

Fragmentação e Função Orgânica

Alcanos :

Alcanos lineares:

Quanto mais ramificada a cadeia, menor a intensidade do íon molecular

Em geral são observados fragmentos que diferem de 14 unidades de massa.

A fragmentação resulta de uma clivagem de ligação sigma, com formação de cátions de carbono (carbocátions), com diferentes cadeias carbônicas. A preferência é para a formação do carbocátion mais estável.

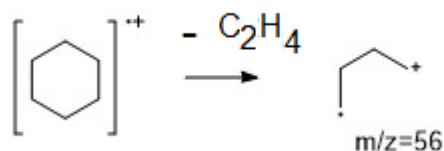


A perda de CH_3 (15) é frequentemente observada.

Cicloalcanos :

Íon molecular visível

Perda de um fragmento de massa 28, correspondendo à perda de $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ (C_2H_4).

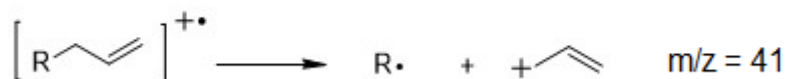


Se houver uma cadeia lateral, poderá ocorrer quebra da ligação entre a cadeia e o anel.

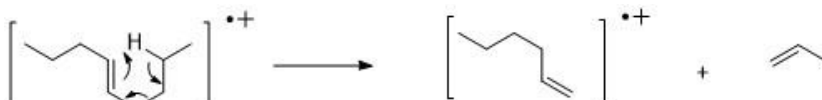
Alcenos

Alcenos de cadeia aberta:

É frequente a formação de um fragmento que corresponde a um carbocátion alílico:

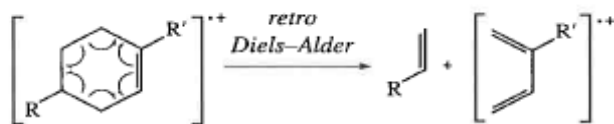


É frequente a fragmentação resultante de um rearranjo de McLafferty.



Alcenos cíclicos:

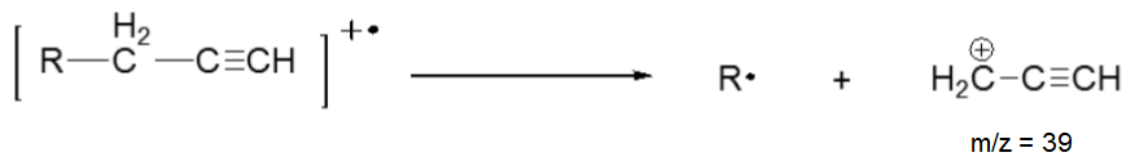
É frequente observar um fragmento que corresponde a uma quebra do tipo:



Alcinos:

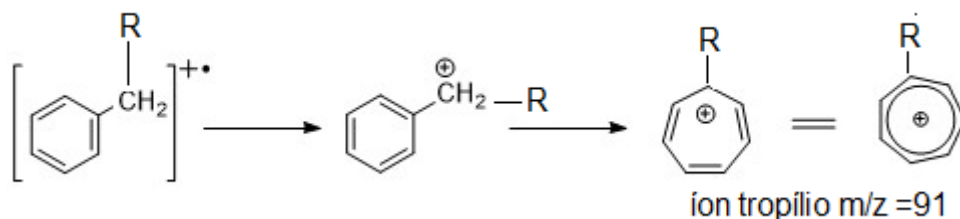
Apresentam M-1 pela perda de um átomo de hidrogênio.

É frequente a formação de um fragmento que corresponde ao carbocátion propargílico:

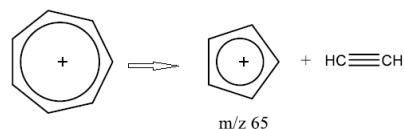


Hidrocarbonetos aromáticos:

O fragmento característico, caso exista um carbono vizinho ao anel aromático é o íon tropílio:



O cátion tropílio pode perder acetileno, gerando um outro cátion com $m/z = 65$.



