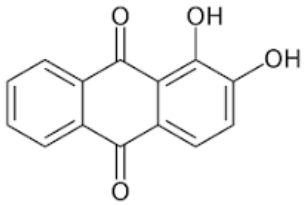
QFL1345 – Fundamentos de Espectroscopia e Métodos Espectroscópicos

Massuo Jorge Kato (Bloco 11 T, sala 1124, 3091-1886/3813, majokato@iq.usp.br)

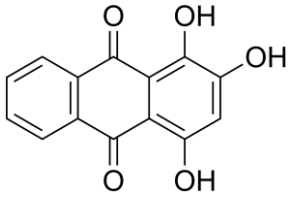
Material: STOA-USP

Aula 17 de maio de 2023

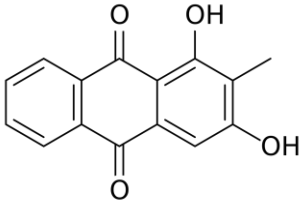
Como detectar os pigmentos antraquinônicos em uma mistura?



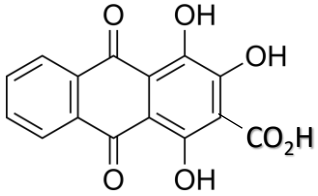
Alizarina



Purpurina

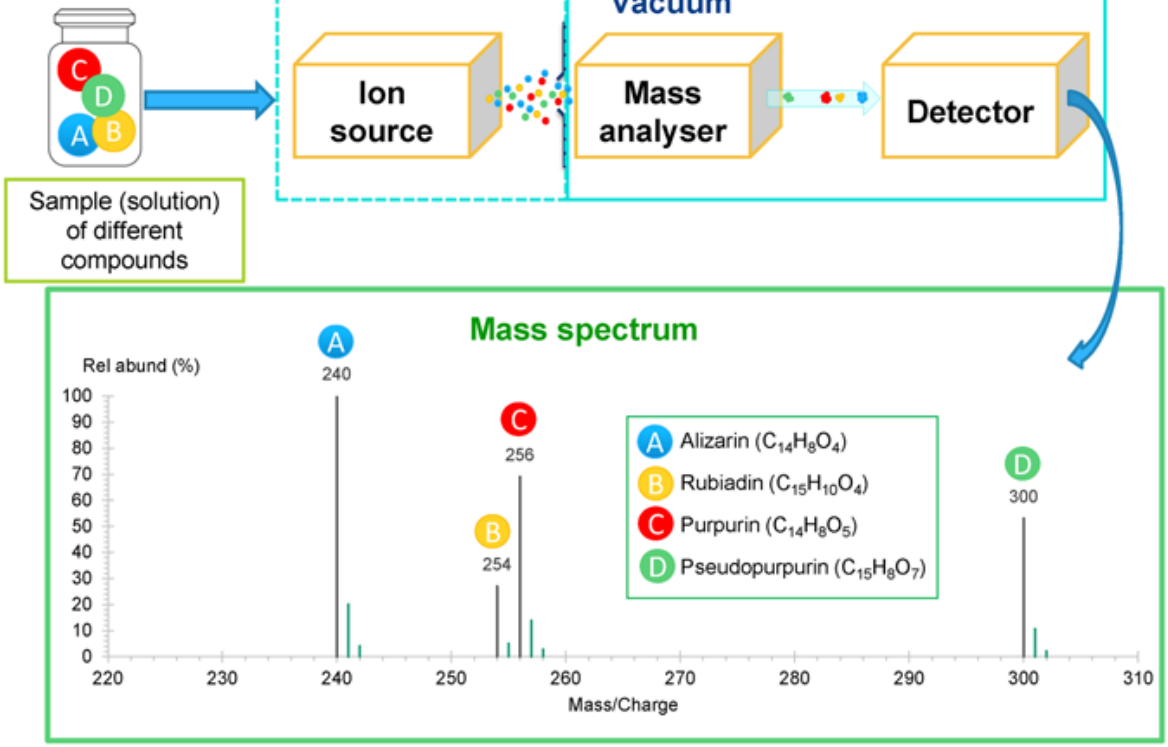


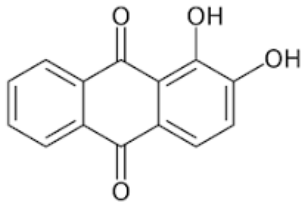
Rubiadina



Pseudopurpurina

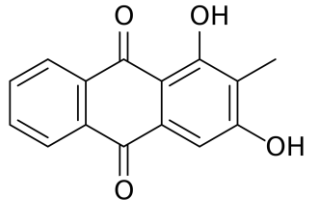
Análise de uma mistura de compostos em espectrometria de massas (sem separação cromatográfica)

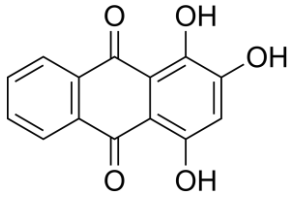




Alizarina

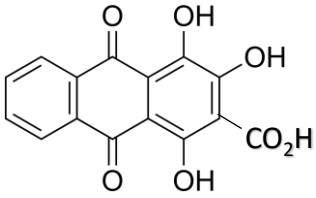
Rubiadina





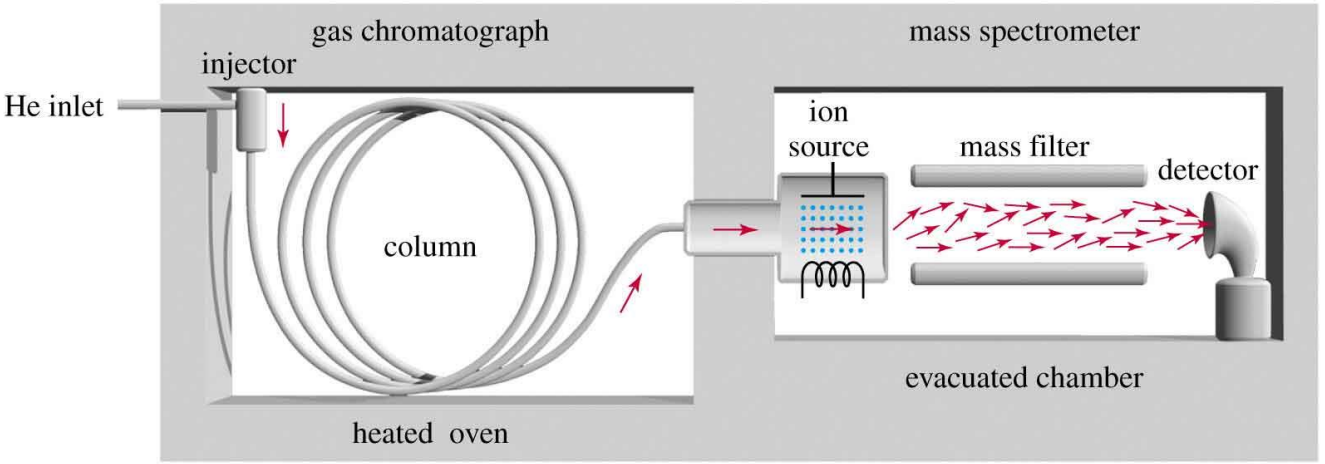
Purpurina

Pseudopurpurina

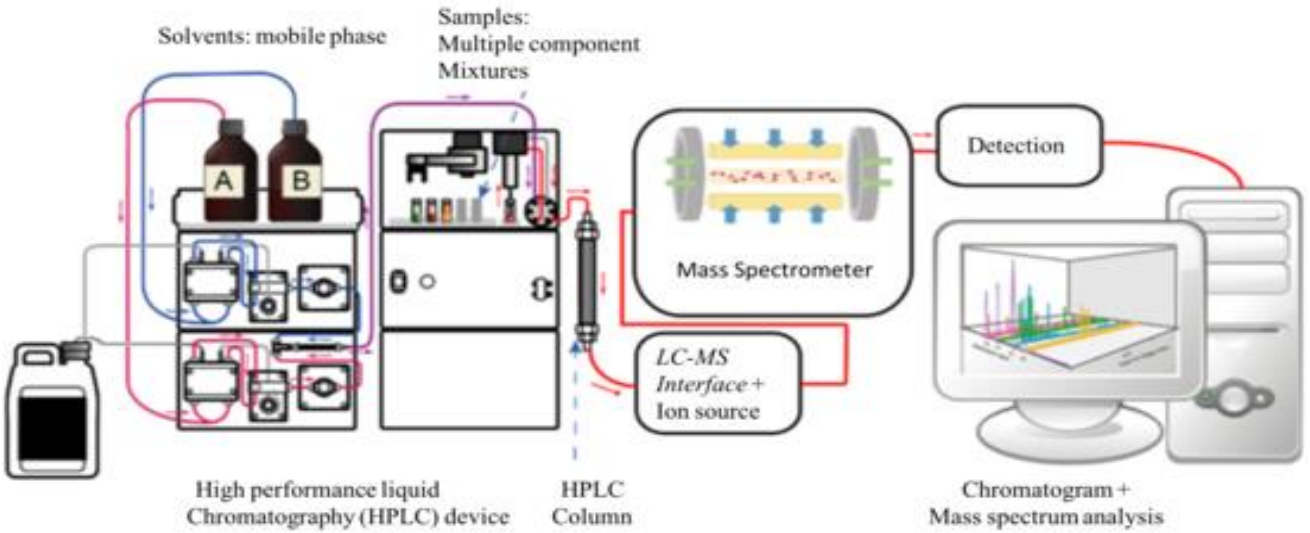


Espectrometria de massas com separação cromatográfica

GC-MS

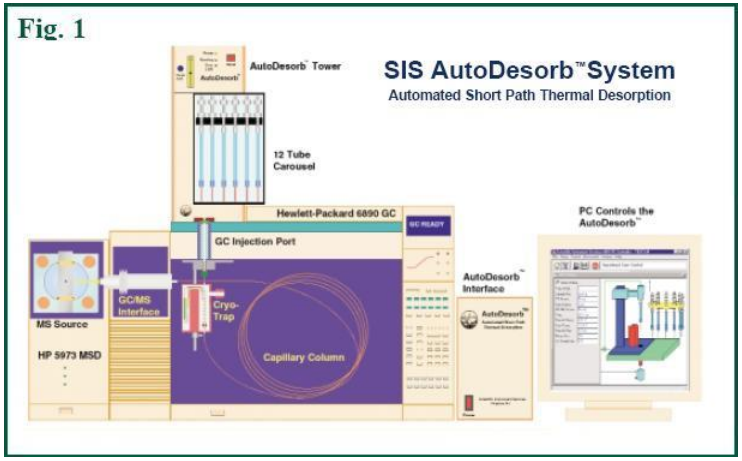


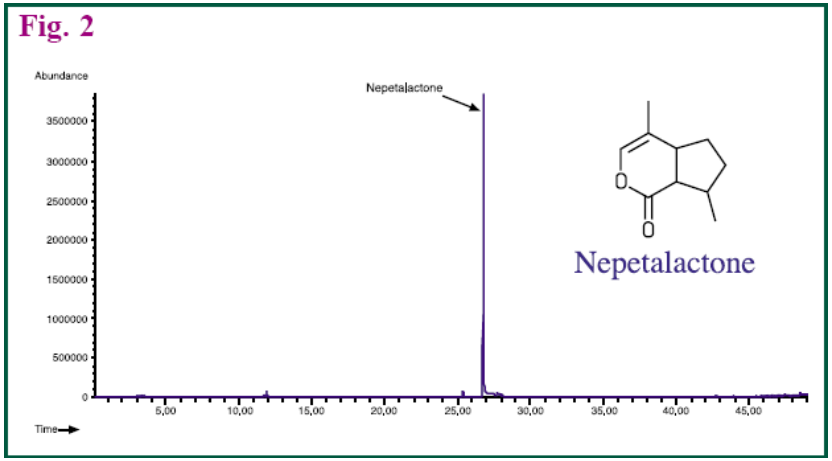
HPLC-MS



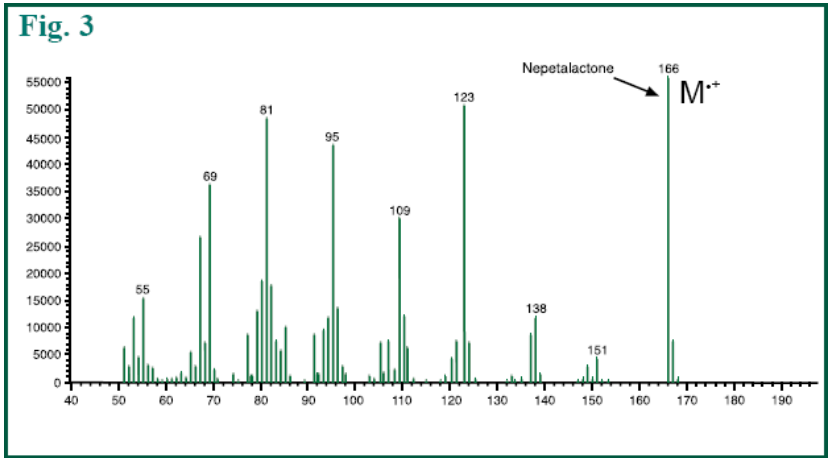
Detection of Nepetalactone in the *Nepeta cataria* plant by thermal desorption GC/MS

Chromatogram from the analysis of 2.7 mg of a portion of the lead stem of the plant.





Mass spectrum generated from nepetalactone found in the lead stem.

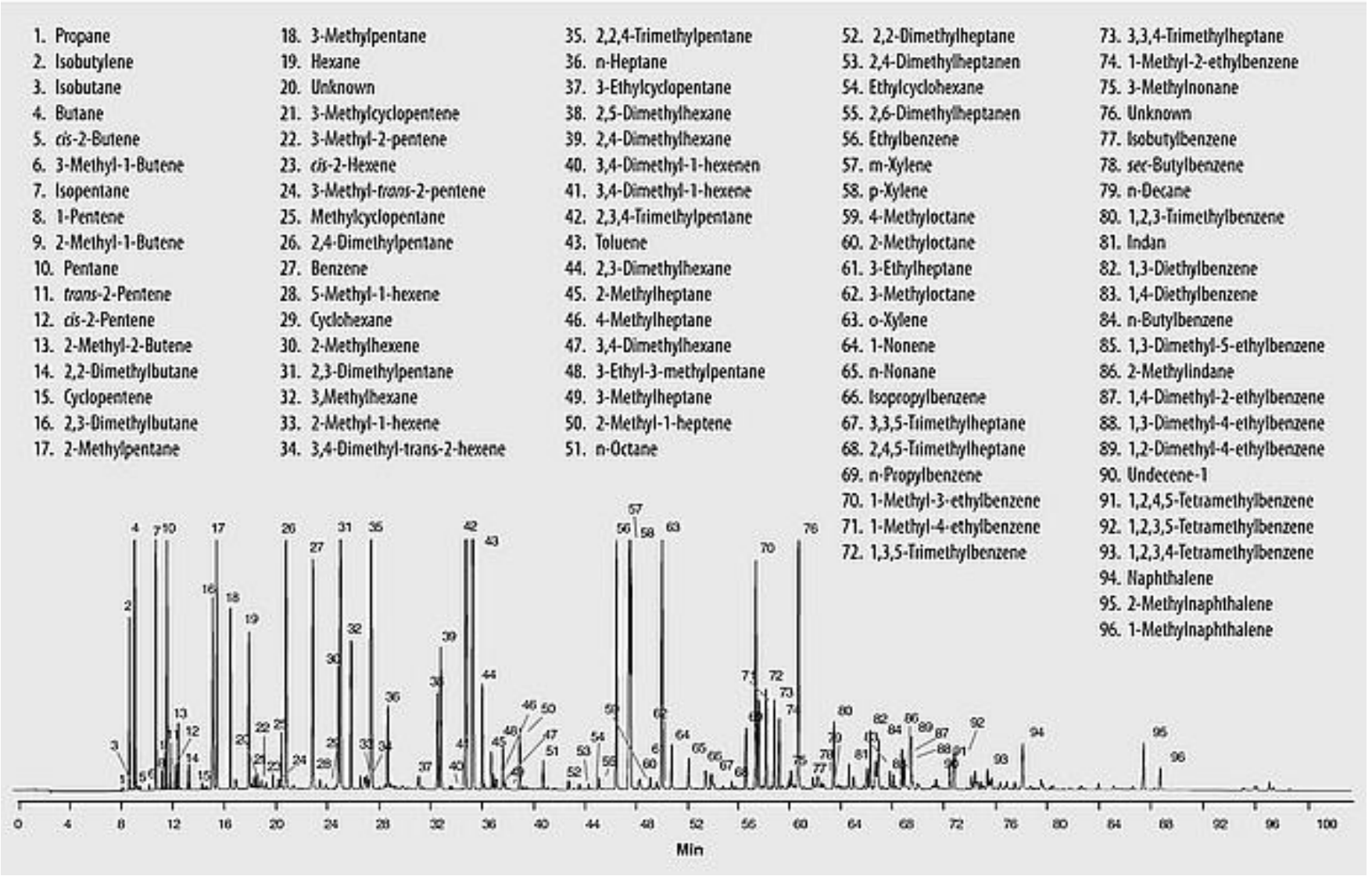


Descrição

- Indicado para gatos;
- Alivia o stress para gatos muito ativos;
- Serve de estimulante para gatos muito quietinhos;
- É bom, faz bem, é saudável e faz seu gato se exercitar;

