

HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE

Prof. RNDr. Jan Vřešťál, DrSc.

Doc. RNDr. Pavel Brož, Ph.D.

**MASARYKOVA UNIVERZITA,
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA,
KATEDRA TEORETICKÉ A FYZIKÁLNÍ CHEMIE,**

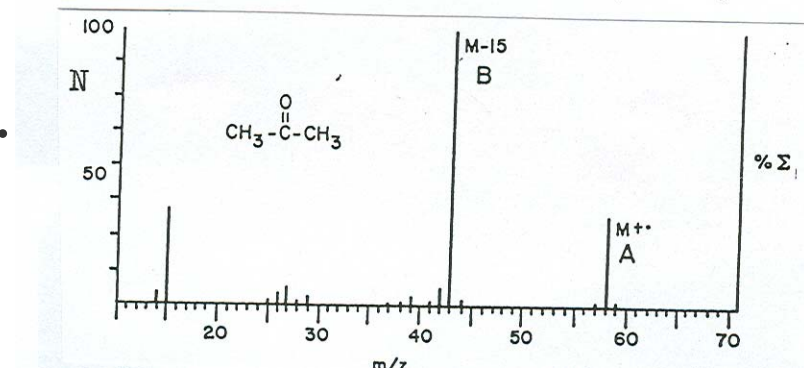
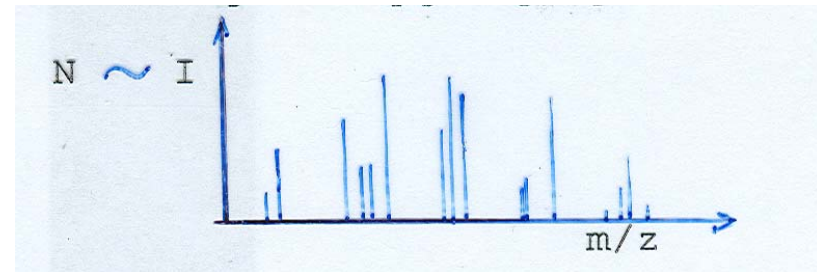
Sylabus přednášky

- **1. Postavení hmotnostní spektrometrie** mezi spektrometrickými metodami.
Fyzikálně-chemické a analytické informace. Základní a molekulární pík.
- **2. Ionizace nárazem elektronů.**
Podmínky ionizace nárazem elektronů. Kritické potenciály, fragmentace. Statistická teorie fragmentace. Ionizace polem.
- **3. Hlavní typy reakcí** monomolekulárního rozpadu iontů organických sloučenin.
Štěpení vazeb. Přesmyky.
- **4. Metody chemické ionisace (CI a NCI).**
Ionisace při atmosferickém tlaku (API a APCI).
Fragmentace quasimolekulárních iontů. Kondenzační reakce.
- **5. Metody desorpce:**
elektrickým polem, laserem, plazmou ^{252}Cf , rychlými atomy a ionty.
- **6. Hmotnostní analyzátory I.** Základní pojmy vakuové techniky. Sektorové hmotnostní spektrometry. Přístroje s dvojitou fokusací. Detekce metastabilních iontů.
- **7. Hmotnostní analyzátory II.** Dynamické analyzátory. Kvadrupólové hmotnostní spektrometry. Monopólový analyzátor. Iontová past. Iontová cyklotronová rezonance. Průletové hmotnostní spektrometry. Detektory iontů.

- **8. Kombinace chromatografických metod s hmotnostní spektrometrií I.** Plynová chromatografie - GC/MS, SFC/MS, TLC/MS.
- **9. Kombinace chromatografických metod s hmotnostní spektrometrií II.** Kapalinová chromatografie - LC/MS.
Termosprej, elektrosprej, particle beam.
- **10. Tandemová hmotnostní spektrometrie.**
Srážková aktivace. Uspořádání sektorových tandemových spektrometrů. Iontová past jako tandem. Interpretace hmotnostních spekter.
- **11. Kvantitativní hmotnostní spektrometrie organických sloučenin.** Typová spektra. Isotopické píky. Zředovací analýza.
- **12. Hmotnostní spektrometrie v anorganické chemii.**
Analýza povrchů pevných látek - SIMS. Stopová analýza - SSMS, ICP-MS.
- **13. Vysokoteplotní hmotnostní spektrometrie.**
Analýza rovnovážných tenzí par. Získávání termodynamických údajů.
Hmotnostní spektrometrie pro pevné látky (DIP).
- **14. Netradiční hmot.spektrometrie:**
membránový vstup (MIMS), elektrochemický vstup (DEMS). Správná laboratorní praxe. Knihovny spekter. Současné komerční hmotnostní spektrometry.

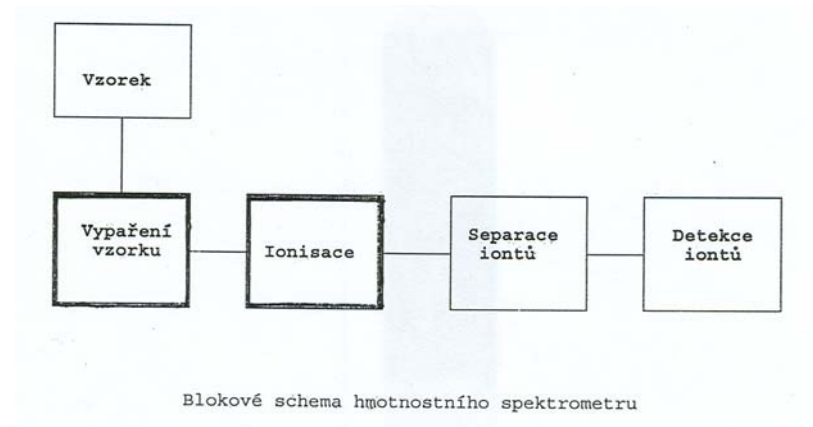
1. Postavení hmotnostní spektrometrie mezi spektrometrickými metodami

- Hmotnostní spektrometrie
- Spektroskopické metody:
- $\Delta E = E_j - E_k = f(x)$
- fyzikální vlastnosti molekul v daném stavu
- Hmotnostní spektrometrie:
- $N_{I+}(m/z)$, $N_{I-}(m/z)$,
- společné vnější znaky
- Destrukční metoda, citlivost ng, pg (až fg, ag).
- Hmotnostní spektrum: $N \sim I = f(m/z)$
- Základní pík, molekulový pík, píky fragmentů



- **Hmotnostní spektrometr:**
- - tvorba iontů
- - separace iontů
- - registrace iontů

- / prostředí - vakuum /



■ Historie

- J.J.Thomson(1910)-parabolový spektrograf ($\text{Ne}^{20}, \text{Ne}^{22}$)

- W.F.Aston- dvojí fokusace, fotografická detekce

- A.J.Dempster-ionisace nárazem elektronů,

- detekce el., izotopická analýza (Pt, Ir)

- organická analýza - první komerční přístroj: 1942

- dynamické analyzátoři: 1948-ICR, 1955-TOF, 1958-Q

- knihovna spekter: 1947

- těkavé org.látky = omezení hmot.spektrometrie -

- nové ionisační a desorpční techniky:

 - CI, FD, PD, LD, FAB.....

- kombinované metody: GC/MS(1957), LC/MS, MS/MS,

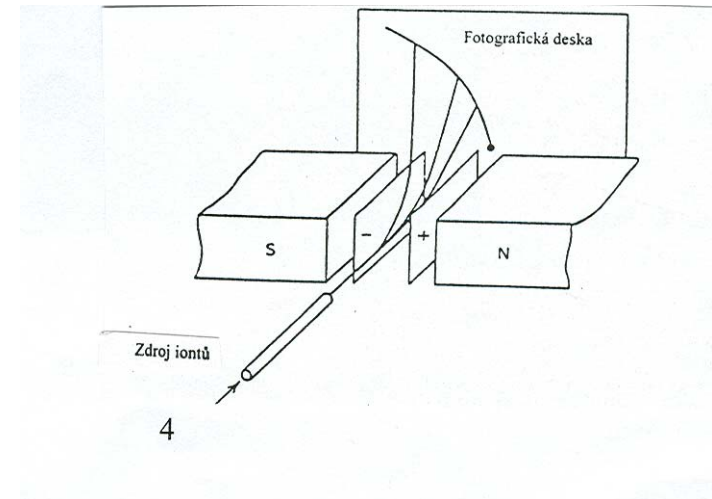
 - ICP/MS.....

- **Čs.hmot.spektroskopie:**

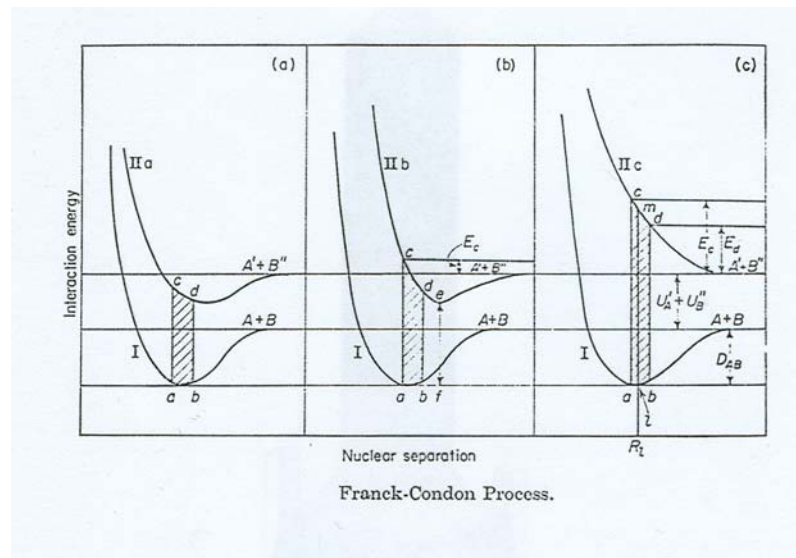
- 1953-první čs.přístroj vlastní konstrukce (V.Čermák, V.Hanuš a.j.)

- 1967-komerční GC/MS (LKB 9000) na VŠCHT Praha

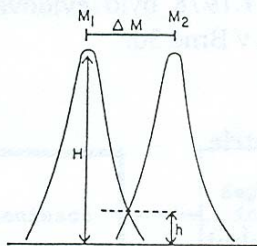
- 1978-44 přístrojů v ČSSR.



- **Fyzikálně - chemické vlastnosti molekul**
- Kritické potenciály:
- IE(M) - ionizační energie
- AE(F+)M - energie potřebná pro vznik fragmentu
- Reaktivita iontů: monomolekulární rozpady ionisovaných molekul
- bimolekulární reakce iontů s molekulami
- Termochemické veličiny: PA(M) - protonová afinita ($PA = \Delta H^\circ$)
- GB(M) - bazicita v plynném stavu ($GB = \Delta G^\circ$)



- **Kvantitativní chemická analýza**
- Použití hmotnostní spektrometrie:
- **izotopická měření**
- - relativní atomová (molekulová) hmotnost (sumární vzorce)
- - izotopické značení, zřed'ovací analýza (datování)
- **stopová analýza**
- - znečistění UHV, netěsnosti vakuových aparatur, tenze par kovů,
- - dopingové kontroly (ppb) (GC/MS)
- **kinetická analýza**
- - rychlé děje (hoření, pyrolýza, exploze, výboje)
- - respirační analýza (vdech/výdech)
- **speciální analýzy –**
- analýza složitých směsí (GC/MS),
- analýza povrchů (SIMS)



OBR.4. Rozlišovací schopnost při 15% překryvu čar.

- **Identifikace látek a objasňování struktury**
- **Hmotnostní spektra =**
- **f (způsobu ionisace iontů a způsobu separace iontů)**
- **spektrum není jen vlastností molekul**
- **spolupráce s jinými metodami (NMR, IR,...)**
- **Elementární složení iontů - jednoznačné v hmotnostní spektrometrii**
- **vysokého rozlišení**
- **(do jisté míry lze nahradit měřením intenzity**
- **izotopických píků (M+1), (M+2) ...)**
- **Identifikace sloučenin - sbírky spekter**
- **- kombinace spektroskopických a jiných**
- **chemických dat**
- **Objasňování struktury - rozpad monomolekulárních iontů**
- **- fragmentace, přesmyky**
- **- chování modelových sloučenin nebo srovnání**
- **s kvantově-chemickými výpočty**

Fragmentace příbuzných sloučenin (stejný základní skelet)

rozdíly: různé substituenty ve stejných fragmentech

různé fragmenty podle místa štěpení molekul

Hmotnostní spektra - informace o základním typu struktury, ne o funkčních skupinách

Pokroky v určování struktury: nové ionizační techniky (CI, PD, FAB, FD)

nové separační techniky (GC/MS, LC/MS, ...)

nové vyhledávací programy

Počet publikací - roste podobně jako počet publikací s NMR a RTG tematikou

(Počet publikací s klasickými spektroskopii stagnuje)

Význam: Velký objem informace z malého objemu látky

(destrukční metoda s mizivě malou spotřebou materiálu)

Nevýhody: Značné náklady, nutnost čištění aparatury

2. Ionizace nárazem elektronů

- **Ionizace** = generování iontů atomů nebo molekul sledovaných látek
 - závisí na skupenství látky, stupni fragmentace apod.
- **Druhy**
 - termická
 - jiskrová
 - **elektronovým paprskem**
 - chemická
 - **ionizace polem**
 - desorpce polem
 - desorpce laserem nebo plasmou
 - rychlými atomy a ionty (FAB)

Termická ionizace

- Dempster 1918
- kovy a jejich sloučeniny (nižší IP) $< 9 \text{ eV}$ \Rightarrow
nemožnost vzniku vícemocně nabitých iontů \Rightarrow
jednoduchá spektra
- pevný vzorek nanesen na kovové vlákno (W, Re apod.) a ionty generovány termickou povrchovou ionizací při $T \sim 2000 \text{ }^\circ\text{C}$
- při procesu je odpařeno rozpouštědlo, vzorek zplyněn a tepelně disociován na atomy (ty předají horkému ionizačnímu vláknu elektron)

