

## CAPITOLO 4

# Spettrometria di Massa

## 1 INTRODUZIONE

---

I vari tipi di spettroscopia fino ad ora esaminati si basano sull'osservazione di processi basati su proprietà fisiche della materia, in particolare delle sostanze organiche.

La spettrometria di massa, contrariamente, sfrutta non solo le proprietà fisiche ma anche quelle chimiche delle molecole in esame.

**In particolare essa permette lo studio degli ioni positivi che si possono ottenere, in fase gassosa, per bombardamento del composto organico con una corrente di elettroni.**

Questo tipo di spettrometria di massa si chiama "ad Impatto Ionico" (E.I.). Quello ad impatto ionico non è sicuramente l'unico metodo per produrre ioni da una molecola e quindi non è l'unico tipo di spettrometria di massa. Tuttavia esso è sicuramente il metodo più utilizzato nella routine e nella ricerca, sia in laboratorio sia nell'industria, per questo motivo è l'unica tecnica che verrà analizzata in questo corso.

## 2 TEORIA E STRUMENTAZIONE

---

Uno spettrometro di massa ha le seguenti funzioni:

1. Produrre ioni positivi dalla molecola organica in esame
2. Separare gli ioni prodotti in funzione del loro rapporto massa/carica ( $m/e$ )
3. Misurare l'abbondanza relativa di ciascuno ione.

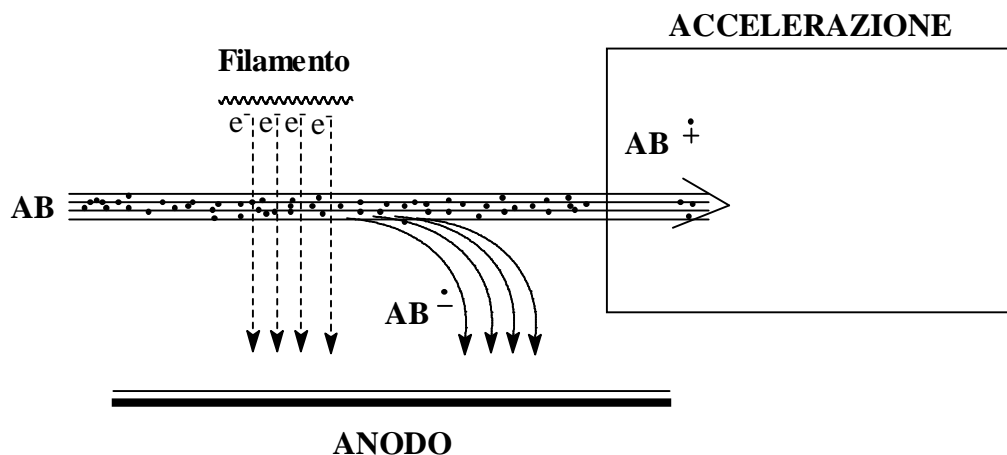
Una strumentazione tipo è costituita dai seguenti elementi:

### **A) Sistema di introduzione del campione**

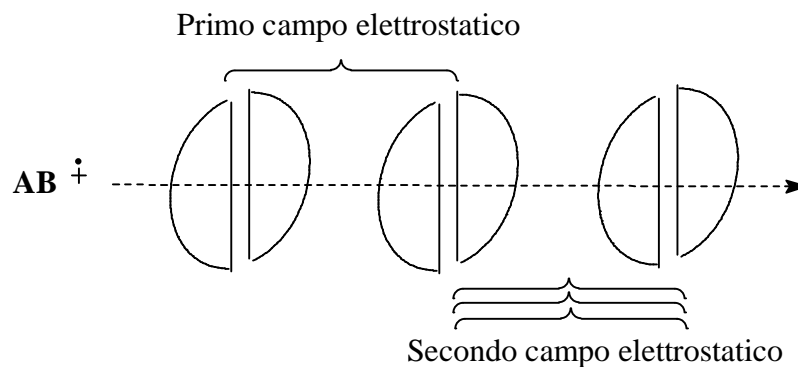
Viene definito anche iniettore ed è diverso a seconda che il composto sia un gas, un liquido oppure un solido. Il composto deve essere comunque portato in fase gassosa e questo viene realizzato utilizzando camere sottovuoto ad elevate temperature

### B) Camera di ionizzazione e di accelerazione

Lavora ad una pressione di  $10^{-6}$  -  $10^{-7}$  mmHg. Il campione organico, in forma gassosa viene bombardato da una corrente di elettroni emessa da un filamento incandescente. Il fascio di elettroni viene fatto incidere perpendicolarmente alla direzione di propagazione del gas.



