



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

**“ESTUDIO DEL EFECTO DEL MOMENTO DIPOLAR EN LA MAGNITUD DE LA
CONSTANTE DE ACOPLAMIENTO A UN ENLACE C-H ($^1J_{C-H}$) EN 2-TERTBUTIL-1,3-
DIOXANO, 2-TERTBUTIL-1,3-DITIANO, 2-TERTBUTIL-1,3-OXATIANO,
4,6-DIMETIL-1,3-DIOXANO Y EN EL 4,6-DIMETIL-1,3-DITIANO”**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. CÉSAR ALEJANDRO BERNABÉ NAVA ORTIZ



TUTOR: Dr. GABRIEL E. CUEVAS GONZALÉZ-BRAVO
2006

Este proyecto de investigación se realizó en el laboratorio 1-1 del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la dirección del Dr. Gabriel E. Cuevas González-Bravo y con el apoyo financiero otorgado por el CONACyT (proyecto **49921**), la beca de Maestría concedida por esta misma institución y el complemento de beca otorgado por la Dirección General de Estudios de Posgrado (DGEP).

AGRADECIMIENTOS

★ Expreso mis agradecimientos al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**CONACyT**) por el apoyo económico brindado a través de la asignación de una beca, así como también a la Dirección General de Estudios de Posgrado (**DGEP**) por el complemento de beca.

★ Agradezco también a la coordinación del **Posgrado en Ciencias Químicas** por el apoyo otorgado para asistir al XLI Congreso Mexicano de Química celebrado en la Cd. de México del 24 al 28 de septiembre del 2006, en el cual se presentaron los resultados obtenidos en este trabajo.

★ De manera muy especial quiero agradecer al **Dr. Gabriel Cuevas** por haberme dado la oportunidad de unirme a su equipo de investigación, por su invaluable dirección, liderazgo y excelencia académica para la realización del presente trabajo de investigación. Además, por el apoyo y la motivación de seguir siempre adelante. ¡Gracias!

★ Al **H. Jurado** por todas sus atenciones y valiosos comentarios que ayudaron a enriquecer este trabajo.

★ A la **Dra. Delia Quintana** de Cicata-IPN por proporcionar el 4,6-dimetil-1,3-ditiano, el cual fue parte esencial en los análisis de esta tesis.

★ Se agradece al personal técnico-académico del Instituto de Química de la UNAM, por las facilidades brindadas para la realización de este trabajo, de forma especial a la **Dra. Beatriz Quiroz García** y a la **M. en C. Ma. de las Nieves Zavala Segovia** por su valiosa ayuda en el campo de la RMN.

1. Introducción.....	1
1.1. Objetivos.....	3
2. Antecedentes	
2.1. Efectos estereoelectrónicos y constantes de acoplamiento.....	4
3. Discusión de resultados experimentales.....	24
3.1. Análisis de $^1J_{CH}$ del 4,6-dimetil-1,3-dioxano	
3.1.1. cis-4,6-dimetil-1,3-dioxano.....	25
3.1.2. trans-4,6-dimetil-1,3-dioxano.....	28
3.2. Análisis de $^1J_{CH}$ del cis-4,6-dimetil-1,3-ditiano.....	32
3.3. Análisis de $^1J_{CH}$ del 2-tertbutil-1,3-dioxano.....	36
3.4. Análisis de $^1J_{CH}$ del 2-tertbutil-1,3-ditiano.....	39
3.5. Análisis de $^1J_{CH}$ del 2-tertbutil-1,3-oxatiano.....	42
4. Discusión de resultados teóricos.....	45
4.1. Modificación en la magnitud e la energía de interacción dipolo-dipolo (V) respecto a la orientación del enlace C-H en el segmento C-X-C-H (X = O, N, S).	
4.1.1. Resultados con cargas topológicas (6-31G**)......	49
4.1.2. Resultados con cargas topológicas (6-311++G(2d,2p))......	52
4.1.3. Resultados con cargas naturales (6-31G**)......	57
4.1.4. Resultados con cargas naturales (6-311++G(2d,2p))......	60
4.2. Modificación en la magnitud de $^1J_{CH}$ respecto a la orientación del enlace C-H en el segmento C-X-C-H (X = O, N, S)......	65

4.3. Efecto de la energía de interacción dipolo-dipolo (V) sobre la magnitud de la $^1J_{CH}$	70
4.4. Evaluación de las energías de delesi3n para el dioxano y sus an3logos protonados.....	74
5. Conclusiones.....	81
6. Metodolog3a	
6.1. Metodolog3a computacional.....	83
6.2. Metodolog3a experimental.....	85
6.2.1. S3ntesis del 2-tertbutil-1,3-dioxano.....	87
6.2.2. S3ntesis del 2-tertbutil-1,3-ditiano.....	88
6.2.3. S3ntesis del 2-tertbutil-1,3-oxatiano.....	90
6.2.4. S3ntesis del 4,6-dimetil-1,3-dioxano.....	94
Ap3ndice A.....	98
Ap3ndice B.....	110
Ap3ndice C.....	113
Referencias Bibliogr3ficas.....	120

1. INTRODUCCIÓN.

Se conoce que las constantes de acoplamiento ($^1J_{C-H}$) para enlaces axiales adyacentes a átomos de oxígeno o nitrógeno en anillos de seis miembros son menores que para los enlaces ecuatoriales. Esto ha sido interpretado en términos de efectos estereoelectrónicos o interacciones hiperconjugativas producidas por los pares de electrones de los heteroátomos, o bien, por los enlaces mismos que llegan a interactuar con orbitales vacíos, permitiendo la deslocalización electrónica y con ello la disminución de la energía molecular. Por ejemplo, en el tetrahidropirano se ha propuesto que la forma de resonancia que se muestra en la Figura 1, produce que el enlace C-H axial se alargue y disminuya el valor de $^1J_{C-H}$, lo que es una manifestación de la interacción $n_O \rightarrow \sigma^*_{C-H}$.¹

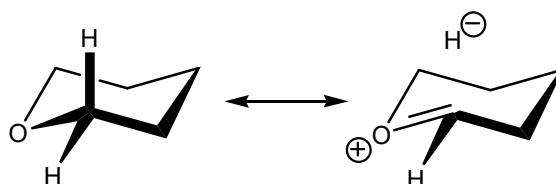


Figura 1. Deslocalización $n_O \rightarrow \sigma^*_{C-H}$ y resonancia de doble enlace no enlace.

Se ha aceptado que las interacciones entre orbitales son las que dominan las propiedades conformacionales de los compuestos químicos y se han pretendido explicar empleando únicamente estos argumentos. Sin embargo, a través del análisis teórico² se ha probado la dependencia conformacional de los valores de la constante de acoplamiento con respecto al ángulo diedro en éteres, y se ha podido concluir que la deslocalización no es el único factor del origen del comportamiento presentado por la $^1J_{C-H_{ax}}$ en dichos compuestos. ¿Qué es entonces lo que realmente determina los valores de la constante de acoplamiento?

El objeto de este trabajo es realizar un estudio sobre las interacciones electrostáticas (dipolo-dipolo) que se presentan en cinco heterociclohexanos al interaccionar con diferentes disolventes, esto por medio de la medición de las constantes de acoplamiento $^1J_{C-H}$, que da pauta para poder explicar si la constante de acoplamiento ($^1J_{C-H}$) tiene alguna relación directa con la constante dieléctrica del disolvente en estudio, es decir, predecir si existe alguna relación asociada con el momento dipolar.

Por otro lado, se llevaron a cabo cálculos en el marco de la teoría de átomos en moléculas (AIM) con diferentes niveles teóricos, para sistemas como son la dimetilamina y su correspondiente anion, el dimetiléter y el dimetiltioéter, así como también para el cation generado por la protonación de estos dos últimos sistemas, para determinar si hay alguna relación geométrica entre el enlace C-H, medido a través del ángulo diedro (τ_{CXCH} , donde X = N, O, S), y la energía de interacción que existe entre los fragmentos de la molécula en cuestión (enlace C-X). Se obtuvieron teóricamente las constantes de acoplamiento de dichos sistemas con la finalidad de tomarlas como índices de deslocalización estereoelectrónica considerando la posible participación de interacciones dipolo-dipolo. También se realizó el análisis NBO para el cálculo de las cargas naturales de los sistemas anteriores, con el objetivo de obtener la energía de interacción por el término $\mu-\mu$ (dipolo-dipolo) entre los fragmentos de las moléculas y compararlos con los resultados obtenidos por medio de la Teoría de Átomos en Moléculas.

Además, se realizaron las lesiones pertinentes para sistemas tales como el oxano, dioxano y sus correspondientes análogos protonados, con el propósito de conocer si la protonación del oxígeno en dichos compuestos elimina la interacción $n_O \rightarrow \sigma^*_{C-H}$, o si bien se hace importante la interacción $\sigma_{O-H} \rightarrow \sigma^*_{C-H}$.

1.1. OBJETIVOS.

Objetivo General.

Determinar el efecto de la constante dieléctrica del disolvente sobre las constantes de acoplamiento $^1J_{CH}$ en heterociclohexanos y sobre la contribución μ - μ (dipolo-dipolo) de la energía de interacción.

Objetivos Específicos.

- Establecer el efecto de la constante dieléctrica del disolvente tanto en la magnitud de la $^1J_{CH}$ como en la diferencia entre la $^1J_{C-Hax}$ y la $^1J_{C-Hec}$ (ΔJ) y de esta forma corroborar si existe alguna relación con la $^1J_{C-H}$.
- Mediante resultados teóricos, evaluar la variación del término μ - μ de la energía de interacción entre las componentes del dipolo existentes en varios heterocompuestos de cadena abierta con respecto al ángulo diedro τ_{CXCH} y, establecer la posible participación de efectos estereoelectrónicos sobre la magnitud de la constante de acoplamiento ($^1J_{CH}$).

2. ANTECEDENTES.

2.1. Efectos Estereoelectrónicos y Constantes de Acoplamiento.

Gracias a la vinculación de la teoría de los efectos estereoelectrónicos y a los conceptos de conformación molecular, desarrollados por Robinson³ y Eliel,⁴ se conoce que los efectos sobre la reactividad, selectividad y las propiedades fisicoquímicas de las moléculas dentro de un proceso químico dependen de la disposición espacial en la que se encuentran los átomos que las forman.

Con el paso del tiempo se ha logrado acumular suficiente información, que permite concluir que los efectos estereoelectrónicos son interacciones hiperconjugativas producidas por los pares de electrones de los heteroátomos, o bien, por los enlaces mismos cuando interactúan con orbitales vacíos, permitiendo la deslocalización electrónica y con ello la disminución de la energía molecular. Estas interacciones electrónicas pueden influenciar el equilibrio conformacional de una molécula.

Moléculas tales como el ciclohexano, los ciclohexanos sustituidos y heterociclohexanos se han convertido en modelos muy empleados para el estudio de los efectos estereoelectrónicos. Se conoce que las constantes de acoplamiento ($^1J_{C-H}$) para los enlaces C-Hax, en el ciclohexano, son más pequeñas, además, dicho enlace posee una mayor longitud, a diferencia de los enlaces C-Hec, donde sucede el caso contrario, esto como resultado de las interacciones hiperconjugativas $\sigma_{C-H} \rightarrow \sigma^*_{C-H}$.

La primera mención de la importancia de los pares libres en la espectroscopia se hizo en 1937 por Freymann y Guéron,⁵ quienes observaron que los enlaces C-H del metanol (que mantienen un arreglo antiperiplanar (*app*) con los pares electrónicos no compartidos del átomo de oxígeno) son más largos que el enlace C-H que es antiperiplanar al enlace O-H; esta observación fue posible por medio de los espectros de absorción en el infrarrojo cercano de varios sistemas de disolventes orgánicos, tales como MeOH, EtOH, Me₂CO, Et₂O, entre otros, en medio ácido.

En el año de 1955, Edward⁶ encontró que la conformación más estable para anillos de piranosa era aquella en la cual el grupo alcoxi en el C2 se encontraba en la posición axial y no en la ecuatorial, en contraste con el orden normal de estabildades conformacionales que presenta el ciclohexano. La explicación propuesta por Edward consistió en un modelo electrostático en el cual la suma de los vectores de los momentos dipolares parciales permite deducir cual será la conformación favorecida (Figura 2).

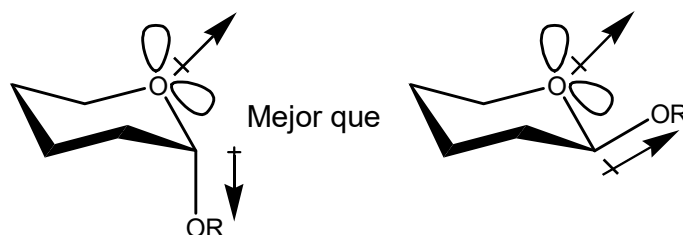


Figura 2. Modelo electrostático propuesto por Edward.

El término “efecto anomérico” fue propuesto por Lemieux⁷ para referirse a este fenómeno, entendiéndose como la tendencia del grupo alcoxi situado en el C2 de una piranosa por asumir la posición axial en lugar de la ecuatorial, aún cuando las condiciones estéricas sean desfavorables.

El efecto anomérico es considerado como un efecto estabilizante, ya que en dicho proceso se involucra la transferencia parcial de un par de electrones de no enlace de un heteroátomo a otro átomo o grupo electronegativo, y dicha transferencia se lleva a cabo cuando el par electrónico del átomo donador está orientado en forma antiperiplanar al enlace σ del sustituyente aceptor. Para comprender mejor esta interacción se puede emplear el concepto de doble enlace- no enlace (Figura 3).

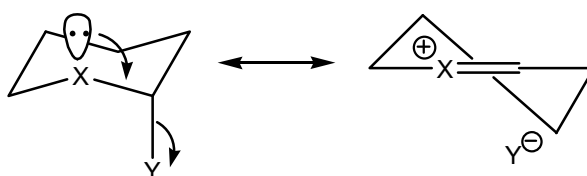


Figura 3. Interacción estabilizante $n_X \rightarrow \sigma^*_{C-H}$.

En 1957, Bohlman observó en el espectro de infrarrojo que los enlaces C-H antiperiplanares al par electrónico no compartido de un átomo de nitrógeno vecino, en aminas conformacionalmente fijas, presentan frecuencias de elongación características.⁸ La explicación que se le ha dado a este hecho es que el par electrónico no compartido del átomo de nitrógeno se deslocaliza en el H_{app} (Figura 4) dando como resultado que el enlace $C-H_{app}$ sea más largo y débil que el enlace $C-H_{gauche}$. En términos de Cieplak,⁹ este hecho puede ser descrito como una hiperconjugación del tipo $n_N \rightarrow \sigma^*_{C-H_{app}}$.

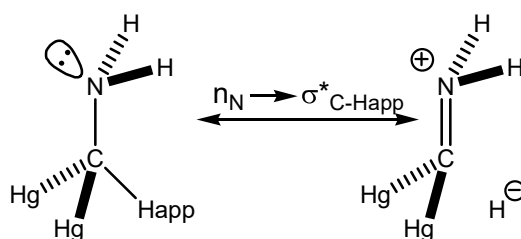


Figura 4. Hiperconjugación en metilaminas.

Por otro lado, Perlin y Casu¹⁰ encontraron una correlación entre la orientación del enlace C-H y la magnitud de $^1J_{C-H}$. La magnitud de la constante de acoplamiento del enlace C-H_{ax} en posición alfa a un heteroátomo (X = O, N) en anillos de seis miembros es menor (entre 8-10 Hz) que la constante de acoplamiento C-H_{ec}. El término Efecto Perlin (EP) fue propuesto por Wolfe¹¹ para referirse a los efectos estereoelectrónicos manifestados en las constantes de acoplamiento a un enlace C-H. Los heterociclohexanos de oxígeno o de nitrógeno presentan el llamado Efecto Perlin Normal (EPN), es decir, $^1J_{C-H_{ax}} < ^1J_{C-H_{ec}}$; dicho efecto se ha interpretado en términos de una interacción del tipo $n_X \rightarrow \sigma^*_{C-H_{ax}}$ (Figura 5).^{12,13}

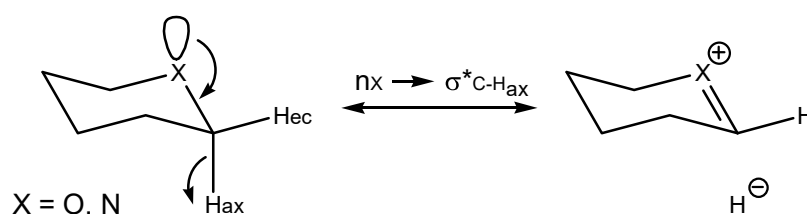


Figura 5. Efecto Perlin Normal (EPN).

Sin embargo, en 1988, Bailey¹⁴ encontró que el 1,3-ditiano presenta un Efecto Perlin Inverso (EPI) donde $^1J_{C-H_{ax}} > ^1J_{C-H_{ec}}$. Este cambio en las magnitudes relativas de las constantes de acoplamiento ha sido explicado en términos de la hiperconjugación $\sigma_{C-S} \rightarrow \sigma^*_{C-H_{ec}}$ (Figura 6).^{11,15}

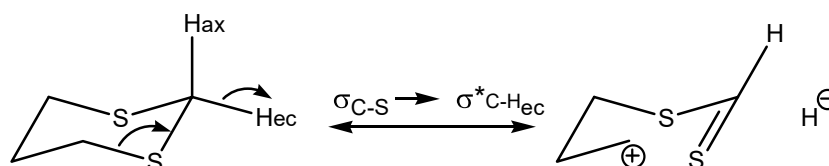


Figura 6. Efecto Perlin Inverso (EPI).

La interpretación física de los efectos estabilizantes está dada en términos del traslape entre orbitales ocupados de alta energía y orbitales de antienlace de baja energía, debiéndose cumplir que los orbitales interactuantes deben estar próximos en energía y tener un traslape eficiente, lo que implica tener la simetría apropiada. Existe una preferencia por aquella conformación en la que el mejor orbital donador (ya sea un par electrónico no compartido o un enlace) es antiperiplanar al mejor orbital aceptor.¹⁶

En resumen, el término efectos estereoelectrónicos es utilizado para describir relaciones entre estructura, conformación, energía y reactividad que debe ser entendido como interacciones de orbitales dependientes de la geometría.¹⁷

Con respecto a lo anterior, se ha visto que tanto los efectos estereoelectrónicos como los dipolares son los que están directamente relacionados a los cambios manifestados por las constantes de acoplamiento, por lo que es factible estudiarlos empleando la Resonancia Magnética Nuclear.²

Los métodos instrumentales para la determinación de la estructura molecular son herramientas fundamentales en el trabajo de todo químico, dado que fue hasta la segunda mitad del siglo XX, que la estructura de una sustancia era determinada usando información obtenida de reacciones químicas de síntesis y de degradación, en estas últimas las sustancias se fragmentaban en otras más pequeñas fácilmente identificables. Era hasta después de considerar todas las pruebas químicas disponibles, que el químico proponía la estructura candidata (o estructuras) que estaban de acuerdo con las observaciones realizadas. Finalmente, la prueba de la estructura se conseguía al convertir la sustancia en un compuesto ya conocido o mediante su síntesis total.¹⁸

Es por ello que las técnicas espectroscópicas son de gran ayuda en la obtención de información acerca de la estructura y otras propiedades fisicoquímicas presentes en las moléculas.

Entre las técnicas espectroscópicas más empleadas se encuentran la espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN), espectroscopia de infrarrojo (IR), espectroscopia de ultravioleta-visible (UV-vis) y la espectrometría de masas (EM). A excepción de la EM, todas estas técnicas están basadas en la absorción de energía por una molécula y en ellas se examina cómo ésta responde a dicha absorción. En especial, la espectroscopia de resonancia magnética nuclear es una técnica espectroscópica muy valiosa para los químicos orgánicos. Es el método de determinación de estructura que se acostumbra usar primero para obtener información.¹⁹

Por medio de la RMN se puede obtener información acerca de los grupos funcionales presentes en la molécula (desplazamientos químicos), conectividad y orientación (constantes de acoplamiento), propiedades conformacionales y dinámica molecular. Además, se puede medir el cambio asociado a las constantes de acoplamiento cuando se ven afectadas por la presencia de la polaridad de los disolventes, hecho que es de fundamental interés en este trabajo de investigación.

Las constantes de acoplamiento son una de las herramientas más importantes y útiles en el análisis conformacional, y se pueden definir en forma operacional como la separación, medida en Hz, de una señal dividida en dos o más líneas. Esta separación se produce por el campo magnético inducido de los núcleos vecinos respecto al núcleo en cuestión.

Hay, entre otras, tres contribuciones al Hamiltoniano²⁰ que describen las perturbaciones que surgen a partir de la interacción magnética de los núcleos con el momento magnético de espín de un electrón. Una contribución involucra el *movimiento de los electrones*, otra representa la *interacción dipolo-dipolo* entre el momento nuclear electrónico y magnético y, una tercera que surge del *acoplamiento del espín nuclear vía el espín de los electrones*. Este último término es la contribución dominante en las constantes de acoplamiento H-H y C-H a un enlace. En la figura 7, se muestra que la frecuencia de resonancia del núcleo A es dependiente de la alineación de X. La señal A se divide en dos partes iguales debido a que X se encuentra poblada en las dos alineaciones posibles (en contra y a favor del campo magnético externo, B_0) prácticamente en igual proporción.

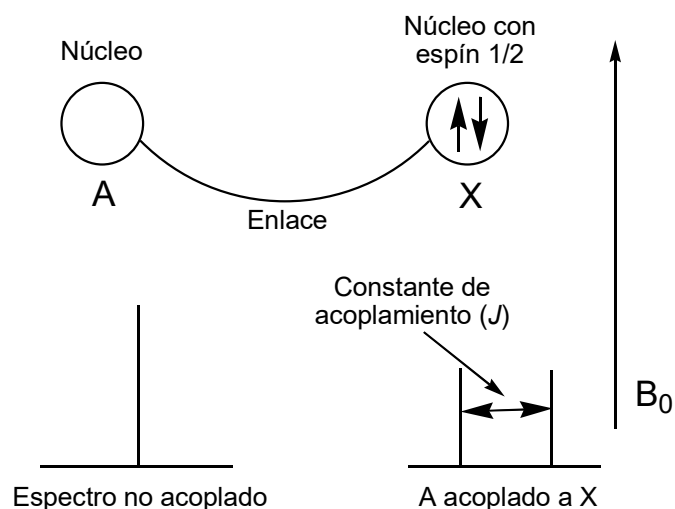


Figura 7. Representación esquemática de la constante de acoplamiento.

El camino por el cual la información núcleo-núcleo puede ser transferida es a través de los electrones de enlace.²¹ Sin embargo, con el fin de que los electrones transmitan la información acerca de la orientación de núcleos vecinos en el campo magnético, debe haber interacción entre el núcleo y los electrones.

El estado energéticamente preferido entre un par de núcleos es aquel en el cual el momento magnético nuclear y el momento magnético del electrón más cercano están en una configuración antiparalela. De acuerdo al principio de exclusión de Pauli, el segundo electrón del enlace debe estar orientado con espín opuesto al primer electrón. Dado que este segundo electrón se encuentra, en promedio, más cercano al segundo núcleo, la orientación preferida de este segundo núcleo será la antiparalela al segundo electrón. De esta manera, cada núcleo responde a la orientación del otro núcleo. La configuración energéticamente favorecida para la molécula HD es mostrada en la figura 8.

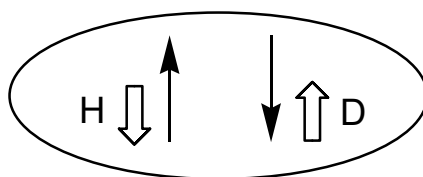


Figura 8. Acoplamiento indirecto espín-espín transmitido a través de los electrones de enlace.

El acoplamiento dipolar entre espines nucleares se promedia a cero en líquidos debido al movimiento molecular. Sin embargo, el acoplamiento espín-espín ocurre. Este acoplamiento debe ser indirecto, ya que es transmitido vía los electrones del sistema. De hecho, esto implica la existencia de acoplamiento entre el núcleo y los electrones. El acoplamiento que involucra los electrones ocurre mediante varios mecanismos. El primero, consiste en una interacción entre el momento magnético debido al espín nuclear y al movimiento del orbital del electrón (el término electrón orbital) (H_1). El segundo (H_2) es la interacción entre el espín del electrón y el espín nuclear (el término dipolar del espín electrónico). El tercer término es el contacto de Fermi (H_3).²²

Cada núcleo tiene un espín nuclear I . Cada núcleo con espín nuclear I adopta $2I + 1$ orientaciones en un campo magnético, separados por una diferencia de energía. La energía (E_i) es directamente proporcional a la masa (m_i) y a la fuerza del campo magnético \mathbf{B}_0 , esto es, la energía está cuantizada en unidades $\gamma\hbar\mathbf{B}_0/2\pi$.

$$E_i = -m_i \frac{\gamma\hbar B_0}{2\pi} \quad (1)$$

La constante giromagnética (γ), describe cuánto varía la energía del espín nuclear de un núcleo dado con los cambios en el campo magnético. Cada isótopo con espín nuclear diferente de cero tiene un único valor de γ .²³

Al aplicar un campo magnético externo, la diferencia en energía es:

$$\Delta E = E_{(m = -1/2)} - E_{(m = 1/2)} \quad (2)$$

Las constantes de acoplamiento están formadas por varios términos, siendo cuatro los más relevantes y que describen las perturbaciones que surgen a partir de la interacción magnética de los núcleos con el momento magnético de espín de un electrón, como se muestra en la ecuación 3.²⁴

$${}^1J_{\text{CH}} = {}^{\text{FC}}J_{\text{CH}} + {}^{\text{SD}}J_{\text{CH}} + {}^{\text{PSO}}J_{\text{CH}} + {}^{\text{DSO}}J_{\text{CH}} + \text{términos cruzados} \quad (3)$$

La primera contribución se conoce como contacto de Fermi (FC) y describe la interacción directa entre los momentos magnéticos de un núcleo y los electrones de enlace en orbitales s, ya que estos son los únicos que tienen una función de densidad de probabilidad finita en la posición de los núcleos.²¹ La siguiente contribución es conocida como espín dipolar (SD) que corresponde a la interacción dipolo-dipolo entre el momento nuclear electrónico y magnético.

Y por último, las dos interacciones que involucran tanto a los núcleos como el movimiento de los electrones, dicho movimiento se produce cuando éstos se orientan con el campo magnético externo y se conocen como espín-órbita paramagnético (PSO) y espín-órbita diamagnético (DSO).

Desde el surgimiento del análisis conformacional se han utilizado las constantes de acoplamiento para la obtención de información acerca de la conectividad y la orientación molecular. La magnitud de la constante de acoplamiento depende del número y tipo de enlaces a través de los cuales se están acoplando los núcleos, así como los átomos involucrados. Por ejemplo, los protones geminales tienen acoplamientos alrededor de los 12 Hz, mientras que los protones separados por tres enlaces tienen acoplamientos entre 2 y 9 Hz, dependiendo del ángulo diedro entre ellos.

Con respecto a esto, en 1959, Karplus²⁵ publicó una ecuación que es indispensable para el análisis conformacional, ya que describe la relación entre la constante de acoplamiento y el ángulo diedro de hidrógenos vecinos.

$${}^3J_{HH'} = A \cos(2\tau) + B \cos(\tau) + C \quad (4)$$

Donde $J_{HH'}$ es la constante de acoplamiento H-H, τ es el ángulo diedro involucrado y A, B, C, son los coeficientes de ajuste de la ecuación. Desde el punto de vista conformacional, significa que un protón interactúa con sus protones vecinos dependiendo del arreglo geométrico entre ambos. Los protones ortogonales (aquellos que tienen un ángulo diedro de 90°) no tienen acoplamiento, sin embargo, si el ángulo oscila entre 0° y 90° la interacción se modifica en forma gradual.

La ecuación de Karplus puede ser catalogada como un caso particular de la serie de Fourier,²⁶ ya que no solamente describe la relación entre $^3J_{HH'}$ y el ángulo diedro sino que se puede extrapolar a casos donde dicha ecuación describe el comportamiento mostrado por constantes de acoplamiento C-H y C-C a un enlace ($^1J_{CH}$ y $^1J_{CC}$) con respecto al ángulo diedro.

Sin embargo, el proceso de acoplamiento de espines nucleares no es un proceso sencillo e involucra varios factores. En un esfuerzo por calcular las constantes de acoplamiento, Malkin, Malkina y Salahub²⁷ desarrollaron una metodología para determinar constantes de acoplamiento y cuya aplicación ha sido de gran utilidad no sólo en la predicción de éstas en análisis conformacional, sino también en el estudio de efectos estereoelectrónicos.

En dicha metodología, se consideran las tres contribuciones más importantes a las constantes de acoplamiento, las cuales son el contacto de Fermi (FC), la interacción espín-órbita paramagnética (PSO) y la interacción espín-órbita diamagnética (DSO). El término espín dipolar (SD) y los términos cruzados tales como FC-SD son ignorados en este código y ha permitido profundizar en el estudio de efectos conformacionales como el anomérico. Es importante señalar que la contribución debida al contacto de Fermi es la que domina la magnitud de $^1J_{CH}$. Un cambio en dicha magnitud involucrará una diferencia en la densidad de carga, ya sea en el átomo de carbono o en el de hidrógeno, o inclusive en ambos.²⁷

Además, algunas mediciones experimentales de constantes de acoplamiento han sido recopiladas en tablas²⁸ que permiten la fácil identificación del arreglo conformacional.

Cuando las señales de dos núcleos A y B son separadas por la influencia mutua, el campo experimentado por el núcleo A se modifica a través de los efectos de los electrones de enlace de las orientaciones del espín nuclear ($I + 1$) de B. *Los cambios inducidos por el disolvente en una constante de acoplamiento deben reflejar cambios en la estructura electrónica de la molécula de soluto. Se conoce que la mejor manera de producir un cambio en la estructura electrónica del estado basal en una molécula es sometiéndola a un campo eléctrico externo.*²⁹

Se han realizado un gran número de trabajos con el objetivo de entender la naturaleza de la interacción entre el soluto y el disolvente. Con respecto a ello, estudios realizados por Smith,³⁰ Barfield y Johnston,³¹ y Hasen³² proporcionan información referente a los efectos del disolvente sobre las constantes de acoplamiento, así como también las posibles teorías fundamentales que se han desarrollado para explicar los resultados observados.

Dentro de estos estudios también se encuentra el realizado por Evans,³³ en el cual reporta un incremento de 9.6 Hz en la constante de acoplamiento a un enlace $^1J_{C-H}$ en el triclorometano, en función del disolvente, dicho trabajo lo realizó bajo los efectos de 13 disolventes que van desde el ciclohexano ($J = 208.1$ Hz) hasta dimetilsulfoxido ($J = 217.7$). Posteriormente, Laszlo,³⁴ ha encontrado valores adicionales de $^1J_{C-H}$ para el triclorometano en disolventes con heterociclos que contienen átomos de nitrógeno y oxígeno ($J = 215.0$ Hz en piridina; $J = 213.0$ Hz en 1,4-dioxano).

Los cambios en $^1J_{C-H}$ observados en disolventes de basicidad y polaridad mayor se han atribuido a los enlaces de hidrógeno que pueden llegar a formarse debido a las interacciones entre soluto-disolvente.

Los enlaces de hidrógeno pueden alargar el enlace C-H del triclorometano, lo cual debería traer como resultado una disminución en la $^1J_{C-H}$. Dicha disminución se explica a través del movimiento de electrones del hidrógeno hacia el átomo de carbono que trae consigo un incremento en la contribución del orbital 2s en el enlace C-H y, por lo tanto, un aumento en la constante de acoplamiento.^{32, 33}

Además de los trabajos realizados para el triclorometano, se ha obtenido información adicional, mediante la teoría de la perturbación finita, sobre los efectos que trae consigo el disolvente sobre las constantes de acoplamiento de fluorometanos.³⁵ De acuerdo a estos cálculos, dichos efectos se originan principalmente por cambios electrónicos en la molécula de soluto causados por las interacciones intermoleculares soluto-disolvente. De esta forma, se determina que la magnitud de $^1J_{CH}$ aumenta al ir de compuestos mono-halogenados a tri-halogenados, además de observarse una constante de acoplamiento mayor para los compuestos derivados de fluor en comparación con los de cloro, esto debido a la gran electronegatividad que presenta el átomo de fluor.

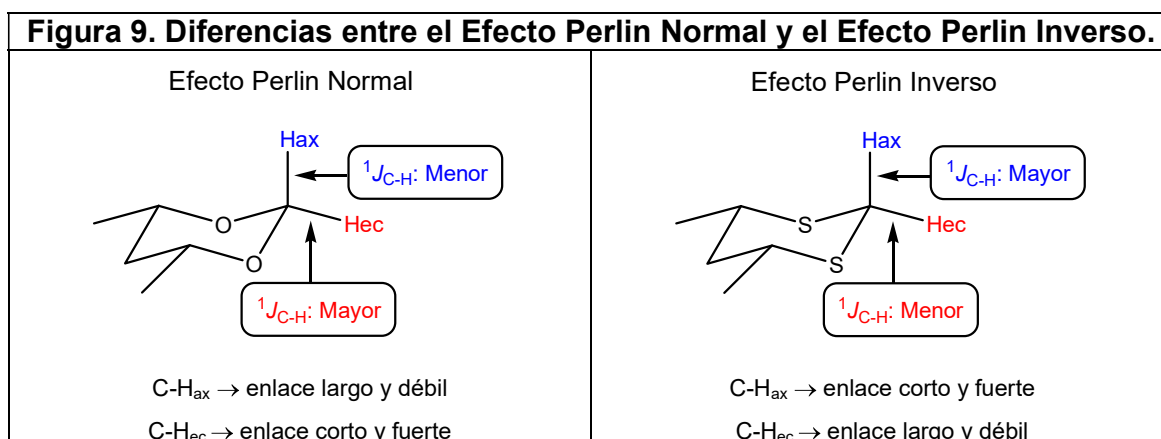
Se han llevado a cabo estudios sobre los efectos que tiene el disolvente en la magnitud de algunas constantes de acoplamiento J_{H-H} , J_{H-F} y J_{F-F} , tanto geminales como vecinales, y dichos estudios confirman que la orientación del dipolo del soluto afecta la magnitud del efecto del disolvente sobre las constantes de acoplamiento geminales H-H y H-F. Sin embargo, la orientación del dipolo no es un factor determinante en los efectos del disolvente sobre las constantes de acoplamiento vecinales H-F y F-F.³⁶

A su vez, Smith e Ihrig³⁷ observaron un aumento en la magnitud de la $^2J_{\text{H-F}}$ en fluoruros de vinilo mientras que la $^2J_{\text{H-F}}$ para los trifluoroetilenos disminuye bajo condiciones similares, lo que confirma que el efecto del disolvente depende de la presencia del dipolo del soluto y, por supuesto, de su orientación. En estos casos se asume que el campo eléctrico del dipolo inducido del disolvente altera la distribución electrónica de la molécula de soluto, resultando en los cambios observados en las constantes de acoplamiento geminales.

Como se puede ver, los efectos del disolvente sobre las constantes de acoplamiento resultan de cambios en la distribución electrónica inducida por las moléculas de disolvente. Los estudios experimentales que se presentan en esta tesis son limitados a moléculas rígidas desde el punto de vista conformacional, con la finalidad de excluir los efectos causados por los cambios conformacionales inducidos por el disolvente.

