

# Módulo 4 – Espectrometria de Massas (EM)



Lucas Raposo Carvalho

*Instituto de Física e Química (IFQ)*

*Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI)*

QUI070 - Métodos Físicos de Análise, 2025.1



# Sumário

---

1. Informações a partir de fórmula molecular e massa molar
2. O espectrômetro de massas e base teórica da técnica
3. A interpretação do espectro de massas
4. Fragmentações e rearranjos principais
5. Espectros representativos

# 1. Informações a partir de fórmula molecular e massa molar

Índice de Deficiência de Hidrogênio (**IDH**): indicativo do número de **insaturações** e/ou **ciclos** presentes na molécula.

$$\text{IDH} = \text{C} - \text{H}/2 + \underbrace{(\text{Grupo } 15)}_{\text{N, P}}/2 - \underbrace{(\text{Grupo } 17)}_{\text{F, Cl, Br, I}}/2 + 1$$

Ex. 1: Determine o **IDH** do composto  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$ .

$$\text{IDH} = 7 - 14/2 + 0 - 0 + 1 = 1 \quad \text{Uma insaturação ou um ciclo}$$

Ex. 2: Determine o **IDH** do composto  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$ .

$$\text{IDH} = 10 - 14/2 + 2/2 - 0 + 1 = 5 \quad \text{Combinação de 5 elementos}$$

Compostos com  $\text{IDH} \geq 4$  costumam possuir **anéis benzenóides**

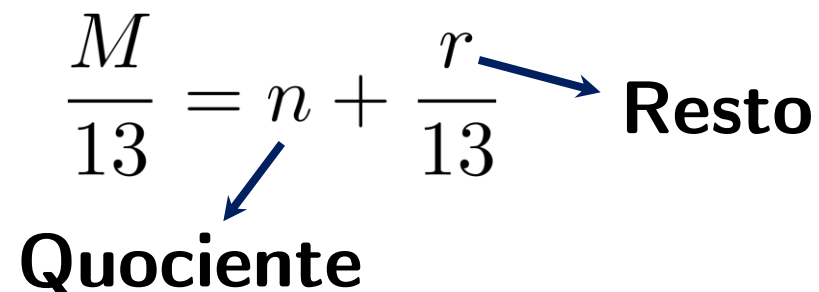
# 1. Informações a partir de fórmula molecular e massa molar

---

**Regra dos treze:** Determinação de **fórmulas moleculares possíveis** a partir da **massa molecular**.

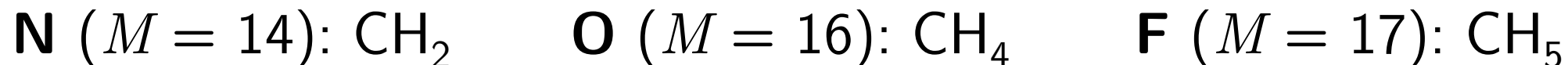
1. **Divisão** da massa molecular ( $M$ ) por **13**

$$\frac{M}{13} = n + \frac{r}{13}$$



2. A fórmula molecular **base** é  $C_n H_{n+r}$       **IDH** = **C** - **H**/2 + 1

3. Substituições de átomos: **massas equivalentes**



# 1. Informações a partir de fórmula molecular e massa molar

Ex. 3: Possíveis fórmulas moleculares para um composto de massa **94** amu:

1. **Divisão** da massa molecular ( $M$ ) por **13**:

$$\frac{M}{13} = n + \frac{r}{13}$$

$$\frac{(94)}{13} = 7 + \frac{(3)}{13}$$

2. A fórmula molecular **base** é  $C_nH_{n+r}$ ,  $C_{(7)}H_{(7+3)} = C_7H_{10}$

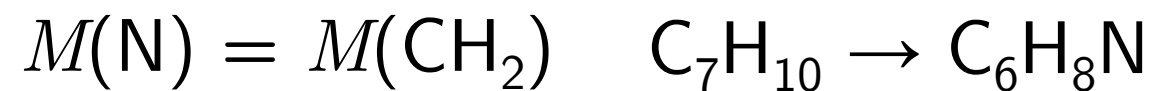
$$\text{IDH} = 7 - 10/2 + 1 = 3$$

3. Substituição por um **oxigênio**



$$\text{IDH} = 6 - 6/2 + 1 = 4$$

4. Substituição por um **nitrogênio**



$$\text{IDH} = 6 - 8/2 + 1/2 + 1 = 11/2$$

IDH < 0 é impossível e IDH ∈  $\mathbb{R} \setminus \mathbb{Q}$  é altamente improvável

## 2. O espectrômetro de massas e base teórica da técnica

**Espectrômetro** de massas realiza **três** funções principais:

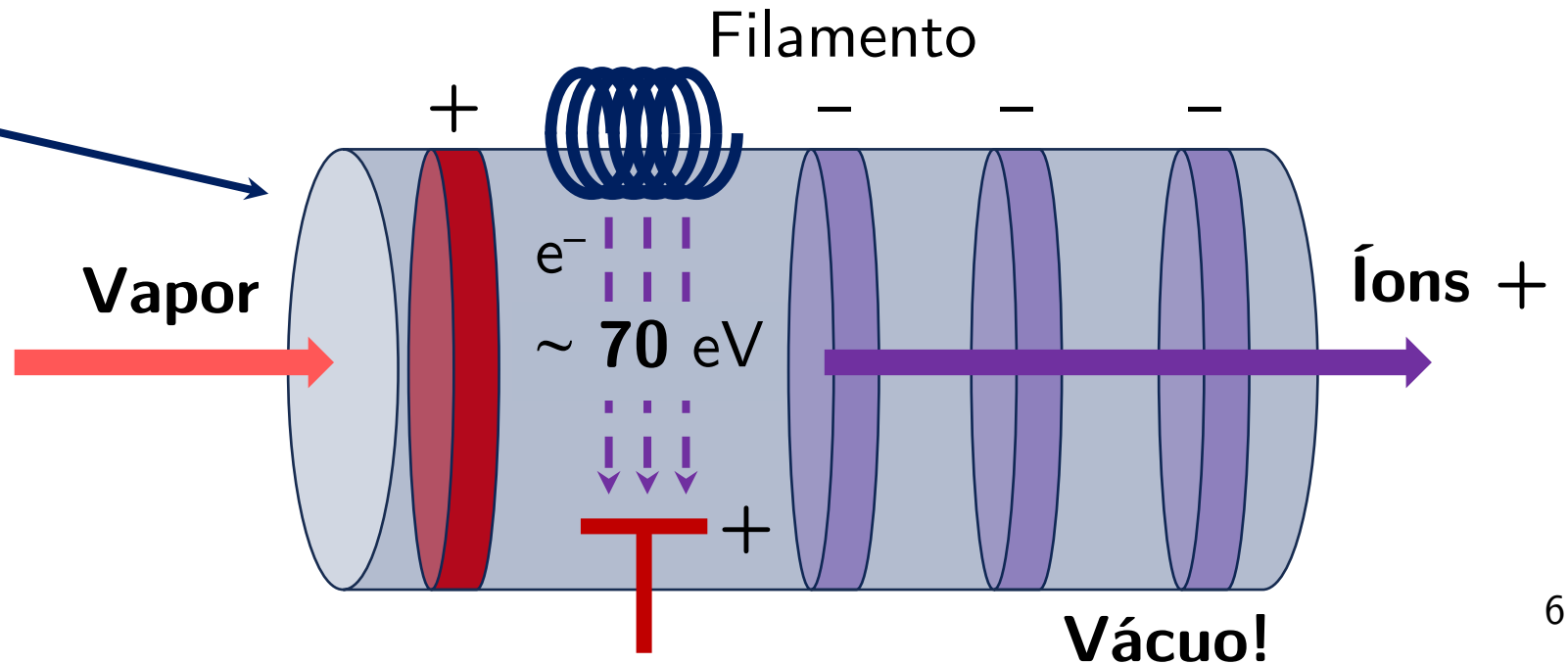
Conversão de  
**moléculas** em  
**íons** (ionização)

Aceleração e **separação** dos  
íons com diferentes **razões**  
**massa/carga** ( $m/z$ )

Detecção do  
**número** de íons  
e amplificação

Ionização em gás (**EI** –  
*Electron Impact*, CI)

Ionização por dessorção  
(MALDI)



## 2. O espectrômetro de massas e base teórica da técnica

**Espectrômetro** de massas realiza **três** funções principais:

Conversão de  
**moléculas** em  
**íons (ionização)**

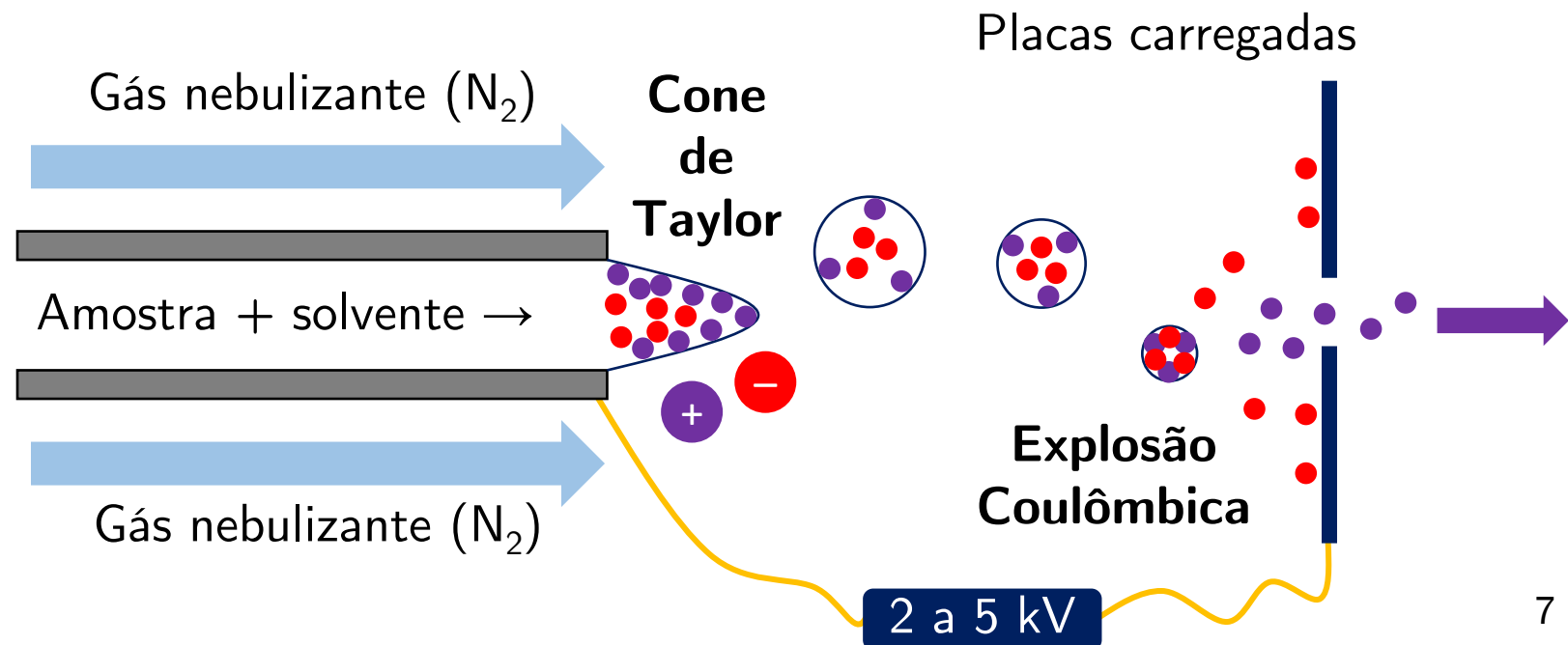
Aceleração e **separação** dos  
íons com diferentes **razões**  
**massa/carga ( $m/z$ )**

