



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES

Análisis del Desplazamiento Químico del Protón
Metínico de Aldehidos, Acetales y Tioacetales, y sus
Correlaciones con la Constante Sigma de Hammett

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS
PRESENTA EL QUIMICO
ADOLFO JIMENEZ OTAMENDI

MEXICO, 1976



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.

PARA:

DULCE MARIA.

DULCE ANGELICA.

ANA LAURA.

A MIS FAMILIARES, MAESTROS, AMIGOS

Y A LAS INSTITUCIONES A LAS QUE DEBO MI

FORMACION.

ESTA TESIS SE REALIZO EN EL INSTITUTO DE QUIMICA DE LA
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO, BAJO LA DIRECCION
DEL Dr. MANUEL SALMON SALAZAR.

I.- INTRODUCCION

II.- PARTE TEORICA

III.- DISCUSION

IV.- PARTE EXPERIMENTAL

V.- CONCLUSIONES

VI.- BIBLIOGRAFIA

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

Los valores de la constante sigma de Hammett¹, se han aceptado generalmente como una medida del efecto que un sustituyente ejerce sobre la velocidad de reacción o la constante de equilibrio en numerosas reacciones de compuestos aromáticos.

Gutowsky, et al², han propuesto que el desplazamiento químico en resonancia magnética nuclear provee un método para medir cuantitativamente estos efectos y han encontrado que no obstante que al trazar el desplazamiento químico, delta, ante sigma, se observa una tendencia evidente hacia la correlación, esta no es del mismo orden de precisión que las correlaciones de reactividad obtenidas con la ecuación de Hammett.

Dewar³, atribuye la falla en este tipo de correlaciones a la abundancia de parametros que intervienen, entre los cuales se han citado⁴, la electronegatividad, el momento dipolar y los efectos electromagnéticos causados por los sustituyentes.

En este trabajo, se estudian los desplazamientos químicos del protón metínico de algunos 2-fenil-1,3-dioxolanos; 2-fenil-1,3-ditiolanos; 2-fenil-1,3-oxatiolanos y benzaldehidos sustituidos en las posiciones meta y para; se correlacionan estos desplazamientos con la constante sigma de Hammett, se analizan estas correlaciones y se da una explicación de las fallas en este tipo de correlaciones.

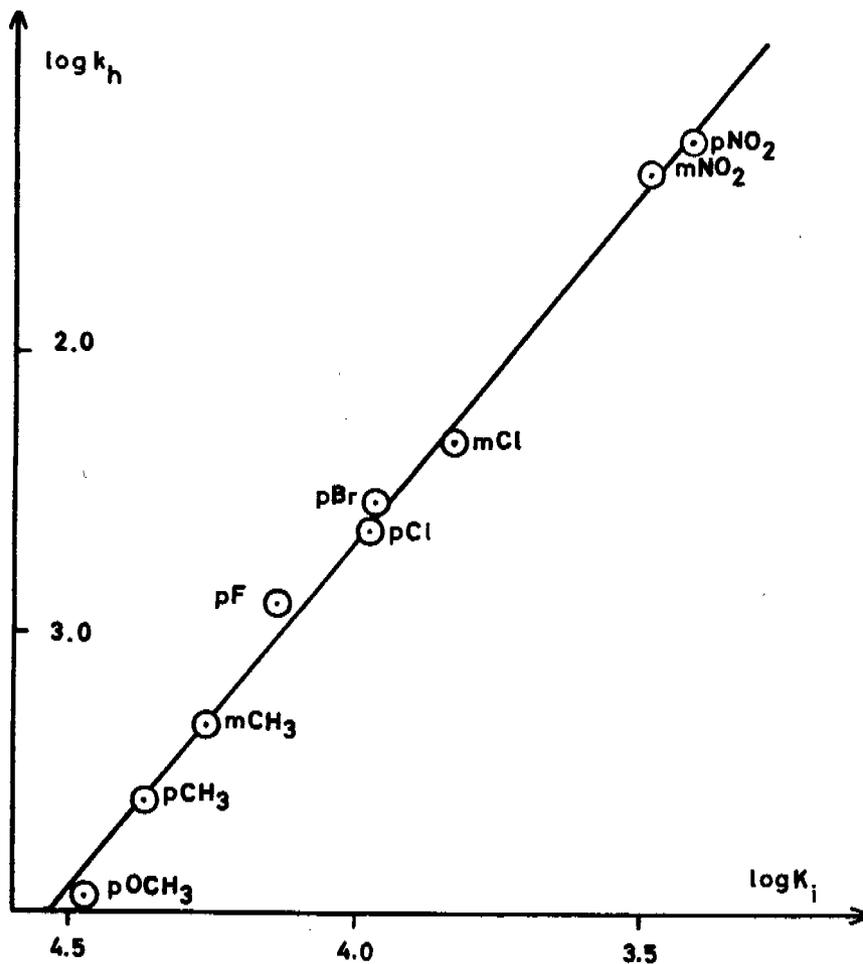
PARTE TEORICA.

La relación entre la estructura de un compuesto y su reactividad química ha despertado un gran interés en el estudio de la química moderna. No obstante que desde hace mucho tiempo existen teorías cualitativas que estudian la correlación entre estas, no es sino hasta hace poco tiempo que ha tenido éxito el desarrollo de teorías cuantitativas. Una de ellas, la más conocida y que actualmente se utiliza ampliamente, es la ecuación de Hammett¹. Esta ecuación relaciona las constantes de velocidad o de equilibrio de una reacción con la estructura del compuesto y proporciona una medida cuantitativa del efecto de un sustituyente en las posiciones meta o para sobre un grupo funcional en un compuesto aromático.

