



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO



QUÍMICA
D.E.P.G.

EL EMPLEO DE BROMOMETANO COMO GAS REACTIVO PARA
FUENTES DE IONIZACIÓN QUÍMICA

Tesis que para obtener el grado de
Maestro en Ciencias Químicas (Química Analítica)
presenta: Q. Humberto Gómez Ruíz

Ciudad Universitaria, México, 1989



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO


Presidente
1ª Vocal
Secretario
Suplente
Suplente

Dra. Rachel Mata Essayag
Dr. Guillermo Delgado Lamas.
M. en C. Santiago Capella V.
M. en C. Helgi Jung Cook.
M. en C. Francisco Rojo C.

Sitio donde se desarrolló el tema:

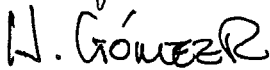
Departamento de Química Analítica
División de Estudios de Posgrado
Facultad de Química, U.N.A.M.

Asesor de tesis:



Q.I. Fernando Jáuregui Zavala

Sustentante:



Q. Humberto Gómez Ruiz

A MIS PADRES

A GLORIA

A JIMENA Y FELIPE

Resumen:

Se presenta el estudio para evaluar el empleo de bromometano como gas reactivo en fuentes de ionización química. El estudio incluye la determinación de los iones primarios y secundarios (aquellos provenientes de reacciones ión molécula) en los espectros de alta presión del CH_3Br . Se logran definir como iones secundarios las especies $(\text{CH}_3)_2\text{Br}^+$, $\text{CH}(\text{Br})_2^+$ y $(\text{CH}_3)_2(\text{Br})^+$ de las que la primera es la más abundante y la responsable de la mayoría de los procesos de ionización. Se presentan los estudios de los espectros obtenidos para varios compuestos (glicina, benzoato de estradiol, alcohol octadecílico, fenobarbital y cumeno) en los que se demuestra que se logra la ionización, no sólo a través de los procesos ya clásicos de transferencia de protón y transferencia de carga, sino que se transfieren partículas como Br , CH_3 y CH_2Br . Se define una cierta selectividad en la transferencia de partículas pesadas en los casos de los compuestos estudiados.

Abstract:

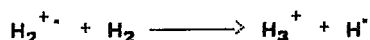
The work consists in the evaluation of CH_3Br as a reactive gas for chemical ionization (CI) sources in mass spectrometry. The study includes the determination of the primary and secondary ions (those originated by ion-molecule reactions) produced in the high pressure spectra of CH_3Br . The secondary ions produced by this gas are: $(\text{CH}_3)_2\text{Br}^+$, $\text{CH}(\text{Br})_2^+$ and $(\text{CH}_3)_2(\text{Br})^+$ from which the first one is the most abundant and the responsible of most of the ionization products. The CH_3Br CI mass spectra of several compounds (glycine, estradiol benzoate, fenobarbital, octadecyl alcohol and cumene) are registered. From them it is demonstrated that the ionization processes takes place not only by the now classical proton and charge transference mechanism but also by the transference of particles heavier than the proton and in such way ionization is achieved. Although only a few compounds were analyzed a certain selectivity in the transference can be ascertained.

INDICE

- 1.- INTRODUCCION.
- 2.- ANTECEDENTES.
 - 2.1.- Ionización Química.
 - 2.2.- Consideraciones teóricas sobre las reacciones ión-molécula.
 - 2.3.- Gases reactivos
 - 2.4.- El bromometano como gas reactivo.
- 3.- PARTE EXPERIMENTAL
 - 3.1.- Reactivos
 - 3.2.- Espectro de masas de baja presión de CH_3Br
 - 3.3.- Obtención de los espectros de masas de alta presión del CH_3Br
 - 3.4.- Obtención de los espectros de masas de diferentes compuestos empleando el CH_3Br como gas reactivo
 - 3.5.- Determinación de los potenciales de ionización y aparición.
- 4.- RESULTADOS Y DISCUSION
 - 4.1.- Espectro de masas de baja presión de CH_3Br
 - 4.2.- Espectros de masas de alta presión de CH_3Br
 - 4.3.- Análisis de los resultados obtenidos en los experimentos de alta presión
 - 4.4.- Análisis de los espectros de masas por IQ con CH_3Br de diferentes compuestos orgánicos.
 - 4.4.1.- Espectro de IQ con CH_3Br para la glicina.
 - 4.4.2.- Espectro de IQ con CH_3Br para el benzoato de estradiol
 - 4.4.3.- Espectro de IQ con CH_3Br para el fenobarbital
 - 4.4.4.- Espectro de IQ con CH_3Br para el alcohol octadécilico.
 - 4.4.5.- Espectro de IQ con CH_3Br para el cumeno
- 5.- CONCLUSIONES.
- 6.- BIBLIOGRAFIA.

1.- INTRODUCCION.

Desde los inicios de la espectrometría de masas, fué posible observar la aparición de iones secundarios, debidos a las reacciones entre iones y moléculas neutras. Estos eran registrados como señales con relaciones de masa a carga incongruentes con las especies químicas que se estaban analizando. Es Thompson quien primero obtiene el registro de un ión secundario¹ al estar obteniendo el espectro de masas del hidrógeno, el ión H_3^+ al valor de $m/z=3$ y es Dempster² el primero en proponer un mecanismo de reacción ión-molécula, para tratar de dar una explicación de dicha señal:

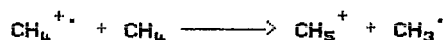


como se observa se presupone la reacción entre un ión molecular recién formado, con una molécula neutra de hidrógeno, en ella ocurre una transferencia de un protón con la consecuente migración de la carga³.

En la época de Thompson y por muchos años después, al no existir bases teóricas para poder dar una explicación a dicho fenómeno, se consideró a estas señales como interferencias, debidas a la baja eficiencia de los sistemas de vacío -resultaba evidente, desde entonces, la relación entre el aumento de la presión dentro del instrumento con la aparición de iones productos de reacciones ión-molécula- y se buscó el eliminarlas; para ello se rediseñaron los sistemas de alto vacío, se construyeron bombas de más capacidad así como sellos y uniones más eficientes. El éxito alcanzado fué absoluto, en los instrumentos comerciales actuales, es prácticamente imposible el poder registrar, en condiciones normales de operación, señales producto de reacciones ión-molécula.

No es sino hasta 1952 en que dos investigadores soviéticos Tal'roze y Lyubimova⁴ encuentran -en un caso típico de serendipia- una señal al valor de $m/z=15$ en el espectro de masas del metano, esto cuando accidentalmente se había elevado la presión de este

gas en la cámara de ionización del instrumento. Estos investigadores asignan a esa señal la estructura CH_5^+ lo que presupone la reacción entre un ión y una molécula según:



este hecho, aunado al interés que existía por parte de los geofísicos por conocer los procesos que ocurrían en la ionosfera y que ahora encontraban en los equipos de espectrometría de masas un buen simulador, disparan el estudio de las reacciones ión-molécula. En 1971, después de que se habían acumulado un buen número de estudios sobre este tipo de reacciones, Munson⁵ propone la utilización de estas reacciones como una nueva metodología analítica. Cabe mencionar que en 1966 aún no se tenía una idea clara sobre los mecanismos y el porqué de las reacciones ión-molécula, aún hoy no existe un modelo teórico adecuado para explicar todo el proceso. Sin embargo a partir de 1966 esta nueva metodología bautizada por Munson como Ionización Química (IQ), aparece como una fuente de ionización alternativa y/o complementaria para la espectrometría de masas, se difunde rápidamente y se empiezan a encontrar cientos de aplicaciones. Esto llega actualmente a niveles, en los que prácticamente cualquier espectrómetro de masas moderno, está equipado con la fuente tradicional y la fuente de IQ como equipo básico.

Lo que era de esperarse, después de la gran aceptación que esta nueva metodología tuvo y de que se pudieron obtener comercialmente fuentes de IQ, es que esta hubiera avanzado a pasos agigantados en lo referente al desarrollo de nuevas condiciones de operación y empleo de gases reactivos más específicos -como ya lo había previsto Munson⁶-. Sin embargo esto no ha ocurrido, a la fecha se siguen utilizando los mismos gases reactivos empleados por Munson y tan sólo se han desarrollado nuevas aplicaciones analíticas para ellos.

El proceso de ionización por IQ consiste en generar, a partir de un gas denominado gas reactivo y por reacción ión-molécula un gran número de iones secundarios de un mismo tipo, para posteriormente hacerlos reaccionar con las moléculas de una muestra y lograr así la ionización. El mecanismo involucrado

consiste en una serie de reacciones rápidas, la ionización de las moléculas del gas reactivo, introducido a presiones altas en la cámara de ionización, la reacción de los iones primarios del gas reactivo con moléculas neutras del mismo gas para dar lugar a la formación de iones secundarios (H_2^+ , CH_3^+ , etc.), los que posteriormente reaccionaran con las moléculas de la muestra ionizandolas. Por lo general y al emplear los gases clásicos, la ionización de la muestra ocurre por una transferencia de protones (H^+) dando lugar a la formación de iones cuasi-moleculares $(M+H)^+$, estas especies ya con carga son susceptibles de ser aceleradas y por consiguiente analizadas en un espectrómetro de masas. Es Munson y sus colaboradores⁷, quienes primero reconocen que esta transferencia de protones entre especies excitadas en fase gaseosa sigue mecanismos muy semejantes a los que ocurren en la química en disolución, el protón transferido proviene de una especie considerada como ácido y por lo tanto su receptor deberá poder actuar como base para que esta transferencia ocurra. En los gases comunmente empleados (hidrógeno, metano, isobutano, etc.) la especie transferida es el protón H^+ , sin embargo cada uno de ellos, o más bien los iones secundarios de cada uno de ellos, presenta comportamientos diferentes frente a una misma muestra, su fuerza como ácidos es diferente; de igual forma las muestras actuando como bases presentan fuerzas receptoras distintas frente a un mismo ion secundario, esto es, son bases de distinta fuerza. Este comportamiento tan similar, con lo que ocurre en la química de las disoluciones, llevó a Munson a prever la posibilidad de emplear otros gases reactivos, que pudieran transferir partículas diferentes al protón.

Tomando como punto de partida la proposición de Munson, que era factible emplear como gases reactivos sustancias que pudieran transferir partículas más grandes que el protón, y con ello poder obtener "espectros de masas hechos a la medida para resolver problemas muy específicos", se fijó como meta de este trabajo el demostrar que se podían emplear otros gases reactivos, que al intercambiar partículas más grandes que el protón permitiesen una mayor selectividad y con ello obtener más información sobre una muestra.

El problema fundamental radica en la adecuada selección del

gas reactivo, ya que este debe ser capaz de generar un número grande de iones secundarios del mismo tipo y además estos deben ser aún lo suficientemente reactivos como para provocar la ionización de la muestra que se desea estudiar. Por otro lado el gas reactivo que se emplee deberá poderse obtener con una muy alta pureza (requisito que se fundamentará más adelante) y de preferencia tener un peso molecular bajo (con el objeto de que las interferencias sean mínimas).

Para el presente trabajo se seleccionó el Bromometano (CH_3Br) para evaluar su posible utilización como gas reactivo, este es un gas que se puede obtener con una muy alta pureza y por su empleo en química de las disoluciones podíamos esperar que transfiriera partículas como CH_3 o Br . El trabajo se centró en la evaluación del bromometano como gas reactivo, esto involucra el determinar el tipo de iones secundarios que es capaz de generar y si estos son aún lo suficientemente energéticos como para provocar la ionización de muestras.

La segunda parte del trabajo consiste en determinar si se logra una transferencia selectiva de partículas a posiciones específicas dentro de las moléculas, esto permitiría obtener más información acerca de las muestras que se analizan y ampliar el campo de las aplicaciones de la espectrometría de masas.

2.- ANTECEDENTES.

La mayoría de los espectrómetros de masas poseen como fuente de ionización principal una fuente de Impacto Electrónico (IE). Esta fuente fué la primera diseñada para espectrometría de masas y se ha conservado prácticamente igual a través del tiempo, con tan sólo ligeras modificaciones. Es posible afirmar que mas del 95 % de los trabajos publicados en los que se emplea la espectrometría de masas, la fuente de ionización empleada ha sido una fuente de IE. El éxito de esta fuente radica en la sencillez de su operación, mantenimiento, servicio y sobre todo su bajo costo. La forma en la que operan estas fuentes es relativamente simple (a pesar de que el fenómeno de ionización por electrones no puede considerarse simple, ni totalmente entendido), consiste en generar una corriente de electrones a los cuales se les controla la energía que poseen, este haz de electrones se hace interaccionar con las moléculas de muestra logrando con ello la ionización.

La forma experimental en que esto se hace es simple; si hacemos pasar una corriente eléctrica por un filamento de renio o tungsteno este se calentará hasta el rojo blanco y en ese momento comienza a emitir electrones. La energía de estos electrones dependerá de la diferencia de potencial que se establezca para hacer circular la corriente por el filamento.

Sin embargo existen varios problemas, el filamento emite electrones en todas las direcciones haciendo muy ineficiente el proceso, por ello el haz de electrones debe orientarse hacia las moléculas de muestra. Para orientar los electrones se emplea un imán permanente y un capuchon cargado a potencial negativo como se muestra en la figura (1). La presencia en la cámara de ionización de un imán permanente implica algunos problemas como lo es el que se pierden los iones de masas bajas ($m/z=1$) (esto significa que no es posible observar el ión H^+). Otro problema es el que la energía necesaria para ionizar a la mayoría de los compuestos orgánicos es de 10 a 20 eV, esto significaría el establecer una diferencia de potencial en el filamento de 10 a 20 V, sin embargo con esta energía la producción de iones es muy irreproducible y errática. En la figura (2) se muestra una curva típica de

eficiencia de ionización, como se ve un pequeño cambio en el contenido de energía de los electrones, cerca de la zona de potencial de ionización, provoca un cambio importante en la cantidad de iones producidos y también afecta la producción en cuanto a tipo y cantidad de los iones fragmento. Lo que esto significa es que sería prácticamente imposible el obtener dos espectros de masas iguales de una misma muestra, aún en un mismo instrumento. Es por ello que se ha adoptado como un valor común el de 70 eV, como se ve en la figura (2), a este valor se obtiene una meseta, en lo que a producción de iones se refiere, lo que permite obtener espectros reproducibles en un mismo instrumento y de instrumento a instrumento.

Como será fácil de deducir, el aplicar 70 eV a una molécula que requiere de tan sólo 10 o 20 eV para ionizarse, significa que ésta adquirirá un gran exceso de energía durante la ionización y que será incapaz de estabilizar, por consiguiente su fragmentación será excesiva. Para un buen número de moléculas, esta fragmentación excesiva significa el que no sea posible el observar su ión molecular, siendo este el punto más importante para la correcta interpretación de los espectros de masas.

Otra de las desventajas que presenta esta fuente de ionización, es el que el haz de electrones formado en el filamento no es estrictamente monoenergético y aunado a esto el que el proceso de "colisión" entre electrones y moléculas no es uniforme (esto es, no todas las moléculas adquieren la misma energía durante la "colisión") provocando que el haz de iones generado posea una dispersión energética más o menos grande (ca. 2 eV), esto significa un serio problema cuando, por espectrometría de masas, se pretende realizar cálculos precisos de contenidos energéticos de los iones producidos (potencial de ionización, potenciales de aparición, contenido energético de iones metaestables, etc.). Estos datos resultan relevantes para establecer una teoría más precisa que explique los fenómenos que ocurren en la espectrometría de masas. Todas estas desventajas, junto con los pocos datos que se tienen sobre los procesos de transferencia de energía durante la "colisión" de un electrón con una molécula, hacen que hasta la fecha no exista una comprensión real del proceso de ionización por IE.

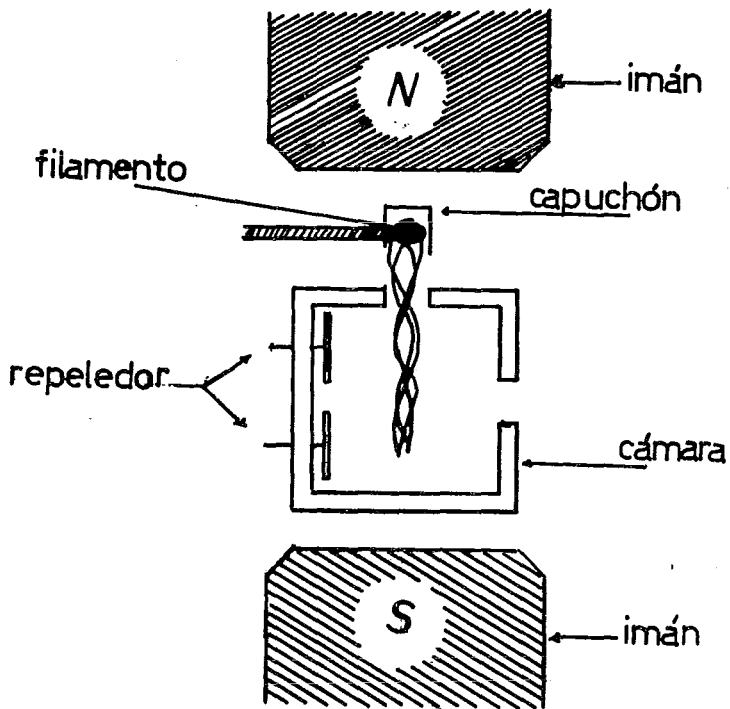


figura 1.- cámara de ionización

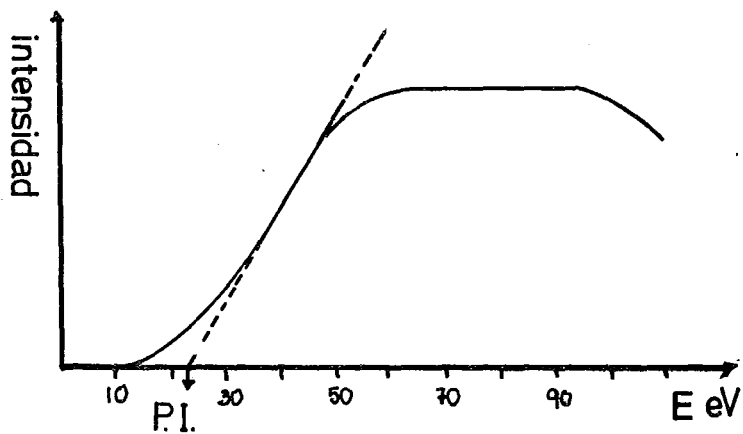


figura 2.- Curva de eficiencia de ionización.

Es debido al desconocimiento que existe de los procesos de ionización por IE y por consiguiente del poco control que se puede tener sobre él, el que se haya buscado con mucho interés nuevas técnicas para la producción de iones, cuyos principios puedan ser conocidos y con ello poder obtener un mejor control. Existen ya numerosas técnicas de producción de iones que aprovechan distintos principios físicos para lograr la ionización (fotones, radiación β , tunelajes cuánticos, fuentes laser, bombardeo con átomos rápidos, etc.). Sin embargo, de todas ellas la IQ es la que más éxito ha alcanzado y para la cual existe un mayor número de aplicaciones.

La fuente de IQ no fué desarrollada con el objeto de dar una solución a los problemas antes mencionados, sin embargo si ha contribuido a arrojar un poco más de luz sobre los procesos de ionización. Su contribución más importante ha sido en el campo de las aplicaciones analíticas, donde ha permitido resolver problemas que eran imposibles con la fuente de IE.

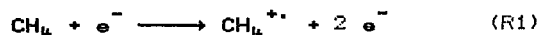
2.1.- Ionización Química.

La fuente de IQ puede considerarse como la aplicación tecnológica de los estudios de las reacciones entre iones excitados y moléculas neutras en fase gaseosa.

Como ya se ha mencionado, las reacciones entre iones y moléculas fueron registradas por primera vez en espectrometría de masas, pero se las consideró como un problema instrumental, posteriormente el descubrimiento de Tal'roze y Lyubimova⁴ sobre las reacciones del metano dentro de una cámara de ionización por IE, -con una alta presión del gas- disparó los estudios sobre reacciones ión-molécula en fase gaseosa.

El experimento realizado por Tal'roze y Lyubimova⁴ consistió en obtener el espectro de masas del metano, empleando una cámara de ionización por IE, sólo que la presión dentro de la cámara era de 0.1 o 0.2 Torrs por arriba de las condiciones normales de operación (1×10^{-6} a 1×10^{-7} Torr). En estas condiciones, la acumulación de iones moleculares de metano en el orificio de entrada de los electrones era tal, que impedía el paso de los

electrones al interior de la cámara. Así se formaban, en esa zona, una gran cantidad de iones moleculares de metano, al difundirse estos al interior de la cámara se encontraban con una gran cantidad de moléculas neutras de metano y reaccionaban con ellas para generar la especie CH_5^+ . El mecanismo que propusieron fué el siguiente:



(R1) reacción clásica de IE

(R2) reacción ión-molécula

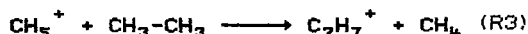
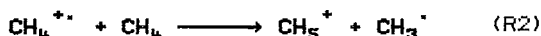
y con ello demuestran que esta reacción ocurre por el aumento de la presión en la cámara de ionización. Estos autores establecen que "en condiciones normales de operación de una cámara de ionización por IE, la probabilidad de que ocurra una de estas reacciones es nula, sin embargo a medida que aumenta la presión el número de reacciones ión-molécula aumenta notablemente".

En los primeros trabajos que se realizaron, los incrementos en la presión de la cámara de IE fueron muy discretos (unas cuantas décimas de Torr), lo suficiente para registrar unas cuantas reacciones ión-molécula. A partir de ese momento, se desató una carrera por alcanzar mayores presiones dentro de las cámaras de ionización por IE. El problema fué que la resolución global del instrumento se veía afectada (recordemos que para que un ión formado en la cámara de ionización pueda llegar al detector, se requiere que su trayectoria libre media sea de por lo menos dos veces la distancia focal del instrumento y esto depende exclusivamente del nivel de vacío que se pueda alcanzar).

La necesidad de alcanzar mayores presiones condujo a modificar las cámaras de ionización por IE, los equipos, así como los sistemas de alto vacío. Primero se redujo la conductancia de las fuentes de IE reduciendo los orificios de la cámara (entrada del haz de electrones, entradas de la muestra, así como de la salida de iones), se procuró introducir el gas reactivo hasta el interior de la cámara y se diseñaron sistemas de vacío

diferenciales. Estas modificaciones permitieron elevar la presión dentro de la cámara y mantener la presión de 1×10^{-6} o 1×10^{-7} Torr en el resto del instrumento. Estas modificaciones sobre la cámara de IE constituyeron la instrumentación básica para poder operar un espectrómetro de masas en el modo de Ionización Química. Esto es, un sistema de IQ es una cámara de IE modificada para ser de baja conductancia, con la admisión de gas reactivo directamente al interior de la misma y un sistema de vacío diferencial. En las figuras (3) y (4) se muestra una cámara de IE y otra de IQ.

El equipo de trabajo de Munson y Field⁶, encuentran que al aumentar la presión dentro de la cámara de IQ, la pureza del gas reactivo se vuelve crítica. También observaban que al aumentar la presión del gas reactivo, en 1 Torr por arriba de la presión normal de operación, cualquier impureza que contuviese el gas comenzaba a generar señales muy importantes en los espectros. Munson encuentra que al emplear metano como gas reactivo, impurificado con etano, se presentaba una señal importante a $m/z = 31$ en el espectro correspondiente y propone el siguiente mecanismo para tratar de explicar dicha señal:



(R1) Impacto electrónico

(R2) Reacción ión-molécula

(R3) Ionización del etano por reacción de un ión secundario con una molécula neutra y la producción de un ión cuasi-molecular de etano.

Como se puede observar un ión molecular de metano reacciona con una molécula neutra de metano para producir el ión secundario CH_5^+ , y es este quién reacciona con el etano transfiriéndole un proton con lo que se logra su ionización. La especie C_2H_7^+ ya puede ser acelerada, analizada y registrada en el espectrómetro de masas.

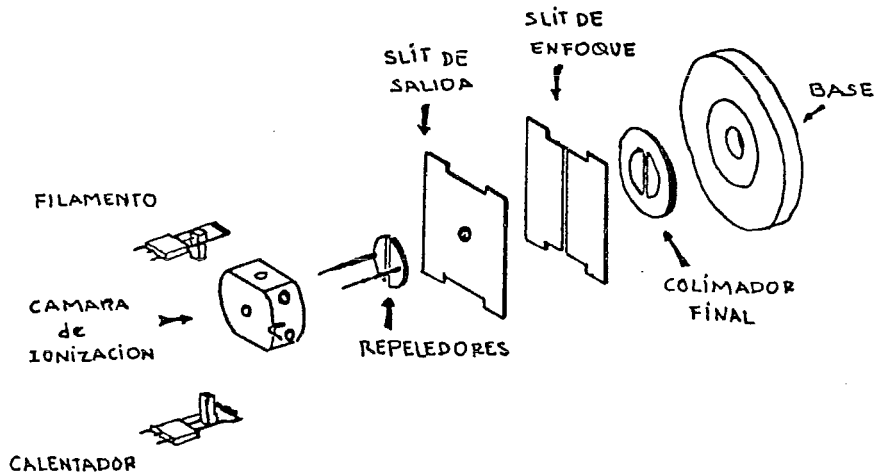


figura 3.- Cámara de ionización por impacto electrónico.

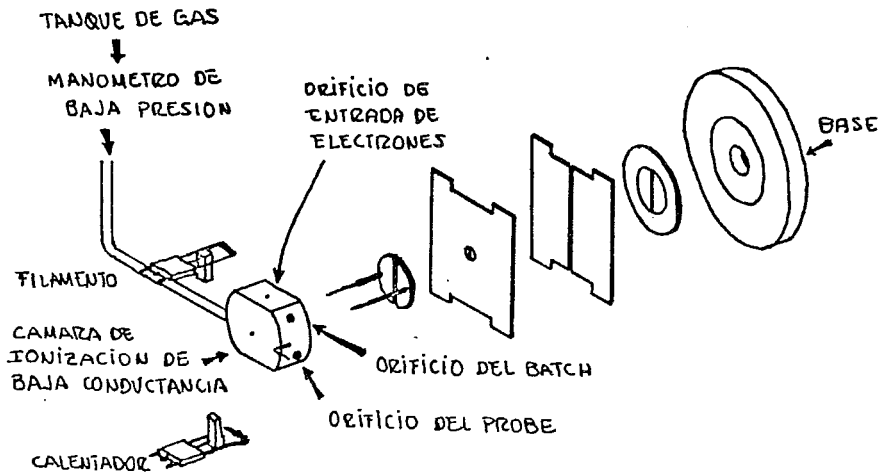


figura 4.- Cámara de ionización por ionización química.

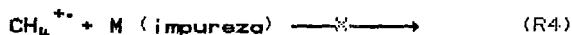
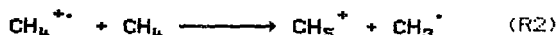
El estudio de estas reacciones entre iones secundarios, provenientes de reacciones ión-molécula, y las impurezas contenidas en los gases reactivos que empleaba, llevó a Munson a proponer el empleo de estas, para la producción de iones con fines analíticos y las denomina Ionización Química; el nombre pretende hacer patente que el proceso de ionización se está llevando a cabo por una reacción química y no por un proceso físico.

Munson⁷ explica el funcionamiento del proceso como sigue:

- 1) Al reducir la conductancia de una fuente por IE y admitir un gas en el interior de la misma (en este caso se hará la discusión para el caso del metano pero resulta igualmente válida para cualquier otro gas, tan sólo cambian las especies que participan) la alta concentración de las moléculas de metano con respecto a las de la impureza (muestra), provocan que los electrones emitidos por el filamento ionizen fundamentalmente las moléculas de metano, generando así los iones primarios provenientes de la ionización y fragmentación de este gas:



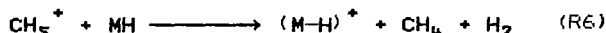
- 2) Algunos de los iones primarios son aún lo suficientemente reactivos para reaccionar con más moléculas neutras de metano y así formar iones secundarios. En esta etapa las reacciones entre los iones primarios y las moléculas de la impureza (muestra) son despreciables por la baja concentración de estas con respecto a las del metano; así tenemos:



- 3) La producción de iones secundarios aumenta considerablemente y estos ya no son capaces de reaccionar con las moléculas neutras de metano, pero la gran cantidad de iones secundarios presentes comienzan a reaccionar con las moléculas de la impureza (muestra) según:



o bien



en este caso se lleva a cabo una u otra reacción dependiendo de las características ácido-básicas de las especies en juego

Para que una sustancia pueda ser empleada como gas reactivo, debe ser suficientemente simple para evitar que se fragmente excesivamente, ser capaz de estabilizar la mayor parte de la energía adquirida durante la ionización y, sobre todo, generar iones secundarios reactivos. Este último punto es el que descalifica a muchas sustancias para ser empleadas como gases reactivos.

Con el fin de comprobar su teoría, Munson purificó al máximo los gases reactivos que empleaba e introdujo a nivel de impurezas (1:1000) otros compuestos químicos, con lo que obtuvo los primeros espectros de masas por IQ.

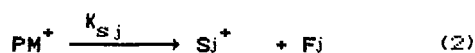
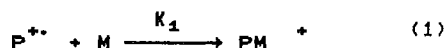
Al comparar los espectros así obtenidos, con los correspondientes obtenidos por IE, encuentra que los espectros de IQ son mucho más simples, la fragmentación era mucho más baja y el ión molecular mucho más intenso; esto significaba que la energía transferida en la IQ era mucho menor que los 70 eV empleados en el IE, la otra diferencia notable era que el ión molecular aparecía a una unidad de masa más alta, que la esperada para la molécula en estudio. Esto era evidencia del carácter químico del proceso de ionización, transferencia de H^+ a través de una reacción química.

Obviamente la discusión anterior es una visión simplificada de lo que ocurre en un proceso de ionización empleando reacciones ión-molécula, existen más factores a considerar como se verá adelante.

2.2.- Consideraciones teóricas sobre las reacciones ión-molécula.

Para convertir las corrientes iónicas medidas, en un espectrómetro de masas, en cantidades cinéticas que nos digan algo

sobre el proceso que se esta llevando a cabo, es necesario proponer un modelo para la reacción. El modelo de reacción, escogido^{9,10} en el siguiente tratamiento, considera que en la reacción de un ión primario con una molécula se forma, en primera instancia, un estado de transición el cual posteriormente se descompone unimolecularmente para formar iones producto y especies neutras, esto es:



y tendremos tantos pares de reacciones como las anteriores, como el número de iones primarios que reaccionen con moléculas neutras. Si el tiempo de descomposición del ión de transición es corto comparado con el tiempo de permanencia del ión en la cámara ($K_{Sj} \geq 10^{-6}$ a 10^{-7} seg⁻¹), se puede establecer que el número de iones S_j^{+} formados es:

$$N_{Sj} = \frac{K_{Sj}}{\sum K_{Sj}} \times N_{PM^{+}} \quad (3)$$

y el número de iones PM^{+} formados es:

$$N_{PM^{+}} = f \Omega [M] N_p^0 \quad (4)$$

donde: N_p^0 = número de iones primarios formados

f = eficiencia de colisión en la formación de PM^{+}

Ω = número total de colisiones de un solo ion primario con moléculas neutras.

$[M]$ = concentración de moléculas neutras.

Combinando las ecuaciones (3) y (4) e introduciendo τ_p , el tiempo de residencia de un ión primario dentro de la cámara de ionización se tiene:

$$\frac{N_{sj}}{N_p^0} = \frac{K_{sj}}{\sum K_{sj}} \frac{f\Omega}{\tau_p} [M] \tau_p \quad (5)$$

Si la proporción de formación de iones secundarios con respecto a los primarios es pequeña (una condición que siempre se cumple), la cantidad $f\Omega/\tau_p$ es entonces el promedio de tiempo de la velocidad de colisiones efectivas en la formación de PM^+ a concentración unitaria y esto no es más que la constante de la reacción bimolecular K_1 . Además $N_p^0 = N_{p+} + \sum N_{sj}$, donde N_p es el número de iones primarios colectados y partiendo de la suposición de que la eficiencia de colección es igual para todos los iones, la ecuación (5) se convierte en:

$$\frac{I_{sj}}{I_p + \sum I_{sj}} = \frac{K_{sj}}{\sum K_{sj}} K_1 [M] \tau_p \quad (6)$$

donde las I's representan las corrientes iónicas observadas. La constante K_1 se puede entonces determinar fácilmente empleando la ecuación (6):

$$\frac{I_{sj}}{\sum I_{sj}} = \frac{K_{sj}}{\sum K_{sj}} \quad (7)$$

Otra forma común para expresar esta constante es con el empleo de la sección eficaz, fácilmente se demuestra que Ω es igual al producto de la sección eficaz de colisión Q_c , por la distancia que debe viajar el ión primario, desde su formación en el haz de electrones hasta la salida de la cámara de ionización, esto es:

$$f\Omega = f \cdot Q_c \cdot X \quad (8)$$

por comparación de las ecuaciones (5), (6) y (8) se demuestra que:

$$K_i = f \cdot Q_e \cdot \frac{X}{\tau_p} \quad (9)$$

Suponiendo que los iones primarios se forman en promedio con un componente de velocidad 0 en la dirección del campo eléctrico, el tiempo de permanencia del ión primario dentro de la cámara, deducido de las leyes de movimiento es:

$$\tau_p = \left[\frac{2 m_i d}{e E} \right]^{1/2} \quad (10)$$

donde : d = la distancia entre el centro del haz de electrones y la rendija de salida de iones.

m_i = es la masa del ión

E = es la fuerza del campo eléctrico

e = es la carga del electrón

A pesar de que X es la distancia real que recorre el ión, se emplea el valor de d ya que este valor es más fácil de medir, la distancia real es una función directa de E y sólo es igual a d cuando la fuerza del campo es infinita. Sin embargo, el sustituir X por d a cualquier valor de fuerza del campo, introduce un error tan pequeño que resulta despreciable¹¹, entonces combinando (9) y (10) se obtiene:

$$K_i = \left[\frac{e E d}{2 m_i} \right]^{1/2} \cdot f \cdot Q_e \quad (11)$$

Eyring¹² ha demostrado que para la teoría de "velocidad de reacción absoluta", la interacción de un ión con una molécula se puede representar por el potencial de atracción inverso de cuarta potencia. Para este tipo de interacciones, la sección eficaz de colisión es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la energía cinética inicial que posean las especies en colisión¹¹. Esto significa que la energía cinética inicial será una función

aditiva de las energías térmicas¹³, tanto del ión como de la molécula, así como de la energía cinética del ión debida a la aceleración que le impone el campo eléctrico.

