

Universidad Nacional Autónoma de México



Química Orgánica IV (1606)

Laboratorio

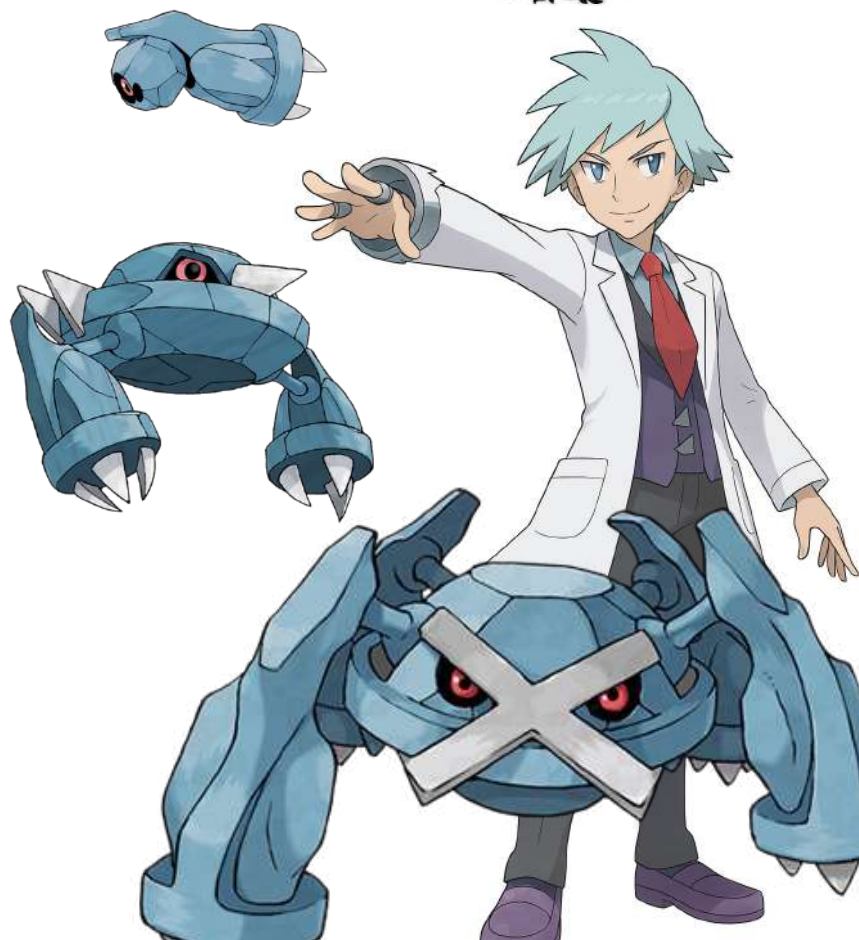
Semestre 2026 - 2

M. en C. Arturo García Zavala

Taller

Espectrometría de masas

6/04/2026

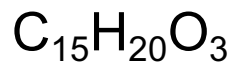


Técnica de **caracterización**

Caracterizar: Determinación sistemática de las propiedades físicas, químicas y estructurales que permiten identificar y confirmar la naturaleza de un compuesto de interés.

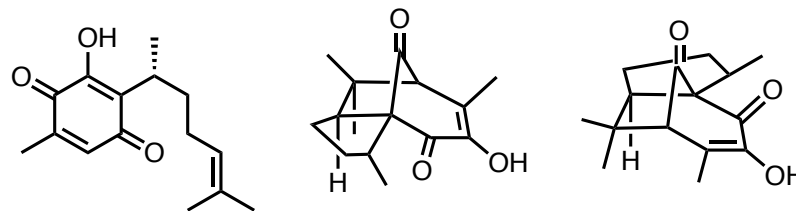
Constitución

Cantidad y tipos de átomos presentes en una molécula



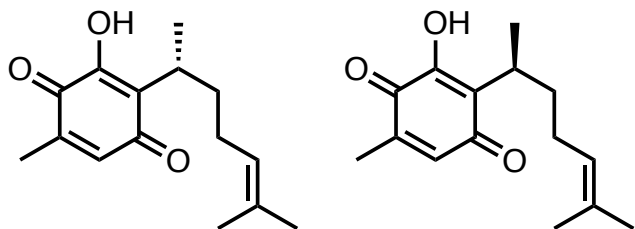
Conectividad

Diversas maneras de unir los átomos



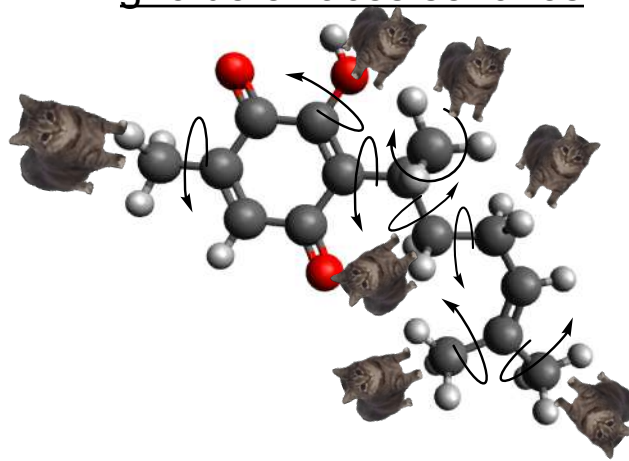
Configuración

Surge como la modificación de la disposición de átomos en el espacio que requiere ruptura y formación de enlaces



Conformación

Surge como la modificación de la disposición de átomos en el espacio por el giro de enlaces sencillos



Ahora:

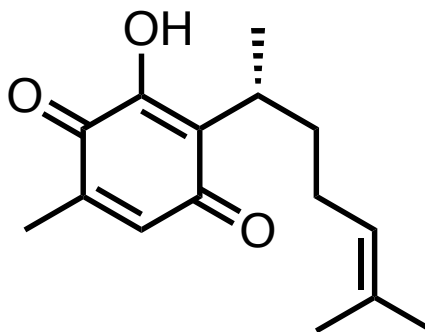
Antes:

- Análisis elemental
 - Punto de fusión/ebullición
- Análisis elemental
 - Punto de fusión/ebullición
 - Espectro de IR
 - Espectros de RMN-¹H , RMN-¹³C
 - Espectros UV-Vis
 - Espectros de masas
 - Difracción de rayos X



Leopoldo Río de la Loza Guillén
(1807-1876)

- Primer análisis elemental en México (1852)



Perezona

Primer metabolito
aislado en América en
estado cristalino



Acuortia mexicana

Zur Reaktionsweise des Pentaphenyl-phosphors und einiger Derivate

Von *Georg Wittig* und *Georg Geissler*

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen)

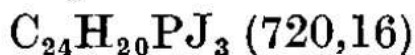
(Eingelaufen am 20. Januar 1953)

(Mit 5 Figuren im Text)



Jodierung des Pentaphenyl-phosphors

Eine Lösung von 2,5 mMol Pentaphenyl-phosphor in 50 ccm Benzol wurde mit einer Lösung von Jod in Benzol titriert, bis die Tüpfelprobe mit Kaliumjodid-Stärke-Papier freies Jod anzeigte; dabei wurden 5 mMol Jod verbraucht. Das ausgefallene Tetraphenyl-phosphonium-trijodid bildete nach dem Umkristallisieren aus Brombenzol braune, glänzende Blättchen vom Schmp. 244—246°. Ausbeute 88,9% d. Th. Es schmolz ohne Depression bei der Mischprobe mit dem aus Tetraphenyl-phosphonium-jodid und Jod bereiteten Präparat.



| | | | | |
|------|---------|--------|--------|---------|
| Ber. | C 40,03 | H 2,80 | P 4,30 | J 52,88 |
| Gef. | » 40,22 | » 2,87 | » 4,58 | » 52,78 |

Punto de fusión

Análisis elemental

Actualmente

con un rendimiento del 97%. El producto final se presentó como un sólido naranja. **Punto de fusión:** (106.5 – 108.1) °C. **Análisis elemental:** Calculado. C₂₄H₂₇NO₄Sn (%): C, 56.28; H, 5.31; N, 2.73 Encontrado (%): C, 56.325; H, 5.125; N, 2.825 **RMN-¹H** (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 9.48 (s, 1H, H_e, ³J(¹¹⁹Sn-¹H_e) = 24 Hz), 7.59 (d, J = 9.4 Hz, 1H, H_b), 7.48 (dd, J = 8.1, 0.8 Hz, 1H, H_f), 7.39 (d, J = 8.9 Hz, 1H, H_d), 7.21 (ddd, J = 8.1, 7.1, 1.0 Hz, 1H, H_h), 6.85 (dd, J = 8.1, 0.7 Hz, 1H, H_i), 6.73 (ddd, J = 8.1, 7.1, 1.0 Hz, 1H, H_g), 6.66 (d, J = 8.9 Hz, 1H, H_c), 6.19 (d, J = 9.4 Hz, 1H, H_a), 1.69 – 1.47 (m, 8H, H-α, H-β), 1.33 (sext, J = 7.4 Hz, 4H, H-γ), 0.85 (t, J = 7.3 Hz, 6H, H-δ). **RMN-¹³C** (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 172.92 (C-7), 160.43 (C-1), 159.70 (C-16), 156.99 (C-9), 155.05 (C-10), 144.29 (C-3), 134.80 (C-6), 131.98 (C-11), 130.93 (C-14), 119.93 (C-5), 118.86 (C-15), 117.06 (C-13), 115.83 (C-12), 110.60 (C-2), 108.43 (C-4), 106.91 (C-8), 27.06 (C-α), 26.72 (C-β), 22.40 (C-γ), 13.68 (C-δ). **RMN-¹¹⁹Sn** (150 MHz, CDCl₃) δ (ppm): -185.94 **E.UV-Vis:** (CHCl₃) λ_{max} = 466 nm, ε = 7,218 L mol⁻¹ cm⁻¹ (n → π*). **E.F:** (CHCl₃) λ_{exc.} = 420 nm, λ_{max} = 595.5 nm **EMAR (ESI) (m/z):** C₂₄H₂₈NO₄Sn [M⁺ + H]⁺: Experimental: 514.1035 Calculado: 514.1040 (Error: -0.97 ppm). **EMBR (ES-API) (m/z):** Calculado: C₂₄H₂₇N₁O₄Sn [M]⁺ 513.1, encontrado: C₂₄H₂₇N₁O₄SnNa [M+Na]⁺ 536.2, C₂₄H₂₈N₁O₄Sn [M+H]⁺ 514.2, C₁₆H₁₀N₁O₄Sn [M+H-(n-Bu)₂]⁺ 400.0

Espectrometría de masas

Técnica instrumental que **ioniza** las moléculas de una muestra, **separa** los iones generados en función de su relación masa/carga (m/z) mediante campos eléctricos y/o magnéticos, y **detecta** su intensidad para obtener información sobre la composición, estructura y masa molecular del analito.

