

Estudio del isomerismo rotacional del furfural y derivados 5 sustituidos en diversos solventes

M. RODRÍGUEZ Y J. FERNÁNDEZ BERTRÁN

*Lab. de RMN, Centro Nacional de Investigaciones Científicas.
La Habana, Cuba*

Recibido: 13 Mayo 1974

ABSTRACT. The rotameric equilibrium constants for furfural in 15 solvents have been measured thru the long range coupling constants J_{a4} and J_{a5} . There is an excellent inverse correlation between them. The rotameric equilibrium constants of the following 5 substituted furfurals have been measured thru J_{a4} : NO_2 , Me, Cl, Br, I and di-methyl-amino (DMA). The effect of the substituent and the solvent on the equilibrium has been determined.

RESUMEN. Se han determinado las constantes de equilibrio rotamérico en el furfural en 15 solventes midiendo las constantes de acoplamiento de largo alcance J_{a4} y J_{a5} . Se ha comprobado la excelente correlación inversa entre las mismas. Han sido evaluadas las constantes del equilibrio rotamérico en los siguientes derivados 5 sustituidos: NO_2 , Me, Cl, Br, I y dimetilamino (DMA) empleando los valores de J_{a4} . Se ha estudiado el efecto del sustituyente y del solvente sobre este equilibrio.

INTRODUCCION

La molécula del furfural existe en dos conformaciones planas estables separadas por una barrera potencial cercana a 10 Kcal/mol,¹ (Fig. 1). La diferencia de energía entre los dos rotámeros 00cis y 00trans es pequeña,^{2,3,4} menor a 1 Kcal/mol, por lo cual las dos formas coexisten a temperatura ambiente y sus concentraciones dependen fuertemente de la polaridad del solvente⁵. El rotámero más polar, 00cis predomina en solventes polares, mientras el menor polar, 00trans es abundante en solventes no polares.

El método de RMN ha resultado el más adecuado para el estudio del isomerismo rotacional en este tipo de compuestos, ya que las constantes de acoplamiento de largo alcance entre el protón aldehídico y los protones furánicos en posiciones 4 y 5 son estereoespecíficas, obedeciendo

la regla del Zig-Zag ^{6,7}. A bajas temperaturas la interconversión de los rotámeros es lenta, pudiendo observarse los acoplamientos para cada rotámero individualmente. ⁴

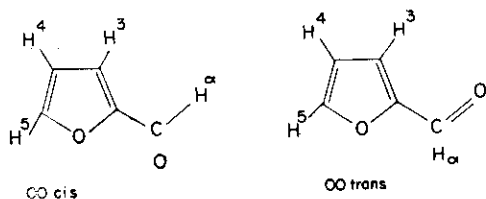


Fig. 1. Rotámeros del furfural.

Los valores observados son:

$$J_{\alpha 4}^t = 0.85 \text{ hz} ; J_{\alpha 5}^c = 1.05 \text{ hz} ; J_{\alpha 4}^c \simeq J_{\alpha 5}^t \simeq 0 \quad (1)$$

A temperatura ambiente la interconversión es rápida y los acoplamientos observados son un promedio pesado por las fracciones molares rotaméricas:

$$\begin{aligned}
 J_{\alpha 4} &= J_{\alpha 4}^t N^t + J_{\alpha 4}^c N^c \\
 J_{\alpha 5} &= J_{\alpha 5}^t N^t + J_{\alpha 5}^c N^c
 \end{aligned} \quad (2)$$

Dado el pequeño valor de $J_{\alpha 4}^c$ y $J_{\alpha 5}^t$ se puede utilizar las ecuaciones simplificadas

$$J_{\alpha 4} = J_{\alpha 4}^t N^t ; J_{\alpha 5} = J_{\alpha 5}^c N^c \quad (3)$$

Para los derivados 5 sustituidos del furfural no existe un conocimiento del equilibrio rotamérico. Los valores obtenidos por IR son cuestionables debido a la existencia de Resonancia de Fermi.

El objetivo central de este trabajo es conocer las condiciones del equilibrio rotamérico en derivados 5 sustituidos del furfural y el efecto del sustituyente y del solvente sobre el mismo. Se empleará la medida $J_{\alpha 4}^x$ como dato experimental. Con vistas a lograr este objetivo ha sido conveniente extender los datos existentes sobre el equilibrio rotamérico del furfural, los cuales son incluidos en este reporte.

