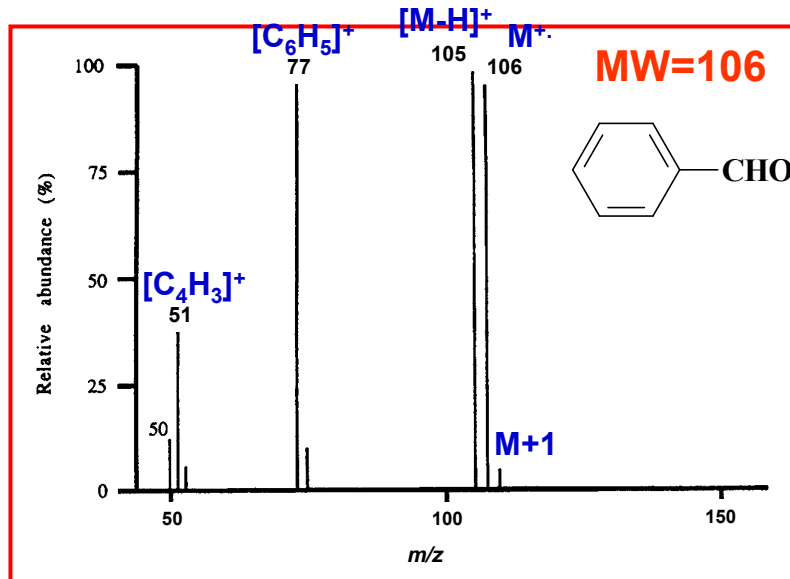


No. 1

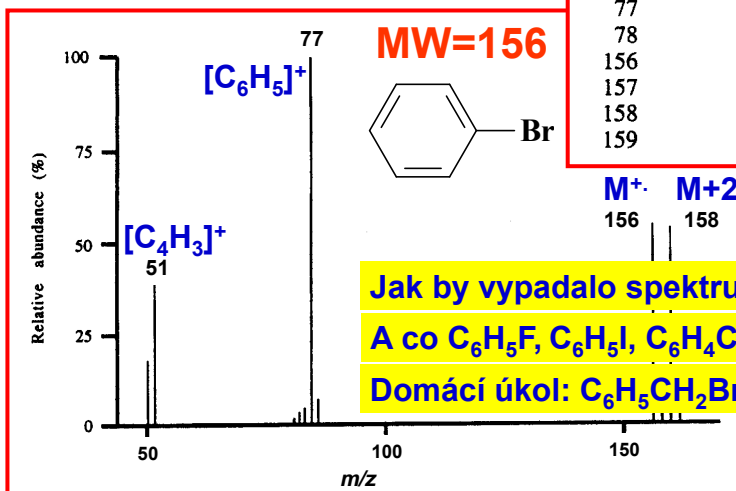


No. 2

$$M+1 = 4.2 / 64.1 \cdot 100 = 6.6\% : 1.1 = 6 \cdot C$$

$$M+2 = 63.7 / 64.1 \cdot 100 = 99.4\% = Br$$

m/z	% Relative abundance
50	17.2
51	38.9
74	3.2
75	5.7
76	5.7
77	100.0
78	7.8
156	64.1
157	4.2
158	63.7
159	3.8



Jak by vypadalo spektrum C_6H_5Cl ?

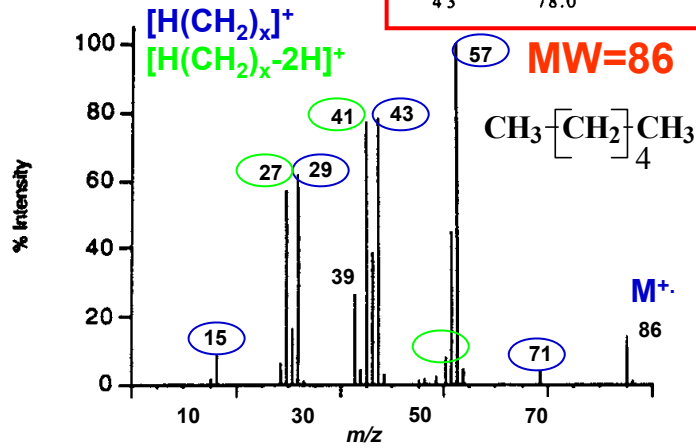
A co C_6H_5F , C_6H_5I , C_6H_4ClBr

Domácí úkol: $C_6H_5CH_2Br$

No. 3

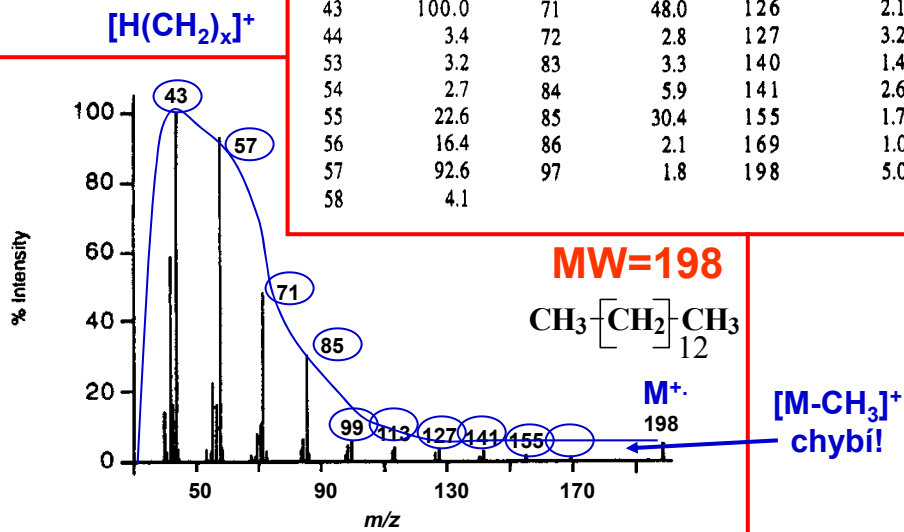
$$M+1 = 0.9/14.0 \times 100 = 6.43$$

m/z	%	m/z	%
14	1.4	44	2.6
15	10.2	50	1.3
26	6.4	51	1.8
27	56.9	53	2.5
28	16.1	55	8.0
29	61.2	56	44.8
30	1.3	57	100.0
39	27.3	58	4.5
40	4.2	71	5.2
42	38.8	86	14.0
43	78.0	87	0.9



No. 4

m/z	%	m/z	%	m/z	%
39	14.1	67	1.8	98	4.4
40	2.9	68	1.4	99	5.8
41	58.4	69	7.6	112	3.0
42	16.0	70	10.7	113	3.7
43	100.0	71	48.0	126	2.1
44	3.4	72	2.8	127	3.2
53	3.2	83	3.3	140	1.4
54	2.7	84	5.9	141	2.6
55	22.6	85	30.4	155	1.7
56	16.4	86	2.1	169	1.0
57	92.6	97	1.8	198	5.0
58	4.1				

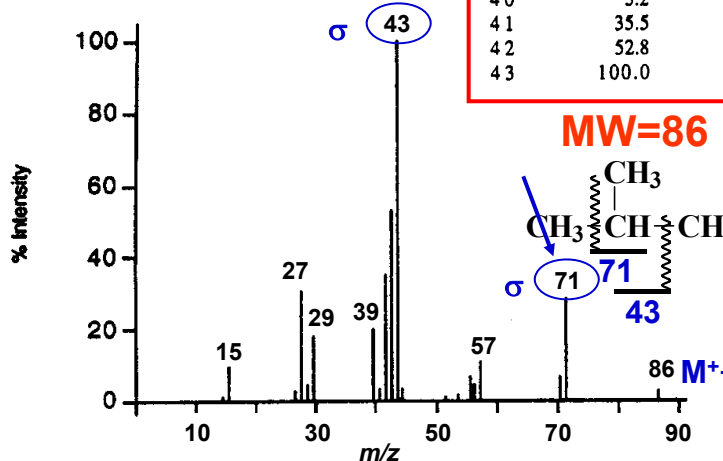


No. 5 Porovnat s No. 3

Pořadí stability iontů:
kvartérní > terciární > sek. > prim.

