

MASARYKOVA UNIVERZITA

Přírodovědecká fakulta

CHEMICKÁ SYNTÉZA – PRAKTIKUM
Spektrální charakteristiky produktů

Jaromír LITERÁK a Zdeněk MORAVEC

BRNO 2018

Obsah

| | |
|---------------------------------------------------------------------|-----------|
| Obsah | 3 |
| Molekulová spektroskopie | 4 |
| Molekulová absorpční spektroskopie | 4 |
| Rotační spektra | 4 |
| Rotačně vibrační spektra | 4 |
| Infračervená spektroskopie | 6 |
| Úprava vzorku pro měření | 6 |
| Ramanova spektroskopie | 7 |
| Rayleighův rozptyl záření | 7 |
| Ramanův rozptyl záření | 7 |
| Vyhodnocení získaných spekter | 8 |
| Nukleární magnetická rezonance (NMR) | 11 |
| Úvod | 11 |
| Interakce jaderného spinu s magnetickým polem | 11 |
| Konstrukce NMR spektrometru | 12 |
| Měření a interpretace 1D NMR spekter | 13 |
| Chemický posun | 13 |
| Magnetické interakce jader | 15 |
| Hmotnostní spektroskopie (MS) | 18 |
| Stanovení sumárního vzorce z hmotnostního spektra | 20 |
| Základní pravidla fragmentačních reakcí při EI | 22 |
| Interpretace hmotnostních spekter s elektronovou ionizací | 24 |
| Složení nenabitých fragmentů molekul při EI | 24 |
| Složení iontů molekul v MS s EI | 29 |
| Bromethan | 33 |
| Benzofenon-oxim | 36 |
| 3-Nitroacetofenon | 39 |

| | |
|--------------------------------------------|-----------|
| 3-Aminoacetofenon | 42 |
| 1-(3-Nitrofenyl)ethanol | 45 |
| Ethylenacetal ethyl-3-oxobutanoátu | 48 |
| 1,2-Difenylbutan-1,2-diol | 51 |
| 4-Methyl-2-(2-nitrofenylazo)fenol | 54 |
| 4-Methoxy-2-(2-nitrofenylazo)fenol | 56 |
| 4-Methylumbelliferon | 59 |
| Kyselina anthranilová | 64 |
| 4-Fenylazo-1-naftol | 66 |
| Fe(acac)₃ | 67 |
| Cr(acac)₃ | 68 |
| Cu(acac)₂ | 69 |
| Mn(acac)₃ | 70 |
| Ferrocen | 71 |
| Trimethyl-borát | 75 |
| FeSO₄ · 7 H₂O | 76 |

Molekulová spektroskopie

Molekulová spektroskopie je důležitou skupinou spektroskopických metod, které lze výhodně použít k analýze anorganických i organických látek. My se zaměříme pouze na dvě metody – infračervenou a Ramanovu spektroskopii. Obě metody jsou důležité v oblasti jak chemického výzkumu, tak i rutinní analýzy.

Pro správné pochopení principů metod a správnou interpretaci je vhodné znát alespoň základy symetrie molekul, pro zájemce doporučuji čerpat např. [zde](#).

Molekulová absorpční spektroskopie

Při pohlcení fotonu molekulou se její celková energie zvyšuje a molekula přechází do excitovaného stavu. Rozdíl energie mezi stavem excitovaným, jemuž odpovídá vyšší energetická hladina E_1 , a stavem základním s energetickou hladinou E_0 musí být roven přijatému kvantu záření podle rovnice $E_1 - E_0 = h \cdot \nu$. Tato absorpce záření se projeví změnou v rozložení náboje molekuly v excitovaném stavu proti stavu základnímu (změna dipólového momentu molekuly).

Při absorpci elektromagnetického záření je změna elektromagnetického stavu molekul z nižší do vyšší elektronové hladiny doprovázena změnou vibračního i rotačního stavu. Počet energeticky blízkých možných elektronových přechodů je u molekul velký. To znamená, že ve výsledném spektru nerozlišujeme jednotlivé rotační a vibrační čáry, ale nahlížíme na ně jako na pásy. Tyto pásy jsou pro každou molekulu typické v určité oblasti vlnové délky.

Podle toho, které energetické změny se v daném spektru projeví, můžeme molekulovou spektroskopii rozdělit na: mikrovlnnou (rotační), infračervenou (rotačně vibrační) a viditelnou až ultrafialovou (elektronovou).

Rotační spektra

Jsou z molekulových spekter nejjednodušší, protože odpovídají pouze přechodům mezi sousedními rotačními stavy molekul. Rotační spektra poskytují pouze molekuly s permanentním dipólem (polární látky). Naměřená spektra jsou čárového charakteru, přičemž jsou od sebe jednotlivé čáry vzdáleny o konstantní rozdíl vlnočtu.

Rotačně vibrační spektra

Řadíme sem infračervenou spektroskopii. Naměřená spektra jsou pásová, protože změna vibračního stavu je doprovázena i změnou stavu rotačního. Klíčovou roli pro aktivitu vibrací má symetrie molekuly. Symetrii molekuly popisuje operace symetrie. Ty lze chápat jako vlastnosti, které molekulu převedou do nového prostorového uspořádání totožného s uspořádáním původním.

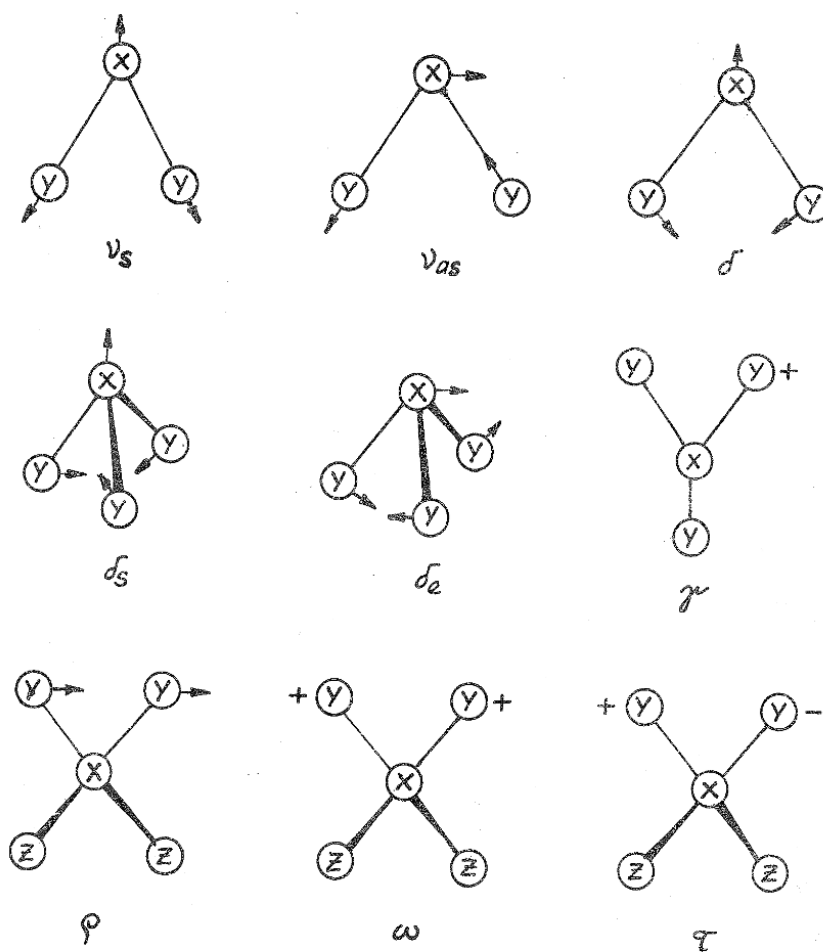
Energie vibrací závisí na hmotnosti vázaných atomů v molekule a na pevnosti vazby. Rozlišujeme dva základní druhy vibrací:

- Valenční: (ν) při kterých se mění délka vazby (vzdálenost jader).

- Deformační: (δ) při kterých se mění vazebný úhel, zatímco vzdálenosti jader zůstávají konstantní.

Čistě vibrační přechody se získávají pouze v případě, kdy molekula nemůže rotovat. Tak je tomu v případě pevného skupenství, kde rotační stupně volnosti molekuly přecházejí na vibrační pohyby v mřížce.

Absorbovat se může jen záření, jehož energie odpovídá energii příslušných vibračních a rotačních přechodů. Tyto jsou u různých skupin atomů různé. Proto z vlnočtu absorbovaného záření získáváme informace vhodné pro kvalitativní analýzu.



Obr. 1: Valenční a deformační vibrace molekul necyklických molekul (ν_s – symetrická valenční vibrace, ν_{as} – antisymetrická valenční vibrace, δ – nůzková deformační vibrace, δ_s – symetrická nůzková deformační vibrace, δ_e – degenerovaná nůzková deformační vibrace, γ – nerovinná deformační vibrace, rovinné kývání, ω – rovinné kývání, τ – zkrut)

Infračervená spektroskopie

Infračervená spektroskopie je založena na absorpci infračerveného záření molekulami látek. Infračervené záření má větší vlnovou délku a nižší energii než záření viditelné. V elektromagnetickém spektru se nachází v intervalu 0,78 až 1000 μm a tuto oblast ještě můžeme rozdělit na tři části:

- Blízká infračervená oblast (NIR) (0,78–2,5 μm , tj. 12800–4000 cm^{-1})
- Střední infračervená oblast (MIR) (2,5–50 μm , tj. 4000–200 cm^{-1})
- Vzdálená infračervená oblast (FIR) (50–1000 μm , tj. 200–10 cm^{-1})

Pro chemickou analýzu se nejčastěji využívá střední oblast. NIR spektroskopie se využívá především pro rutinní analýzy v průmyslu.

Energie infračerveného záření nestačí na změny elektronových stavů, ale způsobuje změny vibračních a rotačních stavů molekul. IR spektrum je pásové, kde pásy ve spektru odpovídají různým typům vibračních přechodů. Porovnáme-li polohu pásů valenčních a deformačních vibrací pro tutéž skupinu atomů zjistíme, že vlnočty u valenčních vibrací jsou vyšší než u deformačních, což nám umožňuje rozdělit spektrum na dvě oblasti:

- **Oblast skupinových vibrací (charakteristických vibrací)** – Jde o oblast vyšších vlnočtů (4000 až 1200 cm^{-1}). Vyskytují se zde absorpční pásy funkčních skupin a přísluší především valenčním vibracím molekuly.
- **Oblast otisku prstů** – Jde o oblast nižších vlnočtů (1200 až 200 cm^{-1}). Zde leží absorpční pásy identifikující každou molekulu jako chemické individuuum. To znamená, že díky tomu, že jsou tyto vibrace určeny chováním celého skeletu molekuly, nenajdeme dvě látky, které by měly svá spektra v oblasti otisku prstů shodná, čehož se využívá při identifikaci vzorku. Jde převážně o deformační vibrace molekul. Toto rozdělení ale nelze považovat za striktní, neboť se obě oblasti vzájemně překrývají.

Základní podmínkou interakce infračerveného záření s molekulou je změna dipólového momentu během vibrace, s čímž úzce souvisí mohutnost či intenzita absorpce záření. S nejmohutnější absorpcí se setkáváme u vibrací silně polárních látek.

Při interakci infračerveného záření se vzorkem dochází k vibračním a tedy i rotačním přechodům. O rotačních pohybech molekuly, ale uvažujeme, jen pokud je látka v plynném stavu.

Úprava vzorku pro měření

V transmisním uspořádání, kdy měříme závislost prošlého záření na energii je nutné měřený vzorek zředit vhodným mediem. Často se využívá KBr, který nemá v oblasti MIR žádnou aktivní vibraci. Vzorek se smísí s práškovým KBr v poměru asi 1:100, jemně se rozetře a vylisuje se průhledná tableta. Mimo KBr lze využít i jiné látky,

např. NaCl nebo CsF. Další možností je rozetření vzorku v oleji, často se pro tyto účely využívá minerální olej Nujol, což je směs vyšších uhlovodíků. Suspenze vzorku se pak vloží mezi měřicí okna z KBr. Pro vodné roztoky se používají kyvety z materiálu KRS-5, což je $\text{TlBr}_{0,4}\text{I}_{0,6}$.

Moderní spektrometry jsou vybaveny ATR nástavcem (Attenuated Total Reflectance), který umožňuje měření vzorku bez jakékoliv úpravy. Nejdůležitější částí tohoto nástavce je krystal z vhodného materiálu – diamantu, Ge, ZnSe, apod., na který vzorek přitlačíme pomocí kovového hrotu. Paprsek pak na krystal dopadá pod mezním úhlem, čímž docílíme tzv. úplného odrazu. Paprsek putuje celým krystalem a prochází i povrchem vzorku, který je na krystal přitlačen. Nevýhodou tohoto uspořádání je, že získáme informace pouze o povrchu vzorku.

Ramanova spektroskopie

Principem je měření rozptýleného záření, které vzniká interakcí monochromatického záření (laseru) s molekulami vzorku za současné změny jejich vibračních a rotačních stavů.

Vzhled spektra (závislost intenzity Ramanova rozptylu na vlnočtu) se prakticky neliší od infračerveného. Zásadní rozdíl je jen v tom, že v infračervené spektroskopii jsou aktivní vibrace, u kterých se mění dipólmoment, zatímco v Ramanově spektroskopii jsou aktivní ty vibrace, u kterých se mění polarizovatelnost.

Polarizovatelnost je schopnost posouvat v molekule náboje působením elektrického pole a vytvářet indukovaný dipól. Změna polarizovatelnosti je způsobena deformací molekulového orbitalu.

Rayleighův rozptyl záření

Jako zdroj záření se musí zvolit takové monochromatické záření, které není vzorkem absorbováno a po průchodu tohoto záření vzorkem, dojde k rozkmitání jeho molekul. Nepochopitelně molekula se díky tomu v elektrickém poli polarizuje a vytvoří indukovaný dipól. Molekula převezme od fotonu jeho energii a přebytečnou energii ihned ztrácí emisí záření a vrací se do původního energetického stavu.

Tento děj si můžeme jednoduše představit jako pružné srážky fotonů s molekulami (pružný rozptyl).

Ramanův rozptyl záření

Celý děj si můžeme představit jako nepružnou srážku fotonu s molekulou, při které foton část energie molekule ponechá (nepružný rozptyl). Při měření takto rozptýleného záření, zjistíme, že jeho určitá část změnila vlnočet. Molekula se nevrátila na původní hladinu, ale zaujala jiný vibrační a rotační stav.

Ramanův posun je založen na rozdílu frekvencí primárního záření a rozptýleného záření. Pásky s nižším vlnočtem než je vlnočet dopadajícího záření (souvisejí s přechodem molekuly na vyšší vibrační hladinu, než byla původní) se nazývají Stokesovy pásy. Pásky s vyšším vlnočtem rozptýleného záření (odpovídají přechodu molekuly

na nižší vibrační hladinu, než byla původní) se nazývají anti-Stokesovy. Ramanovy linie jsou obecně málo intenzivní, spektrum se nejčastěji měří v oblasti Stokesova rozptylu, který má vyšší pravděpodobnost než anti-Stokesův rozptyl a jeho linie jsou tudíž intenzivnější.

Ramanova a IR spektra jsou navzájem komplementární, některé vibrace vidíme pouze v IR spektrech, některé naopak pouze v Ramanových spektrech a některé vibrace jsou aktivní v obou metodách.

Vyhodnocení získaných spekter

Vyhodnocení infračervených a Ramanových spekter je možné dvojím způsobem. Pokud máme alespoň rámcovou představu o složení analyzovaného vzorku můžeme se pokusit přiřadit jednotlivé pásy známým vibracím. Tento postup je ale časově náročný a vyžaduje poměrně značné znalosti a velkou zkušenost.

Druhou možností je porovnání naměřeného spektra (spekter) s databází standardů. Zde se využívá hlavně oblast otisku prstu, která je pro každou látku charakteristická. Při porovnávání bereme nejprve v úvahu nejintenzivnější pásy.

Volně dostupnou databází spekter je např. SDBS, kterou můžeme najít na internetové adrese: <http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/>. Tato databáze obsahuje spektra (MS, ^{13}C a ^1H NMR, IR, Ramanova a EPR) převážně organických sloučenin. Pro vyhledávání IR spekter slouží box IR Peaks ve vyhledávacím formuláři (viz červeně orámovaná část obrázku). Do tohoto boxu můžeme vložit vlnočty pásů ze spektra. Je vhodné vložit více pásů, aby výsledek hledání neobsahoval moc velký počet sloučenin.

Spectral Database for Organic Compounds SDBS

SDBS Compounds and Spectral Search

Compound Name:

Molecular Formula:
C, H, then the other elements are alphabetical order, *, ** for the wild card

Molecular Weight: to
Numbers between left and right columns
Up to the first place of a decimal point

CAS Registry No.:
* ** for the wild card

SDBS No.:
* ** for the wild card

Atoms:

| | | | |
|---------------|----------------------|----|----------------------|
| C(Carbon) | <input type="text"/> | to | <input type="text"/> |
| H(Hydrogen) | <input type="text"/> | to | <input type="text"/> |
| N(Nitrogen) | <input type="text"/> | to | <input type="text"/> |
| O(Oxygen) | <input type="text"/> | to | <input type="text"/> |
| F(Fluorine) | <input type="text"/> | to | <input type="text"/> |
| Cl(Chlorine) | <input type="text"/> | to | <input type="text"/> |
| Br(Bromine) | <input type="text"/> | to | <input type="text"/> |
| I(Iodine) | <input type="text"/> | to | <input type="text"/> |
| S(Sulfur) | <input type="text"/> | to | <input type="text"/> |
| P(Phosphorus) | <input type="text"/> | to | <input type="text"/> |
| Si(Silicon) | <input type="text"/> | to | <input type="text"/> |

Numbers between left and right columns

Spectrum:

Check the spectra of your interest:

MS IR
 ^{13}C NMR Raman
 ^1H NMR ESR

IR Peaks(cm⁻¹): Allowance
*, or space is the separator for multiple peaks.
Use *. In set a range, eg. 550-750,1600-3000.
Transmittance < %

^{13}C NMR Shift(ppm): Allowance
* is the separator for multiple shifts, eg. 123.3,18.4 ...

^1H NMR Shift(ppm): Allowance
No shift regions:

MS Peaks and intensities:
Mass and its intensity are a set of data separated by a space, eg. 110.22 ...

Hit: Sort by:

© National Institute of Advanced Industrial Science and Technology(AIST)

Další dostupnou databází je NIST Chemistry Webbook: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>, kde najdeme spektra a vlastnosti více než 70 000 chemických sloučenin.

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)

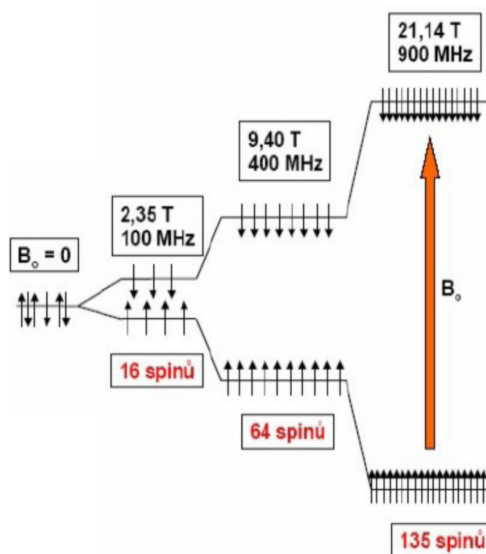
Úvod

Zkratka NMR znamená Nukleární Magnetická Rezonance. Jde o analytickou metodu, která na základě absorpce radiofrekvenčního záření vzorkem umístěným v silném magnetickém poli poskytuje informace o struktuře zkoumané látky. Tato metoda je v chemii velmi důležitá a slouží jak ke studiu nízkomolekulárních látek, tak i k objasnování struktury velkých molekul z oblasti biologie a biochemie, např. bílkovin, DNA, RNA, atd.

Jak je patrné z názvu, NMR spektroskopie se zabývá chováním atomového jádra v magnetickém poli. Atomové jádro se v nejjednodušším přiblížení skládá ze dvou částic – kladně nabitého *protonu* a elektricky neutrálního *neutronu*. Každá z těchto částic má důležitou vlastnost, která se nazývá *spin*. Zjednodušeně můžeme říct, že jde o směr rotačního pohybu částice. Hodnota spinu elementární částice (protonu nebo neutronu) může být $+1/2$ nebo $-1/2$. Součet spinů všech částic v jádře se nazývá *jaderný spin*. Tato charakteristika nám říká, jestli bude dané jádro vhodné pro NMR spektroskopii nebo ne. Pro vlastní měření jsou nejvýhodnější jádra se spinem $1/2$, např. ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P ,...

Interakce jaderného spinu s magnetickým polem

V základním stavu (bez působení magnetického pole) jsou spiny uspořádány náhodně a mají stejnou energii. Pokud na spiny začneme působit vnějším magnetickým polem, rozdělí se na dvě hladiny. Jedna bude mít nižší energii oproti základnímu stavu, druhá naopak vyšší. Na hladině s nižší energií bude mírný nadbytek spinů, oproti druhé hladině. Čím bude vnější magnetické pole silnější, tím bude i větší rozštěpení hladin a také větší rozdíl v populaci jednotlivých hladin.



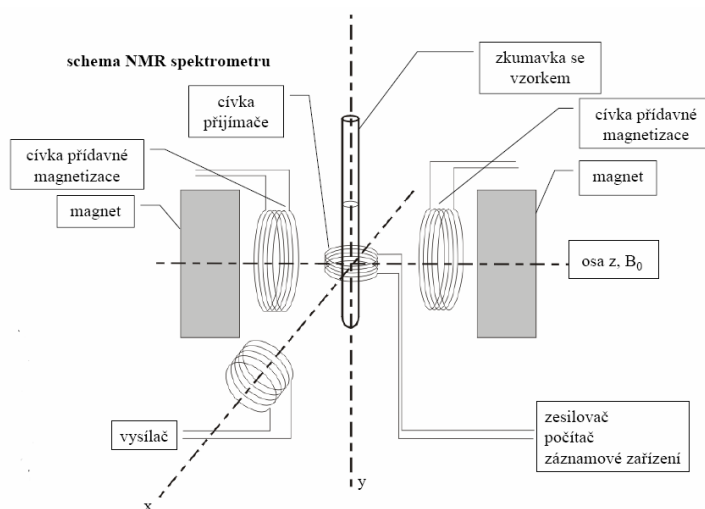
Pokud takto rozštěpený spinový systém začneme ozařovat radiofrekvenčním zářením, může dojít k absorpci a excitaci jednotlivých spinů na vyšší hladinu. Po ukončení ozařování dochází k deexcitaci, kterou následně měříme.

Konstrukce NMR spektrometru

Aby byla intenzita NMR signálu co nejvyšší, je nutné použít velmi silné magnetické pole. To je získáváno pomocí solenoidu ze supravodivého materiálu (materiál bez Ohmického odporu). Protože tyto supravodiče pro svůj provoz vyžadují velmi nízkou teplotu ($-269\text{ }^{\circ}\text{C}$ a méně) je cívka ponořena do kapalného helia. Cívka je tvořena několika tisíci závity a teče jí proud o velikosti 100 a více A. Pole generované touto cívkou je 4–18 T. Protože se jedná o cívku bez odporu, stačí ji nabít jen jednou při instalaci přístroje a poté zůstává plně funkční bez dodávek proudu i po dobu několika let, musí ale být neustále udržována na nízké teplotě.

