

Dusíkové pravidlo

Základní formulace (platí pro M_R a OE^+):

- **lichá M_R = lichý počet dusíků v molekule**
- **sudá M_R = sudý počet dusíků v molekule nebo nula**

Pro ionty EE^+ přesně naopak:

lichá hodnota m/z znamená sudý počet dusíků, sudá hodnota m/z lichý počet dusíků

- platí pro běžné organické prvky (C, H, N, O, F, Si, P, S, Cl, Br, I)
- proč toto pravidlo? dusík je jediný z běžných organických prvků, který má sudé atomové číslo a lichou vaznost, všechny ostatní mají obojí buď liché nebo sudé

Počet dusíků	m/z lichá	m/z sudá
0, 2, 4, ... (sudý)	EE^+	OE^+
1, 3, 5, ... (lichý)	OE^+	EE^+

Obecný postup interpretace EI spekter

a/ určení molekulové hmotnosti (M_R)

- pro určení iontu M^+ platí:

1/ ion s nejvyšší hodnotou m/z ve spektru (izotopické píky se neberou v úvahu)

2/ musí to být ion s lichým počtem elektronů OE^+ (“Odd Electron”)

3/ ion M^+ obvykle poskytuje logické ztráty menších neutrálních molekul nebo radikálů, např. 15 (methyl), 18 (voda), 28 (ethylen nebo CO), 35 nebo 36 (Cl nebo HCl), apod.; nesmí se vyskytovat tzv. “zakázané ztráty” z molekulárního iontu (4-14 a 21-25), tyto ztráty jsou vysoce nepravděpodobné (např. ztráta CH_2) a jejich přítomnost ukazuje na nesprávného určení molekulárního iontu

Poznámka – ztráta CH_2 z molekulárního iontu M^+ ($\Delta m/z$ 14) patří mezi zakázané ztráty a je velmi nepravděpodobná, ale difference mezi 2 fragmentovými ionty ve spektru $\Delta m/z$ 14 je naopak běžná (pozor na záměnu rozdílu mezi M^+ a fragment vs. rozdíl mezi 2 fragmentovými ionty)

- pokud máme možnost, je vhodné správnost určení M_R potvrdit s použitím šetrnějších ionizačních technik (zejména v případě nejistoty)

Obecný postup interpretace EI spekter (pokrač.)

b/ určení elementárního složení molekuly (alespoň částečně nebo odhad)

- pokud je možnost, použít měření s vysokým rozlišením
- podle dusíkového pravidla určit lichý × sudý počet dusíků v molekule
- určení počtu $A+2$ atomů (nejdříve Cl a Br, potom S a Si, nakonec odhad O - nezapomenout odečíst vliv $2 \cdot ^{13}\text{C}$)
- odhad počtu uhlíků ± 1

Obecný postup interpretace EI spekter (pokrač.)

c/ výpočet počtu míst nenasycenosti

- počet míst nenasycenosti (Ring + Double Bonds, R+DB):

$$R+DB = x - 1/2y + 1/2z + 1,$$

kde x je počet uhlíků (obecně čtyřvazných atomů, např. C, Si), y je počet vodíků (obecně jednovazných, např. halogeny), z je počet dusíků (obecně trojvazných atomů)

Příklad: fenol - $R+DB = 6 - 1/2*6 + 1/2*0 + 1 = 4$, tzn. jeden kruh + 3 dvojně vazby na aromatickém jádře - aromatickému jádru odpovídá hodnota 4, pokud je méně, není aromát přítomen

- použijeme-li tento výpočet pro molekulární ion $M^{+\bullet}$ nebo pro jiný iont s lichým počtem elektronů $OE^{+\bullet}$, získáme celočíselnou hodnotu
- v případě iontů se sudým počtem elektronů EE^+ získáme hodnotu zakončenou jednou polovinou

Příklad: fenylový ion se sudým počtem elektronů $[C_6H_5]^+$:

$$R+DB = 6 - 1/2*5 + 0 + 1 = 4.5 \text{ (tzn. počet nenasyceností = 4, polovina znamená } EE^+ \text{ ion)}$$

