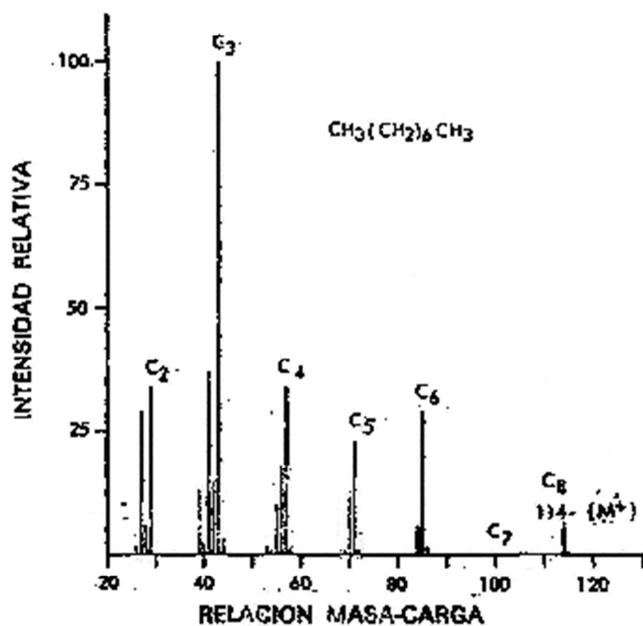


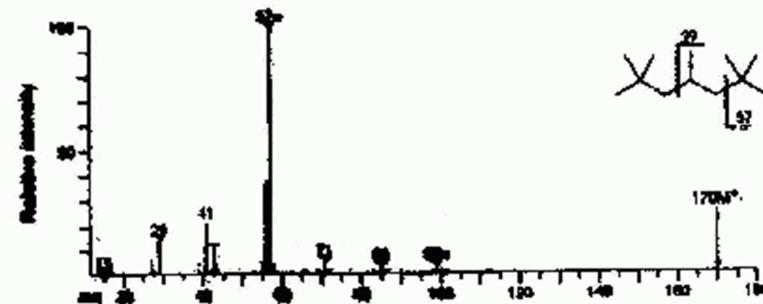
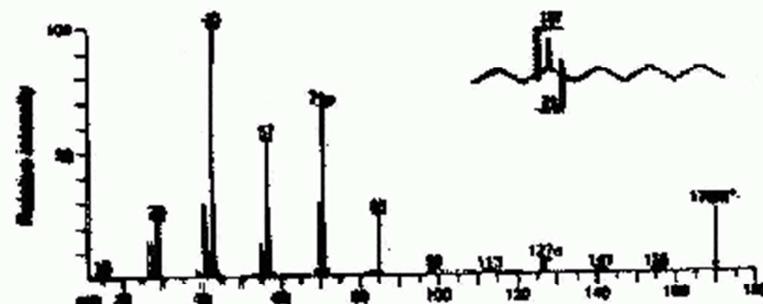
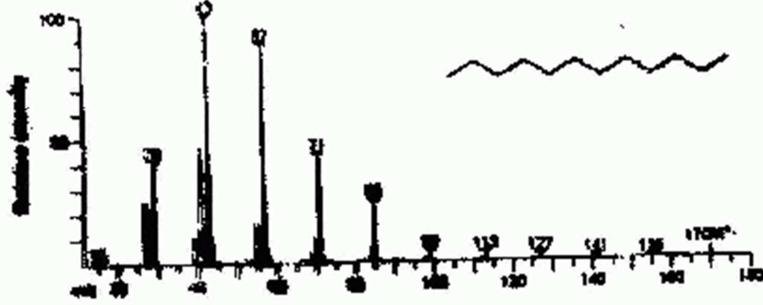
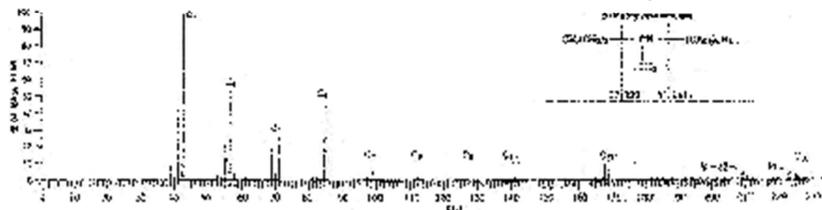
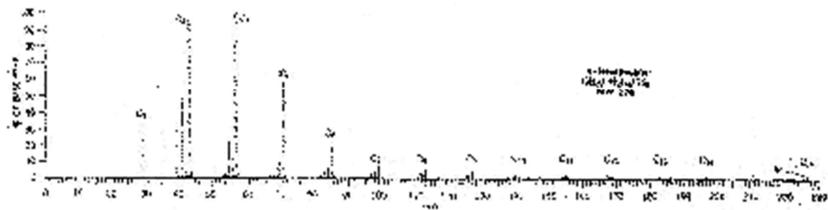
Elucidación estructural: espectrometría de masas (EM-IE de los compuestos orgánicos)

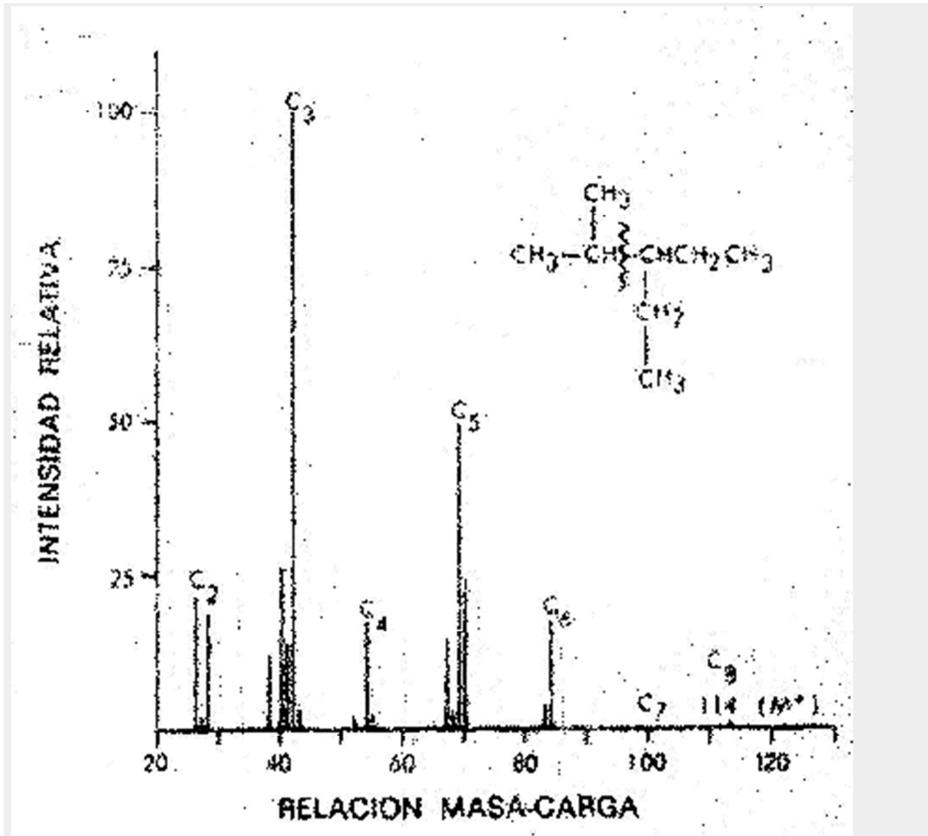
Vistos los modos de fragmentación, vamos a revisar las fragmentaciones más usuales de las distintas funciones orgánicas.

HIDROCARBUROS SATURADOS

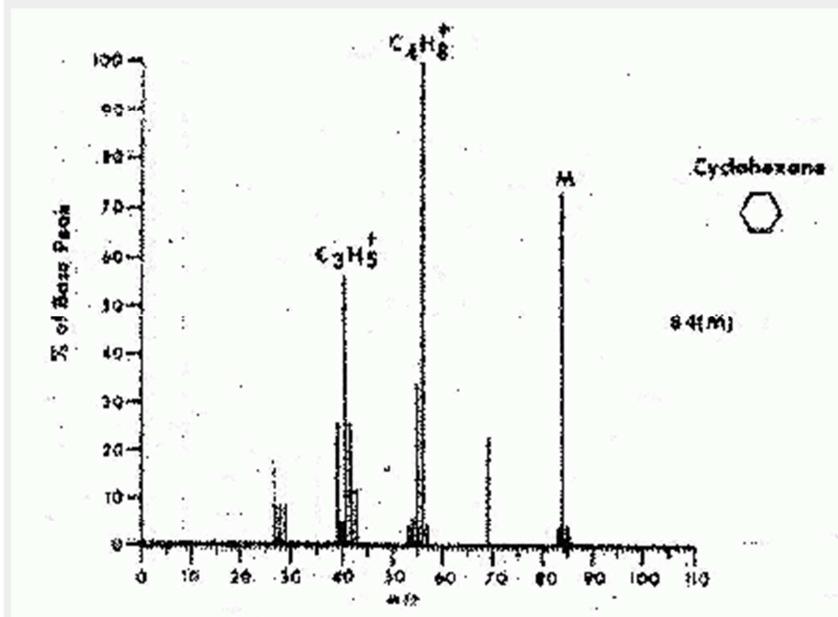
En ellos el pico molecular suele aparecer aunque a veces con una intensidad baja. Su espectro presenta un conjunto de picos separados en 14 unidades de masa. Siendo normalmente los picos más intensos los correspondientes a C3 y C4 (m/e 43 y 57 respectivamente). La presencia de ramificaciones da lugar a la rotura por los puntos de ramificación (1ª Regla de la fragmentación simple) aumentando las intensidades de los iones secundarios formados en dichas roturas.

