

# Módulo 1: Espectrometria de Massas

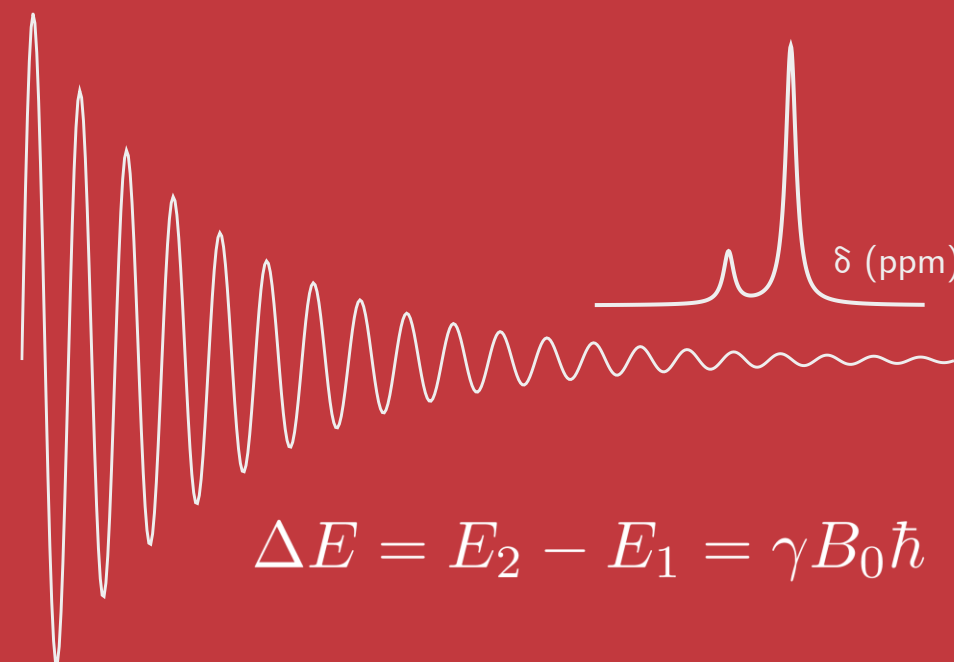


Universidade Federal  
de São João del-Rei

Lucas Raposo Carvalho

E-mail: lraposo@ufsj.edu.br

*Departamento de Ciências Naturais – DCNAT*  
*Métodos Físicos em Química Orgânica, 2025.2*



$$\Delta E = E_2 - E_1 = \gamma B_0 \hbar$$

# 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**.

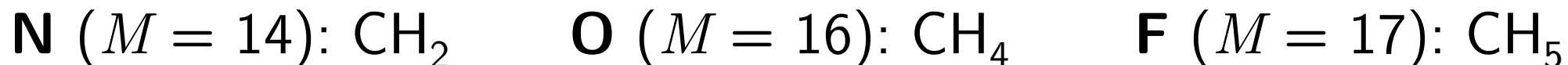
1. **Divisão** da massa molecular ( $M$ ) por **13**

$$\frac{M}{13} = n + \frac{r}{13} \rightarrow \text{Resto}$$

Quociente

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** u.m.a.:

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  $C_n H_{n+r}$ ,  $C_{(7)} H_{(7+3)} = C_7 H_{10}$

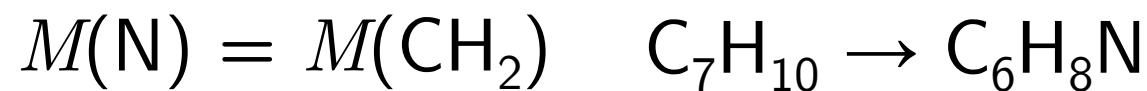
$$\text{IDH} = 7 - 10/2 + 1 = 3$$

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 ∈  $Q \setminus Z$  é altamente improvável

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

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

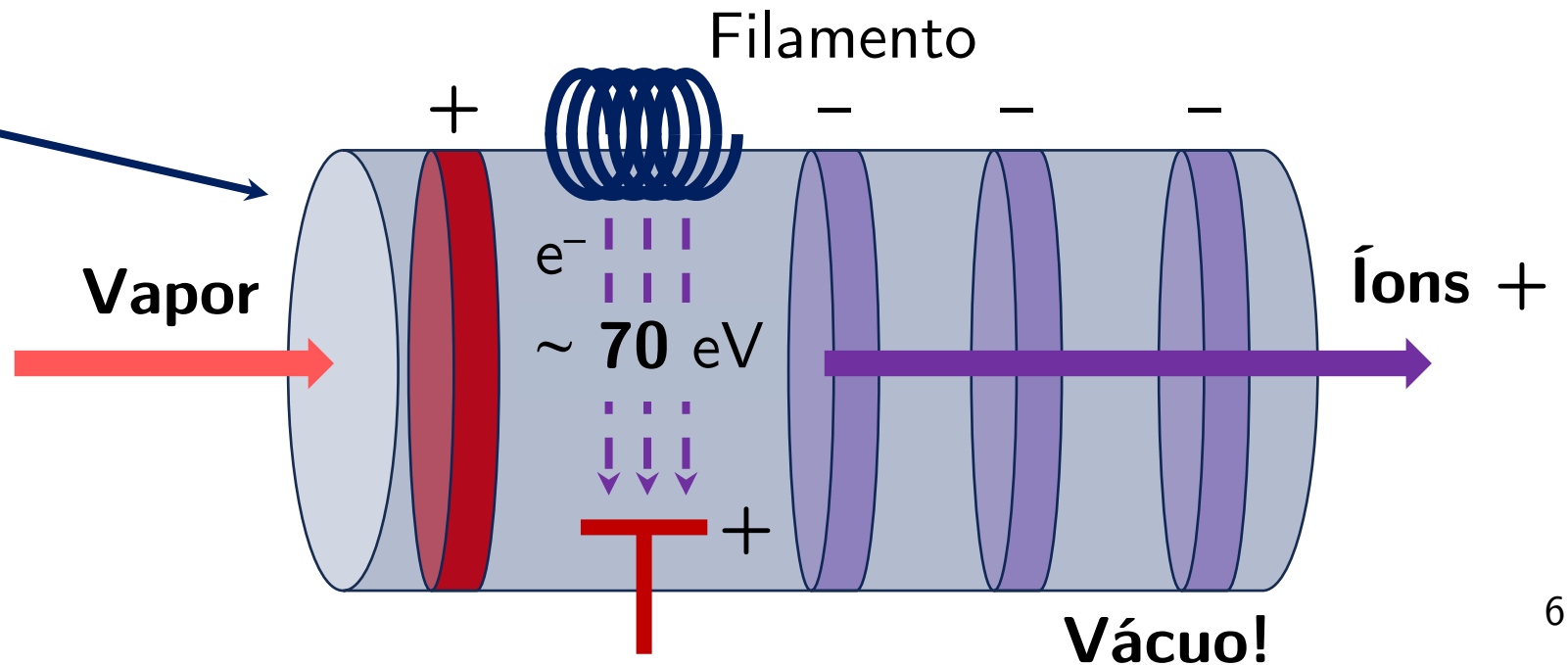
Conversão de  
**moléculas** em  
**íons (ionização)**

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)**

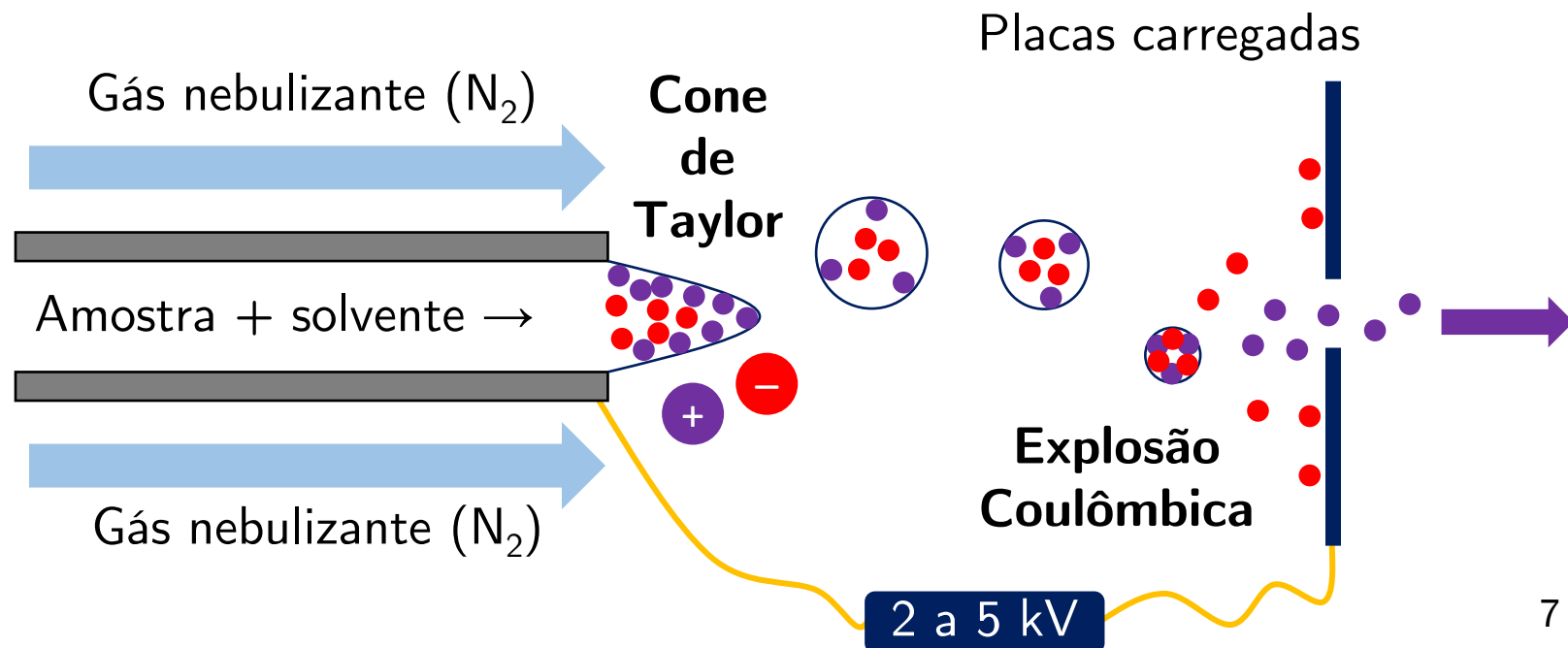
Aceleração e **separação** dos íons com diferentes **razões massa/carga ( $m/z$ )**

