

ESPECTROSCOPIA

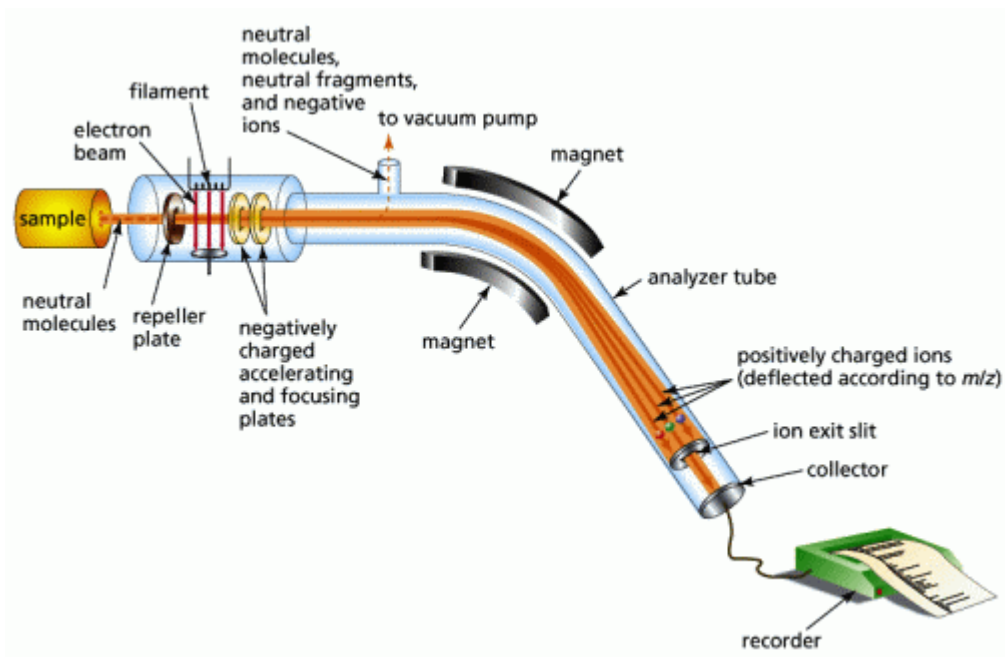
ESPECTROMETRIA DE MASAS

La **espectrometría de masas** es una técnica experimental que permite la medición de [iones](#) derivados de [moléculas](#). El **espectrómetro de masas** es un instrumento que permite analizar con gran precisión la composición de diferentes elementos químicos e [isótopos](#) atómicos, separando los núcleos atómicos en función de su relación [masa-carga](#) (m/z). Puede utilizarse para identificar los diferentes elementos químicos que forman un compuesto, o para determinar el contenido isotópico de diferentes elementos en un mismo compuesto. Con frecuencia se encuentra como detector de un [cromatógrafo de gases](#), en una técnica híbrida conocida por sus iniciales en inglés, GC-MS.

