

Espectrometría de Masa

Introducción

La espectrometría de masa crea partículas cargadas (iones).

Luego estos iones se analizan y pueden entregar información sobre el peso molecular de la molécula y acerca de su estructura química.

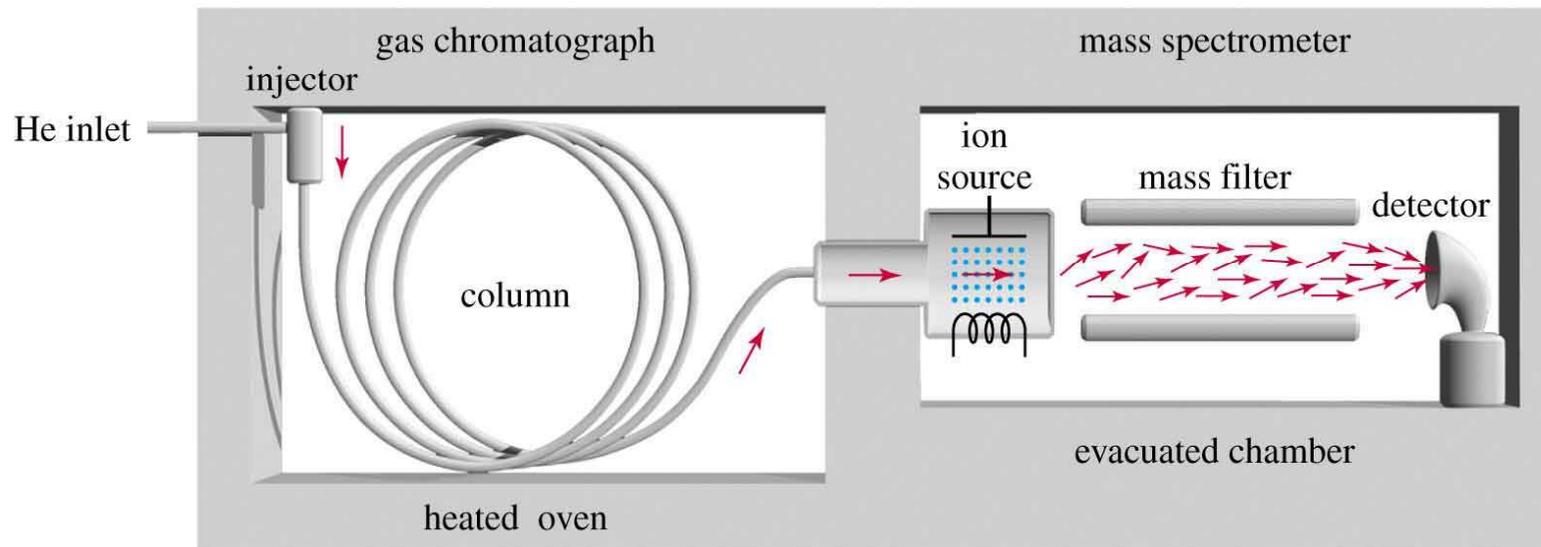
Existen muchos tipos de espectrómetros de masa y técnicas de introducción de la muestra.

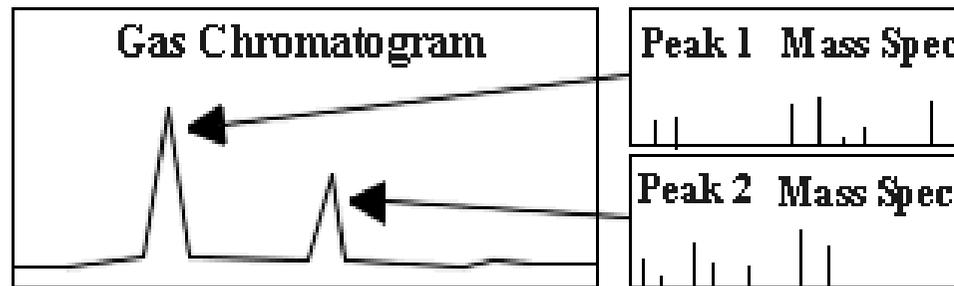
Básicamente el método mas común, es un cromatógrafo de gases adicionado con un espectrómetro de masa del tipo cuadrupolar.



La mezcla de compuestos a analizar es inyectada en el GC, donde es vaporizada.

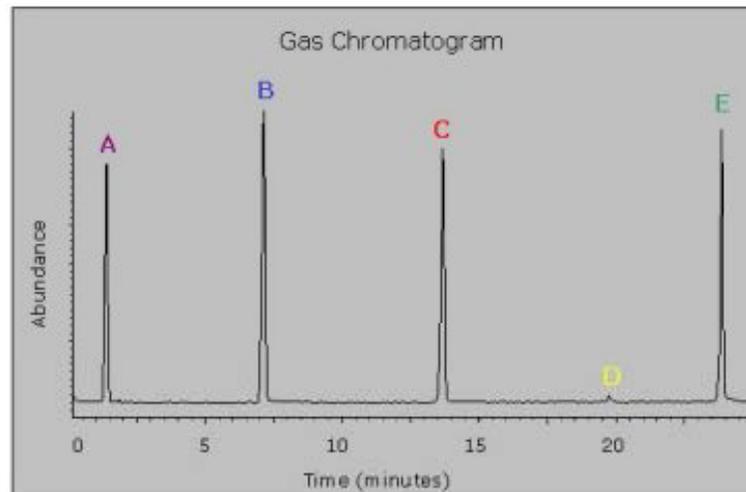
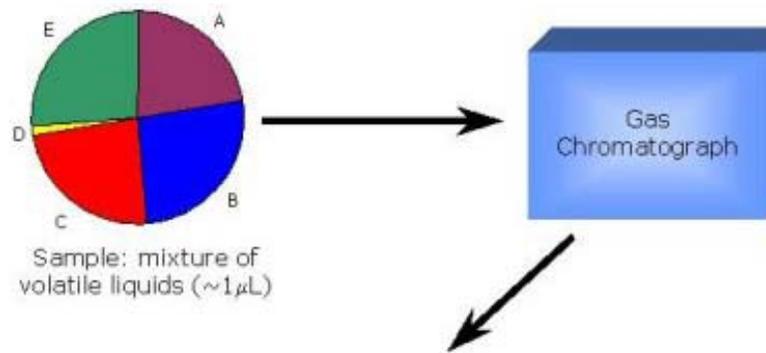
La mezcla de gases pasa a través de la columna de GC donde los compuestos son separados, de acuerdo con el equilibrio vapor/sólido.



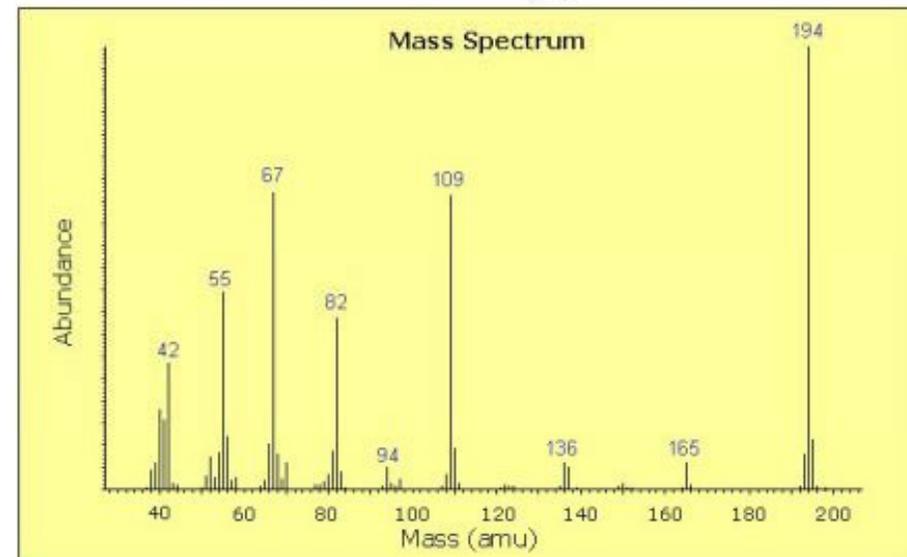
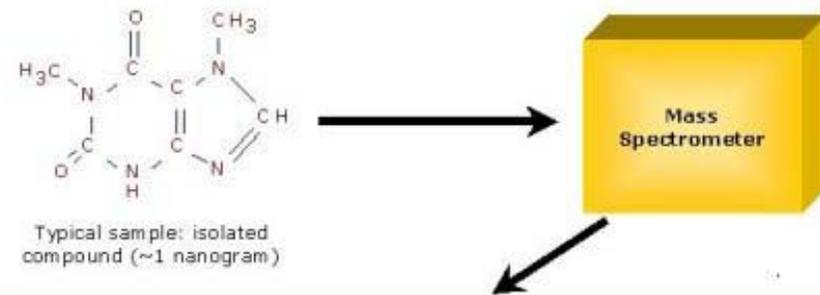


El cromatograma muestra los picos resultantes de la separación. Los compuestos ya separados, entran al espectrómetro de masa.

Gas Chromatography

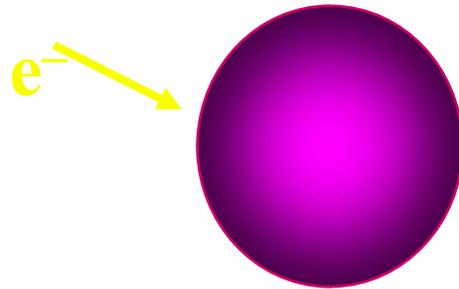


Mass Spectrometry



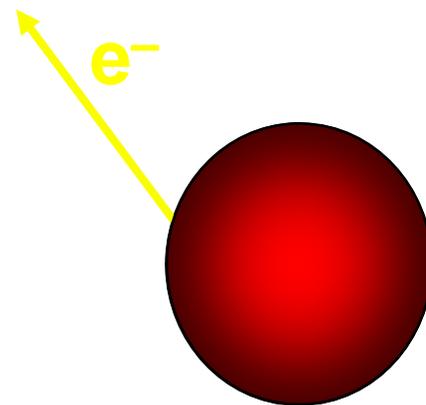
Principio de la espectrometría de masa

Un átomo o molécula es golpeado por un electrón de alta energía



Principio de la espectrometría de masa

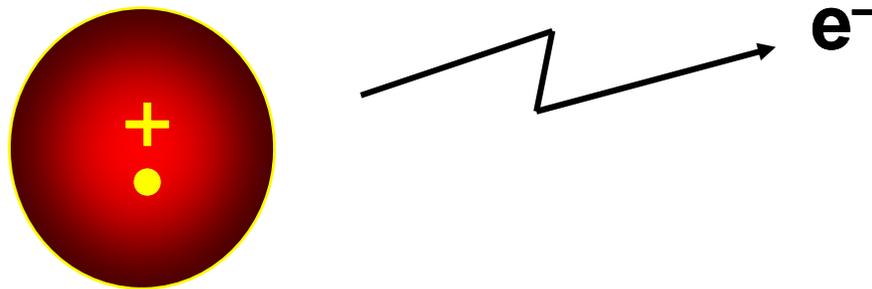
Un átomo o molécula es golpeado por un electrón de alta energía



El electrón es deflectado , pero mucha de su energía es transferida a la molécula.

Principio de la espectrometría de masa

Esta especie rica en energía libera un electrón



Formando una especie cargada positiva, con un electrón menos llamada *ion molecular*



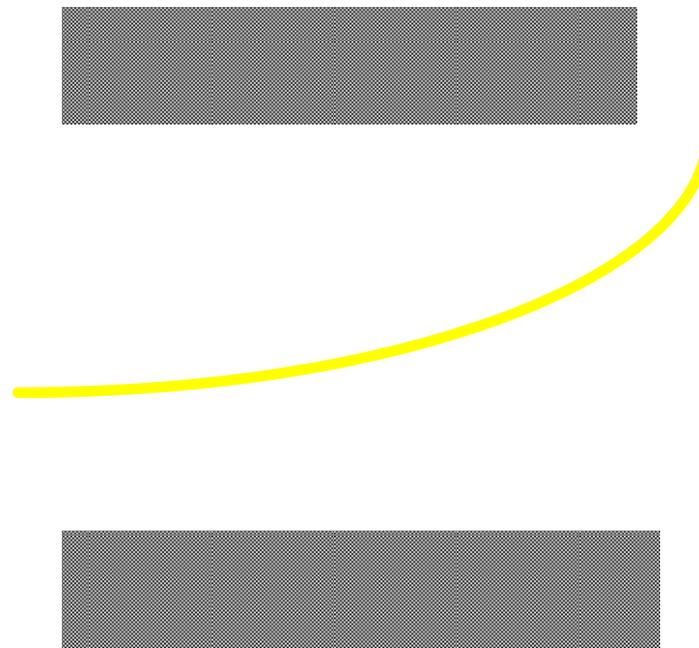
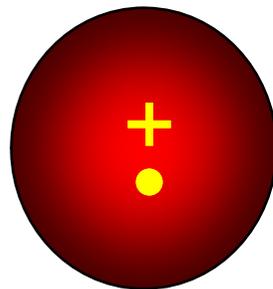
Principio de la espectrometría de masa

El ion molecular pasa a través de los polos de un magneto y es deflecionado por el campo magnético

La deflección dependerá de la razón masa-carga

A mayor razón masa-carga, la deflección será menor

A menor razón masa-carga, la deflección será mayor



Principio de la espectrometría de masa

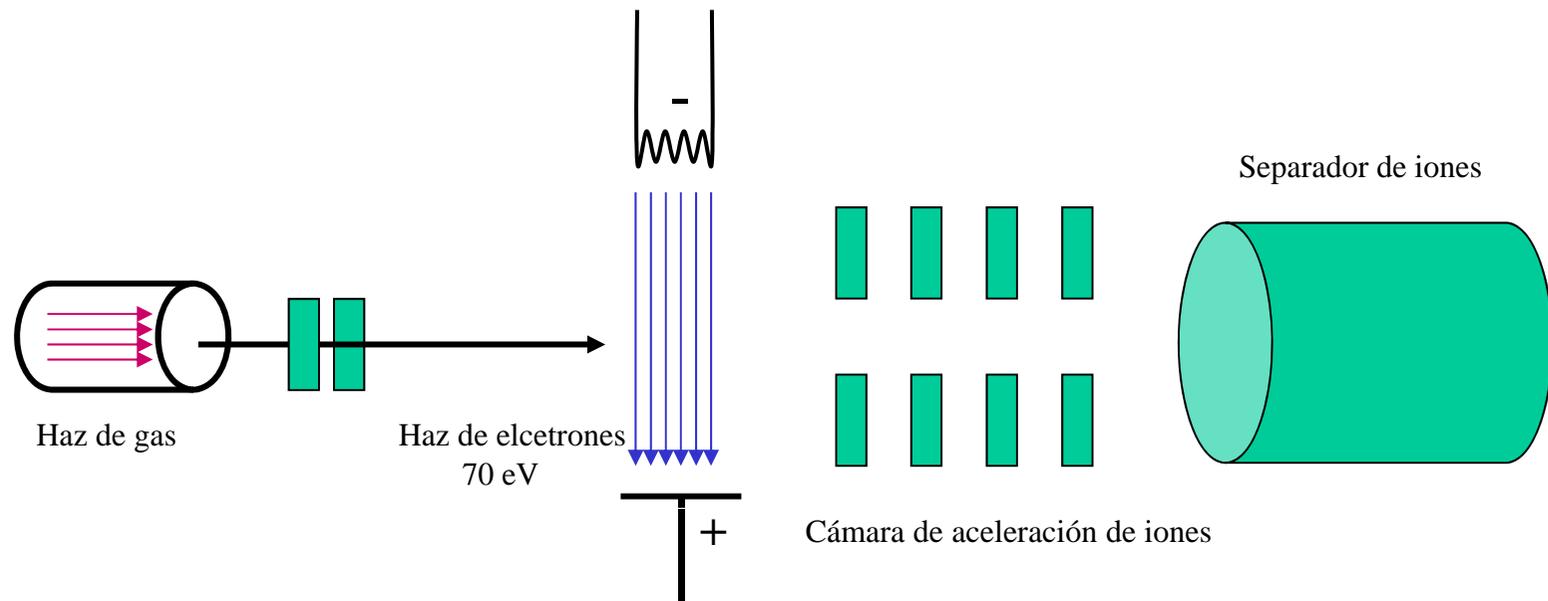
Si el único ion que se encuentra presente es el ion molecular, la espectrometría de masa entrega una forma de medir el peso molecular de un compuesto



Sin embargo, el ion molecular se fragmenta a una mezcla de especies de menor masa-carga

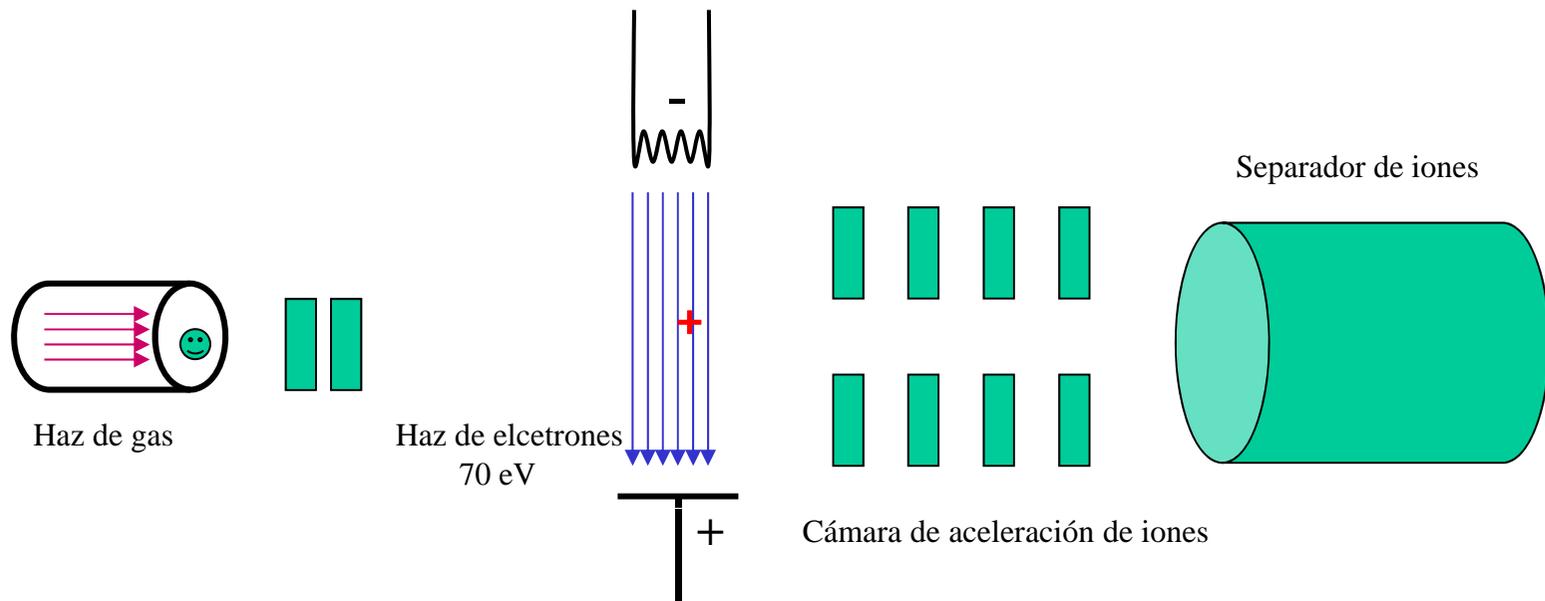
Principio de la espectrometría de masa

La fuente produce una corriente conocida de 70 eV



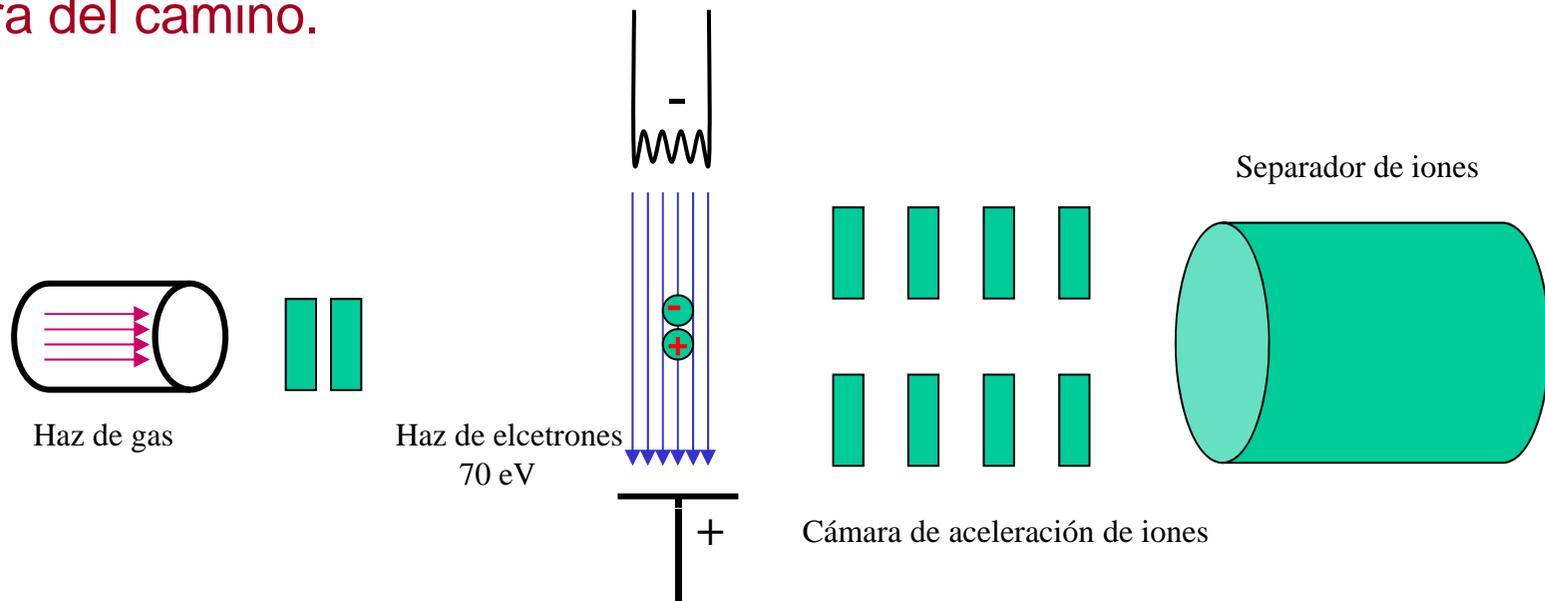
Principio de la espectrometría de masa

Al pasar por una corriente de electrones de 70 eV la molécula se ioniza.



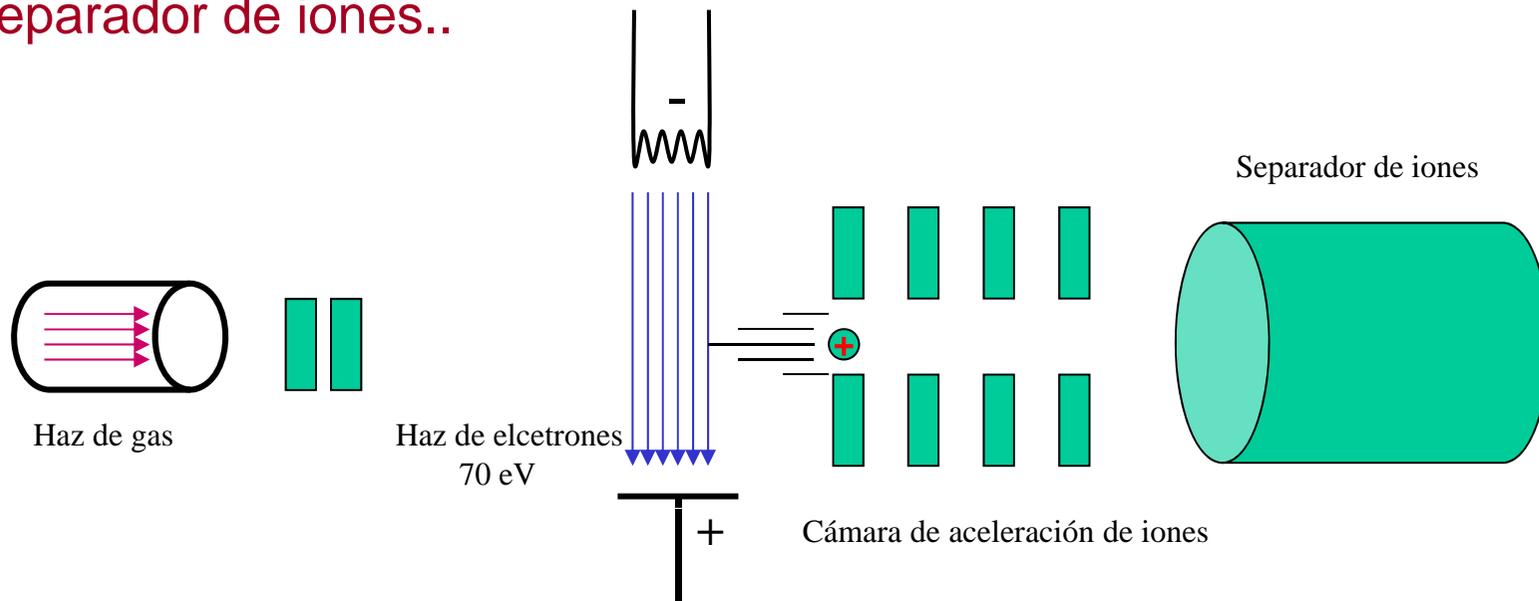
Principio de la espectrometría de masa

El catión es repelido y pasa a la cámara de aceleración, mientras que las cargas negativas son atraídas y dejadas fuera del camino.



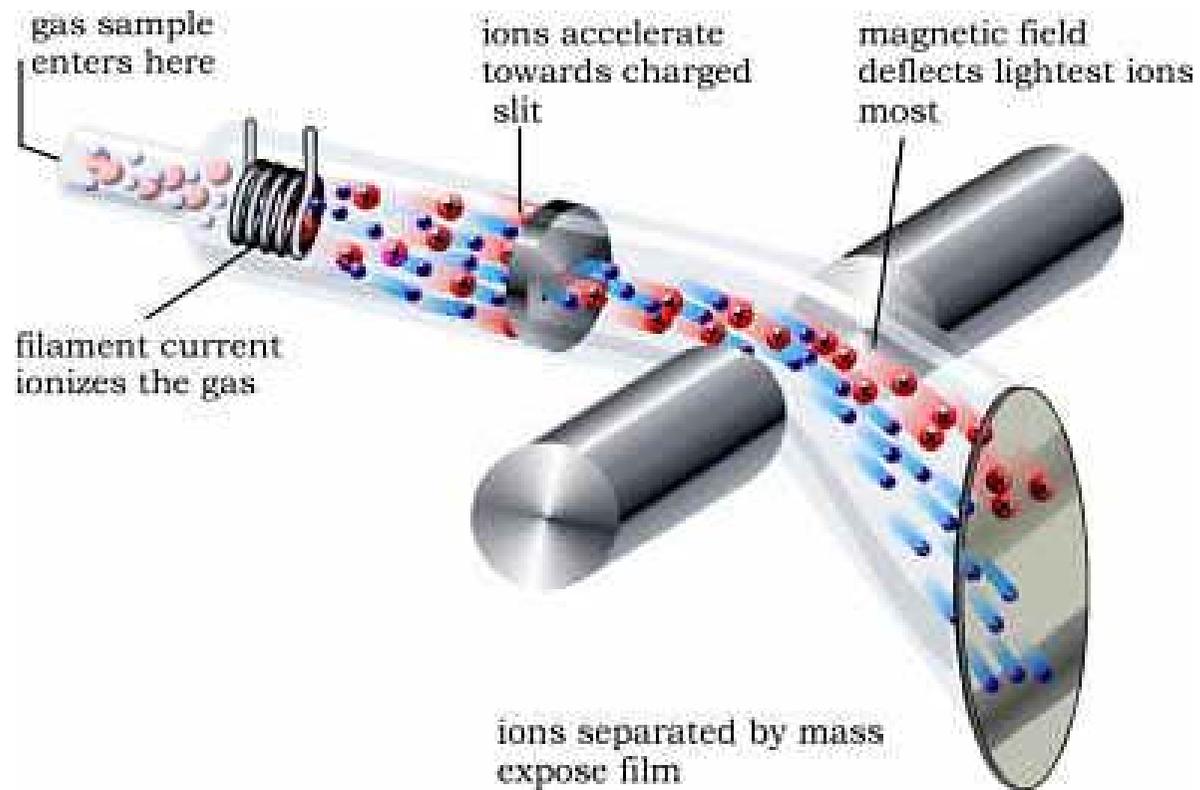
Principio de la espectrometría de masa

A medida que va pasando por los lentes cada vez mas negativos, el catión va aumentando su velocidad hasta llegar al separador de iones..



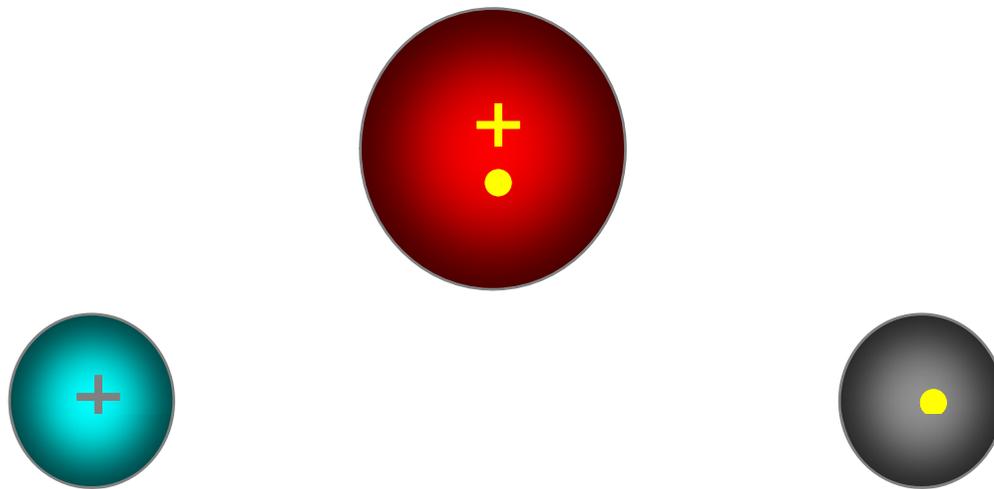


Spectrometer Sample [720p]_1.mp4



Principio de la espectrometría de masa

El ion molecular se disocia a un catión y un radical



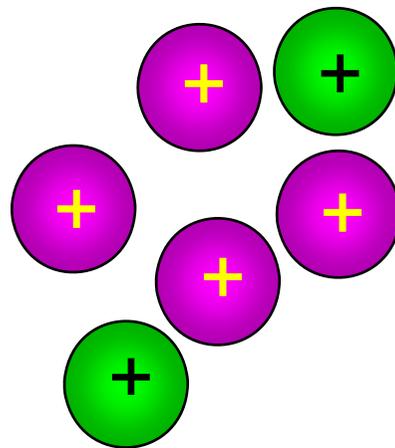
Usualmente la fragmentación se produce por muchos caminos y lo que se obtiene es una mezcla de iones

Principio de la espectrometría de masa

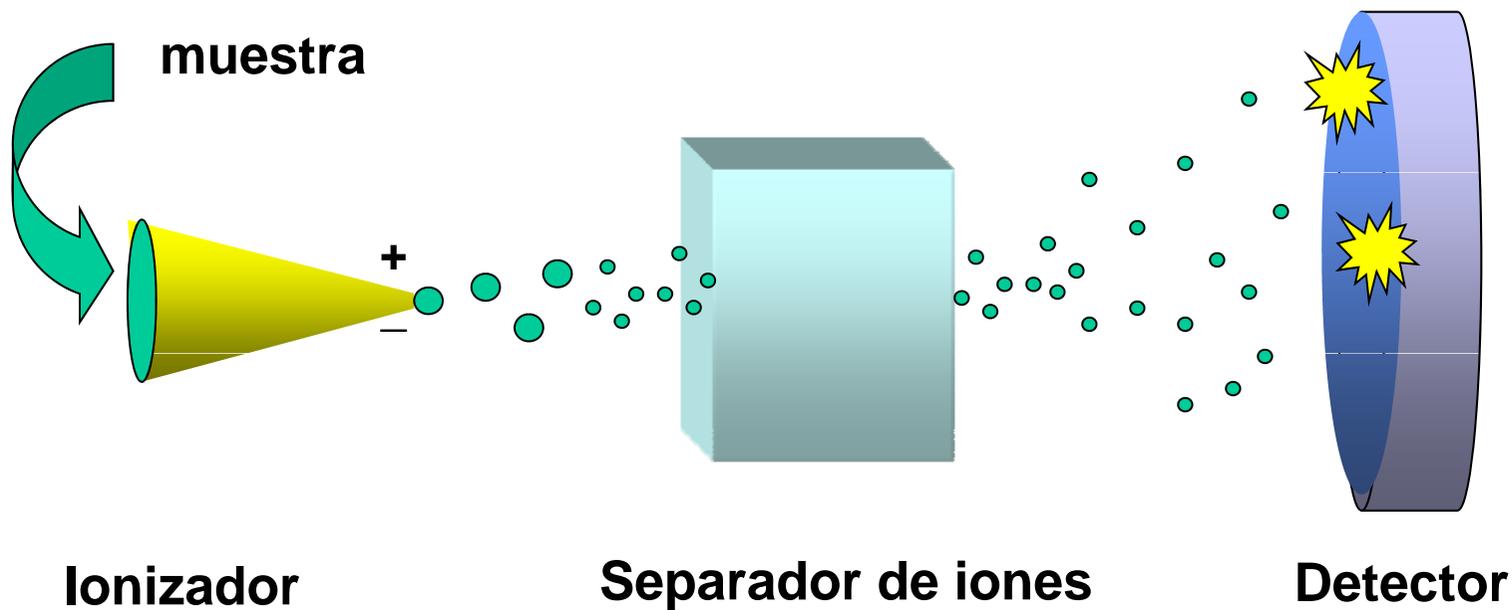
Mezcla de iones de diferentes masas entrega picos diferentes para cada razón m/z

La intensidad de los picos es proporcional al porcentaje de cada ion de masa-carga en la mezcla

