

Bol. Inst. Quím. Univ. Nacl. Autón. Méx., 22, 103-112 (1970).

ESTUDIO DE LA FRAGMENTACION EN ESPECTROMETRIA DE MASAS DE FENILACETONITRILOS SUSTITUIDOS

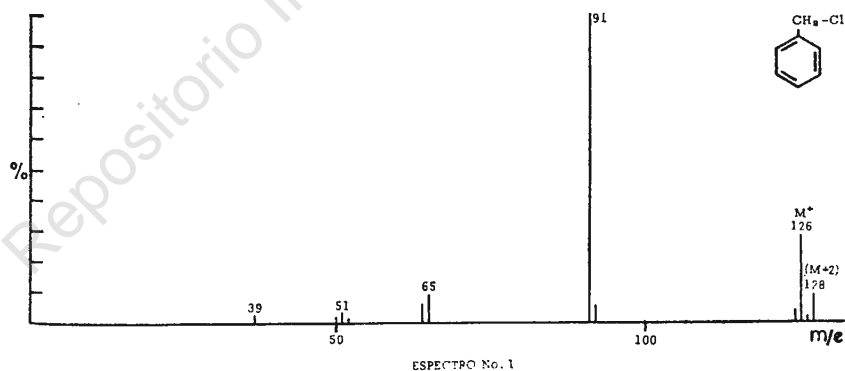
M. Jiménez, M. C. Romero* y E. Cortés

Contribución No. 317 del Instituto de Química.
Recibido, mayo 20 de 1970.

Silverstein y Bassler¹ y Beynon² han establecido ciertas reglas que permiten prever cual va a ser el pico base en la ruptura de las moléculas en los espectrómetros de masas.

Así establecen que los compuestos aromáticos con sustituyentes alquílicos, de acuerdo con la regla 7 (1), se rompen por la ligadura β al anillo, dando el ión tropilio, como se ilustra en el Espectro 1 del cloruro de bencilo.

Se estudió la ruptura en el espectrómetro de masas de 9 com-



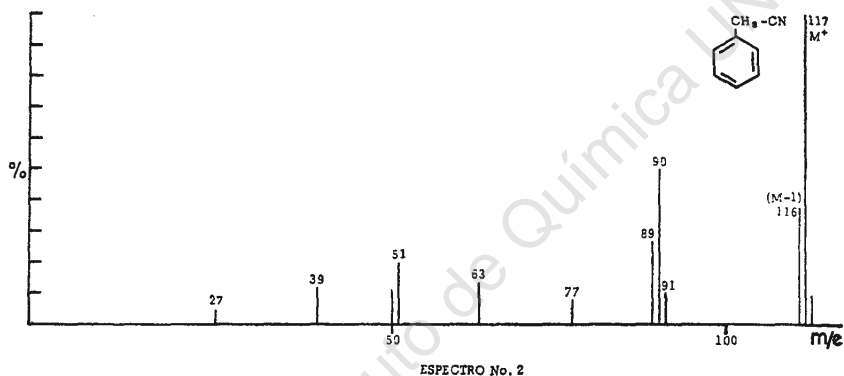
* La Srta. Quím. M. C. Romero presta sus servicios en el Laboratorio Pericial de Aduanas de la Secretaría de Hacienda y Crédito Público.

puestos aromáticos con un sustituyente alquílico, que en la posición γ tienen una ligadura de mayor energía que la del anillo (como es la del grupo funcional nitrilo) en los que se determinó, tanto el pico base como los fragmentos que en menor proporción se forman al fragmentarse la molécula.

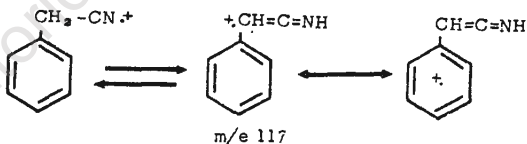
Los resultados encontrados fueron los siguientes:

A) El pico base es el ión molecular.

1) Fenilacetónitrilo. Espectro 2. El pico base es el ión mole-

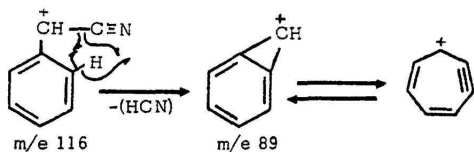


cular, debido a la estabilidad que le confiere la deslocalización de la carga.

