

---

# Espectrometria de Massas

---

Profa. Dra. Patrícia Bulegon Brondani  
(@patyqmc)

# Conceitos prévios necessários

---

✓ Mecanismos de reações orgânicas;

✓ Interações intermoleculares;

✓ Ionização;

✓ Rearranjos moleculares;

✓ Cromatografia Gasosa e Líquida.

# Espectrometria de Massas

O que é?

Identificação, quantificação e caracterização molecular e estrutural de amostras com base na sua composição elementar

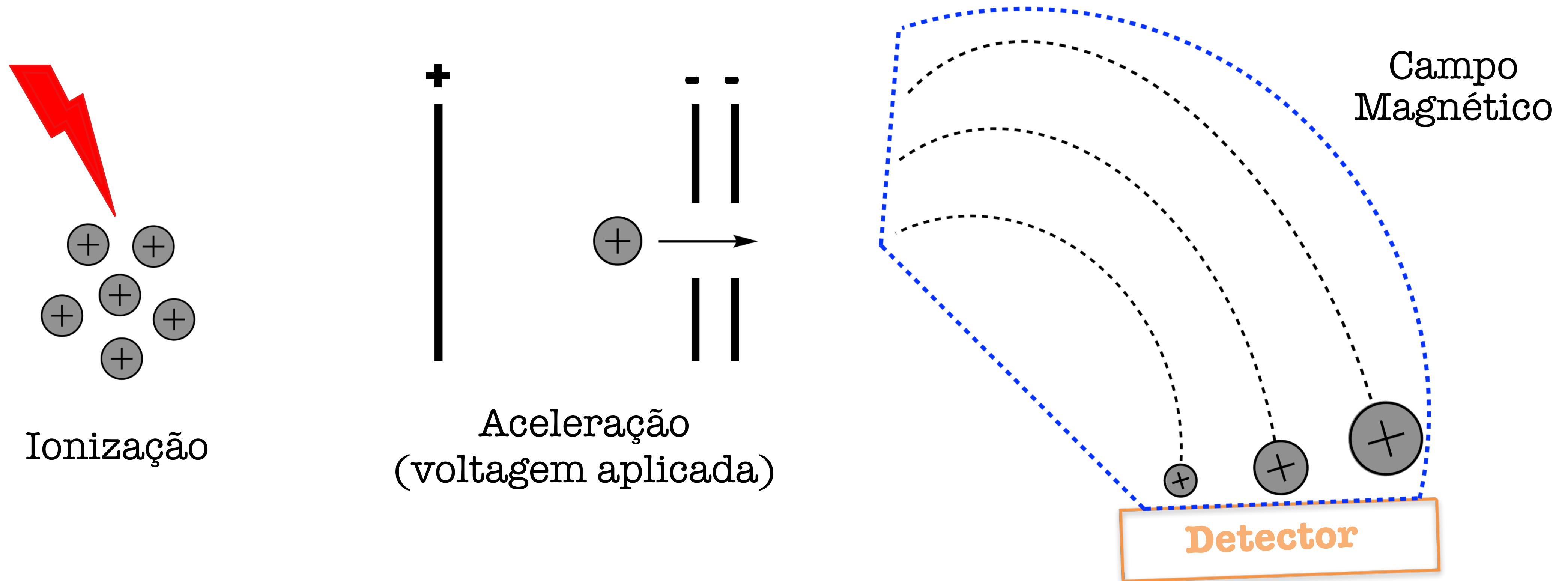
- ✓ Identificar compostos desconhecidos;
- ✓ Quantificar materiais conhecidos;
- ✓ Elucidar as propriedades químicas e estruturais das moléculas;
- ✓ Determinar a massa molecular de alguns compostos;
- ✓ Análise de sequenciamento proteínas, peptídeos...;
- ✓ Indústria farmacêutica em diversas etapas;
- ✓ Aplicabilidade clínica: análise de hemoglobina, teste de drogas...

Para que serve?

# Espectrometria de Massas



# Espectrometria de Massas

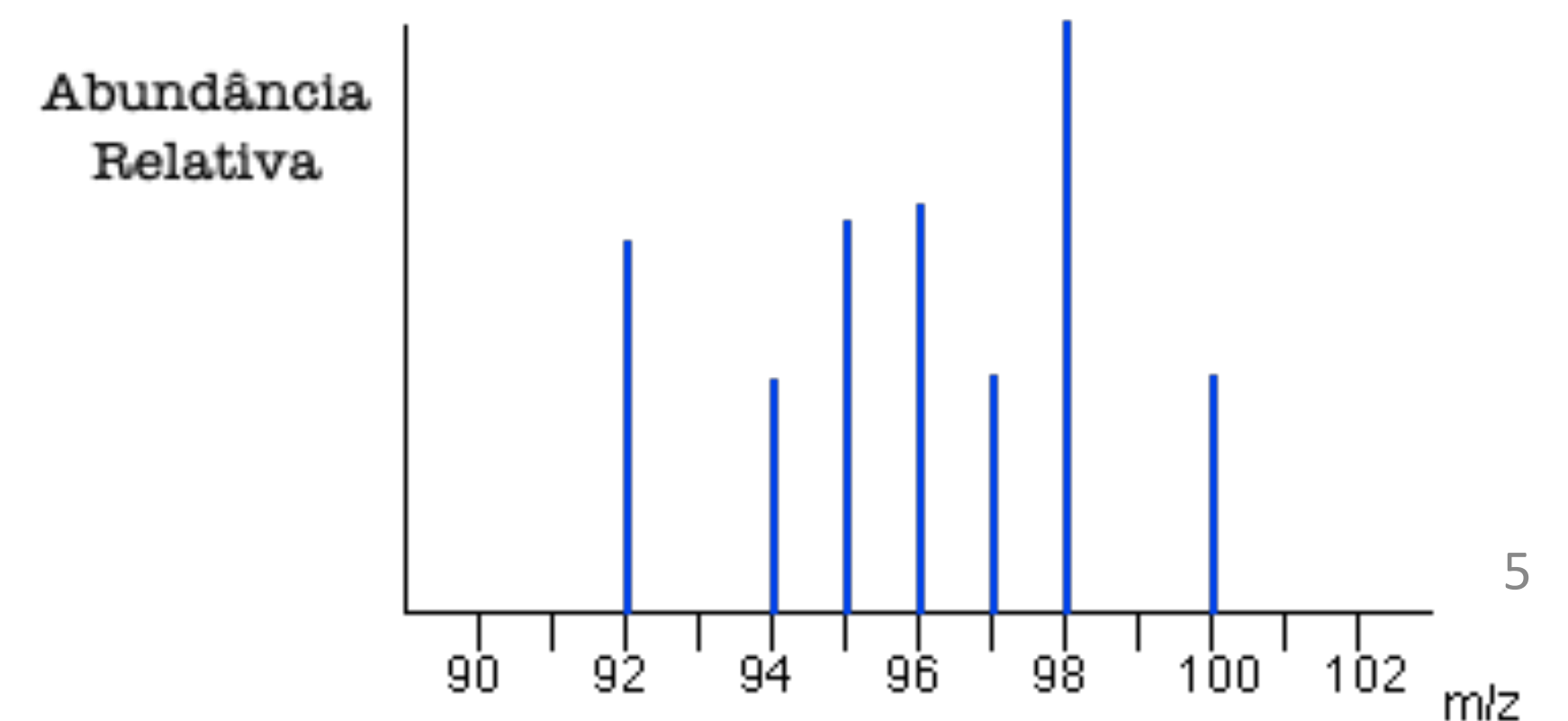


Na maioria dos experimentos de E.M.

$$z = +1, \text{ logo}$$

$$m/z = m/1 = m$$

ou seja:  **$m/z = \text{massa do íon}$**



# Espectrometria de Massas: Injeção da Amostra

---

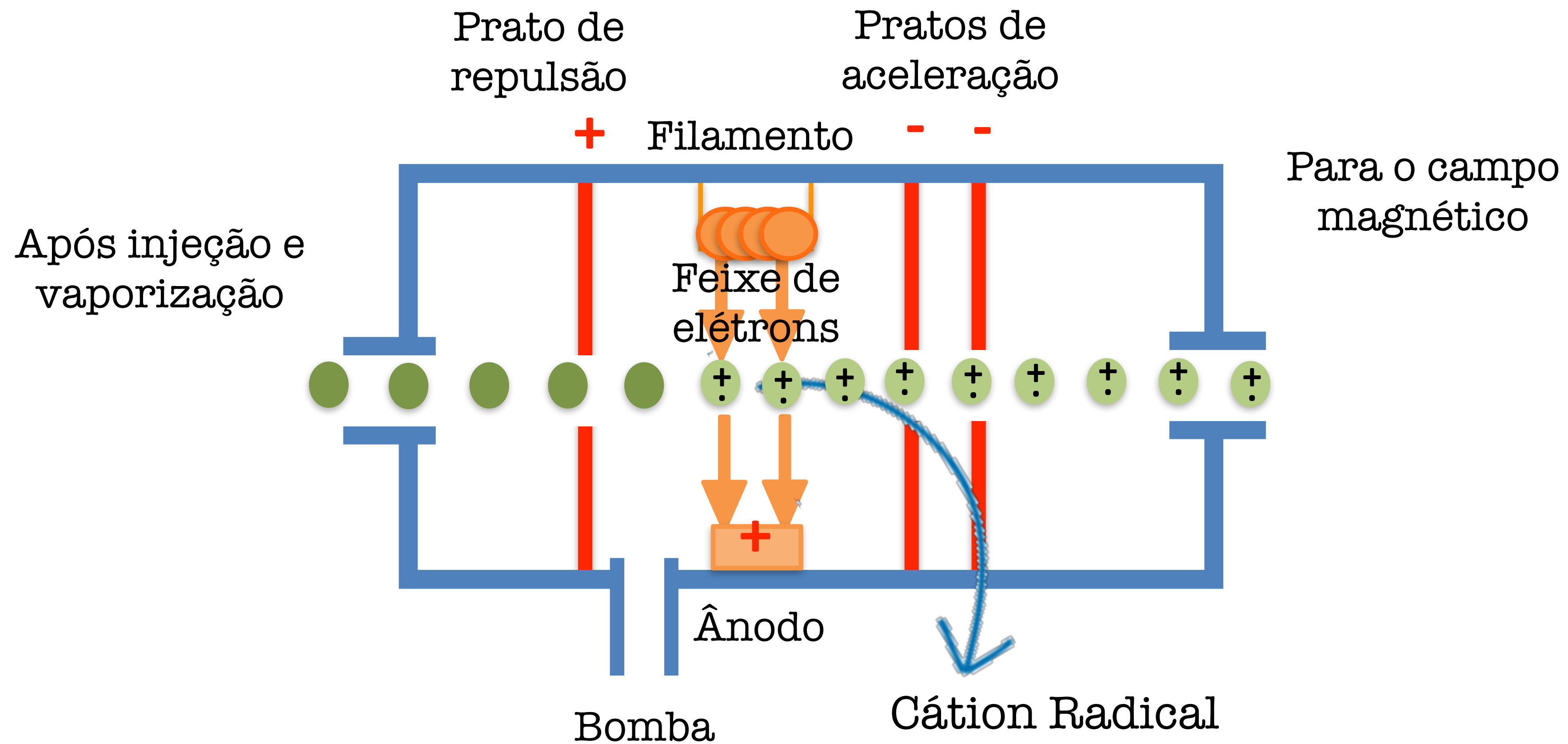
Amostras:  
Gasosas,  
líquidas ou  
sólidas

Amostras são  
vaporizadas na  
câmara de  
vaporização

Equipamento de  
Massas acoplado  
com Cromatógrafo  
Gasoso (CG) ou  
Líquido (LC)  
são muito úteis

# Espectrometria de Massas: Ionização

## Ionização por Impacto de Elétrons (EI)

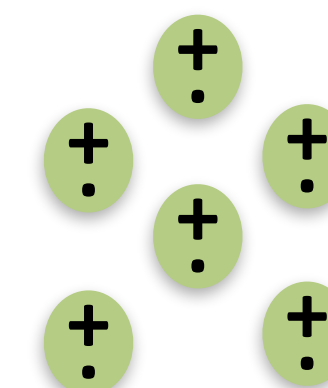
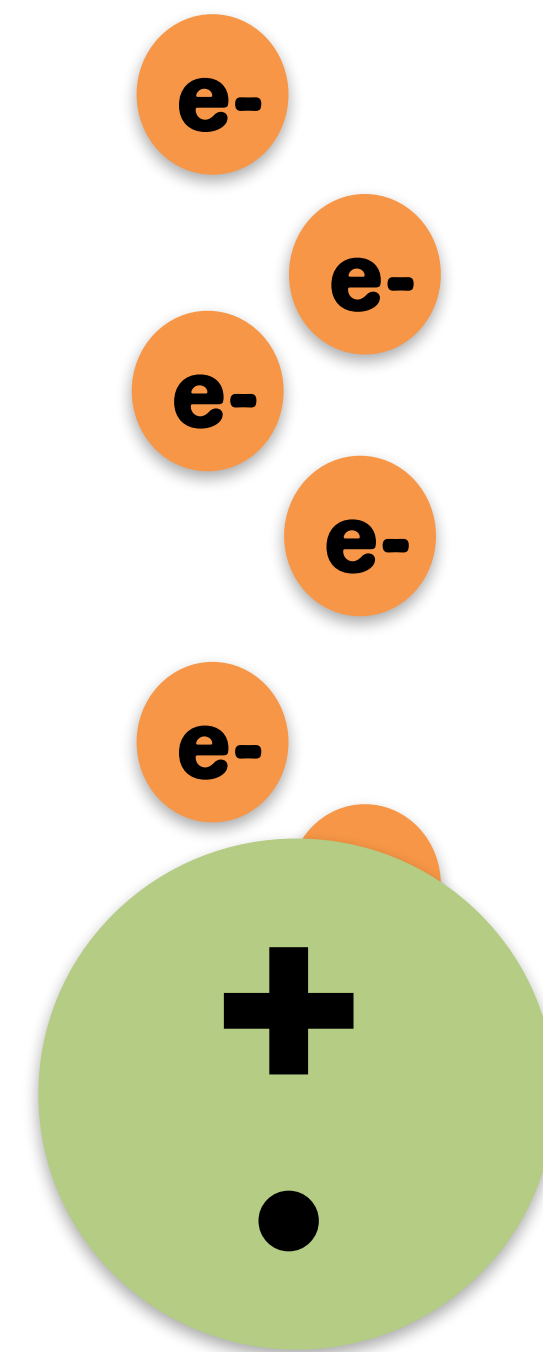
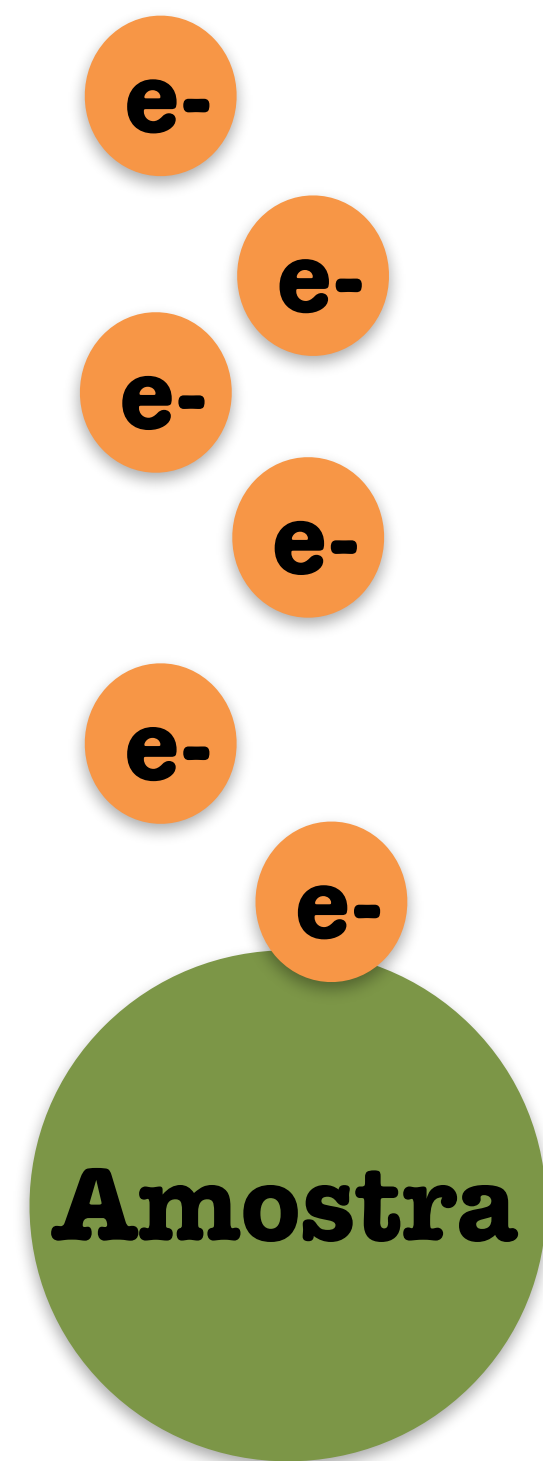


Íon Molecular ( $M^{+\cdot}$ )  
Mesma massa da molécula

# Espectrometria de Massas: Ionização

Potencial de ionização  
(8-15 eV)

Feixe possui 50-75 eV



Fragmentos que aparecem  
no espectro



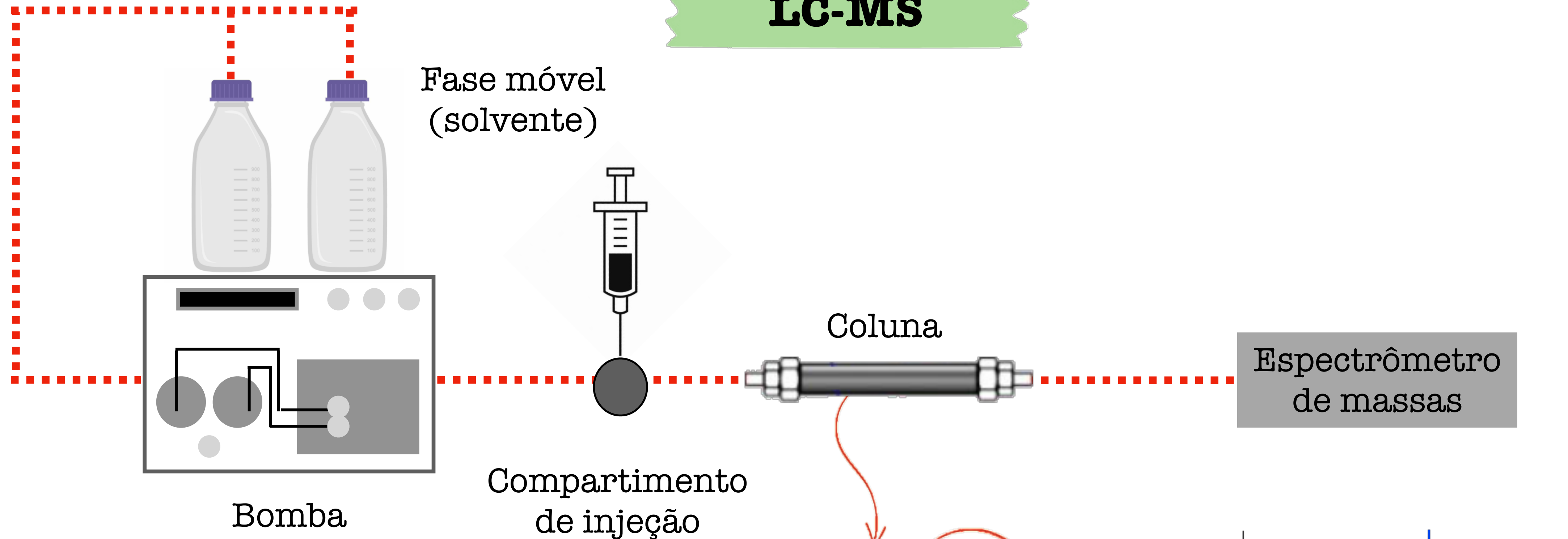


# Espectrometria de Massas: Ionização

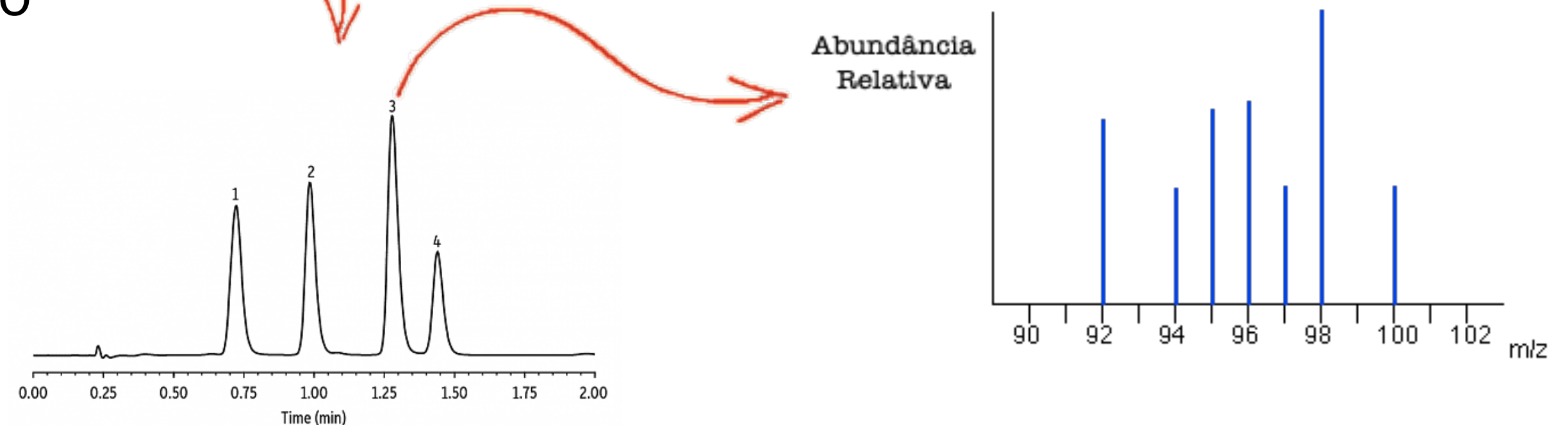
Vantagens	Desvantagens
Bom para análise de rotina de pequenas moléculas orgânicas	Muita fragmentação → íon molecular pode não ser detectável
Barato e robusto	Amostra deve ser relativamente volátil
Bastante fragmentação → estrutura	Ruim para análise de moléculas com alto peso molecular e biomoléculas
Espectros reprodutíveis – Grande banco de dados de EI-MS disponível	

# Espectrometria de Massas: combinações

## LC-MS

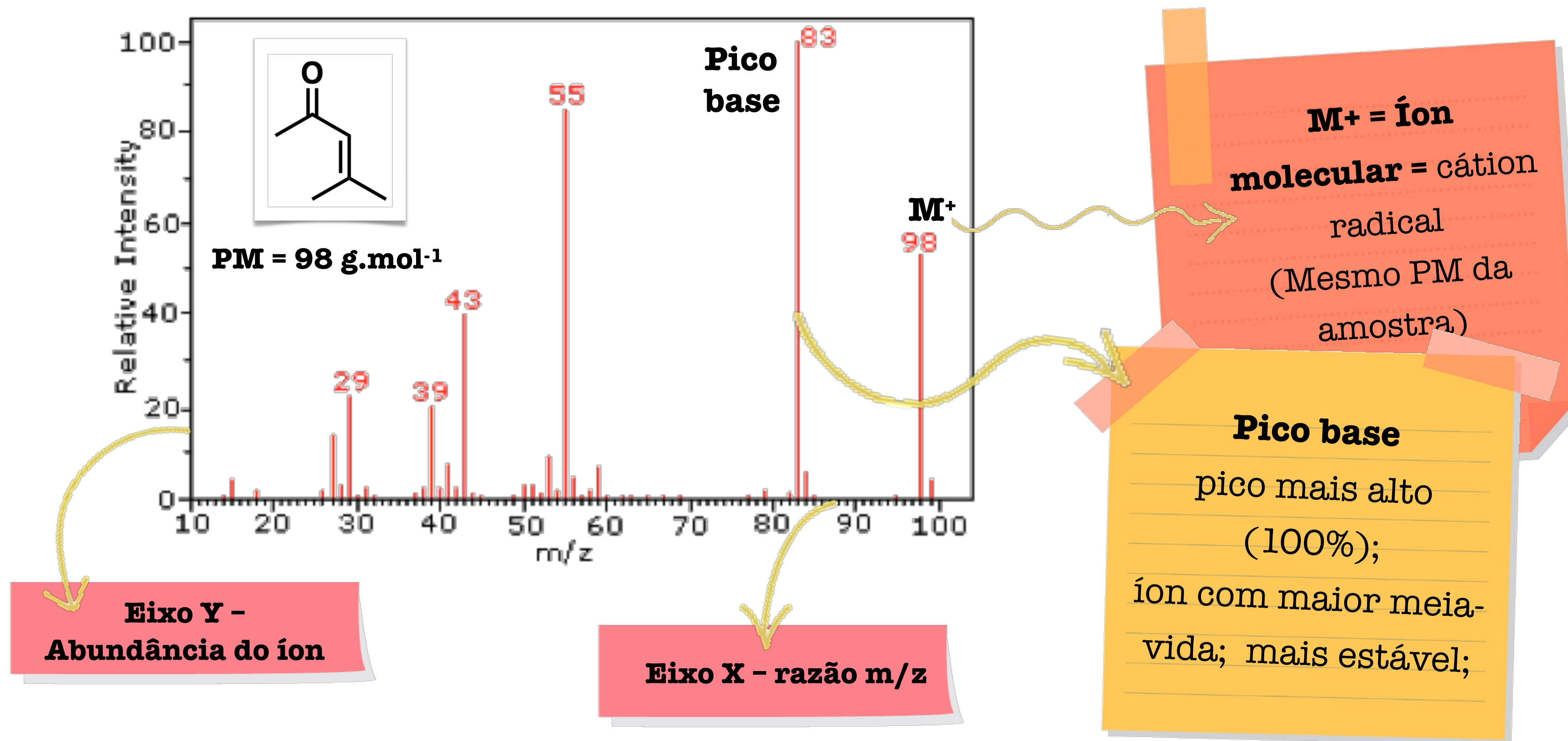


CG também pode ser combinado (fase móvel é gás)



**Cromatograma**

# O Espectro de Massas e o Íon Molecular



**Pico do íon molecular ( $M^+$ ):** pico com maior  $m/z$  (exceto picos dos isótopos).

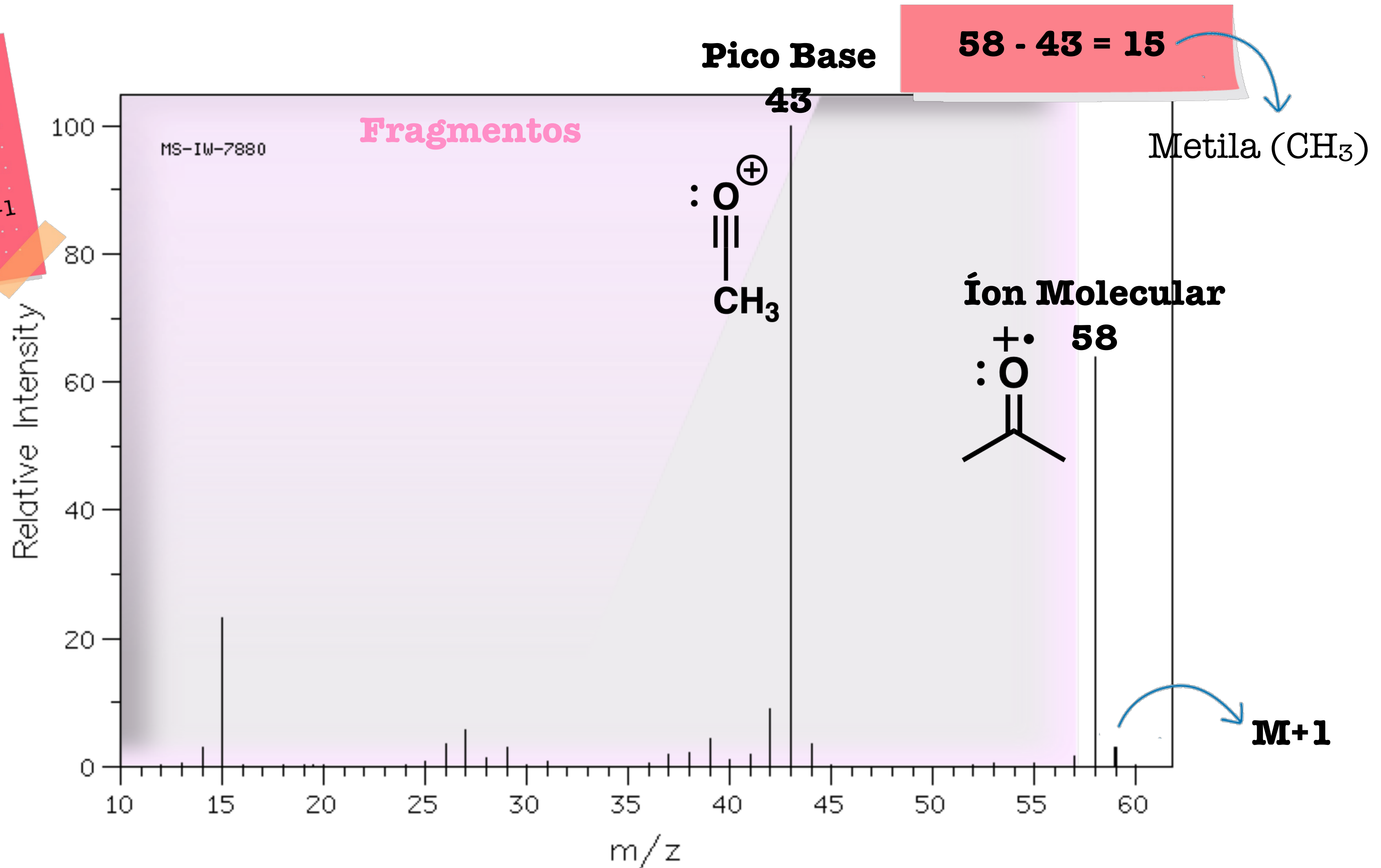
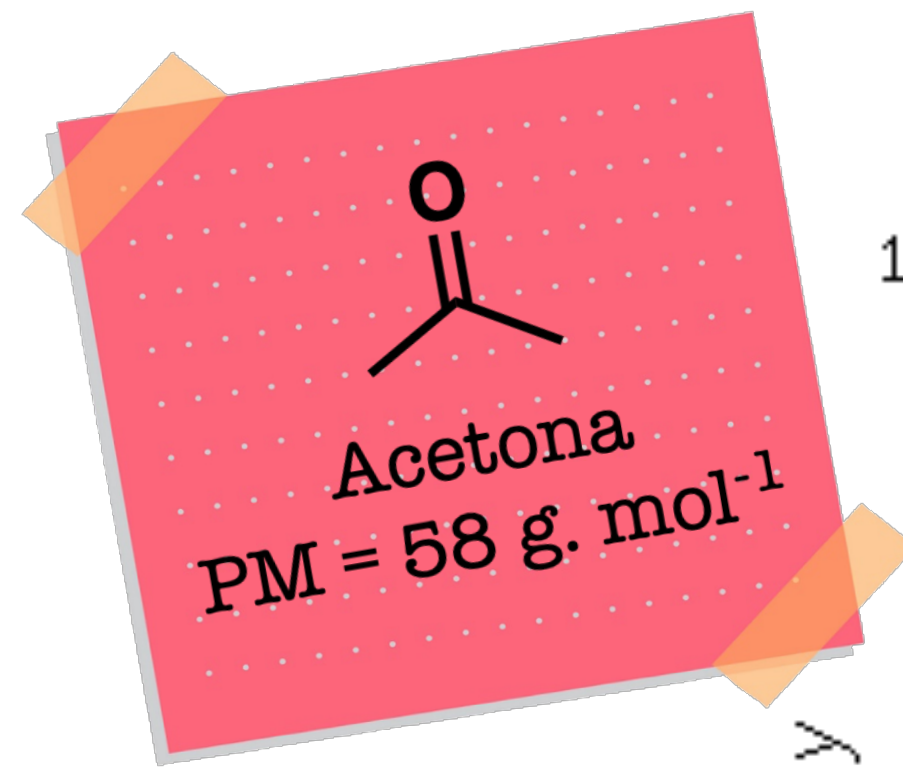
**Algumas vezes não aparece ou aparece em baixa abundância!!!!**

# O Espectro de Massas e o Íon Molecular

## 1) Observação dos fragmentos

- ✓  $M - 15$ : perda de  $\text{CH}_3$
- ✓  $M - 18$ : perda de  $\text{H}_2\text{O}$
- ✓  $M - 31$ : perda de  $\text{OCH}_3$  (ésteres ou éteres)
- ✓ Perda de  $M - 3$  a  $M - 14$ : Contaminantes ou o pico é proveniente de uma fragmentação e não do  $M^+$ ;
- ✓ Perda de  $M - 19$  a  $M - 25$ : incomuns, exceto:  $M - 19$  (F) e  $M - 20$  (HF);
- ✓ Perda de 16 (O), 17 (OH) ou 18 ( $\text{H}_2\text{O}$ ): compostos oxigenados

# O Espectro de Massas e o Íon Molecular



# O Espectro de Massas e o Íon Molecular

## 2) Regra do Nitrogênio:

- ✓ íon molecular com  $m/z$  ímpar = número ímpar de nitrogênios
- ✓ íon molecular com  $m/z$  par = número par de nitrogênios  
(incluindo zero)

### Exemplos

Etilamina ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ )  $M^+ m/z = 45$

Etilenodiamina ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ )  $M^+ m/z = 60$

Metano ( $\text{CH}_4$ )  $M^+ m/z = 16$

# O Espectro de Massas e o Íon Molecular

**3) Variação da energia do feixe de elétrons (EI):** diminui fragmentação do  $M^+$  = aumento da intensidade do pico  $M^+$  e diminuição dos picos dos fragmentos → gera um espectro com menos sinais

**4) Utilização de ionização química (CI):** fornece íon  $(M+H)^+$  intenso e pouca fragmentação → gera um espectro com menos sinais

Em reações químicas há uma previsão de produtos possíveis e isso ajuda a saber se é o íon molecular ou outro fragmento.

# O Espectro de Massas e o Íon Molecular

## **Ordem decrescente de estabilidade do íon molecular:**

Aromáticos > alquenos conjugados > compostos cíclicos > alcanos normais de cadeias curtas

## **Frequentemente não aparecem:**

Álcoois alifáticos, nitritos, nitratos, nitrocompostos, nitrilas, compostos muito ramificados



# O Espectro de Massas e o Íon Molecular



# O Espectro de Massas e o Íon Molecular

## Identificando o íon molecular e picos de isótopos

Apenas considera a massa do isótopo mais abundante de cada átomo

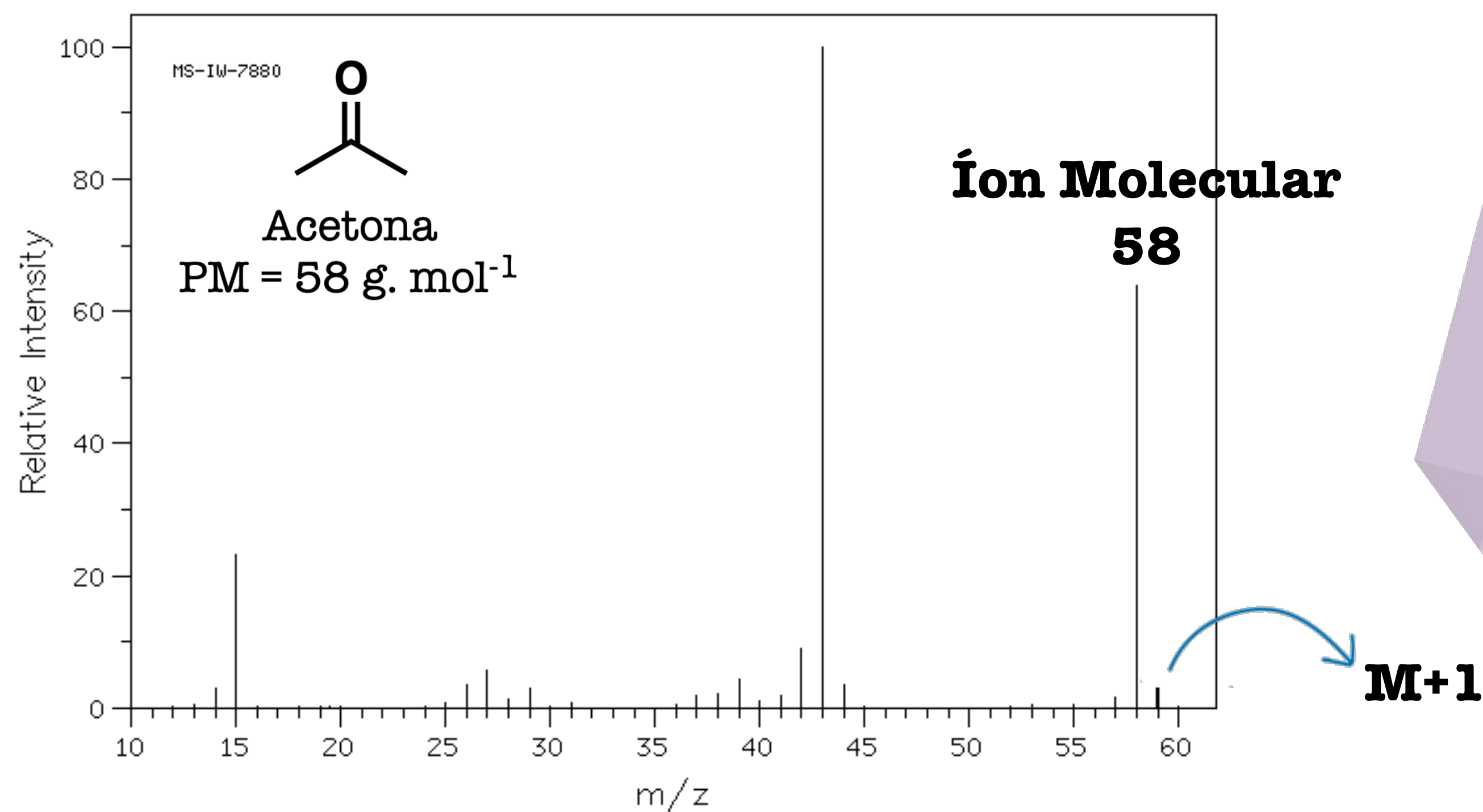
Ex.:  $C_7H_7NO$ : Massa unitária do íon molecular,  $m/z = 121$ .

$$(7 \cdot 12) + (7 \cdot 1) + (1 \cdot 14) + (1 \cdot 16) = 121$$

Elemento	Isótopo	Abundância Relativa	Isótopo	Abundância Relativa	Isótopo	Abundância Relativa
Carbono	$^{12}C$	100	$^{13}C$	1,11		
Hidrogênio	$^1H$	100	$^1H$	0,016		
Nitrogênio	$^{14}N$	100	$^{15}N$	0,38		
Oxigênio	$^{16}O$	100	$^{17}O$	0,04	$^{18}O$	0,2
Flúor	$^{19}F$	100				
Silício	$^{28}Si$	100	$^{29}Si$	5,1	$^{30}Si$	3,35
Fósforo	$^{31}P$	100				
Enxofre	$^{32}S$	100	$^{33}S$	0,78	$^{34}S$	4,4
Cloro	$^{35}Cl$	100			$^{37}Cl$	32,5
Bromo	$^{79}Br$	100			$^{81}Br$	98
Iodo	$^{127}I$	100				

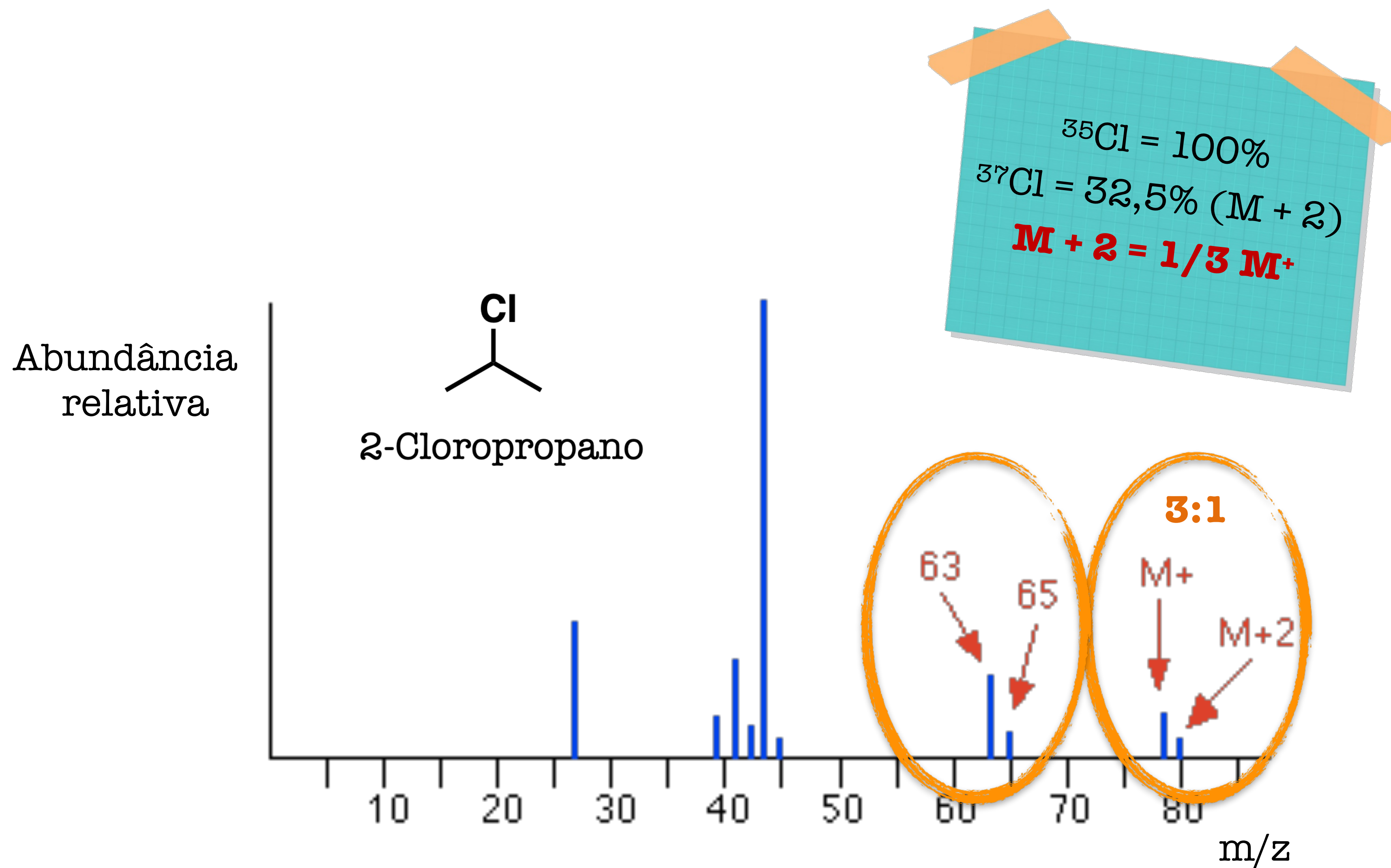
# O Espectro de Massas e o Íon Molecular

Presença de diferentes isótopos gera picos diferentes:  $M + 1$ ,  $M + 2, \dots$  com intensidade proporcional a sua abundância isotópica natural.

