

Lucrarea nr. 2

Spectrometria de masă (MS)

Obiectivele lucrării. Descrierea principiului de funcționare a spectrometriei de masă. Interpretarea spectrelor de masă.

Spectrometria de masă (MS) reprezintă o metoda de referință pentru determinarea structurală, la nivel molecular, a unei probe în laboratoarele de analiză clinică sau de control alimentar. De regulă, proba analizată este una complexă, fiind de aceea separată în prealabil prin metode de cromatografie lichidă (HPLC) sau gazoasă (GC).

Principiul metodei MS constă în devierea în câmp magnetic a ionilor obținuți prin fragmentarea moleculelor din proba de analizat prin bombardarea în prealabil cu electroni. Analiza are la bază utilizarea raportului masă/sarcină (m/z). Fiecare tip de moleculă va prezenta un spectru de masă distinct, pe baza căruia se pot face determinări calitative și cantitative. Acest tip de analiză oferă informații privind masa moleculară, structura moleculară, legăturile chimice implicate și abundența ionilor.

Schema unui spectrometru de masă este reprezentată în Figura 2.1.

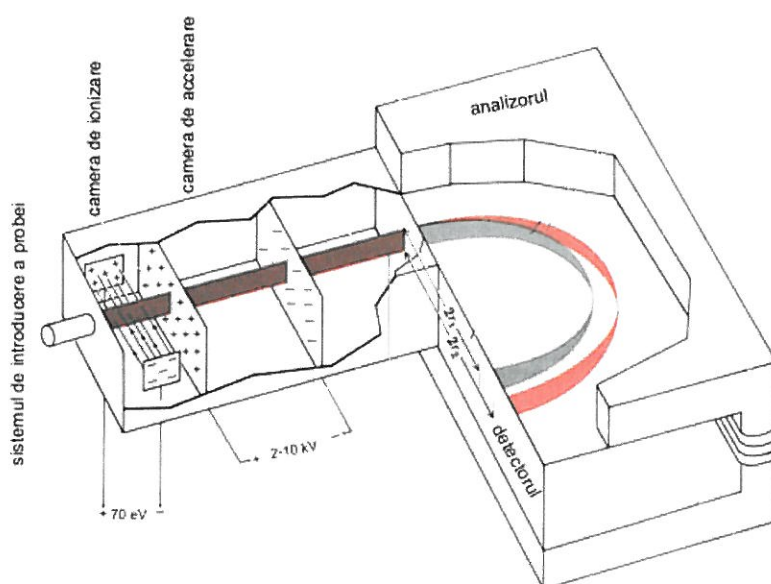
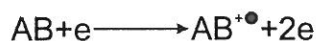


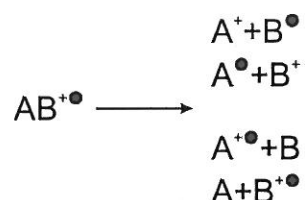
Figura 2.1. Schema unui spectrometru de masă.

Sistemul de introducere a probei are rolul de a introduce proba sub forma unui fascicul fin, în stare gazoasă, în camera de ionizare.

În **camera de ionizare** moleculele probei de analizat sunt bombardate cu un fascicul de electroni monoenergetici cu valori până la 300 eV, de regulă însă energia electronilor este aleasă 70 eV. În urma bombardării moleculelor probei cu electroni, vor fi smulși electroni de legătură. Astfel se formează radicali* moleculari pozitivi. Acest proces poate fi ilustrat prin reacția următoare:



În drumul lor spre detector, pe care îl vor parcurge în aproximativ 10^{-5} s, radicalii moleculari se pot descompune în ioni pozitivi, alți radicali moleculari, sau fragmente neutre, conform schemei de mai jos.



În continuare, ionii generați în camera de ionizare ajung în **camera de accelerare și focalizare**. Aici ionii sunt supuși unor tensiuni de accelerare între 2 și 10 kV.

