

Spettrometria di massa

Introduzione

La spettrometria di massa è una **tecnica analitica** applicata sia all'identificazione di sostanze sconosciute, sia all'analisi in tracce di sostanze note. La spettrometria di massa combinata alla spettroscopia a risonanza magnetica nucleare (NMR) e infrarossa (IR) riesce a fornire la struttura completa di una molecola organica (**nessuna tecnica è «autosufficiente»**). La spettrometria di massa ci fornisce la **massa** delle molecole.

Introduzione

Alcune definizioni:

Massa Nominale (M): massa della molecola basata solo sugli isotopi più abbondanti e approssimata all'intero più vicino.

Massa Esatta: Massa di una molecola calcolata tenendo conto dei rapporti isotopici naturali. Tipicamente presenta 4-5 cifre decimali.

Ione Molecolare: Ione di peso corrispondente alla massa nominale della molecola. In genere ottenuto per ossidazione della molecola. Viene rimosso un elettrone formando più precisamente un **radical catione** = $M^{\cdot+}$

Pattern Isotopico: Set di ioni molecolari a peso diverso dovuti alla distribuzione isotopica naturale (*isotopi dello stesso elemento hanno masse differenti*).

Uno spettrometro di massa è uno strumento che misura la massa di una molecola dopo che è stata ionizzata (es: ossidata). In spettrometria di massa si misura quindi il rapporto massa/carica (m/z).

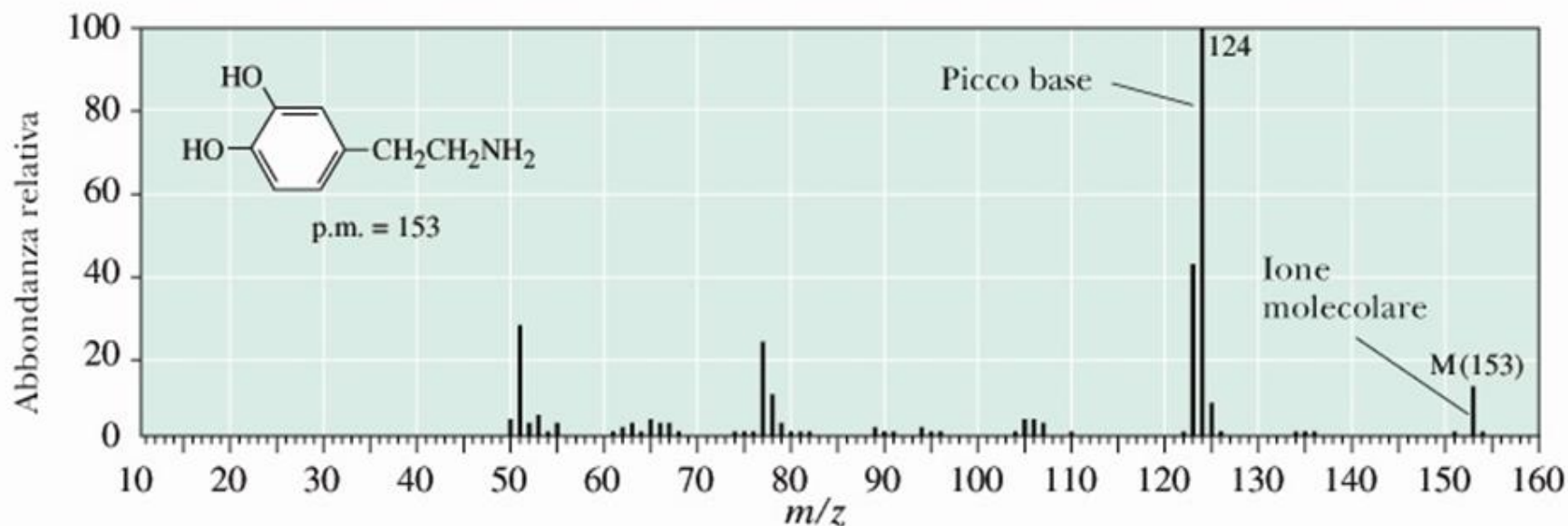
- Unità di misura della massa:
 - **1 Da (= u) è 1/12 della massa di un atomo di ^{12}C**
- Unità di misura della carica:
 - carica elementare = carica posseduta da un e^- (o da un protone).

m/z

- z = carica di uno ione, numero di cariche elementari posseduto dallo ione.
- se $z = 1$ allora m/z è la massa in Dalton dello ione.

Nel corso vedremo solo ioni con valori di z pari a 1

Nella spettrometria di massa si utilizzano svariati modi per **generare ioni a partire dalla molecola** (es: ossidazione), che poi vengono analizzati sulla base del loro rapporto **massa/carica** (m/z). Uno spettro di massa è la rappresentazione grafica dell'**abbondanza relativa** di ciascun ione in funzione del rapporto **m/z** .



Spettro di massa della dopamina (massa nominale: 153 Da)

Picco base: il picco a maggior intensità (100)

Ione molecolare: picco a m/z = massa nominale

Spettrometria di Massa

A differenza degli altri strumenti analitici, lo spettrometro di massa è in grado di discriminare le masse degli **isotopi**.

Gli isotopi di uno stesso elemento differiscono per il numero di **neutroni** nel nucleo. Il neutrone e il protone hanno una massa paragonabile (circa pari a 1 Da), l'elettrone ha una massa molto più piccola (circa 2000 volte più piccola). **Gli isotopi di uno stesso elemento hanno quindi masse differenti.**

TABELLA 1.4 Masse esatte degli isotopi.

Elemento	Peso atomico	Nuclide	Massa
Idrogeno	1.00794	^1H	1.00783
		D(^2H)	2.01410
Carbonio	12.01115	^{12}C	12.00000 (std)
		^{13}C	13.00336
Azoto	14.0067	^{14}N	14.0031
		^{15}N	15.0001
Ossigeno	15.9994	^{16}O	15.9949
		^{17}O	16.9991
		^{18}O	17.9992
Fluoro	18.9984	^{19}F	18.9984
Silicio	28.0855	^{28}Si	27.9769
		^{29}Si	28.9765
		^{30}Si	29.9738
Fosforo	30.9738	^{31}P	30.9738
Zolfo	32.0660	^{32}S	31.9721
		^{33}S	32.9715
		^{34}S	33.9679
Cloro	35.4527	^{35}Cl	34.9689
		^{37}Cl	36.9659
Bromo	79.9094	^{79}Br	78.9183
		^{81}Br	80.9163
Iodio	126.9045	^{127}I	126.9045

Abbondanze Relative degli Isotopi degli Elementi Comuni

TABELLA 1.3 Abbondanze relative degli isotopi degli elementi comuni.

Elemento	Isotopo	Abbondanza relativa	Isotopo	Abbondanza relativa	Isotopo	Abbondanza relativa
Carbonio	^{12}C	100	^{13}C	1.11		
Idrogeno	^1H	100	^2H	0.0016		
Azoto	^{14}N	100	^{15}N	0.38		
Ossigeno	^{16}O	100	^{17}O	0.04	^{18}O	0.2
Fluoro	^{19}F	100				
Silicio	^{28}Si	100	^{29}Si	5.1	^{30}Si	3.35
Fosforo	^{31}P	100				
Zolfo	^{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
Iodio	^{127}I	100				

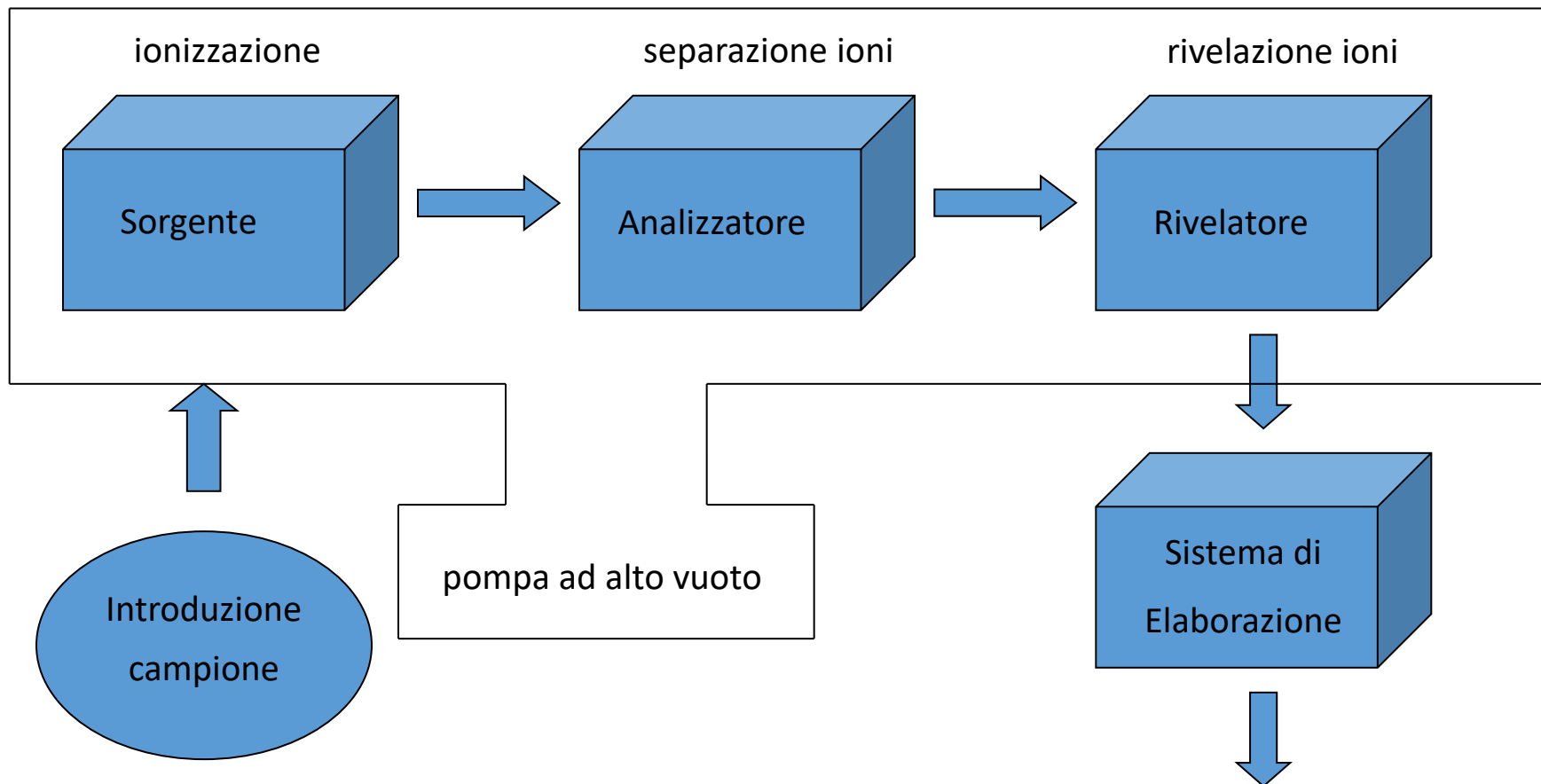
Picchi Isotopici

- Questo significa che ho una certa probabilità di trovare anche gli isotopi meno abbondanti degli elementi nella molecola organica.
- Lo **ione molecolare** è lo ione che presenta una carica unitaria ($z=1$) e una massa pari alla massa nominale (**M**) della molecola, che è valutata sugli isotopi più abbondanti degli elementi (es: Carbonio-12, Idrogeno-1, Azoto-14, ecc.).
- Se una molecola contiene ad esempio un **Carbonio-13**, lo ione molecolare che ne deriva avrà una carica unitaria ($z=1$) ma una massa superiore di 1 Da rispetto alla massa nominale (un neutrone in più). Osservo quindi un segnale a **M+1** che viene definito **picco isotopico**.
- Posso calcolare la intensità percentuale del picco isotopico (M+1), rispetto a quello dello ione molecolare (M), tenendo conto dei rapporti isotopici naturali usando la seguente formula:

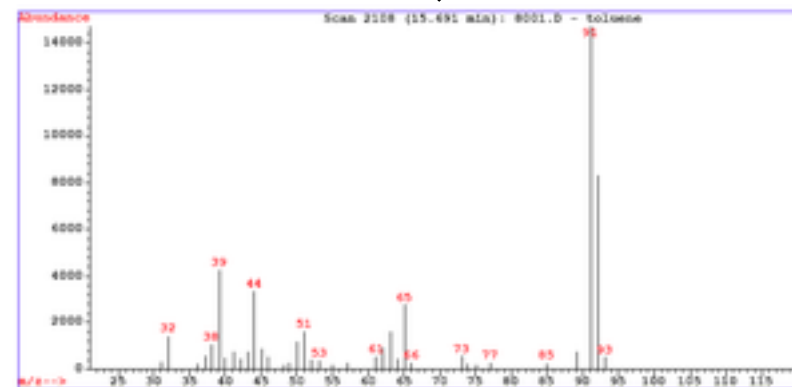
$$\text{C}_n\text{H}_m\text{N}_x\text{O}_y$$
$$\%(M+1) = (1.1 \cdot n) + (0.38 \cdot x)$$

Se sono presenti atomi come zolfo o silicio o cloro o bromo anche il picco isotopico a M+2 sarà visibile!

Strumentazione



Il campione da analizzare viene introdotto attraverso un **sistema di iniezione**. Successivamente, all'interno della **sorgente di ionizzazione** il composto organico viene ionizzato, dove si forma, tra gli altri, anche lo ione molecolare. Questi vengono separati sulla base del loro rapporto massa/carica in un **analizzatore**. Successivamente c'è un sistema **rilevatore di ioni** che trasferisce le informazioni a un **sistema di elaborazione dati** che produce lo spettro di massa.



Metodi di Ionizzazione (Sorgente di ionizzazione)

- **Hard Ionization**

- Ionizzazione elettronica o Impatto elettronico - Electron Ionization (**EI**)

- **Soft Ionization**, i principali metodi sono:

- Ionizzazione chimica: Chemical Ionization (**CI**)

Metodi di ionizzazione per **desorbimento**:

- Desorbimento laser assistito da matrice: Matrix Assisted Laser Desorption (**MALDI**)

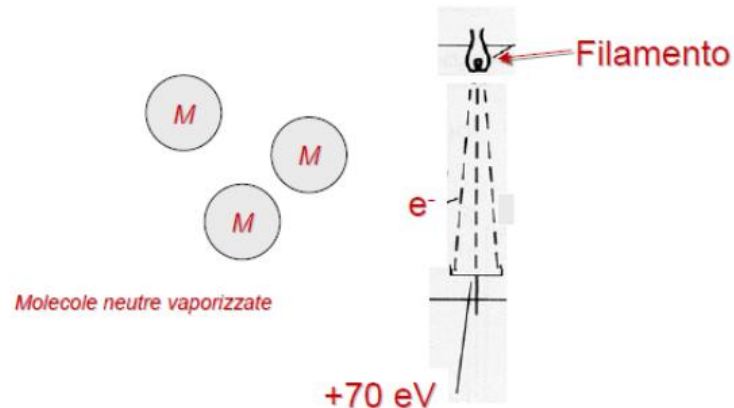
Metodi di ionizzazione **evaporativi**

- Ionizzazione elettrospray: Electrospray Ionization (**ESI**)

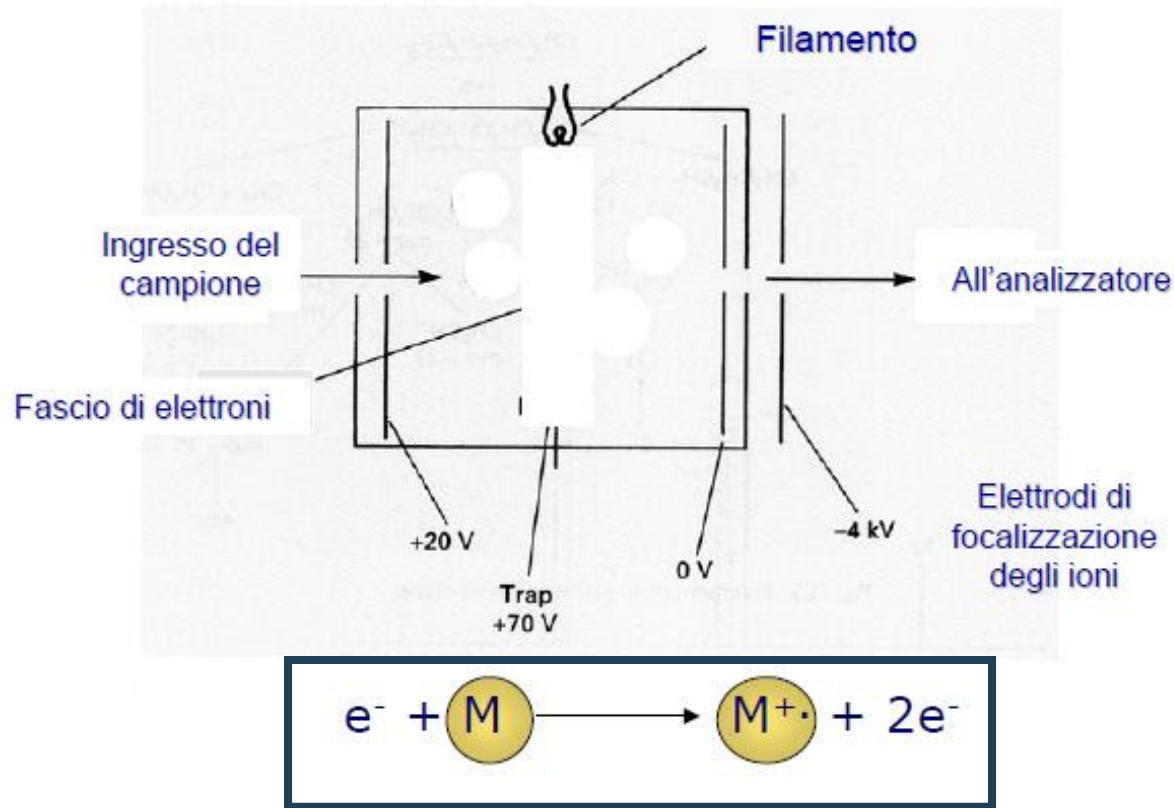
Ionizzazione Elettronica (EI)

Ionizzazione EI: ionizzazione elettronica (impatto elettronico) = **Hard Ionization**.