La separación de los picos depende de su masa relativa



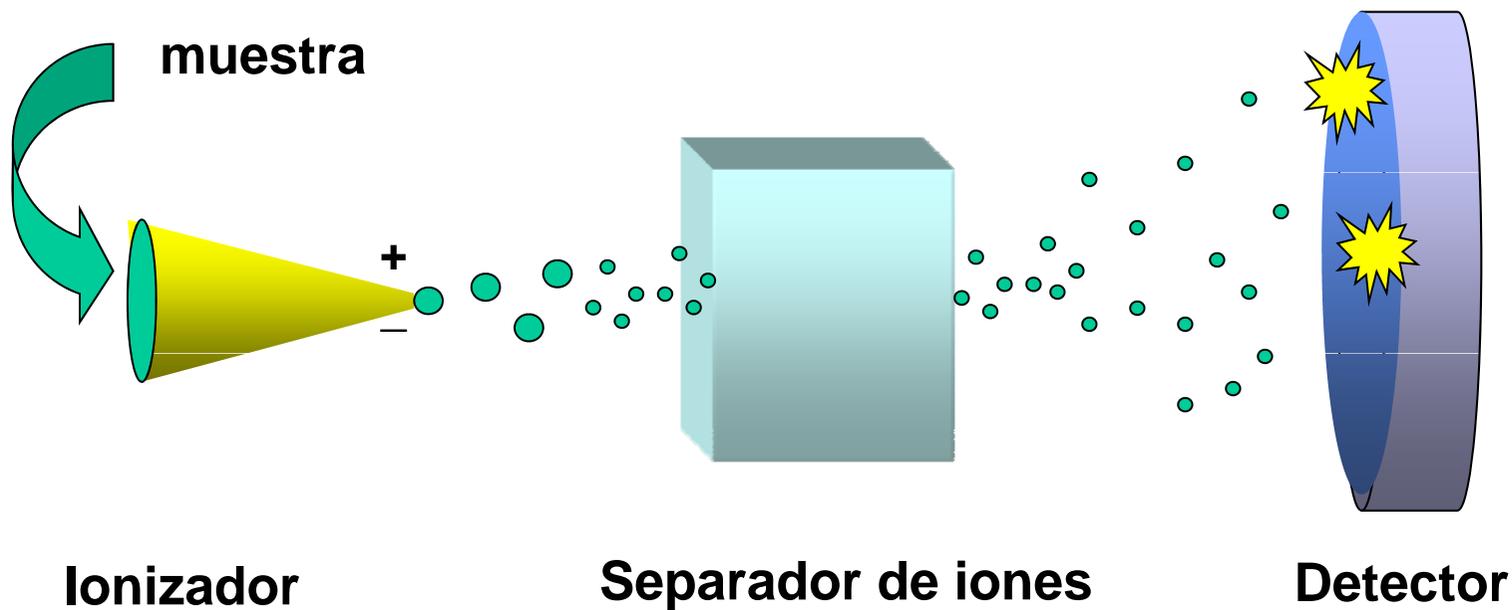
Los espectrómetros de masa están compuestos por 3 partes:



Ionizadores

- Electron Impact (**EI** - Hard method)
 - small molecules, 1-1000 Daltons, structure
- Fast Atom Bombardment (**FAB** - Hard)
 - peptides, sugars, up to 6000 Daltons
- Matrix Assisted Laser Desorption (Soft)
 - peptides, proteins, DNA, up to 500 kD
- Electrospray Ionization (**ESI** - Soft)
 - peptides, proteins, up to 200,000 Daltons

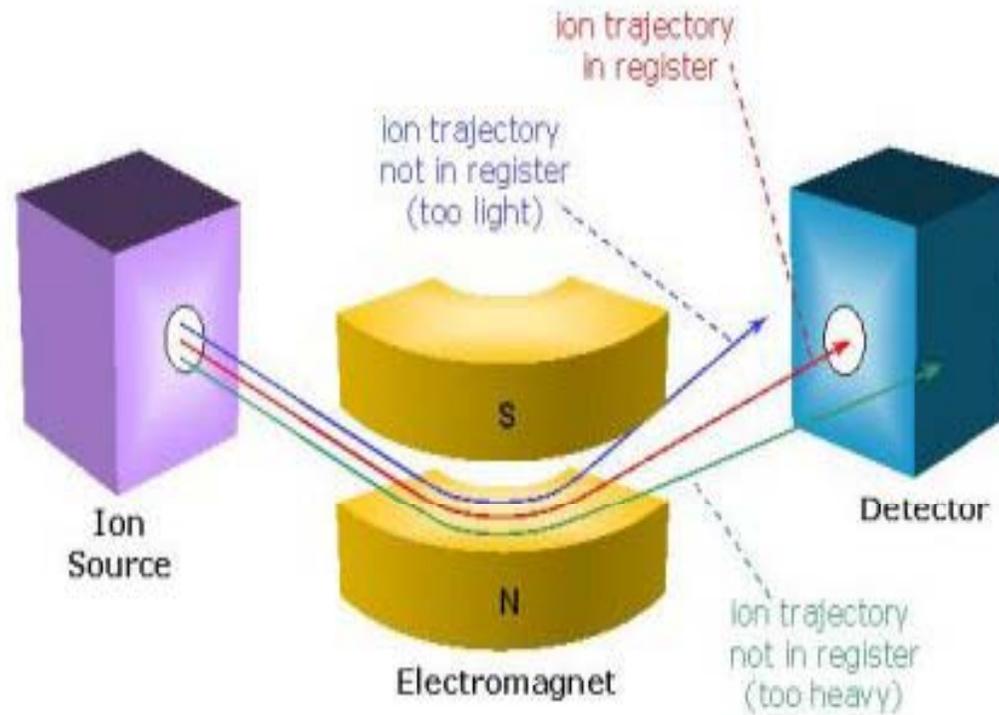
Los espectrómetros de masa están compuestos por 3 partes:



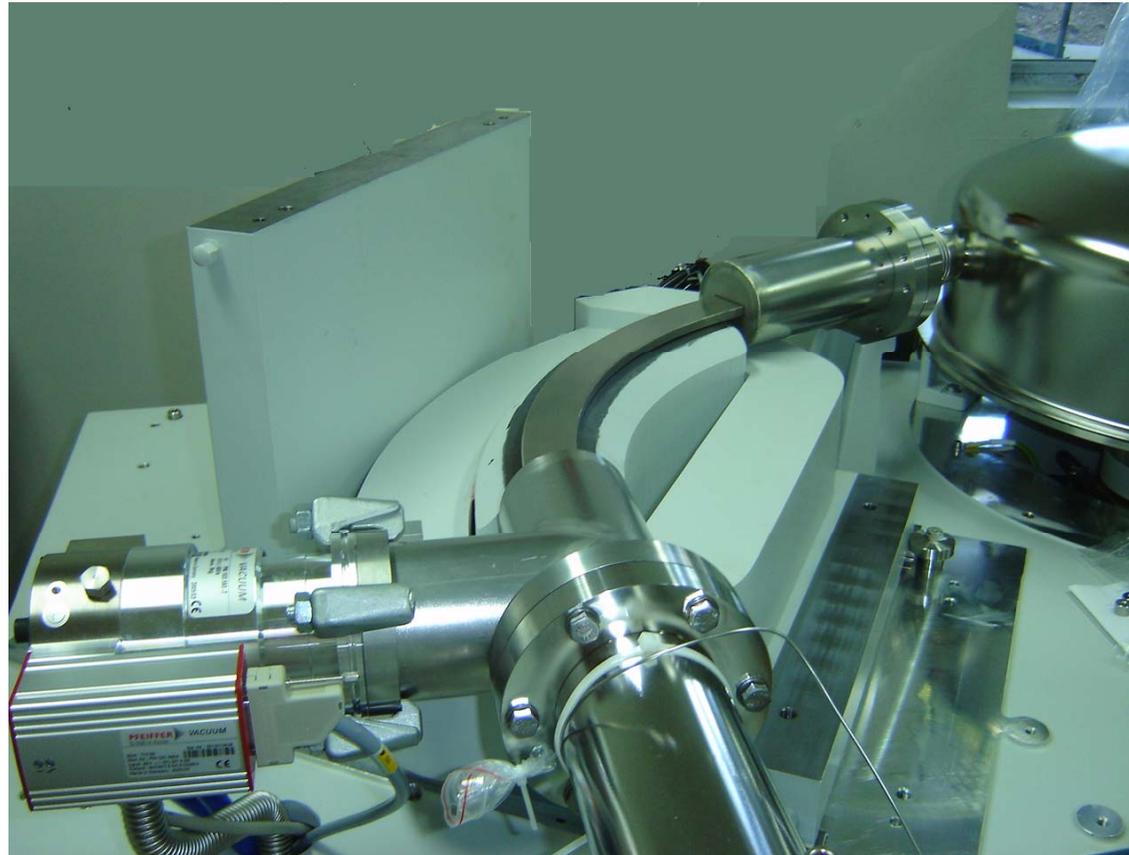
Los separadores de iones mas comúnmente utilizados son:

- sector magnético
- cuadrupolo
- tiempo de vuelo
- trampa de iones

Sector Magnético



Sector Magnético



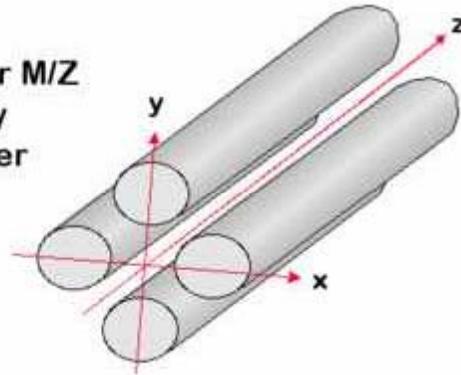
Cuadrapolo

Quadrupole

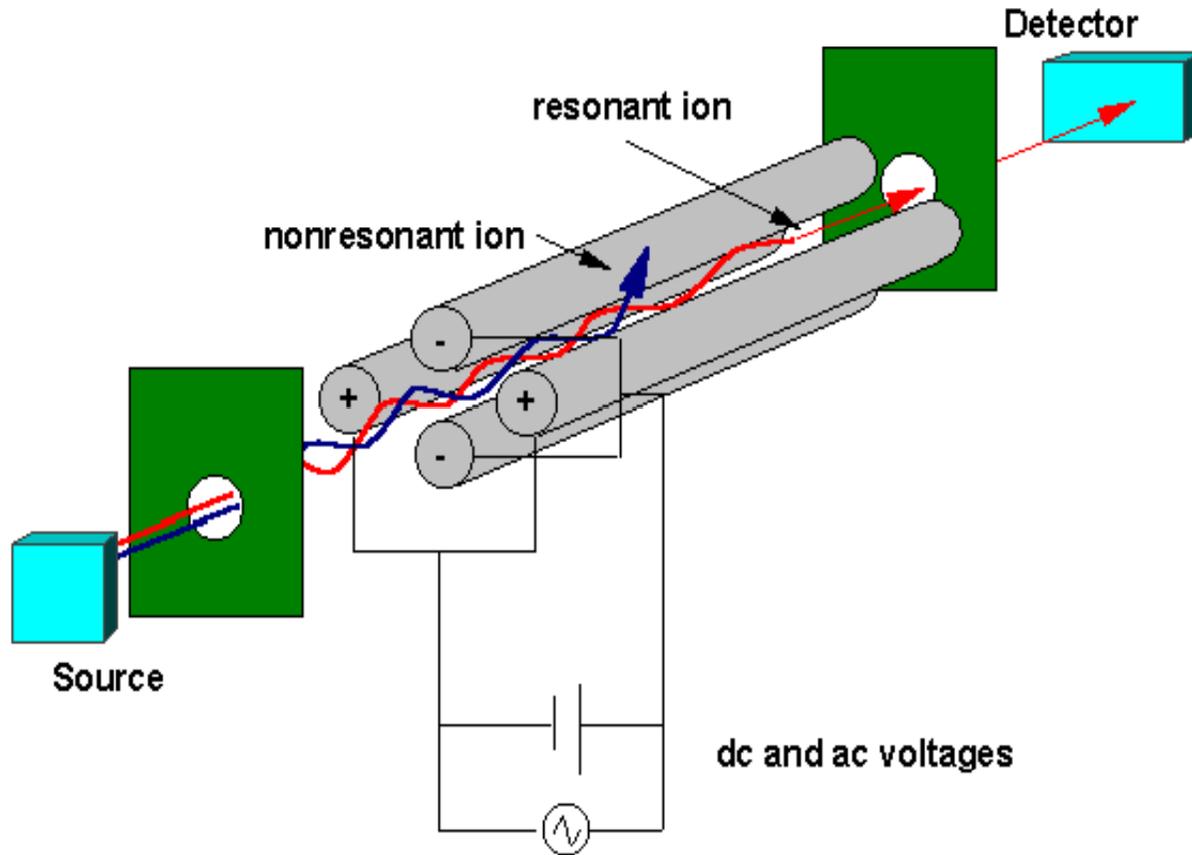
This analyzer consists of four rods.

Rods operate in pairs (X or Y) and each carries a voltage.

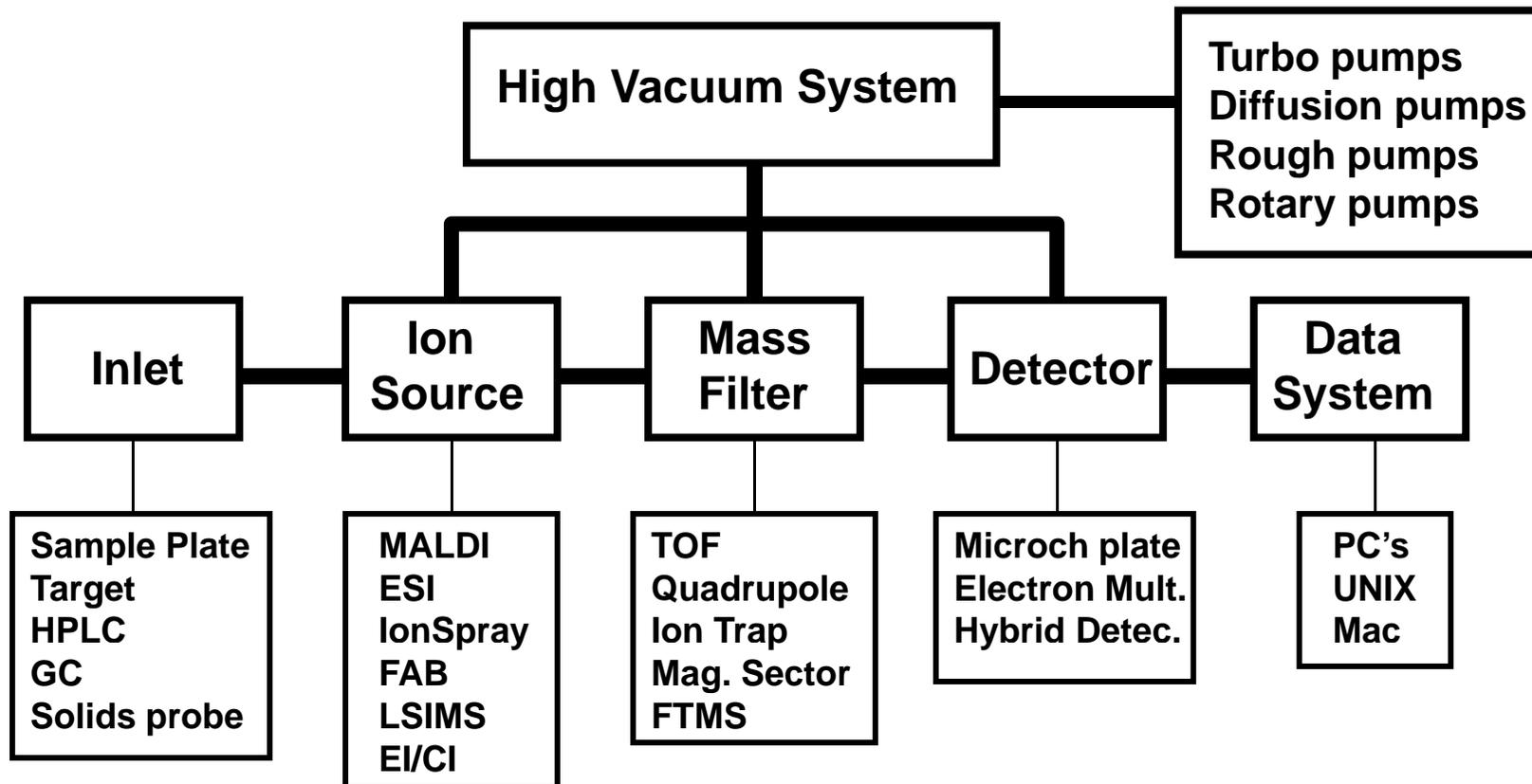
Only ions of the proper M/Z value can successfully traverse the entire filter (Z axis)



Cuadrupolo

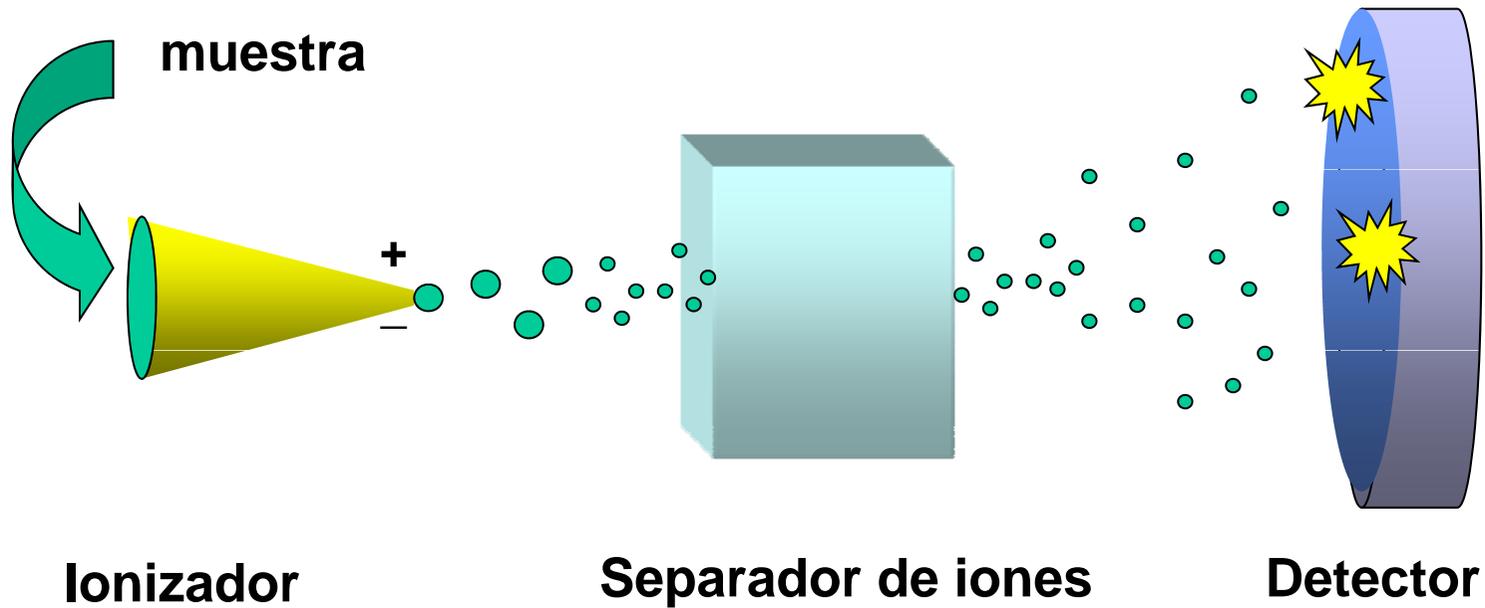


Espectrómetro de Masa



Ionization method	Typical Analytes	Sample Introduction	Mass Range	Method Highlights
Electron Impact (EI)	Relatively small volatile	GC or liquid/solid probe	to 1,000 Daltons	Hard method versatile provides structure info
Chemical Ionization (CI)	Relatively small volatile	GC or liquid/solid probe	to 1,000 Daltons	Soft method molecular ion peak $[M+H]^+$
Atmospheric Pressure Chemical Ionization (APCI)	Peptides Proteins Nucleotides	Sample mixed in solid matrix	to 3,000 Daltons	Soft method $[M+H]^+$
Electrospray (ESI)	Peptides Proteins nonvolatile	Liquid Chromatography or syringe	to 200,000 Daltons	Soft method ions often multiply charged
Fast Atom Bombardment (FAB)	Carbohydrates Organometallics Peptides nonvolatile	Sample mixed in viscous matrix	to 6,000 Daltons	Soft method but harder than ESI or MALDI
Matrix Assisted Laser Desorption (MALDI)	Peptides Proteins Nucleotides	Sample mixed in solid matrix	to 500,000 Daltons	Soft method very high

Los espectrómetros de masa están compuestos por 3 partes:



Detector:

Hay muchos tipos de detector, pero la mayoría producen una señal electrónica cuando son chocados por un ion.

Por lo que el detector entrega la abundancia de cada ion con una m/z determinada.

Con que tipos de señales nos encontramos en los espectros:

Ión molecular ($M^{\bullet+}$):

La señal que aparece a mayor masa ($> m/z$) corresponde al ion molecular. Esta señal representa el peso molecular del compuesto y no siempre es visible.

Dobles enlaces, estructuras cíclicas y anillos aromáticos estabilizan el ión molecular y aumentan la probabilidad que aparezca su señal.

Señal base:

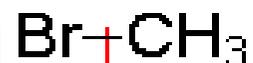
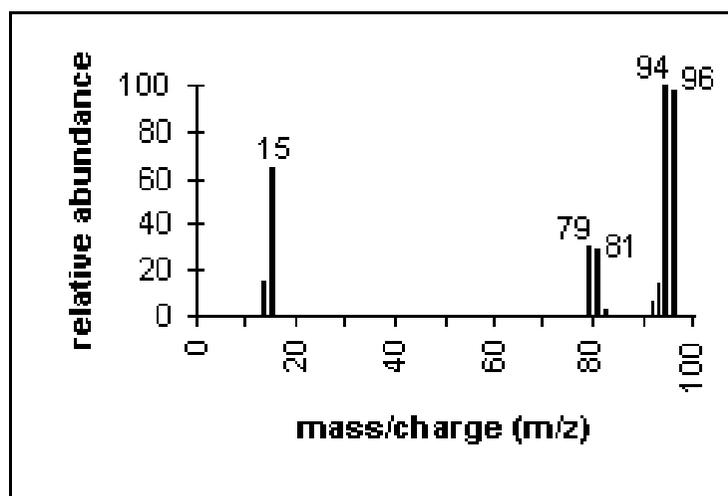
La señal de mayor intensidad, se le da el valor de 100% y se le denomina señal base, no necesariamente corresponde a la señal del ion molecular.

Conjunto isotópico:

Se le llama así al conjunto de señales que aparecen junto con el ion molecular. Por intermedio del conjunto isotópico es posible determinar la fórmula molecular de los compuestos.

Isótopos:

Los isótopos aparecen en los espectros de masas en la misma proporción en que se encuentran en su abundancia natural. Lo cual permite de forma muy simple identificar la presencia de estos átomos.



$$m/z = 15$$

$$(^{79}\text{Br})\text{CH}_3 \quad m/z = 94$$

$$(^{81}\text{Br})\text{CH}_3 \quad m/z = 96$$

La razón (100/98) de los picos que contienen ^{79}Br y su isótopo ^{81}Br confirma la presencia de Bromo en el compuesto.

Atomic masses and isotope

	Mass	RB	Mass	RB	Mass	RB	Class
H	1.0078	100					A
C	12.0000	100	13.0034	1.1			A+1
N	14.0031	100	15.0001	0.37			A+1
O	15.9949	100			17.9992	0.2	A+2
F	18.9984	100					A
S	31.9720	100	32.9715	0.8	33.9679	4.4	A+2
Cl	34.9989	100			36.9659	32.5	A+2
Br	78.9183	100	80.9163	98			A+2

RB = relative abundance

Como veremos no solo los halógenos participan en el conjunto isotópico:

CH₄:



La razón de intensidades relativas para las dos señales del metano es de : $M : M^{+1} = 100 : 1.12$

Ya que cada 100 moléculas con ${}^{12}\text{C}$ presentes hay 1.12 moléculas ${}^{13}\text{C}$

Que sucede con un compuesto como C₆H₁₄?

Como en el hexano hay 6 átomos de carbono, la intensidad de M⁺¹ expresada como porcentaje relativo de la señal M, será 1.12 x 6 = 6.72 % de M.

El calculo de la razón de intensidad relativa de M⁺¹ respecto de M expresada en porcentaje de contribución de ¹³C esta dada por:

$$\frac{M^{+1}}{M} * 100 = N^{\circ} \text{ atomos } C * 1.12$$

$$N^{\circ} \text{ atomos } C = \frac{\% \text{ relativo } M^{+1}}{1.12}$$

Como en los compuestos orgánicos hay otros elementos, además del carbono que contribuyen al M^{+1} , la fórmula más general es:

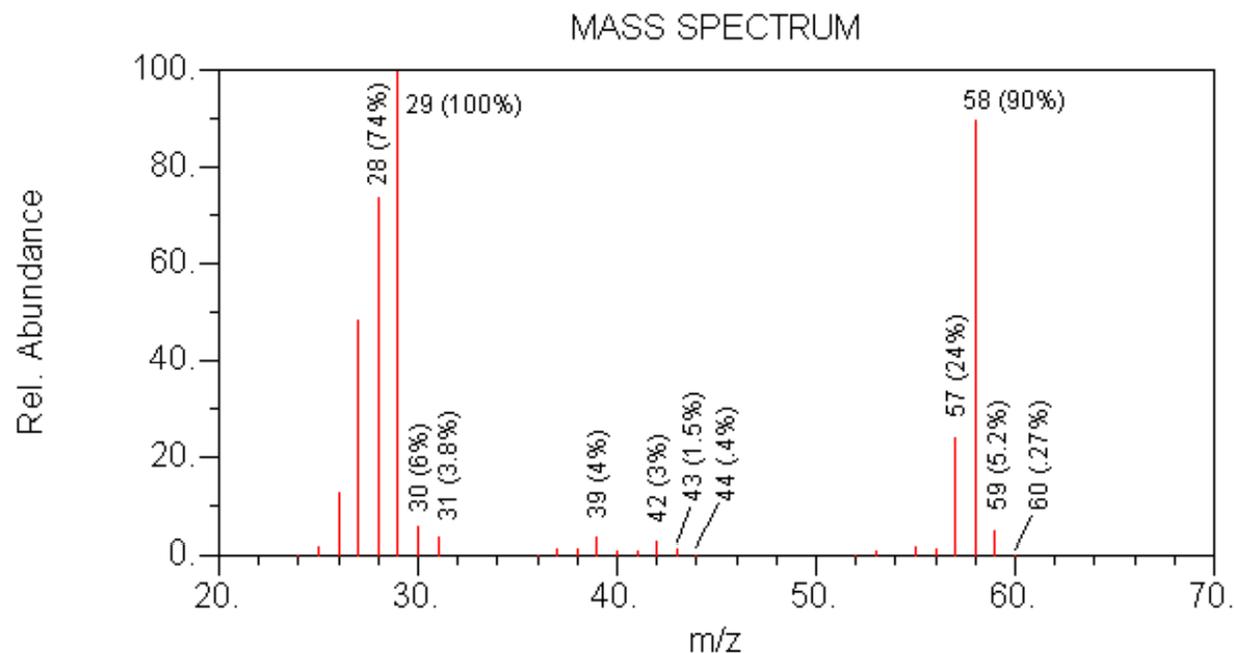
$$\frac{M^{+1}}{M} * 100 = \sum (N^{\circ} \text{átomos } X_i * \text{Abundancia Relativa } X_i)$$

Que sucede si hay otros elementos además de carbono e hidrógeno?

En la tabla observamos que hay elementos que aportan 2 una más que el isótopo más abundante, que denominaremos M^{+2} .

$$\frac{M^{+2}}{M} * 100 = \sum (N^{\circ} \text{átomos } X_k * \text{Abundancia } X_k)$$

Cuántos oxígenos tiene este compuesto?



Vemos que $M = 90\%$ y $M^{+2} = 0.27$

$$\frac{M^{+2}}{M} * 100 = \sum (N^{\circ} \text{atomos } X_k * \text{Abundancia } X_k)$$

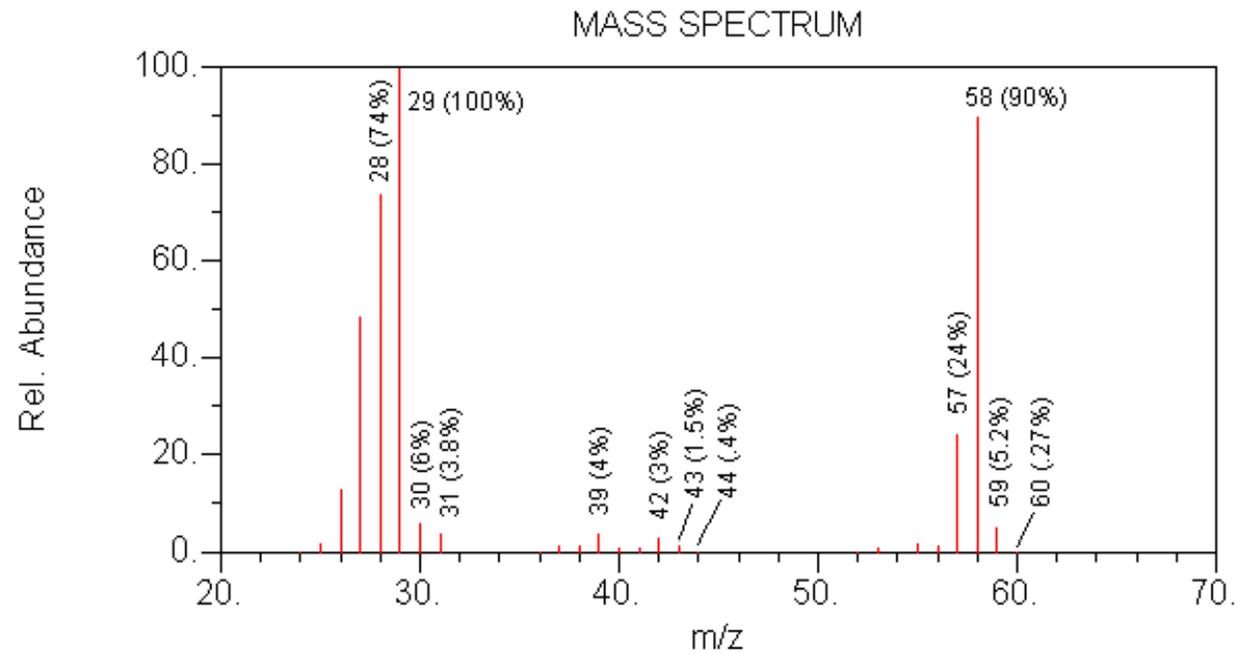
$$\frac{0.27}{90} * 100 = 0.3 = \sum (N^{\circ} \text{atomos } O * \text{Abundancia } O)$$

Atomic masses and isotope

	Mass	RB	Mass	RB	Mass	RB	Class
H	1.0078	100					A
C	12.0000	100	13.0034	1.1			A+1
N	14.0031	100	15.0001	0.37			A+1
O	15.9949	100			17.9992	0.2	A+2
F	18.9984	100					A
S	31.9720	100	32.9715	0.8	33.9679	4.4	A+2
Cl	34.9989	100			36.9659	32.5	A+2
Br	78.9183	100	80.9163	98			A+2

RB = relative abundance

Cuantos oxígenos tiene este compuesto?



$$\frac{0.3}{0.2} = 1 \text{ átomo de Oxígeno}$$

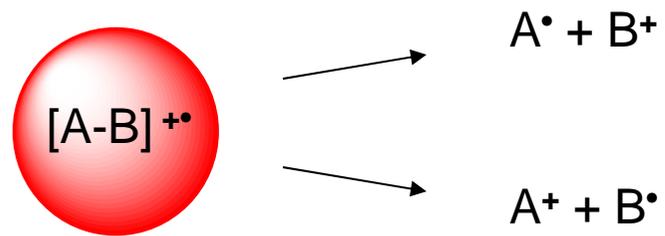
Fragmentación:

Existen reglas de fragmentación, éstas permiten predecir e interpretar los patrones de fragmentación producidos por el compuesto en base a sus grupos funcionales .

Espectro Referencia :

Los patrones de los espectros de masa son reproducibles. Muchos de estos espectros son publicados y son utilizados en la identificación de compuestos desconocidos. Existen librerías especializadas y software que permiten comparaciones.

Después del impacto electrónico, se forma el **ion molecular $M^{+\bullet}$** , el cual se encuentra cargado de energía, por lo que para disipar éste exceso de energía, se producen rompimientos de enlaces.



Siempre ocurren ambos procesos, pero normalmente uno es más estable que otro.

A su vez, éstos seguirán fragmentándose, dependiendo de cuán estable sea el carbocatión.

Para el caso de un ion poliatómico $[ABC]^+$ generado por impacto electrónico, el exceso de energía genera una gran cantidad de fragmentos que puede ser ilustrado con los siguientes eventos:

- Fragmentación

- Reordenamiento

La fragmentación del ion molecular $M^{+\bullet}$, ocurre por dos caminos diferentes en un enlace simple.