Detecção do  
**número** de íons  
e amplificação

**Ionização em gás (EI –**  
*Electron Impact, CI*)

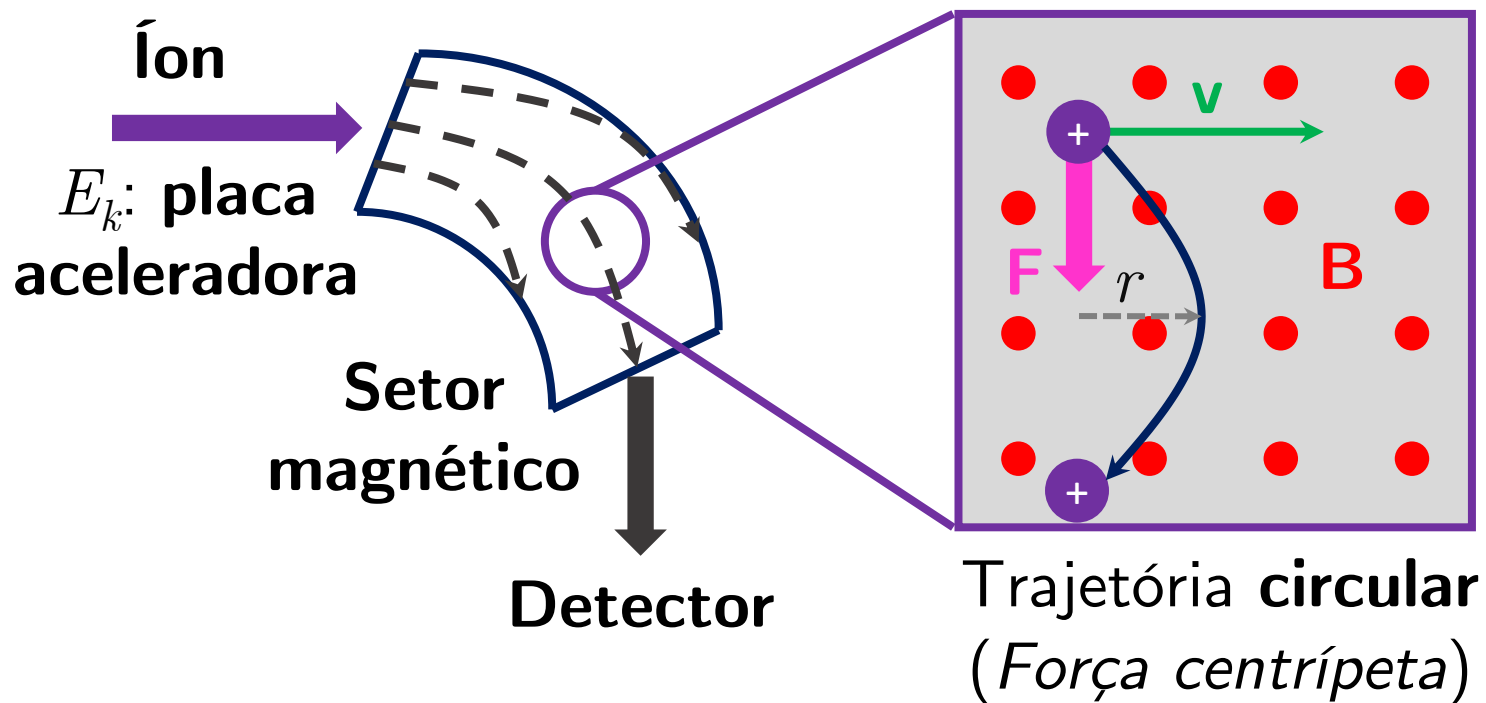
**Ionização por dessorção**  
(MALDI)

**Ionização por**  
**evaporação (ESI –**  
*Electron Spray Ionization*)



## 2. O espectrômetro de massas e base teórica da técnica

Aceleração do íon depende da sua **razão massa/carga** ( $m/z$ ):



Quanto maior  $m$ , maior o  $r$ . Como  $r$  é fixo, varia-se  $B$  ou  $V$  para **varrer** diferentes valores de  $m/z$ .

**Força de Lorentz**

$$\mathbf{F} = q (\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$$

$$F_{\text{Lorentz}} = F_{\text{cent}}$$

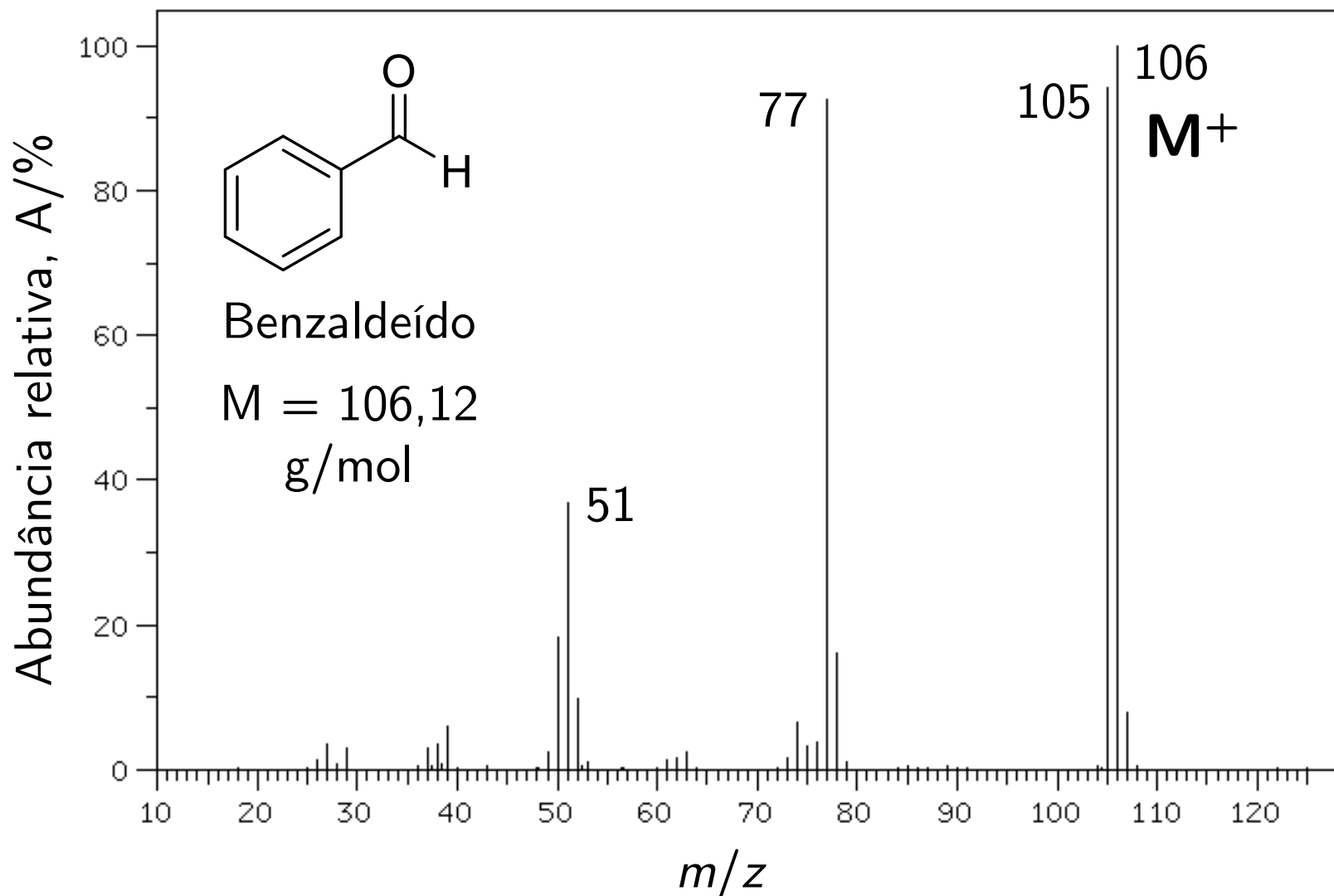
$$qvB = \frac{mv^2}{r} \quad \therefore \frac{m}{q} = \frac{rB}{v}$$

$$\frac{1}{2}mv^2 = qV \quad \therefore \frac{m}{q} = \frac{r^2 B^2}{2V}$$



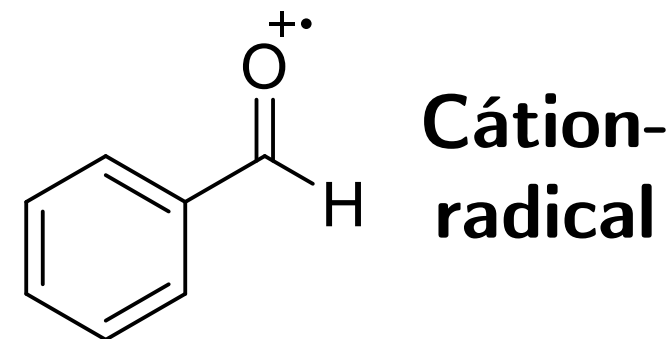
### 3. A interpretação do espectro de massas

Resultado: gráfico de **abundância iônica**  $\times$   $m/z$ .



