

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

**Estimación, Mediante el uso de los Momentos
Dipolares, de la Conformación del Anillo de
Ciclohepteno en la Anhidropartenina**

T E S I S
QUE PARA OBTENER
EL TITULO DE
QUIMICO
PRESENTA
DANIEL GARCIA MORENO

- 1973 -

M-174428



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.

PRESIDENTE	Dr. RAUL CETINA ROSADO
VOCAL	Quím. OTHON CHAO BONILLA
SECRETARIO	Ing. Quím. HECTOR SOBOL ZASLAV
1er. SUPLENTE	Prof. JOSE JUAN MORALES ROMAN
2do. SUPLENTE	Dr. ENRIQUE CAMPOS LOPEZ

ESTA TESIS SE REALIZO EN EL INSTITUTO DE QUIMICA DE LA
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO, BAJO LA
DIRECCION DEL QUIM. OTHON CHAO B. Y DEL DR. RAUL
CETINA R., CON UNA BECA DE LA DIRECCION GENERAL DEL
PROFESORADO.

SUSTENTANTE

DANIEL GARCIA MORENO

ASESOR DEL TEMA

Dr. RAUL CETINA ROSADO

A MIS PADRES

A MIS HERMANOS

A MIS ABUELITOS

A TODAS AQUELLAS PERSONAS QUE ME ESTIMAN Y ESTIMULARON
PARA SEGUIR ADELANTE

A MIS MAESTROS

- 1.- INTRODUCCION
- 2.- LOS PSEUDOGUAYANOLIDOS
- 3.- ANALISIS CONFORMACIONAL DE LA
ANHIDROPARTENINA
- 4.- TEORIA DE LOS MOMENTOS DIPOLARES
- 5.- PARTE EXPERIMENTAL
- 6.- CONCLUSIONES
- 7.- BIBLIOGRAFIA

INTRODUCCION

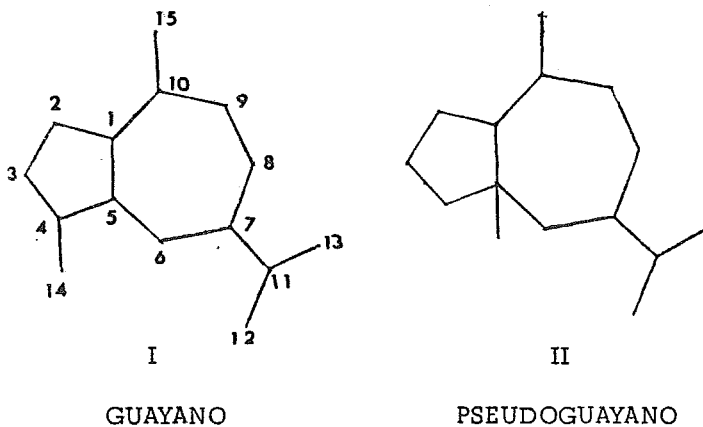
Se ha determinado, por el método de los momentos dipolares, la probable conformación del anillo de siete miembros común a todos ellos^{1,2} de algunos compuestos químicos denominados pseudoguayanólidos.

En el presente estudio se trató de investigar la conformación del anillo de ciclohepteno en el pseudoguayanólido anhidropartenina. En éste, el doble enlace se encuentra en conjugación con el anillo de la ciclopentenona.

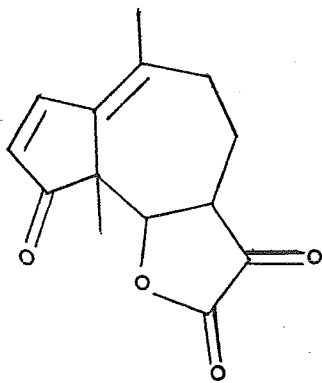
LOS PSEUDOGUAYANOLIDOS

El término pseudoguayanólido ha sido aplicado a un gran número de lactonas sesquiterpénicas que resultan de un esqueleto anormal de un guayano (I), como resultado de la migración del metilo del carbono 4 al 5, durante la biogénesis. La estructura fue revisada por Herz^{3,4,5} y colaboradores, quienes le asignaron la (II).

Los pseudoguayanólidos se clasifican en dos grupos: el Heliantheae, cuya lactona cierra en el carbono 6, y el Heleniae que cierra en el carbono 8. Formando parte del primero se encuentra la anhidropartenina



La dienona o anhidropartenina, se obtiene⁶ por deshidratación, con ácido fórmico, de la partenina. La estructura y estereoquímica de la misma ha sido establecida también por Herz y colaboradores y es la siguiente (III).^{3,7}



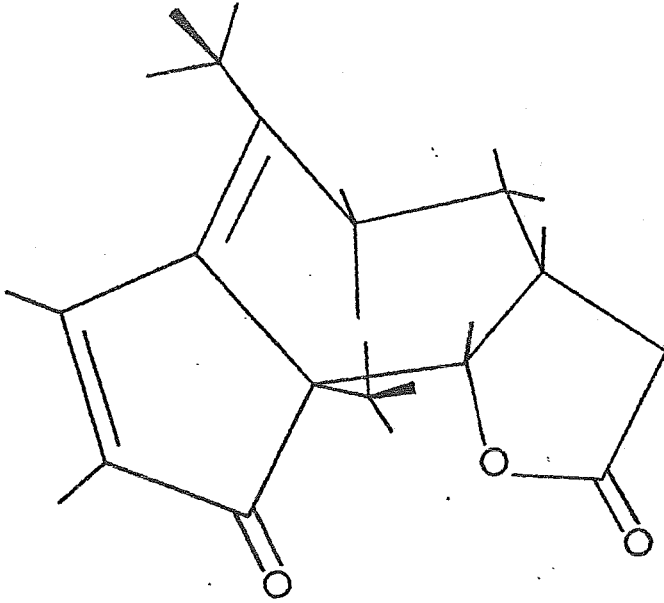
III

ANHIDROPARTENINA

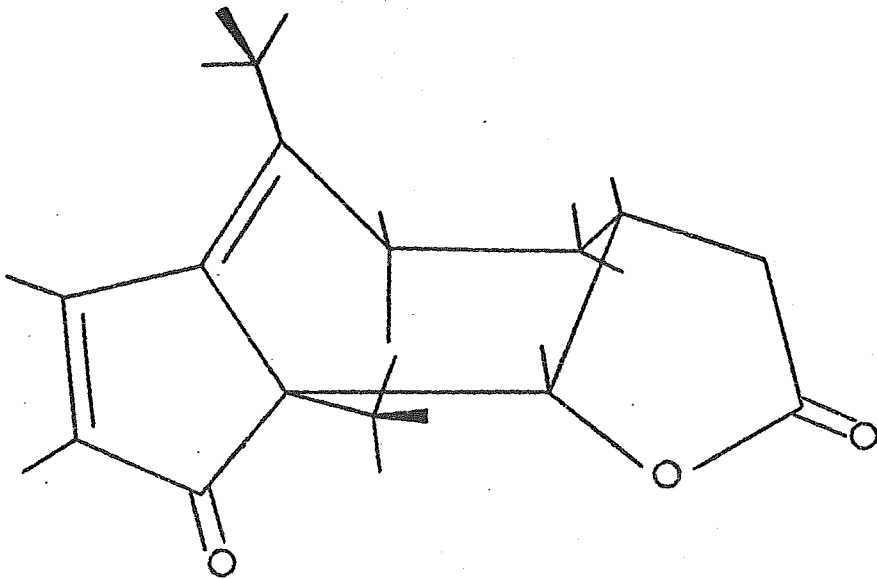
ANÁLISIS CONFORMACIONAL DE LA ANHIDROPARTENINA

Dado que el presente estudio, se refiere a la determinación de la conformación que predomina en la molécula anhidropartenina, es interesante hacer el análisis del anillo de siete miembros, por presentar un doble enlace que no se halla, en otros compuestos estudiados anteriormente.⁹ Se ha visto que cuando se introduce dicho enlace, se obtiene un número reducido de conformaciones (silla o bote), pero no silla o bote deformados, además de las mencionadas anteriormente, debido a que el pasar la hibridación de los carbonos de sp^3 a sp^2 , los ángulos de valencia de la forma tetrahédrica pasan a 120° .^{9,10}

Si ahora representamos las conformaciones de la misma, en silla figura Ia, se observara lo siguiente: en la silla los grupos de mayor polaridad quedan en direcciones muy próximas y en planos que tienden a ser paralelos, por lo tanto, se puede efectuar una suma de vectores, con lo que se tendrá un momento dipolar mayor. Además las interacciones que existen en C_9 con los protones de C_{15} son pequeños como consecuencia de la unión sp^3-sp^2 en C_1-C_{10} . En la conformación de bote, figura Ib, se observa que los grupos funcionales de mayor polaridad quedan en direcciones diferentes, lo cual da lugar a una suma menor de vectores y por consiguiente un momento dipolar menor y las interacciones de los protones de C_9 con C_{15} , son relativamente más bajas.



