-спинового взаимодействия протонов с другими важными ядрами (^{19}F , D , ^{31}P , ^{29}Si и ^{13}C)	184
3.7.1. Константы взаимодействия протонов с ядрами ^{19}F	184
3.7.2. Константы взаимодействия протонов с ядрами дейтерия	184
3.7.3. Взаимодействие протонов с ядрами ^{31}P	186
3.7.4. Взаимодействие протонов с ядрами ^{29}Si	186
3.7.5. Взаимодействие протонов с ядрами ^{13}C	186
3.8. Эквивалентность по химическому сдвигу	186
3.8.1. Определение эквивалентности по химическому сдвигу при использовании операций симметрии	186
3.8.1.1. Обмен позициями при вращении вокруг простой оси симметрии (C_n)	187
3.8.1.2. Обмен позициями при отражении в плоскости симметрии (σ)	187
3.8.1.3. Обмен при инверсии в центре симметрии (i)	187
3.8.1.4. Обмен позициями при проведении операций симметрии отсутствует	188
3.8.2. Определение эквивалентности химических сдвигов с помощью метки (или замещения)	189
3.8.3. Эквивалентность химических сдвигов, обусловленная быстрым взаимопревращением структур	190
3.8.3.1. Кето-енольное равновесие	190
3.8.3.2. Взаимопревращение структур с «частично двойной связью» (заторможенное вращение)	191
3.8.3.3. Взаимопревращение в результате инверсии циклов	191
3.8.3.4. Вращение вокруг простой связи в насыщенных цепях	191
3.9. Магнитная эквивалентность (эквивалентность спин-спинового взаимодействия)	192

3.10. Жесткие системы АМХ, АВХ и АВС с тремя константами спин-спинового взаимодействия	195
3.11. Конформационно подвижные линейные системы с открытой цепью. Виртуальное взаимодействие	196
3.11.1. Несимметричные цепи	197
3.11.1.1. 1-Нитропропан	197
3.11.1.2. 1-Гексанол	197
3.11.2. Симметричные цепи	198
3.11.2.1. Диметилсукцинат	198
3.11.2.2. Диметилглутарат	198
3.11.2.3. Диметиладипат	199
3.11.3. Менее симметричные цепи	200
3.11.3.1. 3-Метилглутаровая кислота	200
3.12. Хиральность	201
3.12.1. Один хиральный центр. Ипсенол	201
3.12.2. Два асимметрических центра	203
3.13. Викинальное и геминальное спин-спиновое взаимодействие	204
3.14. Дальнее спин-спиновое взаимодействие	205
3.15. Селективное подавление спин-спинового взаимодействия. Двойной резонанс	206
3.16. Ядерный эффект Оверхаузера, разностная спектроскопия, пространственная сближенность протонов	206
3.17. Заключение	209
Литература	210
Учебные издания и монографии	210
Каталоги спектров, спектральных данных и специальные темы	211
Дополнительная литература	211
Упражнения	211
Приложение А. Химические сдвиги протонов в алифатических соединениях	222
Приложение Б. Влияние на химические сдвиги протонов двух или трех непосредственно присоединенных заместителей	225
Приложение В. Химические сдвиги протонов в алициклических и гетероциклических системах	227
Приложение Г. Химические сдвиги протонов в ненасыщенных и ароматических системах	228
Приложение Д. Протоны, на которые влияет водородная связь (протоны у гетероатомов)	231
Приложение Е. Константы спин-спинового взаимодействия	232
Приложение Ж. Химические сдвиги и мультиплетности остаточных протонов в коммерчески доступных дейтерированных растворителях (Merck Co., Inc.)	234
Приложение З. Химические сдвиги наиболее распространенных растворителей в следовых количествах	235
Приложение И. Протонные химические сдвиги аминокислот в D ₂ O	237
4. Спектроскопия ЯМР ¹³C	238
4.1. Введение	238
4.2. Теория	238
4.2.1. Подавление спин-спинового взаимодействия с протонами	238
4.2.2. Шкала химических сдвигов	240
4.2.3. Спин-решеточная релаксация (время T ₁)	241
4.2.4. Ядерный эффект Оверхаузера	244
4.2.5. Константы спин-спинового взаимодействия ¹³ C- ¹ H (J _{CH})	244
4.2.6. Чувствительность	246
4.2.7. Растворители	247

4.3. Интерпретация спектра ЯМР ^{13}C диэтилфталата	248
4.4. Количественный анализ спектров ЯМР ^{13}C	250
4.5. Химическая эквивалентность	252
4.6. Спектры DEPT	252
4.7. Классы химических соединений и их химические сдвиги	255
4.7.1. Алканы	256
4.7.1.1. Неразветвленные (линейные) и разветвленные алканы	256
4.7.1.2. Влияние заместителей в алканах	257
4.7.1.3. Циклоалканы и насыщенные гетероциклические соединения	258
4.7.2. Алкены	258
4.7.3. Алкины	260
4.7.4. Ароматические соединения	261
4.7.5. Гетероароматические соединения	263
4.7.6. Спирты	263
4.7.7. Эфиры, ацетали, эпоксиды	263
4.7.8. Галогенсодержащие соединения	264
4.7.9. Амины	265
4.7.10. Тиолы, сульфиды, дисульфиды	265
4.7.11. Функциональные группы, содержащие углерод	265
4.7.11.1. Кетоны и альдегиды	265
4.7.11.2. Карбоновые кислоты, сложные эфиры, хлорангидриды, ангидриды, амиды и нитрилы	268
4.7.11.3. Оксимы	268
Литература	268
Общая	268
Каталоги спектров, базы данных по спектрам	268
Упражнения	269
Приложение А. Химические сдвиги ^{13}C , константы спин-спинового взаимодействия и мультиплетность сигналов растворителей, часто используемых в спектроскопии ЯМР	280
Приложение Б. Химические сдвиги ^{13}C обычных растворителей как примесей	280
Приложение В. Диапазон химических сдвигов ^{13}C для различных классов соединений	282
Приложение Г. Химические сдвиги ЯМР ^{13}C для некоторых природных соединений	284
5. Корреляционная спектроскопия ЯМР. 2D ЯМР	285
5.1. Введение	285
5.2. Теоретические положения	286
5.3. Корреляционная спектроскопия	290
5.3.1. Корреляции $^1\text{H}-^1\text{H}$: COSY	291
5.4. Ипсенол: спектры $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY	292
5.4.1. Ипсенол: спектр $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY с двухквантовой фильтрацией	292
5.4.2. Детектирование по ядрам углерода: $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ COSY (HETCOR)	295
5.4.3. Детектирование по протонам: $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ COSY (HMQC)	296
5.4.4. Ипсенол: спектры HETCOR и HMQC	297
5.4.5. Ипсенол: детектирование по протонам; гетероядерные корреляции через дальние константы $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ (метод HMBSC)	297
5.5. Кариофилленоксид	301
5.5.1. Кариофилленоксид: спектр DQF-COSY	301
5.5.2. Кариофилленоксид: спектр HMQC	301
5.5.3. Кариофилленоксид: спектры HMBSC	305
5.6. Корреляции $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$: INADEQUATE	308
5.6.1. Спектр INADEQUATE кариофилленоксида	309