•ROMPIMIENTO HOMOLITICO

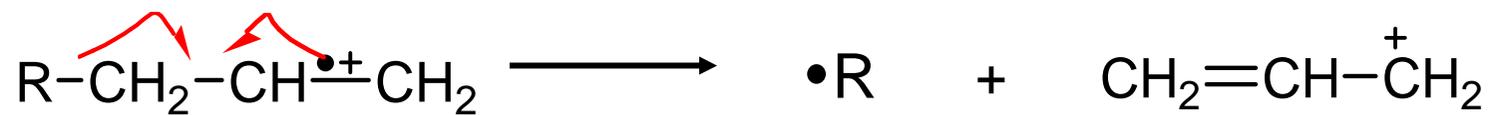
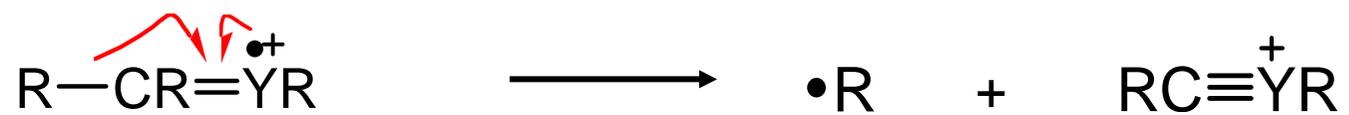
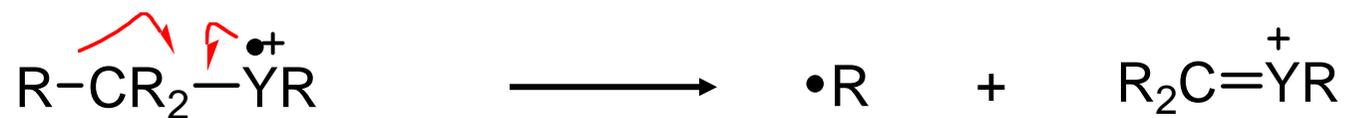


•ROMPIMIENTO HETEROLITICO

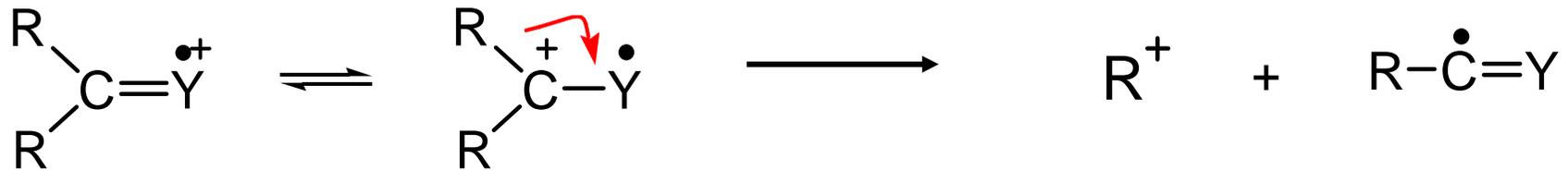
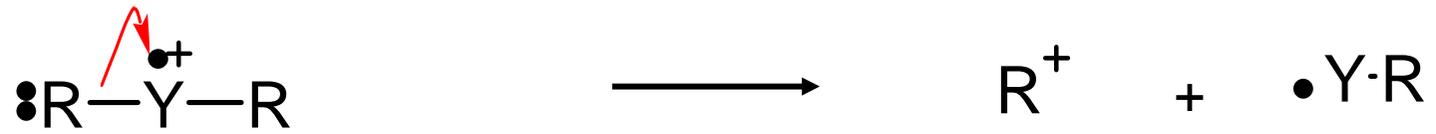


El camino a elegir dependerá de la estructura de la molécula

Rompimiento homolítico

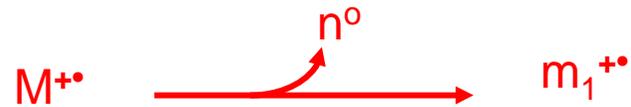


Rompimiento heterolítico

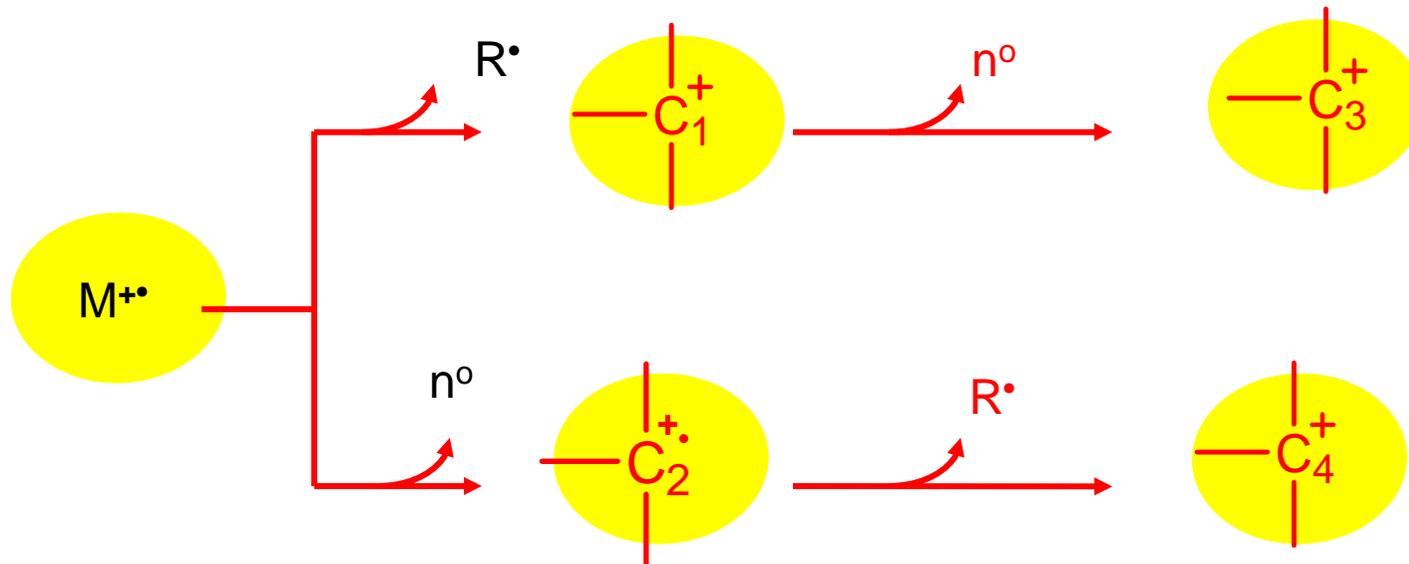


El ion molecular se puede fragmentar a partículas neutras,

Como ser Cl_2 , H_2O , HCl , $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ y H_2S

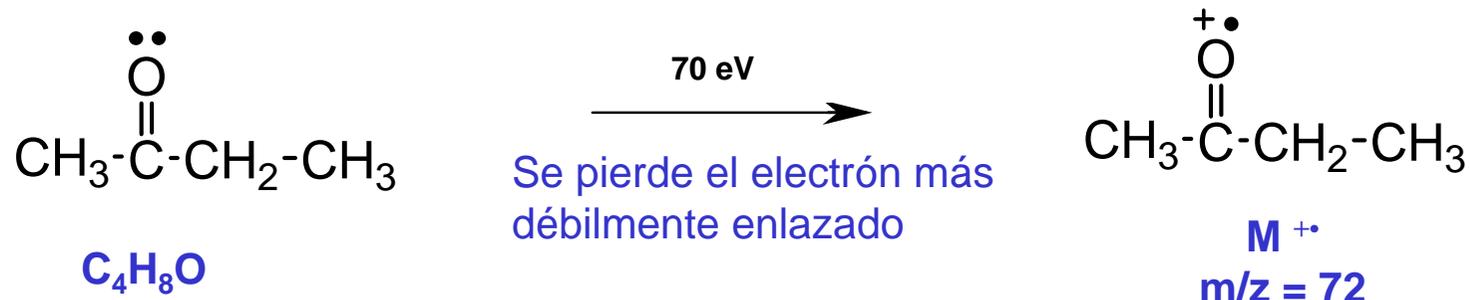


Como generalización:

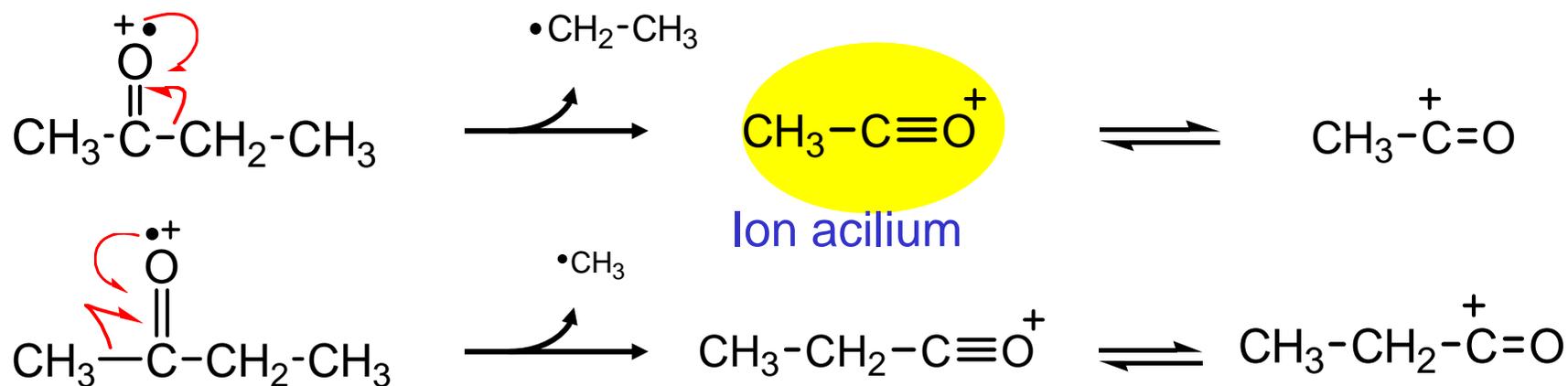


Si las fragmentaciones se dan de este modo, se tendrán cinco partículas en el espectro

Veamos un ejemplo, etilmetilcetona

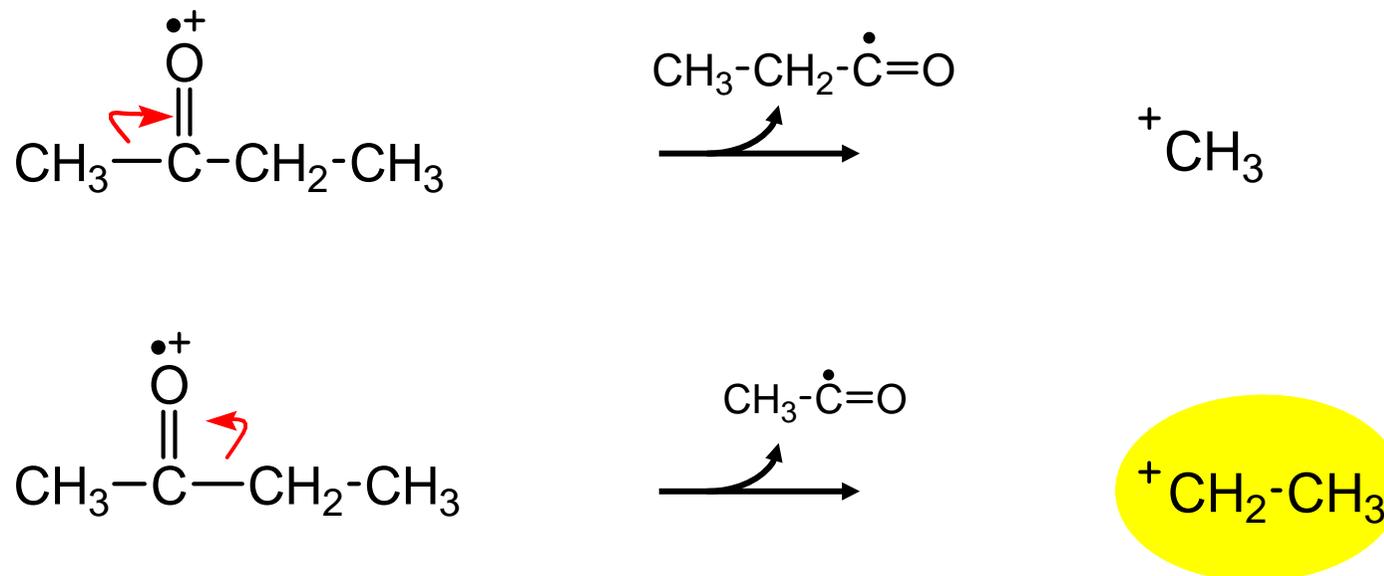


Rompimiento homol3tico



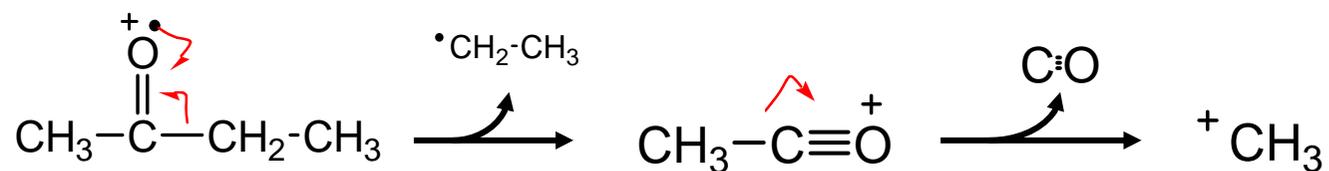
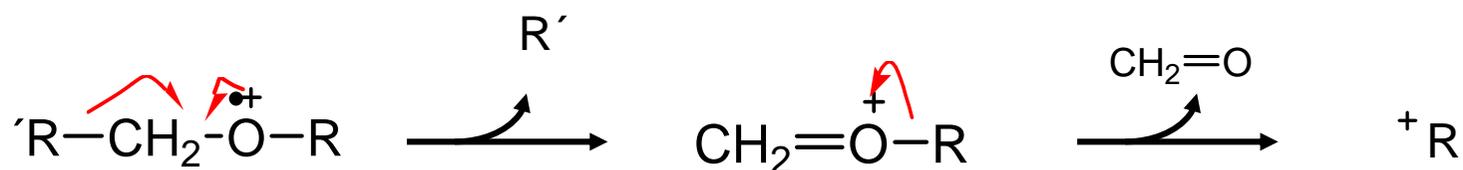
El ion acilium predominante, ser3 aqu3l que provenga de donde se ha liberado como radical el grupo alquilo m3s largo

Rompimiento heterolítico

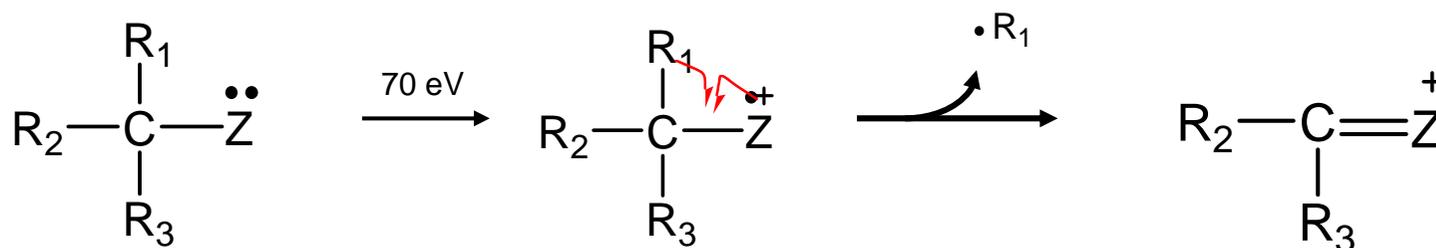


El carbonio de mayor sustitución es el mas estable por tanto es el que prevalece.

Las reacciones heterolíticas se pueden dar también después de las fragmentaciones homolíticas, para dar el mismo fragmento. Sin embargo este tipo de fragmentación está menos favorecida que aquella en un solo paso



Para un compuesto que contiene un heteroátomo, la carga queda en el fragmento con el heteroátomo ya que los electrones no enlazantes le dan estabilización a la carga.

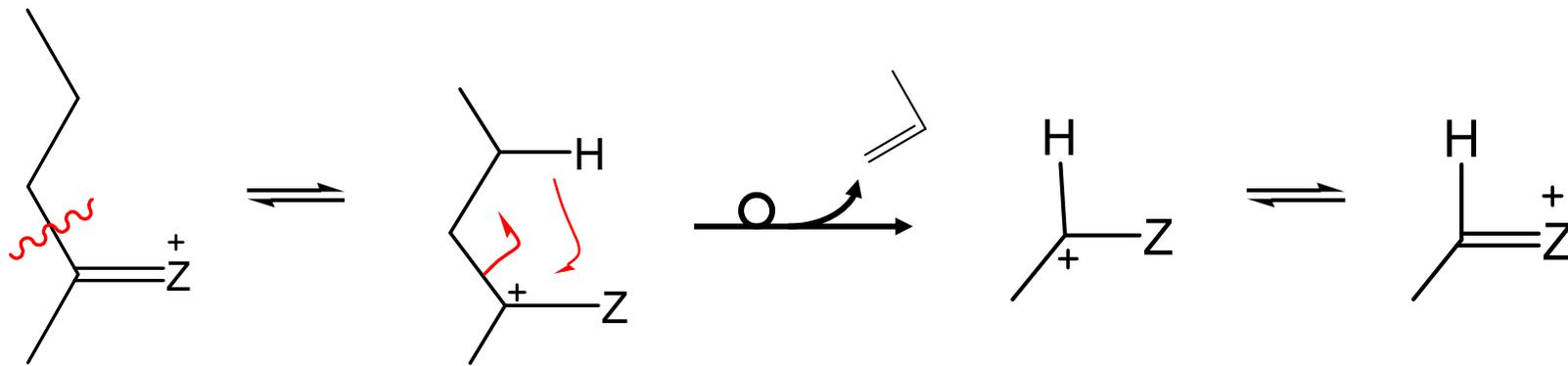


Con Z =	OH	CH ₂ = ⁺ OH	m/z 31
	OR		
	SH	CH ₂ = ⁺ SH	m/z 44
	NH ₂	CH ₂ = ⁺ NH ₂	m/z 30
	NHR		
	NR ₂		
	F, Cl, Br, I	⁺ CH ₂ -Cl	m/z 49

ion "onio"

Cuanto más grande o más ramificado sea el grupo saliente, tanto más fácilmente se estabilizará el electrón no apareado y tanto más favorecida será su formación

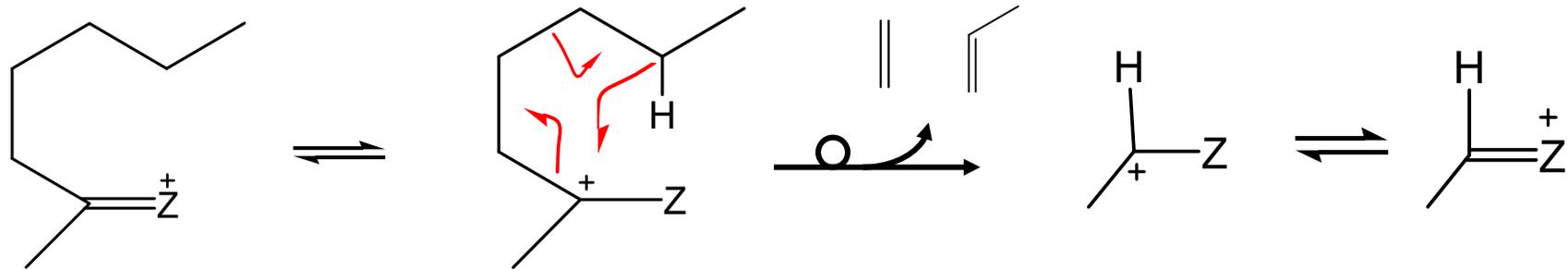
Después de la fragmentación de ruptura de enlace α en los compuestos del tipo C-Z, se forman los iones “onio”, los que nuevamente pueden tener una ruptura α .



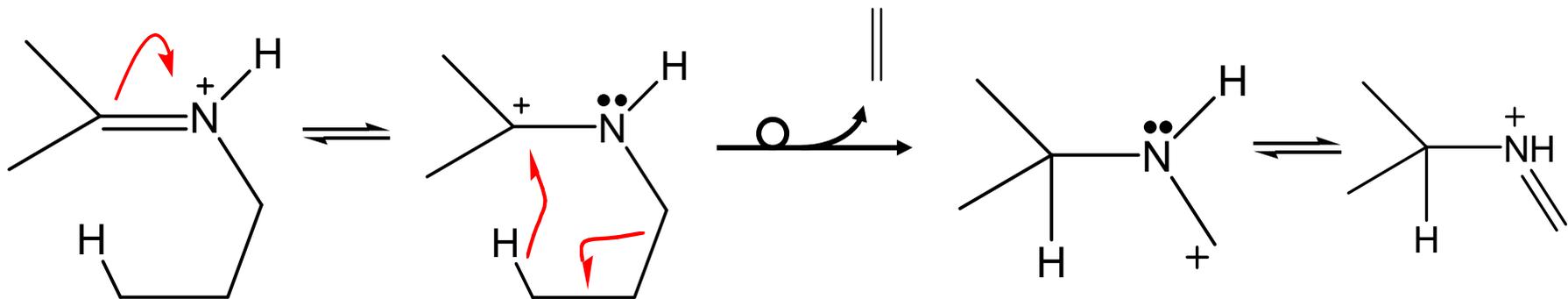
ion “onio”

Esta nueva fragmentación se produce via reordenamiento de un átomo de hidrógeno a través de un estado intermediario de 4 miembros.

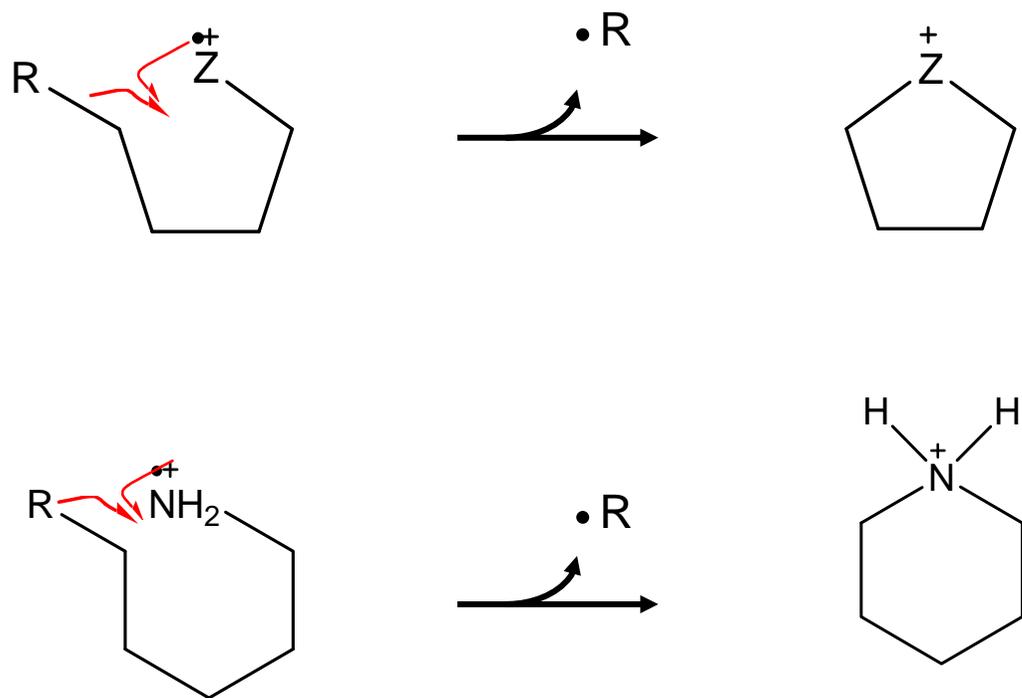
o de seis miembros:



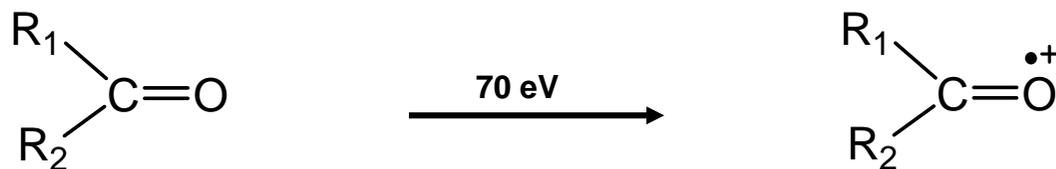
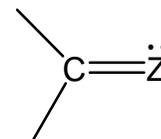
Para el caso de las aminas:



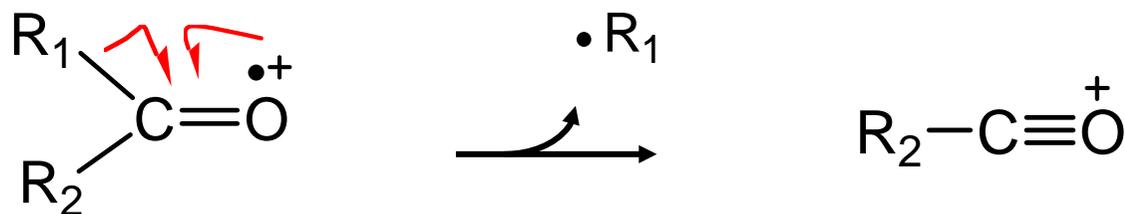
Para aquellos compuestos C-Z, primarios, R-CH₂-Z, la formación del ion “onio” es menos favorecida y se observa una preferencia a la formación de anillos de 5 miembros para el caso de los iones oxonio, tionio y halonio.



Para aquellos casos que tengamos la función

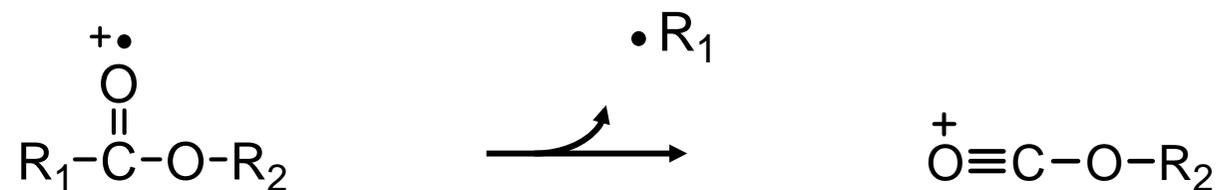


La ionización del heteroátomo lleva a una fragmentación α ,

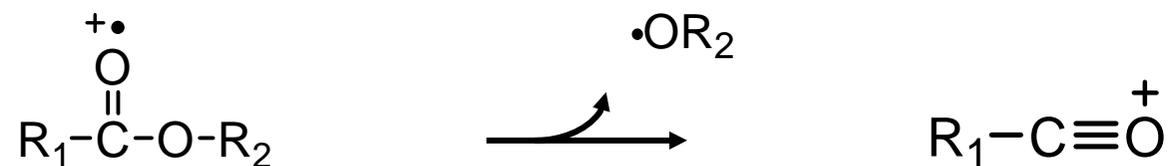


Nuevamente, cuanto más ramificado o mayor sea el grupo saliente, más fácilmente se estabilizará el electrón.

Para el caso específico de los ésteres,
la fragmentación α no necesariamente implica la expulsión de un radical
alquilo,

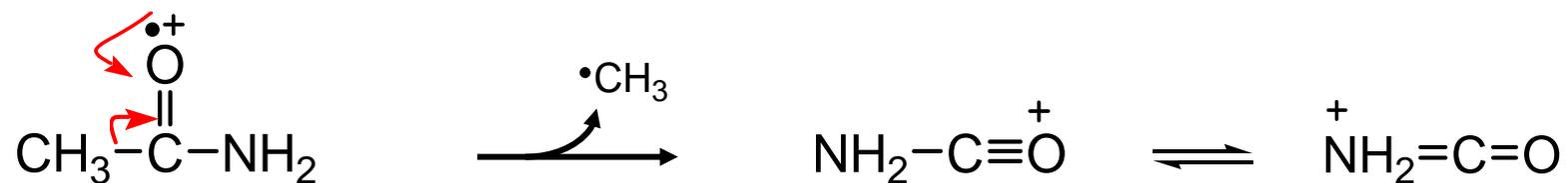


también puede perder el grupo alcohoxilo.

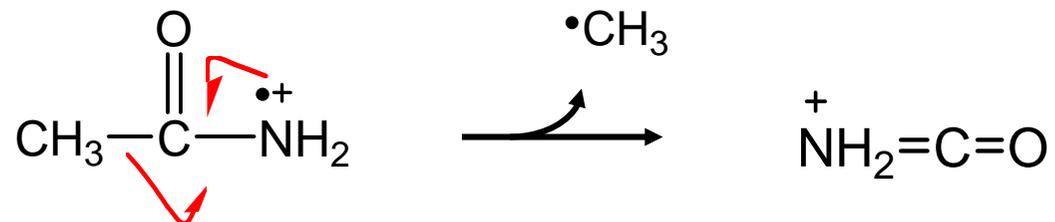


Dependerá si, de la estabilidad de los iones formados.

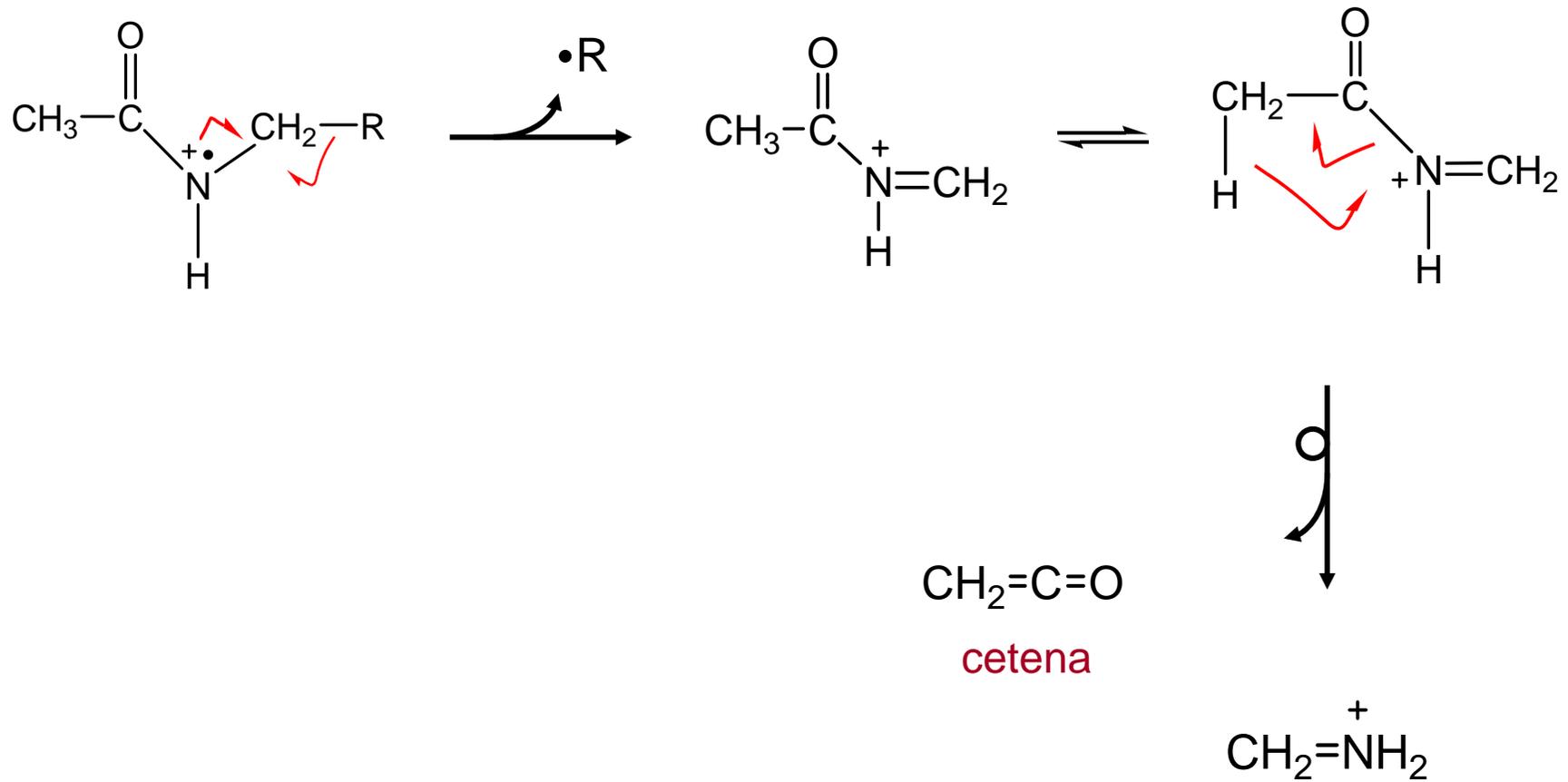
Para el caso específico de las amidas:



La carga puede quedar también en el Nitrógeno.

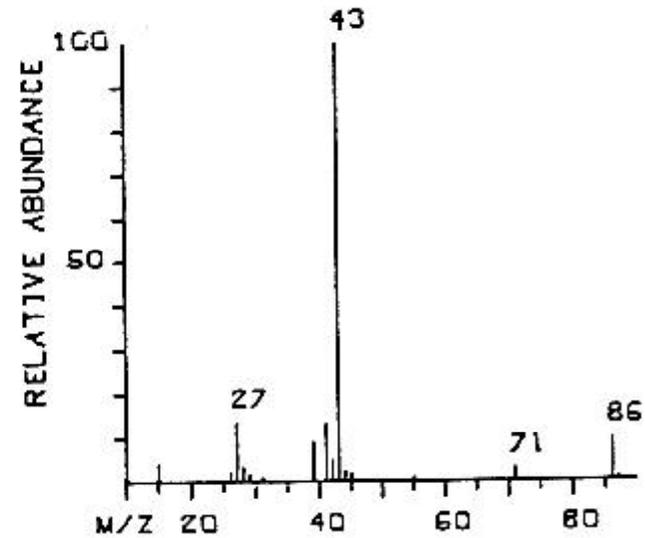
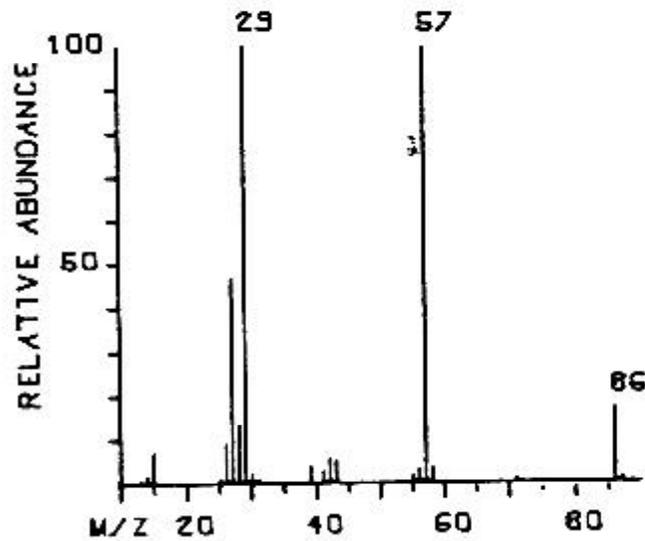


Para una amida N- sustituida, se observa la expulsión de una cetena ($RCH=C=O$) mediante la migración de un átomo de hidrógeno a un átomo de nitrógeno positivo.

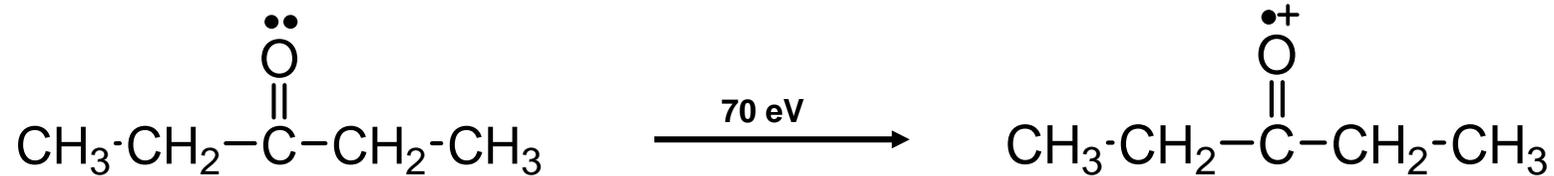


Veamos un ejemplo:

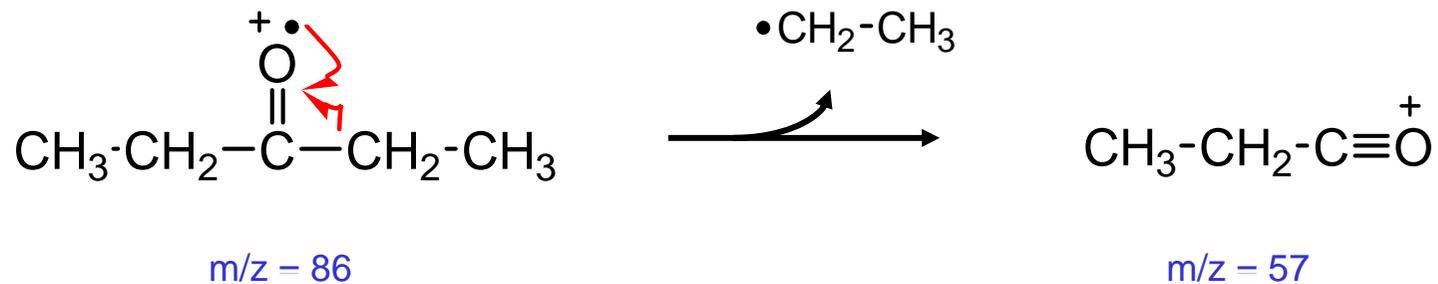
Se tienen dos espectros, uno de la 3-pentanona y el otro corresponde a la 3-metil 2-butanona. Ambos con un peso molecular de 86. ¿Cuál es cual?



