

MASARYKOVA UNIVERZITA

Přírodovědecká fakulta

CHEMICKÁ SYNTÉZA – PRAKTIKUM
Spektrální charakteristiky produktů

Jaromír LITERÁK

BRNO 2013

Obsah

Obsah	2
Infračervená spektroskopie	3
Nukleární magnetická rezonance (NMR)	4
Hmotnostní spektroskopie	5
Stanovení sumárního vzorce	7
Základní pravidla fragmentačních reakcí	9
Interpretace hmotnostních spekter s elektronovou ionizací	11
Složení nenabitých fragmentů molekul při EI	11
Složení iontů molekul v MS s EI	15
Bromethan	19
Benzofenon-oxim	22
3-Nitroacetofenon	25
3-Aminoacetofenon	28
1-(3-Nitrofenyl)ethanol	31
Ethylenacetal ethyl-3-oxobutanoátu	34
1,2-Difenylbutan-1,2-diol	37
4-Methyl-2-(2-nitrofenylazo)fenol	40
4-Fenylazo-1-naftol	42
Ferrocen	43
Trimethyl-boritan	45

Infračervená spektroskopie (IR)

Pozice pásů charakteristických skupin

Vazba	Typ sloučenin	Rozsah vlnočtů (<i>poznámka</i>)/ cm ⁻¹
C–H	Alkany	2850–2960
		1350–1470
C–H	Alkeny	3020–3080
		675–1000
C–H	Aromatické jádro	3000–3100 (<i>slabší intenzita</i>)
		675–870
C–H	Alkyny	3300
C=C	Alkeny	1640–1680 (<i>proměnlivá intenzita</i>)
C≡C	Alkyny	2100–2260 (<i>proměnlivá intenzita</i>)
C ^{..} C	Aromatické jádro	1500, 1600 (<i>proměnlivá intenzita</i>)
C–O	Alkoholy, ethery, karboxylové kyseliny, estery	1080–1300
C=O	Aldehydy, ketony, karboxylové kyseliny, estery	1690–1760
O–H	Alkoholy a fenoly	3610–3640 (<i>proměnlivá intenzita</i>)
	Alkoholy s vodíkovou vazbou	3200–3600 (<i>široký pás</i>)
	Karboxylové kyseliny	2500–3000 (<i>široký pás</i>)
N–H	Aminy	3300–3500
C–N	Aminy	1180–1360
C≡N	Nitrily	2210–2260 (<i>proměnlivá intenzita</i>)
-NO ₂	Nitro- sloučeniny	1515–1560
		1345–1385

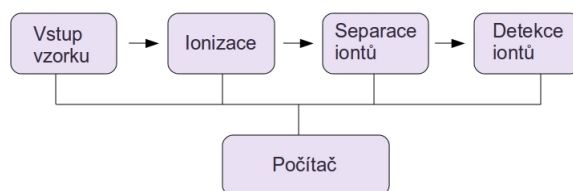
Nukleární magnetická rezonance (NMR)

Charakteristické chemické posuny atomu vodíku ^1H

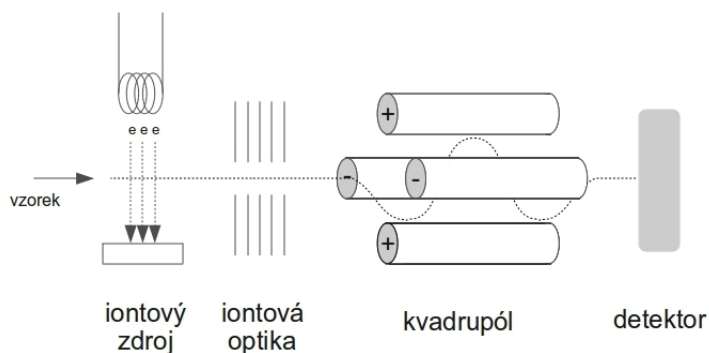
Typ atomu vodíku	Chemický posun / ppm	
Cyklopropan	0,2	
Primární RCH_3	0,9	
Sekundární R_2CH_2	1,3	
Terciární R_3CH	1,5	
Vinylický $\text{C}=\text{C}-\text{H}$	4,6–5,9	
Acetylenický $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	2–3	
Aromatický $\text{Ar}-\text{H}$	6–8,5	
Benzylický $\text{Ar}-\text{C}-\text{H}$	2,2–3	
Allylický $\text{C}=\text{C}-\text{H}$	1,7	
Fluorderiváty $\text{HC}-\text{F}$	4–4,5	
Chlorderiváty $\text{HC}-\text{Cl}$	3–4	
Bromderiváty $\text{HC}-\text{Br}$	2,5–4	
Jodderiváty $\text{HC}-\text{I}$	2–4	
Alkoholy $\text{HC}-\text{OH}$	3,4–4	
Etery $\text{HC}-\text{OR}$	3,4–4	
Estery $\text{RCOOC}-\text{H}$	3,7–4,1	
	$\text{HC}-\text{COOR}$	2–2,2
Kyseliny $\text{HC}-\text{COOH}$	2–2,6	
Karbonylové sloučeniny $\text{HC}-\text{C}=\text{O}$	2–2,7	
Aldehydy RCHO	9–10	
Hydroxylové skupiny ROH	1–5,5	
Fenolické skupiny ArOH	4–12	
Hydroxy skupina enolu $\text{C}=\text{C}-\text{OH}$	15–17	
Karboxylové kyseliny RCOOH	10,5–12	
Aminy RNH_2	1–5	

Hmotnostní spektroskopie (MS)

Hmotnostní spektroskopie využívá řadu fyzikálních metod ke stanovení hmotnosti nabitých částic, kterými jsou mohou být atomy, molekuly nebo fragmenty molekul. Všechny tyto metody jsou založeny na převedení analyzovaných částic do plynného stavu, jejich ionizaci a na separaci vzniklých iontů pohybem v magnetickém, elektrickém poli nebo v kombinaci těchto polí a registraci iontů v detektoru. Separace iontů závisí vedle hmotnosti také na náboji částice, v hmotnostní spektroskopii se proto místo hmotnosti m užívá poměr hmotnosti k náboji částice m/z , protože nabitá částice je neodlišitelná od částice s dvojnásobnou hmotností nesoucí dvojnásobný náboj. Uspořádání hmotnostního spektrometru ukazuje následující schéma.



V rutinní analýze organických látek se nejčastěji používají relativně levné a jednoduché hmotnostní spektrometry s elektronovou ionizací (EI, electron ionization) a kvadrupólovým hmotnostním filtrem.

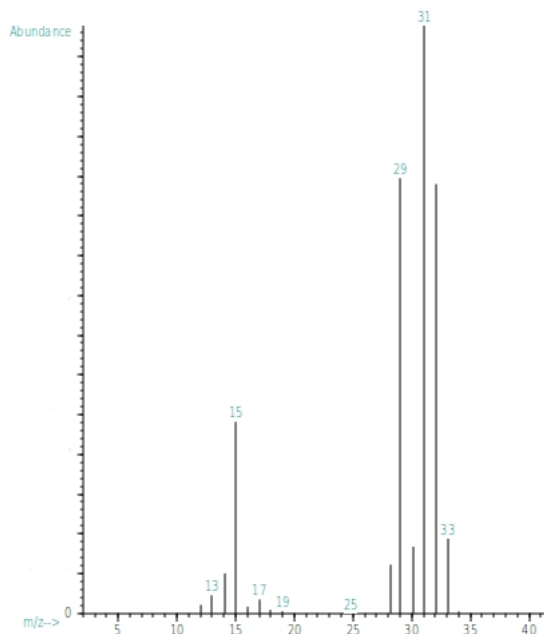


Vstup látky do hmotnostního spektrometru látky může například představovat výstup z kolony plynového chromatografu, látka může být také přímo zplyněna za vysoké teploty ve speciálním zařízení a analyzována bez předchozí chromatografické separace. Analyzovaná látka v plynném skupenství je vnášena do iontového zdroje přístroje, kde dochází k ionizaci účinkem proudu elektronů urychlených potenciálovým rozdílem, nejčastěji se jedná o 70 V. Průlet urychlených elektronů kolem molekul vyvolá nejčastěji vytržení *jednoho* elektronu z molekuly a vznik kation radikálu. Vzniklé ionty jsou z iontového zdroje vypuzeny elektrostatickou silou a jejich proud po fokusaci iontovou optikou vstupuje do kvadrupólového hmotnostního filtru.

Kvadrupól je soustava čtyř rovnoběžných kovových tyčí o kruhovém nebo hyperbolicém průřezu, které jsou situovány v rozích čtverce. Protilehlé tyče kvadrupólu jsou vodivě spojeny a nabity na stejný potenciál, současně je také potenciál dvou párů tyčí modulován radiofrekvenčním napětím o proměnlivé frekvenci. Ion, který vletl do kvadrupólu, se díky působení elektrostatických sil začne pohybovat po zakřivené trajektorii. Při dané frekvenci a napětí vloženém na tyče kvadrupólu může projít celým hmotnostním filtrem pouze ion o určitém poměru m/z , zbytek iontů o odlišném poměru m/z se začne pohybovat po nestabilních trajektoriích a nárazem na stěny filtru zanikne. Ionty prošlé hmotnostním filtrem jsou registrovány v detektoru, kterým je často elektronásobič. Napětí a modulující frekvence jsou řízeny elektronikou, postupnou změnou těchto parametrů a současným záznamem odezvy detektoru můžeme získat hmotnostní spektrum, tedy závislost četnosti prošlých iontů na poměru jejich m/z .

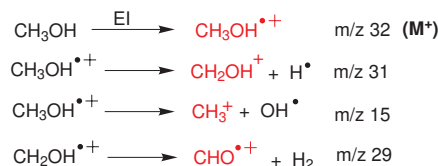
Prostory, ve kterých se pohybují ionty, musí být evakuovány na velmi vysoké vakuum (typicky 10^{-6} Torr), aby se zabránilo nežádoucím kolizím iontů s molekulami plynu.

Energie elektronů užívaných při elektronové ionizaci (70 eV) výrazně převyšuje vazebné energie a ionizační energie molekul, není proto překvapující, že vznikající ionty s přebytkem vnitřní energie jsou nestabilní a s velkou pravděpodobností se štěpí na lehčí molekuly. Díky vysokému vakuu nejsou pravděpodobné bimolekulární reakce iontů. Následující obrázek zachycuje hmotnostní spektrum methanolu s elektronovou ionizací.



Ion s m/z 32 je tzv. *molekulární iont* (M^+), jeho hmotnost odpovídá hmotnosti molekuly složené z izotopů s nejvyšším zastoupením. Nejintenzivnějším iontem

v hmotnostním spektru je iont s m/z 31, tento iont se označuje jako *základní pík*. Fragmentační reakce probíhající po elektronové ionizaci methanolu zachycují následující rovnice:

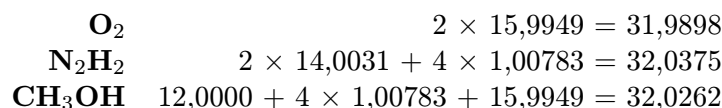


Molekulový ion nemusí být ve spektru vůbec patrný (např. u ethylenacetátu ethyl-3-oxobutanoátu nebo 1,2-difenylobutan-1,2-diolu se s tímto setkáme). Obecně platí, že intenzita M^+ klesá s rostoucí molekulovou hmotností. Látky obsahující v molekule dlouhé lineární řetězce vykazují vyšší intenzitu M^+ ve srovnání s více větvenými isomery. Na hmotnost molekuly v případě chybějícího iontu M^+ mohou ukazovat fragmenty o hmotnostech M-1 (ztráta H^{\bullet}), M-15 (ztráta methyly CH_3^{\bullet}), M-18 (ztráta vody H_2O). Ztráta hmoty v rozmezí 19–25 je nepravděpodobná, mimo eliminace F $^{\bullet}$ (M-19) a HF (M-20).

Fragmentace iontů není náhodná, jako všechny chemické reakce je řízena pravidly, které lze pozorovat u klasických reakcí molekul. Hmotnostní spektrum může pomoci při identifikaci neznámé látky několika způsoby. Z produktů fragmentace lze usuzovat na přítomnost určitých funkčních skupin v molekule nebo strukturních motivů. Samotné fragmentační reakce molekuly vyvolané elektronovou ionizací jsou monomolekulární procesy, jejichž průběh závisí relativně málo na experimentálních podmínkách. EI spektra jsou proto velmi dobře reprodukovatelná, existují obsáhlé knihovny EI hmotnostních spekter získaných při ionizační energii 70 eV, které lze prohledávat a srovnávat s naměřeným spektrem. Existuje celá řada ionizačních technik, které jsou šetrnější a nevedou k rozsáhlé fragmentaci iontů, neposkytují však stejně dobře porovnatelná a reprodukovatelná spektra.

Stanovení sumárního vzorce

Pomocí hmotnostní spektroskopie lze stanovit sumární vzorec analyzované sloučeniny. Můžeme využít skutečnosti, že hmotností nuklidů nejsou přesně celými násobky hmotnostní jednotky. Kombinace prvků (sumární vzorec) se proto liší hmotností a přesně stanovená hmotnost zase zpětně ukáže sumární vzorec sloučeniny. Jako příklad mohou sloužit molekuly O_2 , N_2H_2 a CH_3OH , které mají velmi podobné molární hmotnosti.



Pro rozlišení mezi těmito molekulami bychom museli stanovit m/z s přesností na nejméně tři desetinná místa. Toho lze dosáhnout pouze s užitím vysokorozlišujících

hmotnostních spektrometrů. Kvadrupólový hmotnostní spektrometr je však užíván k měření hmotnostních spekter s nízkým rozlišením, například ve spektru methanolu získaném na tomto přístroji se setkáme s hmotnostmi zaokrouhlenými na celá čísla.

Skutečnost, že naprostá většina prvků tvořících organické sloučeniny obsahuje vedle majoritního izotopu ještě další *těžší* izotopy, může být využita ke stanovení složení menších molekul. Následující tabulka zachycuje izotopické složení prvků podílejících se nejčastěji na stavbě organických sloučenin.