Protože je kapalné helium drahé, je dewarova nádoba (termoska) s cívkou vložena do vnější dewarovy nádoby s kapalným dusíkem ($-195,8\text{ }^{\circ}\text{C}$). Izolace mezi dewarovými nádobami a pláštěm magnetu je tvořena vakuem.

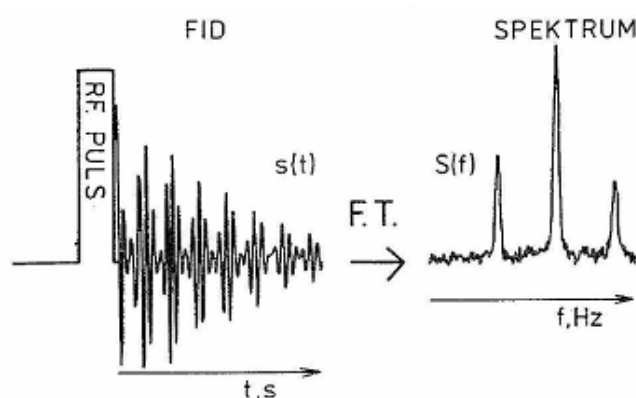
Magnet je asi nejzajímavější součástí NMR spektrometru, mimo něj je potřeba pro měření NMR spekter ještě sonda, do které se vkládá vzorek a která obsahuje vysílací a přijímací cívky a dále sada zesilovačů a vysílačů radiofrekvenčního záření.



Měření a interpretace 1D NMR spekter

NMR spektra je možné měřit dvěma způsoby. U starších spektrometrů se využívalo postupné měření spektra bod po bodu, tzv. CW-NMR. Tento postup byl velmi zdlouhavý a neumožňoval akumulaci spekter, dal se využít pouze pro jádra s vysokou citlivostí a koncentrované roztoky.

V dnešní době se měří výhradně metodou FT-NMR, kdy jedním radiofrekvenčním pulsem, příp. sekvencí pulsů excitujeme všechny jaderné spiny a měříme následnou deexcitaci. Tím získáme tzv. FID (Free Induction Decay), z něhož pomocí Fourierovy transformace (FT), z časové domény do frekvenční, získáme NMR spektrum.



Výhodou tohoto přístupu je možnost několikanásobného měření, tzv. akumulace spekter a tím zlepšením poměru signál/šum ve spektru.

NMR spektrum obsahuje signály, tzv. peaky, které jsou charakterizovány především chemickým posunem a intenzitou. Intenzita signálu odpovídá kvantitě dané spinu v systému a chemický posun o chemickém okolí měřeného jádra.

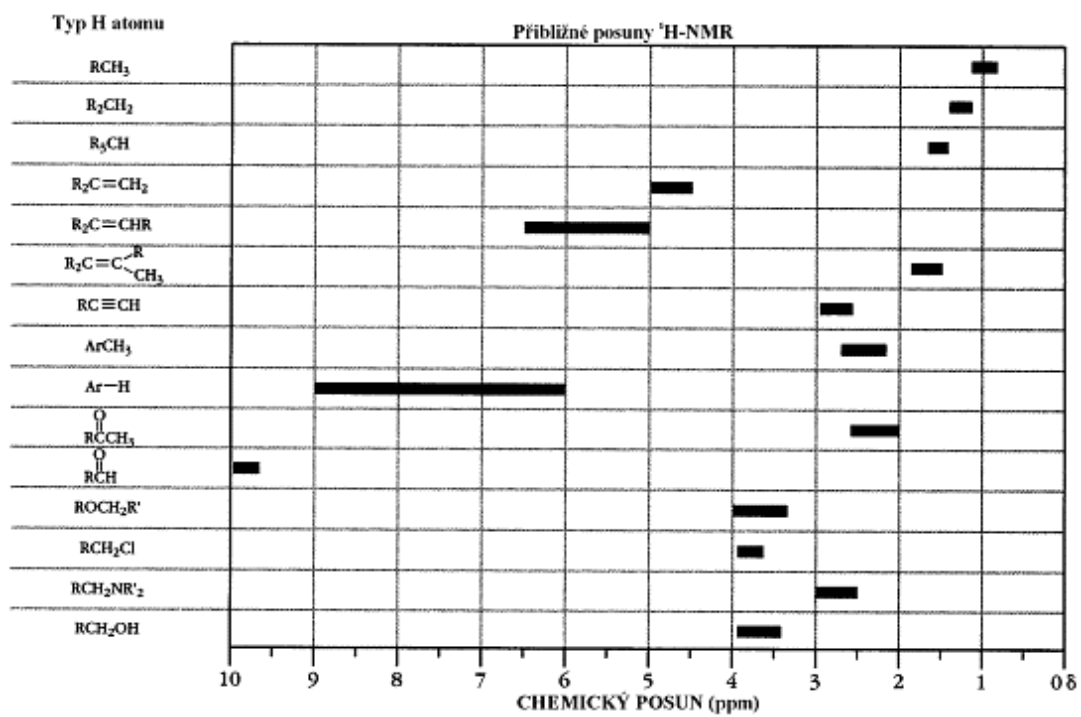
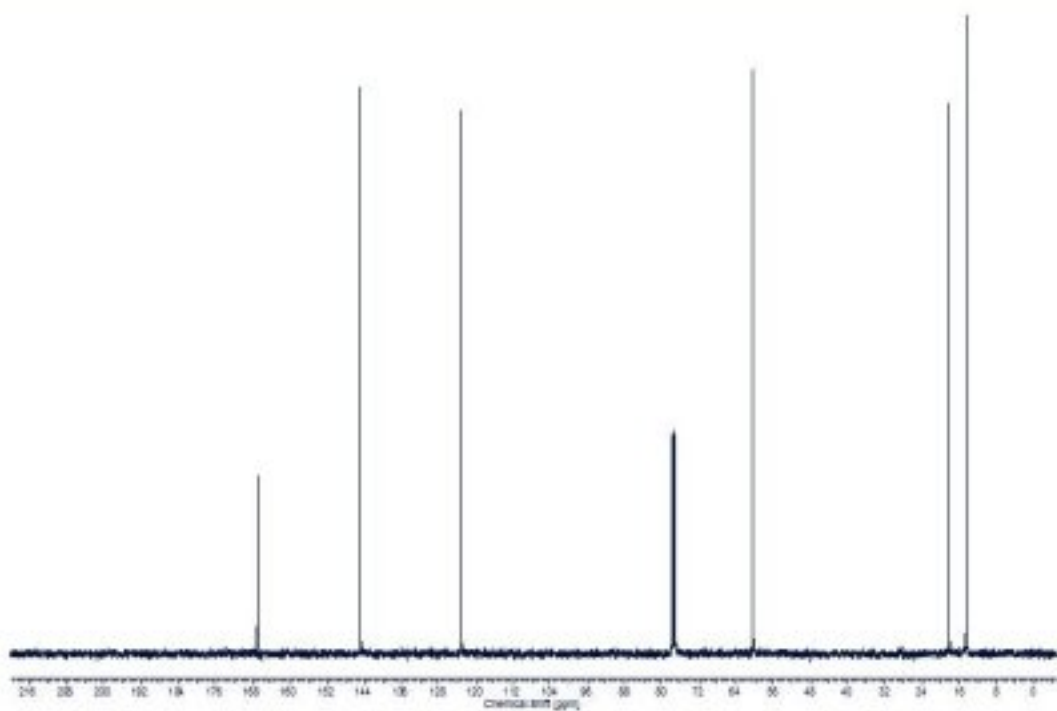
Chemický posun

Poloha peaku v NMR spektru je dána rezonanční frekvencí daného jádra. Pokud bychom měřili soustavu izolovaných jader ^1H získáme pouze jeden peak. V reálných vzorcích jsou ale jádra součástí molekul, tzn. že jsou obklopeny vazebnými elektrony, které se chovají jako malé lokální magnety, tím ovlivňují intenzitu vnějšího magnetického pole, které na tyto jádra působí. Proto se rezonanční frekvence jader mění v závislosti na chemickém okolí měřeného jádra (viz tabulka).

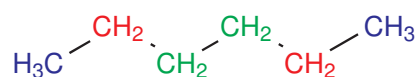
Chemický posun (δ) se udává v jednotkách ppm (parts per milion – miliontina), a je dán následujícím vztahem:

$$\delta = \frac{\nu_x - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} \times 10^6$$

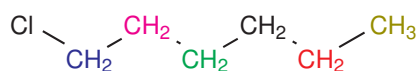
kde ν_x je rezonanční frekvence měřeného jádra a ν_{ref} je rezonanční frekvence referenční sloučeniny. Hodnota chemického posunu je tak nezávislá na použitém přístroji.



Každý peak ve spektru odpovídá jednomu chemicky neekvivalentnímu jádru ve sloučenině. Tzn. pokud bych měřili ^1H NMR spektrum hexanu, který obsahuje tři typy neekvivalentních protonů, získáme spektrum se třemi signály.

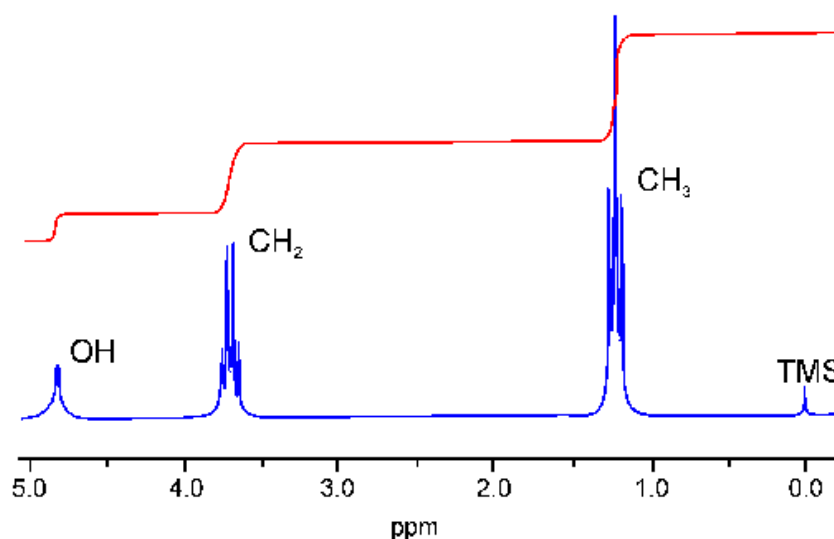
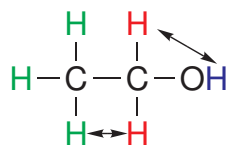


Naproti tomu, nesymetricky substituovaný hexan, např. 1-chlorhexan, bude mít signálů šest, protože kvůli substituci dojde ke snížení symetrie molekuly.



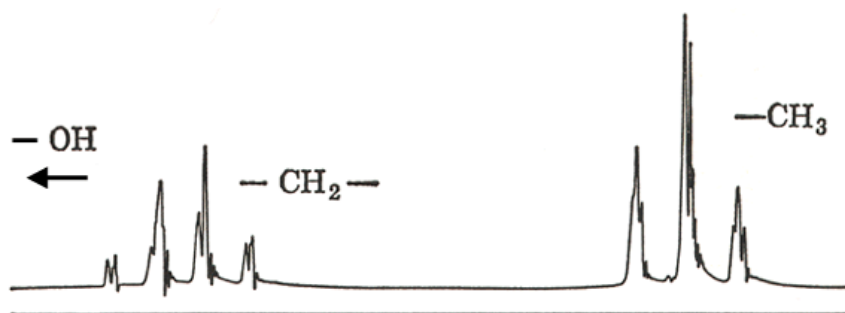
Magnetické interakce jader

Pokud je v molekule několik NMR aktivních jader, může dojít k interakci jaderných spinů, která se ve spektru projeví rozštěpením peaku na složitější soustavu. Interakce jsou dvojího druhu – přímé dipól-dipólové interakce, které se šíří přes prostor a v izotropním, kapalném prostředí se neprojevují a nepřímé spin-spinové interakce, které jsou zprostředkovány vazebnými elektrony a způsobují pozorovatelné štěpení NMR signálů v kapalně fázi. Tyto interakce vznikají pouze mezi neekvivalentními jádry.

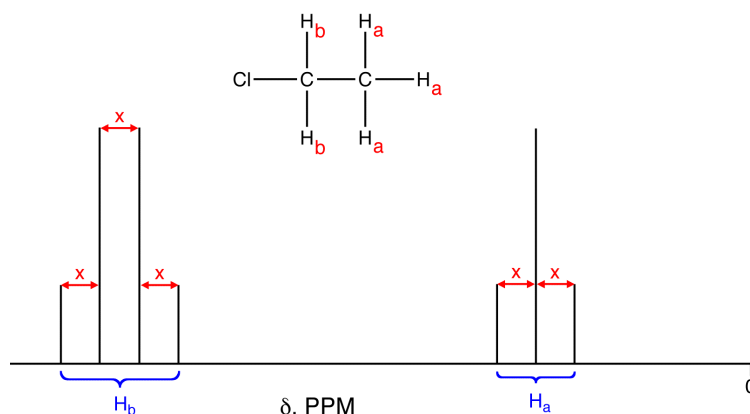


Způsob štěpení je dán počtem interagujících spinů, velikost štěpení je určena počtem vazeb, které tyto spiny oddělují. Pro jádra se spinem 1/2 je velikost multipletu, tzn. počet signálů po štěpení a jejich vzájemná intenzita dán Pascalovým trojúhelníkem. Pokud s měřeným jádrem interaguje jedno jádro, získáme dva signály o stejné intenzitě, tzv. dublet. Pokud interagují dvě jádra, získáme tři signály (triplet), jejichž intenzity jsou v poměru 1:2:1. V případě tří jader získáme čtyři signály s poměrem intenzit 1:3:3:1.

| |
|------------------|
| 1 |
| 1 1 |
| 1 2 1 |
| 1 3 3 1 |
| 1 4 6 4 1 |
| 1 5 10 10 5 1 |
| 1 6 15 20 15 6 1 |



Velikost interakce se vyjadřuje pomocí interakční konstanty, která se označuje písmenem J. Pro přesnější popis interakce se využívá indexů, např. interakci mezi atomy vodíku v ethanolu (přes tři vazby H-C-C-H) vyjádříme $^3J_{HH}$. Její velikost se udává v Hz. Obrázek ukazuje třívazebnou interakci mezi protony v molekule chlorethanu.



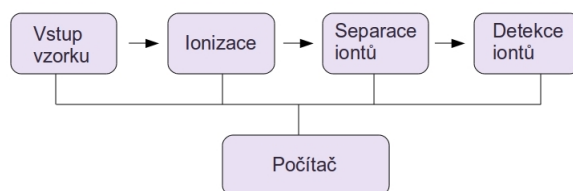
Čím více vazeb je mezi atomy, tím je hodnota interakce menší. Interakce přes čtyři a více vazeb jsou již velmi slabé a často je nejde pozorovat.

Charakteristické chemické posuny atomu vodíku ^1H

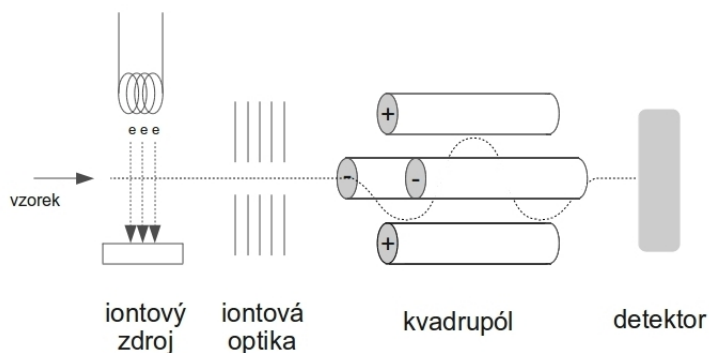
| Typ atomu vodíku | | Chemický posun / ppm |
|------------------------|-----------------------------------|----------------------|
| Cyklopropan | | 0,2 |
| Primární | RCH_3 | 0,9 |
| Sekundární | R_2CH_2 | 1,3 |
| Terciární | R_3CH | 1,5 |
| Vinylický | $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ | 4,6–5,9 |
| Acetylenický | $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ | 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.

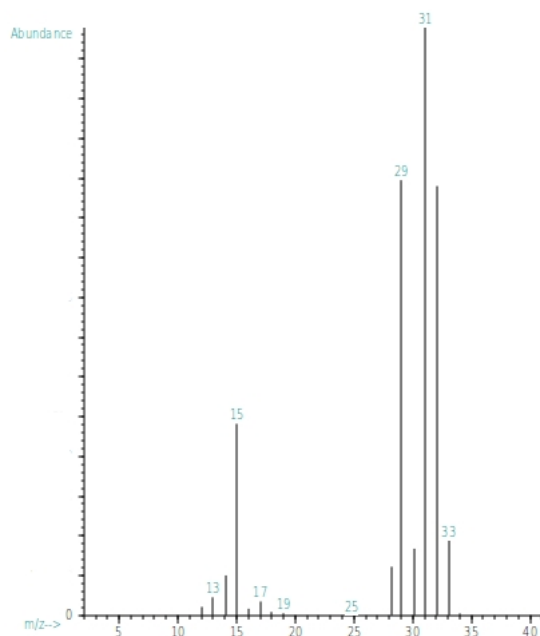


Vstup látky do hmotnostního spektrometru látky může například představovat výstup z kolony plynového chromatografu, látka může být také přímo zplyněna za vysoké teploty ve speciálním zařízení a analyzována bez předchozí chromatografické separace. Analyzovaná látka v plynném skupenství je vnášena do iontového 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 vlétl 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 .

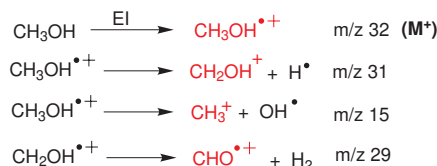
Prostory, ve kterých se pohybují ionty, musí být evakuovány na velmi vysoké vakuum (typicky 10^{-6} Torr), aby se zabránilo nežádoucím kolizím iontů s molekulami plynu.

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:

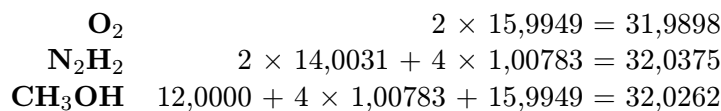


Molekulový ion nemusí být ve spektru vůbec patrný (např. u ethylenacetalu ethyl-3-oxobutanoátu nebo 1,2-difenylbutan-1,2-diolu se s tímto setkáme). Obecně platí, že intenzita M^+ klesá s rostoucí molekulovou hmotností. Látky obsahující v molekule dlouhé lineární řetězce vykazují vyšší intenzitu M^+ ve 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- (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 z hmotnostního spektra

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.

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 | Izotop | Relativní zastoupení | Izotop | Relativní zastoupení | Izotop | Relativní zastoupení |
|--------|------------------|----------------------|------------------|----------------------|------------------|----------------------|
| Uhlík | ^{12}C | 100 | ^{13}C | 1,11 | | |
| Vodík | ^1H | 100 | ^2H | 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 | ^{31}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 pík 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 ^{13}C (1,1 % množství ^{12}C) a ^{15}N (0,38 % množství ^{14}N). 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 atomů Br, Cl, S a Si v molekule lze rozpoznat díky přítomnosti intenzivních píků $M + 2$. Například přítomnost jednoho atomu bromu v molekule se v hmotnostním spektru projeví přítomností charakteristické dvojice iontů M a $M + 2$ o přibližně stejné intenzitě. Přítomnost jednoho atomu chloru lze také snadno odhadnout z přítomnosti iontu $M + 2$ s přibližně třetinovou intenzitou oproti M (^{37}Cl tvoří 32,5 % množství ^{35}Cl).

Přítomnost většího počtu atomů Br a Cl vede ke složitější distribuci hmot iontů, poměr intenzit lze 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. Br₂) 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 C₉H₁₄N₂ a C₉H₁₀O₂. Analýza hmotnostního spektra (způsobu fragmentace) ukáže, že se jedná o 1-(2-methoxyfenyl)ethanon (C₉H₁₀O₂).

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

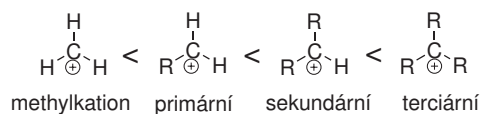
| | |
|-----------------------|-------|
| 121 (M ⁺) | 100 % |
| 122 (M + 1) | 9,2 % |

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 (C₈H₁₁N₁). Analýza hmotnostního spektra (způsobu fragmentace) ukáže, že látkou je *N,N*-dimethylanilin.

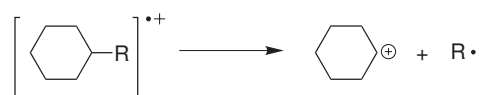
Základní pravidla fragmentačních reakcí při EI

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.

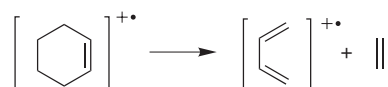
1. Pravděpodobnost štěpení vazeb vycházejících z atomu uhlíku roste s počtem alkylových zbytků, které tento atom nese. Důvodem je stabilizace vzniklého karbokationtu alkylovými substituenty. Obecně platí, že se jako radikál ze substituovaného atomu uhlíku odštěpuje nejobjemnější skupina. Stabilita karbokationtů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



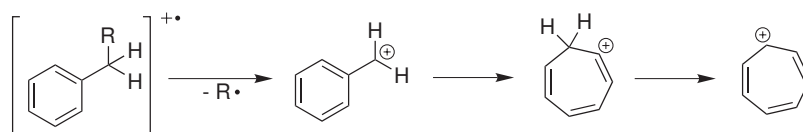
- Násobné vazby, cyklické struktury a zvláště aromatické (heteroaromatické) cykly stabilizují ion M^+ , vedou k omezení fragmentace a tím ke zvýšení intenzity M^+ .
- Přítomnost násobné vazby zvyšuje výrazně pravděpodobnost štěpení v allylické pozici, které poskytuje stabilizovaný kation. Je potřeba 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.



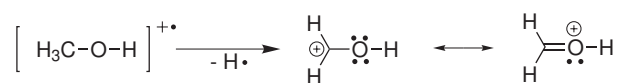
- Nenasycené šestičlenné cykly mají tendenci podléhat retro-Dielsově-Alderově reakci. Při fragmentaci výchozího iontu s lichým počtem elektronů zůstává kladný náboj přednostně a nebo výhradně na fragmentu, který má nižší ionizační energii.



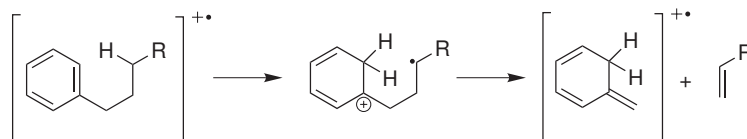
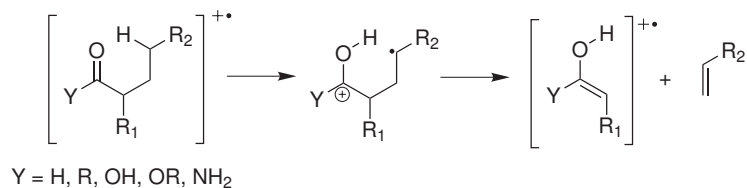
- Alkyloaromáty podléhají štěpení β vazeb za vzniku rezonancí stabilizovaných kationtů benzylového typu, které jsou v rovnováze s aromatickým tropyliovým kationtem.



