

# Espectrometría de Masas

- Fernando de J. Amézquita L.
  - Diana Mendoza O.



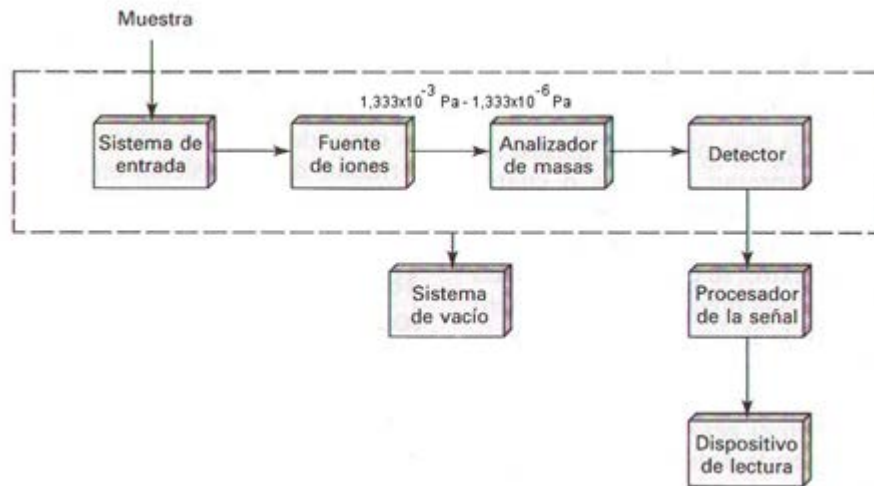
Universidad de Guanajuato

La espectrometría de masas, es uno de los medios analíticos de aplicación más generalizada, aporta información cualitativa y cuantitativa acerca de la composición atómica y molecular de materiales orgánicos e inorgánicos. El primer espectrómetro de masas fue desarrollado en Inglaterra por *J.J. Thompson* en 1912, y por *F. W. Aston* en 1919, pero el instrumento que sirvió de modelo para los equipos actuales fue construido en 1932. En 1963 *Williams, Djerassi* y *Fetizon* escribieron los mecanismos de fragmentación que siguen las moléculas, según los grupos funcionales, dando así una mayor amplitud al uso de esta herramienta analítica.

Los espectros de masa se obtienen por conversión de los componentes de una muestra en iones gaseosos que se mueven rápidamente y se separan en función de su relación masa/carga. La espectrometría de masas es probablemente de entre todas las herramientas analíticas al alcance del científico la de aplicación más general en el sentido que la técnica es capaz de suministrar información sobre:

- 1) La composición cualitativa y cuantitativa tanto de compuestos orgánicos como inorgánicos en muestras complejas.
- 2) Las estructuras de una amplia variedad de especies moleculares; y
- 3) Las relaciones isotópicas de los átomos en las muestras.

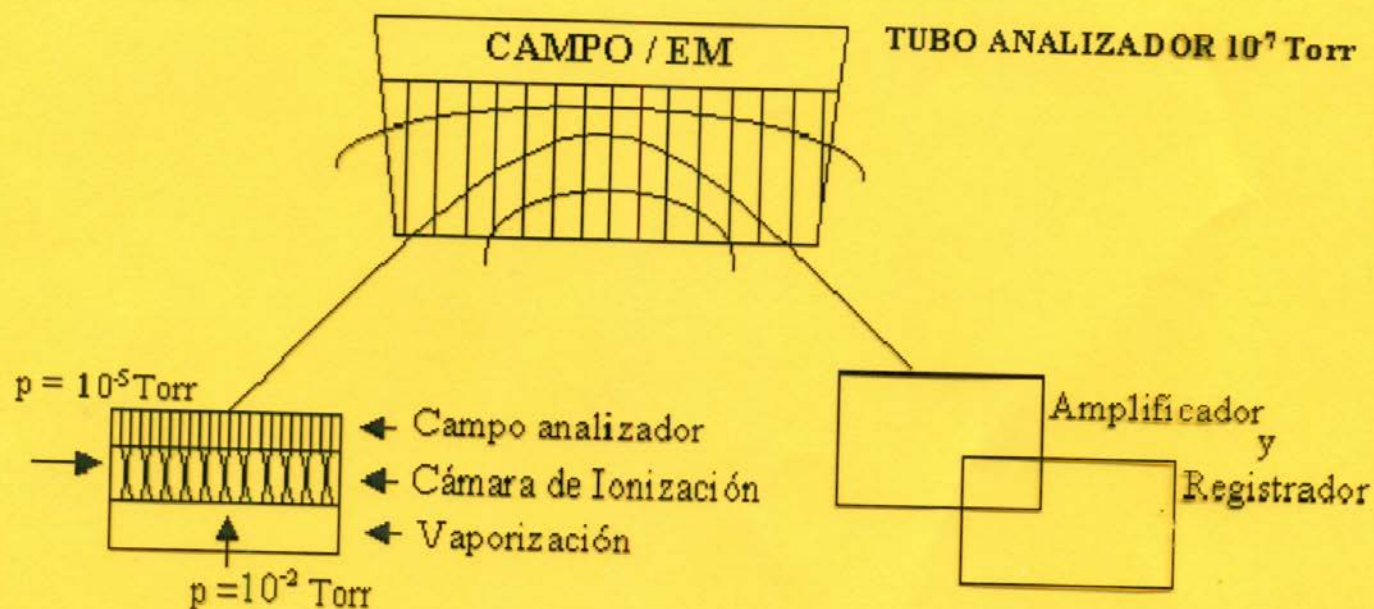
- Un espectrómetro de masas es un equipo que produce partículas cargadas eléctricamente, constituidas por iones complejos e iones fragmentarios procedentes de una molécula original, capaz de separarlos de acuerdo a su relación de masa a carga. En muchos casos, junto con las informaciones de las espectrometrías de infrarrojo, ultravioleta-visible y resonancia magnética nuclear, se puede arribar a la identificación definitiva o a la elucidación estructural de compuestos químicos.

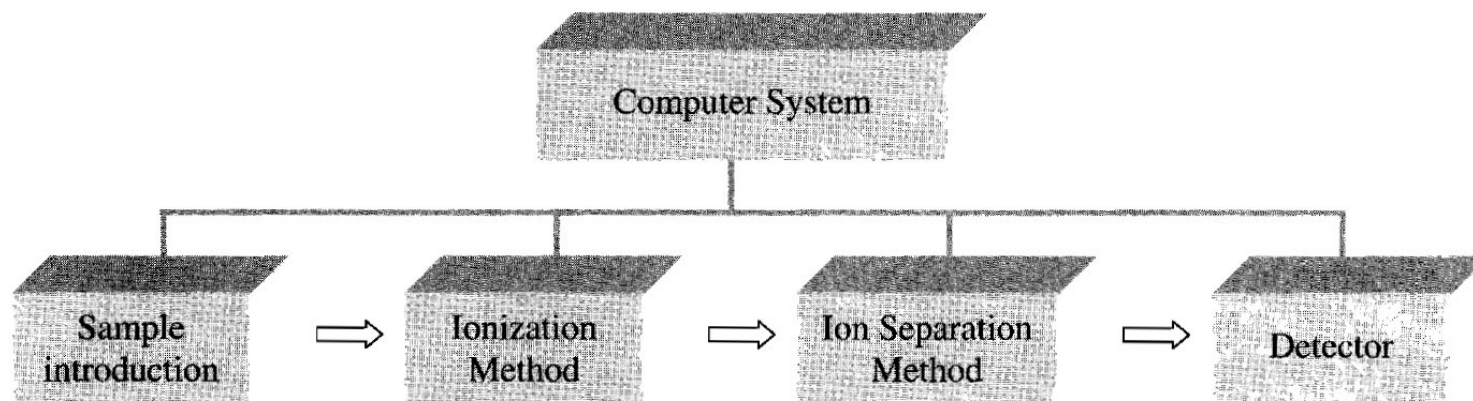


El diagrama de bloques de la Figura, muestra los componentes principales de los espectrómetros de masas. El objetivo del sistema de entrada es de introducir una pequeña cantidad de muestra (un micromol o menos) en el espectrómetro de masas, donde sus componentes se convierten en iones gaseosos. A menudo, el sistema de entrada contiene un medio para la volatilización de muestras sólidas o líquidas.

