

10561



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN

COORDINACION GENERAL DE POSGRADO

**RELACION LINEAL DE ENERGIAS LIBRES EN
LA FRAGMENTACION DE 1,3-DITANOS.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRA EN CIENCIAS
(FISICOQUIMICA, METODOS Y METROLOGIA)**

PRESENTA LA QUIMICA

MARIA OLIVIA NOGUEZ CORDOVA

DIRECTOR: cDR. GABRIEL ARTURO ARROYO RAZO

DIRECTOR: DR. RENE MIRANDA RUVALCABA

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEXICO

2004

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN UNAM
DIRECCION**

OFICIO/FES-C/D/583/04/2002.

ASUNTO: Designación de Jurado.

BIOL. FRANCISCO J. INCERA UGALDE
JEFE DE LA UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN DE POSGRADO
DE LA DIRECCIÓN GENERAL DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
Presente.

La Dirección de esta Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, autoriza a la alumna NOGUEZ CORDOVA MARIA OLIVIA con número de expediente 100991003 y número de cuenta 8639467-7, para presentar su examen de grado de la Maestría de Físicoquímica (Métodos y Metrología), con la tesis titulada "RELACIÓN LINEAL DE ENERGÍAS LIBRES EN LA FRAGMENTACIÓN DE 1,3-DITIANOS", a quien se le ha designado el siguiente jurado:

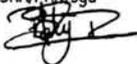
Presidente:	DRA. OLIVIA GARCÍA MELLADO
Vocal:	DR. MARIANO MARTÍNEZ VAZQUEZ
Secretario:	DR. RAYMUNDO CEA OLIVARES
Primer Suplente:	DR. RENE MIRANDA RUVALCABA
Segundo Suplente:	M. en C. GABRIEL ARTURO ARROYO RAZO

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

Atentamente
" POR MI RAZA HABLARA EL ESPÍRITU "
Cuautitlán Izcalli, Méx., a 2 de abril del 2002.


DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO
DIRECTOR

c.c.p. Exp. Alumno
c.c.p. Archivo
JAMC/SRR/PBN/sgu





FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
COORDINACIÓN GENERAL DE ESTUDIOS DE POSGRADO

CARTA DE VOTOS APROBATORIOS

UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MEXICO
Coordinación General de Estudios de Posgrado
FES-Cuautitlán
Presente.

Por medio de este conducto nos permitimos comunicar a usted que revisamos la tesis titulada "RELACIÓN LINEAL DE ENERGÍAS LIBRES EN LA FRAGMENTACIÓN DE 1,3-DITIANOS" que presenta la alumna NOGUEZ CORDOVA MARIA OLIVIA con número de cuenta 8639467-7 y número de expediente 100991003 para obtener el grado de Maestro en Físicoquímica (Métodos y Metrología). Consideramos que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el Examen de Grado correspondiente, otorgamos el voto aprobatorio.

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPÍRITU"

_____ a _____ de _____ del _____

NOMBRE DE LOS SINODALES

Presidente: DRA. OLIVIA GARCÍA MELLADO

Vocal: DR. MARIANO MARTÍNEZ VAZQUEZ

Secretario: DR. RAYMUNDO CEA OLIVARES

Primer Suplente: DR. RENE MIRANDA RUVALCABA

Segundo Suplente: M. en C. GABRIEL ARTURO ARROYO RAZO

El presente trabajo se realizó en el Laboratorio L-122 de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la dirección de cDr. Gabriel Arturo Arroyo Razo y el Dr. René Miranda Ruvalcaba.

De igual manera, es conveniente mencionar que se contó con el apoyo financiero del CONACyT mediante el proyecto **139248-E**.

Dios mío, me has brindado nuevamente la oportunidad de culminar un peldaño más en mi vida, de la misma manera que me enseñaste, que las cosas bellas y que valen la pena, requieren de tiempo, paciencia y dedicación. Sin la luz que me brindaste, tu mejor que nadie sabes que esto no hubiera sido posible.

DEDICATORIAS

A la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, por darme la oportunidad de crecer profesionalmente y ser mi segundo hogar. Y si he de dedicar éste a la FESC, se hace extensivo a la Universidad Nacional Autónoma de México, institución a la que admiro y a la que orgullosamente pertenezco, a la cual dedicaré siempre mis logros y aciertos profesionales.

A Tomás y Olivia, por la increíble experiencia de haberme dado la vida. A mis hermanas, Concepción y Esther; a mis adorables sobrinos, Daniel, Axel, Alejandra y al pequeño Gerardo; por el simple hecho de ser mi familia.

A esos entrañables amigos, cómplices de buenos momentos y fortalezas en los malos, ustedes saben quienes son.

AGRADECIMIENTOS

No tengo palabras para agradecer al Dr. René Miranda Ruvalcaba, su atención, paciencia y disponibilidad para finalmente presentar este trabajo. De corazón muchas gracias.

Profesor Arroyo, más que un director y maestro, te considero un amigo, gracias por tus comentarios y tiempo que me brindaste durante la elaboración de la tesis.

A todos y cada uno de los sinodales asignados, Dra. Olivia García, nos volvemos a encontrar en un trámite escolar; Dr. Mariano Martínez, por su atención y al Dr. Raymundo Cea, que por este conducto tuve la oportunidad de conocer; muchas gracias.

Agradezco infinitamente a todos los integrantes de la Sección de Química Orgánica, por su compañerismo y profesionalismo.

De forma especial, quisiera agradecer a :

Concepción Gómez Cervantes, en el apoyo experimental brindado.

La generación 26 de QFB, que trabajaron durante un tiempo conmigo.

M.C. Francisco Javier Pérez Flores, por su valiosísima ayuda en Espectrometría de masas.

Dr. Armando Cabrera, sin su apoyo, la espectrometría no hubiera sido posible.

ÍNDICE

ABSTRACT

RESUMEN

GLOSARIO

i

1. INTRODUCCIÓN

1

2. ANTECEDENTES

4

2.1. DITIOACETALES

2.1.1 Métodos de obtención

2.2. ENERGÍA LIBRE DE GIBBS

2.3. CORRELACIONES LINEALES DE ENERGÍA

2.3.1 Efectos inductivos

2.3.2 Polarizabilidad

2.3.3 Ecuación de Hammett

2.3.3.1 Constantes σ_{meta} y σ_{para}

2.3.3.2 Factor ρ

2.3.3.3 Constantes σ^+ y σ^-

2.4. CORRELACIÓN DE HAMMETT-MCLAFFERTY

3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA 22

4. HIPÓTESIS

5. OBJETIVOS 23

5.1. GENERAL

5.2. PARTICULARES

6. PARTE EXPERIMENTAL 24

6.1 RESULTADOS Y DISCUSIÓN 26

7. CONCLUSIONES 37

REFERENCIAS 38

APÉNDICE

ARTÍCULO
ESPECTROS
TABLA 5

ABSTRACT

After the proposal and the corresponding validation (HRMS, CID-LS) of the fragmentation pathern, by three different modes of ionization (EI, CI^+ , FAB^+), a free energy study for a serie of 1,3-dithianes, with an aromatic substituent in position two, was carried out. Thus, applying the McLafferty equation to the corresponding mass spectra data, various linear correlations were determinated. In this sense the effect of the substituent in three ionization methods over the fragment stability of $[M-74]^+$, one of the most important ions, was demonstrated. It is worth mentioning; that all the studied molecules showed common fragments attributed to the 1,3-dithianic moiety: $[M-43]^+$, $[M-47]^+$, $[M-65]^+$, $[M-74]^+$, $[M-75]^+$ as well as m/z 74.

RESUMEN

En este trabajo, después de proponer y validar (*EMAR*, *IIEE*), un patrón de fragmentación para métodos diferentes de ionización (*IE*, IQ^+ , BAR^+), de una serie de 1,3-ditianos con un sustituyente aromático en posición dos, se estableció una relación con la constante σ de Hammett, del sustituyente con la abundancia relativa de $[M-74]^+$, el cual es uno de los fragmentos más importantes. Asimismo, es adecuado comentar que prácticamente, todos los compuestos presentaron fragmentos comunes atribuidos a la naturaleza heterocíclica de las especies orgánicas en estudio: $[M-43]^+$, $[M-47]^+$, $[M-65]^+$, $[M-74]^+$, $[M-75]^+$ y m/z 74.

GLOSARIO

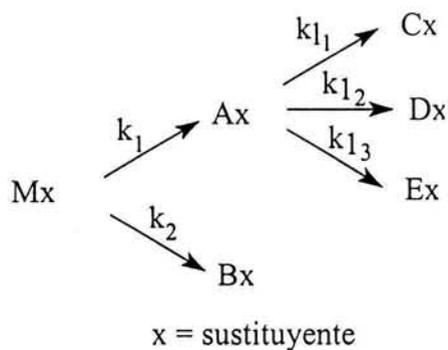
EMAR	Siglas en español para espectrometría de masas de alta resolución.
DIC	Siglas en español para disociación inducida por colisión.
DIC-IIIEE	Siglas en español para disociación inducida por colisión-iones Entrelazados.
CI⁺	Siglas en inglés para ionización química (IQ ⁺).
FAB⁺	Siglas en inglés para ionización por bombardeo con átomos Rápidos (BAR ⁺).
ccf	Cromatografía en capa fina.
cc	Cromatografía en columna.
δ	Desplazamiento químico.
EMIE	Siglas en español para espectrometría de masas por impacto Electrónico.
eV	Electrón volts.
K_{eq}	Constante de equilibrio.
log	Logaritmo base diez.
ΔG	Cambio de energía libre de Gibbs.
pKa	Antilogaritmo de la constante de acidez.
mL	Mililitros.
mg	Miligramos.
m/z	Relación masa carga.
n	Dureza relativa.
n_A	Dureza relativa ácida.
n_B	Dureza relativa básica.
TAFF	Tonsil Actisil FF.
M⁺	Ion molecular.
[M + H]⁺	Quasi ion molecular.
% ar	Parámetro de abundancia relativa en por ciento.

σ	Constante de Hammett, relacionada el efecto electrónico de un sustituyente.
ρ	Sensibilidad de reacción a la influencia electrónica de un sustituyente en la ecuación de Hammett.
AcOEt	Acetato de etilo.
CeSO₄	Sulfato de cerio (II).
H₂SO₄	Ácido sulfúrico.
NaOH	Hidróxido de sodio.
Na₂SO₄	Sulfato de sodio.
LS	lones entrelazados (<i>ii ee</i>).
R	Constante general de los gases.
r	Regresión lineal.
T	Temperatura.
SiO₂	Óxido de silicio.
H_a	Hidrógeno anomérico.
Z_H	Relación de la trayectoria de formación del fragmento en estudio con respecto al ion molecular de la molécula objetivo sin sustituir.
Z_x	Relación del curso de formación del fragmento en estudio con respecto al ion molecular de la molécula objetivo sustituida

INTRODUCCIÓN

La protección del grupo carbonilo de aldehídos y cetonas, comúnmente se puede realizar mediante la formación de los correspondientes acetales y ditioacetales, siendo muy recomendable la formación de estos últimos, debido a su alta estabilidad con respecto a los métodos tradicionales de hidrólisis; en otras palabras, se requieren condiciones específicas para su remoción, aspecto invaluable en la síntesis orgánica.¹⁻³ De interés particular son los 1,3-ditianos, los cuales han llamado la atención no solamente por su empleo como especies de protección, sino además por sus múltiples aplicaciones químicas. Estas moléculas, generan con relativa facilidad entidades aniónicas mediante el uso de disoluciones de alquil litio,^{4,5} y los aniones resultantes participan posteriormente como nucleófilos, en la formación de enlaces C-C, mediante la presencia de ditianos disustituidos en posición dos (tratamiento *umpolung*)⁶, para los cuales finalmente se escinde el sistema heterocíclico dando origen a nuevas especies carbonílicas. Otro aspecto que resalta la importancia en algunos 1,3-ditiaciclohexanos es el efecto anomérico.⁷

Por otro lado, McLafferty⁸ fue el primero en relacionar la abundancia relativa de los iones formados en un espectrómetro de masas con la constante σ de Hammett.⁹ Por consiguiente, si las fragmentaciones se consideran como reacciones consecutivas y de competencia de primer orden, y se correlaciona con la teoría del estado estacionario, se puede establecer una relación lineal entre la constante de cada sustituyente y una función de la abundancia de un fragmento común seleccionado apropiadamente;¹⁰⁻¹³ al respecto, los fragmentos elegidos deben cumplir las condiciones del Esquema 1.

**Esquema 1.**

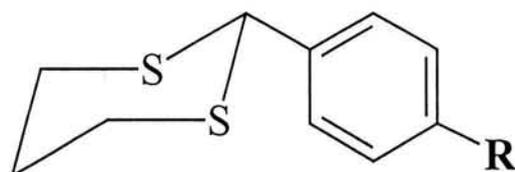
A partir del ion molecular M_x , se pueden formar varios fragmentos catiónicos en una sola etapa A_x , B_x , etc, con sus respectivas velocidades k_1 , k_2 , etc. Sin embargo, si en el espectrómetro se registra un ion común, su abundancia relativa dependerá de una distribución energética intrínseca del fragmento. Así, McLafferty propuso la ecuación que relaciona las abundancias relativas del fragmento $[Z_x]^+$ en estudio con la del ion molecular $[M_x]^{+\cdot}$ para un mismo compuesto, es decir:

$$\log \frac{Z_x}{Z_H} = \rho \sigma$$

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

Mediante la ecuación anterior, McLafferty relacionó las energías libres de una fragmentación en particular con la constante σ de Hammett, considerando los efectos del sustituyente.¹⁴

Como consecuencia de lo antes mencionado, surgió el objetivo de este trabajo, que es el de aplicar la ecuación de McLafferty a los fragmentos que reúnan las condiciones del Esquema 1, considerando los datos de espectrometría de masas para una serie de 1,3 ditianos arilsustituídos, y éstos a su vez con la presencia de diversos grupos situados en posición *para*; Esquema 2.



Esquema 2

Ditiano	R
1	H
2	<i>p</i> -Cl
3	<i>p</i> -NO ₂
4	<i>p</i> -CH ₃
5	<i>p</i> -CHO
6	<i>p</i> -OH

Al respecto, se encontró que para el fragmento [M-74]⁺, en los tres diferentes métodos de ionización (IE, CI⁺, BAR⁺), si hay correlación lineal de tipo Hammett-Mclafferty.

Asimismo, es necesario mencionar que de forma complementaria se realizó una contribución importante, al patrón de fragmentación de las moléculas estudiadas; éste, se validó mediante una serie de determinaciones de *EMAR*, así como de *DIC-II EE*.

Finalmente, es adecuado comentar que parte de los resultados obtenidos se han dado o están dándose a conocer mediante la publicación de un artículo, otro más en revisión, así como su presentación en un trabajo en congreso, documentos mostrados en el apéndice.

- Velasco I. L., Miranda R. R., García E. J. G., Arroyo R. G. A., Noguez C. O., *Rev. Soc. Quím. Méx.*, **45**, 149, (2001).
- Noguez O., Arroyo G. A., Delgado F., Velasco L., Pérez F. J., Cabrera A., Miranda R., *Rev. Lat. Quím.* (en revisión), 2003
- “Relación Lineal de Energías Libres en la fragmentación de 1,3-ditianos”, XXXIV Congreso Mexicano de Química, Ixtapa-Zihuatanejo, Guerrero, del 9 al 14 de septiembre del 2001.

2. ANTECEDENTES

2.1. DITIOACETALES

Entre las estrategias sintéticas que se realizan dentro de la Química Orgánica sobresale el mantener "inerte" de manera temporal una funcionalidad mediante el empleo de un grupo protector, que posteriormente se pueda remover con relativa facilidad, y en consecuencia regenerar el grupo funcional original; al respecto, después de más de cien años, la proliferación de métodos para obtener entidades con la finalidad de emplearse como grupos protectores, ha sido muy escasa y no conveniente, por lo que continúa siendo un reto importante para los químicos orgánicos. En este sentido, la protección del grupo carbonilo en aldehídos y cetonas, comúnmente se realiza mediante la formación de los correspondientes acetales o ditioacetales, siendo muy recomendable la formación de estos últimos, debido a su alta estabilidad con respecto a los métodos tradicionales de hidrólisis, requiriendo condiciones específicas para su remoción, punto muy importante en la síntesis orgánica.¹⁻³

De interés muy particular son los 1,3-ditianos, debido a que estos compuestos químicos no solo se emplean como especies de protección, sino que tienen otras múltiples e interesantes aplicaciones químicas; por ejemplo, estas moléculas pueden generar con relativa facilidad entidades aniónicas ($pK_a = 31$) mediante el uso de disoluciones de alquil-litio; así, los aniones resultantes participan posteriormente como nucleófilos en la formación de enlaces C-C, mediante la presencia de ditianos disustituídos en posición dos, para los cuales finalmente se escinde el sistema heterocíclico dando origen a nuevas especies carbonílicas.

1.1 Métodos de obtención. En la tabla 1, se resumen los métodos conocidos para obtener compuestos de la clase de los S.S-acetales.

Tabla 1. Diferentes métodos para la obtención de S,S-acetales.

Método	Substratos ^a	Catalizador o reactivo	Medio	Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Rendimiento (%)	Ref.
1	Aldehídos y cetonas	HCl	CHCl ₃ anh. C ₆ H ₆ anh.	1-15	TA	-----	87-88
2	Aldehídos y cetonas	HCl/ZnCl ₂ anh.	CHCl ₃ anh. C ₆ H ₆ anh.	1-15	TA	75-83	88-90
3	Aldehídos, cetonas y O.O-acetales	APTS	CHCl ₃ anh. C ₆ H ₆ anh.	3	55-70	20-90	92
4	Aldehídos, cetonas y O.O-acetales	BF ₃ ·Et ₂ O	CHCl ₃ anh. THF anh.		TA	60-95	88-90
5	Aldehídos, cetonas y O.O-acetales	HCOOH	HCOOH	0.5-1.5	TA	-----	93
6	1,3-ditianos, 1,3-ditianos y S.S.-acetales acíclicos	<i>n</i> -BuLi	THF anh.	0.6-15	-20, -70	70-95	88-90
7	Ácidos carboxílicos	1,3,2-ditiaborinano/SnCl ₂ /Me ₂ S	THF	3.5-20	TA	59-90	94
8	Éteres	UF ₆	1,1,2-triclorotrifluoroetano (Freón 113), CH ₂ Cl ₂ , CHCl ₃	1-1.25	0	17-83	95
9	Aldehídos, cetonas y O.O-acetales	KSF	C ₇ H ₈	3-6	105	13-93	69
10	Diiodometano	$\Phi_2P \text{---} P\Phi_2 \text{---} Pt^{+2}$	Me ₂ CO	24	46	66-73	96
11	Aldehídos y cetonas	TAFF	C ₇ H ₈	3	105	60-95	116, 154

^aSalvo el método 6, los restantes tienen como fuente de azufre a los respectivos mercaptanos.

Como se puede observar, hay diversidad tanto de sustratos como de reactivos y de catalizadores.

De todos los métodos informados, los ilustrados en la tabla como 1-4 están considerados como los más tradicionales. Asimismo, se contemplan casos que corresponden a procesos no catalíticos, sino que implican la formación de los productos, en una secuencia de dos o más pasos. También, hay procedimientos que tienen como gran desventaja la poca accesibilidad tanto al reactivo como al disolvente a emplear, lo limitado en cuanto a los sustratos, así como por los bajos rendimientos en la obtención de los productos. Por otro lado, se observan técnicas que emplean como catalizador a montmorillonitas, considerada éstas, como buenas alternativas debido a las propiedades superficiales que dichos materiales exhiben. Al respecto, destaca el empleo del TAFF, una arcilla bentonítica de origen nacional, debido a que su costo es muy bajo, comparándolo con sus análogos, aunado a su accesibilidad y de manera especial a que ésta no tiene impacto negativo sobre el ecosistema, debido a que, es de origen natural y de nula toxicidad.

2.2. ENERGÍA LIBRE DE GIBBS (ΔG)

La mayoría de las reacciones químicas son reversibles, por lo que los reactivos pueden dar lugar a los productos correspondientes y éstos suelen a veces regresar y formar los sustratos de partida. El equilibrio químico resultante de esta interacción se expresa mediante una ecuación en la que la K_{eq} representa la constante de equilibrio, en donde se igualan las concentraciones de los productos, multiplicadas entre sí, y se dividen entre el producto de las concentraciones de los reactivos, todas las concentraciones se encuentran elevadas a la potencia de su coeficiente de acuerdo a la reacción balanceada.



Al respecto, la constante de equilibrio se suele expresar como:

$$K_{eq} = \frac{[\text{Productos}]}{[\text{Reactivos}]} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

El valor de la constante de equilibrio, indica qué lado de la reacción es favorecido, desde el punto de vista energético. Si el valor obtenido de la constante es mayor que 1, quiere decir que el resultado de multiplicar las concentraciones de los productos es mucho mayor que el obtenido de las concentraciones de los reactivos, por lo que el sentido de la reacción se ve favorecido hacia la formación de los productos de la reacción. Si ahora el valor de la constante es menor que la unidad, sucede todo lo contrario de lo mencionado anteriormente, por lo que el sentido de la reacción será a la inversa.

De acuerdo a lo anterior, se dice que para que una reacción tenga una constante de equilibrio favorable, la energía de los productos debe de ser menor a la de los sustratos. Así, un parámetro que relaciona el cambio que sucede durante una transformación de química, es el cambio de Energía Libre de Gibbs (ΔG). Ésta indica que cuando una reacción es favorecida, el ΔG tiene un valor negativo, lo cual informa que durante la reacción se desprende energía hacia los alrededores de la misma, y se dice que la reacción es exotérmica. Si por el contrario, la reacción no es favorecida y el valor de ΔG es positivo, esto es alusivo de que la reacción absorbe energía de los alrededores, denominándose a este tipo de reacciones como endotérmicas.

2.3. CORRELACIONES LINEALES DE ENERGÍA LIBRE.

En la tabla 2, se presentan valores de acidez, expresados como pK_a , para una serie de derivados del ácido acético; en esta tabla, se observa que la incorporación tanto de átomos como de grupos más electronegativos que el hidrógeno hacen que aumente el valor de la constante de equilibrio de la ionización, es decir, tal incorporación hace que el derivado del ácido acético sea más ácido. Por ejemplo, es notorio que cuando se sustituye un átomo de hidrógeno por uno de fluor da como resultado un incremento de la acidez, inclusive con respecto a la sustitución mediante cloro; complementariamente, resalta que un grupo metilo disminuye el valor de pK_a del derivado correspondiente. Asimismo, la tabla contiene datos experimentales que fueron determinados en disolución acuosa, lo cual hace reflexionar de que también se debe considerar el efecto que puede causar el disolvente; dicho de otra forma, y como ejemplo importante, se debe tener presente que durante la disociación en un medio acuoso de un ácido, el ión carboxilato y el protón generados son solvatados por las moléculas del medio, favoreciéndose la disociación en comparación con respecto al proceso que ocurre en estado gaseoso.

Tabla 2. Valores de acidez de ácido acético y algunos de sus derivados.¹⁵

<i>Compuesto</i>	<i>pK_a(en H_2O)</i>
$(CH_3)_3CCO_2H$	5.0
$(CH_3)_2CHCO_2H$	4.9
$CH_3CH_2CO_2H$	4.9
CH_3CO_2H	4.8
$ClCH_2CO_2H$	2.7
FCH_2CO_2H	0.5
Cl_3CCO_2H	0.7
$O_2NCH_2CO_2H$	1.3
$NCCH_2CO_2H$	2.6

2.3.1 Efectos Inductivos. En la disociación de un ácido la desprotonación da como resultado un ion carboxilato.



Así, en el ácido acético, donde los sustituyentes son tres hidrógenos, el incremento en la carga negativa lo favorece el carbono adyacente al carbono carbonilo, con ello desestabiliza al ion carboxilato. En comparación, en el ácido tricloroacético, donde el sustituyente son tres cloros, el carbono correspondiente es parcialmente positivo, resultado de la diferencia de electronegatividades que ocurre entre los átomos de carbono y cloro (Figura 1). De modo que la formación de una carga negativa se va a ver favorecida debida al efecto electrostático de atracción, lo cual estabiliza a ésta y por ende el ácido tricloroacético es un ácido más fuerte que el ácido acético.

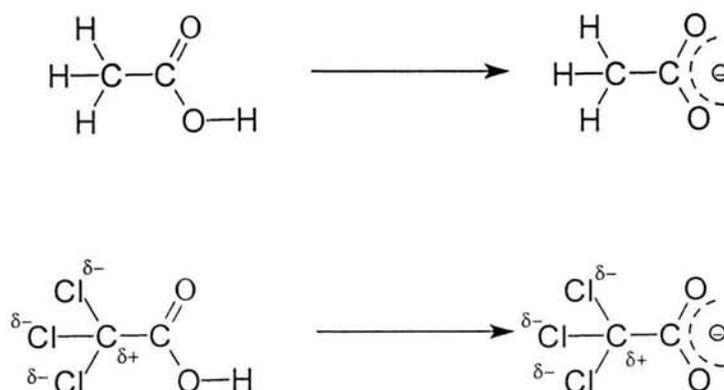


Figura 1.

Los efectos provocados por sustituyentes de este tipo, en los que se puede observar la influencia de las diferencias en electronegatividad entre la unión de átomos, dan como resultado la formación de dipolos de enlace e interacciones electrostáticas, también conocidos como efectos inductivos.

2.3.2 Polarizabilidad.¹⁶ La polarizabilidad describe el comportamiento de los electrones en átomos que se encuentren cercanos a una carga. Al respecto, se denomina a un átomo *blando* o *duro* dependiendo qué tan fácil o difícil es la distorsión electrónica que ocurre. Los átomos que son más electronegativos se consideran duros, mientras que los átomos menos electronegativos son etiquetados como blandos.

Este fenómeno depende también del número atómico, los átomos más grandes son más blandos que los átomos pequeños. Otros de los aspectos que afecta a la polarizabilidad es la carga del átomo. De modo que, los cationes metálicos son menos polarizables (más duros) cuando aumenta su número de oxidación. En la tabla 3 se enlistan una serie de valores relativos a la dureza de varios átomos o grupos de ellos.

Es de gran utilidad clasificar tanto a los ácidos como a las bases en blandos y duros, debido a que se ha observado¹⁷ que los ácidos duros se asocian preferentemente a bases también duras, y del mismo modo los ácidos blandos se asocian con bases blandas. De tal manera, que las interacciones que ocurren entre las moléculas duras, predomina la atracción electrostática, mientras que para la asociación blando-blanda se debe a la polarización; al respecto de lo anterior, en la tabla 4 se presenta de manera resumida la clasificación de los ácidos y bases, de acuerdo al principio conocido como Hasab o Pearson.¹⁸

Tabla 3. Dureza relativa (n) de átomos, ácidos y bases más comunes.

Átomo	N	Ácido	n_A	Base	n_B
H	6.4	H ⁺	α	H ⁻	6.8
Li	2.4	Li ⁺	35.1	F ⁻	7.0
C	5.0	Mg ²⁺	32.5	Cl ⁻	4.7
N	7.3	Na ⁺	21.1	Br ⁻	4.2
O	6.1	Ca ²⁺	19.7	I ⁻	3.7
F	7.0	Al ³⁺	45.8	CH ₃ ⁻	4.0
Na	2.3	Cu ⁺	6.3	NH ₂ ⁻	5.3
Si	3.4	Cu ²⁺	8.3	OH ⁻	5.6
P	4.9	Fe ²⁺	7.3	SH ⁻	4.1
S	4.1	Fe ³⁺	13.1	CN ⁻	5.3
Cl	4.7	Hg ²⁺	7.7	H ₂ O	7.0
		Pb ²⁺	8.5	H ₂ S	5.3

Tabla 4. Ácidos y bases blandos y duros.

<i>Bases Duras</i>	<i>Bases Suaves</i>	<i>Bases Intermedias</i>
H ₂ O, OH ⁻ , F	R ₂ S, RSH, RS ⁻	ArNH ₂
AcO ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻	I ⁻ , R ₃ P, CN ⁻	C ₅ H ₅ N
CO ₃ ²⁻	(RO) ₃ , RCN, CO	N ₃ ⁻
RO ⁻ , R ₂ O, NH ₃	C ₂ H ₄ , C ₆ H ₆	Br ⁻
RNH ₂	H ⁻ , R ⁻	NO ₂ ⁻
<i>Ácidos Duros</i>	<i>Ácidos Blandos</i>	<i>Ácidos Intermedios</i>
H ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺	Cu ⁺ , Ag ⁺ , Pd ²⁺	Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Cu ²⁺
K ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺	Pt ²⁺ , Hg ²⁺ , BH ₃	Zn ²⁺ , Sn ²⁺ , Sb ³⁺
Al ³⁺ , Cr ²⁺ , Fe ³⁺	GaCl ₃ , I ₂ , Br ₂	Bi ³⁺ , BMe ₃ , SO ₂
BF ₃ , B(OR) ₃ , AlMe ₃	Carbenos	R ₃ C ⁺ , NO ⁺ , GaH ₃
AlCl ₃ , AlH ₃ , SO ₃		C ₆ H ₅ ⁺
RCO ⁺ , CO ₂ , HX		

2.3.3 Ecuación de Hammett.^{19,20} Una de las dificultades que se presentan en la realización de estudios para la determinación de los efectos electrónicos de un sustituyente, es que cuando éste se encuentra cerca del centro de reacción, los efectos estéricos pueden dominar o encubrir a los efectos electrónicos. Del mismo modo, si el sustituyente se encuentra muy alejado (de modo que se evita el efecto estérico), entonces los efectos electrónicos se ven minimizados para ser evaluados en forma conveniente.

2.3.3.1 *Constantes σ_{meta} y σ_{para}* . Hammett, en su momento (1937), se percató que el efecto electrónico de un sustituyente (X) puede determinarse por medio del análisis de la influencia que ejerce sobre la reactividad de un grupo funcional (Y), estudio que realizó con derivados bencénicos como se muestra en forma general en la figura 2.

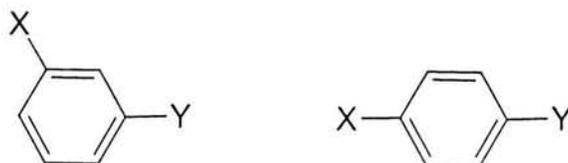


Figura 2

En esta figura se observa que el sustituyente se encuentra alejado del centro de reacción, es decir, el efecto estérico es nulo, pero su influencia, ya sea electrodonadora o electroattractora es transmitida a través del sistema π por resonancia.

La correspondiente investigación, consistió en el análisis de disociación del ácido benzoico, en donde X es un H y el centro reactivo el grupo CO_2H ; este ácido, fue comparado con una serie de derivados sustituidos (figura 3); así, por la

incorporación de un sustituyente electroattractor (NO_2) en posición *para*, dio como resultado un incremento en el valor de acidez, y cuando se introdujo un grupo electrodonador (NH_2), ésta disminuyó.

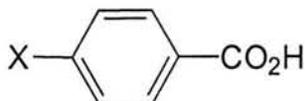


Figura 3

Así, el cambio de energía libre de la disociación del ácido benzoico con respecto a la energía libre para un derivado sustituido será igual a:

$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_0 + \Delta\Delta G^\circ$$

donde:

$\Delta\Delta G^\circ$ es la contribución del sustituyente

Al respecto, Hammett consideró expresar al término de contribución del sustituyente en términos de un parámetro denominado σ que depende de cada X , así como de la posición de éste en la estructura, pero particularmente para regioisómeros *meta* (σ_{meta}) y *para* (σ_{para}); en consecuencia, al reescribir la ecuación anterior se tiene que si:

$$\Delta\Delta G^\circ = -2.303 R T \sigma$$

Entonces: $-\Delta G^\circ = -\Delta G^\circ_0 + 2.303 R T \sigma$

Y dado que la ecuación de Gibbs:

$$-\Delta G^\circ = 2.303 R T \log K$$

Por ende se tiene que :

$$2.303 R T \log K = 2.303 R T \log K_0 + 2.303 R T \sigma$$

En consecuencia, dividiendo entre $2.303 R T$, toda la ecuación, se tendrá:

$$\log K = \log K_0 + \sigma$$

$$\log \frac{K}{K_0} = \sigma = pK_0 - pK$$

Dado lo anterior, el parámetro σ indica el efecto electrónico del sustituyente, además de ser el resultado de la diferencia entre los valores de acidez entre el ácido benzoico y sus derivados sustituidos. A manera de complemento de la información mencionada, en la tabla 5, incluida en el apéndice, se proporciona un enlistado amplio de valores, σ_{meta} y σ_{para} , para sustituyentes comunes.²¹

El efecto de X sobre una estructura involucra varios efectos estructurales, de modo que un sustituyente puede realizar la polarización de la densidad electrónica dentro del sistema π , lo cual ocurre tanto en el sustrato, así como en la estructura resultante de la ionización, lo cual se verá reflejado en el equilibrio de la reacción.

Para que se lleve acabo la redistribución de la densidad electrónica, se debe presentar efecto de resonancia. Por otra parte, sustituyentes más electronegativos que un carbono aromático, pueden originar una carga parcial positiva sobre el carbono sustituido, ocurriendo el efecto contrario con los sustituyentes menos electronegativos, generándose dipolos que afectan al sitio de reacción. Este efecto suele operar a través del espacio y, es conocido como efecto de campo. Sin embargo, es adecuado recordar que el efecto inductivo es un parámetro que involucra la interacción del sustituyente con el sitio de reacción, el cual procede de manera escalar en la molécula objetivo.

Las evidencias acumuladas hasta el momento, sugieren que el efecto de campo es de mayor impacto que el efecto inductivo.²² En relación a todo lo mencionado, a continuación, en la figura 4, se ilustran los tres efectos.

