

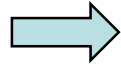
QFL0341 - Estrutura e Propriedades de Compostos Orgânicos - Noturno (2019)

30/agosto/2019

Aspectos fundamentais para
análise de compostos por
espectrometria de massas

Componentes de um espectrômetro de massas

**Geração de íons
(ionização)**



**Separação de
íons**



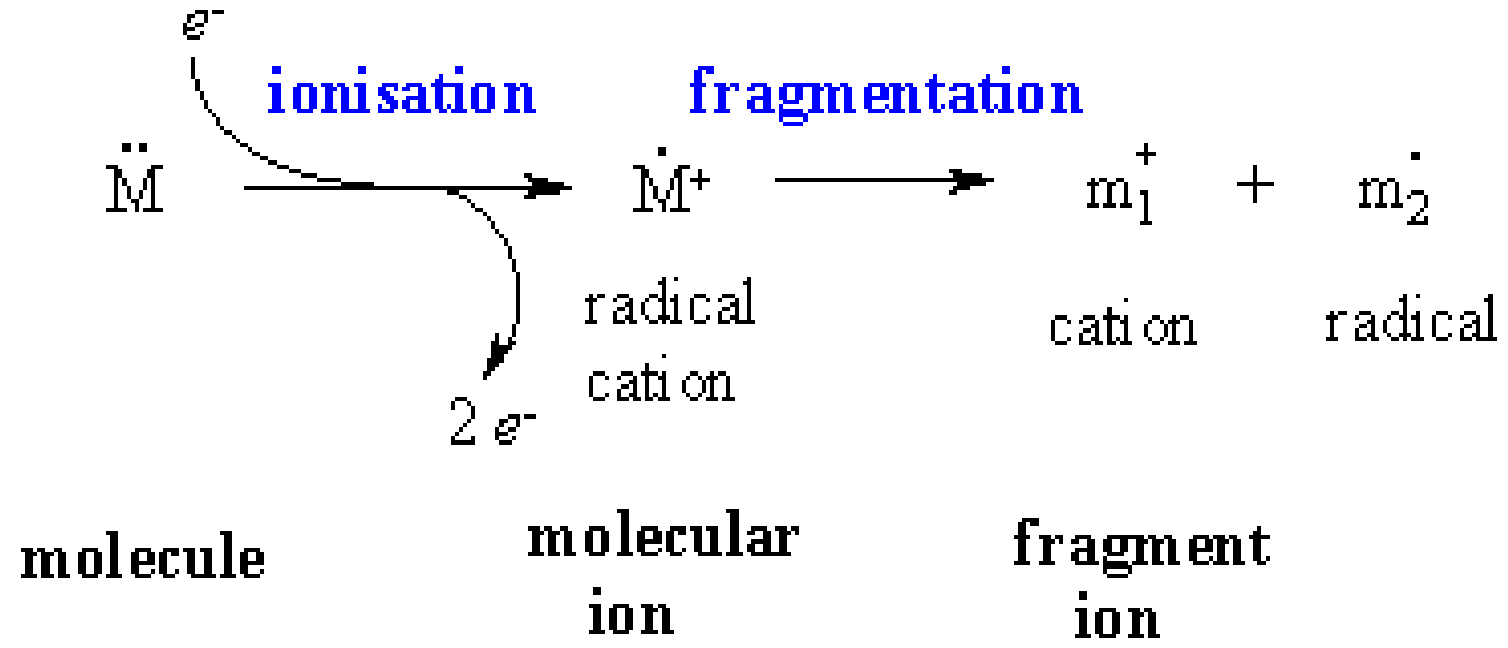
Deteccção

- **Impacto de elétrons**
- **Ionização química**
- **Electrospray**
- **MALDI**

- **quadrupolo**
- **Ion trap**
- **TOF**

Ionização por Impacto de Elétrons (IE)

Bombardeamento de alta energia (70 eV) na amostra gasosa

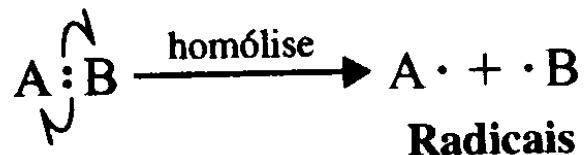


Notação para movimentação de eletrons

Notação para movimentação de eletrons

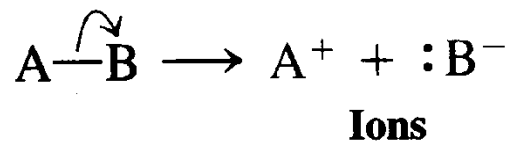
(tanto para reações quanto para espectrometria de massas)

- ✓ Clivagem Homolítica: em uma homólise cada átomo fica com um elétron da ligação covalente



- ✓ Clivagem Heterolítica: resulta na formação de íons

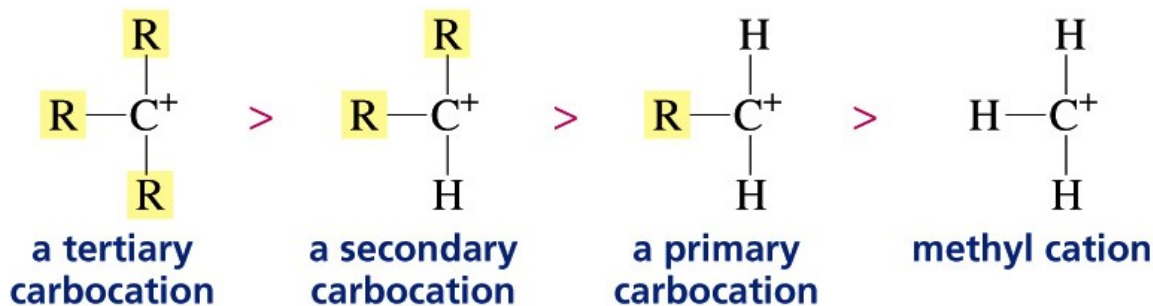
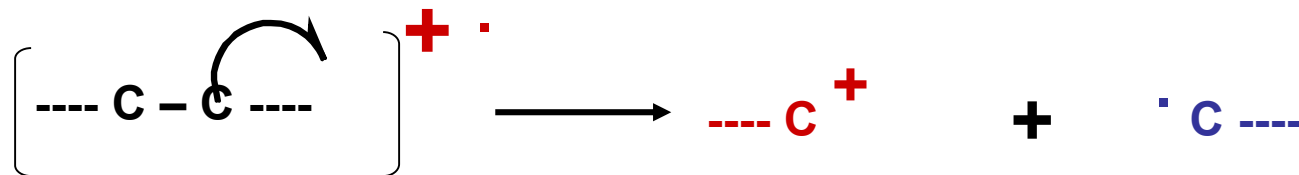
Heterolytic Cleavage



1. Setas \curvearrowright ou \curvearrowleft sempre mostram a direção do movimento dos elétrons.
2. A seta com uma só farpa \curvearrowright mostra o ataque (ou o movimento) de um elétron não-emparelhado.
3. Setas com duas farpas \curvearrowright mostram o ataque (ou movimento) de um par de elétrons.

Regras comuns de fragmentação em espectrometria de massas

1) Quebra de ligações σ resultando em cations mais estáveis

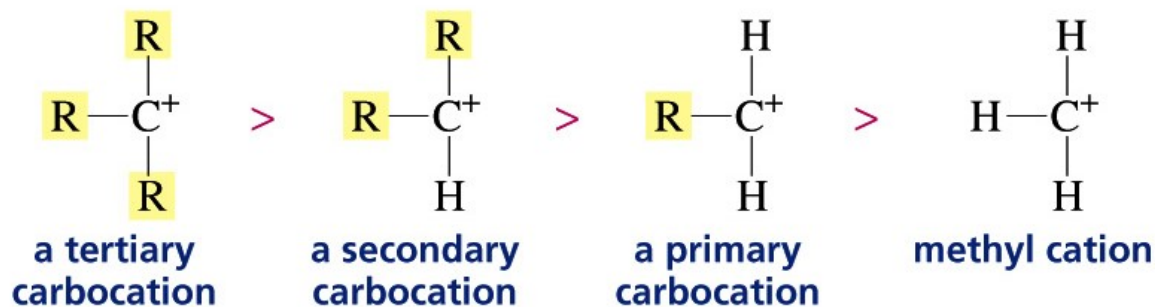


Homolytic dissociation energy for chemical bond

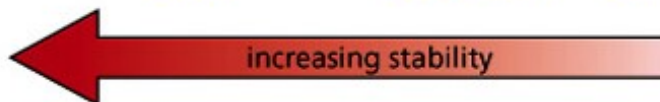
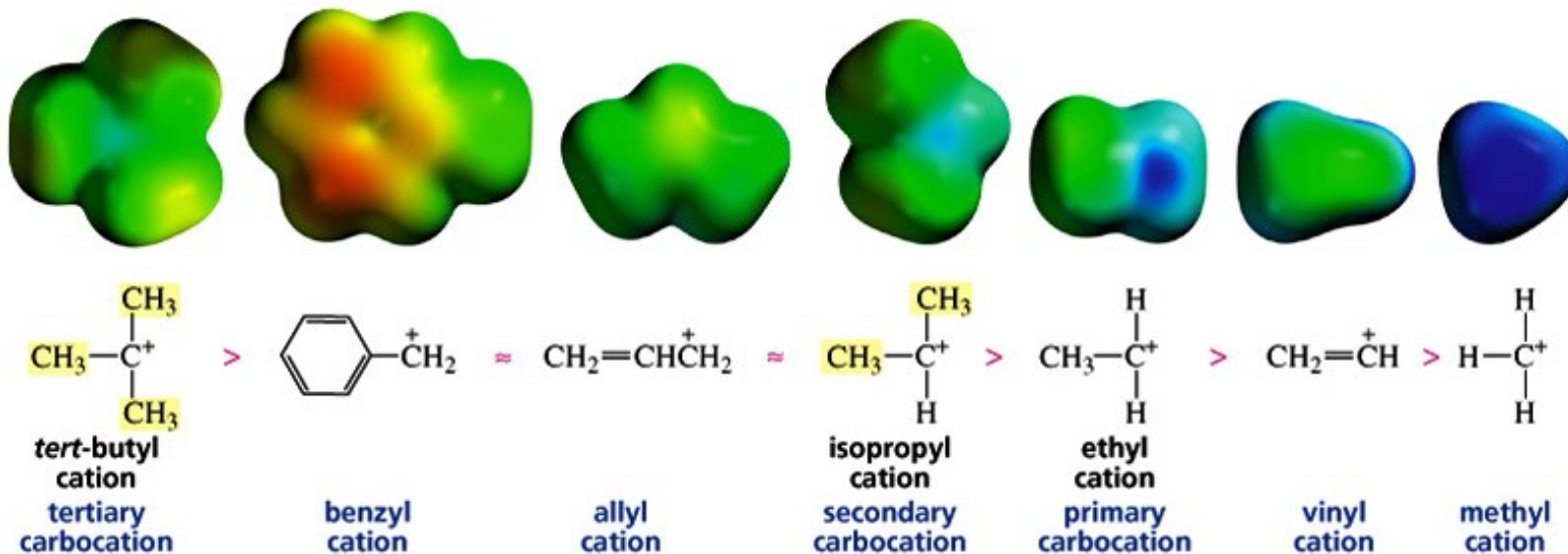
Bond	DH°		Bond	DH°	
	kcal/mol	kJ/mol		kcal/mol	kJ/mol
CH ₃ -H	105	439	H-H	104	435
CH ₃ CH ₂ -H	101	423	F-F	38	159
CH ₃ CH ₂ CH ₂ -H	101	423	Cl-Cl	58	242
(CH ₃) ₂ CH-H	99	414	Br-Br	46	192
(CH ₃) ₃ C-H	97	406	I-I	36	150
CH ₃ -CH ₃	88	368	H-F	138	568
CH ₃ CH ₂ -CH ₃	85	355	H-Cl	103	431
(CH ₃) ₂ CH-CH ₃	84	351	H-Br	88	366
(CH ₃) ₃ C-CH ₃	80	334	H-I	71	297
H ₂ C=CH ₂	152	635	CH ₃ -F	108	451
HC≡CH	200	836	CH ₃ -Cl	84	349
HO-H	119	497	CH ₃ CH ₂ -Cl	82	343
CH ₃ O-H	102	426	(CH ₃) ₂ CH-Cl	81	338
CH ₃ -OH	91	380	(CH ₃) ₃ C-Cl	79	330
			CH ₃ -Br	70	293
			CH ₃ CH ₂ -Br	69	289
			(CH ₃) ₂ CH-Br	68	285
			(CH ₃) ₃ C-Br	63	264
			CH ₃ -I	56	234
			CH ₃ CH ₂ -I	55	230

