

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



ESTUDIO DE REACTIVOS DE DESPLAZAMIENTO SOBRE DIMEDONAS SUBSTITUIDAS

TESIS PROFESIONAL
QUE PARA OBTENER EL
TITULO DE QUIMICO
P R E S E N T A
JAIME DE JESUS ESCOBOSA LAVEAGA



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

M.I. 139





FACULTAD DE QUIMICA
DEPTO. DE PASANTES Y
EXAMENES PROFESIONALES.

FORMA C

Universidad Nacional
Autónoma de
México

(AUTORIZACION PARA ESCRIBIR DEFINITIVAMENTE EL TEMA REVISADO)

C. Director Gral. de Servicios Escolares
Universidad Nacional Autónoma de México,
P r e s e n t e .

Me permito comunicar a usted, que el tema de T E S I S .

Titulado: "ESTUDIO DE REACTIVOS DE DESPLAZAMIENTO SOBRE RIMEDONAS
SUBSTITUIDAS".

que presenta: EL SR. JAIME DE JESUS ESCOBOSA LAVEAGA

Pasante de la Carrera de: QUIMICO

Fué aceptado por el Jurado nombrado para dicho examen, el cual quedó inte -
grado en la siguiente forma:

Presidente Prof.: ALFONSO ROMO DE VIVAR

V o c a l " : ELVIRA SANTOS DE FLORES

Secretario " : EDUARDO DIAZ TORRES

1er. Suplente " : VICTOR M. CORONADO BRAVO

2o. Suplente " : ROCIO POZAS HONCABITAS

A t e n t a m e n t e
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU "
Cd. Universitaria D.F., a 9 de FEBRERO de 1977

EL JEFE DEL DEPTO. DE PASANTES
Y EXAMENES PROFESIONALES.


QUIM. JULIO TERAN Z.

Esta tesis fue realizada en el departamento de resonancia magnética nuclear del Instituto de Química de la U.N.A.M. bajo la dirección del Dr. Eduardo Díaz Torres.

Al Dr. Eduardo Díaz Torres
quien logró con su valiosa
dirección y asesoramiento-
la integración de esta te-
sis.

Agradezco al Ing. Químico-
M. C. Raymundo Saucedo, su
valiosa colaboración.

Con todo cariño a mis padres:

Lic. Adrián Escobosa Laveaga

Y

Aurelia L. de Escobosa.

A mis hermanos:

Dr. Adrián Escobosa L.

Dr. Braulio Escobosa L.

Ing. Bernardo Escobosa.

Prof. Ma. del Carmen Delfina Escobosa

y Aurelia E. de Osorno.

A mis tios:

Ing. Braulio Laveaga L.

Bernardo Escobosa

Armida B. de Escobosa

Tómas Galindo y Ma. Concepción L.
de Galindo.

Ma. Antonieta Escobosa

con todo cariño.

A mis maestras de primaria,
las señoritas:

Carmen, Aurora y Margarita Castellanos,
con mi mas profundo agradecimiento y cariño.

A la Señora Pia V. de Campaña
con cariño y gratitud.

- I .- INTRODUCCION
- II .- ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO
- III .- DIMEDONAS SUBSTITUIDAS
- IV .- PARTE EXPERIMENTAL
- V .- CONCLUSIONES
- VI .- BIBLIOGRAFIA

I N T R O D U C C I O N .

La resonancia magnética nuclear, es una de las técnicas espectroscópicas más útiles en química orgánica. Esta técnica se basa en que los diversos protones de las moléculas orgánicas soportan diferentes medios magnéticos dentro de las mismas moléculas, lo que da lugar a señales o bandas en el espectro RMN. La posición de cada una de estas bandas es proporcionada por el llamado desplazamiento químico que nos indica la posición de una banda con respecto a otra banda tomada como referencia¹.

En la práctica, un espectro de resonancia magnética nuclear consiste en la representación gráfica de la intensidad de absorción en función ya sea de un campo magnético que se va variando, o bien en función de un campo de radio frecuencia variable. Ahora bien, la aplicación de la resonancia magnética en ocasiones se limita debido a que frecuentemente se presenta una superposición de señales de protones no equivalentes en regiones como la de metilenos o metilos², impidiendo con esto la interpretación total del espectro.

Con el fin de resolver este tipo de problemas, se han ideado varios métodos experimentales con objeto de disminuir la equivalencia de los diferentes núcleos de un mismo isótopo por medio de la alteración de su medio magnético, ya sea utilizando disolventes aromáticos tales como el benceno o piridina² o bien utilizando complejos metálicos paramagnéticos, cuyo efecto es el de disminuir la coincidencia en el desplazamiento químico de los núcleos y consecuentemente mejorar las condiciones interpretativas de

los espectros. En el primer caso el mecanismo del desplazamiento --
consiste en originar campos magnéticos secundarios que varían la --
magnitud del campo soportado por los núcleos. Por otro lado, los --
iones paramagnéticos inducen campos mucho más fuertes que los que -
proporcionan los disolventes aromáticos, de tal forma que con su --
uso, se logran asombrosas simplificaciones interpretativas de los -
espectros.² Estas simplificaciones son debidas a que algunas subs --
tancias orgánicas tienen grupos funcionales apropiados que contie -
nen oxígeno o nitrógeno³ y que al actuar como bases de Lewis son --
usados por los metales para formar un determinado complejo.

Cuando se usan metales de transición formando complejos de
acetil-acetonatos, se ha notado que los desplazamientos químicos --
inducidos son muy pequeños,⁴ debido principalmente a que alteran los
tiempos de relajamiento de los núcleos dando como consecuencia un -
gran ensanchamiento de las señales con la consecuente pérdida de --
multiplicidad, con lo cual se pierde mucha información valiosa.

Ahora bien, cuando se usan lantánidos en lugar de metales-
de transición, se logran desplazamientos químicos aceptables obte -
niéndose espectros de mucho mejor calidad.⁵ Generalmente se usan com -
plejos de lantánidos tales como el Europio, Praseodimio o Yterbio³.

A los complejos que tienen el carácter de inducir altera -
ciones en los desplazamientos químicos se les conoce como reactivos
de desplazamiento como son los tris-betadicetonatos de lantánidos.
De estos, los acetil-acetonatos de lantánidos tienen la desventaja-
de ser muy higroscópicos, disminuyendo con ésto la habilidad para -
formar complejo con el substrato orgánico.⁶

Uno de los complejos primeramente utilizado fué el Dipivaloilmetononato de lantánidos (en lugar de los metilos del acetilacetionato tienen terbutilos), los que presentan mejores cualidades que las que proporcionan los acetilacetatos.

Un ejemplo clásico de este tipo de reactivo es el $\text{Ln}(\text{thd})_3$ 2,2,6,6, tetrametil, Heptadionato de Lantánido. Los reactivos más usados son cuando Ln es Europio o praseodimio.⁴

Con la reciente aparición de los reactivos fluorados se logró incrementar el efecto desplazante, así como mejorar la solubilidad del complejo metálico permitiendo con esto lograr mayores concentraciones de estos reactivos con lo cual proporciona mejor información que la obtenida con reactivos del grupo $(\text{thd})_3$

Como ejemplos de estos reactivos podemos citar los siguientes:

(fod) = (1,1,1,2,2,3,3-heptafluor -7,7-dimetil-4,6-octanodionato) -

(fhd) = (1,1,1, trifluor 5,5 dimetilhexan 2,4 diona)

Este tipo de reactivos fluorados causa mayor efecto desplazante debido principalmente a que los átomos de fluor inducen una mayor acidez al ion metálico, con lo cual lo hace más reactivo a los substratos orgánicos⁵. Esta acidez se traduce en una mayor facilidad para la formación de unión de pseudocontacto y por lo tanto el efecto observado en los desplazamientos será más marcado⁶.

Los mayores desplazamientos inducidos los producen el Terbio y el Talio, pero desgraciadamente, ambos producen gran ensanchamiento de las señales, lo cual es indeseable². De aquí que los metales seleccionados deberán tener un efecto compensado, es decir, gran desplazamiento y poco ensanchamiento.

El Europio III produce desplazamientos adecuados a campos bajos paramagnéticos²; lo cual lo hace el metal más utilizado en la actualidad.

El Praseodimio III sigue en utilidad al Europio, pero a diferencia de éste, los desplazamientos son mayores, (mayor pseudocontacto) solamente que a campo más alto o sea un desplazamiento diamagnético².

Algunos ejemplos de estos desplazamientos químicos inducidos - los podemos ver en las figuras 2 y 3, comparándolos con la figura No. 1 la cual no tiene reactivo⁴ 1⁰

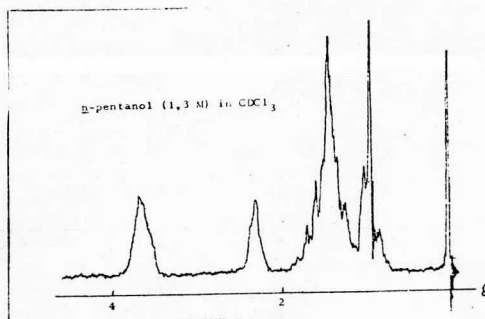


Figura No. 1.

Pentanol sin reactivo de desplazamiento.

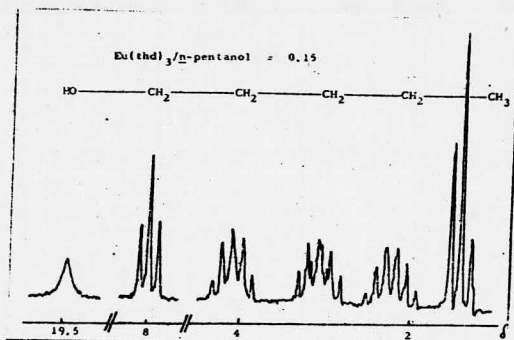


Figura No.2
Pentanol con Eu(thd)₃

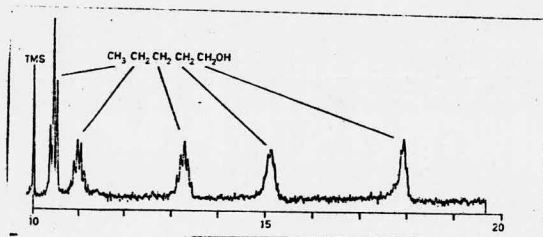


Figura No 3
Pentanol con Pr(thd)₃

REQUERIMIENTOS GENERALES PARA LOS REACTIVOS DE DESPLAZAMIENTO:¹

- 1.- Optima potencia de desplazamiento, combinado con mínima señal-de ensanchamiento.
- 2.- Habilidad para interaccionar con gran número de substrato que observan propiedades acidas o básicas.
- 3.- Solubilidad suficiente.
- 4.- Ausencia de absorción de interferencias en el rango donde se encuentra el substrato.

Los reactivos de desplazamiento, se comportan como ácidos -- de Lewis y son efectivos solamente con substratos que actúen como base de Lewis. La alta reactividad, no es compatible con la estabilidad química requerida, aún cuando debido a que al mismo tiempo una alta reactividad excluye el uso de disolventes polares ya que sus grupos funcionales competirían con los del substrato en la formación del complejo.

- 5.- Deberán dominar las interacciones de pseudocontacto sobre los de contacto.
- 6.- Los campos secundarios deberán tener simetría axial.
- 7.- El aducto substrato-reactivo debe ser conformacionalmente uniforme.
- 8.- El desplazamiento depende tanto de la concentración de reactivo así como de la temperatura.

ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO

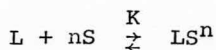
En la formación de complejos de lantánidos, el ión metálico puede aumentar el número de coordinación por unirse a un substrato que actúa como ligando? La ecuación 1 nos proporciona las características estequiométricas del proceso en cuestión.

$n = 1, 2 \text{ ó } 3$ Número de moles de substrato por mol de reactivo.

$L = (RDL)$ Reactivo de desplazamiento de lantánido.

$S =$ Substrato.

$K =$ Constante de asociación.



Ecuación No. 1

Con el fin de utilizar la ecuación de pseudocontacto (2) es necesario demostrar la existencia de una sola especie de complejo, por que los parámetros geométricos y de distancias pueden diferir de un determinado complejo a otro. En muchas ocasiones el impedimento estérico limita el número de coordinación a 7, aunque en algunas ocasiones se incrementa hasta 8 el número de coordinación.

ECUACION DE PSEUDOCONTACTO¹²

$$\Delta\delta_i = \delta_i\{Ln \neq 0\} - \delta_i\{Ln = 0\} = K(3\cos^2\theta_i - 1) (1/R_i^3)$$

Ecuación No. 2

Donde $\Delta\delta_i$ es el incremento del desplazamiento de partes por millón del protón i , δ_i es el desplazamiento químico del protón i (en ppm con respecto a la referencia interna TMS) K representa un conjunto de constantes.

θ_i es el ángulo que describe la posición relativa del protón i con respecto al eje de simetría del complejo del lantánido y R_i es la distancia entre el protón y el lantánido.

Se han descrito métodos precisos para la determinación de "n". Armitage¹³ uso la ecuación 3 de tal forma que el trazo de $-\log(S)$ vs $\log(LS)/(L)$, se puede determinar "n" de la pendiente y de la ordenada al origen se puede estimar el $\log. K$. Experimentalmente se ha observado que cuando K tiene valores muy grandes la ecuación 3 proporciona valores inciertos.

$$\text{Log}(S) = 1/n(\text{Log} \frac{(LS)}{(L)} - \text{Log } K)$$

Ecuación No. 3

(S) = Concentración del sustrato

(L) = Concentración del lantánido

(LS) = Concentración del complejo

El parámetro (LS) es calculado de la relación $\delta = \left\{ \frac{(LS)}{(S)} \right\} \Delta$

δ = Desplazamiento observado para una concentración dada.

Δ = Desplazamiento límite para una estequiometría 1:1.

Con el objeto de entender mejor el porque algunos núcleos sufren desplazamientos inducidos más pronunciados que en los correspondientes núcleos en otros ligandos, es necesario establecer las constantes de asociación que involucran al reactivo de desplazamiento y a un ligando en particular; así por ejemplo, en un complejo 1:1 ($n=1$) la ecuación 1 puede ser escrita de la siguiente manera:

$$K = \frac{(LS)}{(L)(S)}$$

Ecuación No. 4

$(S_o) \gg (L_o)$ las magnitudes relativas de los desplazamientos inducidos son independientes de la concentración del sustrato. Pero en los casos en que $(L_o) \leq (S_o)$, los desplazamientos inducidos de los protones en una molécula dada variarán con la concentración del sustrato.

Ahora bien, si sustituimos (LS) en la ecuación 4, nos dará una ecuación mas elaborada para establecer la constante de equilibrio (5).

$$K = \frac{\frac{\delta}{\Delta}}{\left((S_o) \cdot \frac{\{L_o\}}{\{S_o\}} - \frac{\delta}{\Delta} \right) \left(1 - \frac{\delta}{\Delta} \right)}$$

Ecuación No. 5

δ = Desplazamiento químico inducido.

