

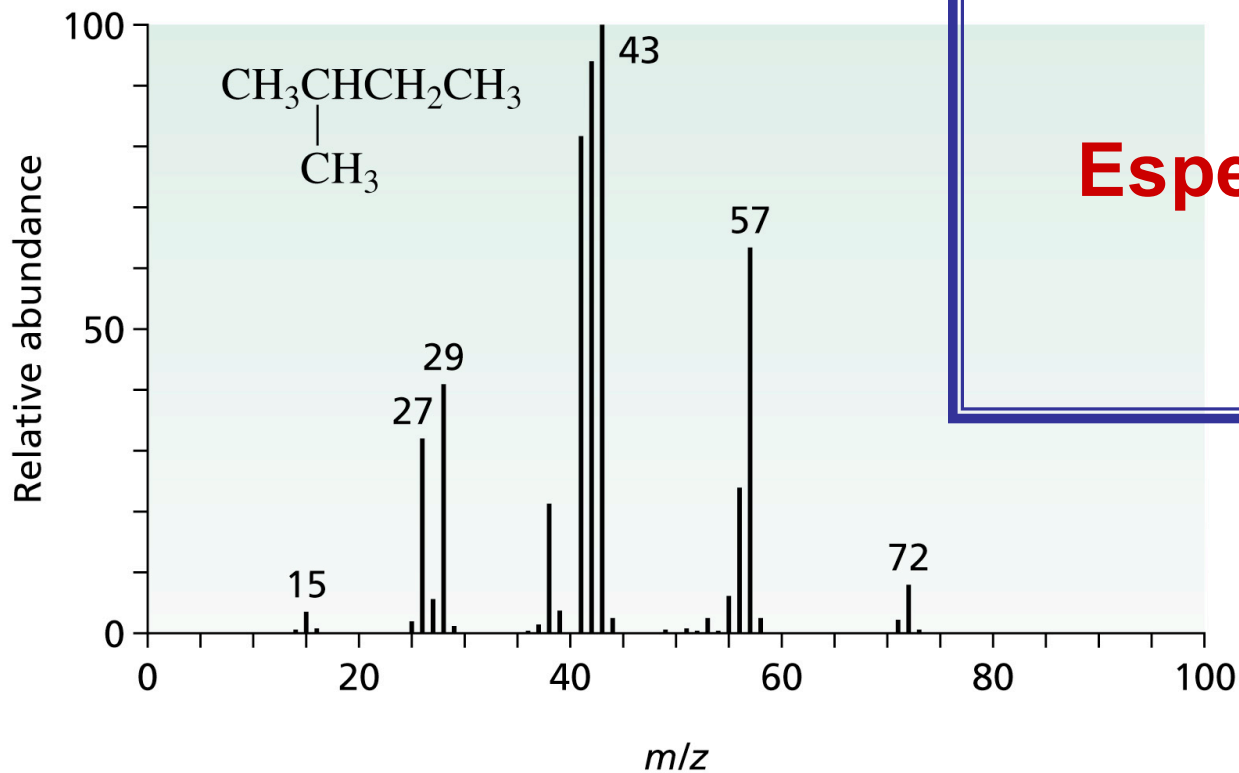
Organic Chemistry

4th Edition

Paula Yurkanis Bruice

Aula 3

Espectrometria de Massa



Irene Lee
Case Western Reserve University
Cleveland, OH
©2004, Prentice Hall

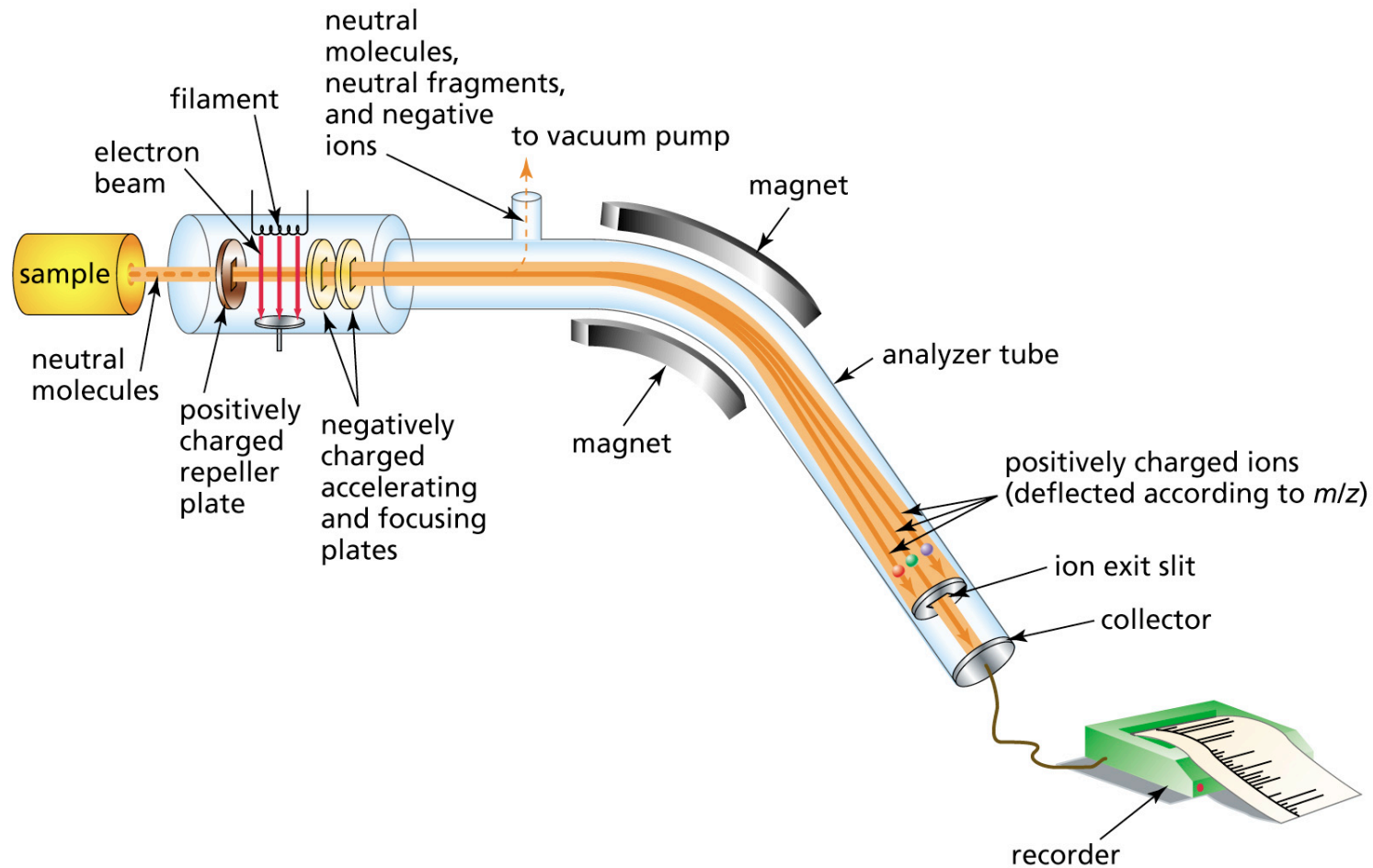
Informações Obtidas da Espectrometria de Massa

