

Desde 1944, con la solución exacta de un modelo bidimensional para un material ferromagnético (llamado modelo de Ising) por L. Onsager, numerosos trabajos han arrojado bastante luz al esclarecimiento del problema de las transiciones de fase. En particular, pondremos énfasis en aquellos puntos que parecen indicar que estas manifestaciones de la materia obedecen a una ley universal y son por lo tanto independientes de la forma específica de las interacciones entre las moléculas constituyentes del sistema. Los pros y contras de esta posición serán analizados críticamente a la luz de los resultados teóricos y experimentales más recientes.

Finalmente mostraremos, contrariamente a lo que suelen manifestar algunas personas hoy en día, que los resultados de estas investigaciones, que bien pueden clasificarse como investigación pura, tienen aplicaciones prácticas inmediatas y de enorme interés en problemas de química e ingeniería química (diseño de reactores). En efecto, muchos de los parámetros que intervienen en el estudio de fluidos involucran cantidades termodinámicas cuyo valor varía sustancialmente en la vecindad de puntos críticos. Si este factor no es tomado en cuenta, puede conducir a resultados incorrectos que desde el punto de vista práctico podría inclusive ser desastroso.

Aplicación de la técnica de doble y triple irradiación a la determinación de estructuras orgánicas

Actualmente en la determinación de estructuras orgánicas es casi imprescindible el uso de la espectroscopía de resonancia magnética nuclear, ya que ésta proporciona información de gran valor, la que al ser reforzada con experimentos de desacoplamiento (doble y triple irradiación) facilita enormemente la determinación de estructuras nuevas.

Muchas veces basta con el estudio de un espectro de rmn y dos o tres experimentos de irradiación para establecer una estructura, la que se debe probar más tarde por métodos químicos.

En esta ocasión se usará como ejemplo la determinación de la estructura de la zexbrevina¹, una nueva lactona sesquiterpénica; la No. 32 en la serie de sustancias de este tipo cuya estructura ha sido determinada en el Instituto de Química.

La zexbrevina es una sustancia cristalina con pf 217-218° [α] + 41° con fórmula $C_{19}H_{22}O_6$.

Su espectro en el infrarrojo presenta las siguientes bandas: a 1755 y 1640 cm^{-1} (γ lactona), 1710 cm^{-1} (éster) y 1690 cm^{-1} (ciclopentenona), además de una fuerte banda a 1590 cm^{-1} de doble ligadura enólica. Ya con la información que nos ha proporcionado el infrarrojo, podemos asignar tentativamente 5 de los 6 átomos de oxígeno de la zexbrevina, dos en un éster, dos en una lactona y uno en una cetona.

El sexto átomo de oxígeno forma parte de una dihidrofuranona, como lo comprueba la absorción en el ultravioleta (χ max 259 nm) que es característico para este tipo de compuestos².

Hasta aquí sabemos cuáles son las funciones de la zexbrevina, pero no sabemos nada acerca del esqueleto hidrocarbonado de la molécula y por lo tanto no sabemos nada acerca de la posición de las funciones antes determinadas.

La forma en la cual se encuentran unidos todos los átomos de la molécula se determinará me-

Conferencia Plenaria III

Alfonso Romo de Vivar

Instituto de Química,
Ciudad Universitaria, México 20, D. F.

dante estudio de los espectros de rmn, ya que mediante este método espectroscópico todos los protones presentes en la molécula se ponen de manifiesto y si se tiene la suerte de que no se superpongan mucho las señales, se podrá lograr una interpretación muy eficiente mediante un análisis de este tipo; quedaría la duda acerca de la posición relativa de algunos sustituyentes, pero ésta se resolvería sustituyendo por deuterio el hidrógeno cuya posición está en duda y al observar el espectro ahora resultante, se vería qué señal se simplifica, y ésta sería la de los protones vecinos al átomo de deuterio.

Sin embargo la sustitución por deuterio del átomo de hidrógeno deseado no siempre es fácil³, y es aquí donde la técnica de doble irradiación es de gran utilidad, ya que puede servir para a) simplificar espectros complicados, eliminando acoplamientos y haciendo de esta manera más fácil la interpretación; b) puede servir para determinar un pico de resonancia cuando está tapada por otra banda que a su vez está acoplada con un segundo protón de resonancia observable; c) la técnica se puede usar también para demostrar que dos protones están acoplados de cierta manera que no se vería claramente sin el uso de esta técnica.