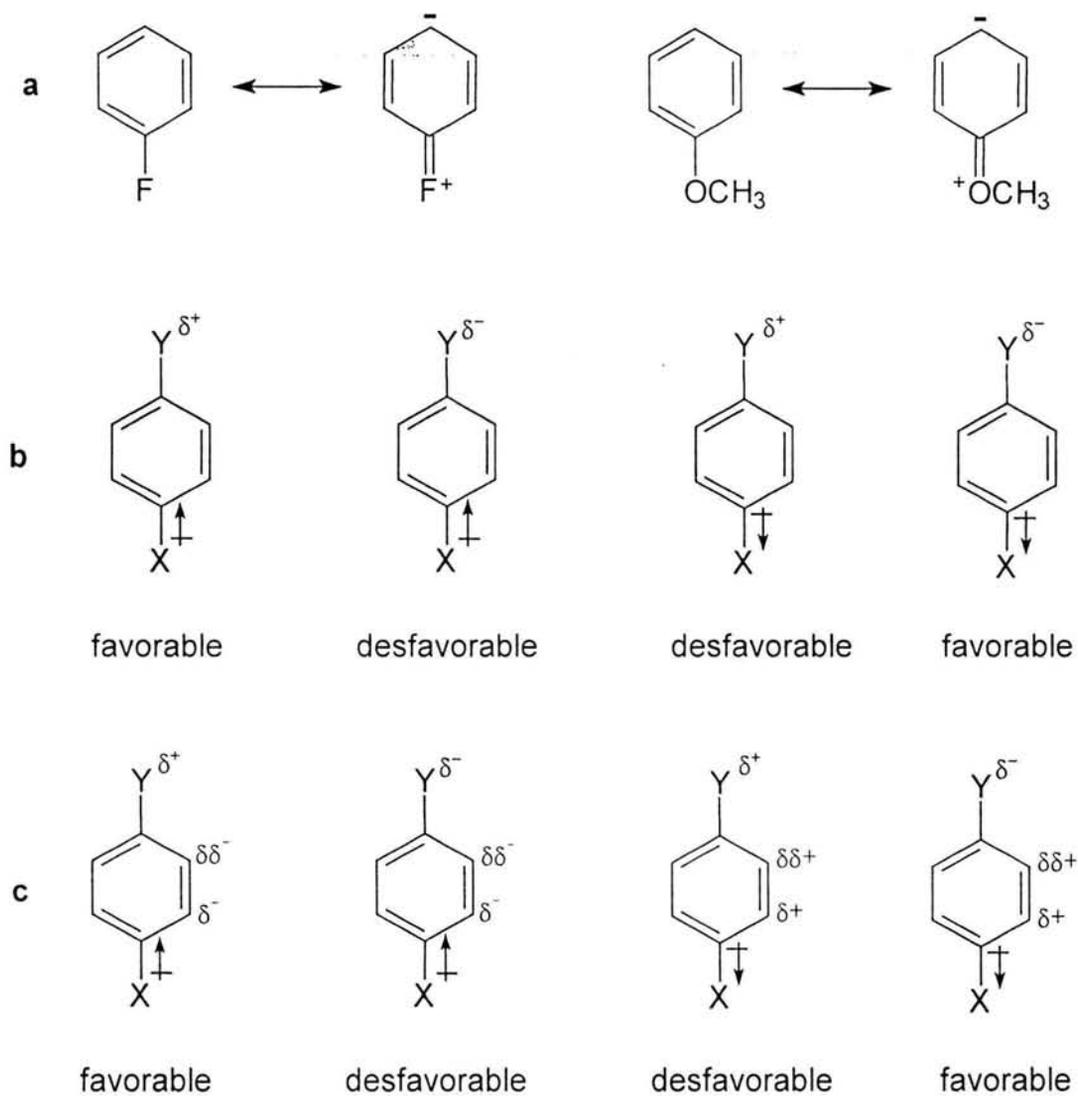
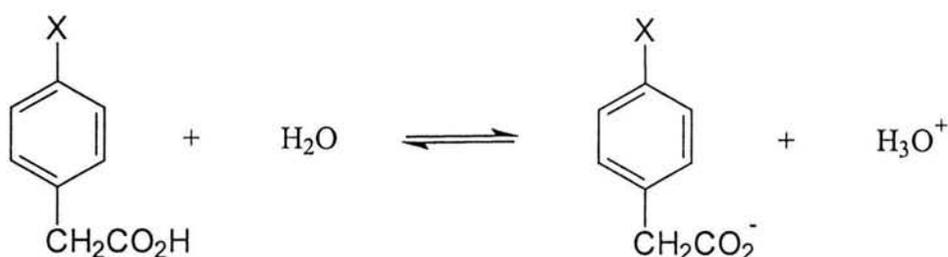


Figura 4. Efectos electrónicos: **a)** resonancia, **b)** de campo y **c)** inductivo.

2.3.3.2 Factor ρ , sensibilidad de reacción a la influencia electrónica del sustituyente.

Como consecuencia, de examinar la disociación, en una serie de ácidos fenilacéticos sustituidos, es adecuado suponer que X ejerce un efecto análogo como en la disociación del ácido benzoico; sin embargo, debido a la separación entre el sustituyente y el sitio de reacción los ácidos fenilacéticos son menos ácidos que sus homólogos benzoicos.



Así, el cambio en la energía libre, debida al sustituyente ($-2.303 R T \sigma$), que se emplea para la disociación de los ácidos benzoicos, debe ahora multiplicarse por un factor ρ , que representa la sensibilidad de la nueva reacción a la influencia del grupo electrodonador o electroattractor. De modo que la ecuación se transforma en:

$$-\Delta G^{\circ'} = -\Delta G^{\circ}_0' + 2.303 R T \rho \sigma$$

donde:

$-\Delta G^{\circ'}$ = es la diferencia en la energía libre para la nueva reacción con la incorporación del sustituyente.

$\Delta G^{\circ}_0'$ = es la diferencia en la energía libre para la nueva reacción sin X.

Haciendo una adecuación de la ecuación anterior se tendrá:

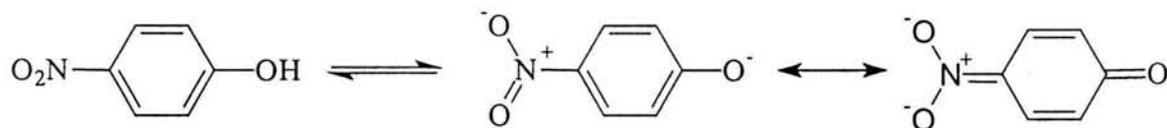
$$\log \frac{k}{k_0'} = \rho \sigma$$

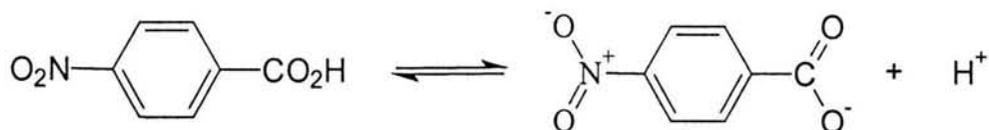
Además, si se considera que en el sistema del ácido benzoico $\sigma = K/K_0$, entonces la ecuación anteriormente escrita, indica que el $\log K'/K'_0 = K'/K_0 \cdot \rho$; lo cual debe interpretarse como los cambios que ocurren en las diferencias de energía libre entre los sistemas químicos, sustituidos y no sustituidos, para la reacción nueva; lo anterior es indicativo de una proporcionalidad directa a las diferencias observadas en los ácidos benzoicos sustituidos. Ésta, es representativa de una correlación lineal de energías libres,²³ conocida como Ecuación de Hammett, la cual comúnmente se representa en términos gráficos de: $\log K / K_0$ vs σ , de tal forma que si el resultado es una línea recta, ésta, es indicativa de que la correlación, hecha mediante la ecuación de Hammett, es válida.

Al respecto, el valor de ρ para la reacción, corresponde al de la pendiente obtenida, si se obtienen valores positivos de ella, se demuestra que la reacción en cuestión responde a la influencia de los sustituyentes incorporados con el mismo comportamiento que se observa con los derivados del ácido benzoico durante su disociación, es decir, la constante de equilibrio se ve incrementada con grupos electroattractores, mientras que se detecta un decremento con grupos electrodonadores.

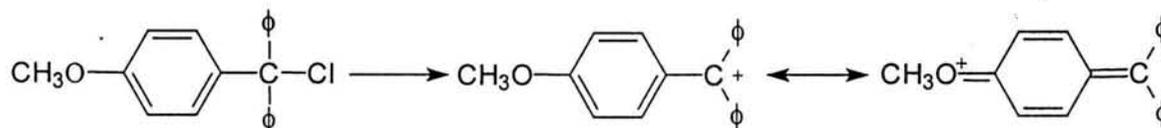
Adicionalmente, debe mencionarse que: a) se considera que la reacción es más sensible al efecto del sustituyente que al ácido benzoico en su disociación, si los valores de ρ son mayores que uno; b) pero si $0 < \rho < 1$, entonces los grupos electroattractores aumentarán el valor de K , aunque en menor proporción con respecto al ácido benzoico; c) y, si el valor de ρ es negativo, indica que los grupos electrodonadores causan un aumento en la constante de la reacción. Por último, valores pequeños de ρ , corresponden a reacciones que involucran como intermediarios a radicales libres, o estados de transición cíclicos, implicando esto la no formación de cargas.

2.3.3.3 *Constantes σ^+ y σ^-* . Cuando el sitio de reacción entra en resonancia directa con el sustituyente, las constantes σ no producen correlaciones lineales. Por ejemplo, un grupo *p*-nitro, provoca un aumento en el valor de la constante de ionización del fenol, mucho mayor del esperado en función del valor de $\sigma_{p\text{-NO}_2}$, derivado de la ionización en el ácido *p*-nitrobenzoico. Este comportamiento se explica si se toma en consideración que el ión *p*-nitrofenóxido presenta una estructura de resonancia en la que el grupo nitro se conjuga con el átomo de oxígeno del anión fenóxido. Esta estabilización adicional no está incluida en la constante $\sigma_{p\text{-NO}_2}$ debido a que en el anión *p*-nitrobenzoico el grupo nitro no participa a través de un sistema de resonancia.





Asímismo, un metoxilo en posición *para*, es mucho más efectivo para acelerar la rapidez de ionización del cloruro de trifenilmetilo de lo que se esperaba con base en el valor de la constante $\sigma_{p\text{-metoxi}}$.



En estos sistemas es más conveniente usar dos nuevos tipos de constantes σ : primero, cuando se da lugar a la conjugación entre un sustituyente electronegativo y un sitio de reacción cuya densidad electrónica aumenta durante la reacción, entonces se debe de usar la constante σ^- , que se encuentran resumidos en la tabla 6. Sin embargo, cuando un sustituyente dador de electrones entra en resonancia con un sitio de reacción que se hace pobre en electrones, entonces se deben utilizar las constantes σ^+ , que también se encuentran resumidos en la tabla 6.

Tabla 6. Valores σ^+ y σ^- para algunos sustituyentes

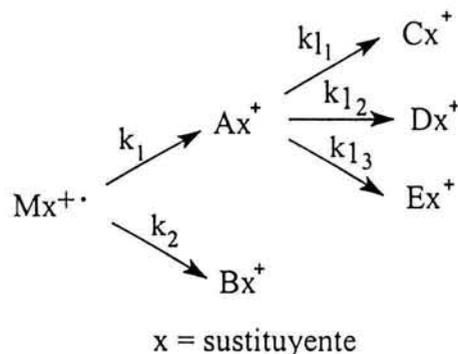
SUSTITUYENTE	σ^+	σ^-
NH ₂	-1.3	-
CH ₃	-0.31	-
C ₆ H ₅	-0.17	-
OH	-0.92	-
OCH ₃	-0.78	-0.2
F	-0.07	-0.02
I	0.13	-
CO ₂ H	0.42	-
Cl	0.11	-
COCH ₃	-	0.87
Br	0.15	-
CO ₂ R	0.48	0.68
CN	0.66	0.90
NO ₂	0.79	1.24

- No determinadas

2.4. CORRELACIÓN DE HAMMETT-McLAFFERTY.

Por otro lado, McLafferty⁸ fue el primero en relacionar la abundancia relativa de los fragmentos catiónicos o radical-catiónicos, formados en un espectrómetro de masas, con la constante σ de Hammett. Es decir, si las fragmentaciones se consideran como reacciones consecutivas y de competencia de primer orden, y aplicando la teoría del estado estacionario, se puede establecer una relación lineal entre las constantes del sustituyente y una función de la abundancia relativa de un

fragmento común seleccionado apropiadamente; al respecto, los fragmentos elegidos deben cumplir las condiciones del Esquema 1.



Esquema 1.

A partir del ion molecular Mx^+ , se pueden formar varios fragmentos catiónicos o radical catiónicos en una sola etapa A_x , B_x , etc, con sus respectivas velocidades k_1 , k_2 etc. Estos a su vez dan lugar a fragmentos más pequeños. Sin embargo, si en el espectrómetro se registra un ion común, para diferentes compuestos su abundancia relativa dependerá de una distribución energética intrínseca del fragmento. Así, McLafferty propuso la ecuación que relaciona las abundancias relativas del fragmento $[Z_x]^+$ en estudio con la del ion molecular $[M_x]^+$ para un mismo compuesto, es decir:

$$\log \frac{Z_x}{Z_H} = \rho \sigma$$

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

Mediante la ecuación anterior, McLafferty relacionó las energías libres de una fragmentación en particular con la constante σ de Hammett, considerando los efectos del sustituyente.

3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

Los 1,3-ditianos son una clase de compuestos de relevante interés químico. Asimismo, es apropiado mencionar que de manera reciente, se satisfizo el interés por estudiar la promoción catalítica de una serie del tipo de las moléculas inicialmente mencionadas, mediante el empleo de una arcilla bentonítica nacional. Por otro lado, se sabe que existe información respecto a la correlación lineal de tipo Hammett- McLafferty para series homólogas de moléculas. Como consecuencia de lo anterior, al identificar mediante Espectrometría de Masas los productos obtenidos, se visualizó la posibilidad de que, dado que los S.S-acetales tienen en su estructura un fenilo, el cual a su vez presenta diferentes grupos, tanto electrodonadores como electroattractores, se pudiera determinar una correlación Hammett-McLafferty, problemática por resolver durante el desarrollo del presente trabajo de investigación.

4. HIPÓTESIS

Si se estudia por espectrometría de masas un conjunto de moléculas de la clase de los 1,3-ditianos arilsustituídos, que a su vez tengan grupos electrodonadores o electroattractores y, recordando que las especies que se analizan en el espectrómetro están deficientes de electrones, entonces algunas de las rutas de fragmentación, entre dos iones dados, deberán estar influenciadas por los grupos presentes en los sustituyentes aromáticos. Por ende, al trazar valores de la constante σ de Hammett vs $\log Z_X / Z_H$, se puede demostrar que hay correlaciones lineales del tipo de Hammett-McLafferty, para las moléculas objetivo.

5. OBJETIVOS

5.1. Objetivo General

Estudiar por espectrometría de masas una serie de 1,3-ditianos arilsustituídos, los cuales presentan diversidad de sustituyentes en posición *para*, lo anterior para determinarse algunas correlaciones del tipo de Hammett-McLafferty.

5.2. Objetivos Particulares

- 5.2.1 Obtener una serie de ditioacetales a partir de los correspondientes aldehídos aromáticos y como entidad nucleofílica al 1,3-propanditiol.
- 5.2.2 Estudiar los compuestos objetivo, mediante espectrometría de masas, empleando tres métodos diferentes de ionización: impacto electrónico (ie), ionización química positiva (iq^+) y bombardeo con átomos rápidos (bar^+).
- 5.2.3 Analizar los espectros de masas para establecer algunas correlaciones lineales, por método de ionización, del tipo Hammett-McLafferty.
- 5.2.4 Contribuir con el acervo científico de la Espectrometría de Masas mediante la publicación de los resultados en revistas del área correspondiente.
- 5.2.5 Contribuir a la formación y superación de recursos humanos.

6. PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos y disolventes.

Para llevar a cabo las transformaciones químicas el disolvente empleado fue el tolueno, para lo cual éste se percoló inicialmente a través de una columna empacada con Al_2O_3 ; después, se sometió a reflujo en presencia de Na° /Benzofenona, finalmente, el tolueno se destiló.

A los demás reactivos utilizados durante la serie de reacciones para obtener los S.S.-acetales, no se les realizó tratamiento previo para ser empleados. Dichos sustratos se enlistan a continuación, junto con los correspondientes datos de pureza, y su procedencia: sustratos carbonílicos (98-99 %), Merck; 1,3-propanditiol (98 %), Merck; Tonsil Actisil FF (TAFF), Química Sumex.

Durante la experimentación, se hizo el seguimiento de las reacciones empleando cromatofolios de aluminio cubiertos de gel de sílice 60 F254 con 0.25 mm de espesor con revelador, Merck., utilizando como reveladores: disolución de CeSO_4 al 10 % en H_2SO_4 2N, vapores de yodo o luz ultravioleta (con una lámpara Cole Parmer 9815 series lamps: 365 nm, 254 nm). La cromatografía en columna se empleó gel de sílice 60 Merck 70-230 Mesh ASTM como fase estacionaria.

Aspectos generales.

Los puntos de fusión fueron determinados en un equipo Fischer –Jones acoplado a un termómetro digital Fluke 52^{KJ}, y no fueron corregidos; los diversos experimentos de espectrometría de masas fueron realizados en un espectrómetro JEOL JMS AX 505 HA, en el Instituto de Química-UNAM.

Obtención de 1,3-ditianos (Método General)

Se mezclaron y sometieron a reflujo por aproximadamente 3 horas en presencia de 10 mL de tolueno anhidro, 0.005 moles de sustrato carbonílico, 0.006 moles de 1,3-propanditiol y 150 mg de TAFF. El desarrollo de la reacción se siguió por *ccf* (SiO₂; *n*-hexano/AcOEt 7:3; CeSO₄ al 1 % en H₂SO₄ 2N). Concluido el proceso, la mezcla de reacción se filtró empleando una cama de celita; el filtrado resultante se lavó con disolución de NaOH 10 % (3 x 10 mL) y se secó con Na₂SO₄ anhidro antes de filtrarse; a éste, se le eliminó el disolvente a presión reducida, para finalmente purificar el producto por *cc* y determinar los puntos de fusión, así como datos Rf con muestras auténticas.

Ditiano	^a P: f. (°C)	Rendimiento (%)
Benzaldehído	63-65 (70-71) ^b	90
<i>p</i> -Clorobenzaldehído	81-82 (84-85) ^b	95
<i>p</i> -Nitrobenzaldehído	140-142 (144-145) ^b	95
<i>p</i> -Metilbenzaldehído	78-80	90
Dicarboxialdehído-ftálico	93-94	89
<i>p</i> -Hidroxibenzaldehído	152-153	90

^a Experimental, ^b Informado

Identificación de productos.

Se obtuvieron los espectros de masas de los productos **1-6**, por impacto electrónico, ionización química y bombardeo con átomos rápidos. Una vez asignados los iones moleculares, se validaron los pesos moleculares respectivos mediante alta resolución, y como consecuencia se determinó su composición elemental. Prácticamente, todos los compuestos presentaron fragmentos comunes, atribuidos a la naturaleza heterocíclica de las especies orgánicas en estudio: [M-43]⁺, [M-47]⁺, [M-65]⁺, [M-74]⁺, [M-75]⁺ y *m/z* 74.

6.1 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Determinación y validación del patrón de fragmentación para 1-6.

Antecedentes.- A efecto de analizar adecuadamente la serie de datos obtenidos mediante diversos experimentos de espectrometría de masas en la presente investigación, primero se realizó una revisión de la literatura correspondiente a la clase de moléculas objetivo y la temática relacionada

Es conveniente mencionar que para el tipo de compuestos estudiados sólo existen dos publicaciones realizadas por Bowie–White.¹⁵⁶⁻¹⁵⁷ En la primera (1969), se propuso un patrón de fragmentación (Figura 5), el cual fue parcialmente fundamentado en base a algunos compuestos marcados isotópicamente (D), en complemento con algunos picos metaestables. Es necesario resaltar que los autores hacen alusión a datos de alta resolución; sin embargo, éstos no se encuentran referidos y por ende no es clara la validación del mecanismo de fragmentación, mediante ar.

En el segundo trabajo (1972), se informó con respecto a un trabajo de masas negativas, para una serie de 2-aril-1,3-ditianos; aspecto de poco interés, para el presente trabajo.

Estudio Comparativo.- En la Figura 6, se muestra el patrón de fragmentación aquí propuesto, en el que cada una de las trayectorias fue determinada y validada mediante datos de alta resolución (Tabla 1) y de iones entrelazados obtenidos por disociación inducida por colisión (Tablas 2a-e). Como puede observarse, para los tres métodos de ionización empleados, IE (Tabla 3), IQ⁺ (Tabla 4) y BAR⁺ (Tabla 5), dichas trayectorias son consistentes en los tres métodos de trabajo, puesto que los fragmentos implicados son comunes a cada una de las maneras diferentes de ionización.

Es necesario resaltar que en ambos patrones de fragmentación existen trayectorias y/o iones comunes, tal y como se indica a continuación:

- Un catión radical $[M-74]^+$ tiocarbonílico **c**, el cual se genera a partir del respectivo ion molecular.
- El fragmento **e**, m/z 105, también formado directamente del correspondiente M^+ .
- El ion $[M-47]^+$, el cual no fue validado por Bowie y colaboradores.
- En complemento de lo anterior, hay un pico $[M-79]^+$ el cual Bowie sugirió proviene del fragmento $[M-47]^+$ sin demostración alguna; sin embargo, en este estudio se comprobó su origen a partir del respectivo ion molecular.
- En las dos propuestas se considera al fragmento **g**, $[M-43]^+$, es originado del M^+ , sin embargo como se observa en la Figura 5, no existe para ese caso la comprobación correspondiente.
- En relación a $[M-65]^+$, este ión está presente en ambas propuestas, con su respectiva demostración.
- Finalmente, el fragmento $[M-61]^+$ se encuentra presente en los patrones de fragmentación sugeridos, pero éste, si fue validado por *DIC-II EE* en la presente investigación.

De la misma manera que pueden observarse similitudes entre ambos patrones, se encuentran diferencias, tales como:

- En la Figura 5, no se propuso la formación del ion molecular correspondiente; es decir se indica la molécula neutra.
- Así mismo, no se considero al fragmento m/z 74, presente en la mayoría de los espectros de masas de **1-6**.
- La trayectoria de formación del pico m/z 105, para Bowie-White¹⁵⁶ es a partir del ion molecular, dentro de este estudio se comprobó el mismo hecho, pero en forma complementaria procede de **c**.
- En relación con $[M-75]^+$, este tiene el origen anteriormente mencionado.
- Prácticamente todas las trayectorias, propuestas en este estudio, fueron validadas (*DIC-IIIEE Y EMAR*).

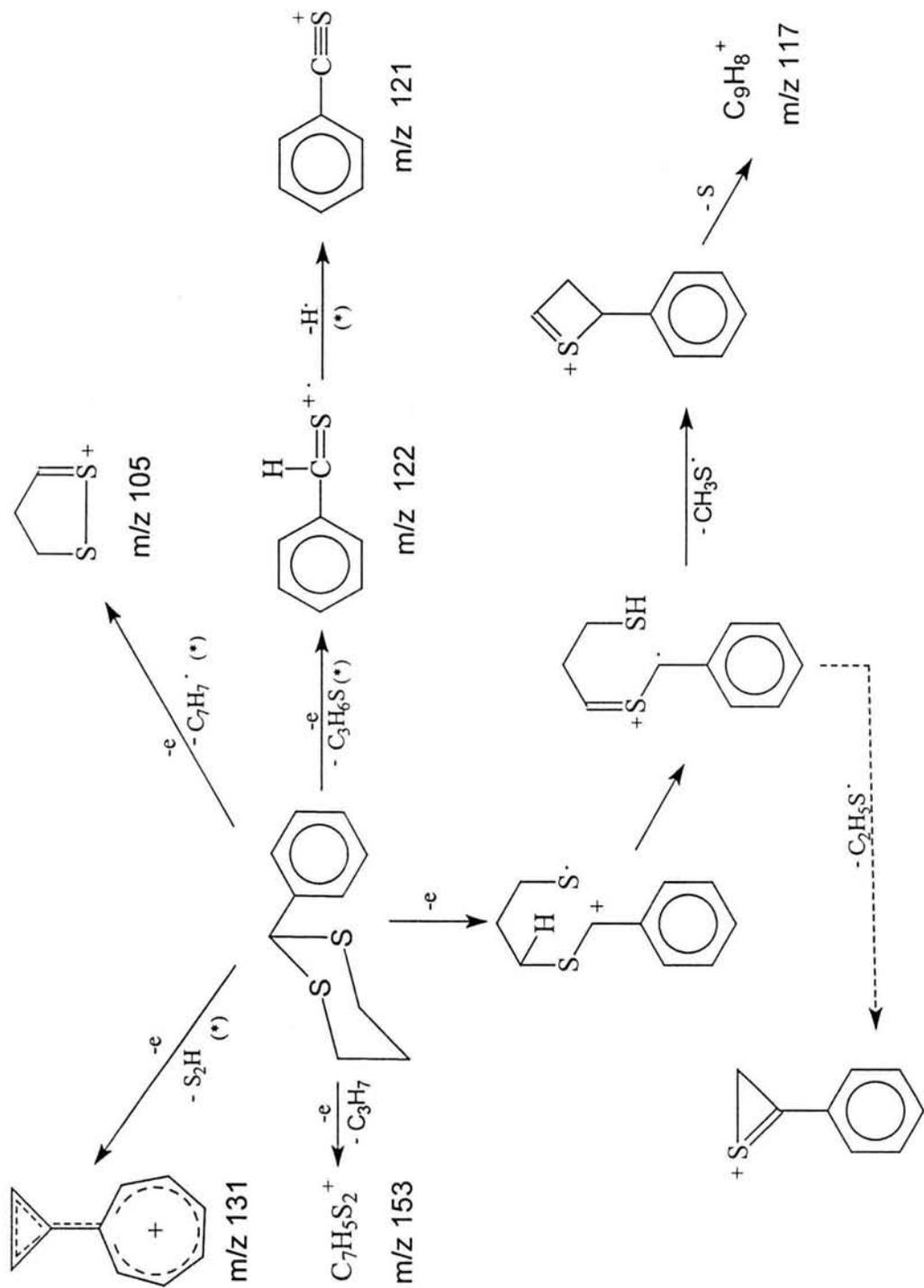


Figura 5.- Patrón de fragmentación propuesto por Bowie-White¹⁵⁶, * parcialmente validado por la presencia de iones meta estables.

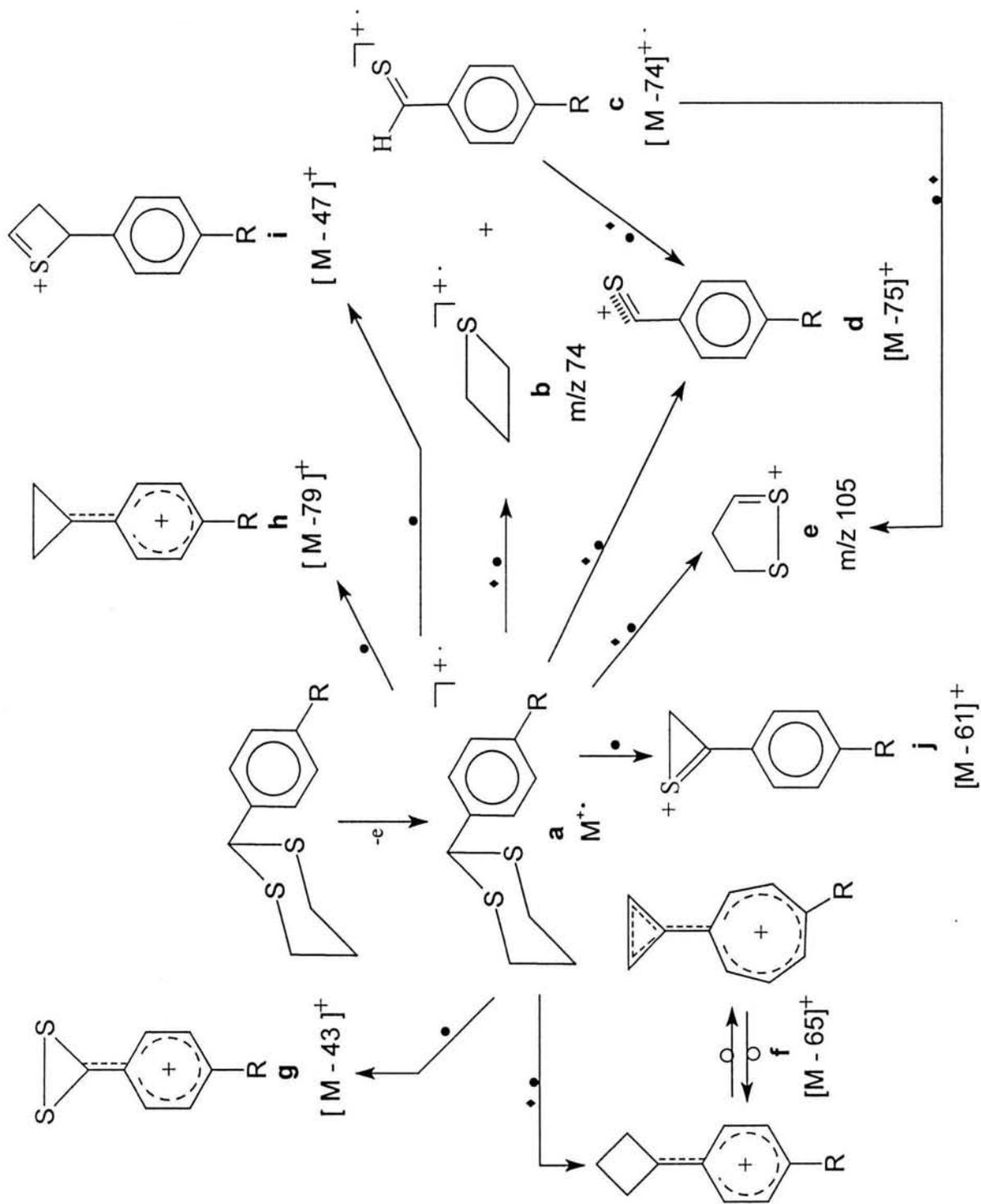


Figura 6.- Patrón de fragmentación para la serie de moléculas 1-6, validado por: • dic-isee y ♦ emar.

Tabla 1. Iones hijo generados mediante iones entrelazados, y datos de alta resolución para 1.

Ion	EMAR		Composición Elemental	m/z del fragmento	Iones Hijo m/z (% a.r.)
a	Observado	196.0364	C ₁₀ H ₁₂ S ₂	196	131(17), 122(30), 121(23), 105(11), 153(5), 149(4), 117(4)
	Estimado	196.0380			
c	Observado	122.0184	C ₇ H ₆ S	122	121(80), 105(69)
	Estimado	122.0190			
d	Observado	121.0109	C ₇ H ₅ S	121	
	Estimado	121.0112			
e	Observado	104.9847	C ₃ H ₅ S ₂	105	
	Estimado	104.9833			
f	Observado	131.0867	C ₁₀ H ₁₁	131	
	Estimado	131.0861			

Tabla 2a. Iones hijo generados mediante iones entrelazados, y datos de alta resolución para 2.

Ion	EMAR		Composición Elemental	m/z del fragmento	Iones Hijo m/z (% a.r.)
a	Observado	229.9964	C ₁₀ H ₁₁ ClS ₂	230	165(17), 156(41), 155(29), 105(17), 74(9), 187(3), 183(4), 151(5)
	Estimado	229.9991			
c	Observado	155.9790	C ₇ H ₅ ClS	122	155(100)
	Estimado	155.9800			
d	Observado	154.9743			
	Estimado				
e	Observado	104.9835	C ₃ H ₅ S ₂	105	
	Estimado	104.9833			
f	Observado	165.0460	C ₁₀ H ₁₀ Cl	165	
	Estimado	165.0471			

Tabla 2b. Iones hijo generados mediante iones entrelazados, y datos de alta resolución para 3.

Ion	EMAR		Composición Elemental	m/z del fragmento	Iones Hijo m/z (% a.r.)
a	Observado	241.0208	C ₁₀ H ₁₁ O ₂ NS ₂	241	167(7), 166(4), 74(16), 194(5)
	Estimado	241.0231			
c	Observado	167.0032	C ₇ H ₅ O ₂ NS	167	166(69)
	Estimado	167.0041			
d	Observado	165.9963	C ₄ H ₈ O ₂ NS ₂	166	
	Estimado	165.9996			
e	Observado	104.9826	C ₃ H ₅ S ₂	105	
	Estimado	104.9833			
f	Observado	176.0710	C ₁₀ H ₁₀ O ₂ N	176	
	Estimado	176.0712			

Tabla 2c. Iones hijo generados mediante iones entrelazados, y datos de alta resolución para 4.

Ion	EMAR		Composición Elemental	m/z del fragmento	Iones Hijo m/z (% a.r.)
a	Observado	210.0555	C ₁₁ H ₁₄ S ₂	210	145(1), 136(19), 135(34), 105(10), 167(2), 163(4), 131(9)
	Estimado	210.0537			
c	Observado	136.0336	C ₈ H ₈ S	136	135(80)
	Estimado	136.0347			
d	Observado	135.0263	C ₈ H ₇ S	135	
	Estimado	135.0268			
e	Observado	104.9837	C ₃ H ₅ S ₂	105	
	Estimado	104.9833			
f	Observado	145.1023	C ₁₁ H ₁₃	145	
	Estimado	145.1017			

Tabla 2d. Iones hijo generados mediante iones entrelazados, y datos de alta resolución para 5.

Ion	EMAR		Composición Elemental	m/z del fragmento	Iones Hijo m/z (% a.r.)
a	Observado	224.0341	C ₁₁ H ₁₂ OS ₂	224	159(15), 150(23), 149(19), 105(10), 74(18), 181(2), 177(4)
	Estimado	224.0330			
c	Observado	150.0129	C ₈ H ₆ OS	150	149(62)
	Estimado	150.0173			
d	Observado	149.0047	C ₈ H ₅ OS	149	
	Estimado	149.0061			
e	Observado	104.9852	C ₃ H ₅ S ₂	105	
	Estimado	104.9833			
f	Observado	159.0807	C ₁₁ H ₁₁ O	159	
	Estimado	159.0810			

Tabla 2e. Iones hijo generados mediante iones entrelazados, y datos de alta resolución para 6.

Ion	EMAR		Composición Elemental	m/z del fragmento	Iones Hijo m/z (% a.r.)
a	Observado	212.0322	C ₁₀ H ₁₂ OS ₂	212	147(12), 138(38), 137(17), 105(3), 169(4), 165(3), 133(11)
	Estimado	212.0330			
b	Observado				
	Estimado				
c	Observado	138.0123	C ₇ H ₆ OS ₁	138	137(100)
	Estimado	138.0139			
d	Observado	137.0065	C ₇ H ₅ OS	137	
	Estimado	137.0061			
e	Observado	104.9832	C ₃ H ₅ S ₂	105	
	Estimado	104.9833			
f	Observado	147.0827	C ₁₀ H ₁₁ O	147	
	Estimado	147.0810			

Tabla 3. Fragmentos comunes generados mediante *ie* para 1-6.