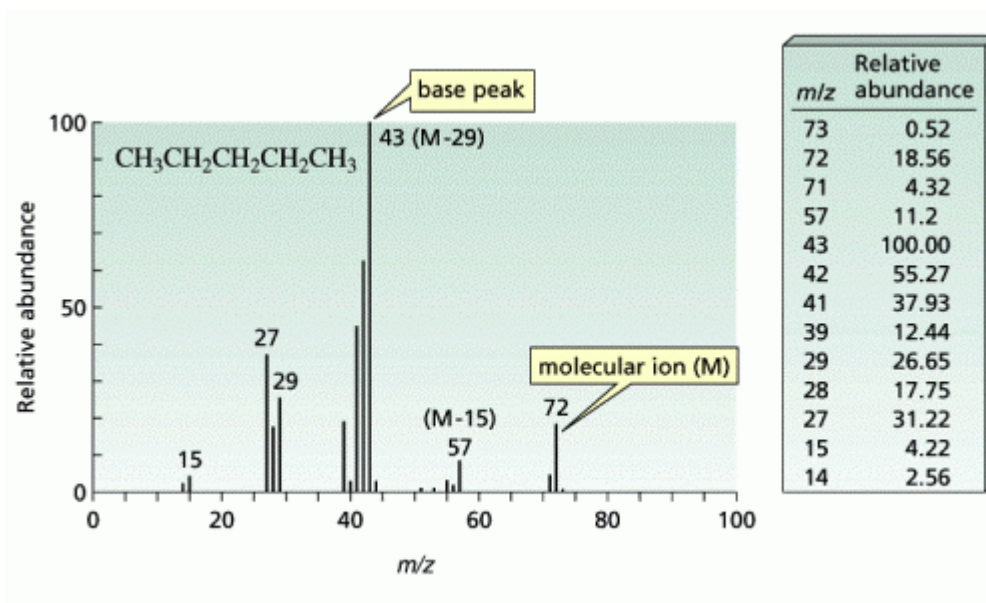
El espectrómetro de masas mide razones carga/masa de iones, calentando un haz de material del compuesto a analizar hasta vaporizarlo e ionizar los diferentes átomos. El haz de iones produce un patrón específico en el detector, que permite analizar el compuesto. En la industria es altamente utilizado en el análisis elemental de semiconductores, biosensores y cadenas poliméricas complejas.

Aunque esté incluida entre las técnicas espectroscópicas la espectrometría de masas no es una de dichas técnicas pues no utiliza ninguna radiación del espectro electromagnético para irradiar la muestra y observar la absorción de dicha radiación. Al contrario que en aquellas en la **EM** la muestra es ionizada (y por tanto destruida) usando diversos procedimientos para ello. De todos ellos el más usual y/o utilizado es la técnica denominada de Impacto Electrónico (**EM-IE**) consistente en el bombardeo de la muestra (previamente vaporizada mediante el uso de alto vacío y una fuente de calor) con una corriente de electrones a alta velocidad.

Ello produce que la sustancia pierda a su vez algunos electrones y se fragmente dando diferentes iones, radicales y moléculas neutras. Los iones (moléculas o fragmentos cargados), y [solo ellos](#), son entonces conducidos mediante un acelerador de iones a un tubo analizador curvado sobre el que existe un fuerte campo magnético y conducidos a un colector/analizador sobre el que se recogen los impactos de dichos iones en función de la relación carga/masa de los mismos, tal y como se indica en el siguiente esquema:



Posteriormente dichos impactos son transformados en un espectro de masas como el que se muestra a continuación:



En él que la intensidad de los picos nos indica la cantidad relativa de iones que poseen dicha relación carga/masa. La separación de los diferentes iones se basa en la relación:

$$(m/e = H^2 \cdot r^2 / 2V)$$

en la que: H es la intensidad del campo magnético; r el radio de deflexión del tubo analizador y V es el potencial de aceleración utilizado. Dicha expresión puede deducirse de las expresiones que relacionan, de una parte la energía cinética de los iones:

$$(e \cdot V = m \cdot v^2/2)$$

y de otra el movimiento de una partícula cargada en un campo magnético:

$$(m \cdot v = r \cdot H \cdot E)$$

Como **curiosidades** indicaremos que la velocidad de los iones suele ser de unos 100 Km/s, que el radio de deflexión (r) suele ser de unos 35-50 cm y el tubo analizador suele ser un sector esférico de aproximadamente un metro de longitud.

Fragmentos frecuentes:

A continuación se incluyen en la siguiente Tabla las masas de los fragmentos más característicos y frecuentes que aparecen en los espectros de masas, hay que tener en cuenta que dichos fragmentos son característicos de iones pero también de pérdidas del ión molecular:

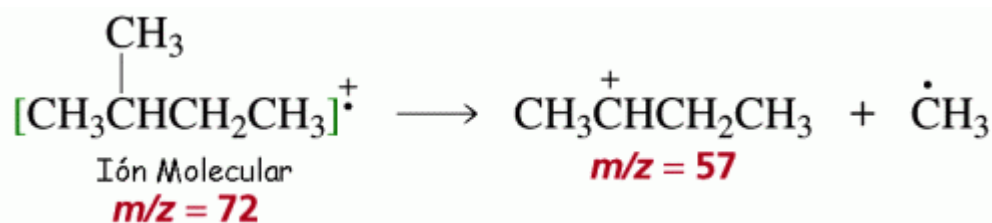
MASA DEL IÓN	ASIGNACIÓN
29	Etilo (C ₂ H ₅), formilo (CHO)
30	Nitroso (NO)
31	Metoxilo (CH ₃ O), hidroximetilo (CH ₂ OH)
39	Ciclopropenilo (C ₃ H ₃)
41	Alilo (CH ₂ CH=CH ₂)
43	Propilo (C ₃ H ₇), acetilo (CH ₃ CO)
45	Carboxilo (COOH)
46	Nitro (NO ₂)
55	Butenilo (C ₄ H ₇)
56	C ₄ H ₈
57	t-Butilo (C ₄ H ₉), Propanoilo (CH ₃ CH ₂ CO)
60	Acido acético

65	Ciclopentadienilo (C ₅ H ₅)
77	Fenilo (C ₆ H ₅)
91	Bencilo (tropillo, Ph-CH ₂)
92	Metilénpiridina (azatropilio, C ₅ H ₅ N-CH ₂)
105	Benzoilo (Ph-CO)
127	Iodo

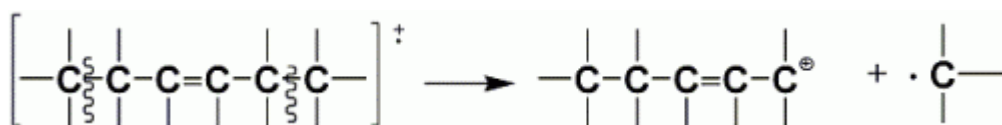
Reglas de fragmentación de los compuestos orgánicos

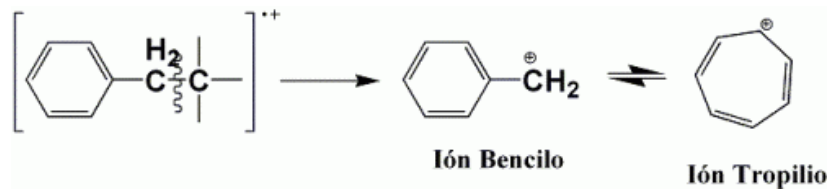
Con el fin de sistematizar dentro de lo posible todas las indicaciones anteriores sobre la fragmentación del ión molecular vamos a considerar que, independientemente del tipo de rotura (homo o heteronuclear), las fragmentaciones responden a alguna de las cuatro reglas siguientes:

1ª REGLA: “*Los enlaces Carbono-Carbono se escinden con preferencia en los puntos de ramificación*”. La carga positiva quedará sobre el carbocatión más estable, siendo la estabilidad de estos: Terciario > Secundario > Primario > Metilo

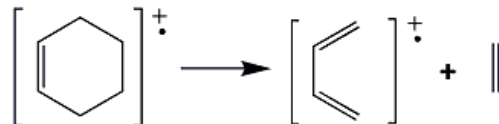


2ª REGLA: “*Los enlaces dobles o sistemas de dobles enlaces (entre ellos los aromáticos) favorecen la escisión de los enlaces arílicos y bencílicos*”. La carga positiva quedará normalmente formando un carbocatión arílico o bencílico. En este último caso debemos hacer notar que no es un catión bencilo lo que se forma sino que este sufre un reagrupamiento dando lugar a la formación del ión tropilio (C₇H₇⁺) que es más estable que aquel al ser aromático.