Veremos ahora el espectro de rmn de la zexbrevina y los experimentos de doble y triple irradiación ilustrados en la fig. 1, los que nos dirán la forma en que se encuentran distribuidos los átomos de carbono en la molécula; la primera deducción importante que se pudo hacer, fue la de establecer la naturaleza del éster como un metacrilato, ya que se observa el metilo vinílico a 1.82 ppm y las señales de su doble ligadura terminal; la segunda deducción fue fijar la posición del puente de oxígeno entre los átomos de carbono C-3 y C-10 de un germacranólido, ya que aparece

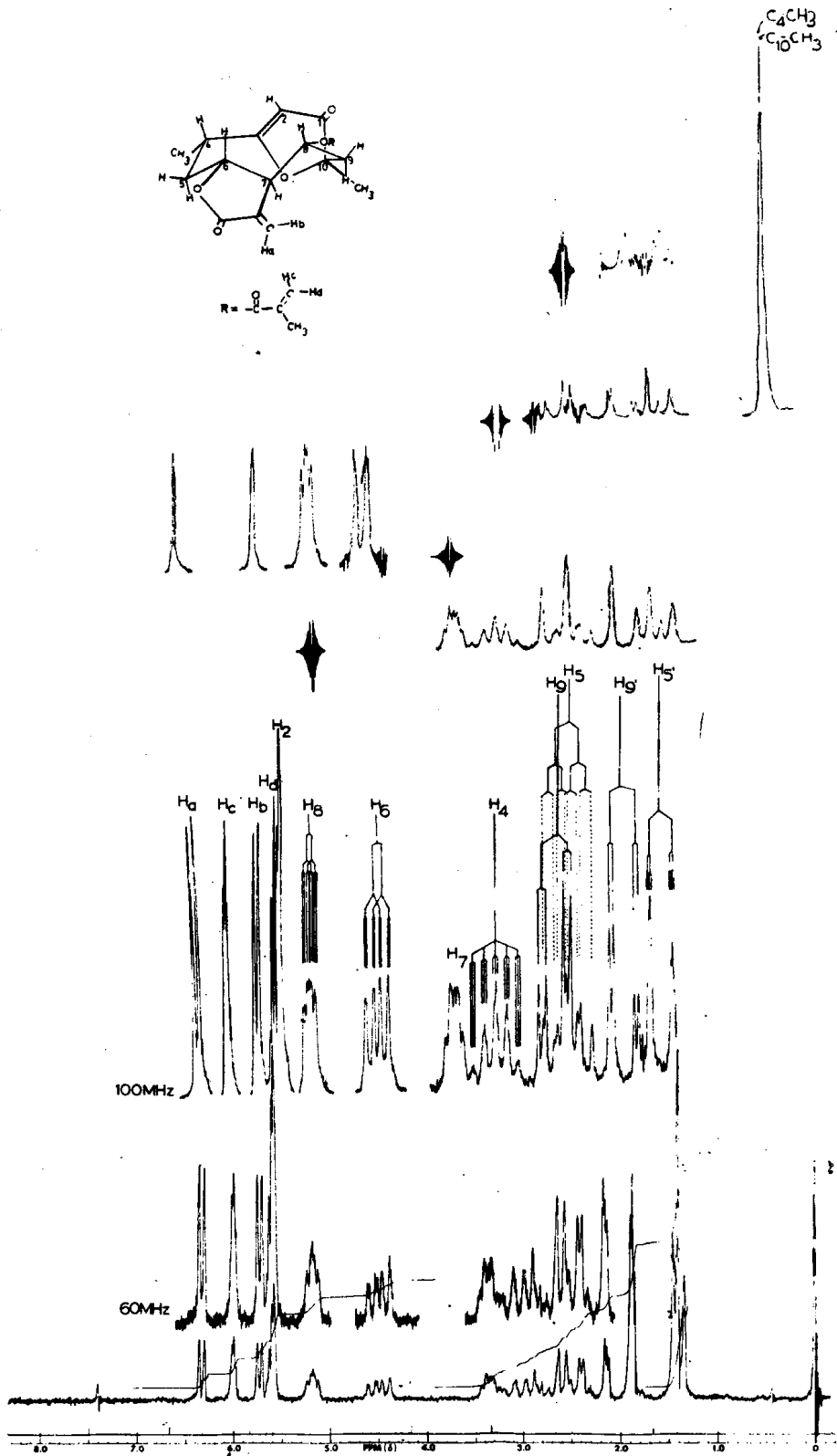
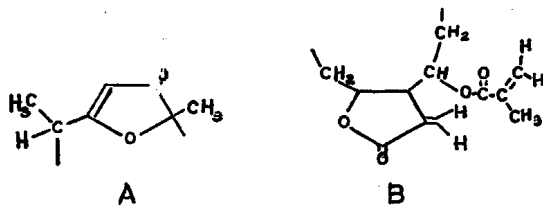


Fig. 1

una señal simple a 1.38 asignable al metilo en C-10 como se representa en la fórmula parcial A.



