



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Zastosowanie spektrometrii mas do określania struktury związków organicznych

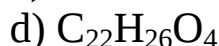
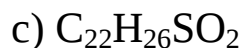
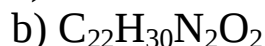
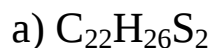
(opracowała Anna Kolasa)

Uwaga: Informacje na temat nowych technik jonizacji, budowy analizatorów, nowych metod detekcji jonów a także wysokorozdzielczej spektrometrii masowej oraz łączenia chromatograficznych metod rozdzielu i oczyszczania substancji ze spektrometrią masową można znaleźć w następujących opracowaniach:

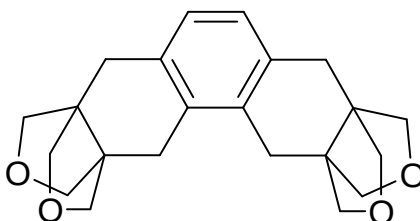
- 1) Maciej Góra, Jarosław Wilmowski, Wprowadzenie do spektrometrii mas; <http://pegaz.uj.edu.pl>
- 2) Witold Danikiewicz, Zaawansowane metody identyfikacji związków organicznych 2009/2010, wykłady 3,4,5,6; <http://www.icho.edu.pl/PL/PhDWitDan/WD.htm>
- 3) Adam S. Płaziak, Spektrometria Masowa Związków Organicznych; Wydawnictwo Naukowe UAM Poznań 1997
- 4) E. de Hoffmann. J. Charette, V. Stroobant, Spektrometria Mas, WNT Warszawa 1998

Zadania

1. ^[1] Zarejestrowane widmo masowe HRMS (z ang. High Resolution Mass Spectrometry) wysokiej rozdzielczości pewnego związku wykazało obecność pasma macierzystego przy wartości m/z 354.183441. Biorąc pod uwagę dokładne masy najbliższych izotopów węgla, wodoru, azotu, siarki i tlenu (C 12,000000; H 1,007825; N 14,003074; S 31,972070; O 15,994915) podaj wzór sumaryczny tego związku, wybierając spośród następujących ewentualności:



2. ^[1] Zaproponuj drogę fragmentacji przedstawionego poniżej heterocyklicznego propelanu:



wskazując pochodzenie następujących pasm m/z w jego widmie masowym:

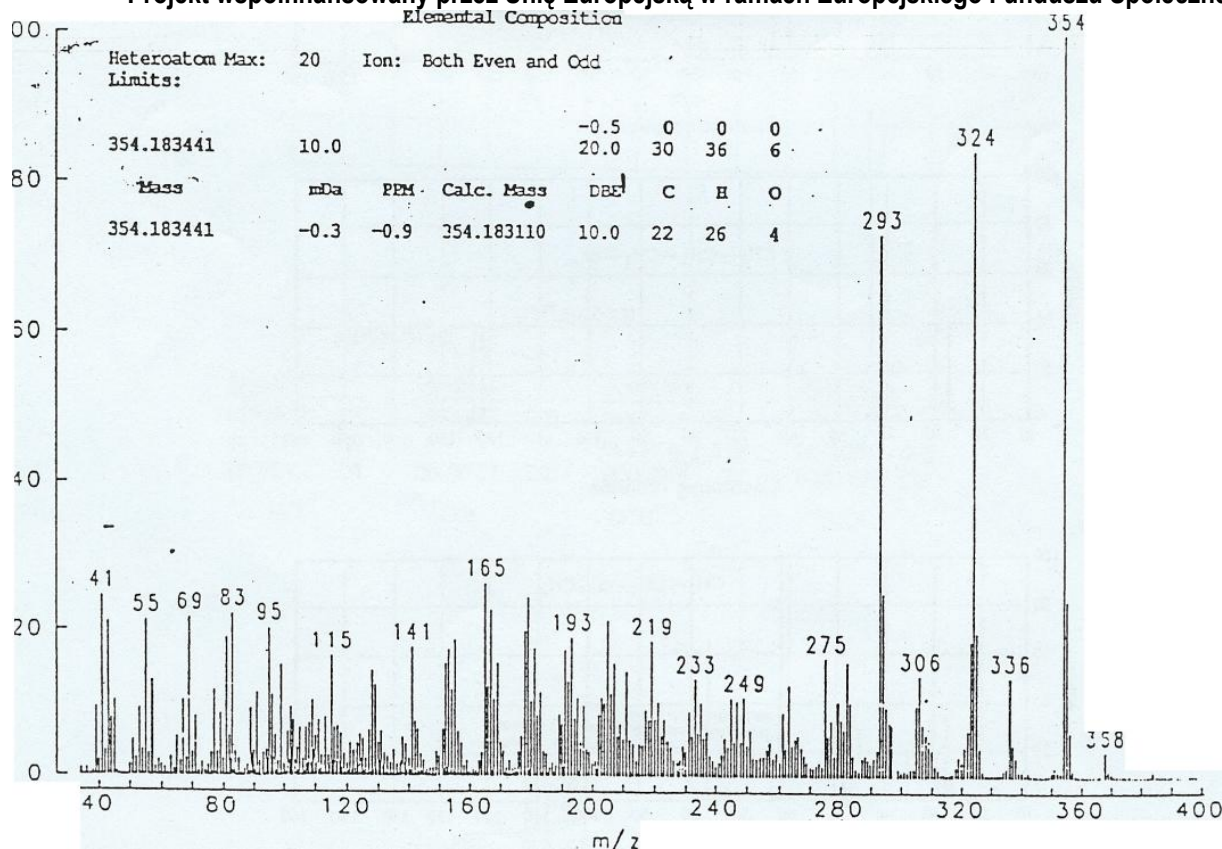
324 (85%)

