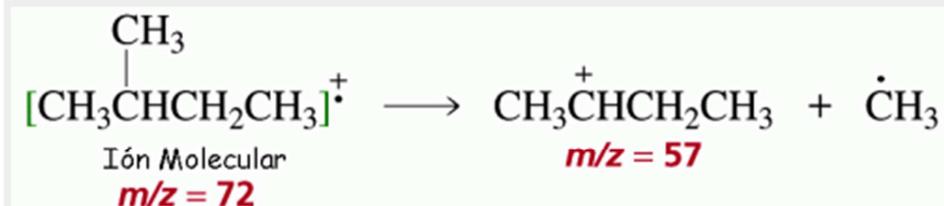


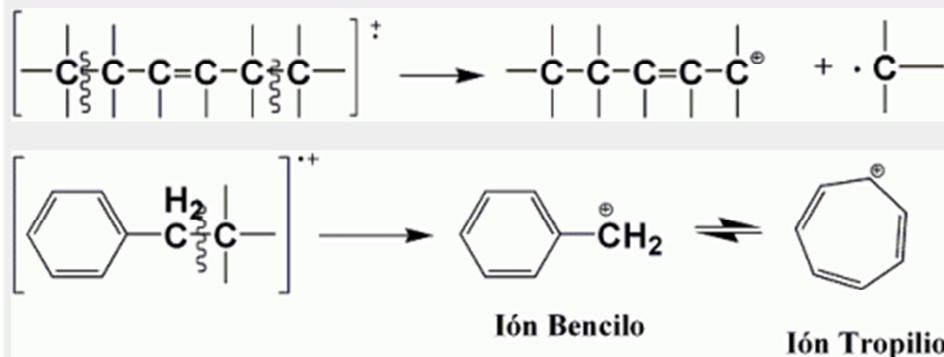
**Elucidación estructural: espectrometría de masas**  
**(Reglas de fragmentación de los compuestos orgánicos)**

Con el fin de sistematizar dentro de lo posible todas las indicaciones anteriores sobre la fragmentación del ión molecular vamos a considerar que, independientemente del tipo de rotura (homo o heteronuclear), las fragmentaciones responden a alguna de las cuatro reglas siguientes:

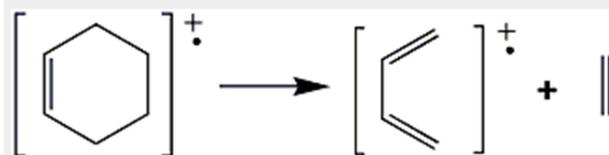
**1ª REGLA:** "Los enlaces Carbono-Carbono se escinden con preferencia en los puntos de ramificación". La carga positiva quedará sobre el carbocatión más estable, siendo la estabilidad de estos: Terciario > Secundario > Primario > Metilo.



**2ª REGLA:** "Los enlaces dobles o sistemas de dobles enlaces (entre ellos los aromáticos) favorecen la escisión de los enlaces arílicos y bencílicos". La carga positiva quedará normalmente formando un carbocatión arílico o bencílico. En este último caso debemos hacer notar que no es un catión bencilo lo que se forma sino que este sufre un reagrupamiento dando lugar a la formación del ión tropilio ( $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ) que es más estable que aquel al ser aromático.



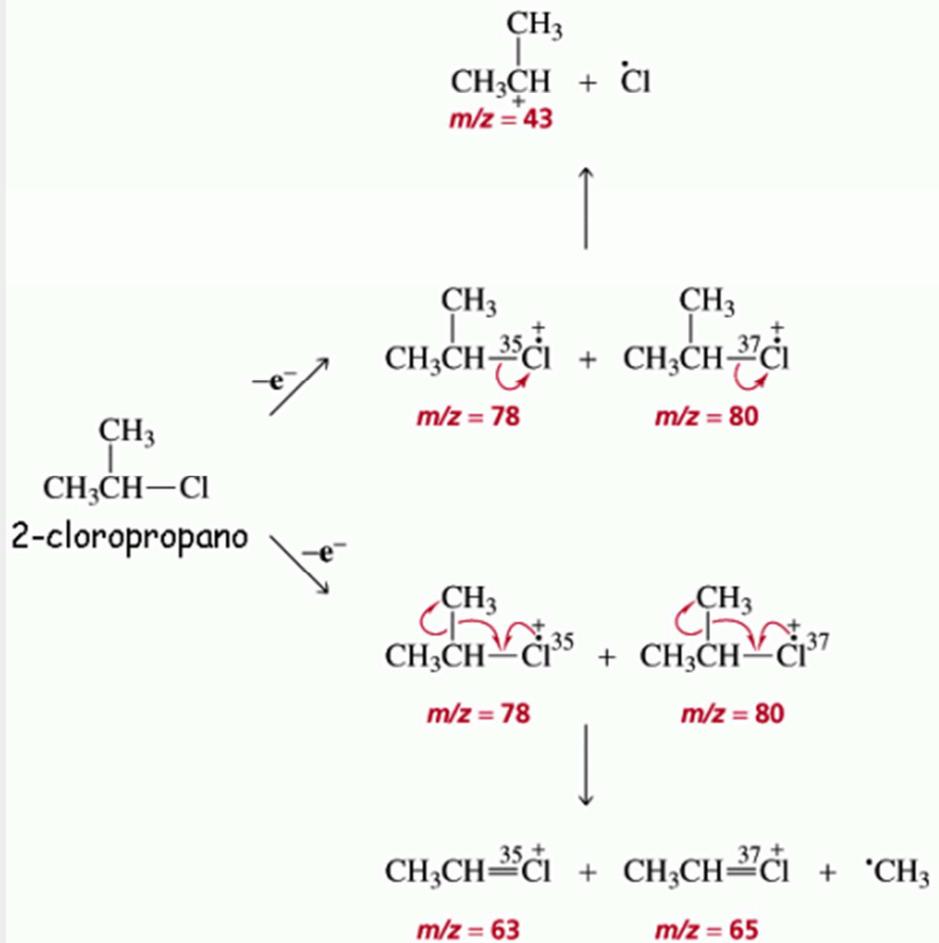
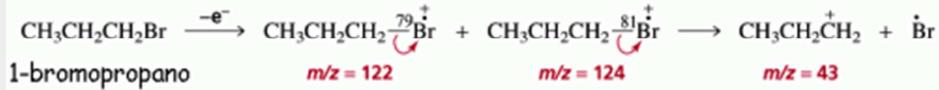
Un caso especial lo constituye el caso de los cicloalquenos pues poseen dos enlaces en posición alílica, sufriendo la fragmentación simultánea de ambos enlaces, es lo que se conoce como reacción de retro Diels-Alder.