Ztráta největšího alkylu

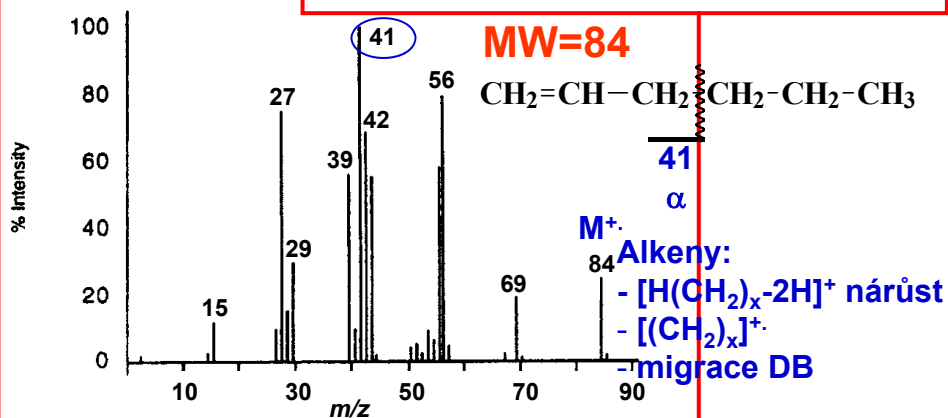
m/z	%	m/z	%
14	1.2	44	3.4
15	9.6	51	1.1
26	2.8	53	1.8
27	30.5	55	6.7
28	4.5	56	4.6
29	18.0	57	10.6
39	20.0	70	6.8
40	3.2	71	28.5
41	35.5	86	2.9
42	52.8	87	0.2
43	100.0		



No. 6

Snadnost ionizace elektronů:
 $n < \pi < \sigma$

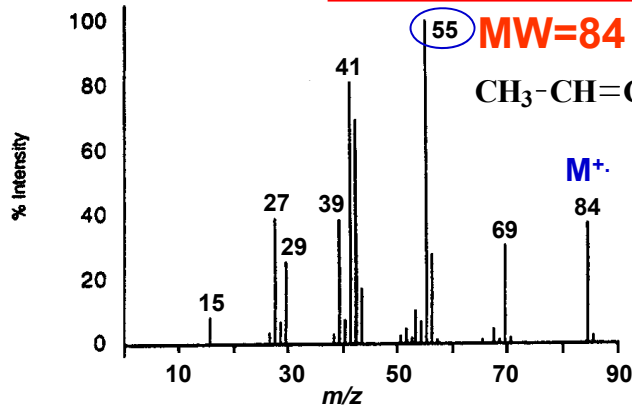
m/z	%	m/z	%	m/z	%
2	1.6	41	100.0	55	58.3
14	2.4	42	68.5	56	79.2
15	11.6	43	55.3	57	4.2
26	9.6	44	1.9	67	2.1
27	74.7	50	3.9	69	19.2
28	15.1	51	5.1	70	1.2
29	29.7	52	2.0	84	24.6
39	56.0	53	8.8	85	1.7
40	9.6	54	6.3		



No. 7

Počet nenasyceností:
 $R+DB = x-0.5y+0.5z+1$,
 $x=4$ vazné, $y=1$ vazné,
 $z=3$ vazné
 (OE⁺ = .0, EE⁺ = .5)

m/z	%	m/z	%	m/z	%
15	8.5	42	69.3	57	1.2
26	3.3	43	16.5	65	1.4
27	38.5	50	2.1	67	4.7
28	6.9	51	4.3	68	1.1
29	25.3	52	1.9	69	30.3
38	3.0	53	10.2	70	1.6
39	38.1	54	6.9	84	36.9
40	7.4	55	100.0	85	2.5
41	81.2	56	27.6		



α

Porovnat s No. 6

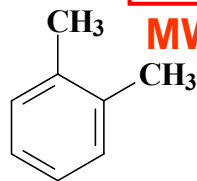
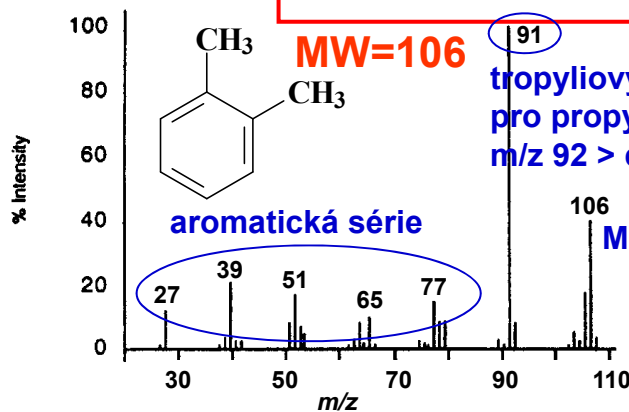
A co 3-hexen?

No. 8

Aromáty:
 vyšší intenzita M⁺

Řešte každý sám !

m/z	%	m/z	%	m/z	%
26	1.3	61	1.2	79	8.5
27	11.5	62	2.9	89	2.6
37	1.3	63	7.7	90	1.0
38	3.3	64	1.6	91	100.0
39	20.6	65	9.7	92	7.6
40	2.2	66	1.1	102	1.3
41	2.4	74	2.0	103	5.1
50	7.8	75	1.7	104	2.5
51	16.9	76	1.3	105	17.3
52	6.9	77	14.8	106	39.9
53	4.3	78	8.4	107	3.3



MW=106

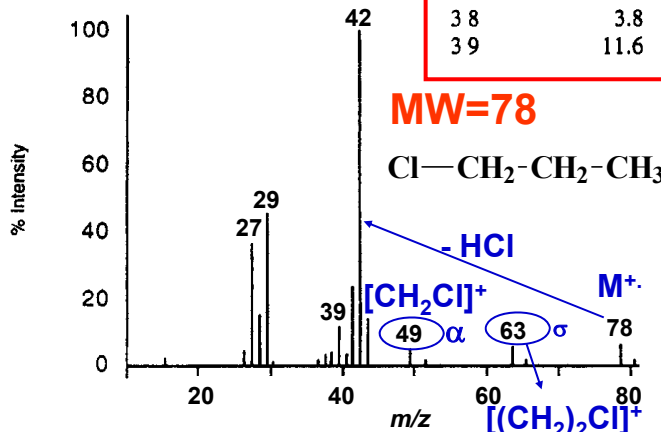
tropyliový ion [C₇H₇]⁺ - 100%
 pro propylaromát a delší má
 m/z 92 > ca. 30% (McLaff.)

aromatická série

Nakreslete
 McLaff. přesmyk
 pro butylbenzen

No. 9

m/z	%	m/z	%
15	2.1	40	3.5
26	4.5	41	23.3
27	36.6	42	100.0
28	15.3	43	13.8
29	45.5	49	4.8
30	1.0	51	1.6
36	1.8	63	5.5
37	3.1	65	1.7
38	3.8	78	6.0
39	11.6	80	1.9



Halogenované sloučeniny

X	m/z	M	M+2	M : M+2
F	19	100%	-	-
Cl	35 : 37	100%	32%	3:1
Br	79 : 81	100%	97.3%	1:1
I	127	100%	-	-

Polyhalogenované sloučeniny

- podle koeficientů binomického rozvoje $(a+b)^n$

2 Cl: $(3a + b)^2 = 9a^2 + 6ab + b^2$ (M : M+2 : M+4 = 9:6:1)

2 Br + 1 Cl: $(a+b)^2 \cdot (3a+b)^1 = 3a^3 + 7a^2b + 5ab^2 + b^3$

Perfluorované uhlovodíky

- rozsáhlá fragmentace, obvykle chybí M^+

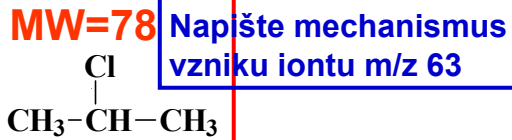
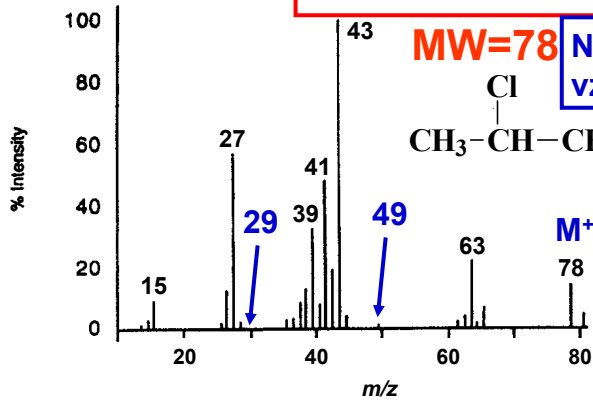
- typické ionty $[\text{CF}]^+$ (m/z 31), $[\text{CF}_2]^+$ (m/z 50), $[\text{CF}_3]^+$ (m/z 69)

- co by znamenaly ionty m/z 32 a 51? co z toho plyne?

