Tema 1

Espectrometría de masas

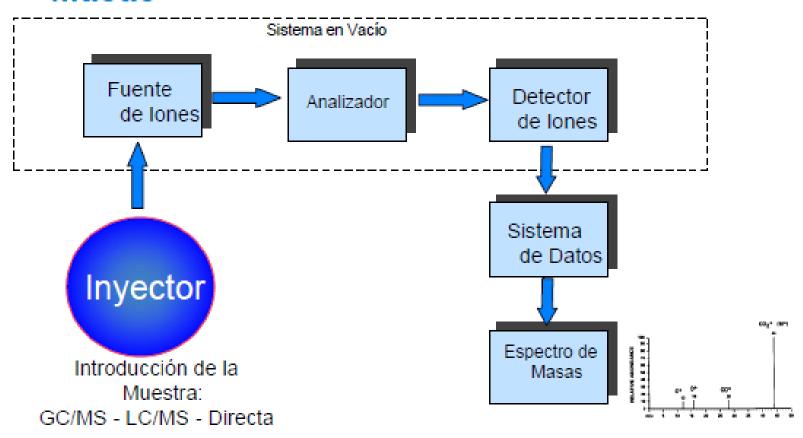




La espectrometría de masas (EM) no es una técnica espectroscópica en sentido estricto, puesto que <u>no</u> implica absorción de radiación electromagnética.

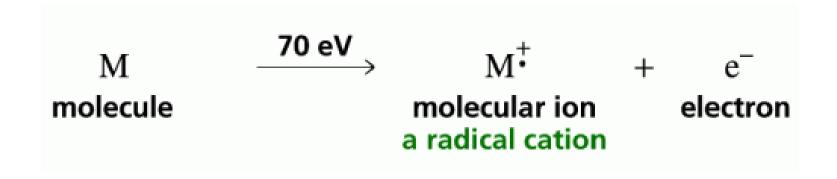
La EM permite utilizar cantidades de muestra inferiores a los nanogramos (10⁻⁹ gramos).