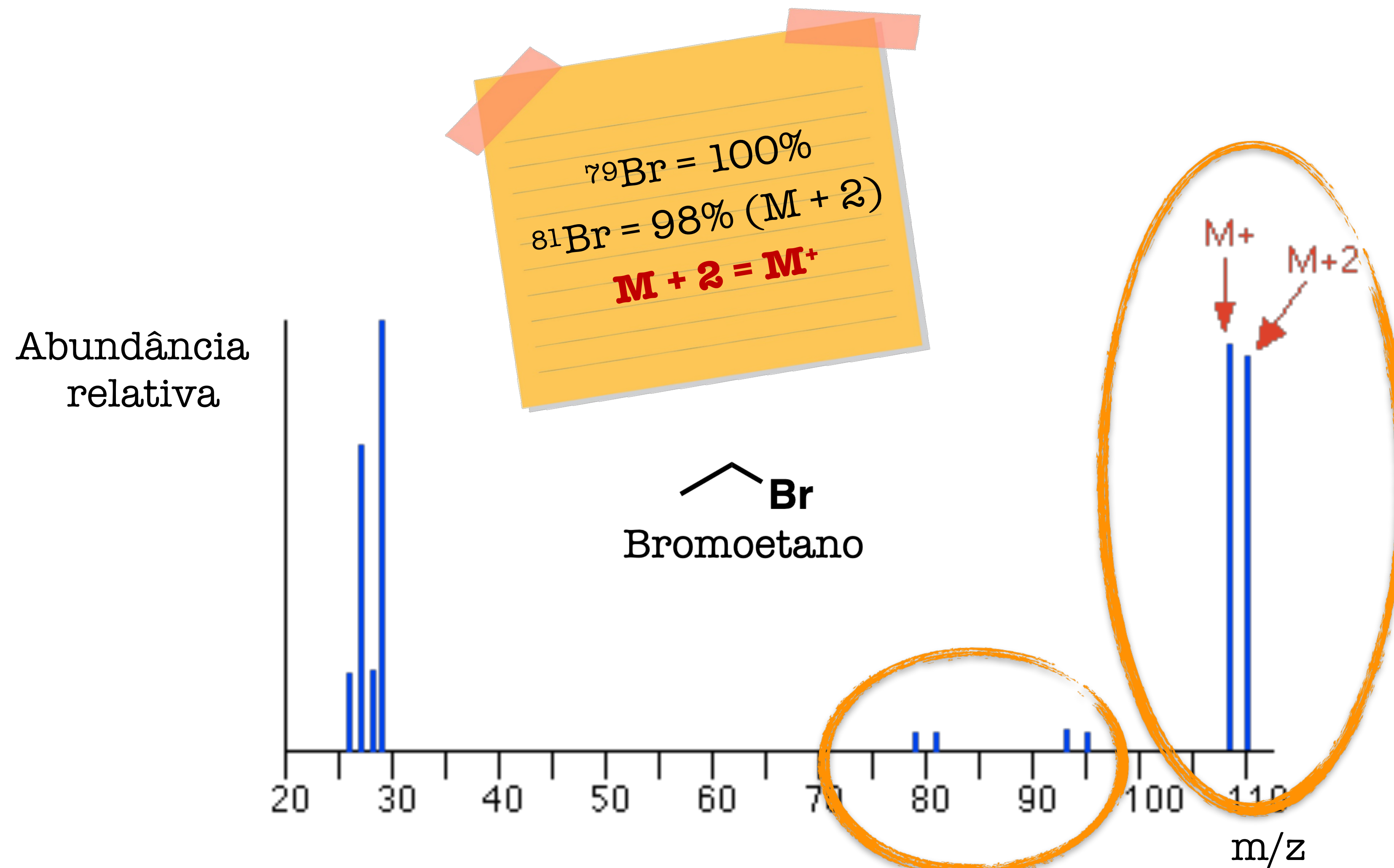


$^{12}\text{C} = 100\%$   
 $^{13}\text{C} = 1,13\% (M + 1)$   
 **$M + 1$ :**  
**Pouco intenso**

# O Espectro de Massas e o Íon Molecular



# O Espectro de Massas e o Íon Molecular



# O Espectro de Massas e o Íon Molecular

- ✓ Isótopos mais pesados com abundância muito baixa não aparecem no EM:

$${}^1\text{H} = 100\%$$

$${}^2\text{H} = 0,016\% \rightarrow \text{não aparece}$$

$${}^{16}\text{O} = 100\%$$

$${}^{18}\text{O} = 0,2\% \rightarrow \text{não aparece}$$

- ✓ Se C, H, O, N, F, P e I estiverem presentes, as intensidades aproximadas para os picos  $M + 1$  e  $M + 2$  (em % relativa ao pico  $M^+$ ):



$$\% (M + 1) = (1,1 \cdot n) + (0,36 \cdot x)$$

$$\% (M + 2) = [(1,1 \cdot n)^2 / 200] + (0,2 \cdot y)$$

# Peso Molecular x Massa exata

---

**Peso molecular (PM)**  
Usa médias ponderadas de todos os isótopos do elemento.

**Para o Íon  $\text{CH}_3^+$**

Elemento	Massa atômica (média)
H	1,00794 u
C	12,0107 u

Peso molecular (PM)

$$1 \times 12,0107 + 3 \times 1,00794 = 15,03452 \text{ u}$$

## Para o íon $\text{CH}_3^+$

Isótopo	Abund.	Massa atômica
$^1\text{H}$	99,98%	1.00783 u
$^2\text{H}$	0,02%	2.01410 u
$^{12}\text{C}$	98,9%	12.0000 u
$^{13}\text{C}$	1,1%	13,00336 u

Algumas massas possíveis desse íon

$^{12}\text{C}$  e  $^1\text{H}$  massa = 15,02349

$^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$  massa = 16,02685

### Massa exata:

Soma das massas de cada átomo em um determinado íon que atinge o detector

### Massa nominal:

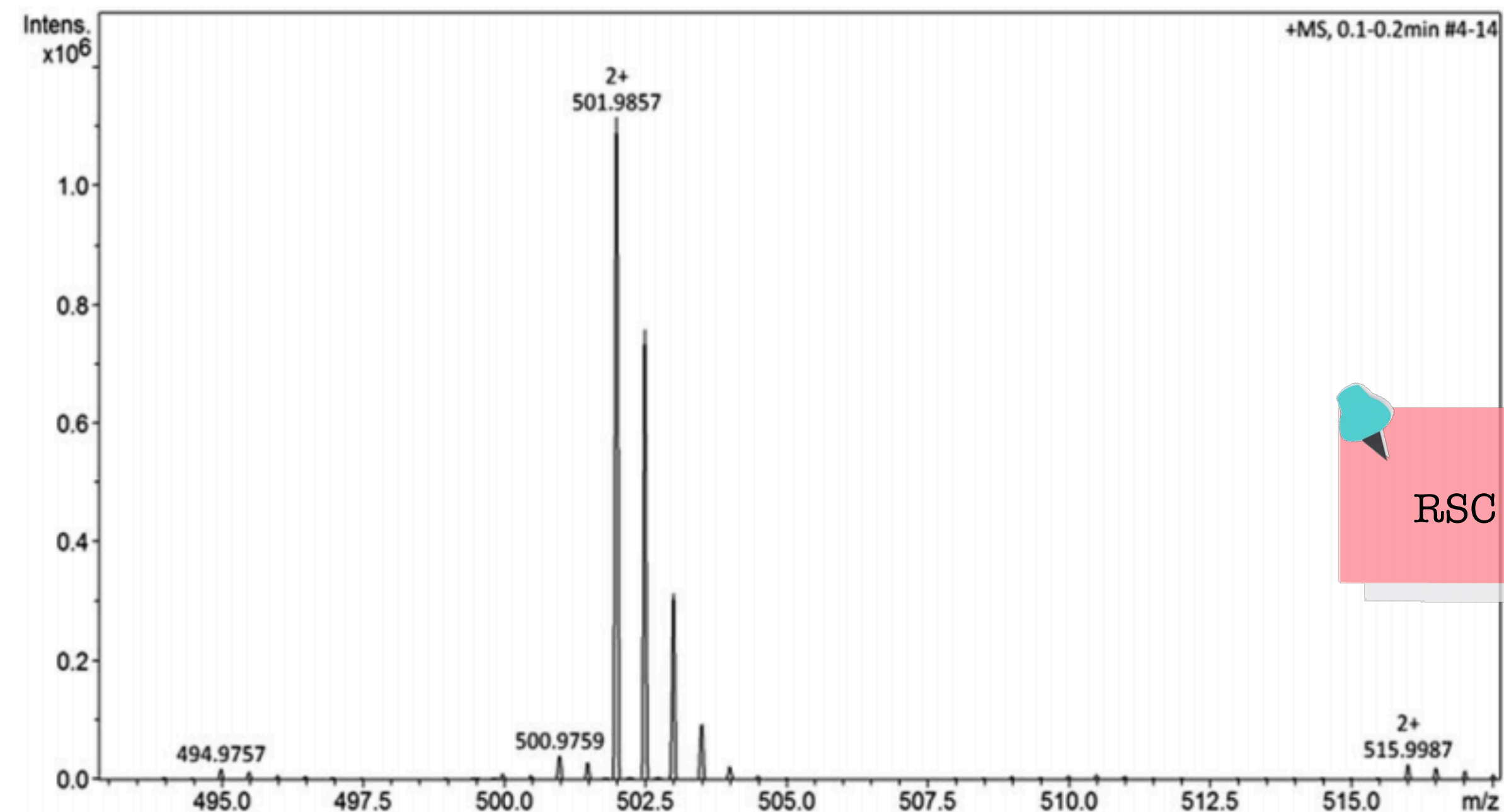
Massa inteira do íon considerando somente os isótopos mais abundantes. Ex.  $\text{CH}_3^+$   $m/z = 15$



# Espectrometria de massas de alta resolução HRMS

**Espectrômetro de Massa de Alta resolução:** determina a massa exata do íon molecular com 4 ou 5 casas decimais

- ✓ Permite determinação da fórmula molecular – somente uma combinação de átomos possuirá o valor encontrado.
- ✓ Pode-se consultar tabelas a procura da fórmula mais próxima!



RSC Adv., **2016**, 6, 88426

# Espectrometria de massas de alta resolução HRMS

Íon molecular 60 (Massa de Baixa resolução)

Fórmulas com mesma massa molecular:



Alta resolução:  $60,0580 \text{ g.mol}^{-1} =$   
Somente uma fórmula.

<b>60</b>	
$\text{N}_2\text{O}_2$	59.9960
$\text{H}_2\text{N}_3\text{O}$	60.0198
$\text{H}_4\text{N}_4$	60.0437
$\text{CO}_3$	59.9847
$\text{CH}_2\text{NO}_2$	60.0085
$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	60.0324
$\text{CH}_6\text{N}_3$	60.0563
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	60.0211
$\text{C}_2\text{H}_6\text{NO}$	60.0449
$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$	60.0688
<b><math>\text{C}_3\text{H}_8\text{O}</math></b>	<b>60.0575</b>
$\text{C}_5$	60.0000

Pavia, D. L; Lampman, G. M; Kriz, G. S;  
Vyvyan, J. Introduction to spectroscopy, 5  
ed., 2015, Cengage Learning

# Dados de Massas: como reportar?

## Baixa resolução:

**Método de Ionização**  
**Íon Molecular**  
**Pico Base**

MS (EI, 75 eV): m/z 102 (M<sup>+</sup>, 5%), 87 (16), 74 (64), 71 (50), 59 (22), 43 (100) ...

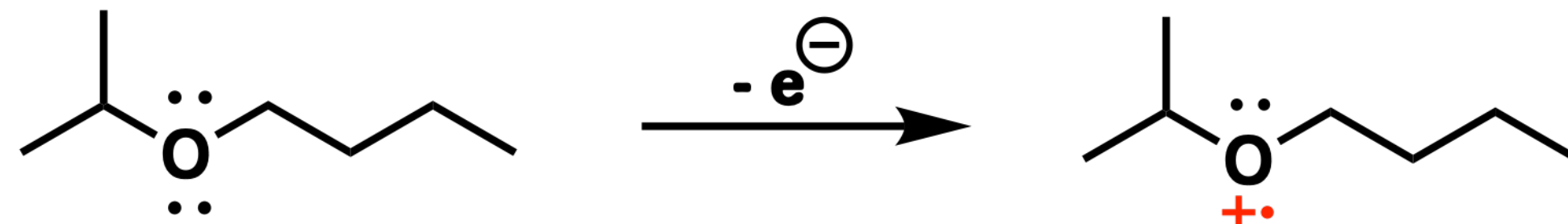
**Porcentagem relativo ao pico base**

## Alta resolução:

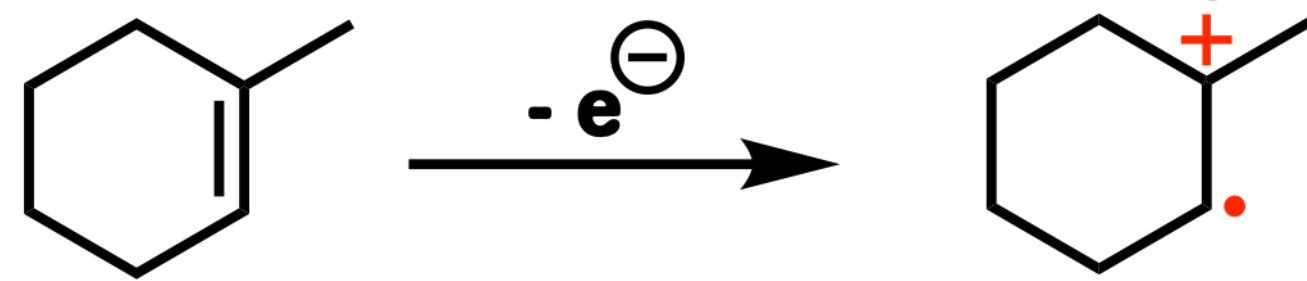
HRMS (ESI): Calc for C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>Na ([M+Na]<sup>+</sup>) 249.1097; found 249.1094.

# O Espectro de Massas: íon Molecular

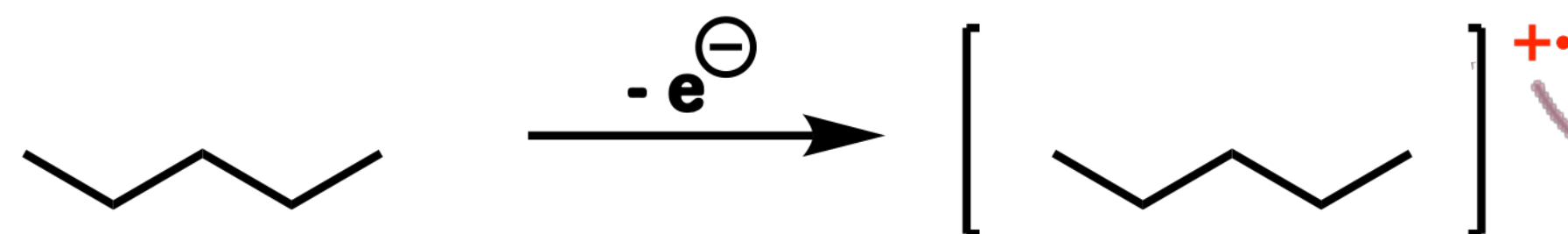
✓ Remoção de **elétrons não ligantes**



✓ Remoção de **elétrons  $\pi$**



✓ Remoção de **elétrons  $\sigma$**



A carga foi demonstrada na forma localizada

A carga foi demonstrada na forma deslocalizada (quando não se sabe de onde saiu o elétron)

# O Espectro de Massas: Fragmentação

Íon molecular é fragmentado por clivagem (**homolítica** ou **heterolítica** de UMA ligação) ou quebra de ligações simultâneas (rearranjos)

✓ A estabilidade do íon formado é importante;

✓ **Regra de Stevenson:** Se dois fragmentos catiônicos podem ser formados, o fragmento com menor energia de ionização será formado mais frequentemente.

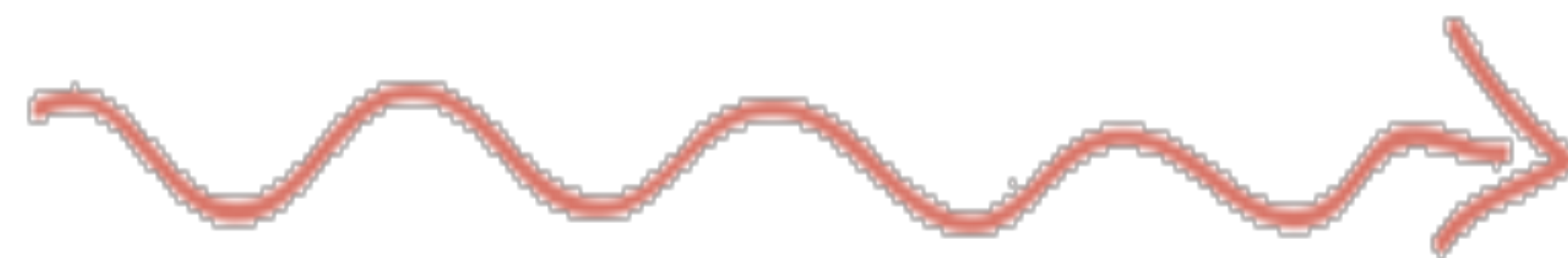
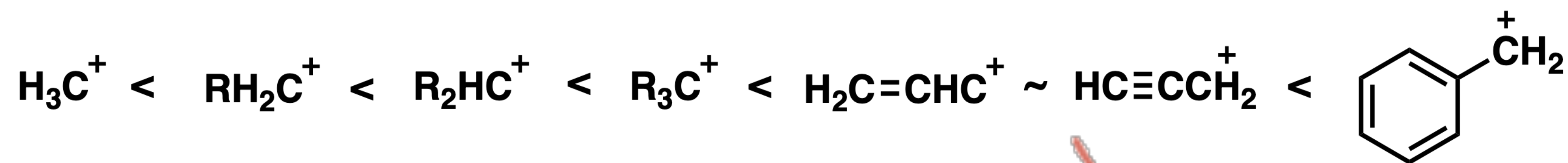
✓ A estabilidade do radical formado (maior radical);

✓ A formação de moléculas neutras:  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $NO$ ,  $CO_2$ ,  $C_3H_4$ ,  $CH_3OH$ ,  $H_2O$ ,  $HCl$ ,  $CH_2=C=O...$

# O Espectro de Massas: Fragmentação

Um pico de alta intensidade significa que

- ✓ Um dos fragmentos gerados é bastante estável;
- ✓ A ligação rompida é fraca .

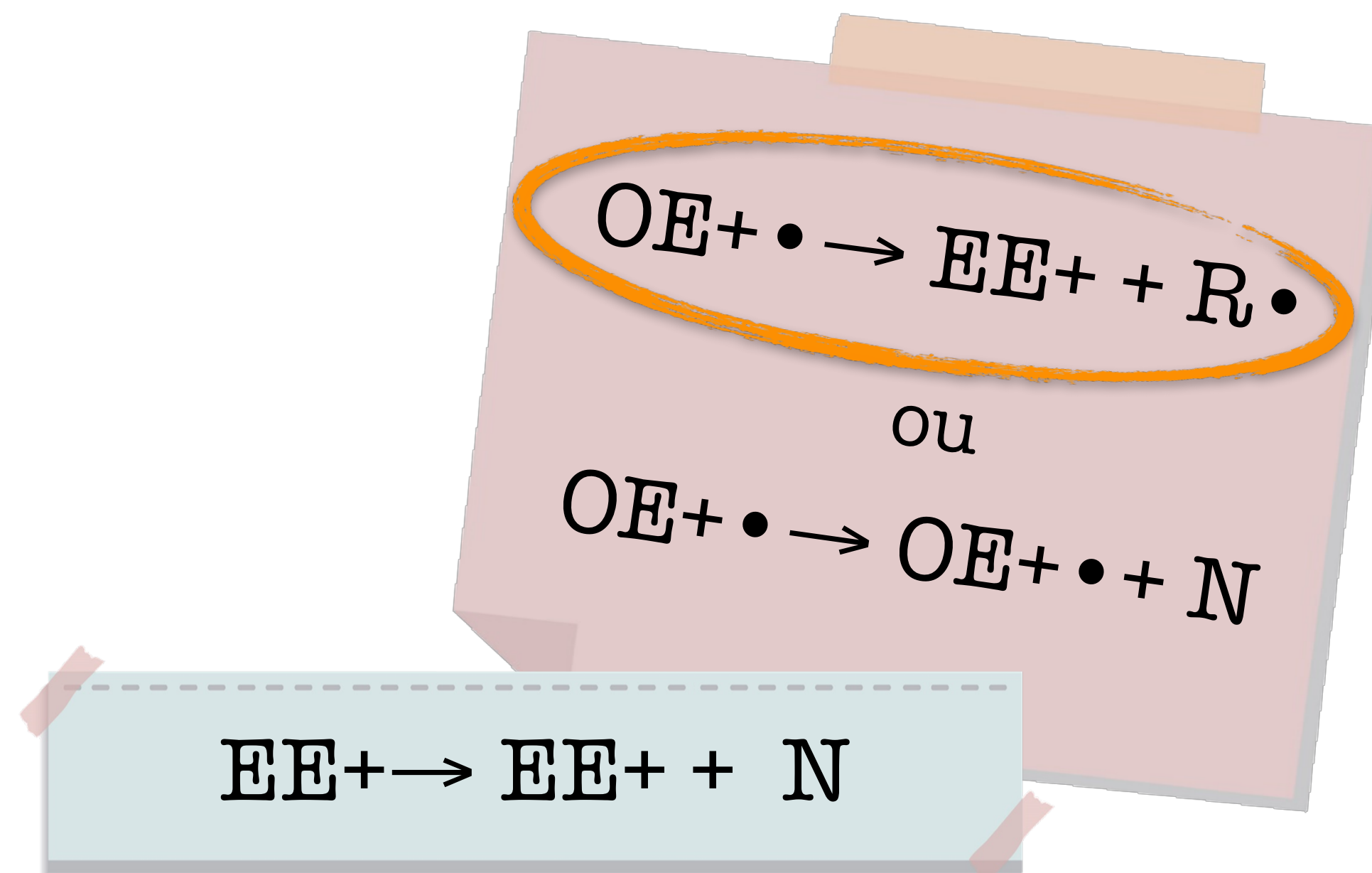


Aumento de estabilidade do cátion

# O Espectro de Massas: Fragmentação

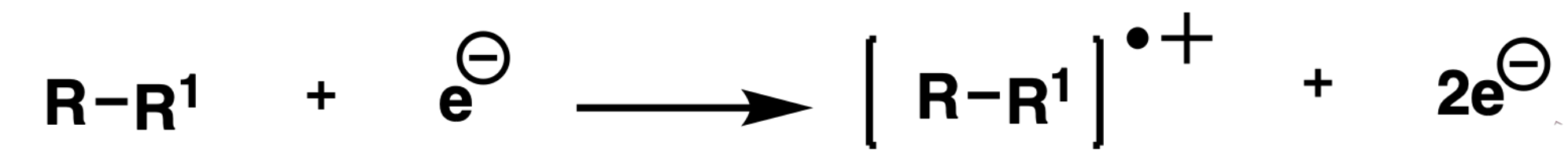
## Regra do elétron par

- ✓ Íon com número par de elétrons ou cátion ( $EE^+$ )
- ✓ Íon com número ímpar de elétron ou cátion radical ( $OE^{+\bullet}$ )
- ✓ Radical ( $R\bullet$ )
- ✓ Molécula neutra ( $N$ )

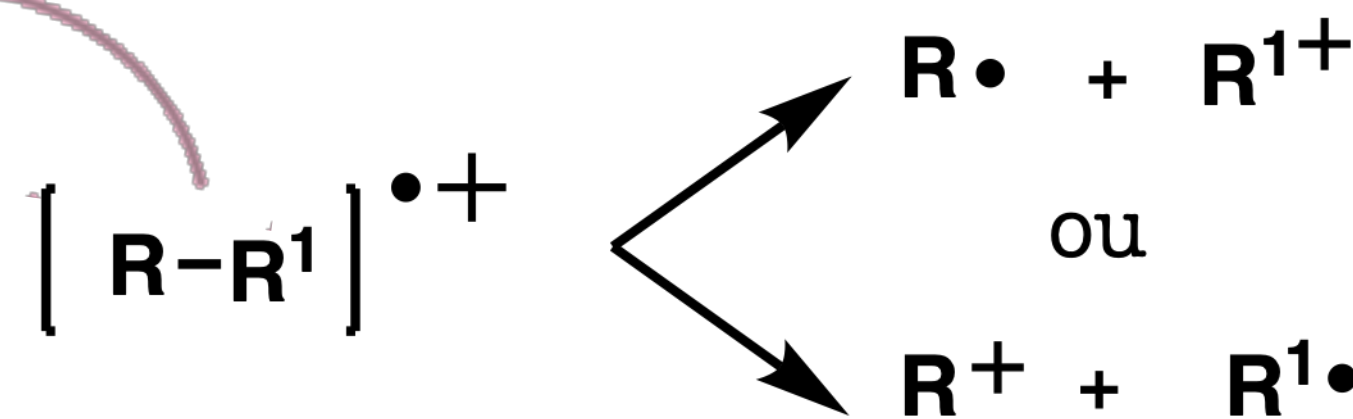


# O Espectro de Massas: Mecanismos de Fragmentação

## 1) Dissociação Direta ou $\sigma$ :



Fragmentações  
na sequência



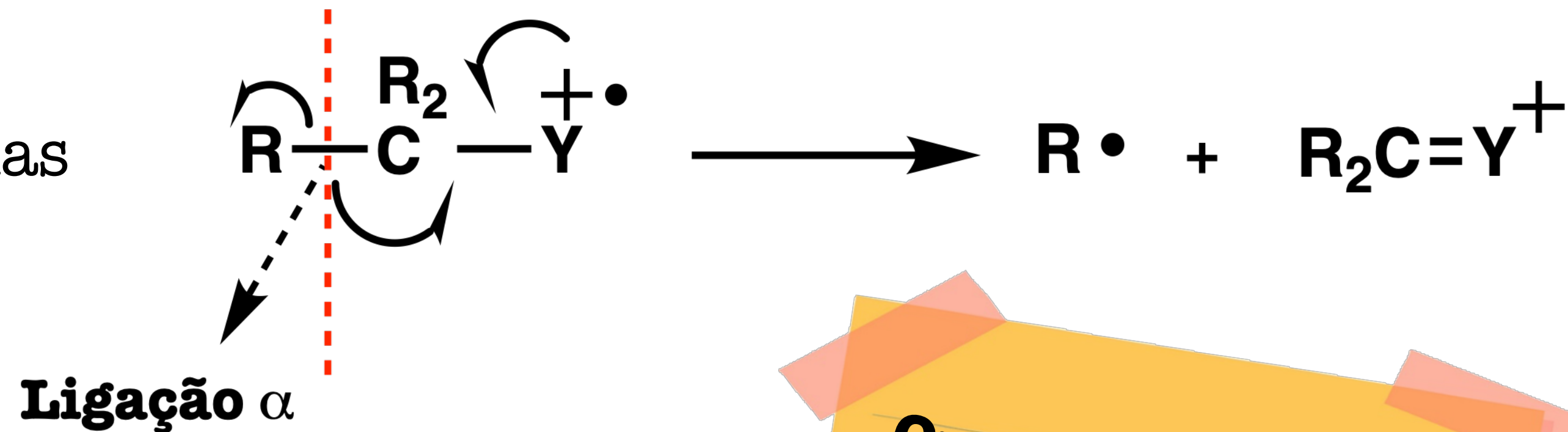
Considerar  
regras de  
Stevenson e  
regra do  
elétron par



# O Espectro de Massas: Mecanismos de Fragmentação

**2) Dissociação/Clivagem  $\alpha$ :** Quebra homolítica da ligação  $\alpha$  ao elemento eletronegativo ou a uma ligação  $\pi$ .

Moléculas saturadas

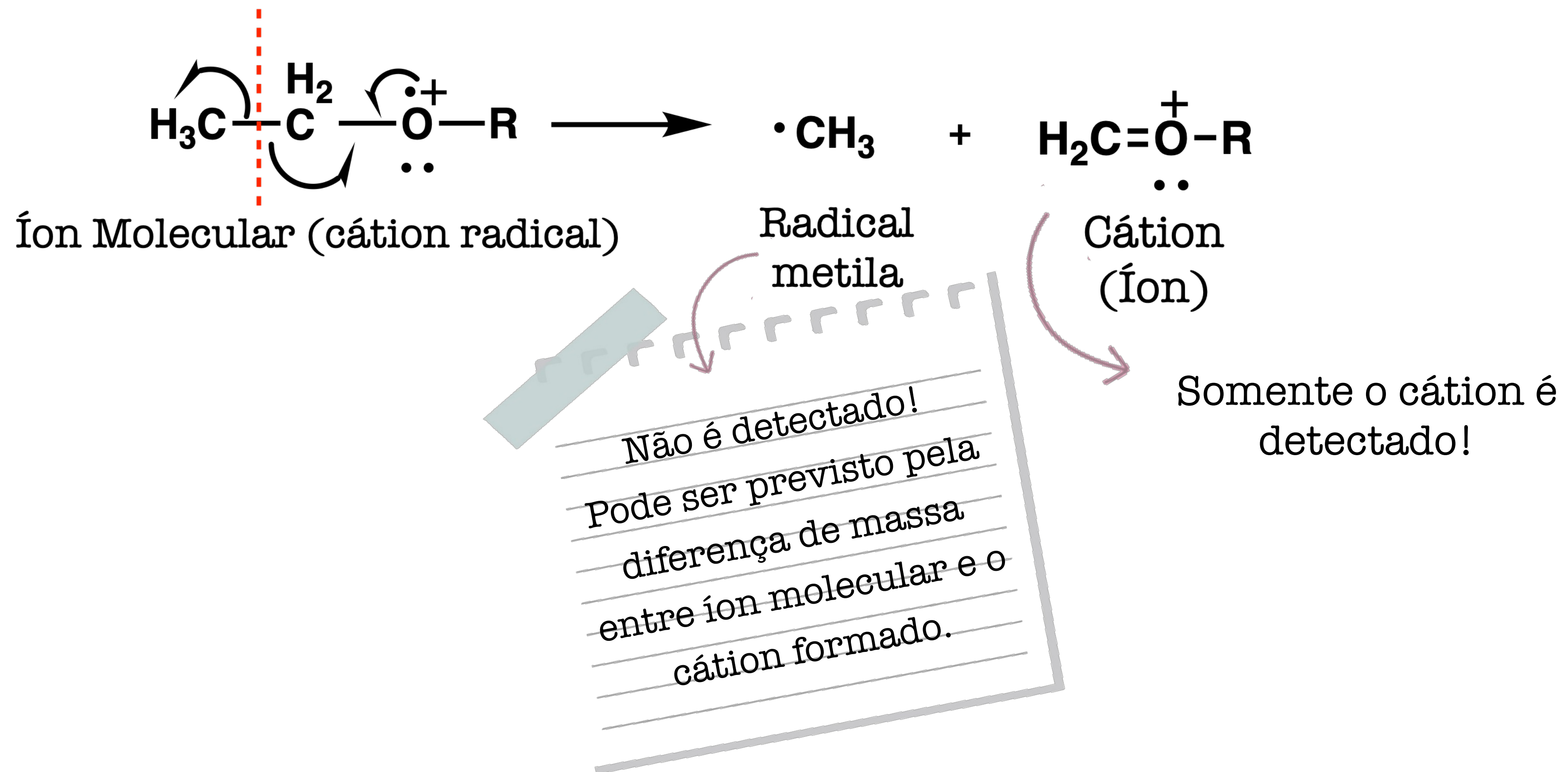


**Quebra homolítica**

Movimento de 1 elétron  
seta com meia ponta

# O Espectro de Massas: Fragmentação

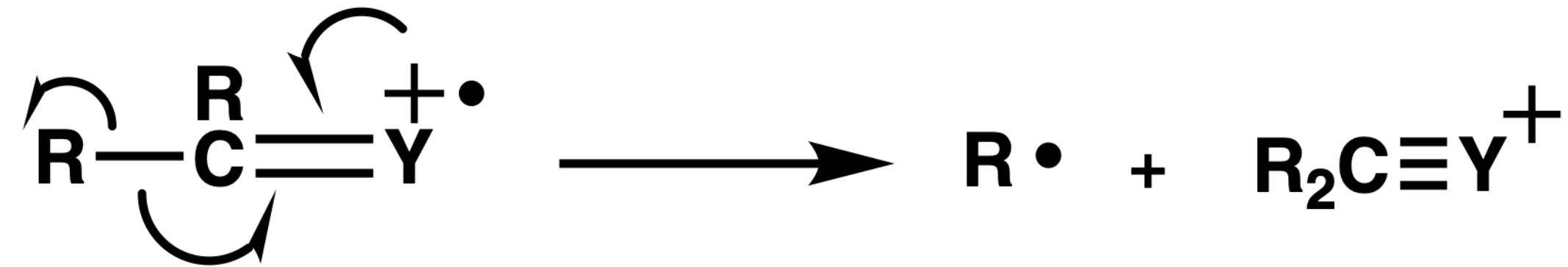
## 2) Dissociação/ clivagem $\alpha$



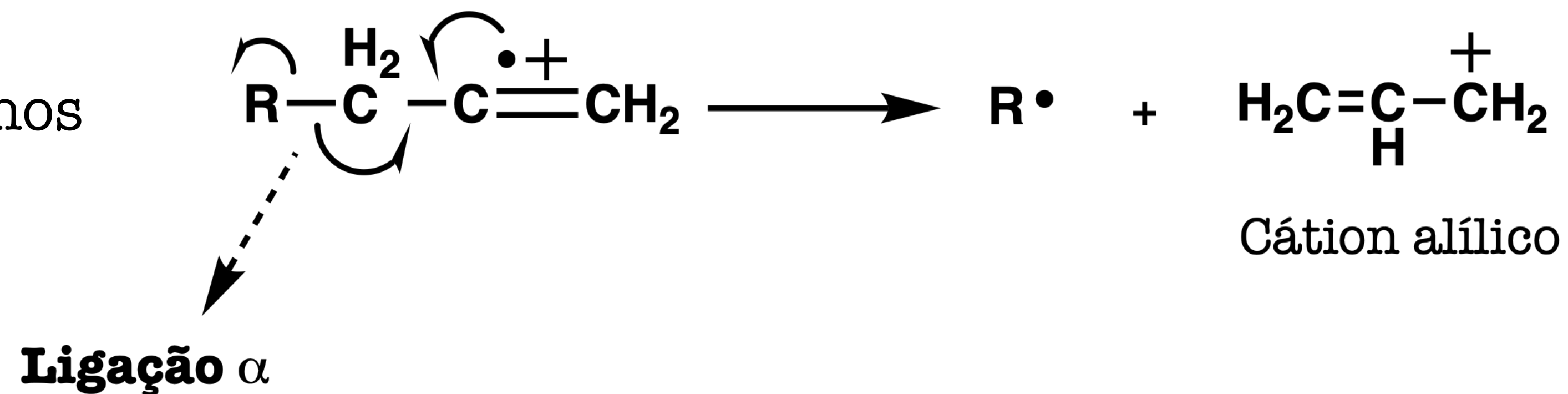
# O Espectro de Massas: Mecanismos de Fragmentação