Δ = Desplazamiento químico inducido para concentraciones

1:1

Resumiendo lo antes expresado, debemos dejar claro, que de todas las consideraciones descritas en la literatura acerca de las constantes de asociación, solo cuando estas tienen valores menores de 100 es posible hacer evaluaciones exactas², de lo contrario, para constantes de asociación con valores muy grandes (mayores de 100), las consideraciones proporcionan valores inciertos.¹⁵

DIMEDONAS SUBSTITUIDAS

En esta tesis se trabajó con dimedonas substituidas, obtenidas por condensación de aminas con dimedonas.

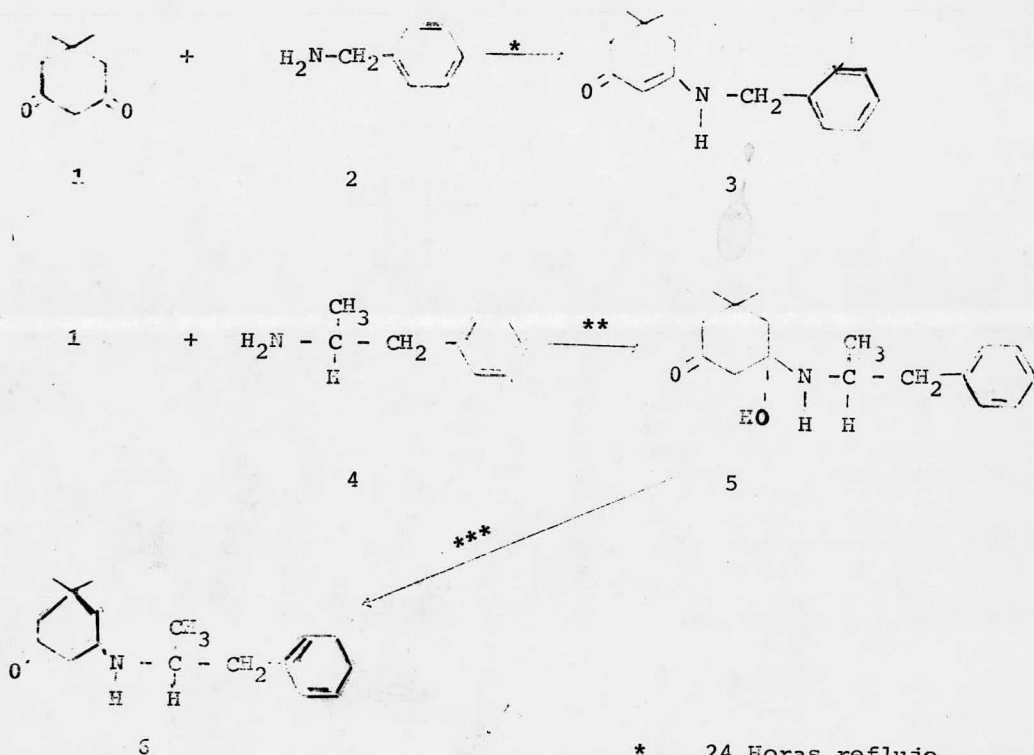
La reacción entre dimedonas y aminas para producir compuestos de condensación se conoce desde principios de siglo¹⁶. Sin embargo en aquellos días no se llegó a conocer la estructura de estos compuestos. Los estudios prosiguieron y años más tarde Halper y James¹⁷ prepararon gran número de estos compuestos pero en lugar de aminas utilizaron esteres y aminoácido con dimedona estos productos fueron sometidos a las técnicas espectroscópicas más avanzadas en aquellos años, ultravioleta e infrarojo, dando buenas características las cuales ayudaron a elucidar la estructura de estos compuestos. Con la llegada de la resonancia magnética nuclear se pudo establecer finalmente la estructura correcta.

Estos compuestos han sido de gran utilidad en la síntesis orgánica, como un ejemplo podemos mencionar la utilidad de estos compuestos en la protección del grupo amino en la síntesis de péptidos¹⁸. Esto se debe a que la dimedona (5,5 dimetil, 1,3 ciclohexadiona) resulta un reactivo muy útil porque forma compuestos de gran estabilidad y fácil recuperación.

Los productos de condensación de la dimedona con aminas se han obtenido facilmente disolviendo cantidades equimolares de amina-dimedona en disolventes tales como benceno, cloroformo, etanol o metanol y en un medio neutro o ligeramente ácido, lo cual se llega con la adición de .03 a .04 moles de ácido paratoluensulfónico y por último calentando a reflujo durante 24 horas¹⁹.

Otro método consiste en dejar la mezcla de reacción reposando durante 24 horas a temperatura ambiente. En esta segunda técnica se notó la formación de un intermediario el cual se tuvo que deshidratar para llegar al producto deseado.

En las siguientes reacciones quedan de manifiesto los diferentes productos formados.



* 24 Horas reflujo.

** 24 Horas Temperatura ambiente.

*** Δ - H₂O

Una vez que se sintetizaron estos productos fueron sometidos a estudios espectroscópicos como resonancia e infrarrojo y ultravioleta con el fin de determinar su estructura correcta²⁰.

En el infrarrojo aparecieron dos bandas características a $3,500\text{ cm}^{-1}$ debida a la vibración longitudinal de la unión N-H, y a $1,580\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a la vibración longitudinal de la unión $\text{C}=\text{O}$ α, β no saturado y substituido en β con un grupo amino^{21, 22}

En el espectro de ultravioleta de estos compuestos se presenta solamente un máximo de absorción en 279-281 nm, con coeficiente de extinción molar cuyos logaritmos varían de 4.4 a 4.44. Al ir aumentando la polaridad del disolvente empleado en la determinación, la posición e intensidad del máximo de absorción sufre un desplazamiento a mayor longitud de onda (desplazamiento batocrómico) y un aumento en su intensidad (efecto hiperocrómico), aunque de una manera general la forma de la curva no sufre modificación²⁰.

Los espectros de resonancia magnética nuclear de los derivados de la dimedona con aminas, presentan las siguientes señales características: dos singuletes entre 0.78 y 1.07 PPM, para el gemdimetilo del anillo de la dimedona (aunque en algunas ocasiones se superponen formando un singulete); dos singuletes entre 1.95 y 2.25 correspondientes a los metilenos vecinos al gemdimetilo del mismo anillo. El protón vinílico del cromóforo aparece en la región comprendida entre 4.88-5.1 PPM.

El resto del espectro es función de cada amina en particular²⁰.

Ahora bien, a estos compuestos se les adicionó en la forma usual reactivos de desplazamiento $(Eu(fod)_3, Pr(fod)_3$ o $Yb(fod)_3$. Los espectros de RMN fueron corridos otra vez después de cada adición.

Los mayores desplazamientos de los protones de los dimedonil derivados de aminas fueron causados por el reactivo de Yterbio. A diferencia del reactivo de Europio en que los desplazamientos fueron adecuados y conservaban su multiplicidad, cuando se utilizó Yterbio se perdió mucha multiplicidad, ésto hizo que en algunas ocasiones se dificultara la asignación de señales en el espectro de resonancia magnética.

Tanto los reactivos Eu como Yb. causan desplazamientos a campos bajos, en cambio el reactivo de Pr. desplaza a los protones hacia campos altos.

Los desplazamientos causados por estos reactivos, fueron ocasionados en los protones vecinos a la cetona $\alpha \beta$ insaturada (protón vinílico y metileno 3).

Ahora bien, dependiendo de cada amina y cada reactivo utilizado, los desplazamientos fueron menores a medida que los protones estaban más alejados de la cetona $\alpha \beta$ insaturada.

En la tabla siguiente, podemos ver a diferencia de desplazamientos alcanzados en cada serie de espectro con los tres reactivos de desplazamiento y cuatro protones comunes de los dimedonil derivados de amina.

DESPLAZAMIENTOS INDUCIDOS.

| | (1) | (1) | (2) | (3) | (4) | Protones * |
|-----------------------|------|------|------|------|------|------------|
| $Eu(fod)_3 \Delta Eu$ | 1.37 | 1.41 | 2.04 | 5.87 | 5.83 | |

continúa.

| | (1) | (1) | (2) | (3) | (4) |
|---------------------------|-------|-------|-------|------|-------|
| Pr(fod) ₃ ΔPr. | -2.53 | -2.65 | -3.34 | -9.9 | -9.15 |
| Yb(fod) ₃ ΔYb | 5.54 | 5.71 | 6.8 | * * | * * |

* Nota: La nomenclatura seguida en esta parte es la misma que la que se encuentra en la parte experimental.

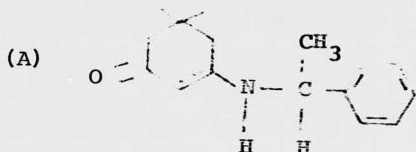
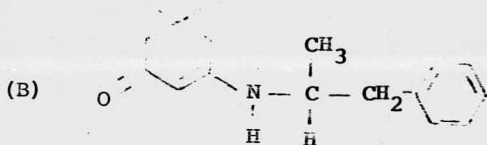
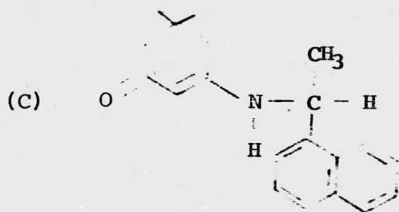
** Los protones (3) y (4) no se encuentran reportados en esta tabla, debido a que no tenemos con exactitud el desplazamiento alcanzado ya que sus señales son lanzadas a campos muy bajos. Para mayor información ver tablas. (1b, 2b y 3b).

PARTE EXPERIMENTAL

Se llevó a cabo un estudio de tres compuestos obtenidos por la condensación de la dimedona: α feniletilamina, α benziletilamina, - α (1 naftil)-etilamina * con tres reactivos de desplazamiento: $\text{Eu}(\text{fod})_3$, $\text{Pr}(\text{fod})_3$ e $\text{Yb}(\text{fod})_3$.

Los espectros obtenidos en este estudio fueron corridos en el espectrómetro RMN Varian A 60 A, utilizando tetrametil silano como referencia interna y cloroformo deuterado con referencia interna como disolvente.

Los compuestos de la dimedona que se escogieron para este trabajo son los siguientes:

Dimedonil α feniletilamina.Dimedonil α benziletilamina.Dimedonil α (1 naftil) etilamina.

NOTA: * Estos tres compuestos fueron amablemente proporcionados por la Dra. Elvira Santos de Flores.

(A) Dimedonil α feniletilamina.

A este compuesto se le adicionó $\text{Eu}(\text{fod})_3$, $\text{Pr}(\text{fod})_3$ e $\text{Yb}(\text{fod})_3$ gradualmente, obteniéndose los espectros respectivos.

Las tablas 1,1a y 1b incluyen los desplazamientos de los protones de la dimedona (A) con los reactivos antes mencionados.

Los trazos obtenidos de los datos proporcionados por las tablas anteriores los podemos ver en las graficas 1,1a y 1b.

Los mayores desplazamientos fueron obtenidos con el reactivo de Y terbio aunque se perdió multiplicidad y hubo ensanchamiento de señales.

(B) Dimedonil α benziletilamina.

A este dimedonil al igual que al anterior se le adicionó separadamente los tres reactivos de desplazamiento. En las tablas 2,2a y 2b se encuentran los desplazamientos químicos inducidos por los tres reactivos, a los protones de la dimedona (B).

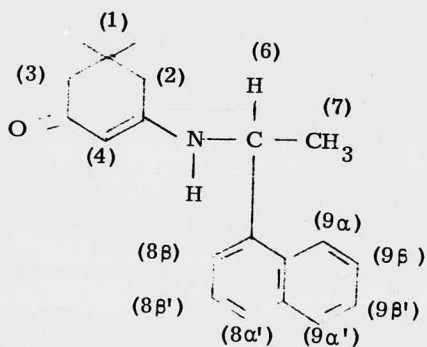
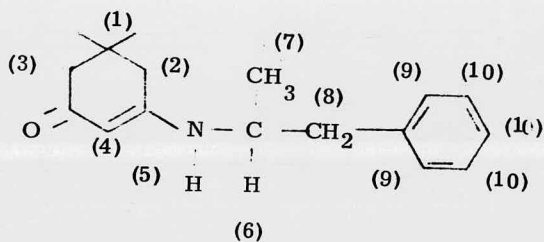
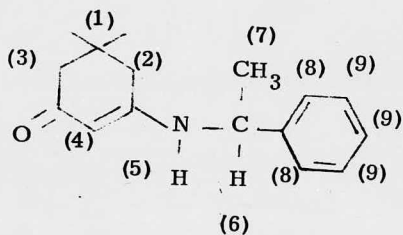
Los trazos obtenidos de los datos de las tablas antes mencionadas los podemos ver en las graficas 2,2a y 2b.

Una consecuencia de la pérdida de multiplicidad y gran ensanchamiento ocasionado por el reactivo de Y terbio lo podemos ver en los espectros obtenidos para el dimedonil (B). La señal del protón vinílico se ensancha tanto que se hace imperceptible.

(C) Dimedonil α (1-naftil) -etilamina.

A este compuesto como a los anteriores, se le adicionó los reactivos de desplazamiento ya mencionados. Las tablas 3,3a y 3b incluyen los desplazamientos químicos inducidos de los protones de la dimedona (C). Estos desplazamientos fueron trazados en las graficas 3,3a y 3b.

La nomenclatura seguida en la interpretación de las señales de cada sustrato formando complejo con el reactivo es como se ilustra a continuación.