293 (75%)

O czym świadczy fakt, że pasmo macierzystego 354 (100%) jest jednocześnie pasmem głównym?

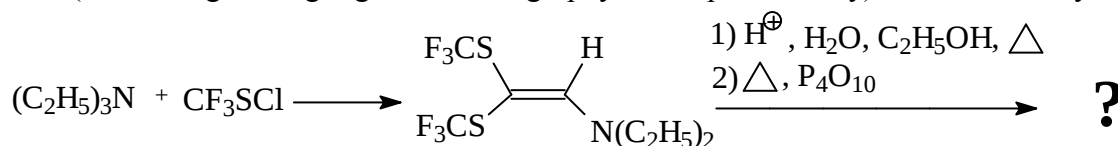


Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego



3. ^[2] Trietyloamina jest często stosowana w reakcjach substytucji z udziałem chlorków do wylapywania chlorowodoru, tworzącego się jako produkt uboczny. Tymczasem w przypadku użycia jako substratu chlorku trifluorometylosulfenylowego CF_3SCl wyosobniono fluorowany produkt reakcji samej trietyloaminy z wymienionym chlorkiem czyli następującą enaminę:

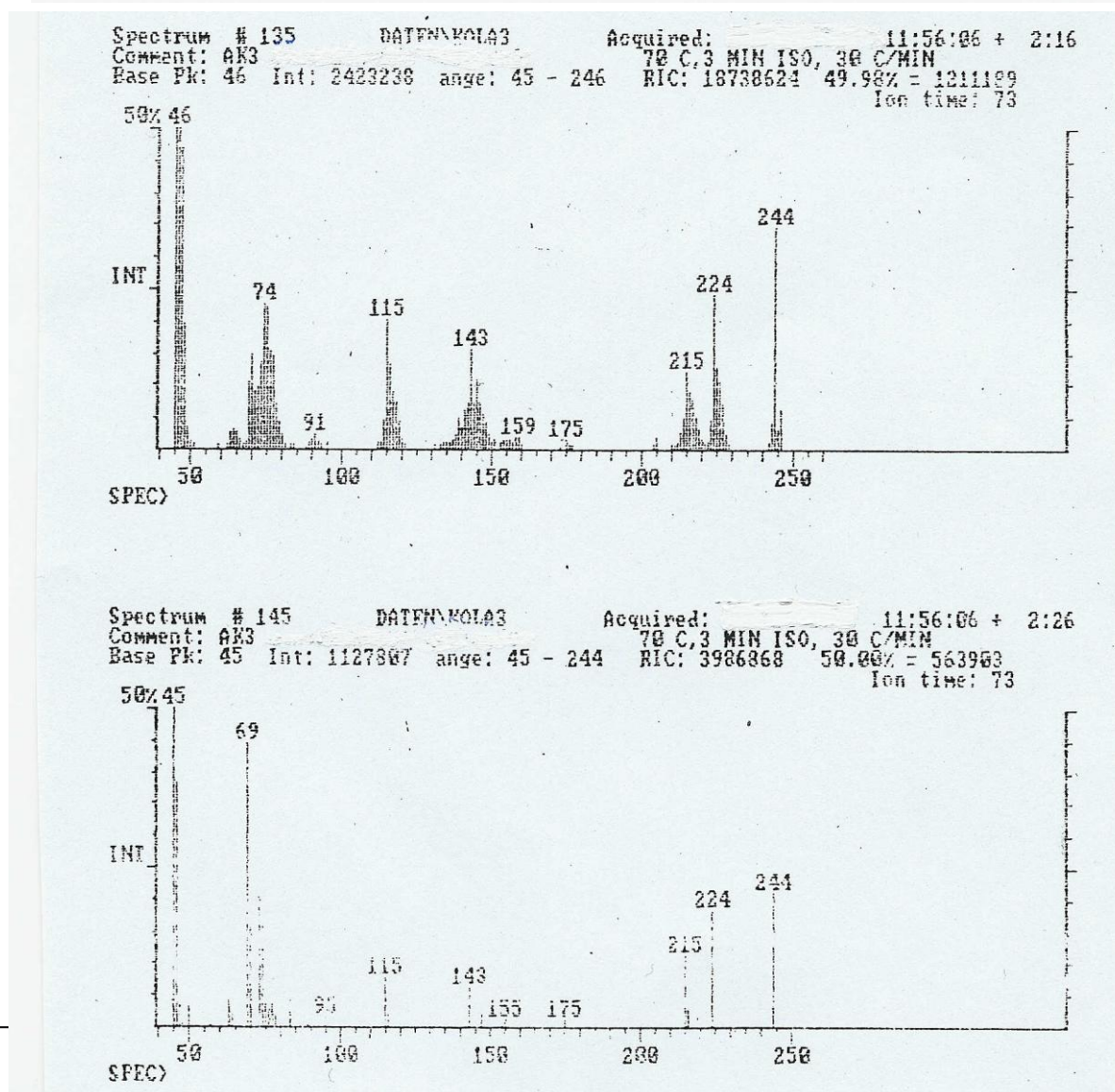
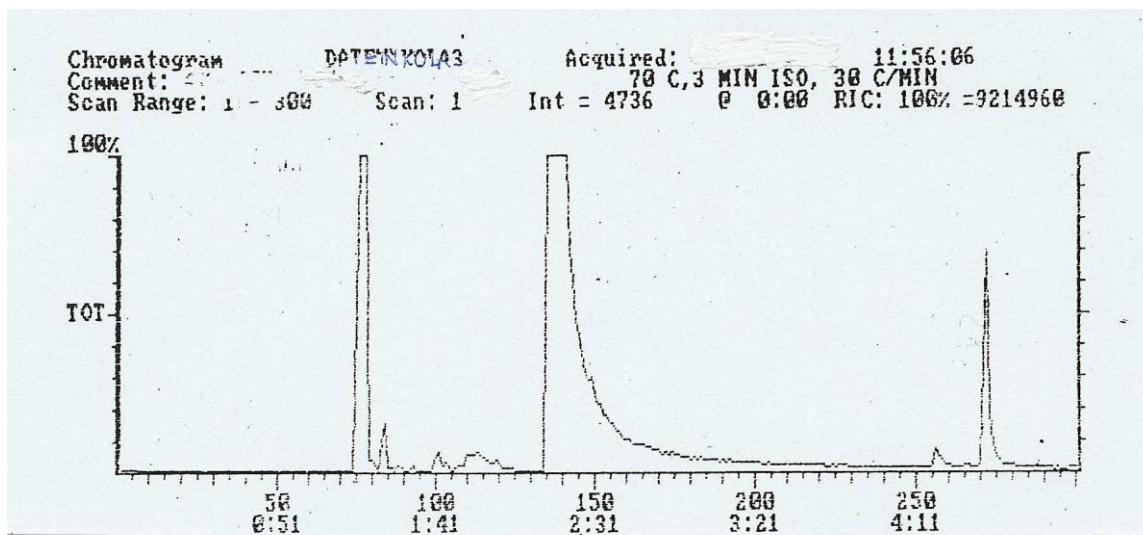
1-(*N,N*-dietyloamino)-2,2-bis(trifluorometylosulfanylo)eten. Kwasowa hydroliza tej enaminy, przeprowadzona przez jej ogrzewanie w etanolu z dodatkiem kwasu solnego a następnie destylację otrzymanej mieszaniny znad P_4O_{10} dała surowy produkt reakcji, który poddano badaniu GC/MS (skrót z angielskiego: gas chromatography/mass spektrometry) w celach analitycznych.