A massa molecular

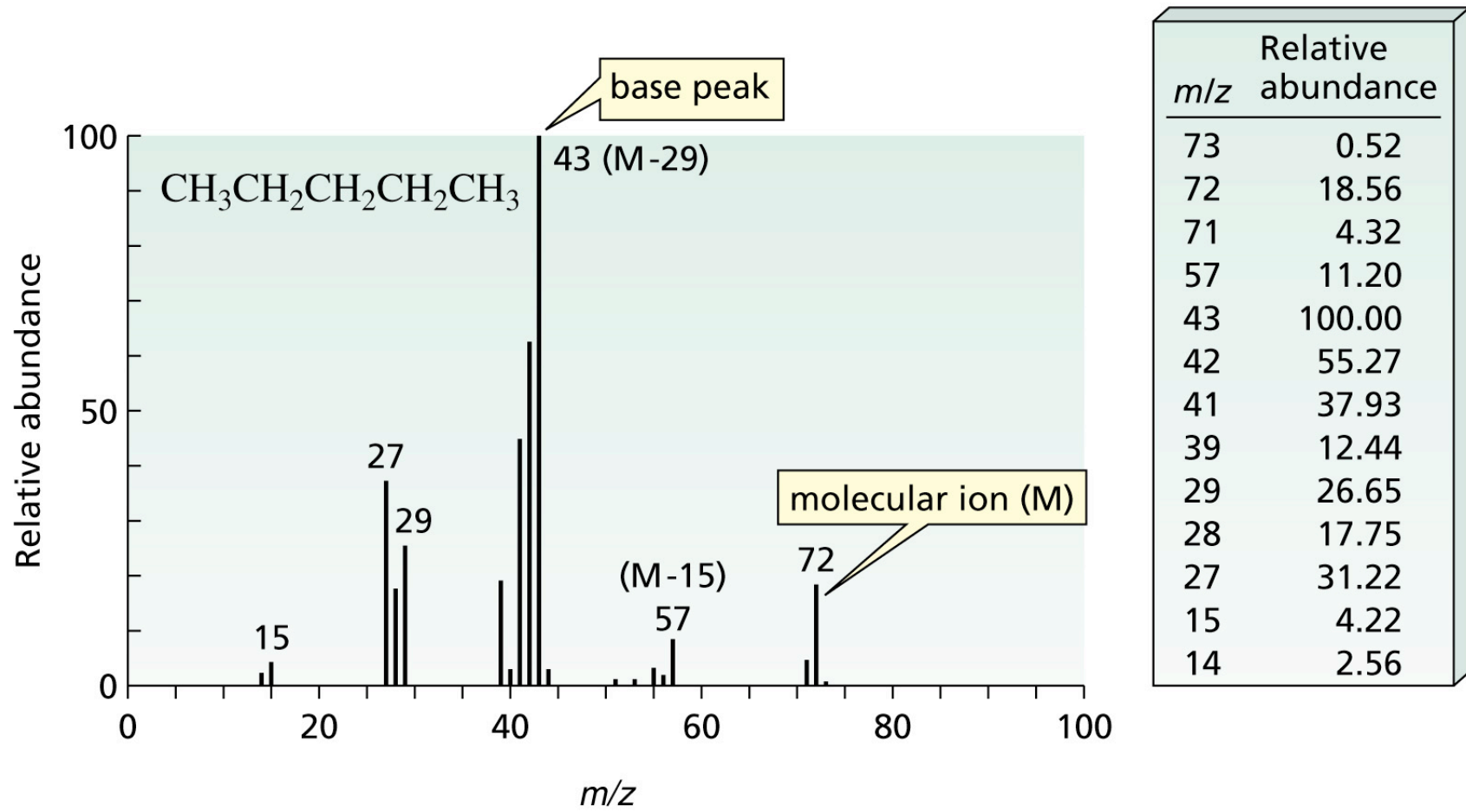
A fórmula molecular

Certos detalhes estruturais
do composto

Um Espectrômetro de Massa



Um espectro de massa detecta somente fragmentos com carga positiva

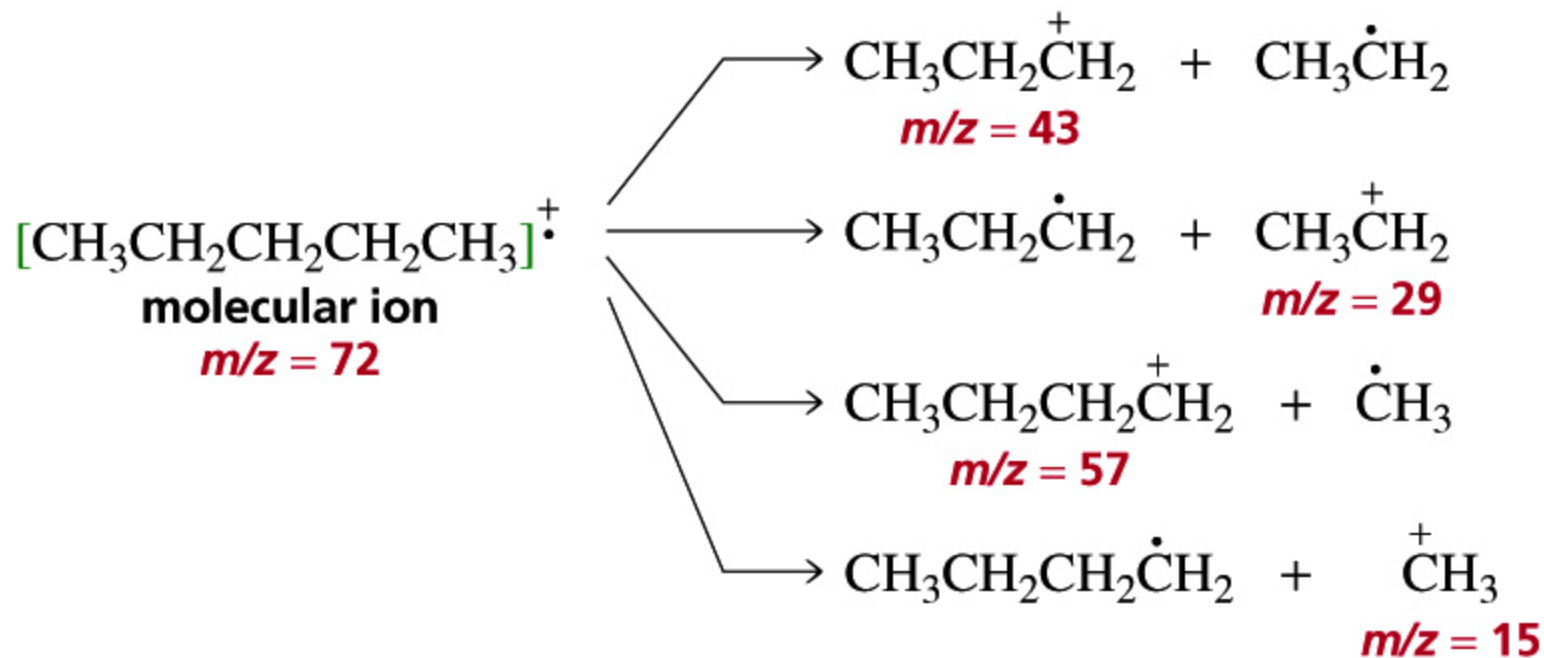


m/z = relação entre a massa e a carga do fragmento

- Massa molecular nominal: a massa molecular mais próxima de um número inteiro
- Cada valor m/z é a massa molecular nominal de um determinado fragmento
- O pico com o maior valor de m/z representa o íon molecular (M)
- Picos com valores m/z menores, chamados picos de fragmentação, representam fragmentos carregados positivamente da molécula

- O pico base é o pico de maior intensidade, pois tem a maior abundância
- Ligações mais fracas quebram preferencialmente
- Ligações que se quebram para formar fragmentos mais estáveis têm preferência