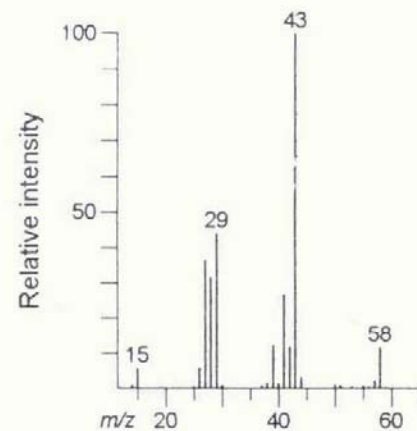
Obecný postup interpretace EI spekter (pokrač.)

d/ identifikace iontů aromatické a alifatické série

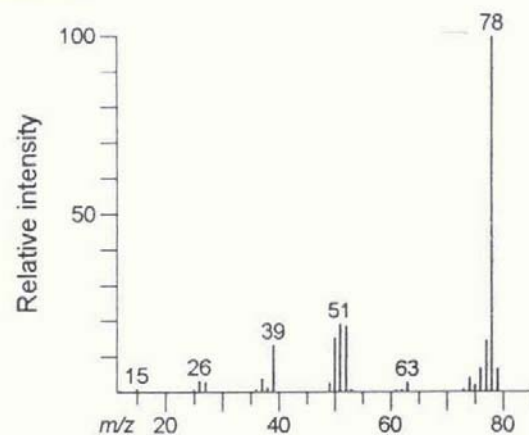
- **charakteristické ionty aromatické série:** (26 a 27), 38 a 39, 50 - 52, 63 - 65, 75 - 78 (nemusí být všechny, obvykle přítomen alespoň jeden ion v sérii)
- pokud je na aromatickém jádře elektrondonorní substituent (alkoxy, alkyl, fenyl), pak spíše ionty s vyšším počtem vodíků v sérii (např. 39, 52, 65, 77), pokud je substituent elektronakceptorní (CN, COOH, COOR, COR), pak spíše s nižším počtem H v sérii (např. 38, 50, 63, 75)
- 91 tropyliový ion $[C_7H_7]^+$ typický pro alkylaromáty (většinou základní pík)
- 92 $[C_7H_8]^{+•}$ (ion $OE^{+•}$) - pokud je jeho intenzita $>30\%$ \Rightarrow důkaz alkylaromátu s alkylem delším než propyl (velmi průkazné); pro ethyl 7.7%, pro propyl 10%, pro butyl 44%
- 105 ion benzoylový $[C_6H_5CO]^+$ (alternativně může být i fenylethylenový $[C_6H_5CH_2CH_2]^+$, ale s nižší intenzitou), pokud je delší alifatický substituent, tato řada může dále pokračovat 119, 133, 147, atd. (nebo podle typu substituce)
- pro alkylnaftaleny navíc charakteristické ionty m/z 141 (analogie tropyliového iontu) a 115 (ztráta ethylenu)
- pro aromáty a polyaromáty (obecně sloučeniny s vysokou konjugací a tím možnou stabilizací nepárového elektronu delokalizací) je též typický vznik dvakrát nabitých iontů typu M^{2+} (tzn. poloviční hodnota m/z a difference mezi izotopickými píky $\Delta m/z = 0.5$)

