

Espectrometria de massas

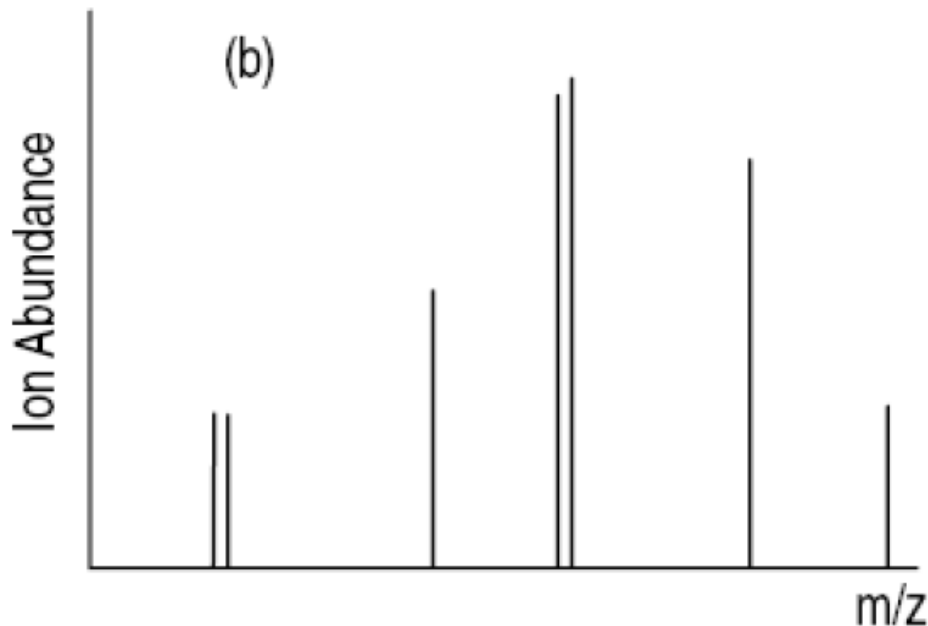
Bibliografia:

Pavia, D.L. et al., Introdução à Espectroscopia, Ed. Cengage Learning, 2010.

Bruice, P.Y. et al., Química Orgânica, Ed. Prendice Hall, 2004.

Espectrometria de Massas

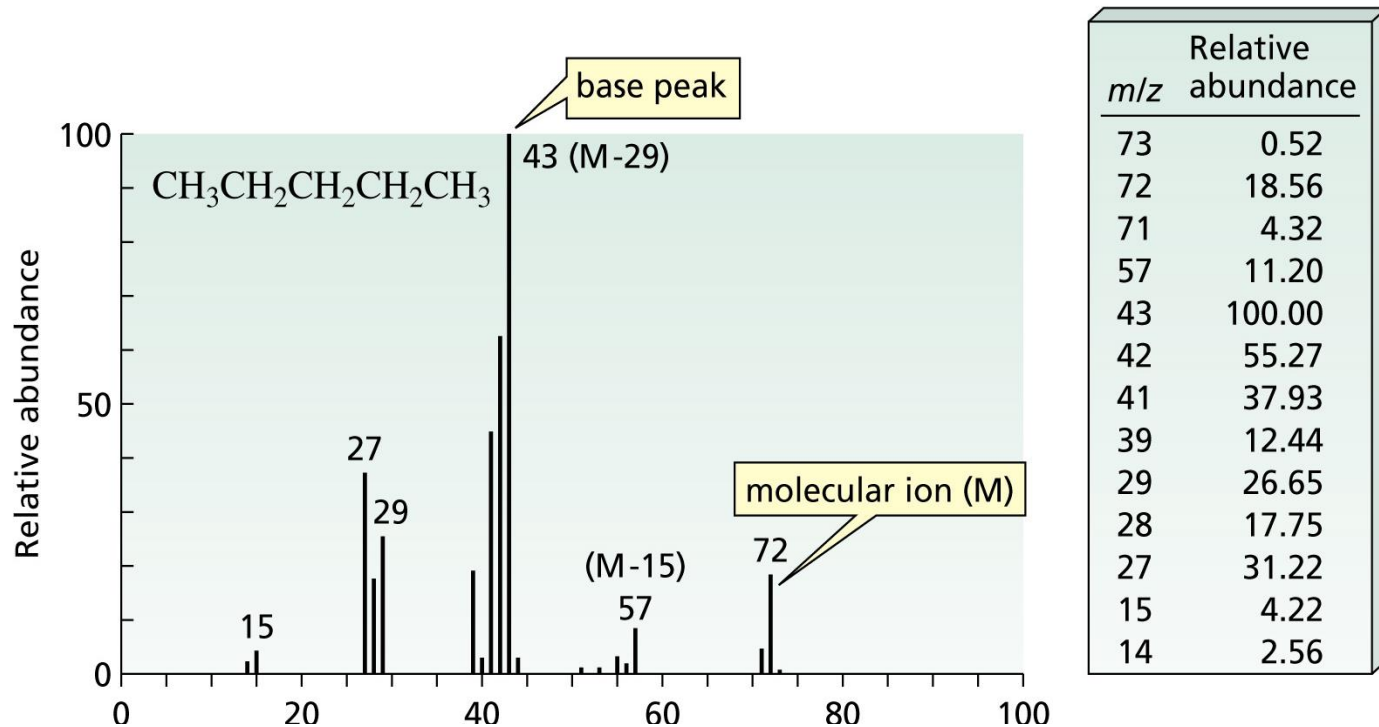
- Estudo de sistemas pela formação de íons em fase gasosa, com ou sem fragmentação, que são caracterizados por suas relações massa/carga e abundâncias relativas.
- **Nobel em: 1906 e 1989 (Física); 1922 e 2002 (Química)**



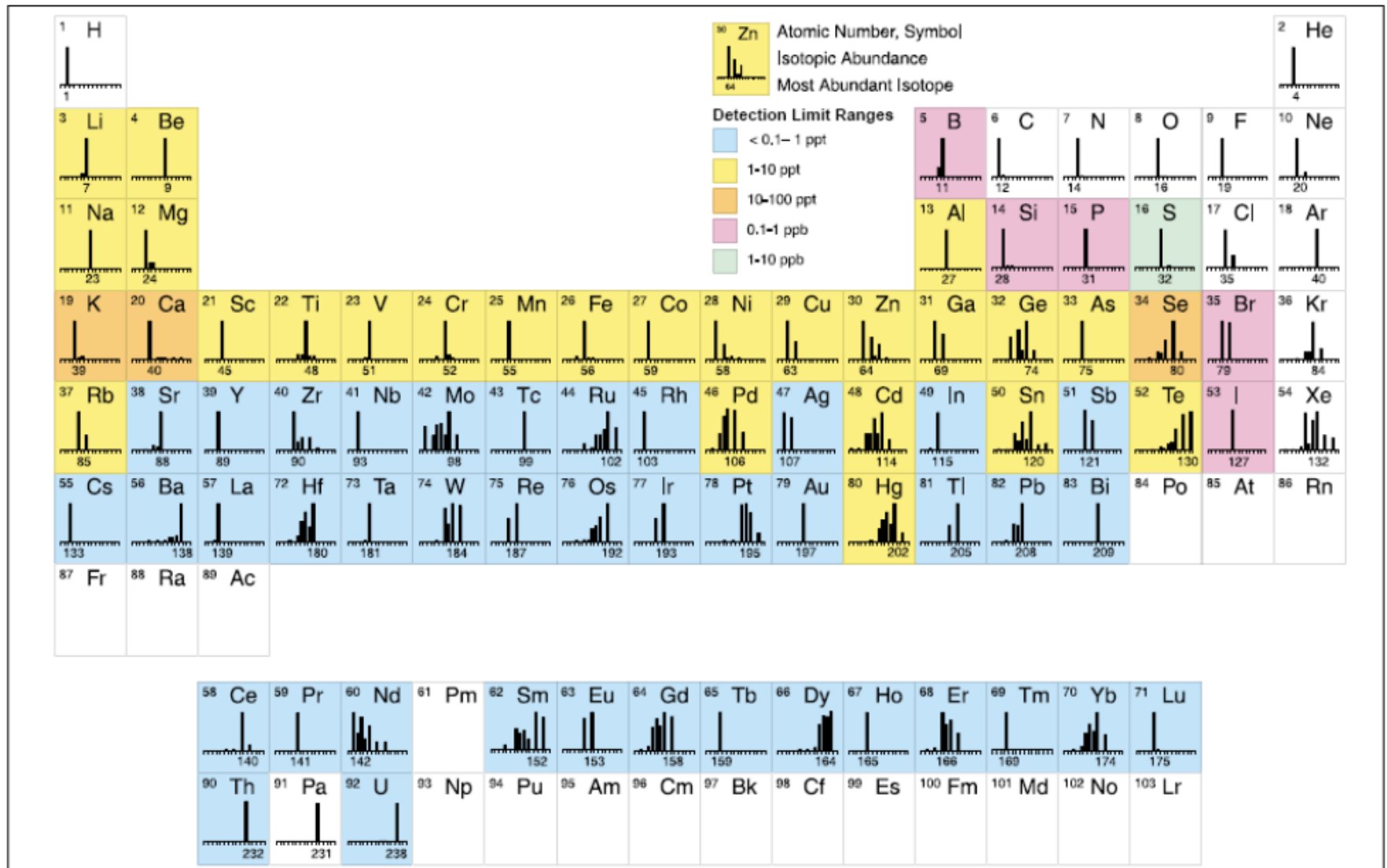
- m/z = relação massa/carga
- Daltons (Da) = u = unidade de massa atômica
- Thomson (Th) = m/z
- $m/z = \text{Da}/z = \text{Th}$

O Espectro de massas

- As massas são colocadas num gráfico ou em tabela de acordo com a sua abundância relativa.



Isótopos na Espectrometria de Massas



Abundância isotópica

TABLE 12-4 Isotopic Composition of Some Common Elements						
<i>Element</i>	<i>M</i> ⁺		<i>M</i> +1		<i>M</i> +2	
hydrogen	¹ H	100.0%				
carbon	¹² C	98.9%	¹³ C	1.1%		
nitrogen	¹⁴ N	99.6%	¹⁵ N	0.4%		
oxygen	¹⁶ O	99.8%			¹⁸ O	0.2%
sulfur	³² S	95.0%	³³ S	0.8%	³⁴ S	4.2%
chlorine	³⁵ Cl	75.5%			³⁷ Cl	24.5%
bromine	⁷⁹ Br	50.5%			⁸¹ Br	49.5%
iodine	¹²⁷ I	100.0%				

$$M+1 = Cx1,1 + Hx0,015 + Nx0,37 + Ox0,04 + Sx0,8 + Six0,51$$

$$M+2 = (Cx1,1)^2/200 + Ox0,2 + Sx4,4 + Six3,4$$

Moléculas com heteroátomos

- Isótopos: presentes na sua abundância usual.
- Hidrocarbonetos contêm 1,1% de ^{13}C , portanto haverá um pequeno pico $M+1$.
- Se Br está presente, $M+2$ é igual a M^+ .
- Se Cl está presente, $M+2$ é $1/3$ de M^+ .
- Se o I está presente, o pico a 127, tem uma base larga.
- Se N está presente, M^+ será um número ímpar.
- Se S está presente, $M+2$ será 4% de M^+ .

Espectrometria de Massas

- ❑ Peso molecular pode ser obtido à partir de uma amostra muito pequena.
- ❑ Não envolve a absorção ou emissão de luz.
- ❑ Um feixe de elétrons de elevada energia quebra a molécula.
- ❑ As massas dos fragmentos e a sua abundância relativa dá-nos a informação acerca da estrutura da molécula.

Espectrometria de Massas

- ❑ Indica-nos o **peso molecular** e informação sobre a formula molecular bem como, pode servir para confirmar a estrutura obtida por RMN e IV.
- ❑ Nela a amostra é bombardeada por um feixe de elétrons com elevada energia que causam a fragmentação das moléculas. As massas dos fragmentos são medidas e depois faz-se a reconstrução da molécula.

Regras Gerais de Fragmentação

Regra de Stevenson

□ A fragmentação mais provável é a que deixa a carga positiva no fragmento com a E de ionização mais baixa. Em outras palavras: **Os processos de fragmentação levam a formação de íons mais estáveis são preferíveis aos que levam à íons menos estáveis.**

□ Apesar da fragmentação ocorrer em condições altamente energéticas (onde qualquer coisa pode acontecer), podemos prever tipos de fragmentações mais prováveis que são condizentes com a estabilidade de intermediários químicos.

Regras Gerais de Fragmentação

- $OE^{+\bullet}$ (n° e^{-} ímpar e massa par) → pode ser fragmentado de 2 formas: segmentação de uma ligação para criar um $EE^{+\bullet}$ e um (R^{\bullet}) ou segmentação de ligações para criar outro $OE^{+\bullet}$ e uma molécula neutra;
- $EE^{+\bullet}$ (n° e^{-} par e massa ímpar) → pode ser fragmentado de uma única maneira: segmentação de ligações para criar outro $EE^{+\bullet}$ e uma molécula neutra (regra do número par de elétrons);

σ

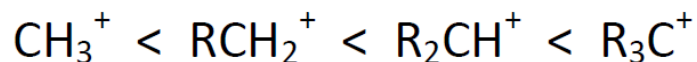
Eventos iniciais de ionização

e^{-} em orbitais não ligantes $n > e^{-}$ em orbitais $\pi > e^{-}$ em orbitais σ

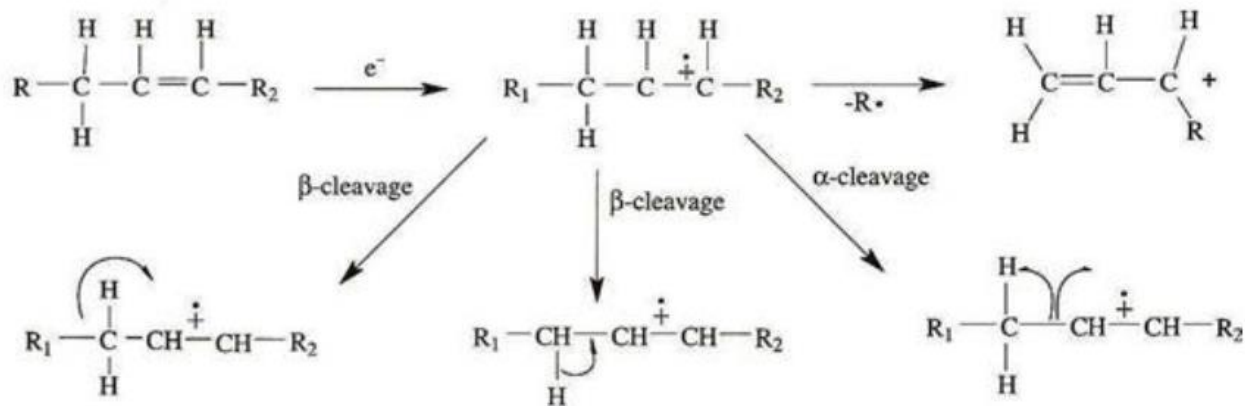
Regras Gerais de Fragmentação

1. A quebra é favorecida nas ligações dos átomos de carbonos ramificados. Segue a ordem de estabilidade dos carbocátions.

Ordem de estabilidade dos carbocátions

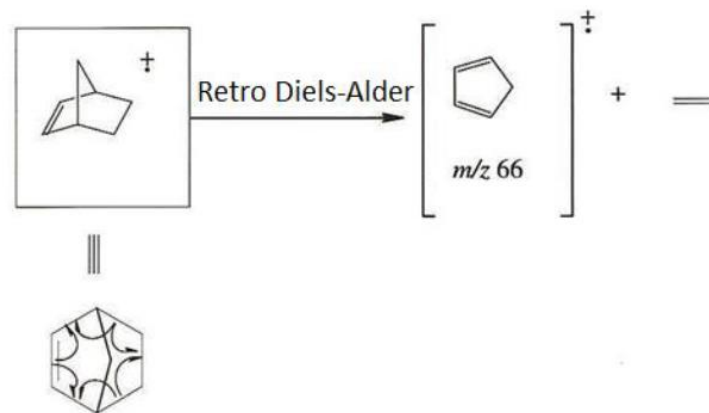


2. As ligações duplas favorecem a quebra alílica e dão um íon de carbônio alílico estabilizado por ressonância.

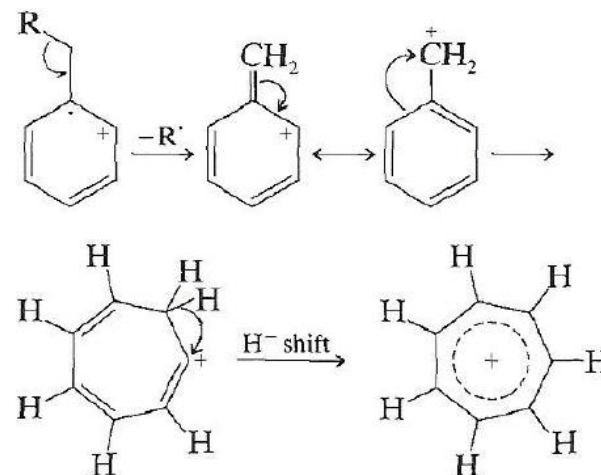


Regras Gerais de Fragmentação

3. Os anéis insaturados podem sofrer reação de Diels-Alder inversa (**segmentação retro Diels-Alder**)



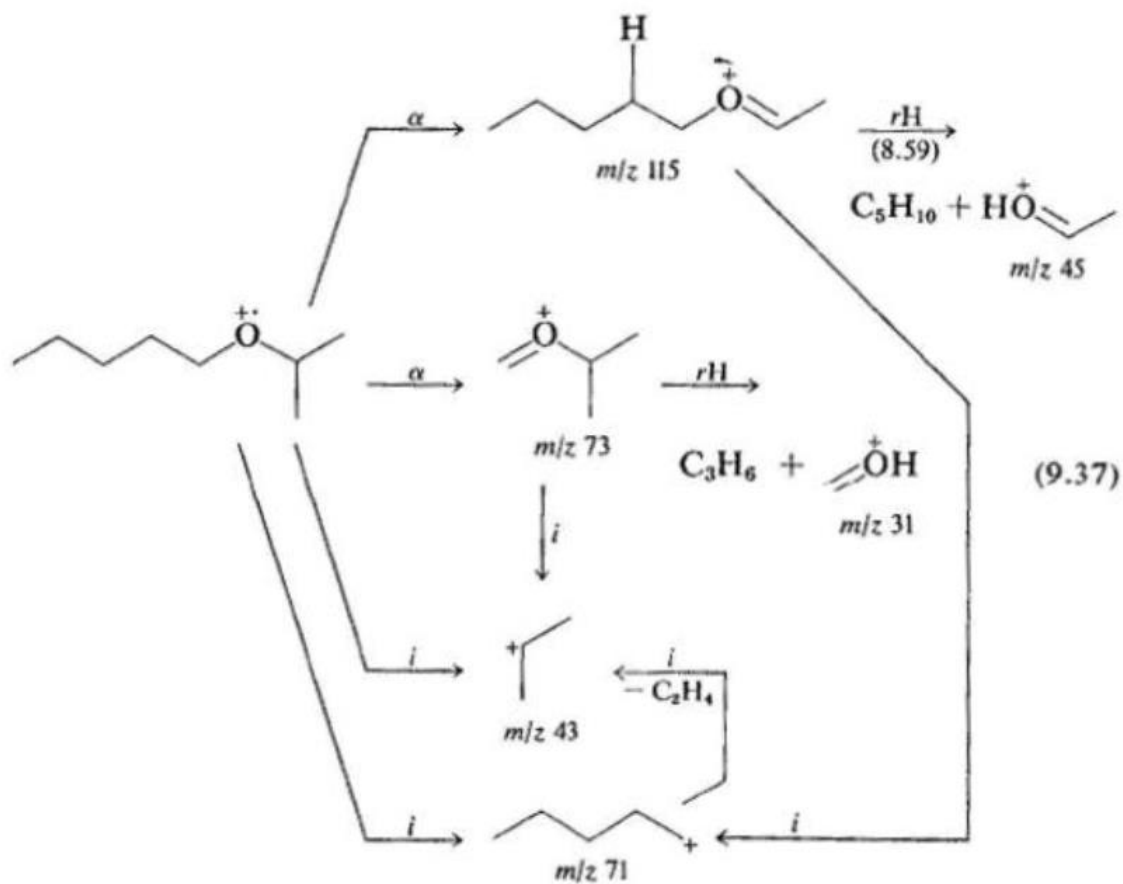
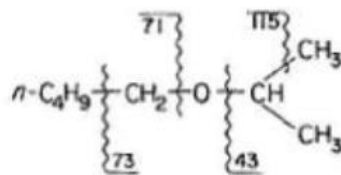
4. Em compostos aromáticos alquil substituídos, a quebra é mais provável na ligação β ao anel, dando o íon benzílico, estabilizado por ressonância e posterior formação do íon *tropílio*.