Al trazar los logaritmos de las constantes de disociación de ácidos benzóicos sustituidos en las posiciones meta o para ante los logaritmos de las constantes de velocidad de hidrólisis de los benzoatos de etilo sustituidos similarmente, se observa que los puntos se ajustan estrechamente a una línea recta. Fig. 1.⁵

Cada punto representa a los derivados meta y para del ácido benzóico y del benzoato de etilo. La línea recta se ha corregido para producir el mejor ajuste de los puntos, de acuerdo al principio de los mínimos cuadrados, y cumple con una ecuación de la forma:

$$\log K_{hR} = \rho \log K_{iR} + C \quad (1)$$



$$\log k_h = 2.53 \log K_i + 7.44 \quad r = 0.99$$

F I G U R A 1

(Tomada de la Tesis presentada en 1969. ante la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México por Manuel Fernando Rubio Arroyo).

En la cual K_{hR} es la variable que representa a las constantes de velocidad de hidrólisis de los ésteres benzoicos sustituidos, K_{iR} es la variable que representa a las constantes de ionización de los ácidos benzoicos similarmente sustituidos, ρ es la pendiente y C la ordenada al origen.

Si se considera cualquier par de estos compuestos, con el mismo sustituyente, cuyas constantes satisfacen la ecuación (1) y se dividen estas constantes por las correspondientes de los compuestos sin sustituir, tendremos una medida relativa de la forma en que un sustituyente afecta a la constante de ionización de los ácidos benzoicos o a la constante de velocidad de hidrólisis de los benzoatos de etilo.

Hammett definió:

$$\sigma = \log \frac{K_{iR}}{K_i} \quad (2)$$

sustituyendo estas consideraciones en la ecuación (1):

$$\log \frac{K_{hR}}{K_h} = \rho \sigma \quad (3)$$

se obtiene la relación que se conoce como ecuación de Hammett.

Las constantes de disociación de los ácidos benzoicos se eligieron para definir σ , a causa de la gran exactitud de los valores que se han obtenido y pueden obtenerse⁵.

La constante sigma se conoce como constante del sustituyente, es determinada por la naturaleza del mismo e independiente de la reacción, su valor se puede obtener directamente midiendo la constante de ionización del ácido benzoico sustituido en agua a 25^o C., sustituyendo el valor encontrado en la ecuación (2).

Analizando la ecuación (2), encontramos que sigma será positiva siempre que K_{iR} sea mayor que K_i , debido a que el sustituyente R aumenta la ionización. Por otro lado, cuando K_{iR} sea menor que K_i se produce un valor de sigma negativo, y el efecto del sustituyente será reducir la ionización del correspondiente ácido benzoico.

Estos efectos, resultan del aumento o disminución de la barrera energética que separa a los reactivos de los productos y son directamente proporcionales al poder electroatrayente o electrodonador del sustituyente. Un valor positivo de sigma para un sustituyente, indica que el mismo es un agente electroatrayente más fuerte que el hidrógeno; un valor negativo de sigma, indica que el sustituyente posee un poder electrodonador mayor que el hidrógeno.

La constante ρ , se conoce como constante de reacción y es una medida de la sensibilidad del centro de reacción al poder electroatrayente o electrodonador del sustituyente.

Para obtener el valor de ρ en una serie dada de reacción, se miden las constantes de velocidad o de equilibrio de un número razonable de compuestos meta y para sustituidos, cada uno de los cuales posee el mismo centro de reacción, se trazan los logaritmos de las constantes obtenidas ante los valores correspondientes de sigma de los sustituyentes, de donde la pendiente de la línea recta trazada a través de los puntos será el valor de ρ para esta serie de reacción.

EFEECTO DE CAMPO⁷. Se designa así a aquella parte de la influencia eléctrica de un sustituyente que se transmite al grupo reaccionante a través del espacio por medio de fuerzas electrostáticas o por polarización de las moléculas del disolvente. Este efecto se pone de manifiesto por los diferentes desplazamientos químicos que se observan en diferentes disolventes. Matsubayashi, et al⁸, han estudiado algunos cloruros de fenil estaño sustituidos, en varios disolventes, y concluyen que los diferentes desplazamientos químicos son debidos a la diferente coordinación de las moléculas del disolvente al átomo de estaño.

EFEECTO INDUCTIVO⁷. Se define como la influencia eléctrica de un grupo que se transmite a través de la cadena de átomos por polarización de los electrones de enlace de un átomo al siguiente.

Los efectos inductivos y de campo, se originan a partir de cargas iónicas y por la acción de dipolos presentes en la molécula de que se trata.

Así por ejemplo, cuando un átomo de hidrógeno es sustituido por un átomo más electronegativo, la densidad electrónica es atraída de los átomos vecinos hacia este átomo. Si la molécula en cuestión es ácido acético, esta sustitución lo transformará en un ácido más fuerte, Tabla I, se produce un incremento adicional en la acidez cuando se lleva a cabo una sustitución posterior de uno o dos átomos de hidrógeno por átomos de cloro.

T A B L A I ⁷

A C I D O	pK _a
CH ₃ -COOH	4.80
ClCH ₂ -COOH	2.86
Cl ₂ CH-COOH	1.30
Cl ₃ C-COOH	0.65
ClCH ₂ -CH ₂ -COOH	4.00

Nótese también que el efecto inductivo decae a medida que se incrementa la distancia del agente electroperturbador al centro de reacción.

Por convención, se dice que los grupos más electroatrayentes que los átomos de hidrógeno, tienen un efecto inductivo negativo -I, mientras que aquellos cuya capacidad de atracción electrónica es menor que la de los átomos de hidrógeno, tienen un efecto inductivo positivo +I.

En la tabla II, se muestran los efectos inductivos de algunos grupos comunes.

T A B L A II ⁷

GRUPOS + I	GRUPOS -I	
-CH ₃	-OH	-NO ₂
-CH ₂ R	-OR	-CH=O
-CHR ₂	-SH	-COOH
-CR ₃	-SR	-X (halogeno).