Ditiano	X	M ⁺ (% a.r.)	[M-74] ⁺ (% a.r.)	[M-75] ⁺ (% a.r.)	[M-65] ⁺ (% a.r.)	m/z 105 (% a.r.)	m/z 74 (% a.r.)	[M-43] ⁺ (% a.r.)	[M-47] ⁺ (% a.r.)	[M-61] ⁺ (% a.r.)	[M-79] ⁺ (% a.r.)
1	H	196(100)	122(81)	121(68)	131(35)	(22)	(32)	153(9)	149(8)	135(8)	117(7)
2	<i>p</i> -Cl	230(100)	156(74)	155(50)	165(21)	(15)	(72)	187(4)	183(5)	169(3)	151(8)
3	<i>p</i> -NO ₂	241(100)	167(07)	166(06)	176(09)	(12)	(09)	198(0)	194(5)	180(0)	162(0)
4	<i>p</i> -CH ₃	210(100)	136(70)	135(50)	145(23)	(10)	(75)	167(3)	163(5)	149(4)	131(10)
5	<i>p</i> -CHO	224(100)	150(26)	149(26)	159(16)	(17)	(27)	181(2)	177(4)	163(3)	145(0)
6	<i>p</i> -OH	212(100)	138(55)	137(35)	147(20)	(12)	(55)	169(5)	165(4)	151(7)	133(5)

Tabla 4. Fragmentos comunes generados mediante iq^+ para 1-6.

Ditiano	X	M ⁺ (% a.r.)	[M-74] ⁺ (% a.r.)	[M-75] ⁺ (% a.r.)	[M-65] ⁺ (% a.r.)	m/z 105 (% a.r.)	m/z 74 (% a.r.)	[M+H] ⁺ (% a.r.)	[M-43] ⁺ (% a.r.)	[M-47] ⁺ (% a.r.)	[M-61] ⁺ (% a.r.)	[M-79] ⁺ (% a.r.)
1	H	196(22)	122(13)	121(04)	131(03)	(25)	(01)	197(100)	153(0)	149(1)	135(1)	117(2)
2	<i>p</i> -Cl	230(09)	156(02)	155(01)	165(01)	(02)	(01)	231(100)	187(0)	183(0)	169(0)	151(2)
3	<i>p</i> -NO ₂	241(10)	167(01)	166(00)	176(00)	(01)	(03)	242(100)	198(0)	194(0)	180(0)	162(0)
4	<i>p</i> -CH ₃	210(10)	136(03)	135(02)	145(01)	(15)	(00)	211(100)	167(0)	163(0)	149(1)	131(0)
5	<i>p</i> -CHO	224(10)	150(00)	149(00)	159(01)	(00)	(01)	225(100)	181(0)	177(0)	163(0)	145(0)
6	<i>p</i> -OH	212(10)	138(01)	137(01)	147(01)	(01)	(00)	213(100)	169(0)	165(0)	151(1)	133(2)

Tabla 5. Fragmentos comunes generados mediante bar^+ para 1-6.

Ditiano	X	M^+ (% a.r.)	[M-74] ⁺ (% a.r.)	[M-75] ⁺ (% a.r.)	[M-65] ⁺ (% a.r.)	m/z 105 (% a.r.)	m/z 74 (% a.r.)	[M+H] ⁺ (% a.r.)	[M-43] ⁺ (% a.r.)	[M-47] ⁺ (% a.r.)	[M-61] ⁺ (% a.r.)	[M-79] ⁺ (% a.r.)
1	H	196(100)	122(18)	121(15)	131(10)	(00)	(11)	197(70)	153(0)	149(0)	135(8)	117(0)
2	<i>p</i> -Cl	230(100)	156(14)	155(13)	165(10)	(09)	(06)	231(85)	187(0)	183(5)	169(2)	151(4)
3	<i>p</i> -NO ₂	241(098)	167(03)	166(05)	176(03)	(05)	(10)	242(73)	198(0)	194(6)	180(1)	162(2)
4	<i>p</i> -CH ₃	210(100)	136(28)	135(19)	145(09)	(26)	(01)	211(90)	167(1)	163(8)	149(3)	131(5)
5	<i>p</i> -CHO	224(099)	150(08)	149(09)	159(06)	(06)	(08)	225(100)	181(2)	177(5)	163(2)	145(0)
6	<i>p</i> -OH	212(100)	138(16)	137(30)	147(08)	(04)	(04)	213(90)	169(1)	165(5)	151(4)	133(2)

Correlaciones Hammett-McLafferty entre 1-6.

En particular, el ion $[M-74]^+$ asignado al radical catiónico de un tiocarbonilo **c**, presente en todos los espectros analizados, es muy importante para determinar el esqueleto base de los ditianos. Para su formación, como se muestra en la Figura 6, se sugiere la trayectoria siguiente:

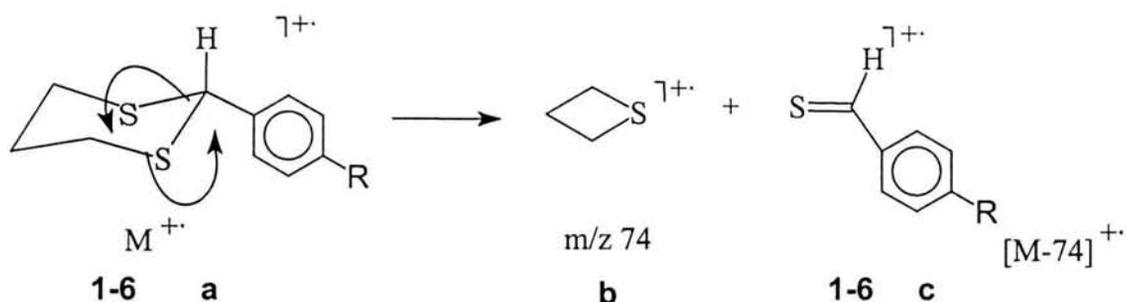


Figura 7

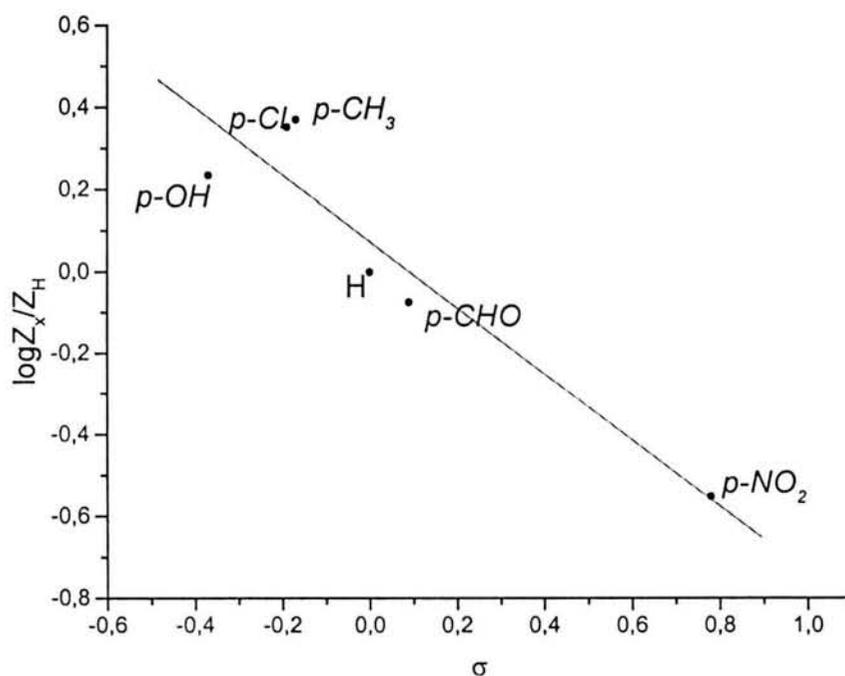
Para ésta, se estudio la primer serie de correlaciones Hammett-McLafferty.

En las tablas 6-8, se resumen los valores calculados del $\log Z_X/Z_H$, así como los valores de la constante σ de Hammett empleados, en cada uno de los tres modos diferentes de fragmentación. Al trazar los valores correspondientes y al analizar las respectivas gráficas se encontraron las siguientes dispersiones: para la gráfica 1 obtenida por impacto electrónico, se encontró una dispersión pequeña no significativa, siendo el factor de correlación de 0.958, mientras que para la gráfica 2 obtenida del estudio de las moléculas sometidas a bombardeo de átomos rápidos, el factor de correlación fue de 0.9874. En consecuencia, estos resultados son indicativos de la existencia de un efecto lineal en la estabilización de **a** por parte de los sustituyentes, en el anillo aromático, siendo mayor cuando éstos son electrodonadores, como era de esperarse.

Tabla 6. Datos de correlación McLafferty para la fragmentación mediante impacto electrónico, de la serie de S.S-acetales.

Compuesto	X	σ	a (%)	c (%)	Z_x	Z_x/Z_H	$\log Z_x/Z_H$
1	H	0.0	100	32	0.32	1	0.0
2	<i>p</i> -Cl	*-0.19	100	72	0.72	2.25	0.35218
3	<i>p</i> -NO ₂	0.78	100	9	0.09	0.28125	-0.55090
4	<i>p</i> -CH ₃	-0.17	100	75	0.75	2.34375	0.36991
5	<i>p</i> -CHO	*0.09	100	27	0.27	0.84375	-0.07378
6	<i>p</i> -OH	-0.37	100	55	0.55	1.71875	0.23521

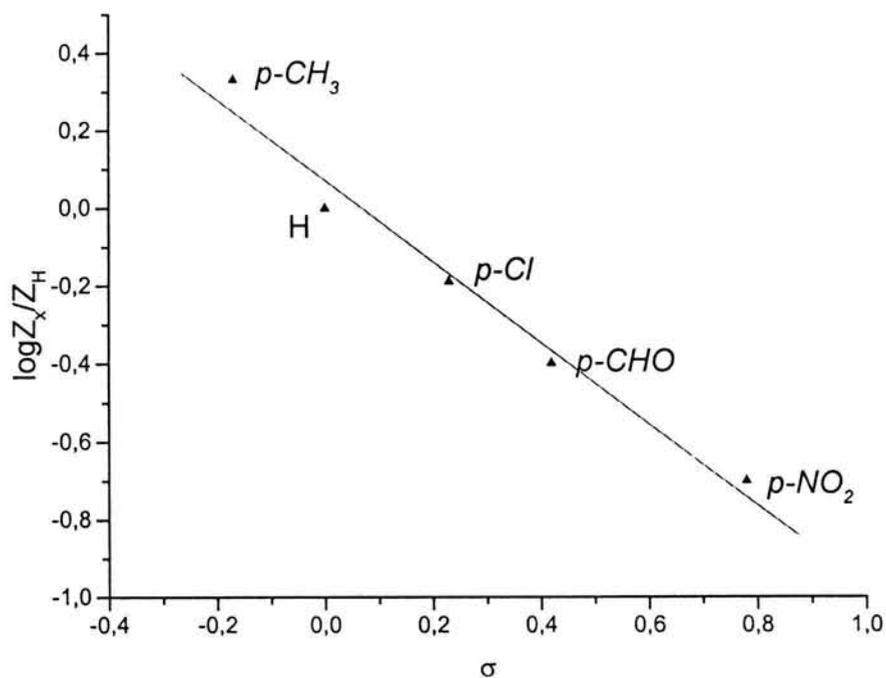
*valores de sigma corregidos. Para más información de dichos valores y la forma de corrección ver referencia 21



Grafica 1. Correlación correspondiente a la fragmentación generada por impacto electrónico, para $M^+ \rightarrow [M-74]^+$, $r = 0.9874$.

Tabla 7. Datos de correlación McLafferty para la fragmentación mediante bombardeo con átomos rápidos, de la serie de S.S-acetales.

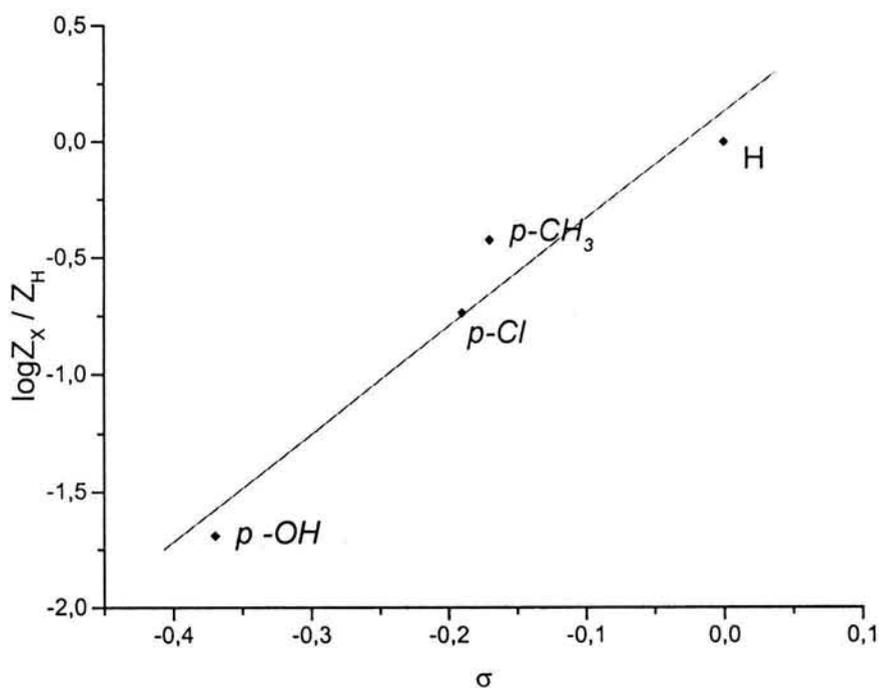
Compuesto	X	σ	a (%)	c (%)	Z_x	Z_x/Z_H	$\log Z_x/Z_H$
1	H	0.0	100	32	0.32	1	0
2	<i>p</i> -Cl	0.23	100	72	0.72	2.25	-0.18708
3	<i>p</i> -NO ₂	0.78	100	9	0.09	0.28125	-0.69897
4	<i>p</i> -CH ₃	-0.17	100	75	0.75	2.34375	0.33243
5	<i>p</i> -CHO	0.42	100	27	0.27	0.84375	-0.39794
6	<i>p</i> -OH	-0.37	0	0	0	0	0



Gráfica 2. Correlación lineal correspondiente a la fragmentación mediante bombardeo con átomos rápidos, para $M^+ \rightarrow [M-74]^+$, $r = 0.98742$.

Tabla 8. Datos de correlación McLafferty para la fragmentación mediante ionización química, de la serie de S.S-acetales.

Compuesto	X	σ	a (%)	c (%)	Z_x	Z_x/Z_H	$\log Z_x/Z_H$
1	H	0.0	100	98	0.98	1	0
2	<i>p</i> -Cl	-0.19	100	18	0.18	0.18367	-0.73596
3	<i>p</i> -NO ₂	0.78	100				
4	<i>p</i> -CH ₃	-0.17	100	37	0.37	0.37755	-0.42302
5	<i>p</i> -CHO	0.42	0	0	0	0	0
6	<i>p</i> -OH	-0.37	100	2	0.02	0.02040	-1.69019



Grafica 3. Correlación lineal correspondiente a la fragmentación generada por ionización química, para $M^+ \rightarrow [M-74]^+$, $r = 0.97271$.

Como complemento, es adecuado mencionar que la sensibilidad de la reacción está dada por el valor de ρ , que corresponde a la pendiente calculada para las gráficas, el valor encontrado es indicativo de la dependencia de los efectos de resonancia e inductivos de los sustituyentes.

Asimismo, es conveniente comentar que para la gráfica 3, correspondiente a la obtención del fragmento obtenido mediante ionización química, el resultado fue en cierta medida diferente a los anteriormente mencionados: aunque hay una correlación de 0.97271, considerada buena, la pendiente es de valor positivo.

Por último, en el presente trabajo, también se realizaron estudios de Hammett-McLafferty, para las trayectorias *i*, *ii*, *iii* mostrados en la Figura 7. Sin embargo, para los fragmentos obtenidos en *ii*, *iii* y el ion $[M-65]^+$ no se presentaron correlaciones apropiadas. Debido a que éstos al correlacionarlos no se observa la influencia del sustituyente; en el caso de *f*, por tratarse de la formación de un ion altamente estable, la correlación es más apropiada, sin llegar a ser óptima.

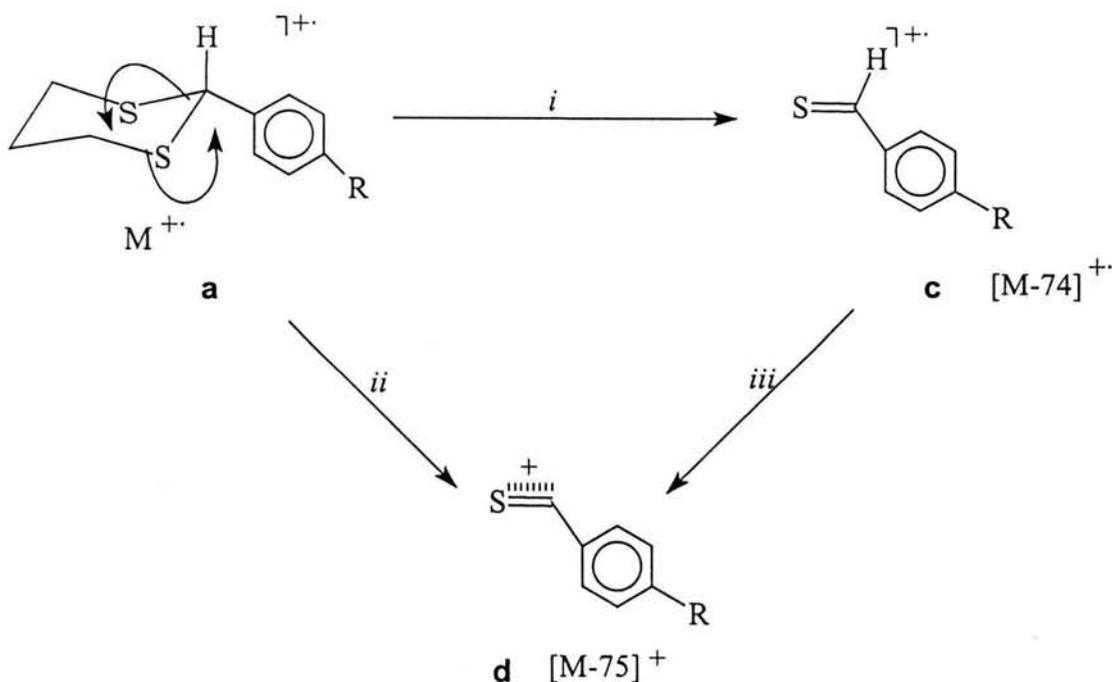


Figura 8

Falta página

N° 37

CONCLUSIONES

- Se contribuyó de manera significativa al patrón de fragmentación de los 1,3-ditianos arilsustituidos, el cual se validó por *EMAR* y *DIC-IIIEE*.
- Los espectros de masas, obtenidos mediante los tres métodos de ionización de las moléculas estudiadas se analizaron, y, mediante una correlación Hammett-McLafferty se encontró una dependencia para el ion $[M-74]^+$, principalmente.
- Al trazar los valores correspondientes de σ vs $\log Z_X/Z_H$ para IE , IQ^+ Y BAR^+ , se obtuvieron dispersiones pequeñas, siendo el factor de correlación del orden de 0.9398, 0.9894 y 0.9727 respectivamente. En consecuencia, los resultados obtenidos son indicativos de la existencia de un factor lineal en la estabilización de **a** por parte de los grupos presentes en el anillo aromático de los ditianos, siendo como se esperaba mayor cuando éstos son electrodonadores.
- Si se considera que la sensibilidad de la reacción está dada por los valores de ρ para las diferentes formas de fragmentación, y estas corresponden a las pendientes calculadas en las gráficas respectivas (-0.8108, -1.0418 y 4.6180), puede observarse que estos valores indican una dependencia elevada de los efectos electrónicos que exhiben los grupos unidos en posición *para* de la entidad bencénica, siendo una valor diferente para IQ^+ .
- Con respecto al comportamiento observado en la correlación para IQ^+ , es adecuado mencionar, qué este hecho se profundiza en la publicación en curso.
- Finalmente, las correlaciones lineales de energías libres propuestas para otros picos, reportados durante la fragmentación de la serie de moléculas estudiadas, no fue satisfactorio en ninguna de las formas de ionización.

REFERENCIAS

1. E.J. Corey, B.W. Erickson, *J. Org. Chem.*, **36**, 3553, (1971).
2. C.A. Réece, J.O. Rodin, R.G. Brownlee, W.G. Duncan, R.M. Silverstein, *Tetrahedron*, **24**, 4249, (1968).
3. J.Z. Goucotas, *Ph. D. Thesis*, Harvard University, (1964).
4. E. Vedejs, P.L. Fuchs, *J. Org. Chem.*, **36**, 366, (1971).
5. R. Miranda, A. Hernández, P. Joseph-Nathan, E. Ángeles, M. Salmón, A. Cabrera, *Analyst*, **115**, 1483, (1990); G.A. Arroyo, R. Miranda, F. Delgado, J. Tamariz, *Analytical Commun.*, **34**, 155, (1997).
6. D. Seebach, E.J. Corey, *J. Org. Chem.*, **40**, 231, (1975); G. Wittig, P. Davos, G. Koenig, *Chem. Ber.*, **84**, 627, (1951).
7. E. Juaristi, G. Cuevas, *The Anomeric Effect*, CRC Press, Boca Ratón-Florida, (1995).
8. F.W. McLafferty, *Anal. Chem.*, **31**, 477, (1959).
9. C. Hansch, A. Leo, R.W. Taft, *Chem. Rev.*, **91**, 165, (1991).
10. H. Rainer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **33**, 255, (1994).
11. F.W. McLafferty, M.M. Bursey, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 529, (1966).
12. F.W. McLafferty, M.M. Bursey, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 1, (1967).
13. F.W. McLafferty, *Mass Spectrometry of Organic Ions*, Academic Press Inc., New York, 318, (1963).
14. R. Cetina, S. Meza, *Bol. Inst. Quím. Univ. Nac. Autón. Méx.*, **20**, 39, (1968).
15. F.A. Carey, R. J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry*, 3 Ed., Plenum Press, New York, (1990).
16. R.G. Parr, R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7512, (1983).
17. R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3533, (1963).
18. J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 5 Ed., Wiley, New York, (2001).
19. C.D. Johnson, *The Hammett Equation*, Cambridge University Press, London, (1980).
20. T.H. Lowry, K.S. Richardson, *Mechanism and Theory in Organic Chemistry*, 2 Ed., Harper & Row, New York, (1981).

-
21. Para listados más completos, C. Hansch, A. Leo, S. Urger, K.H. Kim, D. Nikaitani, E.J. Lien, *J. Med. Chem.*, **16**, 1207, (1973); C. Hansch, A. Leo, R.W. Taft, *Chem. Rev.*, **91**, 165, (1991).
22. F. Reynolds, *Prog. Phys. Org. Che.*, **14**, 165, (1991).
23. Cuando en vez de usar diferencias de energía libre, se usan diferencias en energías de activación, entonces se obtiene:
- $$\log \frac{k}{k_0} = \sigma \rho$$
24. W.A. Sheppard, C. Sharts, *Organic Fluorine Chemistry*, W.A. Benjamin, New York, 348, (1969).
25. D.H. McDaniel, H.C. Brown, *J. Org. Chem.*, **23**, 420, (1958).
26. N.V. Kondratenko, G.P. Syrova, V.I. Popov, Y.N. Sheinker, L.M. Yagupol'skii, *Zh Obsh. Khim.*, **41**, 2075EE, (1971)
- 27 D.D. Perrin, B. Dempsey, E.P. Serjeant, *pKa Prediction for Organic Acids and Bases*, Chapman Hall, London, Appendix, (1981).
28. P.J. Bray, R.G. Barnes, *J. Chem. Phys.*, **27**, 551, (1957).
29. L.M. Yagupol'skii, A.Y. Il'chenko, N.V. Kondratenko, *Russ Chem. Rev.*, **43**, 32EE, (1974).
30. M.G. Hogben, W.A.G. Graham, *J. Am Chem. Soc.*, **91**, 283, (1969).
31. K. Kalfus, M. Vecera, O. Exner, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **35**, 1195, (1970).
32. W.A. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3072, (1962).
33. L.M. Yagupol'skii, V.I. Popov, N.V. Pavlenko, I.I. Maletina, A.A. Mironova, R. Y. Gavrilova, V.V. Orda, *Zh. Org. Khim.*, **22**, 1947EE, (1986).
34. O. Exne, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **31**, 65, (1966).
35. E.Y. Belyaev, M.S. Tovbis, G.A. Suboch, *Zh. Org. Khim.*, **12**, 1790EE, (1976).
36. E.S. Lewis, M.D. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2070, (1959).
37. A.J. Hoefnagel, M.A. Hoefnagel, B.M. Wepster, *J. Org. Chem.*, **43**, 4720, (1978).
38. A. Thomas, P. Tomasik, *Bull. Acad. Pol. Sci.*, **23**, 65, (1975).
-

-
39. P.A.S. Smith, J.H. Hall, R.O. Kan, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 485, (1962).
 40. J. Hine, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4877, (1960).
 41. B.J. Lindberg, *Acta Chem. Scand.*, **24**, 2852, (1970).
 42. V.A. Palm, Tartu State University, URRS.
 43. H.H. Jaffé, *Chem. Rev.*, **53**, 191, (1953).
 44. F.C. Fischer, E. Havinga, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **93**, 21, (1974).
 45. Vo-Kim-Yen, Z. Papouskova, J. Schraml, V. Chvalovsky, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **38**, 3167, (1973).
 46. W.A. Sheppard, *Trans. N. Y. Acad. Sci.*, **29**, 700, (1967).
 47. L.M. Yagupol'skii, L.N. Yagupol'skaya, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **134**, 1207EE, (1960).
 48. F.S. Fawcett, W.A. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4341, (1965).
 49. V.F. Bystrov, L.M. Yagupol'skii, A.U. Stepanyants, Y.A. Fialkov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **153**, 1019EE, (1963).
 50. N.V. Kondratenko, A.A. Kolomeitsev, V.I. Popov, A.Y. Il'chenko, N.G. Korzhenevskaya, M.D. Pirgo, E.V. Titov, L.M. Yagupol'skii, *Zh. Obsh. Khim.*, **53**, 2254EE, (1983).
 51. L.M. Yagupol'skii, V.P. Nazaretyan, *Zh. Org. Khim.*, **7**, 1016EE, (1971).
 52. W.A. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1314, (1963).
 53. V.G. Boloshchuk, L.M. Yagupol'skii, G.P. Syrova, V.F. Bystrov, *Zh. Obsh. Khim.*, **37**, 105EE, (1967).
 54. O. Exner, J. Lakomy, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **35**, 1371, (1970).
 55. M. Charton, *J. Org. Chem.*, **30**, 557, (1965).
 56. L.A. Kazitsyna, Y.A. UstynyuK, V.S. Gurman, V.I. Pergushov, V.N. Gruzднеva, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **233**, 213EE, (1977).
 57. R. Calvino, R. Fruttero, A. Garrone, A. Gasco, *Quant. Struct.-Act. Relat.*, **7**, 26, (1988).
 58. R. Van Poucke, R. Pollet, A. De Cat, *Bull. Soc. Chim. Bel.*, **75**, 573, (1966).
 59. L.N. Sedova, L.Z. Gandel'sman, L.A. Alekseeva, L.M. Yagupol'skii, *Zh. Obsh. Khim.*, **39**, 2011EE, (1969).
 60. N.V. Kondratenko, V.I. Popov, O.A. Radchenko, N.V. Ignat'ev, L.M.
-

- Yagupol'skii, *Zh. Org. Khim.*, **22**, 1542EE, (1986).
61. J.C. Kauer, W.A. Sheppard, *J. Org. Chem.*, **32**, 3580, (1967).
62. Y.M. Kargin, V.Z. Kondranina, L.M. Kataeva, L.A. Soronika, V.V. Yanilkin, N.M. Khysaenov, *Zh. Obsh. Khim.*, **47**, 6112EE, (1977).
63. M. Charton, *Prog. Phys. Org. Chem.*, **13**, 119, (1981).
64. J. Hine, W.C. Bailey, *J. Org. Chem.*, **26**, 2098, (1961).
65. J. Kaczmarek, H. Smagowski, Z. Grzonka, *J. Chem. Soc., Perkin Trans*, **2**, 1670, (1979).
66. M. Charton, *J. Org. Chem.*, **30**, 552, (1965).
67. M. Charton, *J. Org. Chem.*, **28**, 3121, (1963).
68. K. Waisser, M. Machacek, J. Lebvous, J. Hrbata, J. Drsata, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **53**, 2957, (1988).
69. P. Cecchi, *La Ricerca Sci.*, **28**, 2526, (1958).
70. L. I. Rudaya, I. Y. Kvitko, B.A. Porai-Koshits, *Zh. Org. Khim.*, **8**, 11EE, (1972).
71. L.P. Hammett, *Physical Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 188, (1940).
72. Y. Kurono, K. Ikeda, K. Uekama, *Chem. Pharm. Bull.*, **23**, 340, (1975).
73. W.A. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2410, (1965).
74. N.V. Kondratenko, V.I. Popov, A.A. Kolomeitsev, E.P. Saenko, V.V. Prezhdo, A.E. Lutskii, L.M. Yagupol'skii, *Zh. Org. Khim.*, **16**, 10492EE, (1980).
75. L.M. Yagupol'skii, L.Z. Gandel'sman, V.P. Nazateryan, *Zh. Org. Khim.*, **10**, 901EE, (1974).
76. J.A. Landgrabe, R.H. Rynbrandt, *J. Org. Chem.*, **31**, 2585, (1966).
77. Y.M. Kargin, T.A. Podkovyrina, G.A. Chmutova, T.G. Mannafov, *Zh. Obsh. Khim.*, **46**, 2357EE, (1976).
78. V.V. Orda, L.M. Yagupol'skii, V.F. Bystrov, A.U. Stepanyants, *Zh. Obsh. Khim.*, **35**, 1631EE, (1965).
79. R. Stewart, L.G. Walker, *Can. J. Chem.*, **35**, 1561, (1957).
80. T.V. Kashik, G.V. Rassolova, Z.V. Stepanova, V.V. Keiko, *Zh. Org. Khim.*, **13**, 1104EE, (1977).