5.7. Лактоза	310
5.7.1. Спектр DQF-COSY лактозы	310
5.7.2. Спектр HMQC лактозы	313
5.7.3. Спектр HMBC лактозы	313
5.8. Эстафетный перенос когерентности: метод TOCSY	313
5.8.1. Двумерный спектр TOCSY лактозы	316
5.8.2. Одномерный спектр TOCSY лактозы	317
5.9. Метод HMQC–TOCSY	317
5.9.1. Спектр HMQC–TOCSY лактозы	317
5.10. Метод ROESY	319
5.10.1. Спектр ROESY лактозы	319
5.11. Тетрапептид (валин-глицин-серин-глутаминовая кислота) (VGSE)	319
5.11.1. Спектр COSY тетрапептида VGSE	322
5.11.2. Спектр TOCSY тетрапептида VGSE	322
5.11.3. Спектр HMQC тетрапептида VGSE	322
5.11.4. Спектр HMBC тетрапептида VGSE	325
5.11.5. Спектр ROESY тетрапептида VGSE	326
5.12. Спектроскопия ЯМР с использованием градиентного поля	328
Литература	329
Упражнения	330
6. Спектроскопия ЯМР на других важных ядрах со спином ½	360
6.1. Введение	360
6.2. Ядерный магнитный резонанс на ядрах ¹⁵ N	361
6.3. Спектроскопия ЯМР на ядрах ¹⁹ F	367
6.4. Спектроскопия ЯМР на ядрах ²⁹ Si	369
6.5. Спектроскопия ЯМР на ядрах ³¹ P	373
6.6. Заключение	376
Литература	378
Упражнения	379
Приложение А. Свойства магнитно активных ядер	384
7. Задачи и решения	387
7.1. Введение	387
Задача 7.1. Решение	389
Задача 7.2. Решение	392
Задача 7.3. Решение	396
Задача 7.4. Решение	401
Задача 7.5. Решение	408
Задача 7.6. Решение	413
Упражнения	420
8. Контрольные задачи	427
8.1. Введение	427
Предметный указатель	546

Предисловие к русскому изданию

Физические методы исследования, прежде всего спектрометрические методы, позволяют наиболее быстро и эффективно решать задачи, связанные с идентификацией веществ и установлением строения химических соединений. Спектрометрические методы применяются уже около полувека, при этом постоянно совершенствуются техника измерений, способы расшифровки спектров, которые становятся более точными и однозначными, многие стадии эксперимента и обработки результатов автоматизируются.

В настоящее время в указанной области исследований происходят серьезные качественные изменения, начало которым было положено в конце прошлого века. Во-первых, быстрыми темпами продолжается смена поколений приборов и внедрение в практику новейших приемов работы. В ИК-спектроскопии стали широко применяться фурье-спектрометры; в спектроскопии ЯМР разрабатываются сложные многоимпульсные методики и двумерное представление спектральных данных, что существенно раздвигает границы возможностей метода. Усовершенствования затронули и масс-спектрометрию. Во-вторых, в области приборостроения завершился период компьютеризации и началось активное развитие сетевых технологий. Представление результатов спектральных измерений в цифровом виде изменило сам характер обработки данных, для этого стало применяться специализированное программное обеспечение с новыми возможностями, в том числе с использованием электронных библиотек и баз данных.

Совершенствование техники эксперимента и развитие методологии привели к существенному расширению области применения упомянутых методов. Не отказываясь от решения традиционных задач классической органической химии, исследователи перешли к постановке и решению более сложных проблем биохимии и биологии, химической технологии, химической защиты и экологии, фармацевтики, метабономики, протеомики и пр.

Кардинальное обогащение методического арсенала качественно изменило практику применения физических, прежде всего спектроскопических, методов, что потребовало обновления соответствующих учебных

пособий. Новым вызовом в значительной степени отвечает предлагаемая читателям книга Р. Сильверстейна, Ф. Вебстера и Д. Кимла «Спектрометрическая идентификация органических соединений», в которой развивается концепция комплексного использования физико-химических методов для установления структуры органических соединений.

За четыре десятилетия книга выдержала шесть изданий (1-е издание – в 1963 г.). Третье издание (1974 г.) было переведено на русский язык в 1977 г. (см. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. *Спектрометрическая идентификация органических соединений* / Пер. с англ. под ред. А. А. Мальцева. – М.: Мир, 1977). Эта книга в течение многих лет активно использовалась в учебном процессе. Наконец, 7-е издание (перевод которого мы с удовольствием предлагаем) подготовлено Р. Сильверстейном с новыми соавторами – Ф. Вебстером и Д. Кимлом, что позволило существенно расширить изложение методов регистрации спектров и приемов их расшифровки.

Книга полезна для широкого круга специалистов любой квалификации. Она может использоваться при самостоятельном освоении методов даже теми, кто не имеет специальной подготовки в области спектроскопии. Для студентов это учебное пособие при изучении обязательного для химиков-органиков курса «Применение физических методов в органической химии». Специалистам эта книга может пригодиться как справочник в повседневной работе. Лектор и преподаватель найдут здесь превосходные примеры, задачи, иллюстративный материал.

Структура настоящего издания сложилась под влиянием многолетнего использования его в учебном процессе и существенно отличается от того, что было в первых изданиях. Глава 1 содержит краткое, но чрезвычайно полезное изложение физических основ многочисленных методов масс-спектрометрии. В главе 2 достаточно традиционно представлен метод ИК-спектроскопии: изложены основы теории и техники эксперимента, принципы интерпретации спектров и даны очень полезные комментарии, касающиеся характеристических областей поглоще-

ния функциональных групп. Главы 3–6 посвящены методам спектроскопии ЯМР: на протонах (гл. 3), на ядрах ^{13}C (гл. 4), на других ядрах со спином $1/2$ (гл. 6). Следует также отметить доступное изложение основ двумерной спектроскопии ЯМР (гл. 5), что пока довольно слабо представлено в отечественной учебной литературе. В главах 1–6 приведены контрольные задания для студентов. Подробная литература, сопровождающая каждую из глав (1–6), включает как научные источники, так и фундаментальные учебные издания, специальные монографии, справочники, атласы спектров. Кроме того, главы 1–4 и 6 включают в качестве приложений справочный материал, суммированный в виде таблиц и диаграмм.

