

Autoři: Pavel Zachař, David Sýkora

Ukázky spekter k procvičování na semináři:

Interpretace je v následujících blocích:

1. Srovnání EI, CI, elektropray
2. Význam vysokého rozlišení - stejná nominální hmotnost, ale různé elementární složení
3. uhlovodíky – větvení, alkany, alkeny, aromatika, vícejaderná – násobné ionty substituovaná aromatika –tropylium
4. izotopy –Cl, Br, C (narozdíl od F)
5. –OH, -O-, keto, kyseliny, estery, aminy – charakteristické ionty a základní typy fragmentace

Kromě případů, které jsou výslovně uvedeny, jsou všechna ostatní spektra pořízena elektronovou ionizací (ionizací nárazem elektronu) (EI) o energii ionizujících elektronů 70eV.

- 1. Srovnání MS amfetaminu získaného elektronovou ionizací a chemickou ionizací s ionizačním plynem methanem**
EI – intenzivní fragmentace, není molekulární ion, CI – intenzivní M+1.
- 2. Spektrum sulfamethazinu získané elektrospřejem (ESI)**
Ve spektru charakteristické ionty $[M+H]^+$, $[M+Na]^+$.
- 3. Spektrum proteinu lysozymu (makromolekula M~14300 Da) získané elektrospřejem (ESI)**
Charakteristické jsou vícenásobně nabitě ionty $M^{9+} \dots M^{15+}$.
- 4. Srovnání spekter různých molekul (N₂, CO, C₂H₄) o stejné nominální hmotnosti získaných na přístroji s nízkým rozlišením a na přístroji s vysokým rozlišením**
V případě spekter s nízkým rozlišením (a) nelze podle molekulárního iontu rozlišit N₂, CO a C₂H₄. Správná identifikace látek je ale i za těchto okolností možná s využitím fragmentových iontů.
Na přístroji s vysokým rozlišením (b) je možno přímo na základě přesného měření hmotnosti molekulárního iontu rozlišit jednotlivé látky i ve směsi.
- 5. Závislost fragmentace molekuly na struktuře**
Srovnání fragmentace uhlovodíků C₆H₁₄ – s větším větvením nastává intenzivnější fragmentace, snižuje se intenzita molekulárního iontu.
- 6. Charakteristická spektra alkanů**
Typická „obalová křivka“ nevětvených alkanů (charakteristické ionty 29, 43, 57 atd.)
V případě větvení je v tomto místě intenzivnější ion.

- 7. Spektra alkenů a cykloalkanů jsou podobná, a to nejen shodnou molekulovou hmotností, ale i fragmentovými ionty**
Molekulární ion cykloalkanů bývá intenzivnější. Charakteristické ionty alkenů jsou 27, 41, 55 atd.
- 8. Aromatické uhlovodíky**
Intenzivní molekulární ionty, přítomnost vícenásobně nabitých iontů M^{2+} (u poloviční hmotnosti)
- 9. Aromatické uhlovodíky s postranním alifatickým řetězcem**
Štěpení postranního řetězce, stabilita aromaticity. U jednojaderných intenzivní ion m/z 91, tzv. tropylium – rozšíření kruhu na sedmičlenný. Obtížná rozlišitelnost polohových izomerů.
- 10. Izotopové zastoupení**
Konstantní, a proto charakteristické izotopové zastoupení u řady prvků může sloužit ke zjištění přítomnosti prvku v molekulárním nebo fragmentovém iontu a k určení počtu těchto atomů v daném iontu. Některé prvky mají pouze jeden typ, např. ^{19}F . Ion m/z 97 ve spektru fluorbenzenu odpovídá zastoupení uhlíku ^{13}C v molekule (a). Pro chlor je $^{35}\text{Cl} : ^{37}\text{Cl} = 3 : 1$, pro větší počet atomů odpovídající kombinace obou izotopů – např. pro Cl_2 kombinace $^{35}\text{Cl}+^{35}\text{Cl}$, $^{35}\text{Cl}+^{37}\text{Cl}$, $^{37}\text{Cl}+^{37}\text{Cl}$ v odpovídajících poměrech (b). Přírozené zastoupení bromu $^{79}\text{Br} : ^{81}\text{Br} \sim 1:1$, z toho vyplývá i tvar klastru při větším počtu atomů bromu (c).
- 11. Alkoholy**
Charakteristická pro primární alkoholy je přítomnost iontu m/z 31 odpovídající iontu $\text{CH}_2=\text{OH}^+$ a u alkoholů s řetězcem delším nebo alespoň C_4 odštěpení vody cyklickým mechanismem. U kratšího řetězce toto odštěpení vody nenastává (srovnej 1-butanol, 2-butanol, izobutanol). U delších alifatických alkoholů je nápadná podoba se spektrem olefinu (cykloalkanu), molekula totiž téměř chybí a nejvyšším iontem je $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$. Zásadní rozdíl však je v přítomnosti iontu m/z 31 u alkoholů primárních, u sekundárních alkoholů m/z 45.
- 12. Etery**
U etherů je charakteristické α -štěpení, tzn. zde vznik iontu $\text{CH}_2=\text{O}^+ - \text{R}$, který podléhá dalšímu štěpení (eliminaci olefinů) až po vznik iontu m/z 31. Kromě toho jsou však možné i další cesty – přímé odštěpení alkylu aj.
- 13. Ketony**
 α -štěpením vznikají ionty $\text{R}-\text{CO}^+$, které dále ztrácejí CO . Vedle toho však existuje významné štěpení - McLaffertyho přesmyk, který se uplatňuje u všech sloučenin s dvojnou vazbou (zde $\text{C}=\text{O}$), které mají dostatečně dlouhý řetězec ($\text{R}-\text{CH}-\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{X}^+$). Dochází k eliminaci olefinu z molekuly a vzniku **sudého** přesmykového iontu. Který z mechanismů převáží je však vždy dáno konkrétní strukturou dané molekuly.
- 14. Kyseliny**
U všech karboxylových kyselin s řetězcem delším než u kyseliny propionové je významný McLaffertyho přesmyk za vzniku iontu m/z 60. U nenasycených kyselin konkuruje štěpení podle dvojnou vazby olefinu, vznikají ionty nenasycené řady (41, 55...), ion m/z 60 bývá přítomen, ale v menší míře.

15. Estery

Štěpení analogické jako u kyselin, charakteristický ion je m/z 74 pro methylestery, 88 pro ethylestery atd.

16. Aminy

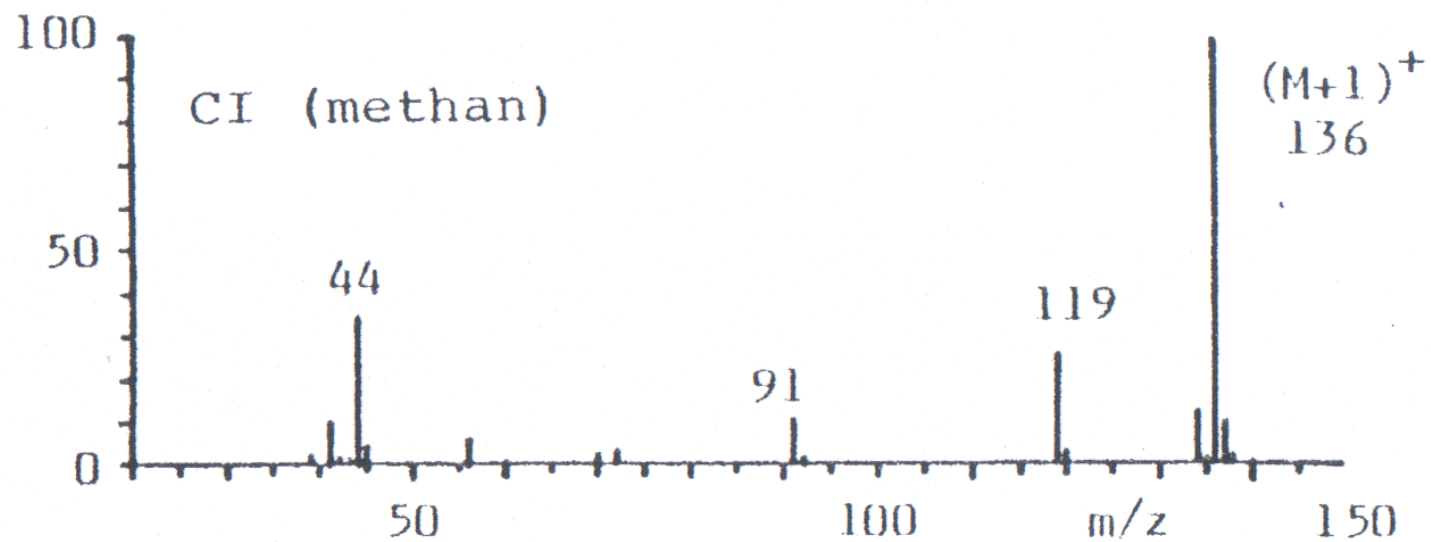
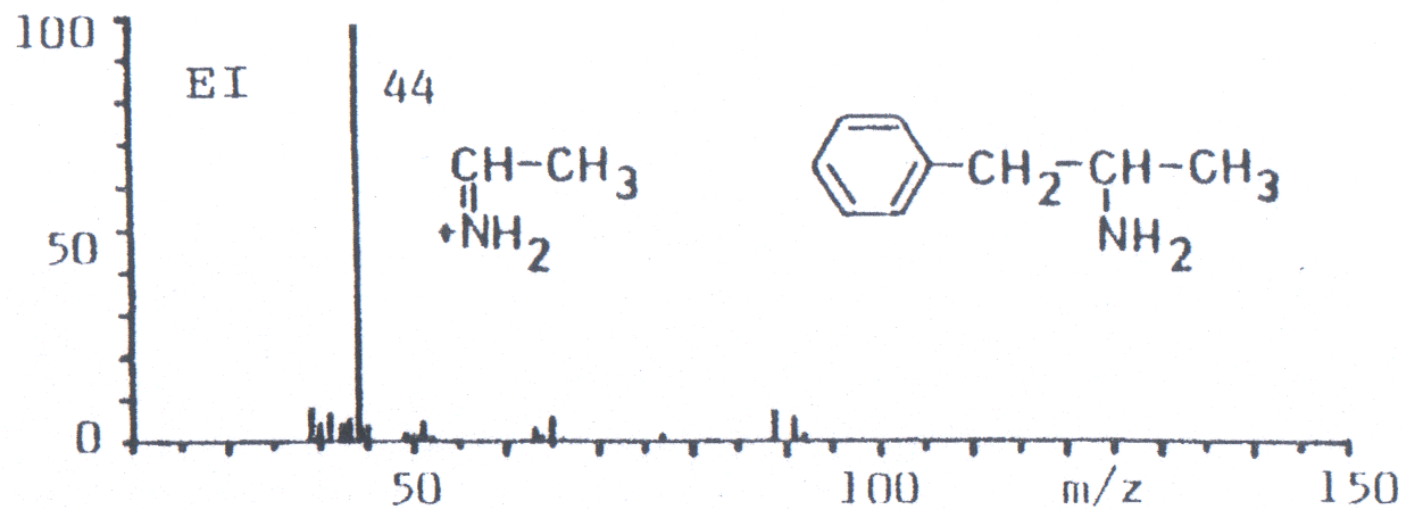
U aminů nedochází **nikdy** k eliminaci NH_3 analogické k odštěpení vody z alkoholů nebo k jinému přímému štěpení C-N vazby. Převažuje štěpení na α -uhlíku za vzniku iontu m/z 30 nebo odpovídajícího vyššího iontu (44, 58...) -podle místa substituce na řetězci (1-, 2- atd.) nebo typu aminu (NH_2 , NHR , NR_2). Pro všechny aminy je důležité uplatnění dusíkového pravidla – lichá molekula, sudé ionty.

V testu na cvičení se bude vyžadovat, aby studenti identifikovali alkan, alken, aromatický uhlovodík, izotopy chloru a bromu, alkohol, karboxylovou kyselinu a její ester, amin.

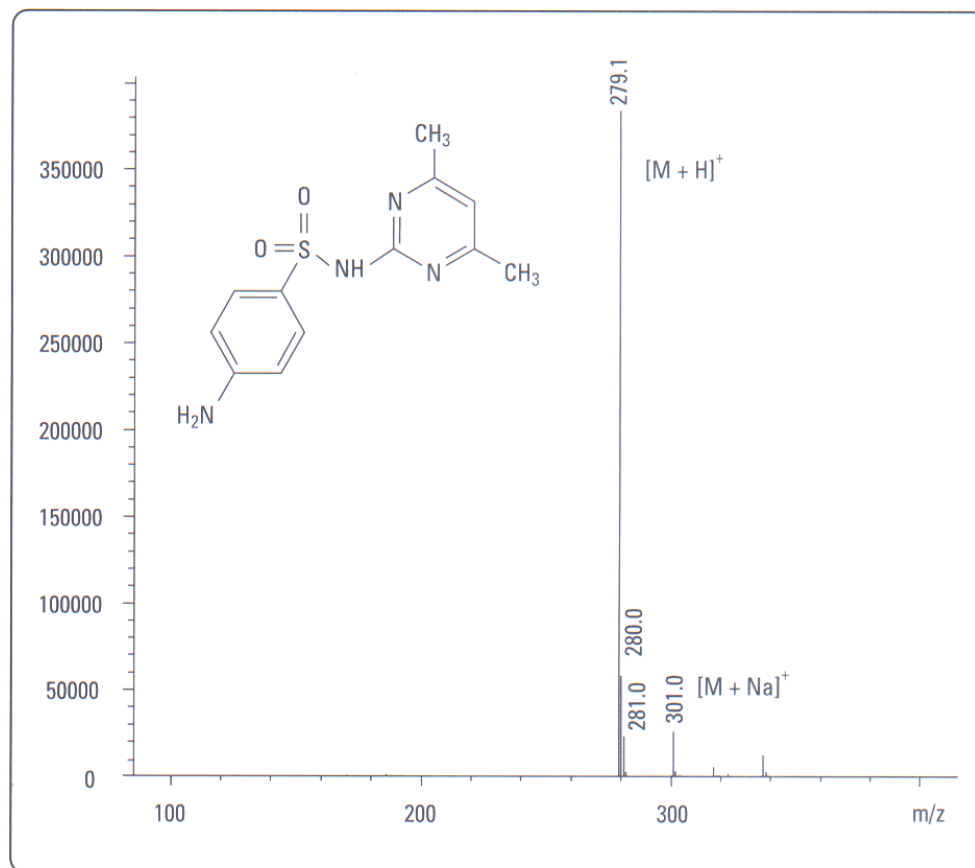
Studenti dostanou po 2 spektrech na interpretaci.

Ukázky spekter k procvičování – 1.