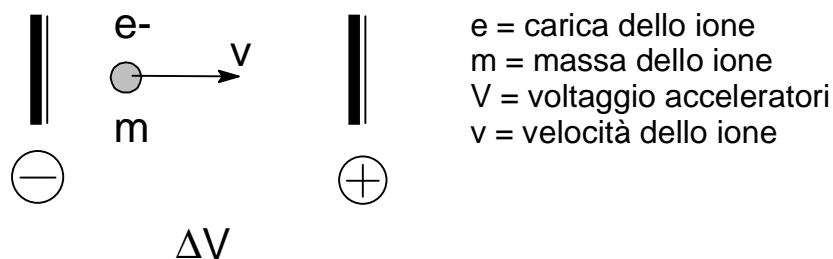
Per interazione del fascio di elettroni con il campione possono avvenire due differenti processi di ionizzazione che portano alla formazione rispettivamente di un radicale anione ed un radicale catione. Gli anioni vengono catturati dall'anodo. I cationi invece vengono forzati attraverso una fenditura in una camera di accelerazione nella quale vengono sottoposti ad una serie di campi elettrostatici che ne determinano l'accelerazione delle particelle fino alla loro velocità finale.



Le particelle cariche positivamente possiederanno un'energia potenziale eV, che dopo completa accelerazione è uguale all'energia cinetica  $1\text{mv}^2$ .

Dalla seguente equazione può quindi ricavarsi agevolmente il rapporto  $m/e$  che, come vedremo, è il parametro di riferimento nella spettrometria di massa.

$$eV = 1/2 mv^2$$



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

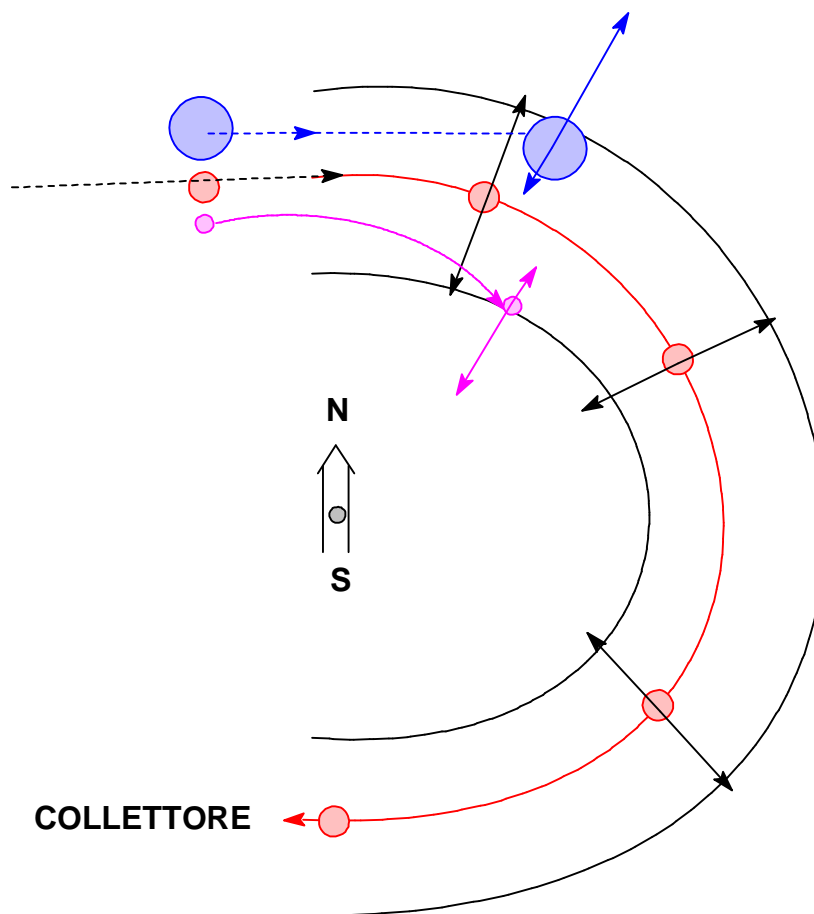
### C) Tubo Analizzatore e Campo Magnetico

È la parte dello strumento che analizza i vari ioni che vengono accelerati separandoli appunto in base al loro rapporto  $m/e$ .

Il tubo analizzatore è un tubo ad U (piegato a 180° che viene attraversato dagli ioni accelerati fino a giungere al collettore e quindi al rivelatore. Esso è posto tra i due poli di un campo magnetico orientato e variabile come indicato nella figura.

Il campo magnetico sottopone la particella positiva ad una forza centripeta  $Hev$  che va ad opporsi a quella centrifuga  $mv^2/r$  derivante dall'accelerazione.

Solo quando la forza centripeta bilancia perfettamente quella centrifuga la particella percorrerà una traiettoria circolare attraversando interamente il tubo ad U e giungendo al rivelatore.



Dato che la velocità può essere espressa anche come.

$$V = \frac{Her}{m}$$

il rapporto massa su carica può essere espresso come:

$$\frac{m}{e} = \frac{H^2 r^2}{2V}$$

Da questa relazione si vede che per un dato valore di H e di V soltanto le particelle con un particolare valore di m/potranno arrivare al collettore.