В главе 7 подробно разобраны решения 6 структурных задач с использованием совокупности физических методов исследования. Изучение этой главы чрезвычайно полезно для освоения общих подходов к расшифровке сложных структур. В главе 8 приведено около 60 задач разной степени сложности (без решений) для самостоятельного разбора.

Особую ценность представляют многочисленные задачи с решениями, приведенные в главах 4, 5 и 7. Тщательный анализ этих решений позволит студенту или начинающему исследователю приобрести практические навыки работы по интерпретации спектров и спектрометрической идентификации органических соединений.

К сожалению, несмотря на все достоинства оригинального издания (на английском языке) там встречаются некоторые досадные неточности, в частности в задачах и их решениях. Этот недостаток Ф. Вебстеру и Д. Кимлу (проф. Р. Сильверстейн скончался в 2008 г.) удалось частично исправить, опубликовав в издательстве John Wiley & Sons специальный документ с поправками, что было учтено нами при подготовке русского издания. Другие уточнения были сделаны нами в виде примечаний.

Перевод выполнен Б. Н. Тарасевичем (главы 1, 2, 7, 8) и Н. М. Сергеевым (главы 3–6).

Надеемся, что книга будет высоко оценена специалистами и приобретет заслуженную популярность среди студентов.

*Н. М. Сергеев
Б. Н. Тарасевич*

Предисловие

Первое издание настоящего учебного пособия было опубликовано в 1963 г. для обучения химиков-органиков методам идентификации органических соединений на основе совокупной информации, получаемой из масс-спектрометрии (МС), инфракрасной (ИК) спектроскопии, спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и ультрафиолетовой (УФ) спектроскопии. Эти энергетические зонды переводят молекулу в возбужденное состояние, и ее отклики регистрируются в виде спектров. УФ-Спектроскопия применяется для других целей; в настоящее время этот метод редко используется для идентификации органических соединений, поэтому мы исключили УФ-спектроскопию из шестого издания книги.

Для отражения замечательных достижений в развитии ЯМР в данном издании потребовалось четыре главы. Сейчас идентификация сложных соединений, как показано в главах 5, 6, 7 и 8, практически невозможна без двумерных спектров ЯМР.

Непросто сохранить баланс между теоретическими представлениями и практическими задачами. Мы старались избежать, с одной стороны, таинственных областей электронных представлений и квантовой механики, но, с другой стороны, неприемлемо и приближение черного ящика. Мы ушли от этих крайностей с помощью наглядных иллюстраций и представления некоторых вопросов в упрощенном нематематическом виде. Поскольку главная цель – интерпретация спектров, то диаграммы и прекрасные спектры представлены при каждом удобном случае.

Оценка даже на таком скромном уровне позволяет решать немалое число задач по идентификации. На практике обычно доступна и дополнительная информация: источник получения образца, особенности выделения, метод синтеза, сведения об аналогичных веществах. Сложные молекулы часто можно идентифицировать по известным фрагментам их структуры и с помощью точно сформулированных вопросов; процесс, таким образом, является скорее подтверждением структуры, а не идентификацией. В практической работе при подготовке малых проб вещества возникают следующие трудности: улавливание, вымывание из адсорбентов, удаление растворителя, предохранение от загрязнений и продуктов разложения неустойчивых соединений. Вода, воздух, смазка из кранов, примеси, содержащиеся в растворителях, и пластификаторы затрудняют многие исследования. В педагогических целях мы рассматри-

ваем только чистые органические соединения. «Чистое вещество» в данном контексте является относительным понятием; на самом деле лучше сказать так: чем чище, тем лучше. Во многих случаях идентификация может быть проведена на долях миллиграмма или даже на микрограммовых пробах вещества. Выполнение идентификации для миллиграммов вещества относится к рутинной практике. Конечно, не для всех молекул определение получается легко. В некоторых случаях может потребоваться химическая обработка, а получаемая из спектров информация позволит оптимизировать эти операции.

Для достижения поставленных целей в данной книге собран необходимый материал. Исчерпывающие схемы и таблицы удобным образом расположены в тексте. В конце глав имеются многочисленные подборки упражнений. Глава 7 состоит из шести задач с представительными подборками спектров, для которых проведено детальное обсуждение. Глава 8 состоит из упражнений для студентов, расположенных в порядке (более или менее) возрастания сложности.

Авторы с удовольствием пользуются благоприятной возможностью, чтобы включить новые данные, исключить устаревшие и улучшить представление материала. Ниже кратко указаны основные изменения в содержании каждой главы.

Масс-спектрометрия (глава 1)

Основное содержание этой главы по-прежнему посвящено фрагментации в спектрах с ионизацией электронным ударом. Описание приборов было написано заново, расширено, основное внимание обращено на методы ионизации молекул и разделения ионов. Все спектры в этой главе были пересняты заново, помещены спектры новых соединений. Схемы фрагментации были пересмотрены и исправлены. Отредактировано обсуждение путей фрагментации в спектрах с ионизацией электронным ударом. Упражнения для студентов в конце главы обновлены и существенно расширены.

В этом издании помещена таблица формульных масс (с точностью до четырех знаков после запятой), чтобы на основании масс молекулярных и фрагментных пиков при единичном разрешении подбирать пробные молекулярные формулы. Отметим, что в первом абзаце введения к главе 7 имеется рекомендация для студентов начинать именно с определения молекулярной формулы.

Инфракрасная спектроскопия (глава 2)

По-прежнему важно, чтобы химик-органик достаточно свободно ориентировался в теоретических основах метода ИК-спектроскопии и был хорошо знаком с современными спектрометрами. Мы уверены, что изложение концепции характеристических групп, диаграммы, характеристические спектры, литературные ссылки и упражнения полезны для студентов. Большинство ИК-спектров обновлены.

Спектроскопия ЯМР ^1H (глава 3)

В этой главе изложены общие основы спектроскопии ядерного магнитного резонанса и более подробно – спектроскопия ЯМР на протонах. Главная цель – интерпретация протонных спектров. Метод ЯМР с самого начала развивался прежде всего как ЯМР ^1H ; и современные достижения во многом касаются ЯМР протонов.

Чтобы не говорить о 17 разделах этой главы, просто отметим, что она значительно расширена и совершенно переделана. Акцент сделан на ЯМР с преобразованием Фурье, особенно, на теорию метода. Обновлена большая часть рисунков и добавлены новые, включая спектры на рабочей частоте 600 МГц. Для охвата всего обсуждаемого материала увеличено число упражнений. Растянутые по частотной шкале протонные мультиплеты должны помочь студентам осваивать концепцию спектров первого порядка. Это важное понятие подробно обсуждается в данной главе.