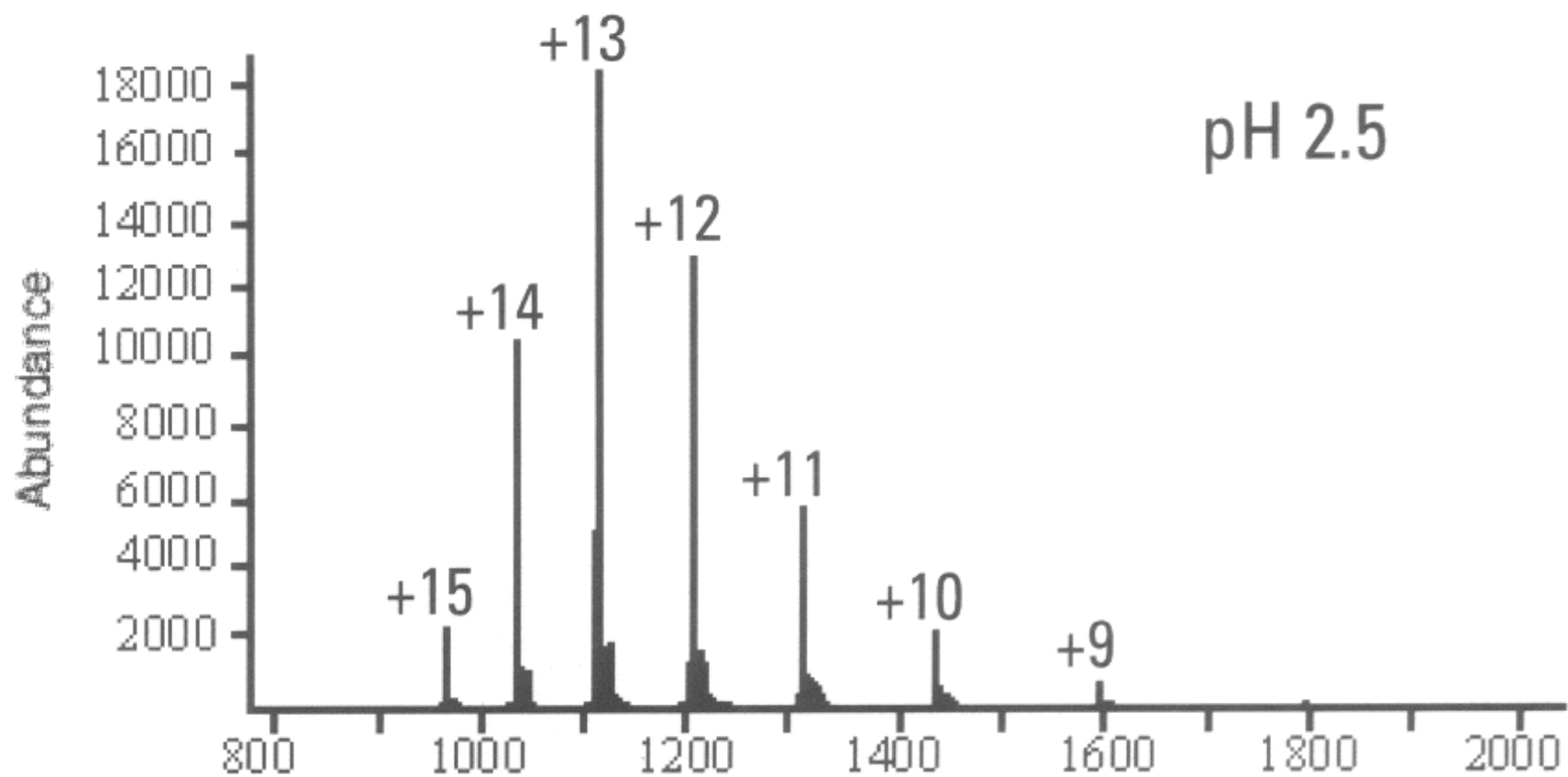
AMFETAMIN M^+ 135



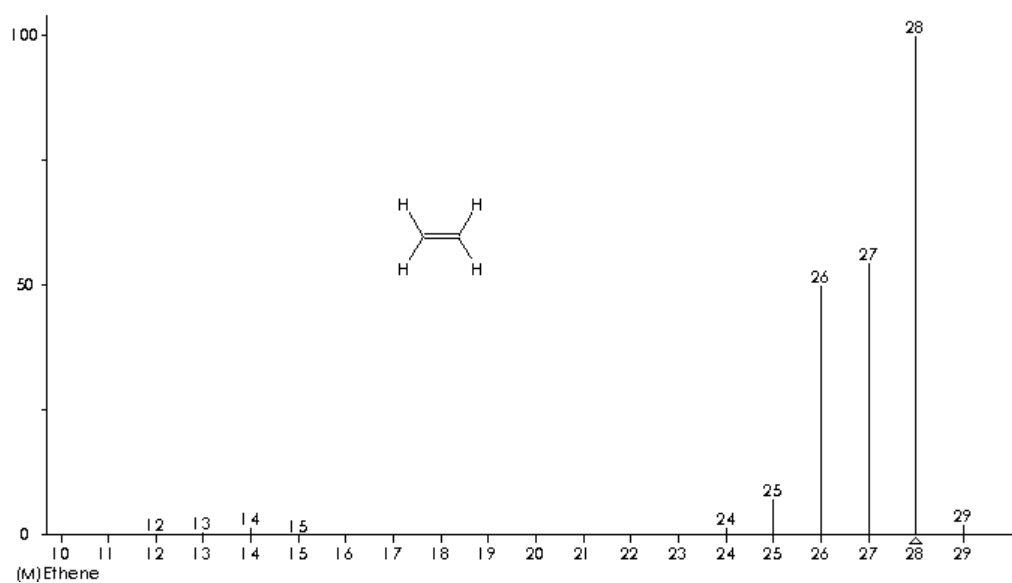
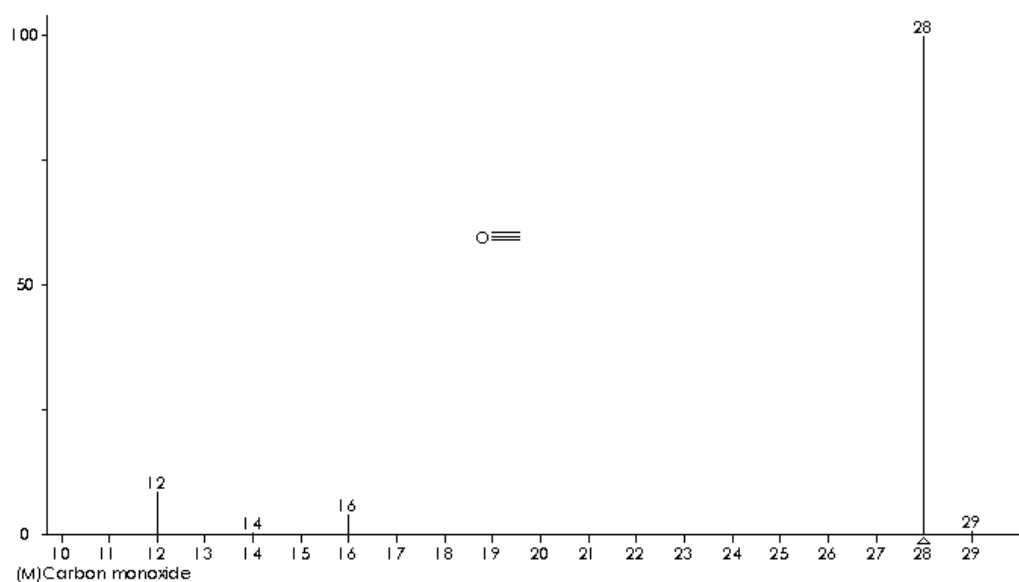
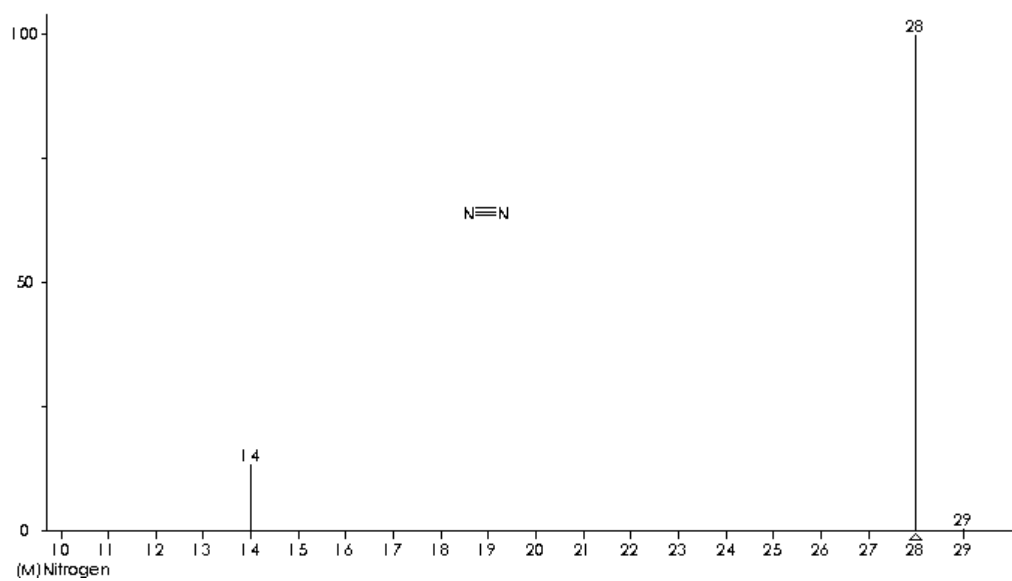
Ukázky spekter k procvičování – 2.



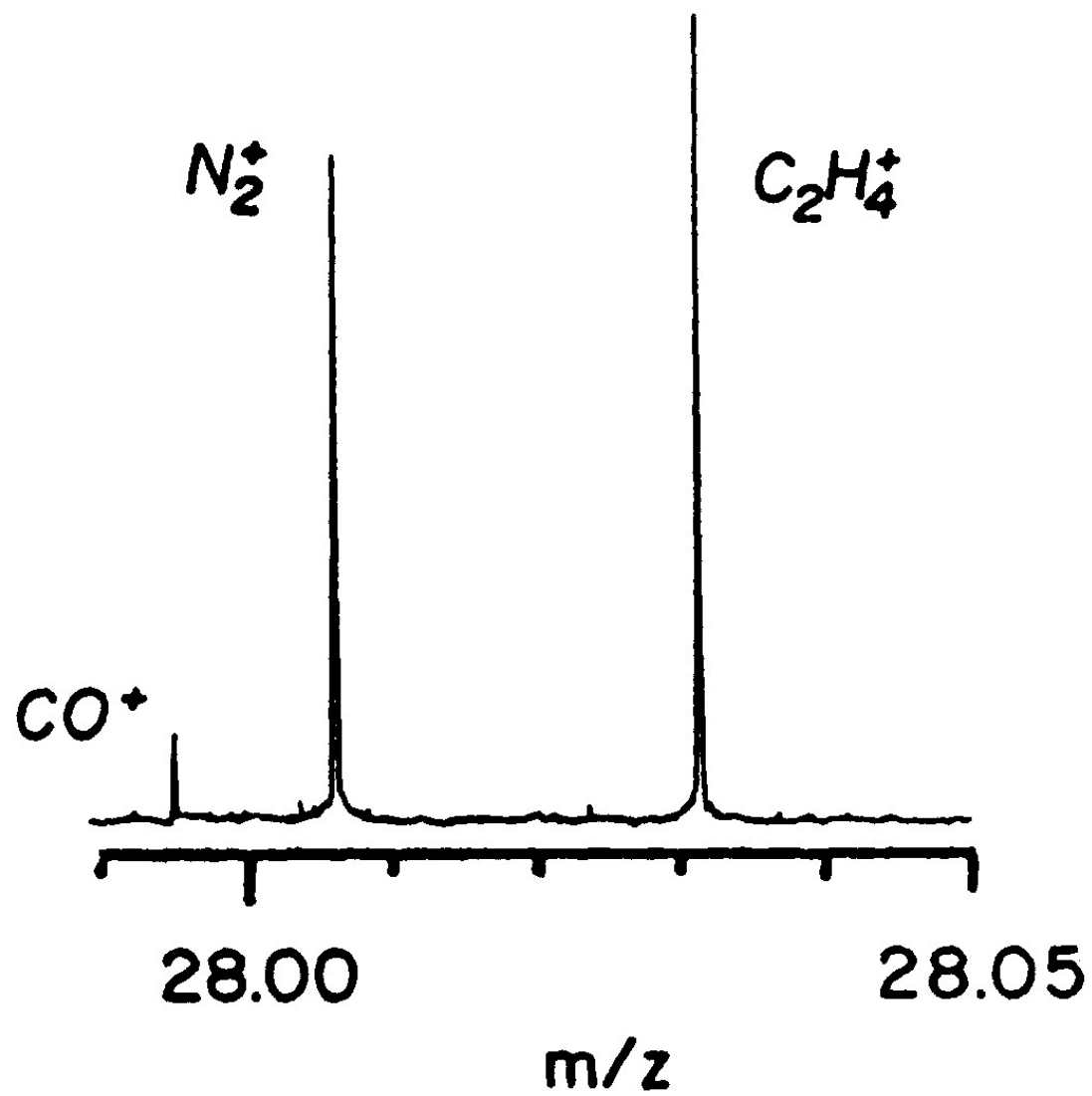
Ukázky spekter k procvičování – 3.