Regras Gerais de Fragmentação

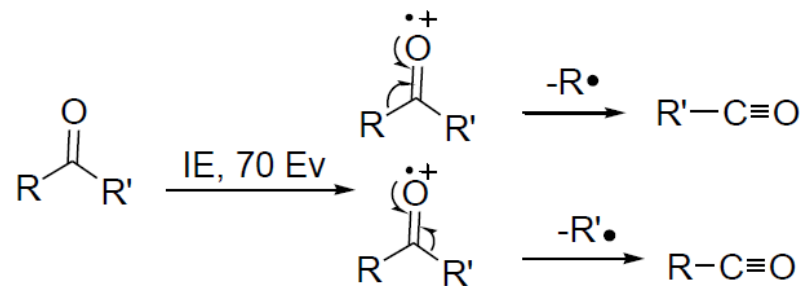
5. As ligações C-C próximas a um heteroátomo frequentemente se quebram deixando a carga no fragmento que contém o heteroátomo, porque os elétrons não-ligantes fornecem estabilização por ressonância

(segmentação indutiva = i)



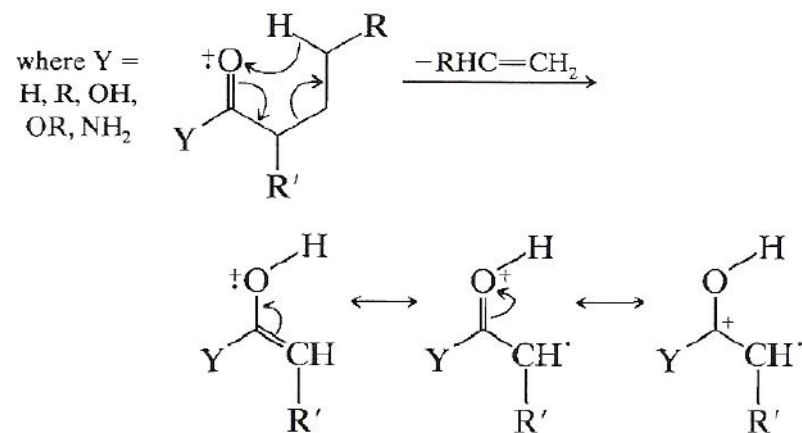
Regras Gerais de Fragmentação

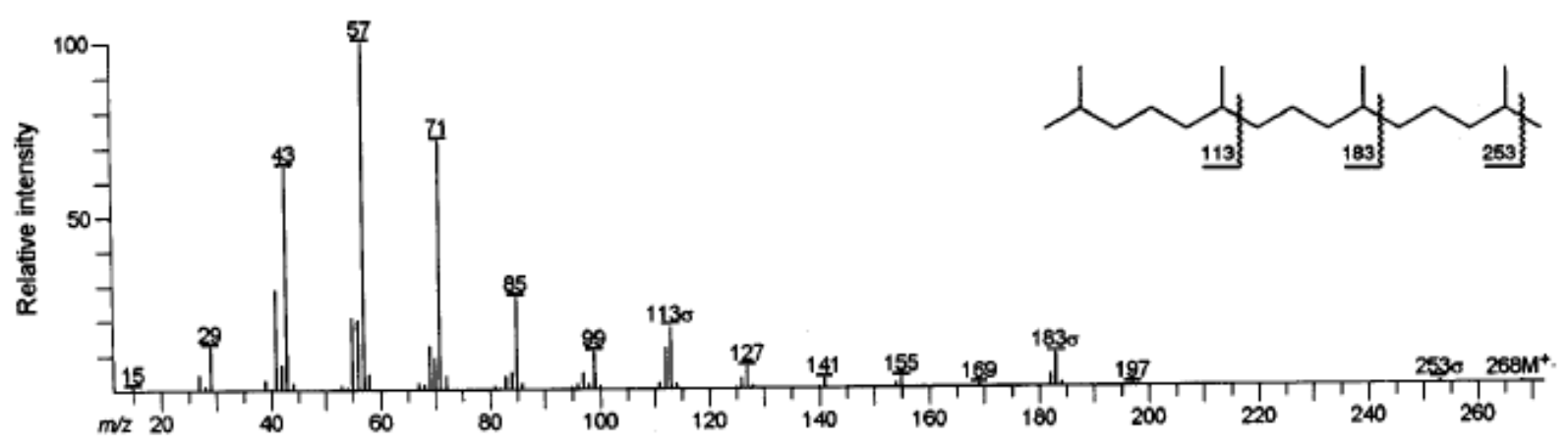
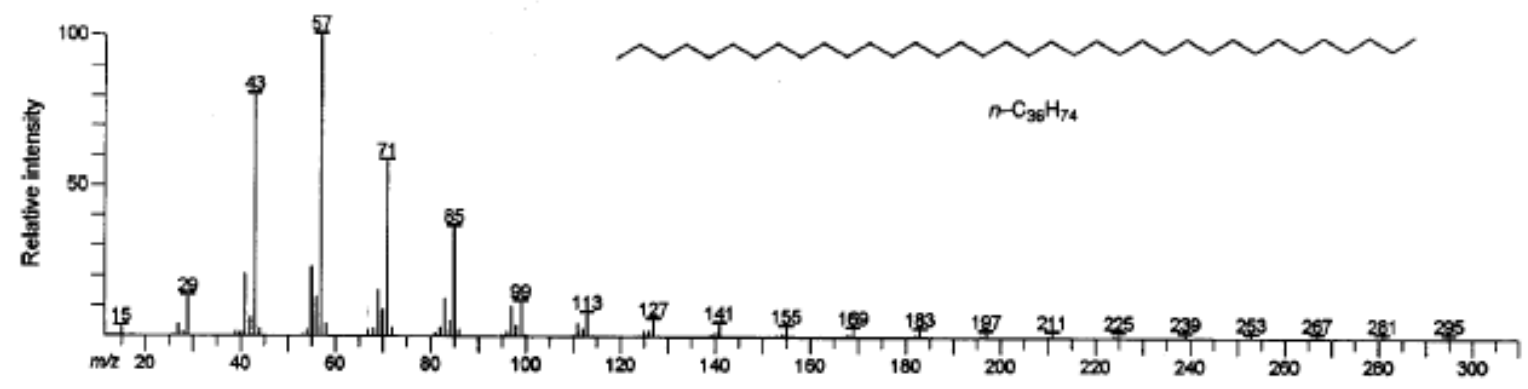
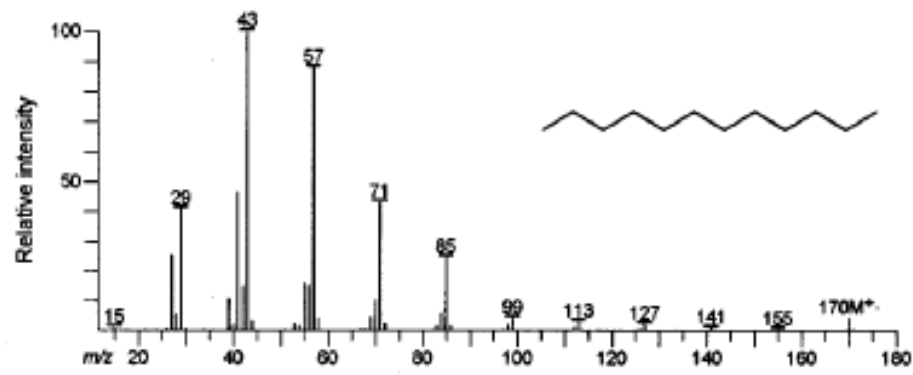
6. Compostos carbonílicos tem a tendência de quebrar a ligação α -carbonila **(segmentação α)**



7. As molécula neutras mais frequentemente eliminadas são: CO, olefinas, H₂O, NH₃, HS, mercaptanas, cetenos e álcoois **(eliminação)**

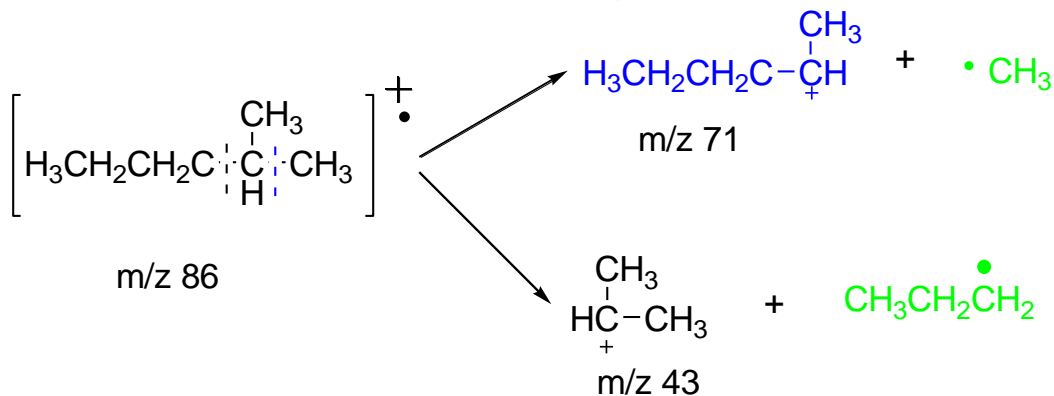
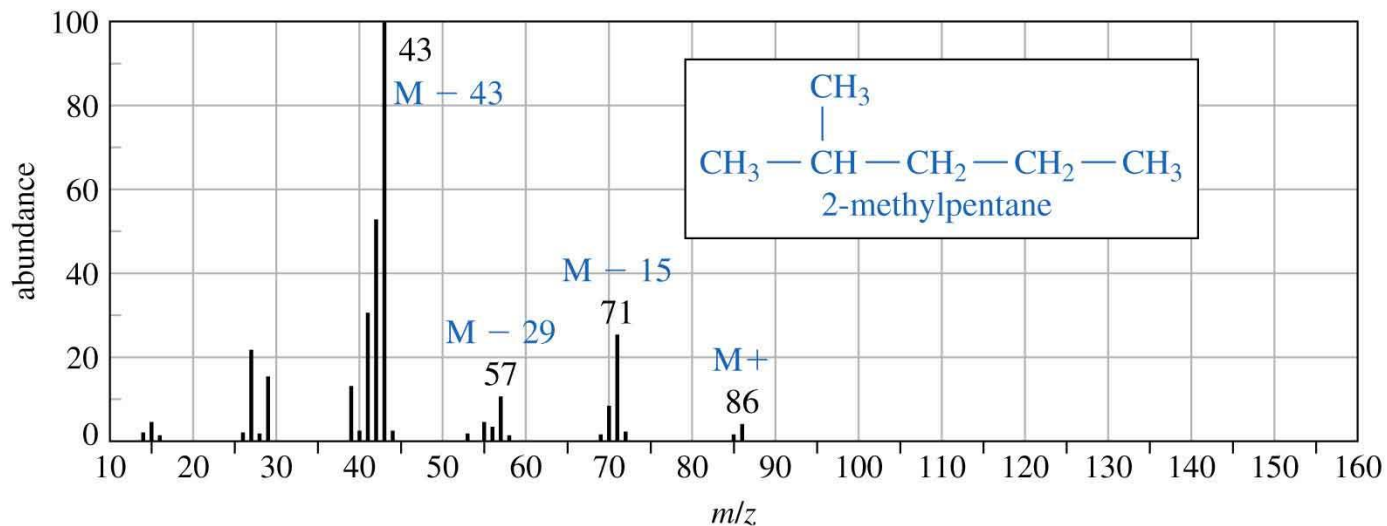
8. Compostos carbonílicos que possuem hidrogênio no carbono γ geralmente apresentam o rearranjo de McLafferty, como o principal caminho de fragmentação **(rearranjo)**



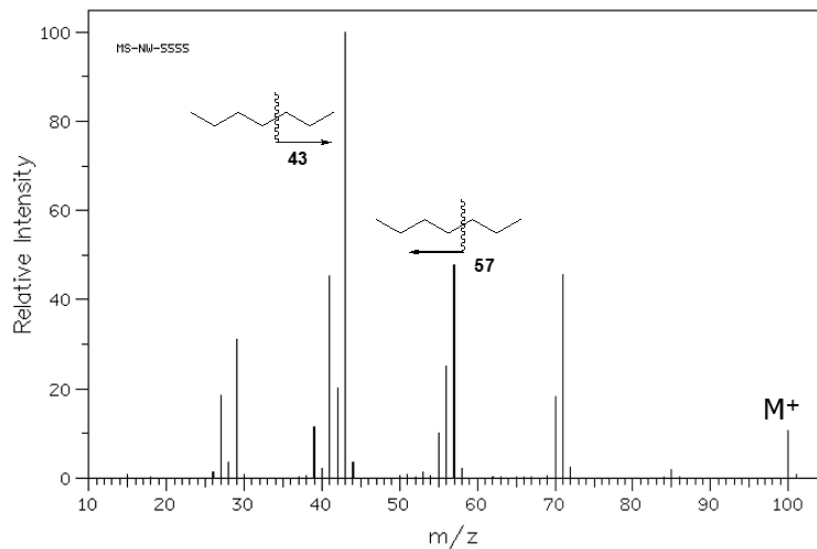


Espectro de massas de RH

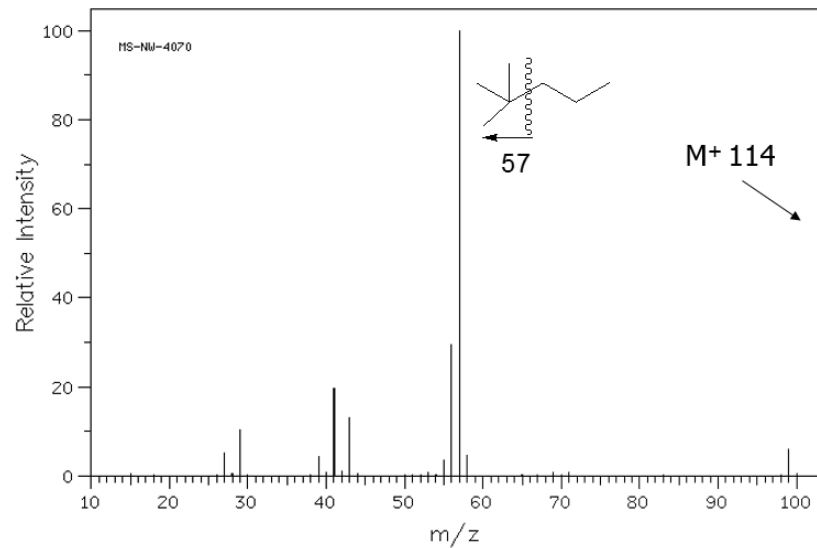
➤ Carbocátions mais estáveis serão mais abundantes.



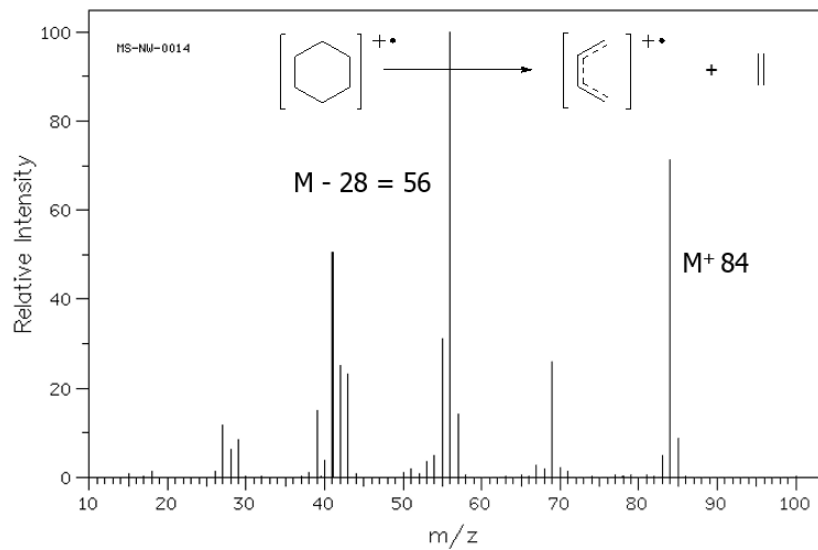
Example MS: *n*-alkanes – *n*-heptane



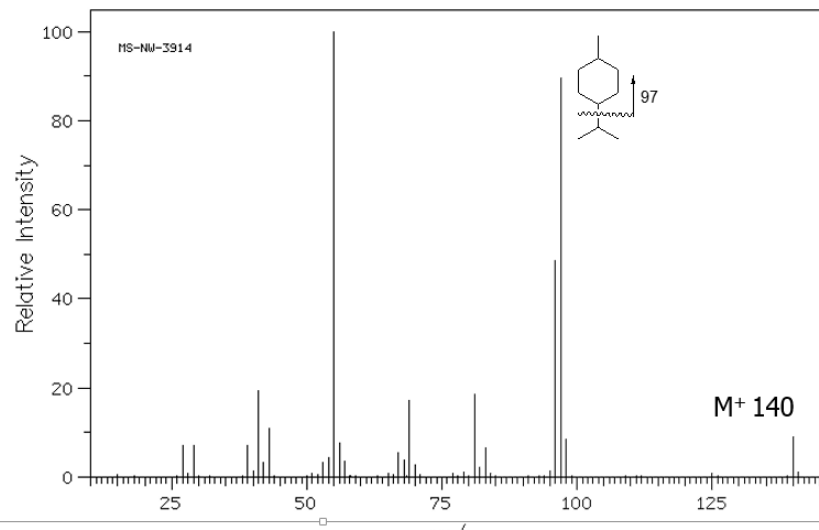
Example MS: branched alkanes – 2,2-dimethylhexane



Example MS: cycloalkanes – cyclohexane

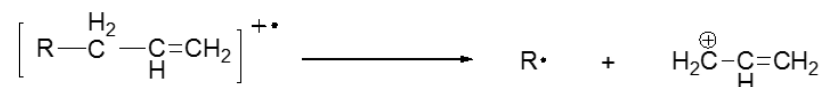


Example MS: cycloalkanes – *trans*-*p*-menthane

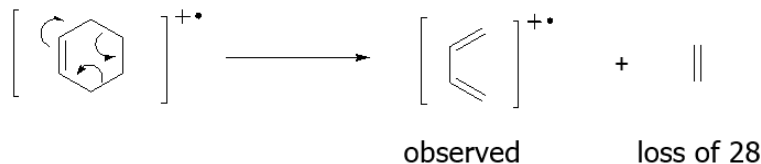


Análise Espectral de Alcenos

- ✓ Apresentam M^+ forte;
- ✓ As duplas são difíceis de se localizar já que elas migram imediatamente;
- ✓ M-41 (41 = carbocátion alila) é um fragmento importante no espectro de massas de alcenos terminais e forma-se por meio de uma segmentação α .