## 2) Dissociação $\alpha$

Moléculas insaturadas

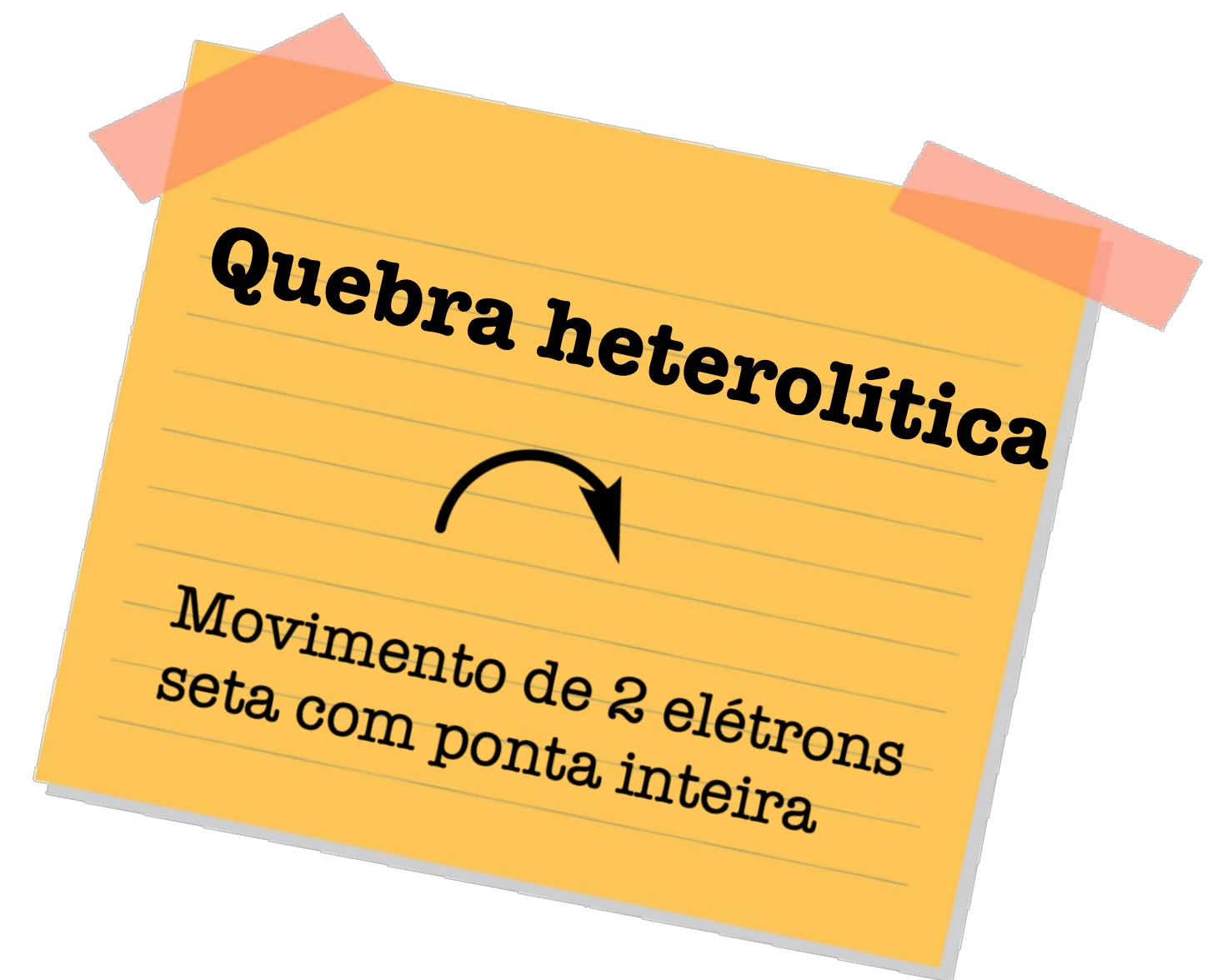
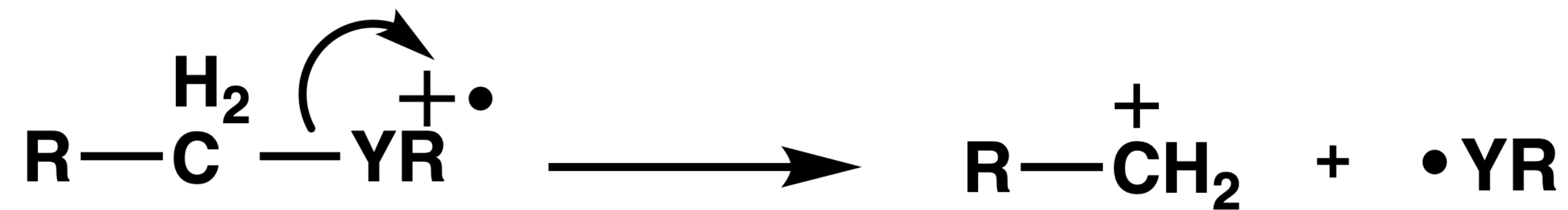


Alcenos



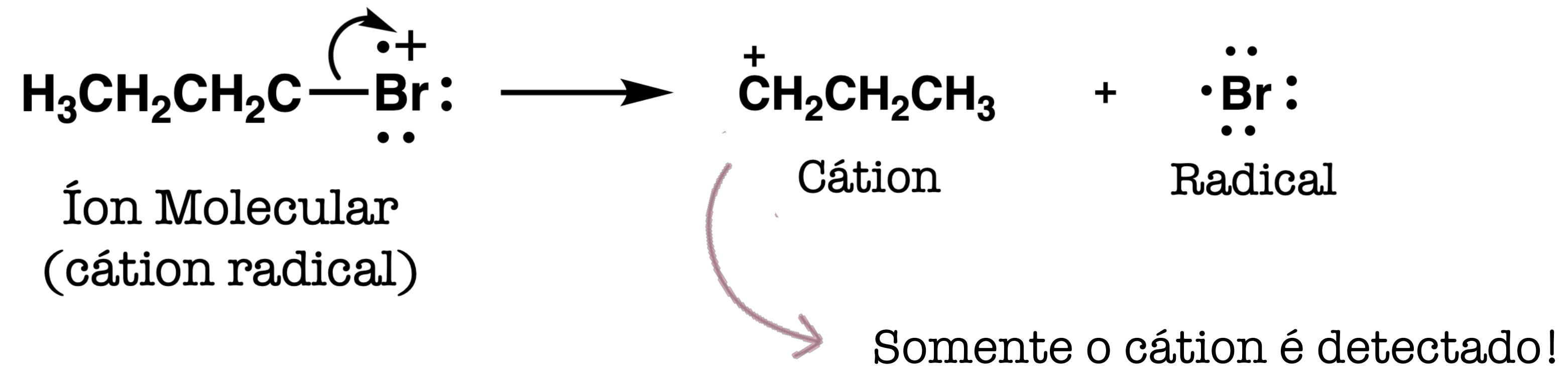
# O Espectro de Massas: Mecanismos de Fragmentação

## 3) Clivagem indutiva (i): Quebra heterolítica

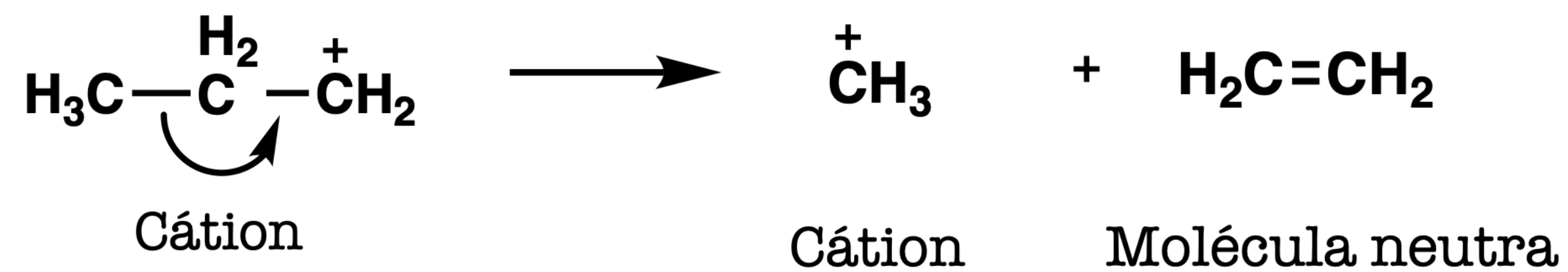


# O Espectro de Massas: Fragmentação

## 3) Clivagem indutiva (i):



Íons também podem continuar sofrendo fragmentação...



# O Espectro de Massas: Mecanismos de Fragmentação

---

## Competição: Dissociação $\alpha$ x Clivagem indutiva

Dissociação alfa



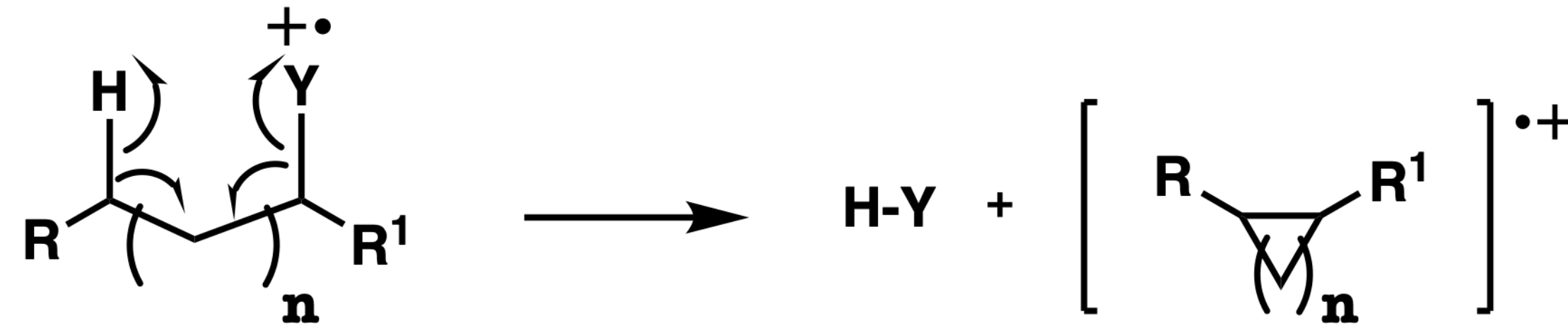
Br, Cl < R•, ligação  $\pi$ , S, O < N



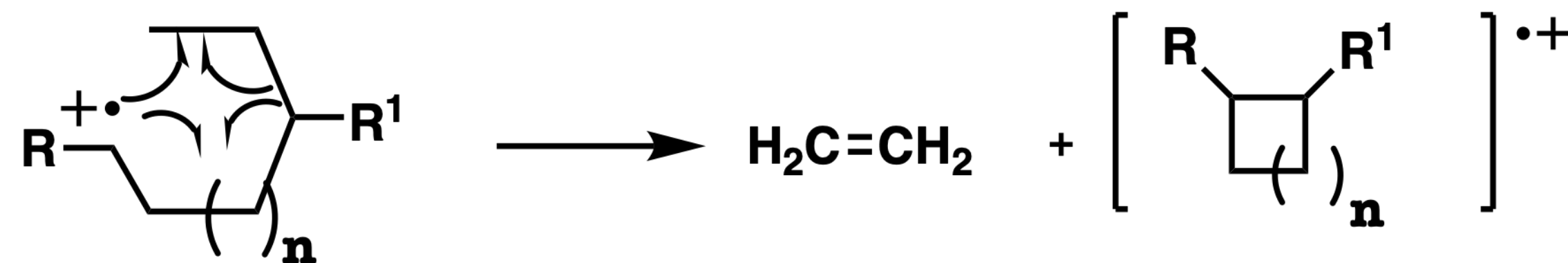
Clivagem indutiva

# O Espectro de Massas: Mecanismos de Fragmentação

## 4) Segmentação de duas ligações (X = heteroátomo)

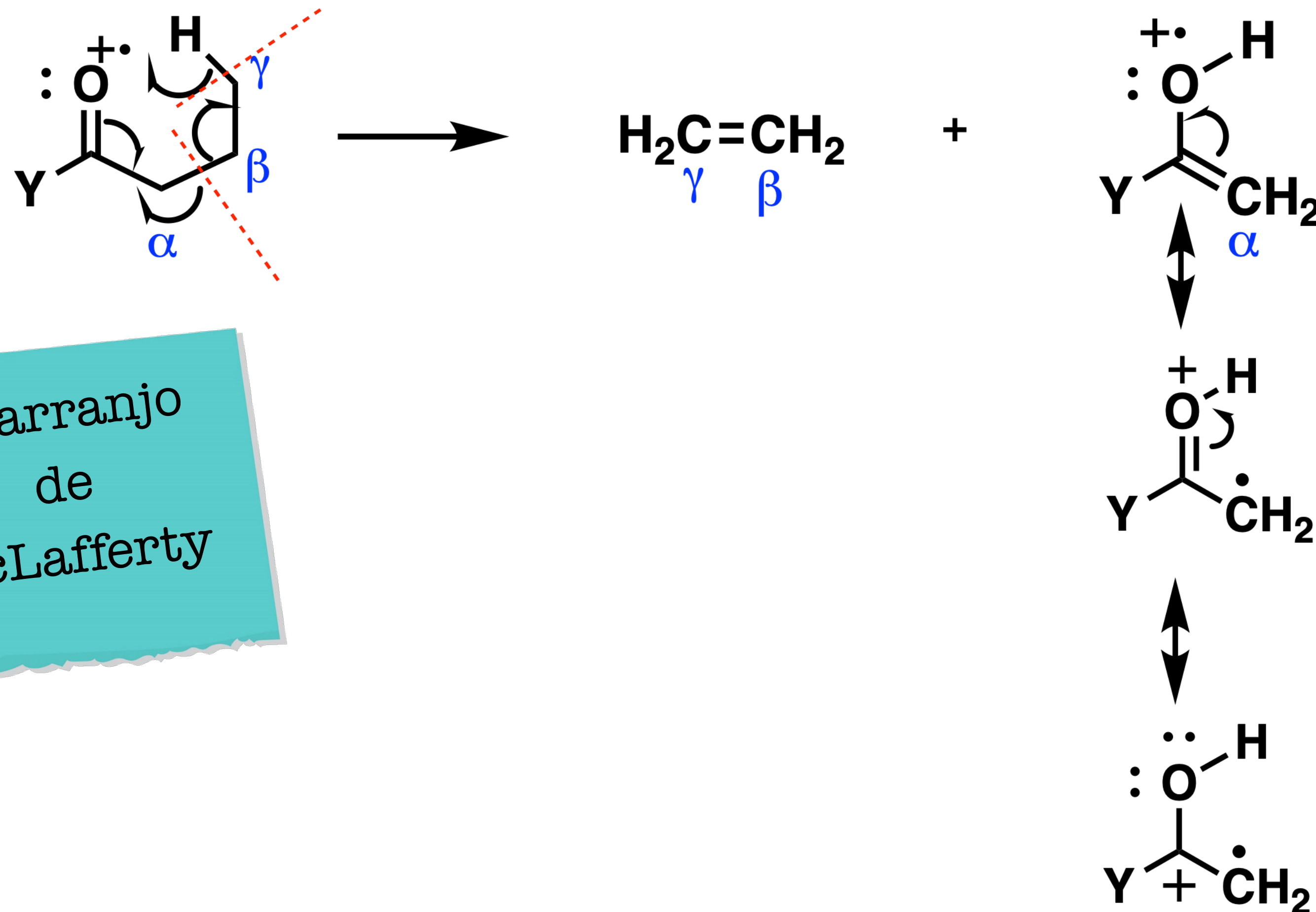


Y = OH ou halogênio  
n = 0,1,2,3



# O Espectro de Massas: Mecanismos de Fragmentação

## 5) Clivagem por rearranjo



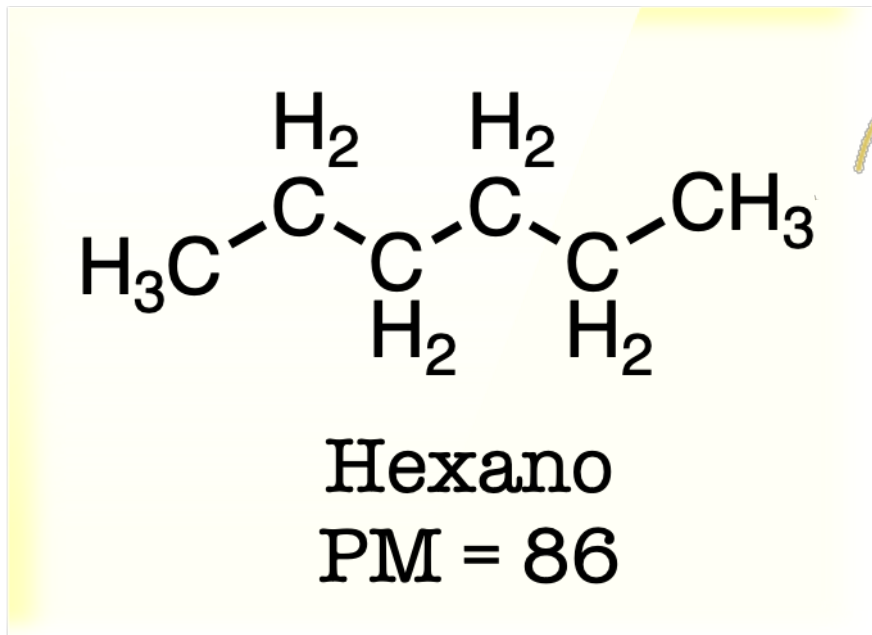
Rearranjo  
de  
McLafferty



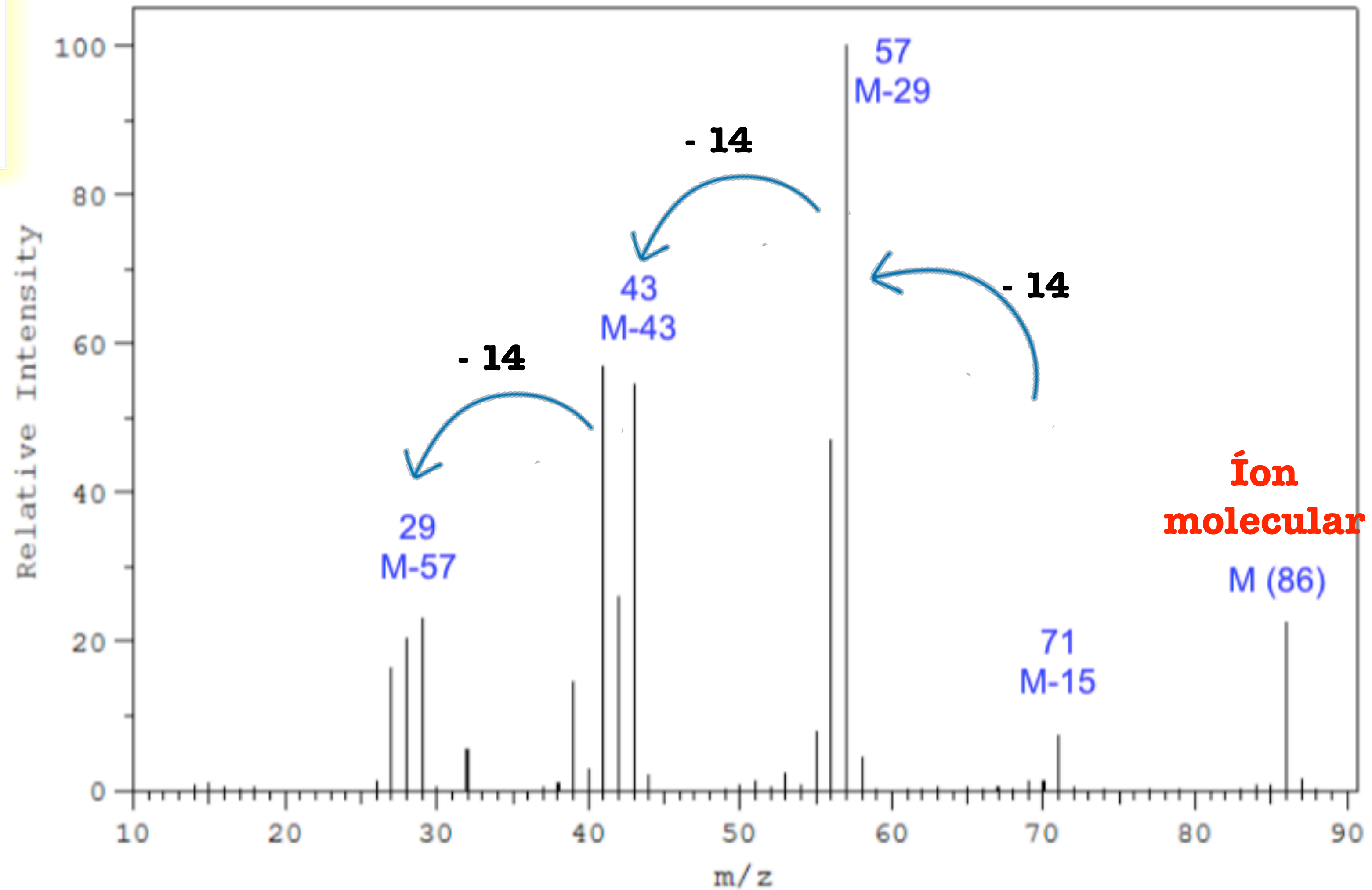
# O Espectro de Massas: Alcanos

- ✓ Íon molecular relativamente intenso
- ✓ Espectro apresenta uma série de picos de fragmentos com  $M-15$  ( $M-CH_3$ ) e depois  $\Delta M = 14$  ( $CH_2$ ).
- ✓ Para cada pico observam-se  $M-1$  e  $M-2$  (perda de H e  $H_2$ )
- ✓ Quanto mais ramificado, menor intensidade do pico do íon molecular