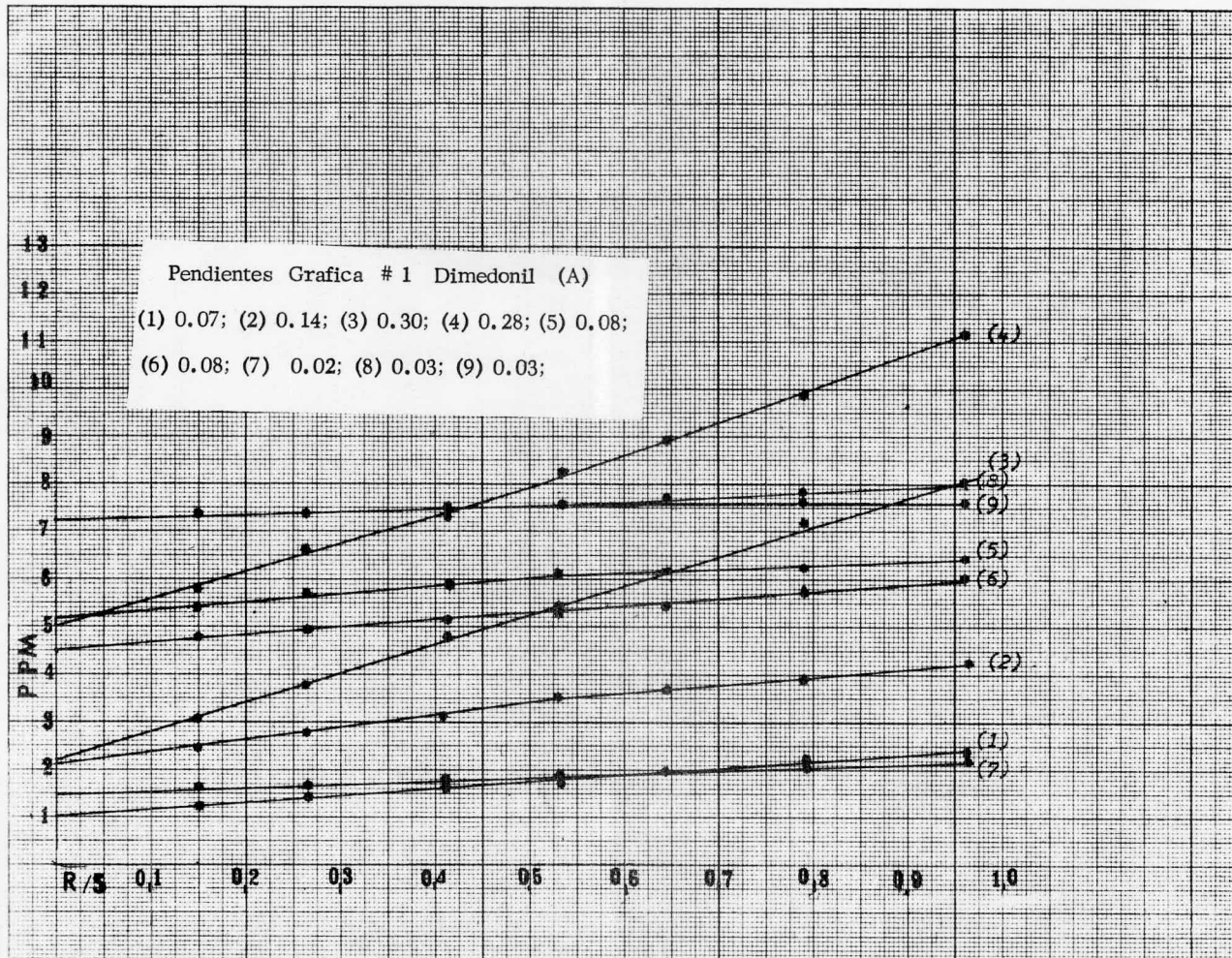


T A B L A No 1

DIMEDONIL DERIVADO. (A)

DESPLAZAMIENTOS QUÍMICOS DE LOS PROTONES EN PPM.

| Moles Eu(fod) ₃ x10 ⁻⁴ | Moles Substratos x10 ⁻⁴ | Rela- ción Molar | (1) | (1) | (2) | (3) | (4) | (5) | (6) | (7) | (8) | (9) |
|--|--|------------------------|------|------|------|------|-------|------|------|------|------|------|
| 0. | 0. | - - | 1.01 | 1.05 | 2.12 | 2.21 | 5.00 | 5.18 | 4.5 | 1.46 | 7.23 | 7.23 |
| 1.253 | 8.23 | 0.152 | 1.25 | 1.27 | 2.50 | 3.03 | 5.80 | 5.48 | 4.72 | 1.55 | 7.33 | 7.33 |
| 2.187 | 8.23 | 0.266 | 1.40 | 1.40 | 2.78 | 3.81 | 6.65 | 5.68 | 4.93 | 1.66 | 7.41 | 7.41 |
| 3.402 | 8.23 | 0.413 | 1.65 | 1.66 | 3.10 | 4.76 | 7.35 | 5.90 | 5.15 | 1.78 | 7.51 | 7.51 |
| 4.375 | 8.23 | 0.531 | 1.81 | 1.83 | 3.50 | 5.46 | 8.25 | 6.05 | 5.33 | 1.83 | 7.56 | 7.56 |
| 5.301 | 8.23 | 0.644 | 2.00 | 2.00 | 3.62 | 6.13 | 8.96 | 6.20 | 5.41 | 1.98 | 7.60 | 7.60 |
| 6.51 | 8.23 | 0.791 | 2.20 | 2.25 | 3.95 | 7.25 | 9.88 | 6.32 | 5.73 | 2.03 | 7.70 | 7.62 |
| 7.93 | 8.23 | 0.963 | 2.40 | 2.46 | 4.25 | 8.06 | 11.25 | 6.44 | 5.95 | 2.16 | 8.00 | 7.63 |

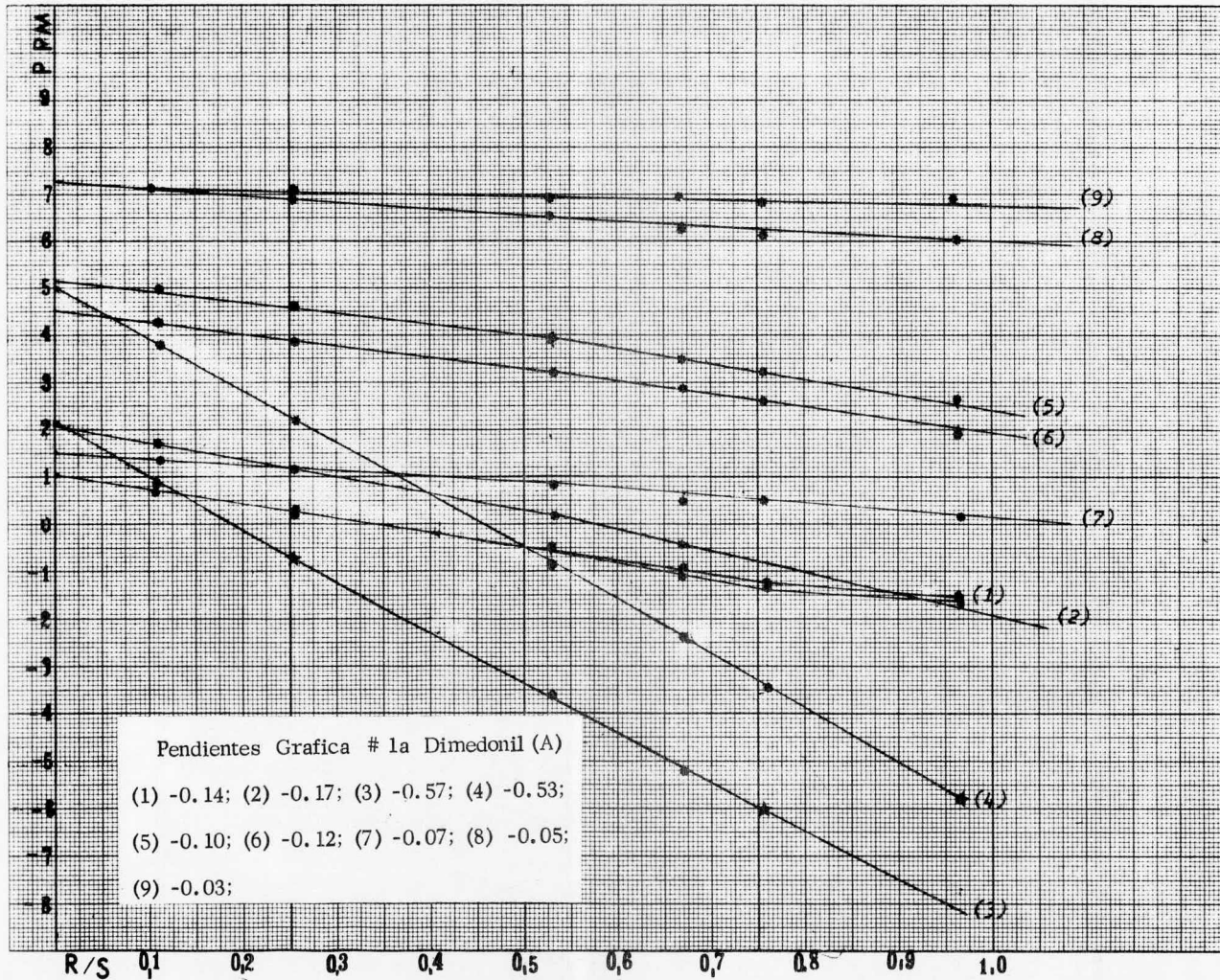


T A B L A No. 1a

DINEDONIL DERIVADO (A)

DESPLAZAMIENTOS QUÍMICOS DE LOS PROTONES EN PPM/

| NOLES Pr(fod) ₃ x10 ⁻⁴ | NOLES SUBS- TRATO x10 ⁻⁴ | Rela- ción Molar R/S. | DESPLAZAMIENTOS QUÍMICOS DE LOS PROTONES EN PPM/ | | | | | | | | | |
|--|--|--------------------------------|--|-------|-------|-------|-------|------|------|------|------|------|
| | | | (1) | (1) | (2) | (3) | (4) | (5) | (6) | (7) | (8) | (9) |
| 0. | 0. | - - | 1.01 | 1.05 | 2.12 | 2.21 | 5.00 | 5.16 | 4.50 | 1.46 | 7.25 | 7.25 |
| 0.96 | 8.23 | 0.116 | 0.66 | 0.70 | 1.80 | 0.76 | 3.82 | 4.95 | 4.20 | 1.32 | 7.16 | 7.16 |
| 2.08 | 8.23 | 0.255 | 0.18 | 0.26 | 1.20 | -0.78 | 2.23 | 4.60 | 3.83 | 1.15 | 6.90 | 7.10 |
| 3.43 | 8.23 | 0.417 | - 0.08 | -0.15 | 0.51 | -2.09 | 0.80 | 4.33 | 3.55 | 1.00 | 6.71 | 7.00 |
| 4.26 | 8.23 | 0.532 | - 0.50 | -0.60 | 0.18 | -3.63 | -0.87 | 3.96 | 3.20 | 0.83 | 6.50 | 6.95 |
| 5.532 | 8.23 | 0.672 | - 0.92 | -1.04 | -0.40 | -5.26 | -2.40 | 3.50 | 2.88 | 0.60 | 6.25 | 6.90 |
| 6.240 | 8.23 | 0.758 | - 1.25 | -1.38 | -0.85 | -5.95 | -3.43 | 3.21 | 2.61 | 0.55 | 6.16 | 6.80 |
| 7.94 | 8.23 | 0.964 | - 1.53 | -1.66 | -1.26 | -7.70 | -4.80 | 2.83 | 2.38 | 0.40 | 6.00 | 6.50 |

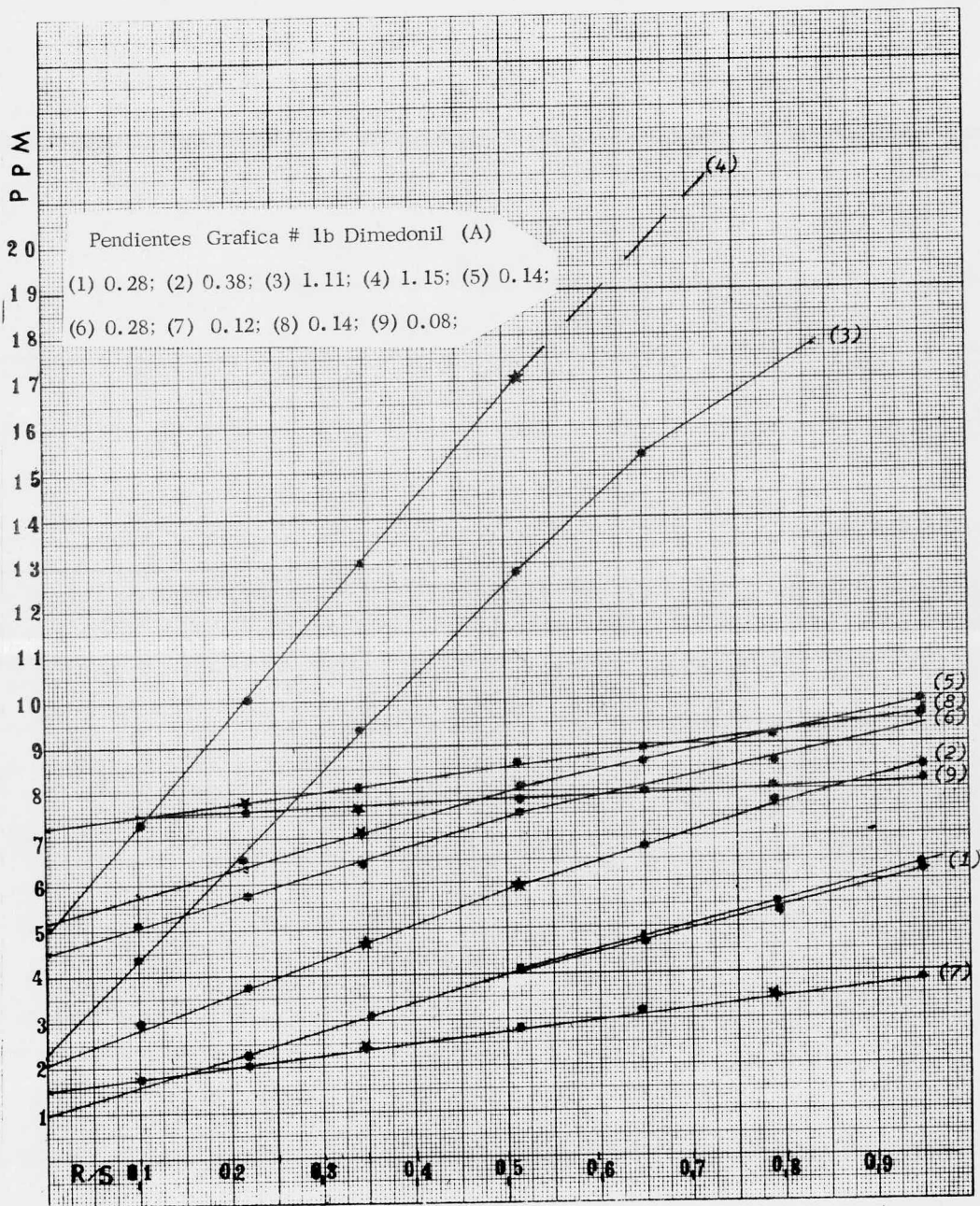


T A B L A No 1b.