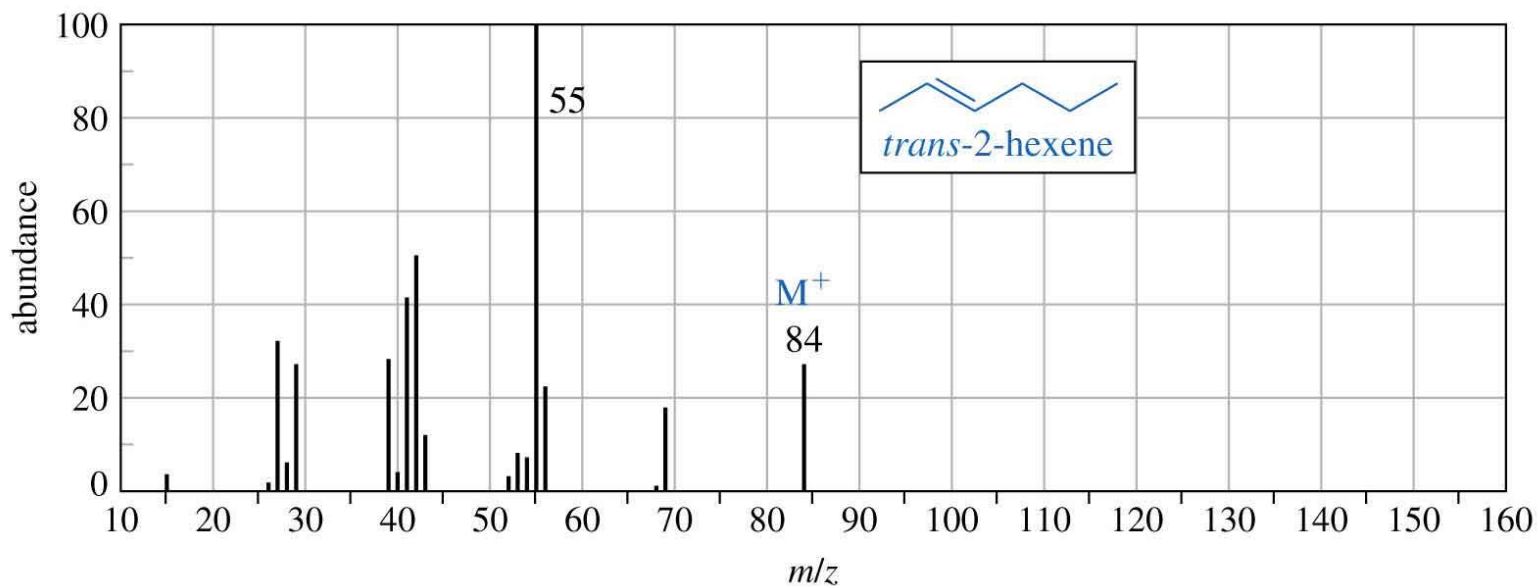
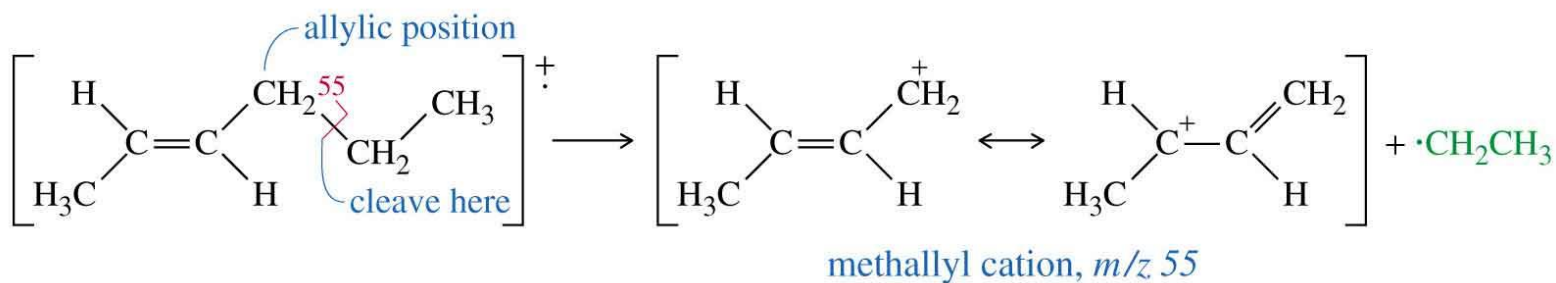


- ✓ Não é possível diferenciar isômeros diastereoméricos por EM.
- ✓ Cicloalcenos apresentam um padrão de fragmentação característico que corresponde a reação retro Diels- Alder.

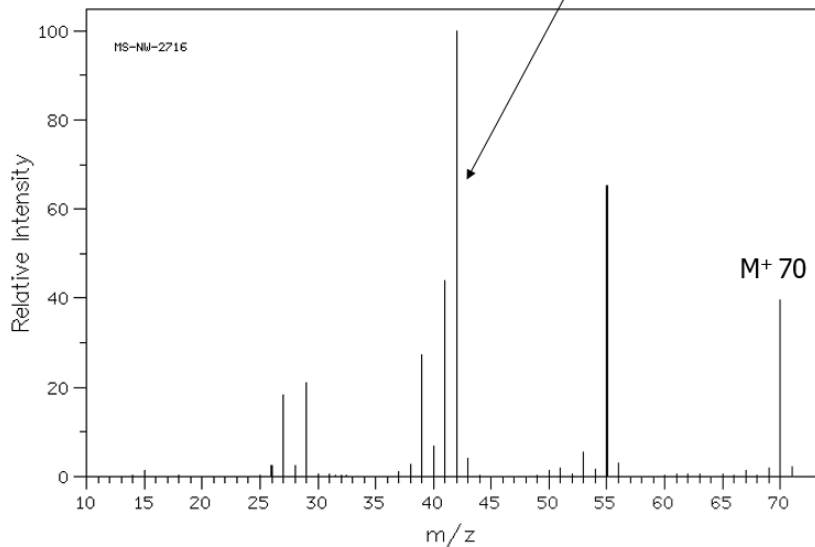


Espectro de Massas de Alcenos

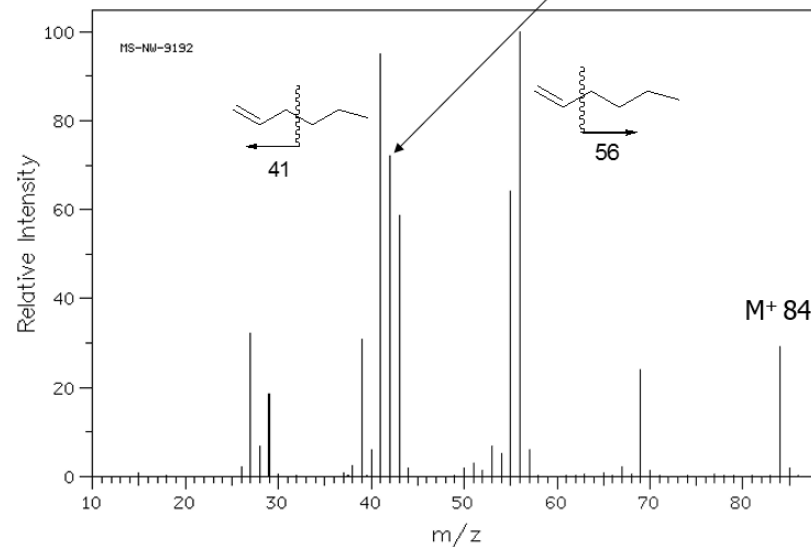
Estabilização por ressonância dos cátions é favorecida.



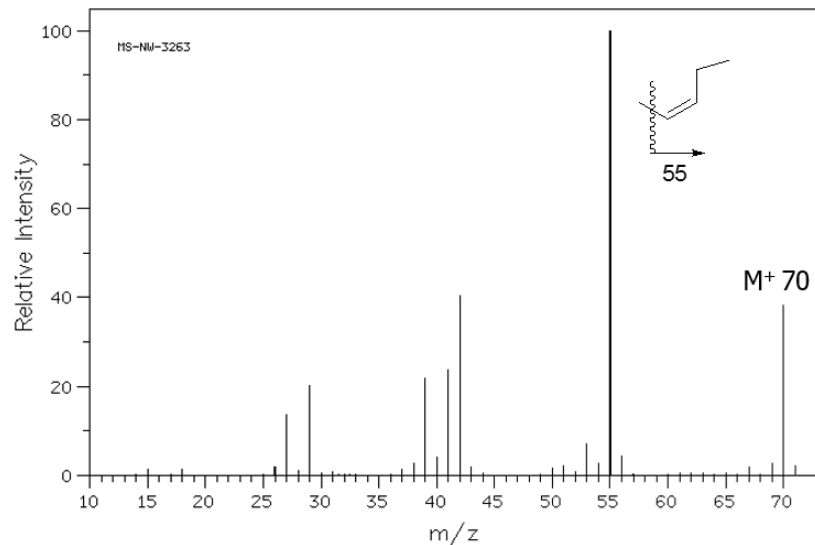
Example MS: alkenes –1-pentene



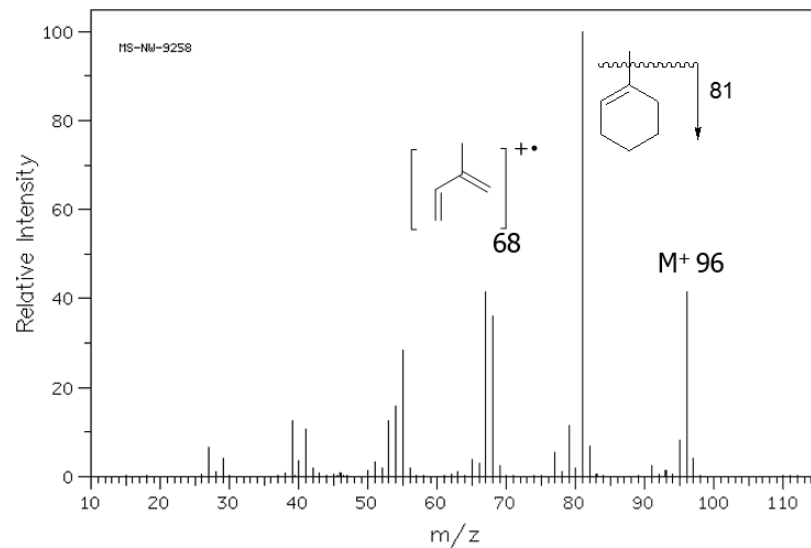
Example MS: alkenes –1-hexene



Example MS: alkenes – cis-2-pentene

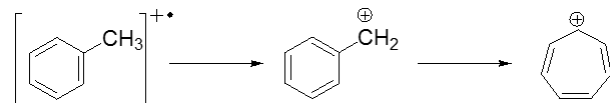


Example MS: cycloalkenes –1-methyl-1-cyclohexene



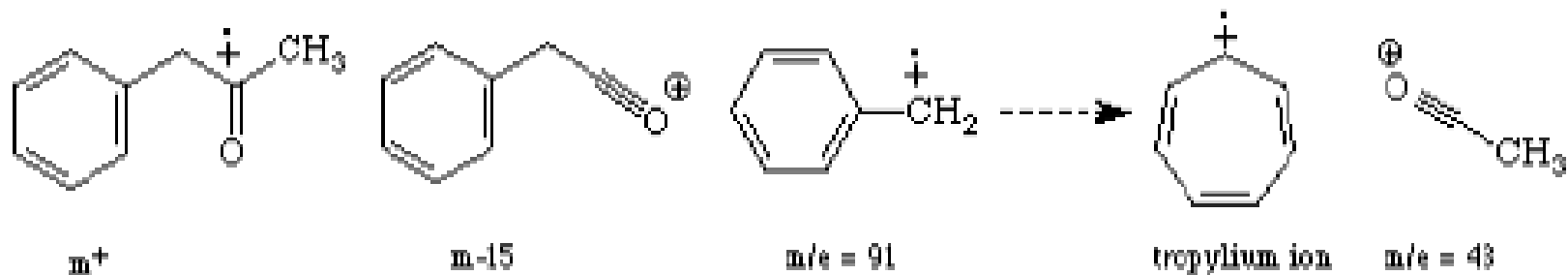
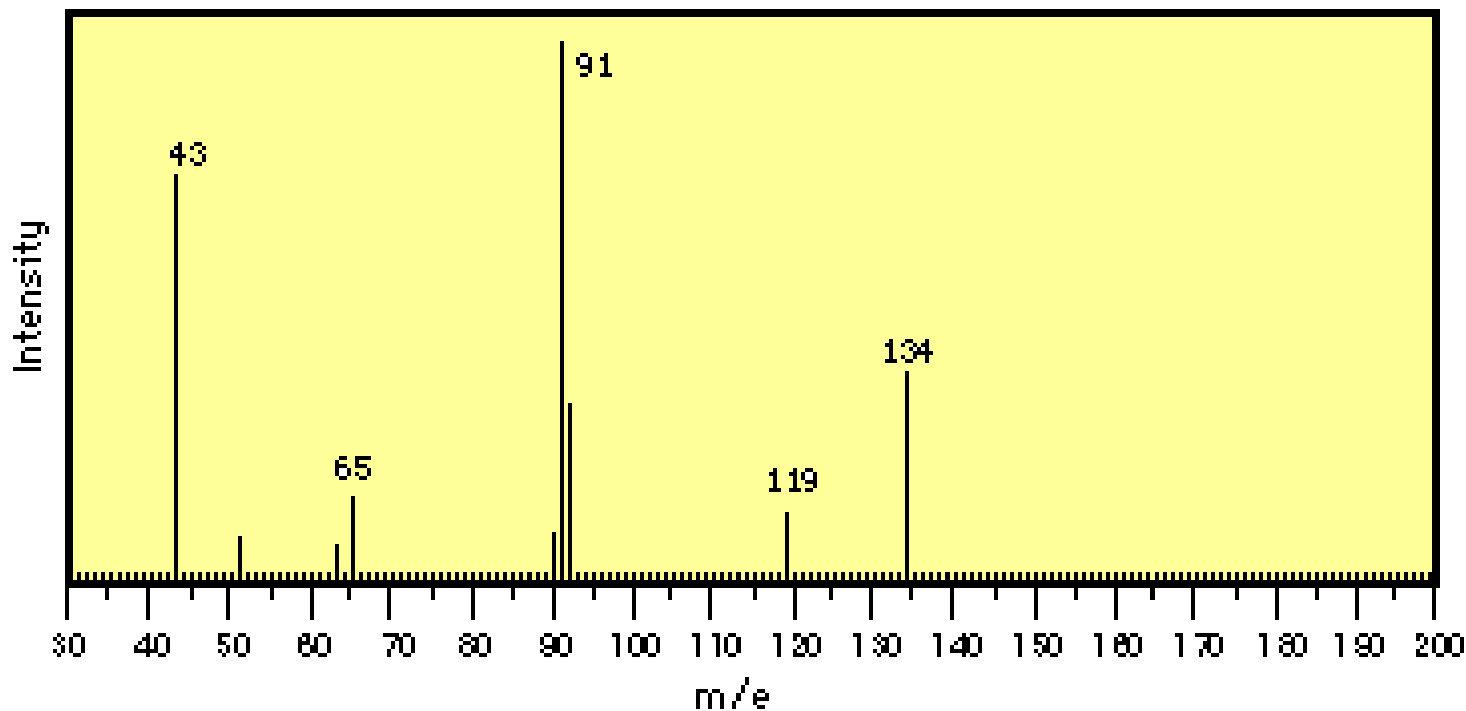
Análise Espectral de Alcinos e Aromáticos

- ✓ Apresentam M^+ forte; muito parecidos aos EM dos alcenos.
- ✓ Apresentam $M^+ - 1$.
- ✓ $M-39$ (39 = íon propargila) é um fragmento importante no espectro de massas de alcinos terminais e forma-se por meio de uma segmentação α .
$$\left[\text{R}-\overset{\text{H}_2}{\text{C}}-\text{C}\equiv\text{CH} \right]^{+\bullet} \longrightarrow \text{R}\cdot + \text{H}_2\overset{\oplus}{\text{C}}-\text{C}\equiv\text{CH}$$
- ✓ Apresentam M^+ muito intenso.
- ✓ Quando apresenta cadeia lateral maiores, o modo de fragmentação preferível é a quebra da cadeia lateral para formar inicialmente o *cátion benzílico* e depois o *íon tropílio*.

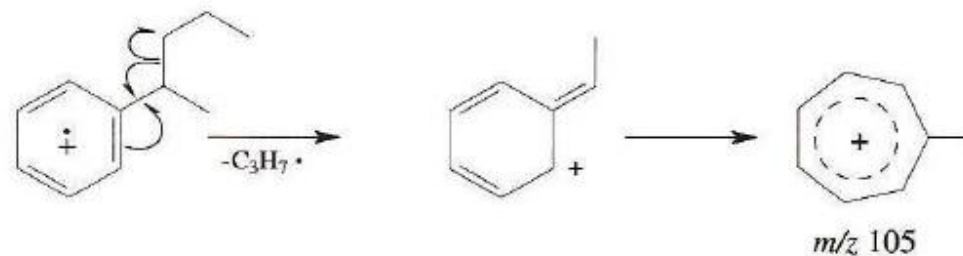
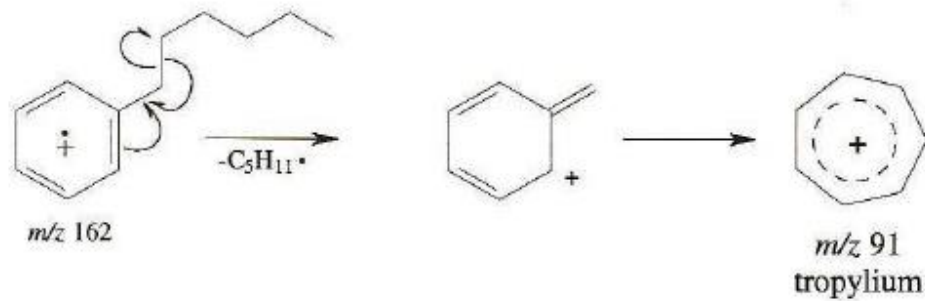
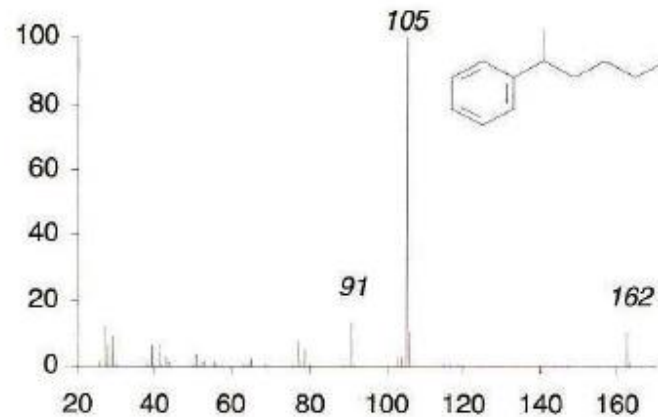
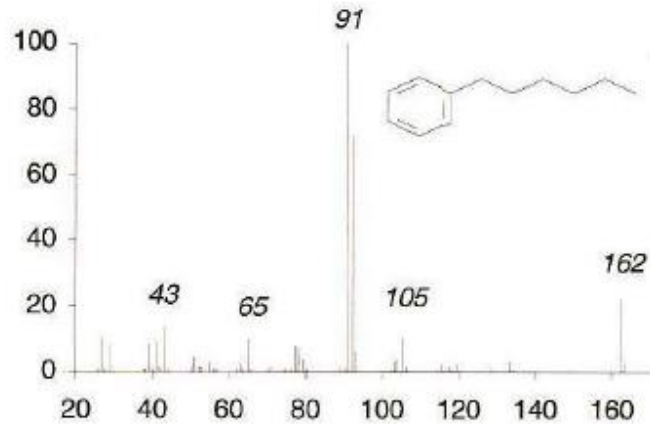


- ✓ Quando a cadeia lateral do anel contém mais de 3 ou 4 carbonos, pode-se observar íons formados pelo rearranjo de McLafferty.