- 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.



8. 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

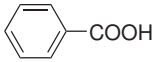
Při interpretaci hmotnostních spekter získaných s užitím elektronové ionizace mohou napomoci následující dvě tabulky. První tabulka obsahuje výčet pravděpodobného složení nenabitých fragmentů, které se uvolňují z ionizované molekuly a které mohou poukazovat na přítomnost určité funkční skupiny v molekule. Hmotnosti 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

| <i>m/z</i> | 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 | |

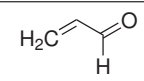
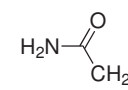
| m/z | Fragment | Možná funkční skupina |
|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| 28 | $\text{H}_2\text{C}=\dot{\text{C}}\text{H}_2$ 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 | $\text{H}_3\text{C}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{CH}_2$ $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ | |
| | \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 $\text{O}=\dot{\text{C}}-\text{NH}_2$ $\text{H}\dot{\text{N}}-\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$ | |

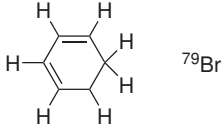
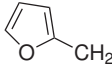
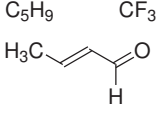




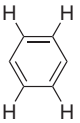
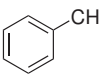
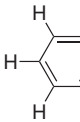
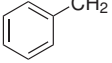
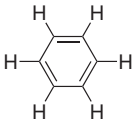

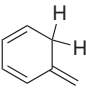
| <i>m/z</i> | Fragment | Možná funkční skupina |
|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|
| 45 | $\bullet\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ | Ethyl ester |
| | $\text{H}_3\text{C}-\dot{\text{C}}\text{OH}$ $\bullet\text{COOH}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ | |
| 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 |
| | CH_3SH O_3 | |
| 49 | $\bullet\text{CH}_2\text{Cl}$ | |
| 51 | $\bullet\text{CHF}_2$ | |
| 52 | C_4H_4 C_2N_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 | $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$ 2 CO $\text{H}_3\text{C}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$ | |
| | | |
| 57 | $\bullet\text{C}_4\text{H}_7$ | Butylketony |
| | $\text{C}_2\text{H}_5-\dot{\text{C}}\text{O}$ | Ethylketony |
| 58 | $\bullet\text{NCS}$ NO + CO | |
| | C_4H_{10} $\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$ | |
| 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 | $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \bullet\text{S} \\ \triangle \end{array}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}\bullet$ | |


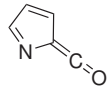
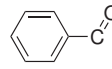
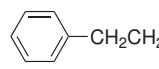
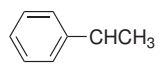


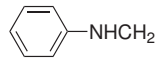

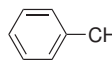
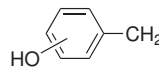
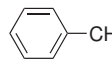

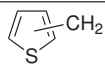
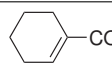



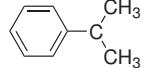
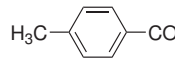
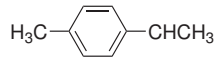
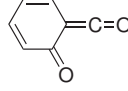
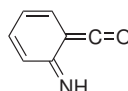
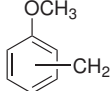
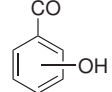
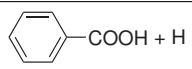
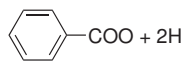
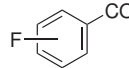
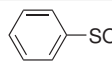
| <i>m/z</i> | Fragment | Možná funkční skupina |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| 62 | H ₂ S + CH ₂ CH ₂ | |
| 63 | •CH ₂ CH ₂ Cl | |
| 64 | C ₅ H ₄ S ₂ SO ₂ | |
| 69 | •CF ₃ •C ₅ H ₉ | |
| 77 | •C ₆ H 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 | |

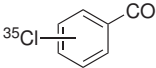
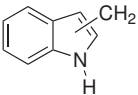
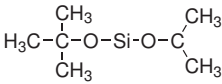
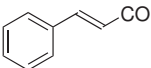
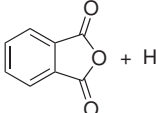
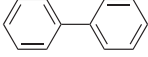
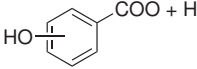
Následující tabulka může pomoci v odhadu složení a struktury iontů, které pozorujeme v hmotnostním spektru s elektronovou ionizací.

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 |

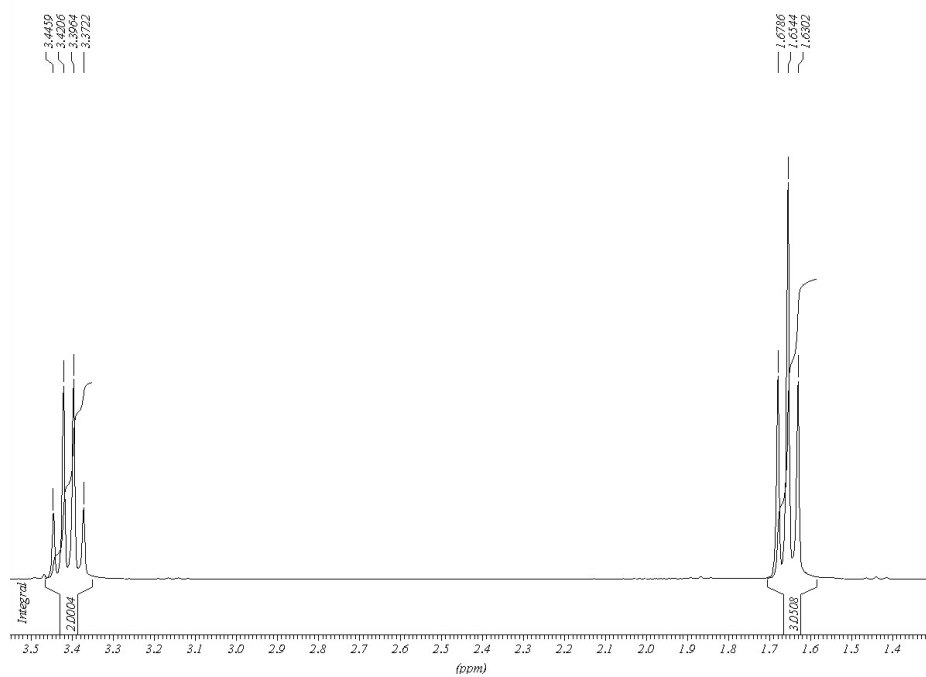
| <i>m/z</i> | Složení iontu | <i>m/z</i> | Složení iontu |
|------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 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 |   |

| <i>m/z</i> | Složení iontu | <i>m/z</i> | Složení iontu |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 93 |   $\text{CH}_2^{79}\text{Br}$ C_7H_9 | 105 |    |
| 94 |  + H  | 106 |  |
| 95 |  | 107 |   $^{79}\text{BrC}_2\text{H}_4$ |
| 96 | $(\text{CH}_2)_5\text{CN}$ | 108 |  + H  |
| 97 | C_7H_{13}  | 109 |  |
| 98 |  + H | 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 |  + 2H  |
| 104 | $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHONO}_2$ | 125 |  |

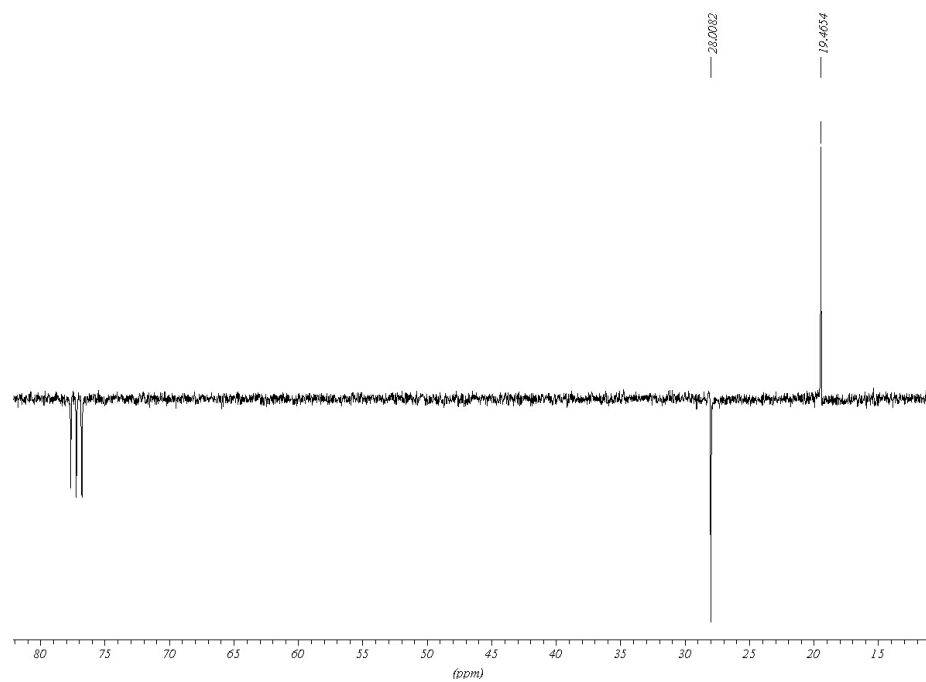
| <i>m/z</i> | Složení iontu | <i>m/z</i> | Složení iontu |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| 127 | I | 139 |  |
| 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

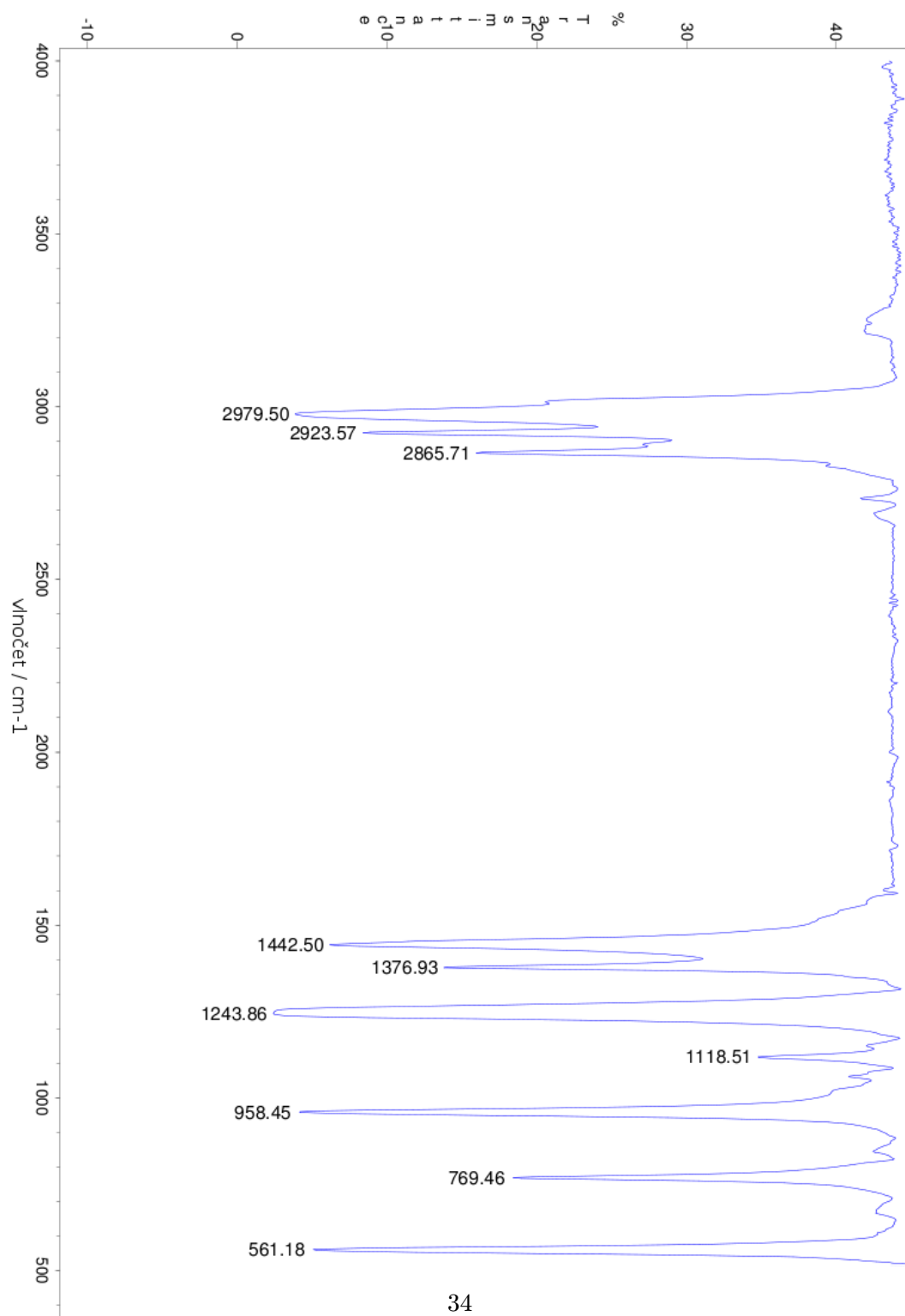
^1H NMR, CDCl_3



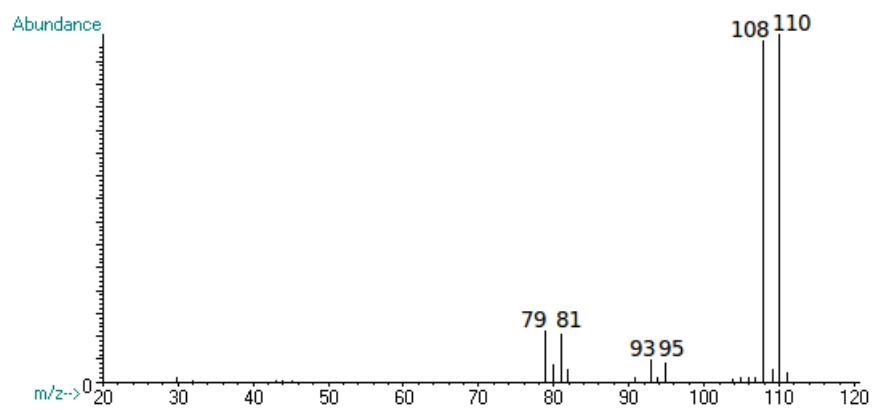
^{13}C NMR (APT), CDCl_3



IR – čistá látka v NaCl kyvetě



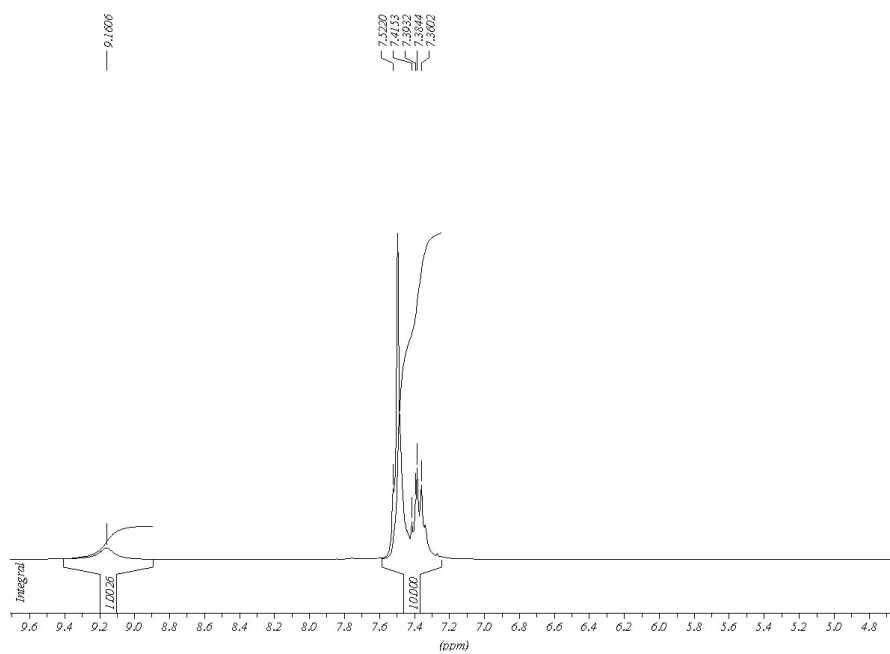
MS



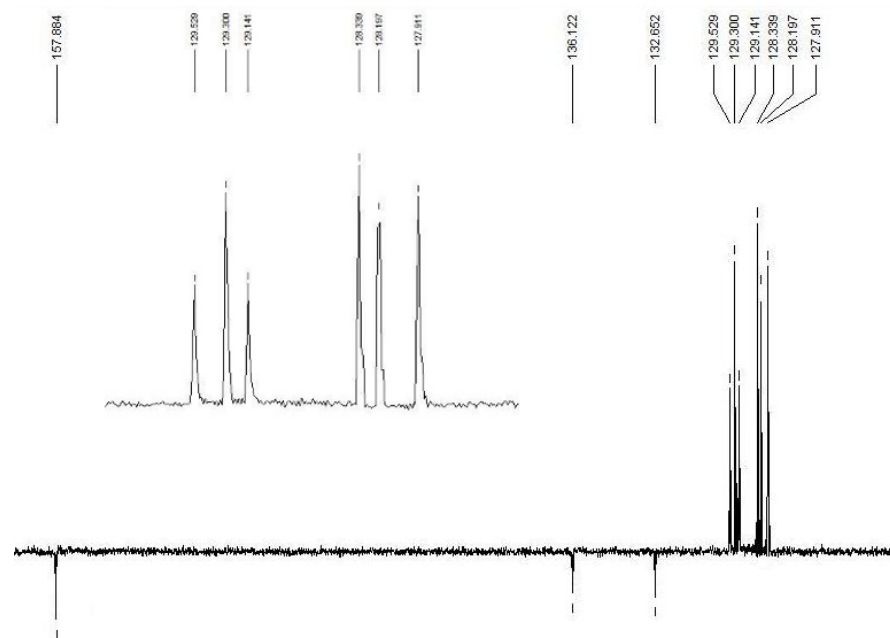
| | | | | |
|-------------------------|-----|-----|-----|-----|
| <i>m/z</i> | 108 | 109 | 110 | 111 |
| Relativní intenzita / % | 100 | 4 | 102 | 3 |