No. 10

- porovnat s No. 9
- interpretace na základě analogie

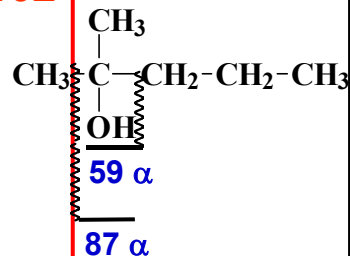
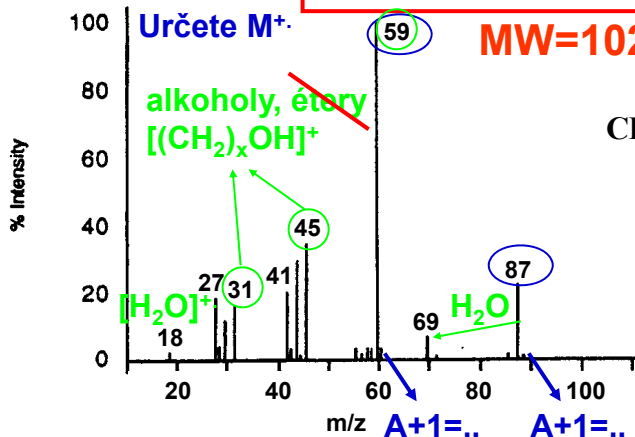
m/z	%	m/z	%	m/z	%
13	1.0	37	8.5	49	1.4
14	2.9	38	12.6	61	2.1
15	8.8	39	32.5	62	3.8
25	1.9	40	7.7	63	21.9
26	12.1	41	48.1	64	1.6
27	57.2	42	18.8	65	6.6
28	2.4	43	100.0	78	14.2
35	2.9	44	3.8	80	4.5
36	3.4				



No. 11

- Alkoholy
- typické ionty?
- Primární - 31
 - Sekundární - 45
 - Terciální - 59

m/z	%	m/z	%	m/z	%
18	2.3	43	29.8	59	100.0
27	18.4	44	1.1	60	3.4
28	4.1	45	34.4	69	6.7
29	11.6	55	3.2	71	1.1
31	16.4	56	1.7	85	1.8
41	20.2	57	3.1	87	22.4
42	3.3	58	3.2	88	1.2



Pořadí stability M⁺ iontů

aromáty < konjug. olefiny < cyklické uhlov.

< sulfidy < nevětvené uhlov. < ketony

< aminy < estery < étery

< karbox. kyseliny < větvené uhlov. < alkoholy

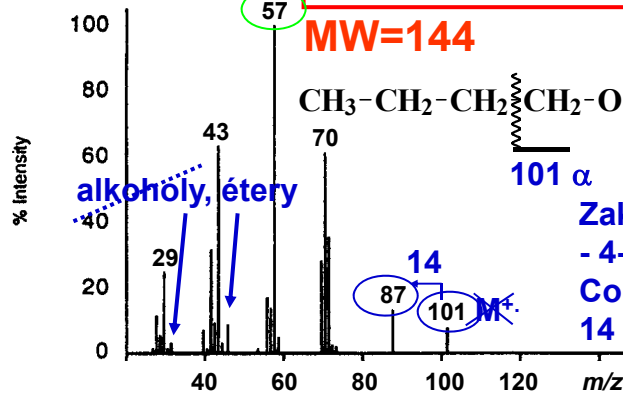
- vliv molekulové hmotnosti a rozvětvení řetězce

- ca. 10% sloučenin měřených EI neposkytuje M⁺.

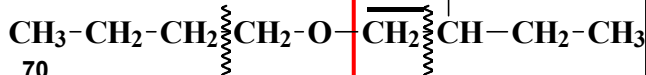
No. 12

Velmi obtížný
příklad!

m/z	%	m/z	%	m/z	%
26	1.4	42	8.7	58	4.5
27	11.4	43	63.2	69	27.9
28	5.1	44	2.7	70	61.0
29	24.7	45	8.3	71	35.1
30	1.0	53	1.4	72	2.1
31	2.7	55	16.9	73	1.8
39	6.7	56	13.2	87	13.0
40	1.1	57	100.0	101	7.2
41	31.5				



MW=144



87 α CH₃

57

101 α

Zakázané ztráty z M⁺

- 4-14, 21-25

Co znamená dif. 3, 10,
14 z domnělého M⁺ ?

Důležitost iontů při interpretaci roste:

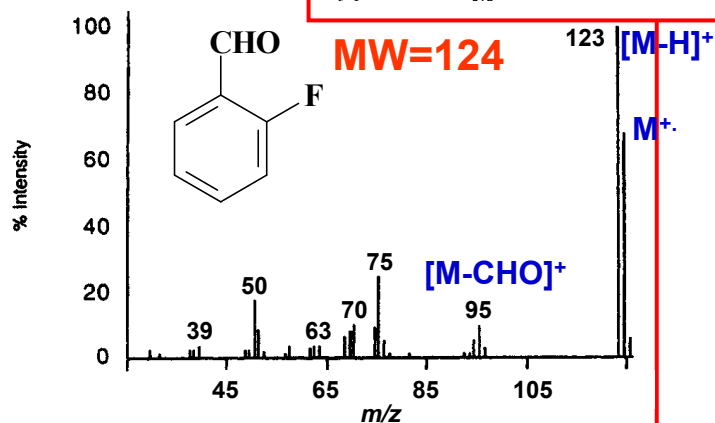
a/ s rostoucí intenzitou iontu

b/ s rostoucí hodnotou m/z

c/ s rostoucí hodnotou m/z ve skupině píků

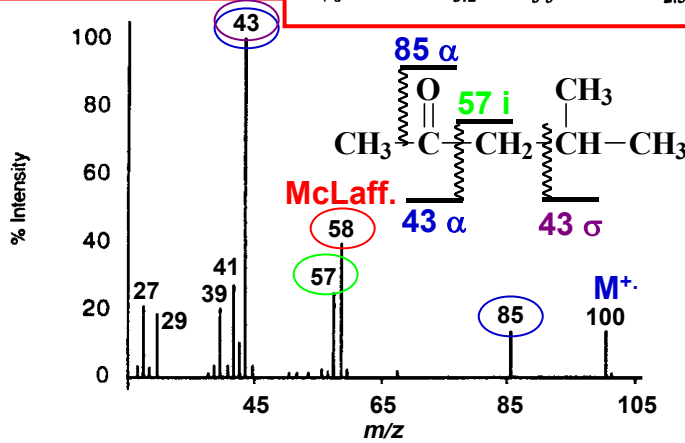
No. 13

m/z	%	m/z	%	m/z	%
29	2.2	57	3.6	77	1.1
31	1.1	61	2.9	81	1.1
37	2.2	62	3.1	92	1.2
38	2.2	63	3.1	93	1.4
39	3.6	68	6.0	94	5.3
48	2.2	69	7.6	95	9.7
49	2.4	70	9.9	96	2.6
50	17.3	74	9.1	123	100.0
51	8.2	75	24.4	124	67.4
52	1.5	76	4.9	125	5.6
56	1.1				

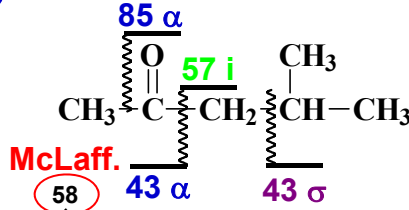


No. 14

m/z	%	m/z	%	m/z	%
26	3.3	41	26.7	56	1.5
27	20.5	42	9.9	57	24.5
28	3.0	43	100.0	58	39.1
29	18.6	44	3.3	59	2.5
37	1.4	50	1.1	67	1.6
38	3.2	51	1.2	85	13.2
39	20.2	53	1.3	100	13.5
40	3.2	55	2.3	101	1.0