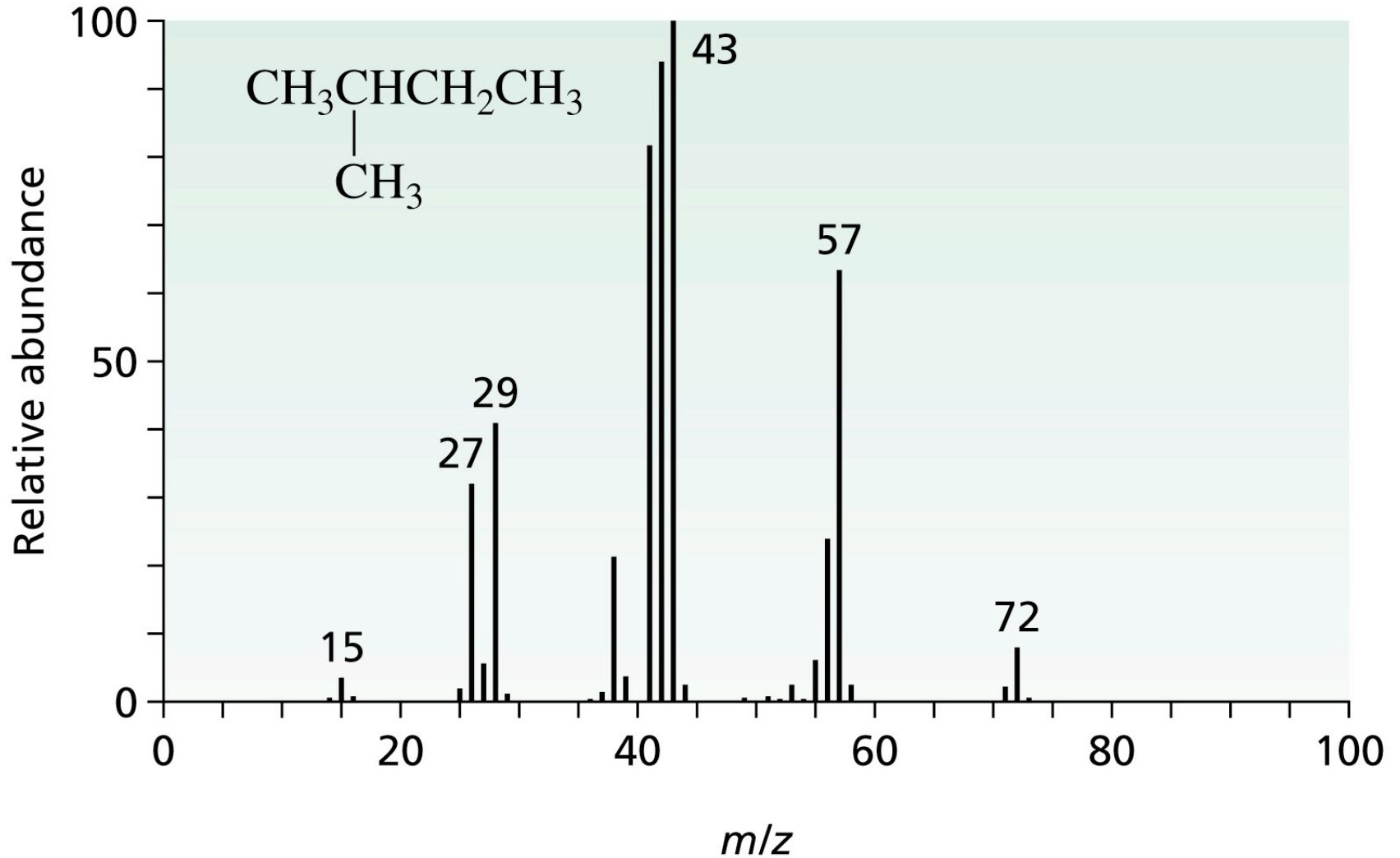
O pico base $m/z = 43$ no espectro de massa do pentano indica a preferência de fragmentação em C-2 do que em C-3



Carbocátions podem sofrer fragmentações adicionais



O 2-metilbutano tem a mesma massa molecular do que o pentano, mas o pico em $m/z = 57$ ($M - 15$) é mais intenso



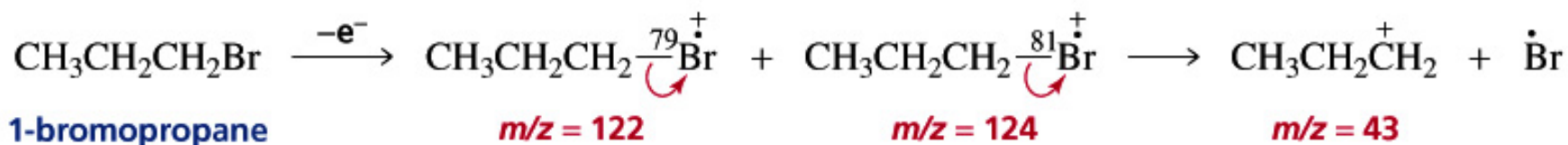
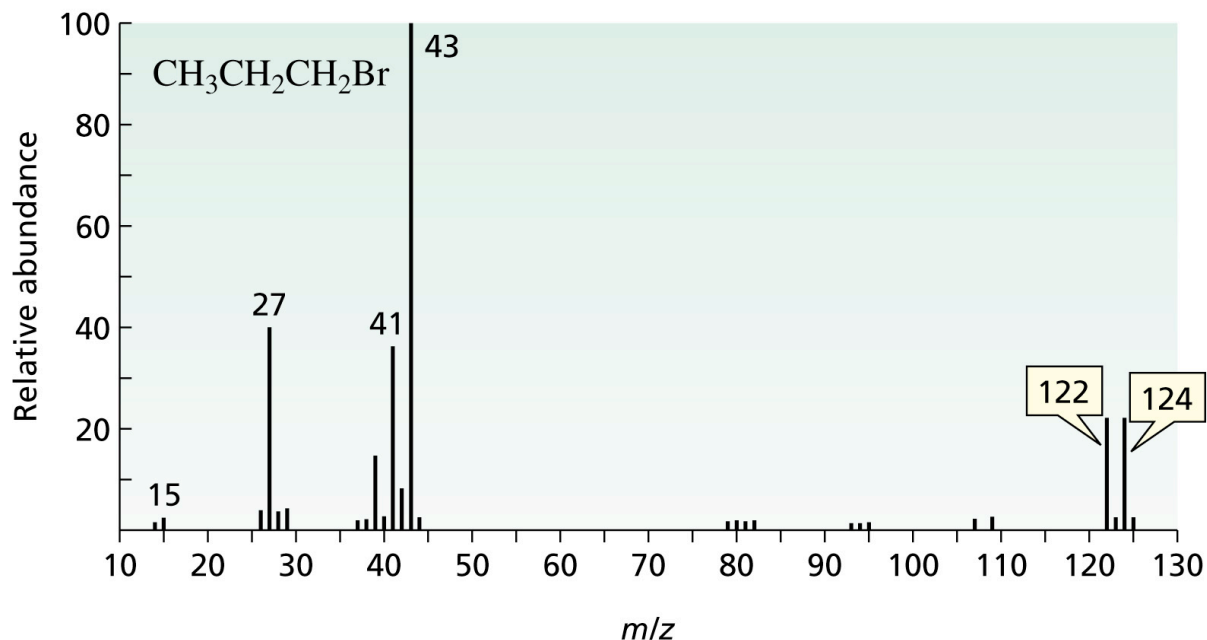
Isótopos na Espectroscopia de Massa