- Il campione viene introdotto nella **camera di ionizzazione**, dove passa allo stato gassoso grazie all'azione di un **vuoto spinto** (10^{-6} - 10^{-5} torr). Poi le molecole vaporizzate vengono bombardate con un **fascio di elettroni ad alta energia** (70 eV) emessi da un **filamento** caldo (Renio o Tungsteno). Per impatto con questi elettroni si formano ioni a partire dalle molecole iniziali.
- 1 eV = energia che acquista un e^{-} quando viene sottoposto a una ddp di 1 Volt
- 1 eV = 1.60×10^{-19} J



Ionizzazione Elettronica (EI)

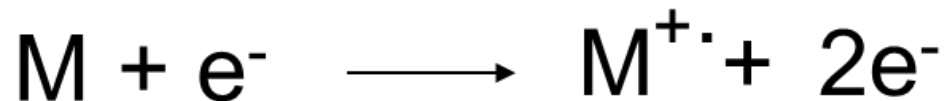


Il campione viene introdotto in una **camera di ionizzazione**. Nella camera è presente un **alto vuoto** che porta il campione in fase **gas**. Nella camera viene fatto quindi passare un **fascio di elettroni** che è generato da un filamento di tungsteno. Il fascio di elettroni è accelerato da una differenza di potenziale. Gli elettroni ad alta energia impattano con il composto organico producendo vari prodotti di reazione (ioni, radicali,...). In genere, si formano **ioni di carica positiva**. Tra questi, il primo che si forma è lo **ione molecolare**.

Ionizzazione Elettronica (EI)

- Agli elettroni di 70 eV impiegati per la ionizzazione può essere associata una lunghezza d'onda di ca. 1.4 Å (dualismo onda-corpuscolo).
- Durante l'avvicinamento degli elettroni alla molecola bersaglio, **l'onda elettronica ed il campo elettrico molecolare interagiscono tra di loro.**
- In termini quantomeccanici l'impatto elettronico può promuovere eccitazioni elettroniche simili a quelle osservate nella spettroscopia UV, fino ad ottenere anche **l'espulsione di un elettrone** dalla molecola con formazione di uno ione radicale positivo, lo Ione Molecolare $M^{\cdot+}$

El ionizzazione a Impatto Elettronico



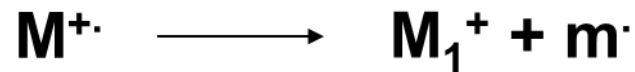
Radical catione
specie a n° di elettroni dispari
IONE MOLECOLARE

Poiché il **potenziale di ionizzazione** di un tipico composto organico è generalmente inferiore a **15 eV**, gli elettroni collidenti forniscono allo ione molecolare prodotto un eccesso di energia (50 eV o più) che è parzialmente dissipata dalla **rottura di legami covalenti** di energia variabile tra i 3 e 10 eV. Quindi durante il processo di ionizzazione oltre allo ione molecolare si formano anche dei sottoprodotti, neutri o carichi, dovuti alla frammentazione dello ione molecolare stesso. **Di solito, attraverso un processo di ionizzazione per impatto elettronico si formano specie caricate positivamente con una singola carica ($z = 1$).**

Meccanismi Frammentazione

Nel sistema di ionizzazione (impatto elettronico) **non ci sono collisioni tra specie in fase vapore** in quanto la pressione è mantenuta estremamente bassa e **non avvengono quindi reazioni bimolecolari**. Il radical catione (ione molecolare) che si viene a formare per impatto elettronico può dissipare la sua energia subendo diverse **trasformazioni intramolecolari**:

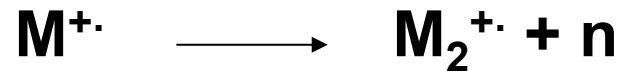
- Può perdere un radicale neutro e trasformarsi in un catione (a massa inferiore):



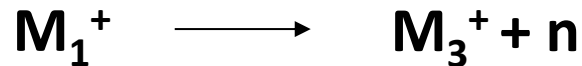
Catione
a n° pari di e⁻

Frammentazione

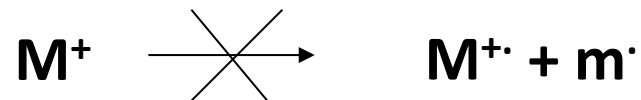
- Può riarrangiarsi perdendo una molecola neutra e originando un altro radical catione (a massa inferiore):



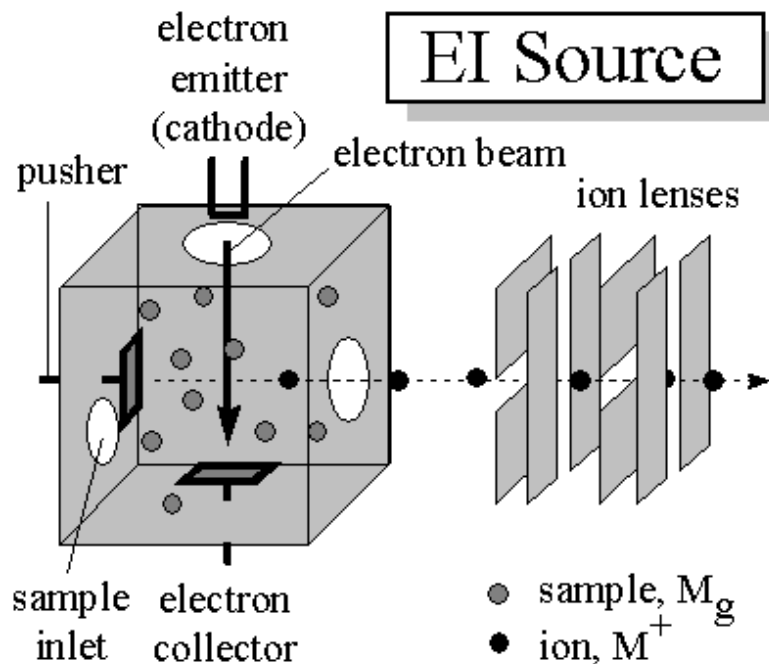
- Un catione può perdere una molecola neutra e originare un altro catione (a massa inferiore):



- Ma **non** può perdere un radicale e trasformarsi in un radical catione:



Sorgente Ionizzazione Elettronica (EI)



- Le particelle neutre (**molecole** e **radicali**) sono allontanate dalla pompa a vuoto.
- Le particelle cariche (**radical cationi** e **cationi**) sono accelerate da un campo elettrico e convogliate all'analizzatore.

Spettrometria di Massa con Ionizzazione per Impatto Elettronico

Limitazione Tecnica: Limitata a composti di basso peso molecolare e facilmente vaporizzabili nella camera di ionizzazione

Modalità di ionizzazione

Soft Ionization

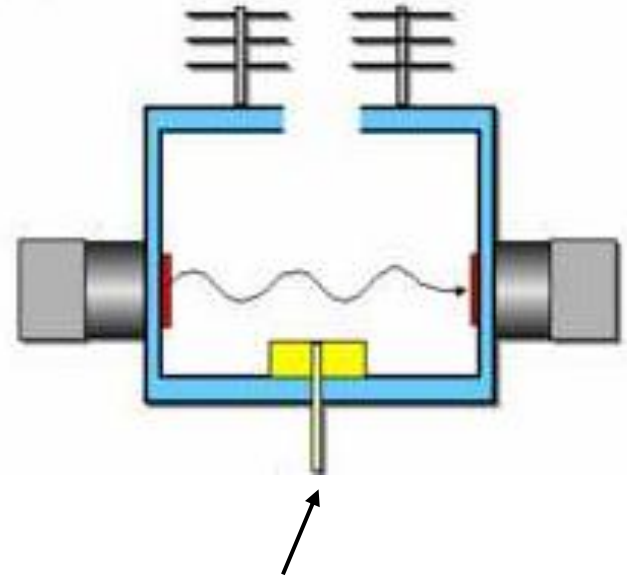
- Ionizzazione chimica: Chemical Ionization (CI)
- Desorbimento laser assistito da matrice: Matrix Assisted Laser Desorption (MALDI)
- Ionizzazione elettrospray: Electrospray Ionization (ESI)

Ionizzazione chimica: Chemical Ionization (CI)

- Nella ionizzazione a impatto elettronico (EI) la pressione è mantenuta più bassa possibile con efficienti sistemi di pompaggio (10^{-4} - 10^{-7} mmHg), e reazioni bimolecolari sono estremamente improbabili.
- La **ionizzazione chimica** avviene invece se introduciamo nella camera di ionizzazione un gas reagente, ad esempio **metano**, in concentrazioni relativamente elevate (1 mmHg).

Ionizzazione chimica: Chemical Ionization (CI)

Una sorgente a ionizzazione chimica (CI) è una sorgente a ionizzazione per impatto elettronico (EI) leggermente modificata. Il gas reagente (es: metano) viene introdotto direttamente nella sorgente oppure può anche essere mescolato con il campione prima di entrare nella sorgente.



Inlet del campione

Ionizzazione chimica: Chemical Ionization (CI)

Lo ione molecolare del metano generato per impatto elettronico può reagire con l'eccesso di metano estraendo un atomo di H:

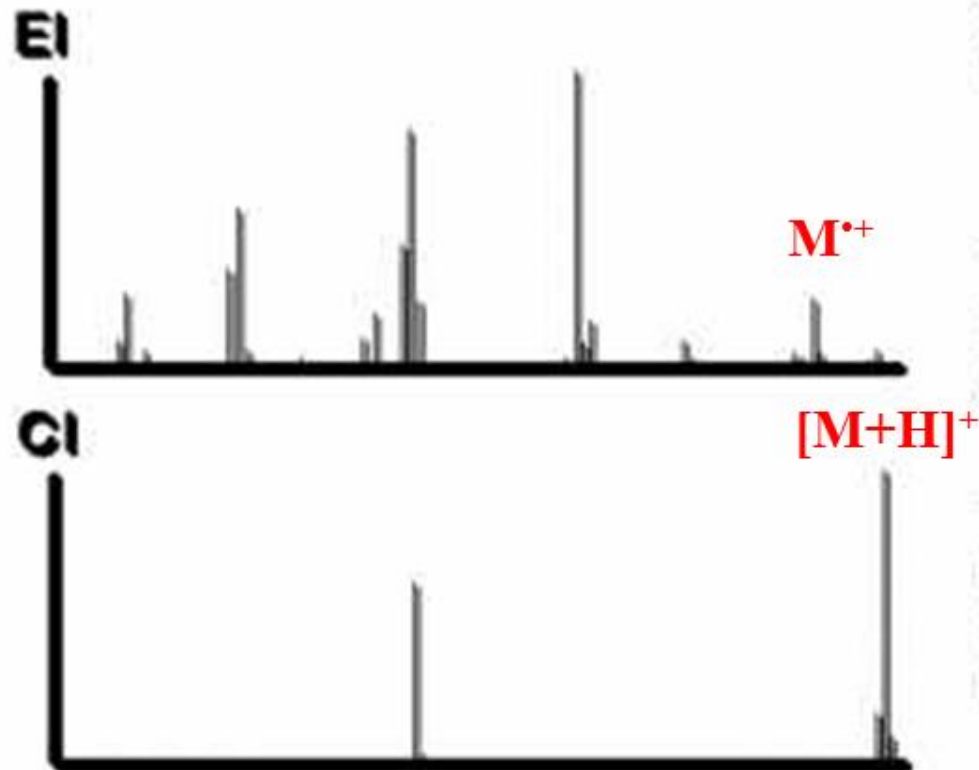


Il catione **CH₅⁺**, è un acido fortissimo, può quindi protonare con una reazione acido-base praticamente qualsiasi molecola organica. Questa tecnica di ionizzazione genera **uno ione pseudo-molecolare (M+H)⁺** con un bassissimo eccesso di energia e le reazioni di frammentazione sono quindi poco importanti.

Confronto tra uno spettro EI e uno CI

In uno spettro ottenuto per ionizzazione chimica (CI):

- La frammentazione è minore a causa della minore energia in gioco e il picco $[M+1]^+$ è più intenso.
- Si hanno minori informazioni sulla struttura.



Metodi di Ionizzazione per Desorbimento

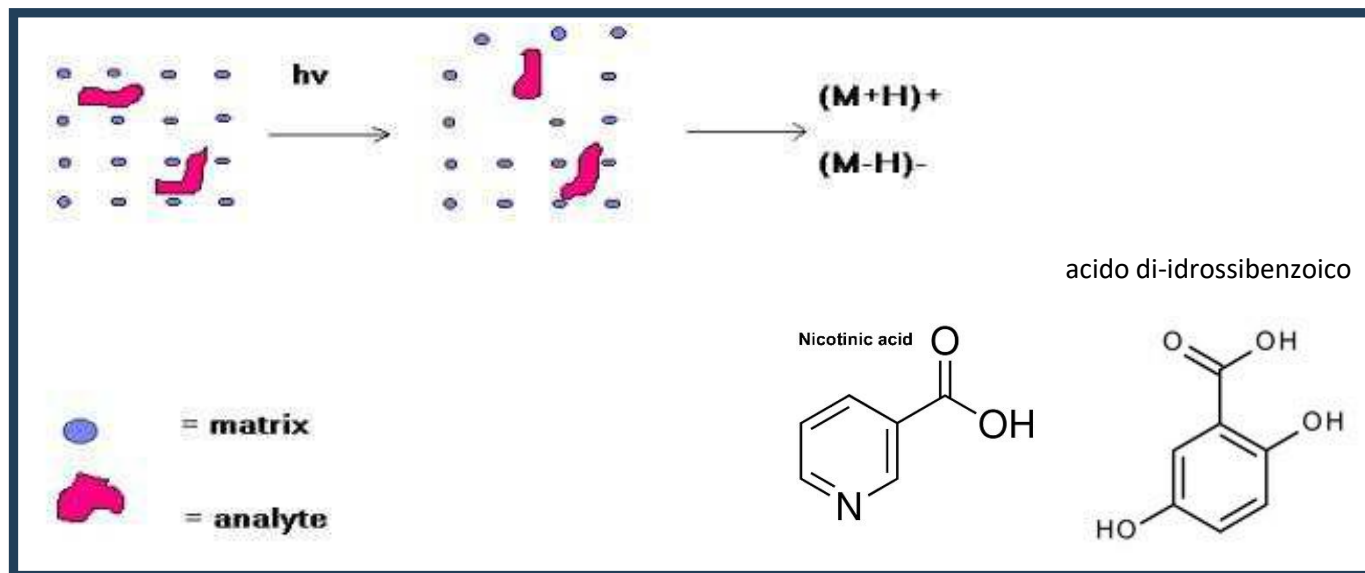
- Tecniche in cui le molecole di campione **vengono emesse direttamente da una fase condensata in fase vapore come specie ioniche.**
- Tecniche applicabili a composti a **elevato peso molecolare, non volatili o composti ionici.**
- Noi vedremo la tecnica MALDI.