Следующее замечание касается разделения спектрометрии ^1H и ^{13}C по главам 3 и 4. Мы считаем, что этот принятый в предыдущих изданиях подход является целесообразным; переходим к гл. 4.

Спектроскопия ЯМР ^{13}C (глава 4)

Эта глава также полностью пересмотрена. Все рисунки обновлены, а спектры зарегистрированы на рабочих частотах 75.5 МГц (что эквивалентно 300 МГц для протонов) или 150.9 МГц (эквивалентно 600 МГц для протонов). Расширены многие таблицы химических сдвигов сигналов ядер ^{13}C .

Много внимания уделено спектрам DEPT. По сути они используются во всех упражнениях вместо вышедших из употребления спектров ^{13}C с подавлением спин-спинового взаимодействия с протонами. Спектры DEPT дают информацию о распределении атомов углерода в соответствии с числом связанных атомов водорода.

Корреляционная спектроскопия ЯМР. 2D-ЯМР (глава 5)

Глава 5 по-прежнему посвящена двумерной корреляционной спектроскопии, но она существенно пересмотрена, расширена и обновлена, что отражает возросшее значение этих спектров. В результате перегруппировки

материала все спектры конкретного соединения помещены вместе и каждый пример рассматривается отдельно: ипсенол, кариофилленоксид, лактоза и тетрапептид. Для большей части экспериментов представлены импульсные последовательности. Особое внимание уделено новым двумерным экспериментам, таким как ROESY, и гибридным методам, например HMQC-TOCSY. Включено много новых упражнений.

Спектроскопия ЯМР на других важных ядрах со спином 1/2 (глава 6)

Глава 6 расширена за счет примеров, более подробных таблиц и улучшенного представления спектров. Изложение материала служит выявлению химических корреляций на ядрах ^{15}N , ^{19}F , ^{29}Si , ^{31}P и включает несколько 2D-спектров.

Задачи и решения (глава 7)

Глава 7 состоит из введения и шести разобранных задач. Предложенные в этой главе подходы применимы для решения других задач и полезны для студентов. Мы воздержались от чрезмерно жестких предписаний. Мы советуем студентам развивать собственные подходы к решениям и предостерегаем от поспешности. Эти шесть упражнений расположены в порядке возрастания сложности. В главу добавлены два упражнения, в которых предлагается провести отнесение и подтвердить предложенные структуры. Дополнительные упражнения такого типа помещены в конце гл. 8.

Контрольные задачи (глава 8)

Глава 8 полностью переделана. Задания расположены в порядке усложнения структур, особое внимание уделено двумерным спектрам. В некоторых более сложных заданиях даны структуры, и от студента требуется её проверка и проведение всех отнесений в спектрах.

Преподаватели и другие профессионалы могут получить ответы к упражнениям в формате PDF, послав запрос к издателю по почте. Дополнительные упражнения можно найти на сайте <http://www.wiley.com/college/silverstein>.

Заключение

Большинство спектроскопических методов сейчас являются рутинными для химиков-органиков в обычных лабораториях. Получение высококачественных спектров ЯМР, ИК- и масс-спектров больше не является лимитирующей стадией в процессе идентификации химической структуры. Напротив, анализ данных стал для химика основным препятствием, как это было для знающего спектроскописта в течение многих лет. Сейчас для оценки и предсказания спектров ЯМР, масс- и ИК-спектров разработаны программные

средства, основанные на вводе данных о структуре, в то же время все более доступными становятся основанные на спектроскопических данных методы автоматизированной оценки структуры. Такие мощные инструменты предполагают, что и квалифицированный, и неквалифицированный экспериментаторы при интерпретации данных нуждаются в помощнике. Существует ряд доступных методов предсказания спектров (см., например, <http://www.acdlabs.com> для более детальной информации), которые различаются и по сложности, и по возможностям.

Этот учебник предназначен для студентов старших курсов и выпускников. Он может оказаться полезным для практикующих химиков-органиков. В очередной раз подчеркиваем, что цель состоит в интерпретации спектров с использованием совокупной и взаимодополняющей спектрометрической информации. Мы старались представлять спектры в наиболее удобной для читателя форме. Это особенно важно для спектров ЯМР. Студенты быстро осознают ценность мультиплетов первого порядка, полученных на спектрометрах с рабочей частотой 300 и 600 МГц, и понимают пользу многочисленных растянутых врезок. То же можно сказать и о преподавателях.

Благодарности

Мы благодарим Э. Уильямса, вице-президента компании Advanced Chemistry Development (ACD), возглавляющего исследовательские работы, за предоставление программного обеспечения для обработки

ИК- и масс-спектров, которое использовано в четырех из восьми глав; оно позволило нам легко представить высококачественные данные.

Мы также благодарим П. Коупа из корпорации Bruker BioSpin за предоставление программ для обработки спектров ЯМР. Без этих программ данная книга не состоялась бы.

Мы благодарим Дж. Ии, С. Вольфман-Робичоуд и других сотрудников издательства John Wiley and Sons за сотрудничество в преобразовании разных частей этой сложной рукописи в прекрасное восьмое издание.

Наши рецензенты, Дж. Монтгомери из Университета в Уэйне, С. МакГован из Колледжа в Мерримаке, В. Фелд из Университета Райта, Дж.С. Новик из Калифорнийского университета в Эрвине, Ирвин и Мэри Чисхольм из Беренд-Колледжа Пенсильванского университета в Эри, поддержали нас и внесли много полезных предложений. Мы благодарны им за их усилия и потраченное время.

Наконец, мы благодарим д-ра А. Стипановича, директора аналитической и технической службы, за разрешение использовать аналитическое оборудование, принадлежащие SUNY ESF (Сиракузы, Нью-Йорк).

Наши жены (Оливия, Кэтрин и Сандра) постоянно проявляли терпение и оказывали поддержку. Нет слов, чтобы выразить нашу признательность.

*Роберт М. Сильверстейн
Фрэнсис К. Вебстер
Дэвид Дж. Кимл*



Слева направо: Роберт М. Сильверстейн, Фрэнсис К. Вебстер, Дэвид Дж. Кимл

Предисловие к первому изданию

В течение нескольких последних лет мы были заняты выделением малых количеств органических веществ из сложных смесей и их идентификацией спектроскопическими методами.

