

Investigación

Correlación de McLafferty en fenildiindolilmetanos

José G. García-Estrada,^{1*} Guillermo Ramírez-Galicia,² Manuel F. Rubio A.,² Guillermo Penieres-Carrillo¹¹ Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán-UNAM, Av. 1º de Mayo s/n, Cuautitlán Izcalli 54740, Edo. de México, México² Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Coyoacán 04510, México D.F.

Recibido el 19 de enero del 2000; aceptado el 8 de marzo del 2000

Dedicado a la memoria de nuestro maestro y guía Dr. Raúl Cetina Rosado

Resumen. Se realizó el estudio de correlación de energías libres para una serie de 12 fenildiindolilmetanos. Aplicando la ecuación de McLafferty a los datos de espectrometría de masas, se obtuvieron dos correlaciones lineales en la que se muestra el efecto del sustituyente sobre la estabilidad del fragmento $[M-H]^+$.

Palabras clave: Correlación de McLafferty, fenildiindolilmetanos, espectrometría de masas.

Abstract. A free energy study for a phenyldiindolylmethanes serie was carried out. Applying the McLafferty equation to mass spectrometric data, we obtained two lineal correlations. The effect of the substituent over the fragment stability $[M-H]^+$ was demonstrated.

Keywords: McLafferty correlation, phenyldiindolylmethanes, mass spectrometry.

Introducción

Entre las ecuaciones extratermodinámicas que relacionan las constantes de rapidez (o de equilibrio) de una reacción química con la estructura del reactivo, la más común es la ecuación de Hammett [1]. Esta ecuación ha sido muy estudiada y ampliamente aplicada en sistemas donde se considera el efecto del sustituyente en las posiciones *meta* o *para* [2]. Así, para una serie de compuestos en donde la diferencia estructural sea únicamente el sustituyente, los logaritmos de las constantes de rapidez, medidas en las mismas condiciones de temperatura para un gran número de reacciones, están relacionados linealmente [3].

Por otro lado, McLafferty [4,5,6] ha demostrado que durante la fragmentación de algún compuesto en un espectrómetro de masas las reacciones ocurridas se consideran como consecutivas y de primer orden (Fig. 1), estableciéndose una relación lineal entre la constante σ de Hammett y una relación de los fragmentos seleccionados apropiadamente.

En una fragmentación, a partir del ion molecular se pueden generar diferentes fragmentos en una sola etapa (A^+ , B^+ , ...) con su respectiva rapidez (k_1 , k_2 , ...). Estos a su vez sufren rupturas para dar origen a fragmentos más pequeños. De una serie de moléculas y en mismas condiciones experimentales de fragmentación, si se forma un fragmento común, su permanencia o rapidez de desaparición dependerá de una distribución energética intrínseca del mismo [7]. Es decir, la presencia del fragmento tendrá una intensidad o tiempo de vida

media que solamente dependerá del sustituyente (X) involucrado [5].

El tratamiento que hace McLafferty para deducir su ecuación, parte de la hipótesis de que la formación de fragmentos de los compuestos presentan una cinética de primer orden, y al aplicar la teoría del estado estacionario a la ecuación cinética, McLafferty obtiene una ecuación que relaciona las abundancias relativas del fragmento $[Z_x]^+$ en estudio con la del ion molecular $[M_x]^+$ para un mismo compuesto [8], es decir:

$$\log \frac{Z_x}{Z_H} = rs \quad (1)$$

$$\text{Donde: } Z_H = \frac{[Z_H]^+}{[M_H]^+} \quad \text{y} \quad Z_x = \frac{[Z_x]^+}{[M_x]^+}$$

La ecuación (1) expresa la ecuación de McLafferty y relaciona por lo tanto las energías libres de fragmentación con la constante σ de Hammett, considerando los efectos del sustituyente (X).

El objetivo de este trabajo es aplicar la ecuación de McLafferty a los fragmentos que reúnan las condiciones de la Fig. 1, considerando los datos de espectrometría de masas para una serie de fenildiindolilmetanos.