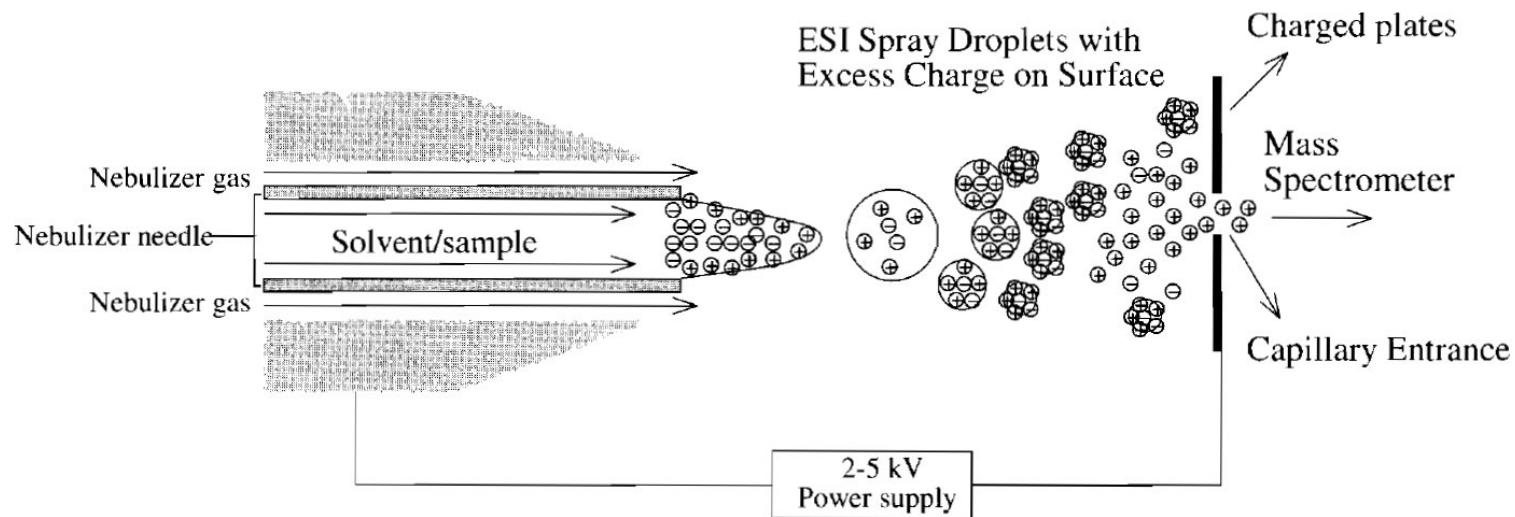
Partes de que consta el aparato:

- |  |   |   |
|--|---|---|
| (1) Vaporizador                              | } | Sistema de introducción<br>de la Muestra. |
| (2) Cámara de ionización                     |   |   |
| (3) Tubo analizador                          |   |   |
| (4) Campos electrostático y electromagnético |   |   |
| (5) Colector de iones y fragmentos           |   |   |
| (6) Preamplificador                          |   |   |
| (7) Amplificador y registrador               |   |   |