Ionii accelerați ajung în spațiul **analizorului** unde câmpul magnetic de aproximativ 1 Tesla este orientat perpendicular pe direcția vitezei ionilor. Datorită forței magnetice ionii vor avea o mișcare circulară, ionii cu masă mai mică fiind mai puternic deviați decât ionii cu mase mai mari. În fine, raza traiectoriei fiecărui tip de ion este dat de raportul m/z , **detectorul de ioni** punând în evidență fiecare tip de ion la o poziție specifică (Figura 2.1).

Spectrul de masă. Fiecare spectru de masă conține un semnal cu intensitate maximă, numit peak de bază. Un alt peak important din semnalul spectrului de masă, ce corespunde masei molare a compusului căutat, este peak-ul molecular (Figura 2.2). Acesta corespunde practic ionului molecular $M^{+\bullet}$.

Identificarea peak-ului molecular indică masa moleculară a substanței căutate, însă acest peak nu apare în toate spectrele MS, existând posibilitatea ca ionul molecular să se fragmenteze complet. Dacă peak-ul $M^{+\bullet}$ apare în spectrul MS, acesta se află în grupul de semnale cu numerele de masă cele mai mari. În cazul în care peak-ul $M^{+\bullet}$ nu apare în mod explicit se poate folosi *metoda diferențelor de masă semnificative* pentru determinarea masei moleculare a compusului căutat. În acest sens se calculează diferența de masă dintre peak-ul de bază și celelalte peak-uri, pentru a identifica ionului molecular $M^{+\bullet}$ din care s-au format celelalte

* radicalul (radical liber) este un atom, moleculă, sau ion cu un electron de valență neîmperecheat. De regulă, radicalul este puternic reactiv datorită electronului de valență neîmperecheat.

fragmente moleculare. Tabelul 2.1 conține diferențe de masă semnificative dintre ionul molecular și alți ioni rezultați din fragmentare, precum și indicii pentru compusul căutat.

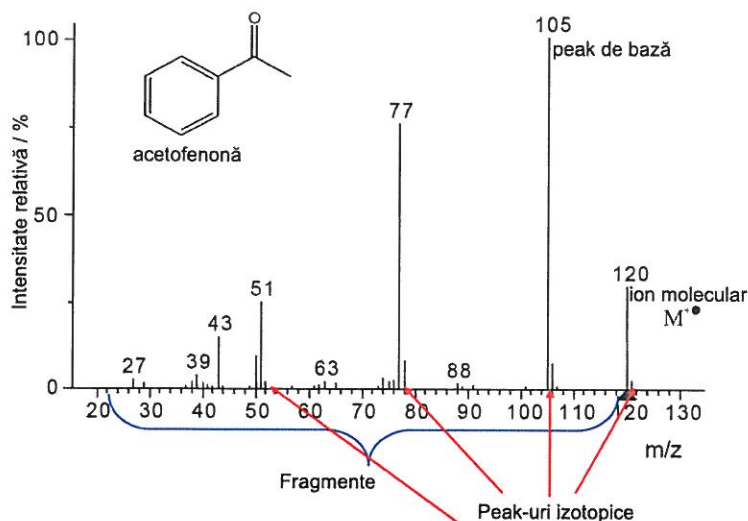


Figura 2.2. Caracteristici ale unui spectru de masă.

Tabel 2.1. Mase moleculare și diferențe de masă semnificative.

ΔM	Fragmentare posibilă	Indiciu pentru
1-4	H, H ₂ ,...	
15	CH ₃	grupă metil
16	NH ₂ ; O	amine, acizi amidici aromați, oxigen
17	OH; NH ₃	alcooli, acizi carbonici, amine
18	H ₂ O	alcooli, fenoli, aldehide
19	F	compuși cu fluor
20	HF	compuși cu fluor
26	C ₂ H ₂ ; CN	aromați condensați, compuși cu azot
27	HCN	N-heterocicli, amine aromatice
28	CO	O-heterocicli, fenoli, chinone
28	HCN+H	N-heterocicli, amine aromatice
28	C ₂ H ₄	multitudine de clase de compuși
29	CHO	aldehide aromatice, fenoli, chinone
29	C ₂ H ₅	grupă etil
30	CH ₂ O	eter aromatic, ester
30	NO	compuși nitro aromatici,
31	CH ₃ O	acetat de metil, ester metilic
34	H ₂ S	tioli
35	³⁵ Cl	compuși cu clor
36	H ³⁵ Cl	compuși cu clor
43	CH ₃ CO, C ₃ H ₇	compuși acetil, compuși alchili
44	CH ₃ CHO	aldehide alifatic
45	C ₂ H ₅ O	acetat de etil, ester etilic
46	NO ₂	compuși nitro
59	CH ₃ COO	ester metilic
60	CH ₂ =C(OH)OH	acid carbonic alifatic
64	SO ₂	amide sulfonice
80	HBr	compuși cu brom