PhCOO-OCOPh (30 kcal/mol)

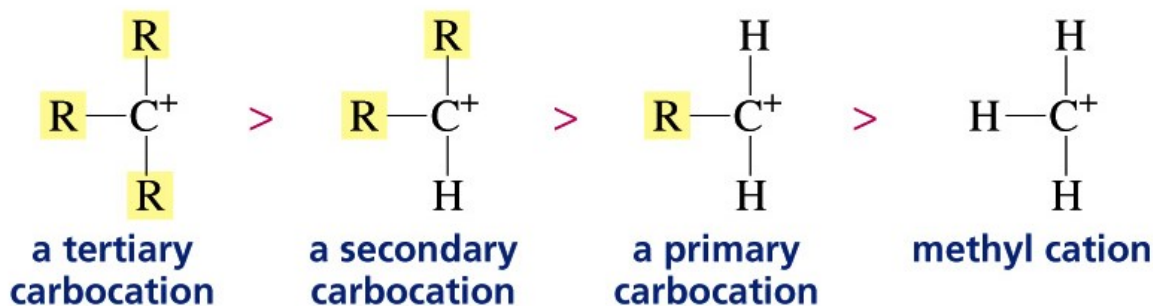
Estabilidades Relativas de Carbocátions



relative stabilities of carbocations

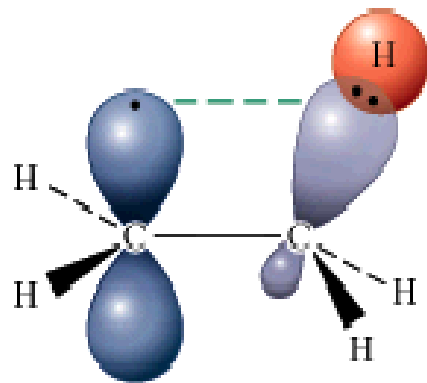


Estabilidade Relativa de carbocátions e Radicais Alquílicos seguem a mesma ordem



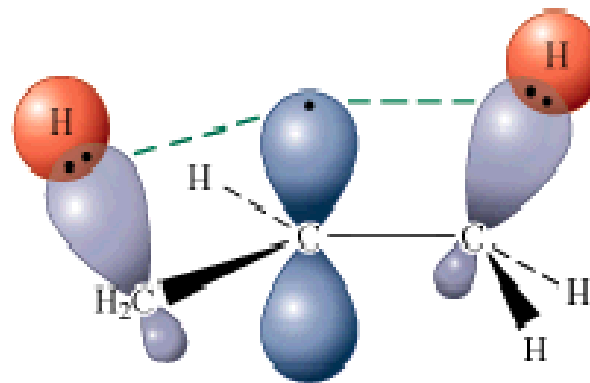
Estabilização de carbocátions e radicais livres

- ✓ Um grupo alquila doa elétrons, estabilizando o radical.
- ✓ Quanto mais grupos alquila estiverem ligados, mais estável será o radical.
- ✓ Doação de elétrons do grupo alquila para o radical ocorre por **hiperconjugação**.
- ✓ **Hiperconjugação** é a sobreposição com orbitais de ligações sigma.

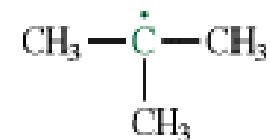
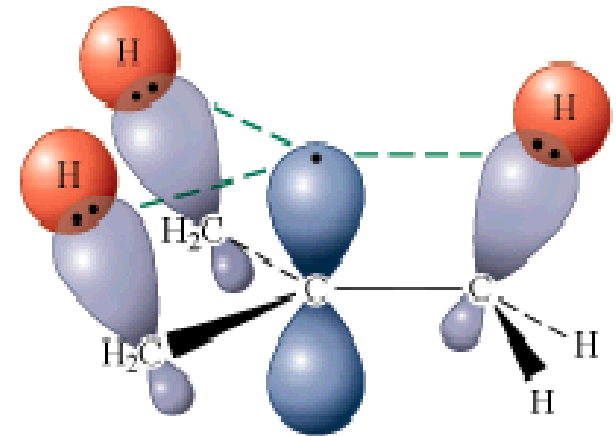


Ethyl radical

A



1-Methylethyl radical
(Isopropyl)

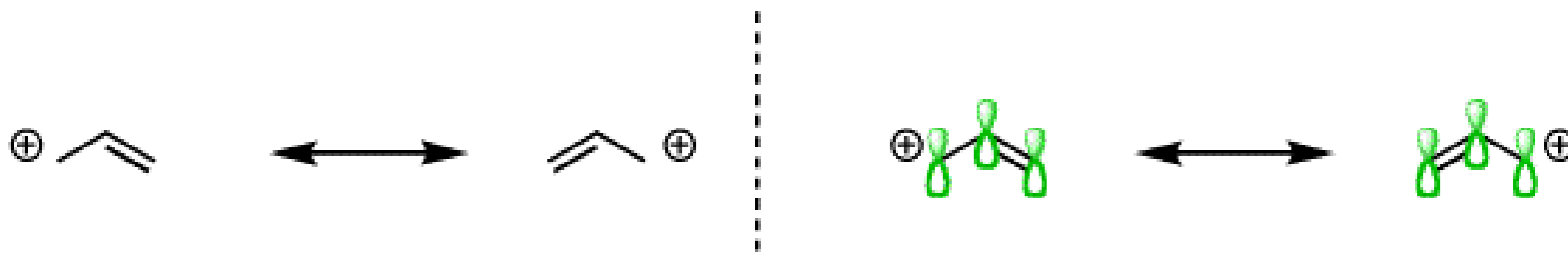


1, 1-Dimethylethyl radical
(*tert*-Butyl)

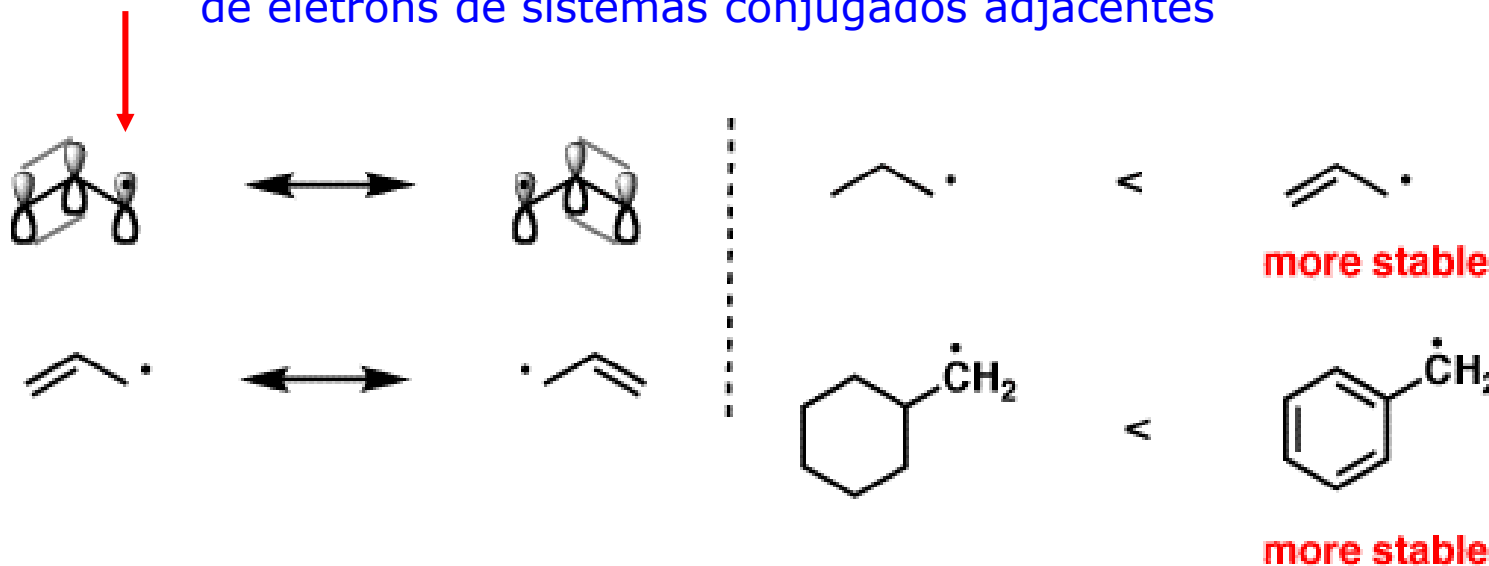
B

Fatores contribuem para a estabilização de radicais livres:

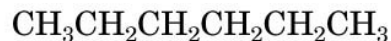
Deslocalização por ressonância (tal qual carbocátions conjugados)



Orbitais p parcialmente preenchidos como em radicais podem aceitar o par de elétrons de sistemas conjugados adjacentes



Como um carbon radicalar possui geometria “piramidal achatada” ele comporta-se como um carbono hibridizado “ sp^2 ” possibilitando uma extensão de conjugação!!!



Hexane



Molecular ion, M^+
($m/z = 86$)



m/z : 71

57

43

29

Relative abundance (%): 10

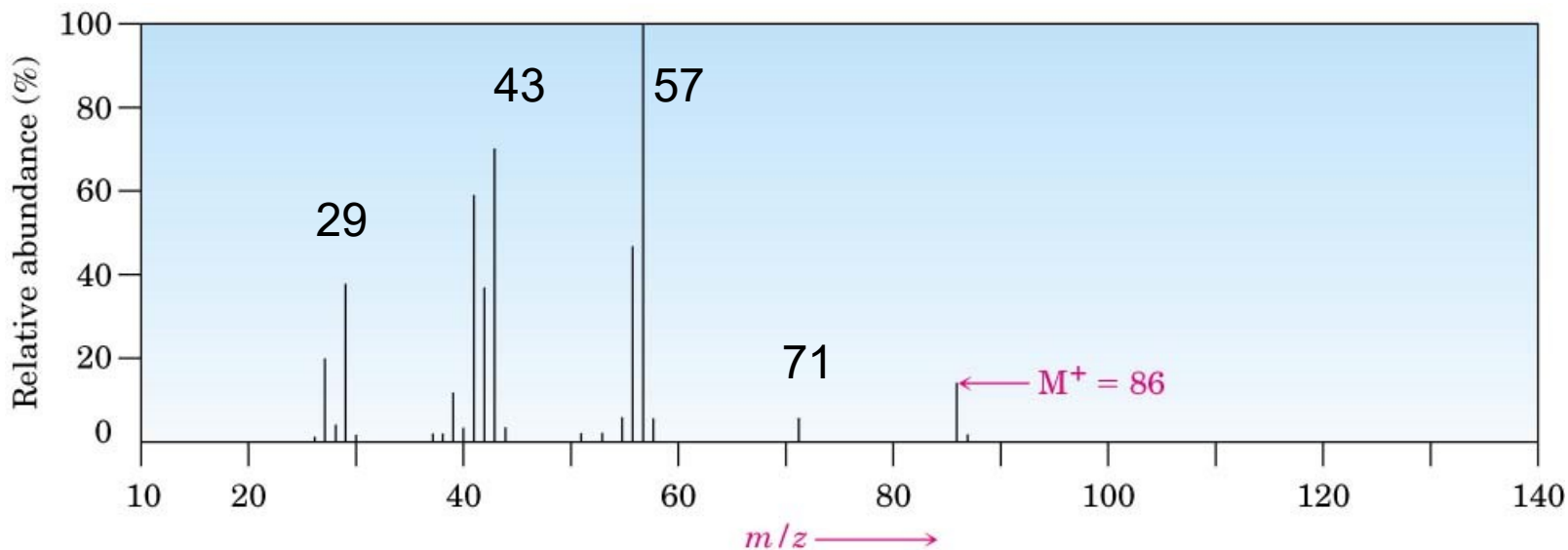
100 (base peak)