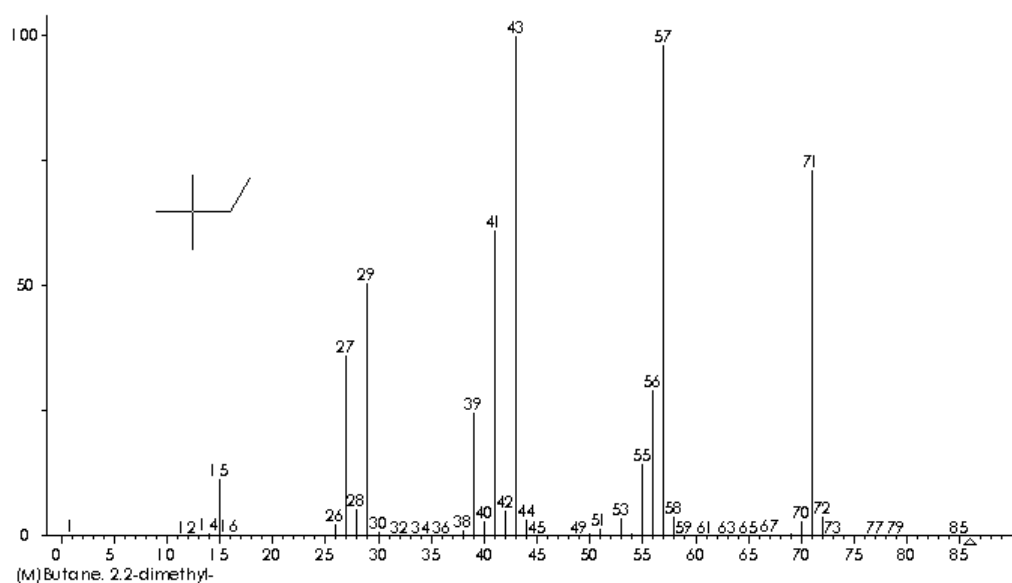
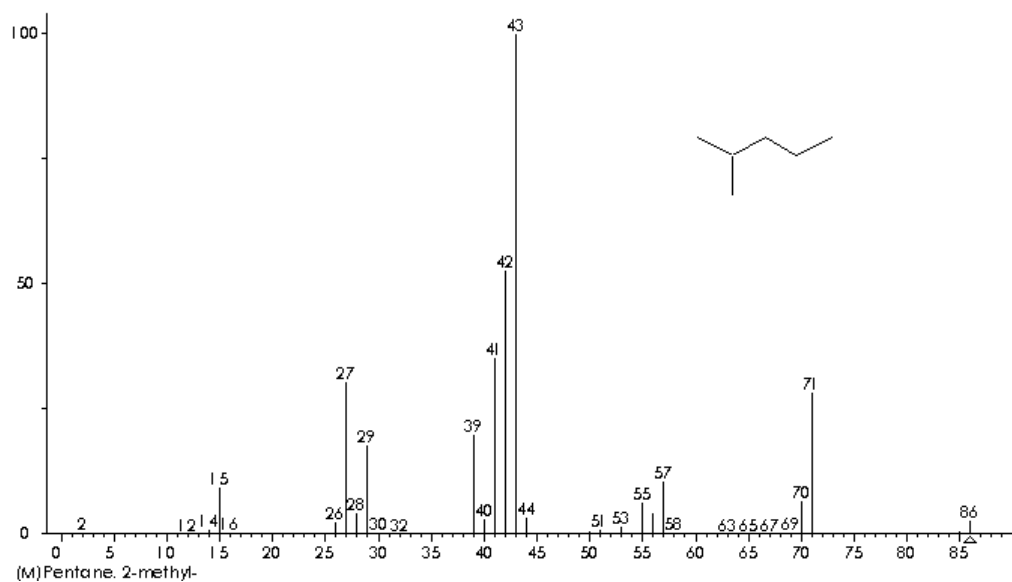
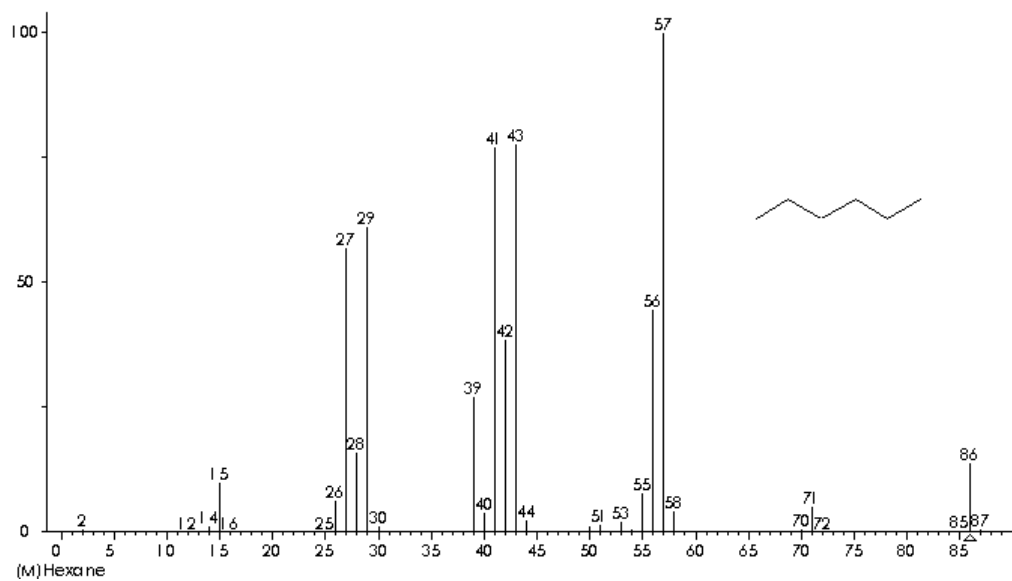
Ukázky spekter k procvičování – 4a.



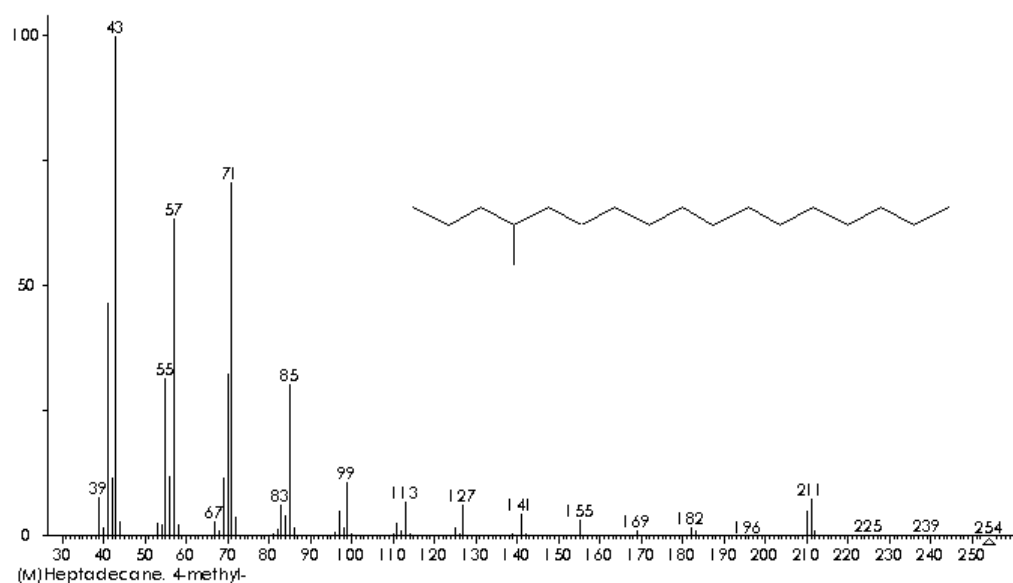
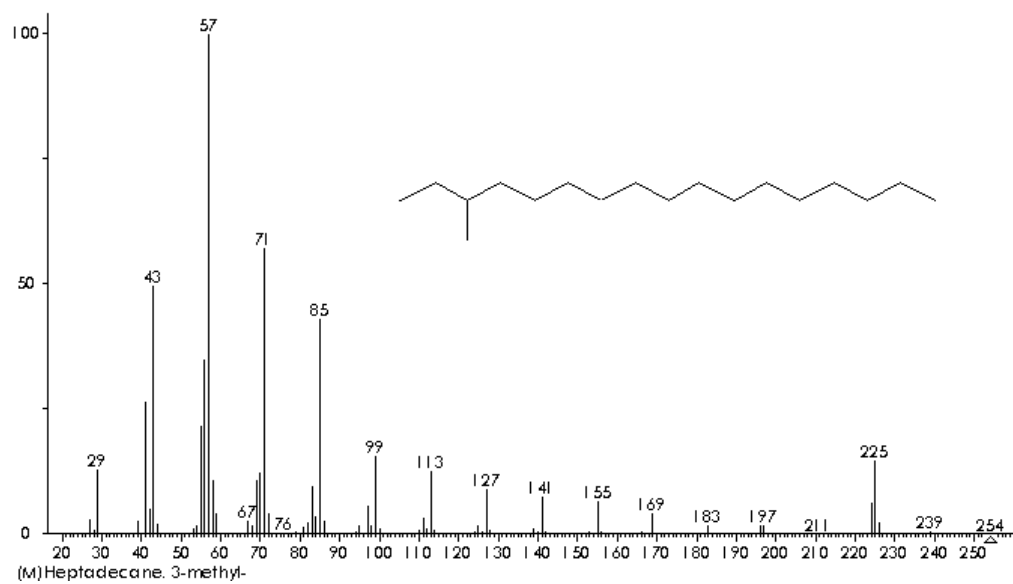
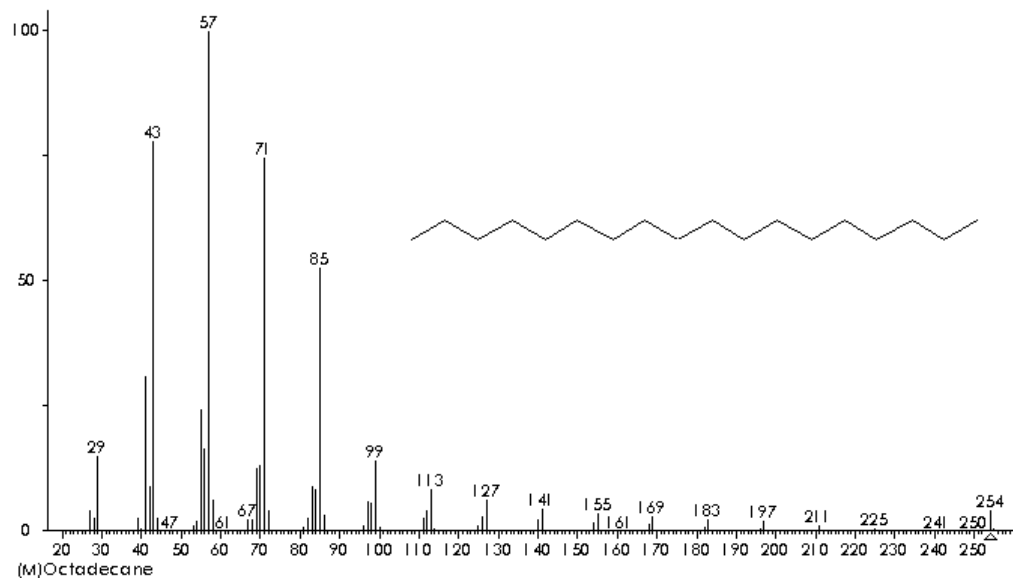
Ukázky spekter k procvičování – 4b.



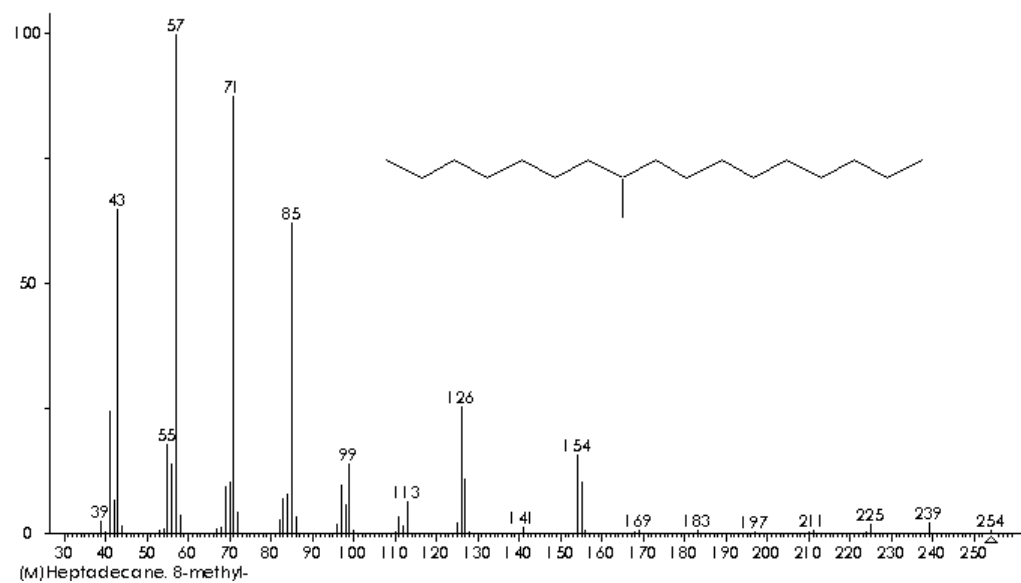
Ukázky spekter k procvičování – 5.



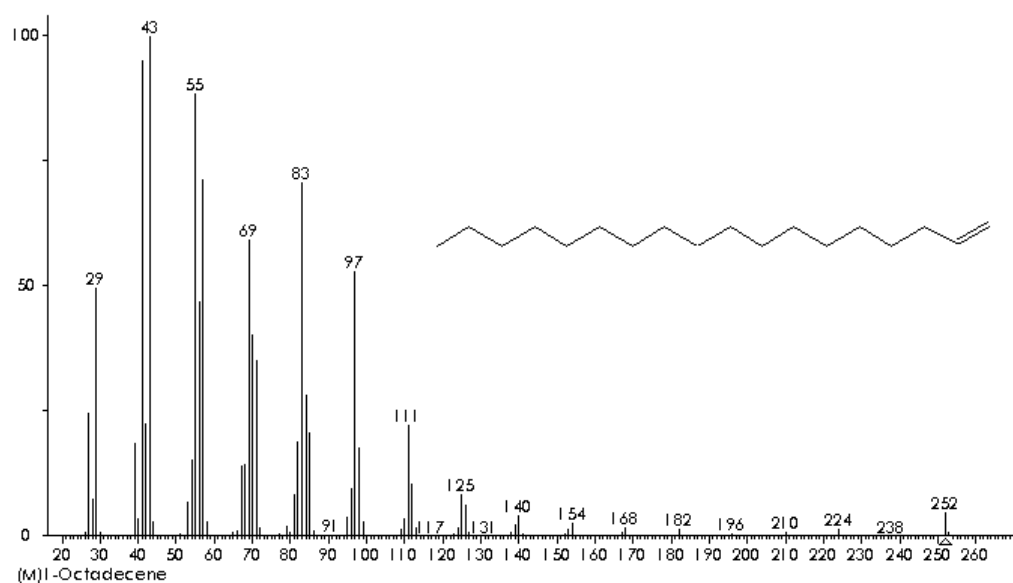
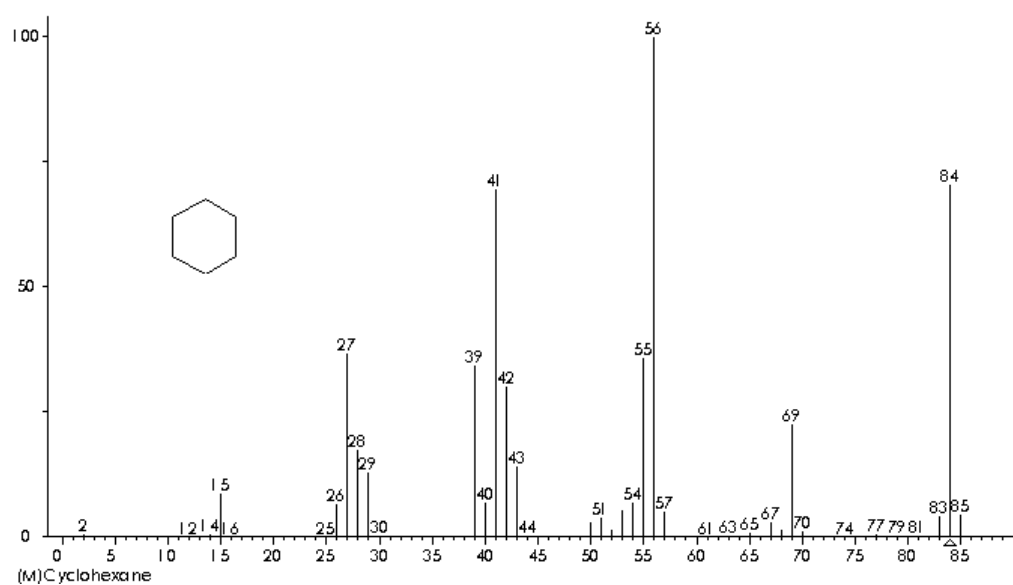
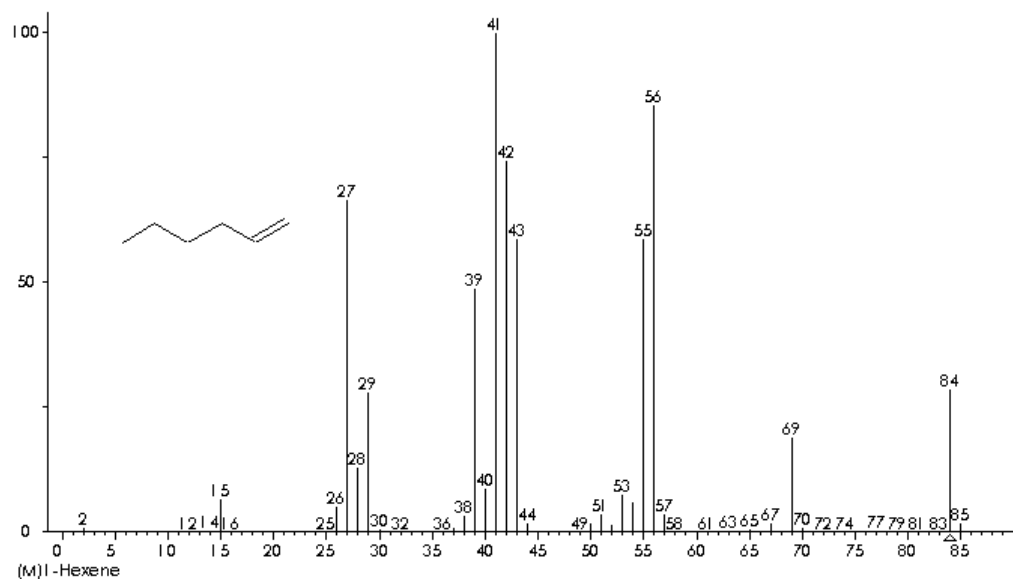
Ukázky spekter k procvičování – 6.



