

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

(197)

**RELACION ENTRE ELECTRONEGATIVIDAD
Y DESPLAZAMIENTO QUIMICO DE RESO-
NANCIA MAGNETICA NUCLEAR (RMN)**

MARIO CRUZ SORIANO

INGENIERO QUIMICO

M-19095

1980



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 (Méjico).

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.

PRESIDENTE. Profra. MARTHA RODRIGUEZ PEREZ

V O C A L. Profra. DIANA CRUZ VALVERDE

SECRETARIO. Prof. HUGO TORRENS MIQUEL

1er. SUPLENTE. Profra. AMELIA GARCIA RODRIGUEZ

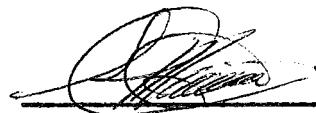
2o. SUPLENTE. Prof. JOSE ANTONIO CHAMIZO GUERRERO

Sitio donde se desarrolló el tema:

BIBLIOTECA DEL INSTITUTO DE QUIMICA DE LA UNAM,
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSTGRADO DE LA FACULTAD DE
QUIMICA Y BIBLIOTECA DE LA FACULTAD DE QUIMICA.

Sustentante:

MARIO CRUZ SORIANO



Asesor del tema:

DR. HUGO TORRENS MIQUEL



CONTENIDO

INTRODUCCION

CAPITULO I GENERALIDADES

Fundamentos de RMN

Electronegatividad

Relación Desplazamiento Químico -

Electronrgatividad

CAPITULO II MANEJO DE DATOS

Manejo de Datos

Análisis y Discusión de Resultados

Información Relativa a CH_3YR , donde:

Y= Se,S

Información Relativa a CF_3SR

CONCLUSIONES

BIBLIOGRAFIA

APENDICE A

APENDICE B

INTRODUCCION

Desde 1939, cuando Pauling sugirió por primera vez el concepto de electronegatividad y propuso la escala - cuantitativa que lleva su nombre, el significado y alcances de la electronegatividad como propiedad química, han sido permanentemente discutidos y enjuiciados. A pesar de ello, electronegatividad forma parte del vocabulario cotidiano de las personas relacionadas de un modo u otro con la química.

La electronegatividad, es uno de los conceptos más útiles e importantes dentro de la química contemporánea siendo simultáneamente, una de las propiedades de las que se tiene un conocimiento fundamental relativamente pobre.

Esta situación, ha conducido al desarrollo de un gran número de trabajos de investigación, dirigidos en términos generales, a extender la cuantificación empírica de la electronegatividad a especies químicas no elementales, o por otro lado, a indagar los fenómenos fundamentales, que globalmente originan el efecto conocido como electronegatividad. Este trabajo, representa un esfuerzo dentro de la primera tendencia mencionada y propone un orden para la electronegatividad de un conjunto dado de especies químicas; el objetivo del trabajo, es aportar con el orden empírico de electronegatividades mencionado, un elemento de decisión mas, al trabajo de síntesis química.

El origen concreto de este proyecto, es el interés que existe en la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la UNAM y en muchos otros centros de investigación, por la química de las especies - R-S-R' y R-Se-R', donde R y R', son grupos orgánicos - con un número variable de átomos de flúor. En un gran número de trabajos relacionados con esta área, ha sido deseable conocer la diferencia relativa de electronegatividad entre distintos grupos, para concluir por ejemplo, sobre su potencialidad como donadores y aceptores; sin embargo, no existe en la literatura ningún artículo concerniente a este punto, y se juzgó pertinente iniciar el trabajo necesario para obtener la información deseada.

Prácticamente, como un resultado de su definición, se acepta que las características de un enlace entre dos especies químicas, se modifica sistemáticamente, si una de las especies es sustituida por otra, siendo ampliamente aceptado que tales modificaciones pueden relacionarse con la electronegatividad. Partiendo de esta base, es posible relacionar información espectroscópica dependiente de las características del enlace, con la electronegatividad de las especies enlazadas.

Resonancia Magnética Nuclear, ha sido usada antes para estudiar electronegatividad, y se escogió como la fuente de parámetros para este trabajo, en virtud de que existe una relativa abundante información relacionada con los grupos estudiados.

Deliberadamente, hemos limitado este trabajo a la

información publicada en la literatura científica. Este procedimiento, obedece primero a la enorme diversidad de compuestos que debían prepararse, si se hubiese decidido determinar experimentalmente cada parámetro requerido, y por otro lado, a la imposibilidad de obtener en la División de Estudios de Posgrado, espectros de RMN de ^{19}F .

Finalmente, nos parece adecuado comentar, algunos aspectos relativos a la utilidad de este trabajo. En primer lugar, el orden relativo de electronegatividad de los grupos estudiados, es de importancia para los estudios que involucran estas especies, porque apunta un dato adicional en el análisis de resultados experimentales.

Marginalmente, pero de enorme interés, es la lista de productos de los cuales no se encontró ningún reporte en la literatura. En cierto modo sorprendente, que más de la mitad de los compuestos indicados en este trabajo, no hayan sido reportados durante el período que comprende el año de 1962, hasta la primera mitad del año de 1978, y que constituyen por lo tanto, prospectos adecuados para proyectos de síntesis.

Es importante señalar, que la investigación bibliográfica, se realizó en base al material existente en la UNAM.

CAPITULO I

GENERALIDADES

I.1 FUNDAMENTOS DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR

Algunos núcleos atómicos, además de poseer masa y - carga, poseen spin o momento angular. La carga del nú - cleo en rotación, genera un campo magnético y por lo tan - to el momento angular tiene asociado un momento magnéti - co.¹¹ .

Si colocamos en un campo magnético H_0 , un cierto nú - mero de núcleos, éstos estarán sujetos a una situación - en la que no solo interactúan con H_0 , sino además, in - teractúan con cada uno de los campos magnéticos del -- resto de los núcleos sujetos a la influencia del campo - magnético, y como resultado, los núcleos se sujetan al - llamado movimiento precesional, mostrado en la fig. 1.

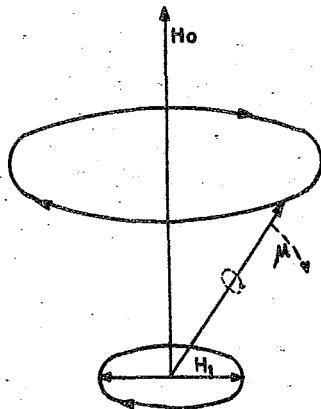


FIGURA No 1 Movimiento precesional del núcleo

Es posible invertir la dirección de este alineamien - to, aplicando un campo magnético más débil H_1 , que sea perpendicularly a H_0 y que oscile a una frecuencia constan - te ω . Experimentalmente, tal condición, es extremadamen

te complicada, pero el campo magnético puede ser suplido por la componente magnética de una radiación electromagnética. Cuando la frecuencia de esta radiación es igual a ν_0 , el núcleo absorbe energía y esta absorción puede registrarse y amplificarse en un osciloscopio y, desde luego almacenarse en cualquier forma.

La mecánica cuántica, predice $(2I+1)$ posibles orientaciones y niveles de energía correspondientes, para un núcleo magnético sometido a un campo externo. En este expresión, I es el número cuántico de spin, algunas veces llamado simplemente "spin nuclear", su valor depende de las características masa-carga de los átomos, y la relación entre estos parámetros se rige por las siguientes reglas empíricas:²

- a) Un núcleo con número de masa non, independiente mente de su número atómico, tendrá un spin nuclear, cuyo valor es un número non dividido entre dos.

$$I = \frac{\text{non}}{2}$$

Ejemplos: ${}_{7}^{15}\text{N}$ $I = \frac{1}{2}$

${}_{6}^{13}\text{C}$ $I = \frac{1}{2}$

- b) A un núcleo con masa y carga par, no se le asigna ningún momento magnético y por consiguiente no presenta spin nuclear.

Ejemplos: ${}_{6}^{12}\text{C}$ $I = 0$
 ${}_{8}^{16}\text{O}$ $I = 0$

- c) Núcleos con número de masa par y número atómico non, tienen valores de spin enteros.

Ejemplos:

$^1H^2$	$I = 1$
$^5B^{10}$	$I = 3$
$^7N^{14}$	$I = 1$

Los núcleos más importantes en términos de la información brindada a través de RMN, son aquellos cuyo $I = \frac{1}{2}$; para estos núcleos existen dos estados posibles de energía, correspondientes al alineamiento paralelo o antiparalelo respecto al campo. En este caso, la influencia de energía entre ambos niveles está dada por:

$$\Delta E = \hbar \nu_0 = \mu \frac{H_0}{I} \quad 1$$

donde:

$$\nu_0 = \text{frecuencia del campo de la r.f. (radio frecuencia)}$$

Comúnmente, los campos magnéticos más usados, oscilan entre 10 y 15 kilogauss, lo que permite usar radio-frecuencias.

Las poblaciones de los distintos niveles de energía siguen la distribución de Boltzman², dada por:

$$\frac{N_{1/2}}{N_{-1/2}} = e^{-\frac{2\mu H_0}{kT}} \quad 2$$

$N_{1/2}$ k = constante de Boltzman

T = temperatura absoluta

Por ejemplo, en el caso concreto del núcleo del átomo de hidrógeno o protón, aplicando la ecuación de Boltzman para las dos orientaciones posibles y resolverla a 9400 gauss a temperatura ambiente, tenemos:

$$\frac{N_{+1/2}}{N_{-1/2}} = e^{-\frac{2\mu H_0}{kT}} = 1.000006$$

La diferencia de 1-1.0000066, o sea el exceso de núcleos en una orientación, es lo que registra el espectómetro de RMN, y el equilibrio entre las dos formas de orientación, es requisito indispensable para observar el fenómeno.

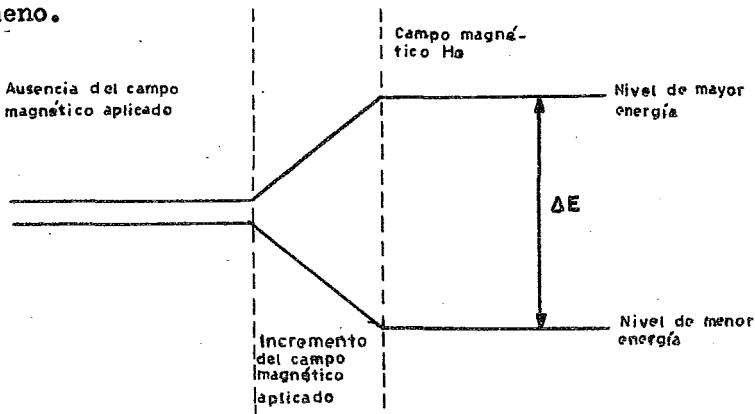


FIGURA No 2 Comportamiento de una población de núcleos al aplicarles un campo magnético

Cuando se estimulan transiciones entre niveles de distinta energía, las probabilidades de transición, son proporcionales a las poblaciones de cada nivel, de manera que la probabilidad de una transición hacia el nivel de energía superior, es ligeramente mayor que la probabilidad de transición hacia el nivel de energía inferior. Dada la extremadamente pequeña diferencia entre las poblaciones de los distintos niveles, la potencia utilizada en experimentos de RMN es proporcionalmente baja, de manera que solo se promueve la transición para una frac-

ción de los núcleos en el nivel de menor energía. En algunos experimentos de RMN, se usa una velocidad de barri do relativamente lenta, de manera que mientras tiene lu gar la excitación, las poblaciones de los niveles de e nergía pueden igualarse. Si esto sucede, las probabilida des de absorción y emisión de energía son iguales ,y no se observa ninguna señal de resonancia. En este caso, se dice que la muestra está saturada.³

De la ecuación 1 , vemos que la frecuencia ν_0 es - proporcional a H_0 y a μ así cuando:

$H_0 = 14100$ gauss	$\nu_0 = 60$ megaciclos/s
$H_0 = 23400$ gauss	$\nu_0 = 100$ megaciclos/s
$H_0 = 47000$ gauss	$\nu_0 = 200$ megaciclos/s

De lo anterior, se podría suponer que a determinada radiofrecuencia ν_0 , todos los núcleos de una especie da da resonarían en el mismo valor de H_0 . Esto no sucede ex perimentalmente, debido a que la frecuencia de resonan-cia es función del enlace químico y de la posición del protón en la molécula, y por lo tanto para cada tipo e quivalente de hidrógeno, la resonancia se observa a dife rentes valores de H_0 . El rango total de las variaciones de ν_0 para protones en compuestos orgánicos, es del orden de 600 Hz en un campo de 14100 gauss.¹

El espectro de un compuesto determinado, muestra en general una sucesión de picos. La intensidad de estos, - es proporcional al número de protones que dá lugar a ca da señal.

Un ejemplo para ilustrar lo anterior, es el espec-



palo alto, California

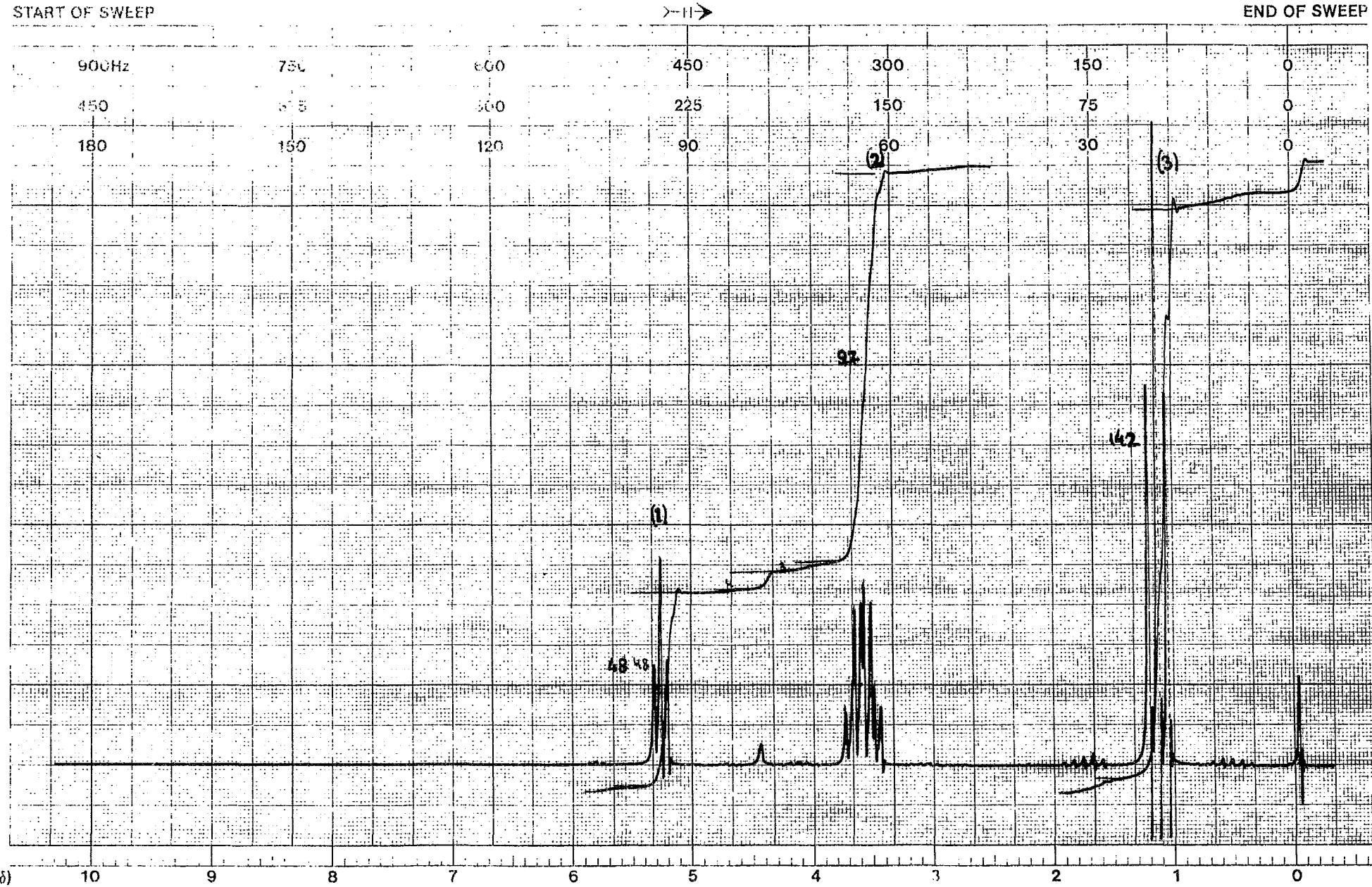


FIGURA No 3 Espectro de ETANOL

LOCK POS. . ppm SPECTRUM AMPL. 4.8 SWEEP TIME 5 min NUCLEUS ^1H SAMPLE: # 4 OPERATOR Alejandra
 LOCK POWER . mG FILTER 0.05 sec SWEEP WIDTH 10 ppm ZERO REF. TMS TMS Rodolfo H.
 DECOUPLE POS. . ppm RF POWER 0.05 mG END OF SWEEP 0 ppm SAMPLE TEMP. 20 °C SOLVENT: water DATE 14- NOV-79
 DECOUPLING POWER . mG SPECTRUM NO. 1674



tro de etanol mostrado en la fig. 3.

Bajo condiciones de alta resolución, los espectros aparecen generalmente como una sucesión de señales, cada una de las cuales se presenta como un grupo de absorciones. Este fenómeno se debe a lo que se conoce como acoplamiento spin-spin. La teoría de este acoplamiento, rebaza los límites y propósitos de este trabajo y por lo tanto, solo se citan a continuación las reglas necesarias para predecir la multiplicidad esperada en espectros de primer orden.²

- a) Los grupos de un grupo equivalente, no interactúan entre sí, y consecuentemente dan una señal simple. (Los tres hidrógenos de un metilo no interactúan entre sí.)
- b) La multiplicidad de una banda de grupos equivalentes, está determinada por los núcleos cercanos de spin equivalente, que causan $(2nI+1)$, en donde I es el spin nuclear y n el número de núcleos equivalentes. (Un metilo dará, por interacción con los dos protones de un metileno: $2 \times 2 \times (1/2) + 1 = 3$ señales.)
- c) Si hay más de dos grupos no equivalentes interactuando, la multiplicidad de uno de ellos, será $(2nI+1)(2n'I+1)\dots$ en donde n, n',... representan el número de núcleos de spin equivalente que interactúan.

Para el caso particular del protón, la intensidad relativa de los picos de una señal múltiple, está dada por los coeficientes del desarrollo del binomio de New-

ton:²

$$(a+b)^n = a^n + na^{n-1}b + \dots + b^n$$

3

en donde n representa en número de picos de una señal - múltiple.

Por lo tanto, la intensidad relativa de las señales debidas al CH₃, será 1:2:1. El grupo metileno, produce cuatro señales por interacción con los grupos metilo, cuyas intensidades serán 1:3:3:1.

La RMN, en contraste con la espectroscopía óptica, - no tiene una unidad natural de escala, en su lugar se elige convencionalmente una referencia a la que se da el valor cero.

La posición de la frecuencia de resonancia de un protón, con respecto a una línea escogida arbitrariamente, - es conocida como DESPLAZAMIENTO QUÍMICO y este mide el grado de protección electrónica del núcleo.¹

El desplazamiento químico, se expresa en ppm (δ) - (partes por millón), gauss o Hertz. El uso de una unidad adimensional, tiene la ventaja que los desplazamientos químicos, son independientes del valor de H₀. Universalmente, se ha convenido que la sustancia de referencia para ¹H, sea el tetrametilsilano, a la resonancia de este compuesto, se le ha asignado un valor de 0.0 δ . En algunos trabajos científicos, se usa la escala τ , en la cual, a la resonancia producida por el tetrametilsilano, se le asignaba el valor de 10.0 así; $\delta = 10 - \tau$

Algunos grupos comunes, producen efectos de protección especial, porque permiten la circulación de electrones solo en ciertas direcciones dentro de la molécula. -

Experimentalmente, se ha observado que el desplazamiento químico varía con la concentración, con la temperatura y con el grado de pureza de la muestra. Como un ejemplo de tales efectos, la figura 4, muestra la variación de δ con respecto a la concentración de la muestra para varios derivados metilados.⁴ En este trabajo, cuando sea necesario, se mencionará el efecto de esta variación.

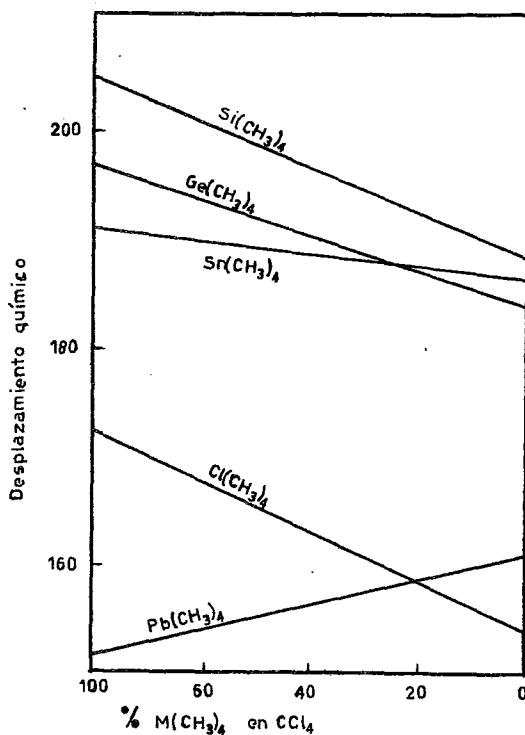


FIGURA No 4 Variación de δ con respecto a la concentración⁴

I.2 ELECTRONEGATIVIDAD

La idea de electronegatividad, fue desarrollada initialmente por Pauling, proponiendo que esta es: "El poder de un átomo en una molécula para atraer electrones - hacia él". Basa su estudio para calcular la electronegatividad, en la diferencia de energías de enlace de moléculas diatómicas, esto es en datos termoquímicos. En forma resumida, los pasos dados por Pauling para calcular la electronegatividad se dan a continuación:

- 1.- Una estimación de la energía de resonancia iónica, la cual se obtiene restando el promedio de la energía (media aritmética) del enlace no polar para los átomos A y B, de la energía ~~real~~, que es la energía de enlace obtenida experimentalmente.

$$\Delta = E_{A-B} - \frac{1}{2} (E_{A-A} + E_{B-B})$$

4

El término $\frac{1}{2} (E_{A-A} + E_{B-B})$ es la energía del enlace covalente puro en la molécula AB.

Δ' = Energía de resonancia iónica.

- 2.- La energía no polar, es el resultado de la suposición de la formación de un enlace puramente covalente entre A y B.
- 3.- Pauling, sugirió primero que la media aritmética de las energías de enlace AA y BB, daría un cálculo adecuado de esta cantidad, sin embargo, a causa de dificultades de este método, sugiere una media geométrica como un método --

mas confiable.

$$\Delta' = E_{A-B} - (E_{A-A} \times E_{B-B})^{1/2}$$

5

En la tabla 1 , se presentan valores de energía de resonancia, calculadas por los métodos de media aritmética y media geométrica propuestos por Pauling.

	H	C	S	Cl	F	
H	0	22.6	35.1	92.0	272	
C	25.1	0	-13.0	34.3	235	
S	51.5	-7.5	0	22.6	94.1	
Cl	106	39.3	22.6	0	51.5	
F	306	254	97.5	56.5	0	

Método de la media aritmética

	H	C	S	Cl	F	
H	0	22.6	35.1	92.0	272	
C	25.1	0	-13.0	34.3	235	
S	51.5	-7.5	0	22.6	94.1	
Cl	106	39.3	22.6	0	51.5	
F	306	254	97.5	56.5	0	

Método de la media geométrica

$$\Delta_{AB} = \frac{k}{J/mol}$$

TABLA No1 ENERGIAS de resonancia iónica de algunos enlaces comunes⁵

De la tabla 1, se observa que las moléculas que tienen una gran energía de resonancia iónica, presentan una gran diferencia de electronegatividades, como por ejemplo el HF. En función a lo antes mencionado, las electronegatividades de las moléculas de la tabla 1, siguen la misma relación con respecto a la energía de resonancia iónica.

Para calcular las electronegatividades, en función de (Δ), Pauling propone las siguientes ecuaciones:

$$1.- \Delta X = \frac{\Delta_{AB}(k_j)}{96.49}$$

6

para cuando (Δ) se obtiene por el método de la media aritmética

96.49 es el factor de conversión a e.v.

$$2.- \Delta X = \frac{\Delta'_{AB}(k_j)}{125}$$

7

125 = factor de conversión propuesto arbitrariamente por Pauling.

La tabla 2, muestra la diferencia de electronegatividades obtenidas por Pauling a partir de las energías de resonancia iónica.

	H	C	S	Cl	F
H	0	0.48	0.60	0.98	1.68
C	0.44	0	0	0.60	1.56
S	0.64	0	0	0.48	0.99
Cl	0.92	0.56	0.42	0	0.73
F	1.56	1.43	0.88	0.67	0

Método de la media geométrica

TABLA No 2 Diferencia de Δ a partir de energías de resonancia iónica⁵

Utilizando los datos de la tabla 2, a continuación se calcula (ΔX) para algunos elementos:

$$X_{HC} + X_{CCl} = 0.44 + 0.56 = 1.00 \quad X_{HCl} = 0.92$$

$$X_{CCl} + X_{ClF} = 0.56 + 0.67 = 1.23 \quad X_{CF} = 1.43$$

$$X_{HCl} + X_{ClF} = 0.92 + 0.67 = 1.59 \quad X_{HF} = 1.56$$

Los cálculos anteriores se han aplicado a moléculas cuya diferencia de electronegatividad no es muy grande; en este caso, los valores son aditivos y sugieren una escala linear de electronegatividad, en donde: "La diferencia de electronegatividades de dos elementos, es igual a la suma de sus elementos a partir de un tercer elemento".