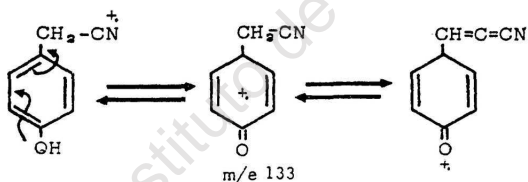
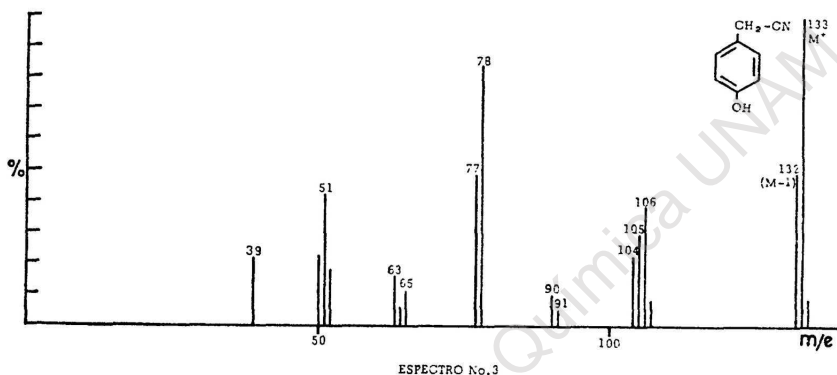


Este primer paso está en contra de lo que establece la regla 7 (1) y lo propuesto por Budzikiewics y Djerassi,³ de que debe perderse el grupo de mayor peso en las uniones β al anillo aromático. De acuerdo con ello, lo que se debía esperar era M-26.

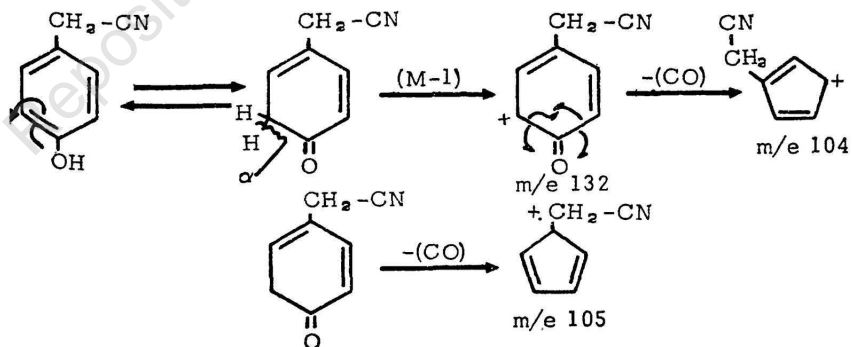
Se observa un pico M-28 (HCN), que se puede formar a partir de M-1, de la siguiente manera:



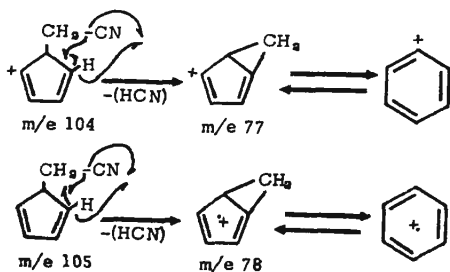
2) p-Hidroxifenilacetoniitrilo. Espectro 3. Como en el caso anterior, se tiene como pico base al ión molecular:



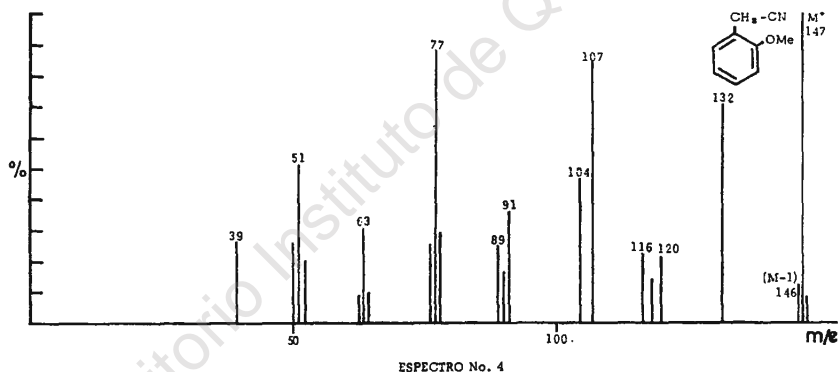
Lo interesante es que la molécula se fragmenta después por el lado del -OH, dando los picos M-1 y M-CO característicos de la fragmentación de fenoles y no por el lado del nitrilo.