75

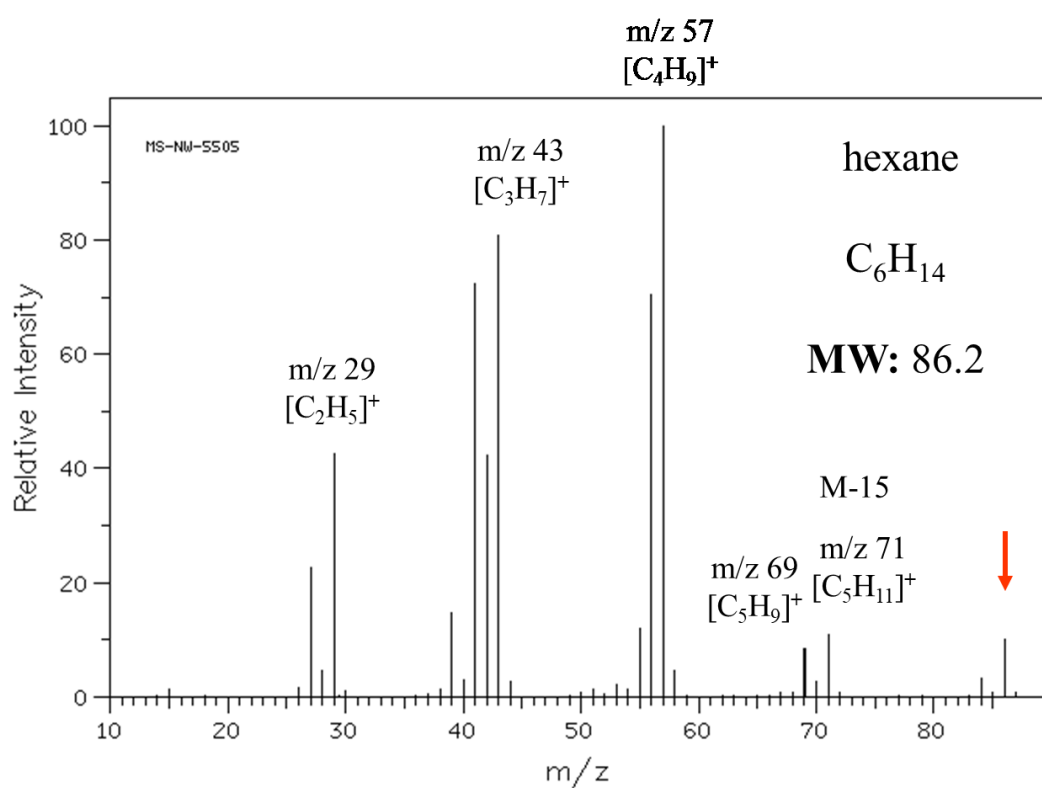
40

© Thomson - Brooks Cole

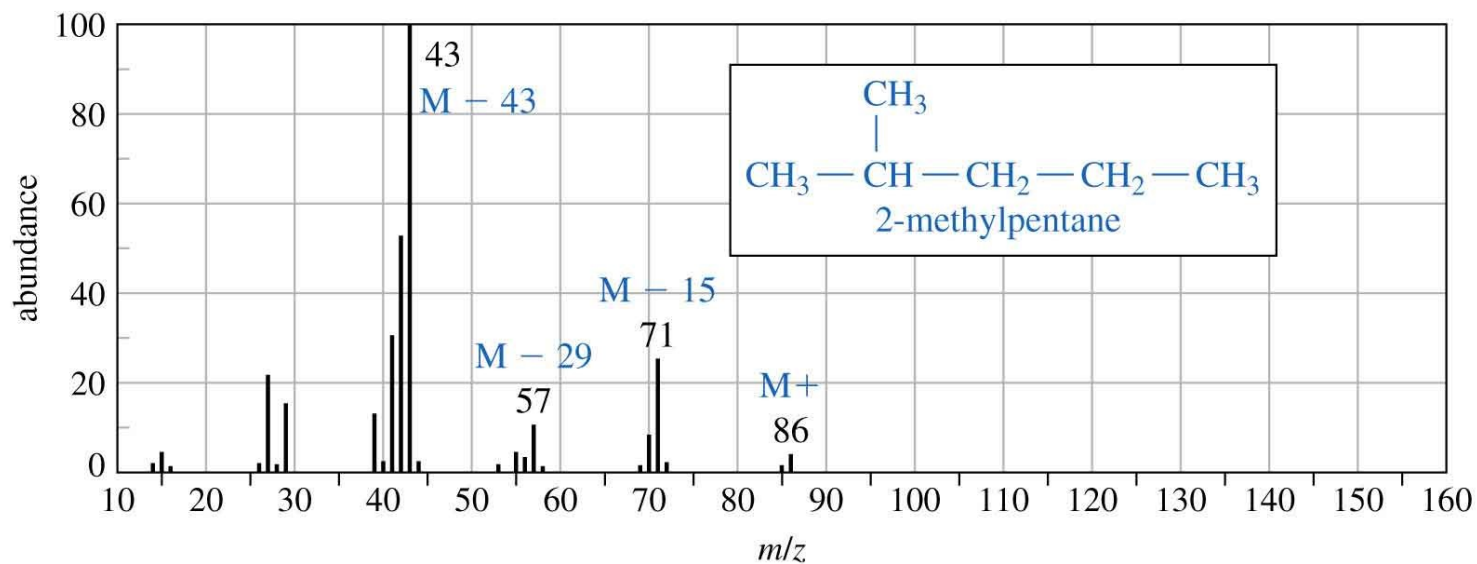
Mass Spectrum of Hexane



© Thomson - Brooks Cole



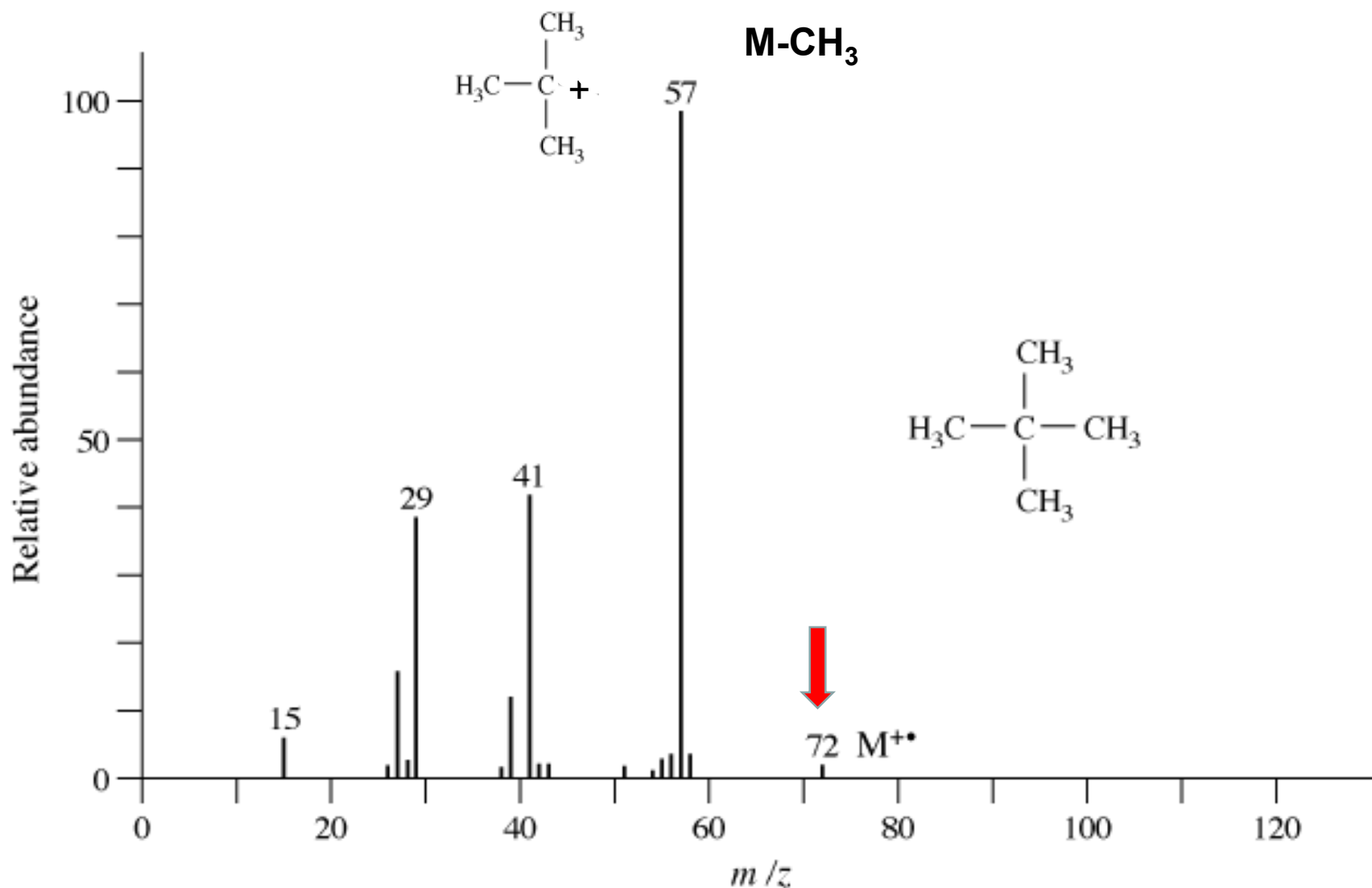
A intensidade relativa dos íons fragmentários resulta da maior estabilidade dos carbocátions!!!



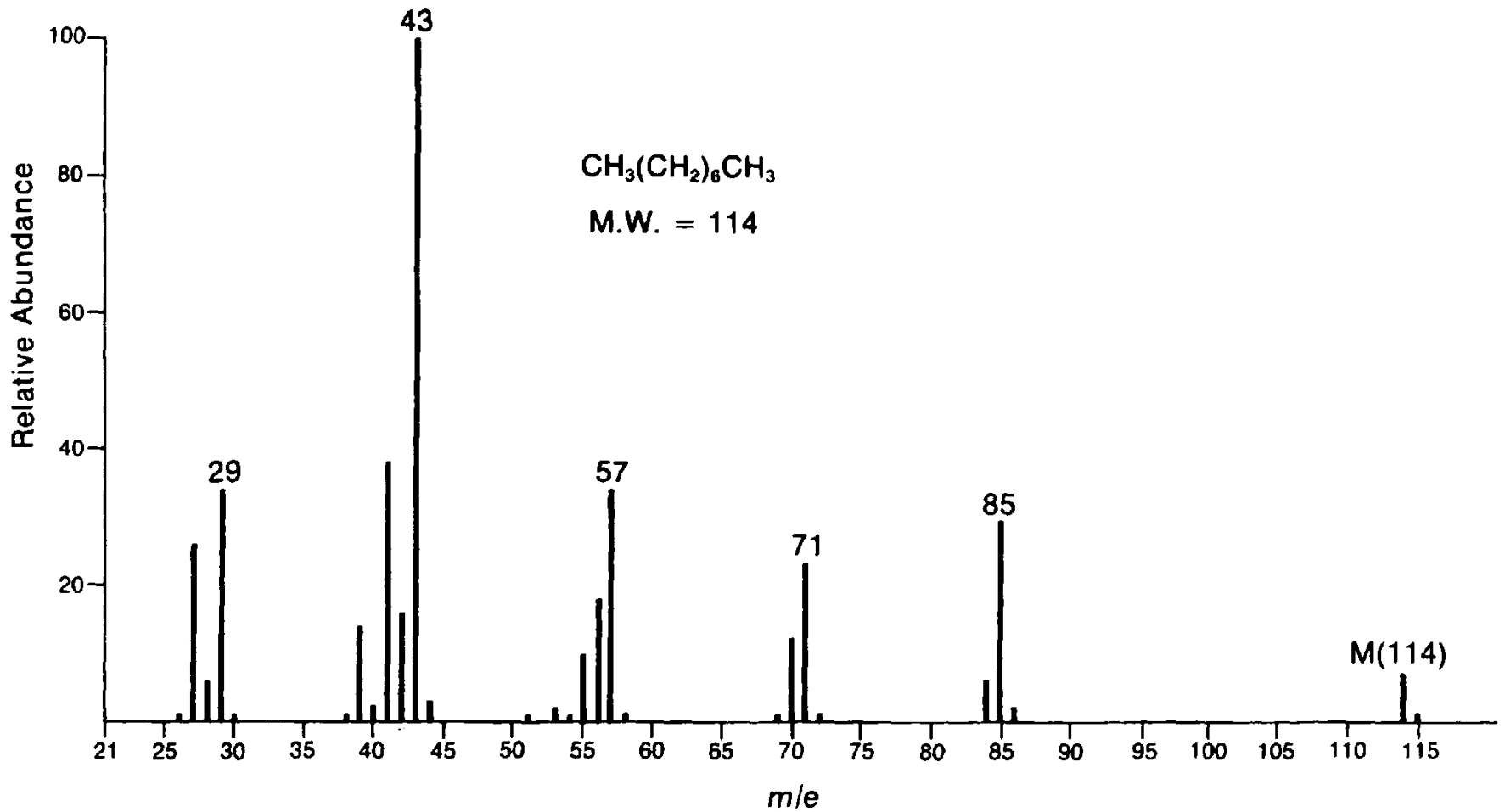
Espectro de massas do 2,2-dimetilpropano (C_5H_{12} ; MM 72)

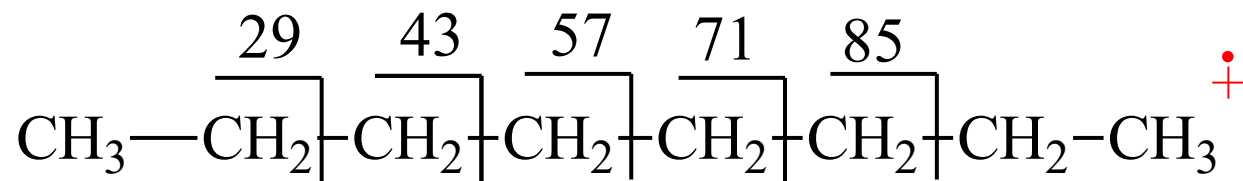
Por que o íon molecular é tão pouco intenso?