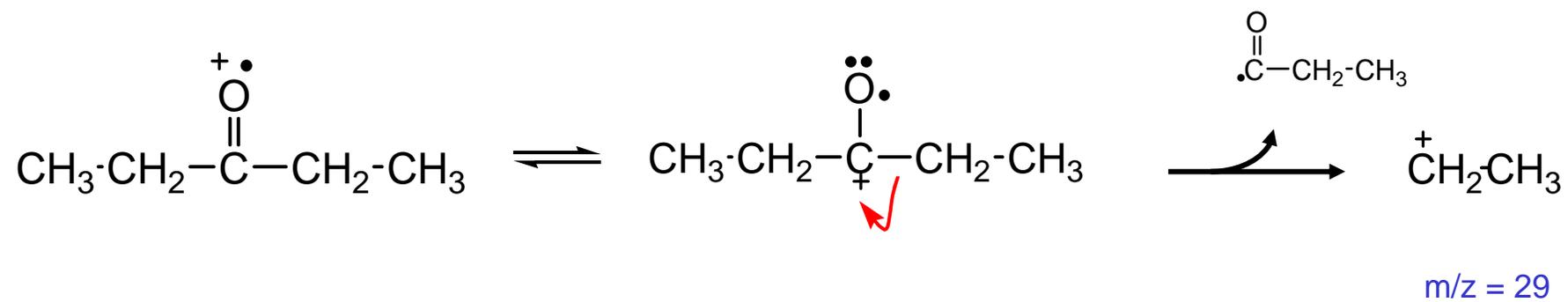
3-pentanona



Rompimiento homolítico

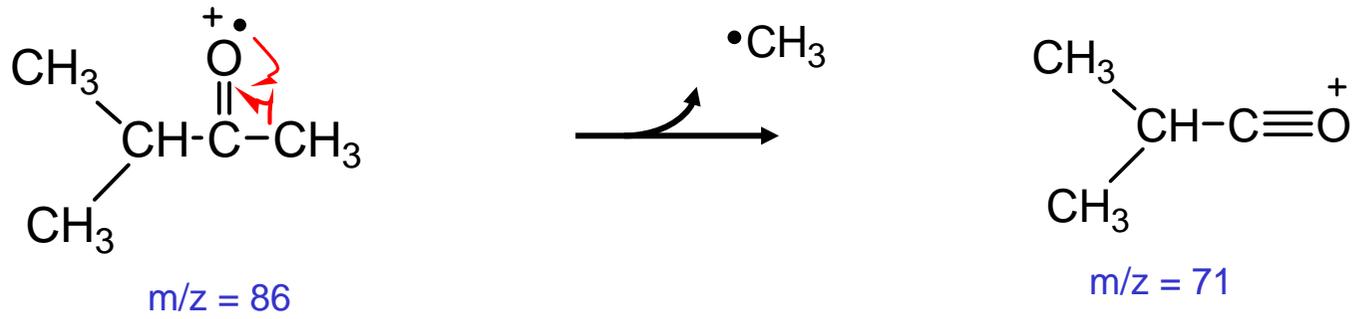


Rompimiento heterolítico

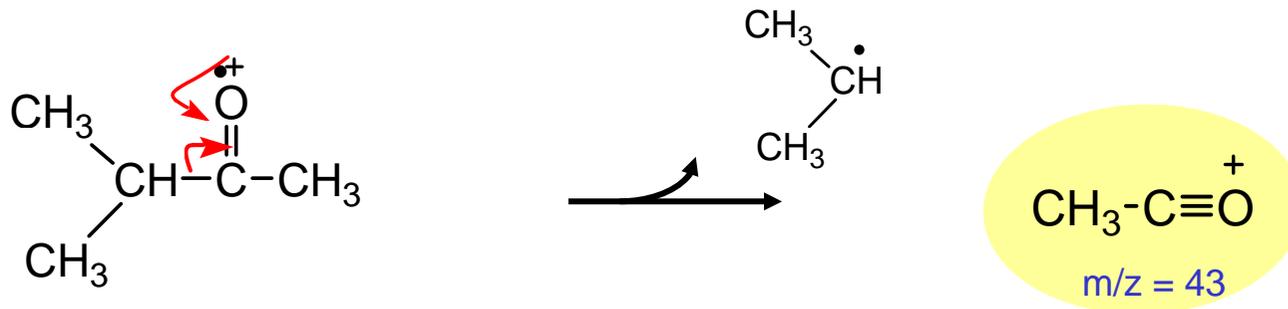


3-metil-2-butanona

En el rompimiento homolítico, el ion acilium predominante, será aquel que provenga de donde se ha liberado como radical el grupo alquilo de mayor tamaño.

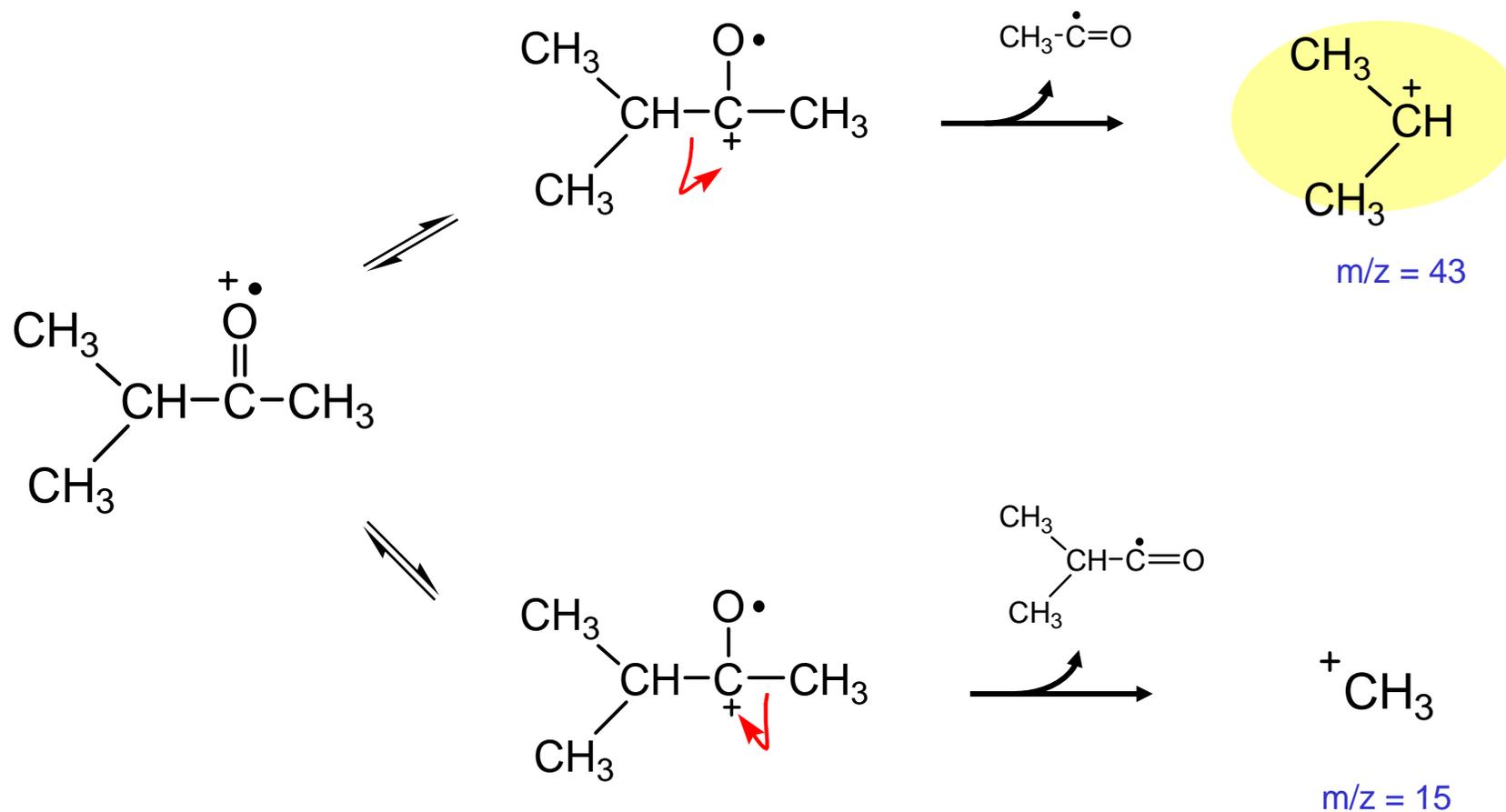


ion acilium



ion acilium

En el rompimiento heterolítico, el ion carbonio mas estable será aquel que esté más sustituido.

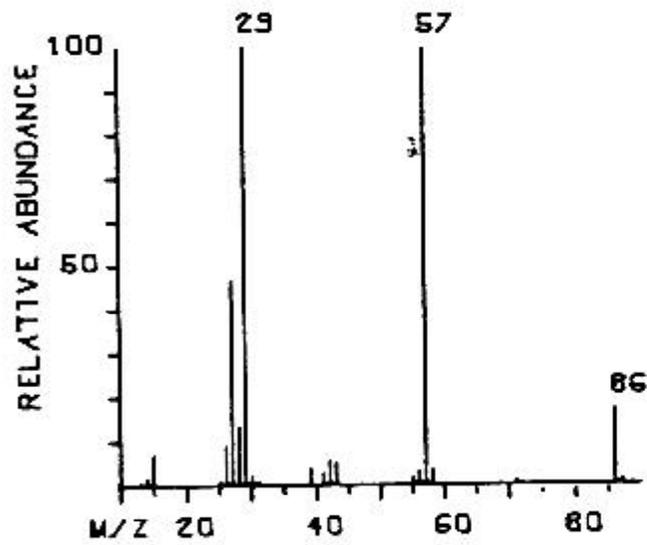


3-pentanona

$m/z = 86$

$m/z = 57$

$m/z = 29$



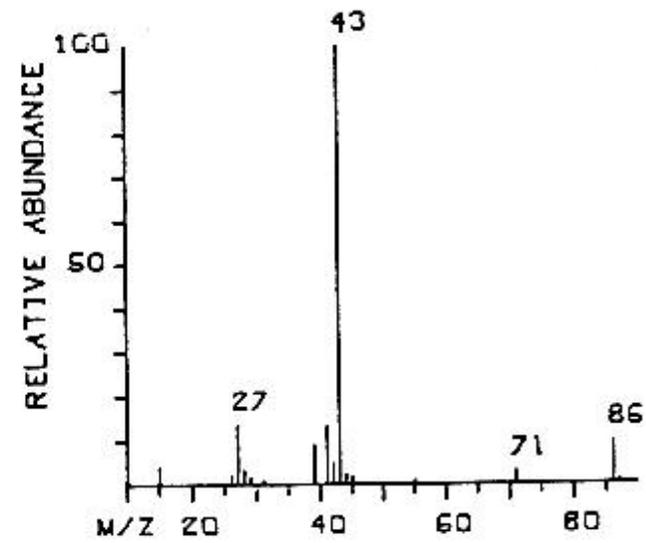
3-metil-2-butanona

$m/z = 86$

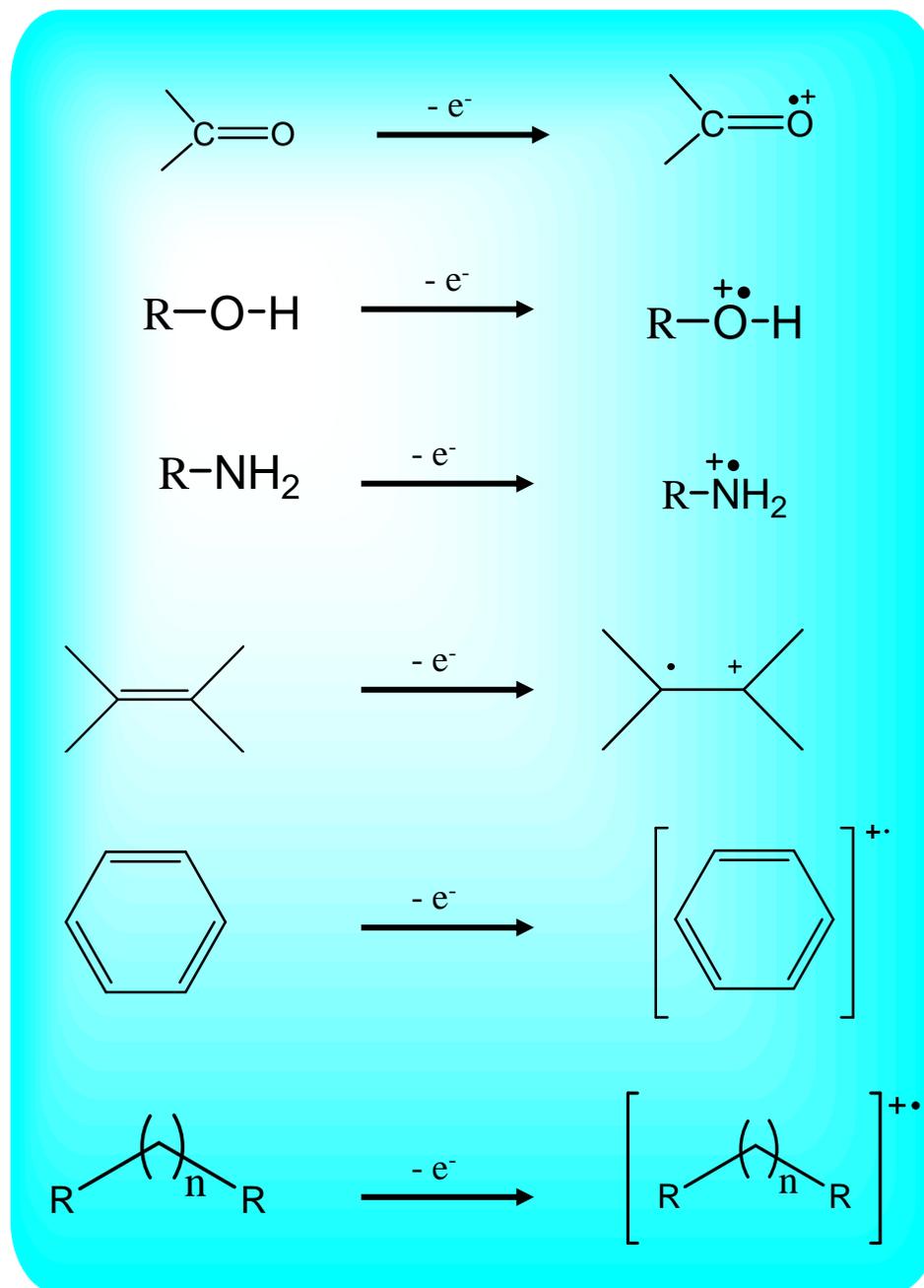
$m/z = 71$

$m/z = 43$

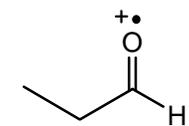
$m/z = 15$



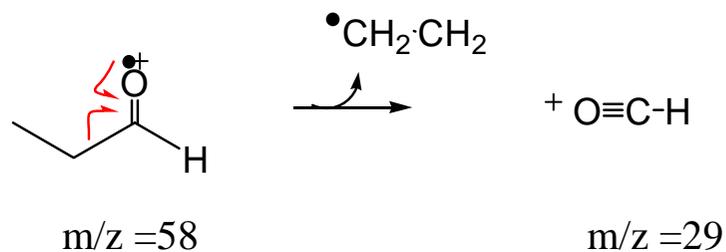
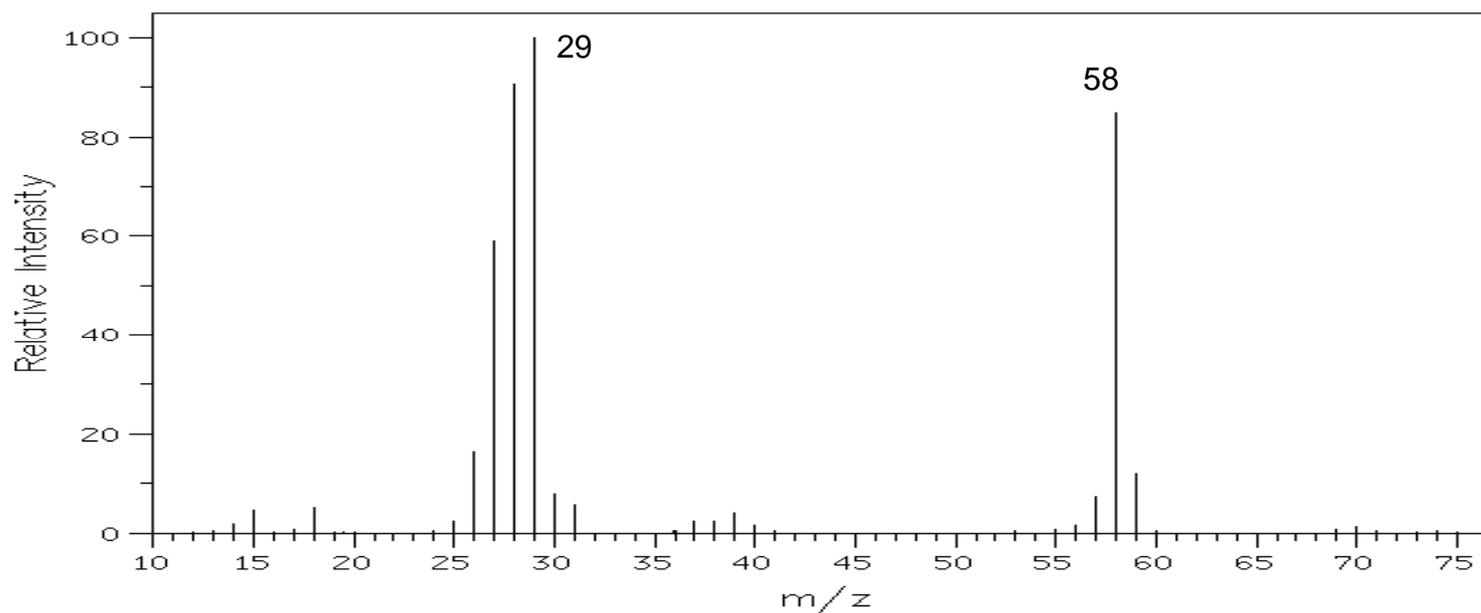
El lugar mas favorecido de la molécula donde es extraído el electrón, depende del tipo de molécula que sea.



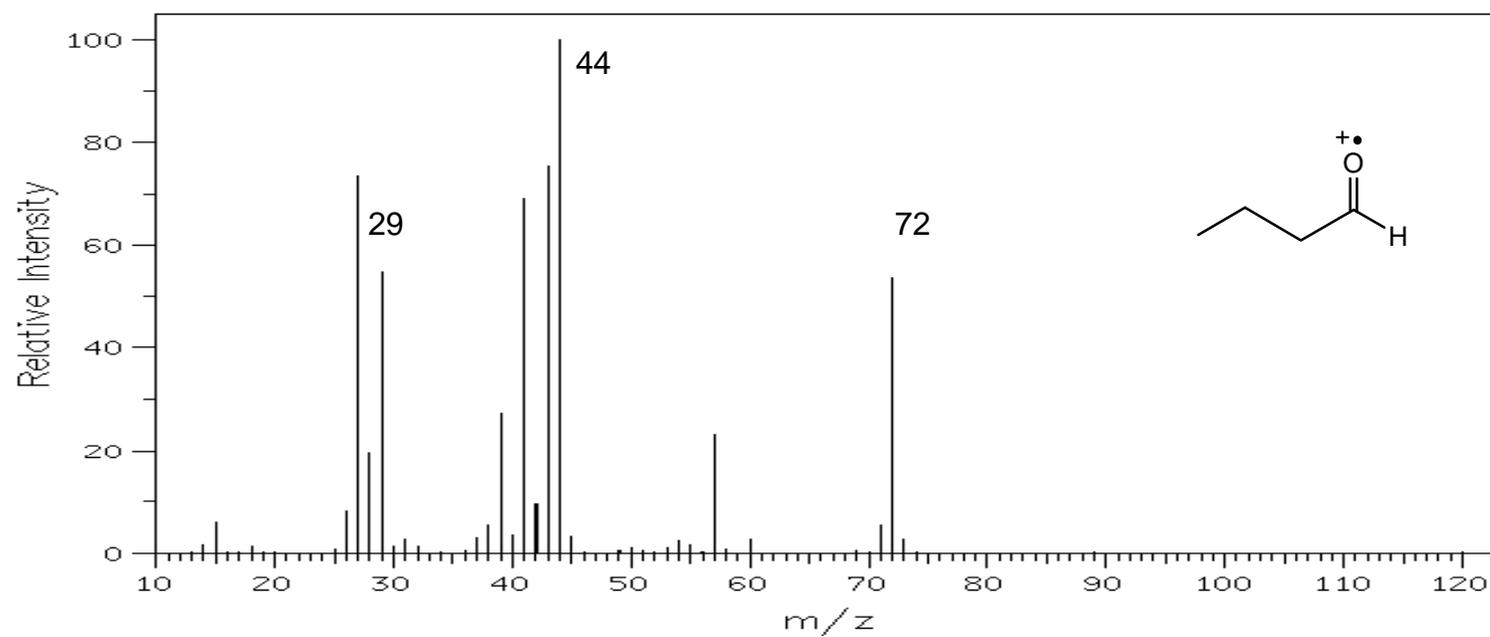
La fragmentación α es el proceso causante de la aparición del pico base en el espectro del propionaldehído



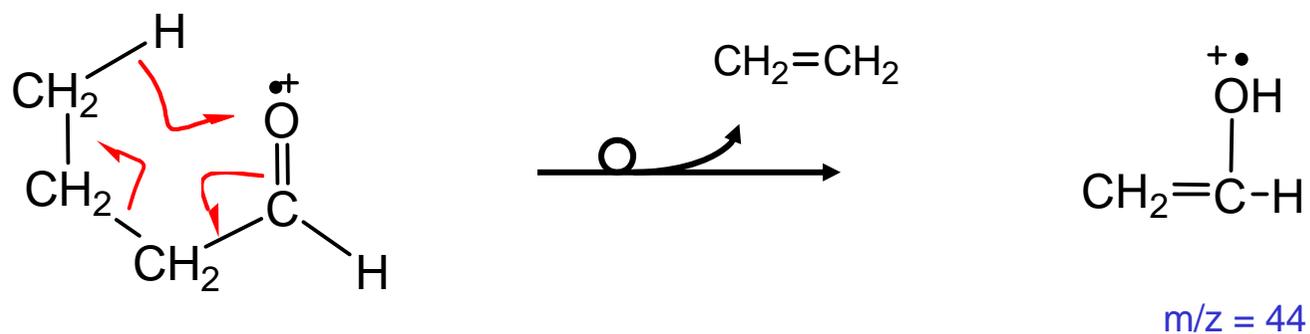
$m/z = 58$



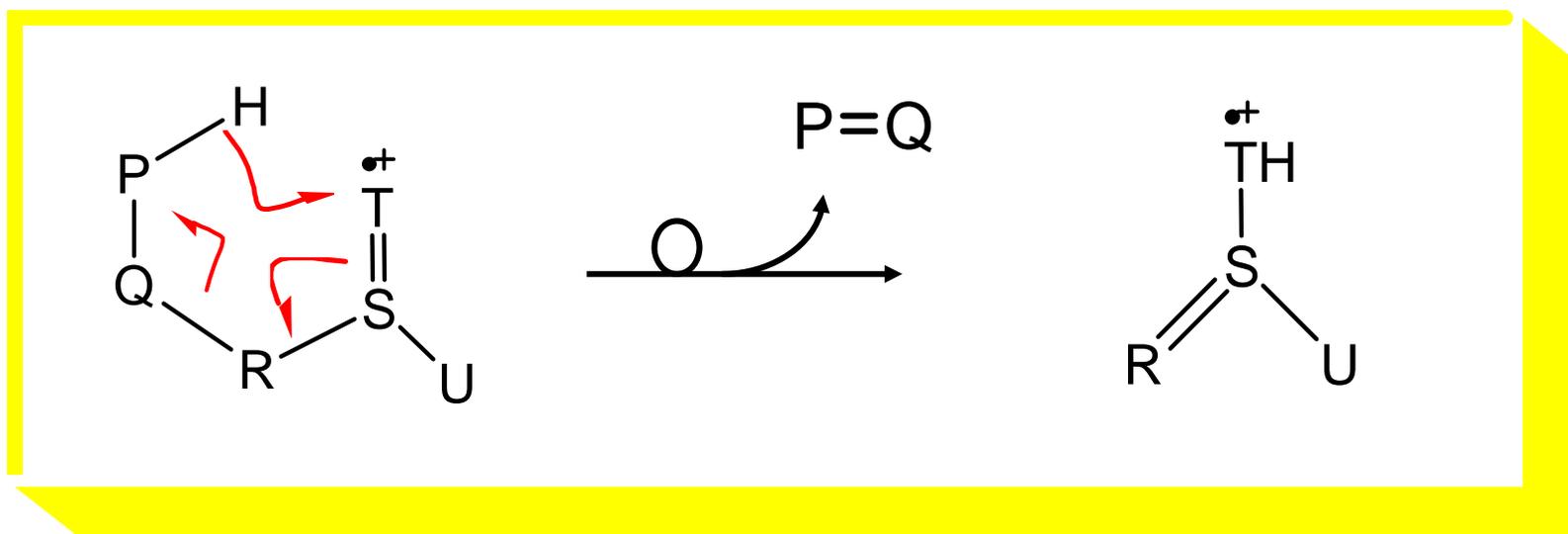
Ya en el caso del butiraldehído se hace sentir la preponderancia de una reacción competitiva



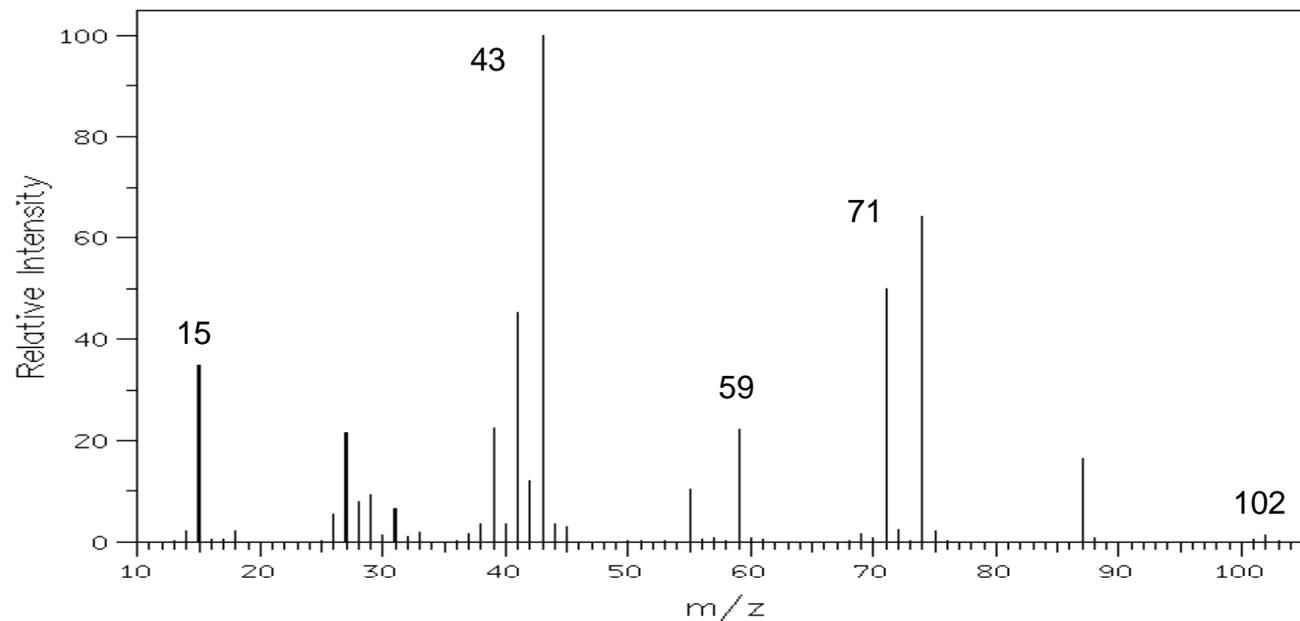
Tanto en este aldehído como aldehídos superiores tiene lugar un estado de transición cíclico de seis miembros, el cual favorece una fragmentación β simultánea con la migración de un átomo de hidrógeno del carbono γ al sitio del ion radical.



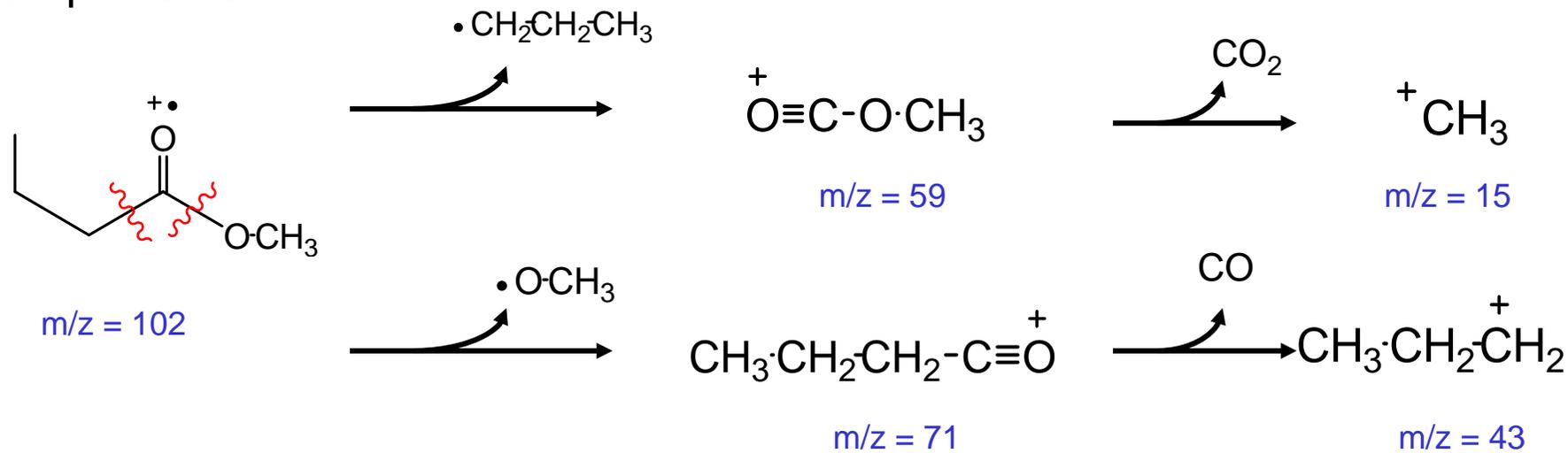
Esta reacción conocida como reacción de Mc Lafferty, es muy general. Las exigencias estructurales son un enlace múltiple (doble o triple) entre S y T y un hidrógeno en γ , o sea en P en la fórmula general.



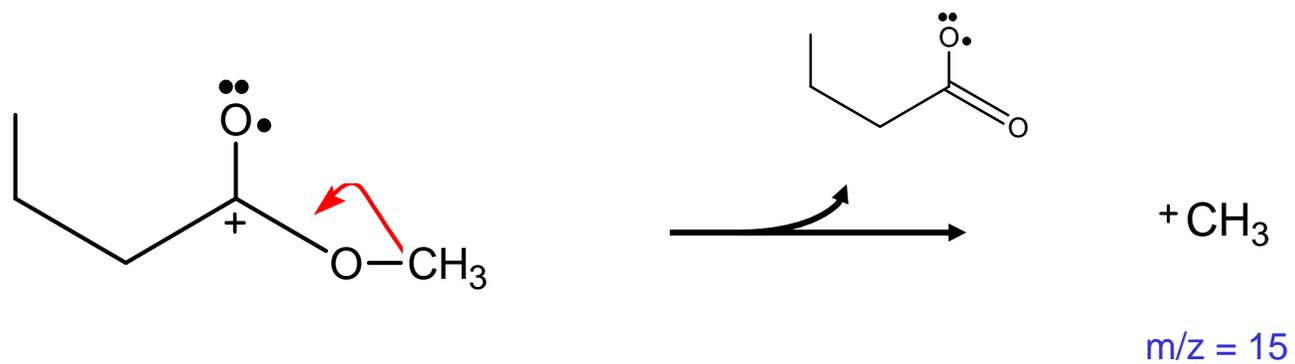
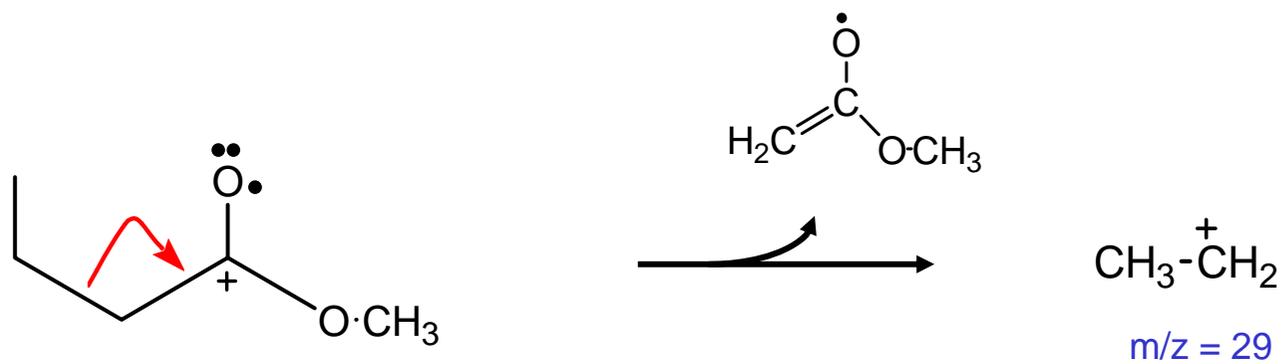
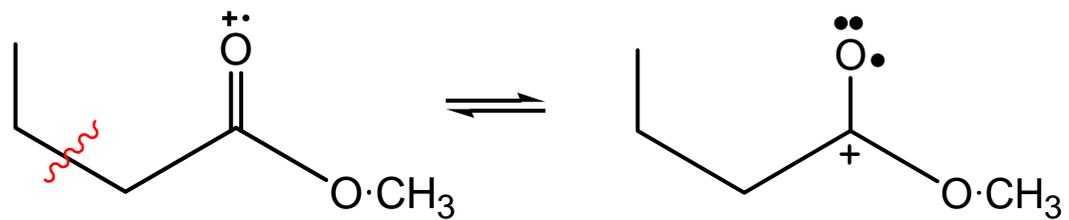
Butirato de metilo



