

Lista de Exercícios 1 – Espectrometria de Massas

Prof^a. Dr^a. Patrícia B. Brondani
(@Patyqmc)

1. O que representa as seguintes informações obtidas no espectro de massas: (a) íon molecular (M^+); (b) pico base (PB), (c) cada linha do espectro; (d) diferença entre as linhas do espectro; (e) $M+1$ e $M+2$.

(a) M^+ : íon positivo com maior massa (excluindo $M+1$ e $M+2$), representando a massa molecular do composto contido na amostra. Algumas vezes não é estável o suficiente para aparecer no espectro.

(b) PB: pico mais intenso do espectro. Representa o íon mais estável.

(c) Linhas do espectro: representam íons positivos de determinada massa.

(d) Diferença entre as linhas: representam os fragmentos eliminados.

(e) $M+1$ e $M+2$: informação referente a composição isotópica de alguns elementos.

2. Cite as vantagens e desvantagens da técnica de espectroscopia de massas.

Algumas vantagens: análise muitas vezes rápida, utiliza pequena quantidade de amostra e solventes comuns podem ser utilizados. Podem ainda ser acopladas com outras técnicas como cromatografia líquida ou gasosa, o que facilita a análise de misturas. Quando aparece o íon molecular, o peso molecular é conhecido. Quando aparece $M+1$ e $M+2$, informações importantes são observadas. Bibliotecas de informações estão disponíveis para compostos mais comuns e podem servir para comparação, auxiliando na elucidação estrutural.

Algumas desvantagens: algumas vezes o íon molecular não é estável para aparecer no espectro. São poucas as informações estruturais conseguidas por essa técnica. Algumas vezes o espectro tem poucas (ou muitas) fragmentações e pode ser difícil elucidar os fragmentos. Aparelhos de M_s , geralmente só detectam íons positivos.

3. Deduza a fórmula molecular do composto que apresenta picos com as seguintes intensidades na região do íon molecular e calcule o número de insaturações.

m/z	Intensidade
110 (M ⁺)	100,00
111 (M+1)	6,96
112 (M+2)	0,60

Possibilidades:

C₆H₆O₂ e C₆H₈NO

Mas a massa é par, e por isso deve haver número par de nitrogênio (incluindo zero).

C₆H₆O₂ é mais provável.

O M+1 e M+2 podem ser calculados:

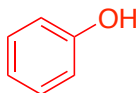
M+1 % = 1,1 C + 0,36 N → para essa fórmula seria 6,66

M+2 % = (1,1 C)² + 0,20 O/200 → para essa fórmula seria 0,59

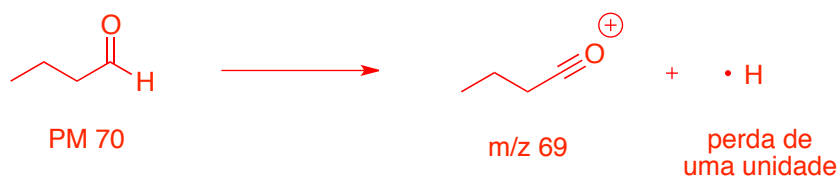
Os valores ficaram bem próximos.

Número de insaturações: $C - H/2 - Hal./2 + N/2 + P/2 + 1 \rightarrow 4$

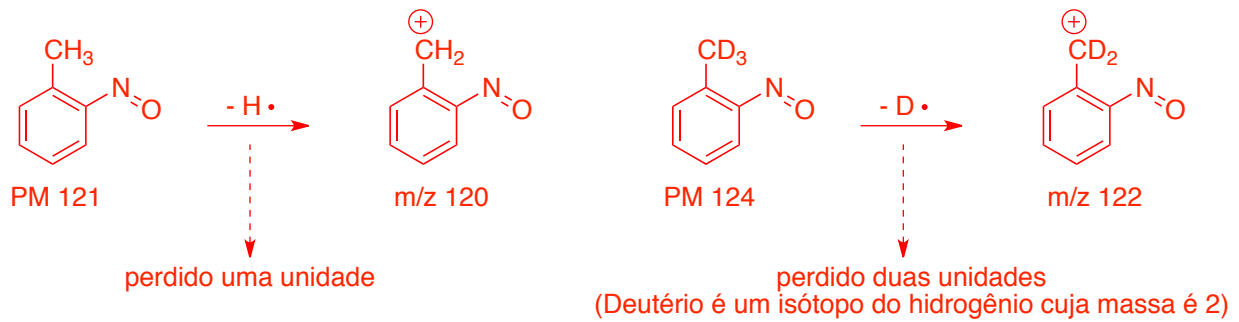
Pode ser o fenol, por exemplo:



4. O espectro de massas de baixa resolução do 2-butenal mostra um pico de m/z 69 que tem intensidade de 28,9% da intensidade do pico base. Proponha ao menos uma rota de fragmentação que explique esse pico.