http://www.sisweb.com/referenc/applnote/app-94.htm

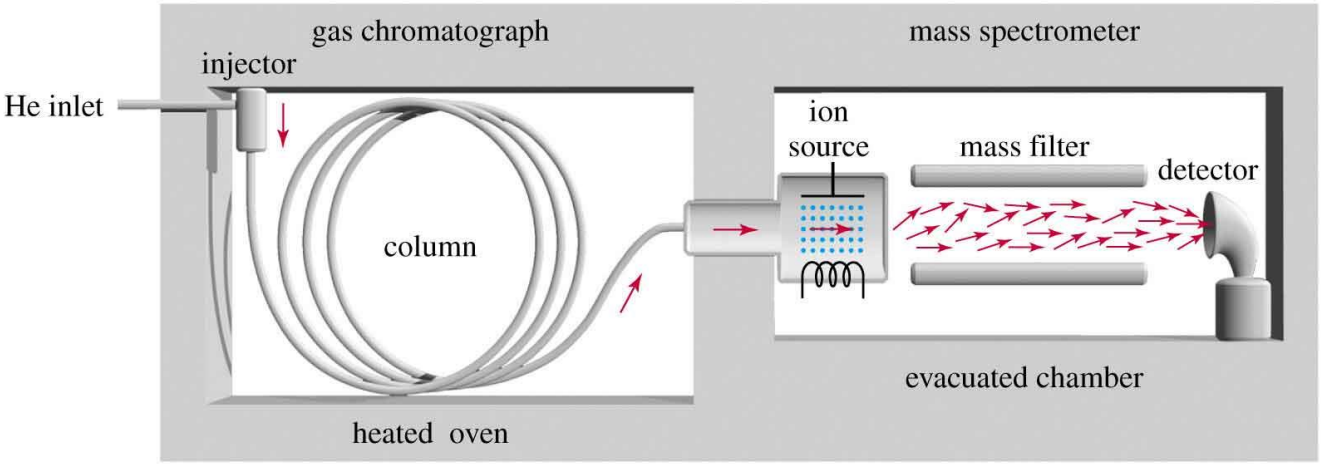
GC Chromatogram of gasoline



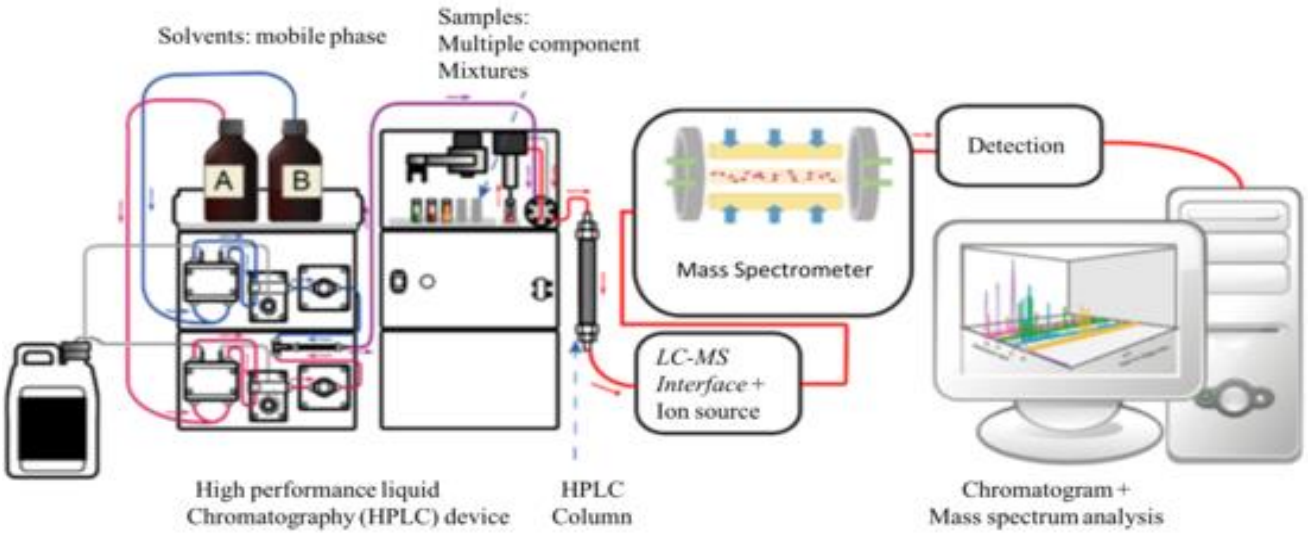
column: Petrocol DH, **100 m** x 0.25 mm I.D., 0.50 µm (24160-U)

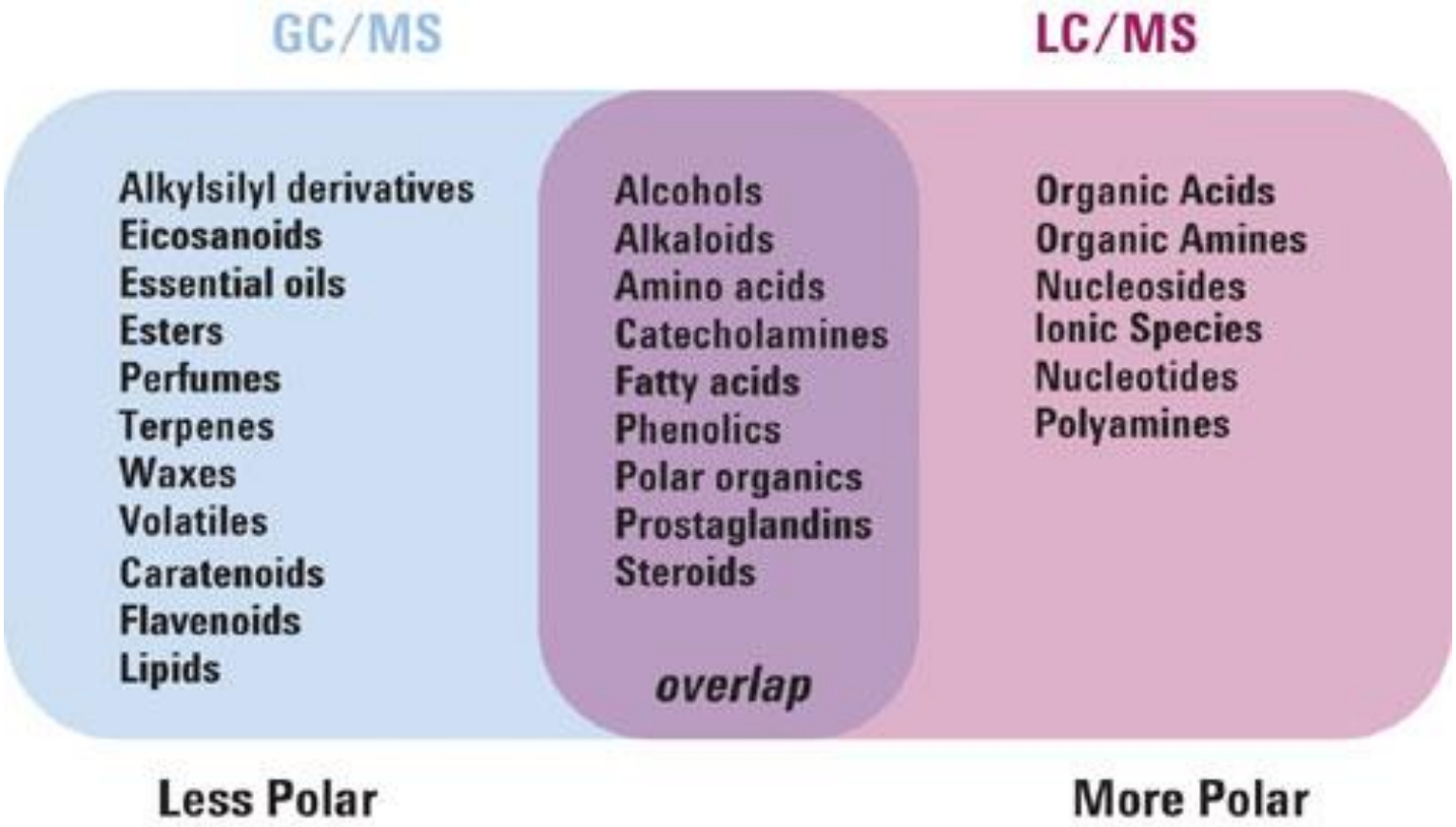
Espectrometria de massas com separação cromatográfica

GC-MS

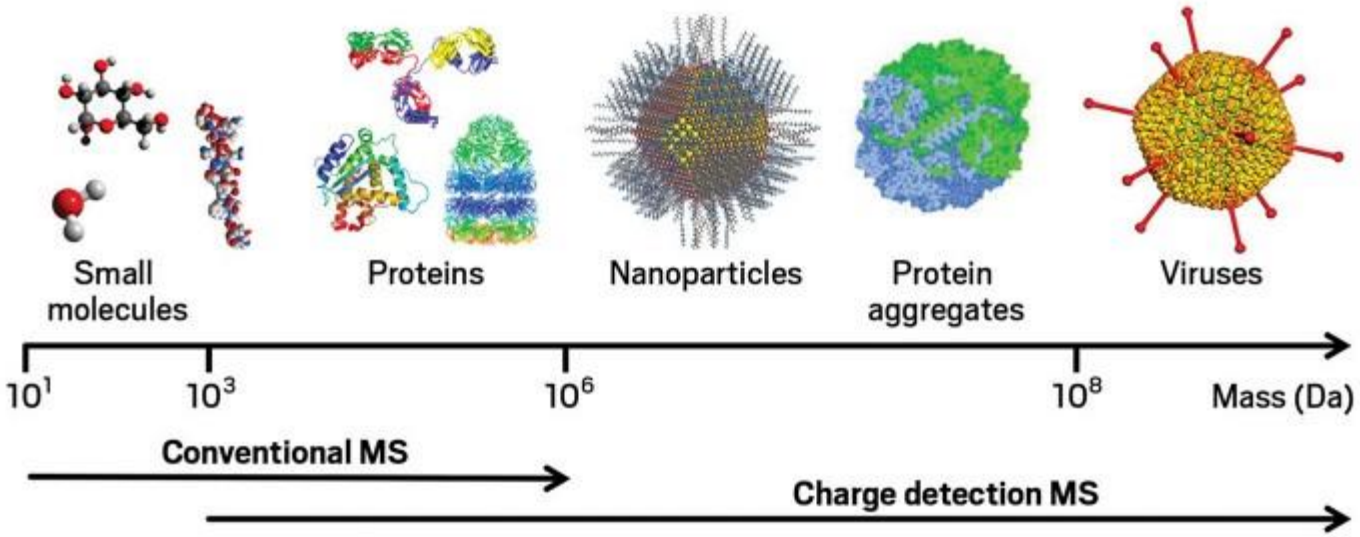


HPLC-MS

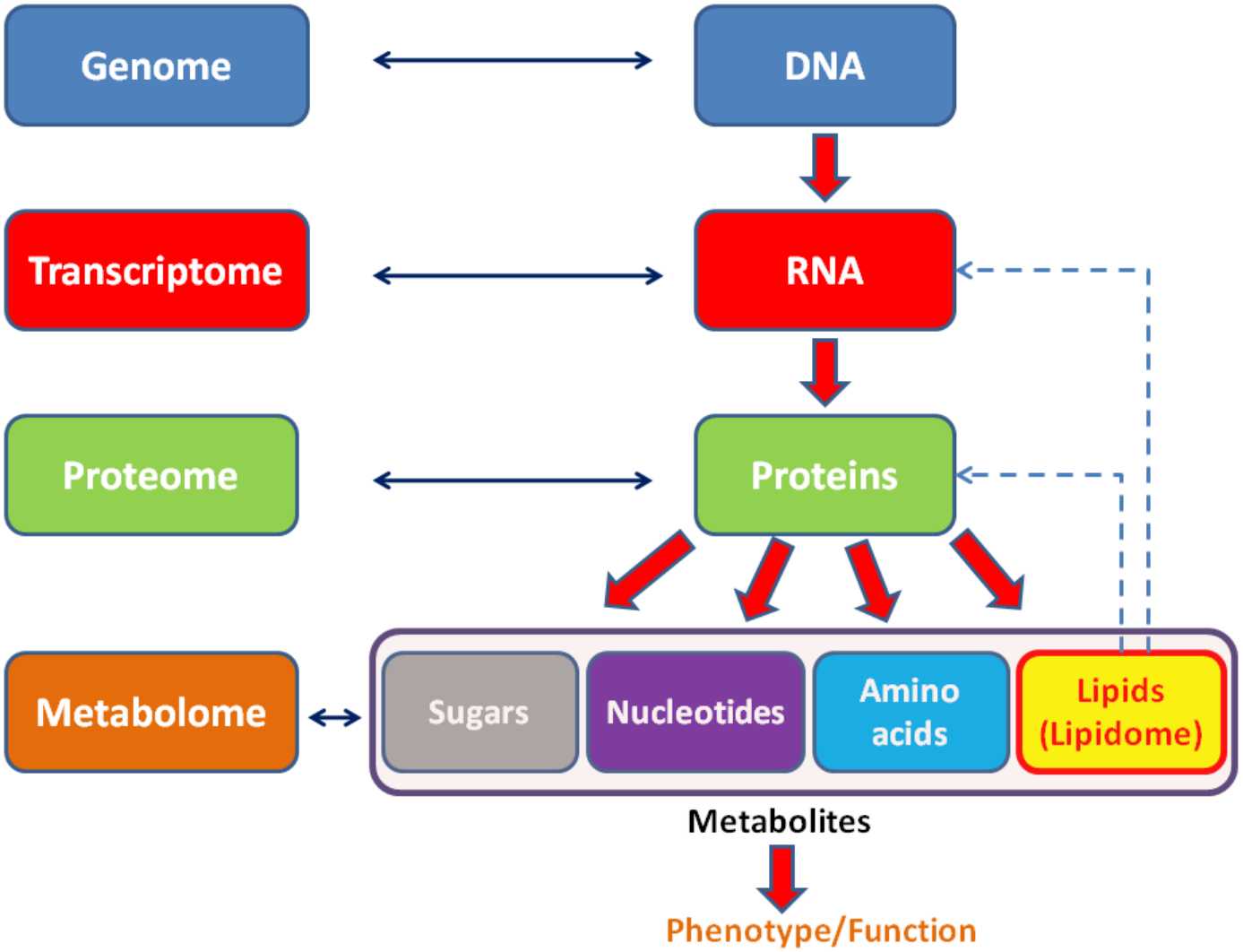



GC/MS
LC/MS
Alkylsilyl derivatives
Eicosanoids
Essential oils
Esters
Perfumes
Terpenes
Waxes
Volatiles
Caratenoids
Flavenoids
Lipids
Alcohols
Alkaloids
Amino acids
Catecholamines
Fatty acids
Phenolics
Polar organics
Prostaglandins
Steroids
overlap
Organic Acids
Organic Amines
Nucleosides
Ionic Species
Nucleotides
Polyamines
Less Polar
More Polar

Espectrometria de massas - aplicações



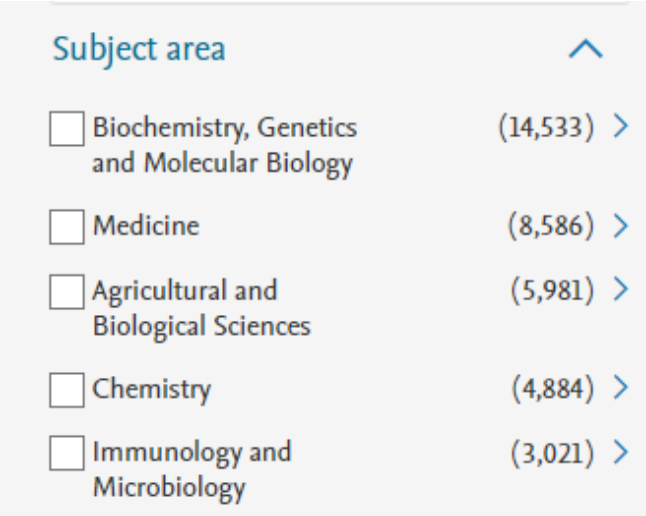
Omics age


Genome
DNA
Transcriptome
RNA
Proteome
Proteins
Metabolome
Sugars
Nucleotides
Amino acids
Lipids (Lipidome)
Metabolites
Phenotype/Function

Metabolômica: é o estudo sistemático e abrangente dos metabólitos em uma amostra biológica, buscando compreender a interação complexa entre genética, ambiente e fisiologia, e seu papel nas diferentes condições biológicas.