rompimiento α

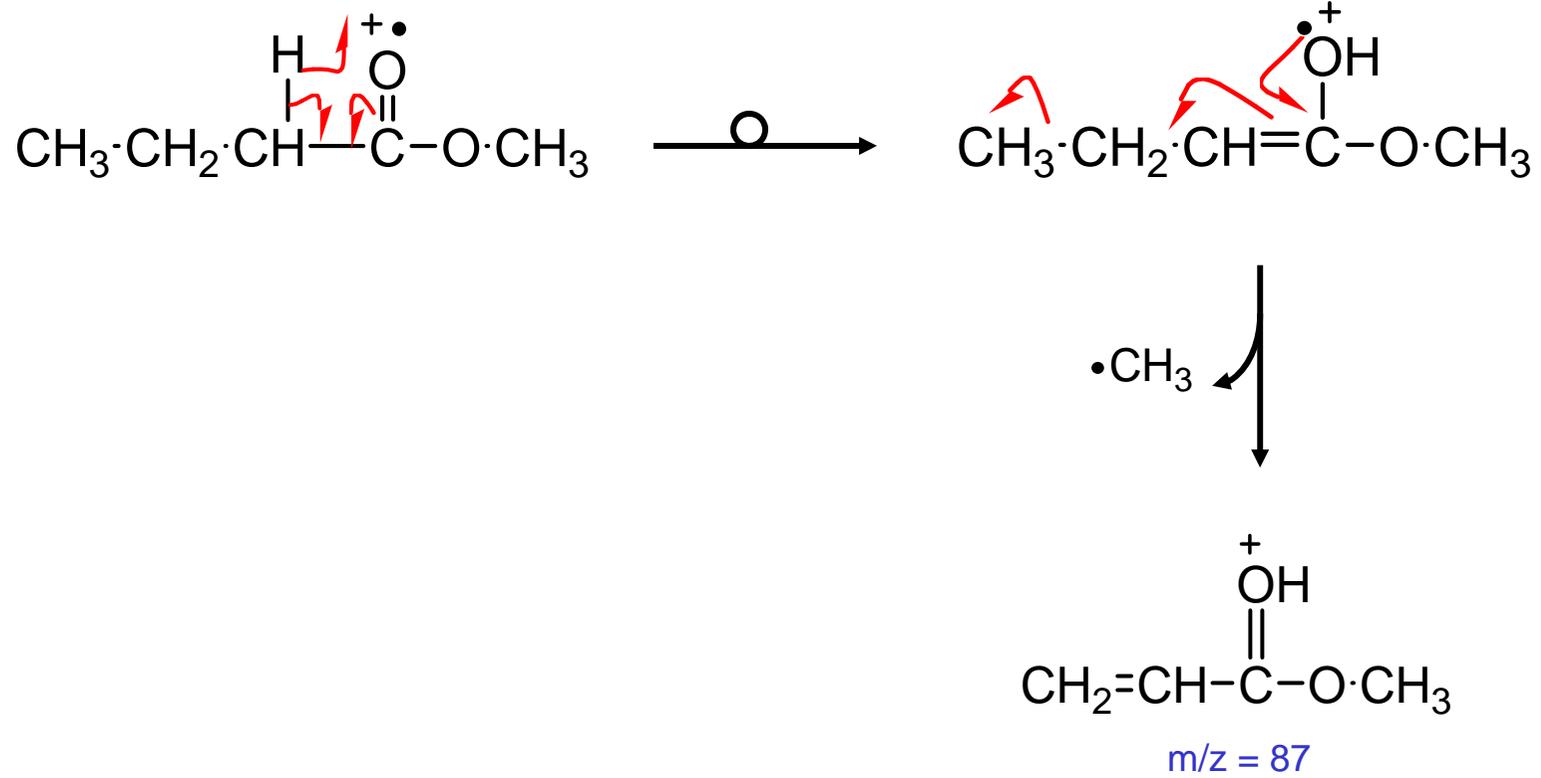


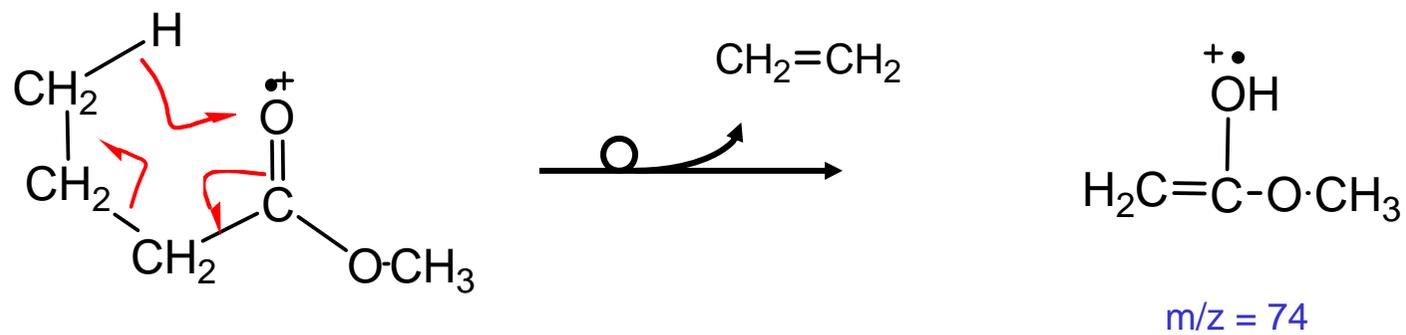
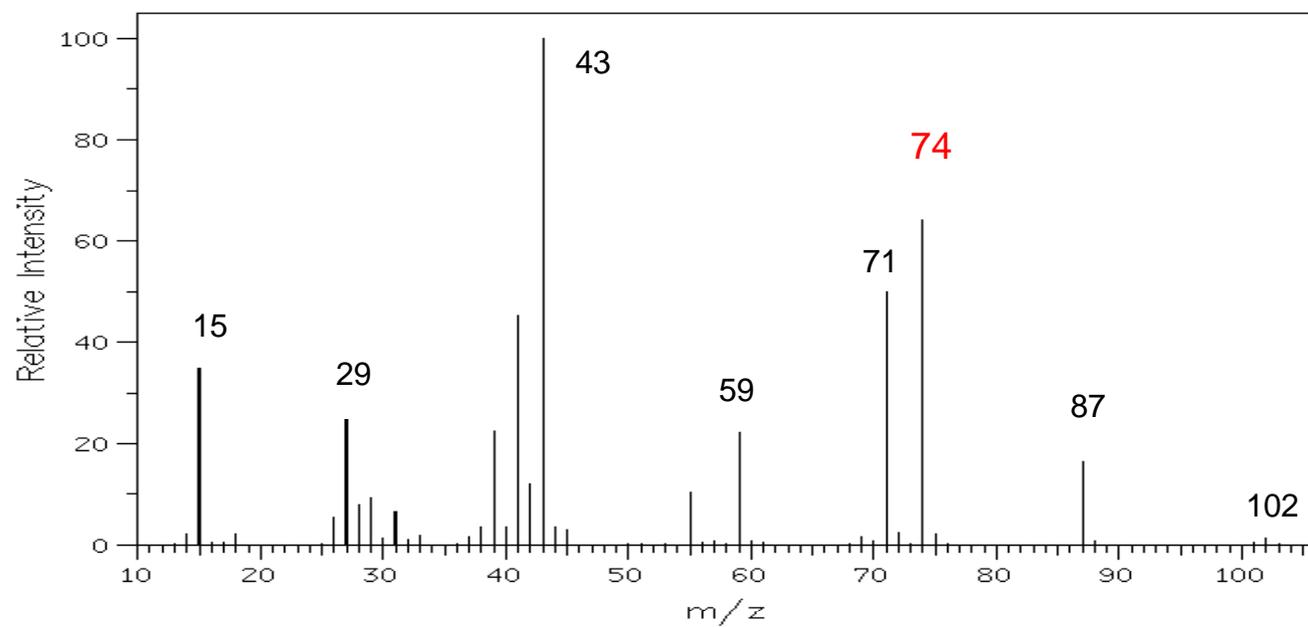
rompimiento β



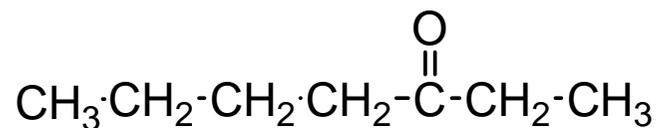
Reordenamiento

migración de un hidrógeno

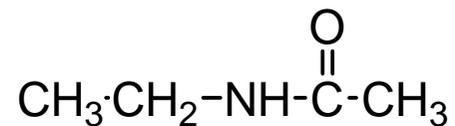




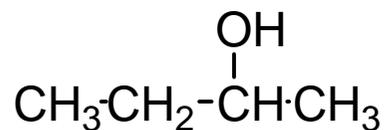
Escriba con ecuaciones de fragmentación apropiadas, los posibles fragmentos de las siguientes moléculas:



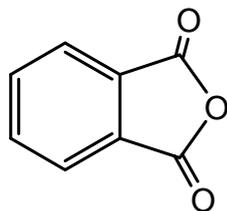
3- heptanona



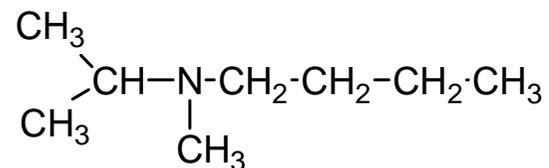
N-etil acetamida



2-butanol



Anhidrido ftálico



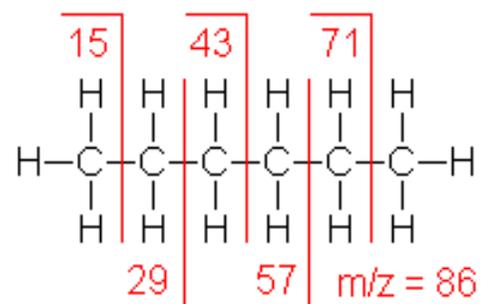
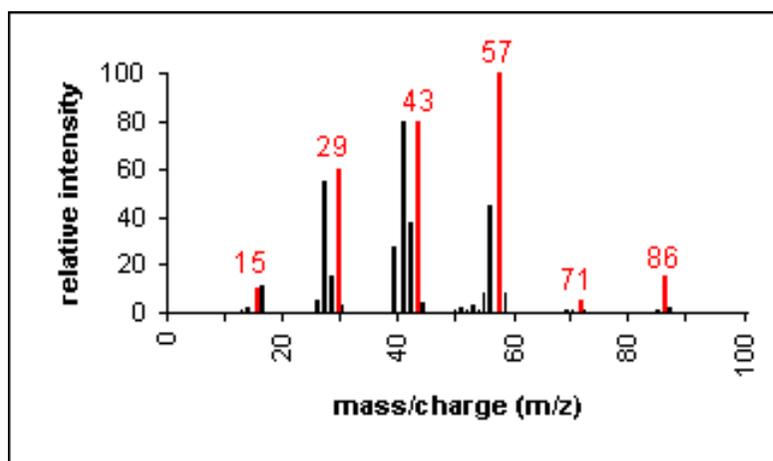
Metil isopropil butilamina

Alcano

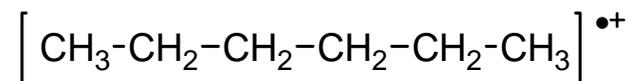
La fragmentación de los alcanos es característico por grupos de picos con diferencia de masa de 14 unidades, que representan la pérdida de los grupos metilenos.

Los fragmentos mas abundantes son C3 y C4 (m/z 43 y 57).

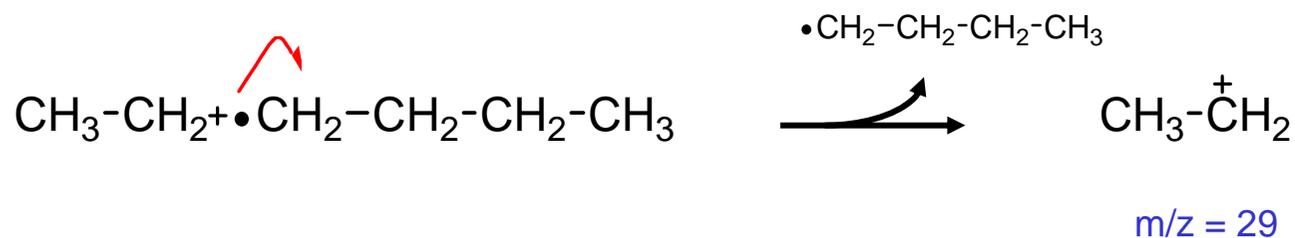
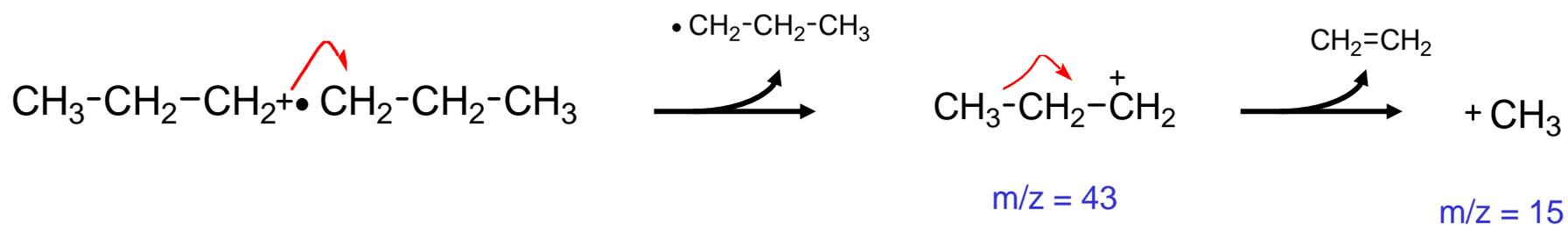
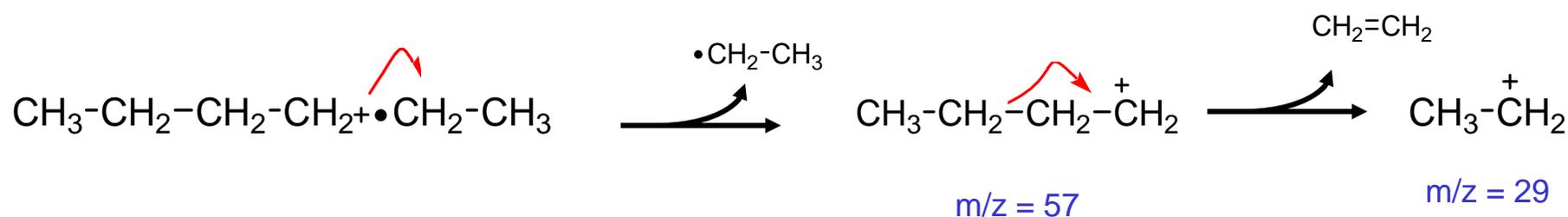
Los compuestos que contienen mas de 8 carbonos son básicamente muy similares y su identificación dependerá del ion molecular.



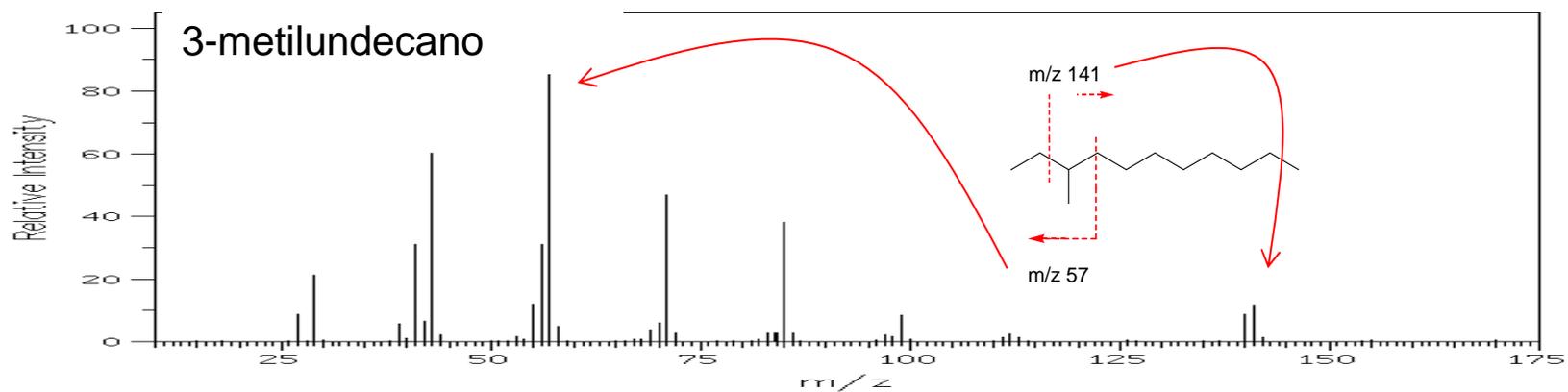
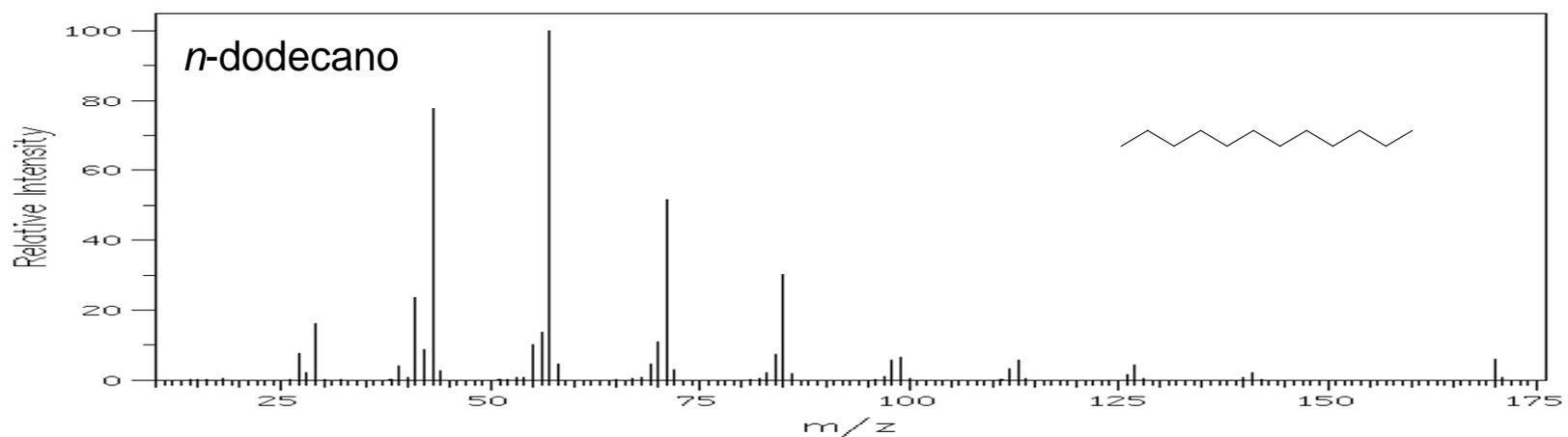
El electrón faltante puede provenir de cualquier enlace simple en la cadena alquílica.



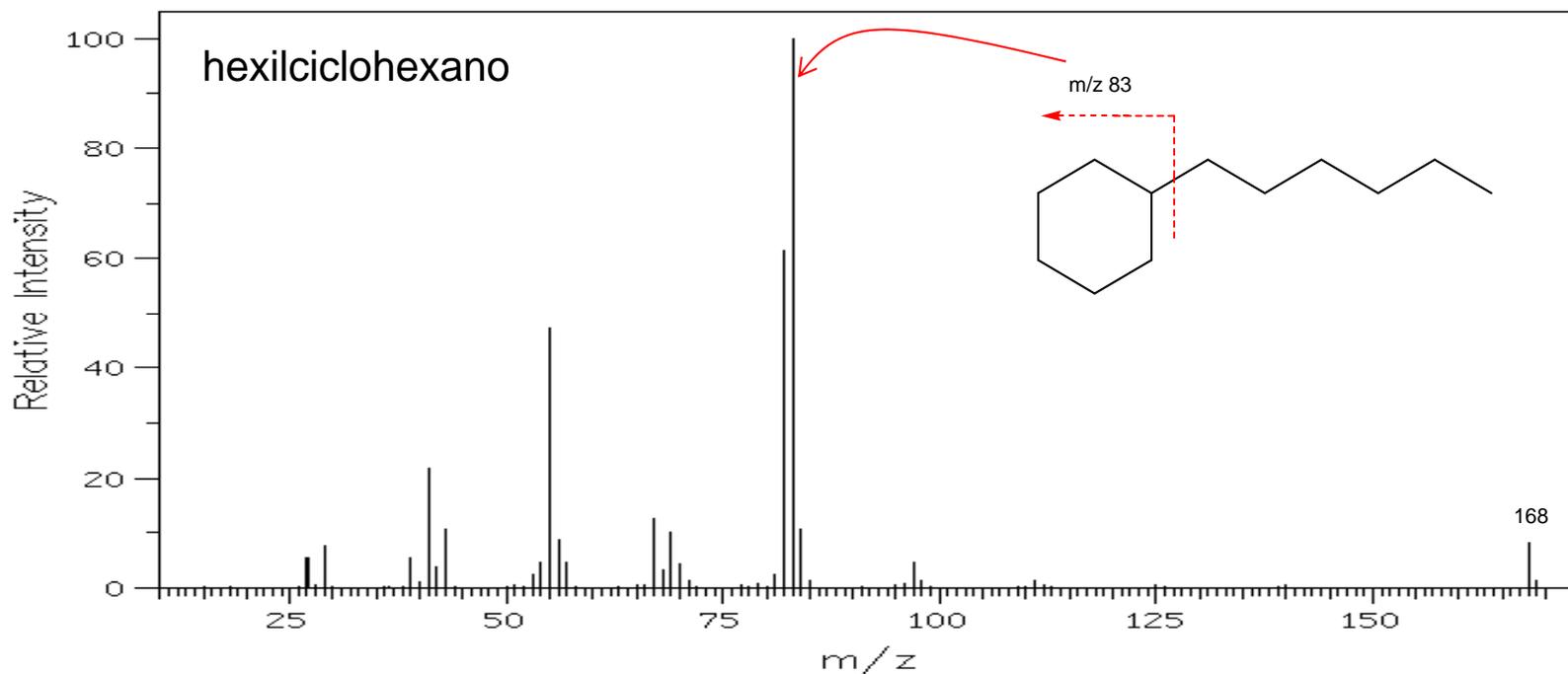
$m/z = 86$



Los espectros de hidrocarburos saturados ramificados son muy similares a los no ramificados, presentando un aumento de intensidad en el fragmento donde se encuentra ramificado.



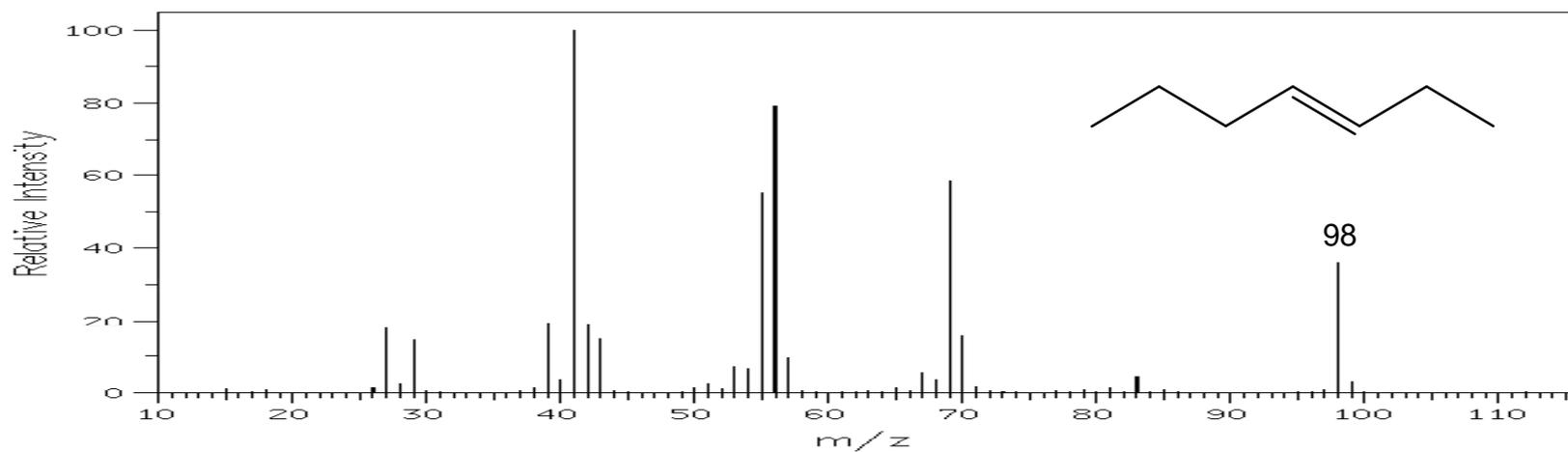
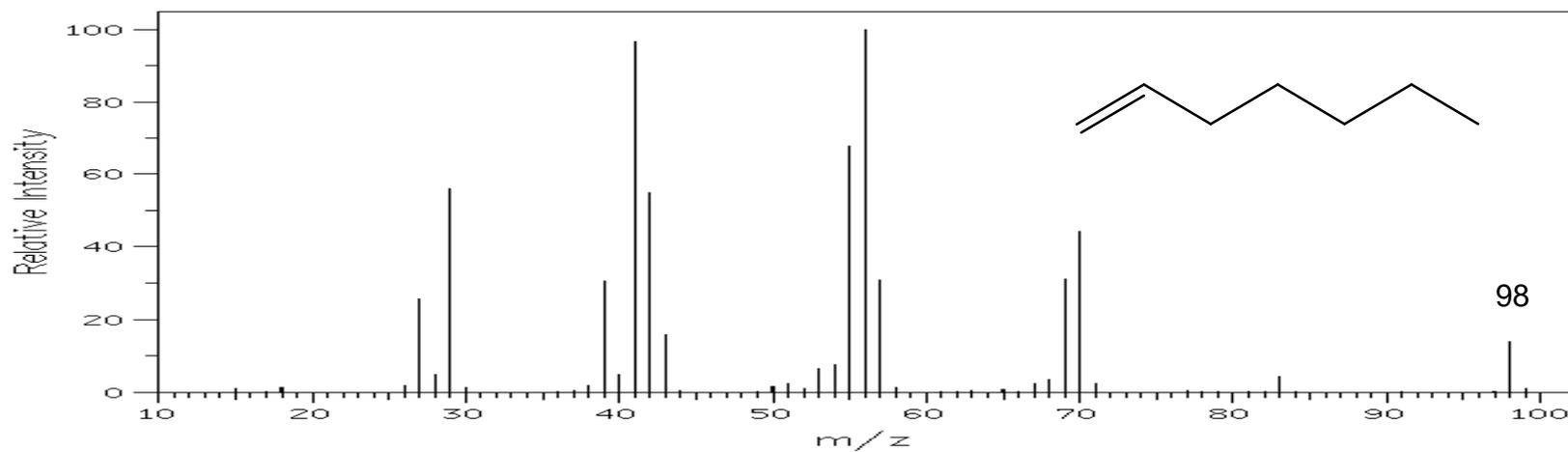
Un anillo saturado en un hidrocarburo, aumenta la intensidad del pico del ion molecular, favoreciendo el rompimiento que conecta el anillo al resto de la molécula.



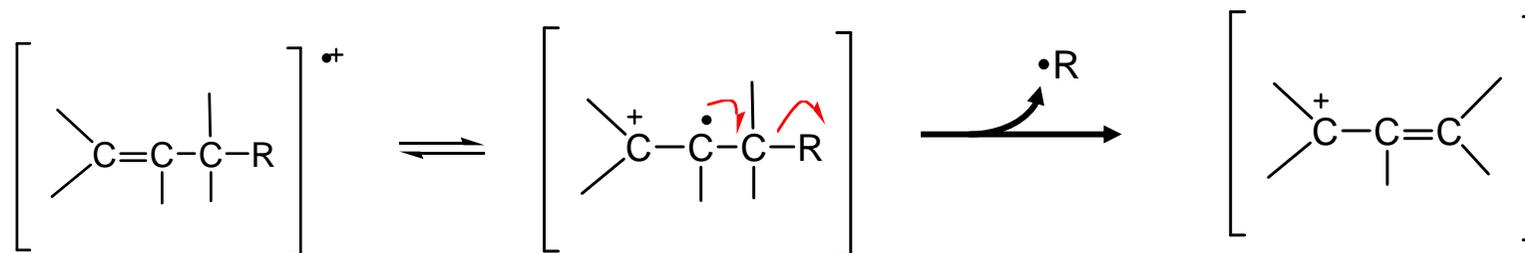
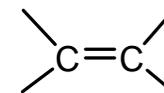
La carga positiva tiende a quedarse en el fragmento del anillo.

Alqueno

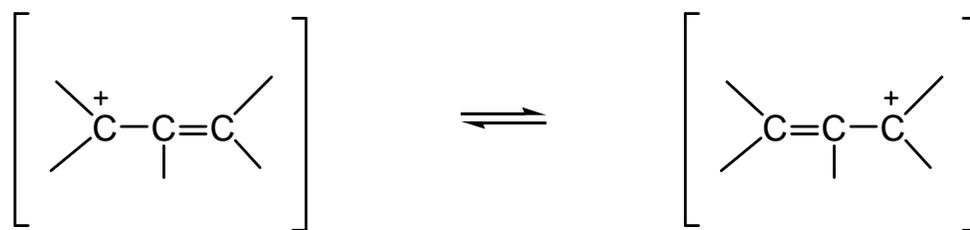
El ion molecular de un alqueno es mas abundante que el ion molecular del alcano correspondiente, debido a la eficiente estabilización de la carga positiva resultante de la eliminación de uno de los electrones pi.



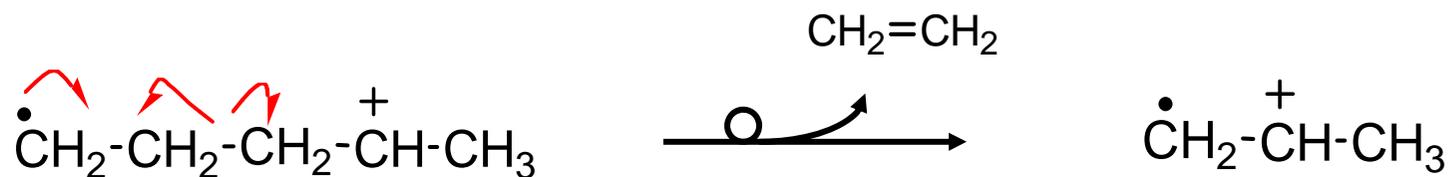
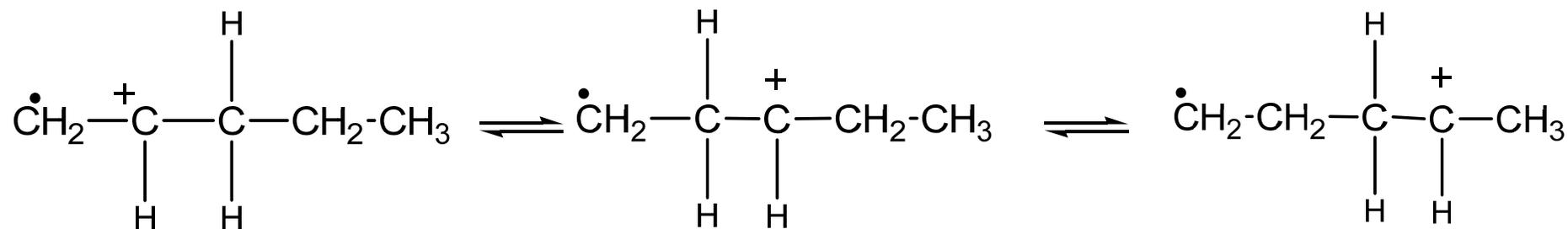
El modo de ruptura mas frecuente implica el enlace β a la unión y tiene lugar la expulsión de un radical.



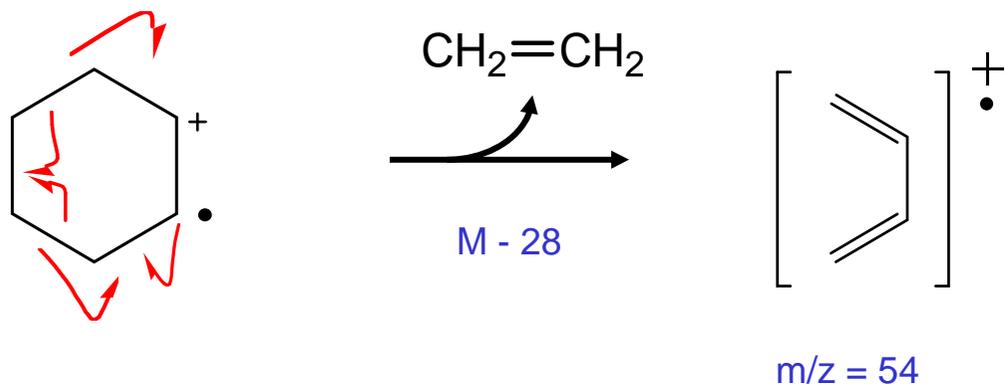
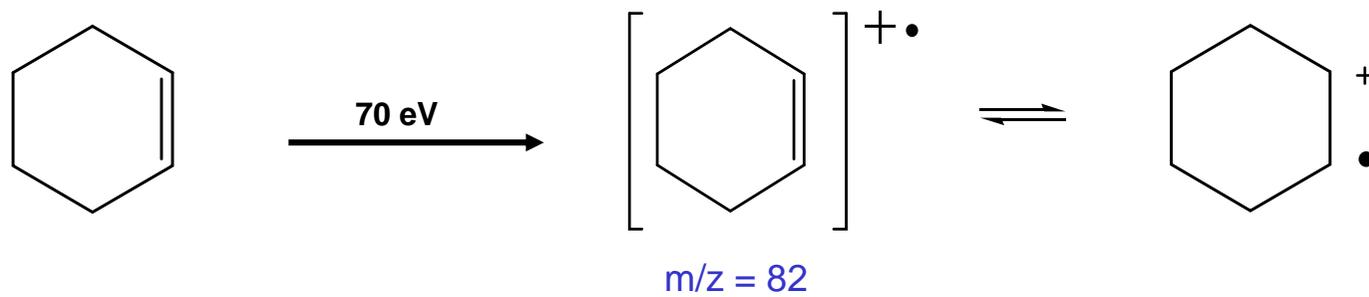
El ion carbonio formado está estabilizado por resonancia.



En los alquenos se observan también reordenamientos que implican migraciones de átomos de hidrógenos para dar origen a rompimientos en α .