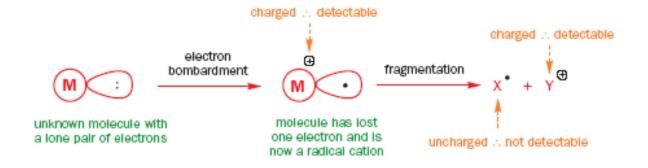
Diagrama de un Espectrómetro de Masas

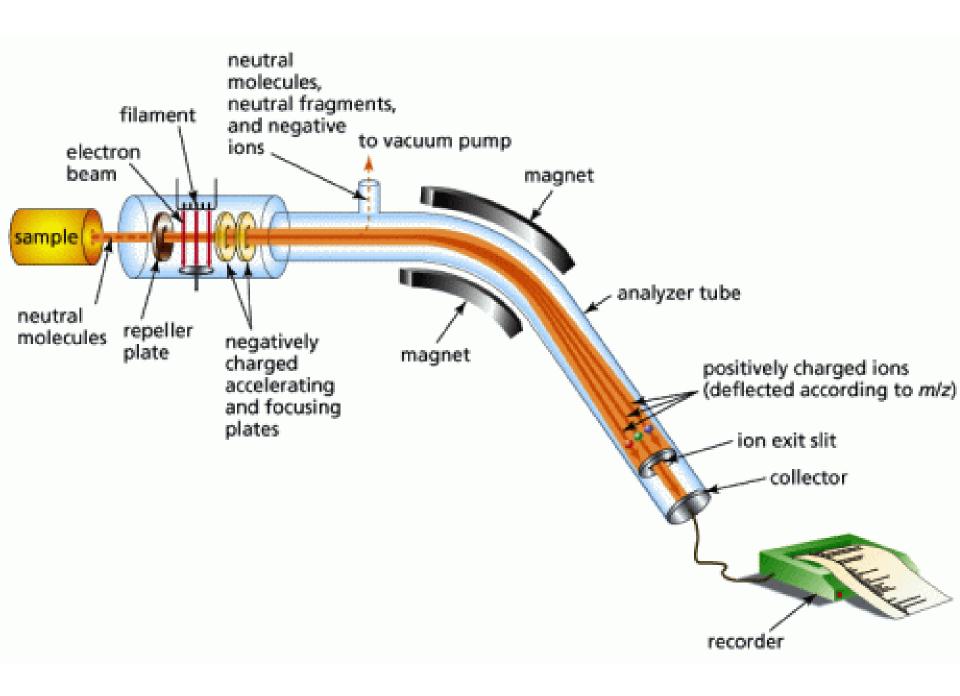


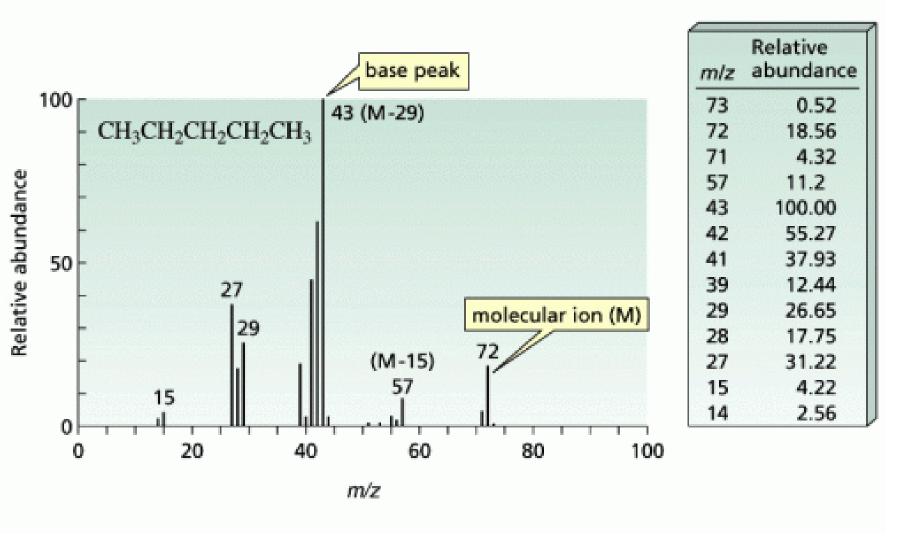
En El se introduce una molécula en la cámara de ionización y se bombardea con una corriente de electrones:

La molécula se ioniza- pierde un electrón dando lugar a la formación de un ión-radical









La intensidad de los picos nos indica la cantidad relativa de iones que poseen dicha relación masa/carga.

La intensidad de los picos nos indica la cantidad relativa de iones que poseen dicha relación masa/carga.

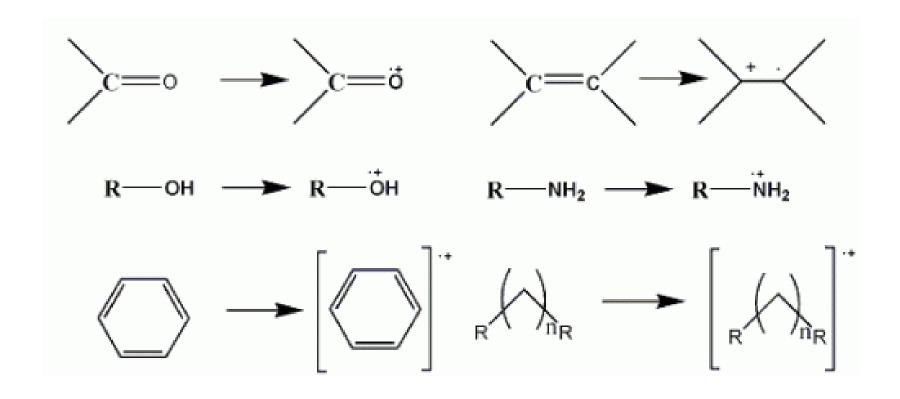
La separación de los diferentes iones se basa en la relación:

$$m/z = H^2R^2/2V$$

H es la intensidad del campo magnético; R el radio de deflexión del tubo analizador V es el potencial de aceleración utilizado.

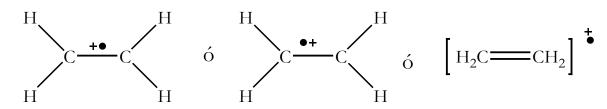
Como curiosidades indicaremos que la velocidad de los iones suele ser de unos 100 Km/seg, que el radio de deflexión (R) suele ser de unos 35-50 cm y el tubo analizador suele ser un sector esférico de aproximadamente un metro de longitud.