**Pico** mais alto: **pico base** (106)  $\rightarrow$  100 %

**Íon molecular ( $M^+$ ):**



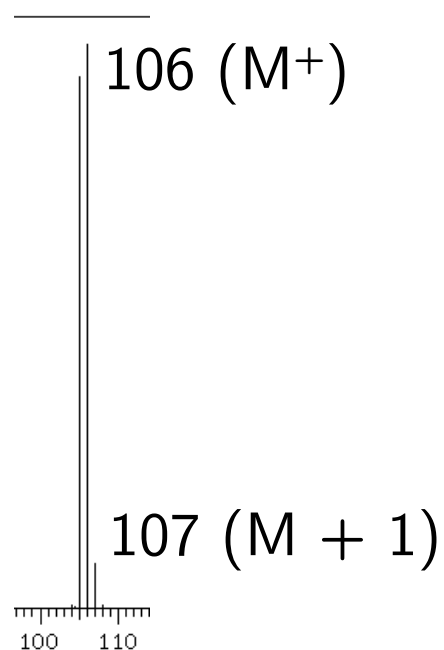
**Pico** mais pesado: **pico do íon molecular**

### 3. A interpretação do espectro de massas

Espectros de massas refletem **abundâncias isotópicas**.

Nuclídeo	Abundância isotópica (%)
$^1\text{H}$	99,98
$^2\text{H}$	0,0115
$^{12}\text{C}$	98,93
$^{13}\text{C}$	1,11
$^{35}\text{Cl}$	75,78
$^{37}\text{Cl}$	24,22
$^{79}\text{Br}$	50,69
$^{81}\text{Br}$	49,31

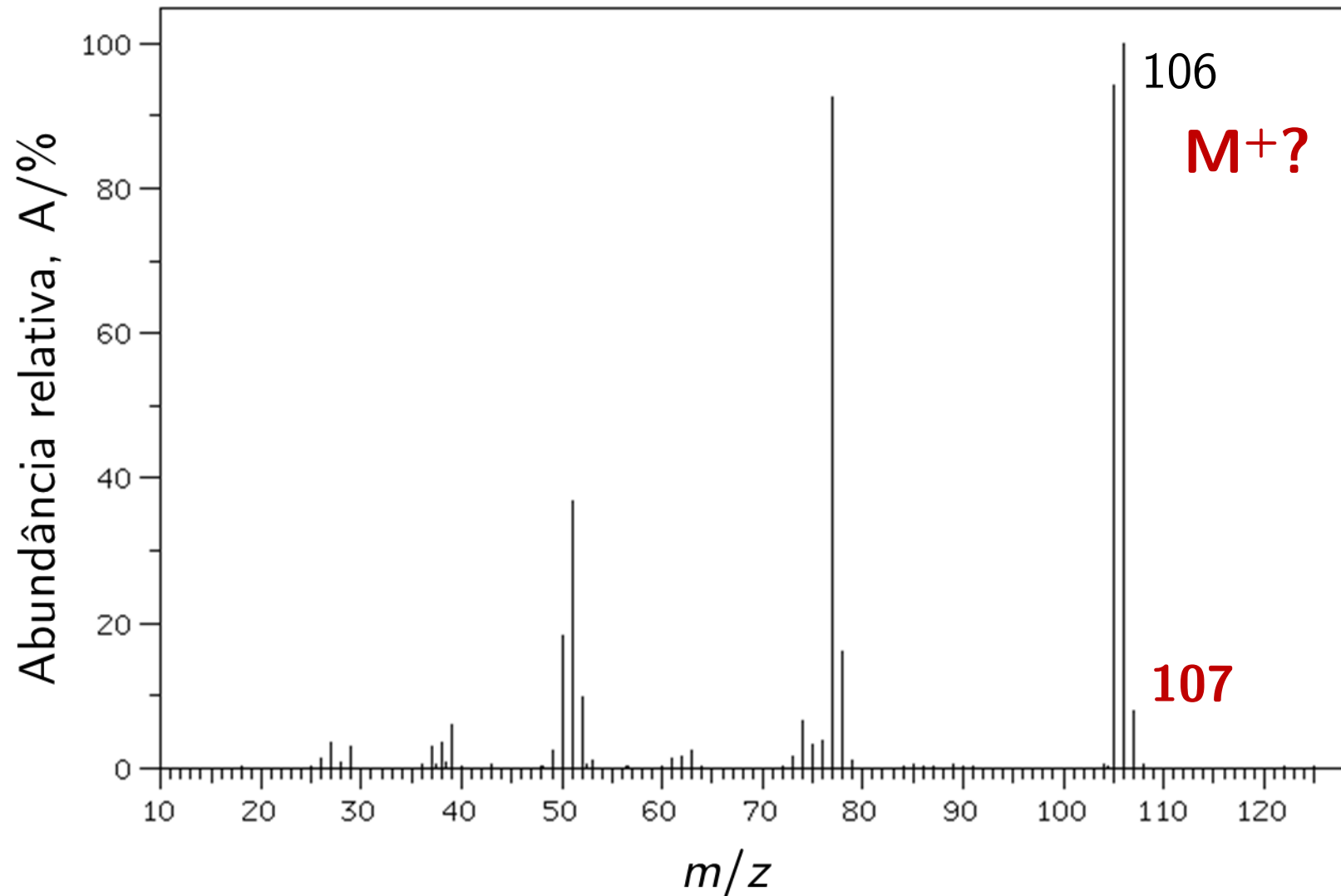
Além do pico do íon molecular,  $\text{M}^+$ , os picos  $\text{M} + 1$  e  $\text{M} + 2$  podem revelar informações importantes sobre a presença de certos átomos na estrutura.



**Cl** e **Br**: Espectros com um pico  $\text{M} + 2$  de 1/3 e igual intensidade, respectivamente.

### 3. A interpretação do espectro de massas

Tempo de vida de **íon molecular alto** ( $> 10^{-5}$  s): *Aceleração e detecção*



Íon com tempo de vida suficiente para ser detectado.

#### Problema 1

Massa detectada:  
**massa real** (isótopos)

#### Problema 2

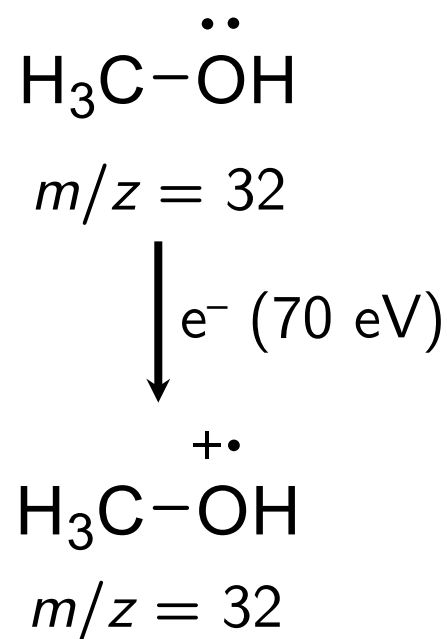
70 eV  $\rightarrow$  Fragmentos  
 $\times$  íon molecular?