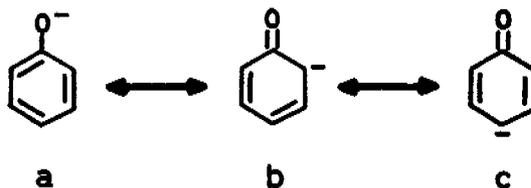
EFFECTOS DE CONJUGACION⁷. A pesar de la importancia del efecto inductivo, este no es suficiente para explicar la diferencia de reactividad entre los compuestos aromáticos, por ejemplo, considerando sólo el efecto inductivo, podríamos predecir que el ácido p-hidroxibenzoico es un ácido más fuerte que el ácido benzoico, mientras que experimentalmente se encuentra la situación inversa.

Los efectos de conjugación se producen por desplazamiento de electrones π a una posición contigua, que a su vez puede inducir posteriores desplazamientos a través del sistema conjugado, afectando en igual grado tanto a los átomos cercanos como a los átomos lejanos al centro de perturbación. Por ejemplo, los grupos oxhidrilo en los fenoles son mucho más ácidos que los grupos oxhidrilo en los alcoholes, el grupo fenilo es un agente electroatrayente más fuerte que los grupos alquilo; sin embargo, la magnitud de este efecto es mucho mayor del que cabría esperar solamente sobre la base del efecto inductivo.

La diferencia en acidez entre alcoholes y fenoles, se debe al efecto inductivo del núcleo bencénico y a la estabilización por resonancia del anión fenolato. Figura 2.

Sustituyentes como -OH, -OR, -SH, -SR y -X, que son capaces de atraer hacia si densidades electrónicas por efecto inductivo, son asimismo, capaces de suministrar densidades electrónicas a sistemas conjugados por resonancia.

FIGURA 2



Sustituyentes como $-\text{CHO}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$ y $-\text{COOH}$, asociados con un efecto inductivo negativo también desplazan electrones desde el sistema conjugado por resonancia.

En analogía con la clasificación de efectos inductivos, se designa a los grupos que por efectos de resonancia proveen densidad electrónica a los sistemas conjugados, como $+R$ y a los grupos que disminuyen la densidad electrónica de tales sistemas como $-R$. Los efectos de resonancia se representan en la siguiente Tabla.

T A B L A III⁷

GRUPOS $+R$, $-I$	GRUPOS $-R$, $-I$	Grupos $+R$, $+I$
$-\text{X}$ ($\text{X} =$ halógenos)	$-\text{CHO}$	$-\text{O}^-$
$-\text{OR}$	$-\text{NO}_2$	$-\text{S}^-$
$-\text{SR}$	$-\text{CN}$	$-\text{CH}_3$

Una separación cuantitativa de los valores de sigma en valores independientes de las contribuciones inductiva y resonante, ha sido propuesta⁹, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\sigma = \sigma_I + \sigma_R$$

Donde σ_I es la contribución inductiva, y puede ser descrita como una medida del efecto del sustituyente, con respecto al hidrógeno, que resulta del poder atrayente o repelente de electrones a través del espacio y de los electrones σ de enlace del anillo bencénico.

σ_R es la contribución resonante o de conjugación y puede ser descrita como una medida del efecto que resulta del poder del sustituyente para atraer o repeler electrones por resonancia al través de los orbitales π del sistema bencénico. En la Tabla IV, se dan algunos ejemplos de esta separación:

T A B L A I V ⁹			
Sustituyente	σ	σ_I	σ_R
p-OCH ₃	-0.27	+0.23	-0.50
m-OCH ₃	+0.12	+0.23	-0.11
p-OH	-0.36	+0.25	-0.61
m-OH	0.00	+0.25	-0.25
p-Cl	+0.23	+0.47	-0.24
p-NO ₂	+0.78	+0.63	+0.15

RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR^{10, 11, 12}

La resonancia magnética nuclear es una de las más recientes herramientas analíticas con que cuenta actualmente el químico, está basada en el hecho de que los núcleos poseen carga eléctrica la cual genera un campo magnético al girar el núcleo sobre su propio eje. Cuando se somete el núcleo a los efectos de un intenso campo magnético, aquel se orienta en direcciones específicas correspondientes a diferentes niveles de energía. Para un núcleo dado existen $2I + 1$ posibles niveles u orientaciones (donde I es el número de espín de ese núcleo), para el protón en particular, con $I = 1/2$, hay dos posibles orientaciones, descritas como alineado con el campo aplicado (baja energía) o contra el campo aplicado (alta energía). Estas dos posibles orientaciones pueden pasar de una a otra por absorción o emisión de energía en la región de la radiofrecuencia, el espectro se obtiene al detectar estos cambios. Se denomina desplazamiento químico a la posición de las señales en el espectro con respecto a una señal seleccionada arbitrariamente como referencia. El desplazamiento químico de un protón está relacionado directamente con la densidad electrónica que lo rodea, los electrones que se encuentran girando alrededor del núcleo, en presencia de un campo magnético, producen corrientes magnéticas inducidas. Cuando estas corrientes son de sentido inverso al campo aplicado, se reduce el campo real que experimenta el núcleo y se dice que el núcleo está protegido, apareciendo su señal en campos más altos.

Cuando el campo magnético inducido está en la dirección del campo aplicado, el núcleo soporta ambas intensidades, su señal aparece en campos más bajos y se dice que esta desprotegido.

La constante σ de Hammett ha encontrado un amplio uso para explicar el desplazamiento químico en compuestos aromáticos y no obstante que se pueden obtener excelentes correlaciones entre el desplazamiento químico (δ) y σ , los fracasos de este tipo de correlaciones no son pocos.¹³

D I S C U S I O N .

En una comunicación sobre benzaldehidos sustituidos ^{14a}, encontramos que el desplazamiento químico del protón del grupo formilo se correlaciona bastante bien con la constante sigma de Hammett, figura 3, obteniéndose un coeficiente de correlación de 0.969. Por otro lado, Indictor et al ¹⁵, al estudiar algunos 2-fenil-1,3-dioxolanos; 2-fenil-1,3-oxatiolanos y 2-fenil-1,3-ditiolanos meta y para sustituidos, reportan lo siguiente "Los hidrógenos benéficos fueron observados como un singulete agudo característico para el sistema heterocfclico pero insensitivo a los sustituyentes sobre el anillo benéfico".

