

Autoři: Pavel Zachař, David Sýkora

Ukázky spekter k procvičování na semináři:

Tento soubor je pouze prvním ilustrativním seznámením se základními principy hmotnostní spektrometrie a v žádném případě nezahrnuje všechna pravidla interpretace hmotnostních spekter a ani všechny typy sloučenin. To je náplní následujícího specializovaného kurzu a vyžaduje další samostatné studium.

Interpretace je v následujících blocích:

- Srovnání EI, CI, elektropray
- Význam vysokého rozlišení - stejná nominální hmotnost, ale různé elementární složení
- uhlovodíky – větvení, alkany, alkeny,
aromatika jedno a vícejaderná – ionty s více náboji
substituovaná aromatika –tropylium
- izotopy –Cl, Br, C (narozdíl od F)
- alkoholy, 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 – (obr.1)**
EI – intenzivní fragmentace, není molekulární ion, CI – intenzivní M+1.
- 2. Spektrum sulfamethazinu získané elektrospřejem (ESI) – (obr.2)**
Ve spektru charakteristické ionty $[M+H]^+$, $[M+Na]^+$.
- 3. Spektrum proteinu lysozymu (makromolekula $M \sim 14300$ Da) získané elektrospřejem (ESI) – (obr.3)**
Charakteristické jsou vícenásobně nabitě ionty $M^{9+} \dots M^{15+}$.
- 4. Srovnání spekter různých molekul (N_2 , CO, C_2H_4) o stejné nominální hmotnosti získaných na přístroji s nízkým rozlišením a s vysokým rozlišením – (obr.4a,4b)**
V případě spekter s nízkým rozlišením (a) nelze podle molekulárního iontu rozlišit N_2 , CO a C_2H_4 . 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 – (obr.5)**
Srovnání fragmentace uhlovodíků C_6H_{14} – s větším větvením nastává intenzivnější fragmentace, snižuje se intenzita molekulárního iontu.

6. Charakteristická spektra alkanů – (obr. 6a, 6b)

Typická „obalová křivka“ nevětvených alkanů (charakteristické ionty 29, 43, 57 atd.)
V případě větvení je v tomto místě intenzivnější ion nebo ion o jednotku nižší (odpovídající odštěpení s přenosem vodíku).

7. Spektra alkenů a cykloalkanů – (obr. 7) - jsou podobná, a to nejen shodnou molekulovou hmotností, ale i shodnou hmotností fragmentových iontů, i když jejich struktura může být rozdílná. Charakteristické ionty jsou 27, 41, 55 atd. Molekulární ion cykloalkanů bývá intenzivnější.

8. Aromatické uhlovodíky – (obr. 8a, 8b)

Intenzivní molekulární ionty, přítomnost vícenásobně nabitých iontů M^{2+} (u poloviční hmotnosti)

9. Aromatické uhlovodíky s postranním alifatickým řetězcem – (obr. 9a, 9b)

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 – (obr. 10a, 10b, 10c)

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 – (obr. 11a, 11b)

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, 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.

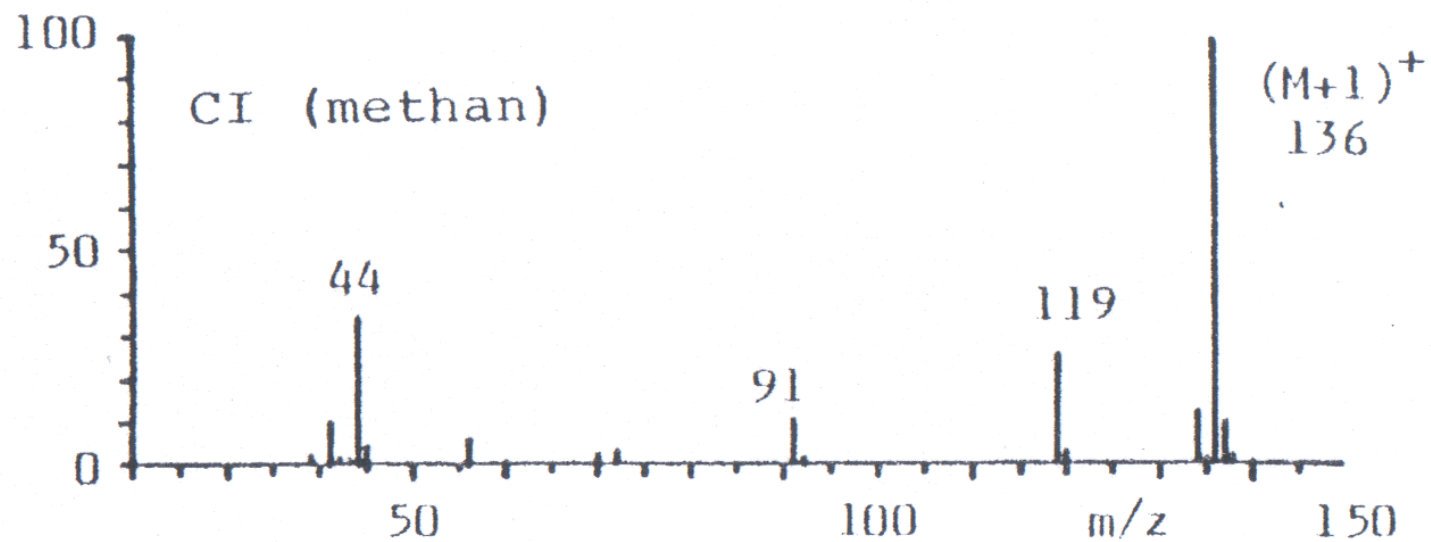
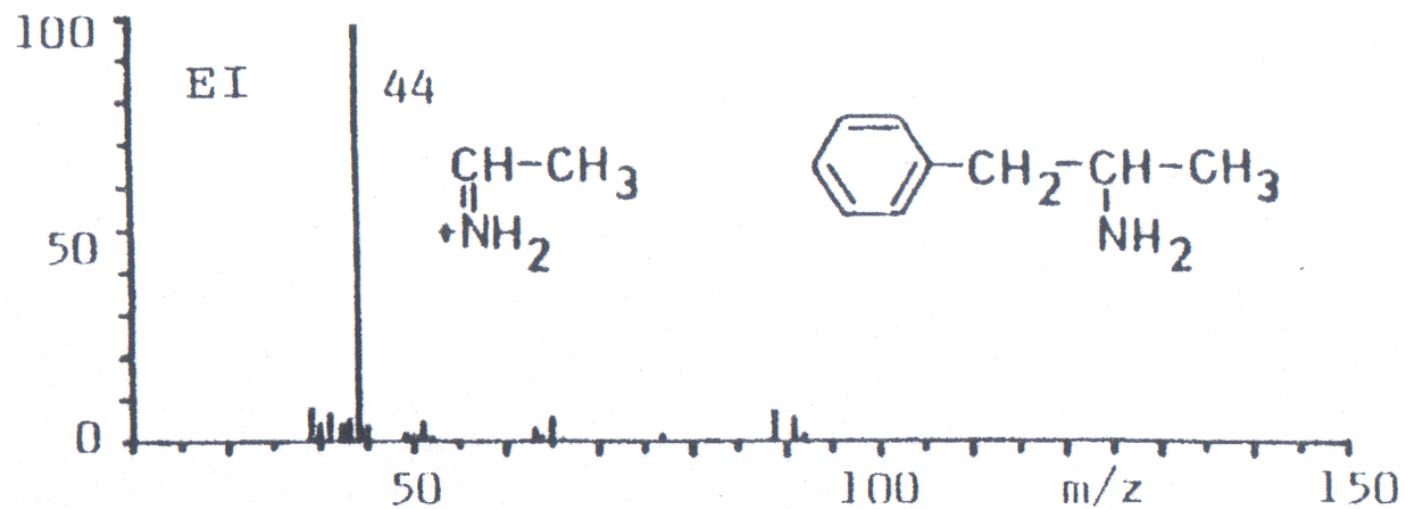
12. Aminy – (obr. 12a, 12b)

U aminů nedochází **nikdy** k eliminaci NH_3 (analogickému 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.

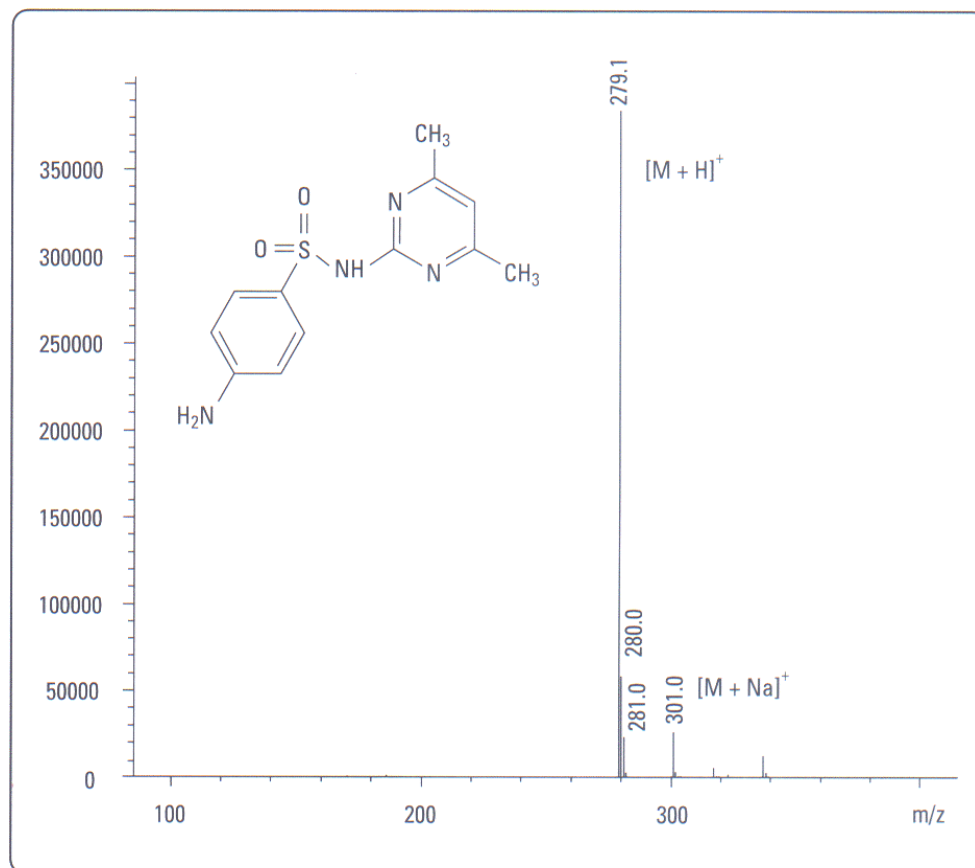
V testu na cvičení se bude vyžadovat, aby studenti identifikovali alkan, alken, aromatický uhlovodík, izotopy chloru a bromu, alkohol, amin.