(a) Silla



(b) Bote

figura No 1

TEORIA DE LOS MOMENTOS DIPOLARES

La polaridad de una unión se expresa diferentemente por dos teorías:^{11, 12} En la teoría de la unión de valencias corresponde a la contribución relativa de la estructura iónica más importante y la teoría del orbital molecular con el valor de los coeficientes de los orbitales utilizados en la combinación lineal. Ambos métodos predicen el momento dipolar en los mismos términos.

El momento dipolar es la suma de cuatro contribuciones:

- 1.- La debida a la asimetría de carga en los electrones de unión.
- 2.- La que surge de la desigualdad del tamaño de los átomos.
- 3.- La de la posible asimetría de los orbitales atómicos involucrados en la unión, por ejemplo, la hibridación, y
- 4.- La polarización de cualesquiera de los electrones de no unión.

El físico Charles Augustin Coulomb¹³ en 1785 demostró, que la fuerza mútua entre dos partículas cargadas varía inversamente con el cuadrado de la distancia que las separa, expresado matemáticamente

$$F = \frac{q \cdot q'}{r^2} \dots\dots\dots (1)$$

todo par de cargas eléctricas opuestas representan un dipolo. El tamaño o valor del momento dipolar es el producto de la carga de cualesquiera de las dos, por la distancia que existe entre ellas mismas.

El momento dipolar fue observado por Faraday,¹⁴ en el año de 1837, 52 años más tarde, partiendo del hecho de que las partículas de un dieléctrico bajo la acción de un campo eléctrico, producido por los platos paralelos de un condensador con cargas superficiales $+q$ y $-q$, se comportan como una serie de pequeños conductores aislados, consistentes, cada uno de ellos, de una sola molécula, que pueden ser polarizados. Entonces el momento dipolar queda expresado por la siguiente ecuación matemática :

$$u = q r \dots\dots\dots (2)$$

q = carga (+) o (-) de igual magnitud y valor.

r = distancia o equivalente a un vector.

u = momento dipolar.

El momento dipolar se puede expresar de acuerdo con la ecuación anterior en u, e, s, -cm, aunque comúnmente se expresa en Debye, que equivale a 10^{-18} u, e, s, -cm, por ejemplo un momento de 1.5×10^{-18} u, e, s, -cm, es igual a 1.5 D (Debye).

Coulumb¹⁵ encontró, experimentalmente, que la intensidad eléctrica en aire es normal en cualquier punto cercano a la superficie de un conductor cargado y proporcional a la densidad de carga en ese punto. La densidad de carga σ en la superficie, puede ser definida como la carga por unidad de área.

Consideremos el campo en un medio completamente vacío, actuando sobre una placa infinita circular cargada uniformemente en la superficie. Tomemos un punto P a una distancia $OP = a$ del centro

de la placa circular y con P como centro, describiendo 2 esferas, que corten a la placa en círculos concéntricos de radio r y r + dr. Consideremos la fuerza ejercida sobre una carga unitaria positiva en P, debida a la carga en el anillo de ancho dr y radio medio r en el plato, Fig. 2. La densidad de carga en éste será $2 \pi r dr$. Como el área de la primera circunferencia es $A = \pi r^2$, se encuentra que el área dA del anillo es $2 \pi r dr$. Para obtener la carga en esta superficie se multiplica por σ .

Por el teorema de Pitágoras, sabemos que el cuadrado de la hipotenusa (\overline{PQ}) es igual a la suma del cuadrado de los catetos ($a^2 + r^2$), y si θ es el ángulo entre \overline{OP} y \overline{QP} , donde Q es cualquier punto en el anillo, entonces la fuerza de P normal al círculo, por la ley de Coulomb, según la ecuación (1) es :

$$\int_{E=0}^{E=En} dE_n = \int_{\text{para toda } r} \frac{p q}{r^2} = \int_{\text{para toda } r} \frac{\cos \theta \ 2\pi \sigma \ r dr}{\overline{PQ}} \dots\dots\dots (3)$$

En la ecuación anterior $p = 1$ y $q = 2 \pi r \sigma dr$, cuyo producto se multiplica por $\cos \theta$ para cumplir con el teorema de Coulomb. Pero como $\cos \theta$ es igual a $a / (a^2 + r^2)^{1/2}$, si lo sustituimos por su valor en la ecuación anterior

$$\int_{E=0}^{E=En} dE_n = \int_0^{\infty} \frac{a \ 2 \pi \sigma \ r \ dr}{(a^2 + r^2)^{1/2} (a^2 + r^2)} = \int_0^{\infty} \frac{a \ 2 \pi \sigma \ r \ dr}{(a^2 + r^2)^{3/2}} \dots\dots (4)$$

La fuerza normal total ejercida en P es encontrada por integración de $r = 0$ a $r = \infty$

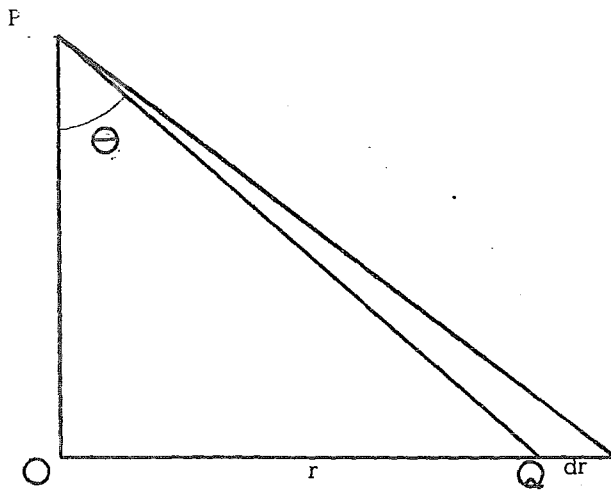


figura No 2

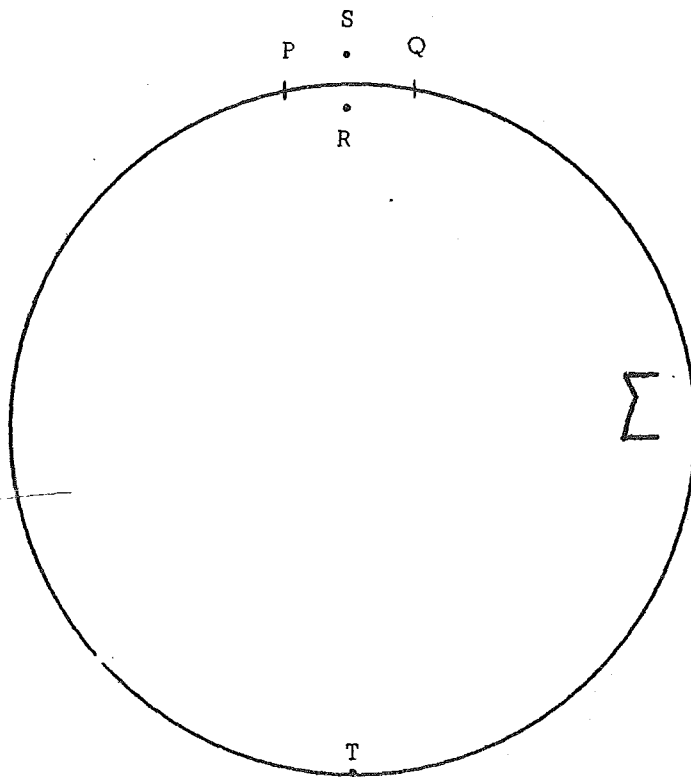


figura No 3

$$\int_0^{\infty} 2 r dr (a^2 + r^2)^{-3/2}$$

Si ahora hacemos $2 r dr = dx$ y $a^2 + r^2 = x$, entonces nos

queda

$$\int_0^{\infty} x^{-3/2} dx = \frac{x^{-3/2 + 1}}{-3/2 + 1} = \left[-2 x^{-1/2} \right]_0^{\infty} = \frac{-2}{(a^2 + r^2)^{1/2}} \Big|_0^{\infty} = \frac{2}{a}$$

Si ahora lo sustituimos, nos queda

$$E_n = \frac{2 a \pi \sigma}{a} = 2 \pi \sigma \quad \dots \dots \dots (5)$$

Ahora consideremos un conductor cargado cerrado Σ (Fig.3).