По предложению д-ра А. Дж. Кастро из Колледжа в Сан-Хосе, мы расширили один из разделов курса, назвали его «Спектроскопическая идентификация органических соединений» и представили в весеннем семестре 1962 г. студентам старшего курса, специализирующимся в области промышленной химии. Эта книга в значительной степени изменилась по сравнению с материалом, собранным для курса лекций с тем же названием. (Краткое изложение методологии спектроскопической идентификации было опубликовано: R.M. Silverstein and G.C. Bassler, *J. Chem. Educ.*, **39**, 546 (1962).)

Мы хотели бы выразить признательность за финансовую поддержку, полученную нами из двух источников – корпорации Perkin Elmer и Стэнфордского исследовательского института.

Мы чрезвычайно благодарны нашим коллегам из Стэнфордского института. Мы воспользовались помощью слишком многих, чтобы составить поименный список, но особо мы хотели бы поблагодарить д-ра С.А. Фукуа за полезные обсуждения по спектроскопии ЯМР. Выражаем признательность за организационную помощь д-ру С.М. Химелю, возглавляющему отдел

органических исследований, и д-ру Д.М. Коулсону, возглавляющему отдел аналитических исследований.

Компания Varian внесла свой вклад благодаря сотрудникам ее лаборатории прикладного ЯМР. Мы находимся в долгу перед м-ром Н.С.Бхакка, м-ром Л.Ф. Джонсоном и д-ром Дж.Н. Шулером за представленные спектры ЯМР и огромную помощь в интерпретации спектров.

Приглашение преподавать в Колледже Сан-Хосе было сделано д-ром Б.М. Моррисом, деканом химического факультета, который доброжелательно и оперативно решал административные проблемы.

Рукопись была прочитана д-ром Р.Г. Истманом из Стэнфордского университета, чьи комментарии наиболее полезны и точны.

Наконец, мы хотим поблагодарить наших жен. Автор в муках творчества – это тяжелейшее испытание для терпения окружающих. Наши жены не только все выдержали, они поддерживали, помогали в работе и вдохновляли.

*Р.М. Сильверстейн
Г.К. Басслер*

*Менлоу Парк
Калифорния
Апрель 1963*

1. Масс-спектрометрия

1.1. Введение

В основе метода масс-спектрометрии лежит относительно простая идея: молекулы вещества подвергаются ионизации тем или иным способом, образовавшиеся ионы сортируются по величинам их отношения масса/заряд, затем регистрируется число ионов для каждого значения этого отношения в виде спектра. Например, в широко используемом масс-спектрометре с ионизацией электронным ударом (ЭУ, electron-impact, EI) молекулы в паровой фазе бомбардируются пучком электронов с высокой энергией, а результат регистрируется в виде спектра положительных ионов, которые разделены по величинам масса/заряд (m/z).¹⁾

Для иллюстрации рассмотрим масс-спектр с ионизацией электронным ударом бензамида, показанный на рис. 1.1 и представляющий диаграмму относительного содержания (высота вертикальных линий) в зависимости от m/z . Пик положительного иона с m/z 121 обусловлен целой молекулой (M), потерявшей при ударной ионизации электронным пучком один электрон. Он называется пиком молекулярного иона и обозначается M^+ . Из возбужденного молекулярного иона возникает ряд фрагментных, или осколочных, ионов, образование некоторых из них объяснено на схеме на рис. 1.1.

Обычной практикой является объединение масс-спектрометра с газовым (ГХ-МС) или жидкостным (ЖХ-МС) хроматографом. Масс-спектрометрия широко используется как для анализа соединений с известными масс-спектрами, так и для анализа совершенно неизвестных соединений. В случае известных соединений компьютерный поиск проводится сравнением их экспериментальных масс-спектров с библиотечными. Совпадение спектров является убедительным доказательством идентичности веществ и часто приемлемо даже для суда. В случае неизвестного соединения на

основе данных по молекулярному иону, характеру фрагментации и других спектроскопических методов (например, ИК и ЯМР) его можно идентифицировать. Цель данной главы состоит в развитии у студентов умения использовать метод масс-спектрометрии в дальнейшей работе. В конце главы приведен список книг с более подробным изложением метода и атласов масс-спектров.

1.2. Техника эксперимента

В последнее десятилетие происходило быстрое развитие и совершенствование масс-спектрометров. Не обсуждая устройство отдельных моделей приборов, отметим, что они подразделяются по типам в зависимости от 1) способа ионизации, 2) метода разделения ионов. Вообще говоря, способ ионизации не зависит от метода разделения ионов и наоборот, хотя имеются исключения. Иногда способ ионизации зависит от особенностей границы хроматографического фронта (например, ЖХ-МС), в других методах использование хроматографического введения пробы затруднено (например, в методах FAB и MALDI, см. далее). Прежде чем углубляться в технику эксперимента, отметим различие между двумя типами масс-спектрометров, основанное на их разрешении.

Минимальное требование химика-органика к масс-спектрометру состоит в способности прибора регистрировать молекулярную массу анализируемого соединения с точностью до ближайшего целого числа. Предположим, если спектре появляется пик, соответствующий массе 400, то он должен отличаться от пиков, отвечающих массе 399 или 401. Для выбора возможных молекулярных формул на основании измерения интенсивностей изотопных пиков (см. раздел 1.5.2.1) соседние пики должны четко различаться. Высота провала (считая от уровня фона) между двумя соседними пиками не должна превышать 10% от высоты более интенсивного пика. Это разрешение называется «единичным» и на доступных приборах с «единичным разрешением» может быть достигнуто приблизительно до 3000 Да.

¹⁾ Единицей массы является дальтон (Да), по определению равный 1/12 массы атома изотопа ^{12}C , которой приписано значение 12.0000... массовых единиц. Как правило, интенсивность пиков выражается в % относительно главного пика.