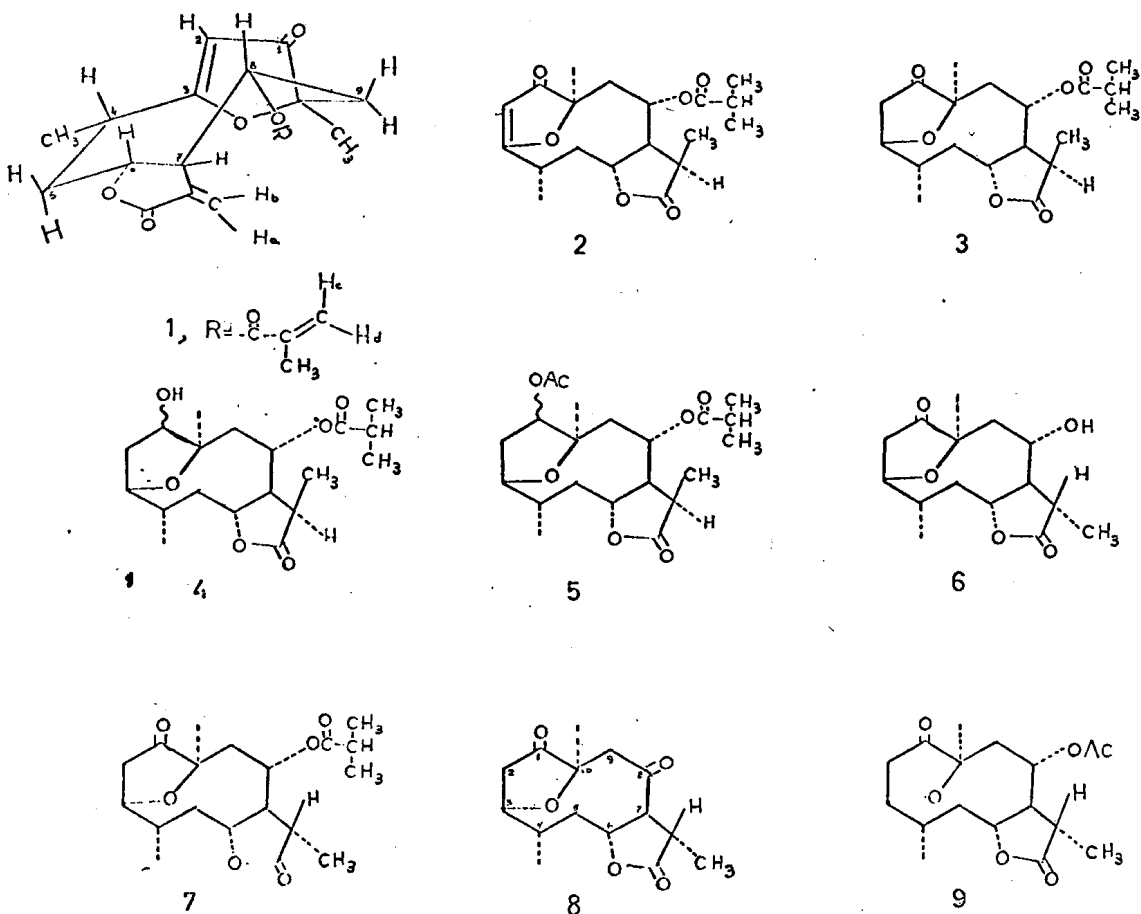
La señal que aparece en la zexbrevina y sus derivados alrededor de 4 ppm se atribuye a la base de la lactona, mientras que la señal que apareció a campo menor (5.14 en 1), se mueve a un campo más alto en los derivados desmetacrilados, por lo que se asigna a la base del éster.

El grupo éster y el hidrógeno en C-7 deben estar en posiciones vecinas (fig. 1), ya que cuando H-7 fue irradiado a 3.3 ppm, el doblete de dobletes de 5.14 ppm (base del éster) se simplificó a un doblete de dobletes y al mismo tiempo la señal de 4.45 (d,d,d), correspondiente al cierre de la lactona, se transformó en un doblete de dobletes, por lo que se justifica la fórmula parcial B.