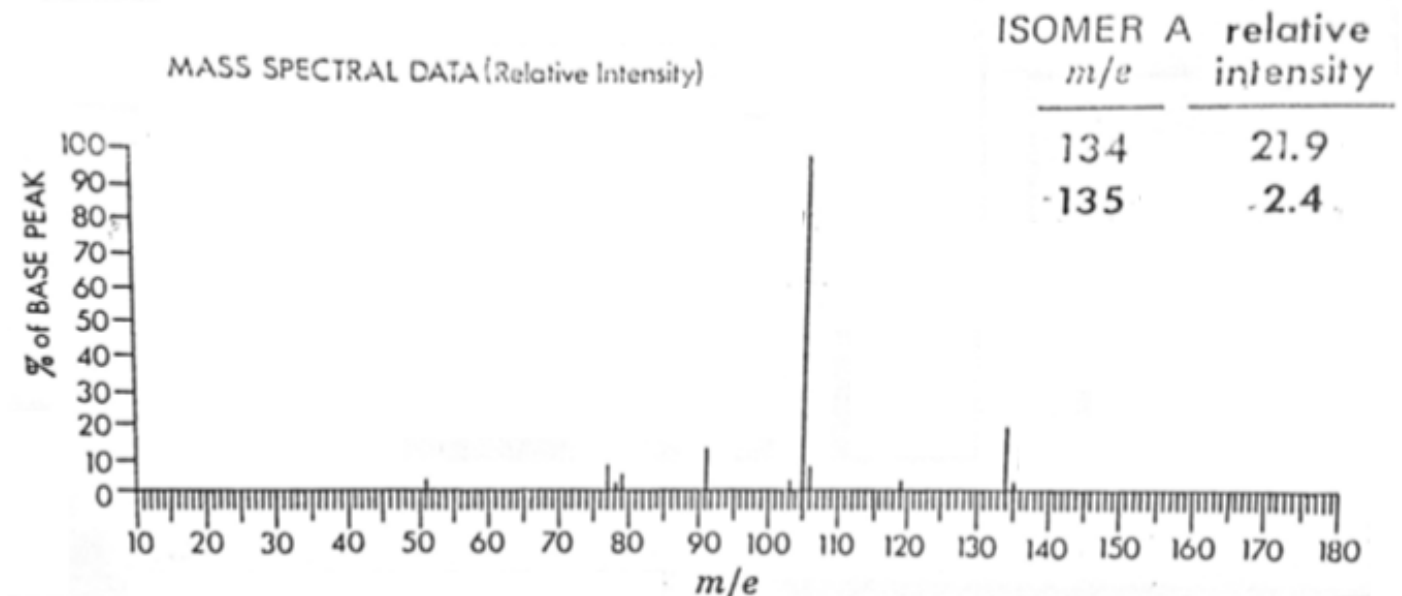


5. O espectro de massas do *orto*-nitrosotolueno mostra um pico relativamente intenso de m/z 120. Análise similar do derivado α,α,α -trideutero-*orto*-nitrosotolueno não apresenta o referido pico, mas um de m/z 122. Explique.



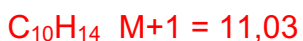
6. Determine a estrutura provável dos compostos referentes aos espectros abaixo.

(a)



A massa do composto é 134, ou seja, número par. Por isso deve ter número par de nitrogênio ou não ter. Além disso, existe um pico $M+1$ que é 10,95% do M^+ (é só realizar regra de três simples para achar a porcentagem em relação ao íon molecular).

Nas tabelas de massas existem algumas opções de fórmulas com massa de 134 e $M+1$ em torno do valor citado (10,95%):



A primeira opção pode ser descartada por possuir o valor de M+1 muito afastado do experimental. A terceira opção pode ser descartada por possuir número ímpar de nitrogênio.