Analicemos un segundo caso:

$$X_{HC} + X_{FCl} = 0.44 + 0.67 = 1.11 \quad X_{HF} = 1.56$$

La diferencia de electronegatividad entre H y F, es bastante grande y, el resultado de la adición de electronegatividad de HC y FCl, para obtener la electronegatividad de HF, se aleja bastante (0.45) con respecto al presentado en la tabla 2. Esto hizo suponer a Pauling, que los valores de electronegatividad obtenidos por este método no son aditivos, sugiriendo la siguiente fórmula:

$$X_{A-B} = 0.208 \sqrt{\Delta'}$$

8

donde 0.208 es el factor de conversión -- de Kcal a e.v.

La enorme utilidad de la electronegatividad, ha promovido un constante interés por obtener no solo mejores valores, sino también por buscar los fundamentos que ori-

ginan esta propiedad. En la actualidad se tienen nuevas escalas y nuevos elementos para definir electronegatividad; de entre los trabajos más importantes, los descritos a continuación han contribuido en forma relevante al desarrollo de este concepto.

a).- Método de Mulliken

Mulliken, establece que la tendencia de un átomo a compartir electrones, es proporcional al promedio de la energía de ionización y afinidad electrónica del átomo.

Si tenemos:⁶



$$\Delta E_{A^+ B^-} = E_{IA} + E_{EB}$$

9

Donde:

E_{IA} = potencial de ionización de A

E_{EB} = afinidad electrónica de B

Para el caso de:



tenemos:

$$\Delta E_{A^+ B^+} = E_{IB} + E_{EA}$$

10

Para la forma de un enlace covalente puro, las dos estructuras ($A^{+1} B^{-1}$) y ($A^{-1} B^{+1}$) son equivalentes.

$$E_{IA} + E_{EB} = E_{IB} + E_{EA}$$

11

$$(E_{IA} - E_{EA}) - (E_{IB} - E_{EB}) = 0$$

12

La diferencia de atracción de los electrones hacia un átomo, se puede escribir como: $(E_I - E_E)$, así

Mulliken define la electronegatividad de un átomo como:

$$X_A = \frac{E_I - E_E}{5.6} \quad 13$$

donde 5.6, es un factor de conversión, que aproxima la escala de Mulliken con la de Pauling.

b).- Método de Allred-Rochow⁷

Definen electronegatividad, como la fuerza electrostática ejercida por el núcleo y los electrones de valencia. Usan la carga nuclear efectiva obtenida por las reglas de Slater y deducen la fórmula siguiente:

$$X_{A-R} = \left(\frac{0.359 Z^*}{r^2} \right) + 0.744 \quad 14$$

donde: Z^* = carga nuclear efectiva

r = radio covalente \AA

c).- Método de Gordy

Definió la electronegatividad de una manera similar a Allred-Rochow, excepto que el propuso $\frac{1}{r}$, en lugar de $\frac{1}{r^2}$.

$$X_{A-R} = \left(\frac{0.359 Z^*}{r} \right) + 0.744 \quad 15$$

d).- Método de Sanderson⁷

Basa su definición en la densidad electrónica relativa. Este método no fué aceptado ampliamente, aunque Sanderson lo aplicó con buen éxito a una vasta variedad de problemas y, fué el primero en ilus-

trar las interesantes propiedades de electronegatividad de los elementos de post-transición.

e).- Método de Mulliken-Jaffé⁷

Este método, se basa en la hibridación, energía de ionización y afinidad electrónica. El cálculo de la electronegatividad para varias hibridaciones, implica el cálculo de la energía de ionización y afinidad electrónica del estado de valencia.

Para demostrar que la electronegatividad de un átomo, aumenta con el carácter "s", Jaffé proporciona datos de cálculos de electronegatividad, como una función no solamente de la hibridación, sino también de la carga. De estos datos, se ha obtenido una ecuación cuadrática:

$$E = \alpha q + \beta q^2 \quad 16$$

donde:

E= energía total del átomo

q= carga iónica

Escribiendo la electronegatividad como una función de la carga, tenemos:

$$X = \frac{dE}{dq} = \alpha + 2\beta q \quad 17$$

Si la ecuación 17, la escribimos en función de la carga parcial δ en lugar de la carga iónica y, convenimos que:

$$a = \alpha$$

$$b = 2\beta$$

tenemos:

$$X = \frac{dE}{d\delta} = a + b\delta$$

18

De la ecuación se observa que la electronegatividad, es una función linear de la carga parcial de un átomo, en esta ecuación, tenemos que:
a = electronegatividad de un átomo neutral, puede ser calculada por el método de Pauling, Mulliken o Allred-Rochow.

b = coeficiente de carga, mide la velocidad de cambio de electronegatividad con carga.

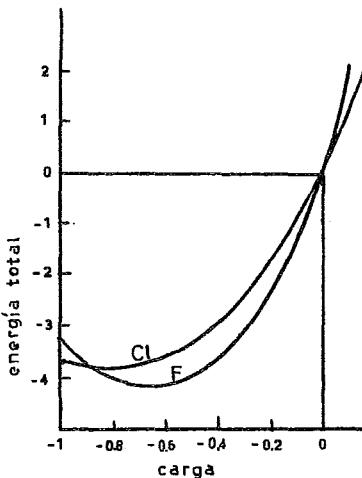


FIGURA No 5: Curvas de afinidad electrónica
- Energía de ionización para
F y Cl

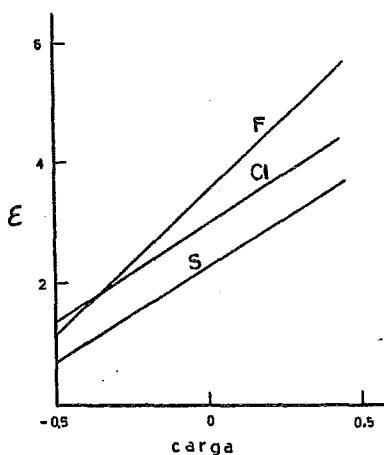


FIGURA No 6: E del S, Cl y F
como una función de la
carga

TABLA No 3: Electronegatividades de los elementos

No. atómico	Elemento	PAULING ⁵	SANDERSON ⁷	ALLRED-ROCHOW ⁷	MULLIKEN-JAFFE ⁷	
					orbital o hibridación	ϵ
1.	H	2.2	2.31	2.20	s	2.21
2.	He			3.2	s	3.0
3.	Li	1.0	0.86	0.97	s	0.84
4.	Be	1.5	1.61	1.47	sp	1.40
5.	B	2.0	1.88	2.01	sp ³	1.81
					sp ²	1.93
6.	C	2.5	2.47	2.50	p	1.75
					sp ³	2.48
					sp ²	2.75
					sp	3.29
7.	N	3.0	2.93	3.07	p	2.28
					23% s	3.56
					sp ³	3.68
					sp ²	4.13
					sp	5.07
8.	O	3.5	3.46	3.50	p	3.04
					20% s	4.63
					sp ³	4.93
					sp ²	5.54
9.	F	4.0	3.92	4.10	p	3.90
10.	Ne		4.38	5.1		
11.	Na	0.9	0.85	1.01	s	0.74
12.	Mg	1.2	1.42	1.23	sp	1.17
13.	Al	1.5	1.54	1.47	sp ²	1.64
14.	Si	1.8	1.74	1.74	sp ³	2.25

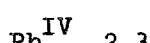
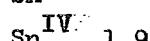
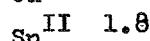
15.	P	2.1	2.16	2.06	p	1.84
					sp ³	2.79
16.	S	2.5	2.66	2.44	p	2.28
					sp ³	3.21
17.	Cl	3.0	3.28	2.83	p	2.95
18.	Ar		3.92	3.3		
19.	K	0.8	0.74	0.91	s	0.77
20.	Ca	1.0	1.06	1.04	sp	0.99
21.	Sc	1.3	1.09	1.20		
22.	Ti	1.5	1.13	1.32		
23.	V	1.6	1.24	1.45		
24.	Cr	1.6	1.35	1.56		
25.	Mn	1.5	1.44	1.60		
26.	Fe	1.8	1.47	1.64		
27.	Co	1.8	1.70			
28.	Ni	1.8	1.75			
29.	Cu	1.9	1.14	1.75	s	1.36
30.	Zn	1.6	1.86	1.66	sp	1.49
31.	Ga	1.6	2.10	1.82	sp ²	1.82
32.	Ge	1.8	2.31	2.02	sp ³	2.50
33.	As	2.0	2.53	2.20	sp	1.59
34.	Se	2.4	2.76	2.48	p	2.18
					sp ³	3.07
35.	Br	2.8	2.96	2.74	p	2.62
36.	Kr		3.17	3.1		
37.	Rb	0.8	0.70	0.89	s	0.50
38.	Sr	1.0	0.96	0.99	sp	0.85
39.	Y	1.2	0.98	1.11		

40.	Zr	1.4	1.00	1.22		
41.	Nb	1.6	1.12	1.23		
42.	Mo	1.8	1.24	1.30		
43.	Tc	1.9	1.33	1.36		
44.	Ru	2.2	1.40	1.42		
45.	Rh	2.2	1.47	1.45		
46.	Pd	2.2	1.57	1.35		
47.	Ag	1.9	1.72	1.42		
48.	Cd	1.7	1.73	1.46		
49.	In	1.7	1.88	1.49	sp ²	1.57
50.	Sn	1.8	1.58		30% s	2.67
51.	Sb	1.9	2.19	1.82	p	1.46
52.	Te	2.1	2.34	2.01	sp ³	2.64
53.	I	2.5	2.50	2.21	p	2.08
54.	Xe		2.63	2.4	sp ³	3.04
55.	Cs	0.7	0.69	0.86	p	2.52
56.	Ba	0.9	0.93	0.97		
57.	La	1.1	0.92	1.08		
58.	Ce		0.92	1.08		
59.	Fr		0.92	1.07		
60.	Nd		0.93	1.07		
61.	Pm		0.94	1.07		
62.	Sm		0.94	1.07		
63.	Eu		0.94	1.01		
64.	Gd		0.94	1.11		
65.	Tb		0.94	1.10		

66.	Dy		0.94	1.10	
67.	Ho		0.96	1.10	
68.	Er		0.96	1.11	
69.	Tm		0.96	1.11	
70.	Yb		0.96	1.06	
71.	Lu	1.2	0.96	1.14	
72.	Hf	1.3	0.98	1.23	
73.	Ta	1.5	1.04	1.33	
74.	W	1.7	1.13	1.40	
75.	Re	1.9	1.19	1.46	
76.	Os	2.2	1.26	1.52	
77.	Ir	2.2	1.33	1.55	
78.	Pt	2.2	1.36	1.44	
79.	Au	2.4	1.72	1.42	
80.	Hg	1.9	1.92	1.44	
81.	Tl	1.8	1.36	1.44	
82.	Pb	1.87	1.61		
83.	Bi	1.9	2.06	1.67	
84.	Po	1.9		1.76	
85.	At			1.90	
86.	Rn				
87.	Fr	0.7		0.86	
88.	Ra	0.9		0.97	
89.	Ac	1.1		1.00	
90.	Th	1.3		1.11	
91.	Pa	1.5		1.14	
92.	U	1.7		1.22	
93.	Np	1.3		1.22	

94.	Pu			1.22	
95.	Am			1.2	
96.	Cm			1.2	
97.	Bk			1.2	
98.	Cf			1.2	
99.	Es			1.2	
100.	Fm			1.2	
101.	Md			1.2	
102.	No	1.3		1.2	

En algunos elementos, se observa una variación de la electronegatividad en función al número de oxidación Ejemplo de lo anteriormente mencionado son:



I.3 RELACION DESPLAZAMIENTO QUIMICO-ELECTRONEGATIVIDAD

La densidad electrónica y la forma de como afecta al núcleo, es función del aumento o disminución de la -electronegatividad de grupos próximos al protón considerado.

Si la electronegatividad de los grupos vecinos es grande, la protección de los electrones al núcleo del átomo en cuestión, es inversa a la electronegatividad, lo que origina que para que en dicho núcleo se observe la resonancia, se necesita un campo magnético H_0 de poca intensidad. Lo contrario sucede cuando la electronegatividad de los grupos vecinos es de un valor pequeño.

De lo anterior, se deduce que la intensidad de H_0 , depende de la densidad electrónica del átomo y de la electronegatividad del mismo; además, la señal de resonancia es función de la intensidad de H_0 .

Se mencionó en la sección I.1, que el desplazamiento químico depende de las características del núcleo, - de su posición en la molécula y de la naturaleza de los enlaces en que participa. Para entender la relación existente entre electronegatividad y desplazamiento químico, es necesario describir la relación común de ambas propiedades con la densidad electrónica en rededor del núcleo.

En términos generales, se puede aceptar que el incremento en la electronegatividad de un átomo en una molécula, se traduce en un incremento de su propia densidad electrónica, a expensas de la densidad electrónica

de los núcleos unidos a él. Las teorías más recientes e sobre electronegatividad, tienden a considerar cada vez más los parámetros relacionados con hibridación y orbitales moleculares para explicar este fenómeno.

Por otro lado, el desplazamiento químico obtenido experimentalmente en RMN, está directamente relacionado con la densidad electrónica alrededor del núcleo; de hecho, δ es una medida experimental de esa densidad. Esta relación puede explicarse de la siguiente forma: La densidad electrónica alrededor de un núcleo cualquiera, reacciona a un campo magnético externo, oponiendo a este un segundo campo magnético, cuya magnitud es proporcional al aplicado. Debido a este campo magnético resultante, el núcleo no siente el campo aplicado, sino la resta de este y el generado por los electrones a su alrededor, de manera que el campo real que afecta al núcleo será:

$$H_{\text{real}} = H_0 (1 - \sigma)$$

19

donde $H_0\sigma$, es el campo generado por los electrones y, el cual se conoce como la constante de apantallamiento, la cual depende de la densidad electrónica, si la electronegatividad de los grupos vecinos es alta, la densidad electrónica y con ella σ disminuyen y por lo tanto H_{real} y el desplazamiento químico varían correspondientemente.

En conclusión, es posible relacionar en forma directa el desplazamiento químico encontrado por experimentos de RMN, con la electronegatividad del grupo estudiado.

Un ejemplo de la relación de δ_c vs ϵ descrita anteriormente, se dá en la figura 7, en la que se relacionan los datos de desplazamiento químico de C-13 de algunos trifluorometanos,⁸ con los valores de las electronegatividades de los halógenos correspondientes.

trifluorometanos	δ_c	halógenos	ϵ
CF ₃ F	119.9	F	4.0
CF ₃ Cl	125.5	Cl	3.0
CF ₃ Br	112.7	Br	2.8
CF ₃ I	78.2	I	2.5

TABLA No 4 Desplazamiento químico de algunos trifluoro metanos

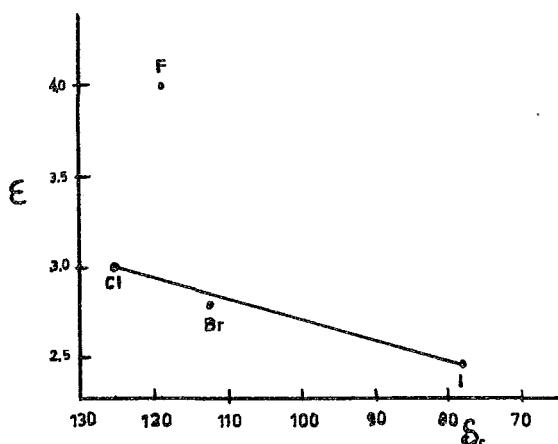


FIGURA No 7 Relación entre δ_c y ϵ

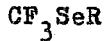
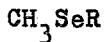
CAPITULO II

MANEJO DE DATOS

II.1 MANEJO DE DATOS

Como se mencionó en la parte introductora, el interés de este proyecto, es la determinación de una secuencia de electronegatividades para algunas especies de las series representadas por R-S-R' y R-Se-R', donde R y R' son diversos grupos orgánicos.

En forma arbitraria, se decidió que los grupos cuya señal de RMN serían utilizados para este trabajo, -- fuesen el grupo metilo y el grupo trifluoruro de metilo. De esta manera, se obtuvieron cuatro series de compuestos:



Es importante hacer notar, que dado que el parámetro estudiado es $\delta^1\text{H}$ para CH_3 y $\delta^{19}\text{F}$ para CF_3 , estos valores deben reflejar la electronegatividad del resto de la molécula, es decir, de los grupos SR o SeR y no solamente del grupo R. Por esta razón, se decidió estudiar los valores obtenidos para los compuestos elegidos en relación a los valores reportados para CH_3X y CF_3X , donde X representa F, Cl, Br o I. En el texto a continuación, se indica cuando otro tipo de relación se intentó.

Una vez decididos los grupos R de mayor interés, - se obtuvo una lista de 220 compuestos sobre los cuales

se centró la investigación bibliográfica; Estos compuestos se han ordenado en la tabla 5 . En esta tabla se muestran además, dentro de un recuadro, aquellos compuestos de los cuales no se encontró ningún reporte. En la tabla 6 , se encuentran reportados aquellos compuestos de los cuales si existen datos de RMN en la literatura, cabe mencionar, que para los compuestos del tipo CF_3SeR no se encontraron reportados datos de RMN.

Es importante señalar que durante el proceso de investigación bibliográfica, se obtuvieron datos de RMN de compuestos del tipo CH_3SR , CH_3SeR y CF_3SR que no forman parte de la lista original y, que en el presente trabajo se enlistan en la tabla 7 .

El procedimiento seguido para la consulta bibliográfica de la lista de compuestos de la tabla 5 , fué el siguiente:

- 1).- Revisión del Chemical Abstracts - Formula Index - del volumen 56 al volumen 88, anotando en cada caso el número o números de los Abstracts correspondientes. Al término de esta primera etapa, se eliminaron 124 compuestos de la lista original, ya que no se encontraron reportados en la fuente bibliográfica mencionada anteriormente.
- 2).- Consulta de los Abstracts registrados para los compuestos reportados en el Chemical Abstracts - tabla 6 - , anotando en cada caso, - título y datos de referencia.
- 3).- Consulta de las referencias, anotando aquellas

llas que reportaban datos de desplazamiento químico de RMN.

4).- Obtención de datos de desplazamiento químico, así como de concentraciones y temperatura -- cuando se encontraban reportados en los artículos consultados.

El procedimiento directo para relacionar los valores de $\delta^{1\text{H}}$ ó $\delta^{19\text{F}}$ con los valores respectivos de electronegatividad, implica en primer lugar la elección de una escala de electronegatividad y en segundo, la obtención de una expresión que relacione adecuadamente ambos valores.

La escala de electronegatividad usada en este trabajo, es la propuesta por Pauling y cuyos valores se dan en la tabla 3 .

Las expresiones que relacionan δ con ϵ , se obtuvieron a partir de las gráficas de la electronegatividad de X contra los valores del desplazamiento químico respectivo para los grupos CH_3X y CF_3X , donde: - X= F,Cl,Br ó I. Estas gráficas, se encuentran an las figuras 8 y 9 ; en las tablas 8 y 9 , encontramos los datos de δ y ϵ correspondientes.

TABLA № 5 Lista de compuestos sobre los cuales se centró la investigación Bibliográfica.

-En el recuadro se encuentran los compuestos que no están reportados en la literatura.

R	CH_3SR	CH_3SeR	CF_3SR	CF_3SeR
H	CH_3SH	CH_3SeH	CF_3SH	CF_3SeH
Li	CH_3SLi	CH_3SeLi	CF_3SLi	CF_3SeLi
Na	CH_3SNa	CH_3SeNa	CF_3SNa	CF_3SeNa
K	CH_3SK	CH_3SeK	CF_3SK	CF_3SeK
Rb	CH_3SRb	CH_3SeRb	CF_3SRb	CF_3SeRb
Cs	CH_3SCs	CH_3SeCs	CF_3SCs	CF_3SeCs
Fr	CH_3SFr	CH_3SeFr	CF_3SFr	CF_3SeFr
Cu^{+1}	CH_3SCu	CH_3SeCu	CF_3SCu	CF_3SeCu
Ag^{+1}	CH_3SAg	CH_3SeAg	CF_3SAg	CF_3SeAg
Au^{+1}	CH_3SAu	CH_3SeAu	CF_3SAu	CF_3SeAu
F	CH_3SF	CH_3SeF	CF_3SF	CF_3SeF
Cl	CH_3SCl	CH_3SeCl	CF_3SCl	CF_3SeCl
Br	CH_3SBr	CH_3SeBr	CF_3SBr	CF_3SeBr
I	CH_3SI	CH_3SeI	CF_3SI	CF_3SeI
BF_2	CH_3SBF_2	CH_3SeBF_2	CF_3SBF_2	CF_3SeBF_2

BCl_2	CH_3SBCl_2	$\boxed{\text{CH}_3\text{SeBCl}_2}$	CF_3SBCl_2	$\boxed{\text{CF}_3\text{SeBCl}_2}$
BBr_2	CH_3SBBr_2	$\text{CH}_3\text{SeBBr}_2$	CF_3SBBr_2	$\boxed{\text{CF}_3\text{SeBBr}_2}$
BI_2	CH_3SBI_2	$\boxed{\text{CH}_3\text{SeBI}_2}$	CF_3SBI_2	$\boxed{\text{CF}_3\text{SeBI}_2}$
BH_2	CH_3SBH_2	$\boxed{\text{CH}_3\text{SeBH}_2}$	CF_3SBH_2	$\boxed{\text{CF}_3\text{SeBH}_2}$
CH_3	CH_3SCH_3	CH_3SeCH_3	CF_3SCH_3	$\boxed{\text{CF}_3\text{SeCH}_3}$
CF_3	CH_3SCF_3	CH_3SeCF_3	CF_3SCF_3	$\boxed{\text{CF}_3\text{SeCF}_3}$
CBr_3	$\boxed{\text{CH}_3\text{SCBr}_3}$	$\boxed{\text{CH}_3\text{SeCBr}_3}$	CF_3SCBr_3	$\boxed{\text{CF}_3\text{SeCBr}_3}$
CCl_3	CH_3SCCl_3	$\boxed{\text{CH}_3\text{SeCCl}_3}$	CF_3SCCl_3	$\boxed{\text{CF}_3\text{SeCCl}_3}$
CI_3	$\boxed{\text{CH}_3\text{SCI}_3}$	$\boxed{\text{CH}_3\text{SeCI}_3}$	CF_3SCI_3	$\boxed{\text{CF}_3\text{SeCI}_3}$
C_6F_5	$\text{CH}_3\text{SC}_6\text{F}_5$	$\text{CH}_3\text{SeC}_6\text{F}_5$	$\text{CF}_3\text{SC}_6\text{F}_5$	$\boxed{\text{CF}_3\text{SeC}_6\text{F}_5}$
C_6H_5	$\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3\text{SeC}_6\text{H}_5$	$\text{CF}_3\text{SC}_6\text{H}_5$	$\boxed{\text{CF}_3\text{SeC}_6\text{H}_5}$
C_6Cl_5	$\text{CH}_3\text{SC}_6\text{Cl}_5$	$\boxed{\text{CH}_3\text{SeC}_6\text{Cl}_5}$	$\text{CF}_3\text{SC}_6\text{Cl}_5$	$\boxed{\text{CF}_3\text{SeC}_6\text{Cl}_5}$
C_6Br_5	$\text{CH}_3\text{SC}_6\text{Br}_5$	$\boxed{\text{CH}_3\text{SeC}_6\text{Br}_5}$	$\text{CF}_3\text{SC}_6\text{Br}_5$	$\boxed{\text{CF}_3\text{SeC}_6\text{Br}_5}$
C_6I_5	$\text{CH}_3\text{SC}_6\text{I}_5$	$\boxed{\text{CH}_3\text{SeC}_6\text{I}_5}$	$\text{CF}_3\text{SC}_6\text{I}_5$	$\boxed{\text{CF}_3\text{SeC}_6\text{I}_5}$
C_6HF_4	$\text{CH}_3\text{SC}_6\text{HF}_4$	$\text{CH}_3\text{SeC}_6\text{HF}_4$	$\text{CF}_3\text{SC}_6\text{HF}_4$	$\boxed{\text{CF}_3\text{SeC}_6\text{HF}_4}$
$\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3$	$\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_2\text{F}_3$	$\text{CH}_3\text{SeC}_6\text{H}_2\text{F}_3$	$\text{CF}_3\text{SC}_6\text{H}_2\text{F}_3$	$\boxed{\text{CF}_3\text{SeC}_6\text{H}_2\text{F}_3}$
$\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2$	$\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2$	$\boxed{\text{CH}_3\text{SeC}_6\text{H}_3\text{F}_2}$	$\text{CF}_3\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2$	$\boxed{\text{CF}_3\text{SeC}_6\text{H}_3\text{F}_2}$
$\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$	$\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}$	$\text{CH}_3\text{SeC}_6\text{H}_4\text{F}$	$\text{CF}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}$	$\boxed{\text{CF}_3\text{SeC}_6\text{H}_4\text{F}}$
NH_2	CH_3SNH_2	$\boxed{\text{CH}_3\text{SeNH}_2}$	CF_3SNH_2	$\boxed{\text{CF}_3\text{SeNH}_2}$
NF_2	CH_3SNF_2	$\boxed{\text{CH}_3\text{SeNF}_2}$	CF_3SNF_2	$\boxed{\text{CF}_3\text{SeNF}_2}$

NCl_2	CH_3SNCI_2	$\text{CH}_3\text{SeNCl}_2$	CF_3SNCI_2	$\text{CF}_3\text{SeNCl}_2$
NBr_2	CH_3SNBr_2	$\text{CH}_3\text{SeNBr}_2$	CF_3SNBr_2	$\text{CF}_3\text{SeNBr}_2$
NI_2	CH_3SNI_2	CH_3SeNI_2	CF_3SNI_2	CF_3SeNI_2
PH_2	CH_3SPH_2	CH_3SePH_2	CF_3SPH_2	CF_3SePH_2
PF_2	CH_3SPF_2	CH_3SePF_2	CF_3SPF_2	CF_3SePF_2
PCl_2	CH_3SPCl_2	$\text{CH}_3\text{SePCl}_2$	CF_3SPCl_2	$\text{CF}_3\text{SePCl}_2$
PBr_2	CH_3SPBr_2	$\text{CH}_3\text{SePBr}_2$	CF_3SPBr_2	$\text{CF}_3\text{SePBr}_2$
PI_2	CH_3SPI_2	CH_3SePI_2	CF_3SPI_2	CF_3SePI_2
OH	CH_3SOH	CH_3SeOH	CF_3SOH	CF_3SeOH
OCl	CH_3SOCI	CH_3SeOCl	CF_3SOCI	CF_3SeOCl
OBr	CH_3SOBr	CH_3SeOBr	CF_3SOBr	CF_3SeOBr
OT	CH_3SOI	CH_3SeOI	CF_3SOI	CF_3SeOI
SH	CH_3SSH	CH_3SeSH	CF_3SSH	CF_3SeSH
SCl	CH_3SSCl	CH_3SeSCl	CF_3SSCl	CF_3SeSCl
SBr	CH_3SSBr	CH_3SeSBr	CF_3SSBr	CF_3SeSBr
SI	CH_3SSI	CH_3SeSI	CF_3SSI	CF_3SeSI
SCH_3	CH_3SSCH_3	$\text{CH}_3\text{SeSCH}_3$	CF_3SSCH_3	$\text{CF}_3\text{SeSCH}_3$
SCF_3	CH_3SSCF_3	$\text{CH}_3\text{SeSCF}_3$	CF_3SSCF_3	$\text{CF}_3\text{SeSCF}_3$
SC_6F_5	$\text{CH}_3\text{SSC}_6\text{F}_5$	$\text{CH}_3\text{SeSC}_6\text{F}_5$	$\text{CF}_3\text{SSC}_6\text{F}_5$	$\text{CF}_3\text{SeSC}_6\text{F}_5$
SC_6H_5	$\text{CH}_3\text{SSC}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3\text{SeSC}_6\text{H}_5$	$\text{CF}_3\text{SSC}_6\text{H}_5$	$\text{CF}_3\text{SeSC}_6\text{H}_5$

TABLA № 6 Lista de compuestos que se encontraron reportados en la literatura.