El electrón que se pierde es el de menor potencial de ionización; así se obtendrán unas estructuras como las que se muestran:

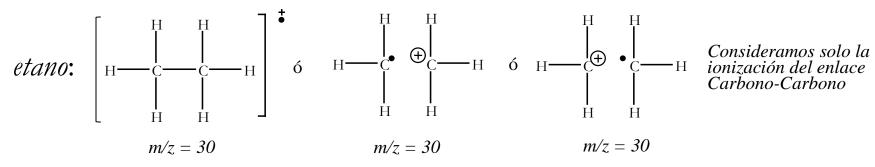


Notación para los iones en EM

etileno:

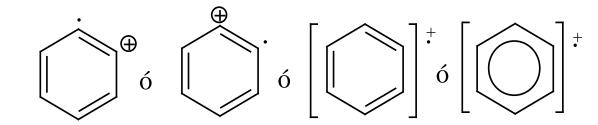


Debe tenerse en cuenta que son más fáciles de remover los electrones π que los σ .

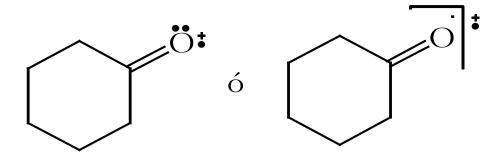


La notación entre corchetes, si bien es muy utilizada no refleja la realidad pura, indica un total de 15 electrones sigma, mientras que las otras son algo más correctas al indicar solamente 13.

benceno:



ciclohexanona:



clorociclohexano:

En los dos últimos ejemplos, los electrones n son los más fáciles de remover.

Sobre el ión molecular...

- •Generalmente es el ión con mayor masa de los que aparecen en el espectro sin tener en cuenta los picos isotópicos
- •Debe contener todos los elementos presentes en sus fragmentos
- •Debe corresponder al ión con el potencial de ionización más bajo
- •Su relación *m/z* es:

par cuando no posee Nitrógeno o posee un número par de ellos; impar cuando posee un número impar de átomos de Nitrógeno (Regla del nitrógeno)

- •Las diferencias de masa entre el ión molecular y los fragmentos que aparecen en el espectro deben ser químicamente lógicas
- •La abundancia relativa de los fragmentos depende de la naturaleza química del producto

Cualitativa y aproximadamente la intensidad del ión molecular se relaciona con el grupo principal presente en la molécula :

Compuestos aromáticos > olefinas conjugadas > compuestos alicíclicos > sulfuros > hidrocarburos lineales > mercaptanos > cetonas > aminas > esteres > éteres > ácidos carboxílicos > hidrocarburos ramificados > alcoholes

Cuando se obtiene un espectro de <u>masas de alta</u> <u>resolución (HRMS)</u> es posible distinguir entre fórmulas de muy aproximadas



En HRMS se puede utilizar el ión molecular para determinar la fórmula molecular de la sustancia

En la siguiente tabla se muestran algunas diferencias de masas de combinaciones atómicas para el pico de masa (redondeada) 43.

| Combinación atómica | Masa exacta |
|---------------------------------|-------------|
| CHNO | 43.0058 |
| C ₂ H ₃ O | 43.0184 |
| CH ₃ N ₂ | 43.0269 |
| C_2H_5N | 43.0421 |
| C_3H_7 | 43.0547 |

En esta tabla se muestra la causa de tales diferencias, que no es otra que la masa exacta de los elementos debido a la distribución isotópica de los

mismos

| Elemento | Peso Atómico | Isótopos | Abundancia relativa (%) | Masa atómica |
|-----------|-----------------|--|--------------------------------|--|
| Hidrógeno | 1.00794 | ¹ H ² H | 100 0.015 | 1.00783 2.01410 |
| Carbono | 12.01115 | ¹² C ¹³ C | 100 1.12 | 12.00000 13.00336 |
| Nitrógeno | 14.0067 | ¹⁴ N ¹⁵ N | 100 0.366 | 14.0031 15.0001 |
| Oxígeno | 15.9994 | 16O 17O 18O | 100 0.037 0.240 | 15.9949 16.9991 17.9992 |
| Fluor | 18.9984 | ¹⁹ F | 100 | 18.9984 |
| Silicio | 28.0855 | ²⁸ Si ²⁹ Si ³⁰ Si | 100 5.110 3.38.5 | 27.9769 28.97.65 29.9738 |
| Fósforo | 30.9738 | ³¹ P | 100 | 30.9738 |
| Azufre | 32.066 | 32S 33S 34S 36S | 100 0.789 4.438 0.018 | 31.9721 32.9715 33.9669 35.9677 |
| Cloro | 35.4527 | ³⁵ Cl ³⁷ Cl | 100 32.399 | 34.9689 36.9659 |
| Bromo | 79.9094 | ⁷⁹ Br ⁸¹ Br | 100 97.940 | 78.9183 80.9163 |
| Iodo | 126.9045 | ¹²⁷ I | 100 | 126.9045 |

Han sido compiladas tablas que listan todas las combinaciones razonables de C, H, N y O para un peso molecular que varía en la tercera o cuarta cifra decimal

ejemplo.....

