



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLÁN**

**ESPECTROMETRIA DE MASAS DE SELENUROS DE  
TRIARILFOSFINAS Y EL EFECTO DEL  
HETEROATOMO EN LA FRAGMENTACION DE  
ANALOGOS**

**FALLA DE CRIGEN**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
QUIMICA FARMACEUTICA BIOLOGA**

**P R E S E N T A :**

**CATALINA SALCEDA GUTIERREZ**

**Director M. C. René Miranda Ruvalcaba  
Asesor I. Q. Luis Velasco Ibarra**



**V. N. A. M.**

**Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx.**

**1989**



## **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 está 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.

## INDICE

	Página
<b>INTRODUCCION</b>	1
<b>GENERALIDADES</b>	3
Aplicaciones Biomédicas de la Espectrometría de Masas	5
En Farmacología y Toxicología	6
En Bioquímica	7
En Química Clínica	10
<b>ANTECEDENTES</b>	12
<b>EXPERIMENTAL</b>	14
Selenuros, Oxidos y Sulfuros de trifenilfosfina	15
<b>DISCUSION</b>	16
<b>CONCLUSIONES</b>	30
<b>APENDICE</b>	31
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	69

## INTRODUCCION

Dudlev et al<sup>1</sup> son los primeros en reportar un trabajo de Espectrometría de Masas de la trifenilfosfina, así como de su óxido y del correspondiente sulfuro. En la literatura se encuentra publicado el espectro de masas de la tris-(p-clorofenil)fosfina, pero sin alguna asignación de fragmentos<sup>2</sup>. Posteriormente Marshall y colaboradores<sup>3</sup> presentaron el estudio de Espectrometría de Masas de una serie de triarilfosfinas p-sustituidas al igual que de sus correspondientes óxidos. Recientemente Salas<sup>4</sup> hizo un estudio más detallado con los óxidos y sulfuros de trifenilfosfinas orto, meta, y para monosustituidas.

Actualmente no se encuentra informe alguno respecto al estudio por Espectrometría de Masas de selenuros de triarilfosfinas. En este trabajo se propone un patrón de fragmentación para este tipo de entidades químicas, notándose una marcada diferencia con respecto a los óxidos y sulfuros correspondientes. De la comparación de los patrones de fragmentación se deduce un fuerte efecto por parte del heteroátomo que diferencia a los distintos tipos de sustratos.

En la Figura No. 1 se presentan las especies estudiadas (1a), así como aquellas con las cuales se compararon (1b).

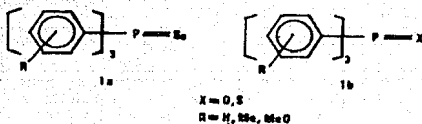


Figura No. 1

## GENERALIDADES

La crónica de los alcances involucrados en los usos innovativos de la Espectrometría de Masas (EM) en investigaciones de estructuras moleculares funcionalizadas, otorga un impresionante testimonio al valorar esta técnica en los campos de la Química, la Biología y la Medicina. La gran utilidad de la EM es independiente de la constitución atómica y molecular de las sustancias analizadas, a condición de que tales sustancias (sean compuestos puros o componentes de mezclas altamente complejas) puedan ser transformadas, en fase gaseosa, a iones positivos y negativos que retienen la composición elemental y estructural de las moléculas originales.

La sensibilidad y la especificidad inherentes que acompañan a la EM permanece sin ceder por otras técnicas fisicoquímicas para el análisis cualitativo y cuantitativo de un espectro amplio de estructuras moleculares. Solamente el Radioinmunoensayo (RIE) rivaliza con la EM por lo que respecta a aplicaciones cuantitativas. Realmente, estas dos técnicas ultrasensitivas son complementarias: Por ejemplo, para sustancias de baja estabilidad relativa, la EM, a pesar de que puede trabajar con una muestra mínima, presenta una desventaja, pues el RIE es favorecido, ya que puede trabajar con sustancias inestables y/o biológicas presentando mayor eficiencia.

Existe considerable analogía entre los postulados de la Serendi

pie con el aspecto práctico de la EM: creación de iones, separación de iones y medición de iones. o bien, preparación de la muestra, determinación del espectro e identificación de la sustancia.

Ya que la EM ha sido el método excelente para el estudio de la composición cualitativa y cuantitativa de sustancias volátiles con pesos moleculares de hasta 1000 g/mol, actualmente se abre una grata promesa para el estudio de sustancias de tipo biológico por EM. Así mismo, el desarrollo de nuevos detectores nos presentan la posibilidad de trabajar en el intervalo de los femtogramos.

Observaciones hechas por Handler<sup>5</sup> resumen claramente la situación de la EM en el contexto de la necesidad esencial de la instrumentación como arte. Una amplia observación de las nuevas técnicas, tecnologías e instrumentos ha sido desarrollada desde 1967, la cual puede no sólo ahorrar el número de horas hombre para otras tareas, sino que también facilitan medidas de fenómenos que son de otra manera inaccesibles. Algunos de estos instrumentos cubren necesidades urgentes de trabajo, como por ejemplo los espectrómetros de masas de alta resolución acoplados a computadoras.

Numerosas revistas presentan áreas específicas para la EM. La coincidencia fotoelectrón-fotón cubierta por Baer<sup>6</sup> y Elan<sup>7</sup> y la fotodisociación ha sido publicada<sup>8</sup>. La ionización por multifotón reportada por Johnson<sup>9</sup> y el tema ampliado de disociación por multifotón fue discutido por Lee y colaboradores<sup>10</sup>, así como por Beaucham y colegas<sup>11</sup>, el efecto orto<sup>12</sup> y bases 1,2-hidro

genadas<sup>13</sup> también ha recibido atención especial. Algunos temas incluidos en revistas adicionales son el campo de ionización y el campo de desadsorción<sup>14,15</sup> y reacciones de superficie con campo inducido<sup>16</sup>. Los procesos de las colisiones físicas del ion y el rayo han sido reportadas con cierta prioridad por Cooke<sup>17</sup>; así mismo, la determinación de basicidades en fase gaseosa<sup>18</sup>, acidez<sup>19</sup> y afinidades electrónicas<sup>20</sup>, ya han sido reportadas. La generación de alenos neutrales e ionizados, cumulenos y heterocumulenos por impacto electrónico ha sido discutida por Schwarz y Koppel<sup>21</sup>. Aplicaciones selectas de muchos libros sobre Espectrometría de Masas han sido editadas por Middleito<sup>22</sup>, así como muchas más aplicaciones reportadas por Fenseleau,<sup>23</sup> Merrit y McEwen<sup>24,25</sup>. Las recomendaciones para el uso de símbolos y abreviaturas se han publicado en boletines relacionados con la Espectrometría de Masas Orgánica<sup>26</sup>. Un libro sobre reacciones ion-molécula fue editado por J.L. Franklin<sup>27</sup>, así como una revista relativa al uso de la EM en Bioquímica Orgánica ha salido a la luz de la comunidad científica<sup>28</sup>. Un compendio sobre el uso de la Cromatografía de Gas/Espectrometría de Masas (CG/EM) en el análisis de los constituyentes de aceites esenciales ha sido también publicado<sup>29</sup>.

#### APLICACIONES BIOMEDICAS

Las aplicaciones de la EM en investigaciones biomédicas han continuado expandiéndose, de tal forma que la CG/EM sigue siendo



la técnica más ampliamente usada en este campo. aunque se han realizado algunos avances significativos en el desarrollo y la aplicación de métodos de ionización "suave" para el estudio de compuestos polares v/o termolábiles, los cuales no son fáciles de analizar por medio de Cromatografía Gas/Líquido. La cantidad de aplicaciones de la EM en el Área biomédica es grande, por lo que una discusión de lo logrado hasta el momento sería imposible. Considerando cierto material selecto es necesario hacer un serio esfuerzo para dar indicios de los desarrollos más importantes y nuevas aplicaciones de la EM en esta Área. Para tal efecto, a continuación se presenta una subdivisión de las aplicaciones biomédicas en la que se dan, de manera muy general, los usos en Farmacología, Toxicología, Bioquímica y Química Clínica.

FARMACOLOGIA Y TOXICOLOGIA

La EM sigue desempeñando un papel importante en los estudios de Farmacología y Toxicología. Además es empleada en forma amplia para la elucidación estructural de drogas y otros metabolitos xenobióticos. Las técnicas de EM, en general, y el método CG/EM, en particular, se usan ampliamente para aplicaciones cuantitati

vas en esta área. El creciente requerimiento de la determinación cuantitativa exacta de bajos niveles en fluidos biológicos de sustancias endógenas y xenobióticas ha servido como el mayor estímulo para el desarrollo de una metodología de la EM con una gran sensibilidad y especificidad. El uso de técnicas de marcado isotópico aunadas a la EM se ha difundido rápidamente. Existen aplicaciones cualitativas y cuantitativas mostrando estas últimas clara ventaja debida a la alta sensibilidad alcanzada mediante el uso de técnicas de monitoreo de iones. Recientemente Brian de Costa y colegas<sup>30</sup> han publicado un trabajo denominado Síntesis, configuración y evaluación de dos isómeros conformacionales de la fenciclidina, la cual tiene propiedades farmacológicas. Una serie de nuevas Benzamidas sustituidas ha sido sintetizada y evaluada por David Willner y colaboradores<sup>31</sup>. Hasta hace poco Håkan y Hans<sup>32</sup> se han valido de la EM aunada a IR y  $RMN^1H$  para identificar y elucidar estructuralmente diferentes derivados del 1,2,4-triazol. compuestos antihipertensivos.

## BIOQUIMICA

**Esteroles, Esteroides y Acidos Biliares.** Algunos aspectos del uso de la EM en investigaciones sobre esteroides se han reportado por Brooks<sup>33</sup>, quien enfatiza el valor de la CG/EM como técnicas usadas, en conjunto con los procedimientos adecuados, para la caracterización de mezclas complejas de esteroles y esteroides. Aunque la ionización por Impacto Electrónico (IE) se em-

plea en gran parte de las aplicaciones en este campo, la Ionización Química (IQ) es útil en ciertas situaciones, como se ve en estudios preliminares sobre la identificación directa de esteroides individuales en fluidos biológicos a través del análisis de su espectro de IQ usando la técnica MILES<sup>34</sup>.

El análisis de esteroides y sus metabolitos mediante técnicas como la CG/EM ha sido tradicionalmente asociada con el desarrollo de nuevos procedimientos o de nuevos reactivos obtenidos para tal efecto. La utilidad de ésteres cíclicos de tipo borbónico para la caracterización de aldosterona se ha discutido por Gaskell y Brooks<sup>35</sup>. Un procedimiento para la síntesis de esteroides cíclicos  $\alpha$ - $\beta$  insaturados usando terbutildimetilsilindazol en presencia de acetato de potasio como catalizador se reportó por Blair y Phillipou<sup>36</sup>, mientras que los éteres dimetilisopropilsilílicos fueron evaluados por Miyazaki y colaboradores<sup>37</sup>, para el uso del análisis mediante CG/EM de una amplia variedad de esteroides hidrorrelacionados. La técnica de CG/EM ha sido aplicada por Janet Winter y colaboradores<sup>38</sup>, al caracterizar metabolitos provenientes de la acetilación de corticosteroides realizada por *Clostridium sporogenes*. Posteriormente se han identificado ácidos biliares poco usuales mediante la CG/EM para la caracterización de un metabolito que inhibe la conversión de colesterol a pregnenolona: el 14  $\beta$ -colesto-5,7-dien-3 $\beta$ -ol.<sup>39,40</sup>

**Lípidos.** Algunas aplicaciones de la EM para la investigación de lípidos se han publicado<sup>41</sup> y tratan principalmente del análisis de ácidos grasos saturados e insaturados, su presencia en medio

biológico como compuestos libres o en forma de triglicéridos o fosfolípidos. La EM ha venido a ser la técnica de elección para la localización de dobles enlaces y de anillos de ciclohexano en ácidos grasos: así, mientras los sitios de insaturación no son usualmente localizados por EM (análisis espectral), la reacción de ácidos grasos insaturados con uno de una variedad de reactivos específicos lleva a la formación de derivados que exhiben estructuralmente patrones de fragmentación informativos<sup>42</sup>.