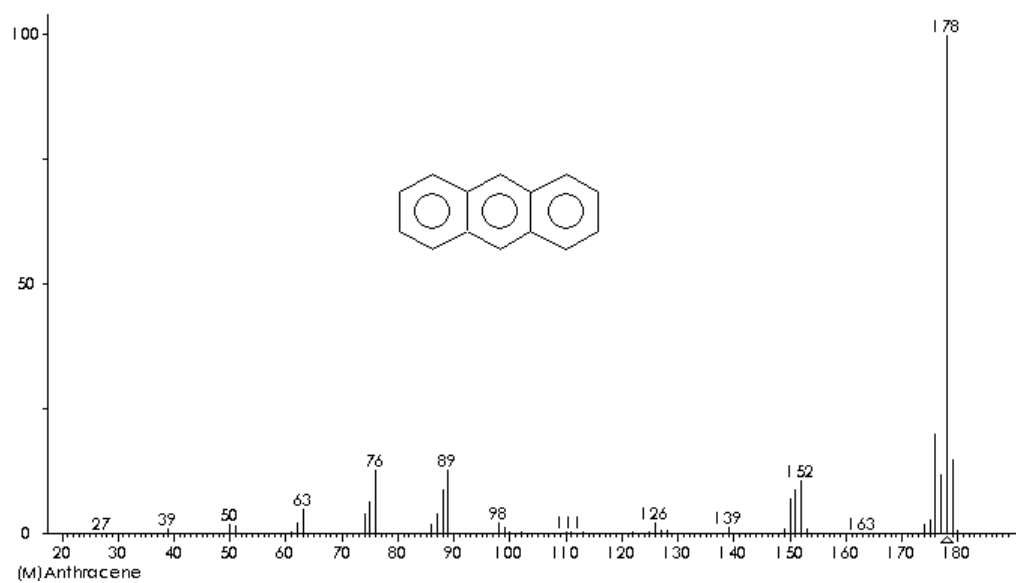
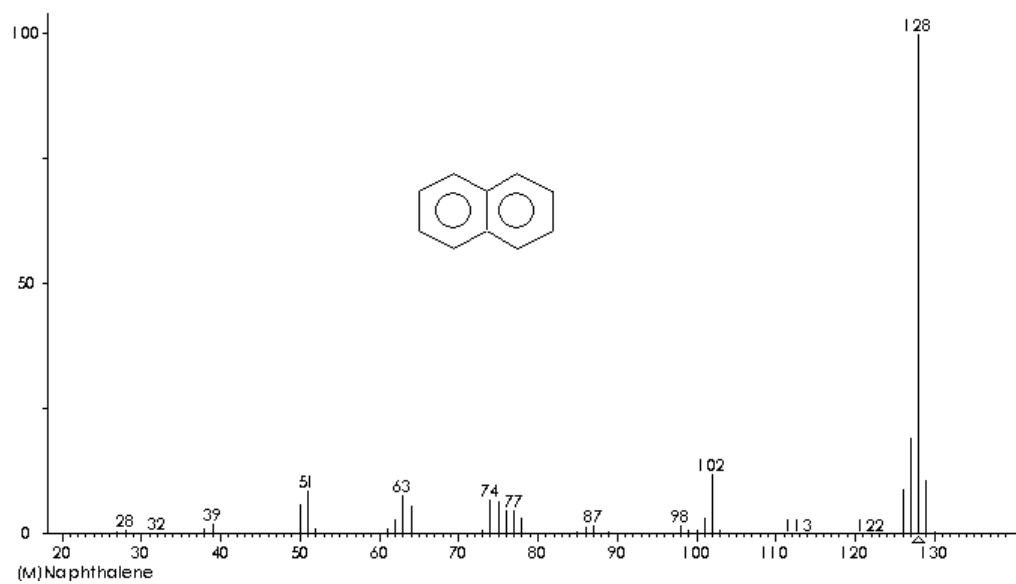
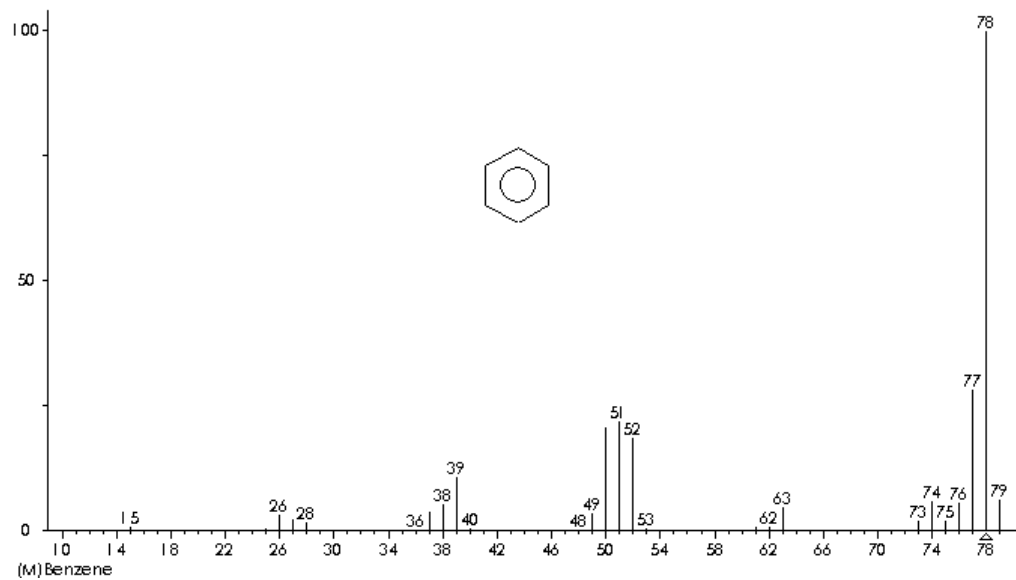
Ukázky spekter k procvičování – 6.



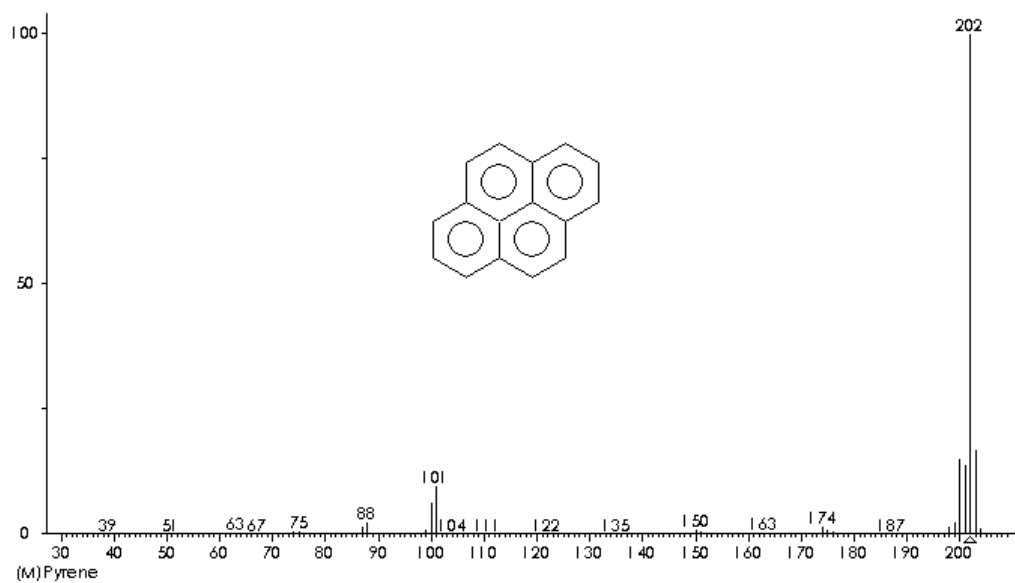
Ukázky spekter k procvičování – 7.



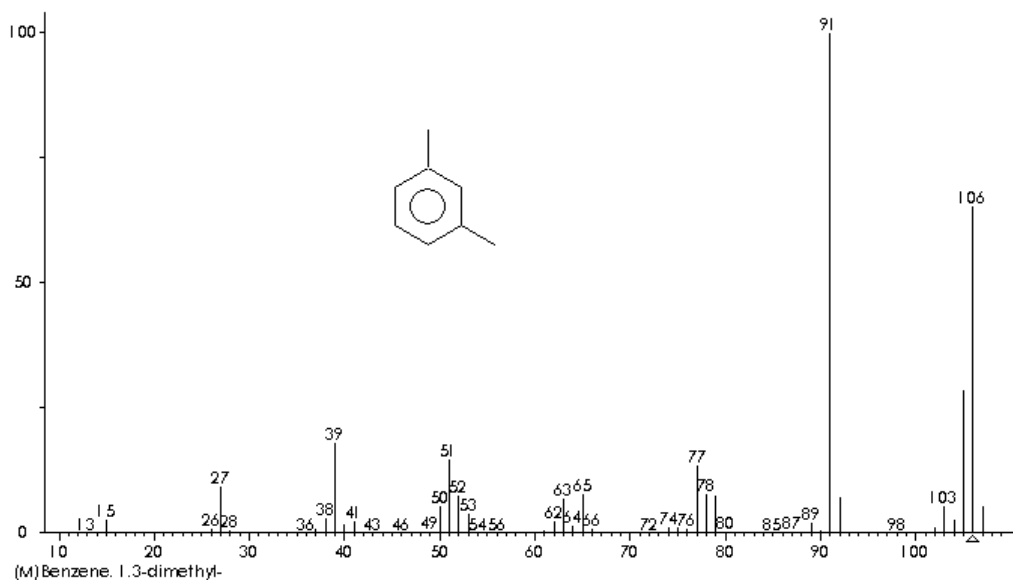
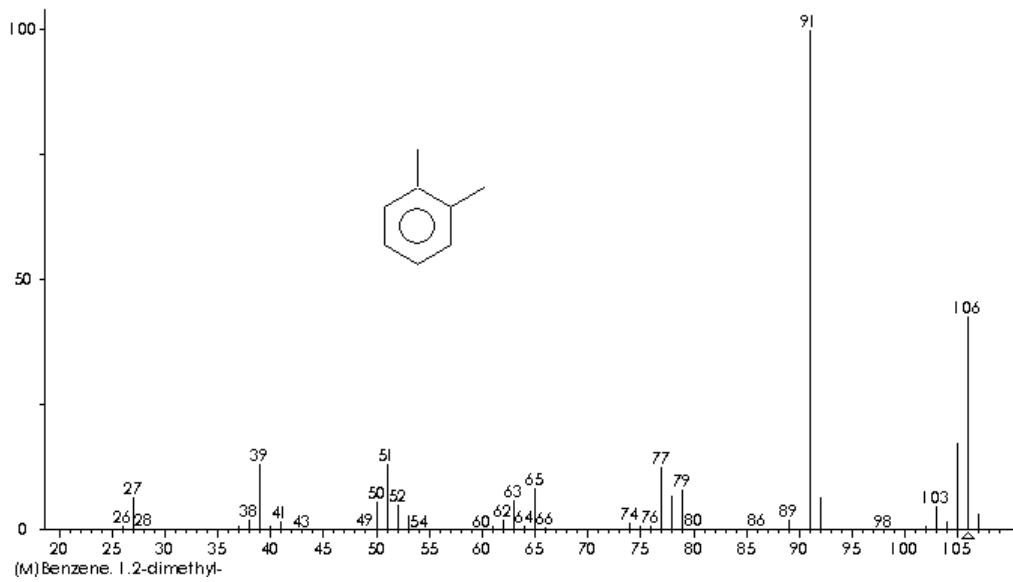
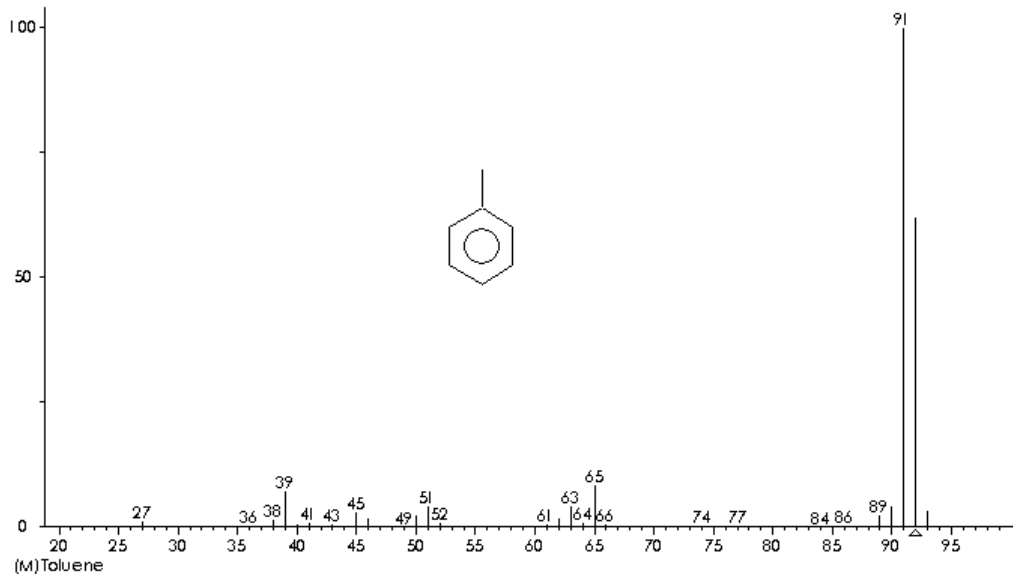
Ukázky spekter k procvičování – 8.