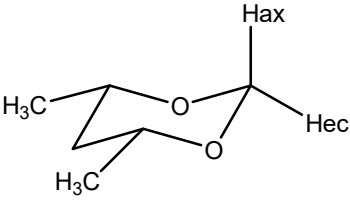
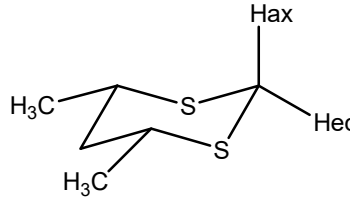
Por otra parte, se conoce que la magnitud de $^1J_{\text{C-H}}$ para enlaces adyacentes a heteroátomos tales como nitrógeno y oxígeno, es dependiente de la electronegatividad del sustituyente y de la orientación del enlace C-H relativo a los electrones de no enlace sobre el heteroátomo.³¹ Se han llevado a cabo estudios sobre piranosidos,³⁸ tetrahidropiranos,³⁹ 1,3-dioxanos,⁴⁰ piperidinas⁴¹ y otros heterociclos de nitrógeno^{32, 42} que han demostrado que la 1J para un enlace C-H axial adyacente a un átomo de N o a uno de O, en un anillo de seis miembros, es invariablemente más pequeña por una cantidad⁴³ significativa que la 1J para un enlace ecuatorial: $^1J_{\text{C-H}_{\text{ax}}} < ^1J_{\text{C-H}_{\text{ec}}}$. Al respecto, Bailey⁴⁴ encontró que la $^1J_{\text{C-H}}$ para el enlace C(2)-H_{ax}, en el cis-4,6-dimetil-1,3-dioxano anancomérico, es más pequeña por 10.14 Hz (en CDCl₃) que la $^1J_{\text{C-H}}$ para el enlace C(2)-H_{ec}. Esta observación ($^1J_{\text{C-H}_{\text{ax}}} < ^1J_{\text{C-H}_{\text{ec}}}$) ha sido relacionada en términos de una interacción $n_{\text{X}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C-H}}$ entre un par de electrones de no enlace del átomo de oxígeno o nitrógeno y el enlace C-H axial sobre un carbono adyacente.⁴⁵

Bailey observó en el cis-4,6-dimetil-1,3-ditiano una diferencia considerable de 9.21 Hz (en CDCl_3) en la magnitud de $^1J_{\text{C-H}}$, entre el C(2) y los protones axial y ecuatorial de la posición 2, que presenta un comportamiento que es opuesto al mostrado por el cis-4,6-dimetil-1,3-dioxano (Figura 9), observándose un Efecto Perlin Inverso ($^1J_{\text{C-H}_{\text{ax}}} > ^1J_{\text{C-H}_{\text{ec}}}$). Este fenómeno refuerza la existencia de una interacción estereoelectrónica dominante entre el fragmento del orbital del enlace C-H_{eq} y el enlace C-S antiperiplanar.



De igual manera, Perlin⁴⁶ y Rao⁴⁷ describieron que existe una pequeña diferencia entre la magnitud de la $^1J_{\text{C-H}}$ para los enlaces adyacentes respecto al átomo azufre en los tio-D-glucósidos. Esta diferencia en las magnitudes relativas de las constantes de acoplamiento en el C(2) de ditianos se explica como resultado de interacciones dominantes $\sigma_{\text{C-S}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C-Hec}}$ (mejor que la interacción $n_{\text{S}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C-Hax}}$ propuesta por Bailey).⁴⁸ A continuación se presenta la tabla 1 donde se recopilan los resultados obtenidos por Bailey.⁴⁴

TABLA 1. CONSTANTES DE ACOPLAMIENTO A UN ENLACE C-H ($^1J_{C-H}$)

 <p>cis-4,6-Dimetil-1,3-dioxano</p>				
$^1J_{C-H}$ (Hz)	DISOLVENTE ^a			
	CDCl ₃	CH ₃ OH-CD ₃ OD (1:1)	H ₂ O-CH ₃ OH-CD ₃ OD (1.5:4:1)	H ₂ O-CH ₃ OH-CD ₃ OD (5:4:1)
C(2)-H _{ax}	157.36	158.02	159.97	161.24
C(2)-H _{ec}	167.50	167.56	167.67	167.79
C(4,6)-H _{ax}	126.19	126.21	126.24	126.42
$ \Delta J ^b$	10.14	9.54	7.70	6.55
 <p>cis-4,6-Dimetil-1,3-ditiano</p>				
$^1J_{C-H}$ (Hz)	DISOLVENTE ^a			
	CDCl ₃	CH ₃ OH-CD ₃ OD (1:1)	H ₂ O-CH ₃ OH-CD ₃ OD (1.5:4:1)	H ₂ O-CH ₃ OH-CD ₃ OD (5:4:1)
C(2)-H _{ax}	154.11	154.37	155.04	Insoluble
C(2)-H _{ec}	144.90	145.25	146.19	“
C(4,6)-H _{ax}	127.67	127.06	126.67	“
$ \Delta J ^b$	9.21	9.12	8.85	“

^a Proporciones en volumen.

^b Valor absoluto de la diferencia entre 1J para C(2)-H_{ax} y C(2)-H_{ec}.

Por su parte, Eliel y colaboradores⁴⁹ establecieron que los protones axiales en el ciclohexano aparecen a campo alto respecto a sus correspondientes ecuatoriales; en el 1,3-ditiano el H(2ax) aparece a campo bajo, y para el caso del 1,3-dioxano el que se observa a campo bajo es el H(5ax), a diferencia del H(2ax) que aparece a campo alto. Bailey probó que es el H(2ax) del 1,3-ditiano el que se halla desplazado a campo bajo, además de poseer una mayor $^1J_{C-H}$. En este contexto, los cálculos ab initio bajo el nivel de teoría Hartree-Fock 6-31G(d,p) para el 1,3-dioxano y el 1,3-ditiano⁵⁰ parecen respaldar los argumentos basados sobre las interacciones electrónicas ($n_O \rightarrow \sigma^*_{C-Hax}$ y $\sigma_{C-X} \rightarrow \sigma^*_{C-Hec}$) responsables de estas contrarias situaciones en dichos compuestos.

Recientemente, se probó la dependencia conformacional de los valores de $^1J_{C-H}$, y se encontró que la deslocalización $n_O \rightarrow \sigma^*_{CH}$ no es el origen de la disminución en el valor de la magnitud de $^1J_{C-Hax}$.² Este análisis consistió en el estudio de la dependencia de las constantes de acoplamiento respecto al ángulo diedro (τ_{HCOO}) de varios éteres, obtenidas teóricamente. La teoría que se postulaba era que los valores de $^1J_{C-H}$ eran mínimos a $\tau = 60$ ó 90° y se encontró que los valores disminuyen continuamente desde un máximo cercano a 180° y, aproximadamente, un mínimo a 0° (Figura 10, pág. 21).² Por medio del análisis NBO se obtuvieron las energías de deslocalización que pueden identificar interacciones estereoelectrónicas, las cuales permitieron concluir que los pares de electrones libres en el átomo de oxígeno no ocupan orbitales híbridos sp^3 , pero si orbitales n_p y n_s . Puesto que los electrones en el orbital n_s son mas internos, la deslocalización $n_p \rightarrow \sigma^*_{CH}$ es mas fuerte. La figura 11 (pág. 21), muestra el traslape entre el orbital n_p y el enlace C-H a ángulos diedros de 0 , 90 , y 180° .² Dicho traslape permite que la deslocalización sea máxima a 90° , y J sea pequeña a este ángulo (Figura 11.b). El valor mínimo de $^1J_{C-H}$ aparece a un ángulo cercano a 0° , cuando el enlace C-H no es antiperiplanar a cualquiera de los pares de electrones libres (Figura 11.a). Las deslocalizaciones son mínimas a 0° y 180° , donde σ^* es ortogonal a los pares

de electrones libres np, como se muestra en la figura 11.a y 11.c. A estos ángulos de torsión, la $^1J_{C-H}$ debería ser máxima y casi la misma para ambos.

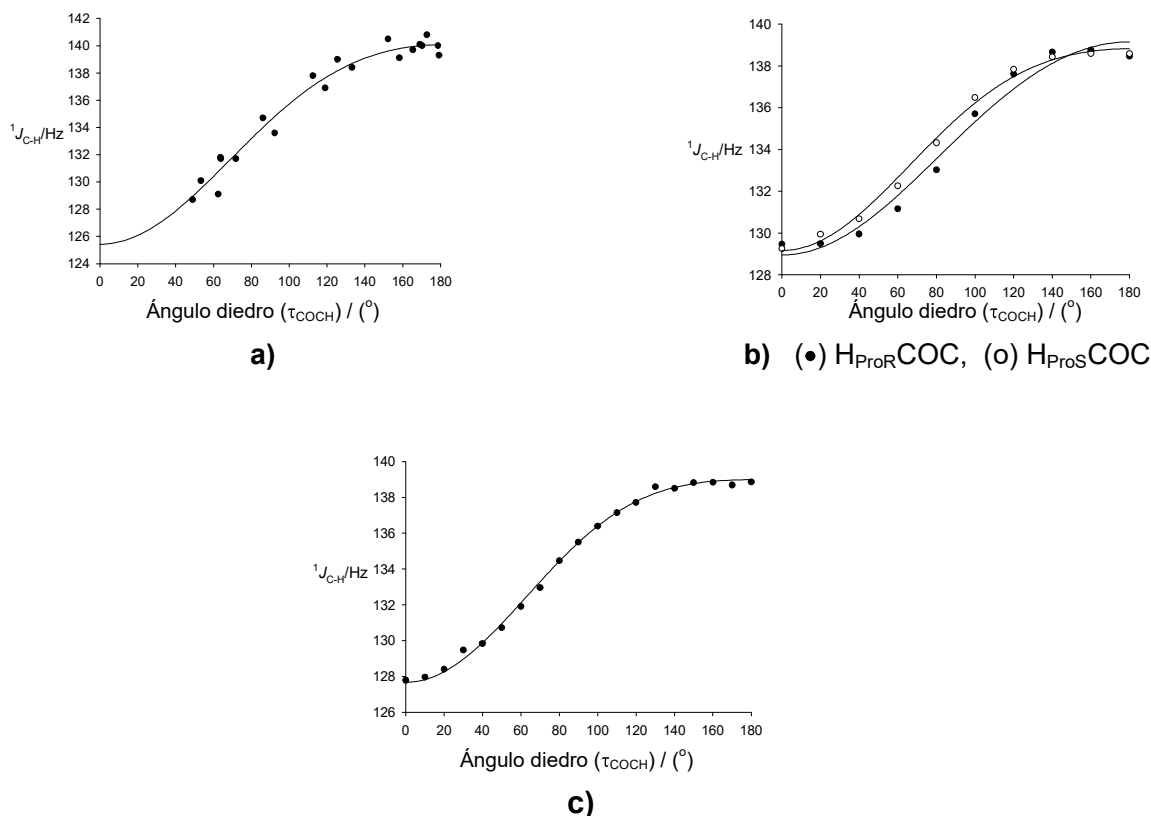


Figura 10. Variación de $^1J_{CH}$ (Hz) con el ángulo diedro. **a) Tetrahidropirano** ($^1J_{CH} = 133.63 - 7.321 \cos\tau - 0.880 \cos 2\tau$); **b) etil metil éter** ($^1J_{CH} = 134.48 - 4.969 \cos\tau - 0.459 \cos 2\tau$); **c) dimetiléter** ($^1J_{CH} = 134.41 - 5.657 \cos\tau - 1.070 \cos 2\tau$).

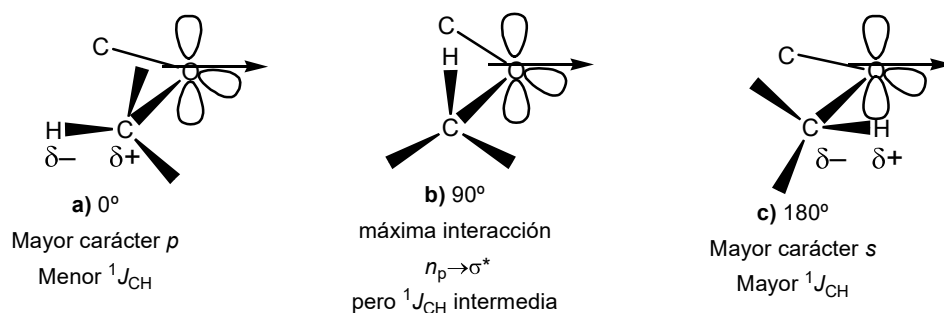


Figura 11. Variación respecto al ángulo diedro HCOC del traslape entre el orbital np y el enlace C-H y el momento dipolar inducido por interacciones electrostáticas con el dipolo del átomo de oxígeno.

Mediante los ajustes de las curvas de la figura 10 (pág. 21), se pudo concluir que si la $^1J_{C-H}$ estuviera determinada por la deslocalización $n_O \rightarrow \sigma^*_{CH}$, dichos ajustes tendrían que haber sido paralelos a la energía del orbital p ($E_p = 4.28 + 0.22\cos(\tau) - 4.18\cos(2\tau)$) con el término mayor de $\cos(2\tau)$. En cambio los coeficientes de $\cos(\tau)$ son los valores más grandes en estos ajustes. Es por esto que $^1J_{C-H}$ no es determinada predominantemente por la deslocalización electrónica. Por lo que se sugiere una interacción dipolar. Si el enlace C-H interactúa con el momento dipolar de los pares de electrones libres y los enlaces C-O (Figura 11, pág. 21), las interacciones a 0° y 180° son opuestas. Esto entonces explica porque J a 0° y 180° son diferentes, y porque J toma valores intermedios entre 60° y 120° , donde la deslocalización debería ser máxima. Se puede pensar que una interacción dipolar no puede ser significativa, ya que el enlace C-H es no polar. Sin embargo, estos autores proponen que el campo eléctrico del dipolo del enlace C-O puede inducir una polarización en la distribución electrónica en el enlace C-H, lo que permite considerar una densidad de carga positiva ($\delta+$) sobre el carbono y una densidad de carga negativa ($\delta-$) en el hidrógeno (figura 11.c).

Perrin⁵¹ realizó un estudio muy semejante donde se investiga si los pares libres del oxígeno de varios éteres son los responsables de la disminución de la $^1J_{C-C}$. Este estudio se enfocó en el ángulo diedro COCC que se forma entre el par libre y el enlace C-C para demostrar una dependencia entre la $^1J_{C-C}$ con dicho ángulo. Se encontró que la contribución dominante para $^1J_{C-C}$ es el término de $\cos(\tau)$, mejor que la del $\cos(2\tau)$ esperado de la deslocalización $n \rightarrow \sigma^*$, por lo que se descarta tal deslocalización y se propone una interacción dipolar entre el orbital np del oxígeno y el enlace C-C debida a la polarización de la densidad electrónica del dipolo del enlace C-O, como se puede observar en la figura 12 (pág. 23).⁵¹

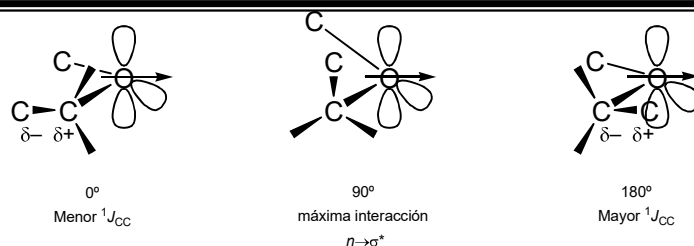
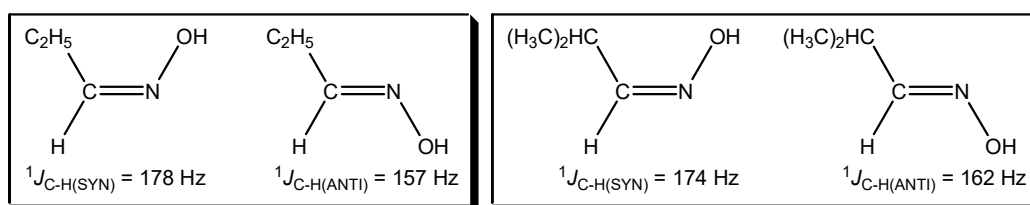
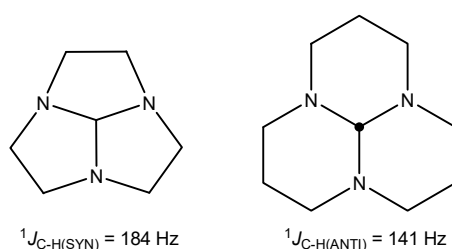


Figura12. Variación de $^1J_{CC}$ con respecto al ángulo diedro.

Se conoce que un par libre de nitrógeno es de mayor energía, por lo que la deslocalización $n \rightarrow \sigma^*$ debe ser más probable que para el oxígeno. Dentro del trabajo de Fraser⁵² se determinó que las oximas muestran un bajo valor de $^1J_{C-H}$ cuando el enlace C-C es antiperiplanar al par libre del nitrógeno, algunos ejemplos de esto se pueden apreciar en la siguiente figura:



Por otro lado, la investigación de Weisman y colaboradores⁵³ llevó a la determinación de que en dos ortoamidias tricíclicas la magnitud de la $^1J_{C-H}$ en la cabeza de puente es de 141 Hz cuando el enlace C-H es antiperiplanar a los pares libres del nitrógeno, pero de 184 Hz cuando éste es syn.



Los anteriores cambios en la $^1J_{C-H}$ pueden producirse por el dipolo del nitrógeno, el cual polariza el enlace C-C o C-H y reduce la magnitud de la $^1J_{C-H}$, cuando éste es anti, como en la figura 11 (pág. 21). Estos dos ejemplos muestran una dependencia con $\cos(\tau)$, lo cual no puede distinguirse entre una interacción dipolar y una deslocalización sp^2 de los pares libres del átomo de nitrógeno.

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS EXPERIMENTALES.

A continuación se presenta la discusión de los resultados obtenidos. Es importante destacar que es posible atribuir las variaciones observadas en las constantes de acoplamiento a los efectos estereoeléctricos involucrados y no a cambios conformacionales, esto aunado a la presencia del grupo tertbutilo en los sistemas de la figura 13 que permite que sean conformacionalmente fijos. La deformación que ocasiona el grupo tertbutilo en los anillos (sillas aplanadas) debe ser similar para todos los anillos estudiados.

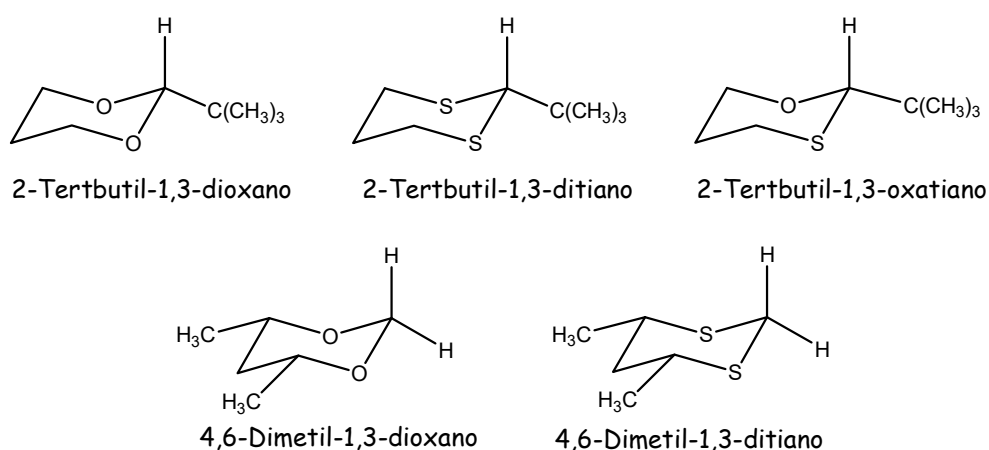
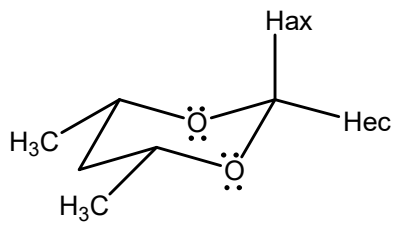


Figura 13. Sistemas estudiados experimentalmente.

3.1. ANÁLISIS DE $^1J_{C-H}$ DEL 4,6-DIMETIL-1,3-DIOXANO.

3.1.1. *cis* - 4,6-dimetil-1,3-dioxano.

En la tabla 2, se muestran las magnitudes de las constantes de acoplamiento experimentales del sistema en cuestión; también se presenta el valor absoluto de la diferencia entre la magnitud de 1J para C(2)–H_{ax} y C(2)–H_{ec}.

TABLA 2. CONSTANTES DE ACOPLAMIENTO EXPERIMENTALES ($^1J_{C-H}$) PARA EL CIS-4,6-DIMETIL-1,3-DIOXANO.				
				
Disolvente	ϵ ^a	$^1J_{C-H}$ (Hz)		
		C(2) – H _{ax}	C(2) – H _{ec}	$ \Delta J $
CCl ₄	2.23	154.95	165.90	10.95
C ₆ H ₆ -d ₆	2.27	154.87	165.82	10.95
CS ₂	2.64	154.87	166.95	12.08
CHCl ₃ -d	4.81	156.00	165.90	9.90
CH ₂ Cl ₂ -d ₂	8.93	157.05	166.95	9.90
Piridina-d ₅	12.91	156.00	165.90	9.90
Acetona-d ₆	20.56	156.00	165.90	9.90
Metanol-d ₄	32.66	157.12	165.90	8.78
CH ₃ CN-d ₃	35.66	156.00	166.95	10.95
DMSO-d ₆	46.45	156.50	166.62	10.12

^a La constante dieléctrica (ϵ)¹⁸ es una medida de la capacidad de un disolvente de moderar la fuerza de atracción entre partículas con cargas opuestas comparadas con la de un estándar. El estándar dieléctrico es el vacío, al cual se le asigna un valor exacto ϵ de 1.

Cuando se analizan los resultados anteriores se puede llegar a la conclusión de que en esta molécula se observa un Efecto Perlin Normal para el C(2) en todos los disolventes pues $^1J_{C(2)-H_{ax}} < ^1J_{C(2)-H_{ec}}$. De este modo al comparar las magnitudes de $^1J_{C-H_{ax}}$ y $^1J_{C-H_{ec}}$ del metileno C(2) se encuentra una diferencia que va desde 8.78 hasta 12.08 Hz.

Es interesante destacar que la variación más importante se produce en el enlace C2-Hax, en donde el valor va de 154.87 hasta 157.12 Hz, mientras que para C2-Hec, la variación permanece en un rango menor que va de 165.82 a 166.95 Hz, observándose que la constante dieléctrica del disolvente afecta principalmente al enlace axial.

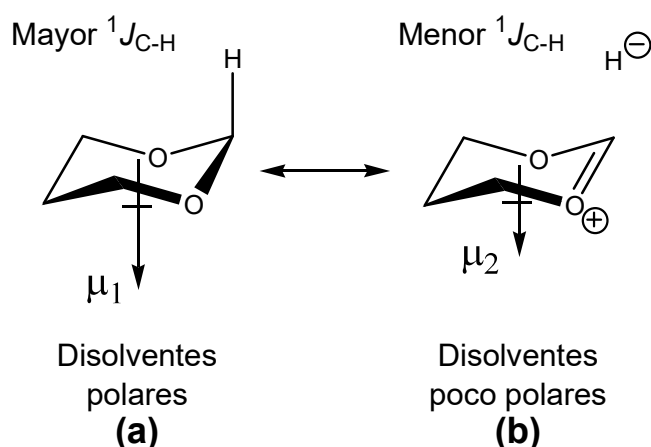


Figura 14. Relación entre el momento dipolar molecular con respecto a la constante de acoplamiento ($^1J_{C-H}$). Donde $\mu_1 > \mu_2$

La figura 14 representa un modelo en el cual se describe el comportamiento de la magnitud de la constante de acoplamiento con respecto al momento dipolar molecular, presente en el cis 4,6-dimetil-1,3-dioxano, dicho comportamiento es tal que el híbrido de resonancia con mayor momento dipolar (μ_1) se favorece en disolventes polares trayendo como resultado una magnitud mayor en $^1J_{CH}$, contrario a lo que sucede con el híbrido de resonancia de menor momento dipolar (μ_2), el cual se favorece en disolventes de baja constante dieléctrica provocando una disminución en la magnitud de $^1J_{CH}$.

Es importante mencionar que dos grupos metilo *sin* en posiciones 1,3 (en este caso posiciones 4,6) fijan la conformación del anillo de dioxano pues la interacción *sin*-diaxial es de mucha energía ($>5\text{kcal/mol}$),⁵⁴ debido a ello solamente se puede obtener la magnitud experimental de $^1J_{C(4,6)\text{-Hax}}$, es decir, en

solución sólo se encuentra el conformero diecuatorial (figura 15), y la magnitud de $^1J_{C(4,6)\text{-Hec}}$ perteneciente al conformero diaxial se obtiene usando la ecuación de Eliel⁵⁵.

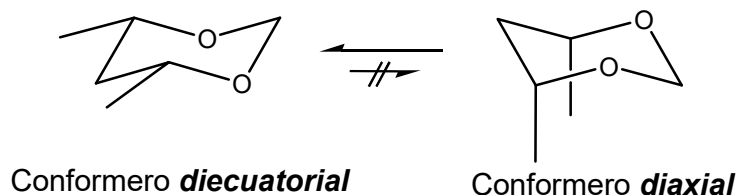
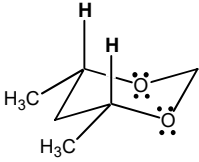
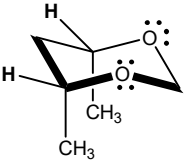


Figura 15. La preferencia de los grupos metilo *sin* unidos a los carbonos 4,6 es tan grande que prácticamente “anclan” la molécula en el conformero diecuatorial haciendo inobservable el conformero diaxial.⁹

En la tabla 3 (pág. 28), se muestran los valores de las constantes de acoplamiento del isómero cis 4,6-dimetil-1,3-dioxano para el enlace C(4,6)-H_{ax}, en los diferentes disolventes utilizados, resultados útiles si se les compara con aquellos que se obtienen del isómero trans (ver tabla 4, pág. 29), pues permiten determinar los valores calculados de $^1J_{C(4,6)\text{-Hec}}$ para el isómero cis 4,6-dimetil-1,3-dioxano, considerando que las constantes evaluadas para el isómero trans son el promedio de las contribuciones de las constantes de acoplamiento $^1J_{C(4,6)\text{-Hax}}$ y $^1J_{C(4,6)\text{-Hec}}$. Por otro lado, también se muestran los valores calculados de $^1J_{C(4,6)\text{-Hec}}$ (mediante la ecuación de Eliel⁵⁵) y, además, la diferencia en las magnitudes entre las constantes de acoplamiento para los enlaces C(4,6)-H_{ax} y C(4,6)-H_{ec}, observando aquí una diferencia que va desde 4.5 hasta 10.98 Hz. Se puede percibir que la variación más destacable se produce en el enlace cis-C(4,6)-H_{ax}, en donde el valor va desde 137.32 hasta 140.62 Hz, mientras que para el enlace cis-C(4,6)-H_{ec}, el cambio va de 147.15 a 149.40 Hz. Exhibiéndose para estos enlaces un efecto Perlin Normal ($^1J_{C(4,6)\text{-Hax}} < ^1J_{C(4,6)\text{-Hec}}$). Así mismo, el efecto de la constante dieléctrica se manifiesta principalmente en el enlace axial. Para dicho enlace, los disolventes que muestran la variación más pequeña en la magnitud de $|\Delta J|$ son la acetona, el CHCl₃-d, el MeOH-d₄, seguido por CH₂Cl₂-d₂.

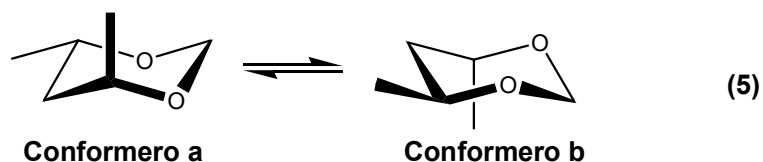
TABLA 3. CONSTANTES DE ACOPLAMIENTO EXPERIMENTALES ($^1J_{C-H}$) PARA EL CIS-4,6-DIMETIL-1,3-DIOXANO.

		$^1J_{C-H}$ (Hz)		
				$ \Delta J $
Disolvente	ϵ	CIS - {C(4,6) - Hax}	CIS - {C(4,6) - Hec}* [†]	
CCl ₄	2.23	137.32	148.30	10.98
C ₆ H ₆ -d ₆	2.27	138.37	148.30	9.93
CS ₂	2.64	137.32	148.30	10.98
CHCl ₃ -d	4.81	140.55	147.20	6.65
CH ₂ Cl ₂ -d ₂	8.93	138.37	147.23	8.86
Piridina-d ₅	12.91	138.45	147.15	8.70
Acetona-d ₆	20.56	140.62	145.12	4.50
Metanol-d ₄	32.66	139.50	148.34	8.84
CH ₃ CN-d ₃	35.66	138.45	149.40	10.95
DMSO-d ₆	46.45	139.12	148.40	9.28

* Valores calculados mediante la ecuación de Eliel⁵⁵ (pág 31).

3.1.2. trans - 4,6-dimetil-1,3-dioxano.

Este compuesto se encuentra en equilibrio conformacional rápido a 298 K, temperatura a la cual se efectuó la determinación de su espectro de ^{13}C acoplado, por lo que las señales observadas corresponden al promedio de las contribuciones de los componentes puros (ecuación de Eliel⁵⁵). Ec. 5.



La información más valiosa obtenible de estos resultados es que es posible calcular la constante de acoplamiento $^1J_{C(4,6)-H_{ec}}$ para el cis-4,6-dimetil-1,3-dioxano diaxial, (una conformación que no puede ser observada).

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Así para obtener dicha constante se aplica la ecuación de Eliel (ecuación 6) a los valores de las constantes de acoplamiento promedio y a las constantes de acoplamiento obtenidas para C(4,6)-Hax del modelo anancomérico diecuatorial.

$$J_m = X_{ax} J_{ax} + X_{ec} J_{ec} \quad (6)$$

J_m = Constante de acoplamiento del compuesto en equilibrio ($^1J_{\text{Trans} - \{C(4,6) - H\}}$, tabla 4).

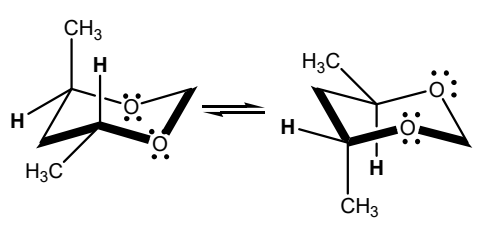
X_{C-Hax} = Fracción molar del conformero a (Ec. 5).

J_{ax} = Constante de acoplamiento $^1J_{\text{CIS} - \{C(4,6) - Hax\}}$ (tabla 3, pág. 28)

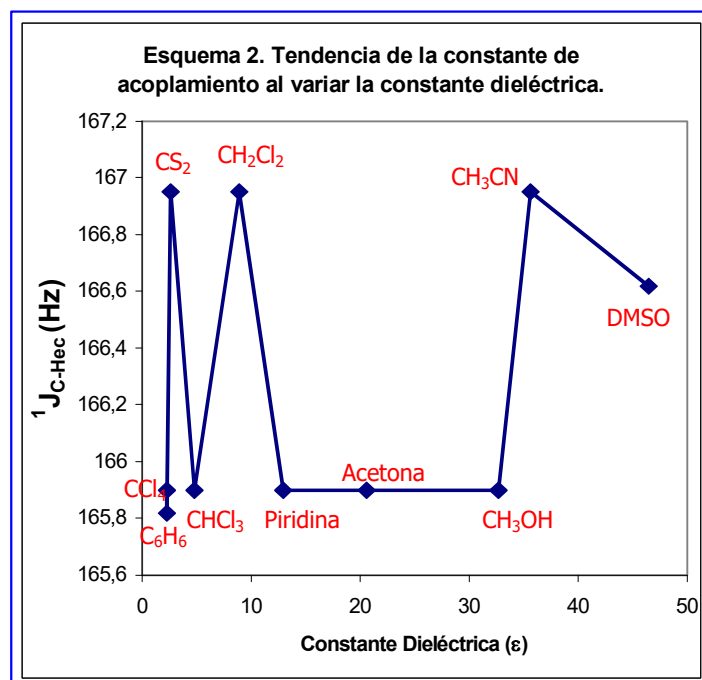
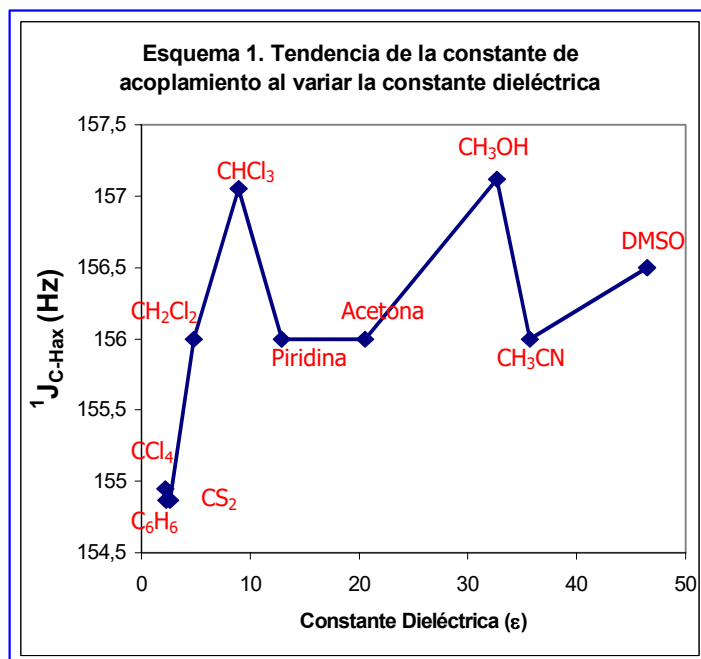
X_{C-Hax} = Fracción molar del conformero b (Ec. 5).

J_{ec} = Constante de acoplamiento $^1J_{\text{CIS} - \{C(4,6) - Hec\}}$ (**Valor calculado**).

En la tabla 4, se muestran los valores de las constantes de acoplamiento para el trans - 4,6-dimetil-1,3-dioxano en los diferentes disolventes estudiados.

TABLA 4. CONSTANTES DE ACOPLAMIENTO EXPERIMENTALES		
($^1J_{C-H}$) PARA EL TRANS-4,6-DIMETIL-1,3-DIOXANO.		
		$^1J_{C-H}$ (Hz)
		
Disolvente	ϵ	142.80
CCl ₄	2.23	142.80
C ₆ H ₆ -d ₆	2.27	142.80
CS ₂	2.64	143.92
CHCl ₃ -d	4.81	142.80
CH ₂ Cl ₂ -d ₂	8.93	142.80
Piridina-d ₅	12.91	142.87
Acetona-d ₆	20.56	143.92
Metanol-d ₄	32.66	143.92
CH ₃ CN-d ₃	35.66	143.75
DMSO-d ₆	46.45	142.80

Mediante los resultados mostrados en la tabla 2 (pág. 25), se puede analizar cuál es el efecto de la constante dieléctrica del disolvente sobre la magnitud de la constante de acoplamiento y, en principio, se puede esperar que al aumentar la constante dieléctrica aumente la magnitud de ${}^1J_{C-H}$. Para facilitar dicho análisis, las magnitudes de ${}^1J_{C-H_{ax}}$ y ${}^1J_{CHec}$ se muestran en las gráficas de los esquemas 1 y 2 (pág. 31). Como se puede observar, la magnitud de la constante de acoplamiento no es directamente proporcional a la magnitud de la constante dieléctrica (haciendo énfasis que esta determinación se hace tomando en consideración en conjunto a todos disolventes estudiados), tanto para la ${}^1J_{CH_{ax}}$ como para la ${}^1J_{CHec}$; sin embargo, en algunos casos, por ejemplo, tanto en disolventes halogenados como en disolventes aromáticos se puede determinar dicha proporcionalidad entre ambas constantes ($\epsilon \propto {}^1J_{CH}$), esto sólo en el caso de la magnitud de ${}^1J_{C-H_{ax}}$. Es importante señalar que los disolventes estudiados tienen diferentes propiedades químicas, por lo que se puede establecer que además de la influencia de la constante dieléctrica del disolvente, otros factores, que están fuera del alcance del estudio de la tesis, pueden estar participando sobre la magnitud de ${}^1J_{CH}$.