Prvek	Isotop	Relativní zastoupení	Isotop	Relativní zastoupení	Isotop	Relativní zastoupení
Uhlík	¹² C	100	¹³ C	1,11		
Vodík	¹ H	100	² H	0,016		
Dusík	¹⁴ N	100	¹⁵ N	0,38		
Kyslík	¹⁶ O	100	¹⁷ O	0,04	¹⁸ O	0,2
Fluor	¹⁹ F	100				
Křemík	²⁸ Si	100	²⁹ Si	5,1	³⁰ Si	3,35
Fosfor	²⁸ P	100				
Síra	³² S	100	³³ S	0,78	³⁴ S	4,4
Chlor	³⁵ Cl	100			³⁷ Cl	32,5
Brom	⁷⁹ Br	100			⁸¹ Br	98
Jod	¹²⁷ I	100				

Procentuální zastoupení izotopů je vztaženo na množství majoritního izotopu prvku. Přítomnost těžšího izotopu v molekule se projeví v hmotnostním spektru jako tzv. izotopický pik o vyšší hmotnosti. Izotopy vodíku, dusíku a uhlíku přispívají ke vzniku M + 1 izotopického iontu molekuly nebo jejího fragmentu. Díky nejvyššímu obsahu jsou nejvýznamnějšími přispěvateli k M + 1 izotopy ¹³C (1,1 % množství ¹²C) a ¹⁵N (0,38 % množství ¹⁴N). Pro určení počtu atomů uhlíku a dusíku v molekule musíme první vyjádřit intenzitu prvního izotopického píku molekulového iontu M + 1 v procentech intenzity M. Poté platí:

$$\%(M + 1) \approx (1,1 \times x) + (0,38 \times y),$$

kde x je počet atomů uhlíku a y je počet atomů dusíku. Pro odhad počtu atomů dusíku v molekule můžeme použít *dusíkové pravidlo*, podle kterého sloučenina obsahující lichý počet atomů dusíku má lichou hmotnost a sudou hmotnost má molekula obsahující sudý počet atomů dusíku. Pravidlo platí pro všechny sloučeniny obsahující pouze některé z těchto prvků: C, H, N, O, S, F, Cl, Br, I, P, B, Si a As.

Přítomnost Br, Cl, S a Si se projevuje přítomností intenzivních píků M + 2. Přítomnost jednoho atomu bromu v molekule dává vzniknout velice charakteristické dvojici iontů M a M + 2 o přibližně stejné intenzitě (viz bromethan). Přítomnost jednoho atomu chloru lze také snadno odhadnout z přítomnosti iontu M + 2 s přibližně třetinovou intenzitou oproti M (³⁷Cl tvoří 32,5 % množství ³⁵Cl).

Přítomnost většího počtu atomů Br a Cl vede ke složitější distribuci hmot iontů, poměr intenzit lze získat získat binomickým rozvojem, například pro prvek s dvěma isotopy, které mají relativním zastoupením a a b , uijeme vztah $(a + b)^n$, kde n je počet atomů diisotopického prvku ve sloučenině. Pro sloučeninu obsahující dva atomy bromu v molekule (např. Br_2) získáme $a^2 + 2ab + b^2 = 10.000 + 19.600 + 9.604$, což po normalizaci poskytne pro poměr hmot $M:(M+1):(M+2)$ poměr intenzit 51:100:49.

Fuor, fosfor a jod jsou monoizotopické prvky, jejichž přítomnost je obtížné vystopovat metodou založenou na izotopických iontech.

Příklady: V hmotnostním spektru látky byl kromě iontu M^+ nalezen iont $M + 1$ s touto intenzitou:

150 (M^+)	100 %
151 ($M + 1$)	10,2 %

Sloučenina neobsahuje dusík nebo obsahuje sudý počet jeho atomů. Počet atomů uhlíku bude 9 (10,2/1,1), rozdíl hmotnosti devíti atomů uhlíku a hmotnosti molekulového iontu (42) nemůže být tvořen pouze atomy vodíku, rozdíl můžeme smysluplně doplnit atomy kyslíku a dusíku na $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2$ a $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$. Analýza hmotnostního spektra ukáže, že se jedná o 1-(2-methoxyfenyl)ethanon ($\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$).

V hmotnostním spektru jiné látky byl kromě iontu M^+ nalezen iont $M + 1$ s touto intenzitou:

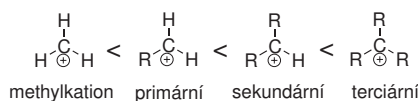
121 (M^+)	100 %
122 ($M + 1$)	9,2 %

Lichá hmotnost napovídá přítomnost lichého počtu atomů dusíku v molekule. Počet atomů uhlíku v molekule bude 8 (vypočítáme $(9,2 - 0,38)/1,1$). Rozdíl hmotnosti osmi atomů uhlíku a molekulového iontu (25) může být smysluplně doplněn pouze jedním atomem dusíku a 11 atomy vodíku ($\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_1$). Analýza hmotnostního spektra ukáže, že látkou je N,N -dimethylanilin.

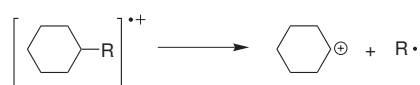
Základní pravidla fragmentačních reakcí

Ionizace molekul pomocí urychlených elektronů tudíž zanechává ionty přebytkem vnitřní energie, který ve spojení s nestabilitou samotných kation-radikálů může následně vést k fragmentaci ionizovaných molekul.

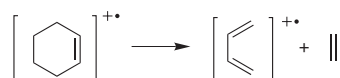
1. Pravděpodobnost štěpení vazeb vycházejících z atomu uhlíku roste s počtem alkylových zbytků, které tento atom nese. Důvodem je stabilizace vzniklého karbokationtu alkylovými substituenty. Obecně platí, že se jako radikál ze substituovaného atomu uhlíku odštěpuje nejobjemnější skupina. Stabilita karbokationtů roste v následujícím pořadí:



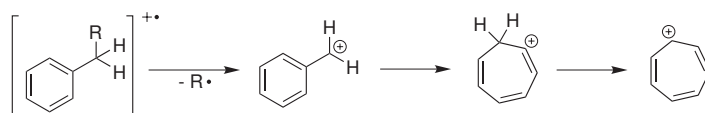
- Násobné vazby, cyklické struktury a zvláště aromatické (heteroaromatické) cykly stabilizují ion M^+ , vedou k omezení fragmentace a tím ke zvýšení intenzity M^+ .
- Přítomnost násobné vazby zvyšuje výrazně pravděpodobnost štěpení v allylické pozici, které poskytuje stabilizovaný kation. Je potřeba si však uvědomit, že u alkenů dochází po elektronové ionizaci ke snadné migraci násobných vazeb. Využit tohoto pravidla však lze ve strukturní analýze cykloalkenů.
- Cykloalkany a jejich deriváty nesoucí na atomech cyklu alkylové substituenty, mají tendenci odštěpovat tyto skupiny jako radikály, přičemž kladný náboj zůstává lokalizován na příslušném atomu cyklu.



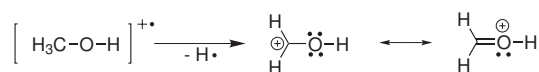
- Nenasycené šestičlenné cykly mají tendenci podléhat retro-Dielsově-Alderově reakci. Při fragmentaci výchozího iontu s lichým počtem elektronů zůstává kladný náboj přednostně a nebo výhradně na fragmentu, který má nižší ionizační energii.



- Alkylaromáty podléhají štěpení β vazeb za vzniku rezonancí stabilizovaných kationtů benzylového typu, které jsou v rovnováze s aromatickým tropyliovým kationtem.

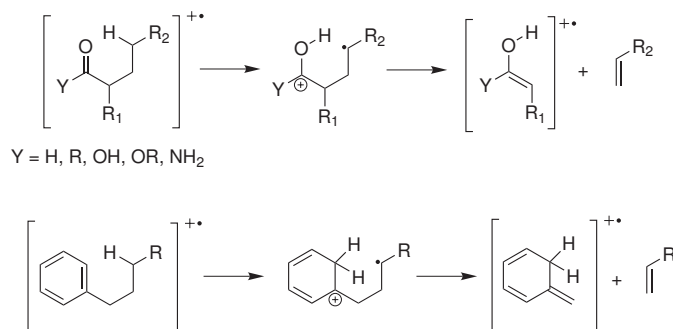


- Po elektronové ionizaci relativně snadno praskají vazby C–C a C–H vycházející z atomu uhlíku, který sousedí s heteroatomem nesoucím volné elektronové páry. Kladný náboj zůstává přednostně lokalizován na fragmentu, který obsahuje heteroatom. Popsané štěpení je umožněno účinnou stabilizací vznikajícího karbokationtu konjugací s volnými elektronovými páry heteroatomu.



- Štěpení ionizované molekuly je často doprovázeno eliminací malých stabilních molekul, např. CO, H₂O, H₂S, NH₃, HCN, R–OH, R–SH, CH₂=C=O, alkeny.

9. Molekuly obsahující dvojnou vazbu a relativně snadno odštěpitelný atom vodíku v γ -pozici vůči této dvojně vazbě, podléhají *McLaffertyho přesmyku* spojeného s eliminací.



Interpretace hmotnostních spekter s elektronovou ionizací

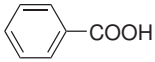
Při interpretaci hmotnostních spekter získaných s užitím elektronové ionizace mohou napomoci následující dvě tabulky. První tabulka obsahuje výčet pravděpodobného složení nenabitých fragmentů, které se uvolňují z ionizované molekuly a které mohou poukazovat na přítomnost určité funkční skupiny v molekule. Hmotnoti těchto nenabitých fragmentů vidíme jako *rozdíl* hmot v hmotnostním spektru, například v hmotnostním spektru methanolu jsou to rozdíly mezi m/z 32 (M^+) a 31, 29 a 15.

Složení často se vyskytujících nenabitých fragmentů molekul při EI

m/z	Fragment	Možná funkční skupina
1	H•	
2	2 H•	
15	CH ₃ •	
16	O	Ar-NO ₂ , aminoxidy, sulfoxidy
	NH ₂ •	Karboxamidy, sulfonamidy
17	OH•	
18	H ₂ O	Alkoholy, aldehydy a ketony
19	F•	
20	HF	
26	HC≡CH N≡C•	
27	N≡CH	Aromatické nitrily, dusíkaté heterocykly
	H ₂ C=ĊH	

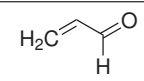
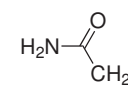
m/z	Fragment	Možná funkční skupina
28	$\text{H}_2\text{C}=\dot{\text{C}}\text{H}_2$ CO (HCN + H•)	
29	$\text{H}_3\text{C}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$	Ethyl ketony, $\text{Ar}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$
	•CHO	
30	CH_2O	$\text{Ar}-\text{O}-\text{CH}_3$
	NO	$\text{Ar}-\text{NO}_2$
	$\text{H}_2\text{N}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ CH_3CH_3	
31	$\text{H}_3\text{C}-\text{O}\cdot$	Methyl ester
	$\text{HO}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ $\text{H}_3\text{C}-\text{NH}_2$	
32	$\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$ S	
33	HS•	Thioly
	($\text{CH}_3\cdot + \text{H}_2\text{O}$)	
34	H_2S	Thioly
35	Cl•	
36	HCl $2\text{H}_2\text{O}$	
40	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$	
41	$\text{H}_2\dot{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$	
42	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\dot{\text{C}}\text{H}_2$ $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$	
	\triangle NCO $\text{N}\equiv\text{C}-\text{NH}_2$	
43	• C_3H_7	Propylketony, $\text{ArCH}_2-\text{C}_3\text{H}_7$
	$\text{O}=\dot{\text{C}}-\text{CH}_3$	Methylketony, $\text{CH}_3(\text{C}=\text{O})-\text{G}$
	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})-\dot{\text{O}}$ HNCO • $\text{CH}_3 + \text{CH}_2=\text{CH}_2$	
44	CO_2	Estery, anhydridy karboxylových kyselin
	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ N_2O $\text{O}=\dot{\text{C}}-\text{NH}_2$ $\text{H}\dot{\text{N}}-\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$	

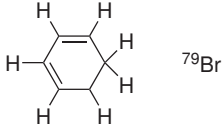
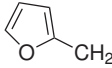
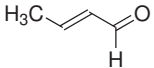




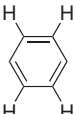

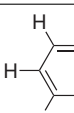
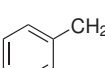
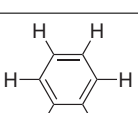


m/z	Fragment	Možná funkční skupina
45	$\bullet\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Ethyl ester
	$\text{H}_3\text{C}-\dot{\text{C}}\text{OH} \quad \bullet\text{COOH}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	
46	$\bullet\text{NO}_2$	Ar-NO ₂
	$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	
47	$\text{CH}_3\text{S}\bullet$	
48	SO	Sulfoxidy
	$\text{CH}_3\text{SH} \quad \text{O}_3$	
49	$\bullet\text{CH}_2\text{Cl}$	
51	$\bullet\text{CHF}_2$	
52	$\text{C}_4\text{H}_4 \quad \text{C}_2\text{N}_2$	
53	C_4H_5	
54	$\text{H}_2\text{C}=\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2$	
55	$\text{H}_2\text{C}=\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$	
56	$\text{H}_2\text{C}=\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3 \quad 2 \text{ CO}$ $\text{H}_3\text{C}-\dot{\text{C}}\text{H}=\text{CH}_2$	
57	$\bullet\text{C}_4\text{H}_7$	Butylketony
	$\text{C}_2\text{H}_5-\dot{\text{C}}\text{O}$	Ethylketony
58	$\bullet\text{NCS} \quad \text{NO} + \text{CO}$	
	$\text{C}_4\text{H}_{10} \quad \text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$	
59	$\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{O}$	
60	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{OH})_2$	Estery kyseliny octové
	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	
61	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \bullet\text{S} \\ \triangle \end{array} \quad \text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}\bullet$	


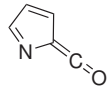
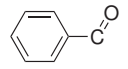
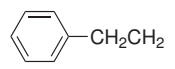
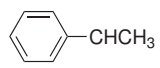
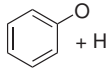

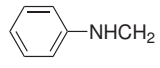

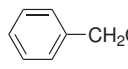
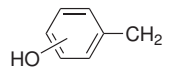
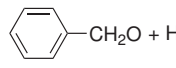

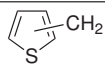
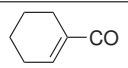
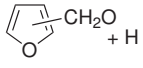


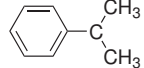
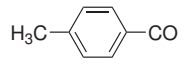
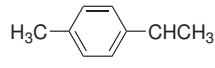
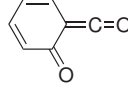
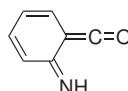
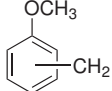
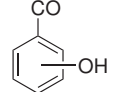
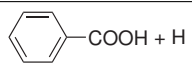
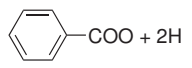
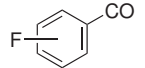
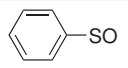
<i>m/z</i>	Fragment	Možná funkční skupina
62	H ₂ S + CH ₂ CH ₂	
63	•CH ₂ CH ₂ Cl	
64	C ₅ H ₄ S ₂ SO ₂	
69	•CF ₃ •C ₅ H ₉	
77	•C ₆ H ₅	
79	•Br	
80	HBr	
85	•CClF ₂	
100	F ₂ C=CF ₂	
119	F ₃ C-ĊF ₂	
122	 -COOH	
127	•I	
128	HI	

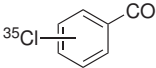
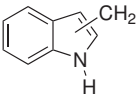
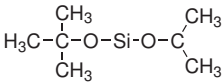
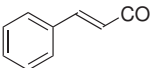
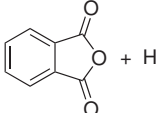
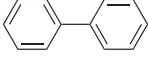
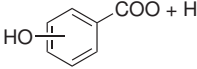
Následující tabulka může pomoci v odhadu složení a struktury iontů, které pozorujeme v hmotnostním spektru s elektronovou ionizací.