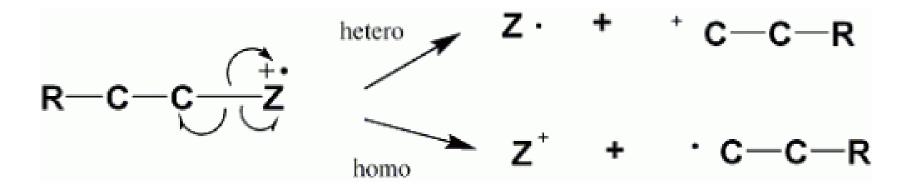
| Fórmula | M + 1 | M + 2 | Peso molecular |
|--|---|--|--|
| Language in all 1/2 cars | | | ALBERTA SERVICE SERVIC |
| C,HN,O3 | 3,36 | 0,24 | 83,0120 |
| | 3,74 | 0,06 | 83,0359 |
| C,HNO, | 3,72 | 0,45 | 83,0007 |
| C ₃ H ₃ N ₂ O | 4,09 | 0,27 | 83,0246 |
| | 4,47 | 0,08 | 83,0484 |
| | 4,45 | 0,48 | 83,0133 |
| | 4,82 | 0,29 | 83,0371 |
| | 5,20 | 0,11 | 83,0610 |
| | 5,55 | 0,33 | 83,0497 |
| | 5.93 | 0,15 | 83,0736 |
| C ₆ H ₁₁ | 6,66 | 0,19 | 83,0861 |
| CN ₄ O | 2,65 | 0,23 | 84,0073 |
| C,N,O, | 3,00 | 0,43 | 83,9960 |
| C,H,N,O | 3,38 | 0,24 | 84,0198 |
| C ₂ H ₄ N ₄ | 3,75 | 0,06 | 84,0437 |
| C,O, | 3,36 | 0,64 | 83,9847 |
| | 3,73 | 0,45 | 84,0085 |
| | 4,11 | 0,27 | 84,0324 |
| | 4,48 | 0,08 | 84,0563 |
| | 4,46 | 0,48 | 84,0211 |
| | 4,84 | 0,29 | 84,0449 |
| | 5,21 | 0,11 | 84,0688 |
| C,H,O | 5,57 | 0,33 | 84,0575 |
| C ₅ H ₁₀ N | 5,94 | 0,15 | 84,0814 |
| | 6,68 | 0,19 | 84,0939 |
| C, | 7,56 | 0,25 | 84,0000 |
| | C2H3N4 C3HNO2 C3H3N2O C3H3N3 C4H3O2 C4H5NO C4H7N2 C5H7O C5H9N C6H11 CN4O C2N2O2 C2H2N3O C2H4N4 C3O3 C3H2NO2 C3H4N2O C3H6N3 C4H4O2 C4H6NO C4H8N2 C4H8N0 C4H8N0 C4H8N0 C5H8O C5H8O C5H8O C6H12 | C2H3N4 3,74 C3HNO2 3,72 C3HNO2 4,09 C3H5N3 4,47 C4H3O2 4,45 C4H5NO 4,82 C4H7N2 5,20 C5H7O 5,55 C3H9N 5,93 C6H11 6,66 CN4O 2,65 C2N2O2 3,00 C2H2N3O 3,38 C2H4N4 3,75 C3O3 3,36 C3H2NO2 3,73 C3H4NO2 4,11 C3H6N3 4,48 C4H4O2 4,46 C4H6NO 4,84 C4H8N2 5,21 C5H10N 5,94 C6H12 6,68 | C2H3N4 3,74 0,06 C3HNO2 3,72 0,45 C3HNO2 4,09 0,27 C3H3N3 4,47 0,08 C4H3O2 4,45 0,48 C4H5NO 4,82 0,29 C4H7N2 5,20 0,11 C3H7N 5,93 0,15 C3H9N 5,93 0,15 C6H11 6,66 0,19 CN4O 2,65 0,23 C2N2O2 3,00 0,43 C2H2N3O 3,38 0,24 C3H4N4 3,75 0,06 C3O3 3,36 0,64 C3H4N2O 4,11 0,27 C3H6N3 4,48 0,08 C4H4O2 4,46 0,48 C4H8N2 5,21 0,11 C5H8O 5,57 0,33 C5H10N 5,94 0,15 C6H12 6,68 0,19 |

Fórmulas a partir de relaciones isotópicas: Aún con instrumentos de baja resolución que sólo discriminan entre iones que difieren en masa por un número entero de masa se puede acceder a la formula molecular de un compuesto analizando las relaciones isotópicas frente al M+ de los picos M+2, y M+1.