Variando l'intensità del campo magnetico o il voltaggio degli acceleratori è possibile ottenere, al collettore uno spettro di ioni separati sulla base del rapporto  $m/e$ .

In altri termini tenendo fisso ad esempio il campo magnetico e facendo variare il potenziale di accelerazione (V) si fanno arrivare al collettore uno dopo l'altro i vari ioni  $m_1/e$ ,  $m_2/e$ ,  $m_3/e$ ,  $m_4/e$ ,..... $m_n/e$ .

**Nella stragrande maggioranza dei casi gli ioni con cui si ha a che fare possiedono una sola carica ( $e=1$ ) per cui la separazione avviene di fatto sulla base delle masse relative ai vari ioni.**

#### D) Collettore

E' costituito da una serie di fenditure poste in un cilindro di Faraday. Gli ioni si spostano lungo l'asse del cilindro collettore e raggiungono l'amplificatore.

#### E) Amplificatore

E' costituito da un amplificatore elettronico. La corrente che viene amplificata passa al registratore. Essa è direttamente proporzionale all'abbondanza dello ione con una particolare massa.

#### F) Detector e registratore

Impiega 2 o tre o addirittura 5 galvanometri che registrano simultaneamente il segnale. Ciascun galvanometro registra la traccia dello ione a massa  $M_i$  con sensibilità diversa. Ad esempio nel caso dei 5 galvanometri si registreranno 5 tracce ad intensità 1:3:10:30:100.

Questo è necessario perché alla fine siamo sicuri di avere un valore di amplificazione per cui tutti i picchi dello spettro sono in scala (non vi sono segnali saturati) , ciò ci permette di calcolare i valori di intensità relativa fra i picchi, parametro fondamentale nella descrizione di uno spettro di massa.

## 3 LO SPETTRO DI MASSA

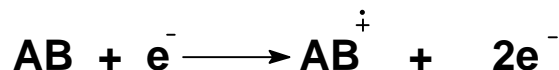
---

Come già detto la spettrometria di massa è strettamente connessa a reazioni chimiche promosse dal bombardamento elettronico di un campione organico.

La prima reazione che avviene è quella di un elettrone ed una molecola che porta all'aggiunta di un elettrone alla molecola con formazione di un radicale anione (AB<sup>-</sup>).

Da quanto detto in precedenza risulterà chiaro che questa specie non viene rilevata poiché viene rapidamente intrappolata dall'anodo che genera il fascio di elettroni. L'altro processo che può avvenire è la perdita di un

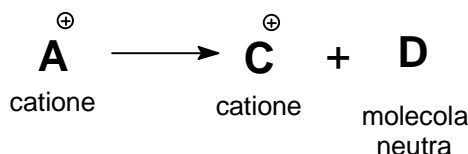
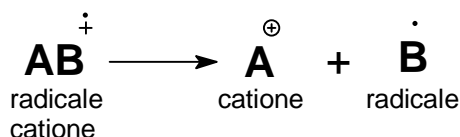
elettrone e la formazione di un radicale catione ( $AB^+$ ) attraverso un processo noto come processo di **ionizzazione**.



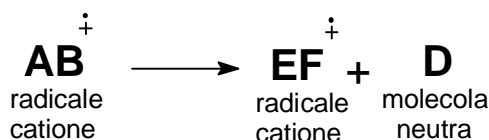
Per le molecole organiche l'energia richiesta per questo processo varia da 9 a 15 eV (1 eV = 23060 cal/mol).

L'esatto potenziale in grado di promuovere la ionizzazione di un composto è detto **Potenziale di ionizzazione**. In genere gli spettri di massa si ottengono con un fascio elettronico di energia pari a 70 eV, fornendo quindi allo ione inizialmente formatosi un eccesso di energia che viene dissipato attraverso reazioni di **FRAMMENTAZIONE** e di **RIASSESTAMENTO**.

1. Processi di frammentazione:



2. Processi di riassetamento:



Il radicale catione che si forma durante il processo primario si chiama **ione molecolare** ( $M^+$ ) o **ione parente** ( $P$ ). Molti di questi ioni sono molto instabili e si frammentano e riassetano in  $10^{-10}$  -  $10^{-8}$  secondi. Quando questi ioni posseggono una struttura che permette loro di sopravvivere per almeno  $10^{-6}$  secondi (tempo necessario a compiere l'intero cammino dalla camera di ionizzazione al detector) possono essere registrati. E' estremamente importante poter registrare lo ione parente perché la sua massa non è altro che il **peso molecolare** della molecola organica in esame.