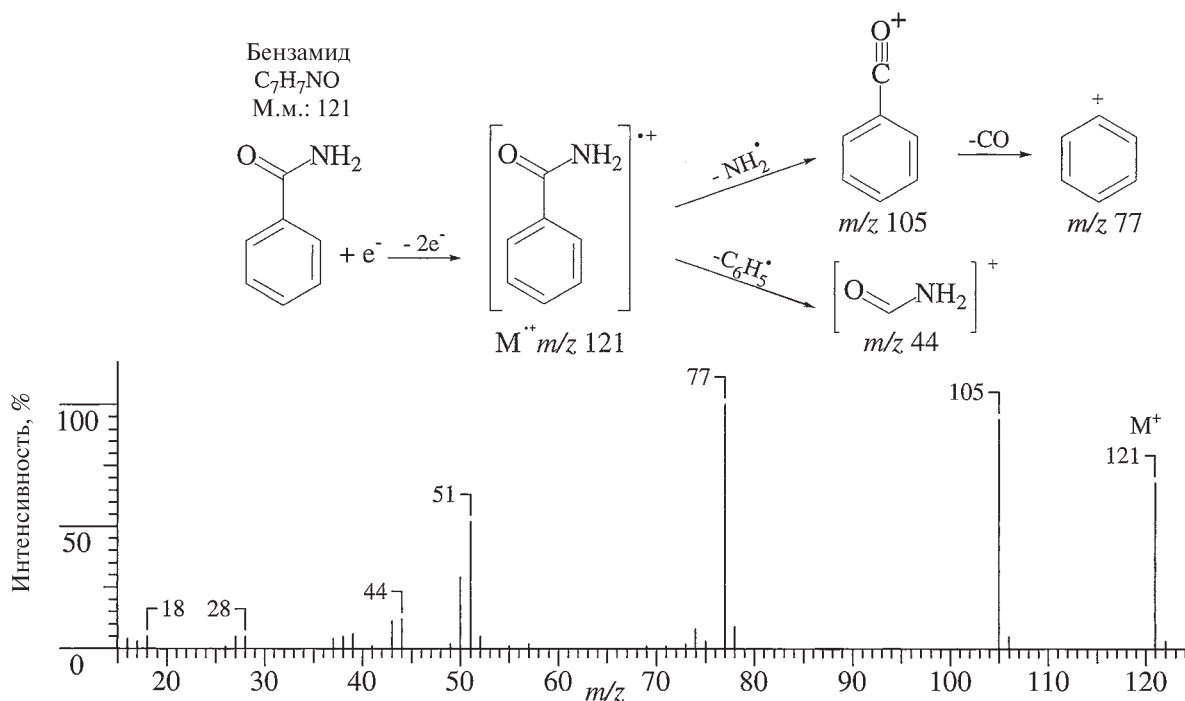
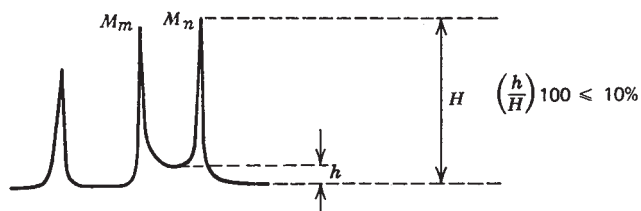


Рис. 1.1. Масс-спектр с ионизацией ЭУ бензамида и схема, объясняющая образование главных фрагментных ионов

Для определения разрешения прибора сравнивают два соседних пика примерно равной интенсивности. Эти пики нужно выбирать так, чтобы высота провала между ними не превышала 10% от их интенсивности. Разрешение (R) равно

$$R = \frac{M_n}{M_n - M_m},$$

где M_n – большее массовое число пары соседних пиков, а M_m – меньшее.



Масс-спектрометры подразделяют на два класса: приборы низкого (единичного) и высокого разрешения. Спектрометры низкого разрешения можно условно определить как приборы, на которых можно разделить целые массы до m/z 3000 ($R = 3000/(3000-2999) = 3000$). На приборе с высоким разрешением (например, $R = 20000$) можно различить C₁₆H₂₆O₂ и C₁₅H₂₄NO₂

[$R = 250.1933/(250.1933 - 250.1807) = 19857$]. На масс-спектрометрах этого важного класса с R более 100000 можно измерять массу иона с точностью, достаточной для определения атомного состава (молекулярной формулы).

Все масс-спектрометры обладают общими особенностями (см. рис. 1.2). Для введения пробы в масс-спектрометр обычно применяют какой-либо вид хроматографии, хотя во многих приборах имеется возможность для прямого ввода образца в ионизационную камеру. Во всех масс-спектрометрах имеются устройства для ионизации пробы и разделения ионов по величине m/z . Они обсуждаются более детально ниже. После разделения нужно детектировать ионы и измерить их количество. Типичный коллектор ионов состоит из коллимирующих щелей, которые направляют в коллектор в данный момент только ионы одного вида, где они детектируются, а сигнал усиливается электронным умножителем. Метод детектирования ионов в определенной степени зависит от метода их разделения.

В настоящее время компьютеры контролируют хроматографирование пробы, накопление и хранение данных, обеспечивают графический вывод спектра в виде линейчатой диаграммы или в табличном виде почти во всех моделях масс-спектрометров.

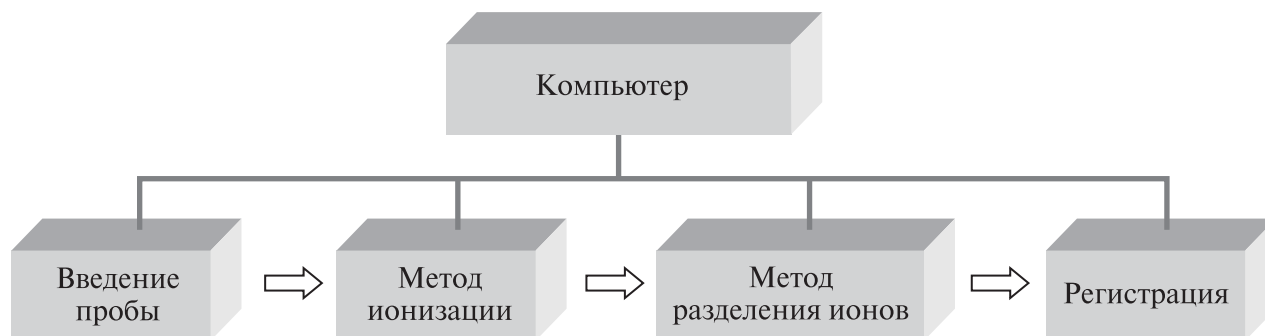


Рис. 1.2. Блок-схема типичного масс-спектрометра

1.3. Методы ионизации

Большое разнообразие существующих методов ионизации, некоторые из которых очень специфичны, не позволяет рассмотреть их полностью. В целом методы ионизации можно разделить на три большие группы – ионизация в газовой фазе, ионизация при десорбции и ионизация при испарении, – принципы которых кратко изложены ниже.

1.3.1. Методы ионизации в газовой фазе

В масс-спектрометрии самыми старыми и наиболее популярными являются методы ионизации в газовой фазе. Они применимы к соединениям, имеющим минимальное давление паров около 10^{-6} мм рт. ст. при температуре, при которой соединение сохраняет устойчивость; этому критерию отвечает большинство неионных органических молекул с молекулярной массой менее 1000.