Desorbimento Laser Assistito da Matrice: Matrix Assisted Laser Desorption (MALDI)

- La tecnica MALDI è stata introdotta da **Karas** e **Hillkamp** nel 1988 per la ionizzazione di peptidi e di proteine.
- Successivamente questa tecnica è stata in grado di analizzare altri tipi di biomolecole come oligosaccaridi, glicolipidi, nucleotidi e polimeri sintetici.

Desorbimento Laser Assistito da Matrice: Matrix Assisted Laser Desorption (MALDI)

Il campione ad alto peso molecolare (proteine o polimeri) è inserito in **matrici cristalline** (es. acido nicotinico, o acido di-idrossibenzoico), capaci di assorbire la radiazione **UV** proveniente da un **laser**. Il tutto viene posto in condizioni di **alto vuoto** e irraggiato con il laser ad elevata potenza. Il grosso della energia della radiazione del laser viene assorbito dalla matrice e successivamente trasferita al campione che può **ionizzare** e passare in fase vapore per effetto dell'alto vuoto.



Ionizzazione Elettrospray: Electrospray Ionization (ESI)

Metodo di ionizzazione evaporativo:

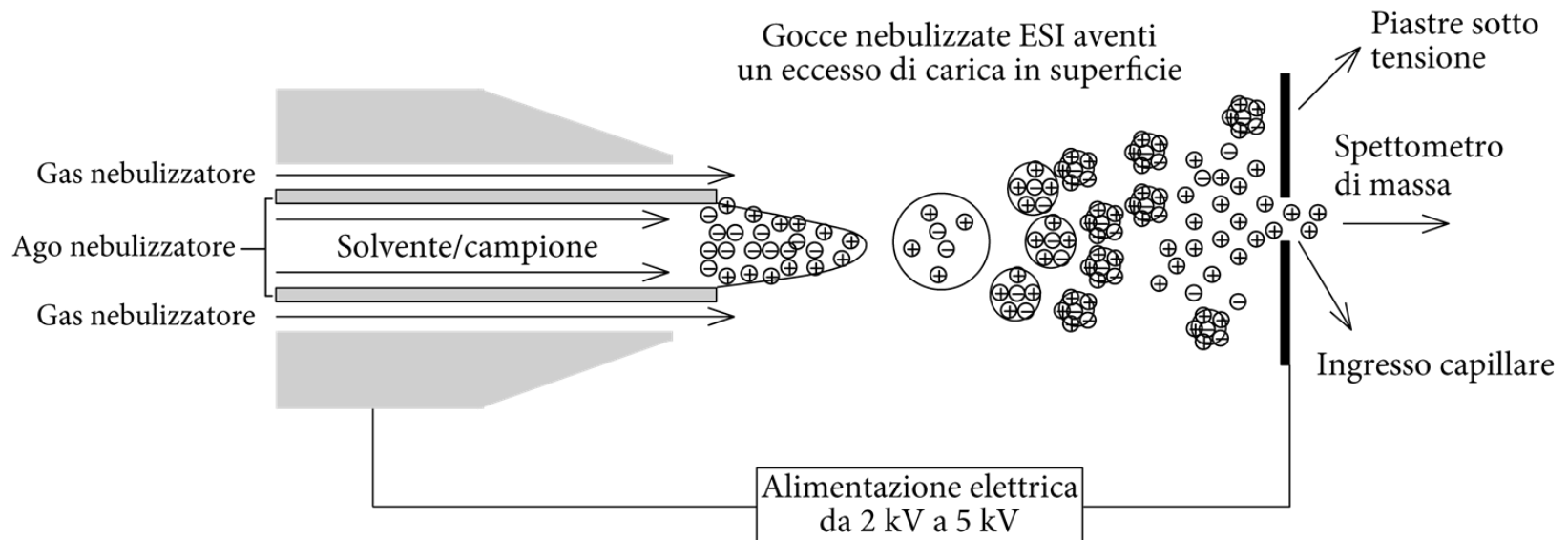
Le molecole organiche in **soluzione** vengono privati delle molecole di solvente per **evaporazione con simultanea ionizzazione** che lascia gli ioni pronti per l'analisi di massa.

Ionizzazione Elettrospray: Electrospray Ionization (ESI)

- Una **soluzione** in MeOH/acqua o acetonitrile contenente l'analita viene **nebulizzata** in presenza di una **differenza di potenziale**.
- In questo modo si produce un **aereosol di goccioline cariche elettricamente**. E' importante che il solvente usato sia polare per favorire la formazione di cariche sulla superficie delle gocce.
- A questo punto le goccioline evaporano per effetto della camera a vuoto formando ioni dell'analita. In seguito c'è un sistema di accelerazione che porta ioni all'analizzatore.
- Con questa tecnica si osservano ioni pseudo-molecolari $[M+1, H]^+$ ma si possono osservare anche addotti $[M+23, Na]^+$ e $[M+39, K]^+$. Ioni sodio e potassio sono ubiquitari nei solventi.

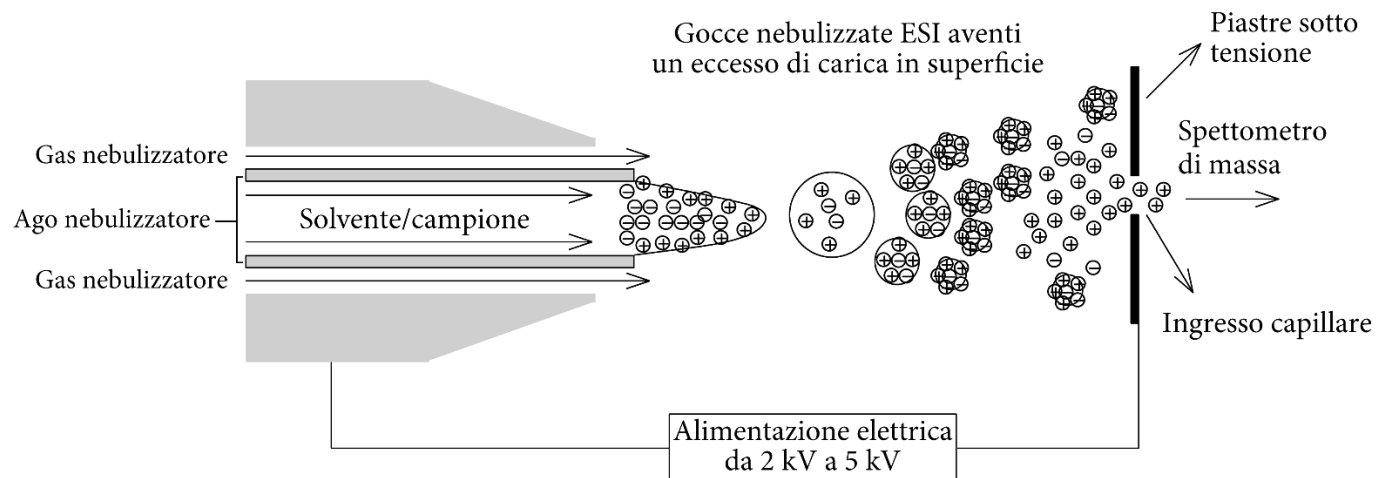
Ionizzazione Elettrospray: Electrospray Ionization (ESI)

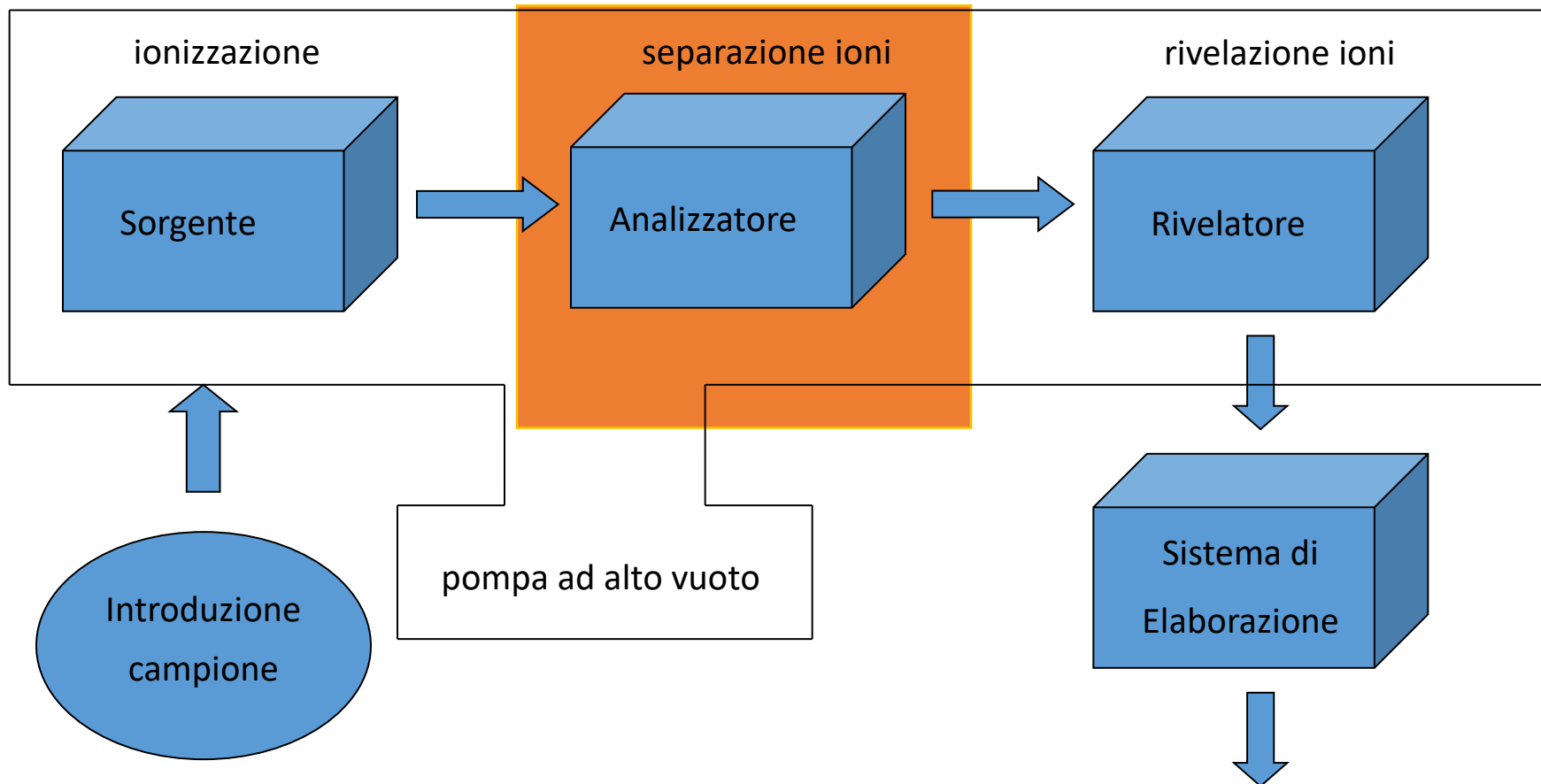
- Il campione in soluzione entra nella sorgente di ionizzazione attraverso un capillare in acciaio inossidabile ed è circondato da un flusso coassiale di N_2
- L'estremità del capillare è mantenuta a un alto potenziale elettrico.



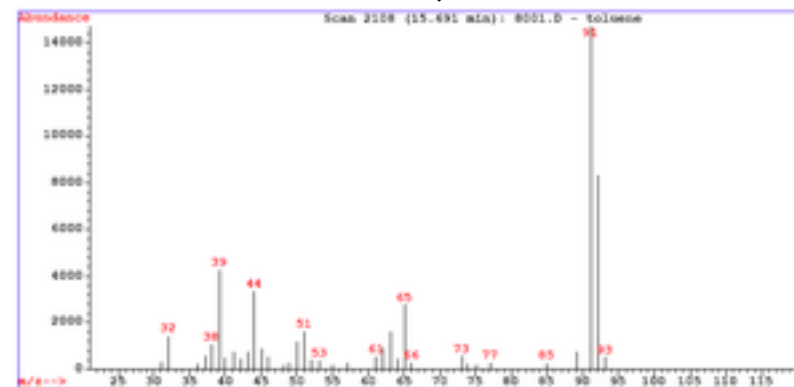
Ionizzazione Elettrospray: Electrospray Ionization (ESI)

- Quando la soluzione fuoriesce dal capillare, in presenza della corrente di gas (azoto), forma un aerosol di goccioline cariche elettricamente.
- Le goccioline di aerosol si riducono di volume man mano che il solvente evapora (analisi sotto vuoto).
- Quando la repulsione elettrostatica tra le specie cariche raggiunge un punto critico, la gocciolina subisce la cosiddetta “**esplosione di Coulomb**” che rilascia il campione ionico in fase gassosa.





L'analizzatore è una sezione dello strumento dedicata alla separazione degli ioni sulla base del loro rapporto massa/carica (m/z).



ANALIZZATORI DI MASSA

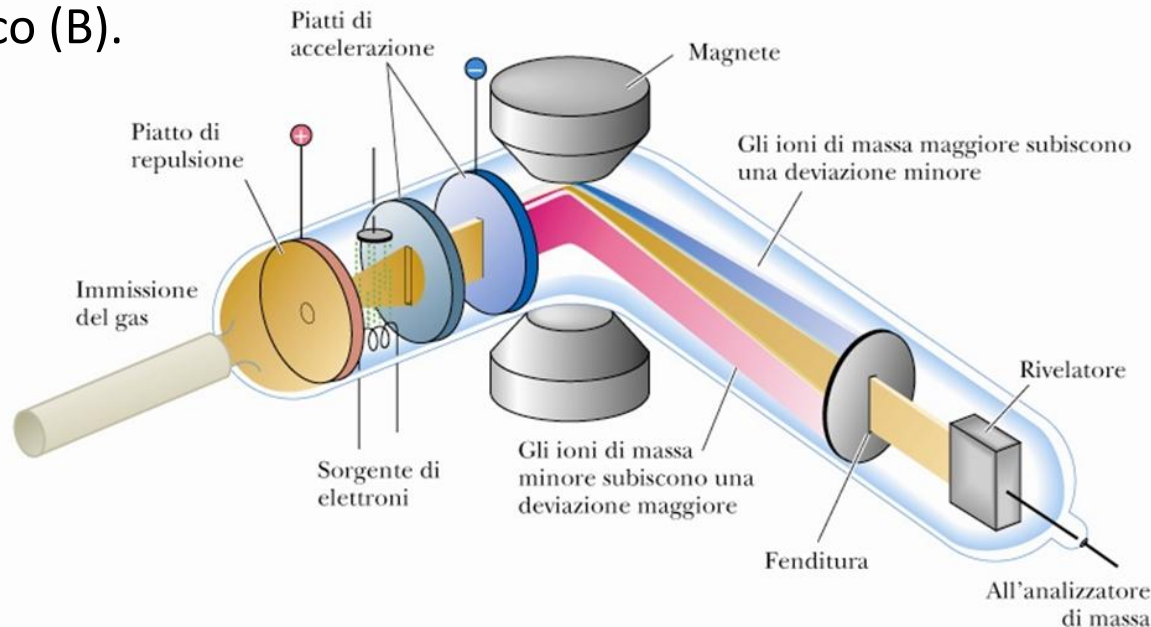
Separa la miscela di ioni generata dalla ionizzazione in base al rapporto m/z . Ne esistono di vari tipi:

- **A settori elettrostatico e magnetico**
- Quadrupolo
- Trappola ionica (Ion trap)
- **A tempo di volo (TOF – Time of Flight)**

In questo corso valuteremo solo gli analizzatori a settori elettrostatico e magnetico e a tempo di volo (TOF).