Možné složení iontů molekul v MS s EI

<i>m/z</i>	Složení iontu	<i>m/z</i>	Složení iontu
14	CH ₂	41	C ₃ H ₅ C ₂ H ₂ NH
15	CH ₃	42	C ₃ H ₆ C ₂ H ₂ O
16	O	43	C ₃ H ₇ CH ₃ CO C ₂ H ₅ N
17	OH	44	CH ₂ CHO + H CO ₂ (vzduch) CH ₃ CHNH ₂ (CO)NH ₂ (NH ₃) ₃ N
18	H ₂ O NH ₄	45	CH ₃ CH(OH) CH ₂ CH ₂ OH CH ₂ OCH ₃ (CO)OH
19	F H ₃ O	46	NO ₂
26	C≡N C ₂ H ₂	47	CH ₃ S CH ₂ SH
27	C ₂ H ₃	49	³⁵ Cl-CH ₂
28	C ₂ H ₄ CHO	51	C ₄ H ₃ CH ₂ F
30	CH ₂ NH ₂ NO	53	C ₄ H ₅
31	CH ₂ OH CH ₃ O	54	CH ₂ CH ₂ CN
32	O ₂ (vzduch)	55	C ₄ H ₇ 
33	SH CH ₂ F	56	C ₄ H ₈
34	H ₂ S	57	C ₄ H ₉ C ₂ H ₅ CO
35	³⁵ Cl	58	CH ₃ (CO)CH ₃ C ₂ H ₅ CHNH ₂ C ₂ H ₅ S (CH ₃) ₂ NCH ₂ C ₂ H ₅ NHCH ₂
36	H ³⁵ Cl	59	(CH ₃) ₂ COH C ₂ H ₅ OCH ₂ COOCH ₃ CH ₃ OCHCH ₃ CH ₃ CH ₂ CHOH  + H C ₂ H ₅ CHOH
39	C ₃ H ₃	60	CH ₂ COOH + H CH ₂ ONO
40	CH ₂ CN Ar (vzduch)	61	CH ₂ CH ₂ SH CH ₂ SCH ₃ CH ₃ COOH + H

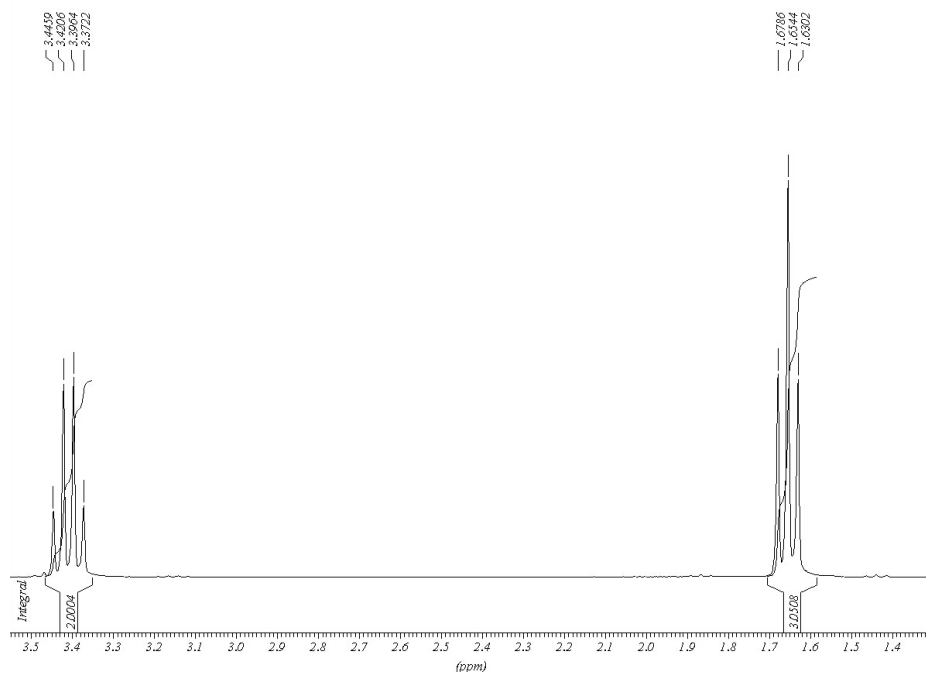
<i>m/z</i>	Složení iontu	<i>m/z</i>	Složení iontu
65	C ₅ H ₅	79	 ⁷⁹ Br
67	C ₅ H ₇	80	H ⁷⁹ Br
68	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CN	81	C ₆ H ₉ 
69	C ₅ H ₉ CF ₃ 	82	(CH ₂) ₄ CN C ₆ H ₁₀ C ³⁵ Cl ₂
70	C ₅ H ₁₀	83	 C ₆ H ₁₁ CH ³⁵ Cl ₂
71	C ₅ H ₁₁ C ₃ H ₇ CO	85	  C ₆ H ₁₃ C ₄ H ₉ CO
72	C ₂ H ₅ (CO)CH ₂ + H C ₃ H ₇ CHNH ₂ (CH ₃) ₂ NCO C ₂ H ₅ NHCHCH ₃ (a isomery)	86	C ₃ H ₇ (CO)CH ₂ + H C ₄ H ₉ CHNH ₂ (a isomery)
73	(CH ₃) ₃ Si CH ₂ homology 59	87	C ₃ H ₇ COO CH ₂ homology 73 CH ₂ CH ₂ COOCH ₃
74	CH ₂ COOCH ₃ + H	88	CH ₂ COOC ₂ H ₅ + H
75	CH ₂ SC ₂ H ₅ (CH ₃) ₂ CSH COOCH ₂ CH ₃ + 2H (CH ₃ O) ₂ CH (CH ₃) ₂ SiOH C ₂ H ₅ COO + 2H	89	 COOC ₃ H ₇ + 2H
76		90	CH ₃ CHONO ₂ 
77		91	 (CH ₂) ₄ ³⁵ Cl C ₆ H ₅ N
78		92	 

m/z	Složení iontu	m/z	Složení iontu
93	  $\text{CH}_2^{79}\text{Br}$ C_7H_9	105	  
94	 	106	
95		107	  $^{79}\text{BrC}_2\text{H}_4$
96	$(\text{CH}_2)_5\text{CN}$	108	 
97	C_7H_{13} 	109	
98		111	
99	C_7H_{15} $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}$ 	119	  CF_3CF_2 
100	$\text{C}_4\text{H}_9(\text{CO})\text{CH}_2 + \text{H}$ $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CHNH}_2$	120	
101	COOC_4H_9	121	   C_9H_{13}
102	$\text{CH}_2\text{COOC}_3\text{H}_7 + \text{H}$	122	
103	$\text{COOC}_4\text{H}_9 + 2\text{H}$ $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{S}$ $\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$	123	 
104	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CHONO}_2$	125	

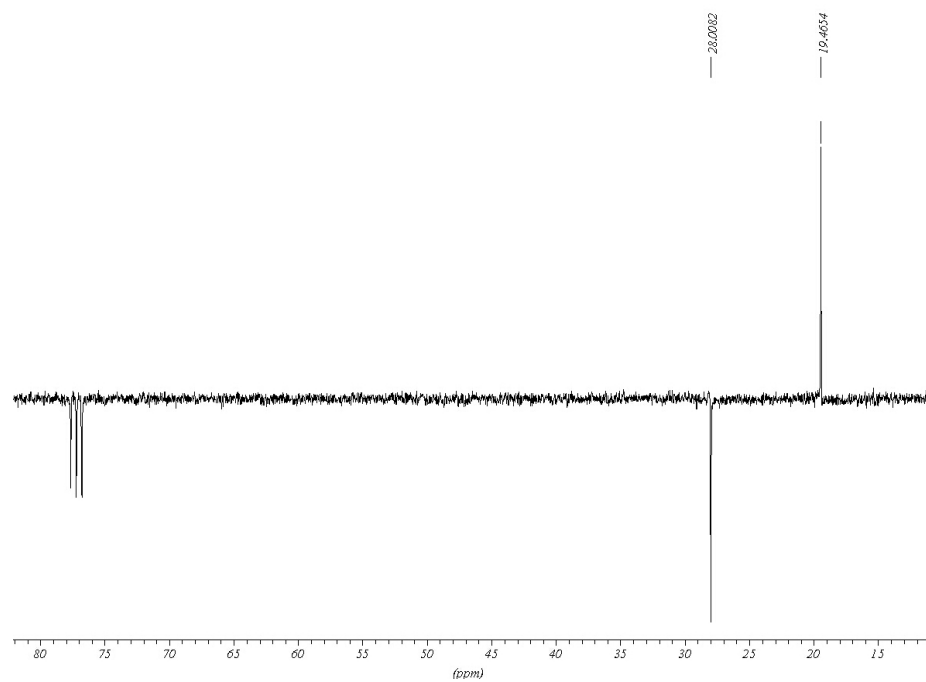
<i>m/z</i>	Složení iontu	<i>m/z</i>	Složení iontu
127	I	139	
128	HI	141	H ₂ C-I
130		147	
131	C ₃ F ₅ 	149	
135	⁷⁹ BrCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂	150	
138			