-En el recuadro, se encuentran los compuestos de los cuales existen reportados datos de RMN

R	CH ₃ SR	CH ₃ SeR	CF ₃ SR	CF ₃ SeR
H	CH ₃ SH	CH ₃ SeH	CF ₃ SH	CF ₃ SeH
Na	CH ₃ SNa			
Ag ⁺¹			CF ₃ SAg	
F	CH ₃ SF		CF ₃ SF	
Cl	CH ₃ SCl	CH ₃ SeCl	CF ₃ SCl	CF ₃ SeCl
Br	CH ₃ SBr		CF ₃ SBr	CF ₃ SeBr
BF ₂	CH ₃ SBF ₂			
BCl ₂	CH ₃ SBCl ₂		CF ₃ SBCl ₂	
BBr ₂	CH ₃ SBBBr ₂	CH ₃ SeBBr ₂	CF ₃ SBBBr ₂	
BI ₂	CH ₃ SBI ₂			
BH ₂	CH ₃ SBH ₂			
CH ₃	CH ₃ SCH ₃	CH ₃ SeCH ₃	CF ₃ SCH ₃	CF ₃ SeCH ₃
CF ₃	CH ₃ SCF ₃	CH ₃ SeCF ₃	CF ₃ SCF ₃	CF ₃ SeCF ₃
CCl ₃	CH ₃ SCCl ₃		CF ₃ SCCl ₃	
C ₆ F ₅	CH ₃ SC ₆ F ₅	CH ₃ SeC ₆ F ₅	CF ₃ SC ₆ F ₅	

C ₆ H ₅	CH ₃ SC ₆ H ₅	CH ₃ SeC ₆ H ₅	CF ₃ SC ₆ H ₅	CF ₃ SeC ₆ H ₅
C ₆ Cl ₅	CH ₃ SC ₆ Cl ₅			
C ₆ HF ₄	CH ₃ SC ₆ HF ₄	CH ₃ SeC ₆ HF ₄	CF ₃ SC ₆ HF ₄	CF ₃ SeC ₆ HF ₄
NH ₂	CH ₃ SNH ₂		CF ₃ SNH ₂	
NF ₂	CH ₃ SNF ₂		CF ₃ SNF ₂	
NCl ₂			CF ₃ SNCl ₂	
PH ₂	CH ₃ SPH ₂			
PF ₂	CH ₃ SPF ₂	CH ₃ SePF ₂	CF ₃ SPF ₂	CF ₃ SePF ₂
PCl ₂	CH ₃ SPCl ₂	CH ₃ SePCl ₂	CF ₃ SPCl ₂	
PBr ₂	CH ₃ SPBr ₂	CH ₃ SePBr ₂		
PI ₂	CH ₃ SPI ₂			
OH ⁻	CH ₃ SOH			
C ₆ H ₂ F ₃	CH ₃ SC ₆ H ₂ F ₃	CH ₃ SeC ₆ H ₂ F ₃	CF ₃ SC ₆ H ₂ F ₃	
C ₆ H ₃ F ₂	CH ₃ SC ₆ H ₃ F ₂		CF ₃ SC ₆ H ₃ F ₂	
C ₆ H ₄ F	CH ₃ SC ₆ H ₄ F	CH ₃ SeC ₆ H ₄ F	CF ₃ SC ₆ H ₄ F	CF ₃ SeC ₆ H ₄ F
OCl	CH ₃ SOCl	CH ₃ SeOCl	CF ₃ SOCl	CF ₃ SeOCl
OBr			CF ₃ SOBr	
OI			CF ₃ SOI	
SH ⁻	CH ₃ SSH		CF ₃ SSH	
SCl	CH ₃ SSCl	CH ₃ SeSSCl	CF ₃ SSCl	
SBr			CF ₃ SSBr	

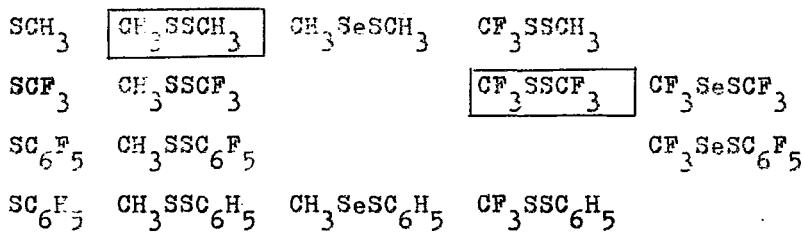
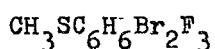
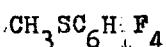
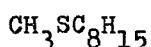
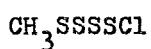
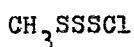
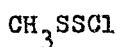
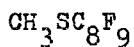
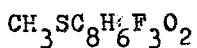
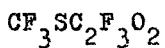
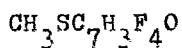
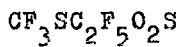
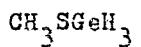
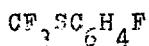
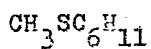


TABLA No 7. Lista de compuestos que no se encuentran en la lista original y, de los cuales se obtuvieron datos de RMN.

CH_3SR	CH_3SeR	CF_3SR
$\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_6\text{BBrF}_3$	CH_3SeSePb	CF_3SR
$\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_6\text{BrF}_4$	CH_3SeH	$\text{CF}_3\text{SC}_4\text{H}_5\text{O}_2$
$\text{CH}_3\text{SSSCH}_3$	$\text{CH}_3\text{SeSiCl}_3$	$\text{CF}_3\text{SC}_3\text{H}_3\text{O}_2$
$\text{CH}_3\text{SSSSCH}_3$	$\text{CH}_3\text{SeGeCl}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CF}_3\text{SC}_3\text{H}_2\text{N}$
CH_3SSiH_3	$\text{CH}_3\text{SeGeCl}_2\text{CH}_3$	$\text{CF}_3\text{SC}_4\text{H}_5\text{O}_2$
$\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	$\text{CH}_3\text{SeGeCl}_3$	$\text{CF}_3\text{SC}_2\text{F}_5$
$\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}_3\text{SeSn}(\text{CH}_3)_3$	$\text{CF}_3\text{SC}_3\text{H}_2\text{N}$
$\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$	$\text{CH}_3\text{SeSnPb}_3$	$\text{CF}_3\text{SC}_2\text{H}_2\text{N}$
$\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	$\text{CH}_3\text{SeSeCH}_3$	$\text{CF}_3\text{SC}_3\text{F}_7$
$\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}_3\text{SeSi}(\text{CH}_3)_3$	CF_3SCl
$\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{SeGe}(\text{CH}_3)$	CF_3SCN
$\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{SCH}_3$	$\text{CH}_3\text{SeSn}(\text{CH}_3)_3$	CF_3SNCO
$\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{SeSiCl}(\text{CH}_3)_2$	CF_3SF
$\text{CH}_3\text{SC}_8\text{H}_9\text{S}_2$	$\text{CH}_3\text{SeSiCl}_2\text{CH}_3$	CF_3SSCF_3
$\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{Br}$		CF_3SCF_3
$\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{Cl}$		CF_3SH



Halógenos	ϵ
F	4.0
Cl	3.0
Br	2.8
I	2.5

TABLA No 8 ϵ de halógenos

Compuestos	δ (ppm)
CH_3F	4.26
CH_3Cl	2.85
CH_3Br	2.47
CF_3F	-63.413
CF_3Cl	-33.0
CF_3Br	-21.0
CF_3I	- 5.0

TABLA No 9 δ de compuestos del tipo CH_3X ,
 CF_3X . X=F, Cl, Br, I.

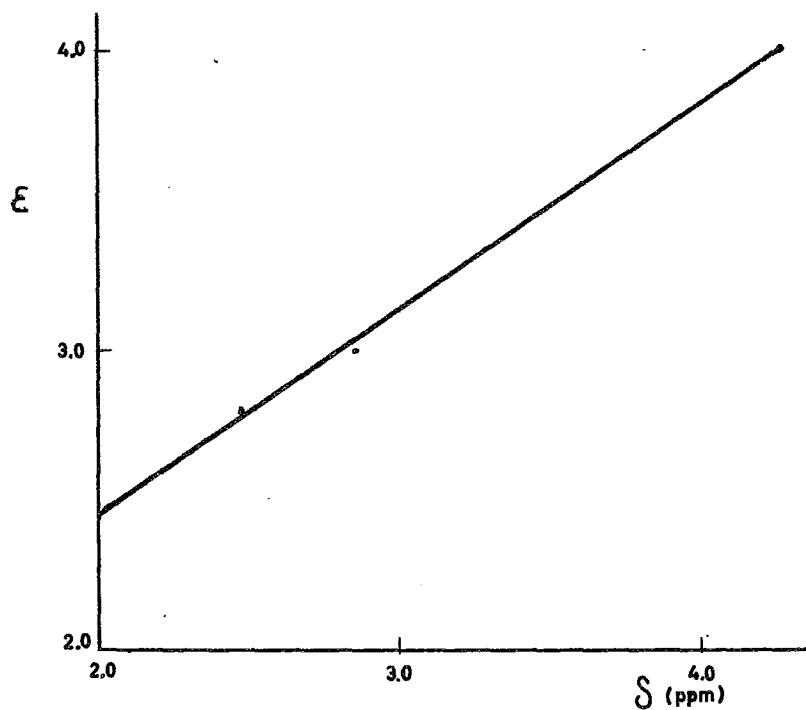


FIGURA No8 Relación entre ϵ y δ para compuestos CH_3X
 $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}.$

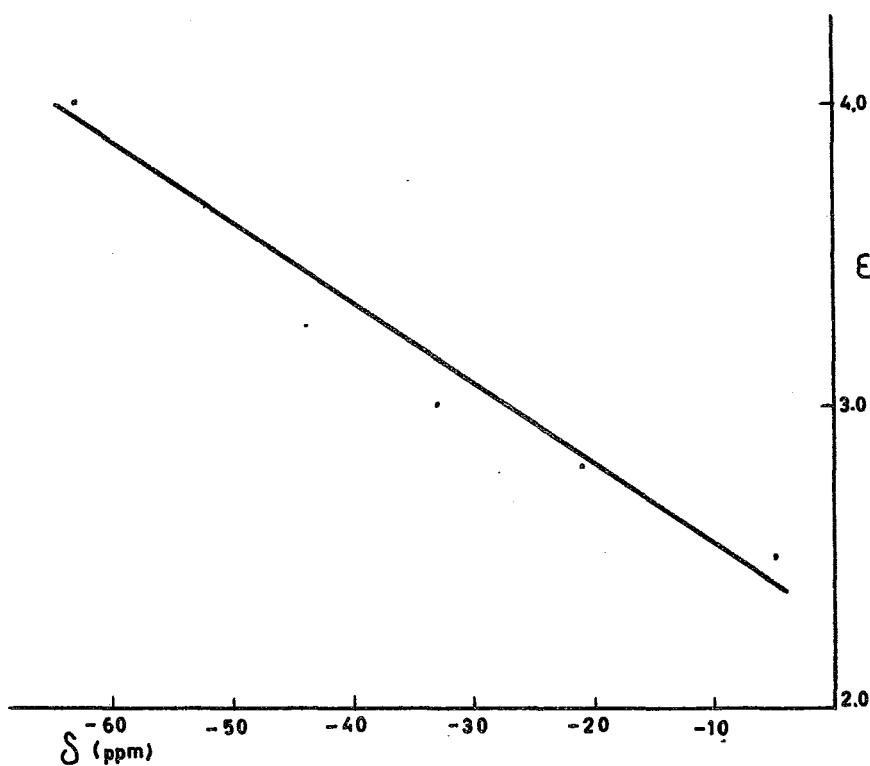


FIGURA No 9 Relación que existe entre δ y ϵ para compuestos del tipo CF_3X $X=F, Cl, Br, I.$

III.2 ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS

III.2.1 Información relativa a CH_3YR

De la gráfica de la figura 8 , la expresión que define la electronegatividad en función del desplazamiento químico es:

$$\varepsilon = 1.09 + 0.6801 \delta$$

20

En base a la expresión 20 , se calcularon las electronegatividades de los compuestos estudiados, las cuales se muestran en orden descendiente en la tabla 10 .

Es importante señalar que el coeficiente de correlación para la expresión 20 , es igual a 0.9983, lo que indica una excelente relación entre δ y ε como originalmente se asumió en este trabajo.

Dada la gran variedad de compuestos químicos para los que se obtuvo información, nos pareció pertinente discutir los siguientes grupos en forma separada:

a).- $\text{CH}_3(\text{S})_n\text{CH}_3$ y $\text{CH}_3(\text{S})_n\text{Cl}$ donde $n=1,\dots,4$.

b).- CH_3SR donde R es un grupo fenilo

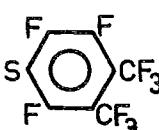
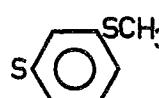
c).- CH_3YR donde Y= S ó Se y R representa los grupos indicados en el texto.

a).- $\text{CH}_3(\text{S})_n\text{CH}_3$ y $\text{CH}_3(\text{S})_n\text{Cl}$

Los datos de δ y de ε , calculados estos últimos por la expresión 20 , se muestran en la tabla 11 .

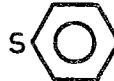
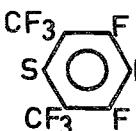
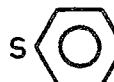
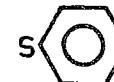
De acuerdo a la teoría básica de RMN, en una molécula del tipo $\text{X}(\text{M})_n\text{Y}$, el efecto del grupo Y sobre el desplazamiento químico de X, se espera que disminuya --

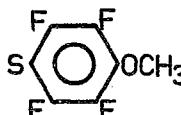
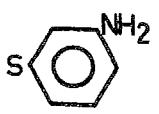
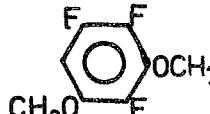
TABLA No 10 Compuestos del tipo CH_3SR , los valores de ϵ se encuentran en orden descendente

R	S ppm	concentración	temperatura	comentarios	ref.	ϵ
SCl	2.91	90% peso CCl_4 10% TMS	20°C	Sol. CCl_4	1	3.069
SSCl	2.75	90% CCl_4			1	2.973
	2.77	10% TMS				2.960
	2.66		36°C -38°C	Sol. CCl_4	8	2.899
SSSCI	2.65	90% CCl_4 10% TMS			1	2.892
SSCH ₂ Cl	2.60	90% CCl_4 1% TMS			1	2.858
SSSSCH ₃	2.60	90% CCl_4 1% TMS			1	2.858
	2.58				10	2.844

	2.58				10	2.844
	2.57				10	2.837
SSSCH ₃	2.56		90% CCl ₄ 1% TMS		1	2.831
	2.56				5	2.831
SSSSCH ₃	2.55		10% peso CCl ₄		6	2.824
	2.55				10	2.824
	2.54				11	2.817
	2.54		-36° C -38° C Sol. CCl4		8	2.817

	2.53				10	2.810
SSSSCI	2.51	90% CCl ₄ 10% TMS			1	2.797
	2.51				5	2.797
	2.48				10	2.776
	2.47				10	2.769
	2.46				5	2.763
	2.46				5	2.763
	2.46		36° 38° C	Sol. CCl ₄	8	2.763

	2.44			CCl_4 TMS int. sol. infinita	9	2.749
SSSCH_3	2.43	10% peso CCl_4	20°C	Sol. CCl_4	6	2.742
	2.43			CCl_4 TMS int. sol. infinita	9	2.742
	2.43			CCl_4 TMS int. sol. infinita	9	2.742
	2.43		-36°C	Sol. CCl_4	8	2.742
	2.42				11	2.735
	2.42	CDCl_3 + TMS			4	2.735
SSCH_3	2.41	90% CCl_4 1% TMS			1	2.729

	2.41				11	2.729
	2.41		36 -38 °C	TMS int. Sol. acetone	8	2.729
	2.40			CCl4 TMS int. sol. infinita	9	2.722
	2.40			CCl4 TMS int. sol. infinita	9	2.722
	2.38			CCl4 TMS int. sol. infinita	9	2.708
	2.38			CCl4 TMS int. sol. infinita	9	2.708
	2.37				11	2.701
	2.37		36 -38 °C		8	2.701

<chem>Sc1ccccc1N</chem>	2.34			<chem>CCl4</chem> TMS int. sol. infinita	9	2.681
<chem>SSCH3</chem>	2.30	10% peso <chem>CCl4</chem>	20°C	Sol. <chem>CCl4</chem>	6	2.654
<chem>Sc1ccccc1</chem>	2.16			<chem>CDCl3</chem> solv.	3	2.559
<chem>SCH3</chem>	2.08	90% <chem>CCl4</chem> 1% TMS			1	2.504
<chem>S-GeH3</chem>	2.05			valores a dilución infinita	7	2.484
<chem>SSIH3</chem>	2.02			valores a dilución infinita	7	2.463
<chem>SCH3</chem>	2.00	10% peso <chem>CCl4</chem>	20°C	Sol. <chem>CCl4</chem>	6	2.450
<chem>SH</chem>	1.95	10% peso <chem>CCl4</chem>	20°C	Sol. <chem>CCl4</chem>	6	2.416

conforme n aumenta, hasta el límite en que δ de X sea constante, independientemente del valor de n . Esto es cierto para el acoplamiento espín-espín, donde el largo

compuesto	δ	ϵ
CH_3SCH_3	2.08	2.504
CH_3SSCH_3	2.41	2.729
$\text{CH}_3\text{SSSCH}_3$	2.56	2.831
$\text{CH}_3\text{SSSSCH}_3$	2.60	2.858
CH_3SCL	2.91	3.069
CH_3SSCL	2.75	2.960
CH_3SSSCl	2.65	2.892
CH_3SSSSCl	2.51	2.797

TABLA No 11 δ y ϵ de compuestos del tipo $\text{CH}_3(\text{S})_n\text{CH}_3$
y $\text{CH}_3(\text{S})_n\text{Cl}$

de la cadena entre las unidades acopladas, afecta inversamente la magnitud de dicho acoplamiento; bajo esta -- consideración se construyó con los datos de la tabla 11, la gráfica mostrada en la figura 10 .

La curva descrita por los valores correspondientes a $\text{CH}_3(\text{S})_n\text{CH}_3$, muestran exactamente el comportamiento esperado, descrito en el párrafo anterior.

En contraste, la línea recta descrita por los valores de $\text{CH}_3(\text{S})_n\text{Cl}$, parece indicar que el efecto del cloro terminal permanece casi constante con respecto a la longitud de la cadena $-\text{S}(\text{S})_n\text{S}-$.

En la gráfica mostrada en la figura 11 , en que se relacionan los valores de ϵ contra los de n para ambos

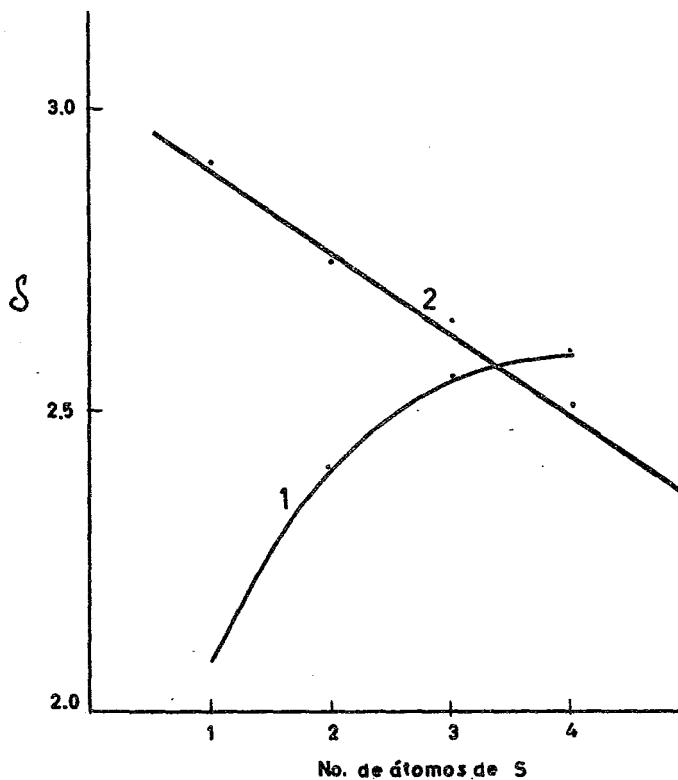


FIGURA No 10 Variación de δ en moléculas del tipo
 $^1\text{CH}_3(\text{S})_n\text{CH}_3$ y $^2\text{CH}_3(\text{S})_n\text{Cl}$

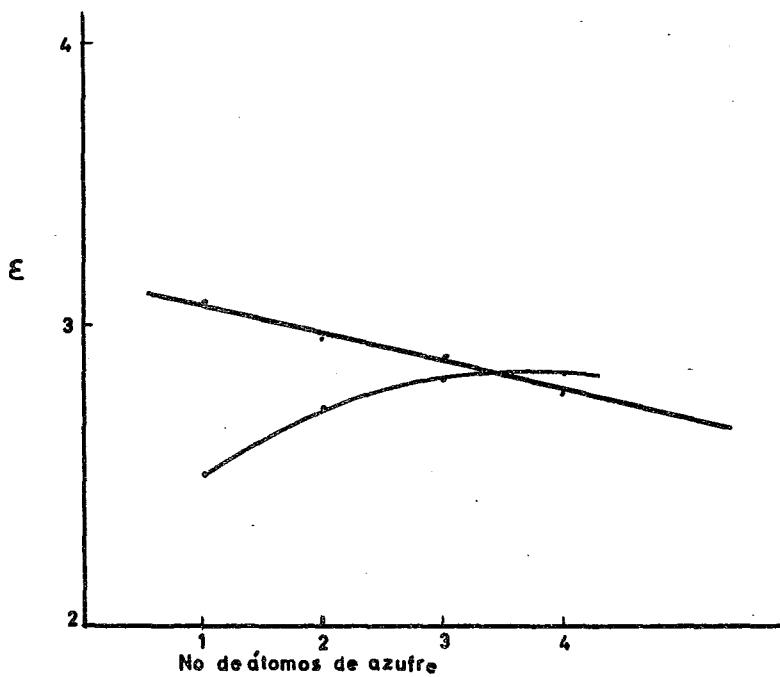
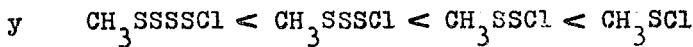
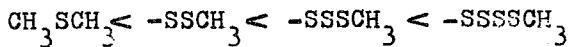


TABLA No 11 Variación de E con respecto al No de átomos de S

casos, parece evidente que los órdenes de electronegatividad están dados por:



Es hecho esperado, el que la electronegatividad de SCl sea mayor que la correspondiente para SCH₃ y, es posible explicar que la inclusión de un átomo de azufre en estos grupos aumente la ϵ , en el caso de -SSCH₃, porque se está añadiendo un elemento de mayor ϵ que el CH₃ terminal y que disminuya la ϵ en el caso de -SSCl, ya que se está procediendo a incluir un elemento de menor ϵ que el cloro terminal. En ambos casos, el efecto mostrado, correspondería esquemáticamente a reemplazar la posición terminal por un átomo de azufre.

Hasta n=3, ta tendencia de ambas curvas es razonablemente explicada en los términos del párrafo anterior. Sin embargo, mientras CH₃(S)_nCH₃ muestra que ϵ tiende a 3.04 cuando n tiende a ∞ , no es evidente un comportamiento similar para CH₃(S)_nCl. Para el último valor reportado cuando n=4, es importante notar que la electronegatividad de CH₃(S)₄Cl, es menor que la electronegatividad de CH₃(S)₄CH₃, momento en que se invierte la tendencia general mostrada antes.

b).- Derivados CH_3SR

Al estudiar compuestos con sustituyentes aromáticos, es importante considerar el efecto de corriente circular producido en moléculas aromáticas por un campo magnético aplicado. El efecto mencionado, se describe esquemáticamente en la figura 12.