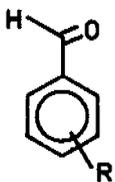
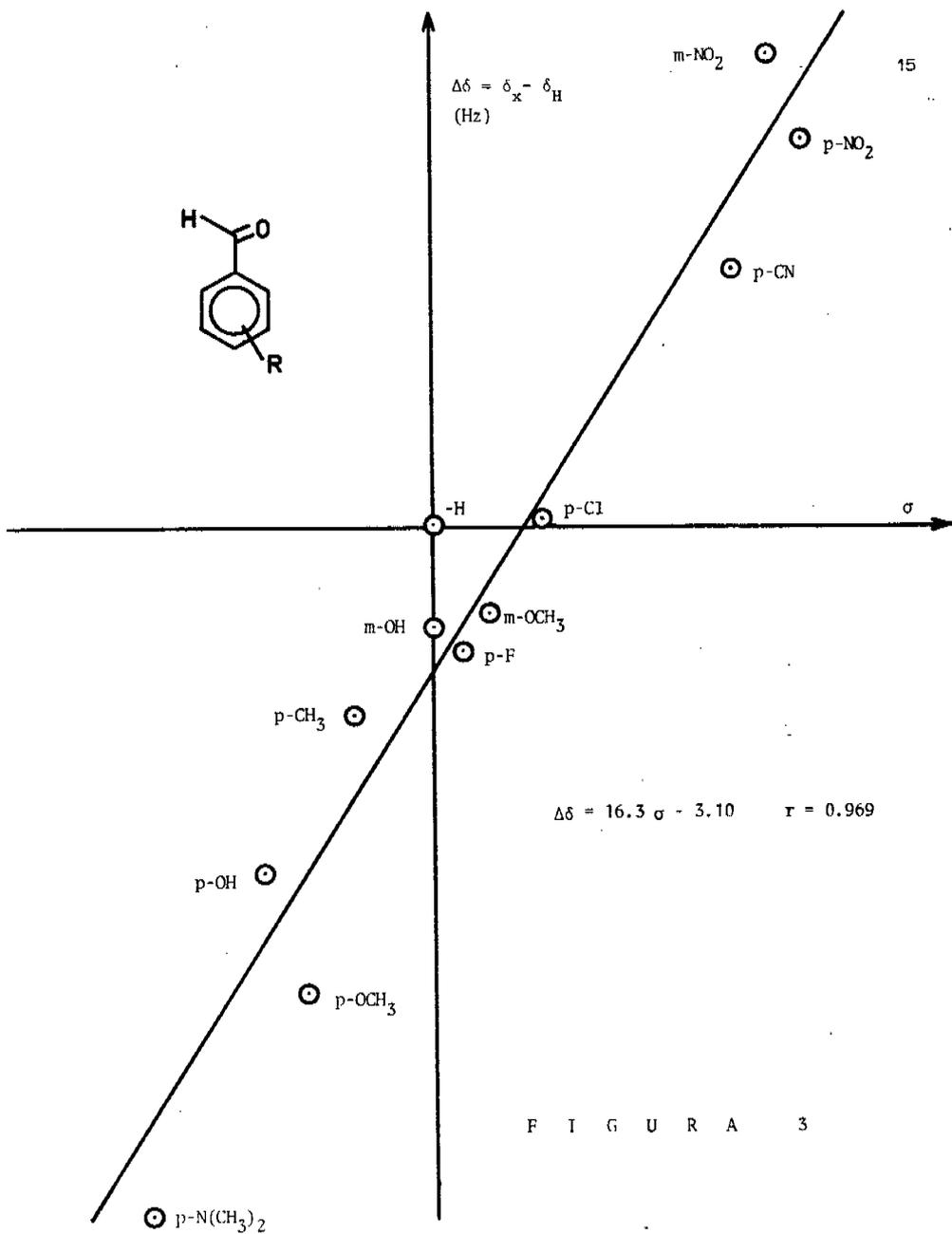
Con el proposito de hacer un estudio comparativo entre la correlación de los benzaldehidos y las que resultaran de los acetales cfclicos, se prepararon algunos 2-fenil-1,3-dioxolanos; 2-fenil-1,3-oxatiolanos y 2-fenil-1,3-ditiolanos meta y para sustituidos, haciendo reaccionar el benzaldehido correspondiente con etilenglicol, 2-mercaptoetanol o etilenditioglicol. Se determinaron los espectros de rnm de cada uno de estos compuestos y se midió el desplazamiento químico del protón benéfico directamente del espectro, tabla V.

Al hacer la correlación entre el desplazamiento químico del protón benéfico con la constante sigma de Hammett, se obtienen los datos que pueden observarse en la Tabla VI, y se representan en las figuras 4,5 y 6.

T A B L A V

Sustituyente	σ	$\delta_{ald.}$	$\delta_{dioxo.}$	$\delta_{oxatio.}$	$\delta_{ditio.}$
p-NO ₂	+0.78	643.0	386.0	402.8	375.0
m-NO ₂	+0.71	644.8	386.4	400.7	372.5
p-CN	+0.63	640.2	384.2	399.9	371.2
p-Cl	+0.23	634.8	382.0	397.0	370.6
m-OCH ₃	+0.12	632.8	381.0	398.0	371.0
p-F	+0.06	632.0	380.0	396.7	371.0
-H	0.00	634.7	382.0	398.7	373.0
m-OH	0.00	632.5	-	-	-
p-CH ₃	-0.17	630.6	381.0	397.2	372.0
p-OCH ₃	-0.27	624.6	379.5	395.0	372.6
p-OH	-0.36	627.2	-	-	-
p-N(CH ₃) ₂	-0.60	618.8	378.0	-	372.2

Los desplazamientos químicos están reportados en cps.