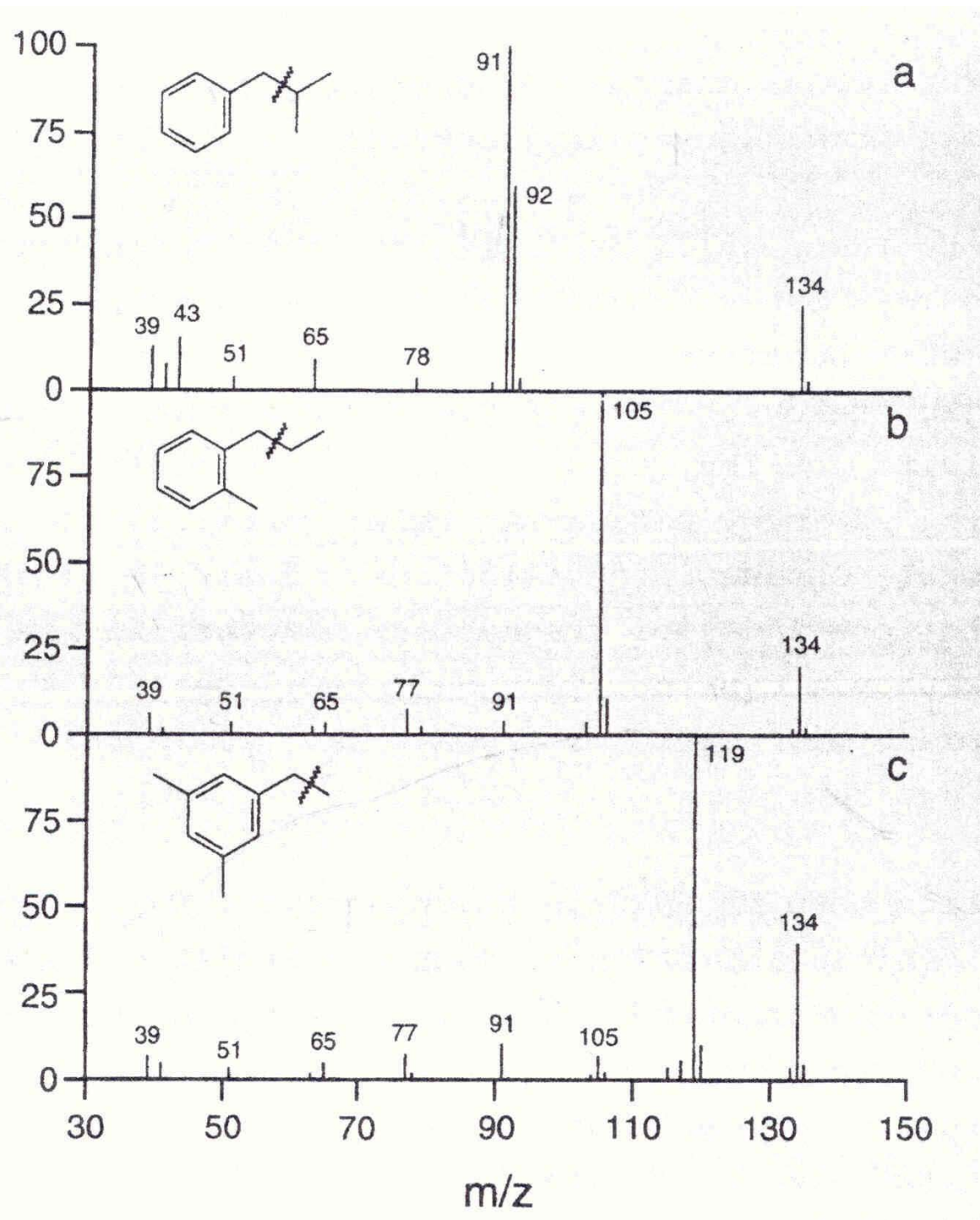
Unknown 2.4

<u>m/z</u>	<u>Int.</u>	<u>m/z</u>	<u>Int.</u>
12	0.1	40	1.6
13	0.3	41	27.
14	1.0	42	12.
15	5.3	43	100.
25	0.5	44	3.3
25.5	0.4	48	0.1
26	6.1	49	0.4
26.5	0.1	50	1.2
27	37.	51	1.0
27.5	0.1	52	0.3
28	32.	53	0.7
29	44.	54	0.2
30	1.0	55	0.9
36	0.1	56	0.7
37	1.0	57	2.4
38	1.8	58	12.
39	12.	59	0.5

**Unknown 2.5**

<u>m/z</u>	<u>Int.</u>	<u>m/z</u>	<u>Int.</u>
12	0.2	53	0.8
13	0.4	60	0.2
14	0.4	61	0.4
15	1.0	62	0.8
24	0.4	63	2.9
25	0.8	64	0.2
26	3.2	72	0.4
27	2.6	73	1.0
36	0.9	74	3.9
37	3.8	75	2.2
39	13.	76	7.0
40	0.4	77	15.
50	16.	78	100.
51	19.	79	6.8
52	20.	80	0.2





Obecný postup interpretace EI spekter (pokrač.)