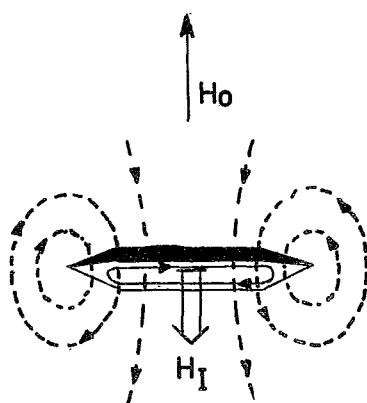


FIGURA No 12 Líneas de fuerza magnética inducidas por un campo magnético H_0

En esta figura, H_0 es el campo magnético aplicado que promueve la circulación de la nube electrónica, de tal modo que el campo magnético inducido H_I tiene sentido contrario a H_0 , las líneas del campo magnético inducido, se muestran por flechas discontinuas. Es precisamente el campo secundario representado por estas líneas que produce el desplazamiento característico de los protones del benceno.

Es posible calcular en forma aproximada, el desplazamiento que el campo magnético inducido puede provocar en átomos cercanos, utilizando para esto la expresión siguiente:

$$\Delta \sigma = - \frac{e^2 a^2}{2mc^2 R^3} \quad 21$$

donde e = carga del electrón

$(1.602 \times 10^{-19}$ coulomb)

a = radio del anillo aromático

m = masa del electrón $(9.109 \times 10^{-28}$ g)

c = velocidad de la luz $(2.998 \times 10^{10}$ cm/s)

R = distancia del núcleo afectado al centro del anillo

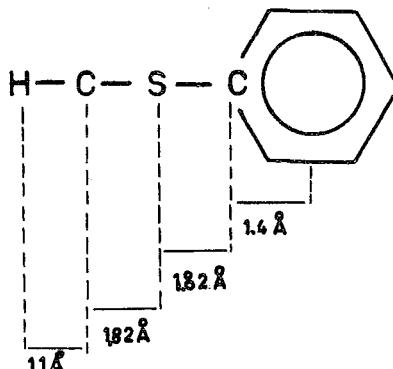


FIGURA No 13 Longitud de los enlaces C-H, C-S y radio del anillo aromático

considerando que $a = 1.4 \times 10^{-8}$ cm y en base a los da-

tos de la figura 13 se obtiene $\Delta G = 1.3 \times 10^{-26}$, que es prácticamente despreciable para los fines de este trabajo. Aún así, hasta donde fue posible, la comparación entre compuestos se restringió a series de especies análogas.

En la tabla 12, se muestran los valores de electronegatividad obtenidos para compuestos, en que los sustituyentes en el anillo aromático son meta y para respectivamente.

meta	Σ_{meta}	Σ_{para}	para	$\Sigma_{\text{m}} - \Sigma_{\text{p}}$
	2.844	2.824		0.020
	2.708	2.681		0.027
	2.810	2.769		0.041
	2.776	2.708		0.068

TABLA No12 Derivados meta y para

A nuestro juicio, la diferencia ($\Sigma_{\text{m}} - \Sigma_{\text{p}}$), puede razonabilizarse por la combinación de dos efectos. El primero, es la influencia que la posición del sustituyente tiene sobre la nube electrónica, que al distorsionarla, varía la constante de apantallamiento de los proto-

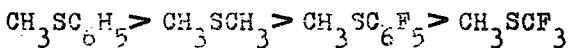
nes estudiados. El segundo, se refiere a la posibilidad de atracción de electrones, en función de la posición del sustituyente; este es genuinamente, un efecto debido a la electronegatividad.

Dados los pequeños valores de $\epsilon_m - \epsilon_p$, la relevancia de esta diferencia, se puede considerar despreciable.

Es interesante notar que las electronegatividades de los grupos mencionados, coincide con el orden de electronegatividad de los elementos en cada sustituyente, de acuerdo a $S < N < O$.

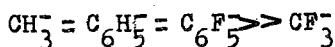
Nos parece importante señalar, el hecho de que para compuestos con anillos aromáticos fluorados, mostrados en la tabla 13, la diferencia de electronegatividad, comparada con la de compuestos análogos con hidrógeno, es sorpresivamente menor de lo esperado. De hecho la diferencia en los valores de ϵ , puede razonablemente atribuirse, a la diferente constante de apantallamiento, que resulta de variar las distancias intermoleculares, tras la sustitución de hidrógeno por flúor.

Esta similitud en valores de ϵ , es importante para explicar las propiedades que, especies como CH_3SCH_3 , $CH_3C_6H_5$, $CH_3SC_6F_5$ y CH_3SCF_3 , tienen como base de Lewis. Se ha publicado, que la electronegatividad en la serie $C_6H_5^- < CH_3^- < C_6F_5^- < CF_3^-$, lo que supone un incremento en capacidad de coordinación por el S en la serie:



Cuando en realidad se conocen los mismos compuestos de

coordinación para $\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_5$ y CH_3SCF_3 , mientras que no se conoce ningún compuesto de coordinación con CH_3SCF_3 . Lo anterior se explica fácilmente en base a los resultados presentados aquí, que sugieren una secuencia de electronegatividades dada por:



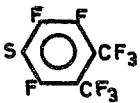
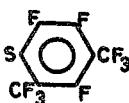
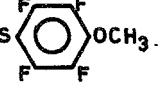
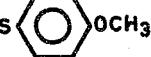
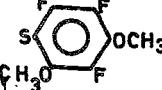
compuesto	ϵ	compuesto	ϵ
	2.899		2.824
	2.763		2.742
	2.729		2.817
	2.701		2.701

TABLA No 13 Anillos aromáticos fluorados

Finalmente, es interesante notar que los compuestos de mayor electronegatividad, son aquellos con sustituyentes CF_3 , lo cual está de acuerdo a la escala de electronegatividad de Tolman, que predice una ϵ mayor para el grupo CF_3 que para el flúor.

c).- Derivados CH_3YR donde Y= S, Se

De la lista original, son mínimos los datos que se tienen de los compuestos del tipo CH_3SeR , que se hayan encontrado en la literatura; sin embargo, aunque en este trabajo no se incluyeran compuestos del tipo CH_3SSiR CH_3SGeR , CH_3SeGeR y CH_3SeSiR , las referencias encontradas para estas especies, sugirió una comparación de los valores reportados que podría ser interesante, sobre todo, en virtud de que los átomos incluidos poseen una distribución electrónica diferente al resto de los compuestos estudiados y, por otro lado, las propiedades donadoras de estas especies, han sido estudiadas por comparación con otros ditioéteres, tema relevante para las investigaciones actualmente en curso, en la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la UNAM.

La tabla 14, muestra los parámetros de ϵ y $\delta^1\text{H}$ para compuestos análogos de Ge y Si.

Como se esperaba, la electronegatividad para especies análogas de Ge y Si, son prácticamente iguales. Es cierto que existe una pequeña diferencia numérica, cuyo valor máximo para $\text{CH}_3\text{SeMCl}_3$, corresponde a 0.143. -- Sin embargo, es necesario hacer notar que mientras los valores de $\delta^1\text{H}$ para derivados del silicio, han sido reportados en dilución infinita, - ver tabla 15 - las especies análogas con Ge, se han publicado sin corrección alguna; por lo tanto, es evidente que bajo condiciones similares, los últimos valores serían menores, aumentando la similitud entre los parámetros de ambos compues-

tos.

Es importante hacer notar, que la electronegatividad aumenta en la serie $\text{CH}_3\text{SeMCl}_n(\text{CH}_3)_{3-n}$, conforme n varía de 0 a 3, reflejando una importante contribución del halógeno, aún a través de la cadena de cuatro enlaces entre átomos diferentes.

compuestos de Ge	δ	ϵ	ϵ'	δ'	compuestos de Si
$\text{CH}_3\text{SeGeCl}_3$	2.44	2.749	2.606	2.23	$\text{CH}_3\text{SeSiCl}_3$
$\text{CH}_3\text{SeGeCl}_2\text{CH}_3$	2.19	2.579	2.552	2.15	$\text{CH}_3\text{SeSiCl}_2\text{CH}_3$
$\text{CH}_3\text{SeGeCl}(\text{CH}_3)_2$	1.99	2.443	2.334	1.83	$\text{CH}_3\text{SeSiCl}(\text{CH}_3)_2$
$\text{CH}_3\text{SeGe}(\text{CH}_3)_3$	1.78	2.300	2.246	1.70	$\text{CH}_3\text{SeSi}(\text{CH}_3)_3$

CH_3SGeH_3	2.05	2.484	2.463	2.02	CH_3SSiH_3
----------------------------	------	-------	-------	------	----------------------------

TABLA N° 14 δ y ϵ de compuestos de Ge y Si

TABLA No 15 Compuestos del tipo CH_3SeR

R	δ (ppm)	conc.	Temp.	Comentarios	Ref.	ϵ
SeSeCH_3	2.548				2	2.822
$\text{SeSe}-\text{C}_6\text{H}_5$	2.52				6	2.813
SeSeCH_3	2.49				6	2.783
SeGeCl_3	2.44				3	2.749
SeSiCl_3	2.23				3	2.606
SeH	1.79				6	2.206

$\text{SeGeCl}_2\text{CH}_3$	2.19				3	2.579
$\text{SeSiCl}_2\text{CH}_3$	2.15				3	2.552
$\text{SeGeCl}(\text{CH}_3)_2$	1.99				3	2.443
SeCH_3	1.955				2	2.419
SeCH_3	1.95				1	2.416
SeCH_3	1.93			5% CCl_4 TMS int.	5	2.402
SeCH_3	1.92			10% CCl_4	5	2.395
SeCH_3	1.90			5% C_6H_{12}	5	2.382
	1.90			10% C_6H_{12}	5	2.382

$\text{SeSiCl}(\text{CH}_3)_3$	1.83				3	2.334
$\text{SeSn}(\text{CH}_3)_3$	1.83				3	2.334
$\text{SeSn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	1.83		24°C		4	2.334
SeCH_3	1.82			10% en C_6H_6	5	2.327
	1.82			5% en C_6H_6	5	2.327
$\text{SeSn}(\text{CH}_3)_3$	1.81		24°C	TMS, con trazas de CH_2Cl_2 y Me_4Si	4	2.320
$\text{SeGe}(\text{CH}_3)_3$	1.78				3	2.300
$\text{SeSi}(\text{CH}_3)_3$	1.70				3	2.246

Hemos analizado y comentado hasta el momento, los compuestos del tipo CH_3SeR , que aparecen en la tabla 15, y que corresponden a los derivados de Ge y del Si. En la misma tabla, se enumeran algunos compuestos más, que por el número reducido de ellos, se observan de manera aislada, lo que no dà algún o algunos parámetros de referencia para su estudio; por lo que se comentarán de manera separada.

a).- $\text{CH}_3(\text{Se})_n\text{CH}_3$ donde $n=1 \text{ ó } 2$.

A continuación se muestran los datos de δ y ϵ para estos compuestos:

	δ	ϵ
CH_3SeCH_3	1.95	2.416
	1.955	2.419
$\text{CH}_3\text{SeSeCH}_3$	2.49	2.783
	2.548	2.822

Los valores de electronegatividad que presentan, - sugieren un comportamiento similar a los compuestos del tipo $\text{CH}_3(\text{S})_n\text{CH}_3$ y que anteriormente ya se comentó.

Ante la limitación de los datos, nos es poco posible comentar más a fondo el porque los compuestos de la tabla 15, presentan esos valores de electronegatividad y desplazamiento químico.

b).- $\text{CH}_3(\text{Se})_2\text{CH}_3$ y $\text{CH}_3\text{SeSe}-\text{C}_6\text{H}_4-$

Los datos de estos compuestos, de δ y ϵ , se obtuvieron de la misma referencia y, se muestran a continuación.

ción:

	δ	ϵ
$\text{CH}_3\text{SeSeCH}_3$	2.49	2.783
$\text{CH}_3\text{SeSe}-\text{C}_6\text{H}_5$	2.52	2.813

Variar el sustituyente, origina en este caso una variación en la electronegatividad. En el caso de la molécula $\text{CH}_3\text{SeSeCH}_3$, que es simétrica, la electronegatividad es igual en ambos lados. Al sustituir un grupo metilo y colocar un grupo fenilo, se pierde la simetría en la molécula y se observa una mayor electronegatividad — en el grupo

c).— Derivados del Estaño.

	δ	ϵ
$\text{CH}_3\text{Se Sn}-(\text{CH}_3)_3$	1.81	2.320
$\text{CH}_3\text{Se Sn}-(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	1.83	2.334

Siendo un metal, el estaño es un elemento poco electronegativo (1.8), por lo que cuando está unido a elementos más electronegativos, éstos tienden a atraer sus electrones, tal como suscede en este caso. Al igual que en el inciso (b), al introducir el grupo fenilo a la molécula, la electronegatividad aumenta.

III.2.2 Información relativa a CF_3SR

En la figura 9 , la ecuación de la gráfica que define la electronegatividad, está dada por:

$$\xi = 2.282 - 0.0259 \delta \quad 22$$

Dado que el coeficiente de correlación de la ecuación 22, es igual a 0.9868, es importante mencionar, que la relación entre desplazamiento químico y electronegatividad es excelente; en base a esto, se calcularon las electronegatividades de los compuestos de este grupo, utilizando para ello la ecuación 22 .

En la tabla 16 , se encuentran 20 compuestos del tipo CF_3SR , que no pertenecen a la lista original, pero que se consideró adecuado presentarlos, pues pertenecen al grupo que atiende al interés de este trabajo.

Dada la heterogeneidad de las moléculas, con respecto a los grupos sustituyentes de los compuestos que se obtuvo información bibliográfica, proponemos discutir los siguientes grupos en forma separada.

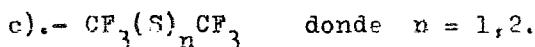
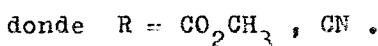
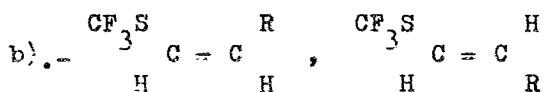
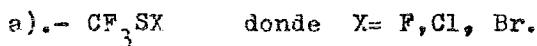


TABLA No 16 Compuestos del tipo CF_3SR

R	S ppm	Conc.	Temp.	Comentarios	Ref.	E
SF	-57.99			CFCl_3 external	6	3.784
SF	-56.56			CFCl_3 internal	7	3.747
SNCO	-52.58			CFCl_3 external	5	3.664
SCI	-50.96			CFCl_3 externo	6	3.602
SCI	-49.88			10-20% en acetona CCl_3F interno	5	3.574
SCI	-49.76		-50°C	CFCl_3 interno	7	3.571
$\text{CH}_2=\text{C}\begin{cases} \text{S} \\ \text{CN} \end{cases}$	-49.38	10% 90% CCl_4		ref. inter CCl_3F na	2	3.561

SSCF_3	-48.57		-48°C	CFCl_3 externo	8	3.540
$\text{S}-\overset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CF}_3$	-47.29		30°C	CCl_3^F interno	12	3.507
SBr	-46.98			ref. externa	1	3.499
SSCF_3	-46.98		-50°C	CFCl_3 externo	7	3.494
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{CH}=\text{C}(\text{H})\text{CO}_2\text{CH}_3 \end{array}$	-45.86	10% 90% CCl_4		ref. interna CCl_3^F	2	3.470
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}(\text{S})\text{CO}_2\text{CH}_3 \end{array}$	-42.77	10% 90% CCl_4		ref. interna CCl_3^F	2	3.390
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}(\text{S})\text{CO}_2\text{H} \end{array}$	-42.58	10% 90% CCl_4		ref. interna CCl_3^F	2	3.385
$\text{SCH}=\text{CHCO}_2\text{CH}_3$ trans	-42.39	10% 90% CCl_4		ref. interna CCl_3^F	2	3.380

SCH=CHCN trans	-42.16	10% 90% CCl_4		ref. interna CCl_3F	2	3.374
SCH=CHCN cis	-42.08	10% 90% CCl_4		ref. interna CCl_3F	2	3.372
SCF_3	-40.27		-48°C	CFCl_3 externo	8	3.325
SCN	-38.18			CFCl_3 externo	5	3.271
$\text{SSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	-36.37			CCl_3F interno	11	3.224
SCF_2CF_3	-36.17			36.2 ppm de Freón 11 CCl_3F interno	4	3.219
$\text{SCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	-35.48			35.5 ppm de Freón 11 CCl_3F interno	4	3.201
SH	-31.58			CFCl_3 interno	9	3.100

a).- Derivados CF_3SX

Los datos de δ y ϵ para estos compuestos, se muestran en la tabla 17.

compuestos	δ	ϵ
CF_3SF	-58.0	3.784
	-56.6	3.747
CF_3SCl	-49.9	3.574
	-49.8	3.571
CF_3SBr	-51.0	3.602
	-47.0	3.499

TABLA No 17 Datos de δ y ϵ para compuestos del tipo CF_3SX ,
 $X=F, Cl, Br,$

En la molécula F



F

la atracción de los electrones hacia los átomos de flúor que están unidos al carbono, es mayor que la atracción de electrones hacia el átomo de flúor unido al azufre, lo que hace que la densidad electrónica sea mayor en aquellos y menor en éste.

Analizando la siguiente molécula:

F



F

observamos que a diferencia del caso anterior, el haló-

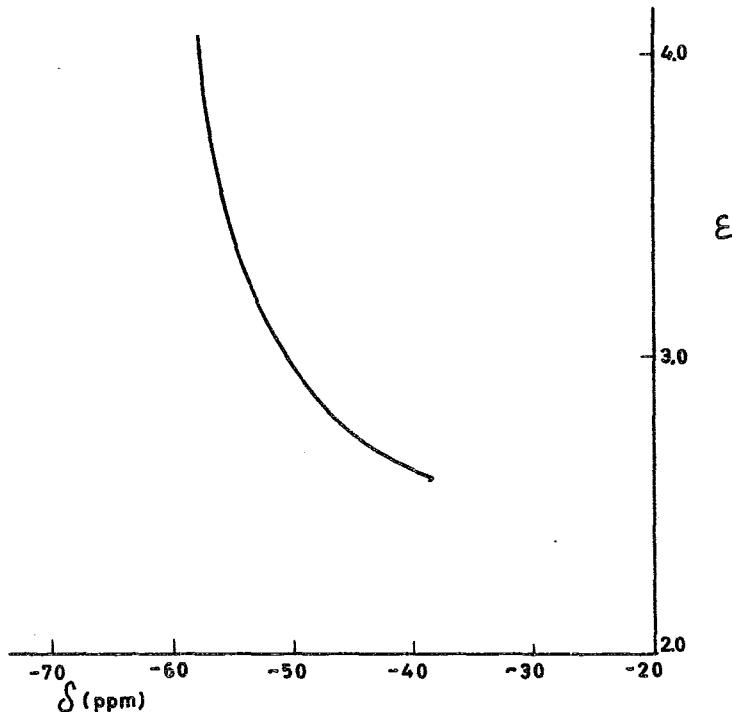


FIGURA No 14 Relación entre ϵ y δ para CF_3SF , CF_3SCI ,
y CF_3SBr .

geno sustituyente es Cl, por lo que también existe un cambio en la electronegatividad ; de F=4 a Cl=3.0, esto hace que la atracción de electrones hacia los átomos de flúor unidos al carbono, sea mayor cuando el halógeno es Cl. De manera similar, podemos explicar la influencia de la electronegatividad del Br, en la molécula

F



F

Si comparamos las figuras 9 y 14 , nos daremos cuenta que mientras las electronegatividades de las moléculas del tipo CF_3X , siguen un comportamiento lineal, las moléculas del tipo CF_3SX no se sujetan a tal comportamiento; es evidente que esto se debe a la presencia de un átomo de azufre, que se encuentra en medio de dos entidades bastante electronegativas, como son el CF_3 y un halógeno.

b).- Derivados CIS y TRANS

En la tabla 18 , se presentan los datos de δ y ϵ para compuestos que presentan isomería cis, trans.

Para fines prácticos en química, la diferencia de electronegatividades de los compuestos cis, trans que se muestran en la tabla 18, es despreciable. Podemos observar además, no existe una regularidad en los valores de δ y ϵ para los isómeros correspondientes.

En función a los grupos sustituyentes CN y CO_2CH_3 , los valores son mayores para CO_2CH_3 , que para CN, sien-

do el primero más electronegativo que el segundo.

compuestos	δ	ϵ	$\epsilon_{cis} - \epsilon_{trans}$
$\begin{array}{c} \text{CF}_3\text{S} \\ \\ \text{C} = \text{C} \\ \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{CO}_2\text{CH}_3 \\ \text{cis} \end{array}$	-45.9	3.470	
$\begin{array}{c} \text{CF}_3\text{S} \\ \\ \text{C} = \text{C} \\ \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{CO}_2\text{CH}_3 \\ \text{trans} \end{array}$	-42.4	3.380	0.090
$\begin{array}{c} \text{CF}_3\text{S} \\ \\ \text{C} = \text{C} \\ \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{CN} \\ \text{cis} \end{array}$	-42.1	3.372	
$\begin{array}{c} \text{CF}_3\text{S} \\ \\ \text{C} = \text{C} \\ \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{CN} \\ \text{trans} \end{array}$	-42.2	3.374	0.002

TABLA No 18 Datos de δ y ϵ para derivados Cis-Trans

c).- $\text{CF}_3(\text{S})_n\text{CF}_3$ donde $n=1 \text{ ó } 2$.

Los datos de ϵ calculados a partir de la ecuación 22 y, los desplazamientos químicos obtenidos de la literatura, se muestran en la tabla 19.

compuestos	δ	ϵ
CF_3SCF_3	-40.3	3.325
CF_3SSCF_3	-46.8	3.494

TABLA No 19 Datos de ϵ , δ para CF_3SCF_3 y CF_3SSCF_3

Desafortunadamente, solo dos especies de la serie $\text{CF}_3(\text{S})_n\text{CF}_3$ han sido reportadas; esto reduce considerablemente la posibilidad de análisis de la tendencia de la serie en sí.

De hecho, los valores reportados, parecen indicar que a medida que n crece, lo hace también la electronegatividad. Es razonable suponer, que esto indica que ϵ tiende a un máximo sobre el que se mantiene constante, conforme n se incrementa.

Ante la falta de datos, nos parece improcedente -- discutir con mayor detalle las posibles causas del efecto descrito, pero es claro que se requiere un estudio mayor de otras series similares por RMN.



CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

1.- A partir de la información bibliográfica obtenida, una conclusión evidente es la enorme cantidad de trabajo de investigación que está por hacerse en el área de los compuestos seleccionados para este estudio.

La tabla 5 , indica cuales compuestos son descnocidos y es claro que un esfuerzo para su síntesis es necesario. Por otro lado, un gran número de los compuestos reportados, se conocen muy superficialmente. Esto es claro al comparar las tablas 6 y 7 .

De la investigación bibliográfica descrita, es posible obtener un gran número de temas de trabajo,- que sería deseable desarrollar.

Por otro lado, la insuficiencia en elementos de análisis, que permitan explicar las tendencias experimentales observadas, sugieren que es necesario estudios profundos sobre por ejemplo, la estructura electrónica de compuestos $X(S)_n Y$.

2.- Es posible construir una serie ascendente, por ejemplo; de electronegatividades para los compuestos incluídos en este trabajo. Las tablas 10,15,16 muestran tal arreglo para los compuestos $CH_3 YR$ y $CF_3 SR$.

3.- Existe una tendencia definida de la ϵ , en series del tipo $Y(S)_n X$, donde $Y=CH_3$ y $X=CH_3$ o Cl. Por lo tanto, es posible predecir valores aproximados -- de ϵ para cualquier n.

- 4.- La diferencia en \mathcal{E} para sustituyentes meta y para en compuestos $\text{CH}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}'$, es para fines prácticos, muy poco significativo.
- 5.- Es posible obtener una idea adecuada, de la acidez o basicidad de los posibles ligantes, en la serie estudiada de acuerdo a su electronegatividad.

BIBLIOGRAFIA

1.- Nuclear Magnetic Resonance.

Dr. Frank. A. Bovey, Bell Telephone Laboratories,
Murray Hill, N. J.

C & EN. feature. Aug. 30, 1965.

2.- Introducción a la Resonancia Magnética Nuclear.

Pedro Joseph-Nathan y
Eduardo Díaz T.
Edit. Limusa-Wiley, S.A.
México, 1970.

3.- Resonancia Magnética Nuclear de Carbono-13.

George C. Levy y Gordon L. Nelson.
Ediciones Bellaterra. S.A.
1976.

4.- Momentos Dipolares.

G.J. Moody y J. D.R. Thomas.
Edit. Alhambra.
Versión en Español, 1974.

5.- The Nature of the Chemical Bond.

Linus Pauling.
3a. edición.

Cornell University Press., El hacar., N. Y. 1960.

6.- Principles of Chemistry.

An Introduction to theoretical concepts.

Paul Ander and Anthony J. Sonnessa.

Third Printing 1971

Collier-MacMillan International Editions.

7.- Inorganic Chemistry.

Principles of structure and Reactivity.

James. E. Huheey.

Harper. & Row, Publishers.

SI Unit Edition, 1975.

8.- Carbon-13 NMR. Spectra of Trifluoromethanes.

R.A. DeMarco, W.B. Fox, W.B. Moniz, and S.A Sojka.

Journal of Magnetic Resonance. 18,522-26 (1975).

9.- High-resolution Nuclear Magnetic Resonance.

J.A Pople.

W.G. Schneider and. H.J. Bernstein.

Mc. Graw Hill Book. Company, 1959.