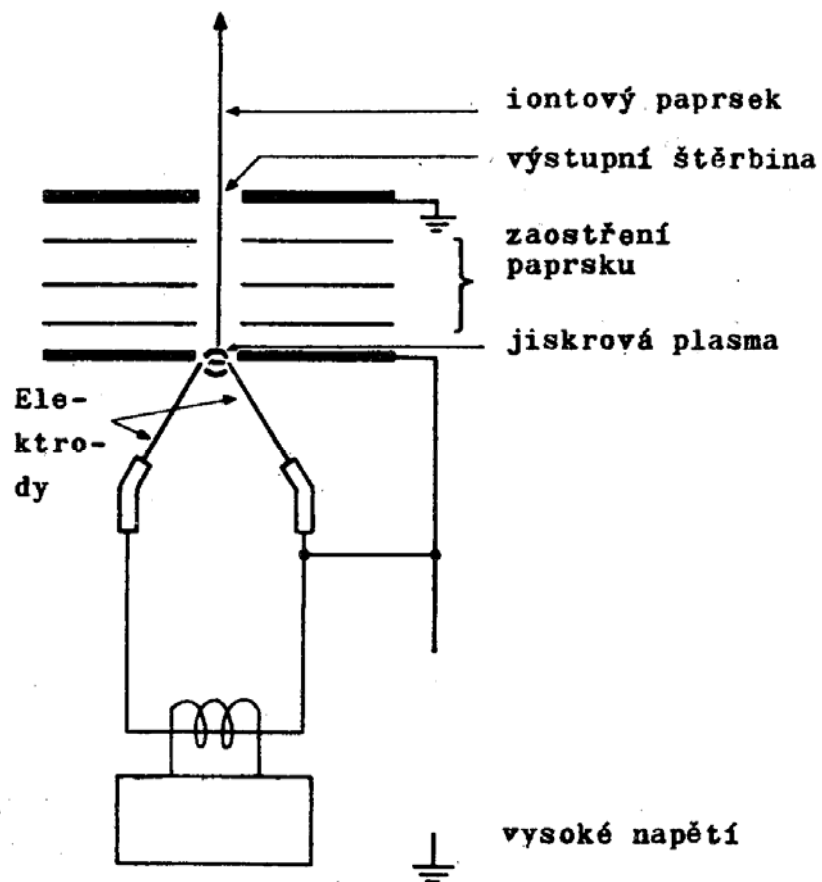
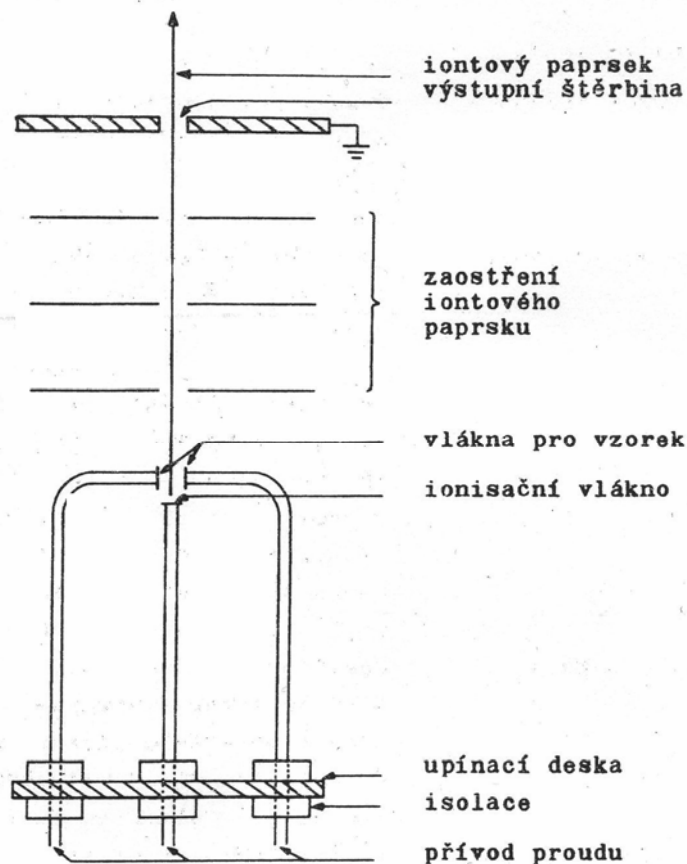
Jiskrová ionizace

- kovy (i v biologických materiálech)
- vzorek nanesen na elektrody, mezi kterými probíhá výboj (100 kV)
- elektrody mohou být vyrobeny i přímo ze vzorku (případně směs s velmi čistým uhlíkem)
- velmi rychlé odpaření vzorku bez oddělení jednotlivých složek vzorku
- vznikají i vícenásobné ionty (Fe^{3+}) a iontové klastry (Fe_3^+) ($E_J > E_T$)
- velký rozptyl energií u iontů
- pro stopové analýzy nečistot (polovodiče, supravodiče apod.)

- Schematické znázornění iontového zdroje pro ionizaci:

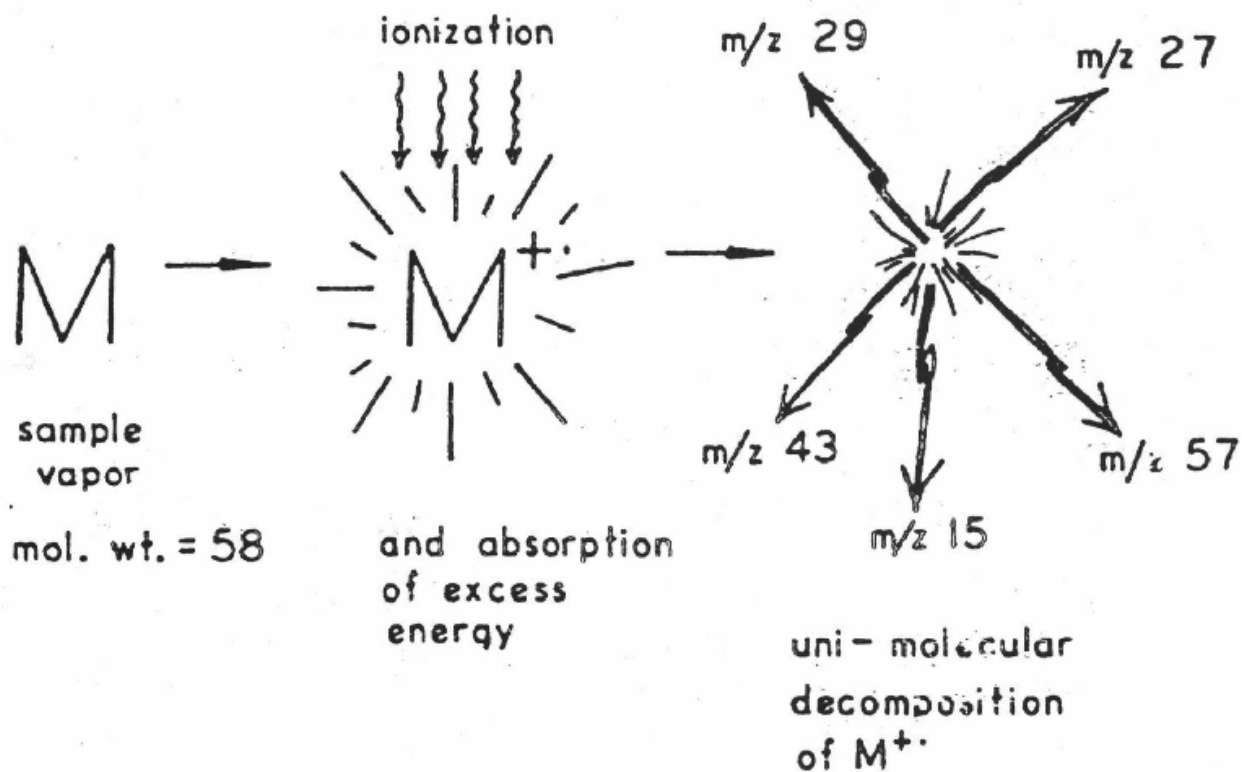
termickou

jiskrovou



Ionizace elektronovým paprskem (EI)

- Technika vyvinuta r. 1920
- Bombardování molekul vzorku v g stavu elektrony
- *Schematické znázornění děje*





e^-_B bombardující elektron před kolizí

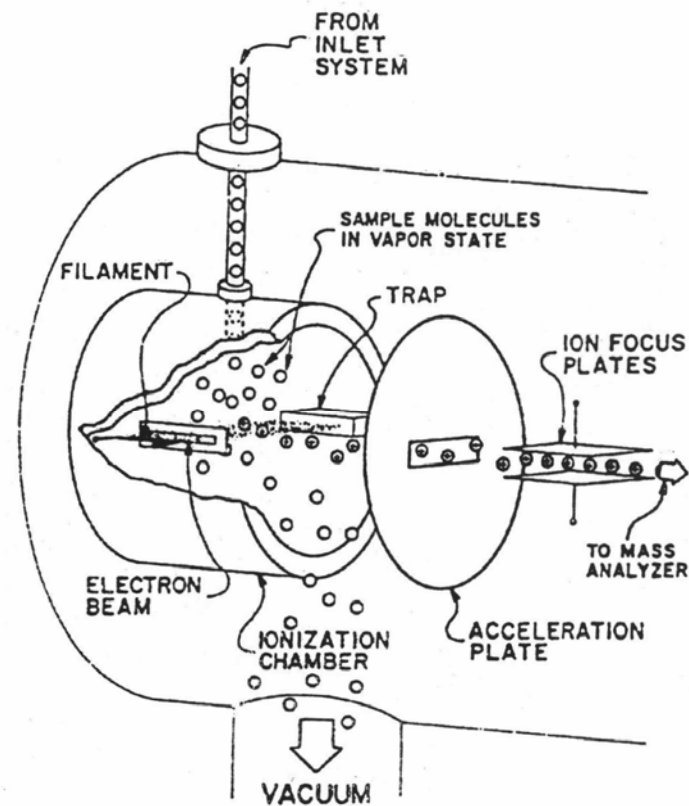
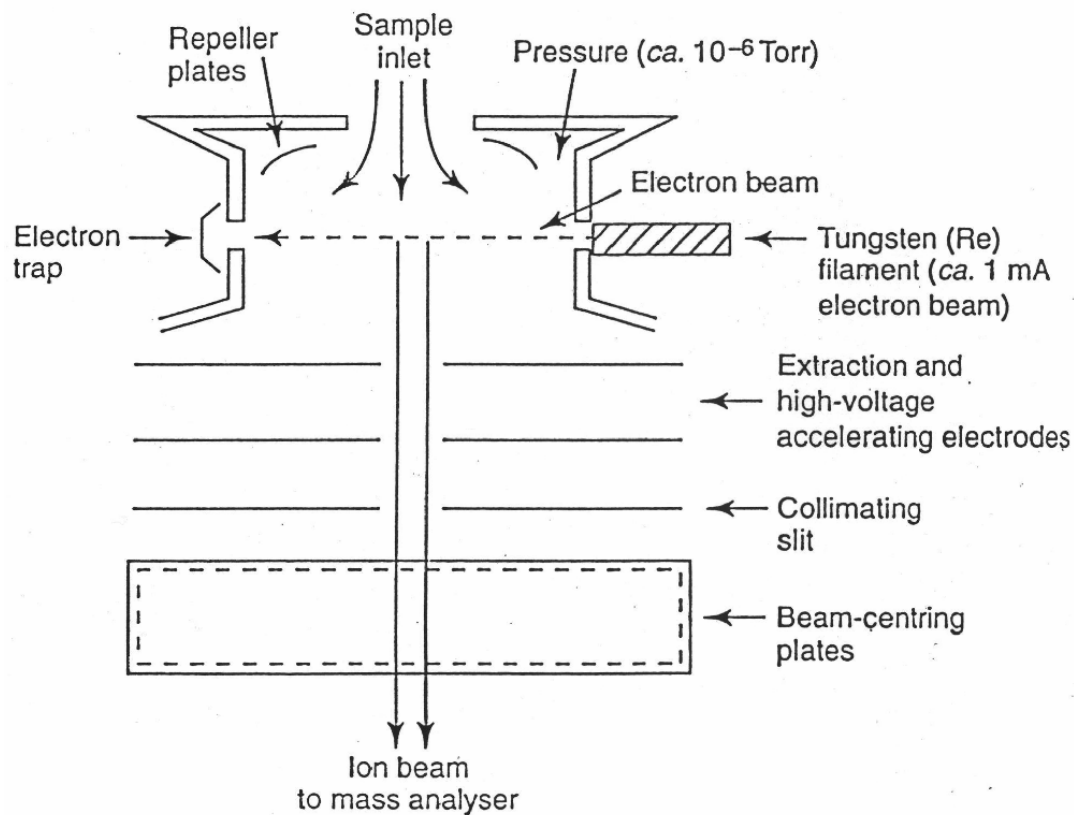
$M^{+\bullet}$ ion radikál molekuly (*kation radikál*)

M .. molekula vzorku

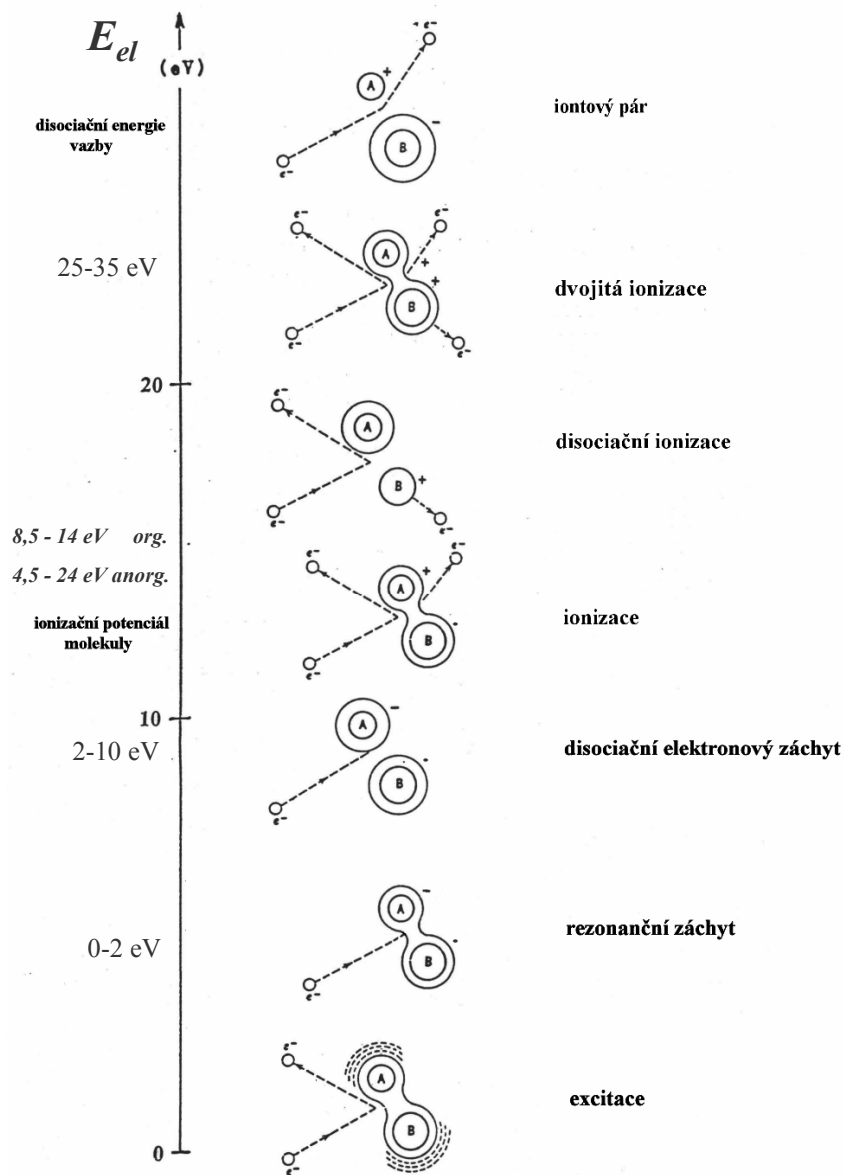
e^-_E .. emitovaný elektron

e^-_B .. bombardující elektron po kolizi

■ Schematické znázornění iontového zdroje pro el. impact



■ *Schematické znázornění nepružných srážek elektronů s dvouatomovými molekulami v plynném stavu*