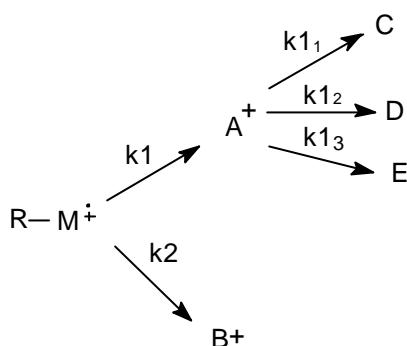


Figura 1.

Parte experimental

Obtención de fenildiindolilmetanos [9]: Los fenildiindolilmetanos fueron formados con excelentes rendimientos de reacción (> 90%) haciendo reaccionar 0.02 mol de indol suspendido en una disolución de 50 ml de agua y 0.5 ml de ácido sulfúrico concentrado, con 0.01 mol del aldehído correspondiente (Fig. 2). La mezcla de reacción se sometió a refluo durante 20 minutos. El producto se recristalizó con una mezcla de etanolagua, en relación 1:1.

Las propiedades físicas (p.f., color) y espectroscópicas (RMN de ^1H , ^{13}C , I.R. y E.M.-I.E.) encontradas para los productos obtenidos se correlacionan perfectamente con las reportadas anteriormente [9].

Para el caso particular de la espectrometría de masas, los espectros se obtuvieron mediante la técnica de impacto electrónico a un potencial de 70 eV en un espectrómetro de masas JEOL modelo JMS-Ax505 HA.

Resultados y discusión

De acuerdo a los resultados obtenidos por espectrometría de masas, los picos más representativos con base a su abundancia relativa, son los indicados en la Tabla 1.

Un primer análisis de los espectros obtenidos, muestra que en todos los casos el pico base corresponde al ion molecular correspondiente, excepto para el caso en donde el sustituyente es el grupo $p\text{-N}(\text{CH}_3)_2$, en donde el pico base corresponde a m/z 250.

De acuerdo a la relación m/z de los fragmentos encontrados en todos los espectros, es fácil deducir que únicamente el

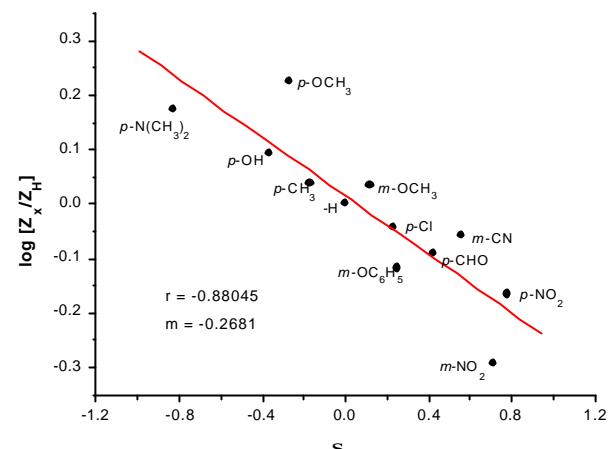


Figura 3.

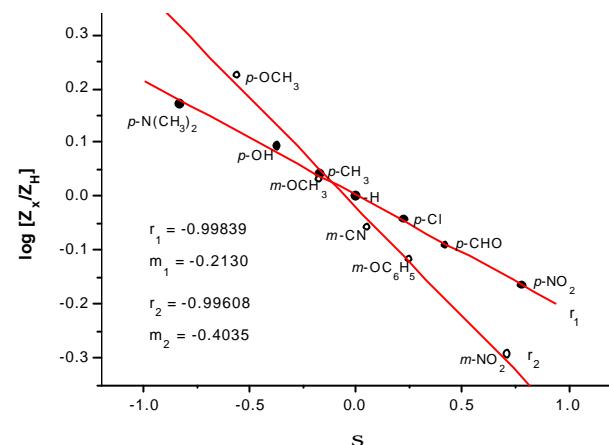


Figura 4.

pico $[\text{M}-\text{H}]^+$ conserva en su estructura al sustituyente R; por lo tanto, éste pico es el único que cumple con las condiciones que exige la ecuación de McLafferty, es decir, los fragmentos en estudio deben de contener al sustituyente que determinará la diferencia estructural, y por lo tanto la estabilidad entre los fragmentos (Fig. 1).