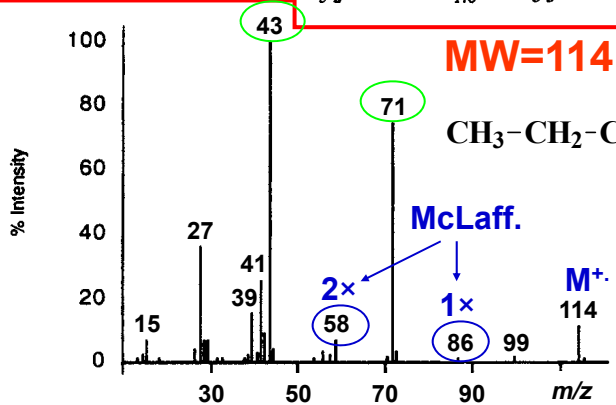
MW=100



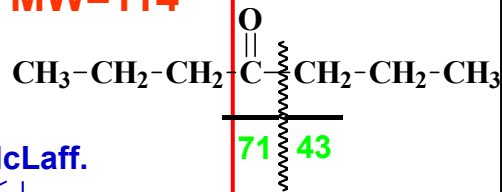
No. 15

m/z	%	m/z	%	m/z	%
13	1.3	37	1.1	57	2.0
14	2.0	38	2.0	58	6.5
15	6.8	39	15.2	70	1.5
18	1.0	40	2.9	71	74.2
26	3.7	41	25.0	72	3.6
27	35.5	42	9.1	86	1.2
28	6.9	43	100.0	99	1.9
29	6.8	44	3.8	114	11.3
31	1.1	53	1.2	115	1.3
32	1.0	55	3.4		

dipropylketon a delší - 2*McLafferty

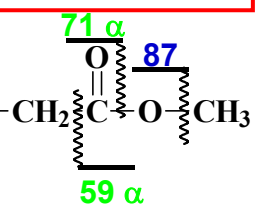
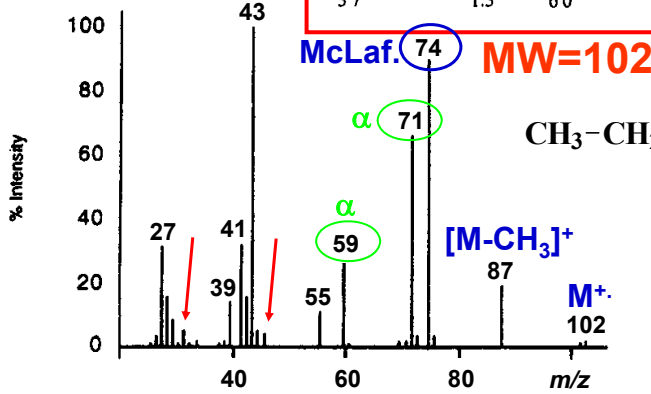


MW=114



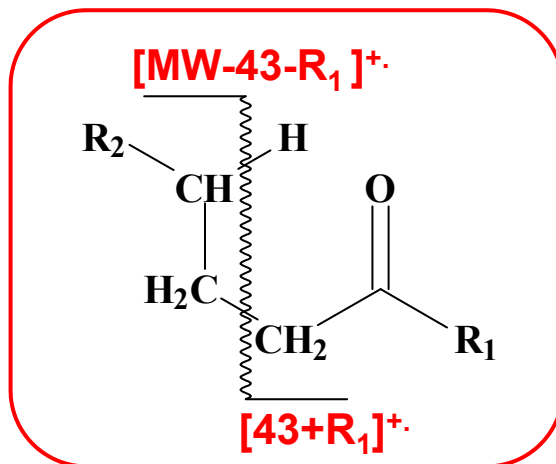
No. 16

m/z	%	m/z	%	m/z	%
25	1.0	38	1.9	69	1.8
26	3.6	39	13.8	70	1.8
27	31.4	41	31.8	71	66.1
28	15.4	42	15.4	72	3.1
29	8.2	43	100.0	74	90.1
30	1.1	44	5.0	75	3.2
31	5.3	45	3.8	87	19.2
32	1.4	55	11.0	101	1.1
33	1.7	59	28.1	102	1.8
37	1.3	60	1.1		



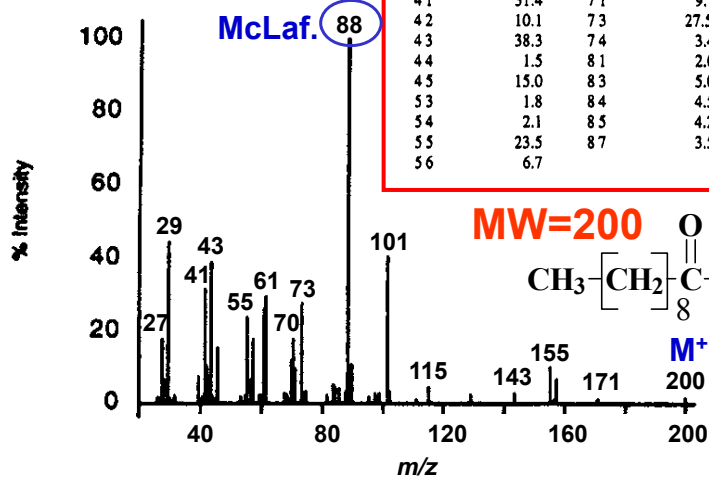
Typické produkty McLaffertyho přesmyku

R ₁	H	Me	Et	Pr	OH	OMe	OEt	NH ₂
m/z	44	58	72	86	60	74	88	59

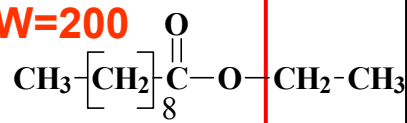


No. 17

m/z	%	m/z	%	m/z	%
26	1.5	57	17.1	88	100.0
27	17.3	59	2.1	89	10.7
28	6.8	60	25.8	95	1.6
29	44.1	61	28.8	97	2.7
30	1.4	67	2.6	98	2.8
31	2.1	68	2.0	101	40.5
39	7.2	69	12.0	102	3.6
40	1.6	70	17.2	111	1.0
41	31.4	71	9.7	115	4.5
42	10.1	73	27.5	129	2.0
43	38.3	74	3.4	143	2.8
44	1.5	81	2.0	155	10.0
45	15.0	83	5.0	156	1.3
53	1.8	84	4.5	157	6.9
54	2.1	85	4.2	171	1.0
55	23.5	87	3.5	200	1.5
56	6.7				



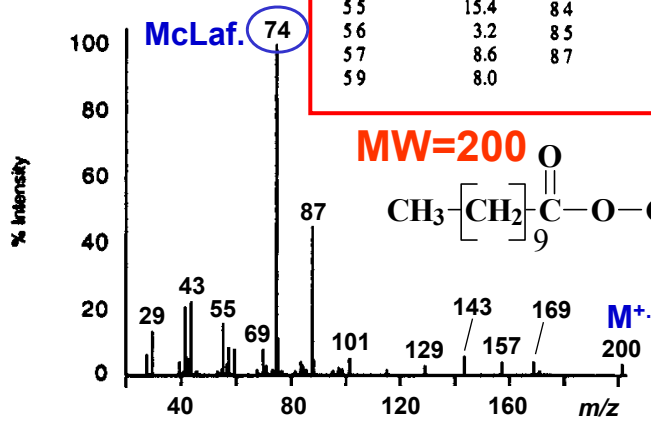
MW=200



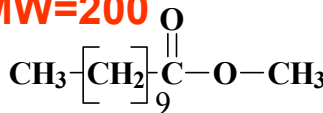
M+

No. 18

m/z	%	m/z	%	m/z	%
27	6.4	67	1.6	88	4.5
29	13.5	69	7.7	95	1.3
39	4.2	70	1.6	97	2.2
41	20.5	71	2.6	98	1.6
42	4.8	73	1.9	101	4.8
43	22.1	74	100.0	115	1.9
45	1.3	75	11.2	129	2.6
53	1.3	81	1.3	143	5.4
54	1.6	83	3.8	157	4.2
55	15.4	84	2.6	169	4.2
56	3.2	85	1.9	171	1.3
57	8.6	87	44.9	200	3.2
59	8.0				