-
81. W.F. Little, C.N. Reilley, J.D. Johnson, K.N. Lynn, A.P. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1205, (1964).
 82. M.G. Voronkov, T.V. Kashik, S.M. Ponomareva, N.D. Abramova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **222**, 311EE, (1975).
 83. E.P. Trub, E.N. Boitsov, B.M. Tsigin, *Zh. Org. Khim.*, **19**, 78EE, (1983).
 84. T. Nishiguchi, Y. Iwakura, *J. Org. Chem.*, **35**, 1591, (1970).
 85. C. Hansch, S.D. Rockwell, P.Y.C. Jow, A. Leo, E.E. Steller, *J. Med. Chem.*, **20**, 304, (1977).
 86. O. Exner, K. Bocek, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **38**, 50, (1973).
 87. F.G. Bordwell, P.J. Boutan, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 854, (1956).
 88. E.N. Tsvetkov, D.I. Lobanov, L.A. Izosenkova, M.I. Kabachnik, *Zh. Obsh. Khim.*, **39**, 212EE, (1969).
 89. E.N. Tsvetkov, I.G. Malakhova, M.I. Kabachnik, *Zh. Obsh. Khim.*, **51**, 598EE, (1981).
 90. L.I. Zakharkin, V.N. Kalinin, I.P. Shepilov, *Dokl. Akad. Nauk*, **174**, 484EE, (1967).
 91. L.I. Zakharkin, V.N. Kalinin, *Zh. Obsh. Khim.*, **43**, 853EE, (1973).
 92. V.N. Kalinin, N.I. Kobel'kova, L.I. Zakharkin, *J. Organomet. Chem.*, **172**, 391, (1979).
 93. G.B. Ellam, C.D. Johnson, *J. Org. Chem.*, **36**, 2284, (1971).
 94. J. Smejkal, J. Jonas, J. Farkas, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **29**, 2950, (1964).
 95. H.K. Hall Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2570, (1956).
 96. P. Zuman, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **27**, 2035, (1962).
 97. Y. Ogata, M. Haba, *J. Org. Chem.*, **38**, 2779, (1973).
 98. H. Shindlbauer, W. Prikoszovich, *Chem. Ber.*, **102**, 2914, (1969).
 99. W. Prikoszovich, H. Shindlbauer, *Chem. Ber.*, **102**, 2922, (1969).
 100. L.I. Zakharkin, V.N. Kalinin, A.P. Snyakin, *Zh. Obsh. Khim.*, **41**, 1309EE, (1971).
 101. L.I. Zakharkin, V.N. Kalinin, A.P. Snyakin, *Zh. Obsh. Khim.*, **40**, 2411EE, (1970).
-

-
102. L. Fisera, J. Lesko, J. Kovac, J. Hrabovsky, J. Sura, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **42**, 105, (1977).
 103. L. Fisera, J. Sura, J. Kovac, M. Lucky, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **39**, 1711, (1974).
 104. V.D. Romanenko, N.N. Kalibabchuk, A.A. Rositskii, V.G. Zalesskaya, V.E. Didkovskii, S.V. Iksanova, *Khim. Geterotiskl. Soedin.*, 906, (1976).
 105. V.P. Mamaev, O.P. Shkurko, S.G. Baram, *Adv. Heterocycl.*, **42**, 1, (1987).
 106. O.P. Shkurko, V.P. Mamaev, *Zh. Org. Khim.*, **15**, 1557, (1979).
 107. F. Fringuelli, G. Marino, A. Taticchi, *J. Chem. Soc.*, **B**, 2304, (1971).
 108. F. Fringuelli, G. Marino, A. Taticchi, *J. Chem. Soc.*, **B**, 1595, (1970).
 109. F. Fringuelli, B. Serena, A. Taticchi, *J. Chem. Soc., Perk.*, **2**, 971, (1980).
 110. K. Bowden, M.J. Shaw, *J. Chem. Soc.*, **B**, 161, (1971).
 111. M. Charton, *J. Chem. Soc.*, **85**, 1205, (1964).
 112. A.S. Gel'fond, Y.G. Galyametdinov, I.P. Ermilova, B.D. Chernakal'skii, *Zh. Obsh. Khim.*, **50**, 447EE, (1980).
 113. C.C. Price, W.J. Belanger, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2682, (1954).
 114. W.G. Herkstroeter, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 8686, (1973).
 115. E.N. Tsvetkov, I.G. Malakhova, M.I. Kabachnik, *Zh. Obsh. Khim.*, **48**, 1125EE, (1978).
 116. L.D. Freedman, H.H. Jaffé, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 920, (1955).
 117. I.G. Malakhova, E.N. Tsvetkov, D.L. Lobanov, M.I. Kabachnik, *Zh. Obsh. Khim.*, **41**, 2837EE, (1971).
 118. E.N. Tsvetkov, I.G. Malakhova, M.I. Kabachnik, *Zh. Obsh. Khim.*, **48**, 1125EE, (1978).
 119. O.P. Shkurko, S.G. Baram, V.P. Mamaev, *Khim. Geterotiskl. Soedin.*, 66, (1983).
 120. H.L. Nyquist, B. Wolfe, *J. Org. Chem.*, **39**, 2591, (1974).
 121. R.C. Hahn, T.F. Corbin, H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 3404, (1968).
 122. F.H. Brock, *J. Org. Chem.*, **24**, 1802, (1959).
 123. J.H. Smith, F.M. Menger, *J. Org. Chem.*, **34**, 77, (1969).
 124. E.A. Chernyshev, N.G. Tolstikova, *Izv. Akad. Nauk.*, 419EE, (1961).
-

-
125. Z. Plzak, F. Mares, J. Heflejs, J. Schraml, Z. Papouskova, V. Bazant, E.G. Rochow, V. Chvalovsky, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **36**, 3115, (1971).
 126. W.A. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 5419, (1970).
 127. L.M. Yagupol'skii, N.V. Pavlenko, N.V. Ignat'ev, G.I. Matyushecheva, V.Y. Semeni, *Zh. Obsh. Khim.*, **54**, 297EE, (1984).
 128. M.D. Johnson, N. Winterton, *J. Chem. Soc.*, **A**, 507, (1970).
 129. E. Berliner, L.H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2417, (1953).
 130. L.H. Meyer, H.S. Gutowsky, *J. Phys. Chem.*, **57**, 481, (1953).
 131. A.I. Tolmachev, Z.N. Belaya, G.P. Syrova, L.M. Shulezhko, Y.N. Sheinker, *Zh. Obsh. Khim.*, **43**, 633EE, (1973).
 132. V.F. Bystrov, Z.N. Belaya, B.E. Gruz, G.P. Syrova, A.I. Tolmachev, L.M. Shulezhko, L.M. Yagupol'skii, *Zh. Obsh. Khim.*, **38**, 963EE, (1968).
 133. W.N. White, R. Schlitt, D. Gwynn, *J. Org. Chem.*, **26**, 3613, (1961).
 134. C. Weiss, W. Engewald, H. Muller, *Tetrahedron*, **22**, 825, (1966).
 135. J.J. Ryan, A.A. Humffray, *J. Chem. Soc.*, **B**, 842, (1966).
 136. O. Exner, J. Jonas, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **27**, 2296, (1962).
 137. J.K. Kochi, G.S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3452, (1953).
 138. P. Zuman, *Substituent Effect in Organic Polarography*, Plenum Press, New York, 76, (1967).
 139. A. Kucsman, F. Ruff, S. Solyom, T. Szirtes, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **57**, 205, (1968).
 140. R.M. Claramunt, J. Elguero, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **46**, 584, (1981).
 141. F. Van Meurs, J.M. Baas, H. Bekkum, *J. Organomet.*, **129**, 347, (1977).
 142. A.N. Nesmeyanov, E.G. Perevalova, S.P. Gubin, K.I. Grandberg, A.G. Kozlovsky, *Tetrahedron Lett.*, **22**, 2381, (1966).
 143. W.F. Little, R.A. Berry, P. Kannan, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2525, (1962).
 144. T.E. Bitterwolf, A.C. Ling, *J. Organomet.*, **141**, 355, (1977).
 145. H. Alper, E.C.H. Keung, R.A. Partis, *J. Org. Chem.*, **36**, 1352, (1971).
 146. V.I. Gavrilov, F.M. Khusnutdinova, *Zh. Obsh. Khim.*, **57**, 295EE, (1987).
 147. V.I. Gavrilov, F.M. Khusnutdinova, *Zh. Obsh. Khim.*, **52**, 528EE, (1982).
 148. E.N. Tsvetkov, D.I. Lobanov, G.K. Kamai, N.A. Chadaeva, M.I. Kabachnik,
-

-
- Zh. Obsh. Khim.*, **39**, 2608EE, (1969).
149. E.N. Tsvetkov, D.I. Lobanov, M.I. Kabachnik, *Teor. Eksp. Khim.*, **2**, 458, (1966).
150. E.N. Tsvetkov, D.I. Lobanov, M.I. Kabachnik, *Teor. Eksp. Khim.*, **1**, 729, (1965).
151. E.N. Tsvetkov, D.I. Lobanov, M.M. Makhamatkhanov, M.I. Kabachnik, *Tetrahedron*, **25**, 5623, (1969).
152. G.P. Schiemenz, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **7**, 544, (1968).
153. R.A. Benkeser, C.E. DeBoer, R.E. Robinson, D.M. Sauve, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 682, (1956).
154. V.P. Kukar, I.N. Zhmurova, R.I. Yurchenko, *Zh. Obsh. Khim.*, **42**, 268EE, (1972).
155. R.A. Benkeser, R.B. Gosnell, *J. Org. Chem.*, **22**, 327, (1957).
156. J.H. Bowie, P.Y. White, *Org. Mass Spectrom.*, **2**, 611, (1969).
157. J.H. Bowie, P.Y. White, *Org. Mass Spectrom.*, **6**, 75, (1972).
-

APÉNDICE

REVISTA

de la SOCIEDAD
QUÍMICA
de MÉXICO

(Rev. Soc. Quím. Méx.)



ISSN 0583-7693

Vol. 45, Núm. 4, octubre-diciembre del 2001

Sección

Relación lineal de energías libres en la fragmentación de 1,3-ditianos

Luis Velasco Ibarra,¹ René Miranda Ruvalcaba,^{2*} José Guadalupe García Estrada,²
Gabriel Arturo Arroyo Razo,² Olivia Noguez Córdoba²

¹ Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito exterior, Ciudad Universitaria, Coyoacán, México 04510, D.F.

² Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Universidad Nacional Autónoma de México, Av. 1° de Mayo s/n, Cuautitlán Izcalli 54740, Estado de México, México, Tel/Fax: 5623-2056, E-mail: mirruv@latinmail.com

Recibido el ; aceptado el

Dedicado al Dr. Fernando Walls Armijo por su ejemplar trayectoria académica

Resumen. De los resultados obtenidos del estudio de espectrometría de masas para una serie de 1,3-ditianos con un sustituyente aromático en la posición dos, se propone una relación con la constante σ de Hammett del sustituyente, con la abundancia relativa de $[M-74]^+$, uno de los fragmentos más importantes.

Palabras clave: Correlación de McLafferty, S-S-acetales, espectrometría de masas, iones entrelazados.

Abstract. A free energy study for a serie of 1,3-dithianes with an aromatic substituent in position two was carried out. Applying the McLafferty equation to the corresponding mass spectra data, a lineal correlation was observed; thus the effect of the substituent over the fragment stability of $[M-74]^+$ was demonstrated.

Keywords: McLafferty correlation, S-S-acetals, mass spectra, linked-scans.

Introducción

La protección del grupo carbonilo en aldehídos y cetonas comúnmente se realiza mediante la formación de los correspondientes acetales y ditioacetales, siendo recomendable el empleo de los últimos, debido a su estabilidad alta con respecto a las condiciones ácidas de hidrólisis; en otras palabras, se requieren condiciones específicas para su remoción, aspecto invaluable en la síntesis orgánica [1-3]. De interés particular son los 1,3-ditianos, los cuales han llamado la atención no solamente por su empleo como especies de protección, sino además por sus múltiples propiedades químicas; así, estas moléculas generan con relativa facilidad entidades aniónicas mediante la reacción con disoluciones de alquil litio [4,5] comportándose como equivalentes carbonílicos, proceso *umpolung* [6]. Complementariamente es apropiado resaltar el efecto anomérico [7] en algunos de ellos.

Por otro lado, McLafferty [8], fue el primero en relacionar la abundancia relativa de los fragmentos catiónicos o radical

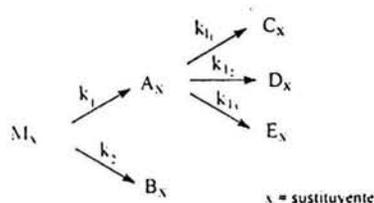
catiónicos formados en un espectrómetro de masas con la constante σ de Hammett [9]. Por consiguiente, si las fragmentaciones se consideran como reacciones consecutivas y de competencia de primer orden, y aplicando la teoría del estado estacionario [10], se puede establecer una relación lineal entre las constantes del sustituyente y una función de la abundancia relativa de un fragmento común seleccionado apropiadamente [11-13]; al respecto, los fragmentos elegidos deben cumplir las condiciones del esquema 1.

A partir del ion molecular M_x , se pueden formar varios fragmentos catiónicos o radical cationicos en una sola etapa (A_x, B_x, \dots, N_x), etc, con sus respectivas velocidades k_1, k_2 etc. Sin embargo, si en el espectrómetro se registra un ion común su abundancia relativa dependerá de una cierta distribución energética intrínseca del fragmento. Así, McLafferty propuso la ecuación 1 (*vide supra*) que relaciona las abundancias relativas de un fragmento catiónico $[Z_x]$ en estudio con la del ion molecular $[M_x]$ para un mismo compuesto. De esta manera, McLafferty relacionó las energías libres de fragmentación con la constante σ de Hammett, considerando los efectos del sustituyente x [14].

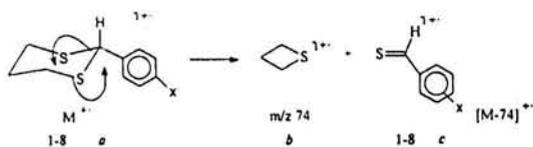
$$\log \frac{Z_x}{M_x} = \rho \sigma \quad (1)$$

Donde: $Z_x = \frac{[Z_x]}{[M_x]}$, $Z_x = \frac{[Z_x]}{[M_x]}$

y ρ es la sensibilidad de la reacción.



Esquema 1.



Esquema 2.

Como consecuencia de lo antes mencionado, surge el objetivo de este trabajo, aplicar la ecuación de McLafferty entre los fragmentos que reúnan las condiciones del esquema 1, considerando los datos de espectrometría de masas para una serie de 1,3 ditianos, sustituidos con un anillo aromático en la posición dos.

Resultados y discusión

En continuación con una línea de investigación [15-16], se obtuvieron los espectros de masas de los productos 1-8, por impacto electrónico. Una vez asignados los iones moleculares *a*, se validaron los pesos moleculares respectivos mediante alta resolución, y como consecuencia se determinó su composición elemental. Prácticamente, todos los compuestos presentaron fragmentos comunes, atribuidos a la naturaleza heterocíclica de las especies orgánicas en estudio: $[M-33]^+$, $[M-43]^+$, $[M-65]^+$, $[M-74]^+$, $[M-75]^+$ y m/z 74 (*b*).

En particular el ion $[M-74]^+$ fue asignado al radical cationico (*c*) de un tiocarbonilo, este pico es uno de los más importantes para comprobar el esqueleto base de los ditianos, el cual a su vez estuvo presente en todos los espectros analizados. Su formación se propone como se muestra en el esquema 2, lo cual fue validado por alta resolución así como mediante disociación inducida por colisión-iones entrelazados. Y, complementariamente, se debe mencionar que, este fragmento fue con el que se estableció una correlación de tipo Hammett-McLafferty.

En la Tabla 1, se resumen los valores calculados del $\log Z_x/Z_H$, así como los valores de la constante σ de Hammett empleados [9]. Al trazar los valores correspondientes, gráfica 1, se encontró una dispersión pequeña no significativa, siendo

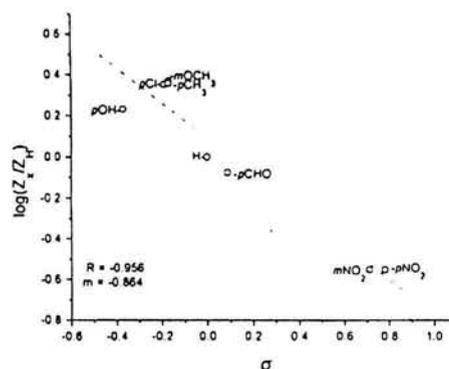


Fig. 1.

el factor de correlación de 0.958. En consecuencia, el resultado es indicativo de la existencia de un efecto lineal en la estabilización de *a*, por parte de los sustituyentes en el anillo aromático, siendo mayor cuando éstos son electrodonadores.

Por último es adecuado mencionar que la sensibilidad de la reacción está dada por el valor de ρ , que corresponde a la pendiente calculada en la figura 1, el valor encontrado es indicativo de la dependencia de los efectos electrónicos de los sustituyentes.

Parte experimental

Obtención de productos: Las moléculas estudiadas, 1-8, se formaron mediante un método recientemente modificado [15], empleando una bentonita como catalizador.

Identificación de los productos: Los puntos de fusión fueron determinados en un equipo Fisher-Johns acoplado a un termopar Fluke 52^{K/J}, y no fueron corregidos; los espectros de absorción infrarroja se obtuvieron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 552; los diversos experimentos de espectrometría de masas fueron realizados en un espectrómetro JEOL JMS AX 505 HA, y, las determinaciones de RMN se realizaron en un espectrómetro Varian Gemini (300 MHz); es

Tabla 1.

Compuesto	X	σ	a (%)	c (%)	Z_x	Z_x/Z_H	$\log Z_x/Z_H$
1	H	0	100	32	0.32	1	0
2	<i>p</i> -Cl	-0.19 ^c	100	72	0.72	2.25	0.352
3	<i>p</i> -NO ₂	0.78	100	9	0.09	0.28	-0.552
4	<i>p</i> -CH ₃	-0.17	100	75	0.75	2.34	0.369
5	<i>p</i> -CHO	0.09 ^c	100	27	0.27	0.84	-0.075
6	<i>m</i> -NO ₂	0.71	100	9	0.09	0.28	-0.552
7	<i>m</i> -OCH ₃	-0.17	100	73	0.73	2.28	0.357
8	<i>p</i> -OH	-0.37	100	55	0.55	1.71	0.232

^c valores de σ corregidos, $\sigma^c = \sigma - \sigma_1$.

adecuado mencionar que los datos físicos y espectroscópicos de las moléculas objetivo se correlacionaron con los publicados en la literatura (*vide supra*).

Conclusiones

Se analizaron los espectros de masas, obtenidos por impacto electrónico, de una serie de 1,3-ditianos arilsustituídos en posición dos, y, mediante una correlación de McLafferty se encontró una dependencia electrónica por parte de los sustituyentes en la estabilidad del fragmento $[M-74]^+$.

Agradecimientos

Al proyecto PAPIIT-UNAM IN215598 por el financiamiento proporcionado, así como a la Cátedra de Síntesis y Reacciones Modificadas FESC-UNAM.

Referencias

1. Corey, E. J.; Erickson, B. W. *J. Org. Chem.* 1971, 36, 3553-3560.
2. Réce, C. A.; Rodin, J. O.; Brownlee, R. G.; Duncan, W. G.; Silverstein, R. M. *Tetrahedron*, 1968, 24, 4249-4256.
3. Goucotas, J. Z. *Ph. D. Thesis*, Harvard University, 1964.
4. Vedejs, E.; Fuchs, P. L. *J. Org. Chem.* 1971, 36, 366-367.
5. Miranda, R.; Hernández, A.; Joseph-Nathan, P.; Angeles, E.; Salmón, M.; Cabrera, A. *Analyst*, 1990, 115, 1483-1487. Arroyo, G. A.; Miranda, R.; Delgado, F.; Tamariz, J. *Analytical Commun.* 1997, 34, 155-157.
6. Seebach, D.; Corey, E. J. *J. Org. Chem.* 1975, 40, 231; Wittig, G.; Davos, P.; Koenig, G. *Chem. Ber.* 1951, 84, 627-632.
7. Juaristi, E.; Cuevas, G. *The Anomeric Effect*, CRC Press, Boca Raton-Florida, 1995.
8. McLafferty, F. W. *Anal. Chem.* 1959, 31, 477-477.
9. Hansch, C.; Leo, A.; Taft, R. W. *Chem. Rev.* 1991, 91, 165-195.
10. Rainer, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 255-276.
11. McLafferty, F. W.; Bursey, M. M. *J. Amer. Chem. Soc.* 1966, 88, 529-536.
12. McLafferty, F. W.; Bursey, M. M. *J. Amer. Chem. Soc.* 1967, 89, 1-6.
13. McLafferty, F. W. *Mass Spectrometry of Organics Ions*, Academic Press Inc., New York, 1963, 318.
14. Cetina, R.; Meza, S. *Bol. Inst. Quím. Naç. Autón. Méx.* 1968, 20, 39-48.
15. Miranda, R.; Osnaya, R.; Garduño, R.; Delgado, F.; Álvarez, C.; Salmón, M. *Synth. Commun.* 2001, 31, 135-145.
16. Miranda, R.; Arroyo, G. A.; Velasco, L.; Pérez, F. J.; Delgado, F. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 1999, 13, 33-38. Arroyo, G. A.; Miranda, R.; Delgado, F.; García, J. G.; Velasco, L.; Pérez, F. J. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2000, 14, 444-449. Miranda, R.; Delgado, F.; Velasco, L.; Pérez, F. J.; Salmón, M. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2000, 14, 188-193. García-Estrada, J.; Ramírez-Galicia, G.; Rubio, M. F.; Penieres-Carrillo, G. *Rev. Soc. Quím. Mex.* 2000, 44, 49-52.

REVISTA *de la* SOCIEDAD
QUÍMICA
de MÉXICO

(Rev. Soc. Qui.

XXXVI CONGRESO MEXICANO
DE QUÍMICA

XX CONGRESO NACIONAL
DE EDUCACIÓN QUÍMICA

Ixtapa, Guerrero
9-13 de septiembre, 2001



C/22
LUN

Relación lineal de energías libres en la fragmentación de 1,3-ditianos.

Olivia Noguez Córdova¹, René Miranda Ruvalcaba^{1*}, José Guadalupe García Estrada¹, Gabriel Arturo Arroyo Razo¹, Roberto Ostaya Morales¹, Manuel Salmón Salazar², Luis Velasco Ibarra², Francisco Delgado Reyes³.
¹Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán- UNAM, Av. 1° de Mayo s/n, Cuautitlán Izcalli 54740, Edo. de México, México.
²Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito exterior, Ciudad Universitaria, Coyoacán 04510, México D.F.
³Departamento de Química Orgánica, Escuela de Ciencias Biológicas-IPN, Prolongación Carpio y Plan de Ayala s/n, Casco de Santo Tomás, México D.F., CP 11340.

Resumen. De los resultados obtenidos del estudio de espectrometría de masas (ie, ci, fab) para una serie de 1,3-ditianos aril sustituidos en posición dos, se propone una relación con la constante σ de Hammett, del sustituyente con la abundancia relativa de algunos de los fragmentos más importantes.



SOCIEDAD QUÍMICA DE MÉXICO, A.C.

Extiende la presente

Constancia

A los Autores: c.M.C. OLIVIA NOGUEZ CORDOVA, DR. RENE MIRANDA RUVALCABA, c.M.C. JOSE G. GARCIA ESTRADA,
c.DR. GABRIEL A. ARROYO RAZO, Q.F.B. ROBERTO OSNAYA MORALES, DR. MANUEL SALMON SALAZAR,
I.Q. LUIS VELASCO IBARRA, DR. FRANCISCO DELGADO REYES

del Trabajo titulado: RELACION LINEAL DE ENERGIAS LIBRES EN LA FRAGMENTACION DE 1,3-DITIANOS

Que presentaron en el marco de las actividades científicas del

XXXVI Congreso Mexicano de Química

Celebrado en Ixtapa, Guerrero
Septiembre 09-13, 2001.


MC. Jaime Noriega Bernechea
Presidente Nacional - SQM


Dr. Jaime Keffler Torres
Coordinador Científico


Presidente de Sesión

ARTÍCULO EN REVISIÓN

CONTRIBUCIÓN AL PATRÓN DE FRAGMENTACIÓN DE 2-ARIL-1,3-DITIANOS. ALGUNAS RELACIONES TIPO HAMMETT-MCLAFFERTY.

OLIVIA NOGUEZ^{1†}, GABRIEL A. ARROYO¹, FRANCISCO DELGADO², LUIS VELASCO³, FRANCISCO J. PÉREZ³, ARMANDO CABRERA³, RENÉ MIRANDA^{1*}.

¹ Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Campo 1, Universidad Nacional Autónoma de México, Av. 1ro de Mayo s/n, esquina con Av. del vidrio, Colonia Santa María de las Torres, Cuautitlán Izcalli, Estado de México, CP 54740.

² Departamento de Química Orgánica, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Instituto Politécnico Nacional, Prolongación Carpio y Plan de Ayala, Casco de Santo Tomás, México D.F., CP 11340.

³ Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Coyoacán, México, D.F., CP 04510.

ABSTRACT

After the proposal and the corresponding validation (HRMS, CID-LS) of the fragmentation pattern, by three different modes of ionization (EI, CI^+ , FAB^+), a free energy study for a serie of 1,3-dithianes, with an aromatic substituent in position two, was carried out. Thus, applying the McLafferty equation to the corresponding mass spectra data, various linear correlations were determinated. In this sense, the effect of the substituent in three ionization methods over the fragment stability of $[M-74]^+$, one of the most important ions, was demonstrated. It is worth mentioning; that all the studied molecules showed common fragments attributed to the 1,3-dithianic moiety: $[M-43]^+$, $[M-47]^+$, $[M-65]^+$, $[M-74]^+$, $[M-75]^+$ as well as m/z 74.

RESUMEN

En este trabajo, después de proponer y validar (EMAR, IIEE), un patrón de fragmentación para métodos diferentes de ionización (IE, IQ^+ , BAR^+), de una serie de 1,3-ditianos con un sustituyente aromático en la posición dos, se estableció una relación con la constante σ de Hammett del sustituyente con la abundancia relativa de $[M-74]^+$, el cual es uno de los fragmentos más importantes. Asimismo, es adecuado comentar que prácticamente, todos los compuestos presentaron fragmentos comunes atribuidos a la naturaleza heterocíclica de las especies orgánicas en estudio: $[M-43]^+$, $[M-47]^+$, $[M-65]^+$, $[M-74]^+$, $[M-75]^+$ y m/z 74.

* Para correspondencia Tel/fax 56 23 20 56 em mirruv@latinmail.com; † Tesis de maestría en la FESC-UNAM.

INTRODUCCIÓN

La protección del grupo carbonilo en aldehídos y cetonas comúnmente se realiza mediante la formación de los correspondientes acetales y ditioacetales, siendo más recomendable la última opción debido a la alta estabilidad de estos compuestos hacia reacciones de hidrólisis; en otras palabras, se requieren condiciones específicas para su remoción, aspecto importante en la síntesis orgánica (1-3). De interés particular son los 1,3-ditianos, los cuales han llamado la atención no solamente por su empleo como especies de protección, sino además por sus múltiples aplicaciones químicas. Por ejemplo, estos generan con relativa facilidad especies aniónicas mediante el uso de disoluciones de alquil litio (4, 5), y los aniones resultantes participan posteriormente como nucleófilos en la formación de enlaces C-C, mediante la presencia de ditianos disustituidos en posición dos (tratamiento *umpolung*) (6), para los cuales finalmente se escinde el sistema heterocíclico dando origen a nuevas especies carbonílicas; otro aspecto importante para algunos 1,3-ditiaciclohexanos es que suelen presentar efecto anomérico (7).

Por otro lado, McLafferty (8) fue el primero en relacionar la abundancia relativa de los iones formados en un espectrómetro de masas con la constante σ de Hammett (9); es decir, es factible establecer una relación lineal entre las constantes del sustituyente y una función de la abundancia relativa de un fragmento común, seleccionado apropiadamente (10-13). Esto quiere decir, que a partir del ion molecular M_X , se pueden formar varios fragmentos catiónicos en una sola etapa A_X , B_X , etc, con sus respectivas velocidades k_1 , k_2 etc. Al respecto, si en el proceso se genera un ion común, su abundancia relativa dependerá de una distribución energética intrínseca del fragmento. Fue así, que McLafferty propuso la ecuación (*vide supra*) que relaciona las abundancias relativas del fragmento $[Z_X]^+$ en estudio con la del ion molecular $[M_X]^+$ para un mismo compuesto, $\log Z_X/Z_H = \rho\sigma$; mediante ésta, se relacionan las energías libres de una fragmentación en particular con la constante σ de Hammett, considerando los efectos del sustituyente (14).

Como consecuencia de lo antes mencionado, surge uno de los objetivos de este trabajo, aplicar la ecuación de McLafferty a los fragmentos que reúnan las condiciones mencionadas, considerando los datos de espectrometría de masas para una serie de 2-aril-1,3 ditianos, en donde grupo arilo se encuentra sustituido por diversos grupos funcionales en posición *para*. En

consecuencia fue que se encontró que para el fragmento $[M-74]^+$, en los tres diferentes métodos de ionización (IE, IQ^+ , BAR^+), existe tal tipo de correlación lineal. Complementariamente, es importante mencionar que también se realizó una contribución significativa al patrón de fragmentación de las moléculas estudiadas éste se validó mediante una serie de determinaciones de EMAR, así como de DIC-IIIIEE (15).

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos y disolventes. Para llevar a cabo las transformaciones químicas, se utilizó tolueno tratado previamente Na^0 /benzofenona. Los reactivos utilizados durante la serie de reacciones para obtener los S.S.-acetales, así como los sustratos carbonílicos no recibieron tratamiento previo para ser empleados: Merck; 1,3-propanditiol (98 %), Merck; Tonsil Actisil FF (TAFF), Química Sumex. Durante la experimentación, se hizo el seguimiento de las reacciones empleando cromatofolios de aluminio cubiertos de gel de sílice 60 F₂₅₄ con 0.25 mm de espesor con revelador, Merck. Co., utilizando como reveladores: disolución de $CeSO_4$ al 10 % en H_2SO_4 2N, vapores de yodo o luz ultravioleta (lámpara Cole Parmer 9815 series lamps: 365 nm, 254 nm). Para las diferentes cromatografías en columna se empleó gel de sílice 60 Merck 70-230 Mesh ASTM.

Obtención de 1,3-ditianos. La serie de moléculas estudiadas 1-6, se obtuvo empleando un método general recientemente descrito en la literatura (16).

Aspectos generales. Los puntos de fusión fueron determinados en un equipo Fischer-Jones acoplado a un termómetro digital Fluke 52^{K/J}, y no fueron corregidos. Los diversos experimentos de espectrometría de masas fueron realizados en dos espectrómetros de masas diferentes JEOL JMS AX 505 HA y JMS-SX 102 de Jeol Peabody, MA, EUA.

Las Fragmentaciones mediante impacto electrónico se determinaron a 70 eV; a su vez los experimentos de ionización química se realizaron con metano como gas reactivo con una presión de 0.19 KPa y a una temperatura en la fuente de 125 °C; complementariamente, para el bombardeo con átomos rápidos se emplearon átomos de Xe con 10 Kev y alcohol nitrobenílico como matriz; finalmente las disociaciones inducidas por colisión se efectuaron a una relación de B/E constante.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Determinación y validación del patrón de fragmentación.- A efecto de analizar adecuadamente la serie de datos obtenidos mediante diversos experimentos de espectrometría de masas, en la presente investigación, se realizó una revisión de la literatura correspondiente a la clase de moléculas objetivo. Es conveniente mencionar, que para el tipo de compuestos estudiados sólo existen dos publicaciones, informadas por Bowie-White (17, 18). En la primera (1969), se propuso un patrón de fragmentación (Figura I), el cual fue parcialmente fundamentado en base a algunos compuestos marcados isotópicamente (D), en complemento con algunos picos metaestables. Es necesario resaltar, que los autores hacen alusión a datos de alta resolución; sin embargo, éstos no se encuentran referidos y por ende no es clara la validación del mecanismo de fragmentación, el segundo artículo (1972), se refiere a un estudio de masas negativas, para varios 2-aril-1,3-ditianos; aspecto de poco interés, para el presente trabajo.

Estudio Comparativo.- En la Figura II, se muestra el patrón de fragmentación aquí propuesto, en éste cada una de las trayectorias (*i-x*) fue determinada y validada mediante datos de alta resolución (Tabla I) y de iones entrelazados obtenidos por disociación inducida por colisión (Tablas IIa-e). Como puede observarse, para los tres métodos de ionización empleados, IE (Tabla III), IQ^+ (Tabla IV) y BAR^+ (Tabla V), dichas trayectorias son consistentes en los tres métodos de trabajo, puesto que los fragmentos implicados son comunes a cada una de las maneras diferentes de ionización; a manera de complemento se debe mencionar que las estructuras son teóricas en un principio y que fueron dibujadas como modelo para sugerir apropiadamente cada una de las trayectorias. Además, por arriba de las flechas que indican cada una de las rutas, se muestran dos símbolos (\bullet) y (\blacklozenge) que indican que las estructuras de fragmentación propuestas fueron investigadas y se han validado mediante las técnicas de disociación inducida por colisión de iones entrelazados a una relación constante B/E y por medio de una serie de datos de espectrometría de masas de alta resolución respectivamente.

En ambos patrones de fragmentación existen trayectorias y/o iones comunes, tal y como se indica a continuación:

- Un catión radical $[M-74]^{+\bullet}$ tiocarbonílico (c), el cual se genera a partir del respectivo ion molecular, ruta *i*.
- El fragmento e, *m/z* 105, también formado directamente del correspondiente $M^{+\bullet}$, como se muestra mediante la ruta *x*.

- El ion $[M-47]^+$, el cual no fue validado por Bowie y colaboradores.
- En complemento de lo anterior, se observa un fragmento $[M-79]^+$ el cual se sugirió (*vide supra*) proviene de la especie $[M-47]^+$ sin demostración alguna; sin embargo, en este estudio se comprobó que es generado a partir del respectivo ion molecular, trayectoria *vii* sin transitar por *vi*.
- En las dos propuestas se considera al fragmento **g**, $[M-43]^+$, originado del ion molecular, sin embargo, como se observa en la Figura I, no existe para ese caso la comprobación correspondiente; dicho de otra manera la trayectoria *viii* no se validó en el trabajo de Bowie-White.
- En relación a $[M-65]^+$, trayectoria *v*, este ión está presente en ambas propuestas, con su respectiva demostración.
- Finalmente, el fragmento $[M-61]^+$ se encuentra presente en el patrón de fragmentación sugerido, el cual fue validado por DIC-II EE en la presente investigación.

Sin embargo, de la misma manera que pueden observarse similitudes entre ambos patrones, se encuentran diferencias importantes, como las que se enlistan a continuación:

- En la Figura I, no se propuso la formación del ion molecular correspondiente; es decir se muestra la molécula en forma neutra.
- Asimismo, no se consideró al fragmento m/z 74, presente en la mayoría de los espectros de masas de 1-6 (**tabla III**).
- La trayectoria *x* mediante la cual se explica la formación del pico m/z 105, para Bowie-White es a partir del ion molecular, en este estudio se comprobó el mismo hecho, pero también que en forma complementaria procede de **c** a través de la ruta *iv*.
- En relación al fragmento $[M-75]^+$, este tiene el origen previamente reportado.
- Finalmente, es muy importante mencionar que prácticamente todas las trayectorias, propuestas en este estudio (*i-x*), fueron apropiadamente validadas (DIC-IIIEE Y EMAR).

Correlaciones Hammett-McLafferty de 1-6. En particular el ion $[M-74]^+$ asignado al radical catiónico de un tiocarbonilo **c**, presente en todos los espectros analizados es muy importante para determinar el esqueleto base de los ditianos. Su formación sigue la trayectoria *i*.

En las (Tablas VI-VIII), se resumen los valores calculados del $\log Z_X/Z_H$, así como, los valores de la constante σ de Hammett empleados, en cada uno de los tres modos diferentes de

fragmentación. Al trazar los valores correspondientes y al analizar las respectivas gráficas se encontraron las siguientes dispersiones: para la Gráfica I obtenida por impacto electrónico, se encontró una dispersión pequeña no significativa, siendo el factor de correlación de 0.958, mientras que para la Gráfica II obtenida del estudio de las moléculas sometidas a bombardeo de átomos rápidos, el factor de correlación fue de 0.9874. En consecuencia, estos resultados son indicativos de la existencia de un efecto lineal en la estabilización de **a** por parte de los sustituyentes en el anillo aromático siendo, como era de esperarse, mayor cuando éstos son electrodonadores. Como complemento, es adecuado mencionar que la sensibilidad de la reacción esta dada por el valor de ρ , que corresponde a la pendiente calculada para las gráficas, el valor encontrado es indicativo de la dependencia de los efectos de resonancia e inductivos de los sustituyentes.

Asimismo, es conveniente comentar que para la Gráfica III, correspondiente a la obtención del fragmento obtenido mediante ionización química, el resultado fue en cierta medida diferente a los anteriormente mencionados: aunque hay una correlación de 0.97271, considerada buena, la pendiente es de valor positivo.

Por último, en el presente trabajo, también se realizaron estudios de Hammett-McLafferty, para las trayectorias *i*, *ii*, *iii* mostrados en la (Figura II). Sin embargo, para los fragmentos obtenidos en *ii*, *iii* y el ion $[M-65]^+$ no se presentaron correlaciones apropiadas. Debido a que no se observa la influencia del sustituyente; en el caso de **f**, por tratarse de la formación de un ion altamente estable, la correlación apropiada, sin llegar a ser óptima.

Agradecimientos: Al CONACyT por el apoyo proporcionado mediante el proyecto número 139248-E.

REFERENCIAS

1. Corey, E. J.; Erickson, B. W.; Oxidative Hidrolisis of 1,3-dithiane derivates to Carbonyl Compounds Using N-halosuccinimide Reagents, *J. Org. Chem.*, **1971**, 36, 3553-3560.
2. Récece, C. A.; Rodin, J.O.; Brownlee, R.G.; Duncan, W. G.; Silverstein, R. M.; Synthesis of the Principal Components of the sex attractant from male *IPS CONFUSUS* frass: 2-Methyl-6-methylene-7-octen-4-ol, 2-methyl-6-methylene-2,7-octadien-4-ol, and (+)cis-verbenol, *Tetrahedron*, **1968**, 24, 4249-4256.
3. Goucotas, J. Z.; *Ph. D. Thesis*, 1964, Harvard University.
4. Vedejs, E.; Fuchs, P. L.; Improved aldehyde Synthesis from 1,3-dithianes, *J. Org. Chem.*, **1971**, 36, 366-337.
5. Miranda, R.; Hernández, A.; Joseph-Nathan, P.; Ángeles, E.; Salmón, M.; Cabrera, A.; Indicators for Alkylolithium assay. Nuclear Magnetic Resonance Evidence for the Dianion of Benzophenonetosylhidrazone, *Analyst*, **1990**, 115, 1483-1485; Arroyo, G. A.; Miranda, R.; Delgado, F.; Tamariz, J.; Use of Tricarbonyl-(η^6 -Phenyl Methanols) of Cromium (0) for the Estimation of Alkylolithium Concentration, *Analytical Commun.*, **1997**, 34, 155-157.
6. Seebach, D.; Corey, E. J.; Generation and Synthetic Applications of 2-Lithio-1,3-dithianes., *J. Org. Chem.*, **1975**, 40, 231-245; Wittig, G.; Davos, P.; Koenig, G.; Phenanthren-synthesen uber intraionische Isomerisationen, *Chem. Ber.*, **1951**, 84, 627-632.
7. Juaristi, E.; Cuevas, G.; *The Anomeric Effect*, CRC Press, Boca Ratón-Florida, 1995.
8. McLafferty, F. W.; Prediccion of Mass Spectra From Substituent Constans., *Anal. Chem.*, **1959**, 31, 477-477.
9. Hansch, C.; Leo, A.; Taft, R.W.; A survey of Hammett Substituent Constants and Resonance and Field Parameters. *Chem. Rev.*, **1991**, 91, 165-195.
10. Rainer, H.; Organizing Principle of Complex Reactions and Theory of Coarctate Transition States., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 255-276.
11. McLafferty, F. W.; Bursey, M. M.; Substituent Effects in Unimolecular Ion Decompositions II. A Linear Free Energy Relationship between Acyl Ion Intensities in the Mass Spectra of Substituted Acylbenzenes. *J. Amer. Chem. Soc.*, **1966**, 88, 529-536.

