

ESERCIZI – SPETTROMETRIA DI MASSA

A SPUNTI DI RIFLESSIONE

1. In cosa differiscono le tecniche *soft* da quelle *strong*?

.....
.....
.....

2. Con quali tecniche si hanno maggiori probabilità di ottenere ioni molecolari?

.....
.....
.....

3. Per quale motivo oggi esistono librerie di spettri di massa molto utili in GC-MS?

.....
.....
.....

4. Perché la messa a punto degli strumenti LC-MS ha incontrato le maggiori difficoltà?

.....
.....
.....

5. Cosa si intende per «analisi per infusione»?

.....
.....
.....

6. Per l'interpretazione degli spettri di massa è sufficiente usare le librerie?

.....
.....
.....

B PROBLEMI NUMERICI

1. Spiegare in che modo la presenza di elementi elettronegativi influenza la formazione degli ioni.

.....
.....
.....

2. In che modo l'intensità dello ione molecolare è correlata alla massa della molecola?

.....
.....
.....

3. Qual è un frammento caratteristico degli alcoli primari alifatici?

.....
.....
.....

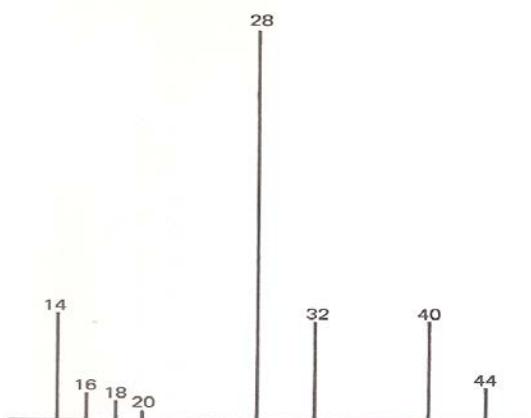
4. Da dove può derivare lo ione tropilio?

.....
.....

5. A cosa fa pensare un frammento con $m/z = 44$?

.....
.....

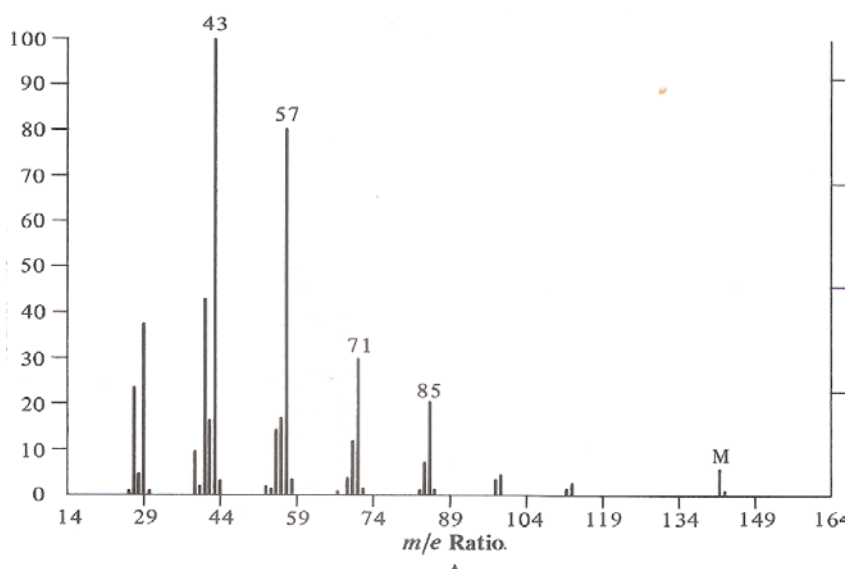
6. Sulla base delle tabelle sotto riportate, interpretare i picchi dello spettro di massa dell'aria sotto riportato.