De esta manera, en la Tabla 2 se resumen los valores calculados del $\log Z_x/Z_H$ para el pico $[\text{M H}]^+$, así como los valores empleados de la constante de Hammett [1].

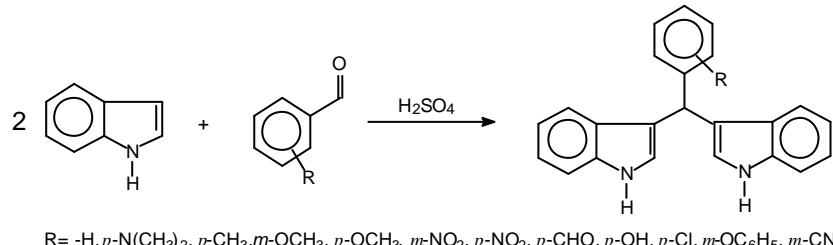


Fig. 2. Síntesis de fenildiindolilmetanos.

Tabla 1. Abundancias relativas de los picos más representativos.

| R | M ⁺ | [M-H] ⁺ | 245 | 243 | 217 | 206 | 204 | 130 | 117 |
|------------------------------------|----------------|--------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| H | 322(100) | 321(31) | (43) | (10) | (6) | (18) | (25) | (5) | (8) |
| p-N(CH ₃) ₂ | 365 (15) | 364 (7) | (49) | (8) | (6) | (18) | (15) | (32) | (66) |
| p-CH ₃ | 336(100) | 335(34) | (42) | (12) | (16) | — | (7) | — | (4) |
| m-OCH ₃ | 352(100) | 351(34) | (65) | (14) | (4) | (6) | — | (5) | (3) |
| p-OCH ₃ | 352(100) | 351(53) | (48) | (22) | (6) | — | (6) | (4) | (8) |
| m-NO ₂ | 367(100) | 366(16) | (69) | (15) | (4) | (4) | (13) | — | (3) |
| p-NO ₂ | 367(100) | 366(21) | (69) | (18) | (4) | (7) | (17) | (5) | (8) |
| p-CHO | 350(100) | 349(25) | (50) | (17) | (6) | (3) | (12) | — | — |
| p-OH | 338(100) | 337(39) | (45) | (18) | (7) | — | (5) | (8) | (28) |
| p-Cl | 356(100) | 355(28) | (53) | (18) | (7) | (4) | (15) | (7) | (19) |
| m-OC ₆ H ₅ | 414(100) | 413(24) | (69) | (32) | (12) | (5) | (22) | (5) | (9) |
| m-CN | 347(100) | 346(27) | (84) | (16) | (7) | — | (4) | (6) | (31) |

Tabla 2.

| R | σ | %M ⁺ | %A ⁺ | Z _x | Z _x /Z _H | log Z _x /Z _H |
|------------------------------------|--------|-----------------|-----------------|----------------|--------------------------------|------------------------------------|
| H | 0 | 100 | 31.5 | 0.315 | 1 | 0 |
| p-N(CH ₃) ₂ | -0.83 | 15 | 7.0 | 0.466 | 1.4814 | 0.1706 |
| p-CH ₃ | -0.17 | 100 | 34.5 | 0.345 | 1.0952 | 0.0395 |
| m-OCH ₃ | -0.17c | 100 | 34.0 | 0.340 | 1.0793 | 0.0331 |
| p-OCH ₃ | -0.27c | 100 | 53.0 | 0.530 | 1.6825 | 0.2259 |
| m-NO ₂ | 0.71 | 100 | 16.0 | 0.160 | 0.5079 | -0.2941 |
| p-NO ₂ | 0.78 | 100 | 21.5 | 0.125 | 0.6825 | -0.1658 |
| p-CHO | 0.42 | 100 | 25.5 | 0.255 | 0.8095 | -0.0917 |
| p-OH | -0.37 | 100 | 39.0 | 0.390 | 1.2380 | 0.0927 |
| p-Cl | 0.23 | 100 | 28.5 | 0.285 | 0.9047 | -0.0434 |
| m-OC ₆ H ₅ | 0.25 | 100 | 24.0 | 0.240 | 0.7619 | -0.1180 |
| m-CN | 0.05c | 100 | 27.5 | 0.275 | 0.8730 | -0.0589 |