Bromethan

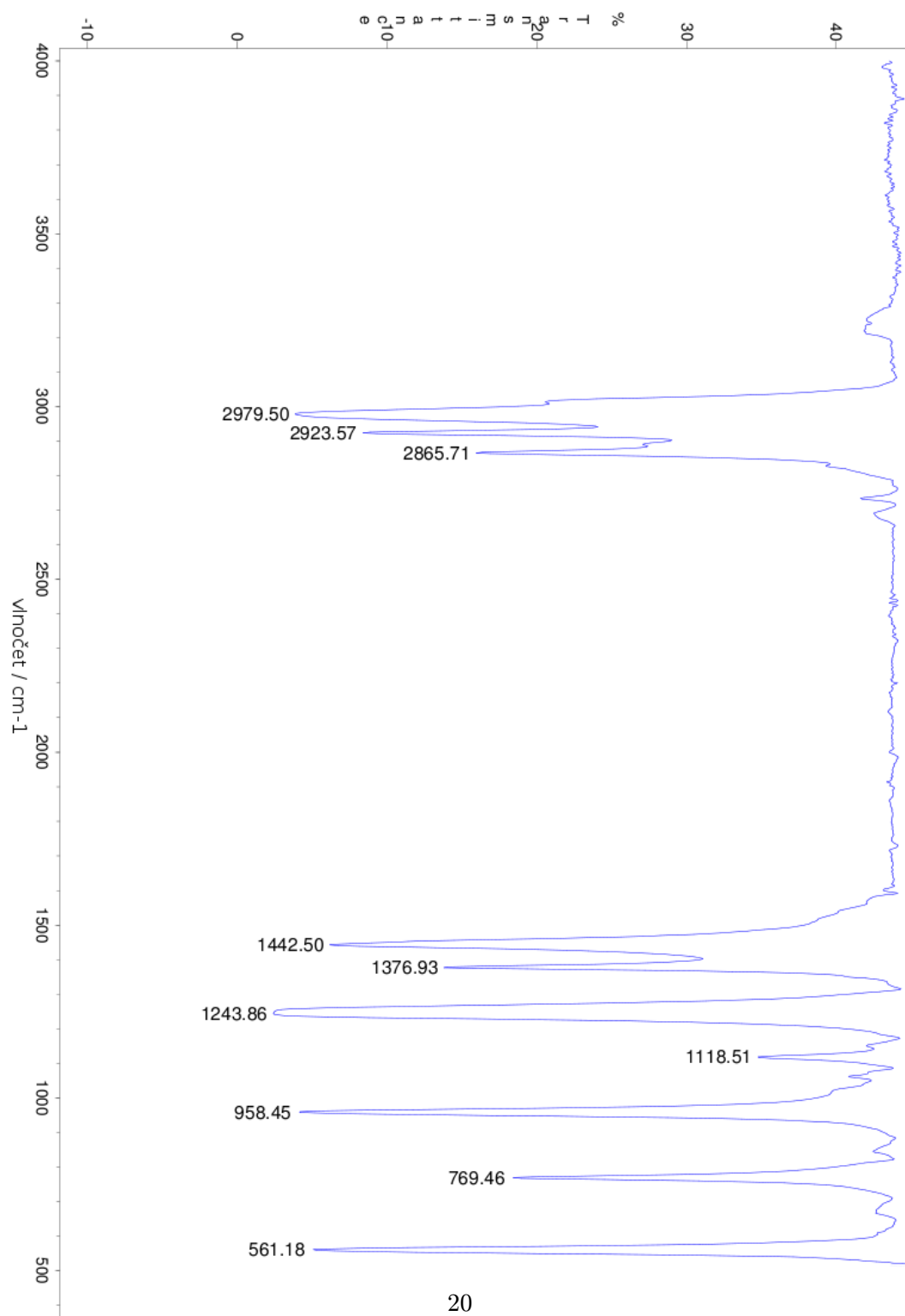
^1H NMR, CDCl_3



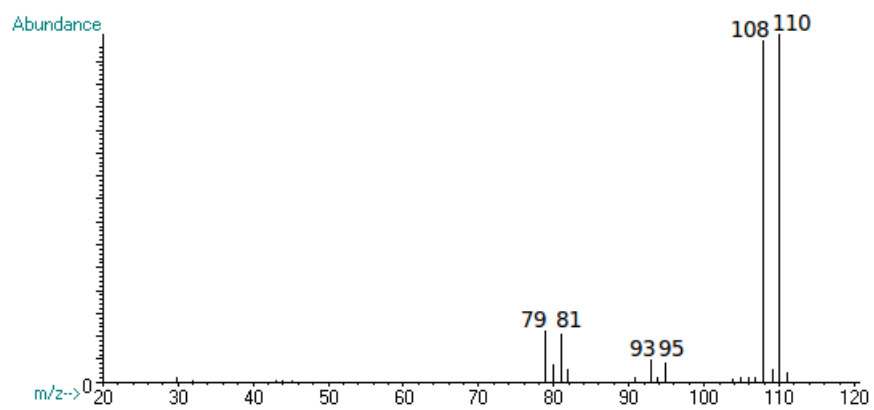
^{13}C NMR (APT), CDCl_3



IR – čistá látka v NaCl kyvetě



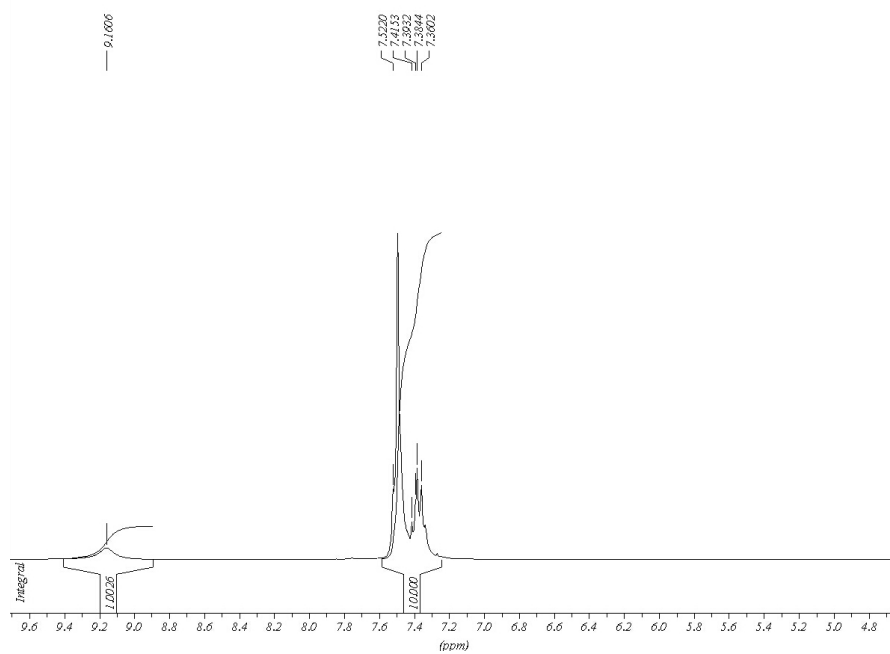
MS



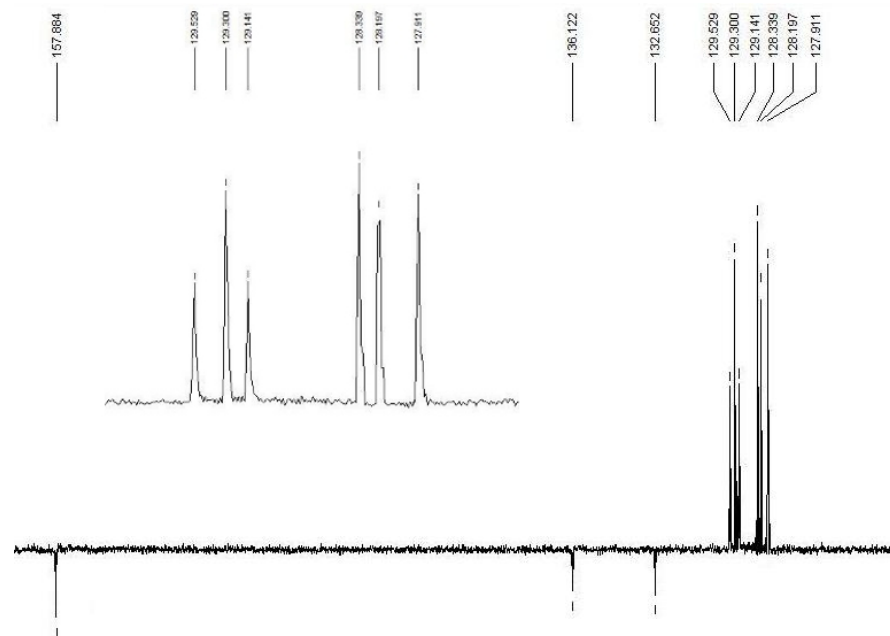
<i>m/z</i>	108	109	110	111
Relativní intenzita / %	100	4	102	3

Benzofenon-oxim

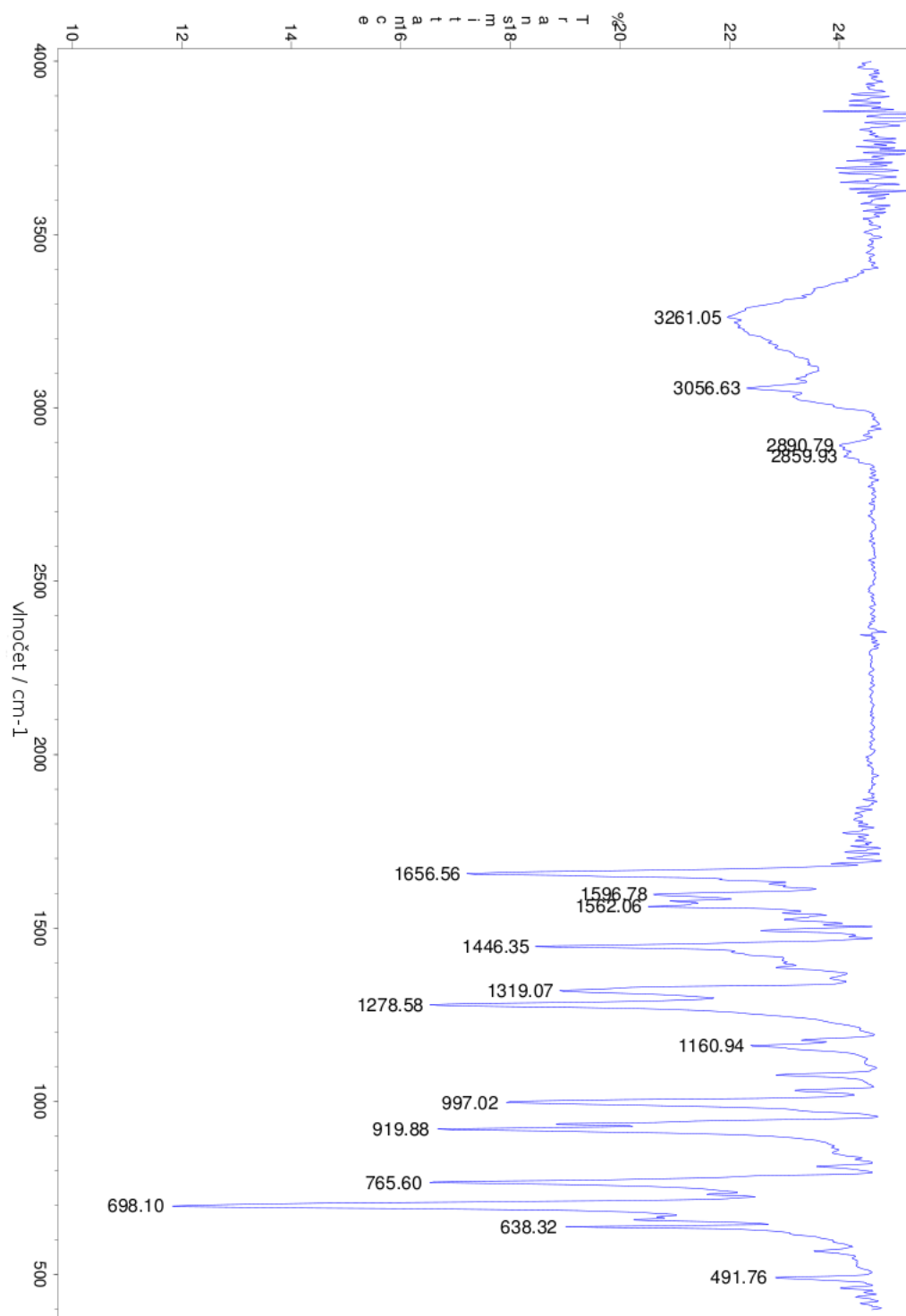
^1H NMR, CDCl_3



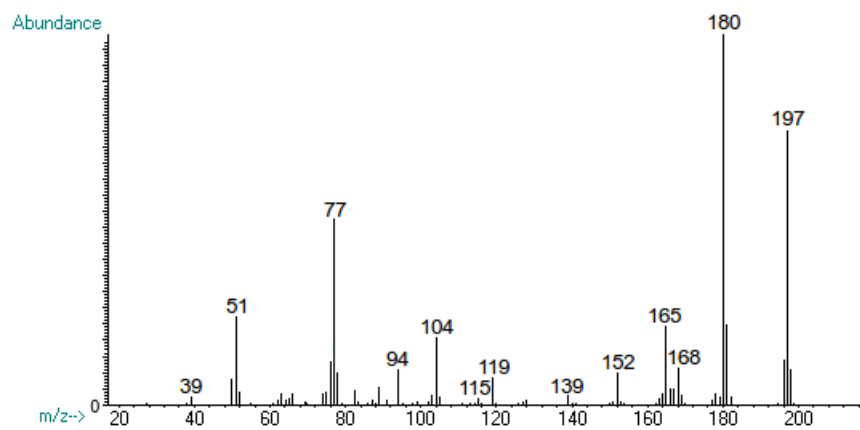
^{13}C NMR (APT), CDCl_3



IR – tableta KBr



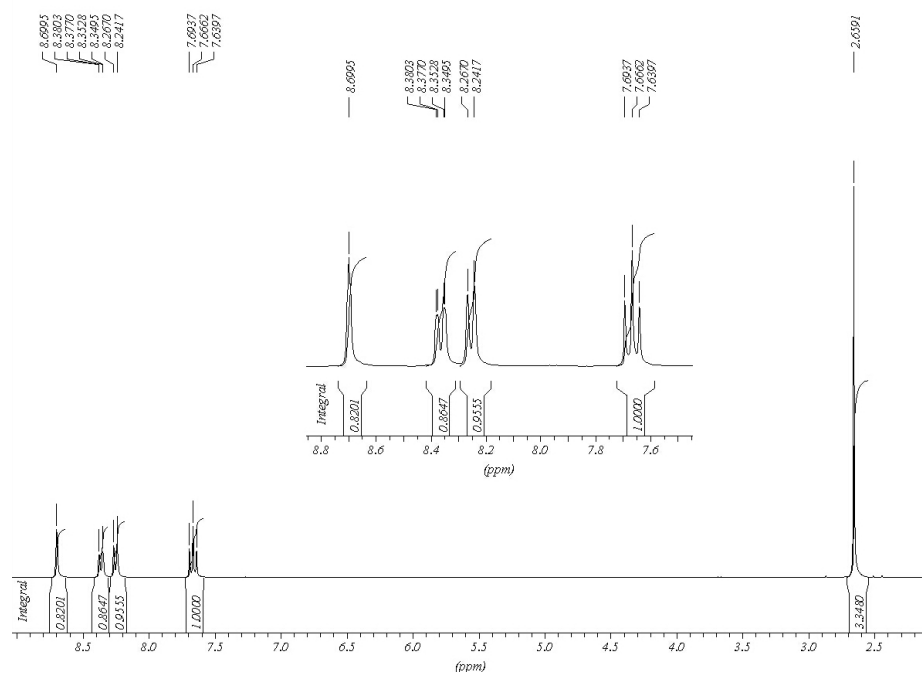
MS



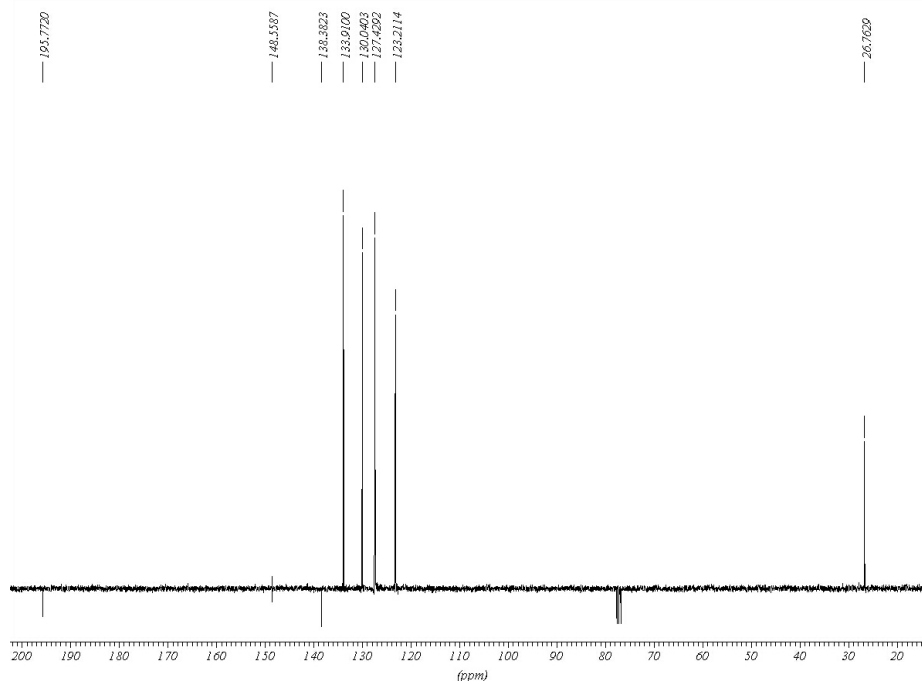
<i>m/z</i>	197	198	199
Relativní intenzita / %	100	13,4	1,2