### 3. A interpretação do espectro de massas

1. **Picos isotópicos:**  
baixa intensidade

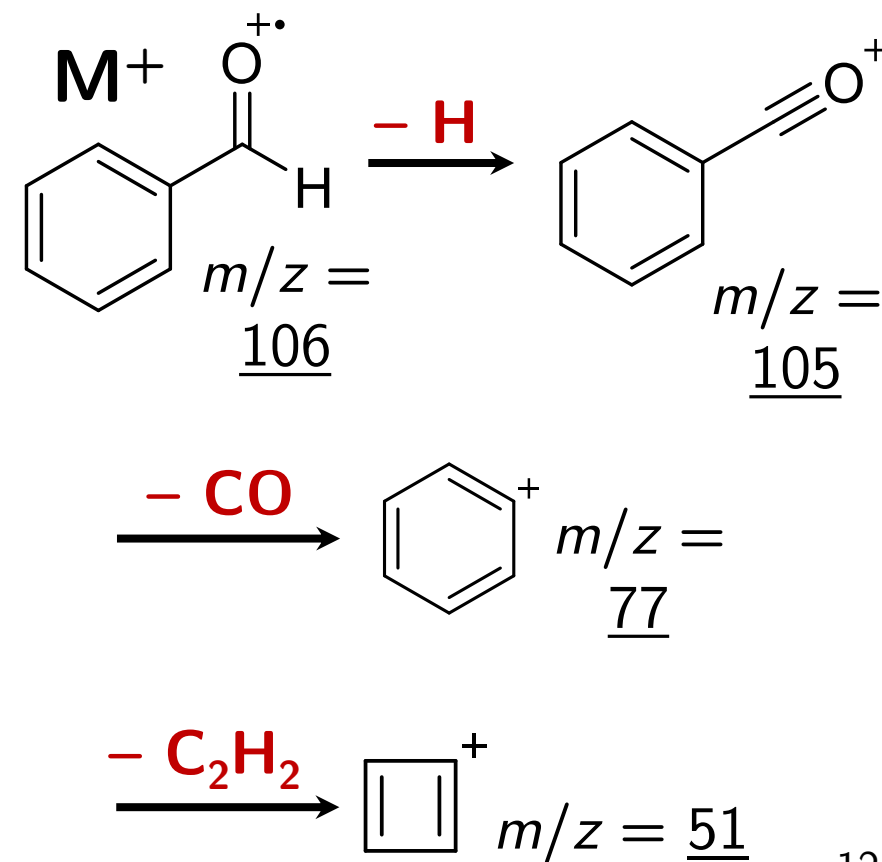


2. **M<sup>+</sup>** possui número **ímpar** de elétrons



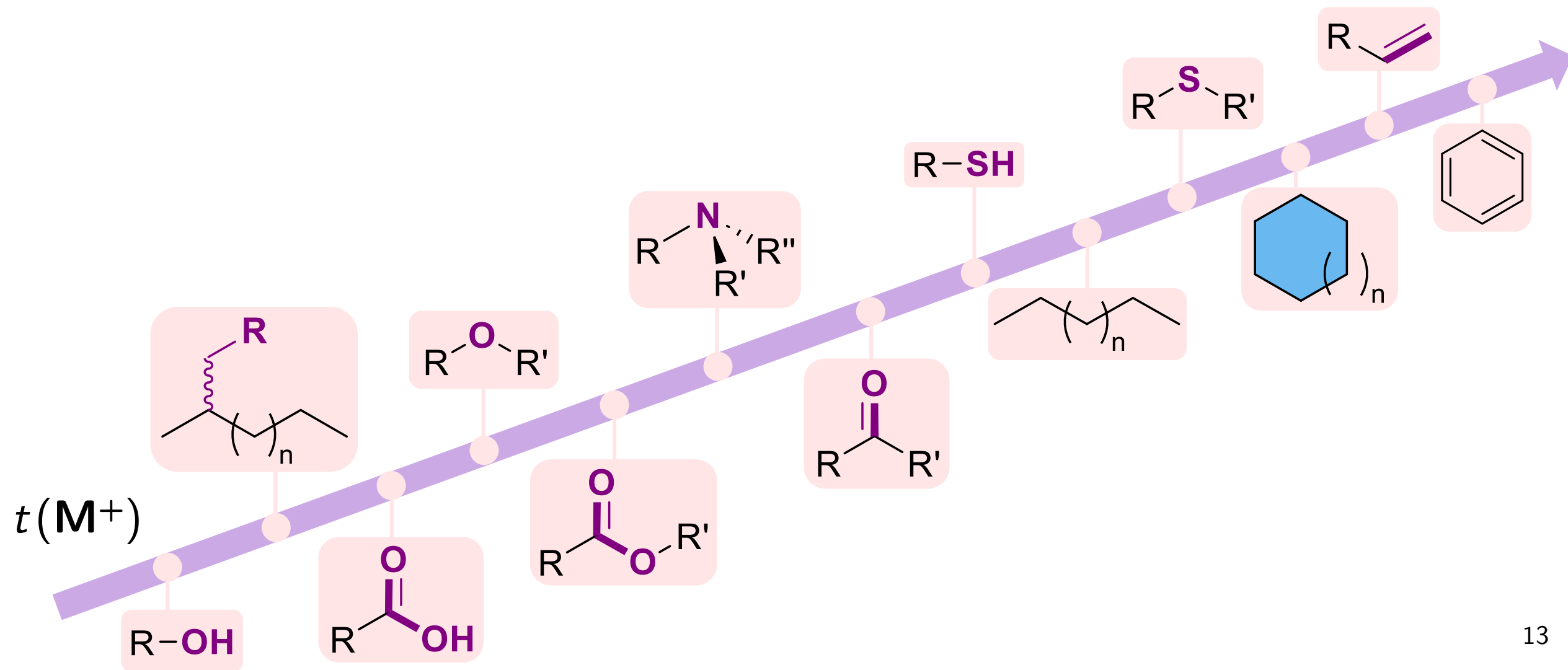
**Cátion-radical**  
Número ímpar  
de elétrons

3. **M<sup>+</sup>** deve formar os fragmentos vistos por perdas **neutras**



### 3. A interpretação do espectro de massas

Tempo de vida –  $t(\mathbf{M}^+)$  – varia para funções orgânicas diferentes.

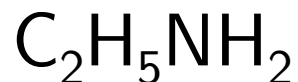


### 3. A interpretação do espectro de massas

Correspondência massa-fórmula pela **regra do nitrogênio**:

#### Massa ímpar

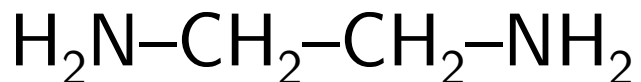
Número **ímpar** de átomos de nitrogênio



$$\#N = 1 \text{ (ímpar)}$$

$$M = 45,\underline{0} \text{ (ímpar)}$$

Massas **inteiras**

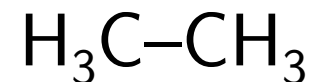


$$\#N = 2 \text{ (par)}$$

$$M = 60,\underline{0} \text{ (par)}$$

#### Massa par

Número **par ou zero** átomos de nitrogênio



$$\#N = 0 \text{ (zero)}$$

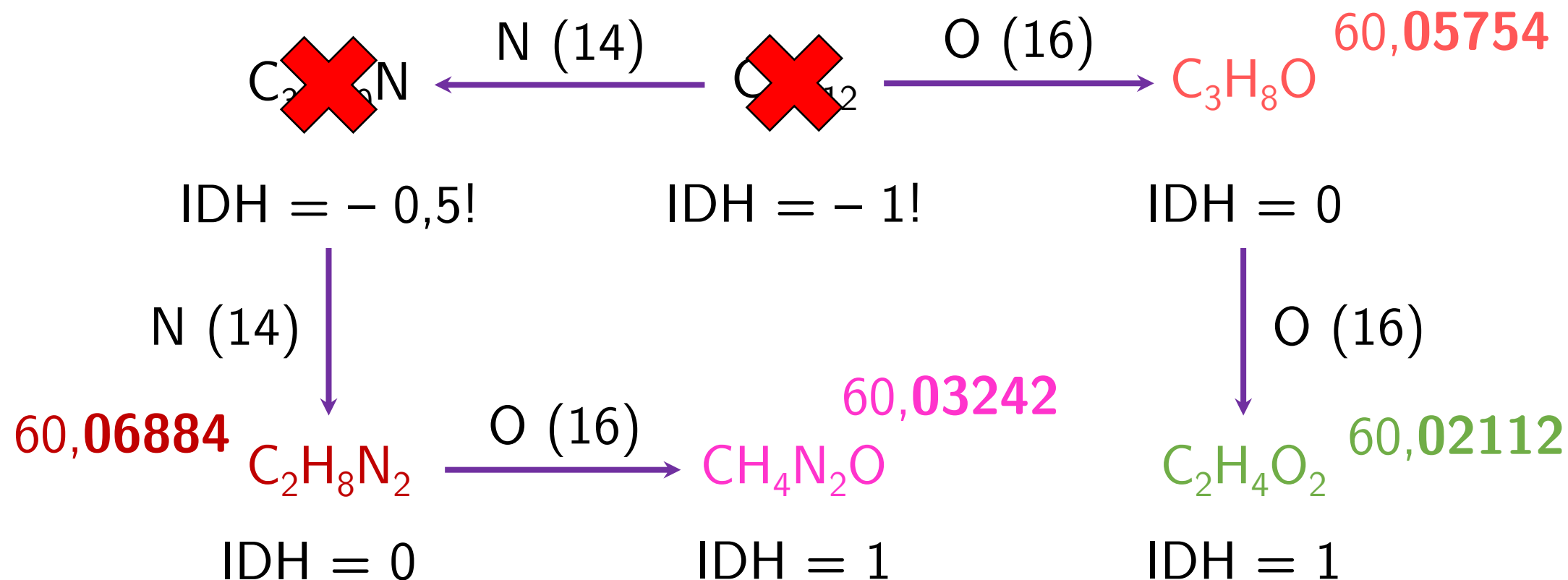
$$M = 30,\underline{0} \text{ (par)}$$

### 3. A interpretação do espectro de massas

Espectrometria de massas de **alta resolução**: casas decimais

e.r. entre  
0 e 1 **ppm**!

Fórmulas possíveis para **M = 60**?

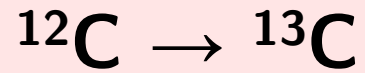


### 3. A interpretação do espectro de massas

Quando  $M^+$  é observado, **picos isotópicos** diferenciam possíveis fórmulas



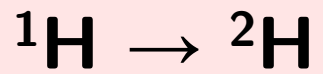
$$M = 30,0$$



$$M = 31,0$$

Abundância isotópica = 1,08 %

$$(1,08 \%) + (1,08 \%) = 2,16 \%$$



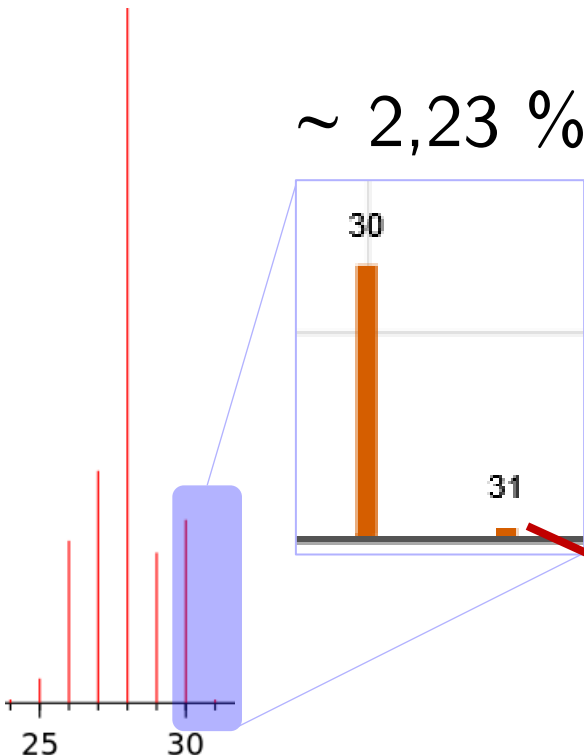
$$M = 31,0$$

Abundância isotópica = 0,012 %

$$6 \times (0,012 \%) = 0,072 \%$$

$$p(M = 31,0) = 2,16 \% + 0,072 \% = 2,23 \%$$

Indicativo do **número de carbonos!**

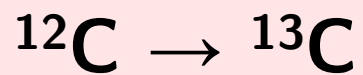




### 3. A interpretação do espectro de massas



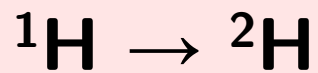
$$M = 30,\underline{0}$$



$$M = 32,\underline{0}$$

Abundância isotópica = 1,08 %

$$(1,08 \%) \times (1,08 \%) = 0,011 \%$$



$$M = 32,\underline{0}$$

Abundância isotópica = 0,012 %

$$C(6,2) \times (0,012\%)^2 = \cancel{0,00002 \%}^0$$

Pico  $M + 2$   
não é observado  
para o etano

É importante  
para **muitos** ( $> 120$ ) carbonos

$$p(M = 32,\underline{0}) = 0,011 \%$$

$$\text{Intensidade relativa } (M + 2) = 0,011 \%$$

### 3. A interpretação do espectro de massas

Casos importantes para o pico  $M + 2$ : **Cloro** e **Bromo**

Isótopo	Massa (u)	Abundância isotópica (%)
$^{35}\text{Cl}$	34,9689	75,76
$^{37}\text{Cl}$	36,9659	24,24
$^{79}\text{Br}$	78,9183	50,69
$^{81}\text{Br}$	80,9163	49,31

**Cl**

$M+2$ : 32,0 %

**Br**

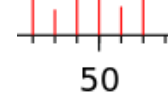
$M+2$ : 97,3 %



$M = 50,0$

$M^+$  (50)

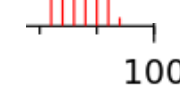
$M + 2$   
(52)