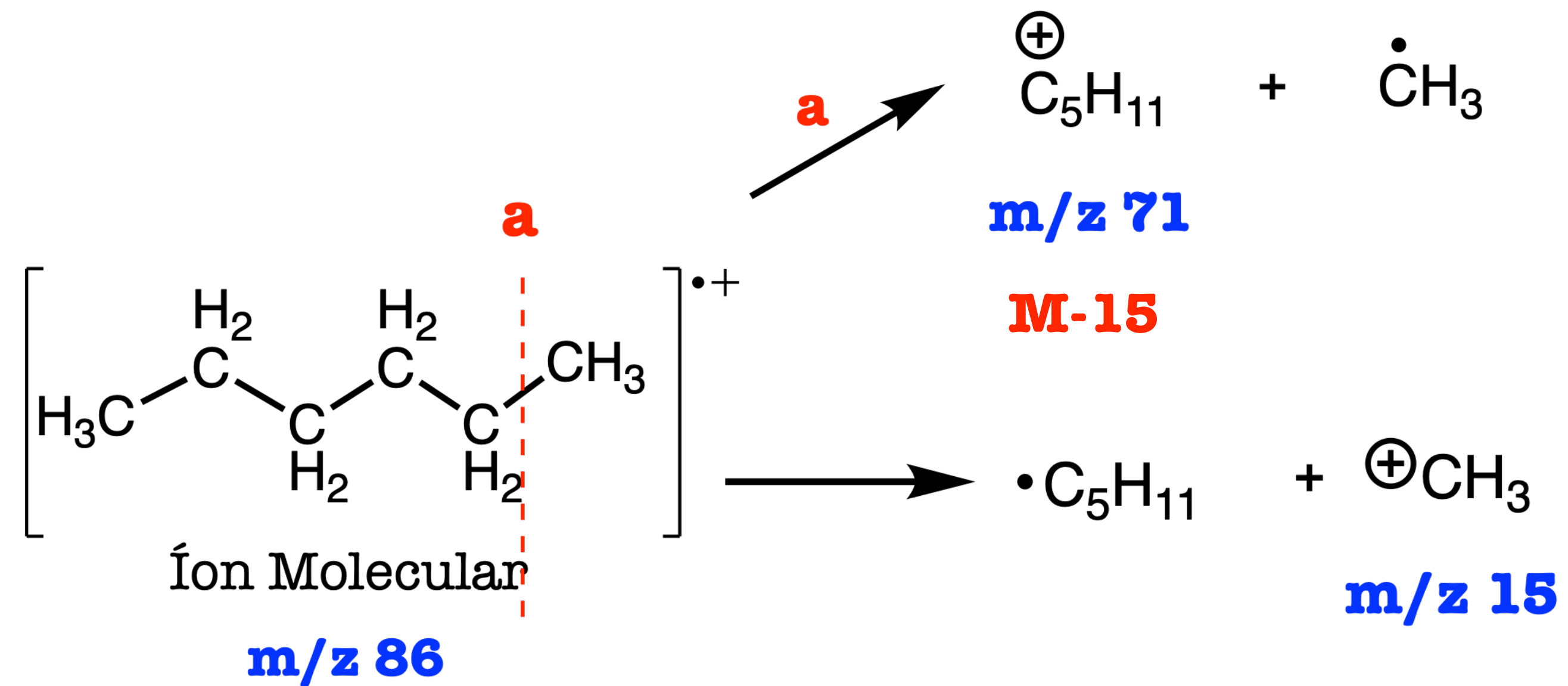
# O Espectro de Massas: Alcanos



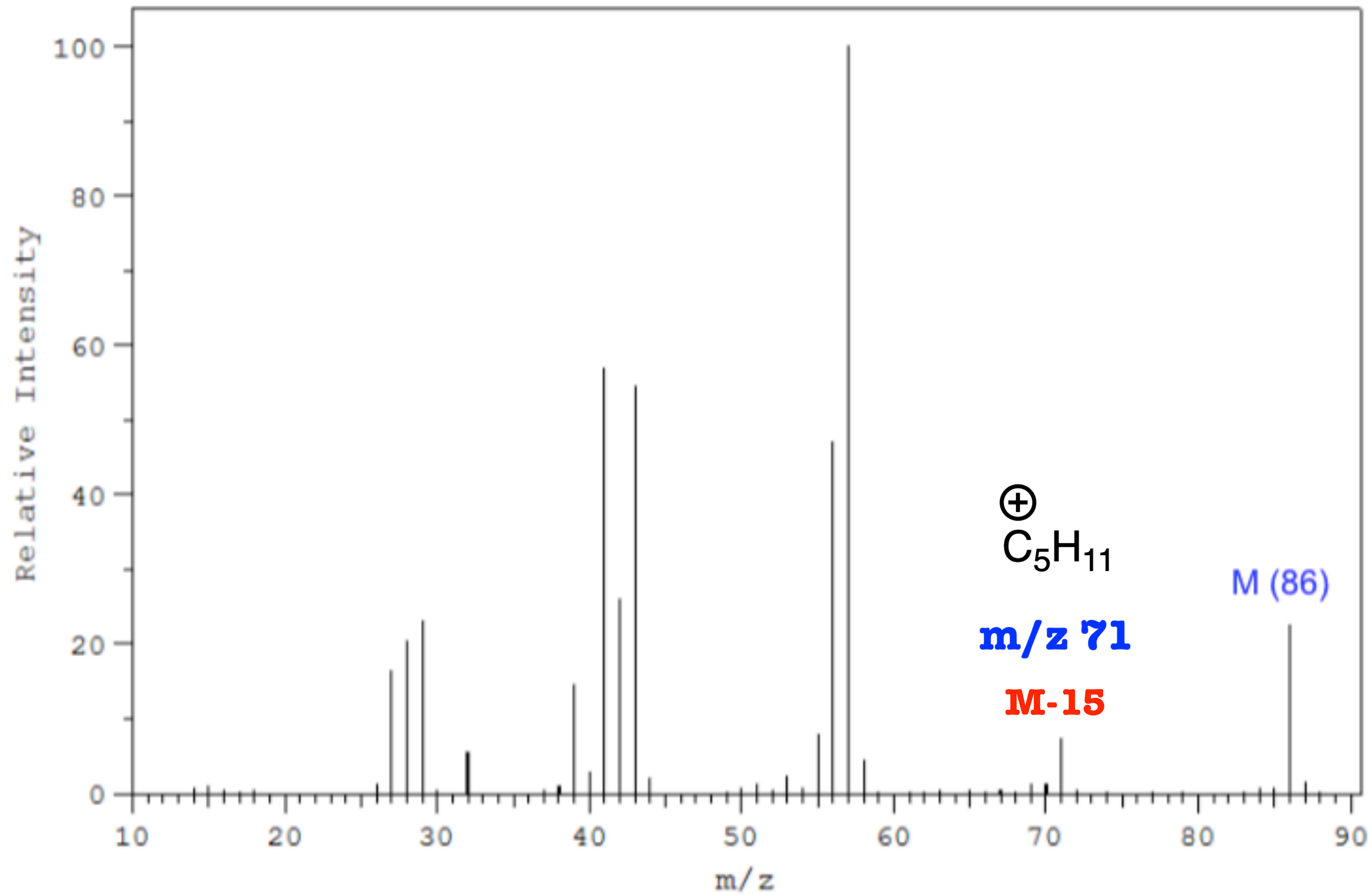
Alcano não-ramificado e acíclico



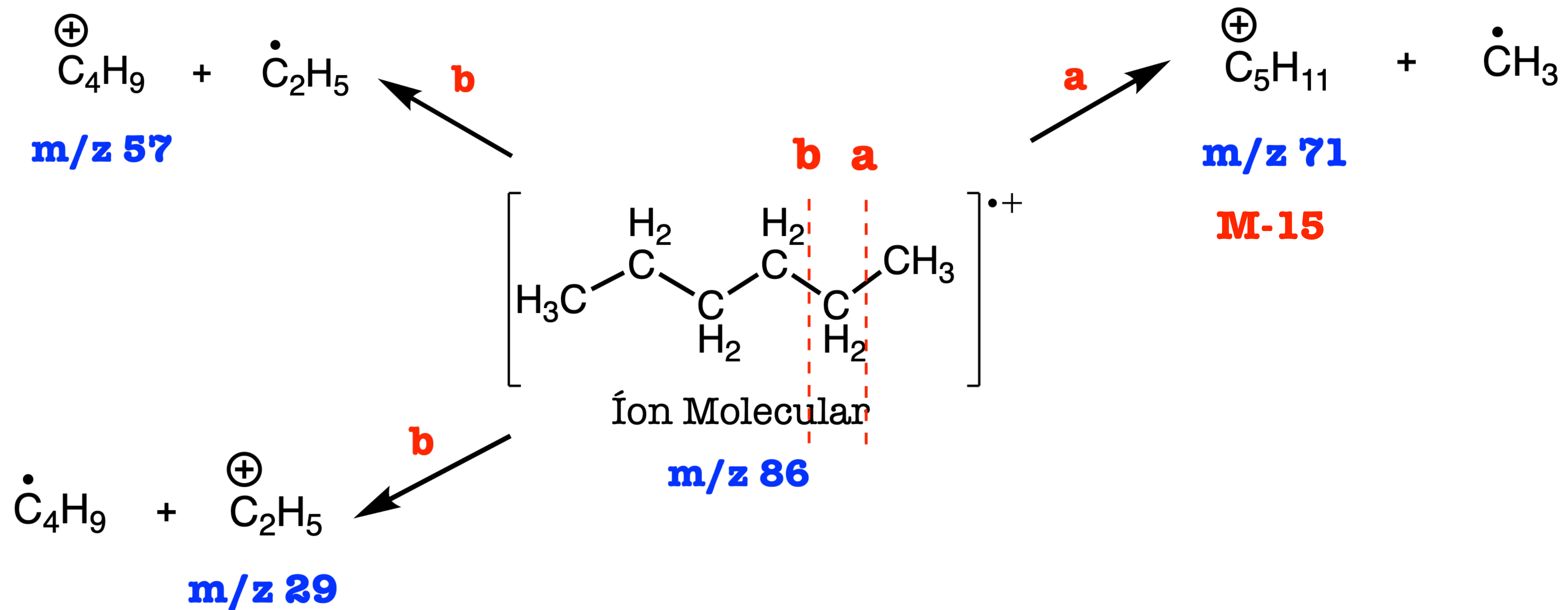
# O Espectro de Massas: Alcanos



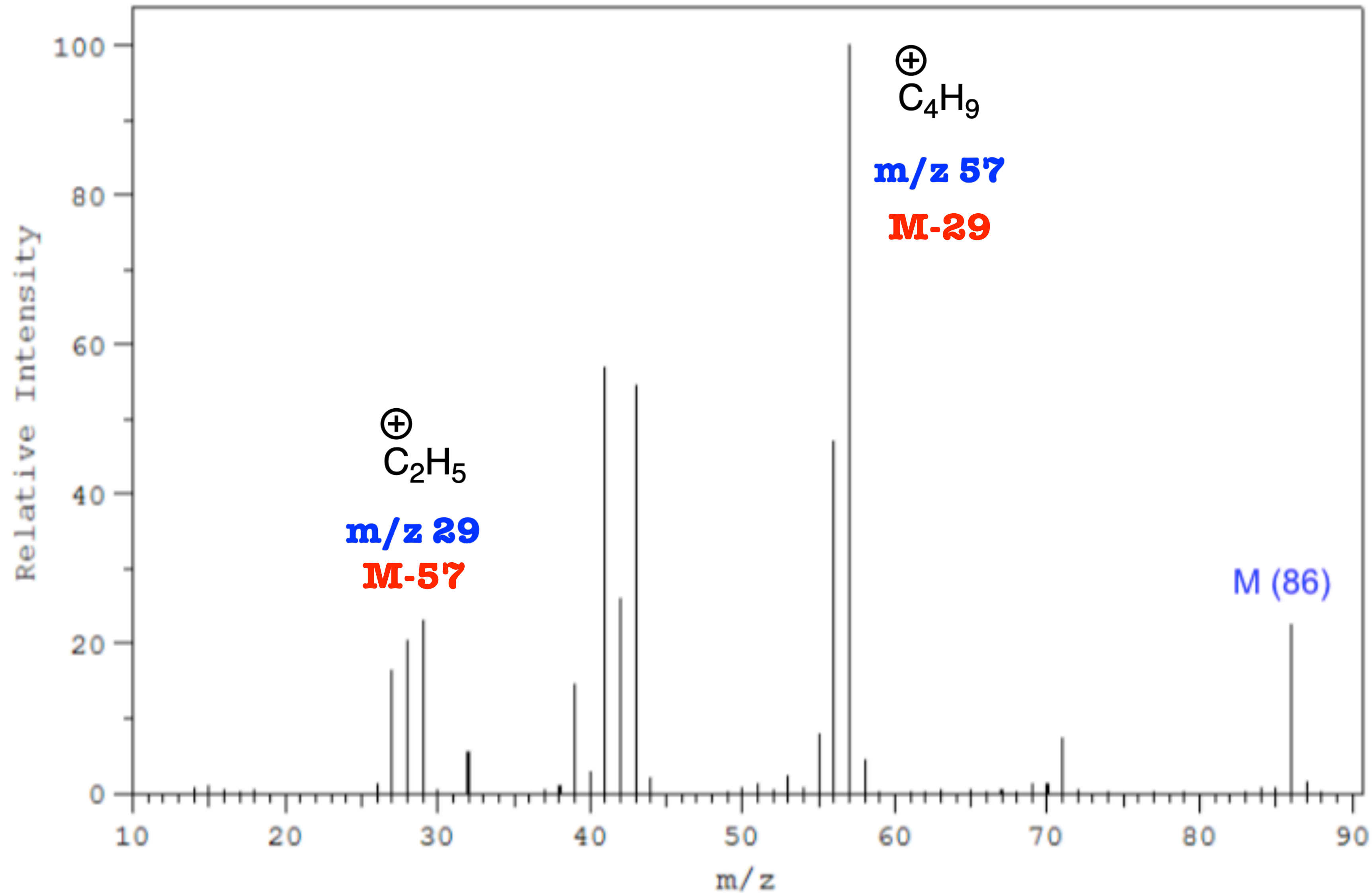
# O Espectro de Massas: Alcanos



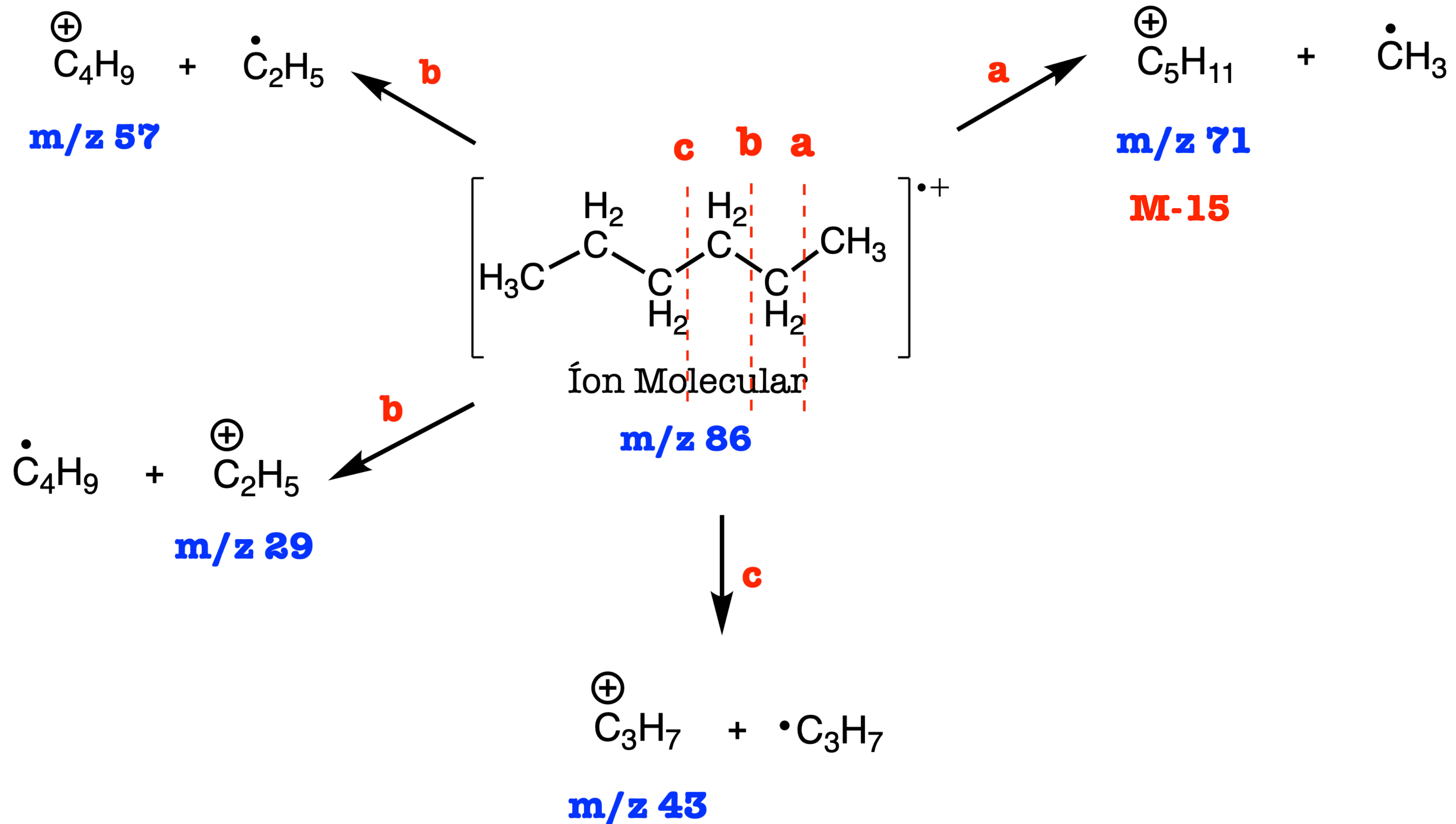
# O Espectro de Massas: Alcanos



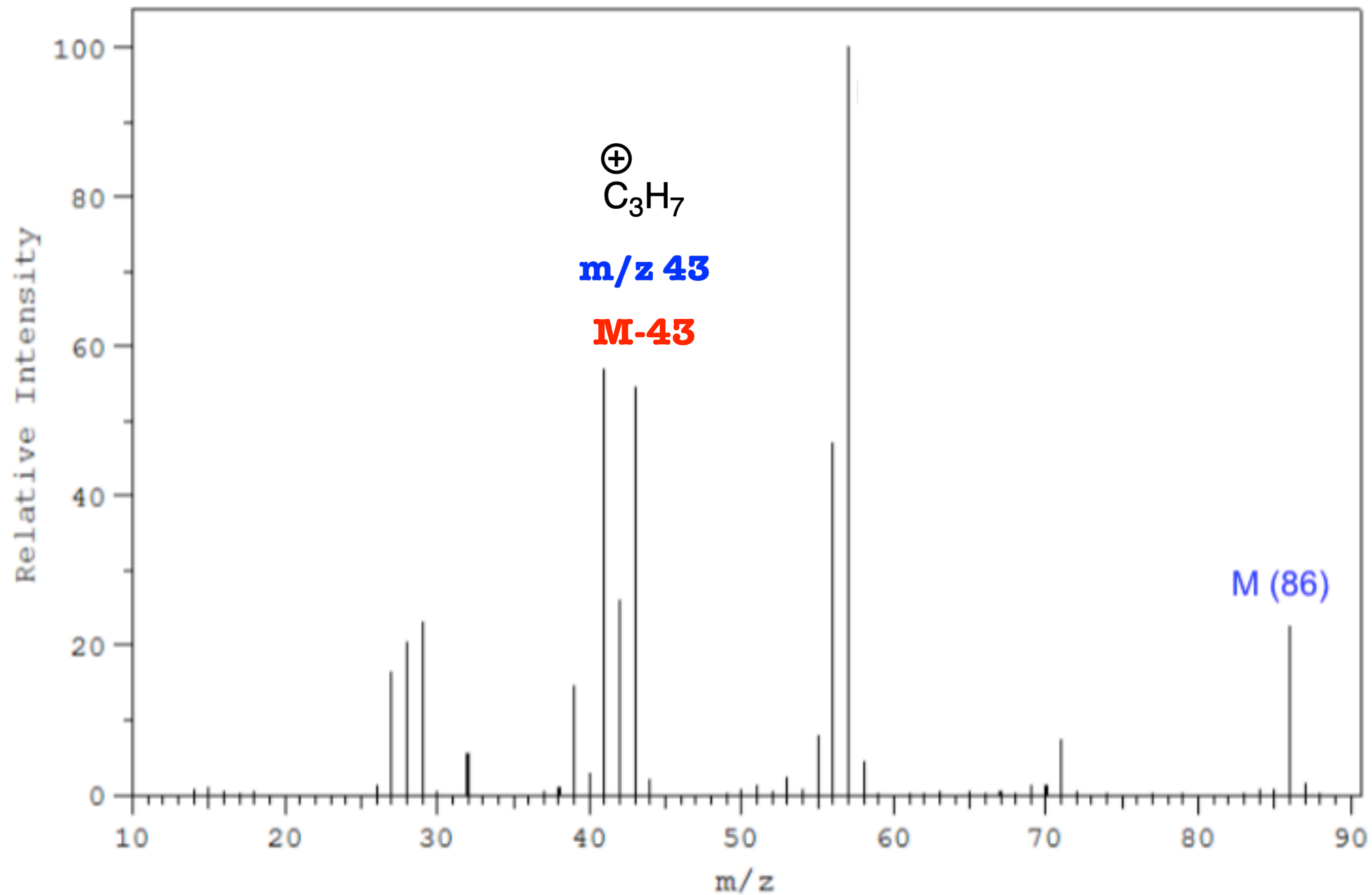
# O Espectro de Massas: Alcanos



# O Espectro de Massas: Alcanos

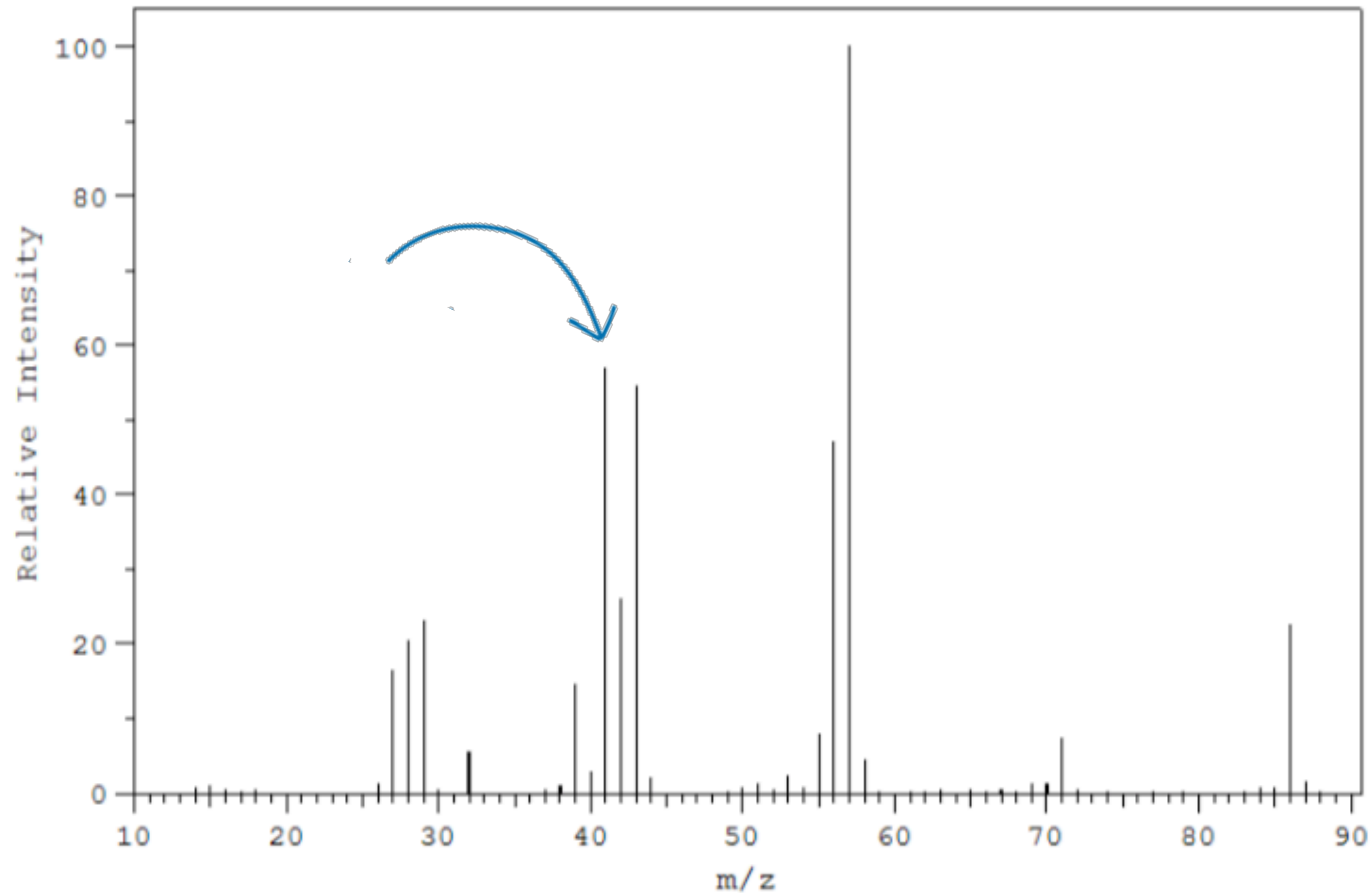
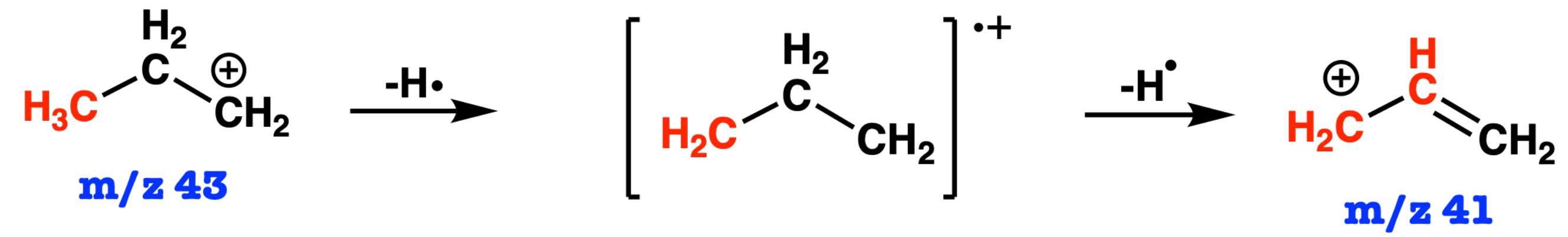


# O Espectro de Massas: Alcanos





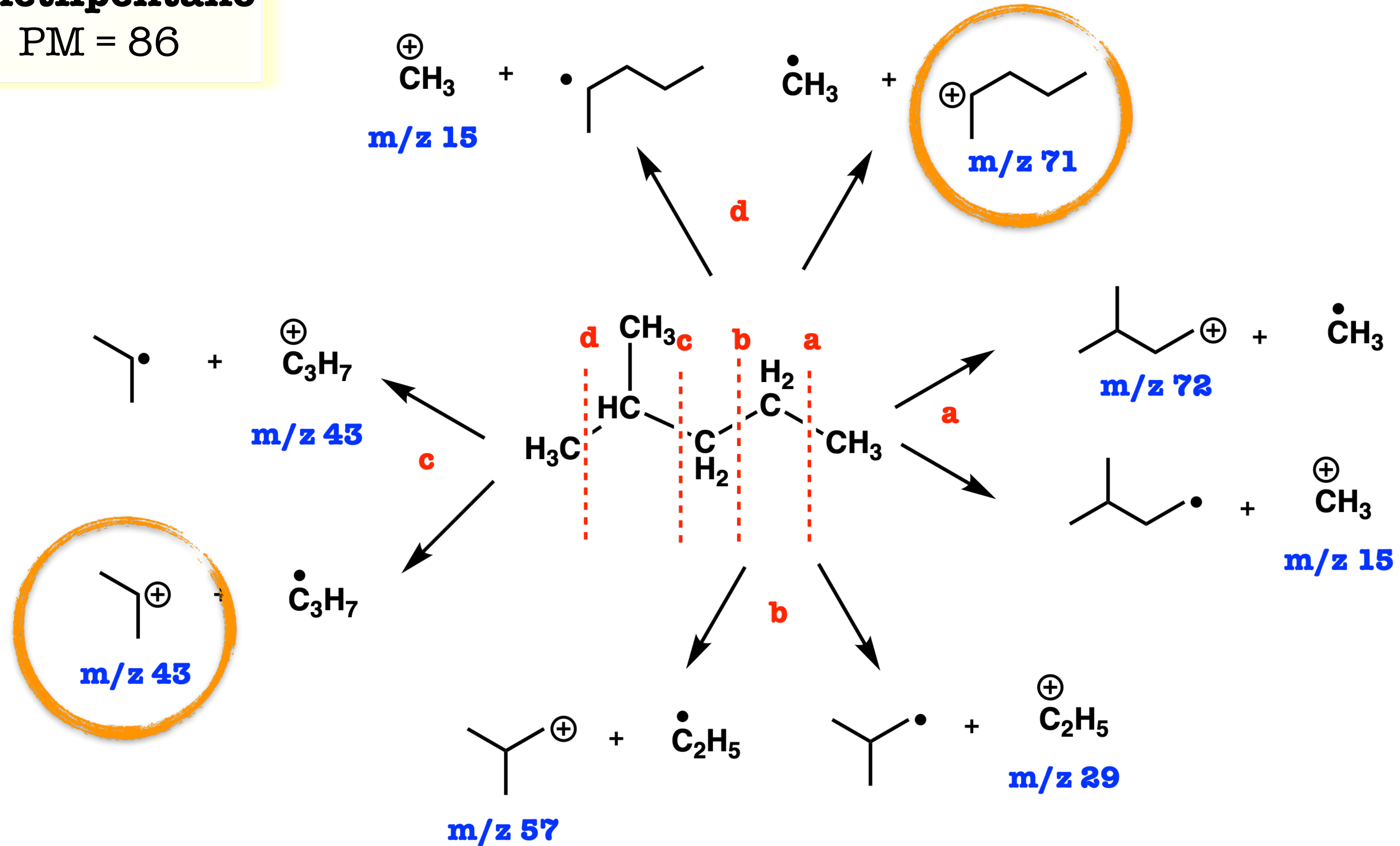
# O Espectro de Massas: Alcanos



# O Espectro de Massas: Alcanos

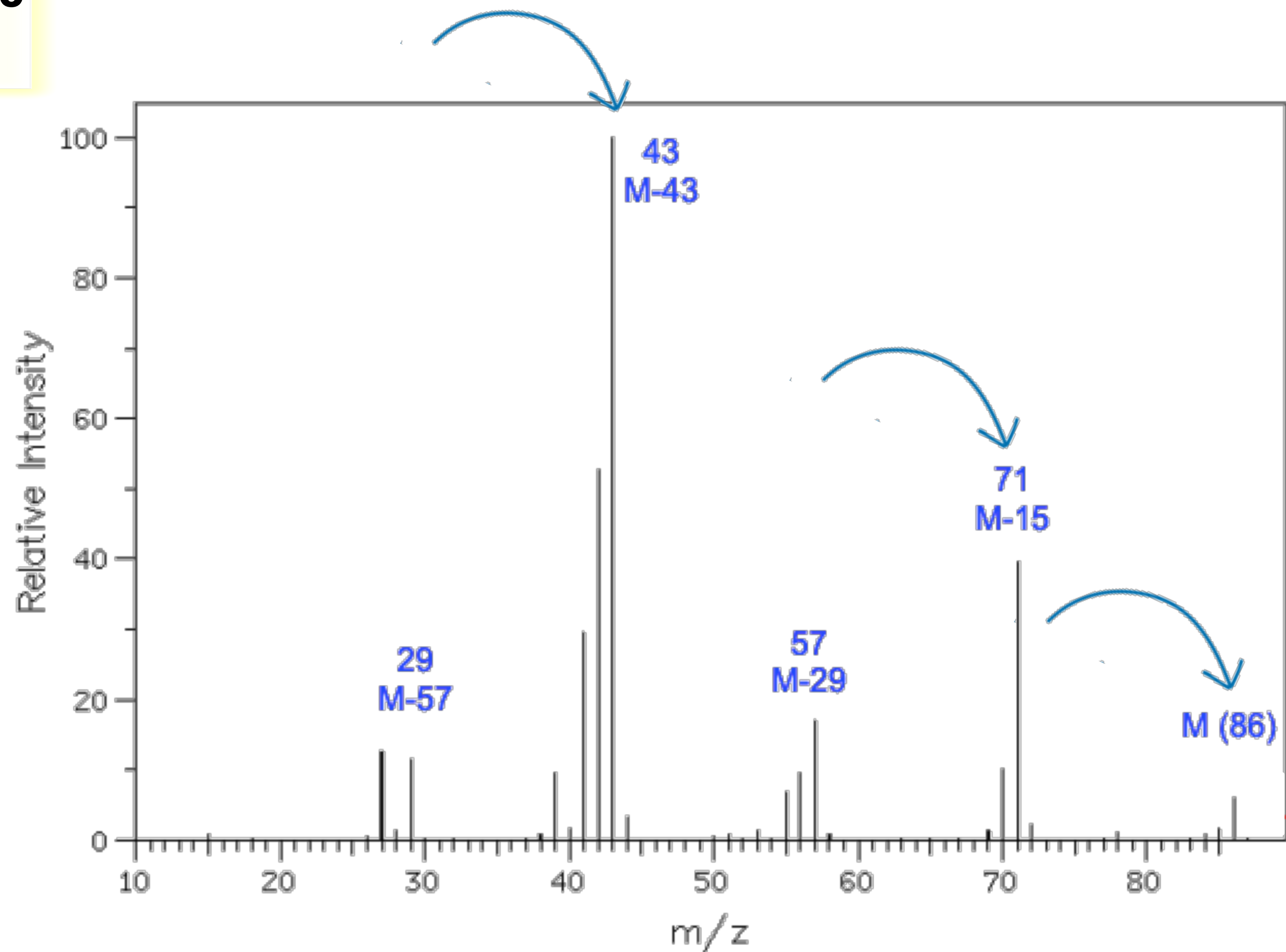
## 2-metilpentano

PM = 86



# O Espectro de Massas: Alcanos

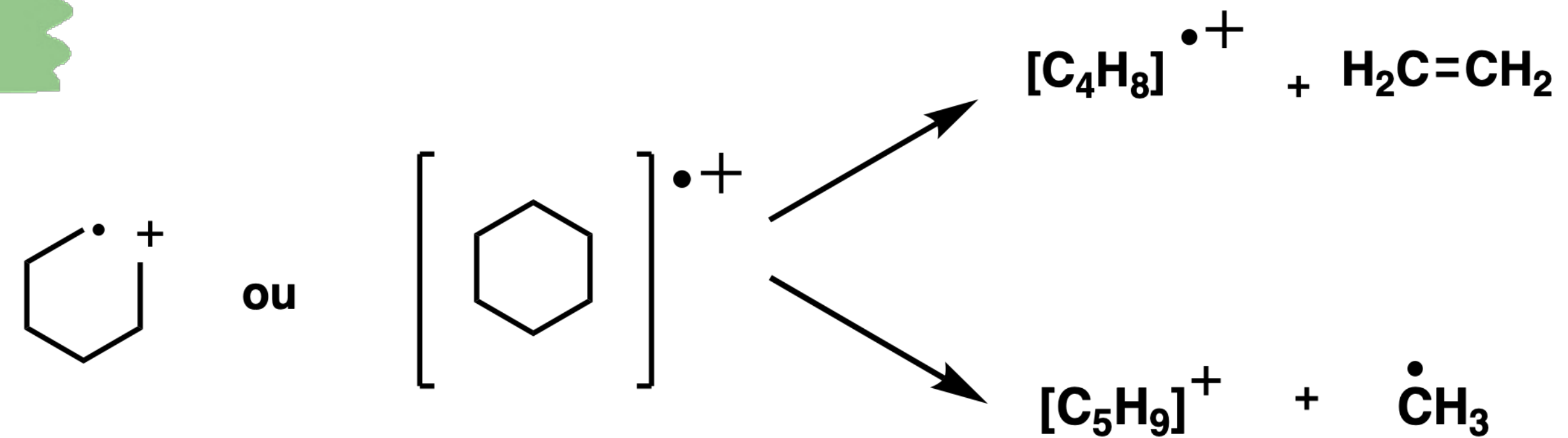
**2-metilpentano**  
PM = 86



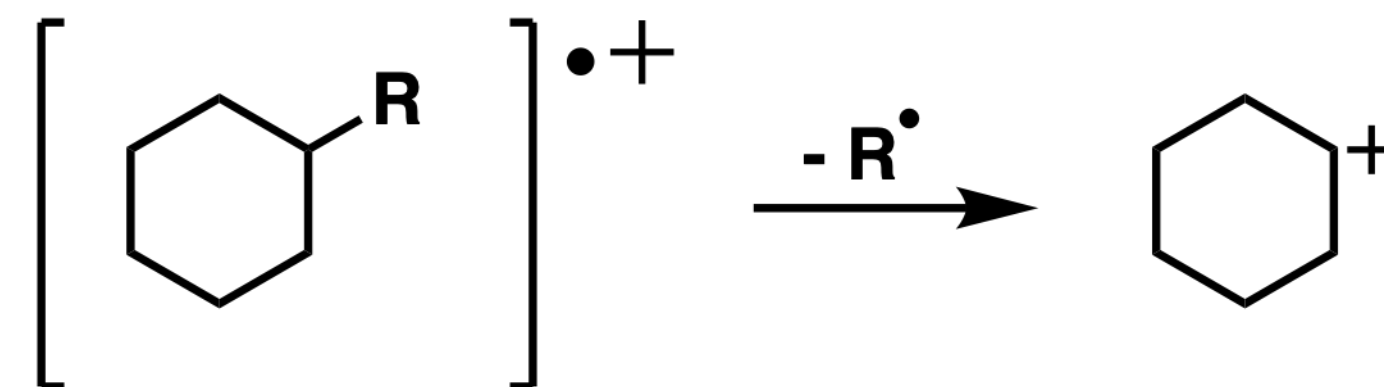
# O Espectro de Massas: Alcanos

## Cicloalcanos

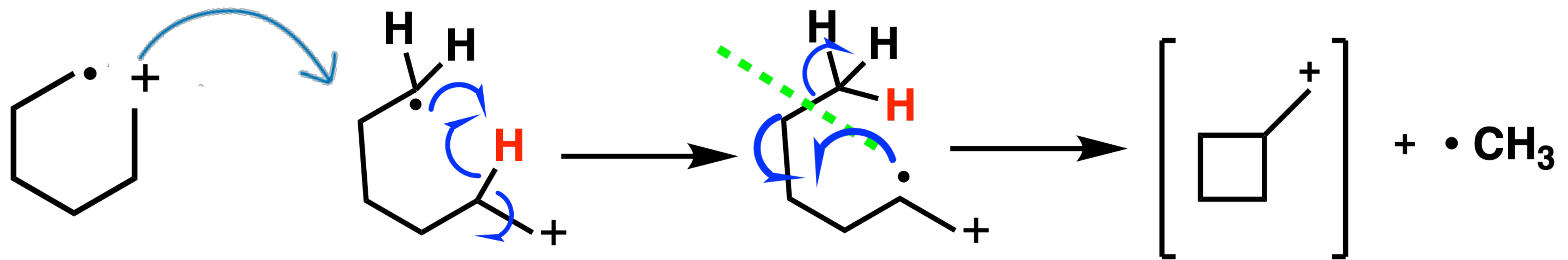
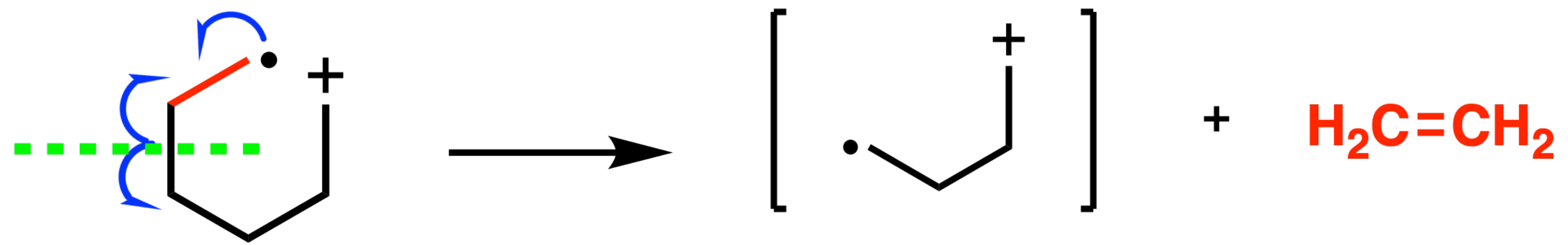
- ✓ Tendem a perder uma unidade neutra (eteno) e um radical metila;



- ✓ Tendem a perder as cadeias laterais



# O Espectro de Massas: Alcanos



ou produtos  
de rearranjo

# O Espectro de Massas: Alquenos

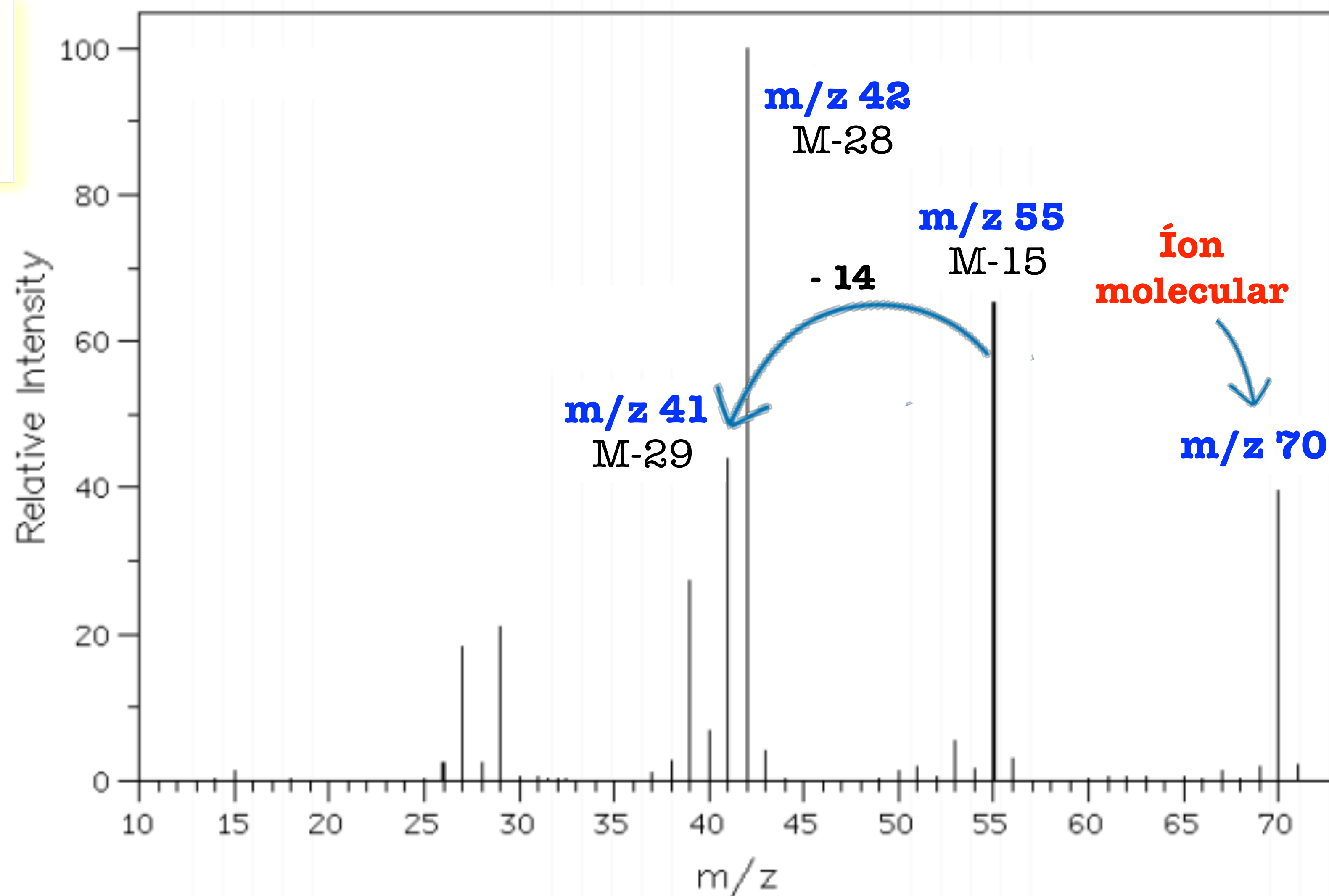
- ✓ Íon molecular relativamente intenso;
- ✓ Espectro apresenta uma série de picos de fragmentos com  $M-15$  e depois  $\Delta M = 14$  ( $\text{CH}_2$ );
- ✓ Pico em  $m/z = 41$  importante em alquenos terminais (carbocátion alílico);
- ✓ Se a cadeia for longa, ocorre McLafferty;

# O Espectro de Massas: Alquenos

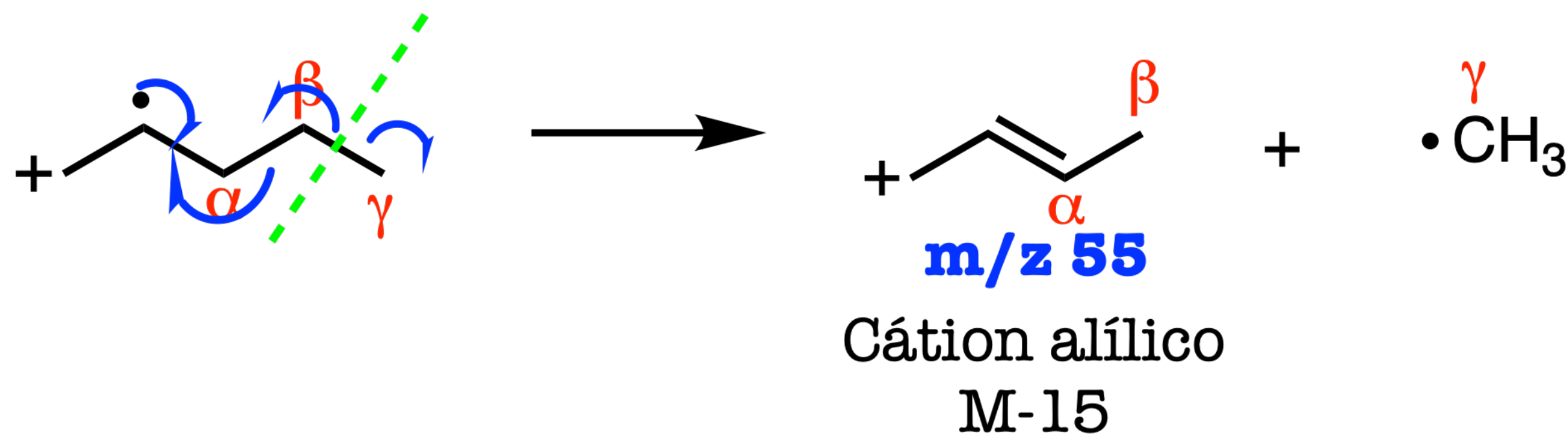
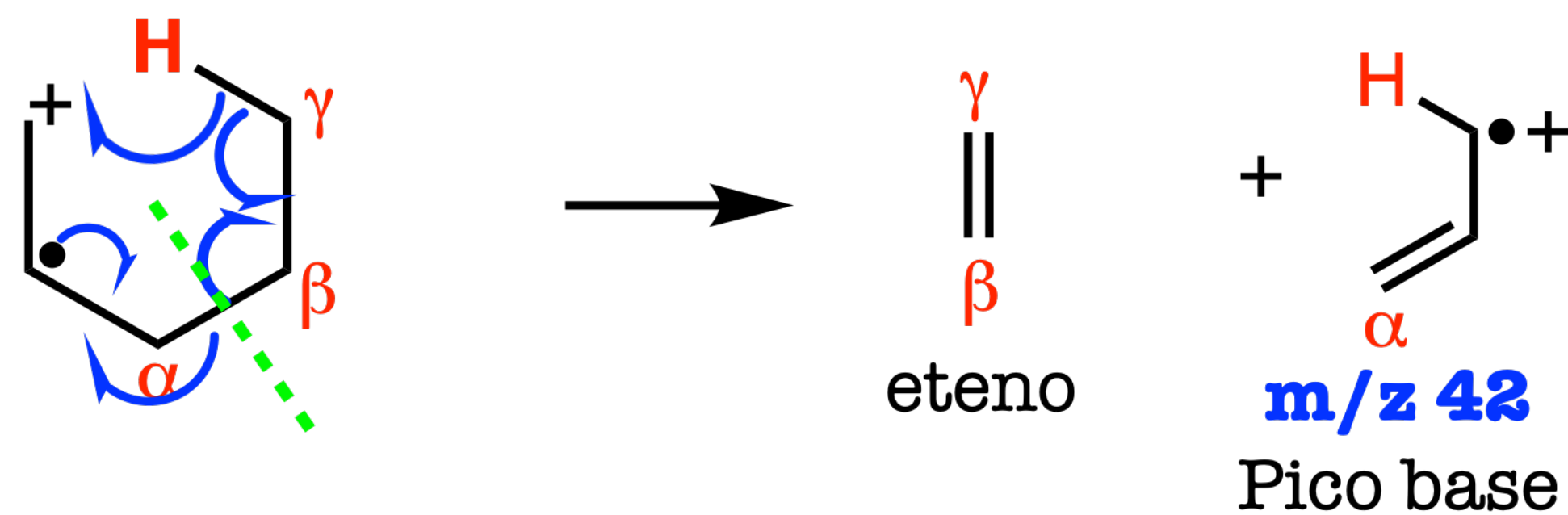
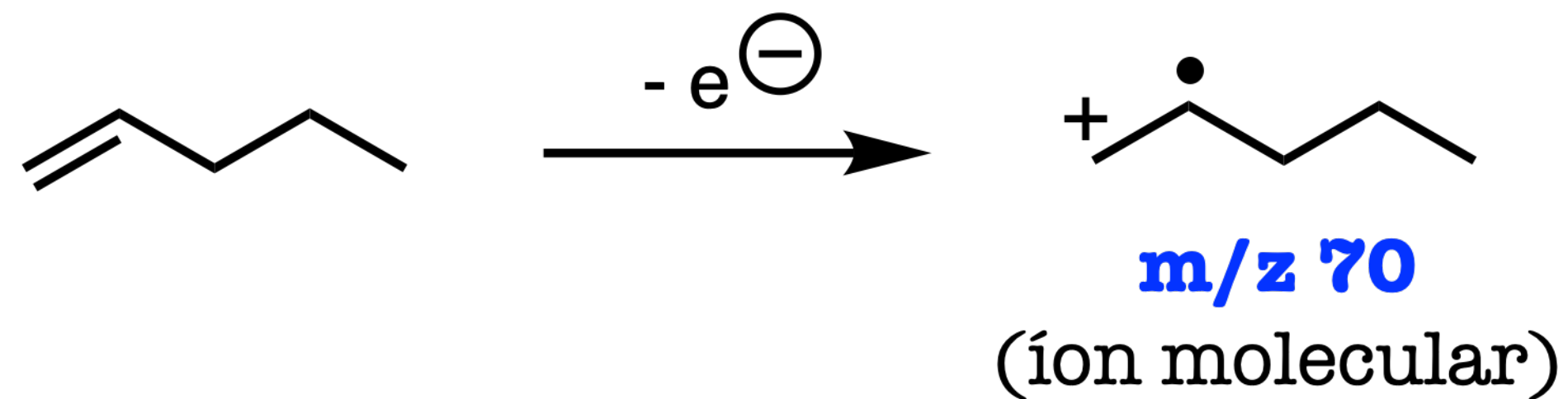


**1-Penteno**

PM = 70



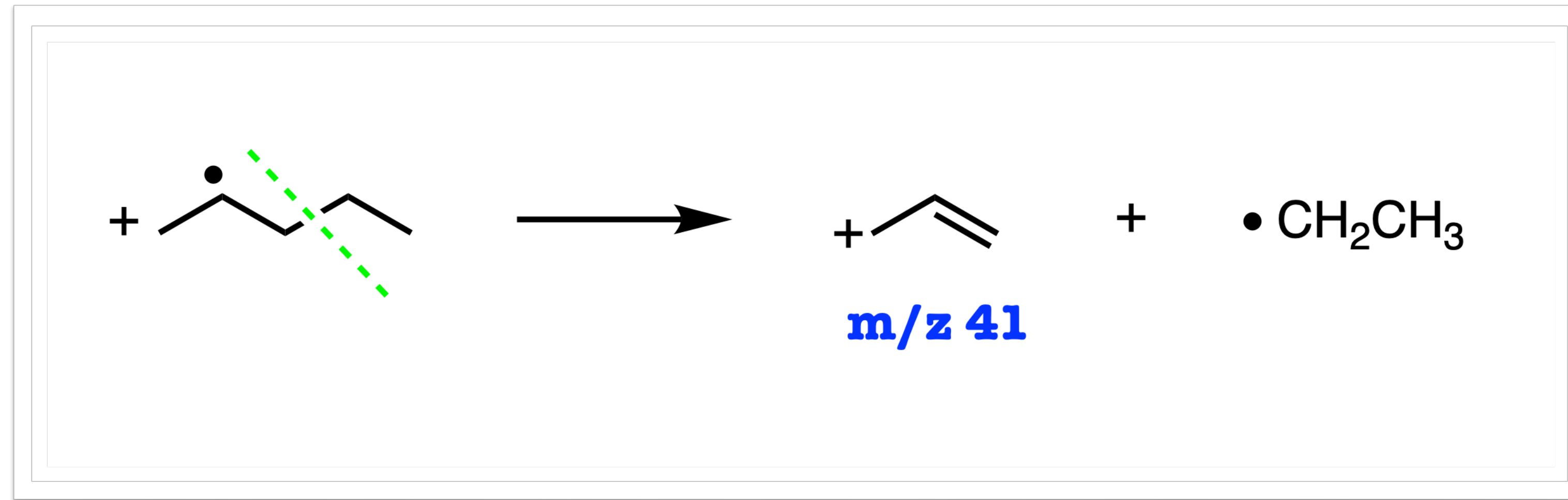
# O Espectro de Massas: Alquenos





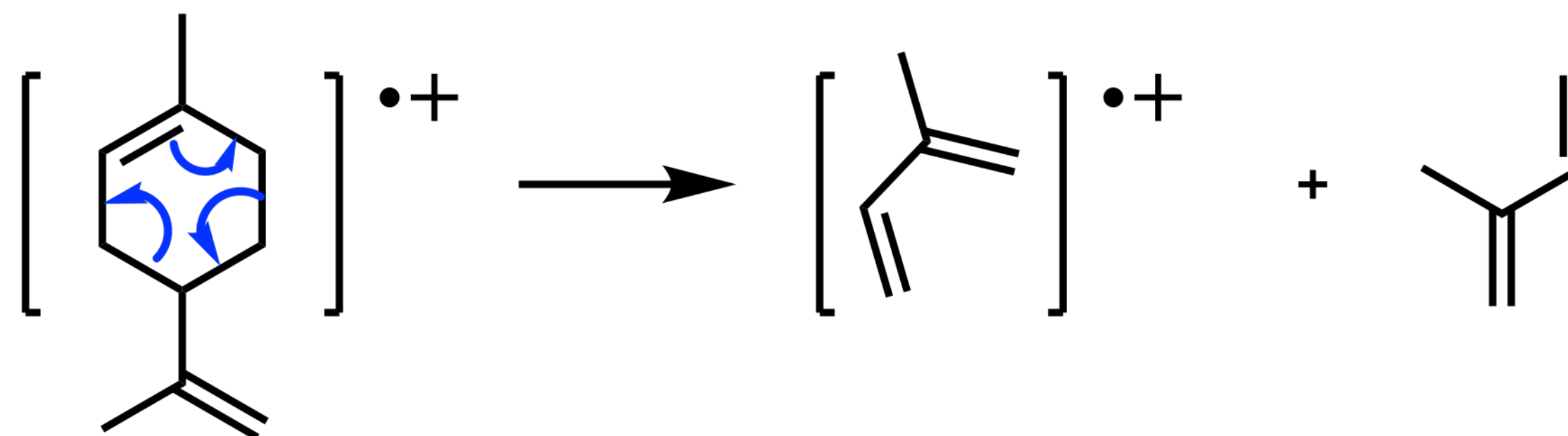
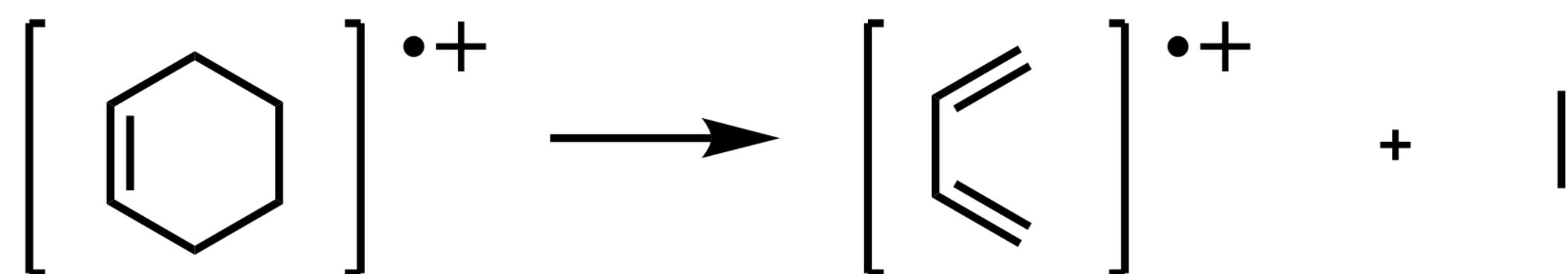
# O Espectro de Massas: Alquenos

---



# O Espectro de Massas: Cicloalquenos

**Retro Diels-Alder**



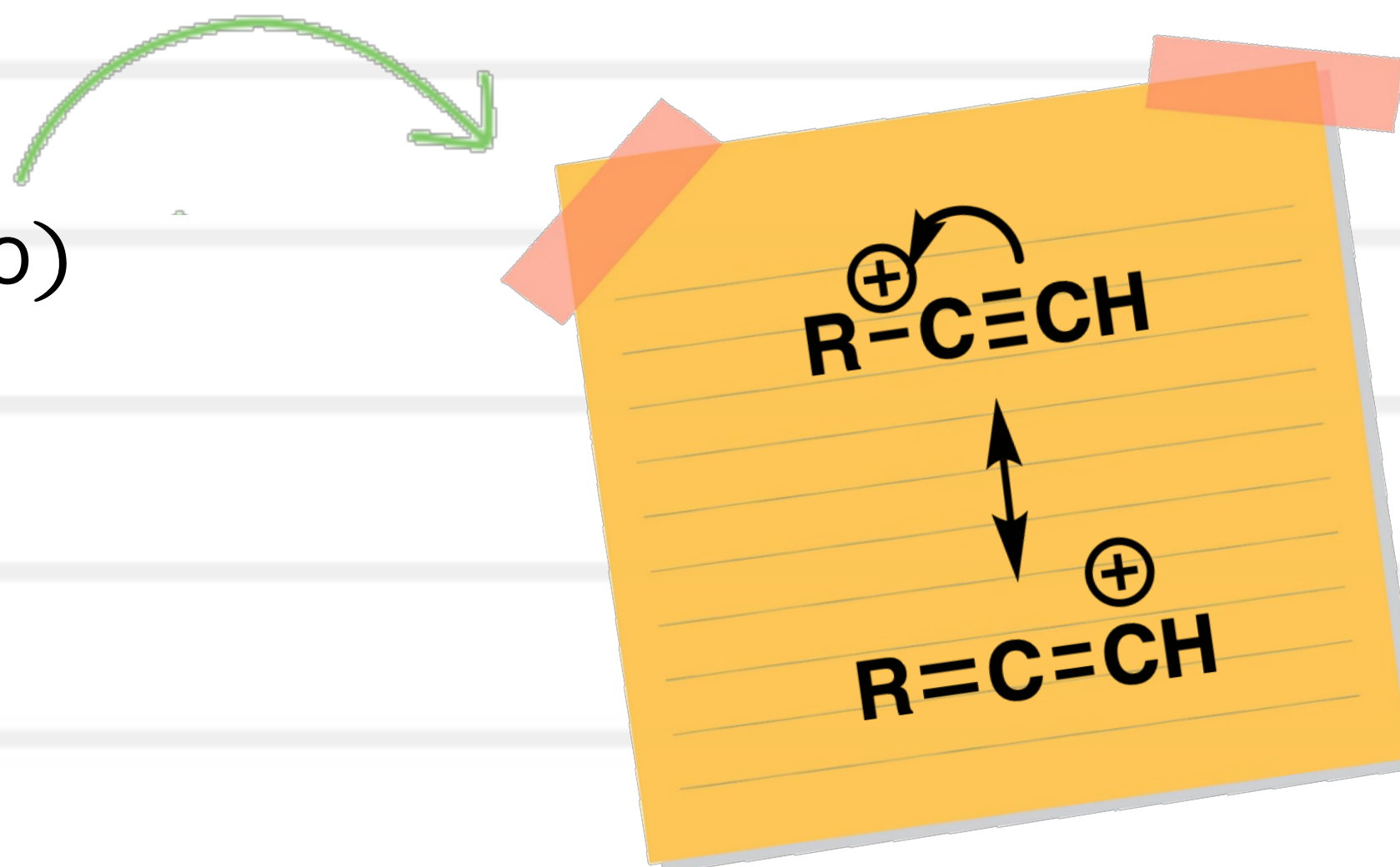
# O Espectro de Massas: Alquinos

✓ Fragmentações similares aos alquenos;