Zamieszczony poniżej chromatogram (uwaga: pik #75 w chromatogramie odpowiada *n*-pentanowi, użytemu jako rozpuszczalnik) wykazuje obecność piku głównego o największej intensywności (>100%). Zapis taki nie pozwala na jednoznaczne określenie czy wyciek z kolumny jest substancją jednorodną, bowiem pik może być wynikiem nałożenia się dwóch lub więcej pików substancji o zbliżonym czasie retencji. W celu określenia czy substancja jest jednorodna zdejmujemy się widma masowe w różnych miejscach pików. Tutaj wykonano to dla czasów retencji #135 i #145. Na podstawie zamieszczonych poniżej widm masowych określ czy jest to substancja jednorodna czy też mieszanina.



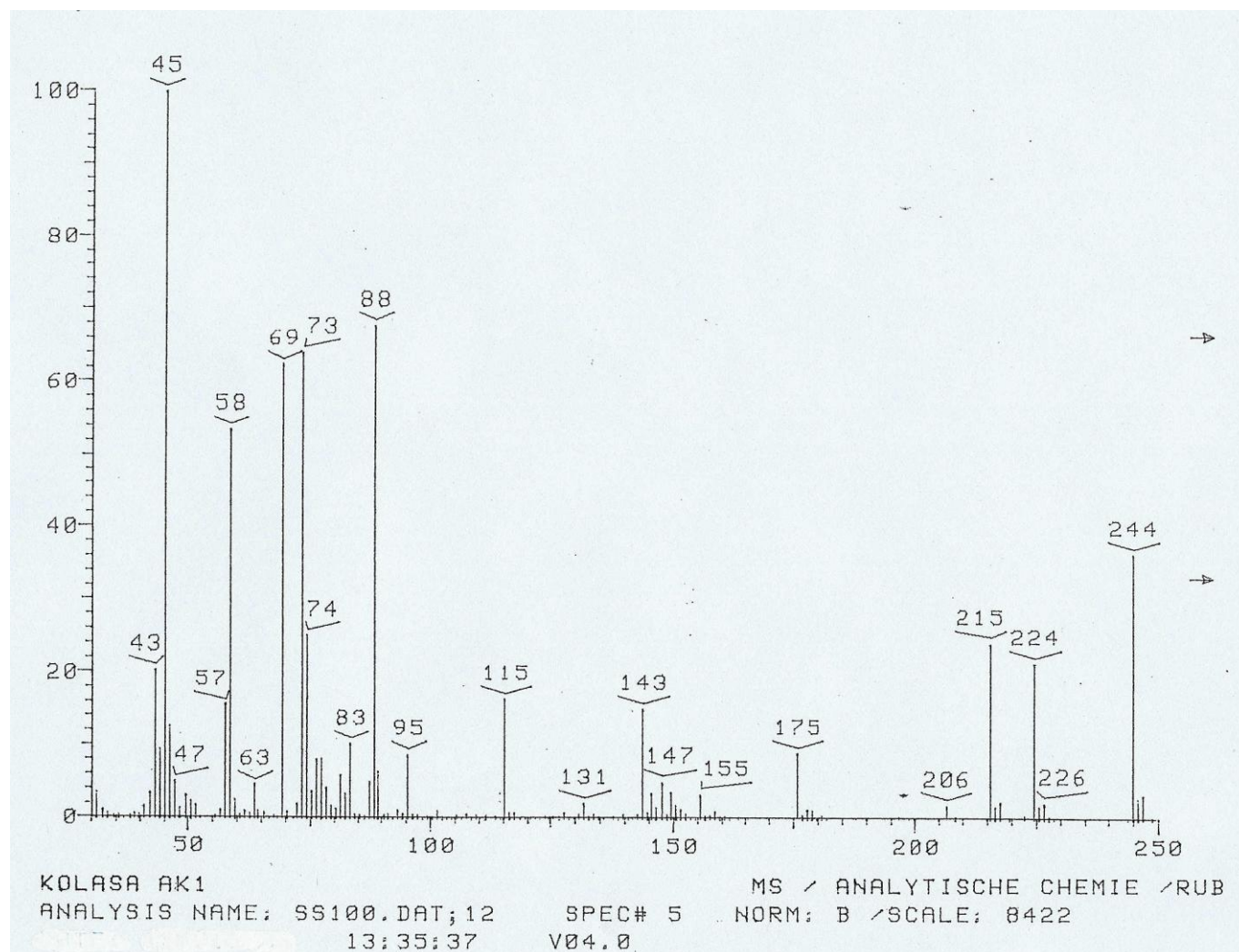
Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego





Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

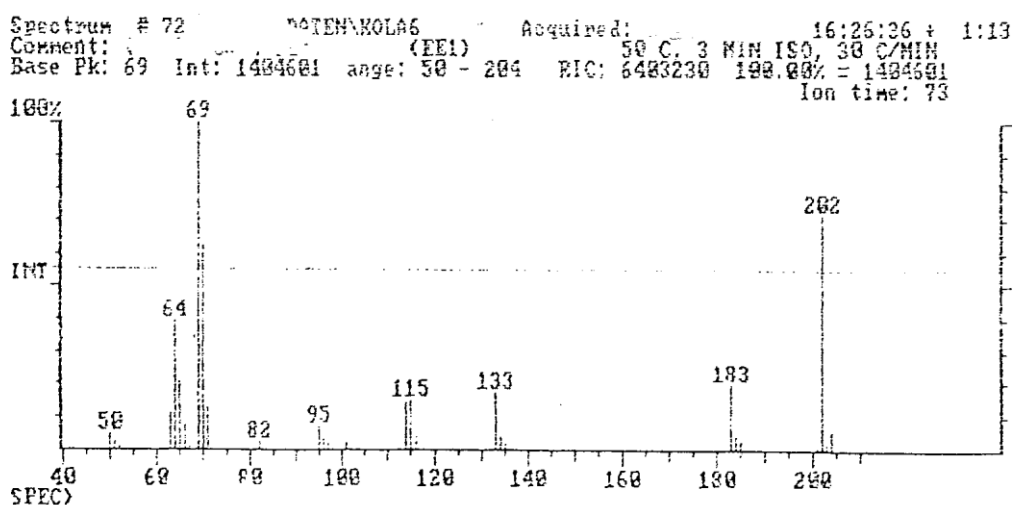
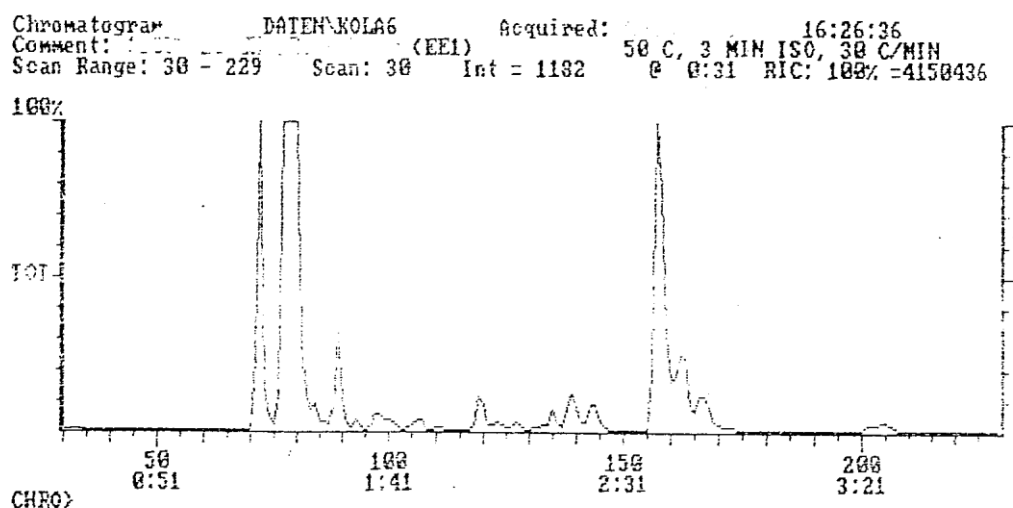
Dla oczyszczonego następnie głównego produktu reakcji wykonano widmo MS techniką EI. Na jego podstawie, posługując się też znajomością chemii określ strukturę otrzymanego produktu. Na jej potwierdzenie zaproponuj główne drogi fragmentacji tego związku.





Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

2. ^[3]W trakcie nieudanych prób wprowadzania grupy $-\text{SCF}_3$ do eteru dietylowego, eteru diizopropylowego oraz tetrahydrofuranu przy zastosowaniu chlorku trifluorometylosulfenylowego w *n*-pentanie z wymienionych trzech reakcji wyosobniono identyczny produkt (IR) zawierający fluor. Dla surowego produktu wykonano badania GC/MS wyodrębniając dwie lotne frakcje. Pierwsza z nich (spektrum #72) to bis(trifluorometylo)disulfan CF_3SSCF_3 . Jego obecność w mieszaninie świadczy o **rodnikowym** przebiegu reakcji.

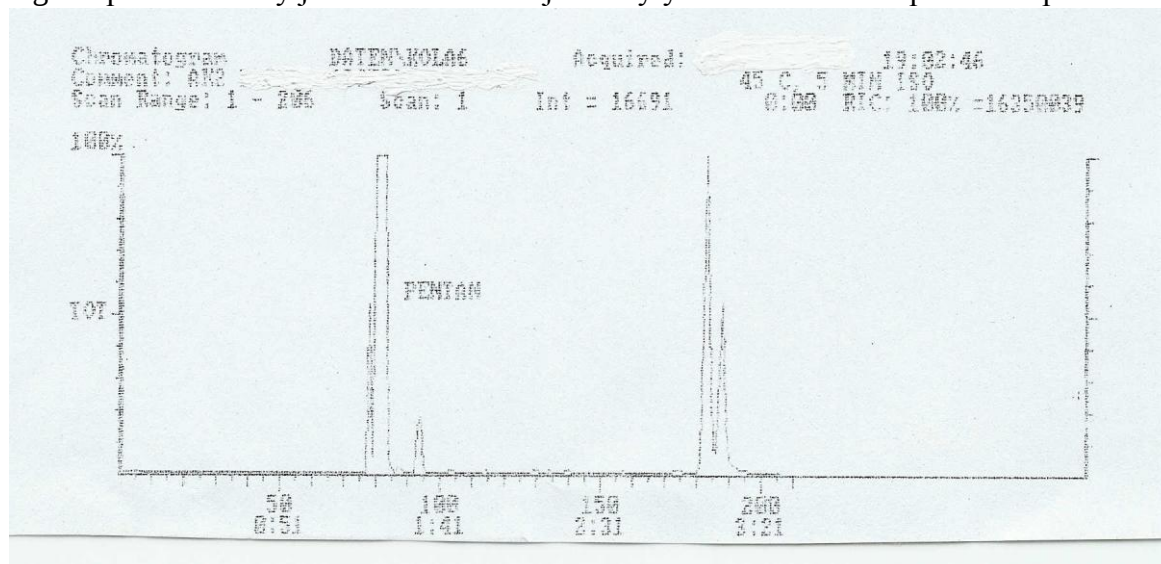




Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

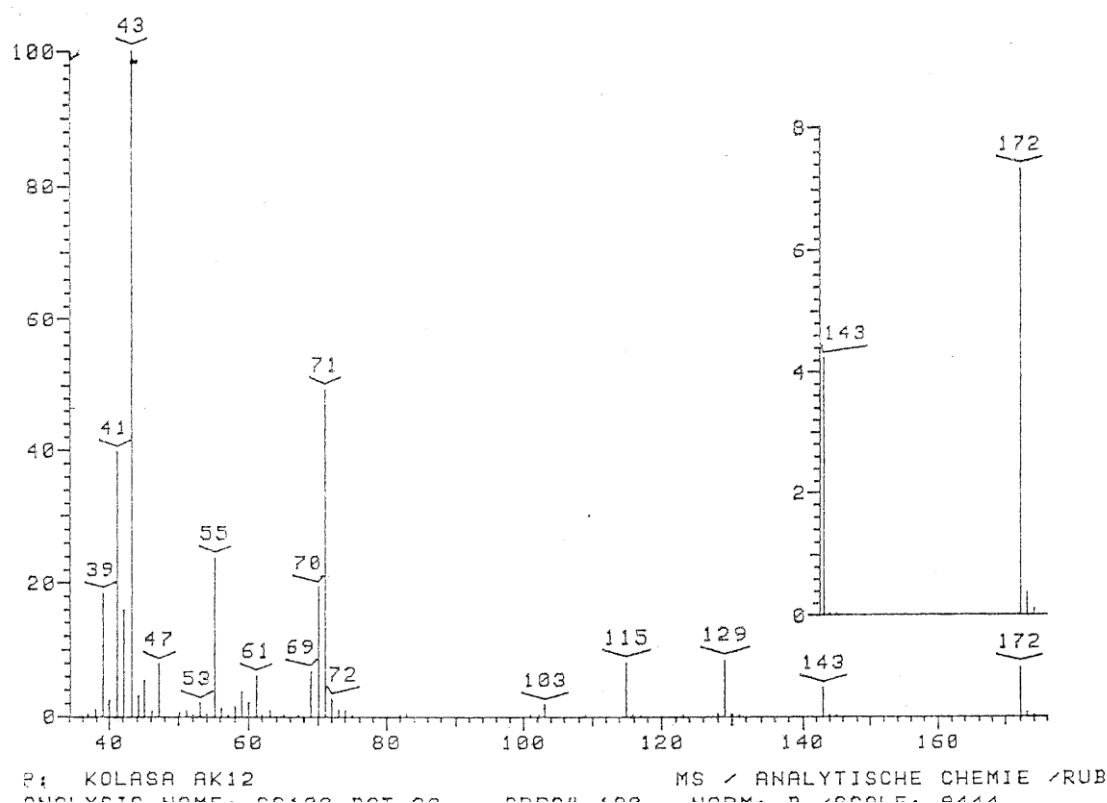
Dla wyosobnionej chromatograficznie głównej frakcji ponownie wykonano badania GC/MS, co dało następujący wynik:

(Uwaga: *n*-pentan obecny jest w mieszaninie jako użyty do rozcieńczenia próbki rozpuszczalnik)