**Vitaminas.** Con el advenimiento de la Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (CLAR) se ha dado un profundo impacto al estudio de la presencia y al metabolismo de las vitaminas, en que a través de juiciosas elecciones de combinaciones de sistemas en fase continua y reversible en CLAR cantidades de microgramos de los compuestos de mayor interés pueden muchas veces ser aislados de extractos biológicos altamente complejos en una forma suficientemente pura para el análisis por las técnicas de EM y RMN. Esto ha sido verdadero especialmente para estudios de series de vitamina A y vitamina D, donde la EM continúa siendo un procedimiento muy importante.

**Canabinoides.** Grota y Cotteller<sup>43,44</sup> describieron la identificación, por tubo capilar GC/EM, de un vasto número de nuevos cannabinoides en extractos de *Cannabis* y *Harbis*. Estos incluyen compuestos solubles en agua. La presencia de cantidades relativamente grandes de ácidos cannabinoides en estos extractos ha sido

detectada por los autores. Igualmente se han identificado metabolitos del canabinol en heces de rata por Widman y colaboradores<sup>45</sup>, mayoritariamente el ácido canabinol-7-*oico*.

**Prostaglandinas y compuestos relacionados.** El uso de la CG/EM en estudios de los productos del metabolismo del ácido araquidónico tuvo, en el pasado, una de las más remunerables aplicaciones de la EM en la rama de las ciencias biológicas. Este tipo de motivaciones ha continuado, observándose cómo se elucidó la estructura de una nueva clase de ácidos grasos (C<sub>20</sub>). Un estudio muy relevante de Murphy y colaboradores<sup>46</sup> indica que aislaron de células de *Mastocytoma murina* una "sustancia de reacción lenta" cuya existencia ha sido reconocida a través de cuarenta años, pero su estructura química hasta hoy permanece sin saberse.

## QUIMICA CLINICA

La mayoría de las áreas de aplicación de la EM en la Química Clínica fueron resumidas por Lieblich<sup>47</sup>:

- 1) Identificación de constituyentes desconocidos, de origen endógeno o exógeno, en fluidos biológicos.
- 2) Análisis del perfil metabólico como una técnica para el diagnóstico de una variedad de condiciones patológicas.
- 3) Análisis cualitativo de compuestos específicos en fluidos corporales.

4) Análisis cualitativo y cuantitativo del isótopo marcado en estudios metabólicos.

Se observa entonces que esta sección de Química Clínica ha sido confinada a aplicaciones de la EM en investigaciones realizadas en humanos.

El desarrollo de la metodología definitiva basada en la EM es de gran importancia en esta área. Métodos definitivos para análisis de estríol, testosterona, progesterona, aldosterona y cortisol basados en CG/EM y empleando  $^{13}\text{C}$  como estándar interno han sido revisados por Siekmann<sup>48</sup>.

## ANTECEDENTES

Como primer antecedente de especies análogas en la literatura se tiene el trabajo de Williams y colaboradores<sup>1</sup> en donde se presenta un estudio de Espectrometría de Masas de la triarilfosfina, del sulfuro y del metildieno derivado de la trifenilfosfina; utilizándose el marcado isotópico con deuterio para llevar a cabo las asignaciones de masa donde se hace patente la ausencia del fenómeno de "scrambling". Después en 1974 aparece un trabajo donde Keteleare<sup>2</sup> reporta exclusivamente el espectro de masas de la tris-(p-clorofenil)fosfina sin hacer asignación alguna de fragmentos. Posteriormente Marshall y colaboradores<sup>3</sup> en 1981 presentan un trabajo más detallado de fosfinas y óxidos de fosfinas monosustituídas específicamente en la posición para. Un trabajo más actual, ampliamente relacionado con el tema en cuestión es el expuesto por Salas<sup>4</sup>, en el que se hace un estudio más completo incluyéndose óxidos y sulfuros de triarilfosfinas monosustituídas en las posiciones orto, meta y para, proponiéndose un patrón general de fragmentación para dicho tipo de especies (Esquema No. 1), donde se puede observar que el número de fragmentos es muy abundante.

Al revisar la literatura se hace evidente que no hay nada reportado con respecto a los selenuros de la triarilfosfina, por lo cual nos abocamos a la preparación de una serie de ellos, siendo esto el objetivo del presente trabajo de investigación.





## EXPERIMENTAL

La presencia de los productos y el desarrollo de las reacciones se determinaron por cromatografía en capa fina utilizando cromatografías de sílica gel F-254, empleando como reveladores sulfato cérico al 1% en ácido sulfúrico 2N, vapores de yodo, y/o luz ultravioleta.

Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Fisher-Jones y no fueron corregidos.

Todos los productos se caracterizaron por métodos espectroscópicos tradicionales. La Espectroscopia Infrarroja (IR), en un espectrofotómetro Pye Unicam SP3-200, la Resonancia Magnética Nuclear Protónica ( $\text{RMN}^1\text{H}$ ) en un espectrómetro Varian EM-390. Los espectros de masas se obtuvieron en un espectrómetro de masas Hewlett Packard 5985 B GC/MS, mediante la técnica de impacto electrónico, introducción directa, 70 eV, 230°C en la cámara de ionización, para los espectros "normales". Para el análisis de la pérdida relativa del heteroátomo se utilizó también la técnica de Ionización Química con variaciones de voltaje.

**Oxido de trifenilfosfina<sup>1</sup>**. 100 mg de trifenilfosfina se disuelven en 5 ml de  $H_2O_2$  al 30% y 0.5ml de NaOH al 10%. La mezcla de reacción se somete a agitación magnética a una temperatura de 70 °C por 2 horas. La mezcla se enfría y los cristales formados se filtran y recristalizan de acetato de etilo/éter de petróleo.

**Sulfuro de trifenilfosfina<sup>50</sup>**. 100 mg de trifenilfosfina se disuelven en 15 ml de benceno anhidro ( $Na^0$ /Benzofenona) en presencia de 1 eq de azufre bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se agita siguiendo el desarrollo de la misma mediante ccf ( $SiO_2$ , Hexano/Acetato de etilo 80:20). El producto de reacción fue purificado por cromatografía en columna.

**Selenuros de triarilfosfinas<sup>51</sup>**. 100 mg de trifenilfosfina se disuelven en 5 ml de tolueno anhidro ( $Na^0$ /Benzofenona) en presencia de 1 eq de selenio bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se somete a agitación magnética, siguiéndose el desarrollo de la misma mediante ccf ( $SiO_2$ , Hexano/Acetato de Etilo 95:5). Los productos de reacción fueron purificados por cromatografía en columna y por cristalización con tolueno.

## DISCUSION

En la figura No. 2 se presenta la estructura general de las especies preparadas para efectuar el presente trabajo de tesis.

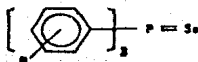


Figura No 2

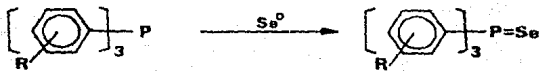
La tabla No. 1 muestra un resumen de los diferentes tiempos y rendimientos de reacción; así como los puntos de fusión de los compuestos obtenidos.

En la tabla No. 2 se observa un resumen de los espectros de masas de las especies estudiadas, siendo el primer bloque vertical el del selenuro de la triarilfosfina.

Los siguientes tres bloques verticales pertenecen a los selenuros de la triarilfosfina monosustituida con metilo en las posiciones orto, meta y para. Y los últimos dos bloques corresponden a los derivados con metoxilo en las posiciones orto y para, respectivamente. Se observa para todos ellos un fragmento que corresponde al ion molecular (figura No. 3) resaltando en todos

TABLA No. 1

TIEMPO DE REACCION, RENDIMIENTO Y PUNTO DE FUSION DE LOS SELENURDS DE TRIARILFOSFINA



R	t (hr)	%	p. f.
H	0.75	62.4	185-187
oMe	72.0	53.44	169-170
mMe	1.00	64.21	134-135
pMe	0.33	86.74	178-180
oMeO	25.5	34.87	234-235
pMeO	0.17	59.21	104-107

TABLA No. 2

PRINCIPALES FRAGMENTOS DE LOS ESPECTROS DE MASAS DE LOS SELENIOS DE TRIARILFOSFINA.

	R m/z, (%)					
	H	oMe	mMe	pMe	oMeO	pMeO
	338 (12) 339 (11) 340 (24) 342.1 (48.4) 344.2 (10.6)	380 (6) 381 (9) 382 (15) 384 (29) 386 (8)	380 (18) 381 (24) 382 (43) 384 (64) 386 (8)	380 (10) 381 (13) 382 (24) 384 (43.4) 386 (11)	428 (8) 429 (9) 430 (17) 432 (32.3) 434 (8.5)	428 (4) 429 (4) 430 (11) 432 (2.2) 434 (4)
	282.2 (33.6)	304.2 (44)	304.7 (62.3)	304.2 (33.5)	352.2 (100)	352.2 (18.5)
	185.2 (55.1)	213.1 (40)	213.2 (100)	213.1 (100)	245.1 (37)	245.1 (100)
		383.1 (5.0)			401.1 (1.0)	
	183.1 (100)	211.1 (31)	211.1 (62)	211.1 (40.7)	243.1 (7)	243.1 (13)

estos las diferentes contribuciones isotópicas del selenio (masa/abundancia relativa): 74<1.92>; 76<18.2>; 77<15.0>; 78--<47.4>; 80<100.0> y 82<17.7><sup>52</sup>.

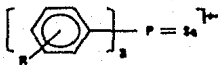


Figura No. 3

En un segundo fragmento se hace notoria la pérdida del heteroátomo con mayor abundancia relativa que en el caso de los sulfuros (figura No.4)

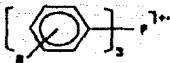


Figura No. 4

El tercer fragmento es muy importante, pues en el 50% de las especies en estudio corresponde al pico base, implicando la pérdida de selenio y uno de los radicales arílicos (figura No. 5).



Figura No. 5

El cuarto fragmento que se muestra en la tabla 2 es para el caso del metilo y metoxilo en la posición orto con una abundancia relativa del 5.00% para el primero y del 1.00% para el segundo. Esto indica la presencia del efecto orto (figura No. 6).

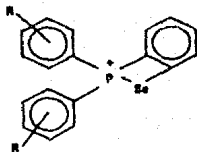


Figura No. 6

Finalmente, para algunos casos se presenta un fragmento altamente relacionado al tercero con diferencia de dos unidades de masa/carga, con abundancias relativas considerables (figura No. 7).