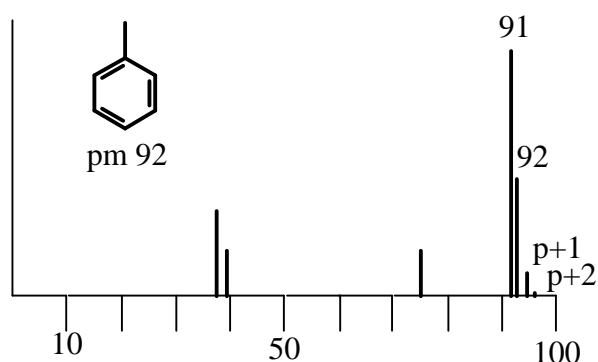
Per aumentare la possibilità di sopravvivenza dello ione molecolare si può bombardare il campione con un'energia inferiore ai 70 eV. Questo viene

realizzato con strumenti in grado di variare l'energia di ionizzazione, strumenti in genere molto costosi.

Lo spettro di massa sarà costituito da tutti i possibili ioni positivi che derivano dallo ione molecolare per frammentazione o riassetamento. Al picco più intenso dello spettro si assegna intensità **100** e viene definito **Picco Base**, le intensità di tutti gli altri picchi, incluso lo ione molecolare, vengono espresse come percentuali del picco base. Ci sono più picchi con masse superiori al picco principale di 1,2,3,4,5,6,.....unità che derivano dalla presenza di isotopi pesanti degli atomi che compongono la molecole o il frammento considerato, tali picchi vengono indicati come p+1, p+2, p+3....etc.... ed avranno una intensità che dipenderà dalla abbondanza naturale di tali isotopi.

**L'osservazione di tali picchi è di grandissima utilità per l'attribuzione della formula bruta e l'individuazione di alcuni eteroatomi.....vedi dopo.**

La presentazione di uno spettro di massa può essere fatta in due modi, o in forma tabulare in cui per ogni massa viene riportata la % relativa al picco base oppure in forma grafica. In questo secondo modo si ottiene una rappresentazione più intuitiva di quello che è il risultato sperimentale.



m/z	abbondanza %
38	42.9
39	20.0
77	22.1
91	100
92	52.3
93	7.2
94	1.1

## 4 FORMULA MOLECOLARE

Alcuni strumenti sono in grado di misurare la massa dello ione molecolare con accuratezza alla quarta cifra decimale. Questo valore, partendo dalla considerazione che le masse atomiche non sono numeri interi, ci può far risalire alla combinazione atomica che dà esattamente quel valore di massa e quindi risalire alla formula molecolare.

Strumenti con questo grado di accuratezza sono tuttavia abbastanza sofisticati e costosi. Anche con i comuni strumenti si può raggiungere il medesimo risultato, utilizzando le intensità dei picchi dovuti agli isotopi pesanti p+1, p+2.....ecc.

		<b>P</b>		<b>P+1</b>		<b>P+2</b>
<b>Carbonio</b>	<sup>12</sup> C	100	<sup>13</sup> C	1,08		
<b>Idrogeno</b>	<sup>1</sup> H	100	<sup>2</sup> H	0,016		
<b>Azoto</b>	<sup>14</sup> N	100	<sup>15</sup> N	0,38		
<b>Ossigeno</b>	<sup>16</sup> O	100	<sup>17</sup> O	0,04	<sup>18</sup> O	0,2
<b>Fosforo</b>	<sup>31</sup> P	100				
<b>Zolfo</b>	<sup>32</sup> S	100	<sup>33</sup> S	0,78	<sup>34</sup> S	4,40
<b>Fluoro</b>	<sup>19</sup> F	100				
<b>Cloro</b>	<sup>35</sup> Cl	100			<sup>37</sup> Cl	32,5
<b>Bromo</b>	<sup>79</sup> Br	100			<sup>81</sup> Br	98,0
<b>Iodio</b>	<sup>127</sup> I	100				

Diverse combinazioni di atomi produrranno segnali P+1 e P+2 di diversa intensità in base al diverso contributo di ciascun atomo. Beyon ha calcolato e tabulato le intensità di tali picchi per tutte le possibili combinazioni di C, H, N, O per masse comprese tra 0 e 500.

Vediamo subito alcune semplici regole da seguire per ricavare da uno spettro di massa la formula molecolare di un composto:

### 1. Regola dell'AZOTO:

- **lone molecolari pari** = la molecola non contiene azoto o contiene un numero pari di atomi di azoto.
- **lone molecolare dispari** = la molecola contiene un numero dispari di atomi di azoto.