- **charakteristické ionty alifatické série ($\Delta = 14$):**
- 15, 29, 43, 57, 71, 85, 99, 113, 127, 141, atd.
- spíše malá skupina píků než jediný pík, často pozorovány méně intenzivní ionty o 2 jednotky nižší než uvedená série
- maximum této série pro nerozvětvený alkyl bývá pro propyl nebo butyl (m/z 43 a 57)
- s rostoucí délkou alkylu klesá intenzita vyšších členů řady
- pokud jde o nerozvětvený alkyl, pokles intenzity má pravidelný průběh
- u rozvětvených alkylů dojde k nárůstu intenzity fragmentových iontů, které vedou ke vzniku sekundárních nebo terciárních alkylových iontů, které mají vyšší stabilitu a tudíž i vyšší relativní intenzitu (určení místo rozvětvení alkylu)

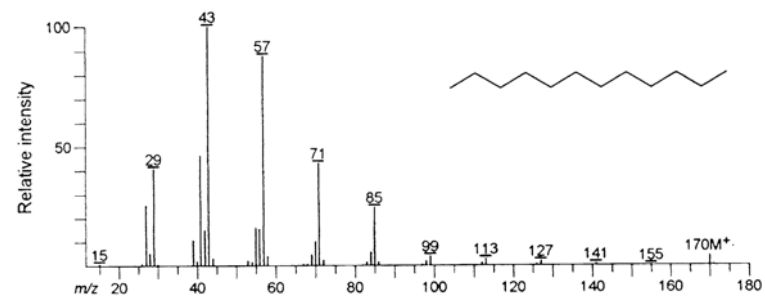


Figure 3.2. Mass spectrum of dodecane.

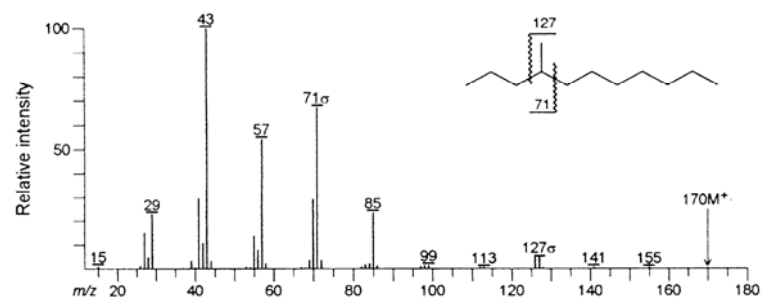


Figure 3.3. Mass spectrum of 4-methylundecane.

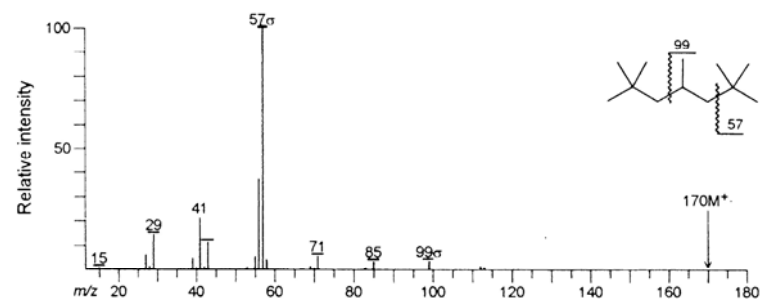


Figure 3.4. Mass spectrum of 2,2,4,6,6-pentamethylheptane.

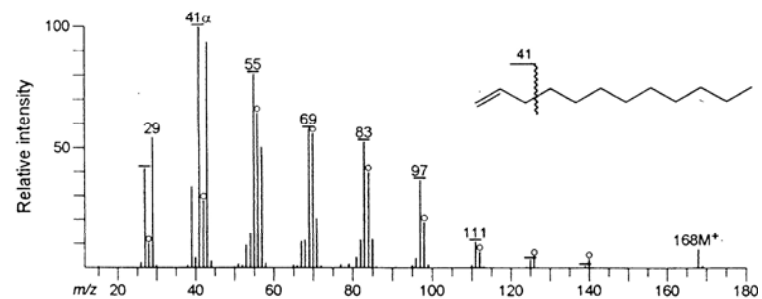


Figure 3.5. Mass spectrum of 1-dodecene.