Tomemos un pequeño elemento de su superficie PQ de área df y consideremos la densidad de superficie sobre esta área como σ . Sean dos puntos S y R muy próximos a la pequeña área e imaginemos a la superficie dividida en dos partes, el área pequeña PQ y el resto de la superficie, el área grande PTQ. Hacia los puntos R y S, la superficie PQ se comporta como un plano infinito electrificado. La fuerza por unidad de carga en R debida a PQ será $2 \pi \sigma$ en la dirección de la normal interior de la superficie. Por lo tanto, la fuerza total en R, la cual está dentro del conductor cerrado es cero, la fuerza ejercida en R debida a la superficie grande PTQ será $2 \pi \sigma$ en la dirección de la normal exterior. La pequeña superficie PQ también ejercerá una fuerza $2 \pi \sigma$ en la dirección de la normal externa, y por lo que la fuerza total en S en la dirección de la normal externa será

$$2 \pi \sigma + 2 \pi \sigma = 4 \pi \sigma \quad \dots \dots \dots (6)$$

Por lo tanto esta fuerza actúa sobre una carga unitaria $e = 1$ ésta será igual a la magnitud de la intensidad normal inmediata exter-

na al conductor cerrado. La igualdad anterior se conoce con el nombre de Teorema de "Coulomb".

Si el medio externo al conductor tiene una constante dieléctrica ϵ , quedará en la forma siguiente

$$E = 4 \pi \sigma / \epsilon \dots\dots\dots (7)$$

o la magnitud de inducción normal será $D = 4 \pi \sigma \dots\dots (8)$

La constante dieléctrica de un material polarizable se ha definido como la relación de carga sobre los platos del condensador medidas con material y luego sin él, es decir, en el vacío. Entonces

$$\sigma = \frac{E \epsilon}{4 \pi} = \frac{D}{4 \pi} \dots\dots\dots (9)$$

En la ecuación anterior al primer miembro es en el vacío, y el segundo con el material.

$$E \epsilon = D \dots\dots\dots (10)$$

Otra forma de ver el efecto de un dieléctrico, sobre la fuerza entre cuerpos cargados, fue brevemente mencionado por Maxwell, y ampliamente desarrollado por Herz, basado en la idea de distinguir entre carga libre y carga real. Si 2 cargas e y ϵ están presentes en un medio de constante dieléctrica ϵ la fuerza entre ellas es

$$F = \frac{e \epsilon}{\epsilon r^2} \dots\dots\dots (11)$$

Esto puede ser interpretado como la fuerza en el vacío entre dos cargas ϵ y e/ϵ . Si $\epsilon = 1$, como la intensidad en el vacío debido a una carga e/ϵ . En este caso ϵ se llama carga real y e/ϵ la carga libre. Un conductor con densidad de carga en la superficie σ actúa en un medio de

constante dieléctrica ϵ , en la misma forma que si tuviese una carga libre de densidad en la superficie σ/ϵ . Por lo tanto, la carga neta que pasa o sale del conductor al medio será:^{1a}

$$\sigma - \sigma/\epsilon = \frac{(\epsilon - 1)\sigma}{\epsilon} \dots\dots\dots (12)$$

Se interpreta esto como consecuencia de la aparición, por inducción de una carga libre límite, igual pero opuesta en la superficie del dieléctrico en contacto con el conductor. Si ahora representamos por P a la polarización del dieléctrico, la expresión 12, será

$$P = \frac{(\epsilon - 1)\sigma}{\epsilon} \dots\dots\dots (13)$$

Si se despeja σ , de la ecuación 7 y se substituye en (13), llegamos a

$$4 \pi P = E \epsilon - E \dots\dots\dots (14)$$

Ahora consideramos la fuerza de la superficie en el centro de una cavidad esférica. Sea df un pequeño elemento de área sobre la superficie de una cavidad esférica de radio r y θ el ángulo entre r y la dirección del campo E o de la polarización P , normal a la superficie $P_n = P \cos \theta$ (ver Fig. 4) y la fuerza ejercida en la dirección OP sobre el centro de la esfera debida al elemento de área df que forman un ángulo θ con OP , es la debida a la carga en el anillo de circunferencia $2 \pi r \text{ seno } \theta$ de ancho $r d\theta$, es decir, de área $2 \pi r^2 \text{ seno } \theta d\theta$, es dF de acuerdo con la ley de Coulomb.

$$dF = \frac{P_n 2 \pi r^2 \text{ seno } \theta d\theta \cos \theta}{r^2} = P_n 2 \pi \cos \theta \text{ seno } \theta \dots\dots\dots (15)$$

Pero si ahora se substituye en 15 P_n por su valor, se tiene:

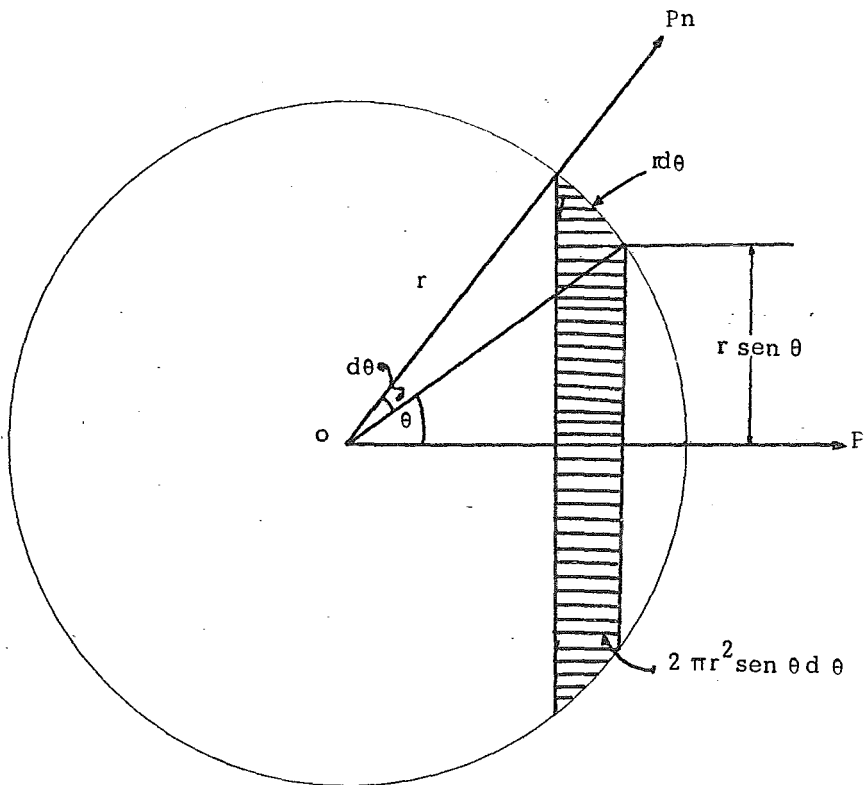


figura No 4

$$dF = 2 \pi P \cos \theta \sin \theta d\theta \cos \theta = 2 \pi P \cos^2 \theta \sin \theta d\theta$$

si integramos para F , de 0 a F y para θ de 0 a $\pi/2$ se tiene

$$\int_0^F dF = 2 \pi P \int_0^{\pi/2} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta$$

$$F = 2 \pi P \left[-\frac{1}{3} \cos^3 \theta \right]_0^{\pi/2} = 2 \pi P \left[-\left(\frac{1}{3} \cos^3 90^\circ - \frac{1}{3} \cos^3 0^\circ\right) \right] = 2 \pi P \left(\frac{1}{3}\right).$$

el resultado anterior se debe al hemisferio derecho, ahora nos falta el izquierdo, que va de $\pi/2$ a π , el coseno negativo es compensado por el menos de P y la fuerza es otra vez $2 \pi P/3$. Por lo tanto, la fuerza total en la dirección OP debida a toda la carga sobre la esfera completa es

$$2F = 4/3 \pi P \dots\dots\dots (16)$$

Ahora¹⁷ la fuerza que actúa sobre la molécula es considerada igual a la que actúa, cuando la molécula es introducida en una pequeña cavidad esférica. El error inherente a esta consideración es despreciable según Clausius y Lorentz para materiales en ausencia de un campo externo, las moléculas son orientadas al azhar. La fuerza total F ejercida por el campo es dividida en dos partes.

- 1.- La fuerza F_1 debida al campo del condensador de los platos es D .
- 2.- La fuerza F_2 es la resultante de la fuerza debida a) las cargas en contacto con los platos del condensador, la resultante de la cual es $-4 \pi P$ y b) la debida a las cargas sobre la superficie de la cavidad esférica que es igual a $4/3 \pi P$, según se vio anteriormente.

Con observaciones adecuadas a la dirección en el cual las componentes separadas del campo actúan, la fuerza total en la cavidad es¹⁸

$$F = F_1 + F_2 = 4 \pi \sigma - 4 \pi P + 4/3 \pi P = E + 4/3 \pi P \dots\dots\dots (17)$$

Combinando la ecuación anterior con 14 se obtiene lo siguiente

$$F = \frac{\epsilon + 2}{\epsilon - 1} \frac{4 \pi P}{3} \dots\dots\dots (18)$$

En esta nueva expresión, se ve que la fuerza F resultante del campo E es directamente proporcional al producto de la constante dieléctrica por la densidad de carga inducida en la superficie de la cavidad esférica (la expresión anterior es válida para una molécula simple).