Reguli de fragmentare. Lanțurile alifatiche de alcani se pot rupe la orice legătură C-C. Totuși, ruperea unui radical etil este energetic mai favorabilă decât ruperea unui radical metil. Lanțurile de carbon cu ramificații se vor rupe la poziția ramificației.

Dacă în lanțul carbonic este o **legătură dublă**, fragmentarea va avea loc în poziția a treia C-C după legătura dublă, formând radicali alil (Figura 13.3).

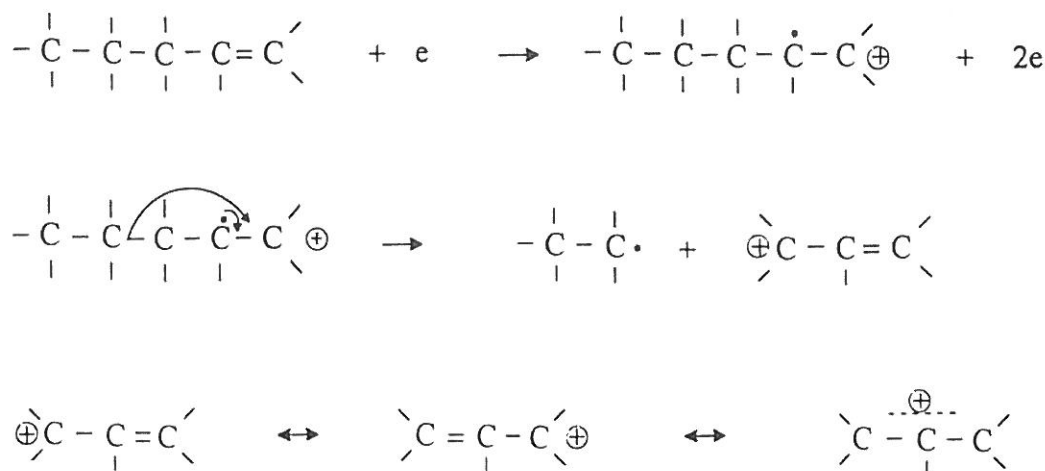
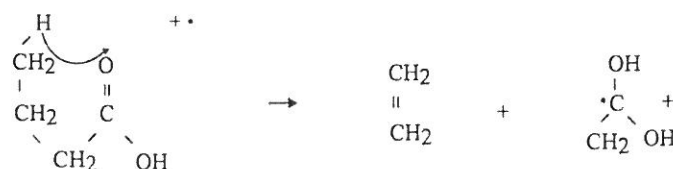


Figura 2.3. Fragmentare tip alil. Ionii cu delocalizarea sarcinii peste trei atomi de carbon se numesc ioni alil.

Heteroatomii induc fragmentarea legăturii C-C la carbonul de care este legat heteroatomul. **Inele benzoidice** prezintă o tendință redusă de fragmentare, rezultând un peak al ionului molecular cu intensitate mare și număr mic de peak-uri aferente fragmentelor. În cazul inelelor substituie are loc fragmentarea ionului molecular substituent, inelul în sine fiind relativ stabil. Dacă în inel sunt prezenți heteroatomi (derivați piridinici, fenoli etc.) inelele vor elimina molecule mici stabile (HCN, CO etc.) și se vor forma inele mai mici.

În mod analog **ionii alcoolilor primari** se stabilizează prin eliminarea unei molecule de apă prin fragmentare.