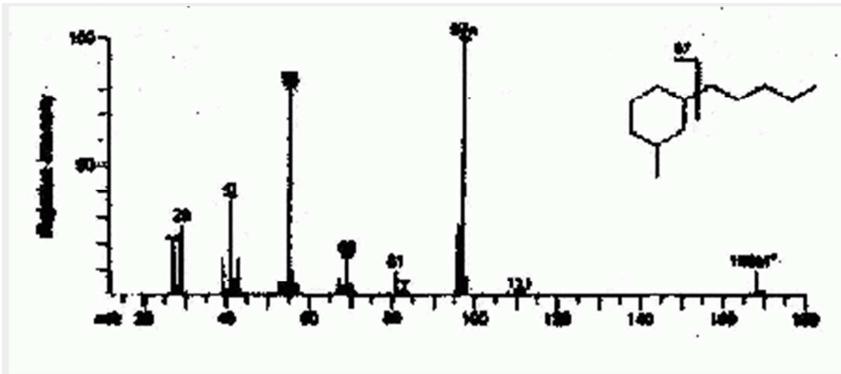






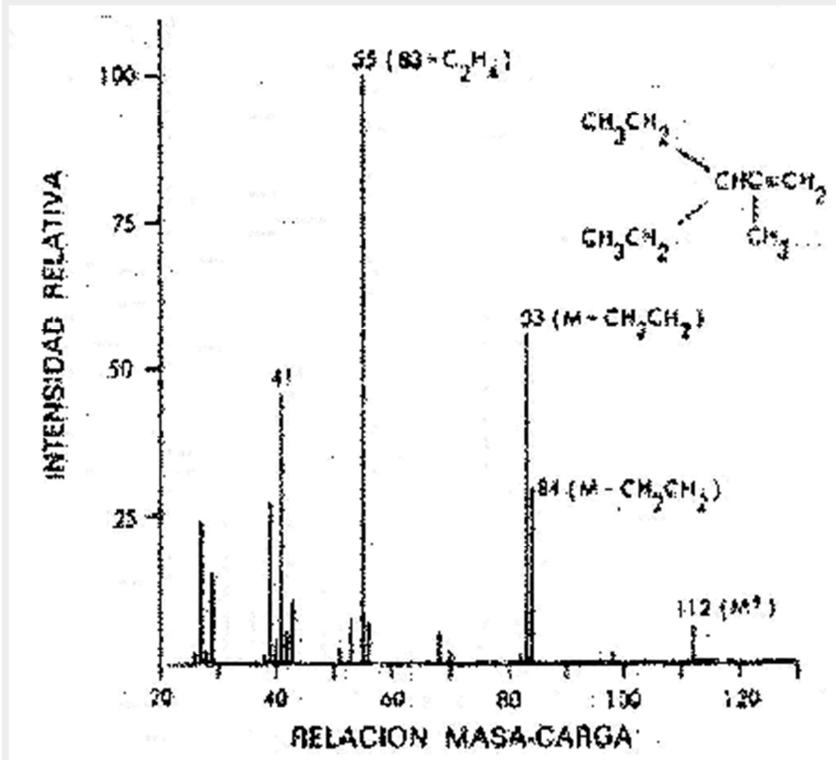
Los hidrocarburos saturados alicíclicos suelen presentar un pico molecular intenso. Suelen ser espectros complejos en los que suelen predominar las pérdidas de etileno (M-28) y la pérdida de la cadena lateral (caso de existir).

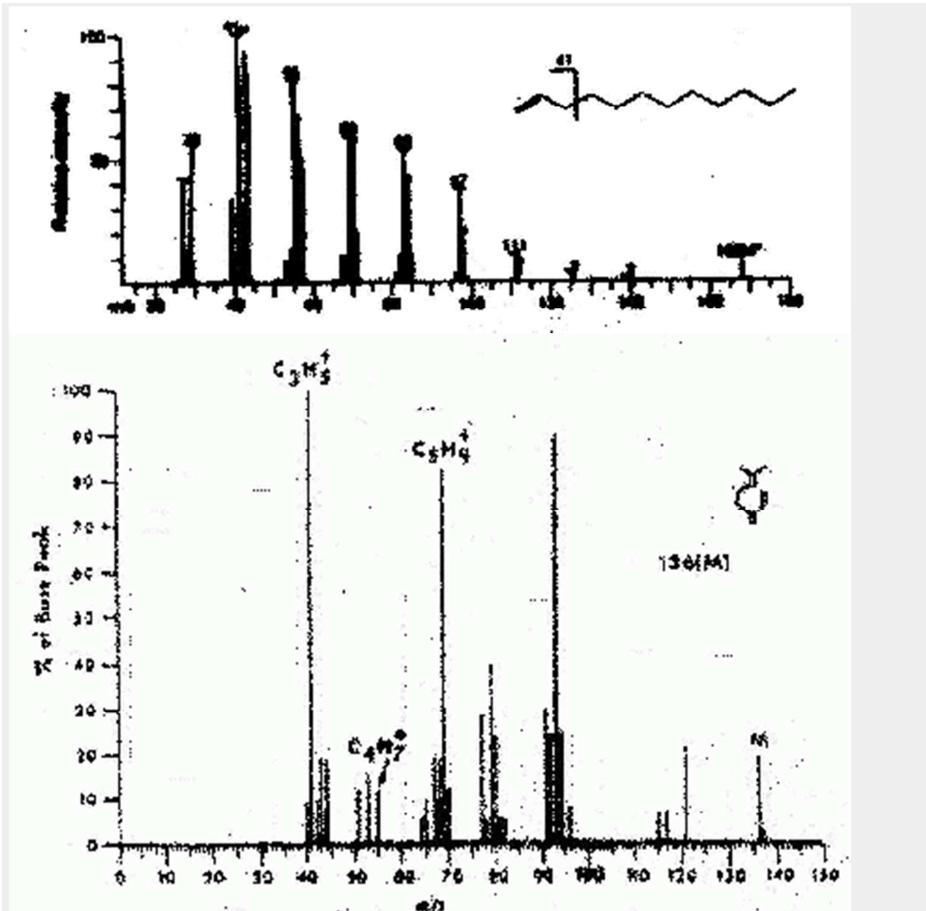




HIDROCARBUROS INSATURADOS

Suelen presentar el pico del ión molecular, aparentemente formado por la pérdida de un electrón pi. Los picos más representativos suelen corresponder a la formación de cationes alílicos como consecuencia de la rotura de los enlaces en posición alílica respecto al doble enlace (2ª Regla de la fragmentación), aunque hay que tener en cuenta la posibilidad de transposiciones o reagrupamientos y también la posibilidad de transposición de McLafferty.

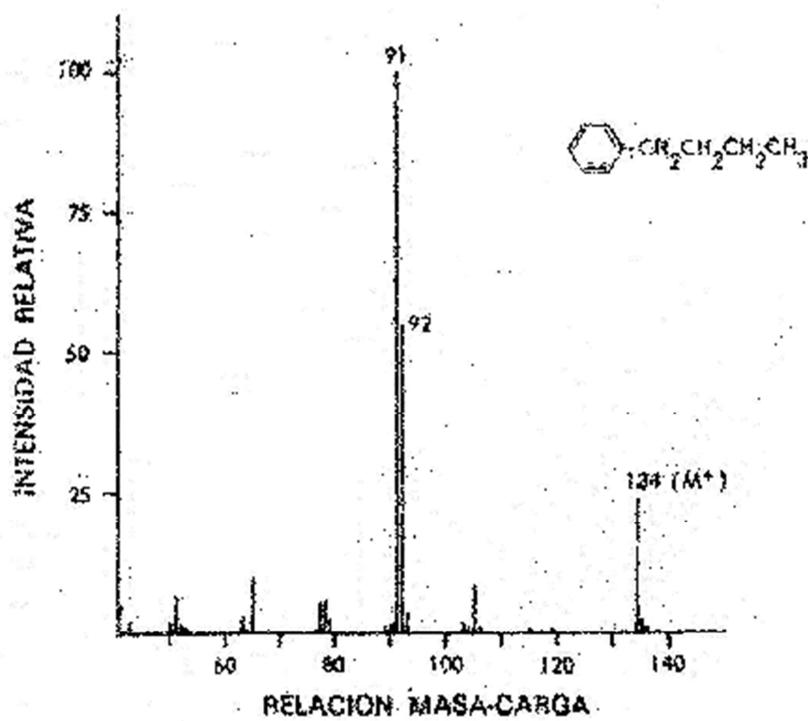
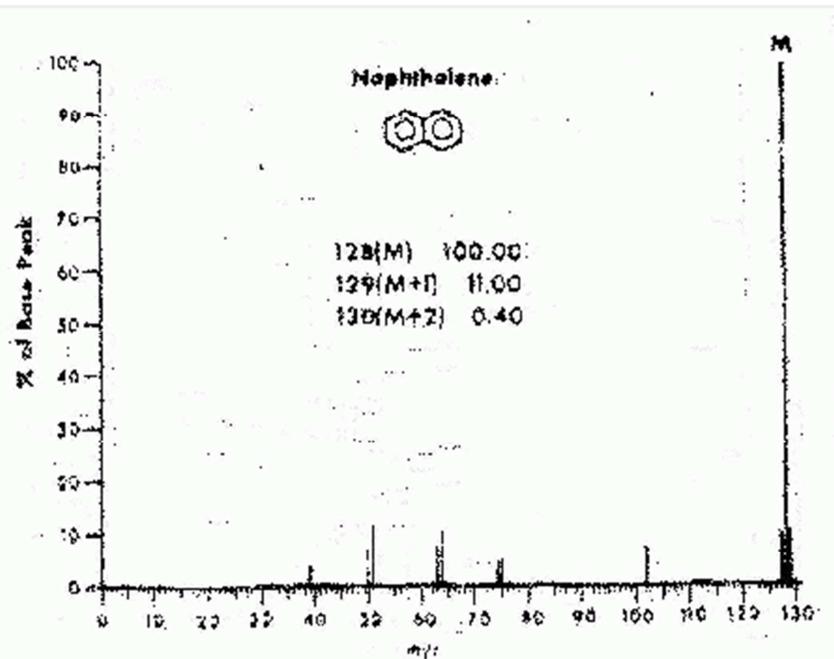


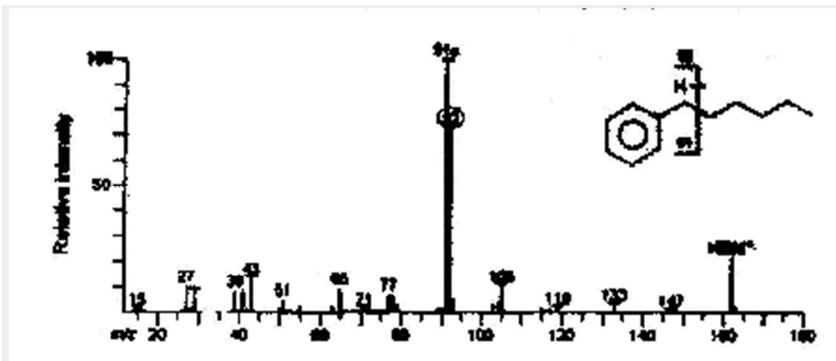


En los cíclicos suele observarse la formación de los iones correspondientes a la Retro-Diels-Alder.