PARTE EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

Las constantes de acoplamiento de largo alcance $J_{\alpha 4}$ y $J_{\alpha 5}$ del furfural han sido medidas en 15 solventes a una concentración del 5% en volumen. Los espectros se registraron en un equipo Hitachi de 60 Mz a la temperatura de 34°C. Con el objeto de mejorar la resolución de los espectros ha sido construida una microcelda con un diámetro interno de 2 mm, lo cual ha permitido resolver acoplamientos hasta 0.2 Hz.

Los valores de $J_{\alpha 4}$ y $J_{\alpha 5}$ obtenidos para el furfural se muestran en la Tabla I. Las constantes de acoplamiento de los derivados NO_2 , Me, Cl, Br, I y DMA del furfural han sido determinados en 6 solventes. Los resultados se muestran en la Tabla II. La pureza de los compuestos y solventes empleados ha sido comprobada por RMN.

TABLA I

Constantes de acoplamiento y de equilibrio rotamérico del furfural en diversos solventes

Solvente	$J_{\alpha 4}$	$J_{\alpha 5}$	K*
C_6H_{12}	0.45	0.49	1.13
Cl_4C	0.44	0.48	1.11
CS_2	0.40	0.58	0.85
C_2Cl_4	0.35	0.60	0.74
C_6H_6	0.33	0.64	0.64
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	0.32	0.65	0.61
α -MeNaftaleno	0.28	0.67	0.52
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	—	0.72	0.45
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	—	0.71	0.45
CHCl_3	—	0.75	0.46
CH_3CN	—	0.81	0.30
CH_3OH	—	0.83	0.26
H_2O	—	0.90	0.11

* $K = N_t/N_c$

TABLA II

Constantes de acoplamiento $J_{\alpha 4}^x$ de furfurales 5-sustituídos en varios solventes

Solvente	5NO ₂	5Cl	5Br	5I	5Me	5DMA
C ₆ H ₁₂	0.52	—	—	—	0.36	< 0.2
Cl ₄ C	0.53	0.43	0.45	0.44	0.35	< 0.2
S ₂ C	0.49	0.42	0.43	0.42	0.34	< 0.2
C ₆ H ₆	0.50	0.32	0.34	0.34	0.25	< 0.2
C ₆ H ₅ Cl	0.47	0.31	0.34	0.32	0.24	< 0.2
α -MeNaftaleno	0.44	0.29	0.30	0.30	0.24	< 0.2

DISCUSION

a) *Furfural*

Los resultados de las mediciones de $J_{\alpha 4}$ y $J_{\alpha 5}$ (Tabla I) así como los valores reportados en la literatura, han sido ploteados en la Fig. 2. La excelente linearidad y los valores de los interceptos que coinciden con los valores experimentales de $J_{\alpha 4}^t$ y $J_{\alpha 5}^c$ validan la hipótesis de despreciar los valores de $J_{\alpha 4}^c$ y $J_{\alpha 5}^t$.

Otra conclusión importante de la excelente linearidad es que el efecto directo del solvente sobre las constantes de acoplamiento de cada rotámetro debe ser muy pequeño, ya que de lo contrario éste causaría dispersión de los puntos experimentales.

Los valores de las fracciones molares rotaméricas son calculadas por medio de la ecuación 3. A partir de ellos se determinan los valores de las constantes de equilibrio rotamérico K_F por medio de las ecuaciones:

$$K_F = \frac{N_F^t}{N_F^c} = \frac{N_F^t}{(1 - N_F^t)} \quad (4)$$

Los valores de K_F en cada uno de los solventes utilizados se muestran en la Tabla I. Puede observarse la estabilización del rotámero 00cis en solventes polares y del 00trans en solventes no polares.

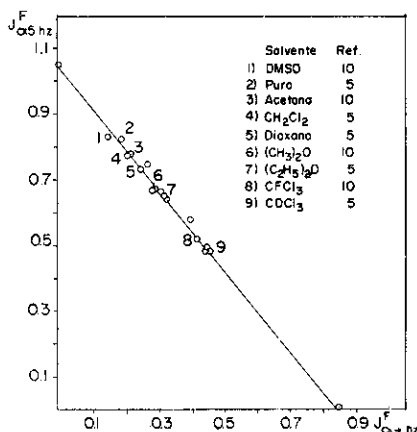


Fig. 2. Gráfico de la dependencia entre los valores observados de $J_{\alpha 4}$ y $J_{\alpha 5}$ para el furfuraldehído con solventes.

b) Derivados 5 sustituidos del furfural

Los valores de $J_{\alpha 4}^x$ de los derivados 5 sustituidos del furfural Cl, Br, I, NO_2 , Me y DMA en 6 solventes están reportados en la Tabla II. En la Fig. 3 se plotean estos valores vs. $J_{\alpha 4}^F$ observándose que los halógenos se agrupan en una línea recta de pendiente igual a la unidad. El 5Me furfural muestra también dependencia lineal, con pendiente cercana a 0.8 mientras que el NO_2 muestra valores muy elevados que tienden a estabilizarse a valores altos de $J_{\alpha 4}^F$.