Analizzatore a Settore Elettrostatico e Magnetico

Gli analizzatori più diffusi sono basati su un settore **ELETTROSTATICO** e un settore **MAGNETICO**. Gli ioni (formati nella camera di ionizzazione) vengono condotti nel settore **ELETTROSTATICO** dove vengono accelerati da una differenza di potenziale applicata. Quando uno ione carico entra nel settore **MAGNETICO**, la sua traiettoria viene **deflessa** dall'azione del campo magnetico. In particolare, si ha una traiettoria circolare il cui **raggio** (r) è funzione del rapporto m/z, campo elettrico (V) e entità del campo magnetico (B).



$$m/z = B^2 r^2 / 2V$$

V = valore campo elettrico

B = valore del campo magnetico

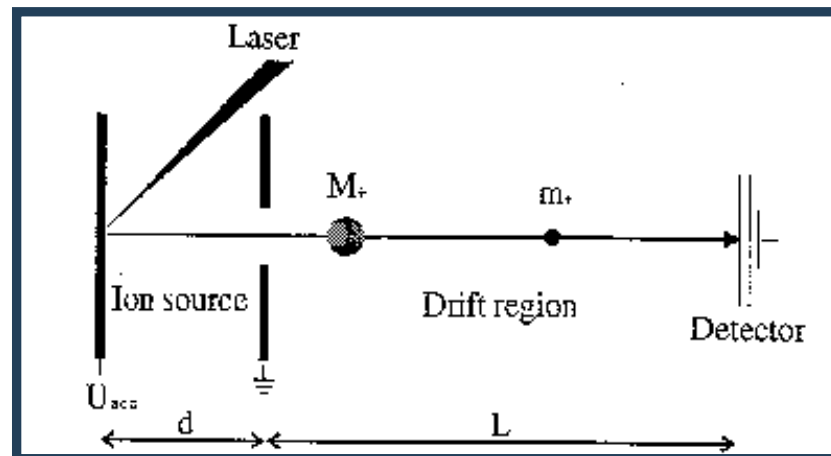
r = raggio della traiettoria circolare dello ione

Il raggio (r) e V sono fissi, viene fatto variare il campo magnetico (B) per indirizzare gli ioni a diverso m/z verso la fenditura

Analizzatore a Tempo di Volo (TOF – Time of Flight)

Gli ioni formati nello ionizzatore vengono accelerati da un **campo elettrico** che porta tutti gli ioni alla **stessa energia cinetica**. Dopo l'accelerazione iniziale, gli ioni percorrono in linea retta a **velocità costante** la distanza **L** (tubo di volo). La velocità di ogni singolo ione dipende dalla sua massa.

- Separano gli ioni in base al tempo da essi impiegato per percorrere una certa distanza nota (un tubo rettilineo di 50-100 cm)
- Si misura il tempo impiegato dallo ione per percorrere il tubo di volo (microsecondi) e lo si converte in massa.



A tempo di Volo (TOF – Time of Flight)

Poiché $E = \frac{1}{2}mv^2$, a parità di energia cinetica gli ioni con rapporto m/z maggiore (più pesanti) hanno velocità minore rispetto agli ioni con rapporto m/z minore (più leggeri), e quindi impiegano più tempo ad arrivare al detector. Per questo il tempo di volo dei vari ioni misura il loro rapporto m/z .

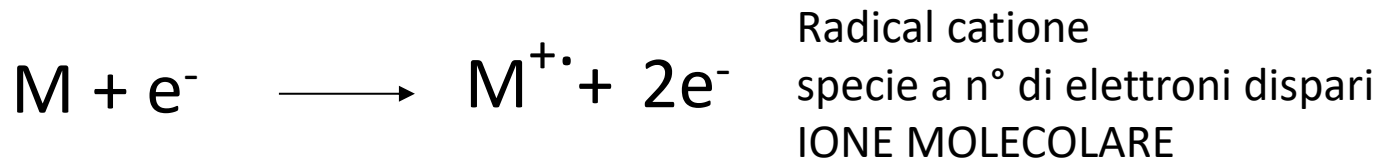
RIVELATORI

- Sono dispositivi che all'arrivo di un fascio di ioni, danno un segnale elettrico proporzionale alla quantità degli ioni.
- Il segnale viene poi amplificato e registrato.
- Il più comune è il **channel electron multiplier** (C.E.M.)

Interpretazione degli Spettri di Massa

- 1) Identificazione dello ione molecolare (non necessariamente osservabile).
- 2) Identificazione degli ioni caratteristici.
- 3) Identificazione dei processi di frammentazione caratteristici.
- 4) Ricostruzione della struttura della molecola sulla base della conoscenza di meccanismi di frammentazione standard.

Interpretazione degli Spettri di Massa EI (Ionizzazione Elettronica)



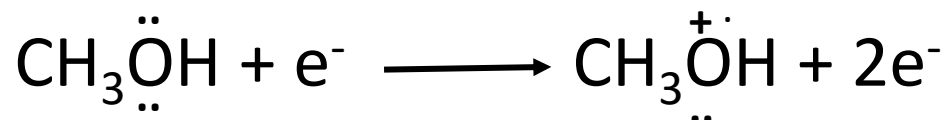
Il radical catione $M^{+\cdot}$ (ione molecolare):

- può perdere un radicale e trasformarsi in un catione A^+ (a massa inferiore).
- può riarrangiare perdendo una molecola neutra e originando un altro radical catione $B^{+\cdot}$ (a massa inferiore).
- Un catione A^+ può perdere una molecola neutra e originare un altro catione C^+ (a massa inferiore).

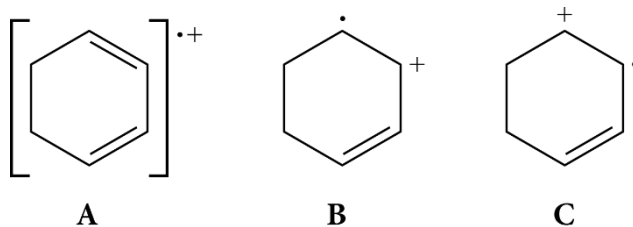
Ione Molecolare $M^{+\cdot}$

A seconda della molecola di partenza possono formarsi differenti tipologie di ioni molecolari.

1) Se viene ionizzato il **metanolo**, il relativo ione molecolare presenta il radical catione localizzato su un singolo atomo: ossigeno. Non esistono effetti di risonanza che possono delocalizzare la carica positiva o il radicale.



2) Se viene ionizzato il **cicloesadiene**, il relativo ione molecolare presenta il radicale e il catione delocalizzati su più atomi per effetto della risonanza. Posso scrivere più strutture limite in cui disporre radicale e catione. In questo caso si parla di **ioni distonici**, ovvero che mostrano il radicale e il catione su atomi diversi della stessa molecola.

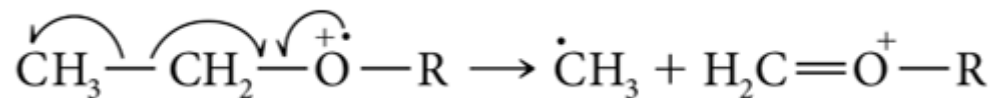


Frammentazione dello Ione Molecolare

Può avvenire per **rottura omolitica** o **eterolitica** di un singolo legame.

1. Dalla **rottura omolitica** si forma un **catione** e un **radicale**. Si usano le frecce con una punta (spostamenti di un elettrone).

Immaginiamo di aver formato lo ione molecolare di un etere alchilico. La carica e il radicale sono localizzati sull'atomo di ossigeno. A questo punto può succedere che lo ione molecolare frammenti omoliticamente portando alla formazione di un radicale metilico e di uno ione ossonio.



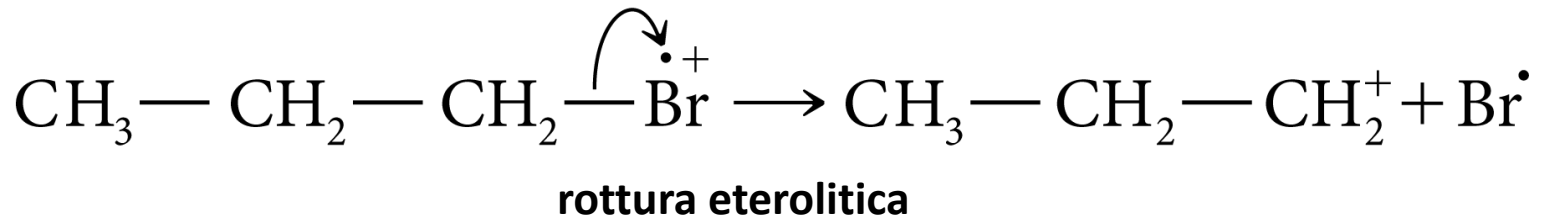
rottura omolitica

Frammentazione dello Ione Molecolare

2. Nella **rottura eterolitica** si forma di nuovo un **catione** e un **radicale**

Si usano le frecce a doppia punta (movimento di 2 elettroni).

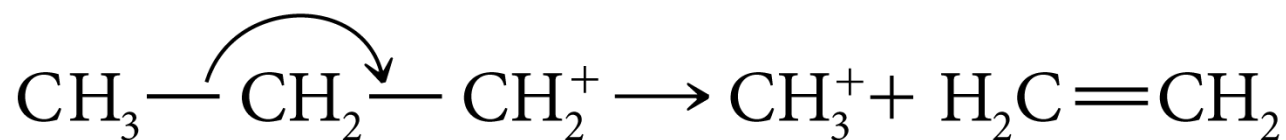
Immaginiamo di aver formato lo ione molecolare del 1-bromo propano. La carica e il radicale sono localizzati sull'atomo di bromo. A questo punto può succedere che lo ione molecolare frammenti eteroliticamente portando alla formazione di un radicale Br e di un catione alchilico.



Il catione alchilico può continuare la frammentazione.....

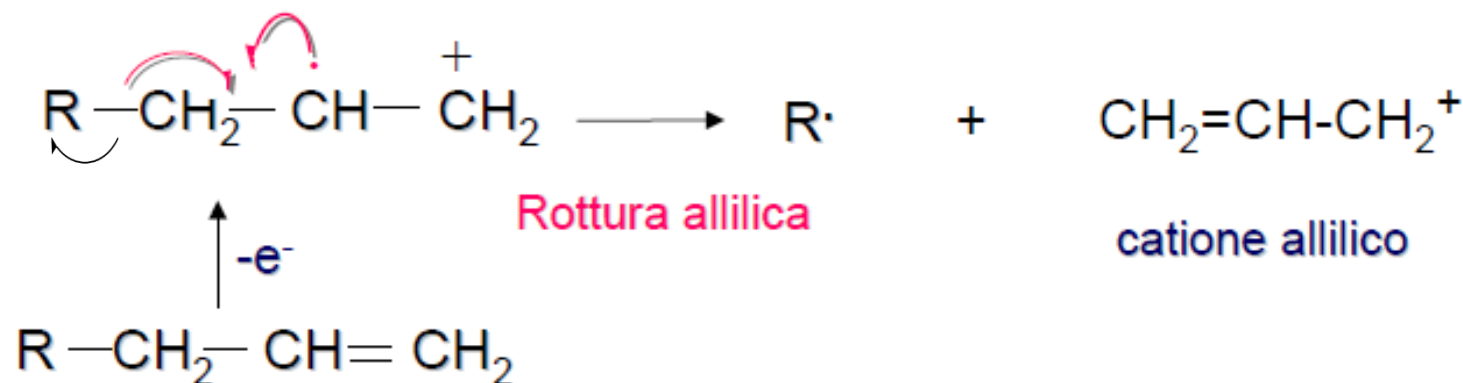
Frammentazione di un Catione

La frammentazione di un catione alchilico primario produce un altro catione (a più corta catena) e una molecola di etilene neutra.



Frammentazione dello Ione Molecolare Idrocarburi

Rottura Allilica



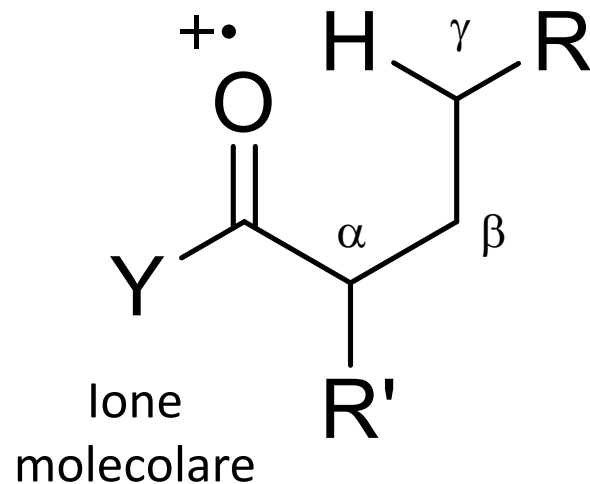
Quando si ha a che fare con **olefine terminali** (esempio R = alchilico) si può osservare questo genere di frammentazione. Il relativo ione molecolare (distonico) può frammentare omoliticamente perdendo il gruppo R sotto forma di radicale (esempio radicale alchilico) formando un **catione allilico** stabilizzato per risonanza.

Riarrangiamenti

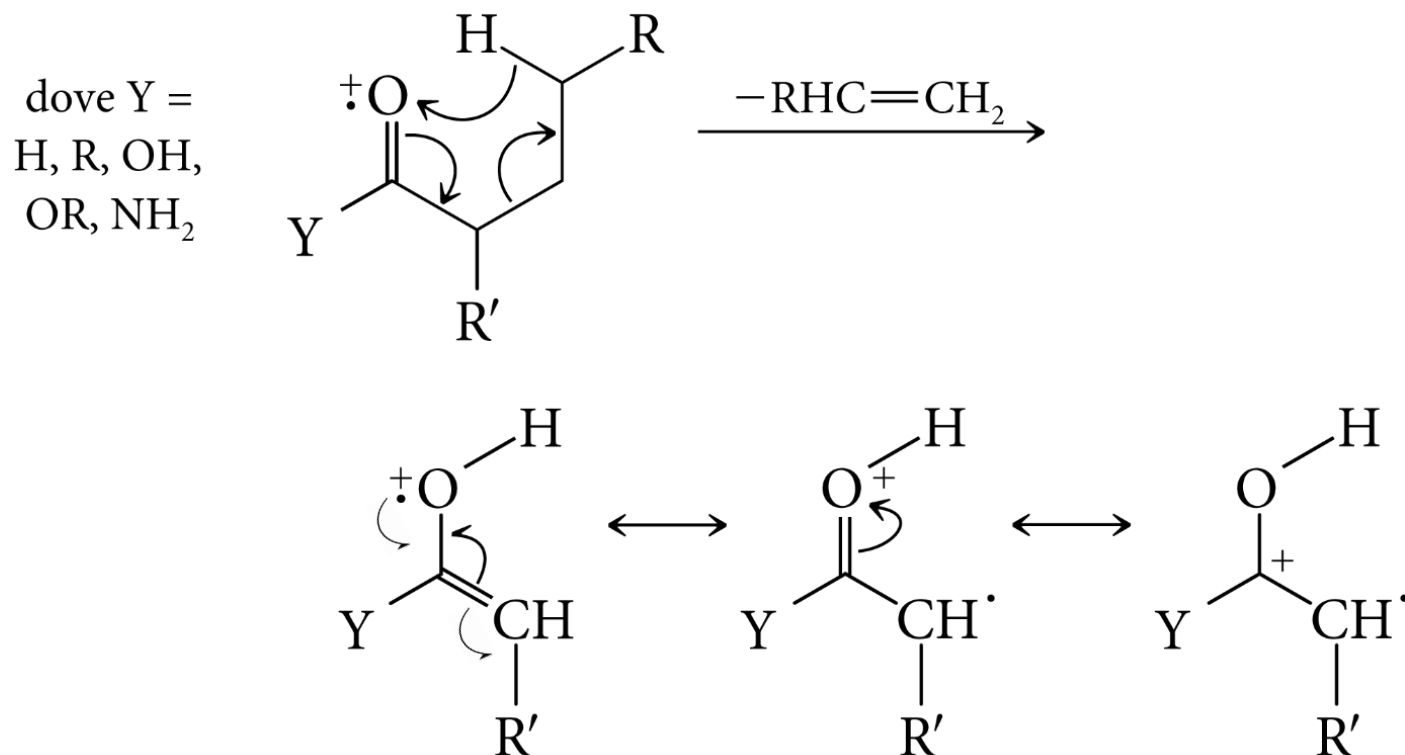
- Alcuni ioni che si vengono a formare nei processi di ionizzazione derivano da **riarrangiamenti intramolecolari** non attribuibili a semplici rotture di legame.
- Portano in genere all'eliminazione di molecole neutre stabili.
- Spesso coinvolgono migrazioni di atomi di H all'interno di molecole contenenti eteroatomi.
- Il più famoso riarrangiamento è quello di **McLafferty**

Riarrangiamento di McLafferty

- La molecola deve possedere:
 1. Gruppo carbonilico
 2. Un atomo di idrogeno in posizione γ



Riarrangiamento di McLafferty

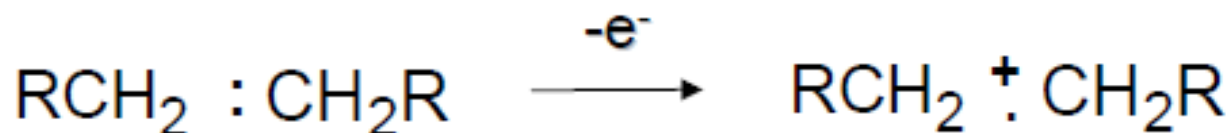


Quando si ha a che fare con **aldeidi, chetoni, acidi carbossilici, esteri, ammidi** che mostrano atomo di idrogeno in posizione γ si può osservare questo genere di frammentazione (Riarrangiamento di McLafferty). Il relativo ione molecolare può frammentare perdendo un olefina terminale come molecola neutra e un **radical catione** (a massa più bassa) stabilizzato per risonanza.