12. McLafferty, F. W.; Bursley, M. M.; Substituent Effects in Unimolecular Ion Decompositions IV. Correlations of Intensities of Ions the Substituents., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 1-6.
13. McLafferty, F. W.; *Mass Spectrometry of Organics Ions*, Academic Press Inc., New York, 318, (1963).
14. Cetina, R.; Meza, S.; *Bol. Inst. Quím. Univ. Nac. Autón. Méx.*, **1968**, 20, 38-48.
15. EI, CI^+ , FAB^+ , HRMS, CID-LS son los acrónimos en el idioma inglés IE, IQ^+ , BAR^+ , EMAR, DIC-IEEE correspondientes a: impacto electrónico, ionización química, bombardeo con átomos rápidos, espectrometría de masas de alta resolución y disociación inducida por colisión-iones entrelazados.
16. Miranda, R.; Osnaya, R.; Garduño, R.; Delgado, F.; Álvarez, C.; Salmón, M.; A General Alternative to Obtain S.S-Acetals Using TAFF, a Bentonitic Clay, as the Catalyst., *Synthetic Commun.*, **2001**, 31, 1587-1597.
17. Bowie, J. H.; White, P. Y.; The Mass Spectra of 2-Aryl-1,3-dithianes and -1,3-dithiolanes., *Org. Mass Spectrom.*, **1969**, 2, 611-623.
18. Bowie, J. H.; White, P. Y.; Negative-ion Mass Spectrometry of Functional Groups 2-Aryl-1,3-dithianes., *Org. Mass Spectrom.*, **1969**, 2, 611-623.

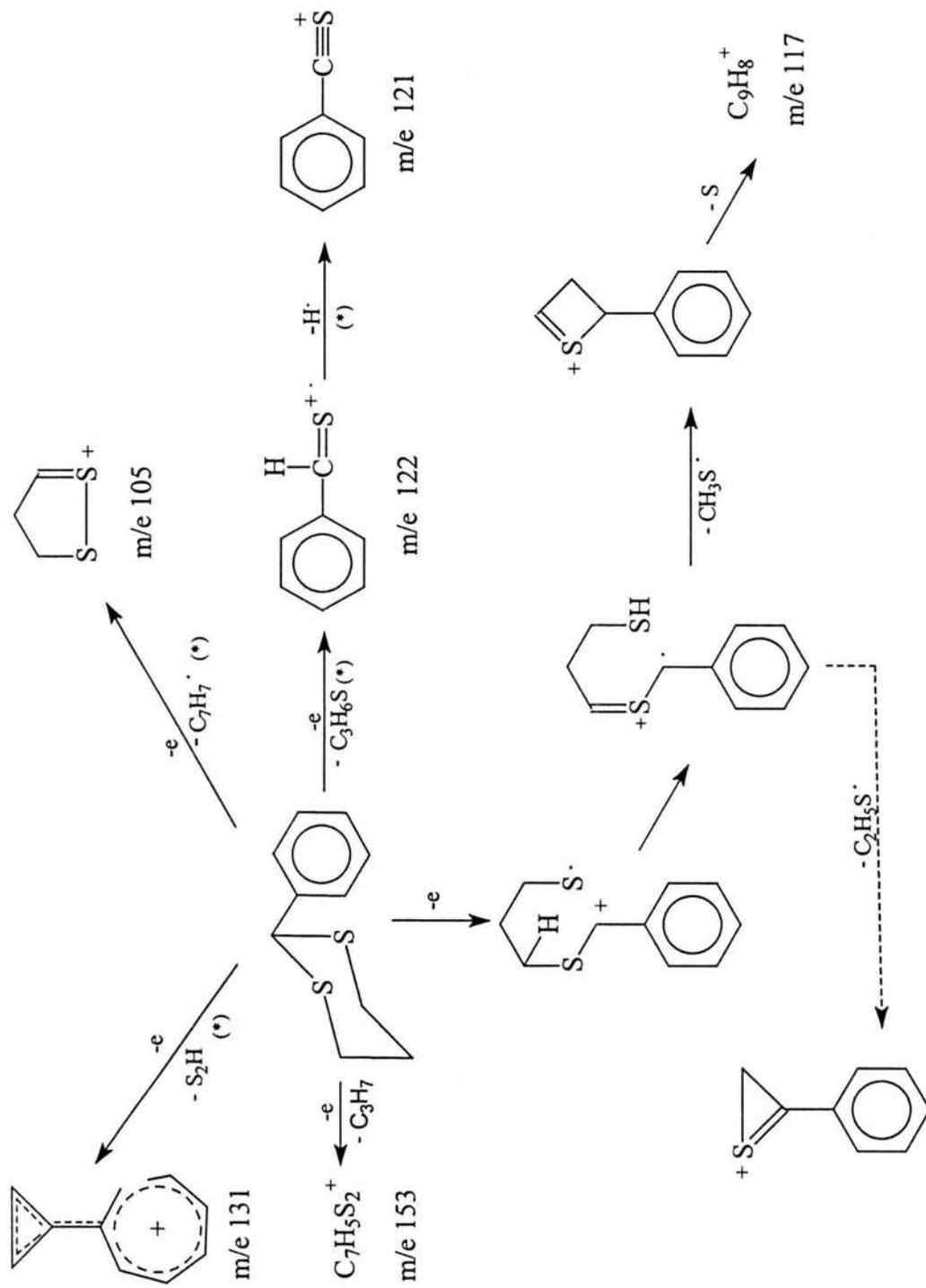


Figura I.- Patrón de fragmentación propuesto por Bowie-White (*vide supra*), parcialmente validado por la presencia de iones metaestables*.

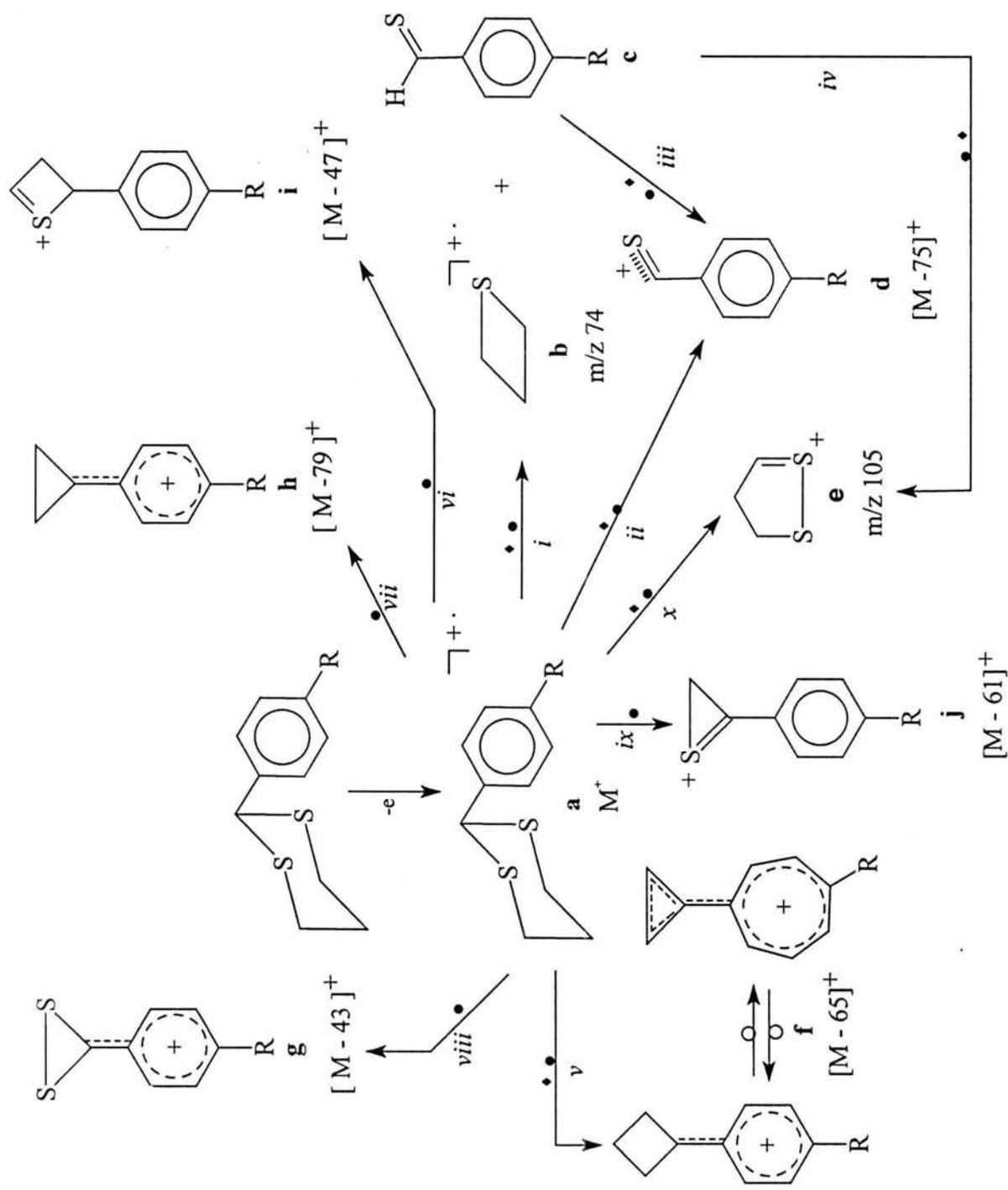


Figura II.- Patrón de fragmentación para la serie de moléculas I-6, validado por: • DIC-IIIEE y ♦ EMAR.

Tabla I. Iones hijo generados mediante iones entrelazados, y datos de alta resolución para 1.

Ion	EMAR	Composición Elemental	Iones Hijo m/z (% a.r.)
a	Observado	C ₁₀ H ₁₂ S ₂	131(17), 122(30), 121(23), 105(11), 153(5), 149(4), 117(4)
	Estimado		
b	Observado		
	Estimado		
c	Observado	C ₇ H ₆ S	121(80), 105(69)
	Estimado		
d	Observado	C ₇ H ₅ S	
	Estimado		
e	Observado	C ₃ H ₅ S ₂	
	Estimado		
f	Observado	C ₁₀ H ₁₁	
	Estimado		

Tabla IIa. Iones hijo generados mediante iones entrelazados, y datos de alta resolución para 2.

Ion	EMAR	Composición Elemental	Iones Hijo m/z (% a.r.)
a	Observado	C ₁₀ H ₁₁ ClS ₂	165(17), 156(41), 155(29), 105(17), 74(9), 187(3), 183(4), 151(5)
	Estimado		
b	Observado		
	Estimado		
c	Observado	C ₇ H ₅ ClS	155(100)
	Estimado		
d	Observado		
	Estimado		
e	Observado	C ₃ H ₅ S ₂	
	Estimado		
f	Observado	C ₁₀ H ₁₀ Cl	
	Estimado		

Tabla IIb. Iones hijo generados mediante iones entrelazados, y datos de alta resolución para 3.

Ion	EMAR	Composición Elemental	Iones Hijo m/z (% a.r.)
a	Observado 241.0208	C ₁₀ H ₁₁ O ₂ NS ₂	167(7), 166(4), 74(16), 194(5)
	Estimado 241.0231		
b	Observado		
	Estimado		
c	Observado 167.0032	C ₇ H ₅ O ₂ NS	166(69)
	Estimado 167.0041		
d	Observado 165.9963	C ₄ H ₈ O ₂ NS ₂	
	Estimado 165.9996		
e	Observado 104.9826	C ₃ H ₅ S ₂	
	Estimado 104.9833		
f	Observado 176.0710	C ₁₀ H ₁₀ O ₂ N	
	Estimado 176.0712		

Tabla IIc. Iones hijo generados mediante iones entrelazados y datos de alta resolución para 4.

Ion	EMAR	Composición Elemental	Iones Hijo m/z (% a.r.)
a	Observado 210.0555	C ₁₁ H ₁₄ S ₂	145(1), 136(19), 135(34), 105(10), 167(2), 163(4), 131(9)
	Estimado 210.0537		
b	Observado		
	Estimado		
c	Observado 136.0336	C ₈ H ₈ S	135(80)
	Estimado 136.0347		
d	Observado 135.0263	C ₈ H ₇ S	
	Estimado 135.0268		
e	Observado 104.9837	C ₃ H ₅ S ₂	
	Estimado 104.9833		
f	Observado 145.1023	C ₁₁ H ₁₃	
	Estimado 145.1017		

Tabla II d. Iones hijo generados mediante iones entrelazados y datos de alta resolución para 5.

Ion	EMAR	Composición Elemental	Iones Hijo m/z (% a.r.)
a	Observado	C ₁₁ H ₁₂ OS ₂	159(15), 150(23), 149(19), 105(10), 74(18), 181(2), 177(4)
	Estimado		
b	Observado		
	Estimado		
c	Observado	C ₈ H ₆ OS	149(62)
	Estimado		
d	Observado	C ₈ H ₅ OS	
	Estimado		
e	Observado	C ₃ H ₅ S ₂	
	Estimado		
f	Observado	C ₁₁ H ₁₁ O	
	Estimado		

Tabla II e. Iones hijo generados mediante iones entrelazados y datos de alta resolución para 6.

Ion	EMAR	Composición Elemental	Iones Hijo m/z (% a.r.)
a	Observado	C ₁₀ H ₁₂ OS ₂	147(12), 138(38), 137(17), 105(3), 169(4), 165(3), 133(11)
	Estimado		
b	Observado		
	Estimado		
c	Observado	C ₇ H ₆ OS ₁	137(100)
	Estimado		
d	Observado	C ₇ H ₅ OS	
	Estimado		
e	Observado	C ₃ H ₅ S ₂	
	Estimado		
f	Observado	C ₁₀ H ₁₁ O	
	Estimado		

Tabla III. Fragmentos comunes generados mediante IE para 1-6.

Ditiano	X	M ⁺ (% a.r.)	[M-74] ⁺ (% a.r.)	[M-75] ⁺ (% a.r.)	[M-65] ⁺ (% a.r.)	m/z 105 (% a.r.)	m/z74 (% a.r.)	[M-43] ⁺ (% a.r.)	[M-47] ⁺ (% a.r.)	[M-61] ⁺ (% a.r.)	[M-79] ⁺ (% a.r.)
1	H	196(100)	122(81)	121(68)	131(35)	(22)	(32)	153(9)	149(8)	135(8)	117(7)
2	<i>p</i> -Cl	230(100)	156(74)	155(50)	165(21)	(15)	(72)	187(4)	183(5)	169(3)	151(8)
3	<i>p</i> -NO ₂	241(100)	167(07)	166(06)	176(09)	(12)	(09)	198(-)	194(5)	180(-)	162(-)
4	<i>p</i> -CH ₃	210(100)	136(70)	135(50)	145(23)	(10)	(75)	167(3)	163(5)	149(4)	131(10)
5	<i>p</i> -CHO	224(100)	150(26)	149(26)	159(16)	(17)	(27)	181(2)	177(4)	163(3)	145(-)
6	<i>p</i> -OH	212(100)	138(55)	137(35)	147(20)	(12)	(55)	169(5)	165(4)	151(7)	133(5)

Tabla IV. Fragmentos comunes generados mediante IQ⁺ para 1-6.

Ditiano	X	M ⁺ (% a.r.)	[M-74] ⁺ (% a.r.)	[M-75] ⁺ (% a.r.)	[M-65] ⁺ (% a.r.)	m/z 105 (% a.r.)	m/z74 (% a.r.)	[M+H] ⁺ (% a.r.)	[M-43] ⁺ (% a.r.)	[M-47] ⁺ (% a.r.)	[M-61] ⁺ (% a.r.)	[M-79] ⁺ (% a.r.)
1	H	196(22)	122(13)	121(04)	131(03)	(25)	(01)	197(100)	153(-)	149(1)	135(1)	117(2)
2	<i>p</i> -Cl	230(09)	156(02)	155(01)	165(01)	(02)	(01)	231(100)	187(-)	183(-)	169(-)	151(2)
3	<i>p</i> -NO ₂	241(10)	167(01)	166(-)	-	(01)	(03)	242(100)	198(-)	194(-)	180(-)	162(-)
4	<i>p</i> -CH ₃	210(10)	136(03)	135(02)	145(01)	(15)	-	211(100)	167(-)	163(-)	149(1)	131(-)
5	<i>p</i> -CHO	224(10)	-	-	159(01)	-	(01)	225(100)	181(-)	177(-)	163(-)	145(-)
6	<i>p</i> -OH	212(10)	138(01)	137(01)	147(01)	(01)	-	213(100)	169(-)	165(-)	151(1)	133(2)

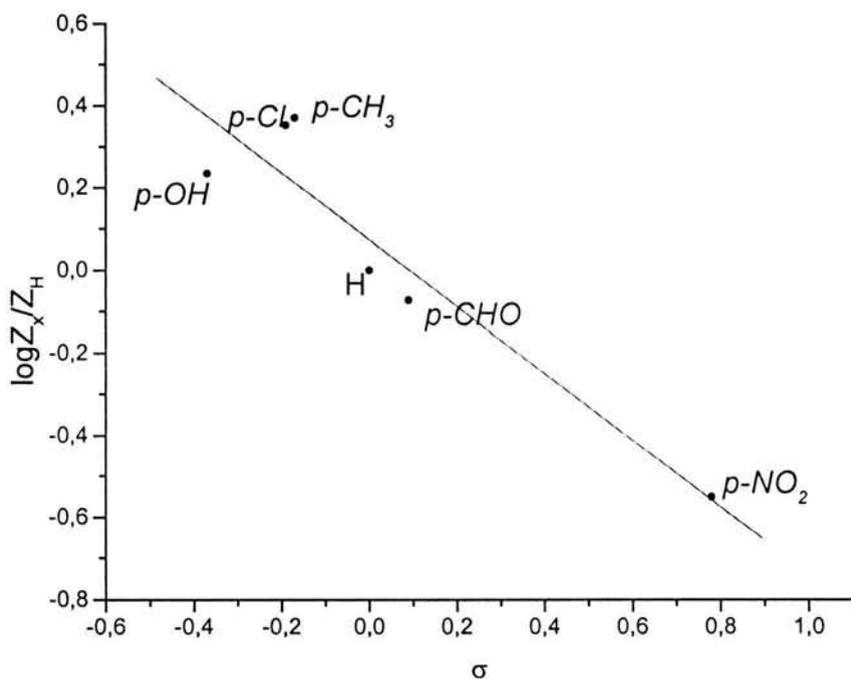
Tabla V. Fragmentos comunes generados mediante BAR⁺ para 1-6.

Ditiano	X	M ⁺ (% a.r.)	[M-74] ⁺ (% a.r.)	[M-75] ⁺ (% a.r.)	[M-65] ⁺ (% a.r.)	m/z 105 (% a.r.)	m/z 74 (% a.r.)	[M+H] ⁺ (% a.r.)	[M-43] ⁺ (% a.r.)	[M-47] ⁺ (% a.r.)	[M-61] ⁺ (% a.r.)	[M-79] ⁺ (% a.r.)
1	H	196(100)	122(18)	121(15)	131(10)	-	(11)	197(70)	153(-)	149(-)	135(8)	117(-)
2	<i>p</i> -Cl	230(100)	156(14)	155(13)	165(10)	(09)	(06)	231(85)	187(-)	183(5)	169(2)	151(4)
3	<i>p</i> -NO ₂	241(098)	167(03)	166(05)	176(03)	(05)	(10)	242(73)	198(-)	194(6)	180(1)	162(2)
4	<i>p</i> -CH ₃	210(100)	136(28)	135(19)	145(09)	(26)	(01)	211(90)	167(1)	163(8)	149(3)	131(5)
5	<i>p</i> -CHO	224(099)	150(08)	149(09)	159(06)	(06)	(08)	225(100)	181(2)	177(5)	163(2)	145(-)
6	<i>p</i> -OH	212(100)	138(16)	137(30)	147(08)	(04)	(04)	213(90)	169(1)	165(5)	151(4)	133(2)

Tabla VI. Datos de correlación McLafferty para la fragmentación mediante impacto electrónico, de la serie de S.S-acetales.

Compuesto	X	σ	a (%)	b (%)	Z_X	Z_X/Z_H	$\log Z_X/Z_H$
1	H	0.0	100	32	0.32	1	0.0
2	<i>p</i> -Cl	*-0.19	100	72	0.72	2.25	0.35218
3	<i>p</i> -NO ₂	0.78	100	9	0.09	0.28125	-0.55090
4	<i>p</i> -CH ₃	-0.17	100	75	0.75	2.34375	0.36991
5	<i>p</i> -CHO	*0.09	100	27	0.27	0.84375	-0.07378
6	<i>p</i> -OH	-0.37	100	55	0.55	1.71875	0.23521

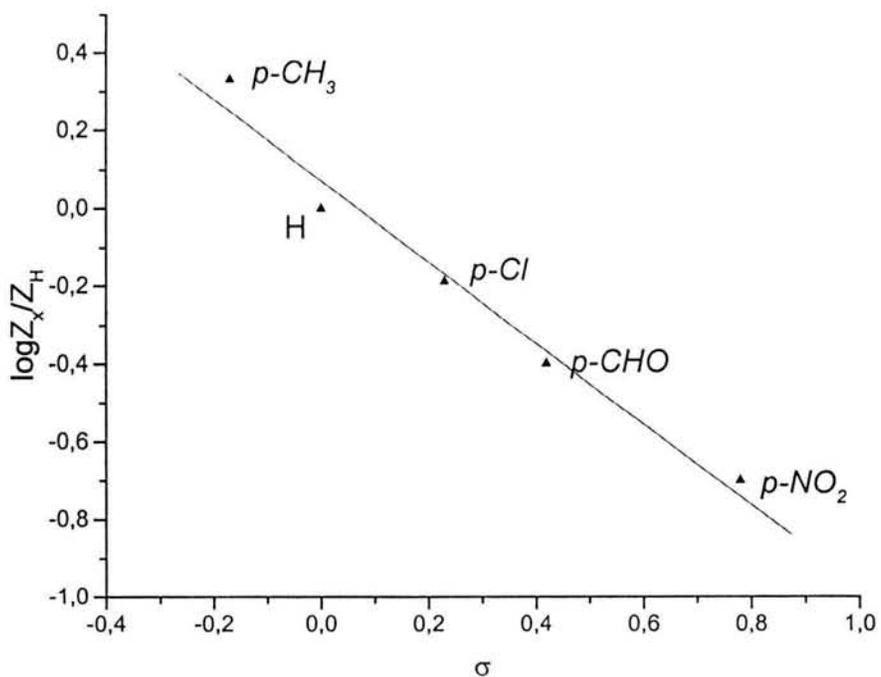
*valores corregidos.



Gráfica I. Correlación lineal correspondiente a la fragmentación generada por impacto electrónico, para $M^{+\cdot} \rightarrow [M-74]^{+\cdot}$, $r = 0.9874$.

Tabla VII. Datos de correlación McLafferty para la fragmentación mediante bombardeo con átomos rápidos, de la serie de S.S-acetales.

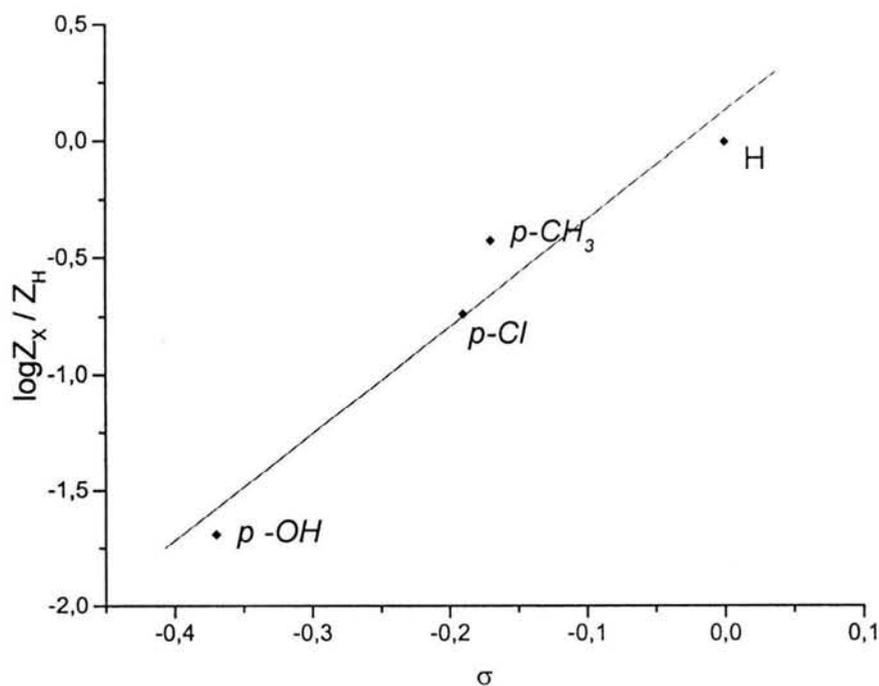
Compuesto	X	σ	a (%)	c (%)	Z_X	Z_X/Z_H	$\log Z_X/Z_H$
1	H	0.0	100	32	0.32	1	0
2	<i>p</i> -Cl	0.23	100	72	0.72	2.25	-0.18708
3	<i>p</i> -NO ₂	0.78	100	9	0.09	0.28125	-0.69897
4	<i>p</i> -CH ₃	-0.17	100	75	0.75	2.34375	0.33243
5	<i>p</i> -CHO	0.42	100	27	0.27	0.84375	-0.39794
6	<i>p</i> -OH						



Gráfica II. Correlación lineal correspondiente a la fragmentación mediante bombardeo con átomos rápidos, para $M^{+} \rightarrow [M-74]^{+}$, $r = 0.98742$.

Tabla VIII. Datos de correlación McLafferty para la fragmentación mediante ionización química, de la serie de S.S-acetales.

Compuesto	X	σ	a (%)	c (%)	Z_X	Z_X/Z_H	$\log Z_X/Z_H$
1	H	0.0	100	98	0.98	1	0
2	<i>p</i> -Cl	*-0.19	100	18	0.18	0.18367	-0.73596
3	<i>p</i> -NO ₂	0.78	100				
4	<i>p</i> -CH ₃	-0.17	100	37	0.37	0.37755	-0.42302
5	<i>p</i> -CHO	0.42					
6	<i>p</i> -OH	-0.37	100	2	0.02	0.02040	-1.69019

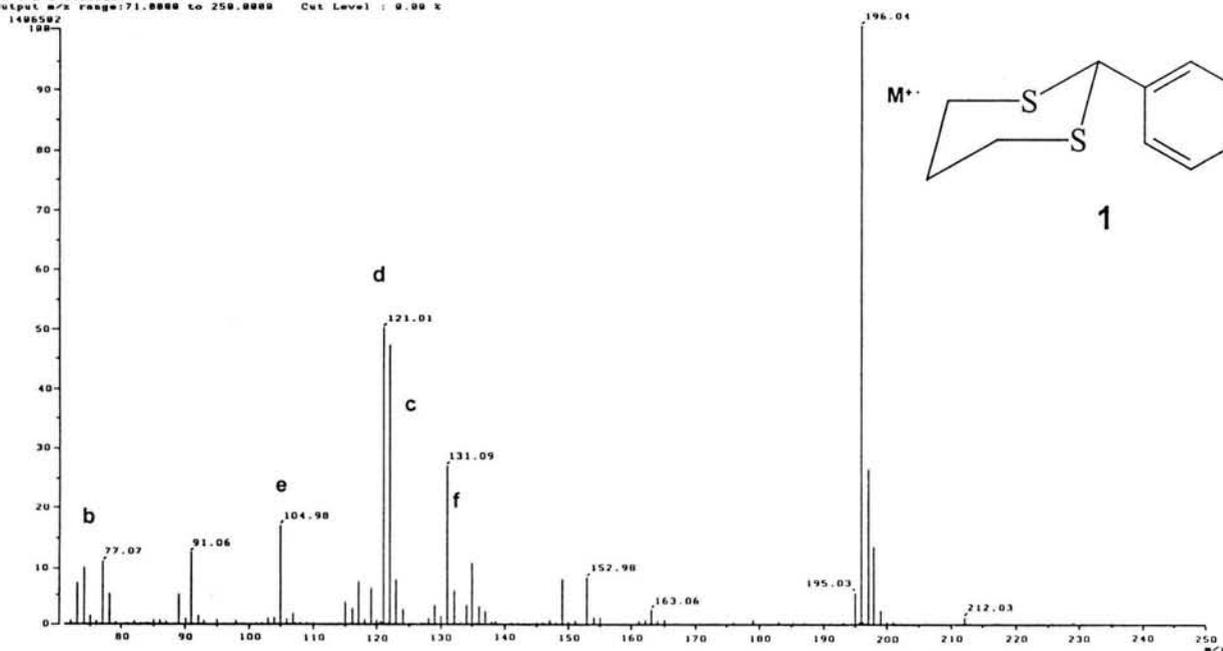


Gráfica III. Correlación lineal correspondiente a la fragmentación generada por ionización química, para $M^{+\bullet} \rightarrow [M-74]^{+\bullet}$, $r = 0.97271$.

ESPECTROS

En el siguiente apéndice, se encuentra la recopilación de los espectros de masas obtenidos para los tres métodos de ionización de **1-6**. Así como, la asignación de los iones de acuerdo al patrón de fragmentación sugerido, para el ion molecular y los picos más importantes. En la parte superior derecha se colocó la estructura del correspondiente ditiano. De la misma manera, se consideró adecuado sólo incluir un estudio de *DIC-IIIEE* correspondiente a la molécula **4**, para ejemplificar que el mismo estudio se realizó para la serie completa

[Mass Spectrum]
 Date : Dr-Miranda-Rene-272 Date : 83-Dec-192 09:44
 Sample: FX-XI-82-H
 Note : Javier Perez Lab Espec Masas Instituto de Quimica UNAH
 Inlet: Direct Ion Mode : EI+
 Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]
 RT : 8.73 min Scan# : (2.8) Temp : 258.8 deg.C
 BP : m/z 196.8384 Int. : 19.16
 Output m/z range: 71.8888 to 258.8888 Cut Level : 9.08 x



[Mass Spectrum]
 Date : Dr-Miranda-Rene-870 Date : 85-Jan-188 03:48
 Sample: pCl 79-82 oC
 Note : -
 Inlet : Direct Ion Mode : EI+
 Spectrum Type Normal Ion [MF-Linear]
 RT : 8.55 min Scan# : (7,32)-(7,14) Temp : 187.1 deg.C
 BP : m/z 238.8888 Int. : 278.79
 Output m/z range : 8.8888 to 272.9978 Cut Level : 8.88 x
 2914882

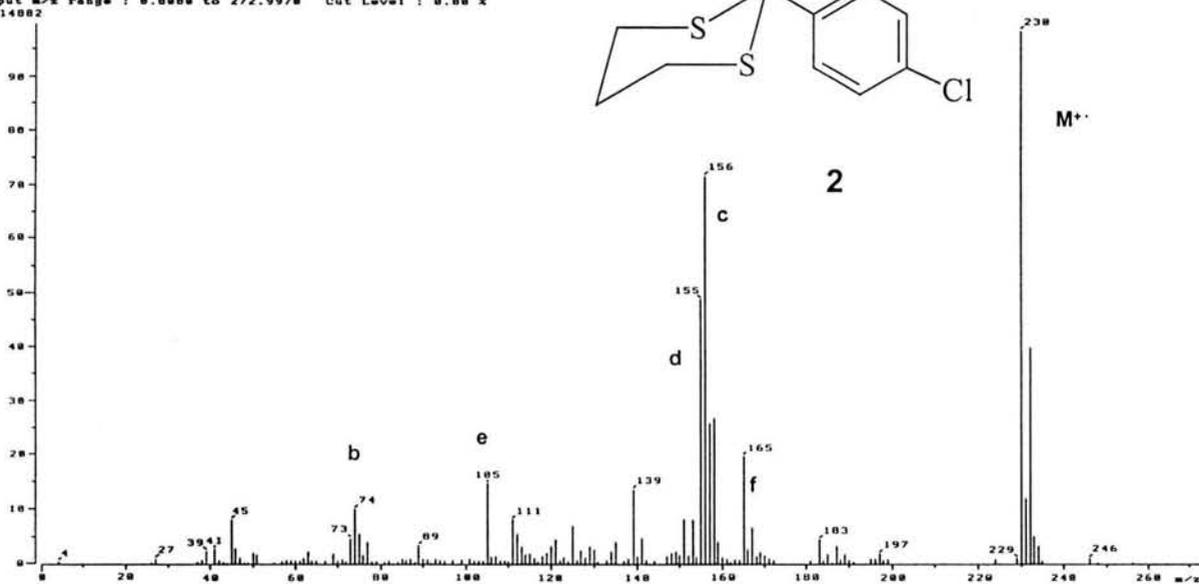
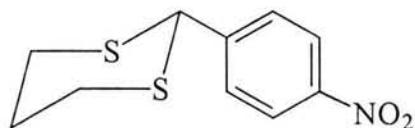
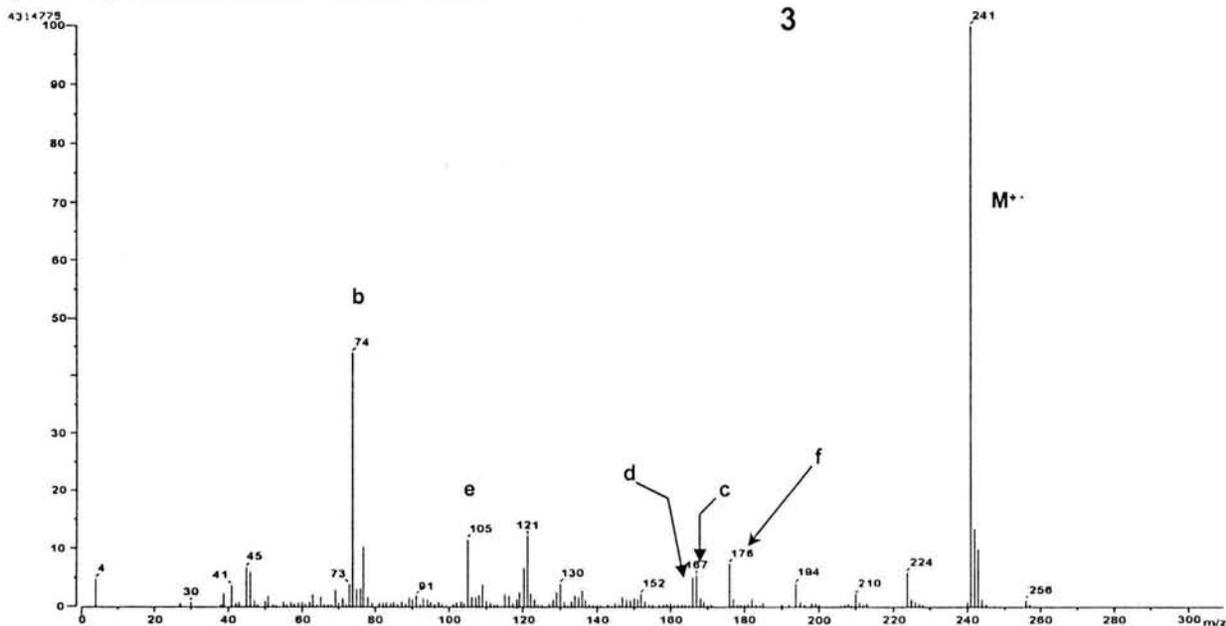


Figura 9.- Espectros de masas obtenidos mediante Impacto Electrónico para 1 y 2.