DINETIL DERIVADO (A)

DESPLAZAMIENTOS QUÍMICOS DE LOS PROTONES EN PPM.

| Moles Yb(fod) ₃ x 10 ⁻⁴ | Moles Substrato x 10 ⁻⁴ | Relación Molar R/S | (1) | (1) | (2) | (3) | (4) | (5) | (6) | (7) | (8) | (9) |
|---|--|--------------------------|------|------|------|-------|-------|------|------|------|------|------|
| | | | 0. | 0. | - - | 1.01 | 1.05 | 2.12 | 2.20 | 5.00 | 5.16 | 4.50 |
| 0.85 | 8.27 | 0.103 | 1.70 | 1.71 | 3.00 | 4.60 | 7.25 | 5.83 | 5.13 | 1.78 | 7.50 | 7.50 |
| 1.85 | 8.27 | 0.223 | 2.31 | 2.31 | 3.78 | 6.50 | 10.00 | 6.75 | 5.76 | 2.05 | 7.83 | 7.53 |
| 2.86 | 8.27 | 0.345 | 3.06 | 3.10 | 4.73 | 9.40 | 13.00 | 7.16 | 6.48 | 2.41 | 8.25 | 7.66 |
| 4.25 | 8.27 | 0.513 | 4.01 | 4.10 | 5.96 | 12.80 | 17.10 | 8.13 | 7.50 | 2.81 | 8.61 | 7.83 |
| 5.40 | 8.27 | 0.652 | 4.68 | 4.78 | 6.80 | 15.36 | - - | 8.58 | 7.80 | 3.18 | 8.87 | 8.00 |
| 6.55 | 8.27 | 0.792 | 5.33 | 5.48 | 7.66 | 17.50 | - - | 9.25 | 8.75 | 3.48 | 9.18 | 8.08 |
| 7.87 | 8.27 | 0.951 | 6.13 | 6.28 | 8.53 | - - | - - | 9.90 | 9.33 | 3.85 | 9.58 | 8.13 |



T A B L A No 2

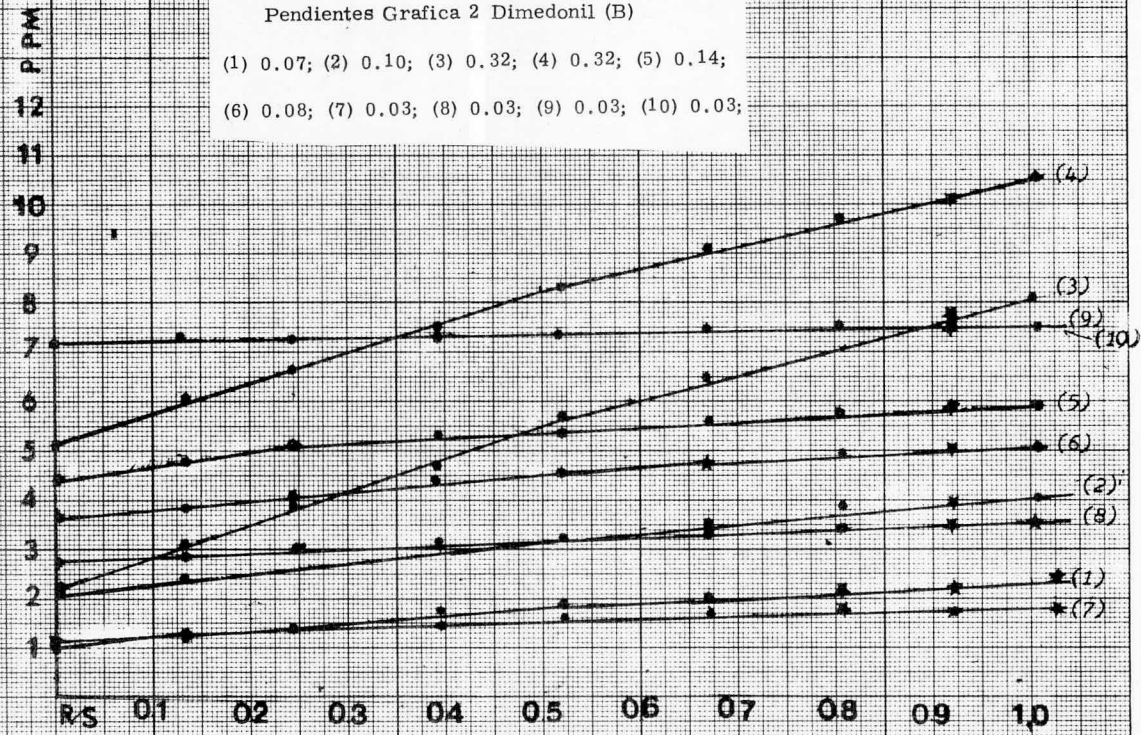
DEMIDONIL DERIVADO (B)

DESPLAZAMIENTOS QUÍMICOS DE LOS PROTONES EN PPM

| Moles $\text{Eu}(\text{fod})_3$ $\times 10^{-4}$ | Moles Substrato $\times 10^{-4}$ | Relación Molar R/S | (1) | (1) | (2) | (3) | (4) | (5) | (6) | (7) | (8) | (9) | (10) |
|--|--|--------------------------|------|------|------|------|-------|------|------|------|------|------|------|
| 0. | 0. | - - | 1.03 | 1.03 | 2.13 | 2.20 | 5.15 | 4.33 | 3.78 | 1.16 | 2.80 | 7.25 | 7.25 |
| 1.06 | 7.78 | 0.136 | 1.30 | 1.30 | 2.48 | 3.20 | 6.16 | 4.88 | 3.85 | 1.25 | 2.90 | 7.30 | 7.30 |
| 1.92 | 7.78 | 0.246 | 1.45 | 1.45 | 2.68 | 3.85 | 6.71 | 5.10 | 4.16 | 1.36 | 3.06 | 7.31 | 7.31 |
| 3.06 | 7.78 | 0.393 | 1.66 | 1.66 | 2.98 | 4.75 | 7.53 | 5.28 | 4.35 | 1.43 | 3.15 | 7.35 | 7.35 |
| 4.04 | 7.78 | 0.520 | 1.83 | 1.83 | 3.25 | 5.60 | 8.35 | 5.45 | 4.55 | 1.50 | 3.25 | 7.38 | 7.38 |
| 5.20 | 7.78 | 0.668 | 2.05 | 2.08 | 3.50 | 6.50 | 9.13 | 5.60 | 4.76 | 1.63 | 3.36 | 7.50 | 7.46 |
| 6.26 | 7.78 | 0.805 | 2.20 | 2.24 | 3.77 | 7.11 | 9.64 | 5.74 | 4.95 | 1.70 | 3.40 | 7.51 | 7.51 |
| 7.26 | 7.78 | 0.935 | 2.30 | 2.33 | 3.90 | 7.75 | 10.25 | 5.81 | 5.01 | 1.71 | 3.50 | 7.53 | 7.53 |
| 7.92 | 7.78 | 1.018 | 2.40 | 2.47 | 4.07 | 8.13 | 10.56 | 5.90 | 5.40 | 1.75 | 3.57 | 7.55 | 7.55 |

Pendientes Grafica 2 Dimedonil (B)

(1) 0.07; (2) 0.10; (3) 0.32; (4) 0.32; (5) 0.14;
(6) 0.08; (7) 0.03; (8) 0.03; (9) 0.03; (10) 0.03;

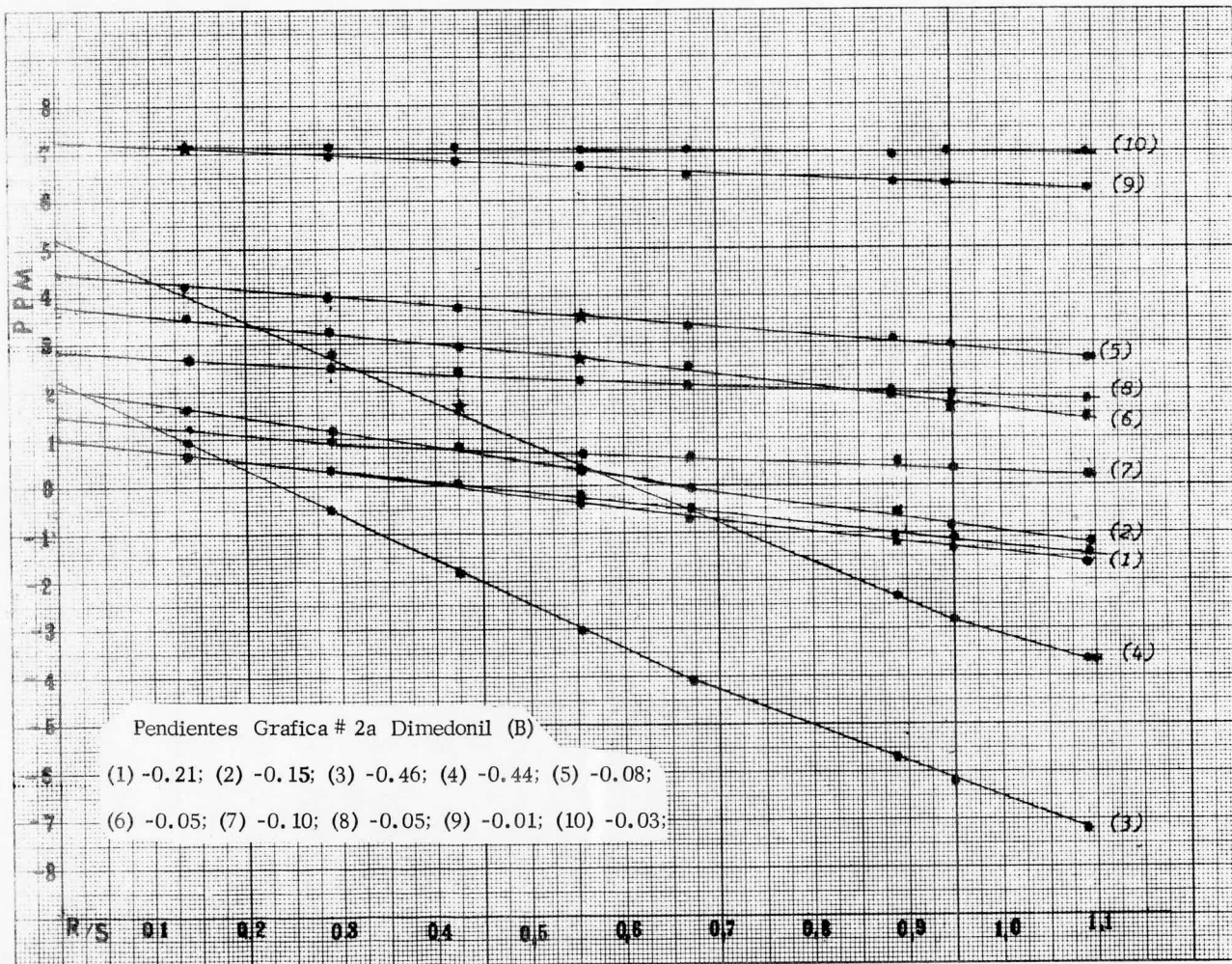


T A B L A No. 2a

DIMEDONIL DERIVADO (B)

DESPLAZAMIENTOS QUIMICOS DE LOS PROTONES EN PPM/

| Moles Pr(fod) ₃ x10 ⁻⁴ | Moles Substrato x10 ⁻⁴ | Relación Molar R/S | (1) | (1) | (2) | (3) | (4) | (5) | (6) | (7) | (8) | (9) | (10) |
|--|---|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|
| 0. | 0. | - - | 1.03 | 1.03 | 2.13 | 2.20 | 5.15 | 4.33 | 3.78 | 1.16 | 2.85 | 7.25 | 7.25 |
| 1.092 | 7.78 | 0.140 | 0.60 | 0.65 | 1.76 | 0.90 | 4.33 | 4.20 | 3.58 | 1.10 | 2.75 | 7.10 | 7.10 |
| 2.232 | 7.78 | 0.286 | 0.283 | 0.316 | 1.20 | -0.55 | 2.71 | 4.00 | 3.25 | 0.90 | 2.50 | 6.90 | 7.08 |
| 3.295 | 7.78 | 0.423 | -0.03 | 0.66 | 0.90 | -1.83 | 1.48 | 3.75 | 2.90 | 0.85 | 2.33 | 6.75 | 7.05 |
| 4.28 | 7.78 | 0.550 | -0.36 | -0.43 | 0.33 | -3.03 | 0.25 | 3.58 | 2.65 | 0.80 | 2.18 | 6.65 | 7.06 |
| 5.26 | 7.78 | 0.671 | -0.66 | -0.74 | -0.10 | -4.08 | -0.24 | 3.36 | 2.53 | 0.62 | 2.10 | 6.53 | 7.00 |
| 0.689 | 7.78 | 0.886 | -0.94 | -1.04 | -0.43 | -5.70 | -1.72 | 3.10 | 1.93 | 0.51 | 1.96 | 6.41 | 6.95 |
| 7.386 | 7.78 | 0.949 | -1.23 | -1.34 | -0.83 | -6.28 | -2.88 | 2.90 | 1.50 | 0.33 | 1.85 | 6.33 | 6.93 |
| 8.483 | 7.78 | 1.09 | -1.48 | -1.58 | -1.15 | -7.23 | -3.73 | 2.66 | 1.45 | 0.25 | 1.70 | 6.25 | 6.91 |

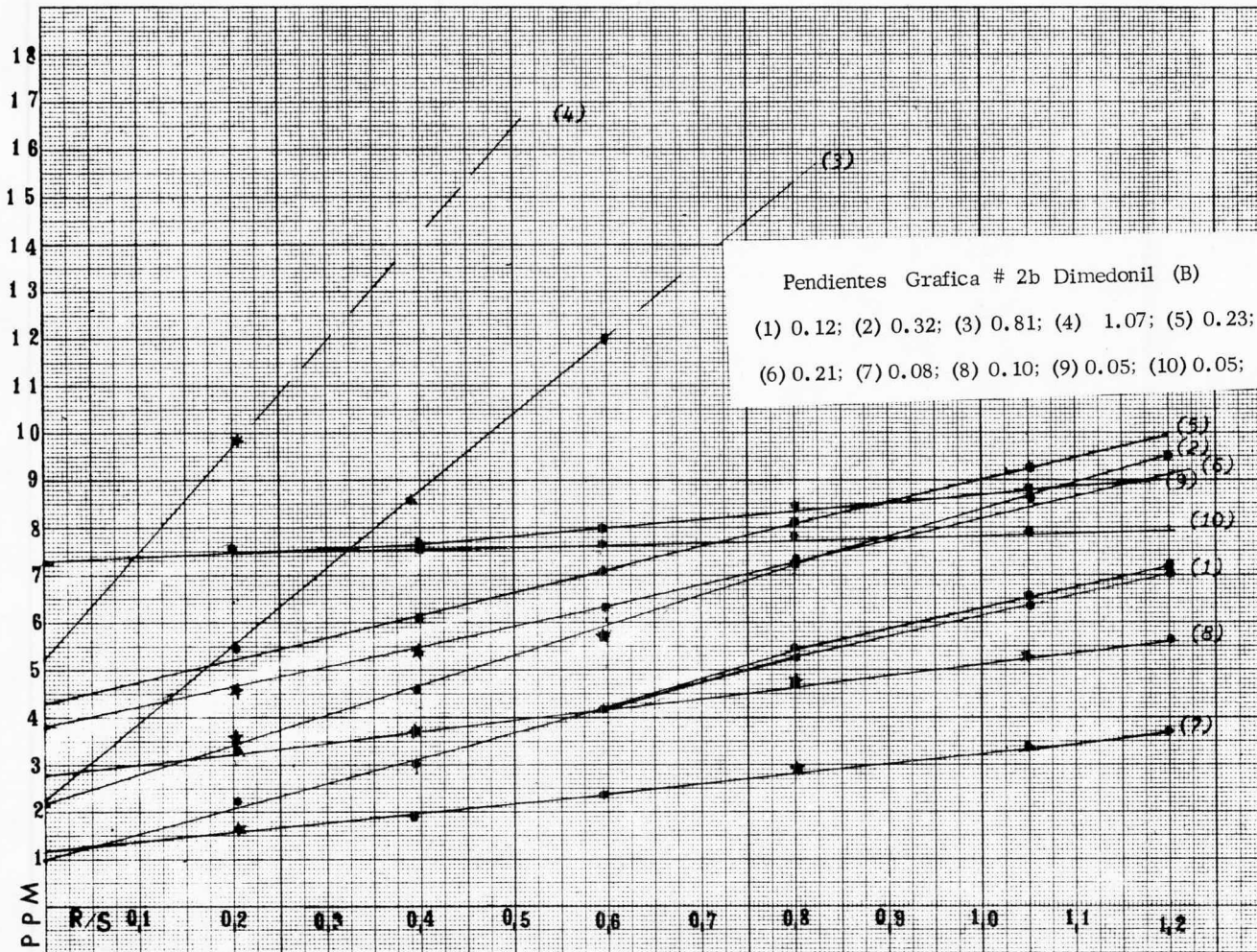


T A B L A No. 2b.