NO
es espectroscópica

No hay
interacción de
radiación
electromagnética

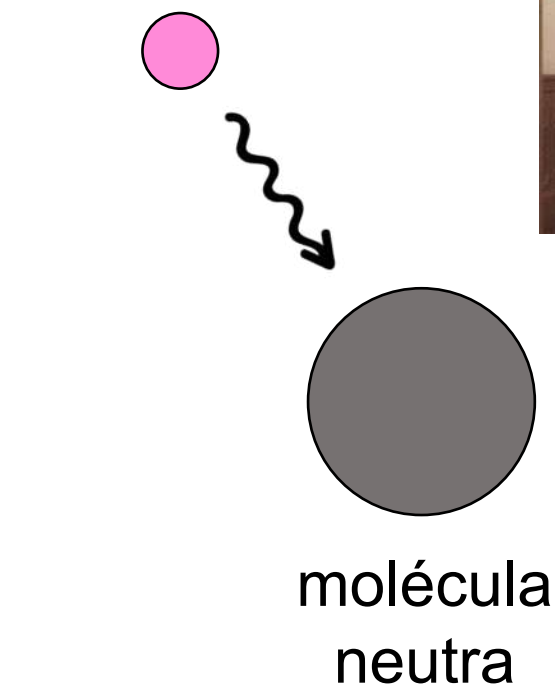


Equipos de la
USAII

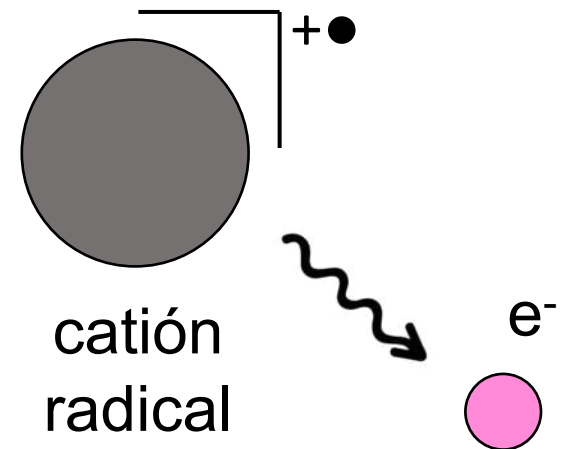
Fundamento

Ionización de moléculas por impacto con electrones de alta energía

electrón de alta energía



$\approx 70 \text{ eV}$



El proceso de adquisición consta de “4” pasos

Ionización

- Convertir moléculas neutras en **iones**.
- Se forman iones positivos ($M^{+\bullet}$)



Aceleración

- Los iones son **acelerados por un campo eléctrico (y magnético)**.



Deflexión

- Un **campo magnético** desvía los iones según su relación masa/carga (m/z).



Detección

- Los iones llegan al **detector**, que registra su intensidad.
- Se genera un **espectro de masas** (intensidad vs. m/z).
- Cada pico representa un **ión distinto**.



El proceso de adquisición consta de “4” pasos

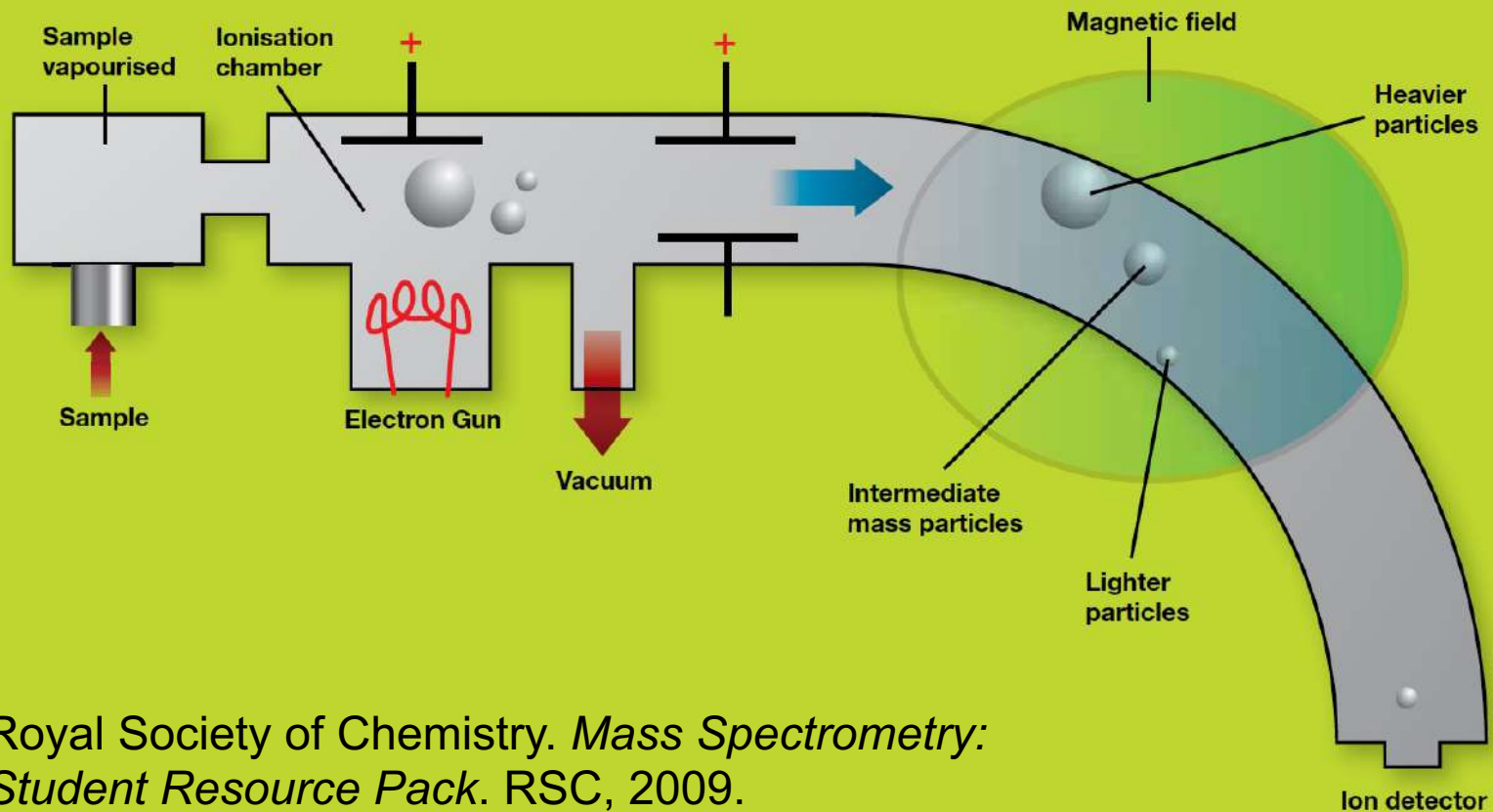
Vaporisation

Ionisation

Acceleration

Deflection

Detection



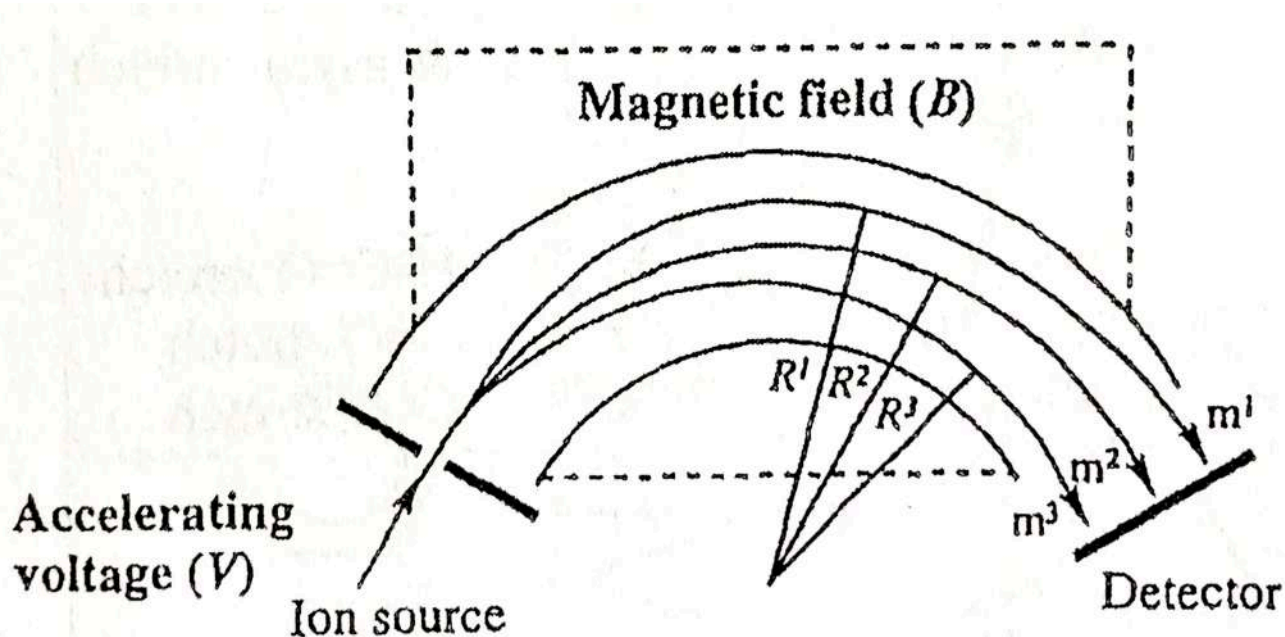
Royal Society of Chemistry. *Mass Spectrometry: Student Resource Pack*. RSC, 2009.