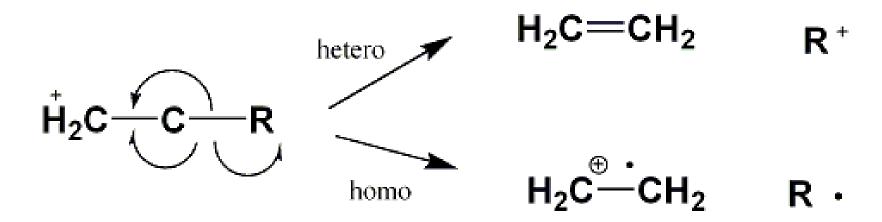
La condición es que el pico M+ sea lo suficientemente intenso para que su altura y las alturas de los picos de los isótopos puedan determinarse con precisión.

Fraccionamiento del ión molecular

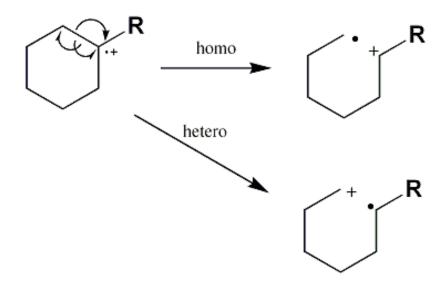
Dependiendo del tipo de ruptura del enlace la fragmentación simple puede ser homolítica o heterolítica, siendo en ambos casos el resultado de la misma la formación de un radical (que no es detectado en el espectro de masas) y un catión:



A su vez los cationes formados en esta fragmentación pueden sufrir nuevas fragmentaciones bien por *via* homolítica (producirían radicales e iones radicales) o heterolítica (producirían moléculas neutras y otro catión).



Un caso algo especial es el de las moléculas cíclicas, pues cuando se rompe un enlace del anillo lo que se obtiene es un nuevo ión radical homólogo del ión molecular a partir de ambos tipos de ruptura, pero ahora lineal.



La vida media de las especies ionizadas

En espectrometría de masas, algunos tipos de compuestos podrán acomodar mejor que otros la carga positiva y tener así un tiempo de vida mayor.

Esto se observa cuando dicha carga puede deslocalizarse.

En consecuencia: cuanto mayor es la vida media, mayor es la abundancia (mayor intensidad del pico)

Tabla las masas de los fragmentos más característicos y frecuentes

(Estos fragmentos son característicos de iones pero también de perdidas del ión molecular)

| MASA | ASIGNACIÓN |
|------|--|
| 29 | Etilo (C ₂ H ₅), formilo (CHO) |
| 30 | Nitroso (NO) |
| 31 | Metoxilo (CH ₃ O), hidroximetilo (CH ₂ OH) |
| 39 | Ciclopropenilo (C ₃ H ₃) |
| 41 | Alilo (CH ₂ CH=CH ₂) |
| 43 | Propilo (C ₃ H ₇), acetilo (CH ₃ CO) |
| 45 | Carboxilo (COOH) |
| 46 | Nitro (NO ₂) |
| 55 | Butenilo (C ₄ H ₇) |
| 56 | C_4H_8 |
| 57 | t-Butilo (C ₄ H ₉), Propanoilo (CH ₃ CH ₂ CO) |
| 60 | Acido acético |
| 65 | Ciclopentadienilo (C ₅ H ₅) |
| 77 | Fenilo (C ₆ H ₅) |
| 91 | Bencilo (tropilio, Ph-CH ₂) |
| 92 | Metilenpiridina (azatropilio, C ₅ H ₅ N-CH ₂) |
| 105 | Benzoilo (Ph-CO) |
| 127 | Iodo |

Reglas de fragmentación de los compuestos orgánicos

Independientemente del tipo de ruptura las fragmentaciones responden a alguna de las cuatro reglas siguientes:

1^a REGLA: "Los enlaces Carbono-Carbono se escinden con preferencia en los puntos de ramificación"

La carga positiva quedará sobre el carbocatión más estable, siendo la estabilidad de estos: Terciario > Secundario > Primario > Metilo

$$CH_3$$

 $[CH_3CHCH_2CH_3]^{+}$ \longrightarrow $CH_3CHCH_2CH_3$ + $\dot{C}H_3$
I fon Molecular $m/z = 57$
 $m/z = 72$