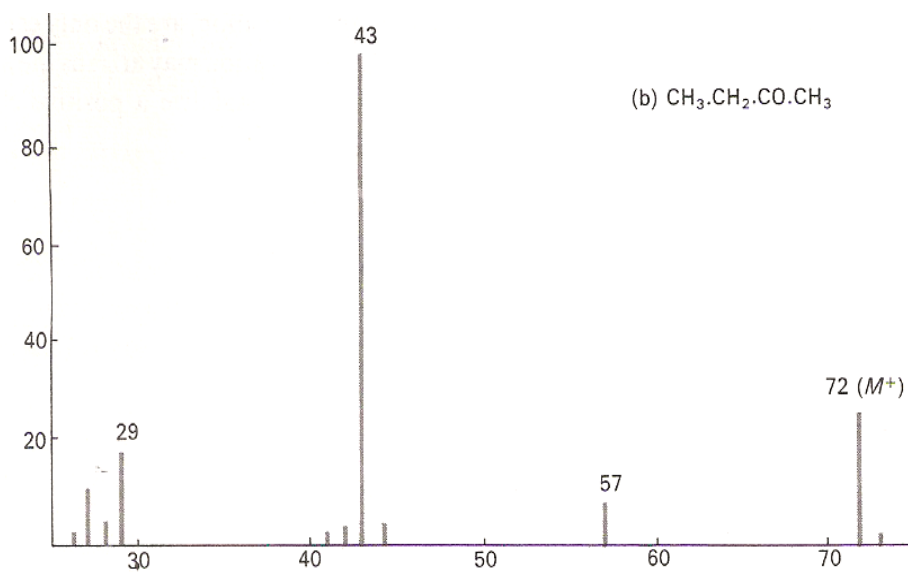
.....
.....
.....

7. Attribuire i principali picchi dello spettro di massa del *n*-decano, sotto riportato.

.....
.....
.....



8. Attribuire i principali picchi dello spettro di massa del butanone (MM = 72), sotto riportato.



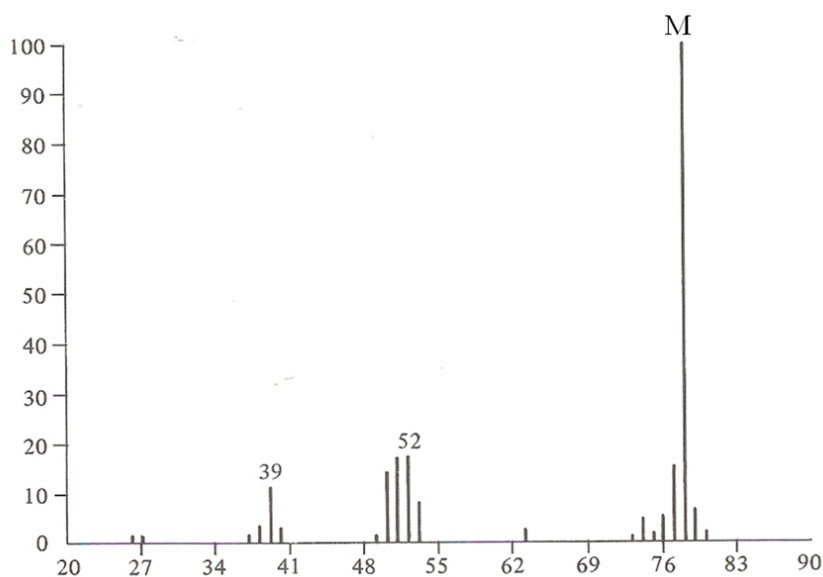
.....

.....

.....

.....

9. Attribuire i principali picchi dello spettro di massa del benzene (MM = 78), sotto riportato, tenendo presente che l'anello aromatico è particolarmente stabile.



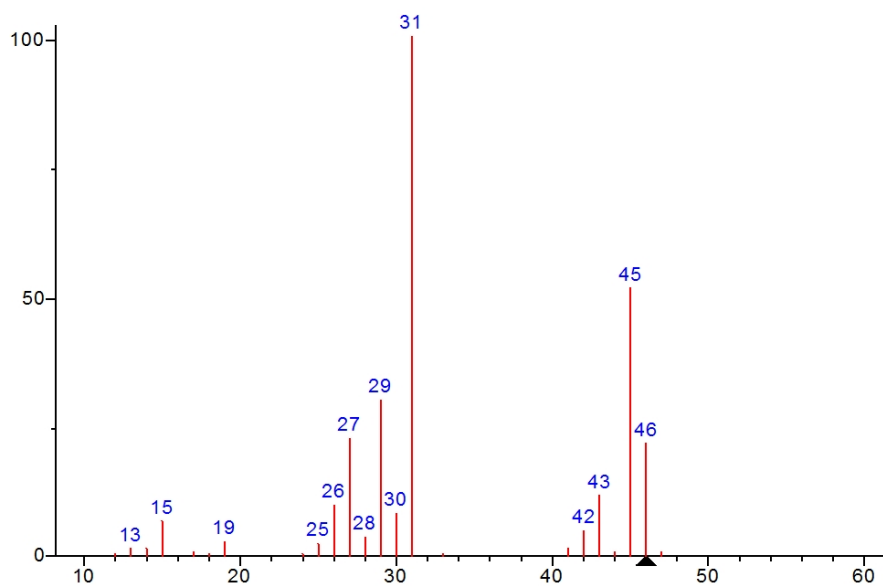
.....