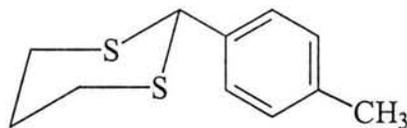
[Mass Spectrum]
 Date : 05-Jan-198 04:05
 Sample: pNo2 128-132 oC
 Note :
 Inlet : Direct Ion Mode : EI+
 Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]
 RT : 8.33 min Scan# : [4.21]-[4.8]
 BP : m/z 241.8888 Int. : 413.49
 Output m/z range : 0.0000 to 309.7923 Cut Level : 0.00 %



3



[Mass Spectrum]
 Date : 05-Jan-198 03:34
 Sample: PCH3 77-88 oC
 Note :
 Inlet : Direct Ion Mode : EI+
 Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]
 RT : 8.27 min Scan# : [4.17]-[4.5]
 BP : m/z 218.0888 Int. : 853.73
 Output m/z range : 0.0000 to 255.1929 Cut Level : 0.00 %



4

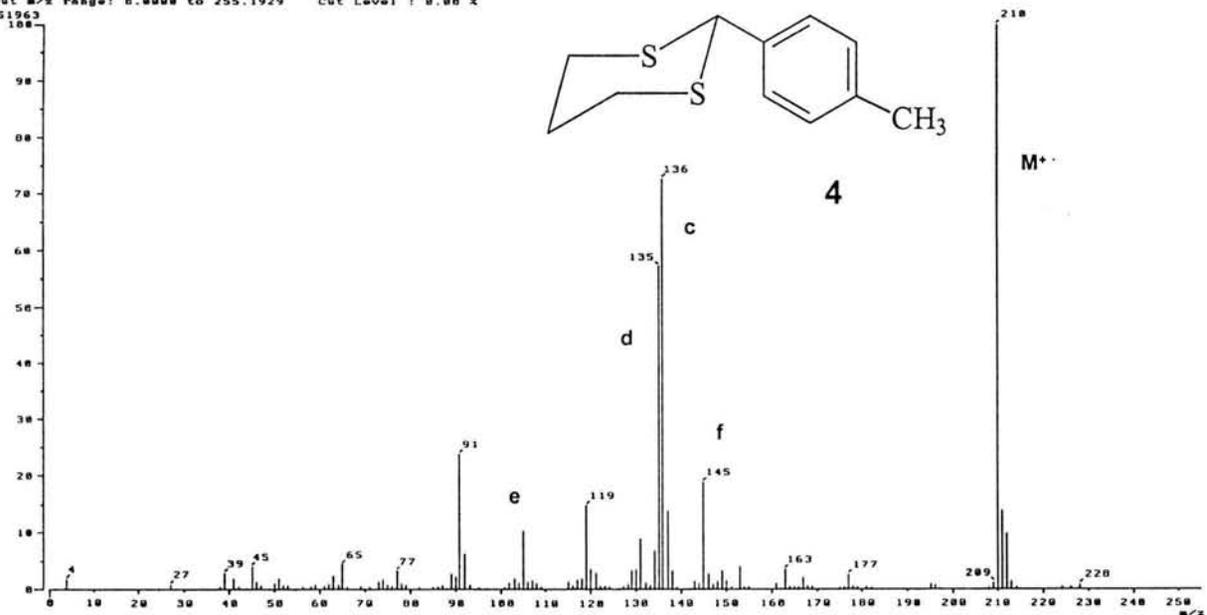
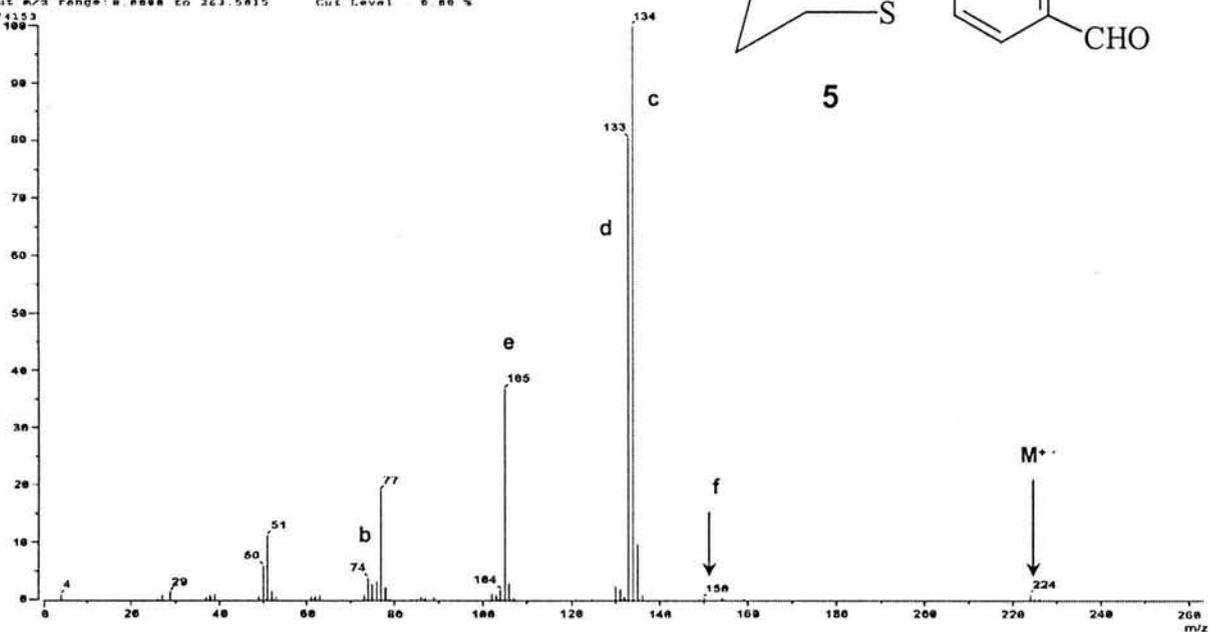


Figura 10.- Espectros de masas obtenidos mediante Impacto Electrónico para 3 y 4.

[Mass Spectrum]
 Date : Dr-Miranda-Rena-065 Date 05-Jan-100 03:25
 Sample: PCMO 65-93 uC
 Note :
 Inlet : Direct Ion Mode : EI+
 Spectrum Type: Normal Ion [MP-Linear]
 RT : 0.21 min Scans : [4,13]-[4,6] Temp 260.4 deg.C
 DP : m/z 134.0000 Int : 768.46
 Output m/z range: 0.0000 to 263.5015 Cut Level : 0.00 %
 7974153



[Mass Spectrum]
 Date : Dr-Miranda-Rena-071 Date 05-Jan-100 03:58
 Sample: pOH 123-125 uC
 Note :
 Inlet : Direct Ion Mode : EI+
 Spectrum Type: Normal Ion [MP-Linear]
 RT : 0.85 min Scans : [9,58]-[0,16] Temp 185.7 deg.C
 DP : m/z 212.0000 Int : 391.55
 Output m/z range : 0.0000 to 264.6004 Cut Level : 0.00 %
 4129400

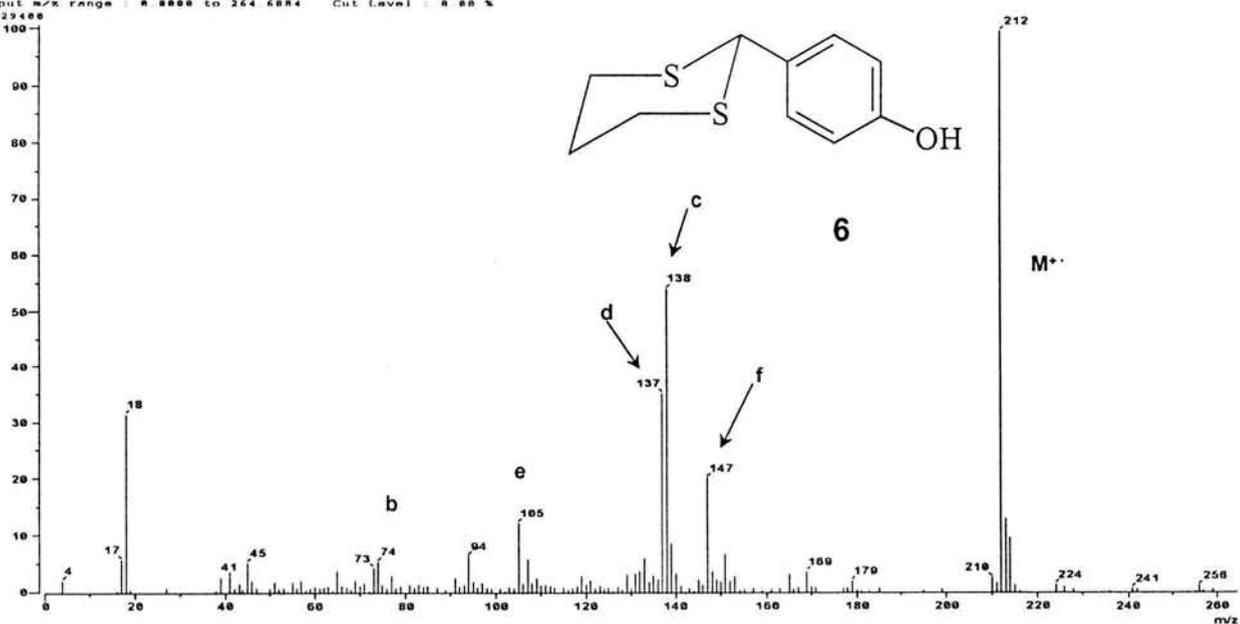
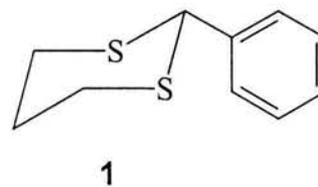
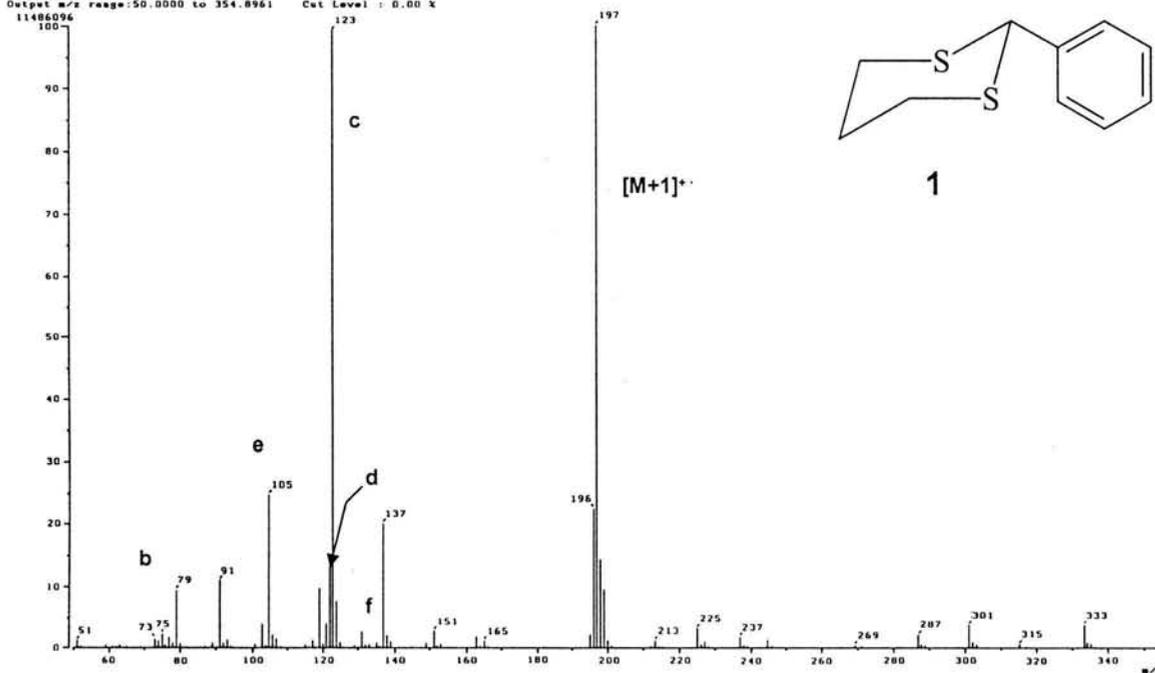


Figura 11.- Espectros de masas obtenidos mediante Impacto Electrónico para 5 y 6.

[Mass Spectrum]
 Date : 15-May-100 02:07
 Sample: RMR-H
 Note : -
 Inlet : Direct Ion Mode : CI+
 Spectrum Type: Normal Ion [MF-Linear]
 RT : 0.65 min Scan# : (21.37) Temp : 70.3 deg.C
 BP : m/z 197.0000 Int. : 1095.40
 Output m/z range: 50.0000 to 354.8961 Cut Level : 0.00 X



[Mass Spectrum]
 Date : 05-Jan-100 04:41
 Sample: pCl 7982 oC
 Note : -
 Inlet : Direct Ion Mode : CI+
 Spectrum Type: Normal Ion [MF-Linear]
 RT : 0.54 min Scan# : (17.32) Temp : 106.7 deg.C
 BP : m/z 231.0000 Int. : 940.44
 Output m/z range : 50.0000 to 465.0593 Cut Level : 0.00 X

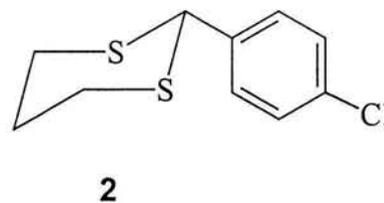
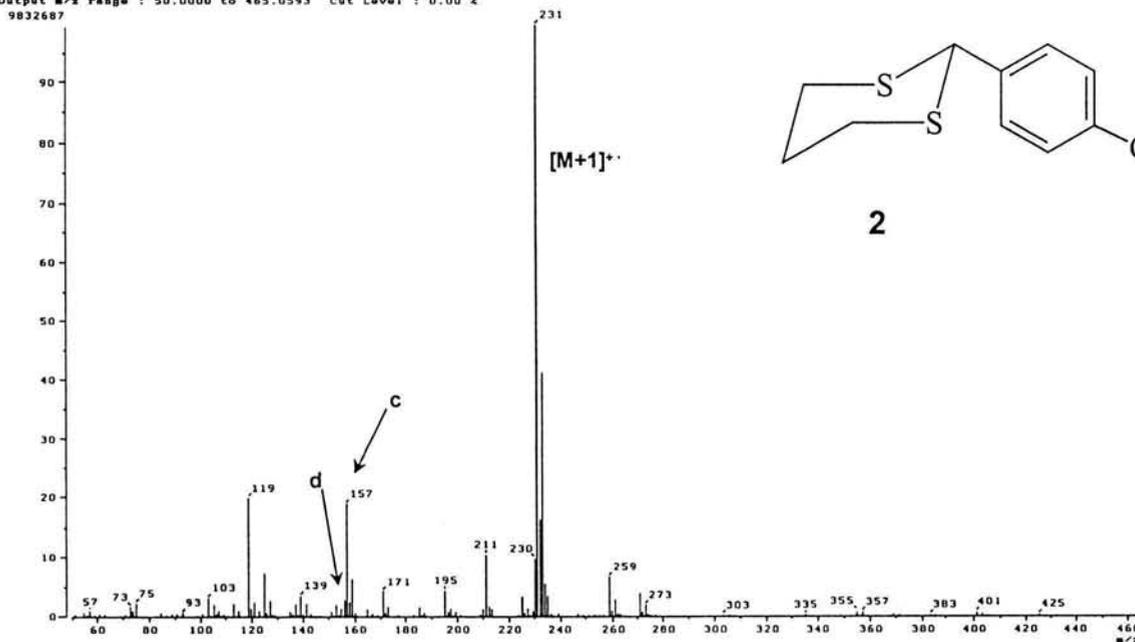
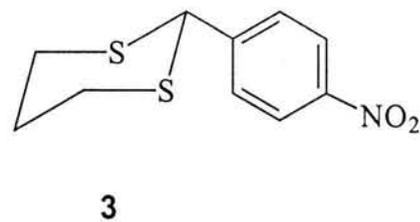
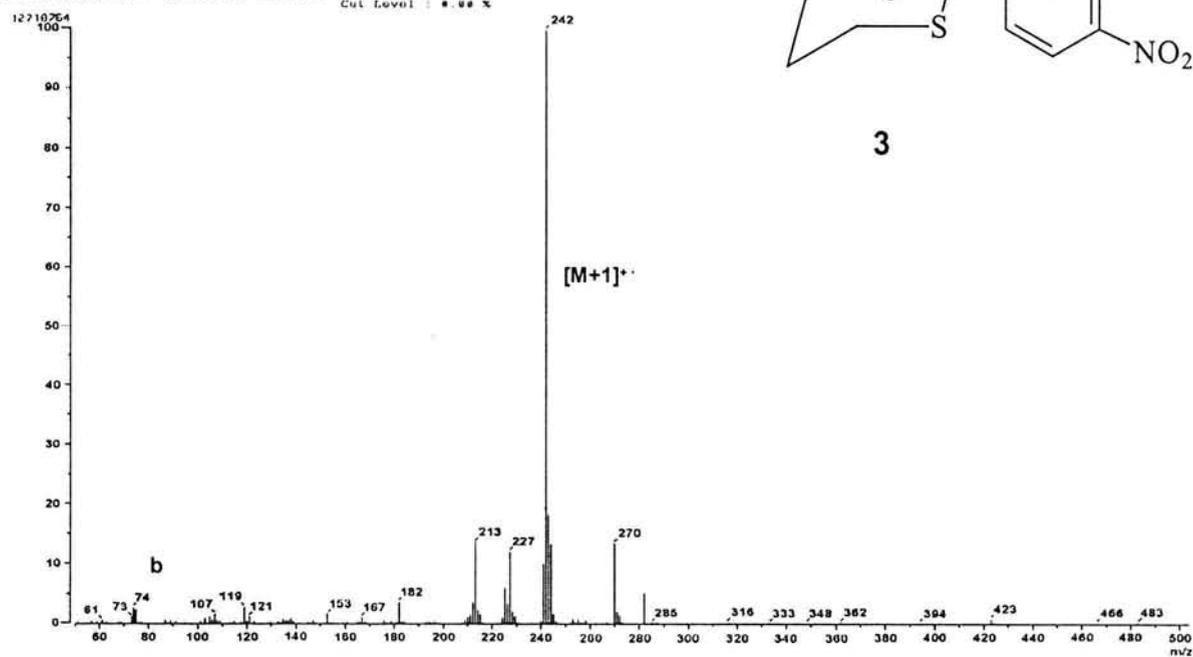


Figura 12.- Espectros de masas obtenidos mediante Ionización Química para 1 y 2.

[Mass Spectrum]
 Date : 05-Jan-10 04:51
 Data : Dr-Miranda-Rene-082
 Sample : pNO2 124-113 oC
 Note :
 Inlet : Direct
 Spectrum Type : Normal Ion [MP-Linear] Ion Mode : CI+
 RT : 8.61 min Scans : (14, 18)
 BP : m/z 242.0000 Int. : 1212.96 Temp : 129.0 deg.C
 Output m/z range : 98.0000 to 500.0059 Cut Level : 0.00 %



[Mass Spectrum]
 Date : 05-Jan-10 04:28
 Data : Dr-Miranda-Rene-077
 Sample : pCH3 77-88 oC
 Note :
 Inlet : Direct
 Spectrum Type : Normal Ion [MP-Linear] Ion Mode : CI+
 RT : 8.45 min Scans : (19, 29)
 BP : m/z 211.0000 Int. : 974.74 Temp : 125.0 deg.C
 Output m/z range : 58.0000 to 461.7211 Cut Level : 0.00 %

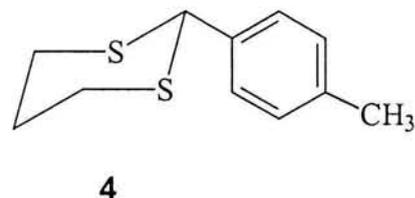
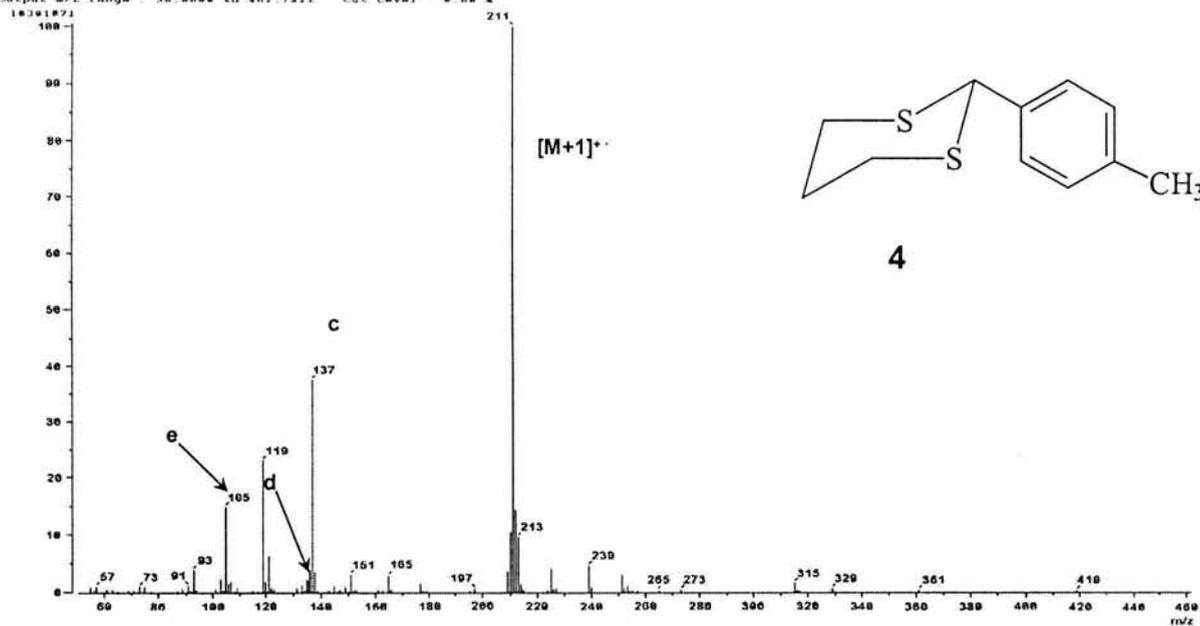
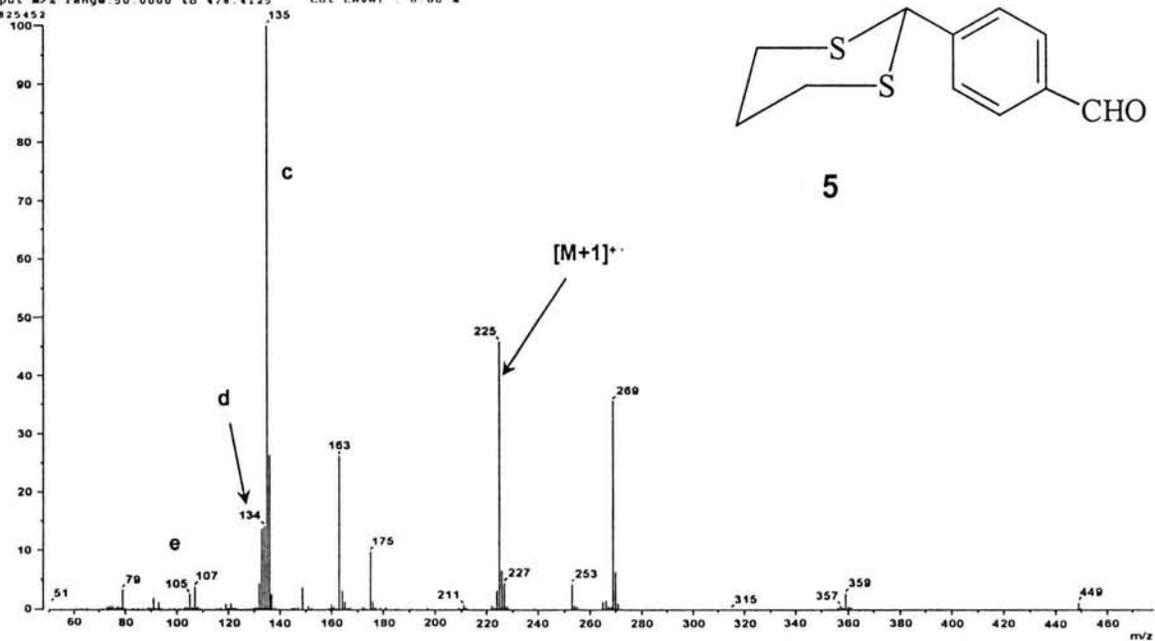


Figura 13.- Espectros de masas obtenidos mediante Ionización Química para 3 y 4.

[Mass Spectrum]
 Date : 05-Jan-100 04:19
 Sample: pOH-86-88 oC
 Note :
 Inlet : Direct Ion Mode : CI+
 Spectrum Type: Normal Ion [MF-Linear]
 RT : 0.78 min Scans : (30,40)
 BP : m/z 135.0000 Int. : 1599.98 Temp : 107.9 deg.C
 Output m/z range: 50.0000 to 478.4125 Cut Level : 0.00 %
 16825452



[Mass Spectrum]
 Date : 05-Jan-100 04:44
 Sample: pOH-123-125 oC
 Note :
 Inlet : Direct Ion Mode : CI+
 Spectrum Type: Normal Ion [MF-Linear]
 RT : 0.50 min Scans : (20,32)
 BP : m/z 213.0000 Int. : 903.16 Temp : 28.6 deg.C
 Output m/z range: 50.0000 to 493.0576 Cut Level : 0.00 %
 10389218

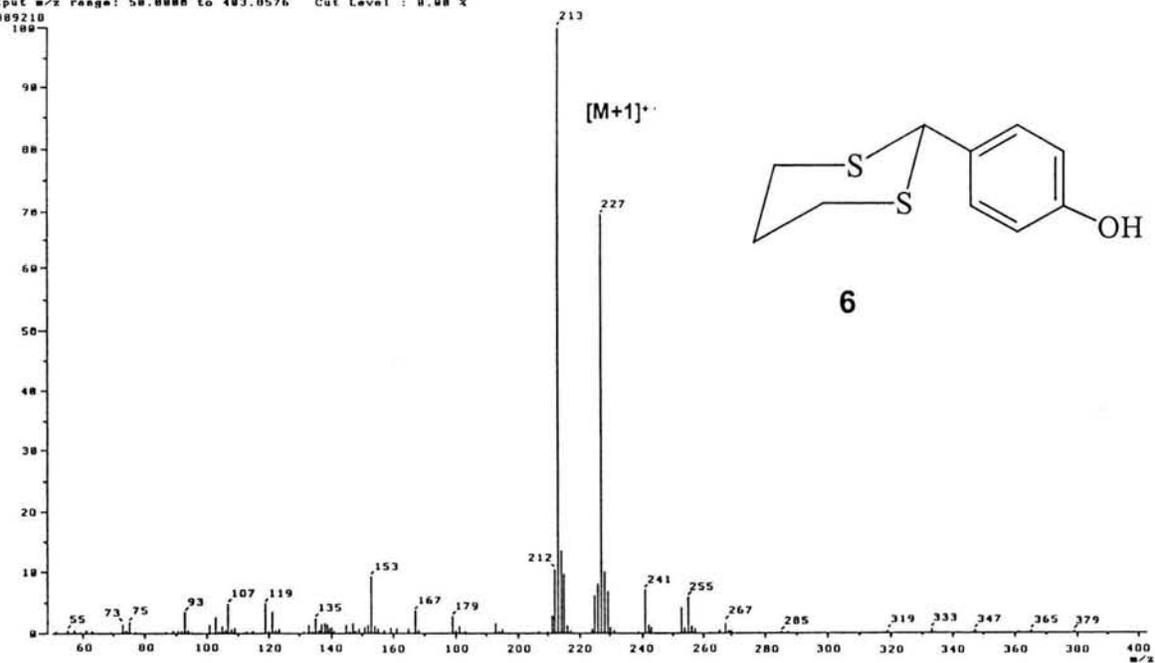
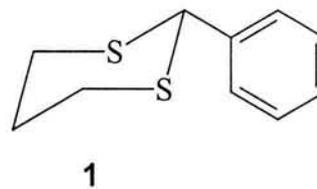
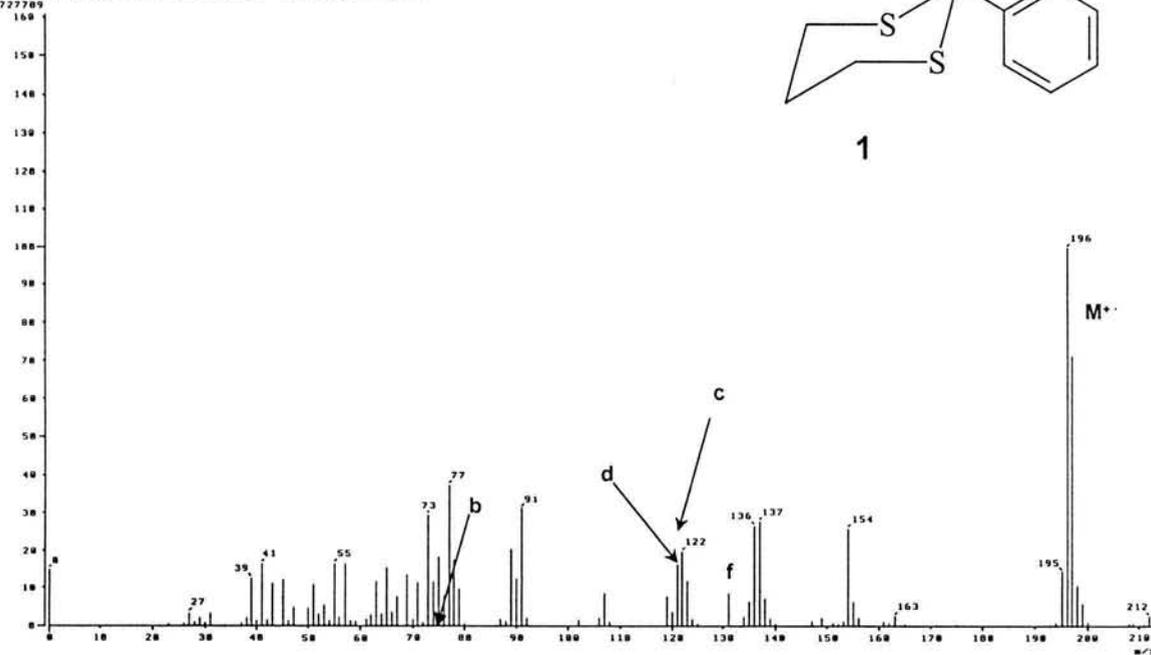


Figura 14 .- Espectros de masas obtenidos mediante Ionización Química para 5 y 6.