3-Nitroacetofenon

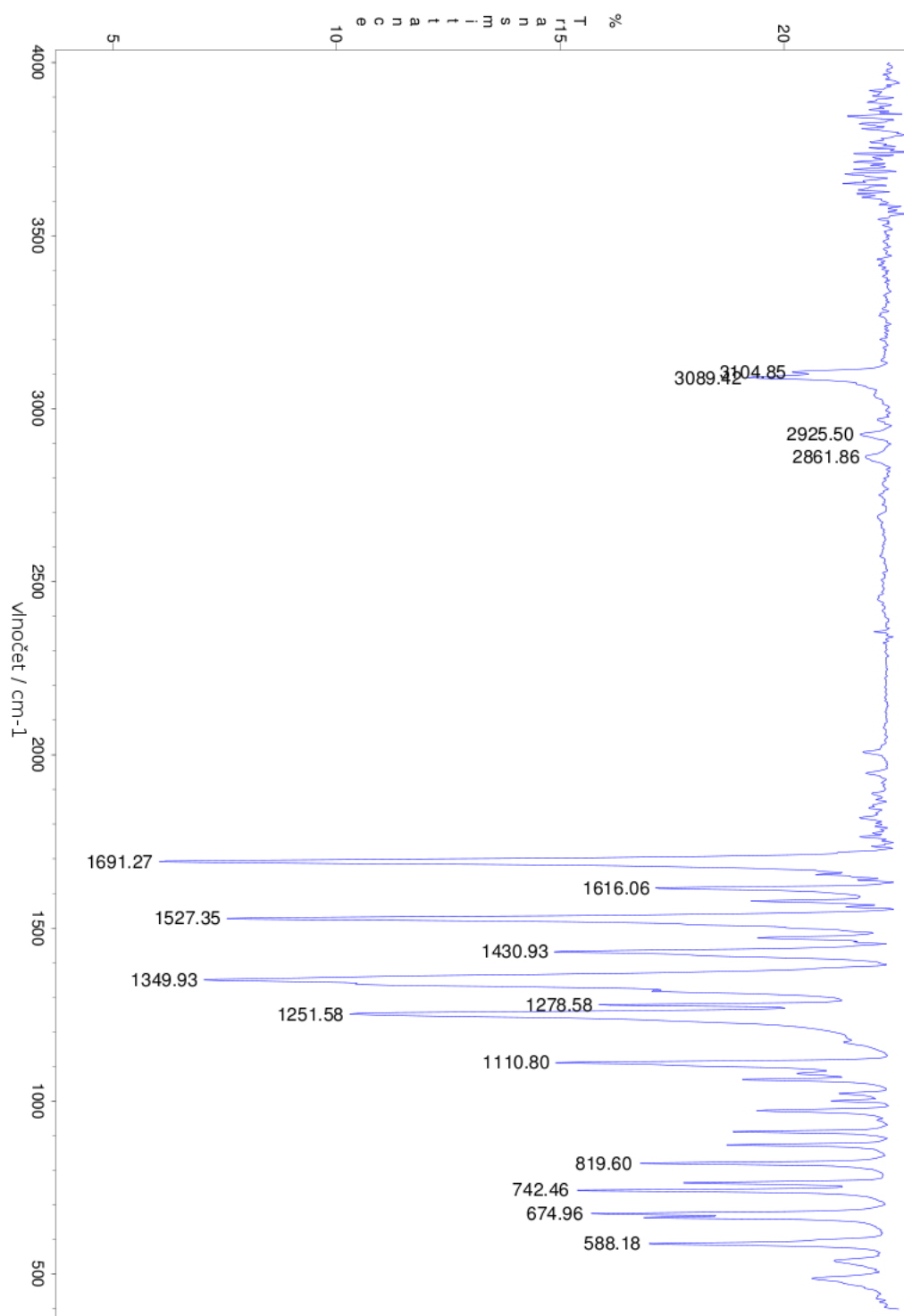
^1H NMR, CDCl_3



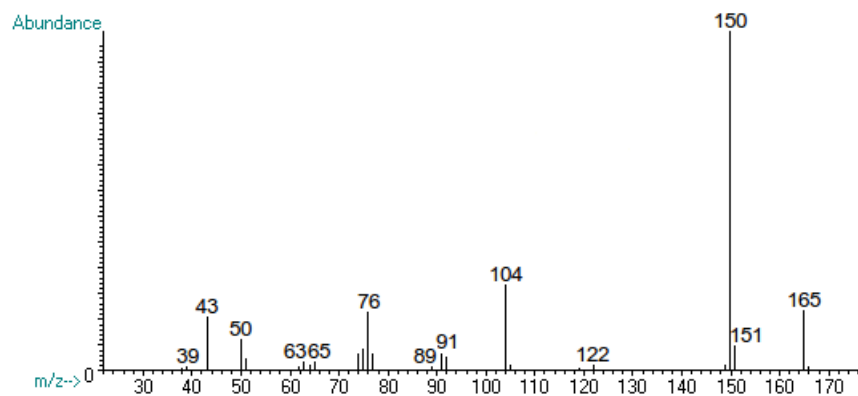
^{13}C NMR (APT), CDCl_3



IR



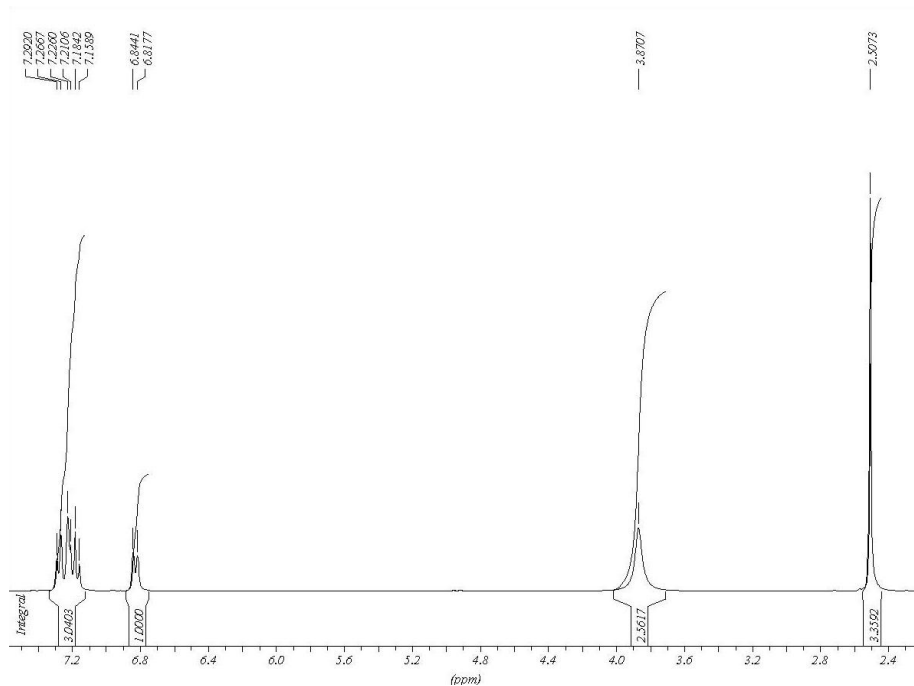
MS



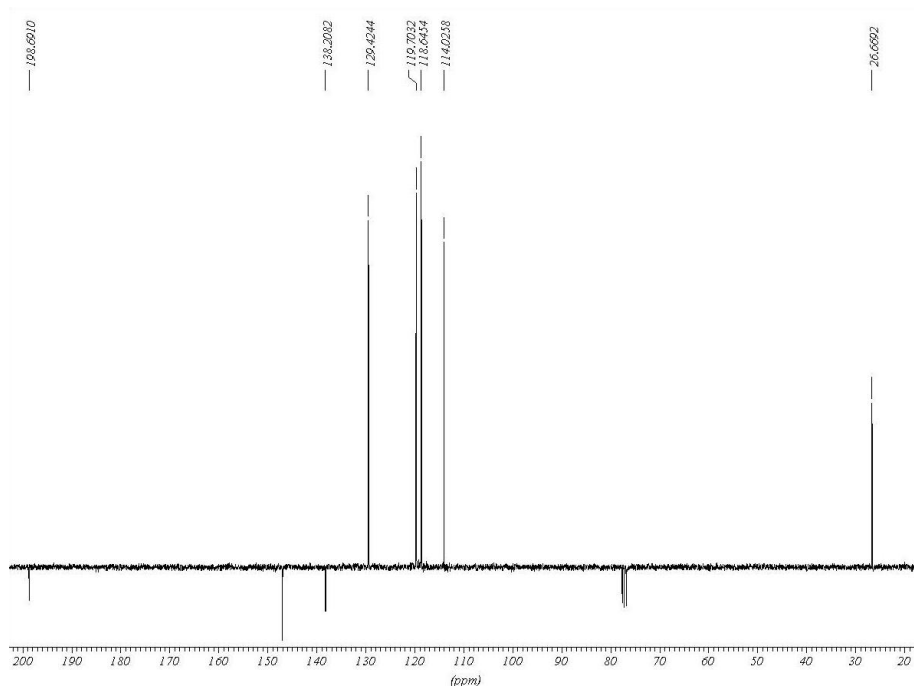
m/z	165	166	167
Relativní intenzita / %	100	8,6	0,4