APENDICE A

REFERENCIAS DE LA TABLA No. 10

1. J. Org. Chem. 38, 1805, 1969.
2. J. Org. Chem. 38, 3, 1973, 615
3. J. Am. Chem. Soc. 91, 5, 1224, 1969
4. J. Fluorine Chem. 13 (5), 447, 1979
5. J. Fluorine Chem. 13 (3), 225, 1979
6. Can. J. Chem. 42, 1964, 2357.
7. Inorg. Chem. 7, 7, 1968, 1321
8. Tetrahedron 21 (5), 1101 8, 1965
9. J. Org. Chem. 31 (6), 1872 8, 1966
10. J. Am. Chem. Soc. 87, 2647, 1965
11. J. Am. Chem. Soc. 87, 1216, 1975

REFERENCIAS DE LA TABLA No. 15

1. Ann. Phys., 8,220 (1961)
2. J. Am. Chem. Soc. 92, 17, 1970
3. J. Chem. Soc. Dalton 1973, 1716
4. J. Chem. Soc. Dalton 1973, 2134
5. Bull. Soc. Chim. Fran. 1967, 8, 2735
6. J. Chem. Soc. (A) 1969, 670

REFERENCIAS DE LA TABLA No. 16

3

1. J. Am. Chem. Soc., 90, 5403, (1968)
2. J. Org. Chem. 37, 9, 1972, 1341
4. J. Fluorine Chem. 1 (1971/1972) 1
5. J. Chem. Soc. 1963, 1275
6. Angew. Chem. Intern. Ed. Vol. 6, 1967, №.8, 706
7. Angew. Chem. Intern. Ed. Vol.8, 1969, №.10, 773
8. J. Inorg. Nucl. Chem. 1969, 31, 1542
9. Synt. Comm. 4, (4), 233, 1974
10. J. Am. Chem. Soc. 94; 20, 1972, 7208
11. Inorg. Chem. 12, 8, 1973, 1898
12. Chem. Ber. 102, 77, 1969.

NOTA: no existe la referencia No. 3

APENDICE B

REFERENCIAS OBTENIDAS DEL CHEMICAL ABSTRACTS

Como se mencionó en la sección I.1, una gran cantidad de compuestos no se encuentran reportados en la literatura, sin embargo, de los que se encontraron reportados, existe en algunos casos una vasta información bibliográfica de la que a continuación se presentan las referencias correspondientes.

Volumen 56

- 1 298 - The influence of boron trifluoride on antimony trifluoride as fluorating agent in carbon and silicon chemistry.
J. Prakt. Chem. 13,306-21 (1961).
- 2 3034 - Ultraviolet light absorption of diphenyl methane type compound containing elements of the oxygen group.
Acta. Chim. Acad. Sci. Hung. 24,231-44 (1960).
- 3 5556 - High-resolution paramagnetic proton resonance spectra of some metal alkyl compounds.
Ann. Physik 8,220-36 (1961).
- 4 4276 - Study of organo-phosphorus compounds CH_3PCl and homologs by nuclear magnetic resonance.
Compt. Rend. 253,644-6 (1961).

- 5 8797 - Synthesis of the 1-thio-2-selenociclopentane-4-carboxilic acid.
Arkiv. Kemi. 18,143-9 (1961).
- 6 13347 - Metabolic effects of organic S compounds on Neurospora.
Antimicrobial Agents Ann. 1960,520-6
1961.
- 7 12932 - Preparation of thiophosphoryl an thio phosphonyl fluorides by means of potassium fluorosulfinate.
Chem. Ber. 95,199-202 (1962).
- 8 3046 - Effect of electronegativity and magnetic anisotropy of substituents on C¹³ and H¹ chemical shifts in CH₃X and CH₃CH₂X.
J. Chem. Phys. 35,722-30 (1961).
- 9 5487 - Microwave spectrum, dipole moment, structure, and internal rotation of dimethyl sulfide.
J. Chem. Phys. 35,479-85 (1961).

Volumen 57

- 10 1557 - Radioassay of methanethiol-S³⁵ y methane---thiol-C¹⁴.
Anal. Chem. 34,340-2 (1962).
- 11 308 - Spectrum of nuclear magnetic resonance on phosphorus compounds.
J. Chem. Eng. Data. 7,307-10 (1962).

- 12 1568 - Variations in the coupling constant between
 Cl^{13} and directly-bonded fluorine.
J. Phys. Chem. 66, 768 (1962).
- 13 3273 - Methane sulfenyl chloride. The reactions --
with methanol and methyl sulfite.
J. Org. Chem. 27, 1398-402 (1962).
- 14 7148 - Dimethylation of guaiacol with sodium hydroxide, sodium hydrosulfide, and sodium methyl mercaptide.
Suomen. Kemistilehti 34 B, 55-8 (1961)
- 15 3348 - Aromatic polyfluoro compounds. Some replacement reactions of octafluorotoluene.
J. Chem. Soc. 1962, 1801-5.
- 16 294 - Raman spectra of 2-propyl, 2-ciclopropyl,
and 2 propenyl selenophene.
Vestn. Mosk. Univ. Ser. II, Khim.
17, 60-2 (1962).
- 17 3386 - Chloromethylation in the thiophene series.
III Shynthesis and chloromethylation of ---
2- propenylthiophene.
J. Chem. Soc. 1962, 1801-5.
- 18 4622 - Friedel-Crafts Isopropilation of benzene thiophene.
J. Org. Chem. 27, 2026-31 (1962).
- 19 2342 - Nuclear magnetic resonance; study of orga--

Volumen 58

- no-phosphorus compounds.
- J. Chim. Phys. 59, 762-71 (1962).
- 20 6345 - The infrared spectrum and barriers hindering internal rotation in $H_2 S_2$, $CF_3 SH$ and $CF_3 SD$.
- J. Mol. Spectry. 9, 469-76 (1962).
- 21 7820 - Heptafluoropropenil derivatives of selenium.
- J. Chem. Soc. 1963, 1268-71.
- 22 7816 - Trifluoro metanosulfenil pseudohalides.
- J. Chem. Soc. 1963, 1272-5.
- 23 6782 - Preparation of sulfur-labeled compounds by the reaction of "hot" sulfur-35 atoms with cyclic hydrocarbons.
- Phys. Sci. Ind. Proc. Conf. Use., --- Copenhagen. 1960, 27-40 (Pub. 1962) (in Russian).
- 24 8879 - Fluorine nuclear magnetic resonance shielding in meta-substituted fluorobenzenes. The effect of solvent on the inductive order.
- J. Am. Chem. Soc. 85, 709-24 (1963).
- 25 10883 - Effect of adjacent groups on the rocking frequency of methyl groups.
- Nippon Kagaku Zasshi 83, 997-1002 (1962)
- 26 13325 - Nuclear magnetic resonance of phosphorus compounds. VI The constitution of phosphorus nitride halides.
- Z. Anorg Allgem. Chem. 320, 64-70 (1963)

- 27 13327 - N.M.R. Study of proton exchange of weak bases in hydrogen fluoride.
Discussions Faraday Soc. No. 34, 165-72 (1962).
- 28 13753 - F¹⁹ Chemical shifts of the sulfur pentafluoride, trifluoro methoxi, trifluoro methylthio and trifluoro methylsulfonyl groups in aromatic compounds.
J. Am. Chem. Soc. 85 1310-13 (1963).
- 29 13831 - Dipole moments of aryl methyl sulfides. -- Evidence for expansion of the valence shell of sulfur.
Tetrahedron. 19, 455-64 (1963).
- 30 11254 - An improved method for the preparation of. - 3,4 toluenedisulfonyl chloride and of. 3,4-toluenedithiol.
Alexandria J. Agr. Research. 6, 45-54. (1958).

Volumen 59

- 31 1749 - Preparation of some organic compounds labelled with S-35.
Preparatov, Sb. Stalei. 1962, 5-26.
- 32 567 - Fluorothiophenols and derivates.
J. Chem. Eng. Data 8, 267-8 (1963).
- 33 213 - The reaction of sulfur chloride pentafluoride and sulfur tetrafluoride with amines.

- Angew. Chem. 75,207 (1963).
- 34 3762 - A simple laboratory scale preparation method for dialkyl sulfides, selenides, tellurides, thiols and selenols.
Rec. Trav. Chim. 82,68-74 (1963).
- 35 3761 - Free radical addition of hydrogen sulfide to fluoro ethylenes.
J. Am. Chem. Soc. 85,749-54 (1963).
- 36 5002 - Charge-transfer complexes between iodine and varius thioanisoles.
Rec. Trav. Chim. 82,287-97 (1963).
- 37 8562 - Benzothiazoles. II Nuclear magnetic resonance espectra of 2- methylthiobenzothiazoles and infrared espectra of 2- methylsulfyl benzothiazoles.
Fac. Chim. Ind. Bologna. 20 (3-4), -- 125-8 (1962).
- 38 12326 - Long-range proton spin-spin coupling in saturated compounds.
Spectrochim. Acta. 19(10),1965-7 (1963)
- 39 12307 - Infrared spectra and the polar effects in para derivates of benzene containing the groups: SCF_3 , SOCF_3 , SO_2CF_3 and OCF_3 .
Zh. Strukt. Khim. 4(4),541-7 (1963).
- 40 12616 - Fluorine nuclear magnetic resonance shielding in p - substituted fluorobenzenes. The influence of structure and solvent on resonance effects.

J. Am. Chem. Soc. 85(20), 3146-56.
(1963).

Volumen 60

- 41 1236 - Behavior of the fundamental S — O vibrational frequency in some sulfoxides.
Ann. Chim. (Rome 53(8-9), 1083-92).
(1963).
- 42 139 - A study by nuclear magnetic resonance of organo-phosphorus compounds: CH in methyl compounds.
Compt. Kend 257(10), 1703-5 (1963).
- 43 188 - The reactions of uranium hexafluoride with hydrogen and with carbon disulfide.
Inorg. Chem. 2(6), 1281-4 (1963).
- 44 2464 - Proton resonance of aliphatic sulfides and sulfones.
Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna.
21 (2-3), 169-76 (1963).
- 45 6376 - Proton Magnetic resonance spectra of aromatic and aliphatic thiols.
J. Phys. Chem. 68(1), 331-7 (1969).
- 46 6737 - Methanesulfenyl chloride IV. The reaction of sulfenyl chlorides with alkyl xanthates and trimethyl thiono phosphate.
- 47 5805 - The proteolytic activity of papain.
Nippon Nogeikagaku Kaishi 35(13), 1270-

4 (1961).

- 48 8058 - Organo phosphorus compounds. IX. Some reactions of methyldibromophosphine. Organo- --- phosphorus compounds. Some reactions with - methyl.

Helv. Chim. Acta. 46(7), 2667-76.
(1963) (in German).

- 49 15172 - Boiling points and boiling point number of alkyl derivates of bivalent S, Se and Te.

J. Chem. Eng. Data. 9(2), 272-5 (1964).

- 50 13133 - Chemistry of acetylenic ethers. LXX Preparation of 1- alkynyl thioethers and 1- alkynyl selenoethers from sodium. Alkynilydes,- sulfurs or selenium, and alkyl halides.

Rec. Trax. Chim. 83(2), 208-16 (1964).
(in English).

- 51 12789 - Infrared absorption spectra of seleno mercaptans and selenols.

Spectrochim. Acta. 20(2) 237-8 (1964).

- 52 14027 - Correlation of the Raman, infrared, and --- electron spectra of furan, thiophene, and - selenophene and of their derivatives.

Zh. Phys. Khim. 38(2) 295-303 (1964).

- 53 14356 - Study of the radiaton Chemistry of organic sulfur compounds. II The formation of sulfur compounds in the radiolysis of a toluene-sulfure mixture.

Boll. Chem. Soc. Japan 37(3) 353-7.

(1964).

- 54 15761 - Aryl fluoroalkyl sulfides.
J. Org. Chem. 29(4) 895-8 (1964).
- 55 13871 - Estimation of elements as selenides I. K.
Taimni and Ram Rasshpal.
J. Prakt. Chem. 23(3-4) 188-96 (1964)

Volumen 61

- 56 823 - Demethylation and degradation of simple --
lignin model compounds by process digestion
with aqueous sodium hydrogen sulfide sodium
methyl mercaptide, and sodium hydroxide so-
lutions.
So. Sci. Freinca, Commentatio Phys.
Math. 28(9) 64 p.p.)1963).
- 57 197 - Effect of distant atoms in a molecule on --
nuclear magnetic resonance chemical shifts.
J. Am. Chem. Soc. 86(7) 1450-1 (1964).
- 58 572 - Addition of trifluoro methane sulfenyl chlo-
ride to tetracyanoethylene.
J. Org. Chem. 29(5) 1194-8 (1964).
- 59 1395 - Effect of adjacent groups on the rocking --
and the symmetrical deformation frequencies
of methyl groups.
Proc. Intern. Symp. Mol. Struct. Spec-
try., Tokyo 1962 (A 211), 4 p.p.
- 60 4299 - New data on synthesis based on thiopene.

A Kad. Nank SSSR, Bash Kirsk.

Filial 6, 133-45 (1964).

- 61 4185 - Longe-Range proton spin-spin coupling in di methyl sulfone.

J. Phys. Chem. 68(6) 1583-4 (1964).

- 62 28 - Reaction of molybdenum with toluene -3,4- - dithiol.

Tr. Noxocherk. Politekhn. Inst. 143, - 35-44 (1963).

- 63 8180 - Substituted aldehydes.

Rev. Chim., Acad. Rep. Populaire Roumaine. 7(2), 1011-24 (1962).

- 64 8179 - Alkylthioenyne and their analogs.

Zh. Obshch. Khim. 34(6), 1899-905.
(1964).

- 65 10640 - Demethylation and degradation of simple lignin model compounds by pressure digestion - with aqueous sodium hydrogen sulfide, sodium methyl mercaptide, and sodium hidroxide solutions.

Finska. Kemissam fundets. Medd. 73(2)
59(1964) in English.

- 66 10220 - Free radicals from Se and Santioxidants.

Nature 203 (4943), 404-5 (1964).

- 67 10665 - Condensed. Sulfur heterocycles 1,6-Ditia- - 4,5,6,7- tetrahydroindene and their derivatives.

Bull. Soc. Chim. France. 1964 (7), --

1534-7.

- 68 12815 - Highly resolved proton magnetic resonance spectra of dichloromethyl phosphine.
Physik. Chem. (Leipzig) 226(3-4) 283-8 (1964).
- 69 13341 - Organo-phosphorus compounds. Certain reactions of methyl thio phosphonic dibromide and related compounds.
Helv. Chim. Acta 47(6), 1448-59 (1964)
- 70 15557 - Proton magnetic resonance (N.M.R.) chemical shifts of the S-Me group.
Can. J. Chem. 42(10) 2357-62 (1964).
- 71 15555 - N.M.R. spectra and the structure of 1,3-dioxanes, 1,3-dioxolanes, and some cyclic esterates of sulfurous and carbonic acid.
Zh. Strukt. Khim. 5(4), 538-45 (1964).
- 72 14507 - Participation of vacant d-orbitals of sulfur in conjugation.
I.- The dipole moments of aryl trifluoromethyl sulfides, sulfoxides, sulfones and ethers.
Zh. Obshch. Khim. 34(8), 2641-7 (1964)

Volumen 62

- 73 127 - Electronic spectra of aryl trifluoromethyl sulfides, sulfoxides, sulfones, and aryl aryl trifluoromethyl ethers.

- Zh. Obshch. Khim. 34(8), 2726-35 (1964)
- 74 524 - Neurotropic and psichotropic substances. --
I. New types of 6,11-dihydronbenzo (b,e) -
thiepine derivatives and analogs.
Collection (Zech. Chem. Commun. 29, --
2161-81 (1964).
- 75 3973 - Fluorodichloromethylthio derivatives and --
their use in plant protection.
Angew. Chem. 76(19), 807-16 (1964).
- 76 5171 - Effect of substituents having a trifluoro -
methyl group on the reactivity of aromatic
compounds.
Zh. Obshch. Khim. 34(11) 3682-90 (1964)
- 77 14551 - The orienting action of trifluoromethyl sul -
foxide group.
Zh. Obshch. Khim. 35(2), 377-87 (1965)
(Russ.).
- 78 7718 - Heterocyclic sulfur compounds.
Bull. Soc. Chim. France. 1964 (12), --
3247-57 (Fr.).
- 79 15597 - Characteristic infrared absorption frequen -
cies of organo-phosphorus compounds.
Spectrochim. Acta. 21(5), 861-76 (1965)
- Volumen 63
- 80 1724 - Directing effect of oxygen group elements -
in aromatic substitution. II. Observations

on coupling, demethylation, and hydrolysis
of oxygenated; sulfurated, and selenated --
compounds.

(Inst. Chim. Ind., Catania, Sicily) --
Gazz. Chim. Ital 94(11),1137-82 (1964)

- 81 479 - The reaction of sodium and potassium with --
dimethyl sulfoxide. The formation and alky-
lation of methanesulfenate.
J. Org. Chem. 30(5),1620-31965 (Eng.).
- 82 4129 - Chloration of some alkene sulfides.
Zh. Obshch. Khim. 35(3) 475(9) 1965 -
(Russ.).
- 83 2875 - Coupling between ring fluorines and saide-
chaine protons in the proton magnetic reso-
nance spectra of aromatic polyfluoro com- --
pounds.
Tetrahedron 21(5),1101-8(1965) Eng.
- 84 6594 - Preparation and properties of tris (trifluo-
ro methane sulfenyl).-amine.
Angew. Chem. 77(10) 45(1965).
- 85 11333 - Hydrolysis and oxidation of ,w-bis (methyl
thio) polyfluoro-alkanes.
J. Org. Chem. 30(9),3009-11 (1965).
(Eng.).
- 86 - Aralkyl hydrodisulfides-Reactions.
J. Org. Chem. 30(8),2707 (1965) (Eng.).
- 87 14357 - Conversion of CF_3SCl with the silver salts
of oxyacids and conversion of $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ --

with thionyl or sulfonyl chloride or cyanogen bromide.

Z. Anorg. Allgem. Chem. 338(5-6), 299-304. 1965 (Ger).

- 88 17851 - Proton magnetic resonance spectra of alkyl phenyl sulfides, sulfoxides, and sulfones. Electronic and anisotropic effect of the --S-, -SO- and SO₂- groups.
Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna, -- Suppl. 23(2-3) 273-8(1965). Eng.

Volumen 64

- 89 577 - Allene Chemistry. IV. Unsymmetrical terminal thiel-allene diadducts. The effect of allylic reversal.
J. Org. Chem. 30(11), 3829-34 (1965). - (Eng).
- 90 2887 - Linear relations between the and electron effects of unshared pair substituents: (p-d) conjugation.
J. Am. Chem. Soc. 87(19), 4387-8. (1965) Eng.
- 91 5769 - Thermal expansion coefficient of selenium - and gallium selenide based on data of X-ray analysis and the chemical bond.
A Kad. Nauk. Belorussk. SSR. 1965, --- 321-4 (Russ).

- 92 12061 - Raman Spectrum of CH_3SeH and CH_3SeD .
Inorg. Nucl. Chem. Letters 1(3), 101-3
(1965) (Eng).
- 93 17409 - Hypophosphorus acid, a novel reagent for --
the reduction of diselenides and the sele--
nol-catalyzed reduction of disulfides.
J. Org. Chem. 31(4) 1202-5 (1966) Eng.
- 94 13044 - Enzymic synthesis of dimethyl selenide from
sodium selenide in mouse liver extracts.
Biochemistry 5(3) 1089-98(1966) Eng.
- 95 17395 - Proton magnetic resonance of alkylphenyl sul--
fides, sulfoxides, and sulfones.
Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna.
23(4) 381-97 (1965) Ital.
- 96 14121 - Aryl trifluoromethyl selenides.
Zh. Obshch Khim. 36(1),165 (1966) Russ
- 97 12504 - Proton chemical shifts and P-H spin-spin --
coupling constants of some organo-phosphhu--
rus.
Spectrochim. Acta. 22(3),565-71 (1966)
(Eng).
- 98 14209 - Organo phosphorus compounds.
Synthesis.
Rec. Trav. Chim. 85(1),21-30 (1966).
(Eng).
- 99 15723 - Synthesis and reactions of trifluoromethyl
sulfenyl isocyanate with hydrogen halides.
C. J. Angew. Chem. 76(13) 583(1964).

100 12484 - Free-radical reactions of fluoroalkane sul-
fenyl halides.

J. Org. Chem. 31(3), 931-5 1966 (Eng).

Cf. C.A. 57 13598.

101 18736 - Analysis of J^{13} C-H coupling constants in -
the P.M.R spectra in the monosubstituted me-
thanes.

Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna.
23(4) 359-69(1965) (Eng).

Volumen 65

102 6545 - Nuclear magnetic resonance study of the in-
termolecular effects in varius aliphatic --
thiols.

Compt. Rend., Ser. C 262(20) 1445-8 --
(1966).

103 3707 - The transmission of electronic effects - --
through carbon, oxygen, and sulfur atoms. -
Proton magnetic resonance chemical shifts -
for toluenes, acetophenones and thioaniso--
les.

J. Org. Chem. 31(6) 1872-8 (1966).

104 - Thermal rearrangement of phosphorodihalido-
thioites. A new synthesis of phosphonothio-
ic dihalide.

J. Am. Chem. Soc. 88(13) 3041-5 (1966)
(Eng).

- 105 8748 - Some perfluoroalkyleminosulfur derivatives.
Inorg. Chem. 5(8), 1317-19. 1966 (Eng).
- 106 17936 - Pentafluorophenyl derivatives of transition metals.
J. Chem. Soc., A, Inorg., Phys., Theoret. (1966) (10) 1326-20 Eng. Cf. CA. 65 (13755).

Volumen 66

- 107 15301 - Effect of temperature on the chemical displacement of nuclear magnetic resonance of the proton from SH study of thiol mixtures.
C. R. Acad. Sci. Paris Ser. C 263(10) 649-51 (1966) (Fr).
- 108 15278 - Proton magnetic resonance of aliphatic sulfides, sulfoxides, and sulfones.
Nucl. Magnetic Resonance. Chem., Proc. Symp., Cagliari, Italy. 1964 179(84) -- (Pub. 1965) Eng.
- 109 10690 - O-Trifluoromethylthiphenol and its derivatives.
J. Chem. Eng. Data. 11(4), 612-14. (1966) (Eng.).
- 110 18490 - Synthesis of methyliminosulfur difluoride - and bis-(methylimino) sulfur by the reaction of pentafluorosulfur chloride of sulfur tetrafluoride with methylamines.

- J. Chem. Soc., A 1966(12) 1780-4 (Eng)
- 111 25634 - Existence of ternary compounds of phosphorus with sulfur and hydrogen.
Angew. Chem. Intern. Ed. Eng. 5(10) --
898 (1966) (Eng).
- 112 33390 - N.M.R. and infrared spectroscopy.
(Fac. Sci., Paris). Ncl. Magnetic Resonance Chem., Proc. Symp., Cagliari, Italy 1964 13-34 (Pub. 1965) Fr.
- 113 18553 - Aralkyl hydrodisulfides. The reaction with trisubstituted phosphites.
J. Org. Chem. 31(12) 4174-8 (1966).
(Eng).
- 114 2154 - The reaction of methanesulfenylchloride -- with alkoxides and alcohols. Preparation of aliphatic sulfenate and sulfinate esters.
J. Org. Chem. 31(11) 3587-92 (1966) --
(Eng).
- 115 109955 - P.M.R. study of J^{13} C-H coupling constants in polysubstituted methanes.
Spectrochim. Acta, Part A 23(4), 841-4
1967 (Eng).
- 116 75445 - Reactions of trichloromethanesulfenyl chloride and its derivatives.
Collection Czeck. Chem. Commun. 32(2)
868-75 (1967) (Ger).
- 117 70578 - Vapor phase spectra in the near-ultra-violet of some monosubstituted benzenes.

- J. Chem. Soc., B. 1967(2) 153-65 (Eng)
- 118 104608 - Hammett-Taft. 6-constants of the SeCF_3 --- group.
Zh. Obshch. Khim. 37(1), 118-21 (1927) - (Russ).
- 119 55562 - Some cleavage reactions of compounds containing As-As or- S-S bonds.
(Cf_3SCl , $\text{MeS}_2\text{CF}_3\dots$)
Can. J. Chem. 45(4) 379(82) (1967) Eng
- 120 2090 - Studies in mass spectrometry. XIII Mass. -- spectra of disulfides, skeletal rearrangements upon electron impact.
J. Chem. Soc., B1966(10) 946-51 (Eng).
- 121 75615 - Reactions of the trifluoromethyl disulfide group $\text{CF}_3\text{SS}-$, with ammonia and amines. A -- new preparation of sulfenamides.
Can. J. Chem. 45(5), 429-32 (1967) Eng.

Volumen 67

- 122 43083 - The mechanism of the nucleophilic substitution reaction of polyfluoro arenes.
Inst. Sci. Technol., Manchester (Engl)
Chem. Commun. 1967(7) 338-9 Eng.
- 123 11131 - New reactions of trifluoromethanesulfenyl - (CF_3S) compounds.
AD641220 Avail. CFSTI \$ 3.00 cy, 11 pp
(1966) Eng.

- 124 37925 - Electronic effects of sulfur in the first few excited states of aromatic sulfides.
Spectrochim. Acta, Part A 23(5), 1351-72 (1967) Eng.
- 125 53424 - Stable carbonium ions XL. Protonated aliphatic thiols and sulfides an their cleavage to carbonium ions.
J. Amer. Chem. Soc. 89(12), 2996-3001 (1967) Eng.
- 126 69291 - Carbon -13 spin coupling to group VI elements (Me_2Se).
Mol. Phys. 12(3), 243-8 (1967) (Eng).
- 127 86078 - Magnetic Rotation, magnetic susceptibility, and refraction moduli of the Se-H bond in selenols.
Acad. Sci., Paris, Ser. C264(14), 1157-9 (1967) (Fr).
- 128 82019 - The use of 2, 5-dichlorothiophene in the synthesis of 3,4-disubstituted thiophenes.
J. Org. Chem. 32(4), 1226-9 (1967) Eng.
- 129 59292 - N.M.R. spectroscopy of selenomercaptans and selenols.
Spectrochim. Acta, Part. A. 23(6) 1948-51 (1967) (Eng).
- 130 96646 - Separation of some selenides, sulfides and ethers by gas chromatography.
J. Chromatogr. 29(1) 239-43 1967 (Eng)
- 131 63661 - Synthesis of potential radiaton protective compounds. Investigation of the synthesis of mercaptomethylamine hydrochloride, the synthesis of -amino. Bunte salts and related compounds.
Ann Arbor, Mich., Order No. 67-2356, - 116 pp. SND.C.
- 132 96371 - Selenium Compounds.
Z. Anorg. Allg. Chem. 353 (3-4), 167-73 1967. Gerg. c.f. CA67: 81766.
- 133 116926 - Thermal descomposition of methyl methylchlorophosphonate and methyl methylchlorothiono phosphonate.
Bull. Soc. Chim. Fr. 1967(6), 2232-4.