1.3.1.1. Ионизация электронным ударом

Электронный удар (ЭУ, electron impact, EI) – наиболее распространенный метод ионизации в масс-спектрометрии. Молекула вещества пробы в газовой фазе подвергается бомбардировке пучком электронов с высокой энергией (обычно 70 эВ) и выбрасывает электрон, образуя катион-радикал, называемый молекулярным ионом. Потенциал ионизации молекулы органического соединения обычно ниже 15 эВ, поэтому бомбардировка электронами с энергией 50 эВ и выше сообщает избыточную внутреннюю энергию возникающему молекулярному иону. Эта энергия частично рассеивается за счет разрыва ковалентных связей, энергия которых находится в пределах от 3 до 10 эВ.

Обычно такой распад происходит избирательно, захватывает широкий круг связей, является высокопроизводительным и характеристическим для данно-

го соединения. Более того, процессы фрагментации предсказуемы, и именно они обуславливают широкие возможности масс-спектрометрии для структурного анализа. Часто избыточная энергия молекулярного иона слишком велика, что приводит к исчезновению его пика в масс-спектре (причина этого может заключаться и в нестабильности молекулярного иона). Понижение энергии электронного пучка является общепринятым приемом получения молекулярного иона, при этом степень фрагментации значительно уменьшается. Недостаток этого приема состоит в том, что спектр изменяется и его сравнение со «стандартным» литературным спектром становится невозможным.

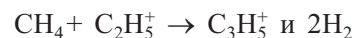
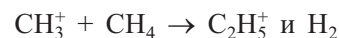
Для многих масс-спектрометрия с ЭУ является синонимом масс-спектрометрии вообще. Эта точка зрения понятна по двум причинам. Во-первых, исторически первым, до того как были разработаны другие методы ионизации, был ЭУ. Большинство ранних работ по масс-спектрометрии было выполнено с ЭУ. Во-вторых, основные библиотеки и базы масс-спектрометрических данных, на которые так часто ссылаются, получены на приборах с ЭУ. Некоторые из общедоступных баз данных содержат спектры ЭУ более 390 000 соединений, которые легко найти с помощью поисковых алгоритмов. Уникальность масс-спектра для данного органического соединения, даже для стереоизомеров, почти несомненна. Эта уникальность соединяется с большой чувствительностью метода, что делает ГХ-МС таким мощным и популярным аналитическим методом.

1.3.1.2. Химическая ионизация

Ионизация электронным ударом часто приводит к такой глубокой фрагментации, что молекулярный ион не наблюдается. Решить эту проблему можно, применяя методы «мягкой ионизации», из которых важнейшим является химическая ионизация (ХИ, chemical ionization, CI). При использовании ХИ молекулы ис-

следуемого вещества в паровой фазе не подвергаются бомбардировке электронами с высокой энергией. Газ-реагент (обычно используют метан, изобутан, аммиак и др.) вводится в источник и ионизируется. Молекулы исследуемого вещества сталкиваются с ионизированными молекулами газа-реагента (CH_5^+ , C_4H_9^+ и т. д.) при относительно высоком давлении в камере химической ионизации и подвергаются вторичной ионизации путем переноса протона с образованием ионов $[\text{M}+1]^+$ и электрофильного присоединения с образованием $[\text{M}+15]^+$, $[\text{M}+29]^+$, $[\text{M}+41]^+$, $[\text{M}+18]^+$ (в случае NH_4^+). Ион $[\text{M}]^+$ редко образуется за счет переноса заряда. Из-за гидридного переноса в спектрах с ХИ иногда наблюдаются заметные сигналы квазимолекулярных ионов $[\text{M}-1]^+$. Так возникают ионы с четным числом электронов. Избыточная энергия, которая переносится на молекулы образца во время ионизации, мала, обычно менее 5 эВ, что гораздо ниже энергии фрагментации. Как следствие, фрагментация оказывается незначительной, а чувствительность повышенной, потому что общий ионный ток определяется лишь несколькими ионами. Однако информации о структуре молекул из спектров ХИ получается меньше. Обычно квазимолекулярные ионы довольно устойчивы и легко детектируются. При ХИ часто образуются только один или два фрагментных иона, а иногда и ни одного.

Например, в масс-спектре с ЭУ 3,4-диметоксиацетофенона (рис. 1.3) кроме пика молекулярного иона с m/z 180 наблюдаются многочисленные фрагментные пики с m/z в интервале 15–167; в этот интервал попадает доминирующий пик с m/z 165 и заметные пики с m/z 137 и m/z 77. В спектре с ХИ (газ-реагент – метан, CH_4) наблюдается доминирующий пик (100%) иона $[\text{M}+1]^+$, m/z 181, а из других пиков (каждый интенсивностью всего несколько процентов) только пик молекулярного иона m/z 180, пик m/z 209 ($[\text{M}+29]^+$ или $\text{M}+\text{C}_2\text{H}_5^+$) и пик m/z 221 ($[\text{M}+41]^+$ или $\text{M}+\text{C}_3\text{H}_5^+$). Эти последние два пика возникают в результате электрофильного присоединения карбокатионов и очень полезны для идентификации пика молекулярного иона. Первичные ионы CH_4^+ и CH_3^+ образуются при ионизации электронным ударом избытка газа-носителя метана. Они реагируют с избытком метана и дают вторичные ионы.



Энергонасыщенность различных вторичных ионов (соответственно из метана, изобутана и аммиака) уменьшается в ряду $\text{CH}_5^+ > t\text{-C}_4\text{H}_9^+ > \text{NH}_4^+$. Выбирая газ-реагент, можно направлять процессы при ХИ от преимущественного образования иона $[\text{M}+1]^+$ к фраг-

