

## Interpretação de espectros de massas

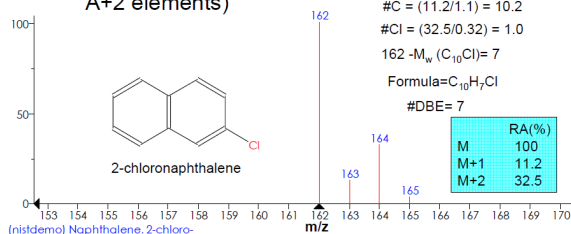
1. A maioria dos espectros de massas não são de interpretação fácil sem informações adicionais, tais como análise elementar, RMN, etc.
2. Os padrões de fragmentação podem ser bastante complexos e podem ser usados como elementos complementares de outras técnicas analíticas.
3. **Espectros de massa** de substâncias orgânicas "simples" obtidas por **ionização por elétrons**, e introduzidas direta ou decorrentes de separação prévia por CG (cromatografia gasosa), podem ser analisados seguindo um certo protocolo e conhecendo os mecanismos de fragmentação mais comuns.

## Algumas considerações iniciais

- 1) **Espectros de massa** obtidas por **ionização por elétrons** podem apresentar o íon molecular,  $M^{+\bullet}$ , (**não sempre**), e fragmentos iônicos decorrentes de clivagens e/ou rearranjos.
- 2) **Íon molecular,  $M^{+\bullet}$** , é um cátion radical:
  - a) íon de maior massa (excluindo isótopos) no espectro quando  $M^{+\bullet}$  é suficientemente estável para ser observado;
  - b)  $M^{+\bullet}$  fornece diretamente a massa molecular da substância
  - c) **O íon molecular de substâncias com número ímpar de átomos de nitrogênio** deve ter massa ímpar, e vice-versa;
  - d) padrões isotópicos para o íon molecular,  $(M+1)^+$  (carbono 13),  $(M+2)^+$  (Cl, Br), etc.

- The (quasi-) molecular ion:

– Elemental information from natural abundance of isotopes and appearance of the molecular ion cluster (e.g. N-rule, A+1 and A+2 elements)



Exact Masses and Natural Isotopic Abundance Ratios

Element	Symbol	Exact Mass*	Abundance	X+1 Factor†	X+2 Factor†
Hydrogen	H	1.007825	99.99		
Carbon	[D or $^{13}C$ ]	2.014102	0.01		
Nitrogen	$^{14}N$	14.003074	99.6	1.1nc	0.0060nc <sup>2</sup>
Oxygen	$^{16}O$	15.994915	99.76	0.4	0.37nc
Fluorine	$^{19}F$	18.998405	100		
Silicon	$^{28}Si$	27.976927	92.2	5.1na	
Phosphorus	$^{31}P$	30.973761	100		
Sulfur	$^{32}S$	31.972074	95.02	0.76	0.8na
Chlorine	$^{35}Cl$	34.968855	75.77	4.4na	
Bromine	$^{79}Br$	78.918348	50.5	98.0na	
Iodine	$^{127}I$	126.904352	100		

For Formula  $C_xH_yN_zO_n$

$$DBE = x - \frac{1}{2}y + \frac{1}{2}z + 1$$

Abundance Ratios for Chlorine and Bromine Isotopes

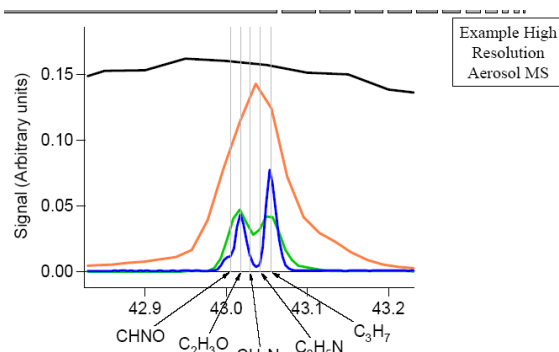
Cl+Br	X	X+2	X+4	X+6	X+8
$^{35}Cl$	100	32.5			
$^{37}Cl$	65.0	10.6			
$^{79}Br$	100	97.5	3.4		
$^{81}Br$	76.9	100	48.7	10.5	0.9
$^{35}Cl$	61.5	100	65.0	21.1	3.4
$^{37}Cl$	51.2	100	81.2	35.2	8.5
$^{79}Br$	61.4	100	45.6	6.6	
$^{81}Br$	51.2	100	65.0	17.6	1.7
$^{35}Cl$	43.8	100	69.9	13.7	
$^{79}Br$	38.3	100	89.7	31.9	3.9
$^{81}Br$	31.3	92.0	100	49.9	11.6
$^{35}Cl$	26.1	85.1	100	48.9	8.0
$^{79}Br$	20.4	73.3	100	63.8	18.7
$^{35}Cl$	100	98.0			
$^{79}Br$	51.0	100	49.0		
$^{81}Br$	34.0	100	98.0	32.0	
$^{35}Cl$	17.4	68.0	100	65.3	16.0

## Composição química de íons a partir de espectrometria de massas de alta resolução: determinação de massa molecular exata.