A próxima etapa é calcular o índice de deficiência de Hidrogênio para cada uma das duas fórmulas que sobraram:



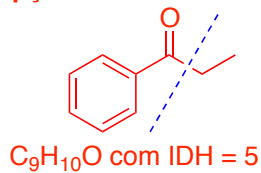
Após, pode-se olhar na lista de fragmentos e relacionar os sinais a algum fragmento. Por exemplo:

PhC≡O⁺ (105), PhCH₂CH₂ (105), PhChCH₃ (105), PhCH₂ (91), Ph (77),...

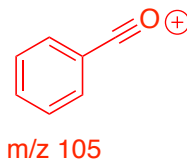
Além disso a diferença entre 134 (M⁺) e 105 (PB) é 29, pode ser algo como CH₃CH₂ ou CHO

Algumas considerações:

opção I

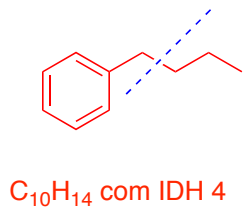


sai fragmento de 29



É possível, pois é estável o suficiente para ser PB

opção II

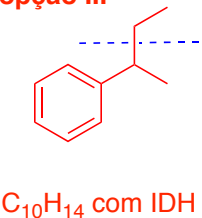


Clivagem β

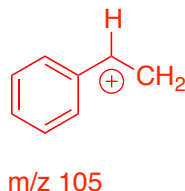


Pouco provável, pois esse seria um pico intenso, e o 91 no espectro é bem pequeno.

opção III



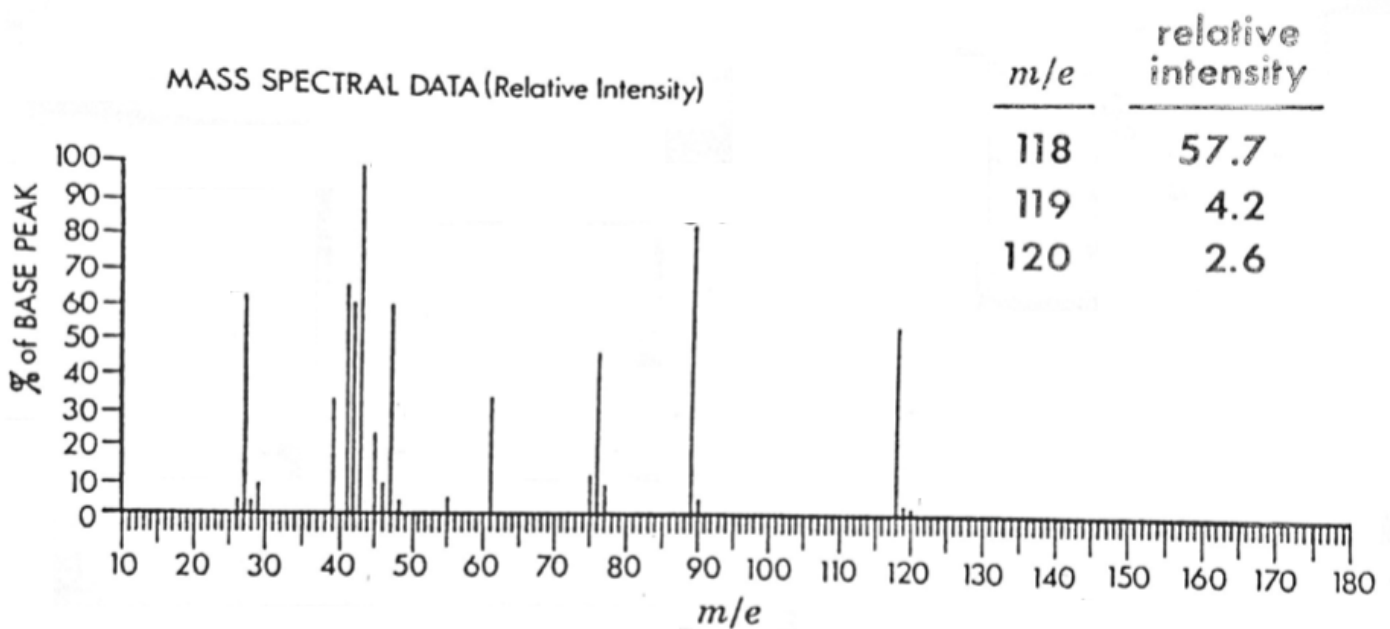
sai fragmento de 29



É possível, pois é estável o suficiente para ser PB

As duas fórmulas moleculares que sobraram são possíveis. Adicionalmente, as fórmulas estruturais das opções I e III são possíveis.