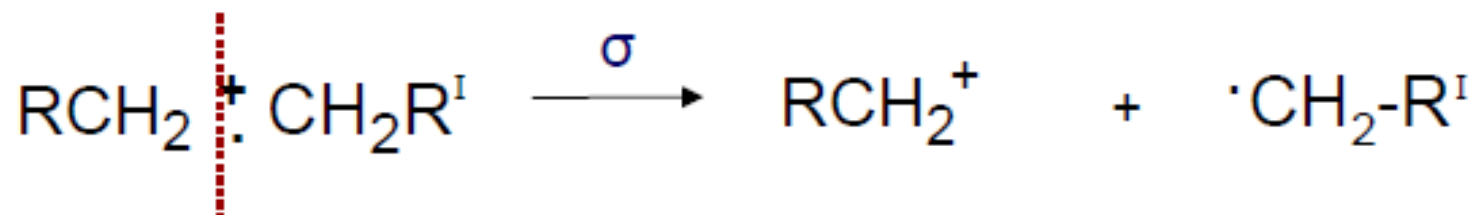
Alcani

Dissociazione di un legame σ

E' il processo favorito negli alcani (hanno solo elettroni σ)



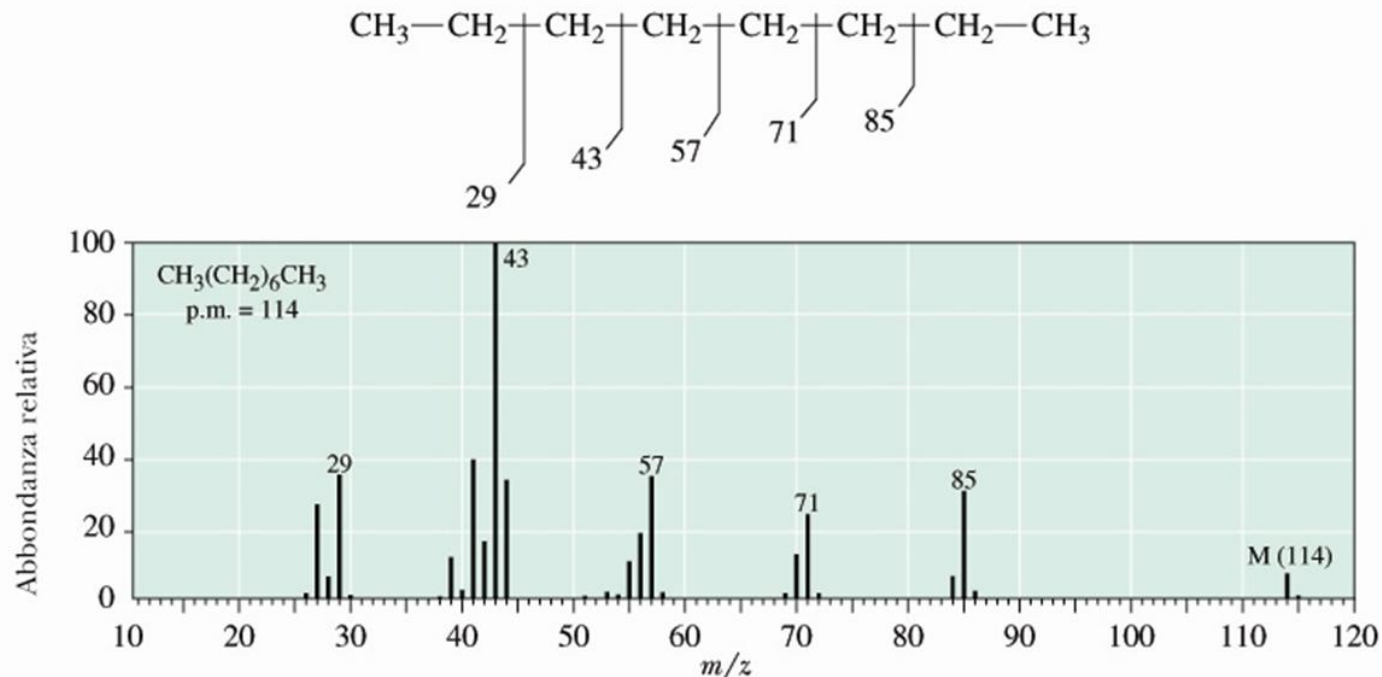
Nella ionizzazione viene perso un elettrone di un legame σ



Lo ione molecolare di un alcano lineare evolve formando un catione e un radicale. La carica resterà sul frammento che la stabilizza di più.

Alcani

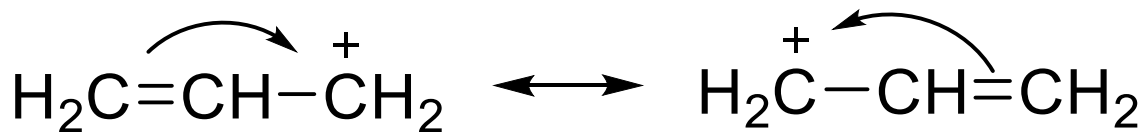
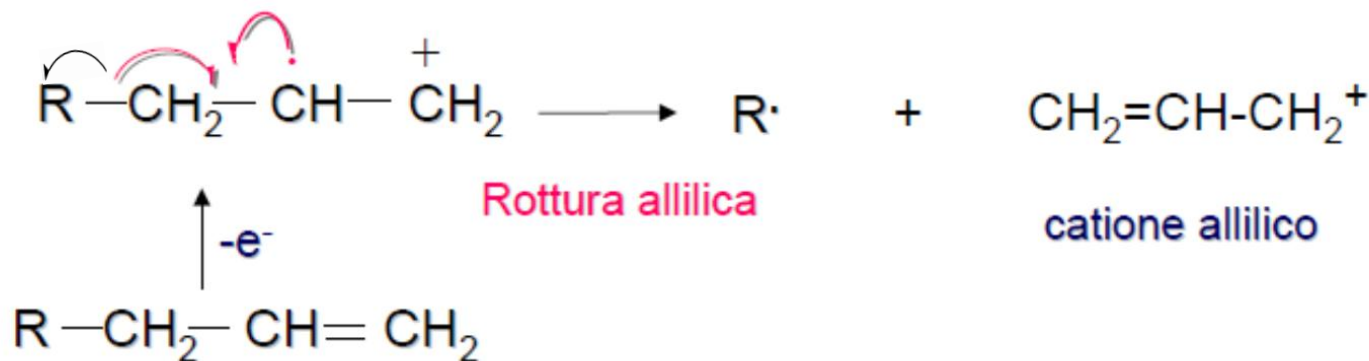
- Picco molecolare di bassa intensità. In generale, nelle molecole organiche si osservano frammentazioni che portano alla perdita di almeno 14 unità di massa.



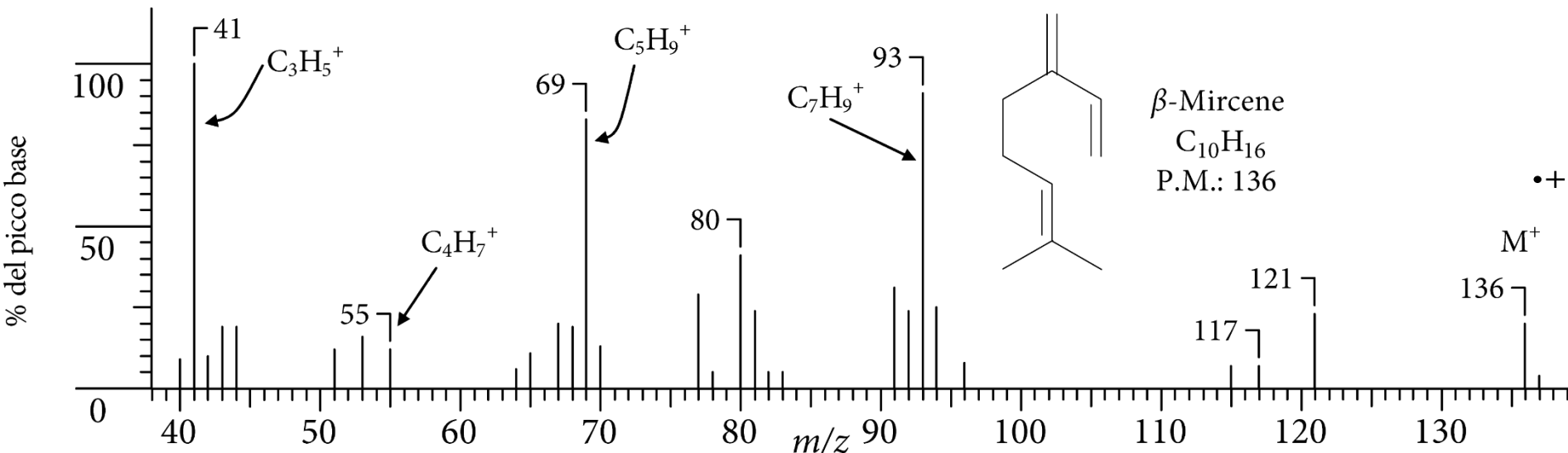
Nel caso dell'ottano si osserva il segnale relativo allo ione molecolare a 114. Si osserva un segnale a 85 dovuto a un catione a 6 atomi di carbonio che ha perso un radicale etilico. E così via.

Alcheni

- In genere è presente il picco molecolare.
- La migrazione del doppio legame è facile.
- Favorita la **scissione allilica** che porta alla formazione di cationi allilici stabilizzati per risonanza.



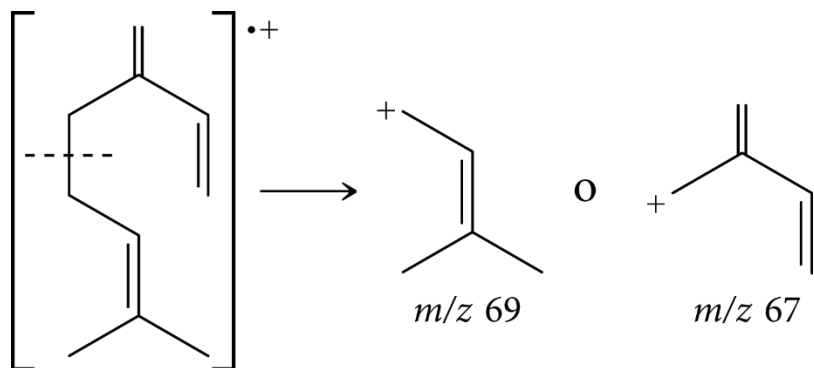
Spettro di massa EI del β -mircene



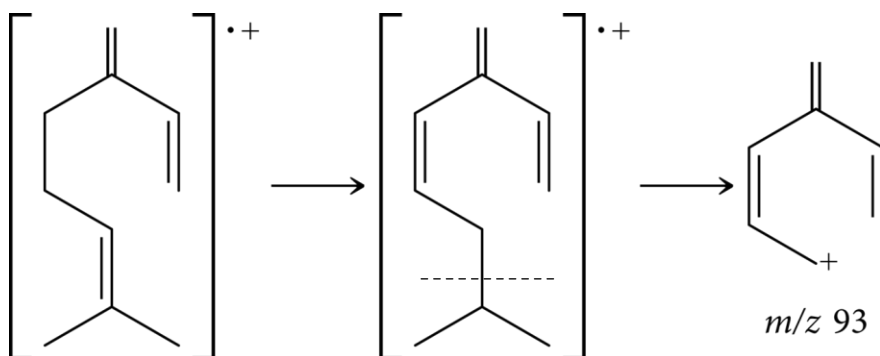
Nello spettro dello **β -mircene** (PM = 136 u) si identifica il segnale dello ione molecolare a $m/z = 136$ ($C_{10}H_{16}^+$). In aggiunta i segnali più intensi dello spettro si identificano a $m/z = 93$ e $m/z = 69$. Questi segnali sono relativi a due **frammentazioni alliliche** dello ione molecolare. Nelle frammentazioni alliliche il radical catione si frammenta formando un radicale e un catione allilico stabilizzato per risonanza.