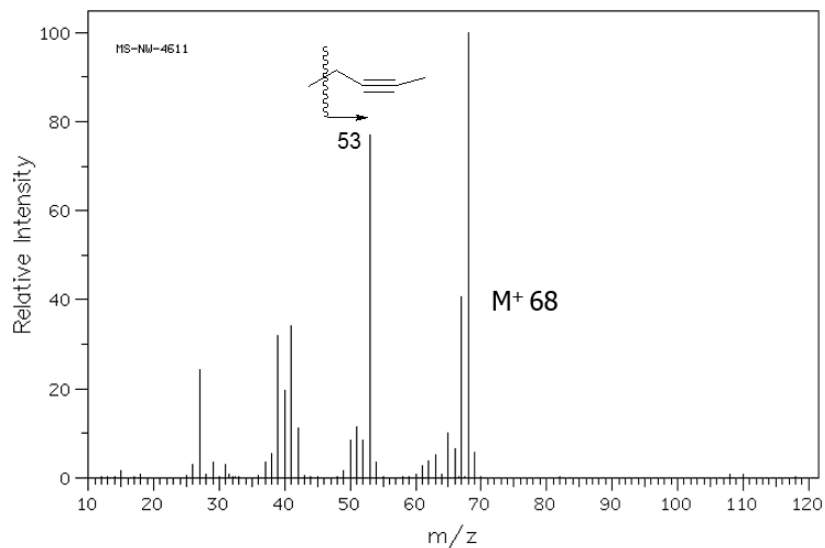
Espectro de Massas de Aromáticos



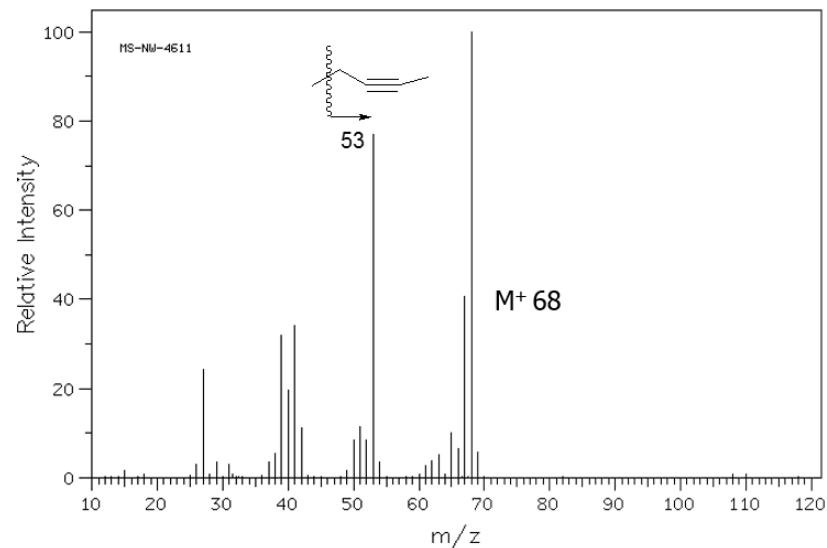
Espectro de Massas de Alquibenzenos



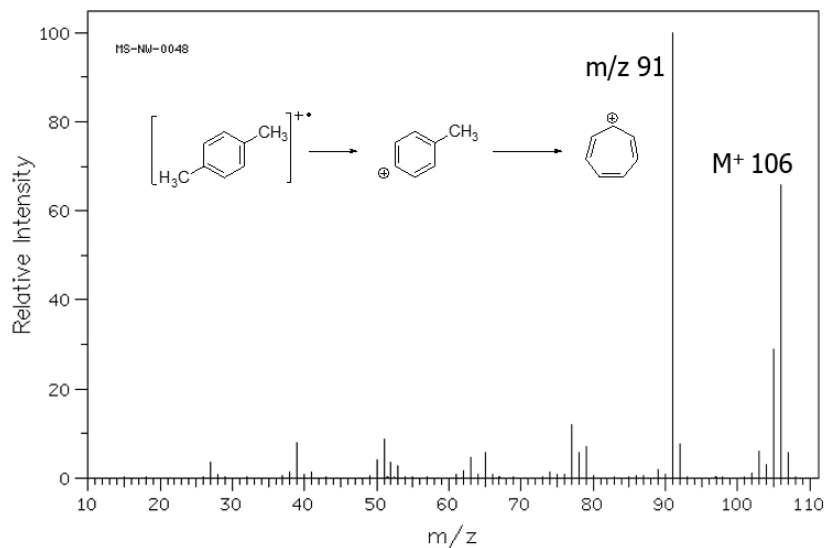
Example MS: alkynes – 2-pentyne



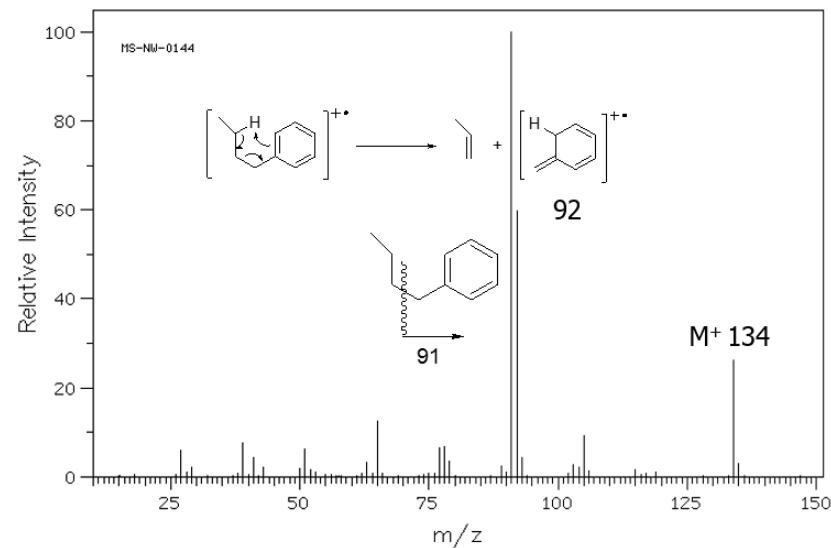
Example MS: alkynes – 2-pentyne



Example MS: aromatic hydrocarbons – *p*-xylene



Example MS: aromatic hydrocarbons – *n*-butylbenzene

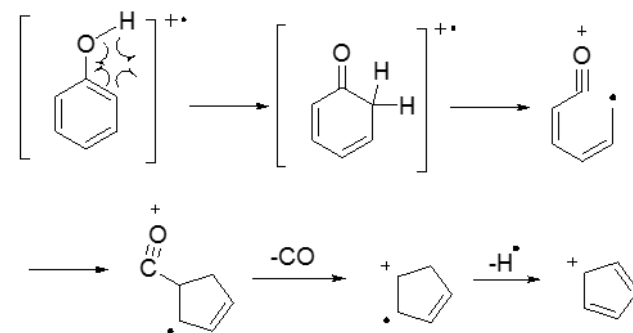
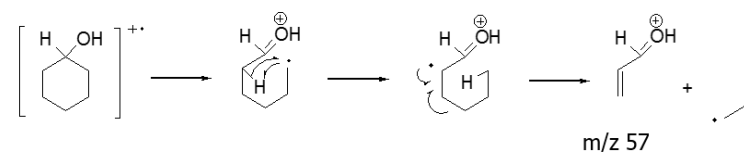
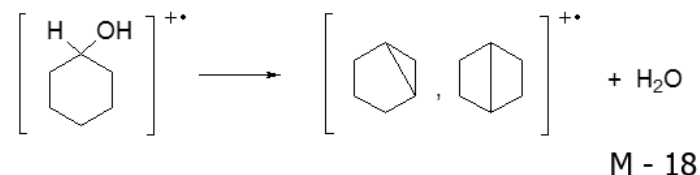
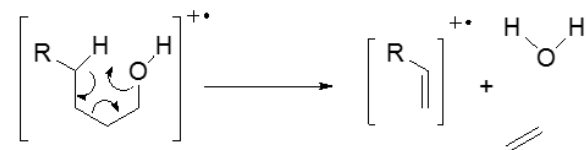


Análise Espectral de Álcoois e Fenóis

✓ Álcoois normalmente não apresentam M^+ devido ao processo de desidratação: térmica (**eliminação 1,2**) ou por fragmentação (**eliminação 1,4**) do íon molecular;

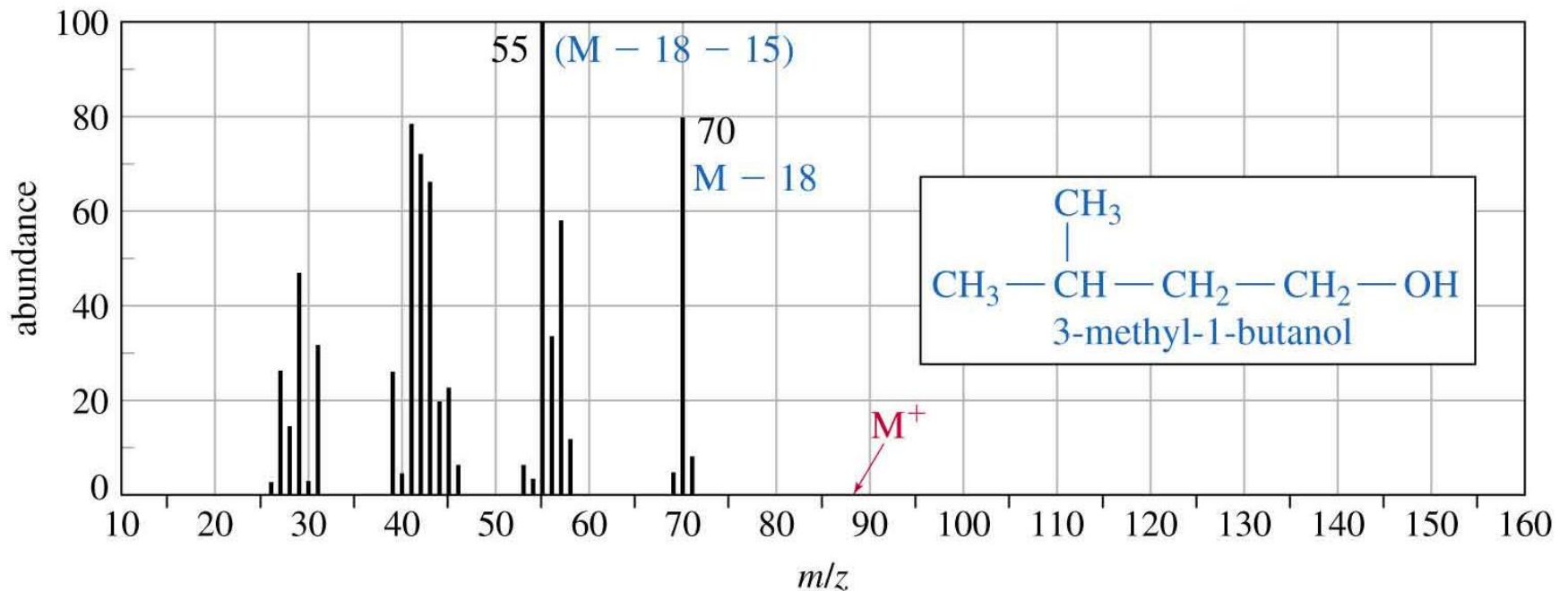
✓ A fragmentação mais importante para álcoois é a perda de grupos R por segmentação α ;

✓ Fenóis apresentam M^+ intensos, M^+-1 , perda de CO para produzir $M-28$ e perda de radical formila ($HCO\cdot$) para gerar o pico em $M-29$;

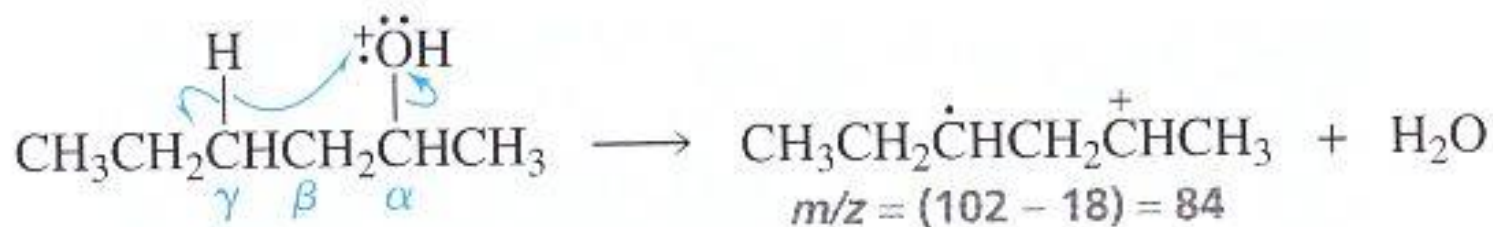
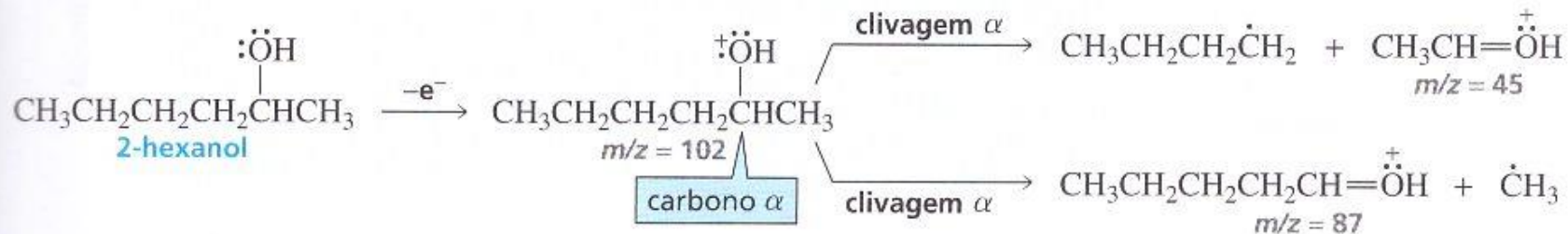


Espectro de massas de ROH

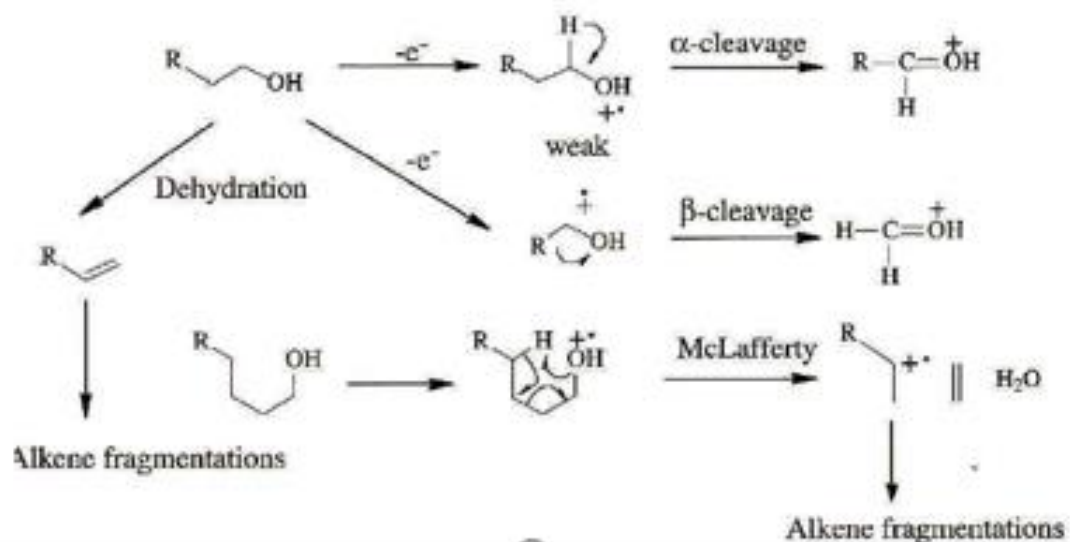
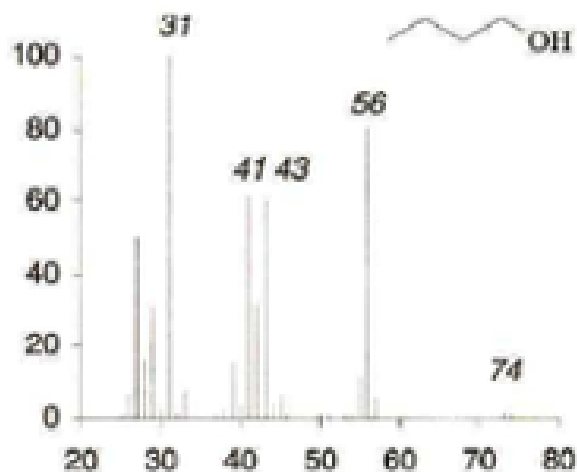
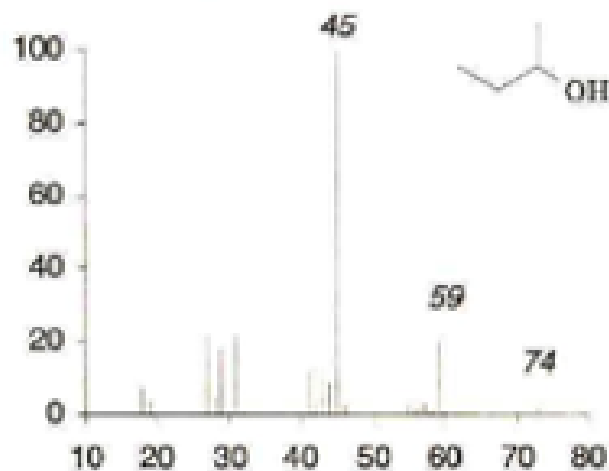
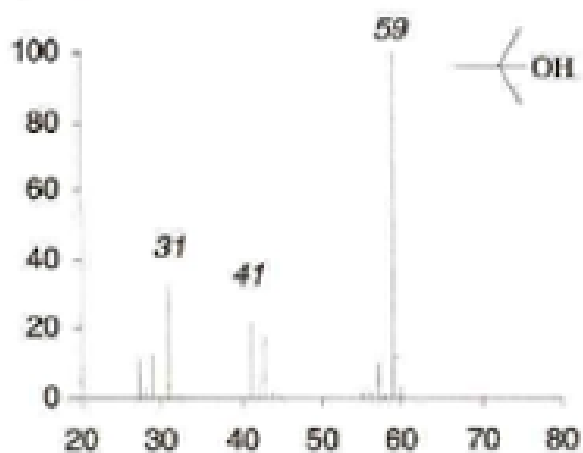
- Álcoois normalmente perdem a uma molécula de água ($M-18$).
- M^+ pode não ser observado (visível).