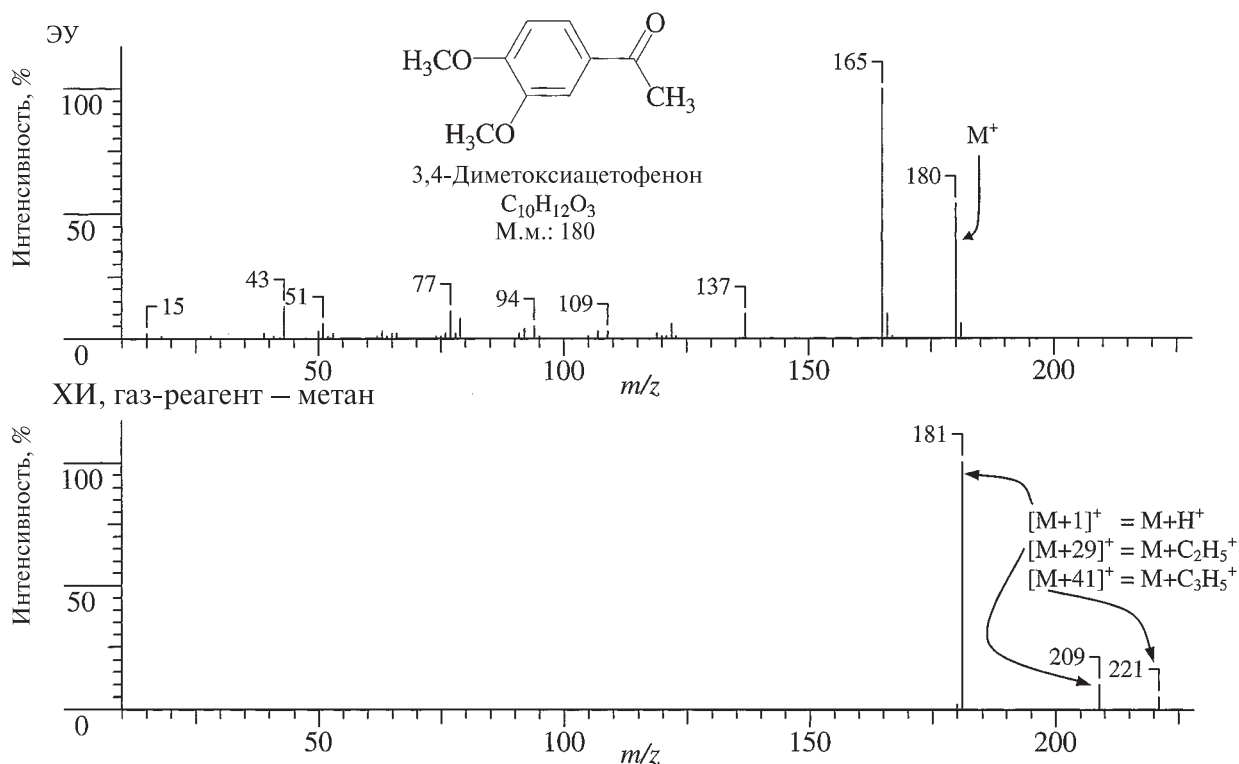


Рис. 1.3. Масс-спектры с ионизацией ЭУ и химической ионизацией 3,4-диметоксиацетофенона

ментации. Например, в масс-спектре диоктилфталата при использовании метана в качестве газа-реагента доминирует пик ($[M+1]^+$ с m/z 391); более важными являются фрагментные пики (например, с m/z 113 и 140) с интенсивностями 30–60% от интенсивности основного пика. При использовании изобутана в качестве газа-реагента пик $[M+1]^+$ остается основным, а интенсивности фрагментных пиков составляют ~5%.

Масс-спектры, полученные с использованием ХИ, не пригодны ни для поиска (ручного или компьютерного) в спектроскопических базах данных, ни для определения структуры. В основном они используются для детектирования молекулярных ионов и определения молекулярных масс.

1.3.2. Методы десорбционной ионизации

Методы десорбционной ионизации основаны на том, что ионизированные молекулы пробы десорбируются непосредственно из конденсированной фазы в газовую. Первоначально метод применяли для больших молекул, нелетучих или ионных соединений. У данного приема имеются значительные неудобства. Для обычных образцов десорбционные методы в общем не эффективны. Часто такие спектры несут ограниченную информацию. В случае неизвестных соединений методы десорбции используют в первую очередь для определения молекулярной массы, иногда с высокой точностью. Однако даже для этих целей метод нужно использовать с осторожностью, так как идентификация молекулярного или квазимолекулярного иона может оказаться ненадежной. Получающийся спектр часто бывает усложнен ионами вещества матрицы.

1.3.2.1. Полевая десорбция

В методе полевой десорбции (ПД, field desorption, FD) проба помещается на металлический эмиттер, на поверхность которого нанесены тонкие углеродные микроиглы. Эти микроиглы активируют поверхность, на которую подается ускоряющий потенциал и которая функционирует как анод. Очень высокий градиент потенциала на концах игл ионизирует молекулу пробы, и возникший катион выталкивается с поверхности эмиттера. Такие ионы имеют небольшую избыточную энергию, фрагментация происходит в минимальной степени, т. е. обычно наблюдается только пик молекулярного иона. Например, в возбуждаемых методами ЭУ и ХИ спектрах стероида холест-5-ен-3,16,22,26-тетрола пик молекулярного иона невидим. Однако в масс-спектре с ПД (рис. 1. 4) доминирует пик молекулярного иона и фактически не наблюдается фрагментация.

Полевая десорбция отошла на второй план с появлением метода ББА (бомбардировка быстрыми атомами, см. следующий раздел). Несмотря на то что метод ПД для неполярных соединений часто полезнее, чем ББА, и в нем отсутствует влияние уровня фона, который возникает при разложении вещества матрицы, он не стал таким распространенным, как ББА; вероятно, из-за того, что производители оборудования активно внедряют именно ББА.

1.3.2.2. Бомбардировка быстрыми атомами

При ионизации в процессе бомбардировки быстрыми атомами (ББА, fast atom bombardment, FAB) ксенона и аргона с высокой энергией (6–10 кэВ) облучают пробу в виде раствора в жидкости с низким давлением паров (например, в глицерине). Матрица защищает пробу от избыточного радиационного разрушения. Близкий метод ионизации – жидкостная вторичная ионизация или вторично-ионная масс-спектрометрия (ВИМС, liquid secondary ionization mass spectrometry, LSIMS) – отличается использованием ионов цезия с более высокой энергией (10–30 кэВ)

В обоих методах в результате присоединения катионов образуются положительные ионы $[M+1]^+$ или $[M+23, Na]^+$ и отрицательные ионы, возникающие при депротонировании $[M-1]^+$; ионы обоих типов обычно имеют единичный заряд. В зависимости от прибора ББА можно использовать для регистрации масс-спектров высокого разрешения; ББА главным образом применяют при исследовании больших нелетучих молекул, особенно для определения молекулярной массы. Для большинства классов соединений часть спектра в области низких масс менее информативна, из-за того что там могут проявиться ионы вещества матрицы. Однако для соединений некоторых классов с молекулами, составленными из «строительных блоков» (таких как полисахариды и полипептиды), фрагментация обычно происходит по гликозидным и пептидным связям соответственно, что дает возможность определять структурные последовательности в этих соединениях.

Верхний предел массы для ББА (и ВИМС) находится между 10 и 20 кДа, однако ББА наиболее полезен до 6 кДа. Этот метод ионизации чаще используется в приборах с двойной фокусировкой с разрешением около 0.3 m/z во всем интервале масс. Метод сочетается с большинством типов анализаторов масс. Самая сложная проблема, возникающая при использовании ББА, заключается в высоком уровне сигналов ионов вещества матрицы, что ограничивает чувствительность и скрывает важные фрагментные ионы.

[. . .]