DESPLAZAMIENTOS QUÍMICOS DE LOS PROTONES EN PPM.

| MOLES $\text{Yb}(\text{fod})_3$ $\times 10^{-4}$ | MOLES SUBS- TRATO $\times 10^{-4}$ | RELA- CION MOLAR R/S | | | | | | | | | | | |
|--|---|-------------------------------|------|------|------|-------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | | (1) | (1) | (2) | (3) | (4) | (5) | (6) | (7) | (8) | (9) | (10) |
| 0. | 0. | -- | 1.03 | 1.03 | 2.12 | 2.20 | 5.18 | 4.33 | 3.78 | 1.16 | 2.80 | 7.25 | 7.25 |
| 1.05 | 5.05 | 0.209 | 2.26 | 2.26 | 3.58 | 6.50 | 9.85 | 5.56 | 4.83 | 1.73 | 3.41 | 7.50 | 7.50 |
| 2.00 | 5.05 | 0.396 | 2.85 | 2.85 | 4.25 | 8.50 | -- | 6.08 | 5.33 | 1.90 | 3.65 | 7.63 | 7.51 |
| 2.98 | 5.05 | 0.596 | 3.93 | 3.88 | 5.58 | 12.00 | -- | 7.10 | 6.35 | 2.35 | 4.18 | 8.05 | 7.63 |
| 4.05 | 5.05 | 0.801 | 5.30 | 5.37 | 7.28 | -- | -- | 8.25 | 6.75 | 2.91 | 4.80 | 8.46 | 7.80 |
| 5.32 | 5.05 | 1.054 | 6.39 | 6.54 | 8.61 | -- | -- | 9.25 | 8.75 | 3.37 | 5.35 | 8.81 | 7.95 |
| 6.26 | 5.05 | 1.239 | 7.03 | 7.12 | 9.38 | -- | -- | 9.91 | 9.16 | 3.68 | 5.63 | 9.08 | 7.97 |

Nota: Los datos para el protón (4) no se describen por no estar claros (demasiada -
ancha e imperceptible la señal.)



T A B L A No. 3

DIMEDONIL DERIVADO (C)

DESPLAZAMIENTOS QUIMICOS DE LOS PROTONES EN PPM

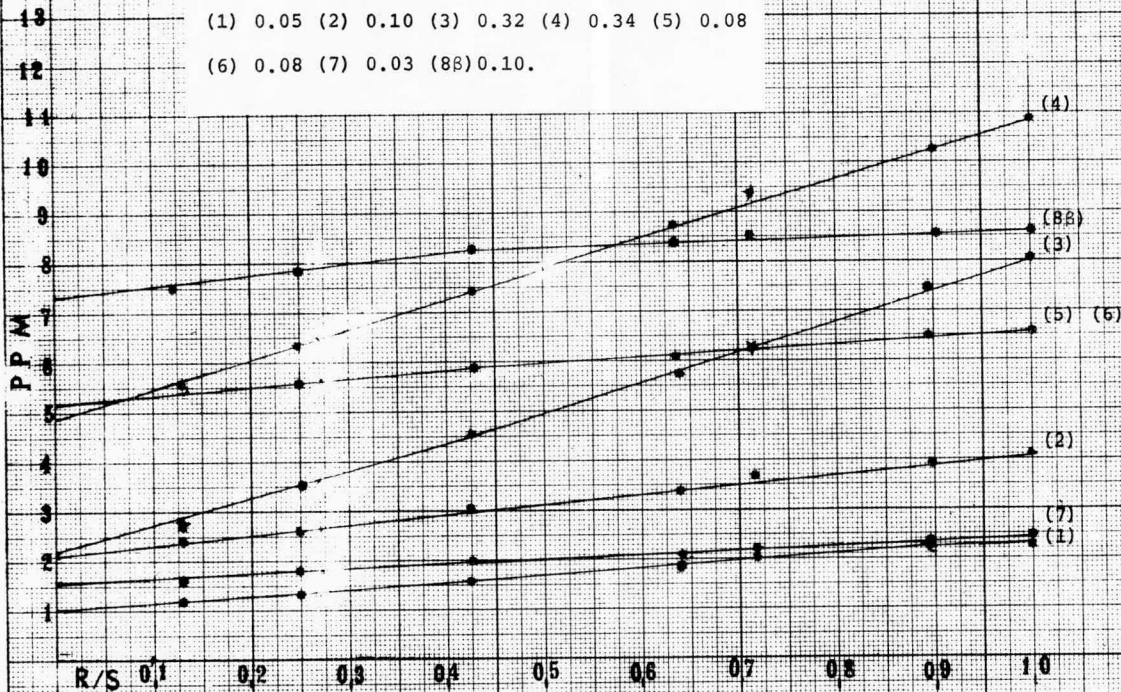
| MOLES Eu(fod) ₃ x10 ⁻⁴ | MOLES Substra to x 10 ⁻⁴ | RELA- CION MOLAR R/S | (1) | (1) | (2) | (3) | (4) | (5) | (6) | (7) | 8 _β | 8 _β ¹ | 8 _α ¹ | 9 _α | 9 _β | 9 _β ¹ | 9 _α ¹ |
|--|--|-------------------------------|------|------|------|------|-------|------|------|------|----------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------|----------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 0. | 0. | - | 1.03 | 1.04 | 2.12 | 2.20 | 4.96 | 5.16 | 5.16 | 1.55 | 7.33 | 7.33 | 7.75 | 7.75 | 7.33 | 7.33 | 7.75 |
| 0.888 | 6.82 | 0.130 | 1.13 | 1.16 | 2.36 | 2.65 | 5.50 | 5.33 | 5.33 | 1.65 | 7.48 | -- | -- | -- | -- | -- | -- |
| 0.85 | 6.82 | 0.251 | 1.32 | 1.32 | 2.68 | 3.60 | 6.46 | 5.58 | 5.58 | 1.76 | 7.58 | -- | -- | -- | -- | -- | -- |
| 2.91 | 6.82 | 0.426 | 1.55 | 1.55 | 3.00 | 4.50 | 7.40 | 5.80 | 5.80 | 1.90 | 8.00 | -- | -- | -- | -- | -- | -- |
| 4.34 | 6.82 | 0.636 | 1.83 | 1.83 | 3.35 | 5.66 | 8.43 | 6.06 | 6.06 | 2.03 | 8.35 | -- | -- | -- | -- | -- | -- |
| 4.91 | 6.82 | 0.719 | 2.03 | 2.1 | 3.70 | 6.70 | 9.50 | 6.23 | 6.23 | 2.16 | 8.50 | -- | -- | -- | -- | -- | -- |
| 6.072 | 6.82 | 0.890 | 2.20 | 2.26 | 3.98 | 7.50 | 10.25 | 6.48 | 6.48 | 2.26 | 8.58 | -- | -- | -- | -- | -- | -- |
| 6.843 | 6.82 | 1.003 | 2.37 | 2.43 | 4.18 | 8.05 | 10.80 | 6.60 | 6.60 | 2.38 | 8.60 | -- | -- | -- | -- | -- | -- |

NOTA: Los demás protones aromáticos no se describen por no estar claros en el espectro.

Pendientes Grafica # 3 Dimedonil (c)

(1) 0.05 (2) 0.10 (3) 0.32 (4) 0.34 (5) 0.08

(6) 0.08 (7) 0.03 (8) 0.10.

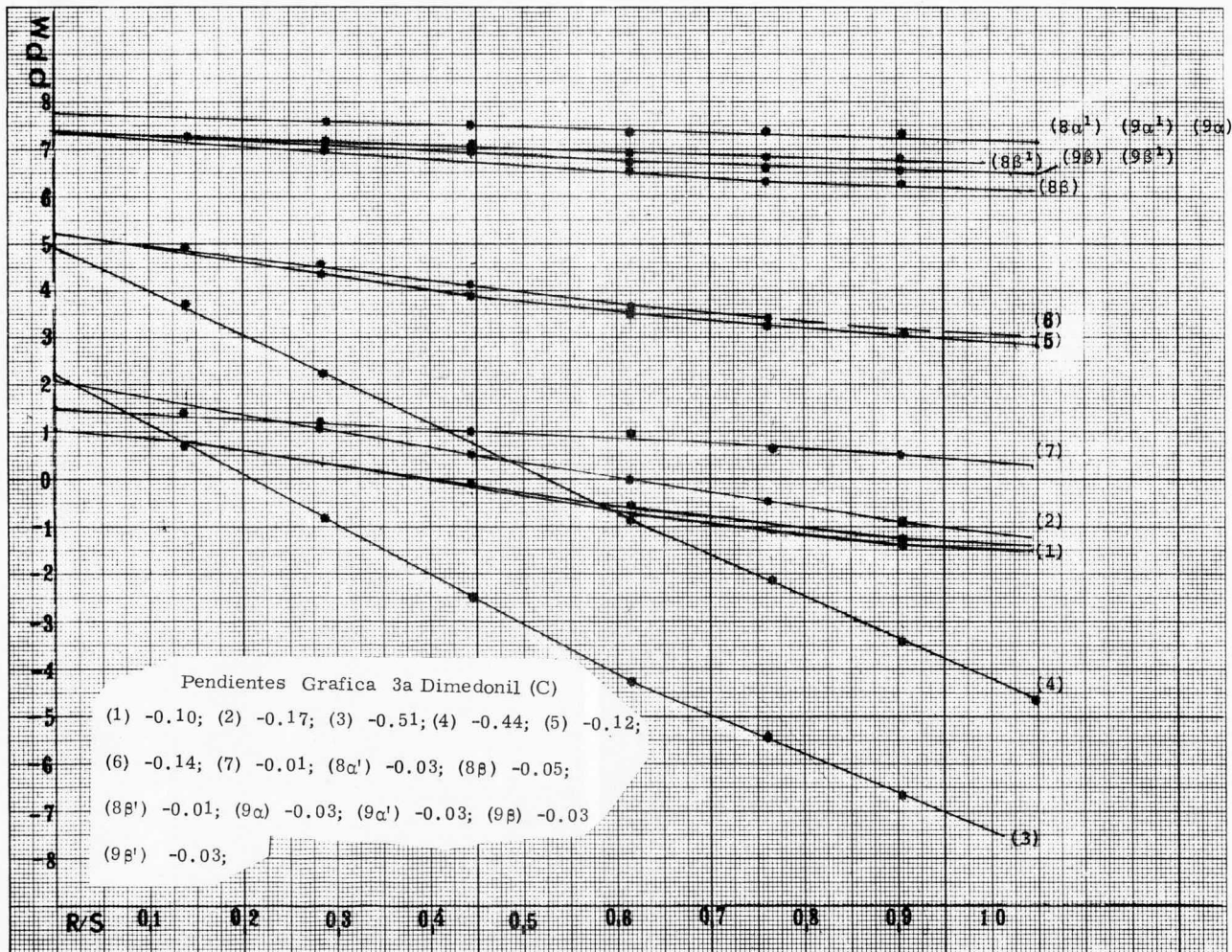


T A B L A No 3a.

DIMEDONIL DERIVADO (C)

DESPLAZAMIENTOS QUIMICOS DE LOS PROTONES EN PPM

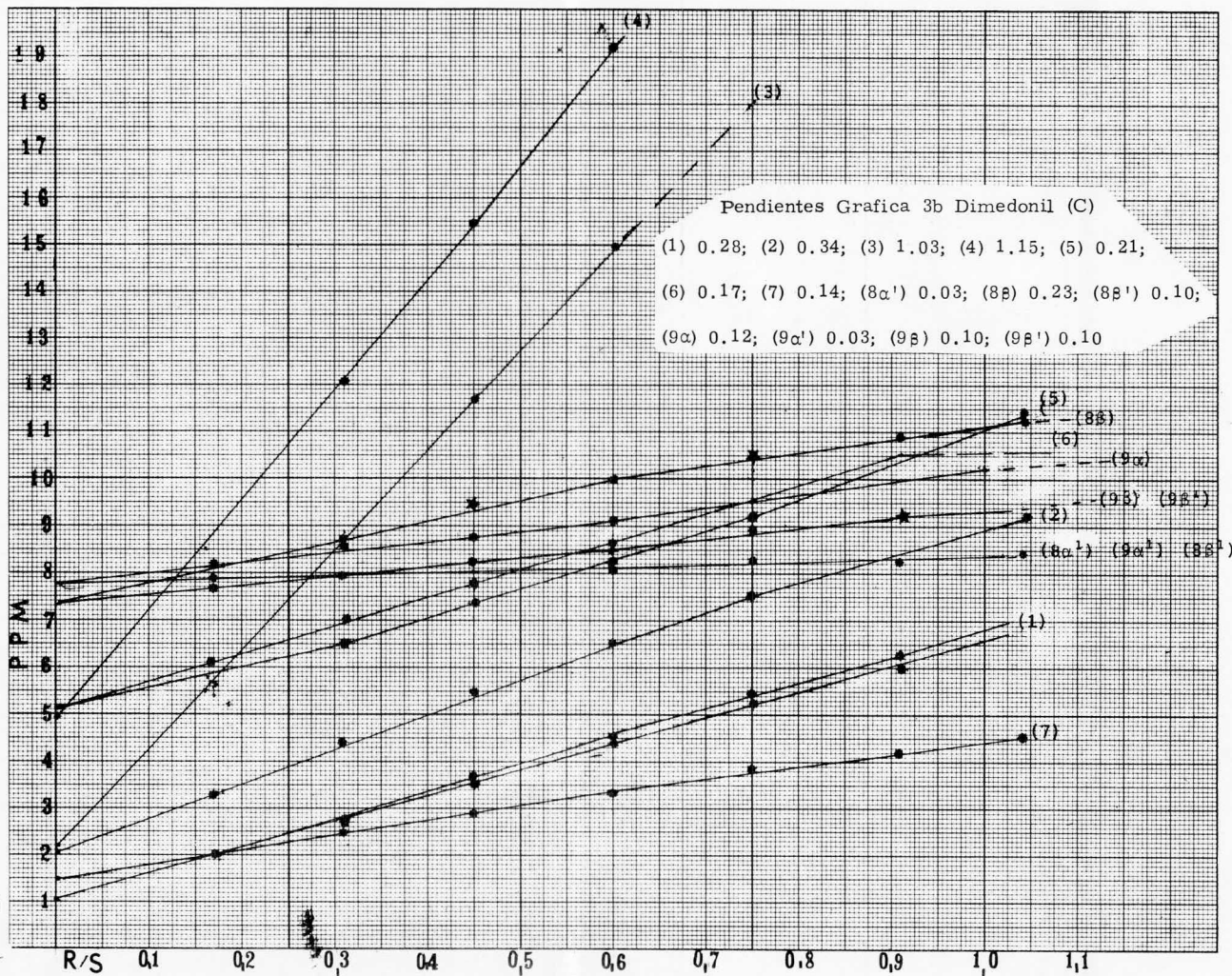
| MOLES Pr(fod) ₃ x 10 ⁻⁴ | MOLES SUBSTRATO x 10 ⁻⁴ | RELA- CION MOLAR R/S | | | | | | | | | | 8 β | 8 β^1 | 8 α^1 | 9 α | 9 β | 9 β^1 | 9 α^1 |
|---|--|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|------|-----------|-------------|--------------|------------|-----------|-------------|--------------|
| | | | (1) | (1) | (2) | (3) | (4) | (5) | (6) | (7) | | | | | | | | |
| 0. | 0. | - - | 1.03 | 1.04 | 2.12 | 2.20 | 4.06 | 5.15 | 5.15 | 1.55 | 7.32 | 7.32 | 7.75 | 7.75 | 7.32 | 7.32 | 7.75 | |
| 0.96 | 6.82 | 0.141 | 0.67 | 0.73 | 1.75 | 0.90 | 3.75 | 4.91 | 4.91 | 1.41 | 7.30 | 7.30 | 7.66 | 7.66 | 7.30 | 7.30 | 7.66 | |
| 1.95 | 6.82 | 0.285 | 0.29 | 0.39 | 1.10 | -0.8 | 2.4 | 4.33 | 4.50 | 1.20 | 6.93 | 7.20 | 7.56 | 7.56 | 7.00 | 7.00 | 7.56 | |
| 3.04 | 6.82 | 0.444 | -0.16 | -0.29 | 0.55 | -2.55 | 0.50 | 3.96 | 4.16 | 1.03 | 6.78 | 7.16 | 7.50 | 7.50 | 6.90 | 6.90 | 7.50 | |
| 4.21 | 6.82 | 0.617 | -0.62 | -0.76 | -0.05 | -4.31 | -0.80 | 3.60 | 3.76 | 0.98 | 6.51 | 6.90 | 7.38 | 7.38 | 6.70 | 6.70 | 7.38 | |
| 5.18 | 6.82 | 0.759 | -0.95 | -1.08 | -0.49 | -5.5 | -2.10 | 3.31 | 3.40 | 0.65 | 6.30 | 6.85 | 7.34 | 7.34 | 6.60 | 6.60 | 7.34 | |
| 6.16 | 6.82 | 0.903 | -1.23 | -1.40 | -0.91 | -6.7 | -3.46 | - - | 3.10 | 0.55 | 6.21 | 6.83 | 7.28 | 7.28 | 6.55 | 6.55 | 7.28 | |
| 7.13 | 6.82 | 1.046 | -1.50 | -1.60 | -1.25 | -7.74 | -4.70 | - - | 2.88 | - - | 6.13 | - - | 7.16 | 7.16 | 6.53 | 6.53 | 7.16 | |