Ukázky spekter k procvičování – 1.

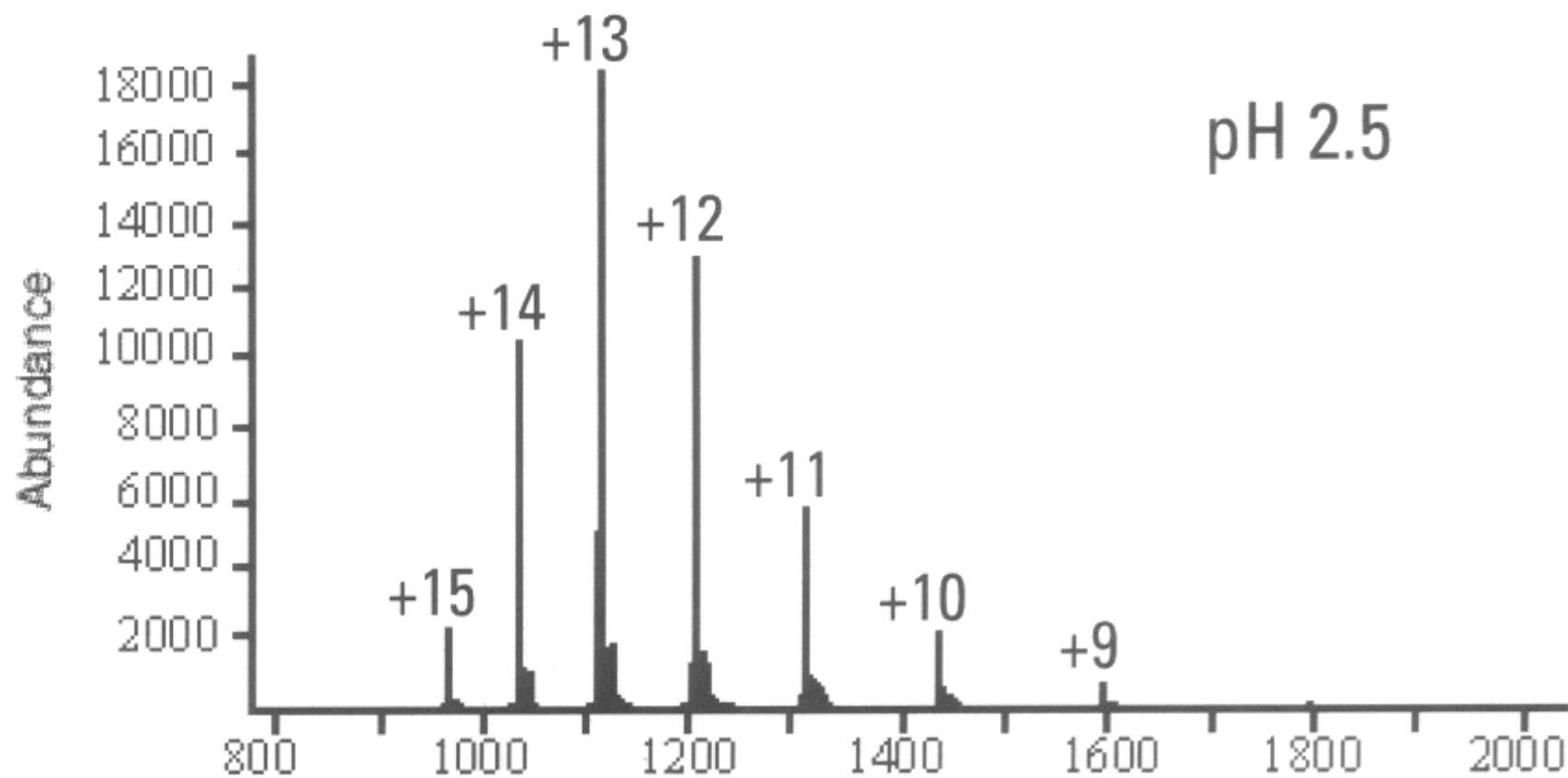
AMFETAMIN M^+ 135



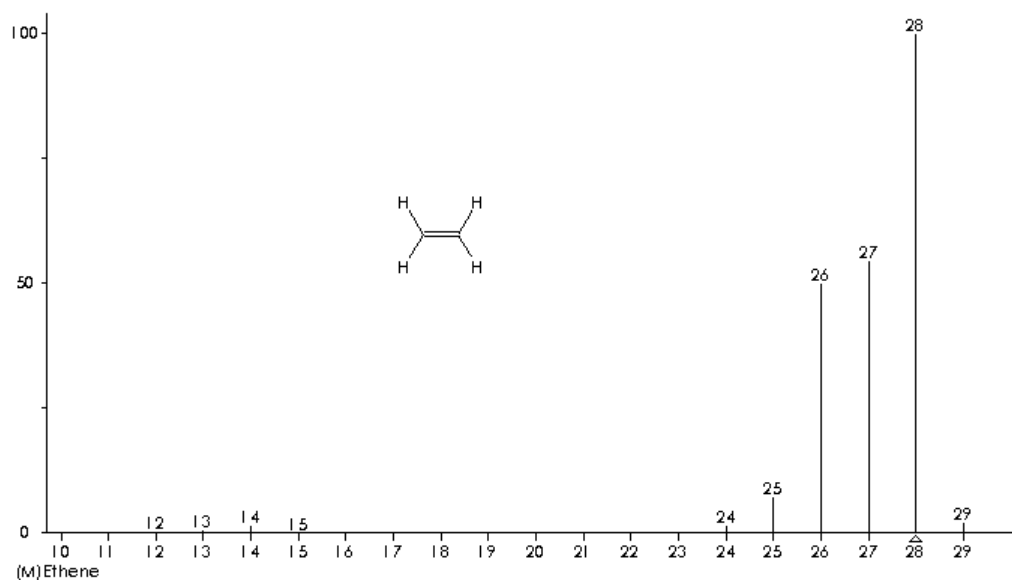
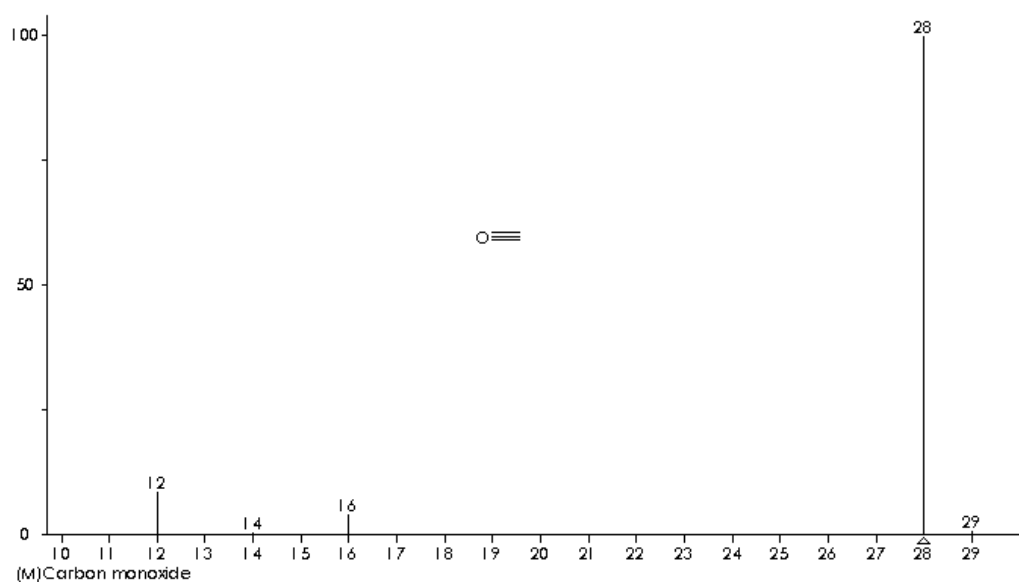
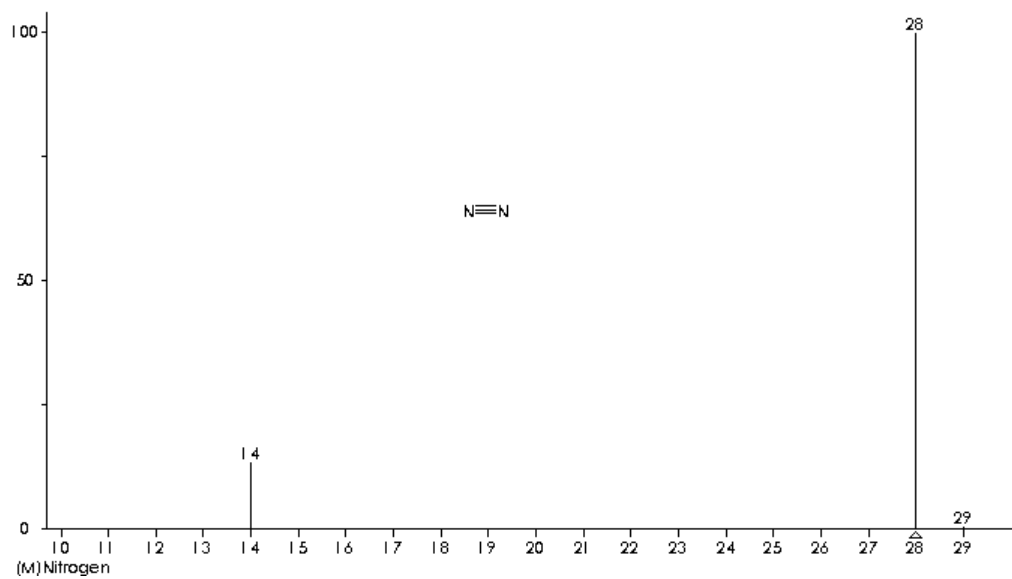
Ukázky spekter k procvičování – 2.