- picos atribuídos à isótopos ajudam na identificação estrutural do composto
- picos $M + 2$: contribuição do ^{18}O ou de dois átomos pesados na mesma molécula
- um pico grande $M+2$ sugere um composto contendo cloro ou bromo: um cloro se $M+2$ é $1/3$ da altura de M ; um bromo, se $M+2$ é da mesma altura que M
- para calcular as massas molares de fragmentos e moléculas, a massa atômica de um isótopo único deve ser usada

Table 13.2 The Natural Abundance of Isotopes Commonly Found in Organic Compounds

Element	Natural abundance			
Carbon	^{12}C 98.89%	^{13}C 1.11%		
Hydrogen	^1H 99.99%	^2H 0.01%		
Nitrogen	^{14}N 99.64%	^{15}N 0.36%		
Oxygen	^{16}O 99.76%	^{17}O 0.04%	^{18}O 0.20%	
Sulfur	^{32}S 95.0%	^{33}S 0.76%	^{34}S 4.22%	^{36}S 0.02%
Fluorine	^{19}F 100%			
Chlorine	^{35}Cl 75.77%		^{37}Cl 24.23%	
Bromine	^{79}Br 50.69%		^{81}Br 49.31%	
Iodine	^{127}I 100%			

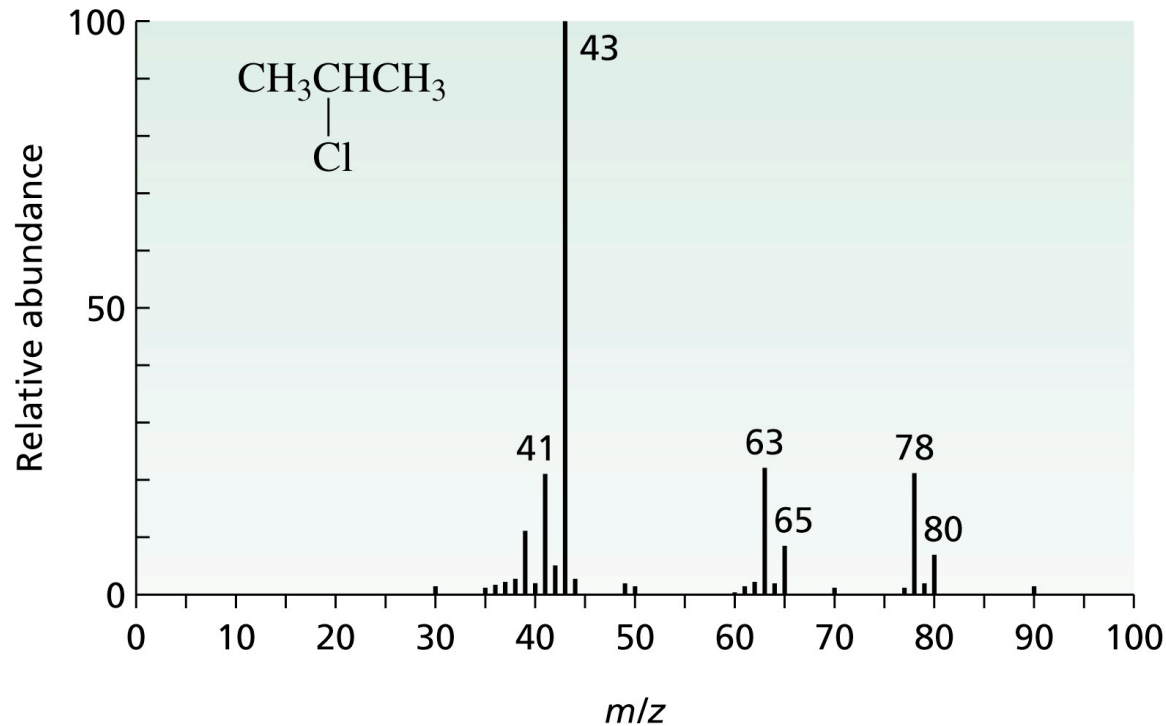
Espectro de Massa do Bromopropano



A ligação mais fraca é a C–Br

O pico base está em $m/z = 43$ [$M - 79$ ou $(M + 2) - 81$]