Cuando una sustancia se coloca en un campo eléctrico, como el que existe entre las placas de un condensador cargado, se polariza eléctricamente. La polarización se debe, en parte, al desplazamiento de nubes de electrones respecto a los núcleos atómicos, este hecho es conocido como polarización electrónica.

En las sustancias puede haber también polarización atómica a causa de la distorsión del esqueleto de las moléculas. A estas dos clases de polarización se denomina polarización por distorsión.¹⁹ Finalmente las moléculas que tienen dipolo permanente en el estado gaseoso o líquido, la aplicación de un campo eléctrico produce una pequeña orientación preferente de los dipolos en la dirección del campo, originando la polarización por orientación. El momento eléctrico resultante del medio (suma de vectores), por unidad de volumen se llama polarización P; para un medio isotrópico P es paralela a la in--

tensidad del campo eléctrico y en una primera aproximación es proporcional a la intensidad del campo eléctrico E en magnitud.

Para una substancia pura P sería :

$$P = \bar{m} \frac{N_0}{V} = \frac{\bar{m} N_0 d}{M} \dots\dots\dots (19)$$

en donde \bar{m} es el momento dipolar medio de cada molécula, N_0 es el número de Avogadro, V es el volumen molar, M es el peso molecular y d es la densidad. El momento de un dieléctrico polarizado es equivalente, al momento que resulta de cargas eléctricas de signo opuesto, en superficies opuestas del dieléctrico. En un condensador estas "cargas de polarización" inducen cargas opuestas iguales en las placas metálicas que están en contacto con ellas. Estas cargas inducidas son adicionales a las que existirían al aplicar el mismo potencial en un condensador con vacío entre las placas. Además, el momento dipolar medio \bar{m} para un átomo o molécula en un medio está dado por :

$$\bar{m} = \alpha F \dots\dots\dots (20)$$

F = Intensidad del campo eléctrico local ; α = polarizabilidad (la cual es independiente de la intensidad del campo eléctrico, si el campo no es intenso hasta saturación incipiente). Si ahora relacionamos la ecuación 20 con 19 y 18, obtenemos para una substancia pura :

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{d} = \frac{4 \pi N_0 \alpha}{3} = P_M \dots\dots\dots (21)$$

Esta ecuación es conocida bajo el nombre Clausius-Mossotti.²⁰ P_M es la polarización molar y tiene las dimensiones de volumen por mol ; esta ecuación no es independiente de la temperatura, especialmente para va

pores y soluciones diluídas. El término polarizabilidad representado por α es igual a la polarización total inducida por el campo y equivale a la resistencia a polarizarse.

$$\alpha = \left(\alpha_1 + \frac{\mu^2}{3 K_b T} \right) = P_e + P_a + P_o \dots \dots \dots (22)$$

P_e = polarización eléctrica, P_a = polarización atómica, y P_o = polarización por orientación. Si ahora se substituye 22 en la entidad anterior se logra :

$$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} V = \frac{4}{3} \pi N_o \left(\alpha_1 + \frac{\mu^2}{3 K_b T} \right) = \dots \dots \dots (23)$$

que no es otra cosa, que la ecuación de Debye, la cual será estrictamente, aplicable solamente a substancias puras en estado de vapor, ya que, en su derivación no fueron incluídas las interacciones entre las proximidades de moléculas polares²¹ y además, presenta pequeñas diferencias en los cálculos de la constante dieléctrica en fase vapor con relación a la solución que son apreciables.

Maxwell²² estableció que para un líquido no polar $n^2 = \epsilon$, en donde n es el índice de refracción, ϵ es la constante dieléctrica, los momentos dipolares de las moléculas cuando se determinan a frecuencias tan altas se encuentra que no contribuyen, por lo que, si se substituye la relación anterior en la ecuación (18), tenemos

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} V = \frac{4}{3} \pi N_o \alpha_1 \dots \dots \dots (24)$$

esta es la ecuación conocida con el nombre de Lorentz-Lorentz,^{23, 24} y nos permite encontrar la polarización molar por distorsión P_d y relacionar la polarización electrónica y atómica. Si se considera que la

polarización electrónica es mucho mayor que la atómica, entonces vemos, que determinamos de hecho la polarización electrónica, además de ser de extremada dificultad determinar la atómica P_a , entonces

$$P_d = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} V = \frac{4}{3} \pi N_0 \alpha_1 \dots \dots \dots (25)$$

APLICACION DE LA ECUACION DE DEBYE AL CASO DE LAS DISOLUCIONES

Se ha hecho la aplicación de la ecuación obtenida por Debye en el caso del estudio de las disoluciones de moléculas polares en disolventes no polares. Si α_1 y α_2 son las polarizabilidades del primero y del segundo componentes de la solución, respectivamente, n_1 y n_2 son los números de moles por ml, se puede considerar que las polarizaciones son aditivas.

$$P_M = \frac{\epsilon_{1,2} - 1}{\epsilon_{1,2} + 2} V = \frac{4}{3} \pi N_0 (n_1 \alpha_1 + n_2 \alpha_2) \dots \dots \dots (26)$$

Puesto que en la ecuación anterior relacionamos el número de moles de los diferentes componentes con sus polarizaciones para obtener la total. Si ahora consideramos la fracción molar de cada uno de los componentes, tenemos que

$$f_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \text{ y } f_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \dots \dots \dots (27)$$

En tanto que la densidad de la solución viene dada por

$$d_{1,2} = \frac{M_1 n_1 + M_2 n_2}{V} \dots \dots \dots (28)$$

de 26 y 28 llegamos a

$$\frac{\epsilon_{1,2} - 1}{\epsilon_{1,2} + 2} \frac{M_1 n_1 + M_2 n_2}{d_{1,2}} = \frac{4}{3} \pi N_0 (\alpha_1 n_1 + \alpha_2 n_2) \dots \dots \dots (29)$$

Si ahora dividen ambos miembros de 29 por $n_1 + n_2$ se tiene

$$\frac{\epsilon_{1,2} - 1}{\epsilon_{1,2} + 2} \frac{M_1 f_1 + M_2 f_2}{d_{1,2}} = \frac{4}{3} \pi N_0 (\alpha_1 f_1 + \alpha_2 f_2) \dots \dots \dots (30)$$

Además los autores establecen que

$$\alpha = \alpha_1 f_1 + \alpha_2 f_2 \dots \dots \dots (31)$$

Entonces de acuerdo con 31, 22 y 30, nos quedará la siguiente entidad

$$P_M = \frac{\epsilon_{1,2} - 1}{\epsilon_{1,2} + 2} \frac{M_1 f_1 + M_2 f_2}{d_{1,2}} = \frac{4}{3} \pi N_0 \left(\alpha_1 + \frac{\mu^2}{3 k_B T} \right) \dots \dots \dots (32)$$

Aquí las determinaciones se hacen a temperatura constante para un soluto polar en un solvente no polar, en la cual el subíndice 1 se refiere al disolvente y el 2 al soluto y el 1,2 a la solución dando como resultado la polarización por orientación total, todavía más, en la ecuación anterior nosotros podemos pasar de fracción molar a fracción de peso, porque $n = \frac{W}{M}$.. $W = Mn$, en los cuales $W =$ peso de la sustancia, $M =$ peso molecular y $n =$ número de moles, de acuerdo con esto vemos que la expresión 29, tiene substituída a n por f (fracción molar), si ahora se substituye por W pasa a ser fracción de peso, han considerado algunos autores que la densidad tiene poca influencia en el momento dipolar total. Hasta aquí no se ha logrado aún la polarización total, ya que nos falta la polarización por distorsión, entonces de acuerdo con lo dicho anteriormente, la expresión 32 quedará como sigue

$$P_M = \left(\frac{\epsilon_{1,2} - 1}{\epsilon_{1,2} + 2} \right) \left(\frac{M_1 W_1 + M_2 W_2}{d_{1,2}} \right) = \frac{4}{3} \pi N_0 \left(\alpha_1 + \frac{\mu^2}{3 k_B T} \right) \dots \dots \dots (33)$$

la polarización por distorsión α , se obtiene haciendo consideraciones

análogas a las hechas por la ecuación 28, hasta llegar a obtener una expresión semejante a 32, entonces de acuerdo con 25 tenemos

$$\left(\frac{n_{1,2}^2 - 1}{n_{1,2}^2 + 2} \right) \left(\frac{M_1 W_1 + M_2 W_2}{d_{1,2}} \right) = \frac{4}{3} \pi N_0 \alpha_1 \dots \dots \dots (34)$$

despejando α_1 de la ecuación anterior

$$\alpha_1 = \left(\frac{n_{1,2}^2 - 1}{n_{1,2}^2 + 2} \right) \left(\frac{M_1 W_1 + M_2 W_2}{d_{1,2}} \right) \left(\frac{3}{4} \pi N_0 \right) \dots \dots \dots (35)$$