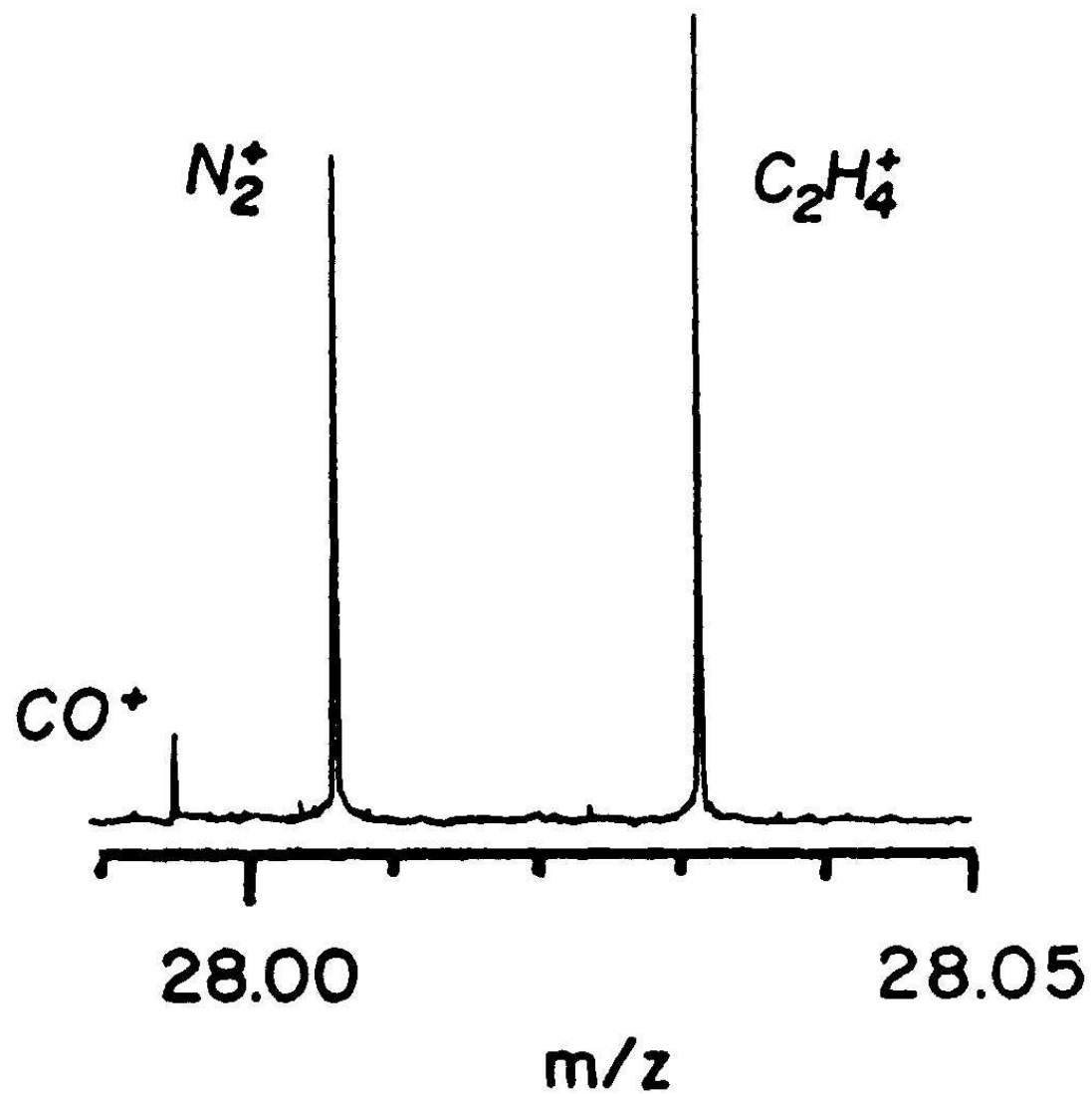
Ukázky spekter k procvičování – 3.



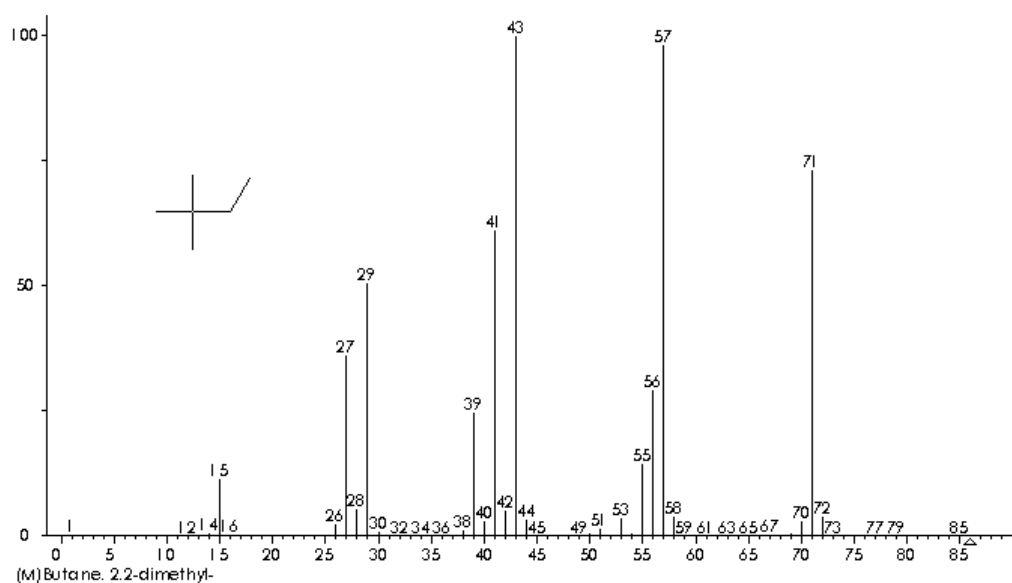
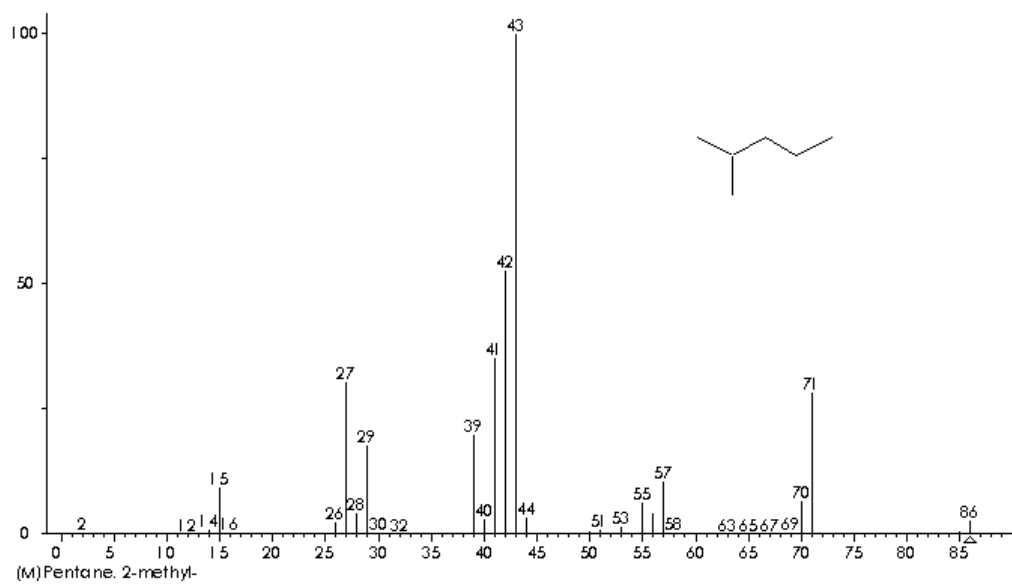
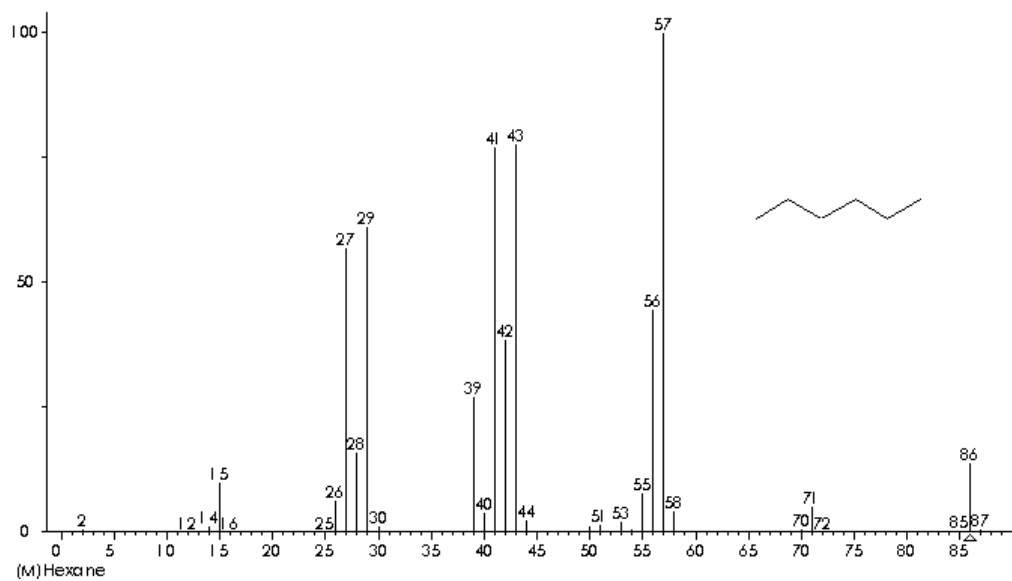
Ukázky spekter k procvičování – 4a.