Obecný postup interpretace EI spekter (pokrač.)

e/ další charakteristické série iontů ($\Delta = 14$)

- sudé série iontů odpovídají iontům obsahující dusík nebo lichý počet elektronů OE^+ .

Funkční skupina	Vzorec	Koeficient*1	m/z série
alkyl	$[C_nH_{2n+1}]^+$	0	15, 29, 43, ...
nitril	$[C_nH_{2n-2}N]^+$	-3	40, 54, 68, ...
alkenyl, cykloalkyl	$[C_nH_{2n-1}]^+$	-2	27, 41, 55, ...
alkeny, cykloalkeny, alkyl-Y*2	$[C_nH_{2n}]^{+}$	-1	28, 42, 56, ...
aldehydy, ketony	$[C_nH_{2n-1}O]^+$	0	29, 43, 57, ...
aminy	$[C_nH_{2n+2}N]^+$	+1	30, 44, 58, ...
alkoholy, etery	$[C_nH_{2n+1}O]^+$	+2	31, 45, 59, ...
kyseliny, estery	$[C_nH_{2n-1}O_2]^+$	+2	45, 59, 73, ...
thioly, sulfidy	$[C_nH_{2n+1}S]^+$	+4	33, 47, 61, ...
chloralkyly	$[C_nH_{2n}Cl]^+$	-8	35, 49, 63, ...
aromáty	$[C_nH_{\leq n}]^+$	-4 až -10	38, 39, 50 - 52, 63 - 65, 75 - 78

*1 ve srovnání s alkylovou sérií

*2 HY je molekula s nízkou protonovou afinitou

Obecný postup interpretace EI spekter (pokrač.)

f/ shrnutí získaných informací, detailní interpretace, návrhy možných struktur a jejich korelace se spektry

- v předchozích krocích jsme již určili:

a/ molekulovou hmotnost

b/ elementární složení molekuly, zejména počet atomů s intenzivními izotopickými píky (nebo alespoň pravděpodobné možnosti)

c/ určení aromatické a alifatické série

d/ nalezení intenzivních OE^+ iontů důležitých pro interpretaci

- nyní je třeba “dát dohromady” získané informace a pokusit se navrhnout potenciální struktury či podstruktury molekuly (vždy zvažovat všechny teoretické možnosti a mezi nimi vybrat nejvhodnější na základě interpretace!)

- znovu vzít v úvahu všechny informace o vzorku, které máme a korelovat, zda souhlasí s našimi návrhy, popř. nejasnosti ověřit v odborné literatuře

- konečný návrh struktury, popř. další měření

- za jednoznačné potvrzení struktury lze považovat až porovnání spektra identického standardu a analyzované látky za stejných podmínek (často v praxi obtížné až nemožné, tak alespoň porovnání spektra z knihovny spekter)

Základní pravidla interpretace

- štěpení při EI jsou vzhledem k nízkému tlaku **monomolekulární** (bimolekulární reakce probíhají pouze u chemické ionizace a měkkých ionizačních technik)
- v závislosti na energii mohou vznikat různé neutrální nebo nabitě fragmenty



Stevenson-Audierovo pravidlo: při monomolekulárním rozpadu iontu s lichým počtem e^- $[AB]^{+\bullet}$ mohou teoreticky vzniknout dvě série iontu a radikálu: $[A]^+$ a $B\bullet$ anebo $A\bullet$ a $[B]^+$

- vznikne převážně ion s nižší ionizační energií, přesněji poměr intenzit iontů ve spektru se bude řídit poměrem jejich ionizačních energií $[A]^+ : [B]^+ = IE(A) : IE(B)$

- platí i pro ionty se sudým počtem elektronů EE^+

Ztráta největšího alkylu (základní výjimka Stevenson-Audierova pravidla):

- poměr intenzit vznikajících iontů u látky typu $[Bu-Pr-Me-CH]^{+\bullet}$ bude klesat v pořadí: $[Pr-CH-Me]^+ > [Bu-CH-Me]^+ > [Pr-CH-Bu]^+ > [Pr-Bu-C-Me]^+$

Základní pravidla interpretace (pokrač.)