$M = 94,0$

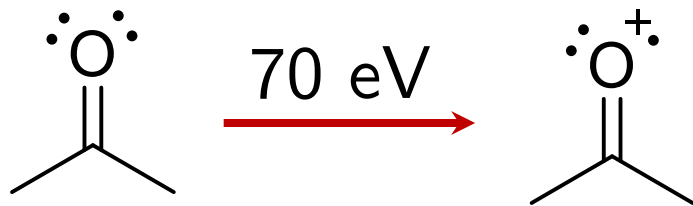
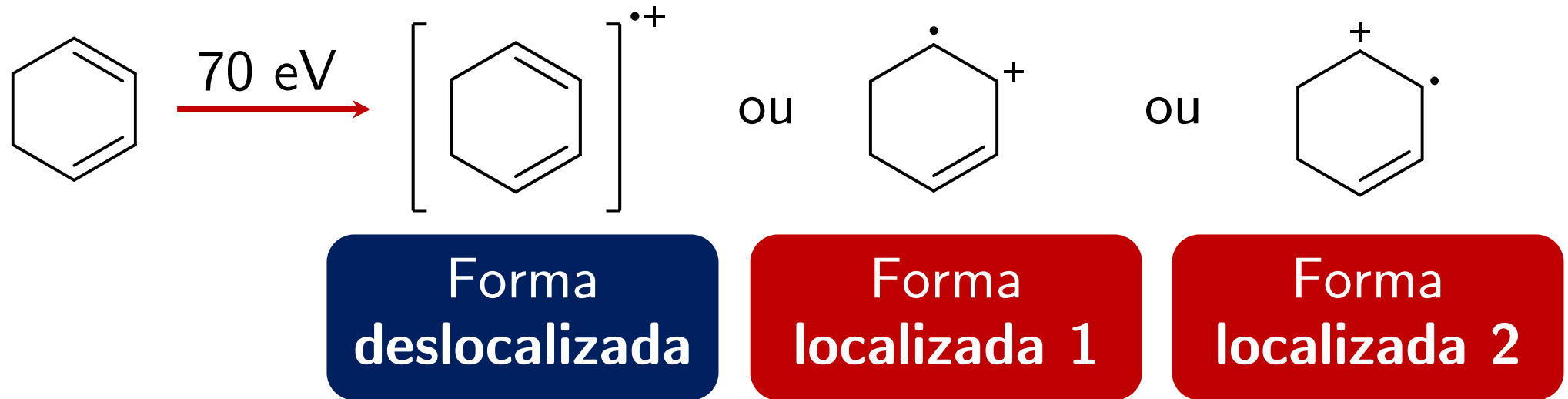
$M^+$  (94)

$M + 2$   
(96)



## 4. Fragmentações e rearranjos principais

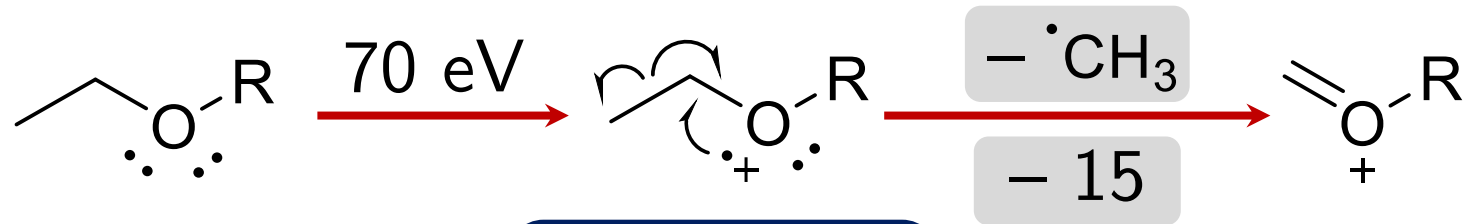
Impacto de 70 eV: **ionização** pelo OM  $\pi$  ou  $n \rightarrow$  **Cátion radical**



Representação: ionização do composto pela abstração do elétron no **HOMO**

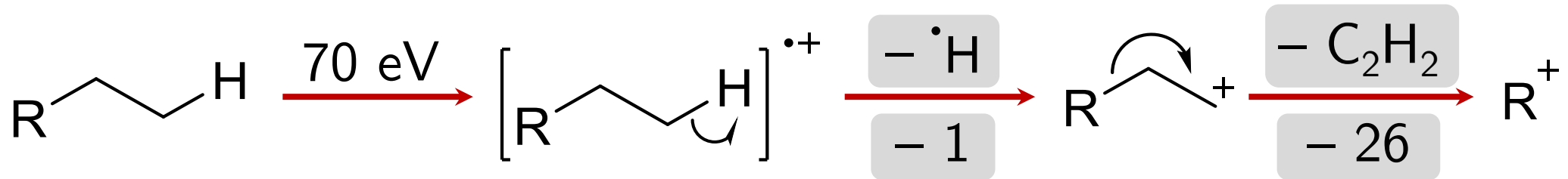
## 4. Fragmentações e rearranjos principais

Fragmentações: Cisão **homolítica** ou **heterolítica** de uma ou mais ligações.



**Homólise**  
(meia-seta)

**Cátion** com  
número **par**  
de elétrons

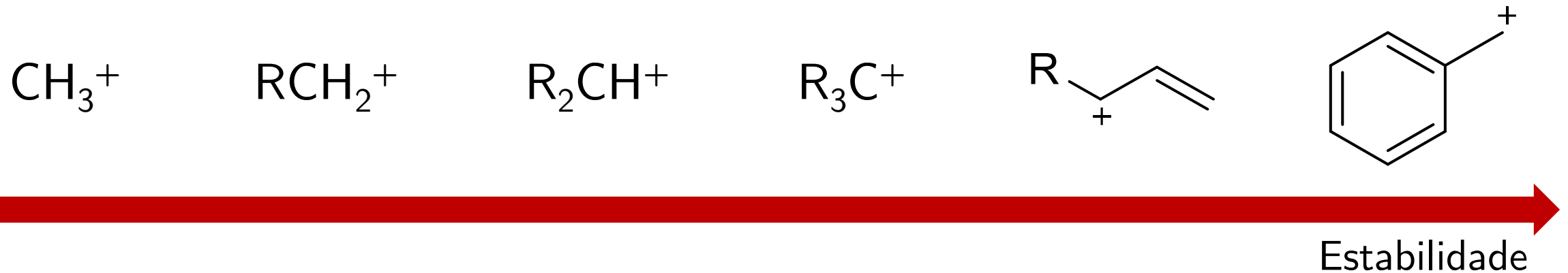


**Homólise**  
(meia-seta)

**Heterólise**  
(seta cheia)

## 4. Fragmentações e rearranjos principais

1. Fragmentações são processos **unimoleculares** ( $p \sim 10^{-6}$  mmHg)
2. Estabilidade de fragmentos catiônicos  $\sim$  estabilidade em solução