É frequente a presença de um sinal em 77 m/z , correspondendo ao cátion $C_6H_5^+$

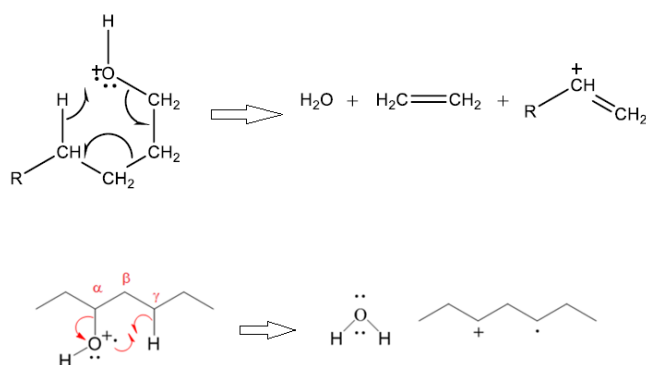
Atentar para a possibilidade de rearranjo de McLafferty (em função da cadeia lateral)

Álcoois:

A fragmentação característica para álcoois é a clivagem da ligação adjacente



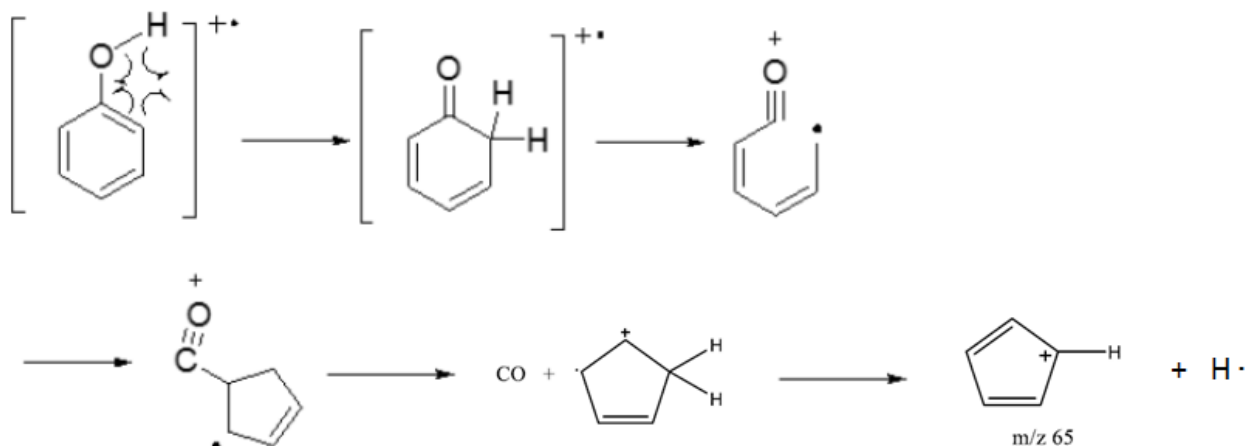
Pode ocorrer a perda de água ou mesmo água e um alceno, dependendo da posição do grupo OH e do tamanho da cadeia.



Fenóis (ArOH):

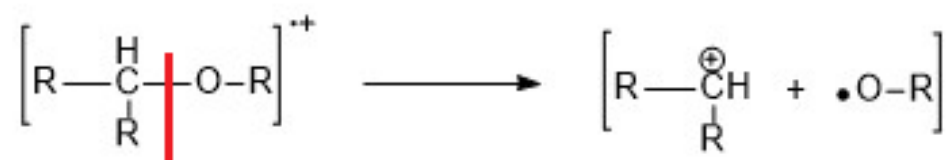
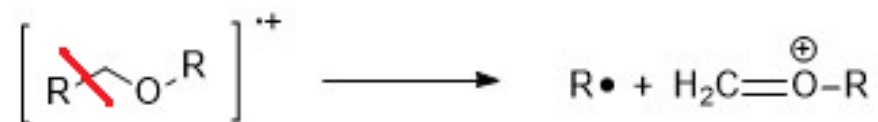
Em geral, apresentam íon molecular intenso.