[Mass Spectrum]
 Date : 13-Jan-98 09:52
 Sample: Apestosa
 Note :
 Inlet: Direct Ion Mode: FAB+
 Spectrum Type: Normal Ion [MF-Linear]
 RT : 8.36 min Scan# : 6-1-18 Temp : 151.2 deg.C
 BP : m/z 196.8888 Int. : 43.17
 Output m/z range: 8.8888 to 213.7498 Cut Level : 0.80 X
 727789



[Mass Spectrum]
 Date : 16-Mar-98 22:23
 Sample: RMR-pCl
 Note : 188-196
 Inlet: Direct Ion Mode: FAB+
 Spectrum Type: Normal Ion [MF-Linear]
 RT : 8.02 min Scan# : (2.6) Temp : 143.8 deg.C
 BP : m/z 239.9088 Int. : 149.72
 Output m/z range: 8.8888 to 458.4451 Cut Level : 0.08 X
 1597188

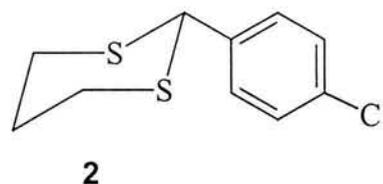
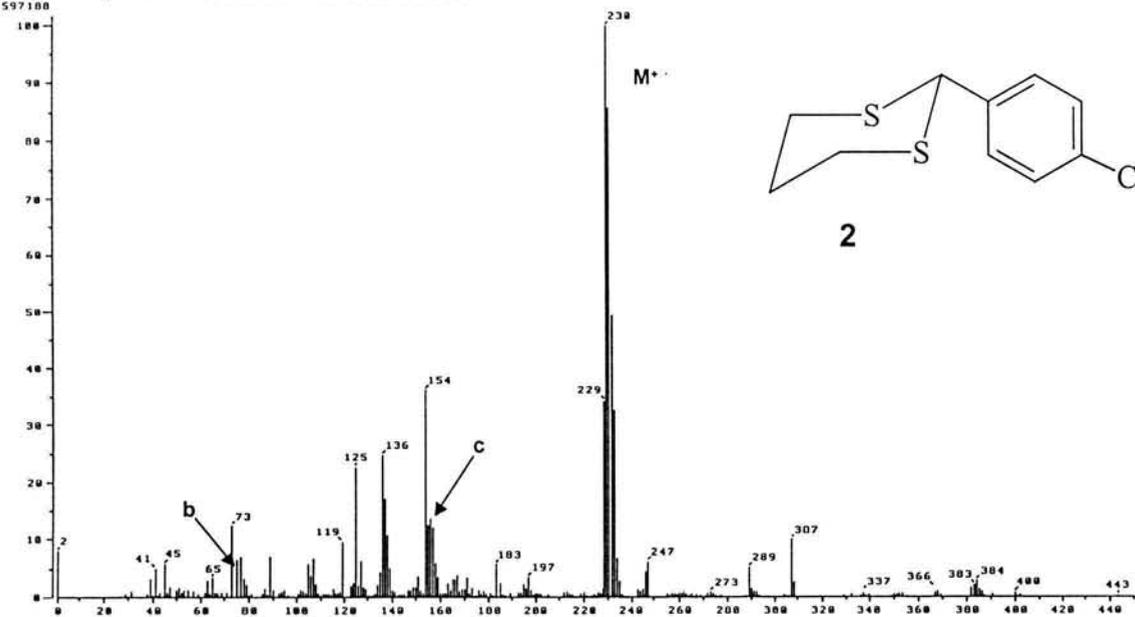
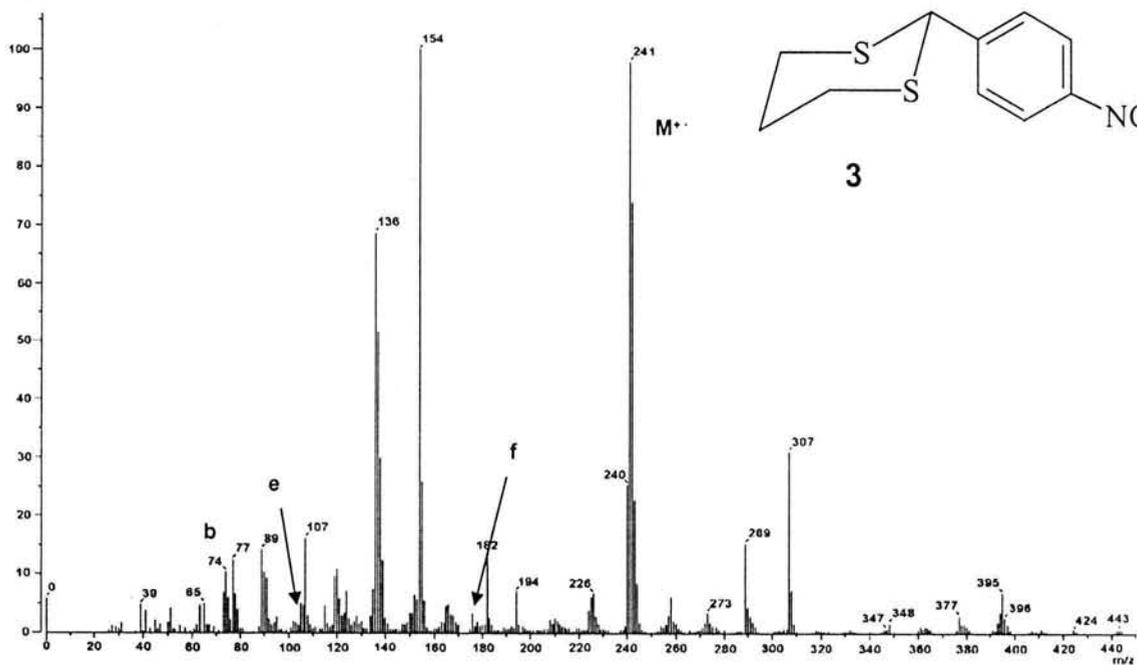


Figura 15.-Espectros de masas obtenidos mediante Bombardeo con Átomos Rápidos para 1 y 2.

[Mass Spectrum]
 Date : 16-Mar-98 22:00
 Sample: RMR-pM2
 Note :
 Inlet : Direct
 Spectrum Type : Normal Ion [MP-Linear] Ion Mode : FAD+
 RT : 1.36 min Scan# : (2,10)
 BP : m/z 154.0000 Int. : 1.59.50 Temp : 143.7 deg C
 Output m/z range : 0.0000 to 450.4451 Cut Level : 0.00 %
 1774012



[Mass Spectrum]
 Date : 16-Mar-98 22:28
 Sample: RMR-pCH3
 Note : 77-88
 Inlet : Direct
 Spectrum Type : Normal Ion [MP-Linear] Ion Mode : FAD+
 RT : 8.82 min Scan# : (2,6)
 BP : m/z 210.0000 Int. : 261.93 Temp : 143.8 deg C
 Output m/z range : 0.0000 to 450.4451 Cut Level : 0.00 %
 2857424

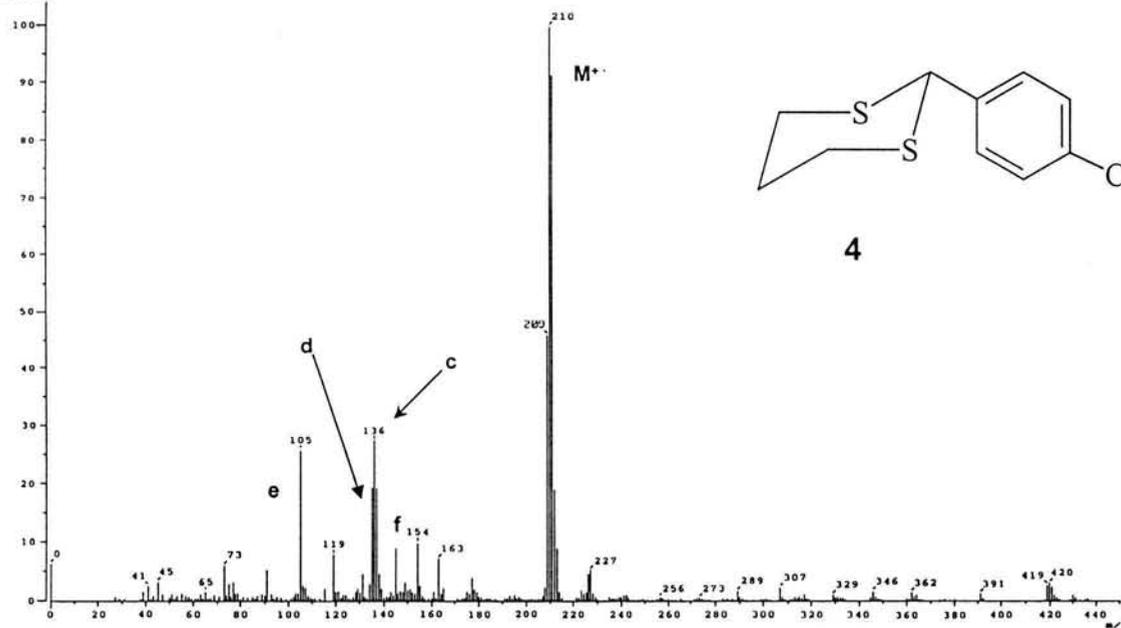
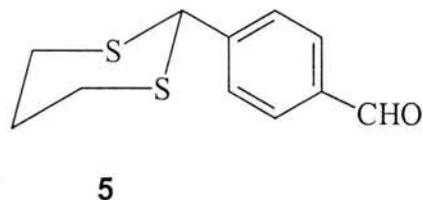
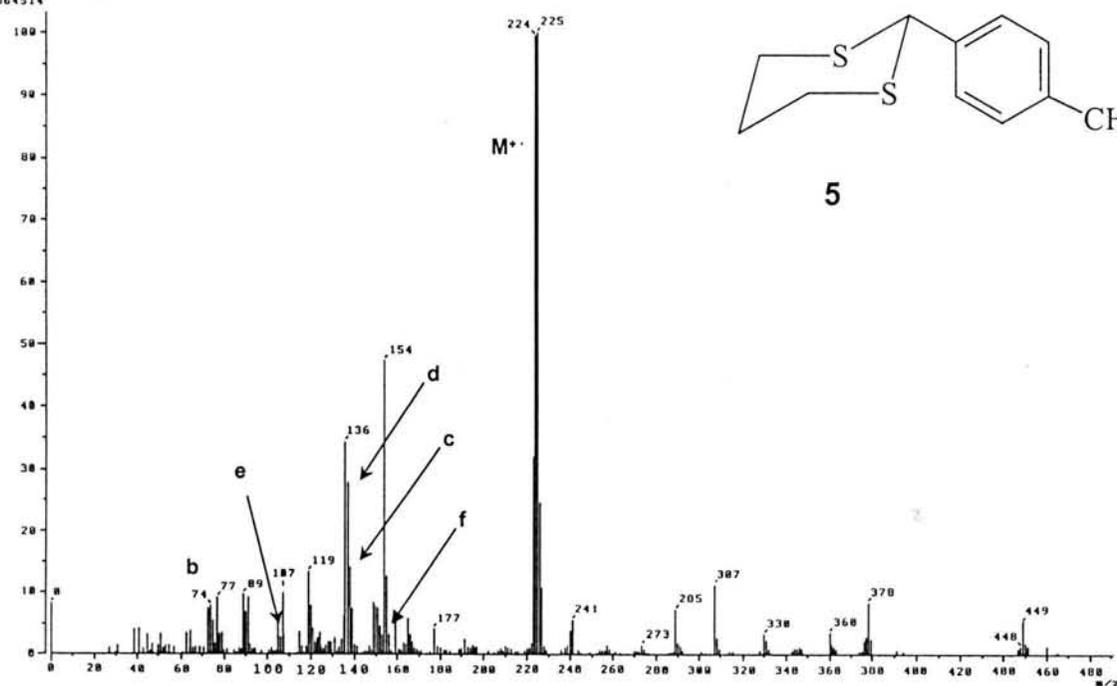


Figura 16.- Espectros de masas obtenidos mediante Bombardeo con Átomos Rápidos para 3 y 4.

[Mass Spectrum]
 Date : Dr-Rosa-Miranda019 Date : 16-Mar-98 22:28
 Sample: RMR-pCHO
 Note : 180-186
 Inlet: Direct Ion Mode : FAB+
 Spectrum Type: Normal Ion [MF-Linear]
 RT : 1.89 min Scan# : (2,9) Temp : 143.7 deg.C
 BP : m/z 225.8888 Int. : 90.12
 Output m/z range: 8.8888 to 492.0703 Cut Level : 8.88 %
 1864514



[Mass Spectrum]
 Date : Dr-Rosa-Miranda 017 Date : 16-Mar-98 22:11
 Sample: RMR-pOH
 Note : -
 Inlet: Direct Ion Mode : FAB+
 Spectrum Type: Normal Ion [MF-Linear]
 RT : 1.89 min Scan# : (1,9) Temp : 143.6 deg.C
 BP : m/z 212.9888 Int. : 200.95
 Output m/z range: 8.8888 to 512.4629 Cut Level : 8.88 %
 2551617

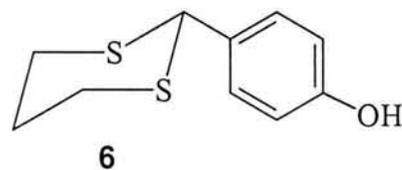
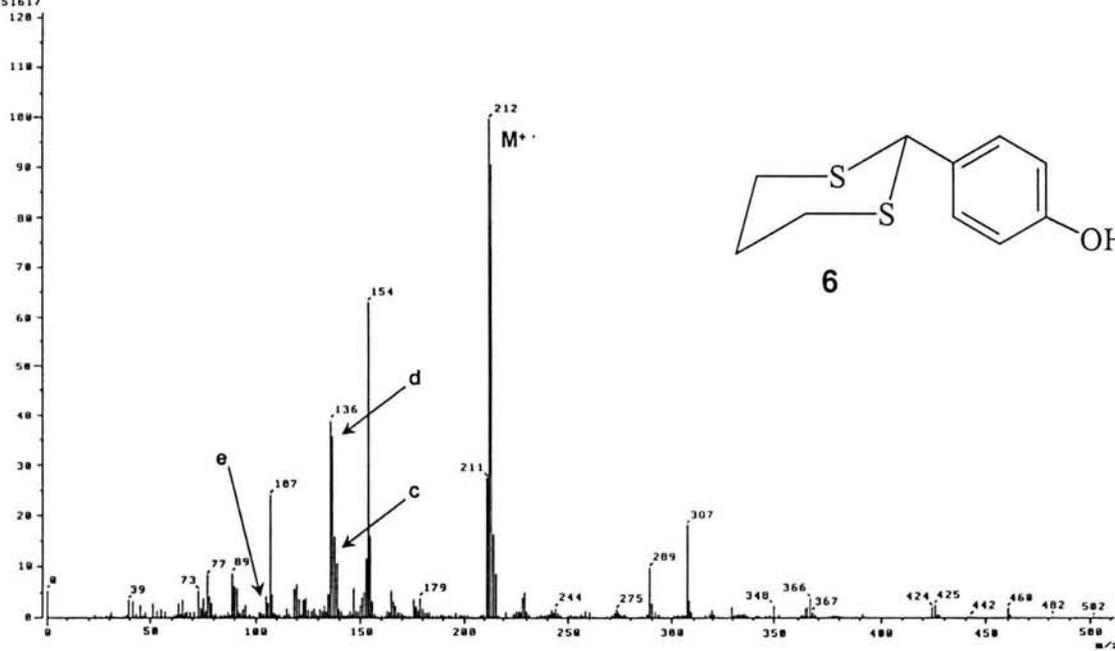
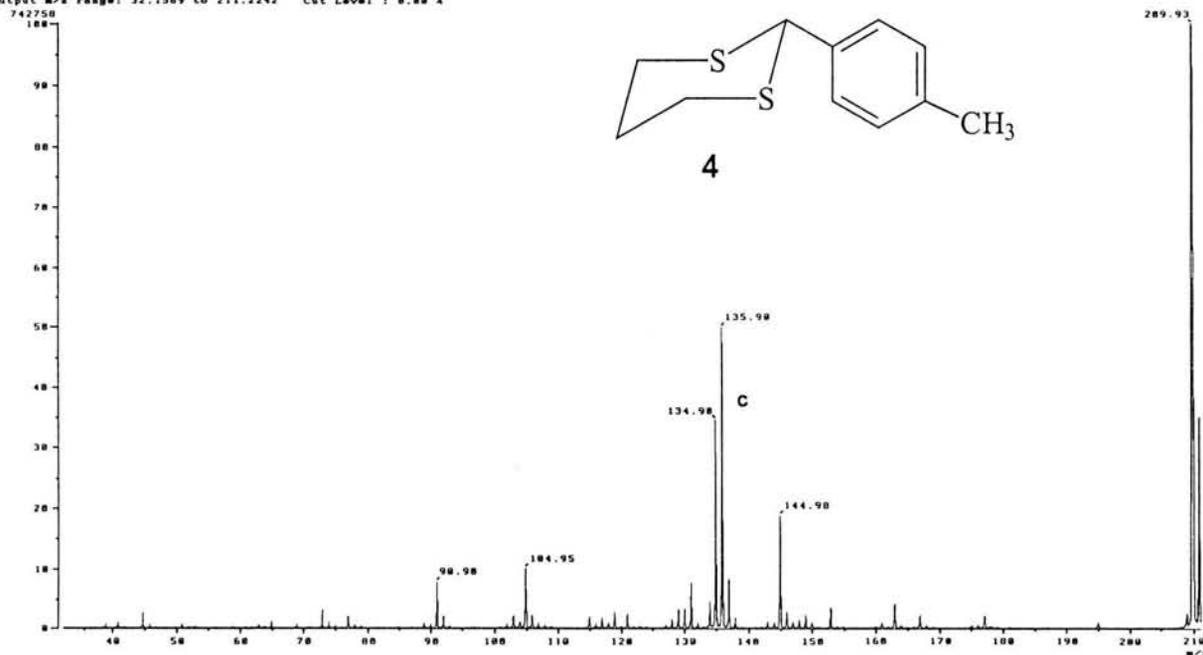


Figura 17.- Espectros de masas obtenidos mediante Bombardeo con Átomos Rápidos para 5 y 6.

[Mass Spectrum]
 Date : Dr-Miranda-Rosa-151 Date : 02-Apr-102 12:20
 Sample: p-Me
 Note : Lab masas Instituto de Quimica UNAM
 Inlet : Direct Ion Mode : EI+
 Spectrum Type: Product (m/z 218.00, 1st FFr. FC: 0.00kV)
 RT : 0.48 min Scan# : (2.0) Temp : 26.5 deg.C
 BP : m/z 209.9339 Int. : 18.89
 Output m/z range: 32.1569 to 211.2242 Cut Level : 0.00 X



[Mass Spectrum]
 Date : Dr-Miranda-Rosa-151 Date : 02-Apr-102 12:20
 Sample: p-Me
 Note : Lab masas Instituto de Quimica UNAM
 Inlet : Direct Ion Mode : EI+
 Spectrum Type: Product (m/z 136.00, 1st FFr. FC: 0.00kV)
 RT : 1.11 min Scan# : (9.15) Temp : 27.9 deg.C
 BP : m/z 135.9559 Int. : 81.45
 Output m/z range: 25.4243 to 136.4439 Cut Level : 0.00 X

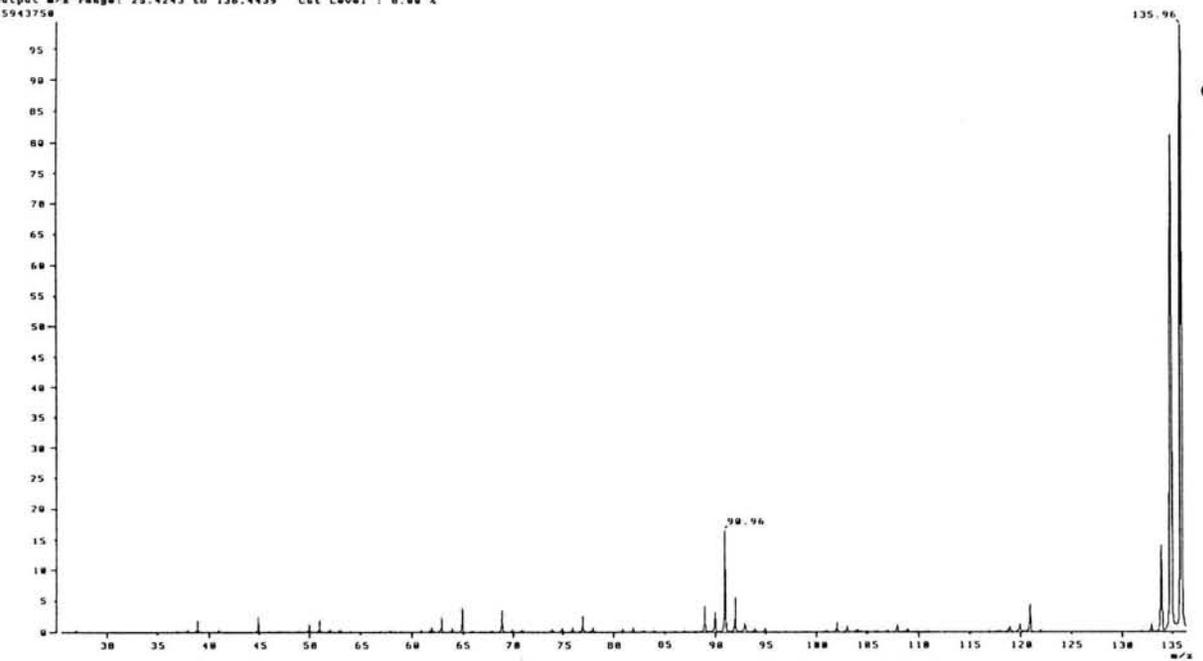
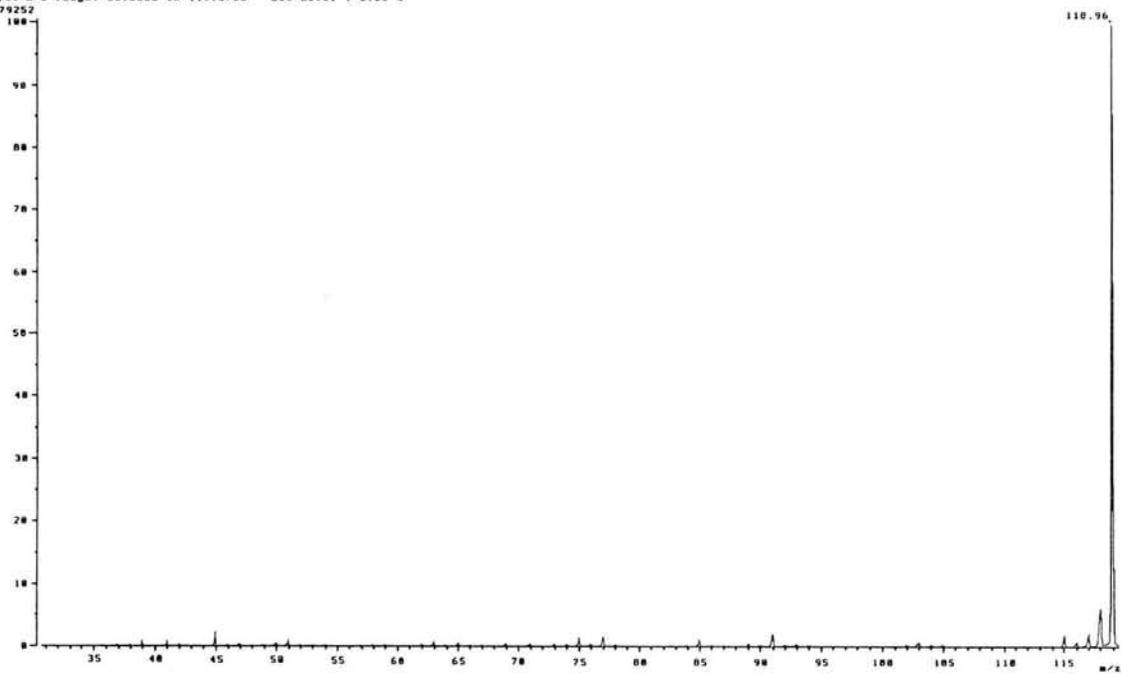


Figura 18.- Espectros de masas obtenidos mediante *dic-ii*e para 4.

[Mass Spectrum]
Date : Dr-Miranda-Rosa-151 Date : 82-Apr-182 12:28
Sample: p Me
Note : Lab masas Instituto de Quimica UNAM
Inlet : Direct Ion Mode : EI+
Spectrum Type: Product (m/z 119.86, Int FFR, FC: 0.88kV)
RT : 1.91 min Scan# : (18.22) Temp : 38.5 deg.C
BP : m/z 118.9595 Int. : 56.50
Output m/z range: 38.5886 to 119.5738 Cut Level : 8.08 X
2979252



[Mass Spectrum]
Date : Dr-Miranda-Rosa-151 Date : 82-Apr-182 12:28
Sample: p Me
Note : Lab masas Instituto de Quimica UNAM
Inlet : Direct Ion Mode : EI+
Spectrum Type: Product (m/z 119.86, Int FFR, FC: 0.88kV)
RT : 1.91 min Scan# : (18.22) Temp : 38.5 deg.C
BP : m/z 118.9595 Int. : 56.50
Output m/z range: 38.5886 to 119.5738 Cut Level : 8.08 X
2979252

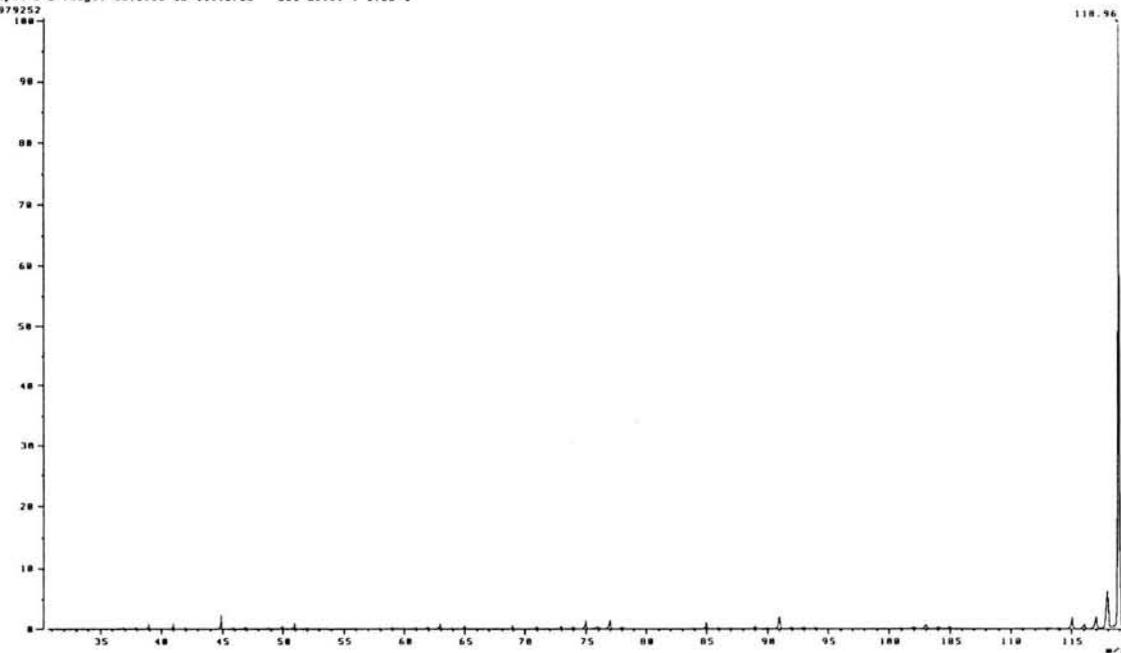


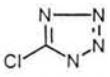
Figura 19.- Espectros de masas obtenidos mediante *dic-iiie* para 4.

TABLA 5

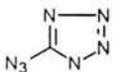
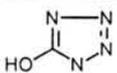
Tabla 5. Valores de σ de sustituyentes comunes.²¹

SUSTITUYENTE	σ_m	σ_p	F^b	R^t	REFERENCIA
BF ₂	0.32	0.48	0.26	0.22	24
Br	0.39	0.23	0.45	-0.22	25
GeBr ₃	0.66	0.73	0.61	0.12	26
SiBr ₃	0.48	0.57	0.44	0.13	26
Cl	0.37	0.23	0.42	-0.19	25
HgCl	0.33	0.35	0.33	0.02	27
SO ₂ Cl	1.20	1.11	1.16	(-0.05)	28
SCl	0.44	0.48	0.42	0.06	27
ICl ₂	1.10	1.11	1.03	0.08	29
P(O)Cl ₂	0.78	0.90	0.70	0.20	27
PCl ₂	0.54	0.61	0.50	0.11	30
P(S)Cl ₂	0.70	0.80	0.63	0.17	27
GeCl ₃	0.71	0.79	0.65	0.14	26
SiCl ₃	0.48	0.56	0.44	0.12	26
F	0.34	0.06	0.45	-0.39	25
HgF	0.34	0.33	0.35	-0.02	27
SOF	0.74	0.83	0.67	0.16	27
SO ₂ F	0.80	0.91	0.72	0.19	31
IF ₂	0.85	0.83	0.82	0.01	29
POF ₂	0.81	0.89	0.74	0.15	30
PF ₂	0.49	0.59	0.44	0.15	24
GeF ₃	0.85	0.97	0.76	0.21	26
SF ₃	0.70	0.80	0.63	0.17	29
SiF ₃	0.54	0.69	0.47	0.22	30
IF ₄	1.07	1.15	0.98	0.17	29
PF ₄	0.63	0.80	0.54	0.26	29
SF ₅	0.61	0.68	0.56	0.12	32
I	0.35	0.18	0.42	-0.24	25
IO	0.58	0.62	0.55	0.07	33
IO ₂	0.68	0.78	0.61	0.17	34
NO	0.62	0.91	0.49	0.42	35
NO ₂	0.71	0.78	0.65	0.13	25
ONO ₂	0.55	0.70	0.48	0.22	27
N≡N ⁺	1.76	1.91	1.58	0.33	36
N≡N ⁺ (BF ₄) ⁻	1.65	1.79	1.48	0.31	37
NNO ₂ ⁻	0.00	-0.43	0.20	-0.63	38
N ₃	0.37	0.08	0.48	-0.40	39
O ⁻	-0.47	(-0.81)	-0.26	(-0.55)	40
SO ₂ ⁻	-0.02	-0.05	0.03	-0.08	41

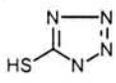
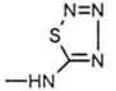
continuación Tabla 5

SUSTITUYENTE	σ_m	σ_p	F^b	R^t	REFERENCIA
SO ₃ ⁻	0.30	0.35	0.29	0.06	42
S ⁻	-0.36	-1.21	0.03	-1.24	27, 62
AsO ₃ H ⁻	0.00	-0.02	0.04	-0.06	27, 43
H	0.00	0.00	0.03	0.00	-
NHNO ₂	0.91	0.57	0.99	-0.42	38
OH	0.12	-0.37	0.33	-0.70	25
S(O)OH	-0.04	-0.07	0.01	-0.08	27
PO ₃ H ⁻	0.20	0.26	0.19	0.07	25
OPO ₃ H ⁻	0.29	0.00	0.41	-0.41	27
SH	0.25	0.15	0.30	-0.15	25
B(OH) ₂	-0.01	0.12	-0.03	0.15	34
NH ₂	-0.16	-0.66	0.08	-0.74	25
NHOH	-0.04	-0.34	0.11	-0.45	43
SO ₂ NH ₂	0.53	0.60	0.49	0.11	34
PO(OH) ₂	0.36	0.42	0.34	0.08	27
PH ₂	0.06	0.05	0.09	-0.4	27
B(OH) ₃ ⁻	-0.48	-0.44	-0.42	-0.02	44
GeH ₃	0.00	0.01	0.03	-0.02	27, 45
NH ₃ ⁺	0.86	0.60	0.92	-0.32	40
NHNH ₂	-0.02	-0.55	0.22	-0.77	43
SiH ₃	0.05	0.10	0.06	0.04	29
CBR ₃	0.28	0.29	0.28	0.01	46
CClF ₂	0.42	0.46	0.40	0.06	27
	0.60	0.61	0.58	0.03	46
COCl	0.51	0.61	0.46	0.15	30
N=CCl ₂	0.21	0.13	0.26	-0.13	46
CCl ₃	0.40	0.46	0.38	0.09	34
OCCl ₃	0.43	0.35	0.46	-0.11	27
COF	0.55	0.70	0.48	0.22	29
OCF ₂ O	0.36	0.36	0.36	0.00	47
CF ₃	0.43	0.54	0.38	0.16	25
HgCF ₃	0.29	0.32	0.29	0.03	27
HgSCF ₃	0.39	0.42	0.38	0.04	27
I=NSO ₂ CF ₃	1.30	1.35	1.20	0.15	33
N=NCF ₃	0.56	0.68	0.50	0.18	27
OCF ₃	0.38	0.35	0.39	-0.04	48
SOCF ₃	0.63	0.69	0.58	0.11	49
SeOCF ₃	0.81	0.83	0.76	0.07	27