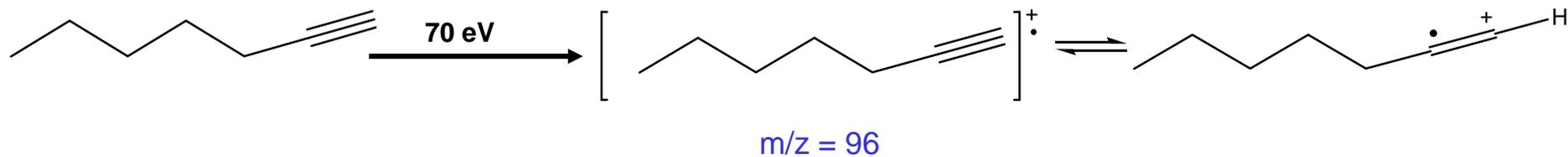


Alqueno cíclico



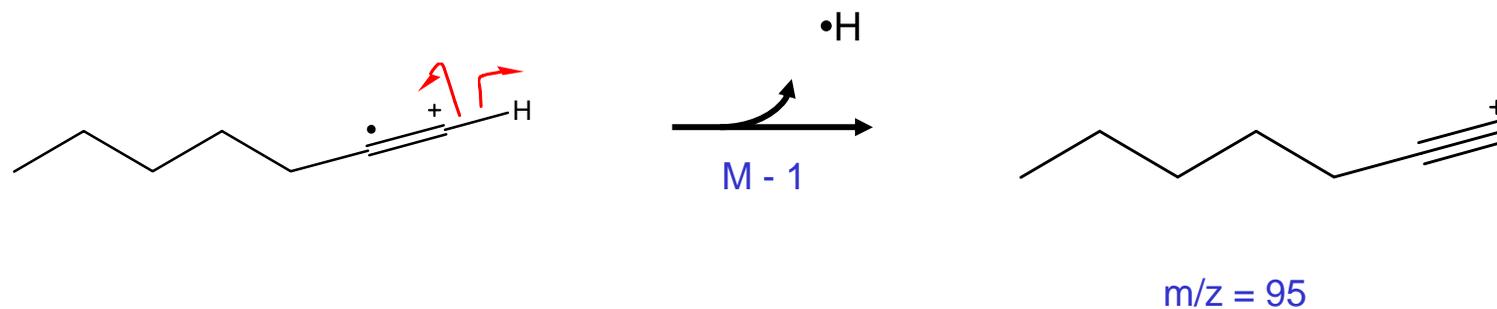
Retro Diels-Alder

Alquino

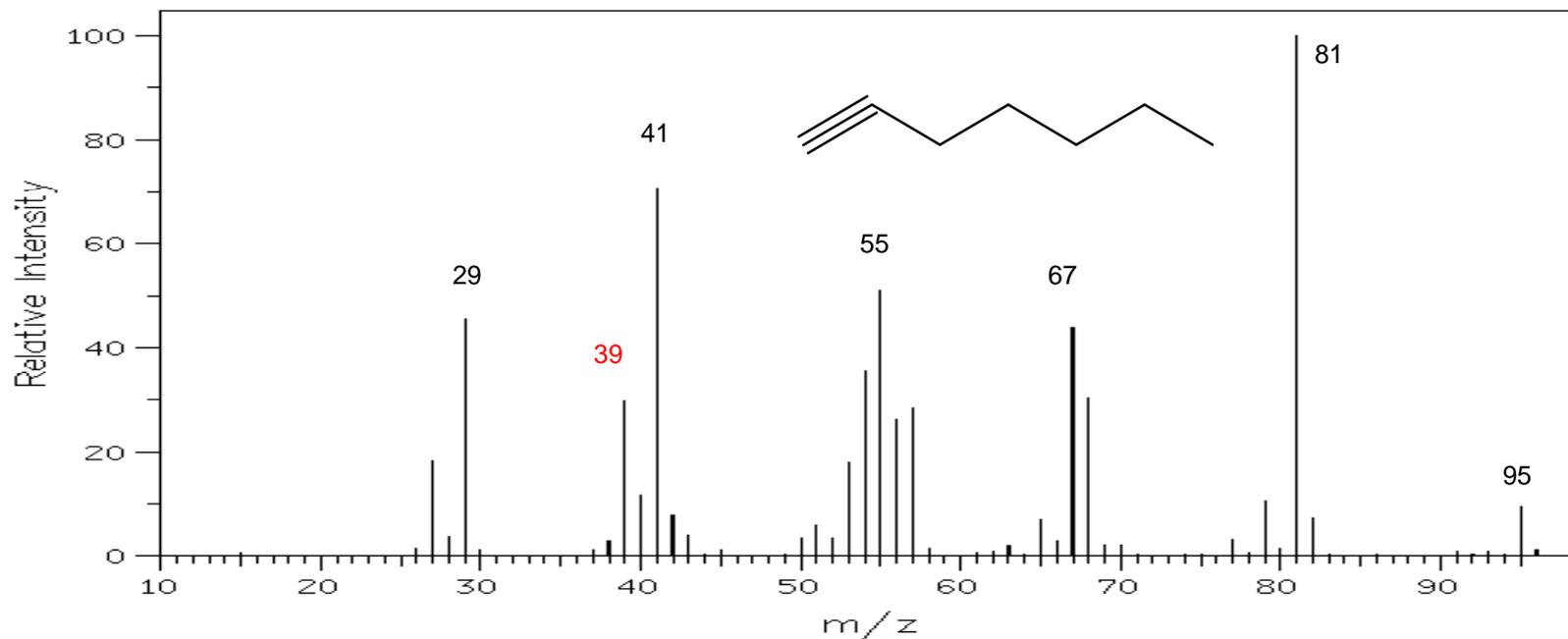
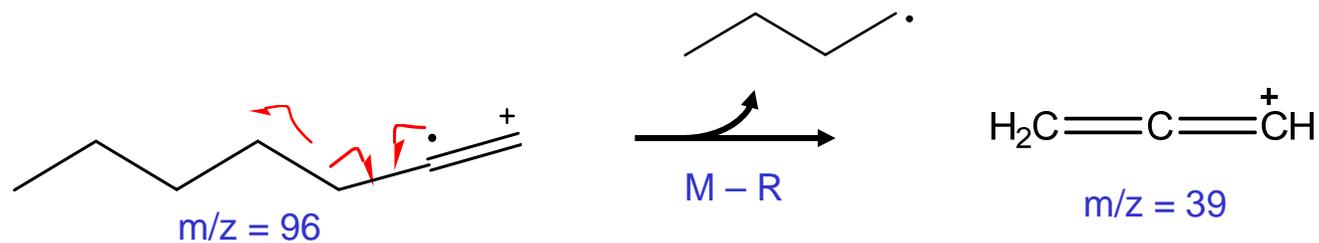


Los alquinos terminales no presentan un pico intenso del ion molecular.

Esto es debido por su rápida pérdida del radical hidrógeno.

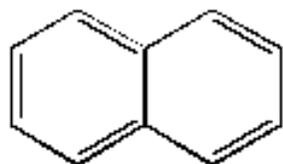


El otro tipo de rompimiento común que se observa, es la pérdida del un radical $\cdot R$, de modo que este tipo de compuestos da un pico característico a m/z 39.



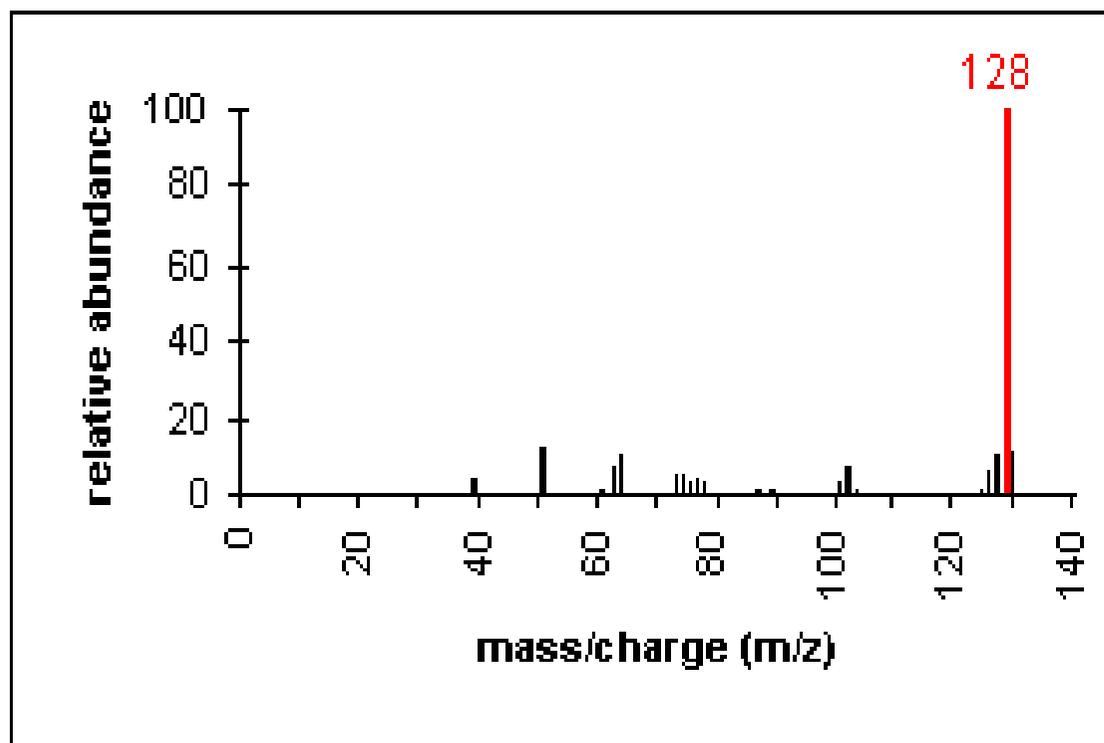
Aromatico

El ión molecular de los compuestos aromáticos es intenso , debido a la gran estabilidad de la estructura.

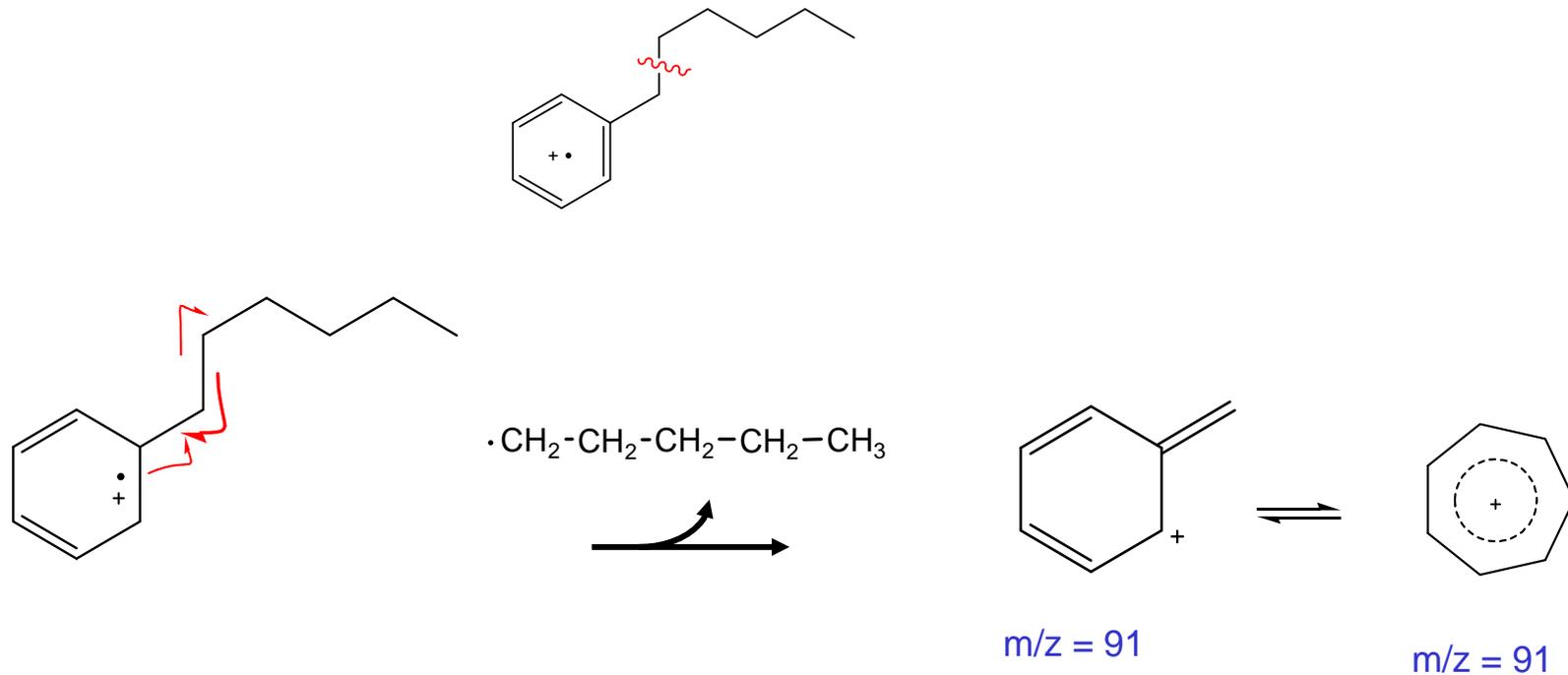


$m/z = 128$

Naftaleno

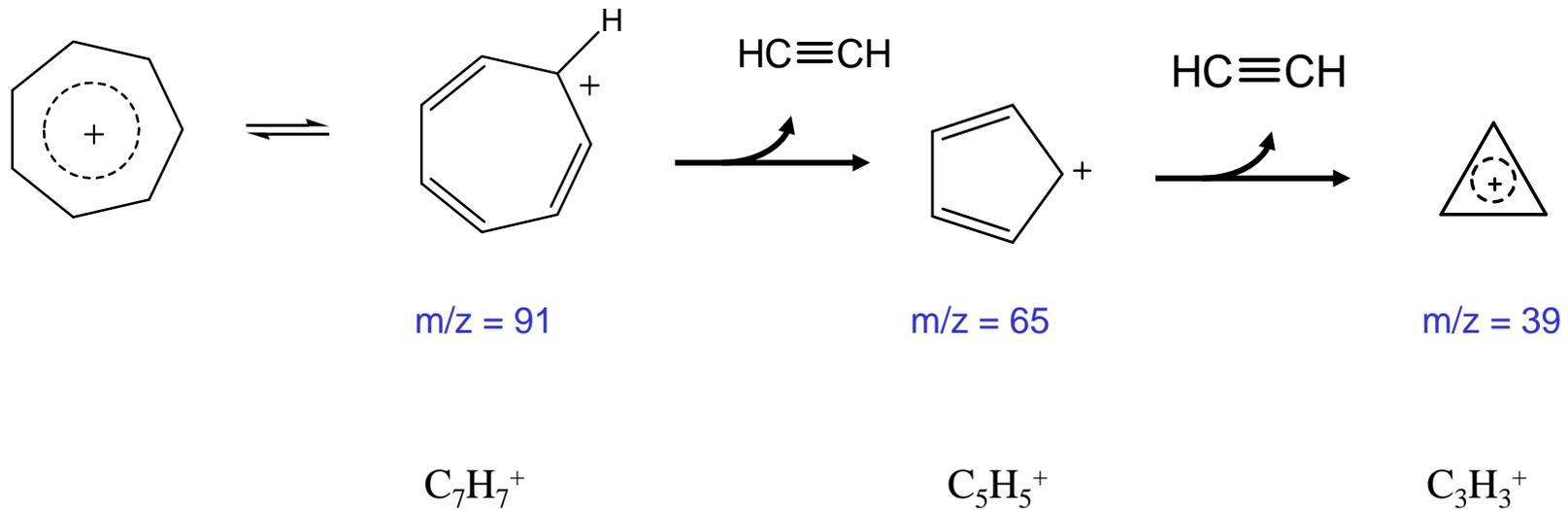


En bencenos alquílicos, la fragmentación ocurre usualmente en la posición bencílica,

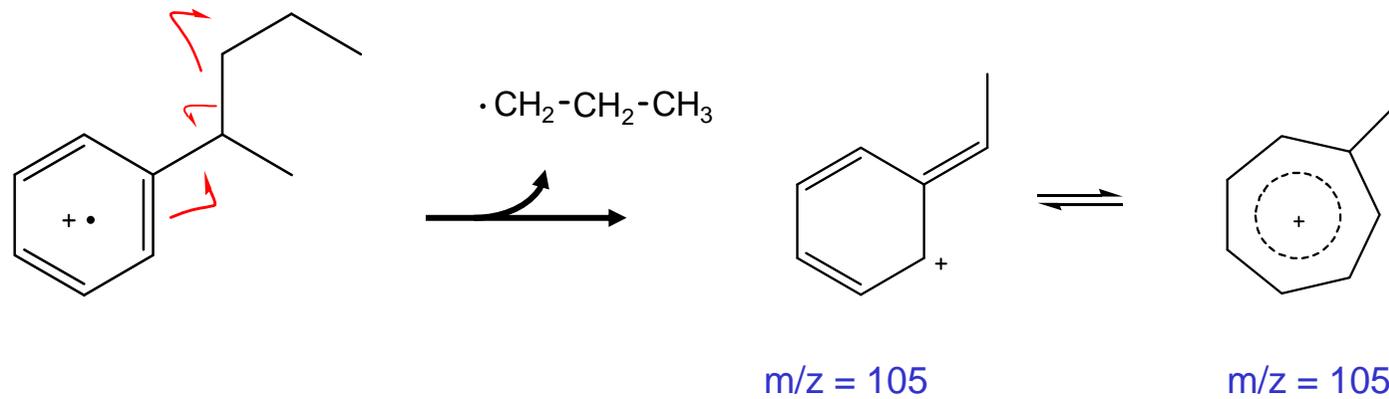


produciendo el ion tropylium ($m/z = 91$), indicándonos claramente la presencia de un aromático con sustituyente alquílico.

El cual continua fragmentándose, entregando señales características a 91, 65 y 39.

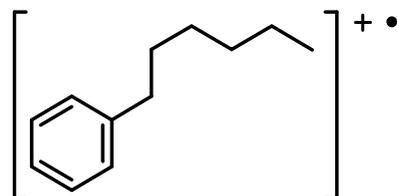


También se puede ver el ion tropilio metilado,

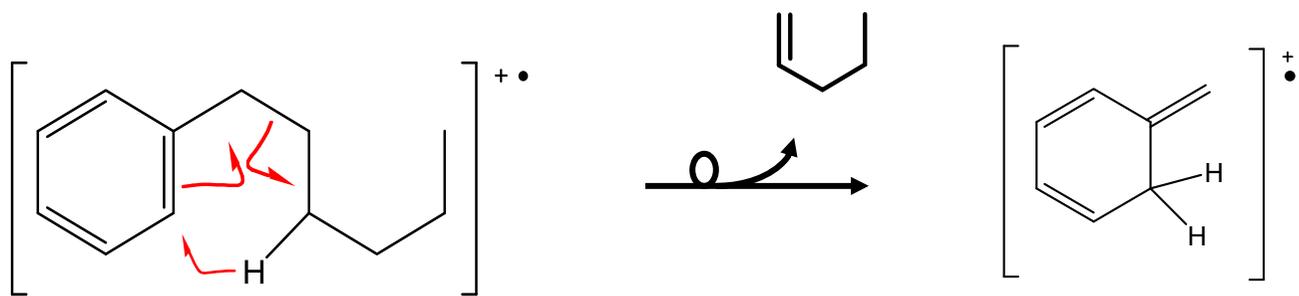


que da un fragmento característico de $m/z = 105$.

Si la cadena alquílica es un grupo propilo o mayor,



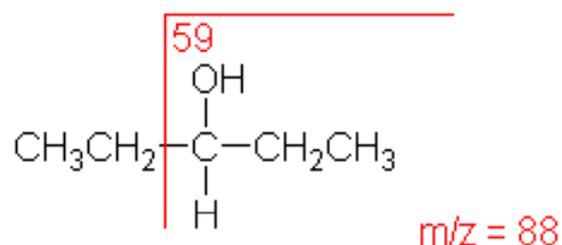
es posible un reordenamiento de McLafferty, produciendo un fragmento de $m/z = 92$



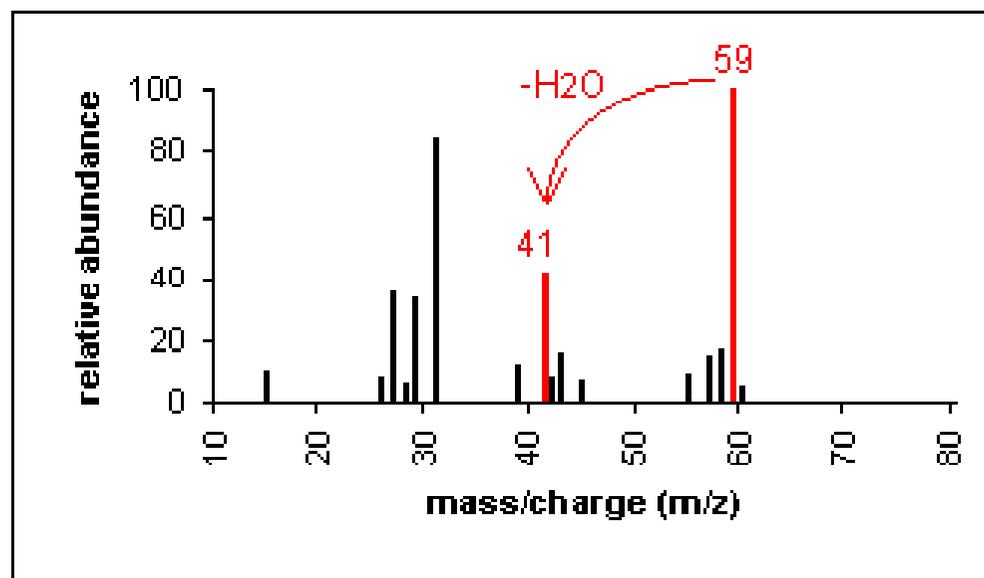
$m/z = 92$

Alcohol:

El ion molecular para los alcoholes es muy pequeño o sencillamente no se ve.

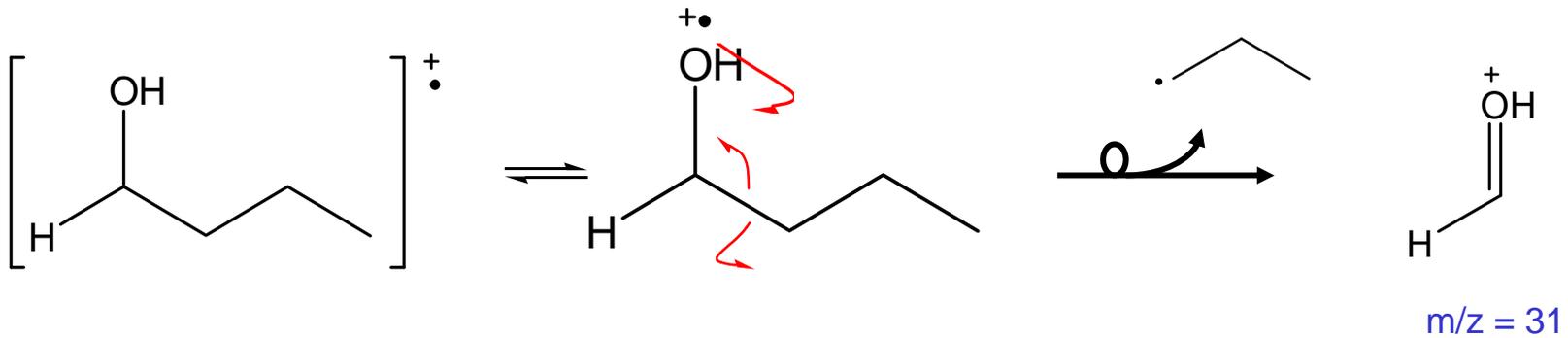


3-Pentanol

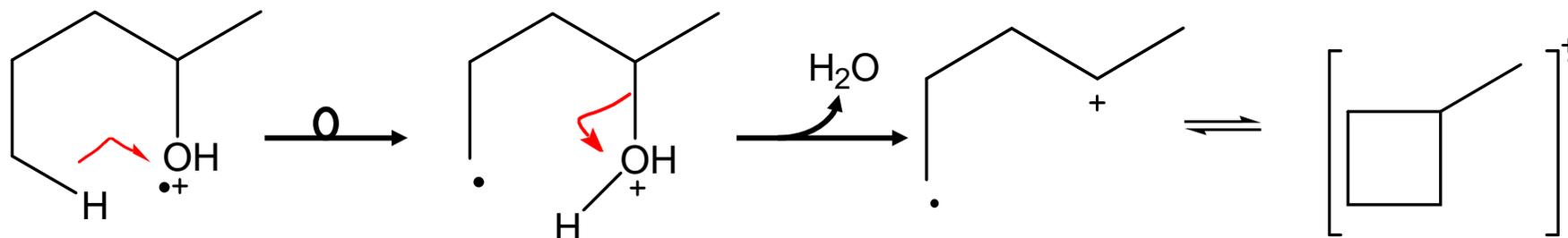


El rompimiento del enlace C-C adyacente al átomo de Oxígeno ocurre generalmente.

Un alcohol primario presenta una señal prominente $m/z = 31$; $\text{CH}_2=\text{OH}^+$



Otra fragmentación común de los alcoholes, es la deshidratación o pérdida de un a molécula de agua.



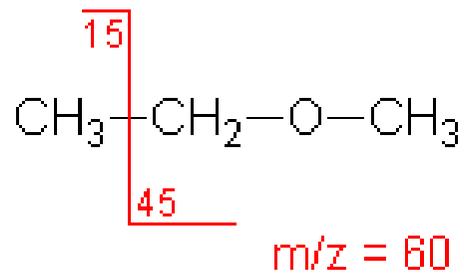
M-18

Esta fragmentación aumenta con el aumento de la cadena alquílica.

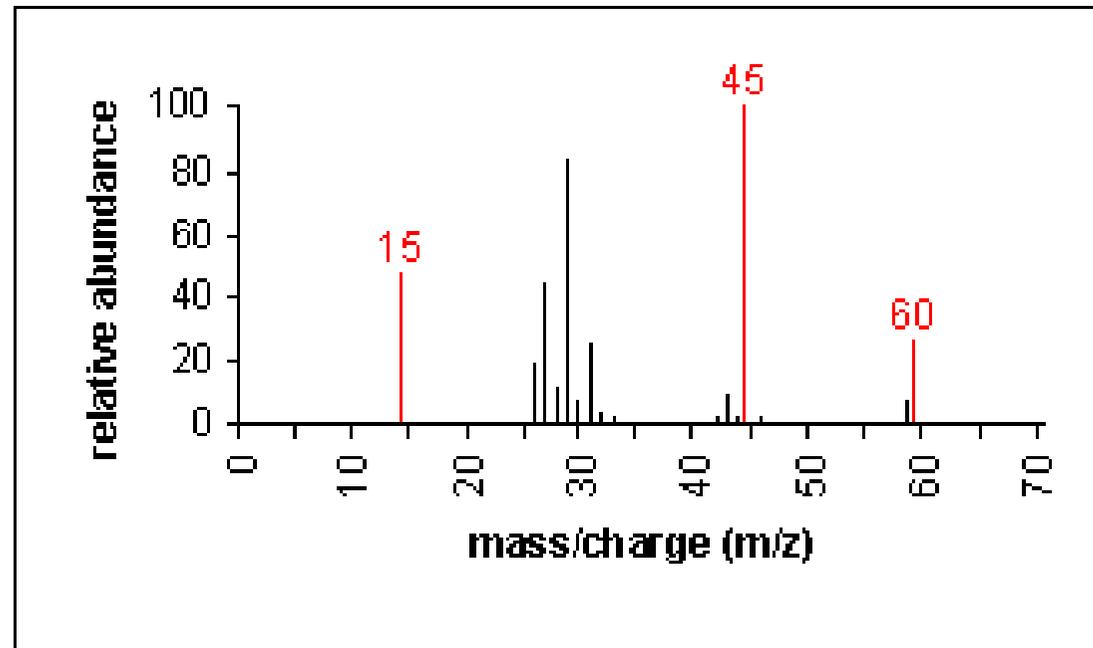
La presencia de M-18 es indicativo de un alcohol

Eter

La presencia de Oxigeno se deduce de los picos intensos a m/z 31, 45, 59, 73....que corresponde de RO^+ y $ROCH_2^+$

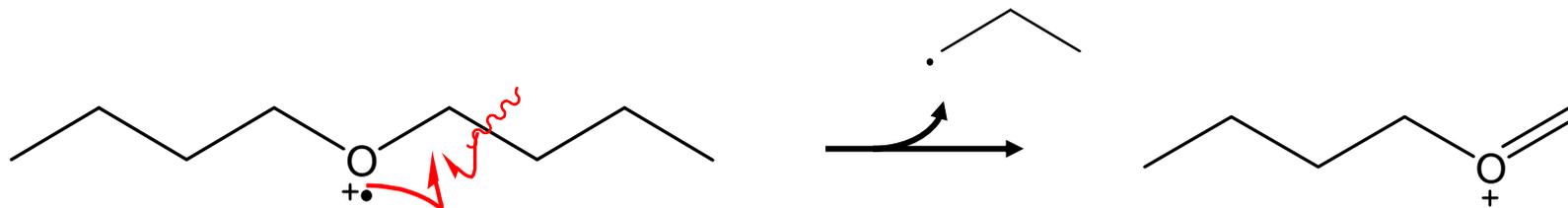


Etil metil eter

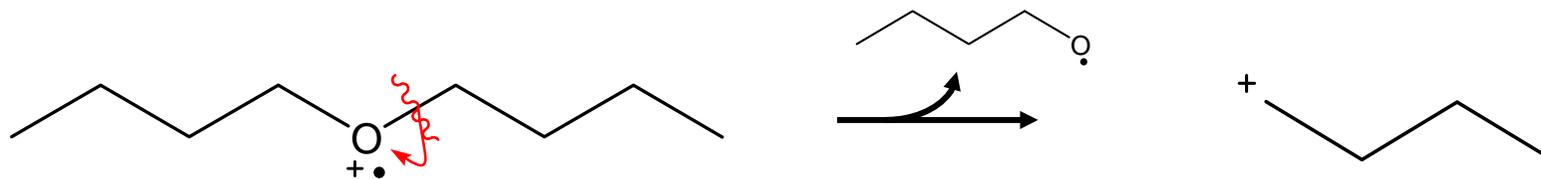


El ion molecular de los éteres usualmente es pequeño, sin embargo es mas intenso que el de los alcoholes.

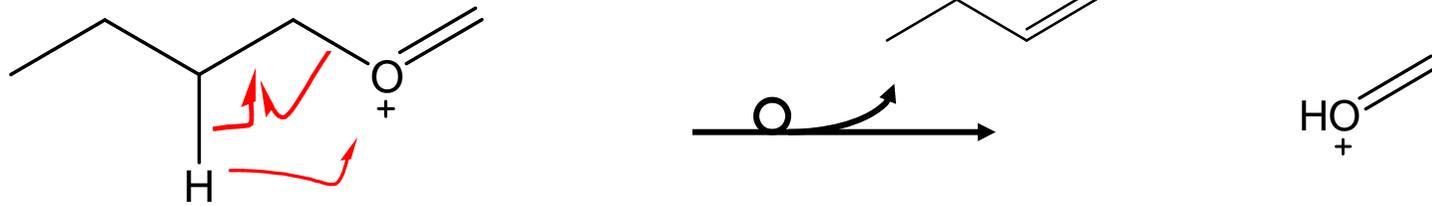
Una fragmentación importante es el rompimiento del enlace C-C adyacente al oxígeno.



Otra fragmentación común es el rompimiento del enlace C-O

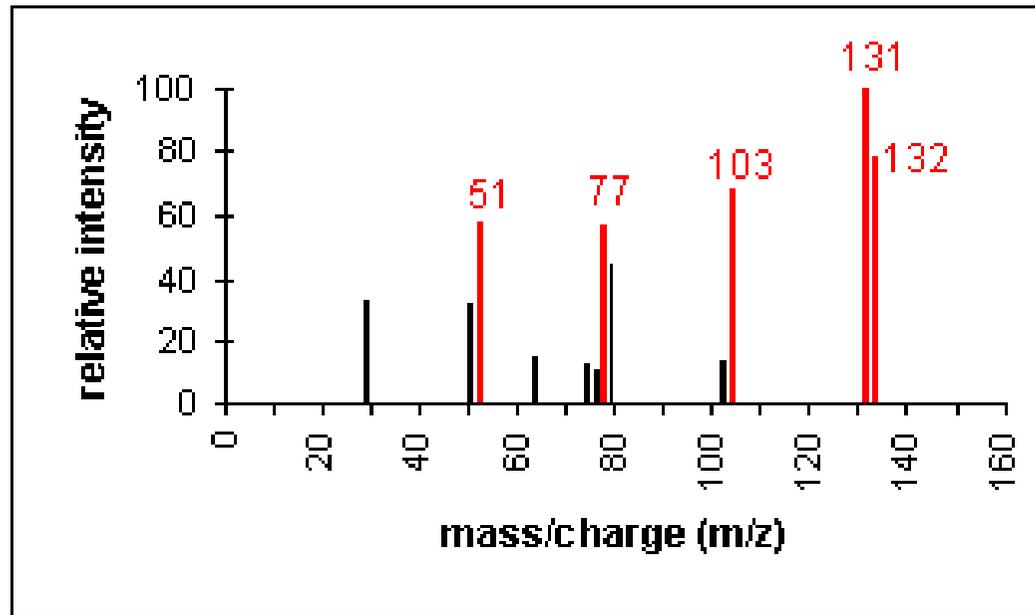


La transferencia de un hidrógeno β , es un reordenamiento importante en los éteres.