Si ahora sustituimos α_1 en 33

$$\left(\frac{\epsilon_{1,2} - 1}{\epsilon_{1,2} + 2} \right) \left(\frac{M_1 W_1 + M_2 W_2}{d_{1,2}} \right) = \frac{4}{3} \pi N_0 \left[\left(\frac{3}{4 \pi N_0} \right) \left(\frac{n_{1,2}^2 - 1}{n_{1,2}^2 + 2} \right) \right. \\ \left. \left(\frac{M_1 W_1 + M_2 W_2}{d_{1,2}} \right) + \frac{\mu^2}{3 K b T} \right] 1 \quad (36)$$

Además, si a la ecuación anterior se resta la polarización por orientación y distorsión del disolvente empleado, y se hacen operaciones, se llega a una expresión tal, en la que queda nada más la del soluto y además en la misma se considera que la densidad (soluto) tiene poca influencia, como lo ha señalado Stock, al mismo tiempo que la fracción peso tiende a cero y que la diferencia entre la constante dieléctrica y el índice de refracción es pequeña, entonces la ecuación quedará como

$$\left(\frac{3 M}{(\epsilon_{1,2} + 2)^2} \right) \left[\frac{[(\epsilon_{1,2} - \epsilon_1) - (n_{1,2}^2 - n_1^2)] W}{d_{1,2}} \right] = \frac{4}{3} \frac{\pi N_0 \mu^2}{3 K b T} \quad (37)$$

De esta expresión se traza $(\epsilon_{1,2} - \epsilon_1)$ contra la fracción de peso, para tener ae , que es la pendiente de la constante dieléctrica e igualmente se hace para el índice de refracción, se tiene la pendiente an , y además se despeja μ^2 de la ecuación anterior para obtener la polarización total debida nada más al soluto, obtenem^{os} finalmente la si--

guiente expresión:^{25, 23}

$$\mu^2 = \left(\frac{27 K b T}{4 \pi N_0} \right) \left(\frac{M (\alpha \epsilon - a n)}{(\epsilon_1 + 2)^2 d_1} \right) \dots \dots \dots (38)$$

ésta ecuación está basada en el método de Hendrestand, que es sin duda el más simple, como lo han mencionado Guggenheim y Smith, y que es el método empleado.

La investigación de la mayoría de los momentos dipolares está basado sobre la comparación de los valores experimentales de los momentos con los calculados por el método aditivo. La idea básica fue sugerida por Thompson²⁷ en 1925 ; él demostró que el momento dipolar de moléculas poliatómicas $\bar{\mu}$, puede ser considerado como la resultante vectorial de los momentos contribuyentes de las uniones individuales.

Para una molécula que contiene n uniones de diferentes tipos

$$\bar{\mu} = \sum_{i=1}^n \mu_i$$

donde μ_i es el momento característico de la iesima unión. Si la geometría de la molécula se conoce, se puede calcular el momento dipolar por medio de las reglas de combinación vectorial utilizando vectores de los momentos de las uniones.

PARTE EXPERIMENTAL

Como no se encontró reportado en la literatura el valor del momento dipolar del ciclohepteno, hubo necesidad de obtenerlo experimentalmente. Se utilizó una muestra de la casa Aldrich Chemical Co., Inc. (grado técnico, n_D^{20} 1.4592). Se procedió a su purificación primero por destilación fraccionada en una columna de 1/2 metro de longitud y 3 cm de diámetro, sin resultados satisfactorios; entonces se efectuó una destilación a presión reducida (4 mm Hg), quitando cabeza y cola, el producto así obtenido tuvo una pureza de 99%, estimada por cromatografía en fase gaseosa. A continuación se da las condiciones:

Longitud de la columna	152.4 cm
Empaque	Se 30 al 5%
Flujo del gas acarreador (nitrógeno)	40 ml/min.
Temperatura de la columna	100.0° C.
" del detector	160.0° C.
" " inyector	150.0° C.

Una vez hecho esto, se continuó con la determinación del momento dipolar del ciclohepteno; los datos obtenidos se dan en la tabla I.

En la tabla los símbolos empleados tienen las siguientes acepciones:

- N_0 = Número de determinación.
 W_s = Peso del soluto.
 W_D = Peso del disolvente
 $W_{(s + D)}$ = Peso del disolvente más soluto

F_w = Fracción de peso

LD = Lectura del dipolímetro

ϵ = Constante dieléctrica de la solución

n = Índice de refracción de la solución

$\Delta\epsilon$ = Constante dieléctrica de la solución menos disolvente.

Δn^2 = Índice de refracción al cuadrado de la solución menos disolvente al cuadrado.

C_ϵ = Pendiente de la constante dieléctrica.

C_n = Pendiente del índice de refracción.

$C_{a\epsilon}$ = Coeficiente de correlación de C_ϵ

C_{an} = Coeficiente de correlación de C_n

μ = Momento dipolar

Los valores de C_ϵ y C_n se encontraron, trazando $\Delta\epsilon$ y Δn^2 contra la fracción de peso (F_w), respectivamente, ver gráficas 1 y 2, con los cuales se calculó el momento dipolar total, de los valores de momento dipolar, así obtenidos se tomó el promedio (0.66 D).

Anhidropartenina. En el mes de septiembre de 1970, se recolectó la planta de partenium entre las poblaciones de Temixco y Alpuyecá en el Estado de Morelos. Se trataron 12 Kg de la misma con metanol, macerando por 48 horas; después se concentraron los extractos de la primera y segunda extracción a un volumen adecuado y se defecó con acetato de plomo, después se filtró con celita y la solución filtrada se trató con cloroformo (comercial), haciéndose tres extracciones, se concentró por destilación y al residuo obtenido se le eliminó el po-

co disolvente que tenía, por medio de vacío, se pesó y dio un extracto de 36 g, entonces se efectuó una cromatografía sobre alúmina neutra (860 g), empezando con hexano, después hexano-benceno, benceno, benceno-acetato de etilo, acetato de etilo-cloroformo, cloroformo, cloroformo-metanol, metanol. De acuerdo con lo anterior, cuando se llegó a la relación de solventes 1.9 de benceno-acetato de etilo, las fracciones 80 a 92 de 500 ml cada una cristalizaron, produciendo 5 g de producto crudo, el cual se recristalizó de acetona-éter isopropílico, obteniéndose 3.7 g de producto puro, lo cual se comprobó por cromatografía en placa delgada, con una muestra de la misma substancia, que se tenía pura,* dando el mismo r_f , con un punto de fusión de 166-168° C; para comprobar si era, se le determinaron los espectros de IR y UV dando los siguientes valores: UV 215 m μ ($\lambda_{m\acute{a}x.}$), 26,200 (ϵ) en cloroformo, IR de bandas en 3535, 1720, 1650 y 1585 cm^{-1} .

Una vez comprobada la estructura de la partenina,¹ se continuó con la deshidratación para obtener la anhidropartenina; se trató a reflujo una solución de 7 g de partenina en 45 ml de ácido fórmico por 13 horas, para dar una solución café, la cual fue diluída con agua, haciéndose tres extracciones con cloroformo, en un embudo de separación agitando, el extracto de cloroformo se lavó con agua primero, después con una solución de carbonato de sodio al 5%, luego con agua hasta pH

*Agradezco cabal y cumplidamente al Dr. A. Romo de Vivar, dicha muestra, así como sus valiosas sugerencias.

neutro. Entonces la solución toma un color amarillo, se secó con sulfato de sodio anhidro, se filtró y concentró por evaporación en un matraz Erlenmeyer; el extracto así obtenido se disolvió en acetato de etilo caliente y se le agregó éter de petróleo a temperatura ambiente y se guardó en el refrigerador durante 13 horas, con lo cual se obtuvo 4 g de producto crudo con p.f. de 123-125° C. Se comprobó su pureza por cromatografía en placa delgada, ya que en fase gaseosa se descomponía, notándose que daba una mancha grande y otra pequeña, por lo que se cambió de solvente, usando benceno en lugar de acetato de etilo, observándose que se formaba un aceite amarillo, se decantó y se recristalizó varias veces hasta que dio por cromatografía en placa delgada una sola mancha, a diferentes concentraciones, dando un p.f. de 127-128°. Se comprobó su estructura por IR y UV obteniéndose los siguientes datos: UV 212 m μ ($\lambda_{\text{máx.}}$), 12700 (ϵ), 299 m μ ($\lambda_{\text{máx.}}$), 11,800 (ϵ); IR 1760, 1700, 1640 y 1540 cm^{-1} . Además el espectro de IR se superpuso con otro que facilitó el Dr. A. Romo de Vivar de la misma substancia.