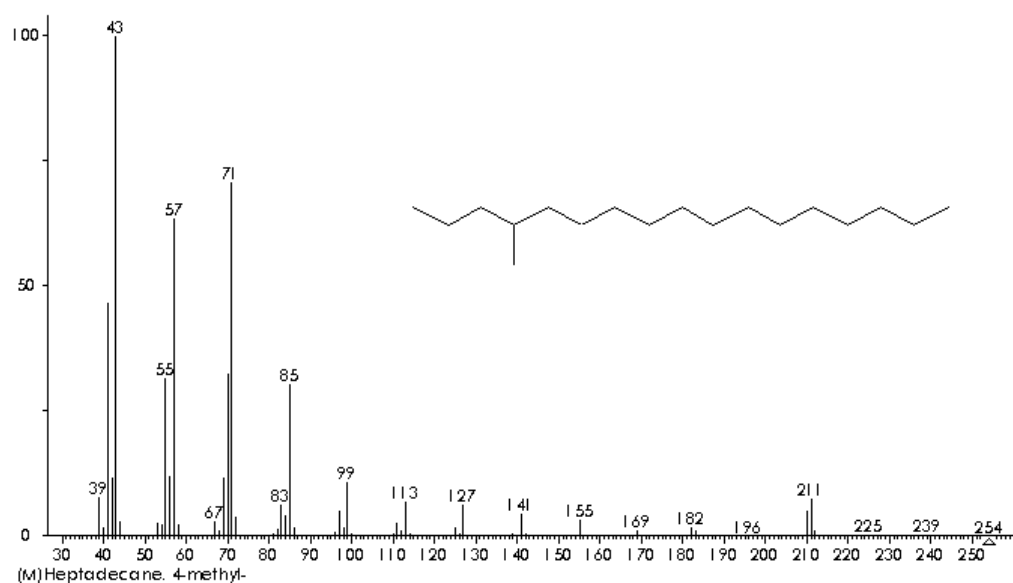
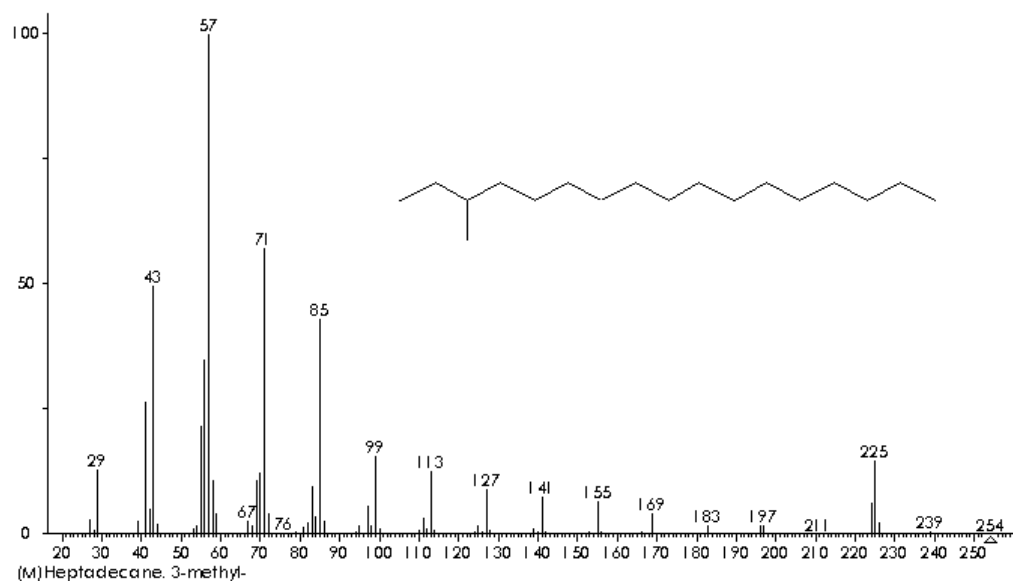
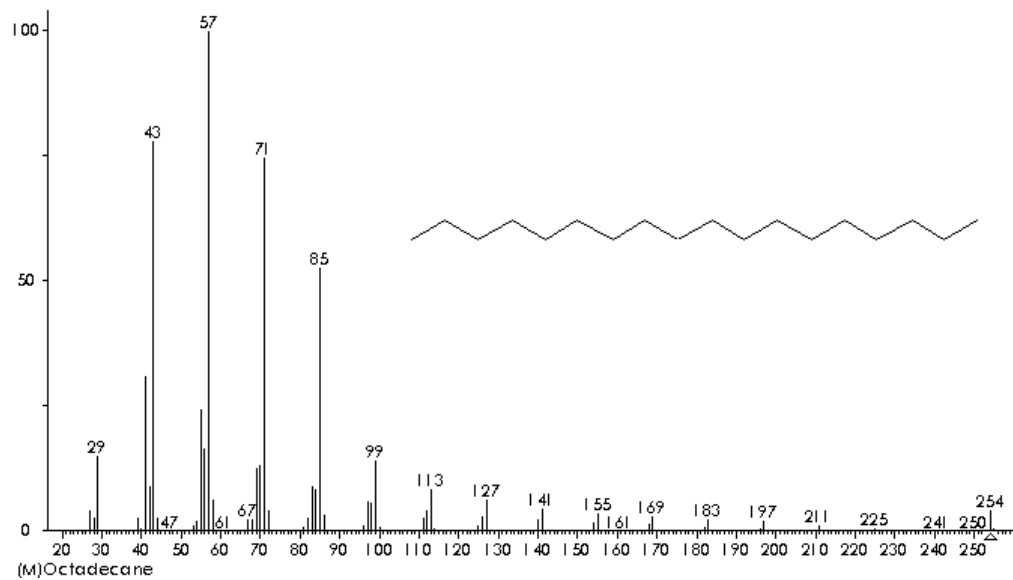
Ukázky spekter k procvičování – 4b.



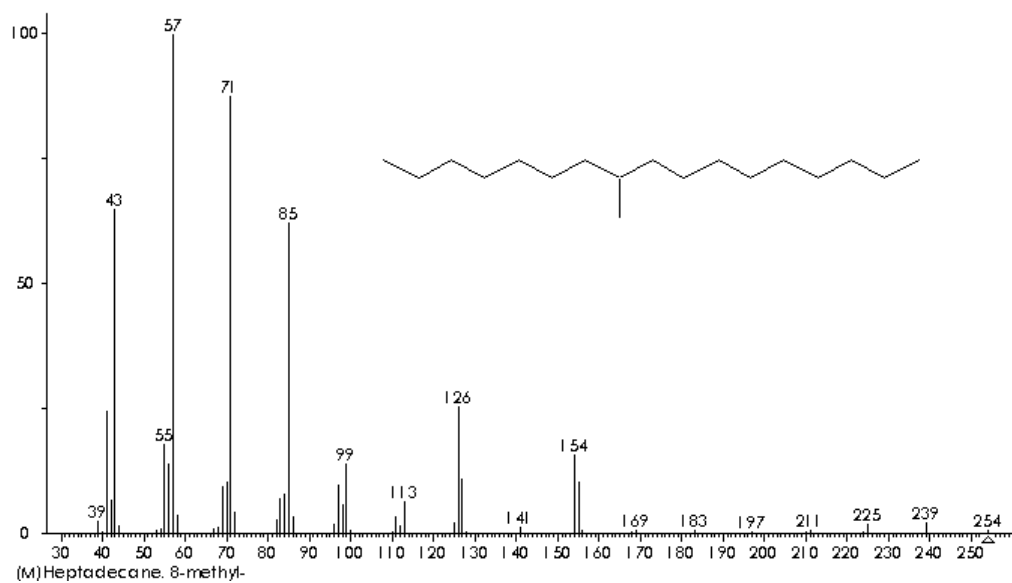
Ukázky spekter k procvičování – 5.



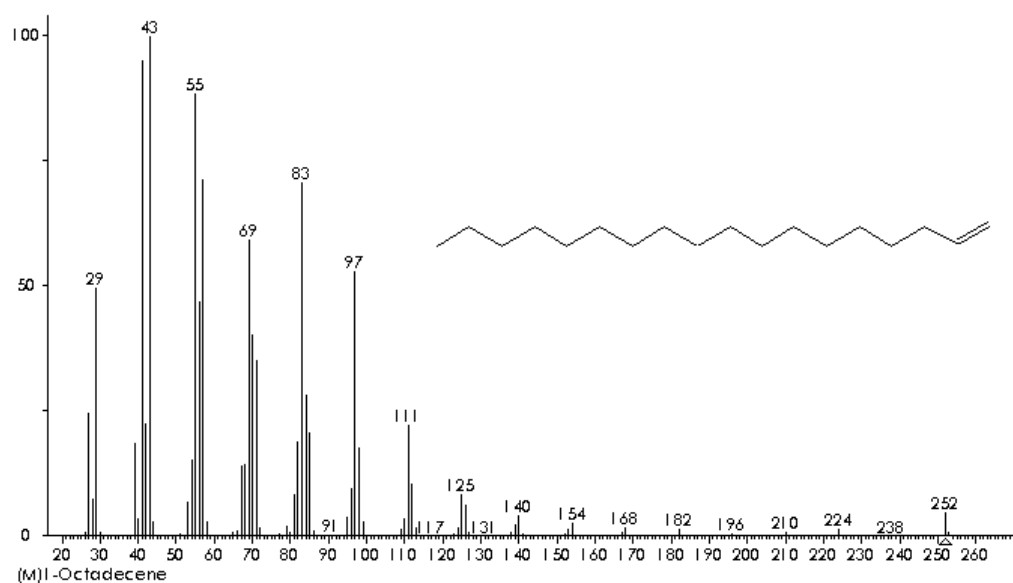
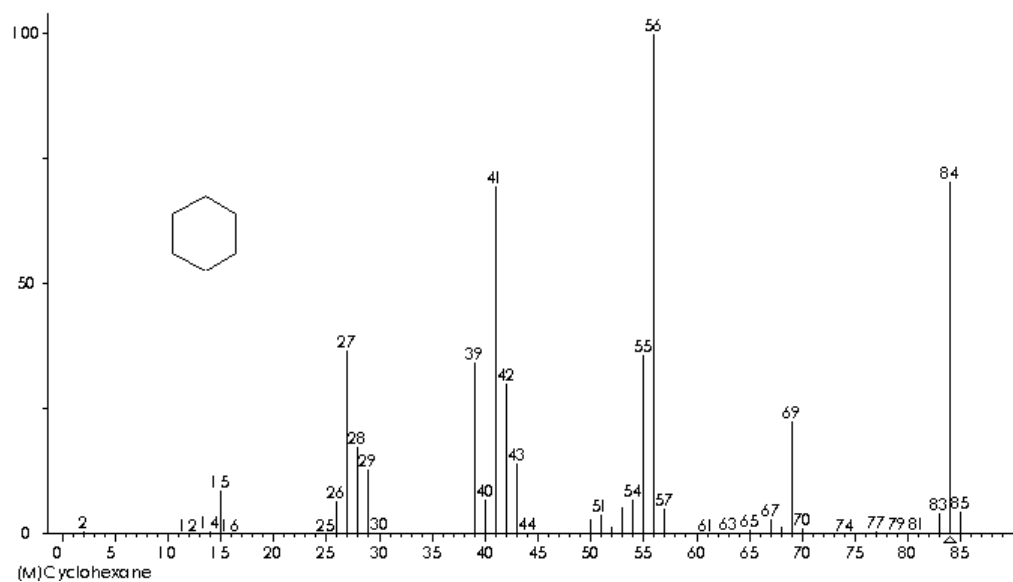
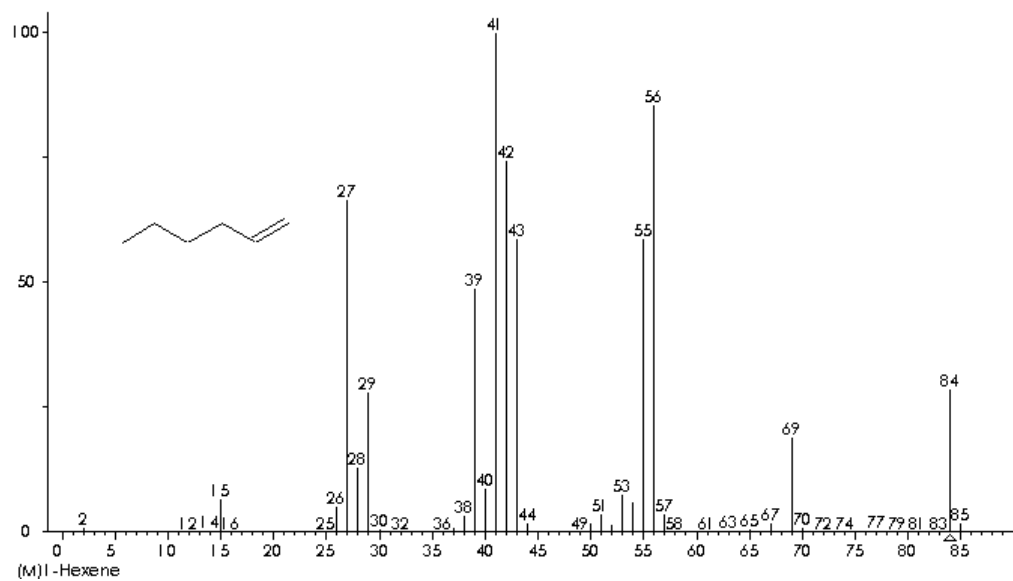
Ukázky spekter k procvičování – 6 a, 6 b.