3. Fragmentações que geram fragmentos neutros **estáveis** são favorecidas

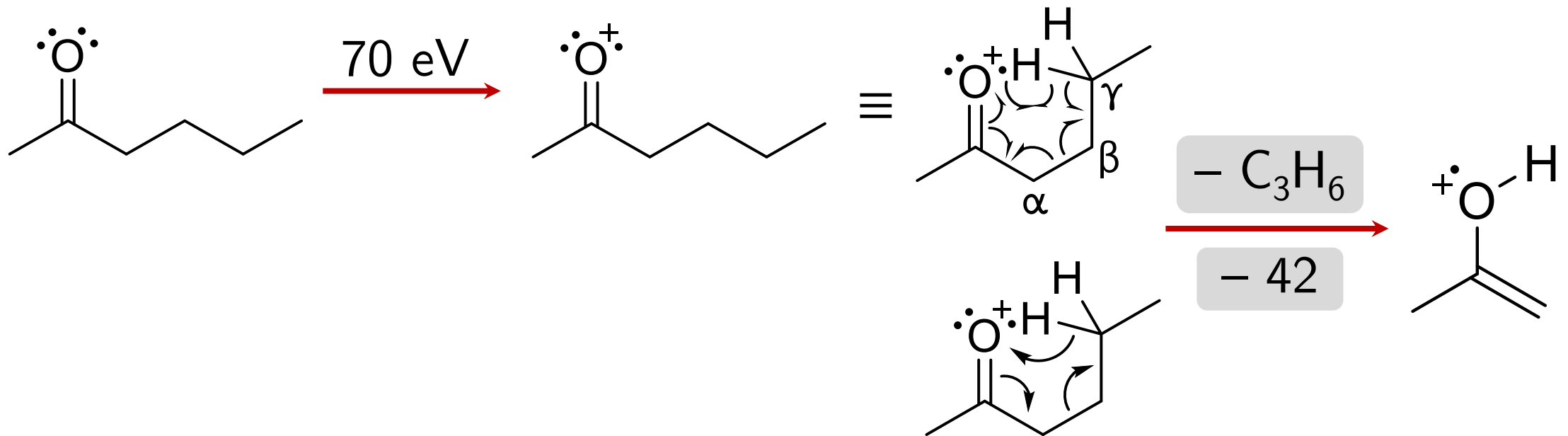


## 4. Fragmentações e rearranjos principais

Rearranjos: Fragmentações com uma **estrutura de transição**

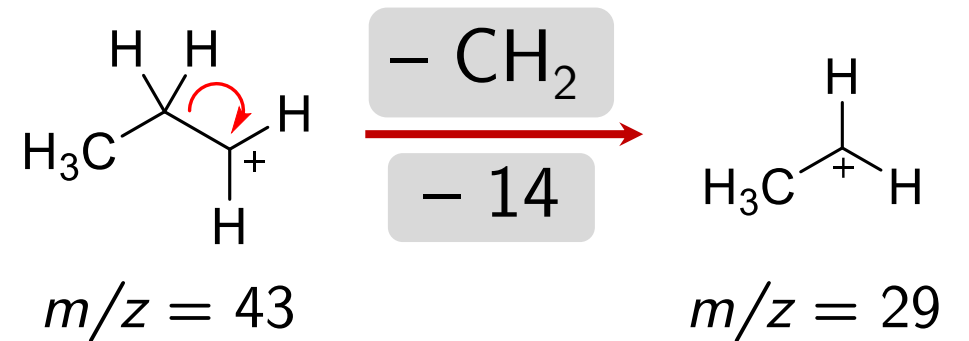
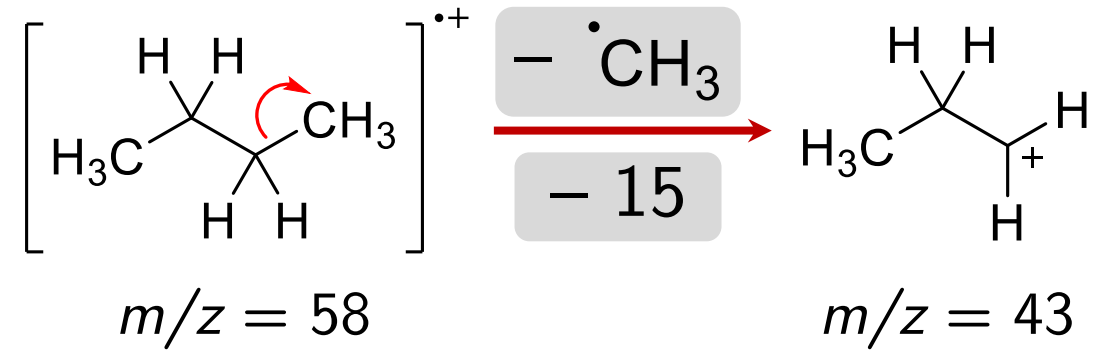
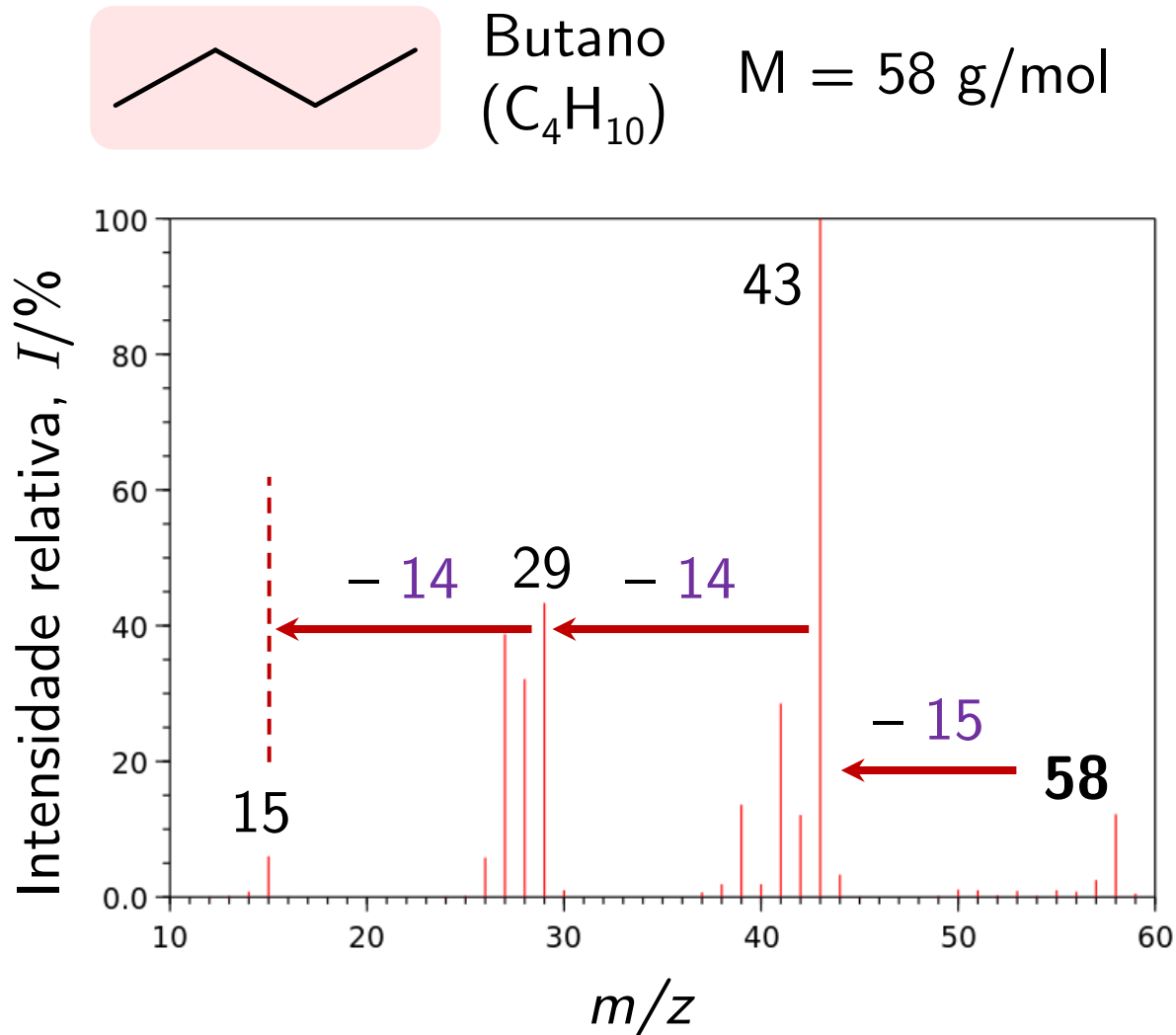
### Rearranjo de McLafferty

Heteroátomo ou sistema  $\pi$  com um hidrogênio abstraível em  $\gamma$



## 5. Espectros representativos – Alcanos

Fragmentação: **Estabilidade de carbocátions**  $\rightarrow \Delta = \underline{15}/\underline{14}$  u.m.a

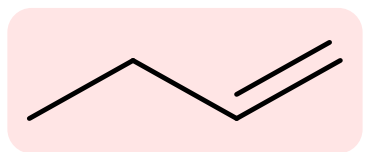


$I$  (**pico**)  $\propto$  estabilidade do  $C^+$

$I (M^+) \propto 1/(\text{ramificações})$

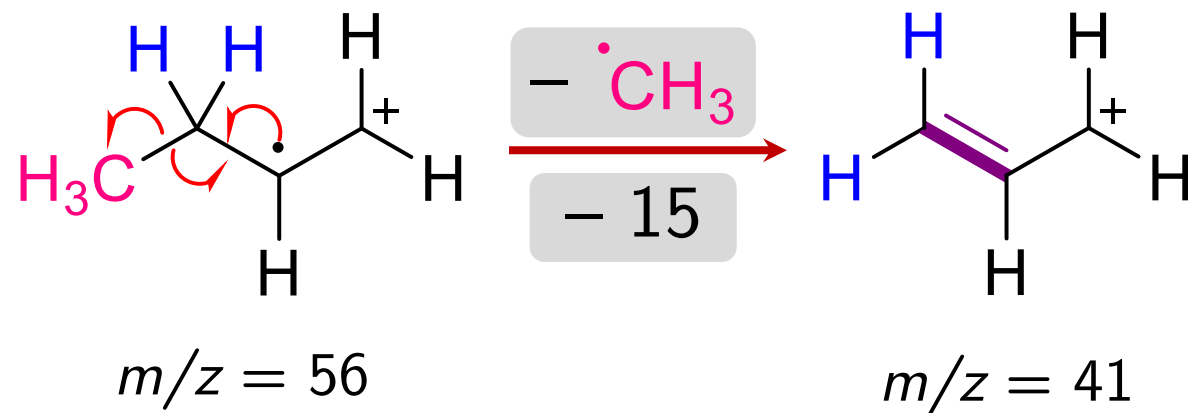
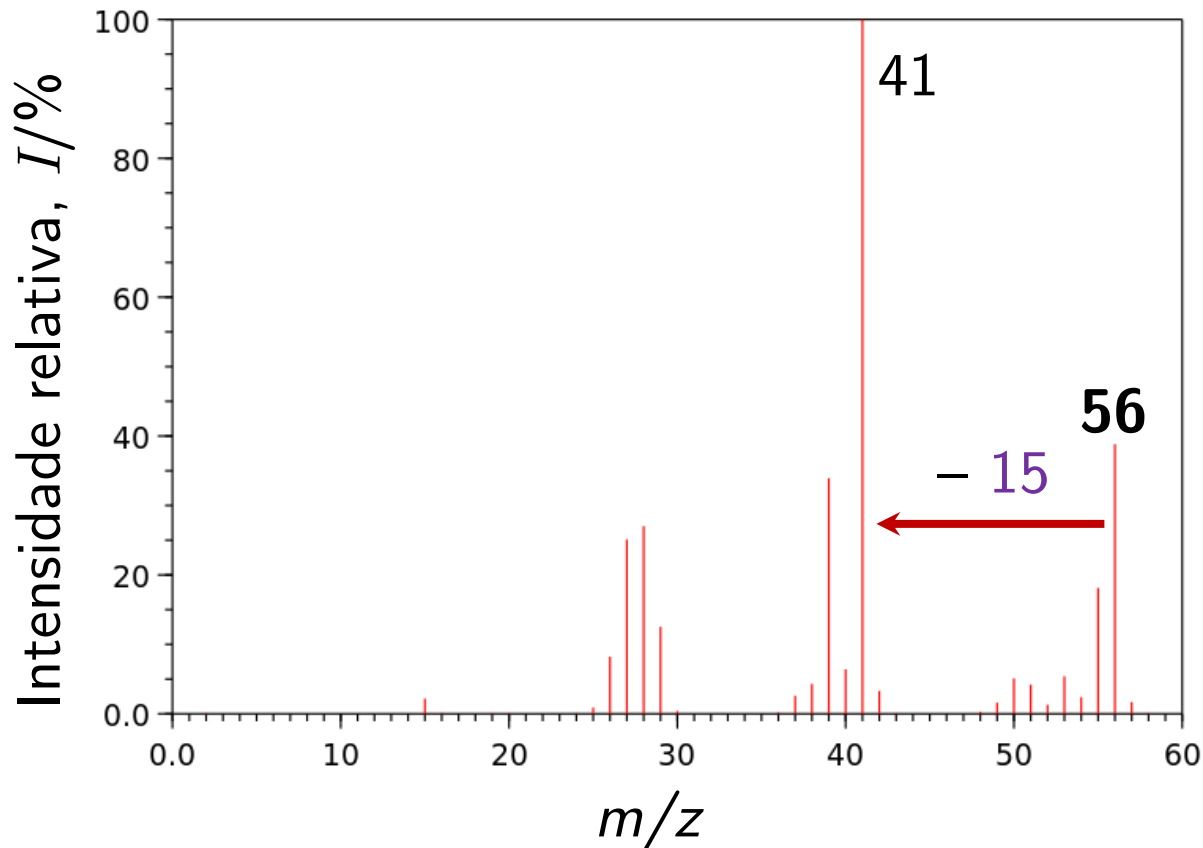
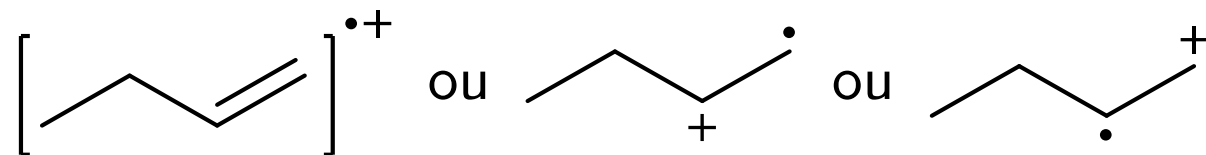
## 5. Espectros representativos – Alcenos

Fragmentação: **Carbocátion alílico**  $\rightarrow \Delta = \underline{15}$  u.m.a



But-1-eno  
(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)

M = 56 g/mol



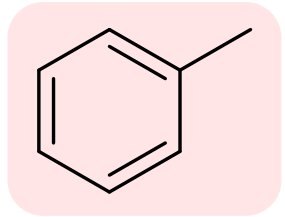
Formação de carbocátion  
alílico é **altamente favorecida**