Sin embargo y dado los campos eléctricos que se emplean para los estudios de reacciones ión-molécula en espectrometría de masas, la energía térmica se convierte en una contribución despreciable a la energía cinética y con ello la sección eficaz de colisión varía inversamente con la raíz cuadrada del campo eléctrico aplicado, esto es:

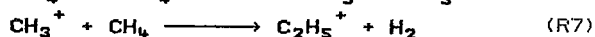
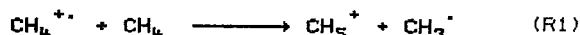
$$Q_c \propto \left[\frac{1}{E} \right]^{1/2} \quad (12)$$

Del análisis de las ecuaciones (11) y (12) se puede demostrar que la eficiencia o el factor de probabilidad de la reacción (f) es independiente de la energía de reacción y de la constante K_i , e independiente de la fuerza del campo eléctrico.

Las ecuaciones (6) y (9) nos permiten prever que si se grafica la corriente iónica observada en función de la concentración del gas (presión) se obtiene, para bajas presiones, una línea recta con pendiente igual a:

$$\frac{K_{sj}}{\sum K_{sj}} \bullet f \bullet Q_c \quad (13)$$

Resulta ahora conveniente revisar las gráficas obtenidas por Munson y Field¹⁴ para las reacciones:

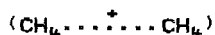


estas se muestran en las figuras (7) y (8). Como se observa en la gráfica, la curva correspondiente al ión C_2H_5^+ presenta una desviación importante y Munson propone que esto es debido a dispersiones diferenciales¹⁵ debidas a fenómenos experimentales y que en estos casos lo que conviene es trabajar con la porción recta de la curva. Para los iones reactivos que generan un sólo

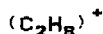
producto iónico, como es el caso en (R2) y (R7), $(K_{sj} / \Sigma K_{sj})$ se convierte en la unidad, de manera que el valor de $f_{00c} \cdot X$ se obtiene directamente de la gráfica (tomando $X = d$). De otra forma el valor de $(K_{sj} / \Sigma K_{sj})$ se obtiene de la ecuación (7) y para expresar los resultados en términos de velocidad de reacción específica, se emplea la ecuación (11).

Para cierta clase de reacciones (usualmente en las que interviene H_2 o H_2^+) que obedecen la ecuación (12), las velocidades de reacción específica se pueden determinar a concentración constante, estudiando la variación de los promedios de corriente iónica contra las variaciones del campo eléctrico¹⁶. Sin embargo, el obedecer la ecuación (12) no ocurre frecuentemente, teniendo como consecuencia que K_1 sea una función de la fuerza del campo eléctrico, decreciendo conforme aumenta el campo. Se ha hecho un intento por explicar el efecto del campo eléctrico para los casos en los que no se sigue la ecuación (12), con el objeto de obtener alguna función de extrapolación, sin embargo, aún no se ha logrado obtener una explicación satisfactoria.

Otro tema cinético interesante, es el del estudio del ión en estado de transición, este ión se puede representar por un sistema cargado de dos especies moleculares, en el cual ambas partes mantienen su carácter y se mantienen unidas por fuerzas de polarización, por ejemplo en el caso de (R2) el ión de transición puede representarse como:

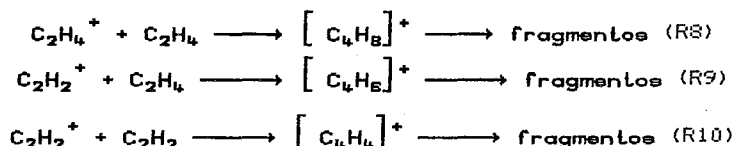


o bien representarse por un sistema molecular cargado, en el que ha ocurrido una combinación de las especies, esto es:

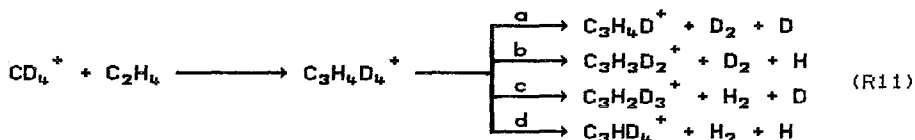


Experimentalmente y empleando compuestos deuterados, se demuestra que los dos tipos de estados de transición son posibles. Para el sistema $CH_4 - CD_4$ Wagner¹⁷, midió las abundancias relativas de CD_5^+ , CHD_4^+ , $CH_3D_2^+$ y CH_5^+ y demuestra, contundentemente, que no ocurre la mezcla de H y D, así que para este sistema el ión de

transición se representa mejor por el primer tipo de complejo, especies unidas por fuerzas de polarización. Por otro lado, para sistemas en los que la estequiometría del estado de transición corresponde a una estructura iónica estable, ocurren muchos rearrreglos durante la reacción y para estos, el complejo de combinación total es el modelo más adecuado. La evidencia para esto es doble: en primer lugar, la concordancia de el espectro de masas "secundario", debido a las reacciones:



con los espectros "primarios" de C_4H_8 , C_4H_6 y C_4H_4 se pone de manifiesto la existencia del complejo de combinación total¹⁸ y en segundo lugar, la abundancia relativa de los productos deuterados de C_3H_5^+ en la reacción:



son: a:b:c:d = 1:4:4:1¹⁸, si los átomos de hidrógeno fueran totalmente equivalentes en el complejo, la reacción tendría los valores 1:6:6:1, de manera que con la reacción (R11) se pueda afirmar que existe una combinación total y que el ión de transición se representa mejor por una entidad cargada, químicamente unida.

El poder observar un ión secundario nos permite concluir, con un margen de error de 1 ó 2 Kcal/mol, que para la reacción de formación de dicho ión $\Delta H \leq 0$ ¹⁹. Si se puede determinar con exactitud la reacción de formación del ión secundario y además conocer los valores de ΔH de formación de los productos neutros y los reactivos, empleando la ley de Hess, podremos entonces determinar los límites superiores de los valores de formación de

los productos iónicos, esto es:

$$\Delta H_f(\text{producto iónico}) = \Sigma \Delta H_f(\text{reactivos}) - \Sigma \Delta H_f(\text{productos neutros})$$

Sin embargo, la condición de que $\Delta H \leq 0$ es necesaria pero no suficiente para concluir que si no se pueden observar iones secundarios productos de una reacción determinada, es por que esta es endotérmica. El hecho de que una reacción no se pueda observar, puede depender de otros factores como la ocurrencia de reacciones competitivas, como lo es el caso de que en lugar de transferirse un protón, se transfiera exclusivamente la carga y que ambas posibilidades energéticamente posean el mismo valor. Otro factor que puede enmascarar una reacción es que los productos iónicos formados se encuentren en un estado energético tal que se descompongan de inmediato, por una reacción exotérmica²⁰. Por lo tanto, los límites inferiores de los valores de ΔH de formación que se determinen, basados en la suposición de que la reacción es endotérmica por no haberla podido observar, deberá de tomarse con especial cuidado.

Hasta el momento se han revisado tan sólo los aspectos más importantes involucrados en la formación de iones secundarios y es ahora conveniente justificar el interés por ellos.

La técnica de producción de iones por IQ, requiere de un gas reactivo que genere una serie de iones que no reaccionen con las moléculas del gas del que fueron formados, pero que sin embargo sean capaces de reaccionar con las moléculas de otras sustancias. Son tan sólo unos cuantos gases los que cumplen con esta condición. Volveremos a analizar el caso del metano, que por ser el primer gas reactivo empleado es el que se encuentra mejor documentado.

Como se puede observar en las figuras (5), (6) y (7), a presiones por encima de los 0.5 Torr dentro de la cámara de ionización, y con tiempos de reacción de microsegundos, las concentraciones relativas de los productos iónicos del metano son independientes de la presión²¹. Con esto se demuestra que las reacciones de los productos iónicos (a excepción del $C_2H_3^+$) del metano o bien son lentas o no existen. Aún más, si la concentración de la "impureza" es muy baja ($PI/PCH_3 = 10^{-3}$), las

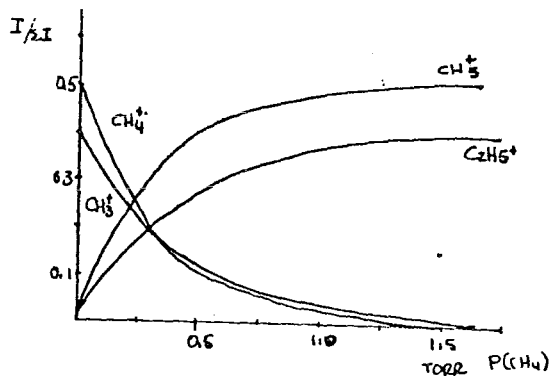


figura 5.-

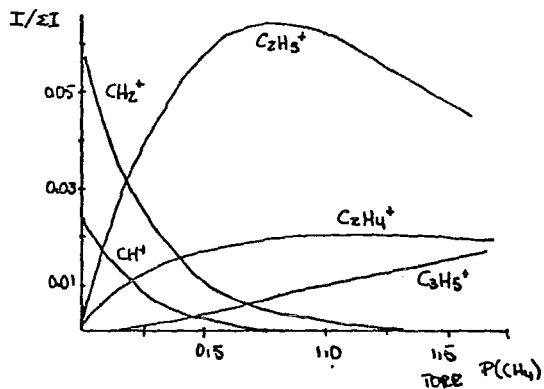


figura 6.-

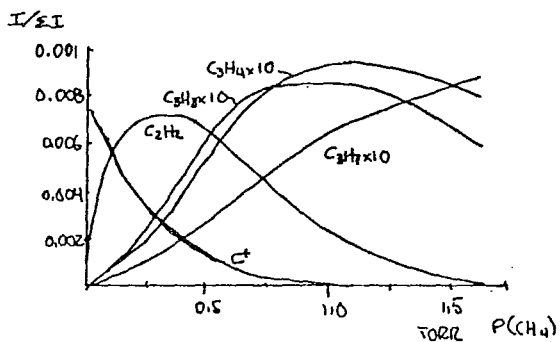


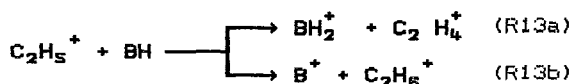
figura 7.-

Concentración relativa de iones producidos por CH_4 en función de la presión de gas reactivo.

reacciones de los iones primarios con la "impureza" son despreciables, comparadas con las reacciones de estos con el mismo metano y por consiguiente las reacciones rápidas seguirán siendo las predominantes.

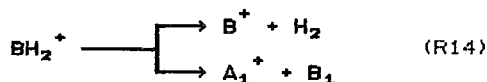
Los fragmentos iónicos más importantes del metano son CH_4^+ y CH_3^+ representando aproximadamente el 90% de la ionización total. Consecuentemente, los iones secundarios más importantes serán aquellos formados por las reacciones del CH_3^+ y del CH_4^+ con el metano y son los iones CH_5^+ y C_2H_5^+ , los que a su vez representan más del 90% de la ionización secundaria, el siguiente ión secundario en importancia es el C_3H_5^+ que representa más del 50% de la corriente iónica restante (esto puede también apreciarse en las figuras (7), (8) y (9)). Si los iones CH_5^+ y C_2H_5^+ representan el 90% de la corriente iónica y no son capaces de reaccionar con el metano, es lógico pensar que el espectro de IQ de una "impureza" es debido a la reacción de estos iones secundarios con las moléculas de la "impureza".

Se ha podido determinar que la forma en que reaccionan el CH_5^+ y el C_2H_5^+ es principalmente por transferencia de protones, cediéndolo o sustrayéndolo, según las reacciones:



donde **B** representa cualquier molécula orgánica (o posiblemente inorgánica).

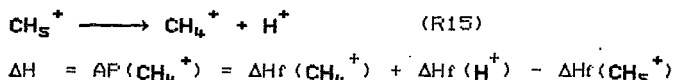
Como el CH_4 es una base de Brønsted débil, el CH_5^+ será un ácido de Brønsted fuerte y consecuentemente transferirá protones a bases más fuertes que el CH_4 , pero estas reacciones pueden ser lo suficientemente exotérmicas, como para que los iones BH_2^+ formados en la reacción (R12) lleguen a disociarse y formar otros iones:



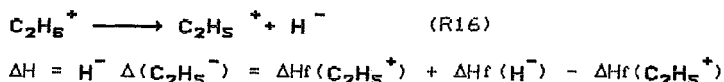
donde (A_1) es alguno de los posibles iones fragmento.

El C_2H_4 es una base Brønsted más fuerte que el CH_4 , por lo que el $C_2H_5^+$ será un ácido Brønsted más débil que el CH_5^+ . Sin embargo, aún así pueden ocurrir reacciones de transferencia de protones del $C_2H_5^+$ hacia bases más fuertes (R13a) y esto se ha observado para el agua y el amoníaco que son bases más fuertes. También ha sido posible registrar reacciones de sustracción de protones (R13b) en donde el $C_2H_5^+$ se comporta como un ácido de Lewis. Para ambos tipos de reacciones (R13ayb) del $C_2H_5^+$, puede ocurrir que el estado energético de los iones formados sea lo suficientemente alto, como para que a partir de ellos ocurran fragmentaciones. De hecho, para las reacciones propuestas, estas fragmentaciones ocurren y se observan en los espectros de IQ obtenidos empleando metano como gas reactivo.

La fuerza del ácido de Brønsted puede ser expresada en términos de la afinidad protónica (AP) de la base conjugada AP(B), así:



y la fuerza como ácido de Lewis se puede expresar como la afinidad del ión $H^-\Delta(B^+)$, así:



Por lo tanto, el ΔH de una reacción de transferencia de protón esta determinada por las afinidades protónicas de la muestra y la base conjugada del ión reactivo.

Un valor de ΔH positivo, implica una energía de activación y esto a su vez es evidencia de una reacción lenta, esto explica el porque las reacciones endotérmicas de transferencia de protón no ocurren y por otro lado, si se varía la fuerza del ácido cambia la exotérmicidad de la reacción de transferencia. Esto permite controlar el grado de fragmentación de las moléculas de

"impureza". En principio es posible encontrar un gas reactivo que reaccione con un cierto grupo funcional y no con otros, así el ión H_3O^+ con una $AP(H_2O) = 164 \pm 4$ Kcal/mol, podrá transferir un protón a un alcohol alifático ($R-CH_2-OH$) pero no a un alcano ($R-CH_2-CH_3$).

Es necesario recordar que a medida que aumenta la afinidad protónica de las moléculas, la fuerza del ácido Brønsted conjugado disminuye. Por otra parte, al aumentar la afinidad por H^- , su fuerza como ácido de Lewis también disminuye.

Además de las reacciones propuestas para el ion $C_2H_5^+$ (R13ayb), este es capaz de reaccionar con ciertos compuestos (generalmente aquellos con elementos electronegativos como N y O) por adición, en un proceso de colisión estabilizada, para producir iones $(M+29)^+$. De igual manera, el ión $C_3H_5^+$ reacciona por adición generando iones $(M+41)^+$. Estos iones generalmente están en tan baja concentración que no interfieren en la interpretación de los espectros.

Como ilustración del método, en la figura (8) se muestra la gráfica de variación de la intensidad relativa contra la presión de CH_4 , al que se le ha agregado como "impureza" $n-C_6H_{14}$ ²². El máximo y el decremento de tipo exponencial de la intensidad relativa de los iones $C_2H_5^+$ y CH_5^+ (comparese con la figura(5)), muestran claramente que estos iones están siendo consumidos en una reacción y el aumento en la intensidad de los iones $C_6H_{13}^+$ y $C_5H_{11}^+$ que sin lugar a dudas provienen del $n-C_6H_{14}$ y son los productos de las reacciones ión-molécula.

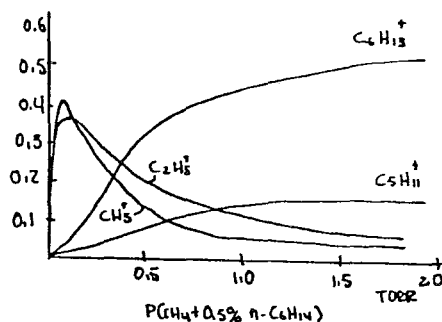


figura 8.- Concentración relativa de los iones de CH_4 con C_6H_{12}

Tabla 1.- Características de los gases reactivos más comunes

Gas Reactivo	Ion HX ⁺	X	AP(X)
H ₂	H ₃ ⁺	H ₂	101
CH ₄	CH ₅ ⁺	CH ₄	127
	C ₂ H ₅ ⁺	C ₂ H ₄	159
C ₃ H ₈	s-C ₃ H ₇ ⁺	C ₃ H ₆	182
i-C ₄ H ₁₀	t-C ₄ H ₉ ⁺	i-C ₄ H ₈	195

AP(X) en Kcal/mol

Otro tipo de gases comunmente empleados han sido el hidrógeno, el isobutano (i-C₄H₁₀) y el propano (C₃H₈). En la tabla (1) se presentan sus características. En ella se puede observar que el ión H₃⁺ producirá las reacciones más exotérmicas y el i-C₄H₉ el que genere las menos exotérmicas²⁹.

2.4.- Gases reactivos.

Los gases que han sido empleados para IQ son relativamente pocos y se ha tratado de clasificarlos en función del tipo de reacción a que dan lugar. Esta clasificación no es muy precisa por que algunos de ellos pueden quedar clasificados en más de un grupo, ya que presentan distintas reacciones que dependen de las características de las moléculas con las que reaccionan. A pesar de ello es la mejor forma de agruparlos, en la tabla 2 se presentan los tipos de reacciones posibles, así como los gases reactivos típicos para cada una de ellas²⁹.

Tipo de reacción	Gas reactivo	Ión reactivo
I.-Transferencia de protones	H_2 CH_4 C_3H_8 $i-C_4H_{10}$ NH_3 H_2O	H_3^+ CH_5^+ , $C_2H_5^+$, ... $e-C_3H_7^+$ $t-C_4H_9^+$ NH_4^+ H_3O^+
II.-Transferencia de carga	He Ar N_2	He^+ Ar^+ N_2^+

Las reacciones del tipo I ya han sido ampliamente discutidas y no es necesario abundar en comentarios.

Las reacciones del tipo II quedan incluidas dentro de la denominación general de IQ, aunque formalmente no lo son, la IQ hace patente la ocurrencia de una reacción química, en el caso de las reacciones del tipo II ocurre una colisión que por medio de una estabilización resonante transfiere exclusivamente la carga. Estas reacciones adquieren cada vez más importancia ya que estos gases son más fáciles de conseguir (con la alta pureza requerida) y además son más baratos.

Para las reacciones del tipo II, los gases más empleados han sido el He y el N_2 , estos generan espectros muy semejantes a los obtenidos por IE ya que sus iones quedan altamente excitados y por consiguiente generan reacciones muy exotérmicas. El uso de estos gases en muchos de los casos está condicionado por el empleo de fuentes de IQ en equipos acoplados Cromatografía de Gases/Espectrometría de Masas, en los que estos se emplean como gases acarreadores en el sistema cromatográfico.

El principal problema que se presenta con las reacciones de transferencia de carga, es que se altera la relación isotópica de los iones $(M+1)^+ / (M)^+$. En general esta relación aumenta sobre la prevista para ^{13}C y las más de las veces $M+1$ es más intenso que M^+ . Otro problema, es que al no poder eliminar en su totalidad el agua del equipo, se generan iones como HeH^+ , N_2H^+ , ArH^+ y por

supuesto el ión H_3O^+ . Se supone que estos iones son los responsables del aumento en la intensidad del ión (M+1), por la transferencia de protones a partir de estos "contaminantes" iónicos. Por lo tanto, al emplear estos gases que ionizan por transferencia de carga, se deberá tener en cuenta que las relaciones isotópicas no podrán ser empleadas para cálculos de composición elemental.

2.4.- El bromometano como gas reactivo.

De los aspectos teóricos considerados anteriormente, podemos obtener los lineamientos generales para demostrar si una sustancia química puede ser empleada como gas reactivo para una fuente de ionización química. Es necesario aclarar que la selección de esta sustancia aún se realiza en una forma totalmente empírica. En primera instancia se obtienen los espectros de masas de alta presión para la sustancia en estudio, en ellos se busca la presencia de iones secundarios provenientes de reacciones ión-molécula; señales a valores de m/z más altos que el obtenido para el ión molecular de la sustancia en cuestión. Una vez que se comprueba que la sustancia seleccionada es capaz de generar reacciones ión-molécula, es necesario comprobar que los iones secundarios formados son lo suficientemente reactivos como para promover la ionización de una muestra, además se deberá comprobar la transferencia de la partícula esperada.

Para el presente trabajo, la selección del gas reactivo se realizó en forma empírica, sin embargo se tomaron en cuenta varios factores, como son el que el peso molecular fuese pequeño de manera que no generase interferencias con los espectros de las muestras analizadas (CH_3Br , p.m.= 94, 96), que los productos de fragmentación generados por IE fuesen pocos, que el ión molecular fuese intenso y que esta sustancia se pudiera obtener con un alto grado de pureza. Otro elemento de juicio para la selección del gas reactivo fué buscar una especie que pudiese transferir partículas más pesadas que el protón y que se pudiera conocer la química en disolución de dicha sustancia, con el objeto de poder hacer analogías.

Una vez seleccionado el gas reactivo, se debería demostrar su

factibilidad de uso para una fuente de IQ, esto implica el determinar qué especies se forman, en que proporción y de ello deducir qué partículas son susceptibles de transferirse y a qué tipo de reacciones darán lugar.

De los aspectos teóricos antes discutidos, podemos entresacar una serie de conclusiones que normarán el desarrollo experimental a seguir en el caso del brometano. Es por ello que resulta importante el hacer aquí una recapitulación de los aspectos más relevantes para el desarrollo experimental; estos pueden catalogarse en dos grandes grupos: 1) los de carácter instrumental y 2) los de carácter metodológico..

- 1) Aspectos instrumentales.- en primera instancia y como resulta obvio, se requiere de una fuente de IQ, bien sea que esta se haya adquirido o que haya sido diseñada en forma propia a partir de una fuente de IE. Si el equipo fué adquirido contará ya, con las modificaciones necesarias en los sistemas de bombeo y sellos, en caso contrario estas modificaciones resultan vitales y deberán realizarse con extremo cuidado. Lo que resulta fundamental es que el equipo cuente con un sistema de bombeo diferencial, esto implica el mantener aislada la zona de la cámara de ionización de el resto del instrumento y aumentar el número y capacidad de las bombas de difusión. En las figuras (9) y (10) se muestra un ejemplo de un equipo simple y un equipo con bombeo diferencial.

a) Aumento del tiempo de permanencia de los iones dentro de la fuente.- en las fuentes clásicas de IE los iones formados son inmediatamente expulsados de la cámara (10^{-6} a 10^{-7} seg), por la presencia de las placas repeledoras (referirse a la figura(3)) su función es crear un campo eléctrico positivo que expulsa a los iones recién formados fuera de la cámara de ionización, hacia las placas aceleradoras. En IQ lo que se busca es dar a los iones recién formados un tiempo de residencia lo suficientemente largo para que ocurran las reacciones, por lo que el potencial aplicado a las placas repulsoras debe reducirse al mínimo, para con ello retardar la expulsión de los iones. Es imposible quitar totalmente el potencial

Figura 3.- Espectrómetro de masas normal.

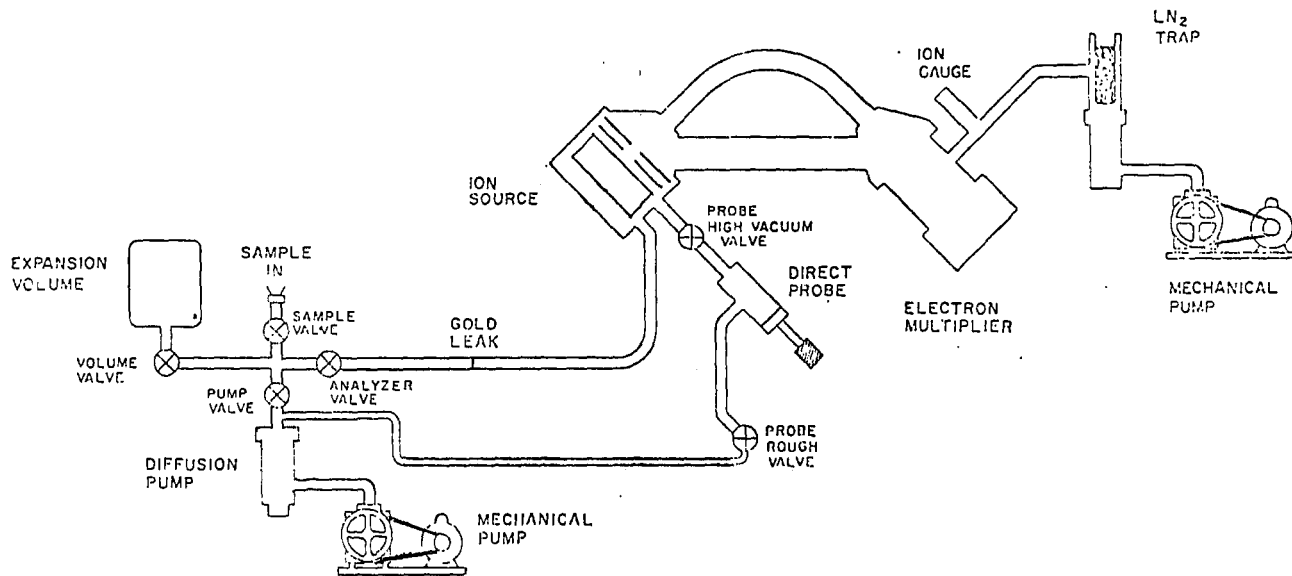
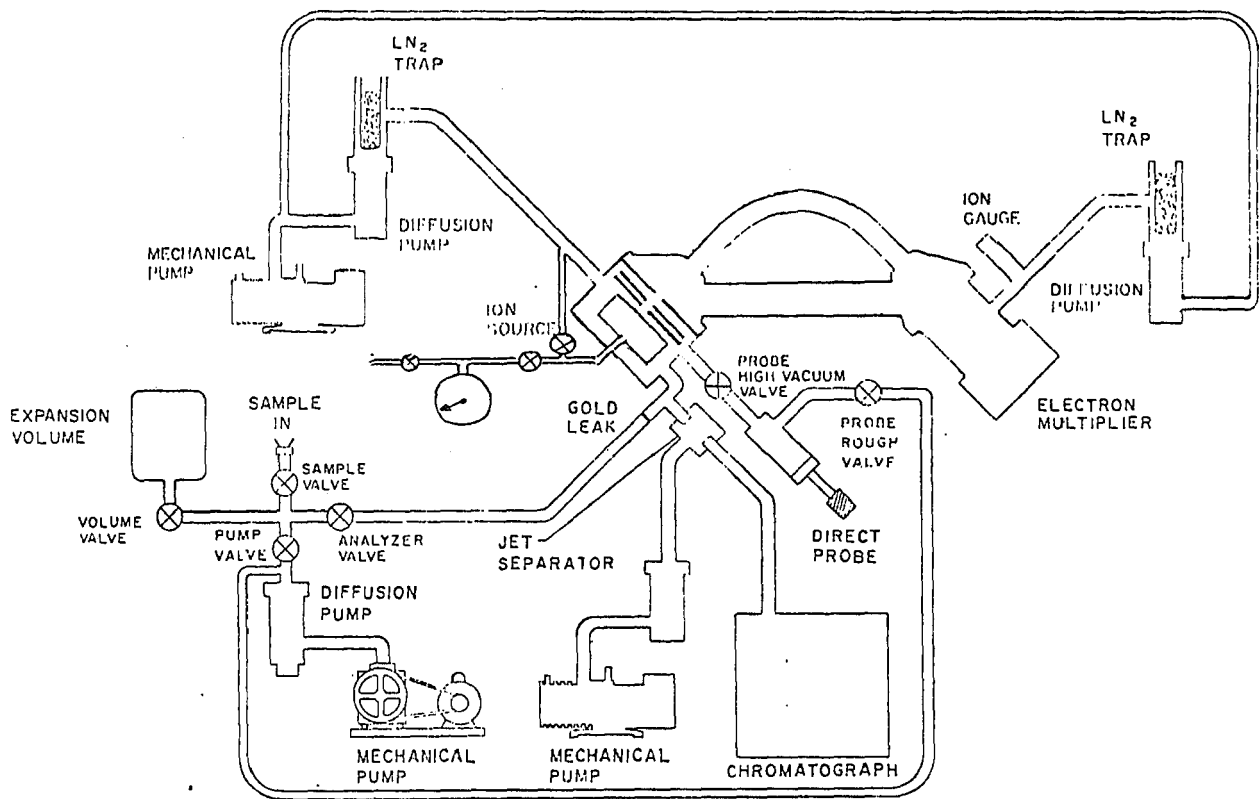


Figura 10.- Espectrómetro de masas con sistema de bombeo diferencial



aplicado a los repeledores, ya que esto provocaría una salida errática de los iones y la eficiencia general del instrumento se vería drásticamente afectada. El potencial mínimo a aplicar a los repeledores para obtener buenos espectros de IQ depende exclusivamente del diseño de la cámara.

Por otro lado, al disminuir el potencial eléctrico al interior de la cámara, se disminuyen los efectos de dispersión del haz.

b) Determinación de potenciales de ionización o aparición.- El poder variar el potencial que se aplica a el filamento para promover la ionización, no es un aspecto fundamental para poder obtener espectros por IQ, sin embargo en el presente caso en el que se pretende evaluar una sustancia como posible gas reactivo, resulta muy importante el poder determinar, aún en forma aproximada, los potenciales de ionización y/o aparición de las especies reactivas. Como ya se discutió, estos valores permiten realizar correlaciones entre iones primarios, secundarios y las reacciones en las que participan.

c) Efectos del campo magnético.- La aplicación de un pequeño campo magnético permanente en la cámara de IE, permite orientar el flujo de electrones al interior de la cámara y con ello hacer más eficiente el proceso de ionización. Pero como ya se mencionó, la presencia de campos eléctricos y/o magnéticos en la cámara provoca la dispersión del haz de iones. Sin embargo, así como es factible el disminuir notablemente el campo eléctrico de los repeledores, resulta imposible eliminar el campo magnético a riesgo de disminuir la eficiencia de ionización (más del 90%).

2) Aspectos metodológicos.- para definir si una sustancia puede o no ser empleada como gas reactivo para una cámara de IQ, se requiere de realizar varias pruebas:

a) Obtención del espectro de masas de baja presión del gas reactivo.- en este caso es necesario obtener el espectro de masas por IE del gas reactivo, para con ello definir quiénes son los iones primarios, la proporción relativa de

estos, el grado de fragmentación que sufre la molécula y definir el intervalo útil del espectro de masas para IQ.

b) Experimentos a alta presión.- estos estudios permiten definir los iones secundarios formados por reacción ión-molécula, definir las reacciones de formación de estos y preveer las posibles reacciones a que darán lugar así como las posibles partículas que será transferidas. Los estudios de alta presión, permiten determinar la intensidad relativa de los iones secundarios y con ello identificar los iones que tendrán más relevancia en la IQ.

c) Estudio sobre las especies reactivas.- una vez que se han definido las mejores condiciones para la producción de iones secundarios, se deberá demostrar la transferencia de partículas hacia moléculas específicas. La demostración de sus aplicaciones analíticas involucra la aplicación a problemas específicos y por el momento esto queda fuera de los objetivos del presente trabajo.

3.- PARTE EXPERIMENTAL.

3.1.- Instrumentación

Todos los experimentos se llevaron a cabo en un espectrómetro de masas magnético, de simple foco (baja resolución 1/500) marca DuPont modelo 21-490B equipado de fábrica con una cámara de ionización doble IE/IQ, a continuación se describen las características más relevantes del equipo:

- 1) Espectrómetro de masas de sector magnético de 60° (baja resolución 1/500) con detector multiplicador de iones (ganancia 1×10^{-6}), registrador oscilográfico de tres registros ($\times 1$, $\times 10$ y $\times 100$) y marcador de masas por efecto Hall. Cuenta con un sistema de bombeo diferencial como el que se muestra en la figura (10), con dos bombas de difusión de aceite marca Varian modelo M-2 de 150 l/m y una bomba de difusión de aceite marca CVC modelo PMCS-2 de 70 l/m acopladas a dos bombas mecánicas Alcatel modelo ZM2012A de 310 l/m y una bomba Welch de dos pasos de 250 l/m.
- 2) La cámara de ionización de IQ es de baja conductancia (la entrada del haz de electrones es de $75 \mu\text{m}$, la salida de iones es de $75 \mu\text{m}$, la entrada de muestra por batch y por introductor directo proporcionan un sello hermético) con admisión directa del gas reactivo al interior de la misma. La admisión de gas reactivo se realiza a través de un manómetro de baja presión (sub-ambiente) marca Matheson modelo # 49 (de 270 a 0 mmHg). Con este arreglo la lectura de presión en el manómetro es indicativa de la presión al interior de la cámara. De la calibración del sistema se determinó que un aumento en la presión de 40 mm Hg registrado en el manómetro, equivalía a un aumento de 0.5 Torr en el interior de la cámara. En estas condiciones se realizaron determinaciones a 0, 0.5, 1, 1.5, 2 y 2.5 Torr.
- 3) Todos los espectros se obtuvieron en las condiciones que se indican:
Potencial del filamento 70 eV

Temperatura de la fuente	200°C
Temperatura del introductor directo	150°C
Velocidad de barrido	10 y 4 seg/dec.
Velocidad del papel	1 pulg/s
Vacio inicial en el analizador	2 a 6×10^{-7} Torr
Ganancia del detector	1×10^{-6}

en los casos en los que estas condiciones se modificaron, se hace la indicación pertinente en el texto.