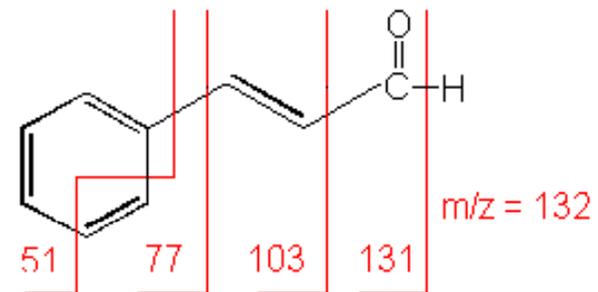


Aldehído

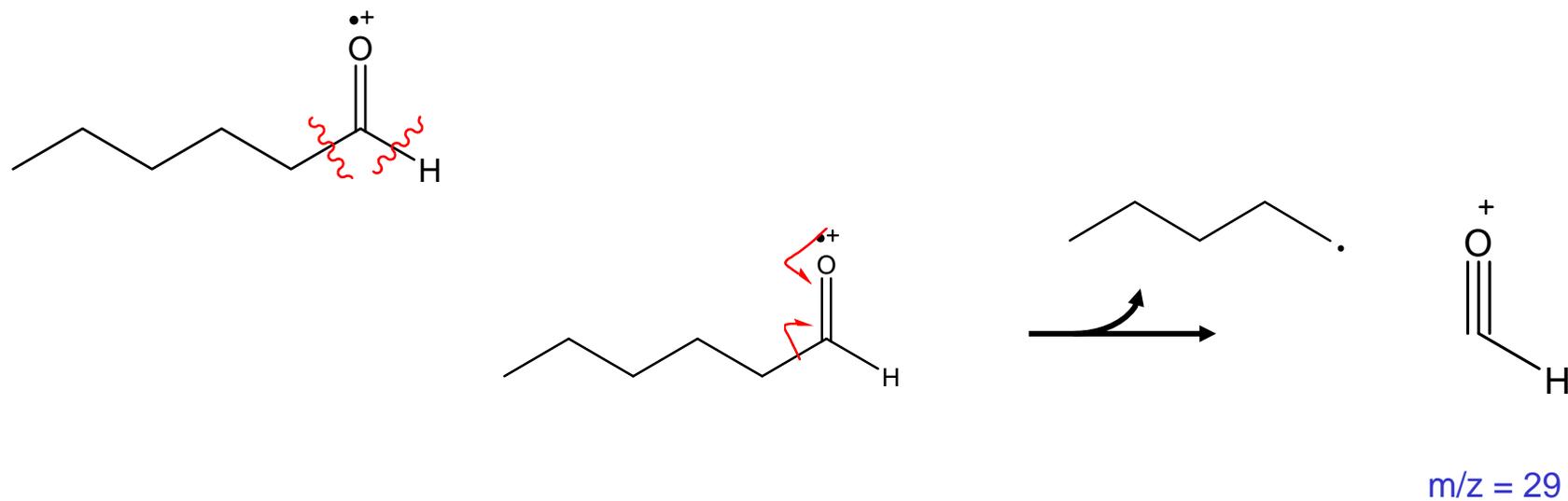
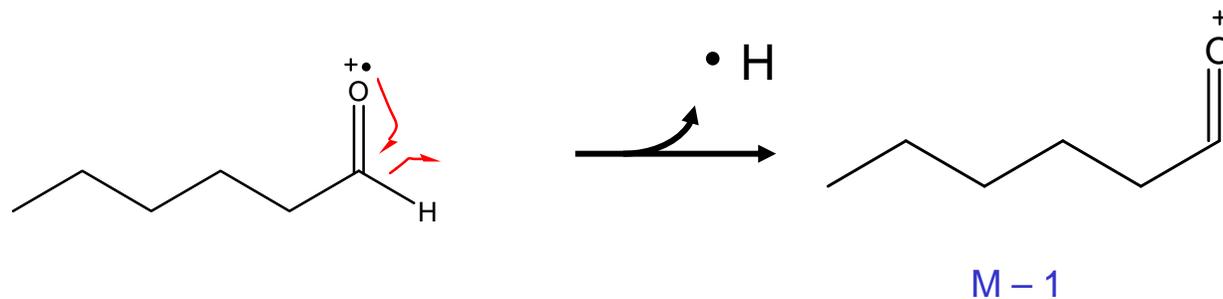
En los aldehidos se observa un proceso importante de fragmentación, hay pérdida de un hidrógeno, y la presencia de CHO^+ (m/z 29)



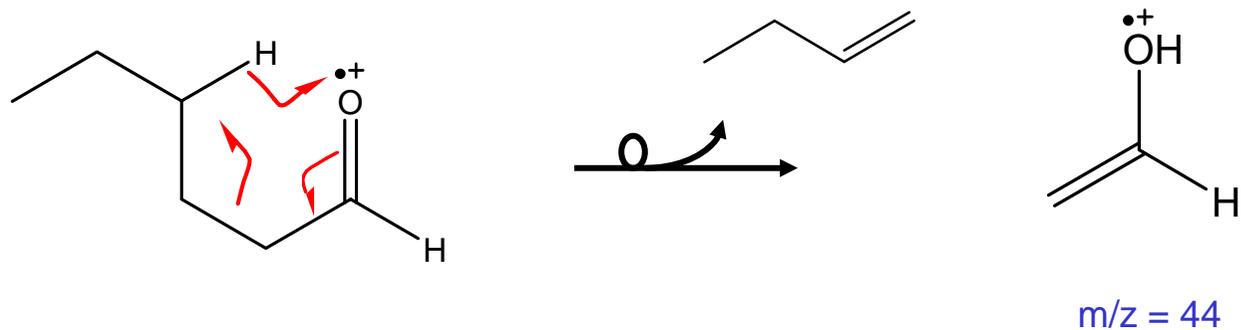
3-Fenil-2-propenal



El rompimiento en α , da como resultado los picos M-1 y M-R
(m/z 29, CHO)

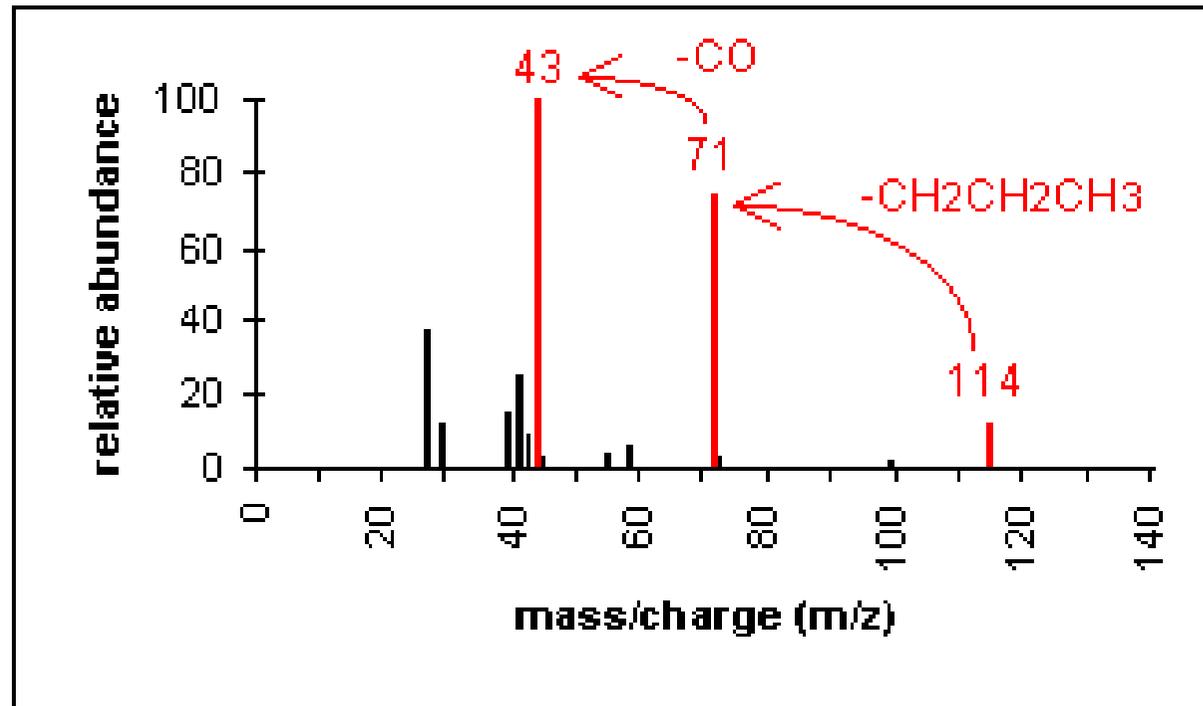
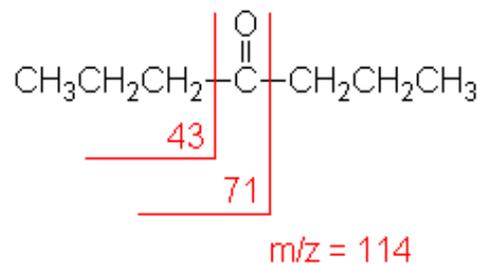


Para aldehidos con al menos cuatro carbonos se forma un fragmento característico de $m/z = 44$.
Esta señal corresponde al reordenamiento de McLafferty.



Cetona

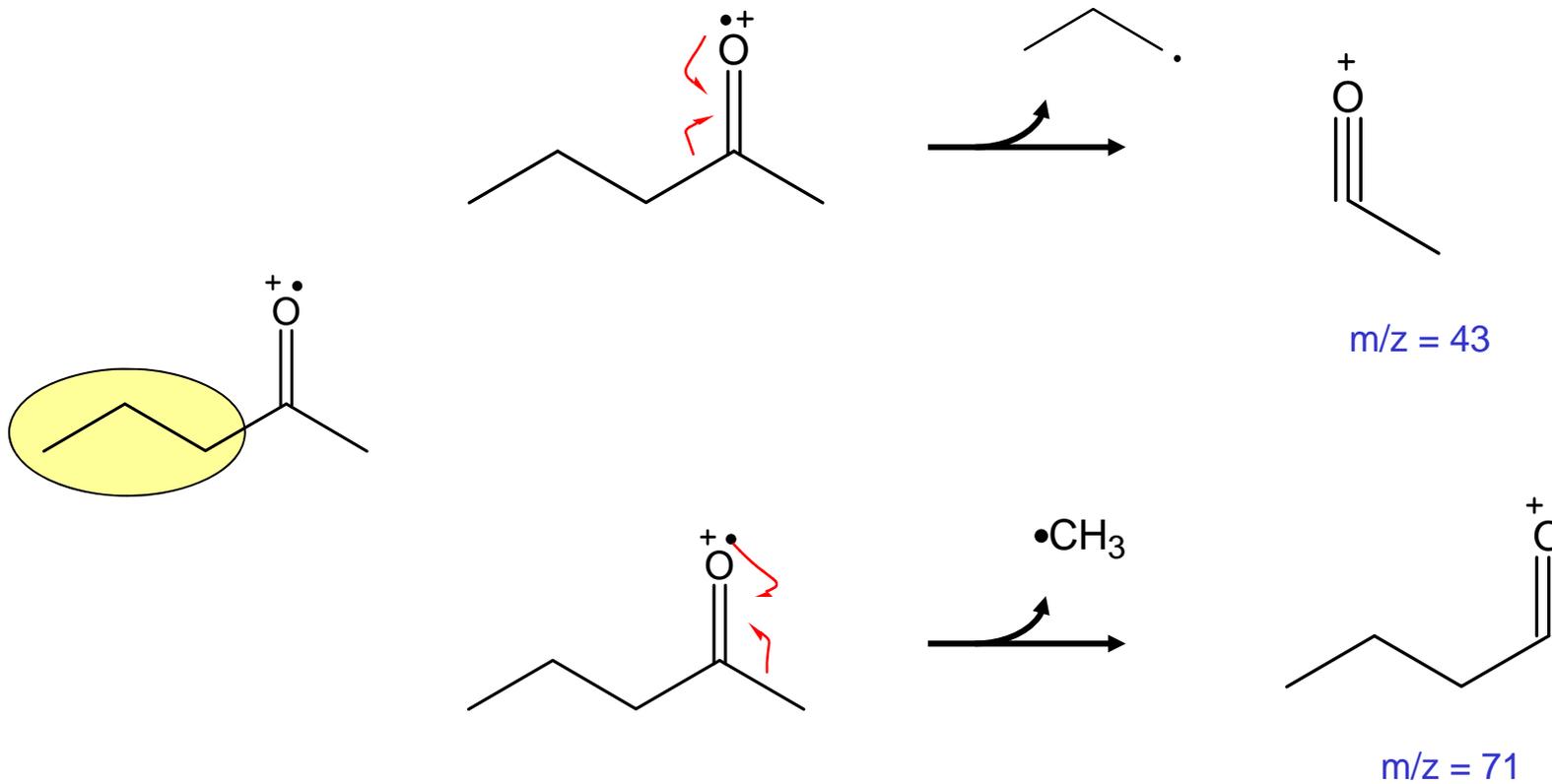
La gran mayoría de los picos corresponden al rompimiento a del enlace C-C adyacente al grupo carbonilo



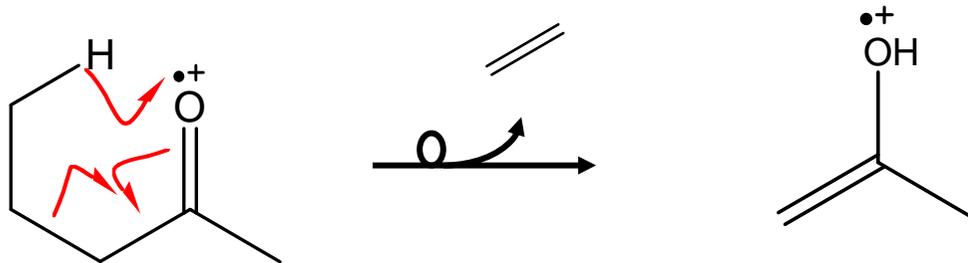
4-Heptanona

Para las cetonas, la fragmentación es muy parecida a la de los aldehídos.

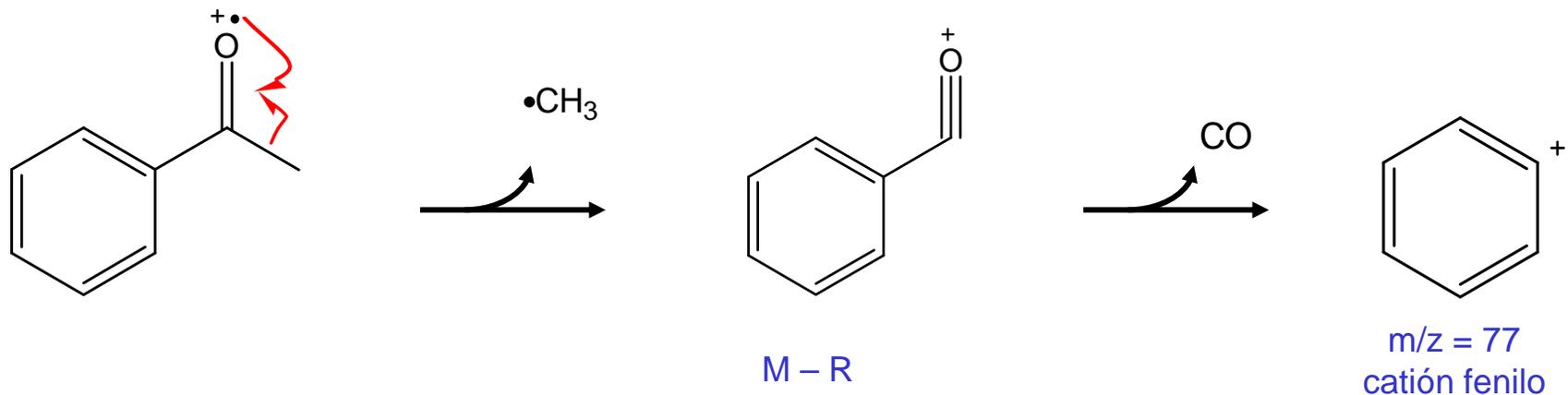
En la ruptura en α , se favorece el grupo alquilo saliente mayor



El reordenamiento de McLafferty se observa en cetonas que tengan al menos 3 carbonos.

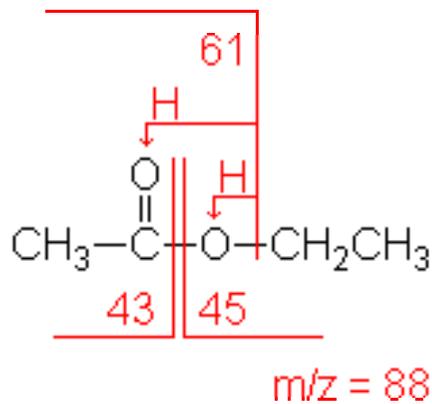


En cetonas aromáticas usualmente ocurre el rompimiento en α , el cual es seguido por la pérdida de monóxido de carbono.

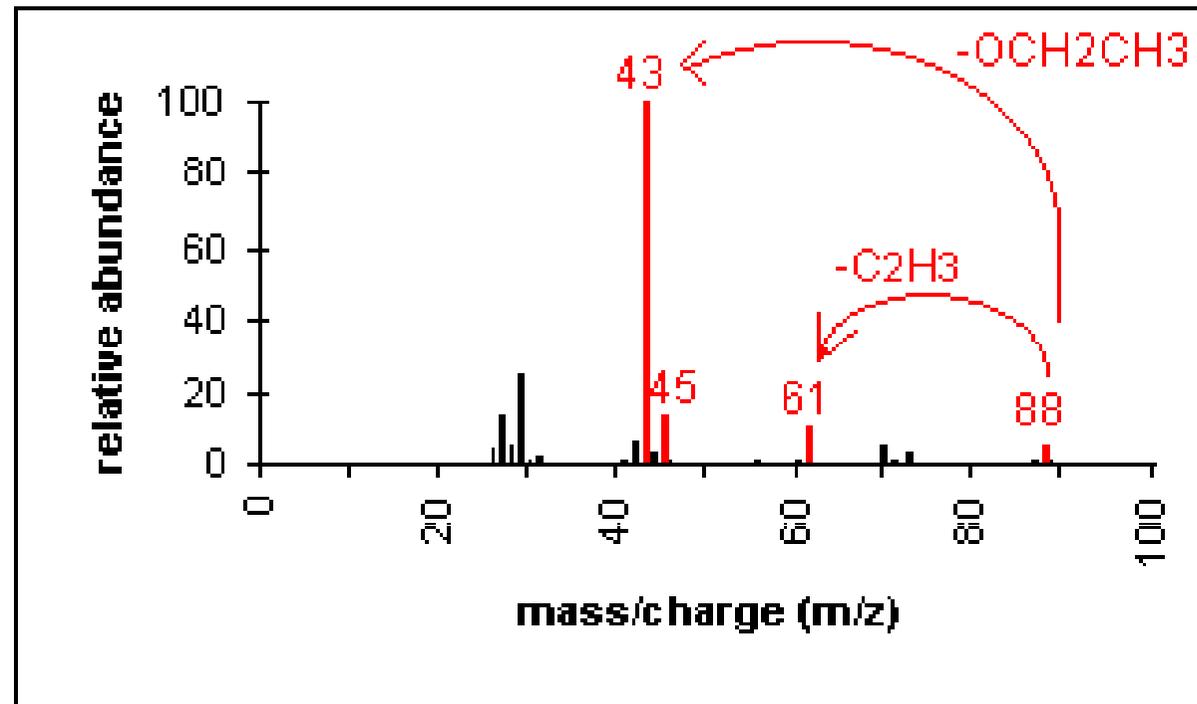


Ester

Los fragmentos que aparecen aquí, corresponden al rompimiento cercano al C=O (pérdida del grupo alcoxi, -OR) y reordenamiento de H.

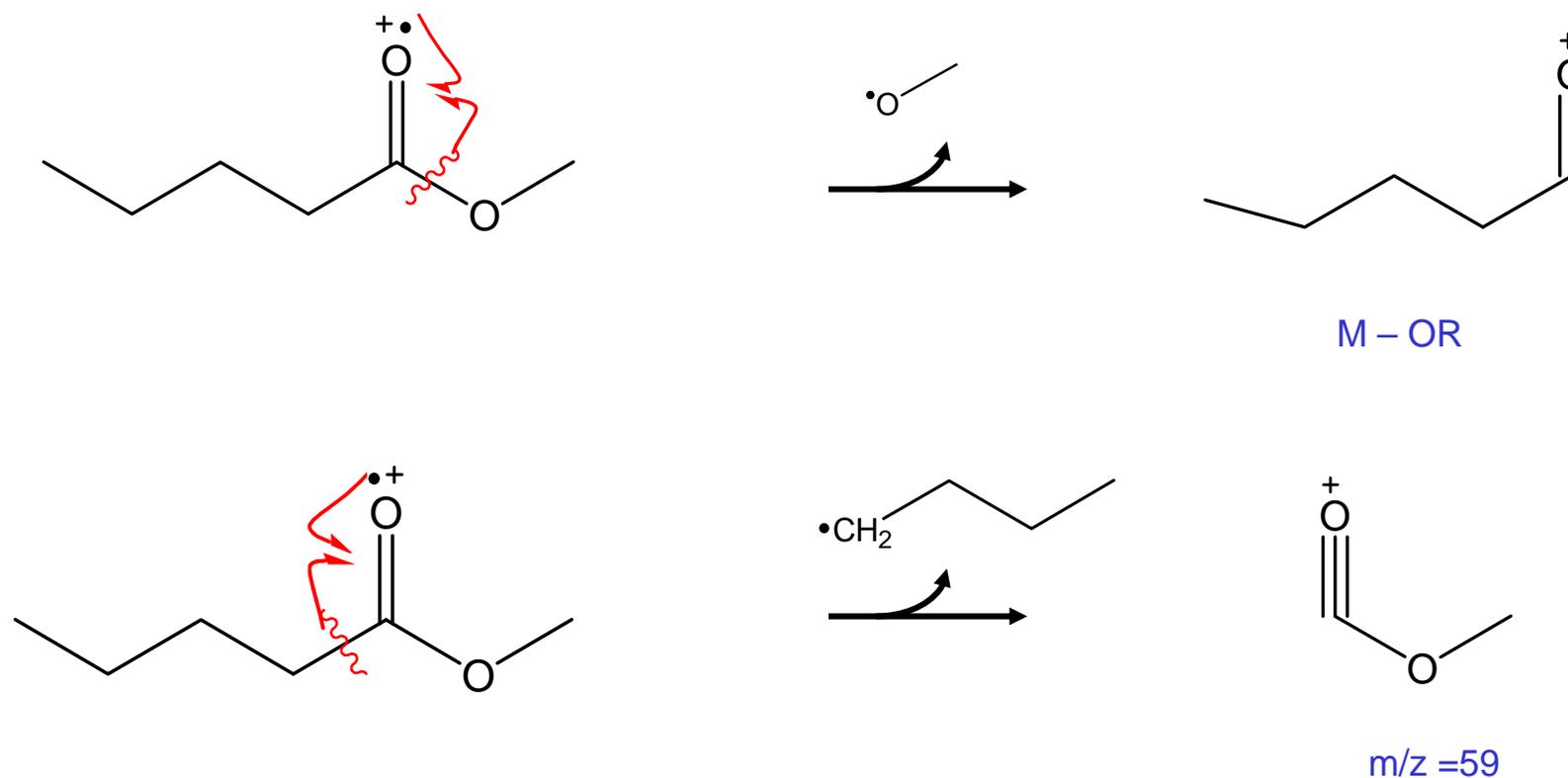


Etil acetato

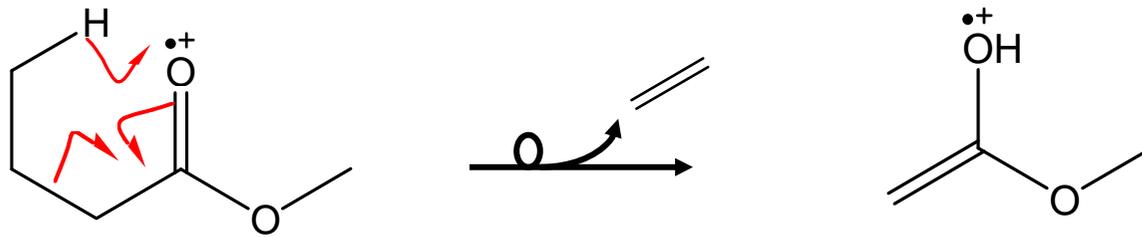


Para los esteres, el ion molecular se observa solo en los casos de los metilesteres.

Una fragmentación importante en los esteres, es su rompimiento en α , siendo el fragmento proveniente del grupo alcoxi el mas importante.

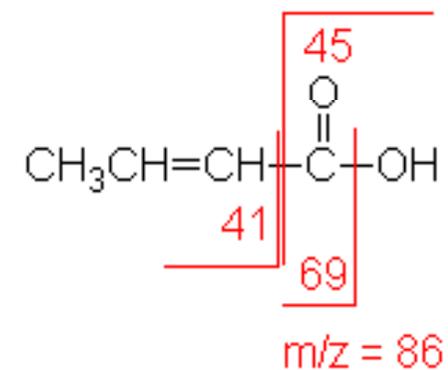
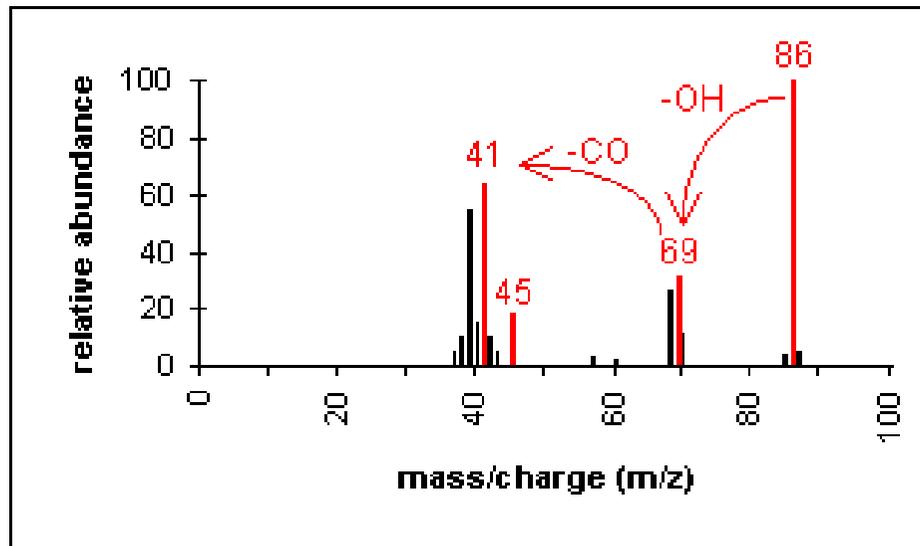


El reordenamiento de McLafferty ocurre en los ésteres con la porción alquílica.



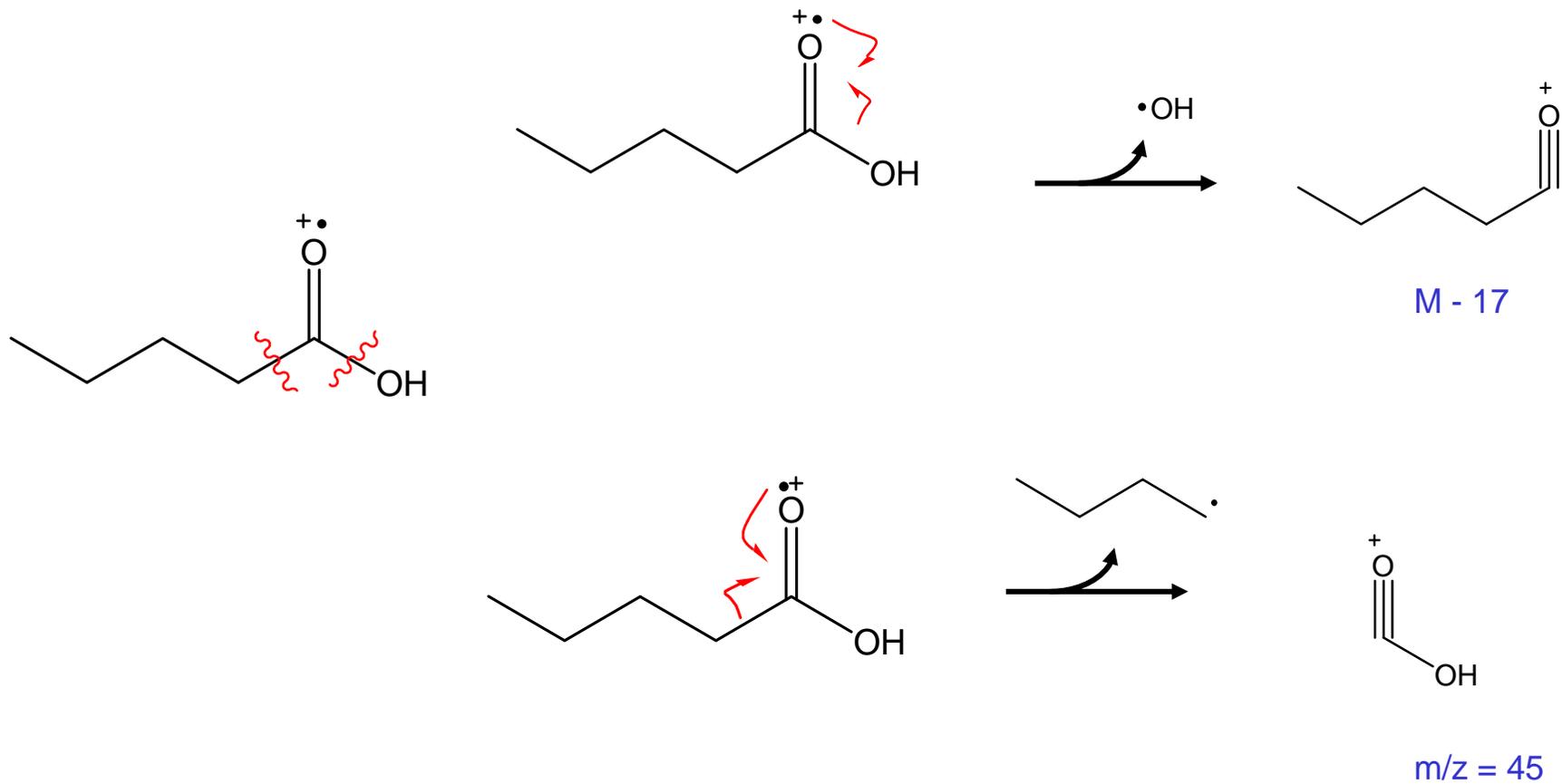
Acido carboxílico

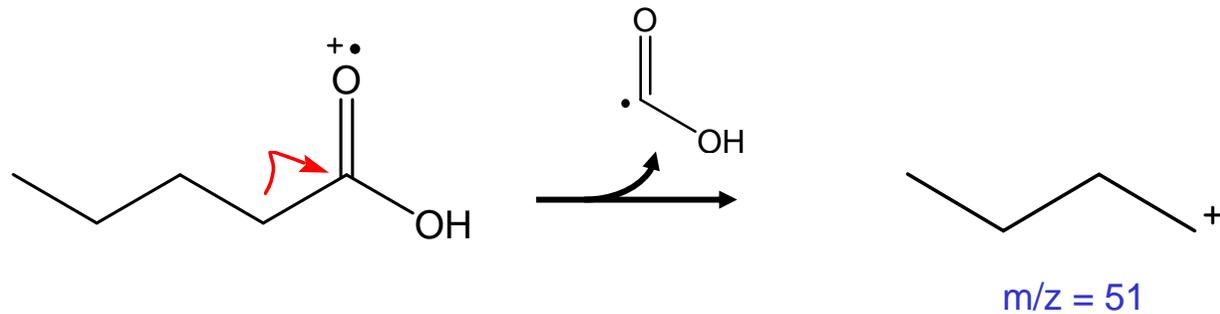
En ácidos de cadenas cortas se observan picos que corresponden a la pérdida del OH y COOH, los que son intensos debido al rompimiento del enlace cercano al C=O.



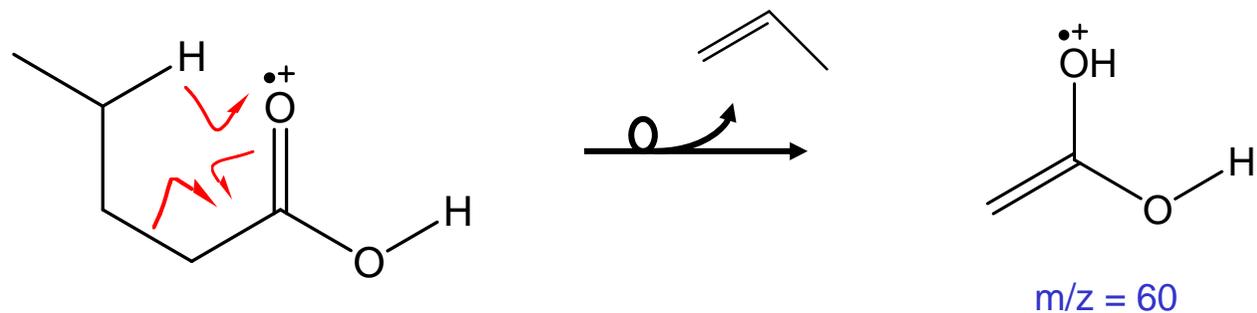
acido 2- Butanoico

En los ácidos carboxílicos el ion molecular es débil pero observable.
Hay fragmentos importantes debido a rompimientos en α .





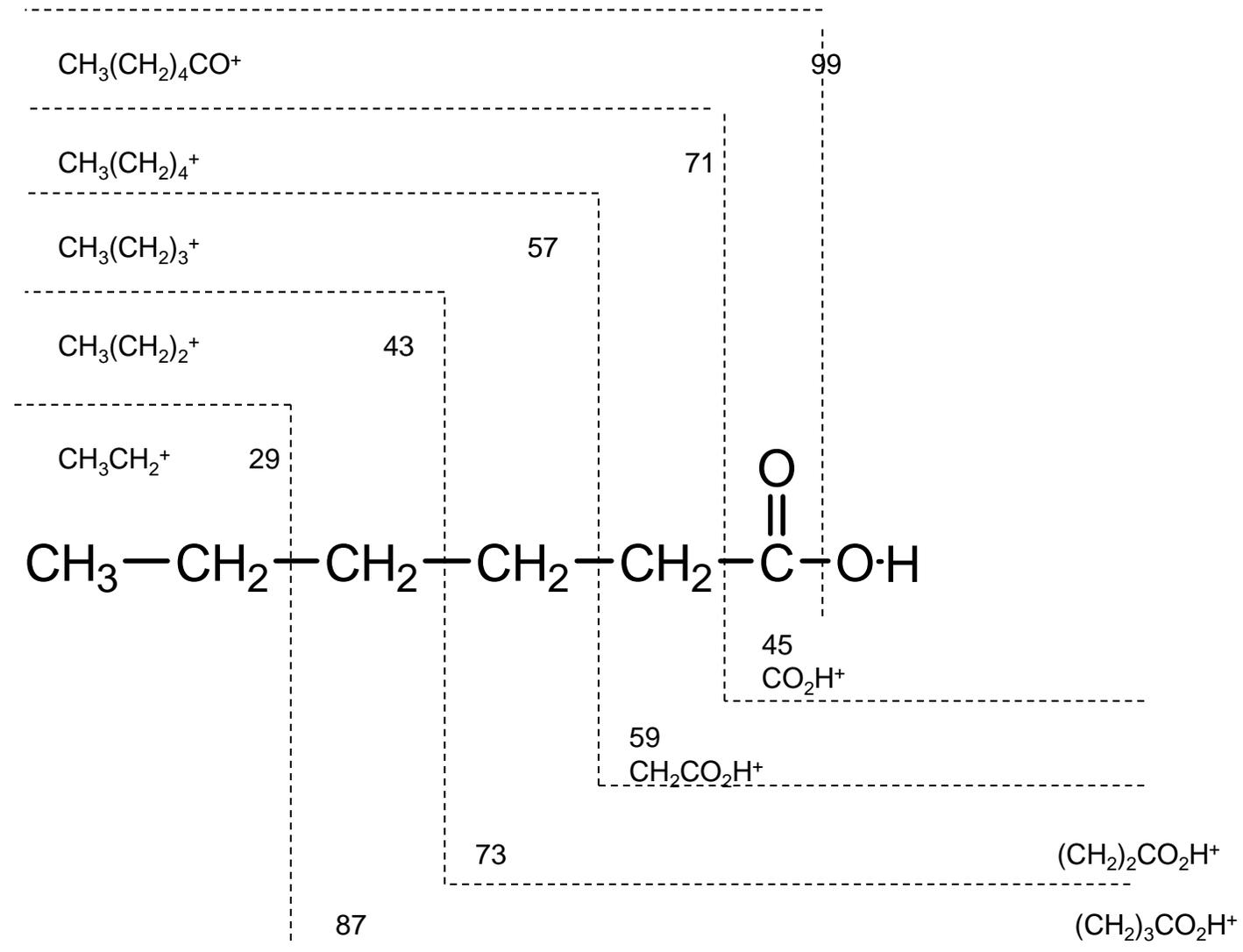
Para ácidos que contienen hidrógenos γ , el principal camino de fragmentación es el reordenamiento de McLafferty.



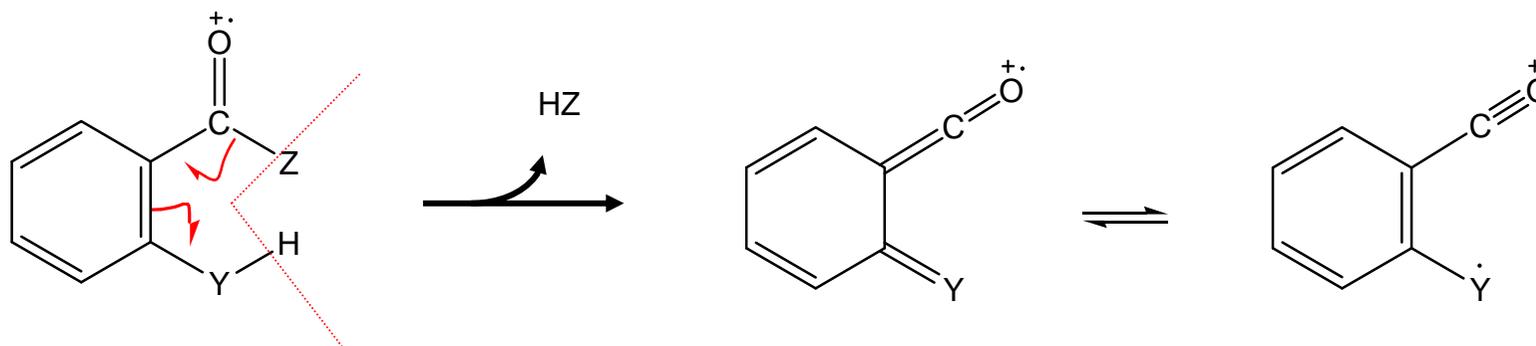
Esta es la señal mas característica de los ácidos carboxílicos y a menudo es el pico base $m/z = 60$

En ácidos con cadenas alquílicas, se observan señales con las características de los hidrocarburos.