Detecção do **número** de íons e amplificação

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

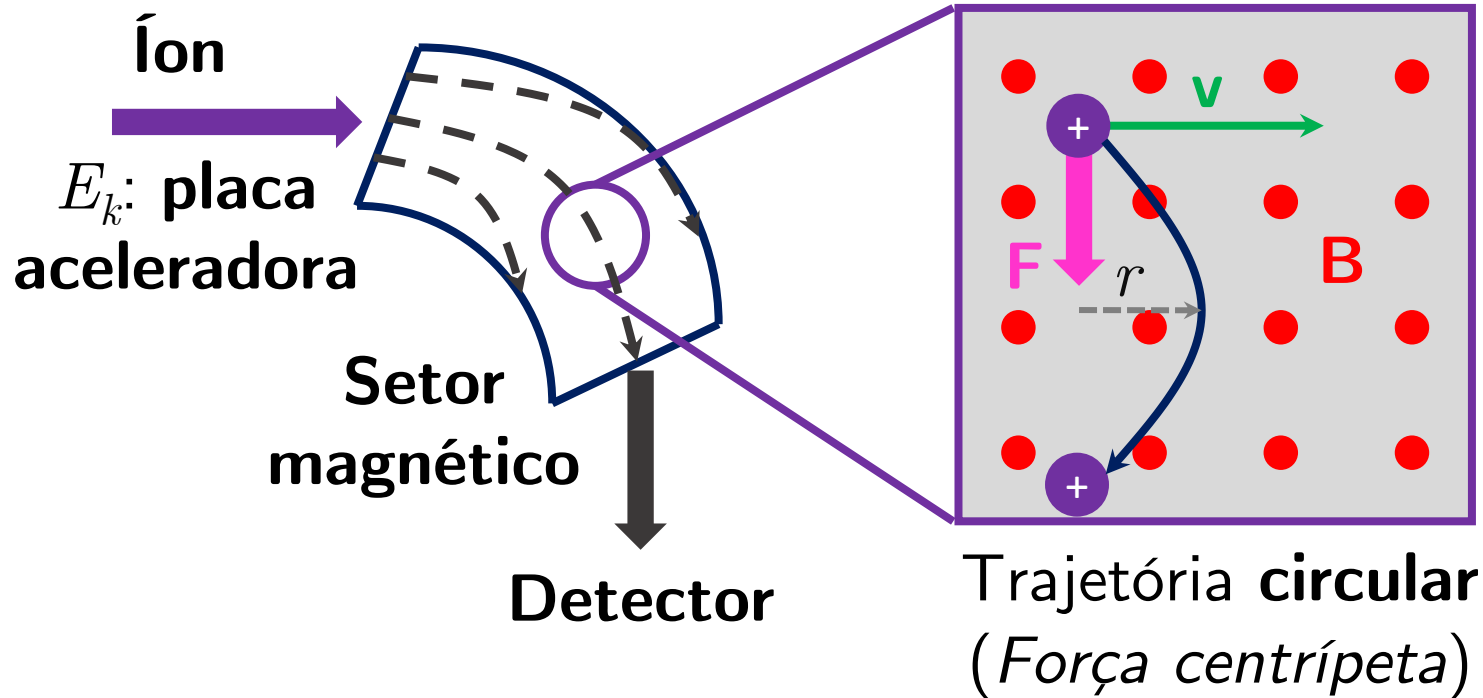
Ionização por dessorção (MALDI)

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**

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

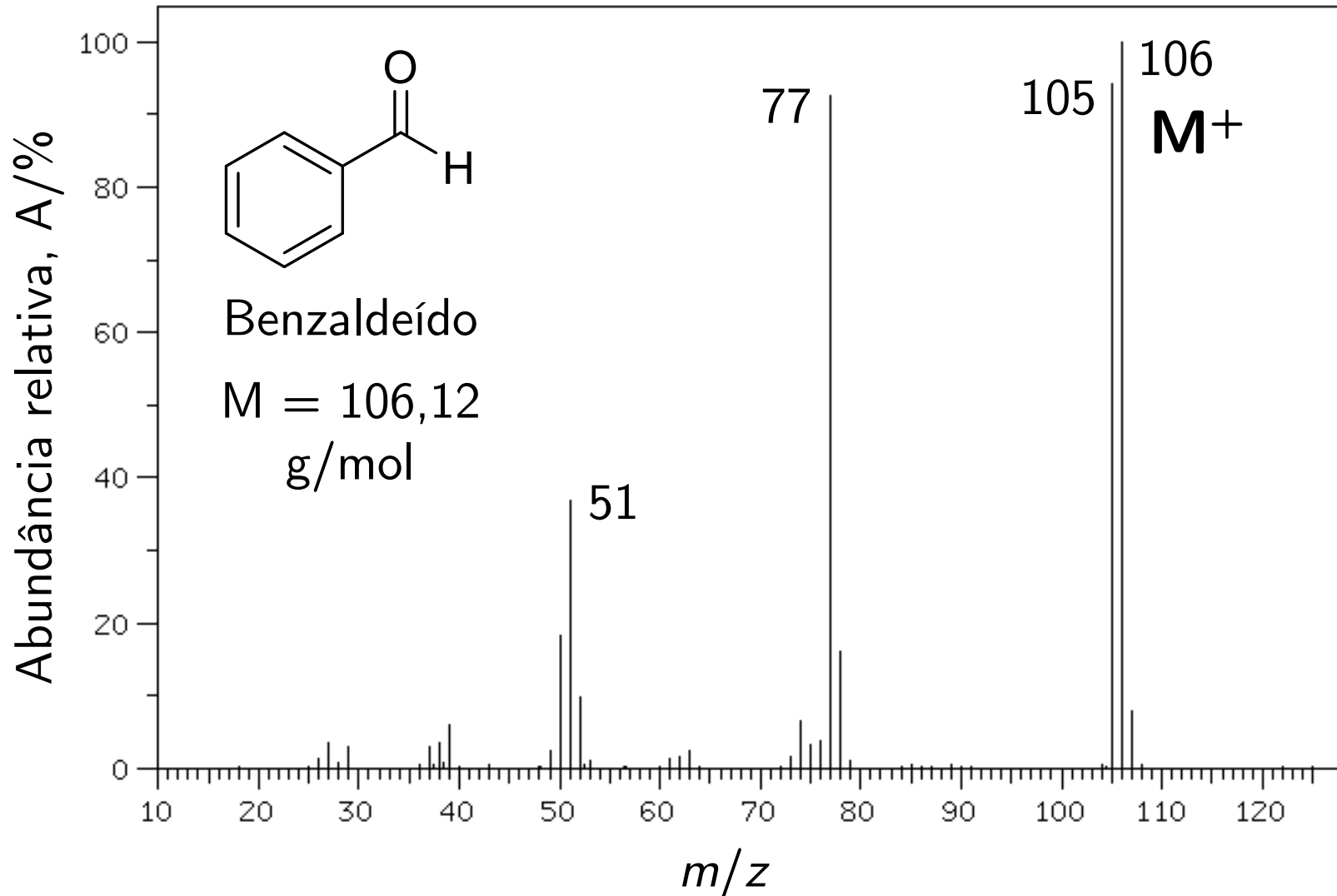
$$F_{\text{Lorentz}} = F_{\text{cent}}$$

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

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

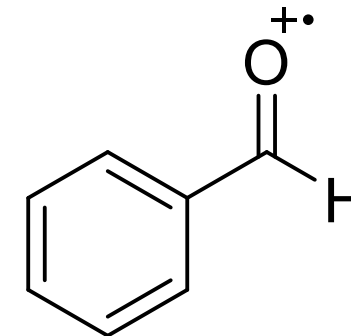
### 3. A interpretação do espectro de massas

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



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

**Íon molecular ( $M^+$ ):**



**Cátion-radical**

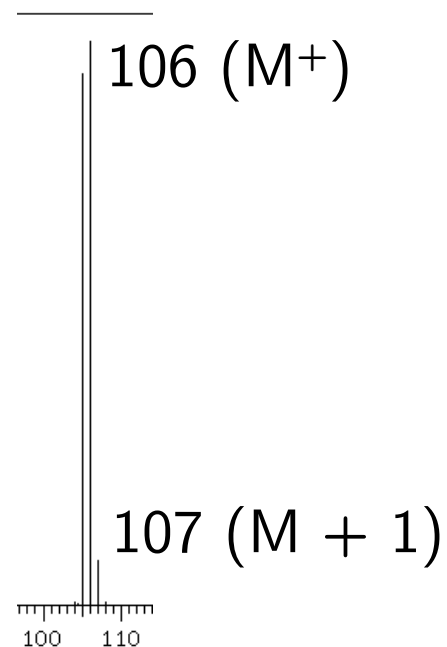
**Pico** mais pesado\*: **pico do íon molecular**

