

## RELACION LINEAL DE ENERGÍAS LIBRES EN LA FRAGMENTACION DE BENZAMIDAS SUSTITUIDAS\*

*R. Cetina y S. Meza.*

Contribución N° 265 del Instituto de Química.  
Recibido, junio 13, 1968.

El objeto de esta comunicación es presentar los primeros resultados obtenidos con espectrometría de masas relacionando la constante  $\sigma$  de Hammett del sustituyente con la abundancia relativa de uno de los fragmentos.

McLafferty,<sup>1, 2, 3</sup> ha demostrado que si las fragmentaciones que sufren los compuestos en un espectrógrafo de masas se tratan como reacciones que obedecen a cinéticas consecutivas y de competencia de primer orden, considerando como fundamentación estadística la teoría del cuasi equilibrio,<sup>4</sup> puede establecerse la relación lineal entre las constantes de sustituyente y una función de la abundancia de un fragmento preseleccionado apropiadamente.

Según las ecuaciones adecuadas de McLafferty,<sup>2</sup> puede escogerse el fragmento que reúna las condiciones en el esquema I.

A partir del ion molecular  $M^+$ , se pueden formar varios fragmentos en una sola etapa,  $A^+$ ,  $B^+$ , etc., con velocidades  $k_1$ ,  $k_2$ , etc. Estos, a su vez, sufren rupturas para dar origen a iones más pequeños.<sup>1</sup> La abundancia del fragmento  $A^+$  dependerá de la velocidad específica de reacción  $k_1$  con la que se forma, de la constante de velocidad  $k_{1n}$  con la cual se fragmenta y de  $k_r$  por pérdidas ocasionadas como consecuencia del mecanismo del espectrómetro de masas.

\*Presentado en el II Congreso de Química Pura y Aplicada, Guadalajara, Jal., abril de 1968.

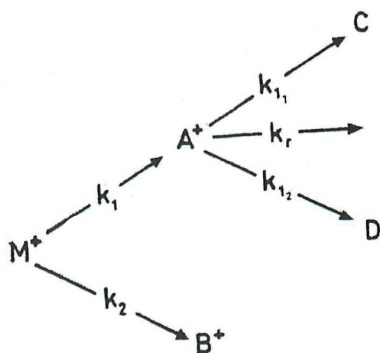


Fig. 1.—Resolución del pico  $m/e = 44$  en dos componentes.

Suponiendo que estas reacciones siguen cinética de primer orden, la expresión de la velocidad de formación de  $A^+$  sería:

$$\frac{d[A^+]}{dt} = k_1 [M^+] - \sum_n k_{1n} [A^+] - \sum_r k_r [A^+] \quad 1$$

En las cercanías del equilibrio<sup>4</sup>,  $\frac{d[A^+]}{dt}$

es prácticamente cero y (1) podría escribirse así:

$$k_1 [M^+] = \left( \sum_n k_{1n} + \sum_r k_r \right) \cdot [A^+] \quad 2$$

$k_{H^+} \quad I$

de donde puede deducirse

$$\frac{[A^+]}{[M^+]} = \frac{k_1}{\sum_n k_{1n} + \sum_r k_r} \quad 3$$

Con un razonamiento semejante puede llegarse a una relación del mismo tipo para un compuesto en el que se tenga un sustituyente extra, X:

$$\frac{[A_x^+]}{[M_x^+]} = \frac{k_{1x}}{\sum_n k_{1n} + \sum_r k_r} \quad 4$$

Dividiendo (4) entre (3) se obtiene

$$\frac{\frac{[A_x^+]}{[M_x^+]}}{\frac{[A_H^+]}{[M_H^+]}} = \frac{\frac{k_{1x}}{\sum_n k_{1n} + \sum_r k_r}}{\frac{k_{1H}}{\sum_n k_{1n} + \sum_r k_r}} \quad 5$$