- 4) Todos los espectros se registraron sobre papel fotosensible Kodak Linagraph direct print tipo 1895 y se procesaron manualmente. Los espectros se presentan en forma de tablas y de gráficos.

3.2.- Reactivos.

El bromometano se obtuvo de un fumigante industrial (Fumigante GL-2 Great Lakes Inc.), la etiqueta estipula un contenido mínimo de 98 % de bromometano de pureza superior a 99 % adicionado con 2 % de cloropicrina (CCl_3NO_2 P.M. = 164.4), este último es un lacrimogeno cuya función es la de detectar fugas de bromometano, por las características tóxicas de esta sustancia.

El fumigante se destiló, para eliminar la cloropicrina (p.e. $\text{CH}_3\text{Br} = 3.6^\circ\text{C}$ y p.e. $\text{CCl}_3\text{NO}_2 = 112^\circ\text{C}$). La pureza del CH_3Br se comprobó empleando la misma espectrometría de masas. Ni en el espectro de masas por IE, ni en los experimentos de alta presión se registraron señales correspondientes a la cloropicrina (se buscó la presencia de señales correspondientes a ^{35}Cl y ^{37}Cl , del ión molecular y de posibles iones fragmentos de este compuesto), dada la sensibilidad de la EM se puede afirmar que la pureza del producto destilado es superior al 99.98 % .

El bromometano destilado se licuó en un baño de hielo seco/ acetona y se transfirió a una bala de acero inoxidable de 1000 ml de capacidad, se le adaptó una válvula de paso y un manómetro de alta presión. La presión al interior de la bala se mantuvo, a lo largo de todos los experimentos, en un valor cercano a 1.5 Kg/cm^2 , esta presión fué más que suficiente para poder operar adecuadamente la cámara de IQ.

3.2.- Espectro de masas de baja presión del bromometano.

El espectro de masas de baja presión de bromometano no es más que el espectro normal por IE, aunque en realidad un espectro de masas de baja presión implica el operar en las condiciones de IQ, esto es con un potencial de repeledores muy bajo, admisión del gas reactivo a la cámara de ionización en forma directa. Dado que existen problemas experimentales para controlar adecuadamente el manómetro de baja presión en valores bajos y en forma reproducible, se optó por tomar los datos y valores para el trabajo a baja presión como el obtenido en condiciones de IE.

Los valores que se incluyen en la tabla (3) y el espectro de la figura (11), corresponden a los valores promedio de 5 espectros independientes por sesión obtenidos en 4 sesiones en distintas fechas (un total de 20 espectros).

Tabla 3.- ESPECTRO DE MASAS POR IE DE BROMOMETANO

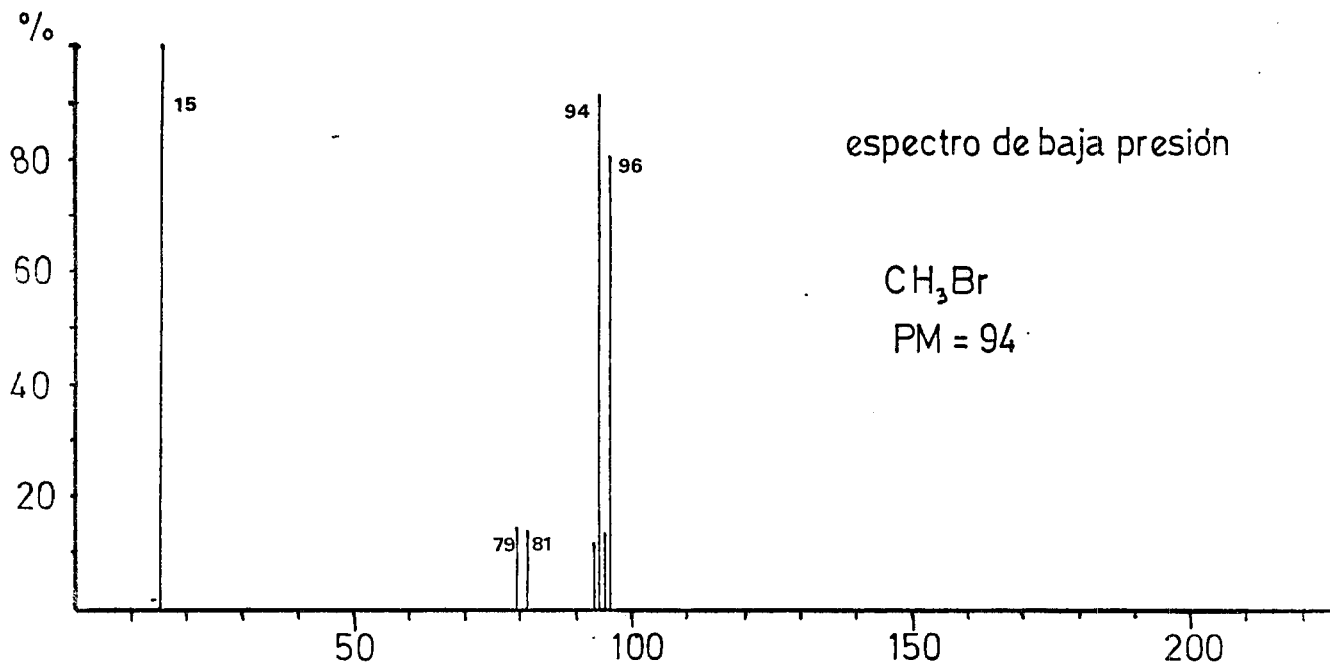
m/z	%	especie ionica
15	100	CH_3^+
79	14.2	$^{79}\text{Br}^+$
81	13.8	$^{81}\text{Br}^+$
93	11.1	$\text{CH}_2^{79}\text{Br}^+$
94	91.5	$\text{CH}_3^{79}\text{Br}^+$
95	12.8	$\text{CH}_2^{81}\text{Br}^+$
96	80.2	$\text{CH}_3^{81}\text{Br}^+$

*Los valores de intensidad relativa están normalizados contra el pico base del espectro

3.3.- Obtención de los espectros de masas de alta presión del bromometano.

Uno de los parámetros más importantes a considerar en el presente trabajo, es el comportamiento de las especies iónicas formadas al interior de la fuente, cuando se eleva la presión y se reduce el potencial aplicado a los repeledores. Para obtener los

Figura 11.- Espectro de masas de baja presión de CH_3Br .



espectros del CH_3Br a alta presión, se redujo el potencial a los repeledores de 18.2 V (valor normal para IE) a 0.5 V (valor normal para IQ), los potenciales a las rejillas de aceleración y enfoque se mantuvieron en sus valores normales (1440V y 265V respectivamente). El valor de potencial óptimo para los repeledores se determinó en forma indirecta, se determinaron experimentalmente las condiciones óptimas para obtener un buen espectro de IQ para el tolueno, empleando isobutano como gas reactivo, con ello se determinó el valor del potencial de los repeledores (el espectro de tolueno se emplea para calibrar los equipos y se busca que la señal a $m/z = 91$ no sea mayor al 10 % de la señal a $m/z = 92$ para ser considerado un buen espectro de IQ) el cual se empleó para los experimentos con CH_3Br .

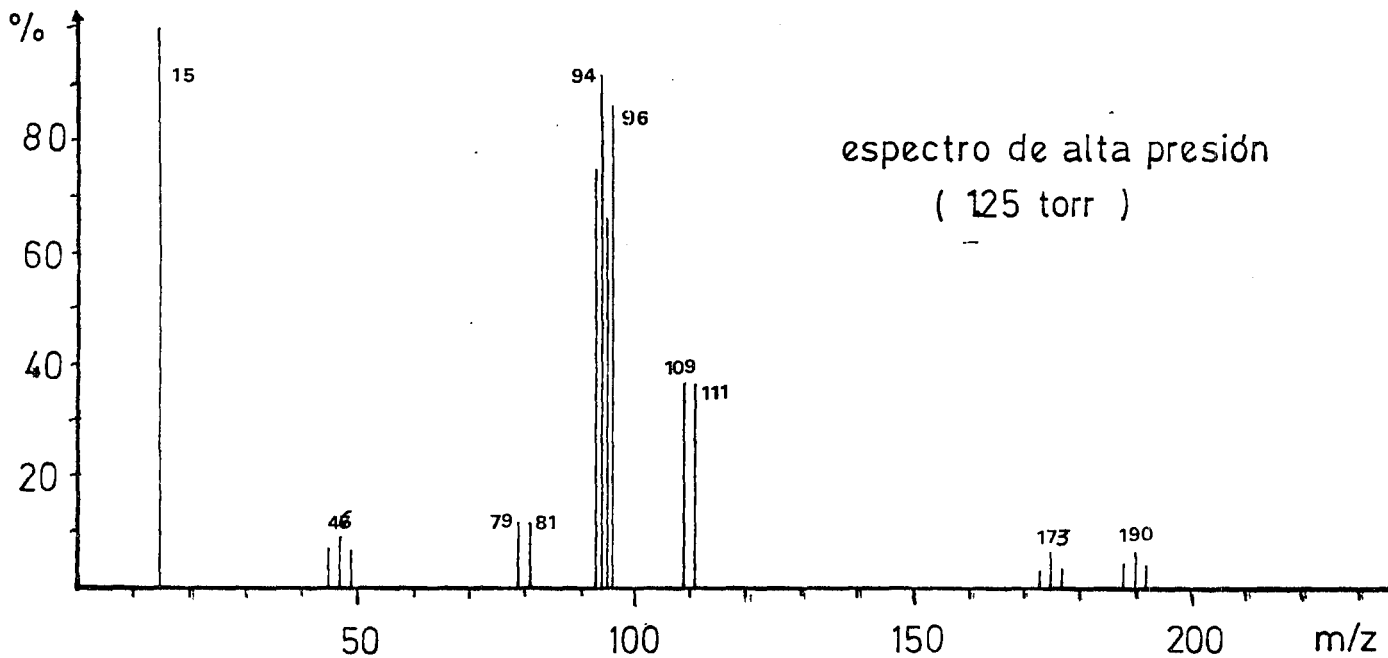
El aumento de la presión en el interior de la cámara se llevó a cabo en incrementos de 0.5 Torr (correspondiente a aumentos de 20 mm Hg en el manómetro de baja presión), desde 0 a 2.5 Torr esto como valores relativos sobre las condiciones normales de vacío en el instrumento (2 a 4×10^{-7} Torr), es necesario aclarar que el nivel de vacío del instrumento se midió en la zona terminal del tubo analizador, cerca del detector. Al aumentar la presión por arriba de 2.5 Torr se presentaban problemas de transmisión de iones con lo que la sensibilidad disminuía notablemente.

En la tabla (4) se presentan los valores de intensidad de las señales obtenidas en los experimentos de alta presión, estos valores son también valores promedio de 10 experiencias realizadas en forma independiente (con 1 o 2 días de intervalo entre ellas).

Al introducir un gas como CH_3Br a alta presión en la cámara de ionización, esta se contamina notablemente y se requiere de realizar una limpieza frecuente de la cámara en el tiempo en que se llevarón a cabo las pruebas de alta presión hubo que limpiar la fuente 5 veces y después de cada limpieza no se observaron cambios en los espectros obtenidos. El que no ocurrieran cambios entre los experimentos antes y después de haber limpiado la fuente es indicativo de la reproducibilidad de las condiciones.

En la figura (12) se muestra un espectro de masas típico de alta presión de CH_3Br .

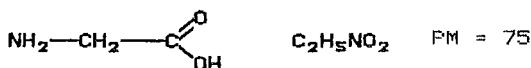
Figura 12.- Espectro de masas de alta presión de CH_2Br (1.25 Torr)



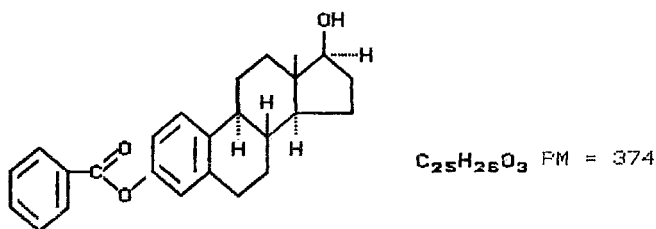
3.4.- Obtención de espectros de masas de distintas muestras empleando el CH_3Br como gas reactivo.

Para comprobar que las especies iónicas formadas por reacción ión-molécula en los experimentos de alta presión, eran aún lo suficientemente reactivas como para promover la ionización de otras moléculas y que la ionización ocurría por transferencia de partículas más grandes que el protón; se corrieron los espectros de masas por IQ empleando CH_3Br como gas reactivo de los siguientes compuestos:

Glicina



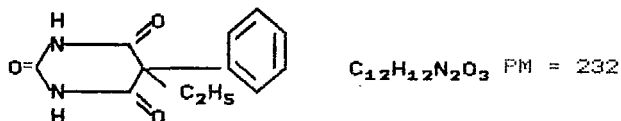
Benzoato de estradiol



Cumeno



Fenobarbital



3.5.- Determinación de los potenciales de ionización y aparición de las especies iónicas.

Con el objeto de poder definir las especies iónicas que participan en una reacción ión-molécula, es importante determinar tanto los potenciales de ionización como de aparición de las distintas especies iónicas, tanto a altas como a bajas presiones.

Con el equipo empleado en el presente trabajo no es posible realizar un barrido automático o semiautomático del potencial que se aplica al filamento, por lo tanto los valores que se reportan se tomaron punto a punto empleando un multímetro digital de 3 1/2 dígitos y se graficaron manualmente. Los valores de potencial de ionización se obtuvieron por extrapolación de la porción recta de la curva. En todos los casos, la incertidumbre sobre los valores es de 1 a 1.5 eV lo cual es un valor apenas aceptable, sin embargo concuerdan con algunos valores tomados de la literatura²⁴.

4.0.- RESULTADOS Y CONCLUSIONES.

4.1.- Espectro de masas de baja presión de CH₃Br

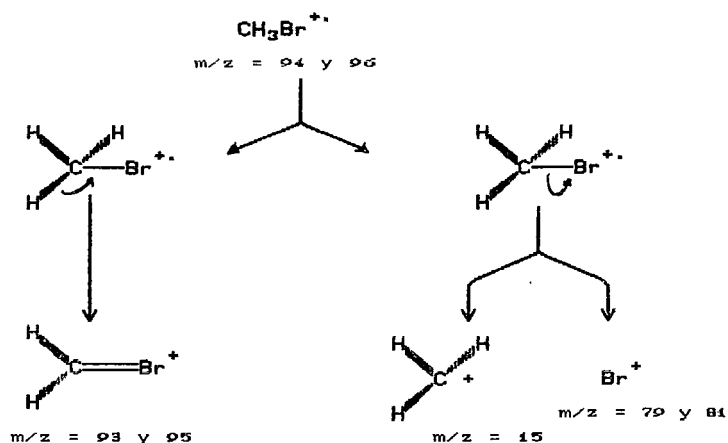
Como se puede observar en la tabla (3) y en la figura (11), la fragmentación del CH₃Br no es excesiva. Se registran 7 señales, sin embargo hay que recordar que varias de ellas corresponden a las señales isotópicas del Br, por consiguiente tan sólo se presentan 4 especies iónicas:

Tabla 4 .- Especies iónicas del CH₃Br⁺ agrupadas .

m/z	Especie iónica formada	Abundancia
15	CH ₃ ⁺	30.0
79 y 81	Br ⁺	9.0
93 y 95	CH ₂ Br ⁺	7.0
94 y 96	CH ₃ Br ⁺	55.0

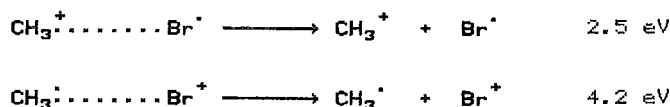
como se puede ver existen dos especies importantes el CH_3^+ y el CH_2Br^+ que representan el 85 % de la fragmentación y dos especies minoritarias el Br^+ y el CH_3Br^+ a las que corresponde el 15 % restante. Desde un punto de vista de reacción química, podemos suponer que el $\text{CH}_3^{79}\text{Br}^+$ y el $\text{CH}_3^{81}\text{Br}^+$ son idénticos y considerarlos como una sola especie y lo mismo ocurre con el CH_2Br^+ y el Br^+ , que se encuentran repartidos en dos señales por la isotopía del Br.

El patrón de fragmentación del CH_3Br resulta entonces muy simple:



Patrón de fragmentación de CH_3Br por IE

Como se observa la especie iónica más importante es el CH_3Br^+ y esto es posible por su alta estabilidad, la otra especie importante es el CH_3^+ y por su abundancia (30 %) es el ión fragmento más favorecido en el proceso de descomposición unimolecular. Una razón del porqué de la alta intensidad del CH_3^+ puede darse en función de las energías involucradas en el proceso de descomposición:



estos valores indican que se requiere de una menor energía para que en el proceso de disociación se forme la especie CH_3^+ (2.5 eV) que para que se forme Br^+ (4.2 eV) y es por ello que el proceso que conduce a que la carga permanezca sobre el metilo, se ve favorecida. Por otro lado si observamos los potenciales de aparición de las distintas especies, como radicales (tabla 6):

Tabla 6.- Potenciales de aparición de especies radicales

Especie	Potencial de aparición
Br^{\cdot}	11.8 eV
CH_3^{\cdot}	9.8 eV
BrCH_2^{\cdot}	8.6 eV

podemos observar que el radical más favorecido es el Br^{\cdot} .

Otro aspecto importante a considerar en el análisis del espectro de baja presión, es el que todas las especies se forman a partir del ión molecular y que no existe evidencia de rearrreglos previos a la fragmentación (fragmentación "scramble") como pudiera ser la presencia de señales de HBr , lo que involucraría un rearrreglo intraiónico previo a la fragmentación. Esto permite afirmar que tanto la configuración de "umbral" como la configuración "reactiva", para el ión molecular, son idénticas.

En función de lo anterior se puede suponer que el proceso de ionización del CH_3Br por IE es un proceso Franck-Condon típico, esto es, las distancias internucleares permanecen casi inalteradas, con respecto al estado basal. El que esto sea así facilita enormemente la interpretación e identificación de los reactivos en las reacciones ión-molécula.

De este experimento se puede concluir, que las especies reactivas que se tendrán en los experimentos de alta presión serán fundamentalmente CH_3^+ , CH_3Br^+ y en menor proporción o importancia CH_2Br^+ y Br^+ .

m/z	presión (Torr)									
	0.25	0.50	0.75	1.00	1.25	1.50	1.75	2.00	2.25	2.50
15	5.19	6.00	16.9	14.9	12.6	10.6	9.45	8.80	7.55	7.40
28	0.55	0.65	1.20	1.25	1.00	0.75	0.70	0.70	0.45	0.70
32	0.45	0.55	1.90	1.45	1.45	1.05	1.10	1.00	1.05	1.35
45	---	---	0.60	0.60	0.80	0.80	0.95	1.30	1.40	2.35
46	---	---	0.70	0.70	1.00	0.65	1.00	0.75	0.80	1.35
47	---	---	0.45	0.40	0.65	0.75	0.80	1.35	1.50	2.25
79	0.85	0.95	1.80	1.60	1.10	0.95	0.70	0.65	0.60	0.70
81	0.80	1.00	2.10	1.40	1.40	0.90	0.80	0.65	0.70	0.70
93	1.55	2.55	8.00	8.45	9.50	8.60	8.10	7.40	8.10	11.6
94	4.75	5.50	15.5	13.7	11.5	9.70	8.65	8.05	6.90	9.05
95	1.40	2.50	7.70	8.90	8.40	8.45	7.60	7.40	8.60	11.7
96	4.65	5.75	14.5	13.1	11.0	9.40	7.60	7.15	7.00	8.15
109	0.60	0.85	3.35	3.50	4.55	5.20	6.40	7.15	8.40	11.8
111	0.55	0.80	2.70	3.60	4.65	4.45	5.80	6.90	7.35	11.1
171	---	---	---	---	---	---	0.45	0.40	0.40	0.35
173	---	---	0.75	0.85	0.60	0.50	0.60	0.60	0.55	0.75
175	---	---	---	0.55	---	0.50	0.40	0.40	0.40	0.45
188	---	---	---	0.50	0.60	0.90	0.85	1.10	1.25	2.05
190	---	---	---	0.90	0.85	1.10	1.85	1.60	2.50	3.45
192	---	---	---	0.40	0.60	0.60	0.75	1.00	1.60	2.00
$\Sigma I/I$	21.3	27.1	78.2	76.8	72.3	65.8	64.5	64.3	67.1	89.4

Tabla 4.- Intensidad de las señales I (cm) en los espectros de alta presión de CH₃Br.

4.2.- Espectros de masas de alta presión de CH_3Br .

En la tabla (4) se condensan los valores promedio del procesamiento de todos los espectros de masas corridos a las distintas presiones desde 0 a 2.5 Torr (en las condiciones antes estipuladas).

Como se puede observar son varias las especies iónicas cuya relación m/z sobrepasa el valor para el ión molecular del CH_3Br lo que es evidencia de que han ocurrido una serie de reacciones ión-molécula. Las especies iónicas que es posible proponer para las distintas señales que se registran en los espectros se presentan en la tabla (7):

Tabla 7 .- Especies iónicas presentes en los espectros de alta presión agrupadas.

m/z	Especie iónica formada	Abundancia %
15	CH_3^+	18.05
79 y 81	Br^+	3.62
93 y 95	CH_2Br^+	25.62
94 y 96	$\text{CH}_3\text{Br}^{++}$	33.19
109 y 111	$\text{CH}_3-\text{Br}-\text{CH}_3^{1+}$	13.17
171, 173 y 175	$\text{Br}-\text{CH}-\text{Br}^{1+}$	0.85
188, 190 y 192	$(\text{CH}_3\text{Br})_2^+$	2.98

En la tabla (7) se presentan los valores de abundancia relativa (normalización con respecto al pico base) con el objeto de hacerlos comparables con los espectros de baja presión. Es importante aclarar, como es evidente en la tabla (4), que los valores así calculados cambian al cambiar la presión de la cámara. En el caso de la tabla (7) se presentan los porcentajes calculados para una presión en la cámara de 1.25 Torr y en la figura (12) se presenta el espectro de masas correspondiente. A pesar de que las abundancias relativas de las distintas especies cambian al cambiar la presión, la naturaleza de las especies iónicas permanece

inalterable.

La tabla (4) puede resultar confusa ya que en ella se presentan tan sólo los valores promedio de las intensidades medidas en los espectros (en cm) y sin haber realizado ningún tipo de procesamiento o corrección de los datos. La última columna de la tabla (4) muestra el valor de la corriente iónica total (obtenida también como valor promedio) para cada una de las series de presión; el valor se determina al sumar la intensidad de todas las señales del espectro (como se ve se incluyen las señales a $m/z = 28$ y $m/z = 32$, correspondientes a N_2 y O_2 del aire residual del equipo; dado que las condiciones de vacío se mantuvieron a lo largo de los experimentos estas dos señales sirven como una referencia interna). Como se puede observar el número total de iones que arriban al detector varía de un experimento a otro, es por lo tanto necesario el homologar todos los resultados para poder comparar los valores entre sí. La forma más común, en espectrometría de masas, para homologar estos valores consiste en obtener el cociente del valor de intensidad individual de cada señal con respecto a la sumatoria total de iones que arriban al detector ($I/\Sigma I$), esto permite corregir las diferencias en las condiciones experimentales tanto de producción como registro de iones. Los valores así obtenidos se presentan en la tabla (8) y en ella ya es factible el observar un patrón definido sobre la intensidad relativa de las señales.

Tanto en la tabla (4) como en la tabla (8) se presentan los valores de intensidad corregidos o sin corregir para cada una de las señales registradas en los espectros, esto implica que las especies iónicas que contienen Br se encuentran repartidas en las que contienen ^{79}Br y las que contienen ^{81}Br . Sin embargo y como ya se había discutido, desde el punto de vista de reactividad ambas especies son idénticas y es por lo tanto conveniente el agruparlas en función de la especie iónica y no hacer caso de la isotopía. Los resultados de agrupar las señales en función de las especies iónicas se presentan en la tabla (9). En esta tabla sólo se presentan los datos corregidos por corriente iónica total (ΣI) que son los que tienen algún significado. En las gráficas (1 a 13) se aprecia mejor los procesos que ocurren a altas presiones.

4.3.- Análisis de los resultados obtenidos en los estudios de alta presión.

Como se puede observar de la tabla (9) y de la figura (12), aún a presiones del orden de 2.0 Torr las principales especies presentes son CH_3Br^+ y CH_3^+ , provenientes del proceso de ionización por electrones. Sin embargo, a medida que se incrementa la presión otras especies van adquiriendo mayor relevancia. El análisis de las distintas señales que se registran sigue:

CH_3^+ .- El ión CH_3^+ es un ión primario formado directamente, por fragmentación, a partir del ión molecular, continua apareciendo en los espectros de alta presión por la gran cantidad de bromometano que se introduce al sistema. Sin embargo, en la gráfica (1) se puede observar que conforme aumenta la presión al interior de la cámara la intensidad relativa de la señal a $m/z = 15$ disminuye (disminuye la concentración de esta especie en el interior de la cámara), lo que es evidencia de que esta especie está siendo consumida en reacciones ión-molécula dando lugar a alguno o algunos iones secundarios.

Br^+ .- El caso de la especie Br^+ , ocurre lo mismo que para el CH_3^+ es un ión primario formado directamente a partir del ión molecular. También en este caso la intensidad relativa de la señal disminuye conforme se aumenta la presión (gráfica(6)), por lo tanto es evidente que esta especie es también consumida en reacciones ión-molécula. En este caso la intensidad de la señal siempre es muy baja lo que la hace poco relevante.

CH_3Br^+ .- Como ya se mencionó el ión CH_3Br^+ es el ión primario más importante en los espectros de baja presión y continua siendo el más importante en los de alta presión hasta antes de alcanzar los 2.0 Torr de presión. Para este ión se observa también (gráfica (8)) una disminución de su intensidad conforme se aumenta la presión, lo que como ya se mencionó es indicativo de que se consume en una reacción ión-molécula.

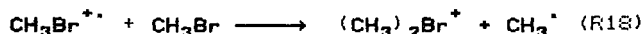
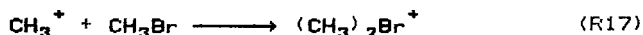
m/z	presión (Torr)									
	0.25	0.50	0.75	1.00	1.25	1.50	1.75	2.00	2.25	2.50
15	2.43	2.21	2.17	1.95	1.74	1.61	1.46	1.37	1.13	0.83
28	0.26	0.24	0.15	0.16	0.14	0.11	0.11	0.11	0.07	0.08
32	0.21	0.20	0.24	0.19	0.20	0.16	0.17	0.16	0.16	0.15
45	---	---	0.08	0.08	0.11	0.12	0.15	0.20	0.21	0.26
46	---	---	0.09	0.09	0.14	0.10	0.15	0.12	0.12	0.15
47	---	---	0.06	0.05	0.09	0.11	0.12	0.21	0.22	0.25
79	0.40	0.35	0.23	0.21	0.15	0.14	0.11	0.10	0.09	0.08
81	0.37	0.37	0.27	0.18	0.19	0.14	0.12	0.10	0.10	0.08
93	0.73	0.94	1.02	1.10	1.31	1.31	1.25	1.15	1.21	1.30
94	2.23	2.03	1.98	1.78	1.59	1.47	1.34	1.25	1.03	1.01
95	0.66	0.92	0.98	1.16	1.16	1.28	1.18	1.15	1.28	1.32
96	2.18	2.12	1.85	1.71	1.52	1.43	1.18	1.11	1.04	0.91
109	0.28	0.31	0.43	0.46	0.63	0.79	0.99	1.11	1.25	1.32
111	0.26	0.30	0.35	0.47	0.64	0.68	0.90	1.07	1.10	1.25
171	---	---	---	---	---	---	0.07	0.06	0.06	0.04
173	---	---	0.10	0.11	0.08	0.08	0.09	0.09	0.08	0.08
175	---	---	---	0.07	---	0.08	0.06	0.06	0.06	0.05
188	---	---	---	0.07	0.08	0.14	0.13	0.17	0.19	0.23
190	---	---	---	0.12	0.12	0.17	0.29	0.25	0.37	0.39
192	---	---	---	0.05	0.08	0.09	0.12	0.16	0.24	0.22

Tabla 8.- Intensidad de las señales corregida por la corriente iónica total (I/I_1) en los espectros de alta presión de CH_3Br .

m/z	presión (Torr)									
	0.25	0.50	0.75	1.00	1.25	1.50	1.75	2.00	2.25	2.50
15	2.43	2.21	2.17	1.95	1.74	1.61	1.46	1.37	1.13	0.83
45	---	---	0.08	0.08	0.11	0.12	0.15	0.20	0.21	0.26
46	---	---	0.09	0.09	0.14	0.10	0.15	0.12	0.12	0.15
47	---	---	0.06	0.05	0.09	0.11	0.12	0.21	0.22	0.25
79	0.77	0.72	0.50	0.39	0.34	0.28	0.23	0.20	0.19	0.16
81	0.77	0.72	0.50	0.39	0.34	0.28	0.23	0.20	0.19	0.16
93	1.38	1.86	2.00	2.26	2.47	2.58	2.44	2.30	2.49	2.54
95	1.38	1.86	2.00	2.26	2.47	2.58	2.44	2.30	2.49	2.54
94	4.41	4.15	3.83	3.49	3.12	2.90	2.52	2.36	2.07	1.93
96	4.41	4.15	3.83	3.49	3.12	2.90	2.52	2.36	2.07	1.93
109	0.54	0.61	0.77	0.92	1.27	1.46	1.89	2.18	2.35	2.57
111	0.54	0.61	0.77	0.92	1.27	1.46	1.89	2.18	2.35	2.57
171	---	---	0.10	0.18	0.08	0.16	0.22	0.21	0.20	0.17
173	---	---	0.10	0.18	0.08	0.16	0.22	0.21	0.20	0.17
175	---	---	0.10	0.18	0.08	0.16	0.22	0.21	0.20	0.17
188	---	---	---	0.23	0.28	0.39	0.53	0.57	0.80	0.84
190	---	---	---	0.23	0.28	0.39	0.53	0.57	0.80	0.84
192	---	---	---	0.23	0.28	0.39	0.53	0.57	0.80	0.84

Tabla 9.- Intensidad de las señales corregida por la corriente iónica total ($I/\Sigma I$) y agrupadas por especie iónica.

$(\text{CH}_3)_2\text{Br}^+$.- Munson ya había observado que la abundancia de los iones secundarios aumentaba aproximadamente con el cuadrado de la presión. Este efecto se puede observar con claridad para el ión $(\text{CH}_3)_2\text{Br}^+$ (gráfica(9)), de donde se puede deducir que este ión está siendo formado por una reacción ión-molécula. La abundancia de este ión lo hace particularmente importante y esta abundancia deberá poder justificarse en función de los mecanismos involucrados en su formación. Del análisis de las especies presentes en los espectros que pudieran dar lugar a la formación de esta especie, se pueden proponer dos mecanismos distintos para su formación:



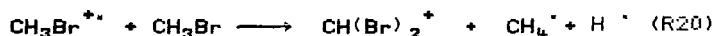
Como se puede observar este ión estaría siendo formado por dos de los iones primarios más abundantes y esto permitiría explicar el porqué de su alta abundancia.

De los datos obtenidos de potenciales de ionización y aparición, se encuentra que esta especie iónica comienza a aparecer a los 12.6 eV y este valor se encuentra mucho más próximo al PA de la especie CH_3^+ (12.5 eV) que del PI del $\text{CH}_3\text{Br}^{++}$ (10.5 eV). Esto permite presuponer que una gran parte de la especie $(\text{CH}_3)_2\text{Br}^+$ se forma a partir del ión CH_3^+ , esto significa que la reacción (R17) resulta ser la predominante, sin que esto implique que la reacción (R18) no ocurra (dado el error experimental en la determinación de los potenciales de ionización y/o aparición).

El carácter de ión secundario para esta especie queda claramente demostrado en la gráfica (9), donde se observa el aumento de la intensidad de la señal correspondiente conforme aumenta la presión.

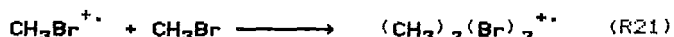
$\text{CH}(\text{Br})_2^+$.- Esta especie iónica es la menos abundante en los espectros de alta presión, sin embargo en las gráficas (10) y (13) se observa una clara tendencia al aumento de la intensidad de esta señal conforme aumenta la presión, lo que es evidencia de su

carácter de ión secundario. Es también posible, para esta especie, el proponer dos mecanismos de reacción para tratar de explicar su formación:



El PA de la especie $\text{CH}(\text{Br})_2^+$ (12.1 eV) se encuentra más próximo al PA de el Br^+ (11.8 eV) que del PA del $\text{CH}_3\text{Br}^{+\cdot}$ (10.5 eV) lo que indica que este ión está siendo formado en forma preferente por la especie Br^+ , esto es la reacción (R19) predomina sobre la reacción (R20). Lo anterior permite explicar el porque de la baja intensidad de esta señal, ya que el Br^+ aún a presiones del orden de 2.5 Torr es la especie en menor concentración en la cámara de ionización. Por otro lado la presencia de dos átomos de Br en esta especie iónica la hace muy inestable o por lo menos energéticamente poco favorable.