Figura No. 7

De acuerdo a lo anterior, se propone un patrón de fragmentación (esquema No. 2), el cual, al ser comparado con los correspondientes patrones de fragmentación de los óxidos y sulfuros de las trifenilfosfinas respectivas, los selenuros muestran una fragmentación más sencilla: resaltando ampliamente de toda la serie de análogos la pérdida del heteroátomo así: No se presenta en los óxidos, en los sulfuros se llega a observar y finalmente en los selenuros es más importante (figura No. 8).



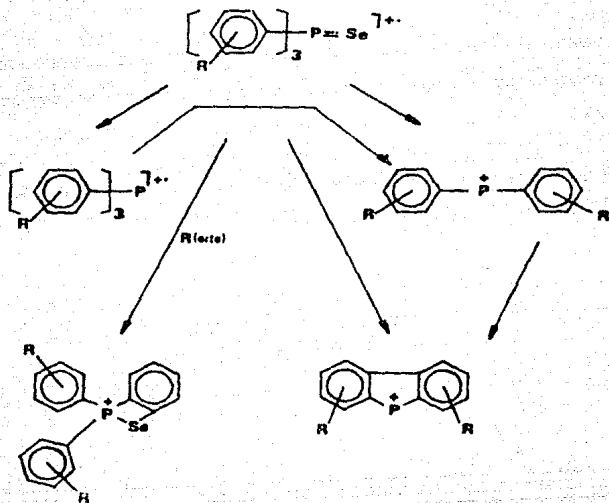
Figura No. 8

Respecto a la pérdida relativa del heteroátomo surge la duda si el proceso es de tipo pirolítico o por impacto electrónico; para poder discernir a este respecto, se procedió a obtener espectros de masas a diferentes potenciales de ionización. Los resultados obtenidos se presentan en las tablas 3a y 3b, así como en los esquemas 3a y 3b.

Del análisis de dichos resultados se observa que a medida que se incrementa el voltaje hay una disminución en la abundancia relativa del ion molecular y a su vez un incremento de esta misma propiedad para el fragmento que corresponde a la pérdida del

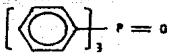
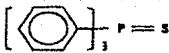
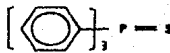


PATRON DE FRAGMENTACION  
SELENIOS DE TRIFENILFOSFIMA

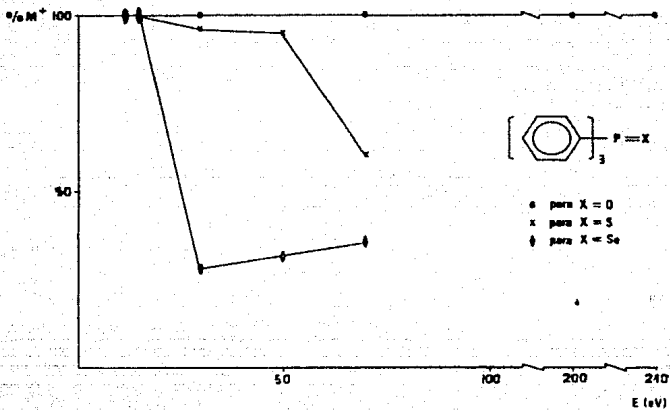


Esquema No. 2

TABLA 3a

EFECTO DEL HETEROATOMO EN LA FRAGMENTACION					
					
E (eV)	M <sup>+</sup> (%)	E (eV)	M <sup>+</sup> (%)	E (eV)	M <sup>+</sup> (%)
12	100	12	100	12	100
30	100	15	100	15	100
70	100	30	86.7	30	27.9
210	100	50	94.7	50	31
270	100	70	60	70	35.7

## EFECTO DEL HETEROATOMO EN LA FRAGMENTACION

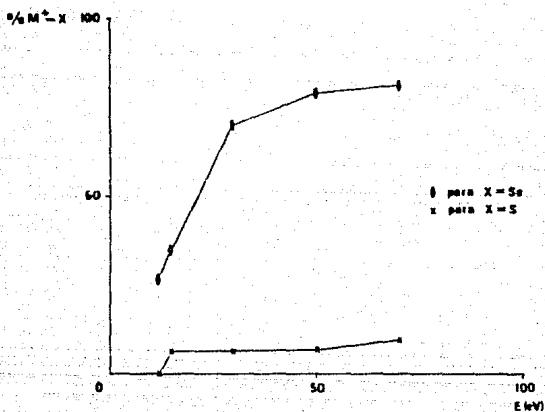
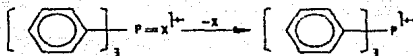


Esquema No. 3a

TABLA 3b

EFECTO DEL HETEROATOMO EN LA FRAGMENTACION			
X = S		X = Se	
E (eV)	M <sup>+</sup> - X (%/e)	E (eV)	M <sup>+</sup> - X (%/e)
12	0	12	26.5
15	7.5	15	34.6
30	7.8	30	69.8
50	7.9	50	74.2
10	8.5	10	76.4

## EFECTO DEL HETEROTATOMO EN LA FRAGMENTACION



Esquema No. 3b

heteroátomo ( $M^+-X$ ,  $X=S,Se$ ) deduciéndose que la pérdida de este es dependiente de su posición en la tabla periódica y congruente con el incremento del potencial aplicado en la cámara de ionización.

Finalmente, cabe resaltar que los productos obtenidos se caracterizaron no sólo por su espectro de masas, sino además por su espectro de  $RMN^1H$  (tabla No. 4) y por su espectro de IR (tabla No. 5).

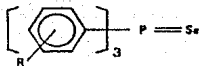
TABLA No. 4

RMN'H DE LOS SELENUROS DE TRIARILFOSFINA  
CONSTANTES DE DESPLAZAMIENTO (δ) Y ACOPLAMIENTO CUANTICO (J)

R	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	Me
H	7.62-7.87 sc	7.30-7.65 sc	7.42 t,s J <sub>4,5</sub> = 5 J <sub>4,6</sub> = 8	7.30-7.65 sc	7.62-7.87 sc	—
pMe	—	7.20-7.40 sc	7.40-7.80 sc	7.20-7.40 sc	7.50-7.80 sc	2.35 s
mMe	7.62 d,s J <sub>2,p</sub> = 16 J <sub>2,4</sub> = 2 J <sub>2,6</sub> = 2	—	7.20-7.40 ssp/H <sub>4</sub> y H <sub>6</sub>	7.20-7.80 ssp/H <sub>4</sub> y H <sub>6</sub>	7.20-7.60 ssp/H <sub>4</sub> y H <sub>5</sub>	2.35 s
pMe	7.57 dd J <sub>2,p</sub> = 14 J <sub>2,3</sub> = 8	7.18 dd J <sub>3,p</sub> = 4 J <sub>3,2</sub> = 8	—	7.18 dd J <sub>5,p</sub> = 4 J <sub>5,6</sub> = 8	7.57 dd J <sub>6,p</sub> = 14 J <sub>6,5</sub> = 8	2.38 s
pMeO	—	6.92 ddd J <sub>3,p</sub> = 6 J <sub>3,4</sub> = 8 J <sub>3,5</sub> = 2	7.39 dddd J <sub>4,p</sub> = 7 J <sub>4,3</sub> = 8 J <sub>4,5</sub> = 6 J <sub>4,6</sub> = 2	6.85 dddd J <sub>5,p</sub> = 6 J <sub>5,3</sub> = 2 J <sub>5,4</sub> = 8 J <sub>5,6</sub> = 8	7.87 ddd J <sub>6,p</sub> = 16 J <sub>6,4</sub> = 2.5 J <sub>6,5</sub> = 8	3.55 s
pMeO	7.70 dd J <sub>2,p</sub> = 13.5 J <sub>2,3</sub> = 9	6.97 dd J <sub>3,p</sub> = 3 J <sub>3,2</sub> = 9	—	6.97 dd J <sub>5,p</sub> = 3 J <sub>5,6</sub> = 9	7.70 dd J <sub>6,p</sub> = 13.5 J <sub>6,5</sub> = 8	3.86 s

s=ancho; d=double; t=triple; sc=señal compleja; s=señal simple; ssp/=señal sobrepuesta con.  
δ: ppm; J: Hz

**TABLA No. 5**  
**VIBRACION DEL ENLACE P=Se EN EL INFRAROJO** <sup>52</sup>



R	BANDA I (cm <sup>-1</sup> )	BANDA II (cm <sup>-1</sup> )
H	560	450
o Me	577	535
m Me	555	455
p Me	545	440
o Me O	525	475
p Me O	555	535



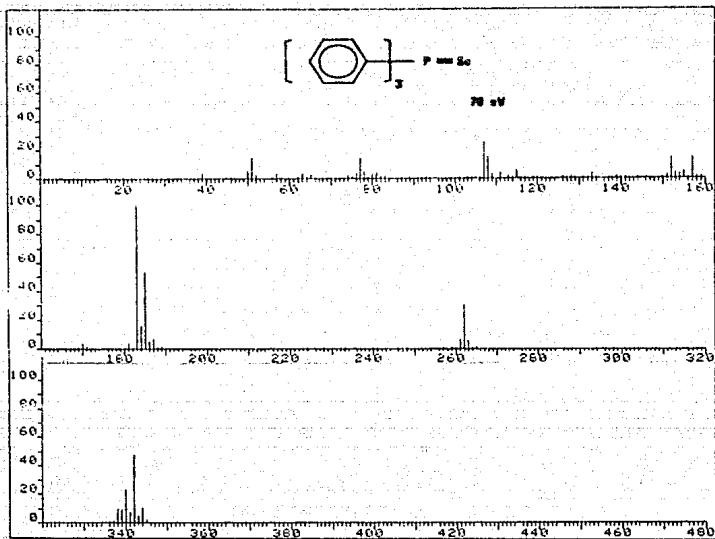
## CONCLUSIONES

1. Con base en el estudio de los espectros de masas de los selenuros de trifenilfosfina orto, meta y para sustituidos, se propone un patrón de fragmentación para los mismos.
2. De una comparación de la fragmentación de los selenuros con respecto a los óxidos y sulfuros correspondientes resalta y ha gran simplicidad en el patrón de fragmentación de los primeros.
3. Es ampliamente notorio que hay una relación muy estrecha con la pérdida del heteroátomo (O, S, Se) respecto a la posición que guarda este en la tabla periódica: siendo nula para el caso de los óxidos, considerable para los sulfuros y finalmente muy importante para los selenuros.
4. Del trabajo a diferentes potenciales en la cámara de ionización y manteniendo constante la temperatura se demuestra que la pérdida del heteroátomo es por impacto electrónico y no por un proceso pirolítico.