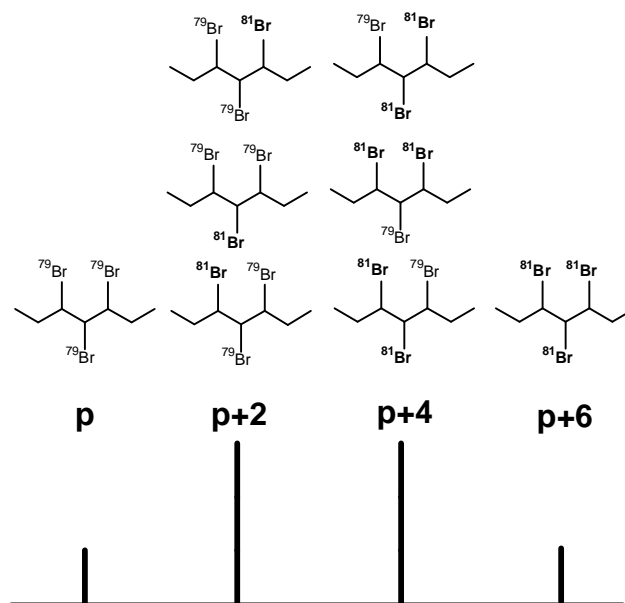
### 2. Analisi del P+2:

- **Ha la stessa intensità del P:** è presente un atomo di bromo
- **Ha intensità pari al 33% di P:** è presente un atomo di cloro
- **Ha intensità pari al 4% di P:** è presente un atomo di zolfo

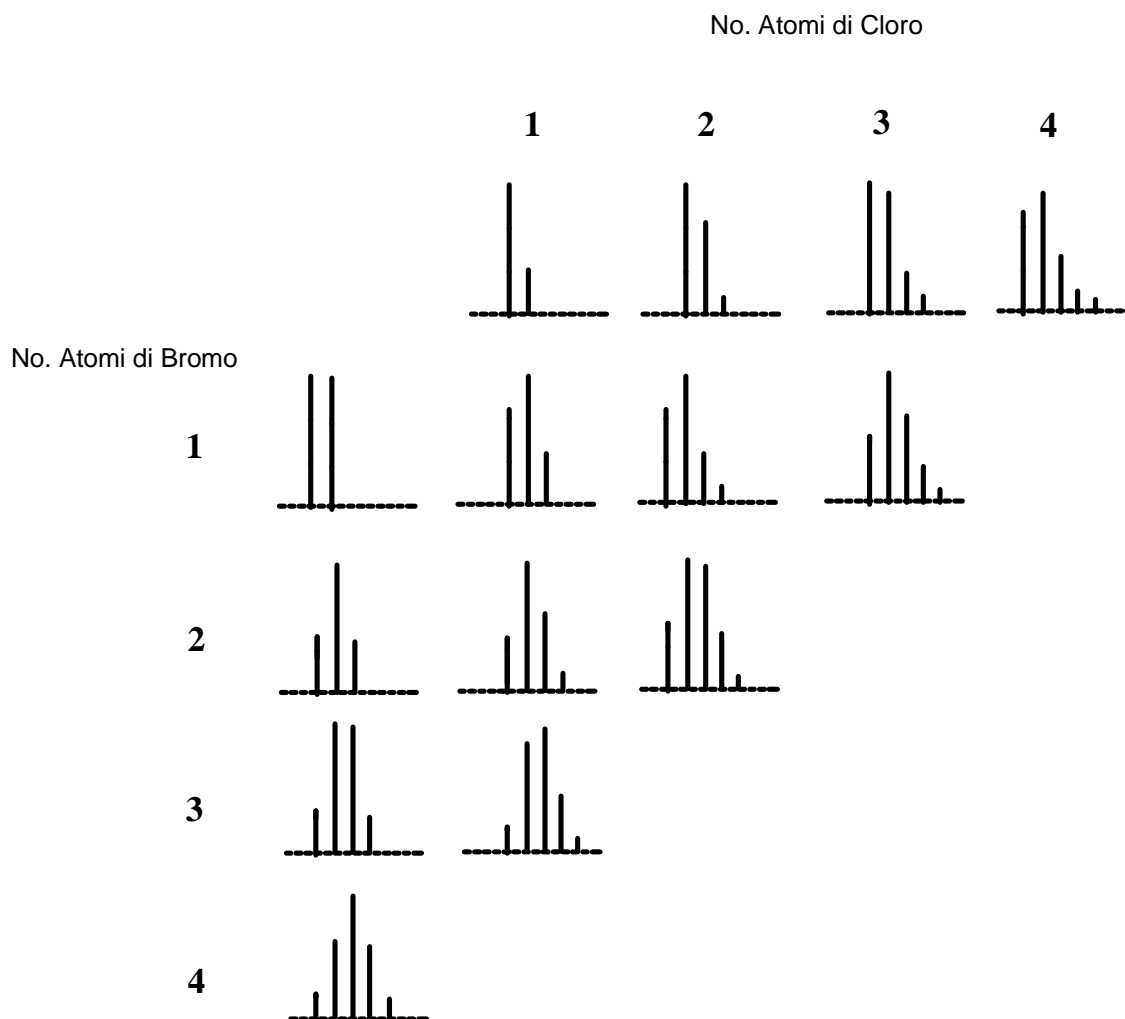
2. Analisi dei vari  $P_{\pm n}$ :