É observada a perda de H, gerando (M-1), além de perda de CO como molécula neutra (M-28) e perda de um radical formila (HCO, M-29)



Éteres

Pode haver fragmentação da ligação adjacente, ou da ligação C-O



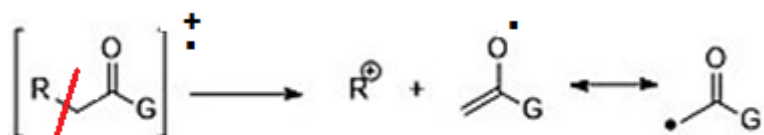
Aldeídos, cetonas, ésteres, ácidos e amidas.

Há três possíveis modos de fragmentação para estes compostos, como exemplificado abaixo:

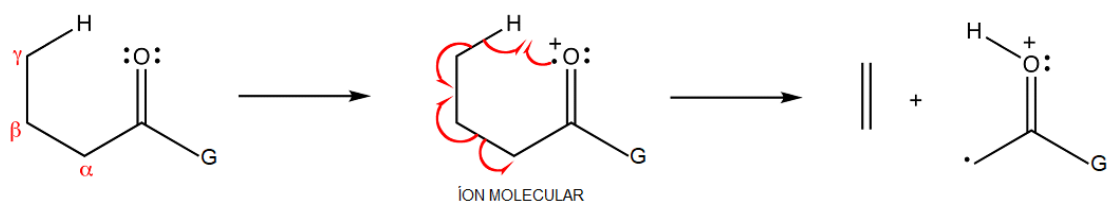
Clivagem alfa :



Clivagem beta :



Rearranjo de McLafferty (quando existe H na posição γ)



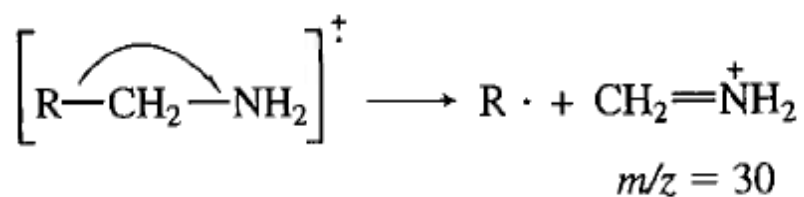
A tabela que se segue, resume os fragmentos que podem se formar por fragmentação de compostos contendo um grupo carbonila. Neste caso específico, a tabela apresenta exemplos com G definido. Porém os princípios de clivagem valem para casos análogos em que G é diferente

| m/z do íon formado | | | | | | |
|---------------------------|----------------|-------------------|--------------------------------|---------------------------------|------------------|-------------------------------|
| fragmentação | Perda de | Aldeídos G = H | Cetonas G = CH ₃ | Ésteres G = OCH ₃ | Ácidos G = OH | Amidas G = NH ₂ |
| Clivagem alfa | R [•] | 29 | 43 | 59 | 45 | 44 |
| Clivagem alfa | G [•] | M-1 | M-15 | M-59 | M-45 | M-44 |
| Clivagem beta | | M-43 | M-57 | M-73 | M-59 | M-58 |
| Rearranjo de McLafferty | | 44 | 58 | 74 | 60 | 59 |