Benzofenon-oxim

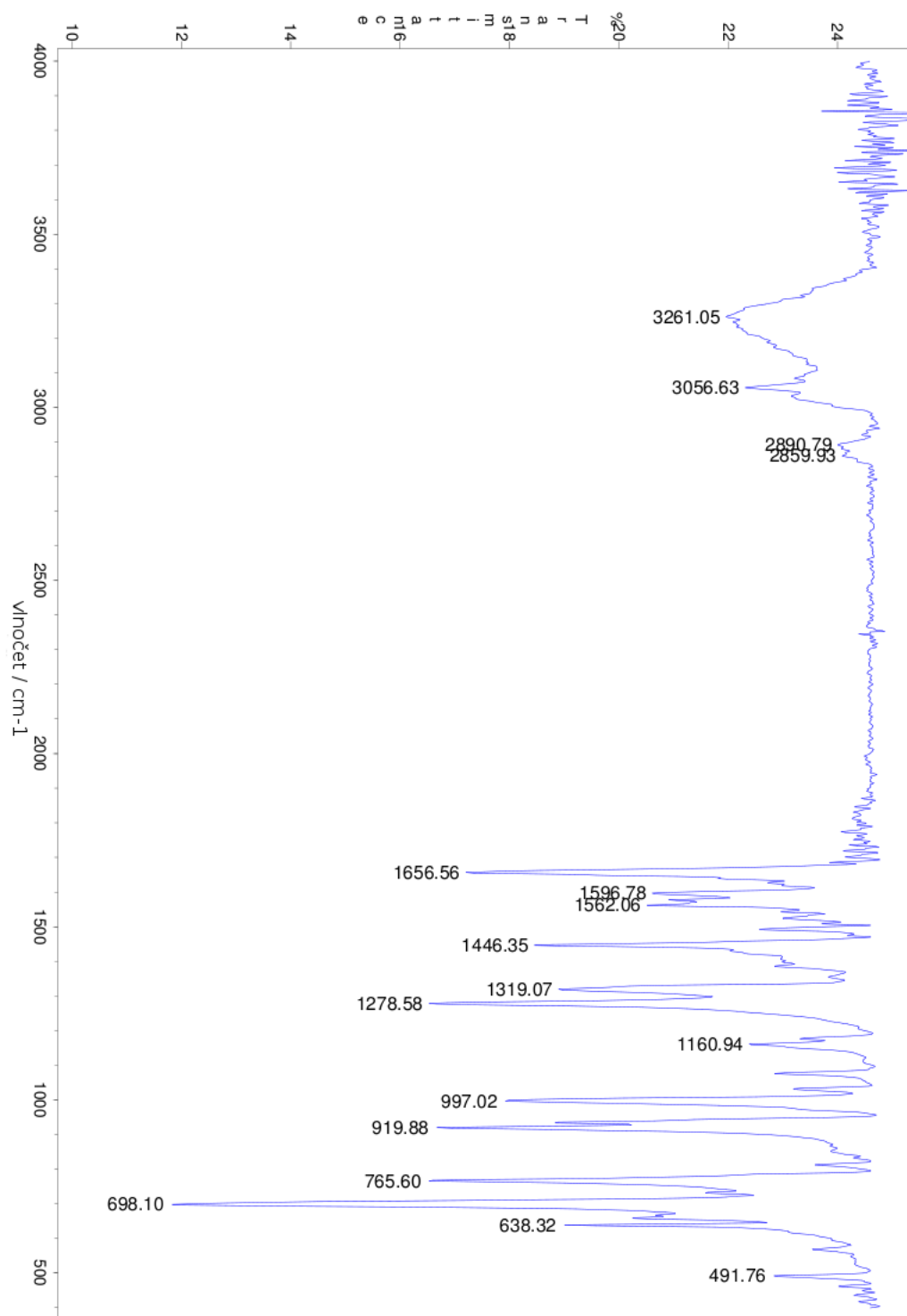
^1H NMR, CDCl_3



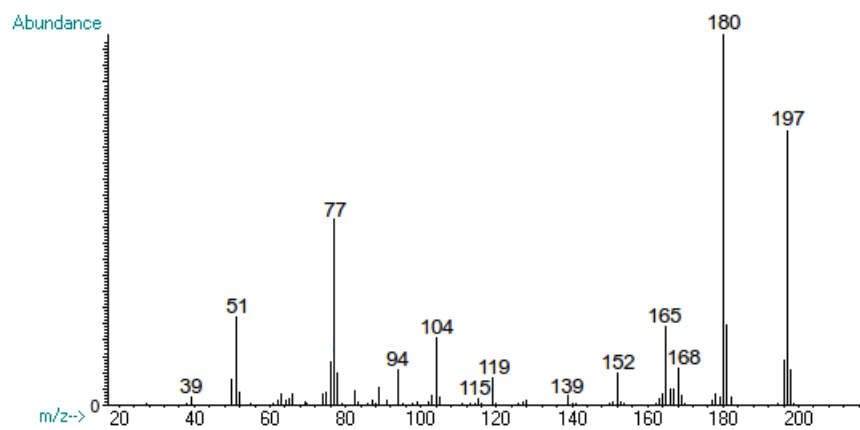
^{13}C NMR (APT), CDCl_3



IR – tableta KBr



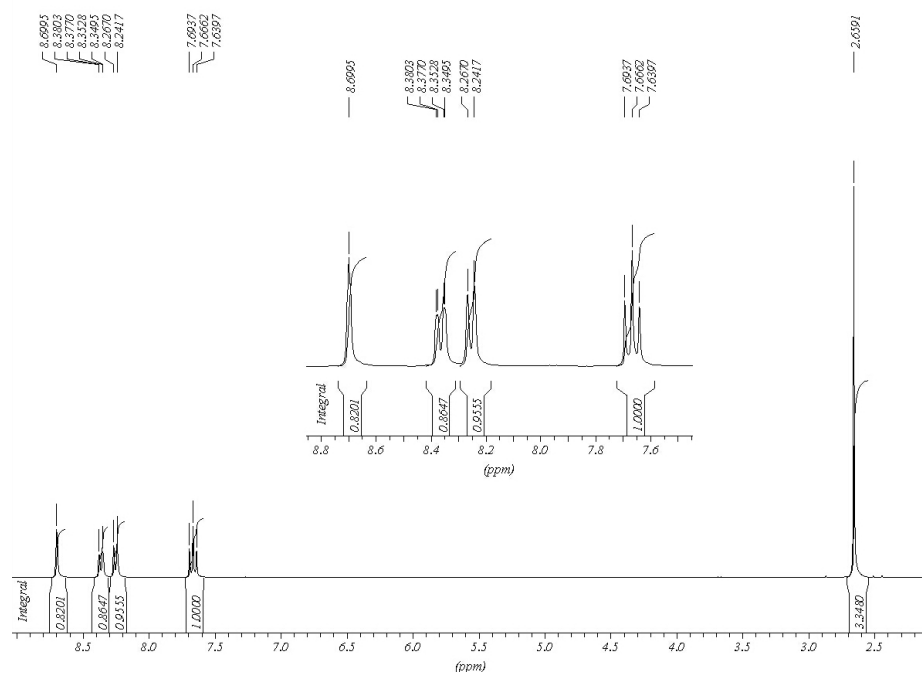
MS



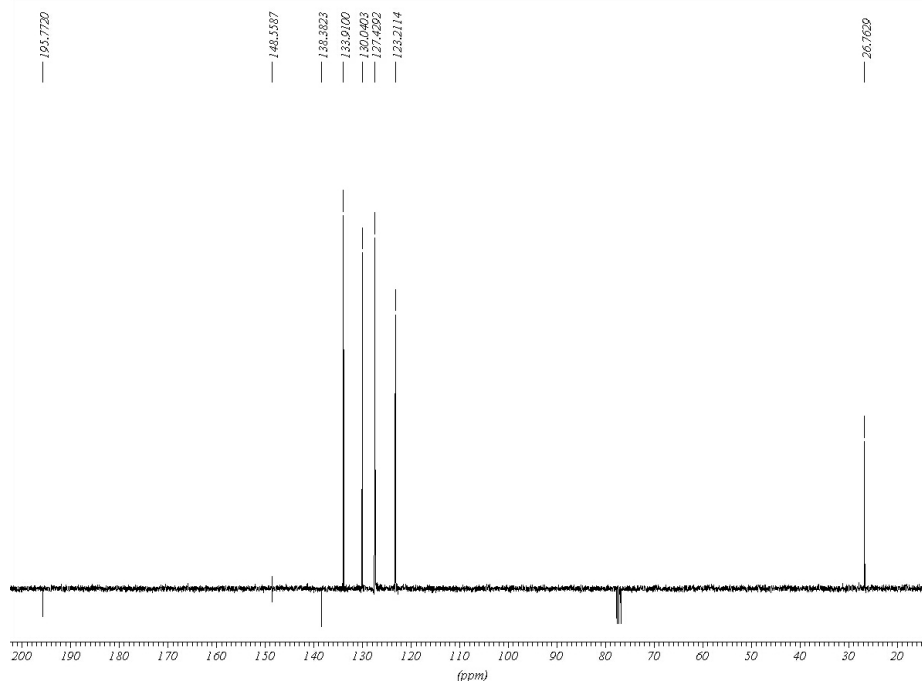
| | | | |
|-------------------------|-----|------|-----|
| m/z | 197 | 198 | 199 |
| Relativní intenzita / % | 100 | 13,4 | 1,2 |

3-Nitroacetofenon

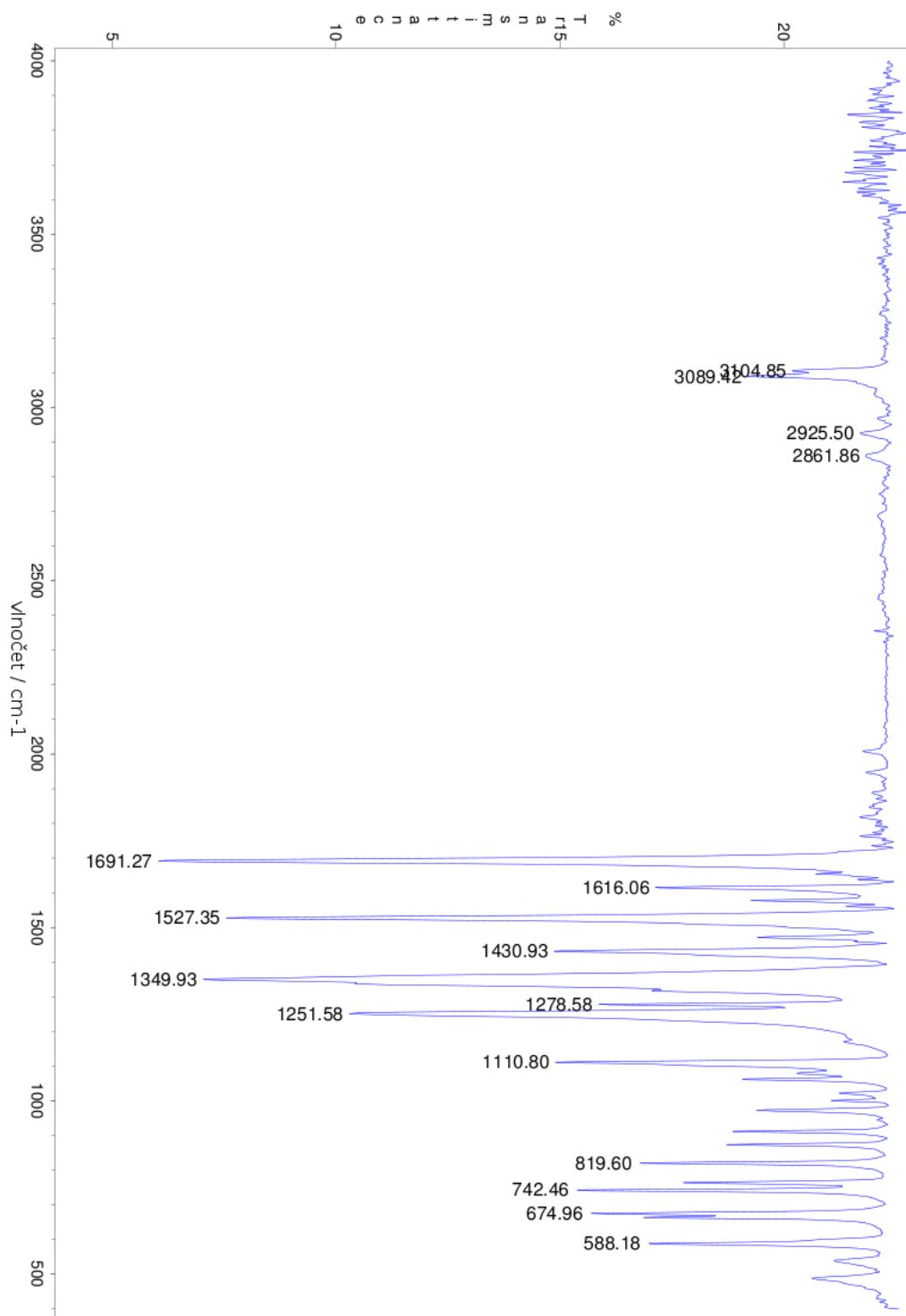
^1H NMR, CDCl_3



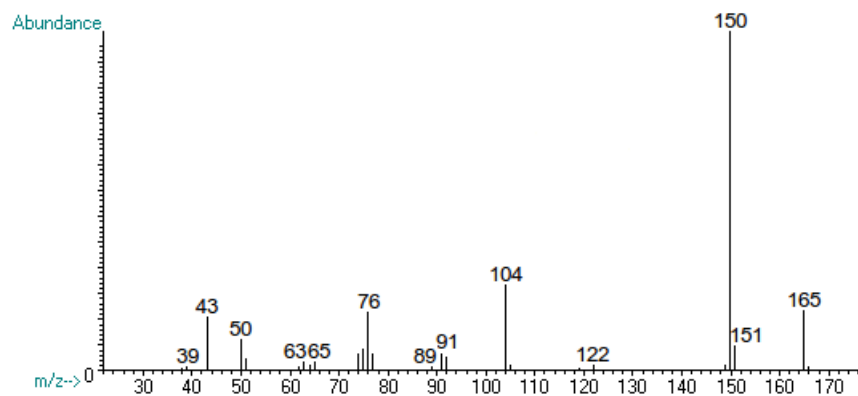
^{13}C NMR (APT), CDCl_3



IR



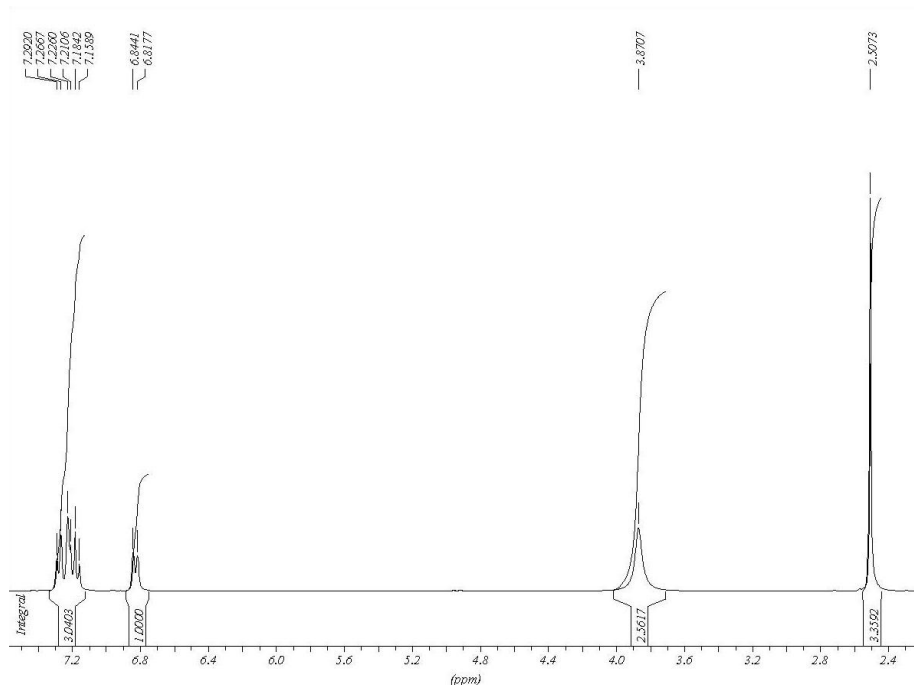
MS



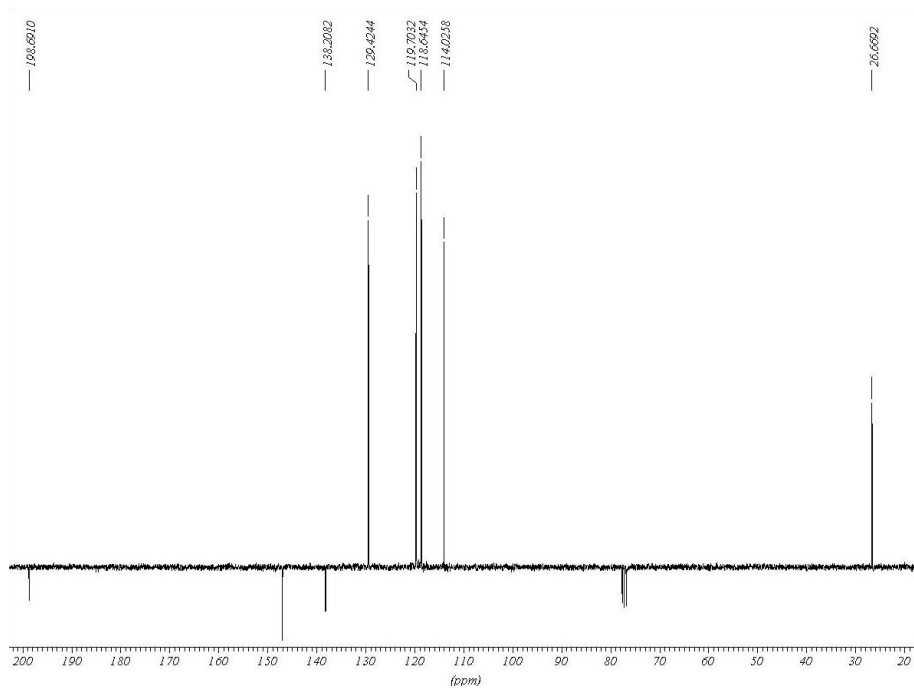
| | | | |
|-------------------------|-----|-----|-----|
| m/z | 165 | 166 | 167 |
| Relativní intenzita / % | 100 | 8,6 | 0,4 |

3-Aminoacetofenon

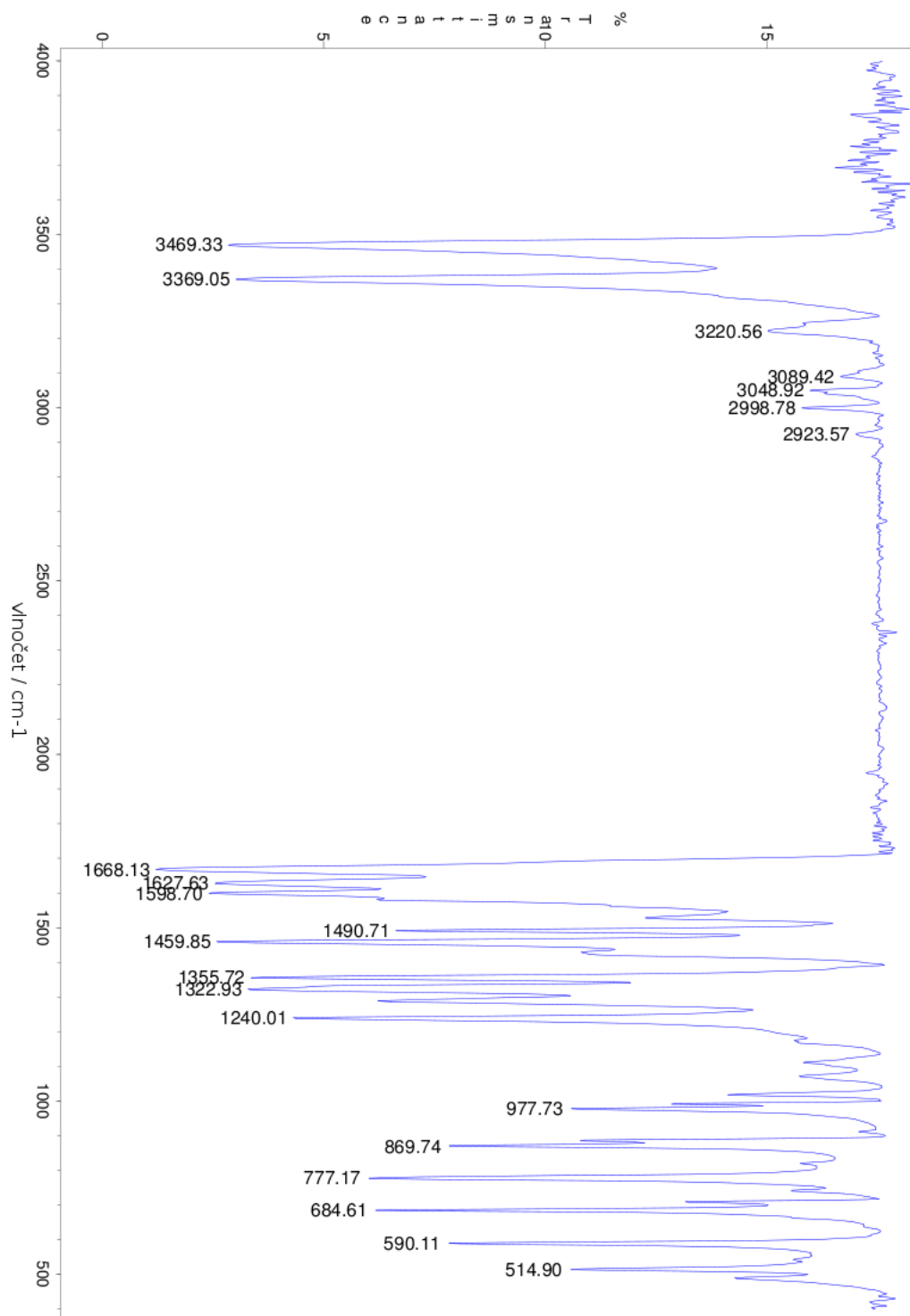
^1H NMR, CDCl_3



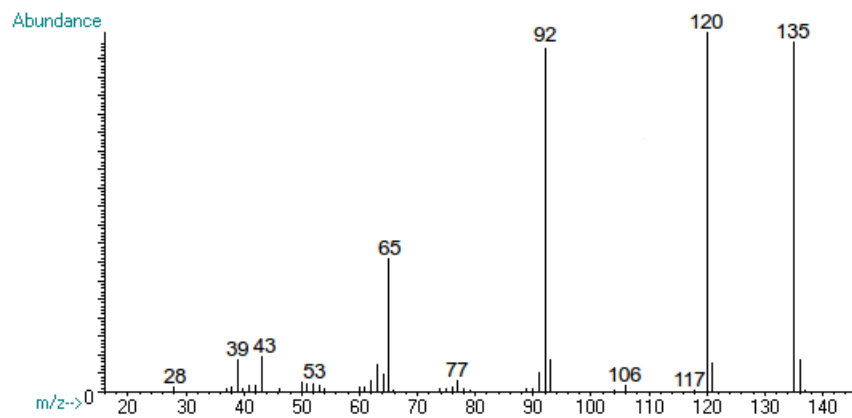
^{13}C NMR (APT), CDCl_3



IR – tableta KBr



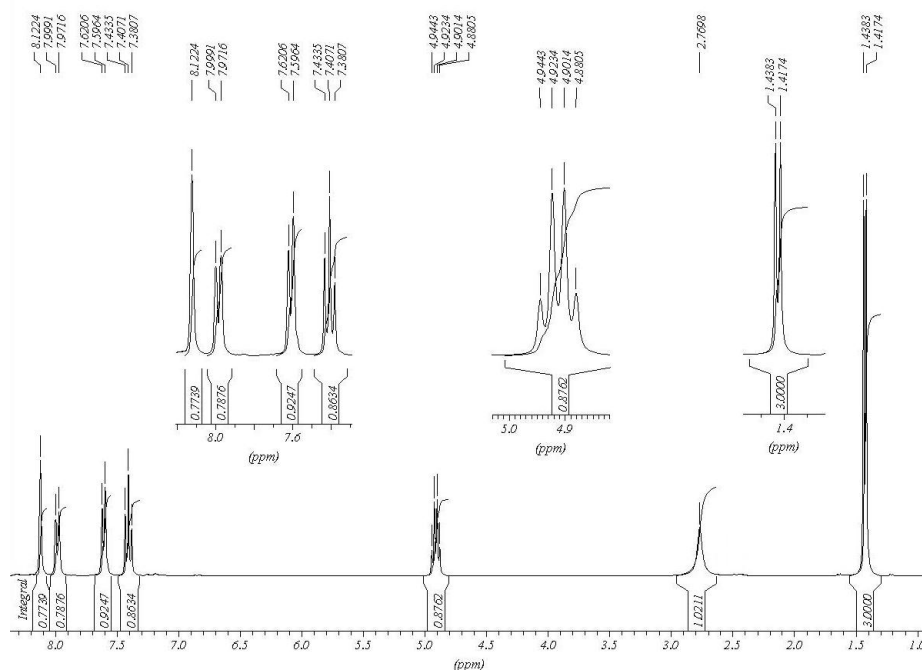
MS



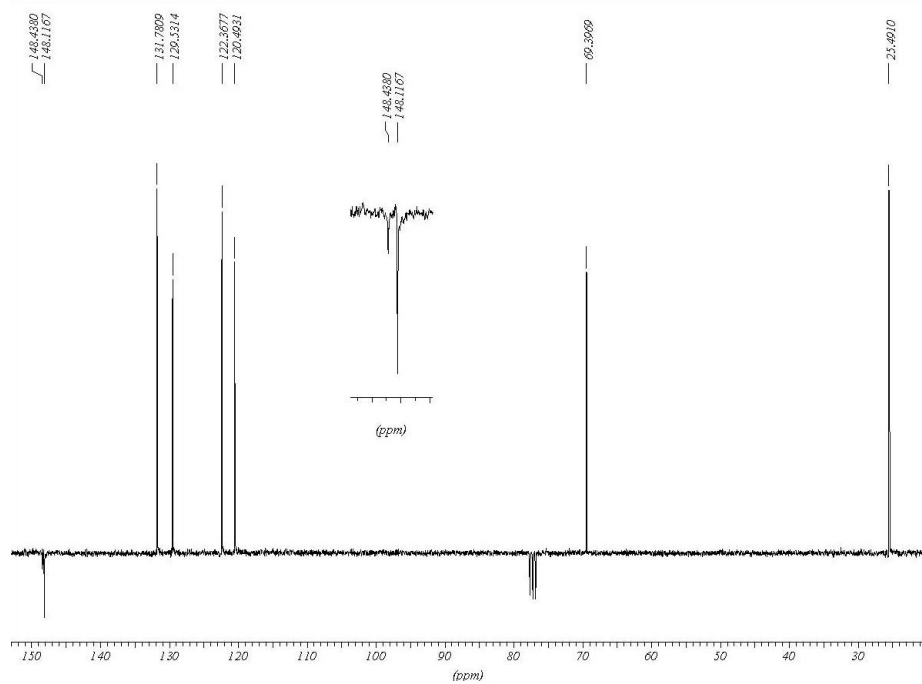
| | | | |
|-------------------------|-----|------|-----|
| m/z | 135 | 136 | 137 |
| Relativní intenzita / % | 100 | 19,4 | 0,7 |