Spettro di massa EI del β -mircene

Rotture Alliliche:



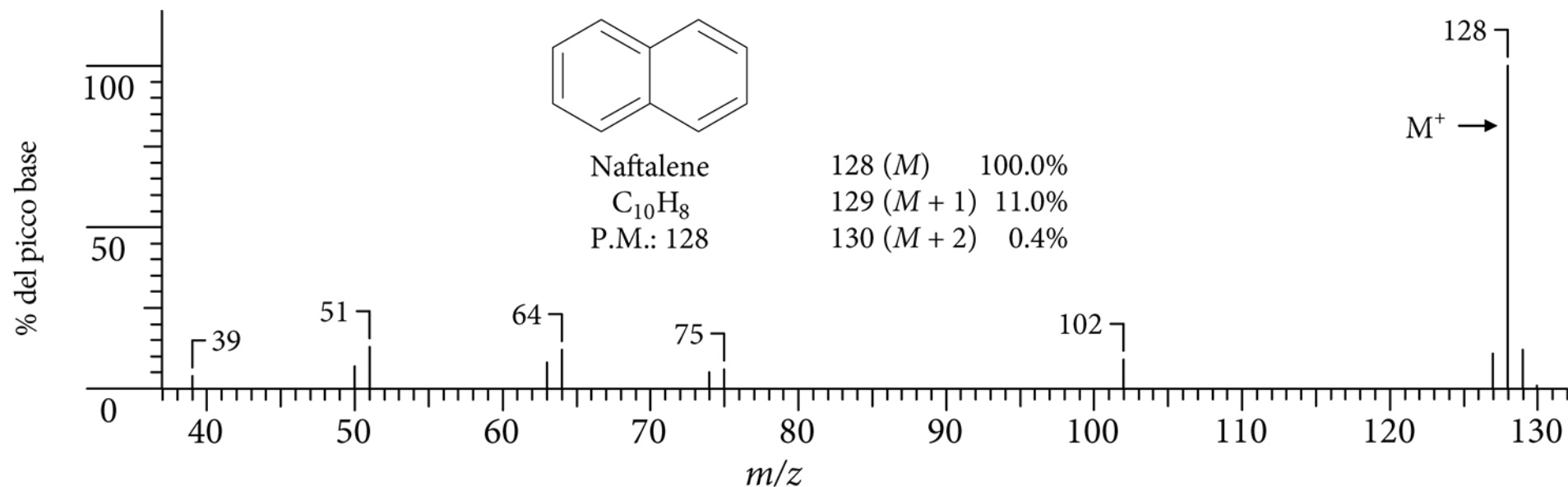
lone molecolare frammenta nella posizione indicata dalla linea producendo un catione e un radicale. Possono avvenire due possibilità che formano due cationi allilici stabilizzati per risonanza. Questo spiega i segnali osservati a $m/z = 69$ e $m/z = 67$



lone molecolare **può riarrangiare producendo uno ione molecolare intermedio che aumenta la coniugazione quindi la stabilità del sistema.** A questo punto lo ione molecolare frammenta nella posizione indicata dalla linea producendo un catione allilico e un radicale. Questo spiega il segnale osservato a $m/z = 93$

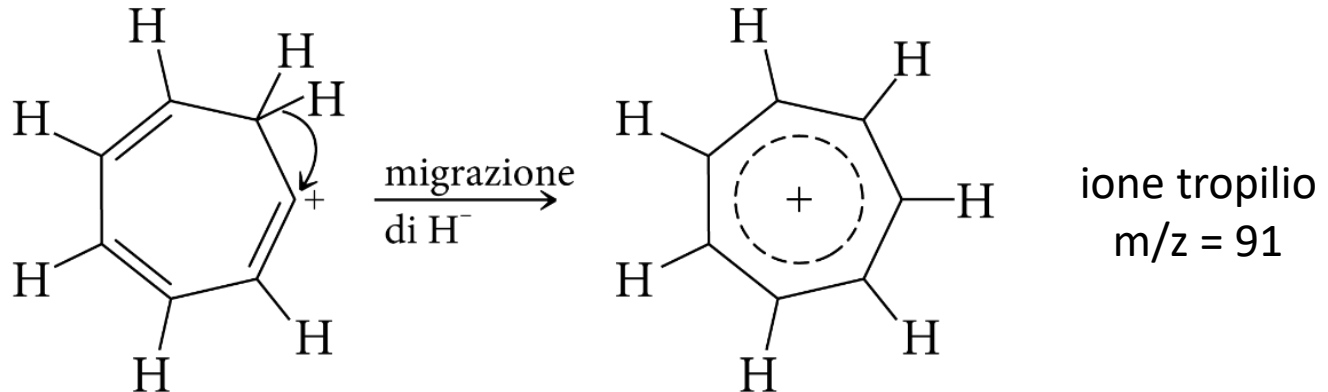
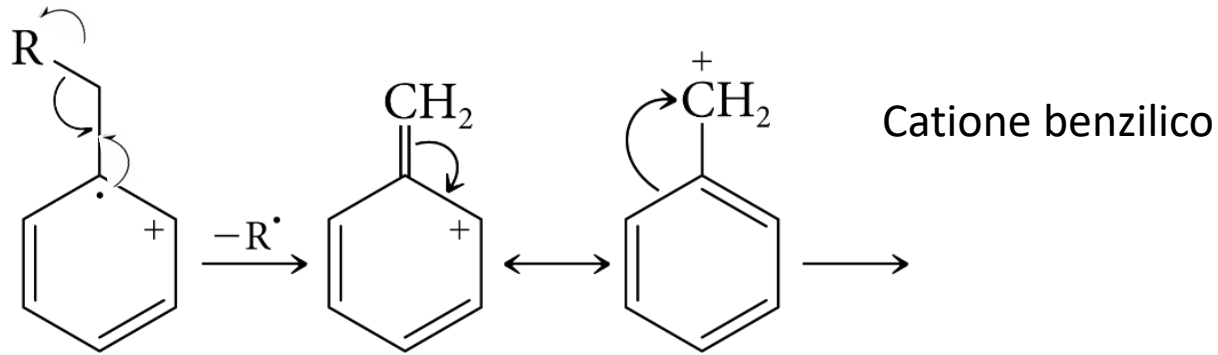
Idrocarburi Aromatici

Un anello aromatico in una molecola stabilizza il picco dello ione molecolare, che in genere è molto intenso. Nella figura si vede lo spettro di massa del naftalene. Il picco dello ione molecolare è anche il picco base. In questo sistema le frammentazioni sono poco probabili e originano segnali poco intensi



Idrocarburi Aromatici

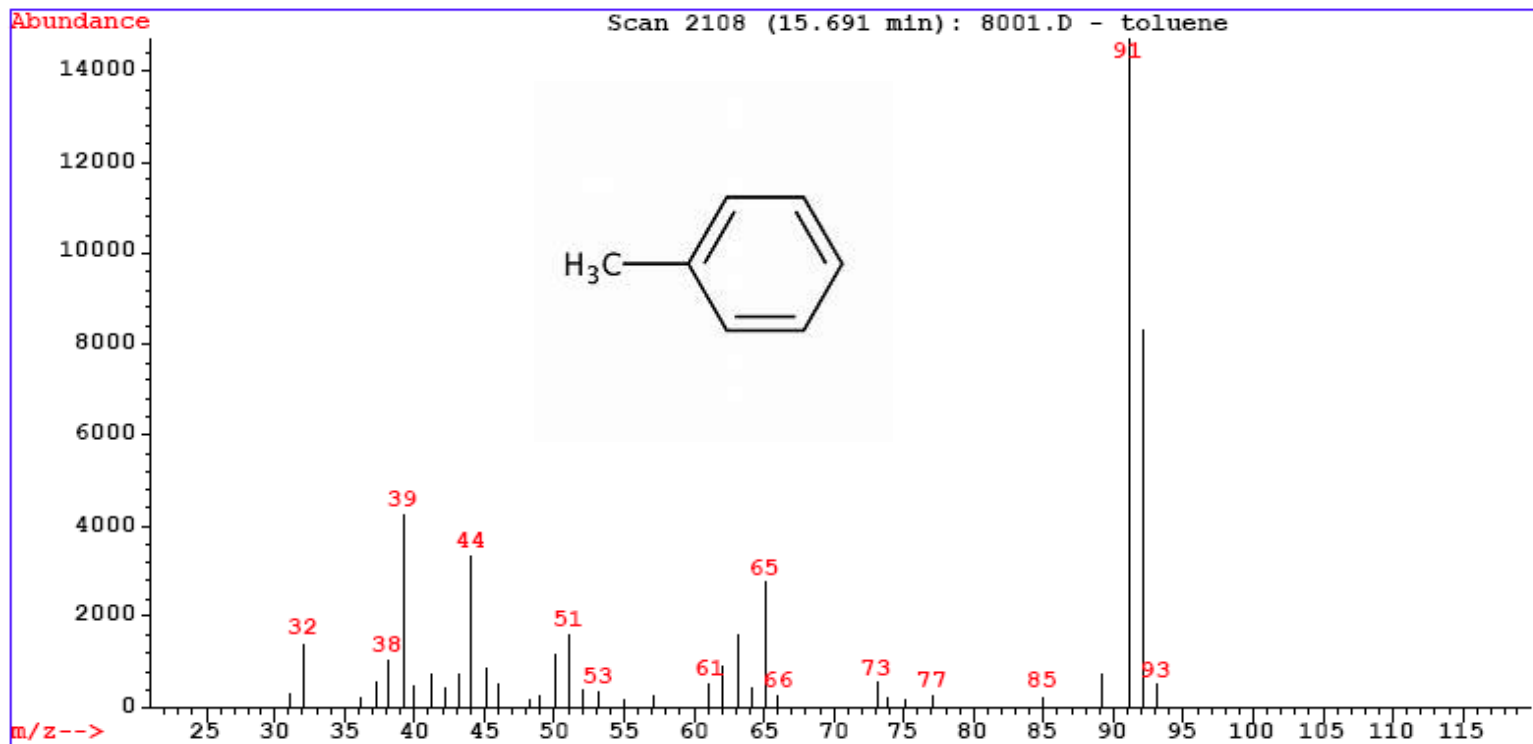
Nei composti aromatici alchil sostituiti (**composti benzilici**) è molto probabile la scissione del gruppo legato al carbonio in α rispetto all'anello che porta alla formazione dello ione **tropilio**.



Idrocarburi aromatici

Spettro di Massa del Toluene

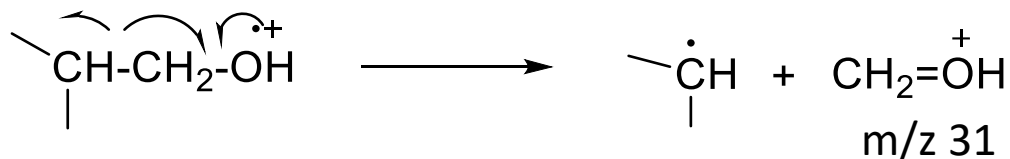
- Il toluene (PM = 92) forma facilmente lo ione tropilio per perdita di un atomo di idrogeno.
- Lo ione tropilio ($[C_7H_7]^+$) può perdere acetilene (C_2H_2 , PM = 26) e dare il catione $[C_5H_5]^+$ a m/z 65 ($91-26 = 65$)



Composti ossidrilati

Alcoli

- Ione molecolare poco intenso spesso assente.
- **Alcoli primari** presentano un picco intenso a **m/z 31** dovuto alla rottura del legame C-C vicino all'atomo di ossigeno (**rottura α**).

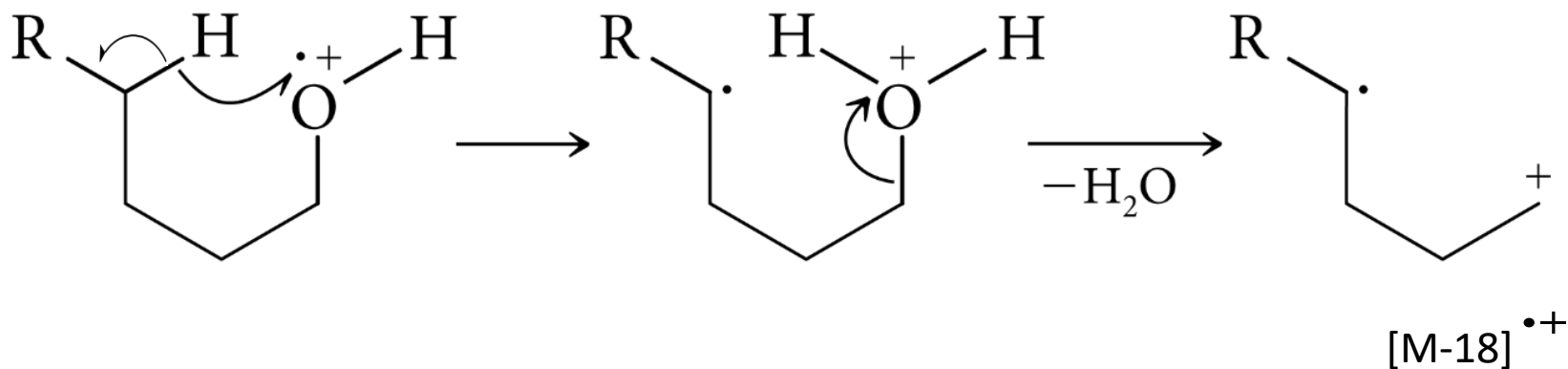


- Analoga rottura avviene anche per alcoli secondari e terziari, il sostituito maggiore viene espulso più facilmente. In questo caso il frammento risultante può avere m/z diverso da 31.
- Si può osservare picco a $[M-1]^+$ dovuto alla **perdita di un atomo di idrogeno**.

Composti ossidrilati

Alcoli

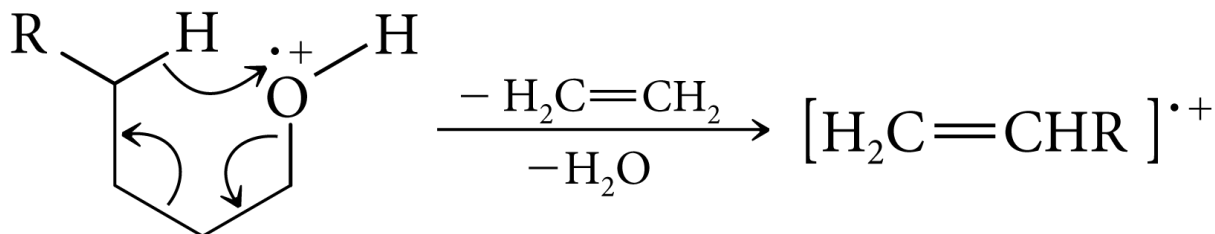
Negli **alcoli primari** si nota spesso il picco $[M-18]^{\bullet+}$ dovuto alla perdita di acqua. Questo succede se c'è un idrogeno disponibile legato a quattro atomi di carbonio dall'ossigeno. In questo caso l'idrogeno viene astratto dal radical catione sull'ossigeno formando uno stabile intermedio a 6 atomi.



Composti ossidrilati

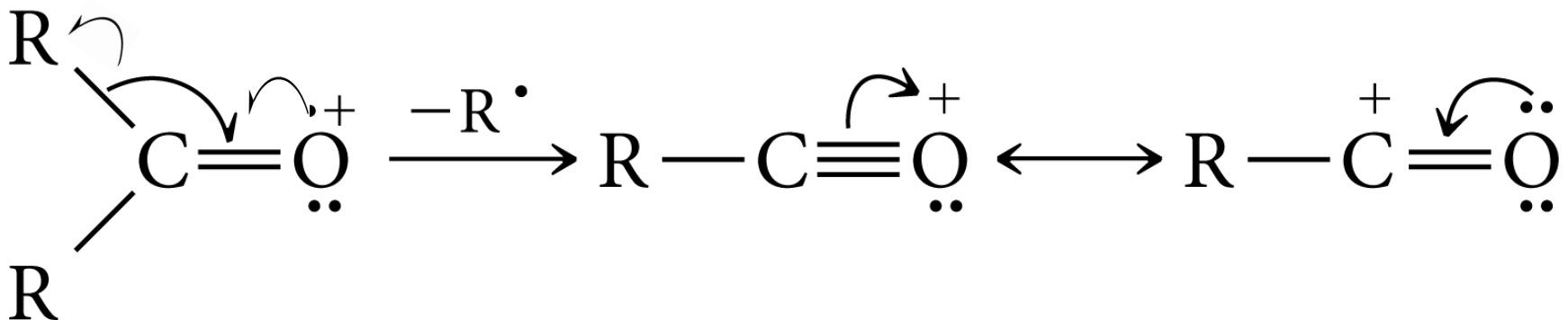
Alcoli

Negli alcoli primari si nota spesso la perdita sia di **acqua** che di **etilene**. Anche in questo caso succede se c'è un idrogeno disponibile legato a quattro atomi di carbonio dall'ossigeno. **Il frammento che si osserva a un m/z che dipende dalla massa di R.**