! Ve skutečnosti jde !
o interakci pole e^-
a molekuly

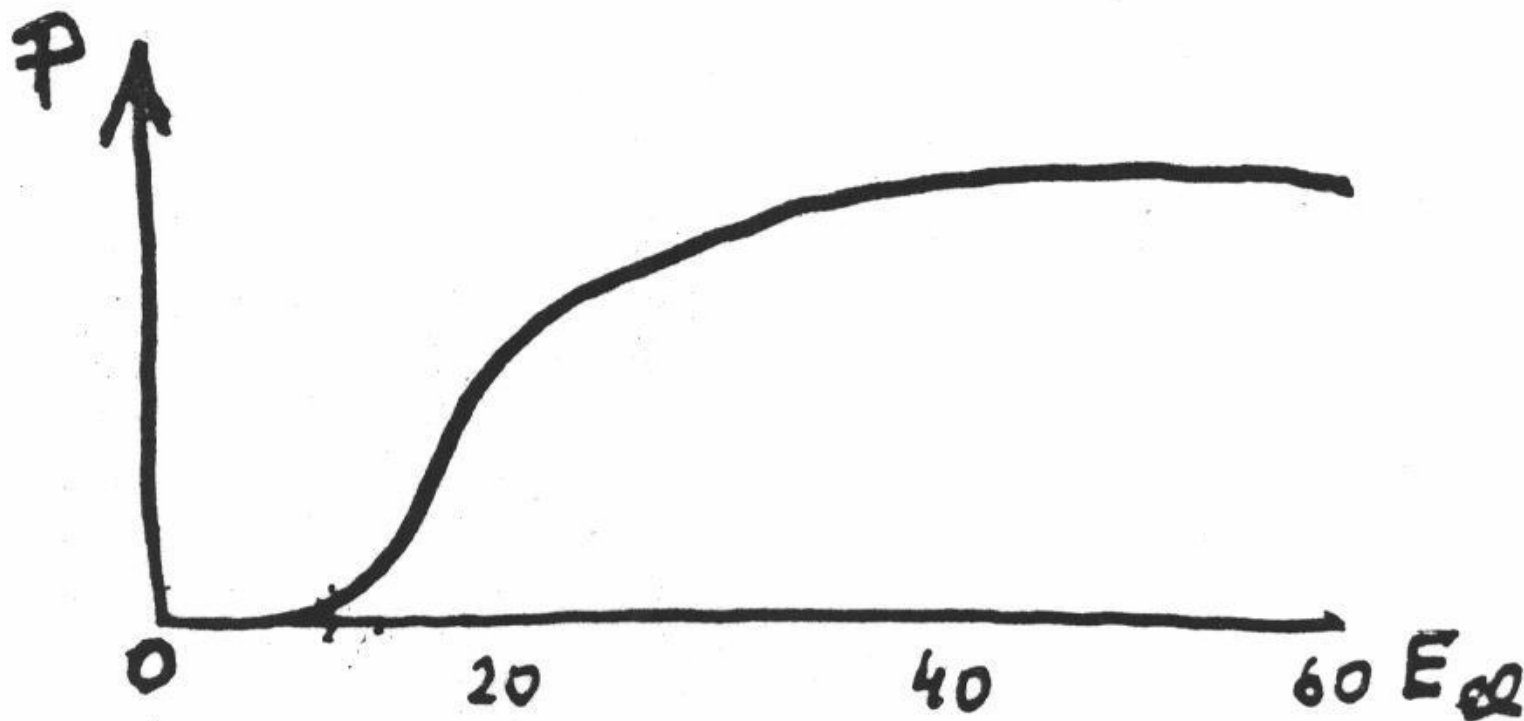
MS
pozitivních
iontů

← měření ionizačních potenciálů

MS
negativních
iontů

- **Pravděpodobnost ionizace =**

počet srážek ionizujících (1cm,1torr,0°C) / počet srážek celkem



- Kolem hodnoty 30 eV je již fragmentační obraz ustálený a ionizační účinnost elektronů málo závislá na jejich energii

Ionizační potenciály

- *Atomy a anorganické sloučeniny*

Atom	IP (eV)	Atom	IP (eV)	Sloučenina	IP (eV)	Sloučenina	IP (eV)
H	13,595	As	9,81	NH ₃	10,34	ND ₃	11,47
He	24,581	Se	9,75	HCN	13,86	H ₂ O	12,60
Li	5,39	Br	11,84	H ₂	15,44	CO	14,1
C	11,256	I	10,454	F ₂ O	13,7	COCl ₂	11,77
N	14,53	O	13,614	ClO ₂	11,1	ClO ₃	11,7
F	17,418	Na	5,138	NO	9,25	N ₂ O	12,9
Mg	7,644	Al	5,984	NO ₂	9,91	BH ₃	10,09
Si	8,149	P	10,484	B ₂ H ₆	12,1	BF ₃	15,5
S	10,357	Cl	13,01	SiH ₄	12,2	SiCl ₄	11,6
K	4,339	Ca	6,111	SiO ₂	11,7	H ₂ S	10,45
Fe	7,87	Zn	9,391	CS ₂	10,15	SO ₂	13,4
Cu	7,724	Ge	7,88	PCl ₃	12,3	TiCl ₄	11,7

Ionizační potenciály

- pokračování

■ Organické sloučeniny

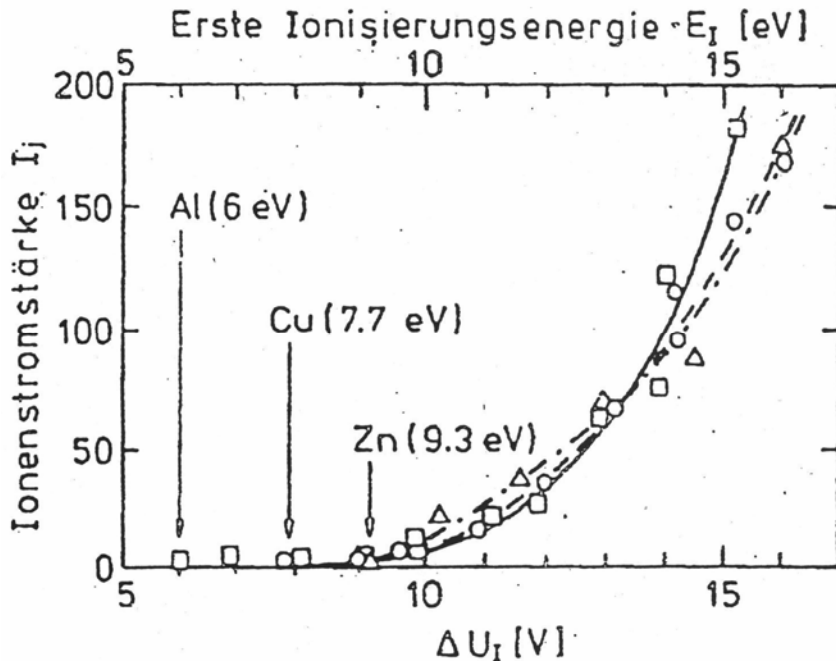
Sloučenina	IP (eV)	Sloučenina	IP (eV)	Sloučenina	IP (eV)
methan	13,07	acetylen	11,40	ethylen	10,60
ethan	11,65	allen	10,16	cyklopropen	9,95
cyklopropan	10,23	propan	11,21	vinylacetylen	9,9
butan	10,80	isobutan	10,79	cyklopentadien	8,7
cyklobutan	10,58	benzen	9,31	toluen	9,20
cyklohexan	10,3	naftalen	8,26	fluorbenzen	9,67
chloroform	11,42	CCl ₄	11,1	CH ₂ Cl ₂	11,4
methylchlorid	11,42	ethylchlorid	11,18	propylchlorid	10,86
ethylbromid	10,49	brombenzen	9,41	acetonitril	12,46
ethylenimin	9,94	methylamin	9,41	dimethylamin	8,93
pyridin	9,76	formaldehyd	10,87	methanol	10,95
ethylenoxid	10,65	keten	9,4	ethanol	10,65
aceton	9,89	propanol	10,20	furan	9,00
diethylether	9,72	fenol	9,01	anisol	8,56
HCO ₂ H	11,51	glyoxal	9,48	CH ₃ CO ₂ H	10,66
CH ₃ CO ₂ CH ₃	10,27	nitromethan	11,34	thiofen	9,1

- Omezení:** $I_{el} < 200-500 \mu\text{A}$ (10^{-3} Pa) ↙ konst. pro různé plyny (He, N₂ apod.)
 $p < 10^{-3}$ Pa ; l [cm] = $5 \cdot 10^{-3} / p$ [torr] l str. volná dráha
 $T = \text{konst.}$ (kondenzace)
 $E_{el} = \text{konst.}$ 10-15 eV kovy, 70-80 eV org. látky

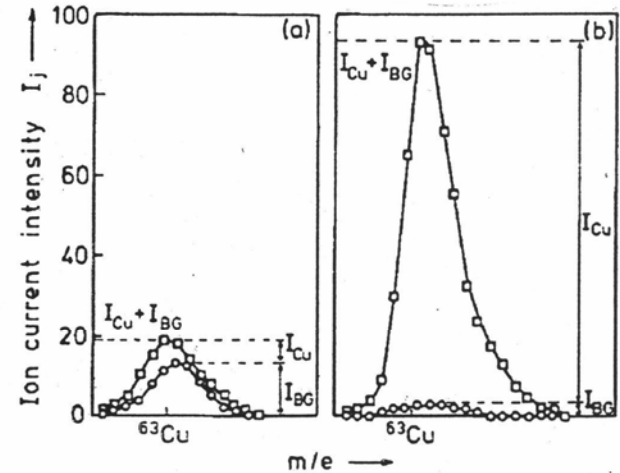
- Doba pobytu v komůrce:**

- Molekuly ≈ 1 ms
 - Ionty ≈ 1 μs
- } \Rightarrow ionizována jen část objemu plynu

ionizační potenciály kovů



vliv emisního proudu

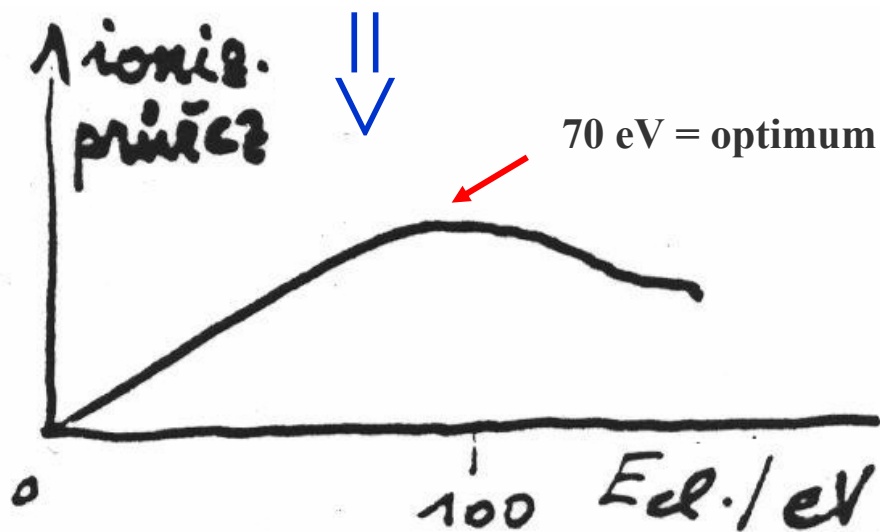


The dependence of the electrical operating conditions of the described device on the gas source employed (ionization energy: 15 eV). The intensities of the ion currents of mass 63 (^{63}Cu at 1250 K plus background gas (BG) (\square); background gas (BG) only (\circ) for: a total emission current of (a) $I_E = 400 \mu\text{A}$; (b) $I_E = 50 \mu\text{A}$.

Kritické potenciály; fragmentace

- IE (M), AE (F⁺)_A
 - ionizační potenciál molekuly
 - odpovídá IE pro objevení se iontu
 - fragmentační potenciál (*viz. dále*)
- Kritický potenciál odpovídá ionizačnímu potenciálu
 - krátká doba interakce => omezený přenos energie

vypovídá o pravděpodobnosti ionizace



$$v = \sqrt{\frac{2E}{m}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 80 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}}{9,1 \cdot 10^{-31}}} \left[\frac{m}{s} \right] = 5,6 \cdot 10^6 \left[\frac{m}{s} \right]$$

$$\phi_{molekuly} \cong 5 \cdot 10^{-10} [m]$$

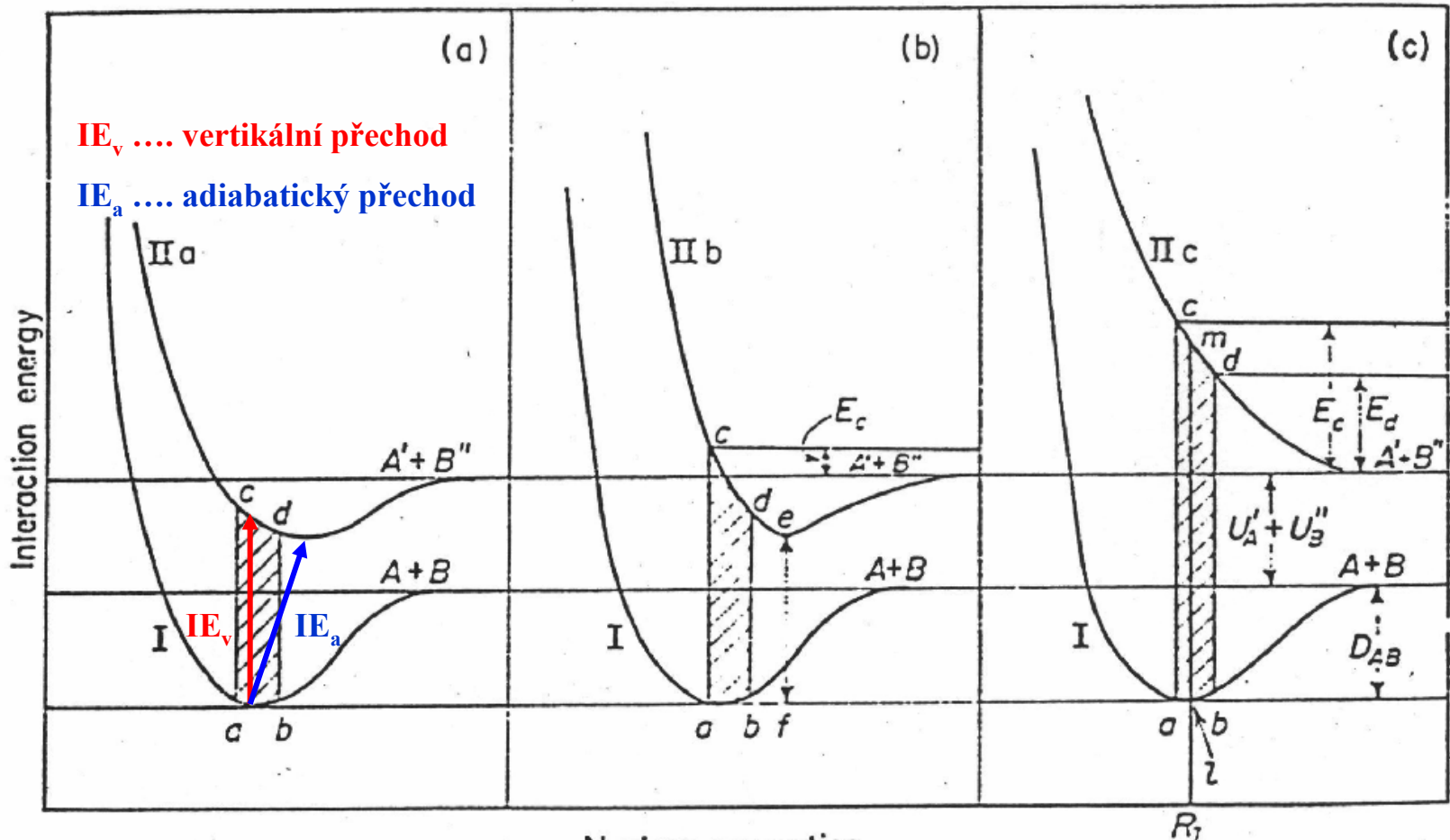
$$t = \frac{\phi}{v} \cong 10^{-16} [s]$$

frekvence vibrací $\approx 10^{-13} - 10^{-14}$ s

během ionizačního procesu zůstává nezměněna rovnovážná vzdálenost atomů – **Frank - Condon**

e⁻ přenáší na molekulu jen část své energie

- Frank - Condonův princip:** (in: R.I.Reed, Mass Spectrometry,1965)
 vibrace excitovaného elektronového stavu probíhají kolem rovnovážného počátečního rozdělení jader atomů



ideální případ – ($IE_v \approx IE_a$)
 rozdíl rovnovážných
 vzdáleností minimální