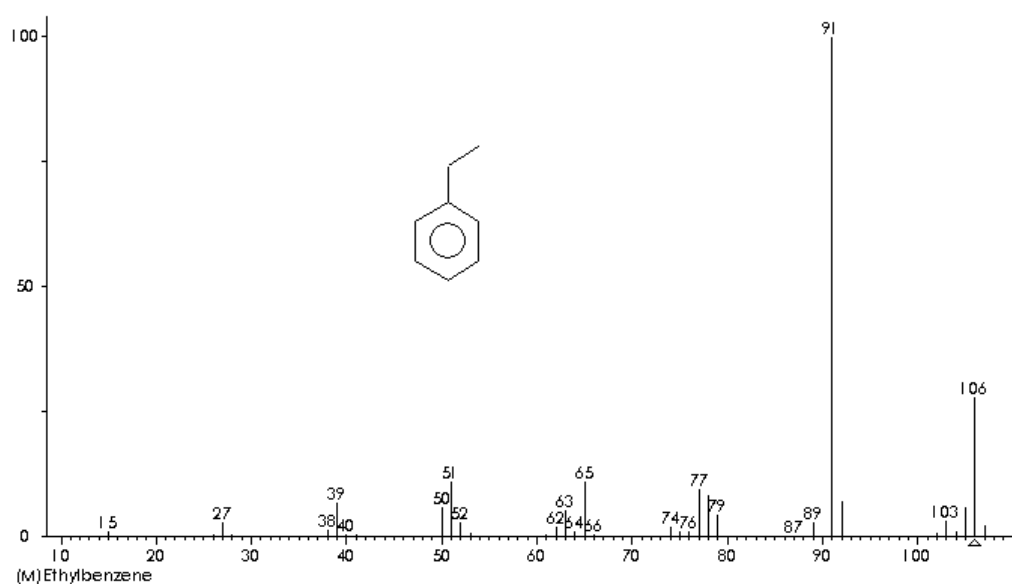
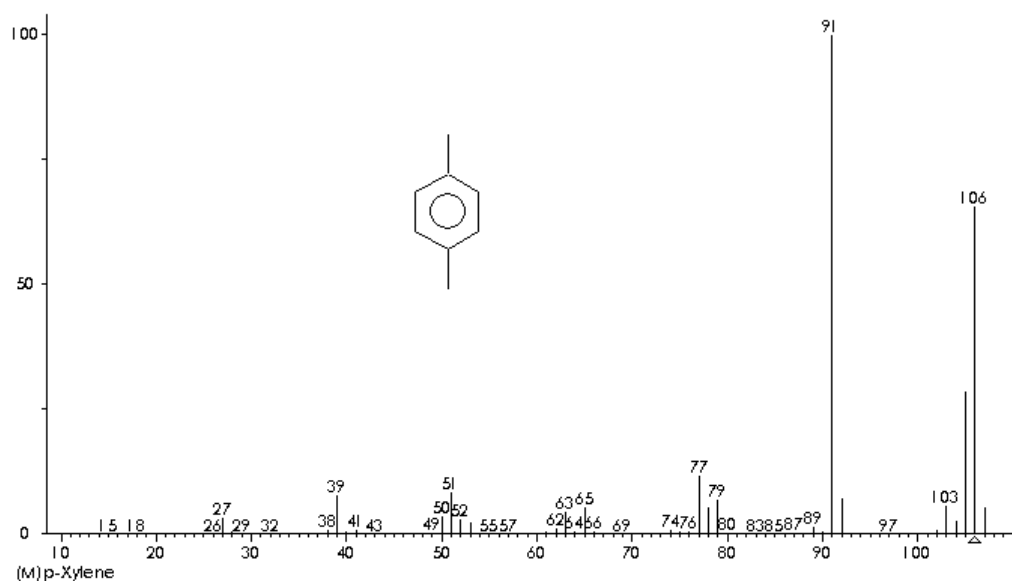
Ukázky spekter k procvičování – 8.



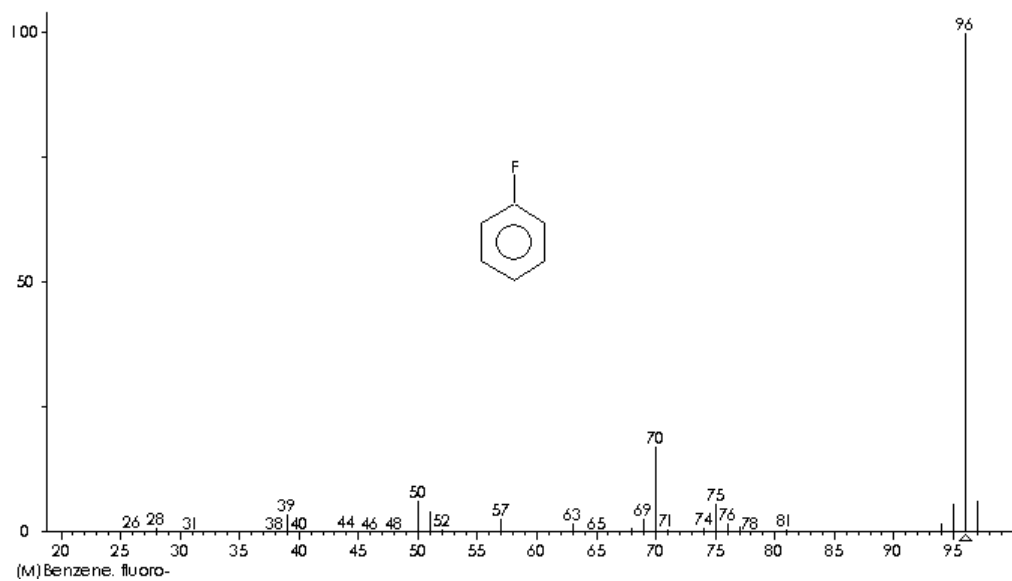
Ukázky spekter k procvičování – 9.



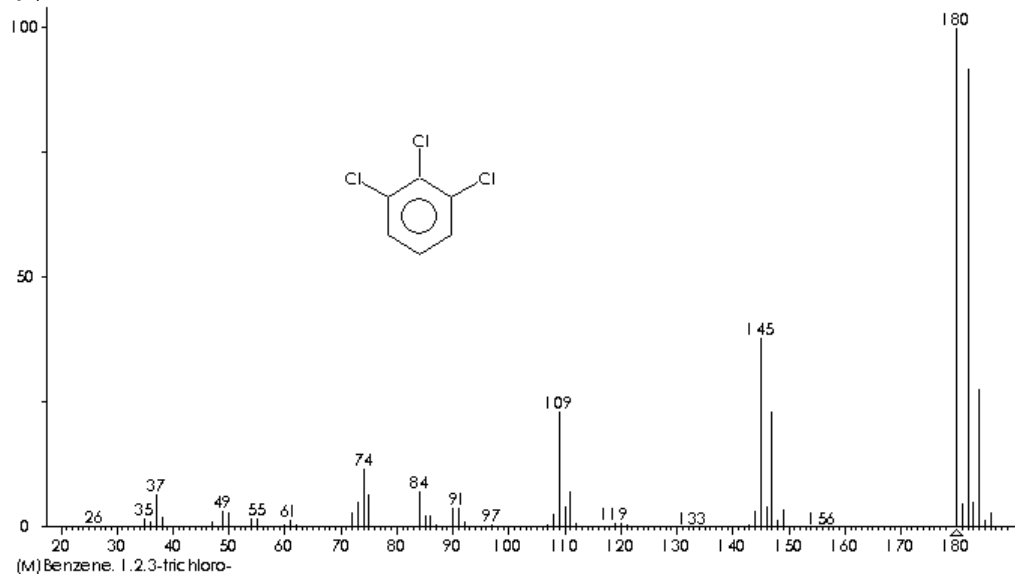
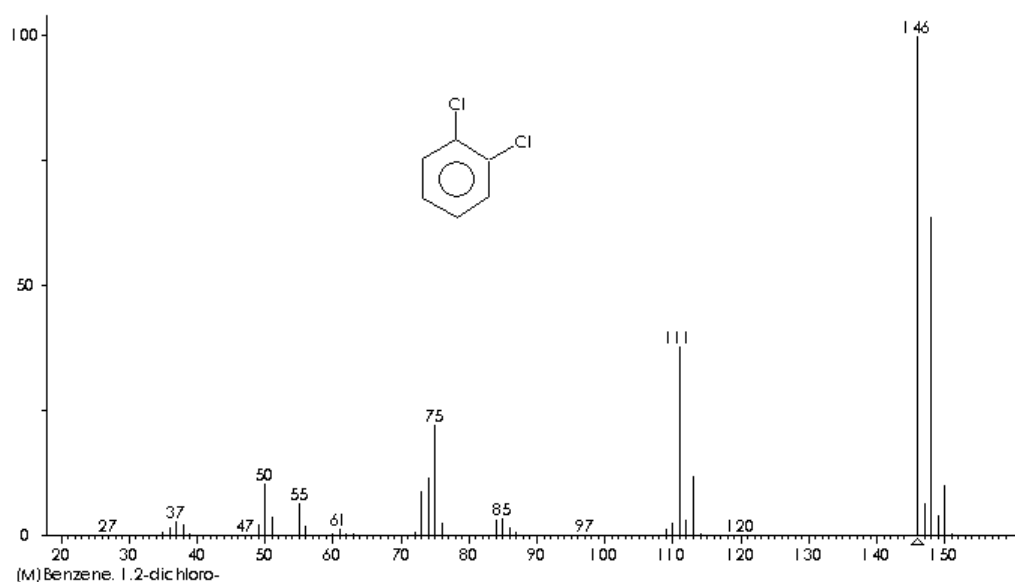
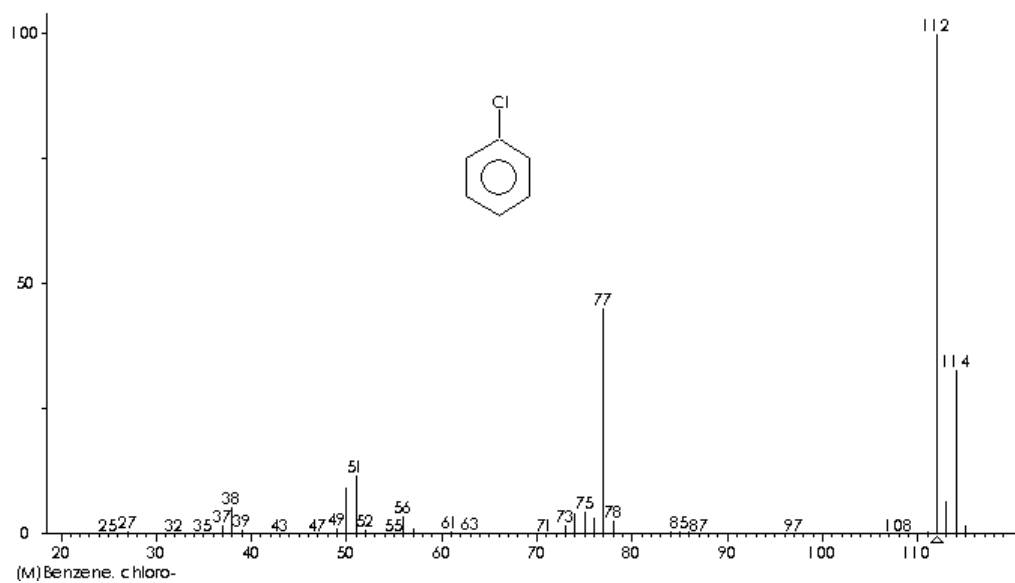
Ukázky spekter k procvičování – 9.



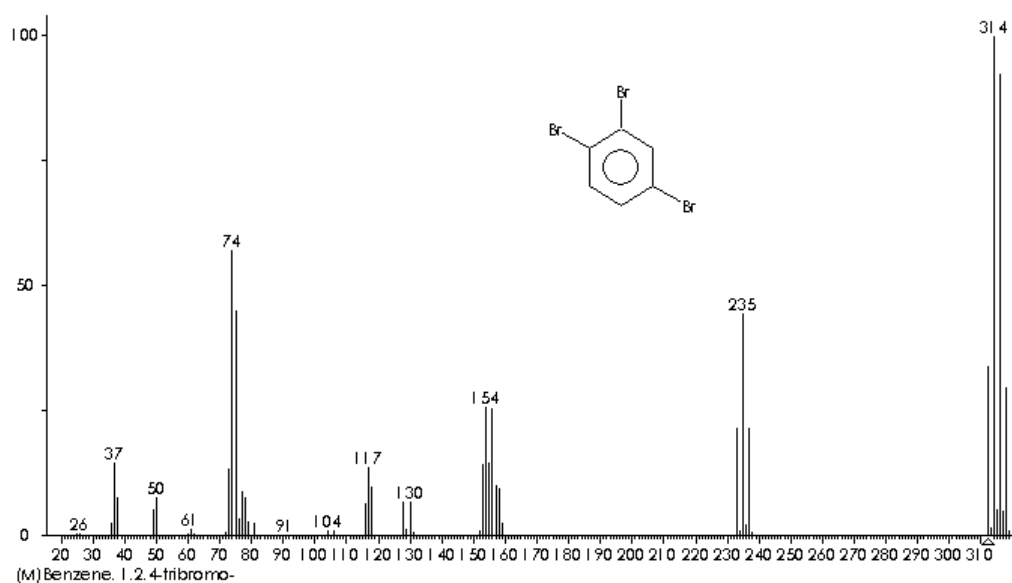
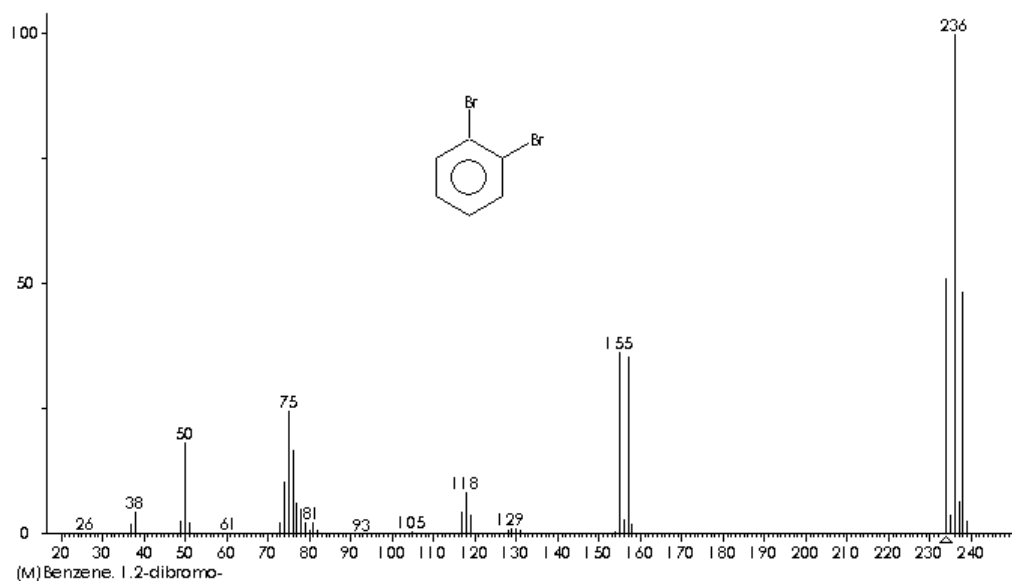
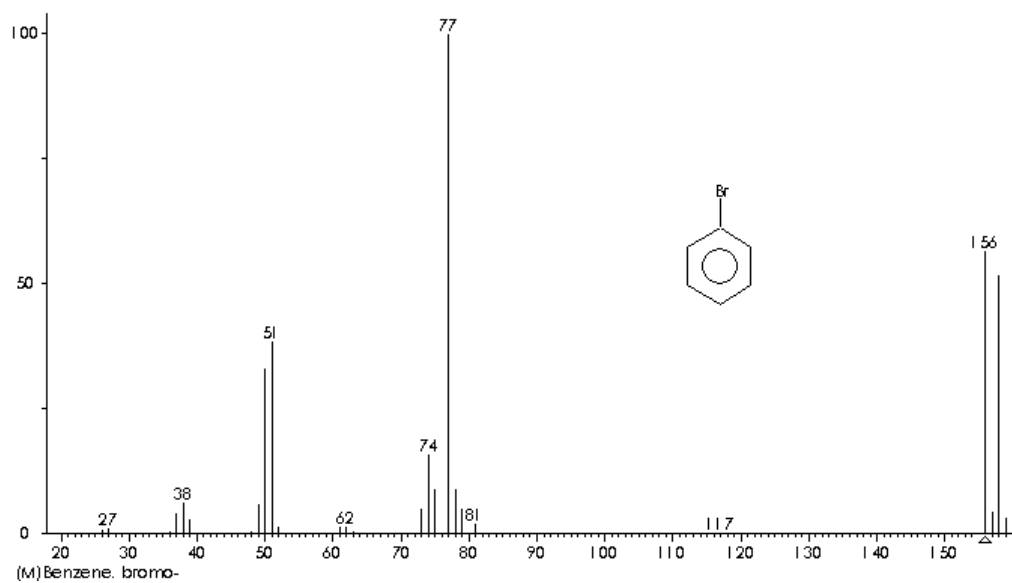
Ukázky spekter k procvičování – 10a.