Si en el espectrómetro de masas una serie de moléculas forma un ion común, su prevaencia o velocidad de desaparición dependerá de una cierta distribución energética intrínseca del fragmento y, para las mismas condiciones experimentales, su intensidad sólo dependerá de la facilidad con la que se forme a partir de los compuestos en estudio. De aquí que la presencia del fragmento tendrá una intensidad que solamente depende del sustituyente en un compuesto dado. En suma, el fragmento  $A^+$  tendrá una velocidad de fragmentación propia y, si se usan las mismas condiciones experimentales y el mismo aparato, la expresión

$$\sum_n k_{1n} + \sum_r k_r$$

denominador de las fracciones como las del segundo miembro de la ecuación (4) tendrá el mismo valor para todos los compuestos que se estudien.

De aquí que (5) tome la forma

$$\frac{Z_x}{Z_H} = \frac{k_{1x}}{k_{1H}} \quad 6$$

para la cual

$$\frac{[A_H^+]}{[M_H^+]} = Z_H \quad \text{y} \quad \frac{A_x^+}{M_x^+} = Z_x \quad 7$$

Al desarrollar Eyring la teoría de las velocidades absolutas de reacción,<sup>5</sup> establece la ecuación

$$k = K \frac{k_B T}{h} \cdot K^\ddagger \quad 8$$

en la que  $k$ , es la constante de velocidad de reacción,  $K$  es el coeficiente de transmisión, generalmente considerada igual a la unidad;  $K_B$ , es la constante de Boltzmann;  $h$ , la constante de Planck;  $K^\ddagger$ , la constante de equilibrio que se establece entre los reactivos y el ente llamado complejo activado previo a la formación de productos.

Si  $k_H$  es la constante de velocidad de la reacción que sufre un compuesto aromático sin sustituyente y  $k_x$  la del compuesto con sustituyente en el núcleo aromático, pueden escribirse ecuaciones para cada  $K$ , semejantes a (8).

$$k_H = \frac{k_B T}{h} K_H^\ddagger \quad 9$$

$$k_x = \frac{k_B T}{h} K_x^\ddagger \quad 10$$

en las que  $K$  se ha considerado igual a la unidad y como todas las determinaciones se llevan a efecto en las mismas condiciones de temperatura,

$$\frac{k_x}{k_H} = \frac{K_x^*}{K_H^*} \quad 11$$

Tomando logaritmos naturales queda

$$\ln \frac{k_x}{k_H} = \ln K_x^* - \ln K_H^* \quad 12$$

de donde

$$\ln \frac{k_H^*}{k_x^*} = \frac{1}{RT} (RT \ln K_x^* - RT \ln K_H^*) \quad 13$$

De conformidad con la termodinámica clásica

$$\Delta G = -RT \ln K \quad 14$$

y la ecuación (13) puede afectar la forma

$$\ln \frac{k_H}{K_x} = \frac{1}{RT} (\Delta G_H^* - \Delta G_x^*) \quad 15$$

o también

$$\log \frac{k_x}{k_H} = \frac{\Delta G_H^* - \Delta G_x^*}{2.303 RT} \quad 16$$

$$\log \frac{Z_x}{Z_H} = \log \frac{k_x}{k_H} = \frac{\Delta G_H^* - \Delta G_x^*}{2.303 RT} \quad 17$$

Las ecuaciones (11) y (17) hacen pensar en la relación lineal de las energías libres de fragmentación y en la correlación de