**Alcinos terminais**: carbocátion  
**propargílico**



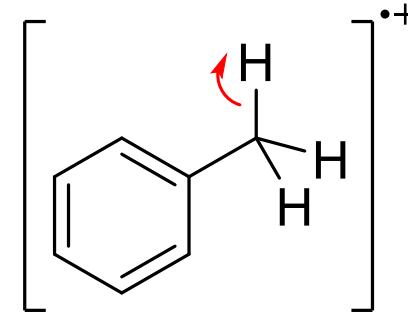
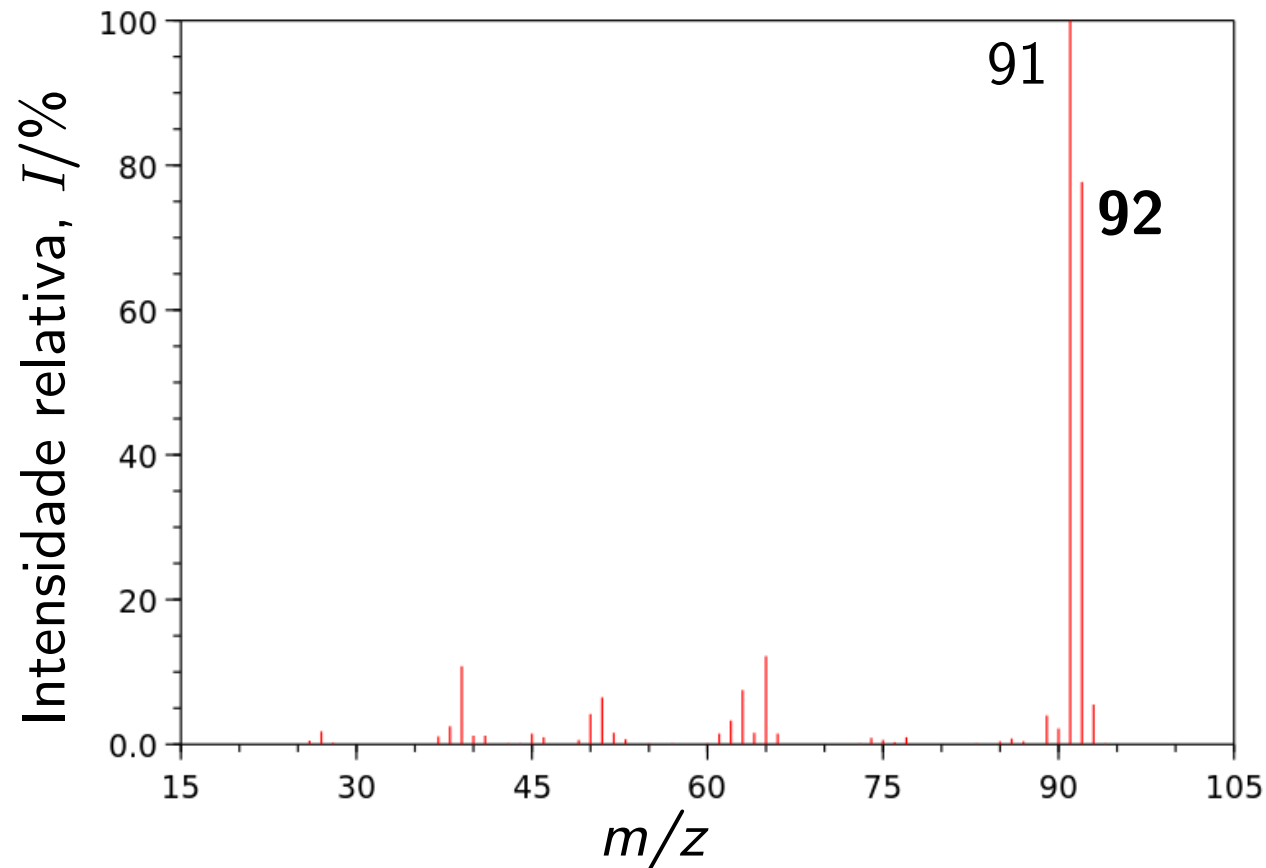
## 5. Espectros representativos – Aromáticos

Fragmentação: Tropílio (91) na presença de cadeia lateral

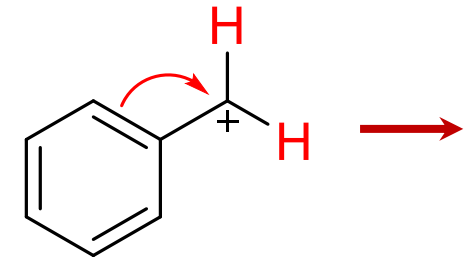
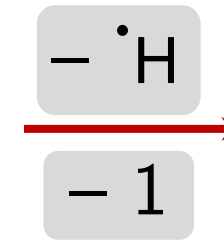


Tolueno  
(C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)

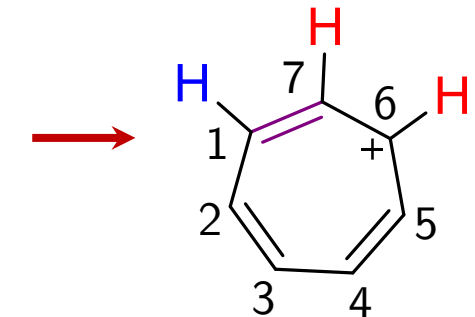
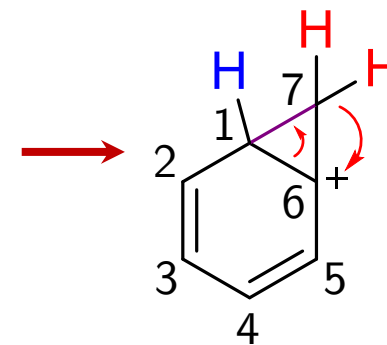
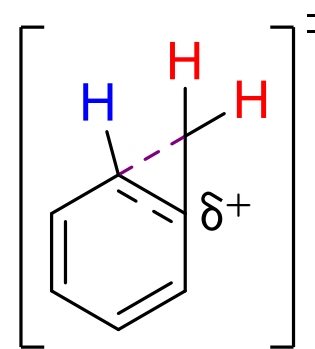
M = 92 g/mol



$m/z = 92$



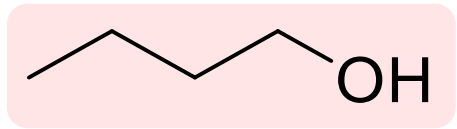
$m/z = 91$



**Íon tropílio**  
(aromático) <sup>25</sup>

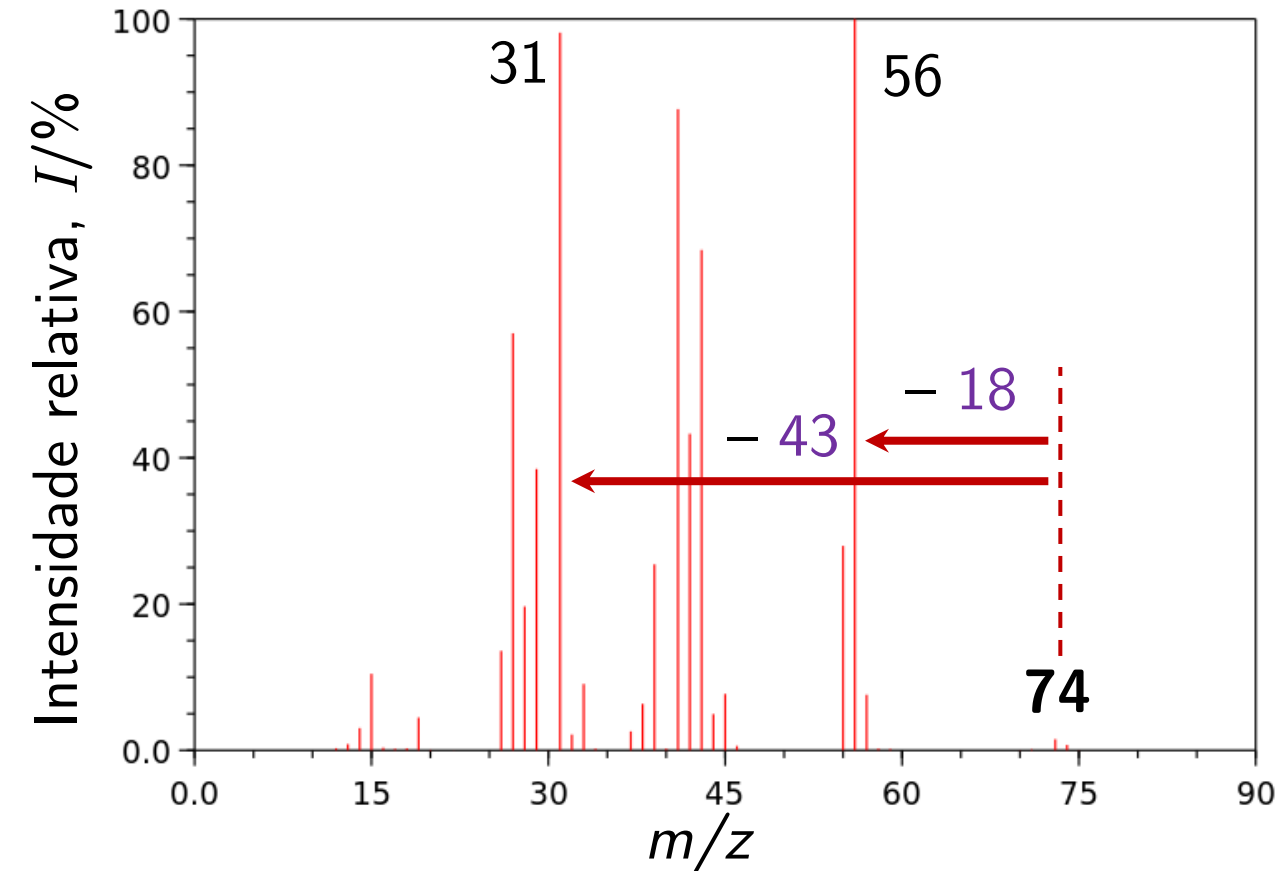
## 5. Espectros representativos – Álcoois