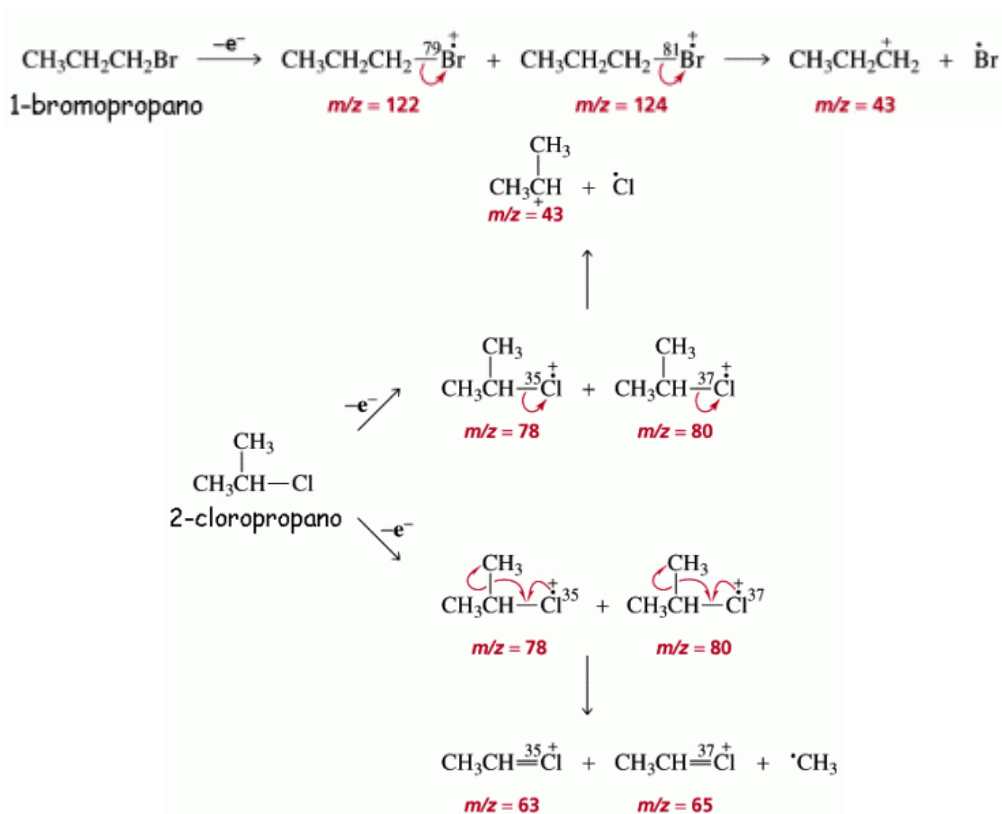


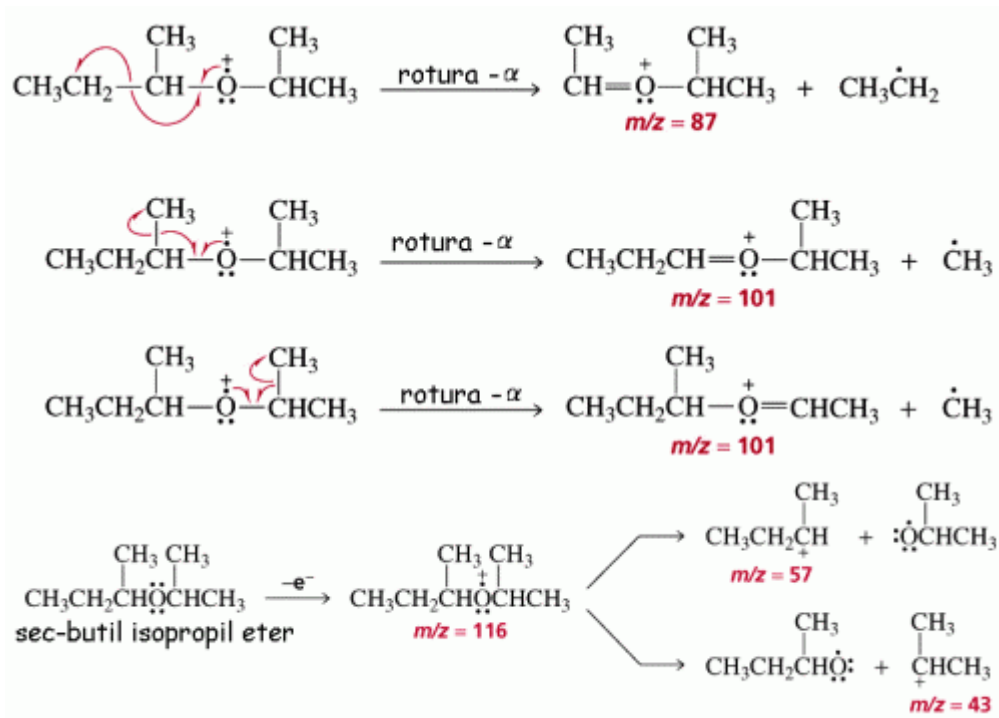
Un caso especial lo constituye el caso de los cicloalquenos pues poseen dos enlaces en posición alílica, sufriendo la fragmentación simultánea de ambos enlaces, es lo que se conoce como reacción de retro Diels-Alder.