MW=200

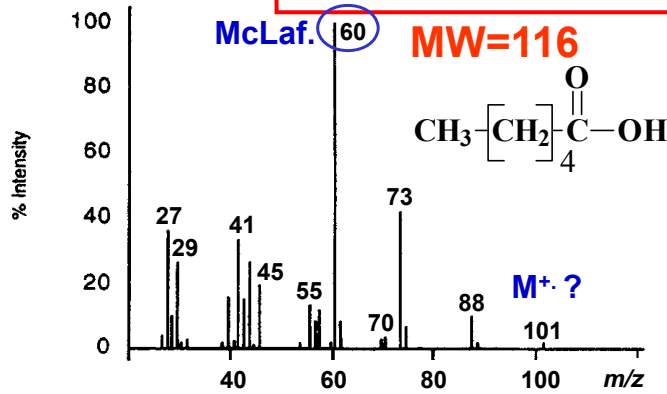


M+

No. 19

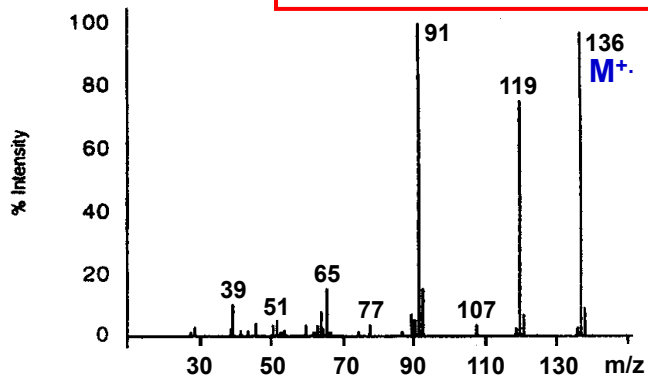
Obtížný příklad!

m/z	%	m/z	%	m/z	%
26	3.7	42	15.2	60	100.0
27	36.0	43	26.5	61	8.5
28	9.9	44	1.2	69	2.9
29	26.0	45	19.8	70	3.1
30	1.6	53	1.6	73	41.6
31	3.0	55	13.6	74	6.9
38	1.5	56	8.2	87	10.0
39	15.6	57	11.9	88	1.5
40	2.5	59	1.6	101	1.8
41	32.8				



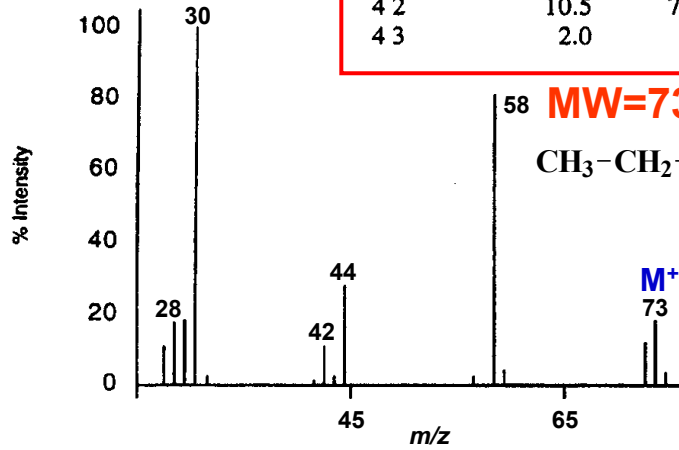
No. 20

m/z	%	m/z	%	m/z	%
27	1.4	59	3.5	90	5.3
28	2.7	61	1.3	91	100.0
38	2.0	62	3.3	92	14.9
39	9.8	63	7.9	107	3.5
41	1.8	64	2.0	118	2.0
43	1.8	65	15.3	119	75.6
45	3.8	66	1.1	120	6.8
50	3.5	74	1.1	135	2.6
51	4.8	77	3.1	136	97.3
52	1.1	86	1.0	137	8.8
53	1.6	89	6.5		



No. 21

m/z	%	m/z	%
27	10.5	44	27.6
28	17.1	56	2.0
29	17.8	58	80.9
30	100.0	59	4.0
31	2.0	72	11.8
41	1.3	73	17.8
42	10.5	74	3.3
43	2.0		

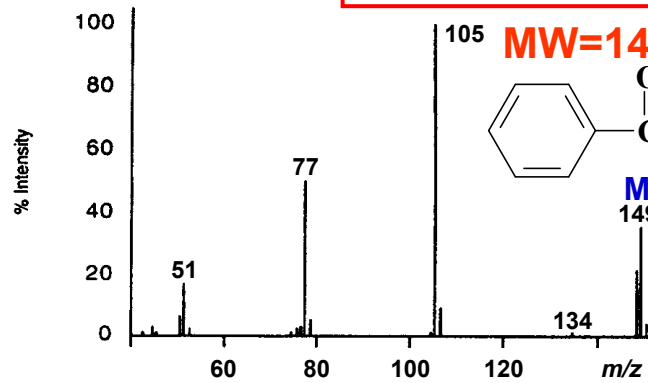


MW=73

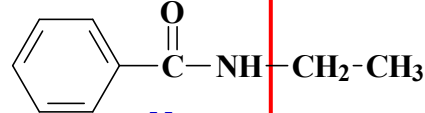


No. 22

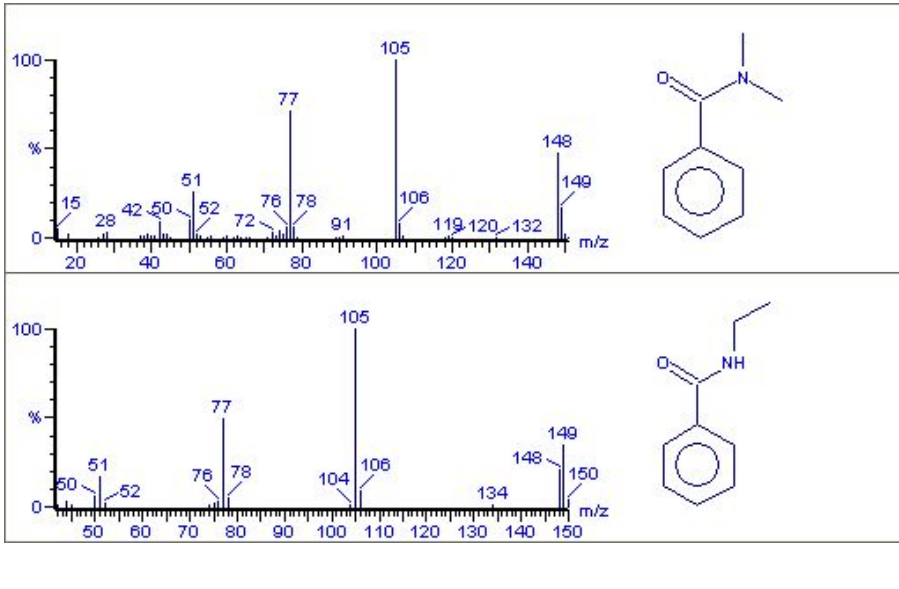
m/z	%	m/z	%
42	1.0	77	50.0
44	3.0	78	5.0
45	1.0	104	1.0
50	6.0	105	100.0
51	17.0	106	9.0
52	2.0	134	1.0
74	1.0	148	21.0
75	2.0	149	35.0
76	3.0	150	4.0