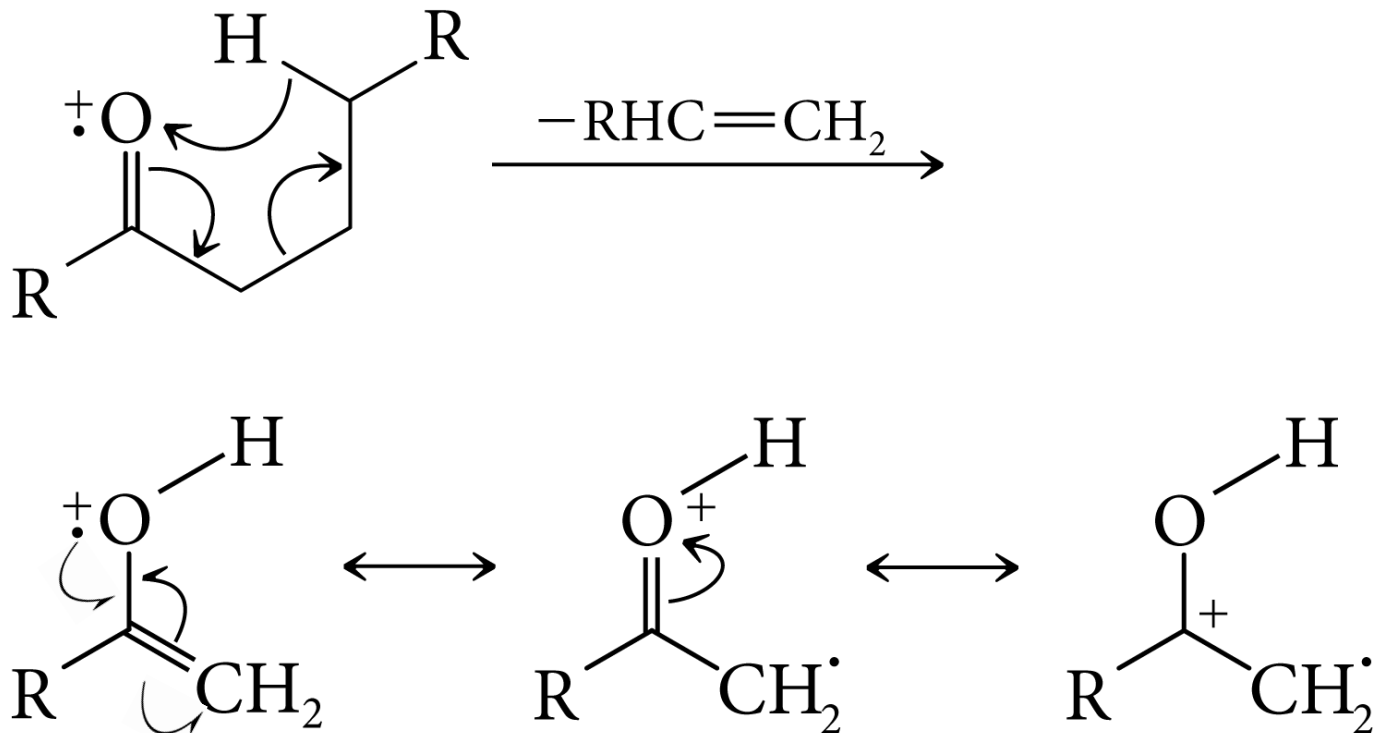
Chetoni

- Picco molecolare abbastanza intenso
- Rottura di uno dei legami C-C adiacenti all'atomo di ossigeno con la carica che rimane sullo **ione acilio** stabilizzato per risonanza. Gruppo R esce come radicale.
- Perdita prevalente, in genere, del gruppo alchilico maggiore.
- Lo ione acilio può ulteriormente frammentare perdendo una molecola di CO e producendo un catione R⁺



Chetoni

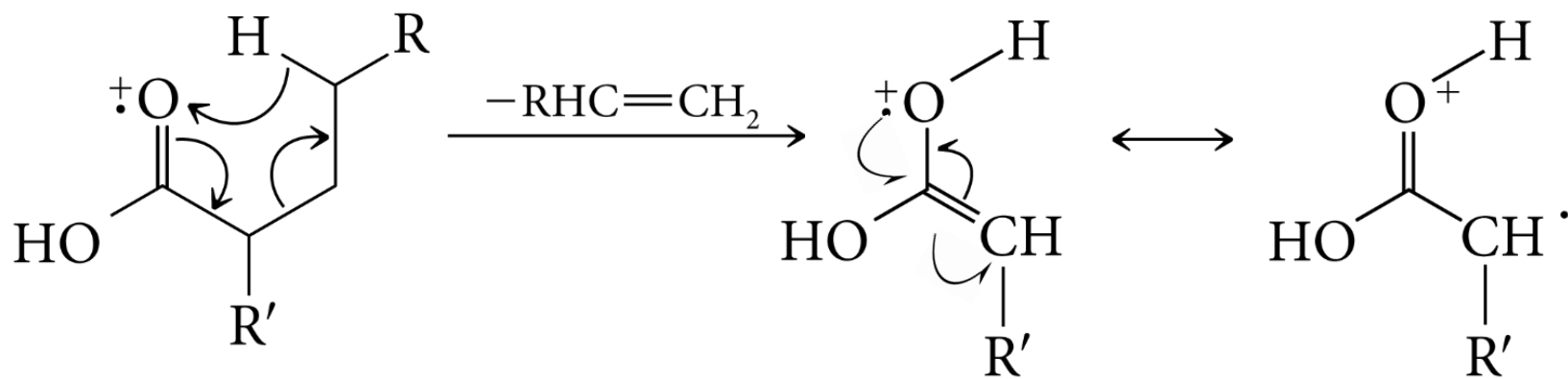
Se presenti H in posizione γ si ha il riarrangiamento di McLafferty. Si perde un'olefina terminale la cui massa dipende dalla natura del gruppo R.



Acidi Carbossilici

- Acidi carbossilici alifatici
 - Ione molecolare debole ma in genere visibile
 - Il picco più caratteristico è a m/z 60 (riarrangiamento di McLafferty)
 - Posso osservare anche perdite del gruppo OH e del gruppo COOH ottenendo i frammenti: $M-OH$ (17), $M-COOH$ (45)

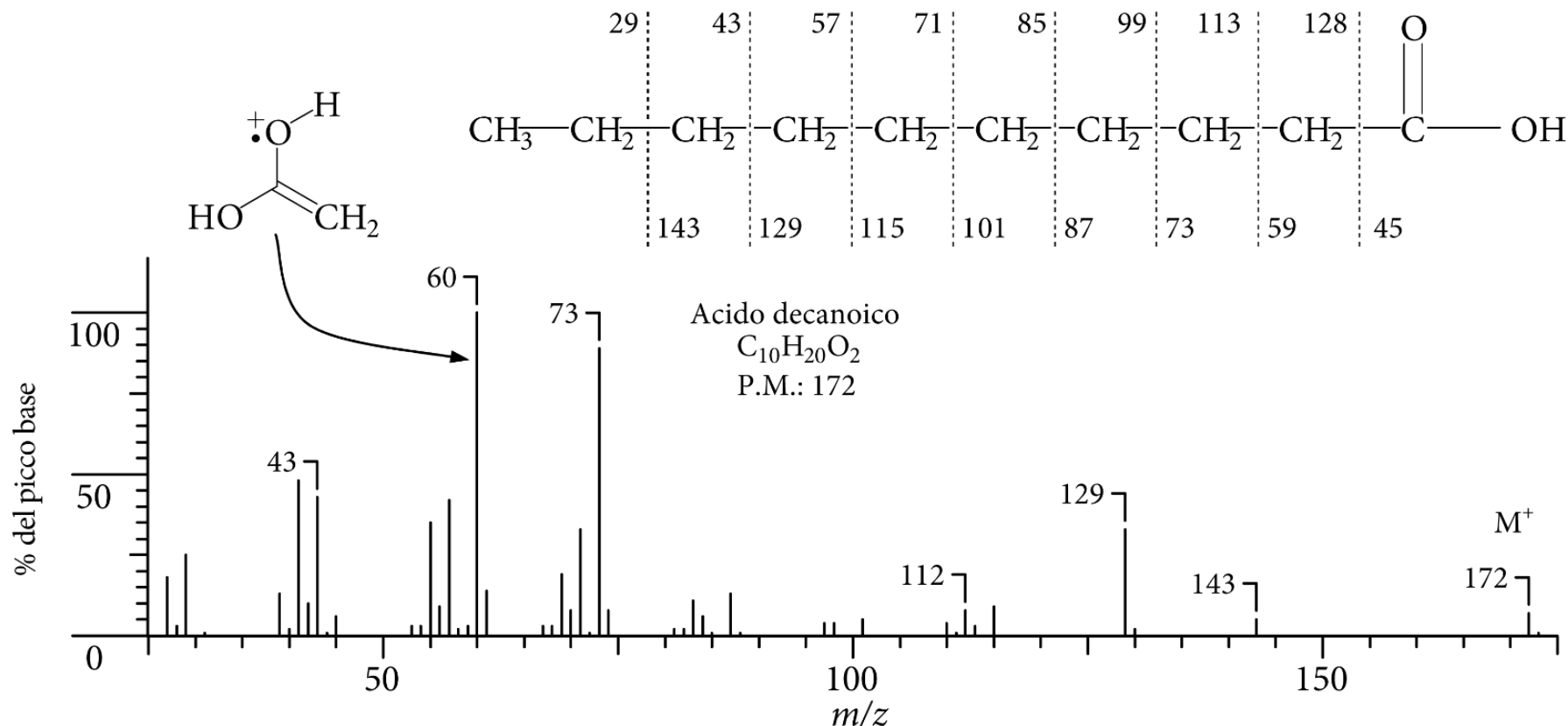
Riarrangiamento di McLafferty: Acidi Carbossilici Alifatici



Se $\text{R}' = \text{H}$, ione a $m/z = 60$

Stato di transizione ciclico a sei termini
Perdita di molecola neutra di olefina primaria

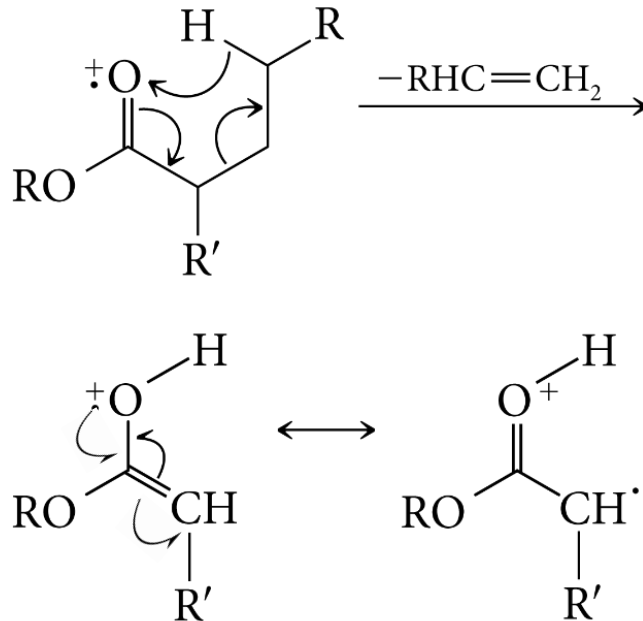
Spettro di Massa EI dell'acido decanoico



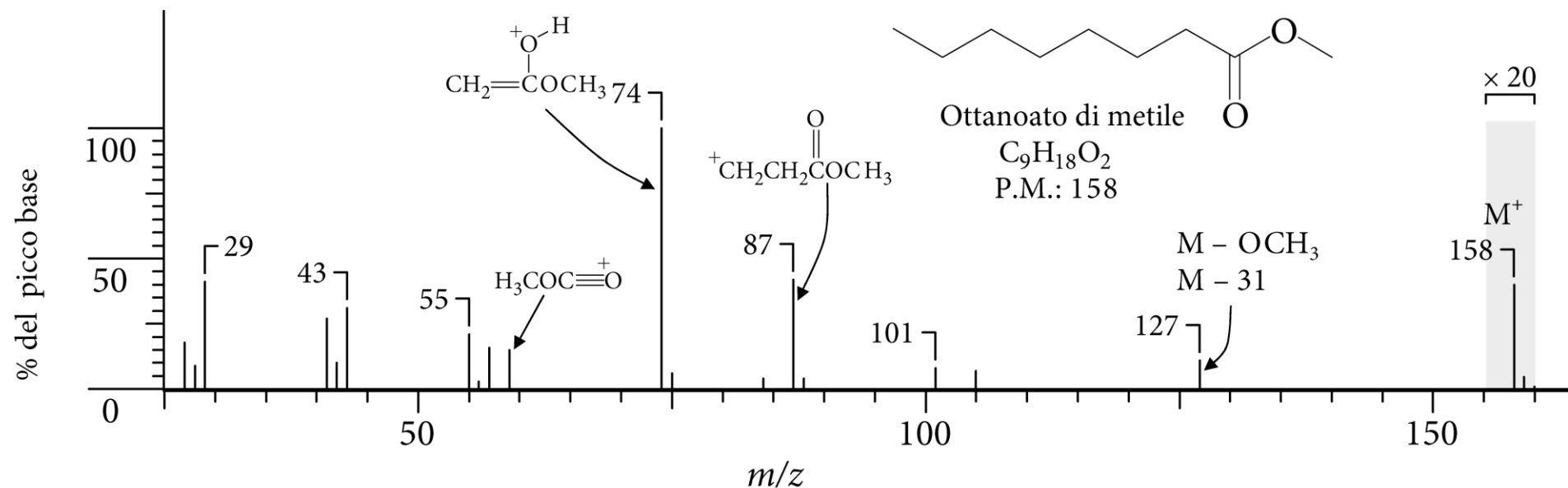
Nello spettro di massa dell'**acido decanoico** si osserva il segnale dello ione molecolare poco intenso a $m/z=172$. Si osserva un picco caratteristico a $m/z=60$ derivante dalla frammentazione dello ione molecolare per riarrangiamento di McLafferty. Anche in questo caso, **è importante sottolineare che, all'allungarsi della catena, il profilo di frammentazione della catena idrocarburica diventa anch'esso predominante.**

Esteri di Acidi Carbossilici (RCOOR')

- Esteri alifatici
 - Ione molecolare visibile
 - Riarrangiamento di McLafferty
 - Frammentazione legame O-C_{carbonilico}: Ione R-CO⁺ (- R'O·)



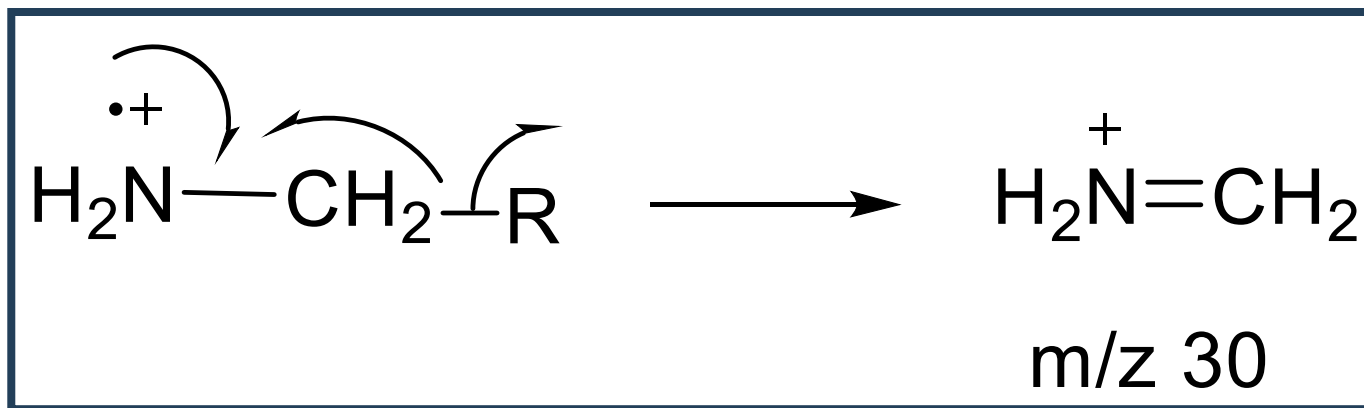
Spettro di massa EI dell'ottanoato di metile



Nello spettro di massa dell'**ottanoato di metile** si osserva il segnale dello ione molecolare intenso a $m/z=158$. Un picco caratteristico a $m/z=127$ è dato da un catione ottenuto per rottura del legame $C_{\text{carbonilico}}-O$ con uscita di radicale $\cdot OMe$. Si osserva un picco caratteristico a $m/z=74$ derivante dalla frammentazione dello ione molecolare per riarrangiamento di McLafferty. Anche in questo caso, **è importante sottolineare che, all'allungarsi della catena, il profilo di frammentazione della catena idrocarburica diventa anch'esso predominante**. I picchi a $m/z = 60$ deriva dalla perdita di radicale alchilico a 8 atomi di carbonio), mentre il segnale a $m/z = 87$ deriva dalla perdita di un radicale alchilico a 5 atomi di carbonio.