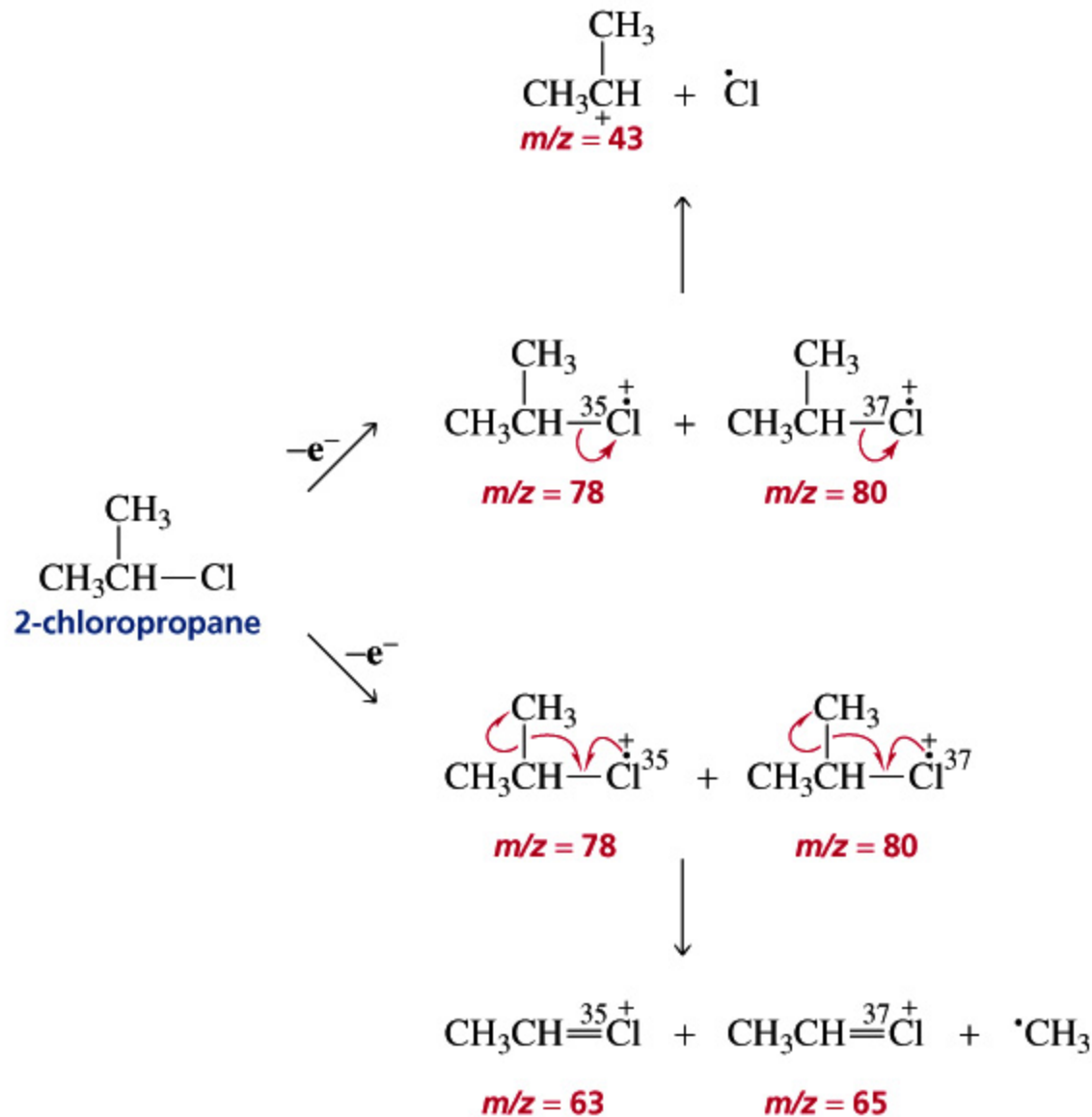
O Espectro de Massa do 2-Cloropropano



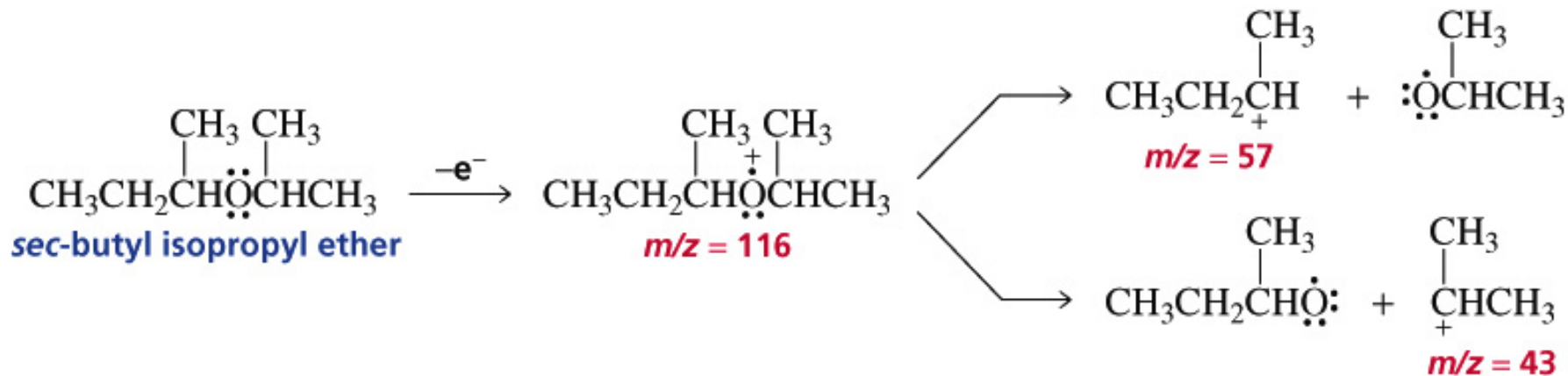
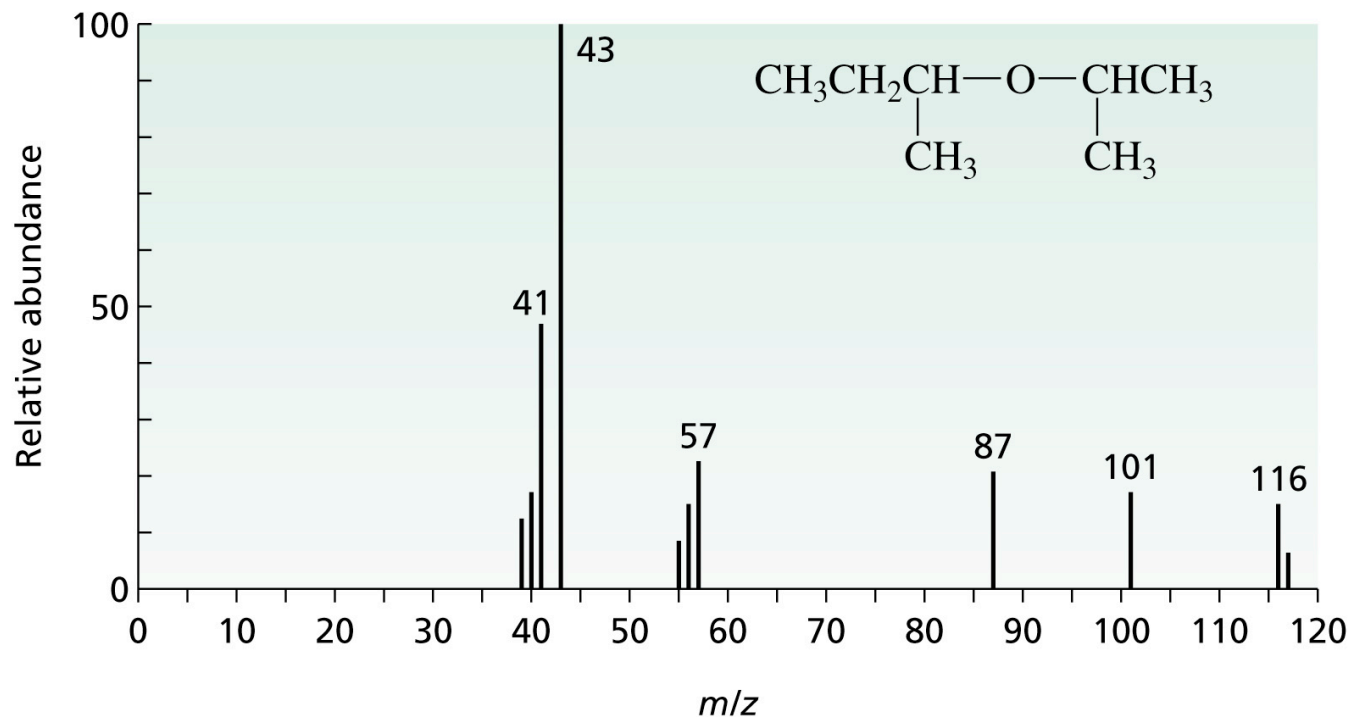
O composto contém um cloro, pois há um pico $M+2$ com $1/3$ da altura do pico do íon molecular

Os picos em $m/z = 63$ e 65 , na proporção de 3:1 indicam a presença de um átomo de cloro