MW=149

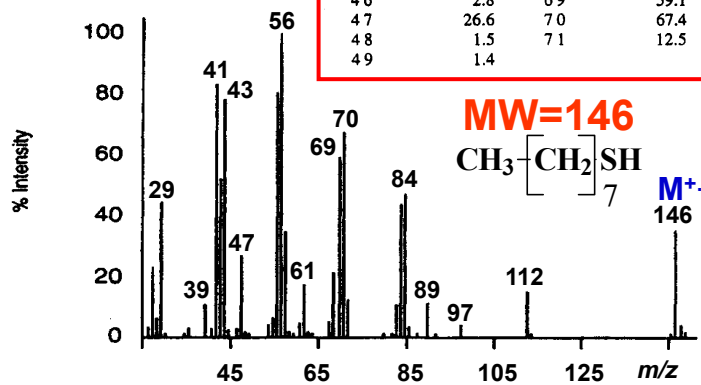


No. 22 Dodatek řešení

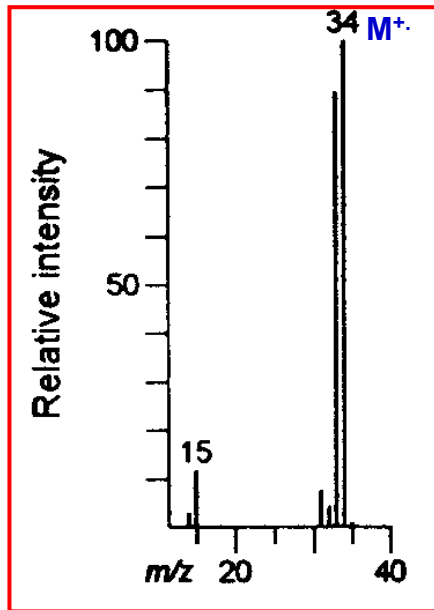


No. 23

m/z	%	m/z	%	m/z	%
26	3.6	53	4.0	79	1.1
27	22.8	54	6.2	81	1.2
28	6.4	55	80.4	82	10.7
29	44.0	56	100.0	83	43.8
30	1.1	57	34.8	84	46.9
34	1.4	58	1.6	85	3.4
35	2.8	59	1.1	87	1.1
39	10.7	60	4.3	89	11.1
40	2.8	61	17.2	91	1.4
41	83.1	62	1.5	97	4.0
42	51.9	63	1.2	112	15.0
43	78.0	67	4.9	113	1.4
44	2.4	68	21.1	145	1.4
46	2.8	69	59.1	146	35.2
47	26.6	70	67.4	147	4.0
48	1.5	71	12.5	148	1.6
49	1.4				



No. 24



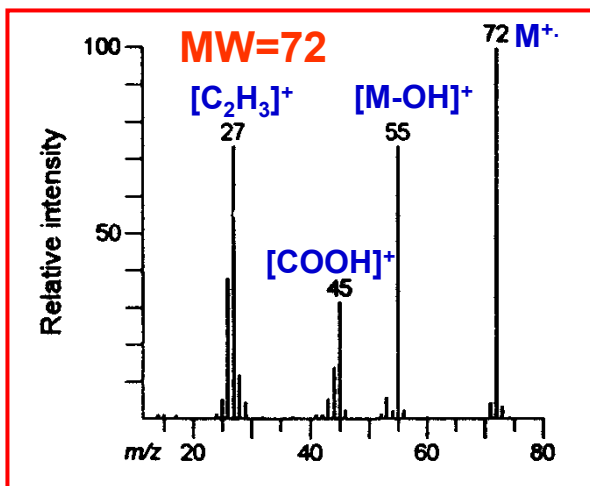
m/z	Int.
12	0.5
13	1.2
14	3.1
15	12.
16	0.1
31	7.7
32	4.4
33	89.
34	100.
35	1.1

MW=34

CH_3F

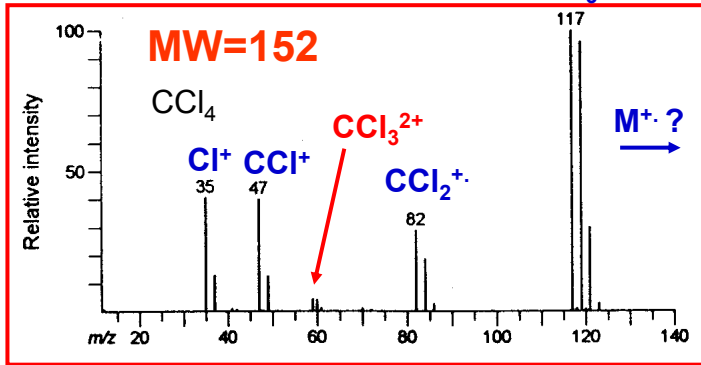
No. 25

kyselina akrylová $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$



m/z	Int.
25	5.2
26	38.
27	74.
27.5	0.3
28	12.
29	4.3
31	0.5
41	1.2
42	1.3
43	5.8
44	14.
45	32.
46	2.5
52	1.4
53	6.0
54	2.3
55	74.
56	2.6
57	0.2
71	4.3
72	100.
73	3.5
74	0.5

No. 26

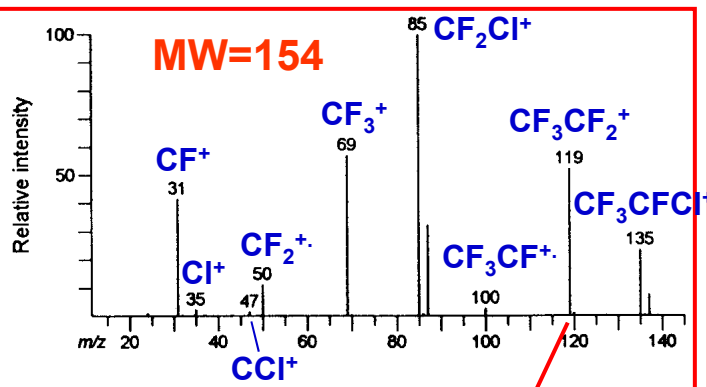


Počet Cl	A	A+2	A+4	A+6
1	100	32		
2	100	64	10	
3	100	96	31	3

m/z	Int.
35	41.
37	13.
41	1.2
42	0.8
47	40.
48	0.5
49	13.
58.5	4.7
59.5	4.5
60.5	1.4
70	1.4
72	0.9
82	29.
83	0.3
84	19.
85	0.2
86	2.9
117	100.
118	1.0
119	96.
120	1.0
121	30.
122	0.3
123	3.1

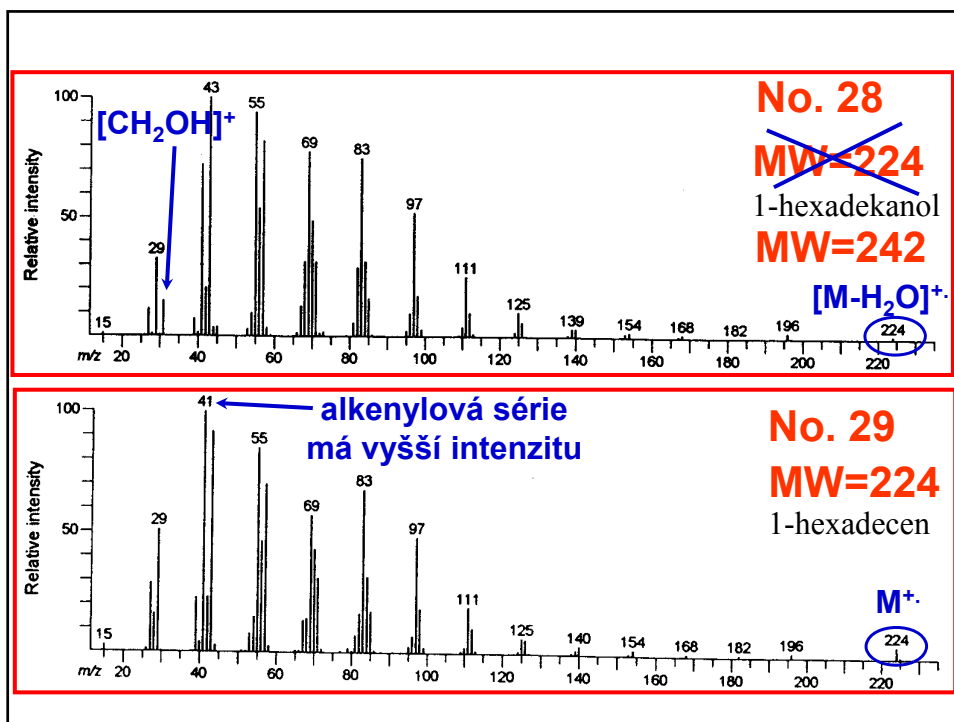
No. 27

$CClF_2CF_3$ Určete správně MW!



$$MW = 119 + 35 (Cl) = 154$$

m/z	Int.
31	42.
32	0.5
35	2.5
37	0.7
42.5	0.5
47	1.7
49	0.6
50	11.
69	57.
70	0.7
85	100.
86	1.1
87	33.
88	0.4
100	2.8
119	52.
120	1.2
135	24.
136	0.5
137	7.7



Spektrum č. 28 a 29 - interpretace

1/ První odhad $M_R=224$, pravidla pro molekulární ion splněna (logická ztráta 28, nejvyšší hodnota m/z ve spektru, ion s lichým počtem elektronů). Nízká intenzita mol. iontů.