Deflexión

Los iones acelerados son deflectados por un campo magnético

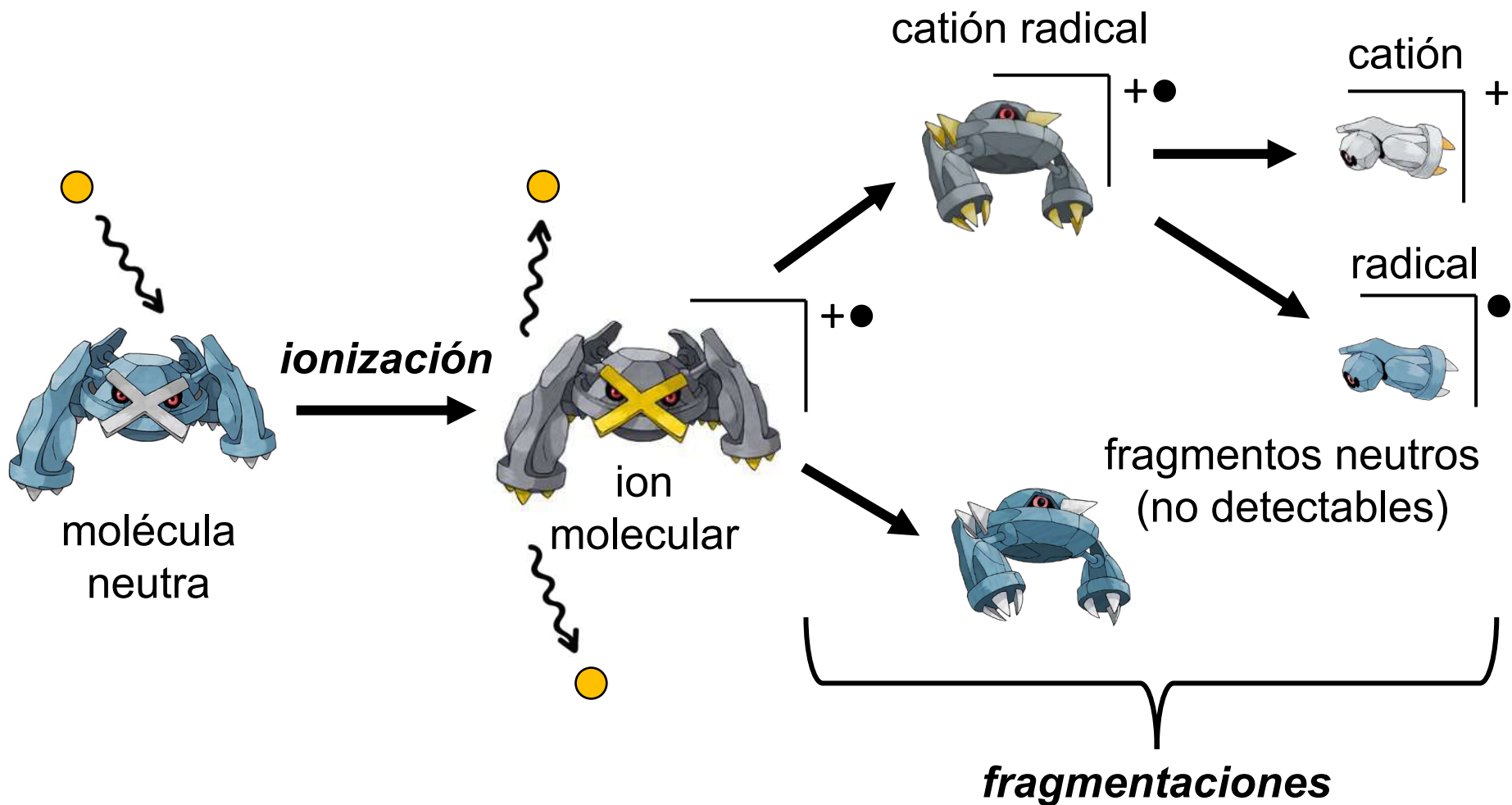
$$\frac{m}{z} = \frac{B^2 R^2}{2V}$$

m = masa del ion z = carga del ion
 B = campo magnético aplicado
 R = radio del arco de deflexión
 V = voltaje aplicado



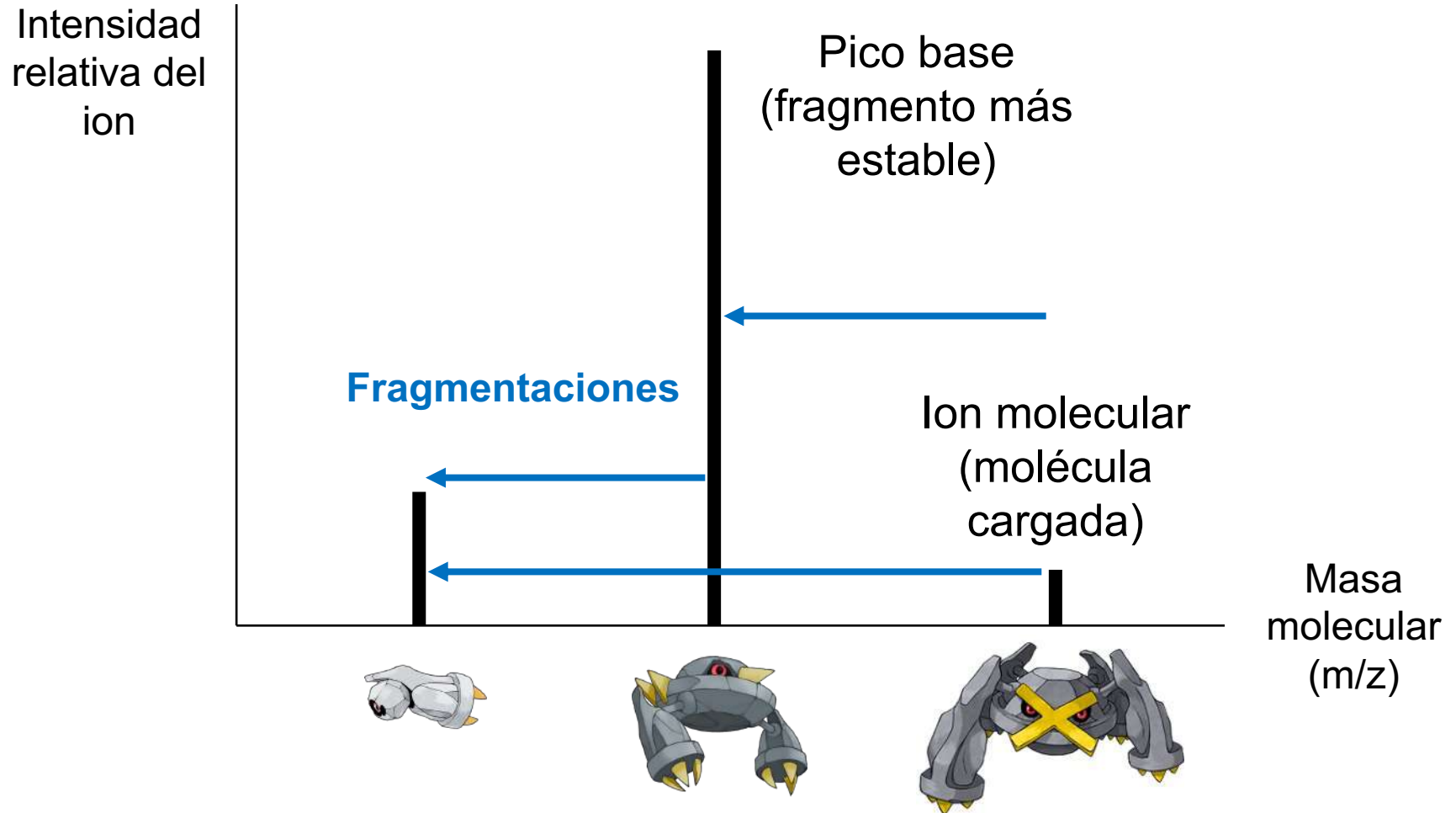
Fragmentaciones

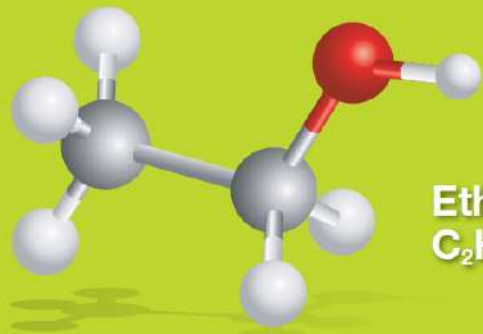
Ionización y posibles secuencias de fragmentación



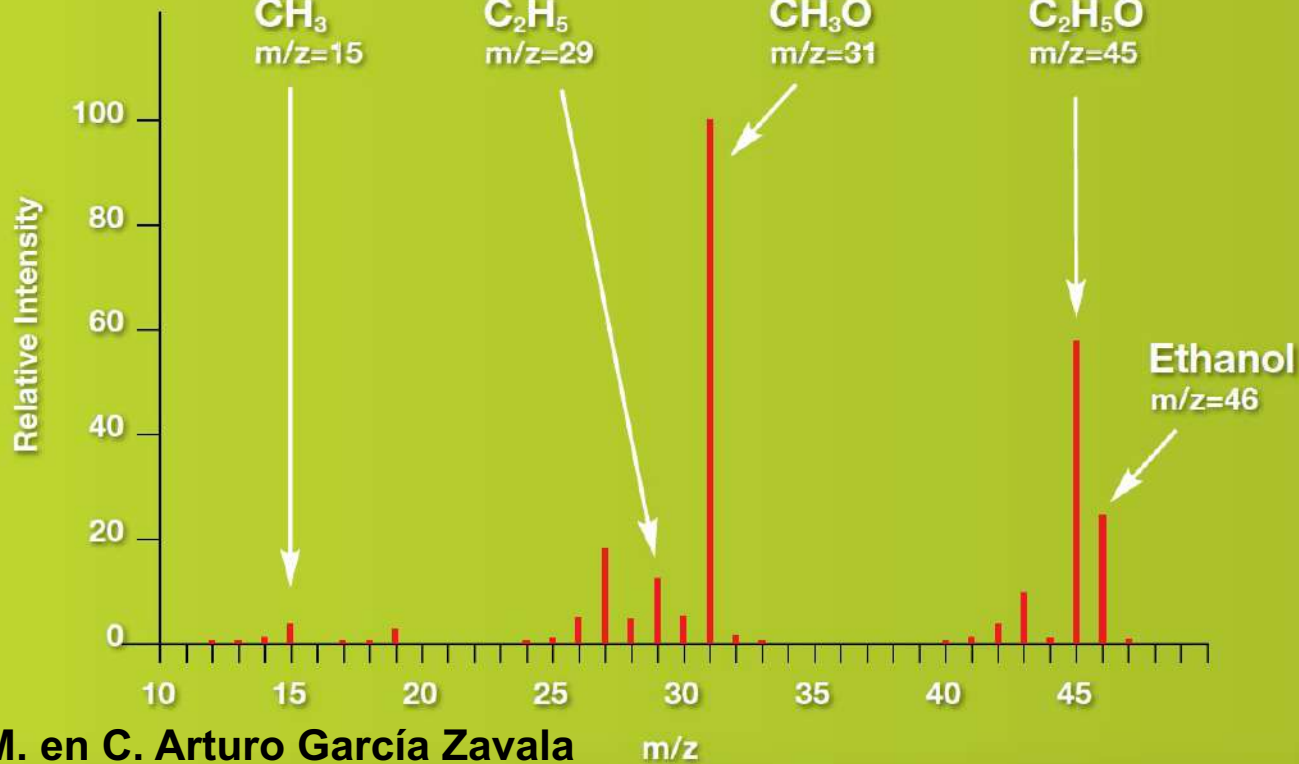
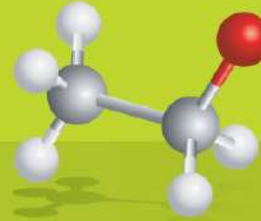
Fundamento