$(\text{CH}_3)_2(\text{Br})_2^{+\cdot}$.- Esta especie iónica resulta importante aún a pesar de que como se puede observar en las gráficas (11) y (13), es relativamente poco abundante. La formación de esta especie sólo puede ser explicada por un único mecanismo :

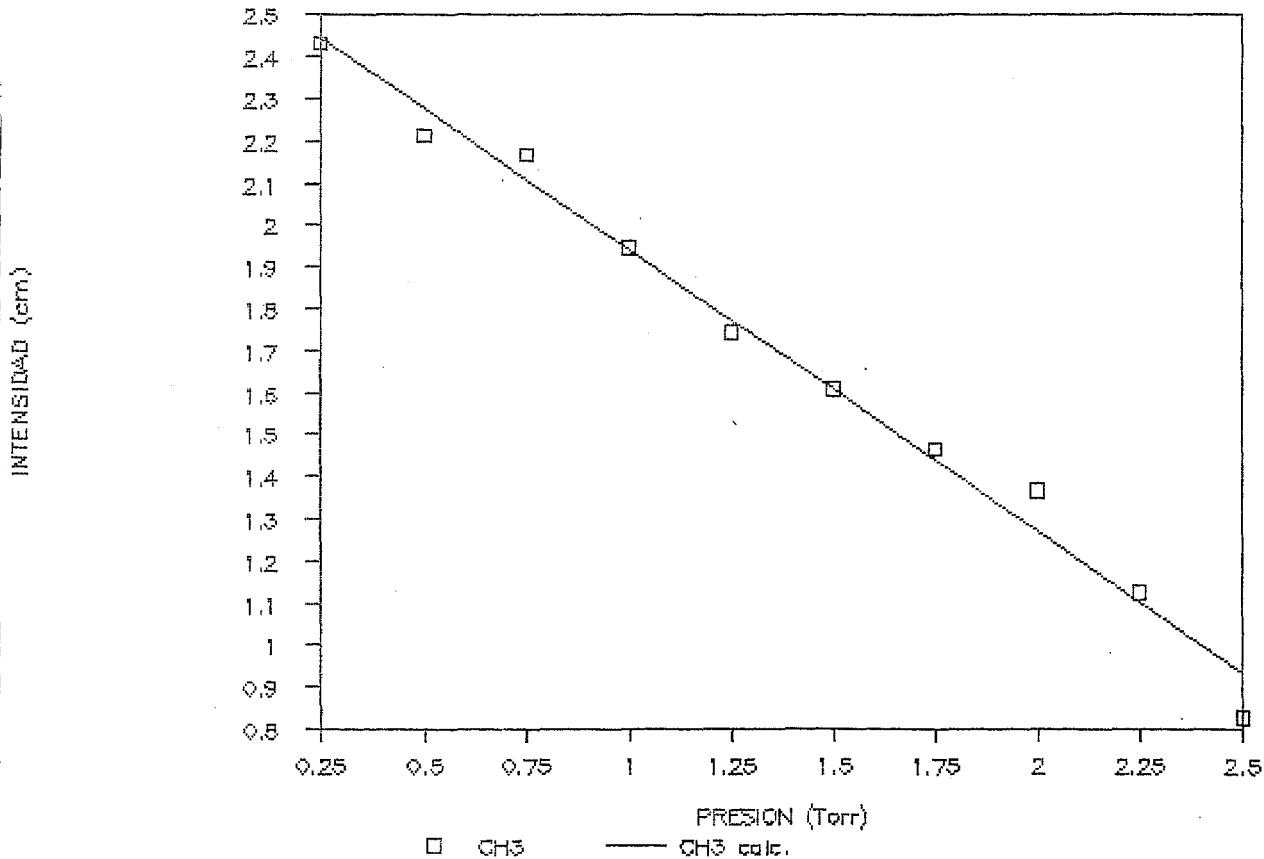


y esta implica la reacción del $\text{CH}_3\text{Br}^{+\cdot}$ con una molécula neutra de bromometano. El carácter de ión secundario es también evidente de la gráfica (11), sin embargo y dado que esta especie iónica está siendo formada por el ión molecular y que es la especie iónica más abundante cabría esperar una mucho mayor abundancia para ella. Lo que también resulta evidente es la inestabilidad de esta especie y la dificultad estérica para que los dos reactivos coincidan en una colisión efectiva y esto justifica en parte su baja abundancia.

En forma intencional se ha dejado para el final la discusión y análisis de las especies iónicas $(\text{CH}_3)_2(\text{Br})_2^+$ y CH_2Br^+ , ya que ambas especies presentan los comportamientos más anómalos de todas

ESPECIES FORMADAS EN LA IQ DE CH₃Br

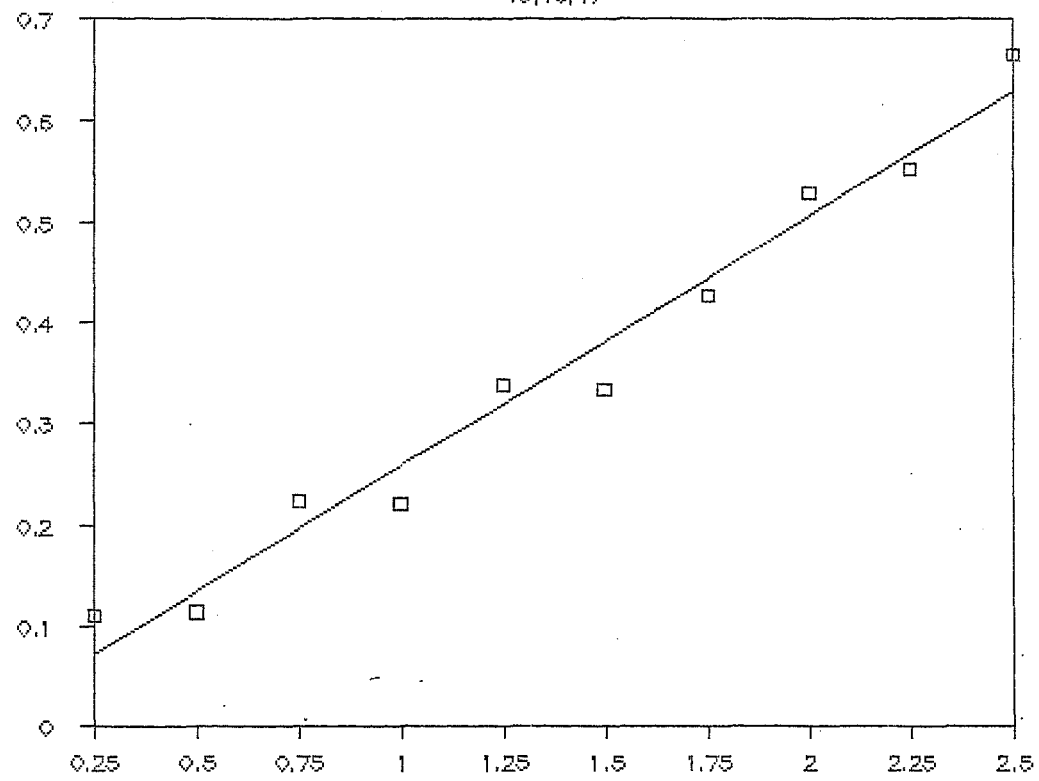
CH₃



ESPECIES FORMADAS EN LA IO DE CH₃Br

45,46,47

INTENSIDAD (cm)

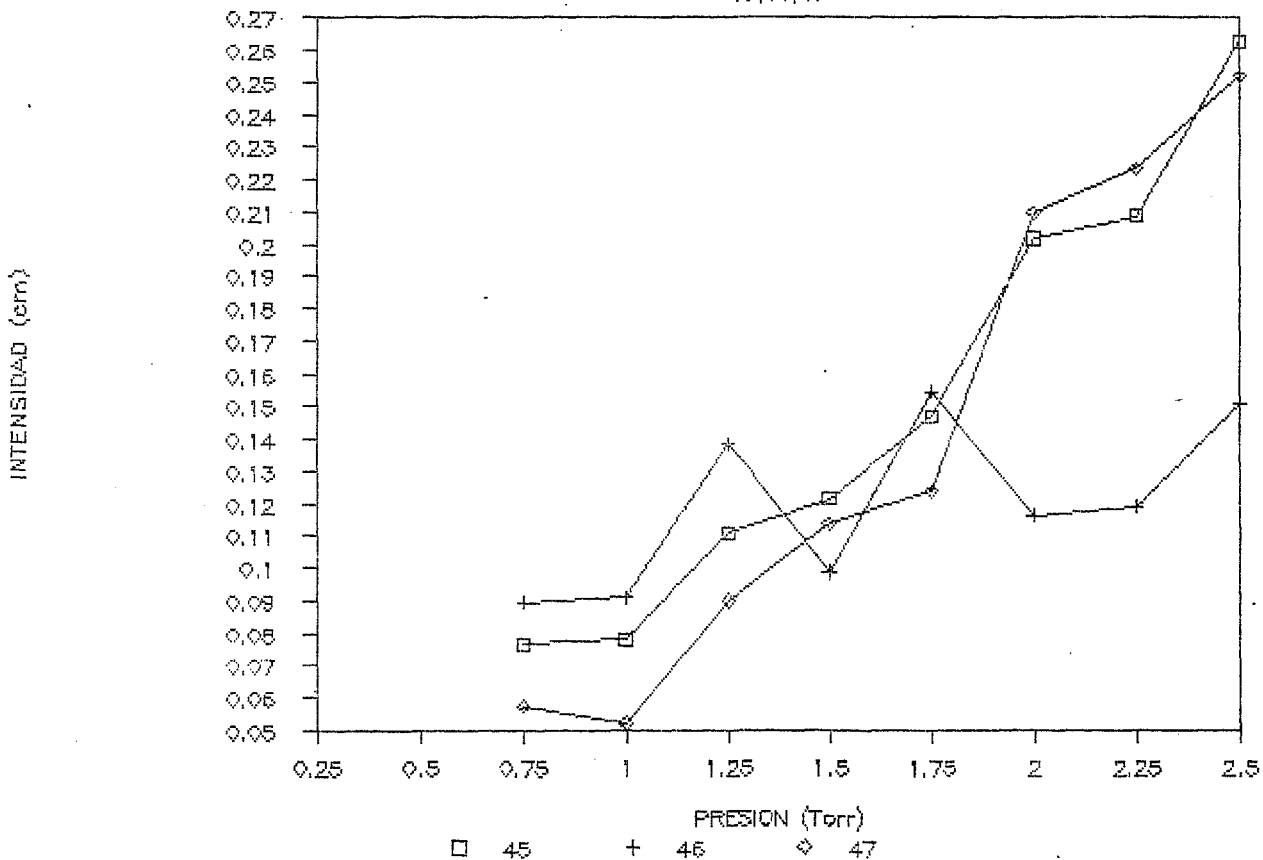


□ 45,46,47

— 45,46,47 calc.

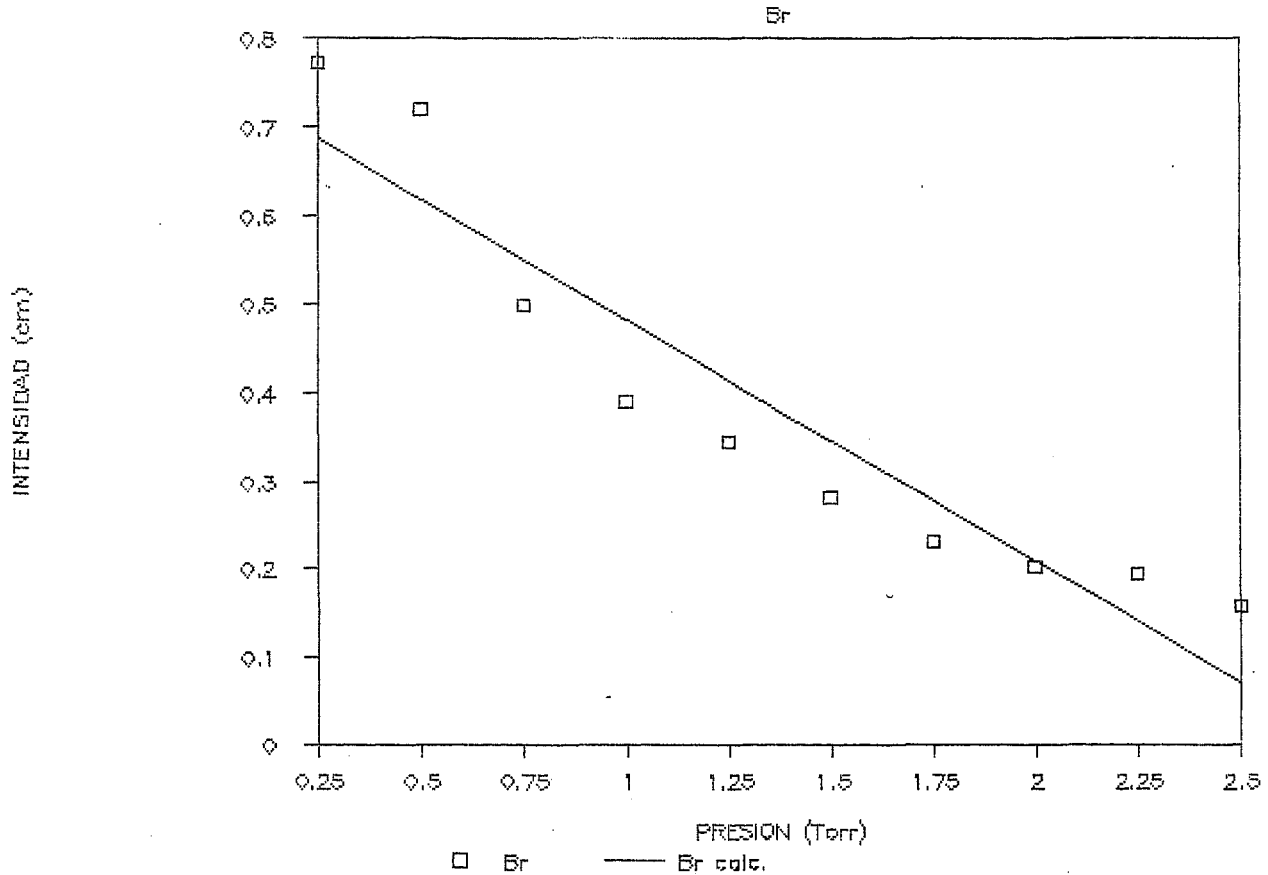
ESPECIES EN LA IQ DE CH₃Br

45,46,47



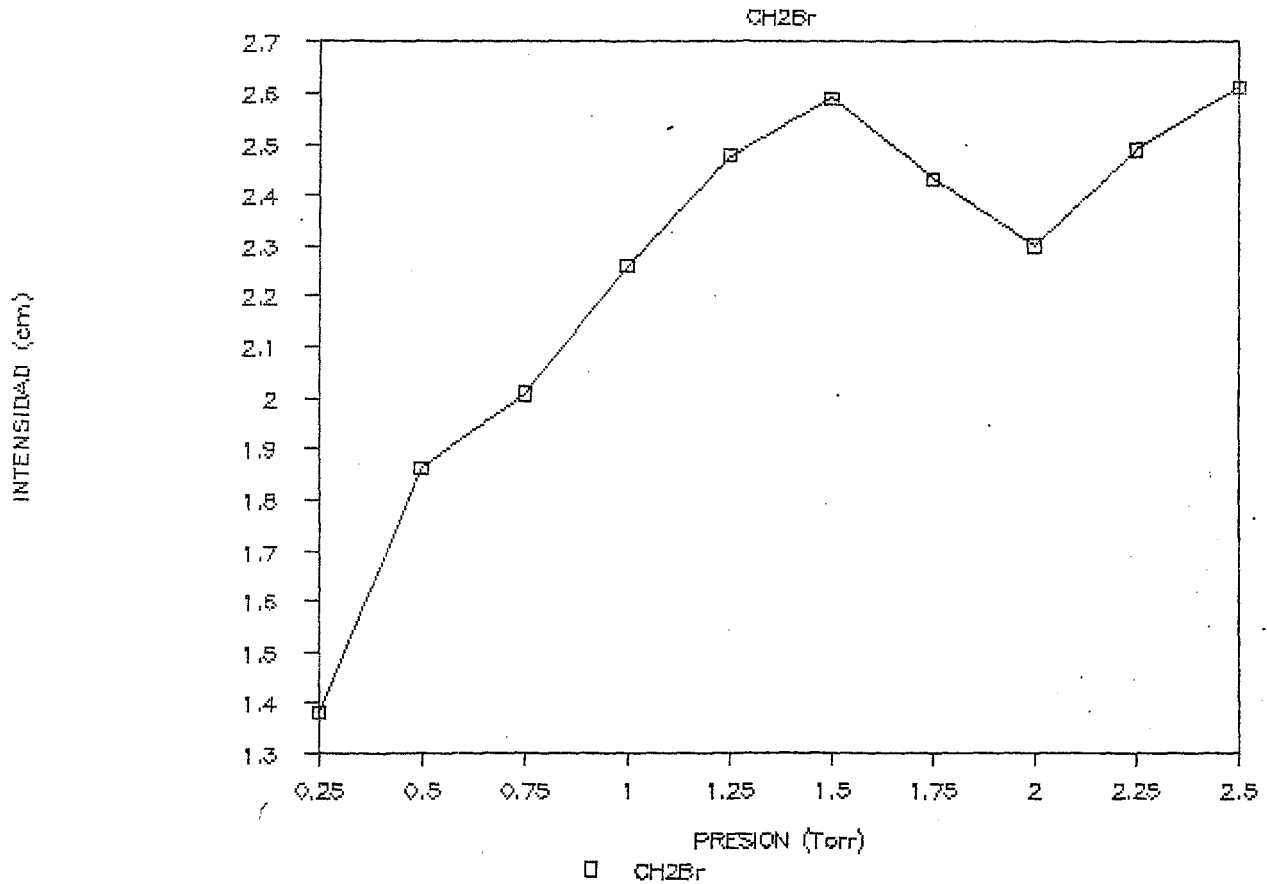
gráfica 2.- Diagrama I/I₀ de las señales 45, 46 y 47

ESPECIES FORMADAS EN LA IQ DE CH₃Br



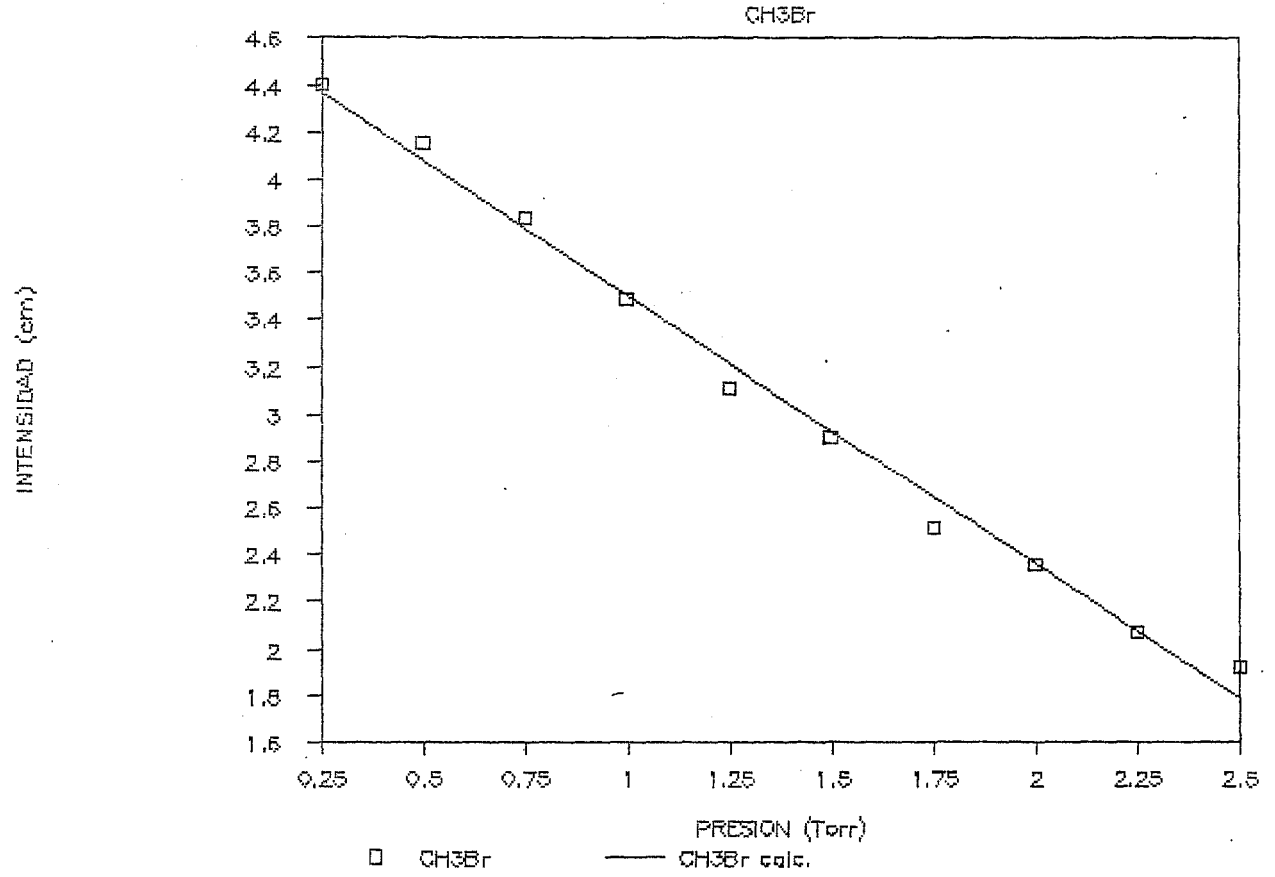
gráfica 3.- Diagrama I/ZI para el Br.

ESPECIES FORMADAS EN LA IQ DE CH₃Br



gráfica 4.- Diagrama I/I₀ para el CH₂Br.

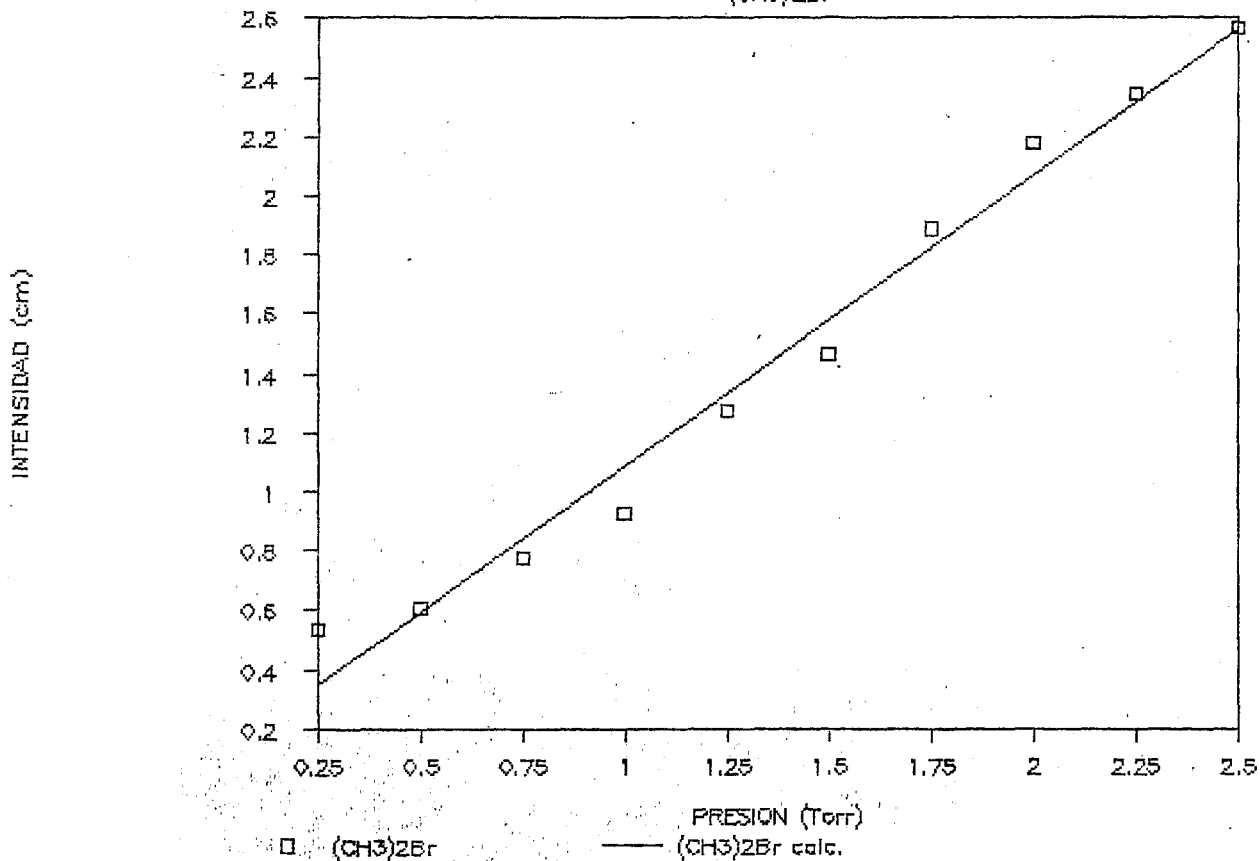
ESPECIES FORMADAS EN LA IQ DE CH₃Br



GRÁFICA 5.- Diagrama I/II para el CH₃Br.

ESPECIES FORMADAS EN LA IQ DE CH₃Br

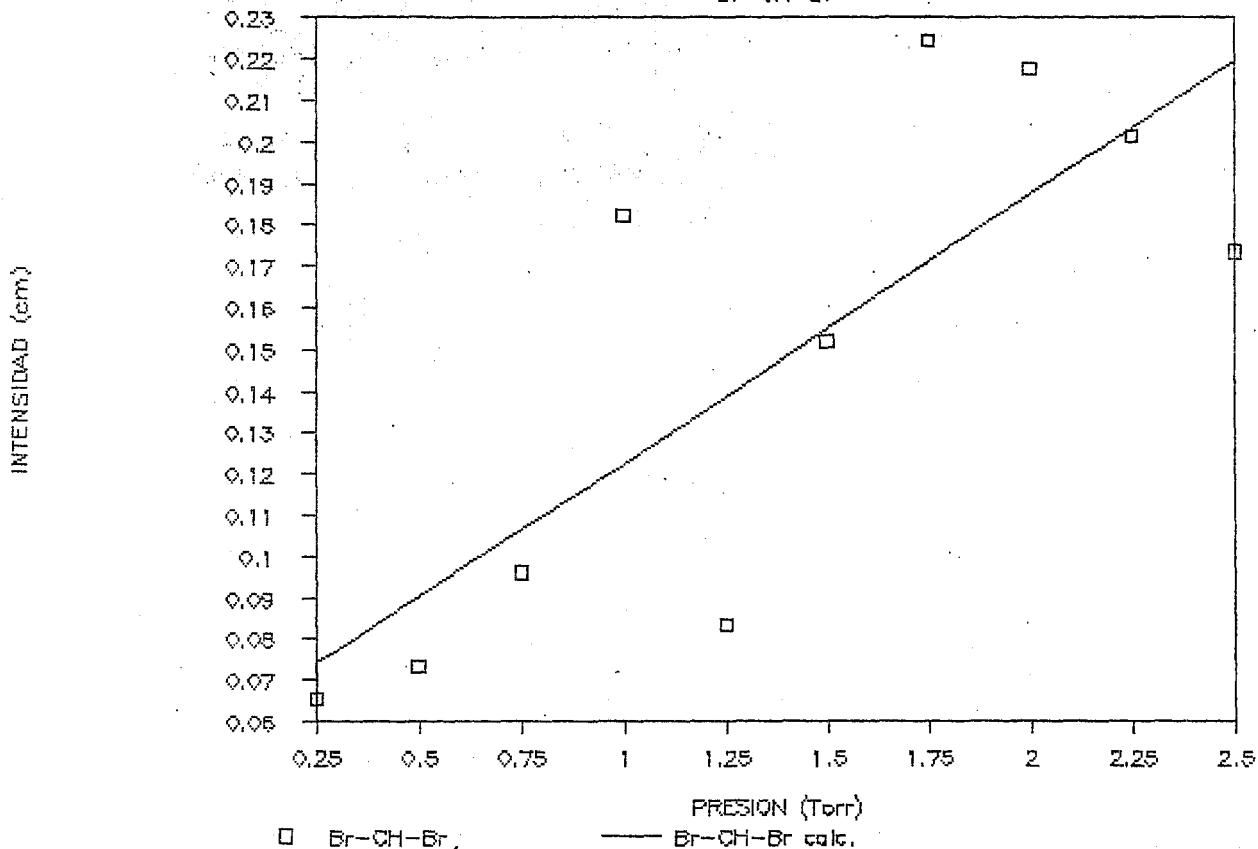
(CH₃)₂Br



Gráfica 6.- Diagrama I/I₁ para el (CH₃)₂Br.

ESPECIES FORMADAS EN LA IQ DE CH₃Br

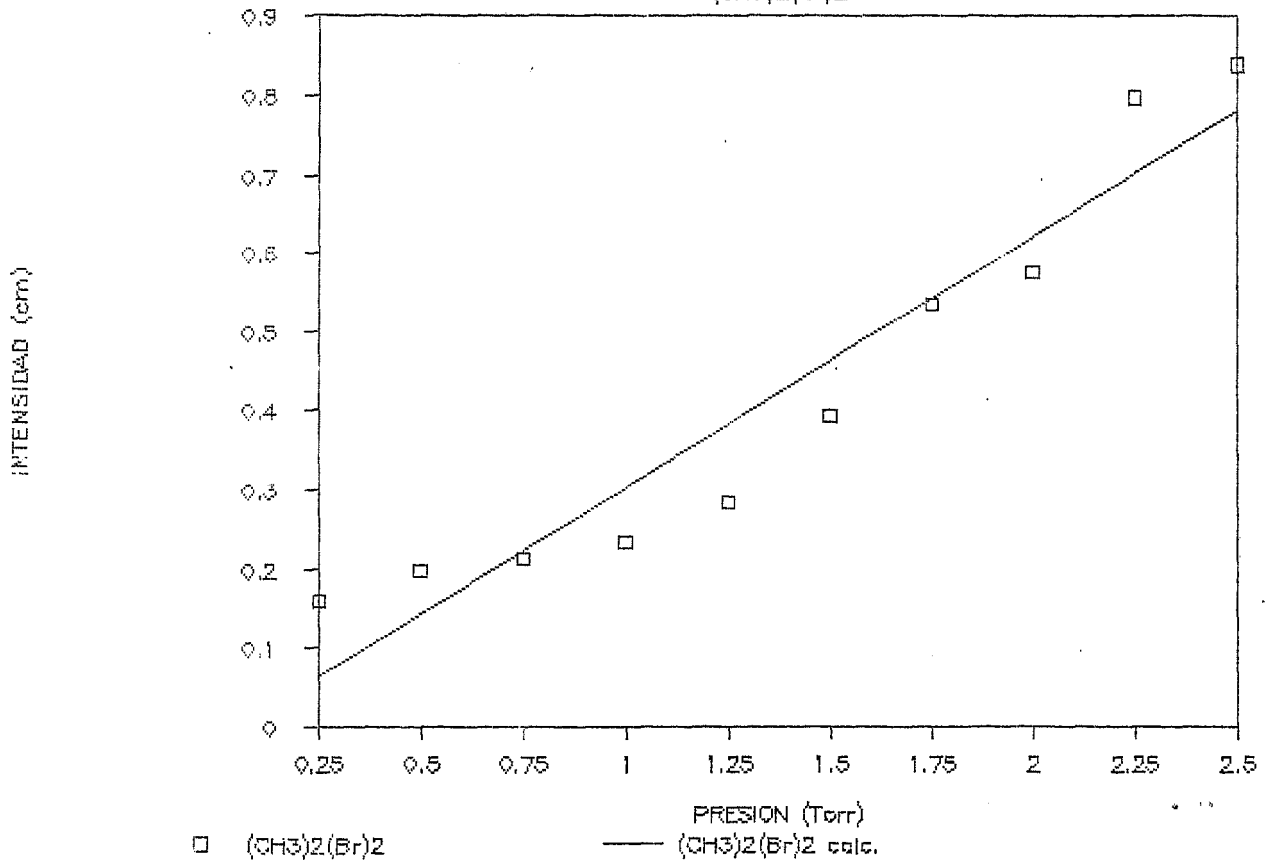
Br-CH-Br



gráfica 7.- Diagrama I/II para el Br-CH-Br.

ESPECIES FORMADAS EN LA IQ DE CH₃Br

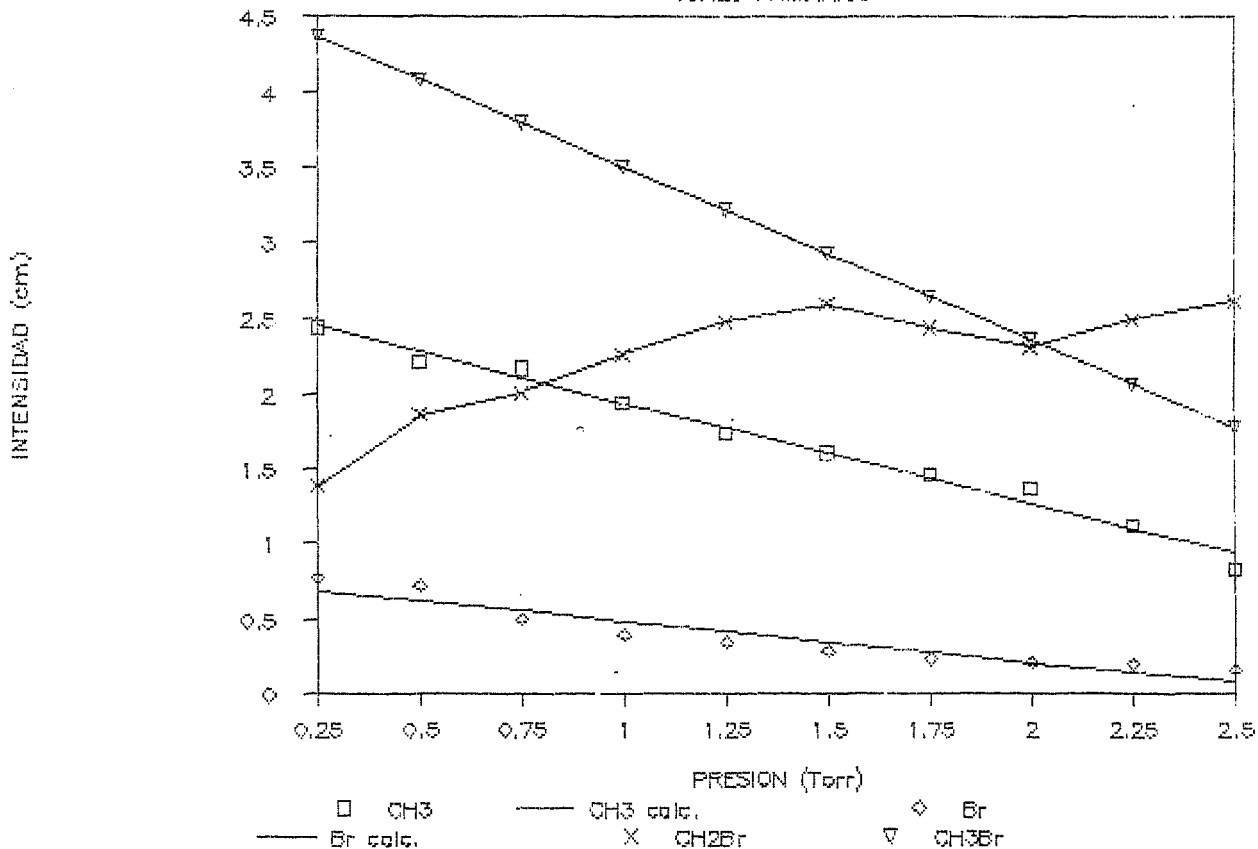
(CH₃)₂(Br)₂



grafica 8.- Diagrama I/II para el (CH₃)₂(Br)₂.