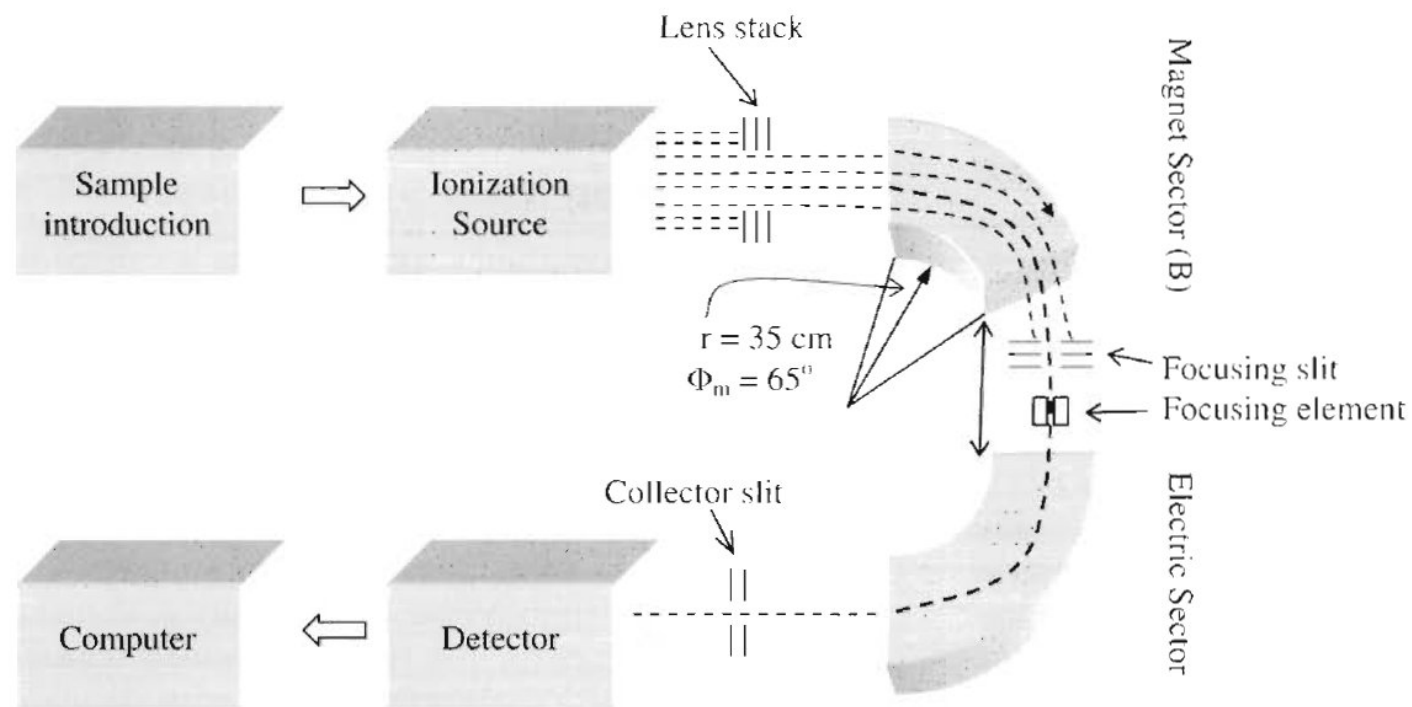


**FIGURE 1.2** Block diagram of features of a typical mass spectrometer.

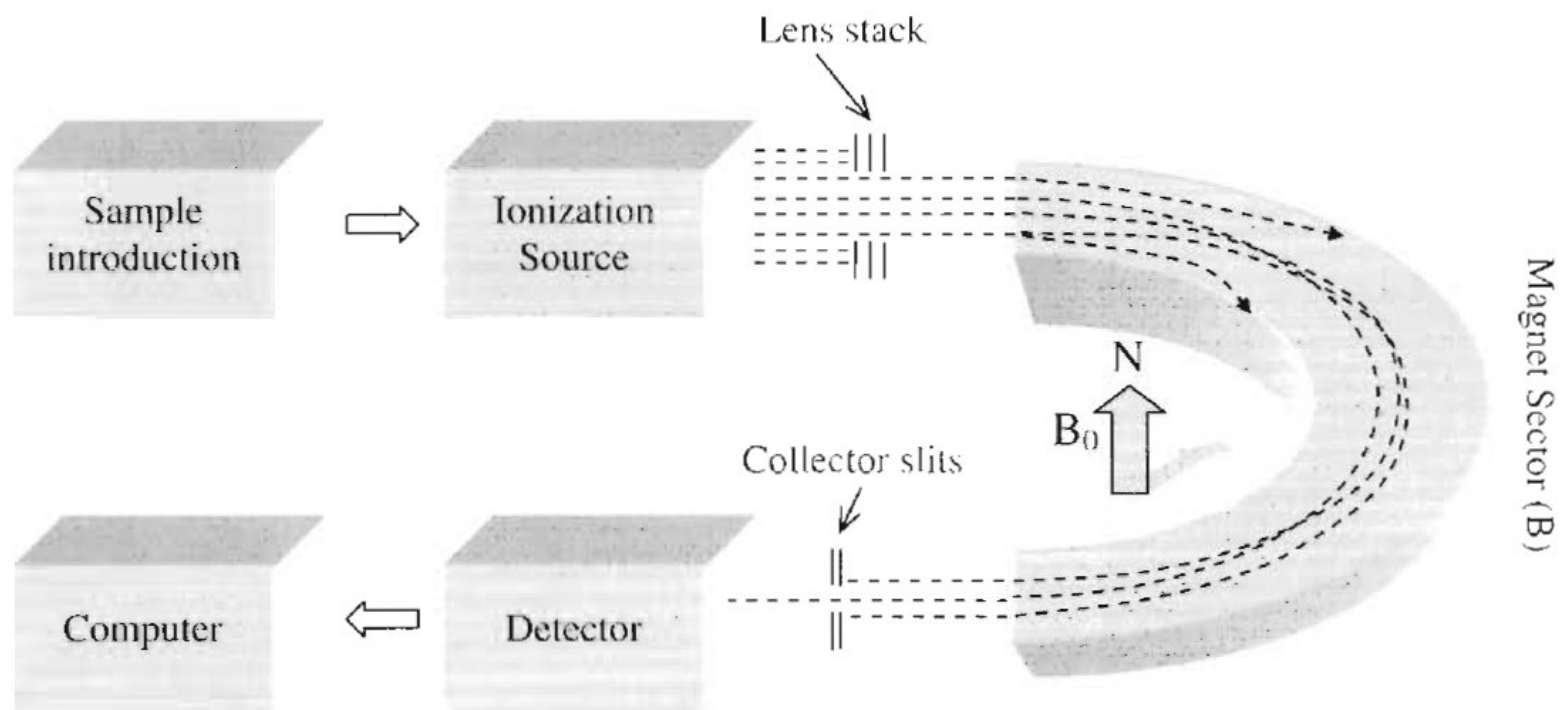


**FIGURE 1.5** A diagram showing the evaporation of solvent leading to individual ions in an electrospray instrument.





**FIGURE 1.9** Schematic of double-focusing mass spectrometer.



**FIGURE 1.8** Schematic diagram of a single focusing, 180° sector mass analyzer. The magnetic field is perpendicular to the page. The radius of curvature varies from one instrument to another.

La fuente de iones de un espectrómetro de masas, convierte los componentes de una muestra en iones por bombardeo con electrones, iones, moléculas o fotones. Alternativamente, la ionización se lleva al cabo por energía térmica o eléctrica. En muchos casos el sistema de entrada y la fuente de iones están combinadas en un único componente. En ambos casos, lo que se obtiene es un haz de iones positivos o negativos (frecuentemente positivos) que es entonces acelerado en el analizador de masas.

La función del analizador de masas es parecida a la de la rejilla de un espectrómetro óptico. En el primero, sin embargo, la dispersión está basada en las relaciones masa/carga de los iones del analito en vez de en la longitud de onda de los fotones. Existen diversos tipos de espectrómetros de masas, dependiendo de la naturaleza del analizador de masas.

Un espectrómetro de masas contiene un detector (para iones) que convierte el haz de iones en una señal eléctrica que puede ser entonces procesada, almacenada en la memoria de una computadora y mostrada o registrada de varias maneras. Un hecho característico de los espectrómetros de masas, que no es común con los instrumentos ópticos (pero que se encuentra en los espectrómetros de electrones), es la necesidad de un sistema de vacío adecuado para mantener bajas presiones ( $1,33 \times 10^{-3}$  Pa –  $1,333 \times 10^{-6}$  Pa) en todos los componentes del instrumento excepto el procesador de señal y dispositivo de lectura.

# Introducción de la Muestra

- A) Introducción directa. El compuesto se vaporiza por efecto del alto vacío.
- B) Introducción en técnicas acopladas. Para análisis de muestras complejas es frecuente separar previamente los constituyentes por medio de una técnica cromatográfica en interfase con el espectrómetro de masas. CG/MS, HPLC/MS,

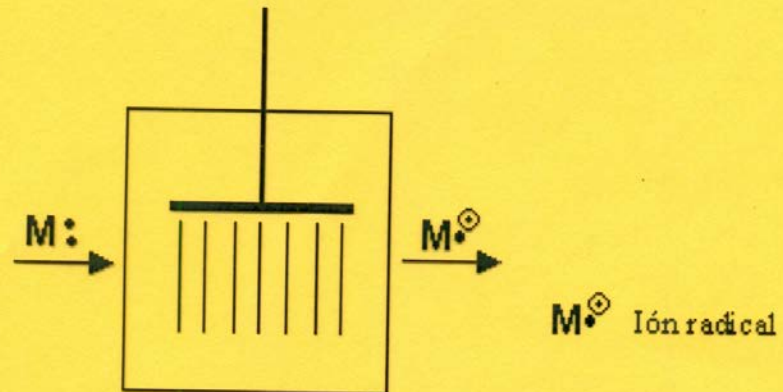
# Principales procedimientos de ionización a vacío

- 1) Ionización por Impacto Electrónico (IE).
- 2) Ionización Química Positiva (IC). Es el resultado de la reacción de las moléculas del compuesto con los iones formados en el vacío por el bombardeo de electrones sobre un gas, tal como el metano, el amoníaco o el isobutano.

# Ionización para compuestos que no se vaporizan en vacío.

1. Bombardeo por átomos rápidos (FAB). La ionización se obtiene por impacto de átomos pesados no ionizados (Ar o Xe) provistos de gran velocidad en una cámara de colisión.
2. Ionización por láser asistida por una matriz (MALDI). Provoca muy pocas fragmentaciones. El compuesto a estudiar se incorpora primeramente a una matriz orgánica sólida (de ácido 2,5 dihidroxibenzoico, por ejemplo). La mezcla se coloca a continuación en el punto de impacto de un haz de un láser UV.

# CAMARA DE IONIZACIÓN:

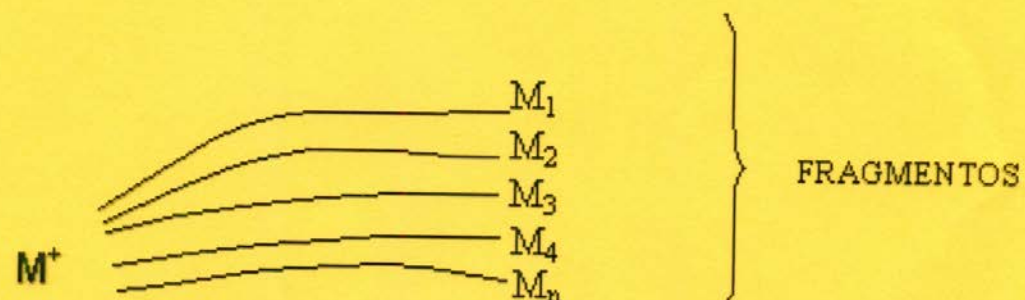


# Analizadores Másicos

1. Analizador de sector magnético.
2. Analizador de resonancia ciclotrónica (ICR).  
( $B_0$  muy intenso de 4 a 9 Tesla).
3. Analizador de tiempo de vuelo (TOF).
4. Analizador de cuadrupolo.
5. Analizador de trampa de iones (IT).