Una vez comprobada la estructura, se secó en una pistola de Abderhalden, con pentóxido de fósforo y a presión reducida y al punto de ebullición del benceno, durante 24 horas a reflujo, ya seca, se continuó con las determinaciones experimentales de la misma; los datos obtenidos se dan en la tabla II, así como las gráficas 3 y 4.

CALCULO "TEORICO" EXPERIMENTAL

El método usado en la determinación es el de los hilos ten--
sos^{8, 27} cuyo funcionamiento ya ha sido explicado, por lo que, se pre--
sentan los valores en la tabla III, en donde :

- No. = Número de determinación.
- L = Lactona (ángulo entre carbonilo y éter).
- C = Ciclopentanona (ángulo entre ciclopenteno y ciclo--
pentanona)
- X = Angulo entre μ_L y μ doble enlace del ciclohpenteno.
- Y = Angulo entre μ_X y μ_C
- μ = Momento dipolar resultante en cada caso, en unida--
des de D (Debye).

T A B L A I

N ^o	PS	PD	P(S+D)	FP	LD	$\epsilon_{1,2}$	$\Delta\epsilon_{1,2}$	$n_{1,2}^a$	$\Delta n_{1,2}^a$	Ca ϵ C ϵ	Can ^a Ca ^a
1	0.0496	10.3326	10.3822	0.0047774	1223.66	2.2166257	0.0114257	-----	-----	0.9407994	0.9913038
2	0.0843	10.3132	10.3975	0.0081077	1227.44	2.2193522	0.0141522	1.41991	-0.0011076	0.8411044	0.1004785
3	0.1113	10.0888	10.2001	0.0109116	1228.28	2.2199581	0.0147581	1.42000	-0.0008820		
4	0.1305	10.1134	10.2439	0.0127392	1228.92	2.2204197	0.0152197	1.42007	-0.0006532		
5	0.1623	10.1634	10.3257	0.0157188	1238.44	2.2272864	0.0220864	1.42014	-0.0004544		
6	0.1911	9.9991	10.1902	0.0187535	1238.96	2.2276615	0.0224615	1.42030	0.0000000		

$$\mu = 0.7398335 \text{ D}$$

PS = Peso del soluto

PD = Peso del disolvente

P(S+D) = Peso soluto más disolvente

FP = Fracción de peso

LD = Lectura del dipolímetro

ϵ = Constante dieléctrica de la solución

$\Delta\epsilon$ = Diferencia de constante dieléctrica

n^a = Índice de refracción de la solución

Δn^a = Diferencia de índices de refracción (solución-solvente)

Ca ϵ = Coeficiente de correlación de la cte. dieléctrica

C ϵ = Pendiente de la constante dieléctrica

Can^a = Coeficiente de correlación del índice de refracción

Cn^a = Pendiente del índice de refracción

μ = Momento dipolar en Debye.

T A B L A II

N°	PS	PD	P(S+D)	FP	LD	ϵ_{12}	$\Delta \epsilon$	η_{12}	$\Delta \eta^2$	$\frac{Ca\epsilon}{C\epsilon}$	$\frac{Ca\eta}{C\eta}$
1	0.0604	10.0519	10.1123	0.0059729	1494.50	2.4119806	0.2067806	1.42031	0.0000284	0.9970434	0.9975069
2	0.0955	10.1454	10.2409	0.0093253	1646.70	2.5217613	0.3165613	1.42088	0.0016479	33.1635173	0.4695839
3	0.1300	10.0413	10.1713	0.0127810	1744.08	2.5920008	0.3868008	1.42149	0.0033818		
4	0.1648	10.0530	10.2178	0.0161287	1935.39	2.7299913	0.5247913	1.42214	0.0052301		
5	0.2004	10.0509	10.2513	0.0195487	2123.36	2.8655727	0.6605727	1.42261	0.0065672		
6	0.2352	10.0270	10.2622	0.0229190	2260.51	2.9644979	0.7592979	1.42307	0.0078762		

$$\mu = 7.95946 \text{ D}$$

PS = Peso del soluto

$\Delta \epsilon$ = Diferencia de constante dieléctrica

PD = Peso del disolvente

η_{12} = Índice de refracción de la solución

P(S+D) = Peso soluto más disolvente

$\Delta \eta^2$ = Diferencia de índice de refracción

FP = Fracción de peso

$Ca\epsilon$ = Coeficiente de correlación de la constante dieléctrica

LD = Lectura del dipolómetro

$C\epsilon$ = Pendiente de la constante dieléctrica

ϵ_{12} = Constante dieléctrica de la solución

$Ca\eta$ = Coeficiente de correlación del índice de refracción

d = Densidad del disolvente

$C\eta$ = Pendiente del índice de refracción

μ = Momento dipolar

$$\mu^2 = \frac{27K_B T}{4\pi N} \frac{M}{d(\epsilon_1 + 2)} (a\epsilon - a\eta)$$

T A B L A II

Silla	Bote	Experimental
7.104	6.101	7.959
7.101	6.072	

T A B L A III

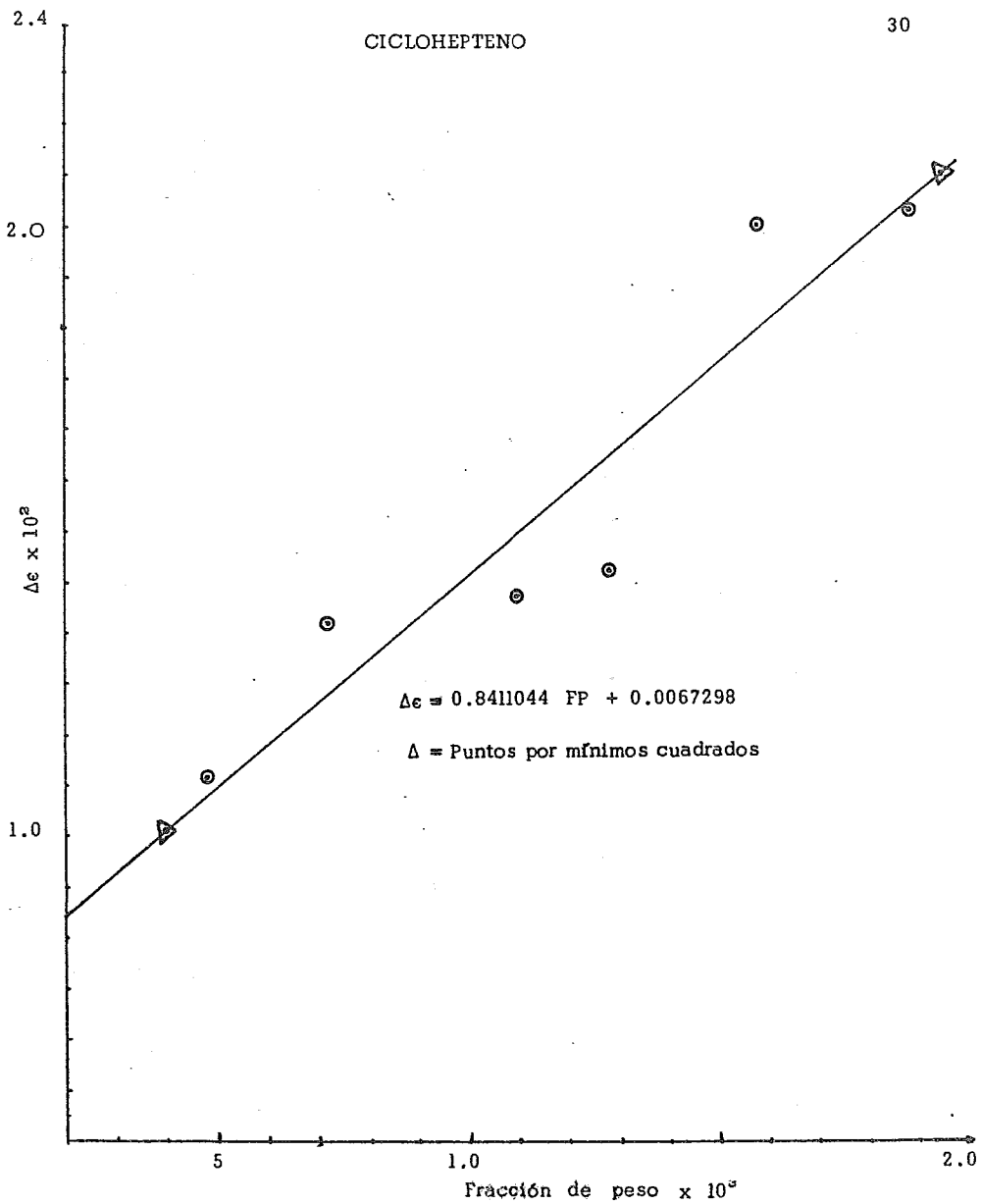
CONFORMACION DE SILLA

L y μ	C y μ	X y μ	Y y μ
74° 4.14	107.0° 3.44	129° 3.759814	18°,42' 7.1043308
75° 4.14	104.0° 3.44	130° 3.749990	18.0° 7.1017138