.....

.....

.....

10. Attribuire i picchi principali della spettro di massa dell'etanolo (MM = 46), tenendo presente che gli alcoli si espongono facilmente alla scissione del legame adiacente all'atomo di carbonio legato all'ossidrilico.



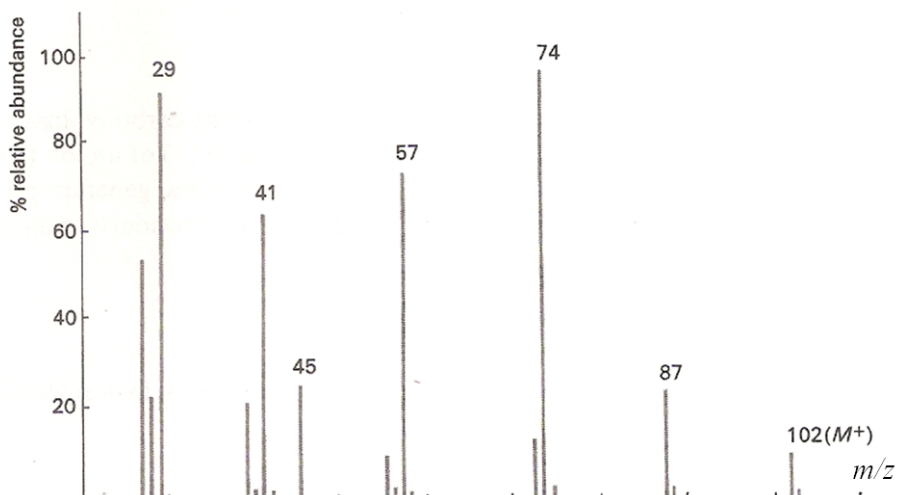
.....

.....

.....

.....

11. Attribuire i picchi principali della spettro di massa dell'acido 2-metilbutanoico (MM = 102), tenendo presente anche la trasposizione di Mc Lafferty.



.....

.....

.....

.....



TABELLA 1 Comportamento spettrometrico di massa delle varie classi di composti organici

Idrocarburi alifatici saturi

La frammentazione degli alcani lineari è di tipo statistico, il picco molecolare è praticamente inesistente e lo spettro si presenta come un insieme di picchi a massa dispari, appartenenti alla serie C_nH_{2n+1} , con perdita di 14 unità (corrispondenti alla massa del CH_2). Con l'aumento della catena, diventano molto più stabili i frammenti a massa piccola. Lo spettro di un alcano ramificato presenta invece uno o più picchi dominanti, che riflettono la stabilità degli atomi di carbonio terziari.

Negli alcani ciclici ritorna invece stabile il picco molecolare.

Perdite comuni lineari e ramificati: 29, 43, 57, 71, 85, 99

Perdite comuni cicloalcani: 27, 41, 55, 69, 83, 97

Idrocarburi alifatici insaturi

Il doppio legame favorisce la rottura del legame C-C in posizione β , perché lo ione allilico è stabilizzato dalla risonanza. Per esempio, l'1-eptene perde lo ione $CH_2=CHCH_2^+$ (41).

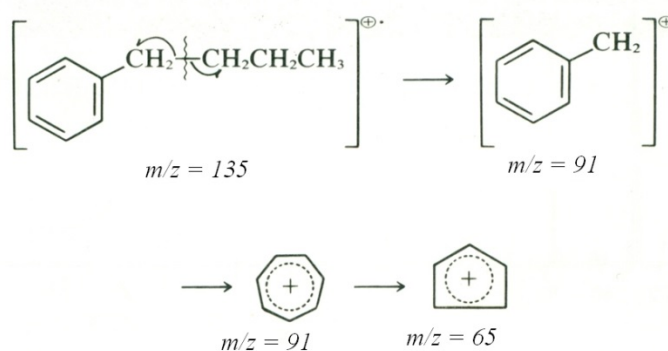
Possono però intervenire altri fattori che determinano anche rotture in α o stabilizzazioni dovute ad altri doppi legami coniugati.