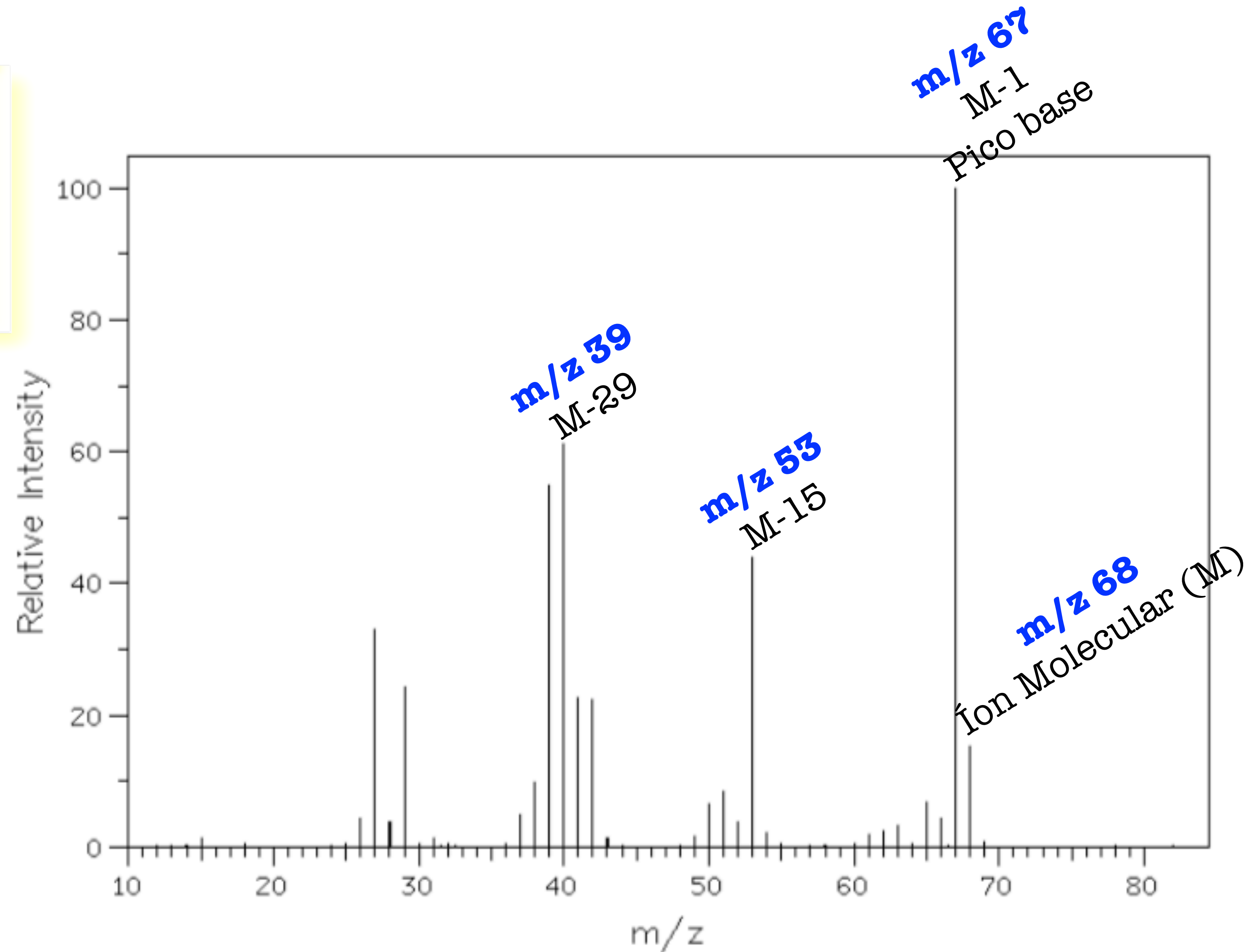
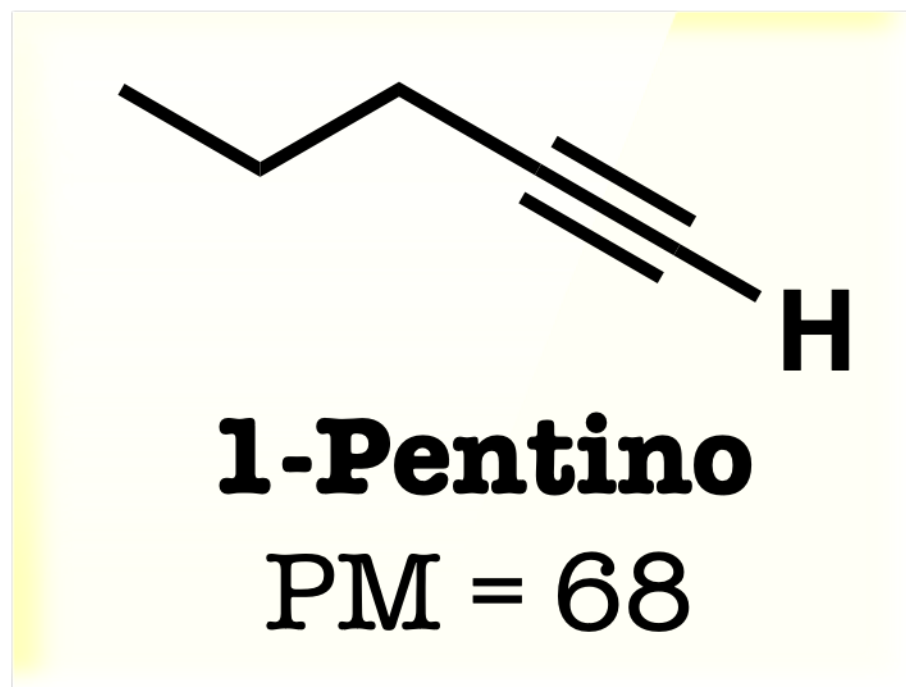
✓ Alquinos terminais:

Fragmento  $M-1$  muito intenso

✓  $m/z = 39$  (cátion propargílico)

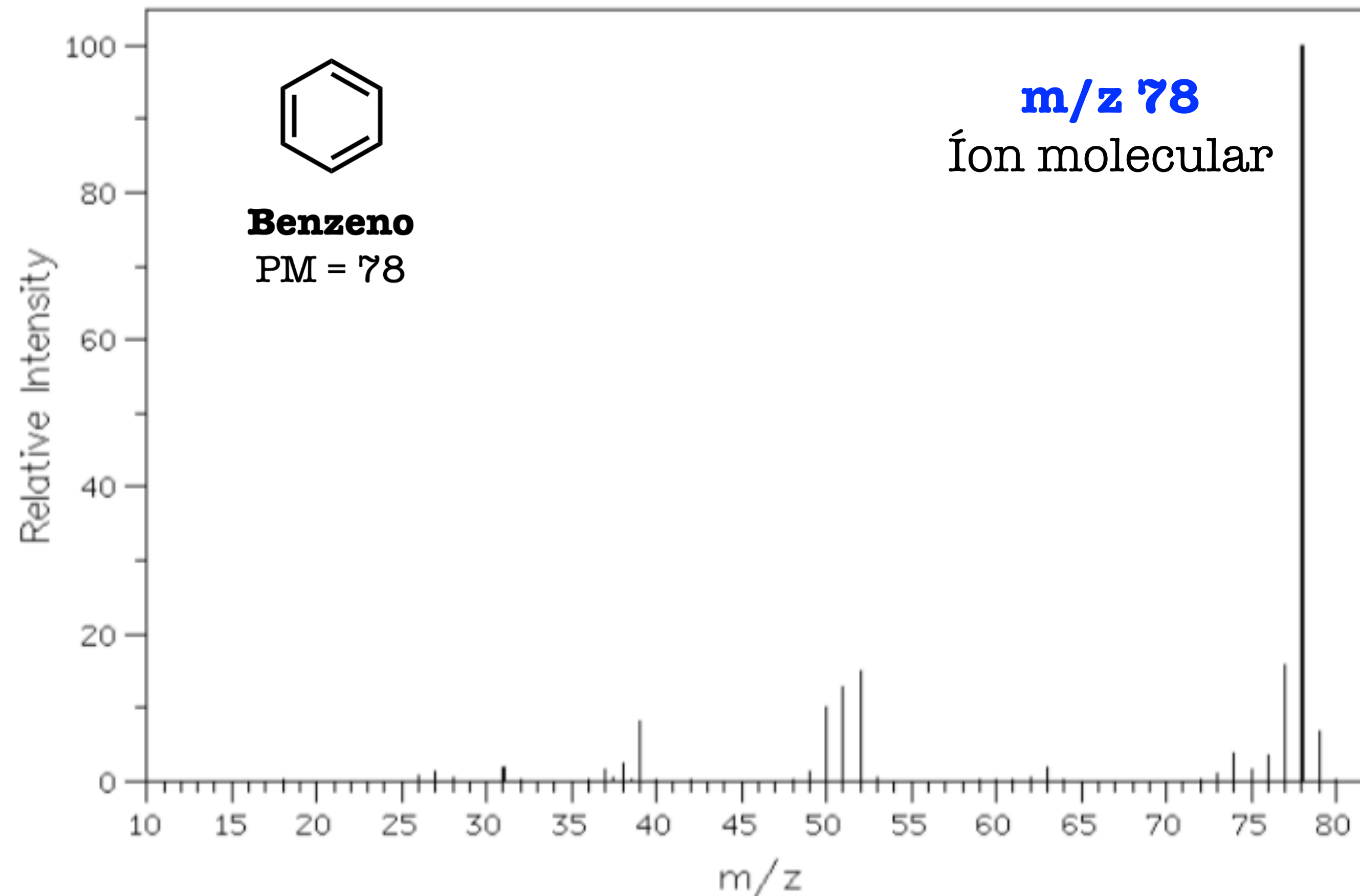


# O Espectro de Massas: Alquinos

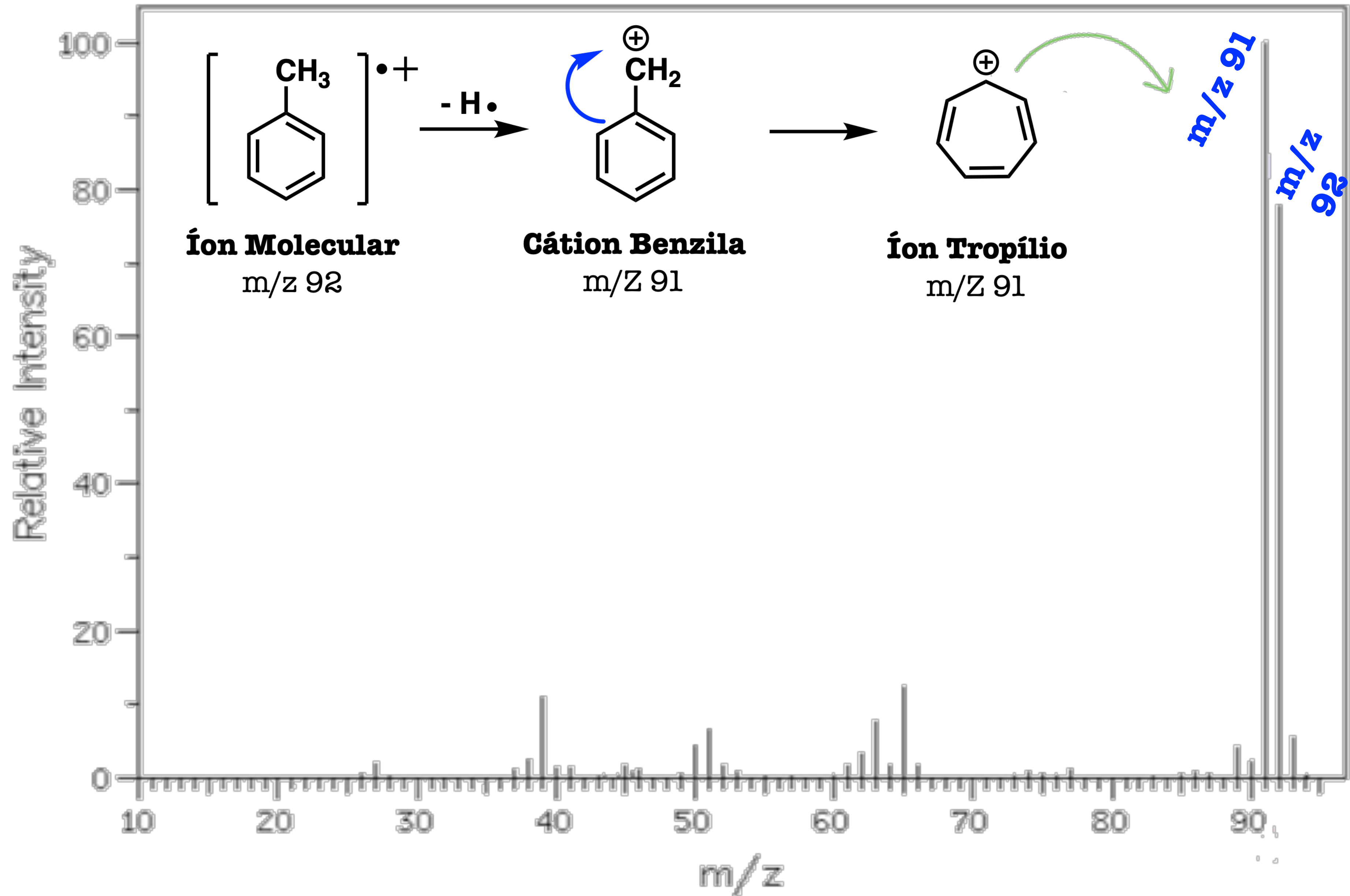
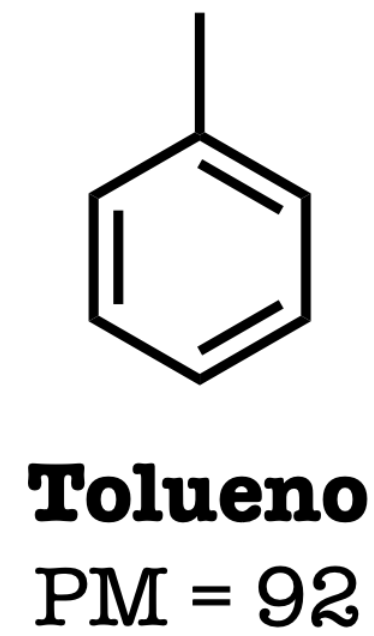


# O Espectro de Massas: Aromáticos

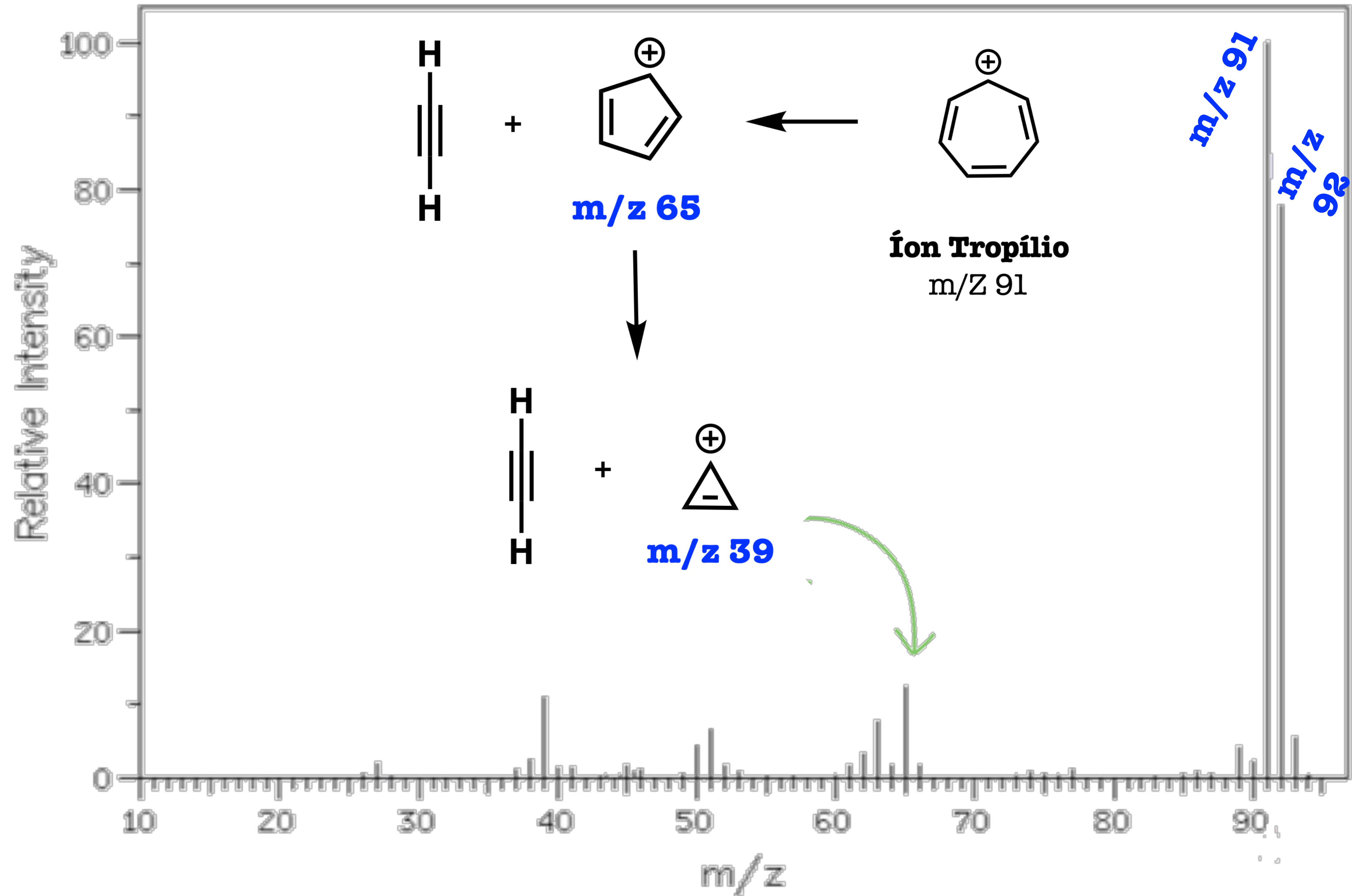
- ✓ Sinal intenso do íon molecular ( $M^+$ );
- ✓ Alquilbenzenos: forte sinal  $M-1$  (íon Tropílio);
- ✓ Substituintes maiores que propila podem gerar rearranjo de McLafferty



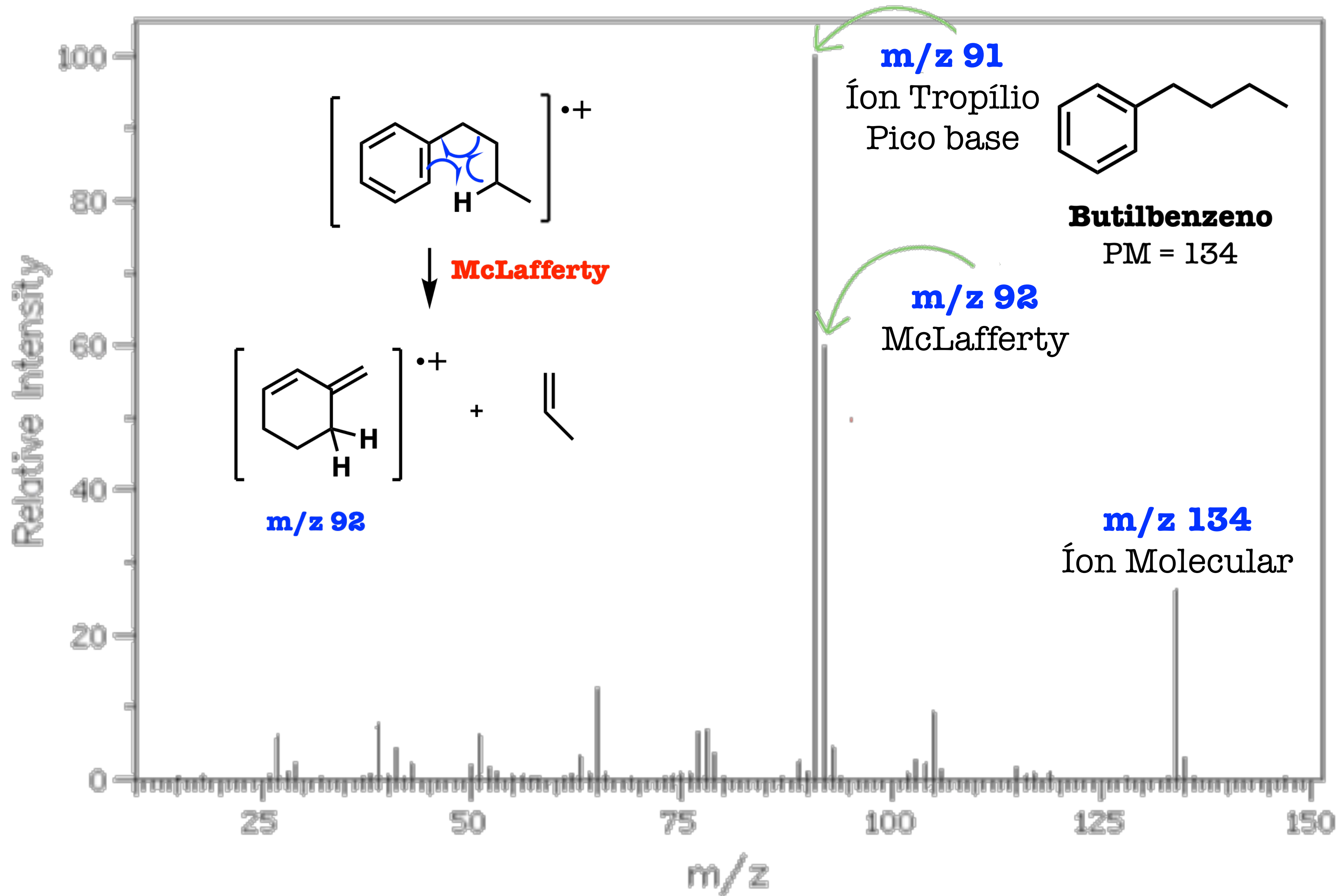
# O Espectro de Massas: Aromáticos



# O Espectro de Massas: Aromáticos



# O Espectro de Massas: Aromáticos



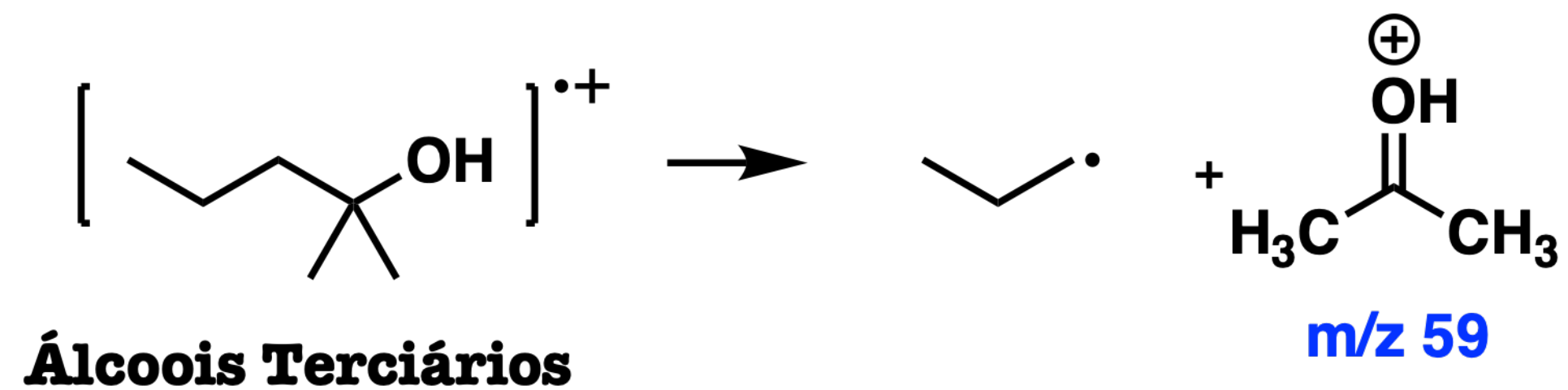
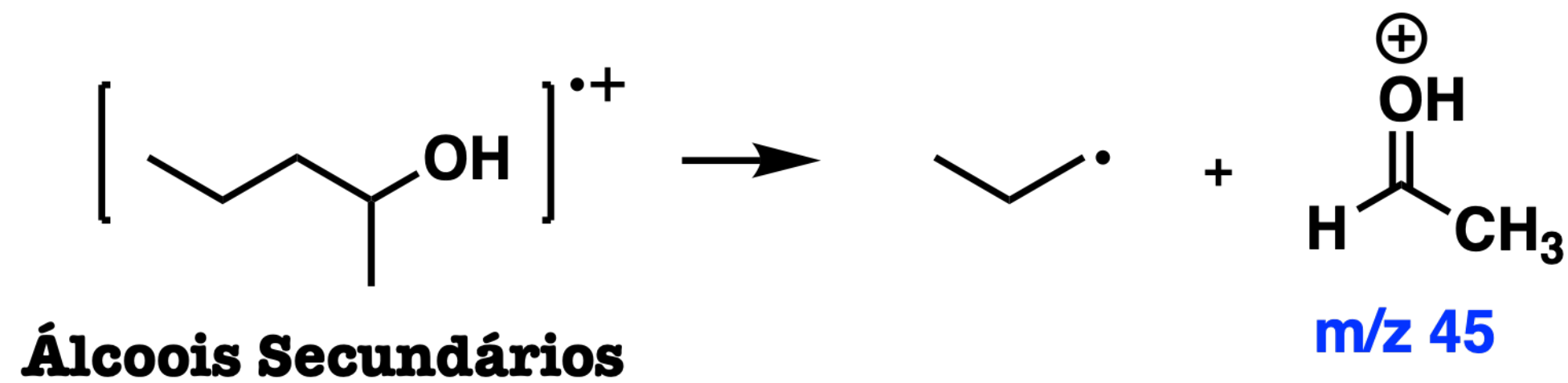
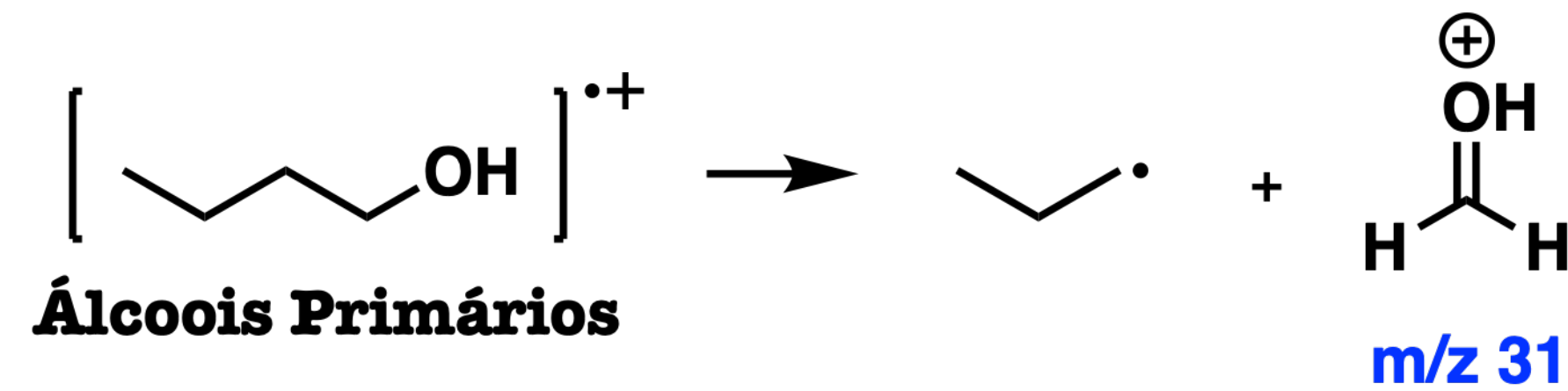
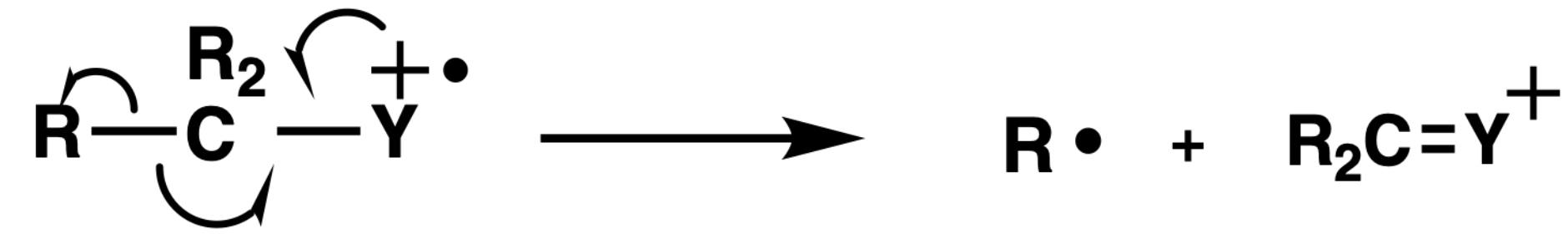


# O Espectro de Massas: Álcoois

- ✓ Sinal do  $M^+$  é fraco ou inexistente (exceto para álcoois benzílicos);
- ✓ Fragmentações por clivagem alfa;
- ✓ Desidratação ( $M-18$ );
- ✓ Álcoois com 4 carbonos ou mais: Desidratação + perda de  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ;
- ✓ Álcoois cíclicos desidratam por pelo menos três tipos diferentes de mecanismos;
- ✓ Álcoois Benzílicos: Formação de hidroxitropílio e posterior fragmentação até  $\text{C}_6\text{H}_5^+$ .

# O Espectro de Massas: Álcoois

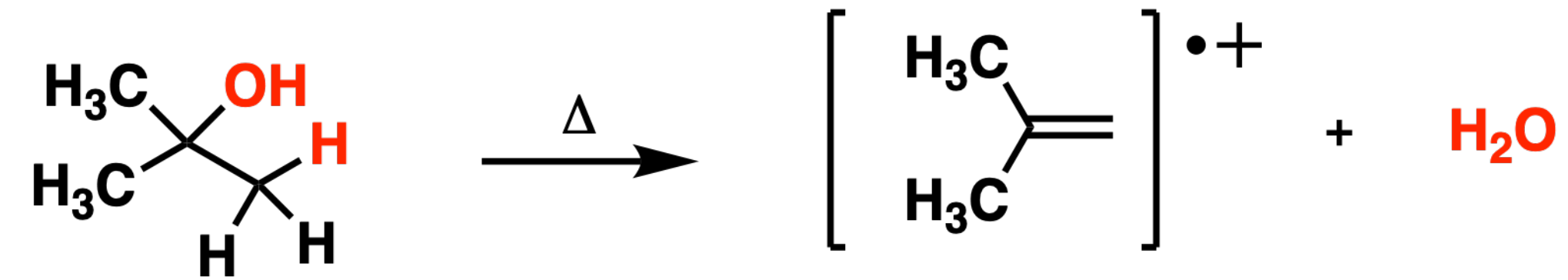
## Clivagem $\alpha$



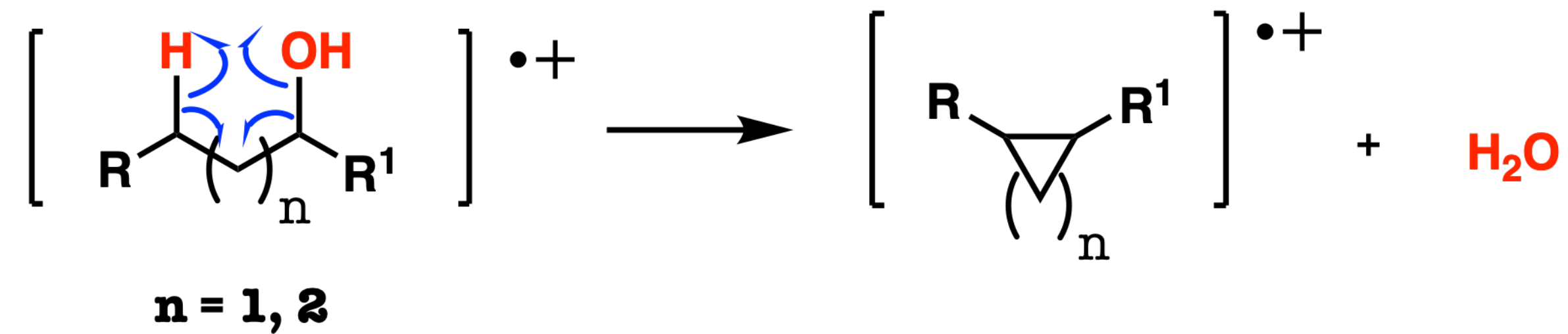
# O Espectro de Massas: Álcoois

## Desidratação

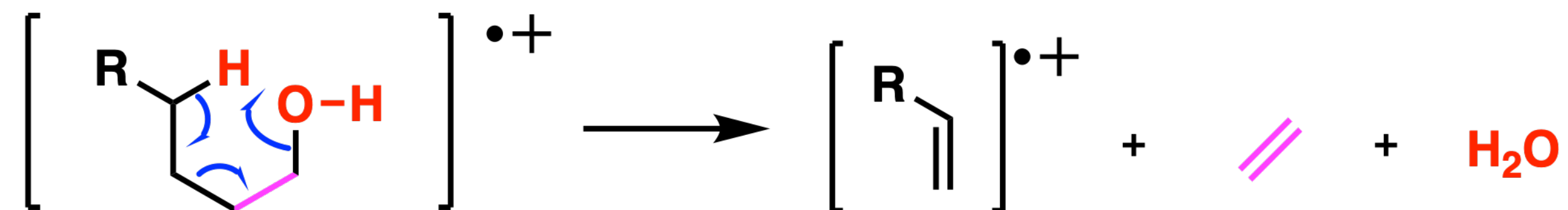
### Eliminação 1,2



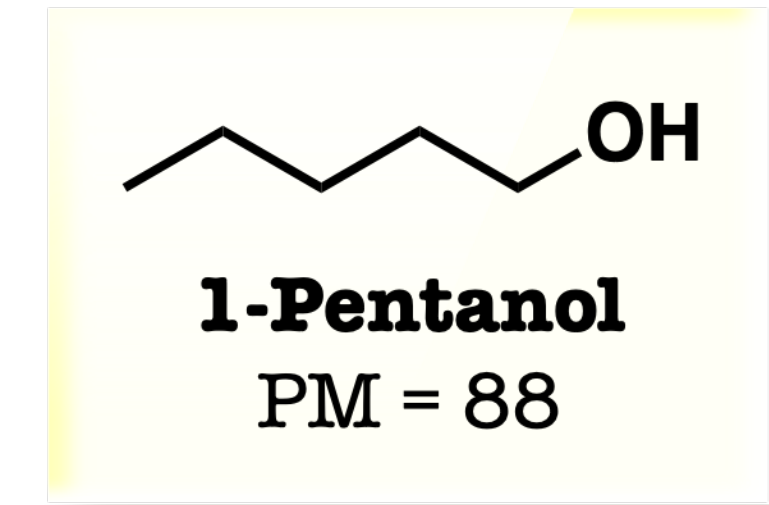
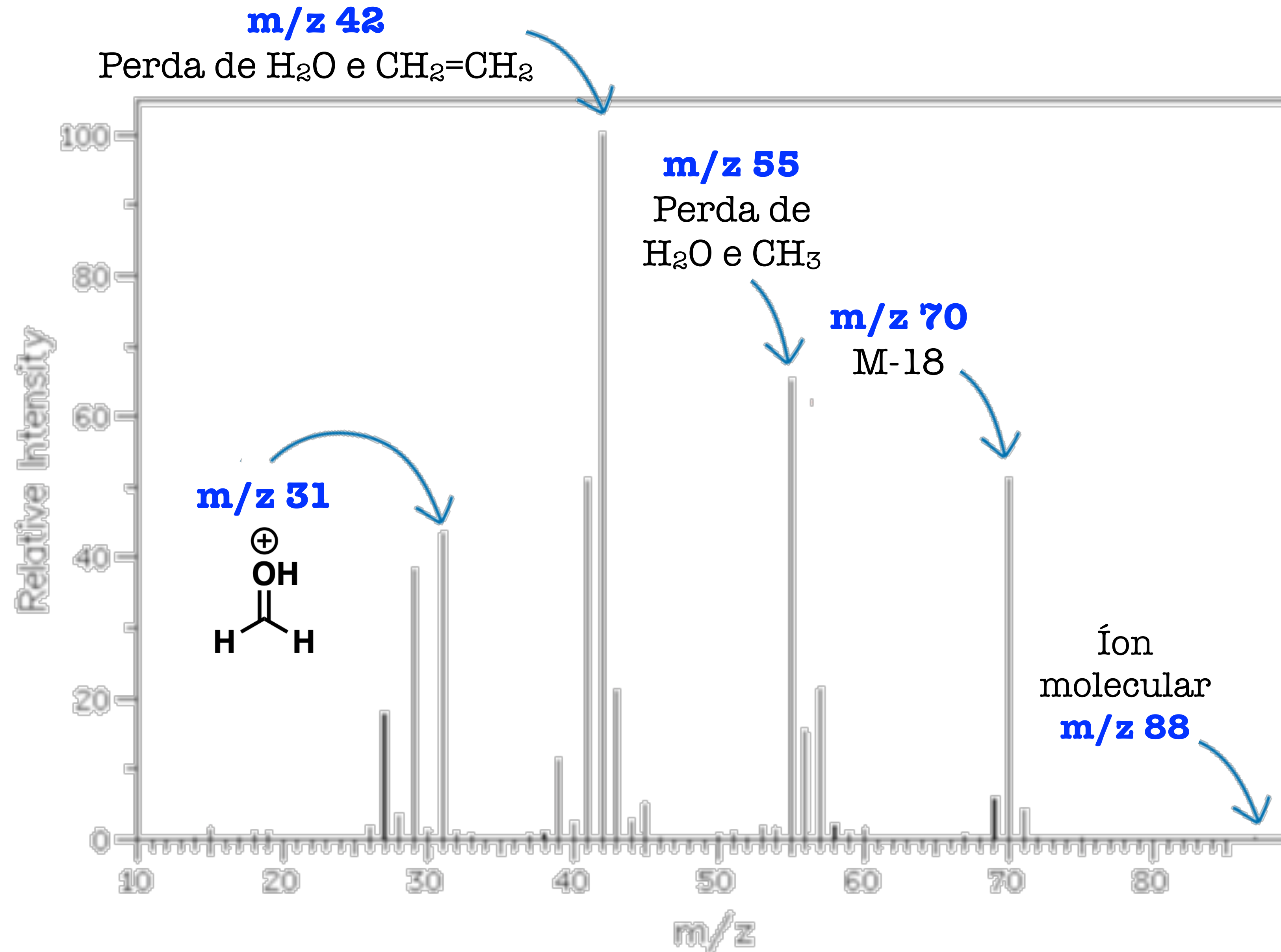
### Eliminação 1,4



