

## PRINCIPI DELLA SPETTROMETRIA DI MASSA

A differenza delle altre tecniche analitiche (IR, UV-vis, NMR) in cui il campione rimane intatto dopo l'analisi, la spettrometria di massa, che forma ed utilizza ioni invece di molecole, è un metodo di analisi distruttivo.

In uno spettrometro di massa usato per analisi organica, di solito abbiamo a che fare con l'analisi di ioni positivi derivati da molecole. La ionizzazione semplice di una molecola si rappresenta con l'equazione:



Lo ione  $M^+$  si chiama **ione molecolare**. La *massa* ( $m$ ) e la *carica* ( $z$ ) dello ione vengono misurate dallo spettrometro di massa e quello che è importante è il loro rapporto.

Spesso si formano ioni con una sola carica positiva è quindi il rapporto è uguale alla massa dello ione che, a sua volta, è legata alla massa della molecola (dato che l'elettrone ha una massa piccolissima,  $5.49 \times 10^{-4}$  rispetto alla massa di un protone).

La risoluzione di un buon spettrometro di massa è 1 amu (*atomic mass number*) su  $10^4$  amu.

Lo ione molecolare ha una configurazione elettronica con un numero dispari di elettroni.

# Frammentazione

Se stiamo formando uno ione molecolare con una carica positiva, significa che dobbiamo raggiungere il potenziale di ionizzazione della molecola.

Questo valore dipende dalla natura dell' HOMO, dato che è da questo orbitale molecolare che l' elettrone sarà rimosso.

**I primi potenziali di ionizzazione della maggior parte delle molecole organiche cadono nell' intervallo 8-15 eV**

Il processo di ionizzazione spesso usa energie molto maggiori di quella necessaria per la ionizzazione. Questo eccesso di energia può essere trasferito allo ione molecolare quando si forma, sotto forma di energia rotazionale, vibrazionale o elettronica.

Le ultime due sono le più importanti per la spettrometria di massa, perché la *frammentazione* di questi stati eccitati produce un nuovo ione ed una particella neutra.

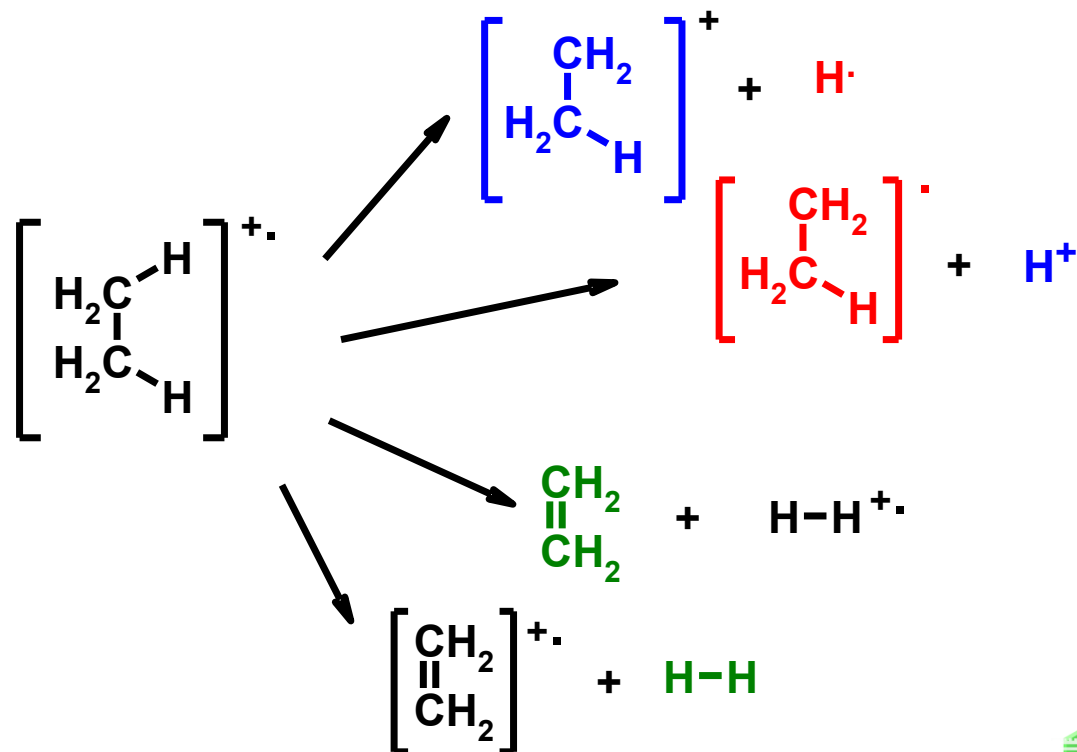
Lo ione molecolare può seguire due percorsi di frammentazione:



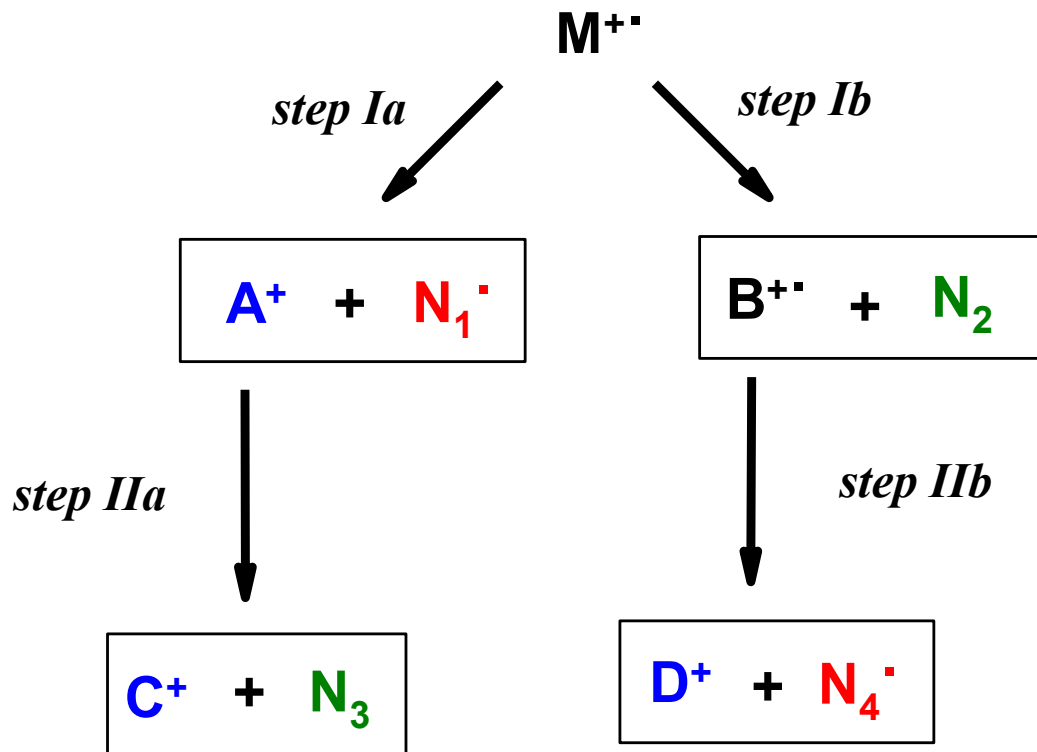
Nel primo caso si ha la frammentazione a un catione con numero pari di elettroni ed una specie neutra con un elettrone dispari.

Nel secondo caso si ha frammentazione a uno ione con numero dispari di elettroni ed una specie neutra con numero pari di elettroni. In questo caso la specie neutra può essere una molecola stabile

Prendiamo una molecola semplice come  $C_2H_6$  e consideriamo possibili percorsi di frammentazione dello ione molecolare che comportino solo scissione del legame C-H, ma con formazione di un atomo neutro, di un radicale neutro e di una molecola neutra



La frammentazione non si ferma qui, perché gli ioni frammento possono a loro volta frammentarsi, subendo anch'essi perdita di specie neutre con numero pari o dispari di elettroni.



Tutte queste frammentazioni formano un insieme di ioni che a loro volta danno luogo allo spettro di massa del composto in questione.

La conoscenza dei percorsi tipici di frammentazione permette la ricostruzione di un andamento di frammentazione (*fragmentation pattern*) caratteristico.

**Il cammino di frammentazione dipende da quattro fattori principali:**

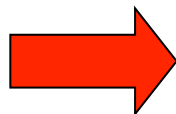
- **la forza dei legami che si devono rompere**
- **la stabilità dei prodotti di frammentazione, sia ioni che specie neutre**
- **le energie interne degli ioni che si frammentano**
- **l'intervallo di tempo tra la formazione degli ioni e la loro rivelazione.**

## **LO SPETTRO DI MASSA SEMPLICE**

**Analizziamo uno spettro di massa semplice. Un modo comune di mostrare uno spettro di massa è quello di una traccia che si può ottenere direttamente dal registratore della maggior parte degli spettrometri.**