\odot p-N(CH₃)₂

\odot p-OH

\odot p-CH₃

\odot p-OCH₃

\odot m-OH

\odot p-F

\odot m-OCH₃

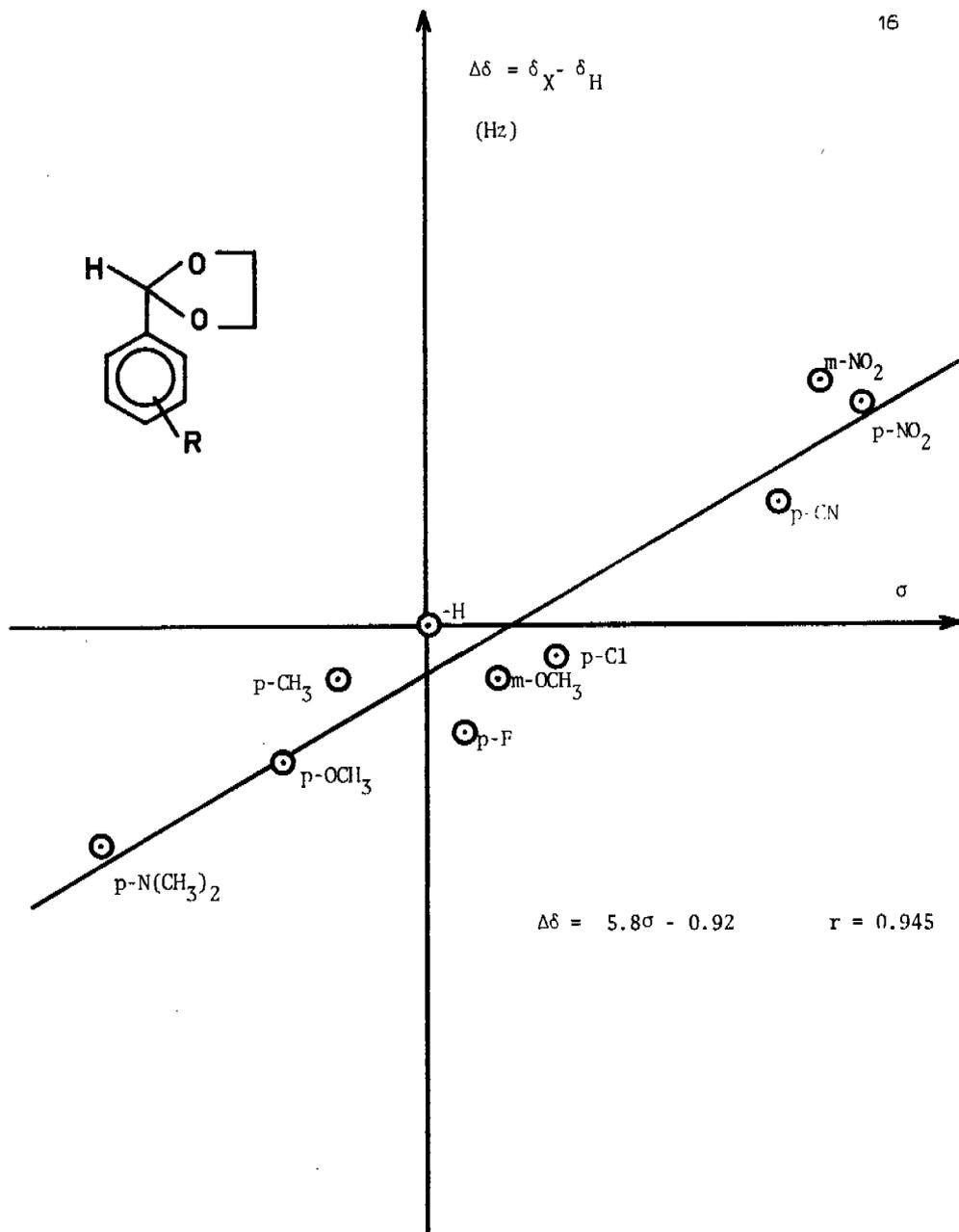
\odot p-Cl

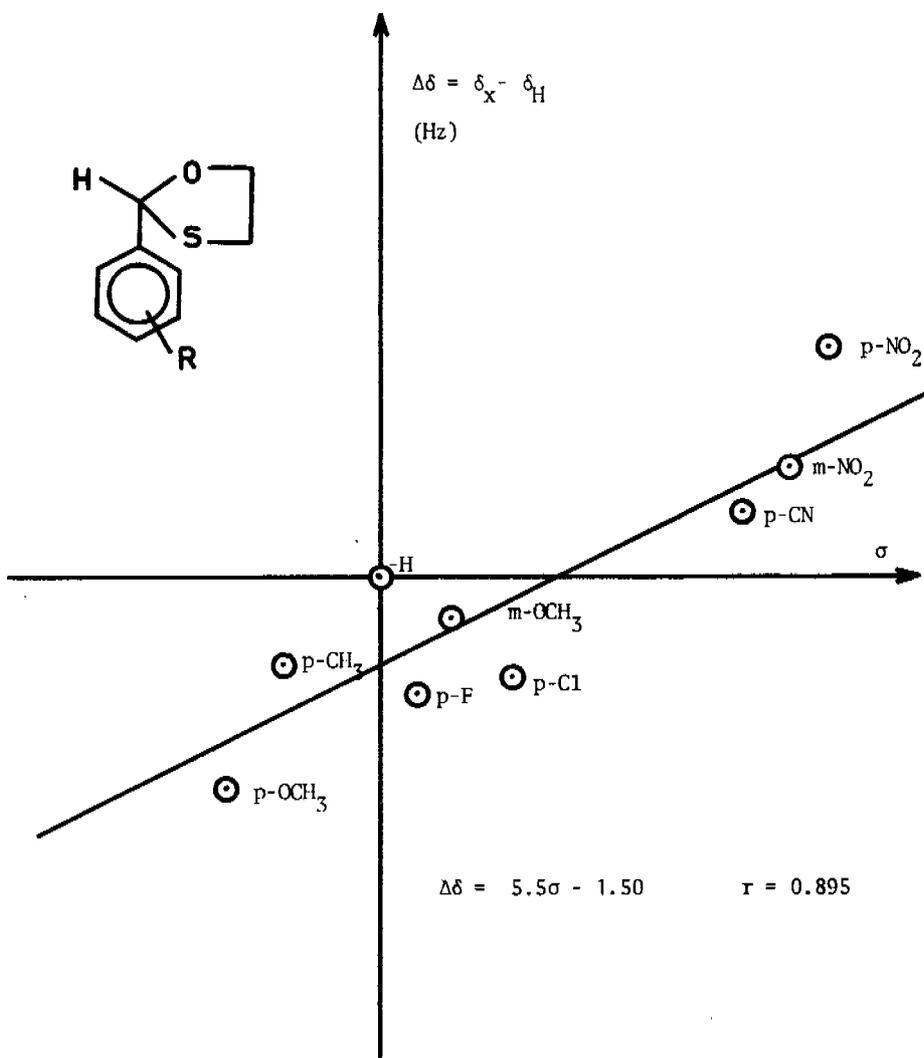
\odot p-CN

\odot m-NO₂

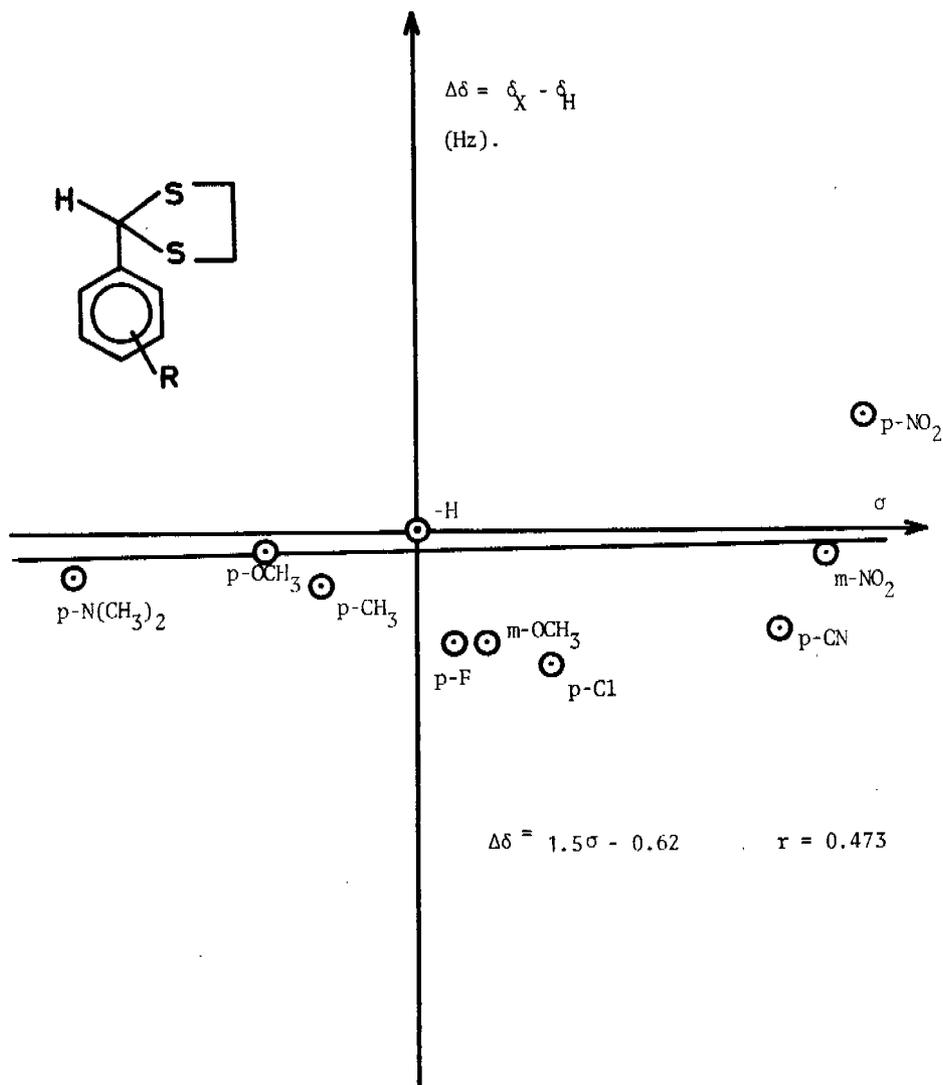
\odot p-NO₂

\odot -H





F I G U R A 5



F I G U R A 6

T A B L A V I

I.- aldehidos ^a	$\Delta\delta = 16.3\sigma - 3.10$	$r = 0.969$
II.- dioxolanos	$\Delta\delta = 5.8\sigma - 0.92$	$r = 0.945$
III.- oxatiolanos	$\Delta\delta = 5.5\sigma - 1.50$	$r = 0.895$
IV.- ditiolanos	$\Delta\delta = 1.5\sigma - 0.62$	$r = 0.473$

a.- referencia 14a.

En estas cuatro series, los sustituyentes en el anillo aromático son prácticamente los mismos, Tabla V, y no hay razón para suponer que estos sustituyentes actúen de diferente manera de un compuesto a otro, cabe señalar que el resto de la molécula, el disolvente, la concentración y la temperatura a que fué tomado el espectro fueron constantes. Por lo que la causa de la baja sensibilidad se debe buscar en aquella parte de la molécula que varía de serie a serie.