### 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                    |

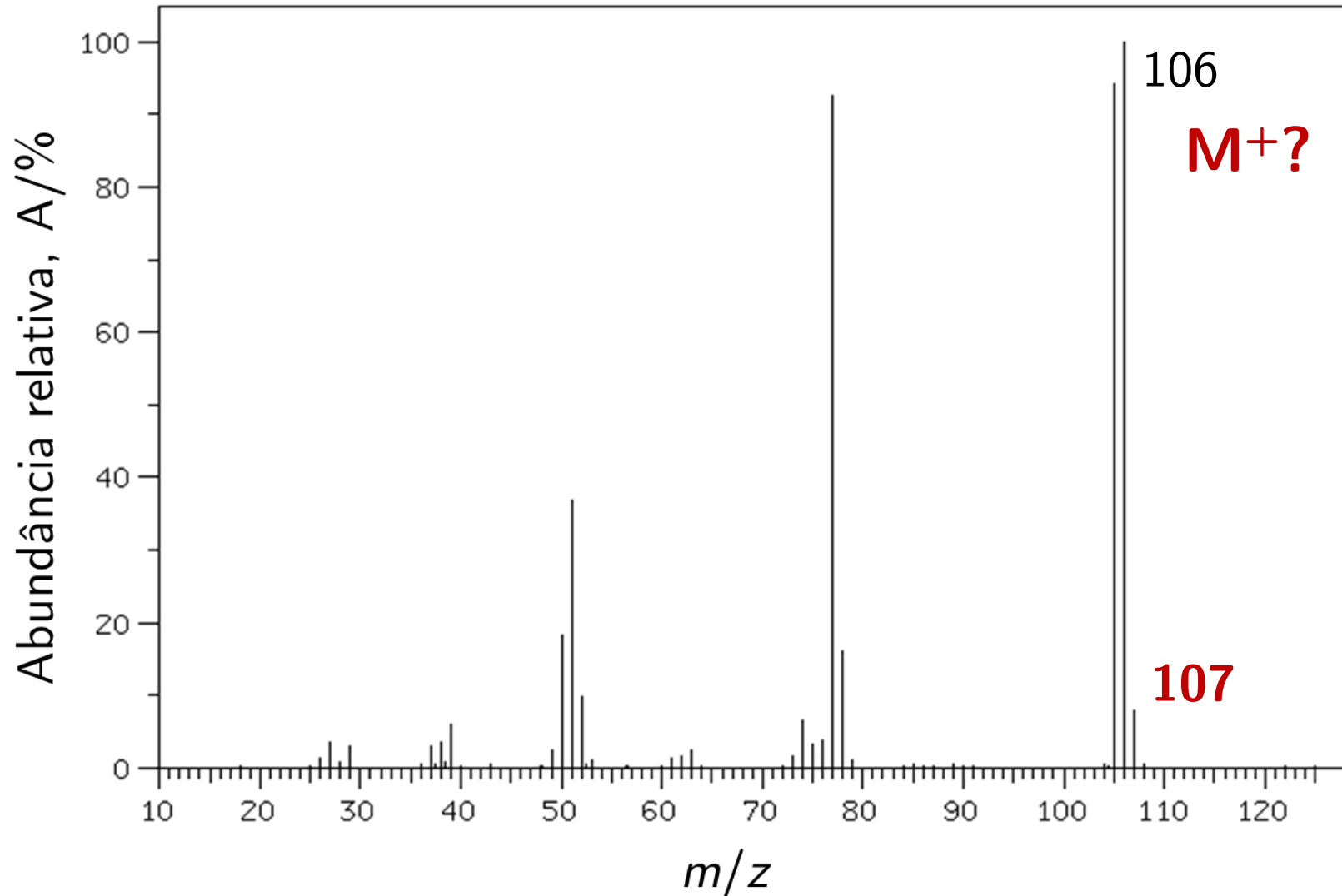
Além do pico do íon molecular,  $\text{M}^+$ , os picos  $\text{M} + 1$  e  $\text{M} + 2$  podem revelar informações importantes sobre a presença de certos átomos na estrutura.



**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

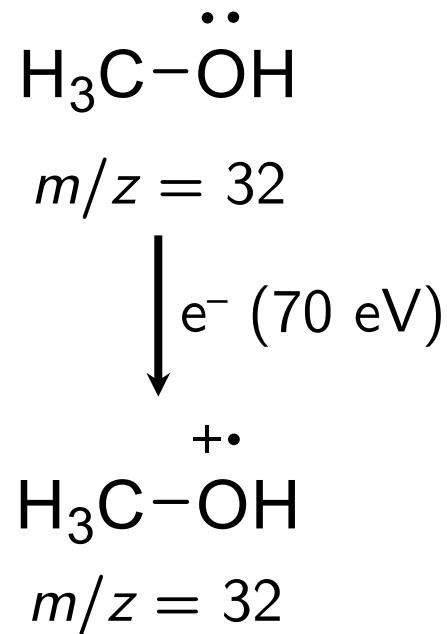
70 eV  $\rightarrow$  Fragmentos  
 **$\times$  íon molecular?**

### 3. A interpretação do espectro de massas

1. **Picos isotópicos:**  
baixa intensidade

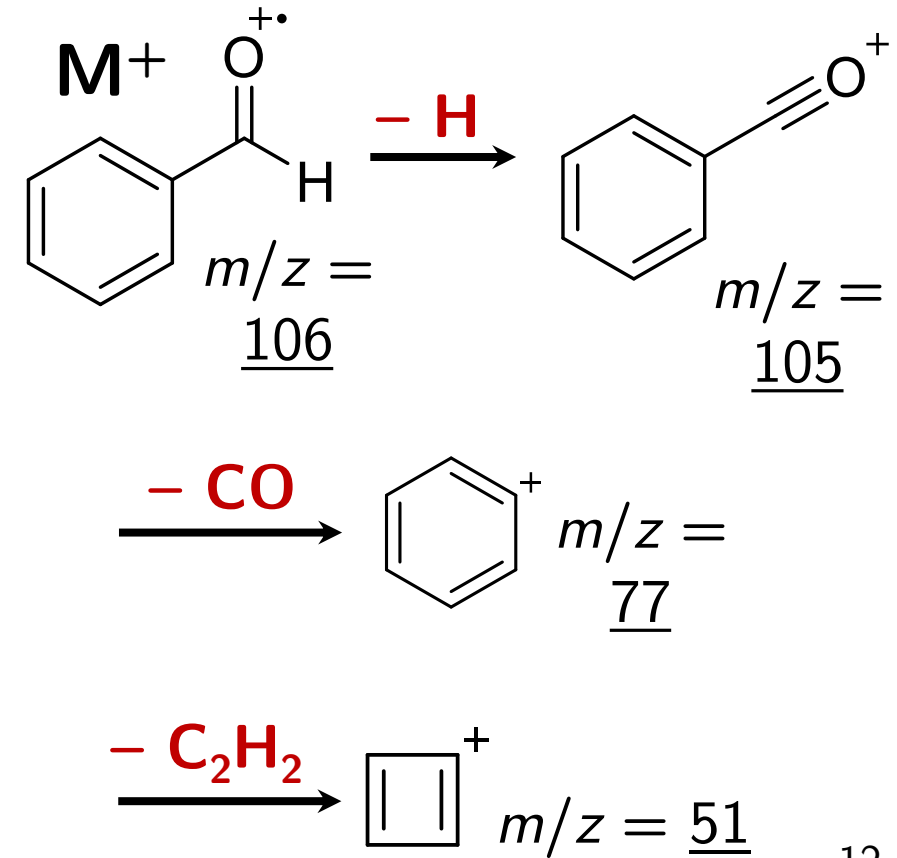


2.  $M^+$  possui número **ímpar** de elétrons



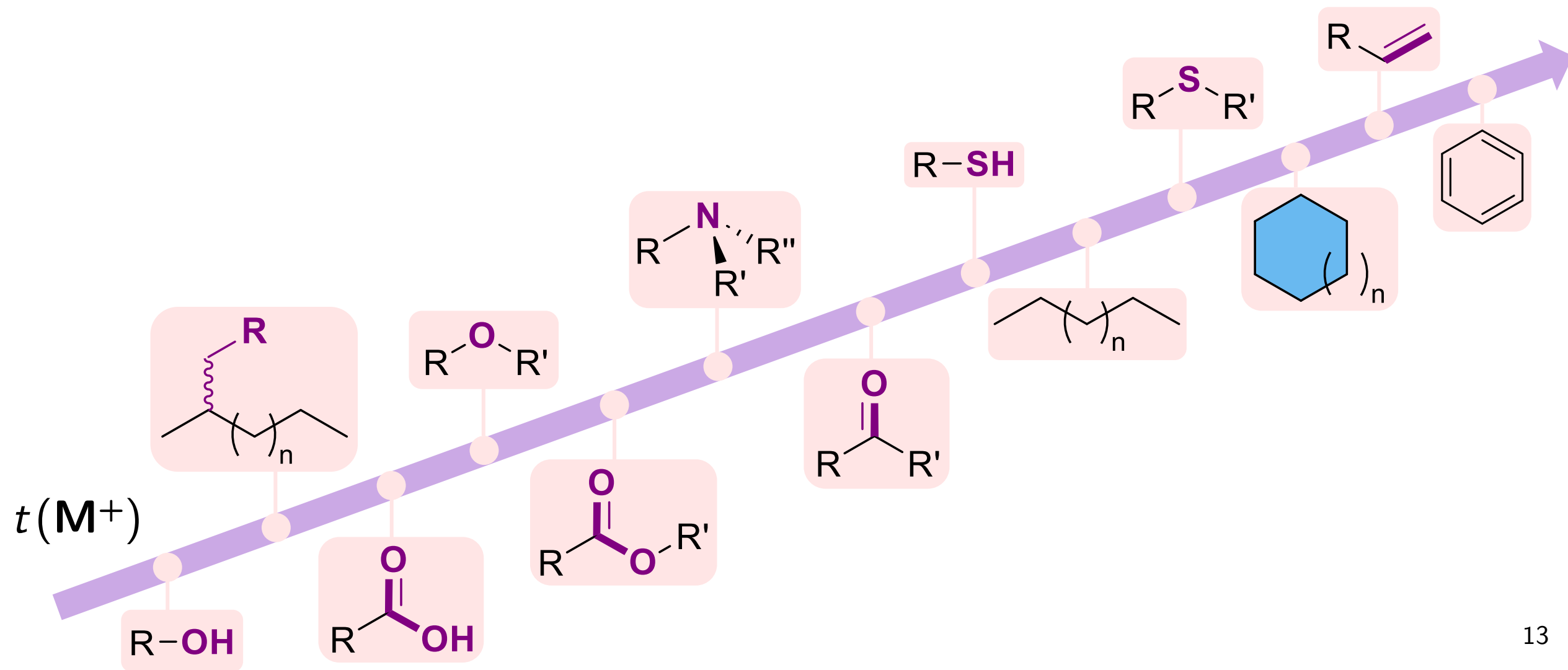
**Cátion-radical**  
Número ímpar  
de elétrons