Qual a estrutura do íon 57 Da?



octane

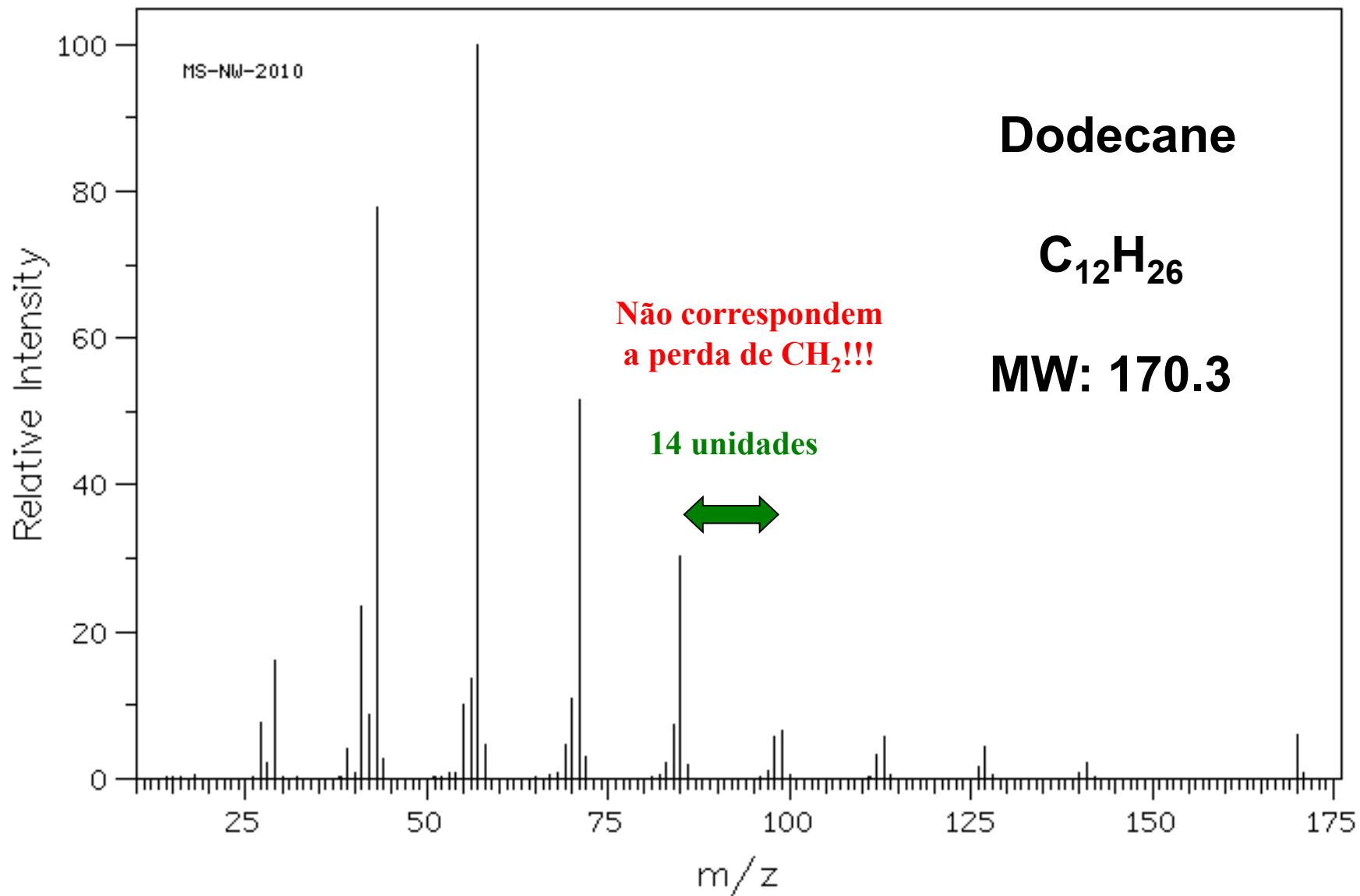




$$m/z = 114$$

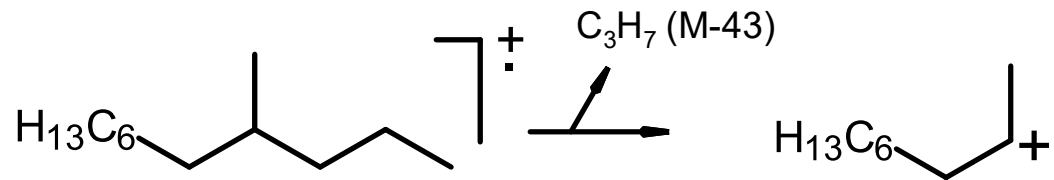
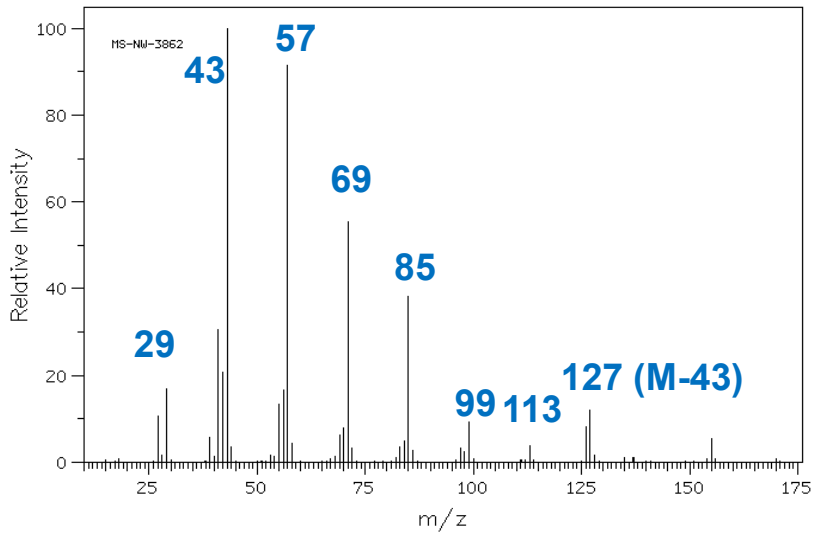
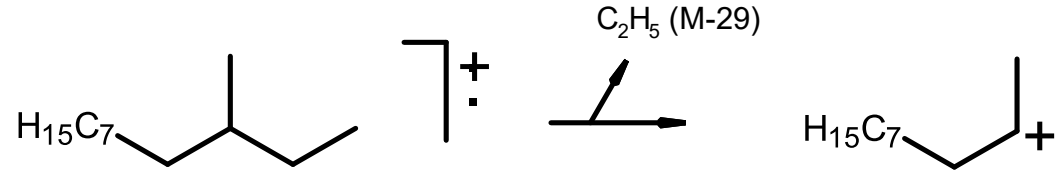
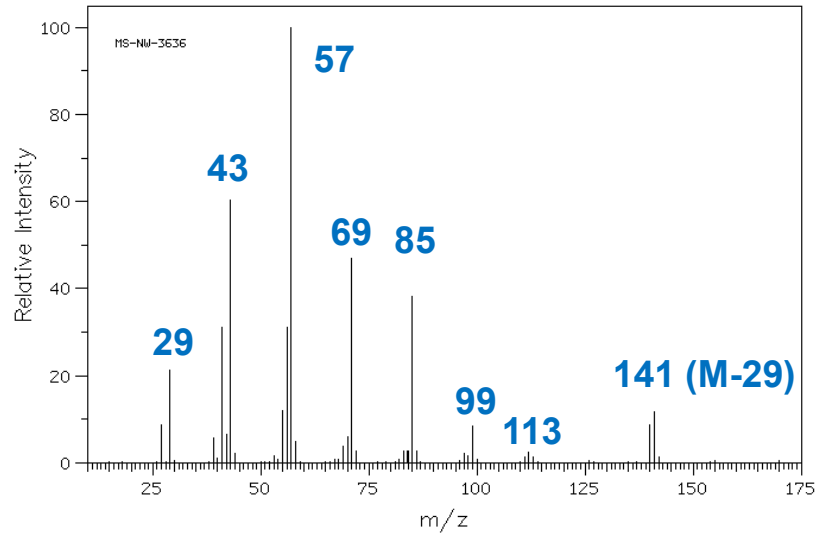
linear alkane pattern

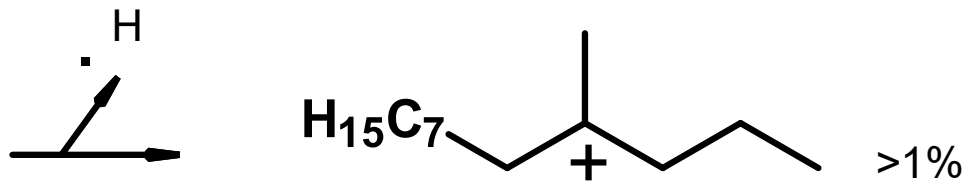
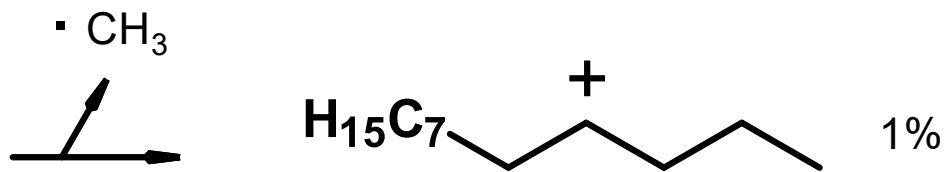
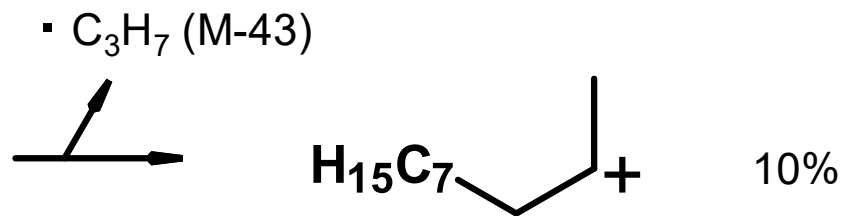
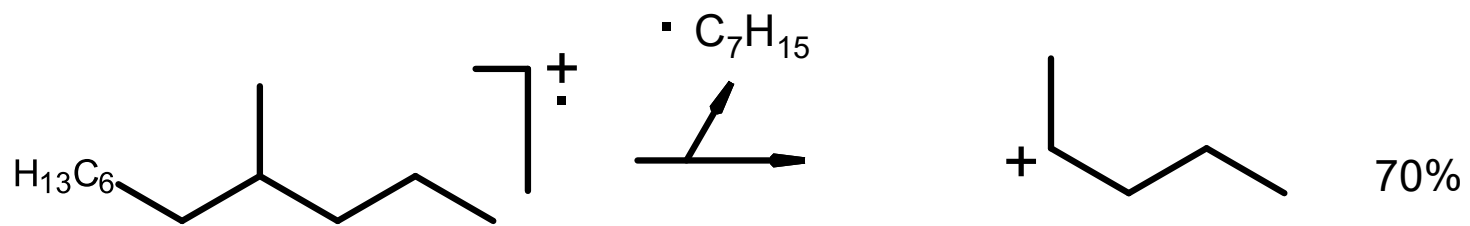
sequential peaks 14 mass units apart (does not mean
Loss of CH2!!! (but ethylene: 28 Da)