- 134 64183 - Organic sulfur compounds. LXXX. 2H-thiopyran-2-thione (-dithiopyrone) from enamines and carbon disulfide.
Ann. Chem. 703,140-6 (1967) Ger.
- 135 76802 - Determination of barriers to internal rotation from low-temperature heat capacity data.
J. Phys. Chem. 71(9) 2796-2803 (1967) Eng.
- 136 90353 - Isomeric chlorides and fluorides of sulfenic acids.
Angew. Chem. Int. Ed. Eng. 6(8), 706-7 (1967) Eng.

Volumen 68

- 137 25313 - Proton nuclear magnetic resonance spectra - of symmetrical dealkylselenium and selenol compounds.
Preliminary analysis and actual electronegativity of selenium.
Bull. Soc. Chim. Fr. 1967(8),2735-7 Fr
- 138 21474 - Trifluoromethyl vinyl sulfoxide and trifluoro methyl vinyl sulfone.
Zh. Obshch. Khim. 37(6),1277-81 (1967) Russ.
- 139 2542 - The reaction methanesulfenyl chloride with water.
J. Org. Chemistry 32(11),3645-7 (1967) (Eng).
- 140 39272 - Aryl trifluoromethyl selenides and aryl - - (trifluoromethyl) selenium oxides. L.M. Yagupol.
Zh. Obshch. Khim. 37(7),1543-5 (1967)
Russ.
- 141 53031 - Three fluorocarbons are highly toxic.
Anon. Chem. Eng. News. 45(44),44(1967)
Eng.
- 142 68258 - A new method for the study of molecular association in aromatic compounds.
Proc. Int. Conf. Spectrosc., Ist. Bom-

- bay 2,402-7 (1967) (Eng).
- 143 68575 - Spectral study of mono-, di-, tri- and tetra (phenythio) methanes. Effect of the interaction between the sulfur atoms.
Bull. Soc. Chim. Fr. 1967(9), 3233-43 - (Fr).
- 144 64389 - The sign of the selenium-hydrogen spin-spin coupling constant in benzyl selenol.
Chem. Commun. 1967(19), 963-4 (Eng).
- 145 64340 - Isomeric sulfenic acid chlorides and fluorides.
Angew. Chem. 79(15), 686 (1967) Ger.
- 146 72358 - Nonempirical molecular orbital calculations on an MeS -sulfenyl carbonion.
J. Amer. Chem. Soc. 89(22), 5710-12 (1967) Eng.
- 147 77898 - Aralkyl hydrodisulfides.

J. Org. Chem. 33(3), 1179-81 (1968)
- 148 78344 - Polufluoroaryl organometallic compounds. VI Some reactions of pentafluorophenyl-and -O- bromotetrafluorophenyl-organometallic compounds.
Tetrahedron 24(6) 2783-7 (1968) (Eng).
- 149 104516 - Reaction of sulfenyl chlorides with allene.
J. Org. Chem. 33(4), 1533-7 (1968) (Eng)
- 150 108069 - The nitrogen-sulfur bond; bond lengths, force constants, bond order., and bond energies.
Z. Anorg. Allg. Chem. 357(4-6), 184-9 (1968) (Ger).
- 151 114022 - Some new reactions of trifluoromethanesulfenyl (CF_3S) compounds.
J. Inorg. Nucl. Chem. 29(11), 2819-22 (1967) (Eng).
- 152 117556 - Reaction of methanesulfenyl bromide with silver 2,4,6- tri benzene sulfonate in organic solvents.
J. Amer. Chem. Soc. 90(6), 1635-8 (1968)

Volumen 69

- 153 14631 - Indirect spin coupling in group IV compounds: dimethyltellurium, dimethylselenium methylhydrogen selenide, and hydrogen selenide.
Mol. Phys. 1968, 14(3), 295-7 (Eng).
- 154 18355 - Hydrolysis of alkylsulfenyl chlorides. Polar and steric effects.
Ric. Sci. 1968, 38(1), 53-6 (Ital.).
- 155 35113 - Factors influencing the nature of the episulfonium ion in sulfenyl chloride addition to terminal olefins.
J. Amer. Chem. Soc. 1968, 90(8), 2075-81 (Eng.).
- 156 35262 - The influence of substituents on the direction of episulfonium ion ring opening.
J. Amer. Chem. Soc. 1968, 90(8), 2069-74 (Eng.).
- 157 6959 - Double heteronuclear magnetic resonance of boron -11- hydrogen as applied in analytical and structure investigations.
Akad. Nauk. SSSR 1967, 177(6), 1375-8 (Russ.).
- 158 35329 - Preparation of germyl methyl sulfide and the proton nuclear magnetic resonance spectra of some sulfur derivatives of silane and germane.
Inorg. Chem. 1968, 7(7), 1319-23 (Eng.).
- 159 48075 - Fluorine-19 nuclear magnetic resonance studies on some polyfluoro aromatic compounds and their metal complexes.
J. Chem. Soc., A 1968, (7), 1459-64 Eng.
- 160 7106 - Temperature dependences of the nuclear quadrupole resonance frequencies in molecular crystals.
Tverd. Tela 1967, 221-9 (Russ.).
- 161 35258 - Infrared intensities as a quantitative measure of intramolecular interactions. III -- Further monosubstituted benzenes and mono--substituted durenes.

- J. Amer. Chem. Soc. 1968, 90(7), 1757-67
(Eng).
- 162 2982 - Preparation of methanethiophosphonic acid - difluoride.
Zh. Obshch. Khim. 1967, 37(12), 2714-15
(Russ.).
- 163 2465 - Superior method for preparing sulfinyl chlorides.
J. Org. Chem. 1968, 33(5) 2104-6 (Eng).
- 164 28414 - Characterization of polymers with trifluoro-methane-sulfenyl chloride and trifluoro-
thiocacetic.
Qwart. Rep. Sulfur. Chem. 1967, 2(4),
357-64 (Eng).
- 165 14661 - N.M.R. studies of fluoroethanes.
Trans. Faraday Soc. 1968, 64(6), 1409-17
(Eng.).
- 166 19257 - Bis (trifluoromethyl) dithiophosphinic acid and related derivatives.
J. Amer. Chem. Soc. 1968, 90(8), 2011-15
(Eng.).
- 167 76816 - Addition of methanesulfenyl chloride to ethyl and phenyl acetylenes.
Gazz. Chim. Ital. 1968, 98(5), 545-55
(Ital.).
- 168 95605 - Polar and steric effects on the addition of alkane sulfenyl chlorides to 1-hexyne.
Ric. Sci. 1968, 38(4), 346-6 (Ital.).
- 169 72639 - Proton magnetic resonance study of molecular interactions.
 CHCl_3 with RX X= Cl, Br, S, NH.
 R_2X
Spectrochim. Acta, Part A 1968, 24(9),
1479-85 (Eng.).
- 170 72614 - Oscillation spectra of the trimethyl phosphine sulfide-thiophosphoryl chloride series and their interpretation.
Z. Anorg. Allg. Chem. 1968, 360(3-4),
182-90 (Ger.).
- 171 86080 - N.M.R. study of organophosphorus compounds.
Chem. Commun. 1968, (13), 742-3 (Eng.).

- 172 101565 - Wide-line nuclear magnetic resonance spectroscopy of sulfur-33 in minerals.
Spectrosc. Lett. 1968, 1(5) 205-10
(Eng).
- 173 75902 - Insecticidal, acaricidal and fungicidal activities of disulfide compounds.
Noyaku Seisan Gijutsu 1967, 18, 1-6
(Japan).
- 174 86366 - Compounds containing sulfur and fluorine.
Appl. OS Jun. 1964; 3 pp.
- 175 95852 - Some perfluoroalkylsulfinyl halides. New -- preparations of trifluoromethylsulfur trifluoride.
J. Amer. Chem. Soc. 1968, 90(2), 5403-8
(Eng).
- 176 18498 - Phosphorylation of aliphatic thiocyanates.
Zh. Obshch. Khim. 1968, 38(2), 236-31
(Russ.).

Volumen 70

- 177 29177 - Reaction of methanesulfenyl chloride with - alkoxalylated steroid ketones.
J. Med. Chem. 1967 10(2), 252-4 (Eng).
- 178 52820 - Microwave spectrum, quadrupole coupling -- constants and dipole moment of methanesulfenyl chloride.
Z. Naturforsch. A 1968, 23(11), 1867-8
(Eng).
- 179 7943 - Proton Magnetic Resonance spectra of dibenzyl polysulfides and benzulmercaptan.
Zh. Strukt. Khim. 1968, 9(4), 627-32
(Russ.).
- 180 28273 - Structure of sulfoxides —¹³C—H coupling -- constants, and basicity.
Quart. Rep. Sulfur Chem. 1968, 3(2), 105-6 (Eng).
- 181 3694 - Condensed sulfur heterocycles. Spectrographic properties of some thienocycloalkenes.
Bull. Soc. Chim. Fr. 1968(9), 3828-32 -- (Fr).

- 182 20157 - Phosphorus compounds. Preparation and reactions.
Chem. Ber. 1968, 101(11), 3679-87 (Ger)
SPF, SPCl_2^3 , SPCl_2^2 , SPCl_3 .
- 183 15845 - Use of the INDOR (inter-nuclear double resonance) technique in the solution of structural problems in organo phosphorus chemistry
Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1968, 7 (10), 814-15 (Eng.)
- 184 31754 - Quantum mechanical study of proton exchange in sulfoxides with retention and inversion of configuration.
Can. J. Chem. 1969, 47(1), 113-35 (Eng.).
- 185 49564 - Flotation of ores containing lead, zinc, Cu
Ger. 1,284,371 (Cl. B 03d), 05 Dec. -
1968, U.S. Appl. 18 Nov. 1966; 7 pp.
- 186 105629 - Transannular H-bond activation by sulfur - toward electrophilic attack.
J. Amer. Chem. Soc. 1969, 91(5), 1223-4 (Eng.).
- 187 118633 - Liquid hydrogen chloride solvent system. Reactions of some sulfur, selenium and tellurium compounds.
Can. J. Chem. 1969, 47(10), 1675-80 (Eng)
- 188 110193 - Infrared intensities as a quantitative measure of intramolecular interaction.
Band near 1500 cm^{-1} monosubstituted and para-disubstituted benzenes.
J. Phys. Chem. 1969, 73(3) 557-64 (Eng)
- 189 96858 - Synthesis of methylthiophosphonic acid difluoride.
Zh. Obshch. Khim. 1968, 38(11), 2596 (Russ.).
- 190 114405 - Behavior of methyl-group absorption bands - in ir spectra of organophosphorus compounds
Zh. Vses. Obshchest. 1969, 14(1), 116-17 (Russ.).
- 191 110237 - L.C.A.O. - M.O. calculations on sulfur-containing systems. The uv sulfur absorptions of 2H-thiopyran -2- thiones.
Tetrahedron 1969, 25(7), 1441-7 (Ger).

Volumen 71

- 192 2911 - Bis (trifluoromethyl) sulfide.
J. Inorg. Nucl. Chem. 1969, 31(5) 1541-2 (Eng).
- 193 12249 - Factors influencing episulfonium ion formation. Reactivity of unsaturated aliphatic - hydrocarbons toward methanesulfenyl chloride.
J. Org. Chem. 1969, 34(4), 871-4 (Eng).
- 194 38258 - Methanesulfenyl chloride. Spontaneous decomposition of methanesulfenyl chloride and methylsulfur trichloride.
J. Org. Chem. 1969, 34(6), 1803-7 (Eng).
- 195 44179 - N.M.R. chemical shift in selenols and the fundamental Se-H stretching frequency.
Spectrochim. Acta, Part A 1969, 25 (6), 1160-5 (Eng).
- 196 64263 - Ionization potentials of some sulfur compounds.
Inorg. Chem. 1969, 8(8), 1803-5 (Eng).
- 197 33609 - Participation of vacant orbitals of selenium conjugation.
Zh. Strukt. Khim. 1969, 10(2), 349-51 (Russ.).
- 198 42924 - Exchange of halogens between methyl germanium and various methyl phosphorus mouties.
Rev. Chim. Miner. 1969, 6(1) 293-303 (Eng).
- 199 54256 - Extraction equilibriums for the system toluene-3,4-dithiol and zinc.
Anal. Chem. 1969, 41(10), 1310-15.
- 200 76895 - Chlorofluorination reactions of sulfur (IV) fluorides.
J. Chem. Soc. D 1969, 15, 864-5 (Eng).
- 201 66887 - Formation s-s bonds.
Angew. Chem., Int. Ed. Eng. 1969, 8(7), 518-19 (Eng).
- 202 107386 - Indirect nuclear spin coupling in methyl, - silyl, and hydride compounds of group VI elements.
Phys. Chem. 1969, 73(7), 654-61 (Eng).

- 203 80587 - Trifluoromethyliminosulfur difluoride. -
Infrared spectrum, structure an a new syn
thesis.

Spectrochim. Acta, Part A 1969,
25(8) 1355-62 (Eng.)

Volumen 72

- 204 49282 - Optical constants of p-typeidium antimoni
de in the self-absorption region.

Zh. Prikl. Spektrosk. 1969, 11(4),
752-3 (Russ.)

- 205 43311 - Endo-2,3- epithio-5- norbornene. Forma- -
tion of an episulfide from the adduct of
bicycloheptadiene and sulfur dichloride.

J.Org.Chem. 1969, 34(12), 3998-4002.

- 206 49242 - Interaction of SeOCF_3 and SeO_2CF_3 groups
with pi-eletron systems in ground and -
excited states.

Teor. Eksp. Khim. 1969, 5(5): 614-19

- 207 11992 - Trifluoro methyl fluorosulfane and 1,2- -
bis (trifluoromethyl) disulfane 1,1-di- -
fluoride.

Angew.Chem., Int.Ed. Engl., 1969,
8(10), 773-4.

- 208 54931 - Reaction of arylsulfonyl compounds with -
an excess of organolithium reagent.

Zh.Org.Khim 1969, 5(11), 2000-5 .

- 209 48903 - Negative-ion mass spectra of highly fluorinated compounds.
Org.Mass.Spectrom. 1969, 2(11)
1135-40.
- 210 72938 - Barrier to internal rotation, centrifugal distortion analysis, and structural considerations of methyl sulfenyl chloride.
Z. Naturforsch. A. 1970, 25 (1),
18-25.
- 211 89589 - Decomposition of methanesulfenyl chloride in the presence of amines.
J.Chem.Soc. D.1970,(2),104 .
- 212 132630 - Redox reactions of iacoboranes. Syntheses and properties of thioboranes.
J.Organometal.Chem.1970,22(3),511-24.
- 213 99942 - Reactions of perfluoroalkanesulfonic acids chemistry of perfluoroalkanesulfonic acids.
Chem.Ber. 1970,103(3), 868-79.
- 214 132881 - Syntheses of new tetrafluoroaryl derivatives of phosphorus an sulfur.
J.Organometal Chem. 1970,22(3),
631-6+
- Volumen 73
- 215 44777 - Methanesulfenyl chloride. VI Stereochemical study of certain organosulfur reac= -

tions.

J. Org. Chem. 1970, 35(7) 2131-6.

- 216 65586 - Geminal interproton coupling constants in methyl derivatives.

Aust.J.Chem. 1970, 23(7), 1421-9 .

- 217 24197 - Mechanism of selective toxicity of fungicides. Metabolism of pentachloronitrobenzene by phytopathogenic fungi.

Nippon Shokubutsu Byori Gakkaiho
1969 ,35(5), 339-46.

- 218 56184 - Organophosphorus compounds.

Chem.Ber. 1970 103(7), 2114-21.

- 219 70385 - Exchange of halogens between methyl triido germane and methyl phosphonothioic dichloride.

J.Inorg.Nucl. Chem. 1970, 32(8),
2529-32.

- 220 24845 - Reaction of sulfenyl chlorides with thioethers. Scope of the reactions.

Bull. Chem. Soc. Jap. 1970, 43(4),
1223-9.

- 221 10125 - Electrochemical fluorination of S-triazines.

Bull. Chem. Soc. Jap. 1970 43(3), -
957-8.

- 222 55602 - Perfluoro (methylsulfinic-carboxilic) anhydrides.

Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1970, 6(5)
501-6.

- 223 65315 - Sulfur desinfectants, antimicrobial activity of thiol-sulfonates.
Chem. Spec. Mfr. Ass., Proc. Annu. Meet. 1969, (pub. 1970) 56, 117-21.
- 224 80720 - Bonding studies of compounds of boron and the group IV elements.
J. Chem. Soc. A 1970 (13), 2320-4.
- 225 120012 - Preparation of alkaneselenols.
Chem. Ber. 1970, 103(10), 3348-9.
- 226 82398 - Selenium and proton nuclear magnetic resonance measurements on organic selenium compounds.
J. Amer. Chem. Soc., 1970, 92(17), 5063-6.
- 227 81415 - Mass spectra, appearance potentials, heats of formation, and bond energies of some alkyl and perfluoroalkyl sulfides.
Inorg. Chem. 1970, 9(9), 1976-80.
- 228 131398 - Novel syntheses and polymerizations of olefinic episulfides.
Polym. Chem. 1969, 10(1), 226-31.
- 229 98244 - 1,2- migrations to the atom with free electron pair.IX Radical mechanism of the 1,2- benzil immigration in the izomerization of methylbenzylphenacyl sulfonium ylides.
Justus Liebigs Ann. Chem. 1970, 737, 158-69.

- 230 99264 - Polymerization of insaturated episulfides
J. Polym. Sci., Part. A-1 1970, 8 (9)
2579-94.
- 231 114836 - Chlorine-35 nuclear magnetic resonance of
organophosphorus compounds containing a -
P-Cl bond.
Uch. Zap. Mosk. Obl. Pedagog. Inst.
1969, 222, 78-86.
- 232 131085 - Preparation of methylphosphonic dichloride,
methyl phosphonous dichloride and methylthio-phosphonic dichloride from the complex methyltrichloro phosphonium tetra chloro aluminate.
Rep. 1970, 4(6). 7pp.
- 233 119960 - Aralkyl hydrodisulfides.
J. Org. Chem. 1970, 35(10), 3263-6.

Volumen 74

- 234 12550 - Bromoalkyl selenoboranes.
Z. Anorg. Allg. Chem. 1970, 377(3)
305-9.
- 235 22391 - Reaction of dimethyl aminophosphines and arsines and trimethyl phosphite with bis (trifluoromethyl) nitroxide and trifluoro methyl sulfenyl chloride.
J. Inorg. Nucl. Chem. 1970, 32 (10),
3213-17.

236 22397 - Novel synthesis of trichloro methyl sulfides.

Recl. Trav. Chim. Pays-Bas., 1970,
89(10), 1017-19.

237 42043 - Radical addition of thiols to aromatic -- and heterocyclic compounds containing an allylic group in the presence of di-terbutyl peroxide as initiator.

C.R. Acad. Sci., Ser. C 1970, 271 - (22), 1383-5.

238 12288 - Electronic and NMR spectra of 1-(2-thienyl)-1-phenylethylenes.

Spectrochim. Acta, Part A 1970, 26 - (11), 2155-60.

239 47286 - Faraday effect and phenomena of electron - delocalization in some aryl sulfur compounds.

J. Chim. Phys. Physicochim. Biol.
1970, 67 (10), 1843-7.

240 41535 - Influence of number of sulfur atoms on the PMR chemical shifts in aryl polysulfides.

Bull. Chem. Soc. Jap. 1970, 43 (11),
3615-17.

241 17830 - Phosphorus-31 and fluorine -19. NMR studies of phosphorus -fluorine compounds.

Z. Naturforsch. B 1970, 25(11),
1199-214.

242 63785 - Theoretical study of the Edward-Lemew effect(the anomeric effect). Stereochemical

requirements of adjacent electron pairs -
and polar bonds.

J. Chem. Soc. B 1971,(1), 136-45.

- 243 42492 - Thioboranes; their use in the synthesis
of unsymmetrical disulfides.

J. Chem. Soc. D 1970, (24), 1701.

- 244 9308 - Choice of a solvent in the spectro photo-
metric determination of molybdenum by to-
luene-3,4-dithiol.

Lab. Pract. 1970, 19(6), 603-4.

- 245 59193 - Electron paramagnetic resonance spectra -
of some sulfur-containing radicals.

Can. J. Chem. 1970, 48(24), 3872-6.

- 246 60682 - Gas-liquid chromatography of perhalome- -
thyl sulfenyl and perhalothiocarbonyl com-
pounds.

J. Chromatogr.Sci. 1970, 8(12),
727-30.

- 247 52631 - Nature of the bonding in some P-N, A-N --
and S-N compounds.

J. Chem. Soc. D 1970, (22), 1492-3.

- 248 825795 - Nucleophilicity of the phosphoryl and thio-
phosphoryl groups.

Zh. Obshch. Khim. 1970, 40(6),
1237-41.

- 249 147747 - Dipole moments of aryl difluoromethyl sul-
fides ,sulfoxides, sulfones an aryl di- -
fluoro methyl ethers.

Teor. Eksp. Khim. 1970,(66), 834-6

- 250 119602 - Toluene-3,4-dithiol and related 1,2-di-thiolenes as chelating agents for metals.
Monatsh. Chem. 1971, 102(1), 603-4.

Volumen 75

- 251 12759 - Ultraviolet absorption spectral of allyl phenyl selenides, sulfides and ethers.
Zh. Fiz. Khim. 1971, 45(3), 522-6.
- 252 27536 - Electronic structure of lone pairs. Disulfides and acyl thiol.
Bull. Chem. Soc. Japan. 1971, 44(3), -
604-10.
- 253 19442 - Organic sulfur chemistry .X. Selective - desulfurization of disulfides. Scope and mechanism.
J. Amer. Chem. Soc. 1971, 93(10),
2437-45.
- 254 10978 - Interference in separations by distribution between two liquids.
Fresenius' Z. Anal. Chem. 1971,
254(2), 104-7.
- 255 88055 - Reaction of dichloro (difluoroamino) methane-sulfenyl chloride with silver (II) fluoride.
Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.
1971, (6), 1270-5.
- 256 76314 - Alkylation reactions of pentafluorothiophenol in dimethylformamide.

Tetrahedron Lett. 1971, (27), 2475-8.

- 257 64268 - Acyl-transfer reactions of amides and esters with alcohols and thiols. Reference system for the serine and cysteine proteinases. Nitrogen protonation of amides and amideimedeate equilibriums.

J.Amer.Chem.Soc. 1971, 93(14),
3504-15.

- 258 62978 - NMR experiments on acetals. 32. Dependency of geminal coupling constants of methylene groups on electronegativity, bond length and free orbital overlap of adjacent lobes.

Tetrahedron 1971, 27 (10), 917-29.

- 259 55966 - Vibrational spectra and structure of organophosphorus compounds. X. Methyl torsional frequencies and barriers to internal rotation of some CH_3PXY_2 compounds.

J. Phys.Chem. 1971, 75(13), 1956-63.

- 260 77914 - Vulcanization of liquid polydienes with dithiols and peroxides.

Rubber Chem. Technol. 1971, 44(3) --
675-89.

- 261 75930 - Magnetic susceptibilities of some thio-phenols.

Indian. J. Chem. 1971, 254(2), 104-7.

- 262 140766 - Heterocyclic compounds. X. Selenathiophe--nes.

J.Chem.Soc. C 1971, (19), 3187-90.

- 263 117798 - Thiophene chemistry. XVII. Thio-claisen - rearrangement of allyl thiienyl sulfides.
Tetrahedron. 1971, 27(6), 3831-8.
- 264 151308 - Chemistry of trifluoromethyl sulfur nitrogen compounds.
Z. Anorg. Allg. Chem. 1971, 385(1-2) 33-46.
- 265 76031 - Methanesulfenyl chloride as an electro- - phile.
J. Sulfur Chem., Part. B 1971, 6(2), 177-81.

Volumen 76

- 266 71623 - Proton NMR investigation on the action of Lewis acids on alkanesulfenyl chlorides - in liquid sulfur dioxide.
Chim. Ind. (Milán) 1972, 54(1), 41-2 (Eng).
- 267 58897 - Perfluoroalkyl derivatives of sulfur. XI. Reaction of polyfluoromoniodoalkanes -- with dimethyl disulfide.
J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1972, (1), 1959-61 (Eng).
- 268 58898 - Perfluoroalkyl derivatives of sulfur. -- Reaction of polyfluoromoniodoalkanes -- with dimethyl sulfide to give methyl poly fluoroalkyl sulfides.
J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1972,

(1), 155-9 (Eng).

- 269 112809 - Reactions of pentafluoro benzenesulfenyl chloride and pentafluoro benzenesulfenyl isocyanate.
J. Fluorine Chem. 1972, 1(3), 257-67 (Eng).
- 270 145533 - Association of n-donors with iodine and - the auto-association of inorganic oxocompounds.
Lucr. Conf. Nat. Chim. Anal., 3rd - 1971. 3, 283-8 (Ger).
- 271 112606 - Reaction of dialkylchlorosulfenamides -- with silver and mercury (II) fluorides.
Z. Naturforsch. B 1972; 27(1), 78-9 (Ger).
- 272 52572 - Chlorine 35-nuclear quadrupole resonance (NQR) of some phosphorus-chlorine compounds.
Can. J. Chem. 1979, 49(23), 3910-13 (Eng).
- 273 112604 - Chemistry of fluorine-carbon-sulfur compounds.
Preparation and properties of some complex trifluoro-methylthio-substituted per halo dimethyl disulfanes.
Chem. Ber. 1972, 105(3), 820-3 (Ger).
- 274 77802 - Electron-diffraction study of the molecular structure of bis (trifluoromethyl) monoselenide.

J. Mol. Struct. 1971,10(3)413-18.

(Eng).

- 275 59105 - Aromatic polyfluoro compounds. LIII. Reactions of polyfluoroarenes with thioureas.
Tetrahedron 1972,28(1),105-9 (Eng).

- 276 81484 - 1-Trifluoromethyl-1,2,2-triphenyle thylenes. Synthesis and postgoital antifestility activity.