Rearanjarea Mc Lafferty. Ioni moleculari cu legături duble prezintă deseori fragmente de ioni cu masa moleculară mai mare cu 1 decât ne-am fi așteptat. Motivul este legat de deplasarea unui proton în ionul molecular, ce permite apoi eliminarea unor compuși stabili, cum ar fi etena. Pentru ionul molecular acid butanic poate fi formulat următorul mecanism:



Ionul format cu masa moleculară 60 este un ion de referință pentru fragmentarea moleculelor alifatic de acid carbonic.

Pentru determinarea structurii moleculare se poate aplica și "regula azotului" conform căreia, pentru moleculele ce conțin un număr impar de azoți masa moleculară este un număr impar. Pentru compușii ce nu conțin azot, sau conțin un număr par de atomi de azot, masa moleculară este un număr par.

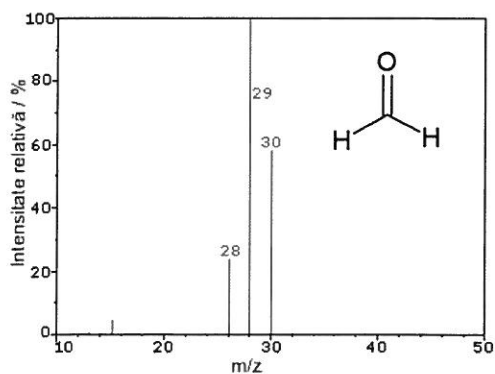
Evaluare

1. Ce este un radical liber?
2. Ce înțelegeți prin fragmentarea unei molecule și explicați necesitatea ionizării/fragmentării în spectrometria MS.
3. Desenați schema bloc a unui spectrometru MS.