Nuclear separation
 reál – snížení stability
 radikálu = větší rozdíl

zde již otázka platnosti F.C.
 principu (vysokofrekvenční
 vibrace) \Rightarrow disociace

Energie ionizovaných molekul, vícenásobné ionty

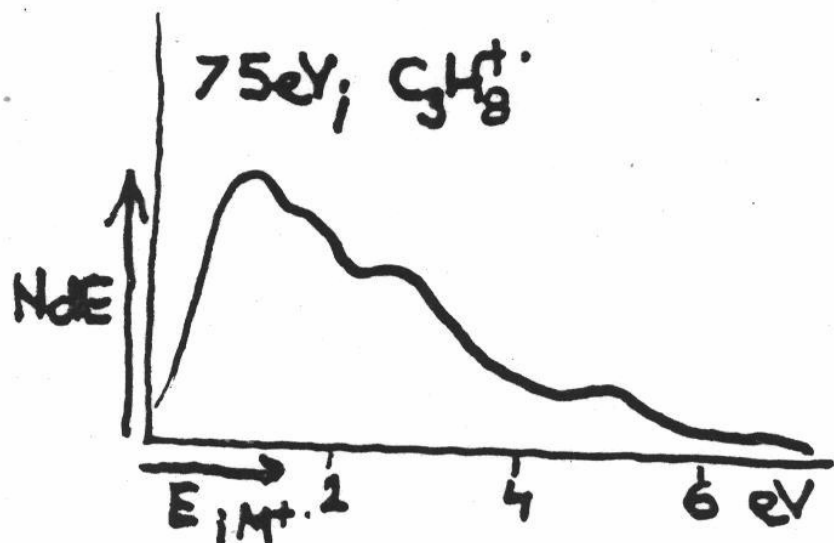
- Adiabatické přechody nebo přechody do nevázných stavů nejsou vyloučeny => při ionizaci mohou vznikat i **vícenásobně nabitě ionty**
 - Pravděpodobnost, že molekula získá při běžně používaných hodnotách IE (70 eV) energii vyšší než je její ionizační potenciál IE (M) (nad 5 eV od hodnoty IE (M)) je dosti malá
- ⇓
- Při větším převýšení mohou vznikat vícemocně nabitě ionty (další elektronově vzbuzené stavy), tzn. nejen pouhá excitace ionizovaných molekul rotačně vibračně => (IE_{II} (M)) apod.

Přebytečná energie: E_{transl} , E_{rot} , $\underbrace{E_{\text{vib}}, E_{\text{el}}}$

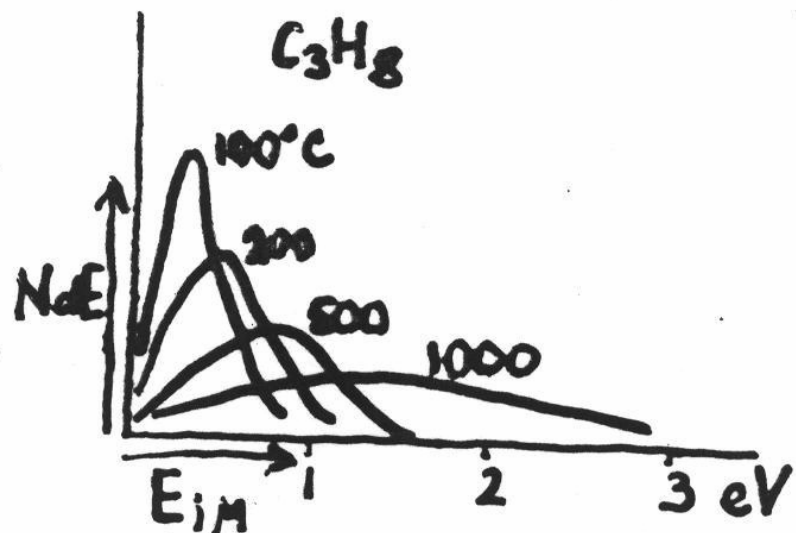
vedou k rozbití molekuly je-li $E_{\text{vib}}, E_{\text{el}} > E_{\text{vazby}}$

Teplota posiluje fragmentaci zvláště složitých molekul
(klesá zastoupení ionizovaných molekul) – převýšení disociace

*rozložení vnitřní energie ionizované
molekuly (nad IE (M))*



*rozložení vnitřní energie
pro různé teploty*



- **Fragmentační ionizace:**

monomolekulární rozpad určený obsahem vnitřní energie (paralelní a následné reakce - “metastabilní ionty”)

- **Fragmentační dráha** závisí na faktorech:

- Síla vazby, která má být přerušena
- Stabilita produktů fragmentace (ionty, neutrální molekuly)
- Vnitřní energie fragmentujících iontů
- Čas mezi tvorbou a detekcí iontu (mez 10^{-5} s)

- **Fragmentační procesy:**

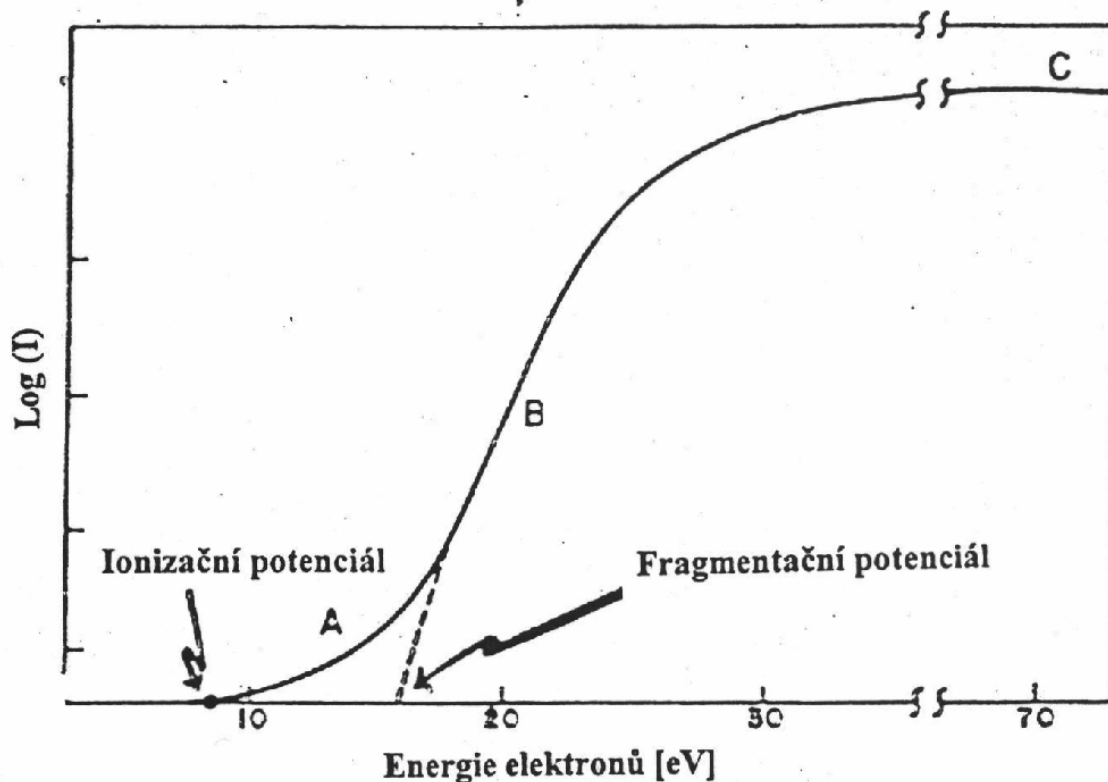
- 1. $M^{+\bullet} \longrightarrow A:^+ + N^\bullet$ (H^\bullet, OH^\bullet) kation + radikál
- 2. $M^{+\bullet} \longrightarrow A^{+\bullet} + N:$ (C_2H_4, CO apod.) kation-radikál + molekula

- **Fragmentační potenciál:**

- *Appearance potential* odpovídá celkové energii pro ionizaci molekuly a fragmentační procesy

- *Vztah mezi tvorbou iontů a energií ionizujících elektronů (elektronvolty):*

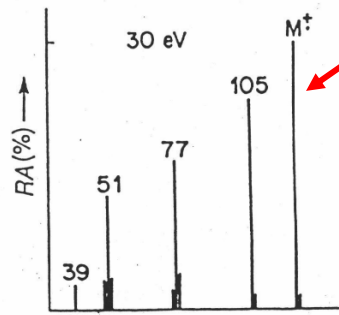
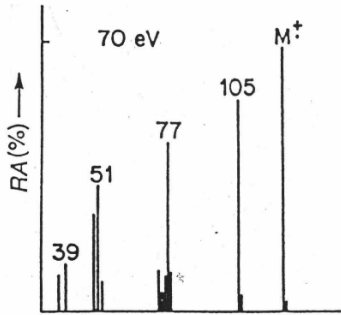
<i>oblast A</i>	=	<i>prahová oblast, tvorba hlavně molekulárních iontů;</i>
<i>oblast B</i>	=	<i>tvorba fragmentačních iontů;</i>
<i>oblast C</i>	=	<i>běžný provoz</i>



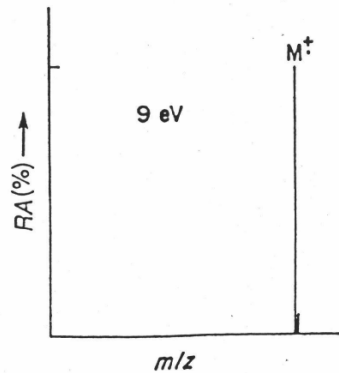
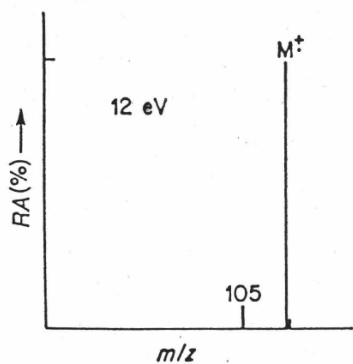
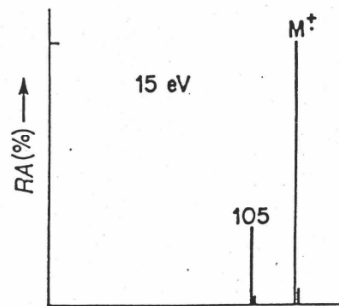
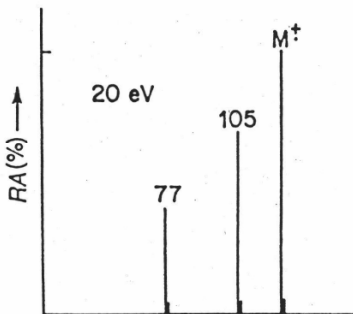
- Zjištěné hodnoty ionizačních a fragmentačních potenciálů vedou ke stanovení tvorných tepel iontů a disociačních energií vazeb

■ Vliv ionizační energie na charakter hmotnostního spektra

(C₆H₅COOH)