Reglas de fragmentación de los compuestos orgánicos

2ª REGLA: "Los sistemas de dobles enlaces favorecen la escisión de los enlaces alílicos y bencílicos"

La carga positiva quedará normalmente formando un carbocatión alílico o bencílico

En este ultimo caso debemos hacer notar que NO es un catión bencilo lo que se forma sino que se reagrupa formando el IÓN TROPÍLIO (C₇H₇+) que es aromático

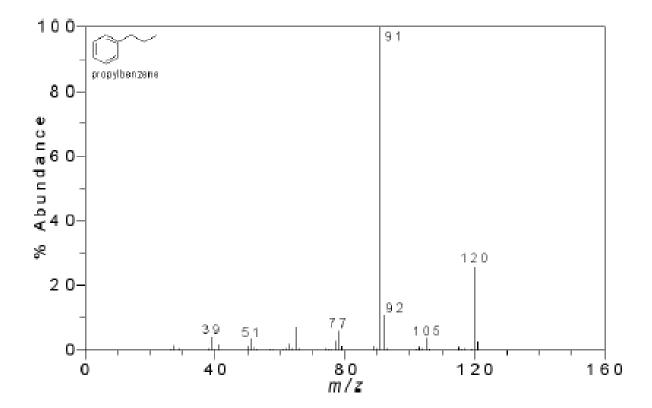
Formación del lón tropilio

Ej. etilbenceno se fragmenta generando señales a *m/z* 91 y a *m/z* 77.

$$C_2H_5+$$
 C_2H_5+
 C_2H

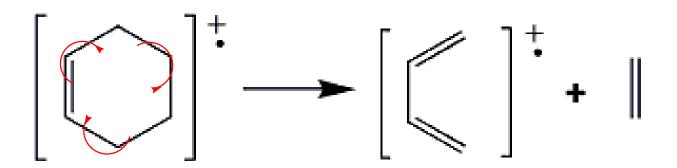
Este tipo de Clivaje se conoce como bencílico, pero la representación más correcta del fragmento a m/z 91 es como ión tropilio

$$CH_2$$
 $ión tropilio m/z = 91$



Reglas de fragmentación de los compuestos orgánicos

Un caso especial lo constituye el caso de los cicloalquenos pues poseen dos enlaces en posición alílica, sufriendo la fragmentación simultánea de ambos enlaces, es lo que se conoce como reacción de RETRO DIELS-ALDER



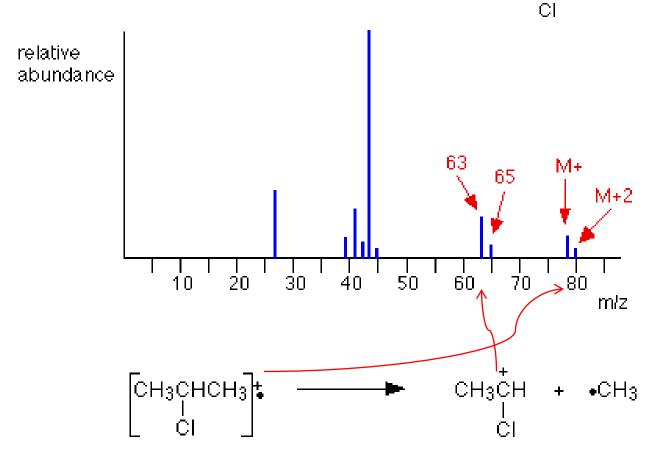
Reglas de fragmentación de los compuestos orgánicos

3ª REGLA: "Los heteroátomos favorecen la fragmentación de los enlaces del átomo de Carbono que soporta al heteroátomo y del enlace C-C en posición alfa"