### Fragmentação: Clivagem- $\alpha$ e desidratação

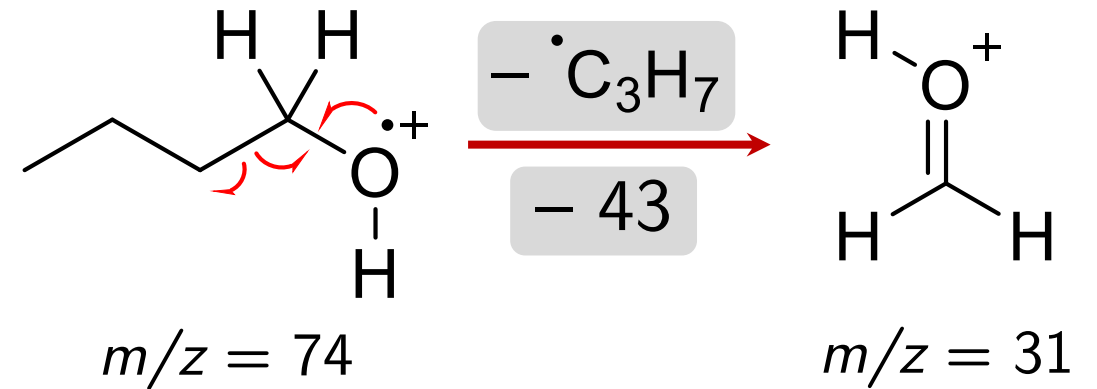


Butan-1-ol  
(C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O)

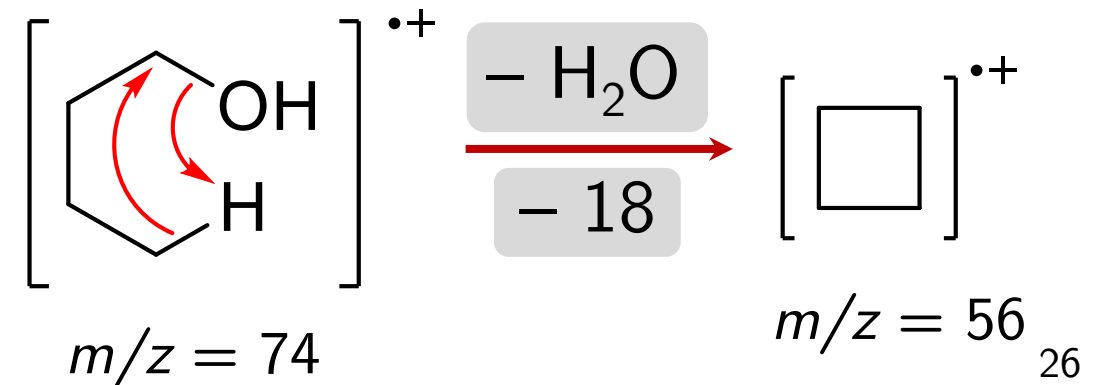
M = 74  
g/mol



a. Clivagem- $\alpha$  (íon **oxônio**):

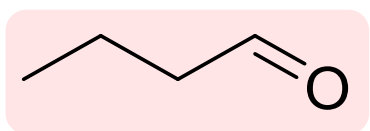


b. Desidratação:

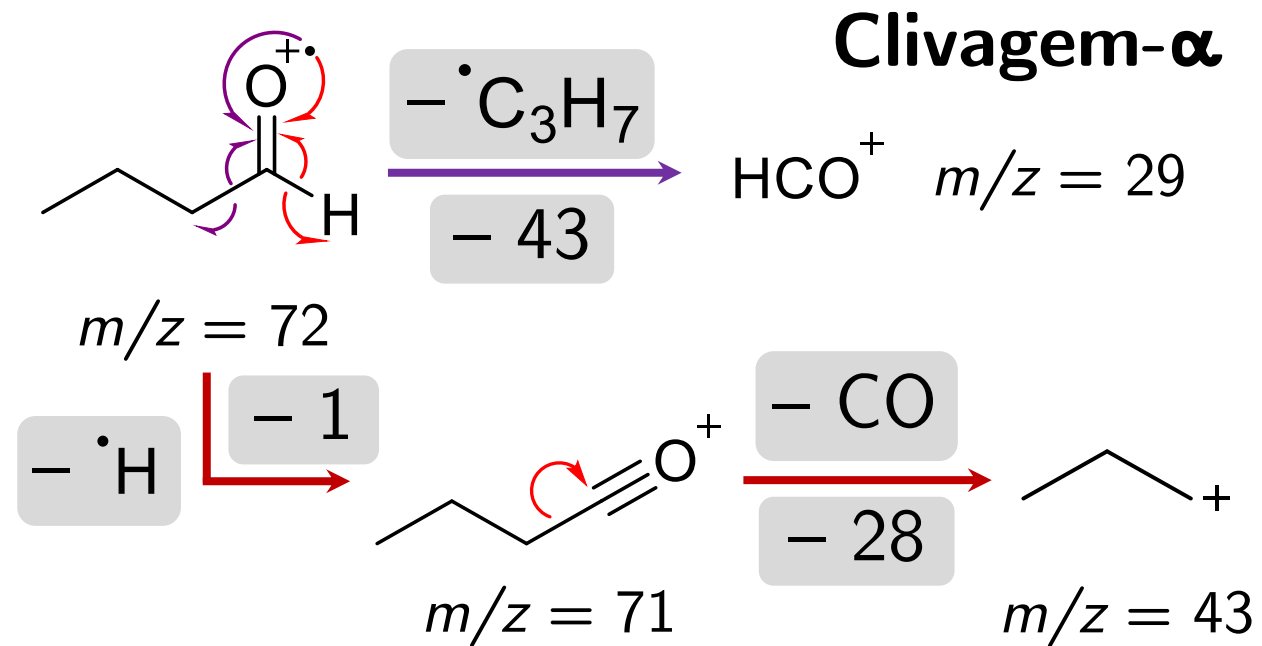
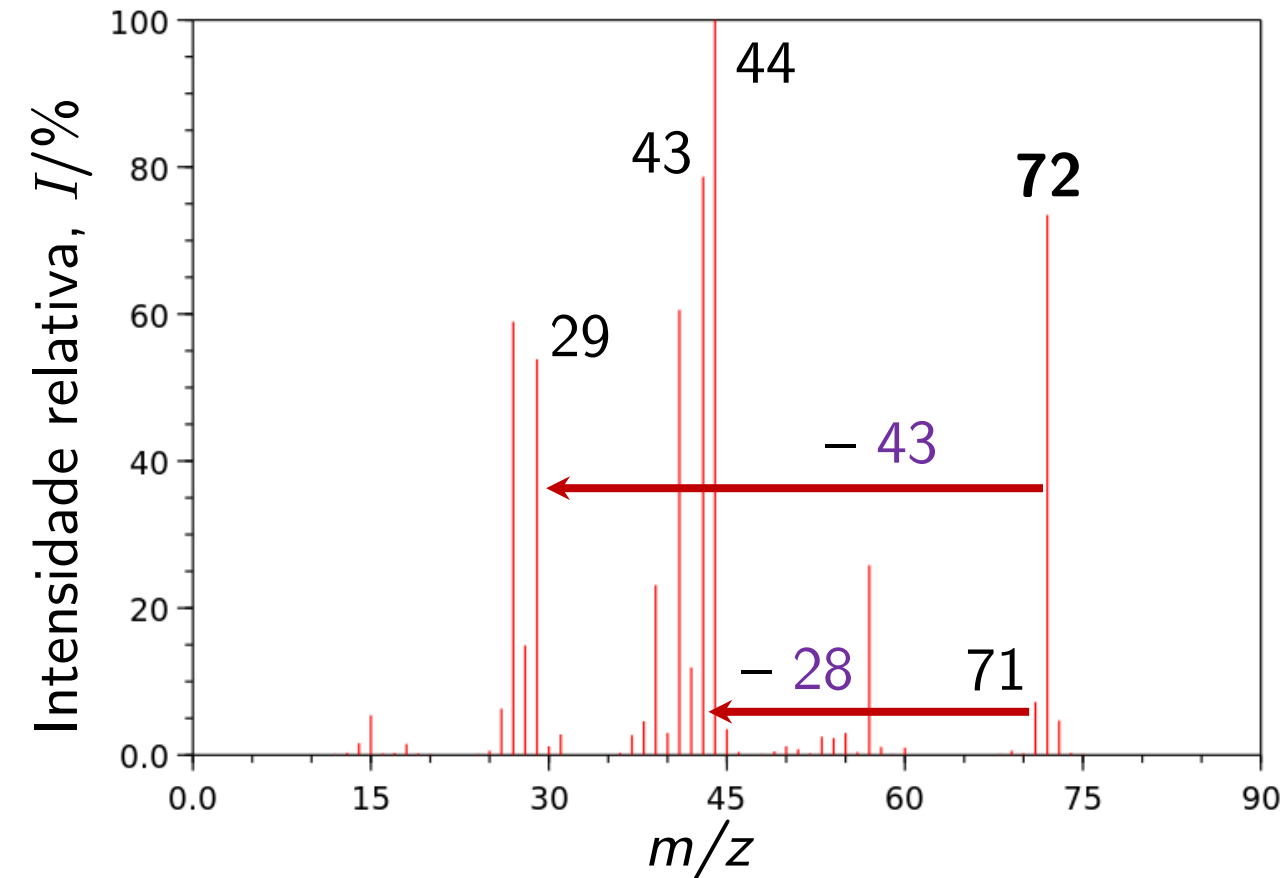


## 5. Espectros representativos – Aldeídos

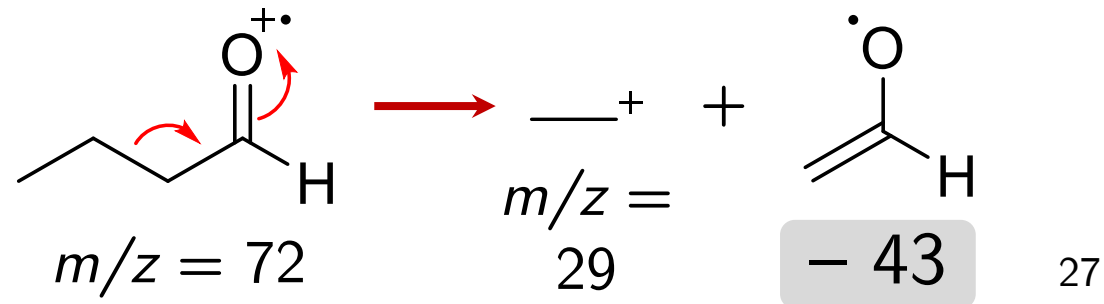
### Fragmentação: **Clivagem- $\alpha$** e **Clivagem- $\beta$**



Butanal  
( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ )  $M = 72 \text{ g/mol}$

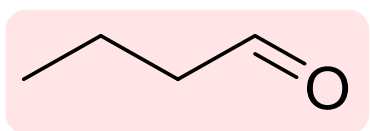


### **Clivagem- $\beta$**



## 5. Espectros representativos – Aldeídos

### Fragmentação: Rearranjo de McLafferty (H em $\gamma$ )



Butanal  
( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ )  $M = 72 \text{ g/mol}$

