

Investigación

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 14 de marzo del 2001; aceptado el 30 de julio del 2001

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 de 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 whith 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.

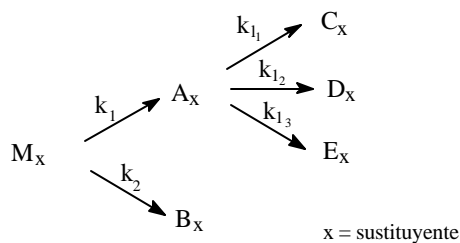
Introducción

La protección del grupo carbonilo en aldehídos y cetonas se realiza comúnmente mediante la formación de los correspondientes (a)cetales y ditio(a)cetales, siendo recomendable el empleo de los últimos debido a su alta estabilidad 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; 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]. Igualmente 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 Hammet [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 catiónicos en una sola etapa (A_x , B_x , ..., 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].

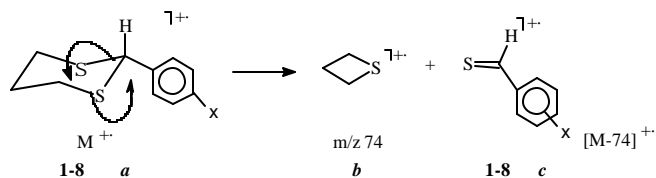


Esquema 1

$$\log \frac{Z_x}{Z_H} = r\sigma \quad (1)$$

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

y r es la sensibilidad de la reacción.



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 ditanos, sustituidos con un anillo aromático en la posición dos.

Resultados y discusión

Continuando con esta 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 catiónico (**c**) de un tiocarbonilo, este pico es uno de los más importantes para comprobar el esqueleto base de los ditanos, 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. 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 el factor de correlación de 0.958. En consecuencia, el resulta-

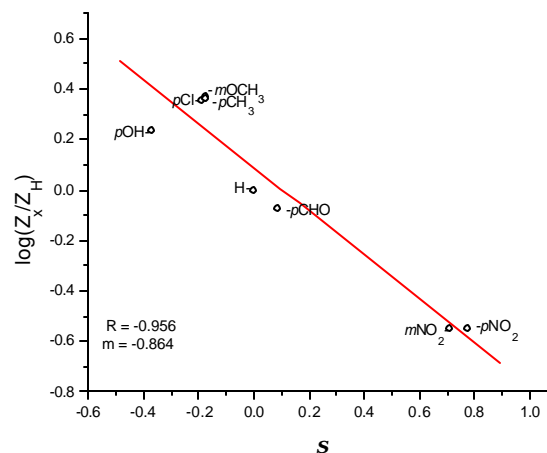


Fig. 1

do 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 adecuado mencionar que los datos físicos y espectroscópicos de

Tabla 1

Compuesto	X	σ	<i>a</i> (%)	<i>c</i> (%)	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, $\sigma^c = \sigma - \sigma_I$.

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. Récece, 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.; Ángeles, 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. Nac. 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.; Perez, F. J. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2000**, *14*, 444-449. Miranda, R.; Delgado, F.; Velasco, L.; Perez, 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.