2/ Sudá M_R = sudý počet dusíků v molekule.

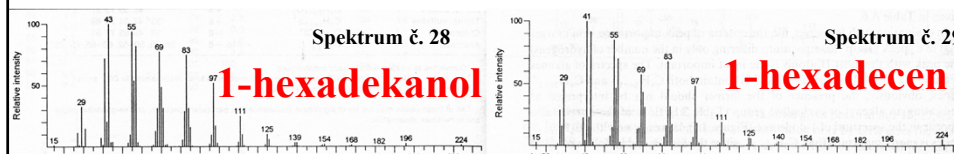
3/ Obě spektra jsou velice podobná, charakteristické alifatické série 15, 29, 43, atd. Ztráty neutrálních molekul alkenů z molekulárního iontu vedoucí k sérii iontů s lichým počtem elektronů 196, 182, 168, 154, 140 - pravděpodobně C_nH_{2n} a $C_nH_{2n+1}Y$ série.

4/ Jediný pozorovatelný rozdíl - ionty m/z 31, 45, 59 a 73 pro 5.9 - série lišící se o dvě jednotky od "klasické" alifatické $H(CH_2)_x$ série ukazuje na náhradu jedné methylenové skupiny kyslíkem ($\Delta = 16 - 14 = +2$), tj. buď alkohol nebo éter. Pro éter chybí charakteristické produkty štěpení, jde tedy o alkohol.

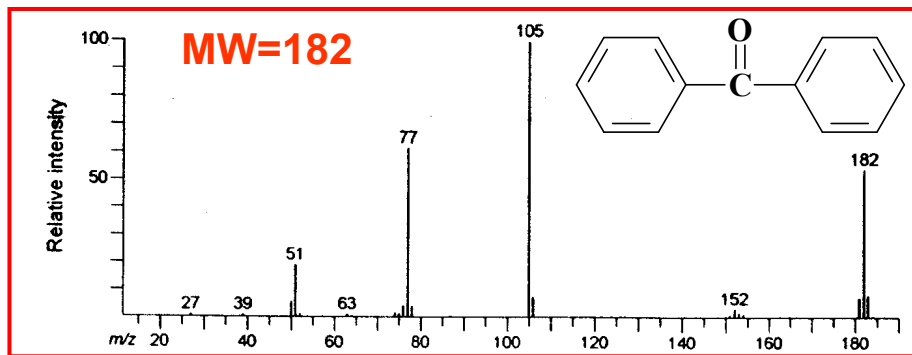
5/ Pro návrh sumárního vzorce $C_{16}H_{32}$: $r + db = 2$.

6/ č. 29 - žádné lokální maximum, proto dvojná vazba v poloze 1, tj. 1-Hexadecen.

7/ Pro č. 28 musí chybět molekulární ion, protože dlouhé alifatické alkoholy velmi snadno ztrácejí vodu, m/z 224 musí tedy být $[M-H_2O]^{+}$ a nikoliv $[M]^{+}$, opravená $M_R = 242$, hexadekanol. Skupina OH je v poloze 1, protože není lokální maximum v alifatické sérii.



No. 30



m/z	Int.	m/z	Int.	m/z	Int.
38	0.4	75	1.7	127	0.4
39	1.1	76	4.3	151	1.1
50	6.2	77	62.	152	3.4
51	19.	78	4.2	153	1.8
52	1.4	104	0.4	154	1.4
53	0.3	105	100.	181	7.4
63	1.3	106	7.8	182	55.
64	0.6	107	0.5	183	8.3
74	2.0	126	0.6	184	0.6

Spektrum č. 30 - interpretace

1/ $M_R=182$, pravidla pro molekulární ion splněna (logická ztráta 28, nejvyšší hodnota m/z ve spektru, ion s lichým počtem elektronů). Vysoká intenzita molekulárního iontu - velká stabilita molekulárního iontu. Na první pohled je charakteristické malé množství iontů ve spektru a absence alifatických sérií.

2/ Sudá M_R = sudý počet dusíků v molekule, kvůli absenci důležitých iontů se sudou hmotností s velkou pravděpodobností bez dusíků. Jediný důležitý ion se sudou hmotností a tedy lichým počtem elektronů ve spektru m/z 182, který vzniká ztrátou neutrální molekuly s $M_R=30$ (pravděpodobně H_2CO) z molekulárního iontu.

3/ $8.3 / 55 = 0.15 / 1.1 = 13.7$, odhad počtu uhlíků 13 - 14, pro 14 uhlíků by byl příspěvek $2^{*13}C$ k iontu $M+2$ přibližně 1.1% podle tabulky 2.2. Experimentální určení $M+2 / M = 0.6 / 55 = 0.0109 * 100\% = 1.1\%$

4/ Absence všech $M+2$ prvků včetně kyslíku (odhad počtu kyslíků se uvádí ± 1).

5/ Aromatická série pozorována (39, 51, 63, 77) - aromát.

6/ Intenzivní ion m/z 105 (základní pik spektra) je charakteristický pro benzoylový ion $[C_6H_5CO]^+$.

7/ Dopočet 105 do molekulové hmotnosti je 77 - další fenyl, dohromady odpovídá benzofenonu.

8/ Zpětná kontrola: žádné další nevyšvětlené ionty ve spektru kromě m/z 152, který vzniká přesmykovou ztrátou H_2CO z ketoskupiny.

Základní fragmentační cesty pro jednotlivé třídy sloučenin

Uhlovodíky (alkany, alkeny, alkiny, cyklické, aromatické)

■ $R+DB = 0$ (alkany), 1 (alkeny nebo cykloalkany), 2 (alkiny), 4 (aromát - 1 benzenové jádro)

■ základním rysem při identifikaci všech alifatických uhlovodíků je série iontů $H(CH_2)_x$ (tj. 15, 29, 43, 57, atd.), případně posunutá o 2 jednotky dolů pro $R+DB = 1$ (tj. 27, 41, 55, atd.), o 4 jednotky dolů pro $R+DB = 2$ (tj. 25, 39, 53, atd.)

→ lze použít i pro identifikaci částí složitější molekuly (např. alkylaromáty)

■ stabilita molekulárního iontu M^{+} roste v pořadí:

alkany < alkeny < cykloalkany < konjugované olefiny < aromáty

→ velmi výrazný pokles intenzity pro rozvětvené uhlovodíky (většinou molekulární ion není pozorován vůbec)

■ obecně platí, že intenzita molekulárního iontu klesá s rostoucí délkou alkyly (může mít též minimum okolo C_6 až C_8 a pak opět mírně stoupat)

■ pro nerozvětvené uhlovodíky pravidelný pokles intenzity série $H(CH_2)_x$, pro rozvětvený je nárůst intenzity pro ionty vedoucí ke vzniku sekundárních nebo dokonce terciálních iontů → identifikace místa rozvětvení

■ cykloalkany přednostně odštěpují alkylsubstituent na kruhu, lze pozorovat i série iontů $[C_nH_{2n}]^{+}$, pokud na kruhu není substituent, pak dochází k σ -štěpení a vzniku distonického iontu následovaného α -štěpením

Halogenderiváty (F, Cl, Br, I)

■ podle intenzity $M+2$, $M+4$, $M+6$, atd. → určení počtu Cl, Br

→ identifikovat přítomnost a počet Cl, Br lze i ve všech fragmentových iontech

■ fluor i jod jsou monoizotopické!!!