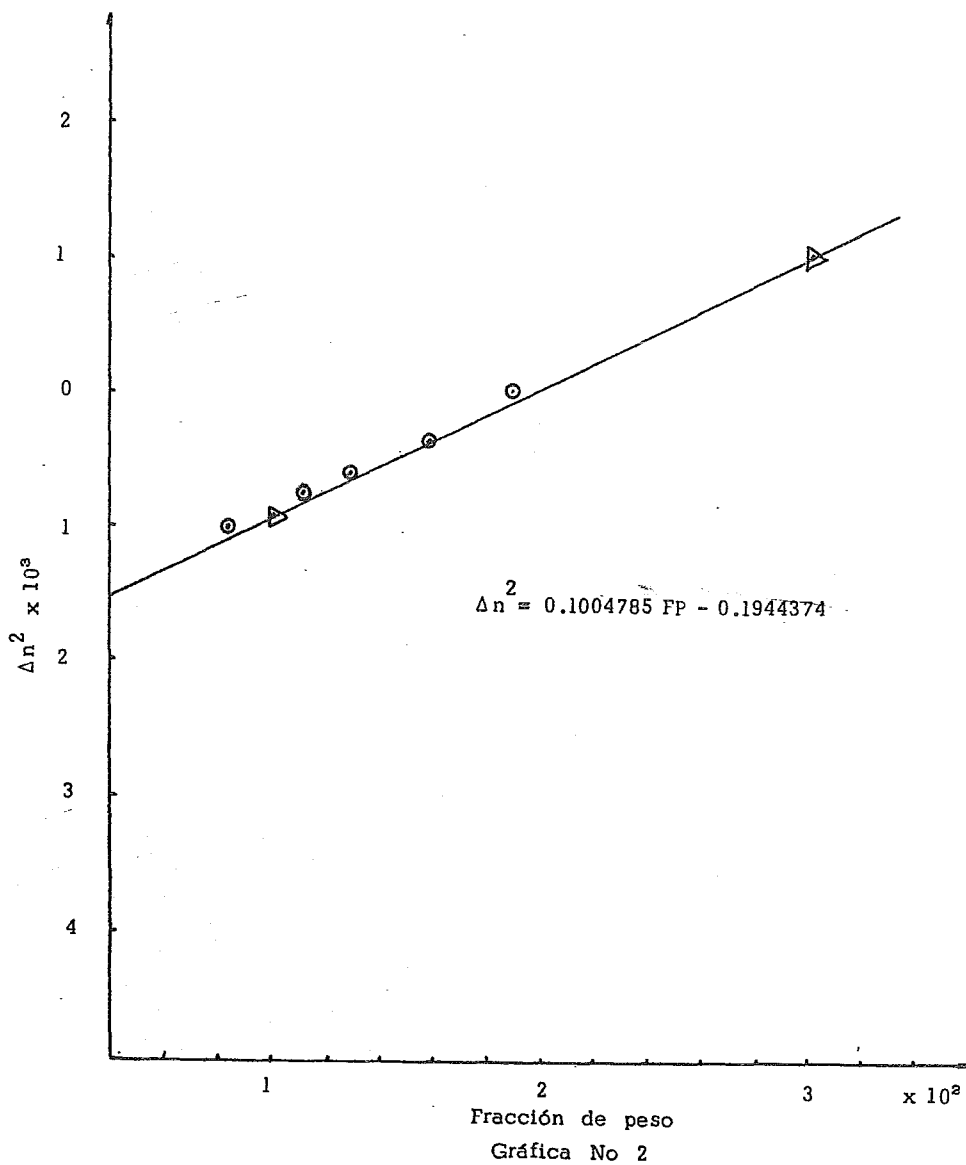
CONFORMACION DE BOTE

74.3 4.14	103.0° 3.44	166° 3.5032420	57.0° 6.1018300
73.8 4.14	104.0° 3.44	166.1° 3.5029300	58.0° 6.0724618

