

# TEMA 12

## ELUCIDACIÓN ESTRUCTURAL POR ESPECTROMETRÍA DE MASAS

### Contenidos

- 12.1. Análisis del espectro de masas (págs. 499-503)
- 12.2. Sustancias con función C-Z. Fragmentación  $\alpha$  (págs. 504-545)
  - 12.2.1. Alcoholes y éteres
  - 12.2.2. Tioles y tioéteres
  - 12.2.2. Aminas
  - 12.2.3. Derivados halogenados
- 12.3. Sustancias con función C=Z (pág. 565)
- 12.4. Fragmentación en  $\beta$  y de orden superior (págs. 565-568)
  - 12.4.1. Fragmentación  $\beta$
  - 12.4.2. Transposición de Mc Lafferty
  - 12.4.3. Fragmentación gamma
- 12.5. Aldehídos y cetonas (págs. 568-583)
  - 12.5.1. Aldehídos alifáticos
  - 12.5.2. Cetonas alifáticas y alicíclicas
- 12.6. Ácidos carboxílicos y derivados (págs. 583-604)
  - 12.6.1. Ácidos carboxílicos
  - 12.6.2. Anhídridos
  - 12.6.3. Ésteres
  - 12.6.4. Amidas
  - 12.6.5. Nitrilos
  - 12.6.6. Nitrocompuestos
- 12.7. Hidrocarburos saturados (págs. 623-629)
  - 12.7.1. Alcanos lineales
  - 12.7.2. Alcanos ramificados
- 12.8. Alquenos (págs. 631-636)

12.9. Alquinos (págs. 636-637)

12.10. Compuestos aromáticos (págs. 637-661)

12.10.1. Hidrocarburos aromáticos

12.10.2. Fenoles y éteres aromáticos

12.10.3. Aminas aromáticas

12.10.4. Derivados halogenados aromáticos

12.10.5. Compuestos carbonílicos aromáticos

12.10.6. Nitrocompuestos aromáticos

## Planteamiento del Tema

Identificar moléculas sencillas a partir de su espectro de masas puede resultar más fácil que de espectros de otro tipo. A medida que aumenta su complejidad (muchas veces en función del peso molecular), el espectro de masas se hace más complicado. No obstante, la operación más sencilla que puede realizarse al examinar un espectro de masas es un análisis aritmético de éste. El aspecto general puede proporcionar datos importantes, como existencia de halógenos, azufre o nitrógeno. En general, un análisis preliminar del espectro de masas puede dar una rápida información sobre peso molecular, presencia de determinados elementos por observación de perfiles isotópicos, presencia o ausencia de nitrógeno, presencia de oxígeno, etc. Todo ello se recoge en el primer apartado de este tema.

En los siguientes apartados, se procede al análisis sistemático de espectros de masas y racionalización de los principales mecanismos de fragmentación representativos de los diferentes grupos funcionales.

La función C-Z está presente en numerosos compuestos orgánicos, como alcoholes, éteres, aminas y derivados halogenados. La fragmentación más característica de este grupo de compuestos es la denominada fragmentación alfa, que consiste en la rotura homolítica de los enlaces en alfa respecto del grupo funcional.

Otra función presente en muchos compuestos orgánicos es la C=Z. Ejemplos son los aldehídos, cetonas, ésteres, ácidos carboxílicos, amidas, etc. En estos compuestos también es muy importante la fragmentación alfa, con la

que el estudiante estará ya familiarizado; pero además aparecen otras importantes como la fragmentación beta, transposición de Mc. Lafferty (fragmentación beta con transposición de hidrógeno) y fragmentación gamma. Aunque no poseen la función C=Z se han incluido en este apartado los nitrilos y nitrocompuestos.

A continuación serán objeto de estudio los hidrocarburos (alcanos, alquenos y alquinos). Nuevamente, aquí se indican los mecanismos de fragmentación más relevantes objeto de estudio.

Se acaba el tema dedicando un apartado a los mecanismos de fragmentación más relevantes en los compuestos aromáticos.

Finalmente, una vez estudiadas todas las técnicas espectroscópicas objeto de este curso, el estudiante encontrará en las páginas 677-699 una serie de problemas integrados, es decir, que contienen la información que proporcionan todos los espectros (IR, EM,  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}$ -RMN). Se recomienda encarecidamente a los alumnos que traten de resolver dichos problemas, pues así aprenderán a hacer uso de la complementariedad de las diferentes técnicas. Las soluciones a dichos problemas se encuentran en la página 699. Se recomienda, asimismo, que traten de resolver los problemas sin consultar la solución de éstos.

Además de los resultados de aprendizaje generales que se persiguen con el estudio de este Bloque Temático, los resultados de aprendizaje asociados a este Tema son:

- Aprender a obtener una primera información del espectro de masas por análisis aritmético de éste y observación de características significativas (ion molecular, picos isotópicos, pérdida de fragmentos neutros pequeños, etc).
- Conocer los principales tipos de fragmentaciones representativas de los diferentes grupos funcionales.
- Racionalizar los principales mecanismos de fragmentación por análisis detallado de los iones presentes en el espectro.
- Contrastar la información suministrada por el espectro con la obtenida por las técnicas de IR y RMN.