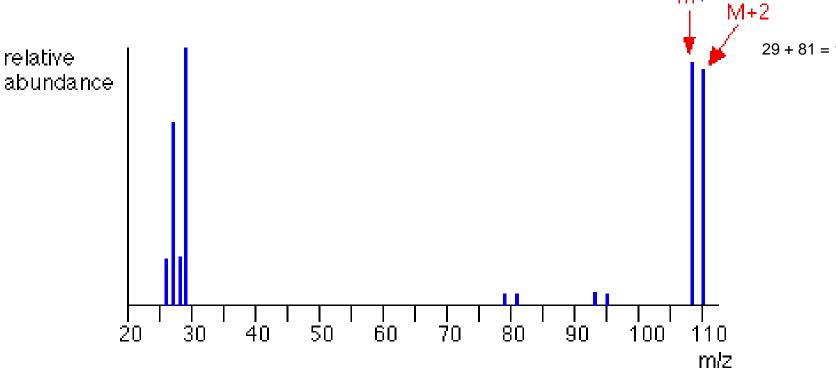
35CI: 37CI

simplified mass spectrum of 2-chloropropane - CH₃CHCH₃

3:1



simplified mass spectrum of bromoethane - CH3CH2Br



⁷⁹Br: ⁸¹Br

50.5:49.5

$$CH_{3}CH_{2}CH_{2}Br \xrightarrow{-\mathbf{e}^{-}} CH_{3}CH_{2}CH_{2}\xrightarrow{79} \overset{\dagger}{Br} + CH_{3}CH_{2}CH_{2}\xrightarrow{81} \overset{\dagger}{Br} \longrightarrow CH_{3}CH_{2}\overset{\dagger}{C}H_{2} + \overset{\dagger}{Br}$$

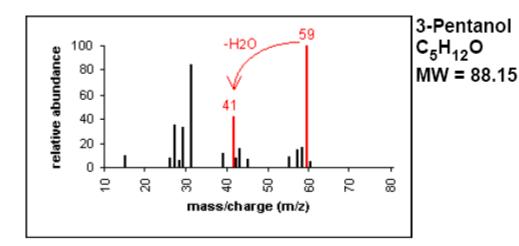
$$1-\text{bromopropano} \qquad m/z = 122 \qquad m/z = 124 \qquad m/z = 43$$

Ruptura enlace C-X

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{ CH}_3 & \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3\text{ CH}_3 & \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{$$

Ruptura en alfa

Alcoholes:

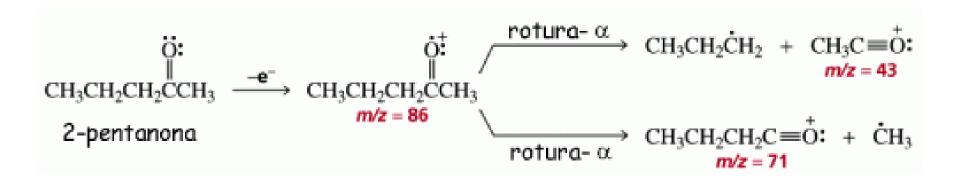


Los iones moleculares de los alcoholes son muy pequeños o inexistentes

Generalmente ocurren rupturas de enlaces C-C próximos al -OH

Son muy frecuentes las pérdidas de H₂O=18 unidades de masa

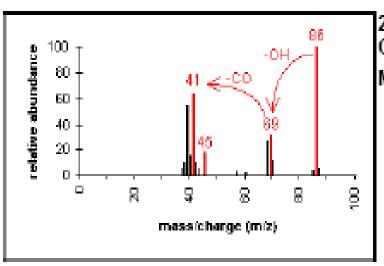
Si se trata de un grupo carbonilo (C=O), el ión más estable suele ser el ión acilo (RCO+).



Ácidos carboxílicos

En ácidos de cadena corta dominan los picos provenientes de :

- •Pérdida de -OH (M -17)
- •Pérdida de COOH (M 45)



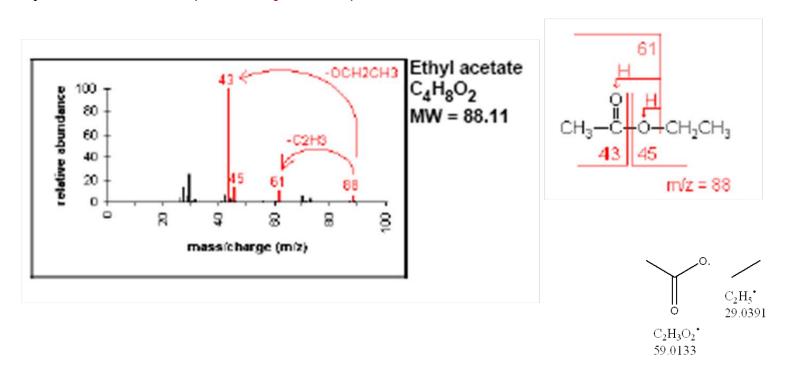
2-Butenoic acid C₄H₆O₂ MW = 86.09

$$CH_3CH = CH - C + OH - 69$$
 $m/z = 86$

Esteres

Rupturas próximas al enlace C=O (grupos alcohoxi, -OR) y reordenamiento de H

Los ésteres metílicos suelen dar como iones fundamentales el ión acilo (RCO) y el carboximetilo (OCOCH₃, m/z 59).