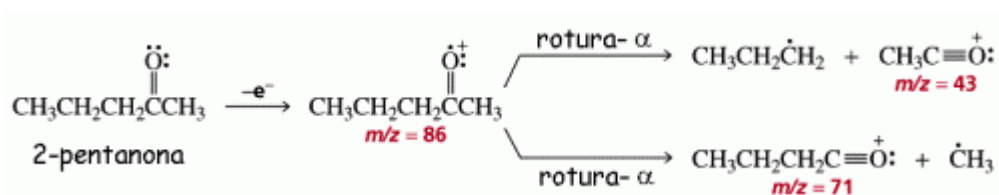
3ª REGLA: “*Los heteroátomos, como donadores de electrones, favorecen la fragmentación de los enlaces del átomo de Carbono que soporta al heteroátomo*”. Debemos considerar dos casos:

Que el heteroátomo esté unido al carbono mediante un enlace simple o que lo esté mediante un enlace doble. En el primer caso se podrían romper bien el enlace C-X bien el enlace C-C-X, quedando la carga sobre el fragmento que la estabilice mejor. Si el enlace que se escinde es el del carbono con el heteroátomo la carga queda preferentemente sobre el átomo de carbono.

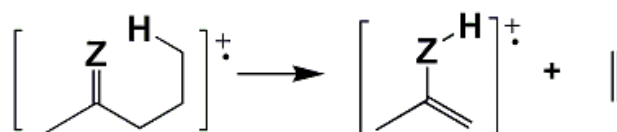




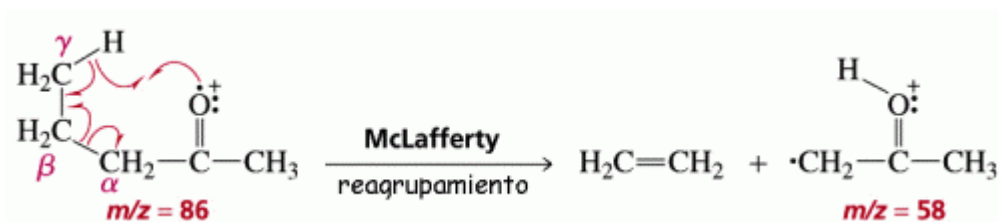
Si se trata de un grupo carbonilo (C=O), el ión más estable suele ser el ión acilo (RCO+).



4º REGLA: “*Los dobles enlaces y los heteroátomos favorecen, como aceptores de Hidrógeno, la transposición de un hidrógeno a través de un estado cíclico de transición de seis miembros*” Se conoce como Transposición específica de Hidrógeno o Transposición de McLafferty”.



Como características de dicha transposición destacan: Suele ponerse en evidencia por la formación de iones de masa par a partir de iones moleculares pares y para que se produzca debe existir un átomo de Hidrógeno en posición γ y respecto al doble enlace aceptor de Hidrógeno.



http://es.wikipedia.org/wiki/Espectr%C3%B3metro_de_masas

<http://www.ugr.es/~quiorred/espec/ms1.htm>