(b)



Massa do M^+ é 118 (par), $M+1$ é 7,27% e $M+2$, 4,5 % do M^+ .

Essa relação leva a crer na presença de Enxofre na fórmula molecular ($M+2$ do S é 4,40, o mais próximo). Com isso, a tabela que relaciona massa de baixa resolução com $M+1$ e $M+2$ não serve, pois ela é só para fórmulas contendo apenas C, H e O.

Pode-se olhar os fragmentos e a tabela de fragmentos:

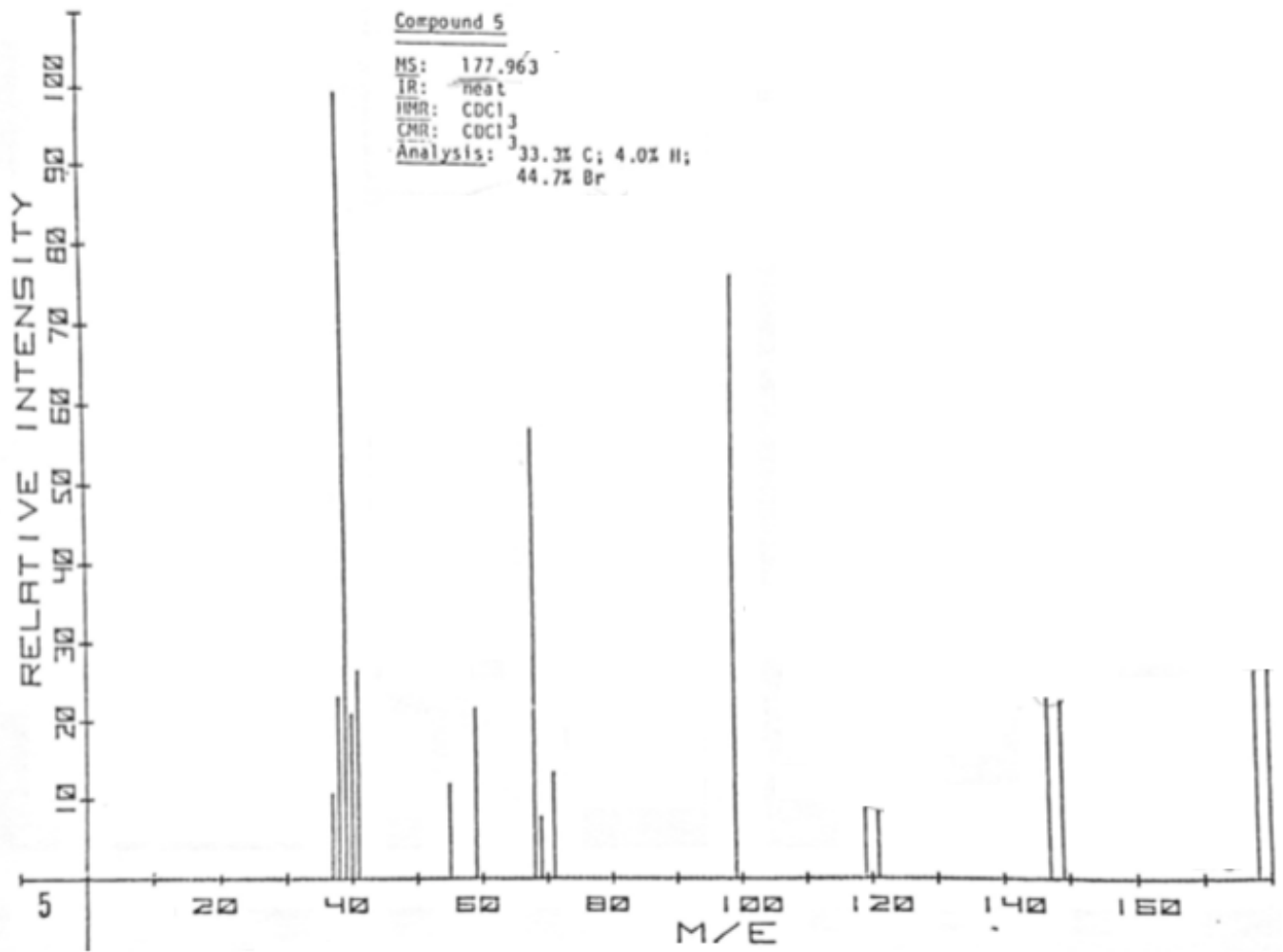
- 89: $(O)C-OC_3H_7 + 2H$, 
- 76: C_6H_4 , C_6H_5X
- 61: $(O)C-OCH_3 + 2H$, CH_2CH_2SH
- 47: CH_2SH , CH_3S
- 43: C_3H_7 , $CH_3C=O$, C_2H_5N