El grupo éster de la zexbrevina debe estar unido al átomo de carbono C-8 ya que su metileno vecino (C-9) da 8 señales en forma de un patrón ABX (el metileno C-5 da 16 señales), el que por irradiación de H-8 a 5.14 ppm se simplifica a 4 señales como un patrón AB.

Estos experimentos ya permiten escribir la fórmula de la zexbrevina como 1, pero sin estereoquímica. La zexbrevina, por hidrogenación con paladio en carbón, produjo la tetrahidrozexbrevina 2, la que aún contiene la 3 (2H) furanona, como lo indican las bandas en el ir a 1705 y 1600 cm^{-1} , la absorción en el uv a 260 nm (ϵ , 12450) y las señales en el espectro de rnmn a 5.56 ppm para el protón vinílico a 5.1 ppm de H-8 y por la señal de multiplicidad similar a 4.58 ppm para H-6.

La hexahidrozexbrevina 3, se obtuvo por hidrogenación de la tetrahidrozexbrevina con PtO_2 en ácido acético. Por saponificación dio el compuesto libre 6, el que ya no mostró la señal correspondiente al éster y dio sólo una señal múltiple a 4.22 que incluye las bases de la lactona y del alcohol. Una hidrólisis más suave de 3 dio una mezcla del alcohol 6 y 11 epihexahidrozexbrevina 7. Es importante mencionar que en los experimentos an-