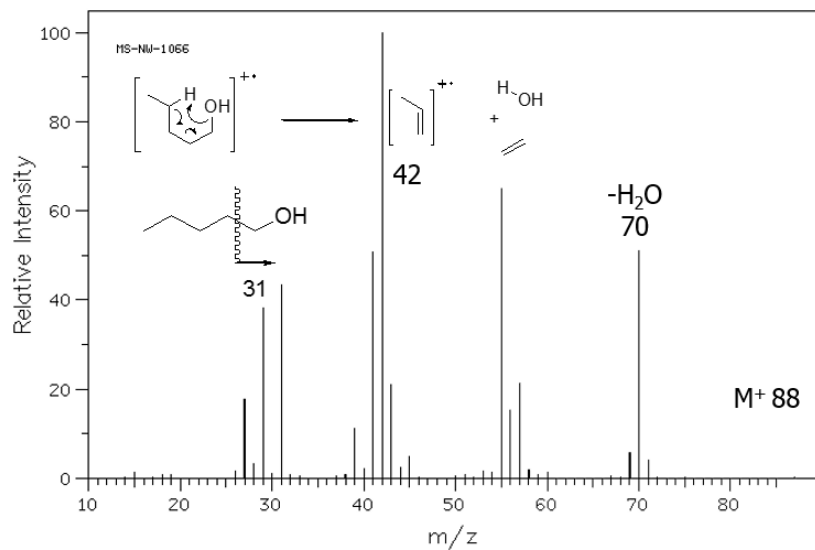
Proposta de Fragmentação para ROH



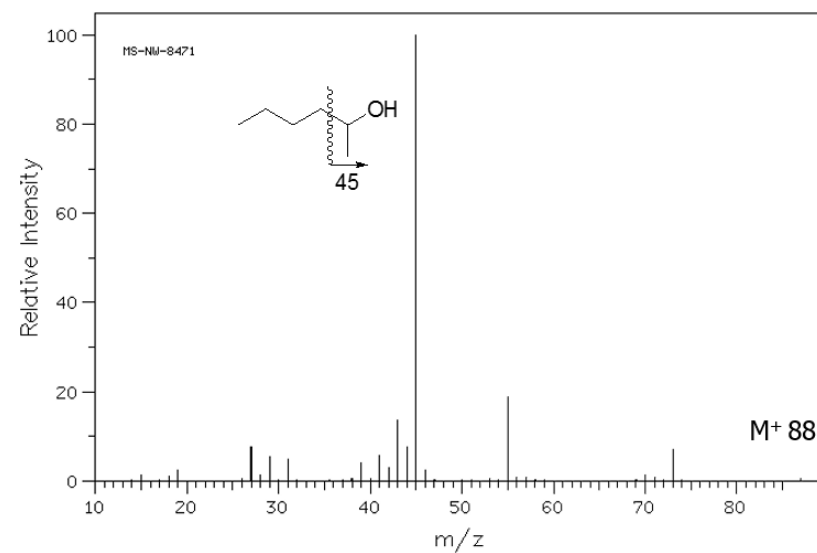
Espectro de Massas de ROH



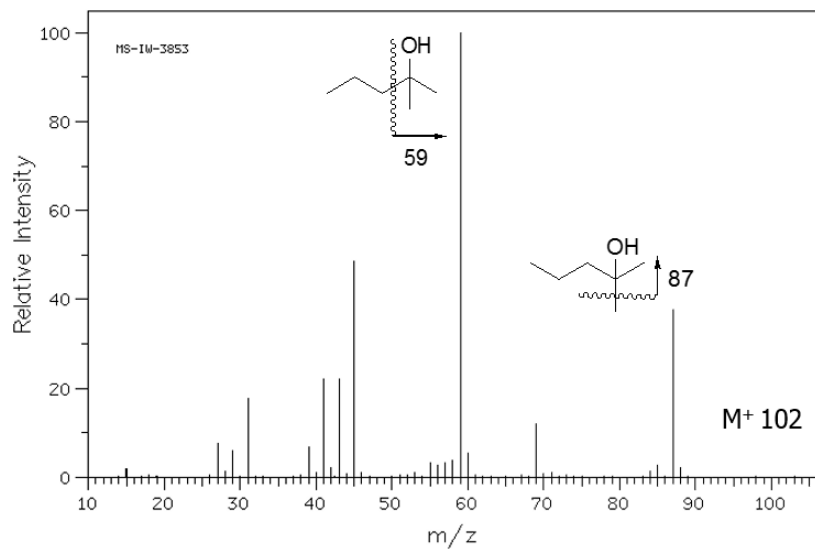
Example MS: alcohols – *n*-pentanol



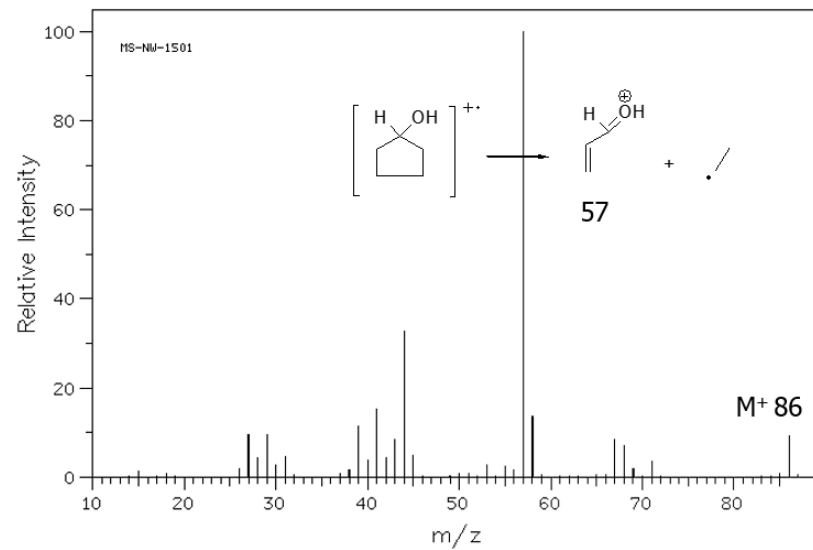
Example MS: alcohols – 2-pentanol



Example MS: alcohols – 2-methyl-2-pentanol



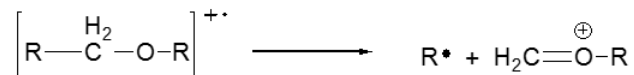
Example MS: alcohols – cyclopentanol



Análise Espectral de Éteres

✓ Éteres normalmente apresentam M^+ , mas bem fracos.

✓ Principal modo de fragmentação é a segmentação α :



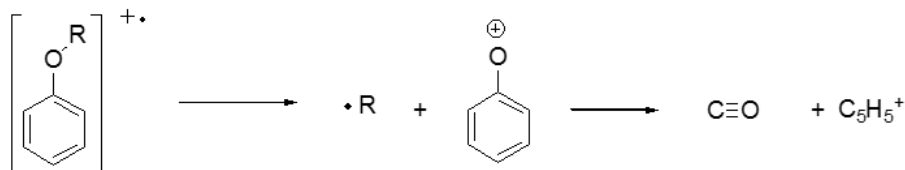
✓ Formação de fragmentos carbocátions por meio da segmentação β (indutiva) e perda do grupo alcoxi:



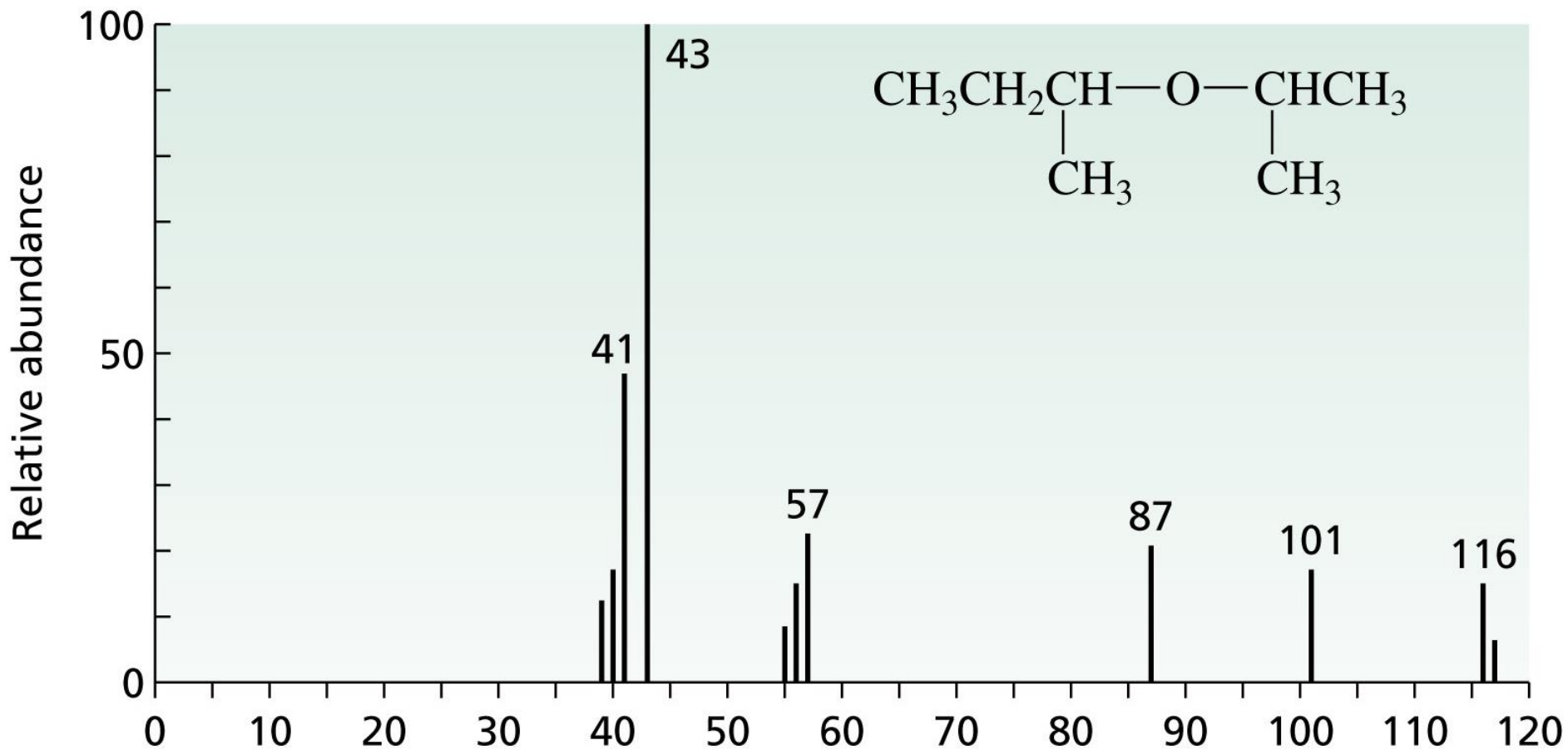
✓ Rearranjo de um dos íons fragmentos em vez do próprio íon molecular.



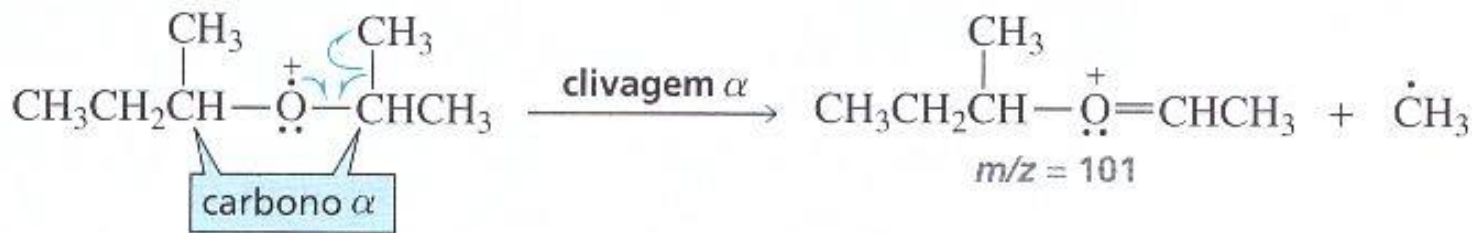
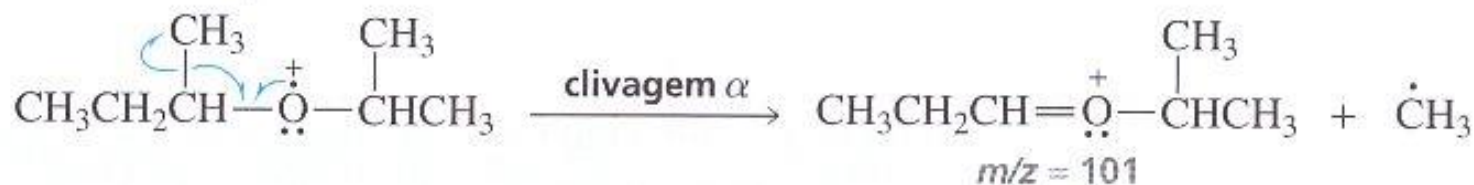
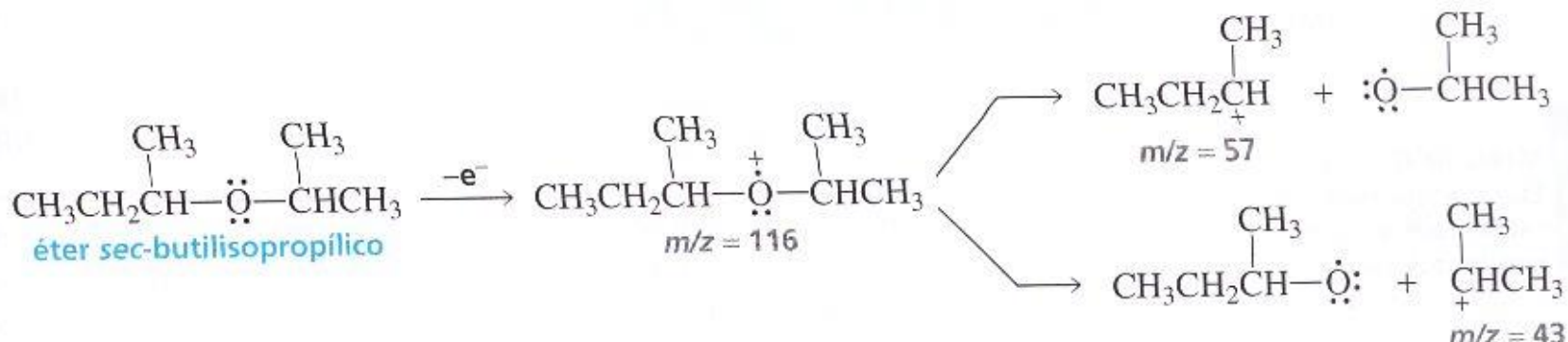
✓ Éteres aromáticos perdem grupo R para formar grupos $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^+$



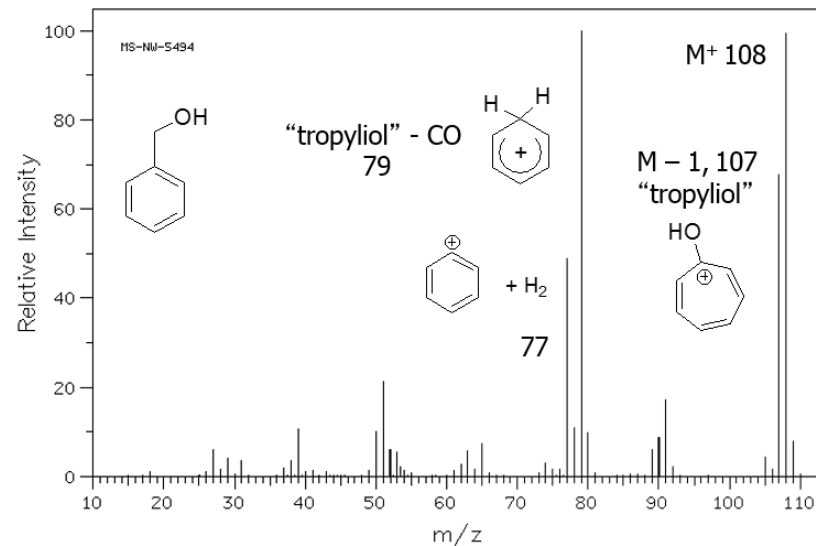
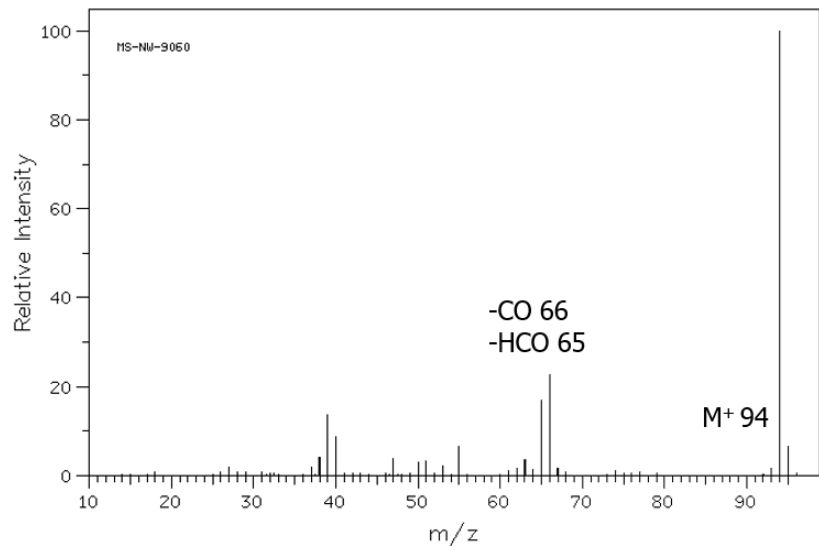
Espectro de massas de ROR'



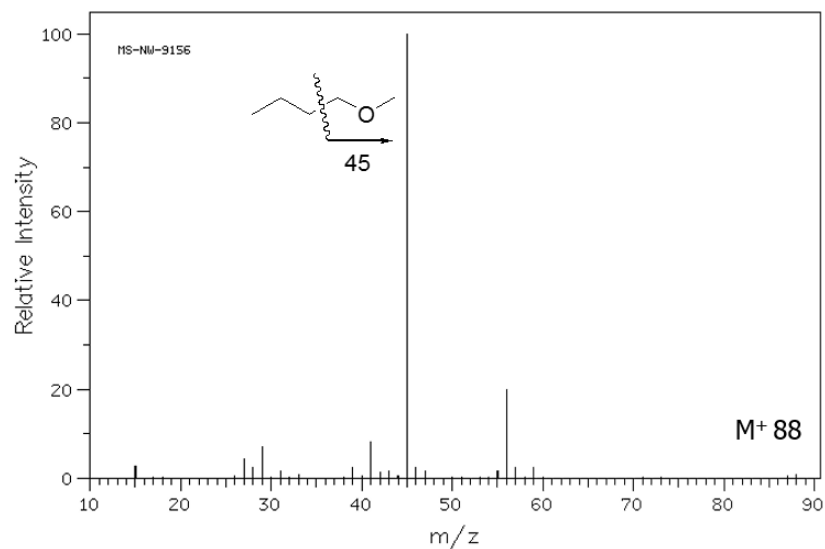
Proposta de Fragmentação para ROR'



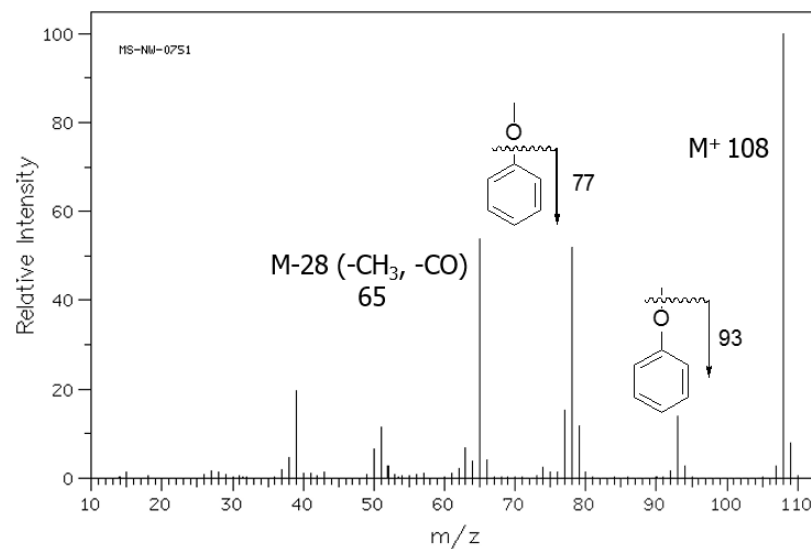
Example MS: phenols – phenol



Example MS: ethers – butyl methyl ether

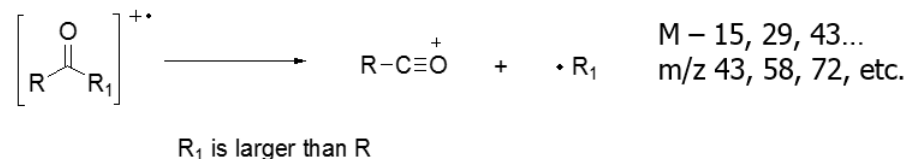
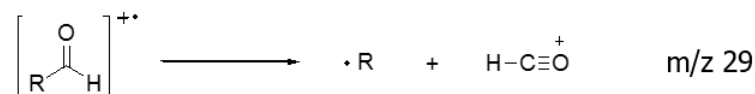
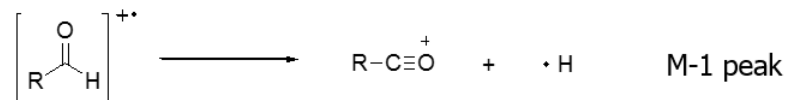


Example MS: ethers – anisole

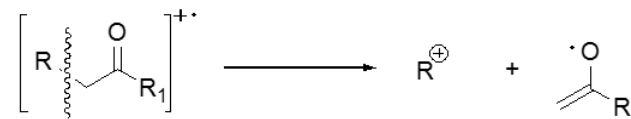
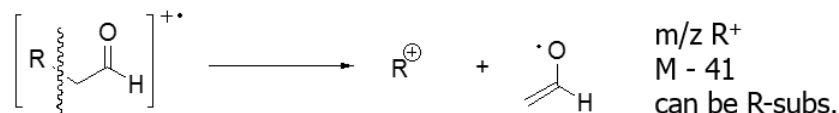


Análise Espectral de Aldeídos e Cetonas

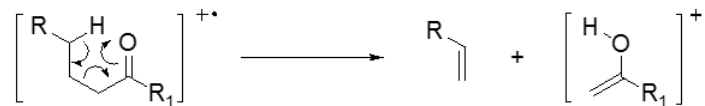
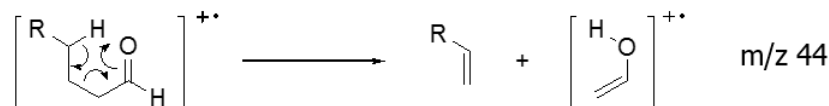
✓ Principal modo de fragmentação é a segmentação α :



✓ Formação de fragmentos carbocátions por meio da segmentação β (indutiva):