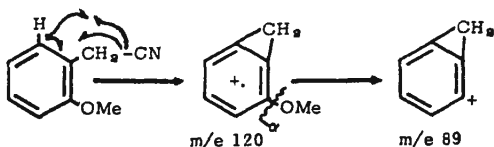
Los picos m/e 77 y m/e 78, se explican por la pérdida de HCN a partir de los fragmentos m/e 104 y m/e 105, respectivamente.



3) *o*-Metoxifenilacetonitrilo. Espectro 4. Se obtiene también como pico base el ión molecular.



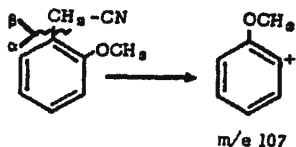
También la fragmentación de la molécula ocurre por el otro sustituyente ($-\text{OMe}$) y no por el nitrilo; además, la pérdida de HCN se explica así:



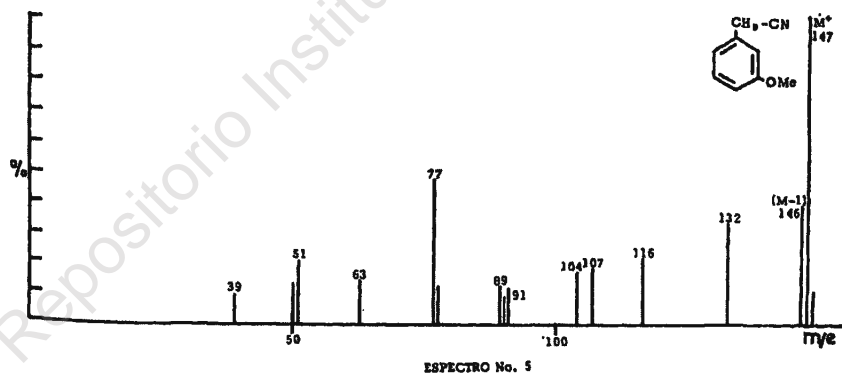
Posteriormente por pérdida de acetileno se obtiene



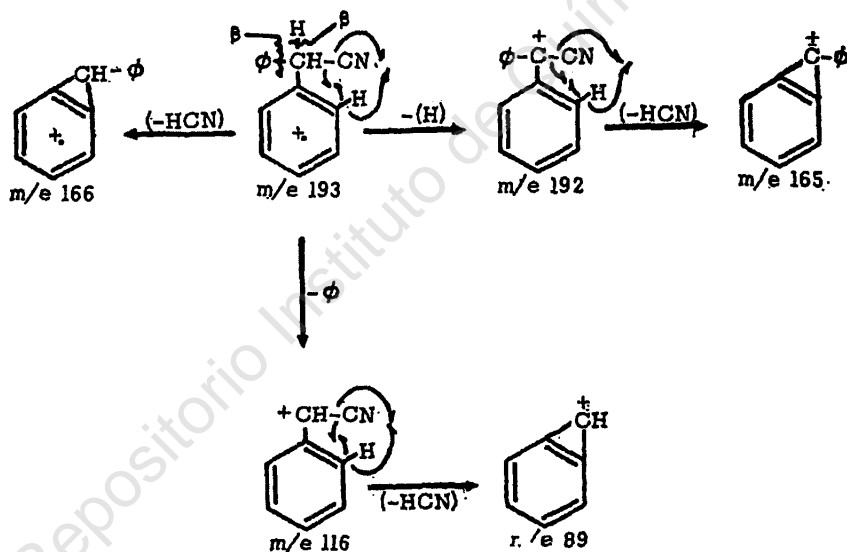
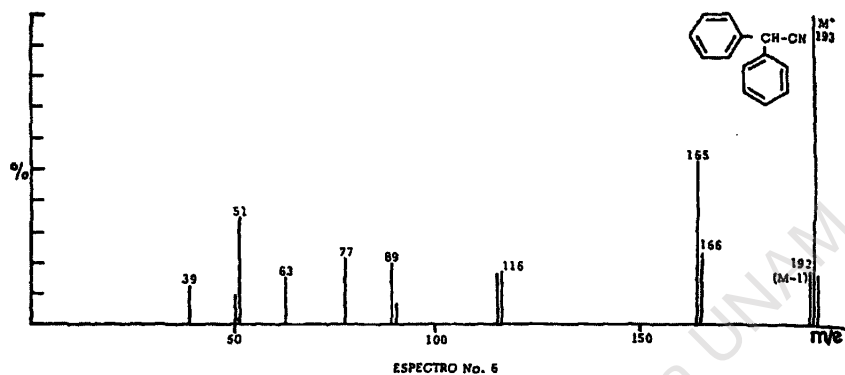
Otro pico interesante es el $m/e \ 107$ porque se pierde $-\text{CH}-\text{CN}$, o sea $M-40$ y que se puede explicar así:



4) *m*-Metoxifenilacetónitrilo. Espectro 5. En igual forma que en el caso anterior, el pico base corresponde al ión molecular y la fragmentación va de igual manera, diferenciándose solamente en la intensidad de los picos, como podrá observarse en los espectros. También aparece el pico $m/e \ 107$, ya explicado.