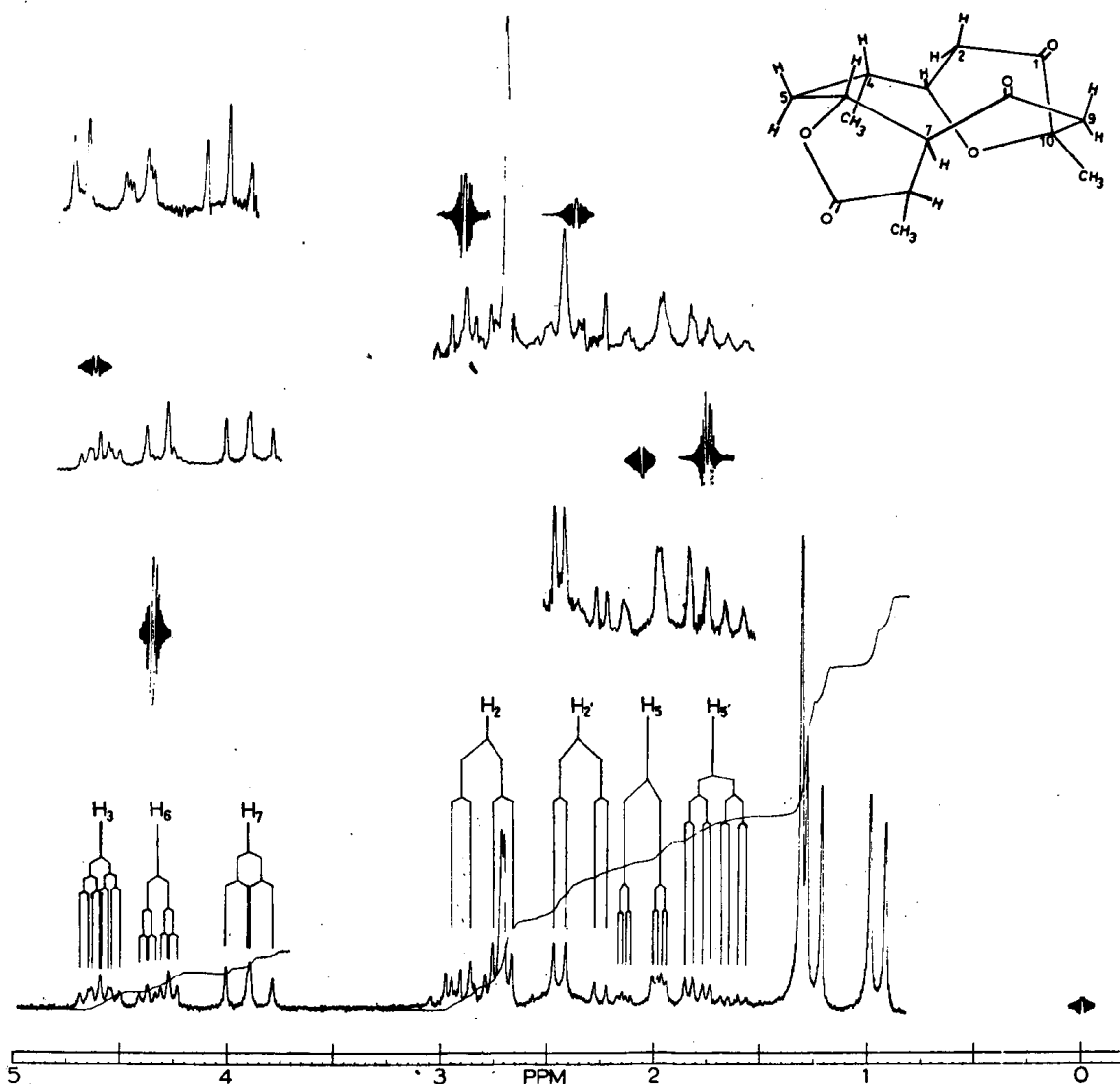


Fig. 2

teriores no se encontró evidencia de un compuesto con la lactona reorientada a C-8.

Una oxidación con ácido crómico del alcohol 6, produjo la cetona 8. El espectro de rnm de la cetona 8 (fig. 2) permite un análisis detallado de primer orden debido a la gran diferencia relativa en desplazamiento químico entre protones vecinos, lo que reforzado por experimentos de doble y triple irradiación nos permite establecer la estructura y estereoquímica de la cetona 8.

El hidrógeno que se encuentra en el átomo de carbono al que está unido el oxígeno lactónico, produjo 8 señales centradas a 4.5 ppm por interacción con H-7 (3.9 ppm) y con ambos protones de C-5 (16 señales en forma de patrón ABMX centradas a 1.7 ppm). La multiplicidad observada para los protones en C-5 sólo es posible para una

lactona cerrada a C-6, ya que si ésta hubiera estado cerrada a C-8 no hubiera habido ningún metileno en la molécula capaz de dar 16 señales. Con el objeto de establecer la estereoquímica de la cetona 8 tenemos que asumir que la cadena lateral en C-7 tiene orientación β como es el caso de todas las lactonas sesquiterpénicas reportadas hasta la fecha; ésta aseveración fue reforzada por el hecho de que H-7 queda cerca del oxígeno heterocíclico del furano ya que produce una señal a un campo anormalmente bajo (3.9 ppm d,d; $J = 11$ Hz). Esta proximidad necesita que el hidrógeno de C-7 tenga orientación α como se ve en el modelo Dreiding de la molécula.

El valor de la constante de acoplamiento J entre H-7 y sus hidrógenos vecinos es muy grande (H-6, H-7 $J = 10$ Hz; H-7, H-11 Hz) lo que de

acuerdo con la ecuación de Karplus⁴ nos da la estereoquímica H-6 (β) y H-11 (β).

La estereoquímica que se ha deducido para los centros asimétricos C-6, C-7 y C-10 de la cetona **8** son válidos para la zexbrevina **1**, en la cual sólo faltarían por deducirse la estereoquímica en los centros asimétricos C-4 y C-8.

La configuración de la función oxigenada en C-8 se encontró que es α por medio del método de Horeau⁵⁻⁷.

El metilo de C-4 es probablemente α , ya que la constante de acoplamiento alílica entre H-4 y H-2 en la zexbrevina **1** es 1.2 Hz; esta pequeña constante de acoplamiento requiere un ángulo entre H-4 y la doble ligadura C-2 de entre 20 y 30°;

un valor de J mayor se esperaría para un metilo β en C-4.

De esta manera quedan establecidas la estructura y estereoquímica de la zexbrevina.

BIBLIOGRAFÍA

1. ROMO DE VIVAR, A., C. GUERRERO, E. DÍAZ y A. ORTEGA, *Tetrahedron* (en prensa).
2. CASNATI, G. y A. RICCA, *Tetrahedron Letters*, 327 (1967).
3. BUDZIKIEWCZ, H., C. DJERASSI y D. H. WILLIAMS, *Structural Elucidation of Natural Products by Mass Spectrometry*, Vol. I: *Alkaloids*, Holden Day, San Francisco, 1964.
4. KARPLUS, M., *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2870 (1963).
5. HOREAU, A., *Tetrahedron Letters* No. 15, 506 (1969).
6. HOREAU, A., *Tetrahedron Letters* No. 21, 965 (1962).
7. HOREAU, A. y H. B. KAGAN, *Tetrahedron* **20**, 2431 (1964).

Atmósfera y superficie de Marte estudiada por espectroscopía de infrarrojo*

Conferencia Plenaria IV

George C. Pimentel

*Departamento de Química,
Universidad de California,
Berkeley, Calif., E. U. A.*

* La Conferencia del Dr. Pimentel no estuvo en nuestro poder al entrar en prensa, razón por la cual aparecerá publicada en el próximo número de la Revista (N. del E.).