molekulární a zároveň i základní pík

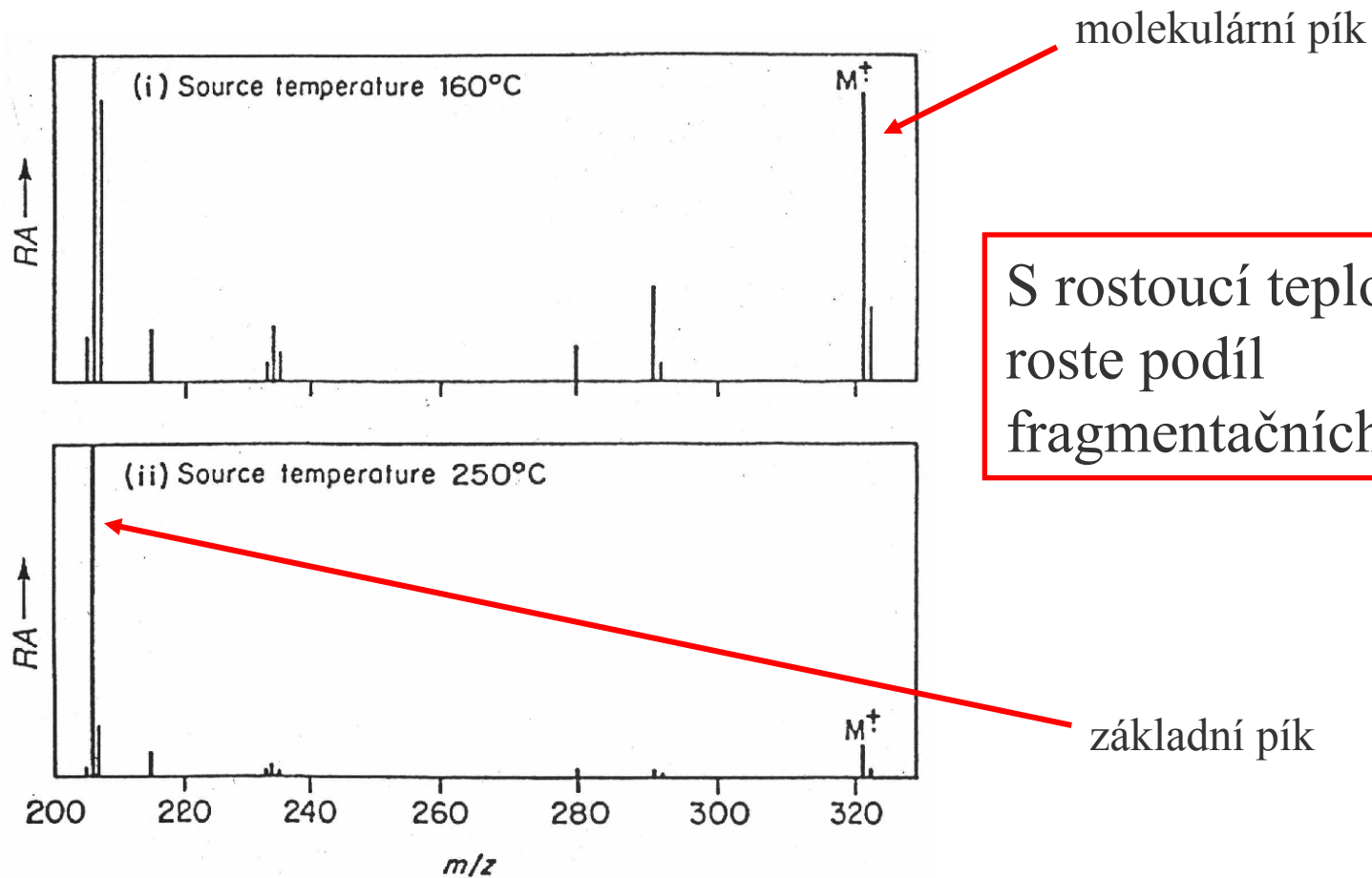


S rostoucí energií elektronů roste podíl fragmentačních iontů



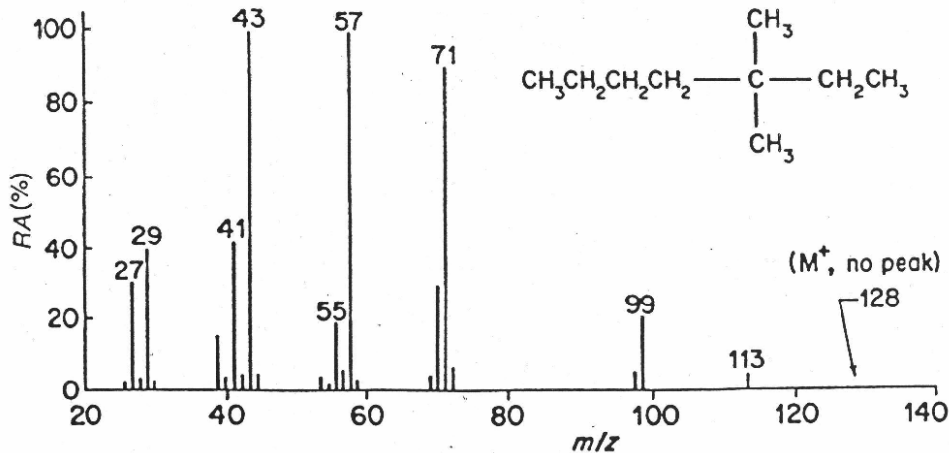
Stimulace vývoje nových ionizačních technik

■ Vliv teploty na charakter hmotnostního spektra



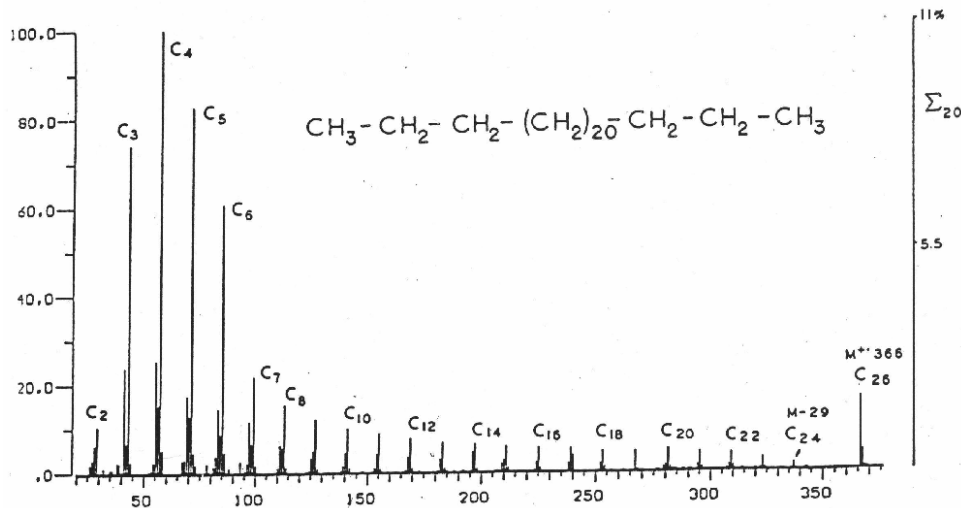
Mass spectra of the peptide derivative,
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OCONHCH}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{CONHCH}_2\text{COOCH}_3$,
recorded at (i) 160° and (ii) 250°C:

■ Vliv struktury na charakter hmotnostního spektra



Mass spectrum of nonane (C_9H_{20})

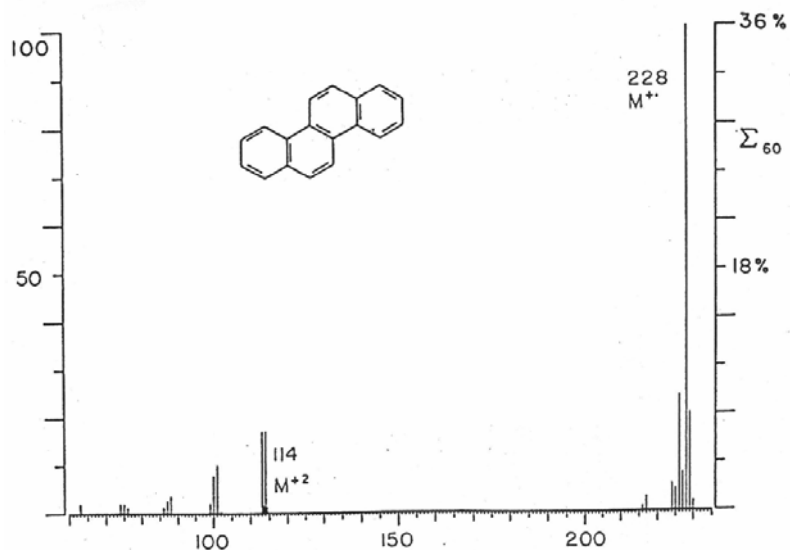
S rostoucí rozvětveností řetězce molekuly roste podíl fragmentačních iontů a může až úplně zaniknout molekulový pík



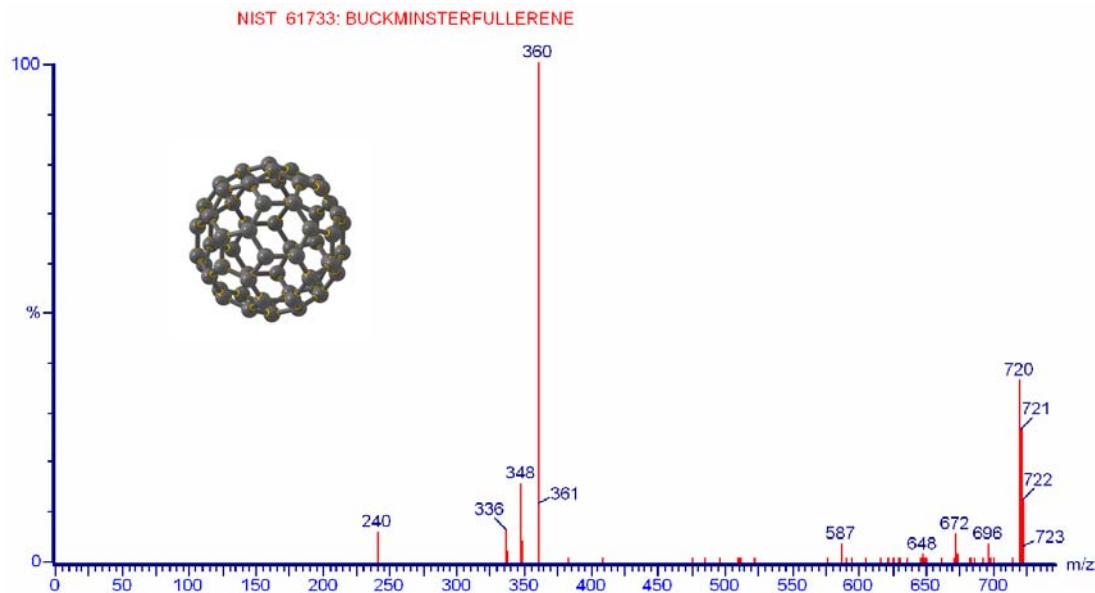
Mass spectrum (EI, 70 eV) of hexacosane.

Pravidelná skladba uhlovodíkového řetězce vede k existenci fragmentů tvořených pravidelným štěpením základní jednotky

■ Vliv struktury na charakter hmotnostního spektra - pokračování



Mass spectrum (EI, 70 eV) of chrysene.



Růst konjugace systému vede ke vzniku i vícemocně nabitých iontů



Možnost stanovení molekul s větší hmotností i na přístrojích s malým hmotnostním rozpětím

Shrnutí

- Technika EI poskytuje:
**údaj o molekulové hmotnosti a také
strukturní informace**
- Je důležité zjišťovat spektra látek vždy za
podmínek, při nichž jsou známa
(přesně definované podmínky – standardně 70 eV)
- *Některá úskalí metody:*
- Některé látky podléhají termickému rozkladu ještě před ionizací
nebo jsou po ní velice náchylné k fragmentaci díky teplotám
vyžadovaným pro zplynění
- Je často obtížné rozlišit strukturní izomery
- Některé látky jsou málo nebo netěkavé a při vyšších tlacích
často tvorba quasi-molekulárních iontů (MH^+) apod.
- **obejití použitím jiných ionizačních technik**

Statistická teorie fragmentace

- (in: R.I.Reed, Mass Spectrometry, 1965)
- **Rosenstock 1952**
- Výpočet zastoupení iontů v hmotnostních spektrech
 $E_{el} > E_{vazba} \Rightarrow$ reprodukovatelné rozpadové reakce
- **Předpoklady:**
- ionizace elektrony bez změny meziatomové vzdálenosti (Frank-Condon) – elektronově excitovaný stav
- dodatková elektronová energie se rozdělí v molekule iontu jako vibrační energie dříve, než dojde k fragmentaci
- Fragmenty – monomolekulární rozpad – následné a bočné reakce
- Rychlost reakcí – výpočet z teorie absolutních reakčních rychlostí (hustota stavů $\rho(E)$ tj. fce hustoty místo rozdělovacích partičních funkcí)

$$k_r^{(E-E_0)} = Z \left(\frac{E - E_0}{E} \right)^{N - \frac{L}{2} - 1} (E - E_0)^{\frac{L - L^\neq}{2}}$$

E	excitovaného iontu
E_0	aktivační pro rozklad
L	vnitřní rotace
L^\neq	vnitřní stupeň volnosti pro aktivovaný komplex
N	celkový vnitřní stupeň volnosti molekulárního iontu
Z	faktor

(kvazirovnováha – aktivovaný komplex)
okamžitá koncentrace v čase t

- **Semiempirická** teorie
(ověření výsledků experimentem)

R. M. Sathe

(in: R.I.Reed, Mass Spectrometry, 1965)

The Quasi-equilibrium Theory of Mass Spectra

- Předpoklady – viz. *Rosenstock*
- Výpočet podoby hmotnostního spektra je záležitost velké komplexity a je úspěšný v případě malých molekul (propan, etan, metanol, propanol atd.).
- Průběh fragmentace není statisticky nahodilý, ale závisí na výšce bariéry pro daný rozpad (tzv. kritická energie) a počtu kvantových stavů, uskutečnitelných v přechodovém stavu reakce
- Kvalitativní, popř. semikvantitativní popis kinetiky monomolekulárních rozpadů iontů podává teorie “kvazistacionárního” stavu

A. L. Wahhaftig (in: R.I.Reed, Mass Spectrometry, 1965)

The Theory of Mass Spectra and the Interpretation of Ionization Efficiency Curves

- Vztah pro rychlostní konstantu rozpadu souboru iontů o vnitřní energii E a aktivační (kritické) energii E_0 :

$$k_E = \frac{W^\ddagger(E - E_0)}{h \rho(E)}$$

počet kvantových stavů v konfiguraci přechodového stavu (mezi E_0 a E)

hustota energetických stavů v konfiguraci výchozího iontu

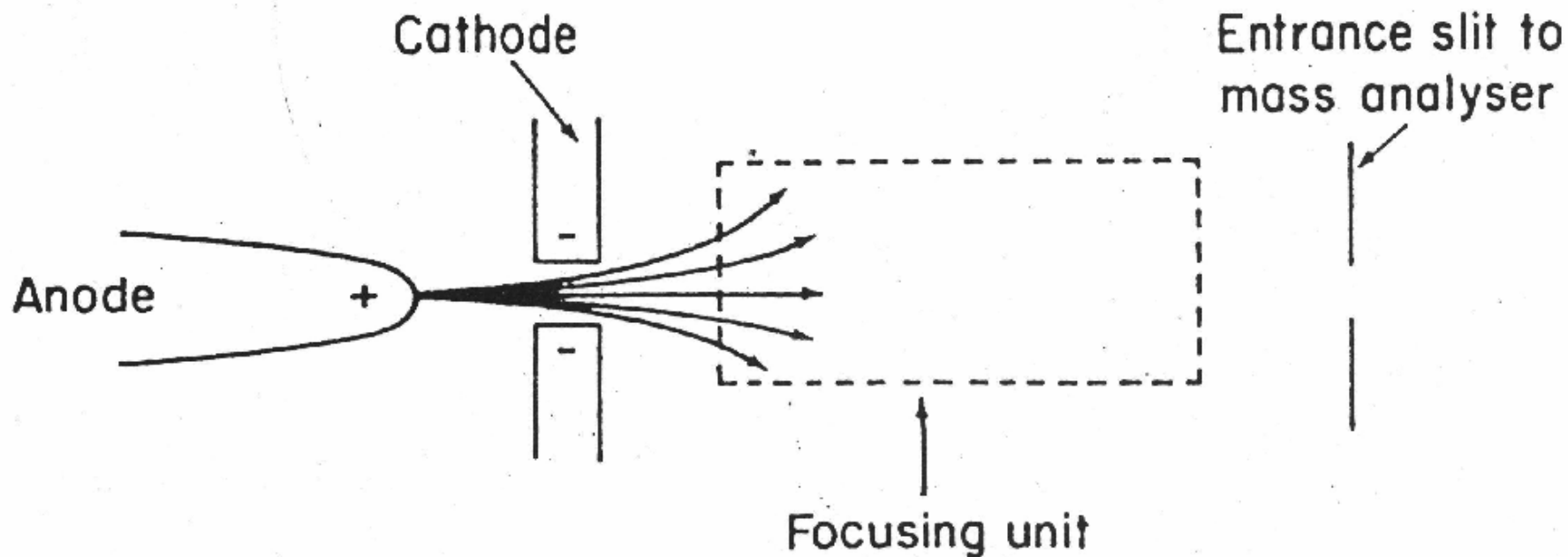
- Ze vztahu vyplývá i ΔH^\ddagger a ΔS^\ddagger (významné pro posouzení reakcí pro danou teplotu)
- Řešení pro vícemocně nabitě ionty odděleně
- Podle tohoto vztahu lze fragmentační reakce rozdělit na přímá štěpení a přesmyky

Ionizace polem (FI)