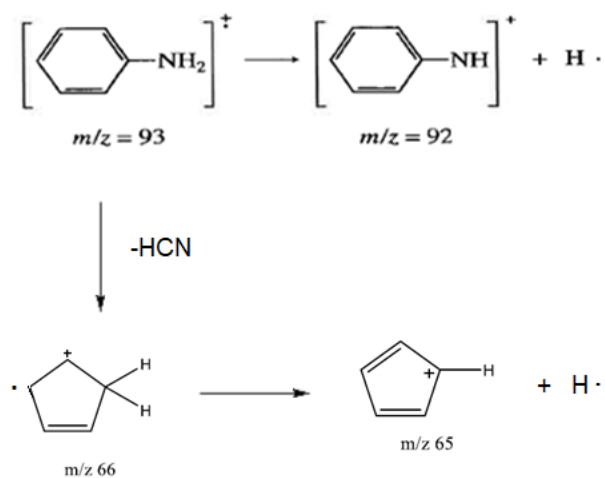
Aminas e nitrilas:

Compostos nitrogenados que contém, em sua molécula, um número ímpar de átomos de nitrogênio, apresentarão íon molecular ímpar.

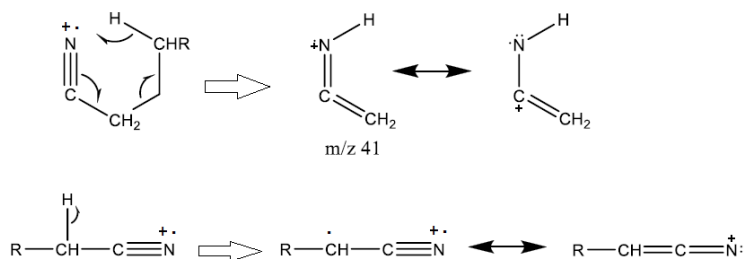
Aminas primárias (com grupo NH₂) sofrem clivagem alfa, com formação de um íon característico de m/z = 30



Nas aminas aromáticas (anilinas), a fragmentação pode ocorrer em duas etapas (i) expulsão de H e (ii) expulsão de HCN, como exemplificado para a própria anilina:



Nas nitrilas, o íon molecular é, em geral, fraco, porém o pico M-1 é mais intenso:

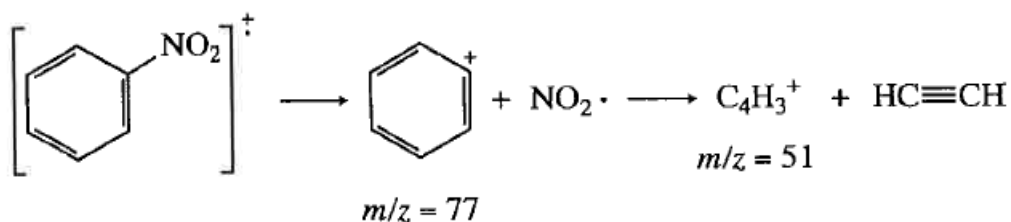


Nitro compostos :

Íon molecular nem sempre presente.

Pode estar presente um sinal de moderada intensidade, de $m/z = 30$, que corresponde ao cátion NO^+ e outro em $m/z = 46$, que corresponde ao íon NO_2^+ .

Para nitro-compostos aromáticos, a perda do grupo nitro, na forma de um radical, gera um íon característico, de $m/z = 77$:

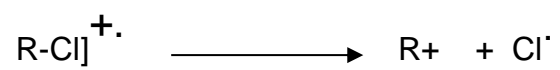


Haleto de alquila (cloretos, brometos e iodetos)

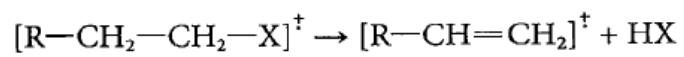
Observar a intensidade de M+2 é muito importante para detectar esse tipo de composto. Este tipo de análise pode revelar a identidade do átomo de halogênio.

As clivagens mais comuns para esse tipo de composto são:

Perda de um átomo de halogênio e geração de um carbocátion :



Perda de um molécula de HX :



Fragmentação alfa