3.  $M^+$  deve formar os fragmentos vistos por perdas **neutras**



### 3. A interpretação do espectro de massas

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



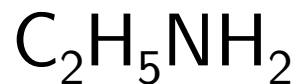
### 3. A interpretação do espectro de massas

---

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

**Massa ímpar**

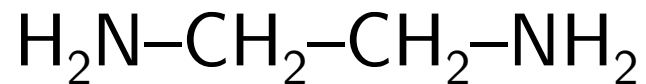
Número **ímpar** de átomos de nitrogênio



#N = 1 (**ímpar**)

M = 45,0 (**ímpar**)

Massas **inteiras**

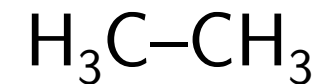


#N = 2 (**par**)

M = 60,0 (**par**)

**Massa par**

Número **par ou zero** átomos de nitrogênio



#N = 0 (**zero**)

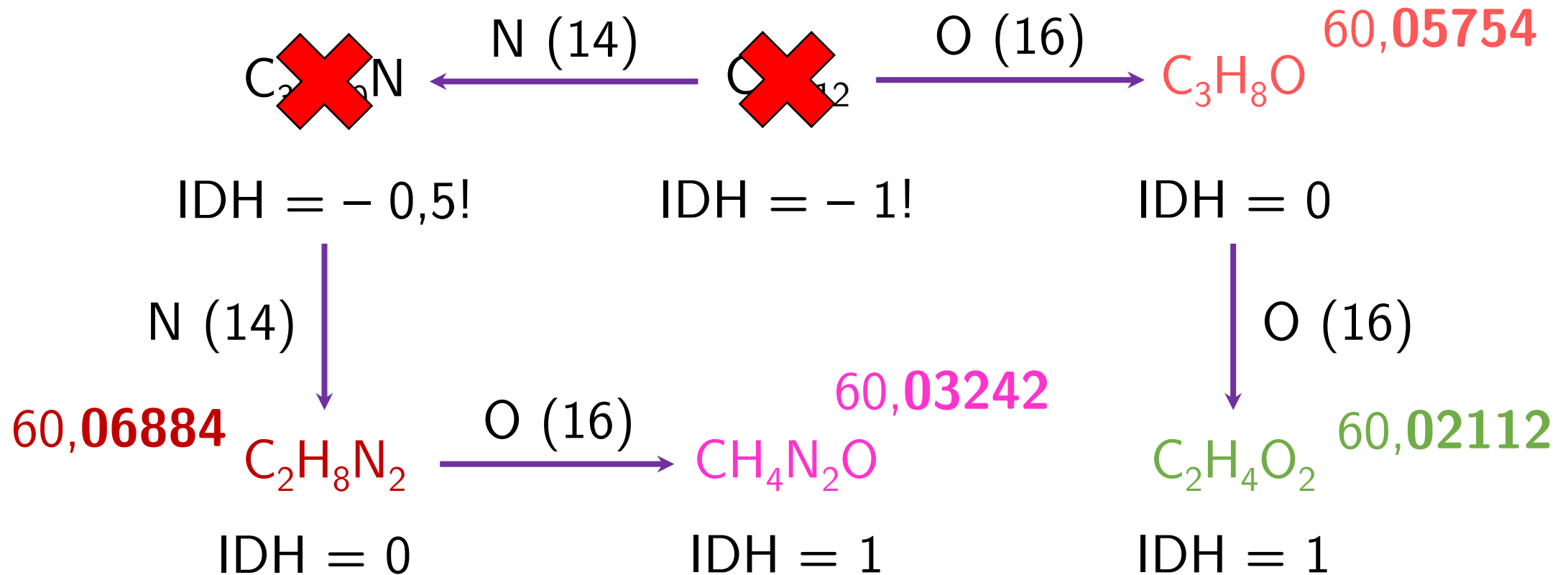
M = 30,0 (**par**)

### 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**?

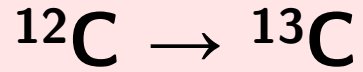


### 3. A interpretação do espectro de massas

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



$$M = 30,0$$

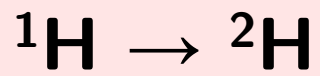


$$M = 31,0$$

Abundância isotópica = 1,08 %

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

~ 2,23 %



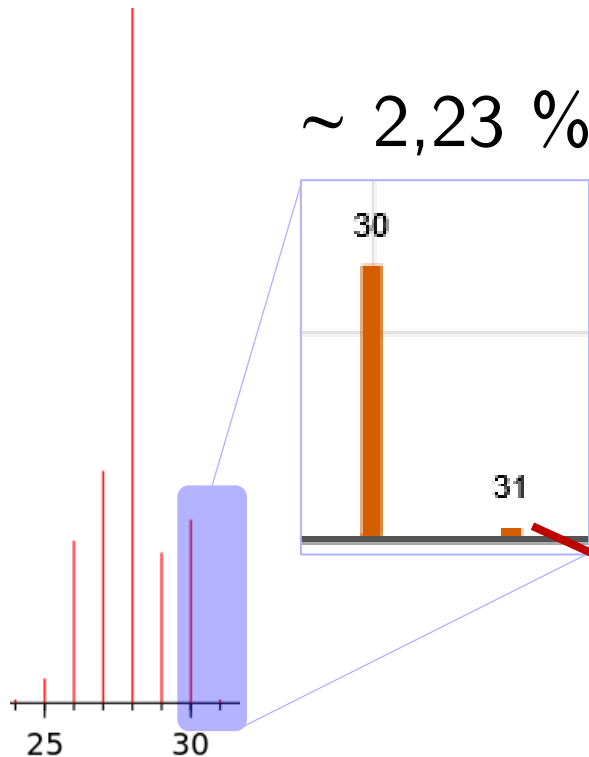
$$M = 31,0$$

Abundância isotópica = 0,012 %

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

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

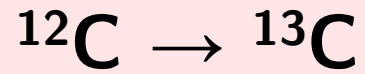
Indicativo do **número de carbonos!**



### 3. A interpretação do espectro de massas

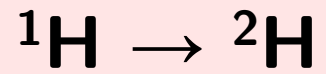


$$M = 30,0$$



$$M = 32,0$$

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



$$M = 32,0$$

Abundância isotópica = 0,012 %  
 $C(6,2) \times (0,012\%)^2 = 0,00002\%$

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

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

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

**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**

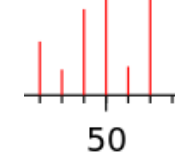
$M+2$ : 97,3 %



$M = 50,0$

$M^+$  (50)

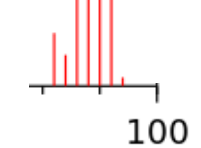
$M + 2$   
(52)



$M = 94,0$

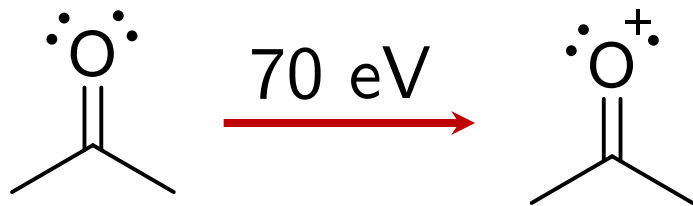
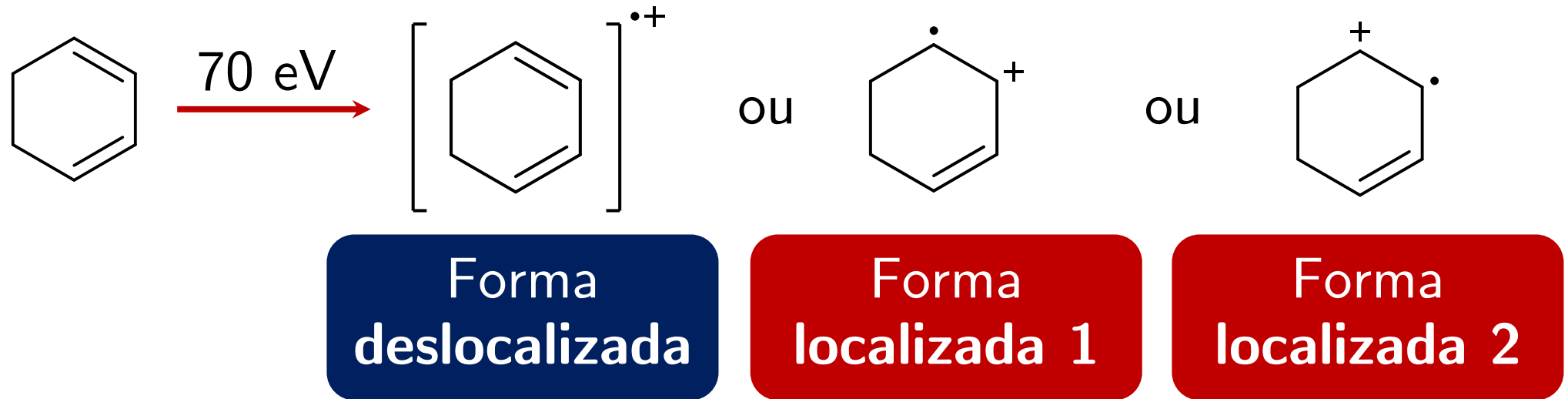
$M^+$  (94)

$M + 2$   
(96)



## 4. Fragmentações e rearranjos principais

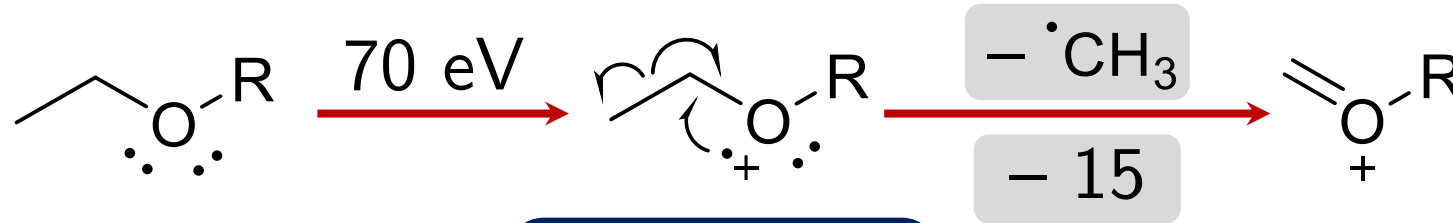
Impacto de 70 eV: **ionização** pelo OM  $\pi$  ou  $n \rightarrow$  **Cátion radical**