Stabilita vznikajícího iontu: čím více rezonančních struktur (zejména s využitím nevazebných e^-) může stabilizovat vznikající ion, tím vyšší bude jeho relativní intenzita (jinak řečeno: stabilita iontu se zvyšuje s možnou delokalizací náboje)

Důležitost píku ve spektru roste s:

a/ rostoucí relativní intenzitou

b/ rostoucí hmotou ve spektru

c/ rostoucí intenzitou v rámci malé skupiny píků lišících se počtem H

d/ zvláštní důležitost mají všechny ionty s lichým počtem e^- OE^+

- nedostatek iontů se sudou hodnotou m/z (zejména v nízkomolekulární oblasti) ukazuje na sudou M_R

Základní pravidla interpretace (pokrač.)

Pořadí snadnosti ionizace při EI:

n-elektrony (volný elektronový pár - halogeny, O, N, S) >

π -elektrony konjugované (aromáty) >

π -elektrony nekonjugované (alkeny) >>

σ -elektrony (alkany - vazba C-C) >

σ -elektrony (alkany - vazba C-H)

Přibližné pořadí stability molekulárních iontů $M^{+\bullet}$:

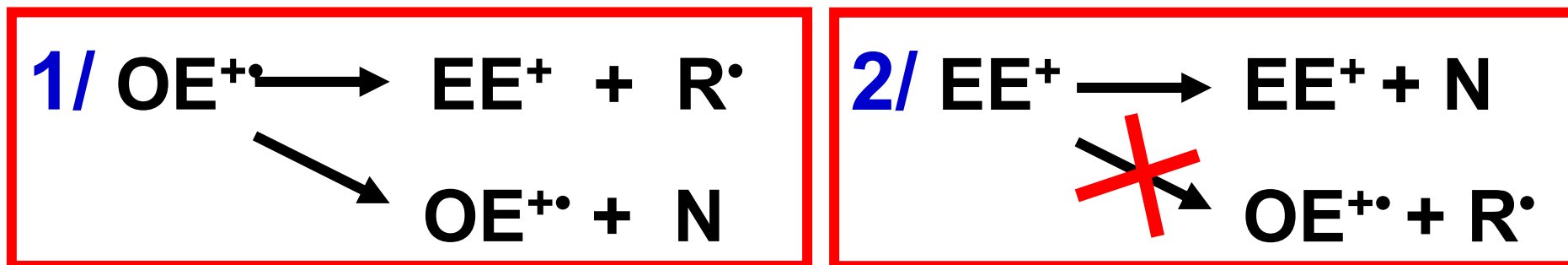
aromáty > konjugované olefiny > cyklické látky > sulfidy > nerozvětvené uhlovodíky > ketony > aminy > estery > etery > karboxylové kyseliny > rozvětvené uhlovodíky > alkoholy

Fieldovo pravidlo:

při fragmentaci iontu EE^+ dochází přednostně k odštěpení neutrální molekuly s nižší protonovou afinitou (PA), resp. poměr intenzit vznikajících iontů odpovídá poměru PA odstupujících neutrálních molekul

Příklad: tvorba $[C_2H_5]^+$ z $[C_2H_5O=CH_2]^+$ odštěpením neutrální molekuly $CH_2=O$ (PA = 7.4 eV) bude mnohem intenzivnější ve srovnání s tvorbou $[C_2H_5]^+$ z $[C_2H_5S=CH_2]^+$ odštěpením neutrální molekuly $CH_2=S$ (PA = 8.9 eV)

Pravidlo sudého počtu elektronů (Even-Electron Rule)



1/ Fragmentace iontů s lichým počtem e⁻ (OE^{+·}) – mohou vznikat opět ionty s lichým počtem e⁻ anebo se sudým počtem e⁻

2/ Fragmentace iontů se sudým počtem elektronů (EE⁺) - přednostně vnikají opět ionty se sudým počtem elektronů

-vznik kation-radikálů při fragmentaci iontů se sudým počtem elektronů vyžaduje energeticky velmi nevýhodné rozdělení elektronového páru

- výjimky: některé polyhalogenované sloučeniny, aromatické o-substituované sloučeniny s alkenyly nebo alkenyl a alkylem, substituované dihydroaromatické sloučeniny (asi 200)

- obecně jsou EE⁺ ionty stabilnější ve srovnání s OE^{+·}, a proto ve spektru většina iontů je EE⁺ (všechny OE^{+·} ionty je třeba poznat a pečlivě zkoumat!)