J.Med. Chem. 1971,14(12) 1193-7 (Eng)

- 277 85311 - Trifluoromethyl sulfur-nitrogen compounds .VII. Preparation and properties of chlorofluoromethane-sulfenamides and bis- and tris (chlorofluoro methyl-sulfenyl) amines.

Chem. Ber. 1972,105(1) 273-85 (Ger).

- 278 112629 - Reactions of iminosulfur difluorides and chlorine monofluoride.

J. Fluorine Chem. 1972,1(3),269-76
(Eng).

- 279 58896 - Photochemically initiated reactions of - bis (trifluoro methyl) disulfide with olefins.

J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1972,
(1),34-8 (Eng).

- 280 2999 - Effect of the number of sulfur atoms on - the chemical shifts of mercapto protons - in aralkyl hydropolysulfides.

Bull. Chem. Soc. Jap. 1971,44(10),
2878-9 (Eng).

281 8656 - Chlorine-35 NQR (nuclear quadrupole resonance) of fifty-nine molecules containing the sulfur-chlorine bond.

Trans. Faraday Soc. 1971, 67(12), 3451-64 (Eng).

282 64627 - Perfluoro-alkylsulfinyl compounds.

An. Asoc. Quim. Argent. 1971, 59(3-4) 157-62 (Eng).

283 145533 - Association of n-donors with iodine and - the autoassociation of inorganic oxocompounds.

Volumen 77

284 47783 - Nuclear magnetic double resonance studies of organoselenium compounds.

Chem. Soc., Dalton Trans. 1972, (13), 1397-402 (Eng).

285 4802 - Synthesis of methyl polyfluoroalkyl sulfides and polyfluoroalkanesulfonic acids.

J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1972, (4), 249-50 (Eng).

286 18817 - Fluorine-19 N.M.R. spectra of substituted pentafluorobenzenes.

Zh. Org. Khim. 1972, 8(3), 586-97 Russ.

287 32885 - Correlation between bitter taste and chemical constitution of thiocarbonyl compounds.

Z. Chem. 1972, 12(3), 91-100.

288 54269 - Vibrational spectra and force constants -
of the trifluorophosphine oxide trimethyl
phosphine oxide and trifluorophosphine --
sulfide-trimethylphosphine sulfide transition series.

Z. Anorg. Allg. Chem. 1972, 389(3),
269-79.

289 19129 - -and - -(trifluoromethylthio) acrylic a
cid derivatives.

J. Org. Chem. 1972, 37(9) 1340-6 Eng.

290 98615 - ESCA (electron spectroscopy for chemical
analysis) spectra of / -(1,2-dithiol-3-
ylidene) carbonyl compounds and some sy-
mmetrically substituted 1,6, 6 a-S^{IV} - tri-
thiapentatenes.

Nippon Nogei Kagaku Kaishi 1972, 46 -
(4), 215-18.

291 5088 - Thiolate anion as a nucleophile.I. Reac-
tions with hexafluorobenzene, decafluoro
biphenyl and hexachlorobenzene.

J. Fluorine Chem. 1972, 1(4), 407-14
(Eng.).

292 100645 - Perfluoroalkyl derivatives of sulfur.XIII
Reaction of polyfluoromonoidoalkanes with
diethyl disulfide and of pentafluoroiodo-
benzene with bis (trifluoromethyl) disul-
fide.

J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1972,
(17), 2180-2 (Eng.).

- 293 94567 - Gaseous dielectric insulators in electrical devices.
U.S. 3,674,696 (Cl. 252/63.7; H 01b)
04 Jul. 1972, Appl. 102-706,30 Dec -
1970; 6pp.
- 294 61236 - Perfluoroalkyl derivatives of sulfur.XII.
Reaction of heptafluoro-1-iodopropane ---
with methyl ethyl sulfide, methyl trifluoromethyl sulfide and methanethiol.
J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1972,
(12), 1506-9.
- 295 100676 - Pseudohalo compounds. XVII. trifluoro methylthio-substituted cyanamides., chloroformamides., and their chemical properties.
Chem. Ber. 1972, 105(6),2047-57.
- 296 94398 - Mass spectra of some pentafluorophylthio derivatives.
J. Fluorine Chem. 1972, (Pub. 1973),
2(1) 119-20 (Eng).
- 297 130747 - Bonding studies of compounds of boron and the Group IV elements. III. First ionization potentials of some simple boron compounds by electron impact and by new empirical molecular orbital method.
Colloq. Int. Cent. Nat. Rech. Sci. -
1970, No. 191,241-50.
- 298 126321 - Thio derivatives of 2-hydroxy-3- naphthoic acid.

U.S. 3,686,291 (Cl. 260/516 C07c),22
Ang. 1972, Appl. 69,426,03 Sep. 1970
14pp.

299 131419 - Ligand exchange reactions of fluorine versus chlorine atoms in phosphorus compounds with coordination number 3 and 4.

Z. Anorg. Allg. Chem. 1972,391(1),
60-8 (Ger).

300 151132 - Aprotic solvent effects on the fluorine - NMR. shifts of p-substituted fluorobenzenes.

J. Amer. Chem. Soc. 1972,94(2),7208-9 (Eng).

301 125833 - Trifluoro methyl thioborate.

Chem. Ztg. 1972,96(7),412 (Ger).

302 125842 - Preparation of bis (trifluoromethyl) disulfide.

Synthesis 1972,(6),310 Eng.

303 88043 - Sulfuranes. V. Chemistry of sulfur. Dialkoxy diaryl sulfuranes.

J. Amer. Chem. Soc. 1972,94(14),
4997-5003.

Volumen 78

304 52669 - Neurotropic and psychotropic compounds. - LI. 8-Acetamido-and 8-methylseleno derivatives of 10-(4-methyl-1-piperazemo)diben-

zo. (bif) thiopen.

Collect. Czech. Chem. Commun. 1972,
37(5), 1734-47.

- 305 3536 - Hydrogen bonding with a P: Se group.
Inst. Org. Fiz. Khim., Akad. Nauk. -
SSSR 1972, 215-18 (Russ).
- 306 66366 - Synthesis and characterization of sulfeno-
to and alkoxy sulfenato complexes of iri-
dium.
Inorg. Chem. 1973, 12(2), 398-402.
- 307 57674 - Pseudohalogen compounds. XVIII. Perhaloge-
nated N-(methanesulfenyl)-and N-(methyl--
thio sulfenyl) imino compounds.
Z. Anorg. Allg. Chem. 1972, 394 (1-2)
53-66. (Ger).
- 308 29650 - Synthesis of 6-methyl selenopheno (2,3-b)
pyridine.
Zh. Vses. Khim. Obshchest. 1972, 17
(5), 595-6.
- 309 43381 - Chemistry of phosphorus 47. New phosphu-
rus-sulfur heterocycles with a P-P bond.
Phosphorus 1972, 2(3), 161-2.
- 310 37371 - Reaction of phosphorus trichloride with -
sulfur perfluoroalkylemine difluorides --
and some inorganic fluorine- sulfur com-
pounds.
Zh. Obshch. Khim. 1972, 42(9), 1942-4.
- 311 83493 - Empirical correlation of proton magnetic
resonance chemical shifts for hydrogen

to lone pair electrons.

J. Org. Chem. 1973, 38(3), 615-16 (Eng)

- 312 83481 - Signs of nuclear spin-spin coupling constants involving selenium. Effect of electron lone pairs.

J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1973, - (1), 10-11 (Eng).

- 313 83964 - Aromatic fluoro derivatives. LIII. Preparation and reactions of aromatic polyfluoro derivatives of sulfur and selenium.

Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk. 1972, (6), 78-88 (Russ).

- 314 146937 - Proton- NMR. absorption range of simple organic sulfones, sulfoxides, and thio ethers.

Z. Chem. 1973, 13(2), 73 (Ger).

- 315 111050 - Formation of mercaptomethylamine as an -- intermediate.

J. Org. Chem. 1973, 38(5), 916-20 (Eng)

- 316 135230 - Redistribution equilibriums of substituents on methylphosphorus moieties.

Phosphorus 1973, 2(4), 179-83 (Eng).

- 317 123779 - Inductive effects on molecular ionization potentials of disulfides.

Chem. Ind. (London) 1973, (3), 132-3.

- 318 83758 - Oxidative chlorination of -halo sulfides as a synthetic route to -halo sulfoxides sulfinyl chlorides and sulfonyl --- chlorides.

J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1973,
(2),50.

- 319 159827 - Selenium and tellurium derivatives of pi-cyclopentadienylnickel tributylphosphine.
J. Organometal. Chem. 1973,51,231-5.

Volumen 79

- 320 17888 - Folded conformations.IV. Intramolecular shielding and intramolecular charge-trans
fer interaction in benzyl phenyl sulfones
and sulfoxides.

Can.J.Chem. 1973,51(8),1187-91 (Eng)

- 321 85335 - Correlation between $J(^{13}\text{C}-\text{H})$ in aromatic
methyl compounds and group orbital elec-
tronegativities.

Chem. Lett. 1973,(7),655-8

- 322 17968 - Iodomethyl sulfoxides.

J. Chem.Soc.,Chem.Commun. 1973,(9),
319.

- 323 58864 - Chemistry of sulfur.113. Effect of impuri-
ties on the electrical conductivity of --
molten sulfur.

Z. Anorg. Allg. Chem. 1973,399(1), -
77-86.

- 324 65710 - Fluorination of perfluoroalkylsulfenyl --
chlorides perfluorodialkyl disulfides and
perfluorodialkyl sulfides with chlorine -
monofluoride.

- J. Fluorine Chem. 1973,3(2),187-96.
- 325 66238 - Perhalomethylthio heterocyclic compounds.
IV. Per(chloro and/or fluoro) methylthio
(Cl_{3-n}F_nCS) substituted ketones and diketones and their condensation with phenyl.
Chem. Ber. 1973,106(5),1418-22.
- 326 41829 - Cis and trans isomers of bis (perfluoroalkyl) sulfur tetrafluorides.
Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1973,9(4),
465-8 (Eng).
- 327 61080 - Reactions of the fluorinide-potassium --- fluoride adduct HNF₂.KF, with sulfinyl --- and perfluoroalkylsulfinyl fluorides. Preparation of perfluoroalkyl thiosulfonates
Inorg. Chem. 1973,12(8),1896-9 (Eng)
- 328 104422 - Raman spectra of bis (trifluoromethyl) --- sulfide, bis-(trifluoromethyl) sulfoxide, and bis (trifluoromethyl) disulfide.
Spectrochim. Acta. Part A 1973,29
(7),1479-91.
- 329 108781 - Enthalpy of formation of thiazyl monofluoride-(NSF). Bond dissociation enthalpies of thiazyl tri-and monofluorides and related nitrogen-sulfur-fluorine compounds.
J. Chem. Thermodyn. 1973,5(5),689-97.
- 330 86969 - Nontransition-metal compounds. Bis (tri-fluoro-methyl) sulfoxide.
Inorg. Syn. 1973,14,42-7

- 331 137240 - Methylseleno derivatives of Group IV.
J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1973, -
(16),1716-24 (Eng).
- 332 104423 - Effect of tris (dipi-valomethanato) europium III on the NMR. spectra of sulfydryl compounds.
Tetrahedron. Lett. 1973,(23),2137-40
- 333 151288 - NMR. study of phenyltin trihalides and -- their interactions with Lewis bases.
Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1973,9(11),
1211-17 (Eng).
- 334 145816 - Hydrogenbonding with the participation - of double bonded phosphorus-selenium and phosphorus-tellurium groups.
Dokl. Akad. Nauk. SSSR. 1973,211(6),
1363-5. (Russ).
- 335 59772 - Nitrogen -15-proton coupling constant study of the bonding in some N-P N-AS, N-S and N- Si compounds.
J. Amer. Chem. Soc. 1973,95(13),4179
-85 (Eng).

Volumen 80

- 336 47038 - N.M. double R. studies of organotin selenides.
J. Chem. Soc., Dalton Trans.1973,
(2), 2134-9 (Eng).
- 337 14194 - Lanthanide shift reagent effects on NMR.

spectra of organosulfur compounds.

Tetrahedron Lett. 1973, 38, 3715-18.

- 338 16415 - LCAO MO calculations of sulfur containing pi- electron systems. XXXIV. Absorption - behavior of sulfur-heterocyclic polymethine dyes.

Tetrahedron 1973, 29(17), 2597-608.

- 339 3019 - Reactions of chlorocyanogen with sulfur - tetrafluoride and thionyl fluoride.

Zh. Obshch. Khim. 1973, 43(7), 1953.

- 340 22209 - Metal perfluoroalkyl-and arylthiolates. II. Molybdenum, tungsten, manganese, iron and nickel derivatives.

J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973,
(19), 1952-60.

- 341 36547 - Organic sulfur compounds. XLIII. Catalytic descomposition of stable sulfur ylides.

Bull. Chem. Soc. Jap. 1973, 46(1),
3158-60.

- 342 59123 - Organic sulfur compounds. XLV. Mechanism of transylation of stable sulfonium ylides with alkyl sulfides in the presence - of catalytic disulfides.

Bull. Chem. Soc. Jap. 1973, 46(12),
3828-30.

- 343 77803 - Oxidations of portedly fluorinated alkyl sulfides. Preparation of methyltrifluoromethyl sulfoxide and methyl (trifluorome-

- thyl) sulfur tetrafluoride.
Inorg. Chem. 1974, 13(2), 484-6 (Eng).
- 344 67279 - Effect of soil treatments on losses of - two chloronitrobenzene fungicides.
J. Environ. Qual. 1973, 2(4), 511-15.
- 345 120464 - Mechanism of the reaction of ammonium carboxylates with hexachloro cyclotriphosphazatriene.
Zh. Obshch. Khim. 1974, 44(2), 460.
- 346 107554 - Redistribution equilibria in fluorophosphorus compounds. III. Relative affinity of fluorine versus chlorine for the methylphosphine-phosphonyl-thiphosphonyl, and-selenophosphonyl moieties.
Phosphorus. 1973, 3(3), 103-7 (Eng).
- 347 94785 - Chemical shifts of phosphorus-31 in some organo-phosphorus compounds.
Dokl. Akad. Nauk. Uzb. SSR 1973, 30 (3), 41-2 (Russ).
- 348 145313 - Electron diffraction investigation of trifluoromethanethiol.
J. Mol. Struct. 1974, 21(1), 168-70.
- 349 145403 - Hexafluorodimethyl disulfide.
Obratzsy, Tovarnye Znaki 1974, 51, (8), 68.
- 350 81975 - Synthesis of S-(trifluoroacetoxy) trihalomethyl mercaptans.
Vakhak Hoeji 1972, 16(2), 108-12 (Korean).

- 351 77803 - Oxidations of partially fluorinated alkyl sulfides. Preparation of methyltrifluoro methyl sulfoxide and methyl-(trifluoromethyl) sulfur tetrafluoride.
Inorg. Chem. 1974, 13(2), 484-6 (Eng).
- 352 127683 - Trifluoromethyl sulfur nitrogen compounds
J. Fluorine Chem. 1974, 4(1), 99-106.
- 353 107931 - Perfluoroalkanesulfenic acid esters, amides and isocyanates.
Chem. Ber. 1974, 107(2), 508-17.
- 354 31306 - Correlation of retention index data for - dimethyl polysulfides polyselenides and - related thioselenalkanes.
J. Chromatogr. 1973, 79, 318-21 (Eng)

Volumen 81

- 355 90962 - Synthesis of chloro (trifluoromethyl) disulfane.
Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1974, 10(8)
619-22.
- 356 77433 - Chemistry of trifluoromethyl sulfur nitrogen compounds.
Z. Anorg. Allg. Chem. 1974, 406(2-3),
185-98(Ger).
- 357 46244 - Degradation of quintozene, pentachloro -- benzene, hexachlorobenzene and pentachloro aniline in soil.
Pestic. Sci. 1974, 5(1), 41-8.

- 358 12700 - Mass spectra of pentafluorophenylthio derivatives.
Org. Mass. Spectrom. 1974, 8, 147-60.
- 359 25234 - Aromatic fluoro derivatives.
Zh. Org. Khim. 1974, 10(4), 799-804.
- 360 24961 - Improved preparation of substituted phosphoryl difluorides. Synthesis of trifluoromethylthio difluorophosphine and trifluoro methylthio phosphoryl difluoride.
J. Fluorine Chem. 1974, 4(2), 201-5.
- 361 24966 - Telomerization of bis (trifluoromethyl) disulfide with polyfluoroolefines.
J. Fluorine Chem. 1974, 4(1), 107-10.
- 362 169046 - Reaction of perfluoro iodoalkanes with selenium at atmospheric pressure.
Zh. Obshch. Khim. 1974 44(9), 2108.
- 363 130313 - Phosphoranes. I. tris (trifluoromethyl) bis (dimethyl amino) phosphorane $(CF_3)_3P(N(CH_3)_2)_2$ and related chloride methyl amino trifluoromethyl phosphoranes.
Inorg. Chem. 1974, 13(10) 2324-33.
- 364 104090 - A priori calculations of proton and fluorine-9 chemical shifts.
Org. Magn. Resonance. 1974 6(3) 170-7
- 365 177684 - Competition equilibria of the substituents bromide and chlorine between various moieties of phosphorus.
Phosphorus, 1974, 4(2), 97-107.
- 366 119765 - Extended Hueckel calculations of the e- -

ffect of sulfenyl, sulfinyl, and sulfonyl groups on the reactivity of halides in S_N_2 reactions.

Doehan Hwahak Hwoejee 1974, 18(1), 3-7.

- 367 119780 - Asymmetric synthesis of sulfinic esters - with the sulfur atom as a sole chiral center.

J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1974, (14) 1547-8.

Volumen 82

- 368 42595 - Reactions of bis (- diphenylamino) tetramethyldialuminum and diphenylamino - methyltetramethyl-dialuminium --- with trimethyl amine diethyl eter, and dimethyl sulfide.

J. Organomet. Chem. 1974, 80(2), 219-24. (Eng).

- 369 16266 - Perfluoroalkyl derivatives of sulfur.

J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1974, (14), 1706-9.

- 370 12102 - Residues of pentachloronitrobenzene and related compounds in greenhouse soils.

Bull. Environ. Contam. Toxicol. 1974, 11(6), 567-71.

- 371 43016 - Thiolate anion as a nucleophile. III. Reactions with various fluorobenzenes.

- J. Fluorine Chem. 1974, 4(4), 399-408.
- 372 3691 - Reaction of lithium trialkylalkynylborate with methanesulfenyl chloride. Novel route to internal acetylenes.
Tetrahedron. 1974, 30(14), 2159-63.
- 373 16162 - HMO (Hueckel molecular orbital) treatment of disulfides based on a sulfur- sulfur-
pi- bond model. Ionization potentials.
Int. J. Sulfur Chem. 1973, 8(3), 329-33
- 374 16759 - Synthesis of cyclic bisthioacylals. 1,3-
Dithiane-4,6-diones and 1,3- dithiolane-
4,5- dione.
J. Org. Chem. 1974, 39(2), 2946-50.
- 375 85596 - Interaction between a carbonyl group and an α -sulfur atom. V. O-Ethyl mercaptoacetate and α -mercapto isobutyrate.
Rev. Latinoam. Quim. 1974, 5(4), 206-
10 (Eng.).
- 376 111391 - Thermodynamic acidity constants of or-
tho-substituted benzenethiols.
J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 1974,
(12), 1443-5 (Eng.).
- 377 155618 - Diazoalkanes from (methylsulfinyl) hydra-
zones.
J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1975,
(4), 114-15.
- 378 169594 - Study of the production and properties of polysuperphosphate from Koratan Phosphori-
te (Dep. No. 457-74).

- Org. Magn. Reson. 1974, 6(11), 583-5.
- 379 177685 - Cooper (II), zinc (II), nickel (II), cobalt (II) and manganese (II) chelats of N-phenyl-2 fluorohydroxamic acid.
J. Fluorine Chem. 1975, 5(5), 401-22.
- 380 111518 - Convenient synthesis of trifluoro methane thiol.
Synth. Commun. 1974, 4(4), 233-5.
- 381 112040 (Perhalomethylthio) heterocycles. V. N⁶ - (chlorofluoromethylthio) adenine.
Chem. Ber. 1975, 108(1), 334-6.
- 382 155192 - Reactions of chlorotrifluoromethyldisulfane.
J. Chem. Soc., Perkin, Trans. 1 1975 (6) 614-16.
- 383 138733 - Substituent effects on the carbon-13-fluorine-19 coupling constants of substituted benzotrifluorides, aryl trifluoromethyl sulfides.
J. Magn. Reson. 1975, 17(1), 104-11.
- 384 139082 - Nuclear quadrupole resonance study of electron effects in heteroorganic compound 4. Phosphorus selenic acid chlorides.
Izv. Akad. Nauk SSSR. Serv. Khim. 1975, (2), 327-30 (Russ.).
- 385 20489 - Mass spectral study of some symmetric and

unsymmetric sulfides, disulfanes and tri-sulfanes.

J. Fluorine Chem. 1975, 5(2), 153-62.

- 386 8594 - New dimensions in lanthanide shift reagent-PMR analysis of organic compounds.

Tetrahedron Lett. 1975, (6), 397-400.

- 387 58321 - Reaction of aryldiazonium salts with silver trifluoromethylmercaptide.

Ukr. Khim. Zh. 1975, 41(5), 516-19.

- 388 9663 - Synthesis of 2-thiophene thiol derivatives.

Khim. Geterotsikl. Soeden. 1975, (3), 344-5.

- 389 9705 - Cyclopentadienyldienes. XIII. Sulfur analogs of sesquifulvalene.

Justus Liebigs Ann. Chem. 1975, (2), 331-41.

- 390 10279 - Methylseleno derivatives of phosphorus and arsenic.

Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1975, 11(4), 233-7.

- 391 78016 - Reactions of sulfinates and sulfoxylates with methyl halosulfonates and trifluoromethanesulfonate. Evidence for the formation of dialkoxysulfonium ions.

Chem. Lett. 1975, (4), 307-10.

- 392 42727 - Electronic structure of sulfur compounds.

Tetrahedron Lett. 1975, (17), 1413-16.

- 393 27460 - Trifluoromethyldisulfane.

Anorg. Chem., Org. Chem. 1975, 30 B
(3-4) 169-74.

- 394 43430 - Preparation and characterization of some new trifluoromethylselenoderivatives.
J. Fluorine Chem. 1975, 5(5), 423-30.
- 395 78312 - Electronic spectra of organic compounds - with the sulfur-chlorine group.
Bull. Chem. Soc. Jpn. 1975, 48(5), 1349-53.
- 396 27479 - Pseudohalogen compounds. XXI. Preparation and properties of trifluoromethyl-disulfane derivatives.
Chem. Ber. 1975, 108(5), 1365-8.
- 397 171950 - Coordination complexes containing multi-dentate ligands.
J. Chem. Soc., Dalton Trans 1975, (15), 1566-70.
- 398 113245 - Carbon-13 NMR spectra of trifluoromethanes.
J. Magn. Reson. 1975, 18(3), 522-6.
- 399 114291 - Novel electrophilic substitution of the - imidazole nucleus.
J. Heterocycl. Chem. 1975, 12(3), 597.
- 400 85217 - Gas-phase molecular structure of trifluoromethyl iminosulfur difluoride.
Inorg. Chem. 1975, 14(8), 1859-62.
- 401 178188 - $(CF_2NCI)_3$, a new mild fluorinating reagent.
Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1975, 11(10) 699-703.

- 402 178048 - CNDO/2 investigation of the methyl tri- -- fluoromethyl substitution effect.
J. Mol. Struct. 1975, 28(2), 349-57.
- 403 205876 - Synthesis of arylthiodimethylsulfonium -- salts and their reactions with nucleophiles.
Chem. Lett. 1975, (10), 1055-60.
- 404 170263 - Raman spectra of trifluoromethyl-sulfinyl fluoride, trifluoromethyl sulfinyl chloride, and sulfinyl chloride fluoride.
Inorg. Chem. 1975, 14(10), 2431-3.
- 405 17762 - Thermoluminescence and applications.
Oyo Butsuri 1975, 44(2), 101-15.

Volumen 84

- 406 3936 - Magnetic double resonance studies of tin-119 chemical shifts in compounds with -- tin-sulfur (and or/ Sn-Se) and related -- species.
J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 1975, (11), 1234-9.
- 407 3945 - Hydrogen bonding in phenols.
Chem. Zvsti. 1975, 29(3), 392(6).
- 408 26505 - Problems posed by residues of quintozene and hexachlorobenzene in lettuce and witloof cuttures.
Rev. Agric. (Brussels) 1975, 28(3), 581-91.

- 409 30585 - New method for the synthesis of aryl and heteroaryl trifluoromethyl sulfides.
Synthesis 1975,(11),721-3.
- 410 4917 - Chemistry of acetylenic ethers.
Recl. Trav. Chim. Pays-Bass. 1975,
94(7),163-5
- 411 16885 - Synthesis and NMR spectra of p- substituted benzyl hydrodisulfides and related -- compounds.
Bull. Chem. Soc. Jpn. 1975,48(10),
2993-4.
- 412 43948 - Fluoroalkylthio five- membered heteroaromatics.
J. Heterocycl. Chem. 1975, 12(5),
845-9.
- 413 43232 - Sulfur (VI)-nitrogen compounds which contain trifluoromethyl sulfur tetrafluoride
Inorg. Chem. 1976,15(1),14-17.
- 414 116588 - Changes in the rate of metabolism of quin tozene in the soil under varying microbial growth conditions.
Meded. Fac. Landbouwwet., Rijksumv.
gent. 1975,40(2, Pb 2) 1187-97.
- 415 73551 - Olefin Synthesis. Rate enhancement of the elimination of alkyl aryl selenoxides by electron - withdrawing substituent.
J. Org. Chem. 1975,40(7),947-9.
- 416 174692 - The effects of pentachloronitrobenzene, - hechlorobenzene and related compounds on

fetal development.

Toxicol. Appl. Pharmacol. 1976, 35
(2), 239-56.

417 179368 - Multiple analysis of carbon-13 chemical shifts and carbon-13 proton coupling constants in ortho-substituted aromatics.