ESPECIES FORMADAS EN LA IQ DE CH₃Br

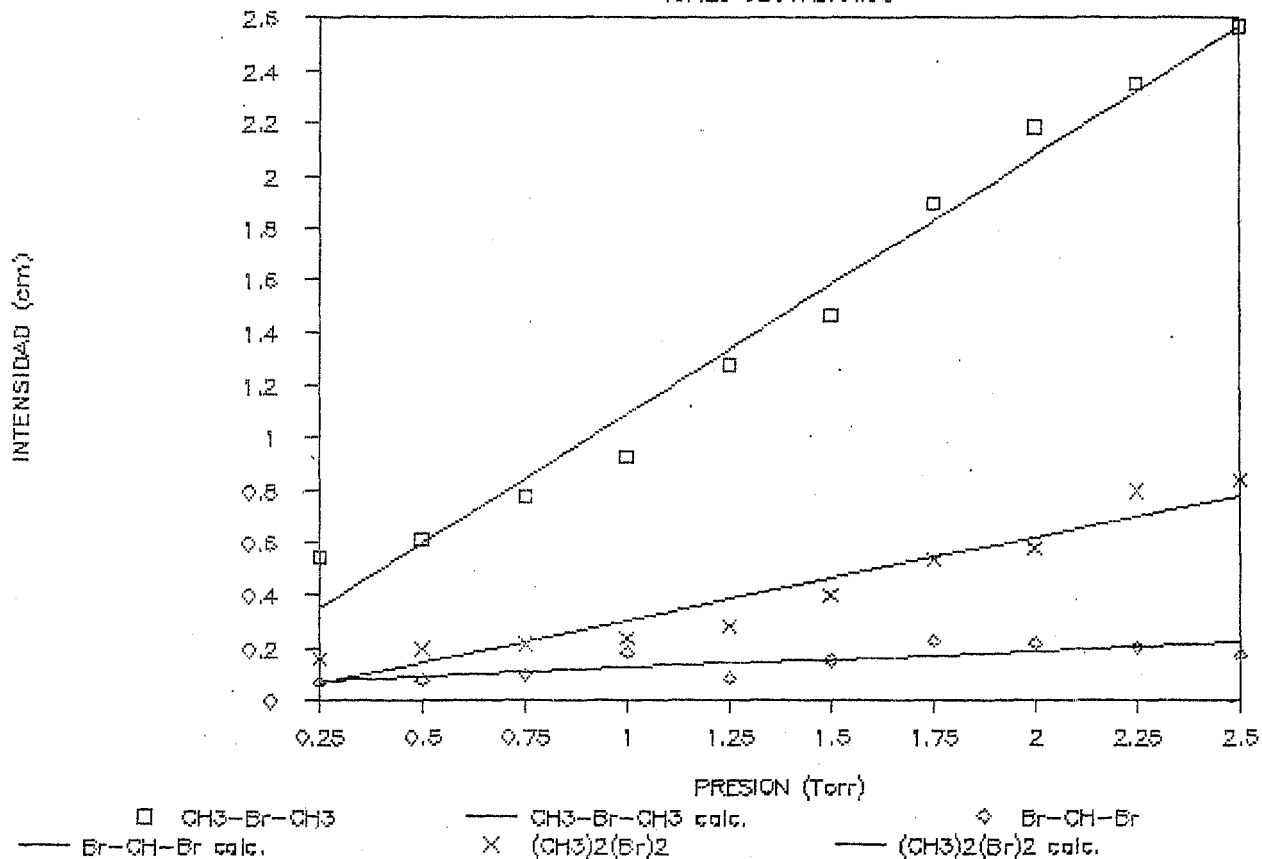
IONES PRIMARIOS



gráfica 9.- Diagrama I/SI para especies primarias.

ESPECIES FORMADAS EN LA IQ DE CH₃Br

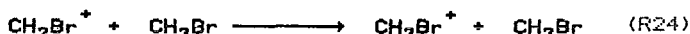
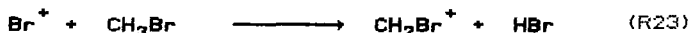
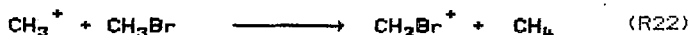
IONES SECUNDARIOS



Gráfica 10.- Diagrama I/I₀ para especies secundarias.

las especies iónicas presentes en los espectros de alta presión y como se verá más adelante, ambas especies están relacionadas. Se analizará en primera instancia el caso del CH_2Br^+ , para posteriormente derivar conclusiones sobre las dos especies.

CH_2Br^+ .- Esta especie iónica es sumamente abundante en comparación de las demás especies presentes en los espectros de alta presión. Como se puede observar en las gráficas (7) y (11), el comportamiento de esta especie es extraño, a presiones por abajo de 1.5 Torr se comporta como un ión secundario formado por una reacción ión-molécula, su abundancia aumenta con el aumento de la presión, sin embargo a presiones por arriba de 1.5 Torr su comportamiento es el de un ión primario, su abundancia disminuye con el aumento de la presión, lo que indica que está siendo consumido en una reacción ión-molécula. Su formación como ión primario por fragmentación del ión molecular ya fué analizada, ahora su formación como ión secundario es factible de ser explicada por tres posibles mecanismos:



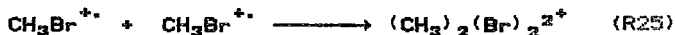
en la reacción (R24) habría necesidad de poder distinguir entre las dos especies CH_2Br^+ que aparecen ya que la especie que aparece como reactivo es un ión primario formado por fragmentación de un ión molecular y la especie CH_2Br^+ que aparece como producto es evidentemente un ión secundario producto de una reacción ión-molécula, sin embargo, no existe una forma clara en el sistema utilizado para distinguir ambas especies. La única forma sería emplear un sistema de EM que permitiese un análisis del contenido energético y no se cuenta con él, mientras tanto se incluye esta reacción como una posibilidad.

El PA de esta especie es de 10.5 eV, sin embargo la intensidad de la señal continua creciendo aún por encima de los 20 eV, esto es, en ningún momento se alcanza una meseta de producción de iones, lo que es radicalmente diferente a lo que ocurre con las

demás especies presentes, que en todos los casos a un valor de potencial dado se alcanza una meseta de producción de iones, por lo general cerca de los 19 eV. Es por esto que resulta difícil el concluir, en función de los PA, sobre la reacción preferente para la formación de esta especie.

Para eliminar la posibilidad de que este comportamiento anómalo de la especie CH_2Br^+ se debiese a un fenómeno de dispersión del haz, por efecto de campos eléctricos o magnéticos al interior de la cámara, se reprocesaron los datos tomando el logaritmo de $I/\Sigma I$ y volviendo a graficar, en caso de que el comportamiento se debiese a un efecto instrumental se obtendría una línea recta para el comportamiento de esta especie. Como se observa en la tabla (10) y en la gráfica (14) la forma de la curva se mantiene, lo que es evidencia de que no existen efectos instrumentales en el comportamiento de esta especie.

De los valores corregidos ($\log I/\Sigma I$) para el CH_2Br^+ a las distintas presiones empleadas, se puede observar que conforme aumenta la presión al interior de la cámara la relación I_{95}/I_{96} cambia por un aumento en la intensidad de la señal, a $m/z = 95$. Este aumento de la señal correspondiente a $\text{CH}_2^{81}\text{Br}^+$ no puede deberse a un cambio en la relación isotópica del Br, por lo tanto la única otra explicación factible es que se encuentren superpuestas dos señales, una del $\text{CH}_2^{81}\text{Br}^+$ y la otra proveniente de la especie $(\text{CH}_3)_2(\text{Br})_2^{2+}$ esto es, una especie doblemente cargada. Esta especie con doble carga daría lugar a tres señales a los valores $m/z = 94, 95$ y 96 con una relación de intensidades 1:3:1 y podría establecerse el siguiente mecanismo para explicar su formación:



lo que involucraría una reacción ión-ión que genera un "cluster" iónico en el que no hay expulsión de fragmentos neutros. Esto permite justificar el incremento en la señal a $m/z = 95$ y el que la relación isotópica I_{95}/I_{96} cambie.

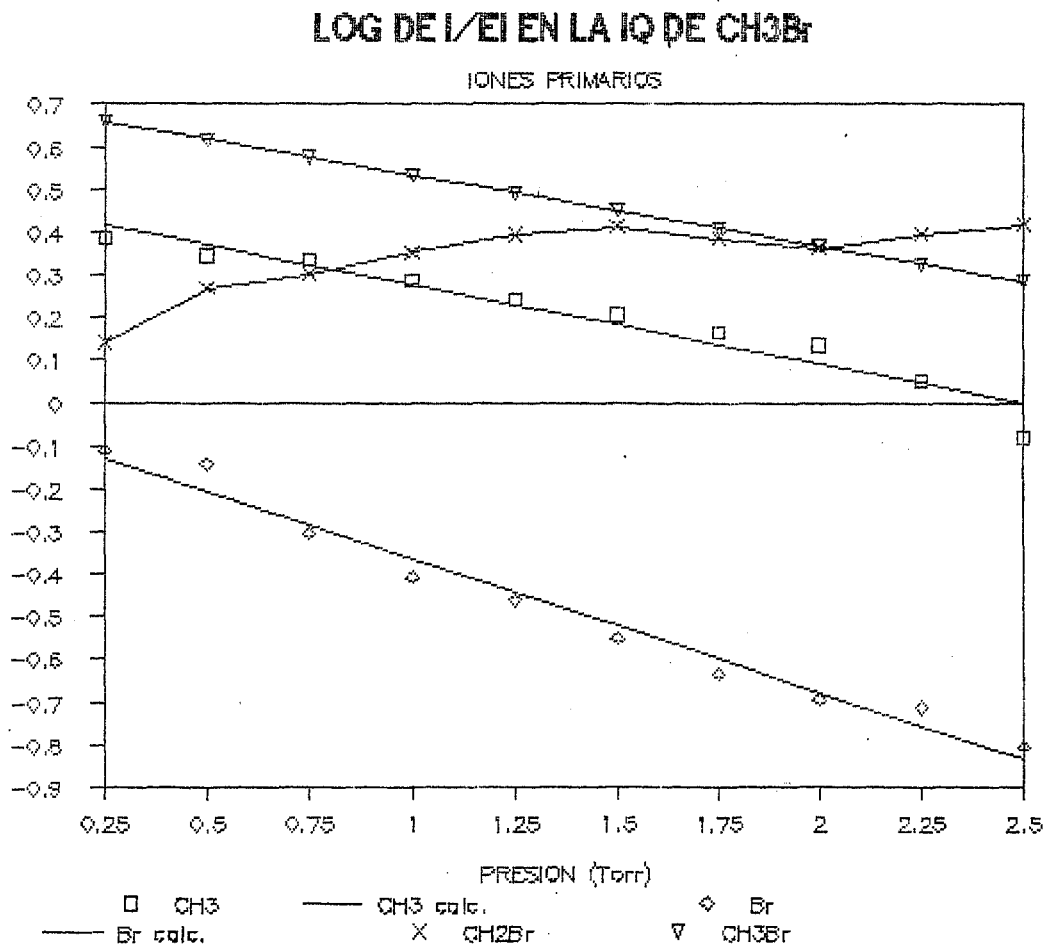
Por otro lado la baja abundancia de la señal $(\text{CH}_3)_2(\text{Br})_2^{+}$ puede ser también explicado ya que lo que ocurre es que se ve favorecida la formación de la especie doblemente cargada.

m/z	presión (Torr)									
	0.25	0.50	0.75	1.00	1.25	1.50	1.75	2.00	2.25	2.50
15	.386	.344	.336	.290	.241	.207	.164	.137	.053	-.08
45	---	---	-1.10	-1.10	-.959	-.921	-.824	-.699	-.678	-.585
46	---	---	-1.04	-1.04	-.854	-1.00	-.824	-.921	-.921	-.824
47	---	---	-1.22	-1.30	-1.05	-.959	-.921	-.678	-.658	-.602
79	-.114	-.143	-.301	-.409	-.469	-.553	-.638	-.699	-.721	-.796
81	-.114	-.143	-.301	-.409	-.469	-.553	-.638	-.699	-.721	-.796
93	.143	.270	.301	.354	.393	.412	.387	.362	.396	.405
95	.143	.270	.301	.354	.393	.412	.387	.362	.396	.405
94	.644	.618	.583	.543	.494	.462	.401	.373	.316	.283
96	.644	.618	.583	.543	.494	.462	.401	.373	.316	.283
109	-.268	-.218	-.108	.021	.104	.167	.279	.328	.369	.396
111	-.268	-.218	-.108	.021	.104	.167	.279	.328	.369	.396
171	---	---	-1.00	-.745	-1.09	-.796	-.658	-.678	-.699	-.569
173	---	---	-1.00	-.745	-1.09	-.796	-.658	-.678	-.699	-.569
175	---	---	-1.00	-.745	-1.09	-.796	-.658	-.678	-.699	-.569
188	---	---	---	-.638	-.553	-.398	-.268	-.237	-.097	-.076
190	---	---	---	-.638	-.553	-.398	-.268	-.237	-.097	-.076
192	---	---	---	-.638	-.553	-.398	-.268	-.237	-.097	-.076

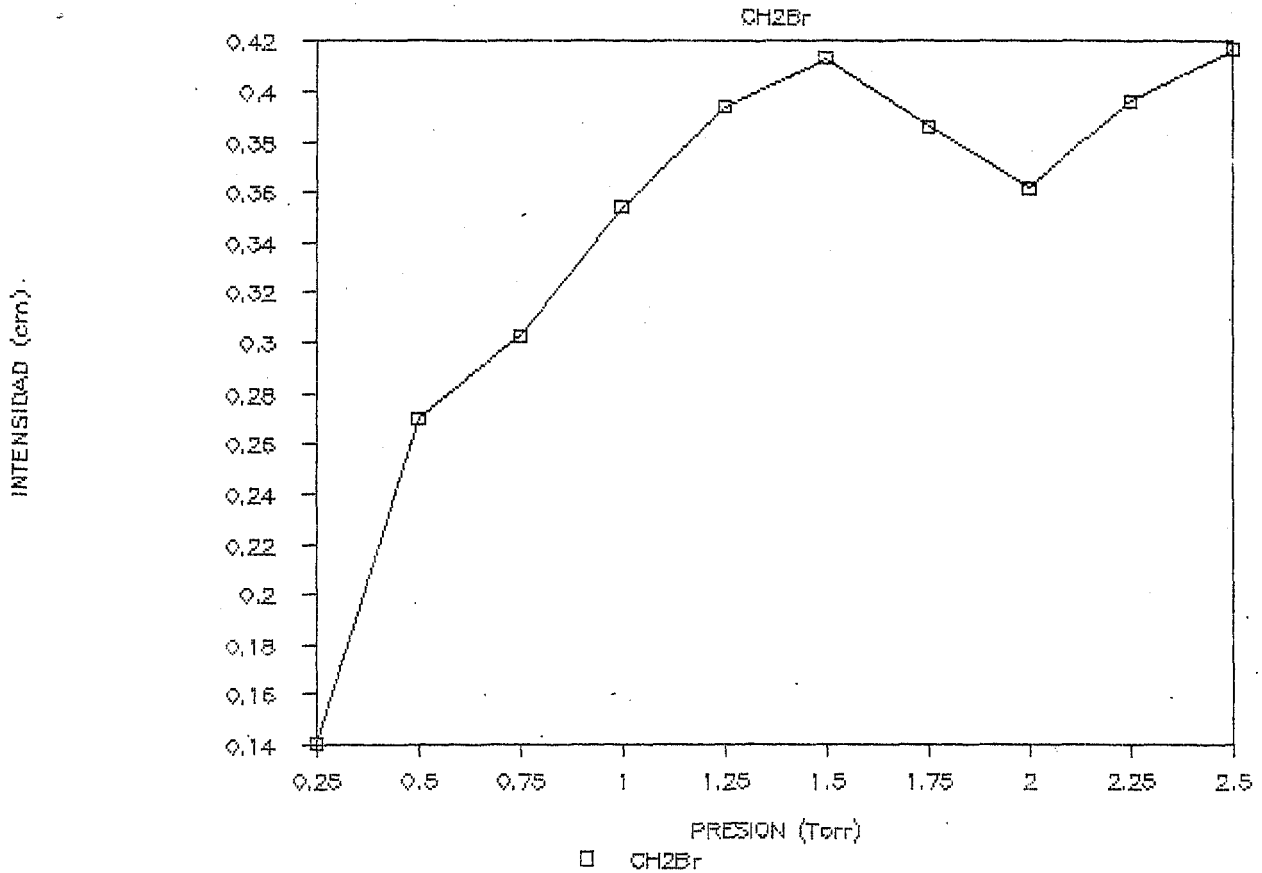
Tabla 9.- Logaritmo de la intensidad de las señales corregidas $\log(I/I_0)$, agrupadas por especie iónica.

Gráfica 11.- Diagrama de log I/I₀ para especies primarias.

INTENSIDAD (cm)



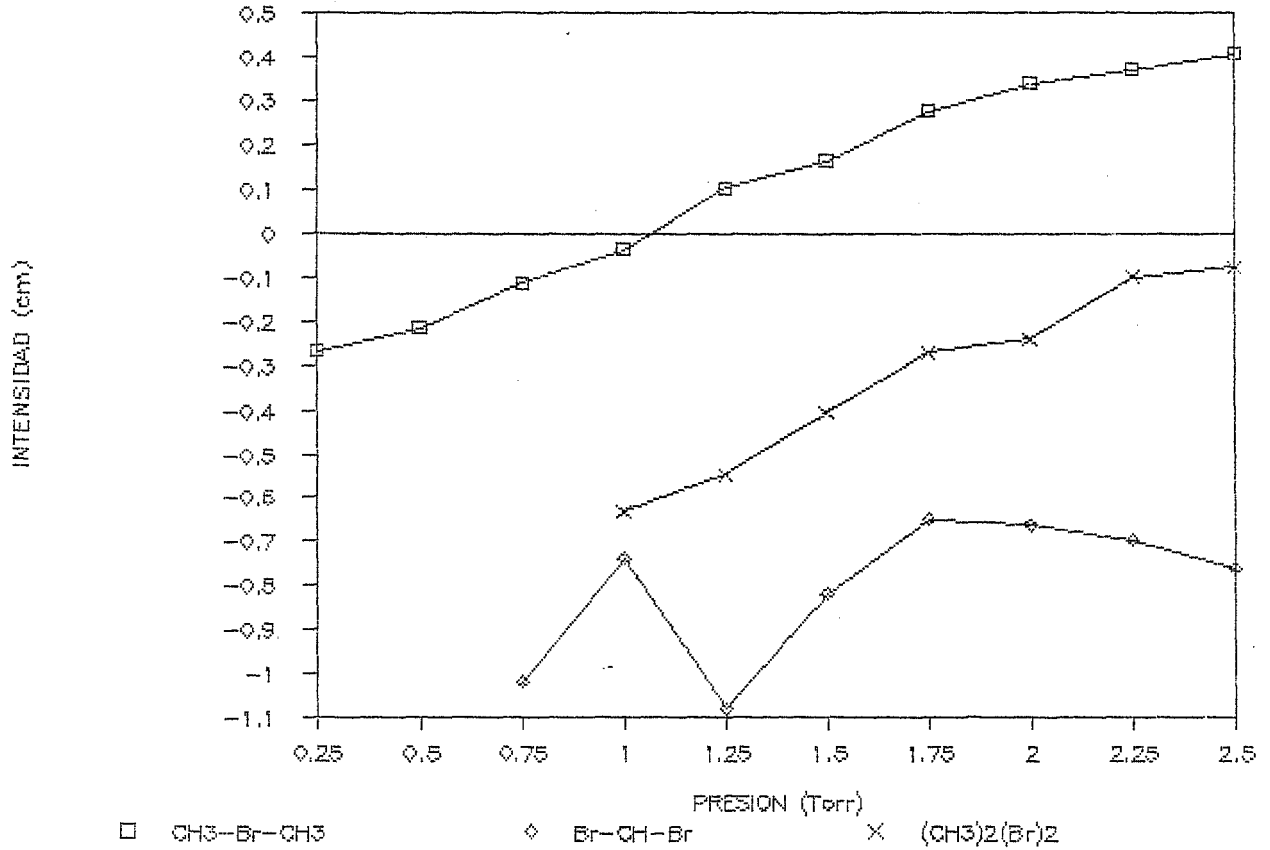
LOG DE I/EI EN LA IQ DE CH₂Br



GRÁFICA 12.- Diagrama de log I/I para el CH₂Br.

LOG DE I/EI EN LA IQ DE CH₃Br

IONES SECUNDARIOS

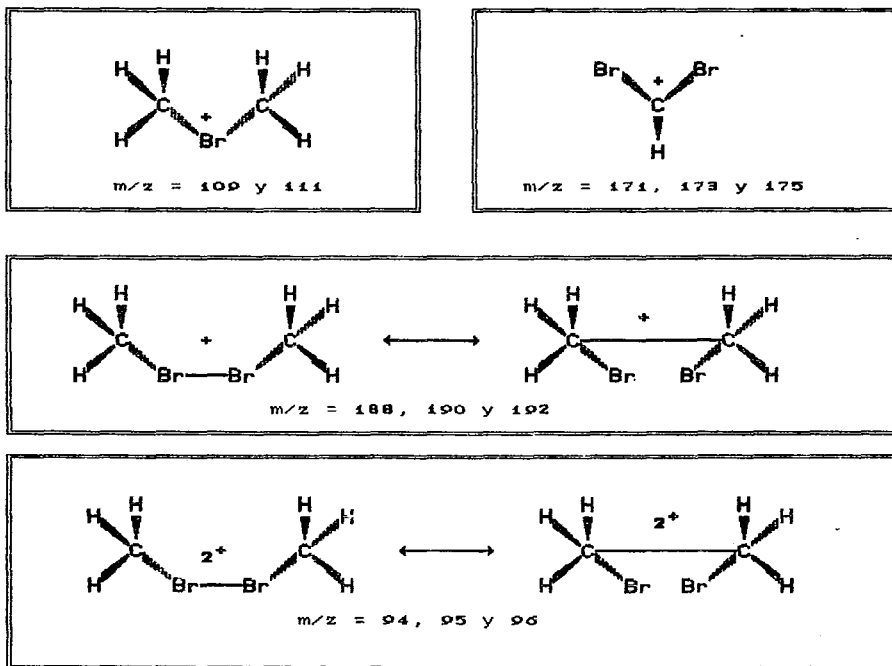


gráfica 12.- Diagrama de log I/II para especies secundarias.

Con esto presente, el comportamiento de la señal de CH_2Br^+ se debería a la presencia de las dos especies al mismo valor de m/z , en las que a presiones bajas, cuando la concentración de especies iónicas al interior de la fuente es baja, la posibilidad de que ocurran colisiones entre dos CH_2Br^+ es alta y la formación de la especie doblemente cargada se ve favorecida y a presiones altas, cuando estas colisiones se ven impedidas, prevalece la especie CH_2Br^+ y mantiene su carácter de ión primario. Así, se pone en evidencia la presencia del ión doblemente cargado producto de una reacción ión-ión.

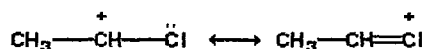
Las especies reactivas provenientes del empleo del CH_2Br en una fuente de IQ serían:

Tabla 11.- Especies iónicas en los espectros de alta presión del CH_2Br

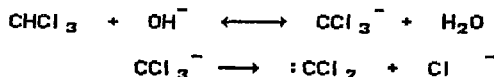


las estructuras propuestas son tan sólo una forma de representar las especies iónicas para las cuales se registró una señal en los espectros de masas de alta presión.

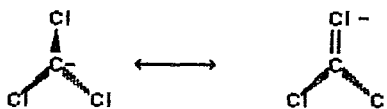
La proposición de estas estructuras se fundamenta en la información que se tiene de la química en disolución. Por ejemplo en las reacciones de adición, los halógenos se comportan en una forma extraña: actúan como grupos atrayentes de electrones retardando la adición, sin embargo, son orientadores como grupos donadores de electrones. La razón de esto es que los halógenos poseen efectos inductivos (-I) y mesoméricos (+M) opuestos. Si se considera la adición de un protón a etileno para dar $\text{CH}_3\text{-CH}_2^+$ y la adición a cloruro de vinilo para dar $\text{CH}_3\text{-CH}^+\text{-Cl}$ o bien $\text{CH}_2\text{-CH}_2^+\text{-Cl}$, resulta que el $\text{CH}_2\text{-CH}_2^+\text{-Cl}$ es menos estable que el catión etilo debido al efecto inductivo (-I) del cloro. El $\text{CH}_3\text{-CH}^+\text{-Cl}$, se desestabiliza aún más por el efecto inductivo (-I) del cloro al estar este más próximo al carbono que soporta la carga, sin embargo esta especie se estabiliza por el efecto mesomérico (+M) ⁵⁰:



Por otro lado al considerar las α -eliminaciones de haloformos catalizadas por bases, estas dan lugar a la formación de *carbenos*. La reacción normalmente ocurre en dos etapas, siendo la segunda la que determina la velocidad de reacción:

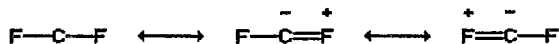


El carbanion intermediario debe su estabilidad a la capacidad de todos los halógenos, excepto el fluor, de poder acomodar una carga en orbitales "d" :

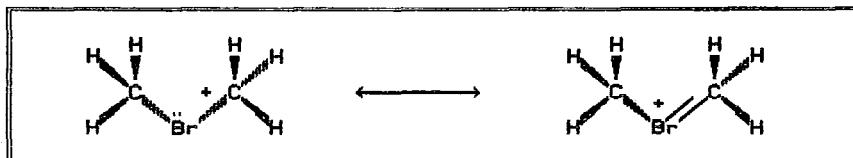
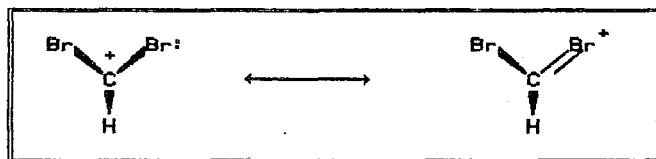


La estabilidad del *carbeno* está determinada por la capacidad de los halógenos para proporcionar electrones "p" al carbono

deficiente en electrones:



Por analogía con estos datos es que se pueda proponer para el CH_3Br y sus especies:



En este caso ambas especies estarían siendo estabilizadas tanto por el efecto mesomérico como por la capacidad de los halógenos de proporcionar electrones "p" al carbono deficiente en electrones.

Para la especie $(\text{CH}_3)_2(\text{Br})_2$ no resulta tan evidente el proponer este tipo de efectos para justificar la estabilidad de esta especie, sin embargo es de suponerse que algo semejante pueda ocurrir con ella.

4.4.- Análisis de los espectros de masas por IQ con $\text{CH}_3\text{Br}^{++}$ de diferentes compuestos químicos.

Una vez que se han identificado las distintas especies iónicas secundarias, presentes en los espectros de masas de alta presión del $\text{CH}_3\text{Br}^{++}$, es necesario determinar si estas son aún lo suficientemente reactivas como para promover la ionización de otras sustancias químicas. Para ello es necesario el introducir la muestra ("impureza") a la cámara de ionización, en una muy baja proporción con respecto al gas reactivo. Esta proporción deberá ser de 1:1000 o menor. De la experiencia que existe con el empleo de los gases reactivos clásicos (metano, iso-butano, etc.) se sabe que introduciendo de 1 a 5 mg del compuesto, con una presión de gas reactivo en la cámara de 1 a 2 Torr, se logra una proporción adecuada para obtener un buen espectro de IQ.

La forma en que se obtuvieron los espectros de IQ con CH_3Br fué introduciendo una cantidad fija de muestra (de 1 a 5 mg) en un capilar de vidrio y colocandolo en el portamuestras del introductor directo. El portamuestras se introdujo hasta la cámara de ionización, antes de iniciar el experimento o admitir el gas reactivo. Con la muestra ya en la cámara de ionización se admitió el gas reactivo, en el momento en que se alcanza la presión requerida se procede a calentar la muestra, de forma de gasificarla lo más rápido posible. En el momento en que se alcanza la temperatura de vaporización de la muestra y que se acumula una cantidad importante de iones se procede a realizar el barrido del campo magnético. El barrido, en todos los casos, se realizó de $m/z = 12$ a $m/z = 1000$, para cada experimento se obtuvieron dos espectros uno con una velocidad de barrido alta y sensibilidad baja -para normalizar- y otro con una velocidad de barrido baja y una sensibilidad alta -para contar los espectros-.

Las sustancias analizadas fueron glicina, fenobarbital, benzoato de estradiol, cumeno y alcohol octadecílico; como se ve las moléculas seleccionadas pertenecen a diversos grupos de compuestos químicos y poseen diferentes grupos funcionales. Esto permitirá, en lo posible, identificar a que grupo funcional se transfiere qué partícula.

En todos los casos se han seleccionado compuestos con puntos de fusión altos, de manera que para gasificarlos sea necesario calentarlos por arriba de la temperatura de operación de la cámara (200 °C) y evitar en lo posible que se vayan evaporando mientras se lleva a cabo el experimento.

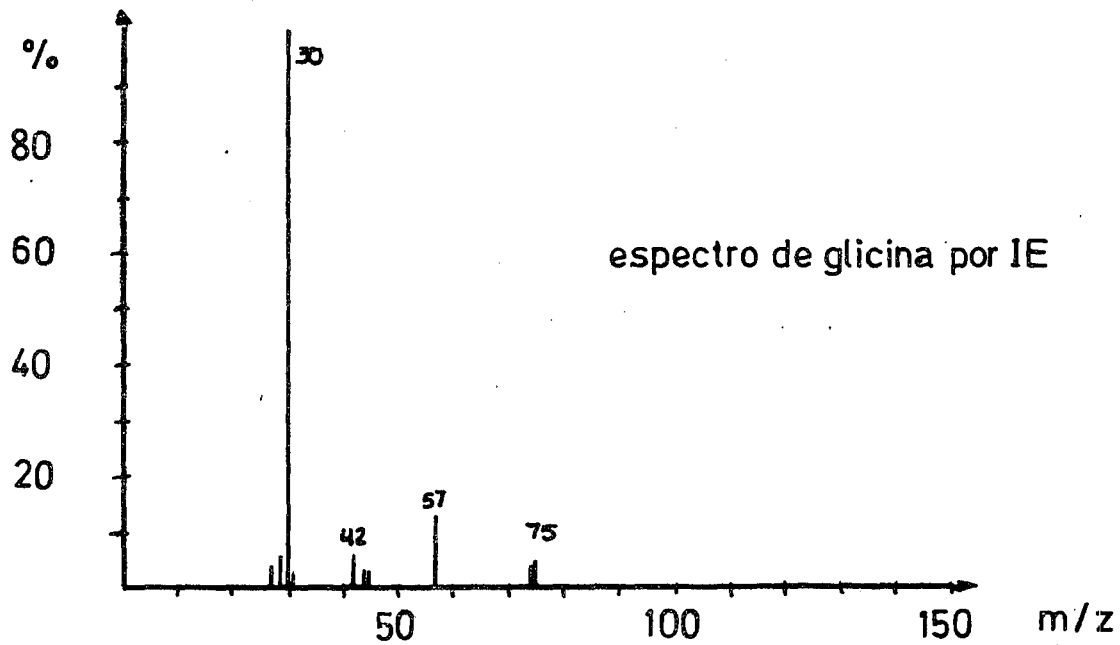
En la selección de sustancias también se buscó aquellas que contuviesen grupos funcionales susceptibles de metilarse o bromarse, así como alguna de ellas que no contuviese ninguno de estos grupos. La selección de las sustancias se hizo en función del conocimiento que se tiene del comportamiento del CH_3Br y de CH_3I en disolución, buscando homologar las condiciones de reacción.

Por otro lado también se buscó que todas las moléculas generasen un espectro de masas en el cual no hubiese dudas en la asignación del ión molecular, esto significa el que estas especies generasen un ión molecular registrable e identificable en los espectros normales. Esto es algo poco común en el caso de IQ, en el que una de sus mayores aplicaciones consiste en identificar sustancias que no generan ión molecular, sin embargo se consideró que la selección de sustancias que no generan ión molecular y trabajar con un gas reactivo del cual no se conocía nada, podía conducir a mayores problemas y con ello aumentar la posibilidad de cometer errores de interpretación.

En todos los casos, se llevó a cabo una experiencia similar a la que se realizó en los experimentos de alta presión y consistió en obtener el espectro de masas por IQ con CH_3Br a varias presiones de gas reactivo (0 a 2.5 Torr). Este experimento permite determinar las mejores condiciones de presión para obtener un buen espectro de IQ y por otro lado determinar si existen o no interferencias de la muestra en la producción de iones primarios o secundarios del CH_3Br , o bien si parte de la muestra sufre ionización por IE o por transferencia de carga.