Základní způsoby štěpení vazeb

1/ homolytické štěpení – z dvouelektronové vazby získají oba vznikající fragmenty po jednom elektronu



2/ heterolytické štěpení – z dvouelektronové vazby získá oba elektrony jeden fragmentový ion



3/ přesmykové reakce – štěpení nejméně dvou vazeb a vznik nové vazby, dojde k přenosu určité skupiny na jiné místo molekuly přes transitní stav, kterým je obvykle 3, 4 nebo 6 členný cyklický systém



- přenos jednoho elektronu se značí pološipkou (tzv. rybářský háček z anglického „fish hook“)
- přenos elektronového páru (tzn. celé vazby) se značí klasickou plnou šipkou

Základní typy fragmentací

- iniciace ztrátou sigma-elektronu

- ztrátou jednoho e^- z jednoduché vazby dojde k jejímu výraznému oslabení, což často přímo vede k fragmentaci
- pro nasycené uhlovodíky je to energeticky nejméně náročný proces (protože jiný “snadněji” ionizovatelný elektron není k dispozici, pro všechny ostatní třídy sloučenin je to energeticky nejméně výhodný proces)
- alkany: $R + \cdot CR_3 \longrightarrow R\cdot + [CR_3]^+$
- přítomnost heteroatomu: $R + \cdot YR \longrightarrow R\cdot + [YR]^+$
- přednostně bude docházet ke štěpení **v místech rozvětvení**, protože stabilita vznikajících iontů je v pořadí: terciární > sekundární > primární, což nám umožní určit polohu rozvětvení
- v případě přítomnosti heteroatomu Y bude vznikající ion stabilizován zapojením jeho nevazebných e^-

Základní typy fragmentací

- iniciace radikálovým centrem (α -štěpení)

- **hnací silou je snaha nepárového e^- vytvořit elektronový pár**
- lichý elektron je donorem pro vytvoření nové vazby se sousedním atomem, což je doprovázeno štěpením jiné vazby na tomto atomu
- náboj zůstává na stejném místě, radikál migruje
- **schopnost radikálových center iniciovat reakce je shodná s jejich schopností být elektronovým donorem: $N > S, O, \pi, R^\bullet > Cl > Br > I$**

Nasyčená skupina:



- typické pro karbonylové sloučeniny (obecně nenasycený heteroatom):



Allylové štěpení:



Benzylové štěpení (vznik tropyliového iontu m/z 91):



- pokud je náboj i nepárový e^- dislokován na jiném místě = tzv. **distonický ion**

Základní typy fragmentací

- iniciace nábojovým centrem (i-štěpení)

- hnací silou je přitažlivost elektronového páru kladným nábojovým centrem
- méně časté ve srovnání s α -štěpením
- nábojové centrum při fragmentaci migruje, radikál zůstává zachován
- důležitý faktor je stabilizace vznikajícího iontu
- snaha tvorby R^+ z RY klesá v řadě: halogeny > O, S > N, C