3-Aminoacetofenon

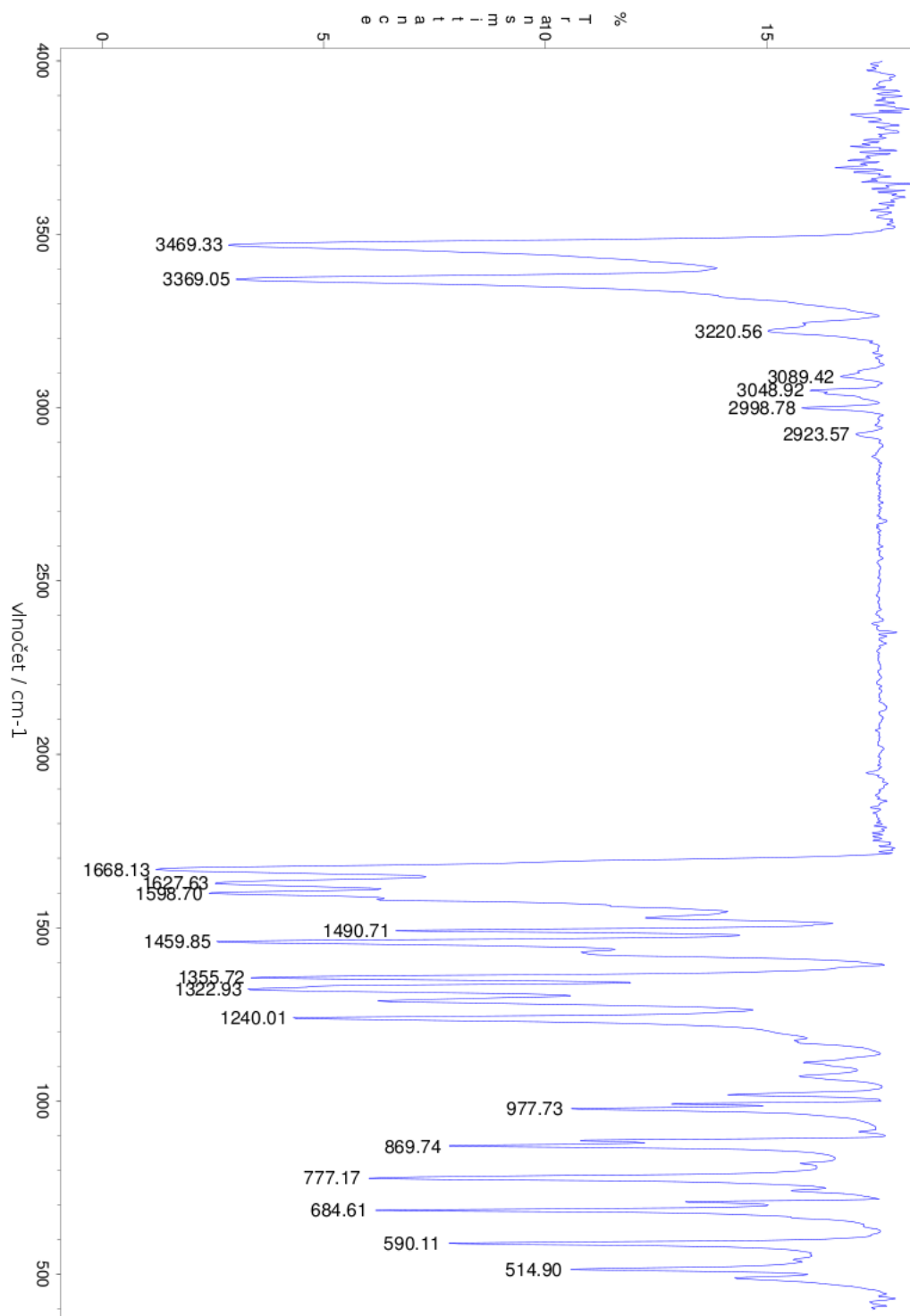
^1H NMR, CDCl_3



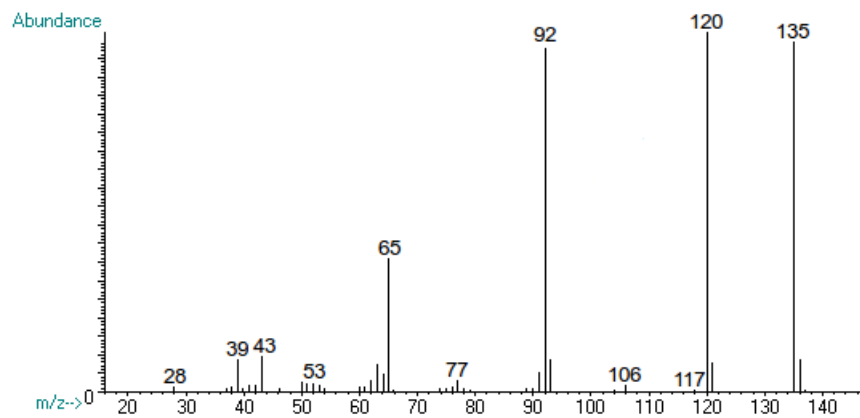
^{13}C NMR (APT), CDCl_3



IR – tableta KBr



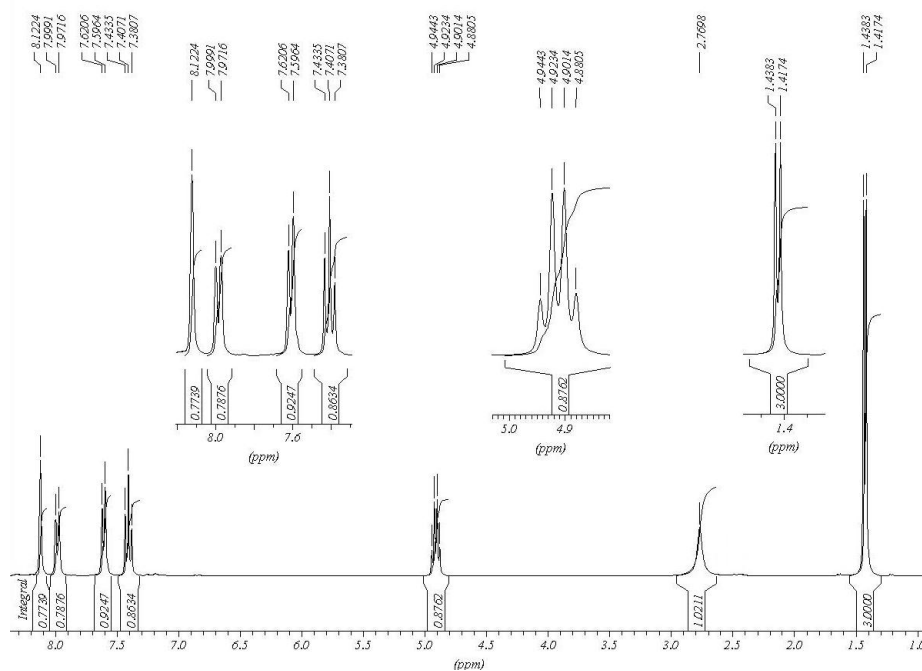
MS



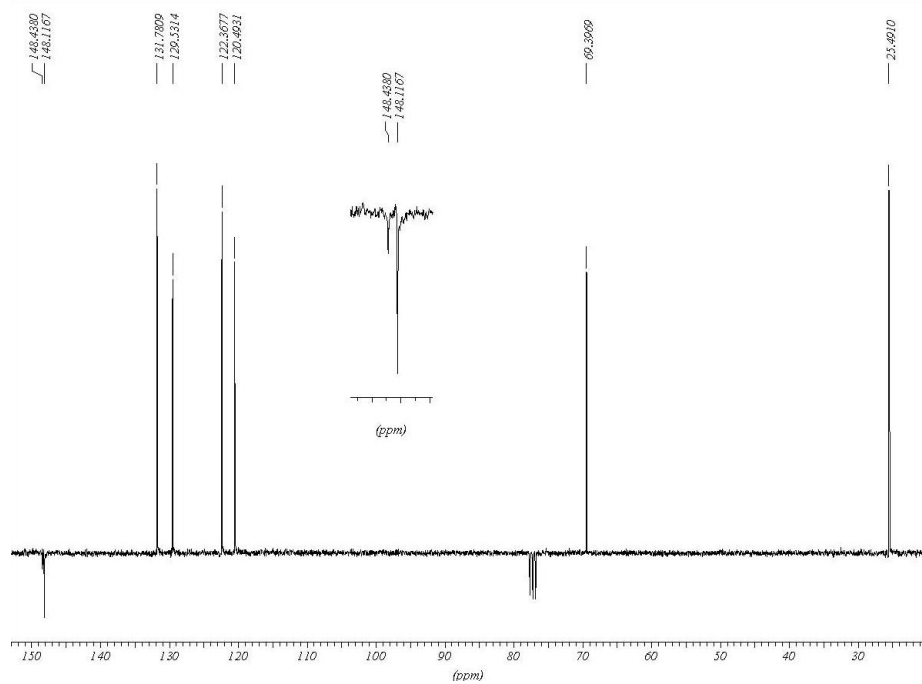
m/z	135	136	137
Relativní intenzita / %	100	19,4	0,7

1-(3-Nitrophenyl)ethanol

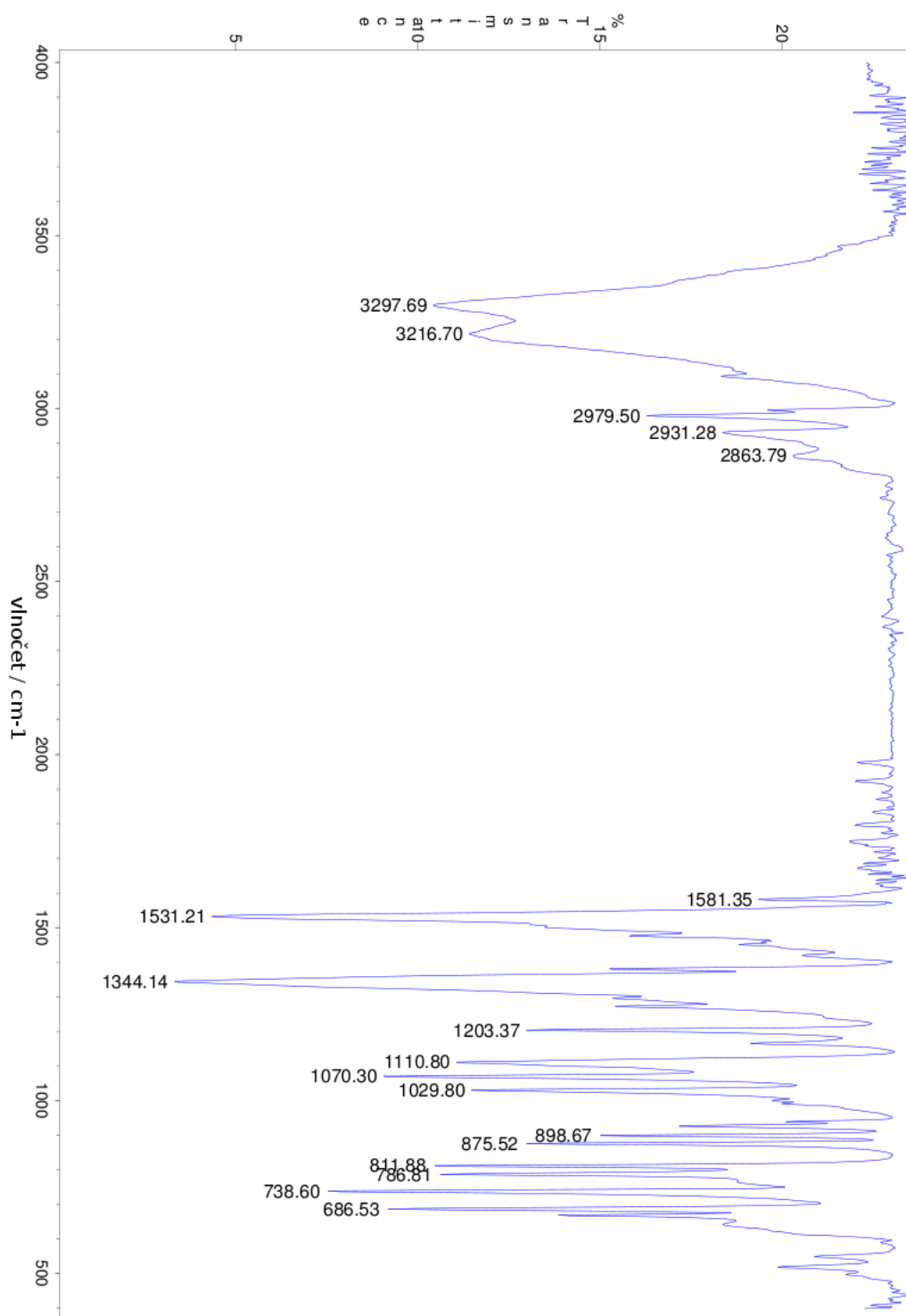
^1H NMR, CDCl_3



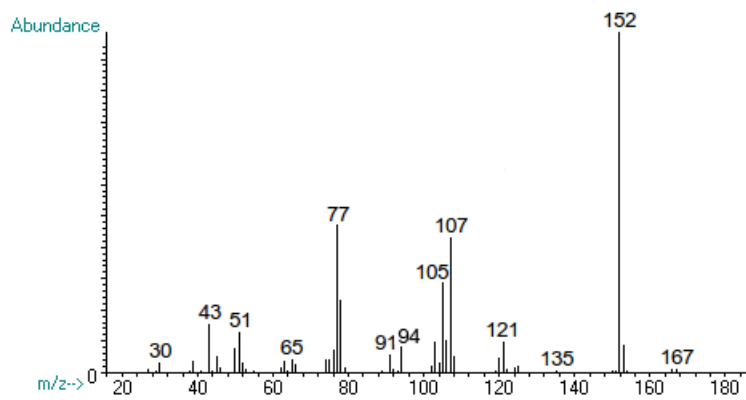
^{13}C NMR (APT), CDCl_3



IR – tableta KBr



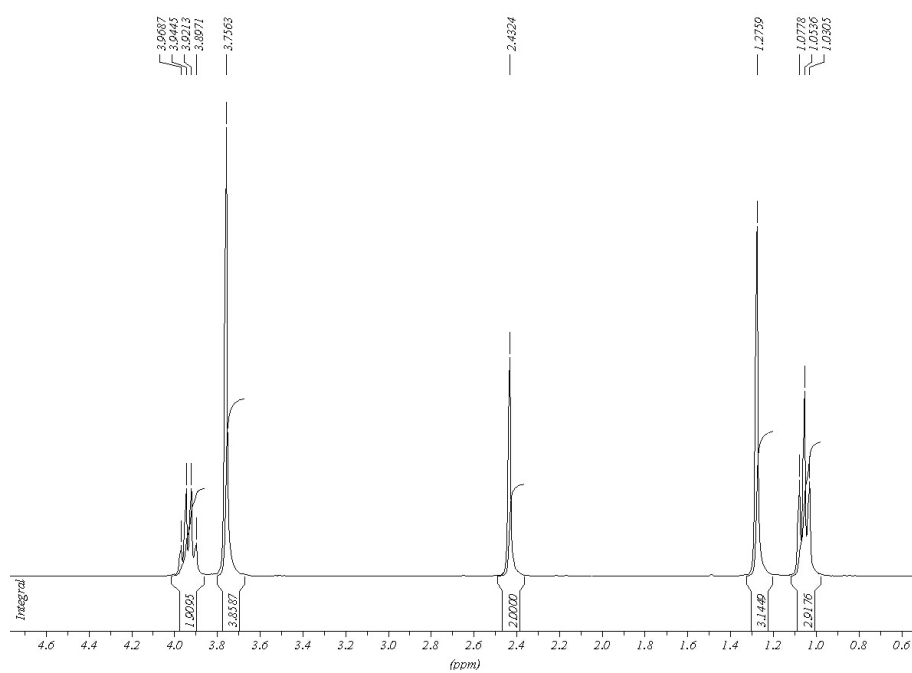
MS



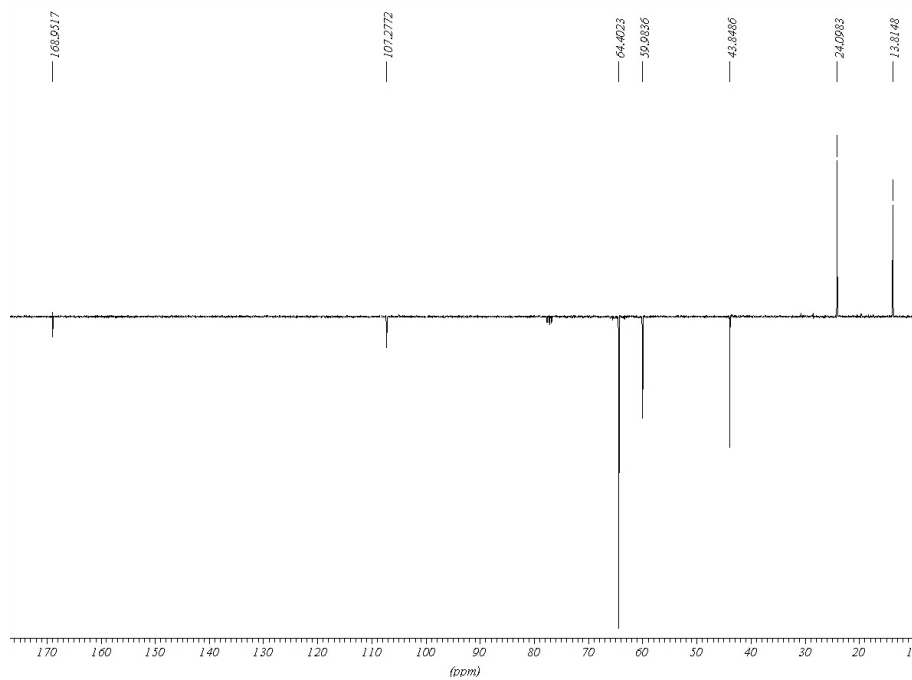
m/z	167	168
Relativní intenzita / %	100	3,5