Reglas de fragmentación de los compuestos orgánicos

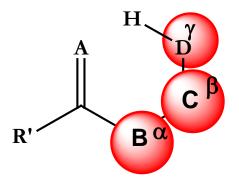
4º REGLA: "Los dobles enlaces y los heteroátomos favorecen, como aceptores de Hidrógeno, la transposición de un hidrógeno a través de un estado cíclico de transición de seis miembros"

Se conoce como Transposición específica de Hidrógeno o Transposición de McLafferty"

Reordenamiento o transposición McLafferty

Para que se produzca debe existir un átomo de Hidrógeno en posición γ (gama) respecto al doble enlace aceptor de Hidrógeno.

La experimentan compuestos insaturados de formula general:



La transposición de *McLafferty* sobre un compuesto carbonílico da lugar a un alqueno y a una forma enólica de una nueva cetona.

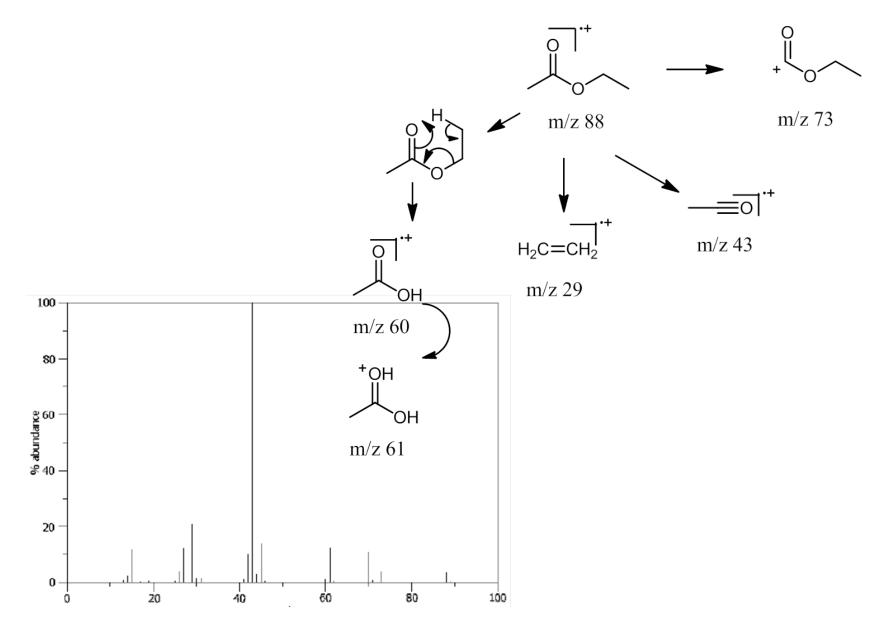
Transposición de McLafferty

Ejemplos:

•Una cetona con H en posición gama

• fragmentación del catión-radical del 1-penteno:

acetato de etilo



Bibliografía básica sugerida

- -QUÍMICA ORGÁNICA. Vollhardt, K.P.C. / Schore, N.E. Editorial Omega 2008
- -QUÍMICA ORGÁNICA. John McMurry Paraninfo. 2004.
- -QUIMICA ORGANICA. Francis Carey . 6 Edición Ed. Mc Graw Hill. 2003

Bibliografía de consulta

- -ORGANIC STRUCTURES FROM SPECTRA. Field, Sternhell, Kalman. 4th Edition. 2008. John Wiley & Sons Ltd.
- -MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS EN QUÍMICA ORGÁNICA. Hesse, Meier y Zeeh 1997, Editorial Síntesis
- -MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS EN QUÍMICA ORGÁNICA. Fleming y Williamms 1974, Urmo SA Ediciones
- -ORGANIC STRUCTURE DETERMINATION. D.J. Pasto, C.R. Johnson. Prentice-Hall-INC
- -INTRODUCTION TO ORGANIC SPECTROSCOPY. Harwood y Clarige 1997, Oxford University Press
- -IDENTIFICACION ESPECTROMETRICA DE COMPUESTOS ORGANICOS. R.M. SILVERSTÉIN, G.C. BASSLER Y T.C. MORILL Ed. Diana
- -STRUCTURE ELUCIDATION OF NATURAL PRODUCTS BY MASS ESPECTROMETRY, Vol. I, Vol.II. H. BUDZIKIEWICZ, C. DJERASSI Y D.H. WILLIAMS.Holden-Day , INC

http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/Spectrpy/spectro.htm#contnt

http://www.science-and-fun.de/tools/

http://www.chem.ucla.edu/~webspectra/

http://www.nd.edu/~smithgrp/structure/workbook.html