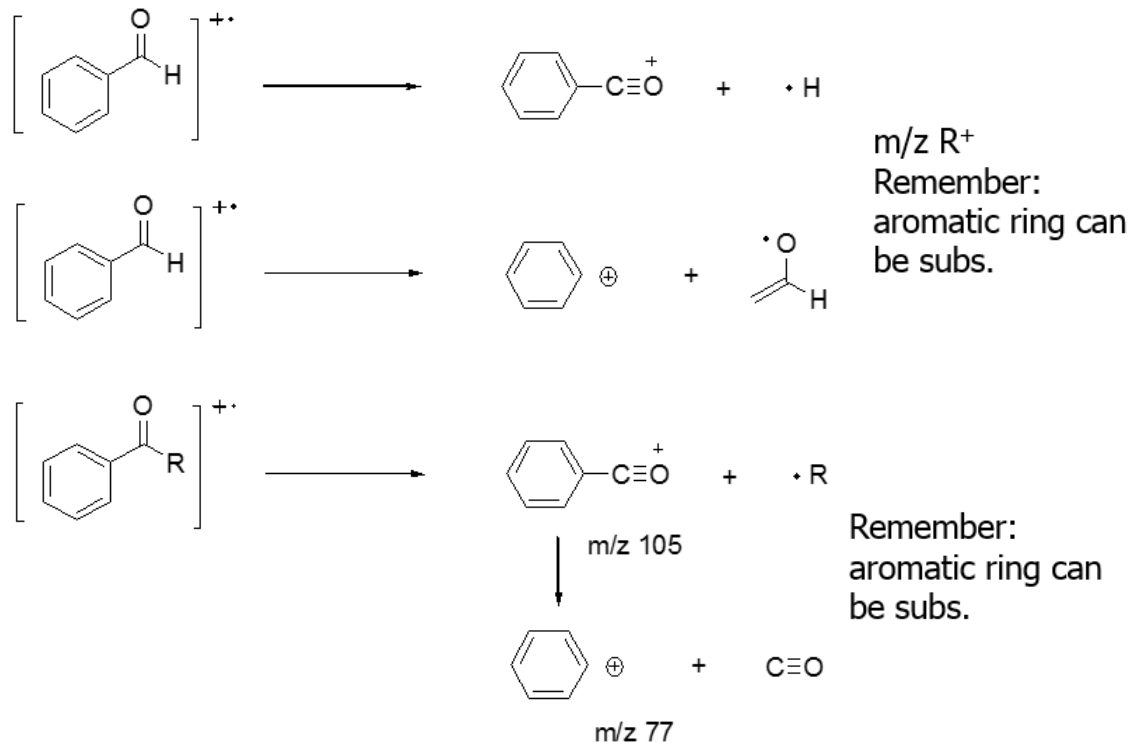


✓ Rearranjo de McLafferty são observados quando existem γ -H:

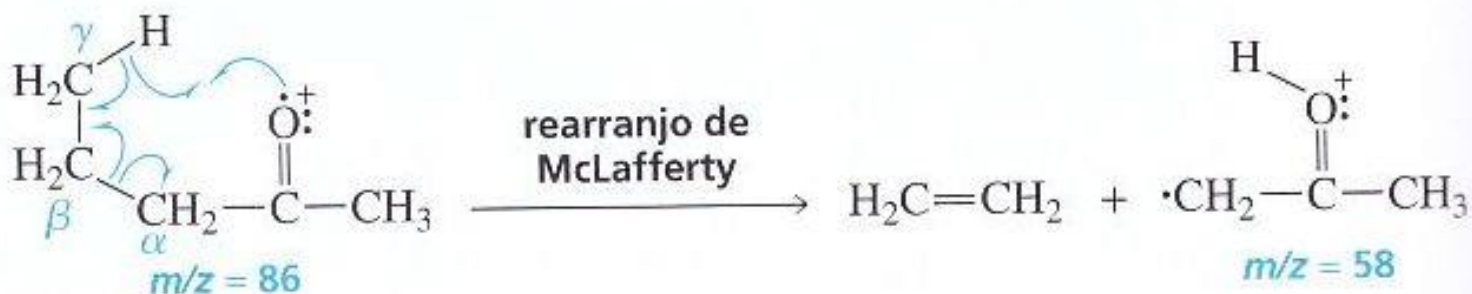
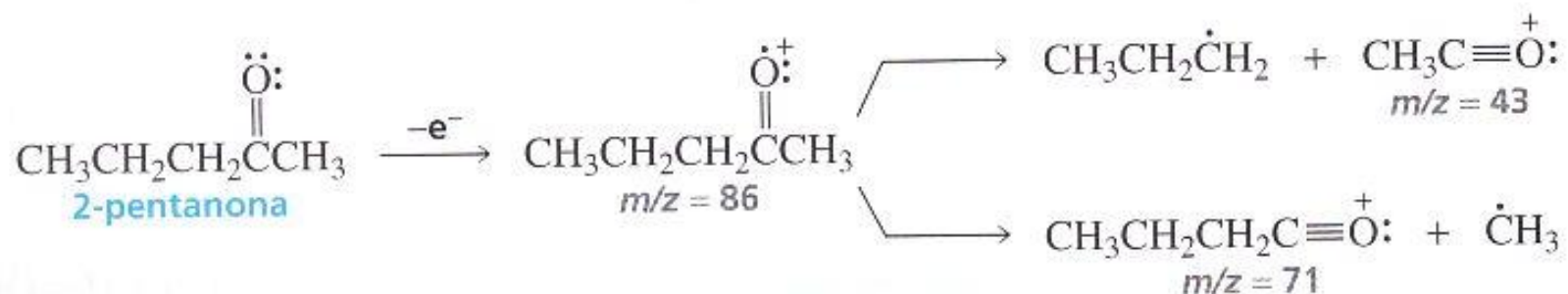


Análise Espectral de Aldeídos e Cetonas

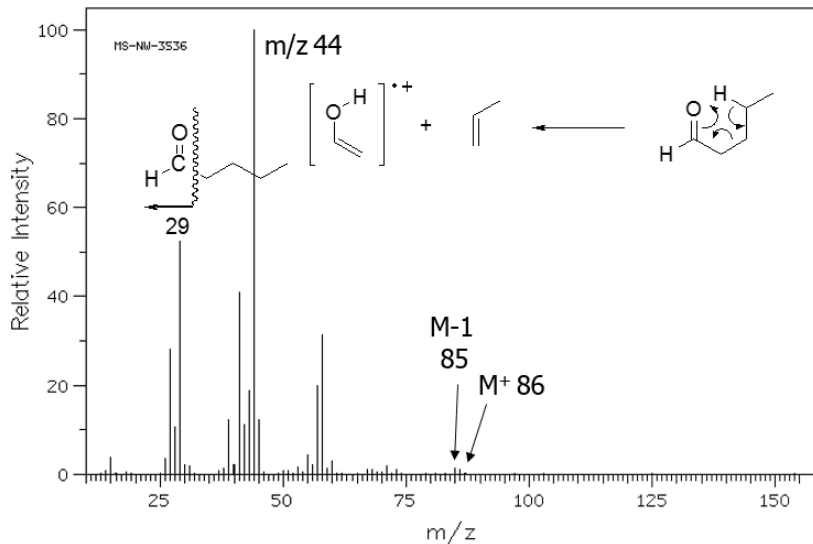
- ✓ Aldeídos e Cetonas aromáticas perdem H[•] (R[•]) e HCO[•] (RCO[•]) por segmentação α , os picos M-1 e M-29 resultantes podem ser mais intensos que do que o pico do íon molecular:



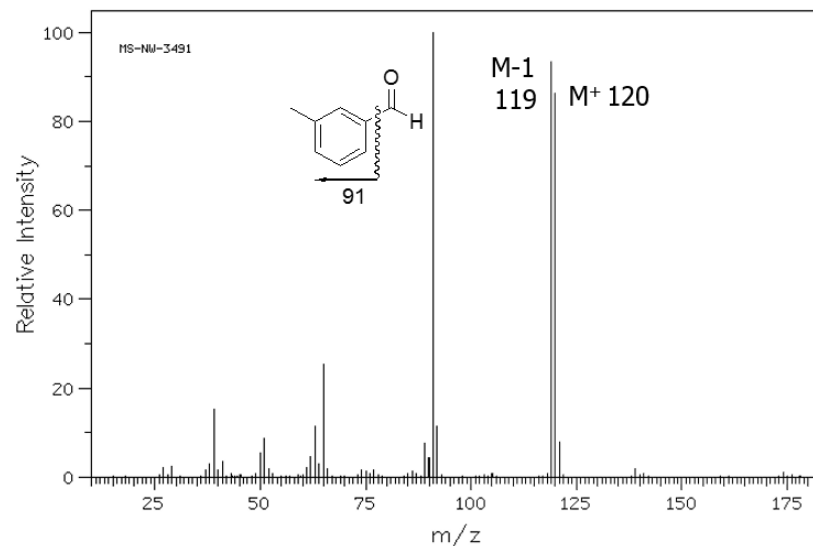
Proposta de Fragmentação de Cetonas



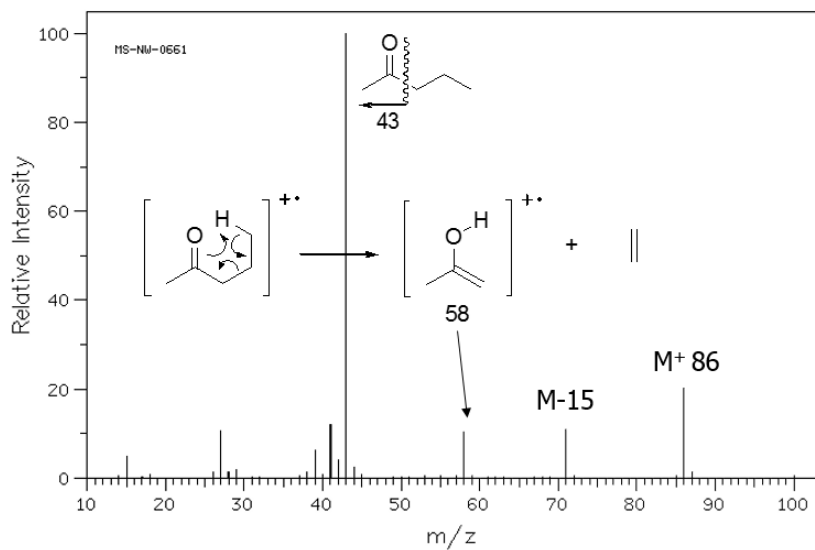
Example MS: aldehydes (aliphatic) – pentanal



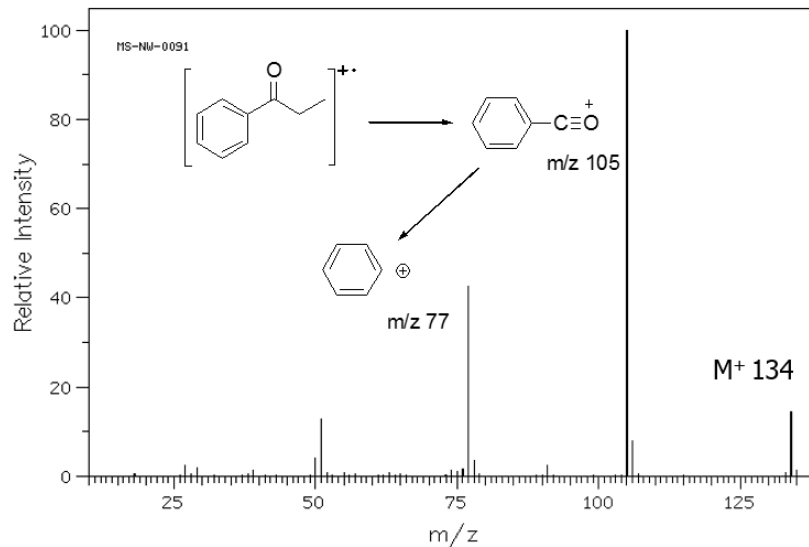
Example MS: aldehydes (aromatic) – *m*-tolualdehyde



Example MS: ketones (aliphatic) – 2-pentanone

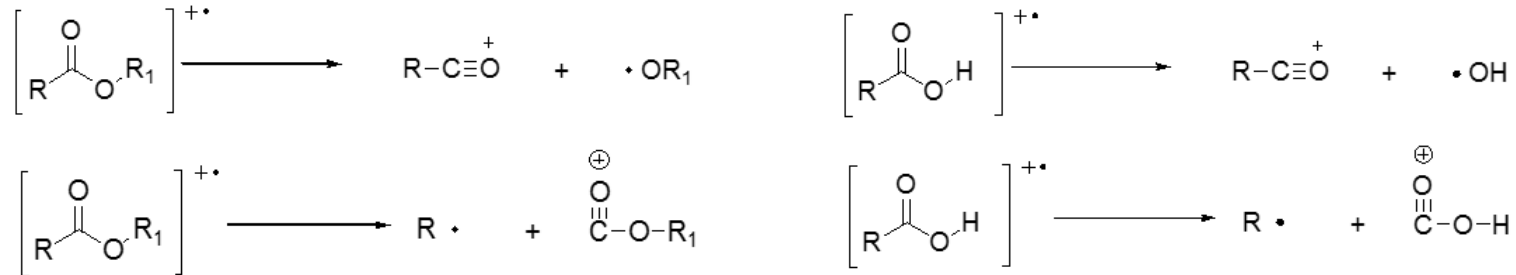


Example MS: ketones (aromatic) – propiophenone

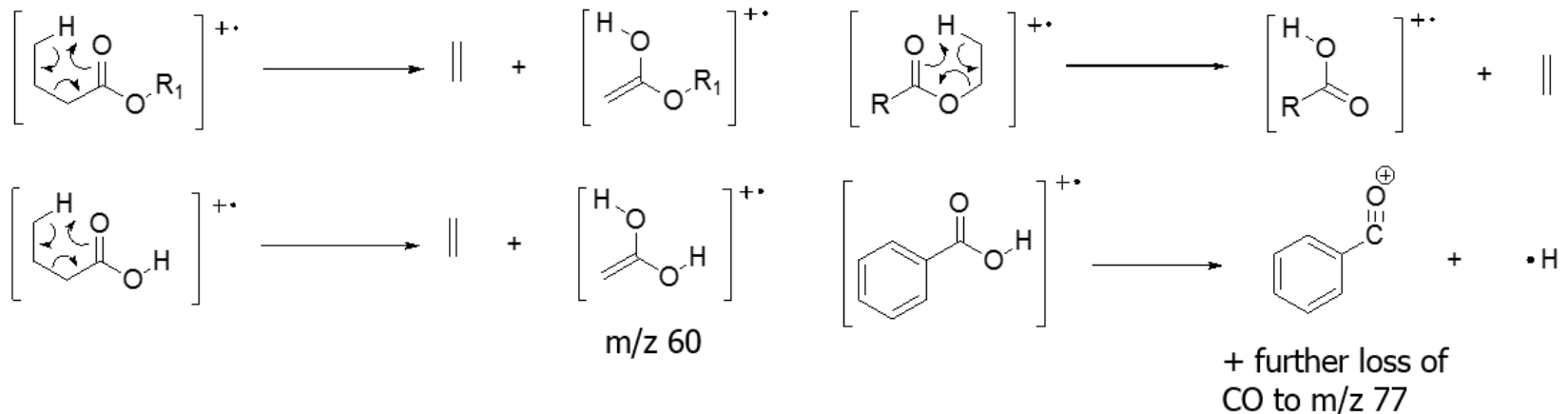


Análise Espectral de Ésteres e Ácidos

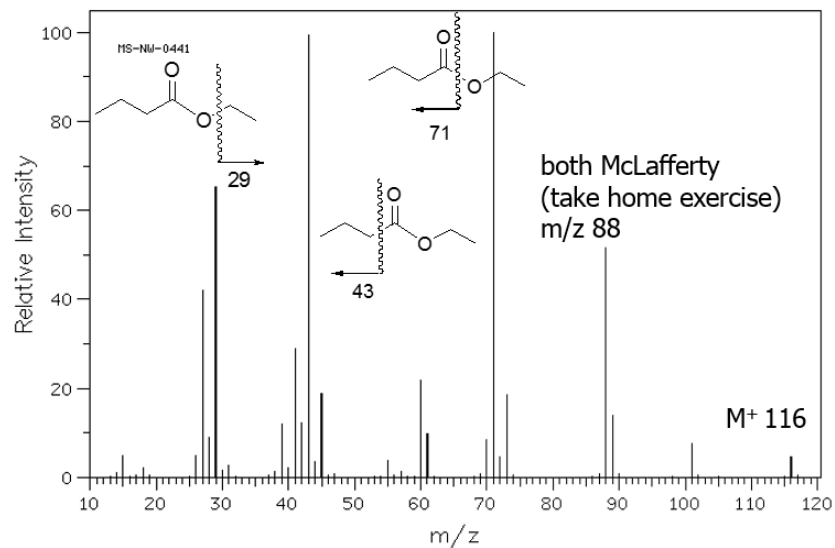
✓ Principal modo de fragmentação é a segmentação α :



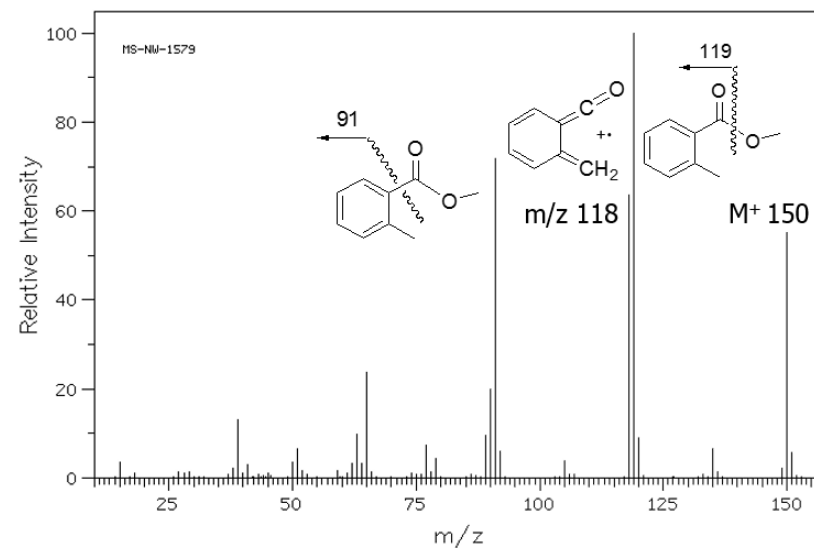
✓ Rearranjo de McLafferty são observados quando existem γ -H:



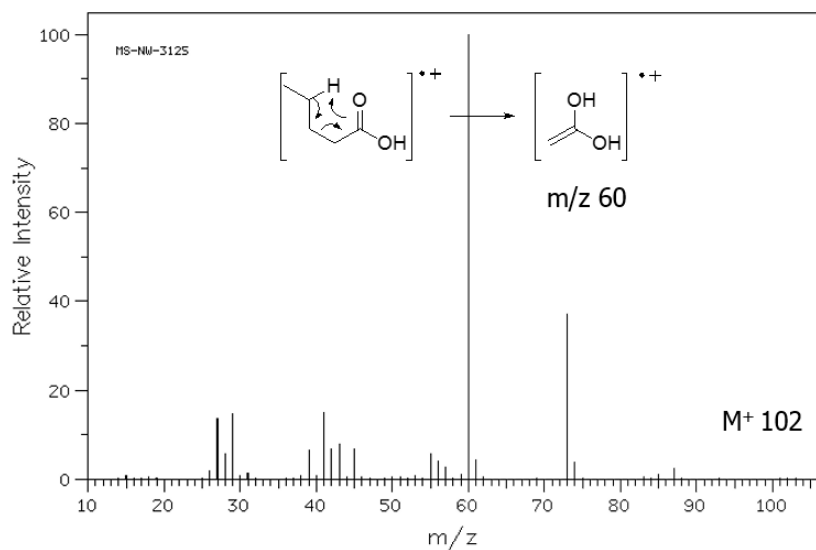
Example MS: esters (aliphatic) – ethyl butyrate