J. Org. Chem. 1976, 41(9), 1511-17.

418 164322 - 1-(Arylthio) methanesulfonamides.

J. Chem. Eng. Data. 1976, 21(2), 237-9

419 150146 - Trifluoromethylsulfanes.

Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1976, 12(4),
373-5.

420 128315 - Uv. spectra of selenophosphoryl compounds
Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.,
1976, (1), 184-7.

421 127361 - Halogen-halogen exchange equilibria ---
between dimethyl germanium and various methylphosphorus moieties.

Inorg. Chim. Acta. 1976, 17(2), 205-12

422 179592 - Perfluoroalkyl derivatives of sulfur.

J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1976
(5), 525-32.

423 113730 - Normal coordinate analysis of trifluoromethylselenyl chloride and trifluoromethylselenyl bromide.

Can. J. Spectrosc. 1975, 20(6), 166-8

424 81945 - Low temperature infrared spectra and normal coordinate analysis of perfluoromethanethiol.

J. Mol. Struct. 1975, 29(1), 163-70.

425 120803 - Sulfine.

J. Am. Chem. Soc. 1976, 98(5), 1264-5.

Volumen 85

426 40305 - Some new perfluoroalkyl derivatives of selenium tetrafluoride and selenium hexa- -- fluoride.

J. Fluorine Chem. 1976, 7(1-3), 261- 300.

427 29557 - Fate of pentachloronitrobenzene in soils.
Noyaku Kagaku 1976, 3(3), 132-6.

428 73420 - Residues of pentachloronitrobenzene -- (PCNB) in chinese cabbage and soil following treatment with PCNB.

Noyaku Kagaku 1976, 3(4), 201-4.

429 88490 - Fate of pentachloronitrobenzene (PCNB) in plants.

Noyaku Kagaku 1976, 3(4) 205-9.

430 93983 - The thiolate anion as a nucleophile. Part IV. Reactions of some pentafluorophenyl - compounds.

J. Fluorine Chem. 1976, 7(5), 459-69.

431 39086 - Photoelectron spectra and molecular properties. 56. Photoelectron spectrum of -- thioformaldehyde S-oxide.

Angew. Chem. 1976, 88(11), 380-1.

432 32364 - Formation of methyltrifluorosulfurane, me

thylsulfinyl fluoride and methyl (trifluoromethyl) disulfane.

J. Fluorine Chem. 1976, 7(1-3), 115-22

- 433 45933 - Bis (trichloroethanesulfenyl) amine from the reaction of nitrogen trichloride with dimethyl disulfide.

Recl. Trav. Chem. Pays-Bas. 1976, 95(5), 106-8.

- 434 93986 - Reaction of decafluorodiphenyl disulfide with perfluoroolefines in the presence of antimony pentafluoride.

Zh. Org. Khim. 1976, 12(6), 1183-7.

- 435 45868 - Molecular structures of strained C₆ and C₄S ring compounds and of trifluoromethyl iminosulfur difluoride and N,N-difluoroamino perfluoroaceto nitride.

Diss. Abstr. Int. B 1976, 36(10), 5059

- 436 32362 - The oxidation of perhaloalkyl sulfur difluoride imides by oxygen difluoride.

J. Fluorine Chem. 1976, 7(1-3), 55-64

- 437 93744 - A quest for new acyclic sulfur. (IV). -- fluorides.

J. Fluorine Chem. 1976, 7(1-3), 333-46

- 438 108037 - Matrix ir spectrum and normal coordinate analysis of trifluoromethanethiol.

Spectrochim. Acta, Part A 1976, 32 A (5), 1011-14.

- 439 143165 - Preparation and properties of trifluoromethyl mercaptoboranes.

Z. Anorg. Allg. Chem. 1976, 224(1),
20-6.

- 440 187682 - Residues of quintozene, its contaminants
and metabolites in soil lettuce, and wit-
loof-chicory, Belgium.
Pestic. Monit. J. 1976, 10(2), 68-73.
- 441 101746 - Absolute signs for the J_{HP} and J_{CP} cons-
stants in the NMR spectra of phosphorus --
tetracoordination compounds.
Zh. Obshch. Khim. 1976, 46(6), 1415.
- 442 108373 - Preparation and NMR spectrum of N,N-diben-
zyl-N-methanesulfinylhydrazine.
Chem. Ind. (London) 1976, 10, 455-6.
- 443 191993 - Electronic effects in asymmetric induc- -
tion. Reaction of para- substituted phe-
nylsulfinyl chlorides with S-(+)-1(- -
naphthyl)-2,2,2- trifluoroethanol.
Tetrahedron Lett. 1976, (25), 2109-12.

Volumen 86

- 444 54877 - An estimate of the structure and geometry
of the transition state of the reaction -
of fluoride ion and methanesulfenyl fluo-
ride.
Int. J. Sulfur Chem. 1976, 8(4),
607-9.
- 445 4741 - Unstable intermediates.4. thiformaldehyde
J. Am. Chem. Soc. 1976, 98(19), 6054-5

- 446 721 - Atomic absorption spectroscopy as a detector for the gas chromatographic study of volatile selenium alkanes from *Astragalus racemosus*.
Sci. Total Environ. 1976, 6(3), 251-7.
- 447 4707 - The self-consistent harmonic approximation in torsional problems.
Gazz. Chim. Ital. 106(3-6), 557-84.
- 448 54584 - Selenium-77 NMR of organo-selenium compounds.
Org. Magn. Reson. 1976, 8(7), 357-60.
- 449 8818 - Alimation on the pseudopotential.
Solid State Commun. 1976, 20(2), 151-3
- 450 54939 - Preparation of methyl trifluoromethyl sulfoxide by the oxidation of methyl trifluoromethyl sulfide by hydrogen peroxide.
Zh. Org. Khim. 1976, 12(10), 2266.
- 451 54816 - The S_N mechanism in aromatic compounds.
Part XL. Activating effects of groups attached to the ring by a sulfur atom.
J. Chem. Soc. Perkins Trans. 2, 1976,
1320-2.
- 452 54837 - NMR spectroscopic study of the effects of conjugation.
Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.
1976, (9), 2004-7.
- 453 54904 - Rotational isomerism in p-fluorothioanisole by broad band microwave spectroscopy and initio SCF computations.

J. Mol. Struct. 1976, 35(2), 299-302.

- 454 36115 - Photoelectron spectra of group S- compounds.

J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2, 1976
72(10), 1781-90.

- 455 15991 - Trifluoromethyldisulfane. A reactive nucleophile toward fluorinated acid halide.

Am. Chem. Soc. 1976, 98(21), 6545-7.

- 456 4886 - Bis (trifluoromethyl) sulfimide.

J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1976,
(14), 560-1.

- 457 55110 - Synthetic manipulation of the triflone group.

J. Shivaji. Univ. 1974, 7(14), 101-5.

- 458 120663 - Molecular polarizability the conformation of some substituted pentafluorobenzenes.

J. Chem. Soc., Perkin Trans.

- 459 71696 - Stereochemistry of organophosphorus cyclic compounds.

J. Org. Chem. 1977, 42(2), 190-9.

- 460 120257 - Application of the molecular orbital method. VIII. Substituent effects on the mass spectra of ortho-hydroxy-aromatic aldehyde para- substituent benzylidenehydrazones.

Chem. Pharm. Bull. 1976, 24(12),
3065-74.

- 461 88755 - Bimolecular homolytic substitution of di-

- alkyl selenides and tellurides with tri-n-butyltin radicals.
- J. Organomet. Chem. 1976, 12(1), 94-96
- 462 89061 - The vibrational spectra and isomerism of ethyl methyl selenides and methyl *i*-propyl selenide.
- Chem. Lett. 1976, (11), 1221-14.
- 463 101569 - Selenide toxicity depletion of liver S-adenosylmethionine and inactivation of methionine adenosyl transferase.
- Arch. Biochem. Biophys. 1977, 179(1), 136-40.
- 464 115712 - Chemical and Physical considerations in - the use of atomic absorption detectors -- coupled with a gas chromatograph for de-termination of trace organometallic gases
- Anal. Chem. 1977, 49(3), 378-86.
- 465 105412 - Nonlinear structure-reactivity correla- tions Acyl transfer between sulfur and - oxygen nucleophiles.
- J. Am. Soc. 1977, 99(2), 451-64.
- 466 105242 - Spectroscopic investigations XI. Organic Selenium compounds.
- Tetrahedron. 1976, 32(20), 2467-72.
- 467 120939 - Photochemistry of selenol esters.
- Z. Naturforsch., B. Anorg. Chem., Org. Chem. 1976, 31 B (12), 1717-18.
- 468 105686 - Hyperconjugation of alkyl radicals in --- phosphorus compounds.

Izv. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Khim.
1976, (11), 2435-9.

- 469 72107 - Reduction of sulfoxides with methane- -- and p- nitrobenzenesulfinyl chloride by -- the oxygen transfer reactions.
Org. Prep. Proced. Int. 1976, 8(3),
113-24.
- 470 120920 - Preparation and rearrangement of O- sulfi- nyl oximes.
J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1976,
(20)831-2.
- 471 88618 - The Raman infrared and proton NMR spectra and the structures of dimethyl chalcogemides.
Spectrosc. Lett. 1976, 9(11), 743-7.
- 472 66386 - The protective effect of pretreatment -- with selenide on the toxicity of dimethyl selenide.
Physiol Bohemoslov. 1976, 25(6), 573-6
- 473 171553 - Sulfur-containing lead (IV) heterocycles.
J. Organomet. Chem. 1977, 125(2),
199-207.
- 474 170708 - The C-S stretching vibrations and molecular conformations of dialkyl selenides.
Bull. Chem. Soc. Jpn. 1977, 50(1), - 305-6.
- 475 170454 - Catalytic oxidation of 2-methyl-5-ethyl-- thiophene.
Khim. Geterotsikl. Soedin. 1977, (1),

51-5.

- 476 170796 - 2-Halogen substituted selenides and their reactions with nucleophilic reagents.
Acta. Chem. Scand., Ser. B 1976, -
B 30 (10), 941-7.
- 477 189814 - Methyleneketenes and methylenecarbenes.
Aust. J. Chem. 1977, 30(1), 179-93.
- 478 188602 - Carbon-13 NMR chemical shifts of thiols - sulfides and disulfides.
Bemseki. Kagaku. 1977, 26(1), 64-7.
- 479 189391 - Hydrolysis of the alkylselenium esters of o,o- diaryldiselenophosphoric acid.
Vsn. L'viv. Derzh. Univ., Ser. Khim.
1975, 17, 60-2.
- 480 188794 - Kinetic applications of electron para- -- magnetic resonance spectroscopy 29. Free radical chemistry of aliphatic selenium, compounds.
J. Am. Chem. Soc., 1977, 99(7),
2079-84.
- 481 188402 - Microbial formation of volatile selenium compounds in soil.
Soil. Sci. Soc. Am. J. 1977, 41(1)
70-3.
- 482 188756 - Photolysis of allyl iodide in aromatic - solvents.
J. Org. Chem. 1977, 42(9), 1570-2.
- 483 188886 - Theoretical calculations of nuclear spin coupling of phosphorus to carbon and hy--

- drogen by the finite perturbation method.
Org. Magn. Reson. 1976, 8(10), 489-99.
- 484 190095 - Studies on organophosphorus compounds.
Finn. Chem. Lett. 1977, (1), 18-21.
- 485 195941 - Adducts of tin. (VI) tetrahalides with -- neutral Lewis bases. II. Quantitative study of the cis-trans equilibria by NMR.
Inorg. Chim. Acta. 22(2), 191-200,
1977.
- 486 154696 - Synthesis of thiol and selenol esters - from carboxylic acids and thiols as well as selenols.
Angew. Chem. 1977, 89 (4), 251-3.
- 487 138970 - Infrared Raman, and microwave spectra of ethaneselenol an the determination of the barriers to internal rotation.
J. Mol. Spectrosc. 1977, 64(3)
474-90.
- 488 180349 - Laser operation by dissociation of metal complexes. II. New transitions in cadmium iron, nickel, selenium, tin, tellurium, - vanadium, and zinc.
J. Appl. Phys. 1977, 48(4), 1551-5.
- 489 139363 - Preparation and reactions of selenocarbonyl difluoride and its cyclic dimer 2,2, 4,4-tetrafluoro-1,3-deselenoethane.
Z. Anorg. Allg. Chem. 1976, 427(2),
114-22.
- 490 170792 - Trifluoromethanesulfinate esters.

Inorg. Chem. 1977, 16(5), 1039-42.

491 171177 - (Perhalomethylthio) heterocycles.

Chem. Ber. 1977, 110(1), 67-77.

Volumen 87

492 21883 - Kinetics of the addition of sulphenyl ---- chlorides to , - unsaturated acids - and their derivatives.

Liet. TSR Moksly Akad. Darb., Ser. B. 1976, (6), 23-8.

493 21855 - Aromatic fluoro derivatives.

Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim. Nauk. 1977, (1), 109-18.

494 22308 - A carbon-13 nuclear magnetic resonance - study of thiol esters.

J. Org. Chem. 1977, 42(12), 2118-23.

495 68037 - Synthesis and isolation of stable thiere nium salts.

Tetrahedron Lett. 1977, (11), 911-12.

496 845 - Studies on selenium-related compounds.

Toxicol. Appl. Pharmacol. 1977, 39 - (3), 521-9.

497 38728 - Evidence of tilt of the methyl top axis - in the rs-structure of dimethyl selenide.

Z. Naturforsch., A 1977, 32 A (5) 482-4.

498 68202 - Two stable sulfuranes $(CF_3)_2S(OCF_3)_2$ and - $(CF_3O)_2SCF_2S(OCF_3)_2CF_2$.

- J. Am. Chem. Soc. 1977, 99(12) 4194-6.
- 499 38793 - Preparation of methanesulfonyl-chloride-
 d_3 from dimethyl sulfoxide- d_6 .
Chem. Pharm. Bull. 1977, 25(4), 815-16
- 500 38328 - R spectroscopic study of the effects of
conjugation. 6. Carbon-13 NMR spectra of -
alkylselenobenzenes.
Izv. Akad., Nauk SSSR, Ser. Khim.
1977, (3), 586-8.
- 501 38714 - Stereochemistry of nucleophilic addition
reactions of selenols to a carbonyl con-
taining monoacetylene derivative.
Vestn. Akad. Nauk. Kaz. SSR. 1977,
(3), 70-2.
- 502 38303 - Electron spin resonance studies. Part 51.
Aliphatic and aromatic sulfinyl radicals.
J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 1977,
(4), 497-501.
- 503 52587 - Stereoelectronic effects. Stereoelectro-
nic properties, stereospecificity and stabi-
lization of α -seleno carbonions. Anab-
initio study.
Helo. Chim. Acta. 1977, 60(4), 1239-46
- 504 39432 - Cyclization reactions of thiocarbonyl ha-
lides.
Chem. Ber. 1977, 110(3) 916-20.
- 505 5352 - Preparation and reactions of F-N- methane
sulfenyl acetimidoyl chloride. Reactions
with nucleophiles.

Inorg. Chem. 1977, 16(6), 1408-11.

- 506 78402 - Synthetic and stereospecific antipsycho--ticactivity of (-)-1 cyclopropylmethyl--4-13- trifluoromethylthio -SH-dibenzo - (a,d) cyclohepten-5-ylidene) piperidine.

J. Med. Chem. 1977, 20(8), 1013-19.

- 507 134226 - Ion-radical perfluoroalkylation reaction. I. trifluoromethylation of thiols initia-
ted by uv. irradiaton.

Zh. Org. Khim. 1977, 13(5), 1057-61.

- 508 133336 - Homolytic-reactions of sulfur-containing compounds an ESR study of the structure - and formation of dialkoxyulfuranyl radi-
cals. $SR(OR)_2$

J. Chem. Res. S(Synopses), 1977, (6),
152-3.

- 509 117759 - Synthesis and pharmacological activity of some 4-(phenylthio)-3 pyridinesulfonami--des.

Ann. Pharm. Fr. 1977, 35(3-4), 119-23.

- 510 110744 - Preparation and reactions of trifluorome-thylsulfanes, trifluoromethylsulfinyl ha-
lides, F-N- methanesulfenyl acetimidoyl - chloride and trifluoromethanesulfenyl a--zide.

Diss. Abstr. Int. B 1977, 38(1), 181.

- 511 101836 - Theoretical study of inversion and rota-
tional barriers and the mechanism of auto-
merization of molecules of imines and yli-

- des of fourcoordinate elements.
- Zh. Obshch. Khim. 1977, 47(6), 1294-300.
- 512 101887 - The synthesis and the Raman and infrared spectra of methanetellurol.
- Synth. React. Inorg. Met.- Org. -- Chem. 1977, 7(4), 355-66.
- 513 102118 - Ylides of selenium in the synthesis of heteroaroyl cyclopropanes.
- Zh. Org. Khim. 1977, 13(5), 1010-12.
- 514 134923 - Nitro and aminobenzo (b) selenophenes.
- Bull. Soc. Chim. Fr. 1977, (1-2), Pt.2, 157-61.
- 515 135547 - Synthesis of diseleno acetals and O- (trimethyl) monoseleno acetals.
- Angew. Chem. 1977, 89(8), 559-61.
- 516 133801 - The sulfohaloform reaction the stepwise conversion of dialkyl sulfides into alkanesulfonyl chlorides.
- Can. J. Chem. 1977, 55(3), 407-20.
- 517 134208 - Biologically active compounds from plants II. Synthesis and antimicrobial activity of some dissymmetric olegosulfides.
- Eur. J. Med. Chem.-Chim. Ther. 1977, 12(3), 279-84.
- 518 84482 - Organic sulfur chemistry.
- Tetrahedron Lett. 1977, (11), 963-6.
- 519 84455 - The transylidation reaction of a selenonium ylide with sulfides.

Chem. Lett. 1977, (7), 725-6.

- 520 83997 - The Raman, infrared, and NMR spectra and
the structures of R-Se-H, R-Se-R, and -
R-Se-Se-R ($R=CH_3, C_2H_5$).
Spectrosc. Lett. 1977, 10(5), 367-78.
- 521 84357 - Polarization, polarizability and conformations of aryl methyl disulfides.
Izv. Akad. Nauk SSSR. Ser. Khim.
1977, (3), 607-10.
- 522 84775 - Synthesis of a new class of highly conducting
organic ion-radical salts.
J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1977, 17
(6), 177-8.
- 523 117448 - Electron structure and reactivity of me--
thyl esters of unsaturated acids.
Liet. Fiz. Rinkinys. 1977, 17(2), 179-
87.
- 524 117652 - Heterosubstituted organyllithium com--
pounds by selenium, lithium-exchange, di--
rected coupling of carbonyl compounds.
Justus Liebigs Am. Chem. 1977, (5),
846-58.
- 525 117804 - A convenient synthesis of (chloromethyl)
thio aromatics and (chloromethyl) thio -
heteroaromatics.
J. Org. Chem. 1977, 42(18) 3094-6.
- 526 117532 - Unstable intermediates in the gas-phase -
Formation of thioformaldehyde from tri---
thiolane.

J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1977,
(8), 287-8.

- 527 117314 - Isomerization of the radical anions of ga
thia thiophentenes.
Helv. Chim. Acta. 1977, 60(4) 1220-5.
- 528 183714 - Oxidation of some biologically active and
related sulfur containing compounds.
Pure Appl. Chem. 1977, 49(2), 153-62.
- 529 183581 - Studies of selenium-carbon nuclear spin-
spin coupling by magnetic multiple reso-
nance.
Bull. Soc. Chim. Belg. 1977, 86(6),
457-63.
- 530 183896 - Trifluoromethylamine.
Angew. Chem. 1977, 89(10), 754.
- 531 183918 - Bis (trifluoromethyl) disulfane oxide, -
 $\text{CF}_3\text{S(O)SCF}_3$.
Angew. Chem. 1977, 89(10), 740.
- 532 191311 - Normal coordinate analysis of the trifluo-
romethylselenium compounds. CF_3SeH , CF_3SeD
 CF_3SeCN and CF_3SeCH_3 .
Can. J. Spectrosc. 1977, 22(4), 88-91.
- 533 191538 - Vibrational spectra of the trifluorome---
thyl selenium compounds CF_3SeCl , CF_3SeBr ,
 CF_3SeCN , CF_3SeCH_3 , $(\text{CF}_3)_2\text{Se}$ and $(\text{CF}_3\text{Se})_2$
Can. J. Spectrosc. 1977, 22(4), 92-7.
- 534 159664 - NMR studies on boron compounds.
Chem. Ber. 1977, 110(9), 3172-82.

- 535 175340 - Methyl group tunneling effects on proton NMR line shapes of solids at low temperature.
J. Chem. Phys. 1977, 67(5), 2275-7.
- 536 200722 - Intermediate stages of the sulfohaloform reaction.
Can. J. Chem. 1977, 53(3), 421-6.
- 537 200304 - Spirans. XIII U.V. absorption of some -- spirans.
Tetrahedron. 1977, 33(10), 1219-26.
- 538 202088 - Synthesis of di- and tri- substituted -- 2,4-dioxo-1,3,2- diazapholidines and 4- -- oxo-2-thioxo-1,3,2-diazaphospholidines.
Synthesis 1977,(7), 478-80.

Volumen 88

- 539 44892 - Synthesis of 1-diaza-6- thioguanosine and 1- diaza-6- (methylthio) guanosine.
J. Med. Chem. 1978, 21(1), 112-14.
- 540 2010 - Selenium-77 relaxation time studies.
J. Am. Chem. Soc. 1977, 99(25), 8352-4
- 541 6483 - Perfluoroalkylation of selenophenols.
Zh. Org. Khim. 1977, 13(9), 2008.
- 542 36862 - Addition of sulfene chlorides to geometric isomers of cinnamic acid and its derivatives.
Zh. Org. Khim. 1977, 13(10), 2111-18.
- 543 37878 - Methods of synthesis of o,o -bis (trime-

- thylsilyl) phosphorothioclates.
Synthesis 1977,(10), 683-6.
- 544 37032 - Structure-reactivity correlations for the thiodisulfide interchange reaction.
J. Am. Chem. Soc. 1977, 99(24), 7922-6.
- 545 36803 - Intermolecular field interaction an chemical shift of protons.
Zh. Fiz. Khim. 1977, 51(11), 2717-21.
- 546 31984 - Modifications of primaquine as antimate--rials. 2. 5-Phenylthio and 5-anilino derivatives of primaquine.
J. Med. Chem. 1977, 21(1), 133-6.
- 547 37362 - The synthesis of aryl fluoromethyl sulfoxides.
Synthesis 1977, (11), 791-2.
- 548 37889 - Four -and five- membered phosphorus heterocycles, 15. the products of carbohydra-zide/phosphonic chloride reaction: 2,2'-sperobi (1,3,4,2)5- oxadiazaphosphotines.
Chem. Ber. 1977, 110(3), 1124-9.
- 549 21554 - Coupling of the methyl carbon in the carbon-13 NMR spectra of some fluoroaromatics, $C_6F_5XCH_3$.
J. Fluorine Chem. 1977, 10(4), 319-21.
- 550 17468 - Oxygen transfer in microsomal oxidative desulfuration.
Microsomes. Drug. Oxid., Proc. Int. Symp., 3 rd. 1976,(Pub. 1977), 269-74

- 551 89253 - Preparation of aryltrifluoromethyl sulfides from diaryl disulfides and trifluoroiodomethane.
Ukr. Khim. Zh. (Russ. Ed.) 1977, 43 (11), 1224-5.
- 552 74250 - Formation of 4,4,5,5,6,6- hexafluorocyclo penta (b) thiophene during copyrolysis of 2- substituted derivatives of thiophene - with tetrafluoroethylene.
Izv. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Khim. 1977, (10), 2387-8.
- 553 61701 - Vibrational spectra of methanesulfinic acid derivatives an their 1:1 adducts -- with antimony (V) chloride.
Spectrochim. Acta, Part. A 1977, 43(9), 984-7.
- 554 120230 - Spatial proximity by electrophilic addition to the tricyclo (4.2.2.0^{2,5}) deca-3 7-diene system. Structures and some comments on the feature of pi participation.
J. Org. Chem. 1978, 43(6), 1180-5.
- 555 120717 - Some chemistry of fluorinated octahedral sulfur compounds.
J. Am. Chem. Soc. 1978, 100(2), 492-6.
- 556 202356 - (trifluoromethyl) sulfur trifluoride.
Inorg. Chem. 1978, 17(6), 1679-81.
- 557 202361 - The study of sulfenic acid fluorides -- CF₃SF and CF₂ClSF and their dimers.
Z. Anorg. Allg. Chem. 1978, 439, 193-

206.

- 558 190255 - New methods for the synthesis of aromatic compounds with fluorine containing substituents.

Ref. Dokl. Soobshch.- Mendeleevsk.

S'ezd. Obshch. Prinkl. Khim., 11 th.

1975, 2, 73-5.

- 559 190692 - 1,3,2- Oxaza phospholidines from (-)- ephedrine.

J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. 1977

(17), 1969-80.

- 560 189540 - Two step addition of sulfenyl chlorides - to acetylenes. A Kinetic study in liquid sulfur dioxide.

Nouv. J. Chim. 1978, 2(1), 95-9.

- 561 169712 - Methane- and chloromethaneiminosulfinic acid amides.

Zh. Org. Khim. 1978, 14(1), 111-13.

- 562 169682 - A new synthesis of allenic hydrocarbons - from tertiary 2- propenyl sulfinates and organocopper (I) compounds.

Recl. Trav. Chim. Pays. Bass. 1978, 97(2), 56-8.

- 563 141014 - Odorous compounds from magnetic pulping.
Pulp Pap. Can. 1977, 78(9), 93-5.

- 564 152332 - Regional selectivity of benzothiophene allylation.

Khim. Geterotsikl. Soedin. 1977, (12)
1625-7.

565 104483 - Relations between the electronic structure and reactivity of some thioamides.

Rev. Roum. Chim. 1977, 22(11-12),
1513-20.

566 112794 - The characteristic pattern of thioamides
in infrared and Raman spectra.

Appl. Spectrosc. 1978, 32(1), 101-5.