Isômeros ramificados do dodecano

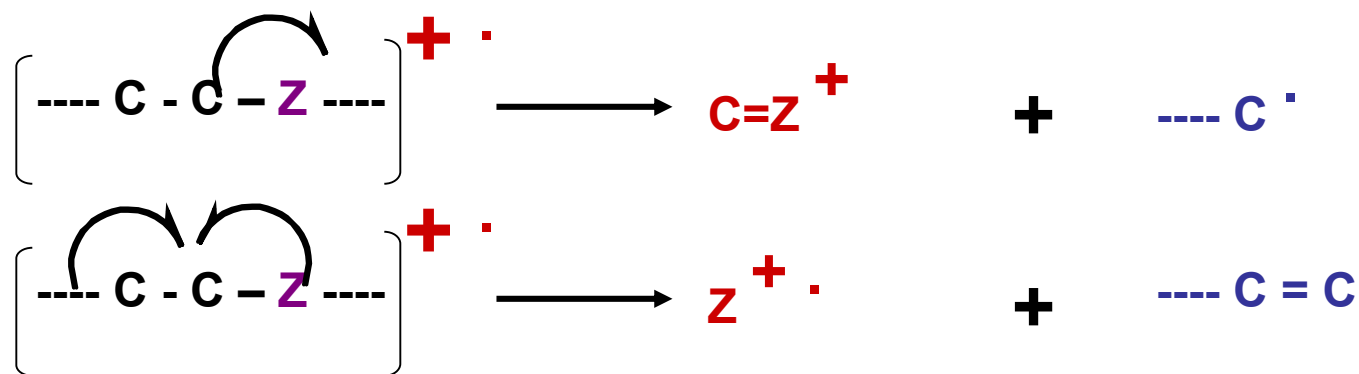
MM 170.33 (não detectado)



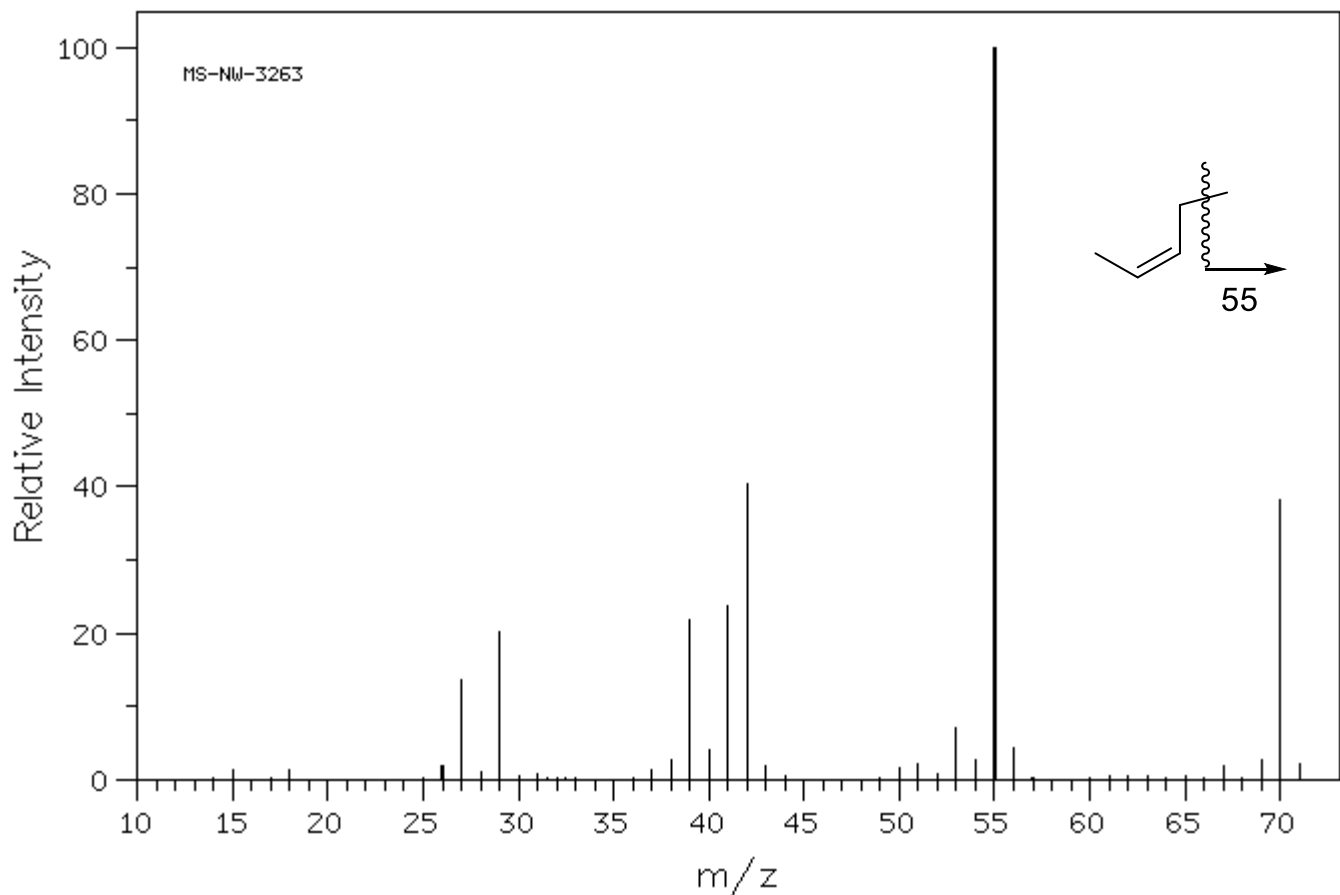


Regras comuns de fragmentação em espectrometria de massas

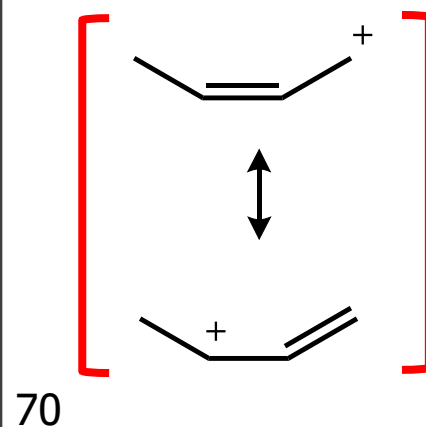
Quebra na posição α a um heteroátomo (O, N, C=O) ou em posição alílica
Ou benzílica (estabilização por ressonância)



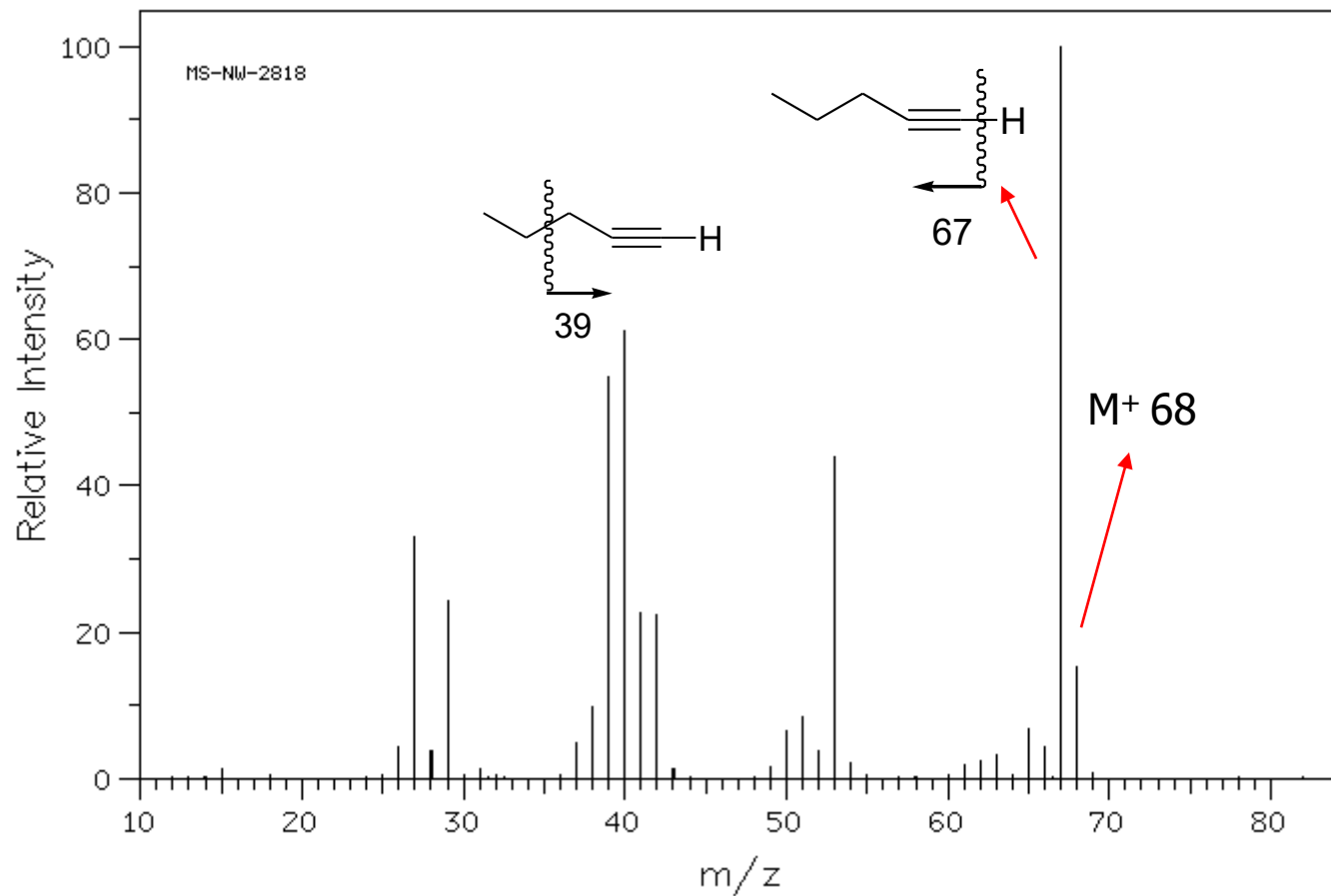
The Mass Spectrum of Alkenes (*cis*-2-pentene)