T A B L A No. 3b
DIMEDONIL DERIVADO (C)

DESPLAZAMIENTOS QUIMICOS DE LOS PROTONES EN PPM

| MOLES Yb (fod) ₃ x 10 ⁻⁴ | MOLES SUBS- TRATO x 10 ⁻⁴ | RELA- CION MOLAR R/S | (1) | (1) | (2) | (3) | (4) | (5) | (6) | (7) | 8 _β | 8 _β ¹ | 8 _α ¹ | 9 _α | 9 _β | 9 _β ¹ | 9 _α ¹ |
|--|---|-------------------------------|------|------|------|------|-------|------|------|------|----------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------|----------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 0. | 0. | - | 1.03 | 1.04 | 2.12 | 2.20 | 4.96 | 5.16 | 5.16 | 1.55 | 7.33 | 7.33 | 7.75 | 7.75 | 7.33 | 7.33 | 7.75 |
| 1.161 | 6.82 | 0.170 | 1.96 | 1.96 | 3.33 | 5.60 | 6.78 | 5.46 | 6.11 | 2.0 | 8.2 | 7.38 | 7.80 | - - | - - | - - | 7.80 |
| 2.133 | 6.82 | 0.312 | 2.76 | 2.81 | 4.40 | 8.48 | 12.0 | 6.5 | 7.0 | 2.5 | 8.75 | 7.40 | 7.95 | - - | 7.95 | 7.95 | 7.95 |
| 3.077 | 6.82 | 0.451 | 3.56 | 3.65 | 5.46 | 11.6 | 15.5 | 7.4 | 7.8 | 2.9 | 9.3 | 7.60 | 8.0 | 8.8 | 8.20 | 8.20 | 8.0 |
| 4.088 | 6.82 | 0.599 | 4.42 | 4.59 | 6.5 | 15.0 | 19.25 | 8.8 | 8.70 | 3.36 | 10.0 | 7.75 | 8.10 | 9.10 | 8.50 | 8.50 | 8.10 |
| 5.26 | 6.82 | 0.751 | 5.21 | 5.46 | 7.5 | - - | - - | 9.23 | - - | 3.8 | 10.48 | 7.90 | 8.20 | - - | 8.90 | 8.90 | 8.21 |
| 6.212 | 6.82 | 0.910 | 6.03 | 6.30 | 8.25 | - - | - - | 10.4 | - - | 4.2 | 10.9 | 8.20 | 8.30 | - - | 9.25 | 9.25 | 8.30 |
| 7.118 | 6.82 | 1.041 | 6.54 | 6.85 | 9.21 | - - | - - | 11.3 | - - | 4.5 | 11.25 | 8.40 | 8.39 | 10.2 | - - | - - | 8.39 |

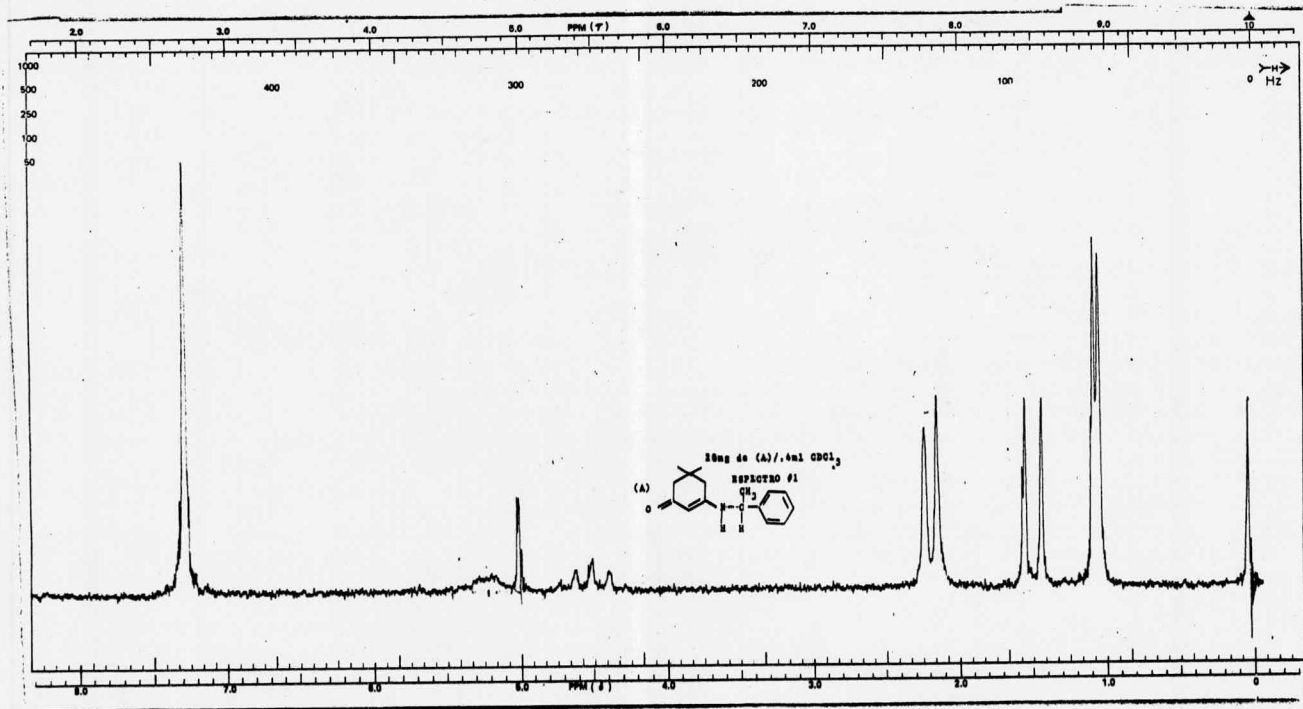


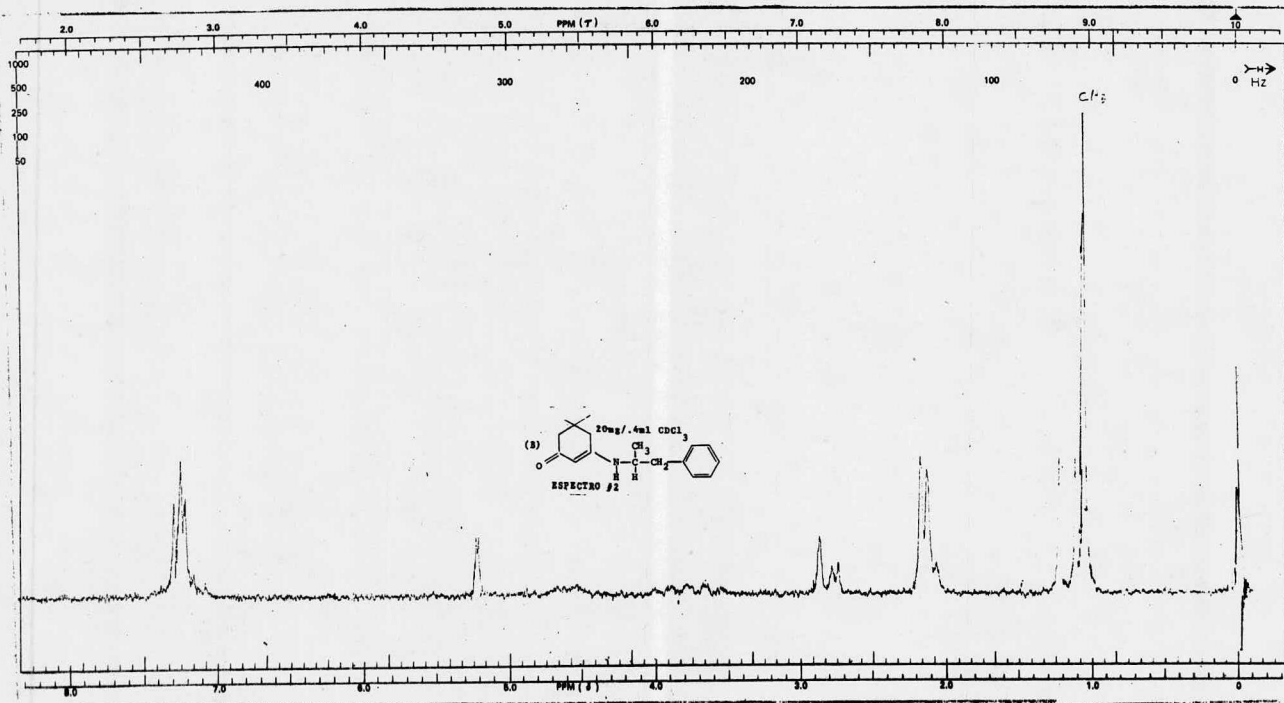
Pendientes Grafica 3b Dimedonil (C)

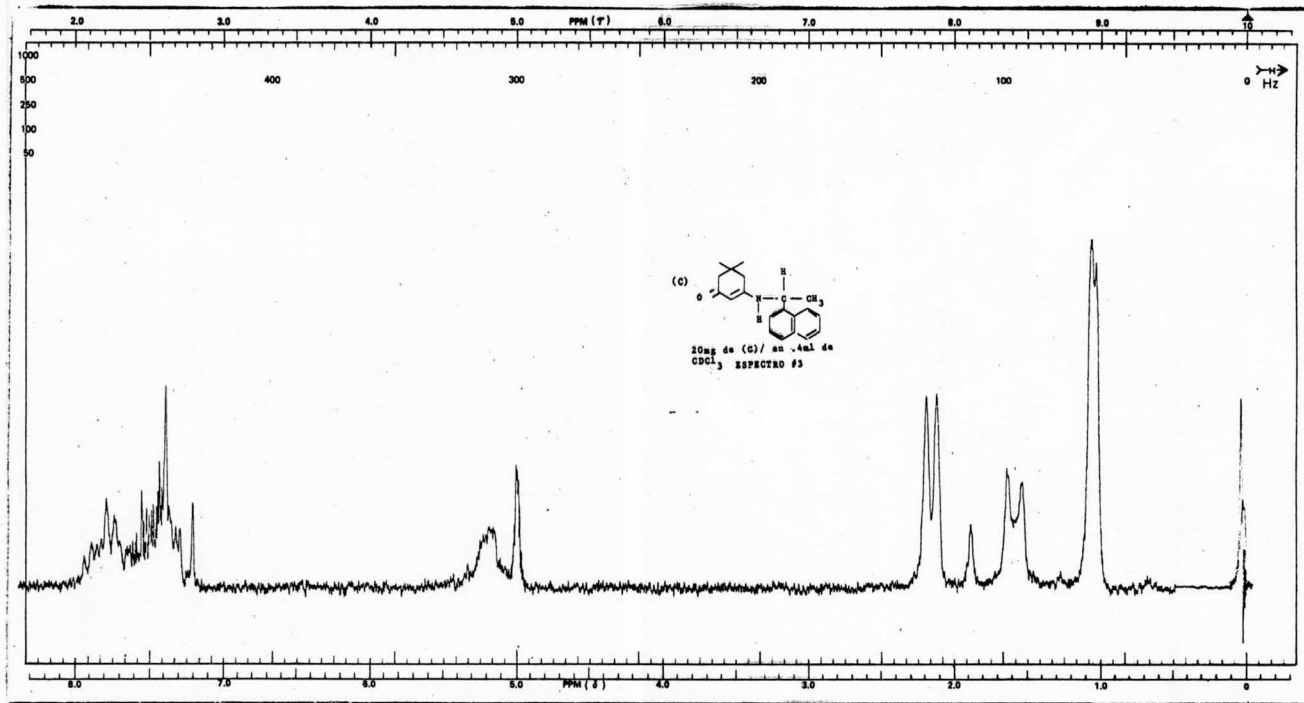
(1) 0.28; (2) 0.34; (3) 1.03; (4) 1.15; (5) 0.21;
 (6) 0.17; (7) 0.14; (8 α') 0.03; (8 β) 0.23; (8 β') 0.10;
 (9 α) 0.12; (9 α') 0.03; (9 β) 0.10; (9 β') 0.10