Para el 5DMA furfural los valores de $J_{\alpha 4}^x$ están por debajo de 0.2 hz aún en solventes no polares.

La ecuación que relaciona $J_{\alpha 4}^x$ con $J_{\alpha 4}^F$ en función de las constantes de equilibrio K_x y K_F es:

$$J_{\alpha 4}^x = R \frac{K_x}{K_F} \cdot \frac{1 + K_F}{1 + K_x} \cdot J_{\alpha 4}^F \quad (5)$$

siendo $R = \frac{J_{a4}^{xt}}{J_{a4}^{ft}}$ la relación entre las constantes de acoplamiento de los rotámeros OOTrans sustituido y no sustituido, respectivamente. Para hacer un análisis de los datos experimentales debemos tener en cuenta el efecto directo del solvente y del sustituyente sobre la constante de acoplamiento de un rotámero. En la discusión sobre el furfural vimos cómo el primer efecto, el efecto directo del solvente sobre la constante de acoplamiento de un rotámero es sumamente pequeño y puede ser, por lo tanto, despreciado. El efecto directo del sustituyente aunque pequeño no es despreciable y determina el valor de R.

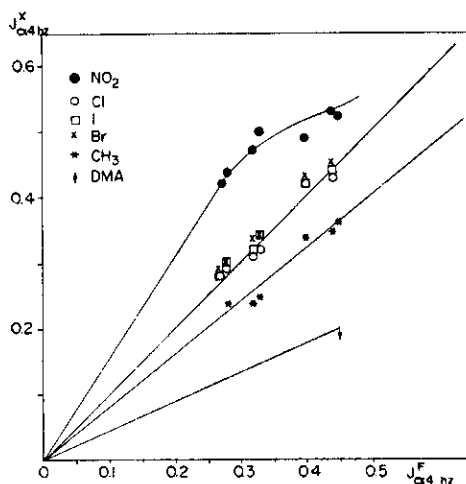


Fig. 3. Dependencia entre J_{a4}^F y J_{a4}^X para el furfuraldehído y los furfurales 5 sustituidos en solventes varios.

En los derivados p-sustituídos del benzaldehído⁹ se ha estudiado el efecto del sustituyente en posición "para" sobre la constante de acoplamiento entre el protón aldehídico y el protón en posición "meta" del anillo. Este sistema es similar al del furfural sustituido en posición 5, presentando, al igual que éste, un acoplamiento fuerte de largo alcance que obedece a la regla del zig-zag. (Fig. 4).

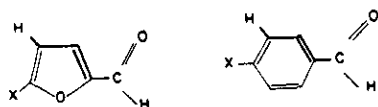


Fig. 4. Similitud del acoplamiento en Zig-Zag de $J_{\alpha 4}^x$ y $J_{\alpha m}$ para furfurales 5 sustituidos y benzaldehidos y p-sustituidos.

Los valores para R_B son:

$$R_B = \frac{J_{\alpha m}^x}{J_{\alpha m}^B}$$

La relación entre las constantes de acoplamiento del benzaldehído p-sustituido y el benzaldehído, cuando el sustituyente es: NO_2 , Me y Cl, viene dada por $R_B = 1.08$; 1.13 y 1.18, respectivamente. Las variaciones de $J_{\alpha m}^x$ debidas al sustituyente son, por tanto del orden del 15%.

En los cálculos de la ecuación 5 hemos empleado dos grupos de valores de R. En el primer grupo hemos despreciado el efecto directo del sustituyente, o sea, hemos tomado $R = 1$. En el grupo 2 hemos escogido $R = R_B$. Estamos ahora en condiciones de analizar los datos de la Figura 3, a través de la ecuación 5.

En primer lugar es posible afirmar que las variaciones de los valores de $J_{\alpha 4}^x$ que llegan hasta el 50%, no pueden ser explicados en base al efecto directo del sustituyente representado por R. Por lo tanto, queda demostrado que el efecto determinante en las variaciones de $J_{\alpha 4}^x$ con sustituyente es debido al efecto de éste sobre la constante de equilibrio rotamérico K_x . El seguir los puntos experimentales, líneas rectas o curvas suaves, indica que el efecto del solvente sobre K_x y K_F es similar o proporcional; es decir, que al igual que en el furfural, los solventes polares estabilizan el rotámero OOCis y los no polares estabilizan el rotámero OOTrans. Para los furfurales 5 sustituidos los valores de K_x calculados están dados en la Tabla III en dos grupos. En el grupo 1 se ha asumido $R = 1$ y en el 2 $R = R_B$. Aunque los valores reales de K_x no pueden ser determinados experimentalmente hasta realizarse un estudio a baja tem-

peratura que determine J_{a4}^{xt} éstos no deben diferir de los evaluados en la Tabla III en más de un 15%.