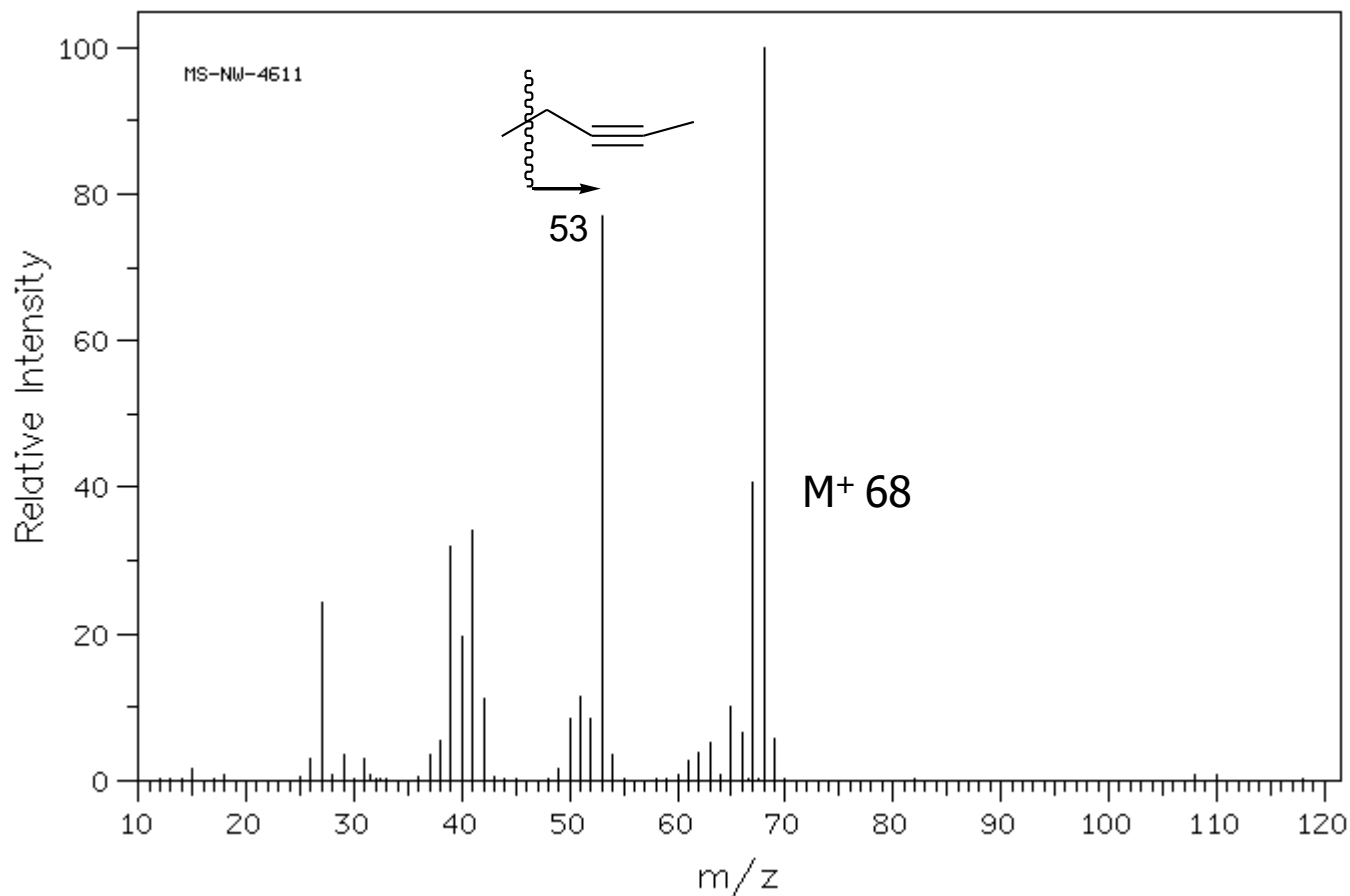
Stabilization of
allyl cations



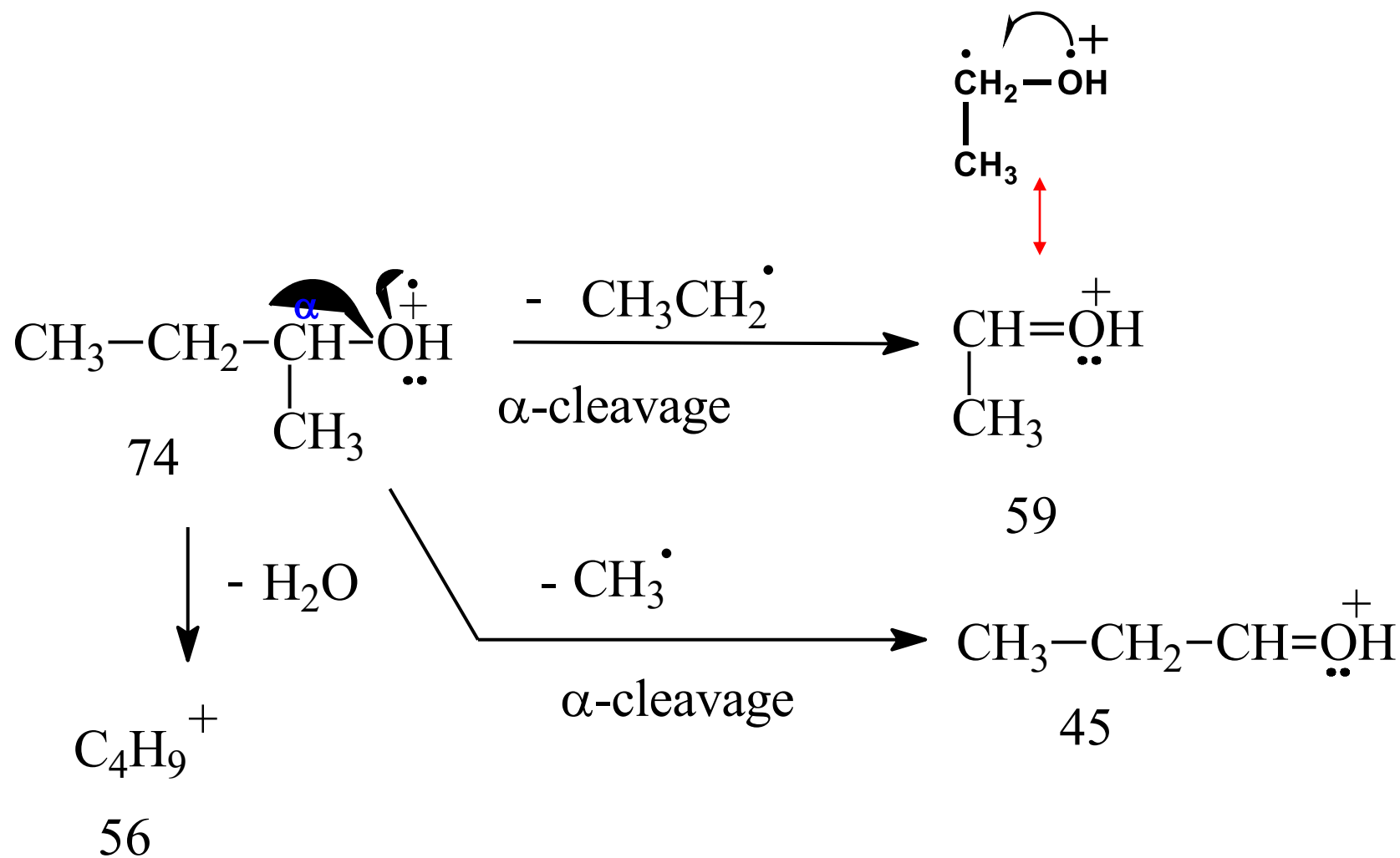
The Mass Spectrum of Alkynes (1-pentyne)



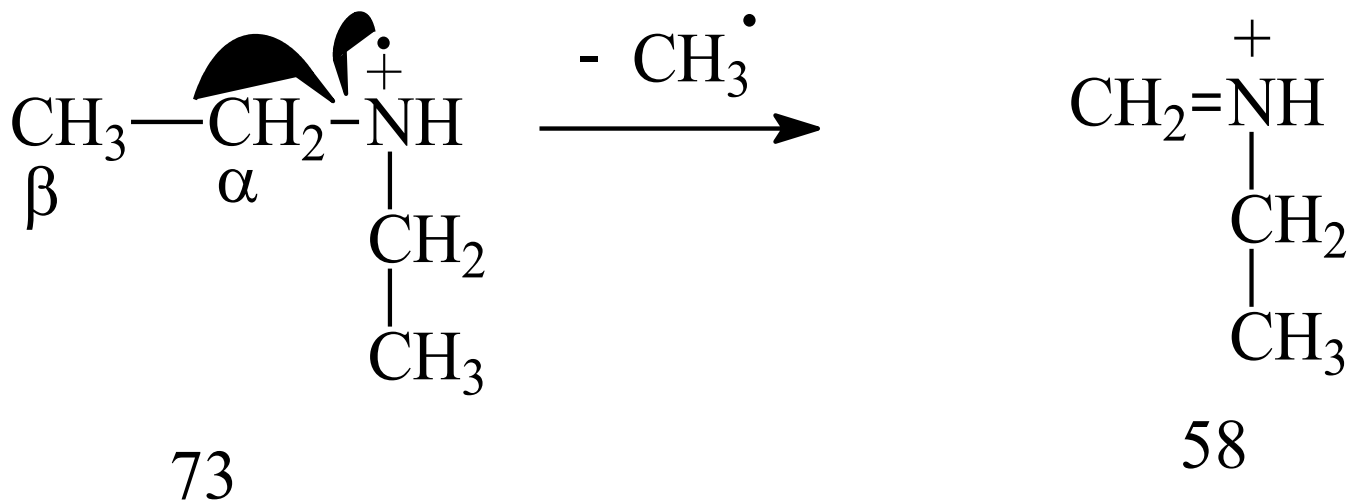
The Mass Spectrum of alkynes (2-pentyne)



α -Fragmentation in alcohols

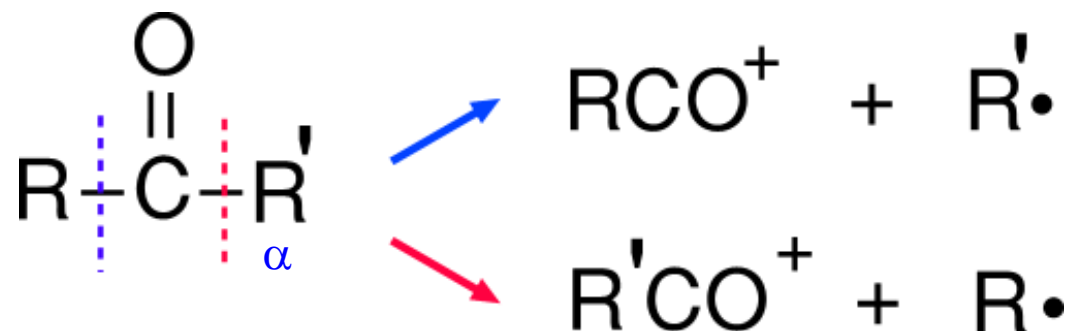


α -Fragmentation in amines



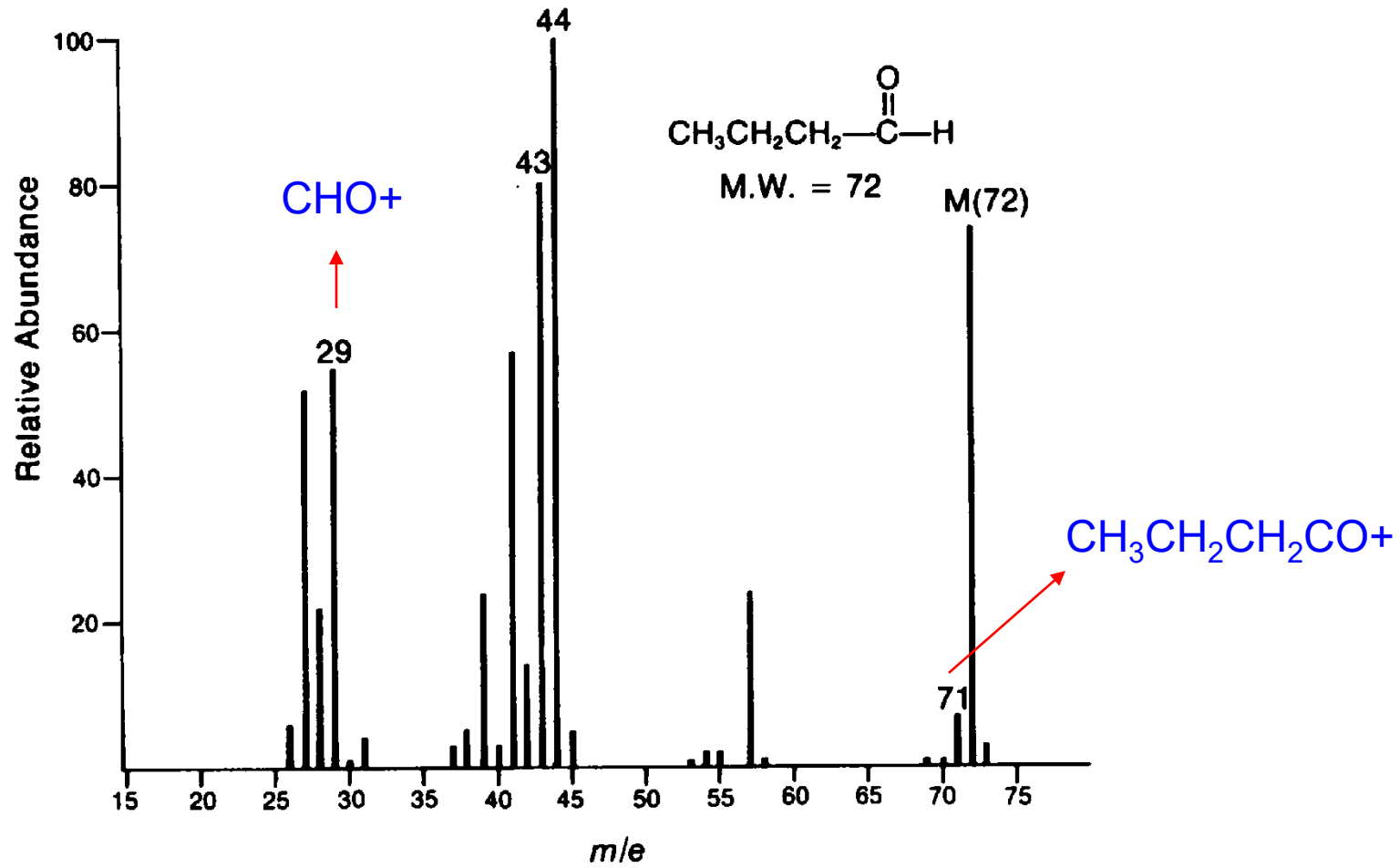
FRAGMENTATION PATTERNS in ALDEHYDES AND KETONES