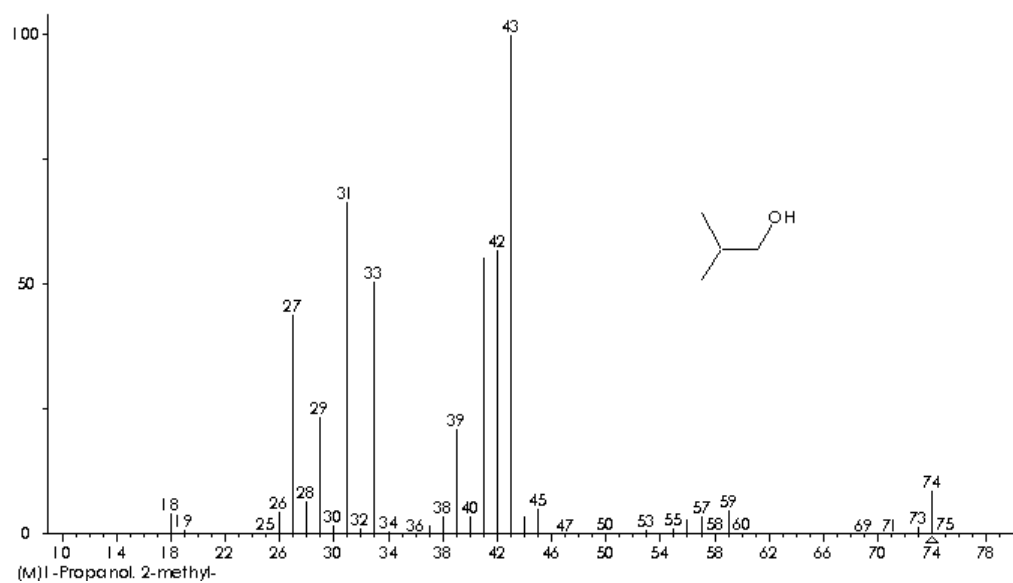
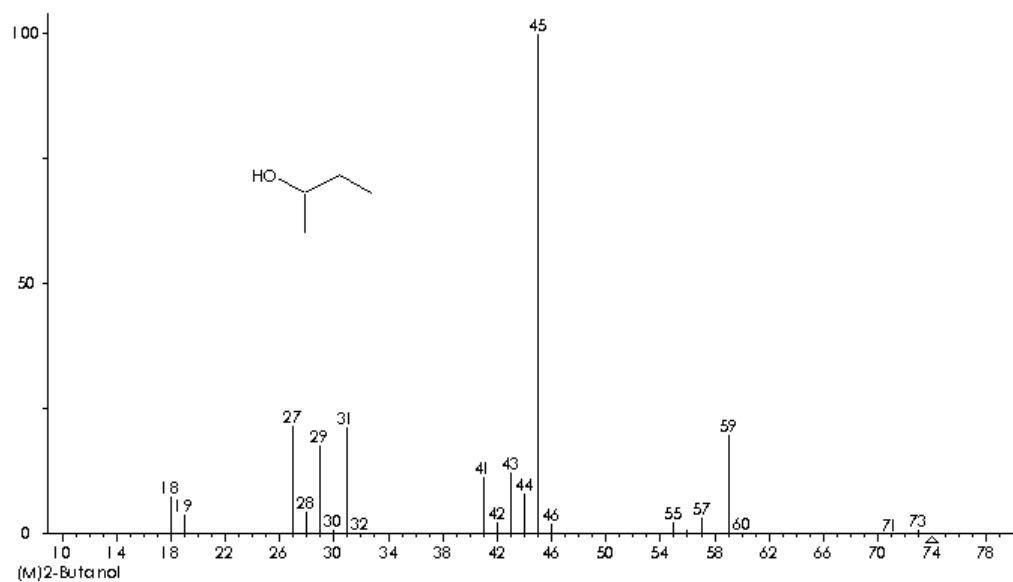
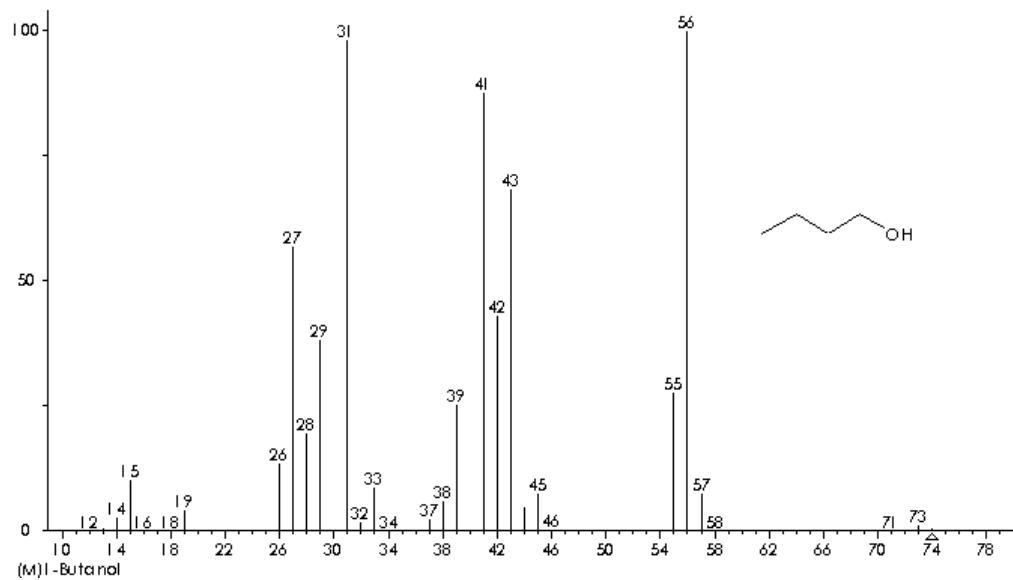
Ukázky spekter k procvičování – 10b.



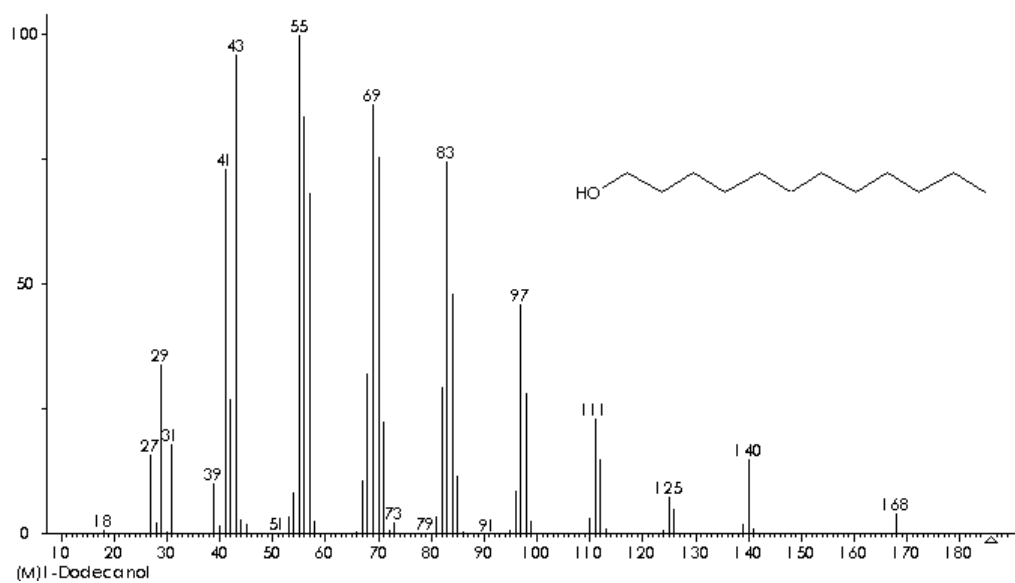
Ukázky spekter k procvičování – 10c.



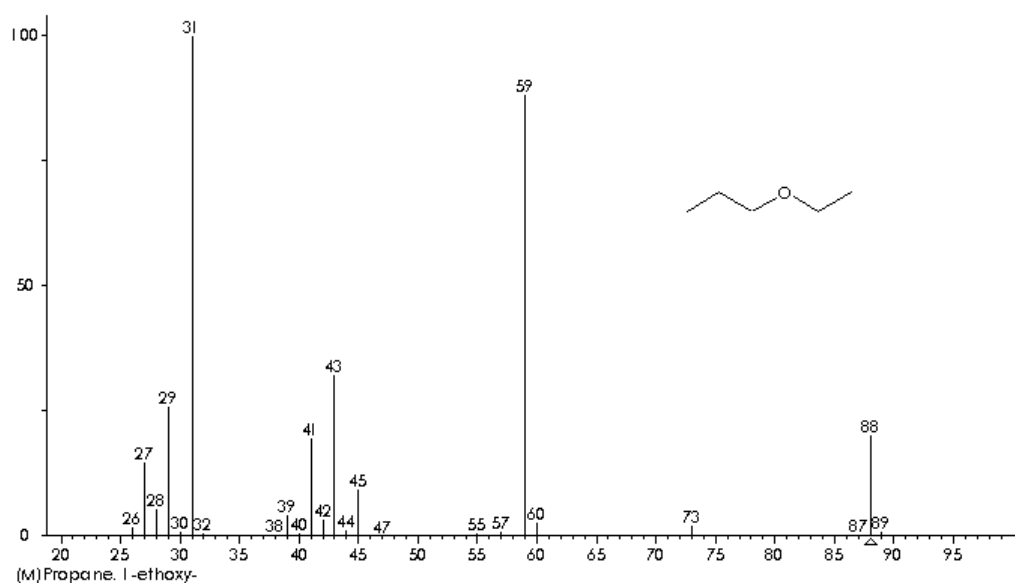
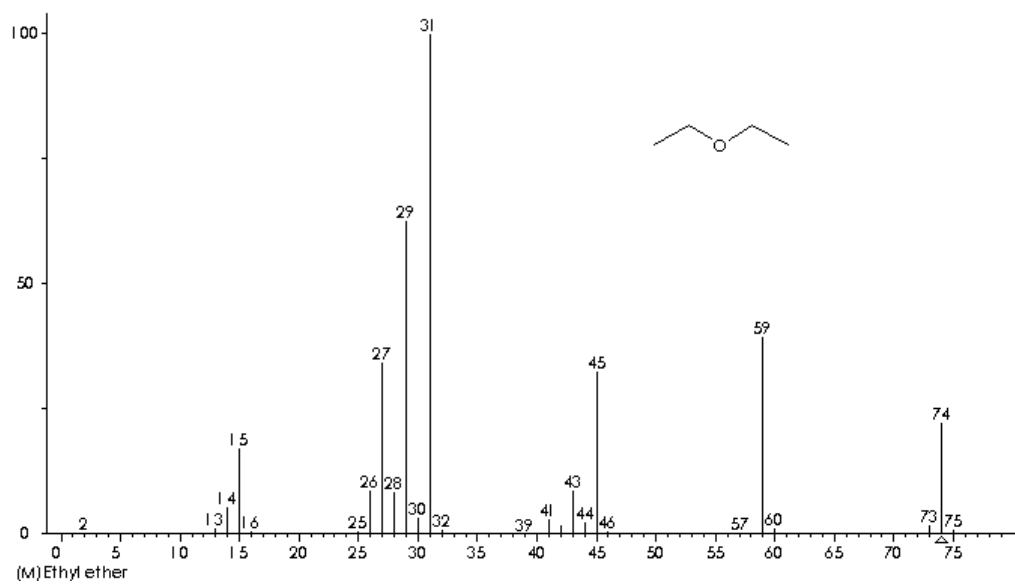
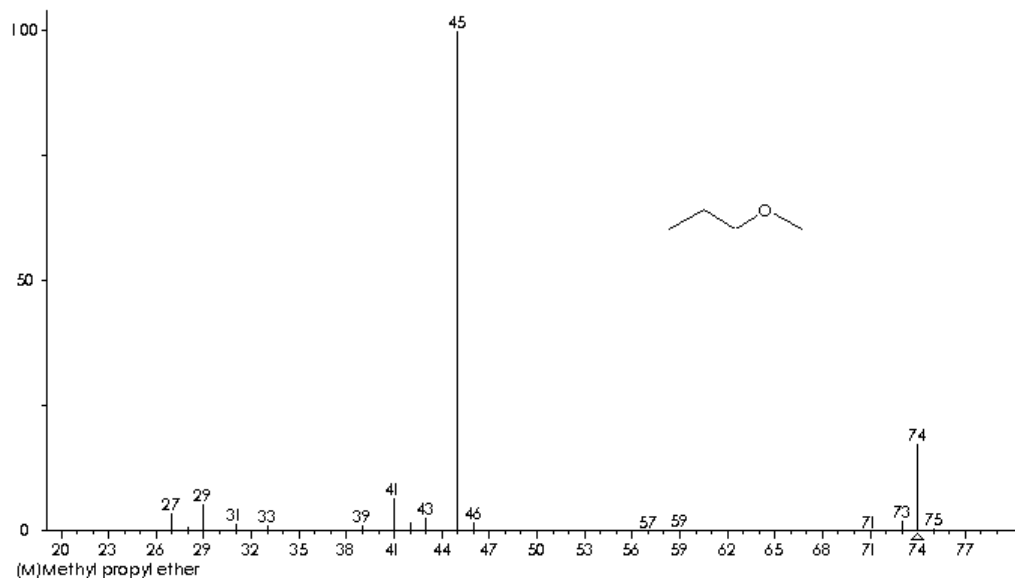
Ukázky spekter k procvičování – 11.