HIDROCARBUROS AROMÁTICOS

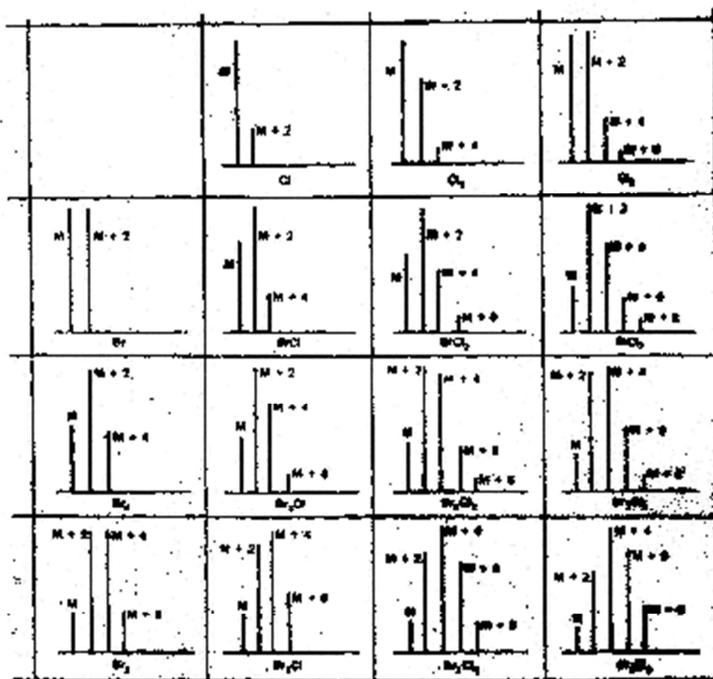
Los hidrocarburos aromáticos suelen presentar un intenso pico del ión molecular. Si son ramificados (alquilbencenos) la rotura más característica suele corresponder a la formación de ion tropilio (C₇H₇, m/e 91) o iones tropillo sustituidos, normalmente acompañados de un pico a m/e 65 debido a la pérdida de acetileno del mismo. Si la cadena es lo suficientemente larga también se observan los picos de la transposición de McLafferty (m/e 92).

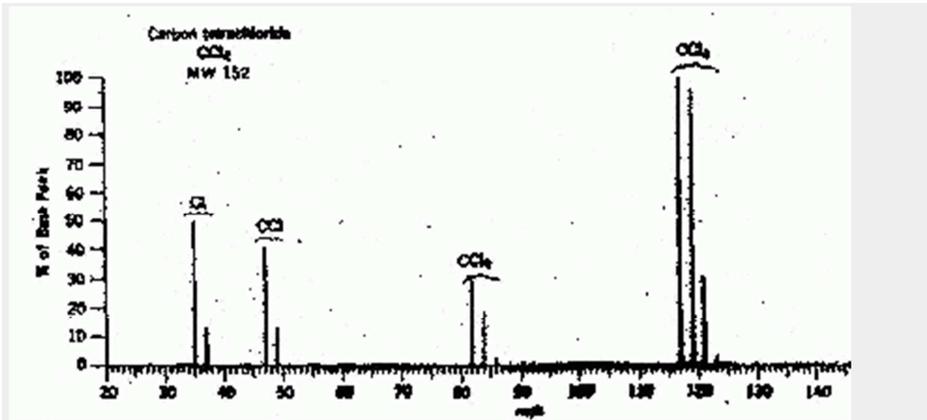




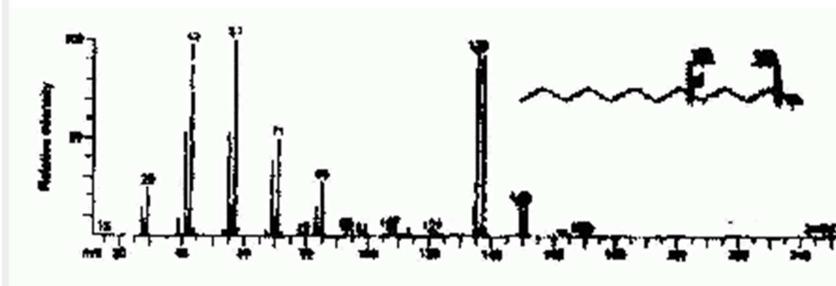
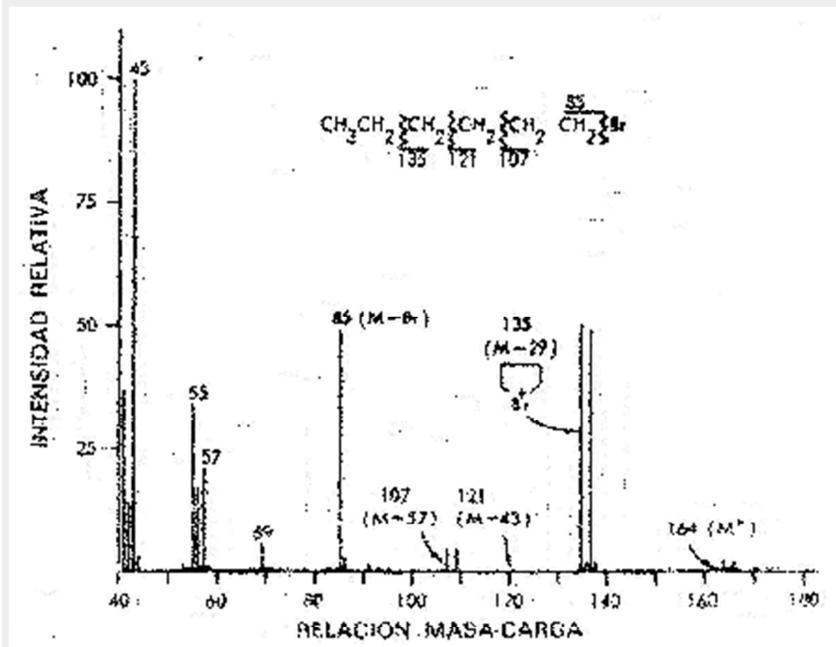
HALUROS

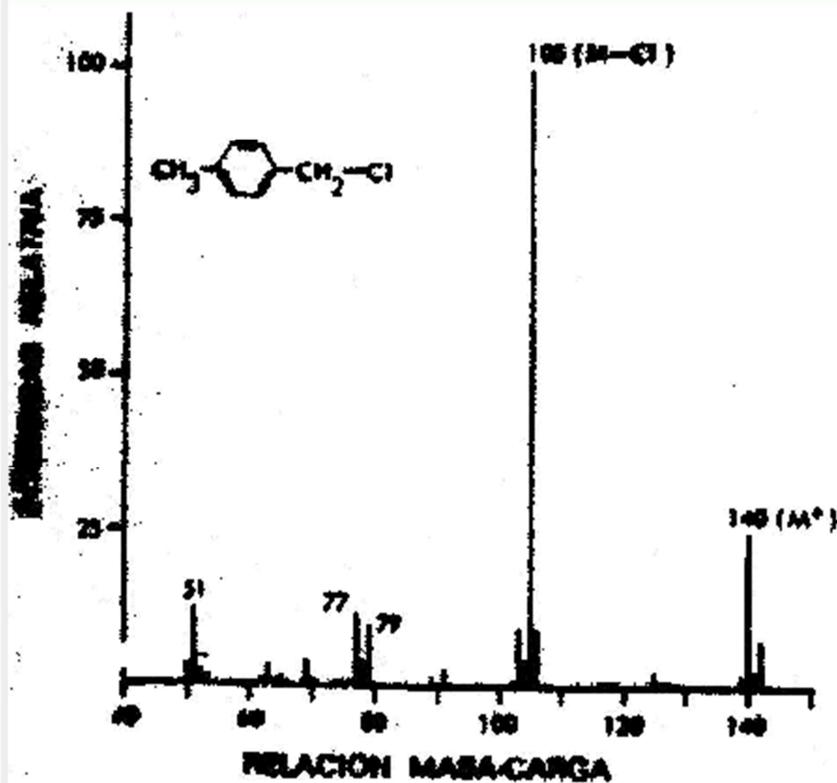
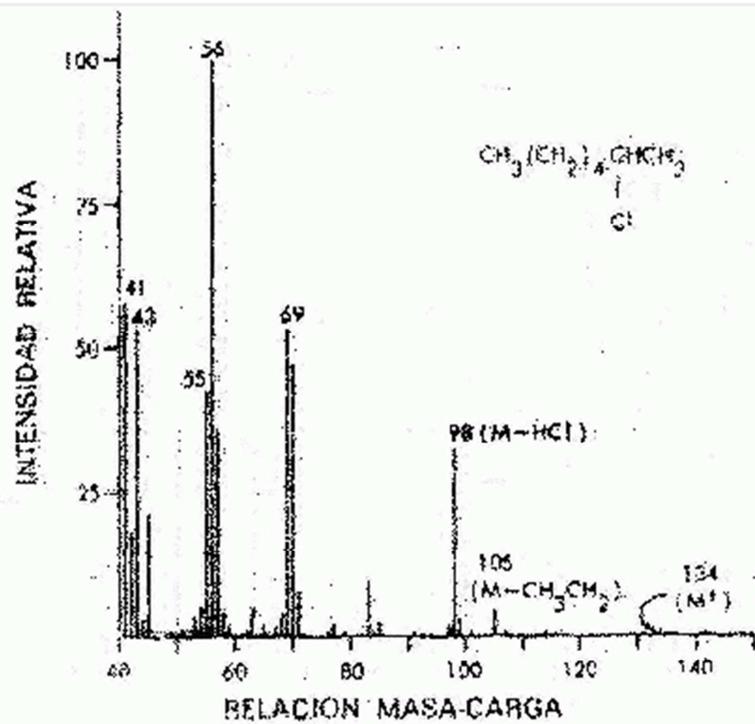
Mientras que el fluor y el yodo son monoisotópicos, el cloro y el bromo no lo son con lo cual la presencia de estos se pone de manifiesto por la aparición de dos picos correspondientes al ion molecular de masas M y $M+2$, en el caso del cloro este último con una intensidad $1/3$ de M y en el caso del bromo prácticamente iguales en intensidad.