3.2. ANÁLISIS DE $^1J_{C-H}$ DEL CIS - 4,6-DIMETIL-1,3-DITIANO.

El espectro acoplado de ^{13}C presenta, tal como se ha reportado,³⁹ un sistema doble de dobles para el carbono 2, en el cual se puede observar la manifestación del Efecto Perlin Inverso sobre las constantes de acoplamiento para dicho carbono en todos los disolventes, donde la $^1J_{C-H_{ax}} > ^1J_{C-H_{ec}}$. Dicha diferencia en la magnitudes de acoplamiento se pueden explicar por medio de un cambio en las longitudes de enlace C-H como resultado de interacciones dominantes de tipo $\sigma_{C-S} \rightarrow \sigma^*_{C-H_{ec}}$ mejor que la interacción $n_S \rightarrow \sigma^*_{C-H_{ax}}$ propuesta por Bailey.

La señal para el carbono 5 es un doble de dobles, donde también se observa la manifestación del Efecto Perlin Inverso en las constantes de acoplamiento en todos los disolventes.

La asignación de las señales permitió corroborar la conclusión de Bailey, en el sentido de que el protón axial H(2) tiene mayor valor de la constante de acoplamiento (y es, por lo tanto, un enlace más fuerte) que el ecuatorial. Esto confirma la tendencia inversa de $^1J_{C-H_{ax}} > ^1J_{C-H_{ec}}$ en el C(2) del cis - 4,6-dimetil-1,3-ditiano.

En la tabla 5 (pág. 33), se muestran los valores de las constantes de acoplamiento experimentales obtenidas bajo los efectos de los disolventes en cuestión. Además de la diferencia entre los valores de 1J para los enlaces C-H_{ax} y C-H_{ec} y del valor de la magnitud de la constante de acoplamiento para el enlace C(4,6)-H_{ax}.

Para este compuesto no fue posible obtener las constantes de acoplamiento para el isómero cis-diaxial ($^1J_{C(4,6)-H_{ec}}$), debido a que la muestra era totalmente pura del isómero cis-diecuatorial.

TABLA 5. CONSTANTES DE ACOPLAMIENTO EXPERIMENTALES ($^1J_{C-H}$) PARA EL 4,6-DIMETIL-1,3-DITIANO.

		$^1J_{CH}$ (Hz)			
Disolvente	ϵ	C(2) – Hax	C(2) – Hec	$ \Delta J ^a$	C(4,6)–Hax
CCl ₄	2.23	152.70	143.92	8.8	126.30
C ₆ H ₆ -d ₆	2.27	152.87	143.75	9.1	127.25
CS ₂	2.64	152.70	142.80	9.9	126.37
CHCl ₃ -d	4.81	153.75	144.62	9.1	127.25
CH ₂ Cl ₂ -d ₂	8.93	153.00	143.75	9.2	127.25
Piridina-d ₅	12.91	152.87	143.75	9.1	126.25
Acetona-d ₆	20.56	152.87	143.75	9.1	127.25
Metanol-d ₄	32.66	153.87	144.62	9.2	126.37
CH ₃ CN-d ₃	35.66	153.87	144.62	9.2	126.25
DMSO-d ₆	46.45	154.62	145.50	9.1	126.37

^a Valor absoluto de la diferencia entre 1J para C(2)–Hax y C(2)–Hec.

Es interesante remarcar que el valor absoluto de la diferencia entre las constantes de acoplamiento ($^1J_{C(2)-Hax}$ y $^1J_{C(2)-Hec}$, tabla 5) no está en un rango muy amplio, es decir, casi se mantienen constantes, a diferencia del compuesto anterior (cis-4,6-dimetil-1,3-dioxano), dado que van desde 8.8 hasta 9.2 Hz, con excepción a la diferencia obtenida para el CS₂, donde ésta llega hasta 9.9 Hz.

En el caso del cis-4,6-dimetil-1,3-ditiano, no hay variaciones tan marcadas para ningún enlace C-Hax o C-Hec, tal vez hay menos capacidad de formar puentes de hidrógeno en el átomo de azufre.

Del análisis de los resultados mostrados en la tabla 5 (pág. 33), se puede analizar el efecto que tiene la constante dieléctrica sobre la magnitud de $^1J_{CH}$. En dicha tabla se puede observar que la magnitud de la constante de acoplamiento no es proporcional a la magnitud de la constante dieléctrica del disolvente (esquema 3 y 4, pág. 35), esta observación se hace con respecto a todos los disolventes estudiados, sin importar el ambiente químico en el que se encuentren. Por lo que se puede proponer que además de la constante dieléctrica del disolvente otros efectos también están influyendo en la magnitud de la constante de acoplamiento.

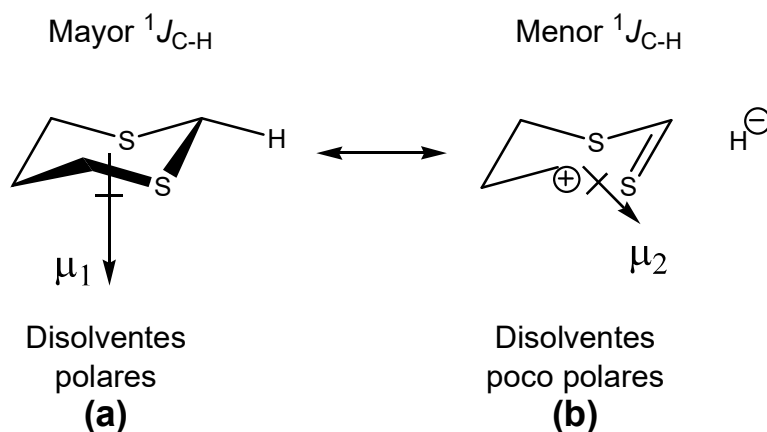
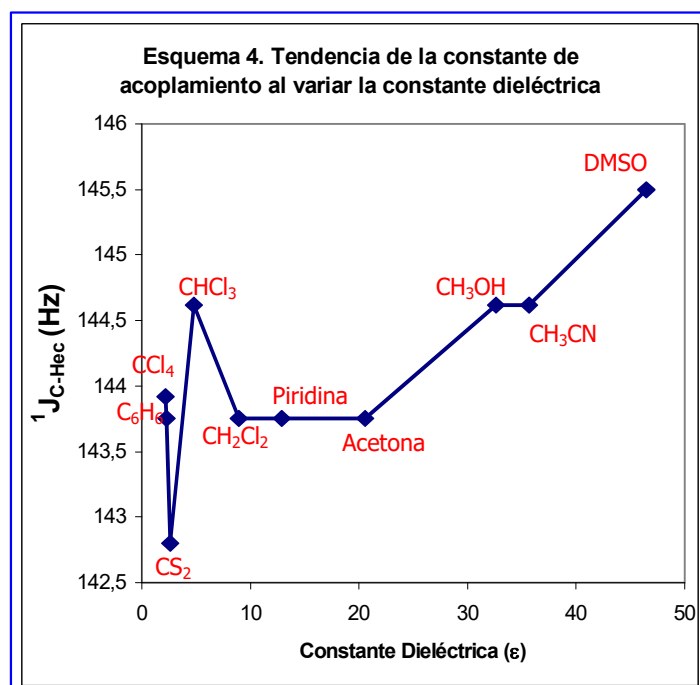
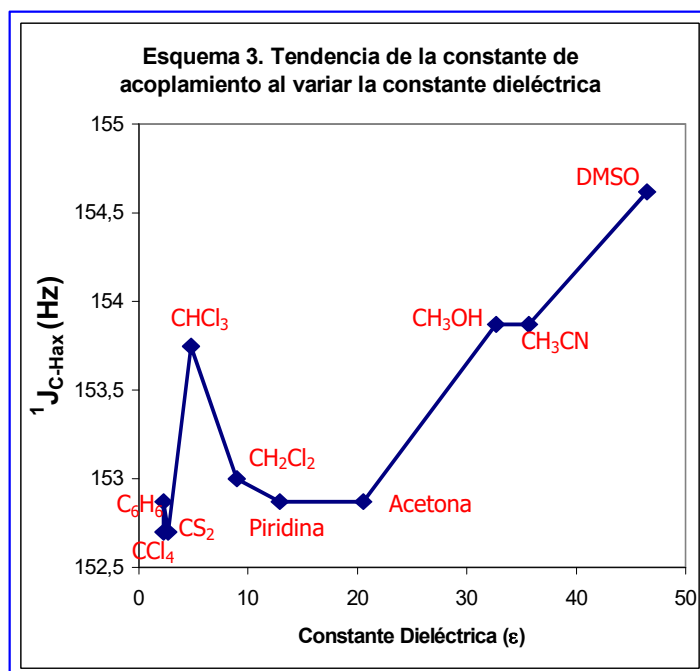


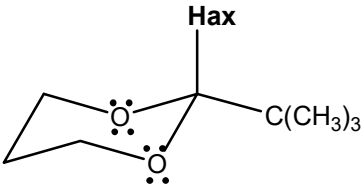
Figura 16. Relación entre el momento dipolar molecular con respecto a la constante de acoplamiento ($^1J_{C-H}$). Donde $\mu_1 > \mu_2$

La figura 16 representa un modelo que describe el comportamiento de la magnitud de la constante de acoplamiento con respecto al momento dipolar molecular, presente en el cis 4,6-dimetil-1,3-ditiano, dicho comportamiento es tal que el híbrido de resonancia con el mayor momento dipolar (μ_1) se favorece en disolventes polares trayendo como resultado una magnitud mayor en $^1J_{CH}$, contrario a lo que sucede con el híbrido de resonancia de menor momento dipolar (μ_2), el cual se favorece en disolventes de baja constante dieléctrica provocando una disminución en la magnitud de $^1J_{CH}$.



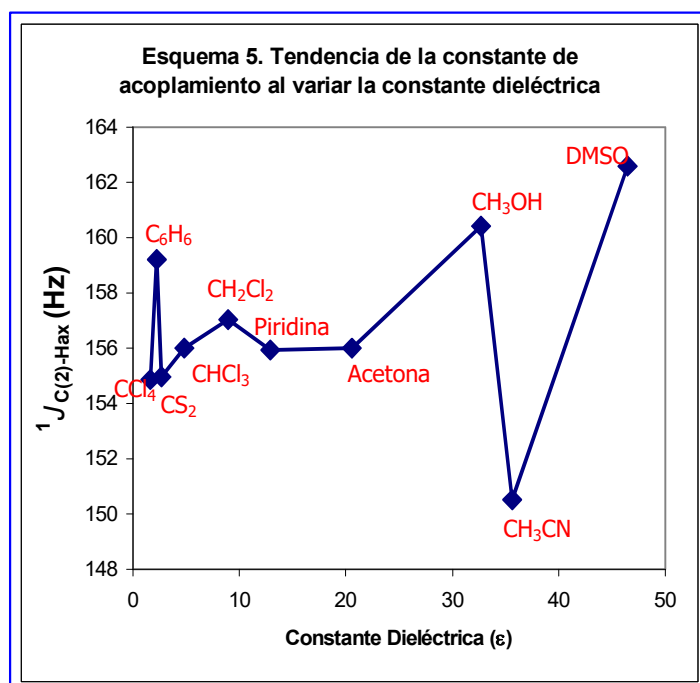
3.3. ANÁLISIS DE $^1J_{C-H}$ DEL 2-TERTBUTIL-1,3-DIOXANO.

En la tabla 6 se muestran los valores de las magnitudes de las constantes de acoplamiento experimentales.

TABLA 6. CONSTANTES DE ACOPLAMIENTO EXPERIMENTALES ($^1J_{C-H}$) PARA EL 2-TERTBUTIL-1,3-DIOXANO.		
		
Disolvente	Constante dieléctrica (ϵ)	$^1J_{C(2)-Hax}$ (Hz)
CCl ₄	2.23	154.87
C ₆ H ₆ -d ₆	2.27	159.22
CS ₂	2.64	154.95
CHCl ₃ -d	4.81	156.00
CH ₂ Cl ₂ -d ₂	8.93	157.05
Piridina-d ₅	12.91	155.92
Acetona-d ₆	20.56	156.00
Metanol-d ₄	32.66	160.42
CH ₃ CN-d ₃	35.66	150.52
DMSO-d ₆	46.45	162.60

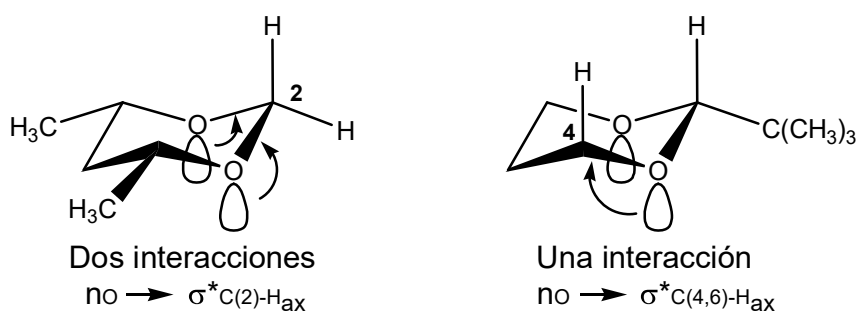
Por medio de los resultados experimentales obtenidos para esta molécula, se puede determinar que la magnitud de $^1J_{CH}$ no es directamente proporcional a la constante dieléctrica del disolvente, esto se puede apreciar mejor en la gráfica del esquema 5 (pág. 37). Esta consideración se hace tomando en cuenta a todos los disolventes estudiados, sin importar las propiedades químicas que presenten. Como en los casos anteriores se propone que otros factores como por ejemplo, la interacción específica entre soluto-disolvente, son los que también están influyendo sobre la magnitud de $^1J_{CH}$, efectos que están totalmente fuera del estudio de esta tesis.

En ciertos casos, se puede observar que en disolventes con baja constante dieléctrica se favorece el alargamiento del enlace C-Hax y la formación de la forma resonante de doble enlace no enlace, la cual tiene menor momento dipolar (figura 14.b, pág. 26), así como también, una disminución en la magnitud de $^1J_{CH}$, contrario a lo que se observa en los disolventes polares, donde dicho enlace se fortalece y la magnitud de $^1J_{CH}$ aumenta, favoreciéndose la forma resonante de mayor momento dipolar (figura 14.a).



Es interesante observar los efectos que trae consigo la constante dieléctrica del disolvente sobre la magnitud de $^1J_{CH}$; para el caso de los disolventes halogenados (CCl₄, CHCl₃-d y CH₂Cl₂-d₂), se observa un comportamiento en el cual al aumentar la polaridad del disolvente, la magnitud de la constante de acoplamiento aumenta, es decir, se mantiene una proporcionalidad entre ambas constantes. Caso contrario al que sucede en los disolventes aromáticos (benceno-d₆ y piridina-d₅).

Cuando se comparan las diferencias en el valor de $^1J_{C(2)-H_{ax}}$ y $^1J_{C(2)-H_{ec}}$ del metileno C(2) del cis-4,6-dimetil-1,3-dioxano con la del metileno C(4,6) del 2-tertbutil-1,3-dioxano se encuentra en el primero una diferencia de 9.9 Hz, mientras que en el segundo la diferencia es de 5.5 Hz (ambas diferencias obtenidas en $CHCl_3$), si se concede que en el primero existen dos interacciones de tipo $n_O \rightarrow \sigma^*_{C-H}$ y en el segundo sólo una, se puede argumentar cierta aditividad en esta interacción debido a la posible saturación de efecto. Las magnitudes de dichas constantes de acoplamiento se puede observar en la figura 17.

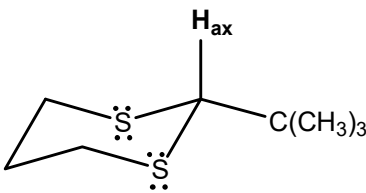


Disolvente	Cis-4,6-dimetil-1,3-dioxano			2-Tertbutil-1,3-dioxano		
	$^1J_{C(2)-H_{ax}}$	$^1J_{C(2)-H_{ec}}$	$ \Delta J $	C(4,6)-H _{ax}	C(4,6)-H _{ec}	$ \Delta J $
$CHCl_3$	157.5 Hz	167.4 Hz	9.90 Hz	139.9 Hz	145.4 Hz	5.5 Hz

Figura 17. Propiedad de aditividad para la interacción $n_O \rightarrow \sigma^*_{C-H}$.

3.4. ANÁLISIS DE $^1J_{C-H}$ DEL 2-TERTBUTIL-1,3-DITIANO.

En la tabla 7, se muestran los valores de las magnitudes de las constantes de acoplamiento a un enlace obtenidas experimentalmente para la molécula en cuestión.

TABLA 7. CONSTANTES DE ACOPLAMIENTO EXPERIMENTALES ($^1J_{CH}$) PARA EL 2-TERTBUTIL-1,3-DITIANO.		
		
Disolvente	Constante dieléctrica (ϵ)	$^1J_{C-H}$ (Hz)
CCl ₄	2.23	153.82
C ₆ H ₆ -d ₆	2.27	149.32
CS ₂	2.64	148.35
CHCl ₃ -d	4.81	149.40
CH ₂ Cl ₂ -d ₂	8.93	153.75
Piridina-d ₅	12.91	146.10
Acetona-d ₆	20.56	152.70
Metanol-d ₄	32.66	149.40
CH ₃ CN-d ₃	35.66	150.525
DMSO-d ₆	46.45	150.52

Es importante destacar la variación de la magnitud de la constante de acoplamiento en el enlace C2-H_{ax}, en donde el valor va de 146.10 hasta 153.75 Hz. Al analizar los resultados mostrados en la tabla 7 para la molécula en cuestión, se puede observar que no hay proporcionalidad entre la constante de acoplamiento y la constante dieléctrica del disolvente, esto se propone al considerar a todos los disolventes en estudio sin importar su ambiente químico. Esto se puede apreciar mejor en la gráfica del esquema 6 (pág. 41).

Además, es interesante la forma en la que se ve afectada la $^1J_{C-H}$, sobre todo para este compuesto (2-tertbutil-1,3-ditiano), donde el comportamiento de $^1J_{C-H}$ respecto a la constante dieléctrica es diferente a los resultados presentados para el compuesto anterior (2-tertbutil-1,3-dioxano), en el cual no se alcanza a apreciar ninguna proporcionalidad entre ambas constantes, por lo que se propone que quizás el átomo de azufre tenga menor capacidad de formar puentes de hidrógeno, a diferencia del átomo de oxígeno, presente en el dioxano.

Dentro de la tabla 7 (pág. 39), se puede observar que los disolventes halogenados no muestran una tendencia de proporcionalidad entre la magnitud de la constante dieléctrica y la magnitud de $^1J_{CH}$, ya que en este caso el CCl_4 que tiene la menor constante dieléctrica produce una magnitud mayor de 1J , a diferencia del CH_2Cl_2 con polaridad mayor, en el cual se observa una magnitud menor; esta tendencia también se puede observar en los disolventes aromáticos (benceno- d_6 y piridina- d_5).

Es importante mencionar que la inversión observada en las magnitudes de las constantes de acoplamiento entre C-Hax y C-Hec de todos los carbonos en 1,3-ditianos están de acuerdo con la propuesta de Wolfe en el sentido de que la interacción estereoelectrónica $\sigma_{C-S} \rightarrow \sigma^*_{C-H}$ es la dominante. (Debe notarse que el debilitamiento del enlace C-H ecuatorial presente en los carbonos de esta molécula guardan una relación de antiperiplanaridad con el enlace C-S, aún cuando el enlace C(5)-Hec es antiperiplanar a un enlace que mantiene el dipolo invertido). Figura 18 (pág. 41).

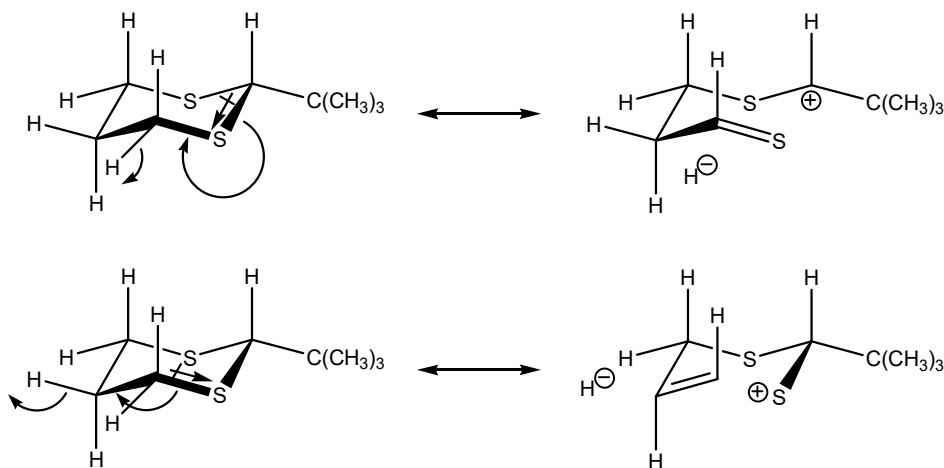
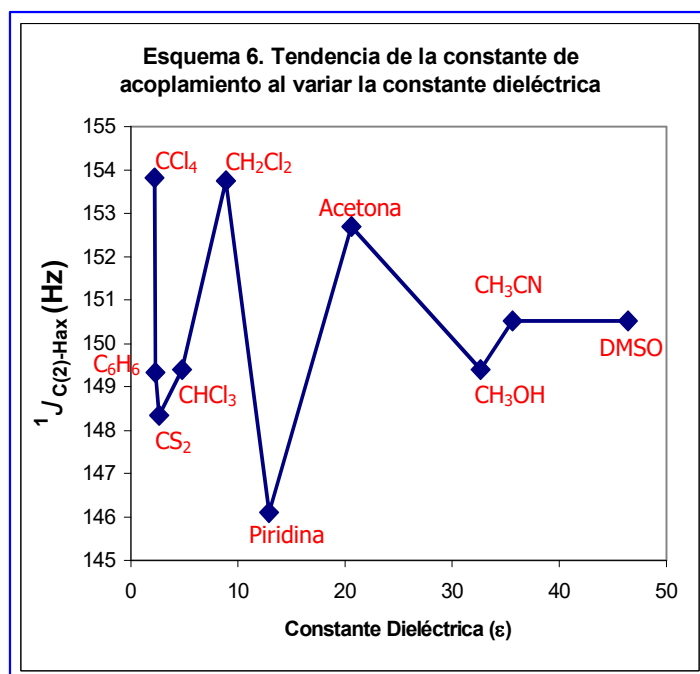


Figura 18. Interacciones estereoelectrónicas que debilitan el enlace C-Hec.
Se ilustran las interacciones $\sigma_{C-S} \rightarrow \sigma^*_{C-H}$

En el esquema 6, se muestra el comportamiento de la constante de acoplamiento para la molécula en cuestión cuando se ve influenciada por los efectos del disolvente.



3.5. ANÁLISIS DE $^1J_{C-H}$ DEL 2-TERTBUTIL-1,3-OXATIANO.

En la tabla 8, se muestran los valores de la magnitud de la constante de acoplamiento en los diferentes disolventes utilizados.

TABLA 8. CONSTANTES DE ACOPLAMIENTO EXPERIMENTALES $(^1J_{C-H})$ PARA EL 2-TERTBUTIL-1,3-OXATIANO.		
Disolvente	Constante dieléctrica (ϵ)	$^1J_{C-H}$ (Hz)
CCl ₄	2.23	151.57
C ₆ H ₆ -d ₆	2.27	150.52
CS ₂	2.64	150.52
CHCl ₃ -d	4.81	153.82
CH ₂ Cl ₂ -d ₂	8.93	153.75
Piridina-d ₅	12.91	154.87
Acetona-d ₆	20.56	151.57
Metanol-d ₄	32.66	153.82
DMSO-d ₆	46.45	154.87

El último de los compuestos analizados fue el 2-tertbutil-1,3-oxatiano, en el cual se espera que se manifiesten tanto el Efecto Perlin Normal como el inverso, esto debido a la presencia del oxígeno y del azufre sustituyendo en el mismo átomo de carbono. Este compuesto muestra un comportamiento un tanto anómalo en cuanto al Efecto Perlin que presenta el metileno C(4), adyacente a azufre, pues este es normal, en contraste con el comportamiento a su análogo el 4,6-dimetil-1,3-ditiano.

El metileno de C(5), en el 2-tertbutil-1,3-oxatiano, presenta el Efecto Perlin Inverso, $^1J_{C-H_{ax}} > ^1J_{C-H_{ec}}$, donde $^1J_{C(5)-H_{ax}} = 128.8$ Hz y $^1J_{C(5)-H_{ec}} = 125.7$ Hz; a manera de comparación, para el 2-tertbutil-1,3-dioxano, $^1J_{C(5)-H_{ax}} = 127.8$ Hz; y $^1J_{C(5)-H_{ec}} = 127.8$ Hz (Efecto Perlin Compensado); y para el 2-tertbutil-1,3-ditiano, $^1J_{C(5)-H_{ax}} = 132.0$ Hz; y $^1J_{C(5)-H_{ec}} = 125.4$ Hz (Efecto Perlin Inverso); lo anterior se puede analizar en la figura 19. Finalmente, para el compuesto en cuestión, el C(6) muestra un Efecto Perlin Normal.

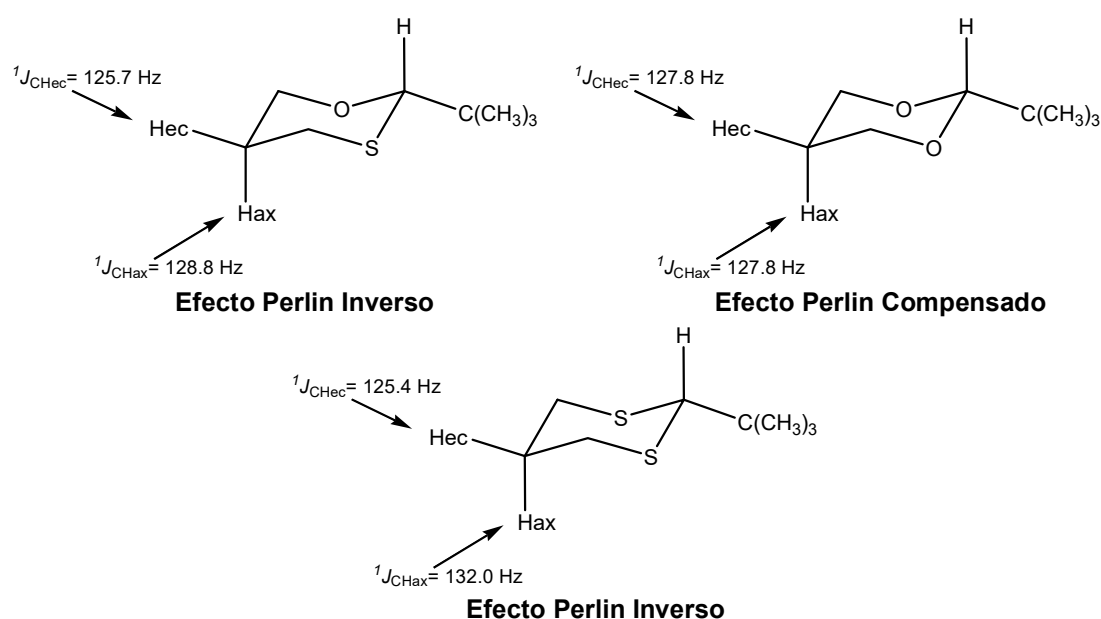


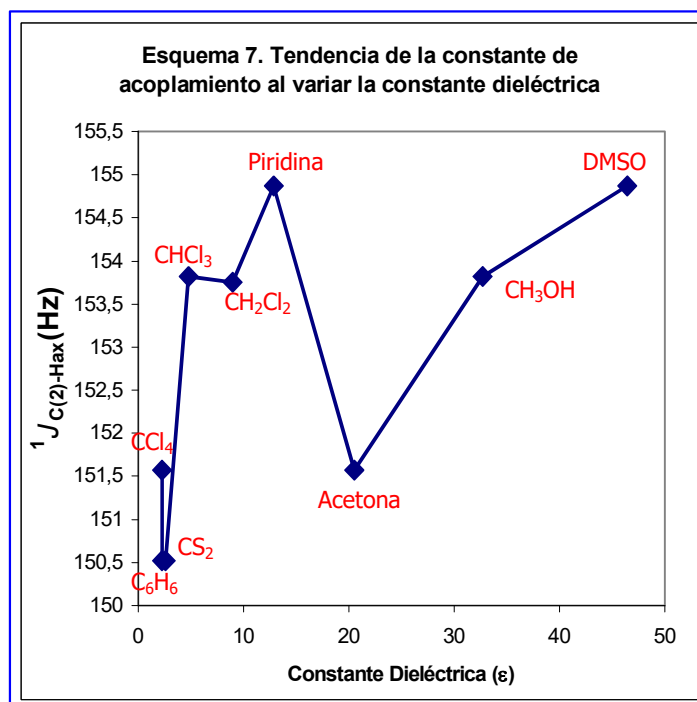
Figura 19. Comparación entre el EPC y el EPI en los sistemas estudiados.

Se puede observar en la tabla 8 (pág. 42) que la variación en la magnitud de la constante de acoplamiento, para este sistema (2-tertbutil-1,3-oxatiano), va desde 150.52 hasta 154.87 Hz, siendo este último el valor obtenido en un disolvente muy polar. La tendencia que se manifiesta en la magnitud de $^1J_{CH}$ al someterla a los efectos del disolvente es que no presenta proporcionalidad, es decir, no se aprecia que al aumentar la constante dieléctrica aumente la magnitud de la constante de acoplamiento, esto se puede observar con mayor apreciación en la gráfica del esquema 7 (pág. 44); esta observación se hace considerando en conjunto a todos los disolventes estudiados, sin importar el ambiente químico que

presenten. Es posible que otros efectos, como los que se han estado proponiendo anteriormente, sean también factores que influyan en la magnitud de $^1J_{CH}$.

En la tabla 8 (pág. 42), se puede observar que los disolventes halogenados (CCl_4 , $CHCl_3$ -d y CH_2Cl_2 -d₂), presentan una proporcionalidad entre ambas constantes, igual sucede en el caso de los disolventes aromáticos (benceno-d₆ y piridina-d₅), en donde crece la magnitud de la constante de acoplamiento al aumentar la constante dieléctrica del disolvente.

En el esquema 7, se muestra la tendencia mostrada por la magnitud de la constante de acoplamiento frente a los efectos del disolvente.



4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS TEÓRICOS.

Históricamente, la explicación del efecto anomérico por Edward,^{1, 6} fue la primera definición de los efectos conformacionales mediante la participación de interacciones dipolo-dipolo. Así mismo, Perrin y colaboradores⁵⁶ determinaron las variaciones en la longitud de enlace de la piperidina; dichas variaciones se han considerado como pruebas contundentes de la participación de interacciones $n_X \rightarrow \sigma^*_{C-H}$, y que a su vez pueden entenderse en base a interacciones dipolo-dipolo.

Un sistema formado por dos cargas puntuales de igual magnitud y signo opuesto, una carga positiva $+q$ y una carga negativa $-q$, con vectores \vec{r}_+ y \vec{r}_- , respectivamente, constituyen un *dipolo* (figura 20). Si $\vec{l} = \vec{r}_+ - \vec{r}_-$ es el vector con punto de aplicación en $-q$ y extremo en $+q$, el momento dipolar es el vector: $\vec{p} = q\vec{l}$.

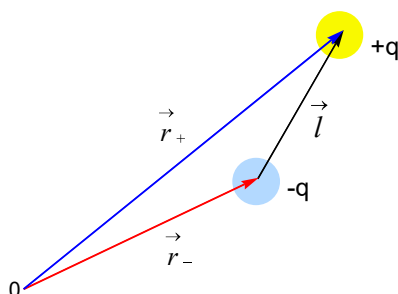


Figura 20. Representación de un dipolo.

El *momento dipolar* (μ) es una cantidad vectorial que refleja tanto magnitud y dirección. Se pueden concebir los momentos dipolares como sigue: supongamos que hay un centro de carga de todos los núcleos en una molécula, al igual que un centro de carga de todos los electrones. Si los dos centros son diferentes, la molécula presenta μ .

Puesto que a menudo los enlaces covalentes son polares, las moléculas en su conjunto también lo son, pero esto no siempre se cumple, ya que el momento dipolar de una molécula formada por tres o más átomos está determinado por su *simetría*. Por ejemplo el dióxido de carbono (CO_2) es una molécula triatómica, por lo que su geometría puede ser lineal o angular. Cuando la molécula es lineal; no tiene momento dipolar y, cuando la molécula es angular; tiene un momento dipolar.

Los momentos dipolares moleculares se pueden medir directamente, al contrario que los momentos dipolares de enlace, que deben ser estimados comparando varios compuestos. Los momentos dipolares moleculares son, por lo general, obtenidos de las mediciones de la constante dieléctrica o por medio del efecto Stark en espectroscopia rotacional, donde las líneas de absorción son modificadas por la aplicación de un campo eléctrico. Muchas de estas mediciones dan solamente la magnitud del momento dipolar y no su dirección. En el caso del efecto Stark, el experimento da la magnitud, pero no el signo de los componentes del momento dipolar. La determinación experimental del signo de la dirección requiere un experimento separado; un método implica la determinación del efecto de sustitución isotópica durante el momento magnético rotacional.⁵⁷ Cuando el momento dipolar de una molécula se determina experimentalmente, lo que se mide es la cantidad promediada para las vibraciones del punto cero (suponiendo que la temperatura no es lo suficientemente elevada como para que haya población apreciable en los niveles vibracionales más elevados).⁵⁸ Otra forma de medir un momento dipolar molecular es colocando una muestra de la sustancia entre dos placas y aplicando un voltaje. Esto produce un pequeño desplazamiento de la densidad electrónica de cualquier molécula, así que el voltaje aplicado disminuye ligeramente.

Sin embargo las moléculas diatómicas que contienen enlaces polares, tales como HF, HCl, y CO, tienden a orientarse en dirección al campo eléctrico. Esto hace que el voltaje medido entre las placas disminuya para estas sustancias, por lo que se considera que estas moléculas son polares. Moléculas tales como F₂ o N₂ no se reorientan, así que el cambio de voltaje entre las placas es ligero; por lo cual, se considera que estas moléculas son no polares. Generalmente, cuando las diferencias de electronegatividades en las moléculas diatómicas aumentan, los momentos dipolares medidos aumentan.