Pode-se ainda olhar os fragmentos eliminados:

- $118 - 89 = 29$ (CHO , CH_2CH_3)
- $118 - 61 = 57$ (C_4H_9 , C_2H_5CO)
- $118 - 76 = 42$ ($CH_2=CHCH_3$)

Uma fórmula contendo S que tem massa 118 é, por exemplo, $C_6H_{14}S$. Teria o IDH = 0. É possível, pois vários fragmentos podem vir de cadeia alifática.

(c)



Existe a proporção de cada elemento na fórmula e sabe-se que a massa total é aproximadamente 178.

Para transformar a porcentagem em fórmula deve-se fazer a massa multiplicada pela porcentagem e o valor resultante dividido por 100. Esse valor deve ainda ser dividido pela massa do átomo em questão. Sabe-se que existe C, H e Br pelo menos.

*Carbono = $178 \times 33,3/100 = 59,2 \rightarrow 59,2/12 = 4,93$ ou aproximadamente 5 (deve haver um C₅ na fórmula)

*Hidrogênio = $178 \times 4/100 = 7,12 \rightarrow 7,12/1 = 7,12$ ou aproximadamente H₇

* Bromo = $178 \times 44,7/100 = 79,5 \rightarrow 79,5/79 = 1$ ou seja, Br

Agora deve-se verificar se fecha 100% : $33,3 + 4 + 44,7 = 82\%$ ou seja, falta 18%. Esses 18% devem ser achados na tentativa:

Poderia ser Enxofre = $178 \times 18/100 = 32 \rightarrow 32/32 = 1$, seria 1 enxofre.

Poderia ser Oxigênio = $178 \times 18/100 = 32 \rightarrow 32/16 = 2$, seriam dois oxigênios

O número de insaturações ou índice de deficiência de hidrogênio em cada uma das fórmulas:



Sinais no espectro:

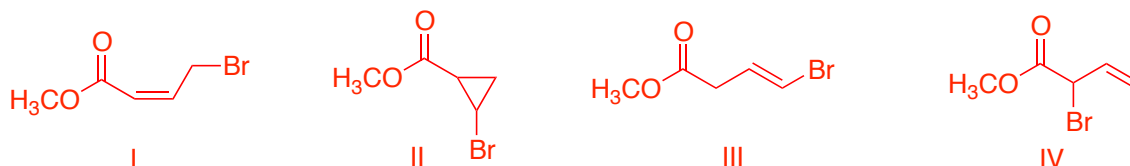
Na tabela de fragmentos, não tem muito boas sugestões para os fragmentos 178, 147, 119, 99...

Mas pode-se olhar as diferenças entre os sinais:

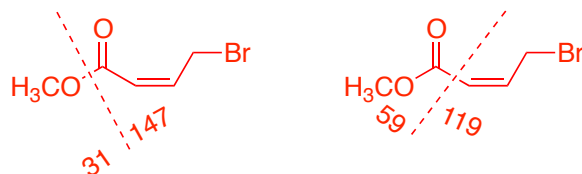
- $178 - 147 = 31 \rightarrow CH_3OH, OCH_3$
- $178 - 119 = 59 \rightarrow CH_3O-C=O$
- $178 - 99 = 79$ marca a saída do Br

Parece ser a opção contendo oxigênio. Bem, a estrutura deve ter duas insaturações e/ou ciclos.