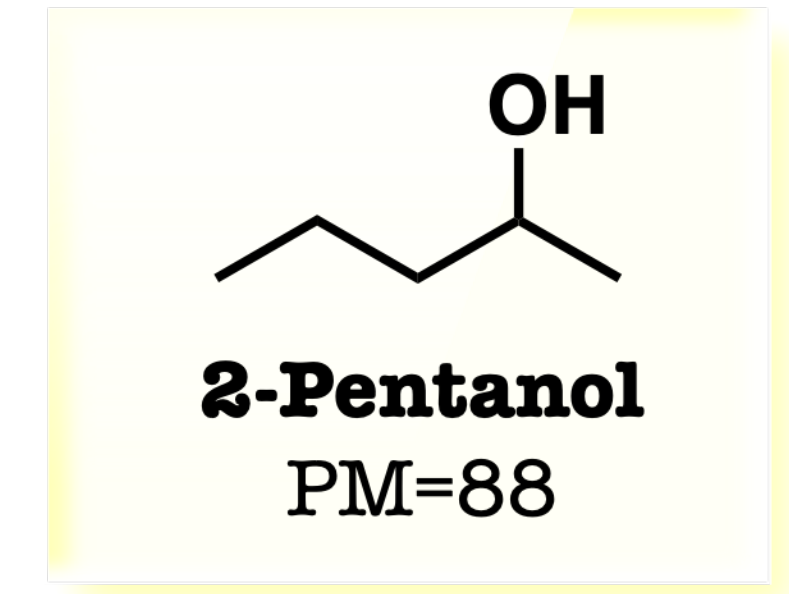
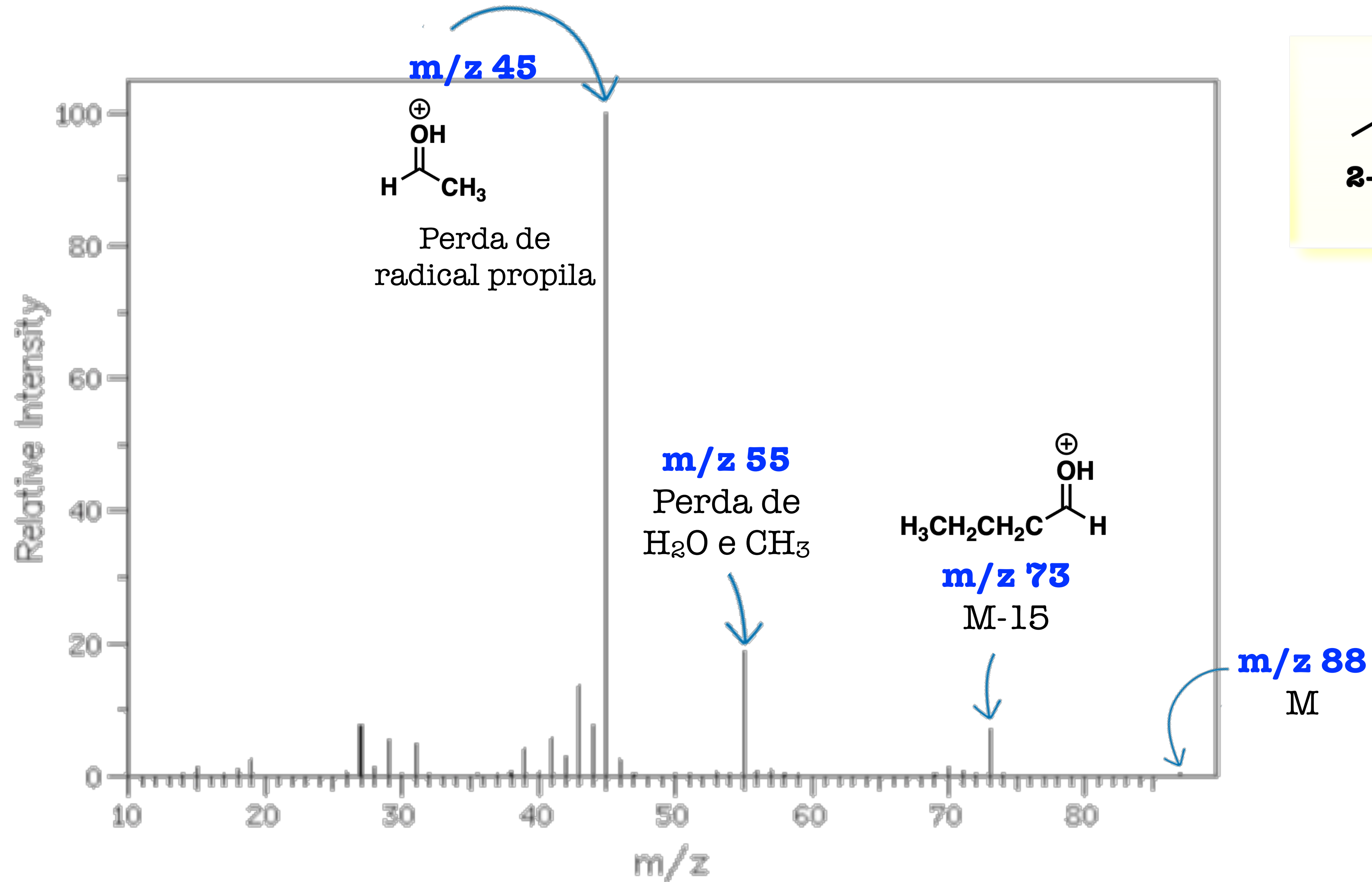
### Rearranjo



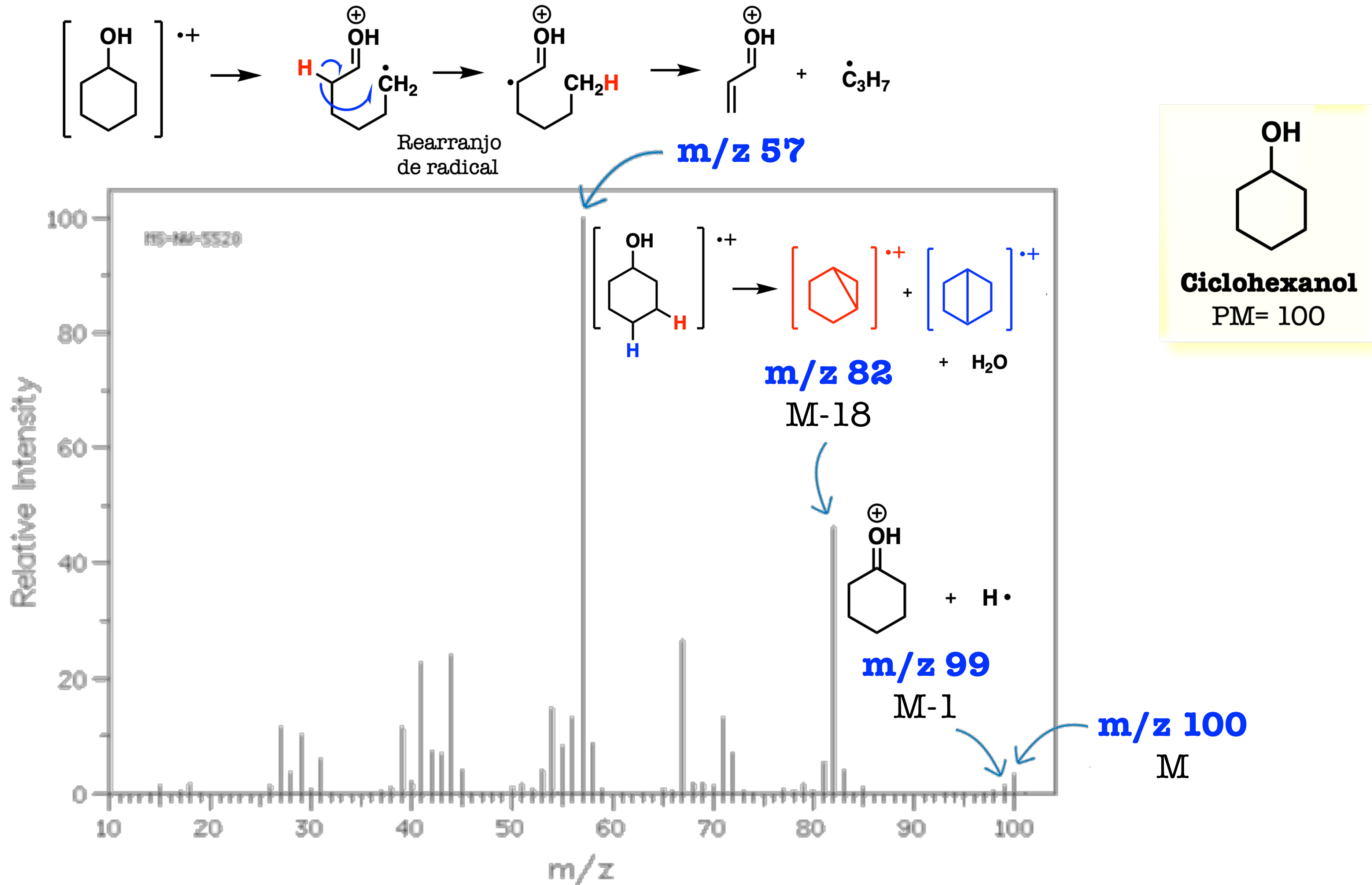
# O Espectro de Massas: Álcoois



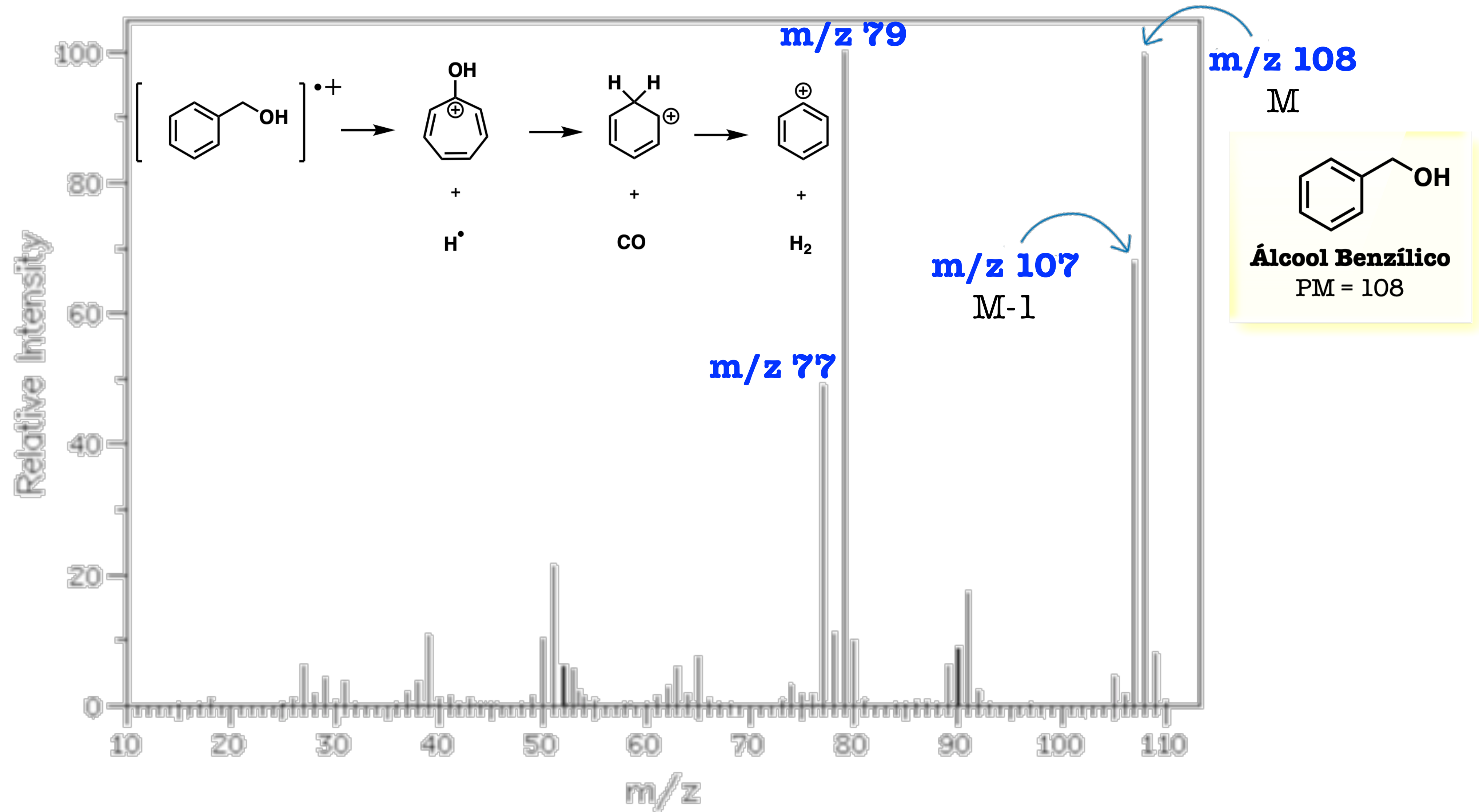
# O Espectro de Massas: Álcoois



# O Espectro de Massas: Álcoois

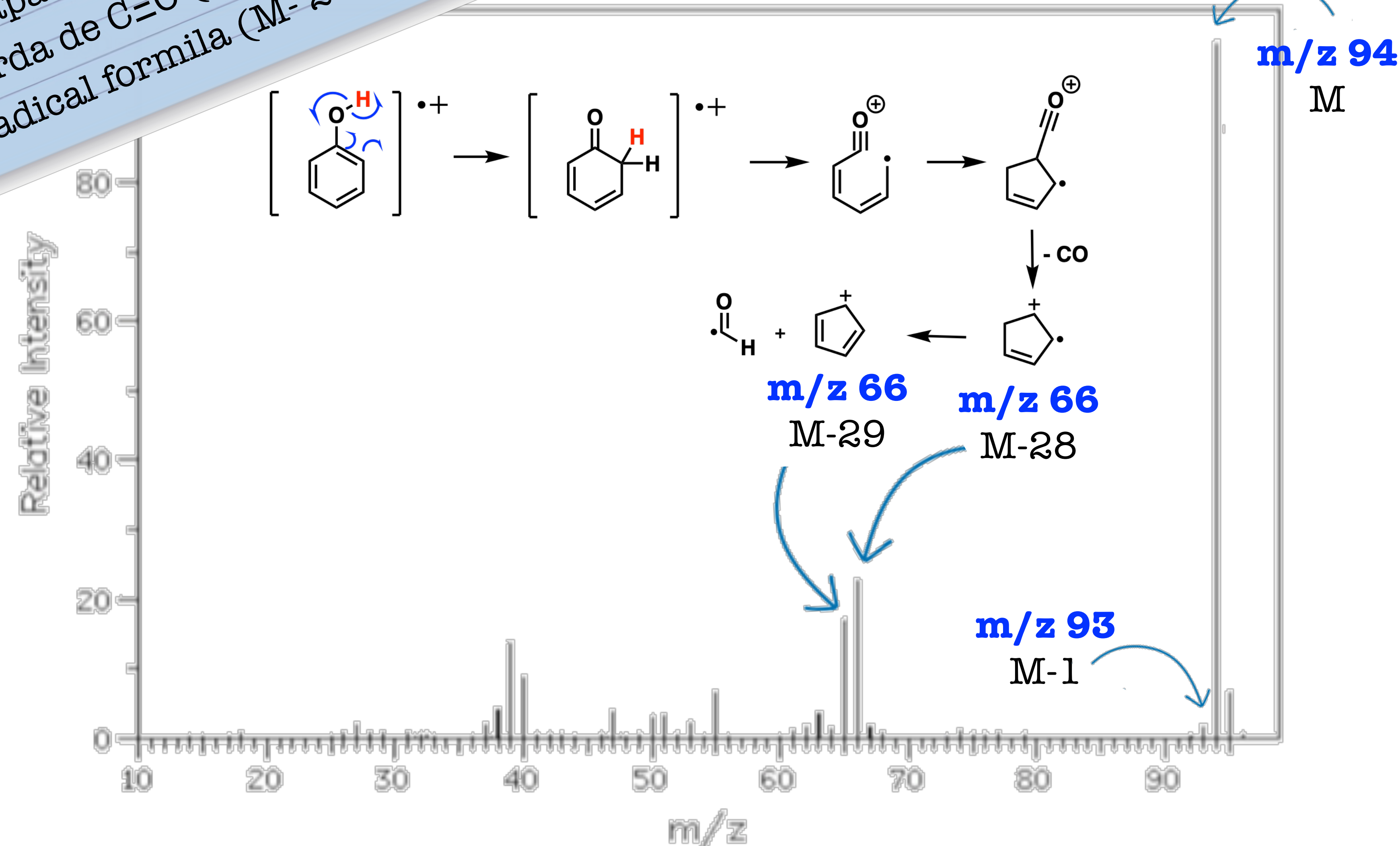


# O Espectro de Massas: Álcoois



# O Espectro de Massas: Fenóis

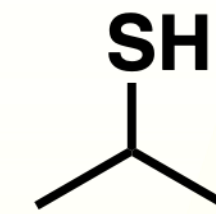
✓ M<sup>+</sup> Forte:  
✓ Pode aparecer um sinal M-1;  
✓ Perda de C≡O (M-28) e radical formila (M-29).



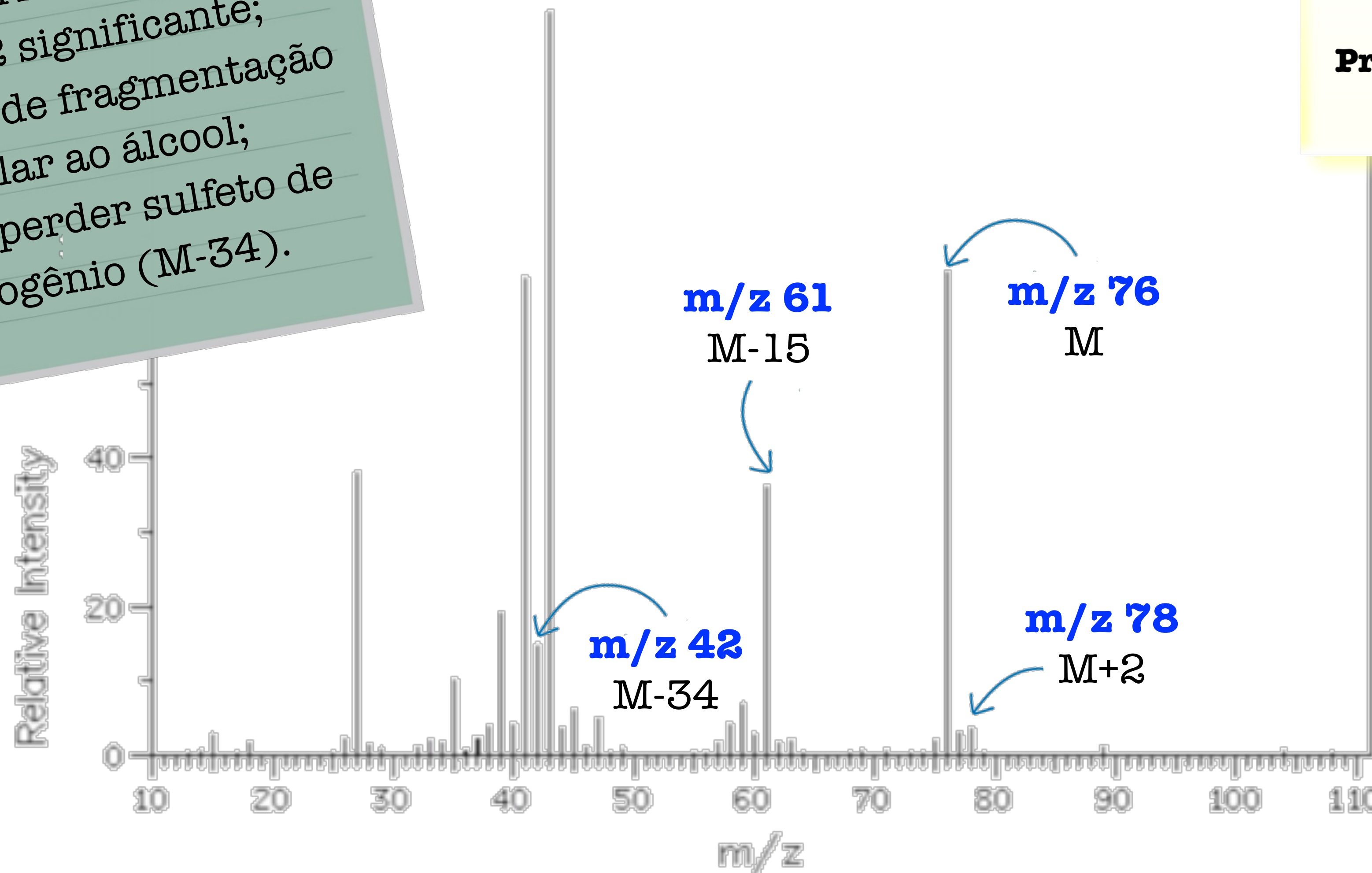


# O Espectro de Massas: Tióis

- ✓  $M^+$  mais intenso do que o álcool correspondente;
- ✓  $M + 2$  significativa;
- ✓ Padrão de fragmentação similar ao álcool;
- ✓ Pode perder sulfeto de hidrogênio ( $M-34$ ).



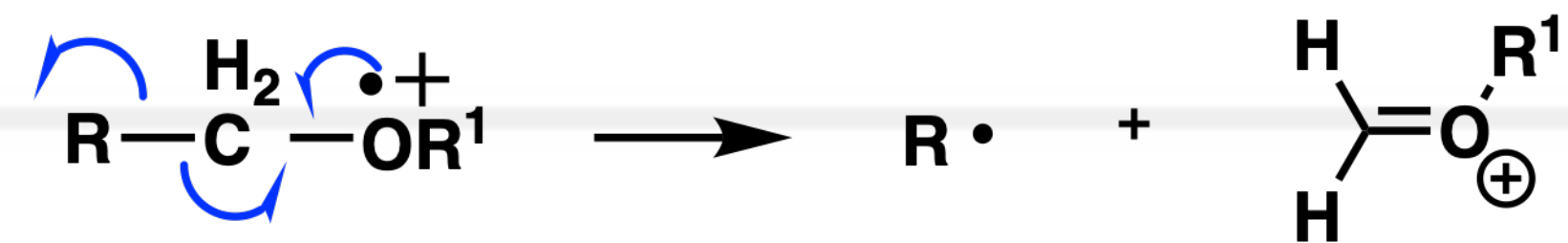
**Propano-2-tiol**  
PM = 76



# O Espectro de Massas: éteres

✓  $M^+$  geralmente mais intenso que o álcool correspondente;

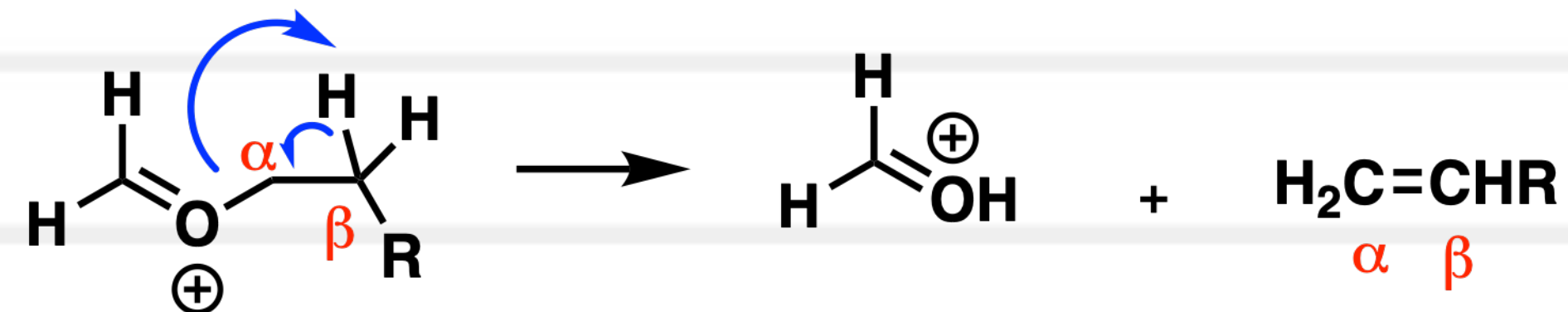
✓ Clivagem  $\alpha$  de um radical alquila;



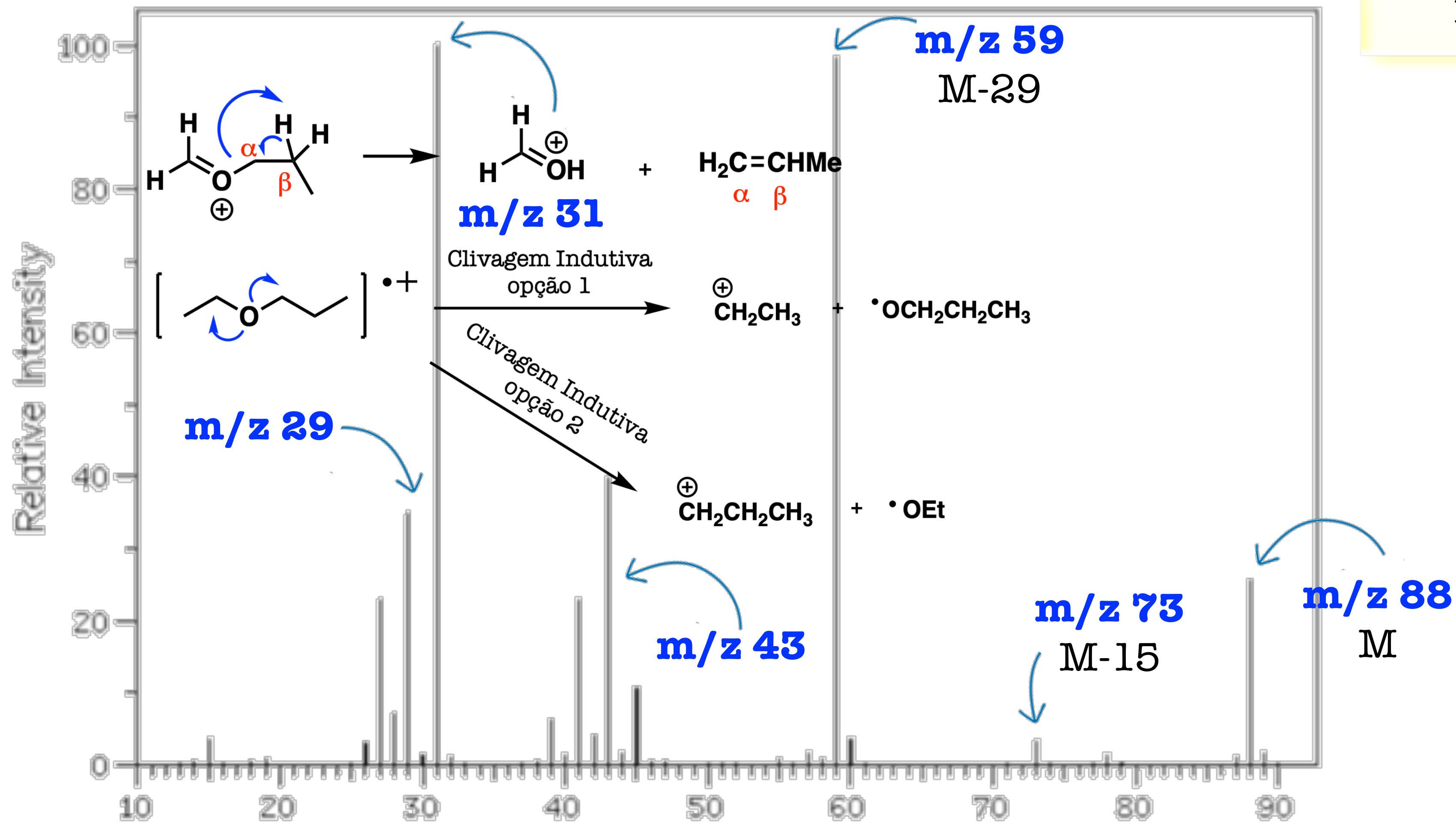
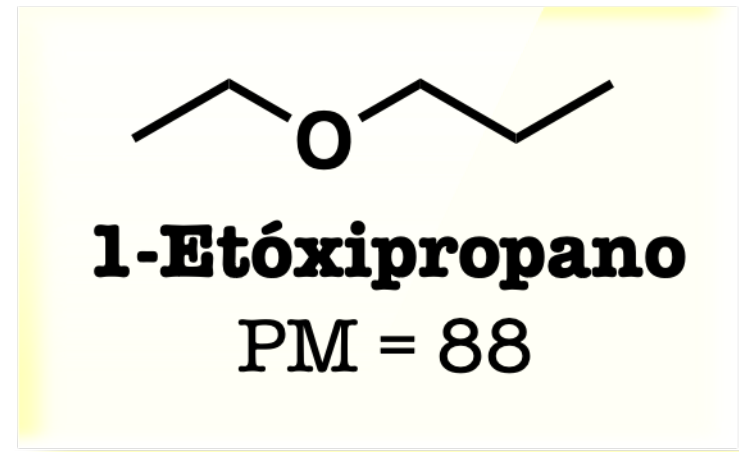
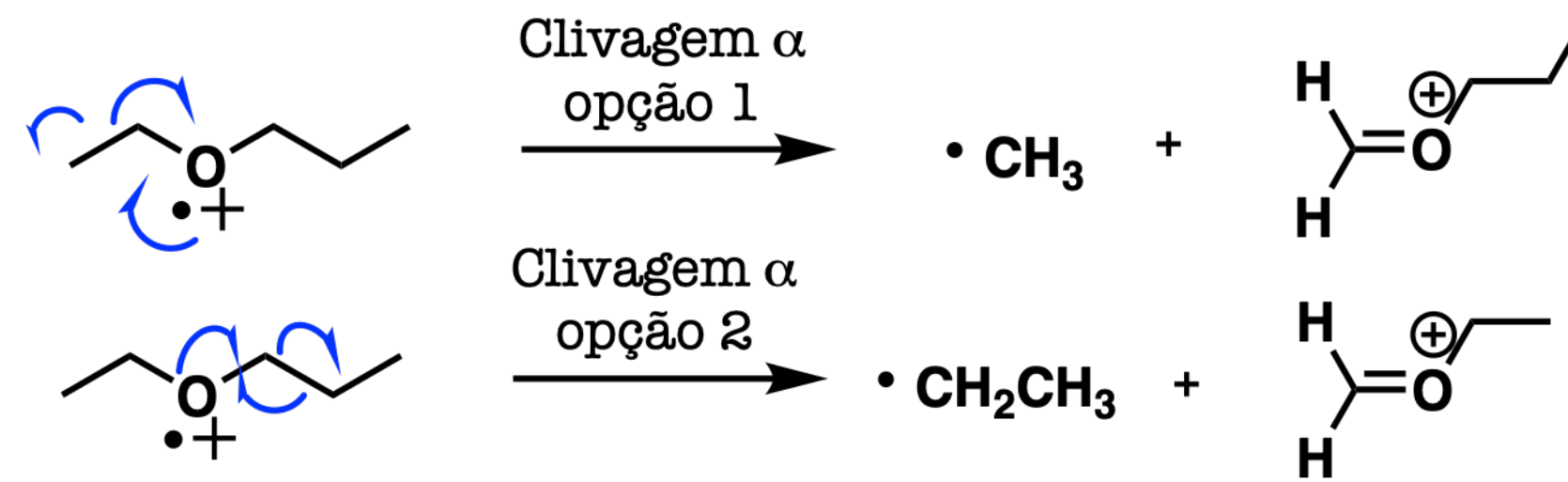
✓ Clivagem indutiva com perda de radical alcóxi;



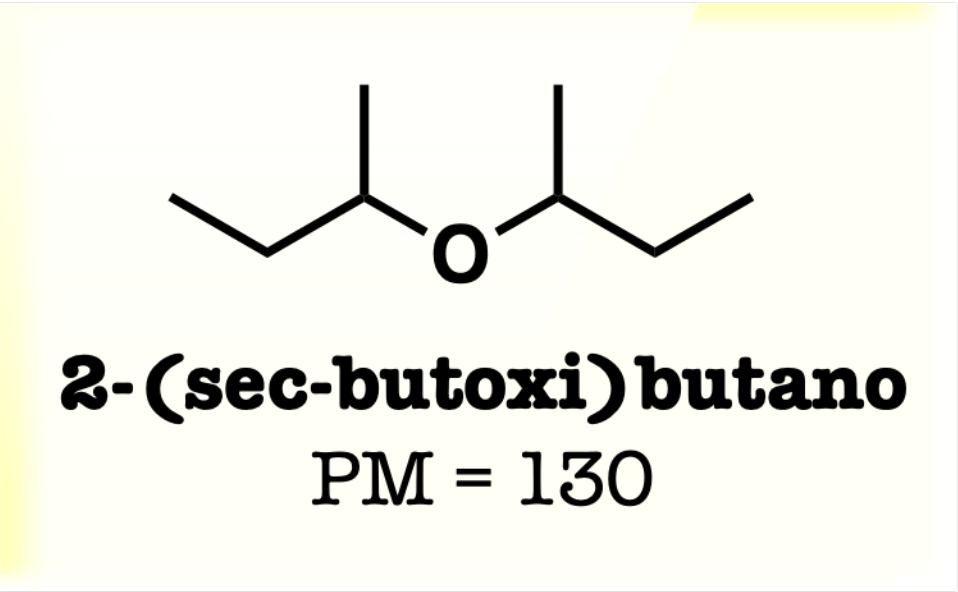
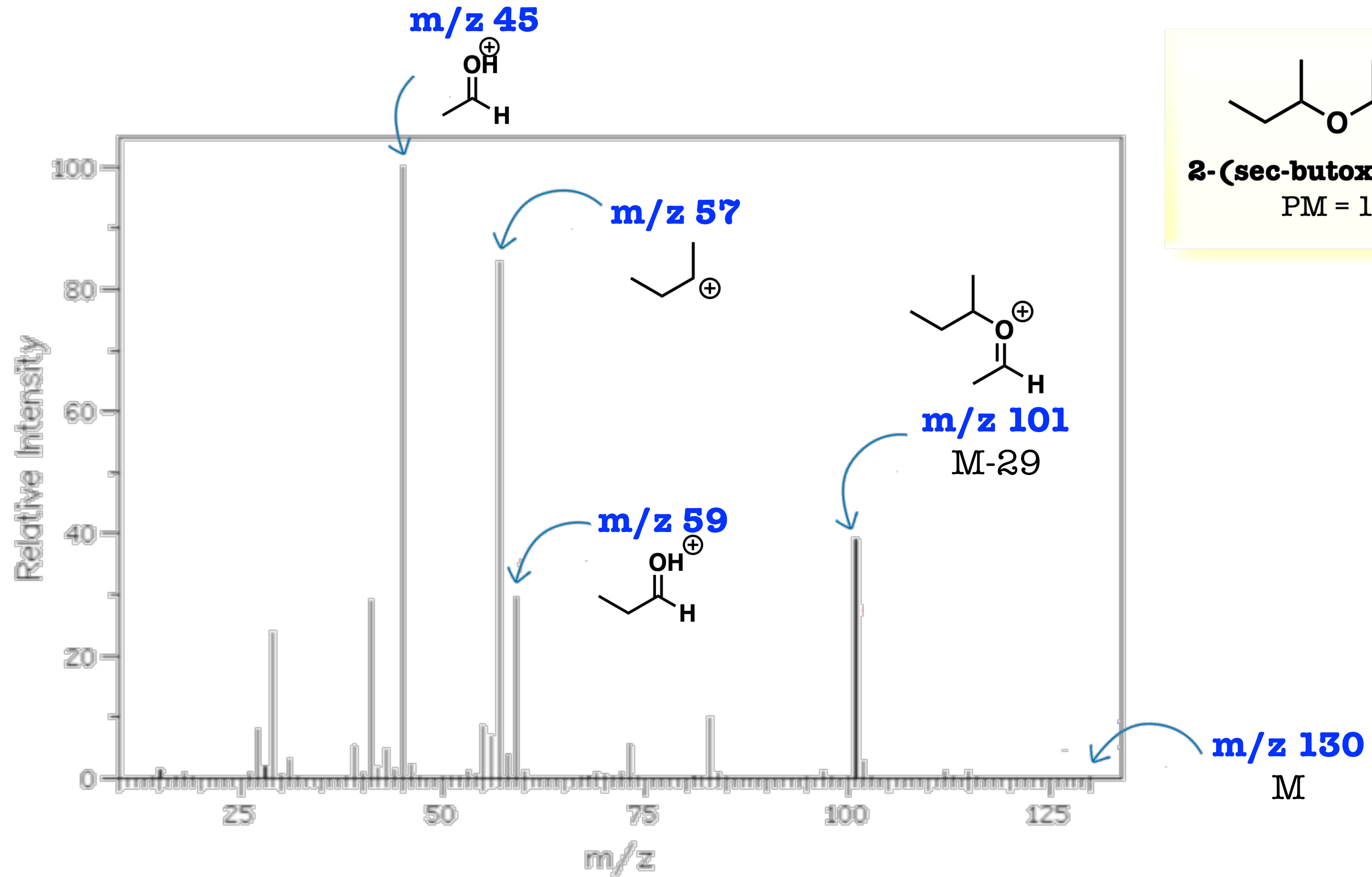
✓ Clivagem  $\beta$ : Rearranjo com perda de  $\text{CHR}=\text{CHR}'$ .



# O Espectro de Massas: éteres



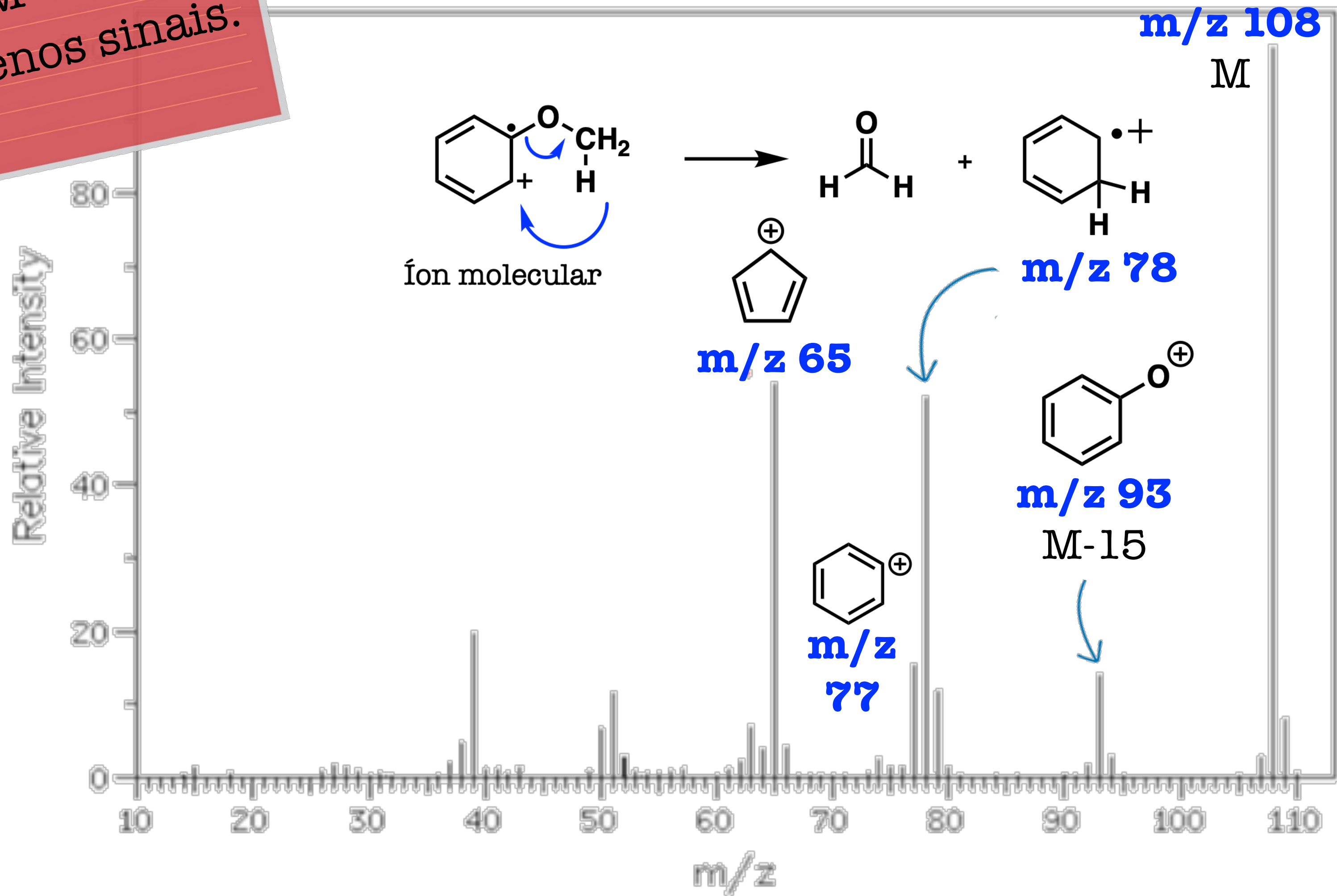
# O Espectro de Massas: éteres



# O Espectro de Massas: éteres

## Éter arílicos:

- ✓ M<sup>+</sup> forte;
- ✓ Menos sinais.