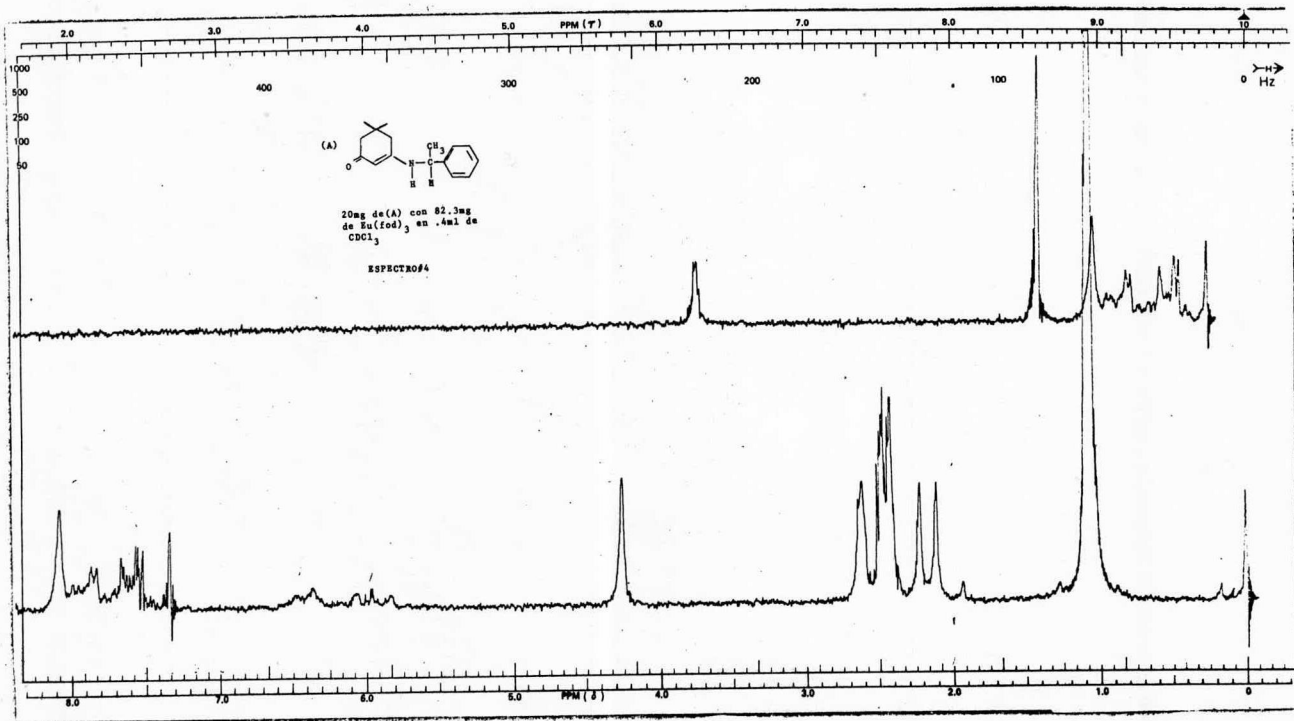
PPM

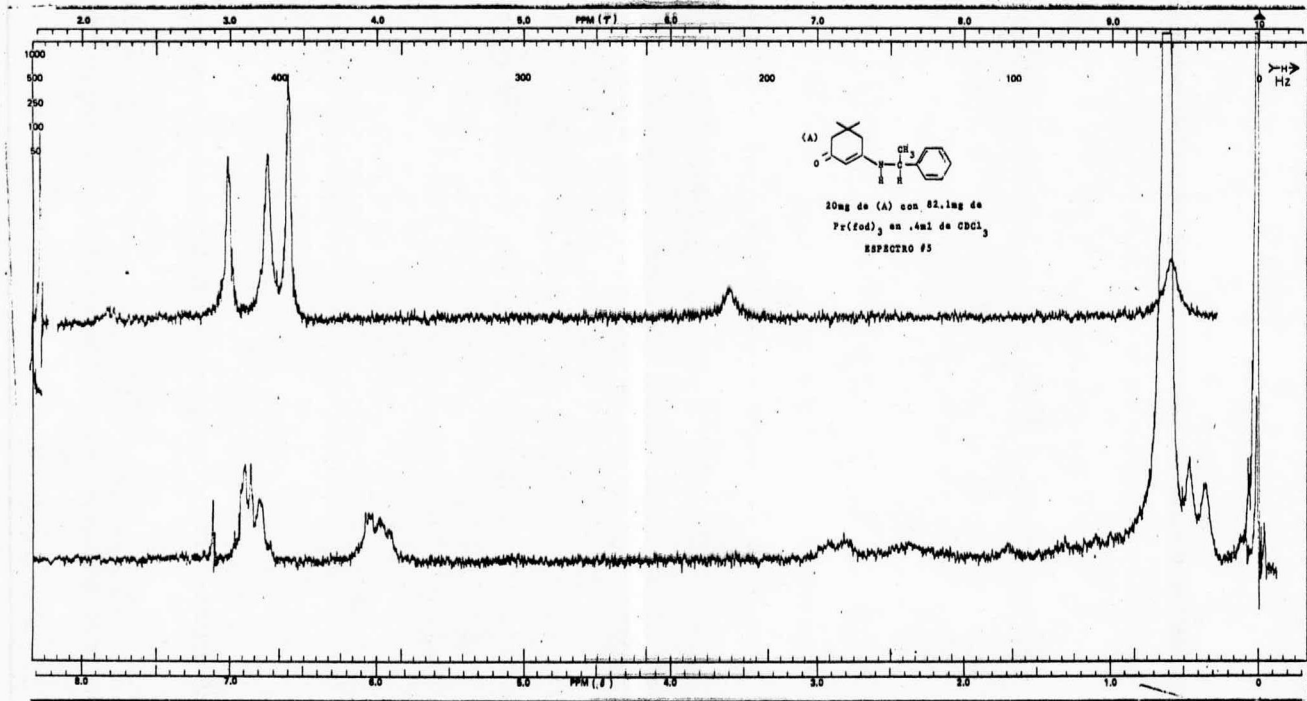
R/S 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1.0 1.1