La expresión clásica para el momento dipolar, μ , de un conjunto de cargas discretas Q_i es: $\mu = \sum_i Q_i r_i$, donde r_i es el vector de posición, desde el origen a la carga i ésima ($r = ix + jy + kz$). El momento dipolar es un vector; su componente x es $\mu_x = \sum_i Q_i x_i$ con expresiones similares para las otras componentes. Para una distribución continua de carga con densidad de carga $\rho_Q(x, y, z)$, μ se obtiene sumando los elementos infinitesimales de carga $d_{Q_i} = \rho_Q(x, y, z) dx dy dz$.⁵⁸

$$\mu = \int \rho_Q(x, y, z) r dx dy dz \quad \text{donde } r = xi + yj + zk \quad (7)$$

Los momentos dipolares se expresan en debyes, D (llamado así por el Químico holandés Peter J. W. Debye, que fue pionero en el estudio sistemático de las moléculas polares), se define como igual a 1.0×10^{-18} esu.cm, un recurso que simplifica la expresión de la magnitud de los momentos dipolares moleculares. Otra forma de expresar la magnitud de los momentos dipolares es en unidades atómicas, ea_0 ,⁵⁸ donde e es la carga elemental –carga sobre un protón- y a_0 es el radio de Bohr ($1 ea_0 = 2.5418 D = 8.478 \times 10^{-30}$ C.m).

Por lo que respecta a las fuerzas dipolo-dipolo, la mayoría de las moléculas tienen momentos dipolares permanentes como resultado de sus enlaces polares. Cada momento dipolar molecular tiene un extremo positivo y un extremo negativo. La disposición más estable es aquella en la que el extremo positivo de un dipolo está próximo al extremo negativo de otro. Cuando se acercan dos extremos negativos o dos extremos positivos, se repelen. Pueden girarse y orientarse para formar una unión (polo positivo)-(polo negativo) más estable. No obstante, las fuerzas dipolo-dipolo generalmente son fuerzas intermoleculares de atracción, formándose por la atracción de los extremos positivo y negativo de los dipolos de moléculas polares. Las moléculas polares están orientadas predominantemente de tal forma que el polo positivo de una molécula se aproxima al polo negativo de otra. Ésta es la disposición de más baja energía y la fuerza resultante total es de atracción.

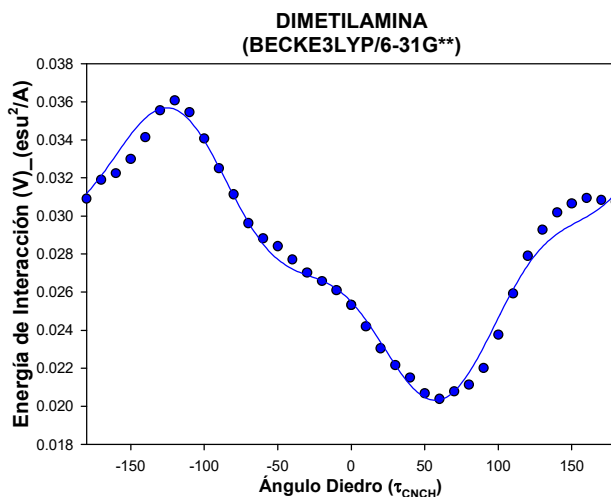
Una vez confirmado que la constante dieléctrica no es el principal factor que rige la magnitud de la constante de acoplamiento a un enlace C-H ($^1J_{CH}$), dado que variables no incluidas en este estudio como la interacción específica soluto-disolvente pueden ser muy relevantes, se emprendió el estudio de la interacción μ - μ de forma teórica.

El estudio que se presenta en este trabajo de investigación muestra la dependencia de las constantes de acoplamiento y de la energía de interacción entre dos dipolos respecto al ángulo diedro (τ_{CXCH} , donde X =O, N, S) que presentan los sistemas en estudio (ver figura 59, pág. 83). Dicho análisis involucra los efectos que trae consigo la interacción dipolo-dipolo sobre la magnitud de la constante de acoplamiento. A continuación se presentan los resultados obtenidos por métodos teóricos para los sistemas en cuestión.

4.1. MODIFICACIONES EN LA MAGNITUD DE LA ENERGÍA DE INTERACCIÓN DIPOLO-DIPOLO (V) RESPECTO A LA ORIENTACIÓN DEL ENLACE C-H EN EL SEGMENTO C-X-C-H (X = O, N, S).

Los resultados derivados de los métodos teóricos se presentan enseguida, donde se puede ver la dependencia de la energía de interacción dipolo-dipolo (V) con respecto al ángulo diedro, cabe mencionar, que tal interacción se observa entre los enlaces C-X y C-H. Es importante recordar que estos resultados se llevaron a cabo dentro del marco de la teoría de AIM y el análisis NBO, además, del empleo de dos diferentes tipos de bases de orbitales, esto como índice de comparación entre métodos teóricos. Dichos resultados muestran las gráficas de esta dependencia, las cuales se encuentran ajustadas a sus respectivas ecuaciones de tendencia. Para tal ajuste se empleo el programa Sigma Plot 2002 para Windows (versión 8.02). En el apéndice A, se presentan las magnitudes de la energía de interacción dipolo-dipolo (V) correspondientes a cada giro del ángulo diedro.

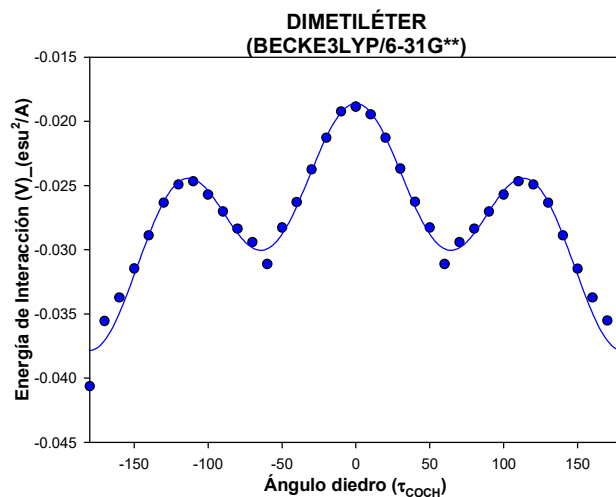
4.1.1. RESULTADOS CON CARGAS TOPOLÓGICAS (6-31G)**



$$V = 0.0056 \cos(3\tau) + 0.00048 \cos(2\tau) - 0.0084 \cos(\tau) + 0.027$$

$$r = 0.992$$

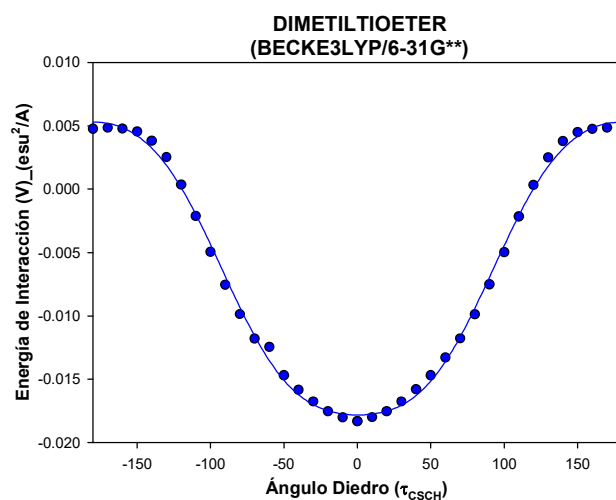
Figura 21. Dependencia de la energía de interacción, V (esu²/Å), con el ángulo diedro CNCH (grados).



$$V = 0.02 \cos(3\tau) - 0.0012 \cos(2\tau) - 0.010 \cos(\tau) - 0.027$$

$$r = 0.986$$

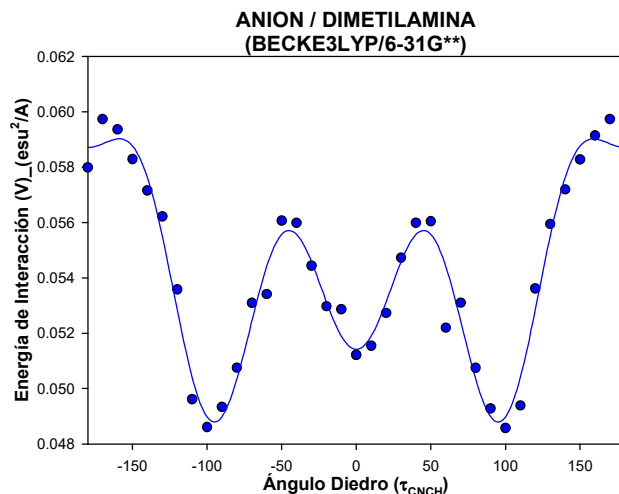
Figura 22. Dependencia de la energía de interacción, V ($\text{esu}^2/\text{Å}$), con el ángulo diedro COCH (grados).



$$V = 0.0027 \cos(3\tau) + 0.00064 \cos(2\tau) - 0.014 \cos(\tau) - 0.0068$$

$$r = 0.998$$

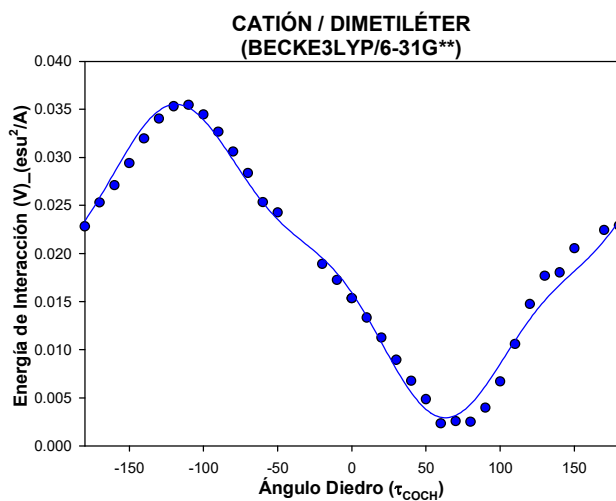
Figura 23. Dependencia de la energía de interacción, V ($\text{esu}^2/\text{Å}$), con el ángulo diedro CSCH (grados).



$$V = 0.0040\cos(5\tau) - 0.0167\cos(4\tau) - 0.0120\cos(3\tau) + 0.0228\cos(2\tau) + 0.0043\cos(\tau) + 0.0490$$

$$r = 0.98$$

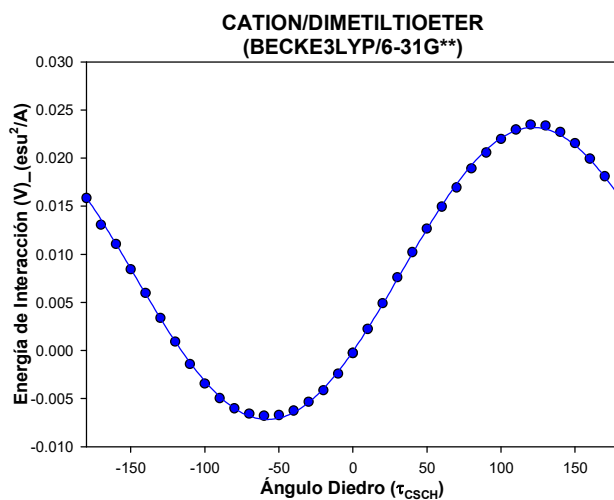
Figura 24. Dependencia de la energía de interacción, V ($\text{esu}^2/\text{Å}$), con el ángulo diedro CNCH (grados).



$$V = 0.0092 \cos(3\tau) + 0.00063 \cos(2\tau) - 0.0137 \cos(\tau) + 0.018$$

$$r = 0.9914$$

Figura 25. Dependencia de la energía de interacción, V ($\text{esu}^2/\text{Å}$), con el ángulo diedro COCH (grados).

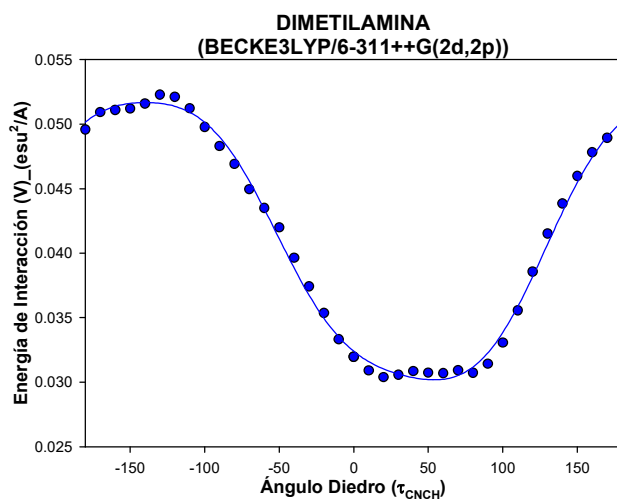


$$V = 0.00014 \cos(3\tau) - 0.00011 \cos(2\tau) - 0.0081 \cos(\tau) + 0.0080$$

$$r = 0.999$$

Figura 26. Dependencia de la energía de interacción, V (esu²/A), con el ángulo diedro CSCH (grados).

4.1.2. RESULTADOS CON CARGAS TOPOLÓGICAS (6-311++G(2d,2p))

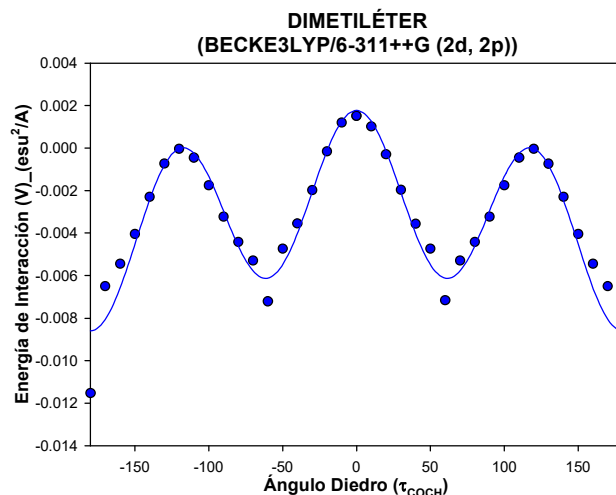


$$V = -0.0012\cos(3\tau) - 0.0030\text{sen}(3\tau) - 0.1108\cos(2\tau) - 0.1114\text{sen}(2\tau)$$

$$- 0.077\cos(\tau) - 0.0054\text{sen}(\tau) + 0.1521$$

$$r = 0.998$$

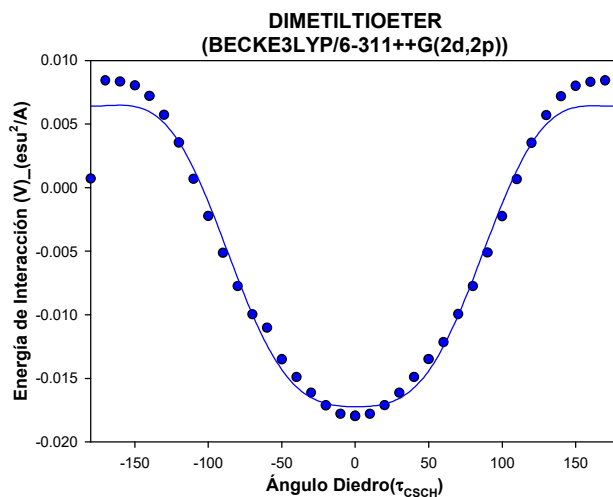
Figura 27. Dependencia de la energía de interacción, V (esu²/A), con el ángulo diedro CNCH (grados).



$$V = 0.015 \cos(3\tau) - 0.00045 \cos(2\tau) - 0.0098 \cos(\tau) - 0.003$$

$$r = 0.958$$

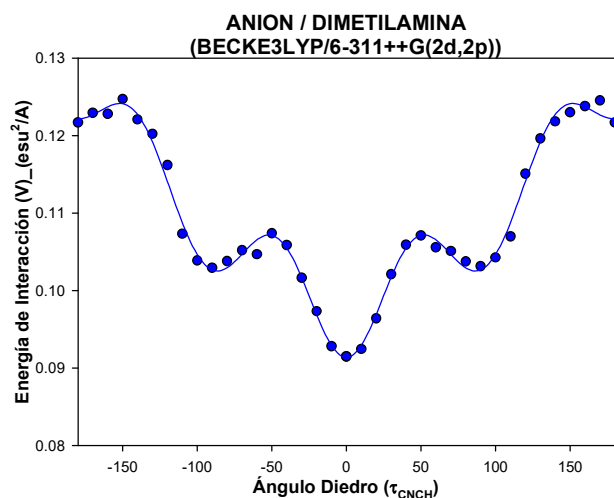
Figura 28. Dependencia de la energía de interacción, V ($\text{esu}^2/\text{Å}$), con el ángulo diedro COCH (grados).



$$V = 0.0055 \cos(3\tau) - 0.0012 \cos(2\tau) - 0.017 \cos(\tau) + 0.0041$$

$$r = 0.9855$$

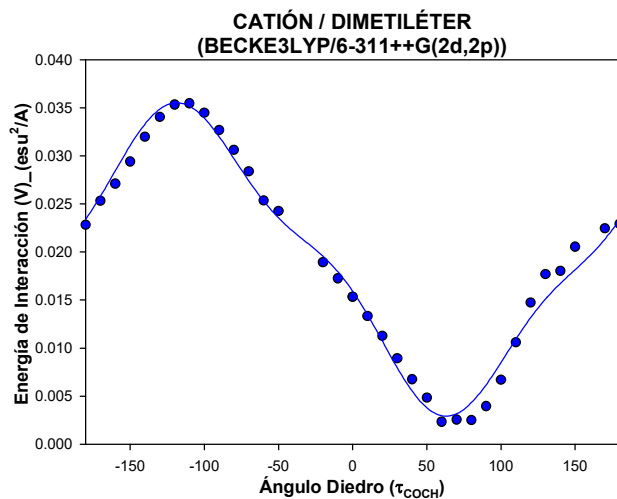
Figura 29. Dependencia de la energía de interacción, V ($\text{esu}^2/\text{Å}$), con el ángulo diedro CSCH (grados).



$$V = -0.0057\cos(6\tau) + 0.0014\cos(5\tau) - 0.0282\cos(4\tau) - 0.0122\cos(3\tau) + 0.0380\cos(2\tau) - 0.0046\cos(\tau) + 0.1027$$

$$r = 0.996$$

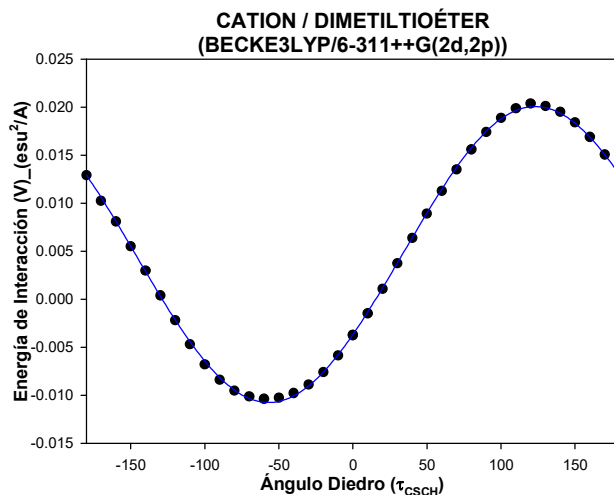
Figura 30. Dependencia de la energía de interacción, V (esu²/A), con el ángulo diedro CNCH (grados).



$$V = 0.0086 \cos(3\tau) + 0.0005 \cos(2\tau) - 0.0124 \cos(\tau) + 0.0191$$

$$r = 0.9937$$

Figura 31. Dependencia de la energía de interacción, V (esu²/A), con el ángulo diedro COCH (grados).



$$V = 0.00037 \cos (3\tau) - 2.9 \times 10^{-5} \cos (2\tau) - 0.0086 \cos (\tau) + 0.0046$$

$$r = 0.999$$

Figura 32. Dependencia de la energía de interacción, V (esu²/A), con el ángulo diedro CSCH (grados).

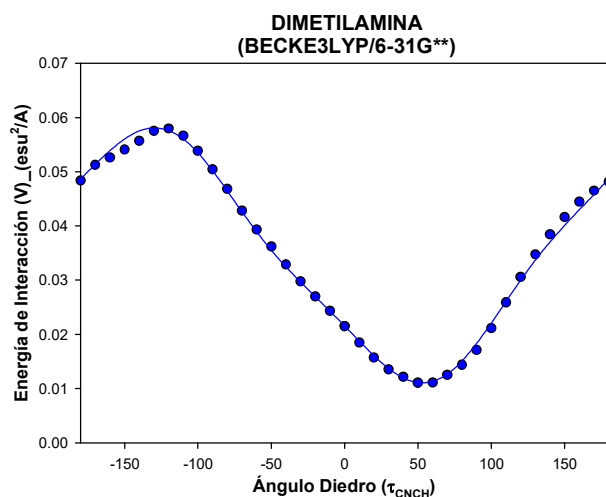
Como se puede observar, las gráficas obtenidas en ambos conjuntos de bases de orbitales (figuras 21-32, págs. 50-56) no tienen diferencia significativa, en cuanto al comportamiento presentado, mostrándose una excepción en las figuras 24 y 30, las cuales no tienen una tendencia similar. Además, se puede apreciar la forma en la cual la energía de interacción dipolo-dipolo (V) es dependiente del ángulo diedro.

Anteriormente se mencionó que las gráficas se encuentran ajustadas a sus correspondientes ecuaciones de tendencia, dicho ajuste, en su totalidad, representa la energía de interacción debida a dos dipolos, por lo cual, no se pueden considerar diferentes interacciones en dicha ecuación, como lo hace Pople²⁶ en las series de Fourier truncadas, es decir, no se puede involucrar otros efectos participantes ya que sólo se está considerando la interacción dipolo-dipolo, que está dada por la ecuación 8 (pág. 84).

Si se analizan las gráficas mostradas y pensando en términos de carga formal (en el sentido práctico de la Química Orgánica), es de esperar que los sistemas neutros presenten curvas características totalmente diferentes a las de los sistemas que presentan carga, ya que éstas últimas pueden ser modificadas sus propiedades con mayor intensidad. Por ejemplo, si se compara la figura 21 (pág. 50) de la dimetilamina contra la figura 25 (pág. 52) del catión del dimetiléter, se observa aproximadamente la misma tendencia, la cual debería ser completamente diferente, debido a que la primera es una molécula neutra y la segunda presenta una carga positiva.

También se pueden analizar desde un punto vista electrónico, en el cual se propone que las estructuras en cuestión que presentan dos pares libres de electrones, al igual que aquellas que solamente tienen un par libre de electrones, mostraran una tendencia muy similar, sin pensar en la carga formal que los gobierne. Esto sucede, como ya se mencionó, para el caso de la figura 21 (pág. 50) de la dimetilamina y, la figura 25 (pág. 52) del catión del dimetiléter, ambos con un par libre de electrones.

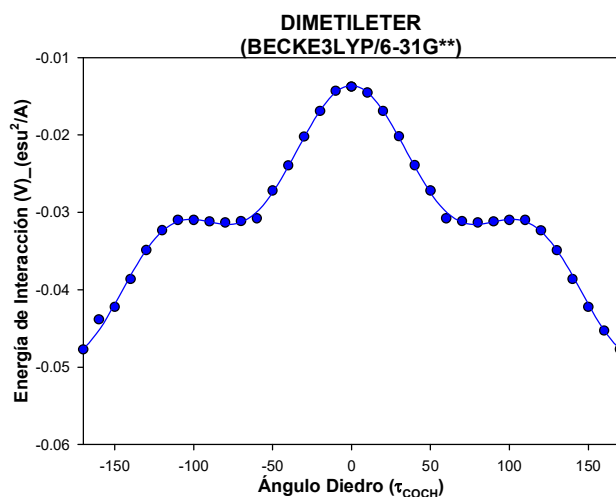
4.1.3. RESULTADOS CON CARGAS NATURALES (6-31G**)



$$V = 0.0068 \cos(3\tau) + 0.00082 \cos(2\tau) - 0.020 \cos(\tau) + 0.034$$

$$r = 0.998$$

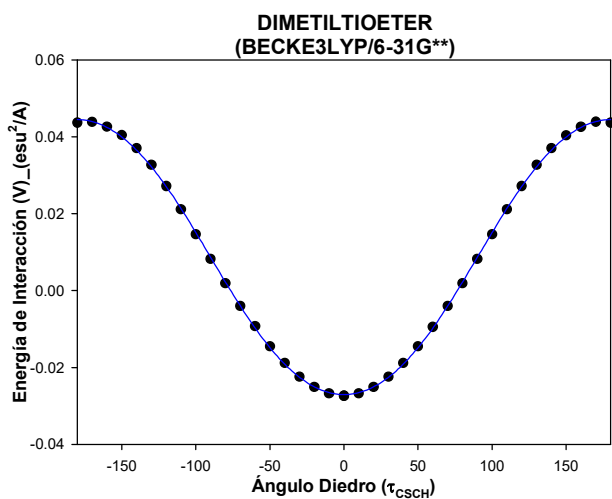
Figura 33. Dependencia de la energía de interacción, V (esu²/A), con el ángulo diedro CNCH (grados).



$$V = 0.0199 \cos(3\tau) + 0.0002 \cos(2\tau) - 0.0024 \cos(\tau) - 0.0312$$

$$r = 0.9992$$

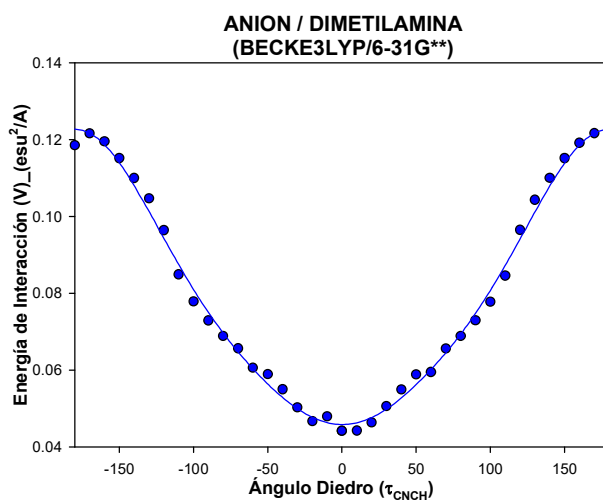
Figura 34. Dependencia de la energía de interacción, V (esu²/A), con el ángulo diedro COCH (grados).



$$V = 0.0014 \cos(3\tau) + 6.4 \times 10^{-5} \cos(2\tau) - 0.037 \cos(\tau) + 0.008$$

$$r = 0.999$$

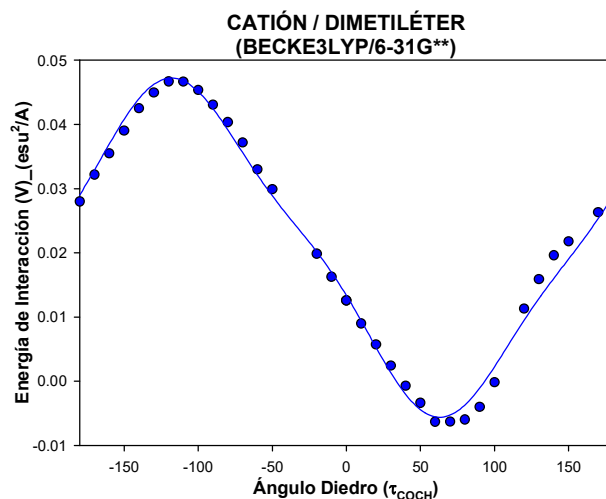
Figura 35. Dependencia de la energía de interacción, V (esu²/A), con el ángulo diedro CSCH (grados).



$$V = -0.0059 \cos(3\tau) + 0.0093 \cos(2\tau) - 0.032 \cos(\tau) + 0.0749$$

$$r = 0.997$$

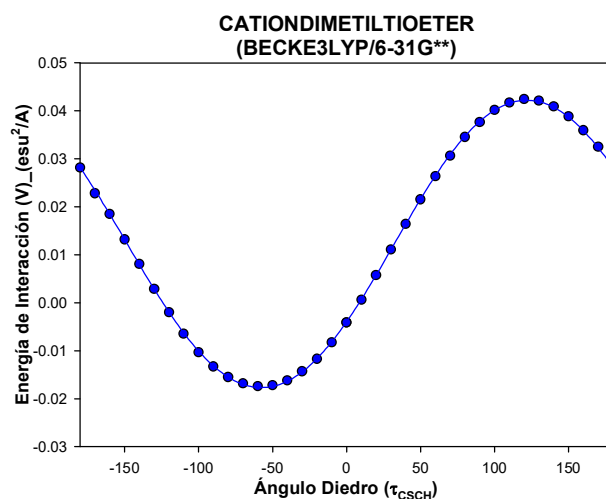
Figura 36. Dependencia de la energía de interacción, V (esu²/A), con el ángulo diedro CNCH (grados).



$$V = 0.0097 \cos(3\tau) + 0.0005 \cos(2\tau) - 0.0175 \cos(\tau) + 0.0207$$

$$r = 0.9962$$

Figura 37. Dependencia de la energía de interacción, V (esu²/A), con el ángulo diedro COCH (grados).

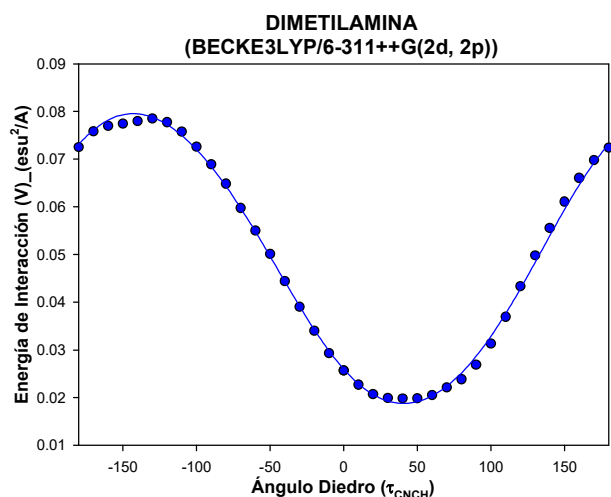


$$V = -0.00047 \cos(3\tau) - 0.00025 \cos(2\tau) - 0.015 \cos(\tau) + 0.012$$

$$r = 0.999$$

Figura 38. Dependencia de la energía de interacción, V (esu²/A), con el ángulo diedro CSCH (grados).

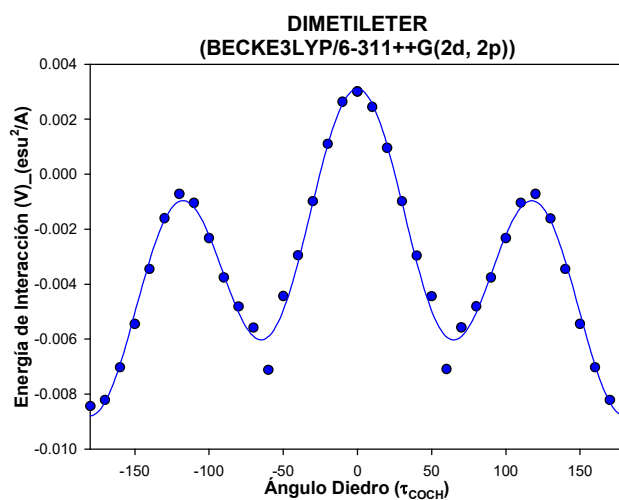
4.1.4. RESULTADOS CON CARGAS NATURALES (6-311++G(2d,2p))



$$V = -0.0015 \cos(3\tau) + 0.00097 \cos(2\tau) - 0.0221 \cos(\tau) + 0.048$$

$$r = 0.999$$

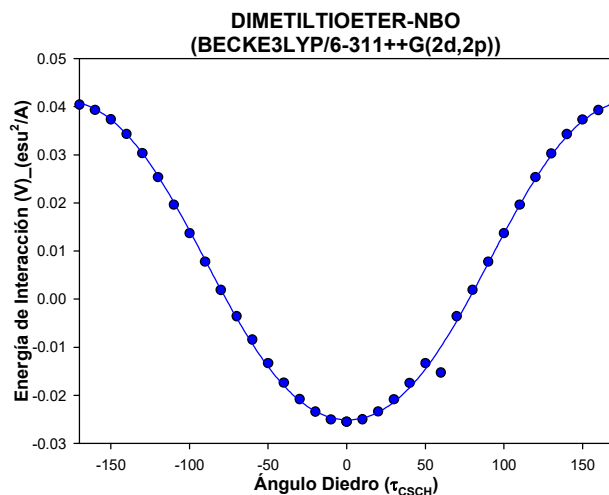
Figura 39. Dependencia de la energía de interacción, V (esu²/Å), con el ángulo diedro CNCH (grados).



$$V = 0.014 \cos(3\tau) + 0.00081 \cos(2\tau) - 0.0085 \cos(\tau) - 0.0036$$

$$r = 0.994$$

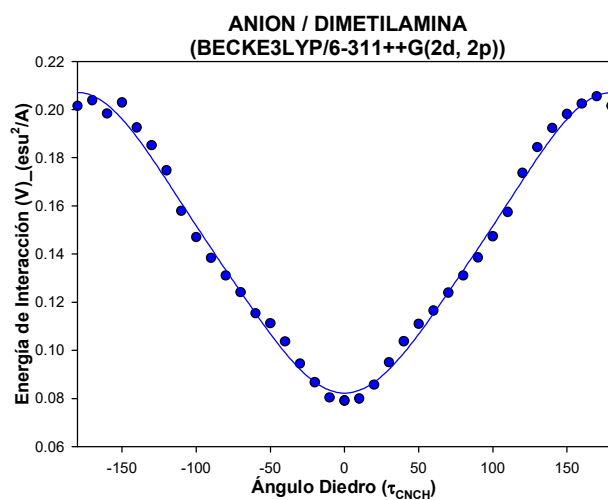
Figura 40. Dependencia de la energía de interacción, V (esu²/Å), con el ángulo diedro COCH (grados).



$$V = 0.0023 \cos (3\tau) + 0.00023 \cos (2\tau) - 0.035 \cos (\tau) + 0.0077$$

$$r = 0.999$$

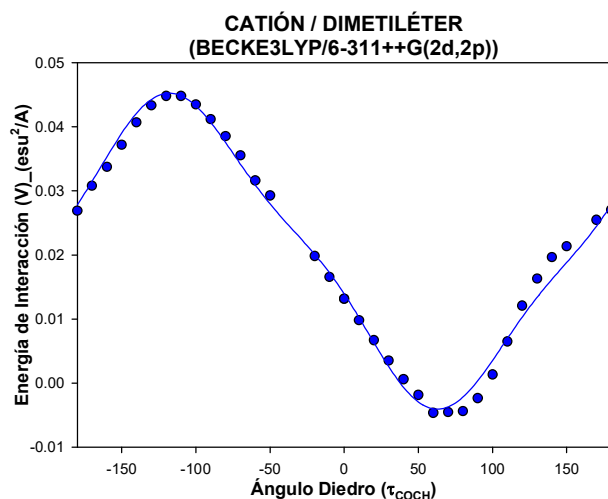
Figura 41. Dependencia de la energía de interacción, V ($\text{esu}^2/\text{Å}$), con el ángulo diedro CSCH (grados).



$$V = -0.0095 \cos (3\tau) + 0.0022 \cos (2\tau) - 0.052 \cos (\tau) + 0.142$$

$$r = 0.9967$$

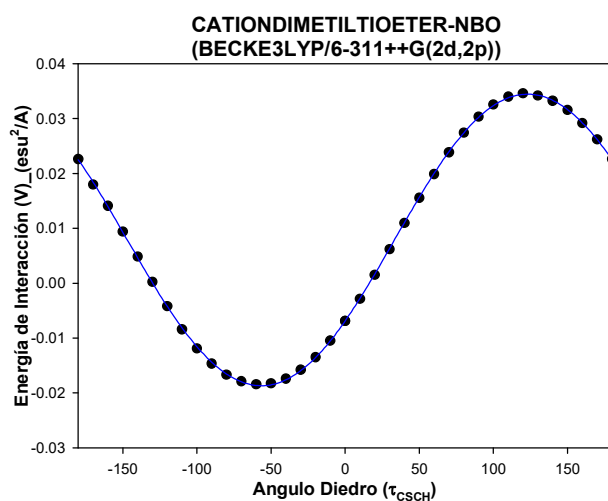
Figura 42. Dependencia de la energía de interacción, V ($\text{esu}^2/\text{Å}$), con el ángulo diedro CNCH (grados).



$$V = 0.0098 \cos(3\tau) + 0.0003 \cos(2\tau) - 0.0167 \cos(\tau) + 0.0205$$

$$r = 0.996$$

Figura 43. Dependencia de la energía de interacción, V ($\text{esu}^2/\text{Å}$), con el ángulo diedro COCH (grados).



$$V = -0.00037 \cos(3\tau) - 9.5 \times 10^{-5} \cos(2\tau) - 0.014 \cos(\tau) + 0.0079$$

$$r = 0.999$$

Figura 44. Dependencia de la energía de interacción, V ($\text{esu}^2/\text{Å}$), con el ángulo diedro CSCH (grados).