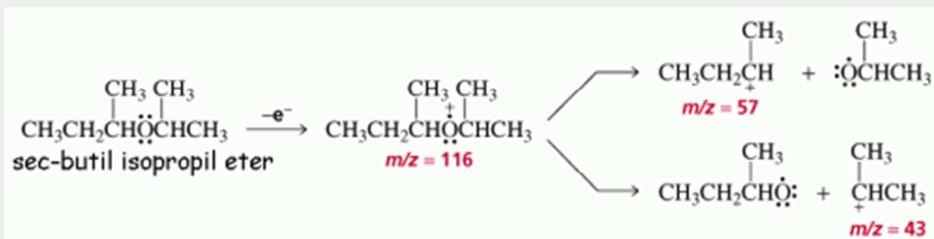
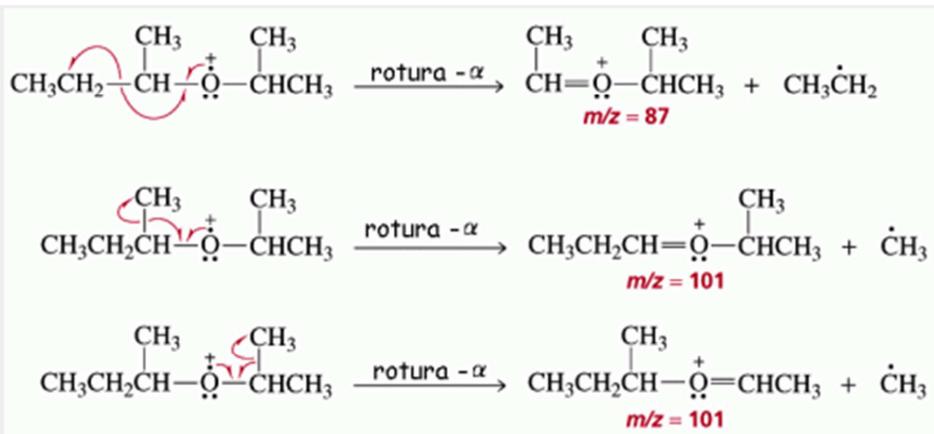


**3ª REGLA:** "Los heteroátomos, como donadores de electrones,

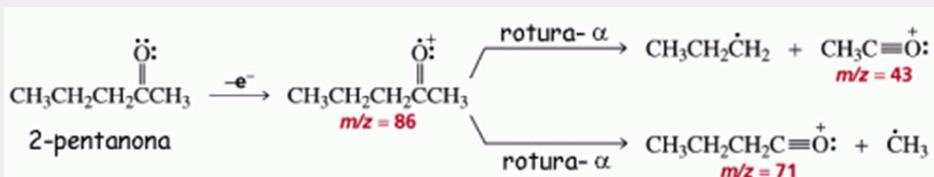
**favorecen la fragmentación de los enlaces del átomo de Carbono que soporta al heteroátomo".** Debemos considerar dos casos:

Que el heteroátomo esté unido al carbono mediante un enlace simple o que lo esté mediante un enlace doble. En el primer caso se podrían romper bien el enlace C-X bien el enlace C-C-X, quedando la carga sobre el fragmento que la estabilice mejor. Si el enlace que se escinde es el del carbono con el heteroátomo la carga queda preferentemente sobre el átomo de carbono.

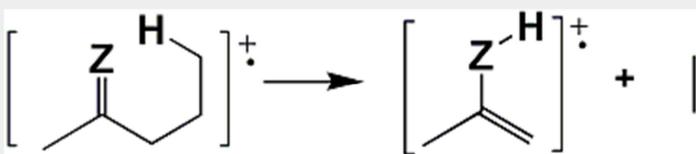




Si se trata de un grupo carbonilo (C=O), el ión más estable suele ser el ión acilo (RCO+).



**4º REGLA:** "Los dobles enlaces y los heteroátomos favorecen, como aceptores de Hidrógeno, la transposición de un hidrógeno a través de un estado cíclico de transición de seis miembros". Se conoce como Transposición específica de Hidrógeno o Transposición de McLafferty".



Como características de dicha transposición destacan: Suele ponerse en evidencia por la formación de iones de masa par a partir de iones moleculares pares y para que se produzca debe existir un átomo de Hidrógeno en posición y respecto al doble enlace aceptor de Hidrógeno.