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

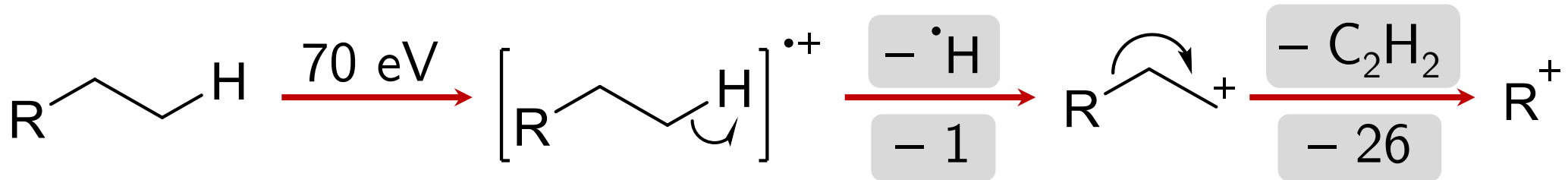
## 4. Fragmentações e rearranjos principais

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



**Homólise**  
(meia-seta)

**Cátion com número par de elétrons**



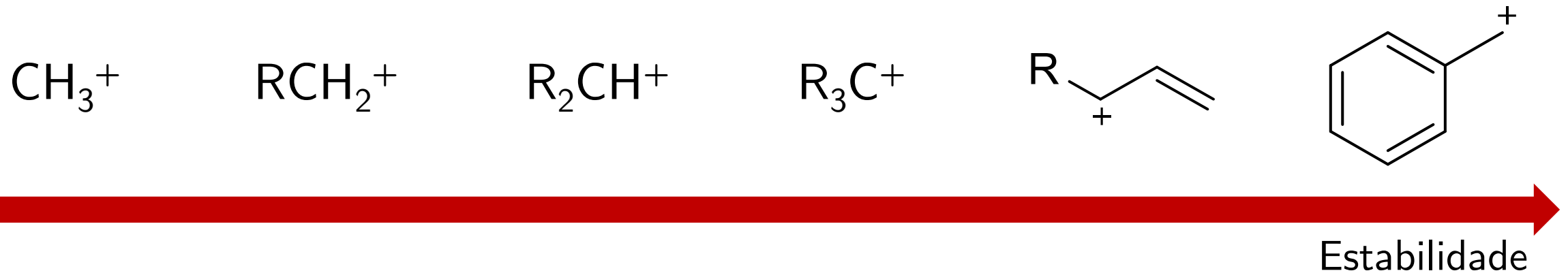
**Homólise**  
(meia-seta)

**Heterólise**  
(seta cheia)

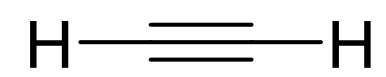
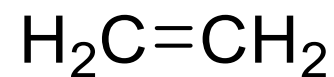
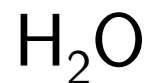
## 4. Fragmentações e rearranjos principais

1. Fragmentações são processos **unimoleculares** ( $p \sim 10^{-6}$  mmHg)

2. Estabilidade de **fragmentos catiônicos** ~ estabilidade em **solução**



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

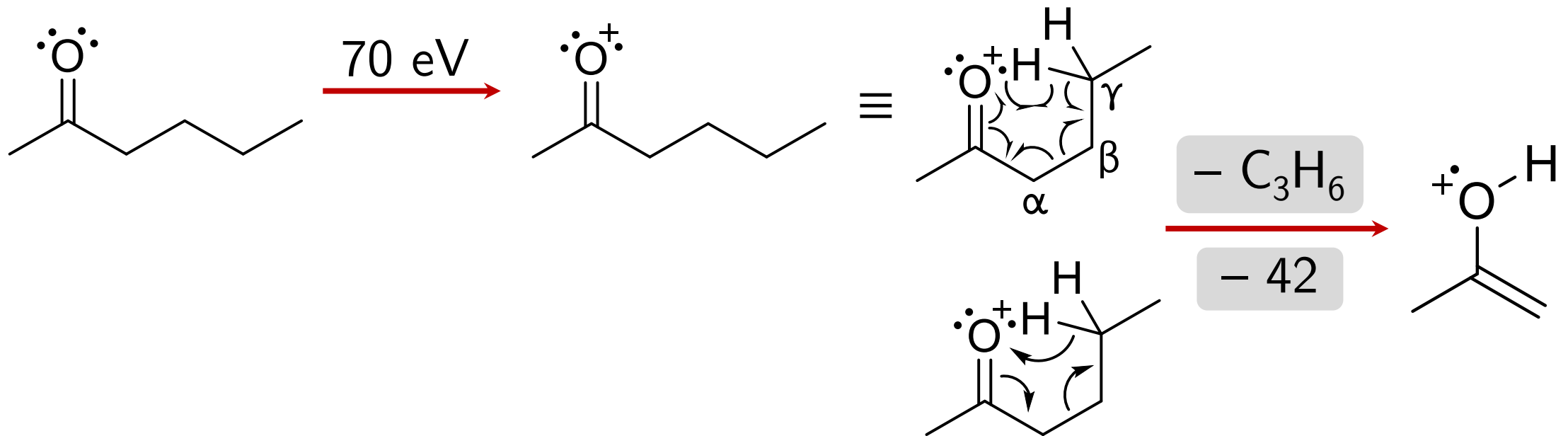


## 4. Fragmentações e rearranjos principais

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

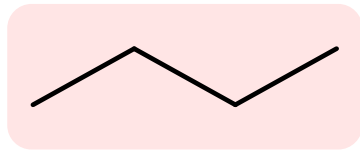
### Rearranjo de McLafferty

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



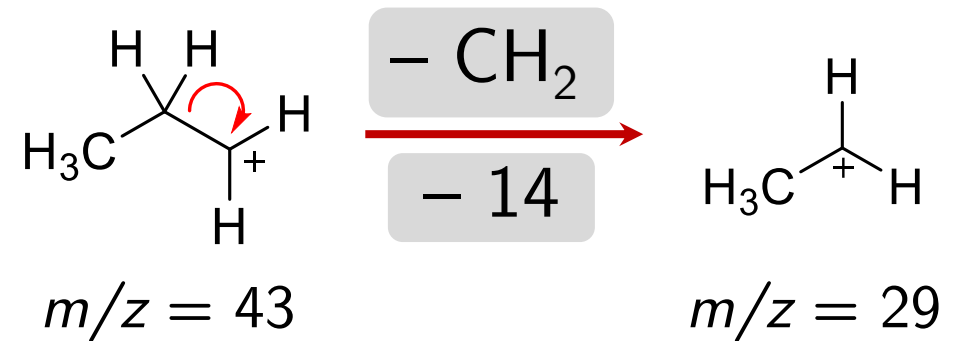
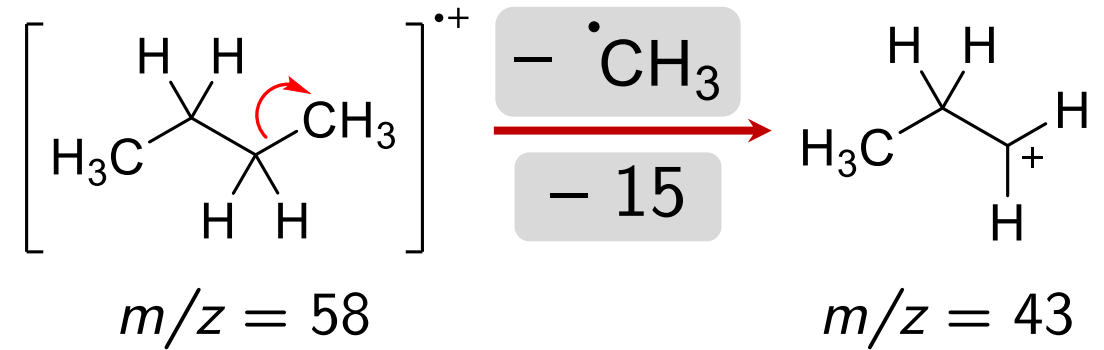
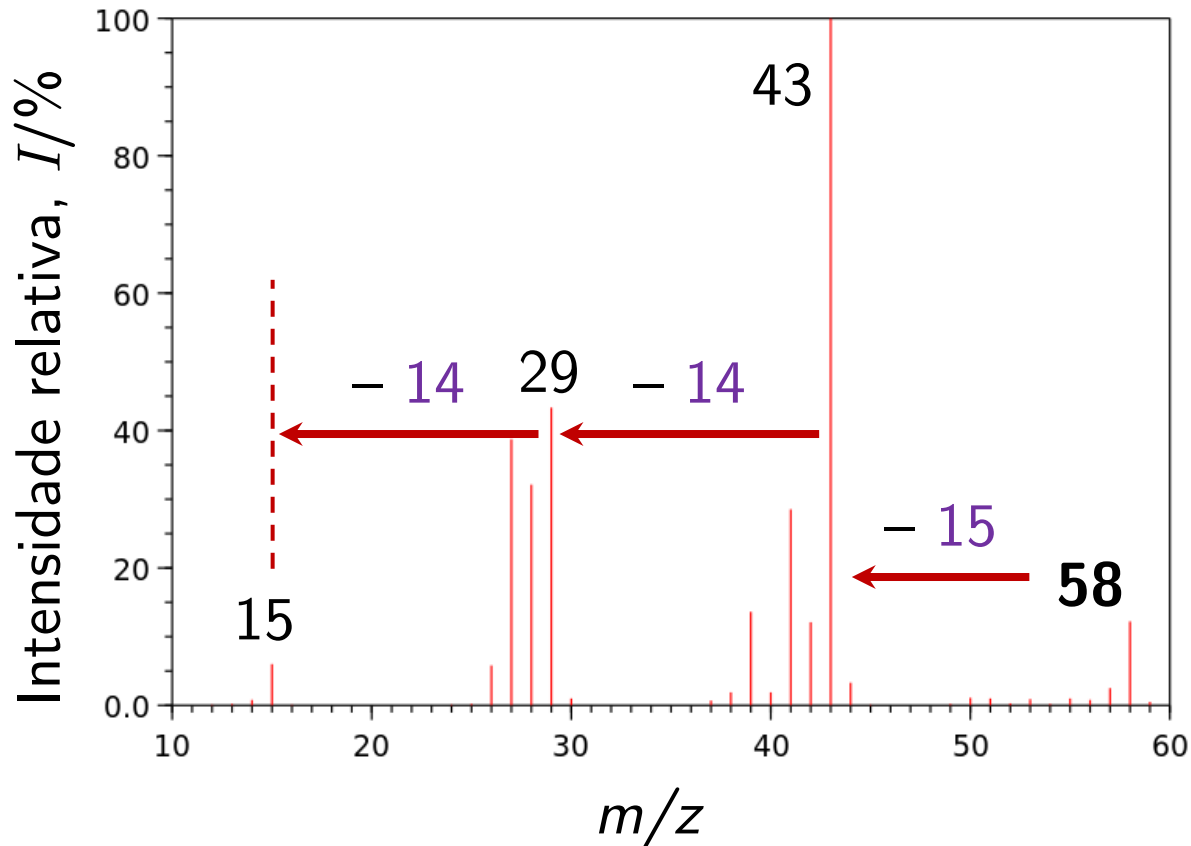
## 5. Espectros representativos – Alcanos