$$\log \frac{Z_x}{Z_H}$$

con la constante  $\sigma$  de Hammett.<sup>6</sup>



$$\log \frac{Z_x}{Z_H} = 0.5945 \sigma - 0.0093$$

$$x = 0.97$$

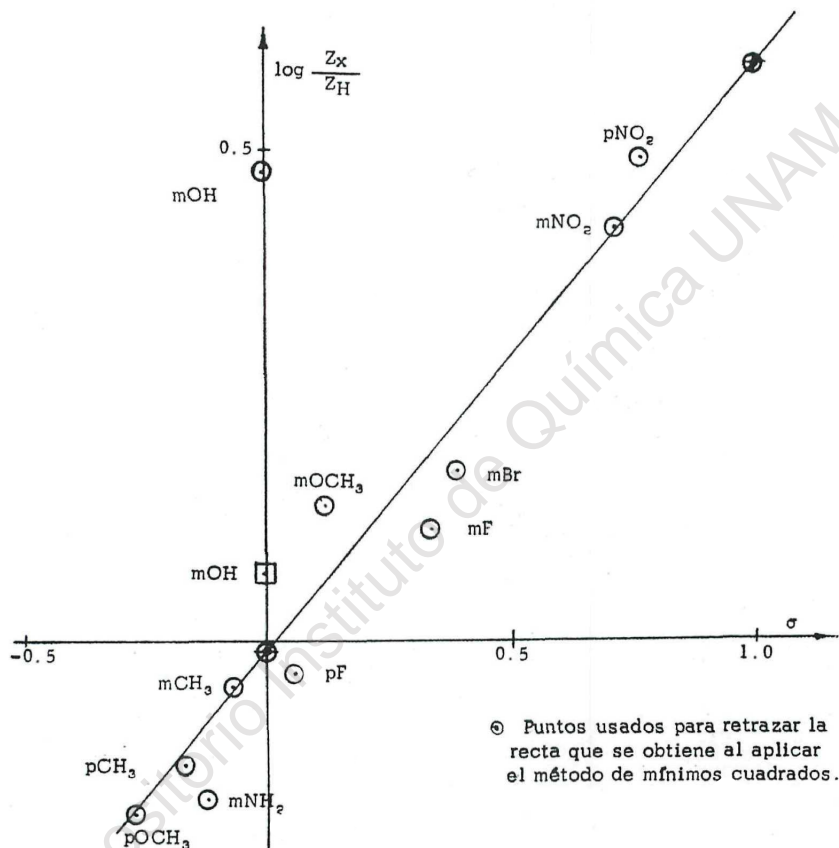


Fig. 2.—Recta calculada por el método de mínimos cuadrados incluyendo el punto □ que corresponde a mOH después de la corrección.

En la región de  $m/e = 44$  se obtuvieron dos picos (Fig. 1) cuya diferencia de masas se calculó dividiendo la resolución entre 4 (número de veces que cabe el ancho de uno de los picos entre su separación total). La resolución del aparato fue de 8650.

$$\frac{8650}{4} = 2162.5 \text{ (resolución por apertura de picos).}$$

$$\Delta M = \frac{44}{2162.5} = 0.02035$$

Si los iones correspondientes a estos dos picos son

$$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^+ \quad e/m = 44.05358$$

$$\text{y } \text{CONH}_2^+ \quad \frac{e/m = 44.03319}{\Delta e/m = 0.02039}$$

Valor que concuerda con el calculado.

La proporción de estos dos picos (Fig. 1) es de 40.7% de  $\text{CONH}_2$

Al calcular  $\frac{Z_x}{Z_H}$  incluyendo esta corrección se obtiene un valor de 1.218 en vez de 2.994. Su logaritmo es 0.0858 en lugar de 0.4763 que era el valor anómalo. Este nuevo valor sitúa al punto correspondiente al mOH en las cercanías de la recta. Esto indica también que, cuando menos en este fenol (el meta amido fenol), sí se forma un ion con relación  $m/e = 44$  (de abundancia considerable), además del ion  $\text{CONH}_2^+$ .

La tabla siguiente condensa los resultados obtenidos. Los valores de las constantes de sustituyente de Hammett se tomaron de las referencias 7 y 8.