La discusión de los espectros obtenidos para cada una de las muestras se presenta a continuación.

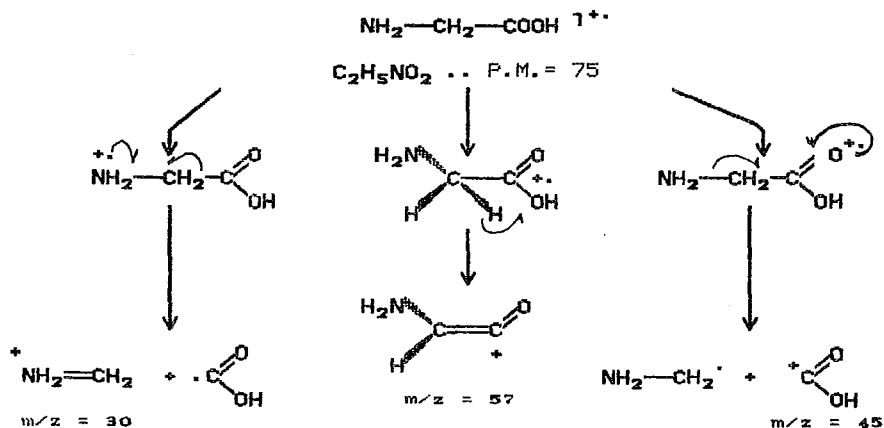
Figura 12.- Espectro de glicina por Impacto Electrónico



4.4.1.- Espectro de IQ con CH_3Br para la glicina.

El seleccionar la glicina como una de las sustancias a analizar, cumple con varios objetivos; en primer lugar esta sustancia no genera un ión molecular intenso (7.8 %) por ionización con IE, como se puede ver en la figura (12) . En segundo lugar posee dos grupos funcionales importantes, la función amina (NH_2) y la función ácido carboxílico (COOH) ambas susceptibles de aceptar protones en la ionización, o bien aceptar la partícula CH_3 que es una de las partículas que se espera pueda transferir el CH_3Br . En este caso además, habrá competencia entre la formación de la especie protonada con la especie que incorpora el CH_3 y permitirá definir cual de las dos posibilidades se ve favorecida.

A continuación se presenta la interpretación del espectro de masas por IE de la glicina, lo que permite asignar las señales del espectro a las diferentes especies iónicas que se forman en la ionización:



Como se puede observar el peso molecular de la glicina es bajo (P.M. = 75 uma) y cae dentro de la zona del espectro de masas

del CH_3Br , sin embargo como se puede observar en la figura (12) -el espectro por IE de la glicina- las principales señales de la glicina ocurren a valores de m/z donde no existen interferencias con las señales correspondientes del gas reactivo. Lo más importante es que el ión molecular de la glicina cae en una zona del espectro en la que no existen señales interferentes del CH_3Br y de igual forma quedarían libres las señales a $(M+1)$ y $(M+15)$.

En la tabla (12) se presentan los resultados de los valores de I/EI para la glicina y las principales especies del CH_3Br , para presiones en la cámara de ionización de 0.5, 0.75, 1.0 y 2.0 Torr. Se omiten los datos sin reprocesar ya que se ha discutido que estos no pueden compararse entre sí. En la figura (13) se presenta el espectro de masas correspondiente a una presión de 1.5 Torr.

Como se puede observar en las gráficas (15 a 20), se comprueba que la intensidad del ión molecular se incrementa a costa de una disminución en la intensidad relativa del fragmento más importante de la glicina el $\text{CH}_2=\text{NH}_2^+$ ($m/z = 30$), es también posible observar un aumento en la intensidad de la señal correspondiente al COOH^+ .

Lo que resulta más interesante en este caso, es la presencia de señales a valores de m/z por arriba del peso molecular de la glicina ($m/z = 75$), y el aumento en la intensidad del ión molecular de la glicina. Estas señales evidentemente provienen de reacciones entre los iones secundarios del CH_3Br y las moléculas de glicina. La primera señal que se observa, después de registrar el aumento en la intensidad del ión molecular, es al valor de $m/z = 76$ esta señal corresponde al ión cuasi-molecular de la glicina que se forma en un clásico proceso de IQ por transferencia de protones.

Como propuesta, se puede establecer las siguientes reacciones para explicar su formación:

m/z	presión (Torr)									
	0.25	0.50	0.75	1.00	1.25	1.50	1.75	2.00	2.25	2.50
15		1.78		1.39		0.67				0.23
30		4.7		5.70		4.90				4.10
45		0.60		1.40		1.98				2.80
60		0.15		0.21		0.21				0.21
61		0.01		0.09		0.16				0.36
75		---		0.32		0.45				0.50
76		0.48		0.70		0.75				1.00
79		0.24		0.17		0.09				0.05
81										
90		---		0.41		0.81				1.50
91		0.80		0.70		0.33				0.30
93										
95		2.13		2.52		2.37				2.12
94										
96		3.56		2.78		1.84				0.92
109										
111		0.62		1.28		1.98				2.86
171										
173		0.10		0.13		0.15				0.16
175										
188										
190		0.21		0.69		1.13				1.56
192										

Tabla 12.- Valores de I/EI para la glicina

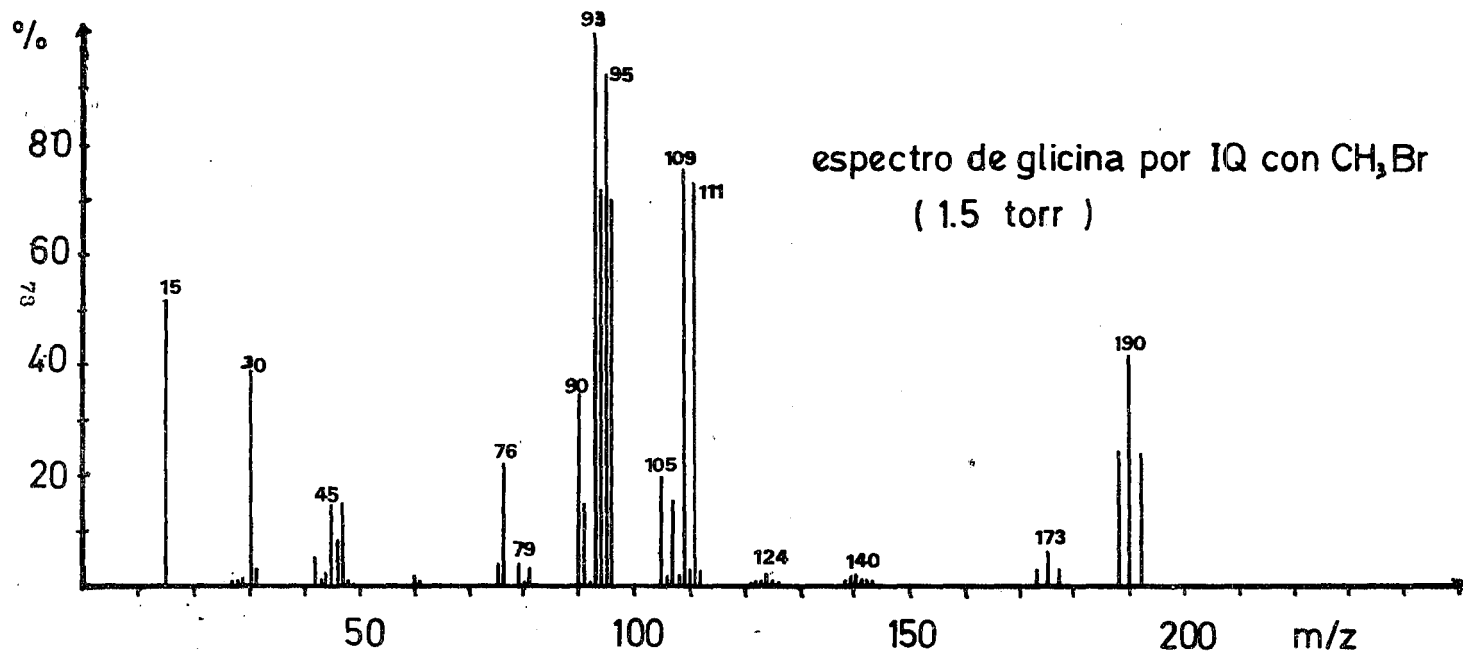
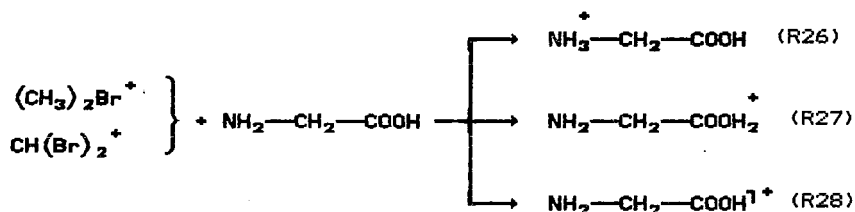


figura 13.- Espectro de masas por IQ con CH₃Br
de glicina (1.5 Torr)



en las reacciones propuestas existen dos (R27) y (R28) que corresponden a la formación del ión cuasi-molecular y la tercera (R28) que corresponde al proceso de ionización por transferencia de carga, lo que justificaría el aumento en la intensidad del ión molecular a $m/z = 75$.

Como se puede observar en la gráfica (19) el aumento en la intensidad del ión cuasi-molecular es de casi cinco veces el aumento en la intensidad del ión molecular, esto permite concluir que la reacción de transferencia de protón predomina sobre la reacción de transferencia de carga.

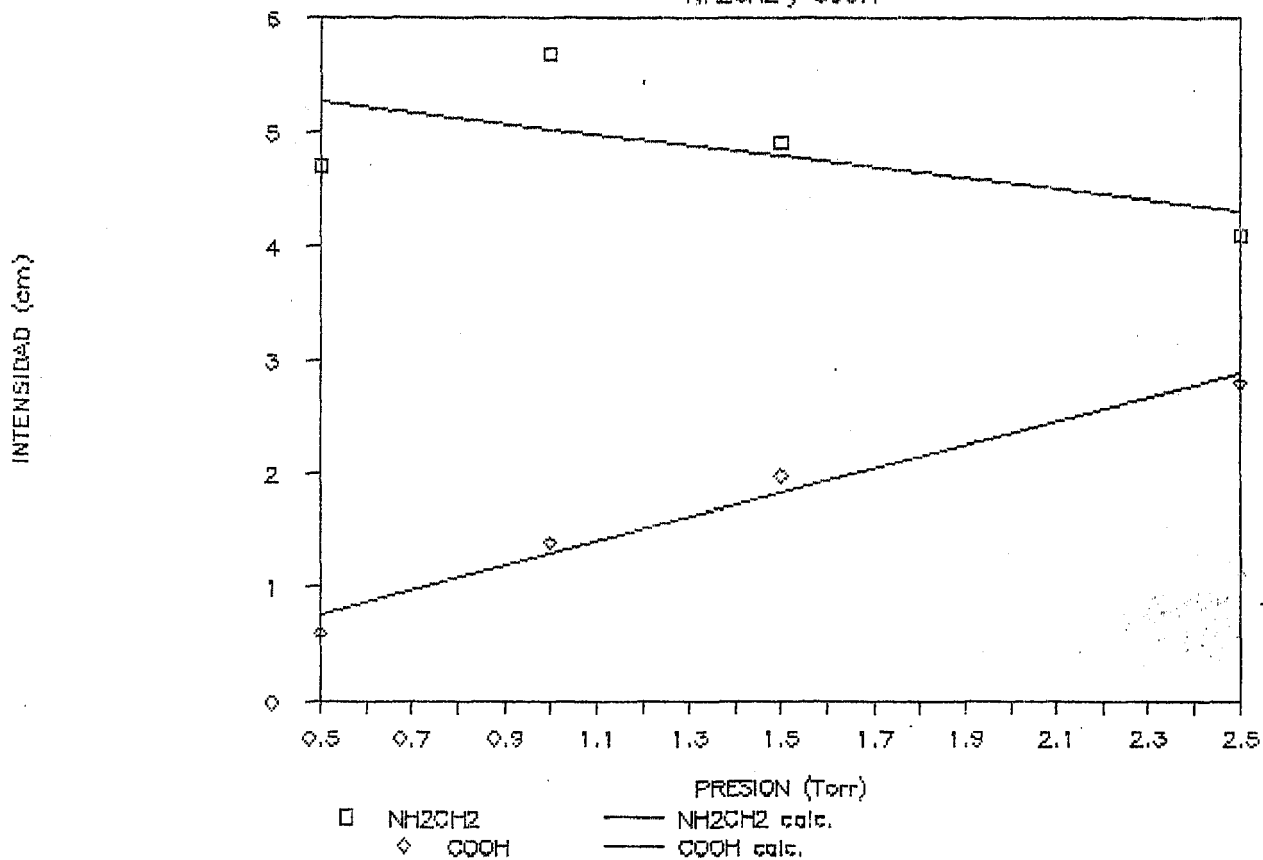
Otra señal importante en el espectro de IQ con CH_3Br es la que ocurre a $m/z = 90$, esta señal sólo puede ser debida a la especie iónica $(M+15)^+$ que corresponde a la incorporación de un CH_3^+ en la molécula de glicina. Otra señal a $m/z = 91$ solo puede corresponder a la especie iónica $(M+H+15)^+$ y es también debida a la incorporación de un CH_3 pero ahora a la especie $(M+H)^+$.

Como se puede observar en la figura (13) la señal a $m/z = 90$ es la más intensa en los espectros a alta presión, la señal a $m/z = 91$ aunque no tan intensa, es también importante. Por lo tanto se puede concluir que estas dos especies son las predominantes, por lo que sus reacciones de formación son las preferentes. Se proponen los siguientes reacciones para explicar su formación:



ESPECIES EN LA IQ DE GLICINA

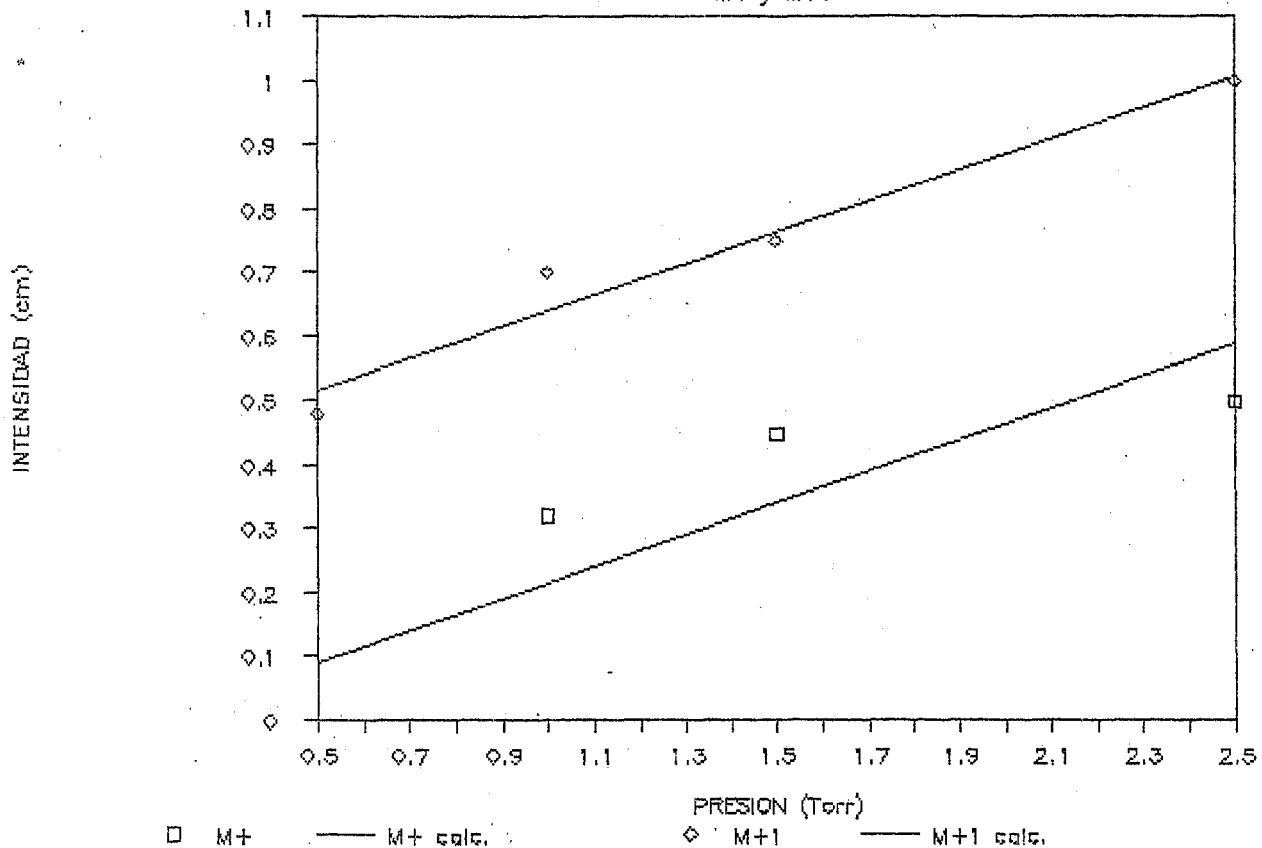
NH_2CH_2 y COOH



gráfica 14.- Fragmentos de la glicina por IQ con CH_2Br

ESPECIES EN LA IQ DE GLICINA

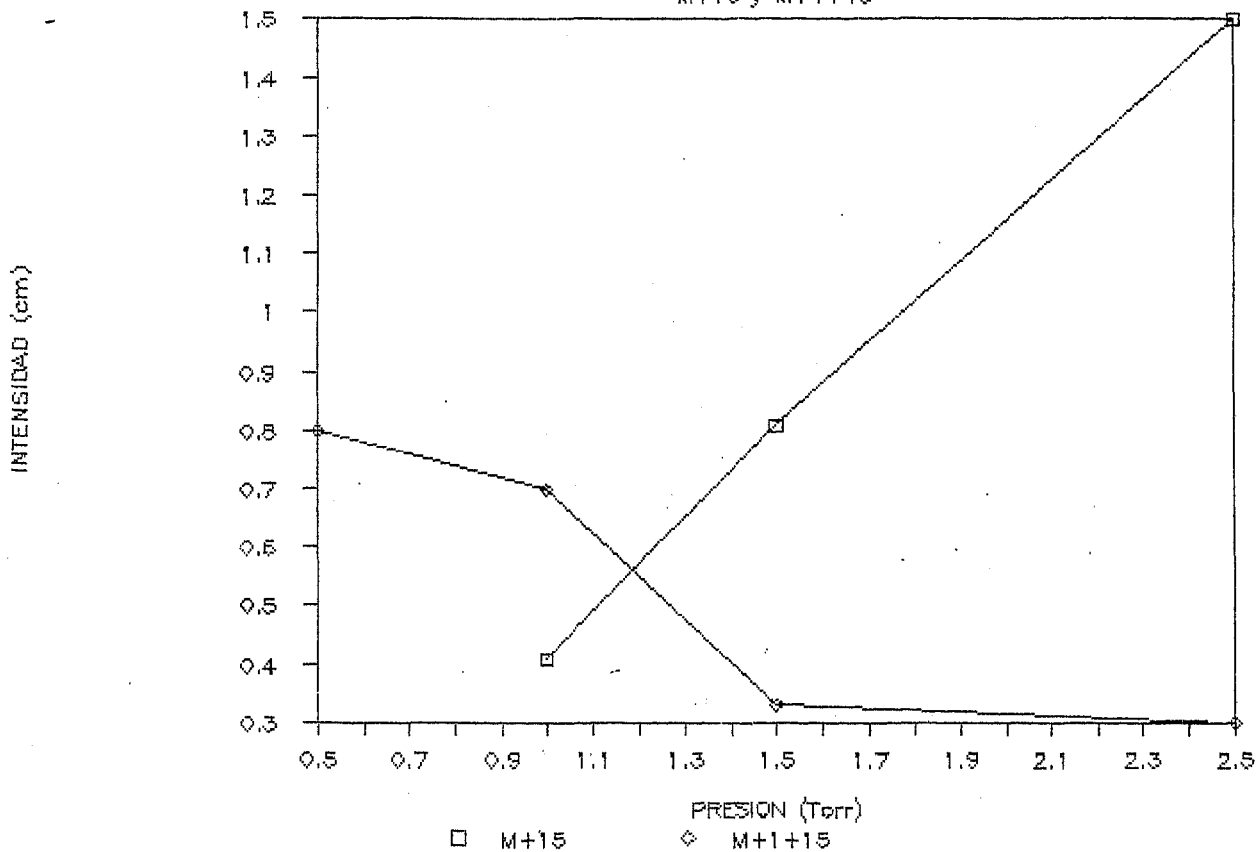
M+ y M+1



gráfica 15.- Señales M⁺ y M+1⁺ de la IQ con CH₃Br de la glicina.

ESPECIES EN LA IQ DE GLICINA

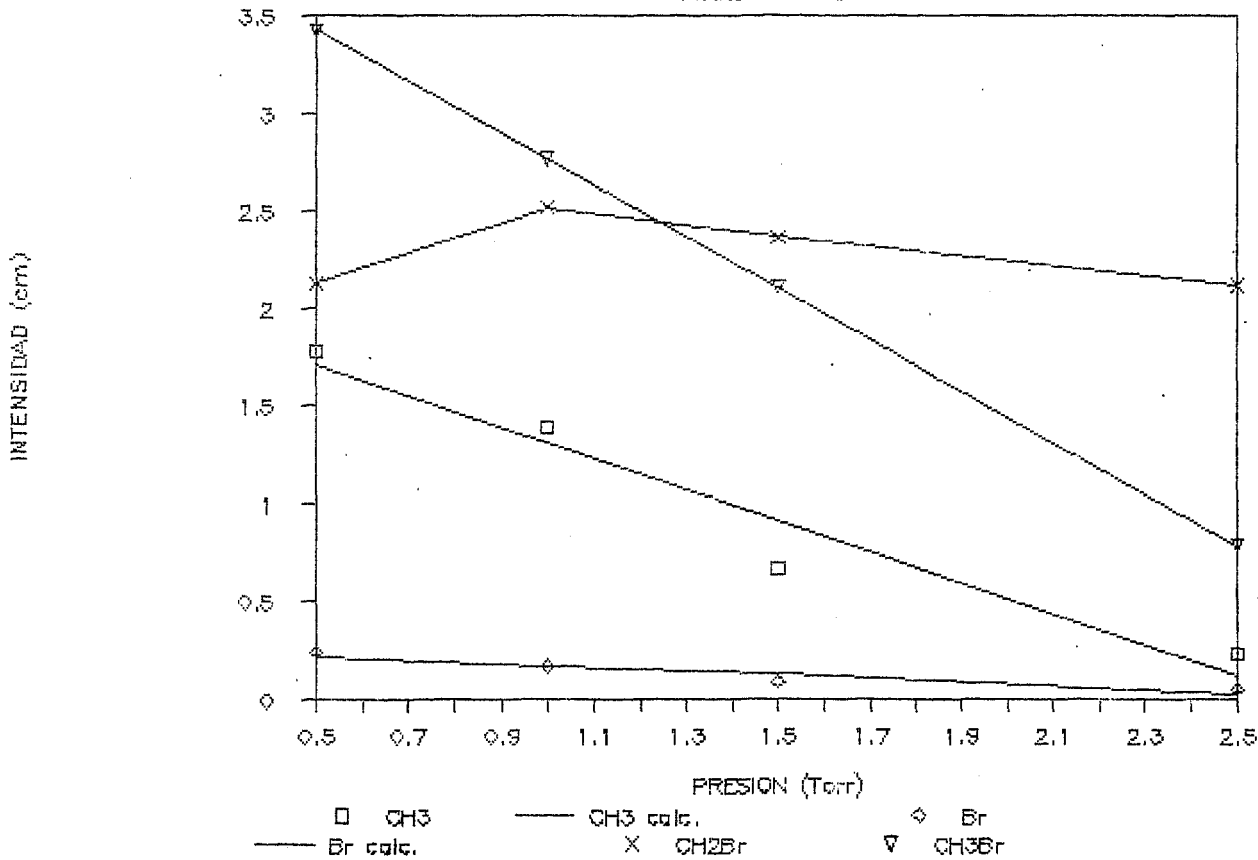
M+15 y M+1+15



gráfica 16.- Señales M+15 y M+1+15 de la IQ con CH_3Br de la glicina.

ESPECIES EN LA IQ DE GLICINA

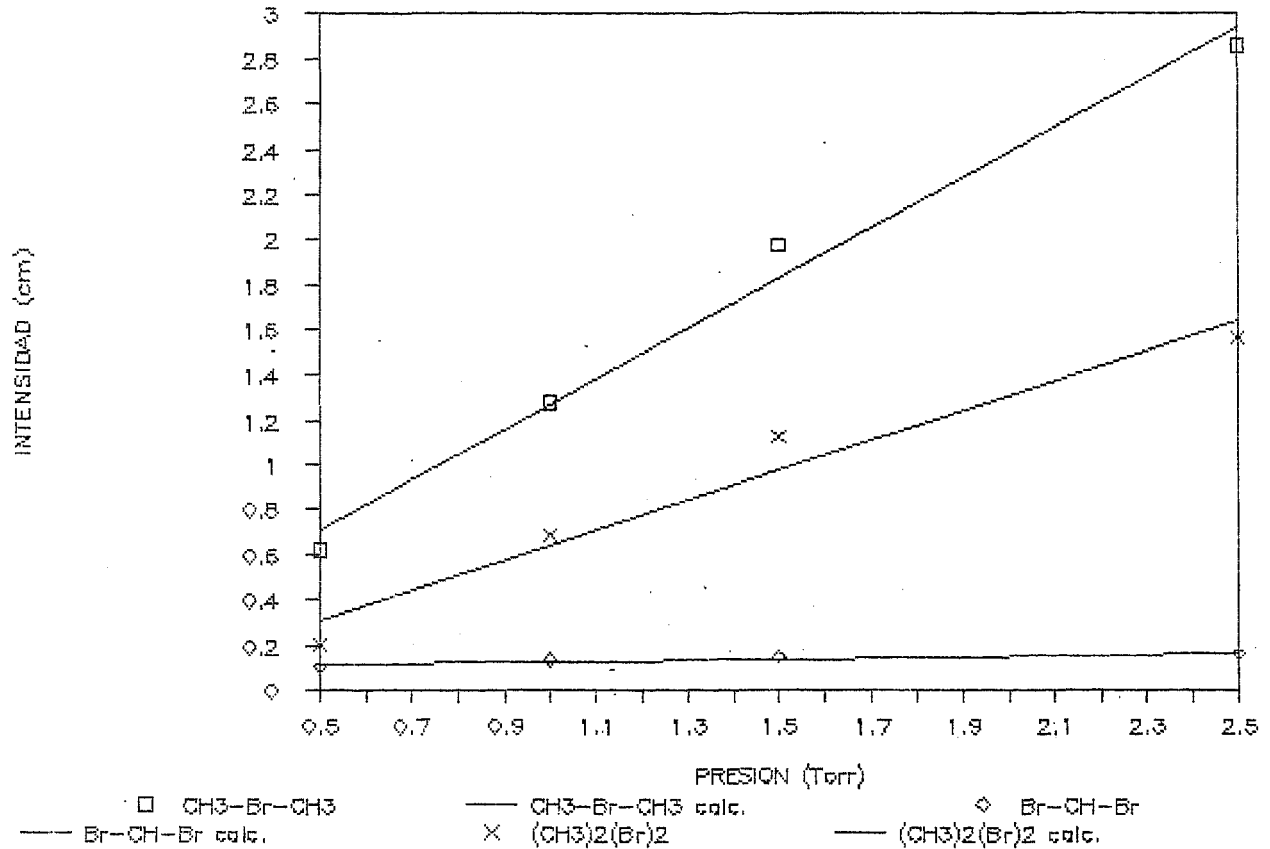
IONES PRIMARIOS



gráfica 17.- Señales de las especies primarias en la IQ con CH_2Br de la glicina.

ESPECIES EN LA IQ DE GLICINA

IONES SECUNDARIOS

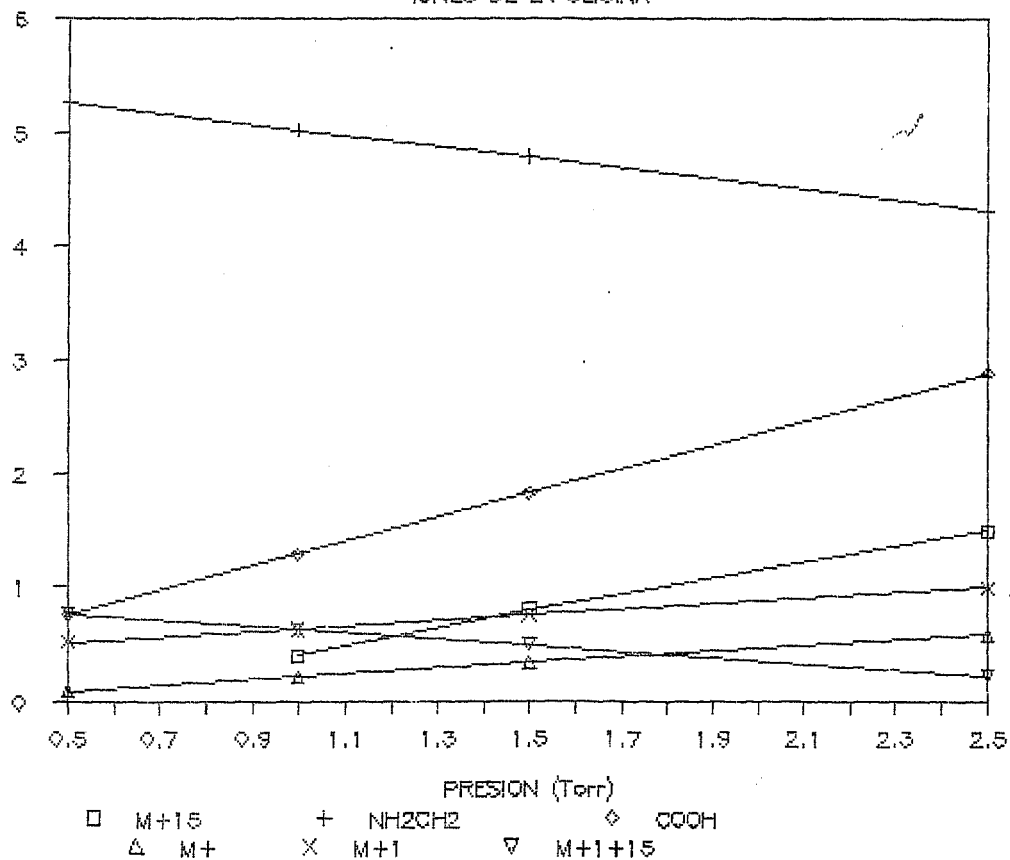


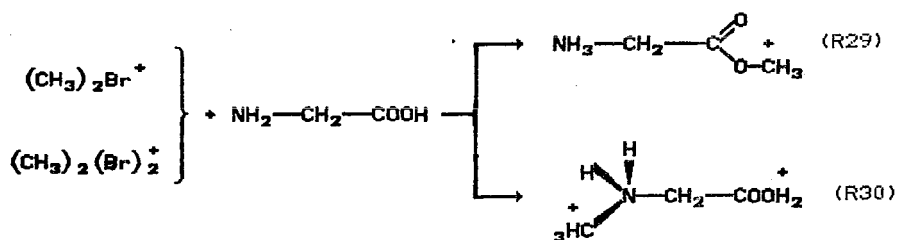
gráfica 18.- Señales de las especies secundarias en la IQ con CH₃Br de la glicina.
84

INTENSIDAD (cm)

ESPECIES EN LA IQ DE GLICINA

IONES DE LA GLICINA





en este caso se ha descartado la participación de la especie Br—CH—Br^{1+} dado que no existe una forma en la que esta especie transfiera un CH_3^+ , por otro lado esta es una de las especies menos abundantes en los espectros de alta presión del CH_3Br .

De las dos reacciones propuestas es evidente que la contribución de $(\text{CH}_3)_2(\text{Br})_2^+$ puede despreciarse en función de la baja abundancia de esta especie, y la dificultad estérica que existe para que esta especie transfiera un CH_3 , con lo que resulta que la principal especie que da lugar a la formación de la señal a $(\text{M}+15)^+$ es el $(\text{CH}_3)_2\text{Br}^+$.

Como se puede observar en las gráficas (21) y (22), la proporción relativa de $\text{CH}_3\text{—Br—CH}_3^+$ con respecto a $(\text{CH}_3)_2(\text{Br})_2^+$ se reduce de una relación 4 : 1 en los experimentos de alta presión en ausencia de muestra, a una relación de 2 : 1 en los experimentos con muestra. Es evidente que dada la alta concentración de gas reactivo en la cámara la producción de iones secundarios es enormemente grande, con lo que estas especies nunca llegan a consumirse; por lo que una disminución en la concentración de una de las especies es altamente significativa. Es por ello que se puede afirmar que esta especie está siendo consumida en una reacción.

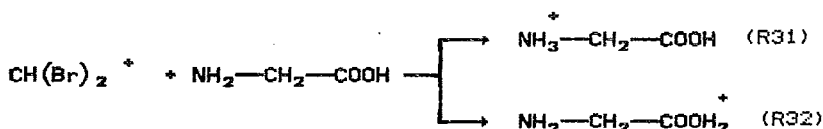
En las mismas gráficas es factible observar una disminución, aunque no tan importante, de la especie Br—CH—Br^+ ; esta especie disminuye su relación en un 25 %, lo que es también evidencia de que esta siendo consumida en una reacción.