■ u polyhalogenovaných látek lze pozorovat výjimky z pravidla sudého počtu e^-

→ lze odštepit i radikál X^{\cdot} z iontu EE^{+}

■ u alifatických halogenovaných látek často chybí molekulární ion (nebo je velmi málo intenzivní) a ion s nejvyšší hmotou ve spektru odpovídá $[M-HX]^{+}$ nebo $[M-X]^{-}$

→ pořadí intenzity molekulárních iontů: $RI > RBr > RCl > RF$ (pořadí pevnosti vazby C-X: $C-F > C-Cl > C-Br > C-I$)

■ přítomnost jodu lze poznat podle ztráty 127 (I^{\cdot}) (výjimečně 128 - HI)

→ poměrně vysoká a jinak neobvyklá ztráta

→ přítomnost jodu není příliš častá a pokud je přítomen, obvykle máme podezření dopředu díky informacím o vzorku

→ poměr $M+1/M$ pro jodderiváty je ve srovnání s jinými látkami se stejnou M_R relativně nízký, protože jód je monoizotopický a má poměrně vysokou atomovou hmotnost

→ snadné určení jodu (nebo obecně halogenu) při záznamu záporných iontů s použitím některé šetrné ionizační techniky podle přítomnosti I^{-} (obecně X^{-} pro všechny halogeny)

■ vazba C-F je poměrně pevná, ostatní vazby se štěpí snáze, ztráta typu HF (m/z 20) ukazuje na přítomnost fluoru

⇒ fluorované látky podléhají rozsáhlé fragmentaci (výrazně rozdílné spektra od ostatních halogenovaných látek)

⇒ pro perfluorované látky dochází k velmi rozsáhlé fragmentaci, často absence molekulárního iontu, pozorujeme ionty typu CF (m/z 31), CF₂ (50), CF₃ (69)

⇒ F je monoizotopický ⇒ nízká intenzita izotopických píků

⇒ intenzivní m/z 69 ⇒ důkaz přítomnosti CF₃

⇒ intenzivní m/z 51 ⇒ důkaz přítomnosti CHF₂ (u perfluorovaných uhlovodíků musí tento ion chybět)

Kyslíkaté látky (alkoholy, fenoly, étery, ketony, aldehydy, estery, karboxylové kyseliny)

■ nejdříve určení M_R, výpočet R+DB, posouzení přítomnosti M+2 prvků, potom hledání intenzivních iontů OE⁺ (⇒ McLaffertyho přesmyk umožní poměrně snadné určení důležitého strukturního rysu), hledání charakteristických sérií iontů Δm/z=14

Alkoholy, fenoly

■ pro alifatické - molekulární ion velice málo intenzivní (pro >C₆ je jeho intenzita zanedbatelná)

■ charakteristická ztráta je [M-H₂O]⁺, dále je spektrum velmi podobné olefinům kromě série iontů [(CH₂)_xO]⁺ (m/z 31, 45, 59, 73, atd.)

⇒ pozor na záměnu s alkeny!! (pomůže série iontů [(CH₂)_xOH]⁺)

■ pro primární alkoholy je velmi charakteristický intenzivní ion [CH₂OH]⁺ (m/z 31) vznikající α-štěpením, pro sekundární alkoholy ion [CHROH]⁺ (např. pro R=methyl m/z=45), pro terciální [CR₁R₂OH]⁺ (např. pro R₁=R₂=methyl m/z=59)

■ pro fenoly je molekulární ion intenzivní, spíše ztráta [M-OH]⁺ než [M-H₂O]⁺, také ionty [M-1]⁺, obecně intenzita fragmentových iontů je nízká

Étery

- ve srovnání s alkoholy vyšší intenzita molekulárních iontů
- charakteristické je α -štěpení, kterým vznikají dvě série iontů: $[R_1OCH_2]^+$ a $[R_2OCH_2]^+$
- charakteristické série iontů $[(CH_2)_xOH]^+$ (m/z 45, 59, 73, 87, atd.)

Aldehydy

- pro alifatické lze pozorovat molekulární ion až pro C_{14} , pro aromatické je M^{+} velmi intenzivní (většinou základní pík spektra)
- McLaffertyho přesmyk (musí být γ -vodík) \Rightarrow m/z 44 (substituce v α -poloze \Rightarrow vyšší hmotnost, např. pro methyl m/z 58, atd.)
- \Rightarrow při migraci náboje ion $[M-CH_3CHO]^{+}$ (tj. $[M-44]^{+}$)
- charakteristické ztráty alifatické: $[M-1]^+$, $[M-H_2O]^+$, $[M-CO]^+$, $[M-CH_3CHO]^+$
- pro aromatické charakteristické ztráty $[M-1]^+$ a $[M-CHO]^+$ (tj. M-29)

Ketony

- charakteristické ionty: produkty α -štěpení $[R_1CO]^+$ a $[R_2CO]^+$, méně intenzivní produkty i-štěpení $[R_1]^+$, $[R_2]^+$
- molekulární ion většinou pozorován, zejména pro aromatické ketony poměrně intenzivní
- McLaffertyho přesmyk \Rightarrow 58 (methyl), 72 (ethyl), 86 (propyl), atd.
- pro methylketony velmi intenzivní ion $[CH_3CO]^+$ (m/z 43), pro fenyلكetony $[C_6H_5CO]^+$ (m/z 105)

Estery

- McLaffertyho přesmyk, charakteristické ionty pro R_1COOR_2 : $[R_1]^+$ (i-štěpení), $[R_1CO]^+$ (α -štěpení), $[R_2O]^+$ (i-štěpení)

Karboxylové kyseliny

- M^{+} málo intenzivní pro alifatické, pro aromatické vyšší intenzita
- McLaffertyho přesmyk - m/z 60 \Rightarrow velmi charakteristický ion, často základní pík spektra, kromě toho další charakteristický ion m/z 73
- mohou být ztráty pozorovány OH, COOH
- ideální pro kyseliny je použití měkkých ionizačních technik při záznamu záporných iontů, pak pozorujeme ionty typu $[M-H]^{-}$

Dusíkaté látky (aminy, nitrily, amidy, nitrolátky, azolátky)

■ nejdříve určení M_R , identifikace lichého či sudého počtu dusíků, výpočet R+DB, posouzení přítomnosti M+2 prvků, potom hledání intenzivních iontů OE^{+} a jejich interpretace, hledání charakteristických sérií iontů $\Delta m/z=14$

Aminy

→ charakteristické intenzivní ionty vznikající α -štěpením zcela analogicky jako u alkoholů, pro primární aminy tedy $[CH_2NH_2]^+$ (m/z 30), atd. pro sekundární a terciální (sudá hmotnost těchto iontů!!)

→ charakteristické série $[(CH_2)_xNH_2]^+$ m/z=30, 44, 58, atd.

Nitrily

■ pro alifatické často chybí molekulární ion, pozorujeme ionty $[M-1]^+$, $[M-HCN]^+$ (tj. M-27) a $[M-H_2CN]^+$ (tj. M-28), někdy i $[M-15]^+$

■ nitrilová série $[(CH_2)_xCN]^+$ - 40, 54, 68, 82, atd.

Amidy

■ McLaffertyho přesmyk - m/z 59 (substituované na α -uhlíku vyšší m/z)

■ série iontů $[(CH_2)_xCONH_2]^+$ m/z 44, 58, 72, atd. (m/z 72 bývá intenzivní)

Nitrolátky

■ aromatické nitrolátky mají intenzivní molekulární ion

→ charakteristické fragmentové ionty: $[M-O]^+$ (pro o-nitrolátky $[M-OH]^+$, $[M-NO]^+$, $[M-NO_2]^+$, pro aromáty též $[M-NO-CO]^+$, pro dinitrolátky $[M-2NO_2]^+$ (m/z: O (16), OH (17), NO (30), NO_2 (46), NO+CO (58))

Azolátky

■ charakteristická ztráta N_2 přesmykem, sudý počet dusíků - sudá hmotnost

Sírné sloučeniny (thioly, sulfidy)

■ nejdříve určení M_R , výpočet R+DB, posouzení přítomnosti M+2 prvků (po vyloučení nebo odečtení intenzit Cl a Br určení počtu atomů S), potom hledání intenzivních iontů OE^{+} a jejich interpretace, hledání charakteristických sérií iontů $\Delta m/z = 14$)

■ thioly a sulfidy jsou analogií alkoholů a éterů, ale posun sérií těchto iontů +16 m/z (náhrada kyslíku sírou odpovídá $\Delta m/z = 32-16$) - $[HS(CH_2)_x]^+$ m/z 47, 61, 75, 89, atd.

■ molekulární ion poměrně intenzivní (pro primární alifatické thioly 5-100%)

■ charakteristická ztráta pro thioly: $[M-H_2S]^+$ (tj. M-34), pro sekundární nebo terciální thioly spíše vznik EE^+ $[M-HS]^+$, aromatické navíc $[M-CS]^+$

■ sulfidy: na rozdíl od thiolů chybí ztráty H_2S nebo HS , jinak analogie éterů s posunem série o 16 - charakteristické ionty vznikající α -štěpením $[R_1SCH_2]^+$ a $[R_2SCH_2]^+$