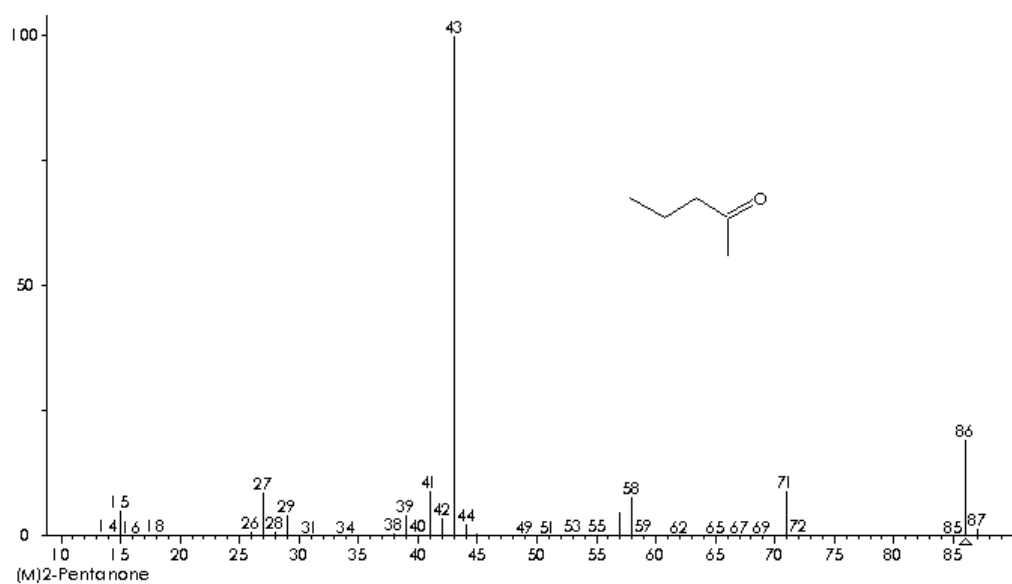
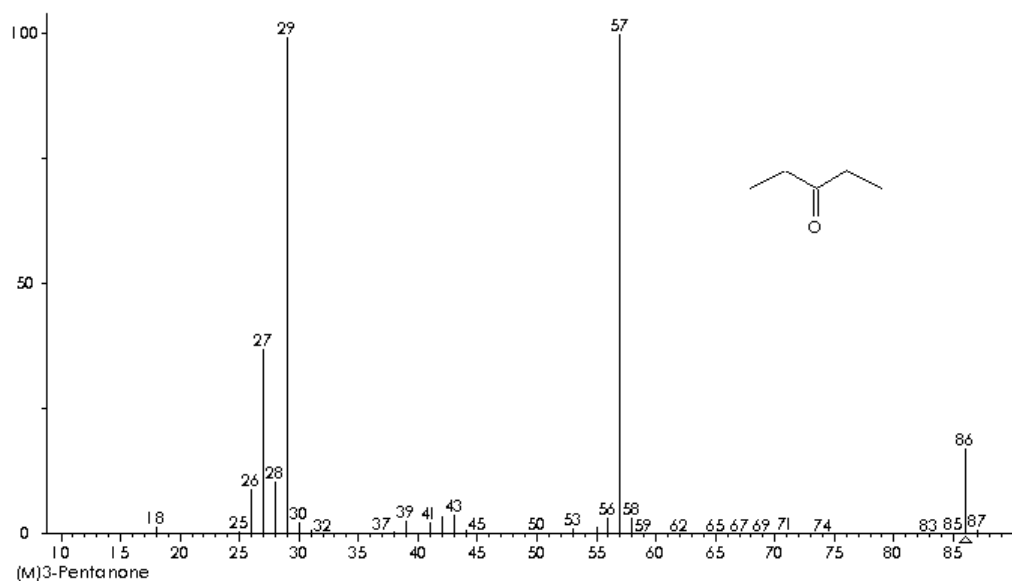
Ukázky spekter k procvičování – 11.



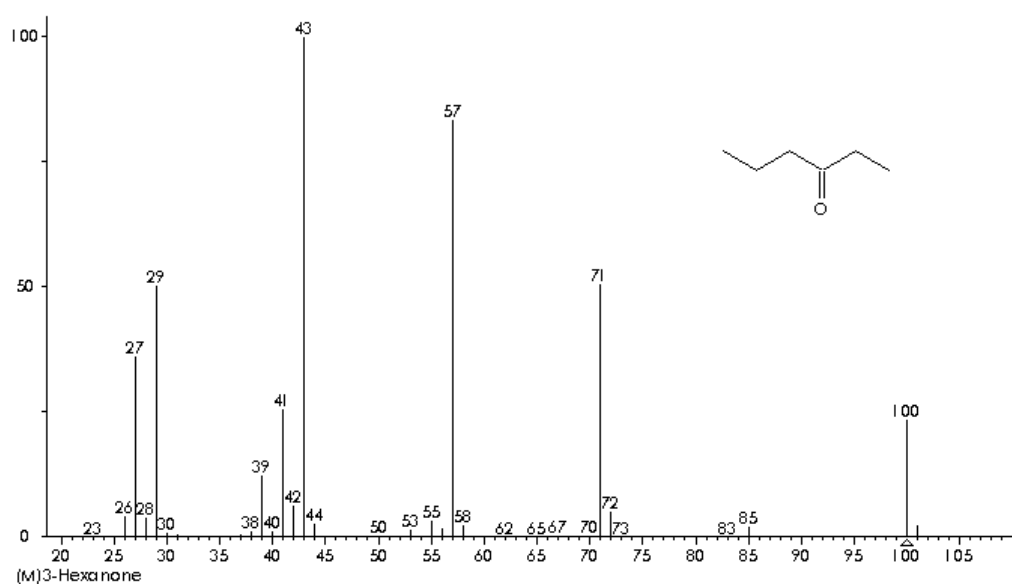
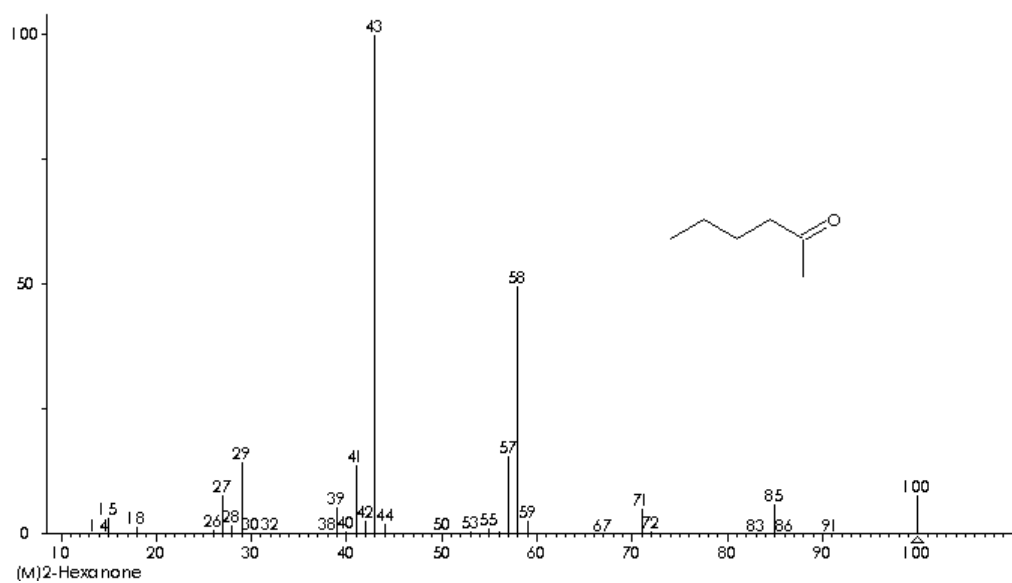
Ukázky spekter k procvičování – 12.



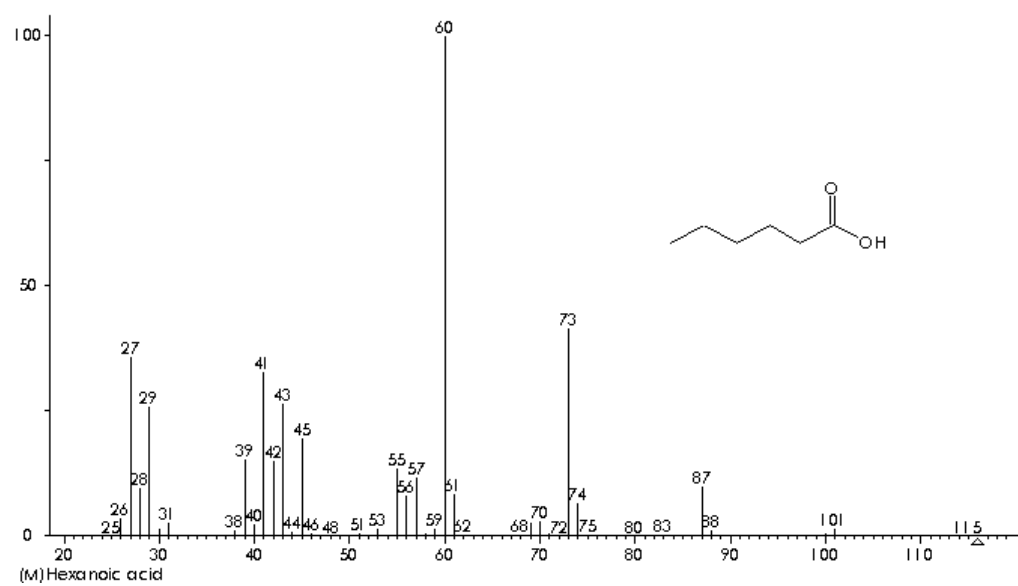
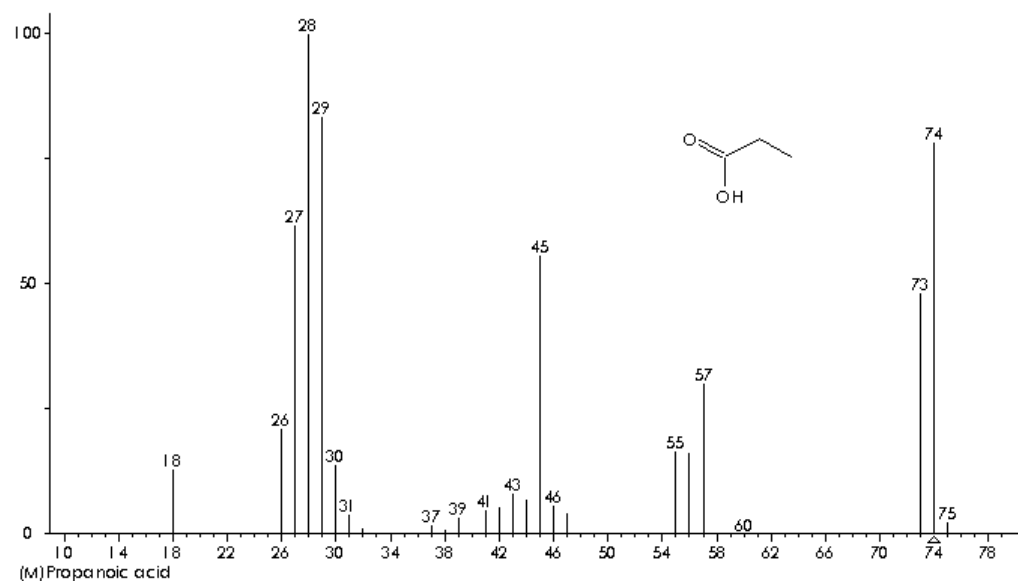
Ukázky spekter k procvičování – 13.



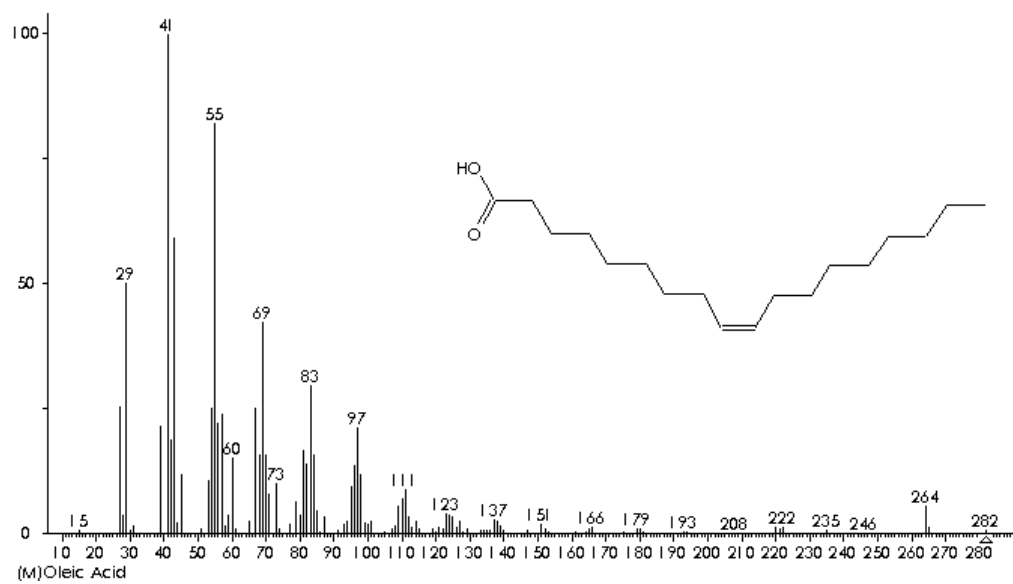
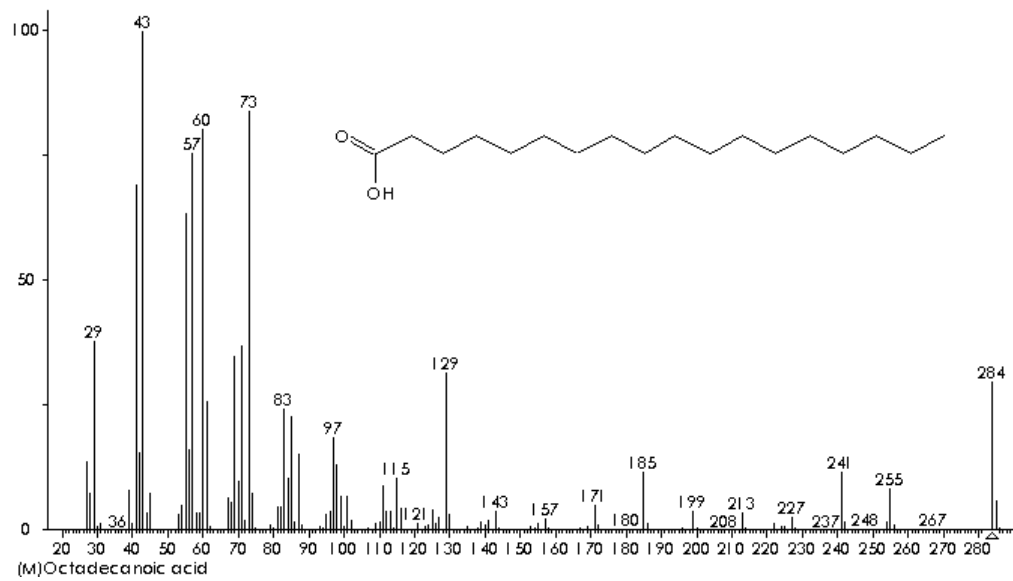
Ukázky spekter k procvičování – 13.



