

Bol. inst. quim. univ. nal. autón. Méx., XVII, págs. 202-206 (1965).

ESPECTROMETRIA DE MASAS. RELACION ENTRE LAS  
CONSTANTES  $\sigma$  DE HAMMETT Y LA FRAGMENTACION  
DE BENZOATOS DE METILO SUSTITUIDOS.

*J. L. Mateos y C. Pérez G.*

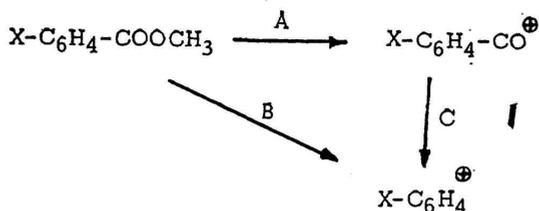
Contribución No. 213 del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Recibido, noviembre 23 de 1965.

Recientemente McLafferty realizó varios trabajos en espectrometría de masas tratando de relacionar la abundancia de fragmentación de una molécula con la naturaleza de sus sustituyentes (1). Posteriormente demostró que hay una relación lineal entre ciertas relaciones de fragmentación y las constantes  $\sigma$  de Hammett (2, 3) en acetofenonas y benzofenonas sustituidas. Buchs, al estudiar los espectros de masas de acetofenonas sustituidas encontró una relación lineal entre las constantes  $\sigma$  y los potenciales de ionización (4).

En este laboratorio se ha estudiado en el IR (6) y en el UV (7), el efecto en el benzoato de metilo de los sustituyentes en meta y para. No se encontró una relación lineal satisfactoria entre los distintos parámetros de reactividad utilizados y los valores de intensidad y posición de las distintas bandas estudiadas. Como continuación de estos estudios se ha determinado el comportamiento de estos compuestos en la espectrometría de masas.

La fragmentación principal de los benzoatos de metilo causada por el impacto electrónico es la siguiente:



en que la pérdida del grupo metoxilo origina el grupo acilo sustituido M-31 y la pérdida del grupo carbometoxi origina el ion fenilo M-59. Como se indica en las fórmulas, el ion M-59 puede originarse por el camino A-C o por el camino B.

La velocidad del proceso A-C y del proceso B estará influida por la estabilidad relativa que le confiere el sustituyente.

Cuando se hace reaccionar químicamente al grupo carbonilo de un benzoilo sustituido, es posible predecir la influencia de distintos sustituyentes en las posiciones meta o para. Esta influencia se puede calcular con las constantes  $\sigma$  de Hammett (8).

Se pensó que igualmente sería posible obtener cierta relación entre  $\sigma$  y la abundancia de fragmentación de los iones que se producen por el impacto electrónico.

Siguiendo el tratamiento originalmente propuesto por McLafferty (1) se graficó el  $\log Z/Z_0$  contra  $\sigma$ , siendo  $Z = 59/M$  para el compuesto sustituido y  $Z_0 = 59/M$  para el compuesto sin sustituyente.

Se obtiene una linealidad satisfactoria con siete de los compuestos estudiados. En el caso de los benzoatos de metilo sustituidos con halógenos se observaron desviaciones considerables, posiblemente debidas a descomposición térmica antes de entrar a la cámara de ionización. Los datos de abundancia relativa están dados en la tabla I y la gráfica obtenida, en la Fig. 1.

Se trató de aplicar el mismo tratamiento a las relaciones M 31/M 59, M-31/M, M-59/M, M-59/M-31, pero los resultados no fueron satisfactorios.

Como se observa en la Tabla I, la relación 59/M aumenta al aumentar el valor de  $\sigma$  del sustituyente, ya que entre más positiva es  $\sigma$ , el grupo atrae electrones más eficientemente y menor será la ca-