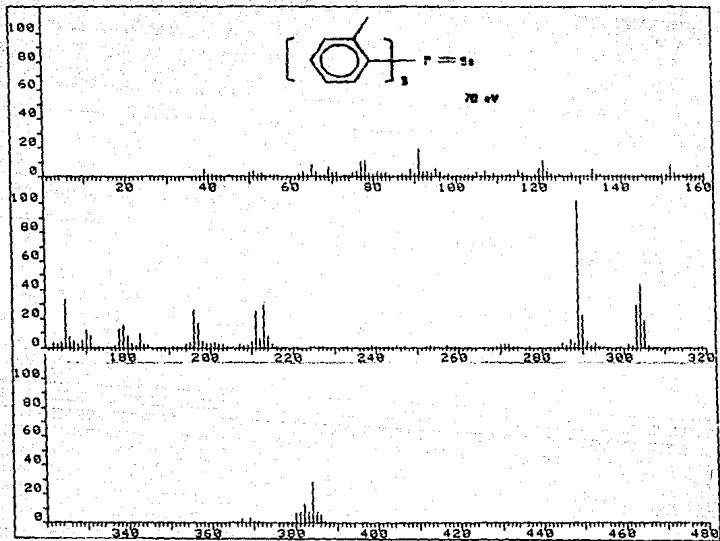
## APENDICE

### CONTENIDO

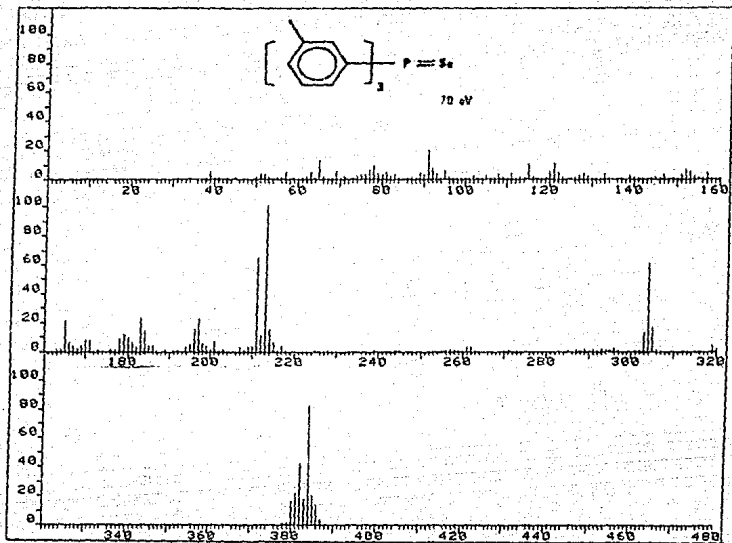
<u>ESPECTROS DE MASAS</u>	Número
Espectros "normales"	
Selenuros de triarilfosfina	I-VI
Espectros con diferente potencial	
Selenuros de triarilfosfina	VII-XI
Sulfuros de triarilfosfina	XII-XVI
Oxidos de triarilfosfina	XVII-XXV
<u>ESPECTROS DE RMN<sup>1</sup>H</u>	XXVI-XXXI
<u>ESPECTROS DE IR</u>	XXXII-XXXVII



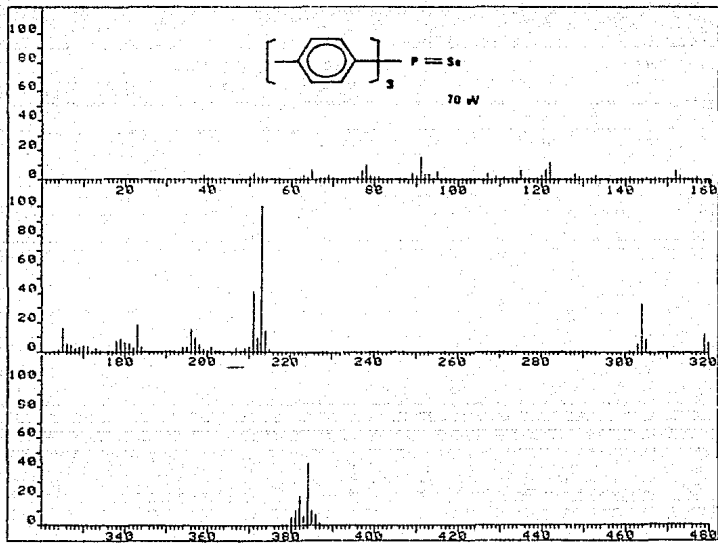
Espectro 1



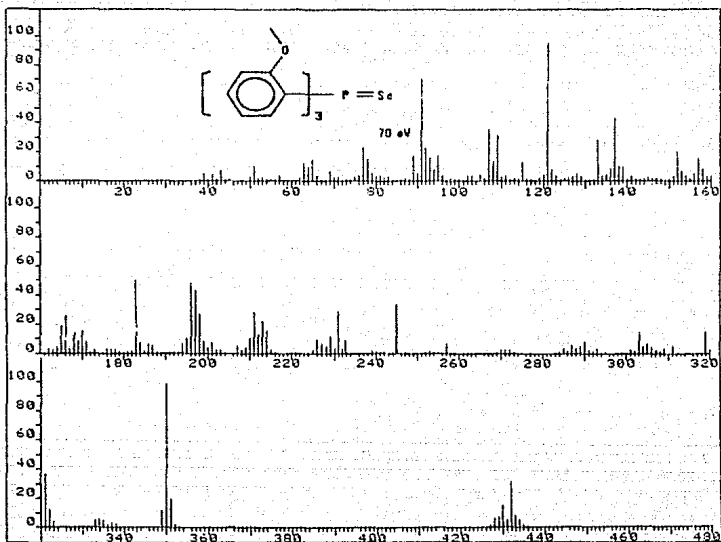
Espectro II



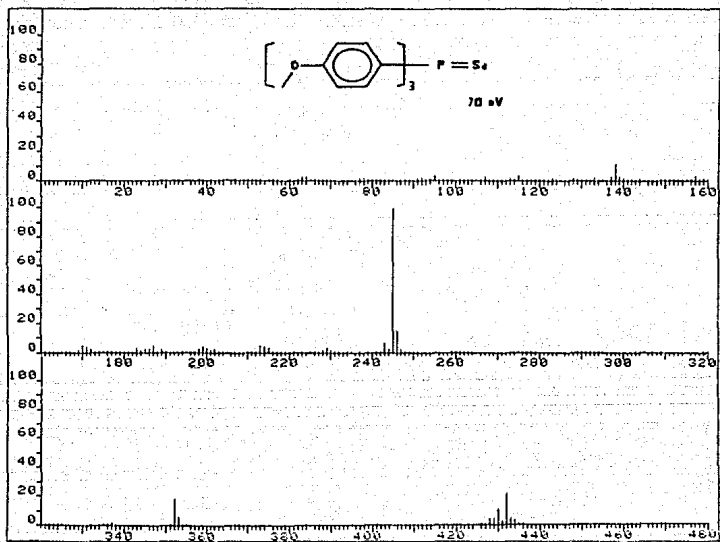
Espectro III



Espectro IV



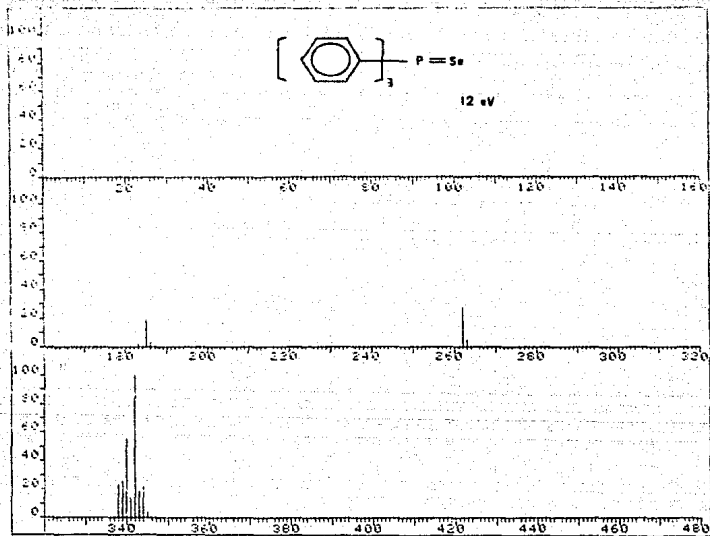
Espectro V



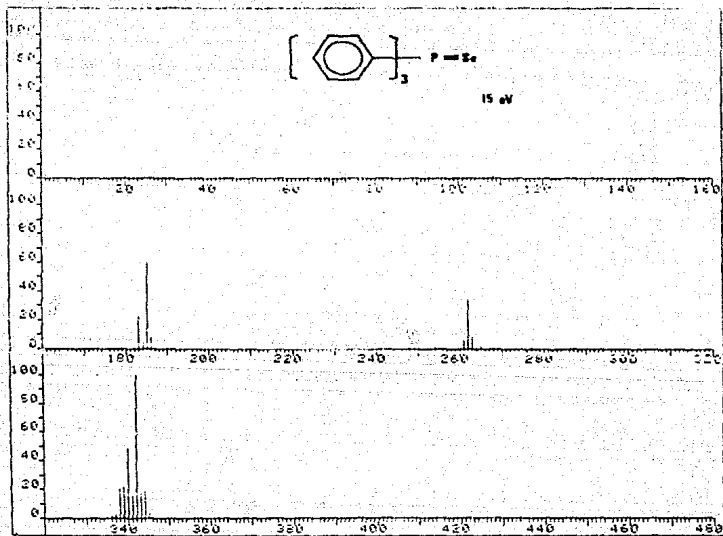
Espectro VI



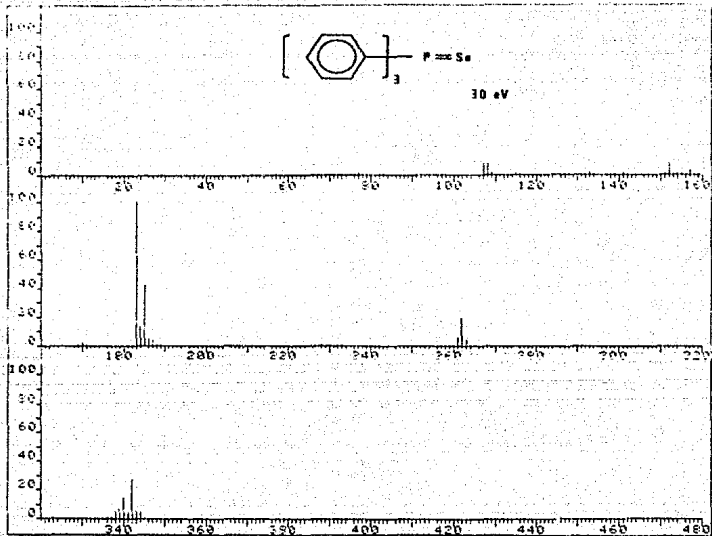
# EFFECTO DEL SELENIO EN LA FRAGMENTACION