Representación de un espectro de masas

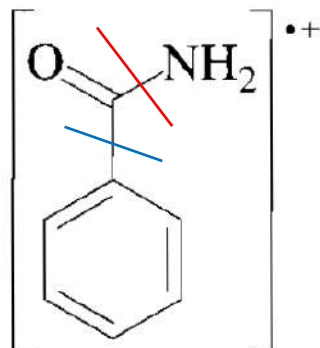
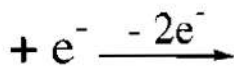
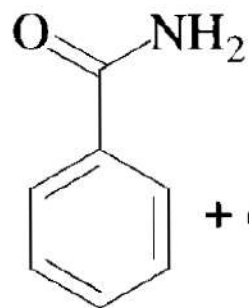




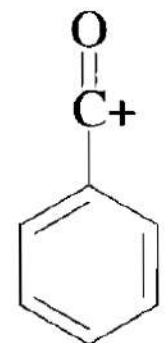
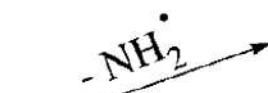
Ionisation and fragmentation



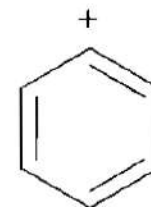
Benzamide
 C_7H_7NO
 Mol. Wt.: 121



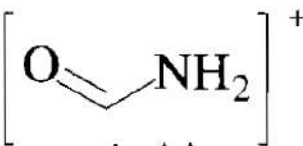
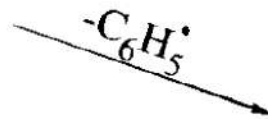
$M^{\bullet+} m/z 121$



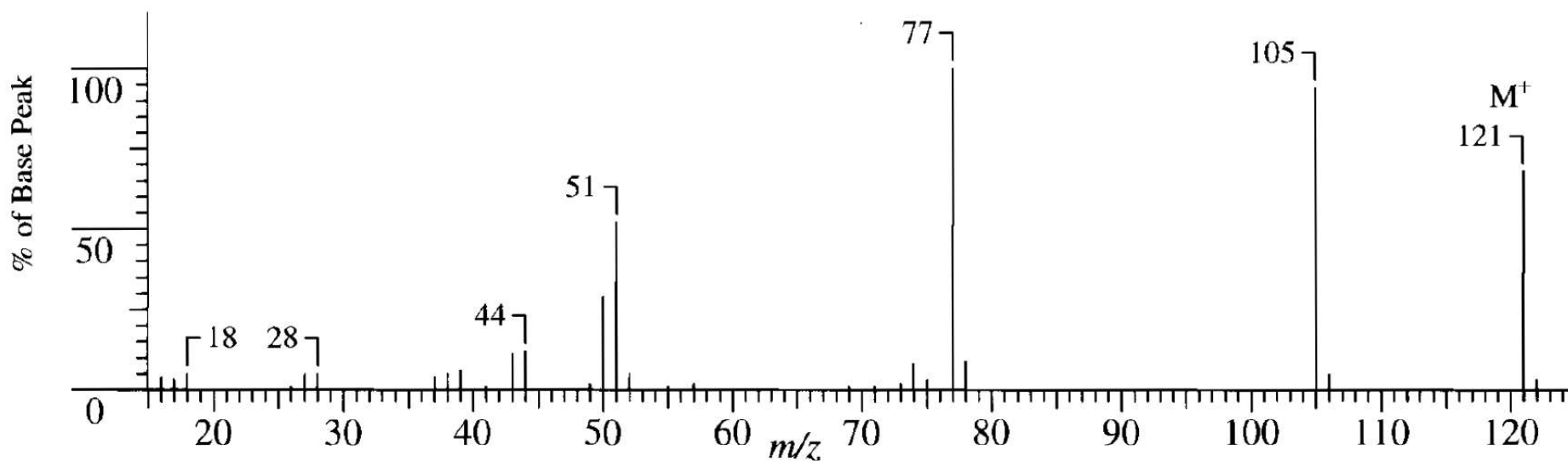
$m/z 105$


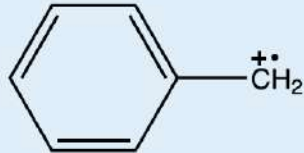

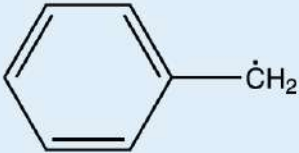
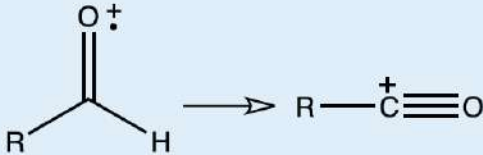


$m/z 77$



$m/z 44$



| COMMONLY LOST FRAGMENTS | | COMMON STABLE IONS | |
|-------------------------|---|--------------------|---|
| m-15 | $\cdot\text{CH}_3$ | m/z = 43 | $\text{H}_3\text{C}\overset{+\cdot}{\text{C}}\equiv\text{O}$ |
| m-17 | $\cdot\text{OH}$ | m/z = 77 |  |
| m-26 | $\cdot\text{C}\equiv\text{N}$ | m/z = 91 |  |
| m-28 | $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ | m/z = 91 |  |
| m-29 | $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3$ | | |
| m-29 | $\cdot\text{CHO}$ | | |
| m-31 | $\cdot\text{OCH}_3$ | | |
| m-35 | $\cdot\text{Cl}$ | | |
| m-43 | $\text{H}_3\text{C}\overset{\cdot}{\text{C}}=\text{O}$ | | |
| m-45 | $\cdot\text{OCH}_2\text{CH}_3$ | | |
| m-91 |  | m/z = m-1 |  |

Royal Society of Chemistry.
*Mass Spectrometry: Student
 Resource Pack.* RSC, 2009.

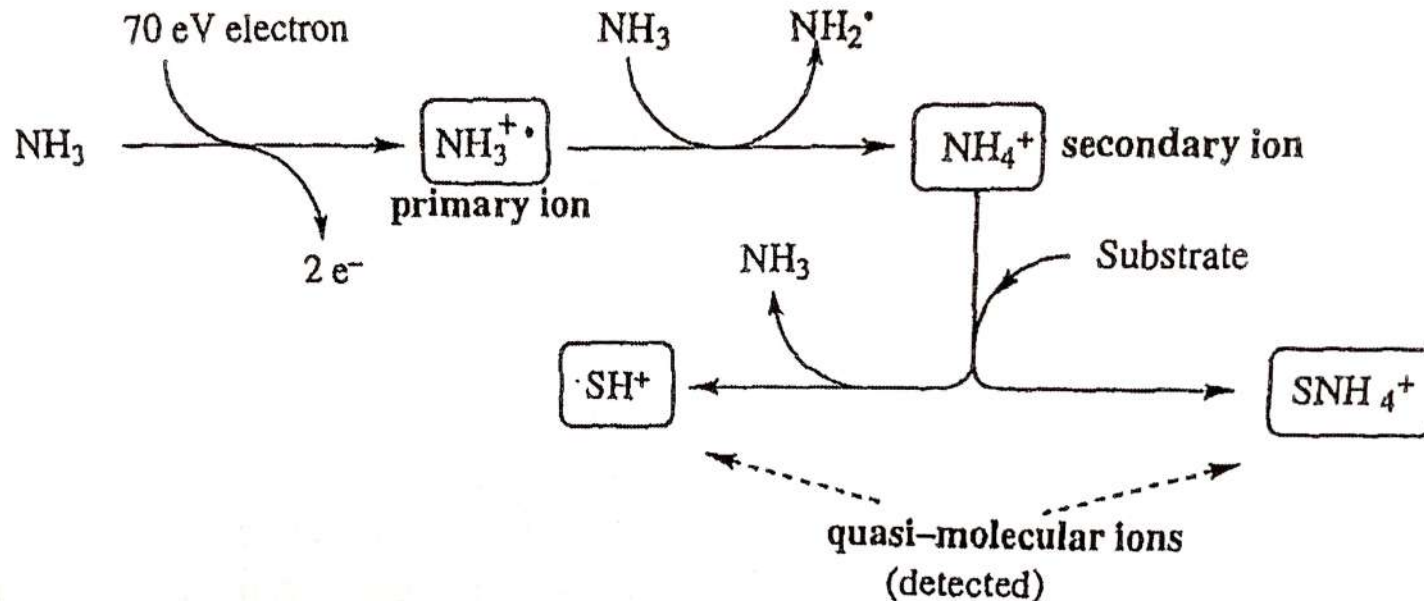
Otros métodos de ionización

Impacto electrónico (IE o *EI*)