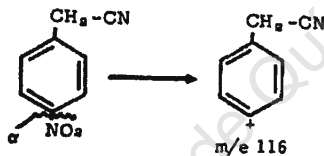
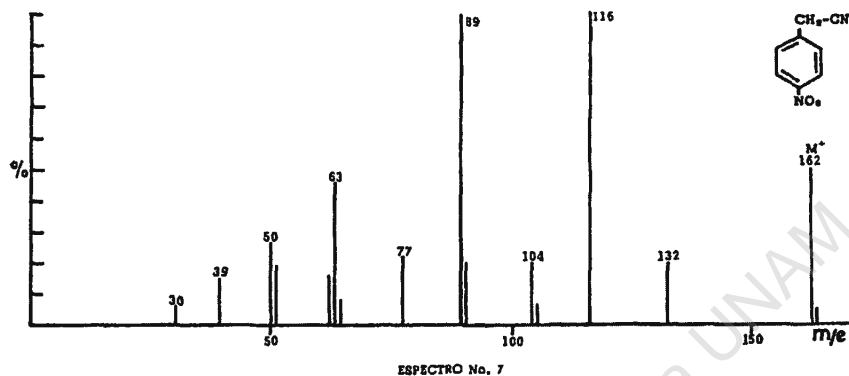


5) Difenilacetónitrilo. Espectro 6. El pico base es el ión molecular. Otros picos importantes son $M-1$; $m/e \ 166$; $m/e \ 165$; $m/e \ 116$ y $m/e \ 89$.

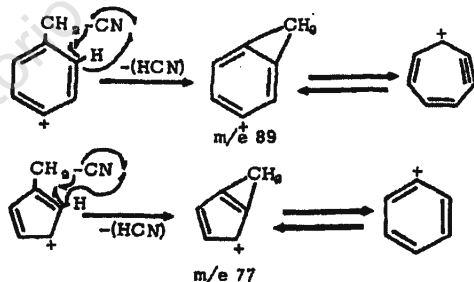


B) La fragmentación no ocurre por el sustituyente nitrilo, sino por el otro sustituyente.

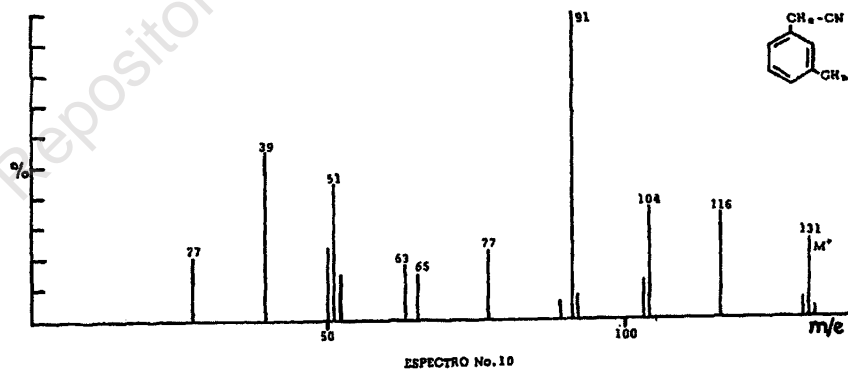
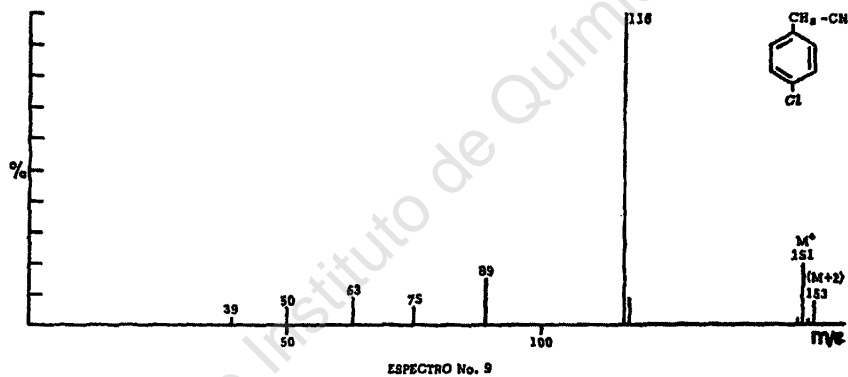
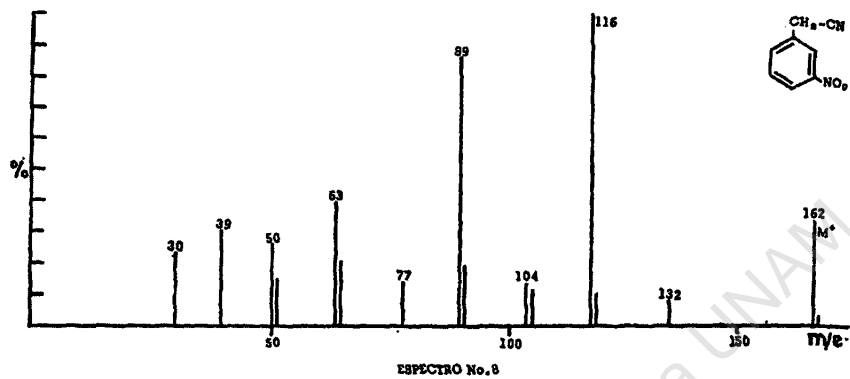
1. *p*-Nitrofenilacetnitrilo. Espectro 7. El pico base es $\text{M}-\text{NO}_2$ ($m/e \ 116$).