Busca no Scopus (metabolome; 17/05/2023):

27,131 document results



Wishart, D. S., Feunang, Y. D., Guo, A. C., Lo, E. J., Marcu, A., Grant, J. R., Sajed, T., Johnson, D., Li, C., Sayeeda, Z., Assempour, N., Iynkkaran, I., Liu, Y., Maclejewski, A., Gale, N., Wilson, A., Chin, L., Cummings, R., Le, D., Pon, A., Knox, C., Wilson, M., 2018. DrugBank 5.0: A major update to the DrugBank database for 2018. Nucleic Acids Research 46, D1074-D1082. 3697 citações

Banco de dados com espectrometria de massas

1. NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library (NIST 20): Contém espectros de massas e informações estruturais para milhares de compostos orgânicos, contém espectros de referência para GC/MS (por ionização de elétrons) e LC-MS/MS (por espectrometria de massa em tandem), bem como índices de retenção de fase gasosa para GC. https://chemdata.nist.gov/

2. Wiley Registry of Mass Spectral Data: É a maior coleção de espectros de massa de alta qualidade, incluindo Wiley Registry, KnowItAll Spectral Library, NIST e outras importantes coleções de banco de dados espectrais para MS. Essas bibliotecas podem ajudar à análises não direcionadas ou direcionadas. https://sciencesolutions.wiley.com/mass-spectral-databases/

3. Spectral Database for Organic Compounds (SDBS): É uma base de dados que contém espectros de RMN (^{1}H e ^{13}C), IV, Raman, ESR e outras informações espectroscópicas para uma ampla variedade de compostos orgânicos (34600 compostos). https://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi

4. MassBank: É um banco de dados público que armazena espectros de massas adquiridos de uma variedade de técnicas, incluindo EI-MS. Contém dados de espectrometria de massas de compostos orgânicos e inorgânicos. https://massbank.eu/MassBank/

Banco de dados com espectrometria de massas

1) chemical data, 2) clinical data, and
3) molecular biology/biochemistry data.
The database contains 220,945 metabolite entries including both water-soluble and lipid soluble metabolites. Additionally, 8,610 protein sequences (enzymes and transporters) are linked to these metabolite entries.

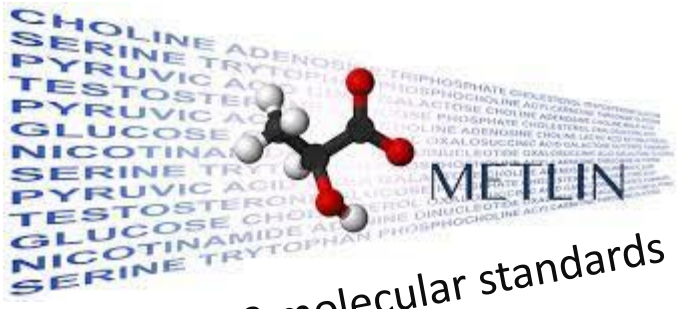
GNPS

https://gnps.ucsd.edu/ProteoSAFe/static/gnps-splash.jsp

hmdb
The Human Metabolome Database

MassBank

https://massbank.eu/MassBank/

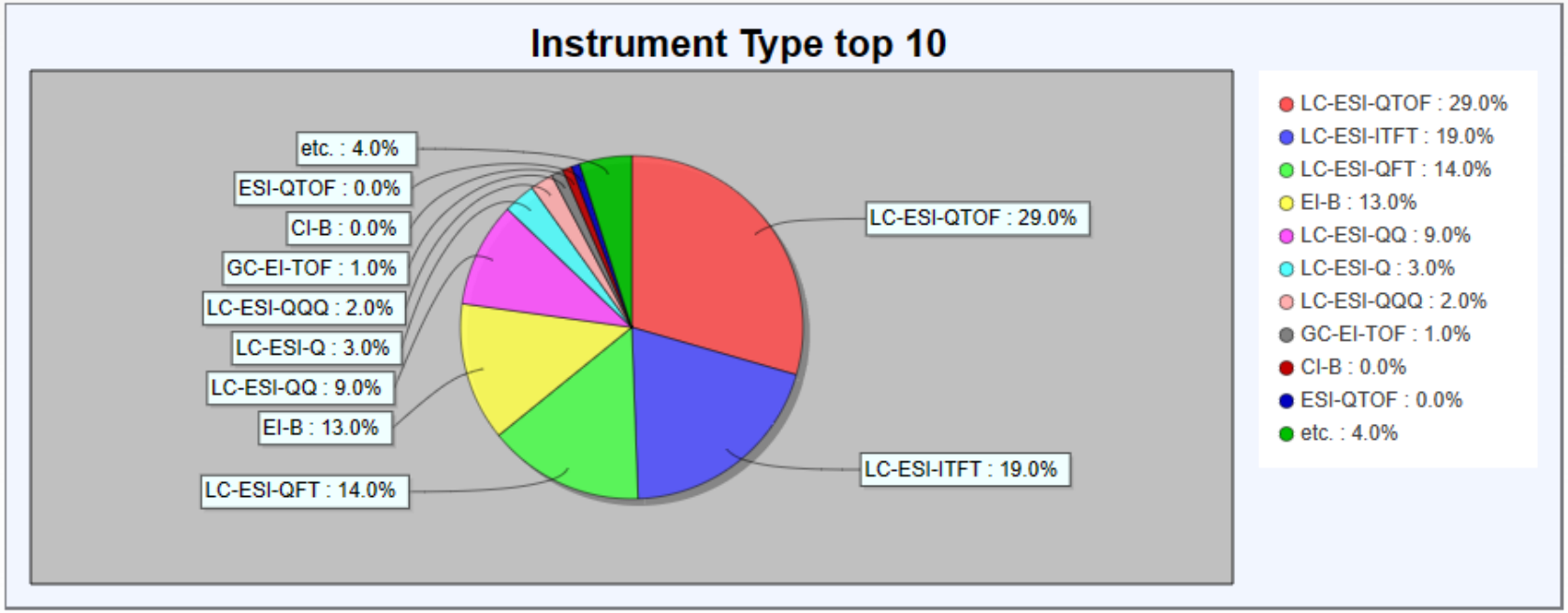


860,000 molecular standards

https://metlin.scripps.edu/landing_page.php?pgcontent=mainPage

MassBank

https://massbank.eu/MassBank/



Espectro de massas do metano

Formula: CH_4

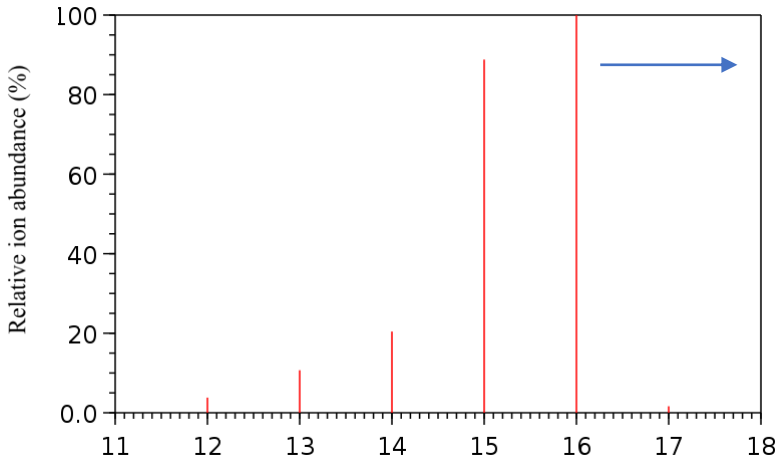
Low resolution: 16 Da (electron impact)

Molecular weight in high resolution mass spectrometry:
16.04246 (average)

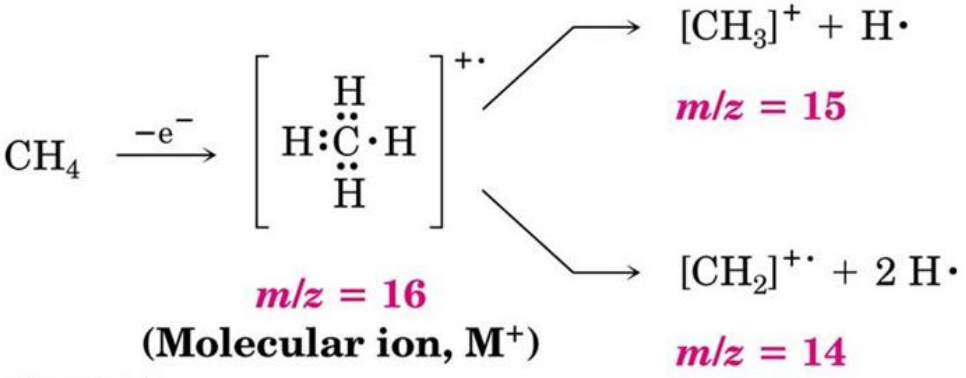
12.0107+ 4 (1.00794)

Q-ToF: quadrupole-time of flight (alta resolução)

Espectro de massas do metano (baixa resolução)



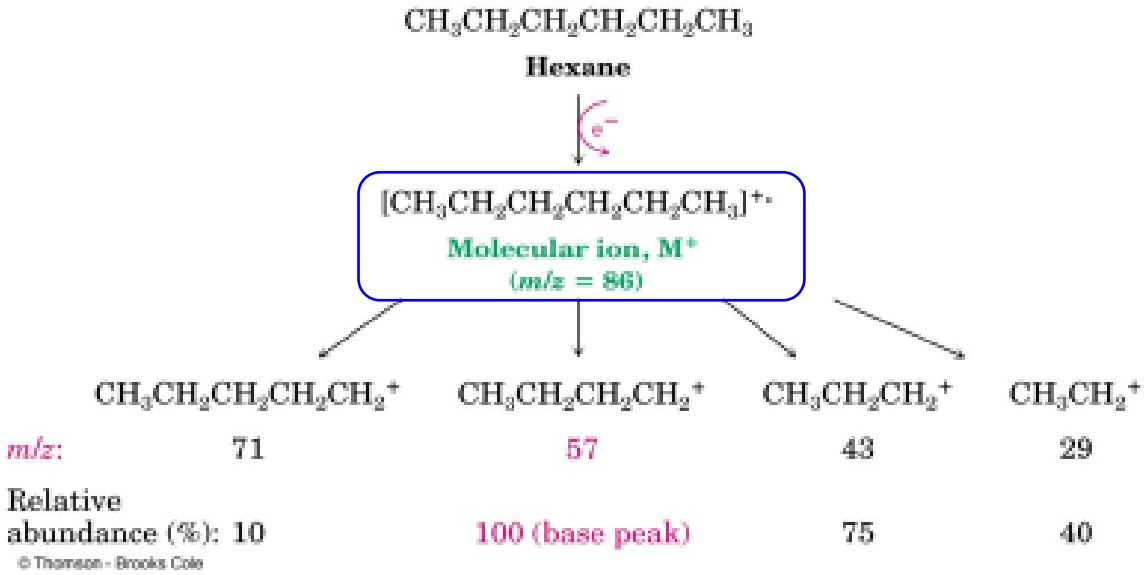
M (íon molecular e pico base)

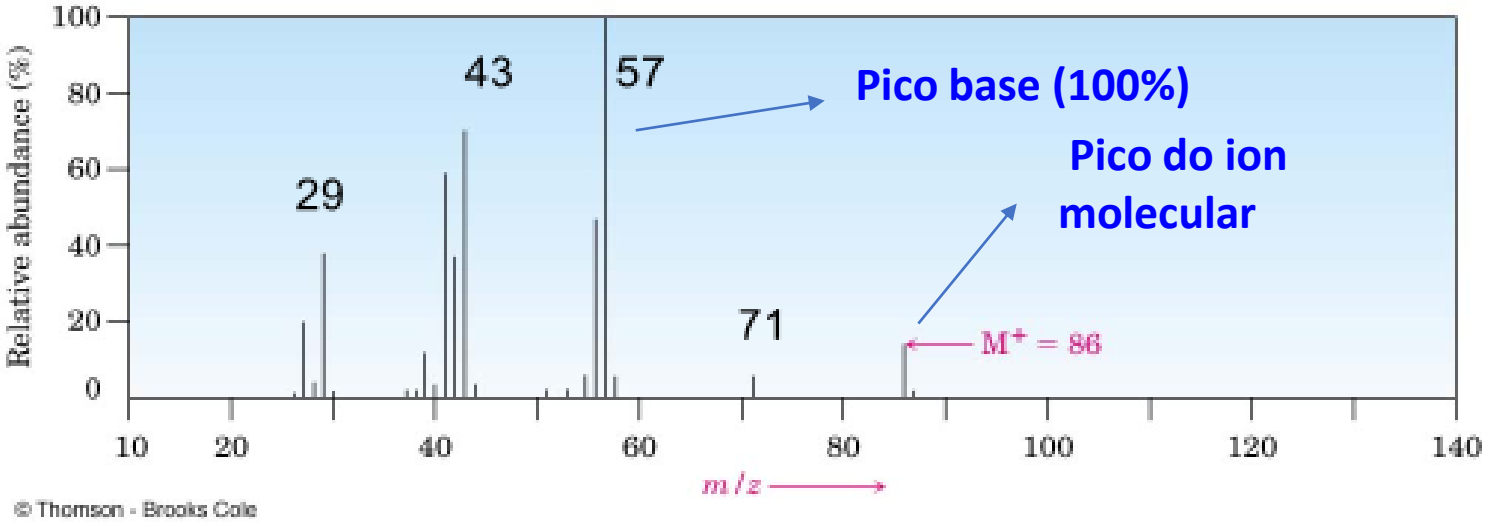


m/z	Relative abundance (%)	Assignment	
18	< 0.5	M+2	Molecular ion
17	1.1	M+1	Molecular ion
16	**100.0**	M	**Molecular ion; and base peak**
15	85.0	M - H	Fragment
14	9.2	M - 2H	Fragment
13	3.0	M - 3H	Fragment
12	1.0	M - 4H	Fragment

O pico em 17 refere-se a contribuição dos isótopos ^{2}H e ^{13}C.