- La presenza oltre al  $P+2$  anche del  $P+4$ ,  $P+6$ ..... indica la presenza di 2, 3..... atomi come bromo cloro o zolfo presenti come isotopi PM e  $PM+2$ . Se si tratta solo di atomi di bromo si può prevedere con buona precisione la forma del picco associato allo ione molecolare considerando che  $^{79}\text{Br}$  ed  $^{81}\text{Br}$  sono presenti in quantità uguali:

Vediamo ad esempio come sarà lo ione molecolare di una molecola contenente 3 atomi di bromo. Saranno presenti oltre al  $p$  anche il  $p+2$ ,  $p+4$  e  $p+6$ . Per prevedere la loro intensità bisognerà calcolare le probabilità con cui i due isotopi 79 ed 81 possono distribuirsi nelle tre posizioni della molecola, come riportato nello schema seguente.

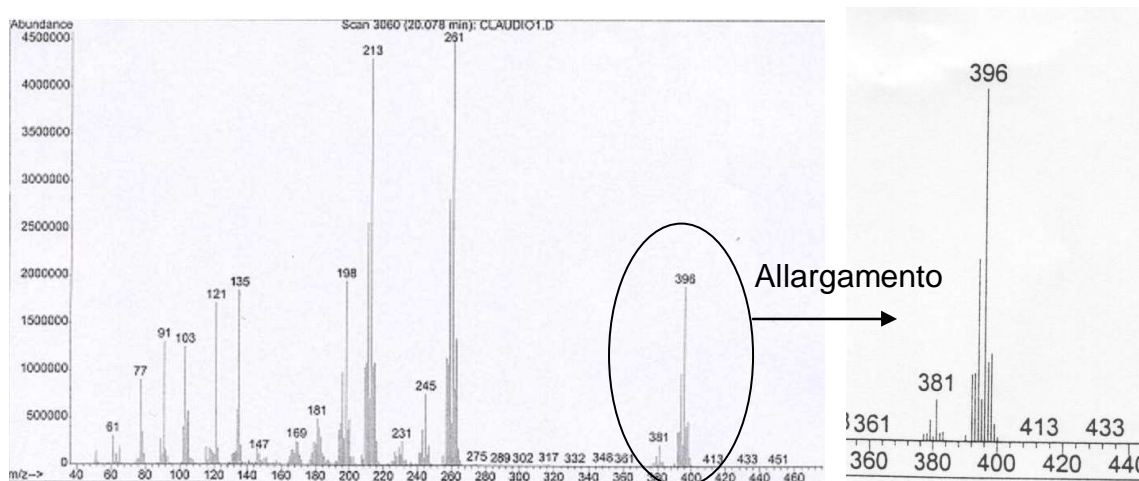
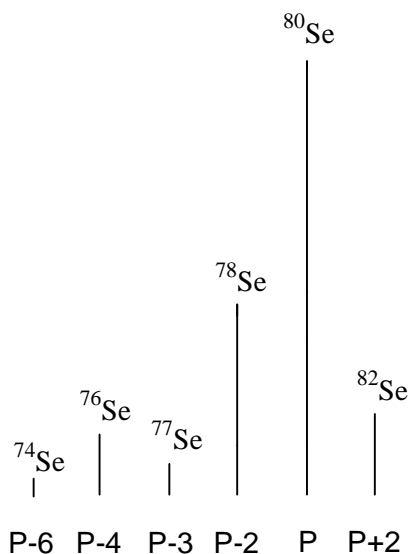


Tale previsione per combinazioni di atomi di cloro e bromo è stata calcolata teoricamente ed è tabulata nel seguente schema riassuntivo.



- **Un caso particolare: il Selenio.**

L'abbondanza isotopica del Selenio è molto particolare e caratteristica, e la presenza di tale eteroatomo può essere facilmente dedotta dalla presenza dei picchi **p+2** (9,4%) **p-2** (23,5%) **p-3** (7,6%) **p-4** (9,0) **p-6** (0,9%).



### 3. Analisi del P+1:

Alcuni elementi come Iodio Fosforo e Fluoro sono presenti in forma monoisotopica, per questo motivo non contribuiranno alla intensità del p+1 che risulterà essere inferiore a quella calcolata nelle tabelle del Beyon. Tale diminuzione sarà tanto più evidente quanto più pesante è l'eteroatomo  $I>P>F$ .

## 5 PROCESSI DI FRAMMENTAZIONE

---

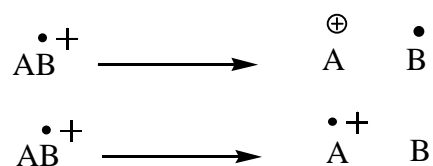
Oltre al peso molecolare, ricavabile dal valore dello ione parente uno spettro di massa fornisce una serie di altre informazioni ricavabili dall'analisi di tutti i frammenti che si originano dallo ione molecolare  $M^+$ .