$\approx 70 \text{ eV}$

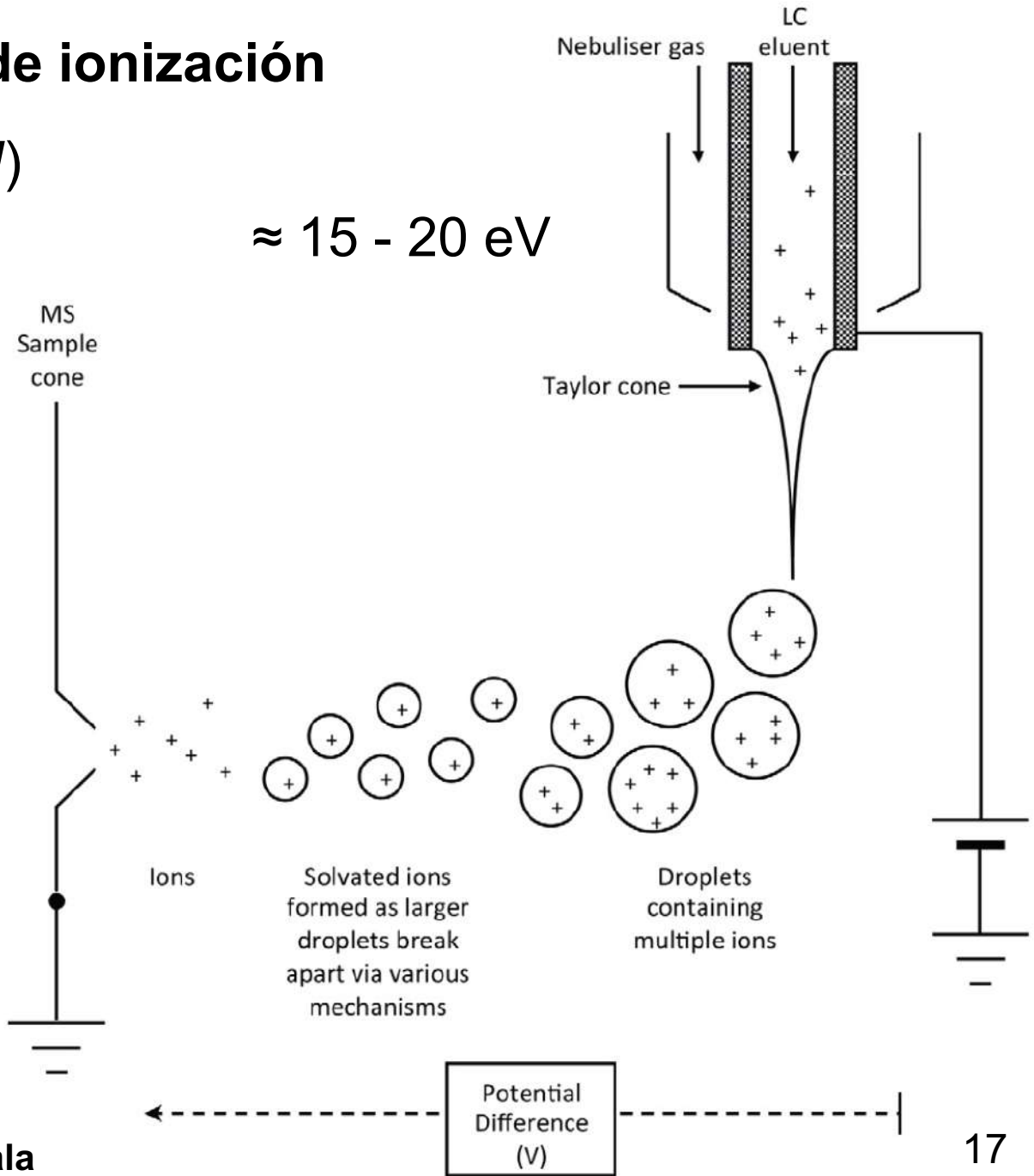
Ionización química (IQ o *CI*)



Otros métodos de ionización

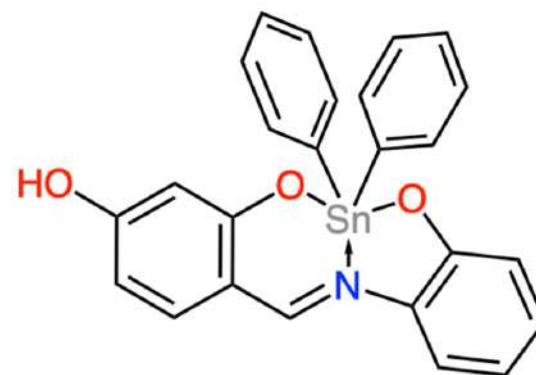
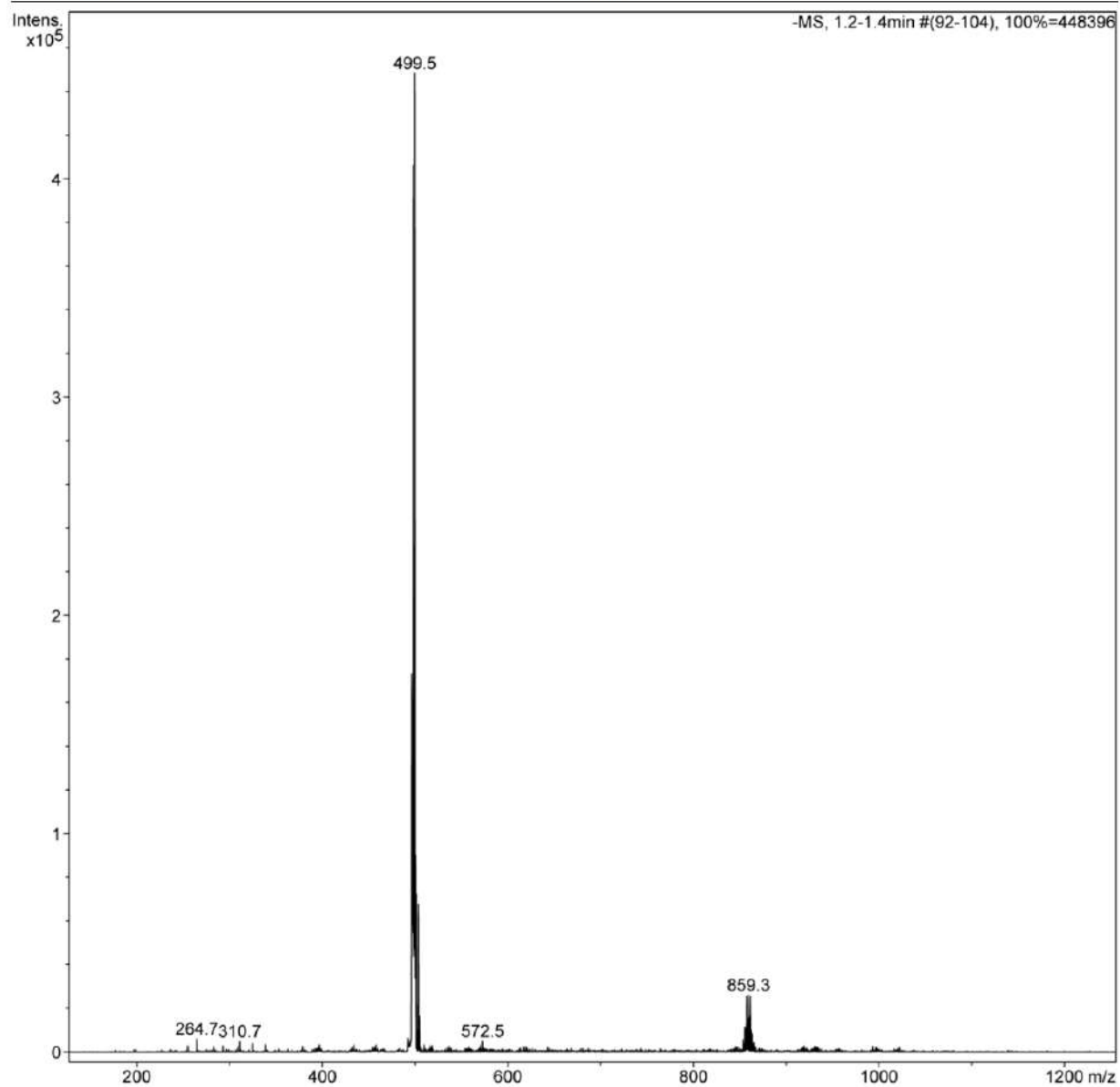
Electrospray (*ESI*)

$\approx 15 - 20 \text{ eV}$



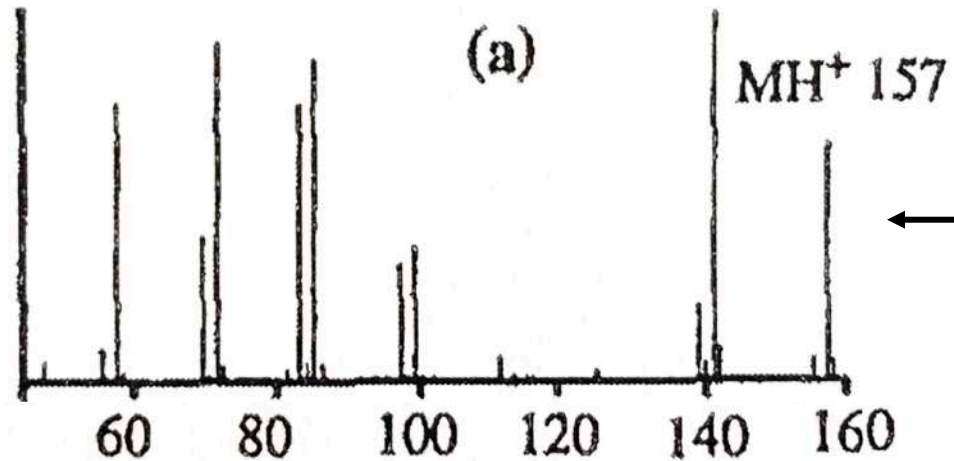
Acquisition Parameter

| | | | | | |
|-------------------|-------------|--------------|-----------|--------------------------|----------|
| Ion Source Type | ESI | Ion Polarity | PNegative | Alternating Ion Polarity | off |
| Mass Range Mode | Std/Normal | Scan Begin | 100 m/z | Scan End | 1200 m/z |
| Capillary Exit | 124.8 Volt | Skim 1 | 40.0 Volt | Trap Drive | 65.4 |
| Accumulation Time | 973 μ s | Averages | 5 Spectra | Auto MS/MS | off |