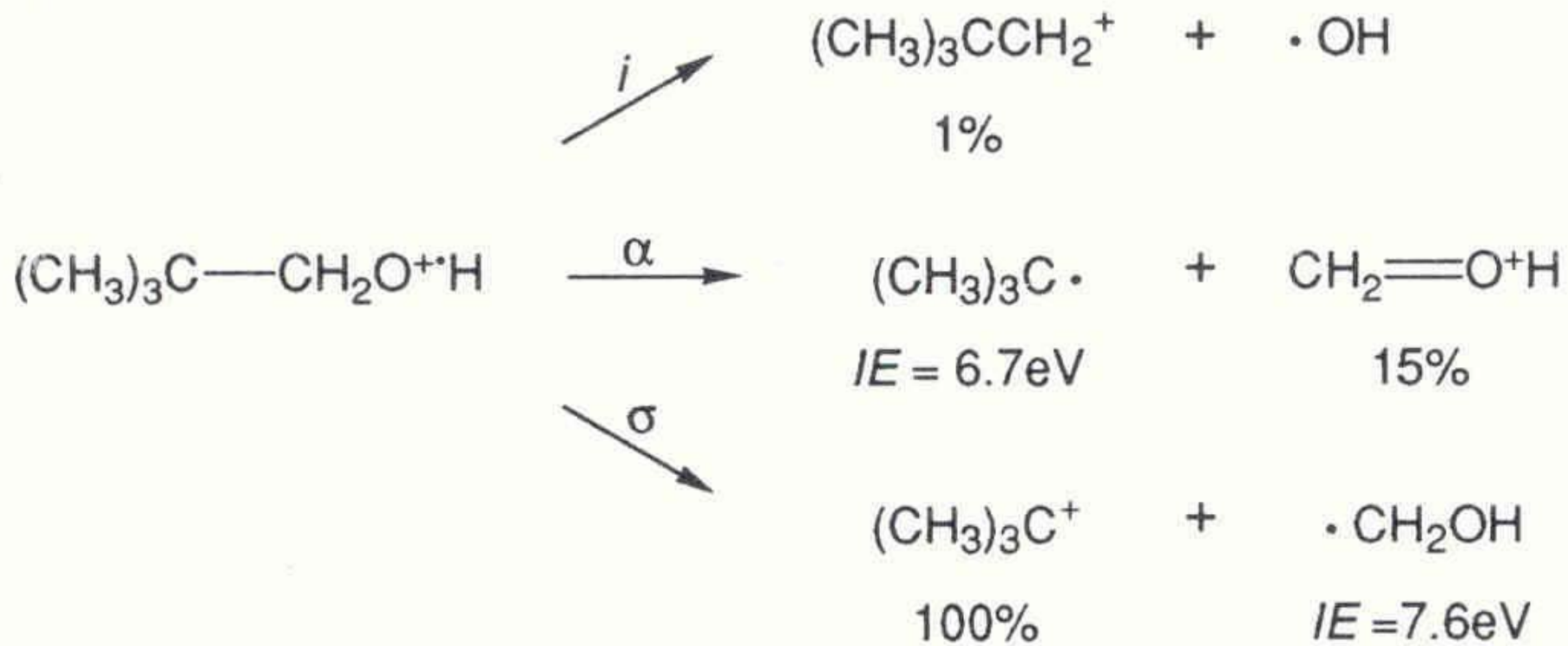
OE⁺ ionty:



EE⁺ ionty:



Úkol: Kyslík je schopen iniciovat jak α -štěpení, tak i-štěpení. Navrhněte oba typy štěpení a m/z vznikajících produktů pro ethylpropyléter a ethylpropylketon



Základní typy fragmentací - přesmykové reakce

- dochází k vytvoření nové vazby na jiný atom (důležité stérické předpoklady) a zániku jiné vazby a následnému uvolnění neutrálního fragmentu (dojde k přesmyku části molekuly) $[ABCD]^{+\bullet} \longrightarrow [AD]^{+\bullet} + B=C$

- pokud je přesmyková reakce specifická a dobře popsaná pro daný typ látek, pak je velmi cenná pro strukturní analýzu

- **McLaffertyho přesmyk** (β -štěpení s přesmykem vodíku):

- **3 základní podmínky pro uskutečnění tohoto nejznámějšího přesmyku:**

1/ iont s lichým počtem elektronů $OE^{+\bullet}$

2/ sloučenina s dvojnou vazbou

3/ přítomnost γ -vodíku

- Hodnoty m/z fragmentů se zachováním náboje pro některé sloučeniny typu RCOX:

X	H	CH ₃	OH	OCH ₃	NH ₂	NHCH ₃	Cl
m/z	44	58	60	74	59	73	78

- celou řadu dalších přesmyků lze nalézt v odborné literatuře, např. retro Diels-Alderův přesmyk se zachováním nebo migrací náboje, přenos 2 vodíků, alkybenzenový přesmyk, cyklohexanový