Señales separadas por masa carga 14

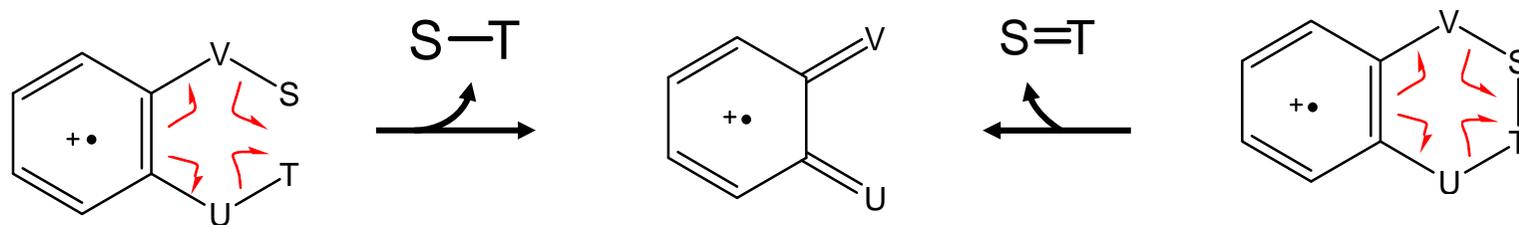


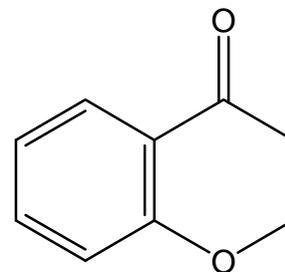
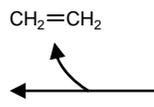
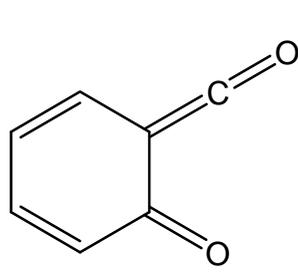
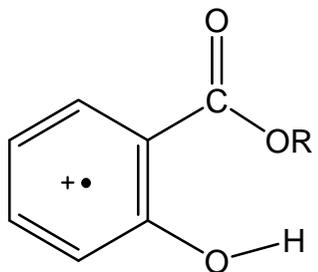
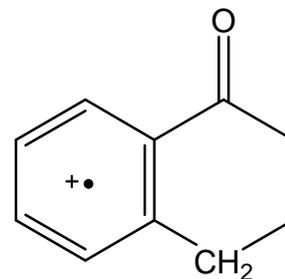
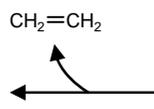
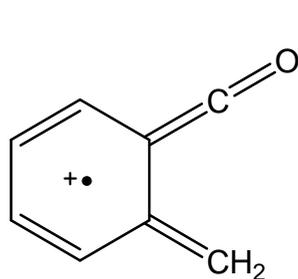
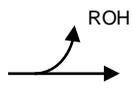
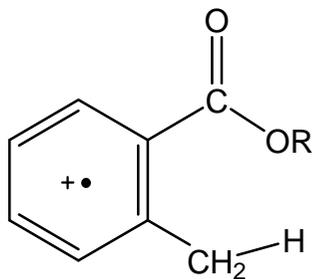
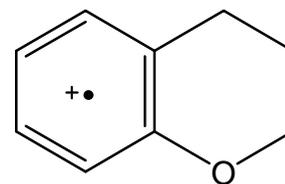
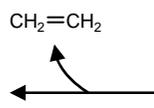
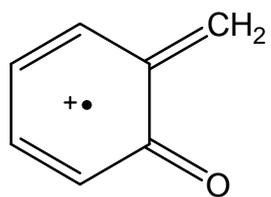
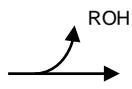
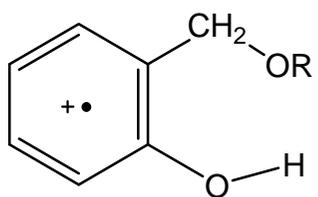
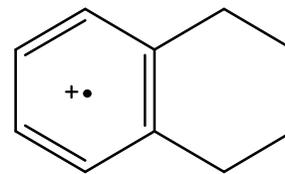
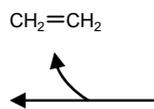
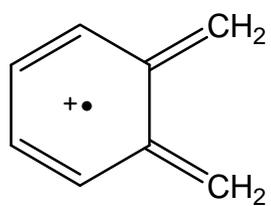
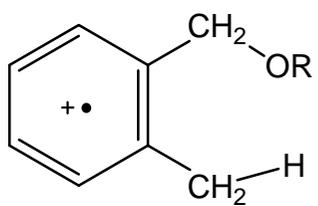
Para ácidos carboxílicos aromáticos, el ion molecular es intenso.
 Las otras señales intensas que se observan son por la pérdida de OH (M-17) y CO₂H (M-45).
 Las pérdida de H₂O solo es posible si en la posición orto hay un hidrógeno disponible.



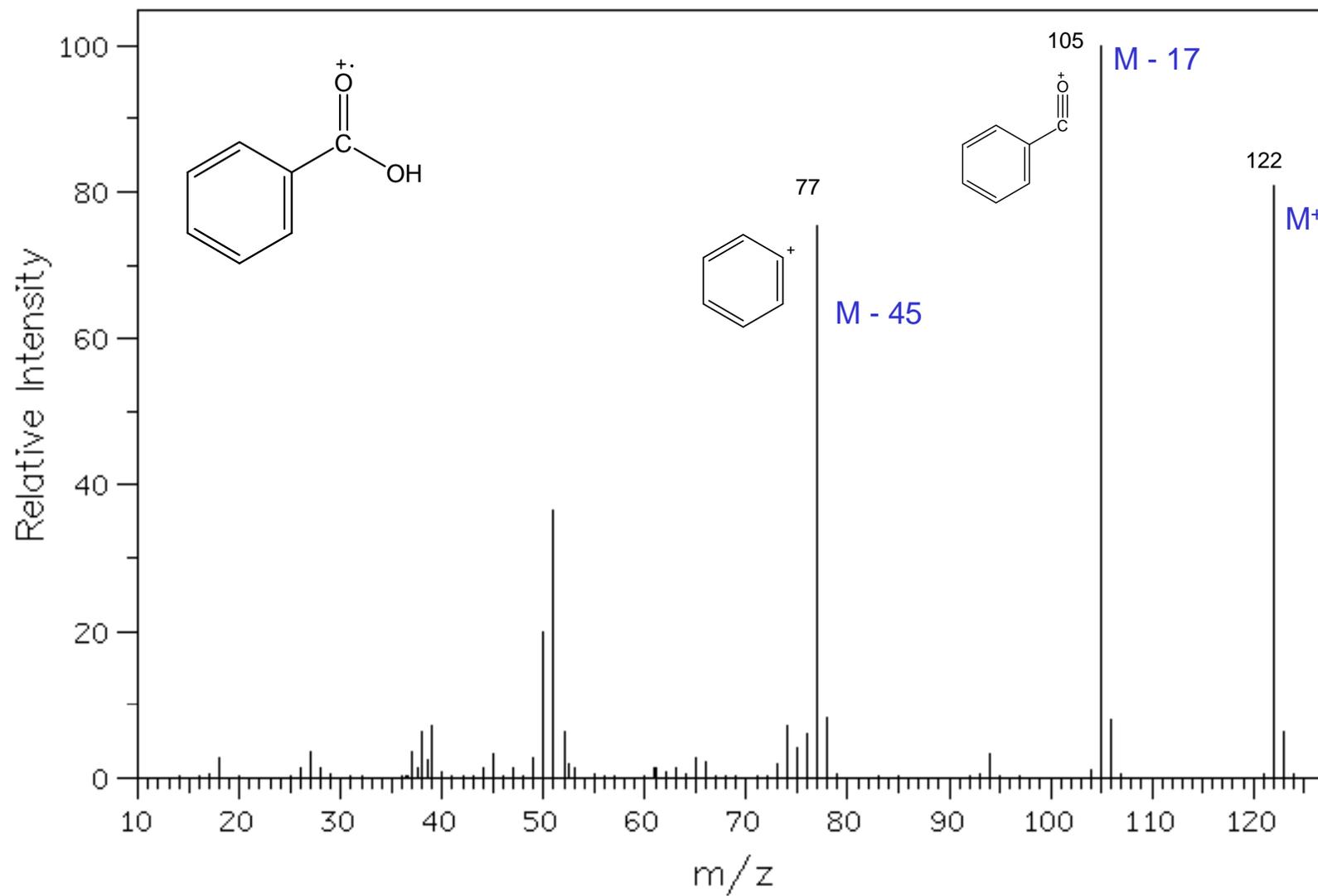
Donde Z = OH; OR; NH₂; Y = CH₂; O; NH

En forma general, este comportamiento en anillos aromáticos se puede representar de la siguiente manera:





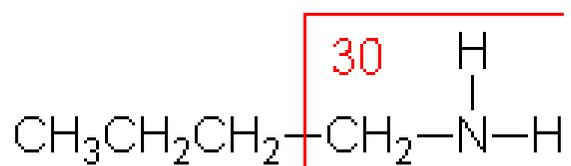
acido Benzoico



Amina

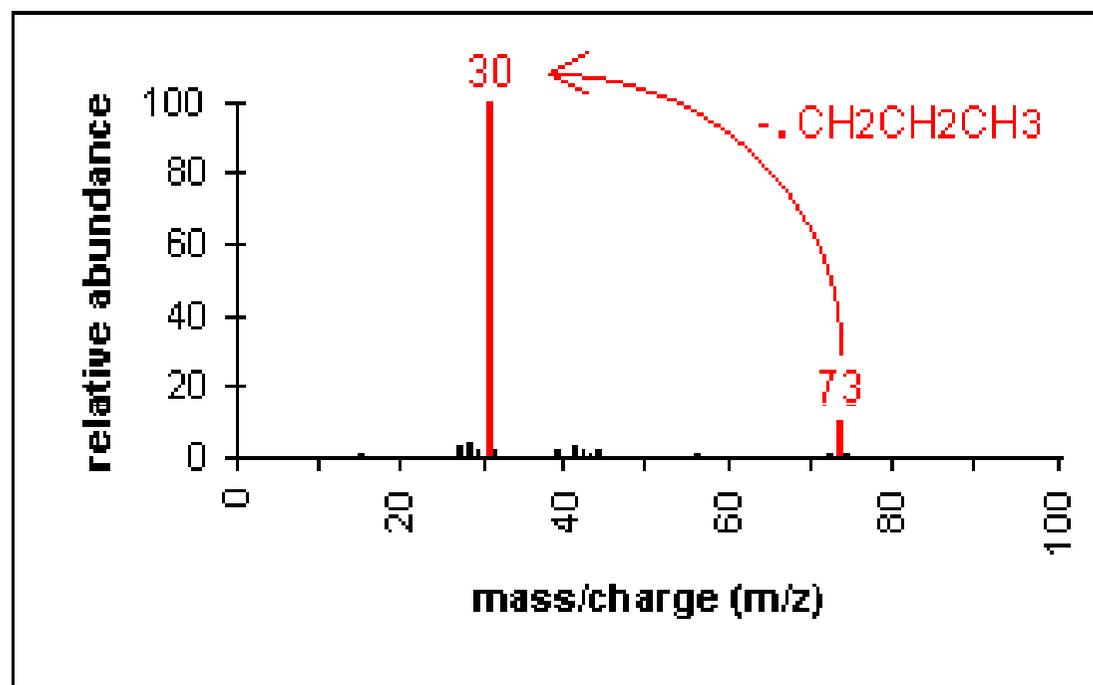
El ión molecular corresponde a un número impar.

El rompimiento en el enlace C-C adyacente del Nitrógeno es característico de las aminas.



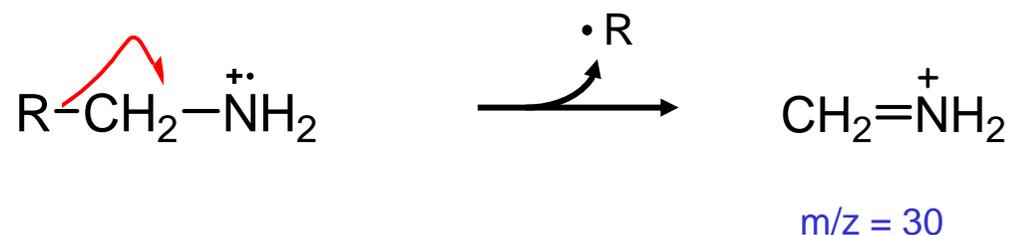
$m/z = 73$

n-Butilamina

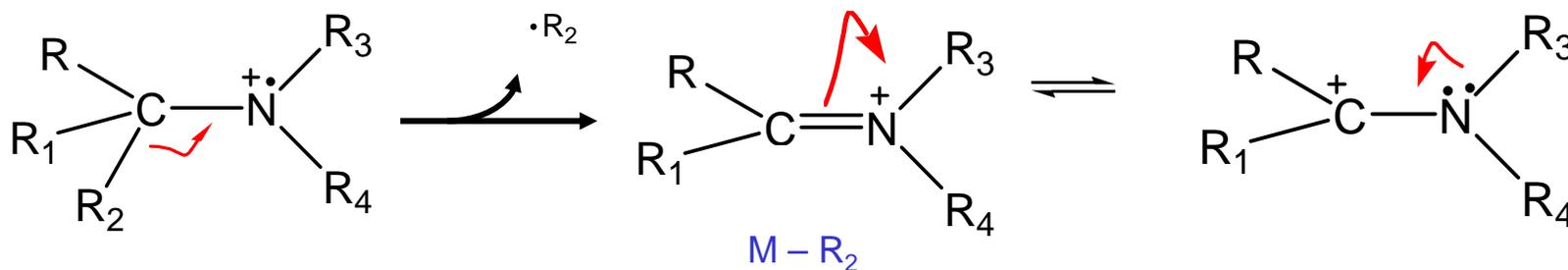


En las aminas, el pico base resulta normalmente del rompimiento en β , (C-C).

Para aminas primarias, que no se encuentran ramificadas en el carbono α , corresponde a $m/z = 30$ ($\text{CH}_2=\text{NH}_2^+$).



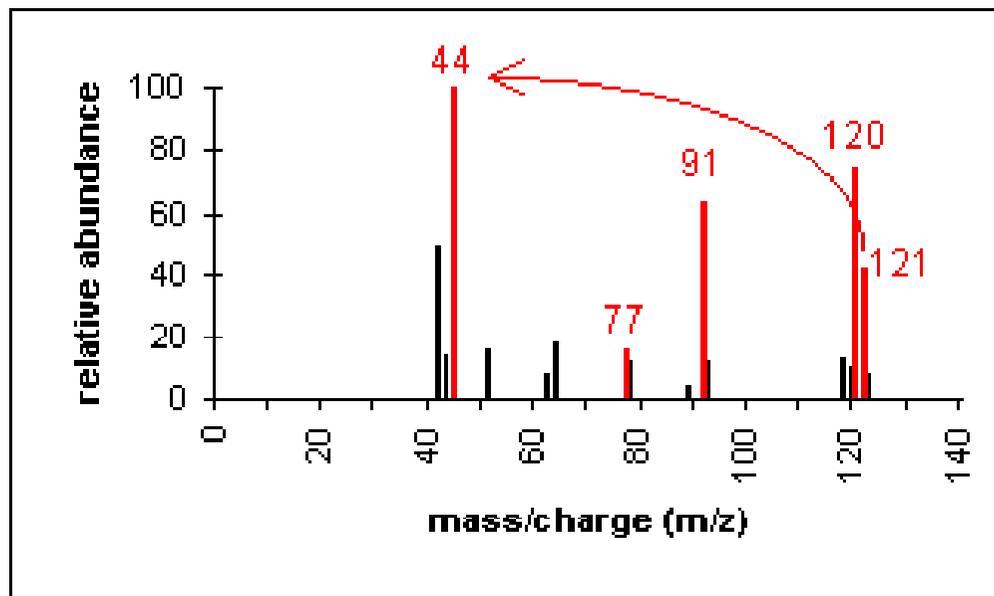
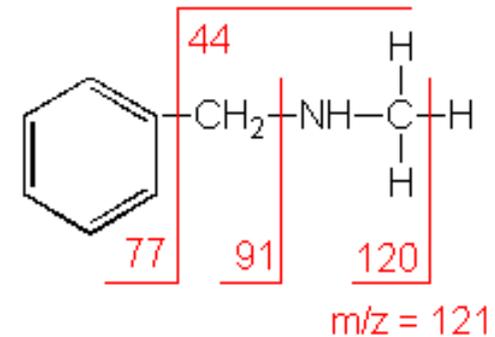
En general, esta fragmentación ocurre para aquellas aminas primarias, secundarias y terciarias que no se encuentran ramificadas en el carbono α



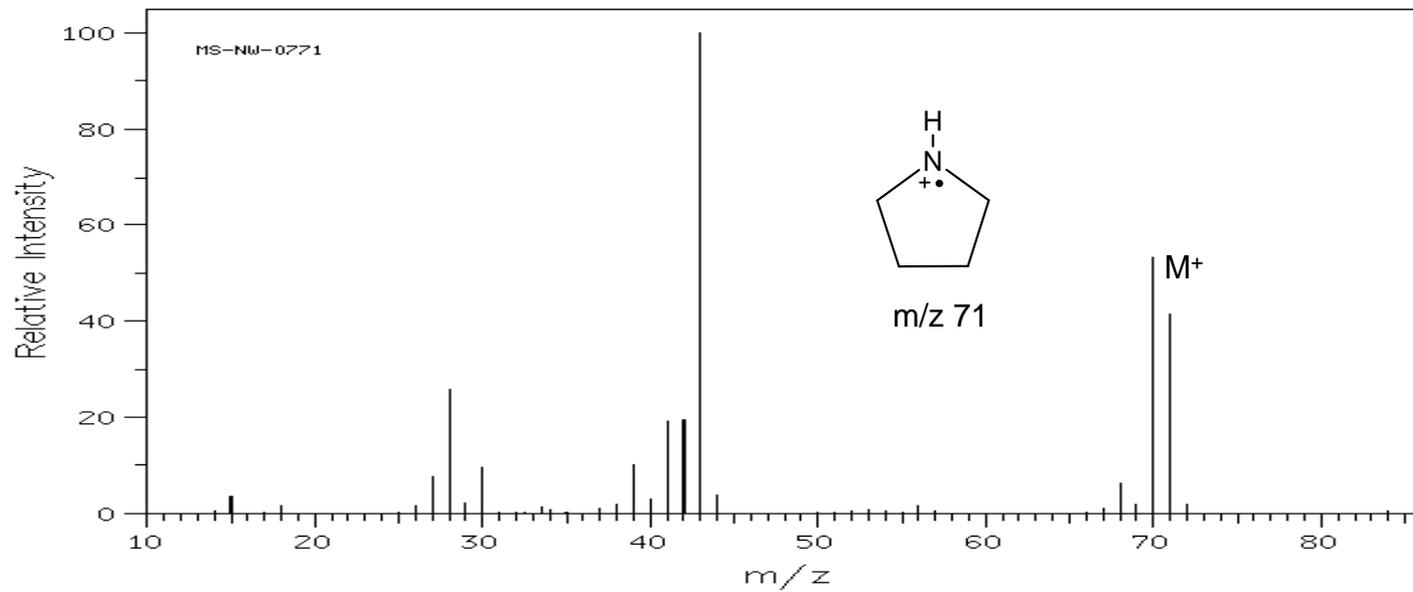
Donde $\text{R}_2 > \text{R}_1$ o R

Cuando R y/o $\text{R}_1 = \text{H}$ se observa la señal correspondiente a $M-1$

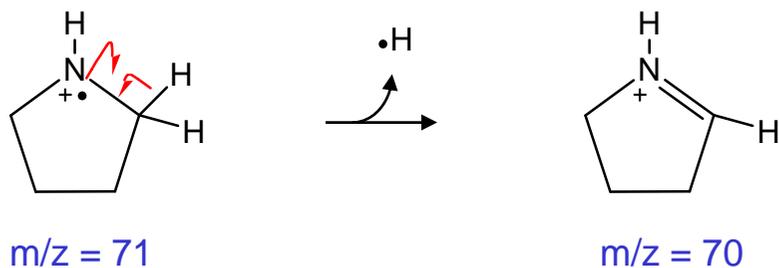
Para el caso de aminas primarias y secundarias ramificadas en el carbono alfa, exhiben un fragmento intenso a m/z 30 + $(CH_2)_n$ es el caso de la N-metilbencilamina, que la señal mas intensa corresponde a m/z 44



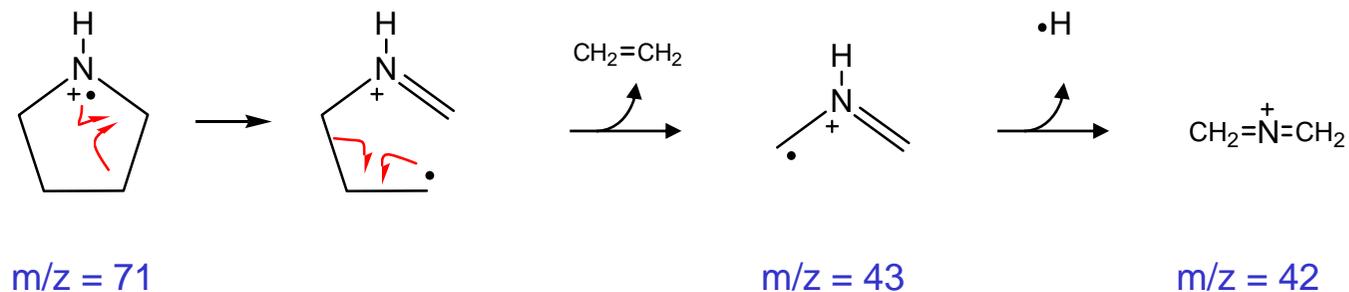
A diferencia de las aminas aciclicas, el ion molecular de las aminas ciclicas es intenso, aunque haya sustitución en el carbono alfa de la amina.



El rompimiento del enlace cercano al nitrógeno, presenta ya sea la pérdida de un hidrógeno del carbono alfa, con una señal intensa de M-1,

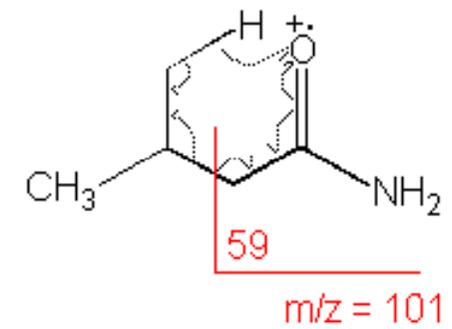
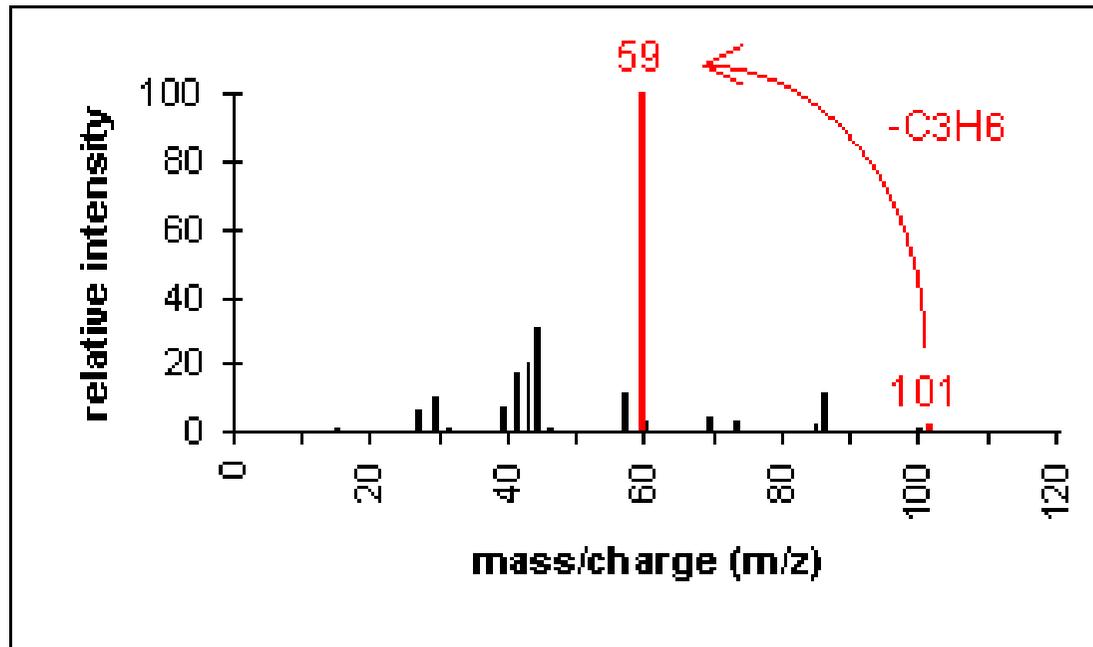


o sencillamente con la abertura del anillo y seguido por la eliminación de etileno para perder finalmente un hidrógeno



Amida

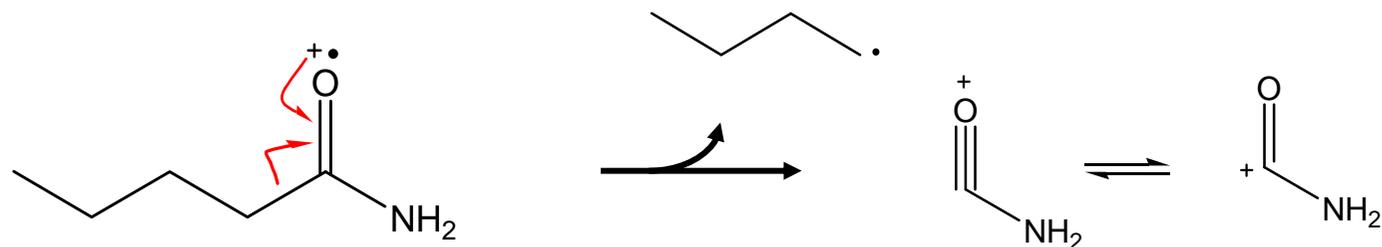
Las amidas primarias presentan un pico base debido al reordenamiento de McLafferty



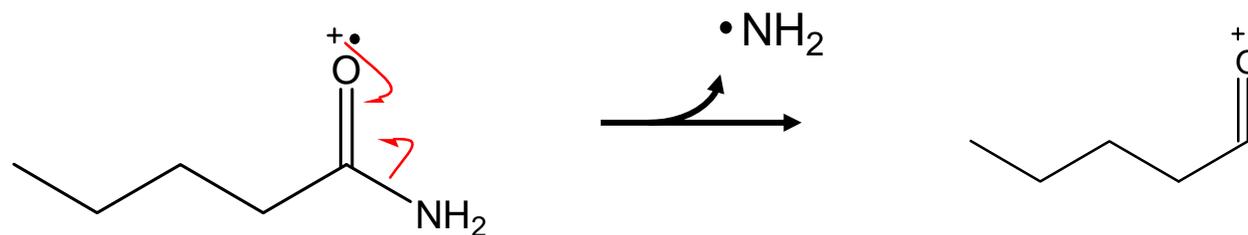
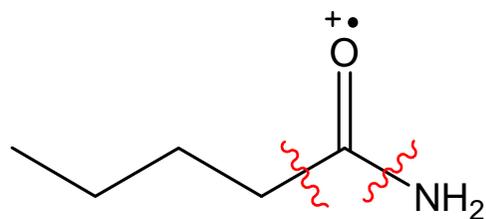
3-Metilbutiramida

En las amidas el ion molecular usualmente se observa y es una buena indicación su presencia.

Una fragmentación característica es la del rompimiento en α .

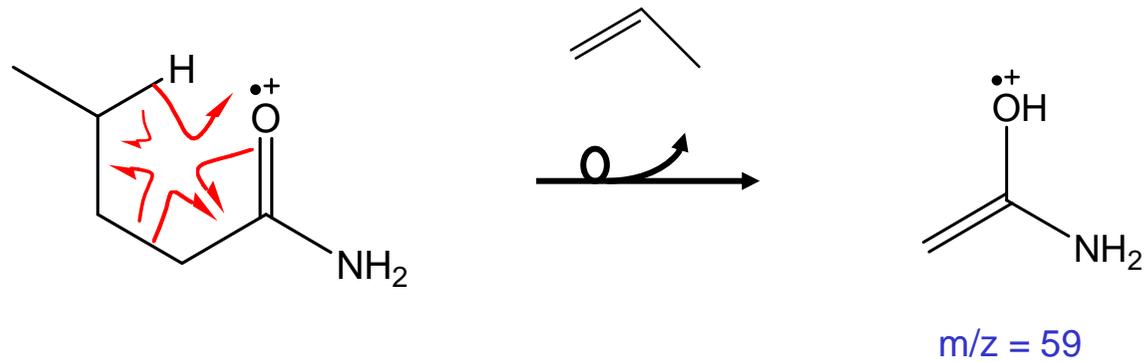


$m/z = 44$



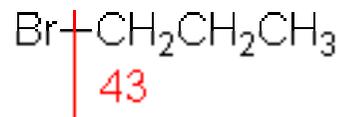
$M - 16$

El reordenamiento de McLafferty se observa, si la cadena alquímica lo permite.



Haluros

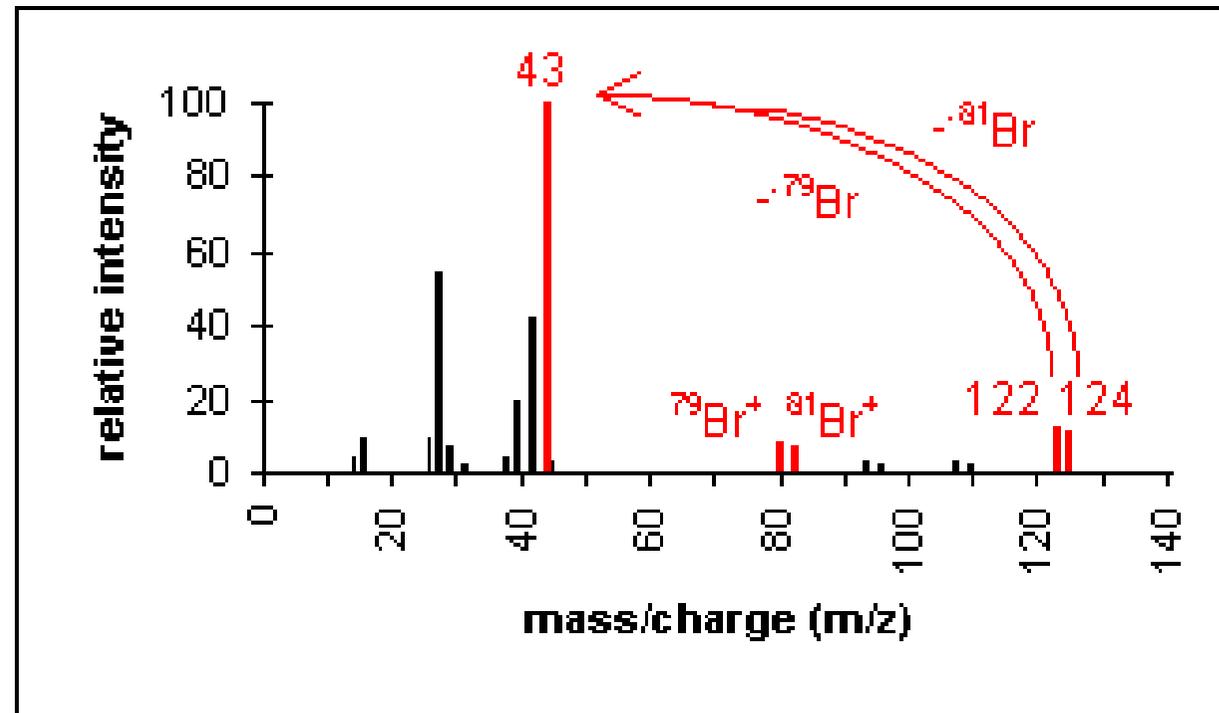
Se reconoce la presencia de cloro y Bromo por los picos presentes en el conjunto isotópico.



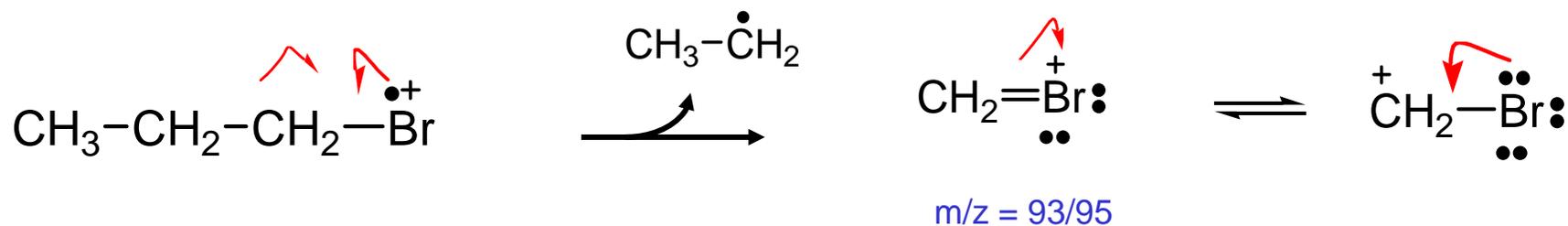
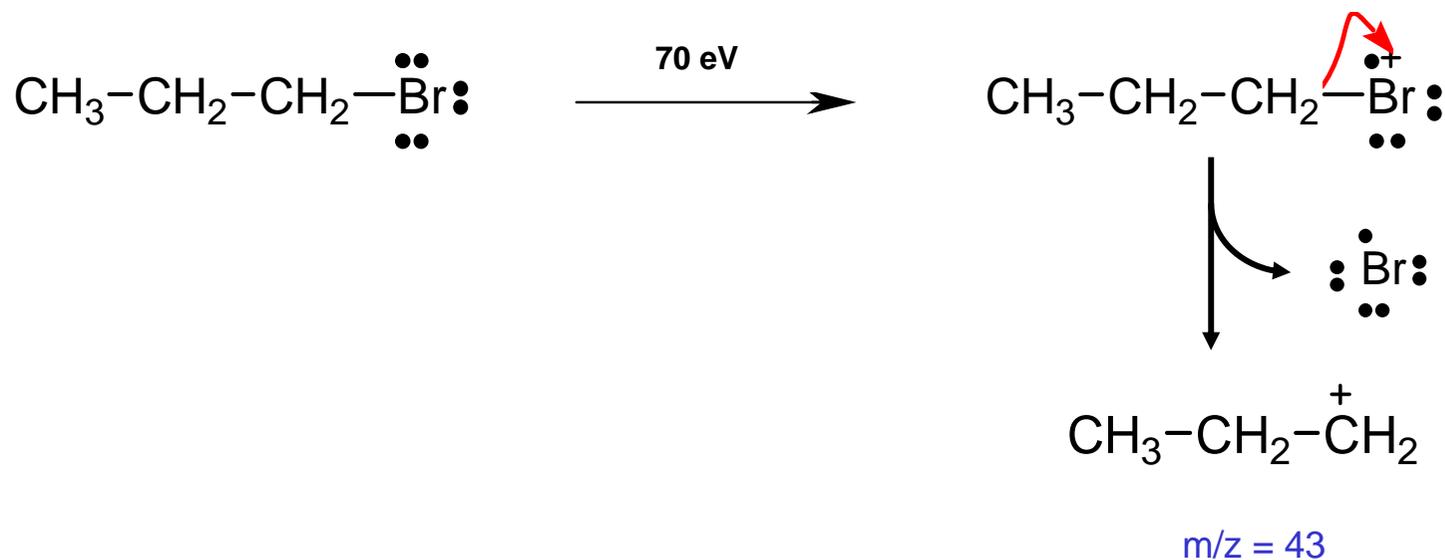
$$m/z (^{79}\text{Br}) = 122$$

$$m/z (^{81}\text{Br}) = 124$$

1-Bromopropano



La carga positiva se encuentra localizada en el halógeno.
 Se observa rompimientos en α y en β al halógeno.



Para halogenuros con cadenas mayores de 6 carbonos, se forma una estructura de 5 miembros cíclica muy estable.