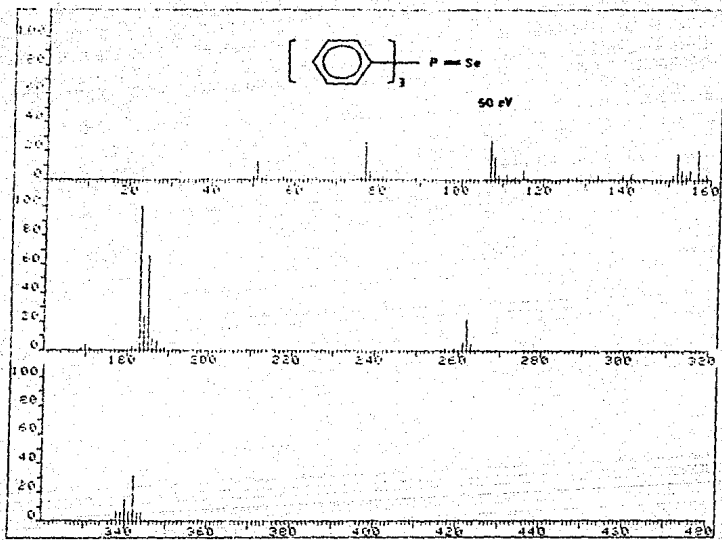
Espectro VII



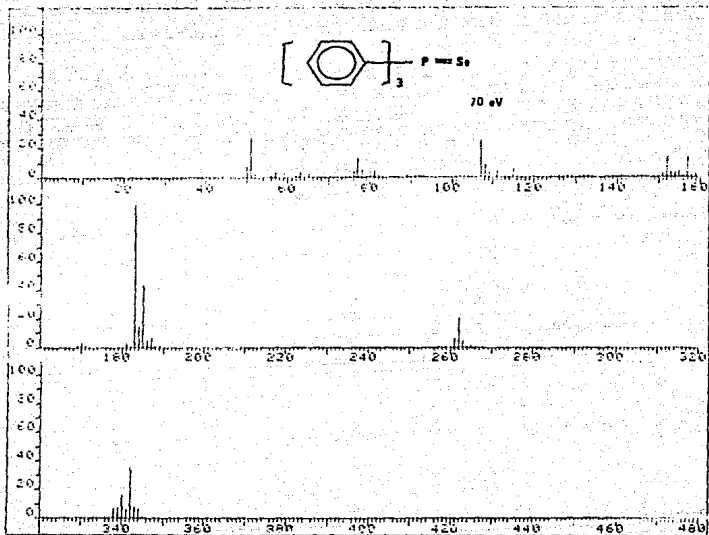
Espectro VIII



Espectro IX

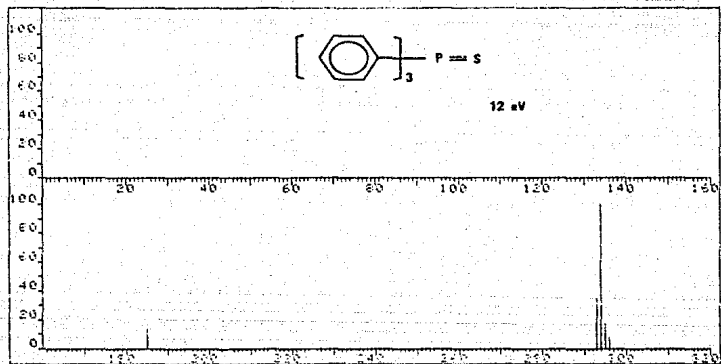


Espectro X

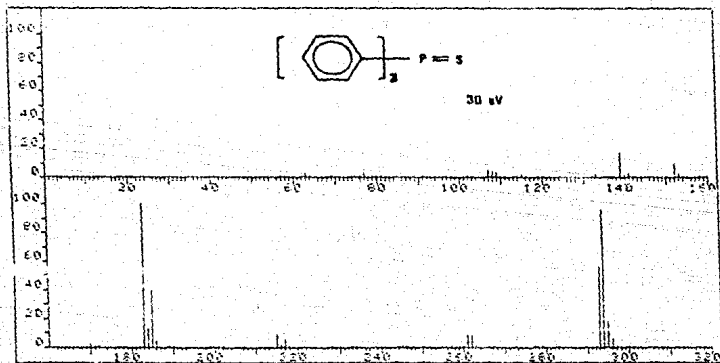
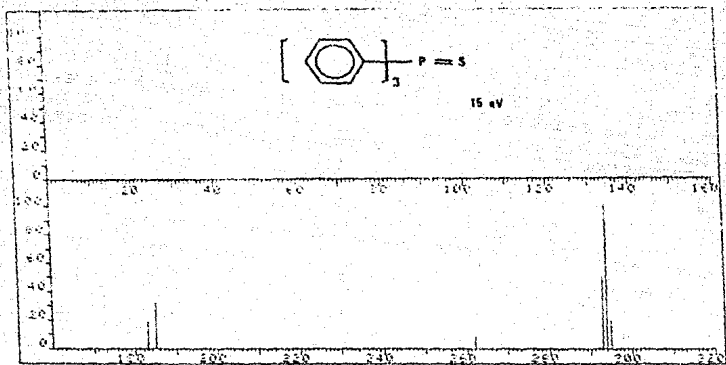


Espectro XI

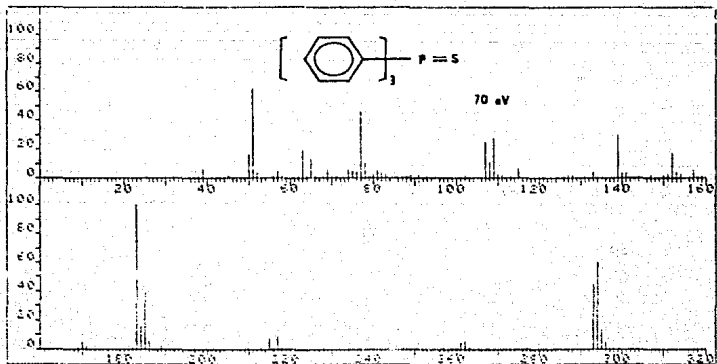
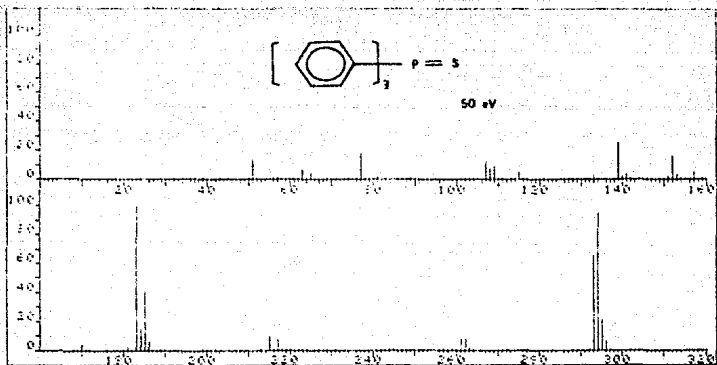
### EFFECTO DEL AZUFRE EN LA FRAGMENTACION



Espectro XII



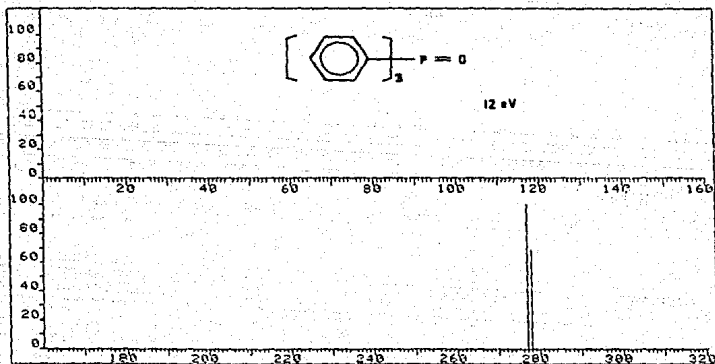
Espectros XIII y XIV



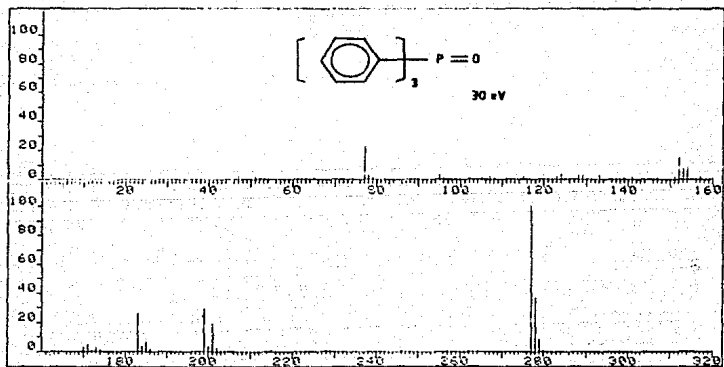
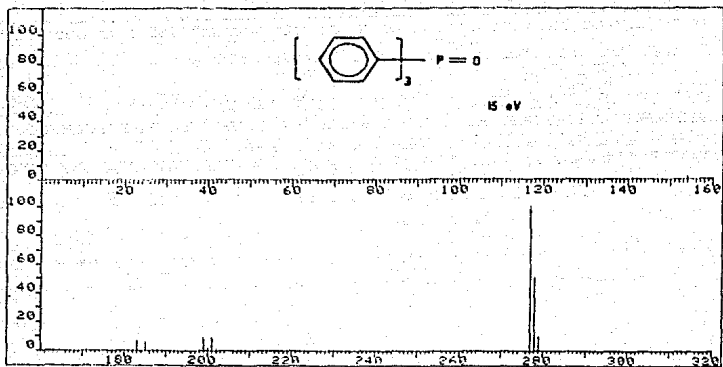
Espectros XV y XVI



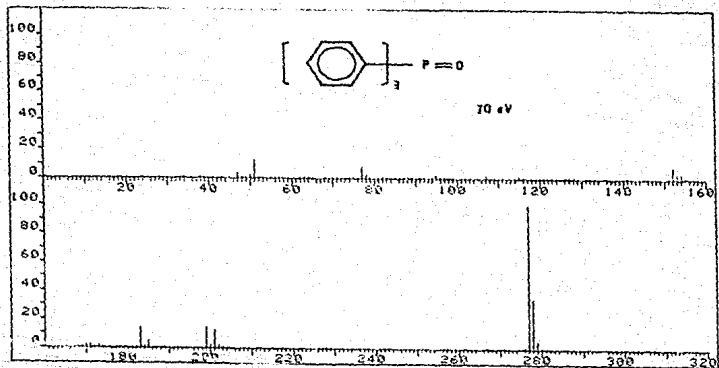
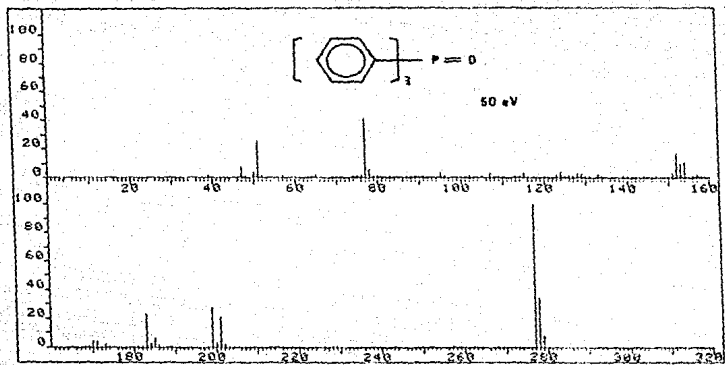
EFFECTO DEL OXIGENO EN LA FRAGMENTACION



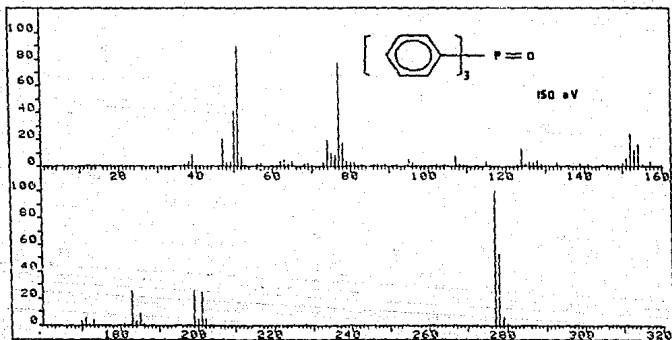
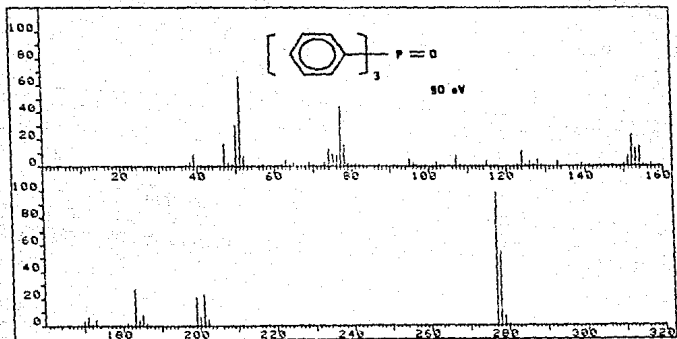
Espectro XVII