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



Butano  
(C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>)

M = 58 g/mol

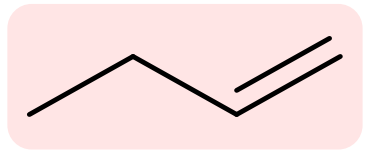


$I$  (**pico**)  $\propto$  estabilidade do C<sup>+</sup>

$I$  (**M<sup>+</sup>**)  $\propto$  1/(ramificações)

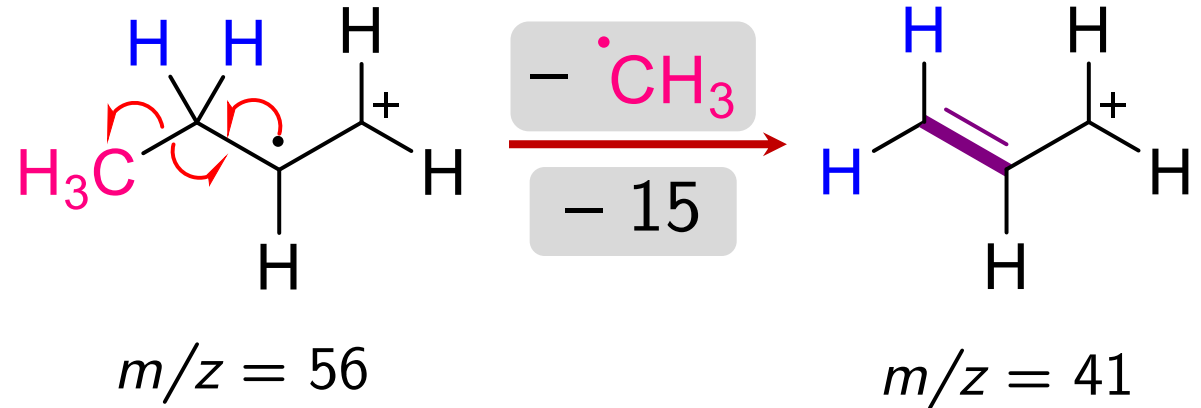
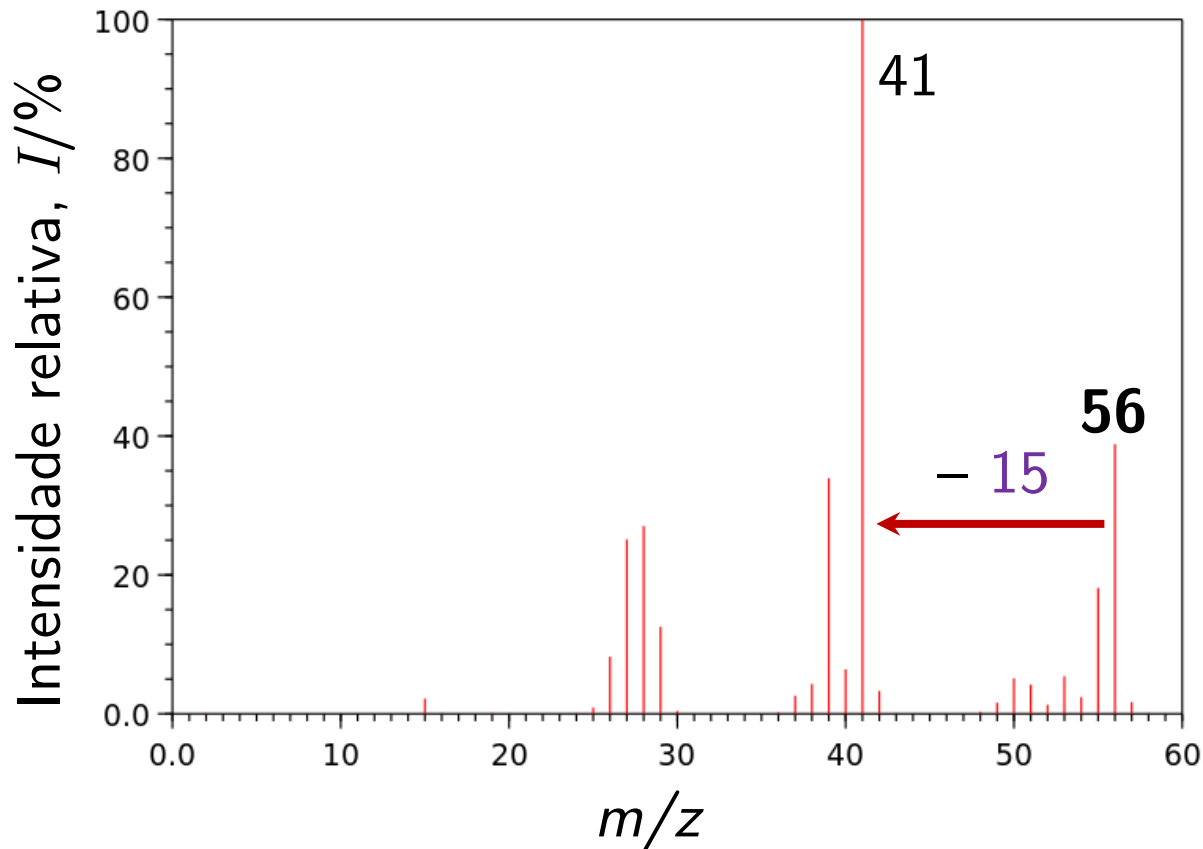
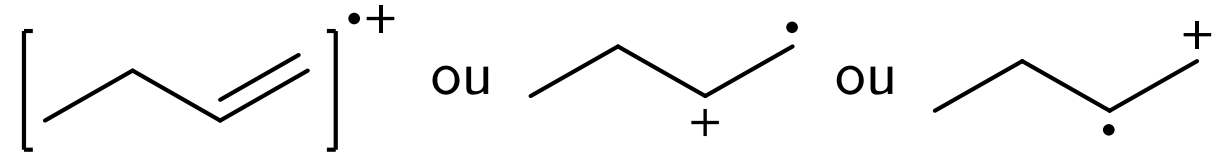
## 5. Espectros representativos – Alcenos