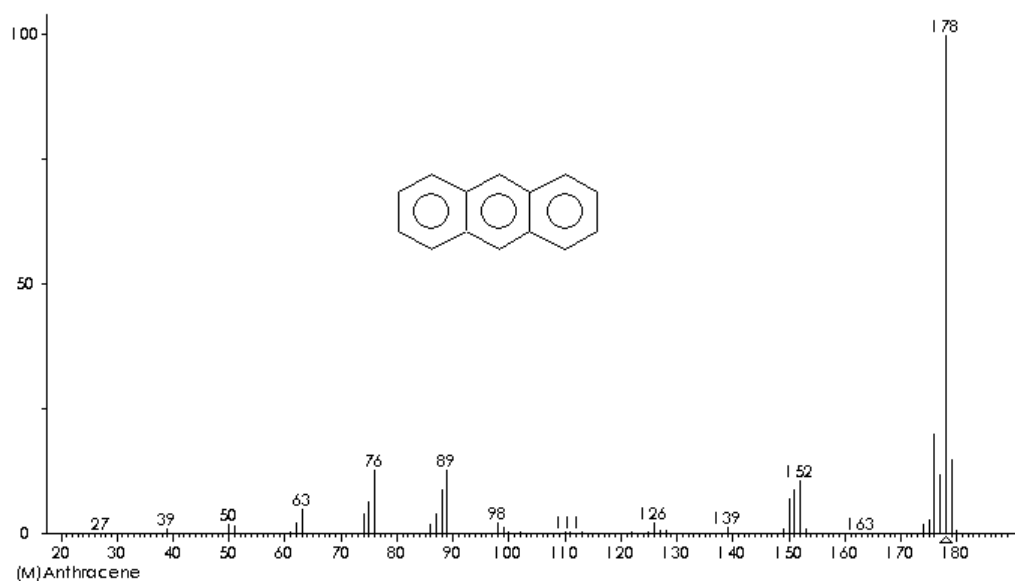
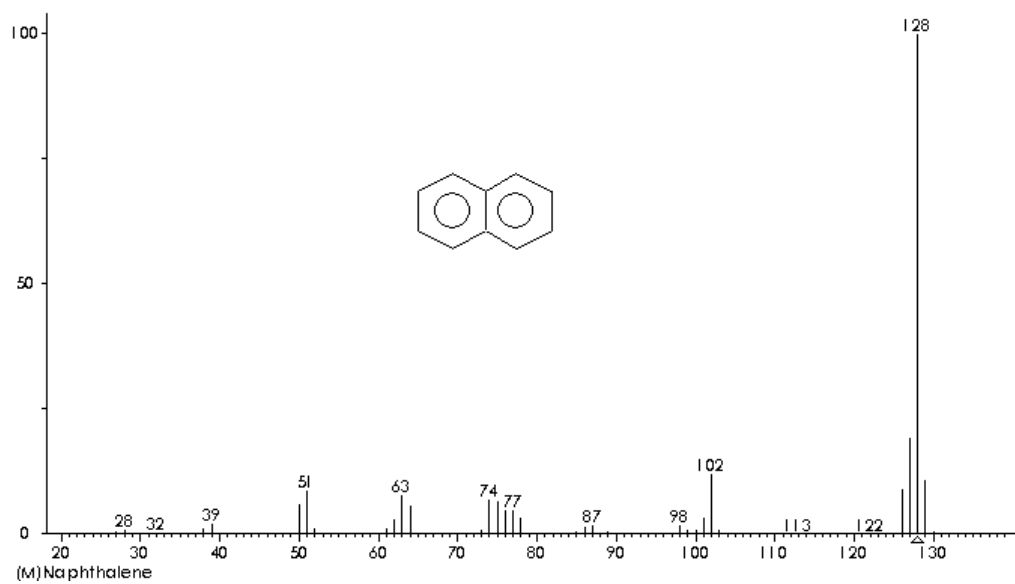
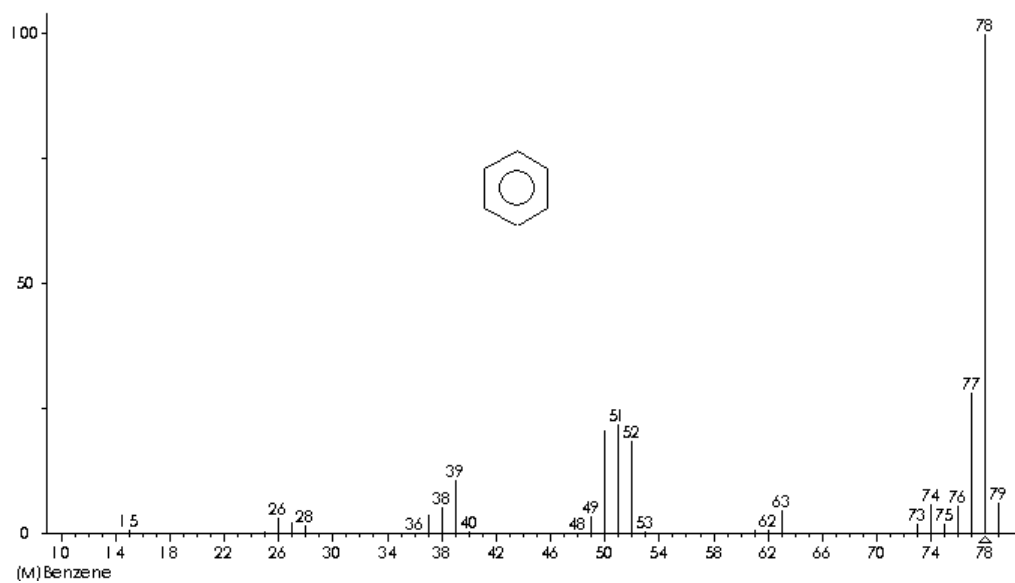
Ukázky spekter k procvičování – 6 a, 6 b.



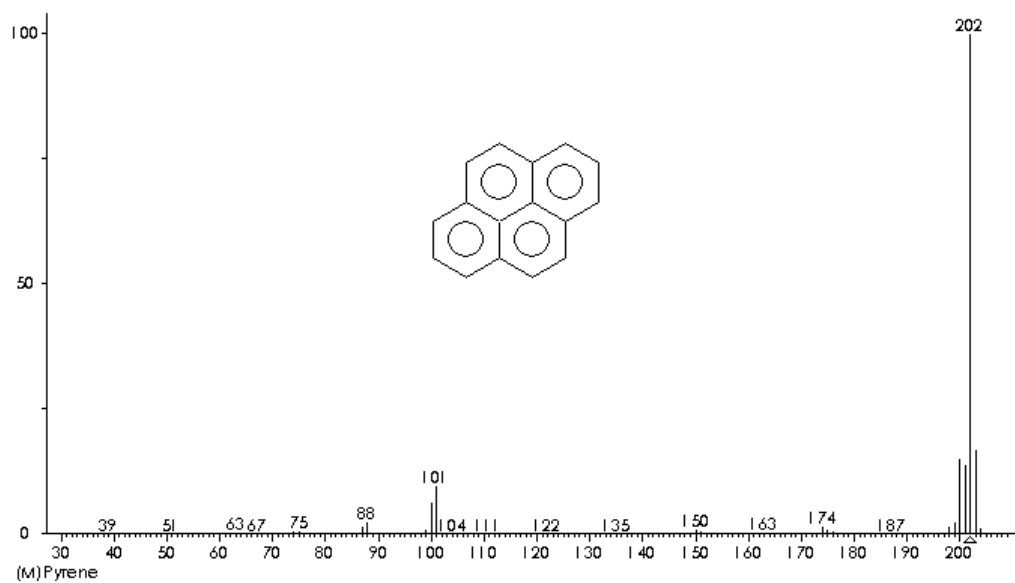
Ukázky spekter k procvičování – 7.