# O Espectro de Massas: Aminas

- ✓  $M^+$  será um número ímpar para monoaminas e pode ser fraco ou ausente;
- ✓  $M-1$  é comum;
- ✓ Clivagem  $\alpha$  de um radical alquila;
- ✓ Rearranjo de McLafferty e perda de  $\text{NH}_3$  ( $M-17$ ) não é comum

## **Aminas cíclicas**

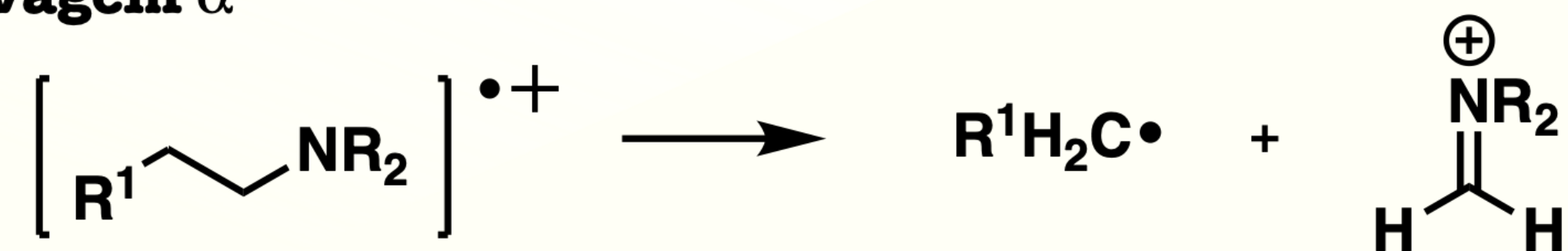
- ✓  $M^+$  forte;
- ✓ Fragmentação complexa que varia com o tamanho do ciclo

## **Aminas aromáticas**

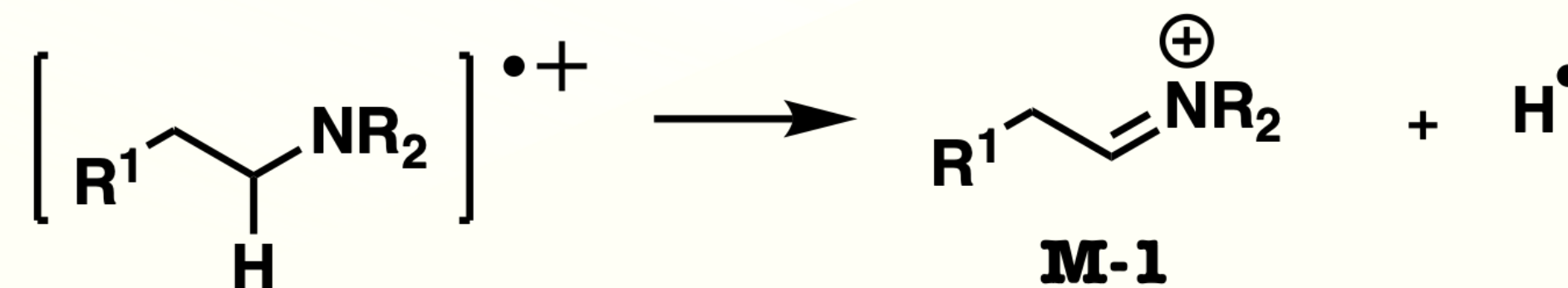
- ✓  $M^+$  forte;
- ✓ Perda de HCN é comum em anilinas

# O Espectro de Massas: Aminas

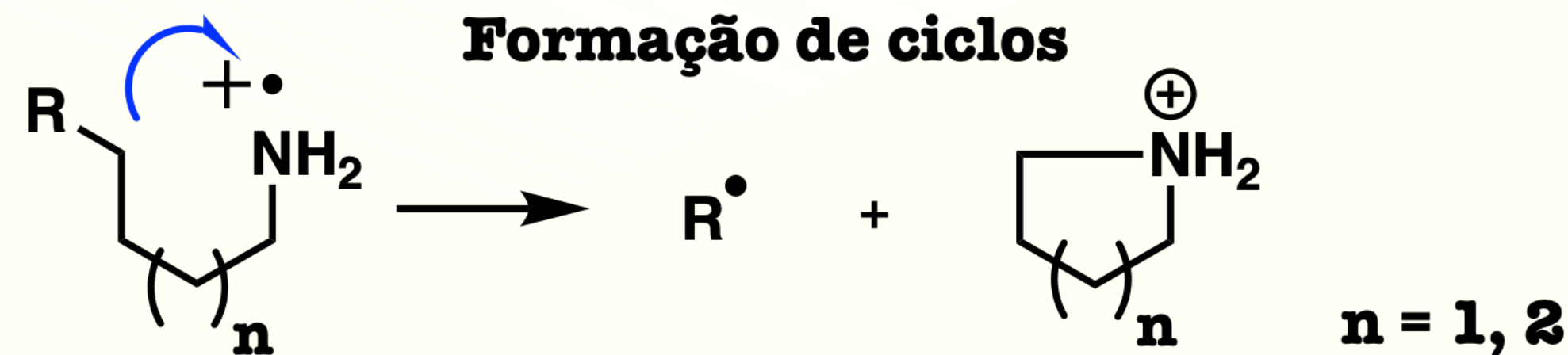
**Clivagem  $\alpha$**



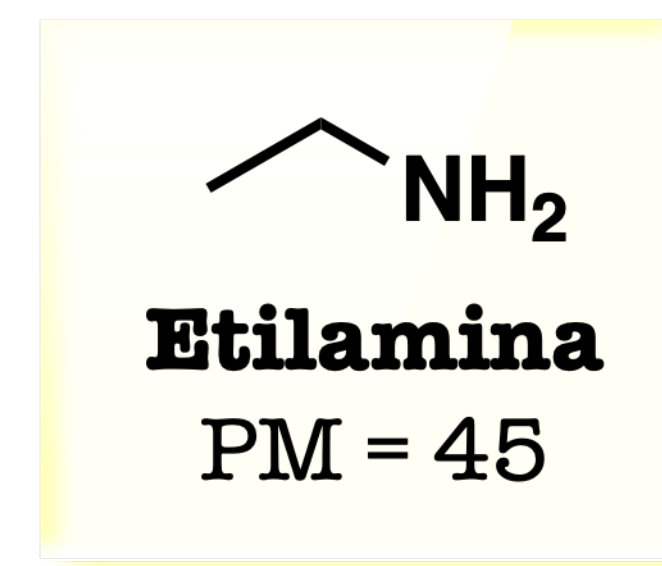
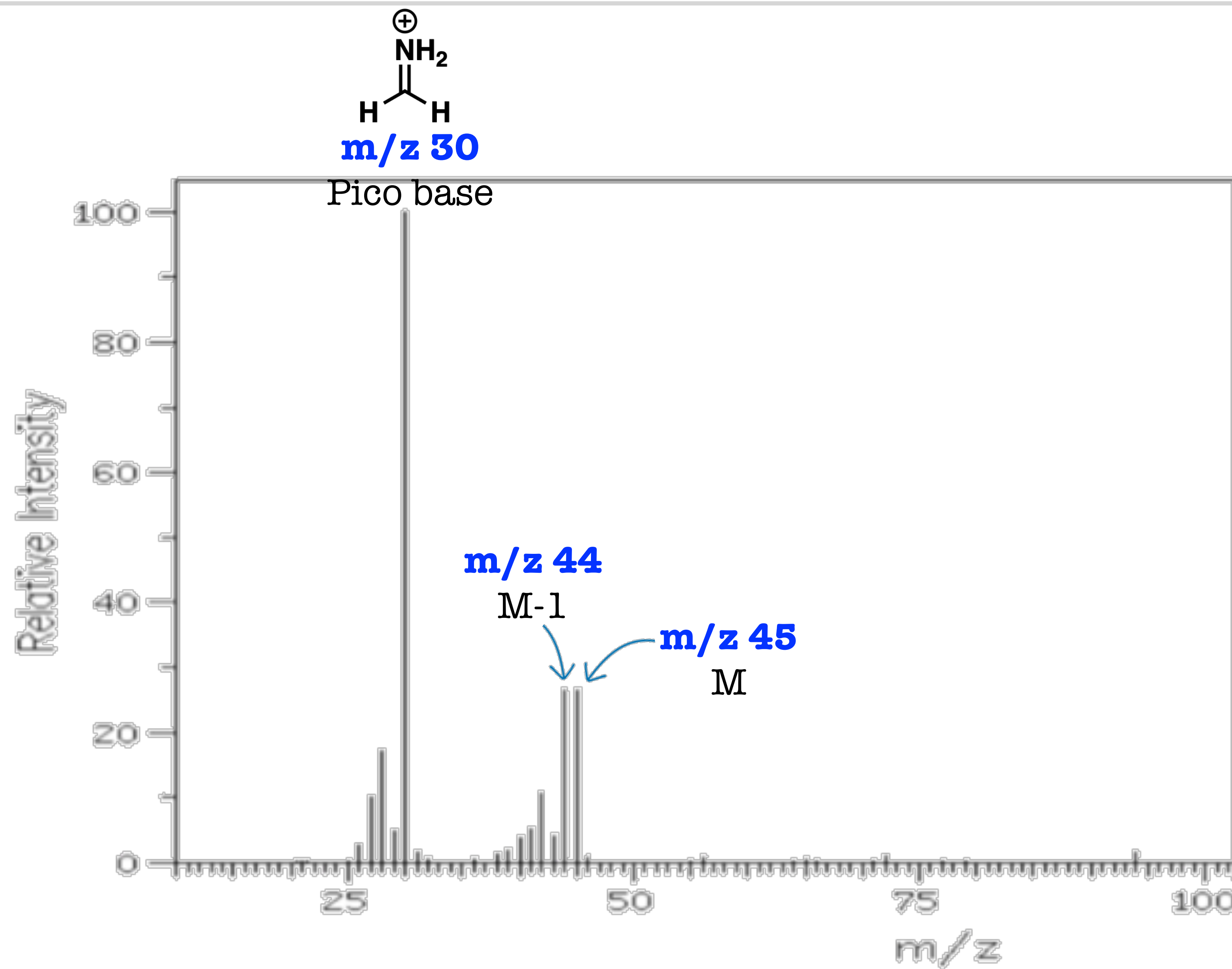
**Perda de Hidrogênio radicalar**



**Formação de ciclos**

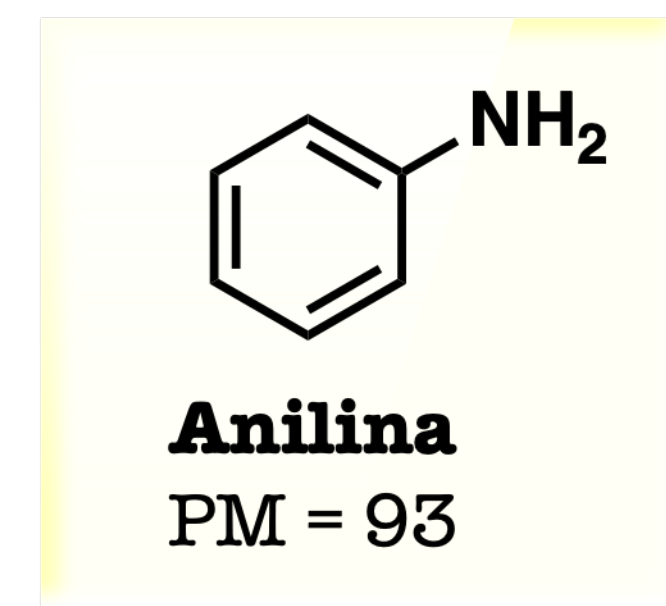
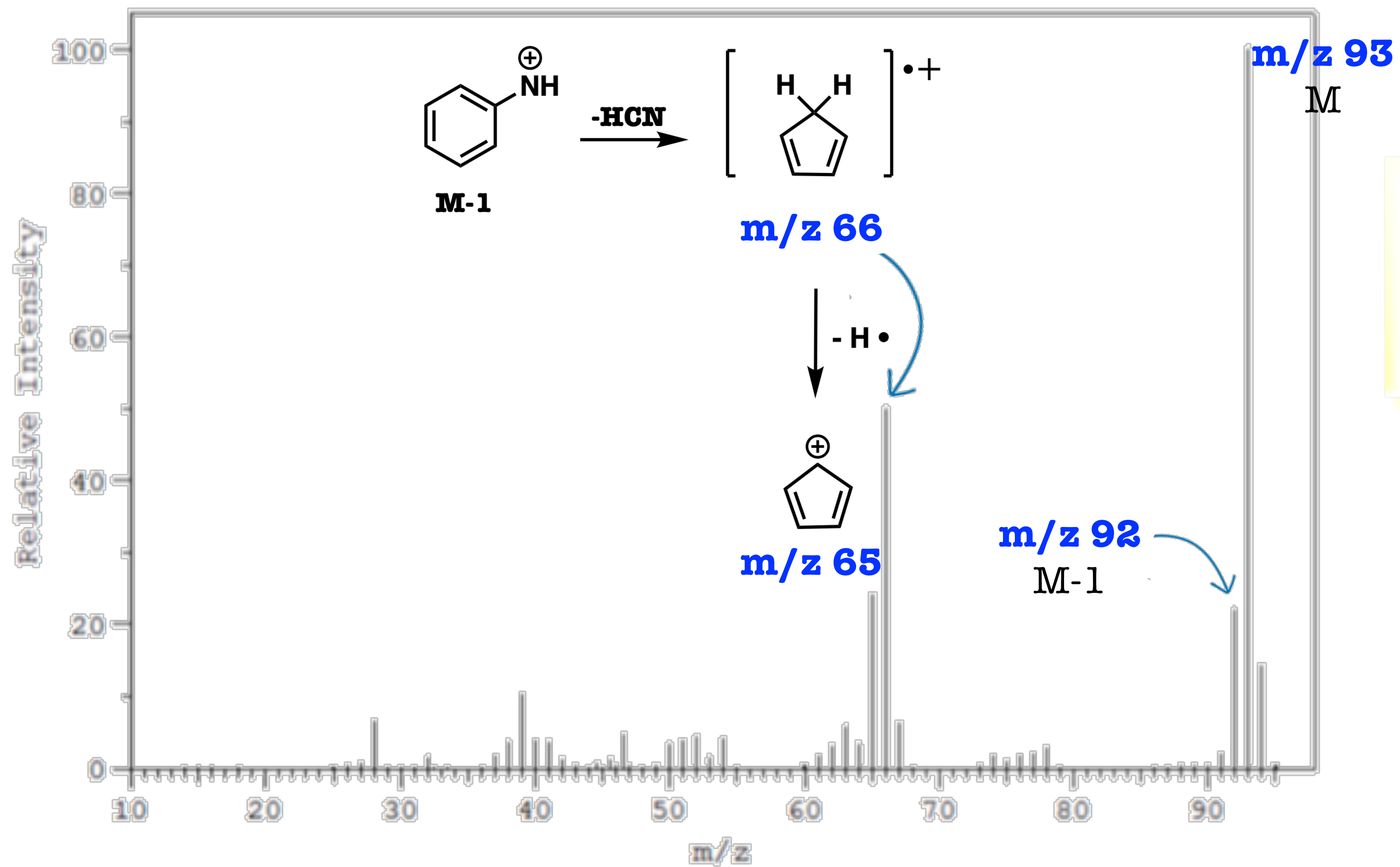


# O Espectro de Massas: Aminas



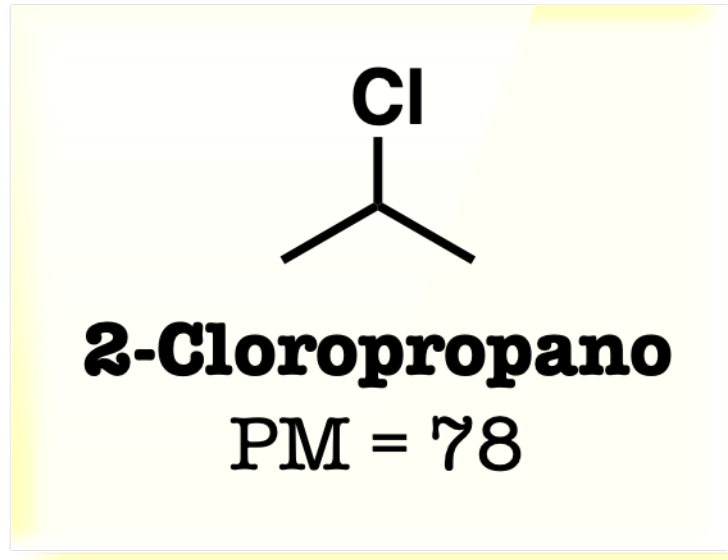
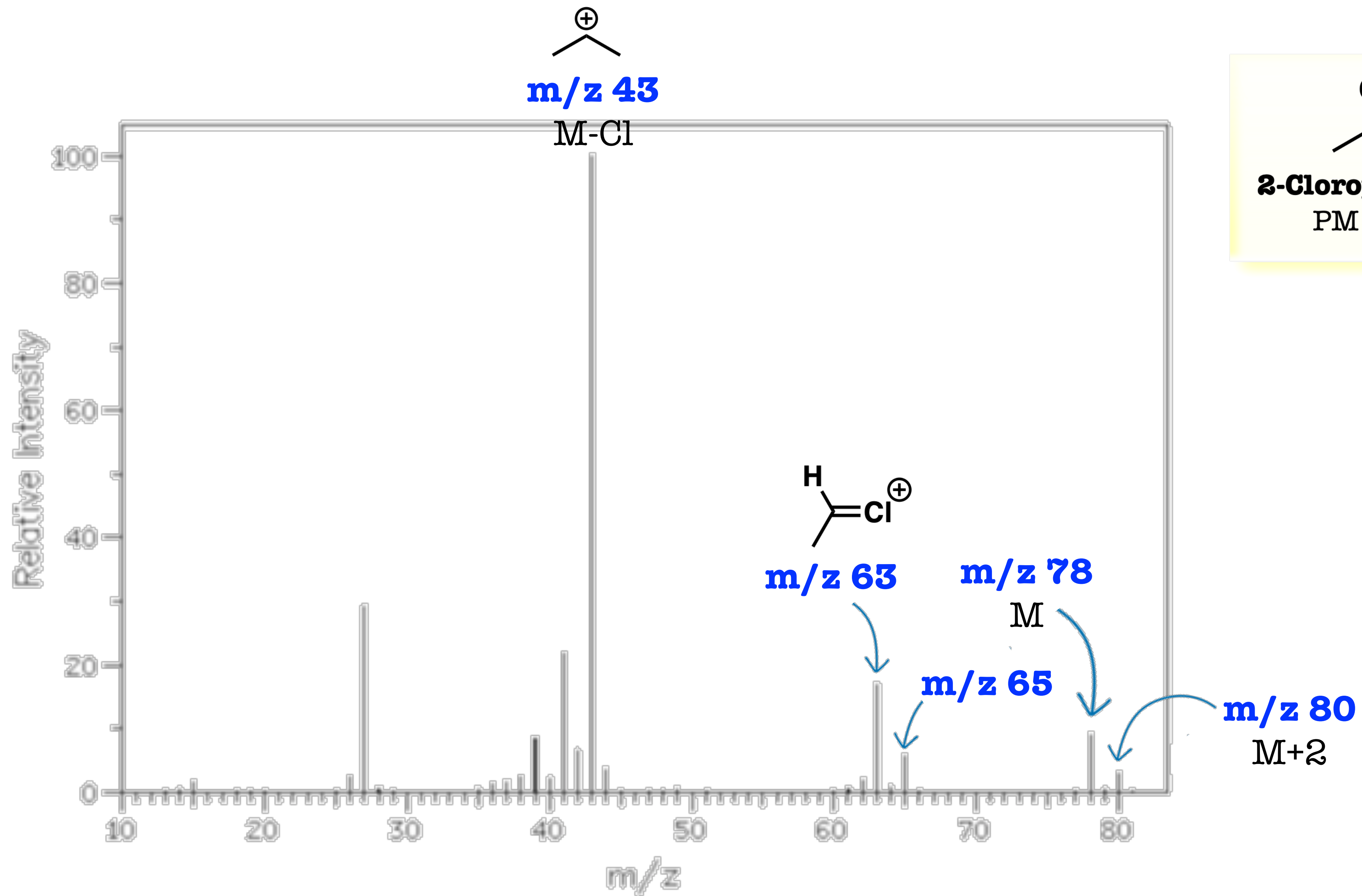


# O Espectro de Massas: Aminas

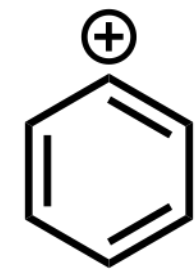
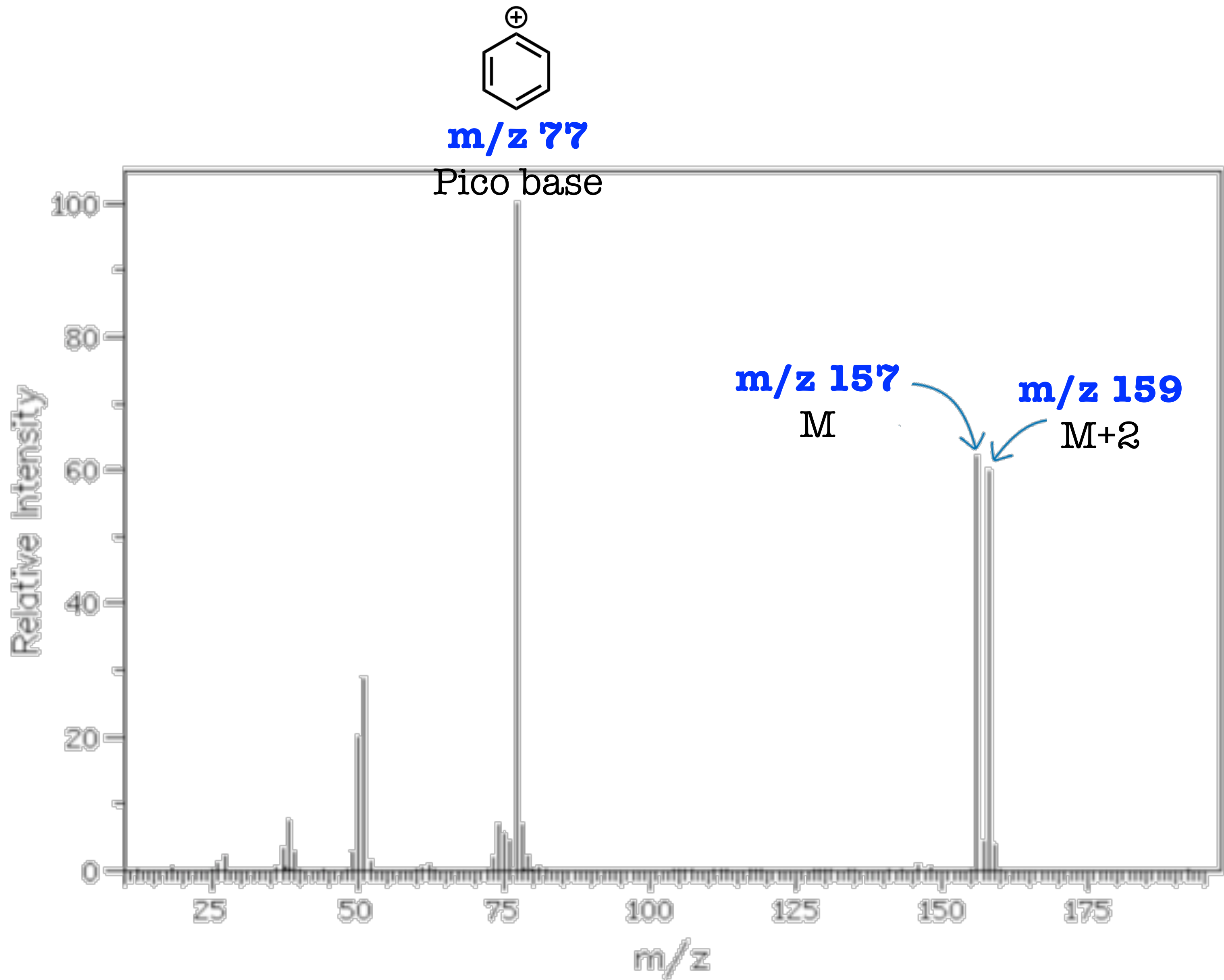




# O Espectro de Massas: Haletos Orgânicos

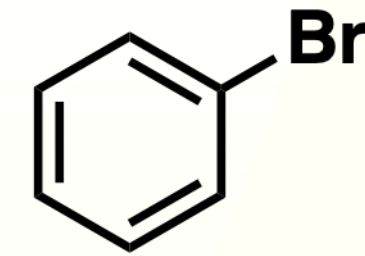


# O Espectro de Massas: Haletos Orgânicos



**m/z 77**

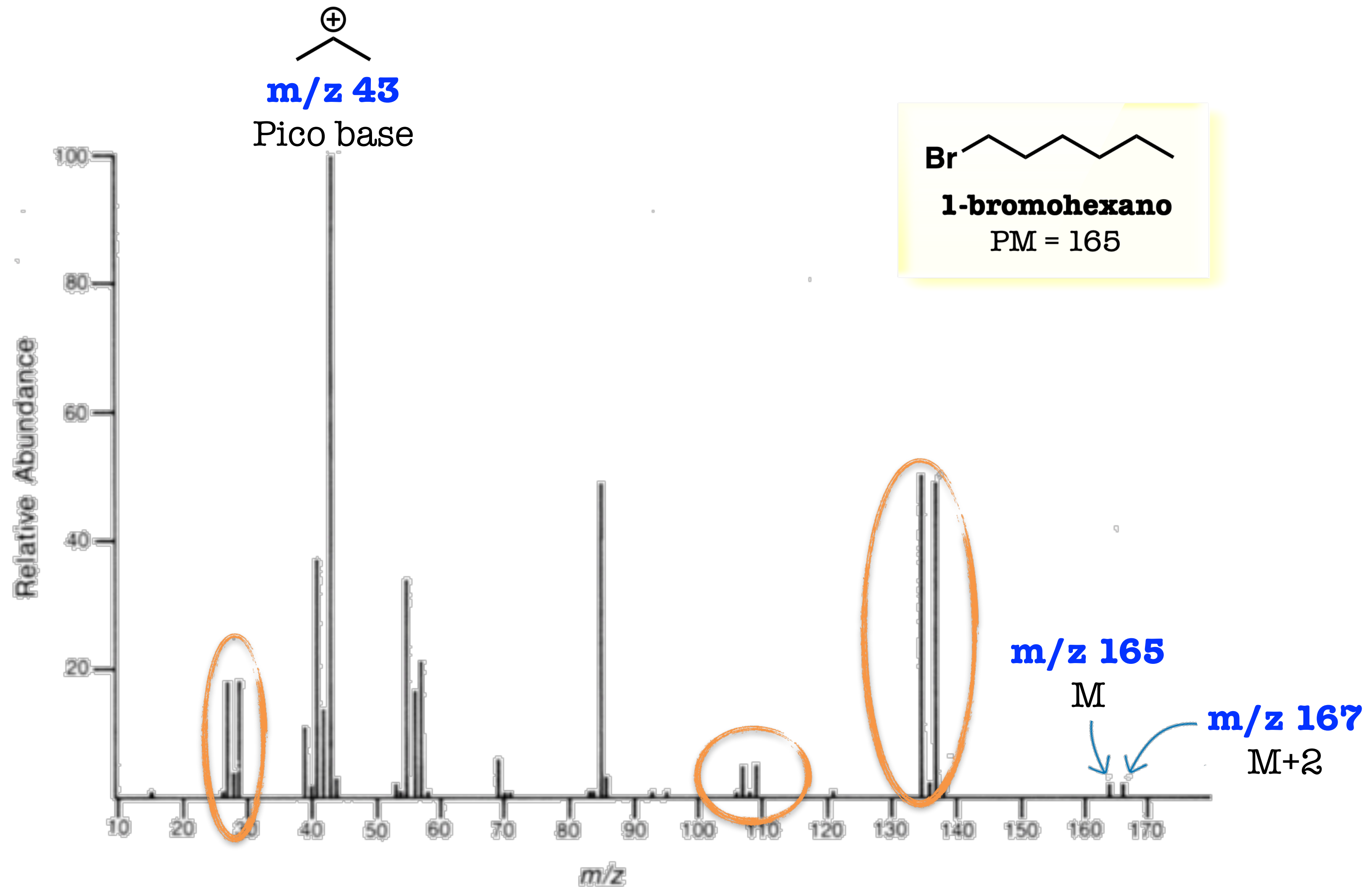
Pico base



**Bromobenzeno**

PM = 157

# O Espectro de Massas: Haletos Orgânicos



# O Espectro de Massas: Carbonilados

## Aldeídos

- ✓  $M^+$  geralmente observado, pode ser fraco em alifáticos;
- ✓ Clivagem  $\alpha$  (íon acílio:  $R-C=O^+$ ), Clivagem indutiva e McLafferty para mais de 4C;
- ✓  $M-1$  é comum (clivagem  $\alpha$ );
- ✓ Aromáticos:  $M^+$  intenso e presença de  $M-1$ ;

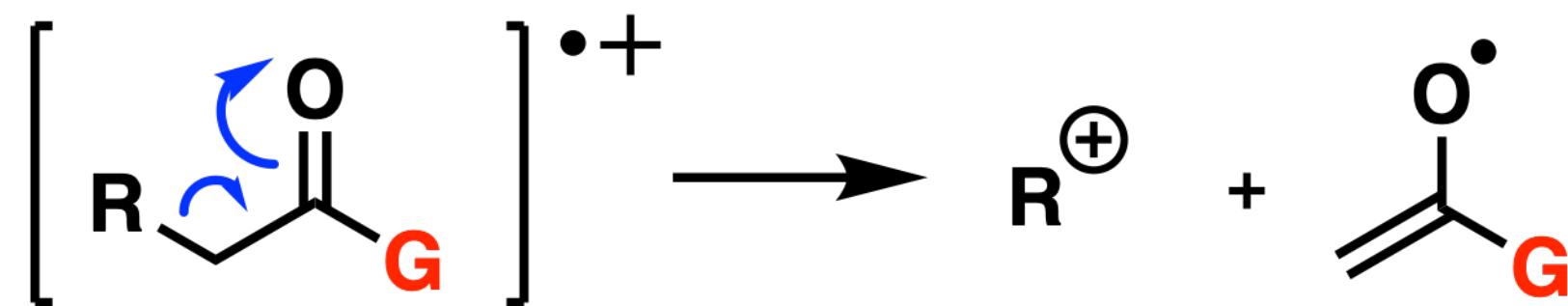
## Cetonas

- ✓  $M^+$  geralmente forte;
- ✓ Fragmentações similares aos aldeídos;
- ✓ O grupo orgânico maior é liberado como radical preferencialmente.

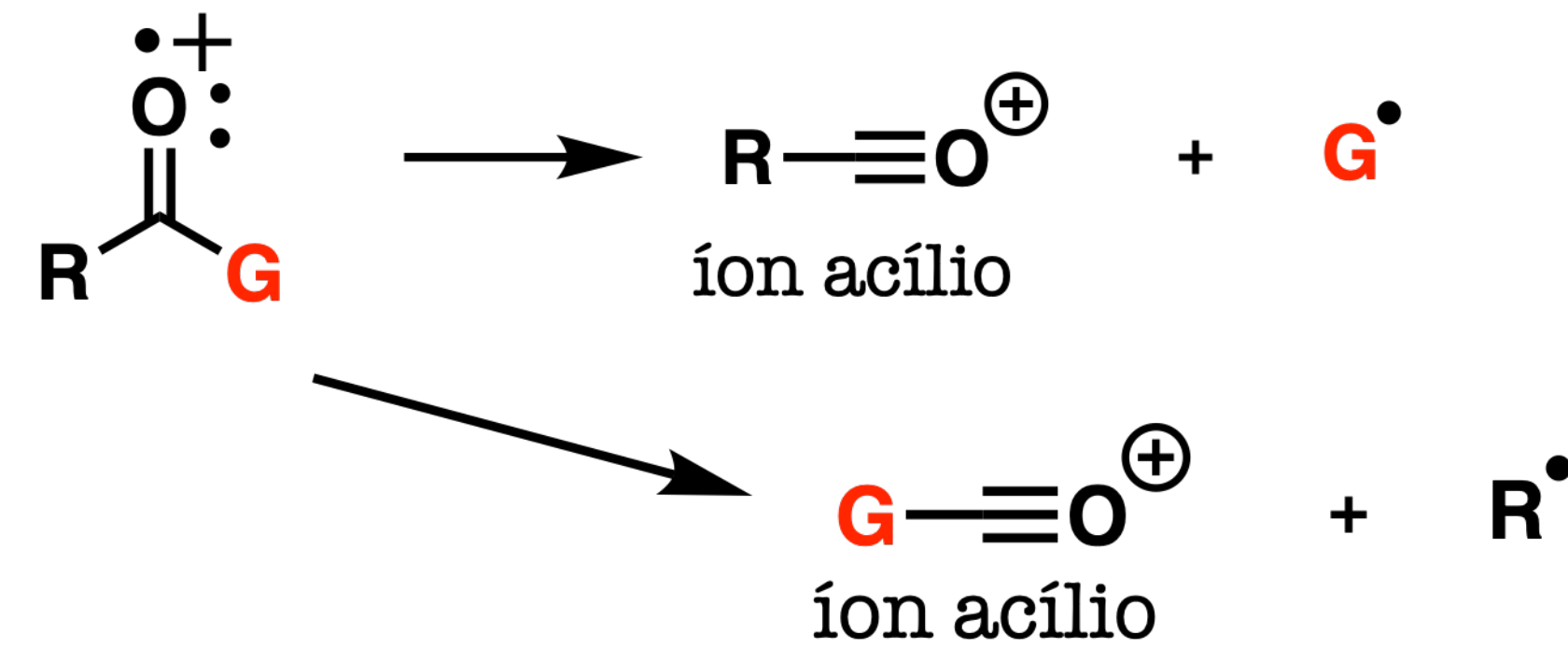
# O Espectro de Massas: Carbonilados



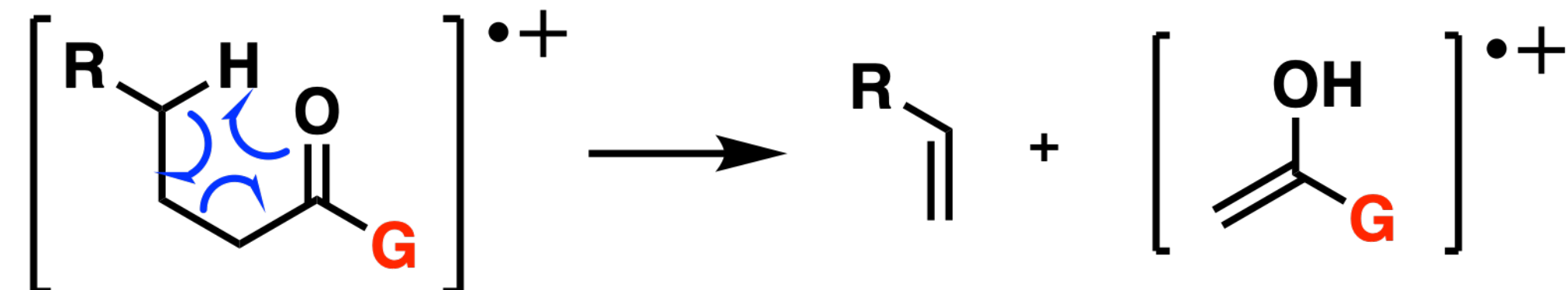
## Clivagem Indutiva



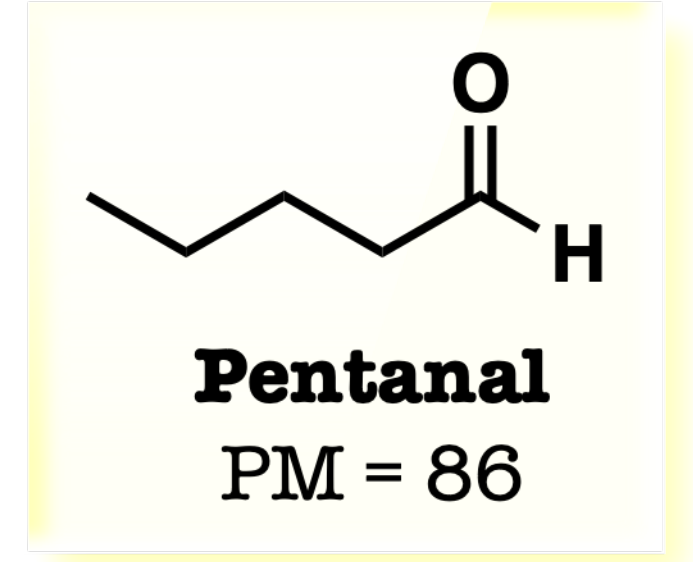
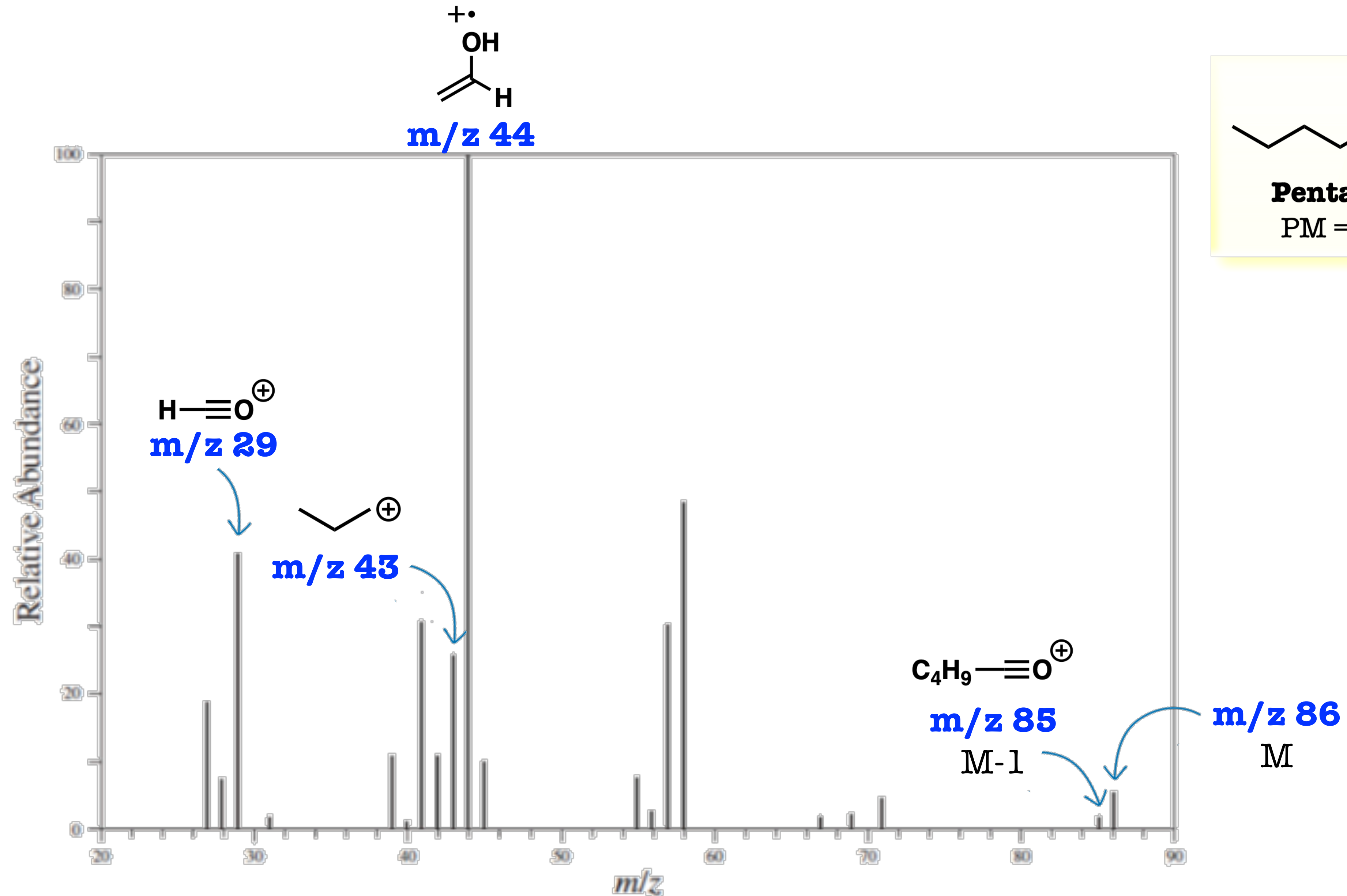
## Clivagem $\alpha$