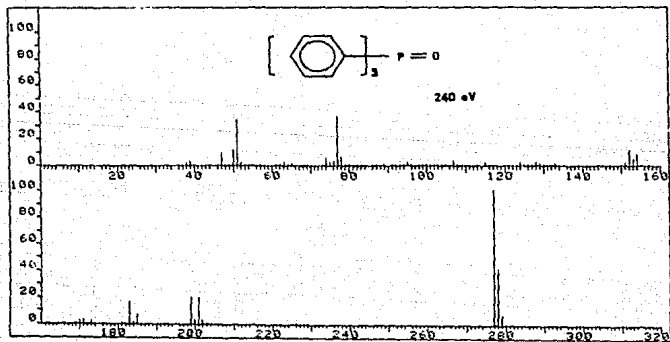
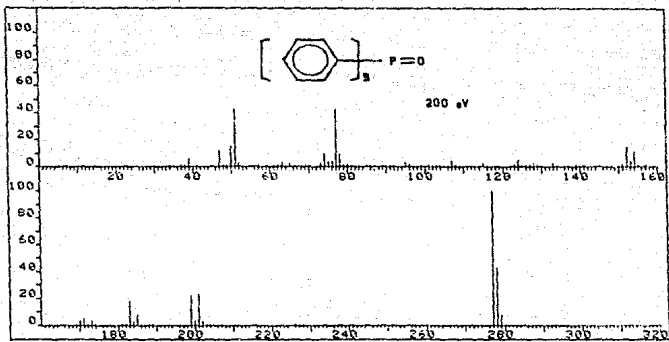
Espectros XVII y XIX