A fragmentação pode ocorrer em ambos os lados do carbono carbonílico.
Ocorre ainda uma eliminação de CO (28 unidades)

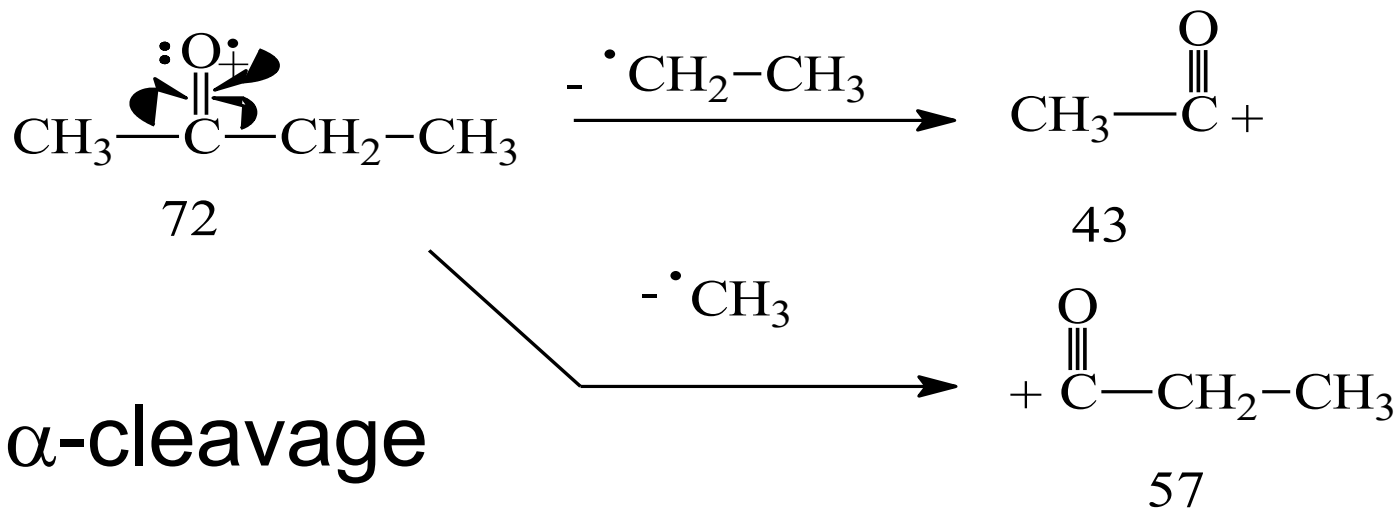
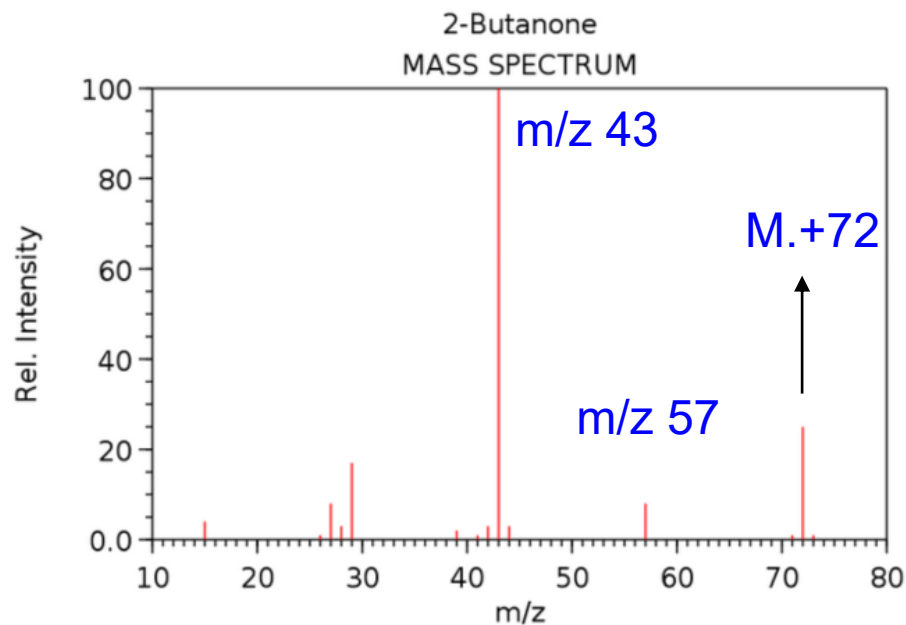


Para compostos carbonílicos, por definição o carbono alfa é o primeiro ligado ao carbono carbonílico, mas para fins de espectrometria de massas, a quebra ocorre Entre o carbono carbonílico e o carbono alfa (e não depois).

Espectro de massas do butiraldeído



Espectro de massas da 2-butanona

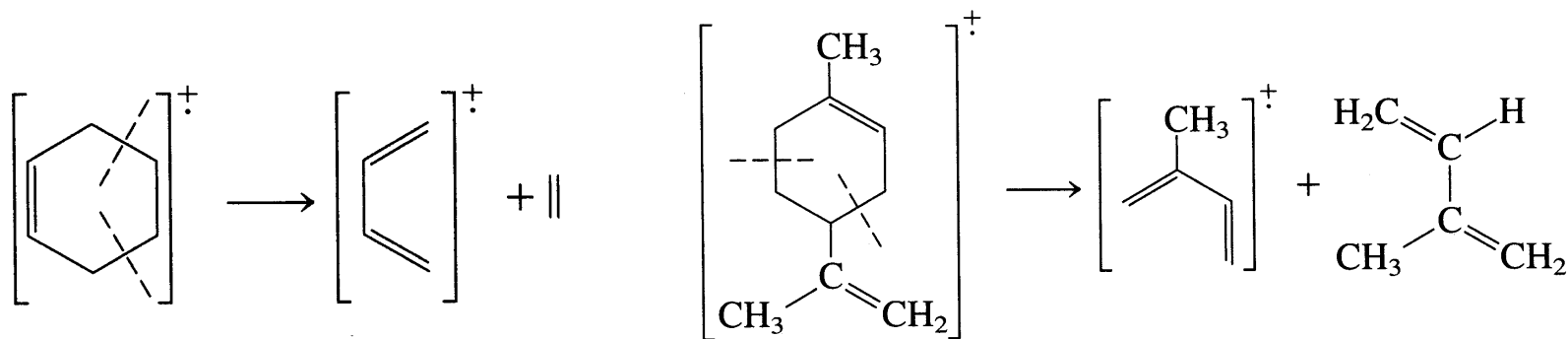
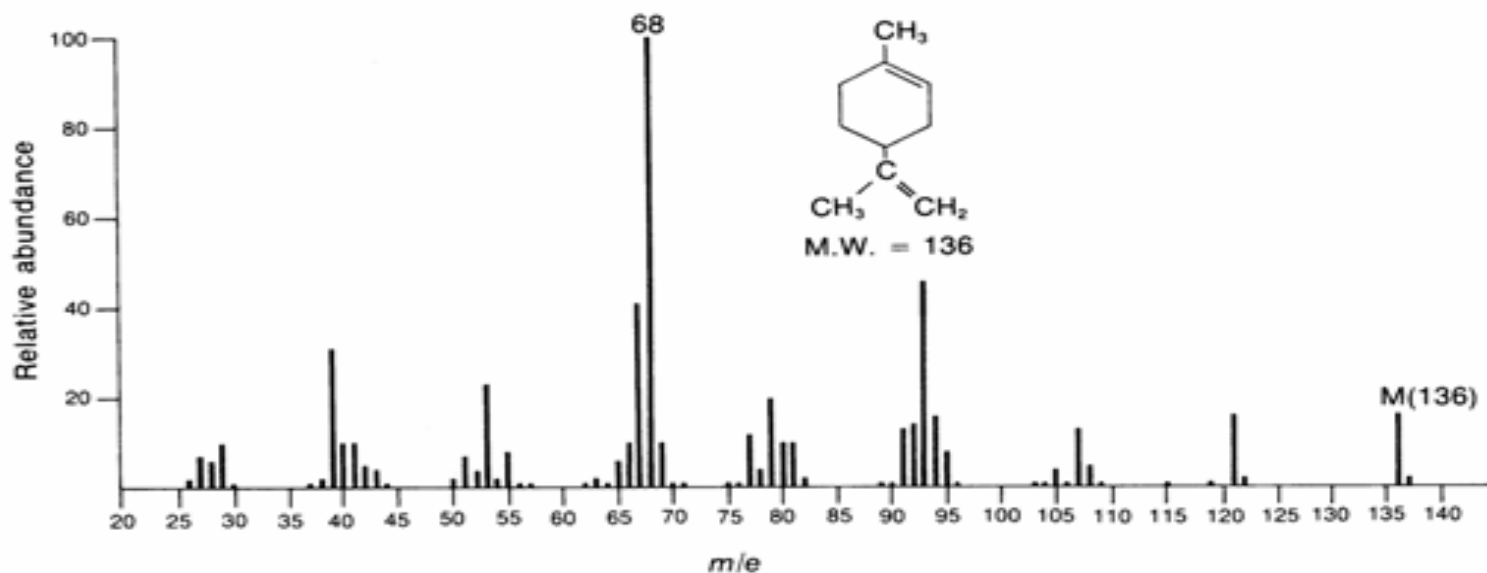


α -cleavage

favor loss of larger radical

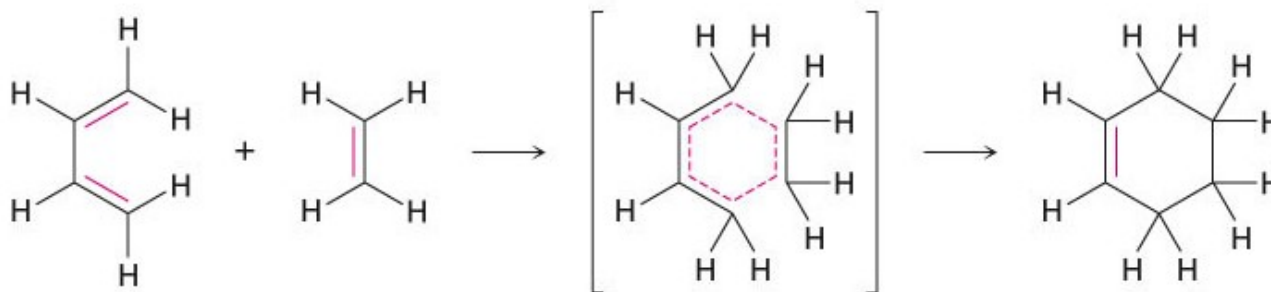
Espectro de massas do limoneno

Qual a estrutura do cátion radicalar em 68 ?