Con esto podemos deducir que las dos especies que más

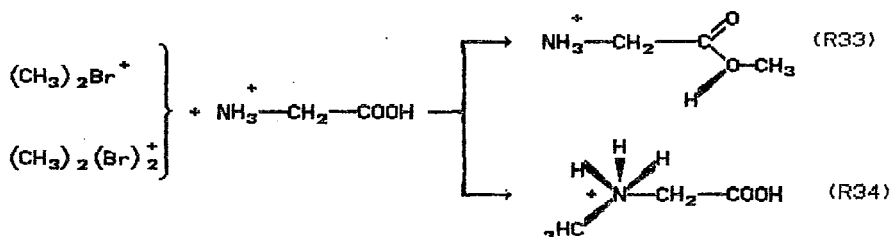
participan en los procesos de ionización y formación de especies de la glicina son: $\text{CH}_3\text{-Br-CH}_3^+$ y el Br-CH-Br^+ . Es entonces evidente que la especie responsable de la transferencia de CH_3 es el $\text{CH}_3\text{-Br-CH}_3^+$ y la especie responsable de la transferencia de protones sería Br-CH-Br^+ . Quedaría por definir cuál de todas las especies sería responsable de las reacciones de transferencia de carga, sin embargo en el caso de este tipo de reacciones podría también haber participación de las especies primarias.

El razonamiento para la formación de la especie $(M+H+15)^+$ sería prácticamente el mismo, sin embargo aquí es necesario considerar que esta especie está siendo formada por dos reacciones una ión-molécula y otra ión-ión que ocurren en forma secuencial.

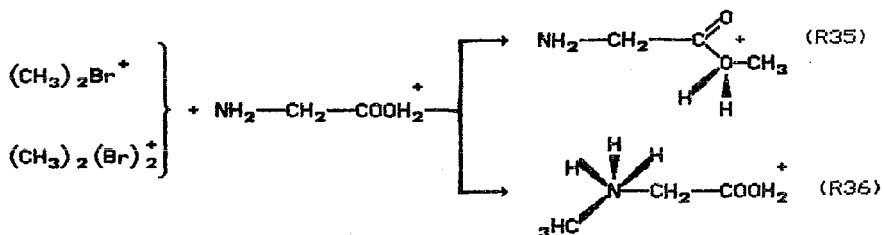
1) Reacción de protonación



2) Reacción de transferencia de CH_3^+



o bien :



En estos casos se ha incluido la participación de la especie $(\text{CH}_3)_2(\text{Br})_2^+$ aunque ya se ha comentado que esta especie además de presentar impedimento estérico para la transferencia de CH_3 , su abundancia relativa es baja. Sin embargo, no es posible con la evidencia que se tiene el descartar a alguna de las especies.

La intensidad relativa de la señal correspondiente a la especie $(\text{M}+1+15)$, hace que este sea un proceso que no puede ser ignorado. Para que este proceso ocurra y ocurra con esa intensidad, implica que la velocidad de las reacciones es enormemente grande. En este caso no es posible suponer que el tiempo de permanencia de los iones en la cámara de ionización hubiese aumentado, dado que en las mismas condiciones deberían haberse observado procesos similares para el CH_3Br .

Aún queda mucho por explicar de este proceso, el que estas especies iónicas aparezcan en las condiciones de IQ, hace pensar que los procesos de transferencia de partículas operan con constantes de velocidad de reacción mucho menores de $1 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y quizás sean las reacciones más rápidas que se puedan observar.

Otras señales importantes en los espectros, son las que ocurren a los valores de $m/z = 105$ y 107 que no son atribuibles a especies provenientes del CH_3Br , estas señales solo pueden ser atribuidas a las especies : $(\text{M}+15+15)^+$ y $(\text{M}+1+1+15+15)^+$, al igual que en el caso anterior, corresponden a varias reacciones ión-ión rápidas. Los mecanismos involucrados en la formación de estas especies son equivalentes a los anteriores.

En resumen, las especies que se producen por IQ con CH_3Br de la glicina son:

Tabla 13.- Especies formadas de la Glicina por IQ con CH_3Br

m/z	Especie iónica	Tipo de reaccion
75	M^+	Transferencia de carga
76	$\text{M}+\text{H}^+$	Transferencia de protón
90	$\text{M}+\text{CH}_3^+$	Transferencia de CH_3
91	$\text{M}+\text{H}+\text{CH}_3^+$	Reacción Ión-Ión
105	$\text{M}+\text{CH}_3+\text{CH}_3^+$	Reacción Ión-Ión
107	$\text{M}+\text{H}+\text{H}+\text{CH}_3+\text{CH}_3^+$	Reacción Ión-Ión

Esto es evidencia de la transferencia de partículas más grandes que el protón, los mecanismos involucrados en la transferencia sólo pueden ser debidos a las especies secundarias formadas por el CH_3Br . El cómo ocurren no es muy evidente sin embargo es importante recalcar que dada la abundancia de estas señales deben de participar las especies $(\text{CH}_3)_2\text{Br}$ y el $\text{CH}(\text{Br})_2$.

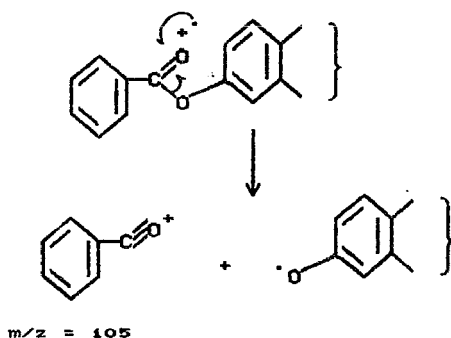
Sin embargo otro hecho interesante es el que en este caso no se encontraron señales correspondientes a la transferencia de Br a la glicina, pero esto era algo de esperarse ya que esta molécula no posee alguna funcionalidad reactiva al Br como pudiera ser una doble ligadura.

4.4.2.- Espectro de IQ con CH_3Br para el benzoato de estradiol.

El seleccionar esta molécula para los estudios de alta presión, al igual que en el caso de la glicina, cumple con varios objetivos. Esta molécula no genera un ión molecular intenso (13.5 %) y además posee varios grupos funcionales que pueden ser derivados con CH_3 o bien Br .

El espectro de masas por IE del benzoato de estradiol se presenta en la figura (14). Como se puede observar la

fragmentación de este compuesto esta siendo dirigida por el benzoato y la fragmentación del grupo esteroideal prácticamente desaparece. La carga permanece fundamentalmente sobre el ión benzoilo:



El resto de las señales del espectro corresponden a la fragmentación del ión benzoilo.

En este caso, al igual que para la glicina, se hicieron estudios a diferentes presiones y en la figura (15) se muestra el espectro del benzoato de estradiol con CH_3Br como gas reactivo, correspondiente a una presión de 2.0 Torr.

El espectro que se presenta solo abarca la zona del ión molecular, ya que el resto del espectro prácticamente corresponde a los iones del CH_3Br . En el es posible observar que la intensidad relativa del ión molecular aumenta considerablemente. La señal a $m/z = 105$ casi ha desaparecido (2.5 %) y se observan señales a valores de m/z por arriba del peso molecular del compuesto. Estas señales a valores de $m/z > 376$ corresponden a productos de reacciones ión-molécula.

En el espectro de IQ por CH_3Br se puede observar una nueva señal a $m/z = 358$, que no aparecía en el espectro por IE y que corresponde a la pérdida de 18 uma a partir del ión molecular -que evidentemente es la pérdida de H_2O - por la fragmentación del hidroxilo en la posición C-17 con la trasposición de un hidrógeno. Este hecho implica que en el proceso de ionización por IQ con CH_3Br , se inhibe la retención de la carga por parte del benzoato y se favorece la retención de la carga en el

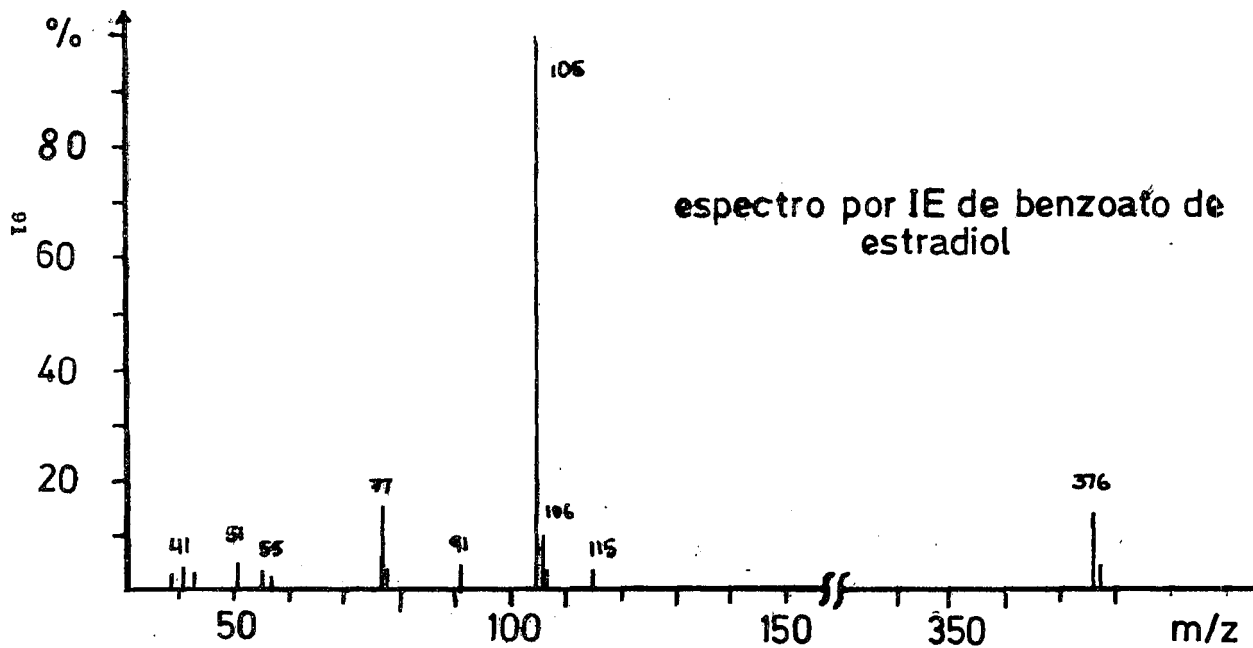


figura 14.- Espectro de masas por IE del benzoato de estradiol.

núcleo esteroidal.

El incremento en la intensidad del ion molecular ($m/z = 376$) con respecto al ión cuasi-molecular ($m/z = 377$) indica, que en este caso, el proceso de ionización por transferencia de carga se ve favorecido por sobre el proceso de ionización por transferencia de protón. Es lo contrario de lo que ocurría en el caso de la glicina, la razón es que la glicina contiene dos grupos fácilmente protonables (una alta afinidad protónica). Lo que resulta más interesante del espectro, es la aparición de señales por arriba del peso molecular de este compuesto. Se observa una señal intensa a $m/z = 391$, esta señal solo puede ser debida a la metilación de alguna de las posiciones del esteroide, por analogía con lo que ocurre en la química de las disoluciones, la posición más susceptible de metilarse sería el hidroxilo en la posición 17, o bien directamente sobre el C-17



aunque la metilación podría llevarse a cabo sobre cualquiera de los metilenos del núcleo esteroidal, sin embargo estas posiciones son menos reactivas y por lo tanto no se consideran, aunque de ninguna forma se pueden descartar.

Las señales a $m/z = 392$, 393 y 394 o son contribuciones isotópicas, o corresponden a la metilación de iones cuasi-moleculares.

En el espectro se observan otras dos señales de muy baja intensidad a $m/z = 455$ y 457 , la abundancia relativa de estas señales es indicativa de señales isotópicas, debido a la presencia de **Br** en el ión correspondiente. Lo que es de esperarse es que el **Br** se incorpore a los grupos aromáticos de la molécula, sin embargo como contiene dos de estos grupos,

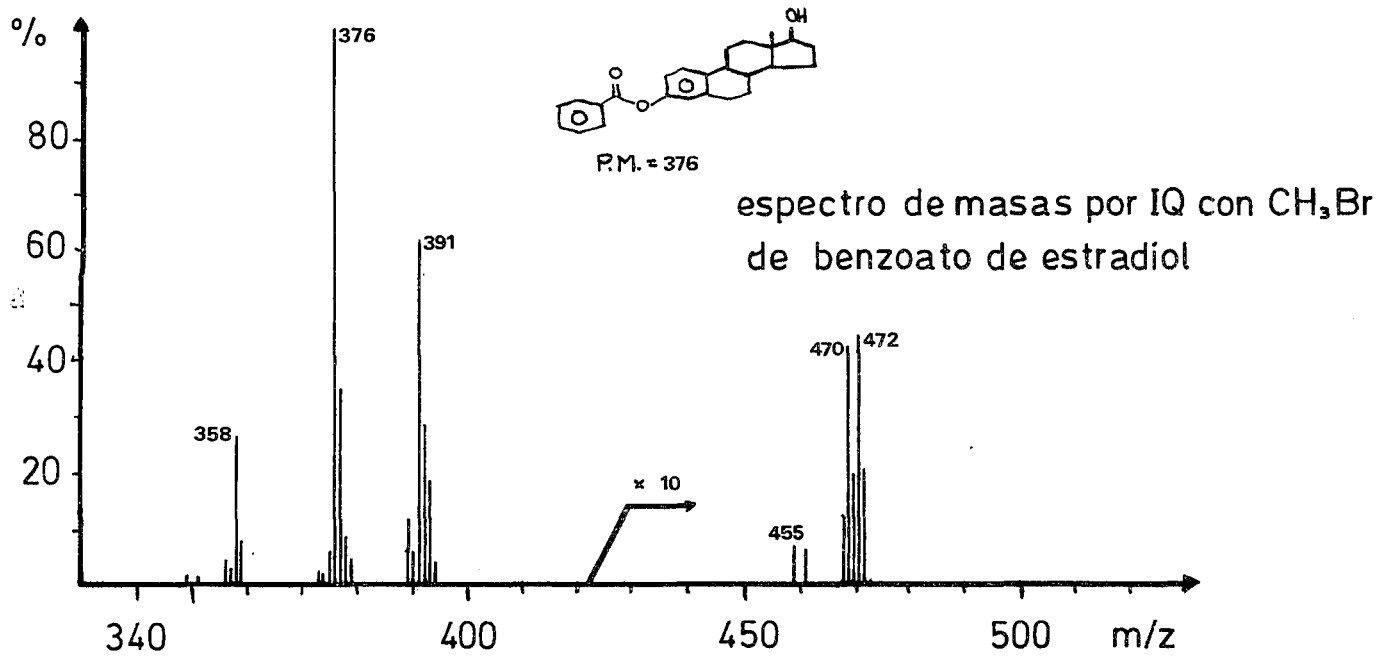


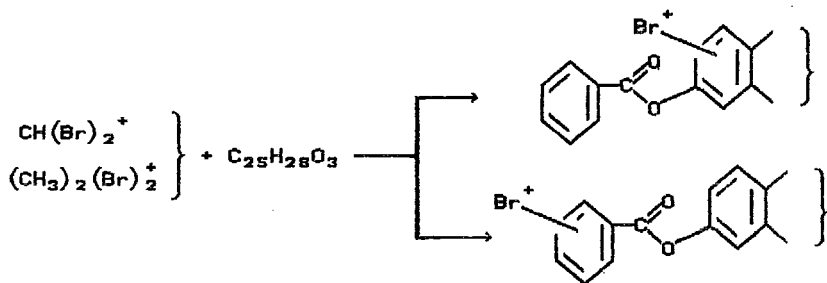
figura 15.- Espectro de masas por IQ con CH₃Br de Benzoato de Estradiol

resulta difícil el asignar cuál ha sido sustituido, por lo tanto se proponen ambas posibilidades:



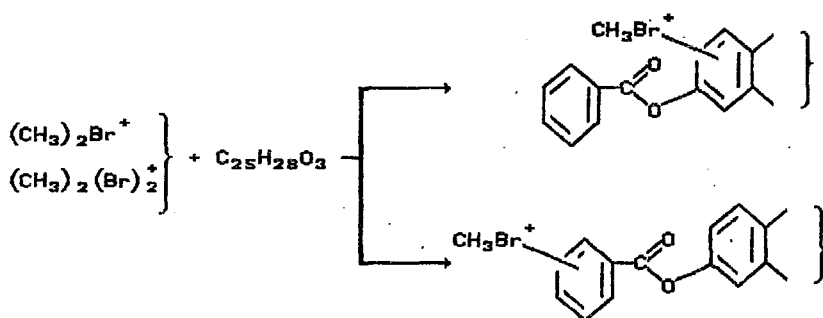
en este caso cualquiera de las dos estructuras resulta indistinguible desde el punto de vista de espectrometría de masas por IQ con CH_3Br , dado que en este caso no existe información en la zona de masas bajas del espectro en donde debería de encontrarse esta evidencia.

El mecanismo de reacción que puede establecerse para la formación de estas especies :

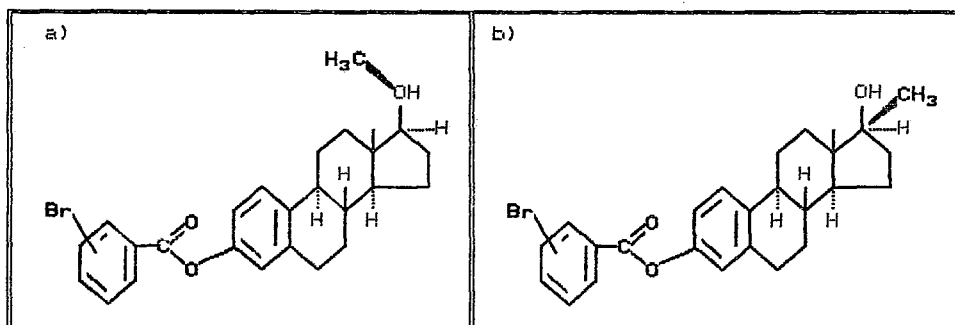


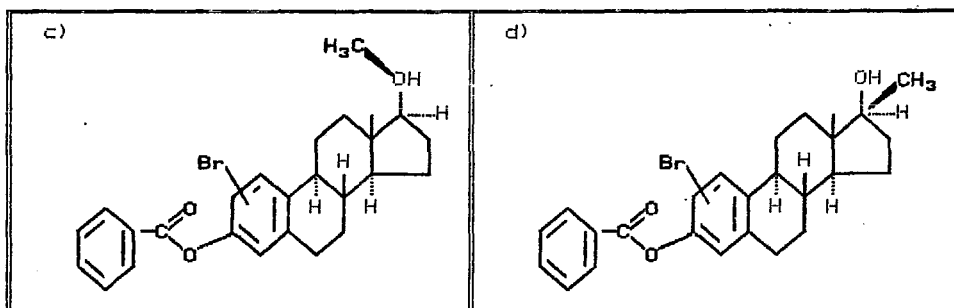
De las especies secundarias que pueden participar en la formación de el ión bromado, son el $\text{CH}(\text{Br})_2^+$ y el $(\text{CH}_3)_2(\text{Br})_2^+$ los que más probablemente puedan donar un Br , aunado a ello está como evidencia la baja intensidad que tiene esta señal y por lo tanto debe de ser formada por especies poco abundantes entre los iones secundarios y no por el $(\text{CH}_3)_2\text{Br}^+$ que es el ión mayoritario. En este caso no se observa una disminución importante o por lo menos visible en la intensidad de los iones secundarios del CH_3Br , y es por ello que no es posible el asignar la especie que participa en dicha reacción.

Otras señales importante son las que ocurren a los valores de $m/z = 469, 470, 471, 472$ y 473 estas señales presentan también un patrón isotópico característico de Br , por el valor de m/z esto solo puede corresponder a la incorporación de CH_3Br a la molécula. Esta incorporación puede ocurrir de dos formas: o bien se transfiere la partícula CH_3Br^+ como una entidad o bien ocurre primero la transferencia de una de las dos partículas CH_3^- o Br^- y luego la otra, el orden en que esto se lleva a cabo no se puede definir. El mecanismo que se puede proponer para la formación de esta especie es también de carácter muy general:



en el caso de que la sustitución ocurriese por etapas, podría suponerse la reacción de metilación en el hidroxilo sobre C-17 y posteriormente la bromación de alguno de los dos anillos aromáticos, de ello resultarían 4 estructuras isobaras:



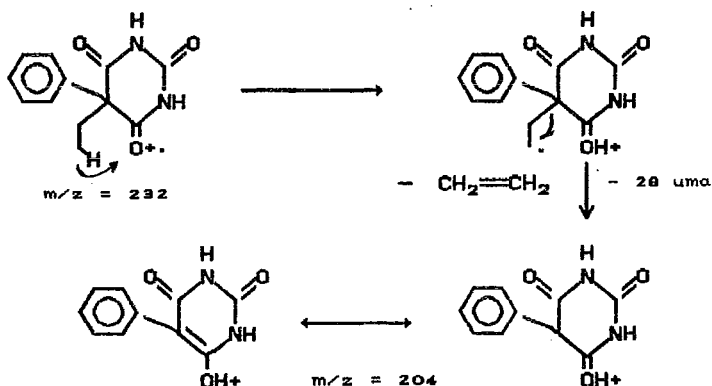


Tanto las estructuras propuestas como las reacciones que se establecen se sustentan sobre lo que se conoce de química de las disoluciones para estas especies.

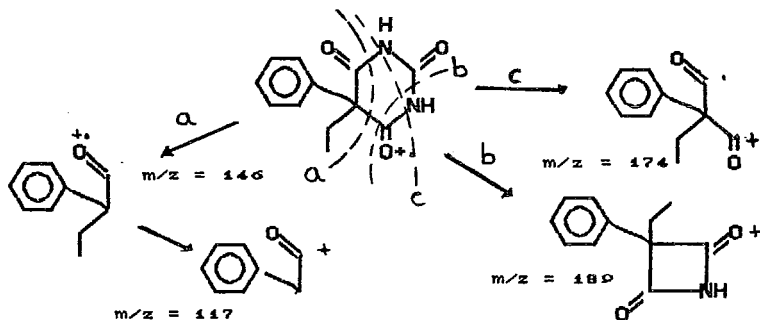
4.4.3.- Espectro de IQ con CH_3Br para el fenobarbital.

El fenobarbital presenta un espectro de masas por IE distinto al del resto de los barbitúricos, este compuesto genera un ión molecular detectable, se podría decir que intenso en comparación con el resto de los barbitúricos. El ión molecular del fenobarbital genera una señal al valor de $m/z = 232$ de 15.1% de intensidad relativa con respecto al pico base, mientras que el resto de los barbitúricos o no dan lugar a la formación de un ión molecular o este es menor del 3% de intensidad relativa, con excepción del fenobarbital y el metil-fenobarbital que genera un ión molecular de 6.5%.

Salvo esta diferencia el espectro de masas por IE del fenobarbital es el característico para los barbitúricos y se muestra en la figura (16), la fragmentación más importante corresponde a la pérdida de uno de los sustituyentes sobre C-5, a través de un rearrreglo del tipo McLafferty. Esta fragmentación conduce, en todos los casos, a la formación del ión que genera el pico base del espectro.



el resto del espectro presenta las señales correspondientes a la fragmentación del núcleo barbitúrico, el cual aún no es un proceso claro y bien explicado. Según algunos autores ⁴⁰ la fragmentación fundamental involucra tres procesos, los cuales se ejemplifican para el caso del fenobarbital, aunque esto no ha sido reportado para este compuesto:



Al someter a este compuesto al proceso de I⁰ con CH_3Br , desaparecen las señales correspondientes a estas últimas fragmentaciones, sin embargo se conserva el ión que genera el pico base del espectro a $m/z = 204$, esto a cualquier valor de presión dentro de la cámara. Lo que esto significa es que el rearreglo McLafferty predomina en cualquier condición de ionización y que el fragmento resultante posee una estructura

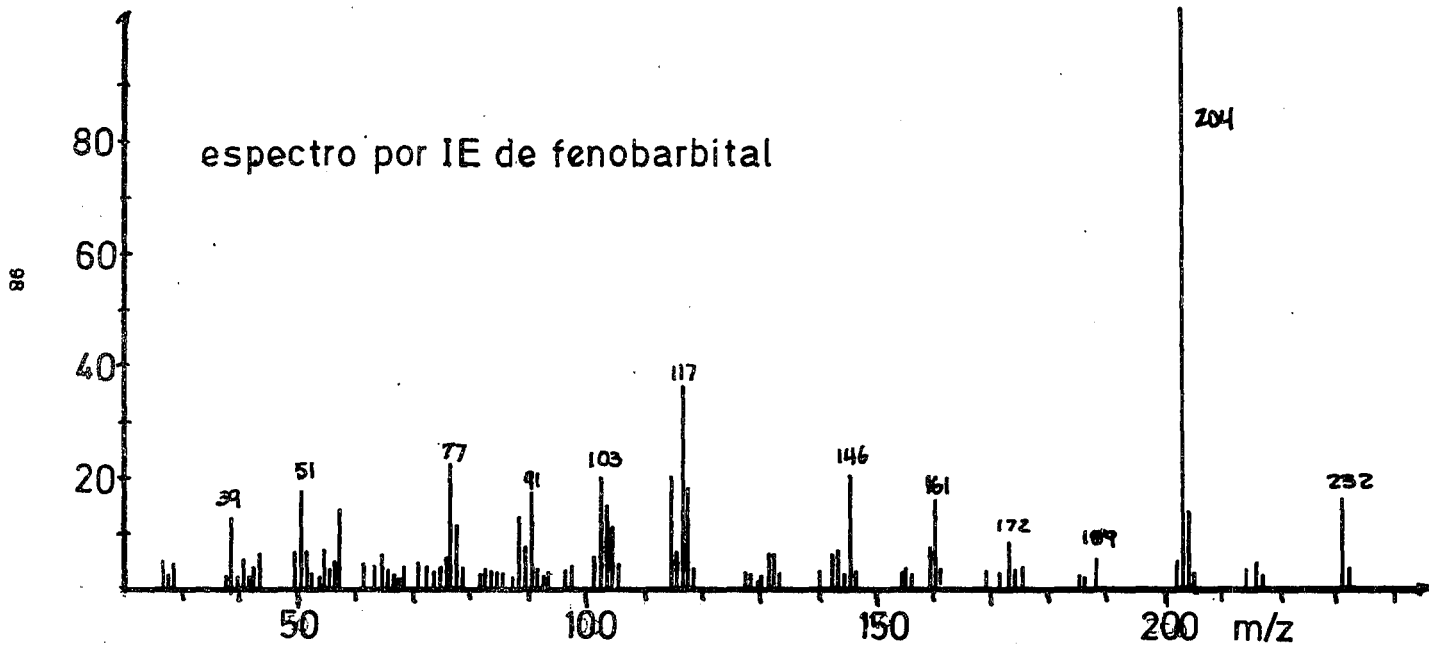


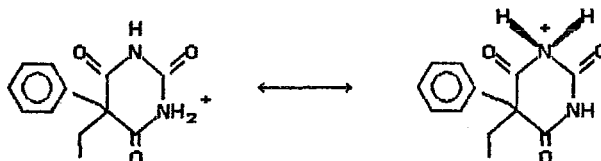
figura 16.- Espectro de Fenobarbital por Impacto Electrónico.

sumamente estable.

El espectro de IQ con CH_3Br se presenta en la figura (17) y en el es posible observar que el ión molecular incrementa su intensidad de 15% en IE hasta un 31% en IQ con CH_3Br . Es evidente que esta ocurriendo un importante proceso de ionización por transferencia de carga.

En el espectro también se observa una señal al valor de $m/z = 233$, que sólo puede corresponder a la especie protonada, en este caso, al igual que en la glicina, el compuesto posee grupos fácilmente protonables ($-\text{NH}-$), sin embargo la afinidad protónica es mucho menor y esto se refleja en que la intensidad del ión cuasi-molecular no es tan alta (19.7%).

A pesar de que esta molécula posee dos grupos $-\text{NH}-$, no se observa la especie doblemente protonada, como en el caso de la glicina. Este efecto se debe a que en el momento en el que la molécula incorpora un protón, se promueve una delocalización de los electrones que impide alguna otra adición. Esto permite a su vez confirmar el que las reacciones de adición ocurren en forma consecutiva.



En el espectro del fenobarbital por IQ, se puede también observar una señal al valor de $m/z = 247$ con una intensidad relativa de 28.9%, esta señal solo puede corresponder a un ión que ha incorporado un CH_3 a su estructura. En este caso es fácil suponer que la metilación esta ocurriendo sobre uno de los $-\text{NH}-$ del núcleo barbitúrico y ocurre lo mismo que en el caso de la protonación, una vez que se adiciona un metilo, el resto de la posiciones de la molécula quedan impedidas para otras adiciones; no se observan señales correspondientes a $(M+1+15)$, $(M+1+1)$ o $(M+15+15)$. Es de hacer notar que el anillo aromático no se metila, esto se comprobó en el caso del

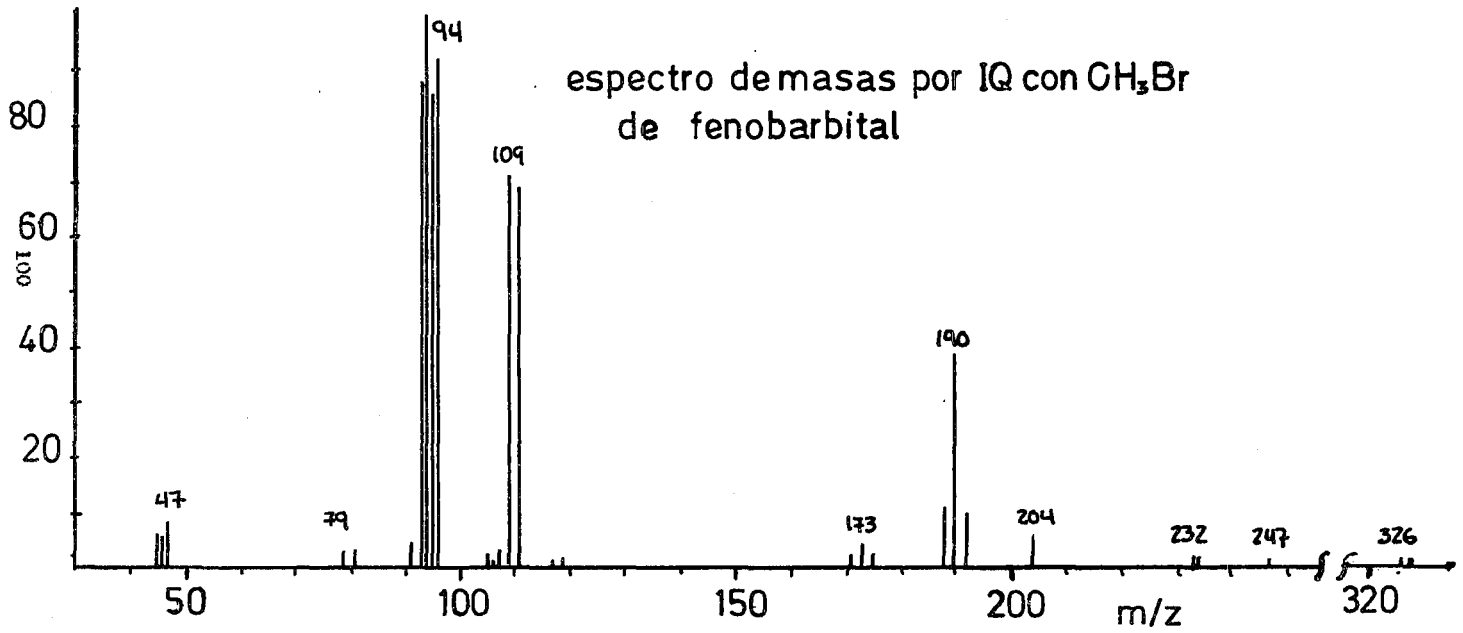
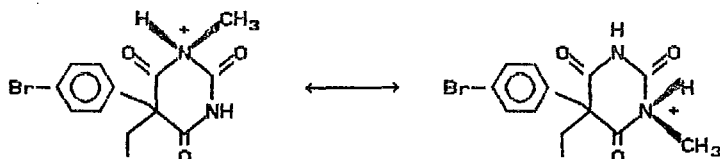


figura 17.- Espectro de masas por IQ con CH₃Br de Fenobarbital

benzoato de estradiol.

Las intensidades de las señales que se observan en el espectro a los valores de $m/z = 326$ y 328 , evidencian la presencia de Br en dicho ión y por su valor solo pueden corresponder a la incorporación de CH_3Br . En este caso resulta difícil el suponer que esta partícula se hubiera incorporado como tal, por la evidencia que se tiene de las demás señales es de suponer que es más factible que el CH_3 se incorpore a un grupo de la molécula, mientras el Br se está incorporando en algún otro. Es por ello que se propone la siguiente estructura:



El proponer la adición del metilo sobre uno de los $-NH-$ y el bromo sobre el anillo aromático se hace en función de lo que se observó con la glicina y el benzoato de estradiol.

4.4.4.- Espectro de IQ con CH_3Br para el alcohol octadecílico.

El seleccionar esta sustancia tiene por objeto el demostrar la reactividad de un grupo funcional poco reactivo en condiciones de química de disolución el $-OH$, o bien demostrar la no reactividad de los metilos y metilenos de una cadena, en condiciones de IQ con CH_3Br .

En la figura (18) se presenta el espectro de masas por IE para el alcohol octadecílico, este como todos los alcoholes presenta un ión molecular de baja intensidad (3 %), no se registra la señal correspondiente a la pérdida de agua, pero se observa una señal al valor de $m/z = 224$ correspondiente a la pérdida de $-CH_2-CH_2-OH_2$ por un rearrreglo tipo McLafferty, la posterior pérdida de un etileno para dar la señal a $m/z = 196$ y la fragmentación consecutiva de la cadena (pérdidas consecutivas de $-CH_2-$).