1-(3-Nitrofenyl)ethanol

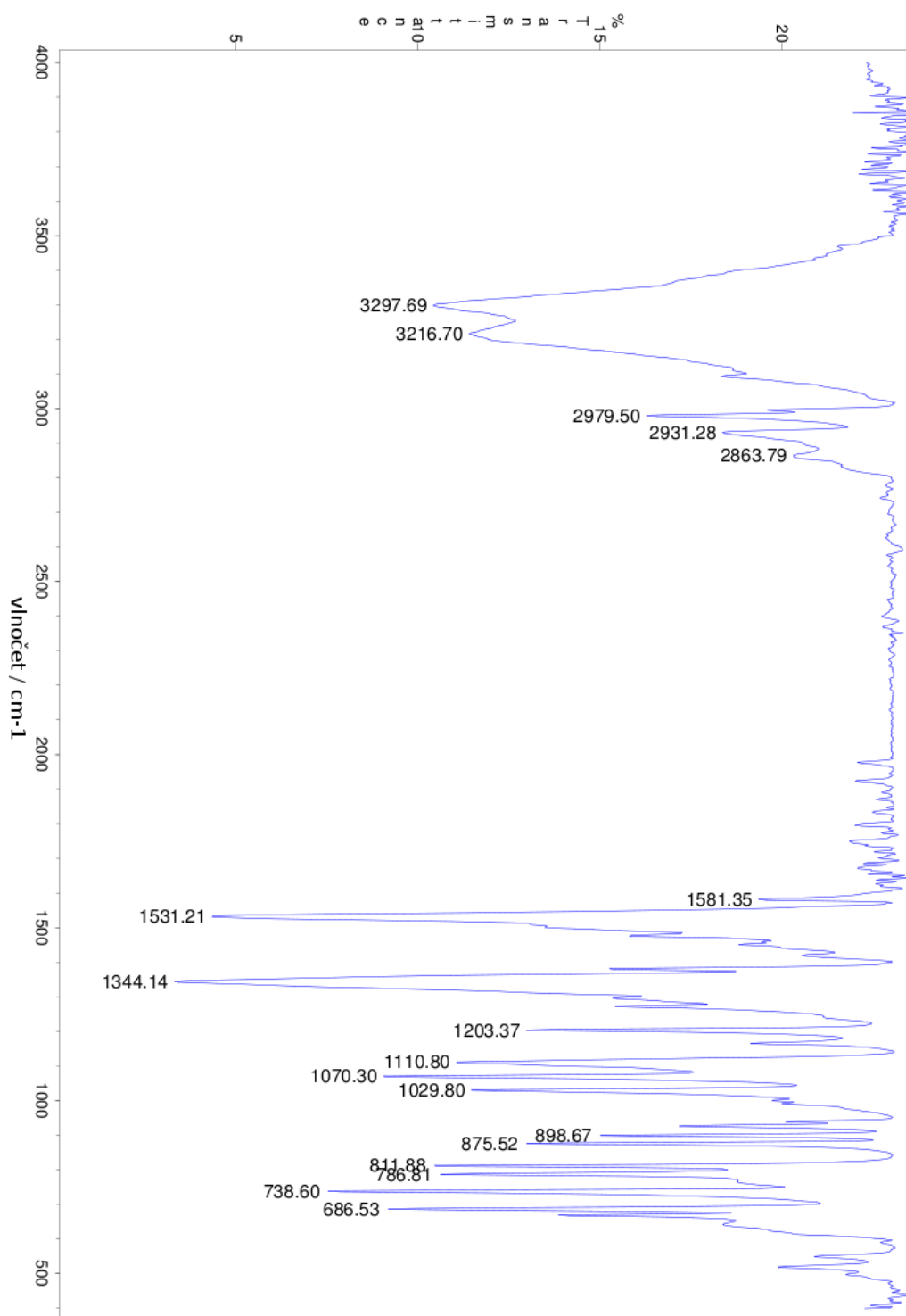
^1H NMR, CDCl_3



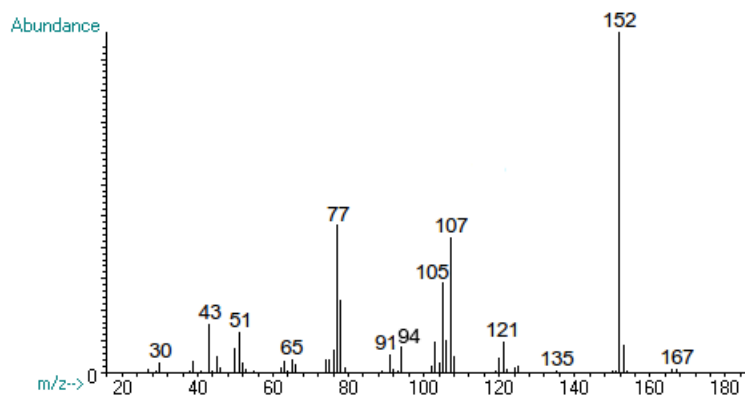
^{13}C NMR (APT), CDCl_3



IR – tableta KBr



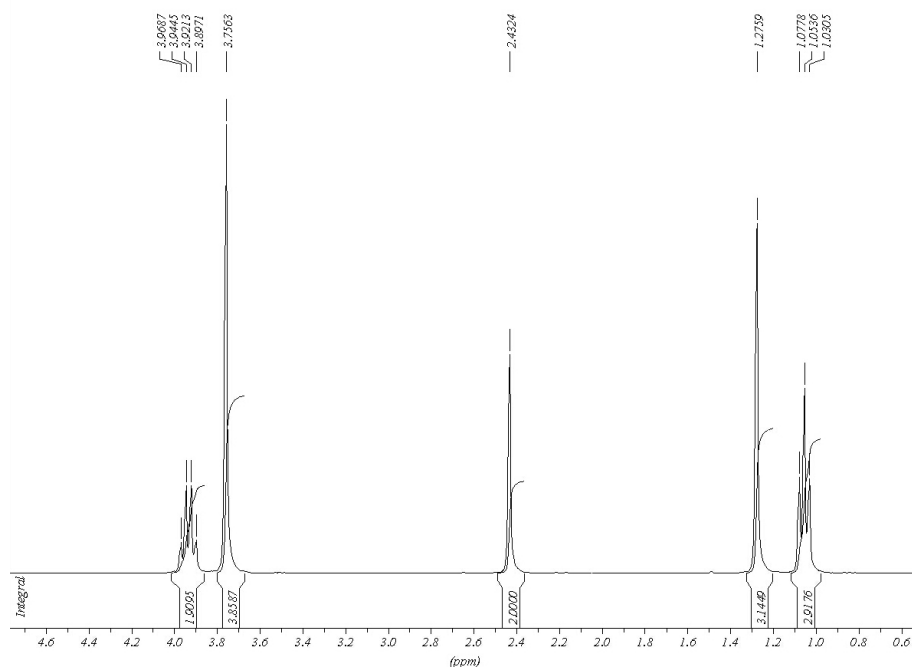
MS



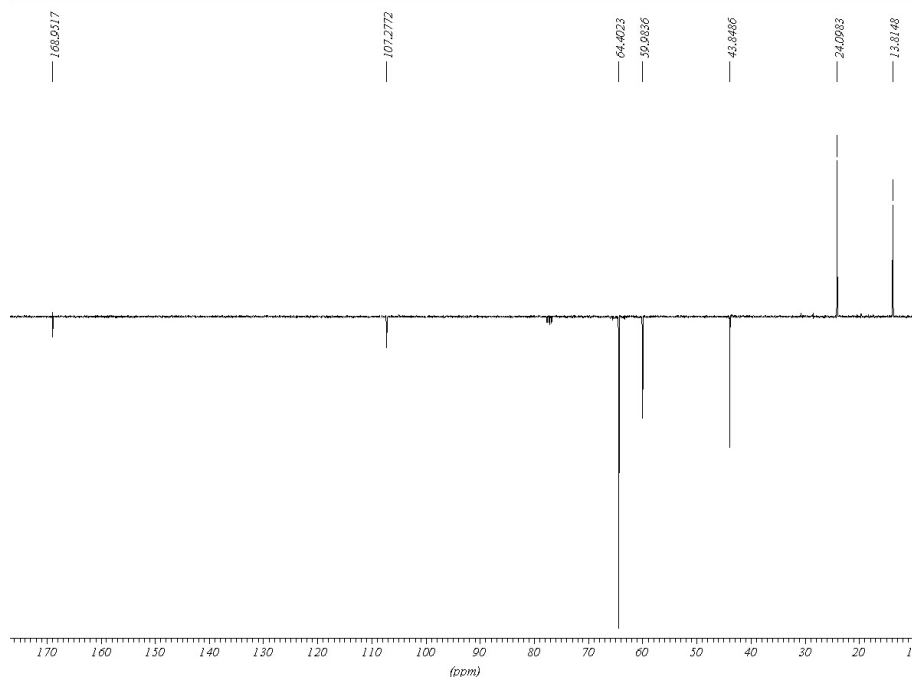
| | | |
|-------------------------|-----|-----|
| m/z | 167 | 168 |
| Relativní intenzita / % | 100 | 3,5 |