## TUBO ANALIZADOR:

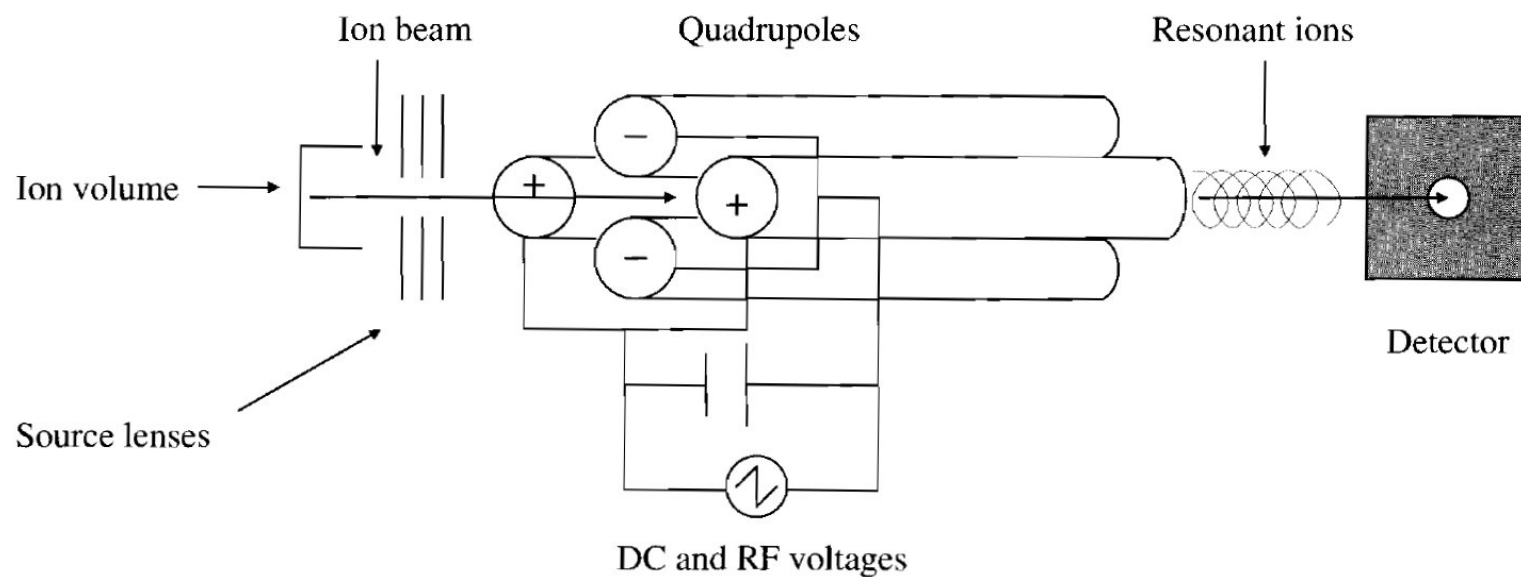


$$\frac{m}{e} = \frac{H^2 r^2}{2 v}$$

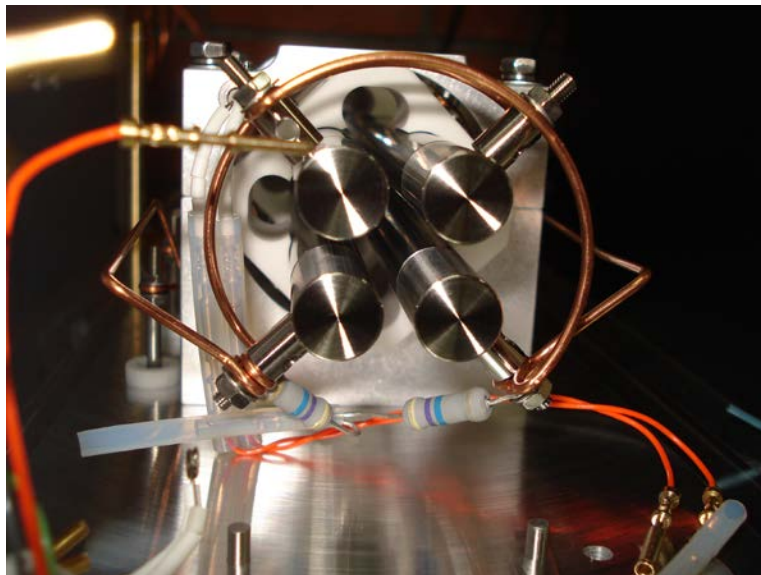
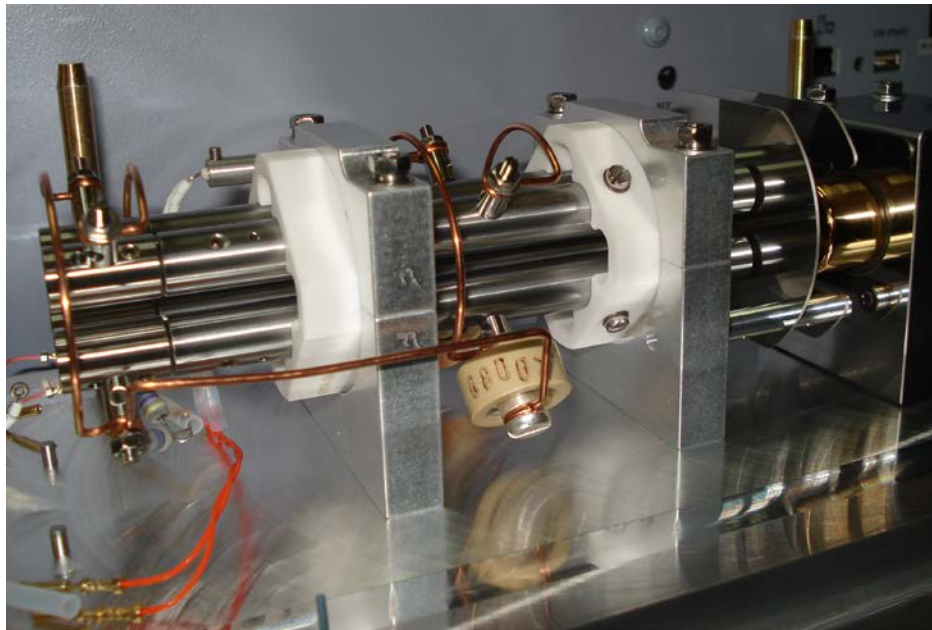
(r) La deflexión de los iones depende de:

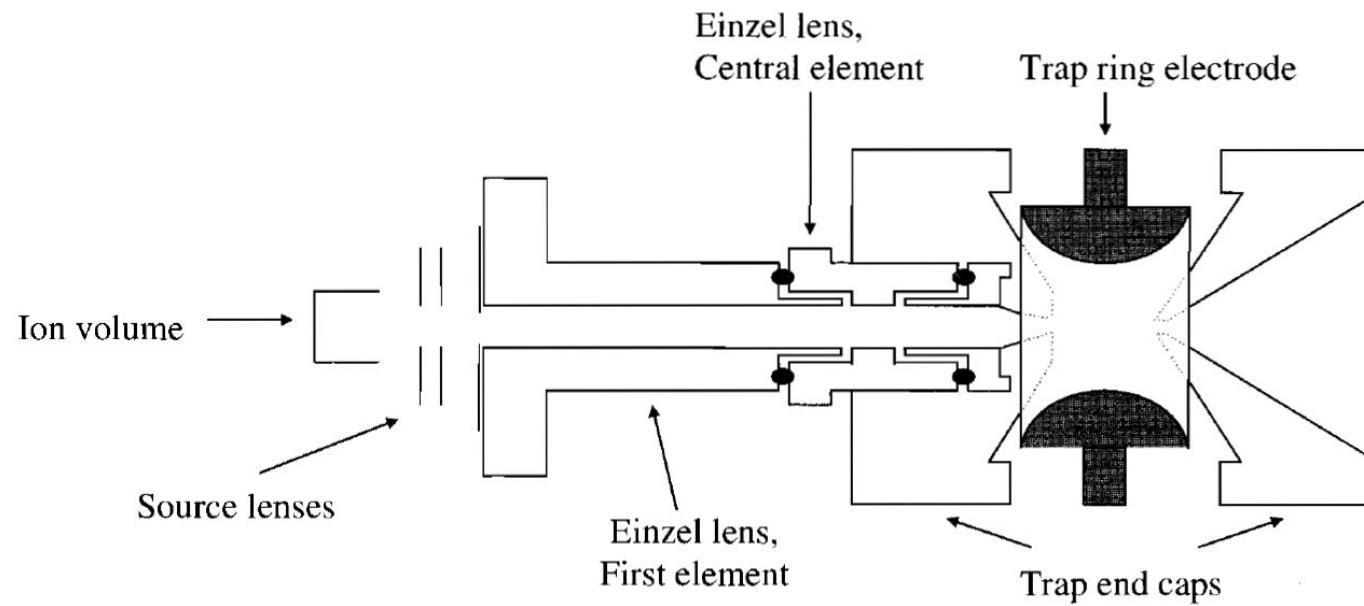
- (1)  $V$ , voltaje de aceleración
- (2)  $H$ , la fuerza del campo magnético deflectante
- (3)  $m/e$ , la razón  $m/e$  de los iones

La deflexión causada por  $H$  es proporcional a  $m/e$ .