Ethylenacetal ethyl-3-oxobutanoátu

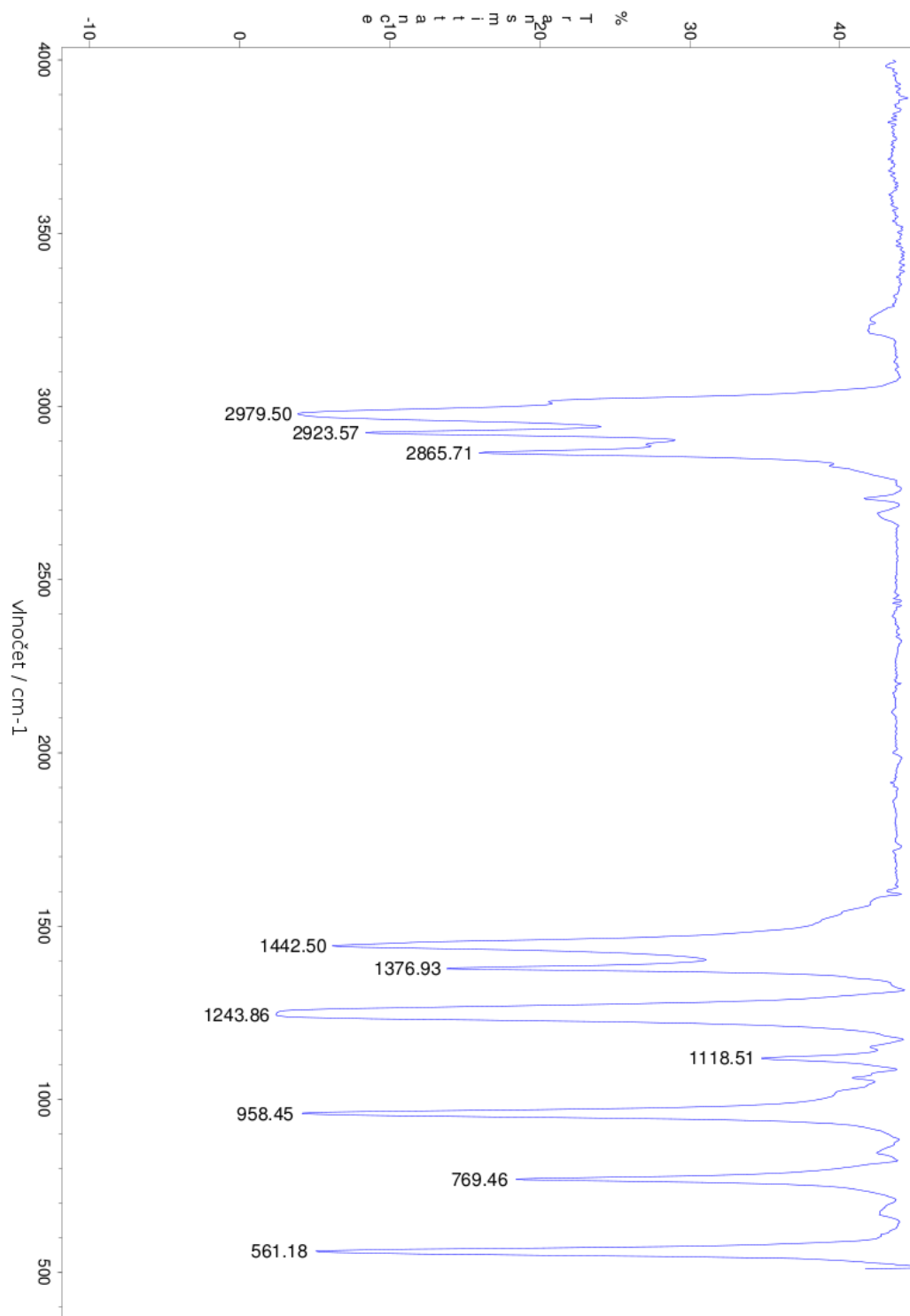
^1H NMR, CDCl_3



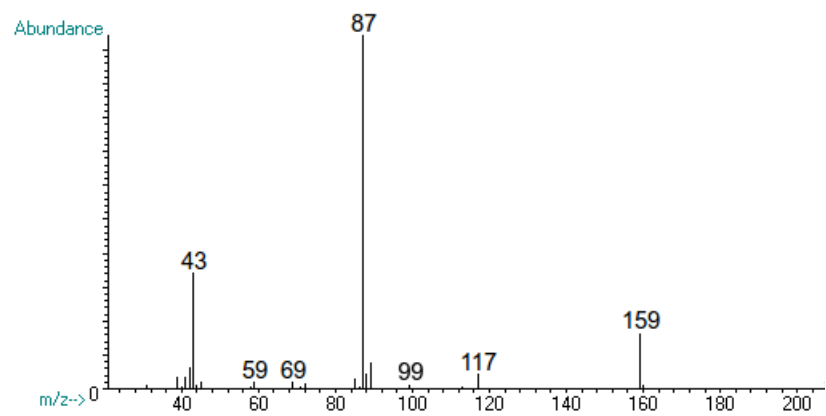
^{13}C NMR (APT), CDCl_3



IR – čistá látka v NaCl kyvetě

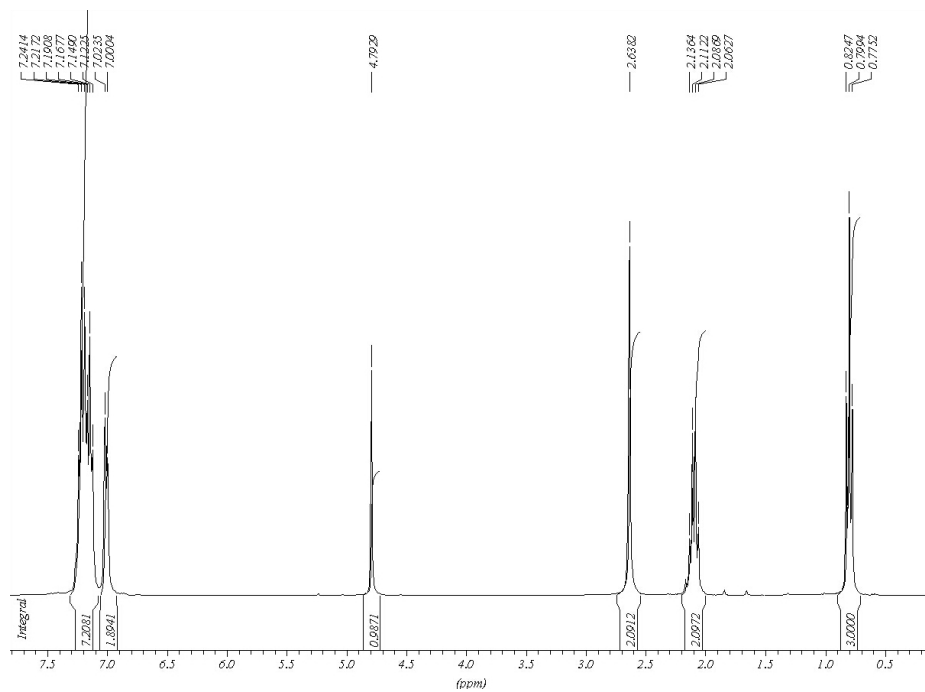


MS

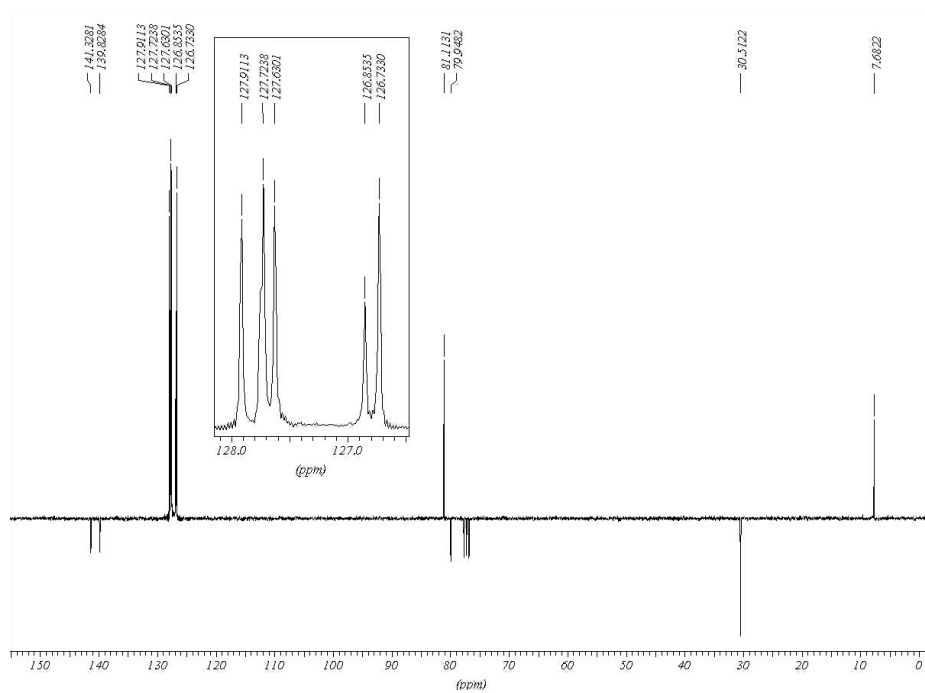


1,2-Difenylobutan-1,2-diol

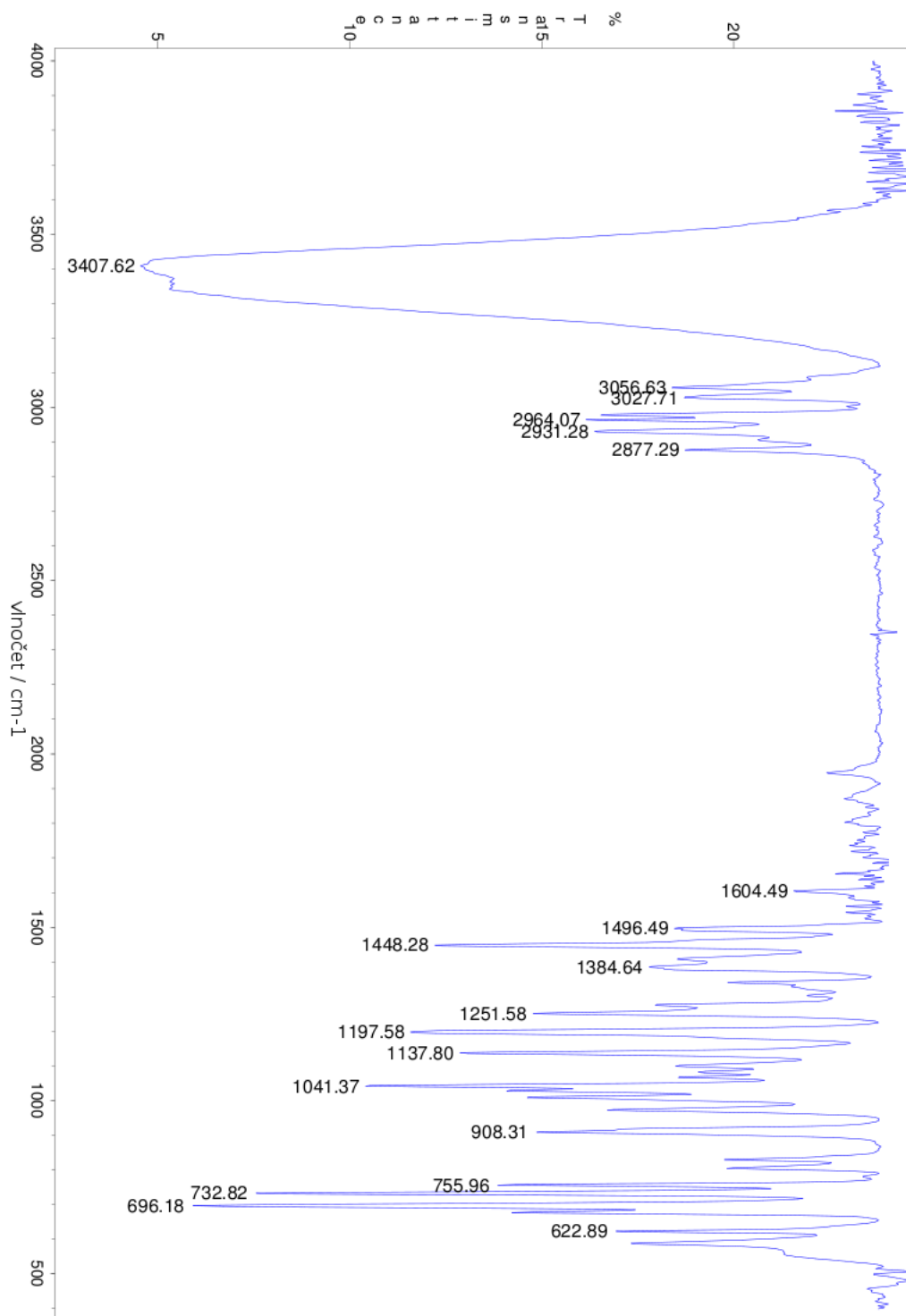
^1H NMR, CDCl_3



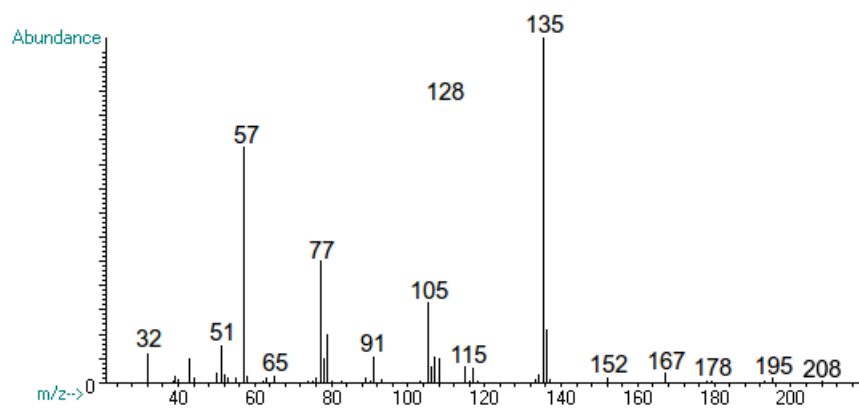
^{13}C NMR (APT), CDCl_3



IR – tableta KBr

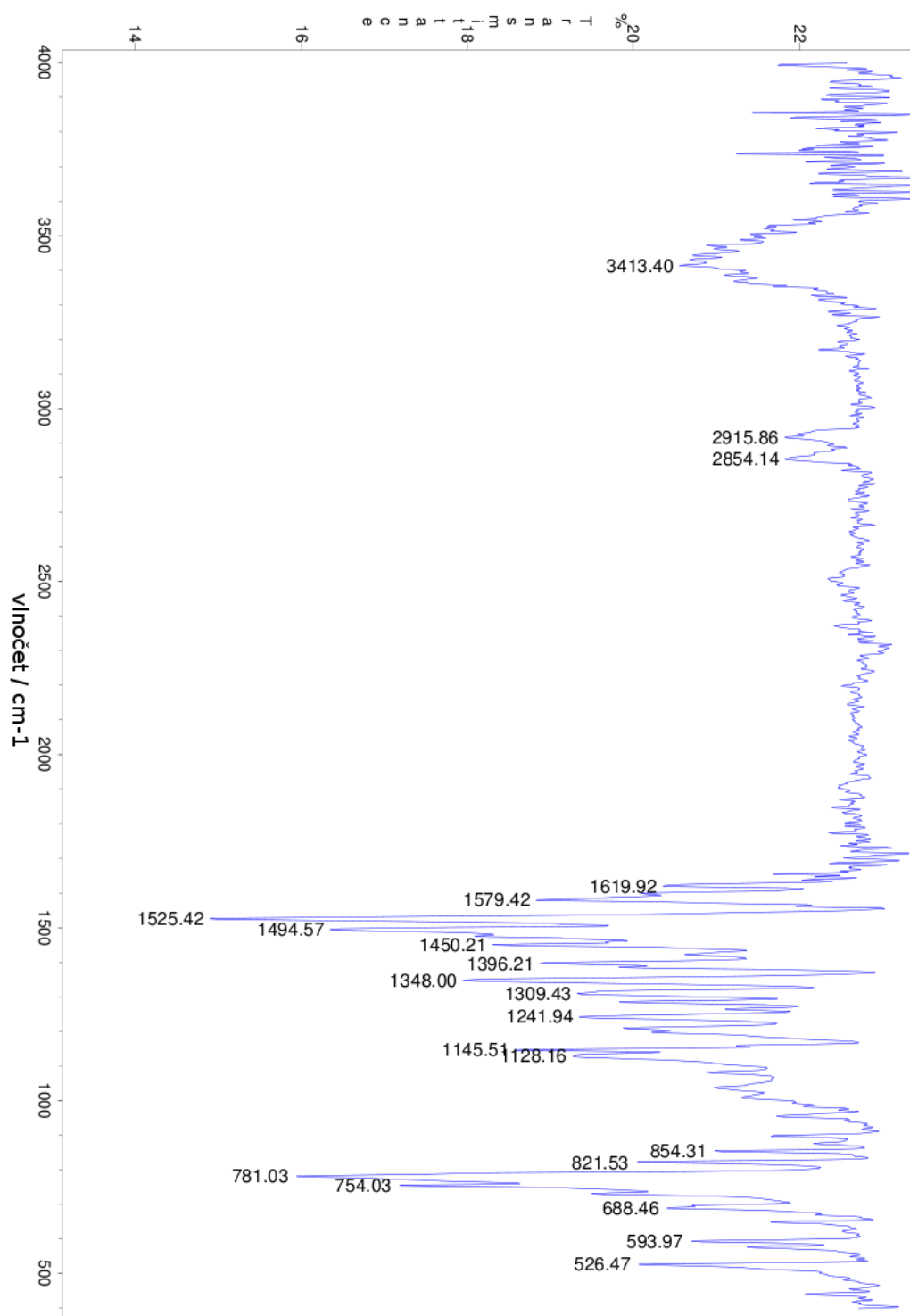


MS

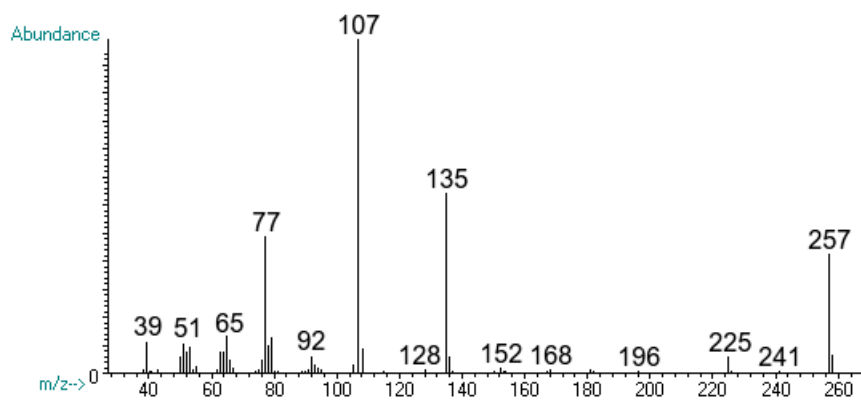


4-Methyl-2-(2-nitrofenylazo)fenol

IR – tableta KBr



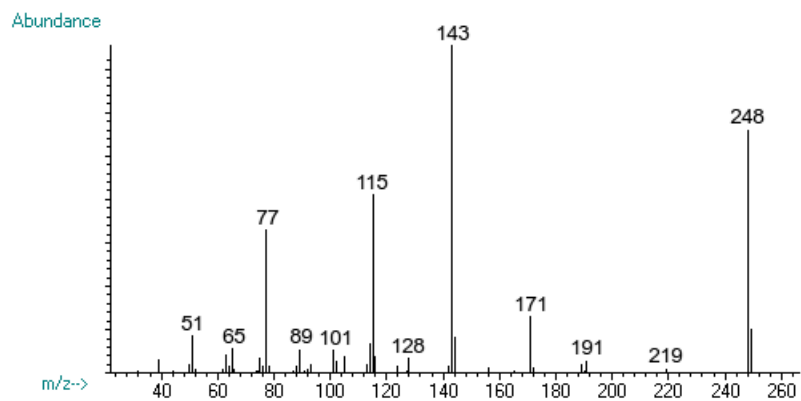
MS



<i>m/z</i>	257	258	259
Relativní intenzita / %	100	15,4	0,8