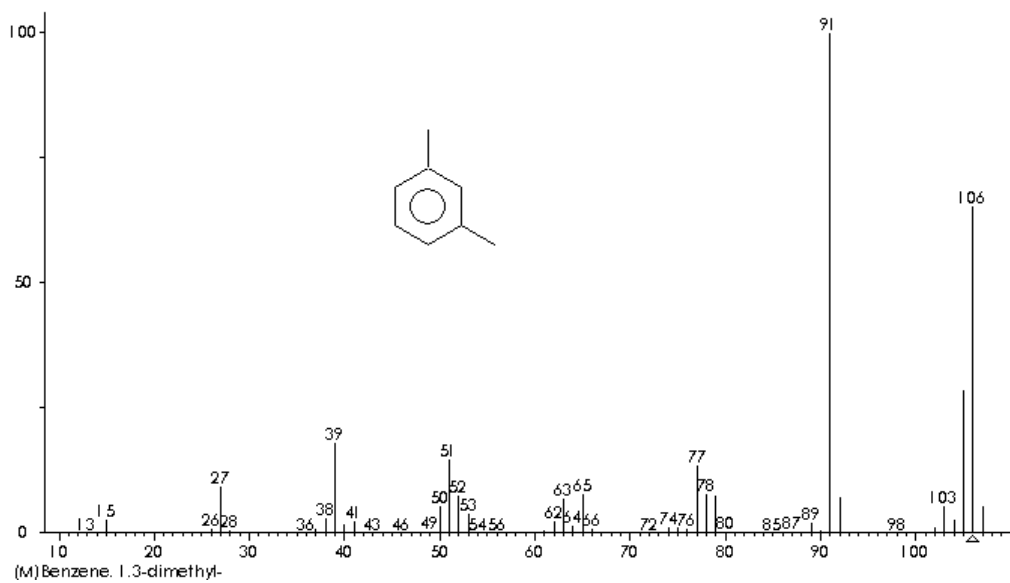
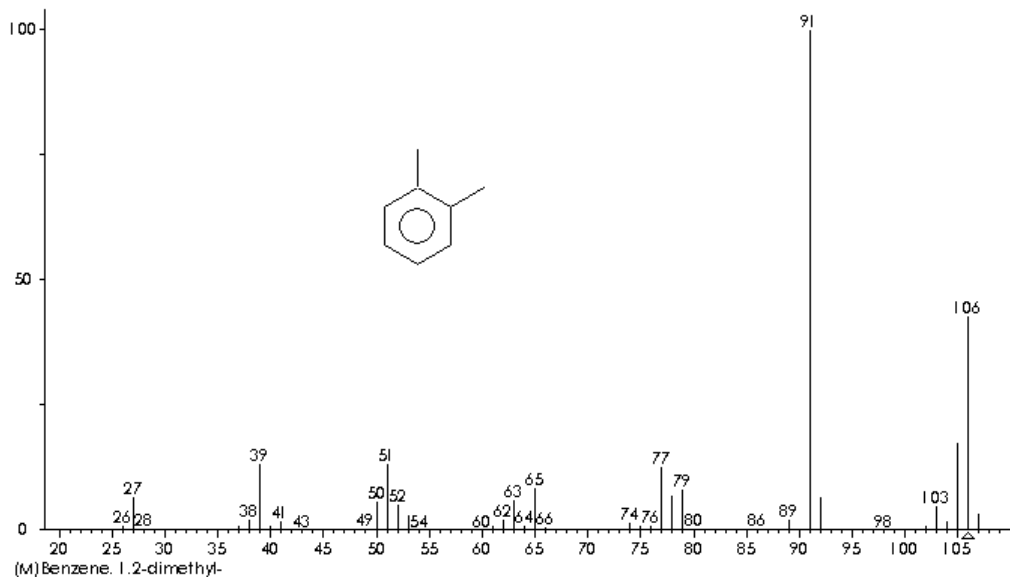
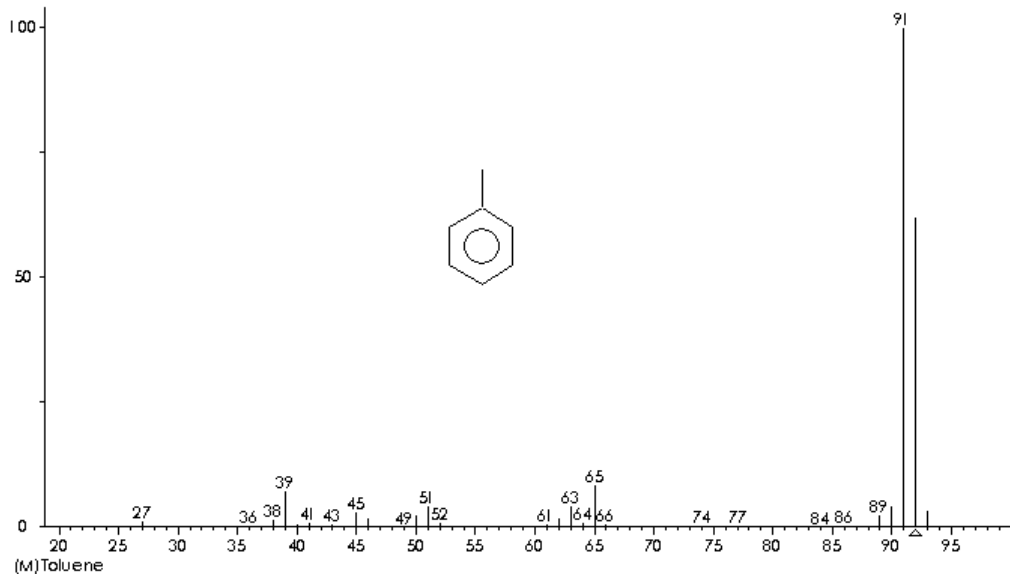
Ukázky spekter k procvičování – 8 a, 8 b.



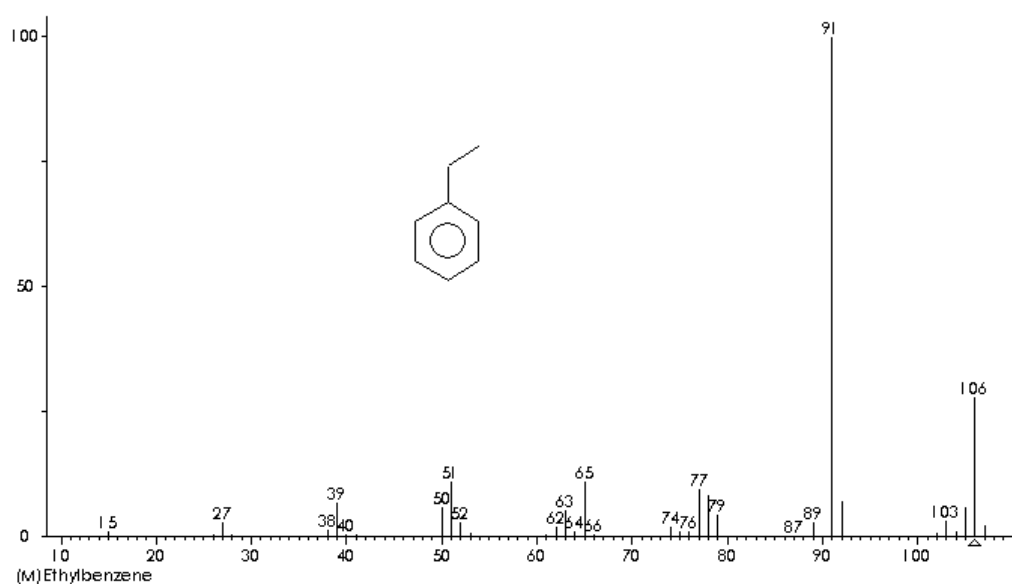
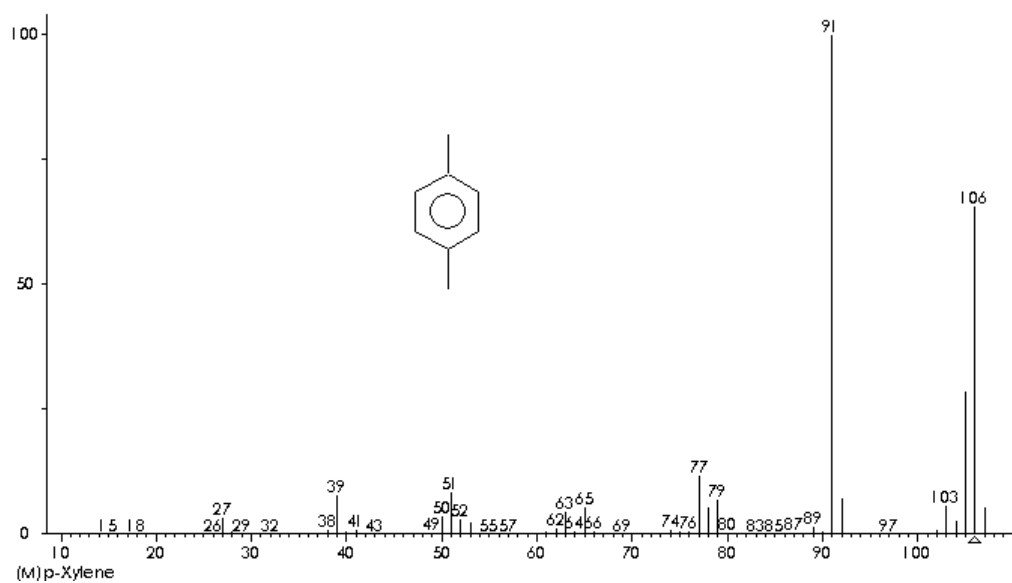
Ukázky spekter k procvičování – 8 a, 8 b.



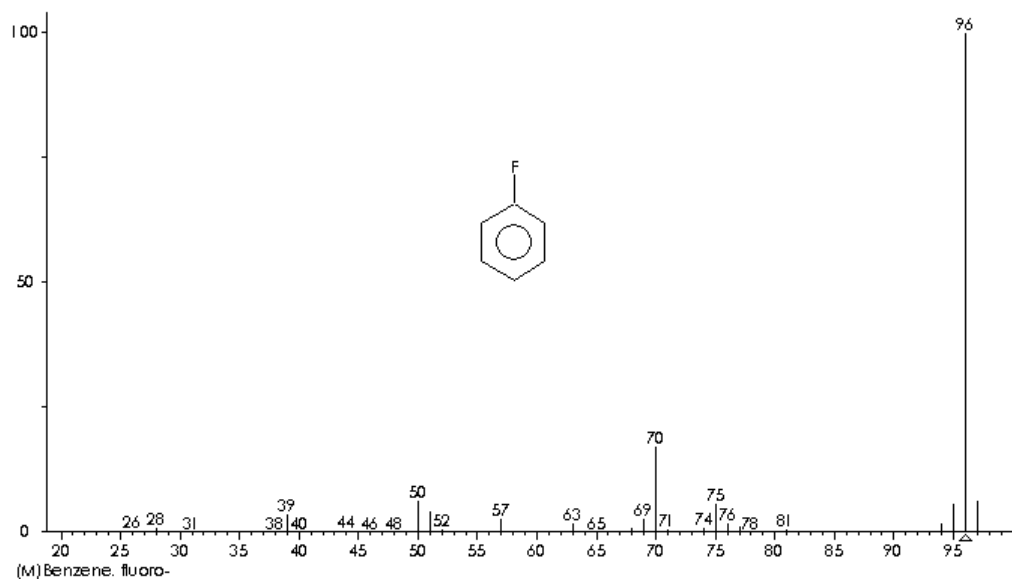
Ukázky spekter k procvičování – 9 a, 9b.