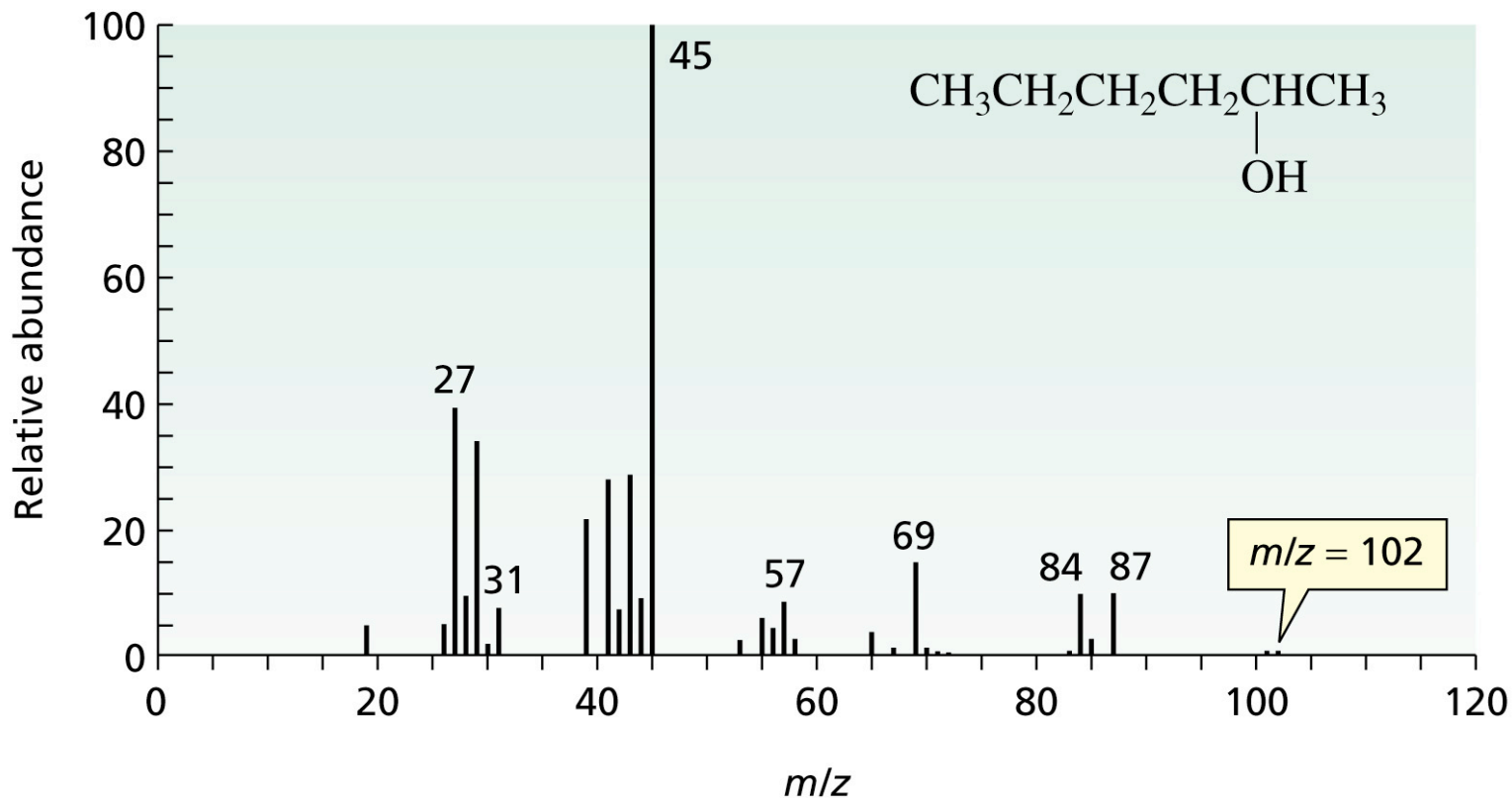
A clivagem α resulta da clivagem homolítica da ligação C–C no carbono α

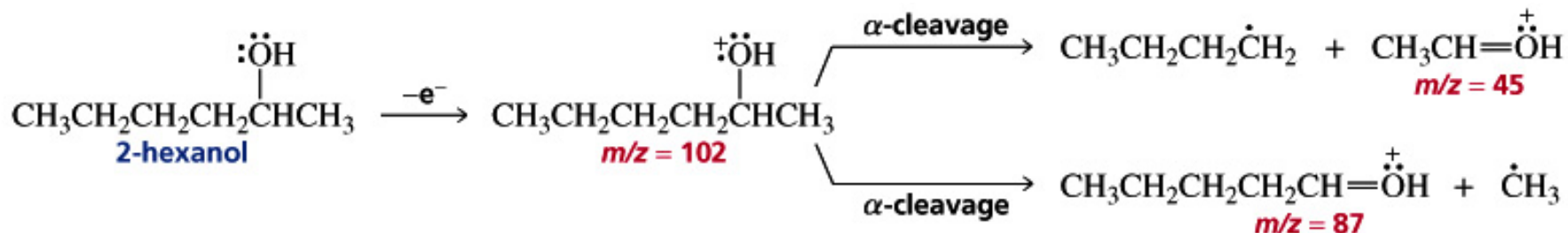


O Padrão de Fragmentação de Éteres



A Fragmentação de Álcoois

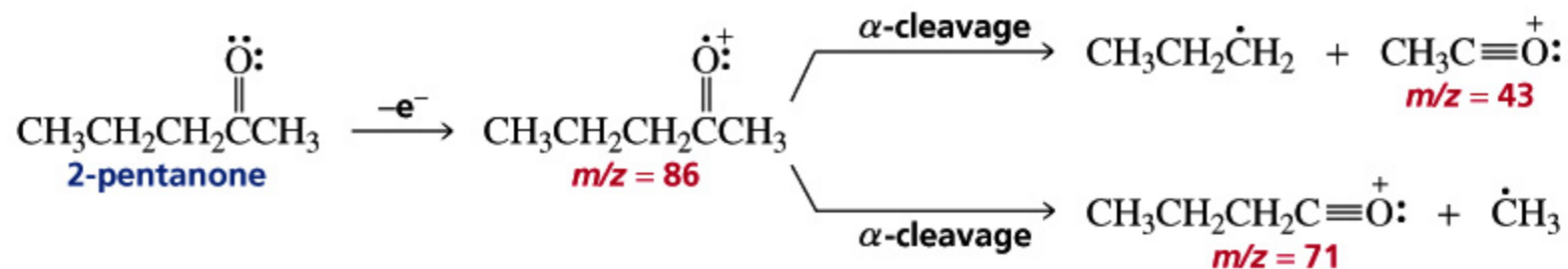




A fragmentação de haletos de alquila, álcoois e éteres é similar

Padrão de Fragmentação de Cetonas

Um pico molecular intenso



Rearranjo de McLafferty pode ocorrer