4-Fenylazo-1-naftol

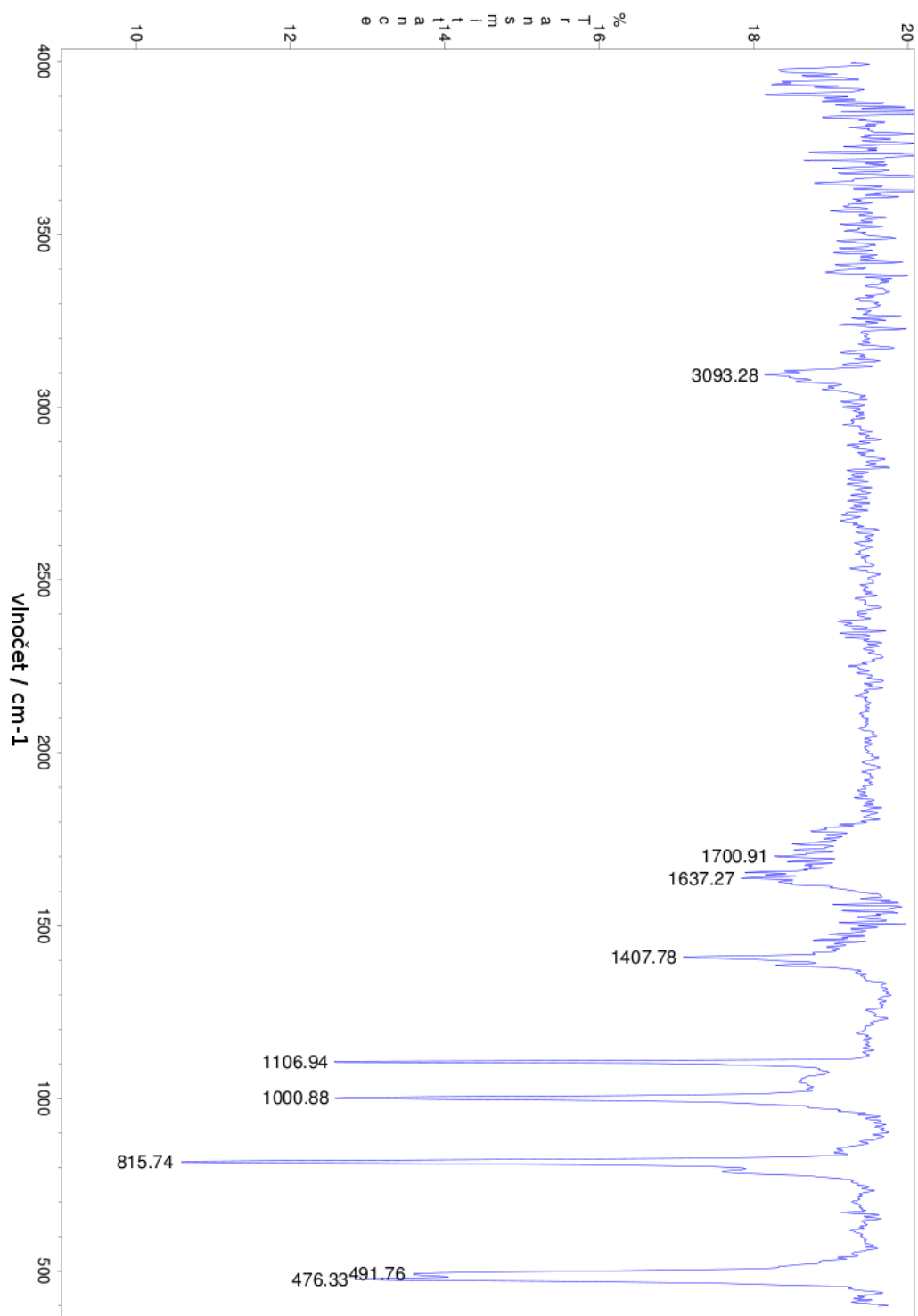
MS



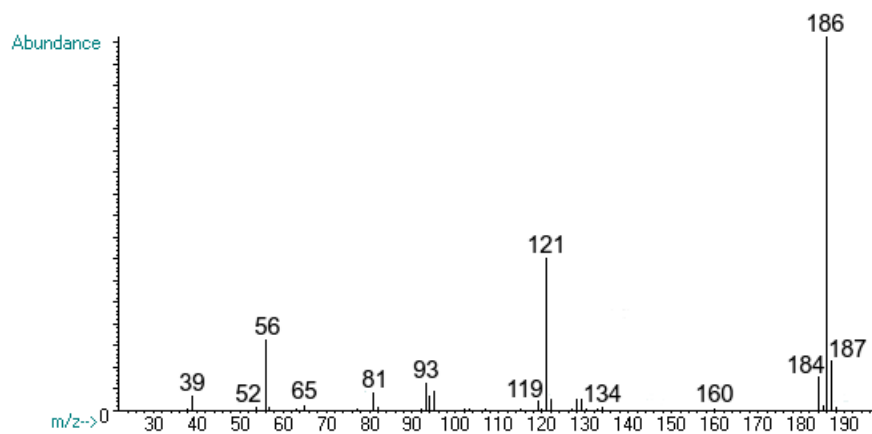
m/z	248	249	250
Relativní intenzita / %	100	18,4	1,5

Ferrocen

IR – tableta KBr



MS



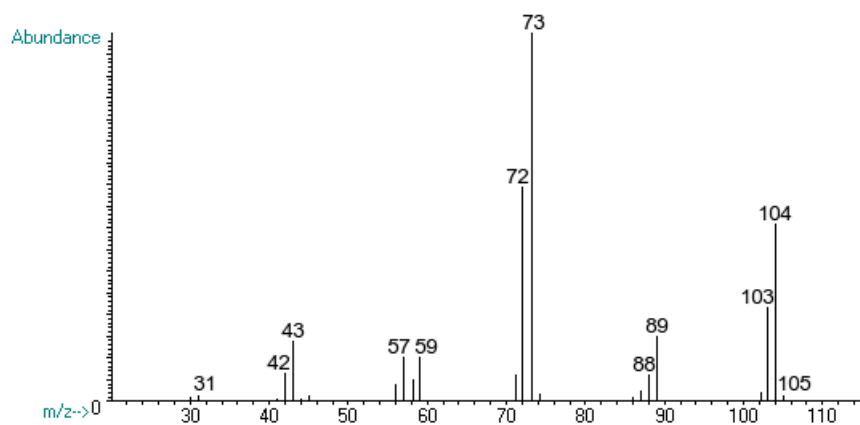
<i>m/z</i>	184	185	186	187	188
Relativní intenzita / %	9,0	2,1	100	13,4	1,4

Isotopy železa a jejich zastoupení v přírodě

Isotop	Hmotnost / amu	Zastoupení / %
⁵⁴ Fe	53,939612	5,845
⁵⁶ Fe	55,934939	91,754
⁵⁷ Fe	56,935396	2,1191
⁵⁸ Fe	57,933277	0,2819

Trimethyl-boritan

MS



<i>m/z</i>	103	104	105
Relativní intenzita / %	27,0	100	3,8

Isotopy boru a jejich zastoupení v přírodě

Isotop	Hmotnost / amu	Zastoupení / %
¹⁰ B	10,012937	19,82
¹¹ B	11,009305	91,754