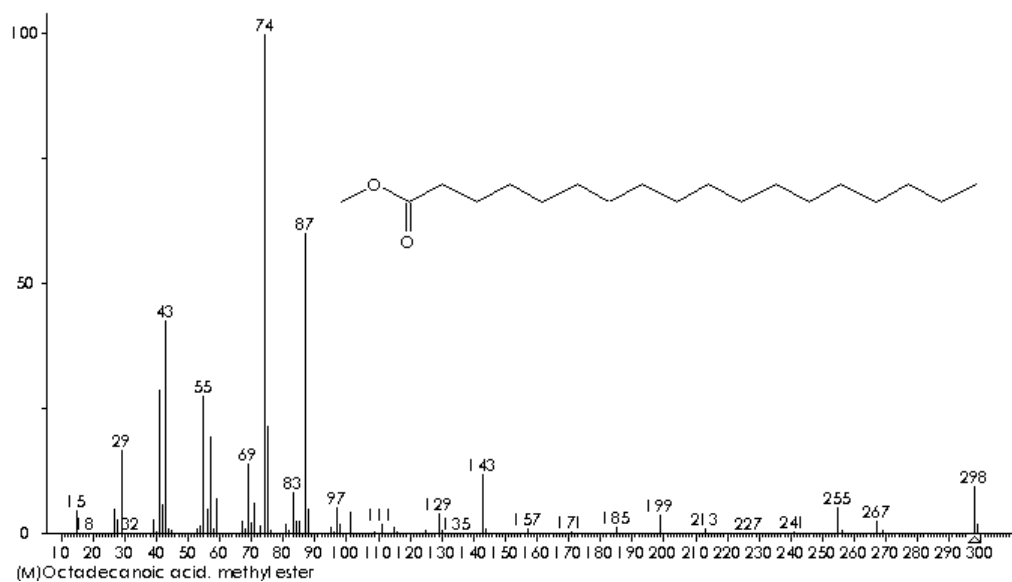
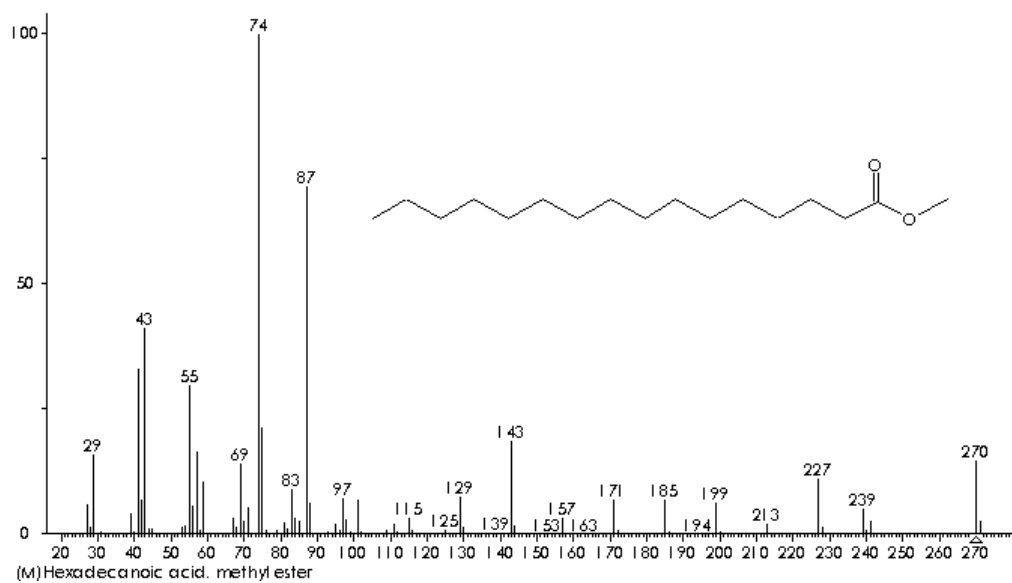
Ukázky spekter k procvičování – 14.



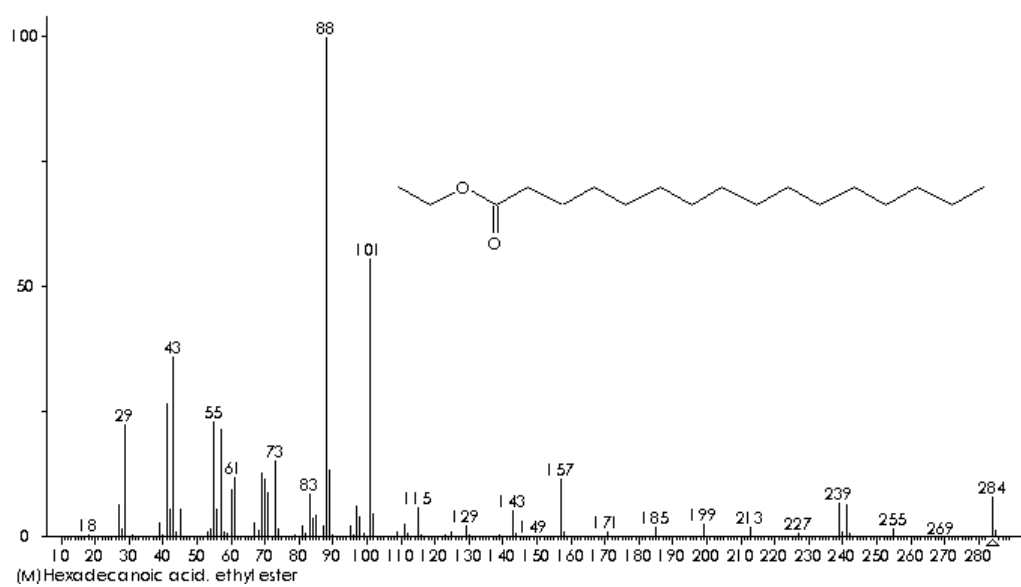
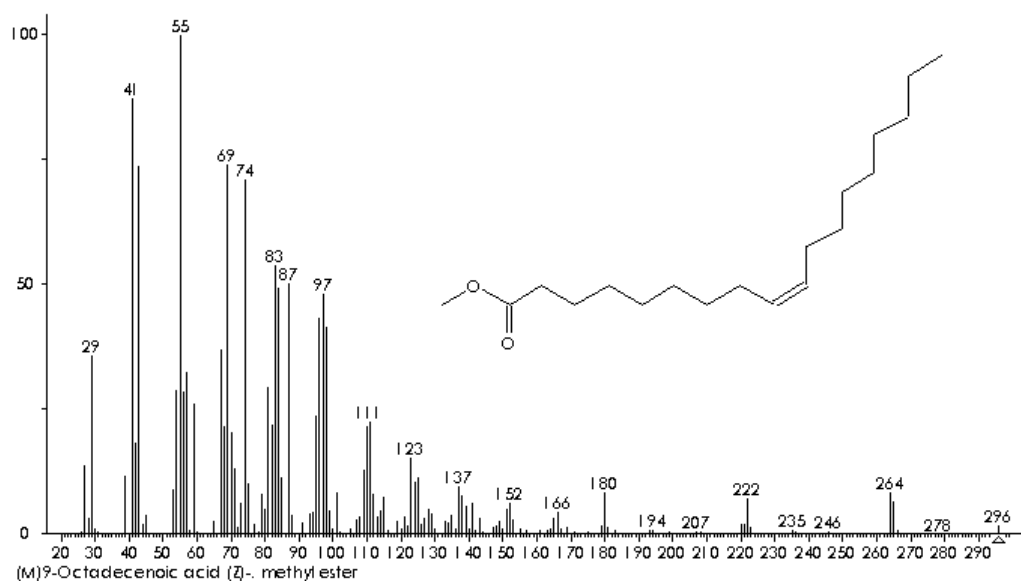
Ukázky spekter k procvičování – 14.



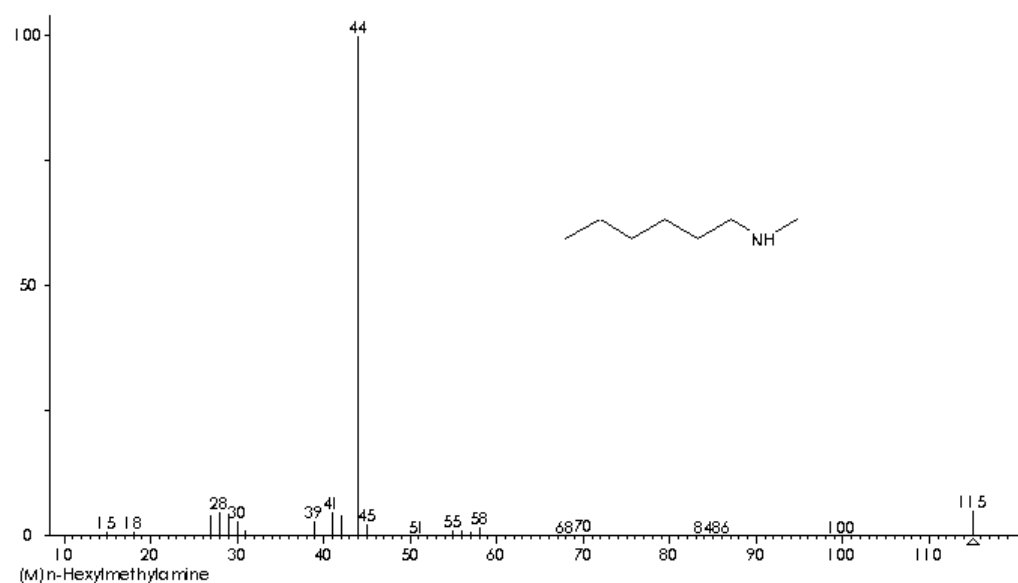
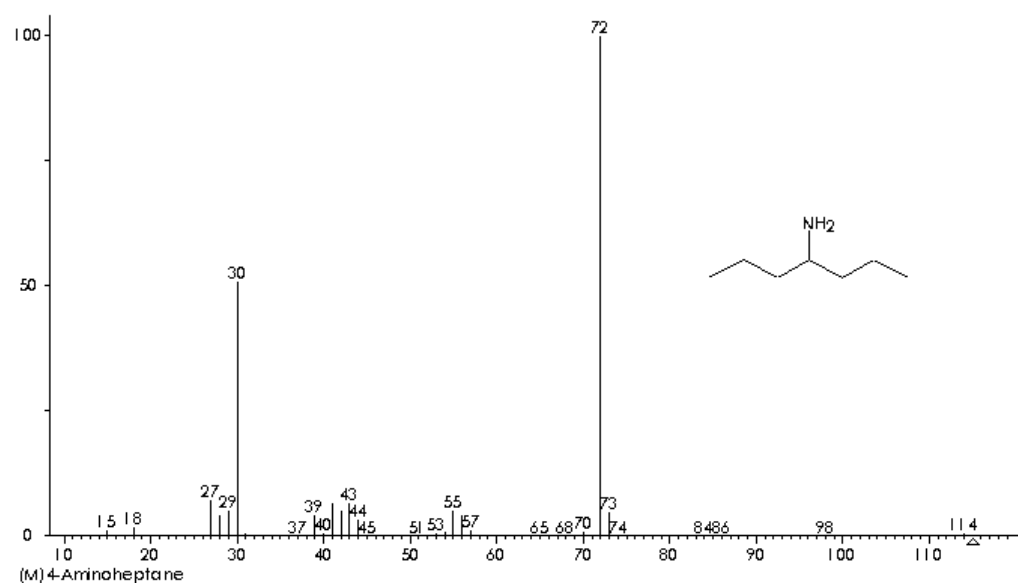
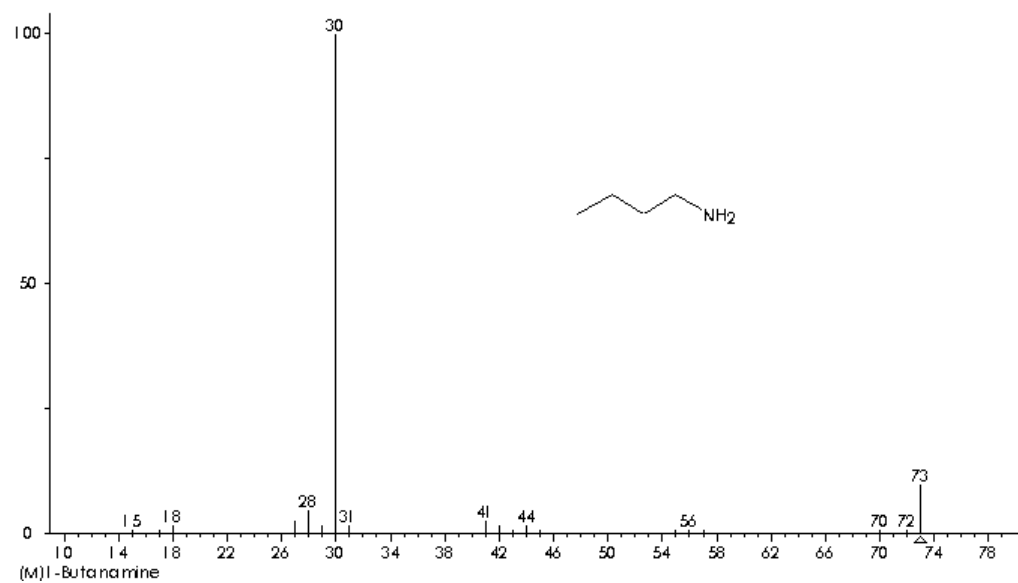
Ukázky spekter k procvičování – 15.



Ukázky spekter k procvičování – 15.



Ukázky spekter k procvičování – 16.



Ukázky spekter k procvičování – 16.