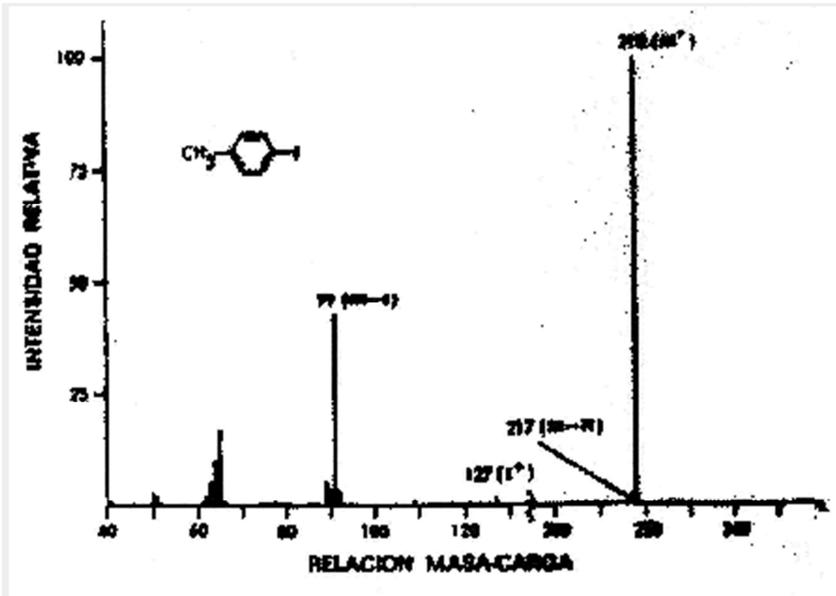




El fragmento más abundante suele corresponder a la rotura del enlace C-X dando lugar a C+ (3ª Regla de la fragmentación simple). Suele ser frecuente la pérdida de HCl y formación del alqueno. Suelen aparecer iones bromonio cíclicos cuando se puede formar un anillo de 5 miembros.

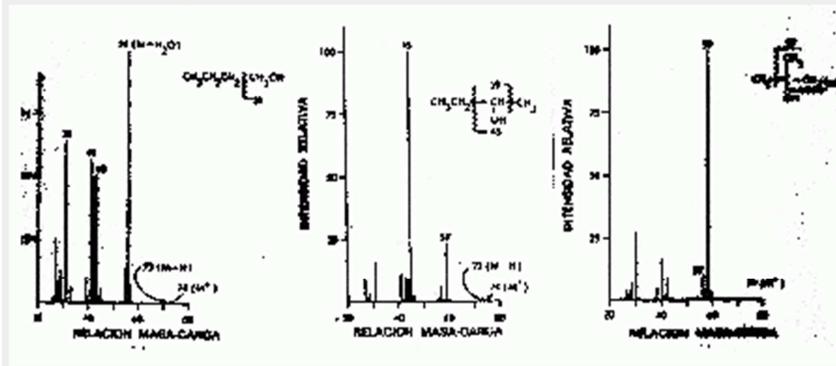


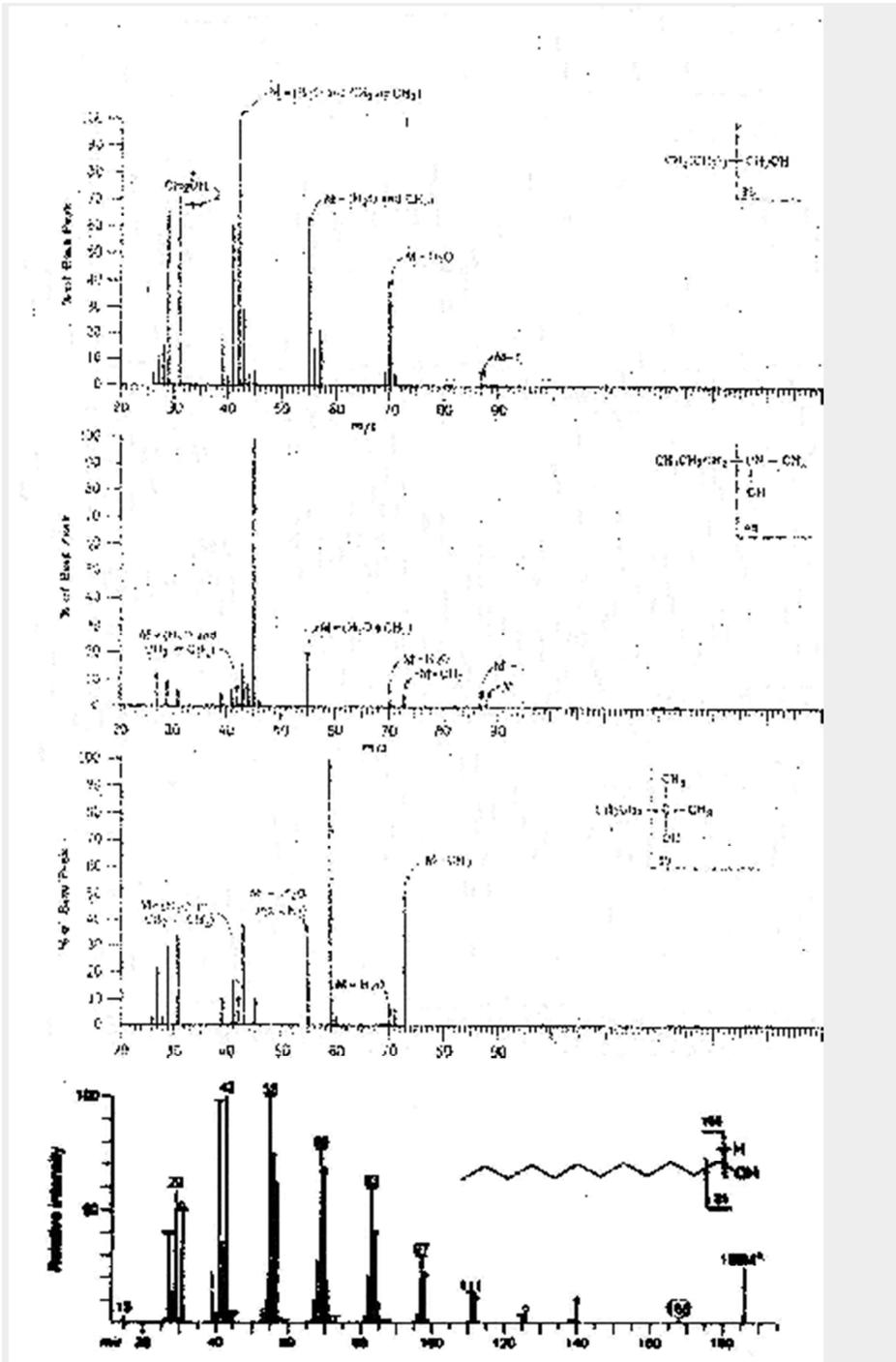




ALCOHOLES

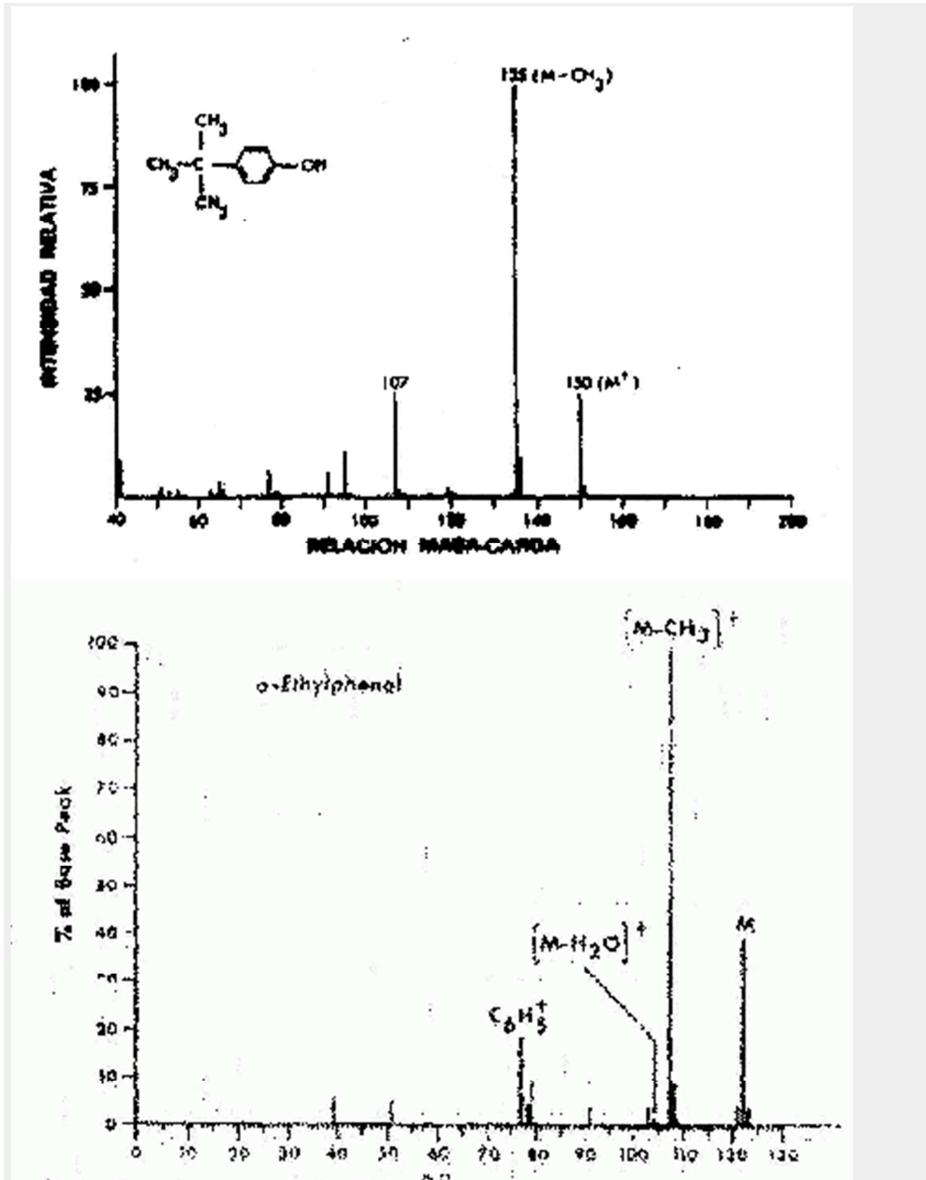
Los alcoholes primarios y secundarios suelen presentar un débil pico del ión molecular, los terciarios no lo suelen presentar. En cuanto a los procesos de fragmentación mas frecuentes suelen ser: la deshidratación (M-18) y la rotura de un enlace en el carbono que soporta al grupo -OH (dando lugar a iones del tipo: R₂C⁺--OH estabilizados por resonancia por el oxígeno: CH₂OH de (m/e 31) en el caso de los alcoholes primarios) (3^a Regla de la fragmentación simple). Los alcoholes bencílicos suelen dan un intenso pico de ión molecular, pudiendo dar el M-1 (hidroxitropilio) y/o el M-18 por efecto orto.