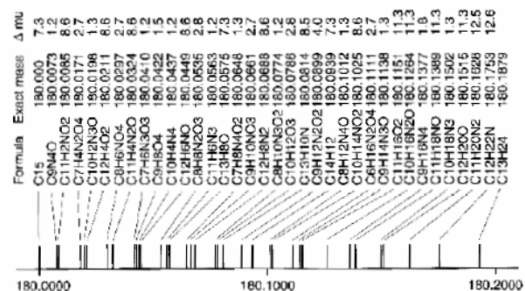
Table 1 Some formulae corresponding to nominal  $m/z = 122$

Formulae	Actual mass
$C_4H_4N_5$	122.046668
$C_4H_{10}O_4$	122.057903
$C_6H_4NO_2$	122.024201
$C_6H_6N_2O$	122.048010
$C_6H_8N_3$	122.071819
$C_7H_6O_2$	122.036776
$C_7H_8NO$	122.060585
$C_7H_{10}N_2$	122.084394
$C_8H_{10}O$	122.073161
$C_8H_{12}N$	122.096970
$C_9H_{14}$	122.109545

## Composição química de íons a partir de espectrometria de massas de alta resolução: determinação de massa molecular exata.



**Composição química de íons a partir de espectrometria de massas de alta resolução: determinação de massa molecular exata.**



**Figure 5.2**  
Exact masses and corresponding formulae for various possible ions of  $m/z$  180 containing only carbon, hydrogen, nitrogen and oxygen atoms

**Caracterização dos fragmentos iônicos em espectros de massas obtidos por ionização por elétrons a partir do íon molecular**

- Identificação do neutro eliminado na fragmentação, p.ex. (M-1)<sup>+</sup>, (M-15)<sup>+</sup>, (M-18)<sup>+</sup>, (M-44)<sup>+</sup>, etc. (Ver tabela 6.6 para fórmula do neutro e possível precursor).
- Identificação da fórmula do íon através da sua relação  $m/z$ . (Ver tabela 6.7 para as possíveis estruturas).
- Identificação de íons característicos, indicativos da estrutura da molécula precursora. (Ver tabela 6.8)




TABLE 6.6. Neutrals Lost

Neutral Lost	Formula of the Neutral	Precursor Molecule
1	H	Aldehydes, Ar-CH <sub>3</sub> , alkynes
2	H <sub>2</sub>	—
15	CH <sub>3</sub>	Alkanes, methyl derivatives
16	O	ArNO <sub>2</sub> , amine oxides, sulfoxides
	NH <sub>2</sub>	Carboxamides, sulfonamides
17	OH	Carboxylic acids, oximes
	NH <sub>3</sub>	—
18	H <sub>2</sub> O	Alcohols, aldehydes, ketones, ethers
19	F	Fluoroalkanes
20	HF	Fluoroalkanes
26	CH=CH	Aromatic hydrocarbons
27	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	Alkenes, cycloalkanes
	HCN	Alkyl cyanides, nitrogen heterocycles
28	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	Ketones, cyclohexenes
	CO	Phenols, Ar-CO, R-CO, cyclic ketones
29	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Alkanes, ethyl derivatives
	CHO	Aromatic aldehydes
30	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Branched alkanes
	NO	Nitroamines, nitroesters
31	OCH <sub>3</sub>	Methoxy derivatives, methyl esters

**Caracterização dos fragmentos iônicos em espectros de massas obtidos por ionização por elétrons a partir do íon molecular**

- Identificação do neutro eliminado na fragmentação, p.ex. (M-1)<sup>+</sup>, (M-15)<sup>+</sup>, (M-18)<sup>+</sup>, (M-44)<sup>+</sup>, etc. (Ver tabela 6.6 para fórmula do neutro e possível precursor).
- Identificação da fórmula do íon através da sua relação  $m/z$ . (Ver tabela 6.7 para as possíveis estruturas).
- Identificação de íons característicos, indicativos da estrutura da molécula precursora. (Ver tabela 6.8)


TABLE 6.7. Selected Common Fragment Ions with Their Formulas

$m/z$	Formula	$m/z$	Formula
15	CH <sub>3</sub>	65	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>
16	O	69	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> , CH <sub>3</sub> CH=CHC=O, CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )C=O
17	OH	71	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> C=O
18	H <sub>2</sub> O, NH <sub>4</sub>	74	[CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub> + H]
19	F, H <sub>2</sub> O	77	
26	CN, C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>		
27	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>		 (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
28	CO, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		
29	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , CHO	85	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> C=O
30	CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> , NO	88	[CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + H]
31	CH <sub>2</sub> OH, OCH <sub>3</sub>	91	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> (tropolium ion)
32	O <sub>2</sub>	92	
33	SH		 + H
34	H <sub>2</sub> S		
35	Cl	93	
36	HCl		
39	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>		

**Caracterização dos fragmentos iônicos em espectros de massas obtidos por ionização por elétrons a partir do íon molecular**

- Identificação do neutro eliminado na fragmentação, p.ex. (M-1)<sup>+</sup>, (M-15)<sup>+</sup>, (M-18)<sup>+</sup>, (M-44)<sup>+</sup>, etc. (Ver tabela 6.6 para fórmula do neutro e possível precursor).
- Identificação da fórmula do íon através da sua relação  $m/z$ . (Ver tabela 6.7 para as possíveis estruturas).
- Identificação de íons característicos, indicativos da estrutura da molécula precursora. (Ver tabela 6.8)

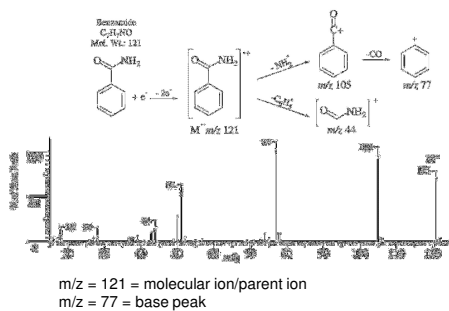
TABLE 6.8. Structure-Specific Ions

m/z	Structure	Fragmentation Reaction	Precursor Structure
30	CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	α-Cleavage	Primary amines
31	CH <sub>2</sub> OH, OCH <sub>3</sub>	α-Cleavage	Primary alcohols
44	CH <sub>2</sub> C(OH)H	McLafferty rearrangement	Aldehydes
45	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	α-Cleavage	Methyl ethers
47	COOH	α-Cleavage	Carboxylic acids
49	CH <sub>2</sub> SH	α-Cleavage	Thiols
49	CH <sub>2</sub> Cl	α-Cleavage	Alkyl chlorides
58	CH <sub>2</sub> C(OH)CH <sub>3</sub>	McLafferty rearrangement	Methyl ketones
59	COOCH <sub>3</sub>	α-Cleavage	Methyl esters
60	CH <sub>2</sub> C(OH)NH <sub>2</sub>	McLafferty rearrangement	Amides
60	CH <sub>2</sub> C(OH)OH	McLafferty rearrangement	Carboxylic acid
61	CH <sub>2</sub> COO + 2H	Double H-rearrangement	Esters of long-chain alcohols
72	CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	α-Cleavage	Methyl thioethers
74	CH <sub>2</sub> C(OH)C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	McLafferty rearrangement	Ethyl ketones
74	CH <sub>2</sub> C(OH)OCH <sub>3</sub>	McLafferty rearrangement	Methyl esters
77	 (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> )	α-Cleavage	Benzene ring-containing compounds

### Ionização e fragmentação de íons moleculares

- Fragmentação do íon molecular:
  - $[M]^+ \rightarrow [F_{PE}]^+ + R\cdot$  (separação entre a carga e o elétron desemparelhado), ou
  - $[M]^+ \rightarrow [F_{IE}]^+$  (retenção de carga e elétron pelo fragmento) + N
- Espectros podem refletir fragmentações sucessivas,  $[F1_{PE}]^+ \rightarrow [F2_{PE}]^+ + N$ . Fragmentação muito pouco comum,  $[F1_{PE}]^+ \rightarrow [F2_{PE}]^{+*} + R\cdot$ .
- Fragmentos mais simples ocorrem por clivagens de ligações sigmas.