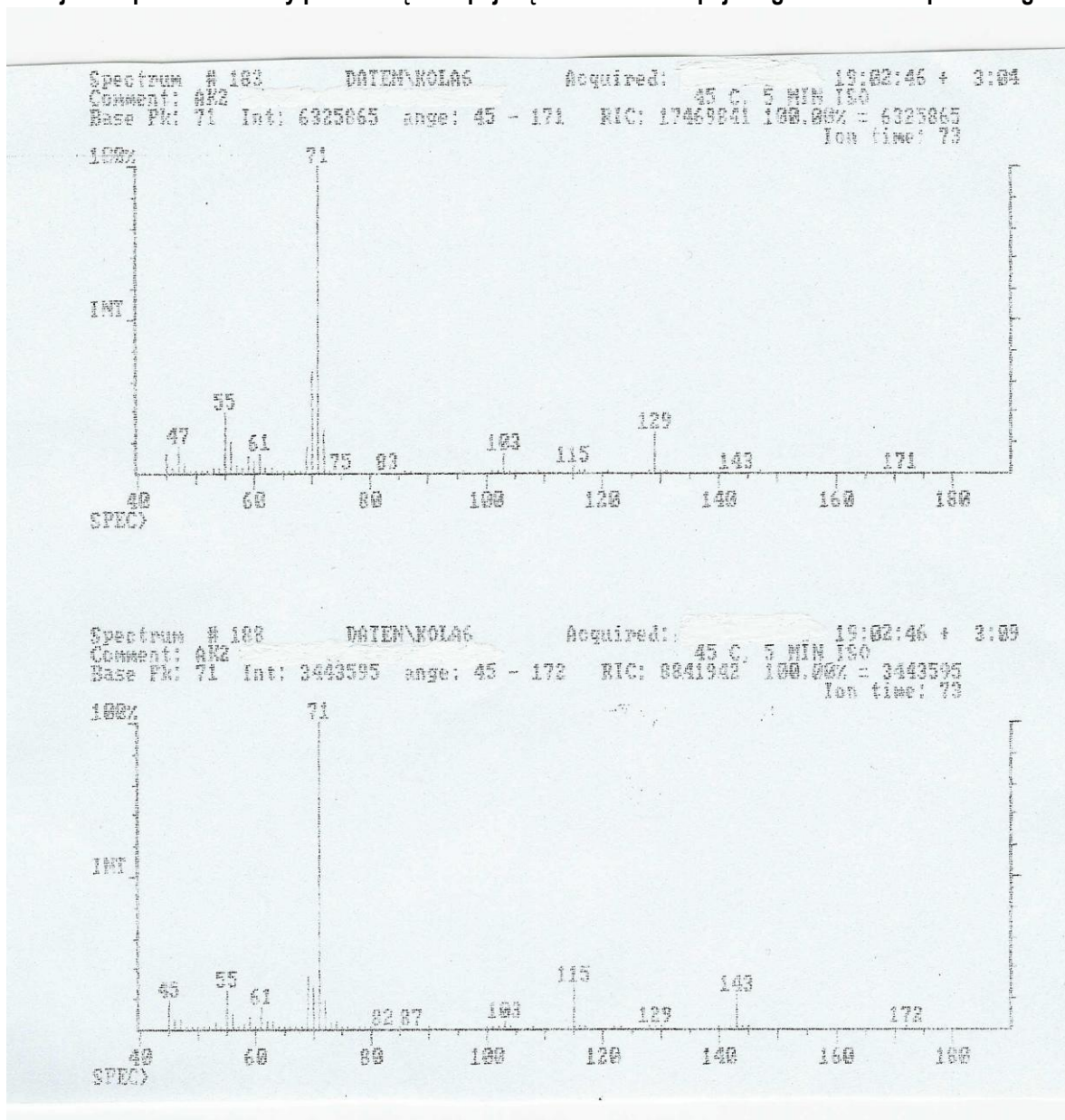
Przyjmując, że grupa $-SCF_3$ pełni rolę pseudohalogenu i posługując się fragmentacją określ przypuszczalną strukturę dwóch produktów reakcji (widma #183 i #188)

Widmo EI mieszaniny obu produktów wygląda następująco:





Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego



Literatura:

- [1] Jamrozik J., Żesławski W.; *Chem. Ber.* **127** (12), 2471 – 2474 (1994)
- [2] A. Kolasa, M. Lieb; *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 319 - 321
- [3] A. Kolasa, *J. Fluorine Chem* **54** (1-3), 266 (1991)