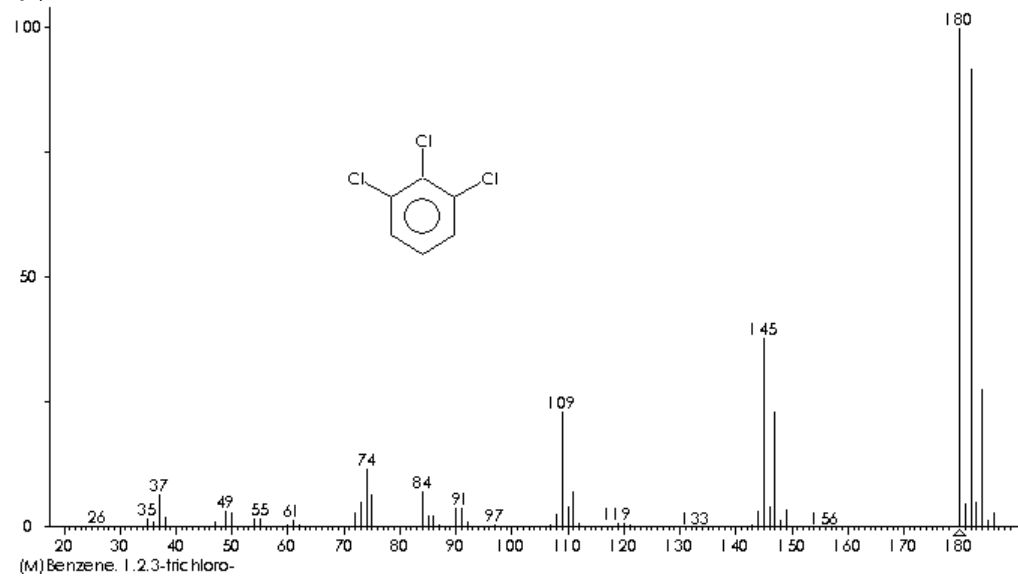
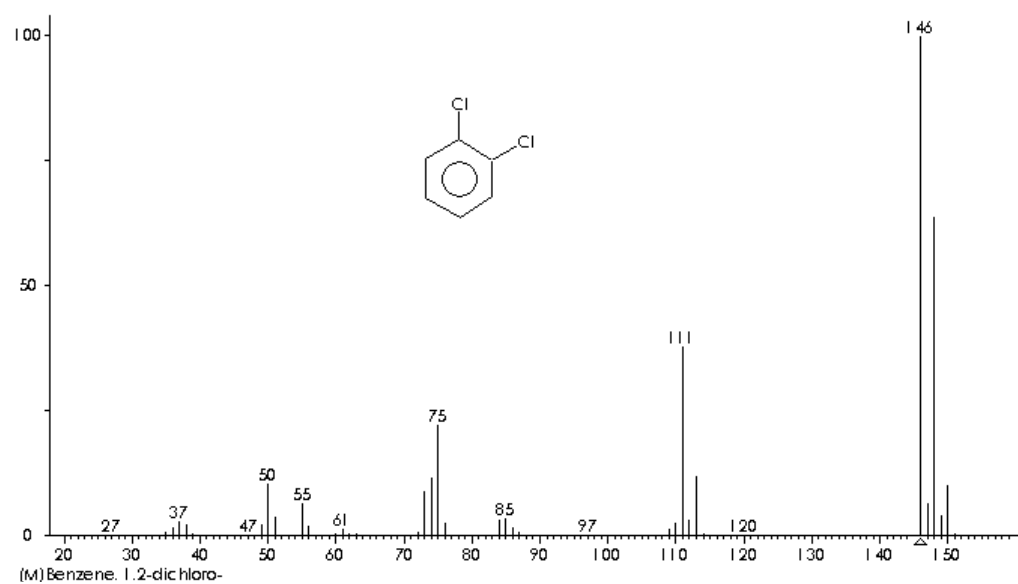
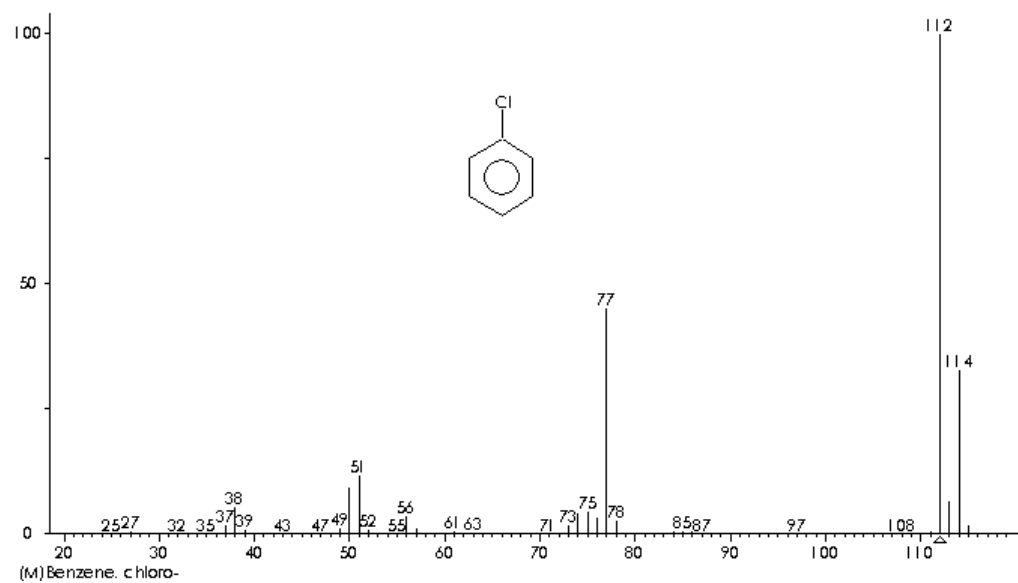
Ukázky spekter k procvičování – 9 a, 9b.



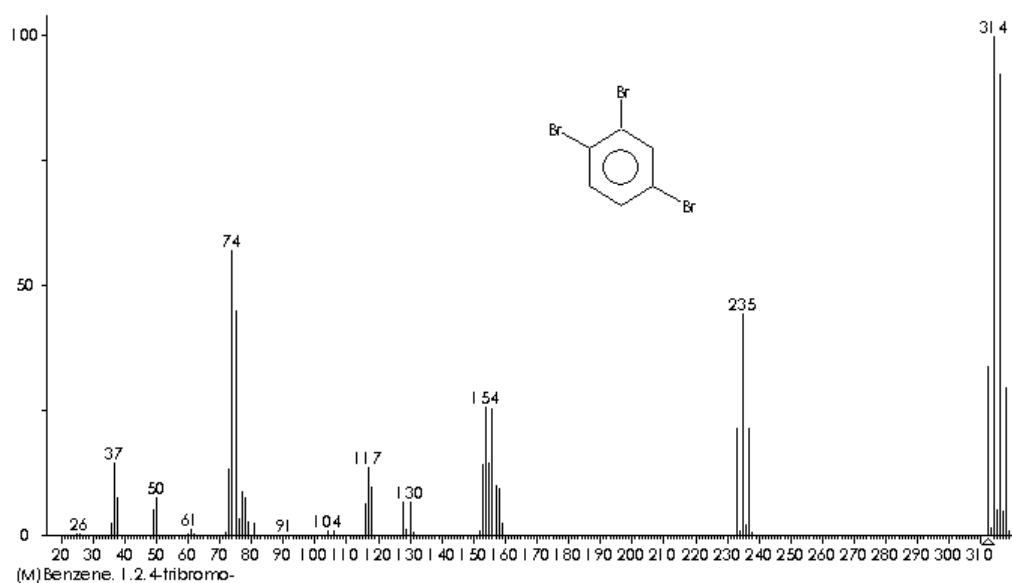
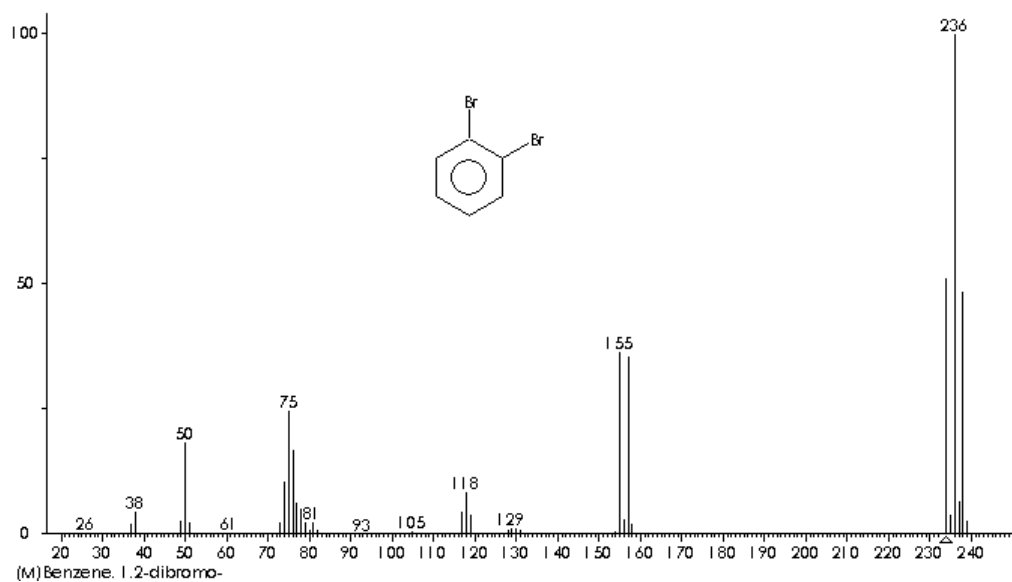
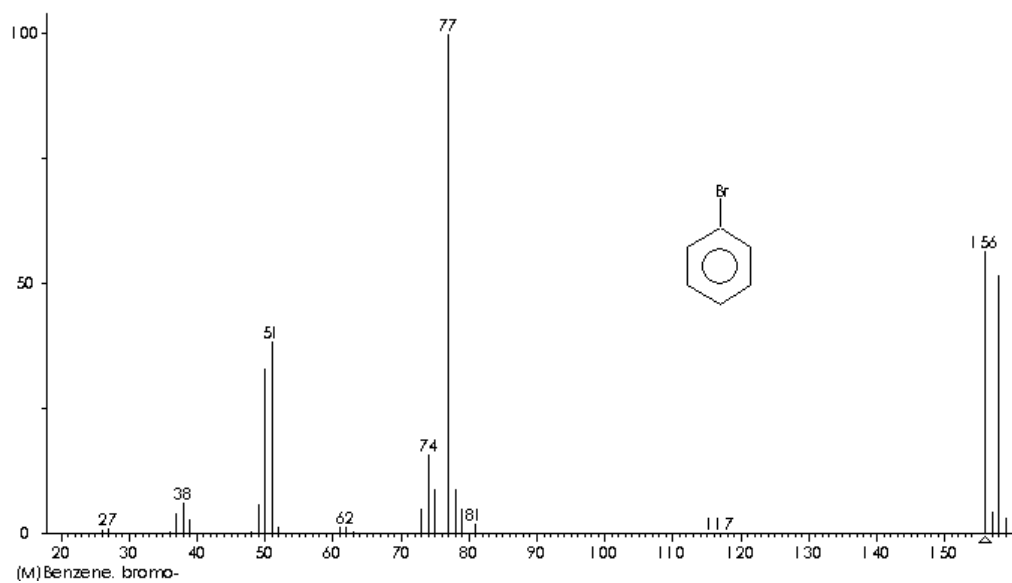
Ukázky spekter k procvičování – 10a.