Al igual que para el caso de la Teoría de Átomos en Moléculas, los resultados que se obtuvieron por medio del análisis NBO, en ambos conjuntos de bases de orbitales, no presentan diferencias significativas, en cuanto a su comportamiento, a excepción de las figuras 34 y 40 (págs. 58 y 61, respectivamente), correspondientes al dimetiléter. En dicha excepción, se puede argumentar que la figura 34, obtenida con la base 6-31G**, presenta un mejor comportamiento, donde su coeficiente de correlación se puede considerar como satisfactorio, caso contrario al que sucede para la figura 40, en la cual se empleó la base 6-311++G(2d,2p). Se puede observar que mediante este análisis las gráficas que se obtienen no muestran tantas dispersiones a diferencia de aquellas que se obtienen mediante la teoría de Átomos en Moléculas. También estas gráficas se encuentran ajustadas a sus respectivas ecuaciones de tendencia. Para tal ajuste se empleó el programa Sigma Plot 2002 para Windows (versión 8.02). Cabe mencionar que sólo se está considerando la energía de interacción dipolo-dipolo dada por la ecuación 8 (pág. 84), por lo que no se puede relacionar a los diferentes términos de la ecuación de ajuste, con los efectos que influyen en las series de Fourier truncadas propuestos por Pople.²⁶

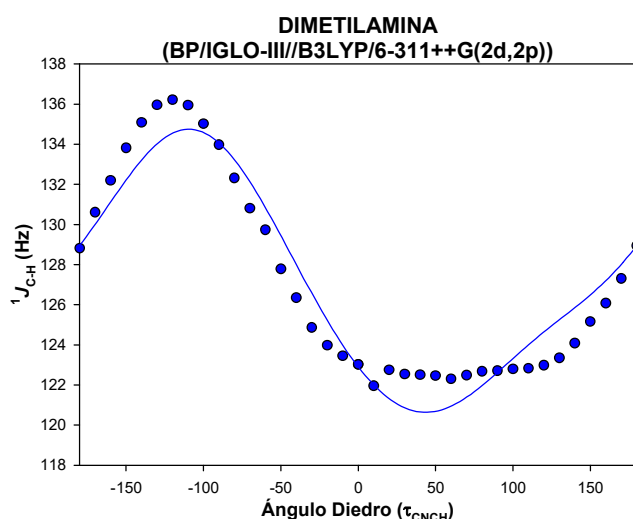
Por otro lado, los resultados siguen mostrando la tendencia presentada por el método teórico anterior, donde, desde un punto de vista de carga formal (en el sentido práctico de la Química Orgánica), los sistemas neutros tienen gráficas muy similares a aquellos que presentan carga. Las gráficas de sistemas neutros deberían ser totalmente distintas a aquellas de los sistemas cargados, debido a que la carga podría modificar las propiedades electrónicas y eléctricas de la molécula.

De igual forma, estos resultados se pueden analizar desde un punto de vista electrónico, en los cuales las estructuras que presentan dos pares libres de electrones muestran una tendencia muy similar, al igual que aquellas estructuras con un solo par de electrones libres, esto sin pensar en la carga formal que los gobierna. Esto sucede, como ya se mencionó, para el caso de las figuras 33 y 37 (págs. 58 y 60, respectivamente), la primera correspondiente a la dimetilamina y la segunda para el caso del catión del dimetiléter, ambos con un par libre de electrones. Sin embargo, dentro del análisis NBO, la gráfica que se muestra para el dimetiléter (figura 34, pág. 58), el cual tiene una estructura electrónica similar en términos del número y tipo de electrones pero propiedades eléctricas diferentes al anión de la dimetilamina, es muy diferente a aquella presentada por dicho anión (figura 36, pág. 59), observándose dicho contraste en ambos conjuntos de bases.

Es interesante mencionar, que cuando se emplean cargas topológicas para la obtención de la energía de interacción dipolo-dipolo (V), el valor que se obtiene es de menor magnitud que aquel obtenido al utilizar cargas naturales. Dicho comportamiento se puede observar para las gráficas obtenidas en ambos conjuntos de bases de orbitales.

4.2. MODIFICACIONES EN LA MAGNITUD DE $^1J_{CH}$ RESPECTO A LA ORIENTACION DEL ENLACE C-H EN EL SEGMENTO C-X-C-H (X = O, N, S).

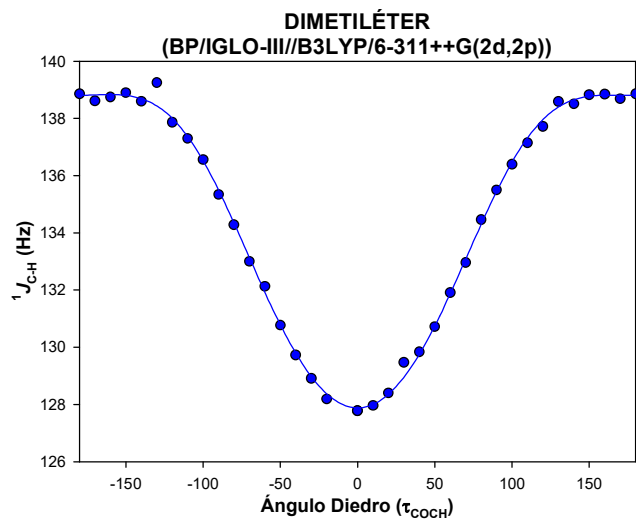
Para todos los sistemas estudiados las contribuciones para el cálculo de la constante de acoplamiento fueron el contacto de Fermi (FC), el espín-órbita paramagnético (PSO) y el espín-órbita diamagnético (DSO). El FC fue sin duda el término dominante. A continuación se presentan las gráficas obtenidas mediante el cálculo de la magnitud de $^1J_{CH}$ correspondiente al giro del ángulo diedro CXCH (X = O, N, S) cada 10° , abarcando desde -180 hasta 180° , para cada sistema en estudio. Por medio de estos esquemas se ilustra el comportamiento manifestado por las constantes de acoplamiento con respecto al ángulo diedro (τ_{CXCH}). Es importante mencionar que estas gráficas se encuentran ajustadas a ecuaciones de la serie de Fourier con el fin de evaluar los efectos estabilizantes operantes.²⁶ Para tal ajuste se empleo el programa Sigma Plot 2002 para Windows (versión 8.02). Además, en el apéndice B, se encuentran los valores de las tres contribuciones consideradas para el cálculo de la constante de acoplamiento.



$$^1J_{C-H} = - 2.42 \cos (2\tau) - 3.92 \cos (\tau) + 128.35$$

$$r = 0.9657$$

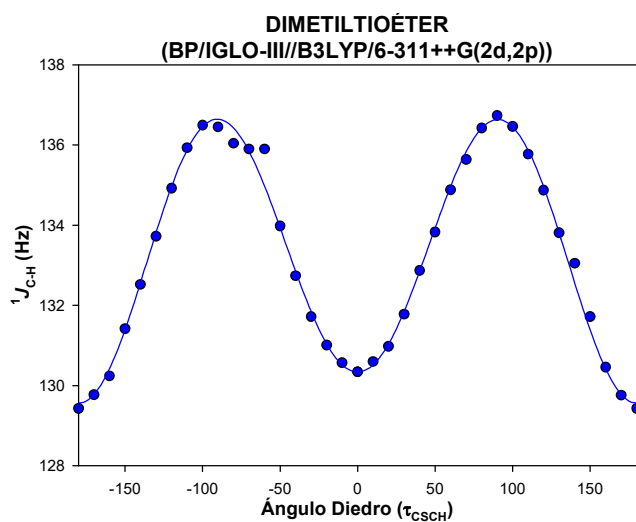
Figura 45. Dependencia de $^1J_{CH}$ (Hz) con el ángulo diedro CNCH (grados).



$${}^1J_{\text{C-H}} = -2.128 \cos(2\tau) - 6.294 \cos(\tau) + 135.47$$

$$r = 0.998$$

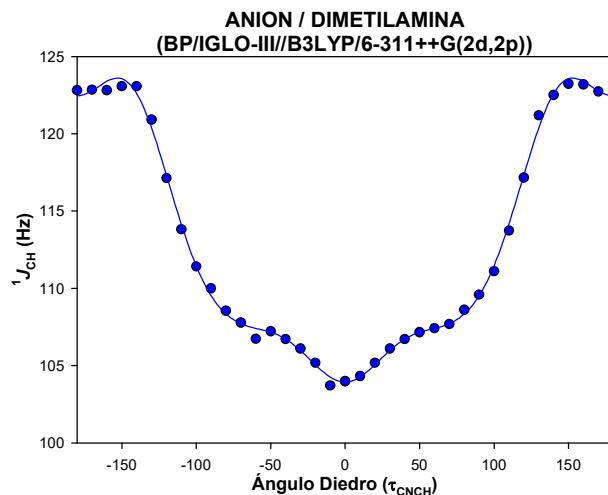
Figura 46. Dependencia de ${}^1J_{\text{CH}}$ (Hz) con el ángulo diedro COCH (grados).



$${}^1J_{\text{C-H}} = -6.6878 \cos(2\tau) - 0.1095 \cos(\tau) + 136.638$$

$$r = 0.9964$$

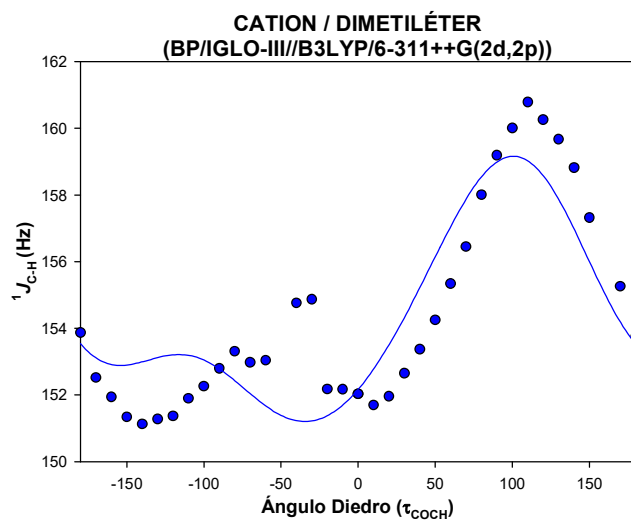
Figura 47. Dependencia de ${}^1J_{\text{CH}}$ (Hz) con el ángulo diedro CSCH (grados).



$${}^1J_{C-H} = -6.037\cos(6\tau) + 5.381\cos(5\tau) - 2.714\cos(4\tau) - 5.853\cos(3\tau) + 12.4208\cos(2\tau) - 8.7911\cos(\tau) + 109.53$$

$$r = 0.999$$

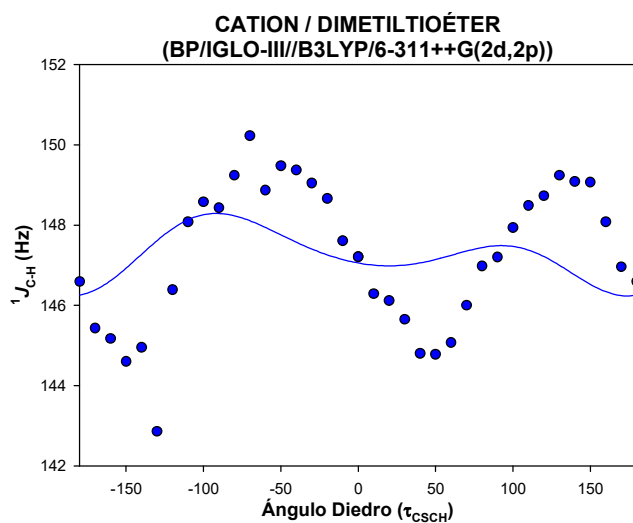
Figura 48. Dependencia de ${}^1J_{CH}$ (Hz) con el ángulo diedro CNCH (grados).



$${}^1J_{C-H} = -3.319\cos(2\tau) - 2.753\cos(\tau) + 155.76$$

$$r = 0.916$$

Figura 49. Dependencia de ${}^1J_{CH}$ (Hz) con el ángulo diedro COCH (grados).



$$^1J_{\text{C-H}} = -1.2311 \cos(2\tau) + 0.2893 \cos(\tau) + 147.887$$

$$r = 0.2844$$

Figura 50. Dependencia de $^1J_{\text{C-H}}$ (Hz) con el ángulo diedro CSCH (grados).

Las ecuaciones utilizadas para los ajustes²⁶ de las gráficas se conocen como series de Fourier truncadas. La interpretación física que en Química Orgánica se da a los coeficientes de cada uno de los términos de dicha serie, se debe a Pople (premio Nobel de Química), y cuenta con amplia aceptación. Desde luego puede ser cuestionada por su origen empírico, como la ecuación de Hammett, pero su uso es amplio. Hasta ahora ninguna de las dos aproximaciones para interpretar resultados ha sido fundamentada en términos de conceptos físicos básicos. Este sería un campo prometedor para aquellos dedicados a la fisicoquímica, por lo que se espera con ansia las publicaciones en este campo.

En la serie de Fourier truncada se conoce que el término de $\cos(3\tau)$ corresponde a los efectos estéricos presentados por el sistema en estudio; el término de $\cos(2\tau)$ incumbe a los efectos de las interacciones estereoelectrónicas, por otro lado, el término de $\cos(\tau)$ pertenece a los efectos debidos a las interacciones dipolo-dipolo (momento dipolar).

Siguiendo con el análisis de los términos de la serie de Fourier, se puede determinar que la magnitud de la constante de acoplamiento a un enlace C-H ($^1J_{CH}$), para los sistemas en estudio, se ve directamente afectada tanto por los efectos estereoelectrónicos como los dipolares.

Al analizar las gráficas obtenidas se puede apreciar la dependencia que muestra la magnitud de la constante de acoplamiento con respecto al ángulo diedro. Hay que hacer notar que la dispersión de los puntos al ajuste de la correlación es casi nula para los sistemas como el dimetiléter, el dimetiltioéter y el anion de la dimetilamina (figs. 46, 47 y 48; págs. 67 y 68). Sin embargo, no puede decirse lo mismo para los demás donde se percibe una mayor dispersión. Cabe señalar que con la finalidad de obtener un mejor ajuste, se hizo uso de otros términos adicionales a los que describe Pople dentro de la serie de Fourier, para aquellos sistemas donde el ajuste no fue el óptimo, sin embargo no se logró mejorar el coeficiente de correlación. Es notable para la mayoría de los compuestos en cuestión que el valor mínimo de constante de acoplamiento se encuentra a $\tau = 0^\circ$ y es considerablemente menor que el observado a 180° , esto con excepción para el caso del la figura 47 (pág. 67), correspondiente al dimetiltioéter, donde se presenta una situación contraria.

Se puede determinar cierta similitud entre las gráficas del dimetiléter y del anion de la dimetilamina, representadas en las figuras 46 y 48 (págs. 67 y 68, respectivamente), y se propone que sea la interacción $n_X \rightarrow \sigma_{CH}^*$ la responsable de producir tal parecido. También dicha similitud se observa en las gráficas del dimetiltioéter y de su análogo protonado (figuras 47 y 50, págs. 67 y 69, respectivamente), sin tomar en consideración el ajuste de ellas, por lo cual se sugiere la participación de la interacción $\sigma_{C-s} \rightarrow \sigma_{CH}^*$.

4.3. EFECTO DE LA ENERGÍA DE INTERACCIÓN DIPOLO-DIPOLO SOBRE LA MAGNITUD DE $^1J_{CH}$.

A continuación, se muestran los esquemas que se obtuvieron al graficar la magnitud de la constante de acoplamiento ($^1J_{CH}$) contra la energía de interacción dipolo-dipolo (V), para cada uno de los sistemas en estudio. Para la elaboración de ellos se necesitó la magnitud tanto de la $^1J_{CH}$ como de V, obtenidas a nivel de teoría BECKE3LYP/6-311++G(2d,2p); cabe mencionar que se utilizó la magnitud de V derivada del análisis NBO. (Ver apéndice A, pág. 98)

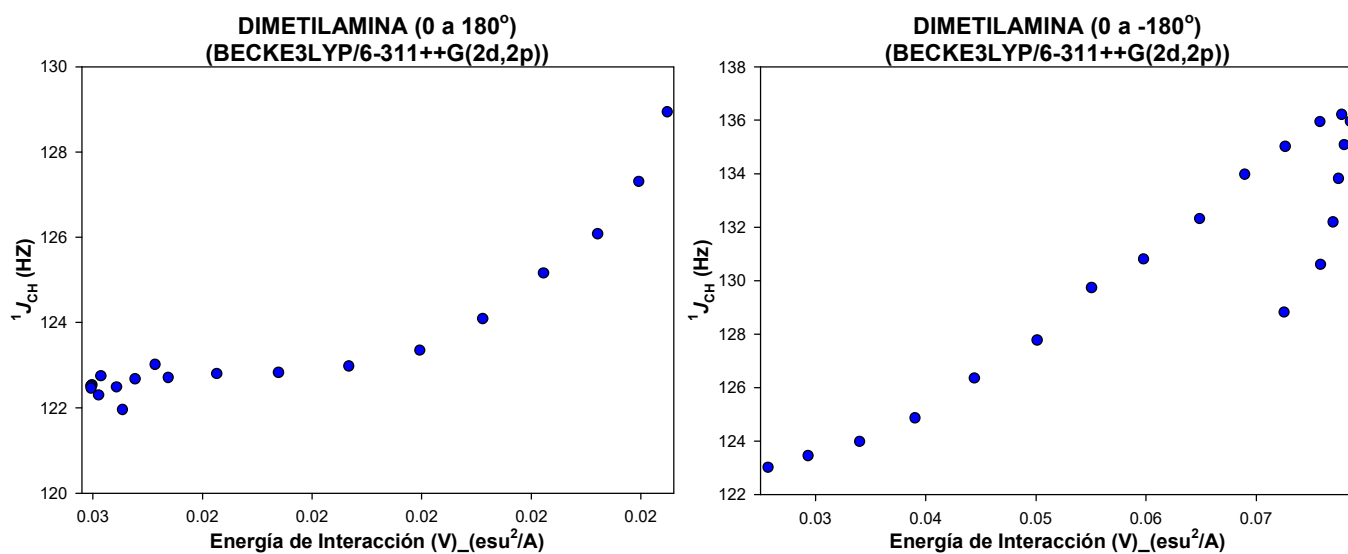


Figura 51. Efecto de V sobre la magnitud de $^1J_{CH}$ (Dimetilamina).

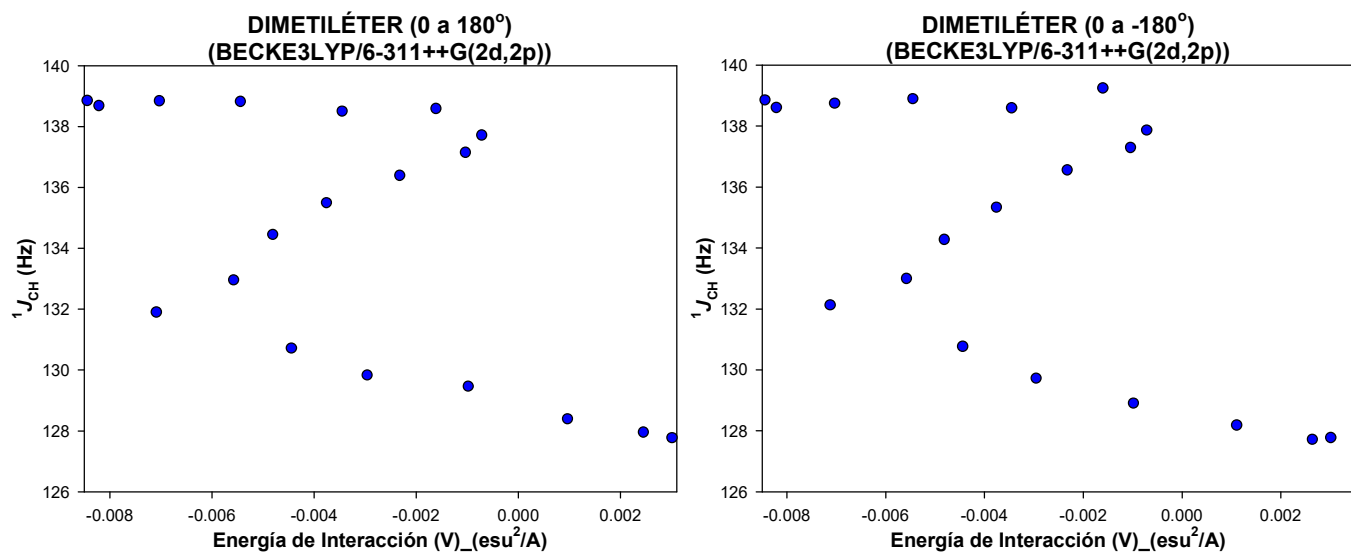


Figura 52. Efecto de V sobre la magnitud de $^1J_{CH}$ (Dimetiléter).

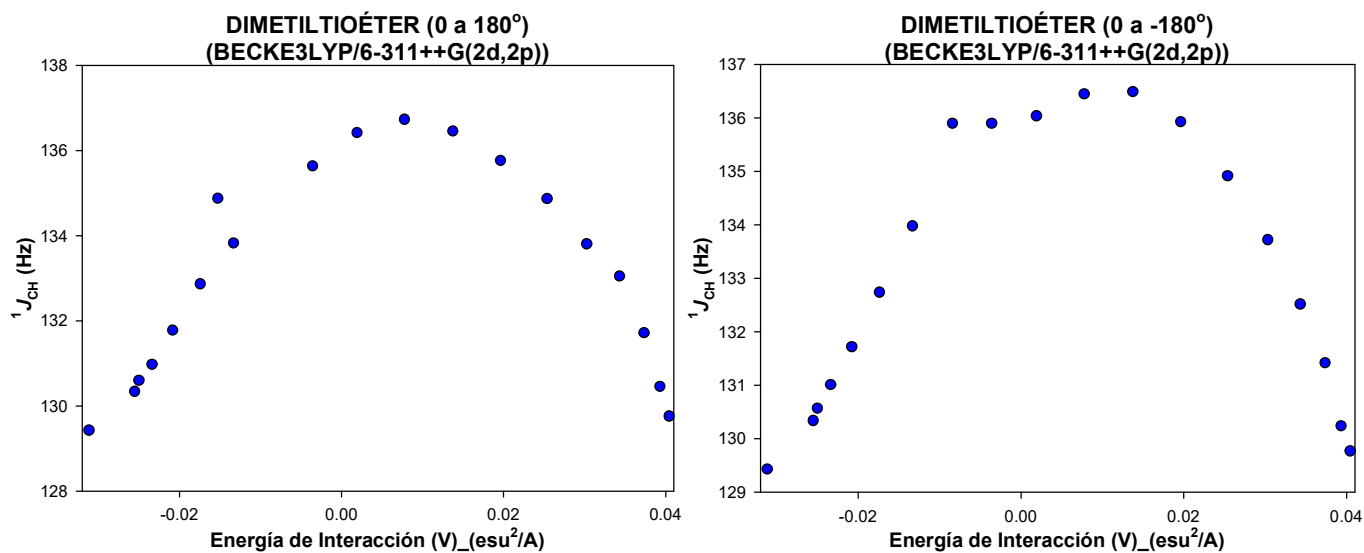


Figura 53. Efecto de V sobre la magnitud de $^1J_{CH}$ (Dimetiltioéter).

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

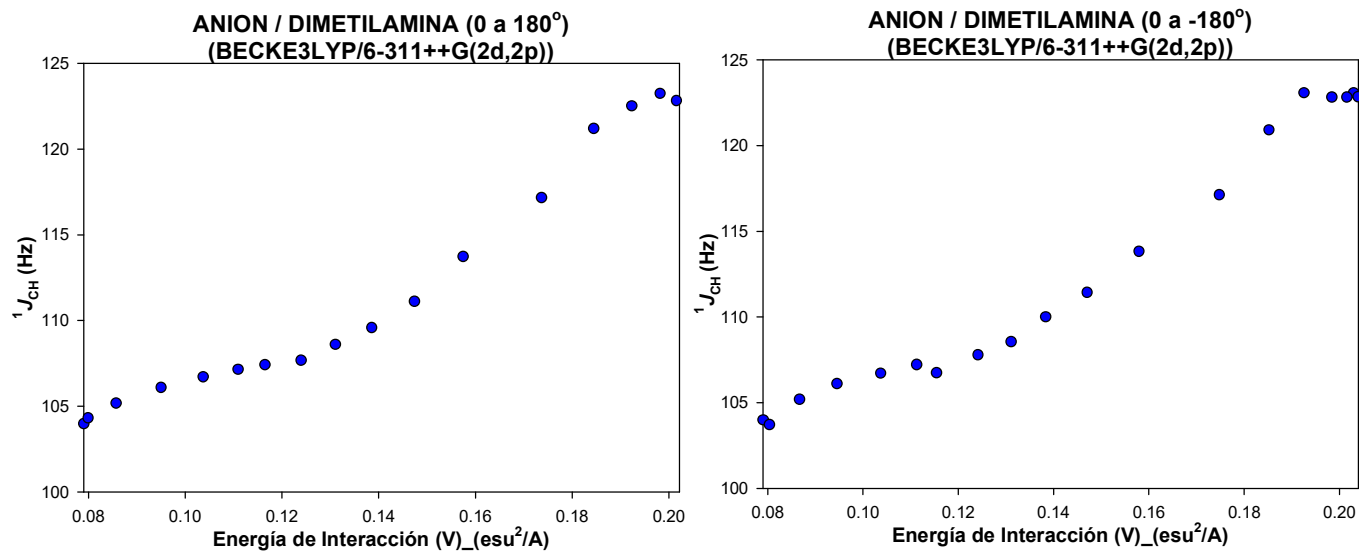


Figura 54. Efecto de V sobre la magnitud de ¹J_{CH} (Anion / Dimetilamina).

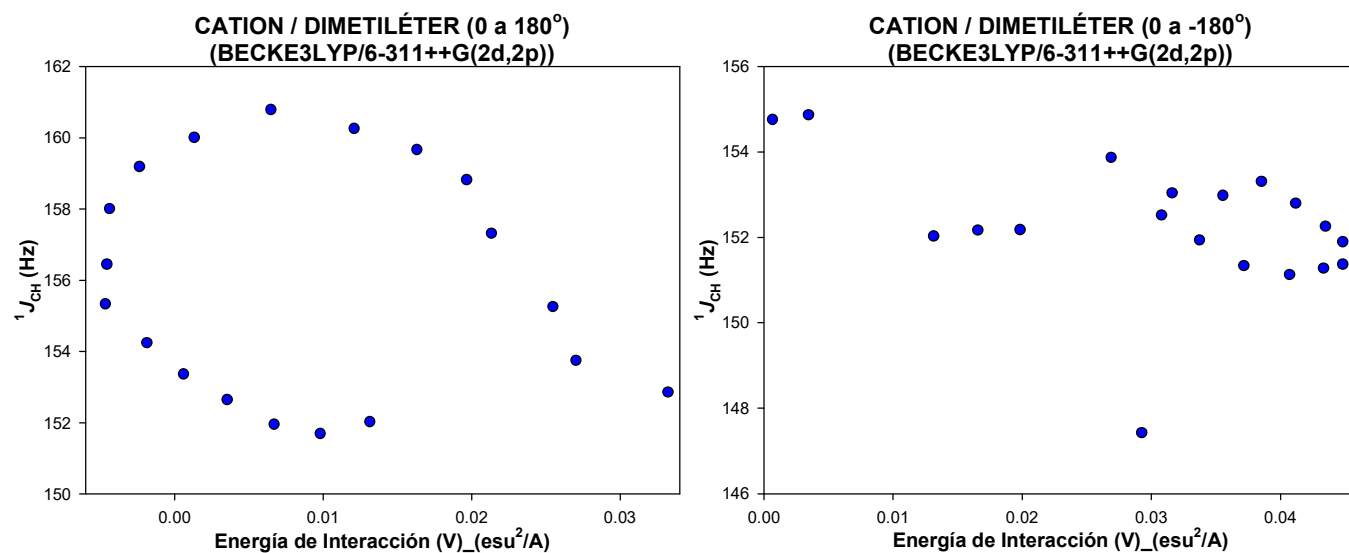


Figura 55. Efecto de V sobre la magnitud de ¹J_{CH} (Cation / Dimetiléter).

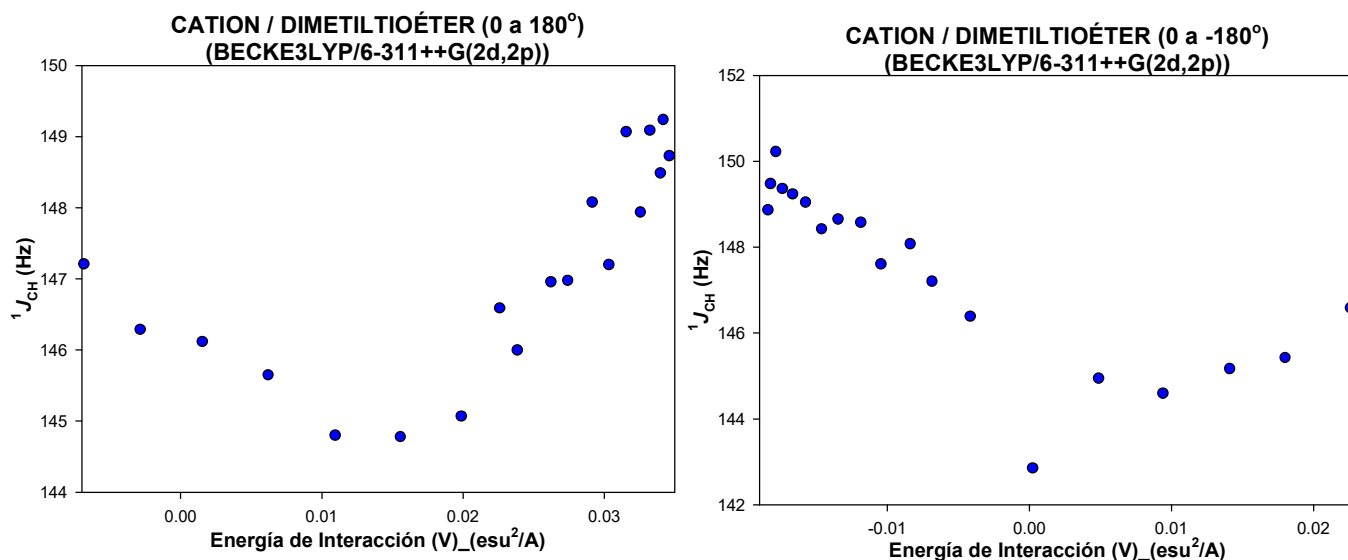


Figura 56. Efecto de V sobre la magnitud de $^1J_{CH}$ (Cation / Dimetiltioéter).

Del análisis de las gráficas, se concluye que la magnitud de la constante de acoplamiento a un enlace C-H ($^1J_{CH}$), no es directamente proporcional a la magnitud de la interacción dipolo-dipolo, por lo que esto da la pauta para concluir que la magnitud de $^1J_{CH}$ no solamente está determinada por dicha interacción, sino además, por otros efectos que están fuera del alcance del estudio de la tesis, conclusión que es apoyada por los resultados experimentales, los cuales confirman que entre la $^1J_{CH}$ y la constante dieléctrica del disolvente, no existe proporcionalidad, existiendo otros efectos (donde se incluye el debido a la constante dieléctrica) que determinan la magnitud de la constante de acoplamiento.

Sin embargo, puede observarse el caso de la figura 54 (pág. 73), en la cual se presenta proporcionalidad entre la constante de acoplamiento y la interacción dipolo-dipolo, argumentando que se trata de un sistema en particular que presenta dicha proporción, tratándose sólo de una excepción.

4.4. EVALUACIÓN DE LAS ENERGÍAS DE DELESIÓN PARA EL DIOXANO Y SUS ANÁLOGOS PROTONADOS.

El análisis NBO, considerado como un análisis de población, ha sido utilizado para estudiar interacciones estereoelectrónicas en procesos conformacionales.⁵⁹ Mediante este análisis es posible transformar una función de onda canónica deslocalizada en una estructura de Lewis, donde los pares libres electrónicos de los átomos y los enlaces (que corresponden a los orbitales sp^3 , sp^2 y sp para el átomo de carbono, por ejemplo), entre dos átomos, se encuentran estrictamente localizados. Cuando ya se tiene la energía de esta molécula estrictamente localizada, es posible conocer la denominación de los orbitales existentes. A través de un procedimiento llamado “*delesi3n*”, cuya aplicaci3n requiere de establecer previamente el orbital que se desea eliminar, se determina la energa hipot3tica de la mol3cula deslocalizada en ausencia de la interacci3n estereoelectr3nica estudiada.

La energa de delesi3n obtenida con el an3lisis NBO se ha aplicado para evaluar la contribuci3n de las diferentes interacciones estereoelectr3nicas.^{1, 49, 59} En la Figura 57, se muestra un esquema acerca de la energa de delesi3n.

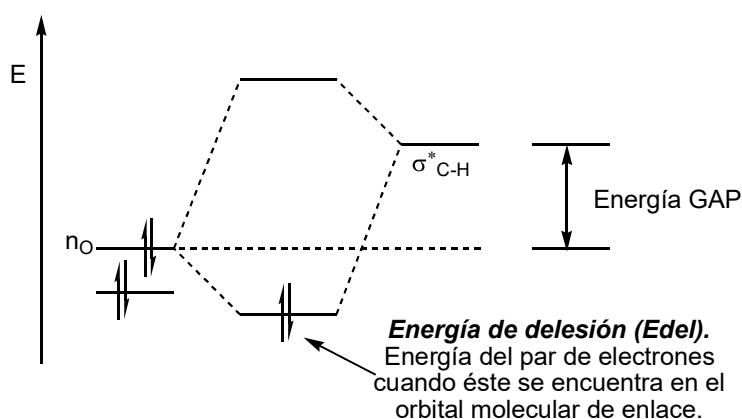


Figura 57. Esquema representativo de la energa de delesi3n.

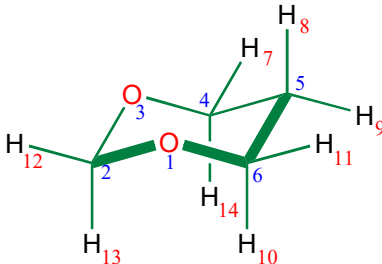
Tomando en consideración lo anterior, es posible evaluar por medio de métodos teóricos los resultados experimentales obtenidos por Bailey (ver Tabla 1, pág. 19); en dichos resultados se puede observar que un cambio en el disolvente de CDCl_3 a sistemas progresivamente más capaces de formar puentes de hidrógeno conducen a una disminución en la magnitud de $|\Delta J|$, esto sucede para el *cis*-4,6-dimetil-1,3-dioxano. Además, esta disminución es muy grande debido a un incremento en la magnitud de la constante de acoplamiento para el enlace C(2)-H_{ax} (el cambio pequeño en la magnitud de $^1J_{\text{C-Hec}}$ es comparable a la variación inducida por el disolvente en 1J del C(4,6)-H_{ax}).