Espectro de massas do hexano



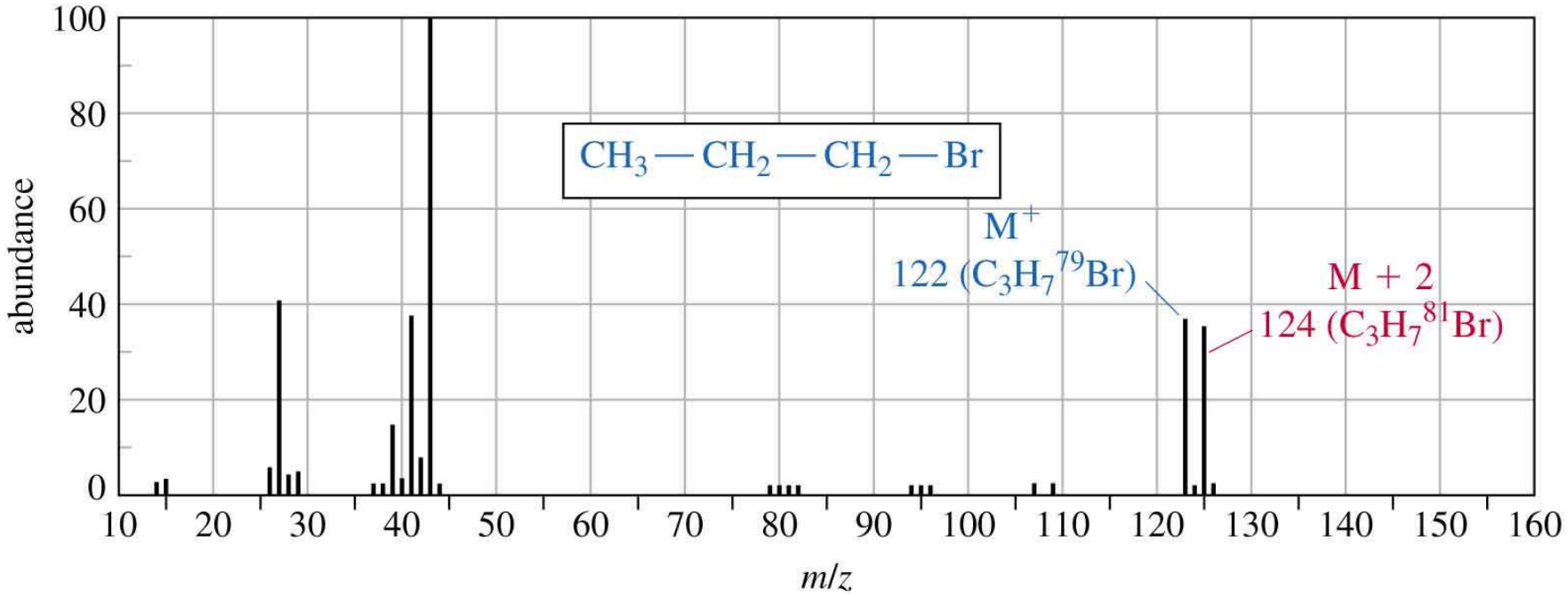


Uso de ions moleculares M+1, M+2 e etc (resultantes de abundancias isotópicas naturais)

M contributors		M+1 contributors		M+2 contributors	
Isotope	**Natural Abundance**	**Isotope**	**Natural Abundance**	**Isotope**	**Natural Abundance**
^{1}H	99.9855%	^{2}H	0.015%	^{3}H	ppm
^{12}C	98.893	^{13}C	1.107	^{14}C	ppm
^{14}N	99.634	^{15}N	0.366		
^{16}O	99.759	^{17}O	0.037	^{18}O	0.204
^{19}F	100.0				
^{32}S	95.0	^{33}S	0.76	^{34}S	4.22
^{35}Cl	75.77			^{37}Cl	24.23
^{79}Br	50.69			^{81}Br	49.31
^{127}I	100.0				

Mass Spectrum of propyl bromide (brometo de propila)

Element		M+		M+1		M+2
hydrogen	$_{1}H^{1}$	100	$_{1}H^{2}$	0.016		
carbon	$_{6}C^{12}$	100	$_{6}C^{13}$	1.08		
nitrogen	$_{7}N^{14}$	100	$_{7}N^{15}$	0.38		
oxygen	$_{8}O^{16}$	100	$_{8}O^{17}$	0.04	$_{8}O^{18}$	0.20
sulfur	$_{16}S^{32}$	100	$_{16}S^{32}$	0.78	$_{16}S^{32}$	4.40
chlorine	$_{17}Cl^{35}$	100			$_{17}Cl^{37}$	32.5
bromine	$_{35}Br^{79}$	100			$_{35}Br^{81}$	98.0

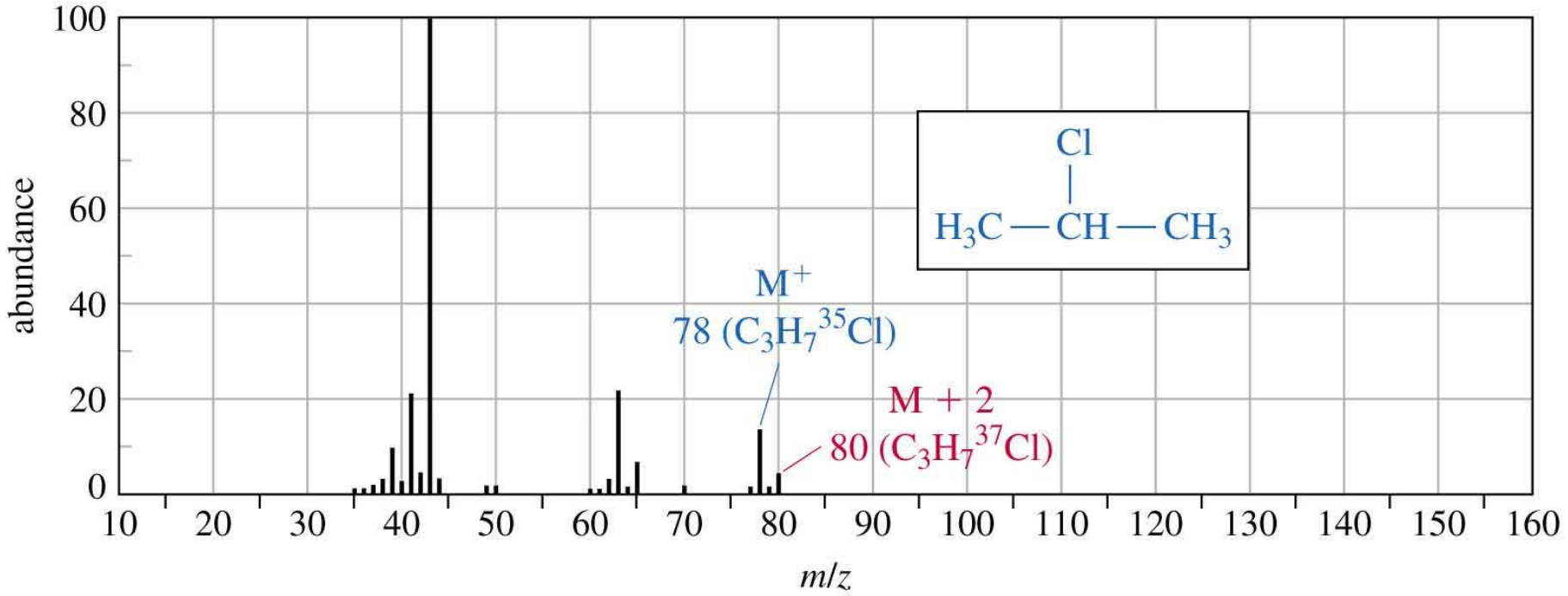


Devido a abundância natural do bromo ser de aproximadamente 1:1 (^{79}Br:^{81}Br), a presença de M+2 caracteriza a presença de bromo.

Pelo mesmo princípio, a presença de enxofre [^{32}S (95.02%), ^{33}S (0.75%), ^{34}S (4.21%), and ^{36}S (0.02%)] pode ser diagnosticada.

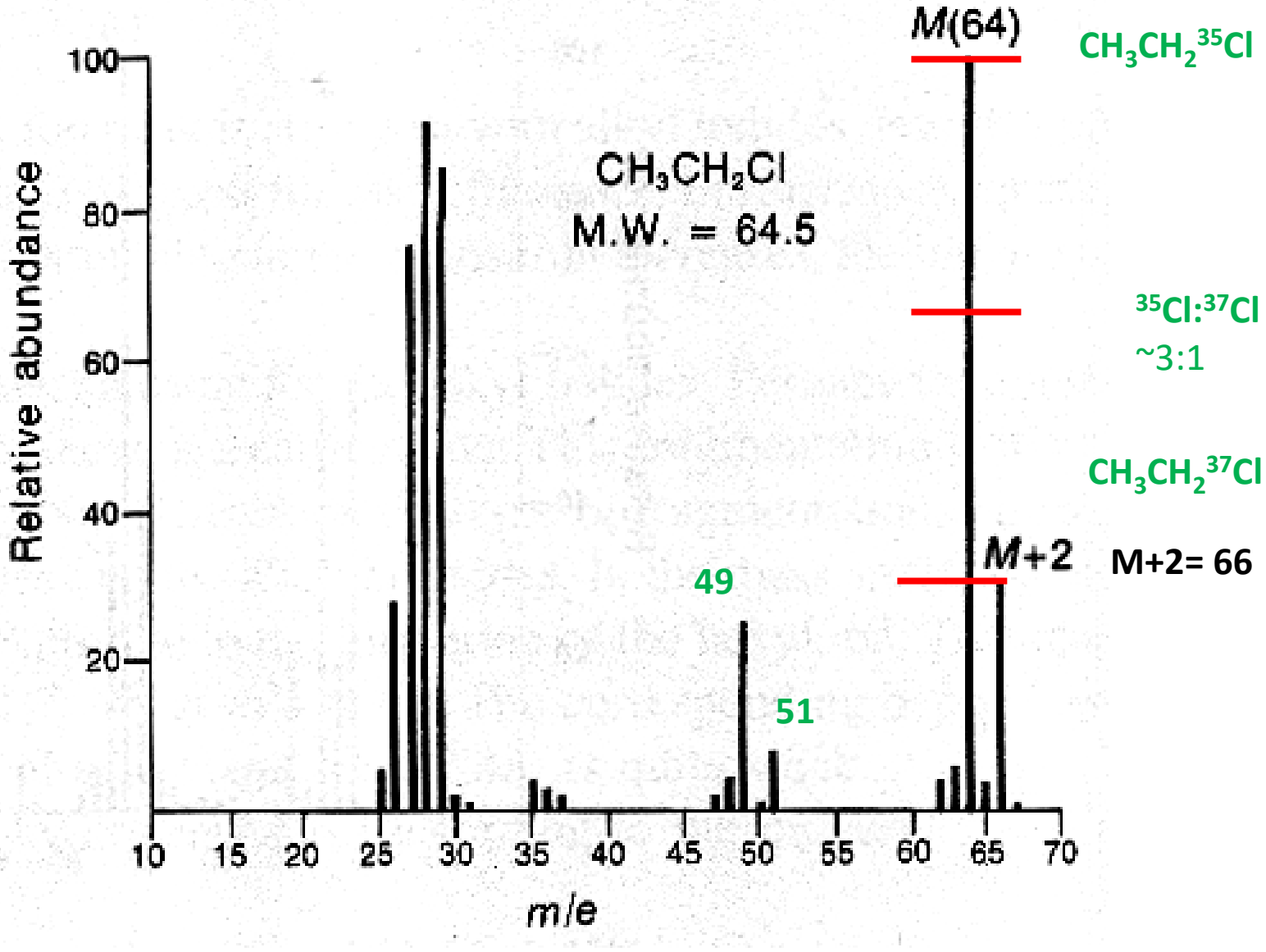
Mass Spectrum with Chlorine (isopropyl chloride)

Element		M+		M+1		M+2
hydrogen	$_1H^1$	100	$_1H^2$	0.016		
carbon	$_6C^{12}$	100	$_6C^{13}$	1.08		
nitrogen	$_7N^{14}$	100	$_7N^{15}$	0.38		
oxygen	$_8O^{16}$	100	$_8O^{17}$	0.04	$_8O^{18}$	0.20
sulfur	$_{16}S^{32}$	100	$_{16}S^{32}$	0.78	$_{16}S^{32}$	4.40
chlorine	$_{17}Cl^{35}$	100			$_{17}Cl^{37}$	32.5
bromine	$_{35}Br^{79}$	100			$_{35}Br^{81}$	98.0

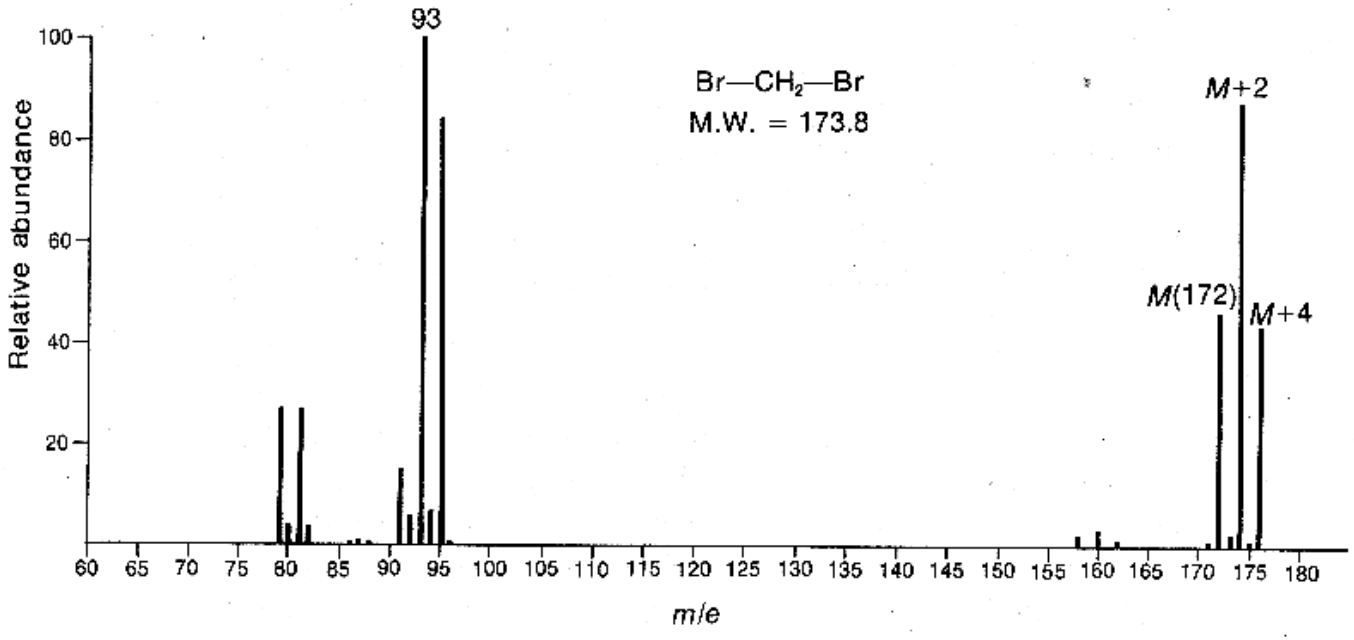


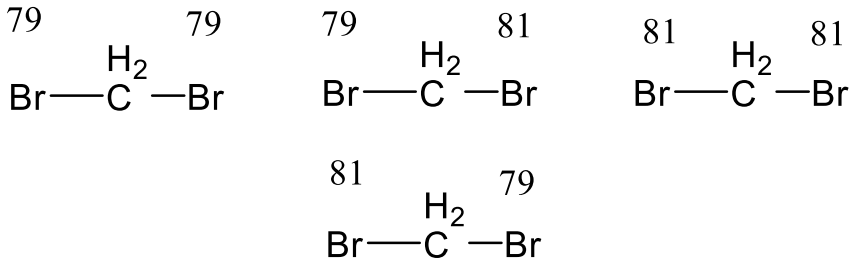
O íon molecular m/z 78 é acompanhada pelo íon M+2 m/z 80 indicativa da presença de ^{37}Cl. A proporção (vide Tabela) de ~3:1 constitui-se numa diagnose para a presença de cloro.