Perdite comuni: 27, 41, 55, 69, 83, 97

Idrocarburi aromatici

Nei composti aromatici il picco più stabile è spesso il picco molecolare e si trova frequentemente il picco a massa 77, dovuto alle specie $C_6H_5^+$.

Il picco molecolare rimane un abbastanza importante anche quando non è il più abbondante in quanto la rottura del legame C-C in posizione β è energeticamente favorita. È questo il caso che si verifica di regola nei composti aromatici sostituiti con gruppi alchilici che danno, in seguito alla scissione in β , un intenso picco dovuto allo ione tropilio (91), caratterizzato da un anello a sette atomi di carbonio, con ulteriore probabile decomposizione a $m/z = 65$, determinata dalla perdita di acetilene:



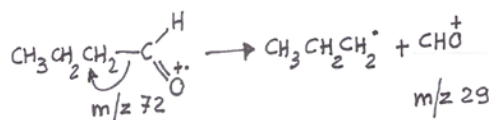
Lo ione tropilio rappresenta un forte indizio della presenza di sostanze organiche omologhe del benzene.

Negli esteri dell'acido ftalico (ftalati) è tipico il picco a massa 149, che corrisponde all'anidride ftalica protonata.

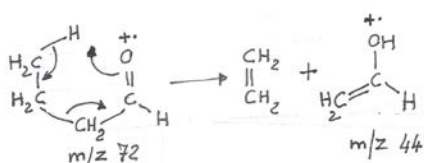
Perdite comuni: 38, 39, 50-2, 63-5, 75-8

Aldeidi

La presenza del carbonile favorisce la rottura in α al doppio legame. Contemporaneamente, la grande stabilità dello ione CHO^+ (29) fa sì che esso sia sempre presente negli spettri delle aldeidi alifatiche. Una certa importanza riveste un particolare riarrangiamento della molecola, noto come trasposizione di Mc Lafferty che, come vedremo, interessa anche molti altri tipi di molecole. Per la butirraldeide (72), per esempio, si osserva il picco 29 come conseguenza della scissione in α al carbonile:



ma anche il picco dello ione radicale con $m/z = 44$, dovuto alla trasposizione di Mc Lafferty, come descritto dallo schema che segue:



Trasposizione di Mc Lafferty

Chetoni

Il comportamento è analogo a quello delle aldeidi ma la rottura del legame in α avviene su entrambi i lati del carbonile. In generale i chetoni tendono a formare il frammento alchilico più pesante, per cui l'acetone dà luogo allo ione CH_3CO^+ (43) ma nel caso di chetoni più lunghi si ottengono ioni più pesanti. Per esempio l'ottan-4-one forma lo ione $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}^+$ (71), nonché altri, dovuti a anche a fenomeni di riarrangiamento molecolare, conseguente alla trasposizione di Mc Lafferty.

Alcoli alifatici

Il picco molecolare è piccolo e talvolta assente, specialmente nel caso degli alcoli più pesanti. Spesso il picco M-18 può essere scambiato per quello molecolare, mentre invece è dovuto semplicemente alla perdita di una molecola d'acqua: la perdita di quest'ultima costituisce in effetti un segnale molto forte della presenza di un gruppo alcolico.

Perdite comuni: 31, 45, 59, 73, 87, 101

Eteri

Il picco molecolare è piuttosto debole. Come per i chetoni, è favorita la scissione in α , per cui si osservano in genere intensi picchi RO^+ e ROCH_2^+ .

Acidi carbossilici

In generale presentano le due frammentazioni caratteristiche di tutti i composti carbonilici, ovvero la scissione in α (con formazione dello ione COOH^+ , $m/z = 45$) e la già citata trasposizione di Mc Lafferty.

Il picco molecolare degli acidi monocarbossilici lineari è debole ma solitamente distinguibile.

In pratica, gli atomi a corta catena presentano di solito picchi a M-OH e M-COOH, mentre gli spettri degli acidi a lunga catena assomigliano a quelli degli idrocarburi a intervalli di massa di 14 uma.