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

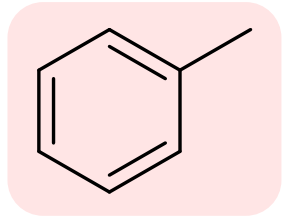


Formação de carbocátion alílico é **altamente favorecida**

**Alcinos terminais**: carbocátion propargílico

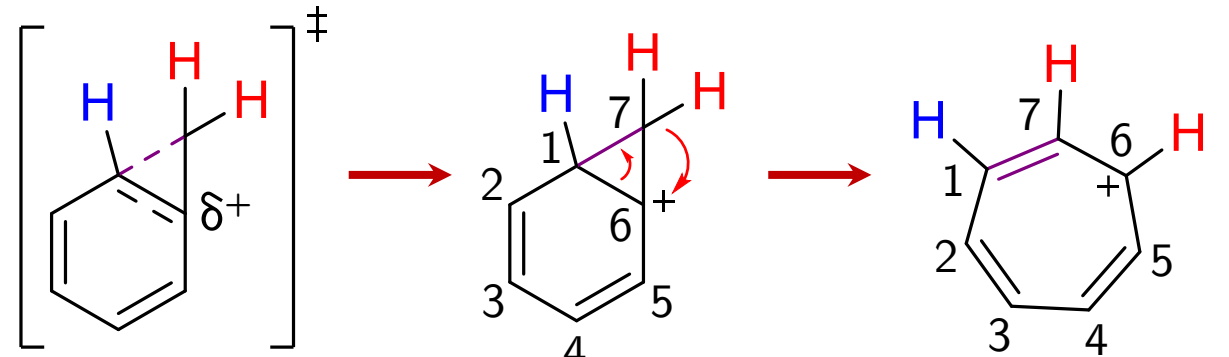
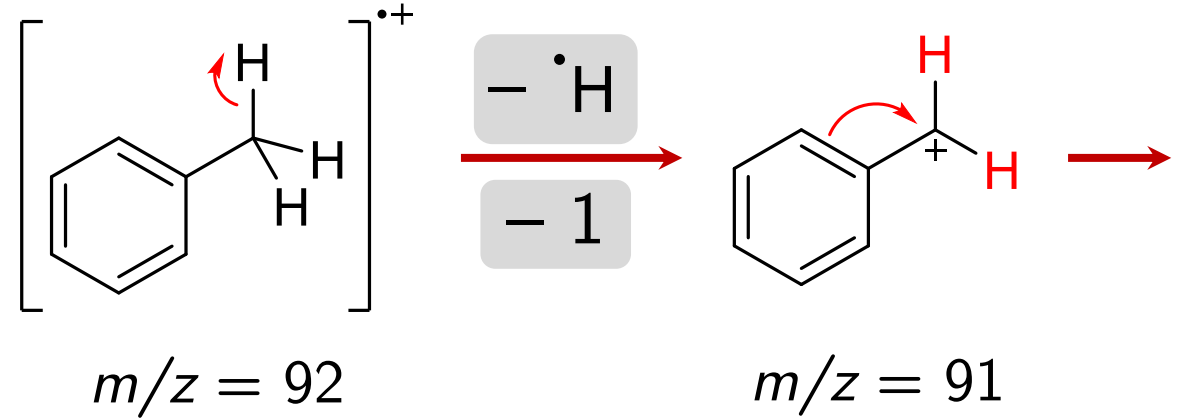
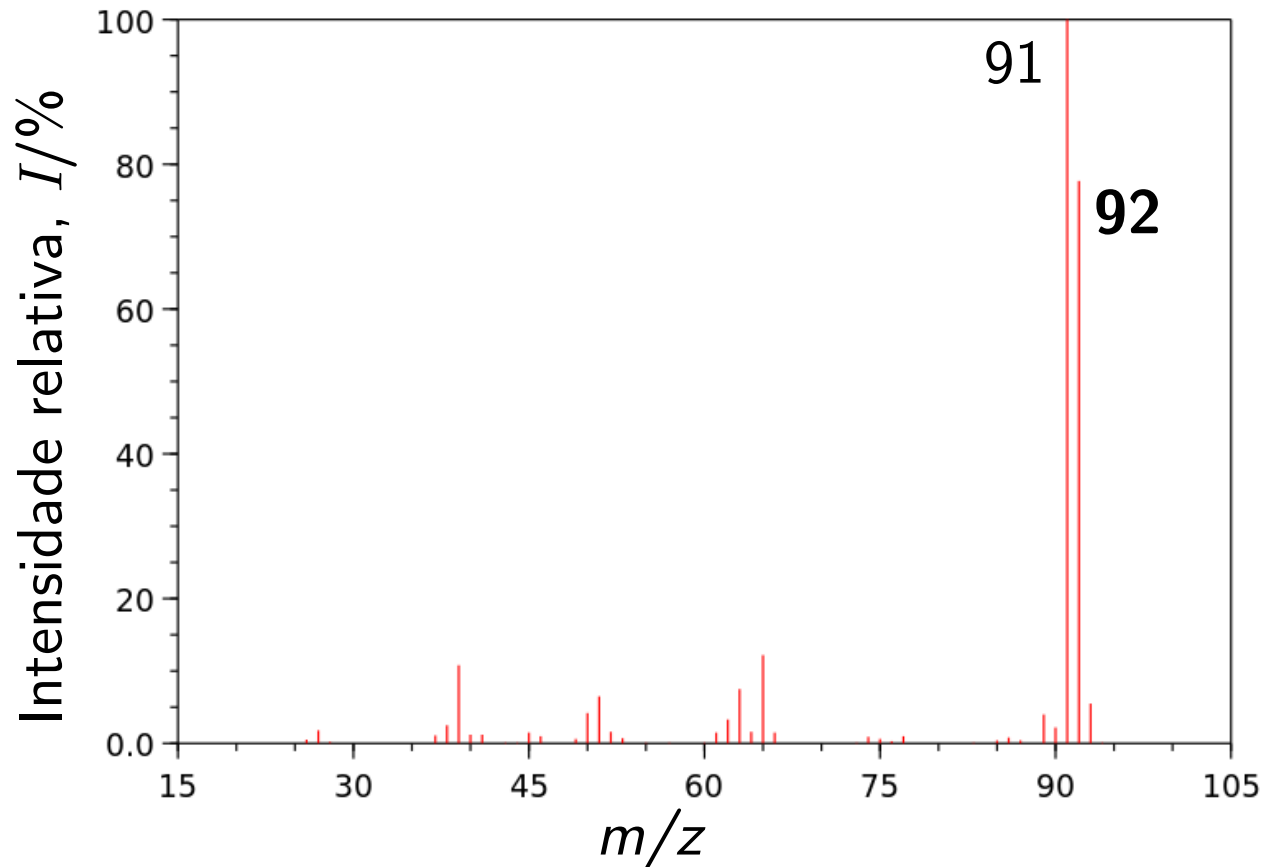
# 5. Espectros representativos – Aromáticos

## Fragmentação: **Tropílio (91)** na presença de cadeia lateral



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

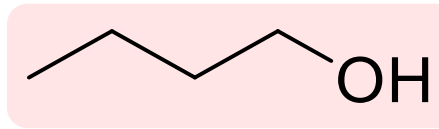
M = 92 g/mol



**Íon tropílio**  
(aromático) 25

# 5. Espectros representativos – Álcoois

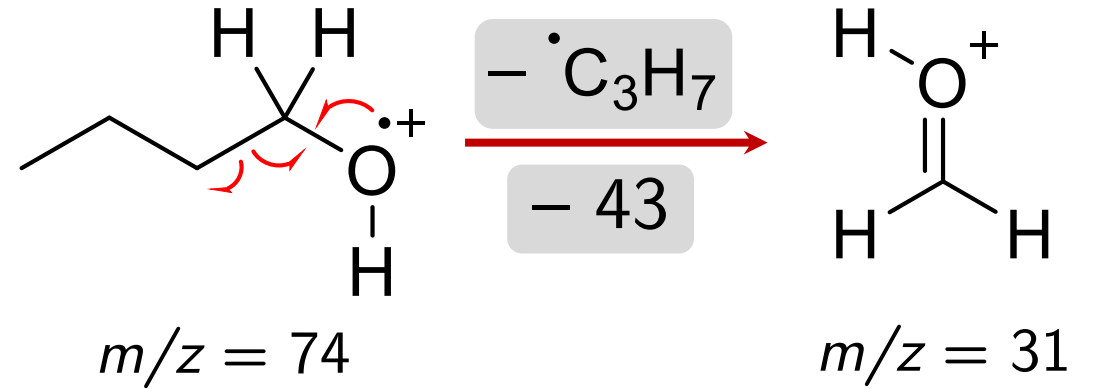
## Fragmentação: **Clivagem- $\alpha$** e desidratação



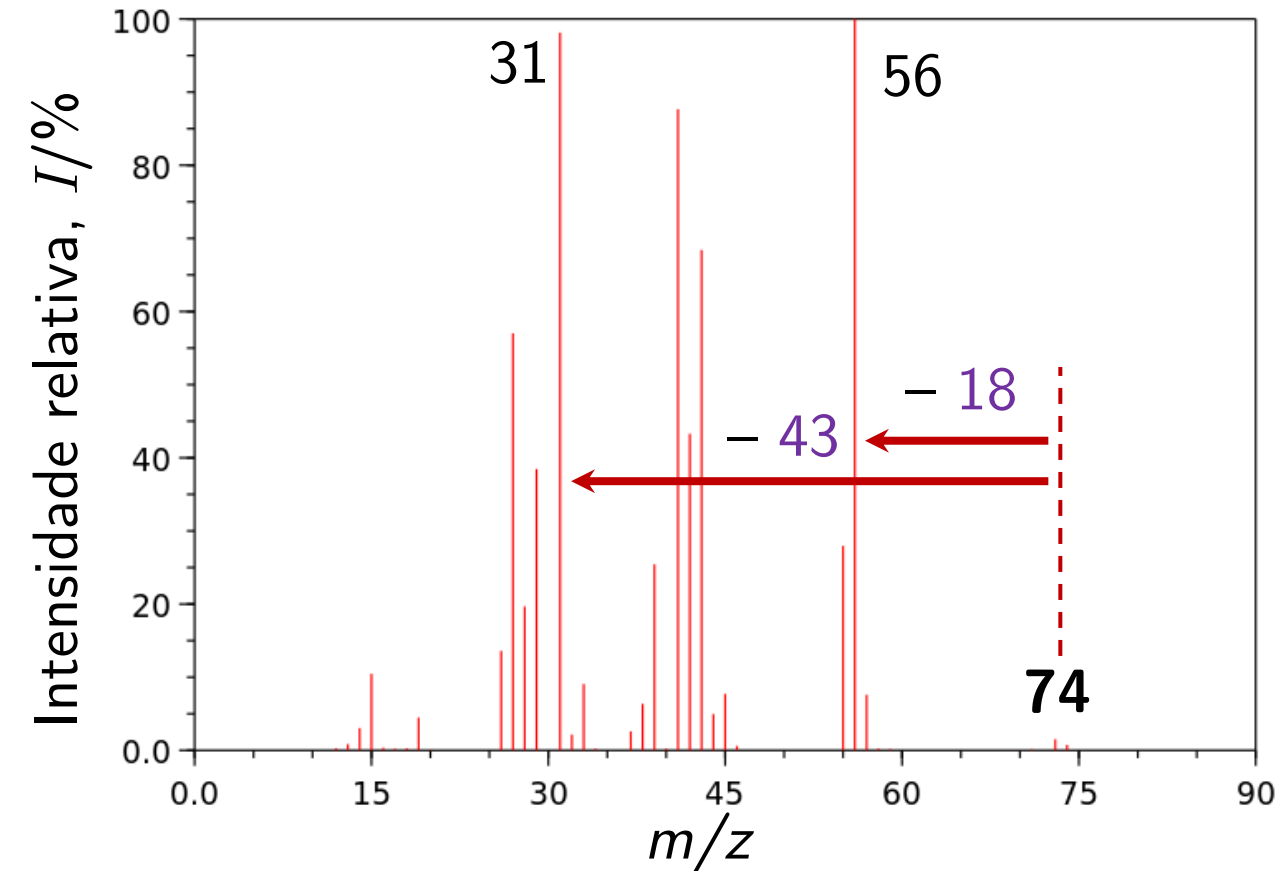
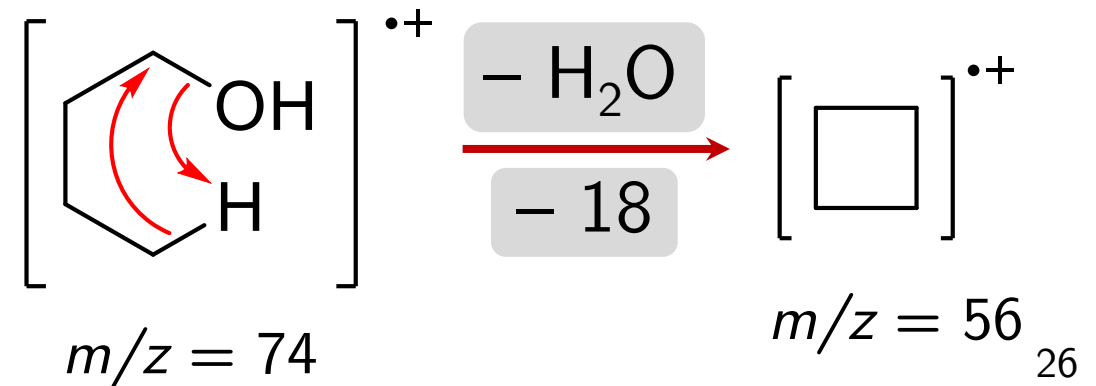
Butan-1-ol  
(C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O)