En las tablas V y VI, se pueden observar dos tendencias paralelas, la disminución del valor de la pendiente (ρ) y el desplazamiento hacia campo alto de las señales del protón metínico. La disminución del valor de la pendiente indica que el protón metínico se va haciendo cada vez menos sensible a los cambios de densidad electrónica causados por el sustituyente, con la consecuente baja en el valor del coeficiente de correlación (r).

Las señales del protón metínico aparecen en todos los casos en el siguiente orden, de campo bajo hacia campo alto:

- 1.- aldehidos.
- 2.- oxatiolanos.
- 3.- dioxolanos.
- 4.- ditiolanos.

Al arreglar los compuestos tipo, sin sustituyente, en orden decreciente de polaridad, se obtiene el mismo orden.

Klink y Stothers^{14b}, señalan que en una molécula de aldehido el carácter electrofílico del carbono del carbonilo tiende a polarizar los enlaces C-H y C-C en los cuales participa, esta polarización del enlace C-H reduce la densidad electrónica del protón formílico. El heterociclo de los oxatiolanos presenta un momento dipolar menor que el grupo formilo, pero mayor que el heterociclo de los dioxolanos, debido a que tiene un átomo de oxígeno y un átomo de azufre, cuyas electronegatividades son respectivamente 3.5 y 2.5 en la escala de Pauling; la electronegatividad del azufre es la misma que corresponde al átomo de carbono. En el caso de los dioxolanos, el efecto polarizador causado por la gran electronegatividad de los átomos de oxígeno se ve disminuido por la simetría del anillo; y por último, los ditiolanos al formar un ciclo con átomos de la misma electronegatividad tendrán una polaridad muy pequeña.

La disminución de la polaridad de estas moléculas se ve reflejada en un aumento en la densidad electrónica en el enlace C-H y a mayores densidades electrónicas mayores serán las corrientes diamagnéticas que causan desplazamientos hacia campos altos.

Marcus et al ¹⁶, al estudiar las correlaciones del desplazamiento químico y sigma, en acetofenonas sustituidas, empleando tetracloruro de carbono en un caso y ácido fluorosulfúrico en otro como disolventes, encuentran que el valor de la pendiente se incrementa en más de un ciento por ciento en el caso de los protones del metilo al protonar la acetofenona. Lo anterior concuerda con nuestra observación de que a mayor polaridad se obtiene una mayor sensibilidad, pero no explica por qué el valor de la pendiente se hace más pequeño cuando la señal que se está estudiando se encuentra en campo alto. Además esta tendencia no es general, ya que las correlaciones de algunas señales que aparecen a campos más altos, como las de los protones del metilo en los toluenos y protones alfa de etilbencenos, se reportan en la literatura ¹⁶ con coeficientes de correlación de 0.884 y 0.98 respectivamente.

La polaridad de una molécula no es el factor determinante en la sensibilidad de un protón dado, así en los benzaldehidos el enlace C-H del grupo formilo está muy polarizado y por otro lado podemos suponer que los enlaces C-H del metileno en los etilbencenos no están apreciablemente polarizados, y para ambos casos el valor del coeficiente de correlación es satisfactorio.

En los compuestos que nos ocupan, la causa de la baja en el valor del coeficiente de correlación se encuentra en las diferencias entre los átomos de oxígeno y azufre, este último es el causante de la baja en la sensibilidad, ya que al sustituir un átomo de oxígeno por uno de azufre se produce una menor sensibilidad y al sustituir posteriormente el otro átomo de oxígeno por otro átomo de azufre se produce una sensibilidad aun menor.

Las diferencias más notables entre estos átomos son la electronegatividad, el volumen atómico y el hecho de que el azufre posee orbitales "d". Si se tratase de acomodar más de ocho electrones de valencia, los orbitales 3d del azufre serían una diferencia decisiva, pero este no es el caso. El volumen atómico mayor del azufre seguramente introducirá tensiones en el anillo de cinco miembros, su introducción deberá favorecer reacciones de apertura del anillo, pero no se ve que tenga influencia sobre la densidad electrónica del enlace C-H bencílico. La electronegatividad si puede afectar la distribución de carga del enlace carbono-heteroátomo y este efecto ser transmitido por inducción al enlace C-H.

Cuando se introduce un sustituyente en el anillo aromático, se modifica la distribución de densidades electrónicas en los enlaces de la molécula. En las moléculas objeto de este estudio, este efecto es transmitido al enlace C-H bencílico y de la misma manera es transmitido a los enlaces carbono-heteroátomo vecinos.

Si el heteroátomo es oxígeno, atraerá hacia sí al par de electrones debido a su gran electronegatividad restringiendo su disponibilidad, pero si es azufre no los atraerá hacia sí con la misma fuerza y los electrones serán más susceptibles de ser desplazados en un sentido u otro a lo largo de los ejes carbono-azufre, de tal manera que puedan atenuar el efecto del sustituyente sobre la densidad electrónica del enlace C-H benfílico.

Al estudiar una reacción química, se está estudiando el efecto que ejerce un sustituyente sobre el estado de transición, en donde las distribuciones electrónicas correspondientes al estado basal están muy perturbadas, la energía implicada en este tipo de fenómenos es del orden de las kilocalorías.

Al tomar un espectro de rmp las señales se desplazan de acuerdo a la densidad electrónica que soportan, esto es la que corresponde al estado basal, la energía empleada en este experimento es aproximadamente 5.7×10^{-3} cal/mol¹². Siendo dos fenómenos diferentes, que además implican diferentes cantidades de energía, uno puede ser afectado por un factor, la electronegatividad del heteroátomo en este caso, que no afecte al otro.

La ecuación de Hammett, se dedujo de reacciones químicas y se aplica con éxito al cálculo de constantes de velocidad o de equilibrio de reacciones químicas.

El efecto de un sustituyente debe ser en la misma dirección, tanto en una molécula en el estado basal como en una molécula excitada, pero su magnitud parece ser diferente a causa de atenuaciones que se presentan en el estado basal.