En contraste al comportamiento del *cis*-4,6-dimetil-1,3-dioxano, el valor de $|\Delta J|$ en el análogo con azufre no es afectado por los enlaces de hidrógeno de los disolventes. Los valores de la magnitud de 1J para los enlaces C(2)-H_{ax} y C(2)-H_{ec} en este análogo incrementan una pequeña cantidad al ir de una solución de CDCl_3 a otras con mayor posibilidad de formar puentes de hidrógeno. Estos pequeños cambios en la magnitud de 1J pueden ser un reflejo de que el azufre forma enlaces de hidrógeno más débiles que aquellos formados por el oxígeno.

El hecho de que los disolventes práticos no atenúen la magnitud de $|\Delta J|$ para los acoplamientos C(2)-H en el *cis*-4,6-dimetil-1,3-ditiano se interpretó como que otros factores, como aquellos basados sobre las interacciones $n \rightarrow \sigma^*_{\text{C-H}}$, sean responsables de la diferencia en la magnitud de $^1J_{\text{C-Hax}}$ y $^1J_{\text{C-Hec}}$ en el ditiano. Estas modificaciones se deben en gran medida a los efectos estereoelectrónicos participantes sobre la magnitud de la constante de acoplamiento, las cuales se pueden corroborar mediante las energías de delesión obtenidas por el análisis NBO.

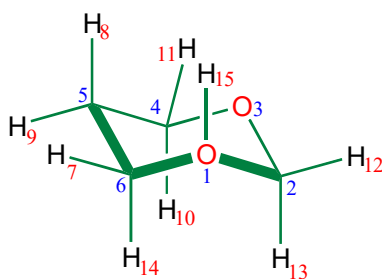
Por medio del análisis NBO se encontraron dos tipos de pares electrónicos no compartidos para los átomos de oxígeno en la conformación de silla del dioxano; siguiendo la numeración de la figura en la Tabla 9, tanto para el O1 como para el O3 se encontró uno llamado ns con 44.12% de carácter s y 55.78% de carácter p, y otro llamado np con 99.44% de carácter p. Para la estructura de silla del análogo protonado del dioxano sólo se encontró, para el O1 (siguiendo la numeración de la figura en la tabla 10), el np con 82.20% de carácter p; por otra parte, para el O3 se encontró el ns con 45.10% s y 54.78% p, y el np con 98.27% p.

TABLA 9. ENERGÍAS DE DELESIÓN PARA EL DIOXANO.

		
ÁTOMOS	TIPO DE DELESIÓN	ENERGÍA DE DELESIÓN (Kcal/mol)
O1, C2, H13 (ax)	ns(o) → σ* _{C-H}	4.656
O1, C2, H13 (ax)	np(o) → σ*_{C-H}	12.501
O1, C2, H12 (eq)	ns(o) → σ* _{C-H}	5.462
O1, C2, H12 (eq)	np(o) → σ* _{C-H}	0.038
O1, C6, H10 (ax)	ns(o) → σ* _{C-H}	3.973
O1, C6, H10 (ax)	np(o) → σ* _{C-H}	13.768
O1, C6, H11 (eq)	ns(o) → σ* _{C-H}	5.112
O1, C6, H11 (eq)	np(o) → σ* _{C-H}	0.038
O3, C2, H13 (ax)	ns(o) → σ* _{C-H}	4.683
O3, C2, H13 (ax)	np(o) → σ* _{C-H}	12.541
O3, C2, H12 (eq)	ns(o) → σ* _{C-H}	5.477
O3, C2, H12 (eq)	np(o) → σ* _{C-H}	0.039
O3, C4, H14 (ax)	ns(o) → σ* _{C-H}	3.973
O3, C4, H14 (ax)	np(o) → σ* _{C-H}	13.722
O3, C4, H7 (eq)	ns(o) → σ* _{C-H}	5.107
O3, C4, H7 (eq)	np(o) → σ* _{C-H}	0.039

Para el caso del dicatión del dioxano, sólo se presentó el np con 80.40% de carácter p, para ambos oxígenos de dicha molécula. En las Tablas 9 y 10, se muestra el tipo de delesión y la energía correspondiente a ésta para el dioxano y su análogo protonado.

TABLA 10. ENERGÍAS DE DELESIÓN PARA EL DIOXANO-CATION



ÁTOMOS	TIPO DE DELESIÓN	ENERGÍA DE DELESIÓN (Kcal/mol)
O1, C2 H13 (ax)	$np(o) \rightarrow \sigma^*_{C-H}$	2.198
O1, C2, H12 (eq)	$np(o) \rightarrow \sigma^*_{C-H}$	1.895
O1, C6, H14 (ax)	$np(o) \rightarrow \sigma^*_{C-H}$	2.781
O1, C6, H7 (eq)	$np(o) \rightarrow \sigma^*_{C-H}$	1.798
O1, H15, C2, H13 (ax)	$\sigma_{O-H} \rightarrow \sigma^*_{C-H}$	4.023
O1, H15, C2, H12 (eq)	$\sigma_{O-H} \rightarrow \sigma^*_{C-H}$	1.120
O1, H15, C6, H14 (ax)	$\sigma_{O-H} \rightarrow \sigma^*_{C-H}$	4.154
O1, H15, C6, H7 (eq)	$\sigma_{O-H} \rightarrow \sigma^*_{C-H}$	1.103
O3,C4, H10 (ax)	$ns(o) \rightarrow \sigma^*_{C-H}$	3.744
O3,C4, H10 (ax)	$np(o) \rightarrow \sigma^*_{C-H}$	11.148
O3,C4, H11 (eq)	$ns(o) \rightarrow \sigma^*_{C-H}$	5.063
O3,C4, H11 (eq)	$np(o) \rightarrow \sigma^*_{C-H}$	0.098
O3,C2, H13 (ax)	$ns(o) \rightarrow \sigma^*_{C-H}$	4.550
O3,C2, H13 (ax)	$np(o) \rightarrow \sigma^*_{C-H}$	11.056
O3,C2, H12 (eq)	$ns(o) \rightarrow \sigma^*_{C-H}$	5.942
O3,C2, H12 (eq)	$np(o) \rightarrow \sigma^*_{C-H}$	0.138

La finalidad de analizar tanto al dioxano como a su análogo protonado fue la de determinar en éste último en qué medida se presenta estabilización molecular mediante la interacción $\sigma_{\text{O-H}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C-Hax}}$, haciendo una comparación entre la energía de delesi3n correspondiente a esta interacci3n y la energa de delesi3n obtenida para la interacci3n $n_{\text{O}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C-H}}$, la cual se manifiesta en la mol3cula de dioxano. Dicha comparaci3n es un ndice de la estabilizaci3n presentada por la interacci3n $\sigma_{\text{O-H}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C-Hax}}$ en el an3logo protonado. As3 de esta manera, una energa de delesi3n mayor para la interacci3n $n_{\text{O}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C-H}}$ que la energa de delesi3n para la interacci3n $\sigma_{\text{O-H}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C-Hax}}$ permitir3 concluir que esta 3ltima es menos estabilizante.

Al analizar la energa de delesi3n para la interacci3n $\sigma_{\text{O-H}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C-Hax}}$ (ver Tabla 10, p3g. 78), se puede observar que 3sta es menor que aquella obtenida para la interacci3n $n_{\text{O}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C-H}}$ (ver Tabla 9, p3g. 77), por consiguiente, la primera ser3 menos estabilizante, ya que el enlace O-H es menos donador que el par de electrones libre del ox3geno, por lo que esto es consistente de que experimentalmente se obtenga una magnitud mayor de $^1J_{\text{C-Hax}}$ al ir de CDCl_3 a sistemas progresivamente m3s capaces de formar puentes de hidr3geno, esto debido al hecho de que al no presentarse dicha interacci3n el enlace C-Hax no presenta elongaci3n y hace que la magnitud de la constante de acoplamiento aumente paulatinamente en las soluciones con mayor capacidad de formar puentes de hidrogeno. Por otro lado, la magnitud del enlace C-Hec permanece constante.

Por otra parte, el dicatión del dioxano muestra el mismo comportamiento presentado que en el caso anterior, en donde la energía de delesi3n que se muestra para la interacci3n $\sigma_{O-H} \rightarrow \sigma^*_{C-H_{ax}}$ (ver Tabla 11, p3g. 81) es menor a la mostrada para la interacci3n $n_O \rightarrow \sigma^*_{C-H}$ exhibida por el dioxano (ver Tabla 9, p3g. 77), por lo cual, la primera ser3 menos estabilizante, dando como resultado que el enlace C-H_{ax} no se alargue y presente una mayor constante de acoplamiento, como lo indican los resultados experimentales de Bailey.

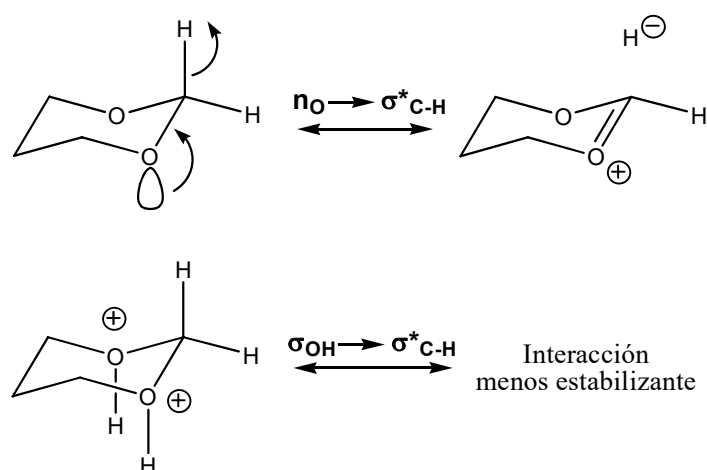
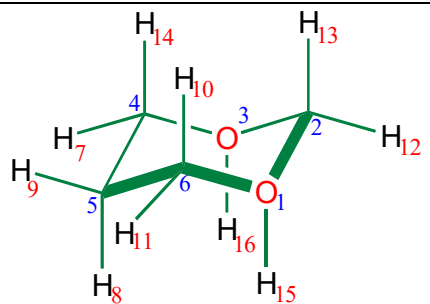


Figura 58. Energías de delesi3n para las interacciones en estudio.

A continuaci3n en la Tabla 11, se presentan los valores de la energía de delesi3n pertenecientes a las diferentes interacciones exhibidas por el dicat3n del dioxano.

TABLA 11. ENERGÍAS DE DELESIÓN PARA EL DIOXANO-DICATION

		
ÁTOMOS	TIPO DE DELESIÓN	ENERGÍA DE DELESIÓN (Kcal/mol)
O1, C6, H10 (ax)	$n_p(o) \rightarrow \sigma^*_{C-H}$	2.640
O1, C6, H11 (eq)	$n_p(o) \rightarrow \sigma^*_{C-H}$	1.637
O1, C2, H13 (ax)	$n_p(o) \rightarrow \sigma^*_{C-H}$	2.265
O1, C2, H12 (eq)	$n_p(o) \rightarrow \sigma^*_{C-H}$	1.991
O1, H15, C2, H13 (ax)	$\sigma_{O-H} \rightarrow \sigma^*_{C-H}$	3.791
O1, H15, C2, H12 (eq)	$\sigma_{O-H} \rightarrow \sigma^*_{C-H}$	1.192
O1, H15, C6, H10 (ax)	$\sigma_{O-H} \rightarrow \sigma^*_{C-H}$	3.613
O1, H15, C6, H11 (eq)	$\sigma_{O-H} \rightarrow \sigma^*_{C-H}$	1.091
O3, C4, H14 (ax)	$n_p(o) \rightarrow \sigma^*_{C-H}$	2.630
O3, C4, H7 (eq)	$n_p(o) \rightarrow \sigma^*_{C-H}$	1.638
O3, C2, H13 (ax)	$n_p(o) \rightarrow \sigma^*_{C-H}$	2.268
O3, C2, H12 (eq)	$n_p(o) \rightarrow \sigma^*_{C-H}$	1.998
O3, H16, C2, H13 (ax)	$\sigma_{O-H} \rightarrow \sigma^*_{C-H}$	3.808
O3, H16, C2, H12 (eq)	$\sigma_{O-H} \rightarrow \sigma^*_{C-H}$	1.195
O3, H16, C4, H14 (ax)	$\sigma_{O-H} \rightarrow \sigma^*_{C-H}$	3.605
O3, H16, C4, H7 (eq)	$\sigma_{O-H} \rightarrow \sigma^*_{C-H}$	1.089

5. CONCLUSIONES.

- Se llegó a la conclusión de que la magnitud de las constantes de acoplamiento se ve afectada tanto por la constante dieléctrica, así como también, por otros efectos producidos por el disolvente, observándose que no existe proporcionalidad directa entre la constante dieléctrica y la magnitud de $^1J_{CH}$, considerando a todos los disolventes estudiados sin importar las propiedades químicas que presenten.
- Sólo para el caso de los compuestos, 4,6-dimetil-1,3-dioxano, 2-tertbutil-1,3-dioxano, así como también para el 2-tertbutil-1,3-oxatiano, se observa proporcionalidad entre la constante dieléctrica del disolvente y la magnitud de la constante de acoplamiento, tanto para disolventes halogenados como para aromáticos.
- Se propone el efecto que la constante dieléctrica del disolvente tiene sobre las formas resonantes que se consideran responsables del efecto Perlin.
- Se pudo determinar la manifestación del Efecto Perlin Normal en los compuestos 2-tertbutil-1,3-dioxano, 4,6-dimetil-1,3-dioxano y en el C(6), adyacente al átomo de oxígeno en el 2-tertbutil-1,3-oxatiano.
- Por otra parte, se observó la presencia del Efecto Perlin Inverso en los compuestos 2-tertbutil-1,3-ditiano y en el 4,6-dimetil-1,3-ditiano.
- Se determinó un comportamiento un tanto anómalo en cuanto al Efecto Perlin que presenta el metileno C(4), adyacente a azufre, pues éste es normal, en contraste con el comportamiento a su análogo el 4,6-dimetil-1,3-ditiano.

- Se determinó la dependencia tanto de la energía de interacción dipolo-dipolo (un dipolo formado por el heteroátomo y el otro por el enlace C-H) como de la magnitud de la constante de acoplamiento con respecto al ángulo diedro entre ellos.
- Por medio del ajuste con series de Fourier truncadas,²⁶ se puede observar que el momento dipolar es uno de los efectos que contribuye a la magnitud de la constante de acoplamiento. Sin embargo, los términos estéricos y estereoelectrónicos descritos en dicha serie no se consideran despreciables.
- Mediante el análisis de la energía de interacción dipolo-dipolo contra la magnitud de la constante de acoplamiento, se determinó que dicha interacción no es el único efecto responsable de la magnitud de $^1J_{CH}$, en concordancia, con el modelo de Pople (series de Fourier truncadas).
- Se propone que sistemas con heteroátomos de oxígeno y nitrógeno presentan la interacción $n_X \rightarrow \sigma^*_{C-H_{ax}}$, y por otro lado, los sistemas que contienen azufre presentan la interacción $\sigma_{C-S} \rightarrow \sigma^*_{C-H_{ax}}$.
- Por medio del valor de la energía de deslización se determinó que la interacción $\sigma_{O-H} \rightarrow \sigma^*_{C-H_{ax}}$ presente tanto en el catión como en el dicatión del dioxano es menos estabilizante, esto debido a los puentes de hidrógeno formados entre el par de electrones del oxígeno y el disolvente, por lo que corrobora los valores de las constantes de acoplamiento experimentales de Bailey, dado que el enlace C-H_{ax} se acorta y se manifiesta en un valor más grande de 1J .

6. METODOLOGÍA.

6.1. METODOLOGÍA COMPUTACIONAL.

La optimización total de la geometría (sin restricciones de simetría), además del cálculo de la energía y de la función de onda de los sistemas analizados teóricamente, se realizó utilizando el funcional híbrido B3LYP, el cual combina el funcional de intercambio de Becke y el funcional de correlación LYP (Lee-Yang-Parr), con dos diferentes conjuntos de bases, una de ellas la base 6-31G** con seis funciones *d* y diez funciones *f*, que incluye polarización en los átomos pesados y ligeros, y por otro lado, la base 6-311++G(2d,2p) que contiene polarización y funciones difusas para átomos pesados y ligeros. Estos cálculos se llevaron a cabo con el programa Gaussian 03 (G03).⁶⁰

Con la finalidad de evaluar el cambio de la energía de interacción entre dipolos de las moléculas en cuestión (Figura 53), se realizó una modificación en la geometría que consistió en el giro del ángulo diedro HCXC (X = O, N, S) con incrementos de 10°, determinando en cada punto la geometría y la energía total. De esta manera y empleando la teoría de Átomos en Moléculas⁶¹ fue posible la obtención tanto de las cargas topológicas como de las distancias necesarias para determinar la energía de interacción y evaluar su variación con respecto al ángulo diedro.

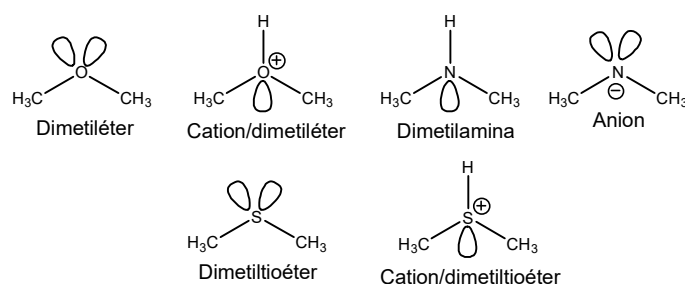


Figura 59. Sistemas estudiados por medio de métodos teóricos.

Para la obtención de la energía de interacción entre dipolos con momentos μ_1 y μ_2 se aplicó la siguiente fórmula:⁶²

$$V = (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2)/r^3 - [3(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r})/r^5] \quad (8)$$

donde:

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_1 &= \mu_X (X = N, O, S) \\ \vec{\mu}_2 &= \mu_C + \mu_H - q_H \cdot \vec{r}_{C-H} \end{aligned} \quad (9)$$

$$r = d_{C-X}$$

En el apéndice C, se encuentra un desarrollo matemático para la obtención de las ecuaciones 8 y 9.

Con el objetivo de corroborar los resultados obtenidos dentro del marco de la teoría de Átomos en Moléculas, AIM (Bader), se procedió a determinar las cargas naturales de los sistemas en cuestión mediante el análisis NBO, utilizando las geometrías previamente optimizadas; dicho análisis se llevó a cabo con el programa Gaussian 03. Además, el análisis NBO también se utilizó para el cálculo de las energías de delesi3n de sistemas tales como oxano, dioxano y sus correspondientes análogos protonados. En dicho análisis primero se estima la energía total de la molécula, la cual tiene deslocalización; enseguida, se calcula la energía de la estructura de Lewis que está estrictamente localizada, posteriormente, es posible incluir el procedimiento conocido como delesi3n, donde se eliminan orbitales específicos según sea necesario.

Para el cálculo de las constantes de acoplamiento C-H dentro del marco de la teoría de funcionales de la densidad, se utilizó la aproximación propuesta por Malkin, Malkina y Salahub⁶³ a nivel BP/IGLO-III/B3LYP/6-311++G(2d,2p), donde se empleó el funcional de intercambio de Becke y el funcional de correlaci3n de Perdew (BP),⁶⁴ además de utilizar una malla fina (con 32 puntos radiales) con una iteraci3n extra. El conjunto de base empleado en las constantes de acoplamiento fue el IGLO-III de Kutzelnigg⁶⁵. El nivel de teorí3a para la determinaci3n de las constantes de acoplamiento utilizado en este estudio fue BP/IGLO-III//B3LYP/6-311++G(2d,2p), empleando el programa Gaussian 94.⁶⁶

6.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

La parte experimental de este trabajo de investigación consistió en la preparación de cuatro compuestos, los cuales son el 2-tertbutil-1,3-dioxano, 2-tertbutil-1,3-ditiano, 2-tertbutil-1,3-oxatiano y el 4,6-dimetil-1,3-dioxano. Es importante destacar que los compuestos estudiados están sustituidos en posiciones que hacen que el heterociclo se encuentre anclado, es decir, no presenta la inversión típica que se observa en el ciclohexano. Dichos compuestos se sintetizaron con la finalidad de observar el cambio en la magnitud de la constante de acoplamiento a un enlace C-H ($^1J_{C-H}$) cuando se someten a disolventes con diferentes polaridades. Para ello se utilizó la Resonancia Magnética Nuclear en su modalidad de $^{13}C-^1H$ acoplado para obtener las constantes de acoplamiento de dichos compuestos; éstas se obtuvieron por medio de la diferencia del corrimiento químico de los componentes del multiplete multiplicada por la frecuencia a la cual se realizó el espectro. Cabe mencionar que mediante el espectro de correlación NOESY se logró la identificación tanto del protón axial como del ecuatorial, para el carbono anomérico (C2) en los sistemas anclados en posiciones 4,6 por grupos metilo.

La identificación de las estructuras de los compuestos fue posible por los espectros de 1H y ^{13}C , realizados por la M. en C. Ma. de las Nieves Zavala Segovia utilizando un equipo Bruker-Avance 300MHz y, los espectros de correlación de $^{13}C - ^1H$ acoplado los realizó la Dra. Beatriz Quiroz García en un equipo Varian-Unity 300MHz, en los Lab. 1 y 2 de RMN del Instituto de Química, respectivamente.

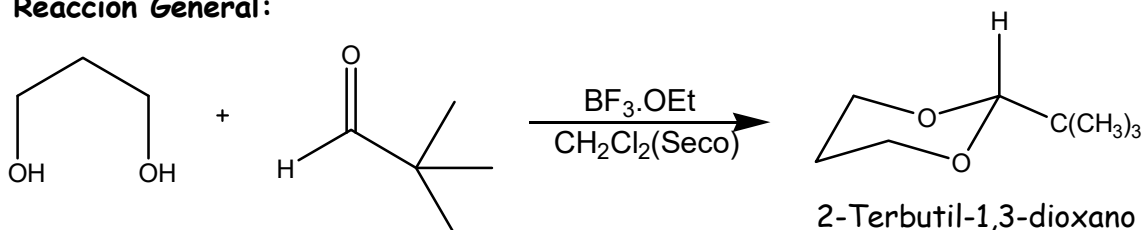
Es importante mencionar que el material de vidrio utilizado para llevar a cabo las síntesis de los compuestos de interés debe estar perfectamente limpio y seco, para ello permaneció durante 24 h, como tiempo mínimo, dentro de la estufa a 110 °C.

Los disolventes que se utilizaron para la síntesis de los compuestos de interés fueron el CH_2Cl_2 , THF y benceno, todos ellos anhidros, además de haber sido destilados antes de llevar a cabo la reacción. A continuación se describe la técnica seguida para secar dichos disolventes.

Para la desecación del CH_2Cl_2 se procedió de la siguiente manera, en un matraz bola seco se colocan 100 mL de dicho disolvente al 10% en peso de CaCl_2 (10 g, aproximadamente), el cual se deja en reflujo y en agitación durante 24 h para asegurar la total desecación. Cabe mencionar que el refrigerante debe tener montada una trampa de cloruro de calcio para evitar la entrada de humedad. Después del término del reflujo se procede a destilar.

Tanto para el THF como para el benceno se procedió de la siguiente manera, en un matraz bola seco se colocan 100 mL de dicho disolvente al 10% en peso de Na^0 (10 g, aproximadamente), además se agrega benzofenona como indicador, el cual se refluje hasta que la solución se torne azul oscuro, lo que asegura la desecación del THF. Cabe mencionar que es necesario purgar el sistema con nitrógeno. Después del término del reflujo se procede a destilar.

Es importante mencionar que todos los reactivos utilizados en la síntesis de los compuestos de interés se adquirieron en Aldrich.

6.2.1. Síntesis del 2-terbutil-1,3-dioxano.^{67, 68}**Reacción General:**

En un matraz bola seco provisto de embudo de adición y un refrigerante con trampa de cloruro de calcio y un agitador magnético, se preparó una solución que contiene 2 mL de eterato de trifluoruro de boro ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}$) en 30 mL de CH_2Cl_2 seco (a continuación se describe el procedimiento). Por otra parte se preparó una solución compuesta por 1.6 g (21mmol) de 1,3-propanodiol y 2 g (23.2mmol) de pivalaldehído en 20 mL de CH_2Cl_2 seco, que se transfirió a un embudo de adición y se dejó gotear lentamente a la solución eterada (PRECAUCIÓN: Debe de hacerse con cuidado para evitar proyección). Terminada la adición se retira el baño de hielo y se deja refluir durante 9 horas.

Después del tiempo indicado, se procedió a dar por terminada la reacción, por lo que se preparó una solución acuosa al 10% de carbonato de sodio (NaHCO_3) y se agregó lentamente al matraz de reacción, esto con la finalidad de eliminar el exceso del ácido de Lewis ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}$).

Esta solución se transfiere al embudo de separación y se extrae con 3 lavados de CH_2Cl_2 de 15 mL cada uno. Una vez separada la fase orgánica de la acuosa, se agregan 3 gramos de sulfato de sodio anhidro, con el objetivo de eliminar el agua, y se procede a filtrar al vacío.

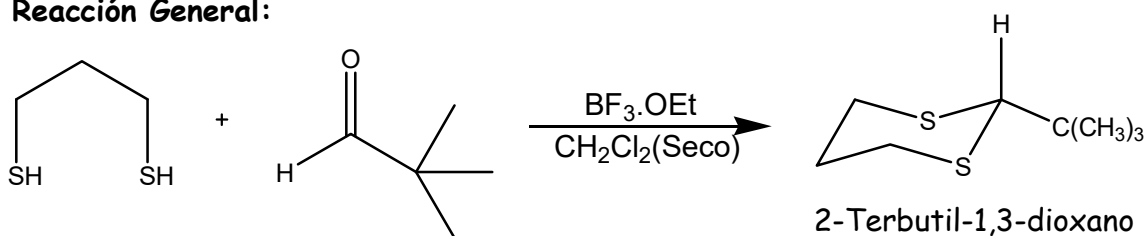
Al termino de esto, se lleva a sequedad en un rotavapor hasta obtener un líquido ligeramente amarillo con olor dulce y agradable. El rendimiento de la reacción es de 2.539 g, es decir, se llevó a cabo en un 84.6%.

RMN ^1H . (200 MHz) δ 0.89, s, 9H, *t*-Bu.; δ 1.26, m, 1H, $\text{C}_{5\text{ax}}$; δ 1.33, dq, 1H, $\text{C}_{5\text{eq}}$; δ 4.15 – 1.06, m, 4H, $-\text{CH}_2\text{O}$; δ 5.31, s, 1H, C_2 . RMN ^{13}C . δ 107.89 (C_2), δ 66.94 (CH_2O), δ 34.77 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), δ 25.9 (C_5), δ 24.62 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

La pureza del 1,3-propanodiol es de 98% con una densidad de 1.053 g/mL; para el pivalaldehído una pureza de 97% con una densidad de 0.793 g/mL y, finalmente, para el eterato de trifluoruro de boro una pureza de 98%

6.2.2. Síntesis del 2-tertbutil-1,3-ditiano.^{67, 68}

Reacción General:



En un matraz bola provisto de embudo de adición y un refrigerante con trampa de cloruro de calcio y un agitador magnético, se preparó una solución que contiene 1.8 mL de eterato de trifluoruro de boro en 10 mL de CH_2Cl_2 seco. Por otra parte, se preparó una solución compuesta por 1 g (9 mmol) de 1,3-propanotiol y 2.3 g (27 mmol) de pivalaldehído en 10 mL de CH_2Cl_2 seco, que se transfirió a un embudo de adición y se dejó gotear lentamente a la solución eterada (PRECAUCIÓN: Debe de hacerse con cuidado para evitar proyección).

Terminada la adición se retira el baño de hielo y se deja refluir durante 1 hora. Después del tiempo indicado de reflujo se procedió a dar por terminada la reacción, por lo que se preparó una solución acuosa al 10% de carbonato de sodio y se agregó lentamente al matraz de reacción, esto con la finalidad de eliminar el exceso del ácido de Lewis ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}$). Esta solución se transfiere al embudo de separación y se procede a extraer con 3 lavados de CH_2Cl_2 de 15 mL cada uno. Una vez separada la fase orgánica de la acuosa, se agregan 3 gramos de sulfato de sodio anhidro, con el objetivo de eliminar el agua, y se procede a filtrar al vacío. Al término de esto, se lleva a sequedad en un rotavapor hasta obtener un líquido amarillo con olor dulce y agradable. El rendimiento de la reacción es de 1.6 g, es decir, se llevó a cabo en un 94%.

RMN ^1H . (300 MHz) δ 1.12, s, 9H, *t*-Bu.; δ 1.83, m, 1H, $\text{C}_{5\text{ax}}$; δ 2.12, dq, 1H, $\text{C}_{5\text{eq}}$; δ 2.92 – 2.86, m, 4H, $-\text{CH}_2\text{S}$; δ 4.00, s, 1H, C_2 . RMN ^{13}C . δ 61.84 (C_2); δ 35.67 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); δ 31.15 (CH_2S); δ 27.78 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); δ 25.86 (C_5).

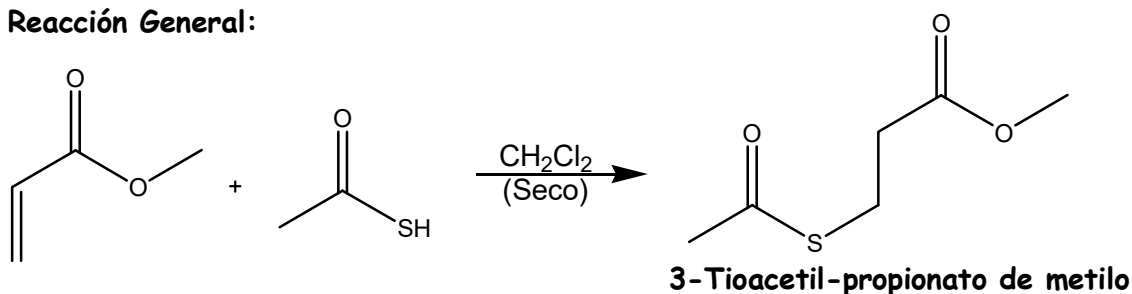
La pureza del 1,3-propanotiol es de 99% con una densidad de 1.078 g/mL; para el pivalaldehído una pureza de 97% con una densidad de 0.793 g/mL y, finalmente, para el eterato de trifluoruro de boro una pureza de 98%.

6.2.3. Síntesis del 2-tertbutil-1,3-oxatiano.^{69, 70, 71}

El método para obtener el 2-tertbutil-1,3-oxatiano consistió en la aplicación de una síntesis en tres etapas; a continuación se describe la síntesis total de dicho compuesto.

Primera Reacción: Preparación del 3-tioacetil-propionato de metilo.

Reacción General:



En un matraz bola de dos bocas provisto de embudo de adición y un refrigerante con trampa de cloruro de calcio y un agitador magnético, se preparó una solución compuesta por 8.6 g (100 mmol) de acrilato de metilo en 20 mL de CH₂Cl₂ seco. El matraz se introdujo a un baño de hielo y se adiciona gota a gota una solución que contiene 8.37 g (110 mmol) de ácido tiolacético en 20 mL de CH₂Cl₂ seco (PRECAUCIÓN: Debe de hacerse con cuidado para evitar proyección). Terminada la adición (30 minutos, aproximadamente) se retira el baño de hielo, se calienta a reflujo durante 48 horas y, posteriormente, se evapora a sequedad en el rotavapor, obteniéndose 15 g de un líquido color amarillo verdoso, por lo que el rendimiento de la reacción fue de 93%.

RMN ¹H. (300 MHz) δ 3.70, s, 3H, CH₃O; δ 3.11, t, 2H, -CH₂S; δ 2.66, t, 2H, -CH₂-; δ 2.33, s, 3H, CH₃-. RMN ¹³C. δ 195.0 (O=C-S); δ 173.71 (O=C-O); δ 51.58 (CH₃O); δ 34.06 (CH₂-S); δ 30.69 (CH₃-C=O); δ 28.90 (CH₂-C=O).

Después del tiempo de reflujo, se trabajó de la siguiente manera, se eliminó el exceso de hidruro con éter saturado con agua, aproximadamente 60 mL en tres lavados, cada uno de 20 mL y luego se trató con una solución al 10% de ácido clorhídrico hasta obtener un pH de 1 (Esto puede depender, aproximadamente se necesitó 100 mL de ácido clorhídrico al 10% para obtener dicho pH).

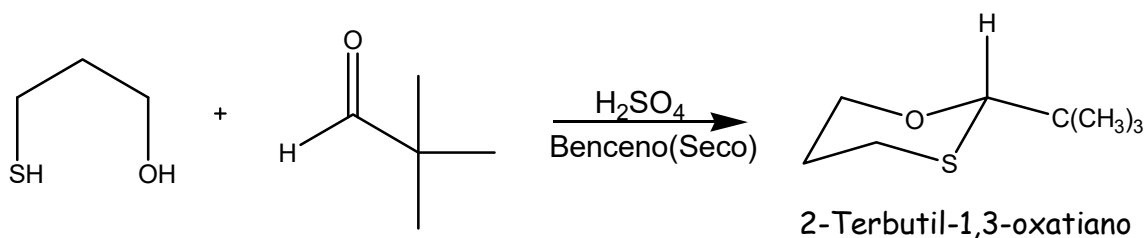
El material orgánico se extrajo con 3 lavados de éter etílico de 20 mL cada uno. Se agregaron 3 g de sulfato de sodio anhidro para eliminar el agua remanente y se procedió a filtrar al vacío; se evapora a sequedad en el rotavapor obteniéndose 8.5 g de un líquido color amarillo con olor desagradable. Posteriormente, se lleva a una destilación al vacío (a presión reducida), en la cual el producto de interés comienza a destilar entre 40 y 45°, al final de la destilación sólo se obtuvieron 0.865 g del 3-mercapto-1-propanol y en el matraz que contenía la mezcla a destilar quedo un líquido aceitoso (tipo azúcar caramelizada tanto en forma como en color) con olor desagradable. Por lo tanto, el rendimiento de la reacción es del 18%.

RMN ^1H . (300 MHz) δ 3.728, t, 2H, $-\text{CH}_2\text{OH}$; δ 3.10, s, 1H, $-\text{OH}$ y $-\text{SH}$; δ 2.63, dt, 2H, $-\text{CH}_2\text{SH}$; δ 1.85, tt, 2H, $-\text{CH}_2-$. RMN ^{13}C . δ 60.46 ($\text{CH}_2\text{-OH}$); δ 36.08 ($\text{CH}_2\text{-SH}$); δ 20.92 ($-\text{CH}_2-$).

La pureza que presenta el hidruro de litio y aluminio es de 95%.

Tercera Reacción: Obtención del 2-tertbutil-1,3-oxatiano.

Reacción General:



Se hizo reaccionar 0.8625 g (9.4 mmol) de 3-mercapto-1-propanol con 1.044 g (12.12 mmol) de pivalaldehído en benceno seco y 1 mL de ácido sulfúrico al 10% en agua en un matraz provisto de una trampa Dean-Stark y agitación magnética. La reacción se calentó a reflujo hasta que no se obtuvo más agua. El contenido del matraz se llevó a sequedad en el rotavapor, obteniéndose, aproximadamente 1 g del producto final, el cual es un líquido incoloro de olor dulce (agradable), por lo que la reacción tuvo un rendimiento del 67%.