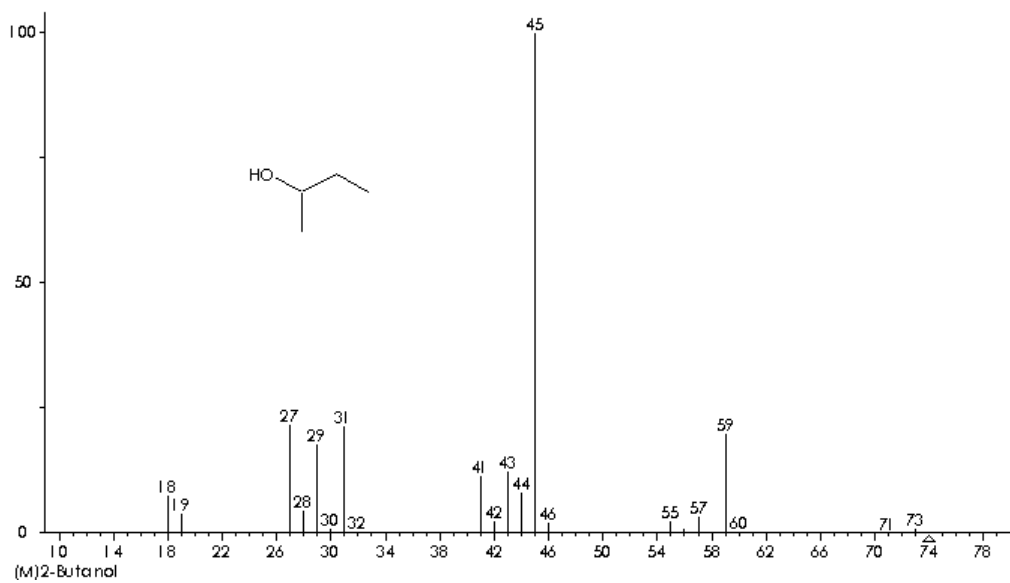
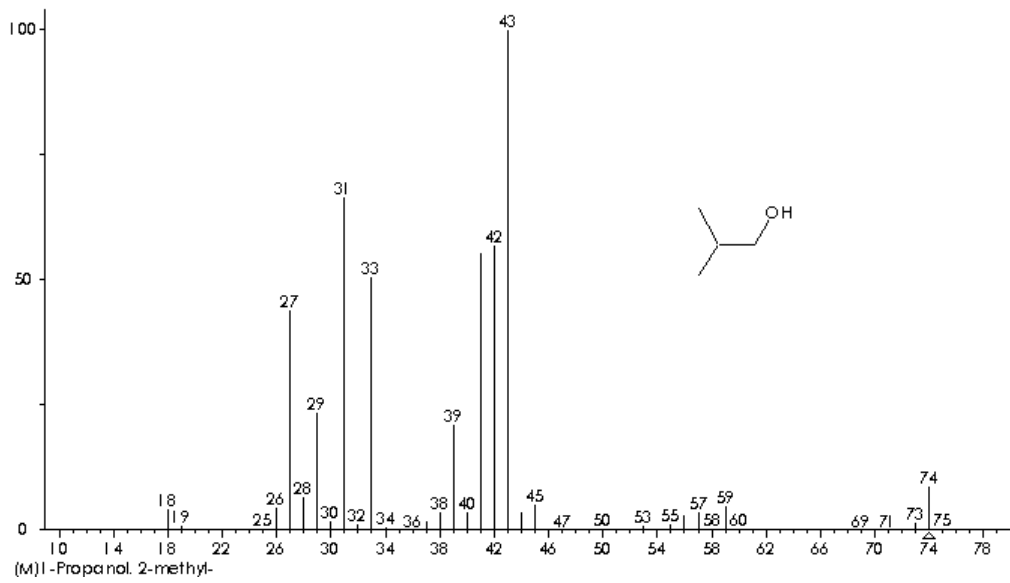
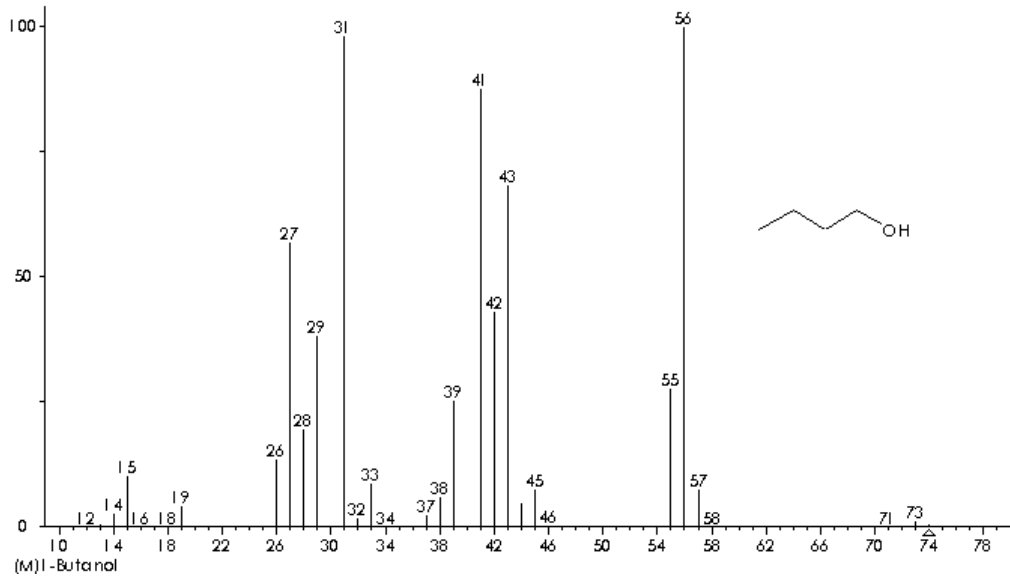
Ukázky spekter k procvičování – 10b.



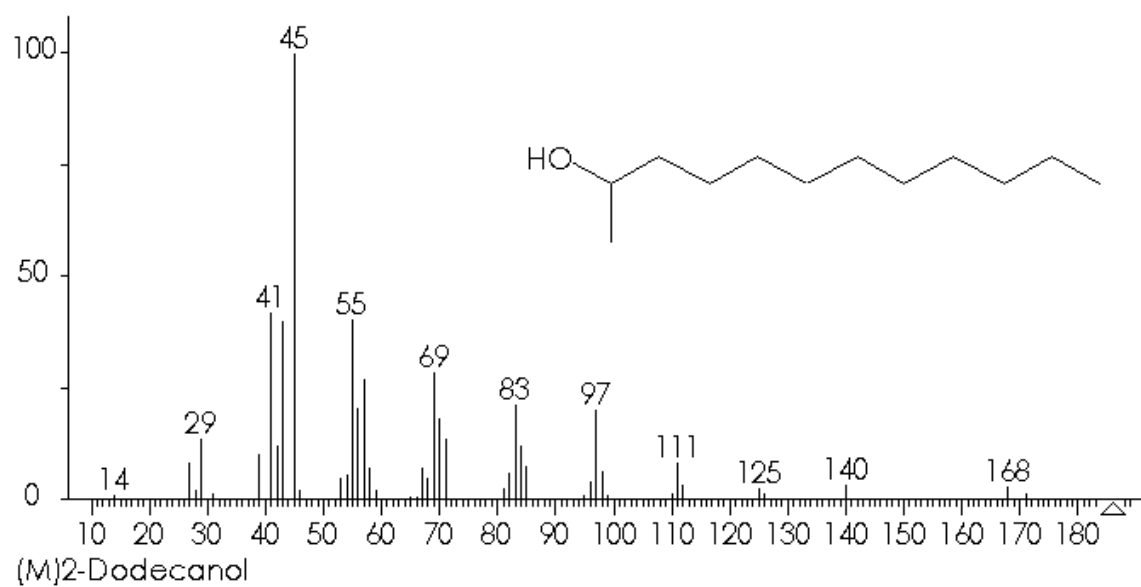
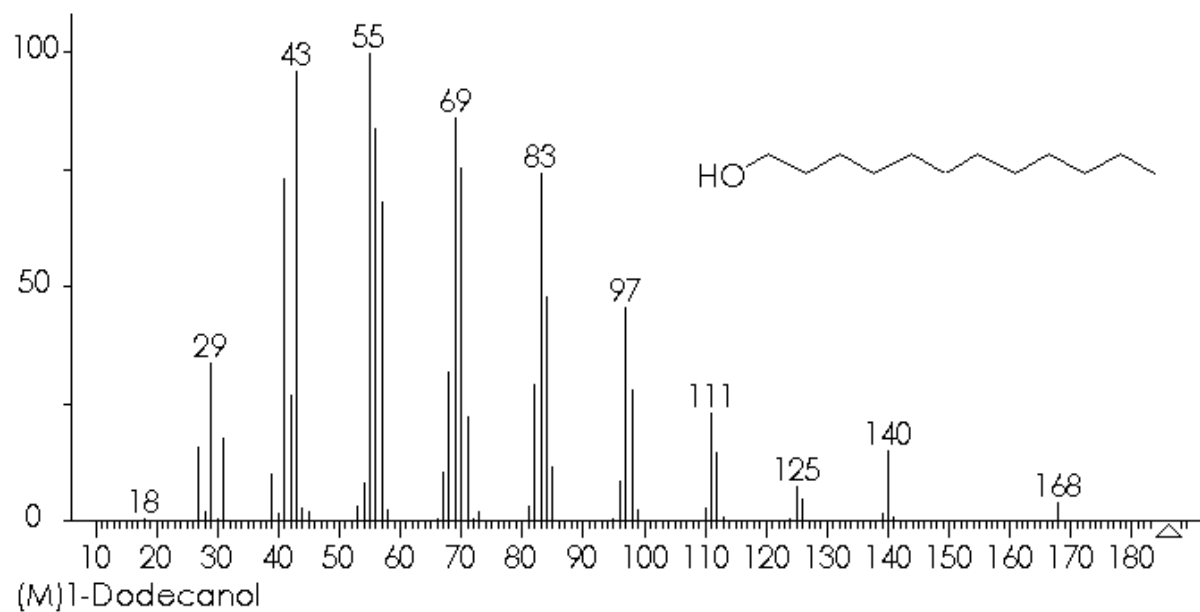
Ukázky spekter k procvičování – 10c.



Ukázky spekter k procvičování – 11 a, 11 b.



Ukázky spekter k procvičování – 11 a, 11 b.



Ukázky spekter k procvičování – 12 a, 12 b.