En un estudio sobre estirenos sustituidos¹⁷, se reporta que el protón bencílico da una correlación pobre, mientras que los protones cis y trans dan mejores coeficientes de correlación; el bajo valor del coeficiente de correlación del protón bencílico de los estirenos puede ser explicado en los mismos terminos que los bajos valores del coeficiente de correlación de los acetales cíclicos.

P A R T E E X P E R I M E N T A L .

Los 2-fenil-1,3-dioxolanos fueron preparados por el siguiente método. En un matraz de bola de 100 ml se colocan: 1g del benzaldehido correspondiente, 1g de etilenglicol y 5mg de ácido p-toluensulfónico, se disuelven con 50 ml de benceno, se adapta una trampa de Stark con refrigerante y se pone a reflujo por 10 hs., al final de las cuales se obtiene el producto con rendimientos casi cuantitativos, el cual se purifica por destilación en un aparato de Walls¹⁸. Para preparar los 2-fenil-1,3-oxatolanos y 2-fenil-1,3-ditolanos se sigue este método cambiando unicamente el etilenglicol por 2-mercaptoetanol y etilenditio-
glicol respectivamente. Todos los compuestos fueron líquidos, los espectros de rmn fueron determinados en un espectrometro Varian A60A utilizando en cada caso 0.4 ml de deuterocloroformo por 40 mg de producto y tetrametil-silicio como referencias interna y externa, el desplazamiento químico esta expresado en cps con respecto a la referencia interna. La pureza de los productos se controló por cromatografía en placa fina, empleando cromato-
placas de gel de silice Merck F₂₅₄ sulfato de cerio y calor como revelador. Las ecuaciones fueron calculadas utilizando una computadora Olivetti
PROGRAMMA 101, programada para el cálculo de correlaciones por el método de mínimos cuadrados. Los datos de los aldehidos fueron tomados de la referencia 14a.

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

- 1.- Se prepararon tres series de cicloacetales de benzaldehidos sustituidos analizandose los desplazamientos quimicos en rnm del protón metínico, correlacionandose estos desplazamientos con la constante sigma de Hammett y se comparan con el desplazamiento quimico del protón formilico de los benzaldehidos sustituidos y con la correlación que resulta entre estos desplazamientos y la constante sigma de Hammett.
- 2.- Se observó que el desplazamiento quimico de los protones estudiados siguen un orden de acuerdo a la polaridad de la molécula de que se trate.
- 3.- Las correlaciones empiricas entre la constante sigma de Hammett y el desplazamiento quimico en resonancia magnética nuclear deben ser tomadas con reserva, ya que sigma y el desplazamiento quimico no miden el mismo fenómeno.
- 4.- Los casos en que se obtienen excelentes correlaciones entre la constante sigma y el desplazamiento quimico, son casos particulares en que no existe ninguna perturbación interna en la molécula estudiada, que atenua el efecto que ejerce un sustituyente sobre la densidad electrónica del enlace quimico del protón estudiado.

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

- 1.- L. P. Hammett, Physical Organic Chemistry, Cap. VII, McGraw-Hill Book Company, Inc. New York (1940).
- 2.- H. S. Gutowsky, D. W. McCall, B. R. MacGarvey y L. H. Meyer; J. Amer. Chem. Soc. 74 4809 (1952).
- 3.- M. J. S. Dewar, R. Golden y J. Milton; J. Amer. Chem. Soc. 93 4187 (1971).
- 4.- T. A. Wittstruck y E. N. Trachtenberg; J. Amer. Chem. Soc. 89 3803 (1967).
- 5.- Manuel Fernando Rubio Arroyo, Tesis Profesional, Facultad de Química U. N. A. M. (1969).
- 6.- Dippy y Williams, J. Chem. Soc. 1888 (1934). Dippy, Williams y Lewis, Ibid, 343 (1935). Dippy y Lewis, Ibid, 644 (1936). Baker, Dippy y Page, Ibid, 1774 (1937). Dippy y Page, Ibid, 357 (1938).
- 7.- E. S. Gould, Mechanism and Structure in Organic Chemistry, Cap. VII, Holts, Rinehart y Winston, Inc. New York (1959).
- 8.- G. Matsubayashi, H. Kozuka y T. Tanaka., Org. Magn. Res. 5 529 (1973).
- 9.- R. W. Taft, Jr., en M. S. Newman, "Steric Effects in Organic Chemistry" New York (1956). J. D. Roberts y W. T. Moreland, Jr., J. Amer. Chem. Soc. 75 2167 (1953).
- 10.- J. D. Roberts, Nuclear Magnetic Resonance Application to Organic Chemistry, McGraw-Hill Book Company, Inc. Cap. II (1952).

- 11.- L. M. Jackman, Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry, Pergamon Press, Londres, Cap. II (1959).
- 12.- P. Laszlo y P. Stang, Organic Spectroscopy, Harper and Row Publishers, Part I, New York (1971).
- 13.- a).- H. Yamada, Y. Tsuno and Y. Yukawa, Bull. Chem. Soc. Jap. 43 1459 (1970).
y referencias ahí citadas. b).- M. Salmón, A. Jiménez y R. Zawadzki, Org. Magn. Res. 5 5 (1973).
- 14.- a) M. Salmón, A. Jiménez, I. Salazar y R. Zawadzki, J. Chem. Educ. 50 370 (1973). b) Klink, R. E., Stothers, B., Can. J. Chem. 43 1071 (1962).
- 15.- N. Indictor., J. W. Horodniak, H. Jaffe y D. Miller., J. Chem. Eng. Data 14 76 (1969).
- 16.- S. H. Marcus., W. F. Reynolds y S. I. Miller., J. Org. Chem. 31 1872(1966).
- 17.- Gurudata J., Stothers B. y J. D. Talman., Can. J. Chem. 45 731 (1967).
- 18.- Walls F., Microchem. J., 16 684 (1971).