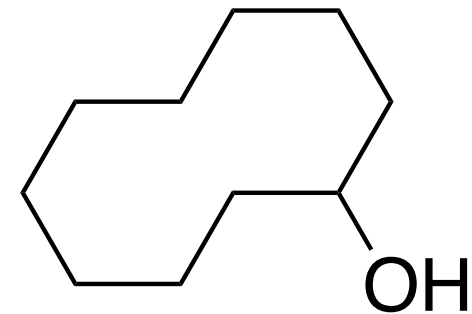


masa molar = 500

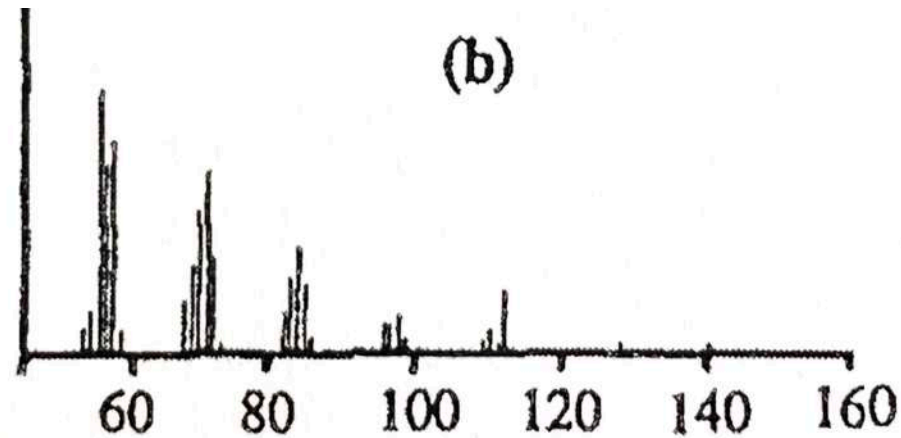
Espectro de masas del ciclodecanol



← Ionización química (NH₃)



masa molar = 156



Vías de fragmentación

Fragmentación de cationes-radicales



Vía homolítica o heterolítica



Genera cationes y radicales

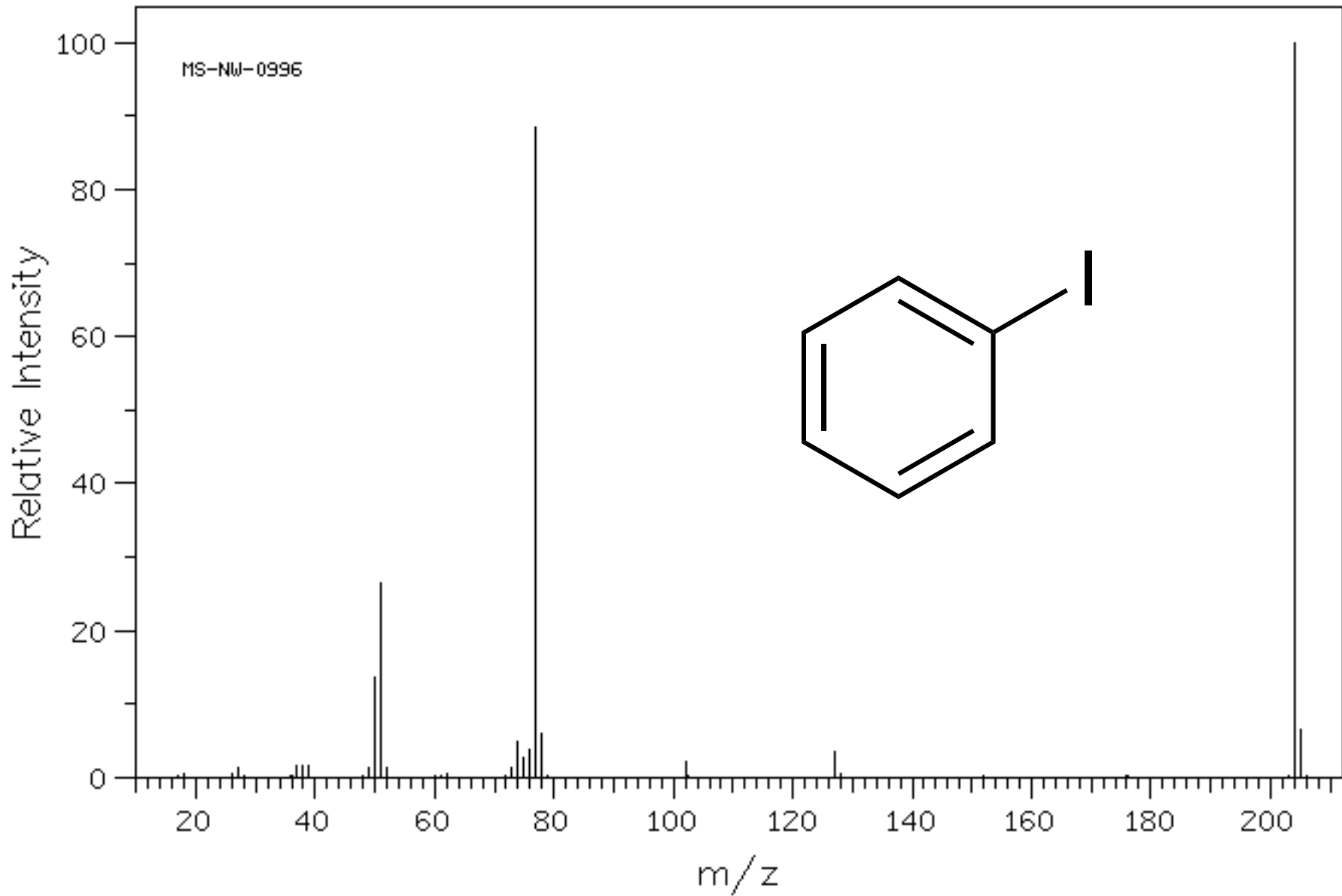
Fragmentación de cationes

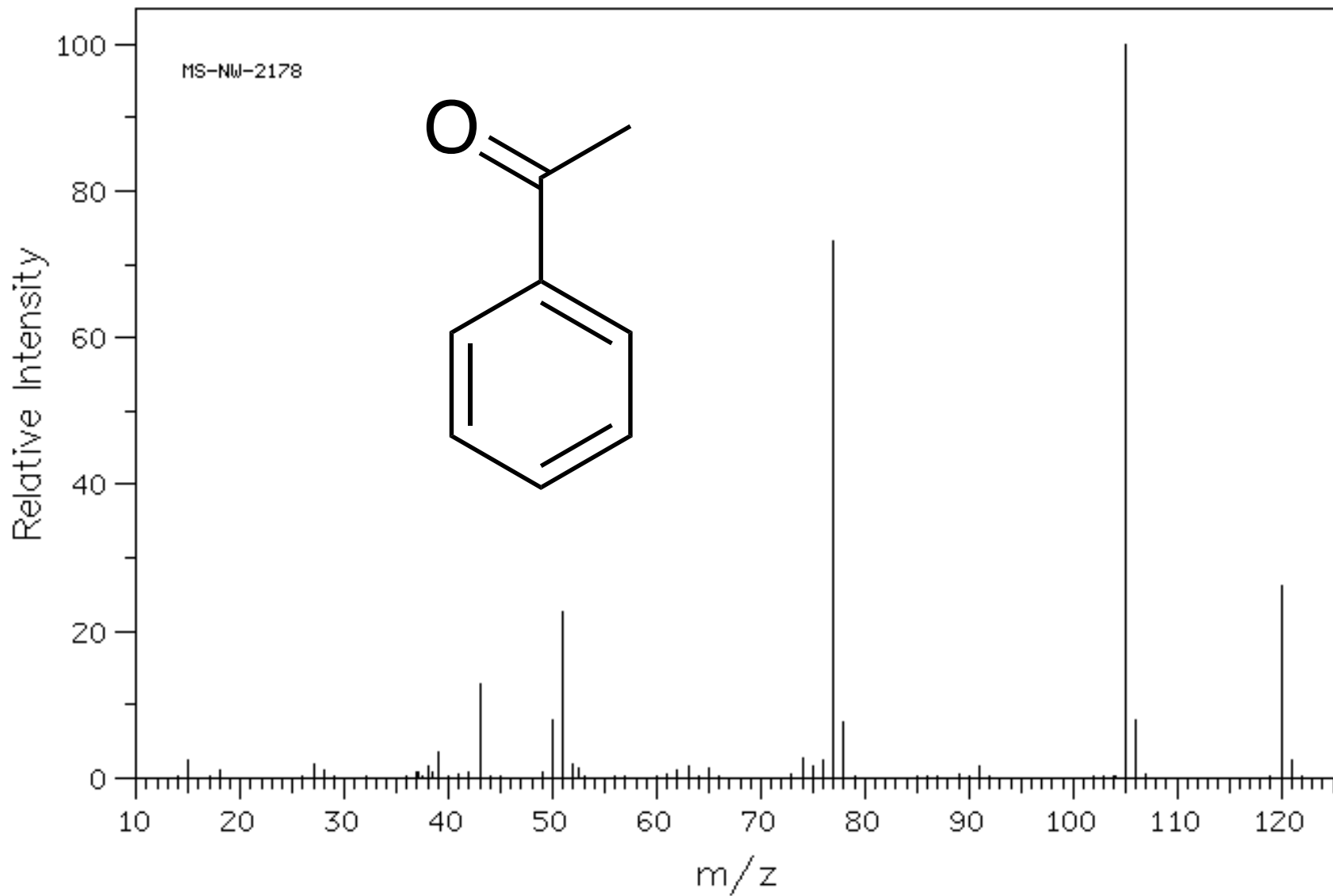



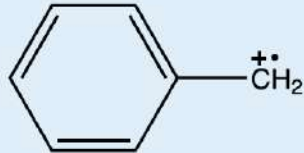
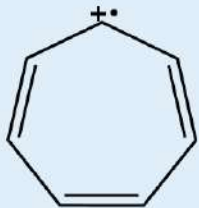
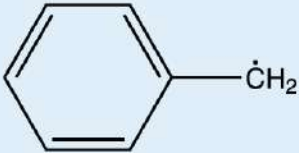
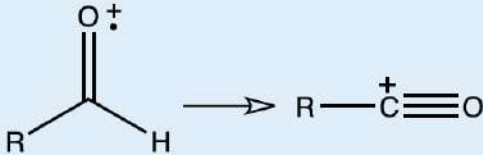
Vía heterolítica