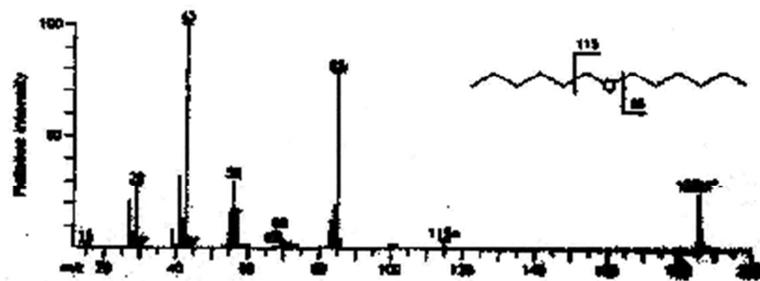
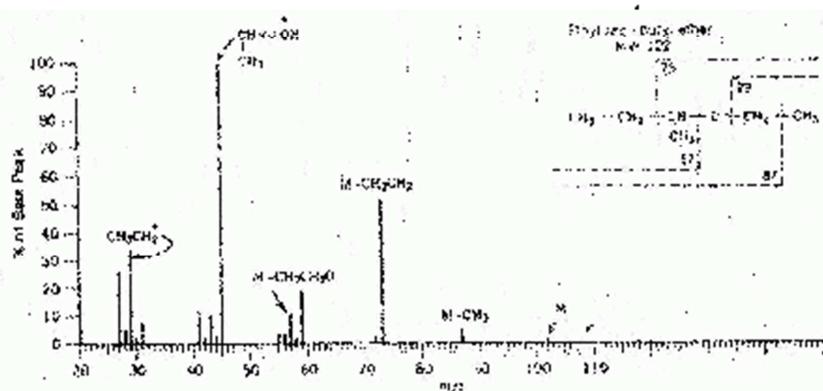
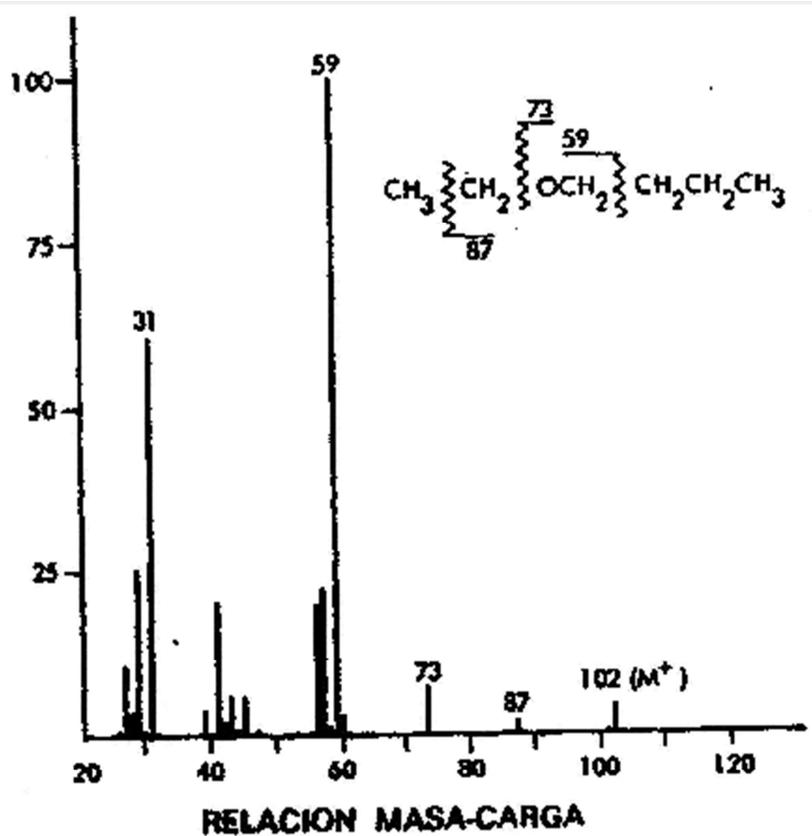
FENOLES

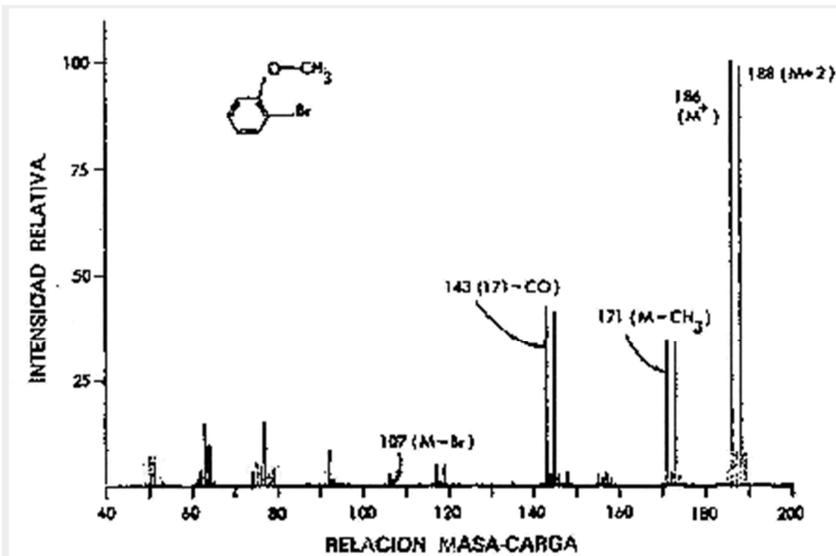
Suelen dar un intenso pico de ión molecular y es característico de los mismos el pico a M-28 (perdida de CO).



ÉTERES

Presentan picos parecidos a los de los alcoholes. Los dos procesos de fragmentación más frecuentes suelen ser: -Rotura del enlace C-O quedando la carga sobre el radical alquílico (salvo en el caso de los aromáticos en que dicha carga suele quedar tanto sobre el anillo aromático como sobre el fenoxido).

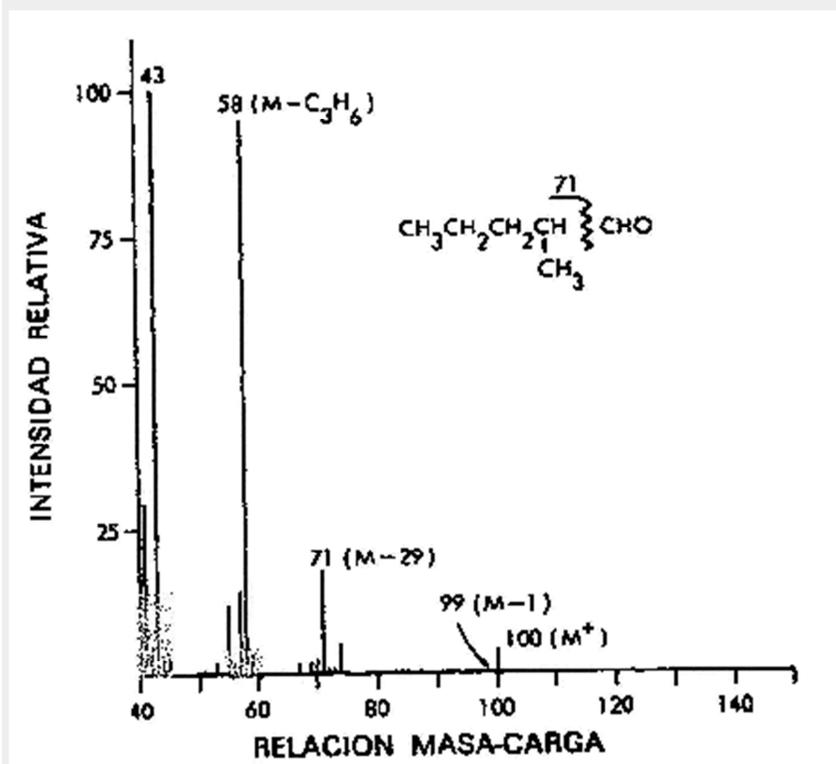




-Rotura del enlace C-COH, dando lugar a iones del tipo: R₂C+-OR estabilizados por resonancia por el oxígeno: CH₂OR (31,45,59,...).