Per frammentazione si intende un processo chimico che porta alla rottura di un legame, l'insieme di tutte le possibili frammentazioni può essere interpretato sulla base del chimismo di una molecola e quindi in ultima analisi sarà strettamente legato alla presenza di particolari gruppi funzionali.

L'interpretazione può essere fatta correlando il chimismo che avviene nel sistema di iniezione ed accelerazione di uno spettrometro a quello conosciuto in soluzione anche se ovviamente abbiamo condizioni completamente differenti.

L'intensità di ciascun segnale sarà funzione della velocità con cui il frammento si forma e della velocità con cui reagisce per dare altri frammenti, in poche parole dipenderà dalla stabilità del catione e dalla natura del gruppo uscente che può essere un radicale o una molecola neutra.

Ad esempio:



La velocità con cui avvengono questi processi dipenderà non solo dalla stabilità del frammento ionico A ma anche dalla stabilità del radicale e/o della molecola B.

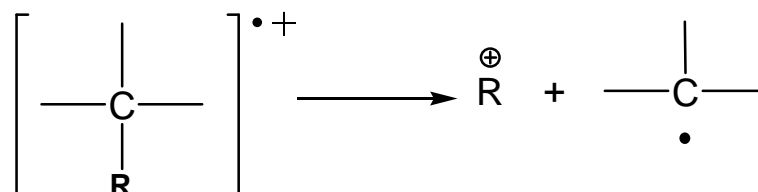
Prendendo in considerazione le differenze della chimica di frammentazione di massa con quella classica in soluzione dobbiamo innanzitutto considerare l'elevata energia fornita nel primo caso dal bombardamento elettronico e le condizioni di rarefazione (quindi bassissime concentrazioni ed assenza di solvente) che si ottengono nella camera di iniezione lavorando sottovuoto.

Non essendoci molecole di solvente tutta l'energia verrà dissipata ed impiegata in "urti utili" ovvero collisioni molecolari che portano ad una reazione chimica.

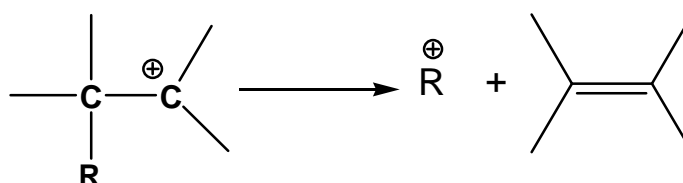
Vediamo ora come possiamo classificare i vari tipi di frammentazione:

## 1 ROTTURA DEL LEGAME CARBONIO-CARBONIO

### SCISSIONE - $\alpha$

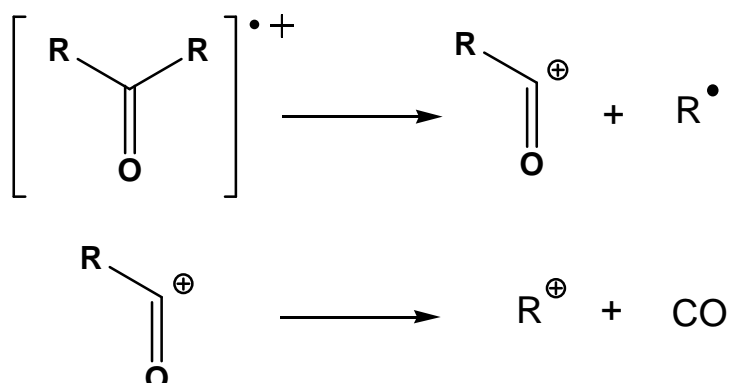


### SCISSIONE - $\beta$

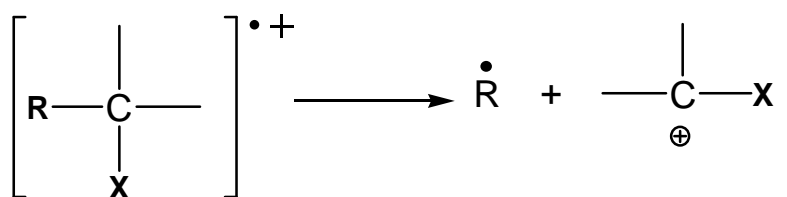
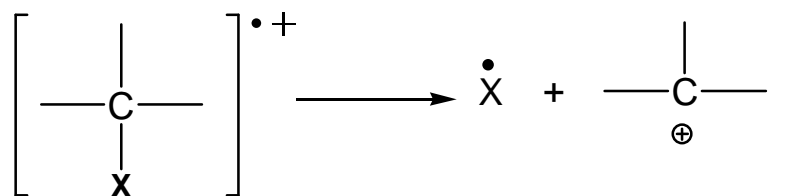


Queste due frammentazioni dipenderanno dalla stabilità relativa dei carbocationi  $\text{R}^+$  ( $1^\circ < 2^\circ < 3^\circ < \text{Allile} < \text{Benzile}$ )