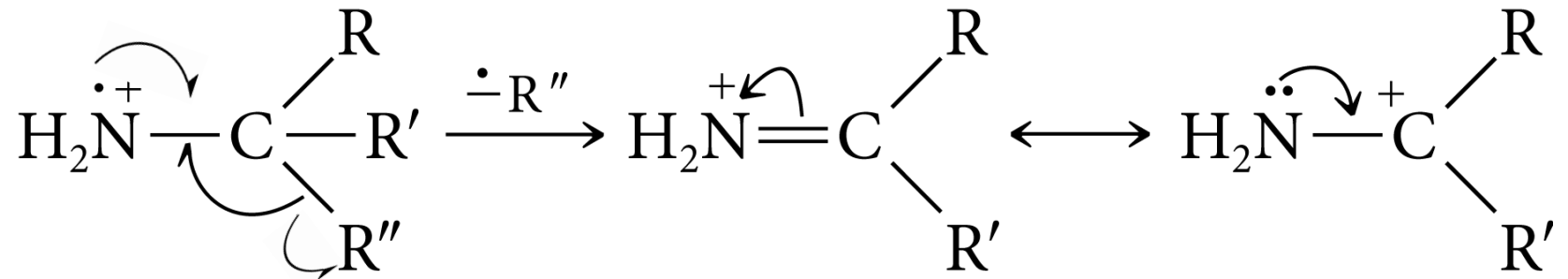
Ammine

- Picco molecolare debole.
- Picco base deriva dalla rottura del legame C-C adiacente all'azoto con perdita di radicale alchilico.
- Nelle ammine primarie il picco base è m/z 30 (CH_2NH_2)⁺

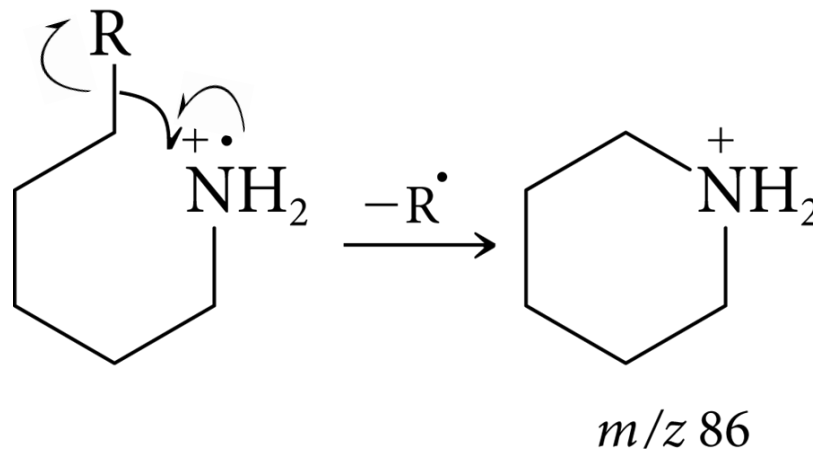


Ammine alifatiche

- Nelle ammine con più di un sostituyente

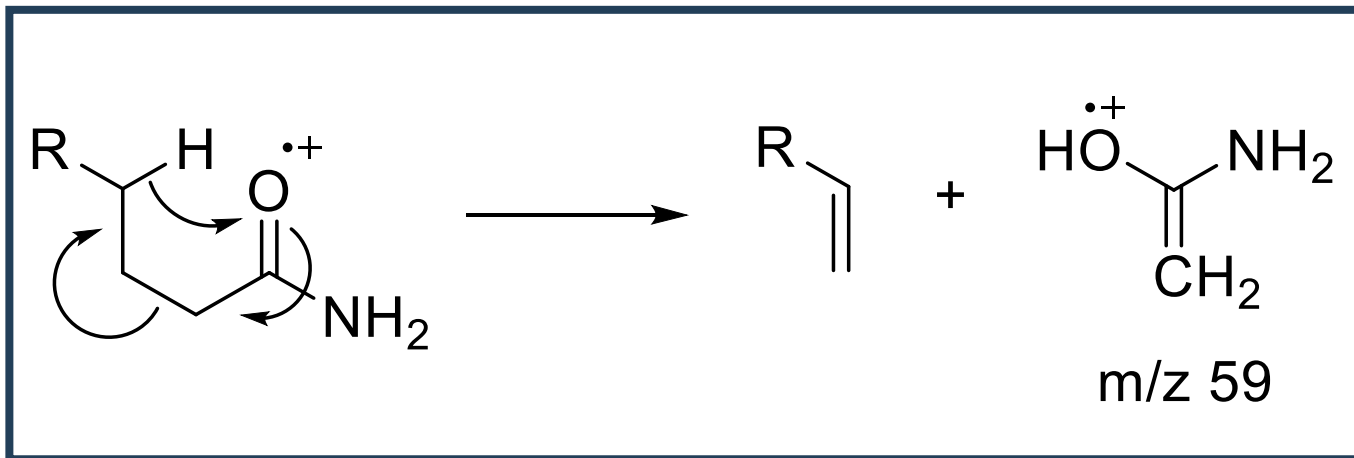


- Se ammine a catena lunga si formano frammenti ciclici. Viene perso il gruppo R a 5 atomi di carbonio da ammina:



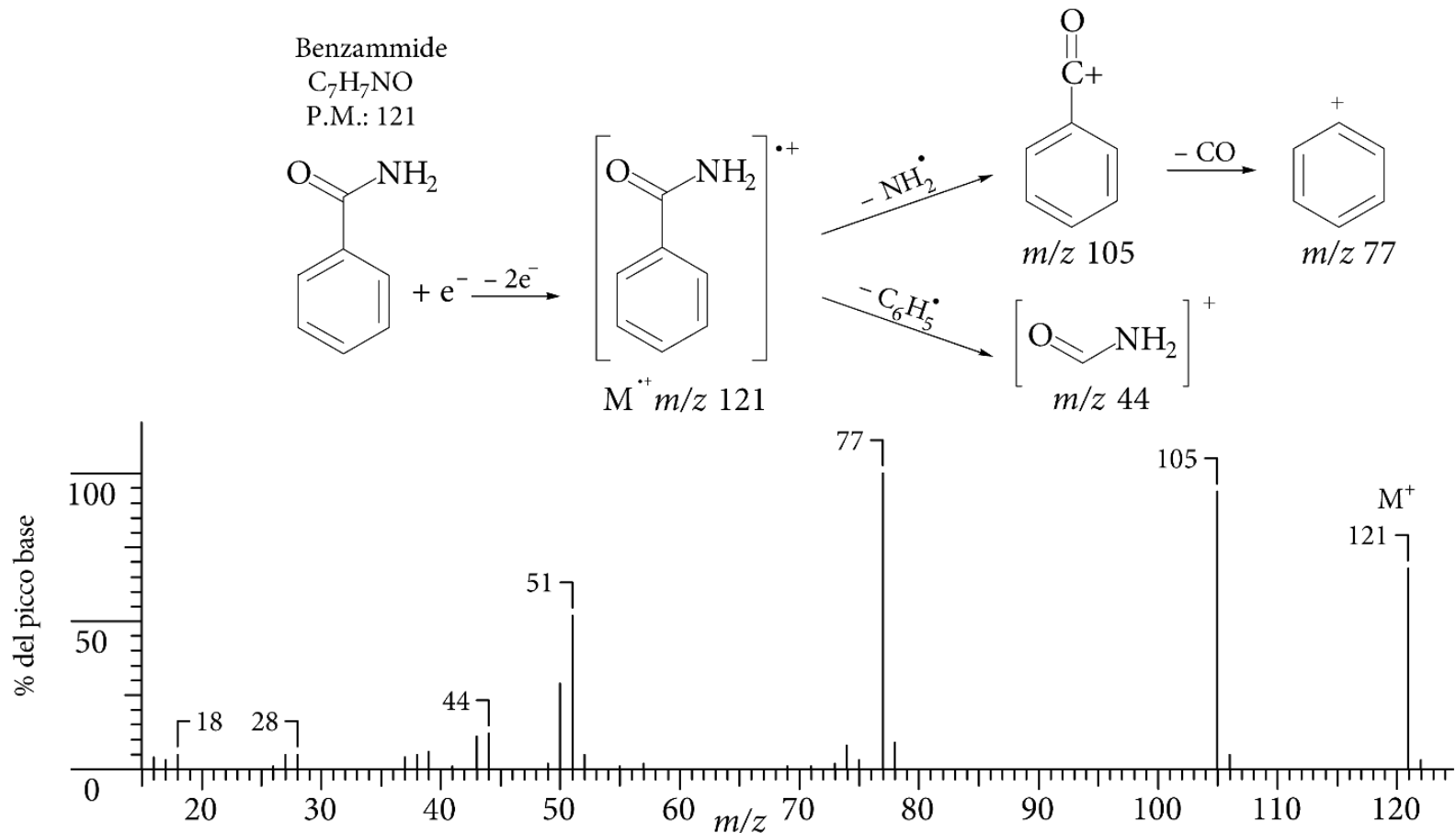
Ammidi Alifatiche

- Ione molecolare visibile.
- Per le ammidi primarie a catena lineare con H in posizione γ , il riarrangiamento di McLafferty porta alla formazione del picco base a m/z 59.



Ammidi Aromatiche

La perdita di NH_2 dallo ione molecolare porta al catione benzoile (m/z 105) che perde CO e porta alla formazione del catione fenile (m/z 77). E' possibile perdere radicale fenilico formando catione a $m/z = 44$



Composti Alogenati

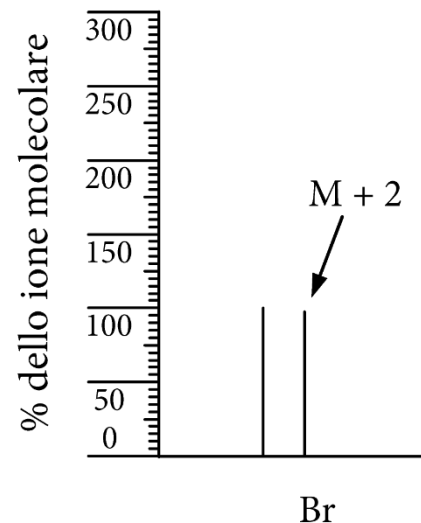
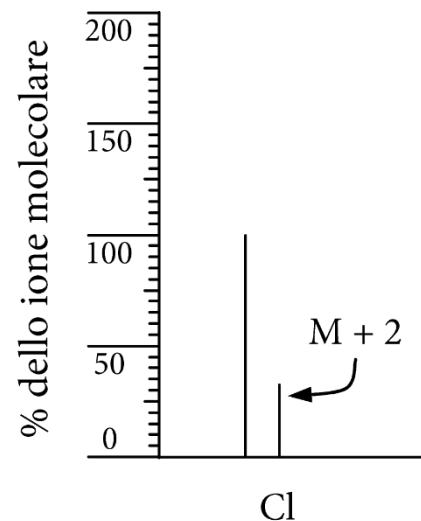
Occorre ricordare che il Fluoro (F) e lo iodio (I) esistono in natura sottoforma di singoli isotopi. Il Cloro (Cl) invece è presente sotto forma di due isotopi in rapporto 3 a 1. Mentre il Bromo (Br) è presente in natura sotto forma di due isotopi in rapporto 1 a 1

Fluoro	^{19}F	100		
Cloro	^{35}Cl	100	^{37}Cl	32.5
Bromo	^{79}Br	100	^{81}Br	98
Iodio	^{127}I	100		

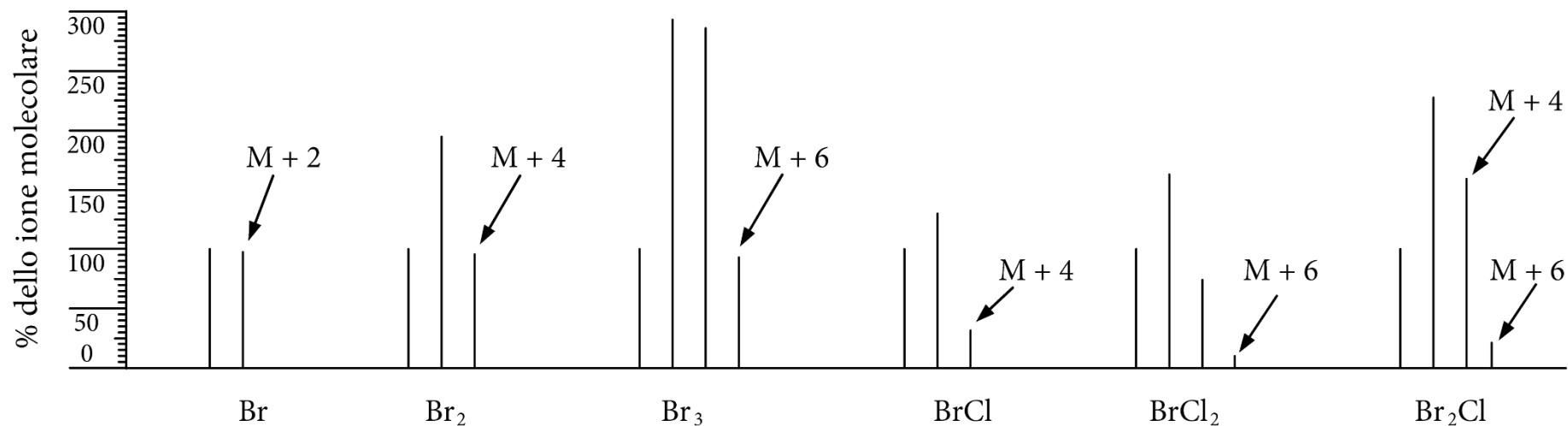
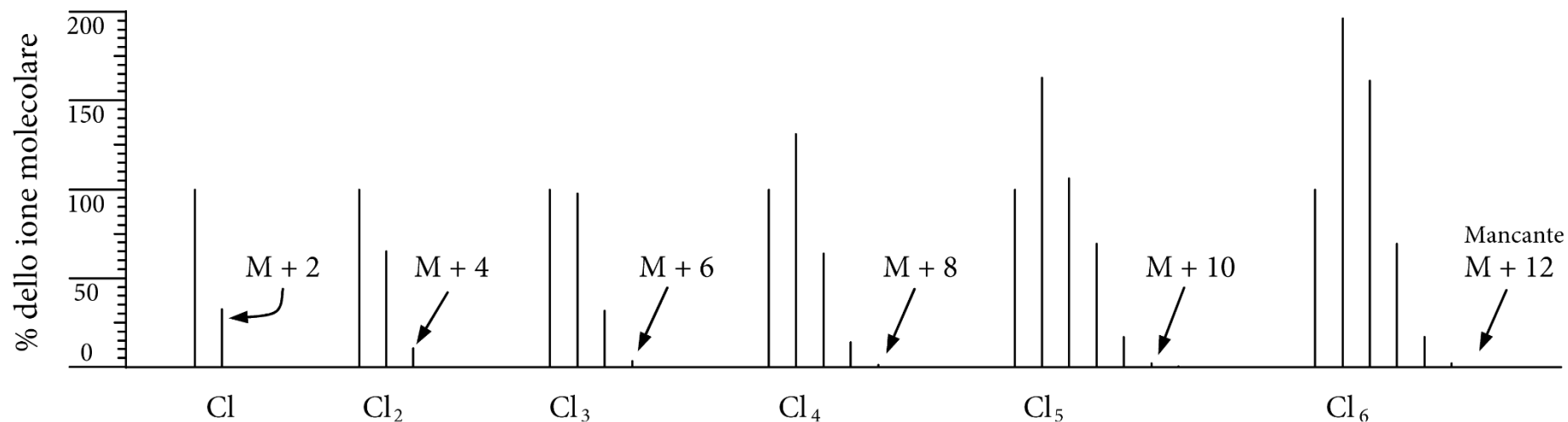
Composti Alogenati

- Un composto che contiene un atomo di **cloro** avrà un picco a $M+2$ di circa $1/3$ dell'intensità del picco dello ione molecolare
- Un composto che contiene un atomo di **bromo** avrà un picco a $M+2$ di intensità quasi uguale a quella del picco dello ione molecolare

Questo vale anche per i picchi dovute alle frammentazioni che contengono questi alogeni!



Profilo simulato dei picchi M, M + 2, M + 4, ... per composti con varie combinazioni di cloro e bromo



Spettro di Massa EI del tetracloruro di carbonio (CCl_4 PM = 152)