M = 74  
g/mol

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

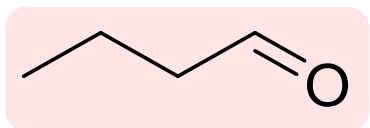


b. Desidratação:

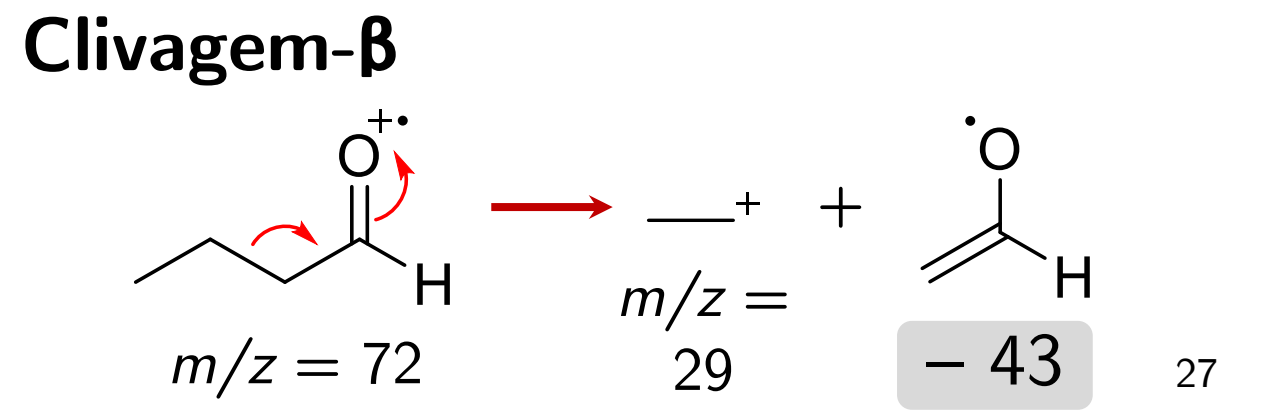
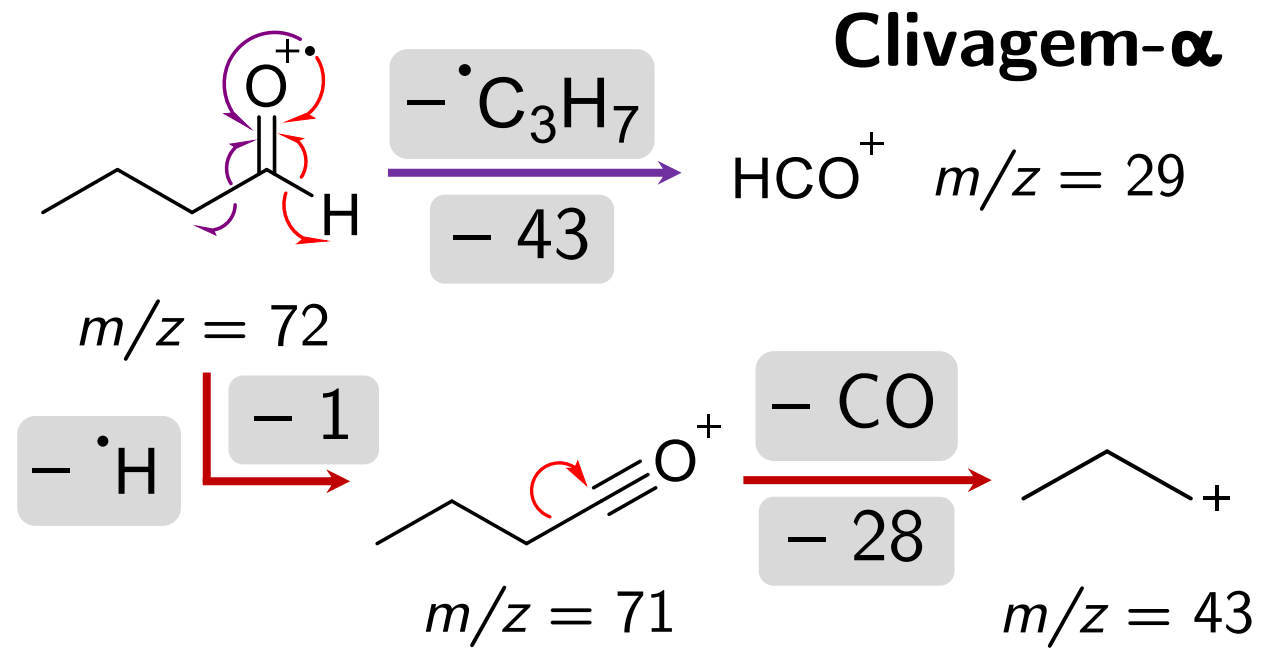
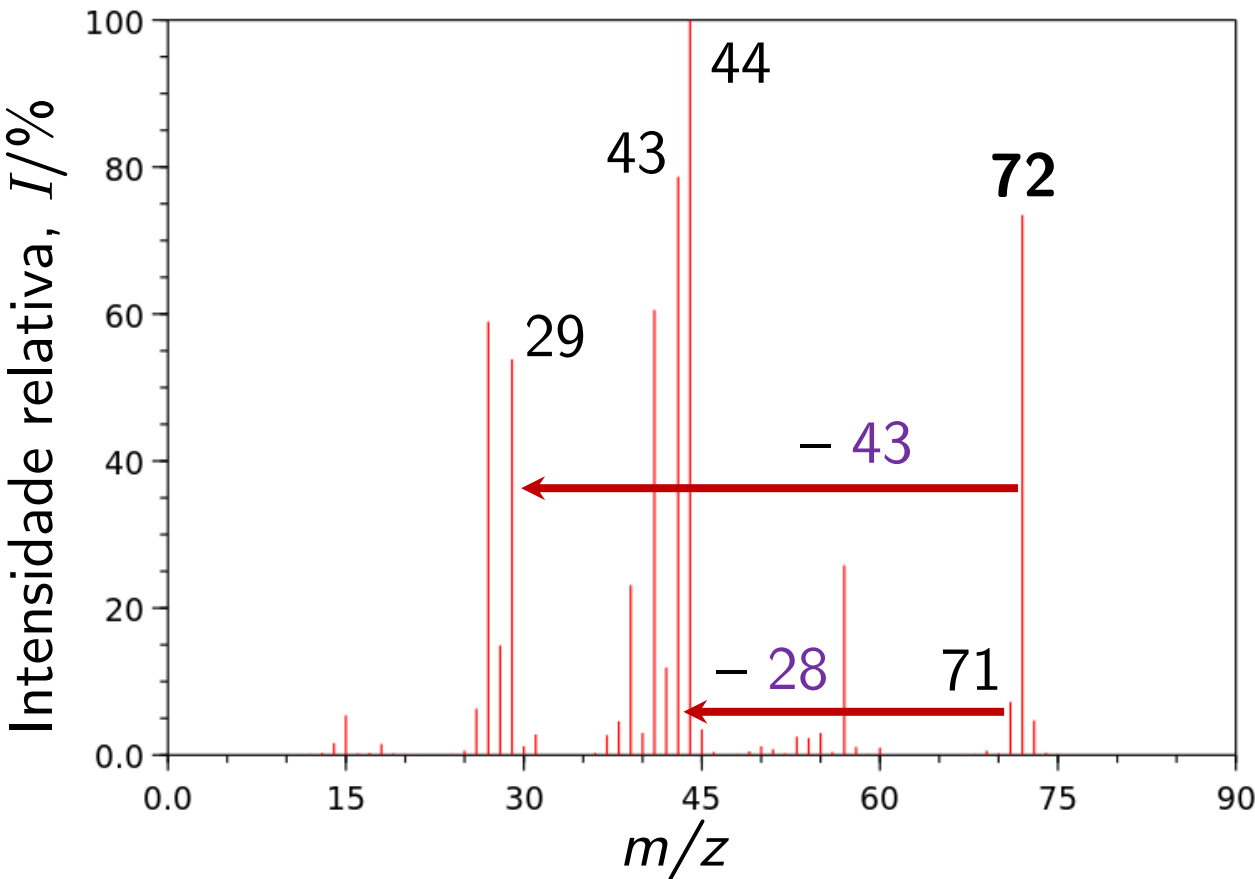


# 5. Espectros representativos – Aldeídos

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

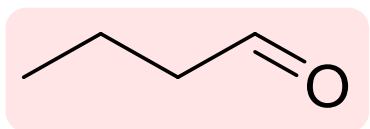


Butanal  
( $C_4H_8O$ )  $M = 72$  g/mol



# 5. Espectros representativos – Aldeídos

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



Butanal  
(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O) M = 72 g/mol

Também ocorre para aromáticos com cadeias laterais com H em  $\gamma$ !