ALDEHÍDOS

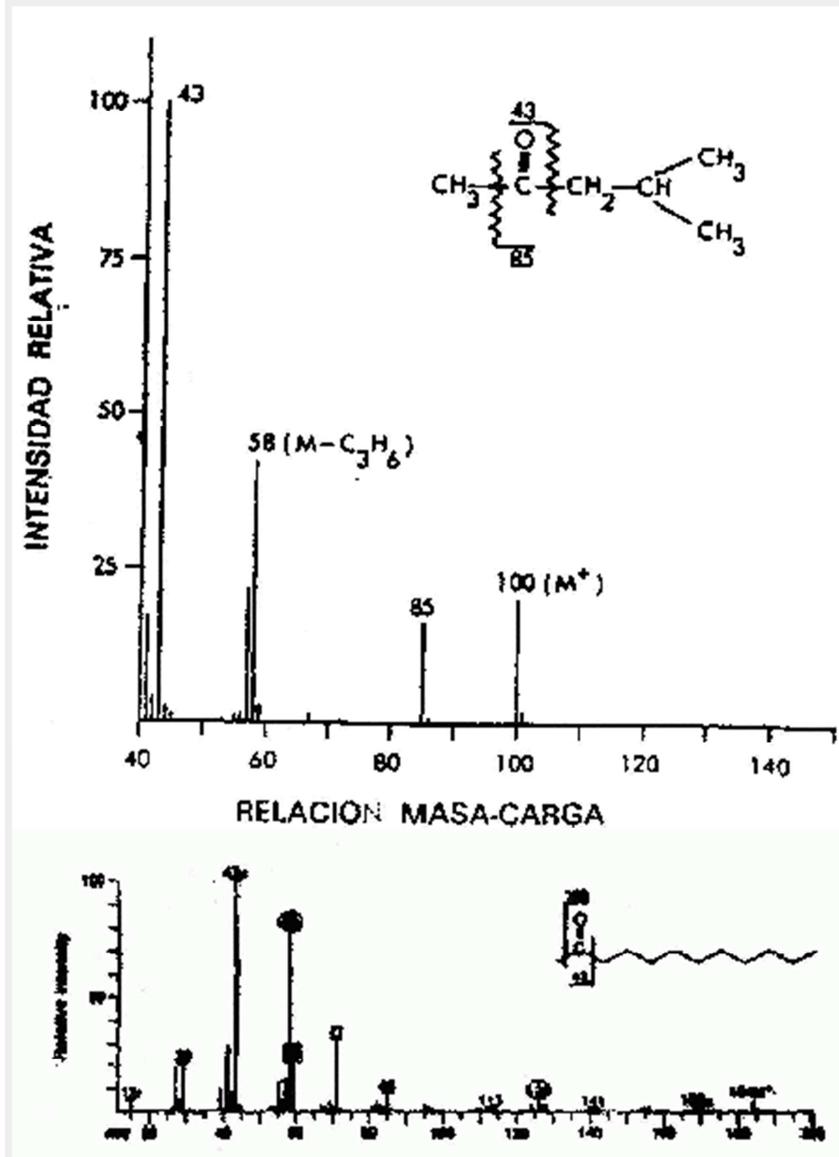
Los alifáticos presentan picos débiles de ión molecular. Suelen dar la rotura del enlace en alfa respecto al grupo carbonilo: picos M-1 (característico de aldehídos) y 29 (CHO). Si poseen H en gamma pueden dar transposición de McLafferty: m/e 44 (CH₂=CHOH) y M-44. (3^a y 4^a Reglas de la fragmentación simple).

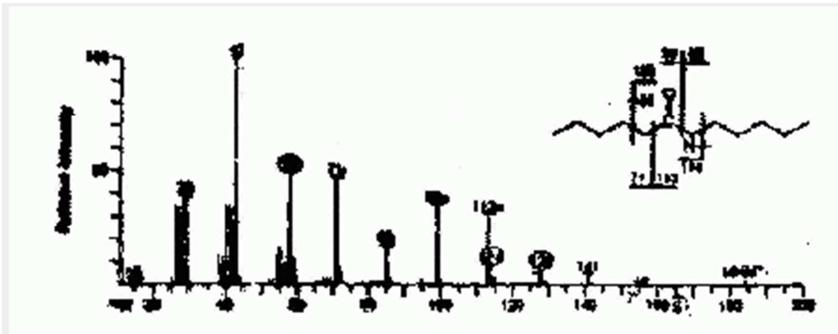


Los aromáticos presentan iones moleculares intensos y también intensos M-1, que suele dar la pérdida de CO para producir iones fenílicos.

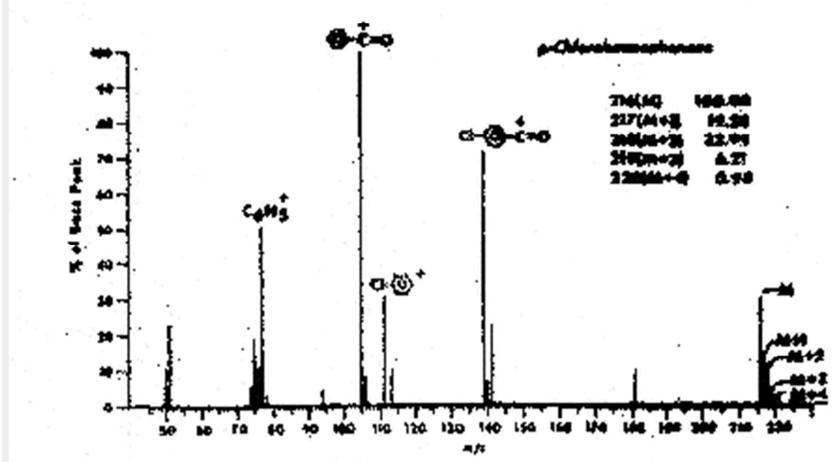
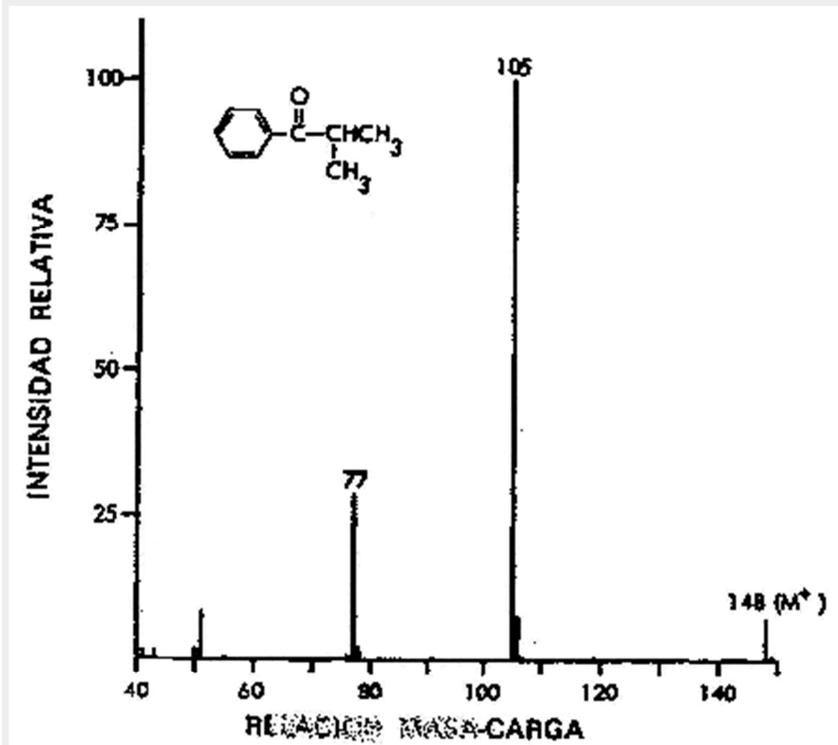
CETONAS

Su ión molecular suele ser intenso. Se fragmentan de manera análoga a los aldehídos, predominando generalmente el ión acilo (RCO) resultado de la pérdida del resto alquílico más voluminoso. Suelen presentar un pico base a m/e 43 (CH₃CO). Cuando hay hidrógenos en gamma predominan los picos de la transposición de McLafferty pudiendo dar hasta 3 posibles transposiciones acabando con un pico a m/e 58 (CH₃COH=CH₂).



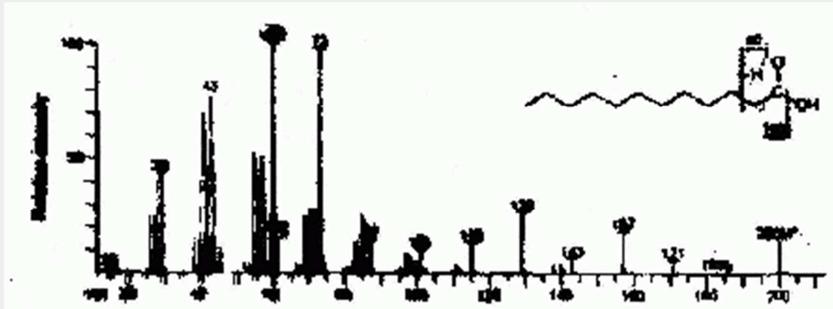


Las aromáticas suelen presentar como pico base el ión benzoilo m/e 105.



ÁCIDOS

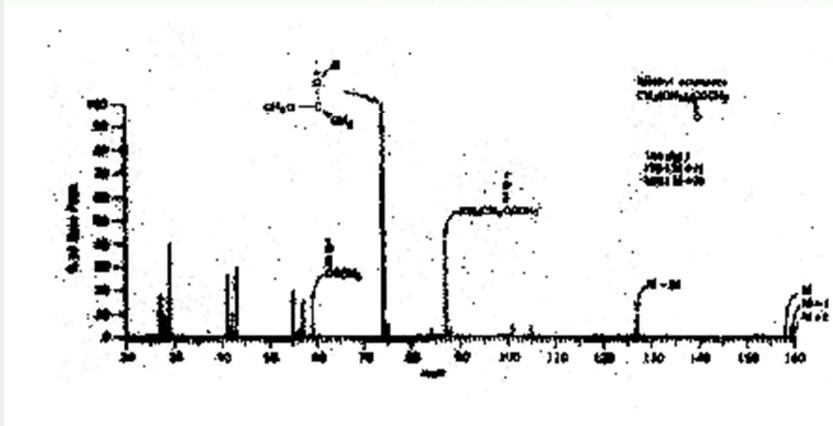
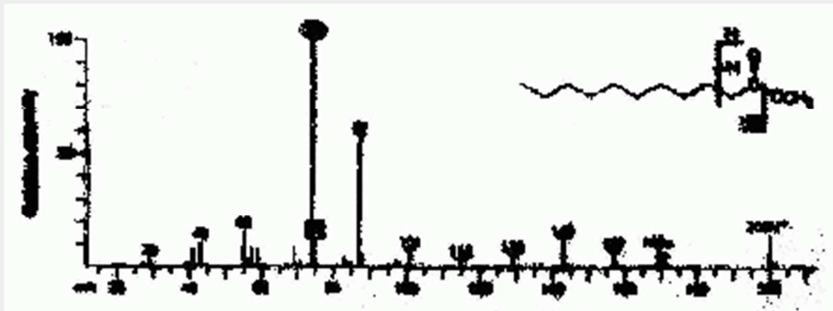
Si es posible dan transposición de McLafferty, así en los alifáticos el pico base suele ser el de m/e 60 ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{OH})_2$). Suelen presentar un pico a m/e 45 correspondiente a COOH .