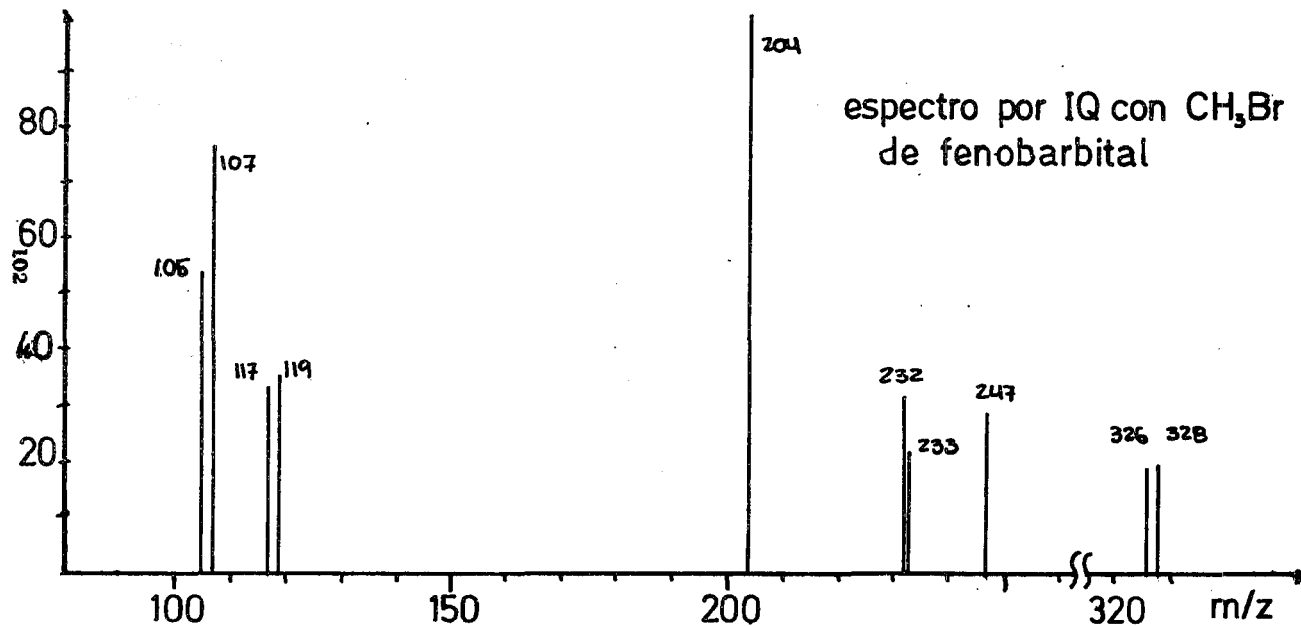
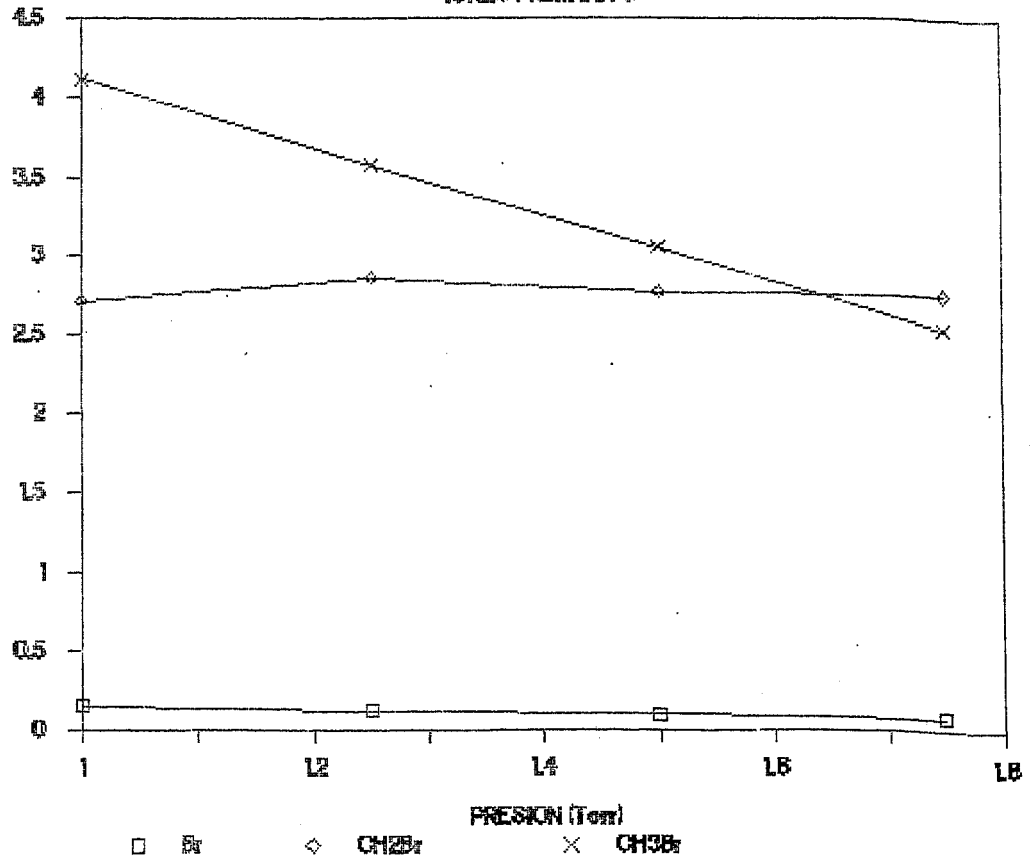


figura 18.- Espectro de masas por IQ con CH_3Br de Fenobarbital

VALORES I/EI EN LA IQ DE FENOBARBITAL

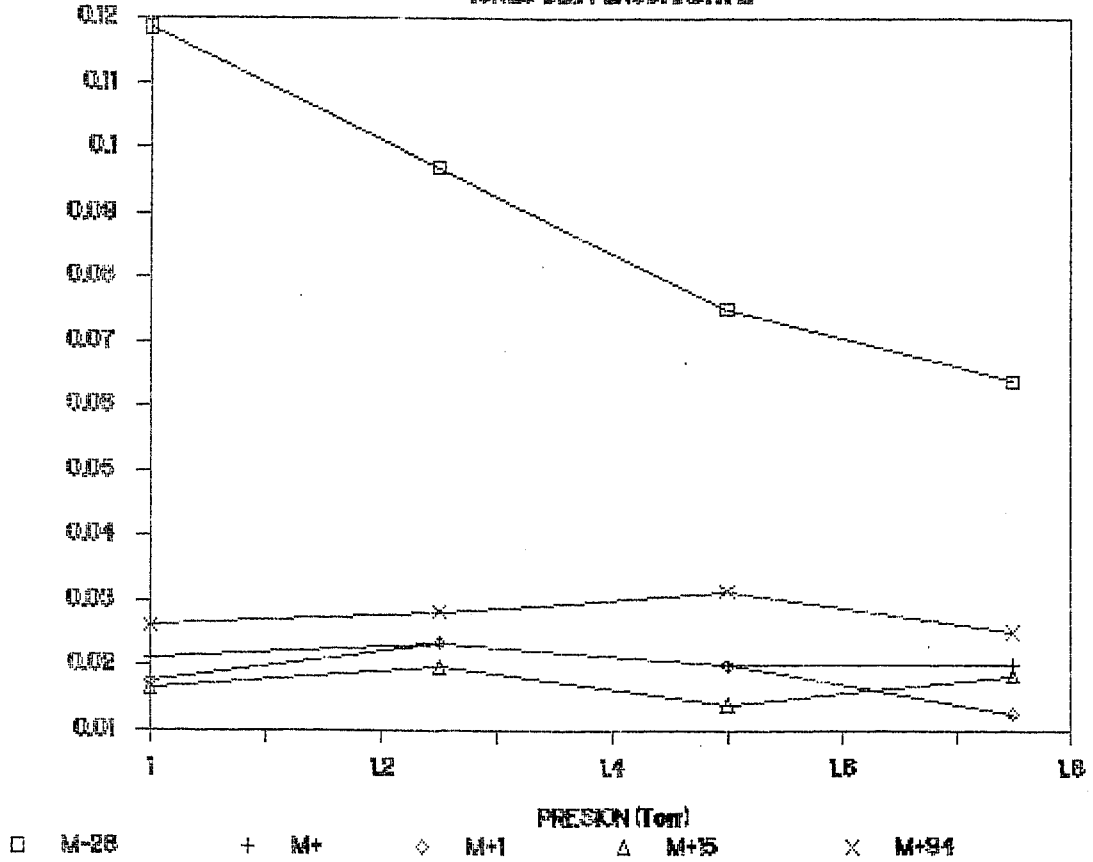
IONES PRIMARIOS



gráfica 19. - Iones primarios en el espectro de IQ con CH₃Br de Fenobarbital

VALORES I/EI EN LA IQ DE FENOBARBITAL

IONES DEL FENOBARBITAL



MAPA DE MISIONES

gráfica 21.- Iones característicos del Fenobarbital
 por IQ con CH₂Br
 105

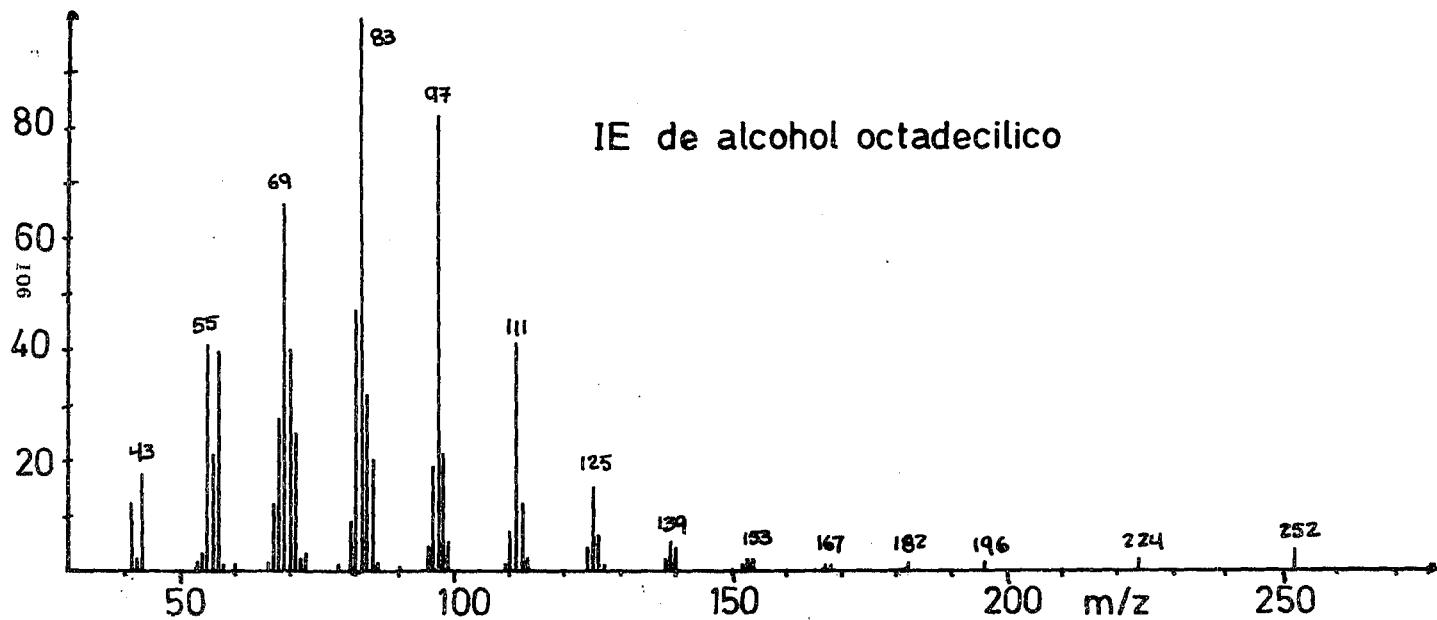
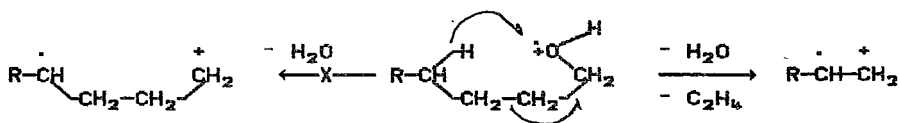


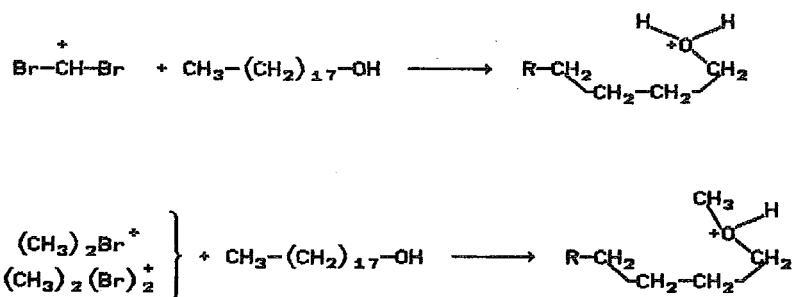
figura 19.- Espectro de Alcohol Octadecílico
por Impacto Electrónico



En este caso se procedió de igual forma que en los anteriores, es decir obteniendo espectros de masas para diferentes presiones de la cámara. El primer hecho notable fué que a presiones bajas prácticamente desaparece el patrón de fragmentación del alcohol y solo se registran señales correspondientes a las especies primarias y secundarias del CH_3Br .

Las señales correspondientes a los procesos de IQ para el alcohol octadecílico empiezan a aparecer en los espectros al alcanzar 1.25 Torr y obteniéndose señales de buena intensidad a partir de los 1.5 Torr.

El espectro que se obtiene por IQ se presenta en la figura (19), este espectro corresponde a una presión de CH_3Br de 2.0 Torr. Como se podrá observar se registra un pequeño aumento en la intensidad del ión molecular (proceso de ionización por transferencia de carga) y la presencia de una señal a $m/z = 253$ correspondiente a la especie protonada y otra señal de menor intensidad a $m/z = 267$ correspondiente a la incorporación de un metilo en la molécula del alcohol.



Resulta evidente que la reacción de protonación es debida a la especie secundaria $\text{Br}-\text{CH}-\text{Br}^+$ y que la reacción de metilación se debe a cualquiera de las dos especies que se presentan en

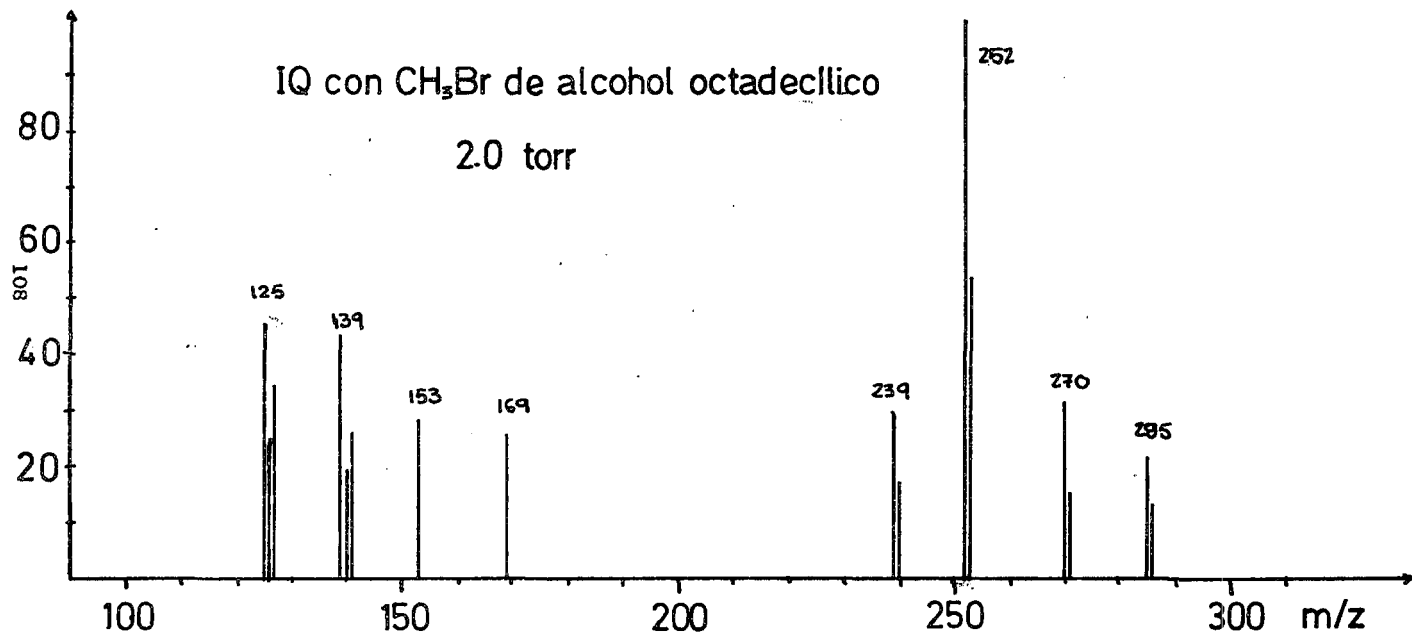


figura 20.- Espectro de masas por IQ con CH_2Br de Alcohol Octadecilico

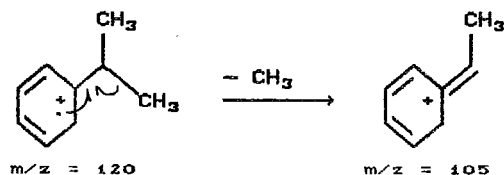
la figura; sin embargo y dada la abundancia de la especie $(\text{CH}_3)_2\text{Br}^+$ es de presuponer que es esta la especie que participa en forma principal.

Como resulta evidente de la figura (19) la intensidad de las señales producidas por el alcohol octadecílico es mucho menor a la de los casos antes discutidos y las señales comienzan a aparecer a valores de presión de CH_3Br mucho más altos. Esto significa que el alcohol octadecílico es mucho menos reactivo a las especies secundarias del CH_3Br que los demás compuestos.

4.4.5.- Espectro de IQ con CH_3Br para el cumeno.

En este caso se presenta una diferencia notable con el resto de los compuestos estudiados, el cumeno es un líquido de bajo punto de ebullición ($152\text{-}154^\circ\text{C}$); es por ello que en este caso se introdujo la muestra por el sistema "batch". Dado que en los experimentos de IQ con CH_3Br , la presión al interior de la cámara es alta, se trató de asegurar la entrada de muestra a la cámara cerrando el volumen de expansión e inyectando $10\ \mu\text{l}$ de cumeno, esto debería generar una presión en la fuga de oro mayor a la presión en el interior de la cámara con lo que se asegura el flujo de muestra.

El espectro de IQ del cumeno es muy simple y se presenta en la figura (21), genera un ión molecular de mediana intensidad (33%) al valor de $m/z = 120$ y un pico base a $m/z = 105$ correspondiente a la pérdida de un metilo del isopropilo por ruptura β al anillo.



El análisis de la misma muestra por IQ con CH_3Br no genera señales detectables para el cumeno, tan sólo se registran las señales correspondientes al CH_3Br . No es posible observar tampoco señales correspondientes a las reacciones de los iones secundarios del CH_3Br con las moléculas del cumeno.

En este caso resulta evidente que no se genera ningún tipo de reacción, a pesar que era de esperarse que el anillo aromático se bromara, la razón de esto puede deberse a que el efecto de protección que genera el isopropilo sobre el anillo aromático evita la adición de Br .

El experimento se repitió en varias ocasiones y en todos los casos se observó la desaparición de las señales por IE del

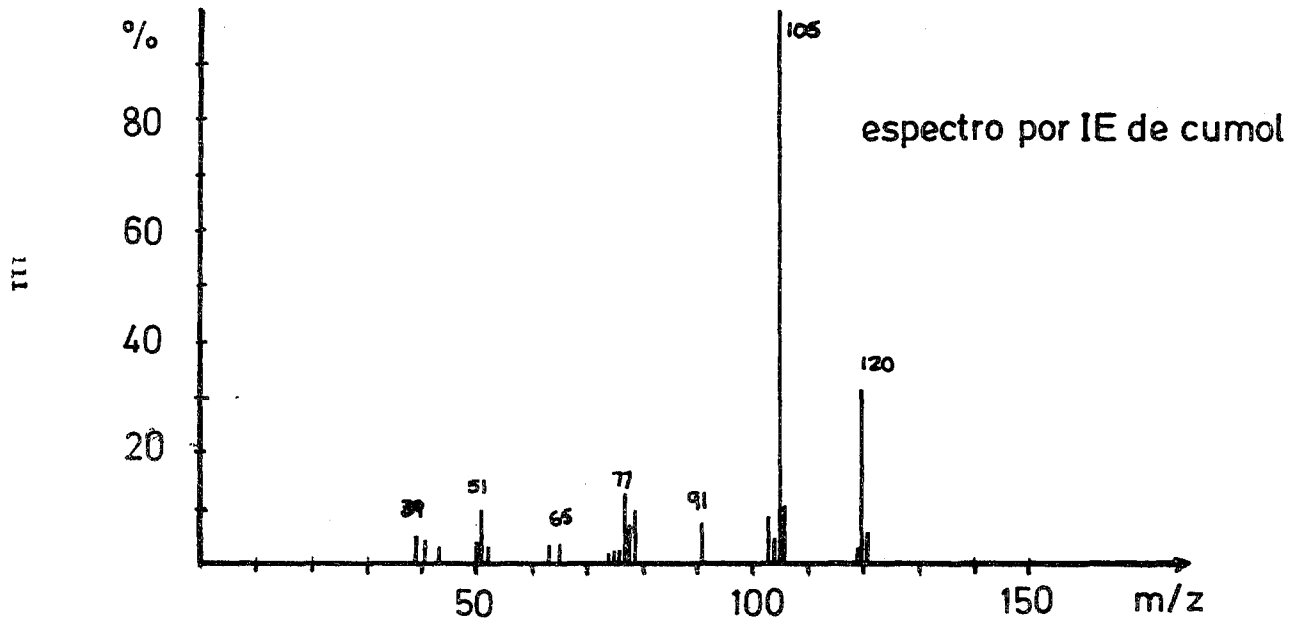


figura 21.- Espectro de Cumeno por Impacto Electrónico.

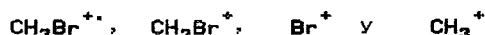
cumeno, es por ello que no es posible suponer algún error en el desarrollo experimental y sólo es atribuible a la no reactividad del cumeno con el CH_3Br .

5.- Conclusiones.

1) Los experimentos realizados permiten concluir que es factible emplear el CH_3Br como gas reactivo en una cámara de Ionización Química, así mismo se demuestra que es factible el intercambio, por reacciones entre iones secundarios y moléculas neutras, de partículas más pesadas que el protón.

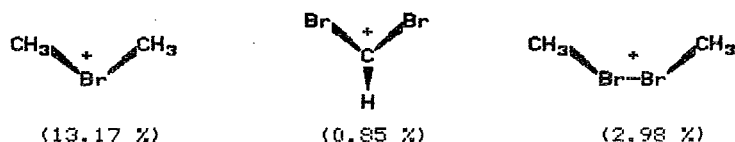
Las razones para ello son:

- Produce una gran cantidad de iones primarios repartidos en tan sólo cuatro distintas especies iónicas:



de las cuales el $\text{CH}_3\text{Br}^{++}$ representa el 53 % de los iones producidos, el CH_3^+ el 31 %, el Br^+ el 8.5 % y el CH_2Br^+ tan sólo el 7.5 %.. De ello es posible deducir que sólo dos de las especies representan más del 80 % de los iones producidos.

- En los experimentos de alta presión se encuentran tan sólo tres especies iónicas secundarias, formadas por reacciones ión-molécula, estas son:



La abundancia relativa de estas especies es la que se indica y se puede observar que es el $(\text{CH}_3)_2\text{Br}$ la especie más abundante representando el 77.5 % de las especies iónicas secundarias, le sigue el $(\text{CH}_3)_2(\text{Br})_2$ que representa el 17.5 % y por último el $\text{CH}(\text{Br})_2$ con tan sólo el 5 %. De ello se deduce que es el $(\text{CH}_3)_2\text{Br}$ la especie iónica más importante y la que da lugar a las principales transferencias de partículas.

Falta tomar en consideración la presencia de la especie doblemente cargada $(\text{CH}_3)_2(\text{Br})_2^{2+}$, sin embargo a pesar de

ser una especie abundante (no es factible definir cuan abundante ya que las señales se interfieren con las del CH_2Br) no se pudo encontrar evidencia de la participación de esta especie salvo el que se le puedan atribuir las reacciones de ionización por transferencia de carga que se detectaron.

- De los compuestos químicos analizados por IQ con CH_3Br , se puede comprobar la existencia de dos diferentes procesos de ionización:

- a) transferencia de carga
- b) ionización química

las reacciones de ionización por transferencia de carga se evidencian por ser las que producen iones moleculares más intensos que los que se logran por IE. Las reacciones de ionización química dan lugar a la formación de especies iónicas a valores de m/z por encima del peso molecular de los compuestos.

Sin embargo dentro de las reacciones de ionización química se pueden distinguir cuatro tipos diferentes de reacciones:

- a) ionización con transferencia de H^+
- b) ionización con transferencia de CH_3^+
- c) ionización con transferencia de Br^+
- d) ionización con transferencia de CH_3Br^+

las reacciones tipo a) constituyen los clásicos procesos de IQ, en este caso se ha atribuido a la especie $\text{CH}(\text{Br})_2^+$ este tipo de transferencias. Las demás transferencias corresponden a procesos de ionización con partículas pesadas, parte de lo que se pretendía demostrar.

- De el análisis de los distintos compuestos por IQ con CH_3Br se desprende que el proceso de transferencia de partículas pesadas es selectivo y además se presentan fenómenos de impedimento estérico para la adición o bien se impide la adición por procesos de delocalización electrónica.

2) A pesar de que se comprueba la hipótesis de partida -si se produce la ionización y se transfieren partículas más pesadas que el proton- es necesario el realizar más estudios involucrando a series más grandes de compuestos, en los que se pueda evaluar el

efecto de adición sobre diversos grupos funcionales o bien sobre un mismo grupo funcional y medir el efecto de diferentes sustituyentes.

Por ejemplo la adición de bromo sobre el anillo aromático del benzoato de estradiol ocurre con mucha facilidad mientras que en el caso del cumeno este proceso no ocurre.

3) La operación del espectrómetro de masas para experimentos de IQ con CH_3Br es exactamente igual que para cualquier otro gas reactivo, las presiones son las mismas así como las cantidades de muestra que se emplean. La sensibilidad general que es factible obtener con el CH_3Br es igual a la que se puede obtener con CH_4 o iso-butano.

4) En varios de los experimentos se encuentra evidencia de la ocurrencia de reacciones ión-ión, las cuales requieren de un estudio mucho más cuidadoso y con una instrumentación con la cual no se cuenta en estos momentos.

5) La proposición de las estructuras para las especies iónicas secundarias se hizo en principio con poca confianza dado el hecho de que era la primera vez que se encontraban este tipo de señales; sin embargo han comenzado a aparecer reportes en la literatura en la que al emplear otro tipo de gases reactivos se han encontrado estructuras equivalentes a las propuestas en este trabajo.

Así Keough⁵¹ reporta la especie secundaria $(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^+$ al emplear CH_3Cl como gas reactivo, Budzikiewicz y cols.⁵² reportan como ion secundario la especie $(\text{CH}_3\text{NH}_2-\text{CH}_3\text{NH}_2)^+$ al emplear CH_3NH_2 como gas reactivo, este autor reporta también las especies $(\text{CH}_3)_2\text{NH}^+$ y $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$ sin embargo las atribuye a impurezas en la metilamina.

6.- BIBLIOGRAFIA

- 1) Smyth, H.D.; Rev. Mod. Phys. 3, 347, (1931).
- 2) Smyth, H.D.; Rev. Mod. Phys. 3, 347, (1931).
- 3) Eyring, H., Hirschfelder, J.O., y Taylor, H.S.; J. Chem. Phys. 4, 479, (1936).
- 4) Tal'roze, V.L. y Lyubimova, A.K.; Dokl. Akad. Nauk. SSSR; 86, 909, (1952)
Tal'roze, V.L. y Lyubimova, A.K.; Dokl. Akad. Nauk. SSSR; 111, 376, (1956).
Lampe, F.W.; Field, F.H.; Tetrahedron 7, 189-245, (1959).
- 5) Munson, M.S.B.; Anal. Chem. 43 (13), 28A-43A, (1971).
- 6) Munson, M.S.B.; Field, F.H.; J. Am. Chem. Soc. 88 (12), 2621-2630, (1966).
- 7) Munson, M.S.B.; J. Am. Chem. Soc. 87 (23), 5313-5317, (1973).
- 8) Field, F.H.; Franklin, J.L.; Munson, M.S.B.; J. Am. Chem. Soc. 85, 3557-3583, (1963).
- 9) Field, F.H. J. Am. Chem. Soc. 83 (7), 1523-1534, (1961).
Field, F.H.; Head, H.N.; Franklin, J.L.; J. Am. Chem. Soc. 84, 1118-1122, (1962).
- 10) Munson, M.S.B.; Franklin, J.L.; Field, F.H.; J. Phys. Chem. 67, 1542-1548, (1963).
- 11) Gioumousis, G., Stevenson, D.P.; J. Chem. Phys. 29, 294, (1958).
- 12) Eyring, H., Hirschfelder, J.O., y Taylor, H.S.; J. Chem. Phys. 4, 479, (1936).
- 13) Eliason, M.A., Stogryn, D.E. y Hirschfelder, J.O.; Proc. Natl. Acad. Sci. 42, 546, (1956).
- 14) Field, F.H.; Franklin, J.L.; Lampe, F.W. J. Am. Chem. Soc. 79, 2419-2429, (1957).
- 15) Stevenson, D.P.; J. Phys. Chem. 61, 1453, (1957).
- 16) Wagner, C.A., Wadsworth, F.A. y Stevenson, D.P.; J. Chem. Phys. 28, 517, (1958).
- 17) Munson, M.S.B.; Field, F.H.; J. Am. Chem. Soc. 89 (5), 1047-1052, (1967).

- 18) Field, F.H.; J. Am. Chem. Soc. 90 (21), 5649-5656, (1968).
- 19) Tal'roze, V.L. y Lyubimova, A.K.; Dokl. Akad. Nauk. SSSR; 86, 909, (1952)
- 20) Tal'roze, V.L. y Frankevich, E.L.; J. Am. Chem. Soc. 86, 2344, (1958).
- 21) Field, F.H.; Franklin, J.L.; Munson, M.S.B.; J. Am. Chem. Soc. 85, 3584-3588, (1963).
- 22) Munson, M.S.B.; Field, F.H.; J. Am. Chem. Soc. 88 (12), 2621-2630, (1966).
- 23) Mass Spectrometry & Ion-Molecule Reactions. Knewstubb, P.F. Cambridge Chemistry Texts. Cambridge University Press. London 1969.
- 24) Thermochemical Data for Gaseous Ions. J. Phys. Chem. Ref. Data. 1977, 6, Suppl. 1, 783 pp.
- 25) Mass Spectrometry of Heterocyclic Compounds. Q.N. Porter and J. Baldas Wiley Interscience, New York, 1971.
- 26) Lampe, F.W.; Franklin, J.L.; Field, F.H. J. Am. Chem. Soc. 79, 6129-6135, (1957).
- 27) Boelrijk, W.A.I.; Babeliowsky, T.P.J.; J. Am. Chem. Soc. 84, 3592-3593, (1962).
- 28) Kubose, D.A.; Hamill, W.H.; J. Am. Chem. Soc. 85 (2), 125-127, (1963).
- 29) Munson, M.S.B.; J. Am. Chem. Soc. 87 (11), 2332-2336, (1965).
- 30) Field, F.H.; Munson, M.S.B.; J. Am. Chem. Soc. 87 (15), 3289-3294, (1965).
- 31) Munson, M.S.B.; Field, F.H.; J. Am. Chem. Soc. 87 (15), 3294-3299, (1965).
- 32) Munson, M.S.B.; Field, F.H.; J. Am. Chem. Soc. 87 (19), 4242-4247, (1965).
- 33) Munson, M.S.B.; Field, F.H.; J. Am. Chem. Soc. 88 (19), 4337-4345, (1966).
- 34) Milne, G.W.A.; Axenrod, T.; Fales, H.M.; J. Am. Chem. Soc. 92 (17), 5170-5175, (1970).
- 35) Field, F.H.; J. Am. Chem. Soc. 92 (9), 2672-2676, (1968).
- 36) Su, T.; Bowers, M.T.; J. Am. Chem. Soc. 87 (23), 7609-7610,

- (1973).
- 37) Cooks, R.G.; Baynon, J.H.; Org. Mass Spectrom. 10, 503-506, (1975).
- 38) Martinsen, D.P.; Buttrill, S.E.; Org. Mass Spectrom. 11, 762-772, (1976).
- 39) Andrist, A.H.; Wilburn, B.E.; Zabramski, M.J.; Org. Mass Spectrom. 11, 436-439, (1976).
- 40) Fate, C.T.; Sprung, J.L.; Pitts, J.N.; Org. Mass Spectrom. 11, 552-555, (1976).
- 41) Zitrin, Z.; Yinon, S.; Org. Mass Spectrom. 11, 388-338, (1976).
- 42) Das, K.G.; Kulkarni, P.S.; Shinde, M.B.; Org. Mass Spectrom. 10, 335-338, (1975).
- 43) Ferrerer-Correia, A.J.V.; Jennings, K.R.; Sen Sharma, D.K.; Org. Mass Spectrom. 11, 867-872, (1976).
- 44) Fales, H.M.; Org. Mass Spectrom. 11, 669-674, (1976).
- 45) Andrist, H.A.; Slivon, L.E.; Wilburn, B.E.; Org. Mass Spectrom. 11, 1213-1216, (1976).
- 46) Hancock, R.A.; Walder, R.; Weigel, H.; Org. Mass Spectrom. 14 (9), 507-511, (1979).
- 47) Mass Spectrometry for Organic Chemists. Johnstone, R.A.W. Cambridge Chemistry Texts Cambridge University Press. London 1972.
- 48) Mass Spectrometry. Techniques and Applications. Editado por Milne, G.W. Wiley-Interscience. New-York 1971
- 49) Mass Spectrometry. Vol 5 Specialist Periodical Reports. The Chemical Society. London 1979.
- 50) Principles of Organic Synthesis. Segunda Edición. Norman, R.O.C. Chapman and Hall. Science Paperbacks. London 1978
- 51) Keough, T. Org. Mass. Spectrom. 19 (11), 551, (1984).
- 52) Budzikiewicz, H., Laufenberg, G. y Brauner, A. Org. Mass Spectrom. 20 (1), 65, (1985).