Reação retro Diels-Alder
(uma reação pericíclica)

- ◆ **Reações pericíclicas:** a quebra e a formação de ligações ocorrem de forma simultânea (concertada) e o estado de transição é cíclico

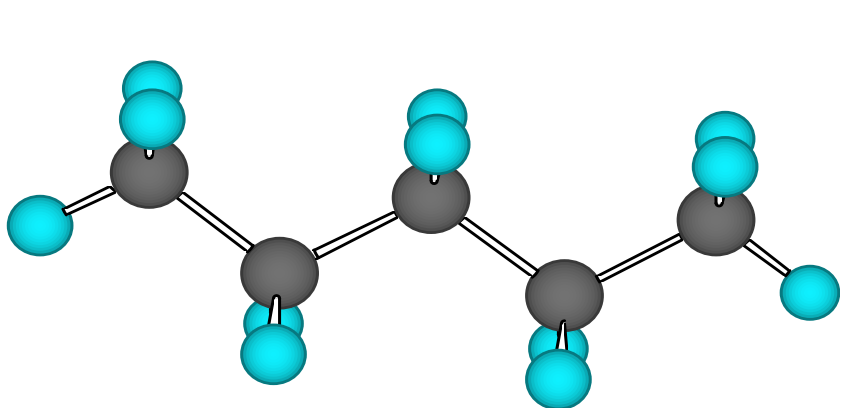


Diene

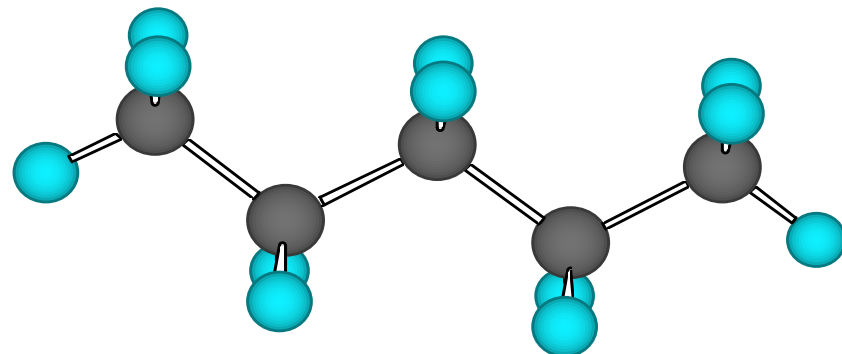
Dienophile

Cyclic
transition state

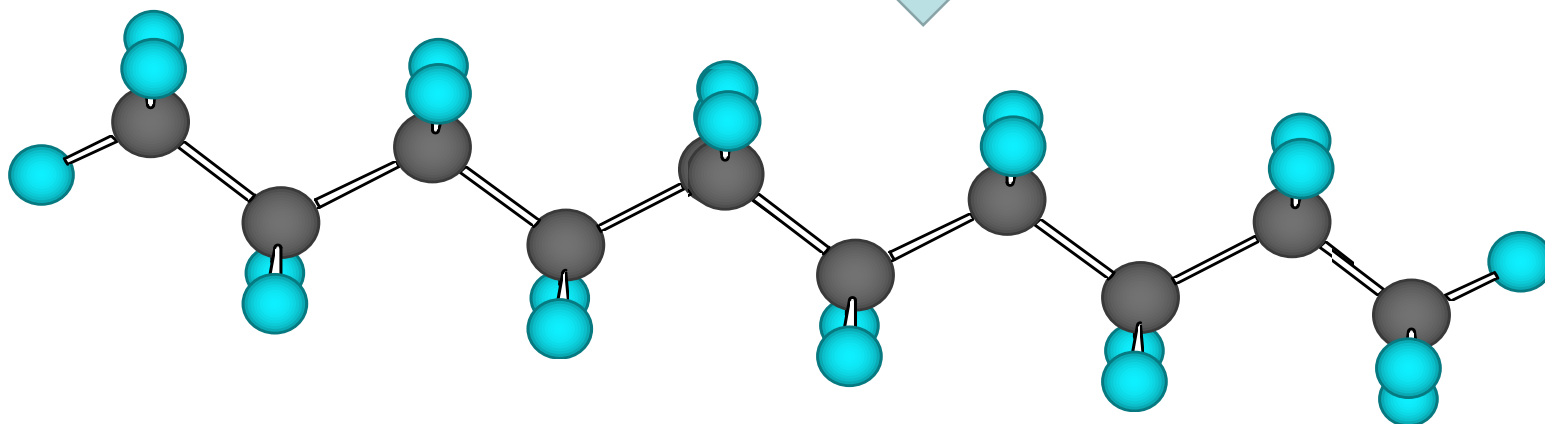
Como fazer a reação?



n-pentano

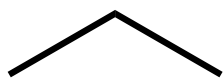
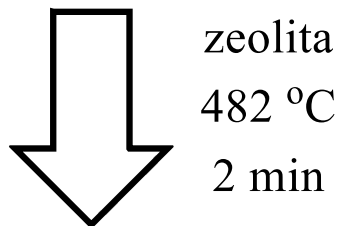
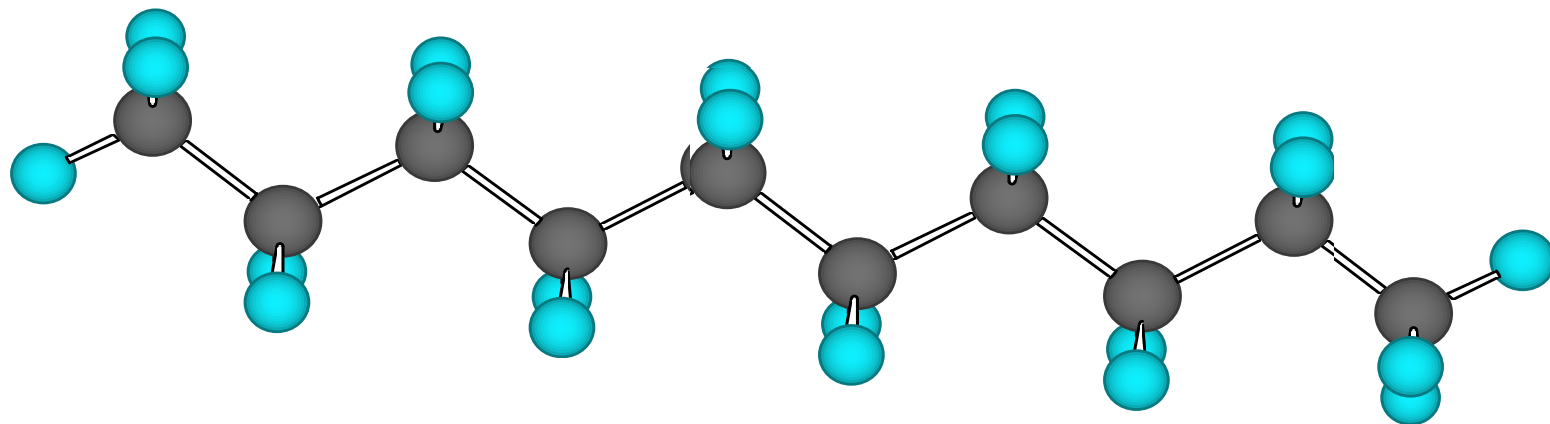


n-pentano



n-decano

Craking de hidrocarbonetos



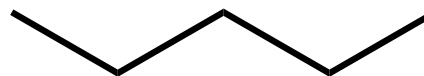
17%

+



31%

+



23%

+



18%

+

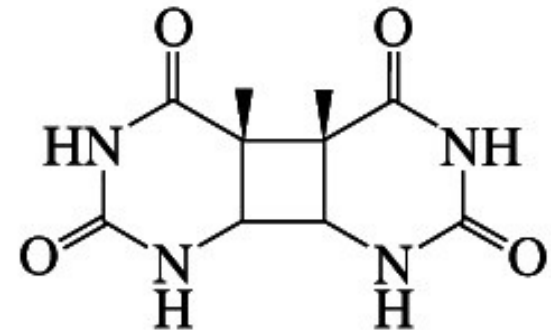
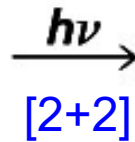
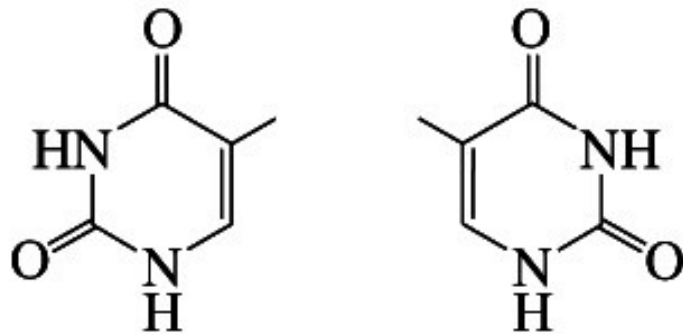
outros

11%

Condições para ocorrer reações químicas entre compostos orgânicos:

- Quando do fornecimento de energia suficiente para quebrar e formar novas ligações (aleatórias em compostos saturados e direcionadas para **reações pericíclicas**): por aquecimento ou por luz UV
- Quando da presença de espécies reativas como **radicais** (R^\bullet), **eletrófilos** (carbocátions R^+ ; $C=O$; NO^+ , etc), **nucleófilos** (C^- ; X^- ; $N:$, etc) e combinação adequada de alguns ($R^\bullet + R^\bullet = R-R$; eletrófilo + nucleófilos) desses podem resultar na formação de novas ligações (C-C; C-N e etc).

Reações pericíclicas em sistemas biológicos



two adjacent thymine residues on DNA

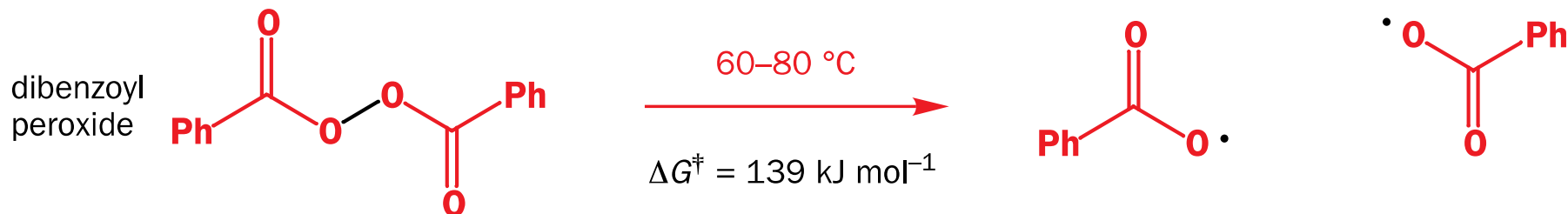
mutation-causing thymine dimer

Formação de Radicais

✓ Halogênios:



✓ Peróxidos (bons iniciadores de reações radicalares)



Clivagens homolíticas

(solventes não polares, fase gasosa)

Clivagens heterolíticas

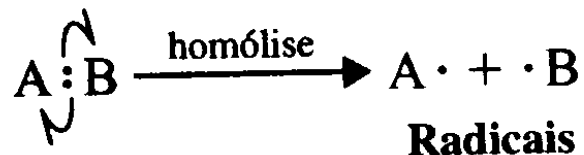
(solventes polares – estabilizam;

Presença de átomos eletronegativos e estruturas

Que contribuem para a estabilização de cargas)

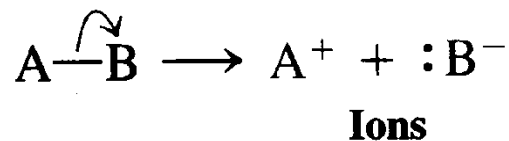
Estrutura, Formação e Estabilidade de Radicais

- ✓ Clivagem Homolítica: em uma homólise cada átomo fica com um elétron da ligação covalente



- ✓ Clivagem Heterolítica: resulta na formação de íons

Heterolytic Cleavage



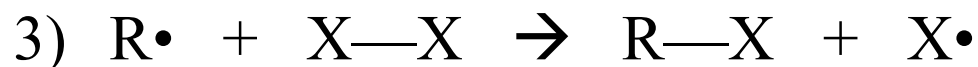
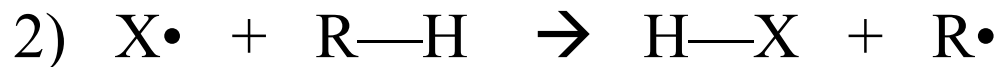
1. Setas \curvearrowright ou \curvearrowleft sempre mostram a direção do movimento dos elétrons.
2. A seta com uma só farpa \curvearrowright mostra o ataque (ou o movimento) de um elétron não-emparelhado.
3. Setas com duas farpas \curvearrowright mostram o ataque (ou movimento) de um par de elétrons.

In the reaction of alkanes with halogens, bromine is less reactive but more selective. Why? How? mechanism:

initiating step:

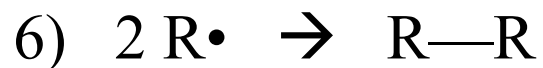
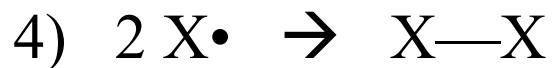


propagating steps:



2), 3), 2), 3)...

terminating steps:



Why is relative reactivity of H: $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$?



$$\Delta H = 104 \text{ Kcal/mole}$$



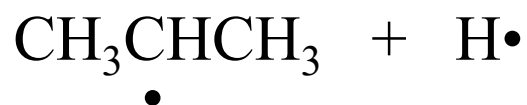
$$\Delta H = 98 \text{ Kcal/mole}$$

1° free radical



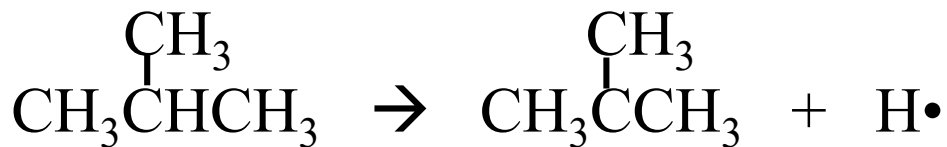
$$\Delta H = 98 \text{ Kcal/mole}$$

1° free radical



$$\Delta H = 95 \text{ Kcal/mole}$$

2° free radical



$$\Delta H = 92 \text{ Kcal/mole}$$

3° free radical