## Rearranjo de McLafferty

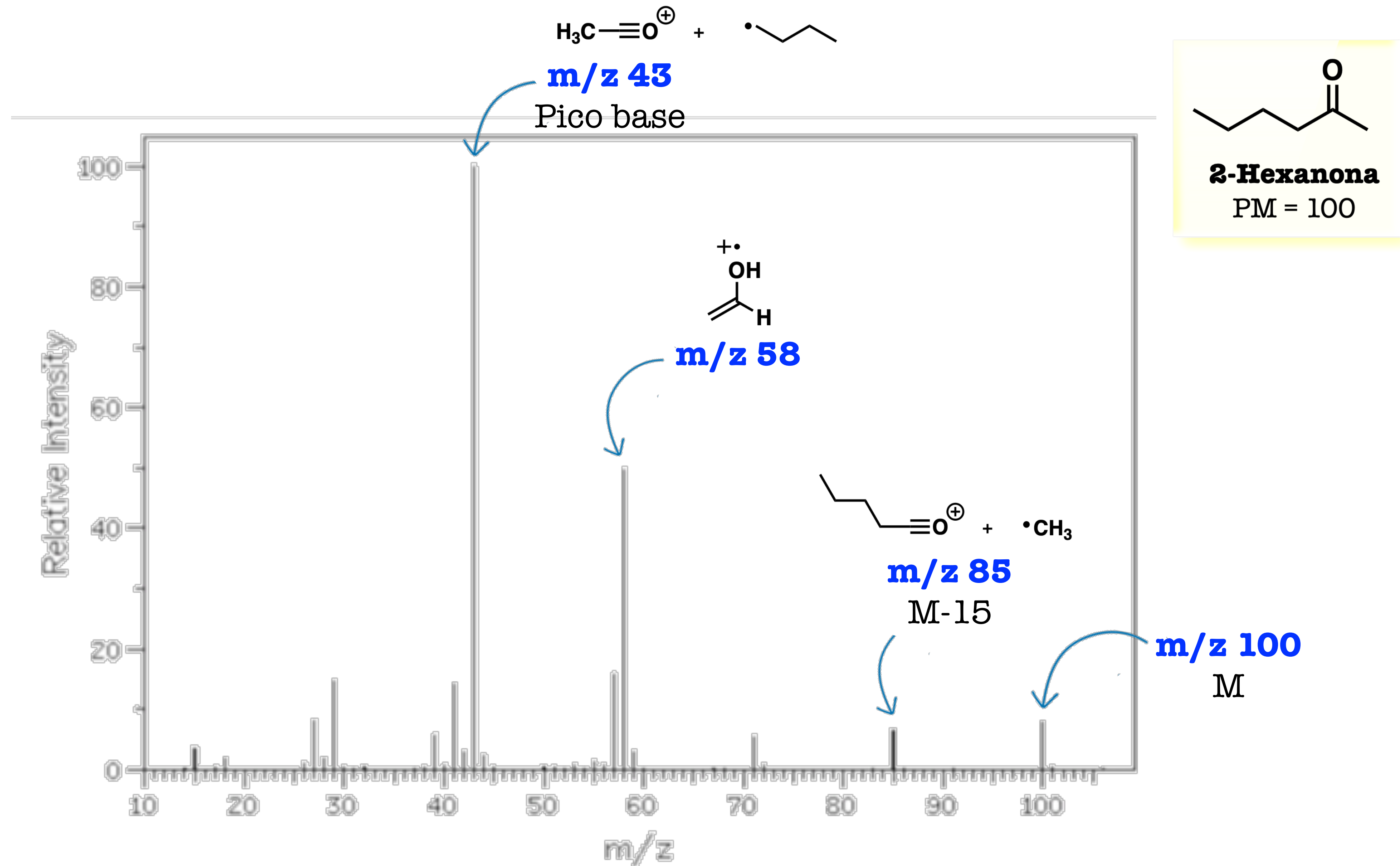


# O Espectro de Massas: Carbonilados

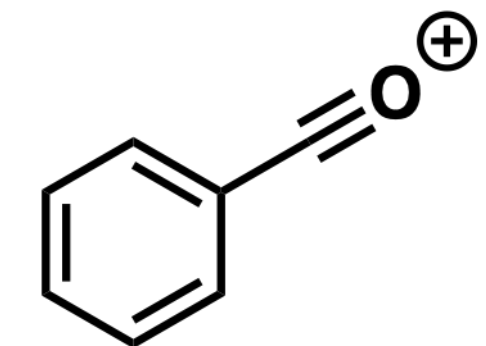
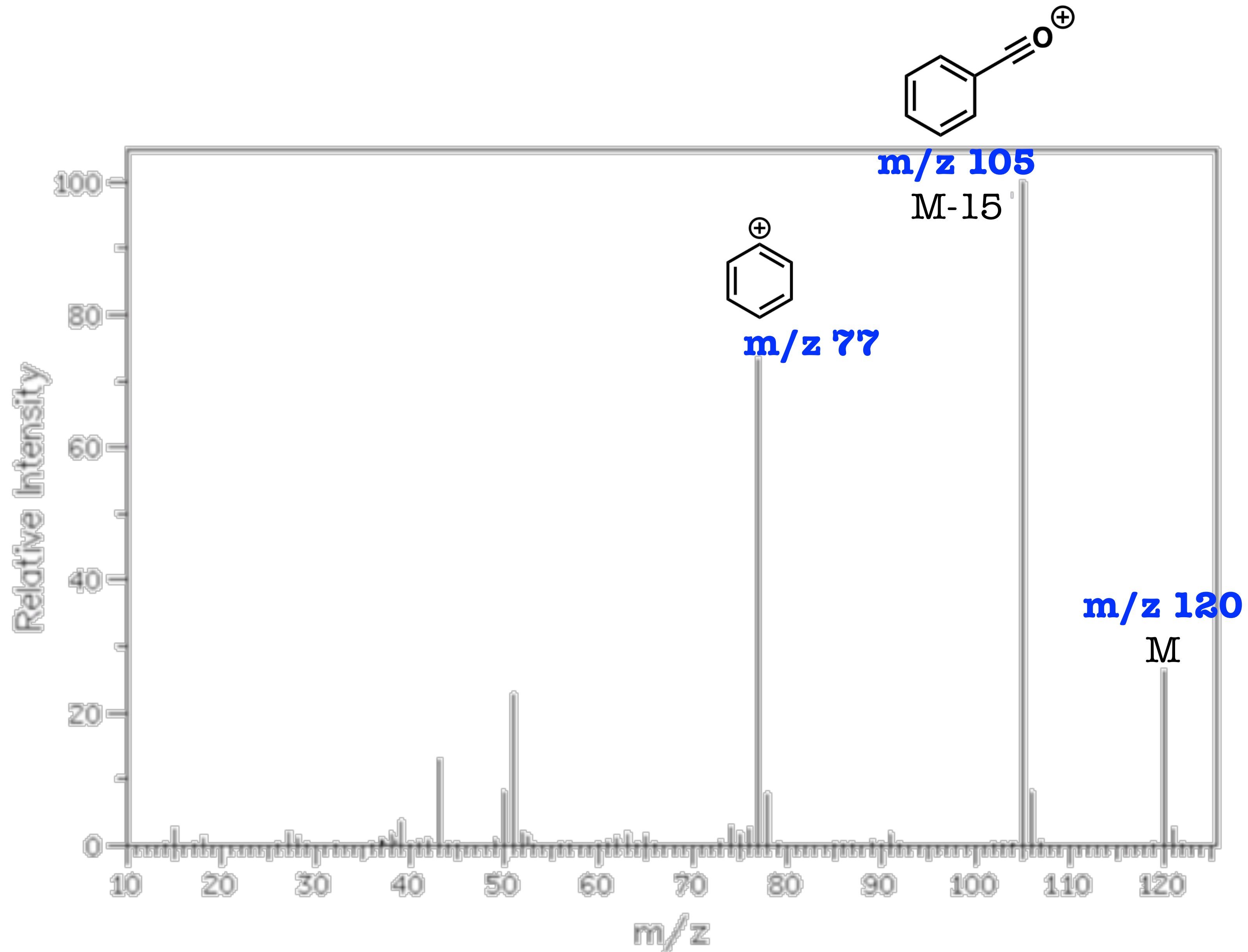




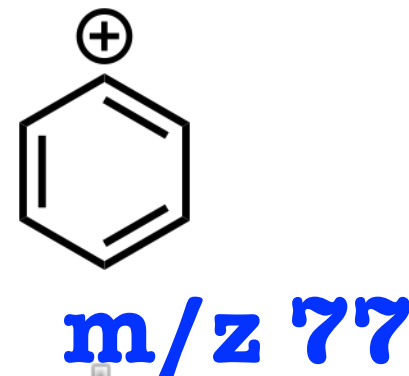
# O Espectro de Massas: Carbonilados



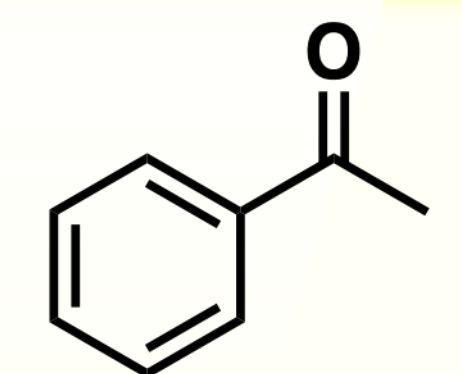
# O Espectro de Massas: Carbonilados



**m/z 105**  
M-15

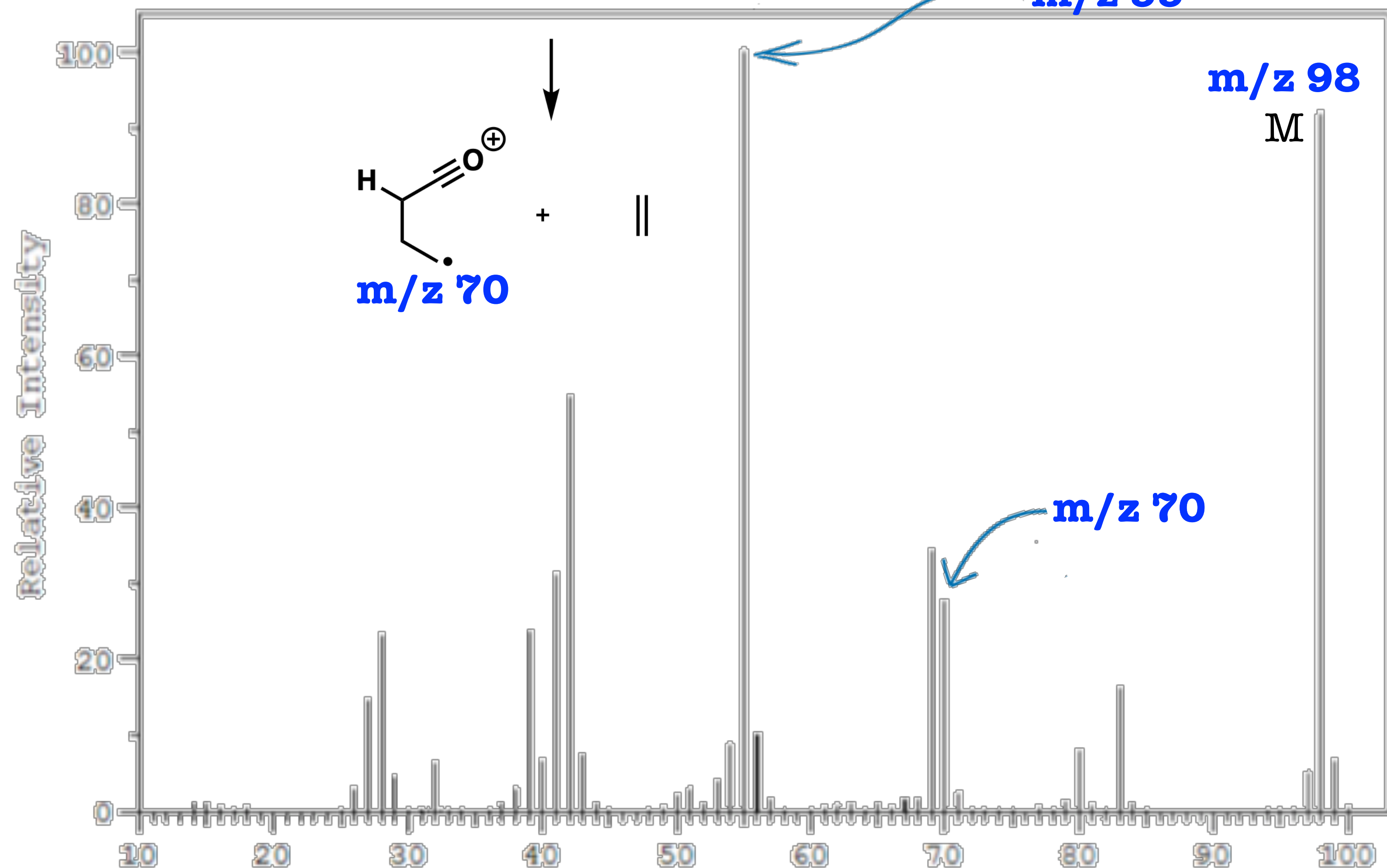
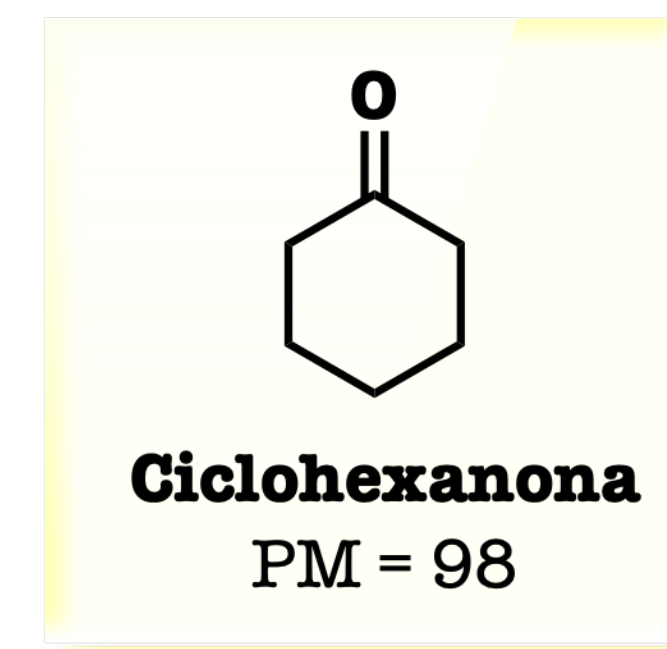
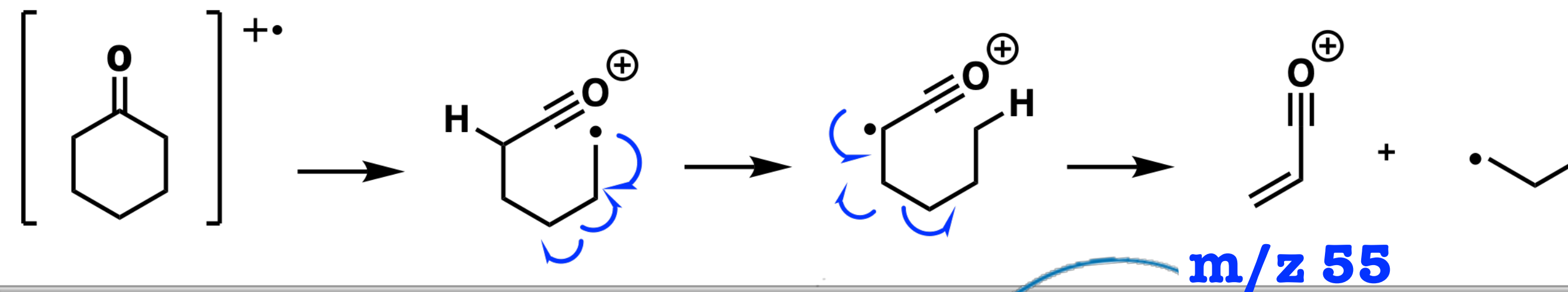


**m/z 77**



**Acetofenona**  
PM = 120

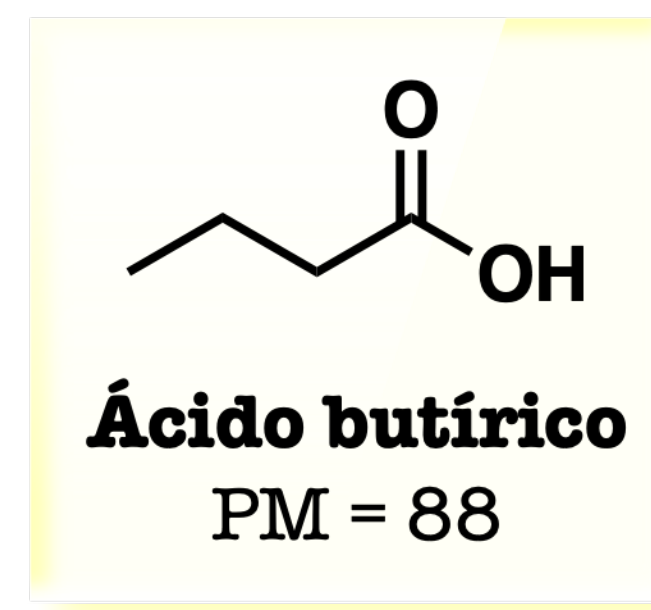
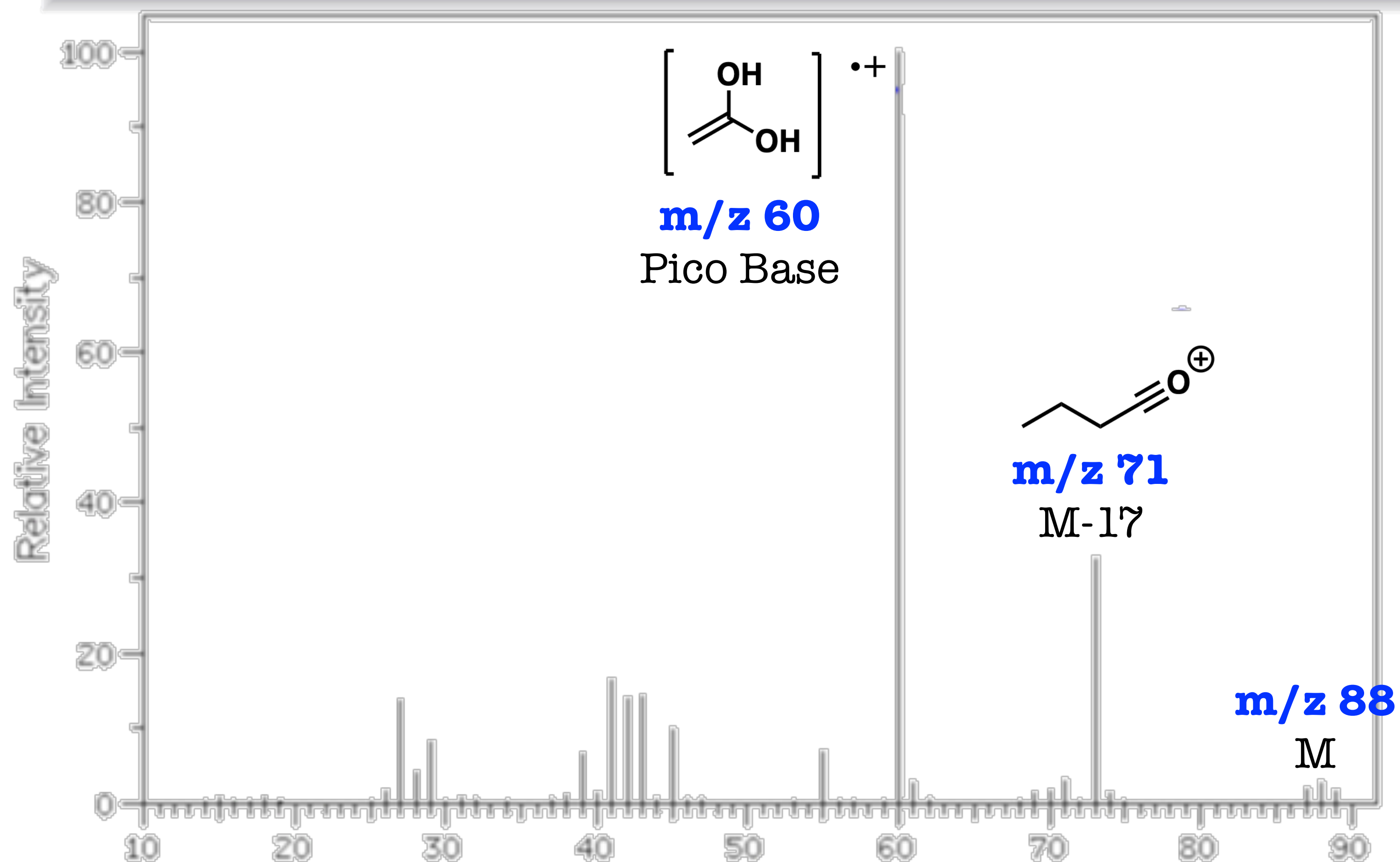
# O Espectro de Massas: Carbonilados



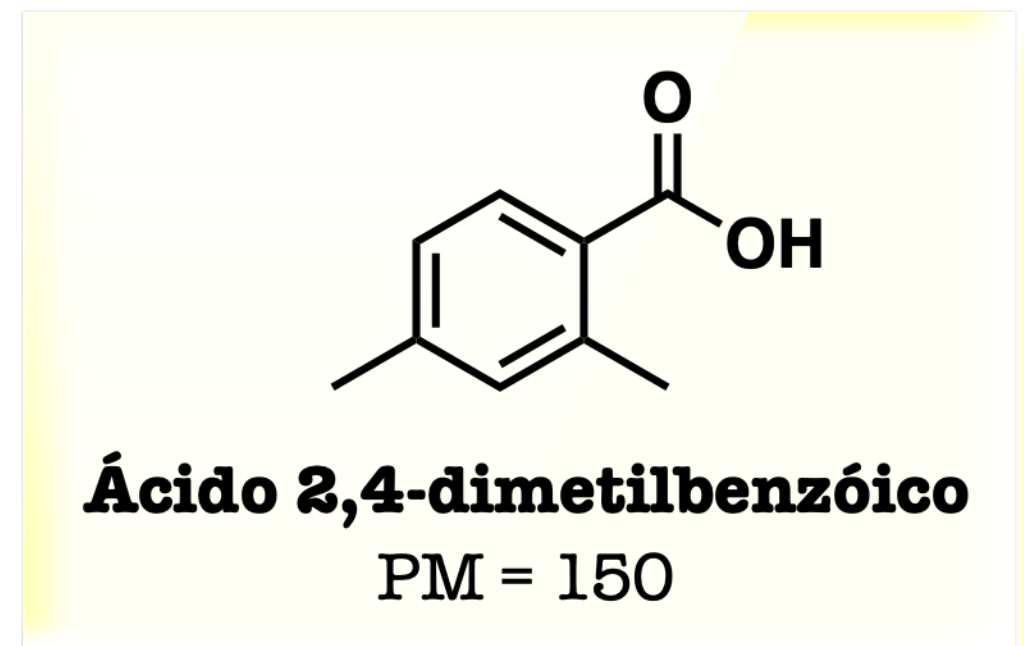
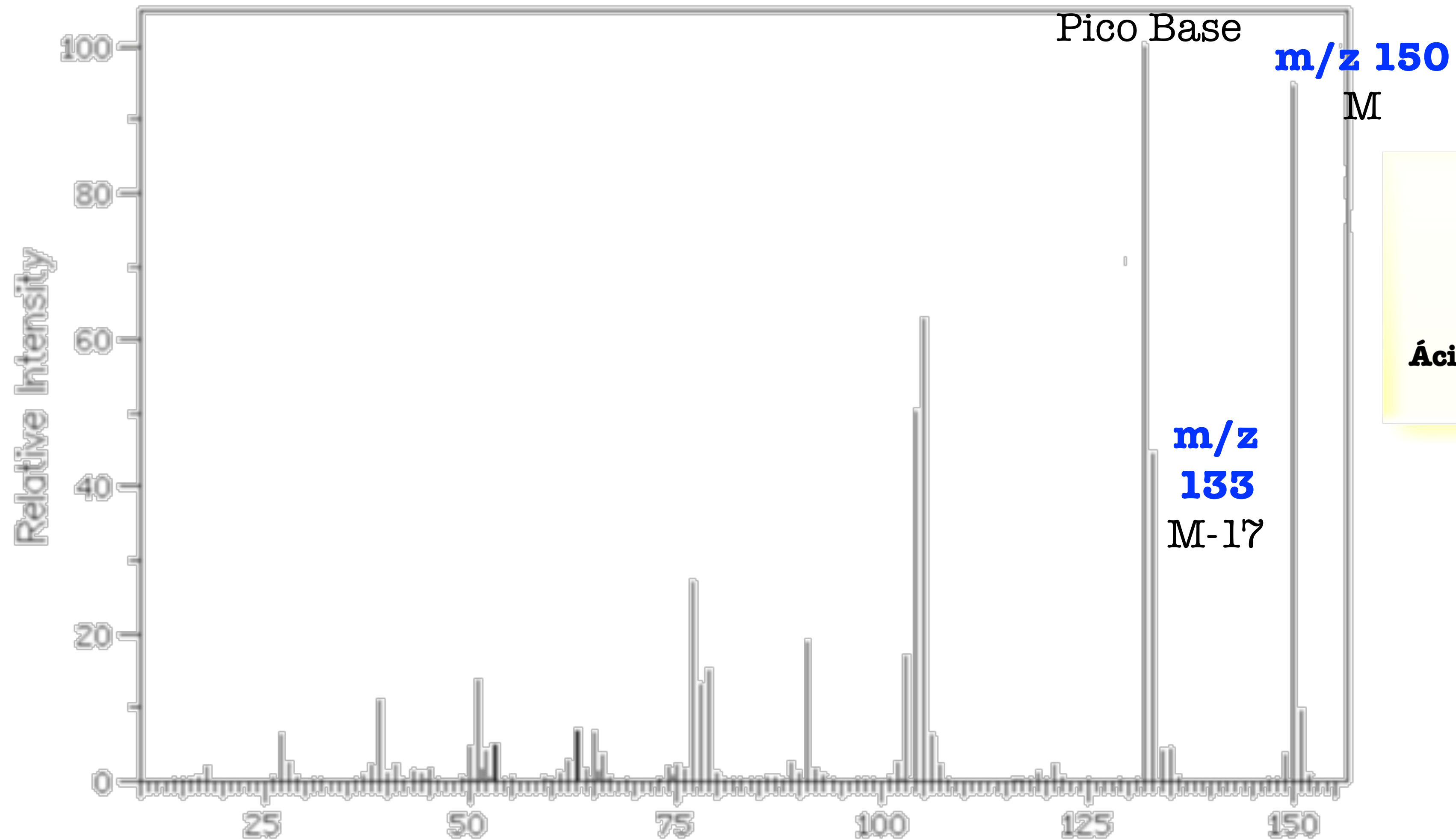
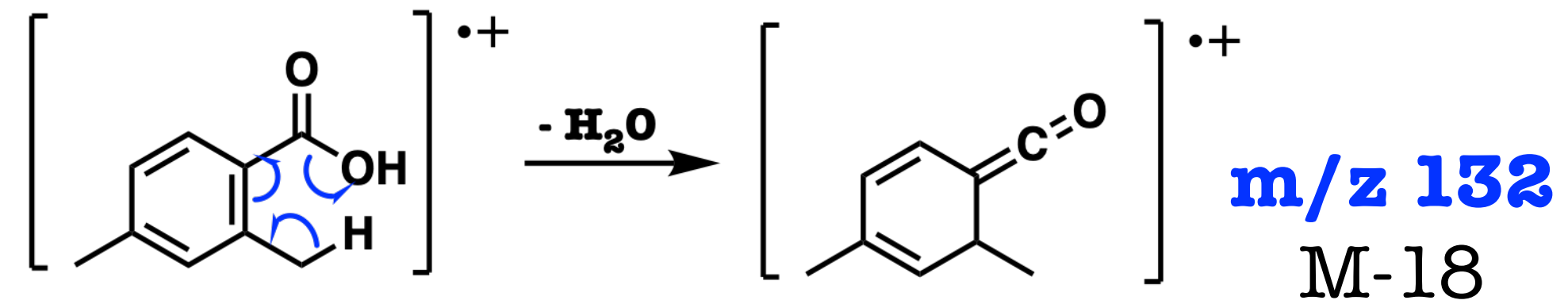
# O Espectro de Massas: Carbonilados

## Ácidos Carboxílicos

- ✓  $M^+$  fraco em alifáticos e forte em aromáticos;
- ✓ A clivagem  $\alpha$ : perda do radical OH ( $M-17$ );
- ✓ Desidratação em ácidos benzóicos orto alquil substituídos ( $M-18$ ).



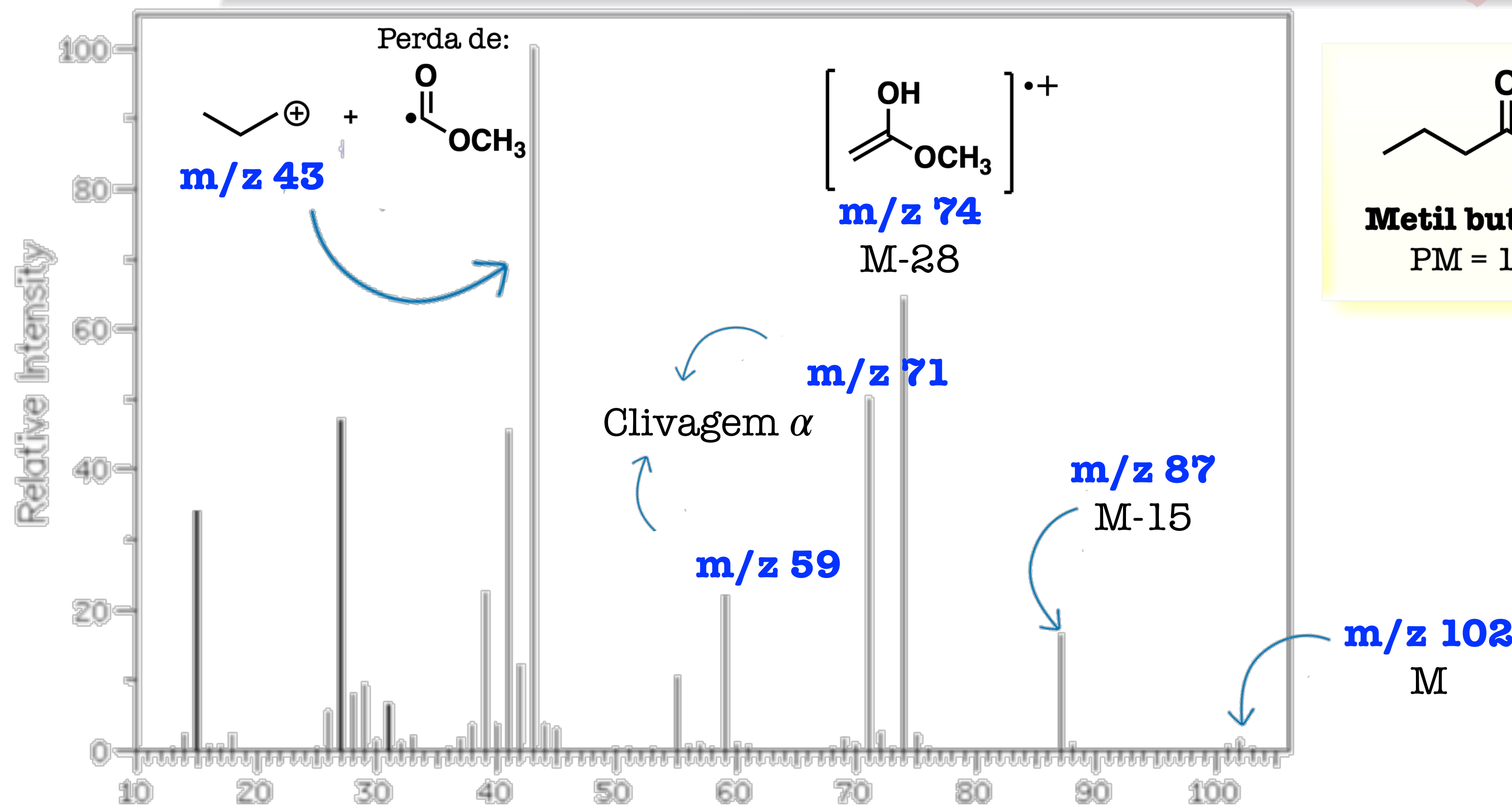
# O Espectro de Massas: Carbonilados



# O Espectro de Massas: Carbonilados

## Ésteres

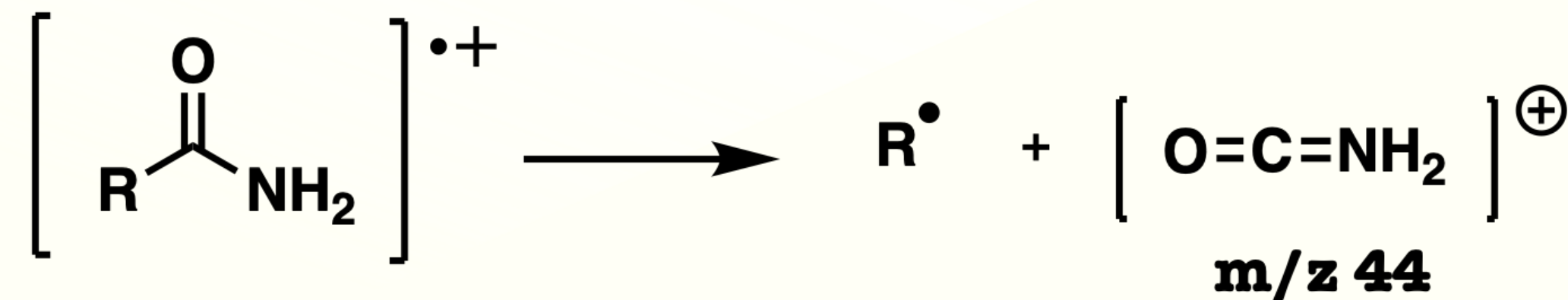
- ✓  $M^+$  fraco na maioria dos casos;
- ✓ Clivagem  $\alpha$  com perda de  $RO\cdot$  é a mais importante;
- ✓ Perda de radical alquila deixando  $ROC=O^+$ .



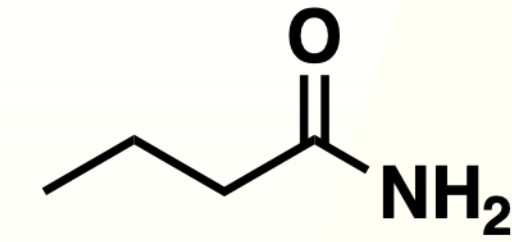
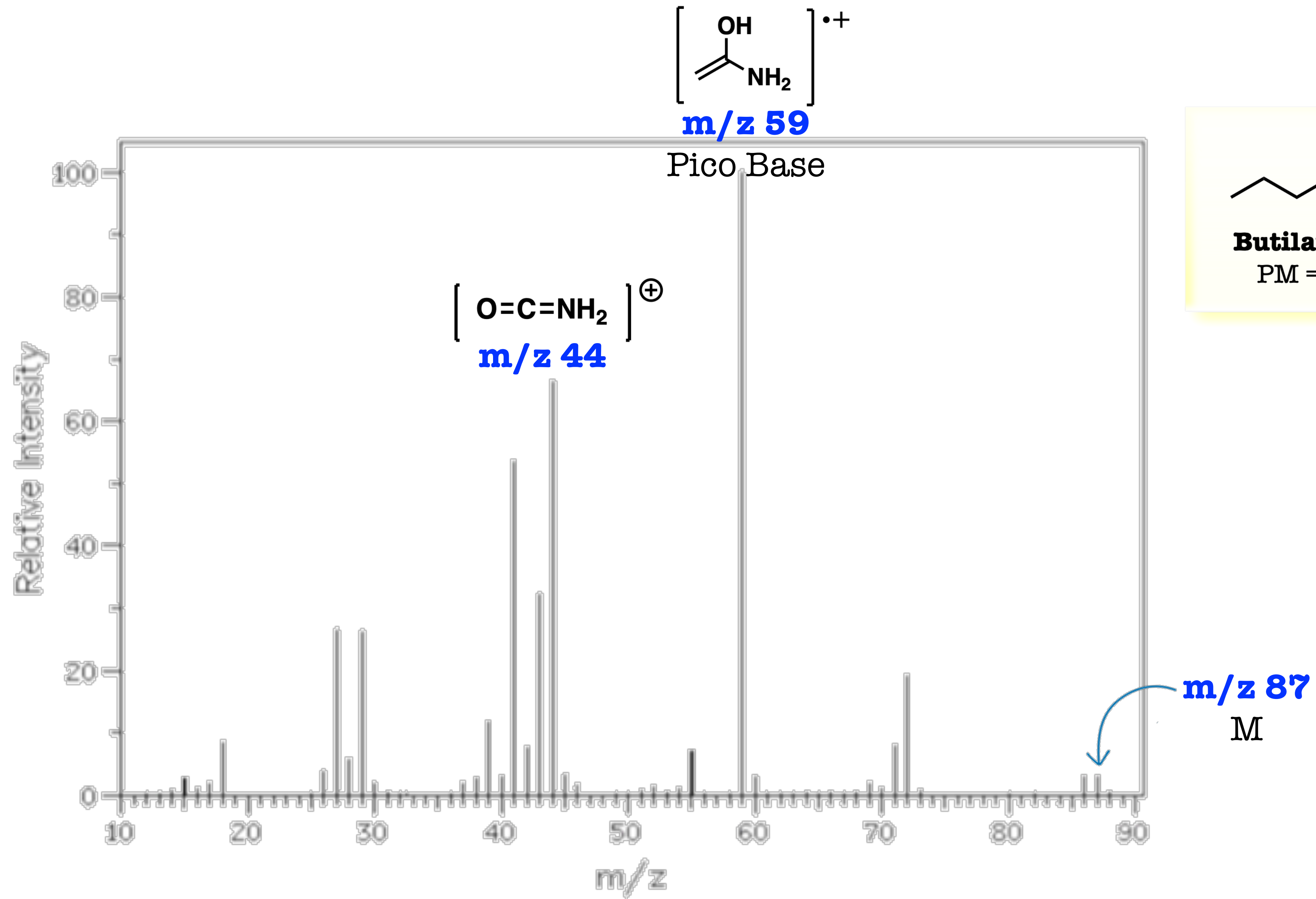
# O Espectro de Massas: Carbonilados

## Amidas

- ✓  $M^+$  geralmente observado;
- ✓ Seguem a regra do Nitrogênio (número ímpar de N, PM ímpar);
- ✓ Amidas primárias



# O Espectro de Massas: Carbonilados



**Butilamida**  
PM = 87