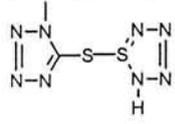
continuación Tabla 5

SUSTITUYENTE	σ_m	σ_p	F^b	R^t	REFERENCIA
SO ₂ CF ₃	0.83	0.96	0.74	0.22	50
SeO ₂ CF ₃	1.08	1.21	0.97	0.24	27
OSO ₂ CF ₃	0.56	0.53	0.56	-0.03	51
SCF ₃	0.40	0.50	0.36	0.14	52
SeCF ₃	0.44	0.45	0.43	0.02	53
HgCN	0.28	0.34	0.27	0.08	27
CN	0.56	0.66	0.51	0.15	25
NC	0.48	0.49	0.47	0.02	27
CN(BBr ₃)	0.61	0.48	0.64	-0.16	30
CN(BCl ₃)	0.95	0.86	(0.93)	(-0.05)	30
CN(BF ₃)	0.72	0.66	(0.71)	(-0.05)	30
N=C=O	0.27	0.19	0.31	-0.12	46
OCN	0.67	0.54	0.69	-0.15	27
SO ₂ CN	1.10	1.26	0.97	0.29	27
N=C=S	0.48	0.38	0.51	-0.13	54
SCN	0.51	0.52	0.49	0.03	25, 63
SeCN	0.61	0.66	0.57	0.09	43, 55
N=NCN	0.71	1.03	0.56	0.47	56
N(O)=NCN	0.78	0.89	0.70	0.19	57
C(NO ₂) ₃	0.72	0.82	0.65	0.17	27, 64
	0.54	0.54	0.53	0.01	46
CO ₂ ⁻	-0.10	0.00	-0.10	0.10	25
CHBr ₂	0.31	0.32	0.31	0.01	27
CHCl ₂	0.31	0.32	0.31	0.01	27
OCHCl ₂	0.38	0.26	0.43	-0.17	27
CHF ₂	0.29	0.32	0.29	0.03	29
OCHF ₂	0.31	0.18	0.37	-0.19	58
SOCHF ₂	0.54	0.58	0.51	0.07	59
SO ₂ CHF ₂	0.75	0.86	0.67	0.19	58
SCHF ₂	0.33	0.37	0.32	0.05	34
S(O)(=NH)CF ₃	0.72	0.84	0.64	0.20	60
NHSO ₂ CF ₃	0.44	0.39	0.45	-0.06	27
CHI ₂	0.26	0.26	0.27	-0.01	27
NHCN	0.21	0.06	0.28	-0.22	61
1-(1 <i>H</i>)-tetrazolilo	0.52	0.50	0.52	-0.02	46
5-(1 <i>H</i>)-tetrazolilo	0.64	0.56	0.65	-0.09	65
	0.39	0.33	0.41	-0.08	46

continuación Tabla 5

SUSTITUYENTE	σ_m	σ_p	F^b	R^t	REFERENCIA
	0.45	0.45	0.44	-0.01	46
	0.30	0.19	0.35	-0.16	61
CHO	0.35	0.42	0.33	0.09	43, 66
COOH	0.37	0.45	0.34	0.11	25
CH ₂ Br	0.12	0.14	0.14	0.00	34
CH ₂ Cl	0.11	0.12	0.13	-0.01	34
OCH ₂ Cl	0.25	0.08	0.33	-0.25	27
CH ₂ F	0.12	0.11	0.15	-0.04	29
OCH ₂ F	0.20	0.02	0.29	-0.27	27
SCH ₂ F	0.23	0.20	0.25	-0.05	27
CH ₂ I	0.10	0.11	0.12	-0.01	34
NHCHO	0.19	0.00	0.28	-0.28	54
CONH ₂	0.28	0.36	0.26	0.10	43, 67
CSNH ₂	0.25	0.30	0.24	0.06	68
CH=NOH- <i>t</i>	0.22	0.10	0.28	-0.18	69
3,4-N=CHNH-	-0.15	-0.15	-0.10	-0.05	70
N(O)=NCONH ₂	0.59	0.63	0.56	0.07	57
OCH ₂ O-	-0.16	-0.16	-0.11	-0.05	71
Me	-0.07	-0.17	0.01	-0.18	25
CH ₂ SO ₂ R	0.15	0.17	0.16	0.01	34
SiMeCl ₂	0.31	0.39	0.29	0.10	27
SiMeF ₂	0.29	0.23	0.32	-0.09	27
HgMe	0.43	0.10	(0.55)	(-0.45)	30
NHCH ₂ SO ₃ ⁻	-0.10	-0.57	0.12	-0.69	72
NHCONH ₂	-0.03	-0.24	0.09	-0.33	54
N(Me)NO ₂	0.49	0.61	0.43	0.18	38
NHCSNH ₂	0.22	0.16	0.26	-0.10	61
OMe	0.12	-0.27	0.29	-0.56	25
CH ₂ OH	0.00	0.00	0.03	-0.03	133
SOMe	0.52	0.49	0.52	-0.03	25
S(OMe)	0.21	0.17	0.24	-0.07	27
OS(=O)CH ₃	0.44	0.45	0.43	0.02	27
S(O)OMe	0.50	0.54	0.47	0.07	27
SO ₂ Me	0.60	0.72	0.53	0.19	25
SSO ₂ Me	0.43	0.54	0.38	0.16	27
OSO ₂ Me	0.39	0.36	0.40	-0.04	54

continuación Tabla 5

SUSTITUYENTE	σ_m	σ_p	F^b	R^t	REFERENCIA
Sme	0.15	0.00	0.23	-0.23	25
SSMe	0.22	0.13	0.27	-0.14	27
SeMe	0.10	0.00	0.16	-0.16	25
NHMe	-0.21	-0.70	0.03	-0.73	30
CH ₂ NH ₂	-0.03	-0.11	0.04	-0.15	27
NHSO ₂ Me	0.20	0.03	0.28	-0.25	54
CH ₂ NH ₃ ⁺	0.59	0.53	0.59	-0.06	37
N(COF) ₂	0.58	0.57	0.57	0.00	24
HgOCOFCF ₃	0.50	0.52	0.48	0.04	27
COCF ₃	0.63	0.80	0.54	0.26	29
SCOCF ₃	0.48	0.46	0.48	-0.02	27
OCOCF ₃	0.56	0.46	0.58	-0.12	27
N(CF ₃)C=O(F)	0.50	0.50	0.49	0.01	24
CF ₂ OCF ₂ ⁻	0.81	0.81	0.77	0.04	47
CF ₂ CF ₃	0.47	0.52	0.44	0.08	73
OCF ₂ CF ₃	0.48	0.28	0.55	-0.27	27
SO ₂ CF ₂ CF ₃	0.92	1.08	0.81	0.27	74
SCF ₂ CF ₃	0.44	0.48	0.42	0.06	74
N(CF ₃) ₂	0.40	0.53	(0.35)	0.18	48
S(CF ₃)=NSO ₂ CF ₃	1.18	1.28	1.07	0.21	60
SO(CF ₃)=NSO ₂ CF ₃	1.23	1.40	1.09	0.31	60
N(SO ₂ CF ₃) ₂	0.61	0.83	0.50	0.33	75
P(CF ₃) ₂	0.60	0.69	0.55	0.14	24
P(CN) ₂	0.82	0.90	0.75	0.15	27
C≡CH	0.21	0.23	0.22	0.01	76
OCF ₂ CHFCI	0.35	0.28	0.38	-0.10	58
NHCOCF ₃	0.30	0.12	0.38	-0.26	54
CH=NSO ₂ CF ₃	0.76	1.00	0.63	0.37	33
OCF ₂ CHF ₂	0.34	0.25	0.38	-0.13	52
SCF ₂ CHF ₂	0.38	0.47	0.35	0.12	52
	0.63	0.64	0.60	0.04	46
SC≡CH	0.26	0.19	0.30	-0.11	27
SCH=CHCI	0.31	0.24	0.34	-0.10	77
SeCH=CHCI	0.28	0.26	0.30	-0.04	77
CH ₂ CF ₃	0.12	0.09	0.15	-0.06	24
CH ₂ SOCF ₃	0.25	0.24	0.27	-0.03	78
CH ₂ SO ₂ CF ₃	0.29	0.31	0.29	0.02	78

continuación Tabla 5

SUSTITUYENTE	σ_m	σ_p	F^b	R^t	REFERENCIA
CH ₂ SCF ₃	0.12	0.15	0.13	0.02	78
CH ₂ CN	0.16	0.18	0.17	0.01	34
<i>t</i> -CH=CHNO ₂	0.32	0.26	0.35	(-0.09)	79
CH ₂ CO ₂ ⁻	0.07	-0.16	0.19	-0.35	37
CH ₂ SCN	0.12	0.14	0.14	0.00	27
CH=CH ₂	0.06	-0.04	0.13	-0.17	63
NHCOCH ₂ Cl	0.17	-0.03	0.27	-0.30	54
N(Me)SO ₂ CF ₃	0.46	0.44	0.46	-0.02	27
HgOCOCH ₃	0.39	0.40	0.39	0.01	27
C(Me)(NO ₂) ₂	0.54	0.61	0.50	0.11	27
	0.05	0.03	0.09	-0.06	27
OCH=CH ₂	0.21	-0.09	0.34	-0.43	80
COMe	0.38	0.50	0.33	0.17	25
SCOMe	0.39	0.44	0.37	0.07	25
OCOMe	0.39	0.31	0.42	-0.11	25
COOMe	0.37	0.45	0.34	0.11	81
2-tiacilcloropropilo	0.04	0.01	0.08	-0.07	27
SCH=CH ₂	0.26	0.20	0.29	-0.09	77, 82
SeCH=CH ₂	0.26	0.21	0.29	-0.08	77
1-aziridinilo	-0.07	-0.22	0.03	-0.25	27
2-aziridinilo	-0.06	-0.10	-0.01	-0.09	27
<i>N</i> -metil-3-oxaziridinilo	0.09	0.12	0.10	0.02	27
NHCOOMe	-0.02	-0.17	0.07	-0.24	83
NHCOMe	0.21	0.00	0.31	-0.31	25
CONHMe	0.35	0.36	0.35	-0.01	84
CH=NOMe	0.37	0.30	0.40	0.10	85
CH ₂ CONH ₂	0.06	0.07	0.08	-0.01	27
NHCSMe	0.24	0.12	0.30	-0.18	84
CSNHMe	0.30	0.34	0.29	0.05	84
CH=NNHCSNH ₂	0.45	0.40	0.46	-0.06	85
OCH ₂ CH ₂ O ⁻	-0.12	-0.12	-0.08	-0.04	27
Et	-0.07	-0.15	0.00	-0.15	25
CH=NNHCONHNH ₂	0.22	0.16	0.26	-0.10	85
OCH ₂ CH ₃	0.10	-0.24	0.26	-0.50	25
CH(OH)Me	0.08	-0.07	0.16	-0.23	27
CH ₂ OMe	0.08	0.01	0.13	-0.12	63
SO ₂ Et	0.66	0.77	0.59	0.18	27
SEt	0.18	0.03	0.26	-0.23	25, 66

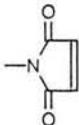
continuación Tabla 5

SUSTITUYENTE	σ_m	σ_p	F^b	R^t	REFERENCIA
P(Cl)NMe ₂	0.38	0.56	0.31	0.25	30
CH ₂ SC(NH ₂) ₂ ⁺	0.13	0.15	0.14	0.01	86
SiClMe ₂	0.16	0.21	0.16	0.05	27
SiFMe ₂	0.12	0.17	0.12	0.04	27
NHEt	-0.24	-0.61	-0.04	-0.57	43, 67
N(Me) ₂	-0.16	-0.83	0.15	-0.98	25, 87
N(Me)SO ₂ Me	0.21	0.24	0.21	0.03	27, 42
SO ₂ NMe ₂	0.51	0.65	0.44	0.21	27
N(SO ₂ Me) ₂	0.47	0.49	0.45	0.04	27
SN(Me) ₂	0.12	0.09	0.15	-0.06	27
N=NNMe ₂	-0.05	-0.03	-0.0	-0.01	56
N(Me)N ⁺ =(Me)N-	1.17	1.17	1.10	0.07	70
P(O)Me ₂	0.43	0.50	0.40	0.10	27
PO(OMe) ₂	0.42	0.53	0.37	0.16	88
PMe ₂	0.03	0.06	0.05	0.01	89
S ⁺ Me ₂	1.00	0.90	0.98	-0.08	25
S ⁺ (Me) ₂ tosilo	1.06	0.96	1.04	-0.08	37
CH ₂ CH ₂ NH ₃ ⁺	0.23	0.17	0.27	-0.10	27
SiH(Me) ₂	0.01	0.04	0.03	0.01	27
1-(1,7(BH) ₁₀ -C ₂ H)	0.25	0.33	0.23	0.10	90
2-(1,7(BH) ₁₀ -C ₂ H)	0.14	0.15	0.16	-0.01	91
4-(1,7(BH) ₁₀ -C ₂ H)	-0.02	0.02	0.00	0.02	92
1-(1,2(BH) ₁₀ -C ₂ H)	0.49	0.43	0.50	-0.07	90
3-(1,2(BH) ₁₀ -C ₂ H)	0.20	0.19	0.22	-0.03	90
C≡CCF ₃	0.41	0.51	0.37	0.14	49
CF=CFCF ₃ - <i>t</i>	0.39	0.46	0.36	0.10	24
N=C(CF ₃) ₂	0.29	0.23	0.32	-0.09	24
CF ₂ CF ₂ CF ₃	0.44	0.48	0.42	0.06	63
CF(CF ₃) ₂	0.37	0.53	(0.31)	0.22	73
SO ₂ CF ₂ CF ₂ CF ₃	0.92	1.09	0.81	0.28	74
SO ₂ CF(CF ₃) ₂	0.92	1.10	0.80	0.30	74
SCF ₂ CF ₂ CF ₃	0.45	0.48	0.43	0.05	74
SCF(CF ₃) ₂	0.48	0.51	0.46	0.03	74
TeCF ₂ CF ₂ CF ₃	0.46	0.48	0.45	0.03	74
C(OH)(CF ₃) ₂	0.29	0.30	0.29	0.01	73
CH(SCF ₃) ₂	0.44	0.44	0.43	0.01	27
CH(CN) ₂	0.53	0.52	0.52	0.00	27
CH=CHCF ₃ - <i>c</i>	0.16	0.17	0.18	0.01	46
CH=CHCF ₃ - <i>t</i>	0.24	0.27	0.24	0.03	46

continuación Tabla 5

SUSTITUYENTE	σ_m	σ_p	F^b	R^t	REFERENCIA
CH=CHSO ₂ CF ₃	0.31	0.55	0.22	0.33	27
CH=CHCN	0.24	0.17	0.28	-0.11	93
C≡CMe	0.21	0.03	0.29	-0.26	63
N(Me)COCF ₃	0.41	0.39	0.41	-0.02	27
CH=CHCHO	0.24	0.13	0.29	-0.16	93
Ciclopropil	-0.07	-0.21	0.02	-0.23	94
C(Me)=CH ₂	0.09	0.05	0.13	-0.08	63
CH=CHMe- <i>t</i>	0.02	-0.09	0.09	-0.18	63
CH ₂ CH=CH ₂	-0.11	-0.14	-0.06	-0.08	27
C(Et)(NO ₂) ₂	0.56	0.64	0.51	0.13	27
OCH ₂ CH=CH ₂	0.09	-0.25	0.25	-0.50	77
COEt	0.38	0.48	0.34	0.14	27
COOEt	0.37	0.45	0.34	0.11	25
CH ₂ OCOMe	0.04	0.05	0.07	-0.02	27
CH ₂ CH ₂ COOH	-0.03	-0.07	0.02	-0.09	71
SCH ₂ CH=CH ₂	0.19	0.12	0.23	-0.11	77
SeCH ₂ CH=CH ₂	0.21	0.12	0.26	-0.14	77
CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	-0.26	-0.26	-0.20	-0.06	43
N(Me)COMe	0.31	0.26	0.34	-0.08	27
CH ₂ NHCOMe	0.05	-0.05	0.12	-0.17	63
NHCOOEt	0.11	-0.15	0.23	-0.38	54, 95
C(NO ₂)Me ₂	0.18	0.20	0.19	0.01	27, 64
OCH ₂ CH ₂ CH ₂ O-	0.00	0.00	0.03	-0.03	27
Isopropyl	-0.04	-0.15	0.04	-0.19	25, 63
CH ₂ CH ₂ CH ₃	-0.06	-0.13	0.01	-0.14	43, 63
N ⁺ (Me)=CHN(Me)-	1.11	1.11	1.05	0.06	70
NHCONHEt	0.04	-0.26	0.19	-0.45	84
NHCSNHEt	0.30	0.07	0.40	-0.33	84
OCHMe ₂	0.10	(-0.45)	0.34	(-0.79)	25
OCH ₂ CH ₂ CH ₃	0.10	-0.25	0.26	-0.51	25
CH ₂ CH(OH)Me	-0.12	-0.17	-0.06	-0.11	27, 96
C(OOH)Me ₂	0.06	-0.14	0.17	-0.31	97
SCHMe ₂	0.23	0.07	0.30	-0.23	27
CH ₂ NMe ₂	0.00	0.01	0.03	-0.02	27
GeMe ₃	0.00	0.00	0.03	-0.03	27
N ⁺ (Me) ₃	0.88	0.82	0.86	-0.04	25
CH ₂ NH ⁺ (Me) ₂	0.40	0.43	0.39	0.04	27
Si(Me) ₂ OMe	0.04	-0.02	0.09	-0.11	27
OSiMe ₃	0.13	-0.27	0.31	-0.58	27

continuación Tabla 5

SUSTITUYENTE	σ_m	σ_p	F^b	R^t	REFERENCIA
SiMe(OMe) ₂	0.04	0.10	0.05	0.05	27
Si(OMe) ₃	0.09	0.13	0.10	0.03	27
P ⁺ Me ₃	0.74	0.73	0.71	0.02	98, 99
SiMe ₃	-0.04	-0.07	0.01	-0.08	25
SnMe ₃	0.00	0.00	0.03	-0.03	25, 27
1-(1,2-(BH) ₁₀ -C ₂ Me)	0.50	0.65	0.43	0.22	100
CH ₂ -1-(1,7-(BH) ₁₀ C ₂ H)	0.00	0.01	0.03	-0.02	101
CH ₂ -1-(1,2-(BH) ₁₀ C ₂ H)	0.12	0.12	0.14	-0.02	101
1-(1,2-(BH) ₁₀ -C ₃ H ₃ HgCH ₃)	0.86	0.85	0.82	0.03	100
2-(hidroximetil)carboran-1-il	0.38	0.49	0.34	0.15	100
I(OCOCF ₃) ₂	1.28	1.34	1.18	0.16	29
Ciclo-C ₄ F ₇	0.48	0.53	0.45	0.08	24
COCF ₂ CF ₂ CF ₃	0.63	0.79	0.55	0.24	29
C(CF ₃) ₃	0.55	0.55	0.53	0.02	74
(CF ₂) ₃ CF ₃	0.47	0.52	0.44	0.08	73
SO ₂ C(CF ₃) ₃	0.96	1.13	0.84	0.29	74
SC(CF ₃) ₃	0.51	0.58	0.47	0.11	74
C(SCF ₃) ₃	0.51	0.53	0.49	0.04	27
SeC(CF ₃) ₃	0.49	0.54	0.46	0.08	74
C(CN) ₃	0.97	0.96	0.92	0.04	46
Ciclo-1-(OH)C ₄ F ₆	0.36	0.37	0.36	0.01	24
CH=C(CN) ₂	0.66	0.84	0.57	0.27	85
2-(5-bromofurilo)	0.15	0.00	0.23	-0.23	102, 103
	0.33	0.27	0.36	-0.09	104
3-cloro-1-pirrolin-2,5-diona	0.47	0.46	0.47	-0.01	104
3-piridazinilo	0.28	0.48	0.21	0.27	105
3,4-CH=CHCH=CH-	0.04	0.04	0.07	-0.03	25
C(Me)(CN) ₂	0.60	0.57	0.59	-0.02	27
4-pirimidinilo	0.30	0.63	0.18	0.45	106
2-pirimidinilo	0.23	0.53	0.13	0.40	106
5-pirimidinilo	0.28	0.39	0.25	0.14	106
2-furilo	0.06	0.02	0.10	-0.08	107
2-tienilo	0.09	0.05	0.13	-0.08	108

continuación Tabla 5

SUSTITUYENTE	σ_m	σ_p	F^b	R^t	REFERENCIA
3-tienilo	0.03	-0.02	0.08	-0.10	108
2-selenienilo	0.06	0.04	0.10	-0.06	109
2-telurienilo	0.06	0.03	0.10	-0.07	109
1-pirrilo	0.47	0.37	0.50	-0.13	85
1-pirrolin-2,5-diona	0.34	0.31	0.36	-0.05	104
CH=CHCOMe	0.21	-0.01	0.31	-0.32	93
I(OCOMe) ₂	0.85	0.88	0.80	0.08	29
N(COMe) ₂	0.35	0.33	0.36	-0.03	27
Ciclobutil	-0.05	-0.14	0.02	-0.16	63
COCHMe ₂	0.38	0.47	0.35	0.12	27, 110
(CH ₂) ₄	-0.48	-0.48	-0.40	-0.08	43
NHCOCH(Me) ₂	0.11	-0.10	0.21	-0.31	54
C(Me) ₃	-0.10	-0.20	-0.02	-0.18	25
CH(Me)Et	-0.08	-0.12	-0.02	-0.10	27, 43
CH ₂ CH(Me) ₂	-0.07	-0.12	-0.01	-0.11	43, 111
(CH ₂) ₃ CH ₃	-0.08	-0.16	-0.01	-0.15	43, 66
O(CH ₂) ₃ CH ₃	0.10	-0.32	0.29	-0.61	25
CH ₂ C(OH)Me ₂	-0.16	-0.17	-0.11	-0.06	27, 96
C(OMe) ₃	-0.03	-0.04	0.01	-0.05	27
AsEt ₂	0.22	0.00	0.32	-0.32	112
As(O)Et ₂	0.57	0.44	0.60	-0.16	112
As(S)Et ₂	0.52	0.44	0.54	-0.10	112
NH(CH ₂) ₃ CH ₃	-0.34	-0.51	-0.21	-0.30	43, 63
N(Et) ₂	-0.23	-0.72	0.01	-0.73	113, 114
PO(Et) ₂	0.37	0.47	0.33	0.14	115
N=NPO(OEt) ₂	(0.16)	0.74	(-0.05)	(0.79)	56
PO(OEt) ₂	0.55	0.60	0.52	0.08	116
P(Et) ₂	0.10	0.13	0.11	0.02	117
P(S)Et ₂	0.39	0.46	0.36	0.10	115
CH ₂ N(Me) ₃ ⁺	0.40	0.44	0.38	0.06	27
CH ₂ CH ₂ NH(Me) ₂ ⁺	0.24	0.14	0.29	-0.15	27
CH ₂ OSi(CH ₃) ₃	-0.04	-0.05	0.00	-0.05	27
CH ₂ Si(Me) ₃	-0.16	-0.21	-0.09	-0.12	25
PO(N(Me) ₂) ₂	0.30	0.40	0.27	0.13	118
P(N(Me) ₂) ₂	0.18	0.25	0.17	0.08	30
2-(metilcarbonil)carboran-1-ilo	0.40	0.63	0.31	0.32	100
2-[[carboniloxi]metil]carbora n-1-ilo	0.70	0.74	0.66	0.08	100
CH ₂ -1-(1,2-(BH) ₁₀ -C ₂ Me)	0.10	0.11	0.12	-0.01	101

continuación Tabla 5

SUSTITUYENTE	σ_m	σ_p	F^b	R^t	REFERENCIA
C(CN)=C(CN) ₂	0.77	0.98	0.65	0.33	27, 46
2-(5-cianofurilo)	0.25	0.10	0.32	-0.22	102, 103
2-(5-formilfuril)	0.22	-0.05	0.34	-0.39	102, 103
2-piridil	0.33	0.17	0.40	-0.23	85
3-piridil	0.23	0.25	0.24	0.01	119
4-piridil	0.27	0.44	0.21	0.23	119
2-(4,6-dimetil-s-triazinil)	0.25	0.39	0.21	0.18	120
1-ciclopentenil	-0.06	-0.05	-0.03	-0.02	121
CH=CHCOOEt	0.19	0.03	0.27	-0.24	93
Ciclopentil	-0.05	-0.14	0.02	-0.16	63
COC(Me) ₃	0.27	0.32	0.26	0.06	27, 110
NHCO ₂ (CH ₂) ₃ CH ₃	0.06	-0.05	0.13	-0.18	122
C(Et)Me ₂	-0.06	-0.18	0.03	-0.21	63
CH ₂ C(Me) ₃	-0.05	-0.17	0.03	-0.14	63
(CH ₂) ₄ CH ₃	-0.08	-0.15	-0.01	-0.14	66
O(CH ₂) ₄ CH ₃	0.10	(-0.34)	0.29	(-0.63)	25
CH ₂ PO(OEt) ₂	0.12	0.06	0.17	-0.11	63
CH ₂ CH ₂ N(Me) ₃ ⁺	0.16	0.13	0.19	-0.06	27, 123
CH ₂ CH ₂ Si(Me) ₃	-0.16	-0.17	-0.11	-0.06	27, 124
Si(Me) ₂ OSi(Me) ₃	0.00	-0.01	0.04	-0.05	125
C ₆ Cl ₅	0.25	0.24	0.27	-0.03	126
C ₆ F ₅	0.26	0.27	0.27	0.00	126
P(O)(C ₃ F ₇) ₂	0.95	1.10	0.84	0.26	127
OP(O)(C ₃ F ₇) ₂	0.66	0.56	0.67	-0.11	127
NHP(O)(C ₃ F ₇) ₂	0.28	0.18	0.33	-0.15	127
CH ₂ Co(CN) ₅ ³⁻	-0.53	-0.68	-0.39	-0.29	128
CH ₂ Mn(CO) ₅	-0.14	-0.44	0.02	-0.46	128
C ₆ H ₂ -2,4,6-(NO ₂) ₃	0.26	0.30	0.26	0.04	34
C ₆ H ₄ - <i>m</i> -Br	0.09	0.08	0.12	-0.04	129
C ₆ H ₄ - <i>p</i> -Br	0.15	0.12	0.18	-0.06	63
C ₆ H ₄ - <i>m</i> -Cl	0.15	0.10	0.19	-0.09	63
C ₆ H ₄ - <i>p</i> -Cl	0.15	0.12	0.18	-0.06	63
C ₆ H ₄ - <i>m</i> -F	0.15	0.10	0.19	-0.09	63
C ₆ H ₄ - <i>p</i> -F	0.12	0.06	0.17	-0.11	63
OC ₆ H ₄ - <i>p</i> -F	-0.08	-0.10	-0.03	-0.07	130
C ₆ H ₄ - <i>m</i> -I	0.13	0.06	0.18	-0.12	63
C ₆ H ₄ - <i>p</i> -I	0.14	0.10	0.18	-0.08	63
C ₆ H ₄ - <i>m</i> -NO ₂	0.21	0.20	0.23	-0.03	63
C ₆ H ₄ - <i>p</i> -NO ₂	0.25	0.26	0.26	0.00	63

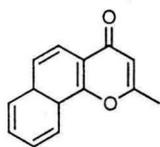
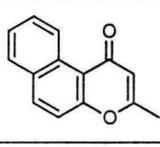
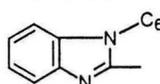
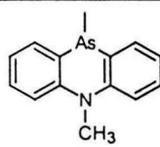
continuación Tabla 5

SUSTITUYENTE	σ_m	σ_p	F^b	R^t	REFERENCIA
SC ₆ H ₄ - <i>p</i> -NO ₂	0.32	0.24	0.36	-0.12	63
SOC ₆ H ₄ - <i>p</i> -NO ₂	0.58	0.60	0.55	0.05	63
2-benzotriazolilo	0.49	0.51	0.47	0.04	27
C ₆ H ₅	0.06	-0.01	0.12	-0.13	25
N(O)=NSO ₂ C ₆ H ₅	0.69	0.79	0.62	0.17	57
N=NC ₆ H ₅	0.32	0.39	0.30	0.09	81
OC ₆ H ₅	0.25	-0.03	0.37	-0.40	25, 43
SOC ₆ H ₅	0.50	0.44	0.51	-0.07	63
2-(5-acetilfurilo)	0.24	0.08	0.31	-0.23	102, 103
2-(6-metilpironilo)	0.38	0.43	0.36	0.07	131
SO ₂ C ₆ H ₅	0.62	0.68	0.58	0.10	63
OSO ₂ C ₆ H ₅	0.36	0.33	0.37	-0.04	54
SC ₆ H ₅	0.23	0.07	0.30	-0.23	63
NHC ₆ H ₅	-0.02	-0.56	0.22	-0.78	55, 63
HNSO ₂ C ₆ H ₅	0.16	0.01	0.24	-0.23	54
SO ₂ NHC ₆ H ₅	0.56	0.65	0.51	0.14	27
2-(5-etilfurilo)	0.09	-0.13	0.20	-0.33	102, 103
1-(2,5-dimetilpirrilo)	0.49	0.38	0.52	-0.14	85
1-ciclohexenilo	-0.10	-0.08	-0.07	-0.01	121
Ciclohexilo	-0.05	-0.15	0.03	-0.18	63
N(C ₃ H ₇) ₂	-0.26	-0.93	0.06	-0.99	113
(CH ₂) ₄ NMe ₂	-0.08	-0.16	-0.01	-0.15	27
PO(isopropilo) ₂	0.37	0.41	0.36	0.05	115
P(isopropilo) ₂	0.02	0.06	0.04	0.02	89
P(O)(OPr) ₂	0.38	0.50	0.33	0.17	88
Ge(Et) ₃	0.00	0.00	0.03	-0.03	25, 27
(CH ₂) ₃ N(Me) ₃ ⁺	0.06	-0.01	0.12	-0.13	27
Si(OEt) ₃	0.02	0.08	0.03	0.05	27
P(Et) ₃ ⁺	0.99	0.98	0.94	0.04	118
Sn(Et) ₃	0.00	0.00	0.03	-0.03	25, 27
P(=NSO ₂ CF ₃)(C ₃ F ₇) ₂	1.24	1.37	1.11	0.26	33
Si(NMe ₂) ₃	-0.04	-0.04	0.00	-0.04	27
2-benzoxazolilo	0.30	0.33	0.30	0.04	132
2-benzotiazolilo	0.27	0.29	0.27	0.02	132
COC ₆ H ₅	0.34	0.43	0.31	0.12	133
OCOC ₆ H ₅	0.21	0.13	0.26	-0.13	54
COOC ₆ H ₅	0.37	0.44	0.34	0.10	86
N=CHC ₆ H ₅	-0.08	-0.55	0.14	-0.69	54
CH=NC ₆ H ₅	0.35	0.42	0.33	0.09	134, 135
NHCOC ₆ H ₅	0.02	-0.19	0.13	-0.32	54

continuación Tabla 5

SUSTITUYENTE	σ_m	σ_p	F^b	R^t	REFERENCIA
CONHC ₆ H ₅	0.23	0.41	0.17	0.24	27, 81
C ₆ H ₅ - <i>p</i> -Me	0.06	-0.03	0.12	-0.15	63
CH ₂ C ₆ H ₅	-0.08	-0.09	-0.04	-0.05	34
N=NC ₆ H ₃ -5-Me-2-OH	0.27	0.31	0.26	0.05	54
C ₆ H ₄ - <i>p</i> -OMe	0.05	-0.08	0.13	-0.21	63
CH(OH)C ₆ H ₅	0.00	-0.03	0.05	-0.08	27, 81
CH ₂ OC ₆ H ₅	0.06	0.07	0.08	-0.01	86, 136
CH ₂ SO ₂ C ₆ H ₅	0.15	0.16	0.17	-0.01	86, 136
C(Et) ₃	-0.07	-0.20	0.02	-0.22	63
(CH ₂) ₆ CH ₃	-0.07	-0.16	0.00	-0.16	63
SiMe(OSi(Me) ₃) ₂	-0.02	-0.01	0.01	-0.02	125
CF ₂ CF ₂ C ₆ H ₄ - <i>p</i> -F	0.34	0.39	0.32	0.07	24
C≡CC ₆ H ₅	0.14	0.16	0.15	0.01	34
CH=NCOC ₆ H ₅	0.39	0.51	0.34	0.17	27
CH=CHC ₆ H ₅	0.03	-0.07	0.10	-0.17	137
CH ₂ Fe(CO) ₂ (π -C ₅ H ₅)	-0.26	-0.49	-0.11	-0.38	128
CH=NNHCOC ₆ H ₅	0.39	0.51	0.34	0.17	85
N=CHC ₆ H ₄ - <i>p</i> -OMe	-0.07	-0.54	0.15	-0.69	54
NHCOC ₆ H ₄ - <i>p</i> -OMe	0.09	-0.06	0.17	-0.23	54
SCH=NSO ₂ C ₆ H ₄ - <i>p</i> -Me	0.65	0.70	0.61	0.09	27
C ₆ H ₄ - <i>p</i> -Et	0.07	-0.02	0.13	-0.15	63
CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	-0.07	-0.12	-0.01	-0.11	27
N=C(Me)NHC ₆ H ₅	0.29	0.08	0.38	-0.30	138
Si(C ₆ H ₅)(Me) ₂	0.04	0.07	0.06	0.01	27
S(Me)=NSO ₂ C ₆ H ₄ - <i>p</i> -Me	0.65	0.70	0.61	0.09	139
2,4,6-trimetilpiridinium	0.62	0.58	0.61	-0.03	140
PO(CMe ₃) ₂	0.31	0.41	0.28	0.13	115
PO(C ₄ H ₉) ₂	0.35	0.49	0.30	0.19	88
PO(OC ₄ H ₉) ₂	0.41	0.57	0.35	0.22	63
P(CMe ₃) ₂	0.01	0.15	-0.01	0.16	89
C ₆ H ₅ Cr(CO) ₃	0.29	0.14	0.36	-0.22	141
2-benzo-4-tiopironilo	0.34	0.35	0.34	0.01	131
2-(benzotiopirinilo)	0.48	0.45	0.48	-0.03	131
2-(benzo-1,4-pironilo)	0.41	0.40	0.41	-0.01	131
CH=CHCOC ₆ H ₄ - <i>p</i> -NO ₂	0.15	0.05	0.21	-0.16	93
CH ₂ Mo(CO) ₃ (C ₆ H ₅)	-0.21	-0.45	-0.07	-0.38	128
CH=CHCOC ₆ H ₅	0.18	0.05	0.25	-0.20	93

continuación Tabla 5

SUSTITUYENTE	σ_m	σ_p	F^b	R^t	REFERENCIA
C ₆ H ₄ - <i>p</i> -CHMe ₂	0.08	0.01	0.13	-0.12	63
Si(OSiMe ₃) ₃	-0.09	-0.01	-0.08	0.07	125
Ferrocenilo	-0.15	-0.18	-0.09	-0.09	142
Ferricenium ⁺	0.29	0.29	0.30	-0.01	143
ferrocenonium ⁺	0.05	0.29	-0.01	0.30	144
C ₆ H ₄ - <i>p</i> -CMe ₃	0.07	0.01	0.12	-0.11	63
1-adamantilo	-0.12	-0.13	-0.07	-0.06	145
1-dibenzarsenilo	0.19	0.13	0.23	-0.10	146
1-dibenzoarsoxilo	0.17	0.09	0.22	-0.13	146
1-dibenzoarsazinilo	0.14	0.09	0.18	-0.09	147
As(C ₆ H ₅) ₂	0.03	0.09	0.04	0.05	148
AsO(C ₆ H ₅) ₂	0.54	0.64	0.49	0.15	42
P(C ₆ H ₅) ₂ (BCl ₃)	0.67	0.72	0.62	0.10	30
N(C ₆ H ₅) ₂	0.00	-0.22	0.12	-0.34	149, 150
PO(C ₆ H ₅) ₂	0.38	0.53	0.32	0.21	151
P(C ₆ H ₅) ₂	0.11	0.19	0.10	0.09	151
PS(C ₆ H ₅) ₂	0.29	0.47	0.23	0.24	151
P(N(C ₃ H ₇) ₂)C ₆ H ₄ -3-F	0.20	0.24	0.20	0.04	98, 99
	0.37	0.38	0.37	0.01	105
	0.38	0.38	0.38	0.00	105
	0.17	0.21	0.17	0.04	132
CH(C ₆ H ₅) ₂	-0.03	-0.05	0.01	-0.06	27, 96
	0.12	0.07	0.16	-0.09	147
PO(C ₆ H ₅)C ₆ H ₄ - <i>p</i> -Me	0.13	0.30	0.09	0.21	152
CH ₂ PO(C ₆ H ₅) ₂	0.14	0.01	0.21	-0.20	63
PS(C ₆ H ₅)C ₆ H ₄ - <i>p</i> -Me	0.09	0.30	0.03	0.27	152
P ⁺ (Me)(C ₆ H ₅) ₂	1.13	1.18	1.04	0.14	152
Si(Me)(C ₆ H ₅) ₂	0.10	0.13	0.11	0.02	27
COOCH(C ₆ H ₅) ₂	0.36	0.56	0.28	0.28	81

continuación Tabla 5

SUSTITUYENTE	σ_m	σ_p	F^b	R^t	REFERENCIA
PO(C ₆ H ₄ - <i>p</i> -Me) ₂	0.17	0.30	0.14	0.16	152
PS(C ₆ H ₄ - <i>p</i> -Me) ₂	0.20	0.23	0.20	0.03	152
P ⁺ (Me)(C ₆ H ₅)(C ₆ H ₄ - <i>p</i> -Me)	1.09	1.11	1.02	0.09	152
P ⁺ (Me)(C ₆ H ₄ - <i>p</i> -Me) ₂	1.13	1.18	1.04	1.14	152
Ge(C ₆ H ₅) ₃	0.05	0.08	0.07	0.01	153
2-metil-4,6-difenilpiridinium	0.65	0.70	0.61	0.09	105
N=P(C ₆ H ₅) ₃	-0.33	-0.77	-0.10	-0.67	154
Si(C ₆ H ₅) ₃	-0.03	0.10	-0.04	0.14	124
Sn(C ₆ H ₅) ₃	(0.53)	(0.27)	(0.62)	(-0.35)	30
C(C ₆ H ₅) ₃	-0.01	0.02	0.01	0.01	155
2,4,6-trifenilpiridinium	0.34	0.33	0.35	-0.02	140

^a Los valores dentro de paréntesis son sospechosos de ser inexactos. ^b Valores calculados de la ecuación 8. ^c Valores calculados de la ecuación 2. ^d