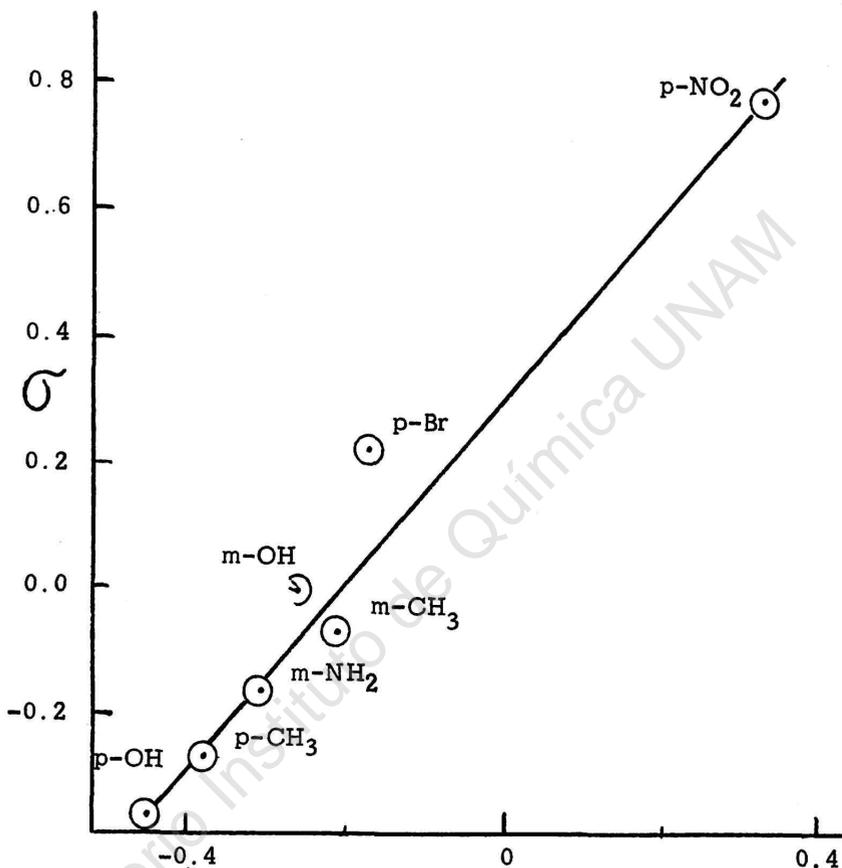


Fig. 1

pacidad para estabilizar la carga en el ion molecular. Por lo tanto se facilitará la ruptura entre el anillo aromático y el grupo carbonilo. Esto disminuye la vida media del ion molecular y por lo tanto aumenta la relación 59/M.

El hecho de obtener una relación lineal entre 59/M y  $\sigma$  implica que en el proceso de fragmentación debe predominar la ruptura por el camino B con una contribución mínima de la ruta A-C. Igualmente, el paralelismo encontrado implica que el efecto de los sus-

TABLA I

*Abundancia relativa de fragmentación en benzoatos de metilo sustituidos.*

<i>Sustituyente</i>	$\sigma$	$Z = 59/M$	$\log Z/Z_0$
p-OH	-0.357	0.0125	-0.445
p-OCH <sub>3</sub>	-0.268	0.01458	-0.378
m-NH <sub>2</sub>	-0.161	0.0171	-0.309
m-CH <sub>3</sub>	-0.069	0.0214	-0.211
m-OH	-0.002	0.02068	-0.227
p-Br	+0.232	0.0233	-0.175
m-NO <sub>2</sub>	+0.710	0.037	0.026
p-NO <sub>2</sub>	+0.778	0.0725	0.318

tituyentes en este tipo de compuestos es similar, tanto en las reacciones en solución como en procesos de impacto electrónico en fase vapor, en que los iones no se encuentran solvatados. La constante de reacción  $\rho$  es 0.67 en comparación con valores mayores encontrados en procesos en solución, lo cual nos indica una menor susceptibilidad del proceso al efecto de los sustituyentes.

#### Estudio de la fragmentación.

*p-CH<sub>3</sub>O*. Se observan los siguientes fragmentos: M, M-31, M-59, M-74 correspondiendo a C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O y M77 para C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> originado de M-59 por pérdida de CH<sub>2</sub>O (9).

*p-OH* y *m-OH*. El ion molecular es poco estable, observándose con mayor estabilidad M-1, M-31 (100), M-59 y M65 correspondiente al catión ciclopentadienilo por pérdida de CO de M-59.

*m-NH<sub>2</sub>*. El ion molecular es el más abundante, M-31, M-59 y M65 (ion ciclopentadienilo) por pérdida de HCN de M-59.

*m-CH<sub>3</sub>*. Se observa el ion molecular con abundancia relativa de 33, M-31 (100%), M-59 (56%) y M 65 por pérdida de acetileno de M-59.

*m-NO<sub>2</sub>* y *p-NO<sub>2</sub>*. M, M-31, de M-59 de muy baja intensidad, M-30 por eliminación de NO, M135 por eliminación de NO<sub>2</sub> de M,

M104 por eliminación de  $\text{NO}_2$  de M-31, M92 correspondiente a  $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}$  y M50 que corresponde a  $\text{C}_4\text{H}_2$ , probablemente diacetileno.

Los benzoatos de metilo utilizados fueron muestras puras preparadas anteriormente (6). Los espectros se obtuvieron utilizando 75 eV en la cámara de ionización, corriente de emisión de 80  $\mu\text{A}$ , temperatura del horno 280° y temperatura de filamento 220°.

NOTA. Agradecemos al Dr. F. W. McLafferty la comunicación de sus resultados antes de ser publicados.

### ABSTRACT

The principal fragmentations of interest are those that result in demethoxylation products (substituted benzoyl fragments), and decarbomethoxylation products (substituted benzene fragments). A Hammett plot of the log of the relative abundance ratio,  $(Z/Z_0)$ , versus  $\sigma$  affords a linear relationship from which only halogen appears to deviate significantly. The fact that  $\rho = + 0.67$  indicates only a minor susceptibility of the fragmentation process to substituent effects compared to analogous reaction processes forming carbonium ion fragments in solution.

### BIBLIOGRAFIA

1. F. W. McLafferty, *Anal. Chem.*, 31 477 (1959).
2. F. W. McLafferty, 150th Meeting of the American Chemical Society, N. J. September 1965.
3. M. M. Bursey y F. W. McLafferty, comunicación personal.
4. A. Buchs, G. P. Rosetti y B. P. Susz, *Helv. Chim. Acta*, 47, 1563 (1964).
6. J. L. Mateos, R. Cetina, S. Meza y E. Olivera *J. Org. Chem.*, 26, 2494 (1961).
7. J. L. Mateos y R. Cetina, este *Boletín*, XV, 41 (1963).
8. S. Cohen, A. Streitwieser y R. W. Taft, *Progress in Physical Organic Chemistry*, Interscience Publishers, N. Y. 1964.
9. H. Budzikiewicz, C. Djerassi y D. H. Williams, *Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds*, Holden Day Inc., San Francisco, 1964.