TABLA III

Constantes de isomerización de derivados 5-sustituídos del furfural en varios solventes a 34°C

Solvente	Grupo 1 $R = 1$ K_x				Grupo 2 $R = R_B$ K_x			
	NO_2	Haló- genos	Me	DMA	NO_2	Haló- genos	Me	DMA
C_6H_{12}	1.58	—	0.72	0.31	1.33	—	0.61	0.24
Cl_4C	1.63	1.04	0.69	0.31	1.38	0.75	0.56	0.24
S_2C	1.38	0.96	0.67	0.31	1.13	0.72	0.54	0.24
C_6H_6	1.44	0.61	0.41	0.31	1.17	0.47	0.35	0.24
C_6H_5Cl	1.22	0.56	0.39	0.31	1.04	0.45	0.33	0.24
α -MeNaftaleno	1.08	0.52	0.39	0.31	0.92	0.41	0.33	0.24

Las conclusiones cualitativas en relación a los efectos de solvente y sustituyente no son afectadas por esta incertidumbre en R .

En especial es posible afirmar que los sustituyentes donores de electrones estabilizan el rotámero OO_{cis} y los aceptores de electrones favorecen el rotámero OO_{trans} .

CONCLUSIONES

Las grandes variaciones de J_{a4}^x con solvente en los derivados 5 sustituidos, al igual que en furfural, sólo pueden ser explicadas en base a la presencia de un equilibrio rotacional sensible al solvente. De esta manera se confirma la presencia de isómeros rotacionales en los derivados 5 sustituidos al igual que en furfural. Los solventes polares favorecen la estabilidad del rotámero OO_{cis} y los no polares la del OO_{trans} como en furfural.

En relación al efecto del sustituyente, las grandes variaciones de $J_{\alpha 4}^x$ encontradas sólo pueden ser explicadas por el efecto del sustituyente sobre la magnitud del equilibrio rotacional. Los aceptores de electrones favorecen la estabilidad del OOTrans mientras los donores de electrones tienden a estabilizar el OOCis.

REFERENCIAS

1. DAHLQVIST K. AND FORSEN S. The Barrier to Internal Rotation in 2-Furaldehyde. *J. Phys. Chem.*, 69, 12, 1969.
2. ALLEN G. AND BERNSTEIN H. J. The Infrared and Raman Spectra of Furfural. *Canad. J. Chem.*, 33, 1955.
3. ABRAHAM R. J. AND SIVERNS T. M. Rotational Isomerism in Furfuraldehyde. *Tetrahedrom.*, 28, 3015, 1972.
4. DAHLQVIST K. AND FORSEN S. Rotational Isomerism and Stereospecific Long-Range Coupling in 2-Furaldehyde. *J. Phys. Chem.*, 69, 1760, 1969.
5. RIIS LARSEN B., NICOLAISEN F. AND TORMOD NIELSEN J. On The Stability of the Torsional Isomers of 2-Furaldehyde. *Acta Chem. Scand.*, 26, 1735, 1972.
6. ROQUES B., COMBRISSE S., RICHE C. ET PASCARD-BILLY C. Stereospecificité des Couplages Lointains en Série Hétérocyclique. *Tetrahedrom.*, 26, 3555, 1970.
7. ROQUES B. ET FOURNIE-ZALUSQUE M. C. Étude Conformationnelle D'aldéhydes Thiophéniques et Furaniques par RMN. *Org. Magn. Resonance*, 3, 305, 1971.
8. FERNÁNDEZ BERTRÁN J. Análisis Termodinámico de la Isomería Rotacional del Furfural. *Revista Cenica*, 4, 1, 1973.
9. DANYLUK S. S., BELL C. L. AND SCHAEFER T. Long-range Spin-Spin Coupling Constants Between Ring Protons and Aldehydic Protons in some Para-Substituted Benzaldehydes. *Canad. J. Chem.*, 47, 4005, 1969.
10. CARRÍO C., BALLESTER L., FERNÁNDEZ BERTRÁN J. Y SANFELIZ M. Isomería Rotacional del Furfural en Diversos Estados de Agregación. *Revista Cenica*, 3, 1, 1971.