° valores de σ corregidos; ($\sigma^c = \sigma - \sigma_f$); donde σ_f es la contribución al efecto inductivo.

El tratamiento de McLafferty utilizando todos los puntos log Z_x/Z_H calculados, muestran una gran dispersión al ser trazados contra la σ de Hammett, con un coeficiente de correlación de $r = -0.88045$ (Fig. 3).

Sin embargo, al trazar los datos representativos considerando únicamente los sustituyentes en posición *para* (línea r_1), y de igual manera para los sustituyentes en *meta* (línea r_2), como lo sugiere Exner [10], se obtienen en ambos casos correlaciones lineales (Fig. 4).

Las ecuaciones obtenidas para estos trazos son:

$$\log \frac{Z_x}{Z_H} = (-0.2130)s \quad (2)$$

correspondiente a la línea r_1 (serie *para*)

$$\log \frac{Z_x}{Z_H} = (-0.4035)s \quad (3)$$

correspondiente a la línea r_2 (serie *meta*)

Estas ecuaciones muestran, que los efectos de resonancia e inductivos del sustituyente estabilizan al fragmento en forma diferente, siendo la sensibilidad de reacción (ρ) mayor en la posición *para*, con un valor de -0.2130.

Por otro lado, en el caso particular del sustituyente *p*-OCH₃ se presentó un comportamiento inesperado, por el hecho de no ser considerado en la serie respectiva. Sin embargo, éste puede incorporarse en la serie de los sustituyentes en posición *meta*, proponiéndose que este sustituyente provee una intensa estabilización al fragmento [M-H]⁺, de acuerdo con el valor de su abundancia relativa Tabla 1.

Conclusiones

Mediante la correlación de energías libres propuesto por McLafferty para una serie de 12 fenildiindolilmetanos se encontraron dependencias lineales de los sustituyentes en *para* y *meta*; en la estabilidad del fragmento [M-H]⁺, siendo más favorecida la estabilización del fragmento cuando el sustituyente se encuentra en la posición *para*.

Referencias

1. Hansch, C.; Leo, A.; Taft, R. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165-195.
2. Neuvonen, K.; Fulop, F.; Neuvonen, H. *J. Phys. Org. Chem.* **1997**, *10*, 55-66.
3. Leffler, J.; Grunwald, E. *Rates and Equilibria of Organic Reactions*; John Wiley, New York, N.Y. **1963**.
4. McLafferty, F. W. *Anal. Chem.* **1959**, *31*, 477-477.
5. McLafferty, F. W.; Bursey, M. M. *J. Amer. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 529-536.
6. McLafferty, F. W.; Bursey, M. M. *J. Amer. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1-6.
7. McLafferty, F. W. in *Mass Spectrometry of Organics Ions*, Academic Press Inc., New York, N.Y., **1963**, p 318.
8. Cetina, R.; Meza, S. *Bol. Inst. Quim. Univ. Nac. Autón. Méx.* **1968**, *20*, 39-48.
9. Kamal, A.; Ali, A. *Tetrahedron*, **1963**, *19*, 513-521.
10. Exner O. *J. Phys. Org. Chem.*, **1997**, *10*, 797-813.