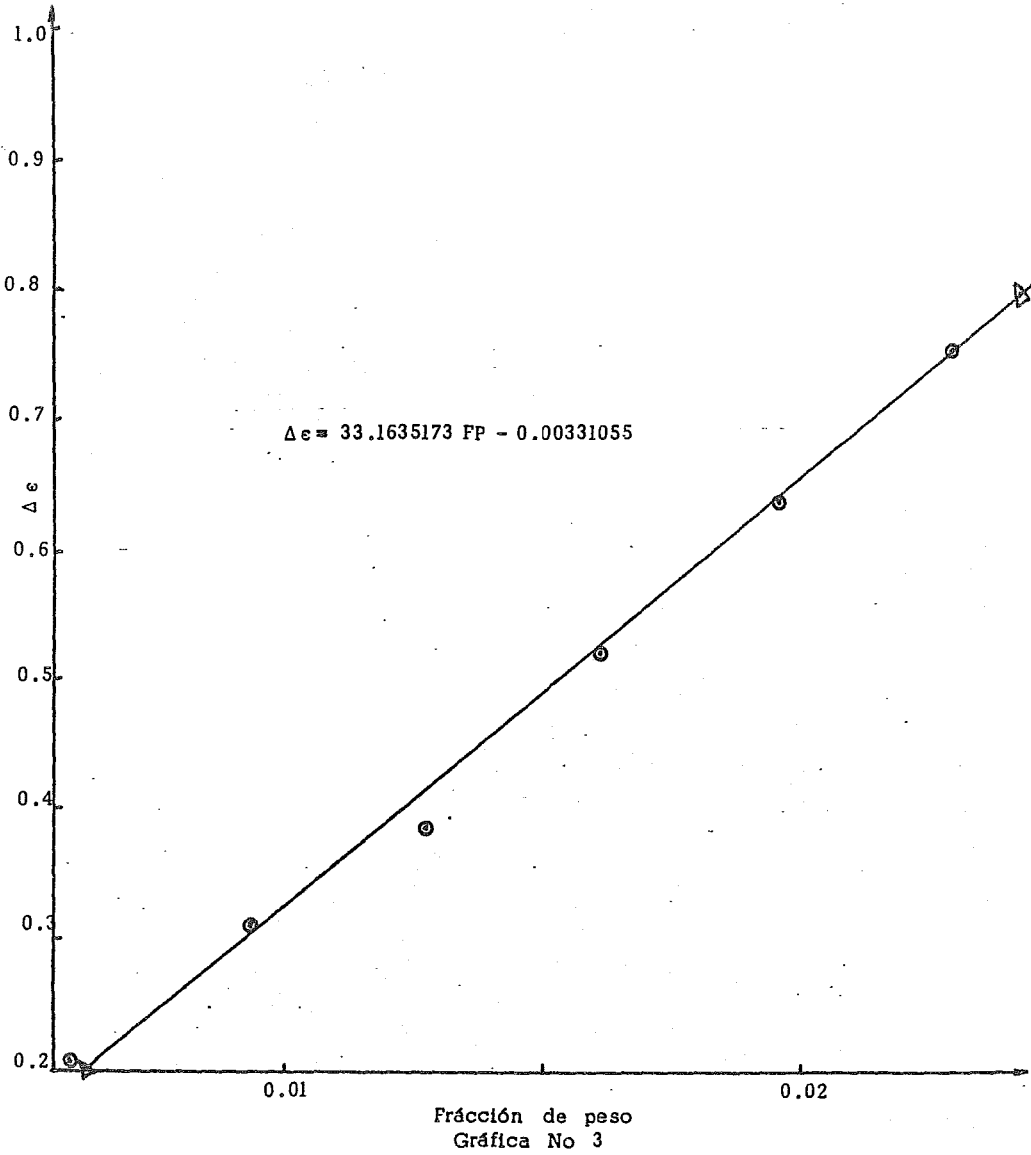
CICLOHEPTENO



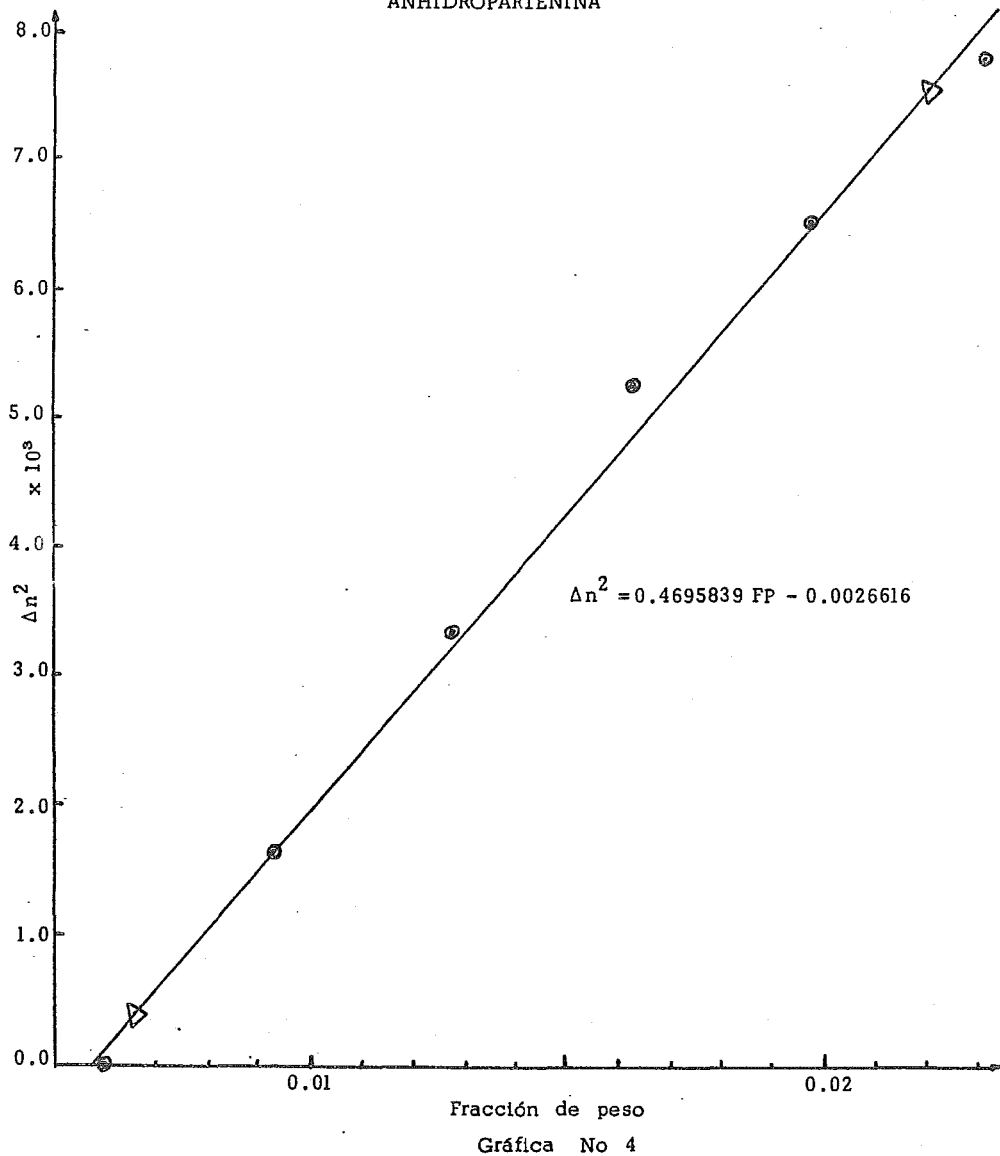
Gráfica No 1



ANHIDROPARTENINA



ANHIDROPARTENINA



CONCLUSIONES

- 1.- Las interacciones que se presentan en el anillo de cicloheptano en los pseudoguayanólidos Partenina y Ambrosina en los carbonos 5, 9, desaparecen en el anillo de ciclohepteno en la anhidropartenina, por poseer esta un doble enlace en la posición 1-10.
- 2.- Como consecuencia del doble enlace se tienen nada más las conformaciones de silla y bote.
- 3.- En la conformación de bote se ve que los grupos de mayor polaridad (carbonilos) quedan en direcciones diferentes, lo cual implica una suma de vectores menor y por consiguiente un valor de momento dipolar menor.
- 4.- En la conformación de silla, los grupos contribuyentes de mayor polaridad (carbonilos) quedan, aproximadamente en la misma dirección (suma de vectores) dando un momento dipolar mayor.
- 5.- Desde el punto de vista experimental, se observa que el momento dipolar obtenido es apropiado por encontrarse dentro de los obtenidos para Ambrosina y Partenina.
- 6.- Se ve que de los momentos dipolares obtenidos en las conformaciones de silla y bote el que más se acerca al experimental es el de la conformación de silla.
- 7.- La conformación más probable del anillo de ciclohepteno en la anhidropartenina es la de silla.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Chao, O., J. Romo, A. Romo de Vivar y R. Cetina. Momentos dipolares de Ambrosina y Partenina. Bol.Inst.Quím.Univ.Nacl. Autón.Méx. 19, 19 (1967).
- 2.- Chao, O., J. Romo, A. Romo de Vivar y R. Cetina. Chem.Abst. 69, 81527b (1968).
- 3.- Herz, W., M. Miyasaki y Y. Kishida. Structure of Parthenin and Ambrosin. Tetrahedron Letters 82, 81-93 (1961).
- 4.- Herz, W., W. A. Rohde, E. Rabinran, P. Jayaraman y N. Viswanathan. Revised Structure of Tenulin. J.Amer.Chem.Soc., 84, 3857 (1962).
- 5.- Herz, W., A. Romo de Vivar, J. Romo y N. Viswanathan. Constituents of Helenium Species XIII. The Structure of Helenalin and Mexicanin A. J.Amer.Chem.Soc. 85, 19 (1963).
- 6.- Herz, W., H. Watanabe, M. Miyasaki y Y. Kishida. The Structure of Parthenin and Ambrosin. J.Amer.Chem.Soc. 84, 2601 (1962).
- 7.- Romo, J., y A. Romo de Vivar. Fortschritte der Chemie Organischer Naturstoffe. The Pseudoguaianolides, Vol. XXV, Springer-Verlag, New York, pág. 91, 1967.
- 8.- Chao, O., J. Romo, A. Romo de Vivar, S. León y R. Cetina. Momentos Dipolares II. Helenalina. Rev.Lat.de Quím. I, (1), 7 (1970).
- 9.- Pauncz, R. and Gineburg. Tetrahedron 9, 46 (1960).
- 10.- Knorr, R., C. Ganter and J. D. Roberts. Angew Chem.Internst.

6, (6), 556-57 (1967).

- 11.- Partinton, J. R. Advanced Treatise on Physical Chemistry Molecular Spectra, Molecular Structure, Dielectrics, Dipole Moments. Vol. V, Ed. Longmans Green and Co., London, 1954, pág. 194.
- 12.- Pinder, A. R. Physical methods in organic chemistry. The English Universities Press L.T.D. London, 1964, pág. 107.
- 13.- Partinton, J. R. An Advanced Treatise on Physical Chemistry. Molecular Spectra, Molecular Structure, Dielectrics, Dipole Moments. Vol. V., Longman Green and Co., London, 1954, págs. 192-94, 287.
- 14.- Faraday, M. Experimental Researches, pág. 1694 (1838).
- 15.- Partinton, J. R. An Advanced Treatise on Physical Chemistry. Optics. Vol. IV. Ed. Longman Green and Co., London, 1953, pág. 400.
- 16.- Shortley, G. and William Dudley. Elements of Physics, Edición 3ra, Ed. Prent-Hall Inc. New Jersey, pág. 673.
- 17.- Partinton, J. R. An Advanced Treatise of Physical Chemistry. Molecular Spectra, Molecular Structure, Dielectrics, Dipole Moments. Vol. V., Ed. Longman Green and Co. London, 1954, Pág. 364.
- 18.- Smyth, C. P. Dielectric Behavior and Structure. McGraw-Hill Book Co. Inc. New York, 1955, pág. 8.

- 19.- Shoemaker, D. P. and Garland. Experimentos de Fisicoquímica, Edición 2da. UTEHA, México, 1968, pág. 379.
- 20.- Mossoti, O. F. Mem.Soc.Ital.Sc. (moderna) 14, 49 (1850).
- 21.- Thompson, H. B. The Determination of Dipole Moments in Solution. J.of Chem.Ed. 43, 66-71 (1966).
- 22.- Maxwell, J. C. Treatise on Electricity. Vol. II, Oxford, London 1881.
- 23.- Lorents, L. A. Amphysik, 9, 641 (1880).
- 24.- Lorents, L. A. Amphysik, 4, (1880).
- 25.- Minkin, V. I., U. A. Usipov and Yu. A. Zhdanov. Dipole Moments Inorganic Chemistry (Trad. W.E. Van Ghaw) Plenum Press, N. Y. (1970), pág. 59.
- 26.- Guggenheim, A. Trans Farad.Soc., 45, 714 (1949).
- 27.- Thompson, J. J.Phil.Mag., 46, 513 (1923).