

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.)

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, pak spíše ionty s vyšším počtem vodíků v sérii (např. 39, 52, 65, 77), pokud je substituent elektronakceptorní, 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 $[C_7H_8]^{+\bullet}$ (ion $OE^{+\bullet}$) - 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 na benzenovém jádře)
- 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 $\Delta m/z = 0.5$)

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)

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

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^- $[\text{AB}]^{+\bullet}$ mohou teoreticky vzniknout dvě série iontu a radikálu: $[\text{A}]^+$ a $\text{B}\cdot$ anebo $\text{A}\cdot$ a $[\text{B}]^+$

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

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

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

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

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 $M^{+\bullet}$:

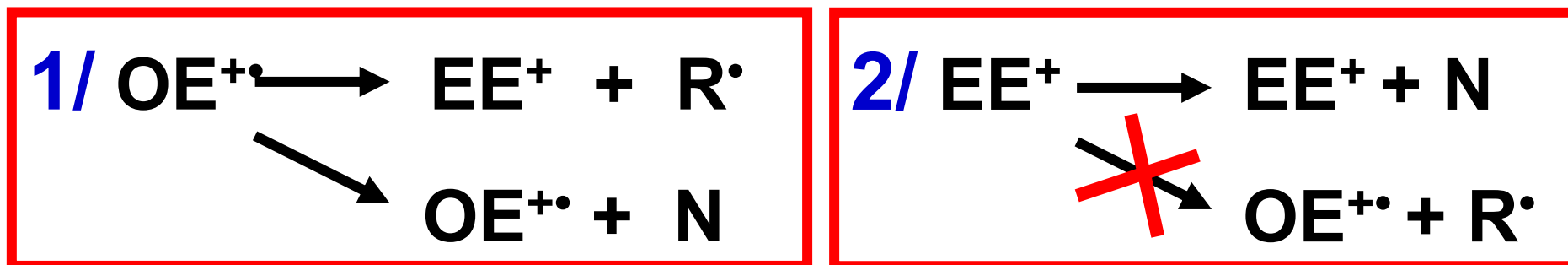
aromáty > konjugované olefiny > cyklické látky > sulfidy > nerozvětvené uhlovodíky > ketony > aminy > estery > etery > karboxylové kyseliny > rozvětvené uhlovodíky > alkoholy

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^- ($\text{OE}^{+\cdot}$) – 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 $\text{OE}^{+\cdot}$, a proto ve spektru většina iontů je EE^+ (všechny $\text{OE}^{+\cdot}$ ionty je třeba poznat a pečlivě zkoumat!)

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: $R + \cdot CR_3 \rightarrow R\cdot + [CR_3]^+$
- přítomnost heteroatomu: $R + \cdot YR \rightarrow R\cdot + [YR]^+$
- 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: $N > S, O, \pi, R^\bullet > Cl > Br > I$**

Nasycená skupina:



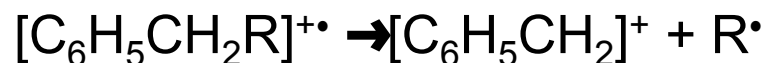
- typické pro karbonylové sloučeniny (obecně nenasycený heteroatom):



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

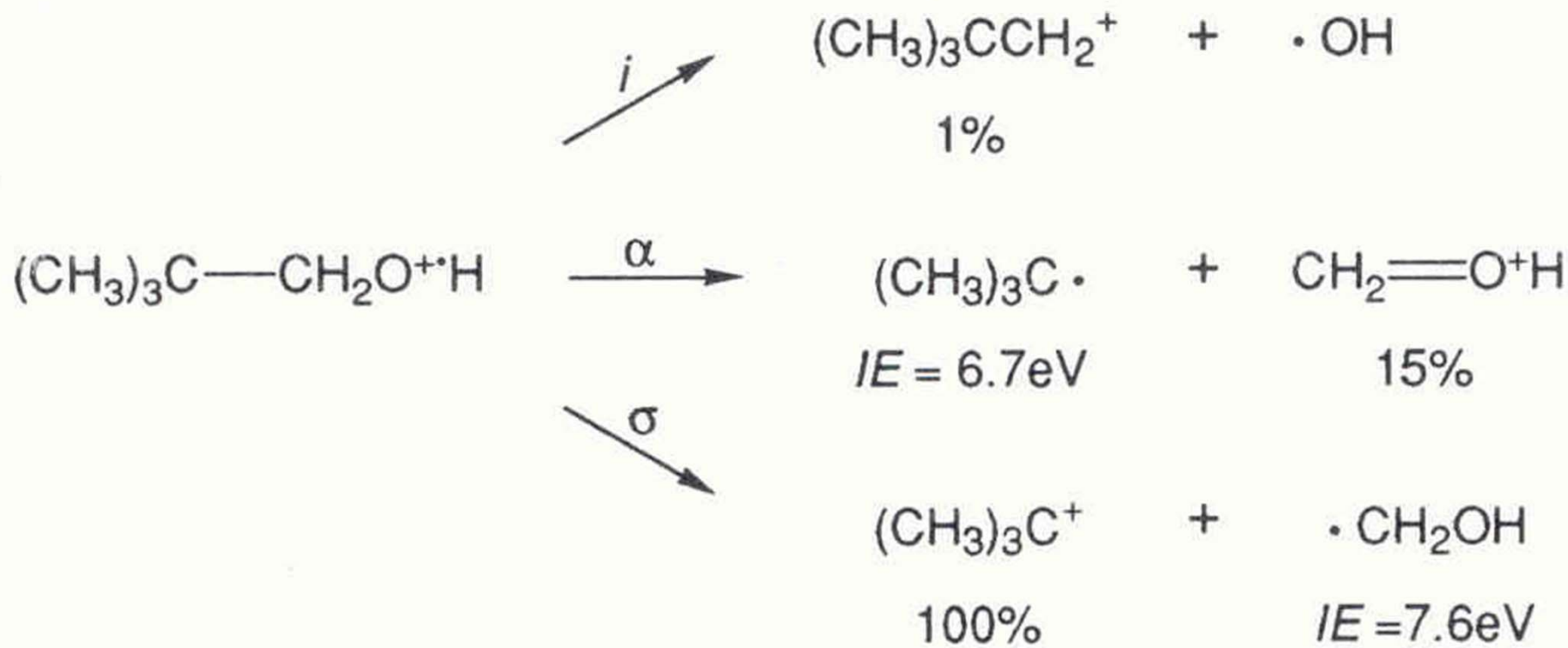
OE⁺ ionty:



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) $[ABCD]^{+\bullet} \rightarrow [AD]^{+\bullet} + B=C$

- pokud je přesmyková reakce specifická a dobře popsána 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 $OE^{+\bullet}$

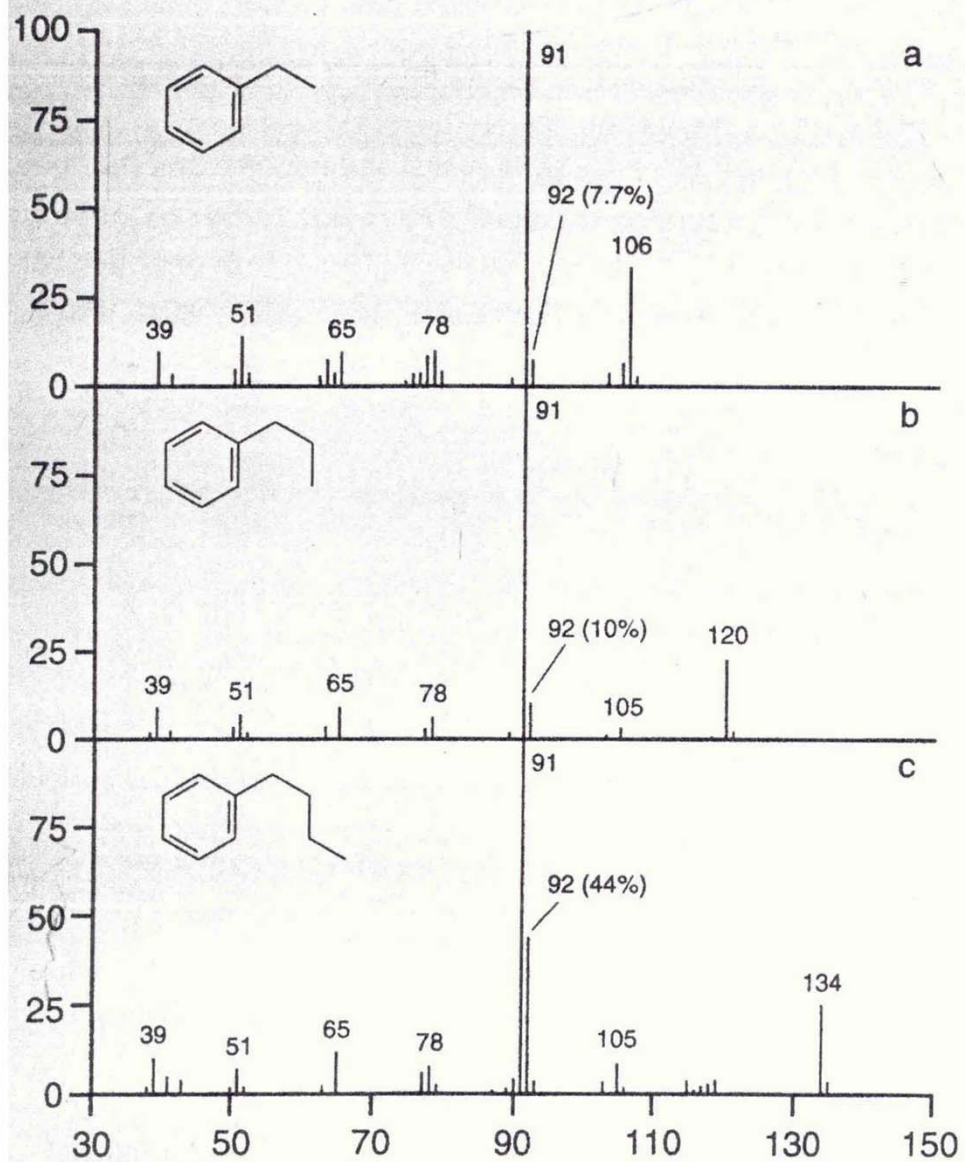
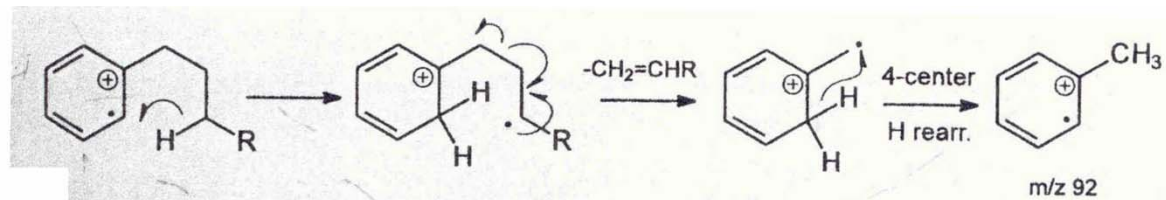
2/ sloučenina s dvojnou vazbou

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



m/z