Espectro de massas do cloreto de etila



Espectro de massas do dibromometano (Uso da abundância isotópica de $^{79}Br+^{81}Br$)





	172	174	176
intensidades	1	2	1

Molecular Weight Determination

Compounds with nominal mass 28

Isotope Clusters

	M	M+1	M+2
CO	100%	1.12	0.2
N_2	100%	0.76	0.00
C_2H_4	100%	2.23	0.01

Resolução em espectrometria de massas
Determinação precisa de fórmulas moleculares

Uma substância que possui MM = 60 (massa nominal) poderia ser:

C_3H_8O	$C_2H_8N_2$	$C_2H_4O_2$	CH_4N_2O

Determinação de massas moleculares e resolução em espectrometria de massas

- **Resolução capaz de distinguir íons com massas diferentes**

$$R = \frac{m}{\Delta m}$$

Massas exatas:

C_3H_8O	$C_2H_8N_2$	$C_2H_4O_2$	CH_4N_2O
60,05754	60,06884	60,02112	60,03242

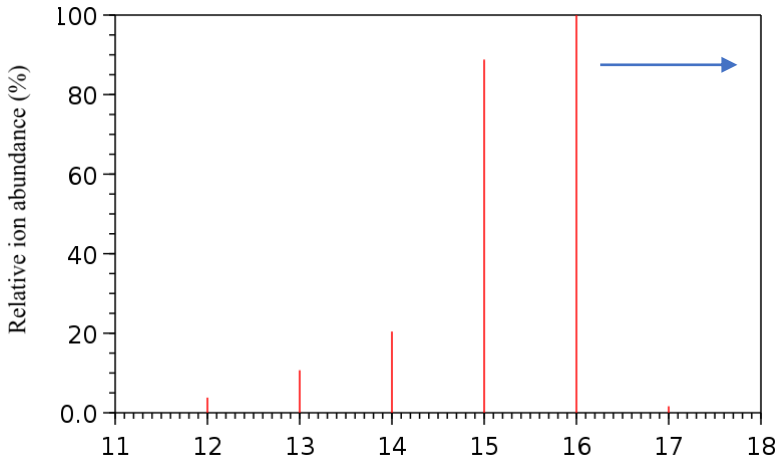
0,0113 0,0113

- **Resolução necessária para distinguir estas espécies: considerar os íons com a menor diferença de massas,**

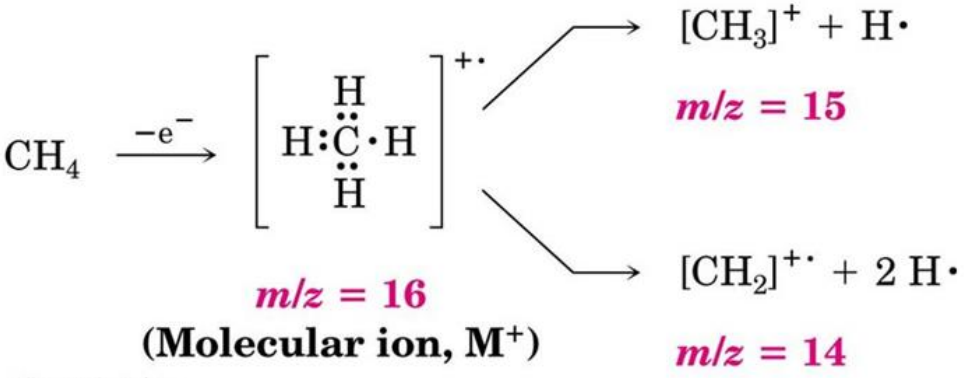
$\Delta m = 60{,}03242 - 60{,}02112 = 0{,}0113$

$$R = \frac{60}{0{,}0113} = 5310$$

Espectro de massas do metano (baixa resolução)



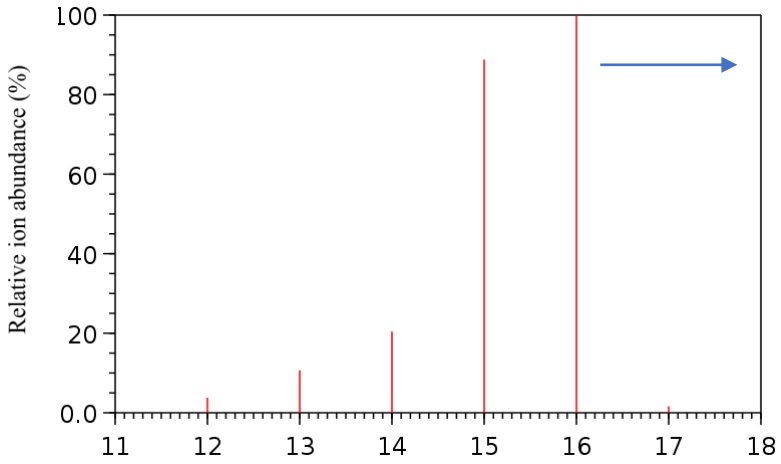
M (íon molecular e pico base)



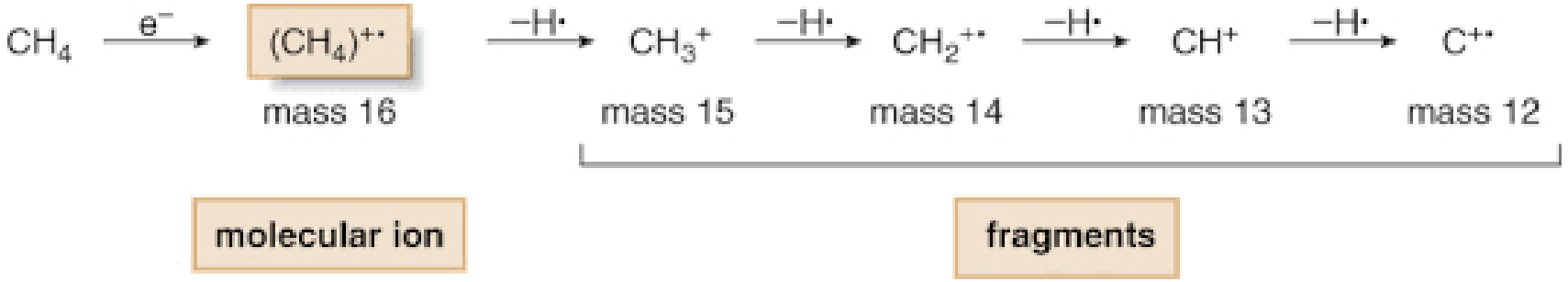
m/z	Relative abundance (%)	Assignment	
18	< 0.5	M+2	Molecular ion
17	1.1	M+1	Molecular ion
16	**100.0**	M	**Molecular ion; base peak**
15	85.0	M - H	Fragment
14	9.2	M - 2H	Fragment
13	3.0	M - 3H	Fragment
12	1.0	M - 4H	Fragment

O pico em 17 refere-se a contribuição dos isótopos ^{2}H e ^{13}C.

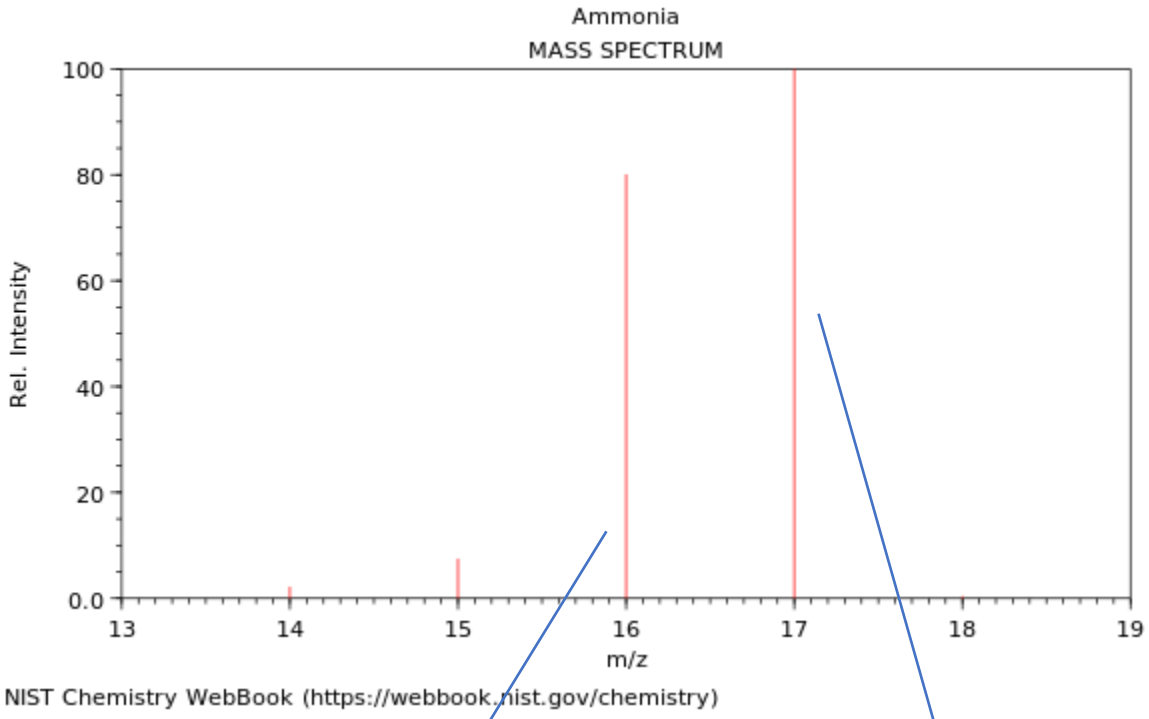
Espectro de massas do metano (baixa resolução)



M (íon molecular e pico base)



Espectro de massas da amônia (baixa resolução)



NH_2^+ ← $-H^{\cdot}$ — $NH_3^{+\cdot}$

m/z 16
Cátion par

m/z 17
Íon molecular
Cátion radicalar impar
(regra do Nitrogênio)

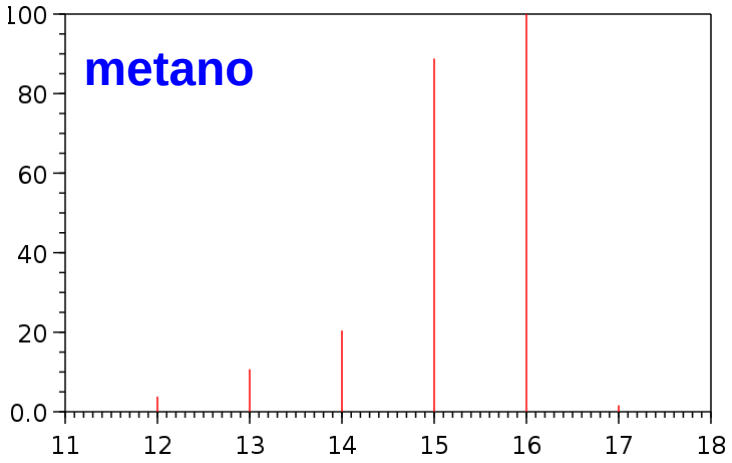
Contrário ao que se observa com o caso do metano.

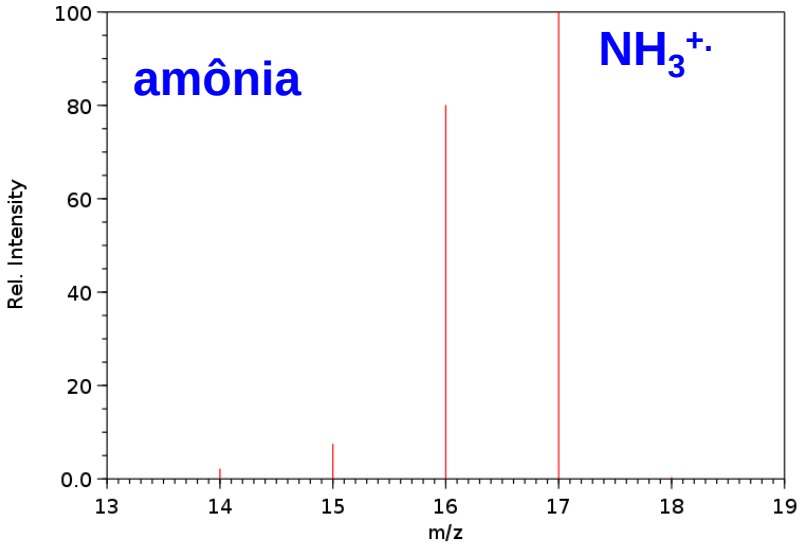
A regra do nitrogênio

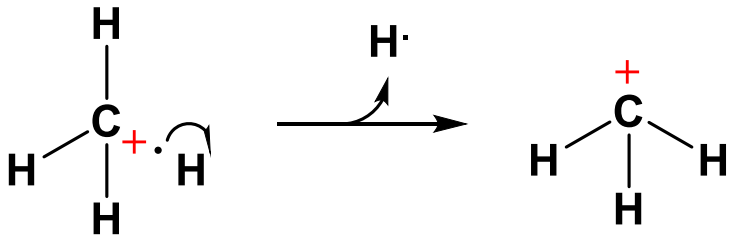
Um composto que contém um número ímpar de átomos de N tem um íon molecular ímpar.

Símbolo: N
Massa atômica: 14,0067 Da

Regra do nitrogênio: Metano versus amônia





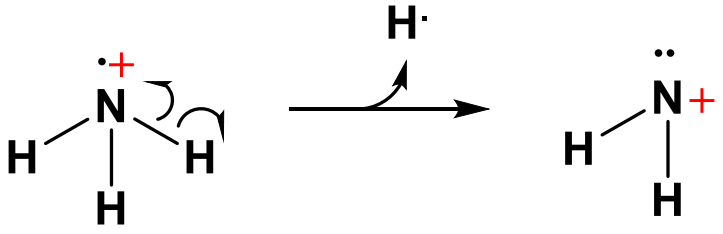


m/z 16 m/z 15

Íon molecular (cátion radicalar) MM 16 (par)

cátion m/z 15 (impar)

O carbono é tetravalente



m/z 17 m/z 16

Íon molecular (cátion radicalar) MM 17 (impar)

cátion m/z 16 (par)

O nitrogênio é trivalente

Regra do nitrogênio

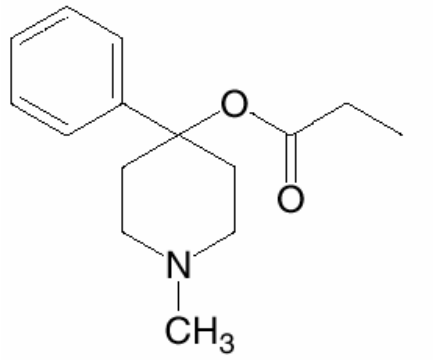
Ions moleculares

Number of Nitrogens	Examples	$M^{+\bullet}$ at *m/z*	
0	methane, CH_4	16	
0	acetone, C_3H_6O	58	
0	chloroform, $CHCl_3$	118	
0	[60]fullerene, C_{60}	720	
1	ammonia, NH_3	17	
1	acetonitrile, C_2H_3N	41	1 N
1	pyridine, C_5H_5N	79	
1	*N*-ethyl-*N*-methyl-propanamine, $C_6H_{15}N$	101	
2	urea, CH_4N_2O	60	
2	pyridazine, $C_4H_4N_2$	80	2 N
3	triazole, $C_2H_3N_3$	69	
3	hexamethylphosphoric triamide, HMPTA, $C_6H_{18}N_3OP$	179	3 N

Regra do Nitrogênio para determinação da fórmula molecular

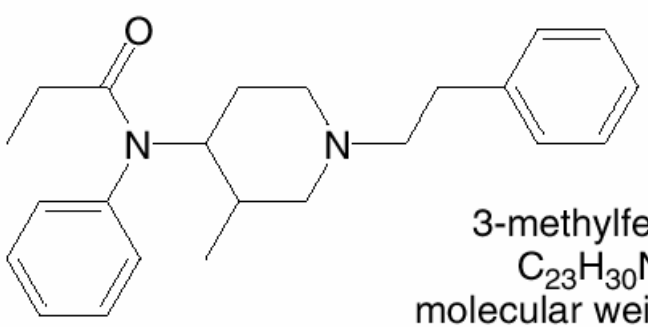
- Hidrocarbonetos como metano (CH_4) e hexano (C_6H_{14}), bem como os compostos que contêm somente átomos de C, H e O, sempre possuem os íons moleculares com valor **pares.**

- Um íon molecular **ímpar** indica a presença de **número de átomos de nitrogênio ímpares.**



MPPP
(1-methyl-4-phenyl-4-propionoxypiperidine)
$C_{15}H_{21}NO_2$
molecular weight = 247
1 N

Medicamento analgésico opioide desenvolvido na década de 1940.