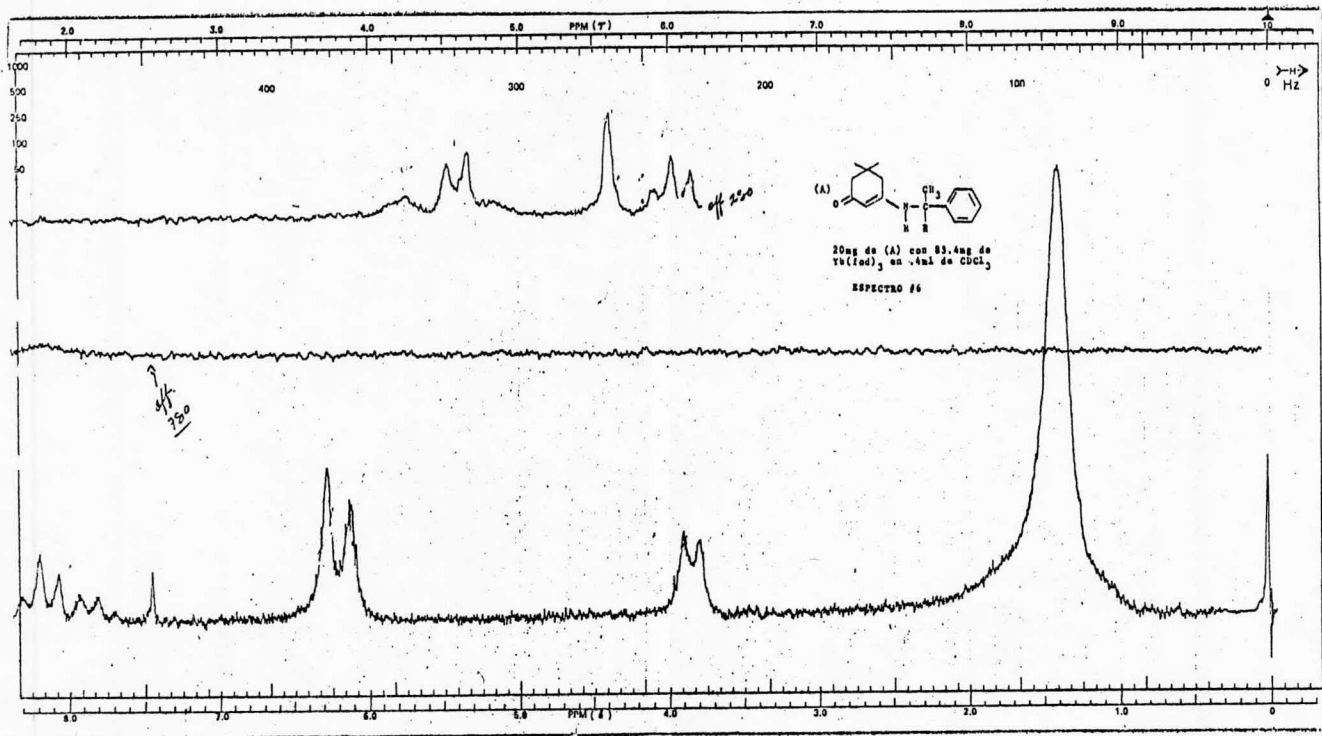


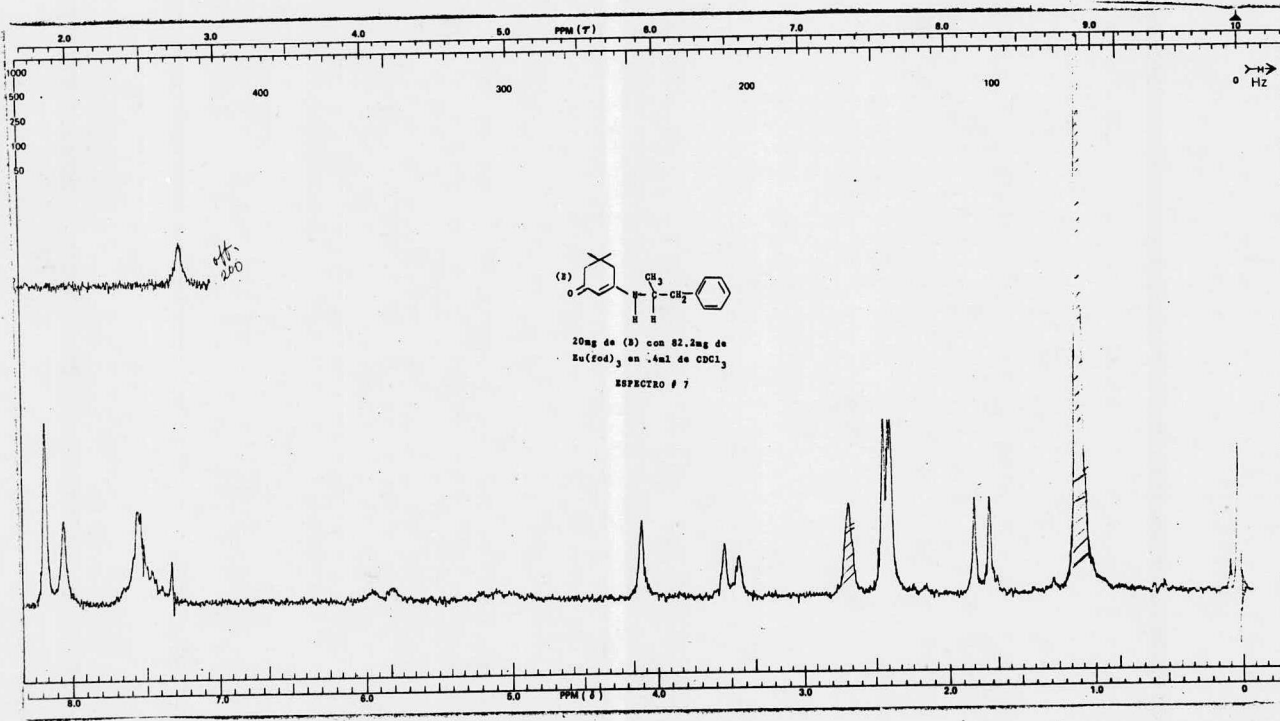


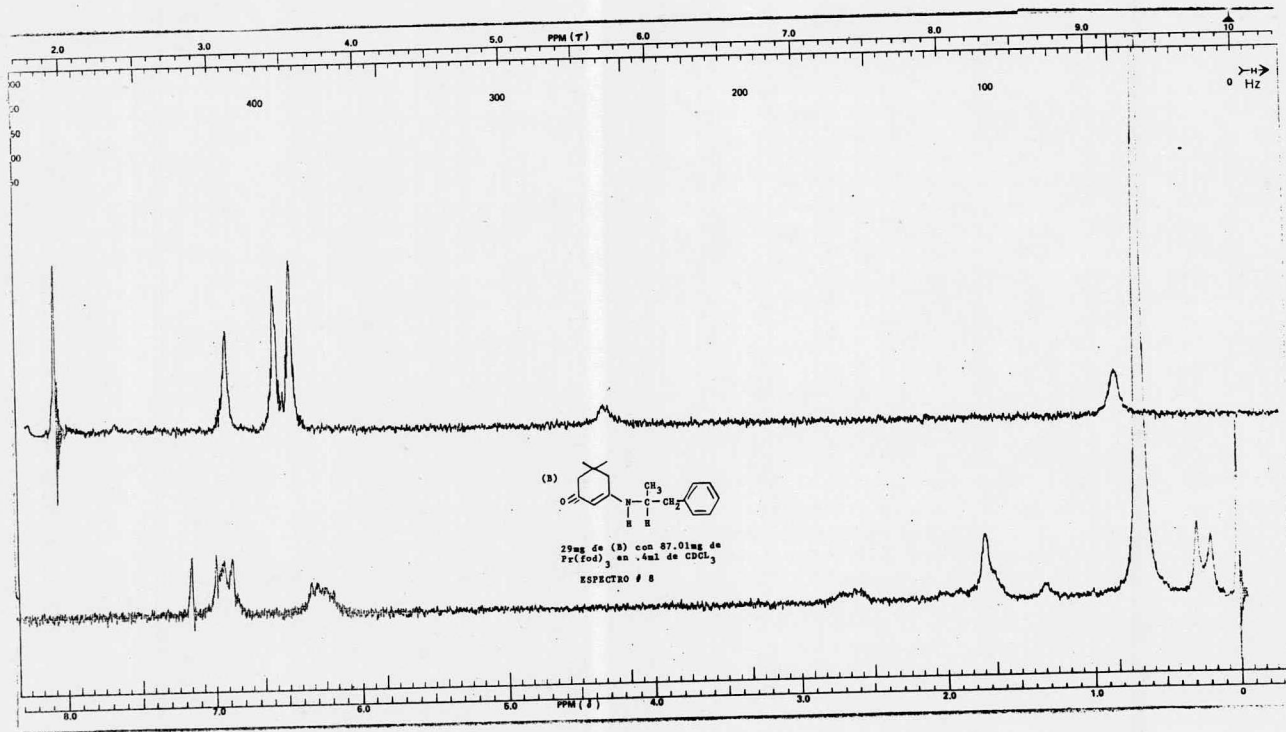


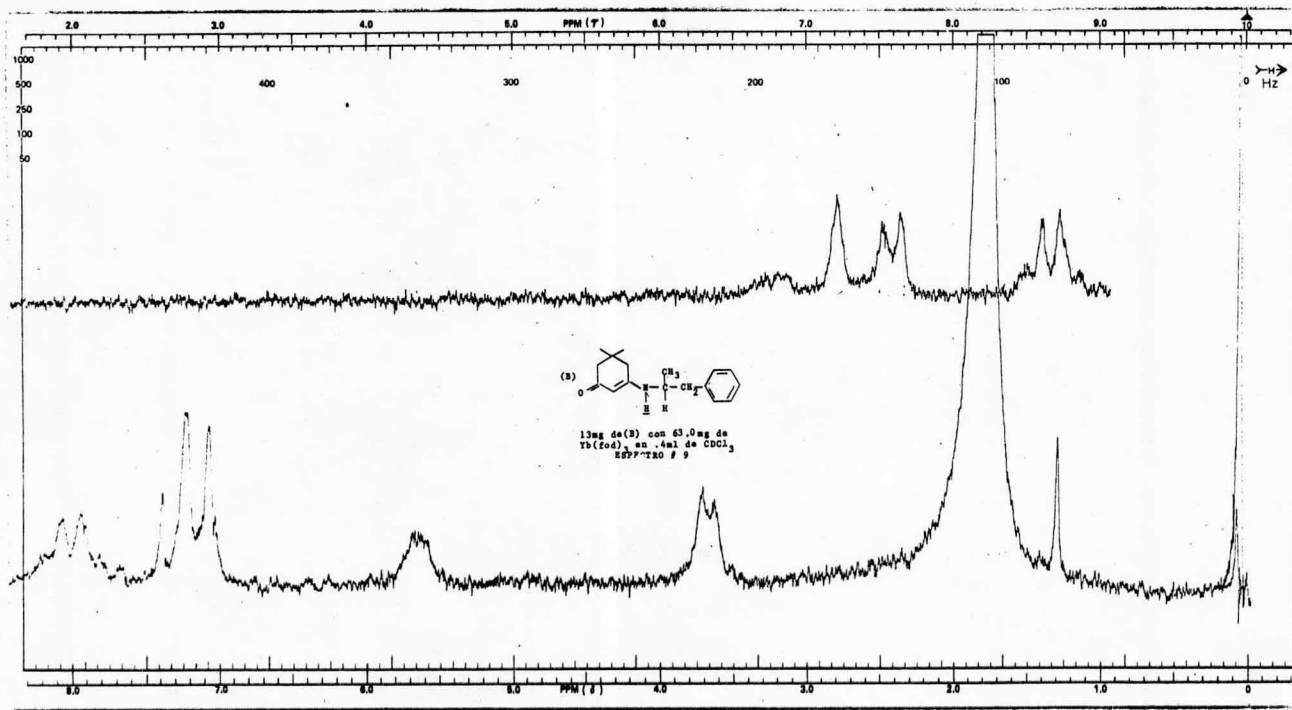


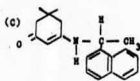
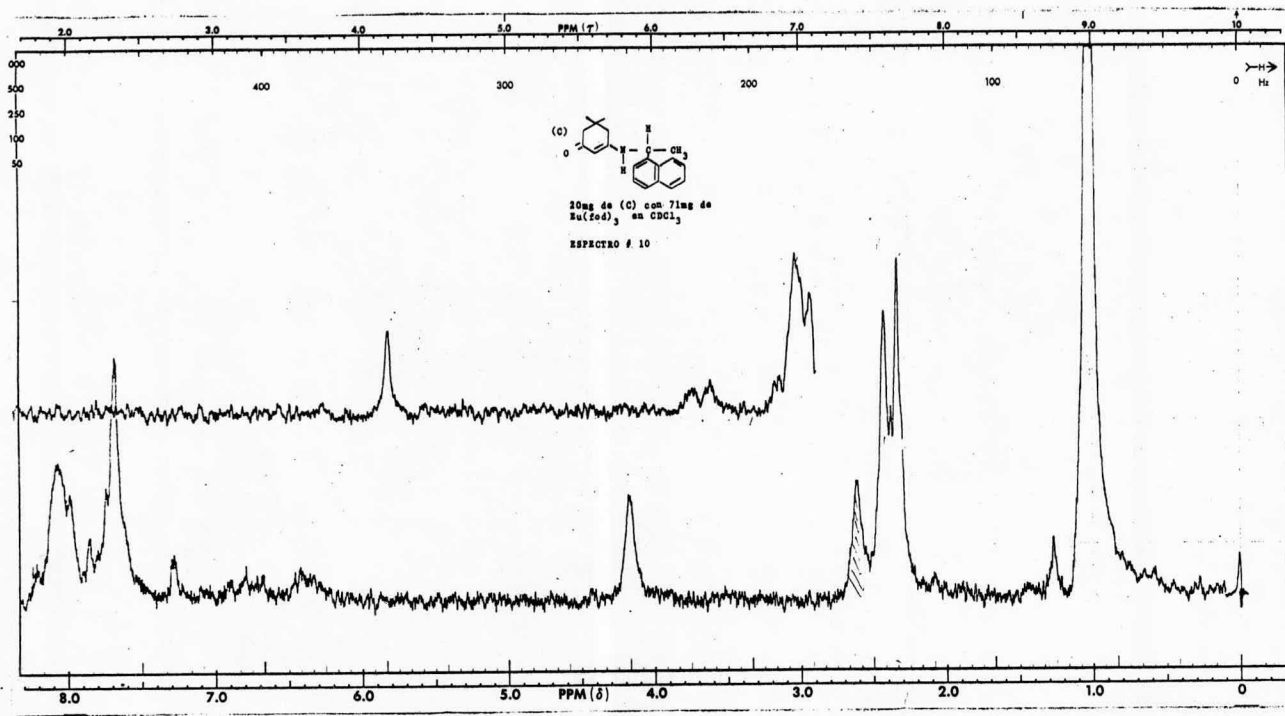






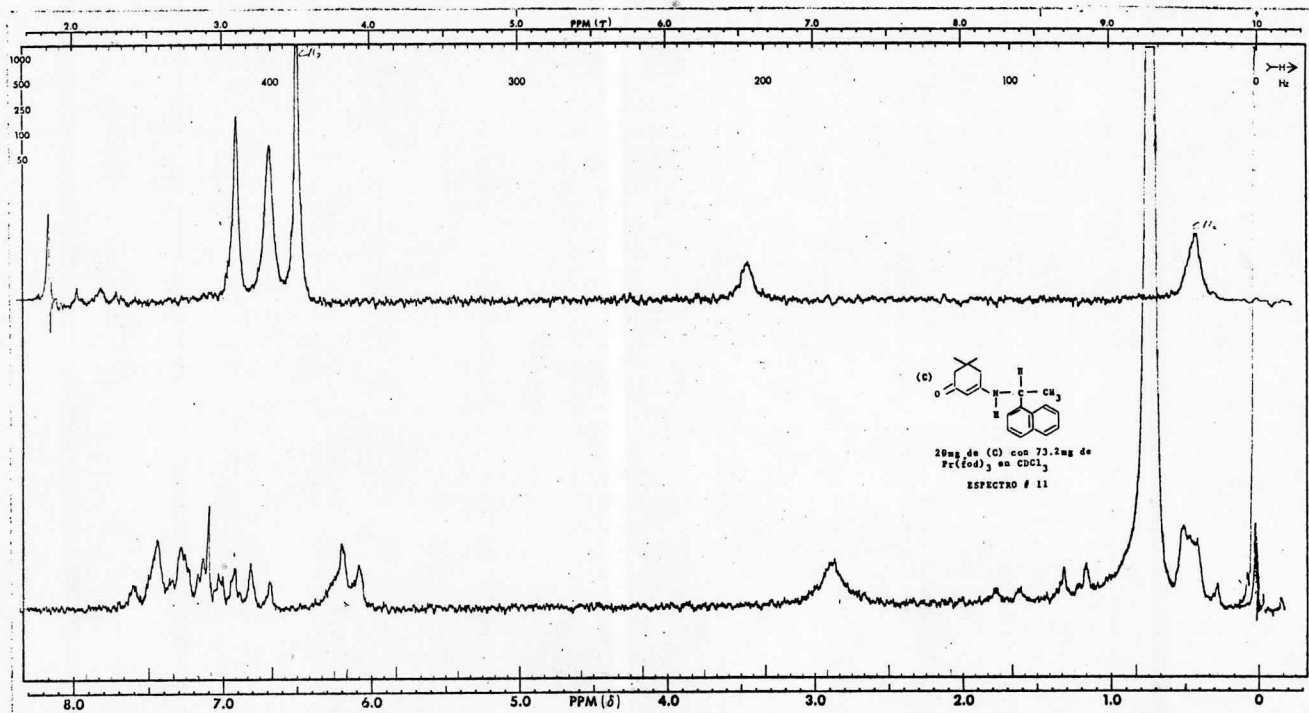


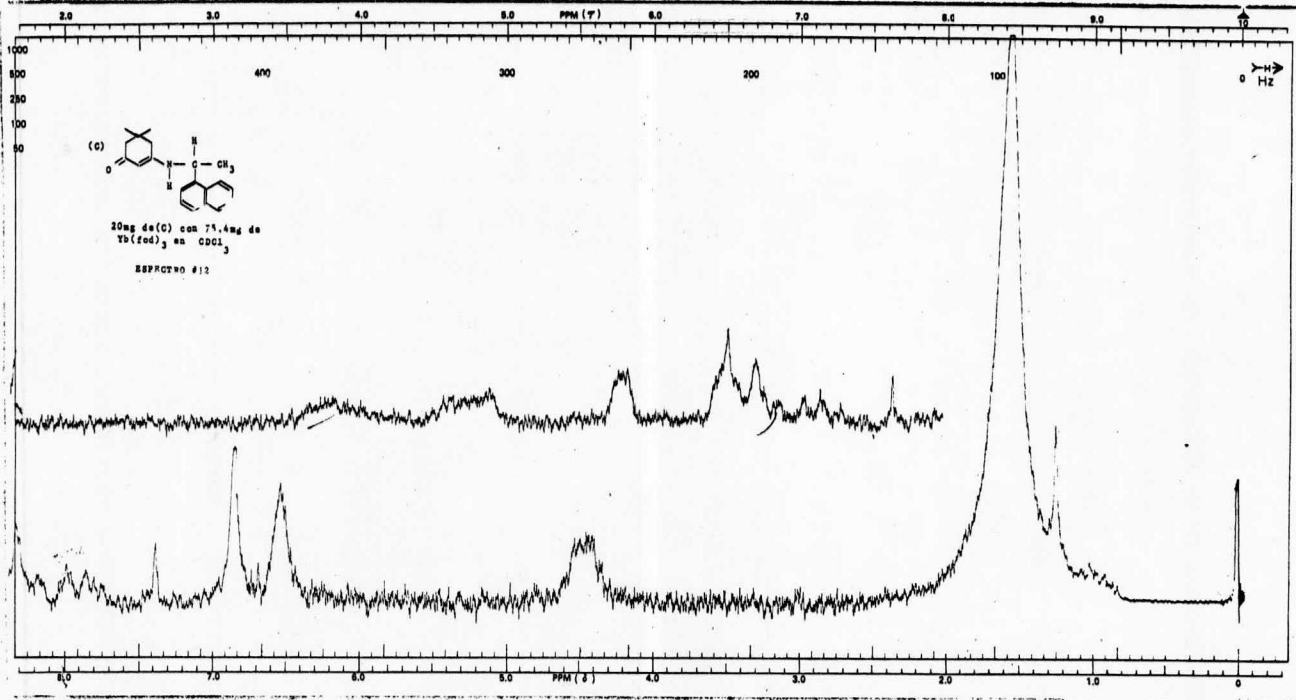




10mg de (C) com 7mg de
Sn(rod)₃ em CCl₄

ESPECTRO # 10





C O N C L U S I O N E S .

- 1.- Gran incremento del fenómeno de pseudocontacto se efectúa al cambiar el metal del reactivo de desplazamiento lográndose mayor efecto según la siguiente secuencia: $Yb > Pr > Eu$ (Las pendientes de los diferentes protones se incrementan).
- 2.- La asociación va preferentemente sobre el carbonilo de la cetona $\alpha \beta$ no saturada en vez del grupo amino.
- 3.- La localización del metal con respecto a los protones (3) y (4) debe ser equidistante al igual que la relación geométrica, ya que en los 3 casos ambos grupos de protones se desplazan igual.
- 4.- Ningún efecto estérico causa el cambio de grupo en la amina ya que las pendientes son muy semejantes para grupos equivalentes en los diferentes derivados del dimedonil.
- 5.- Utilizando los valores de las tablas (1 a la 3b) obtenidas en esta tesis, se someterán posteriormente a un análisis computacional para determinar el parámetro distancia, así como la relación angular entre el metal y los diferentes protones.

B I B L I O G R A F I A.

- 1.- Protector W.G.J.M. Castells, Luis Condal y Pascal Coronado. Apuntes de RMN de la conferencia celebrada en el Instituto de Química de Sarria, Barcelona, España. (14 de abril de 1964.
- 2.- Dr. Eduardo Diaz Torres. Conformación de bifenilos utilizando resonancia magnética protonica y reactivos de desplazamiento, tesis doctoral pag. 1,12,13,14,15,22,23 y 24. FAC. Química. UNAM. (1975)
- 3.- D. R. Eaton J Amer SoC. 87 3097 (1965)
- 4.- Chemical Reviews 73 533-554 (1973)
- 5.- C.C. Hinckey J Amer SoC. 91 5169 (1969)
- 6.- N. S. Crossley Tetrahedron Lett. 3327 (1971)
- 7.- R.E. Rondeau y R. Sieven J. Amer SoC. 93 1522 (1972)
- 8.- H.A. Francis y W. F. Wagner Org. Magn Resonance 4 189 (1972)
- 9.- B. F. G. Johnson, J. Lewis, P.M. Ardie y J. R. Norton J. C. S. Chem. Comm. 535, (1972)
- 10.- Briggs, G.H. Frost, E. A. Hart, G.P. Moss y M. L. Stanforth. Chem. Comm., 749 (1970)
- 11.- R. V. Ammon y Dieter Ficher. Angew. Chem. internat. Edit. Vol. 11 8 679, 682, 683. (1972)
- 12.- B. L. Shapiro, J. R. Hlubucek, G. R. Sullivan. J. Amer. Chem. SoC., 93, 3281 (1971).

- 13.-Armitage, G. Dunsmore, L. D. Hall y A. G. Marshall Chem. Ind.
79 (1972).
- 14.-Armitage, G. Dunsmore, L. D. Hall y A. G. Marshall Chem Comm.
1281. (1972).
- 15.-I. Armitage, G. Dunsmore, L. D. Hall y A. G. Marshall Can. J.
Chem. 50 2119 (1972).
- 16.-Hass J. Amer Soc. 95 421 (1909)
- 17.-Halperon y James L. B. Nature 202 293,294. (1964)
- 18.-Halperon y James L. B. Austg. J. Chem. 17 1282 (1964)
- 19.-Pierre Crabbé, B. Halperon y Elvira Santos. *tetrahedron* 24, 4301
(1968)
- 20.-Dra. Elvira Santos. Propiedades fisicoquímicas de un nuevo -
cromóforo de aminas y aminoácidos ópticamente activos. Tesis
Doctoral. Pág. 7,8 y 9 (1967) UNAM.
- 21.-N. H. Cromwell, F. A. Miller, A. R. Johnson, R. L. Frank y D.
J. Wallace, J. Amer. Soc. 71 3337 (1949)
- 22.-H. F. Holtzclow Jr., J. P. Coliman y R. M. J. Amer. Chem Soc.
80 1100 (1958).