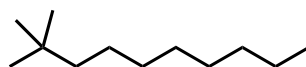
Algumas opções seriam:

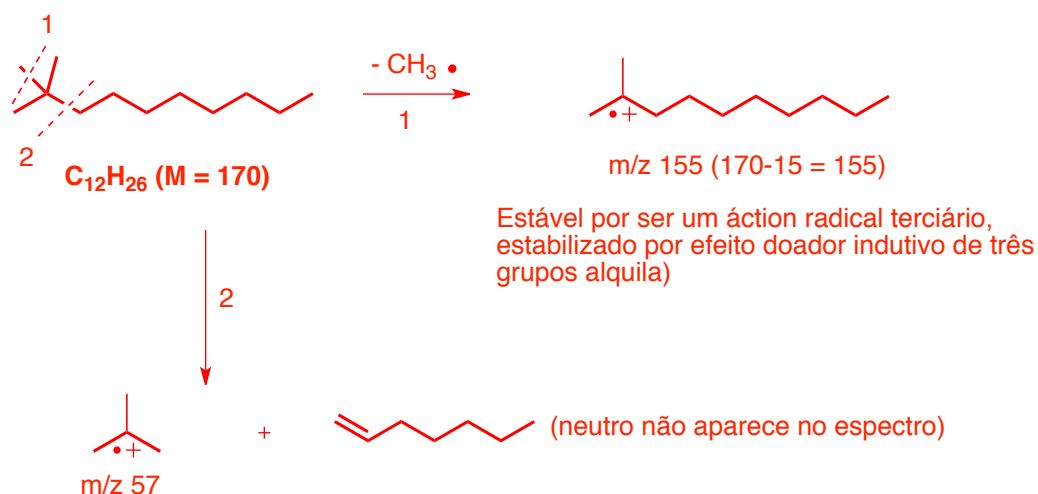


Se olharmos os fragmentos da opção I, essa parece ser a mais provável:



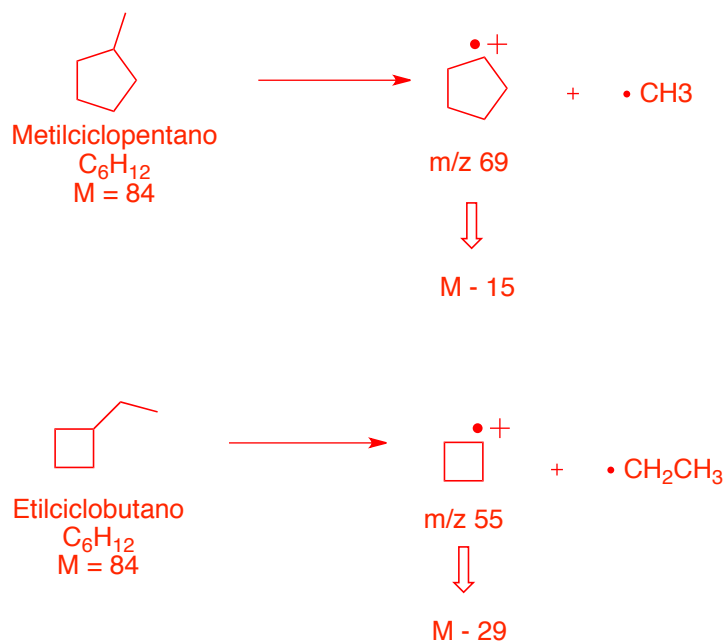
7. Explique a formação dos íons abundantes m/z 57 e m/z 155 no espectro do compostos baixo. Qual a razão desses íons serem particularmente abundantes?





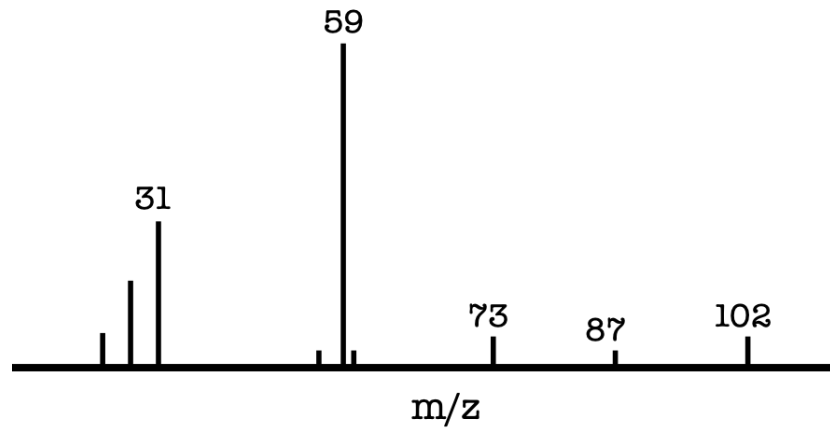
Estável por ser um íon radical terciário, estabilizado por efeito doador indutivo de três grupos alquila). Além disso, essa clivagem gera um fragmento neutro.