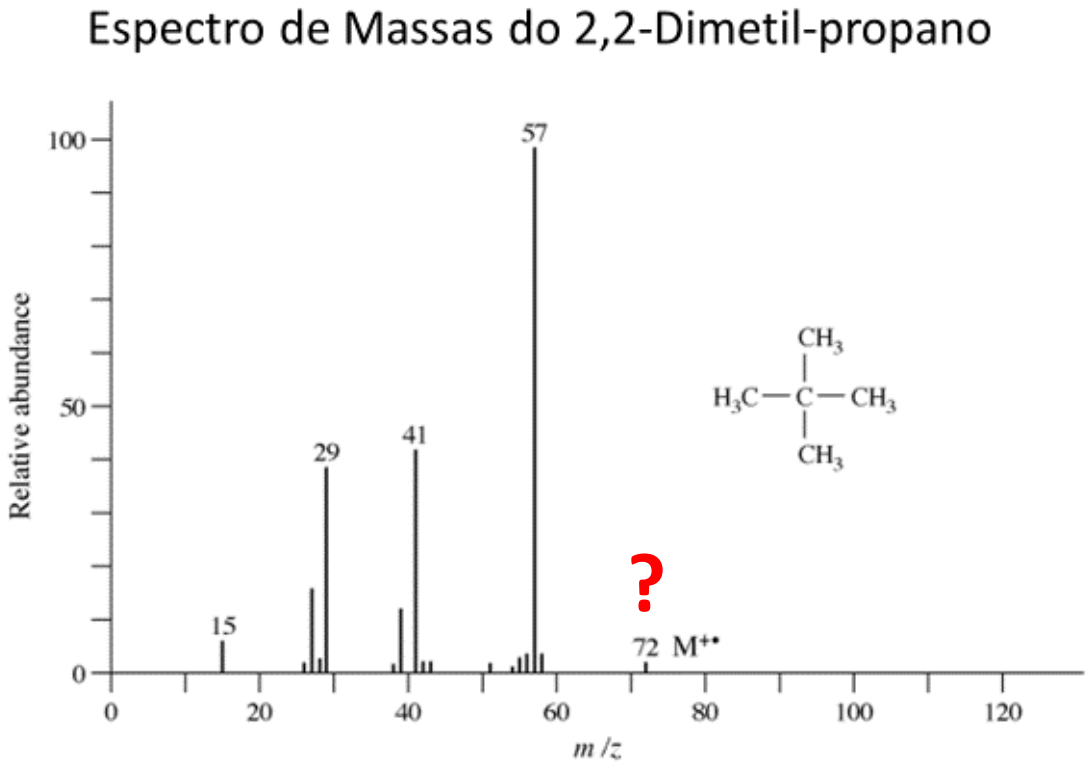


3-methylfentanyl
$C_{23}H_{30}N_2O$
molecular weight = 350
2 N

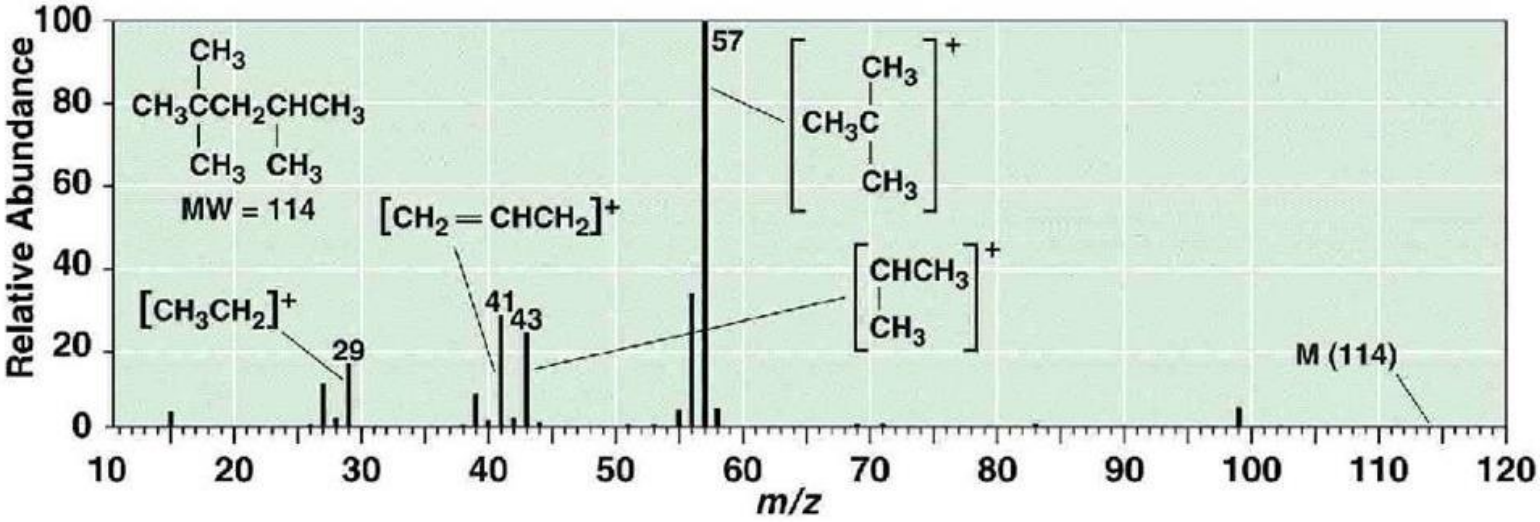
Um dos opioides mais potentes (entre 400 e 6000 vezes mais potente que a morfina)

A regra do nitrogênio é uma ferramenta auxiliar e complementar a outras técnicas de análise estrutural, como a espectroscopia no IV e a RMN de 1H e 13C

Dúvidas em observar o íon molecular?



Espectro de massas do 2,2,4-trimetilpentano (MM 114 Da)



Alcanos ramificados possuem $M^{\cdot+}$ de intensidade reduzida ou não são observados

Como ocorre a ionização por EI?

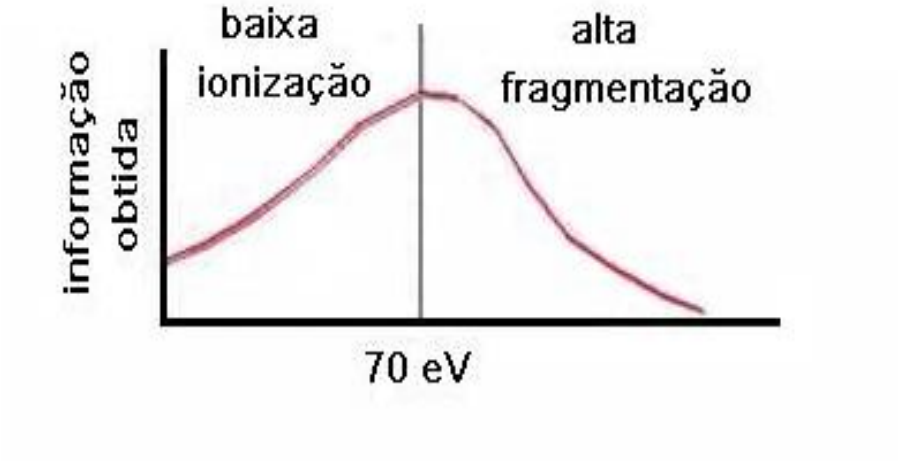
- Energia < 70 eV:

Número de íons produzidos é pequeno

- Energia > 70 eV:

Alta fragmentação

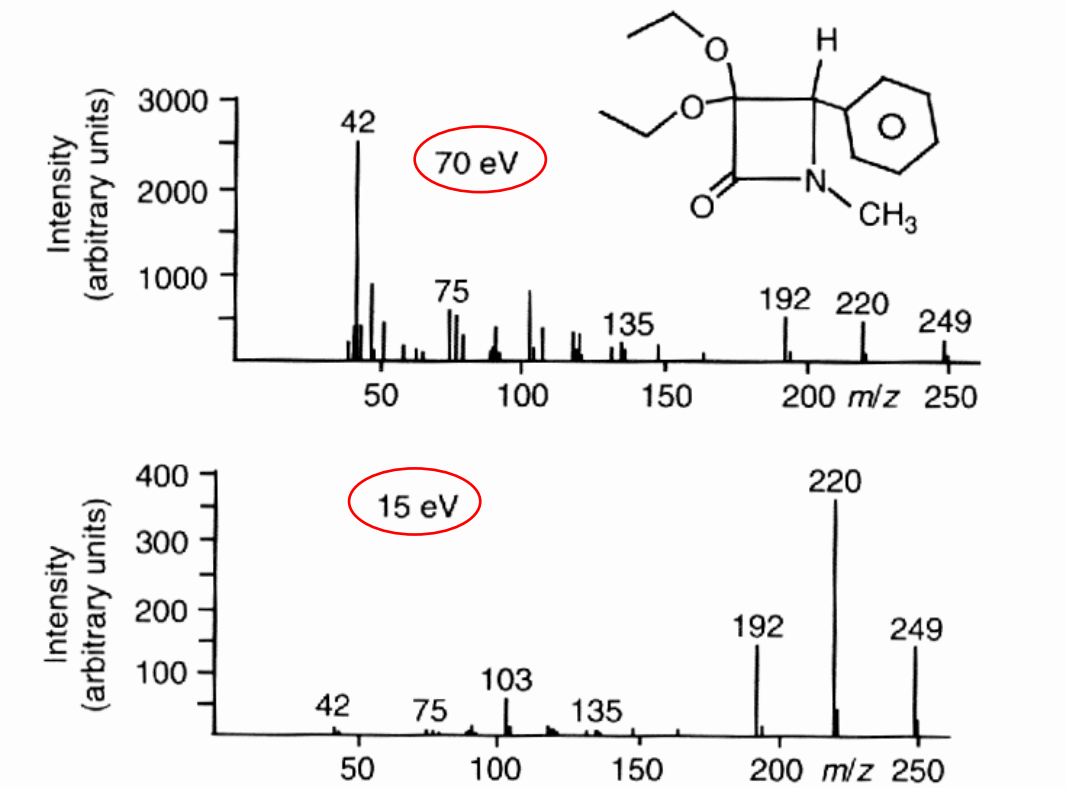
(pouco informativa)



Energias de ionização (em eV)

H_2CO	CH_3CHO	$(CH_3)_2CO$	HCOOH	CH_3COOH
10.88	10.20	9.66	11.51	10.82
$HCONH_2$	CH_3CONH_2	HCONHMe	$HCONMe_2$	
10.32	9.96	10.05	9.68	

Espectros de massas de uma β-lactama a duas energias eletrônicas diferentes: maior fragmentação a 70 eV



Íon molecular m/z 249 Da

Ionização química

Método mais suave com menor fragmentação

- **Ionização produzida por uma reação química provocada por um gás ionizado.**
- **Gás reagente, p.ex. CH_4**

$$CH_4^{+\bullet} + CH_4 \rightarrow CH_5^+ + CH_3^\bullet$$

- **CH_5^+ é um ácido de Brønsted muito forte em fase gasosa: leva a ionização suave com formação de MH^+ e fragmentos eventuais**