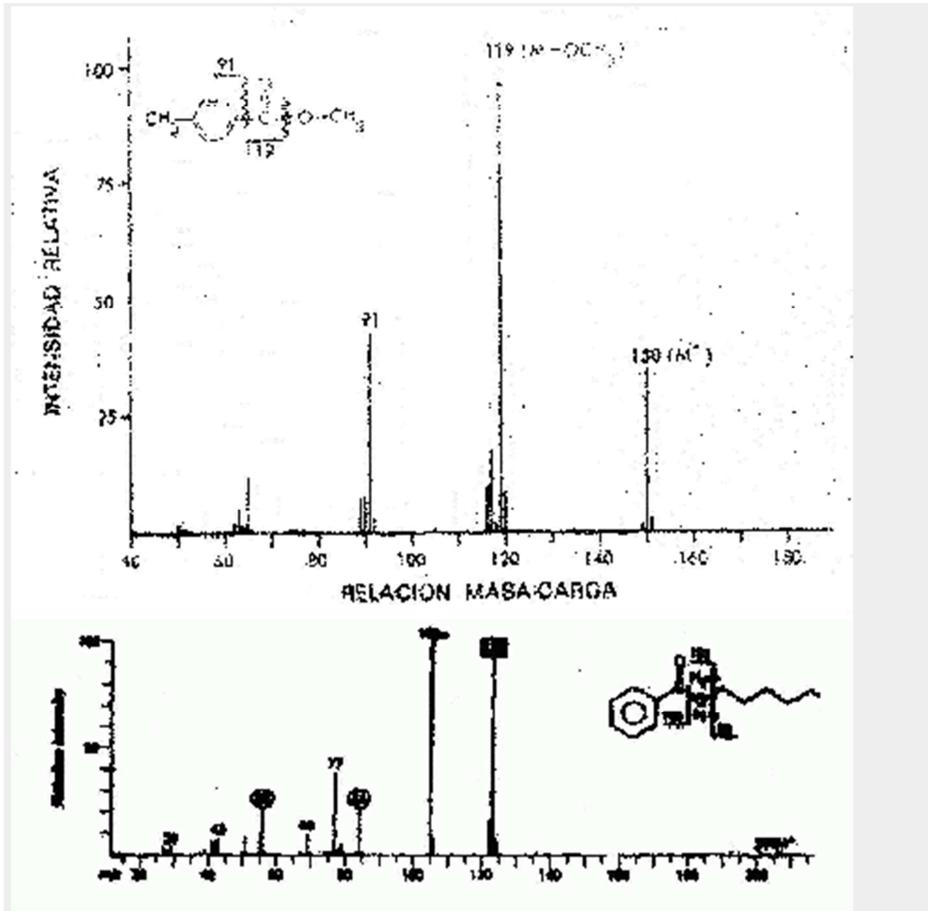
En los aromáticos suele ser muy intenso el pico M-17 correspondiente al ión acilo. Para estudiarlos por masas suelen utilizarse sus esteres metílicos.

ÉSTERES

Los ésteres metílicos suelen dar como iones fundamentales el ión acilo (RCO) y el carboximetilo (OCOCH_3 , m/e 59).

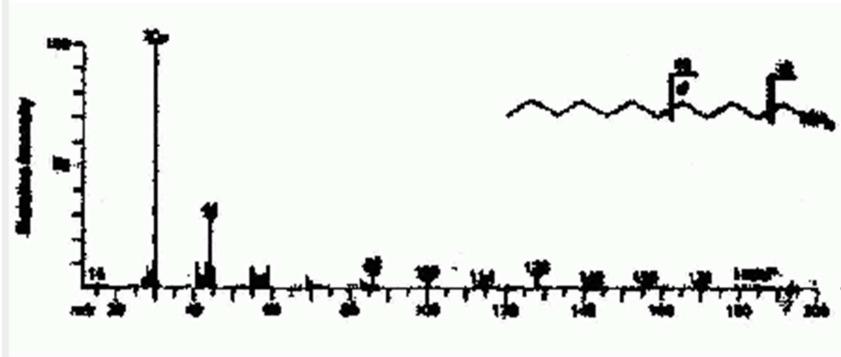
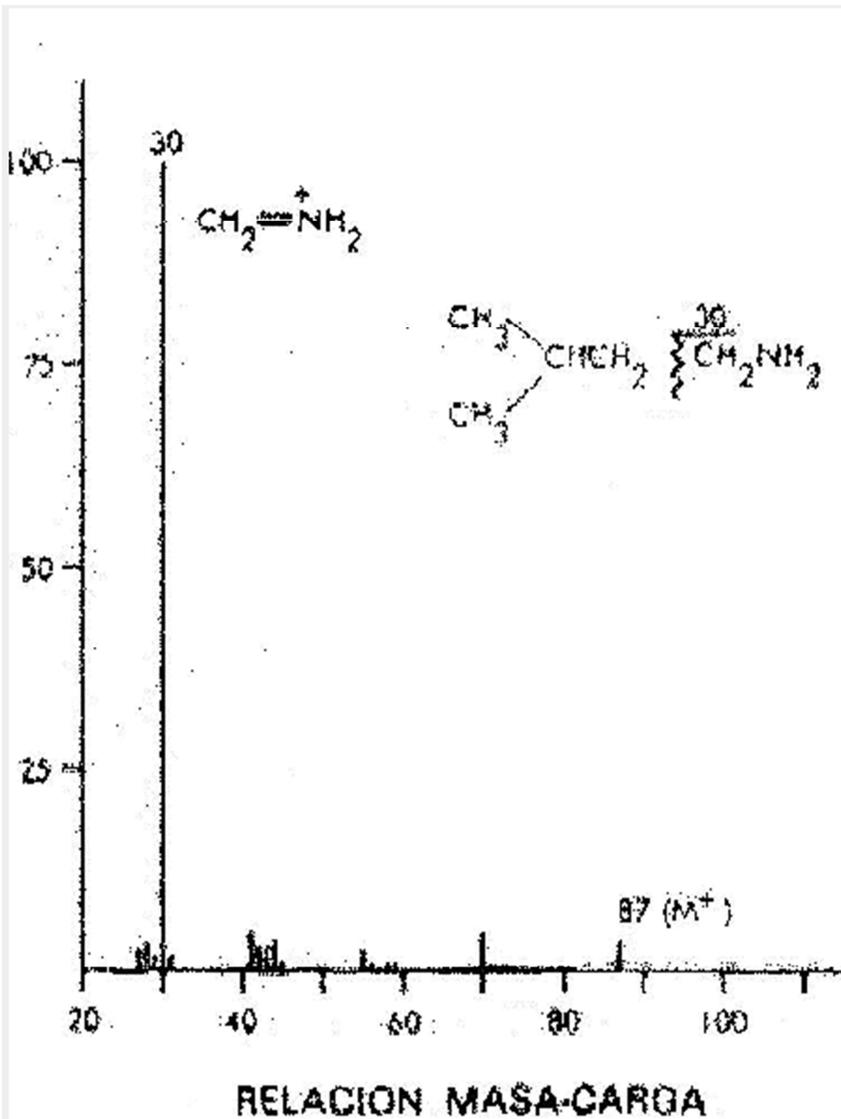


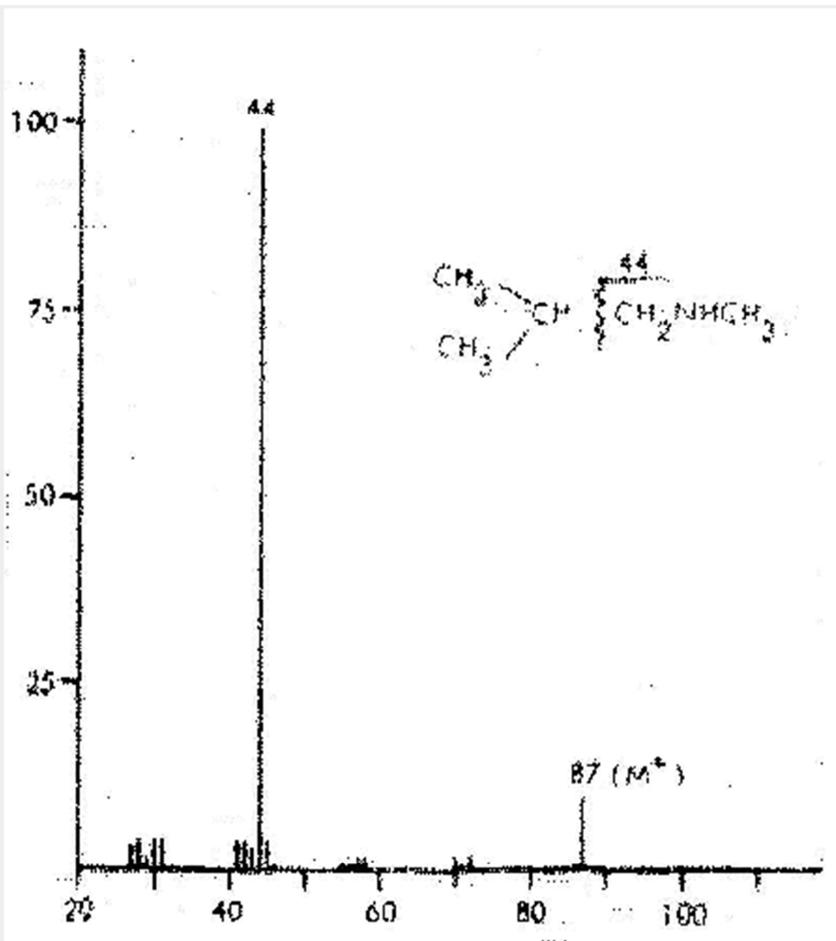
Si es de cadena larga el producto de Transposición de McLafferty (m/e 74: $\text{CH}_3\text{COH}=\text{CH}_2$). Los de etilo y superiores suelen dar el ión R-COOH debido a la Transposición de McLafferty.