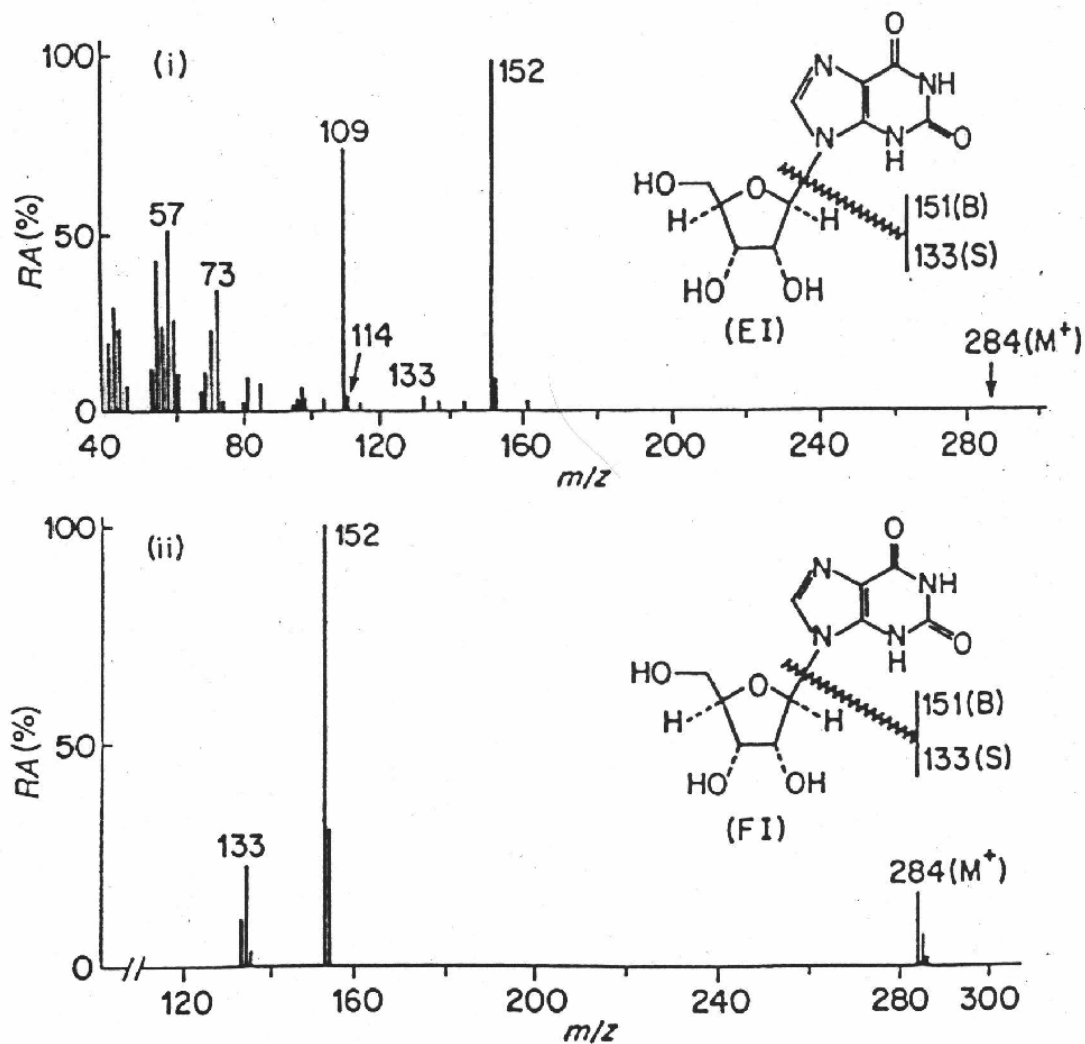
- Technika vyvinuta kolem r. 1960 (FDI – kolem r. 1970)
- **Princip:** tunelování e^- ve vysokém spádu napětí
- **anoda:** drát ϕ 10 μm (W) – kontakt se vzorkem
 - **vzorek:** plynný \Rightarrow pak FI
kondenzovaný \Rightarrow pak DFI – netěkavé nebo málo těkavé látky nanoseny přímo na drát (glykosidy, peptidy apod.), často přídavek solí pro lepší ionizaci
- **katoda:** výstupní štěrbinová IZ (7-10kV) \Rightarrow gradient 10^7 - 10^8Vcm^{-1}
 \Rightarrow odstranění elektronů z molekuly
(tunelový efekt pro nejslaběji vázaný e^-)
- **Důležité:** přenos vnitřní energie na molekulový ion je malý \Rightarrow “měkký” ionizační proces
Ionizace v plynné fázi \Rightarrow částečná fragmentace \Rightarrow strukturální info zachována

- **Platí:** kvantově mechanický popis chování iontů v el. poli
- **Výhody:** molekulární ion téměř vždy existuje => sledování vlivu T, rychlých změn apod.
- **Nevýhody:**
 - tvorba quasi-molekulárních iontů (MH^+) blízko anody, kde je velká koncentrace vzorku
 - malá reprodukovatelnost, malá citlivost pro nepolární molekuly => méně se této technice věří → nejistota
 - ovšem tato technika je považována za lepší než technika CI, kde vznikají vyšší adukty ($M + C_2H_5^+$ apod.)

- Schematické znázornění metody ionizace polem (field- ionization **FI**)



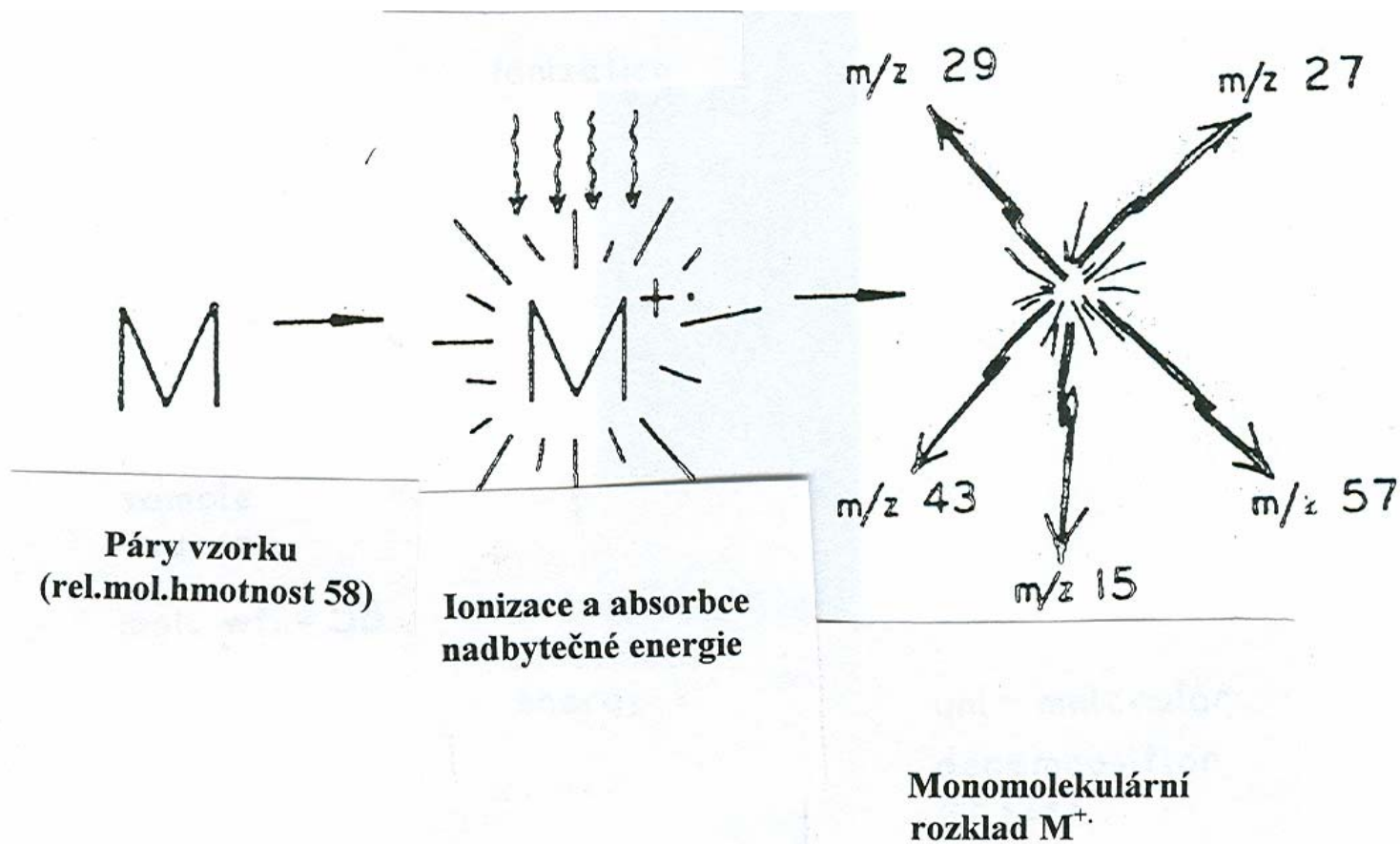
■ Srovnání metody EI a FI



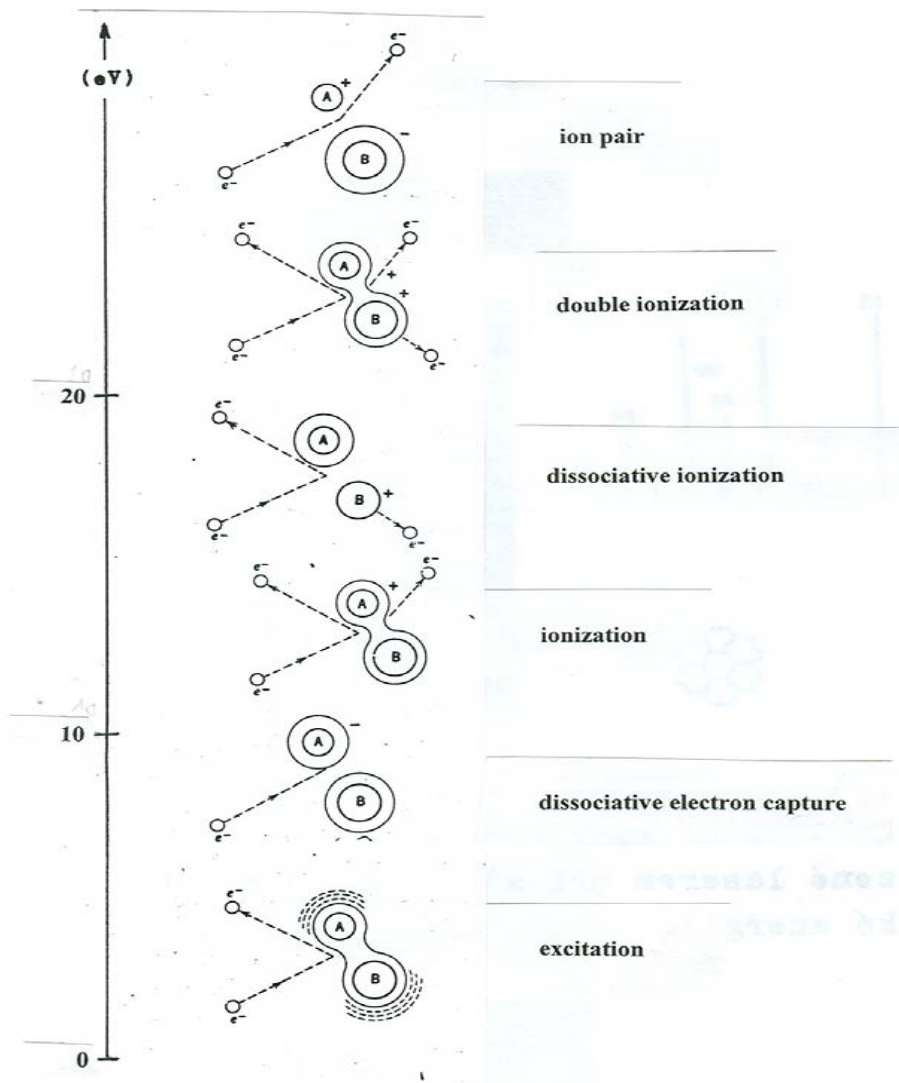
Mass spectra of xanthosine obtained by using different ion sources: (i) electron impact; (ii) field ionisation

3. Hlavní typy reakcí monomolekulárního rozpadu iontů

Schema vzniku fragmentů z neutrální molekuly



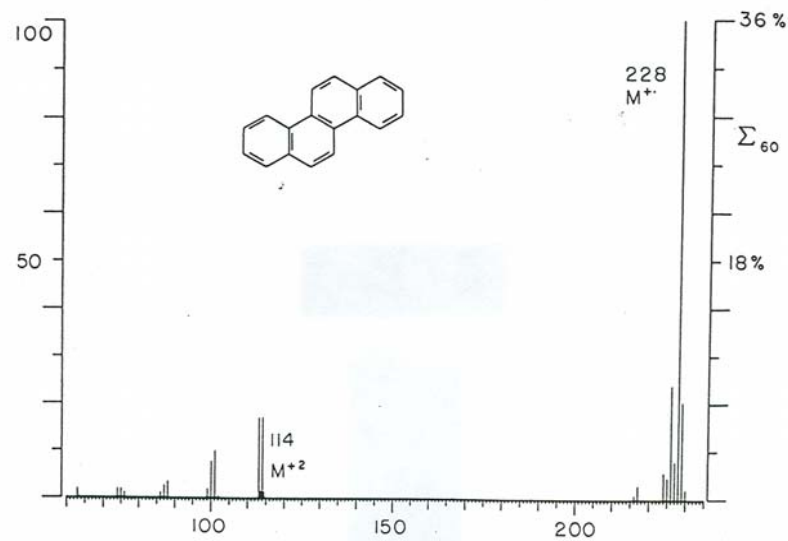
Nepružná interakce elektronu s dvojatomovou molekulou



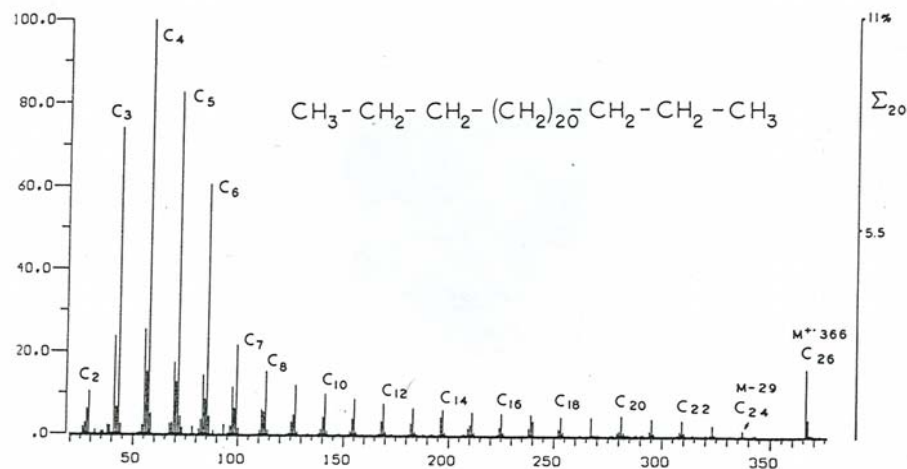
Inelastic collision of electron with biatomic molecule

Typy fragmentace:

Fragmentace aromatických
a alifatických molekul

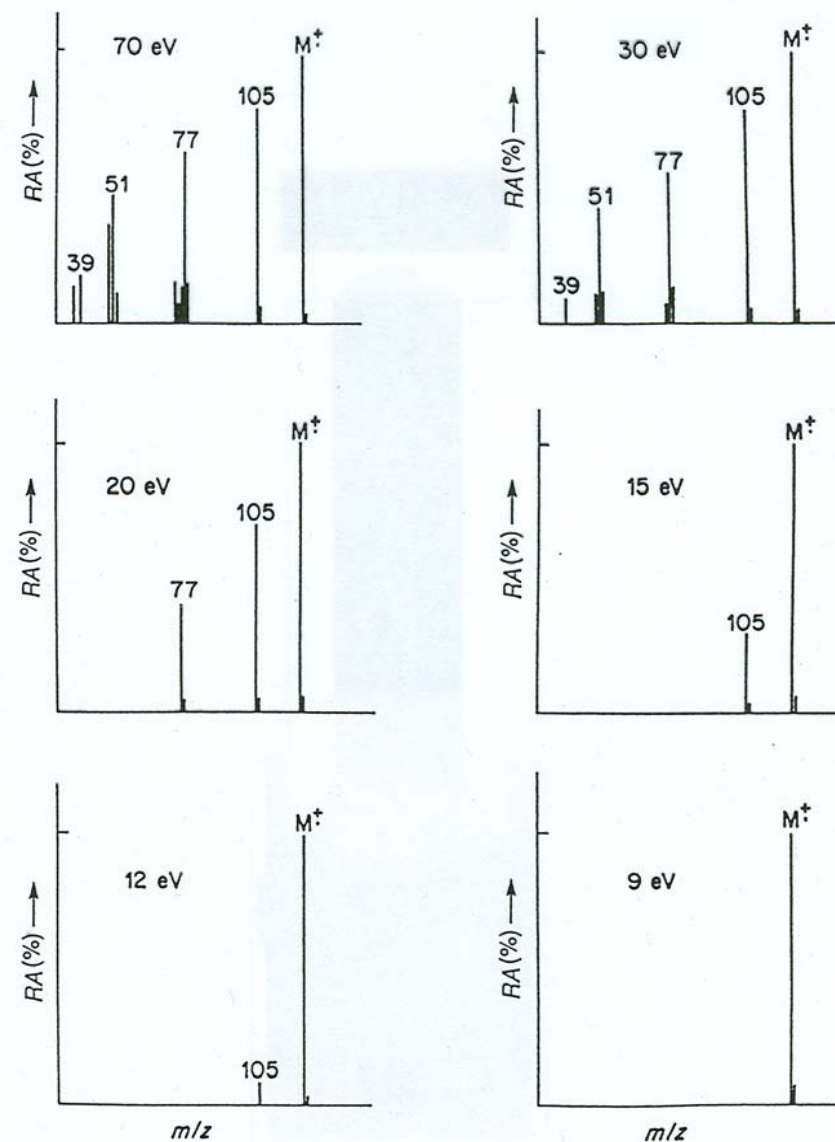


Mass spectrum (EI, 70 eV) of chrysene.



Mass spectrum (EI, 70 eV) of hexacosane.

Závislost fragmentace na energii ionizujících elektronů



Mass spectra of benzoic acid (C_6H_5COOH) obtained by using different beam energies

Jak predikovat spektra HS ?

- Statistická (kvazirovnovážná) teorie –
- Rosenstock (1953) – semiempirická
- Empirická pravidla: typy fragmentace organických molekul

Statistická (kvazirovnovážná) teorie hmotnostních spekter

- Předpoklady:
- - Ionizace probíhá „vertikálním“ přechodem – beze změny meziatomové vzdálenosti (Franck-Condon)
- - Fragmentace – až po době dostatečné k dosažení náhodného rozdělení dodatkové elektronové energie jako vibrační energie
- - Fragmentace – série následných kompetitivních monomolekulárních rozkladů excitovaného iontu
- - Rychlostní konstantu každé z těchto reakcí lze vypočítat na základě teorie reakčních rychlostí (aktivovaný komplex)
- - Dodatečné informace jsou nutné (znalost reakční dráhy, aktivační energie, přenosové funkce...)

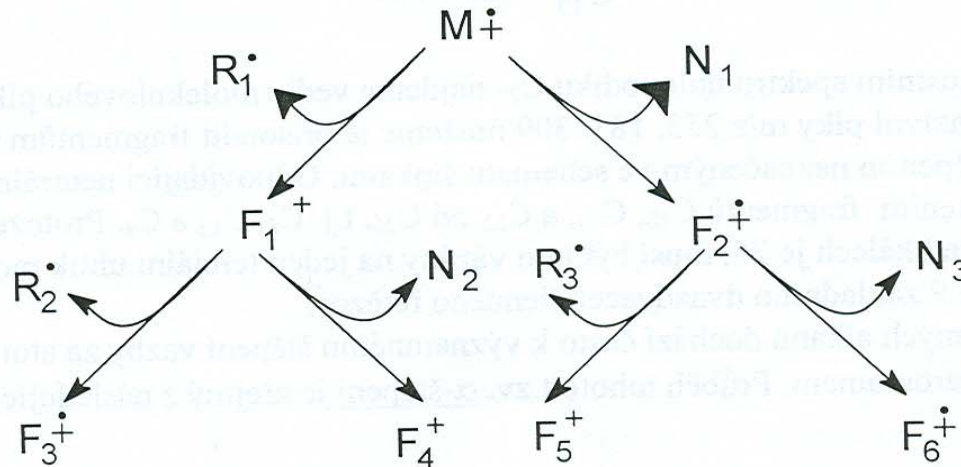
Empirická pravidla pro fragmentaci organických molekul

- **A. Štěpení**
- **Alkany – CH₃, CH₂ – fragmentace v místě větvení řetězce**
- **Přednostní odstranění heteroatomu**
- **Vinyl, benzyl – fragmentace za vzniku tropyliového iontu**
- **Aminy, etery, alkoholy – alfa štěpení**
- **Fragmentace Retro-Dielsovou-Alderovou reakcí**
- **Eliminace malých molekul**
- **Snadná ztráta skupin –COOH a –OH**

- **B. Přesmyky**
- **Mc Lafferty - přesmyk**

5.2. Fragmentace ionizované molekuly

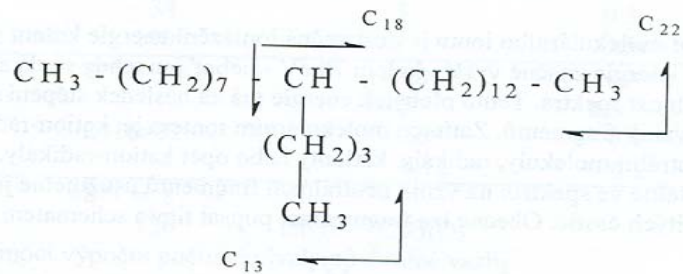
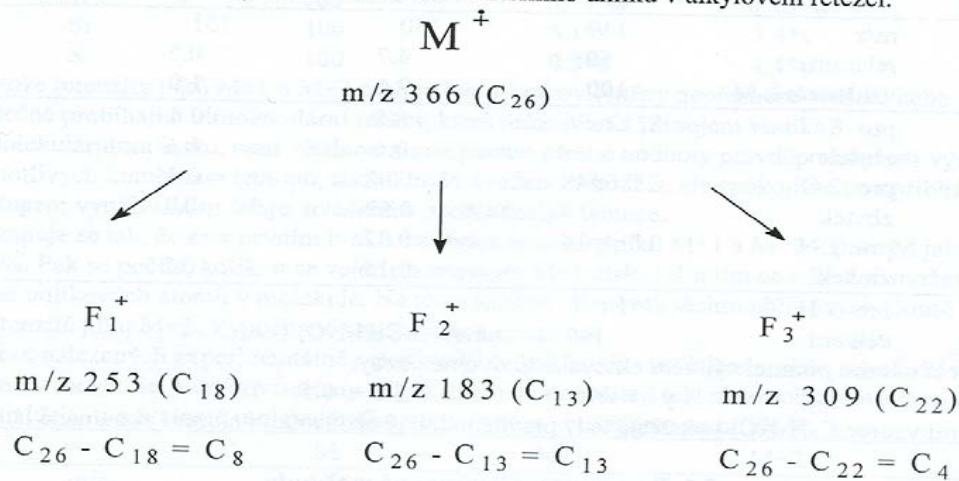
K vytvoření molekulárního iontu je dostatečná ionizační energie kolem 10 eV . Běžně se však používají energie značně vyšší - kolem 70 eV - neboť jen tehdy se dá zajistit reprodukovatelnost spektra. Tento přebytek energie má za následek štěpení slabých vazeb mezi atomy a vznik fragmentů. Zatímco molekulárním iontem je kation-radikál, fragmenty mohou být neutrální molekuly, radikály, kationy nebo opět kation-radikály. Poslední dva typy jsou pozorovatelné ve spektru; na vznik neutrálních fragmentů usuzujeme jen z rozdílů hmotností nabitých částic. Obecně lze fragmentaci popsat tímto schématem.



Ne všechny fragmentační cesty jsou stejně pravděpodobné, např. štěpení iontu F_1^+ na radikál R_2^\bullet a kation-radikál $F_3^{+\bullet}$ je možné jen vyjíměčně. Kationy fragmentují většinou za vzniku neutrální molekuly N_2 a nového kationtu F_4^+ . Při štěpení kation-radikálu $F_2^{+\bullet}$ na kation F_5^+ a radikál R_3^\bullet vznikají převážně kationy s nižší ionizační energií, t.j. relativně stabilní kationy,

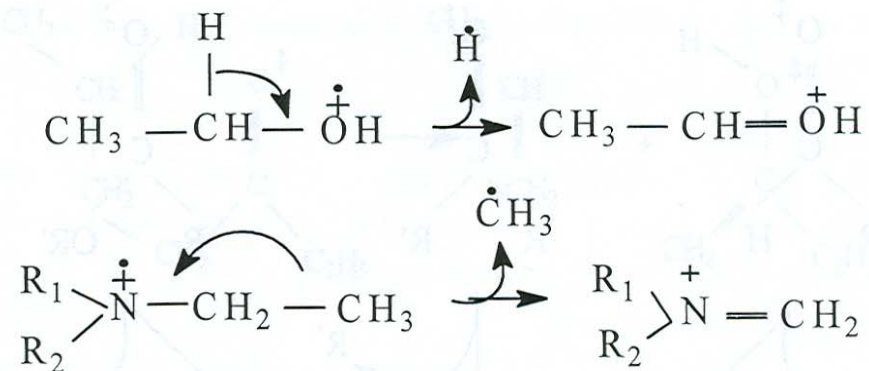
jako je $R-C\equiv O^+$, nebo kationty s možností rezonanční stabilizace, např. $CH_2=CH-CH_2^+ \leftrightarrow ^+CH_2-CH=CH_2$. Toto štěpení může být ale také řízeno vznikem stabilního radikálu, např. NO^\bullet nebo CH_2^\bullet . Ve formě stabilní molekuly $N_{1(3)}$ se mohou odštěpovat např. voda, CO, CO_2 , HCN ale i větší molekuly jako jsou alkeny nebo acetonitril.

Ke štěpení jednoduchých alkylových vazeb dochází převážně v místě větvení. Toho lze využít pro zjištění polohy terciálního nebo kvarterního uhlíku v alkylovém řetězci.

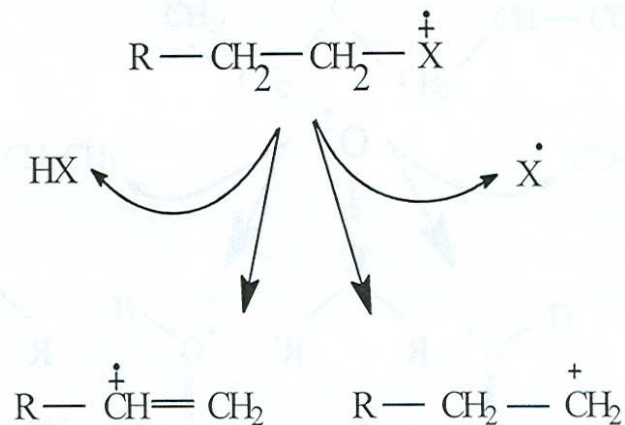


Jestliže v hmotnostním spektru uhlovodíku C_{26} najdeme vedle molekulového píku M^+ m/z 366 také tři intenzivní píky m/z 253, 183, 309 můžeme je přisoudit fragmentům C_{18} , C_{13} , a C_{22} vzniklým štěpením naznačeným ve schématu šipkami. Odpovídající neutrální radikály dostaneme odečtením fragmentů C_{18} , C_{13} , a C_{22} od C_{26} , t.j. C_8 , C_{13} a C_4 . Protože součet uhlíků v těchto radikálech je 25, musí být tyto vázány na jeden terciální uhlík molekuly C_{26} , který je v poloze 9 základního dvaadvacetičlenného řetězce.

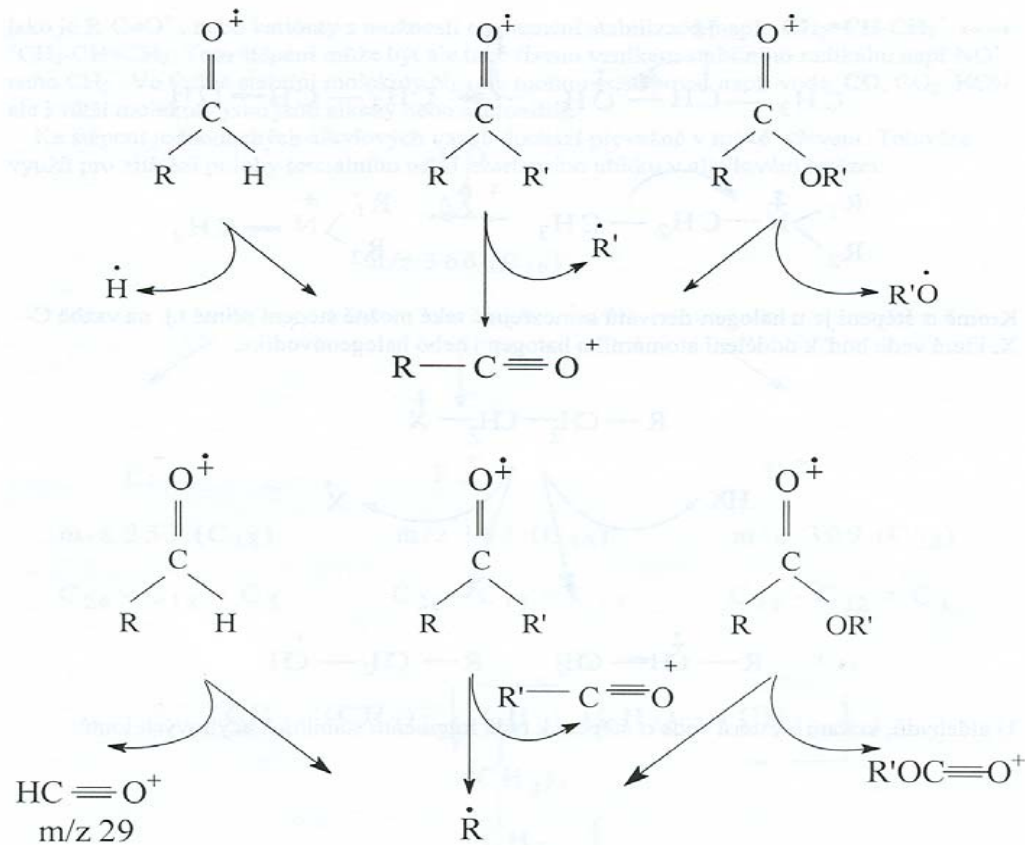
U substituovaných alkanů dochází často k významnému štěpení vazby za atomem uhlíku sousedícím s heteroatomem. Průběh tohoto t.zv. α -štěpení je zřejmý z následujícího schématu.