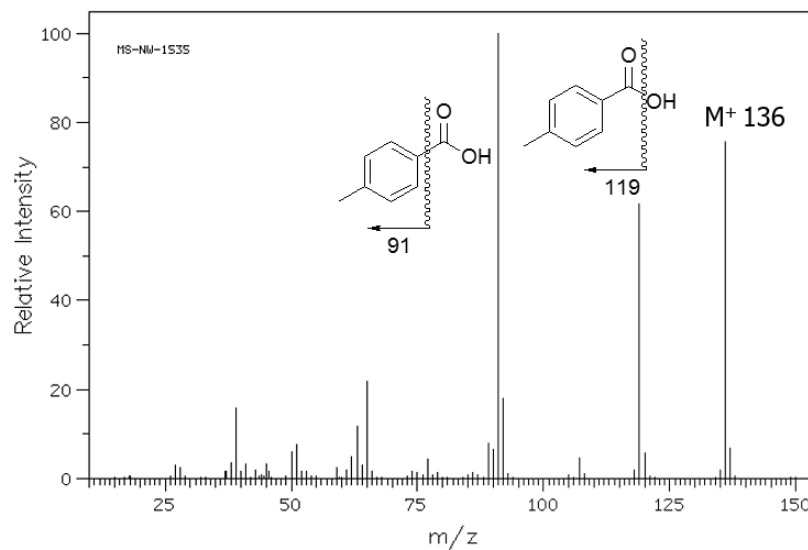
Example MS: esters (benzoic) – methyl *ortho*-toluate



Example MS: carboxylic acids (aliphatic) – pentanoic acid

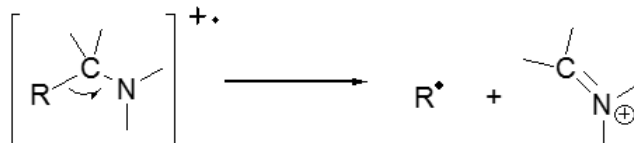


Example MS: carboxylic acids (aromatic) – *p*-toluic acid

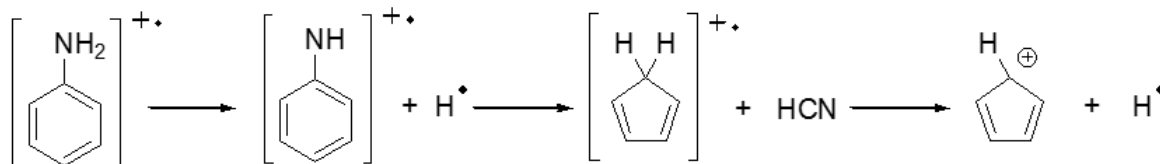


Análise Espectral de Aminas

- ✓ Principal modo de fragmentação é a segmentação α . Aminas 1^{árias} não ramificadas apresentam M-30 como pico diagnóstico:

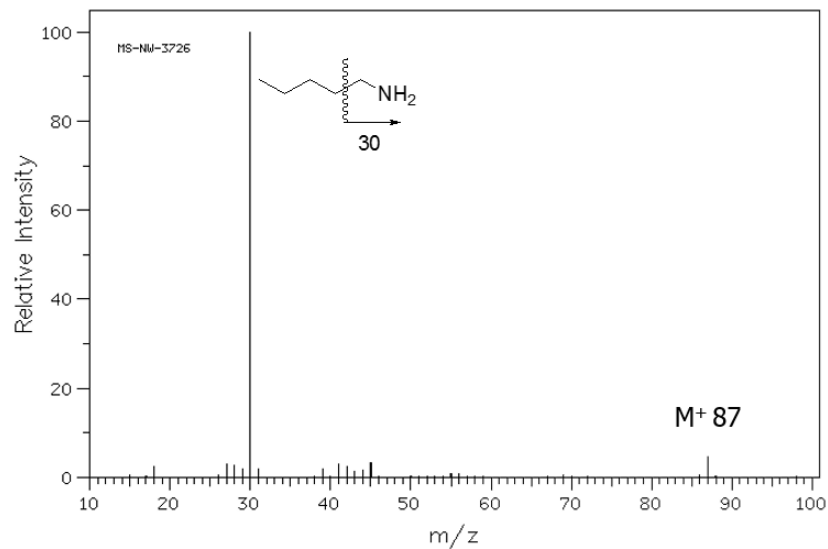


- ✓ Perda de H^\bullet e subsequente eliminação de HCN é característico de aminas aromáticas:

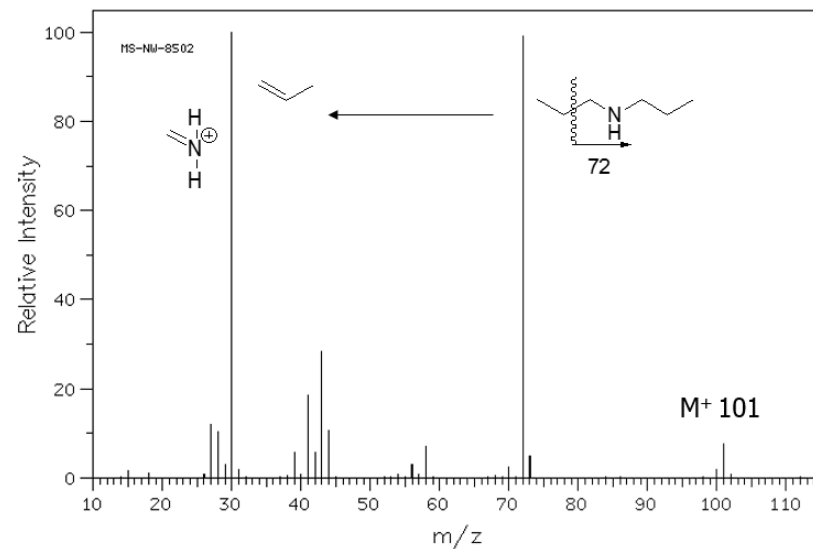


- ✓ Rearranjo de McLafferty **não** são frequentemente observados em aminas alifáticas, mas é observado em sistemas piridínicos com γ -H na cadeia lateral

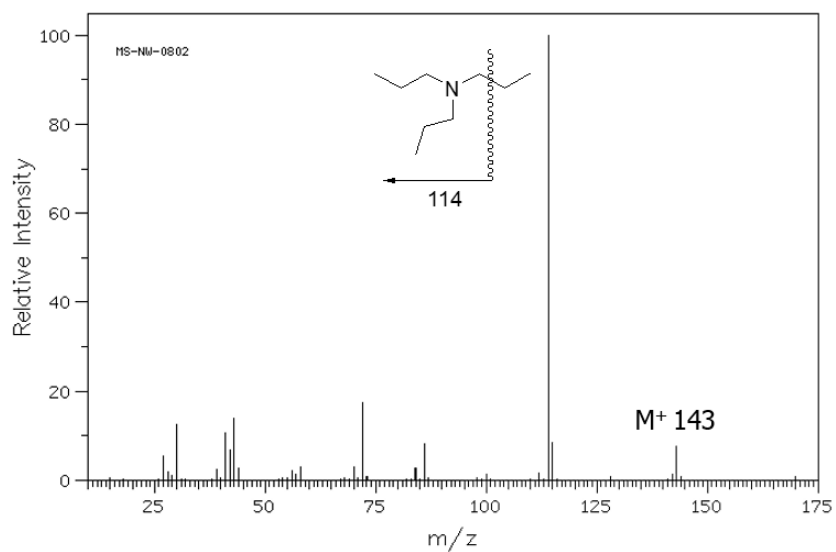
Example MS: amines, 1° – pentylamine



Example MS: amines, 2° – dipropylamine

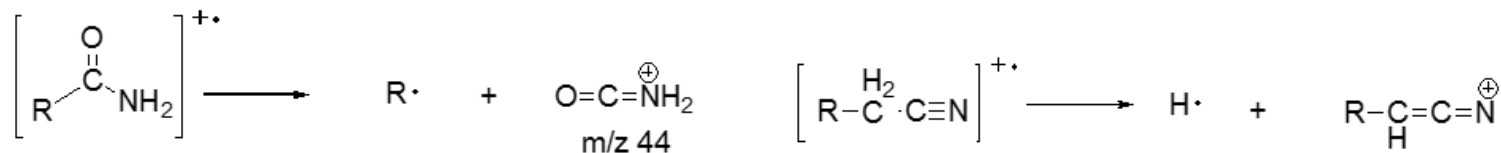


Example MS: amines, 3° – tripropylamine

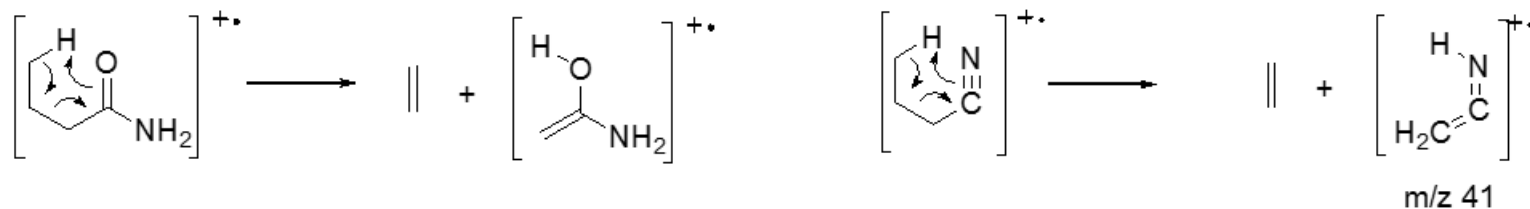


Análise Espectral de Amidas e Nitrilas

- ✓ Principal modo de fragmentação é a segmentação α :

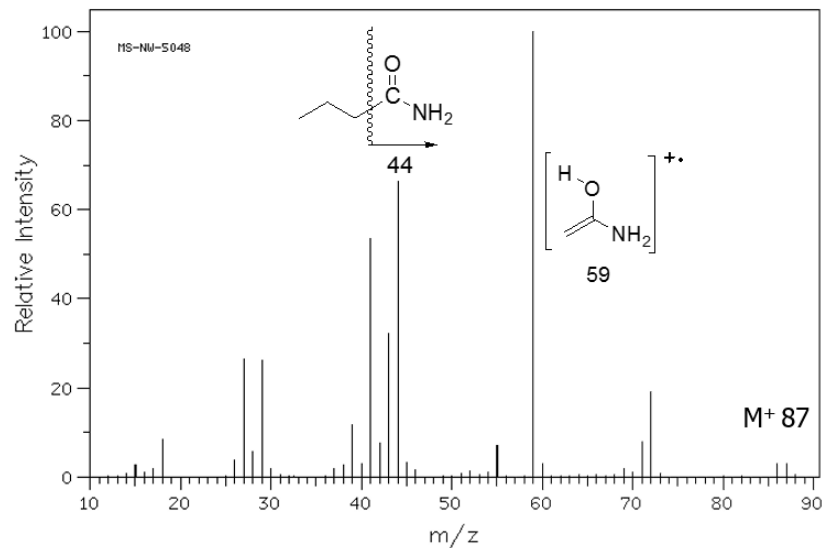


- ✓ Rearranjo de McLafferty são observados quando existem γ -H:

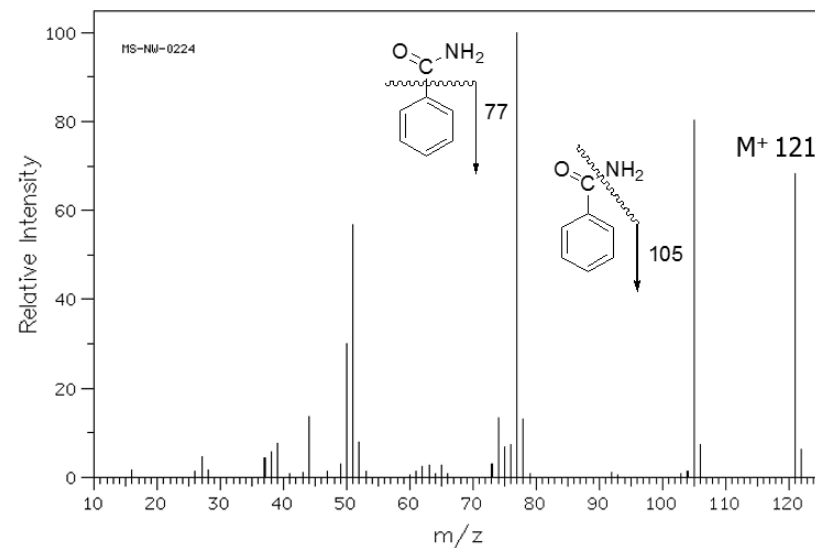


- ✓ Perda de HCN (M-27) também é observado para nitrilas.
- ✓ Nitrilas aromáticas apresentam M+ intenso, perda de HCN é comum (m/z 76) em oposição a perda de CN (m/z 77).

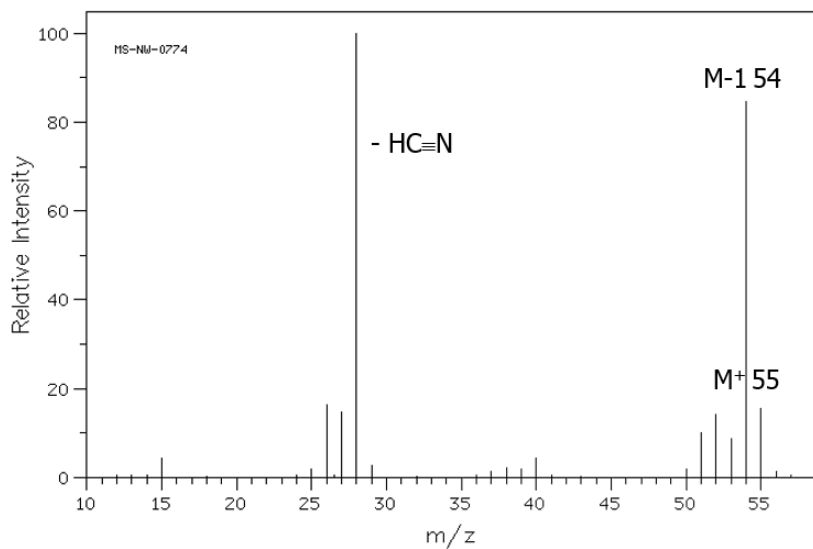
Example MS: amides – butyramide



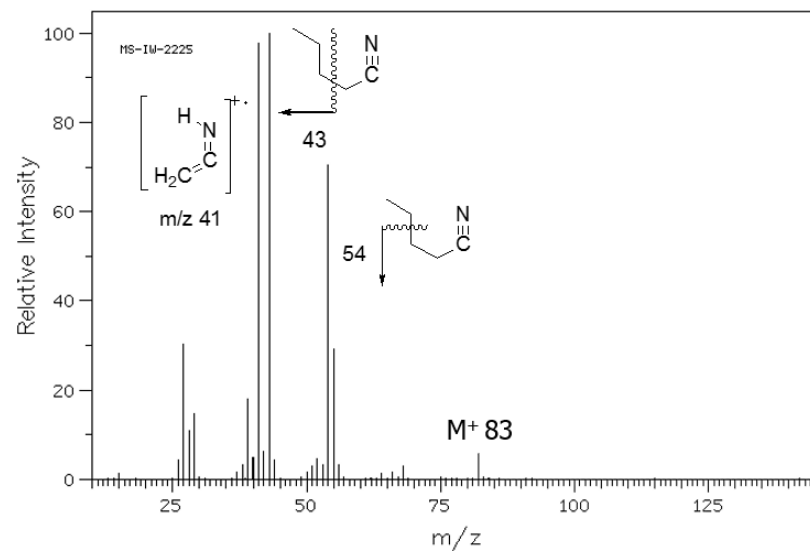
Example MS: amides (aromatic) – benzamide



Example MS: nitriles – propionitrile



Example MS: nitriles – valeronitrile (pentanenitrile)

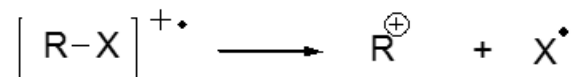


Análise Espectral de Haletos de Alquila

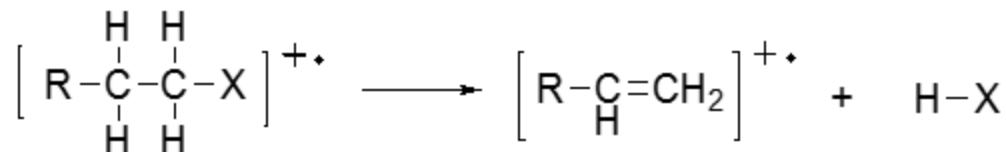
- ✓ RX normalmente apresentam M^+ razoáveis.
- ✓ Compostos contendo Cl e Br são os únicos que apresentam o pico de isótopos $M+2$ intensos. Compostos contendo F e I não;
- ✓ Para RCl a razão entre a intensidade de $M^+/M+2$ é de 3:1.
- ✓ Para RBr a razão entre a intensidade de $M^+/M+2$ é de 1:1.
- ✓ Valores apreciáveis de $M+4$, $M+6$, etc.... São devido a combinação de dois ou mais átomos de halogênio na molécula.

Análise Espectral de Haletos de alquila

- ✓ RX normalmente apresentam M^+
- ✓ Principal modo de fragmentação de RX é a perda de X^\cdot levando a formação de um carbocátion cuja intensidade do sinal é proporcional à sua estabilidade.

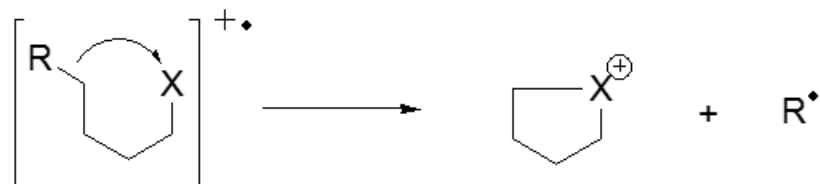


- ✓ Perda de HX é a segunda fragmentação mais comum :

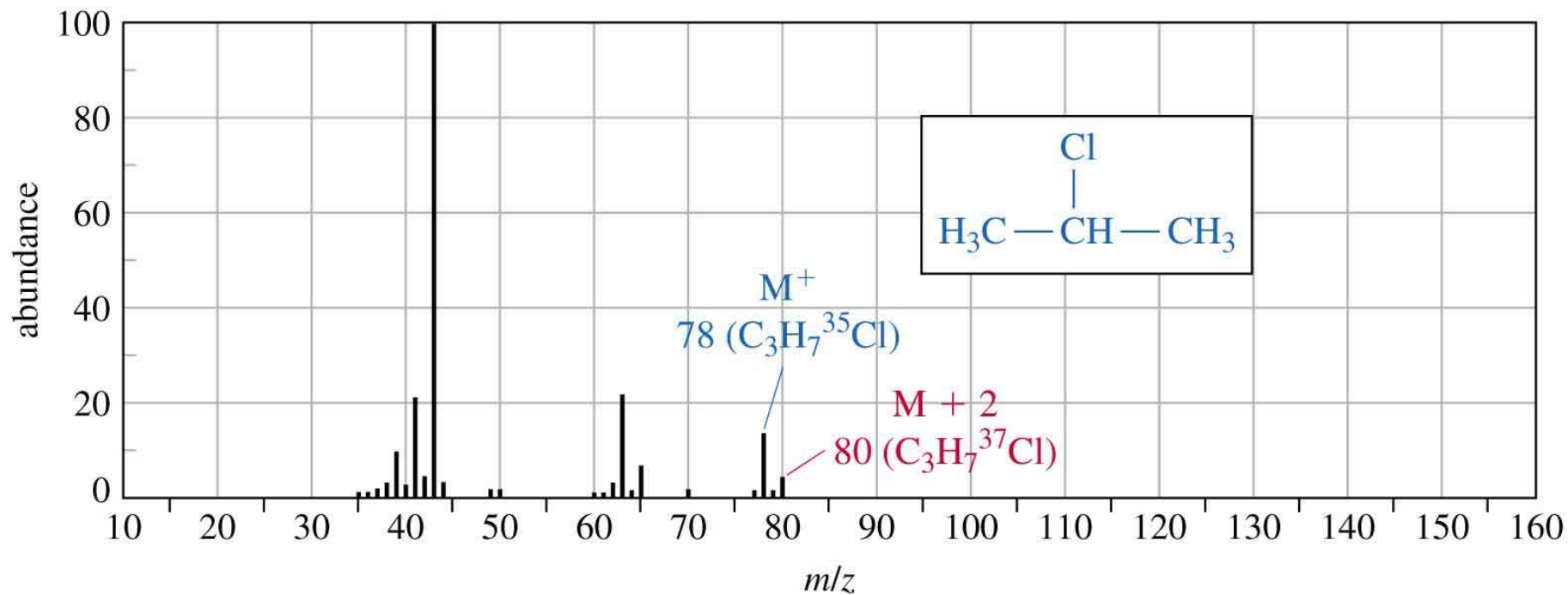


- ✓ Segmentação α . $\left[\begin{array}{c} H \\ | \\ R-C-X \\ | \\ H \end{array} \right]^{+\cdot} \longrightarrow R^\cdot + H_2C=X^{\oplus}$