### SCISSIONE - acilica

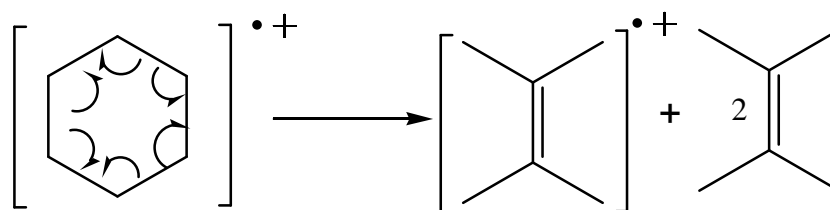
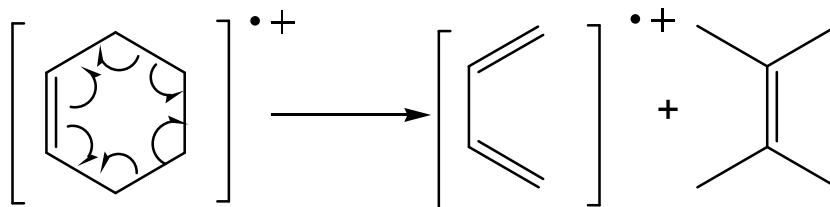


## 2 ROTTURA DEL LEGAME CARBONIO-X



I sostituenti pesanti tendono a essere respinti più facilmente

## 3 ROTTURA DEL CONCERTATA



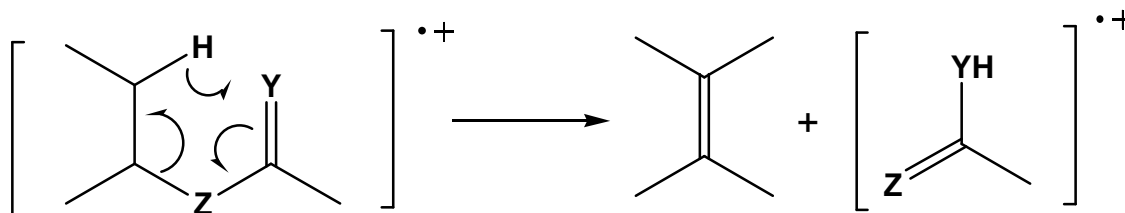
## 6 PROCESSI DI RIASSESTAMENTO

Sono processi che vengono introdotti per spiegare la formazione di frammenti derivanti non solo dalla semplice rottura di uno o più legami.

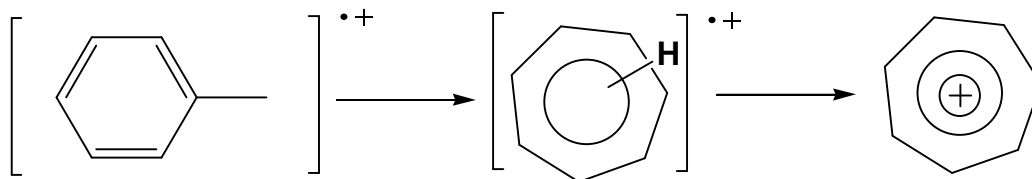
Il più frequente di questi processi è quello che si riferisce alla migrazione di un atomo di H a una parte all'altra della molecola.

Il riassetamento più comune va sotto il nome di riassetamento di **Mc Lafferty** e coinvolge un sistema di elettroni  $\pi$  ed uno stato di transizione a 6 termini.

Questo riassetamento è comune a tutti i gruppi funzionali insaturi (olefine chetoni esteri amidi.....etc.) che possono stericamente assumere la struttura richiesta dallo stato di transizione.



Un altro tipo di riassetamento è quello che coinvolge uno shift 1,2 di un gruppo R che porta alla formazione di un catione più stabile, il più frequentemente incontrato è quello che dal radicale catione benzilico porta allo ione tropylio, stabilizzato per aromaticità.



## **7. PICCHI METASTABILI**

---

A volte in uno spettro di massa possono comparire picchi larghi e di debole intensità, tali picchi vengono definiti picchi metastabili e non sono associabili ad un frammento reale.

Derivano dall'osservazione della massa di un frammento che ha subito un processo di frammentazione durante la fase di accelerazione. Ne consegue che il frammento in questione ha iniziato la fase di accelerazione con una massa  $m_1$  e da un certo punto in poi ha proseguito con una massa diversa  $m_2$ .

La velocità che ha quindi acquisito non condurrà né a  $m_1$  né a  $m_2$  ma ad una massa fittizia  $m^*$  (o massa del picco metastabile).

Si risale tuttavia ad  $m_2$  ed  $m_1$  attraverso la seguente equazione:

$$m^* = [(m_2)^2/m_1]$$

L'individuazione dei picchi metastabili viene utilizzata unicamente allo scopo di verificare e dimostrare i processi di frammentazione e riassetamento.