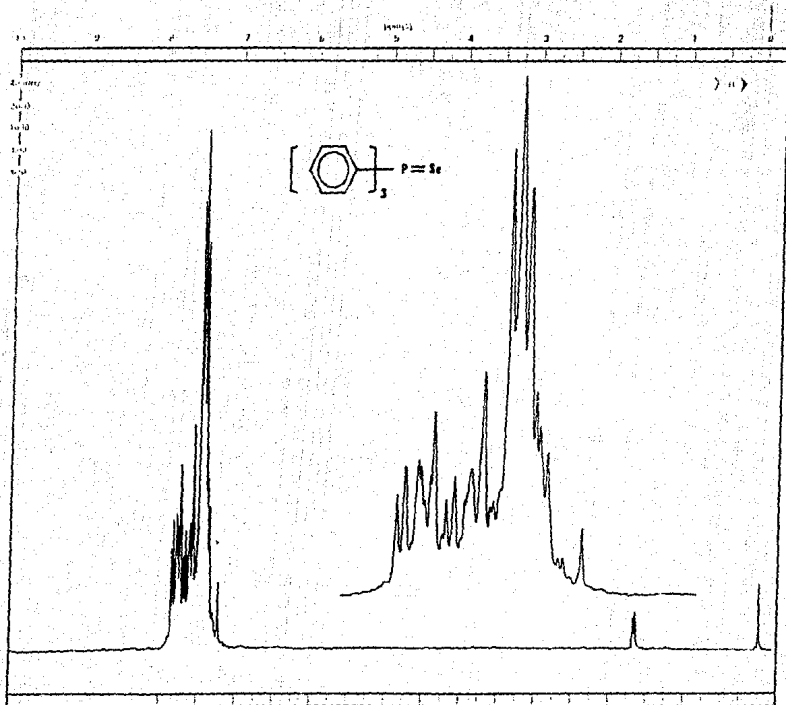
Espectros XX y XXI



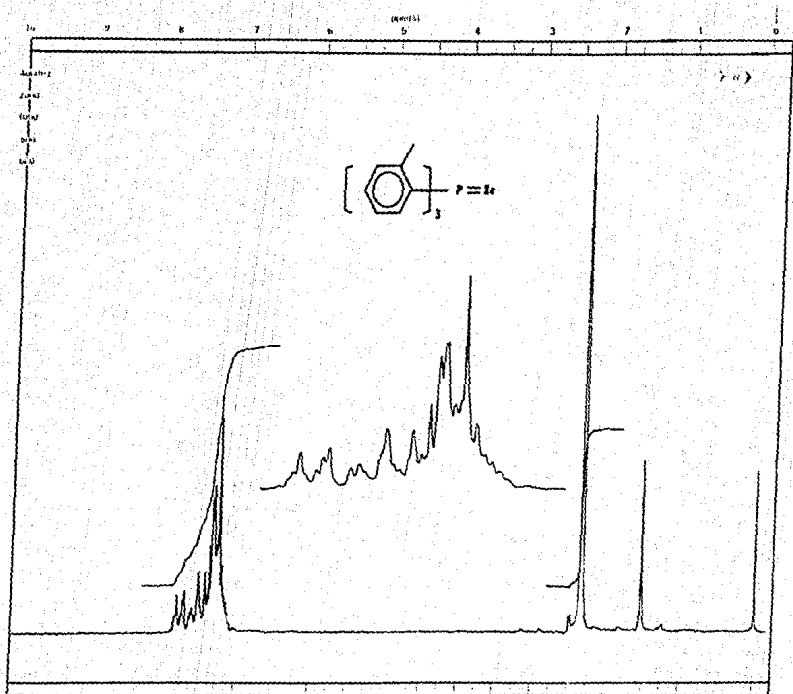
Espectros XXII y XXIII



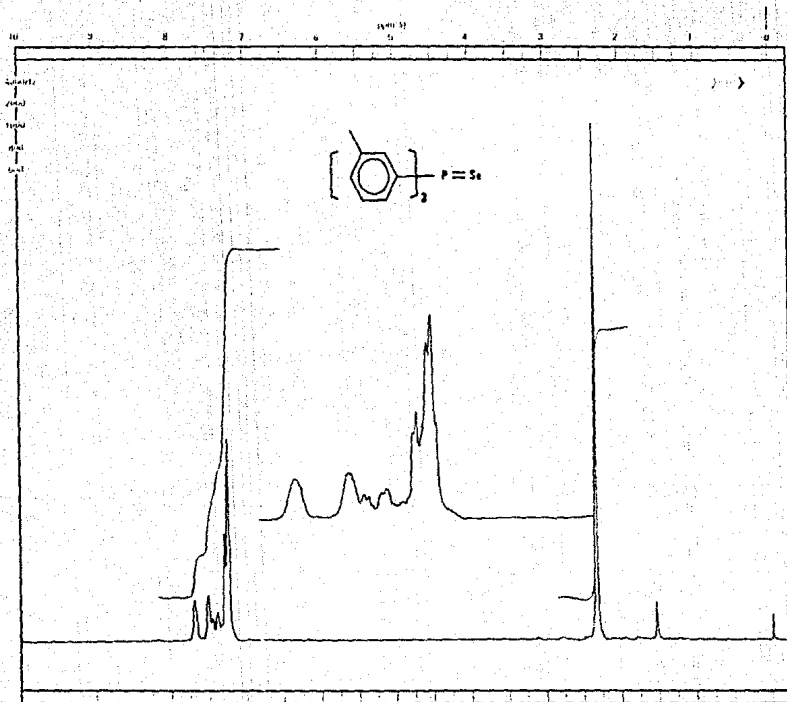
Espectros XXIV y XXV



Espectro XXVI

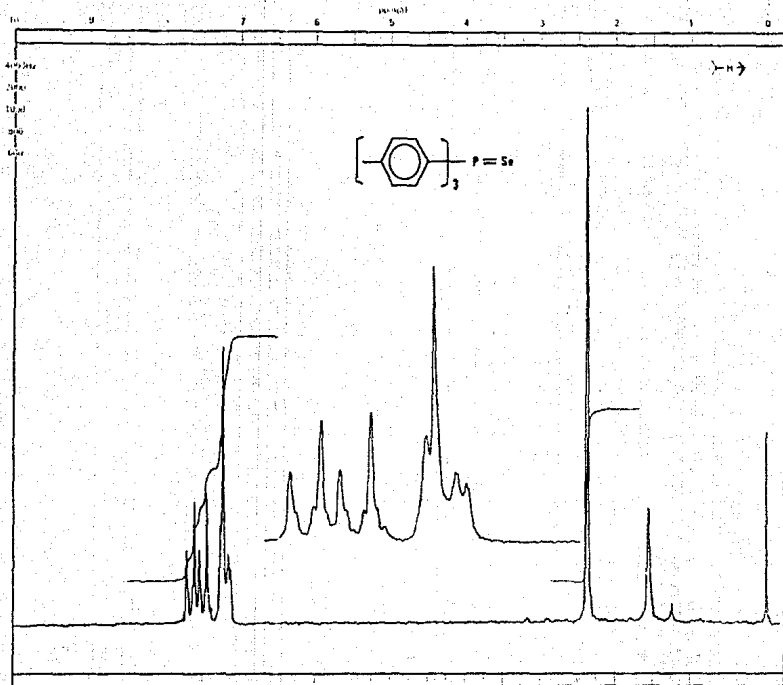


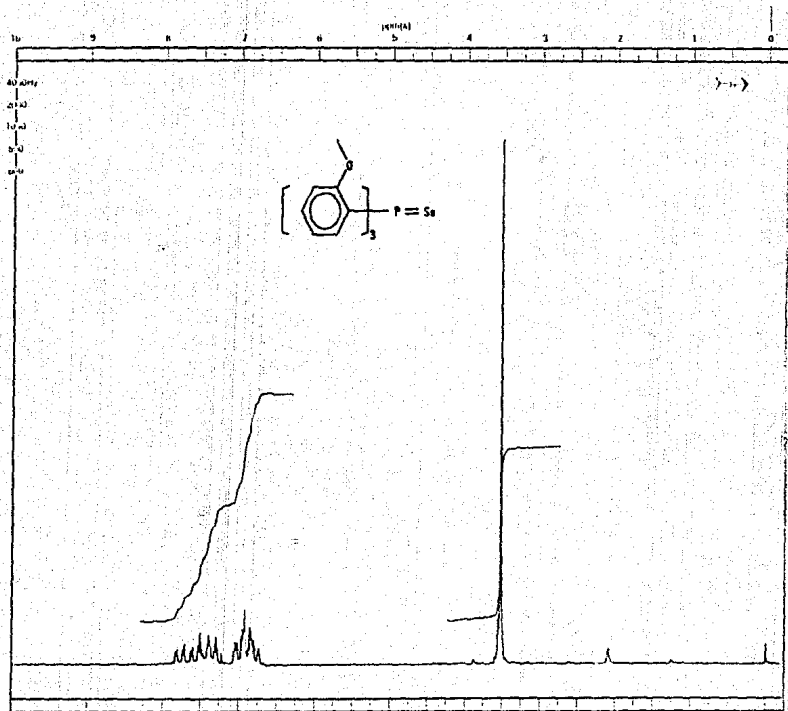
Espectro XXVI



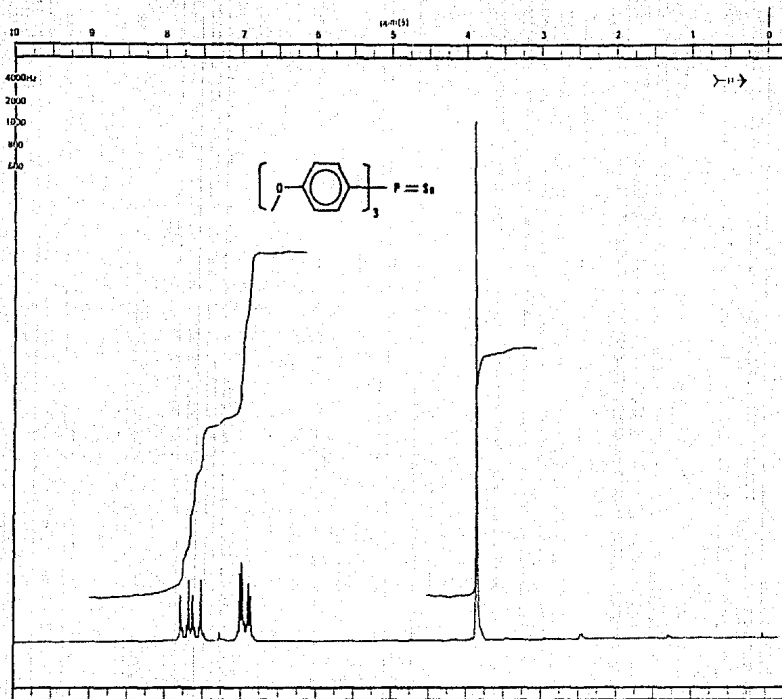
Espectro XXVII

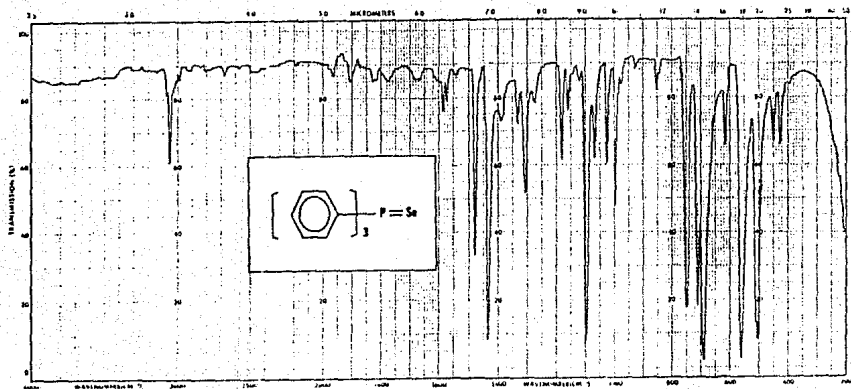




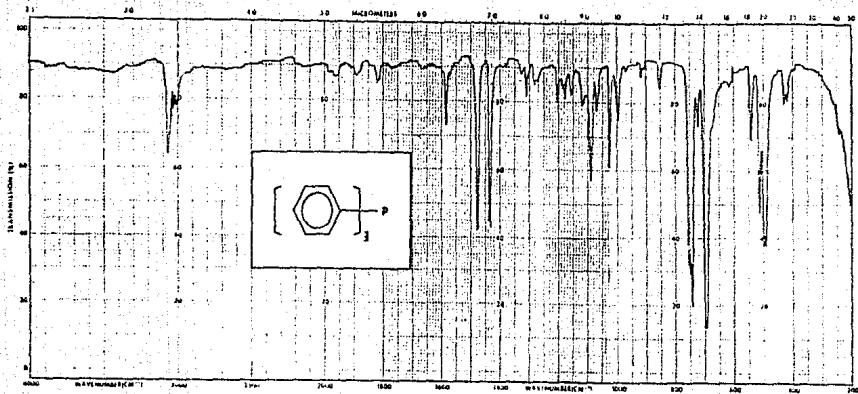


Espectro XXX

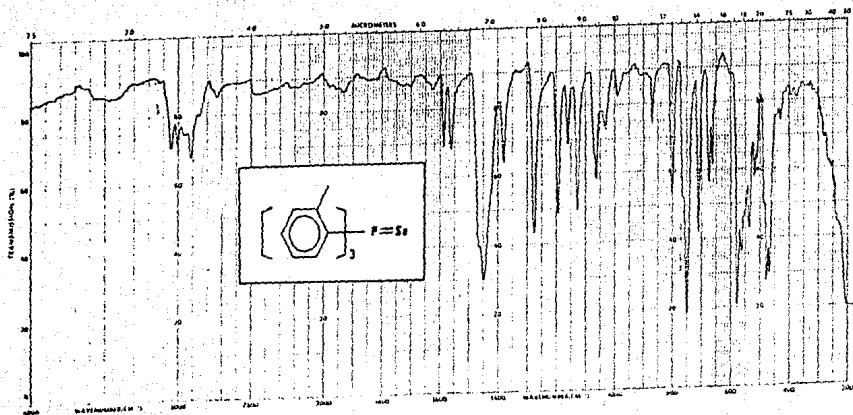




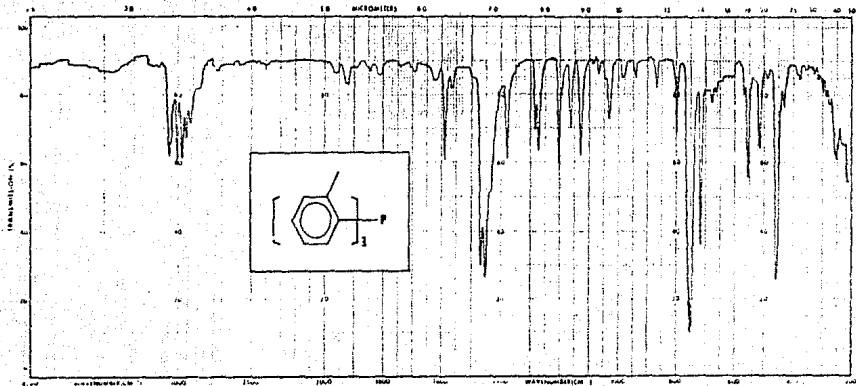
Espectro XXXII



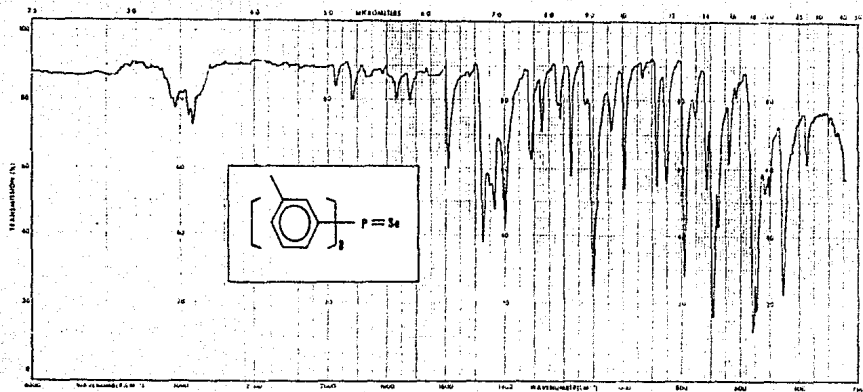
Espectro XXXI/n



Espectro XXVIII

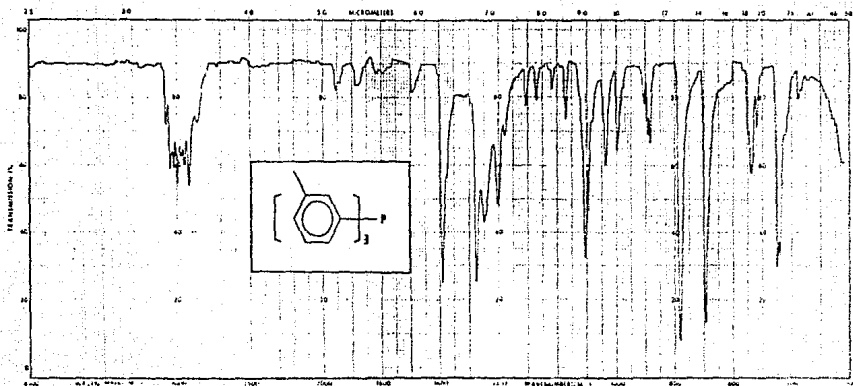


Espectro IRKritia

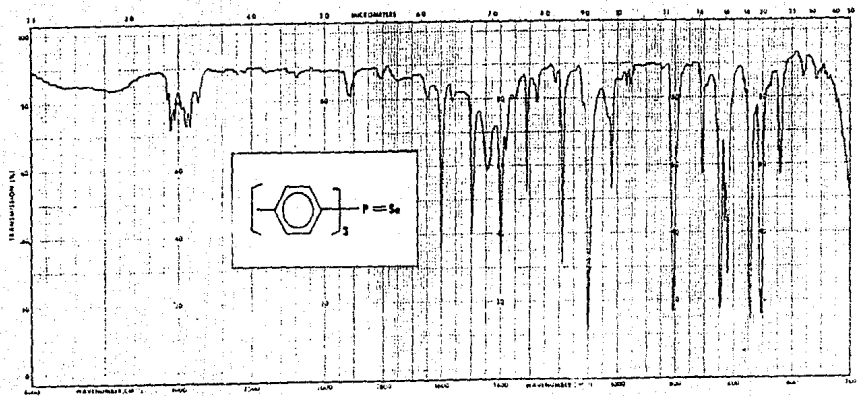


Spectro XXXIV

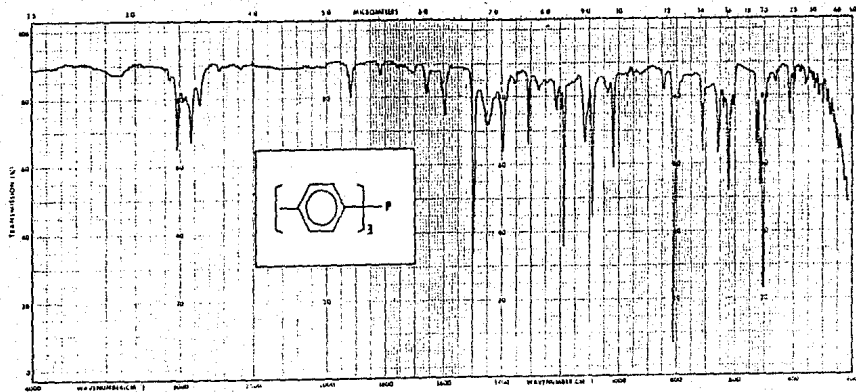




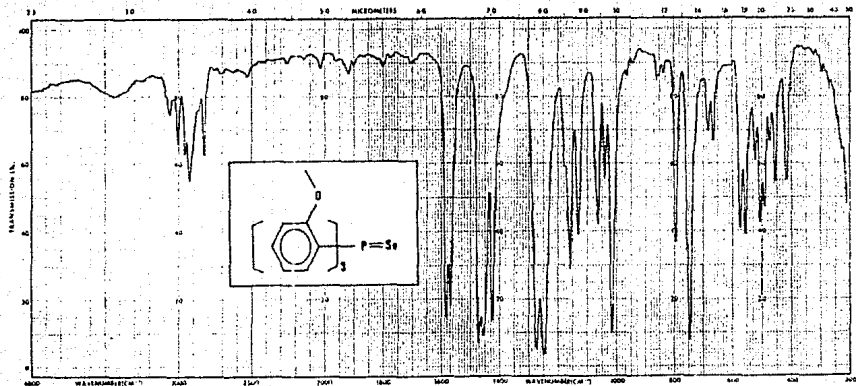
Espectro XXXIV



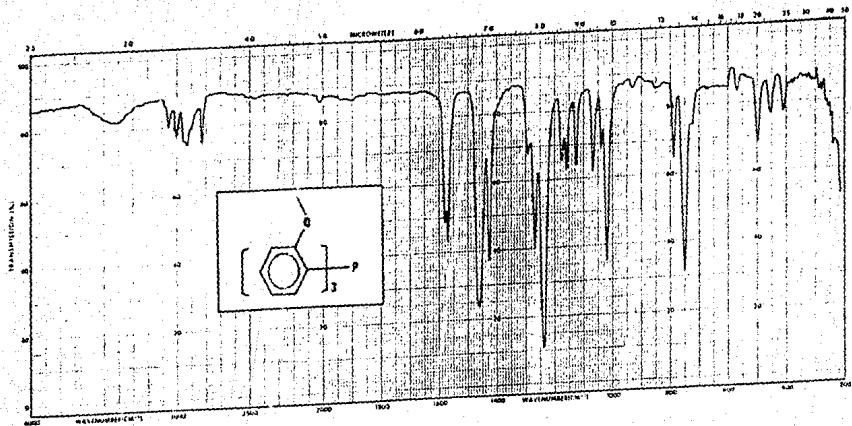
Espectro XXXV



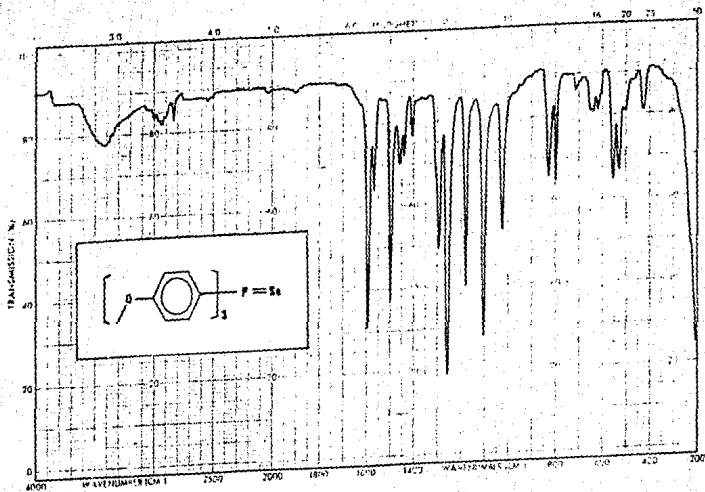
Espectro IRXVa



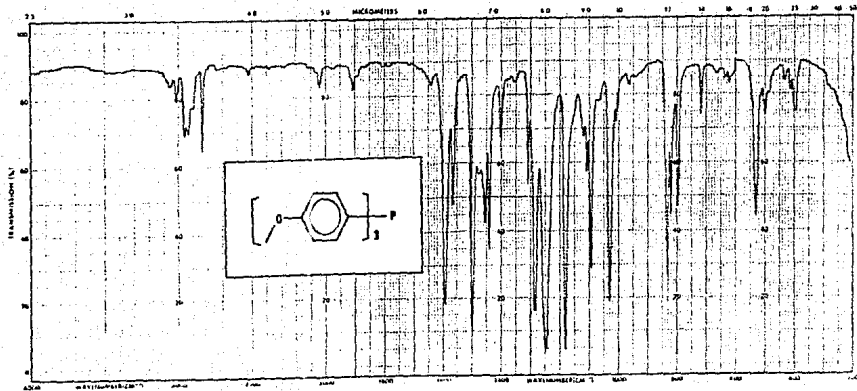
Espectro XXXVI



Spectro XXIVa



Espectro IRKXVII



Espectro XXVIIa

## BIBLIOGRAFIA

1. H. W. Dudley, R.S. Ward, R. G. Cooks, J. Am. Chem. Soc., 90, 966, (1968).
2. T. R. Spalding, Org. Mass Spectrom., 11, 1019, (1976).
3. G. Marshall, S. Franks, R. Hartley, Org. Mass Spectrom., 16, 272, (1981).
4. I. Salas, E. Angeles, R. Miranda, M. Salmón. XXII Congreso Mexicano de Química Pura y Aplicada, Veracruz Ver Sep (1987).
5. P. Handler. Science, 204, 474, (1979).
6. T. Baer. En "Gas Phase Ion Chemistry", Volumen 1, Academic Press, New York, (1979), 155.
7. J. H. Eilan, R. A. W. Johnstone, en "Mass Spectrometry", Volumen 5. The Chemical Society of London (1979), 91.
8. R. C. Dunbar. En "Gas Phase Ion Chemistry", Volumen 2, Academic Press, New York, (1979), 181.
9. P. M. Johnson, Acc. Chem. Res., 20, 13, (1980).

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA



10. Y. T. Lee, Subdo A. S., D. J. Krainovich, P. A. Schulz, Y. R. Shen, Lawrence Berkeley Laboratory Publ. No. 8973, "Multiple-photon Excitation and Dissociation of Polyatomic Molecules". C. D. Cantrell, Ed., Springer-Verlag, New York (1980).
11. J. L. Beauchamp, R. L. Woodin, D. S. Bomse, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 3248, (1978).
12. H. Schwarz, *Top. Curr. Chem.*, 73, 232, (1978).
13. H. F. Schaefer III, *Acc. Chem. Res.*, 12, 288, (1979).
14. J. F. Holland, *Org. Mass Spectrom.*, 14, 291, (1979).
15. W. D. Lehman, H. R. Schulten, *Biochem. Mass Spectrom.*, 5, 208, (1978).
16. J. H. Block. En "Chemical Physics of Solid Surfaces". R. Vanselow y S. Y. Tong. Eds. CRL; Boca Raton, Fla, (1977), 49.
17. R. G. Cooks Ed; "Collision Spectroscopy", Plenum Press. New York, (1978).
18. D. H. Ave, M. T. Bowers. En "Gas Phase Ion Chemistry", Vol. 2, M. T. Bowers, Ed; Academic Press, New York, (1979), 2.

19. J. E. Barmess, R. T. McIver, Jr. En "Gas Phase Ion Chemistry", Vol. 2, M. T. Bowers, Ed., Academic Press, New York, (1979), 88.
20. B. R. Janesek, J. L. Brauman. En "Gas Phase Ion Chemistry" Vol. 2, Academic Press, New York, (1979), 53.
21. H. Schwarz, C. Koopel. En "The Chemistry of Ketones, Aldehydes and Related Compounds". S. Pataki, Ed. Wiley Interscience, New York, (1980).