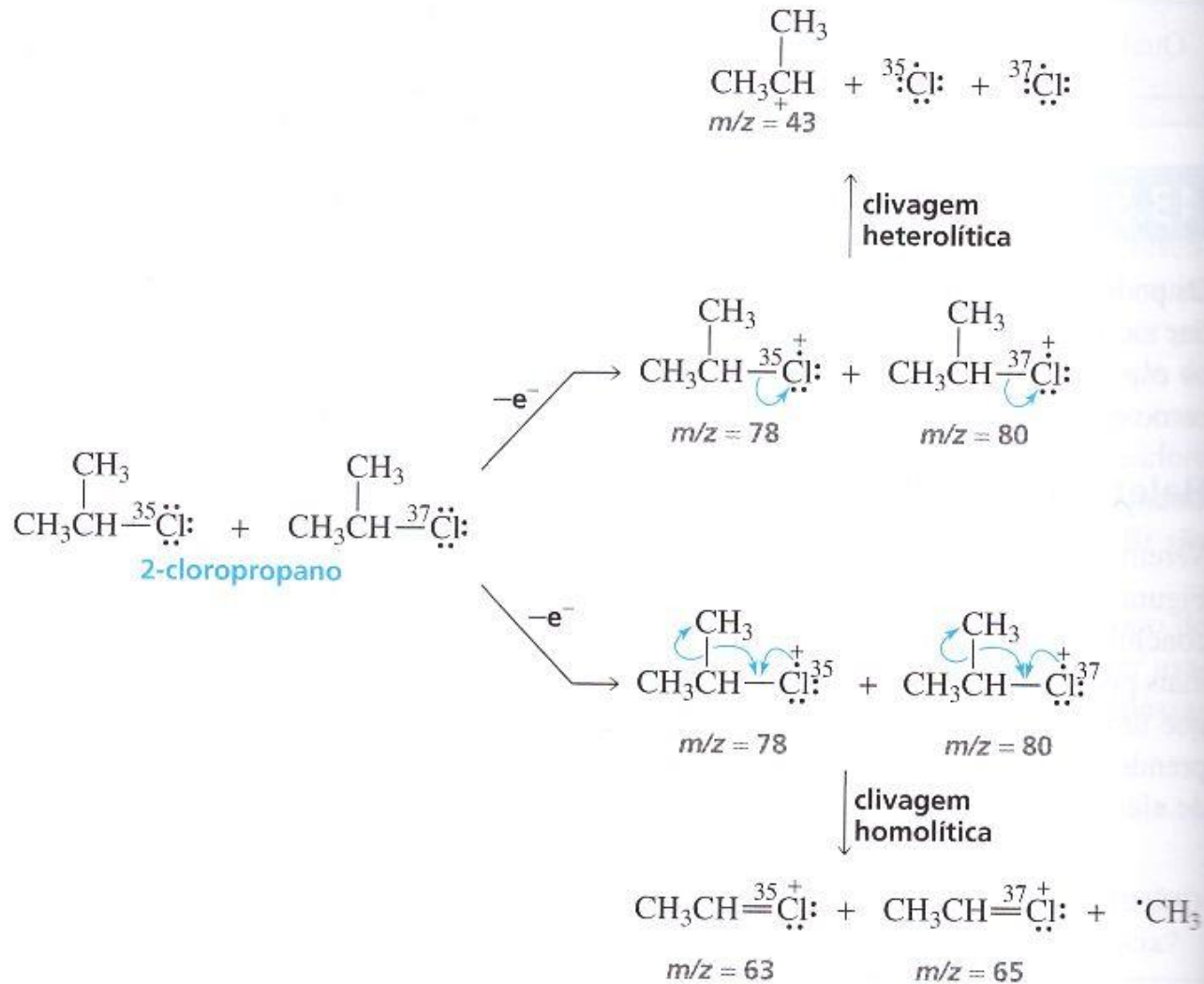
- ✓ Perda de cadeia lateral ($R > \delta$) para haletos de cadeia longa.



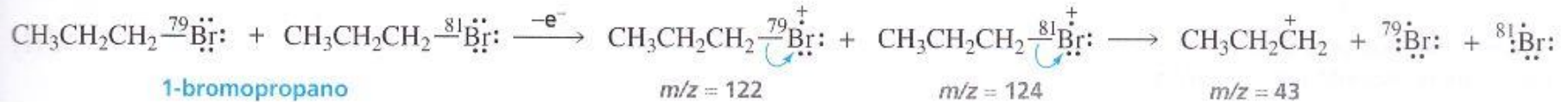
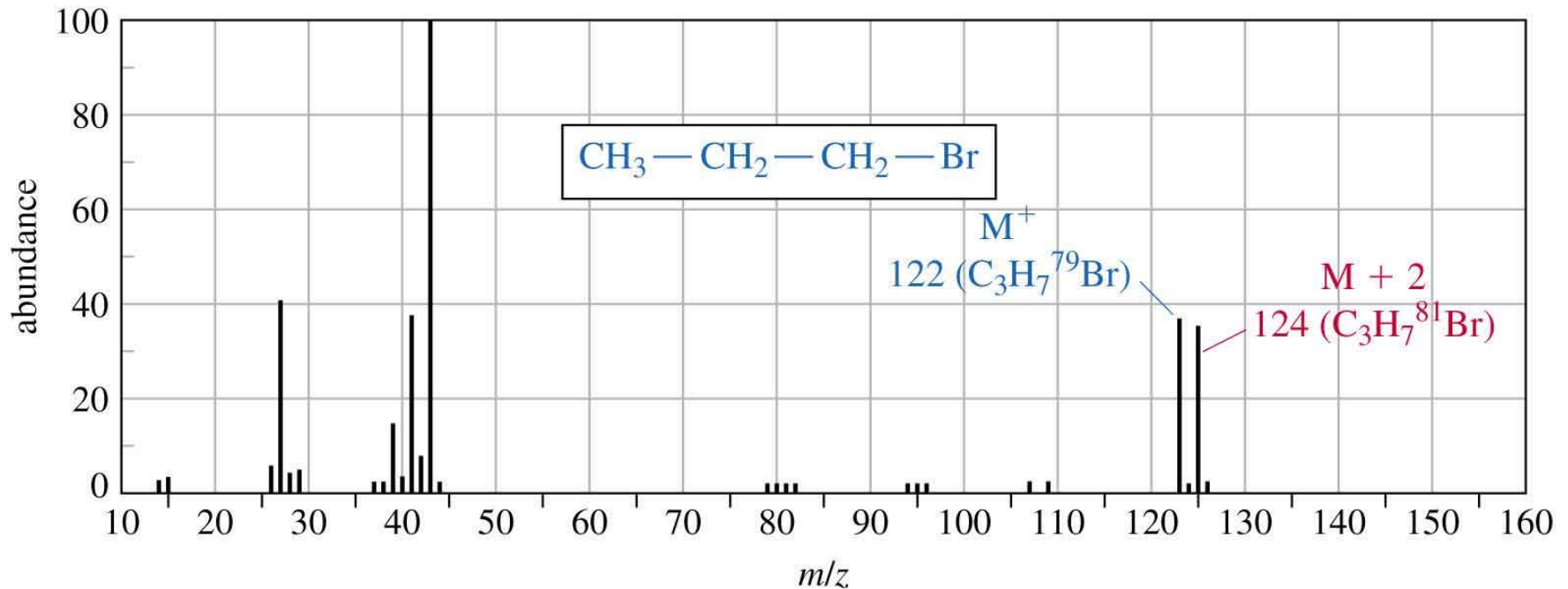
Espectro de massas do RX (X= Cl, Br, I)



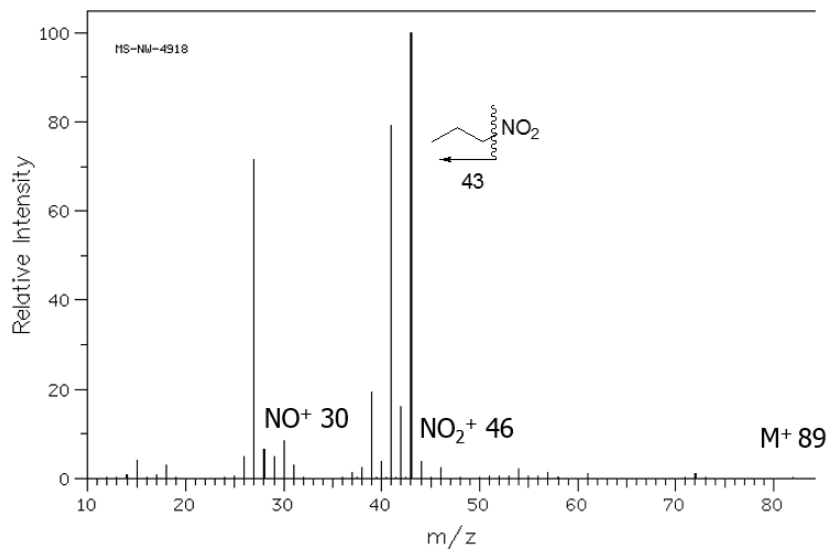
Proposta de Fragmentação para RCl



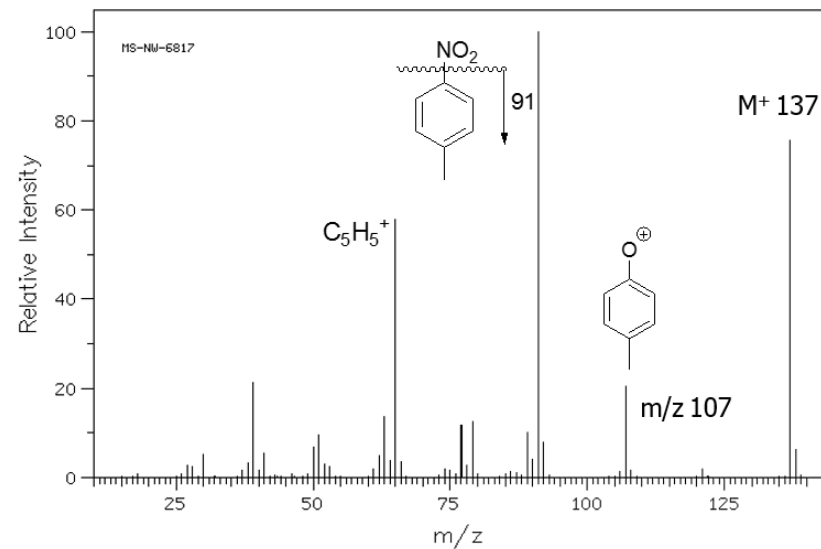
Espectro de massas de RBr



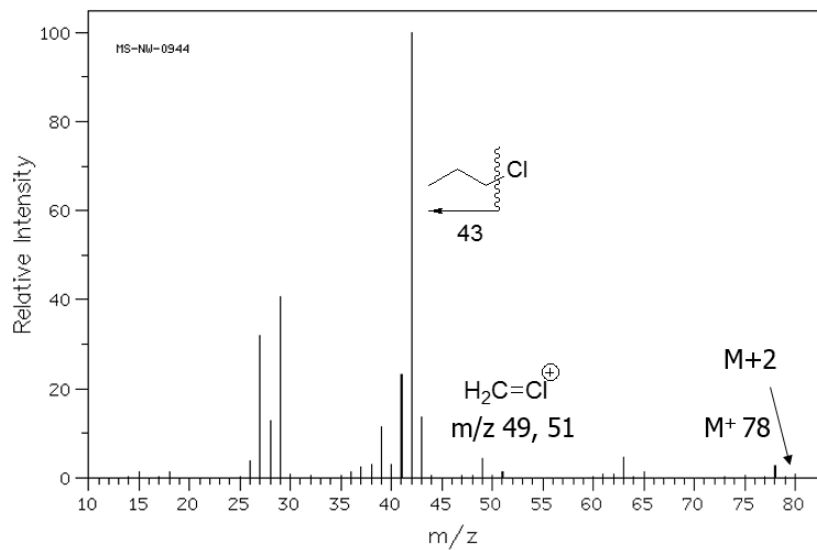
Example MS: nitro – 1-nitropropane



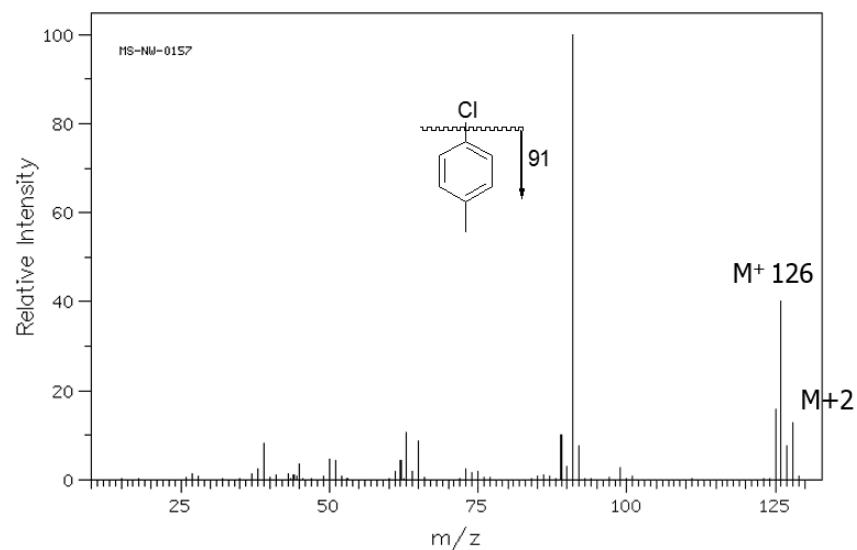
Example MS: nitro (aromatic) – *p*-nitrotoluene



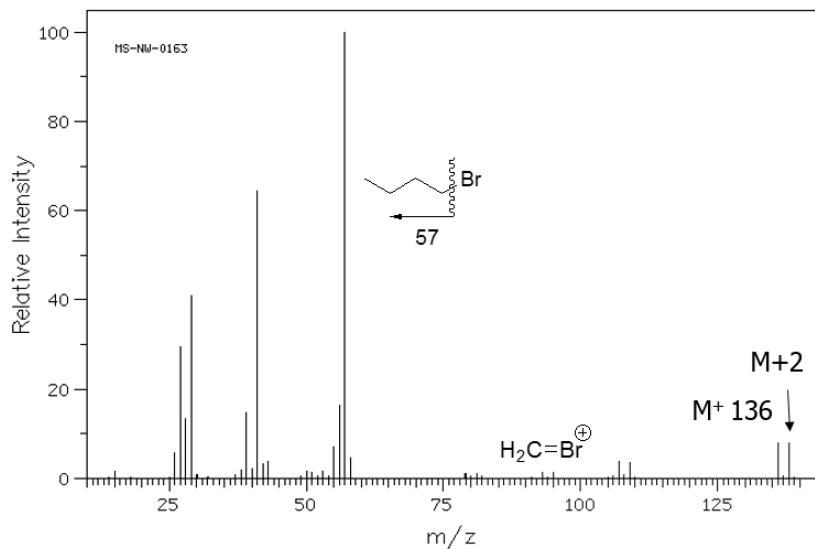
Example MS: chlorine – 1-chloropropane



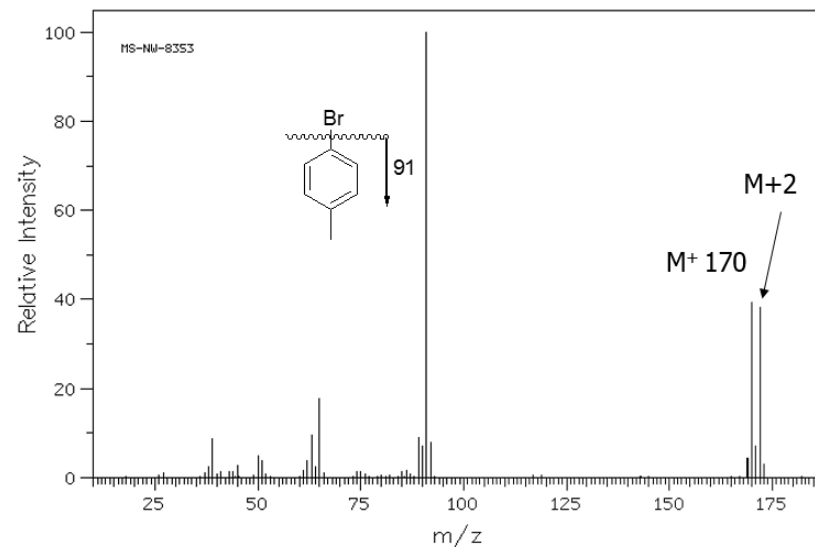
Example MS: chlorine – *p*-chlorotoluene



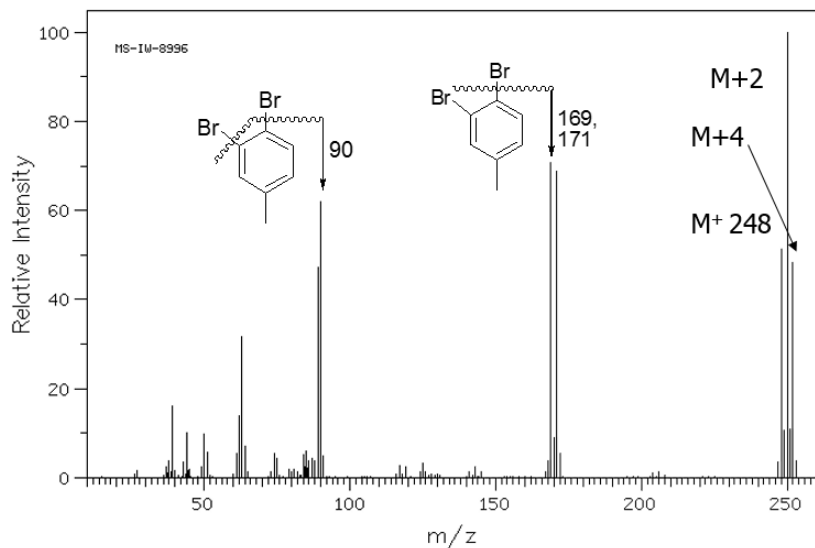
Example MS: bromine – 1-bromobutane



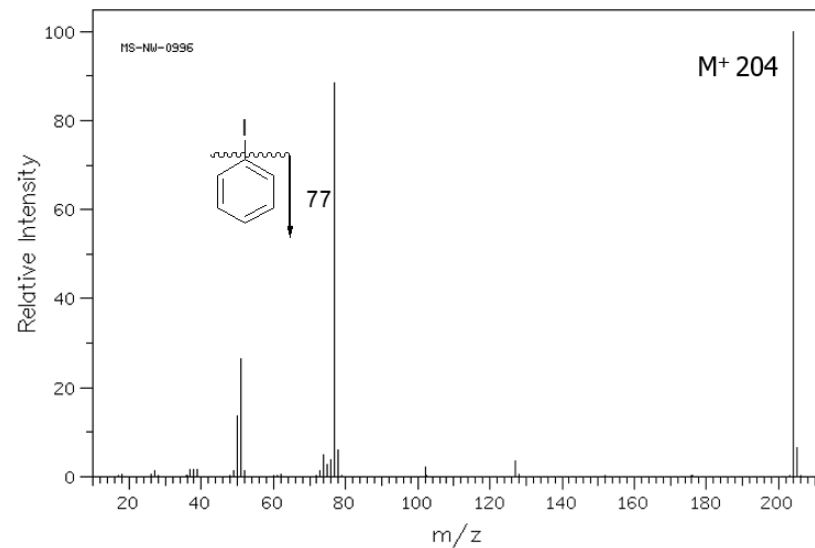
Example MS: bromine – *p*-bromotoluene



Example MS: multiple bromines – 3,4-dibromotoluene



Example MS: iodine – iodobenzene



Próxima aula....

Espectrometria
de Massas

Espectrometria de Massas

EXERCÍCIOS