Ethylenacetal ethyl-3-oxobutanoátu

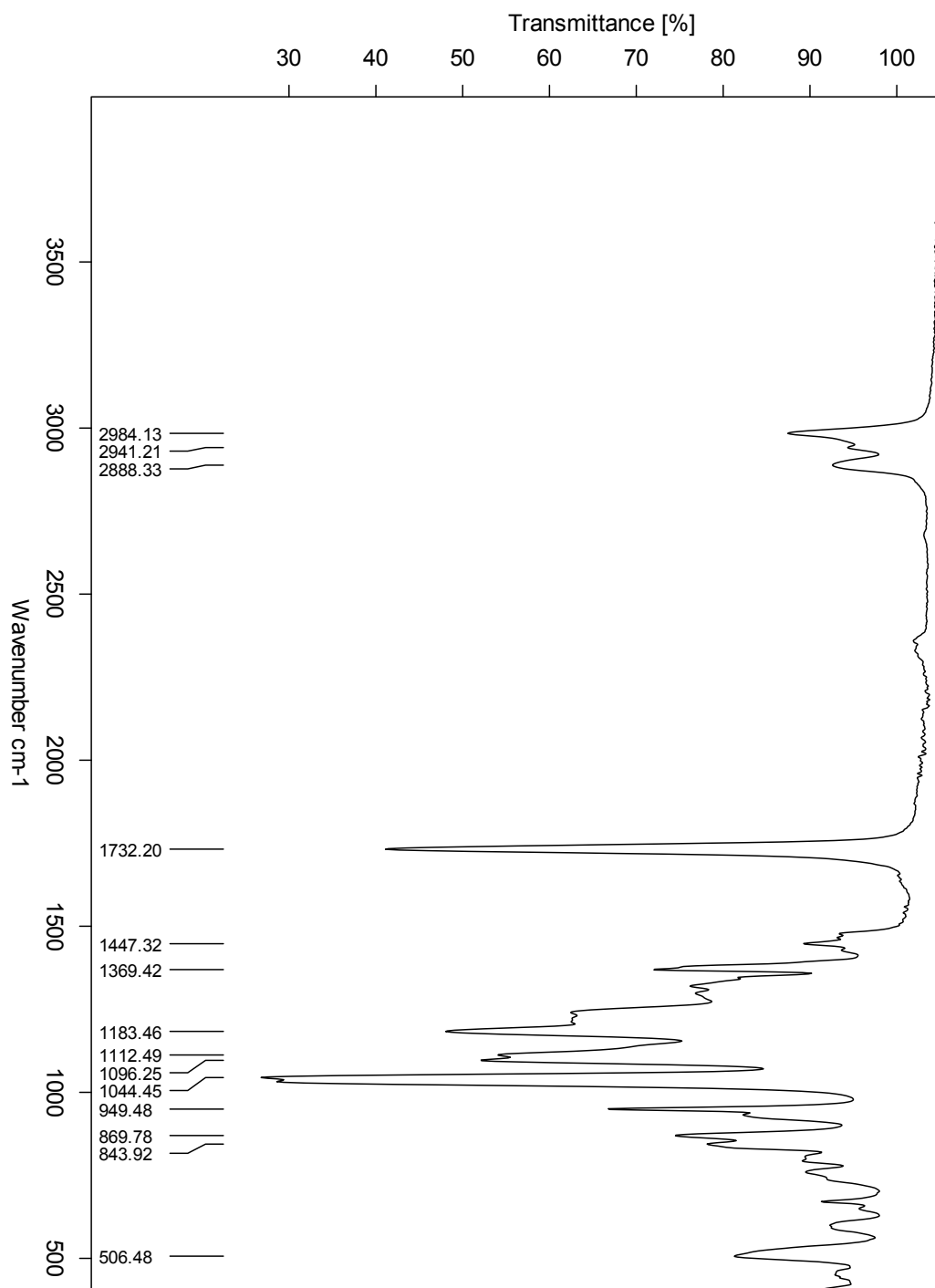
^1H NMR, CDCl_3



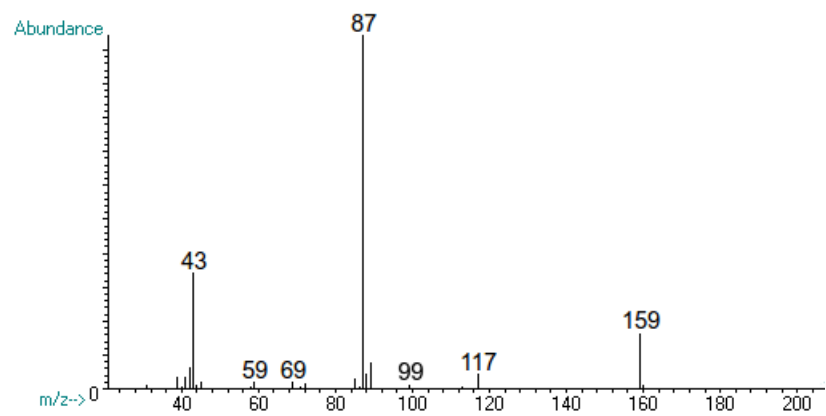
^{13}C NMR (APT), CDCl_3



IR – ATR

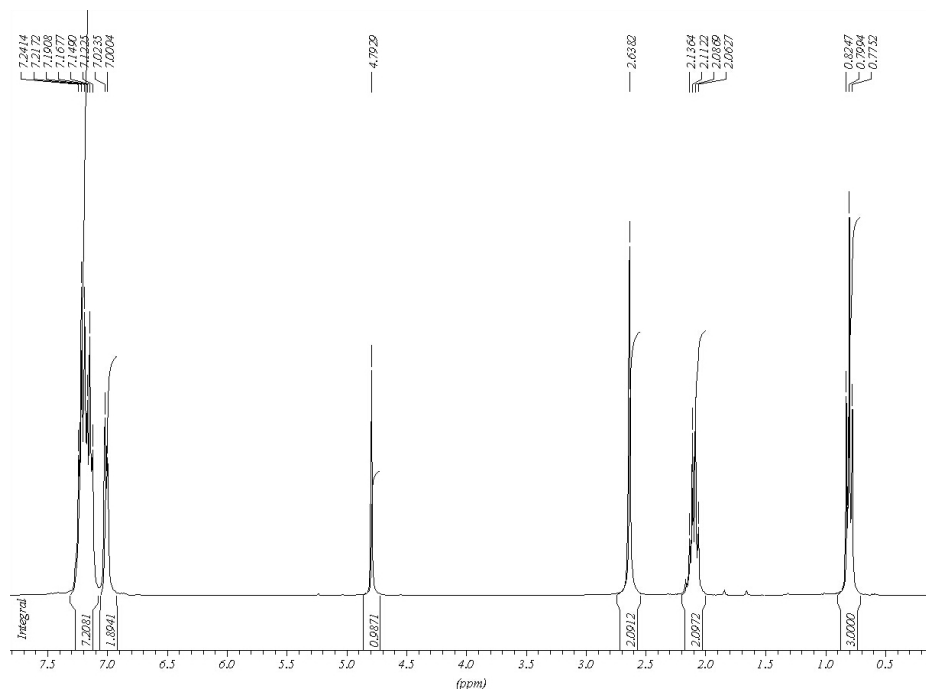


MS

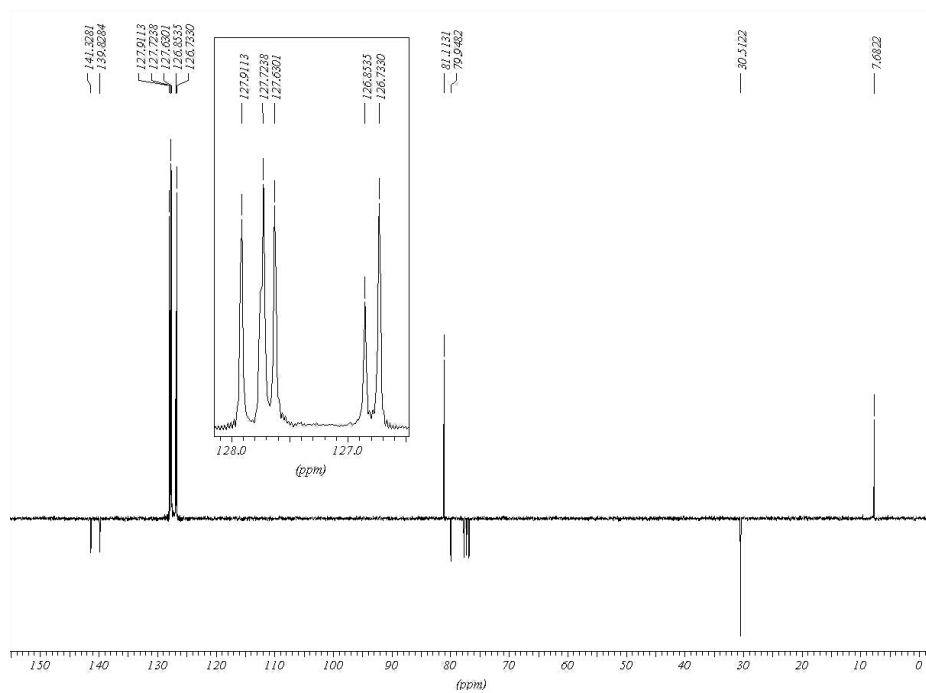


1,2-Difenylobutan-1,2-diol

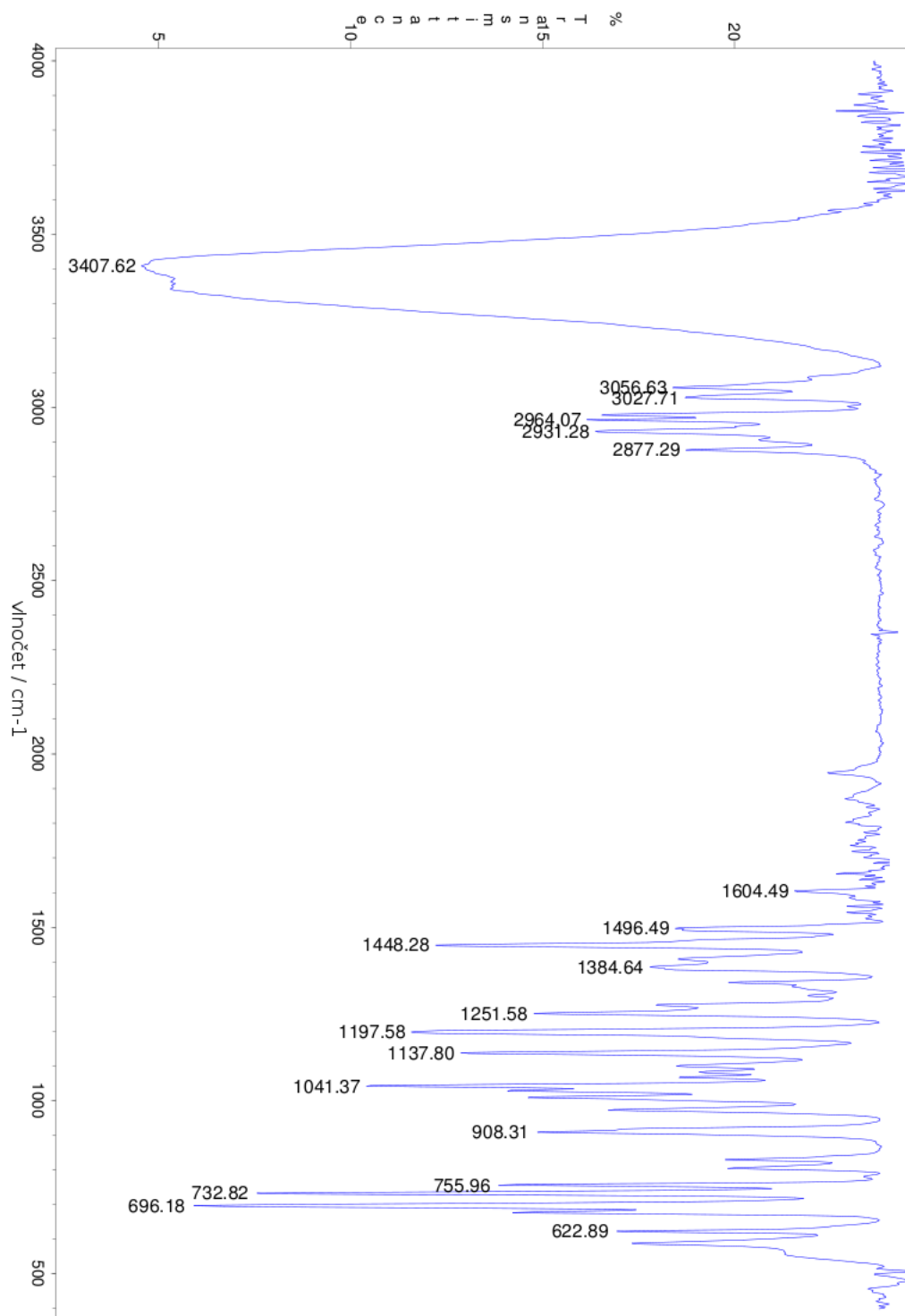
^1H NMR, CDCl_3



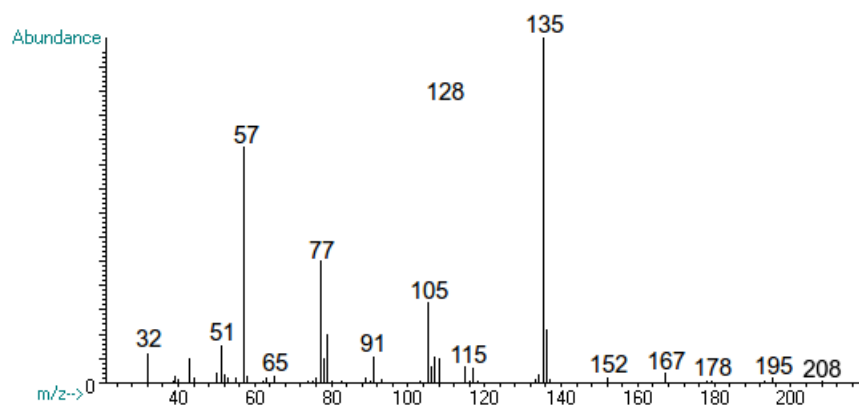
^{13}C NMR (APT), CDCl_3



IR – tableta KBr

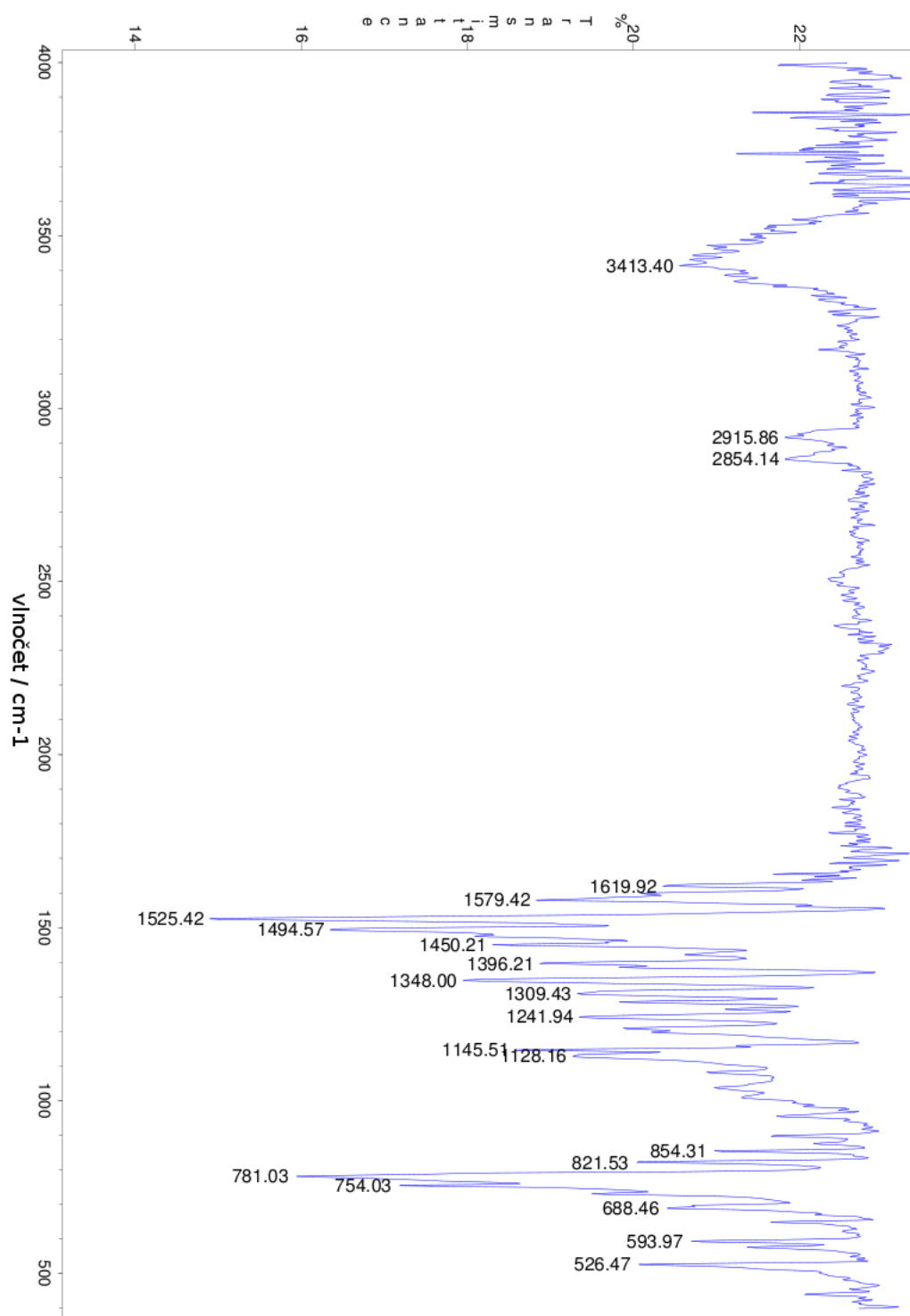


MS

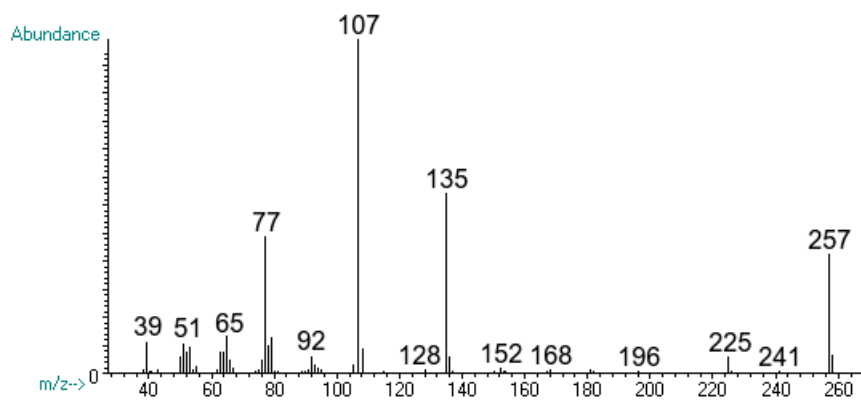


4-Methyl-2-(2'-nitrofenylazo)fenol

IR – tableta KBr



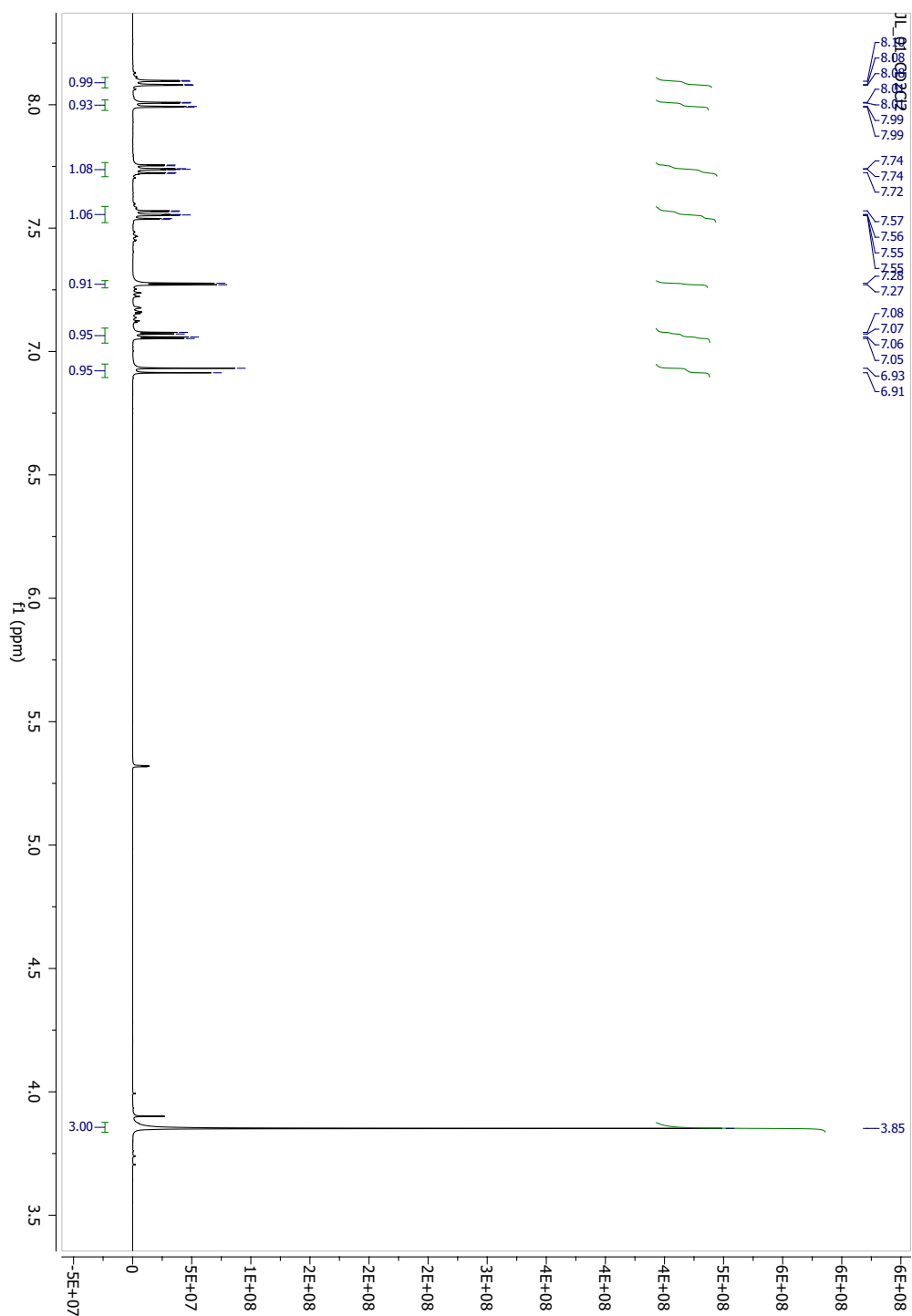
MS



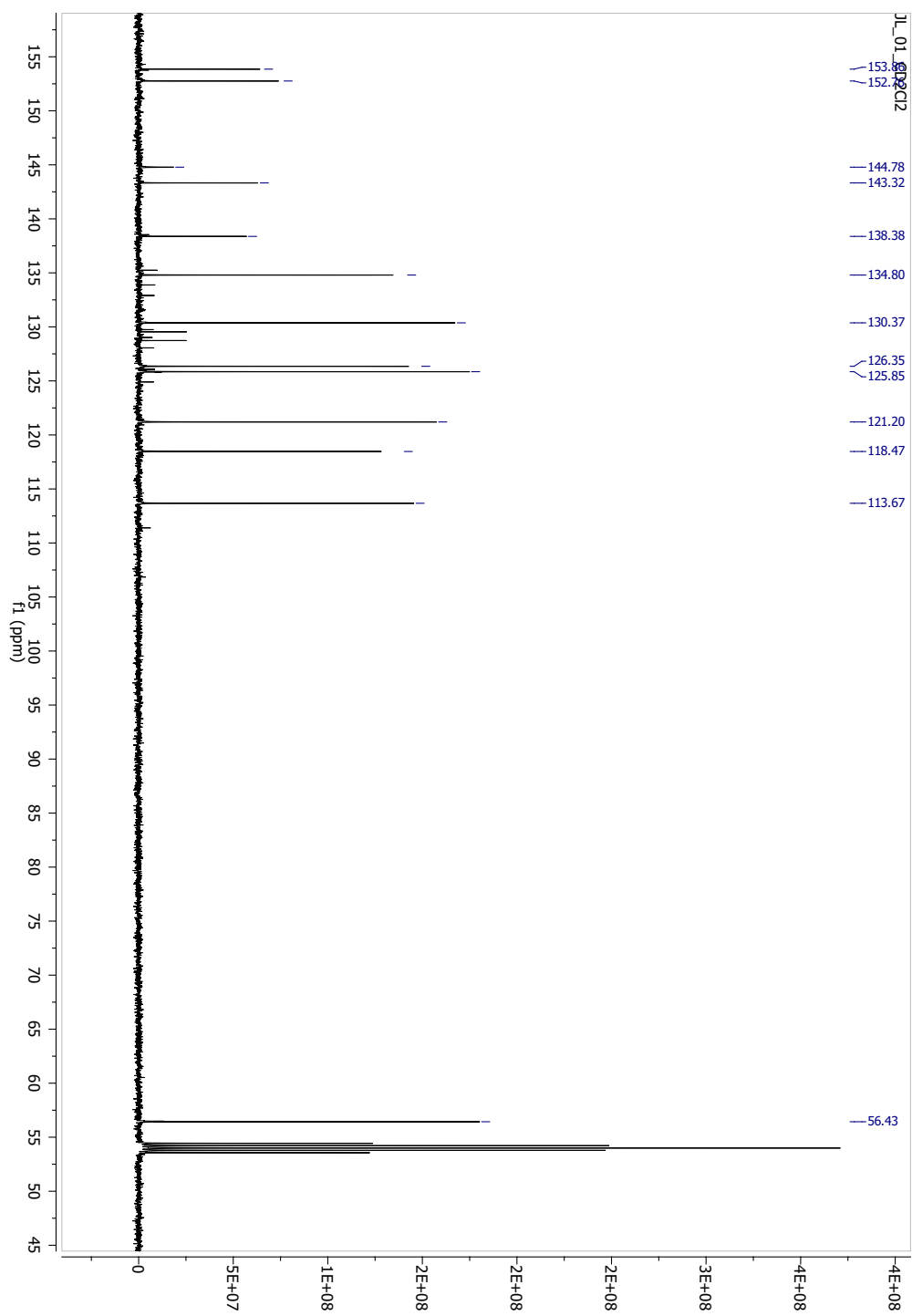
| | | | |
|-------------------------|-----|------|-----|
| m/z | 257 | 258 | 259 |
| Relativní intenzita / % | 100 | 15,4 | 0,8 |

4-Methoxy-2-(2'-nitrofenylazo)fenol

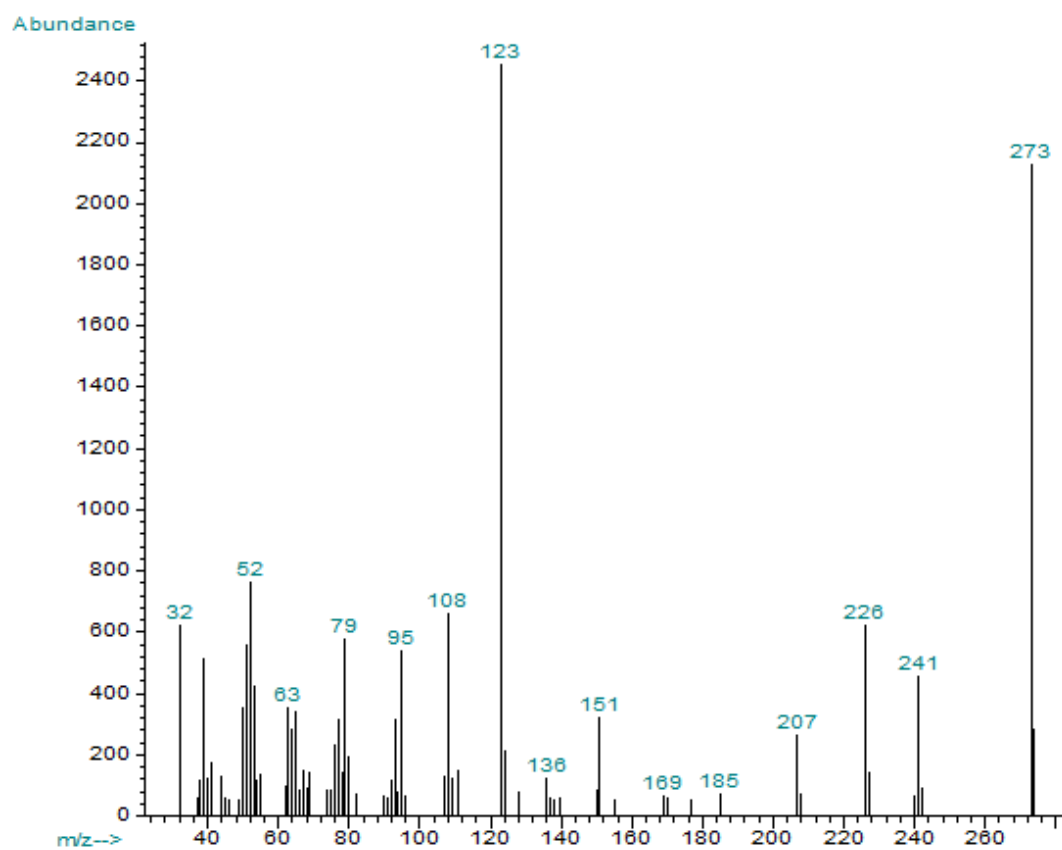
$^1\text{H NMR}$, CD_2Cl_2



^{13}C NMR, CD_2Cl_2



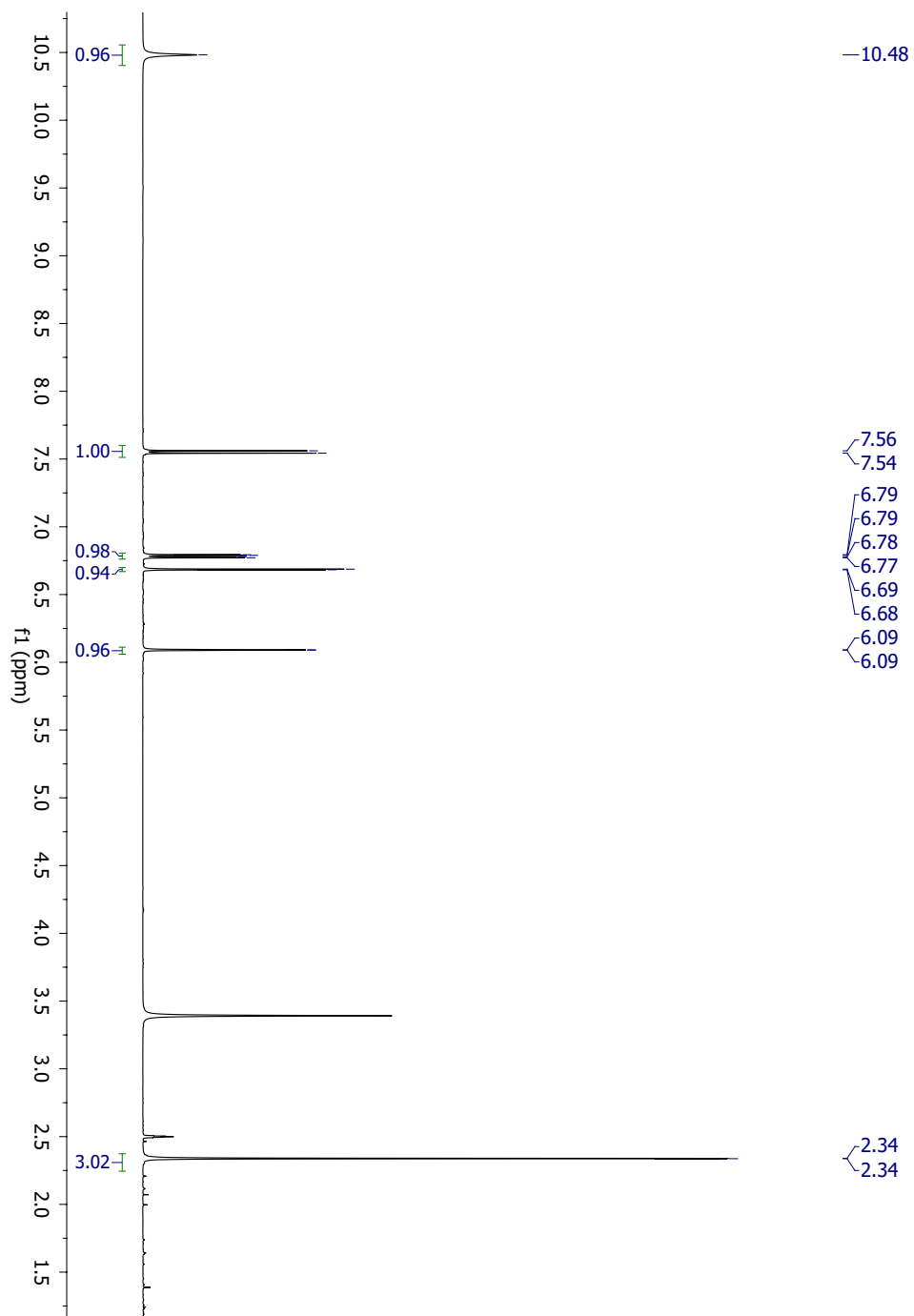
MS



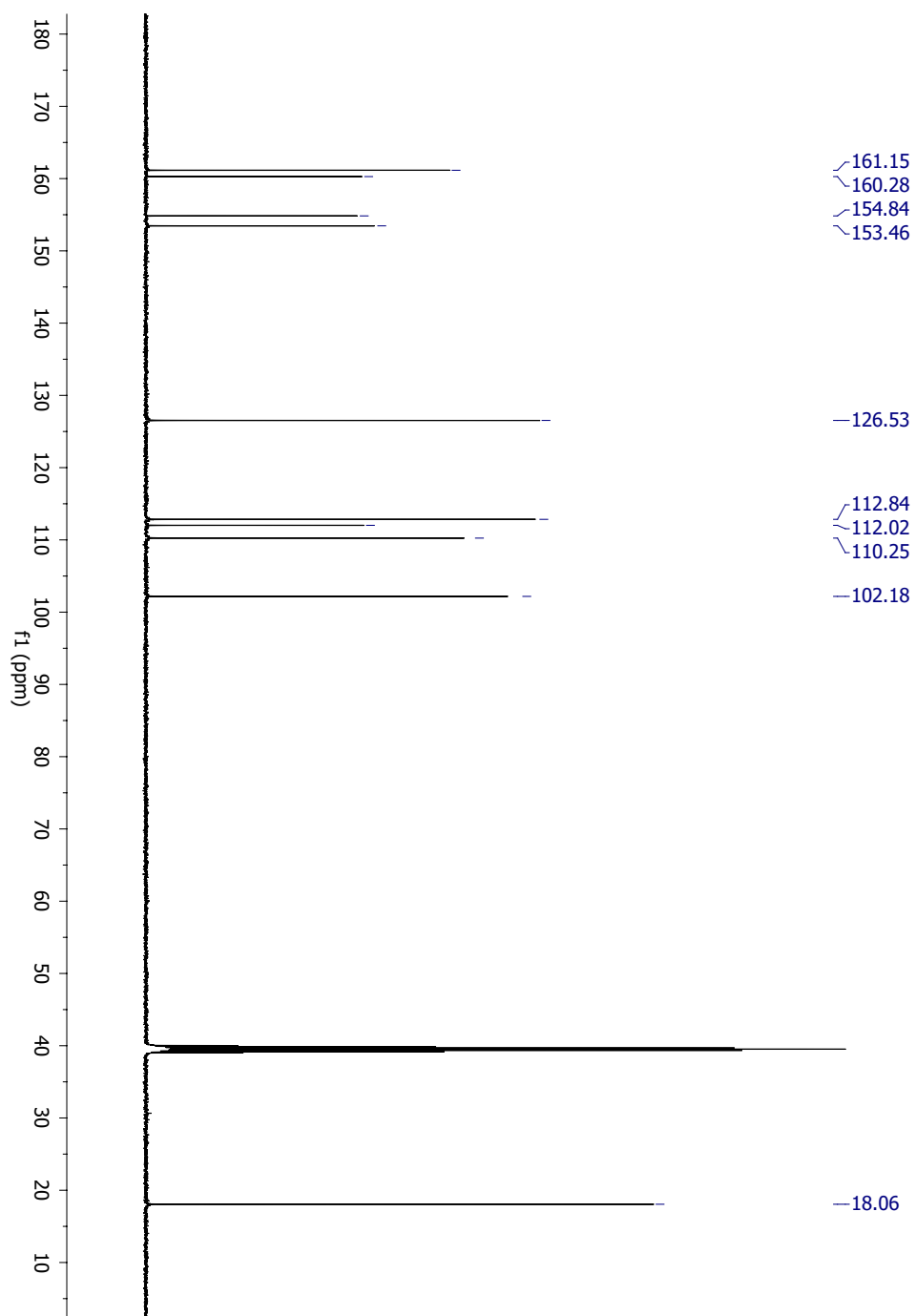
| | | |
|-------------------------|-----|------|
| <i>m/z</i> | 273 | 274 |
| Relativní intenzita / % | 100 | 13,2 |