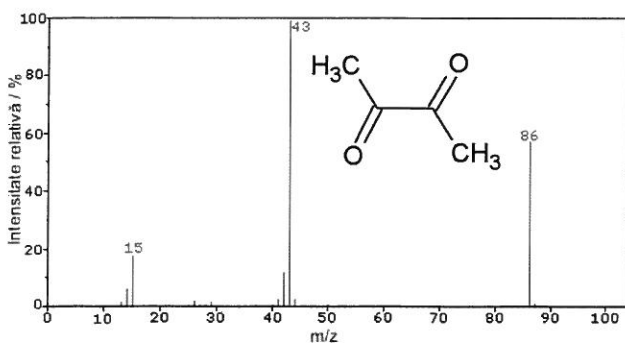
Teme

1. Comentați spectrele următoarelor substanțe:

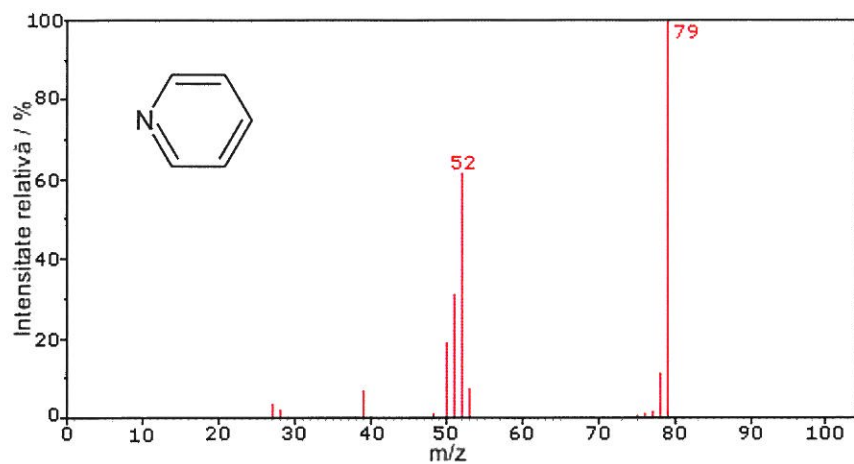
formaldehida



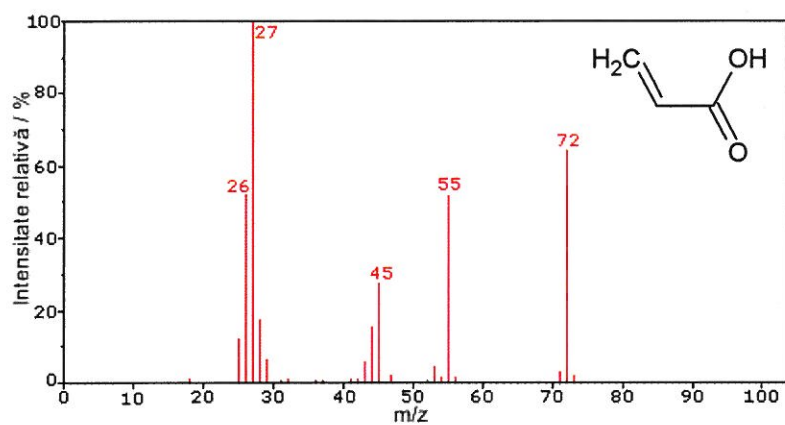
2,3-butadionă



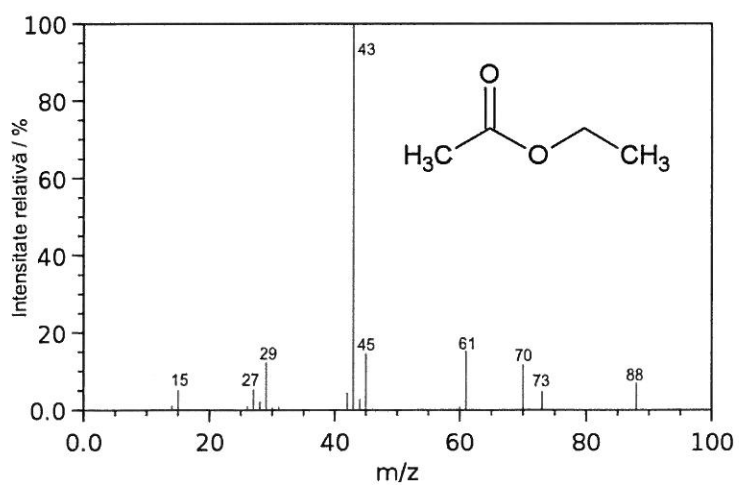
piridina



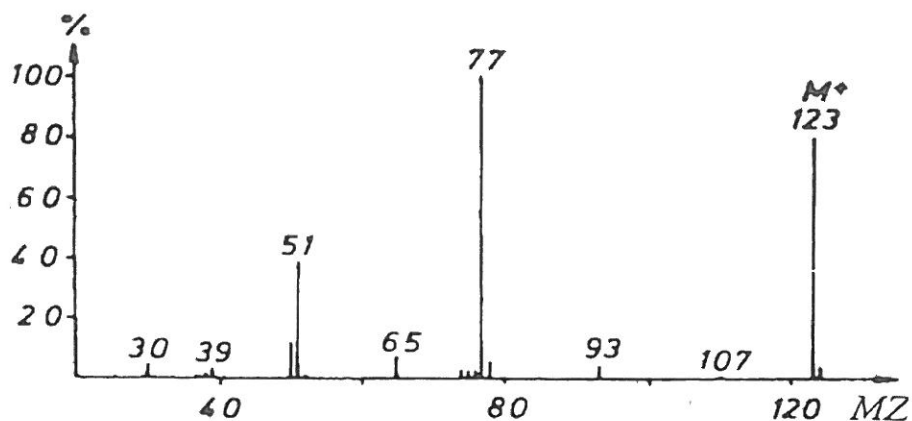
acid acrilic



2. Identificați peak-urile spectrelor de masă pentru acetat de etil.



3. Spectrul de masă de mai jos aparține unui compus aromatic cu conținut de azot. Demonstrați această afirmație pe baza spectrului de masă. Despre ce compus este vorba? Explicați formarea fragmentului cu numărul de masă 77.



Bibliografie

1. Loredana F. Leopold, Carmen Socaciu, *Chimie Fizică și Coloidală - Îndrumător de lucrări practice*, Editura AcademicPres, Cluj-Napoca, 2015
2. Terrence A. Lee, *A Beginner's Guide to Mass Spectral Interpretation*, Wiley, 1998