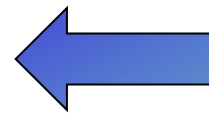
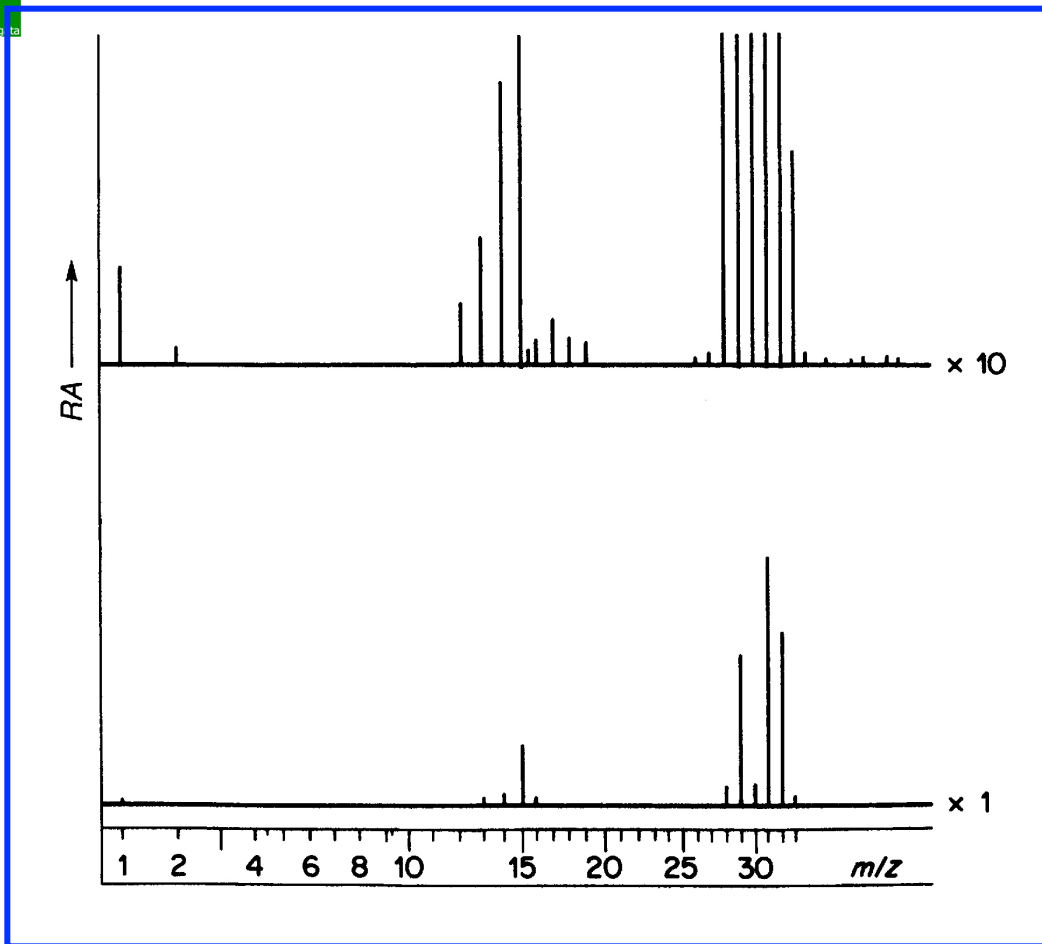
**Consideriamo il metanolo:  $\text{CH}_3\text{OH}$ , Peso Molecolare = 32**

**Ci si aspetta che il valore più grande  $m/z$  sia 32. Invece, osservando bene lo spettro, si osserva un segnale di intensità piccola (abbondanza relativa bassa), a  $M^++1$ .**



**isotopi**

**Attorno ai picchi grandi ci possono essere picchi di abbondanza relativa bassa. Per esempio, una piccola parte di molecole di metanolo avrà  $^{13}\text{C}$  (1.08% di abbondanza naturale) invece di  $^{12}\text{C}$  e qualche atomo di idrogeno sarà  $^2\text{H}$  (D) (0.015%) invece di  $^1\text{H}$ .**



due tracce dello spettro di massa del metanolo, una registrata con una sensibilità dieci volte maggiore dell'altra. Questo permette di vedere anche i picchi meno abbondanti.

$m/z$	attribuzione
32	$\text{CH}_3\text{OH}^+$
31	$\text{CH}_2\text{OH}^+$
29	$\text{CHO}^+$
15	$\text{CH}_3^+$

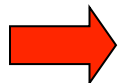
Lo ione con  $m/z$  32 è lo ione molecolare: a parte un piccolissimo picco a  $m/z$  33, è lo ione di massa più elevata nello spettro

Il picco più intenso viene chiamato **picco base** dello spettro.

Ad esso si assegna l'abbondanza relativa 100%: le abbondanze relative degli altri picchi si misurano rispetto a questo.



La frammentazione sarà tanto più facile quanto più stabile è il catione che si forma.



Se sono possibili più frammentazioni che formano cationi di stabilità analoga, sarà preferita la frammentazione che dà il *radicale più stabile*.