22. B. S. Middleditch, Ed. "Practical Mass Spectrometry. A contemporary introduction". Plenum Press, New York, (1979), 387.
23. C. Fenselau. En "Physical Methods in Modern Chemical Analysis". Vol. 1, Academic Press, New York, (1978).
24. C. Merritt, C. N. McEwen, Eds. "Mass Spectrometry", Practical Spectroscopy Series, Vol. 3 (parte A), Marcel Dekker, New York, (1979), 284.
25. B. J. Millard. "Quantitative Mass Spectrometry", Heyden & Son, Ltd. London, (1978), 171.
26. A. Maccoll, Org. Mass Spectrom., 14, 1, (1977).

27. J. L. Franklin, Ed. "Ion Molecule Reactions. Parts I and II". Benchmark Papers in Physical Chemistry and Chemistry Physics. Vol. 3, Vowden Hutchinson & Ross, Stroudsburg, (1979).
28. B. V. Rozinov. "Mass Spectrometry in Biorganic Chemistry (Application to the analyzes of Amino Acids, Peptides and Proteins)", Organic Chemistry, Vol.2, USSR, Moscow, (1978)
29. Y. Masada. "Analysis of Essential Oils by Gas Chromatography and Mass Spectrometry". Wiley & Sons, New York, (1976). 334.
30. B. De Costa, C. G. Terrence, M. F. Rafferty, P. C. Contreras, S. T. Mick, A. E. Jacobson, K. C. Rice, *J. Med. Chem.*, 31, 1571, (1988).
31. I. Moncovic, D. Willner, M. A. Adam, M. Brown, R. R. Cragshaw, C. E. Fuller, P. Juby, G. M. Luke, J. A. Matiskella, T. A. Montzka. *J. Med. Chem.*, 31, 1548, (1988).
32. H. Emilsson, H. Selander, *J. Heterocyclic Chem.*, 25, 565, 565, (1988).
33. C. J. W. Brooks, *Phyl. Trans. R. Soc. London, Ser. A.*, 293, 53, (1979).
34. R. B. Cooks, T. L. Kruger, R. W. Kondrat, K. T. Joseph,

- Anal. Biochem.*, 26, 104, (1979).
35. S. J. Gaskell, C. J. W. Brooks, *J. Chromatogr.*, 158, 341, (1979).
36. I. A. Blair, G. Phillipou, *J. Chromatogr. Sci.*, 16, 201, (1978).
37. H. Mizazaki, M. Ishibashi, K. Yamashita, *Biomed. Mass Spectrom.*, 6, 57, (1979).
38. J. Winter, H. L. Cedric, G. N. Merris, S. Locasci, D. Polkenheuser, *Steroids*, 48, 331, (1986).
39. T. Masahiko, M. Reijiro, T. Hiromi, K. Takao, *Steroids. Structures, Function, and Regulation.*, 48, 331, (1986).
40. M. Anastasia, P. Allevi, P. Cuiffreda, A. Fiecchi, A. Scaila, *Steroids*, 42, 453, (1987).
41. B. A. Klein, *Chem. Phys. Lipids*, 21, 291, (1978).
42. D. E. Minnikin, *Chem. Phys. Lipids*, 21, 313, (1978).
43. H. Grote, G. Spiteller, *J. Chromatogr.*, 154, 13, (1978).
44. H. Grote, G. Spiteller, *Tetrahedron*, 34, 3207, (1978).

45. M. Widman, W. A. Yisak, S. Agurell, *J. Pharm. Pharmacol.*, 30, 554, (1978).
46. R. C. Murphy, S. Hammarstron, B. Samuelson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 76, 4275, (1979).
47. H. M. Liebich, *J. Chromatogr.*, 146, 185, (1978).
48. L. Siekmann, *J. Steroid Biochem.*, 11, 117, (1979).
49. R. F. de Katslaere, G. P. Vander Kelen, Z. Fockhaut, *Phosphorus*, 51, 43, (1974).
50. P. C. Bartlett, G. Mequerian, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 3079, (1955).
51. P. Niepon, D. W. Meek, *J. Organomet. Chem.*, 1297, (1966).
52. T. S. Nachod y W. D. Phillips. "Determination of Organic Structures by Physical Methods". Academic Press, New York, Vol. 2, (1962), 108.
53. R. A. Chittenden, L. C. Thomas, *Spectrochim. Acta*, 20, 1679, (1964).