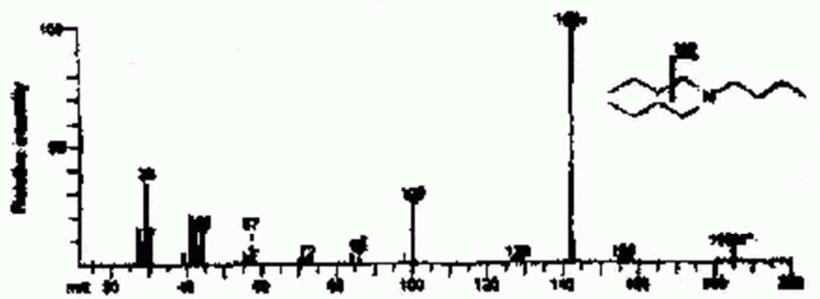
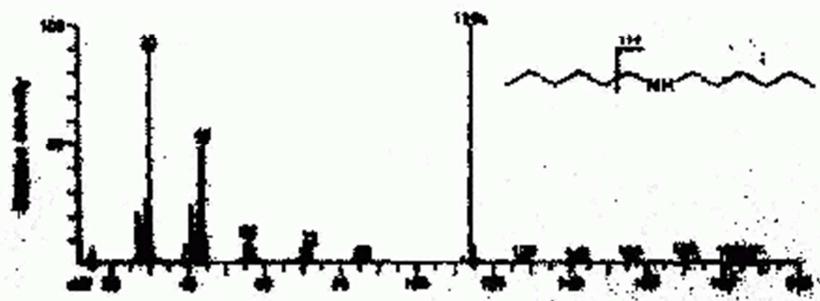
AMINAS

Las alifáticas no suelen presentar ión molecular. El pico más intenso suele corresponder a la pérdida de un grupo alquilo en beta respecto al Nitrógeno ($R_2C=N+R'_2$), que en el caso de las aminas primarias corresponde a m/e 30 ($CH_2=NH_2$).

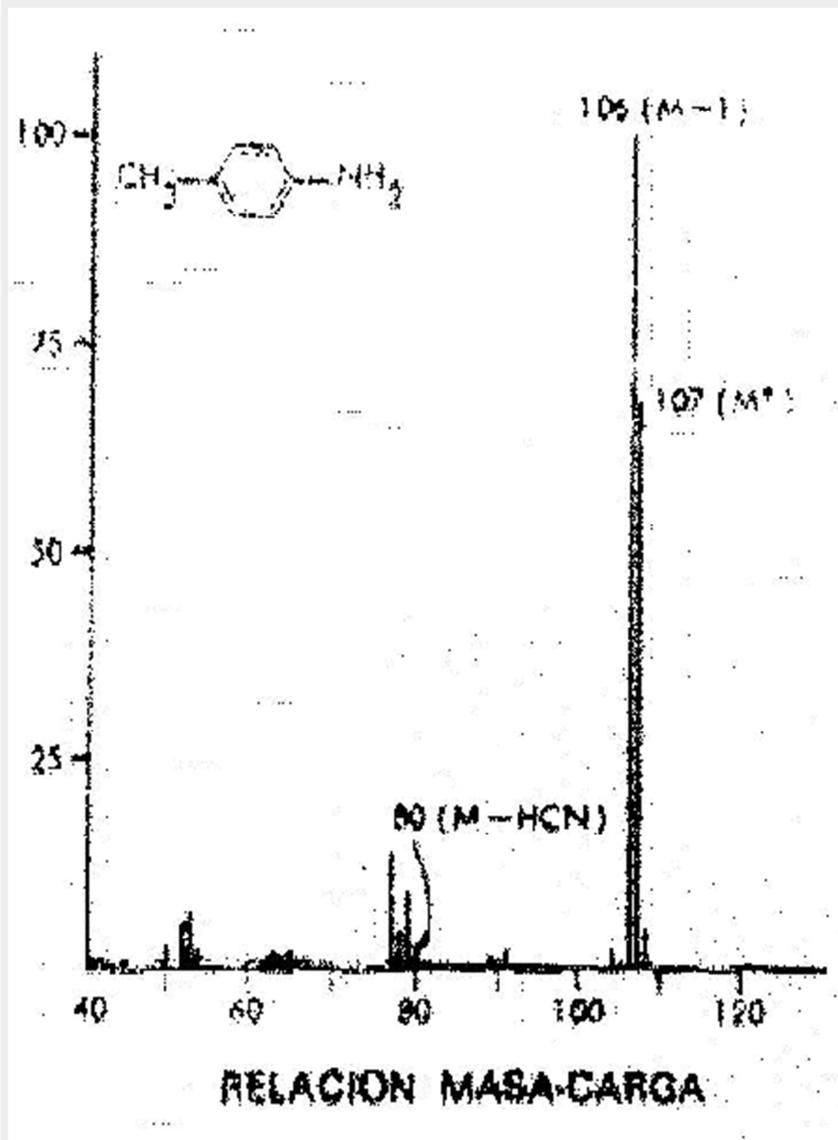




RELACION MASA-CARGA

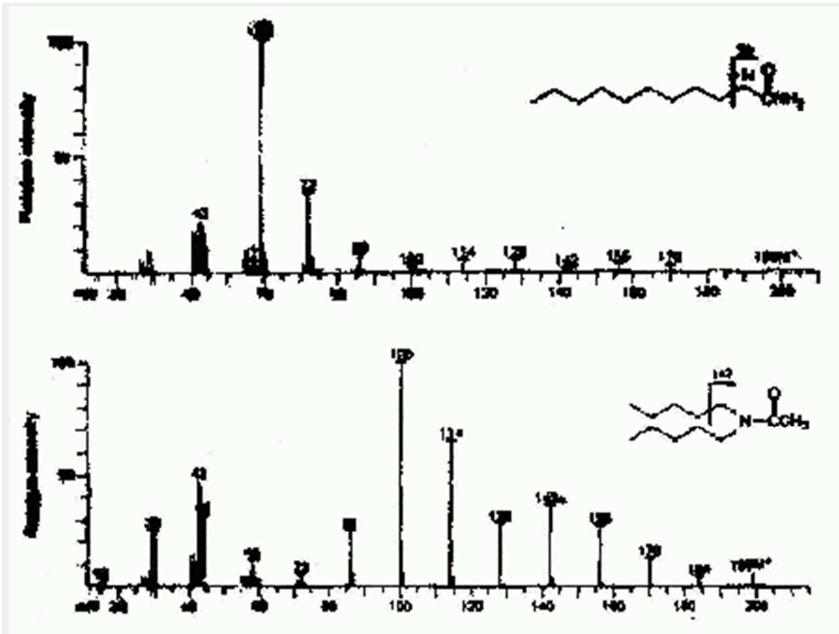


Las aromáticas suelen dar un pico de ión molecular intenso que suele estar acompañado de un moderado M-1.



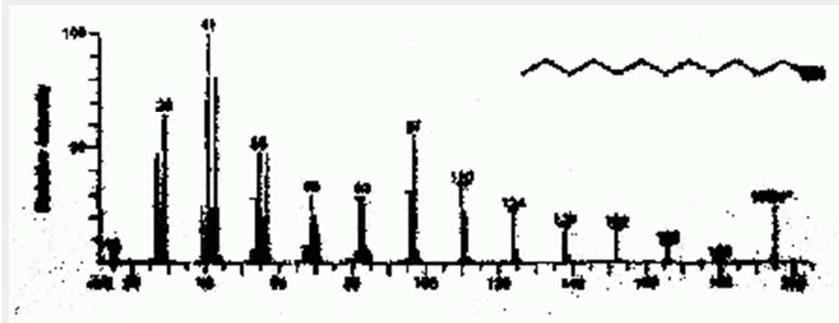
AMIDAS

Se suele observar el pico molecular. La presencia de un pico a m/e 44 ($\text{NH}_2=\text{C}=\text{O}$) es indicativo de amidas primarias. Suelen dar transposición de McLafferty.



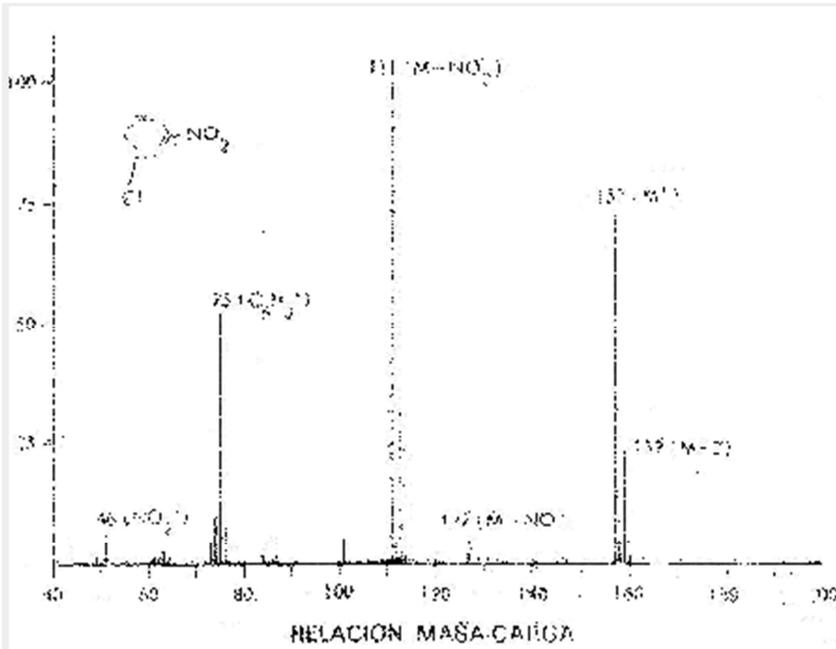
NITRILOS

El pico base se debe generalmente a una transposición de McLafferty y corresponde al ión $\text{CH}_2=\text{C}=\text{NH}$ (m/e 41).



COMPUESTOS NITRADOS

Suelen dar pérdidas de 30 (NO) y 46 (NO_2).



COMPUESTOS DE AZUFRE

Los tioles y sulfuros se comportan como los alcoholes y éteres, con la salvedad de que presentan iones moleculares más intensos que aquellos. Los disulfuros suelen presentar pérdidas de olefinas: pico a m/e 66 correspondiente a HSSH .