$$M + CH_5^+ \rightarrow MH^+ + CH_4$$

- **Outros gases: isobutano, C_4H_{10}, NH_3**

$$C_4H_{10} + e^- \rightarrow C_4H_9^+ + H^\bullet + 2\ e^-$$

$$NH_3^{+\bullet} + NH_3 \rightarrow NH_4^+ + NH_2^\bullet$$

Reações de produção de íons em EM

Impacto de elétrons

Remoção de elétrons

$$M \xrightarrow{-e^-} M^{+\bullet}$$

Captura de elétrons

$$M \xrightarrow{+e^-} M^{-\bullet}$$

Electrospray

Protonação

$$M + H^+ \longrightarrow [MH]^+$$

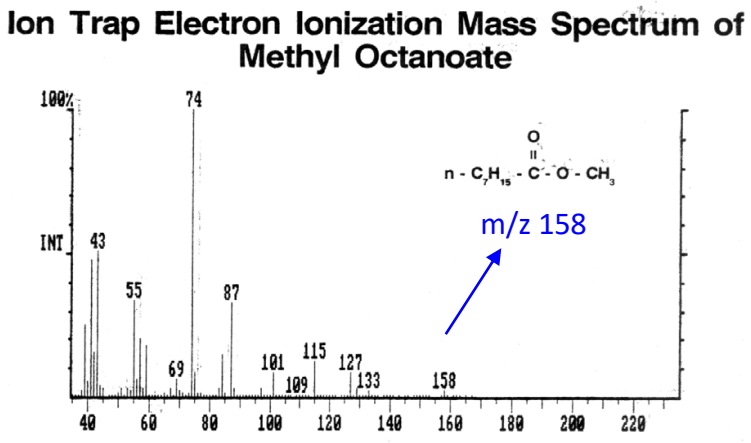
Cationização

$$M + Na^+ \longrightarrow [MNa]^+$$

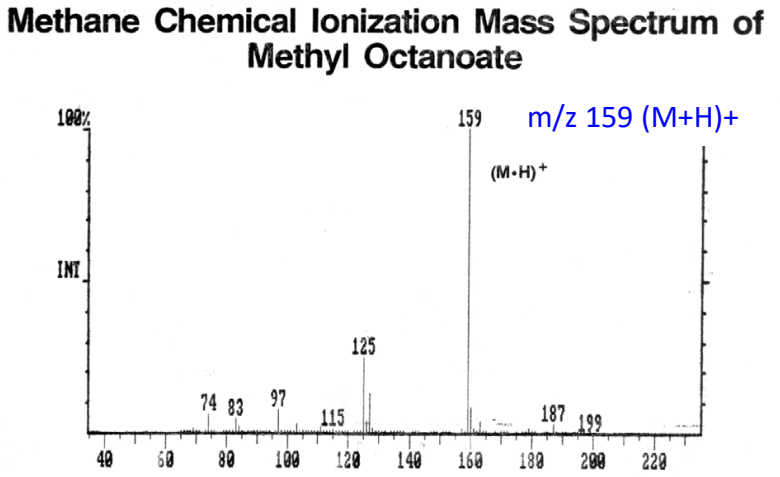
Desprotonação

$$MH \xrightarrow{-H^+} M^-$$

Comparação entre Ionização eletrônica e ionização química



Ionização eletrônica

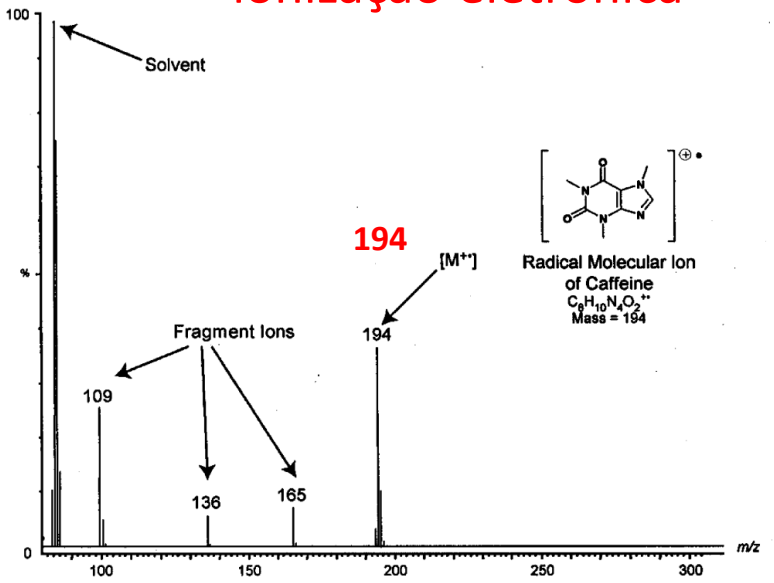


ionização química

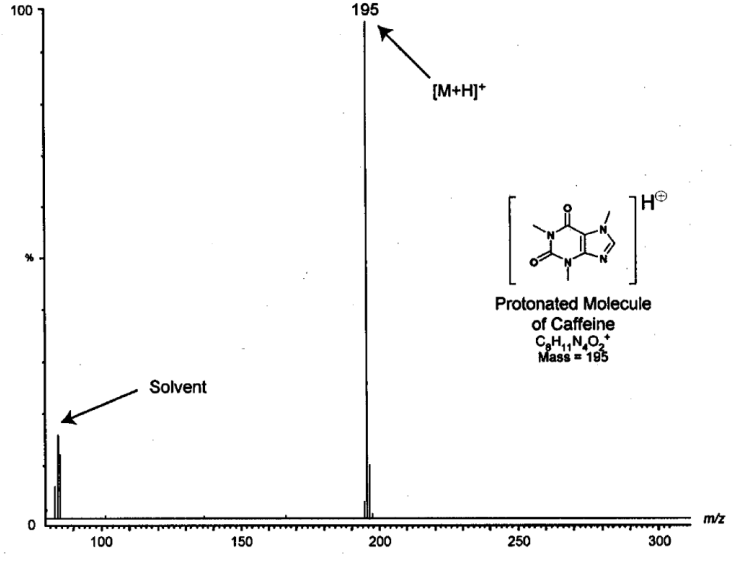
Pavia, p. 120

Espectro de massas da cafeína por ionização eletrônica e por ionização química

ionização eletrônica



195 ionização química

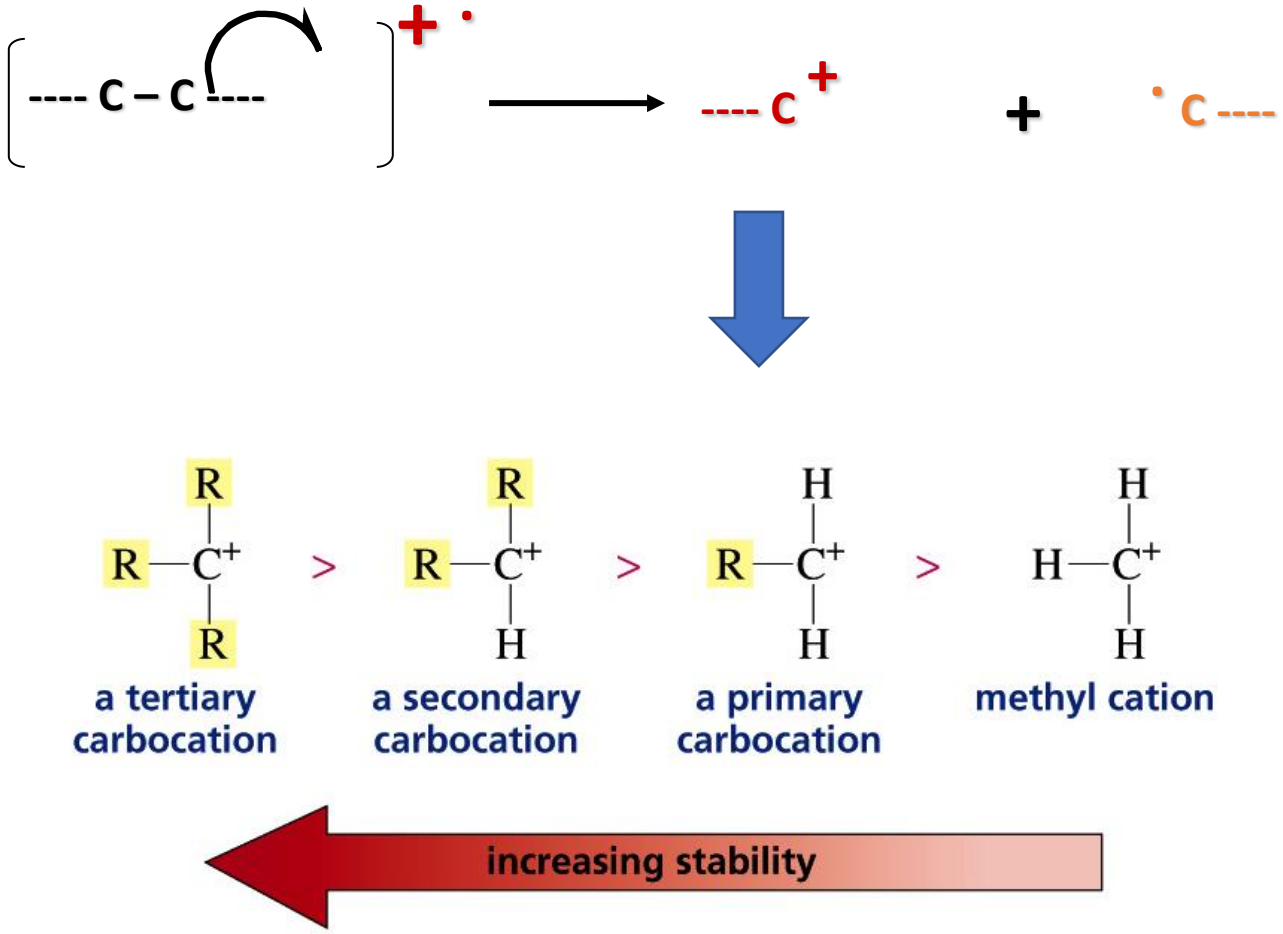


Se o íon molecular for pouco visível no modo de ionização eletrônica:

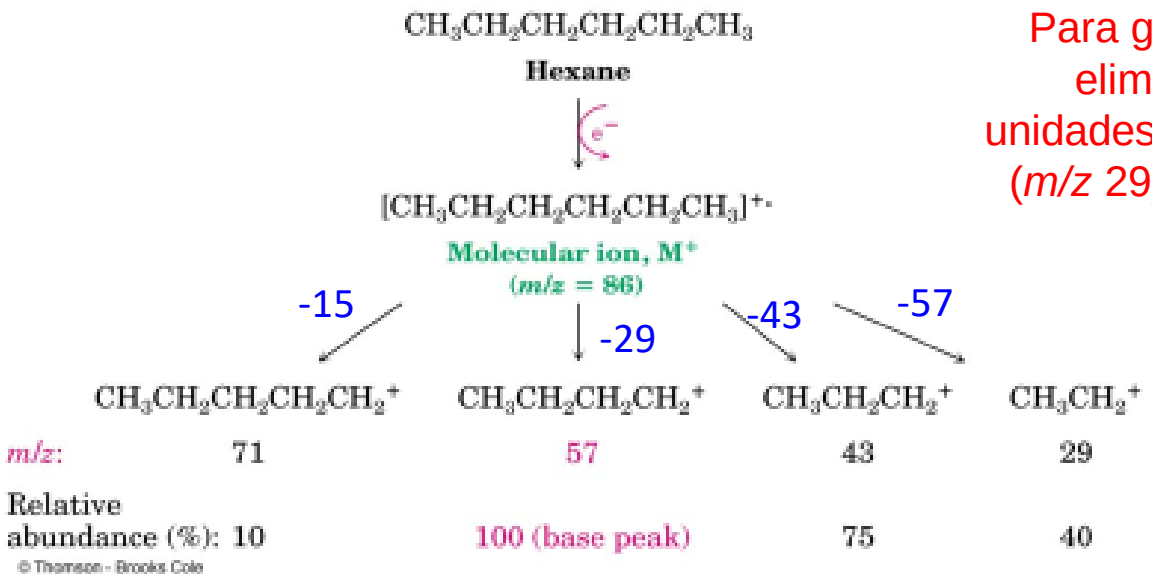
1) Abaixar o potencial de ionização;
2) Obter o espectro por ionização química;
3) Obter o espectro no modo electrospray

Regras comuns de fragmentação em espectrometria de massas

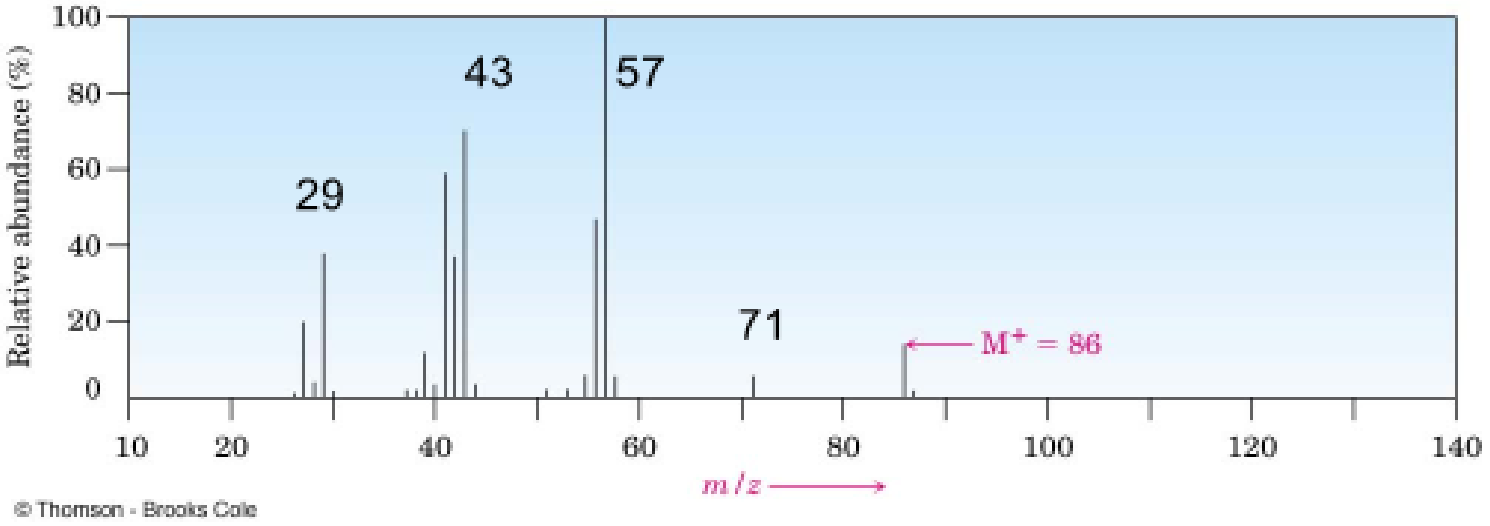
1) Quebra de ligações σ resultando em cations mais estáveis



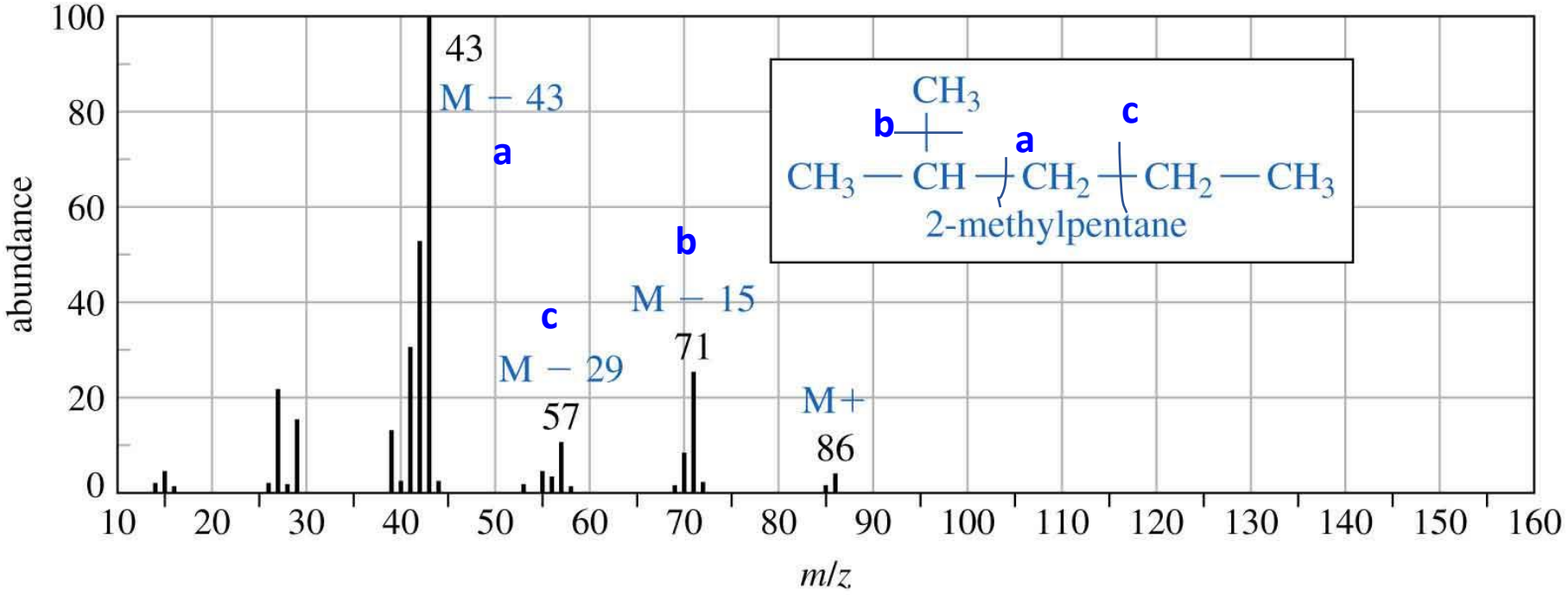
Espectro de massas do hexano



Há uma complementariedade entre as fragmentações:
Para gerar o cátion em *m/z* 57 é eliminado o radical etila (29 unidades) e a geração do cátion etila (*m/z* 29) é eliminado o radical butil (57 unidades).