RMN ^1H . (300 MHz) δ 4.43, s, 1H, C₂; δ 4.2, m, 1H, C_{6ax}; δ 3.6, t, 1H, C_{6eq}; δ 2.7 – 3.1, m, 2H, C_{4ax, eq}; δ 1.9, m, 1H, C_{5ax}; δ 1.6, m, 1H, C_{5eq}; δ 1.0, s, 9H, CH₃.
 RMN ^{13}C . δ 93.12 (C₂); δ 70.50 (C₆); δ 35.73 (C₄); δ 27.80 (C₅); δ 26.19 (C(CH₃)₃); δ 26.0 (C(CH₃)₃).

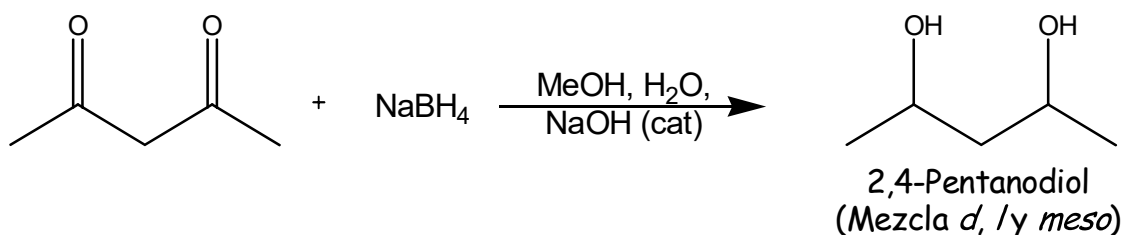
La pureza para el pivalaldehído es de 97% con una densidad de 0.793 g/mL y para el ácido sulfúrico una pureza entre 95-98% con una densidad de 1.84 g/mL.

6.2.4 Síntesis del 4,6-dimetil-1,3-dioxano.⁷²

La síntesis de este compuesto consistió en dos partes, la primera para la obtención del 2,4-pentanodiol, partiendo de la 2,4-pentanodiona, la cual se sometió a una reducción con NaBH_4 en presencia de NaOH como catalizador (se debe tener presente que la reducción de la 2,4-pentanodiona da como resultado la mezcla *d*, *l* y *meso* del 2,4-pentanodiol), y la segunda reacción consistió en la condensación del 2,4-pentanodiol con el dimetoximetano en presencia de eterato de trifluoruro de boro como catalizador para obtener la mezcla de interés.

Primera Reacción: Reducción de la 2,4-pentanodiona.⁷³

Reacción General:



En un matraz bola de tres bocas provisto de embudo de adición, un refrigerante con trampa de cloruro de calcio, un agitador magnético y en baño de hielo, se preparó una suspensión compuesta por 60 mL de agua, 6 g de NaBH_4 , que se adicionó lenta y cuidadosamente para evitar proyecciones, y 0.20 g de NaOH (2 lentejas pequeñas son suficientes) en 45.5 mL de metanol; dicha suspensión se mantuvo en agitación durante 10 minutos. Por otro lado, se colocó en un embudo de adición una solución formada por 24.6 mL de 2,4-pentanodiona en 45.5 mL de metanol, la cual después de transcurridos los 10 minutos, se dejó gotear lentamente a la solución previamente preparada. Una vez terminada la adición, se retira el baño de hielo y se dejó en agitación durante 24 h.

Terminado el tiempo de agitación, se virtió la mezcla de reacción en un matraz bola de 250 mL. Hecho esto se lleva a sequedad en el rotavapor para eliminar todo el metanol a una temperatura entre 65 – 70°, obteniéndose un sólido color blanco (sales de borato). Dicho sólido se disuelve con glicerol (100 mL, aproximadamente).

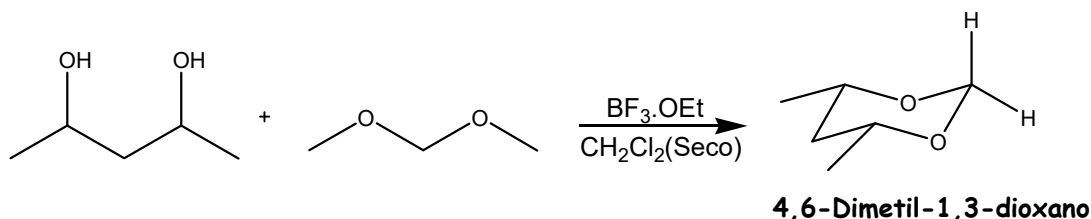
Posteriormente, se lleva a una destilación al vacío (a presión reducida), en la cual el producto de interés comienza a destilar entre 110 y 130°, al final de la destilación se obtuvieron 13.5 g del 2,4-pentanodiol, es decir, un rendimiento del 40.73%. Cualitativamente, se comprobó la existencia del producto por medio de la temperatura de ebullición práctica comparada con la reportada en la literatura de 112 °C a 19 mmHg, la cual es relativamente la misma.

La pureza de la 2,4-pentanodiona es de 99% con una densidad de 0.975 g/mL y para el NaBH₄ una pureza de 98%.

Para la mezcla *d*, *l* y *meso* 2,4-pentanodiol. RMN ¹H. (300 MHz) δ 3.95 – 4.14, m, 1H, -CH-; δ 4.35, s, 1H, -OH; δ 1.53, m, 2H, -CH₂-; δ 1.19, s, 3H, CH₃-. RMN ¹³C. Dos señales δ 68.09 – 64.66 (CH); Dos señales δ 46.33 – 46.03 (CH₂); Dos señales δ 23.66 – 23.14 (CH₃).

Segunda Reacción: Obtención del 4,6-dimetil-1,3-dioxano.

Reacción General:



En un matraz bola se adicionaron 5 mL de eterato de trifluoruro de boro y 25 mL de CH_2Cl_2 seco y se mantuvo por 15 minutos en agitación. Por otro lado, se preparó una solución de 2.7 g (26 mmol) de 2,4-pentanodiol, 2 g (26.31 mmol) de dimetoximetano en 25 mL de CH_2Cl_2 seco y se adicionó lenta y cuidadosamente a la solución eterada, mientras el matraz bola permanecía en baño de hielo.

Una vez terminada la adición, se retira el baño de hielo y se calienta a reflujo (con agitación) durante siete horas. Después de dicho tiempo, solamente se deja en agitación toda la noche. Es importante mencionar que el refrigerante debe contar con una trampa de CaCl_2 .

La reacción se trabaja en forma usual; se adiciona una solución de NaHCO_3 al 10%, esto para eliminar el exceso de $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$, y se pasa a un embudo de separación donde se extrae 3 veces con CH_2Cl_2 , de 20 mL cada extracción. Una vez separada la fase orgánica se trata con 3 g de sulfato de sodio anhidro para eliminar el agua residual y se procede a filtrar al vacío. Esta solución se lleva a sequedad en el rotavapor obteniéndose un líquido color ligeramente amarillo. El rendimiento de la reacción es de 2.4 g, es decir, se llevó a cabo en un 80%.

RMN ^1H . (300 MHz) δ 5.02 – 5.04, d, 1H, $\text{C}_{2\text{eq}}$; δ 4.69 – 4.71, d, 1H, $\text{C}_{2\text{ax}}$; δ 3.63 – 3.74, m, 2H, $\text{C}_{4,6\text{ax}}$; δ 4.04 – 4.12, t, 1H, $\text{C}_{5\text{eq}}$; δ 1.52 – 1.65, t, 1H, $\text{C}_{5\text{ax}}$; δ 1.21, s, 6H, CH_3 . RMN ^{13}C . Dos señales δ 86.41 – 93.09 (C_2); Dos señales δ 67.12 – 77.43 ($\text{C}_{4,6}$); Dos señales δ 37.30 – 40.90 (C_5); Dos señales δ 18.88 – 22.22 (CH_3).

La pureza del dimetoximetano ($(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}_2$) es de 99% con una densidad de 0.860 g/mL y para el eterato de trifluoruro de boro una pureza de 98%.

Apéndice A. Valores de la energía de interacción (V) correspondientes a cada uno de los ángulos estudiados.

DIMETILAMINA (AIM) (BECKE3LYP/6-31G)**

Ángulo(°)	Energía de interacción (esu ² /Å)	Ángulo(°)	Energía de interacción (esu ² /Å)
0	0.025322	0	0.025322
10	0.024200	-10	0.026098
20	0.023050	-20	0.026575
30	0.022165	-30	0.027023
40	0.021513	-40	0.027718
50	0.020683	-50	0.028414
60	0.020389	-60	0.028824
70	0.020791	-70	0.029627
80	0.021136	-80	0.031136
90	0.022017	-90	0.032505
100	0.023765	-100	0.034069
110	0.025929	-110	0.035456
120	0.027902	-120	0.036072
130	0.029278	-130	0.035554
140	0.030185	-140	0.034141
150	0.030651	-150	0.032997
160	0.030949	-160	0.032247
170	0.030838	-170	0.031898
180	0.030743	-180	0.030905

DIMETILAMINA (AIM) (BECKE3LYP/6-311++G(2d, 2p))

Ángulo(°)	Energía de interacción (esu ² /Å)	Ángulo(°)	Energía de interacción (esu ² /Å)
0	0.031972	0	0.031972
10	0.030916	-10	0.033329
20	0.030392	-20	0.035363
30	0.030572	-30	0.037429
40	0.030852	-40	0.03964
50	0.030733	-50	0.041993
60	0.030695	-60	0.043499
70	0.030920	-70	0.044955
80	0.030729	-80	0.046908
90	0.031429	-90	0.048298
100	0.033062	-100	0.049765
110	0.035562	-110	0.051232
120	0.038567	-120	0.052107
130	0.041512	-130	0.052275
140	0.043842	-140	0.051586
150	0.045978	-150	0.051193
160	0.047803	-160	0.051093
170	0.048937	-170	0.050921
180	0.049478	-180	0.04957

DIMETILÉTER (AIM) (BECKE3LYP/6-31G)**

Ángulo(°)	Energía de interacción (esu ² /Å)	Ángulo(°)	Energía de interacción (esu ² /Å)
0	-0.018856	0	-0.018856
10	-0.019454	-10	-0.019231
20	-0.021279	-20	-0.021282
30	-0.023684	-30	-0.023747
40	-0.026271	-40	-0.026296
50	-0.028284	-50	-0.028283
60	-0.031120	-60	-0.031117
70	-0.029403	-70	-0.029408
80	-0.028359	-80	-0.028359
90	-0.027025	-90	-0.027022
100	-0.025711	-100	-0.025705
110	-0.024671	-110	-0.024673
120	-0.024928	-120	-0.024926
130	-0.026337	-130	-0.026336
140	-0.028881	-140	-0.028884
150	-0.031473	-150	-0.031462
160	-0.033734	-160	-0.033736
170	-0.035524	-170	-0.035556
180	-0.040629	-180	-0.040629

DIMETILÉTER (AIM) (BECKE3LYP/6-311++G(2d, 2p))

Ángulo(°)	Energía de interacción (esu ² /Å)	Ángulo(°)	Energía de interacción (esu ² /Å)
0	0.001518	0	0.001518
10	0.001017	-10	0.001196
20	-0.000293	-20	-0.000158
30	-0.001967	-30	-0.00197
40	-0.003560	-40	-0.003549
50	-0.004729	-50	-0.004725
60	-0.007157	-60	-0.007215
70	-0.005290	-70	-0.005294
80	-0.004413	-80	-0.004417
90	-0.003226	-90	-0.003226
100	-0.001755	-100	-0.001754
110	-0.000449	-110	-0.000454
120	-0.000035	-120	-0.000034
130	-0.000735	-130	-0.000727
140	-0.002298	-140	-0.002298
150	-0.004038	-150	-0.004041
160	-0.005441	-160	-0.005442
170	-0.006497	-170	-0.006495
180	-0.011530	-180	-0.01153

DIMETILTIOÉTER (AIM) (BECKE3LYP/6-31G)**

Ángulo(°)	Energía de interacción (esu ² /Å)	Ángulo(°)	Energía de interacción (esu ² /Å)
0	-0.018315	0	-0.018315
10	-0.018007	-10	-0.018017
20	-0.017536	-20	-0.017535
30	-0.016761	-30	-0.016758
40	-0.015797	-40	-0.015837
50	-0.014695	-50	-0.014693
60	-0.013296	-60	-0.012451
70	-0.011783	-70	-0.011787
80	-0.009874	-80	-0.009872
90	-0.007516	-90	-0.007536
100	-0.004969	-100	-0.004949
110	-0.002151	-110	-0.002113
120	0.000336	-120	0.000357
130	0.002507	-130	0.002526
140	0.003799	-140	0.003819
150	0.004511	-150	0.00456
160	0.004767	-160	0.004799
170	0.004865	-170	0.004847
180	0.004771	-180	0.004771

DIMETILTIOÉTER (AIM) (BECKE3LYP/6-311++G(2d, 2p))

Ángulo(°)	Energía de interacción (esu ² /Å)	Ángulo(°)	Energía de interacción (esu ² /Å)
0	-0.017953	0	-0.018315
10	-0.017778	-10	-0.017794
20	-0.017111	-20	-0.017118
30	-0.016127	-30	-0.016114
40	-0.014893	-40	-0.014897
50	-0.013486	-50	-0.013493
60	-0.012146	-60	-0.011012
70	-0.009946	-70	-0.009957
80	-0.007743	-80	-0.007747
90	-0.005107	-90	-0.005120
100	-0.002243	-100	-0.002235
110	0.000676	-110	0.000690
120	0.003529	-120	0.003550
130	0.005706	-130	0.005727
140	0.007184	-140	0.007213
150	0.008007	-150	0.008043
160	0.008311	-160	0.008341
170	0.008439	-170	0.008435
180	0.000726	-180	0.000726

ANION/DIMETILAMINA (AIM) (BECKE3LYP/6-31G)**

Ángulo(°)	Energía de interacción		Ángulo(°)	Energía de interacción	
	(esu ² /Å)			(esu ² /Å)	
0	0.051218		0	0.051218	
10	0.051545		-10	0.052863	
20	0.052732		-20	0.052971	
30	0.054727		-30	0.054437	
40	0.055990		-40	0.055988	
50	0.056044		-50	0.056065	
60	0.052198		-60	0.053410	
70	0.053103		-70	0.053095	
80	0.050749		-80	0.050758	
90	0.049279		-90	0.049336	
100	0.048574		-100	0.048604	
110	0.049390		-110	0.049619	
120	0.053617		-120	0.053585	
130	0.055944		-130	0.056218	
140	0.057192		-140	0.057159	
150	0.058276		-150	0.058292	
160	0.059142		-160	0.059364	
170	0.059738		-170	0.059732	
180	0.057992		-180	0.057992	

ANION/DIMETILAMINA (AIM) (BECKE3LYP/6-311++G(2d, 2p))

Ángulo(°)	Energía de interacción		Ángulo(°)	Energía de interacción	
	(esu ² /Å)			(esu ² /Å)	
0	0.091490		0	0.09149	
10	0.092449		-10	0.092828	
20	0.096422		-20	0.097357	
30	0.102112		-30	0.101655	
40	0.105938		-40	0.105887	
50	0.107115		-50	0.107402	
60	0.105583		-60	0.104693	
70	0.105108		-70	0.105202	
80	0.103754		-80	0.103795	
90	0.103147		-90	0.102957	
100	0.104270		-100	0.103872	
110	0.106984		-110	0.107333	
120	0.115095		-120	0.116204	
130	0.119638		-130	0.120244	
140	0.121840		-140	0.122085	
150	0.123015		-150	0.124723	
160	0.123807		-160	0.122804	
170	0.124539		-170	0.122952	
180	0.121715		-180	0.121715	

CATION/DIMETILÉTER (AIM) (BECKE3LYP/6-31G)**

Ángulo(°)	Energía de interacción (esu ² /Å)	Ángulo(°)	Energía de interacción (esu ² /Å)
0	0.015461	0	0.015461
10	0.013602	-10	0.017169
20	0.011729	-20	0.018649
30	0.009568	-30	0.009569
40	0.007445	-40	0.011254
50	0.005520	-50	0.023364
60	0.002947	-60	0.024663
70	0.003175	-70	0.027632
80	0.003141	-80	0.029807
90	0.004369	-90	0.031707
100	0.006943	-100	0.033353
110	0.010758	-110	0.034223
120	0.014753	-120	0.034063
130	0.017658	-130	0.032614
140	0.019806	-140	0.030855
150	0.020597	-150	0.028573
160	0.026193	-160	0.026509
170	0.022212	-170	0.024781
180	0.022531	-180	0.022473

CATION/DIMETILÉTER (AIM) (BECKE3LYP/6-311++G(2d, 2p))

Ángulo(°)	Energía de interacción (esu ² /Å)	Ángulo(°)	Energía de interacción (esu ² /Å)
0	0.015348	0	0.015348
10	0.013340	-10	0.017250
20	0.011265	-20	0.018913
30	0.008948	-30	0.008919
40	0.006758	-40	0.006822
50	0.004845	-50	0.024273
60	0.002336	-60	0.025346
70	0.002570	-70	0.028379
80	0.002496	-80	0.030618
90	0.003955	-90	0.032667
100	0.006694	-100	0.034476
110	0.010593	-110	0.035455
120	0.014735	-120	0.035324
130	0.017694	-130	0.034034
140	0.018040	-140	0.031981
150	0.020540	-150	0.029399
160	0.026649	-160	0.027100
170	0.022449	-170	0.025318
180	0.022925	-180	0.022823

CATION/DIMETILTIOÉTER (AIM) (BECKE3LYP/6-31G)**

Energía de interacción		Energía de interacción	
Ángulo(°)	(esu ² /Å)	Ángulo(°)	(esu ² /Å)
0	-0.000251	0	-0.000251
10	0.002242	-10	-0.002405
20	0.004912	-20	-0.004134
30	0.007615	-30	-0.005346
40	0.010225	-40	-0.006246
50	0.012680	-50	-0.006708
60	0.014951	-60	-0.006782
70	0.016958	-70	-0.006579
80	0.018943	-80	-0.006011
90	0.020590	-90	-0.004944
100	0.022003	-100	-0.003451
110	0.022971	-110	-0.001401
120	0.023497	-120	0.000922
130	0.023387	-130	0.003387
140	0.022736	-140	0.005979
150	0.021565	-150	0.008439
160	0.019947	-160	0.011069
170	0.018116	-170	0.013081
180	0.015859	-180	0.015859

CATION/DIMETILTIOÉTER(AIM) (BECKE3LYP/6-311++G(2d, 2p))

Energía de interacción		Energía de interacción	
Ángulo(°)	(esu ² /Å)	Ángulo(°)	(esu ² /Å)
0	-0.003744	0	-0.003744
10	-0.001465	-10	-0.005849
20	0.00107	-20	-0.007586
30	0.003735	-30	-0.008882
40	0.006381	-40	-0.009791
50	0.008931	-50	-0.010268
60	0.01128	-60	-0.010392
70	0.013510	-70	-0.010133
80	0.015597	-80	-0.009537
90	0.017415	-90	-0.008397
100	0.018887	-100	-0.006801
110	0.019891	-110	-0.004708
120	0.020396	-120	-0.002192
130	0.020142	-130	0.000381
140	0.019523	-140	0.002980
150	0.018437	-150	0.005499
160	0.016915	-160	0.008094
170	0.015065	-170	0.010264
180	0.012929	-180	0.012929

DIMETILAMINA (NBO) (BECKE3LYP/6-31G)**

Ángulo(°)	Energía de interacción (esu ² /Å)	Ángulo(°)	Energía de interacción (esu ² /Å)
0	0.021525	0	0.021525
10	0.018512	-10	0.024331
20	0.015746	-20	0.027003
30	0.013573	-30	0.029755
40	0.012186	-40	0.032887
50	0.011085	-50	0.036211
60	0.011135	-60	0.039335
70	0.01253	-70	0.042798
80	0.014391	-80	0.046822
90	0.017111	-90	0.050451
100	0.021157	-100	0.053844
110	0.025907	-110	0.056632
120	0.030593	-120	0.057957
130	0.034766	-130	0.057526
140	0.038433	-140	0.055702
150	0.041618	-150	0.054062
160	0.044466	-160	0.052607
170	0.046494	-170	0.051263
180	0.048149	-180	0.048379

DIMETILAMINA (NBO) (BECKE3LYP/6-311++G(2d, 2p))

Ángulo(°)	Energía de interacción (esu ² /Å)	Ángulo(°)	Energía de interacción (esu ² /Å)
0	0.025678	0	0.025678
10	0.022705	-10	0.029305
20	0.020737	-20	0.033996
30	0.019918	-30	0.039016
40	0.019812	-40	0.044406
50	0.019840	-50	0.050108
60	0.020524	-60	0.055036
70	0.022159	-70	0.059754
80	0.023860	-80	0.064855
90	0.026872	-90	0.068947
100	0.031303	-100	0.072624
110	0.036952	-110	0.075763
120	0.043352	-120	0.077753
130	0.049822	-130	0.07853
140	0.055569	-140	0.077974
150	0.061118	-150	0.077458
160	0.066054	-160	0.07695
170	0.069814	-170	0.075836
180	0.072400	-180	0.072523

DIMETILÉTER (NBO) (BECKE3LYP/6-31G)**

Ángulo(°)	Energía de interacción (esu ² /Å)	Ángulo(°)	Energía de interacción (esu ² /Å)
0	-0.013741	0	-0.013741
10	-0.014525	-10	-0.014287
20	-0.016888	-20	-0.016891
30	-0.020169	-30	-0.020214
40	-0.023905	-40	-0.023934
50	-0.027188	-50	-0.027186
60	-0.030771	-60	-0.030768
70	-0.031118	-70	-0.031123
80	-0.031313	-80	-0.031313
90	-0.031181	-90	-0.031178
100	-0.030982	-100	-0.030976
110	-0.030975	-110	-0.030978
120	-0.032327	-120	-0.032325
130	-0.034881	-130	-0.034880
140	-0.038618	-140	-0.038622
150	-0.042221	-150	-0.042212
160	-0.045279	-160	-0.043826
170	-0.04770	-170	-0.047721
180	-0.026682	-180	-0.026682

DIMETILÉTER (NBO) (BECKE3LYP/6-311++G(2d, 2p))

Ángulo(°)	Energía de interacción (esu ² /Å)	Ángulo(°)	Energía de interacción (esu ² /Å)
0	0.003008	0	0.003008
10	0.002445	-10	0.002635
20	0.000960	-20	0.001104
30	-0.000984	-30	-0.000986
40	-0.002959	-40	-0.002953
50	-0.004444	-50	-0.00444
60	-0.007089	-60	-0.00712
70	-0.005576	-70	-0.00558
80	-0.004809	-80	-0.004814
90	-0.003759	-90	-0.003759
100	-0.002326	-100	-0.002325
110	-0.001036	-110	-0.001044
120	-0.000718	-120	-0.000716
130	-0.001614	-130	-0.001604
140	-0.003451	-140	-0.003452
150	-0.005445	-150	-0.00545
160	-0.007031	-160	-0.007032
170	-0.008214	-170	-0.008213
180	-0.008442	-180	-0.008442

DIMILTIOÉTER (NBO) (BECKE3LYP/6-31G)**

Ángulo(°)	Energía de interacción (esu ² /Å)	Ángulo(°)	Energía de interacción (esu ² /Å)
0	-0.027411	0	-0.027411
10	-0.026709	-10	-0.026730
20	-0.025078	-20	-0.025085
30	-0.022434	-30	-0.022413
40	-0.018836	-40	-0.018835
50	-0.014488	-50	-0.014486
60	-0.009433	-60	-0.009276
70	-0.003997	-70	-0.003991
80	0.001927	-80	0.001928
90	0.008258	-90	0.008246
100	0.014636	-100	0.014639
110	0.021148	-110	0.02117
120	0.027192	-120	0.027184
130	0.032707	-130	0.032726
140	0.037062	-140	0.037069
150	0.040395	-150	0.040441
160	0.042639	-160	0.042682
170	0.043921	-170	0.043909
180	0.043692	-180	0.043692

DIMILTIOÉTER (NBO) (BECKE3LYP/6-311++G(2d, 2p))

Ángulo(°)	Energía de interacción (esu ² /Å)	Ángulo(°)	Energía de interacción (esu ² /Å)
0	-0.025524	0	-0.025524
10	-0.025002	-10	-0.025025
20	-0.023380	-20	-0.023394
30	-0.020835	-30	-0.020793
40	-0.017421	-40	-0.017379
50	-0.013325	-50	-0.013333
60	-0.015256	-60	-0.008419
70	-0.003576	-70	-0.003579
80	0.001907	-80	0.001903
90	0.007771	-90	0.007763
100	0.013735	-100	0.01373
110	0.019622	-110	0.019623
120	0.025375	-120	0.025384
130	0.030258	-130	0.030313
140	0.034305	-140	0.034323
150	0.037326	-150	0.03736
160	0.039294	-160	0.039334
170	0.040427	-170	0.040428
180	-0.031166	-180	-0.031166

ANION/DIMETILAMINA (NBO) (BECKE3LYP/6-31G)**

Ángulo(°)	Energía de interacción		Ángulo(°)	Energía de interacción	
	(esu ² /Å)			(esu ² /Å)	
0	0.044227		0	0.044227	
10	0.044295		-10	0.047993	
20	0.046416		-20	0.046718	
30	0.050659		-30	0.050344	
40	0.055010		-40	0.055044	
50	0.058924		-50	0.058967	
60	0.059542		-60	0.060631	
70	0.065629		-70	0.065682	
80	0.068919		-80	0.068928	
90	0.072981		-90	0.072956	
100	0.077821		-100	0.077881	
110	0.084635		-110	0.084945	
120	0.096519		-120	0.096450	
130	0.104343		-130	0.104702	
140	0.110076		-140	0.110014	
150	0.115183		-150	0.115190	
160	0.119198		-160	0.119550	
170	0.121657		-170	0.121647	
180	0.118569		-180	0.118569	

ANION/DIMETILAMINA (NBO) (BECKE3LYP/6-311++G(2d, 2p))

Ángulo(°)	Energía de interacción		Ángulo(°)	Energía de interacción	
	(esu ² /Å)			(esu ² /Å)	
0	0.079070		0	0.079070	
10	0.079936		-10	0.080380	
20	0.085732		-20	0.086720	
30	0.095043		-30	0.094523	
40	0.103732		-40	0.103707	
50	0.110968		-50	0.111276	
60	0.116497		-60	0.115433	
70	0.123959		-70	0.124132	
80	0.131054		-80	0.131075	
90	0.138568		-90	0.138357	
100	0.147409		-100	0.147037	
110	0.157450		-110	0.157938	
120	0.173687		-120	0.174765	
130	0.184456		-130	0.185214	
140	0.192319		-140	0.192549	
150	0.198181		-150	0.202983	
160	0.202512		-160	0.198426	
170	0.205517		-170	0.203923	
180	0.201554		-180	0.201554	

CATION/DIMETILÉTER (NBO) (BECKE3LYP/6-31G)**

Energía de interacción		Energía de interacción	
Ángulo(°)	(esu ² /Å)	Ángulo(°)	(esu ² /Å)
0	0.012567	0	0.012567
10	0.008973	-10	0.016262
20	0.005735	-20	0.019856
30	0.002436	-30	0.002317
40	-0.000707	-40	0.002881
50	-0.003372	-50	0.029911
60	-0.006342	-60	0.033009
70	-0.006298	-70	0.037179
80	-0.006002	-80	0.040363
90	-0.004017	-90	0.043061
100	-0.000162	-100	0.045348
110	-0.005358	-110	0.046678
120	0.011303	-120	0.046688
130	0.015895	-130	0.044969
140	0.019595	-140	0.042501
150	0.021775	-150	0.039031
160	0.035113	-160	0.035503
170	0.026336	-170	0.032169
180	0.028086	-180	0.027988

CATION/DIMETILÉTER (NBO) (BECKE3LYP/6-311++G(2d, 2p))

Energía de interacción		Energía de interacción	
Ángulo(°)	(esu ² /Å)	Ángulo(°)	(esu ² /Å)
0	0.013140	0	0.013140
10	0.009807	-10	0.016559
20	0.006695	-20	0.019834
30	0.003530	-30	0.003462
40	0.000594	-40	0.000666
50	-0.001868	-50	0.029267
60	-0.004659	-60	0.031605
70	-0.004556	-70	0.035535
80	-0.004387	-80	0.038525
90	-0.002369	-90	0.04118
100	0.001318	-100	0.043482
110	0.006481	-110	0.044817
120	0.012082	-120	0.044817
130	0.016308	-130	0.043341
140	0.019651	-140	0.040702
150	0.021335	-150	0.037174
160	0.033215	-160	0.033735
170	0.025467	-170	0.030783
180	0.027020	-180	0.026884

CATION/DIMETILTIOÉTER (NBO) (BECKE3LYP/6-31G)**

Ángulo(°)	Energía de interacción		Ángulo(°)	Energía de interacción	
	(esu ² /Å)			(esu ² /Å)	
0	-0.004113		0	-0.004113	
10	0.000624		-10	-0.008261	
20	0.005776		-20	-0.011707	
30	0.011077		-30	-0.014285	
40	0.016402		-40	-0.016174	
50	0.021541		-50	-0.017187	
60	0.026367		-60	-0.017381	
70	0.030628		-70	-0.016825	
80	0.034555		-80	-0.015493	
90	0.037679		-90	-0.013312	
100	0.040164		-100	-0.010337	
110	0.041740		-110	-0.006461	
120	0.042446		-120	-0.001986	
130	0.042121		-130	0.002861	
140	0.040922		-140	0.008079	
150	0.038844		-150	0.013199	
160	0.035935		-160	0.018528	
170	0.032512		-170	0.022826	
180	0.028193		-180	0.028193	

CATION/DIMETILTIOÉTER(NBO) (BECKE3LYP/6-311++G(2d, 2p))

Ángulo(°)	Energía de interacción		Ángulo(°)	Energía de interacción	
	(esu ² /Å)			(esu ² /Å)	
0	-0.006869		0	-0.006869	
10	-0.002872		-10	-0.010462	
20	0.001531		-20	-0.013477	
30	0.006194		-30	-0.015757	
40	0.010948		-40	-0.017390	
50	0.015559		-50	-0.018230	
60	0.019883		-60	-0.018413	
70	0.023850		-70	-0.017860	
80	0.027405		-80	-0.016672	
90	0.030333		-90	-0.014633	
100	0.032561		-100	-0.011876	
110	0.033977		-110	-0.008394	
120	0.034611		-120	-0.004168	
130	0.034173		-130	0.000231	
140	0.033236		-140	0.004869	
150	0.031555		-150	0.009394	
160	0.029162		-160	0.014096	
170	0.026225		-170	0.017997	
180	0.022598		-180	0.022598	

Apéndice B. Valores de los componentes de $^1J_{CH}$, así como también el valor para ésta, correspondientes a cada uno de los ángulos estudiados.