Se observan picos m/e 89 y m/e 77, formados a partir del pico m/e 116 y del m/e 104 por pérdida de HCN.



2. *m*-Nitrofenilacetnitrilo. Espectro 8. Se forman los mismos picos que en el caso anterior.



3. *p*-Clorofenilacetoniitrilo. Espectro 9. Se obtiene el mismo pico base *m/e* 116 (M-Cl) y el *m/e* 89.

4. *m*-Tolilacetoniitrilo. Espectro 10. Aun cuando se observa también el pico *m/e* 116, el pico base es el ión tropilio *m/e* 91 (M-40) perdiéndose (CH₂-CN). La fragmentación a partir de *m/e* 91, *m/e* 90, *m/e* 89 y *m/e* 77 ya es conocida.

De acuerdo con estas observaciones, parece pertinente modificar la regla 7 y las establecidas por Beynon y Budzieckiewics y Djerrassi en la siguiente forma:

“La ruptura en los compuestos aromáticos alquil sustituidos será en la ligadura β al anillo, dando como pico base el ión tropilio, siempre que la ligadura en γ al anillo no sea de mayor o de igual energía de unión que la doble ligadura del anillo aromático”.

Se propone el mecanismo de radicales libres para la pérdida del HCN en los bencilnitrilos.

RESUMEN

Se presenta la evidencia de que varios derivados del fenilacetoniitrilo, al fragmentarse por el impacto electrónico, no siguen las predicciones de la regla de Beynon¹ y otros,² que asumen la formación del tropilio como pico base. Para que las observaciones que se presentan puedan quedar dentro de esas reglas, se propone la siguiente modificación: “La fragmentación de compuestos aromáticos con sustituyentes alquilo, ocurrirá en la ligadura β al anillo, produciendo el ion tropilio como pico base, solamente si la ligadura no posee una energía igual o mayor que la de la energía de la doble ligadura del anillo. Si tal cosa sucediera, se produce un mecanismo de radicales libres, como se puede demostrar por la pérdida de HCN en la fragmentación de benzonitrilos sustituidos.”

ABSTRACT

Evidence is presented to show that electron impact fragmentation of many phenylacetoniitrile derivatives does not follow the

predictions of the rule of Beynon¹ and others² governing the formation of tropylium ion as the base peak. To accommodate these observations a modification of the rule is proposed; namely, that the fragmentation of aromatic compounds with alkyl substituents will occur at the bond β to the ring yielding tropylium ion as the base peak only if the bond does not possess energy equal to or higher than the double bond energy of the ring. A free radical mechanism is advanced as a basis for interpreting the observed ready loss of HCN in benzonitriles undergoing fragmentation.

BIBLIOGRAFIA

1. R. M. Silverstein and G. C. Bassler, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. Cap. 28. J. Wiley and Sons, Inc., N. York, (1963).
2. J. H. Beynon, *Mass Spectrometry and its Applications to Organic Compounds*. Págs. 29-33; 163-165. Capítulos 8 y 9. Elsevier Publishing Company, N. York, (1960).
3. H. Budzikiewicz, C. Djerassi and D. H. Williams, *Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds*. Págs. 29 y 163. Holden Day, Inc. San Francisco, (1964).