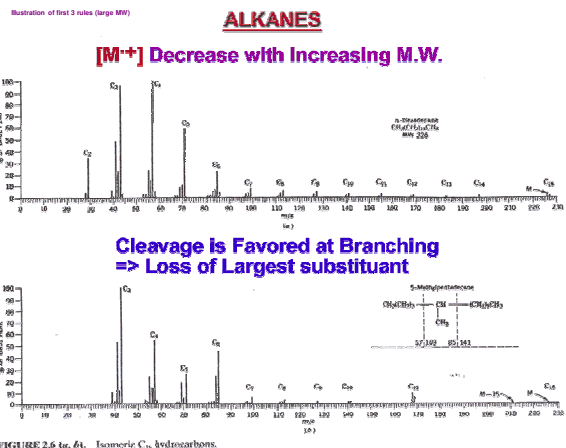
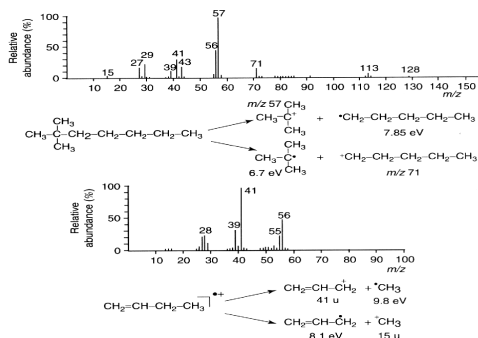
The electron impact mass spectrum and fragmentation Pathway of benzamide



### Mecanismos mais comuns de fragmentação observados em espectros de massas (ionização por elétrons)

- Fragmentações do íon molecular podem ser equacionadas em termos da redistribuição de carga e do elétron desemparelhado.
- Mecanismos de fragmentação visitados até aqui:
  - clivagem σ;
  - clivagem α: iniciada pelo sítio radicalar;
  - clivagem  $\dot{t}$ : iniciada pela carga do íon.
  - outros mecanismos importantes: rearranjos (McLafferty, retro Diels-Alder, ...).

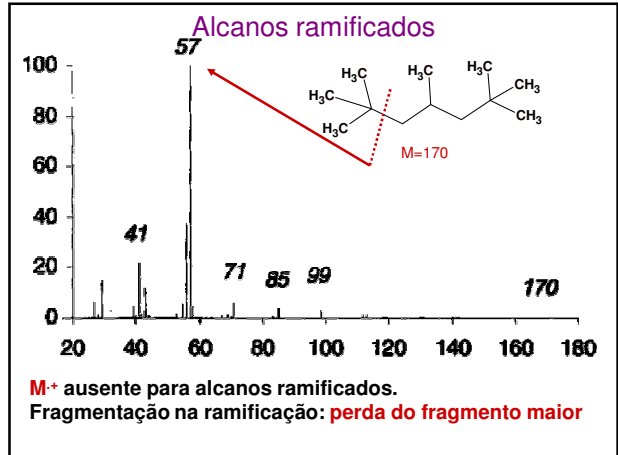
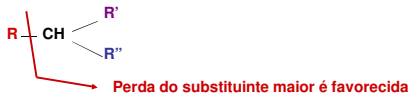
### Clivagem sigma do íon molecular: tendência do elétron permanecer com o fragmento de maior energia de ionização



## Algumas regras simples

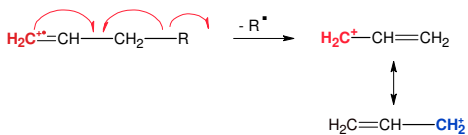
1. Intensidade de  $M^{+}$  é maior para cadeias lineares do que para compostos ramificados.
2. Intensidade de  $M^{+}$  decresce com o aumento de massa molar (ácidos graxos são exceções)
3. Clivagem é favorecida no sítio da ramificação → refletindo a estabilidade crescente do ion

Estabilidade:  $CH_3^+ < R-CH_2^+ < sec-CH^+ < t-C^+$

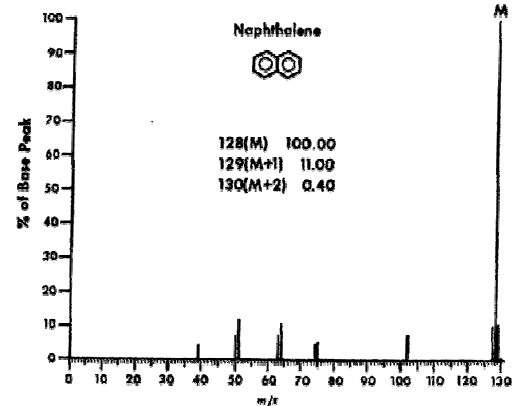


## Regras de fragmentação

- Anéis aromáticos, ligações duplas, estruturas cíclicas estabilizam  $M^{+}$
- Ligações duplas favorecem clivagens alílicas.  
→ Ressonância – Cátion estabilizado