Genera cationes y especies neutras





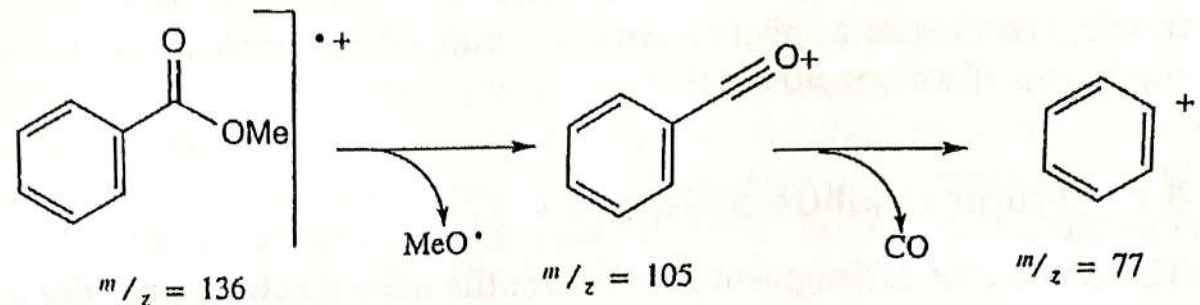
| COMMONLY LOST FRAGMENTS | | COMMON STABLE IONS | |
|-------------------------|---|--------------------|---|
| m-15 | $\cdot\text{CH}_3$ | m/z = 43 | $\text{H}_3\text{C}\overset{+\cdot}{\text{C}}\equiv\text{O}$ |
| m-17 | $\cdot\text{OH}$ | m/z = 77 |  |
| m-26 | $\cdot\text{C}\equiv\text{N}$ | m/z = 91 |  |
| m-28 | $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ | m/z = 91 |  |
| m-29 | $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3$ | | |
| m-29 | $\cdot\text{CHO}$ | | |
| m-31 | $\cdot\text{OCH}_3$ | | |
| m-35 | $\cdot\text{Cl}$ | | |
| m-43 | $\text{H}_3\text{C}\overset{\cdot}{\text{C}}\equiv\text{O}$ | | |
| m-45 | $\cdot\text{OCH}_2\text{CH}_3$ | | |
| m-91 |  | m/z = m-1 |  |

Royal Society of Chemistry.
*Mass Spectrometry: Student
 Resource Pack.* RSC, 2009.

Regla de Stephenson-Audier

La carga se queda en el fragmento más estable

Note that one-bond-cleavage of an even molecular weight precursor leads to an odd molecular weight fragment. The charge is associated with the fragment with the better resonance stabilization.



Conversely, two-bond-cleavage of an even molecular weight precursor leads to even molecular weight fragments.

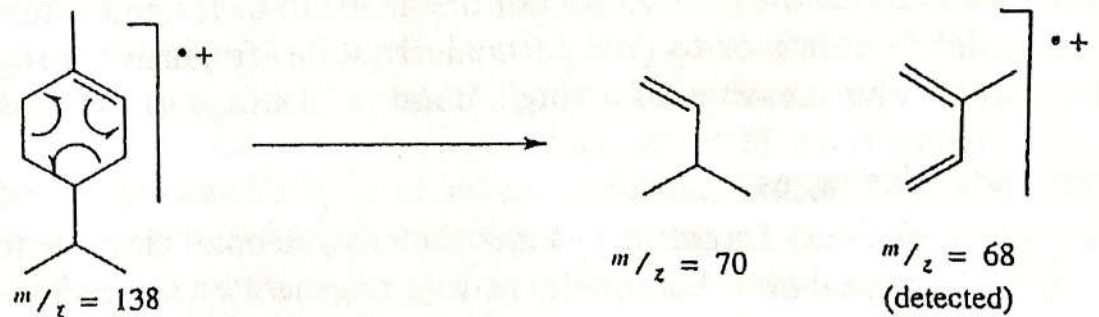
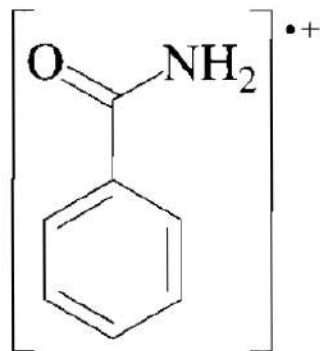
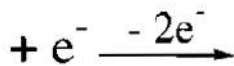
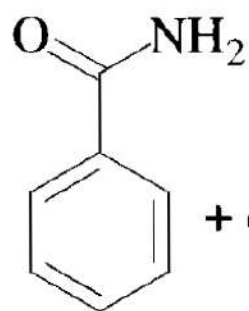


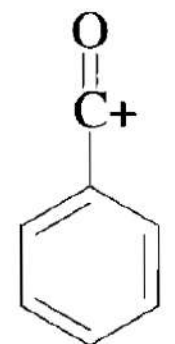
Fig. 6.21 The Stephenson–Audier rule predicts that the charge resides on the fragment with the lowest ionization potential.

Regla de Stephenson-Audier

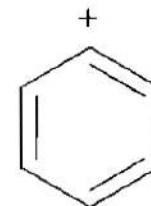
Benzamide
 C_7H_7NO
Mol. Wt.: 121



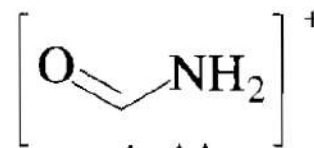
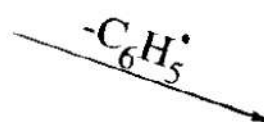
$M^{\bullet+} m/z 121$



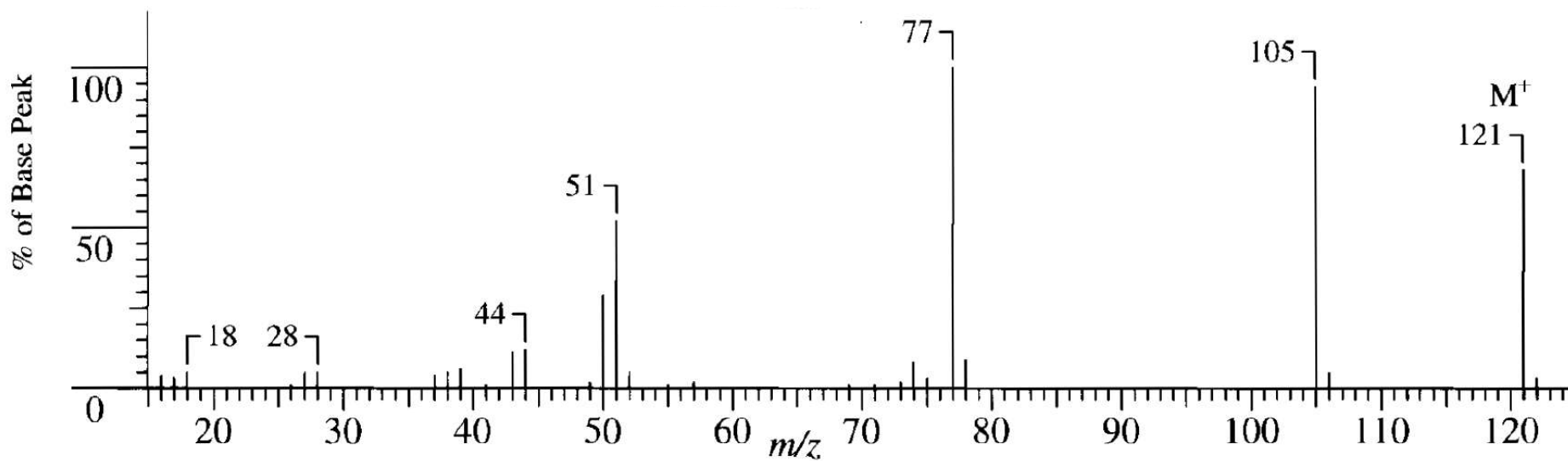
$m/z 105$



$m/z 77$



$m/z 44$



Patrones isotópicos

$^{35}\text{Cl} : ^{37}\text{Cl} \quad 3 : 1$

$^{79}\text{Br} : ^{81}\text{Br} \quad 1 : 1$

Cl

Cl₂

Cl₃

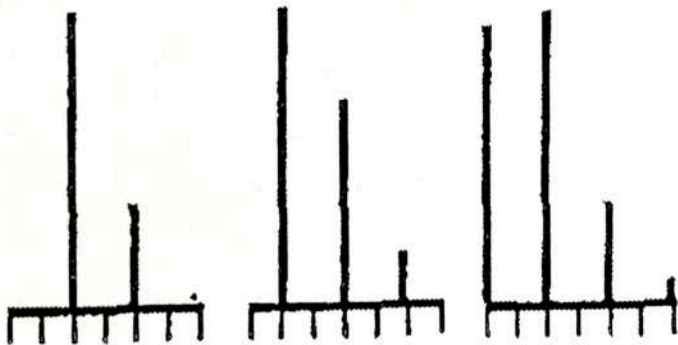


Fig. 6.19 Isotope patterns of Cl, Cl₂, Cl₃ species.