Perdite comuni: 17, 45, 59, 73, 87, 101

Esteri

I metilesteri degli acidi lineari, come pure le cere, danno abitualmente un picco molecolare ben definito, anche se debole al di sotto dei 200 uma. La scissione α dà diversi tipi di ioni.

Lo ione R^+ è importante negli esteri a corta catena ma lo ione RCO^+ è comunque molto indicativo della presenza di un estere. In particolare, negli esteri metilici compare lo ione a massa M-31.

Infine, anche negli esteri, come negli acidi carbossilici, si osserva la Trasposizione di Mc Lafferty.

Perdite comuni: 45, 59, 73, 87, 101

Ammine

Il picco molecolare delle specie contenenti un solo azoto ha massa dispari, è debole per le ammine alifatiche ma forte per quelle aromatiche. La scissione più probabile è quella in β all'atomo di idrogeno e viene favorita la perdita del frammento idrocarburico più pesante. Le ammine primarie presentano un picco base a 30, dovuto allo ione $CH_2=NH_2^+$.

Da notare che può essere anche presente un picco a 18, che non proviene però dall'acqua ma dallo ione NH_4^+ .

Perdite comuni (alchilammine): 30, 44, 58, 72, 86, 100

Alogenoderivati

Gli alogeni sono elettronegativi e quindi non tendono ad assumere cariche positive. Questo fa sì che la scissione α sia sfavorita mentre diventa probabile la perdita del radicale X \cdot (per X= Br e I) e di HX per X=F o Cl. Ricordiamo che per via delle caratteristiche composizioni isotopiche di Cl e Br gli spettri degli ioni che li contengono presentano doppietti distanziati di due uma, con rapporti di intensità caratteristici.

Perdite comuni cloroderivati: 49, 63, 77, 91, 105

Infine, può essere utile sapere che gli **alchilsilani**, che sono componenti comuni delle colonne capillari per GC-MS e possono essere rilasciati (*bleeding*), una volta raggiunto il rivelatore MS possono perdere i seguenti frammenti: 31, 45, 59, 73, 87, 101.



TABELLA 2**Frammenti ionici più comuni**

| | | |
|--|--|---|
| 14 CH ₂ | 40 Ar | 58 CH ₃ COCH ₃ ; C ₂ H ₅ CHNH ₂ ; NCS |
| 15 CH ₃ | 41 C ₃ H ₅ | 59 C ₃ H ₆ OH; CH ₂ OC ₂ H ₅ ; CH ₃ OCO |
| 16 O | 42 C ₃ H ₆ ; C ₂ H ₂ O | 60 CH ₂ COOH; C ₃ H ₇ OH |
| 17 OH | 43 C ₃ H ₇ ; CH ₃ C=O | 61 CH ₃ CH ₂ S |
| 18 H ₂ O; NH ₄ | 44 CH ₂ CHO; CO ₂ | 64 SO ₂ ; C ₅ H ₄ |
| 19 F ⁺ | 45 CH ₃ CHOH; CH ₂ CH ₂ OH; CH ₂ OCH ₂ | 65 C ₅ H ₅ |
| 26 CN; C ₂ H ₂ | 46 NO ₂ | 66 C ₅ H ₆ |
| 27 C ₂ H ₃ | 47 CH ₂ SH | 67 C ₅ H ₇ |
| 28 C ₂ H ₄ ; CO | 48 CH ₃ SH | 68 CH ₂ CH ₂ CH ₂ CN |
| 29 C ₂ H ₅ ; CHO | 49 CH ₂ Cl | 69 C ₅ H ₉ ; CF ₃ |
| 30 CH ₂ NH ₂ | 51 CHF ₂ ; C ₃ H ₃ | 70 C ₅ H ₁₀ |
| 31 CH ₂ OH | 52 C ₄ H ₄ | 71 C ₅ H ₁₁ ; C ₃ H ₇ C=O |
| 32 O ₂ | 53 C ₄ H ₅ | 76 C ₆ H ₄ |
| 33 SH | 54 CH ₂ CH ₂ CN | 77 C ₆ H ₅ |
| 34 H ₂ S | 55 C ₄ H ₇ | 78 C ₆ H ₆ ; C ₅ H ₄ N |
| 35 Cl | 56 C ₄ H ₈ | 91 C ₇ H ₇ |