4-Methylumbelliferon

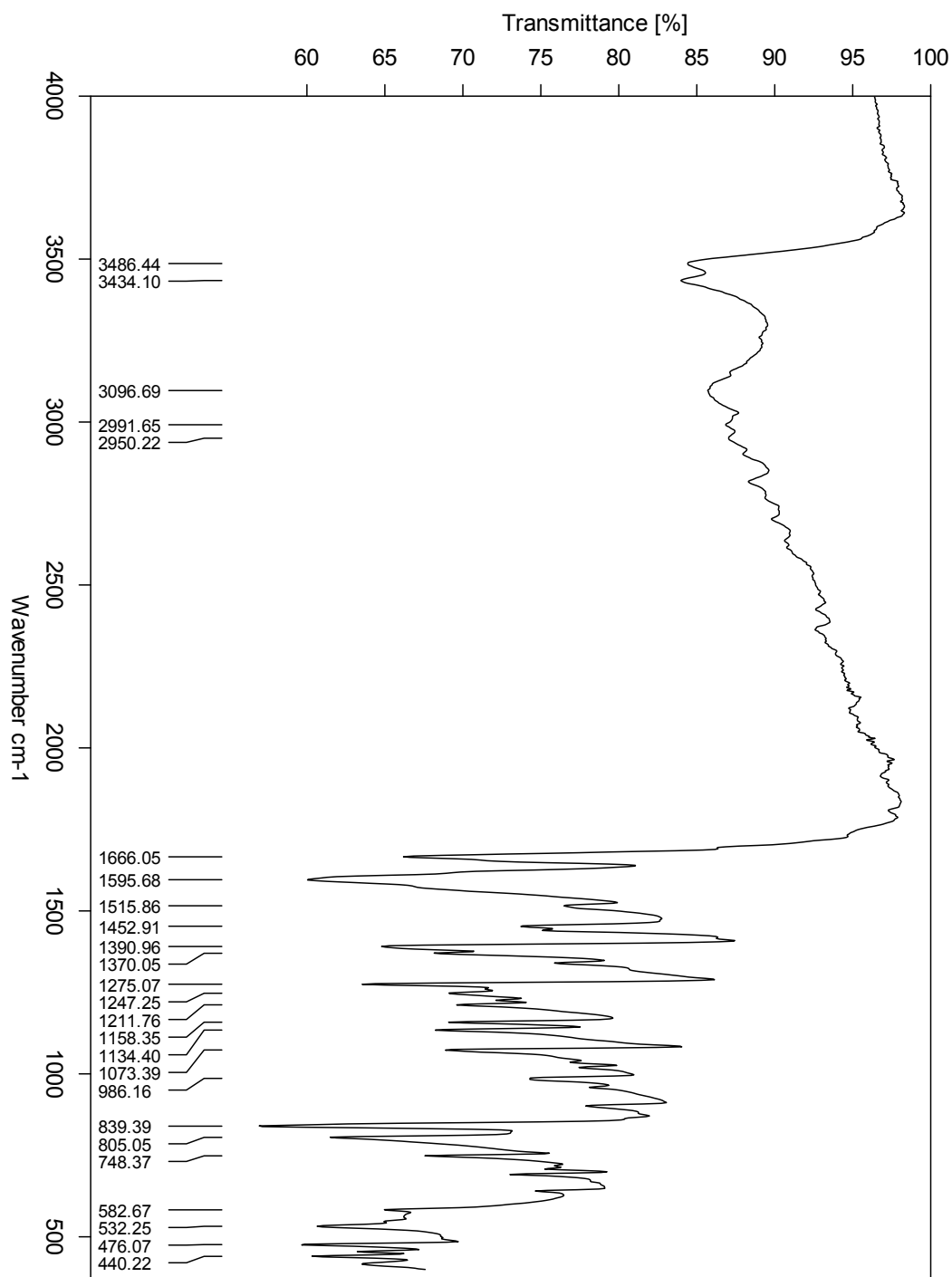
^1H NMR, CD_3SOCD_3



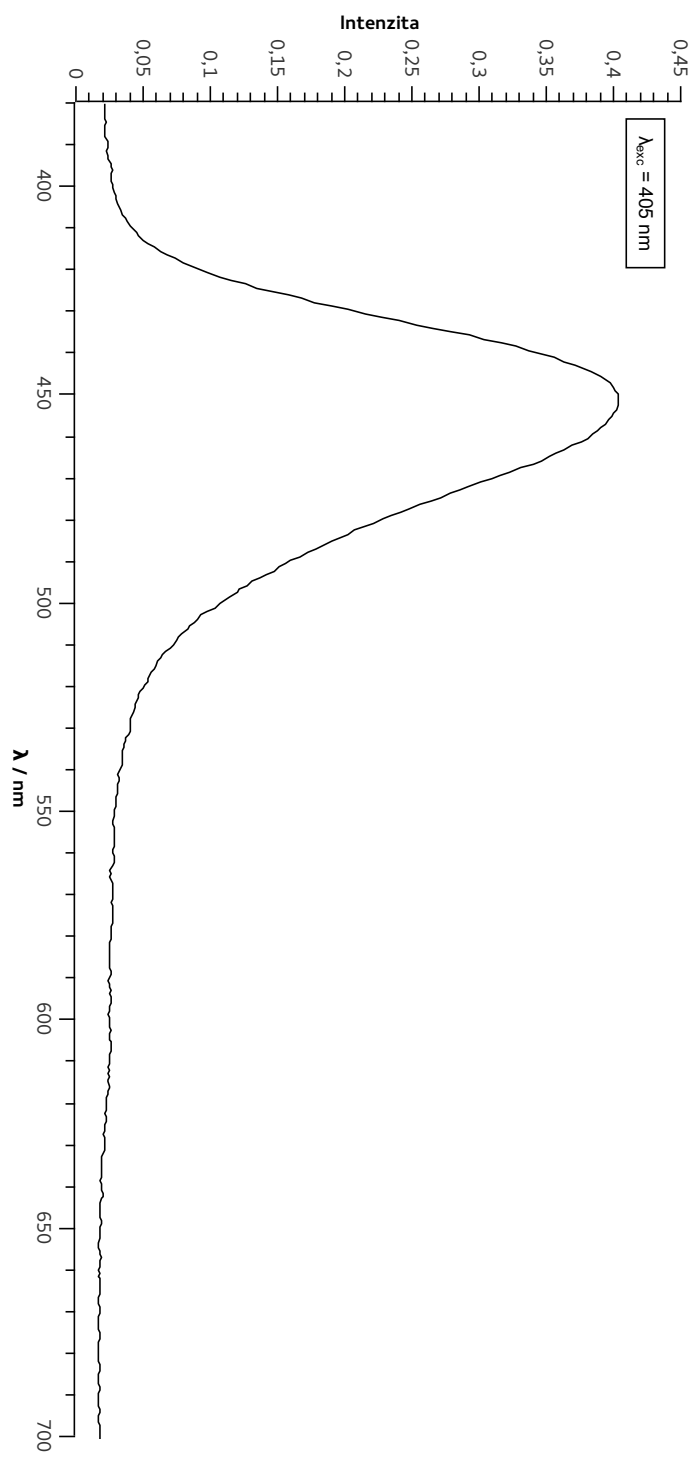
^{13}C NMR, CD_3SOCD_3



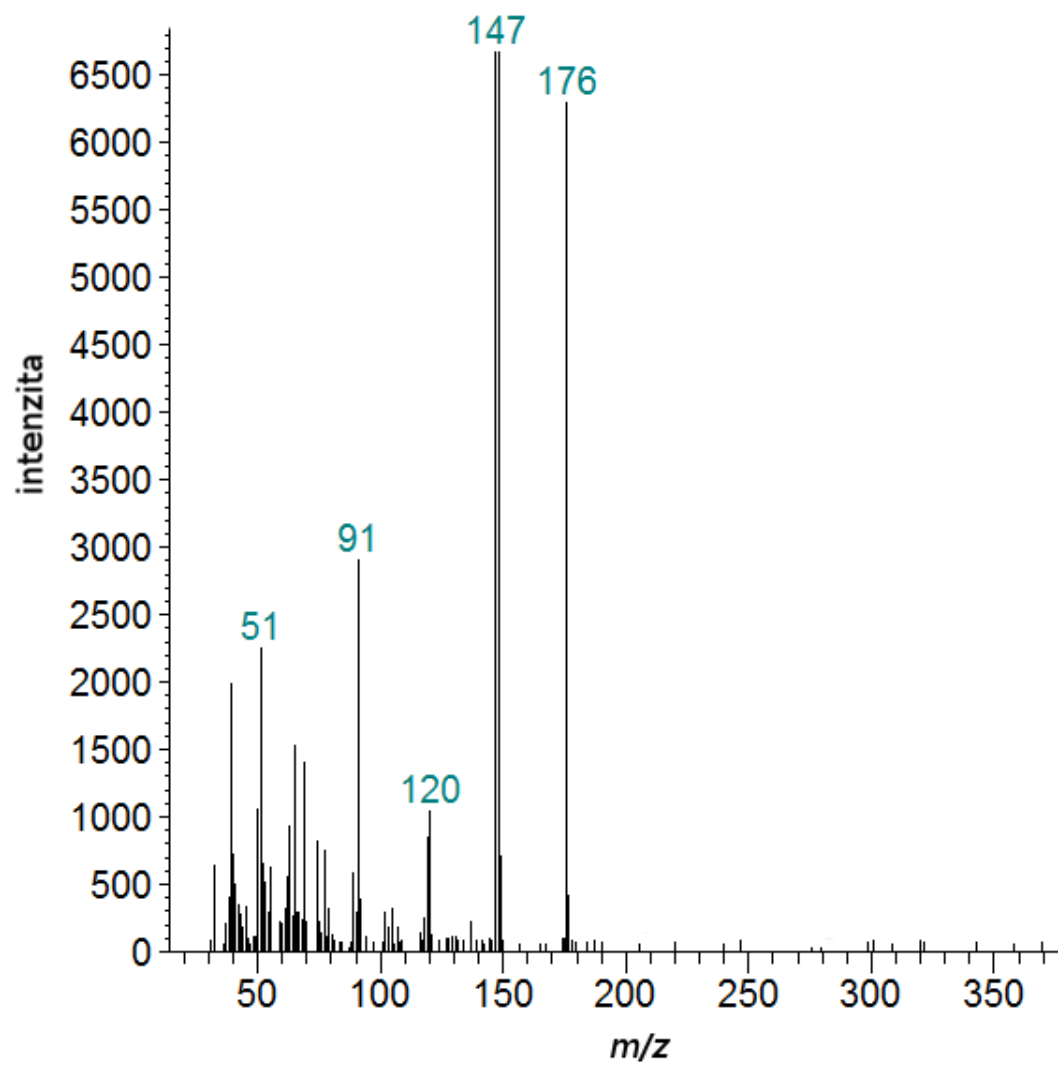
IR – ATR



Fluorescenční spektrum

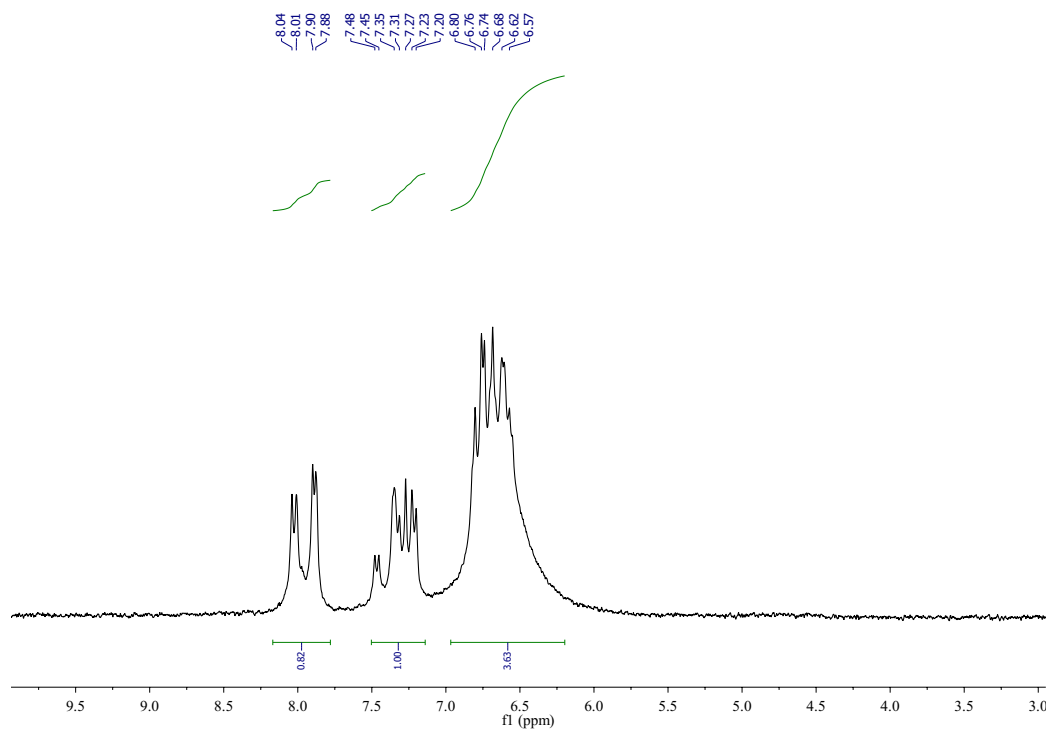


MS

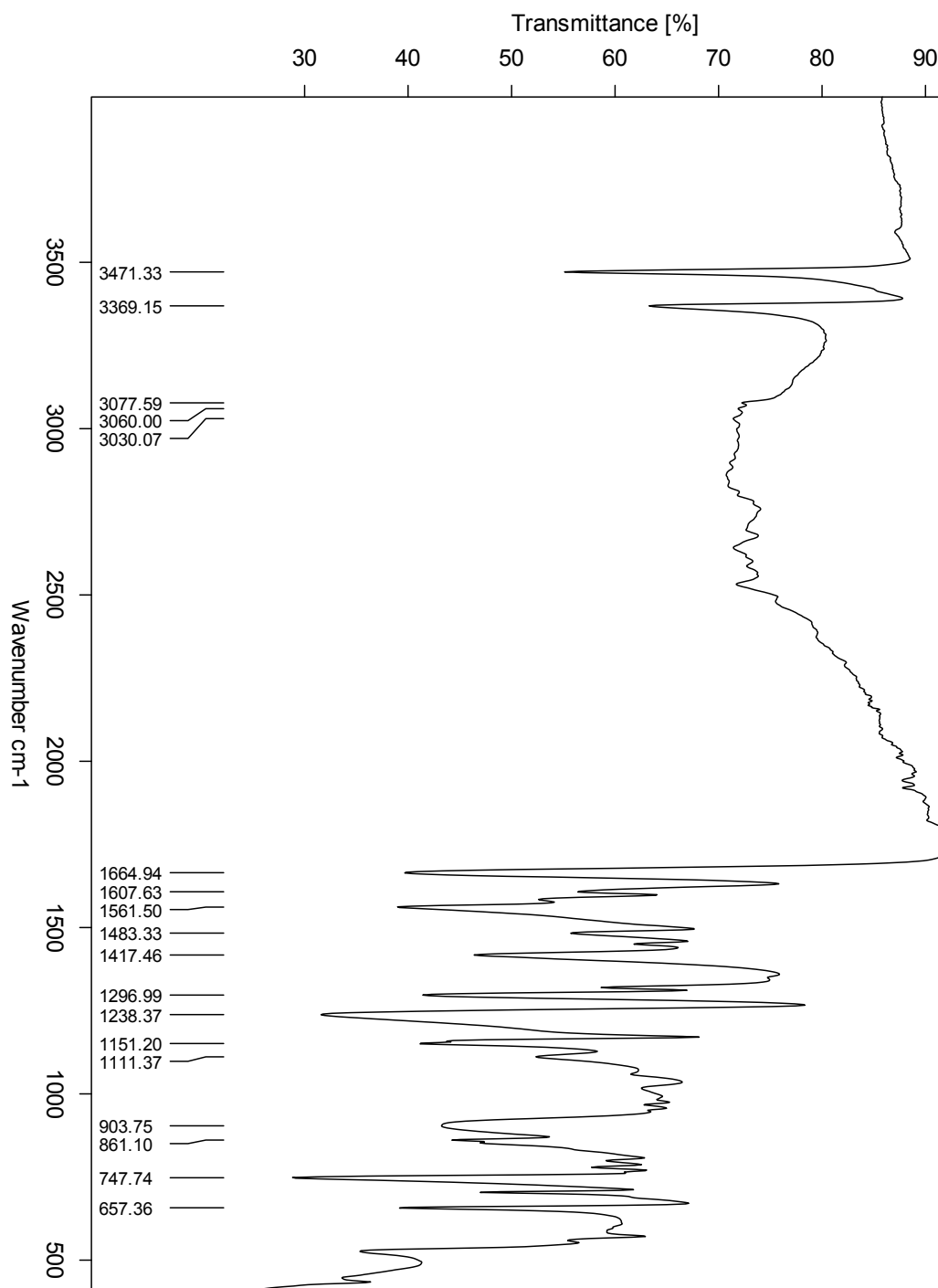


Kyselina anthranilová

^1H NMR, CDCl_3

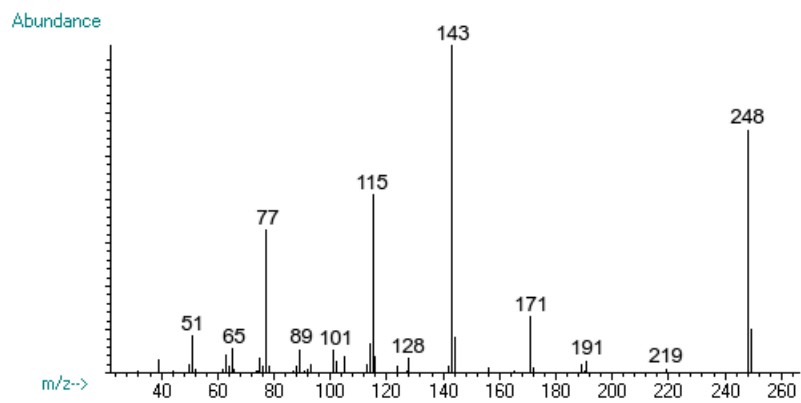


IR – ATR



4-Fenylazo-1-naftol

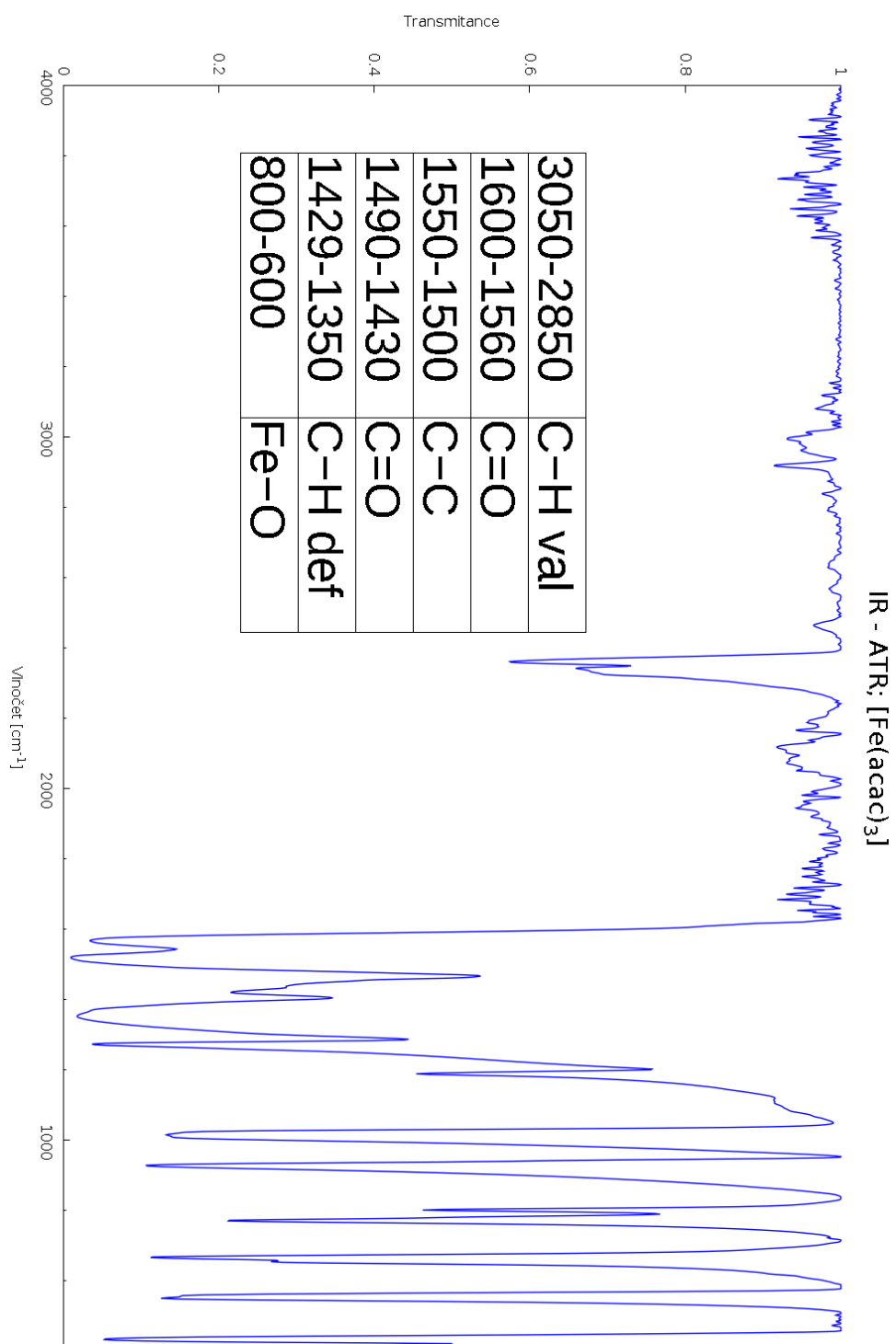
MS



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

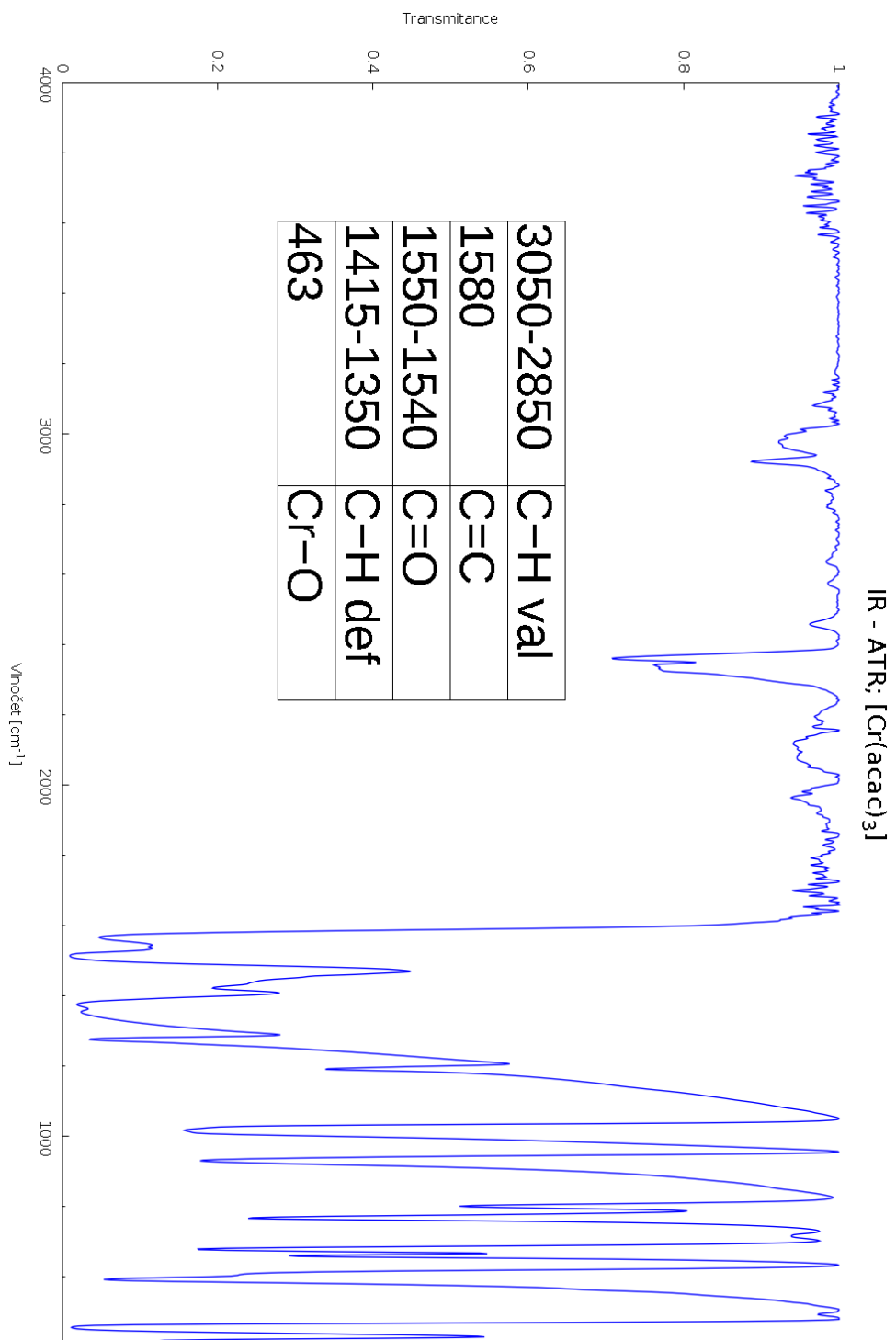
Fe(acac)₃

IR – ATR



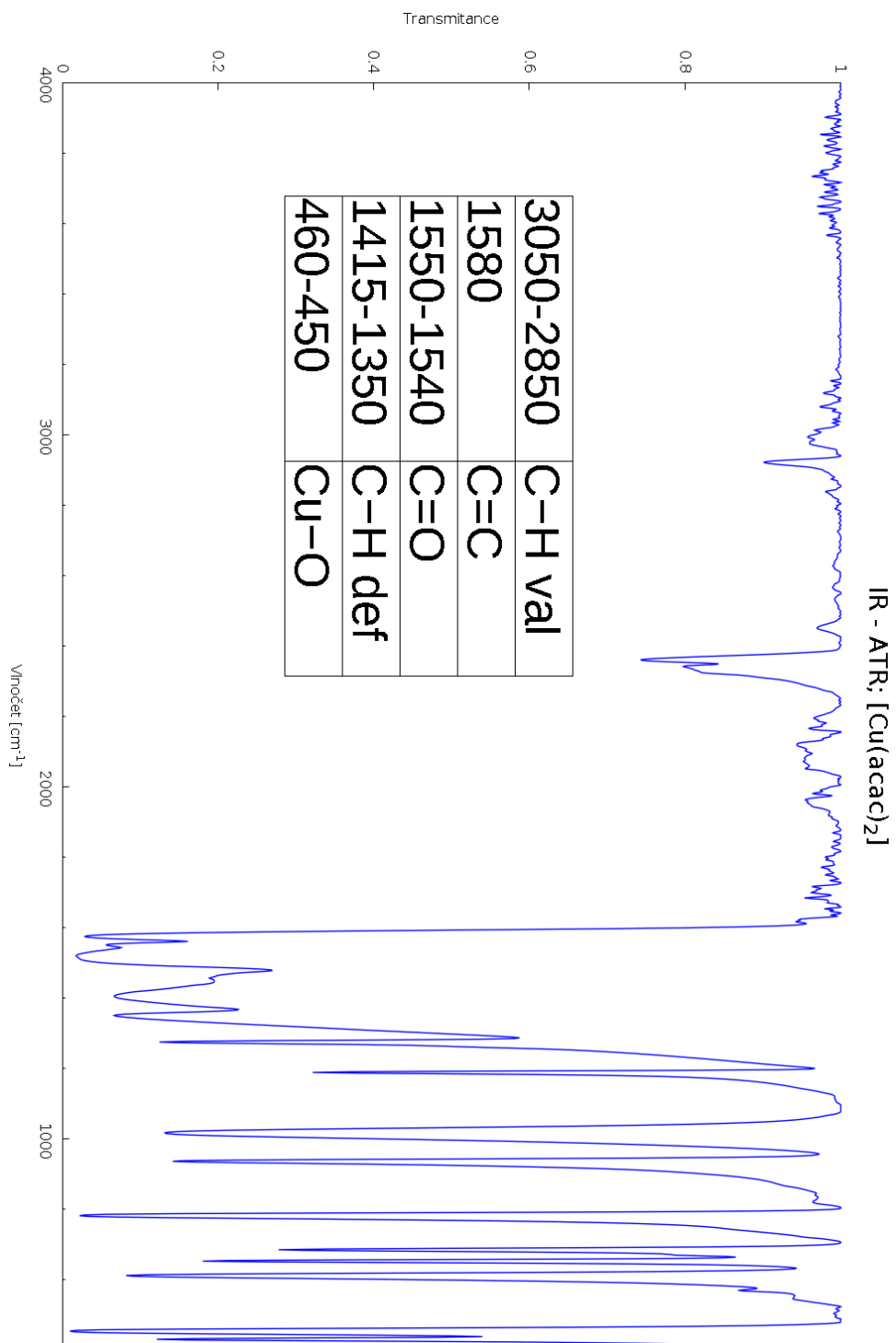
Cr(acac)₃

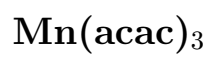
IR – ATR



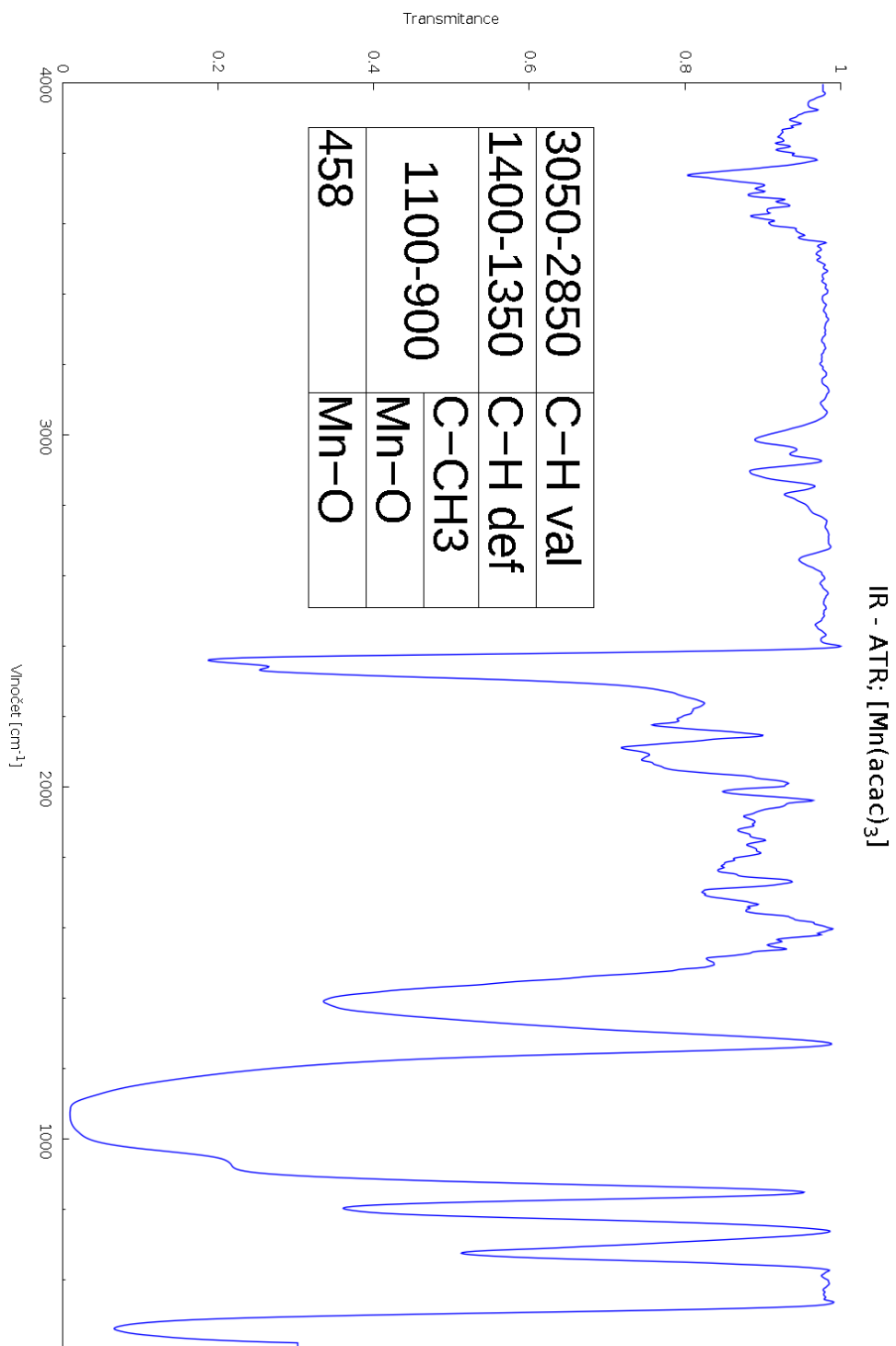