Br

Br₂

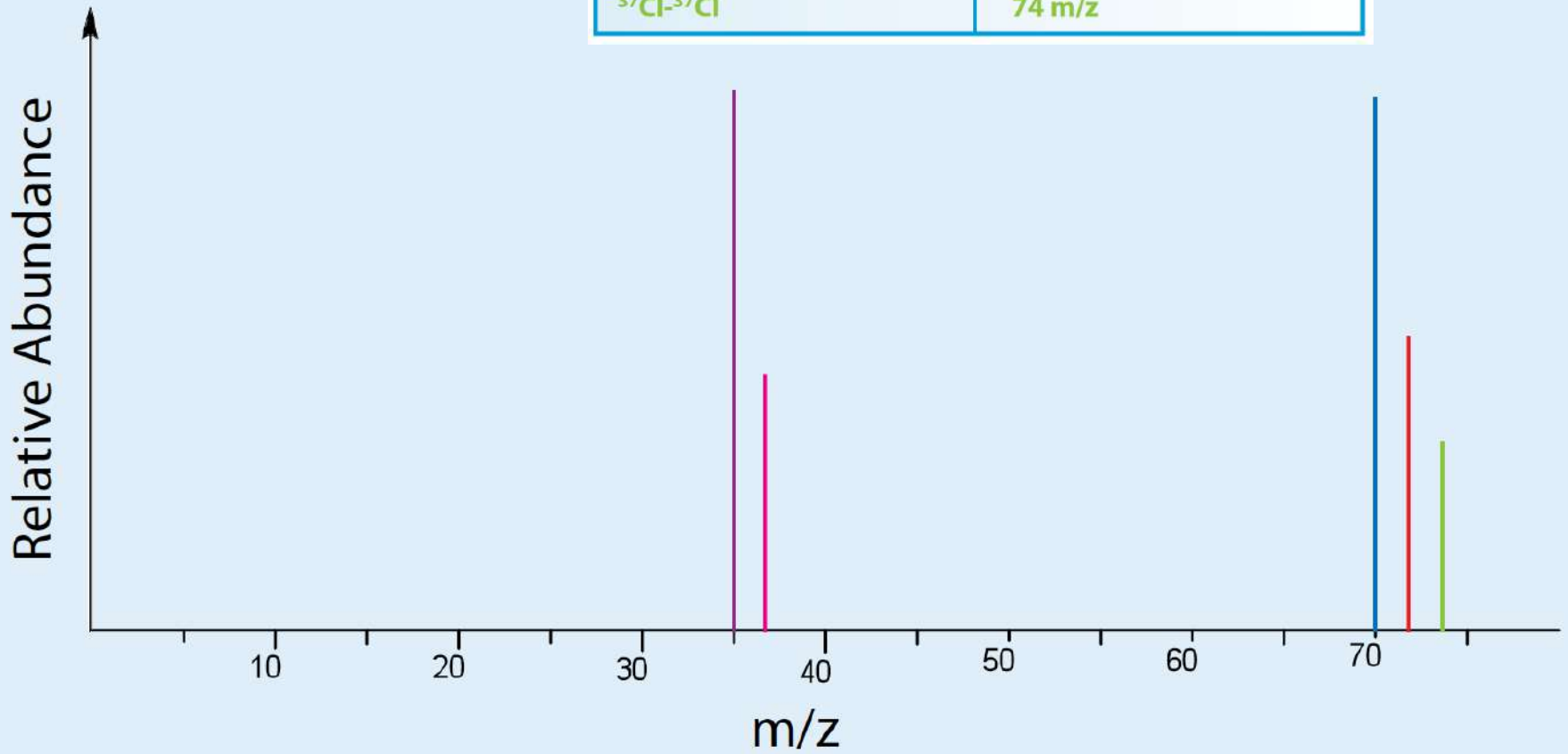
Br₃



Fig. 6.18 Isotope patterns of Br, Br₂, Br₃ species.

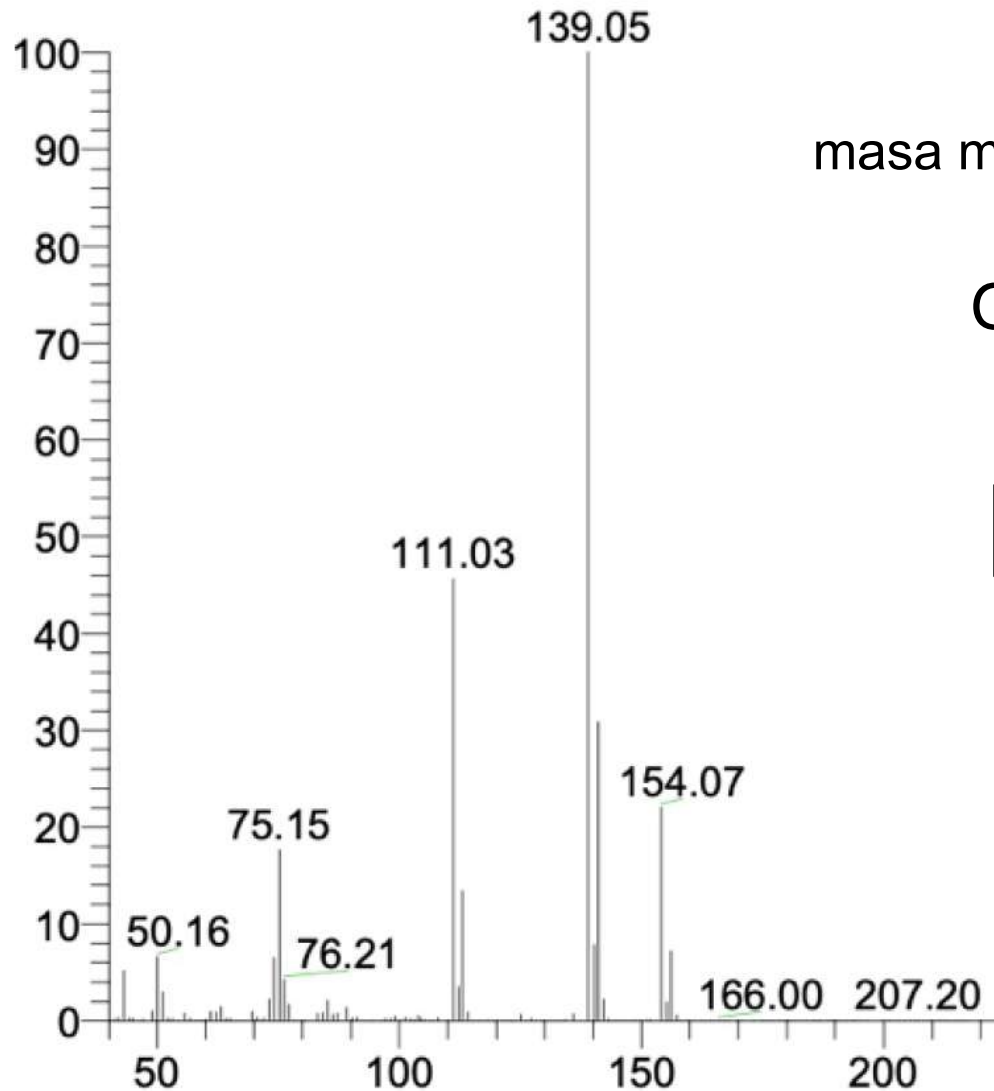
Patrones isotópicos

| ISOTOPE | OBSERVED MASS |
|---------------------------------|---------------|
| ^{35}Cl | 35 m/z |
| ^{37}Cl | 37 m/z |
| $^{35}\text{Cl}-^{35}\text{Cl}$ | 70 m/z |
| $^{35}\text{Cl}-^{37}\text{Cl}$ | 72 m/z |
| $^{37}\text{Cl}-^{37}\text{Cl}$ | 74 m/z |

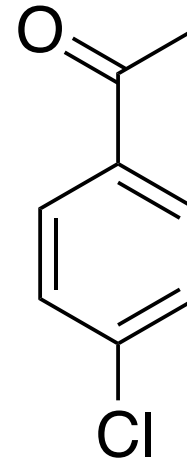


Espectro de masas de Cl_2

Ejemplos



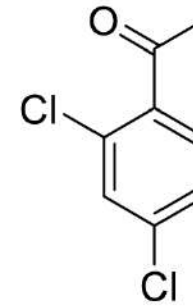
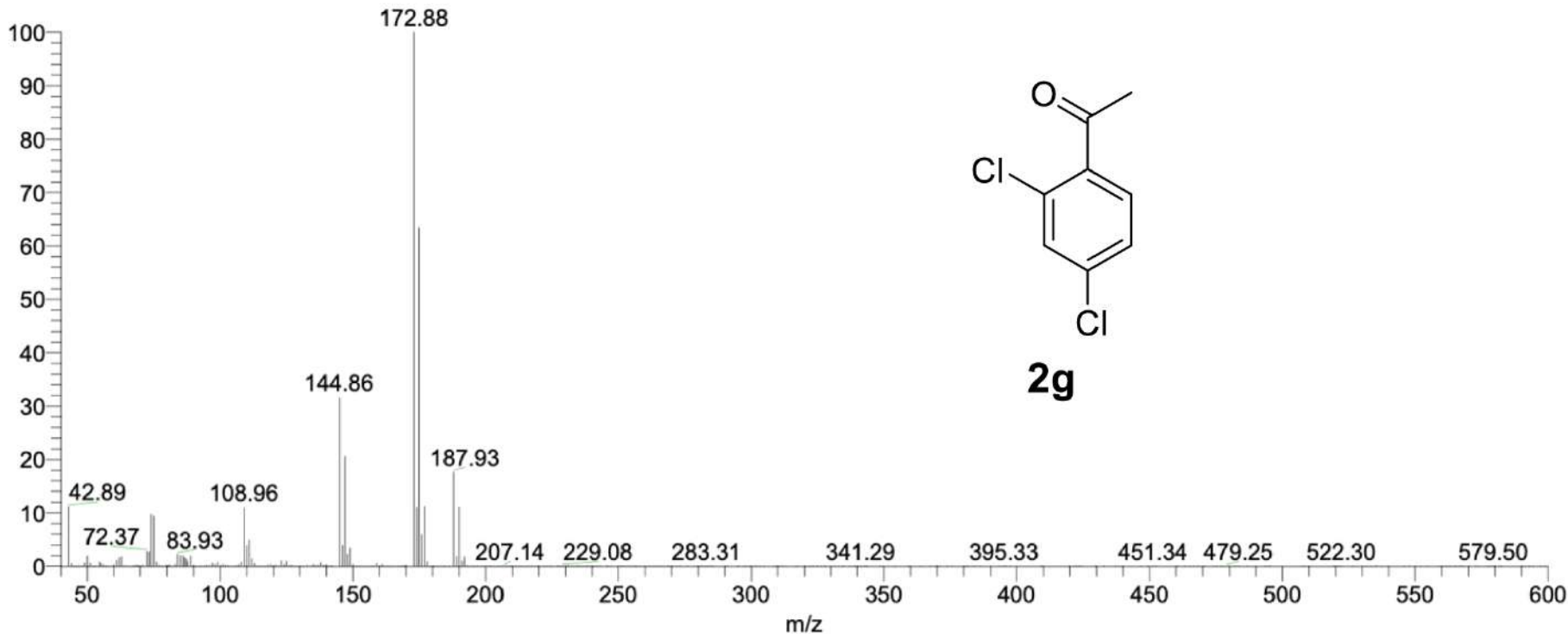
masa molar = 154.01



Ejemplos

Fragmentation pattern of compound **2g**

masa molar = 187.9



2g

Espectrometría de masas es una técnica destructiva