SUSTITUYENTE	$\log \frac{Z_x}{Z_H}$	$\sigma$
H	0.0	0.0
mCH <sub>3</sub>	-0.0442	-0.069
pCH <sub>3</sub>	-0.1261	-0.170
mF	+0.1123	+0.337
pF	-0.0325	+0.062
mBr	+0.1732	+0.391
pOCH <sub>3</sub>	-0.1764	-0.268
mOCH <sub>3</sub>	+0.1351	+0.115
pNO <sub>2</sub>	+0.4912	+0.778
mNO <sub>2</sub>	+0.4205	+0.710
mOH (encontrado)	+0.4763	
mOH (corregido)	+0.0858	-0.002
mNH <sub>2</sub>	-0.1168	-0.161



Los espectros de masas se obtuvieron en un espectrómetro Hitachi Perkin-Elmer RMU-6D con corriente total de 80  $\mu\text{A}$  a 75 e. v y una presión de  $10^{-6}$  mm de Hg con una temperatura de  $165^\circ$  en el horno principal y  $235^\circ$  en la entrada a la cámara de ionización. Las benzamidas fueron muestras comerciales que se purificaron por los métodos habituales y su pureza se comprobó por rmn, punto de fusión y espectro de masas.

### RESUMEN

Con base en resultados analíticos se postula la existencia de una correlación entre los valores  $\sigma$  de Hammett y la abundancia de ciertos fragmentos producidos en los espectros de masas. Se presentan los datos obtenidos al estudiar los patrones de fragmentación de una serie de benzamidas sustituidas en *meta* y *para*. El único punto que queda notablemente fuera de la línea recta (en el caso de la *m*-hidroxibenzamida) se debe a la formación de otro fragmento que con  $m/e = 44$  hacía que el valor del fragmento  $[-\text{CONH}_2]^+ = 44$  diera un valor mucho más alto.

### ABSTRACT

The existence of a correlation of Hammett  $\sigma$  values with the abundance of a preselected mass spectral fragment has been justified on the basis of ordinary considerations. Supporting data gathered in studies of the fragmentation patterns of a series of *meta* and *para* substituted benzamides are presented. The only significant departure from the anticipated linear relation (the case of *m*-OH) seems to be the result of an "artifact" associated with the composition of the  $m/e = 44$  peak, previously assumed to correspond entirely to the  $[-\text{CONH}_2]^+$  fragment.

### BIBLIOGRAFIA

1. F. W. McLafferty, *Anal. Chem.*, **31**, 477 (1959).
2. M. M. Bursey y F. W. McLafferty, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 529 (1966).
3. M. M. Bursey y F. W. McLafferty, *Ibid.*, **89**, 1, (1967).
4. H. M. Rosenstack, M. B. Wallenstein, A. L. Wahrhaftig y H. Eyring. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.*, **38**, 667 (1952).
5. S. Glasstone, K. J. Laidler y H. Eyring. *The Theory of rate processes*. McGraw-Hill Book Co., Inc. New York, 1940.

6. L. P. Hammett, *Physical Organic Chemistry*. McGraw-Hill Book, Co., Inc., New York, 1940.
7. H. Budzikiewicz, C. Djerassi y D. H. Williams. *Interpretation of mass spectra of organic compounds*. Holden Day Inc. San Francisco, 1964.
8. J. H. Bernon, *Mass Spectroscopy and its Applications to Organic Chemistry*. Elsevier Publishing Co. New York, 1960.
9. H. Budzikiewicz, C. Djerassi y D. H. Williams. *Mass Spectrometry of Organic Compounds*. Holden Day Inc. San Francisco, 1967.
10. F. Aczel y H. E. Lumpkin, *Anal. Chem.* **32**, 1819 (1960).
11. K. Biemann. *Mass Spectrometry. Organic Chemistry Applications*. New York. McGraw-Hill, 1962.
12. H. C. Brown y Y. Okamoto. *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 4979 (1958).
13. R. W. Taft en M. S. Newmann, *Steric Effect in Organic Chemistry*. J. Wiley and Sons Inc. New York (1956).

Repositorio Instituto de Química UNAM