Kromě α štěpení je u halogen-derivátů samozřejmě také možné štěpení přímé t.j. na vazbě C-X, které vede buď k oddělení atomárního halogenu nebo halogenovodíku.



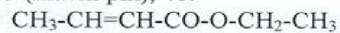
U aldehydů, ketonů a esterů vede α štěpení k řadě fragmentů stabilních acyliových iontů:



Příklad:

Ve spektru ethylesteru kyseliny krotonové byly nalezeny významné piky:

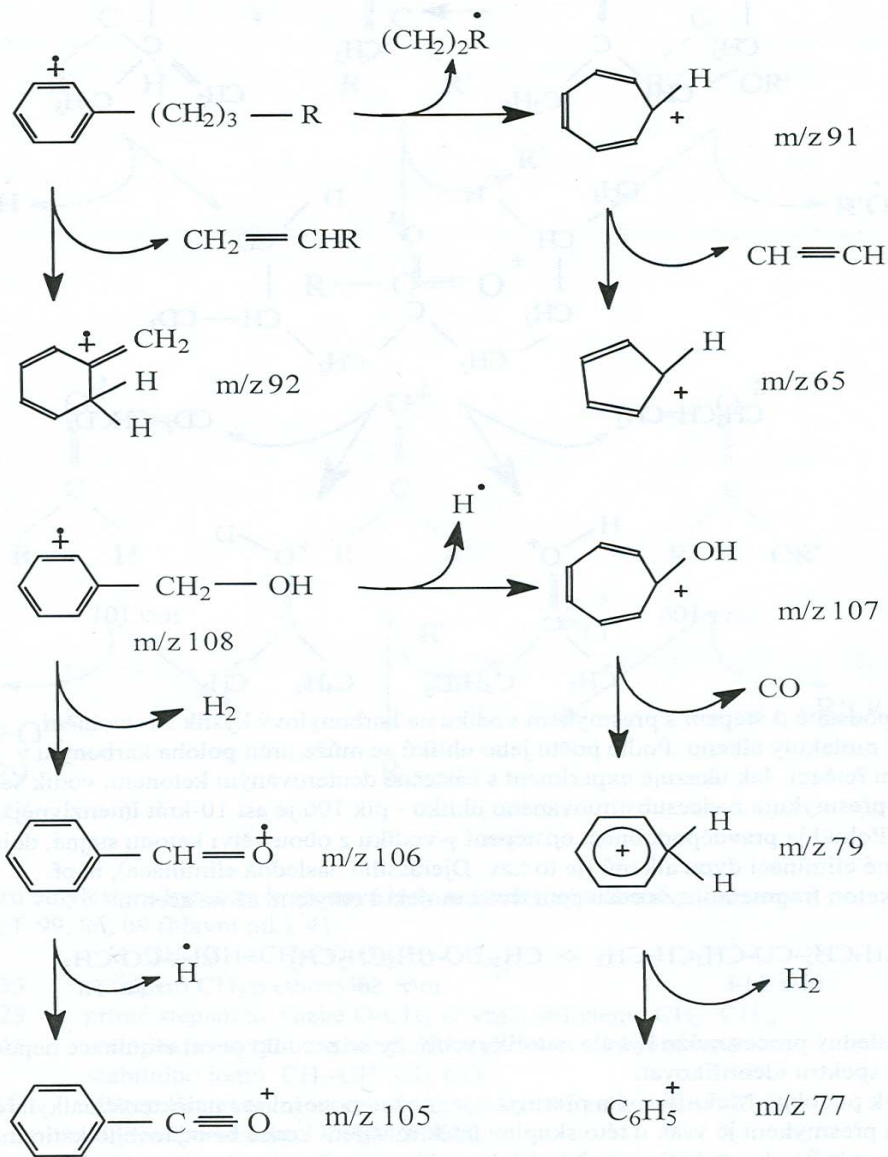
M^+ 114, F 99, 86, 69 (hlavní pik), 41.



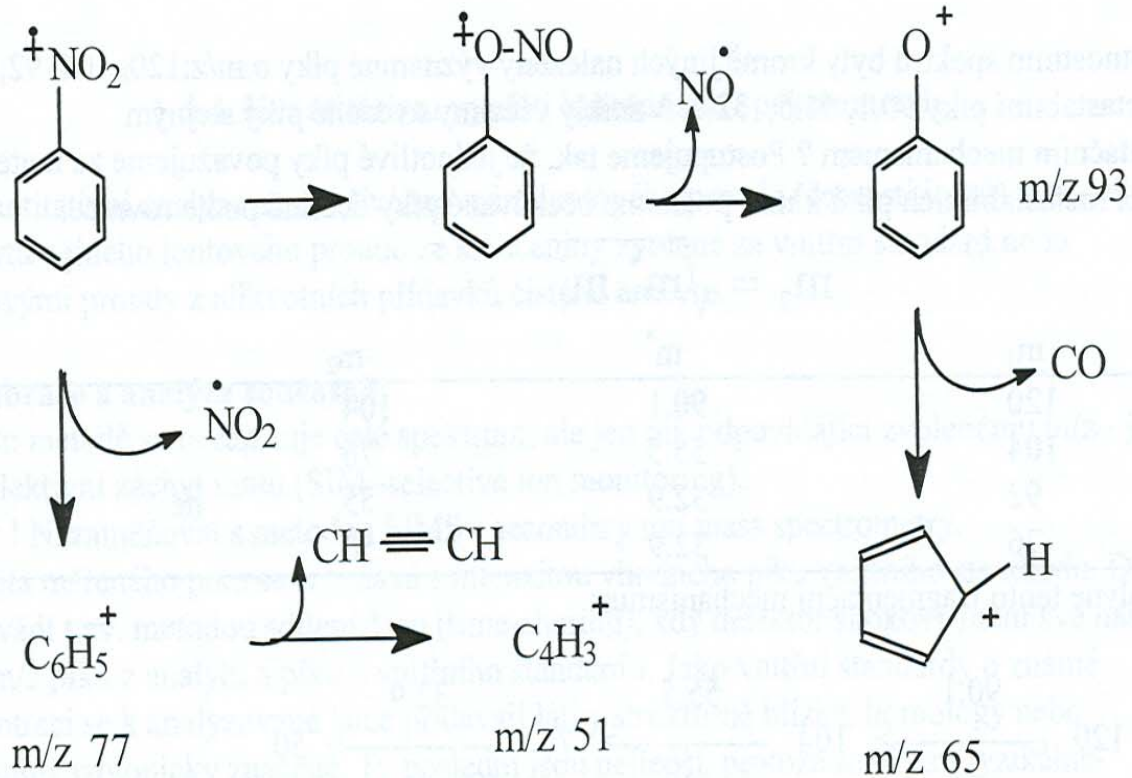
- 114-99=15 α štěpení CH_3 z ethoxyly,
- 114-86=28 přímé štěpení na vazbě $\text{O}-\text{CH}_2$ za vzniku ethylenu $\text{CH}_2=\text{CH}_2$,
- 114-69=45 α štěpení ethoxyly z ethoxykarbonylu za vzniku relativně stabilního iontu $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}^+$,
- 69-28=41 odštěpení neutrální molekuly CO za vzniku relativně stabilního allylového kationtu $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^+$.

Pro karbonylové sloučeniny mající v γ poloze vodíkový (deuteriový) atom je významným fragmentačním štěpením t.zv. McLaffertyho přesmyk.

$C_5H_5^+$ nebo kation-radikál $C_5H_6^{+\cdot}$ vznikají rovněž fragmentací anilinu (odštěpení HCN) a fenolu (odštěpení CO).

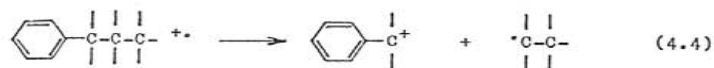
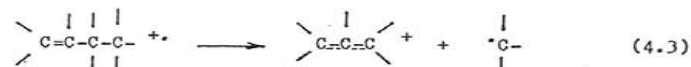


Aromatické nitroderiváty vykazují kromě iontu vzniklého odštěpením nitroskupiny také fragmenty, které svědčí o přesmyku nitroskupiny na nitritovou ještě před fragmentací. Svědčí o tom píky, které vznikly odštěpením NO^\cdot a CO skupin.



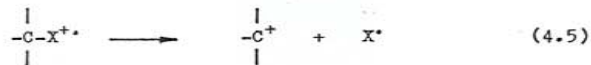
Jak je vidět, projevují se jednotlivé skupiny organických sloučenin typickými fragmentačními mechanismy; toho lze využít při strukturní analýze neznámých látek. Ne všechny fragmentace jsou uvedeny v tomto stručném přehledu - pro hlubší studium je vhodné, prostudovat si další možnosti z odborné literatury.

U nenasyčených sloučenin dochází často k štěpení allylových a benzylových vazeb za vzniku stálých allylových či benzylových kationů (4.3) a (4.4):

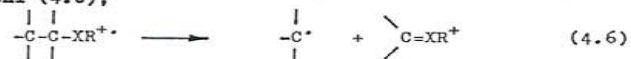


Benzylové ionty se mohou dále přesmyknout rozšířením kruhu na ionty tropyliové.

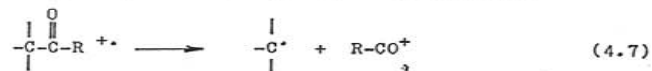
Přítomnost heteroatomu v molekule má často za následek oslabení některé z vazeb v kation-radikálu. U těžších heteroatomů (Br, I, S, Se apod.) se snadno štěpí vazba C-heteroatom (4.5):



Pro alkoholy, ethery a aminy je charakteristické tzv. α -štěpení (4.6),



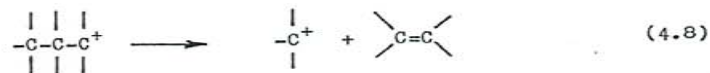
Sloučeniny obsahující karbonylovou skupinu, zvláště aldehydy, ketony, kyseliny a estery, poskytují po ionizaci acylové fragmenty vznikající přímým štěpením (4.7):



U aldehydů, zvláště aromatických, jsou typické ionty (M-H)⁺. U ketonů dochází přednostně ke štěpení C-CO vazby v místě vyššího rozvětvení řetězce a opět se více zachovávají ionty vzniklé ztrátou většího radikálu. Náboj se může zachovat též na uhlikaté části, zvláště je-li alkylový zbytek rozvětven v α -poloze.

4.1 Přímá štěpení vazeb (reakce typu A)

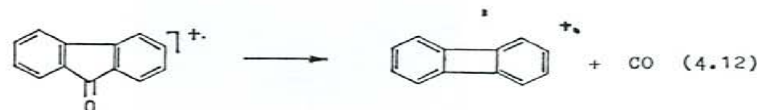
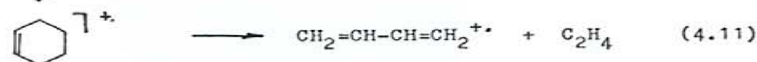
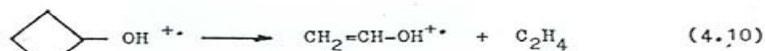
K přímému štěpení dochází rovněž u iontů se sudým počtem elektronů, vzniklých buď fragmentací, nebo připojením protonu při chemické ionizaci (4.6). Uhlovodíkové ionty často ztrácejí molekulu olefinu za vzniku nižšího homologu opět se sudým počtem elektronů (4.8):



Protonované molekuly alkoholů, etherů a esterů se rozpadají heterolýzou vazby C-O (4.9):



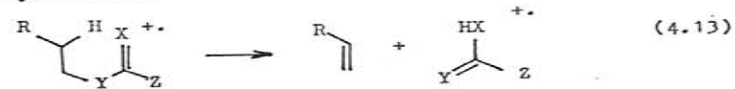
U kation-radikálů vzniklých z cyklických molekul dochází k přímému štěpení dvou vazeb za vzniku dceřiného kation-radikálu a molekuly. Reakce tohoto typu (4.10)-(4.12) lze formálně považovat za retrogrese cykloadicí (2 + 2) (4.10) a (4 + 2) (4.11) nebo cheletropních reakcí (4.12)



Podobně dochází k vyštěpování molekuly kyanovodíku z kation-radikálů aromatických azinů, i když tato reakce mává často složitý mechanismus.

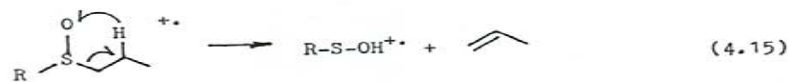
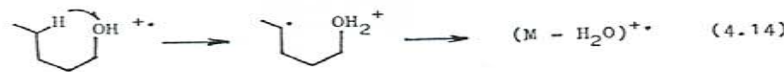
4.2 Přesmyky (reakce typu B)

Pro fragmentace probíhající s přesmykem jsou charakteristické cyklické přechodové stavy a vznik nových vazeb v dceřiných iontech. Přesmyky jsou v chemii iontů v plynné fázi velmi časté a někdy ve skryté formě předcházejí přímému štěpení vazeb. Jedním z nejvýznamnějších přesmyků je reakce typu **McLafferty (4.13)**, která probíhá v kation-radikálech typu aldehydů, ketonů, esterů, oximů a terminálních alkenů a poskytuje molekuly alkenů a dceřiné kation-radikály:

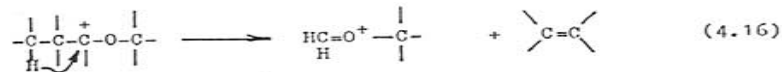


Podmínkou průběhu reakce je přítomnost alespoň jednoho vodíkového atomu v γ -poloze vzhledem ke karbonylu nebo dvojně vazbě. Rozdělení náboje mezi fragmenty se řídí pravidlem dle Stevenson-Audiera.

Mezi důležité přesmyky patří též eliminace malých molekul (voda, alkoholy, halogenovodíky, kyseliny, olefiny), jež probíhají přes pětí nebo šestičlenné přechodové stavy (4.14), (4.15):



Přesmyky jsou časté i u iontů se sudým počtem elektronů, které vznikají ztrátou radikálu z mateřských kation-radikálů. Oxoniové ionty ztrácejí molekuly alkenů s přenosem vodíku na vzniku nižších homologů (4.16):



Podobně může dojít k přenosu vodíku na heteroatom v oxoniových iontech (4.17):



Speciální, ale strukturně významné přesmyky lze pozorovat u aromatických kation-radikálů, např. při ztrátě NO z nitrosloučenin, nebo při interakci dvou skupin v ortho-poloze.