## Compostos com anéis aromáticos: $M^{+}$



Cicloalcanos fornecem  $M^{+}$  estáveis

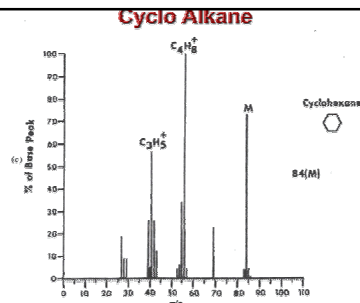
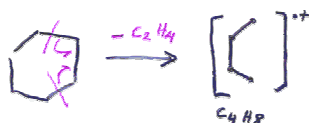
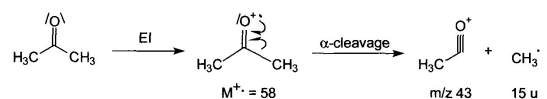
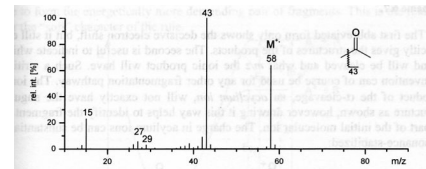


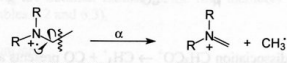
FIGURE 2.6 (e). Cyclohexane.



Clivagem  $\alpha$ : fragmentação iniciada pelo sítio radicalar em acetona

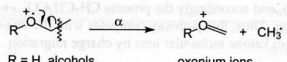


## Clivagem $\alpha$ em aminas e éteres



R = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, ...

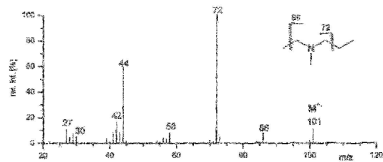
iminium ions



R = H alcohols

R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, ... ethers

oxonium ions



## MS Library Databases

Ret. Time: 0.933 Scan #: 1037

Hit No.	SI	Name	Mol.Wgt.	Mol.Form.	Library
1	94	Limone	94	C10H16	NIST12
2	90	1,5-Cyclooctadiene, 1,5-dimethyl-	136	C10H16	NIST12
3	90	Cyclohexane, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-	136	C10H16	NIST12
4	87	Camphene	94	C10H16	NIST12
5	86	Cyclohexanol, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-	150	C12H20O2	NIST12
6	86	Limone	94	C10H16	NIST12
7	86	Cyclohexane, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-	136	C10H16	NIST12
8	85	D-Limonene	136	C10H16	NIST12
9	85	Bicyclo 2.2.1 hept-2-ene, 1,7,7-trimethyl-	136	C10H16	NIST12
10	85	D-Limonene	136	C10H16	NIST12
11	84	Limone	94	C10H16	NIST12
12	83	D-Limonene	136	C10H16	NIST12
13	83	Cyclohexanol, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-	150	C12H20O2	NIST12
14	83	1,5-Cyclooctadiene, 1,5-dimethyl-	136	C10H16	NIST12
15	83	Cyclohexane, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-	136	C10H16	NIST12
16	83	Limone	94	C10H16	NIST12
17	82	Cyclohexene, 4-ethyl-1,4-dimethyl-	136	C10H16	NIST12
18	82	Camphene	94	C10H16	NIST12
19	82	Cyclohexane, 1-methyl-5-(1-methylethyl)-	136	C10H16	NIST12
20	81	2,6-Octadien-1-ol, 3,7-dimethyl-, [Z]-	154	C10H18O	NIST12
21	80	4-Tridecen-6-yne, [Z]-	178	C13H22	NIST12
22	80	alpha-Myrcene	136	C10H16	NIST12
23	80	Bicyclo 2.2.1 heptane, 2,2-dimethyl-3-methyl-	136	C10H16	NIST12
24	80	2,6-Octadien-1-ol, 3,7-dimethyl-, [E]-	154	C10H18O	NIST12
25	80	D-Limonene	136	C10H16	NIST12

## Example: Orange Extract