Cu(acac)₂

IR – ATR





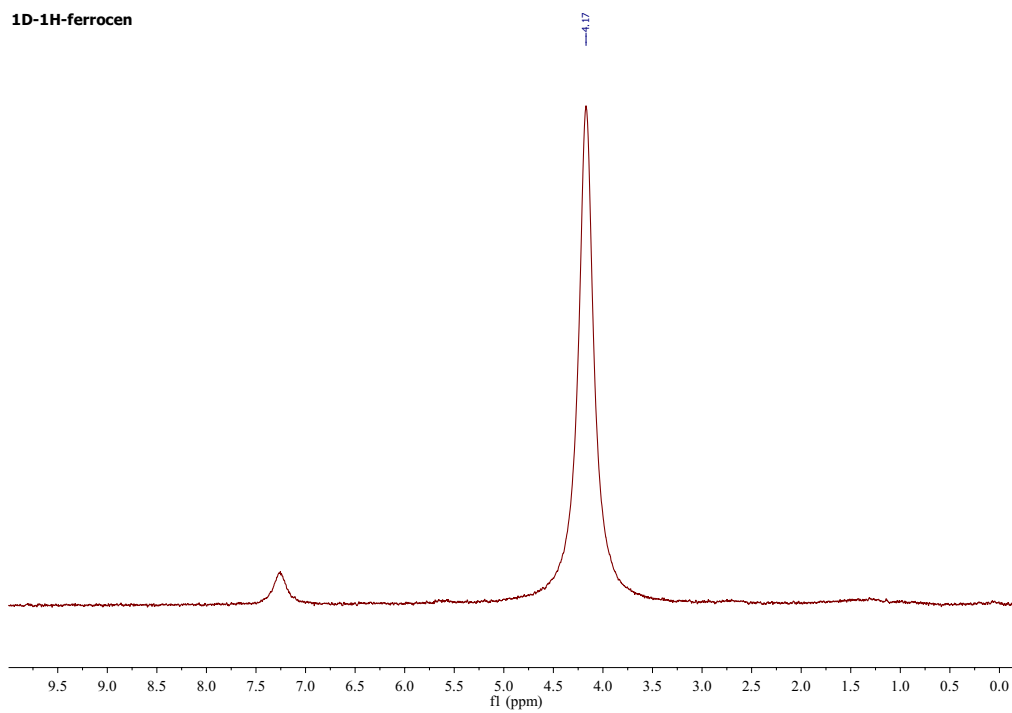
IR – ATR



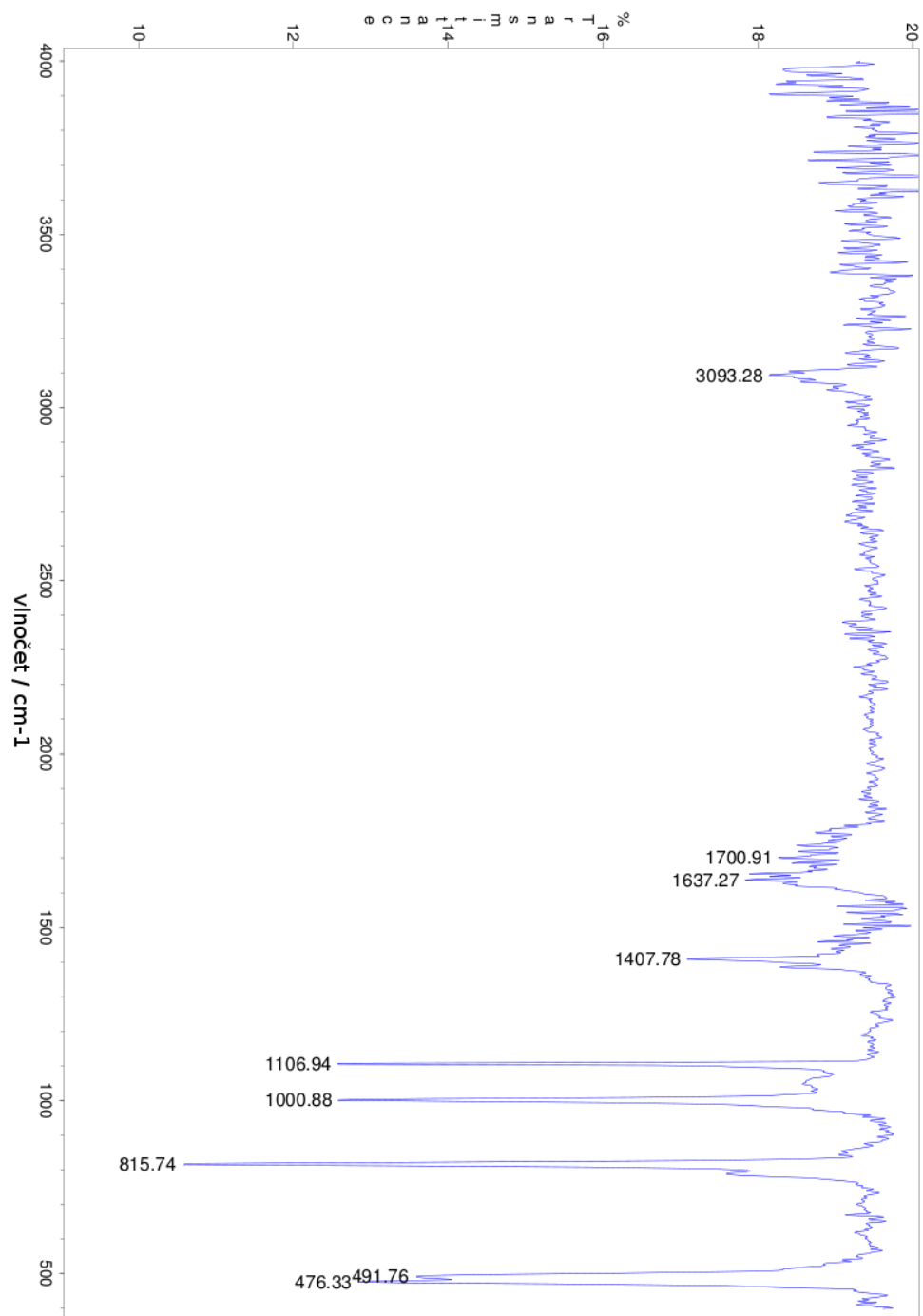
Ferrocen

^1H NMR, CDCl_3

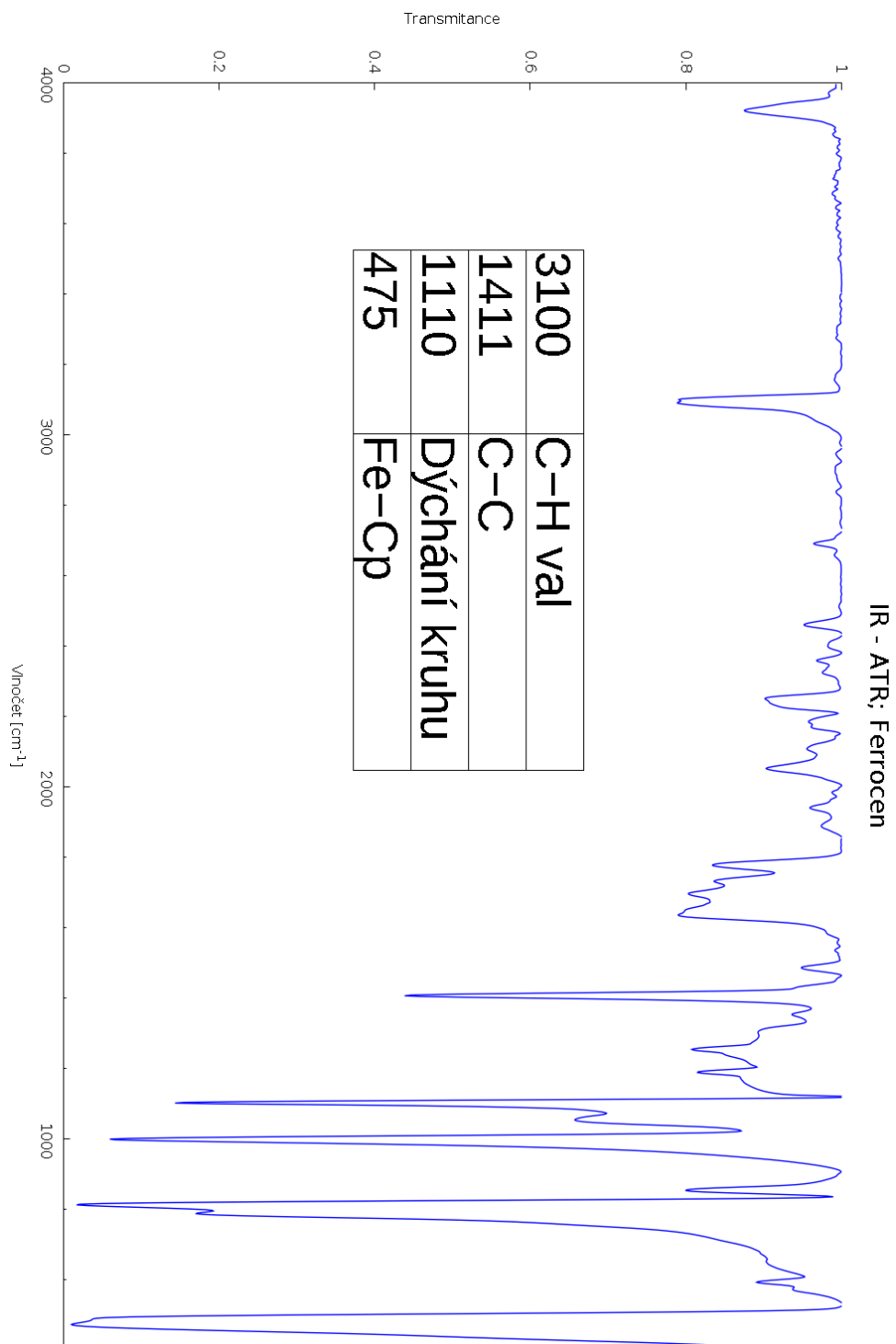
1D-1H-ferrocen



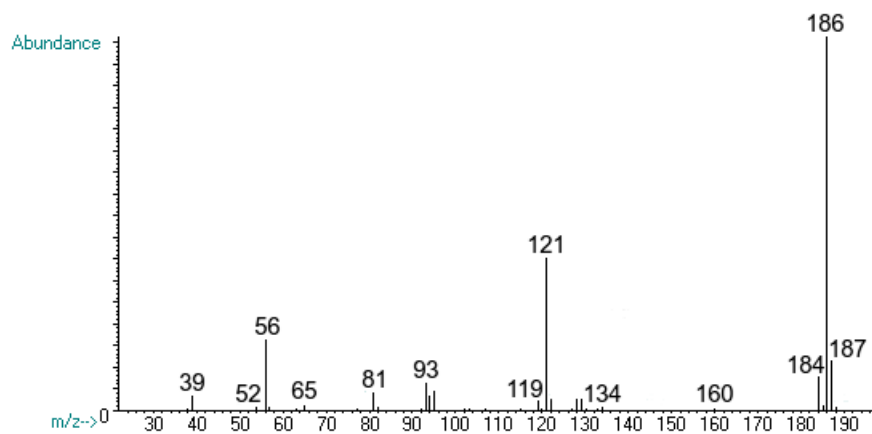
IR – tableta KBr



IR – ATR



MS



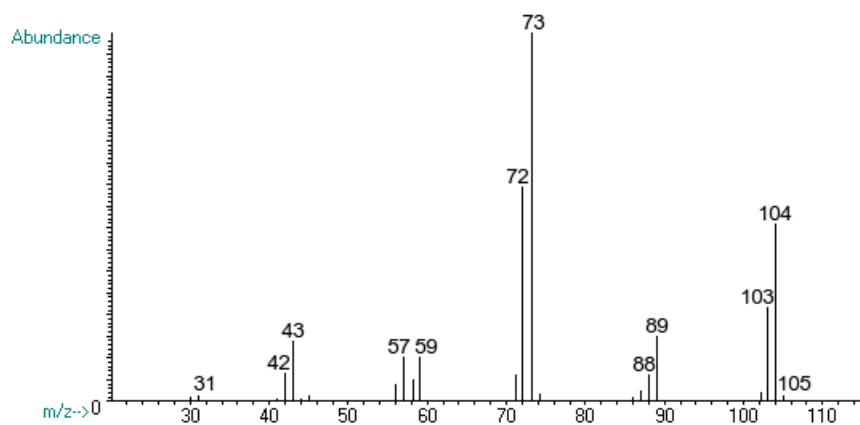
| | | | | | |
|-------------------------|-----|-----|-----|------|-----|
| <i>m/z</i> | 184 | 185 | 186 | 187 | 188 |
| Relativní intenzita / % | 9,0 | 2,1 | 100 | 13,4 | 1,4 |

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-borát

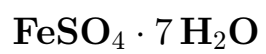
MS



| | | | |
|-------------------------|------|-----|-----|
| <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 | 81,18 |



IR – ATR