Espectro de massas do 2-metilpentano



Uma ramificação altera de forma significativa a intensidade dos íons formados por causa da maior estabilidade dos mesmos (Regra de Stevenson)

Tabelas do Silverstein

Appendix B Common Fragment Ions

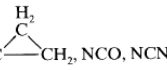
All fragments listed bear +1 charges. To be used in conjunction with Appendix C. Not all members of homologous and isomeric series are given. The list is meant to be suggestive rather than exhaustive. Appendix II of Hamming and Foster (1972), Table A-7 of McLafferty's (1993) interpretative book and the high-resolution ion data of McLafferty (1982) are recommended as supplements. Structural inferences are listed in parentheses.

m/z Ions[a]	(Structural Inference)
14	CH_2
15	CH_3
16	O
17	OH
18	H_2O, NH_4
19	F, H_3O
26	$C{\equiv}N$, C_2H_2
27	C_2H_3
28	C_2H_4, CO, N_2 (air), $CH{=}NH$
29	C_2H_5, CHO
30	CH_2NH_2 (RCH_2NH_2), NO
31	CH_2OH (RCH_2OH), OCH_3
32	O_2 (air)
33	SH, CH_2F
34	H_2S
35	Cl (^{37}Cl at 37)
36	HCl (H ^{37}Cl at 38)
39	C_3H_3
40	$CH_2C{=}N$, Ar(air)
41	C_3H_5, $CH_2C{=}N + H$,[a] C_2H_2NH
42	C_3H_6, C_2H_2O
43	C_3H_7, $CH_3C{=}O$, $CH_3C{=}OG$, (G = R, Ar, NH_2, OR, OH), C_2H_5N
44	$CH_2{=}\overset{\overset{H}{\|}}{C}{=}O + H$ (Aldehydes, McLafferty rearrangement), CH_3CHNH_2, CO_2, $NH_2C{=}O$ ($RC{=}ONH_2$), $(CH_3)_2N$
45	$\overset{\overset{CH_3}{\|}}{CHOH}$, CH_2CH_2OH, CH_2OCH_3 (RCH_2OCH_3), $\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}OH$, $CH_3CH{-}O + H$ (CH_3CHOHR)
46	NO_2
47	CH_2SH (RCH_2SH), CH_3S
48	$CH_3S + H$
49	CH_2Cl (CH_2 ^{37}Cl at 51)
51	CHF_2, C_4H_3
53	C_4H_5
54	$CH_2CH_2C{\equiv}N$
55	C_4H_7, $CH_2{=}CHC{=}O$
56	C_4H_8
57	C_4H_9, $C_2H_5C{=}O$
58	$CH_3{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}CH_2 + H$, $C_2H_5CHNH_2$, $(CH_3)_2NCH_2$, $C_2H_5NHCH_2$, C_2H_2S
59	$(CH_3)_2COH$, $CH_2OC_2H_5$, $\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}OCH_3$ (RCO_2CH_3), $NH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}{=}O + H$, CH_3OCHCH_3, CH_3CHCH_2OH | CH_2, C_2H_5CHOH
60	$CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}OH + H$, CH_2ONO
61	$CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}O + 2H$, CH_2CH_2SH, CH_2SCH_3
65	C_5H_5
66	 $\equiv C_5H_6$, H_2S_2 (RSSR)
67	C_5H_7
68	$CH_2CH_2CH_2C{\equiv}N$
69	C_5H_9, CF_3, $CH_3CH{=}CHC{=}O$, $CH_2{=}C(CH_3)C{=}O$
70	C_5H_{10}
71	C_5H_{11}, $C_3H_7C{=}O$
72	$C_2H_5\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}CH_2 + H$, $C_3H_7CHNH_2$, $(CH_3)_2N{=}C{=}O$, $C_2H_5NHCHCH_3$ and isomers
73	Homologs of 59, $(CH_3)_3Si$
74	$CH_2{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}OCH_3 + H$
75	$\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}OC_2H_5 + 2H$, $C_2H_5\overset{\overset{O}{\|}}{C}O + 2H$, $CH_2SC_2H_5$, $(CH_3)_2CSH$, $(CH_3O)_2CH$, $(CH_3)_2SiOH$
76	C_6H_4 (C_6H_5X, C_6H_4XY)
77	C_6H_5 (C_6H_5X)
78	$C_6H_5 + H$
79	$C_6H_5 + 2H$, Br (^{81}Br at 81)

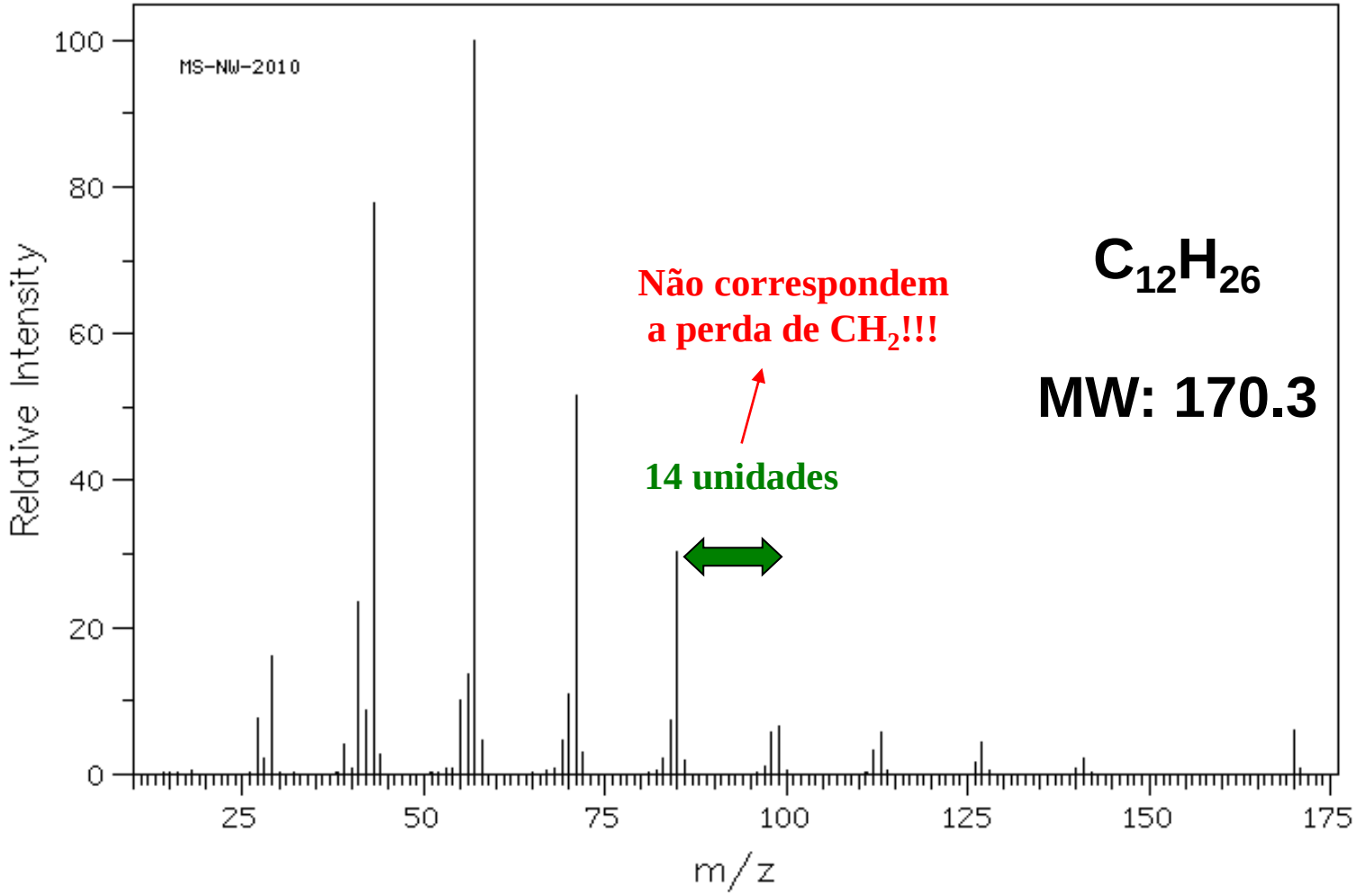
Tabelas do Silverstein (Fragmentos Neutros perdidos)

Appendix C Common Fragments Lost

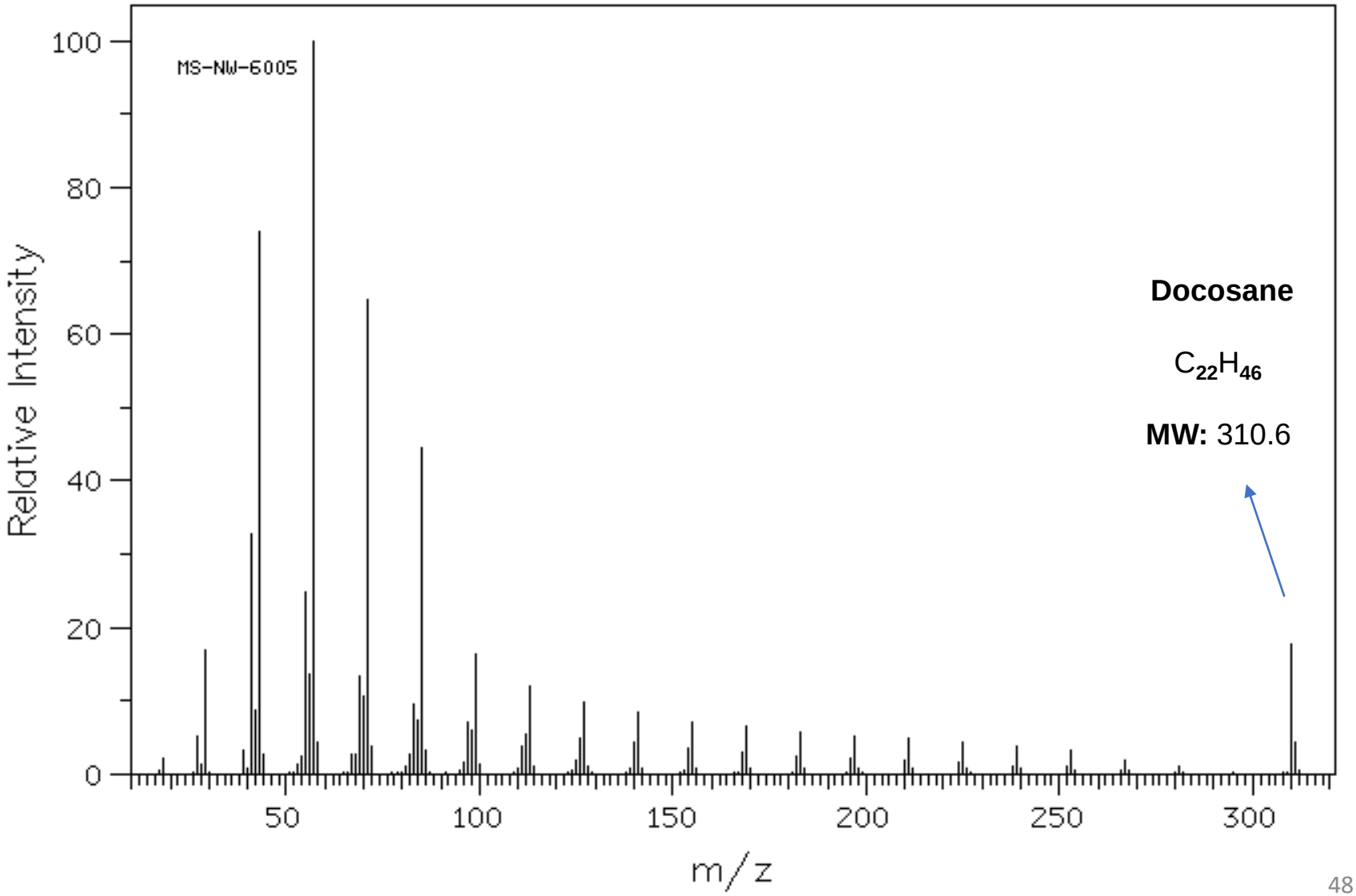
This list is suggestive rather than comprehensive. It should be used in conjunction with Appendix B. Table 5-19 of Hamming and Foster (1972) and Table A-5 of McLafferty (1993) are recommended as supplements. All of these fragments are lost as neutral species.

Molecular Ion Minus	Fragment Lost (Inference Structure)
1	H·
2	2H·
15	CH_3·
16	O ($ArNO_2$, amine oxides, sulfoxides); ·NH_2 (carboxamides, sulfonamides)
17	HO·
18	H_2O (alcohols, aldehydes, ketones)
19	F·
20	HF
26	CH≡CH, ·CH≡N
27	CH_2=CH·, HC≡N (aromatic nitrites, nitrogen heterocycles)
28	CH_2=CH_2, CO, (quinones) (HCN + H)
29	CH_3CH_2·, (ethyl ketones, $ArCH_2CH_2CH_3$), ·CHO
30	NH_2CH_2·, CH_2O ($ArOCH_3$), NO ($ArNO_2$), C_2H_6
31	·OCH_3(methyl esters), ·CH_2OH, CH_3NH_2
32	CH_3OH, S
33	HS· (thiols), (·CH_3 and H_2O)
34	H_2S (thiols)
35	Cl·
36	HCl, $2H_2O$
37	H_2Cl (or HCl + H)
38	C_3H_2, C_2N, F_2
39	C_3H_3, HC_2N
40	CH_3C≡CH
41	CH_2=$CHCH_2$·
42	CH_2=$CHCH_3$, CH_2=C=O,  , NCO, $NCNH_2$
43	C_3H_7·(propyl ketones, $ArCH_2$—C_3H_7), $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}$·(methyl ketones, $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}$G, where G = various functional groups), CH_2=CH—O·, (CH_3· and CH_2=CH_2), HCNO
44	CH_2=CHOH, CO_2 (esters, anhydrides), N_2O, $CONH_2$, $NHCH_2CH_3$
45	CH_3CHOH, CH_3CH_2O·(ethyl esters), CO_2H, $CH_3CH_2NH_2$
46	(H_2O and CH_2=CH_2), CH_3CH_2OH, ·NO_2 ($ArNO_2$)
47	CH_3S·
48	CH_3SH, SO (sulfoxides), O_3
49	·CH_2Cl
51	·CHF_2
52	C_4H_4, C_2N_2
53	C_4H_5
54	CH_2=CH—CH=CH_2
55	CH_2=$CHCHCH_3$

Espectro de massas do dodecano



Espectro de massas do docosano

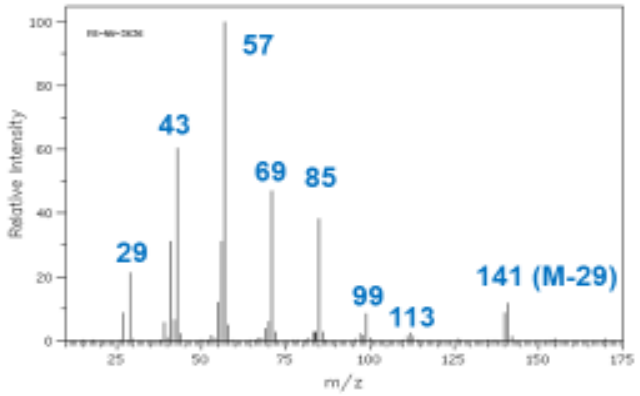


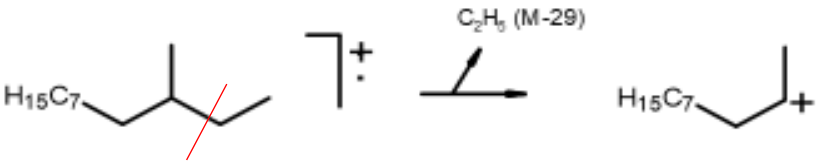
Espectro de massas do docosano

Localização da ramificação em hidrocarbonetos isoméricos ramificados

3-metilundecano

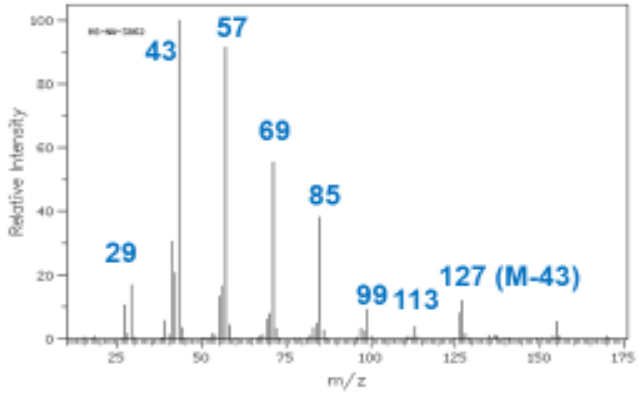
Isômeros ramificados do dodecano
MM 170.33 (não detectado)

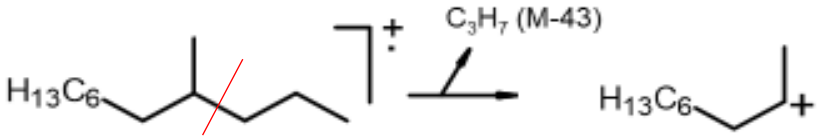




m/z 141

Fragmentação alfa:
gerando cátion secundários





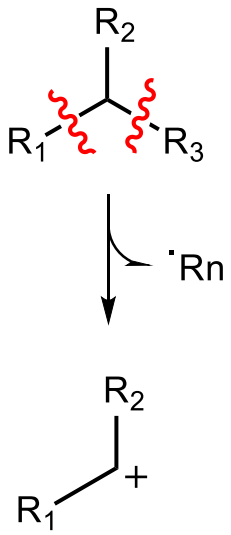
m/z 127

4-metilundecano

Fator importante: estabilização de cations por efeitos +I e hiperconjugação.

Fragmentações α são favorecidas por fatores que estabilizam os cátions resultantes

hidrocarbonetos



Cátions mais substituídos estabilizados por efeitos indutivos, hiperconjugativos; conjugados à insaturações;
As fragmentação de radicais alquílicos maiores são favorecidas.