8. O espectro de massas de um composto que acredita-se ser o metilciclopentano ou o etilciclobutano mostra um pico intenso em $M - 15$. Qual é a estrutura que melhor se encaixa com esses dados? Sugira as fragmentações.

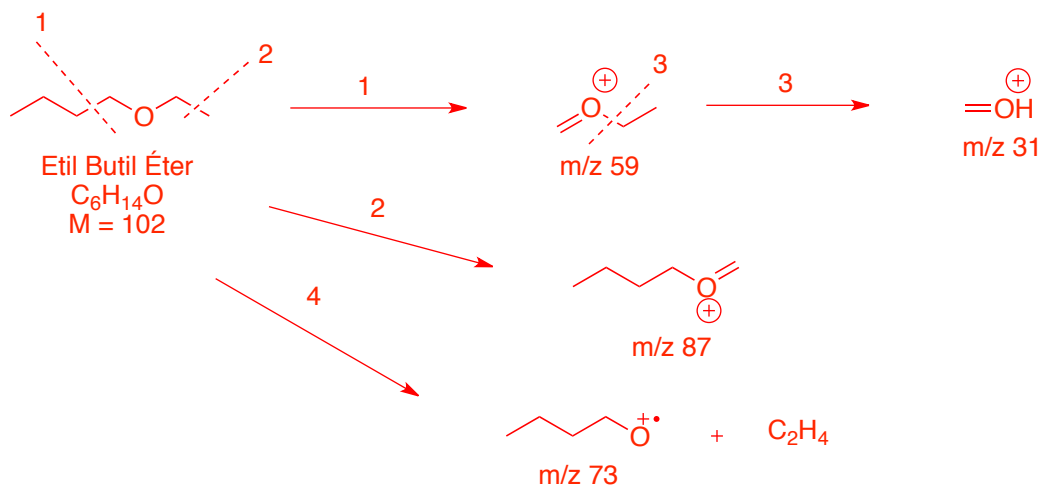


Cicloalcanos fragmentam facilmente a ligação com o carbono mais substituído liberando o radical alquila. Essa deve ser a fragmentação principal nos dois exemplos. Para tal, somente o metilciclopentano apresentaria esse sinal como sendo $M - 15$. Por isso, a estrutura deve ser do metilciclopentano.

9. Os sinais indicados no espectro abaixo são compatíveis com a estrutura do etil butil éter ou do metil *n*-pentil éter? Justifique.

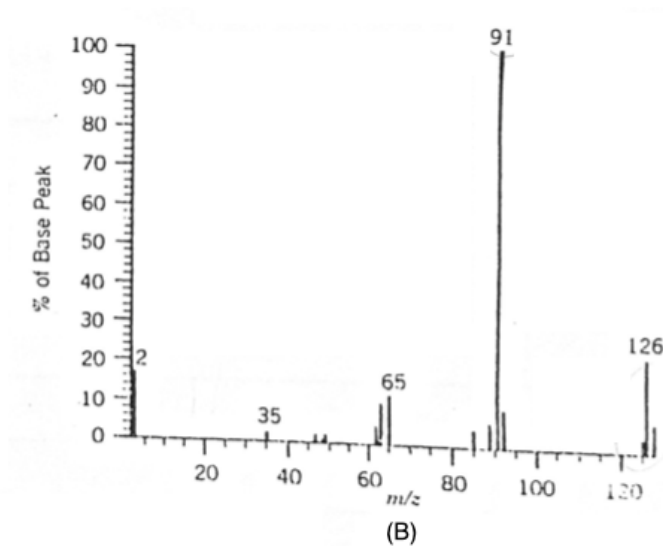
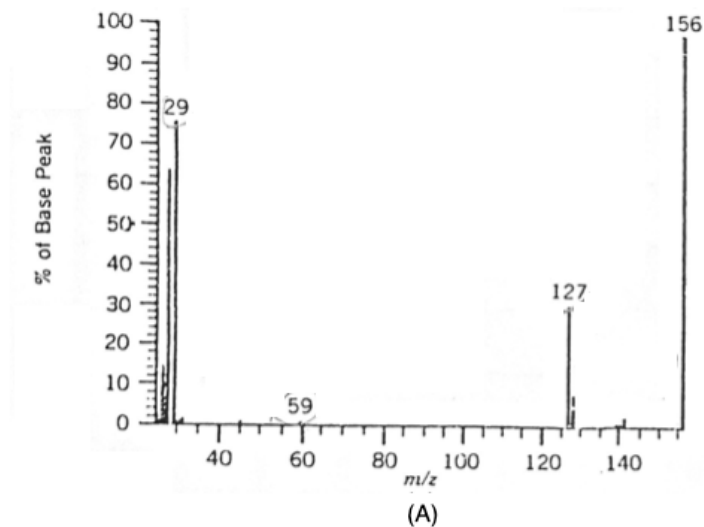