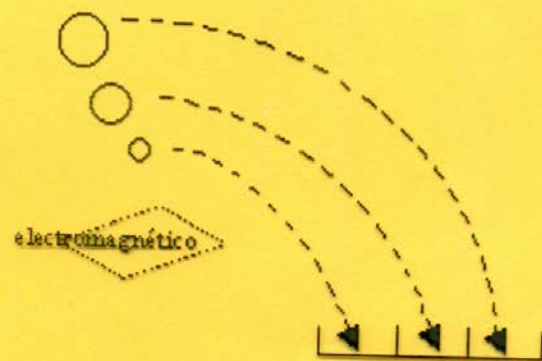


**FIGURE 1.10** Schematic representation of a quadrupole “mass filter” or ion separator.





**FIGURE 1.11** Cross sectional view of an ion trap.

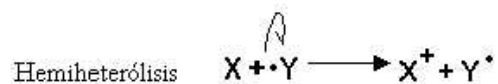
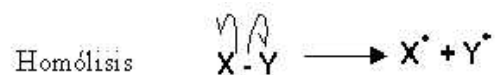


Las bolas son desviadas en razón  
de su masa, de igual manera se  
desvían los iones positivos.

### PICOS OBSERVADOS:

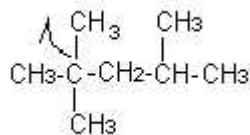
1. PICO BASE (PB). Es el de mayor intensidad y arbitrariamente se le asigna el 100%.
2. ION MOLECULAR  $M^{(+)}$ . Pico correspondiente al fragmento de peso molecular. Es el primer pico, de mayor intensidad.
3. CONTRIBUCIÓN ISOTOPICA. Son isótopos  $^{13}\text{C}$  y  $^{14}\text{C}$  que aparecen antes del  $M^+$ .

### TIPOS DE FRAGMENTACION:



## REGLAS GENERALES PARA LA INTERPRETACION DE LOS ESPECTROS DE MASAS.

1. En general, la altura relativa del pico del ión molecular  $M^+$  decrece en siguiente orden:  
Aromáticos. > olefinas conjugadas > compuestos acíclicos > sulfuros > hidrocarburos lineales > tioles > cetonas > aminas > ésteres > éteres > ácidos carboxílicos > hidrocarburos ramificados > alcoholes.
2. La fragmentación se efectúa en la parte más ramificada de la molécula.

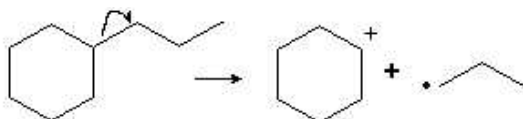


3. En compuestos no saturados la fragmentación se efectúa  $\beta$  alílica a la doble ligadura.

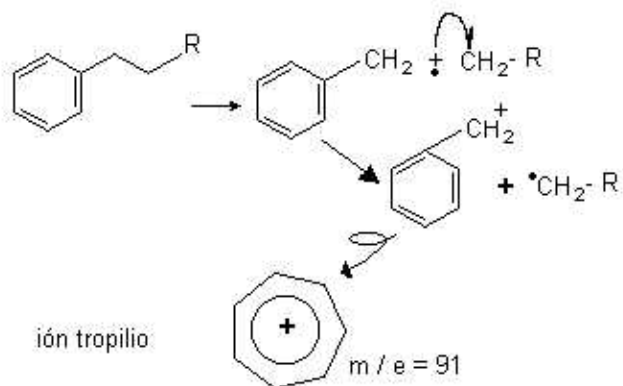


4. En compuestos aromáticos, heteroaromáticos y cíclicos con dobles enlaces darán gran estabilidad al pico del ión molecular  $M^+$ , dando una señal intensa.  
Entre más estable sea un fragmento su altura relativa será mayor.

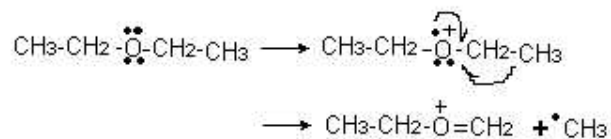
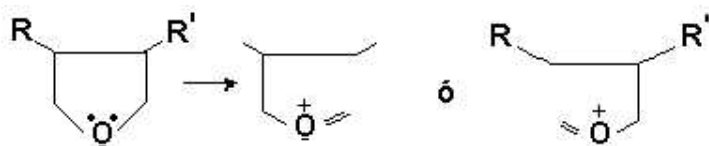
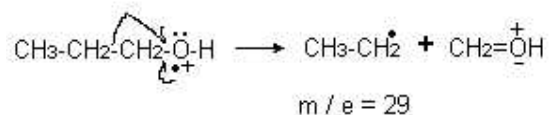
5. Los compuestos cíclicos que tienen sustituyente, dan rendimiento  $\alpha$ , quedando el ciclo cargado positivamente.



6. En compuestos aromáticos que tienen una cadena lateral, el rompimiento se efectúa en  $\beta$ , quedando la carga (+)  $\alpha$  al anillo.

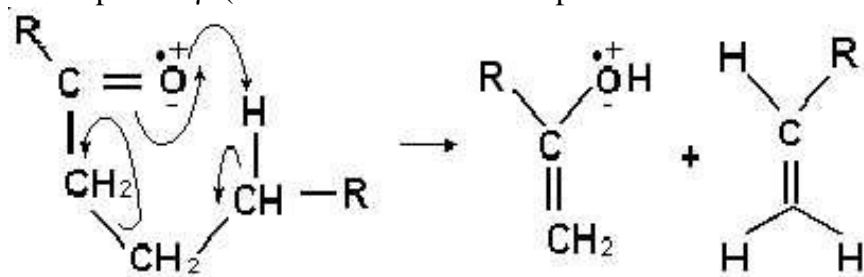


7. Todos los compuestos que contienen heteroátomos darán rompimiento en  $\beta$ , quedando la carga positiva sobre el heteroátomo.





8. En moléculas, con un carbonilo, que tenga más de 3 átomos de carbono; ocurrirá un rompimiento en  $\beta$  al carbonilo y la traslación de un protón  $\gamma$ . (A ésta se la llama Transposición de Mc Lafferty).

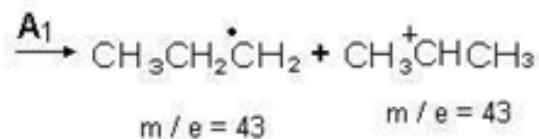
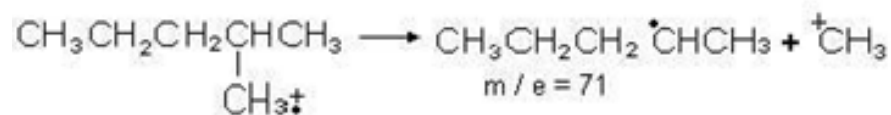
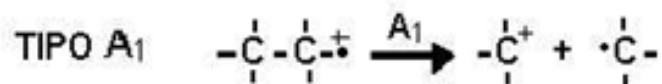
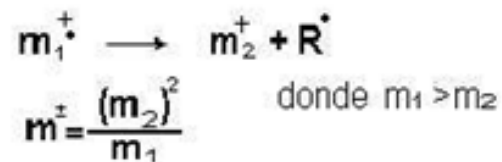


9. Regla del NITRÓGENO. “En compuestos que tengan peso molecular impar habrá probablemente nitrógeno en número impar (1, 3, 5, etc.) y los picos más importantes son de masa par.

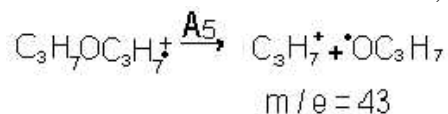
Cuando el peso molecular es par, los picos más importantes son de masa impar, y el compuesto tendrá nitrógeno en número par o no lo tendrá.

# TIPOS DE FRAGMENTACION

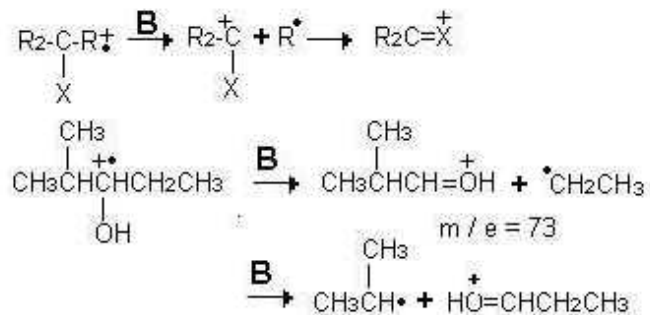
Ión Metaestable:



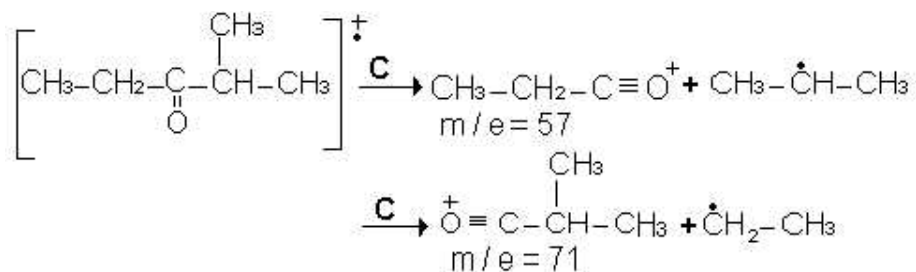
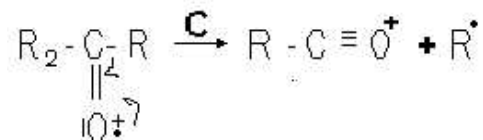
Característico de halogenuros de alquilo también observado donde X= OR, SR ó NR<sub>2</sub>.



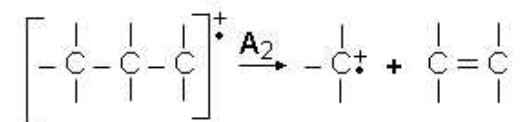
Tipo **B**. Ruptura enlace C-C adyacente a heteroátomo.



Tipo **C**. Similar a B excepto que ocurre en enlaces adyacentes a carbonilos en cetonas, ésteres y amidas.

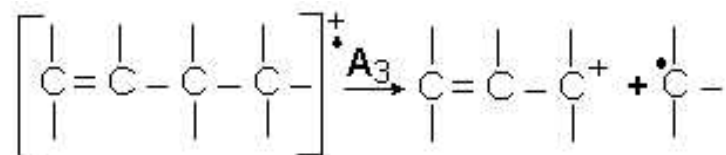


Tipo **A<sub>2</sub>**. Movimiento de un par electrónico y la eliminación de una molécula neutra.

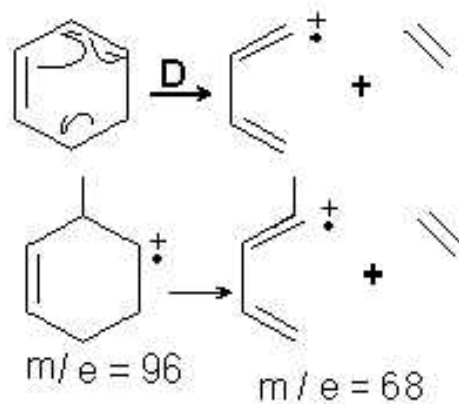


Rompimiento cercano a dobles enlaces

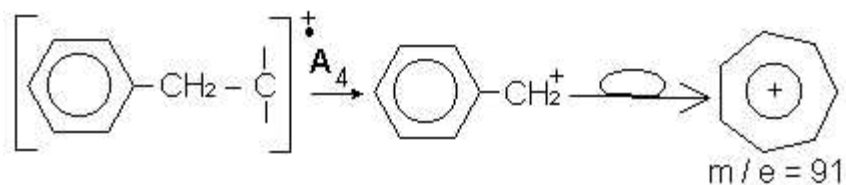
Tipo **A<sub>3</sub>**



Tipo **D**. (Reacción de Retro Diels-Alder)

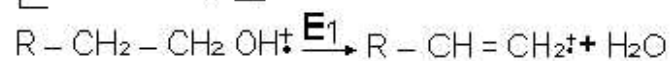
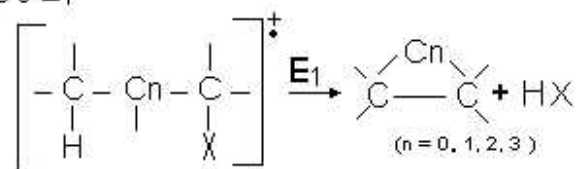


## Tipo A<sub>4</sub>

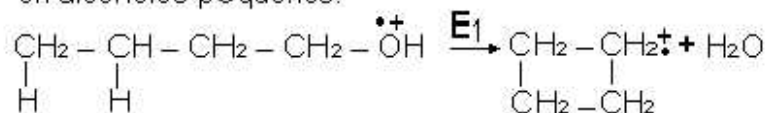


## TRANSPOSICIONES

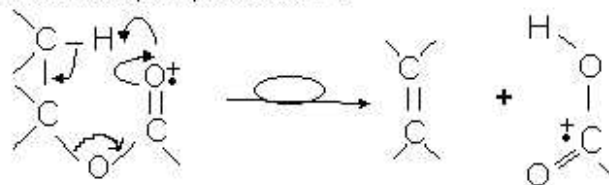
### Tipo E<sub>1</sub>



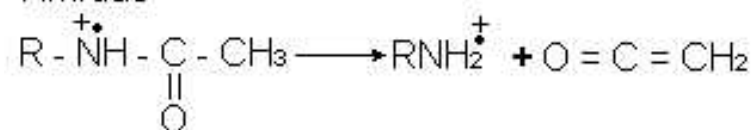
en alcoholes pequeños:



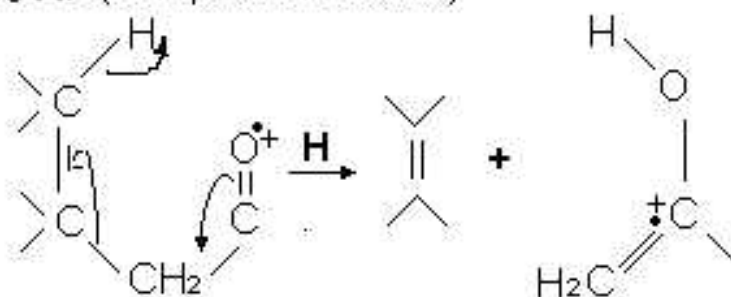
Los ésteres pueden eliminar fragmentos de ácido carboxílico por proceso E<sub>1</sub>.



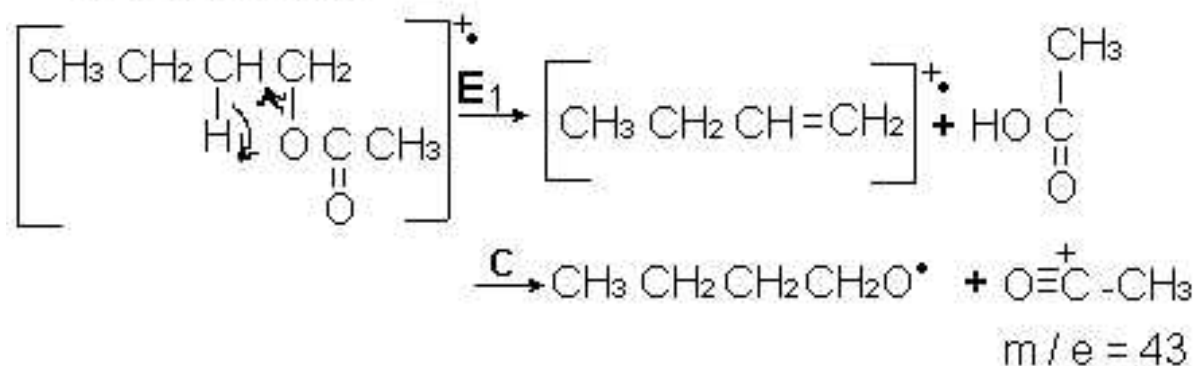
Amidas



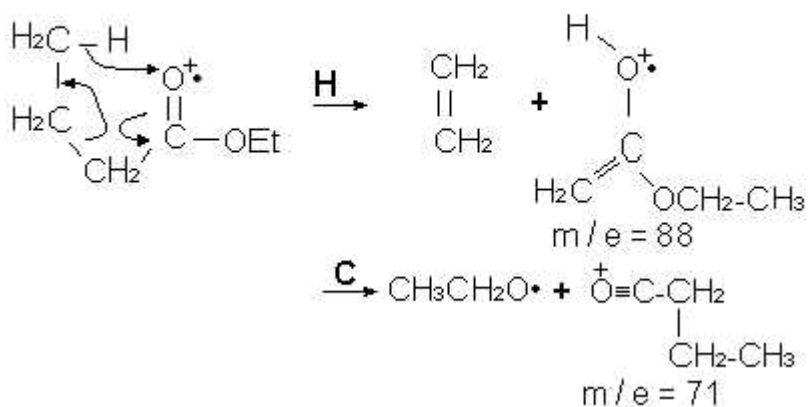
Tipo **H**. (complemento a E1)



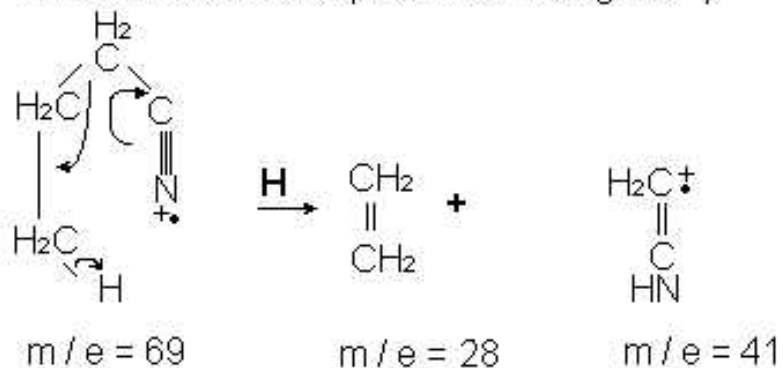
Acetato de Butilo



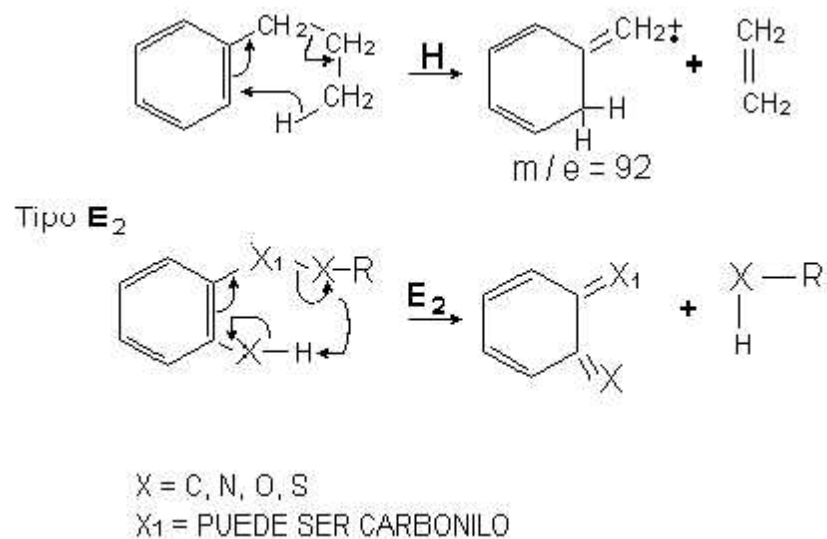
Butirato de Etilo



También los nitrilos que tienen hidrógeno  $\gamma$



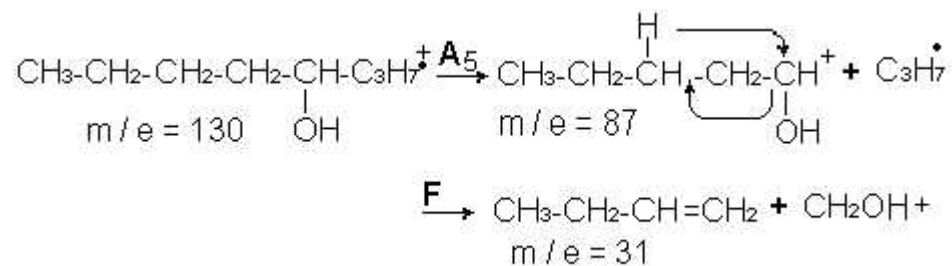
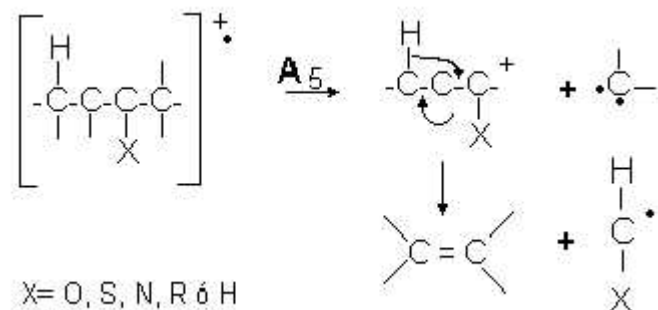
Este rearrreglo también es observado en cetonas, ácidos, aldehidos, alquenos, alquilbencenos, alquilheterociclos, aril ésteres y amidas.



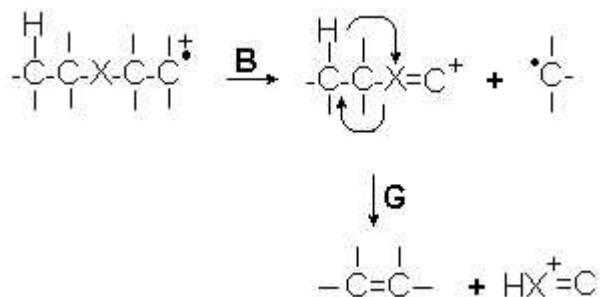
Este es característico en dobles enlaces cis y sistemas aromáticos orto-sustituídos.



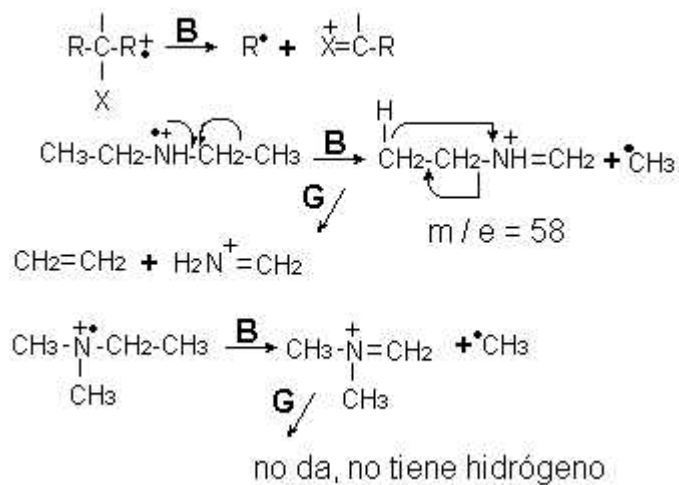
Tipo **F**. Proceso de dos etapas un rompimiento del tipo A produce por rearrreglo un ión.



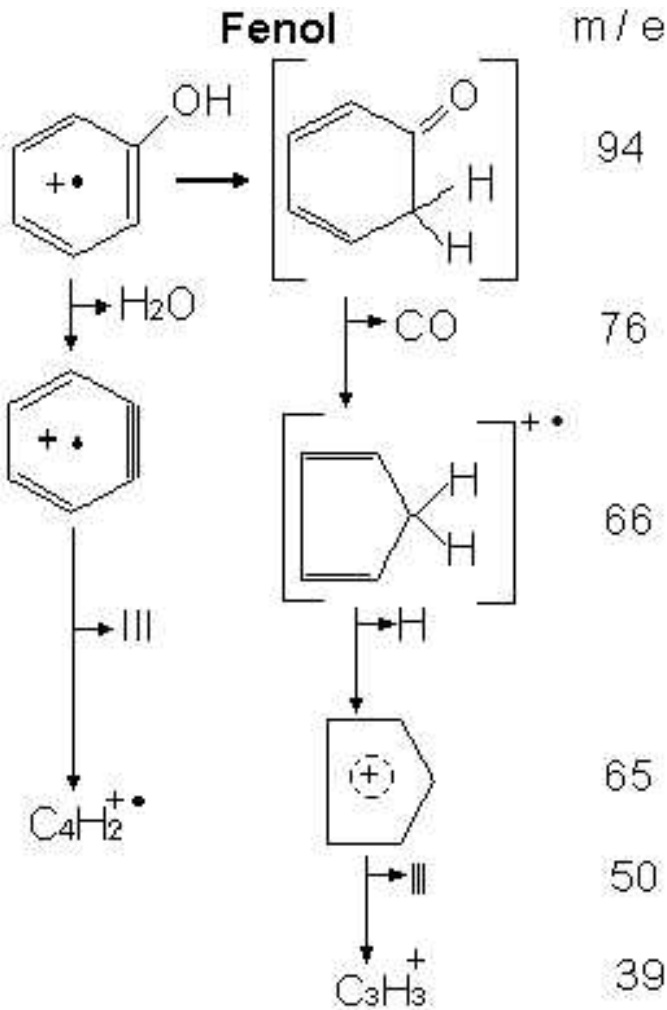
**Tipo G.** Presente en éteres, aminas secundarias y terciarias, sulfuros de dialquilo. Responsable de los fragmentos de masa 30 ( $\text{CH}_2\text{-N}^+\text{H}_2$ ), 31 ( $\text{CH}_2=\text{O}^+\text{H}$ ) y 47 ( $\text{CH}_2=\text{SH}$ ).



## La fragmentación de aminas mayores.

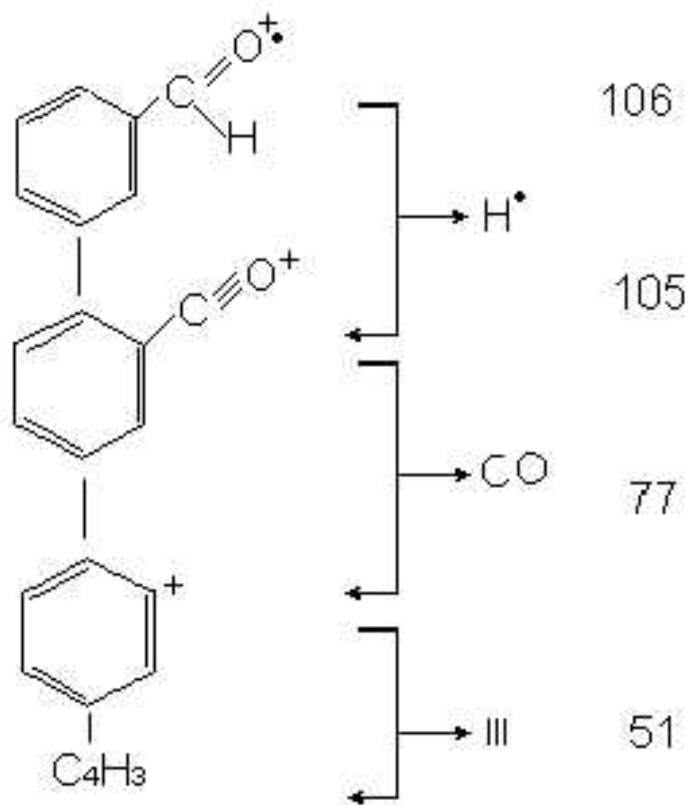


### Ejercicios:

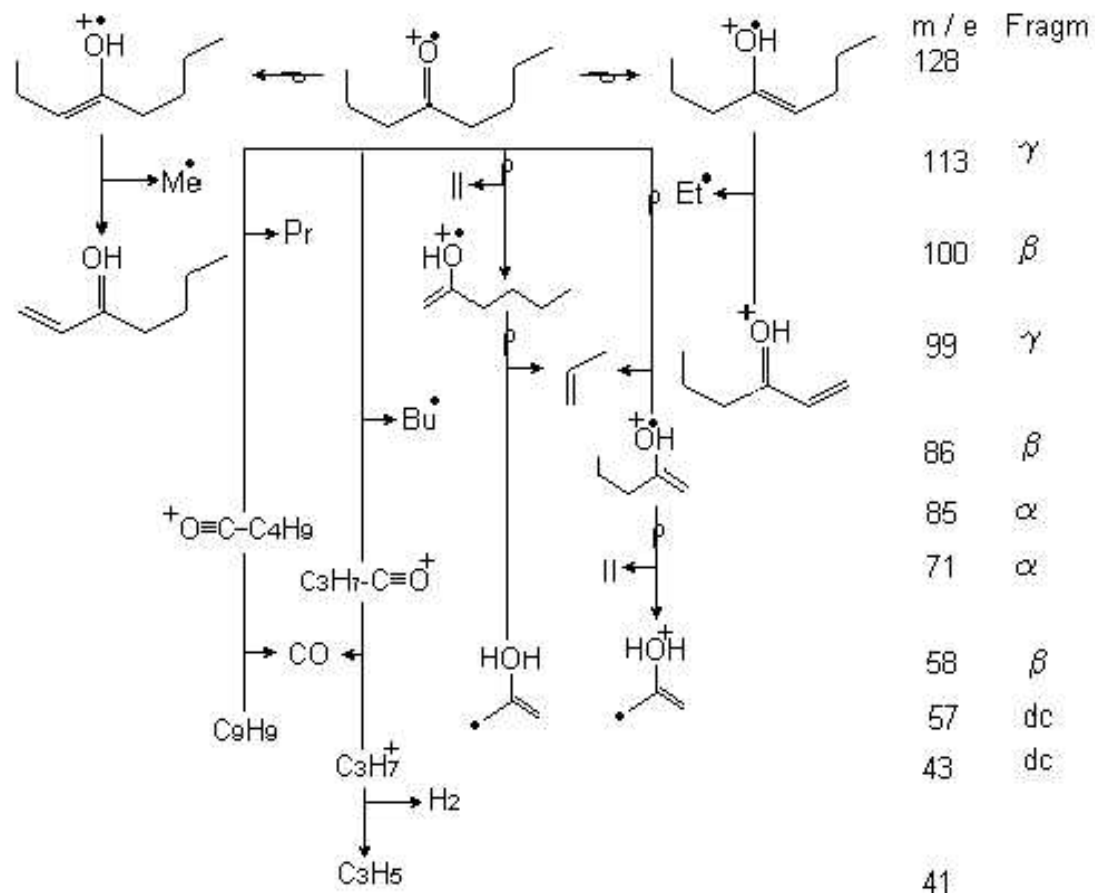


# Benzaldehido

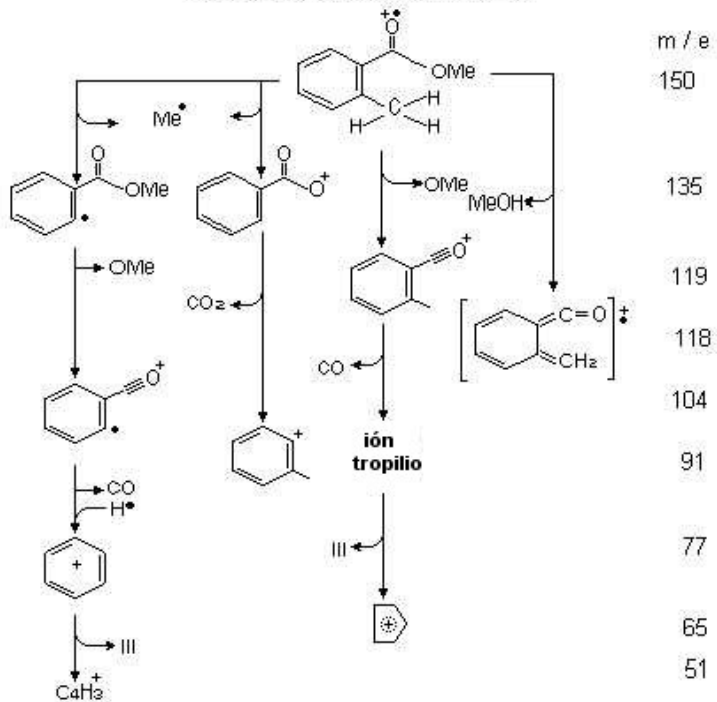
m / e



# 4-Octanona



**o-Metilbenzoato de Metilo**



**LECTURAS RECOMENDADAS:**

- 1) CALDERON JOSE, STUD MANFRED, *ESPECTROMETRIA DE MASAS*, ED. ALHAMBRA, MADRID, 1973.
- 2) COOPER W. J., *SPECTROSCOPIC TECHNIQUES FOR ORGANIC CHEMISTS*, WILEY-INTERSCIENCE PUBLICATION, USA., 1980.
- 3) DYER (547.346 DYE).
- 4) OTTO RICHARD GOTTLIEB, *INTRODUCCIÓN A LA ESPECTROMETRÍA DE MASAS DE SUSTANCIAS ORGÁNICAS*, SECRETARIA GENERAL DE LA ORGANIZACIÓN DE ESTADOS AMERICANOS, WASHINGTON, 1976.
- 5) PARIKH (547.3085 PAR).
- 6) SILVERSTEIN BASLLER MORRIL (547.30858 SIL).