DIMETILAMINA ($^1J_{CH}$, Hz)

Ángulo(°)	FC	PSO	DSO	<i>J</i>	Ángulo(°)	FC	PSO	DSO	<i>J</i>
0	121.58	0.80	0.64	123.02	0	121.58	0.80	0.64	123.02
10	120.53	0.79	0.64	121.96	-10	122.00	0.81	0.64	123.45
20	121.33	0.77	0.64	122.75	-20	122.53	0.81	0.64	123.98
30	121.13	0.77	0.64	122.54	-30	123.42	0.80	0.64	124.86
40	121.09	0.77	0.64	122.51	-40	124.92	0.79	0.64	126.35
50	121.04	0.78	0.64	122.46	-50	126.37	0.78	0.63	127.78
60	120.86	0.80	0.63	122.30	-60	128.34	0.77	0.62	129.74
70	121.04	0.82	0.63	122.49	-70	129.42	0.76	0.62	130.81
80	121.22	0.84	0.62	122.68	-80	130.95	0.75	0.61	132.32
90	121.23	0.86	0.61	122.71	-90	132.63	0.74	0.61	133.98
100	121.32	0.88	0.60	122.80	-100	133.68	0.74	0.60	135.02
110	121.33	0.90	0.60	122.83	-110	134.63	0.73	0.59	135.95
120	121.48	0.91	0.60	122.98	-120	134.91	0.73	0.59	136.22
130	121.85	0.91	0.59	123.35	-130	134.64	0.73	0.59	135.96
140	122.6	0.90	0.59	124.09	-140	133.75	0.75	0.59	135.09
150	123.69	0.88	0.59	125.16	-150	132.46	0.77	0.59	133.82
160	124.63	0.85	0.60	126.08	-160	130.82	0.79	0.59	132.20
170	125.88	0.83	0.60	127.31	-170	129.22	0.80	0.59	130.61
180	127.53	0.81	0.60	128.94	-180	127.40	0.81	0.60	128.82

ANION / DIMETILAMINA ($^1J_{CH}$, Hz)

Ángulo(°)	FC	PSO	DSO	<i>J</i>	Ángulo(°)	FC	PSO	DSO	<i>J</i>
0	102.25	1.05	0.69	103.99	0	102.25	1.05	0.69	103.99
10	102.64	1.01	0.69	104.33	-10	102.04	0.99	0.70	103.72
20	103.53	0.97	0.69	105.19	-20	103.54	0.96	0.70	105.19
30	104.47	0.95	0.70	106.11	-30	104.47	0.94	0.70	106.11
40	105.09	0.94	0.70	106.72	-40	105.09	0.93	0.70	106.72
50	105.53	0.94	0.69	107.16	-50	105.59	0.94	0.69	107.22
60	105.79	0.96	0.68	107.43	-60	105.12	0.94	0.68	106.74
70	106.02	0.99	0.68	107.69	-70	106.11	0.99	0.68	107.79
80	106.92	1.02	0.67	108.61	-80	106.87	1.02	0.67	108.55
90	107.89	1.04	0.66	109.59	-90	108.31	1.04	0.66	110.00
100	109.42	1.06	0.65	111.12	-100	109.73	1.06	0.64	111.43
110	112.03	1.07	0.64	113.74	-110	112.12	1.08	0.64	113.83
120	115.45	1.09	0.63	117.17	-120	115.41	1.09	0.63	117.13
130	119.49	1.09	0.63	121.20	-130	119.2	1.08	0.63	120.92
140	120.78	1.10	0.63	122.51	-140	121.34	1.11	0.63	123.08
150	121.51	1.11	0.63	123.24	-150	121.34	1.11	0.63	123.08
160	121.47	1.11	0.63	123.20	-160	121.08	1.11	0.63	122.82
170	120.99	1.11	0.63	122.74	-170	121.11	1.11	0.63	122.85
180	121.08	1.11	0.63	122.82	-180	121.08	1.11	0.63	122.82

DIMETILÉTER ($^1J_{CH}$, Hz)

Ángulo(°)	FC	PSO	DSO	J	Ángulo(°)	FC	PSO	DSO	J
0	126.71	0.36	0.71	127.78	0	126.71	0.36	0.71	127.78
10	126.9	0.36	0.71	127.96	-10	126.66	0.35	0.71	127.72
20	127.34	0.35	0.71	128.40	-20	127.13	0.34	0.71	128.19
30	128.42	0.34	0.71	129.47	-30	127.86	0.33	0.71	128.91
40	128.81	0.33	0.71	129.84	-40	128.69	0.32	0.71	129.73
50	129.69	0.32	0.7	130.72	-50	129.75	0.32	0.71	130.77
60	130.89	0.33	0.7	131.91	-60	131.11	0.32	0.70	132.13
70	131.94	0.32	0.7	132.96	-70	131.98	0.32	0.70	133.00
80	133.46	0.32	0.69	134.46	-80	133.28	0.32	0.69	134.28
90	134.5	0.32	0.68	135.50	-90	134.34	0.32	0.68	135.34
100	135.41	0.32	0.67	136.40	-100	135.57	0.32	0.67	136.56
110	136.17	0.31	0.67	137.15	-110	136.32	0.32	0.66	137.30
120	136.74	0.32	0.66	137.72	-120	136.89	0.32	0.66	137.87
130	137.62	0.31	0.66	138.59	-130	138.28	0.31	0.66	139.25
140	137.55	0.31	0.66	138.51	-140	137.63	0.31	0.66	138.60
150	137.86	0.31	0.65	138.83	-150	137.93	0.31	0.65	138.90
160	137.89	0.31	0.65	138.85	-160	137.78	0.31	0.65	138.75
170	137.72	0.31	0.66	138.69	-170	137.64	0.31	0.66	138.61
180	137.89	0.31	0.66	138.86	-180	137.89	0.31	0.66	138.86

CATION / DIMETILÉTER ($^1J_{CH}$, Hz)

Ángulo(°)	FC	PSO	DSO	J	Ángulo(°)	FC	PSO	DSO	J
0	151.92	-0.4	0.54	152.03	0	151.92	-0.4	0.54	152.03
10	151.58	-0.4	0.55	151.70	-10	152.05	-0.4	0.54	152.17
20	151.84	-0.4	0.54	151.96	-20	152.04	-0.4	0.54	152.18
30	152.53	-0.4	0.54	152.65	-30	154.76	-0.4	0.55	154.87
40	153.24	-0.4	0.54	153.37	-40	154.62	-0.4	0.53	154.76
50	154.12	-0.4	0.54	154.25	-50	147.19	-0.3	0.55	147.43
60	155.21	-0.40	0.54	155.34	-60	152.85	-0.3	0.53	153.04
70	156.33	-0.4	0.53	156.45	-70	152.78	-0.3	0.53	152.98
80	157.90	-0.4	0.52	158.01	-80	153.11	-0.3	0.53	153.31
90	159.09	-0.4	0.52	159.19	-90	152.62	-0.3	0.52	152.80
100	159.92	-0.4	0.51	160.01	-100	152.09	-0.3	0.52	152.26
110	160.70	-0.4	0.50	160.79	-110	151.73	-0.3	0.51	151.90
120	160.17	-0.4	0.50	160.26	-120	151.20	-0.3	0.51	151.37
130	159.58	-0.4	0.50	159.67	-130	151.12	-0.4	0.51	151.28
140	158.71	-0.4	0.51	158.82	-140	150.98	-0.4	0.51	151.13
150	157.19	-0.4	0.51	157.32	-150	151.18	-0.4	0.51	151.34
160	152.75	-0.4	0.51	152.86	-160	151.77	-0.4	0.51	151.94
170	155.11	-0.4	0.51	155.26	-170	152.36	-0.4	0.51	152.52
180	153.59	-0.4	0.51	153.75	-180	153.71	-0.4	0.51	153.87

DIMETILTIOÉTER ($^1J_{CH}$, Hz)

Ângulo(°)	FC	PSO	DSO	J	Ângulo(°)	FC	PSO	DSO	J
0	128.88	0.82	0.64	130.34	0	128.88	0.82	0.64	130.34
10	129.14	0.82	0.64	130.60	-10	129.11	0.82	0.64	130.57
20	129.53	0.81	0.64	130.98	-20	129.56	0.80	0.64	131.01
30	130.33	0.81	0.64	131.78	-30	130.28	0.79	0.65	131.72
40	131.42	0.80	0.64	132.87	-40	131.31	0.79	0.64	132.74
50	132.40	0.80	0.63	133.83	-50	132.56	0.79	0.63	133.98
60	133.46	0.80	0.63	134.88	-60	134.52	0.76	0.62	135.90
70	134.23	0.79	0.62	135.64	-70	134.48	0.79	0.62	135.90
80	135.02	0.79	0.61	136.42	-80	134.64	0.79	0.61	136.04
90	135.34	0.79	0.60	136.73	-90	135.06	0.79	0.61	136.45
100	135.07	0.79	0.60	136.46	-100	135.10	0.79	0.60	136.49
110	134.38	0.80	0.60	135.77	-110	134.53	0.81	0.59	135.93
120	133.47	0.81	0.59	134.87	-120	133.52	0.81	0.59	134.92
130	132.39	0.83	0.60	133.81	-130	132.31	0.82	0.60	133.72
140	131.61	0.84	0.60	133.05	-140	131.09	0.83	0.60	132.52
150	130.27	0.85	0.60	131.72	-150	129.97	0.84	0.60	131.42
160	129.00	0.85	0.61	130.46	-160	128.78	0.85	0.61	130.24
170	128.30	0.86	0.61	129.76	-170	128.31	0.86	0.61	129.77
180	127.96	0.85	0.62	129.43	-180	127.96	0.86	0.62	129.43

CATION / DIMETILTIOÉTER ($^1J_{CH}$, Hz)

Ângulo(°)	FC	PSO	DSO	J	Ângulo(°)	FC	PSO	DSO	J
0	146.30	0.33	0.59	147.21	0	146.30	0.33	0.59	147.21
10	145.37	0.33	0.59	146.29	-10	147.13	0.29	0.19	147.61
20	145.19	0.34	0.59	146.12	-20	147.74	0.33	0.58	148.66
30	144.71	0.35	0.59	145.65	-30	148.12	0.34	0.58	149.05
40	143.84	0.37	0.59	144.8	-40	148.44	0.34	0.58	149.37
50	143.81	0.38	0.59	144.78	-50	148.55	0.35	0.58	149.48
60	144.09	0.39	0.58	145.07	-60	148.94	0.35	0.58	148.87
70	145.03	0.39	0.58	146	-70	149.31	0.35	0.57	150.23
80	146.02	0.39	0.57	146.98	-80	148.33	0.35	0.56	149.24
90	146.26	0.37	0.57	147.2	-90	147.53	0.35	0.56	148.43
100	147.02	0.36	0.56	147.94	-100	147.68	0.35	0.55	148.58
110	147.59	0.34	0.55	148.49	-110	147.17	0.36	0.55	148.08
120	147.84	0.34	0.55	148.73	-120	145.47	0.37	0.55	146.39
130	148.36	0.34	0.54	149.24	-130	142.36	0.32	0.18	142.86
140	148.20	0.35	0.54	149.09	-140	144.01	0.38	0.56	144.95
150	148.16	0.36	0.55	149.07	-150	143.65	0.39	0.56	144.6
160	147.17	0.37	0.55	148.08	-160	144.22	0.39	0.56	145.17
170	146.03	0.38	0.56	146.96	-170	144.47	0.39	0.56	145.43
180	145.65	0.38	0.56	146.59	-180	145.65	0.38	0.56	146.59

Apéndice C. A continuación se presenta un desarrollo matemático para la obtención de las ecuaciones 8⁵⁷ y 9.

ENERGÍA DE UNA MOLÉCULA EN UN CAMPO ELÉCTRICO NO UNIFORME.

Consideremos a una molécula en un potencial externo $V(\mathbf{r})$. Asociado a dicho potencial está un campo eléctrico $F_\alpha = -\partial V / \partial r_\alpha = -\nabla_\alpha V$. (Puede que se presenten derivadas de orden más alto que no se anulen como el gradiente de campo $F_{\alpha\beta} = -\partial^2 V / \partial r_\alpha \partial r_\beta = -\nabla_\alpha \nabla_\beta V$. Se usará la notación V_α para $\partial V / \partial r_\alpha$, $V_{\alpha\beta}$ para $\partial^2 V / \partial r_\alpha \partial r_\beta$, y así sucesivamente). Se trabajará principalmente en términos de las derivadas del potencial, pero el campo correspondiente o su derivada se obtienen simplemente cambiando el signo; esto es, $F_\alpha = -V_\alpha$, $F_{\alpha\beta} = -V_{\alpha\beta}$, etc.

Se elige un origen conveniente y un sistema de ejes coordenados, y se expande el potencial en series de Taylor:

$$V(\mathbf{r}) = V(0) + r_\alpha V_\alpha(0) + \frac{1}{2} r_\alpha r_\beta V_{\alpha\beta}(0) + \frac{1}{3!} r_\alpha r_\beta r_\gamma V_{\alpha\beta\gamma}(0) + \dots$$

Se empleará la convención de adición de Einstein: un sufijo repetido implica la adición sobre los tres valores x, y y z de dicho sufijo. Nos centraremos en la energía de la molécula en la presencia del potencial. El operador que describe esta energía es $H' = \sum_a e_a \hat{V}(a)$, donde la suma se toma para todos los núcleos y electrones en las moléculas; la partícula a está en la posición \mathbf{a} y lleva carga e_a .

Entonces $H' = V(0) \sum_a e_a + V_\alpha(0) \sum_a e_a a_\alpha + \frac{1}{2} V_{\alpha\beta}(0) \sum_a e_a a_\alpha a_\beta + \dots$, lo cual se puede escribir de la siguiente forma:

$$H' = \hat{M} V + \hat{M}_\alpha V_\alpha + \frac{1}{2} V_{\alpha\beta} \hat{M}_{\alpha\beta} + \dots, \quad \text{(Ec. 1A)}$$

abreviando $V_{\alpha}(0)$ como V_{α} , etc. e introduciendo el término del momento (M), el primer momento M_{α} , el segundo momento $M_{\alpha\beta}$, etc. Inmediatamente se puede relacionar el momento $\hat{M} = \sum_a e_a$ con la carga total q , y el primer momento $\hat{M} = \sum_a e_a a_{\alpha}$ con el momento dipolar $\hat{\mu}_{\alpha}$. El segundo momento es un poco más complicado. Tomando en consideración la energía (Ec. 1) de la interacción con el campo, se define una nueva cantidad $\hat{M}'_{\alpha\beta} = \hat{M}_{\alpha\beta} - k\delta_{\alpha\beta}$, donde k es una constante y $\delta_{\alpha\beta}$ es el tensor de Kronecker. Entonces:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}V_{\alpha\beta} \hat{M}'_{\alpha\beta} &= \frac{1}{2}V_{\alpha\beta} \hat{M}_{\alpha\beta} - \frac{1}{2}k\delta_{\alpha\beta}V_{\alpha\beta} \\ &= \frac{1}{2}V_{\alpha\beta} \hat{M}_{\alpha\beta} - \frac{1}{2}kV_{\alpha\alpha} \\ &= \frac{1}{2}V_{\alpha\beta} \hat{M}_{\alpha\beta}, \end{aligned}$$

Donde la última igualdad surge de la ecuación de Laplace:

$V_{\alpha\alpha} = \sum_{\alpha} \frac{\partial^2 V}{\partial a_{\alpha}^2} = \nabla^2 V = 0$, esto es cierto para cualquier valor de k . Ahora se escoge el

valor de k de modo que $\hat{M}'_{\alpha\beta}$ se convierta en: $\hat{M}'_{\alpha\alpha} \equiv \hat{M}'_{xx} + \hat{M}'_{yy} + \hat{M}'_{zz} = 0$.

Entonces, $\hat{M}'_{\alpha\alpha} - k\delta_{\alpha\alpha} = 0$, o $k = \frac{1}{3}\hat{M}'_{\alpha\alpha} = \frac{1}{3}\sum_a e_a a^2$. (Recordar que

$\delta_{\alpha\alpha} = 3$). Por lo cual se tiene: $\hat{M}'_{\alpha\beta} = \sum_a e_a \left(a_{\alpha} a_{\beta} - \frac{1}{3} a^2 \delta_{\alpha\beta} \right) = \frac{2}{3} \hat{\Theta}_{\alpha\beta}$. De esta

manera llegamos al momento cuadrupolar, en la forma dada en la ecuación anterior, excepto por el factor numérico. Los altos momentos son tratados de forma similar. Por lo tanto el operador que describe la interacción se convierte en

$$H' = qV + \hat{\mu}_{\alpha} V_{\alpha} + \frac{1}{3} \hat{\Theta}_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta} + \dots \quad (\text{Ec. 2A})$$

INTERACCIONES ELECTROSTÁTICAS ENTRE MOLÉCULAS.

Supongamos que una molécula A está localizada en la posición \mathbf{A} en algún sistema coordenado global. Las partículas de esta molécula están en la posición \mathbf{a} relativa a \mathbf{A} , por ejemplo, $\mathbf{A} + \mathbf{a}$. Se quiere evaluar el potencial en el punto \mathbf{B} . En términos de las posiciones y cargas de las partículas de la molécula \mathbf{A} , el potencial es: (ec. 3A)

$$V^A(\mathbf{B}) = \sum_a \frac{e_a}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{B} - \mathbf{A} - \mathbf{a}|} = \sum_a \frac{e_a}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R} - \mathbf{a}|} \quad (\text{Ec. 3A})$$

Donde $\mathbf{R} = \mathbf{B} - \mathbf{A}$ (ver figura 54). Para facilitar el estudio se expandirá dicho potencial como una serie de Taylor. Entonces se tiene:

$$\begin{aligned} V^A(\mathbf{B}) &= \sum_a \frac{e_a}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R} - \mathbf{a}|} \\ &= \sum_a \frac{e_a}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{1}{R} + a_\alpha \left(\frac{\partial}{\partial a_\alpha} \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{a}|} \right)_{\mathbf{a}=0} + \frac{1}{2} a_\alpha a_\beta \left(\frac{\partial^2}{\partial a_\alpha \partial a_\beta} \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{a}|} \right)_{\mathbf{a}=0} + \dots \right\} \\ &= \sum_a \frac{e_a}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{1}{R} - a_\alpha \left(\frac{\partial}{\partial R_\alpha} \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{a}|} \right)_{\mathbf{a}=0} + \frac{1}{2} a_\alpha a_\beta \left(\frac{\partial^2}{\partial R_\alpha \partial R_\beta} \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{a}|} \right)_{\mathbf{a}=0} - \dots \right\} \\ &= \sum_a \frac{e_a}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{1}{R} - a_\alpha \nabla_\alpha \frac{1}{R} + \frac{1}{2} a_\alpha a_\beta \nabla_\alpha \nabla_\beta \frac{1}{R} - \dots \right\} \end{aligned}$$

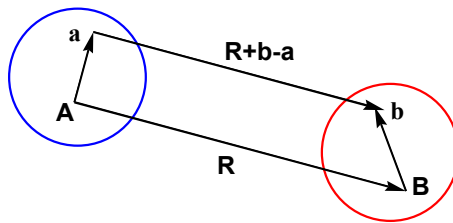


Figura 60. Definición de los vectores de posición en la interacción entre dos moléculas.

Así de esta forma se puede remplazar el segundo término $M_{\alpha\beta} = \sum_a e_a a_\alpha a_\beta$ por el momento cuádruplo $\hat{\Theta}_{\alpha\beta}$, debido a que satisface la ecuación de Laplace y no hay contribución al potencial por el término $M_{\alpha\alpha}$. Los altos momentos se tratan de forma similar. Cuando se hace lo anterior, se obtiene:

$$V^A(\mathbf{B}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left\{ q \left(\frac{1}{R} \right) - \hat{\mu}_\alpha \nabla_\alpha \left(\frac{1}{R} \right) + \frac{1}{3} \hat{\Theta}_{\alpha\beta} \nabla_\alpha \nabla_\beta \left(\frac{1}{R} \right) - \dots \right\}$$

$$\equiv Tq - T_\alpha \hat{\mu}_\alpha + \frac{1}{3} T_{\alpha\beta} \hat{\Theta}_{\alpha\beta} - \dots + \frac{(-1)^n}{(2n-1)!!} T_{\alpha\beta\dots\nu}^{(n)} \hat{\xi}_{\alpha\beta\dots\nu}^{(n)} + \dots, \quad (\text{Ec. 4A})$$

Donde:

$$T = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (\text{Ec. 5A})$$

$$T = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \nabla_\alpha \frac{1}{R} = -\frac{R_\alpha}{4\pi\epsilon_0 R^3} \quad (\text{Ec. 6A})$$

$$T = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \nabla_\alpha \nabla_\beta \frac{1}{R} = \frac{3R_\alpha R_\beta - R^2 \delta_{\alpha\beta}}{4\pi\epsilon_0 R^5} \quad (\text{Ec. 7A})$$

$$T = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \nabla_\alpha \nabla_\beta \nabla_\gamma \frac{1}{R} = \frac{15R_\alpha R_\beta R_\gamma - 3R^2 (R_\alpha \delta_{\beta\gamma} + R_\beta \delta_{\alpha\gamma} + R_\gamma \delta_{\alpha\beta})}{4\pi\epsilon_0 R^7} \quad (\text{Ec. 8A})$$

Y en general:

$$T_{\alpha\beta\dots\nu}^{(n)} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \nabla_\alpha \nabla_\beta \dots \nabla_\nu \frac{1}{R}. \quad (\text{Ec. 9A})$$

Regresando a la ecuación 4A, se puede determinar que el potencial debido a la carga es $q/4\pi\epsilon_0 R$; el potencial debido al dipolo μ es $-\mu_\alpha T_\alpha = +\mu_\alpha R_\alpha / 4\pi\epsilon_0 R^3 = \mu \cdot \mathbf{R} / 4\pi\epsilon_0 R^3$, y así sucesivamente.

Por medio del desarrollo matemático anterior, se puede calcular la interacción entre un par de moléculas. Sabemos que la molécula *A* tiene su origen local en la posición **A** en el sistema coordenado global, y la molécula *B* tiene su origen en **B**. Hasta el momento conocemos que el potencial V^A en **B** debido a la molécula *A*, esta dado por la ecuación 4A, y a su vez se puede escribir la energía de una molécula a un potencial dado por medio de la ecuación 2A. Combinando estas formulas obtenemos el operador de interacción:

$$\begin{aligned}
 H' &= q^B V^A + \hat{\mu}_\alpha^B V_\alpha^A + \frac{1}{3} \hat{\Theta}_{\alpha\beta}^B V_{\alpha\beta}^A + \dots \\
 &= q^B \left[T q^A - T_\alpha \hat{\mu}_\alpha^A + \frac{1}{3} T_{\alpha\beta} \hat{\Theta}_{\alpha\beta}^A - \dots \right] \\
 &+ \hat{\mu}_\alpha^A \left[T_\alpha q^A - T_{\alpha\beta} \hat{\mu}_\beta^A + \frac{1}{3} T_{\alpha\beta\gamma} \hat{\Theta}_{\beta\delta}^A - \dots \right] \\
 &+ \frac{1}{3} \hat{\Theta}_{\alpha\beta}^B \left[T_{\alpha\beta} q^A - T_{\alpha\beta\gamma} \hat{\mu}_\gamma^A + \frac{1}{3} T_{\alpha\beta\gamma\delta} \hat{\Theta}_{\gamma\delta}^A - \dots \right], \\
 &= T q^A q^B + T_\alpha \left(q^A \hat{\mu}_\alpha^B - \hat{\mu}_\alpha^A q^B \right) \\
 &+ T_{\alpha\beta} \left(\frac{1}{3} q^A \hat{\Theta}_{\alpha\beta}^B - \hat{\mu}_\alpha^A \hat{\mu}_\beta^B + \frac{1}{3} \hat{\Theta}_{\alpha\beta}^A q^B \right) + \dots
 \end{aligned}$$

Para especies neutras, las cargas son cero, y el término principal es la interacción dipolo-dipolo:

$$H' = -T_{\alpha\beta} \hat{\mu}_\alpha^A \hat{\mu}_\beta^B - \frac{1}{3} T_{\alpha\beta\gamma} \left(\hat{\mu}_\alpha^A \hat{\Theta}_{\beta\gamma}^B - \hat{\Theta}_{\alpha\beta}^A \hat{\mu}_\gamma^B \right) - \dots \quad (\text{Ec. 10A})$$

Esta expresión, como la anterior, es un operador. Si se requiere la interacción electrostática U_{es} entre dos moléculas en estados no degenerados, entonces se necesita el valor de interés de este operador, el cual se obtiene por el reemplazo de cada operador multipolo por el valor de interés. Así para dos moléculas neutras, el resultado es:

$$U_{es} = -T_{\alpha\beta} \mu_{\alpha}^A \mu_{\beta}^B - \frac{1}{3} T_{\alpha\beta\gamma} \left(\mu_{\alpha}^A \Theta_{\beta\gamma}^B - \Theta_{\alpha\beta}^A \mu_{\gamma}^B \right) - \dots \text{ (Ec. 11A)}$$

Las ecuaciones 10A y 11A se han derivado para un par de moléculas, aisladas de cualquier otra. Sin embargo están basadas en las interacciones Coulómbicas entre cargas nucleares y electrónicas, las cuales son estrictamente aditivas.

El término de mayor importancia dentro de esta tesis fue aquel que describe la interacción dipolo-dipolo, por lo tanto, sólo consideraremos a éste. Por medio del término que describe la interacción ($\mu-\mu$) en la ecuación 11A y sustituyendo la expresión explícita para $T_{\alpha\beta}$, podemos obtener la ecuación que representa dicha interacción. Entonces:

$$U_{\mu\mu} = -\mu_{\alpha}^A \mu_{\beta}^B \frac{3R_{\alpha} R_{\beta} - R^2 \partial_{\alpha\beta}}{4\pi\epsilon_0 R^5}$$

$$= \frac{R^2 \mu^A \cdot \mu^B - 3(\mu^A \cdot R)(\mu^B \cdot R)}{4\pi\epsilon_0 R^5}$$

$$U_{\mu\mu} = \frac{\mu^A \cdot \mu^B}{4\pi\epsilon_0 R^3} - \frac{3(\mu^A \cdot R)(\mu^B \cdot R)}{4\pi\epsilon_0 R^5}$$

Ecuación 8. Utilizada para el cálculo de la interacción entre dipolos

Para la obtención de la ecuación 9 se procede de la siguiente manera. Se tienen dos vectores, uno de los cuales tiene dirección contraria al otro, ambos apuntan a la carga q_i , dando como resultado la componente \vec{R} (ver figura 55).

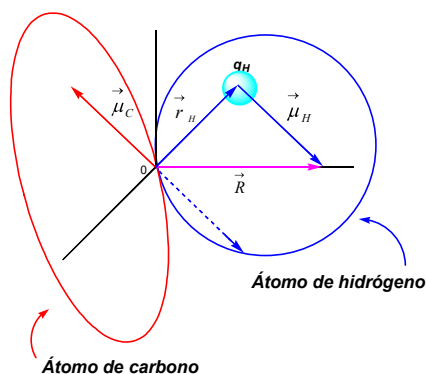


Figura 61. Representación gráfica de los momentos dipolares formados por el átomo de carbono y el átomo de hidrógeno.

Se conoce que el momento dipolar está definido por la ecuación $\vec{\mu} = \sum_i \vec{r}_i q_i$, donde

$\vec{\mu} = \int \rho(r) \vec{r} d\vec{r}$, por lo tanto, mediante la representación gráfica se sabe que:

$\vec{\mu}' = \sum_i \vec{r}_i' q_i$, y aplicando la propiedad de suma de vectores, se obtiene:

$$\vec{R} = \vec{r}_i - \vec{r}_i'; \quad \vec{r}_i = \vec{R} + \vec{r}_i'; \quad \vec{r}_i' = \vec{r}_i - \vec{R};$$

Por lo tanto,

$$\vec{\mu}' = \sum_i \left(\vec{r}_i - \vec{R} \right) q_i = \sum_i \vec{r}_i q_i - \vec{R} \sum_i q_i$$

$$\vec{\mu}' = \vec{\mu}_T - \vec{R} q_T$$

$$\vec{\mu}_2 = \vec{\mu}_C + \vec{\mu}_H - q_H (\vec{R}_H)$$

Ecuación 9. Utilizada para el cálculo de la interacción entre dipolos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ Juaristi, E.; Cuevas, G, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 5019; Juaristi, E.; Cuevas, G. *The Anomeric Effect*, CRC, Boca Raton, FL, **1994**.
- ² Cuevas, G; Martínez-Mayorga, K.; Fernández-Alonso, M.C.; Jiménez-Barbero, J.; Perrin, C.L.; Juaristi, E.; Lopez-Mora, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2360.
- ³ Armit, J.W.; Robinson, R.J. *J. Chem. Soc.* **1925**, *127*, 4604.
- ⁴ Eliel, E.L.; Allinger, N. L.; Angyal, S.J.; Morrison, G.A. *Conformational Analysis*, Wiley: New York, **1965**.
- ⁵ Freymann, R.; Guéron, J.C.R. *Acad. Sci.* **1937**, *205*, 809.
- ⁶ Edward, J.T. *Chem Ind (London)* **1955**, 1102.
- ⁷ Lemieux, R.U.; Chü N.-J.; Abstracts of Papers, *Am. Chem. Soc: Washington* **1958**, *133*, 31N.
- ⁸ Bohlmann, F. *Angew. Chem.* **1957**, *69*, 641.
- ⁹ Cieplak, A.S. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4540.
- ¹⁰ Perlin, A.S.; Casu, B. *Tetrahedron Lett.* **1969**, *10*, 2921.
- ¹¹ Wolfe, S.; Pinto, B.; Varma, V.; Lenung, R.Y.N., *Can. J. Chem.* **1990**, *69*, 1051.
- ¹² David, S. *In Anomeric Effect: Origin and Consequences*, Szarek, W.A.; Horton, D., Eds.; American Chemical Society Symposium Series: Washington D.C. **1979**.
- ¹³ Fraser, R.R.; Bresse, M. *Can. J. Chem.* **1983**, *61*, 576.
- ¹⁴ Bailey, W.F.; Rivera, A.D.; Rossi, K. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 5621.
- ¹⁵ Wolfe, S.; Kim, C.-K. *Can. J. Chem.* **1991**, *69*, 1408.
- ¹⁶ Kirby, A.J. *Stereoelectronic Effects*, Oxford Science Publications; Oxford University, **1996**. Kirby, A.J. *The Anomeric Effect and Related Stereoelectronic Effects at Oxygen*; Springer Verlag: Berlin, **1983**.
- ¹⁷ Carey, F. A.; Sundberg, R.J. *Advanced Organic Chemistry*, Part B, 3rd. Ed.; Plenum Press. New York, **1990**.
- ¹⁸ Carey, F. A. *Química Orgánica*; 3a ed.; Ed. Mc Graw-Hill; España, **1999**; pag. 452.
- ¹⁹ McMurry, J. *Química Orgánica*; 5a. ed.; International Thomson Editores; México, **2001**; pag. 475.
- ²⁰ Pople, J.A.; Schneidre, W.G.; Bernstein, H.J. *High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance*; McGraw-Hill Book Co. Inc.; U.S.A., **1959**.
- ²¹ Friebolin, H. *Basic one and two-dimensional NMR spectroscopy*; 2a. ed.; Ed. VCH; Federal Republic of Germany, **1993**.
-

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ²² Harris, R.K. *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*; Ed. Longman Scientific and Technical, Malaysia, **1996**.
- ²³ Macomber, R.S. *A Complete Introduction to Modern NMR Spectroscopy*, Ed. Wiley; New York, **1996**.
- ²⁴ Contreras, R. H.; Esteban, Á. L.; Díez, E.; Della, E. W.; Lochert, I. J.; dos Santos, F. P.; Tormena, C. F. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 4266.
- ²⁵ Karplus, M., *J. Chem Phys.*, **1959**, *30*, 11.
- ²⁶ Radom, L.; Hehre, W.; Pople, J. *J. Am. Chem. Soc.* *194:7/* **1972**, 2371
- ²⁷ Malkin, V.G.; Malkina, O.L.; Eriksson, L.A.; Salahub, D.R. *In Modern Density Functional Theory. A tool for Chemistry; Seminario, J.M.; Politzer, P. Eds.; Elsevier: Amsterdam, 1995*. Malkin, V.G.; Malkina, O.L.; Salahub, D.R. *Chem Physics Letters* **1994**, *221*, 91. Malkina, O.L.; Salahub, D.R.; Malkin, V.G. *J. Chem Phys* **1996**, *105*, 8793.
- ²⁸ Pretsch, E; Seibl, J.; Simon, W. *Tablas para la determinación estructural por métodos espectroscópicos*; 2a. ed.; Ed. Alambra; España, **1985**.
- ²⁹ Reichardt, C. *Solvents and solvents effects in Organic Chemistry*; 3a. ed.; Ed. WILEY-VCH. Federal Republic of Germany, **2003**.
- ³⁰ Smith, S. L.: *Solvent Effects and NMR Coupling Constants*, *Fortschr. Chem. Forsch.* *27*, 117 (**1972**).
- ³¹ Barfield, M.; Johnston, M.D. Solvent Dependence of Nuclear Spin–Spin Coupling Constants, *Chem. Rev.* *73*, 53 (**1973**).
- ³² Hansen, P.E.: Carbon–Hydrogen Spin–Spin Coupling Constants, *Progr. NMR Spec* *14*, 175 (**1982**).
- ³³ Evans, D.F. *J. Chem Soc* **1963**, 5575.
- ³⁴ Laszlo, P. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1966**, 558.
- ³⁵ Ando, I.; Watanabe, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* *53*, 1257 (**1980**).
- ³⁶ Ihrig, A. M.; Smith, S. L.; *J. Am. Chem. Soc.* *194:1/* **1972**, 34.
- ³⁷ Smith, S. L.; Ihrig, A. M. *J. Chem. Phys.* *45*, 2848 (**1966**).
- ³⁸ (a) Perlin, A.S.; Casu, B. *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2921. (b) Bock, K.; Pedersen, C. *Acta Chem Scand. B.* **1975**, *29*, 258. (c) Bock, K.; Pedersen, C. *J. Chem Soc. Perkin II* **1974**, 293 (d) Cussans, N. J.; Huckerby, T.N. *Tetrahedron* **1975**, *31*, 2719.
- ³⁹ McKelvey, R. D.; Sugawara, T.; Iwamura, H. *Magn. Reson. Chem.* **1985**, *23*, 330.
- ⁴⁰ (a) Bock, K.; Wiebe, L. *Acta Chem. Scand.* **1973**, *27*, 2676. (b) Rao, V. S. *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 1067. (c) Rivera, A. D. Ph.D. Dissertation, University of Connecticut, Storrs, CT **1983**.
-

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ⁴¹ Takeuchi, Y.; Chivers, P.J.; Crabb, T.A. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 210.
- ⁴² (a) Weisman, G.R.; Johnson, V.; Fiala, R.E. *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 4365. (b) Van Binst, G.; Tourwe, D. *Heterocycles* **1973**, 1, 257.
- ⁴³ Chertkov, V.A.; Sergejev, N.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 6750.
- ⁴⁴ Bailey, W.F.; Rivera, A.D.; Rossi, K. *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 5621.
- ⁴⁵ (a) Auge, J.; David, S. *Nouv. J. Chem.* **1977**, 1, 57. (b) S. David in "Anomeric Effect: Origin and Consequences", Szarek, W.A. and Horton, D., Eds., ACS Symposium Series, 87, **1979**, p. 1-16. (c) Fraser, R.R.; Bresse, M. *Can. J. Chem.* **1983**, 61, 576.
- ⁴⁶ Perlin, A.S. *Pure Appl. Chem.* **1978**, 50, 1401.
- ⁴⁷ Rao, V.S.; Perlin, A.S. *Carbohydr. Res.* **1981**, 92, 141.
- ⁴⁸ Wolfe, S.; Kim, C.-K. *Can. J. Chem.* **1991**, 69, 1408. (a) Dixon, P. A.; Komornicki, A. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 5630. (b) Wolfe, S.; Pinto, V. M.; Varma, V.; Leung, R. Y. N. *Can. J. Chem.* **1990**, 68, 1051.
- ⁴⁹ Eliel, E. L.; Rao, V.S.; Vierhapper, F.W.; Juaristi, G.Z. *Tetrahedron Lett.* **1975**, 16, 4339.
- ⁵⁰ Juaristi, E.; Cuevas, G; Vela, A.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 5796.
- ⁵¹ Perrin, C.L.; Erdélyi, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 6168.
- ⁵² Fraser, R.R. *Can. J. Chem.* **1983**, 61, 576.
- ⁵³ Weisman, G.R.; Johnson, V.; Fiala, R.E. *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 3635.
- ⁵⁴ Juaristi, E. Introducción a la estereoquímica y al análisis conformacional; 2a. ed.; México, 1998.
- ⁵⁵ Eliel, E.L. *Chem. Ind. (London)* **1959**, 568.
- ⁵⁶ Perrin, C.L.; Armstrong, K.B.; Fabian, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 715.
- ⁵⁷ Stone, A.J. *The Theory of Intermolecular Forces*; Ed. Oxford University Press; Great Britain, **1997**.
- ⁵⁸ Levine, I.N. *Química Cuántica*; 5a. ed; Ed. Person: Prentice may; Madrid, **2001**.
- ⁵⁹ Wilkens, S.J.; Westler, W.M; Markley, J.L.; Weinhold, F.J. *Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 1206. Goodman, L; Pophristic, V.; Weinhold, F. *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 983. Pophristic, V.; Goodman, L. *Nature* **2001**, 411, 565. Albuguin, I.V.; Zeidan, T.A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 3175. Albuguin, I.V.; Monaharan, M.; Peadoby, S.; Weinhold, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 5973. Albuguin, I.V.; Monaharan, M.; Zeidan, T.A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 14014.
- ⁶⁰ Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.
- ⁶¹ Keith, Todd A. *PAIM 97 (A1) – Properties of Atoms in Molecules*, **1997**.
-

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ⁶² Arfken, G. *Mathematical Methods for Physicists*, 3th. ed.; Academic Press **1985**. p. 18.
- ⁶³ Malkin, V.G.; Malkina, O.L.; Casida, M.E.; Salahub, D.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5898. Malkin, V.G.; Malkina, O.L.; Eriksson, L.A.; Salahub, D.R. *In Modern Density Functional Theory. A tool for Chemistry; Seminario, J.M.; Politzer, P. Eds.; Elsevier: Amsterdam, 1995*. Malkin, V.G.; Malkina, O.L.; Salahub, D.R. *Chem Physics Letters* **1994**, *221*, 91. Malkina, O.L.; Salahub, D.R.; Malkin, V.G. *J. Chem Phys* **1996**, *105*, 8793.
- ⁶⁴ Cuevas, G.; Juaristi, E.; Vela, A. *THEOCHEM*, **1997**, *418*, 231.
- ⁶⁵ Kutzelnigg, W.; Fleischer, U.; Schindler, M. *In NMR-Basic Principles and Progress*; Springer-Verlar; Heidelberg, **1990**; Vol. 33, p. 165.
- ⁶⁶ NBO 3.0 E.D. Glendening, J.K.; Badenhoop, A.E.; Reed, J.E.; Carpenter, y F. Weinhold, *Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, 1994*.
- ⁶⁷ Antúnez, S. *Tesis de Maestría*, Cinvestav-IPN: México D.F., **1992**.
- ⁶⁸ González N. *Tesis de Maestría*, Cinvestav-IPN: México D.F., **1992**.
- ⁶⁹ Koskimies, J. *Ph. D. Dissertation*, University of North Carolina: Chapel Hill, N.C., **1976**.
- ⁷⁰ Flores-Vela, A. *Tesis de Doctorado*, Cinvestav-IPN: México D.F., **1989**.
- ⁷¹ Fuji, K.; Ueda, M.; Sumi, K.; Kajiwara, K.; Fujita. E.; Iwashita, T.; Miura, I. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 657.
- ⁷² Eliel, E.L.; Hutchins, R.O. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 2703.
- ⁷³ Pritchard, J. G.; Vollmer, R. L. *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 1545.