Pelas quebras o composto é o Etil butil éter:



Faça com o outro compostos para exercitar e tirar a prova!

10. Sugerir a estrutura para as moléculas que apresentam os espectros de massas abaixo:



(A) $M = 156$ (é também o PB)

Tabela de sinais:

- 127 = Iodo
- 29 = C_2H_5 , CHO

Diferença de sinais:

- $156 - 127 = 29 \rightarrow CH_3CH_2$, CHO

Sugestão de estrutura: CH_3CH_2I ($M = 156$)

(B) $M = 126$

Tabela de sinais:

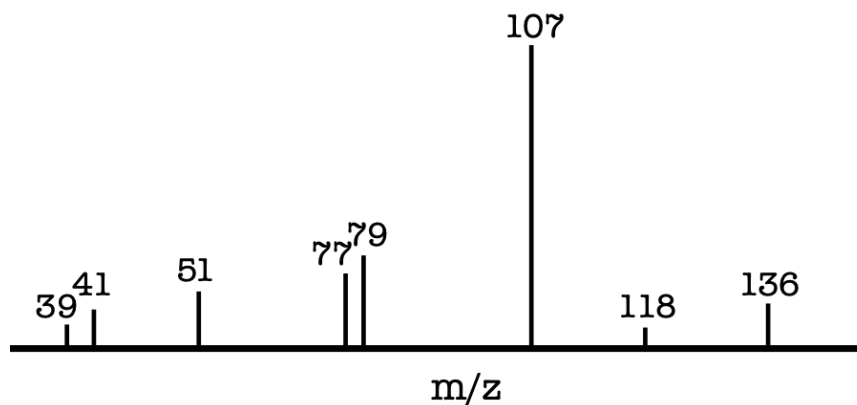
- 91 = $PhCH_2^+$
- 61 = C_5H_5

Diferença de Sinais:

- $126 - 91 = 35 \rightarrow Cl$

Sugestão de estrutura: $PhCH_2Cl$

11. Sugerir uma estrutura para o composto que apresenta o espectro de massas abaixo, cujo espectro de alta resolução forneceu o íon molecular de m/z 136,0886.



Sugestões pela tabela de massas de alta resolução:

$C_4H_{12}N_2O_3$ 136,0848

$C_7H_{10}N_3$ 136,0876 (já pode ser descartada, pois massa par deve ter número de N par)

$C_9H_{12}O$ 136,0888 (está muito próxima da massa observada, trabalharei com essa)

IDH $C_9H_{12}O = 4$

Sinais:

* 107 $PhCH_2O$ e orto e para OH e CH_2 no Ph

* 79 $C_6H_5 + 2H$, Br (não tem traços de Br no espectro)

* 77 C_6H_5

* 51 CHF_2

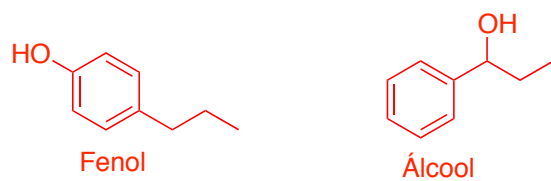
* 41 C_3H_5 , $CH_2C=N + H$, C_2H_2NH

* 39 C_3H_3

Diferenças de sinais

- $136 - 118 = 18 \rightarrow H_2O$ (álcool elimina água)
- $136 - 107 = 29 \rightarrow CH_3CH_2$, CHO (esse não deve ser, pois só tem um O na fórmula e deve ser de um OH).
- $107 - 78 = 28 \rightarrow CH_2=CH_2$, CO, HCN + H

Sugestões de estruturas:



Só que sabemos que elimina água e fenóis não eliminam água, por isso deve ser a segunda:

