Desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento J_{C-H}^{13} en furfurales sustituidos en posisión cinco

M. Rodríguez y R. Gra

Laboratorio RMN, CNIC

Recibido en: Marzo de 1973

ABSTRACT. Coupling constants between carbon thirteen and hidrogen were obtained from the protonic spectra in DMSO for a series of furfurals substituted in position five. Dependence between the chemical shifts and the π charge densities calculated by the method of P.P.P. was studied. Dependence between the coupling constants J_{C-H}^{13} and the constants of MacDaniel and Brown was also studied. The results were analized on the basis of the electronic effects of the substituents.

RESUMEN. Se obtuvieron las constantes de acoplamiento entre el carbono trece y el hidrógeno a partir del espectro protónico en DMSO para una serie de furfurales sustituidos en posición cinco. Se estudia la dependencia entre las constantes de acoplamiento J_{C-H}^{13} y las constantes de MacDaniel y Brown. Se estudia también la dependencia entre los desplazamientos químicos y las densidades de carga π calculadas por el método de P.P.P. Se analizan estos resultados en base a los efectos electrónicos del sustituyente.

INTRODUCCION

Los desplazamientos químicos de los protones de una molécula dependen de la densidad electrónica y de los campos magnéticos en los alrededores del protón. En general es muy difícil interprtar los desplazamientos químicos debido a que hasta el momento no existe un buen método para determinar cómo influyen sobre éstos los campos magnéticos inducidos por grupos cercanos al protón en cuestión. Sin embargo, en una serie de compuestos homólogos estos campos influenciarán de forma semejante sobre los desplazamientos químicos de los distintos protones siendo por lo tanto despreciable la influencia de éstos sobre las variaciones en los desplazamientos químicos dentro de la serie. Por ejemplo en bencenos mono-sustituidos los efectos de los campos magnéticos inducidos por otros átomos o enlaces sobre los protones que se encuentran alejados del sustituyente se pueden considerar de una misma magnitud, de esta forma estos protones van a diferenciarse unos de otros principalmente sólo por el carácter electrónico. En estos casos se puede intentar una correlación de las densidades electrónicas con los desplazamientos químicos. Estudios de este tipo se encuentran en la literatura.[1,4]

La naturaleza de las constantes de acoplamiento entre el carbono trece y el hidrógeno también ha sido extensamente estudiada.[5,10] Sin embargo en este caso todavía no existe un criterio definido acerca de cuál es el factor principal que determina los valores de las constantes de acoplamiento. Algunos autores consideran que las variaciones en el carácter s del enlace C–H es el único factor que influye de una forma considerable.[5,7] Otros estiman que en algunos compuestos las variaciones de la polaridad del enlace C–H son las que determinan el valor de la constante.[8,10]

En el presente trabajo nosotros estudiamos la influencia de los sustituyentes sobre los desplazamientos químicos y las constantes de acoplamiento $J_{C^{13}-H}$ en furfurales sustituidos en posición cinco. Se trata de ver cuáles son los factores que determinan los valores de estos parámetros en la serie de los furfurales sustituidos.

MATERIALES Y METODOS

Los espectros fueron obtenidos a 34°C en un equipo Hitachi H-60, el cual fue previamente calibrado con un oscilador interno de 300 hz. Los espectros se obtuvieron por resonancia protónica en DMSO a una concentración de 3M y utilizando el contenido natural de 1.1% del isótopo C^{13}. El error de las mediciones no es mayor de 0.5 hz. Los valores de δ se tomaron de un trabajo anterior.[11] Los compuestos fueron sintetizados por los métodos ya reportados en la literatura. El criterio de pureza utilizado fueron los espectros de RMN de los compuestos.

Los cálculos mecánico-cuánticos fueron realizados en la computadora Elliot 803 de la JUCEPLAN utilizando el programa de P.P.P. allí existente. Los parámetros para los cálculos son $\gamma_{\mu\mu}$ y $\beta_{\mu\nu}$. Los dos primeros juegos de parámetros fueron evaluados según,[12] tomando los potenciales de ionización de los hidruros de la ref.[13]

Las $\beta_{\mu\nu}$ se calcularon a partir de la fórmula de Wolfberg-Helmholtz tomando para β_0 el valor reportado por Cung y Dewar[14] de —1.75 eV. Las integrales de sobrelapamiento se tomaron de las tablas de Mulliken,[15] tomándose la geometría del furano reportada por Bak[16] y para los demás grupos funcionales se tomó la geometría idealizada.

RESULTADOS Y DISCUSION

En la Tabla I se reportan los valores para los desplazamientos químicos con respecto al furfural para una serie de furfurales sustituidos en posición cinco. En la Tabla II se reportan los valores para las densidades de carga q^r para estos mismos compuestos. La correlación entre los desplazamientos químicos del protón H_α (Fig. 1) y la

TABLA I

DESPLAZAMIENTOS QUIMICOS δ (REFERIDOS AL TMS, EN PPM) Y $\Delta\delta$ (REFERIDOS AL FURFURAL) EN FURFURALES SUSTITUIDOS EN POSICION CINCO[a]

X	δ_{H_α}	$\Delta\delta_{H_\alpha}$	δ_{H_3}	$\Delta\delta_{H_3}$	δ_{H_4}	$\Delta\delta_{H_4}$
Cl	9.580	—0.103	7.121	—0.015	6.363	—0.189
Br	9.565	—0.096	7.092	—0.044	6.507	—0.045
I	9.563	—0.098	7.001	—0.135	6.730	0.178
NO_2	9.828	0.167	7.290	0.154	7.349	0.797
CH_3	9.515	—0.146	7.019	—0.117	6.152	—0.400
$(CH_3)_2N$	9.048	—0.613	6.992	—0.114	5.086	—1.466
CHO	9.830	0.171	7.234	0.098	7.234	0.682
CH_3O	9.291	0.370	7.022	—0.114	5.351	—1.201
H	9.661	0.000	7.136	0.000	6.552	0.000

[a] Tomado de la referencia (11)

TABLA II

DENSIDAD DE CARGA q_i^π EN EL ATOMO DE CARBONO (i) Y Δq_i^π (REFERIDA AL FURFURAL) POR EL METODO P.P.P.

X	q_α^π	Δq_α^π	q_3^π	Δq_3^π	q_4^π	Δq_4^π
Cl	0.7022	0 0008	0.9832	—0.0015	1.0623	0.0144
Br	0.7020	0.0005	0.9837	—0.0009	1.0571	0.0092
I	0.7019	0.0004	0.9841	—0.0006	1.0544	0.0065
NO_2	0.6990	—0.0025	0.9896	0.0049	0.9660	—0.0819
CH_3	0.7065	0.0015	0.9819	—0.0028	1.0769	0.0290
$(CH_3)_2N$	0.7110	0.0095	0.9745	0.0102	1.1586	0.1107
CHO	0.7011	—0.0025	0.9851	—0.0010	0.9851	—0.0628
CH_3	0.7065	0.0050	0.9766	—0.0081	1.1254	0.0775
H	0.7015	0.0000	0.9847	0.0000	1.0479	0.0000

carga q^{π} en el átomo de carbono adyacente a este protón se da en la Fig. 2, en donde se observa que existe una correlación lineal entre estos dos parámetros, obteniéndose un coeficiente de correlación de 0.99. Este tipo de correlación como ya hemos dicho se encuentra bastante en la literatura y se basa en la fórmula aproximada:[17]

$$\Delta\delta = K\,\Delta q^{\pi} \qquad (1)$$

donde $\Delta\delta$ y Δq^{π} son los desplazamientos químicos y las densidades de carga π de los compuestos estudiados con respecto a una referencia (en nuestro caso la referencia es el furfural). Esta fórmula ha sido extensamente discutida por Fraenkel.[17] El supone que al variar el sustituyente la densidad electrónica q^{π} en el átomo de carbono adyacente al protón este exceso de carga π debe producir un potencial que polarizará la nube electrónica σ hacia el átomo de hidrógeno, aumentando así la constante de apantallamiento de este átomo.

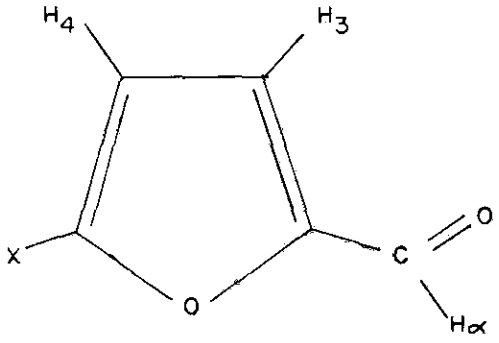


FIG. 1

Como se observa en la figura 2 al aumentar el carácter donor del sustituyente aumenta la constante de apantallamiento, o sea, disminuye el valor de δ. De la Fig. 2 se puede deducir que para el protón H_{α} el factor que determina δ es precisamente la variación de carga π. Los efectos de anisotropía magnética son por lo visto de poco peso en este caso, lo cual es de esperar si tenemos en cuenta que el sustituyente prácticamente no altera la relación entre ambos isómeros rotacionales con respecto al furfural[11] y que además el sustituyente se encuentra bastante alejado del protón H_{α}. Para el protón H_4 la correlación entre los desplazamientos químicos y las densidades de carga π (figura 3) también da una línea recta, aunque en este caso las desvia-

ciones de los puntos son mayores. Esto se debe a la proximidad del protón H_4 al enlace C–X y debido a esto el efecto de este enlace sobre el desplazamiento químico del protón H_4 no puede considerarse despreciable. Para el protón H_3 no se obtiene correlación alguna (Fig. 4), lo cual nos hace suponer que en esta posición otros factores determinan los desplazamientos químicos. Resultados semejantes se obtienen para el protón meta en bencenos mono-sustituidos. Como se observa en las figuras 2, 3 y 4 los protones del 5I-furfural son los que presentan mayor desviación. Esto se puede deber al valor elevado de la anisotropía magnética del enlace C-I y al hecho de que el I parece variar la relación de los isómeros rotacionales con respecto al furfural.[11]

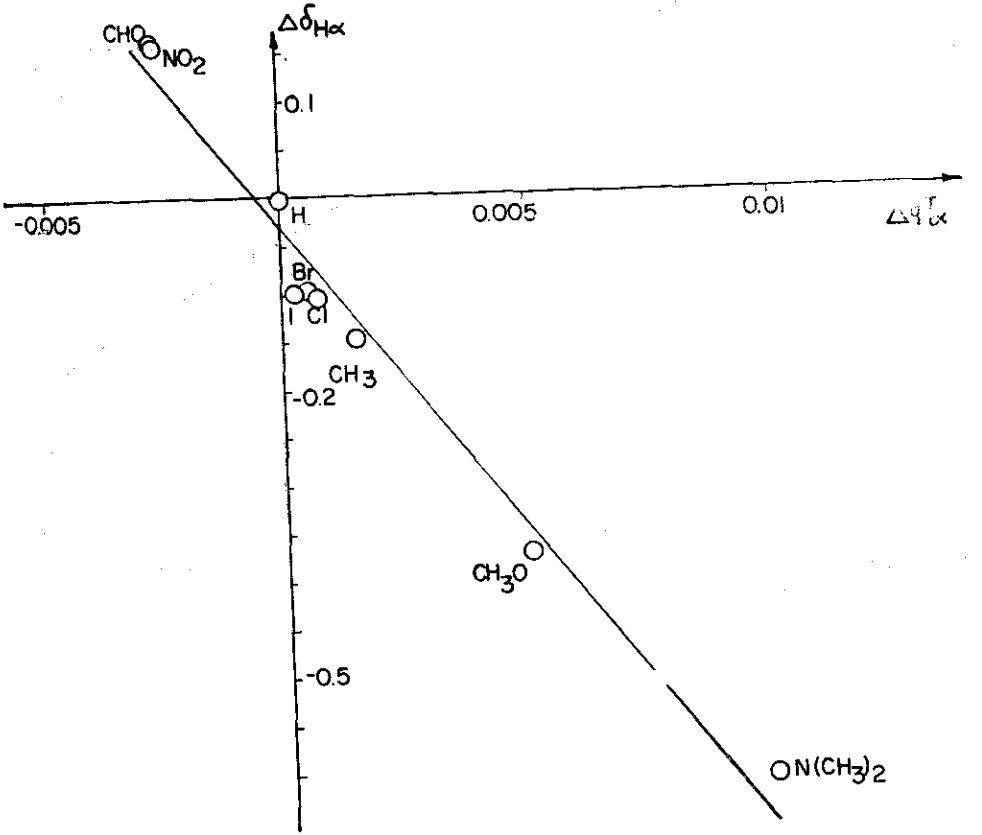


FIG. 2. Desplazamientos químicos $\Delta\delta$ vs la densidad de carga Δq^{π} en el átomo de carbono (tomando el furfural como referencia) para el protón H_α, de la molécula de furfural sustituida en posición cinco.

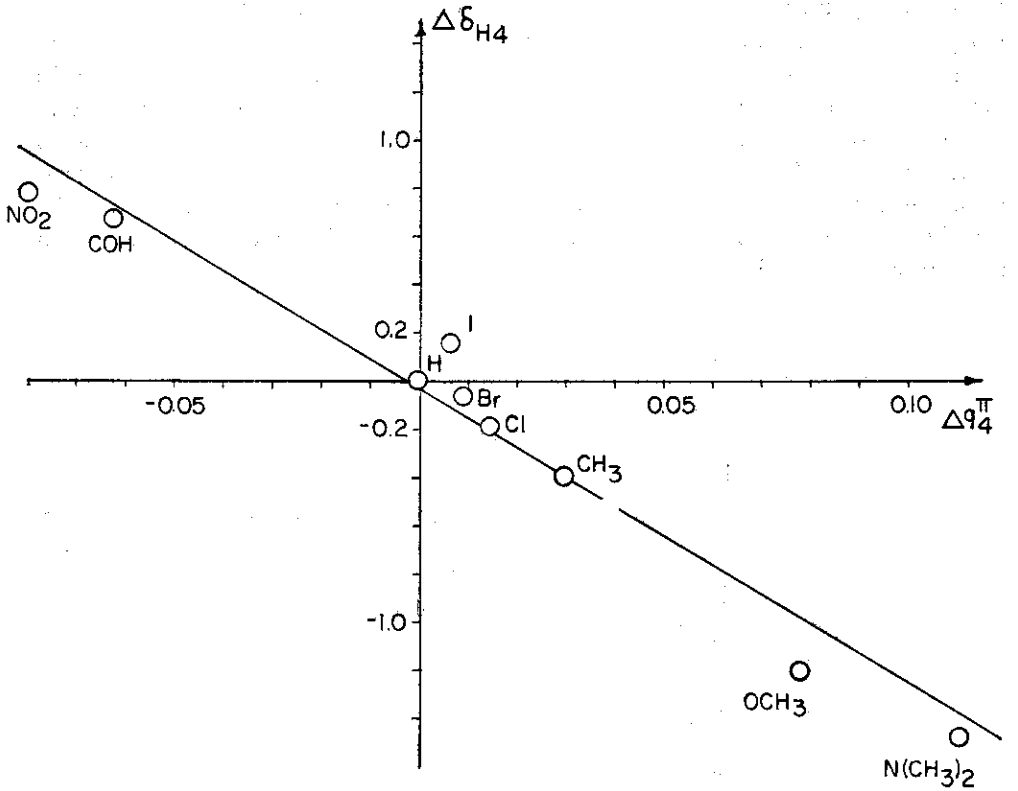


FIG. 3. Desplazamientos químicos $\Delta\delta$ vs la densidad de carga Δq^{π} en el átomo de carbono (tomando el furfural como referencia) para el protón H_4, de la molécula del furfural sustituida en posición cinco.

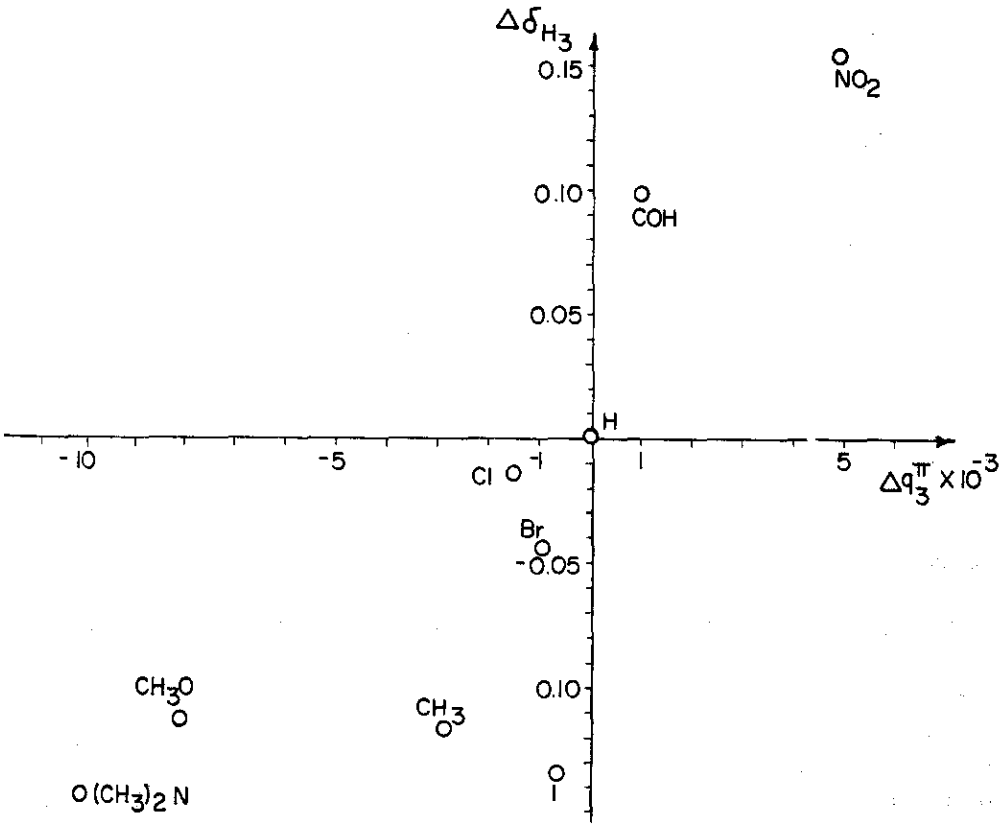


FIG. 4. Desplazamientos químicos $\Delta\delta$ vs la densidad de carga Δq^{π} en el átomo de carbono (tomando el furfural como referencia) para el protón H_3, de la molécula furfural sustituida en posición cinco

TABLA III

CONSTANTES DE ACOPLAMIENTO $J_{C^{13}-H}$ CORRESPONDIENTES A LOS PROTONES H_α H_3 y H_4 EN FURFURALES CINCO SUSTITUIDOS[a]

X	$J_{C^{13}-H_\alpha}$ (c/s)	$J_{C^{13}-H_3}$ (c/s)	$J_{C^{13}-H_4}$ (c/s)
Cl	183.67	182.39	186.20
Br	182 95	181.12	185.40
I	182.20	180.33	184.09
NO_2	190.15	189.38	190.22
CH_3	178.91	176 68	177.63
$(CH_3)_2N$	171.28	174.60	179.56
H	180.10	178.17	180.60

[a] En DMSO. Concentración 3M

En la Tabla III se reportan los valores para las constantes de acoplamiento $J_{C^{13}-H}$ tomadas de los espectros de resonancia protónica en DMSO para una serie de furfurales 5-sustituidos. El análisis de las constantes de acoplamiento como ya dijimos anteriormente resulta más complejo, pues no está establecido de una manera concluyente cuáles son los factores que determinan los valores de éstas. Nosotros suponemos que en el caso de los compuestos aquí estudiados (sobre todo en las posiciones más alejadas del sustituyente) las variaciones en la polaridad del enlace C–H deben ser las que determinen el valor de las constantes de acoplamiento. La excelente correlación que se obtiene entre la constante $J_{C^{13}-H}$ para el protón H_α y las constantes de MacDaniel y Brown σ_P[18] (Fig. 5) hablan en favor de esta hipótesis. En la Fig. 8 se ha ploteado $J_{C^{13}-H_\alpha}$ contra $\delta_{H\alpha}$. De la figura se observa que para este protón la constante de acoplamiento también correlaciona con los desplazamientos químicos. La correlación entre la constante $J_{C^{13}-H_3}$ y σ_m para el protón H_3 viene dada en la Fig. 6. En este caso la correlación también es buena, obteniéndose un coeficiente de correlación de 0.96. La correlación entre $J_{C^{13}-H_3}$ y δ_{H_3} (Fig. 9) es buena, lo cual hace pensar que para este protón los desplazamientos químicos vienen determinados principalmente por variaciones electrónicas posiblemente debidas al efecto inductivo

de los sustituyentes. Para el protón H_4 la correlación entre $J_{C^{13}-H_4}$ y σ_P (Fig. 7) no es significativa, ($r = 0.83$). Esto puede deberse a que en esta posición cercana al sustituyente la variación en el carácter S del enlace C-H es apreciable. Tampoco se observa correlación entre $J_{C^{13}-H_4}$ y δ_{H_4} (Fig. 10). Esto puede deberse a dos factores:

a) En esta posición el efecto de la anisotropía magnética del enlace C–X sobre los desplazamientos químicos no es despreciable debido a estar situado H_4 cerca del sustituyente.

b) En segundo lugar $J_{C^{13}-H}$ es muy sensible a los cambios en el carácter s del enlace, cambios que pudieran ser inducidos en el sistema por la cercanía del sustituyente.

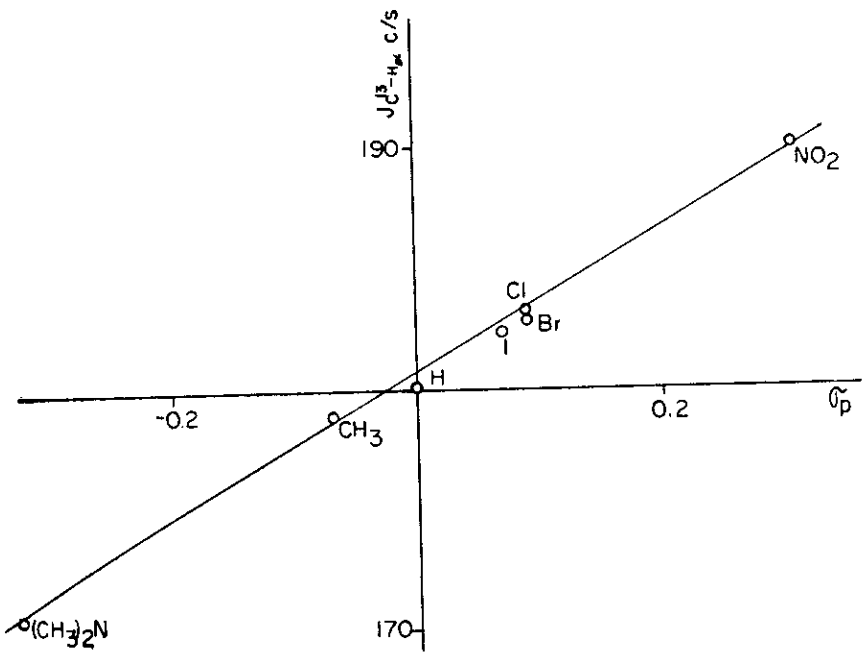


Fig. 5. Constantes de acoplamiento $J_{C^{13}-H}$ vs σp, σm de Mc Raniel y Brown para el protón Hα, de la molécula del furfural sustituida en posición cinco.

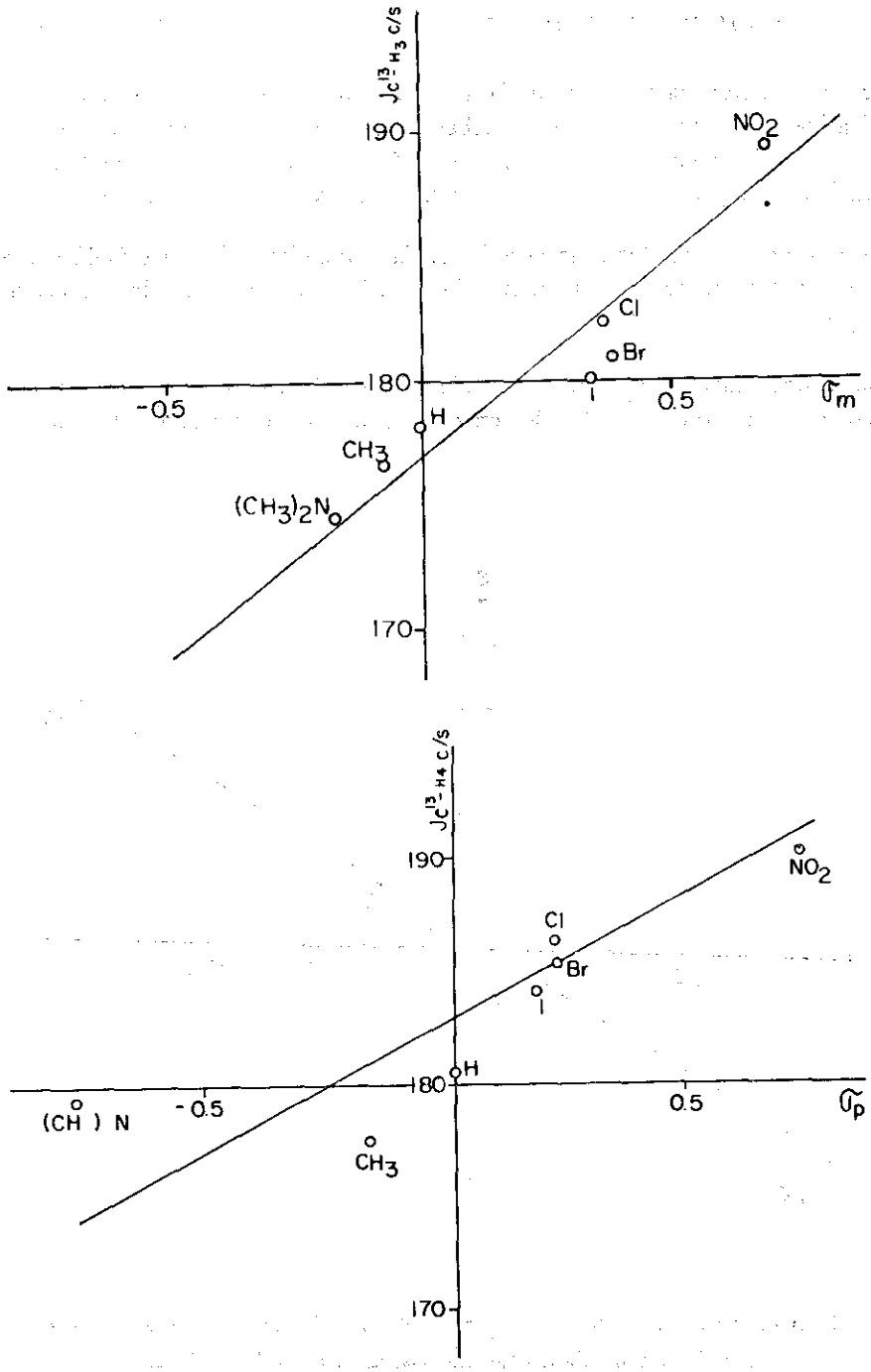
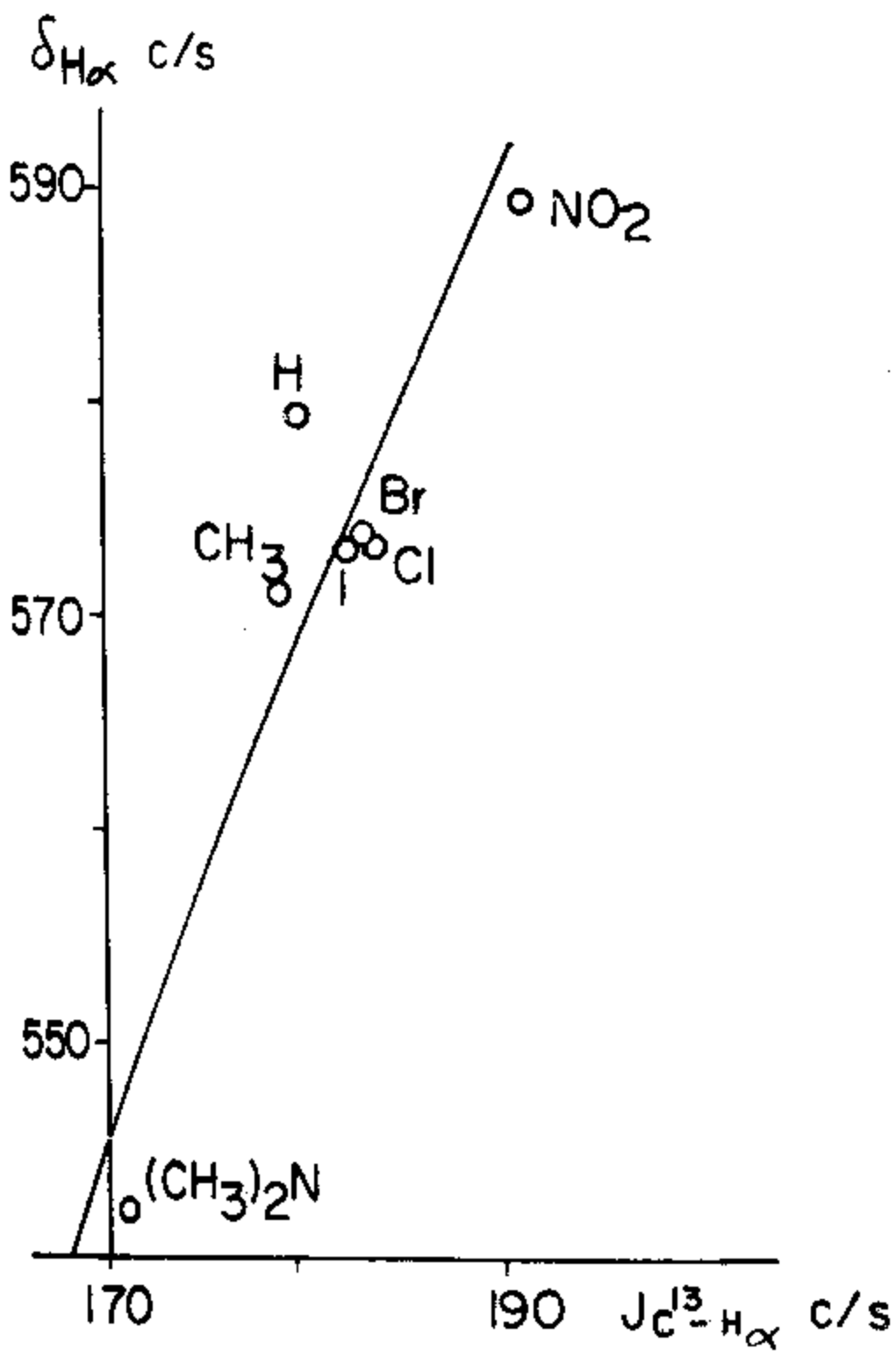
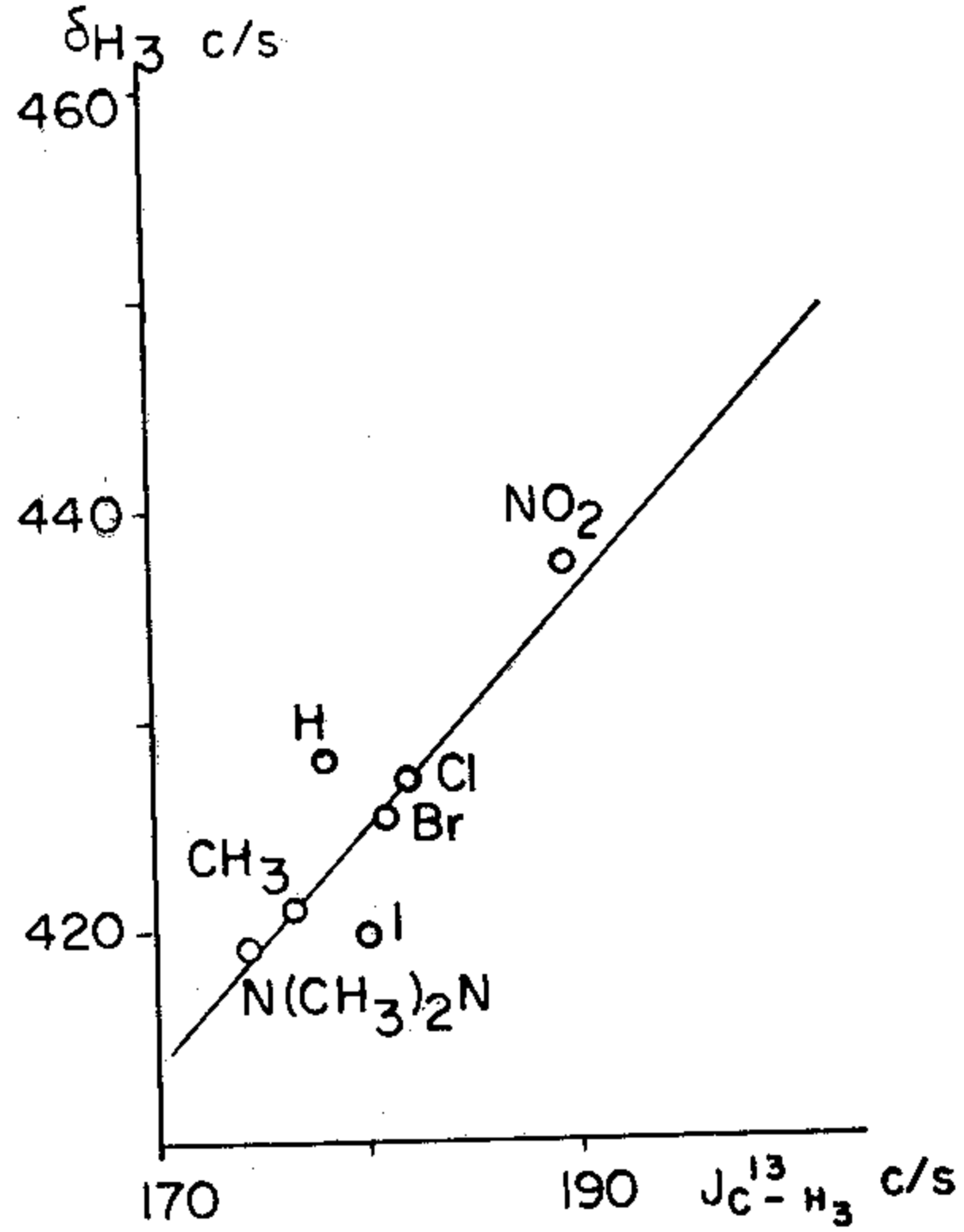


FIG. 6 y 7. Constantes de acoplamiento $J_{C^{13}H}$ vs σp, σm de Mc. Daniel y Brown para los protones H_3 y H_4 de la molécula del furfural sustituida en posición cinco.





Figs. 8 y 9. Desplazamientos químicos δ vs las constantes de acoplamiento $J_{C^{13}-H}$ para los protones Hα y H_3 de la molécula del furfural sustituida en posición cinco.

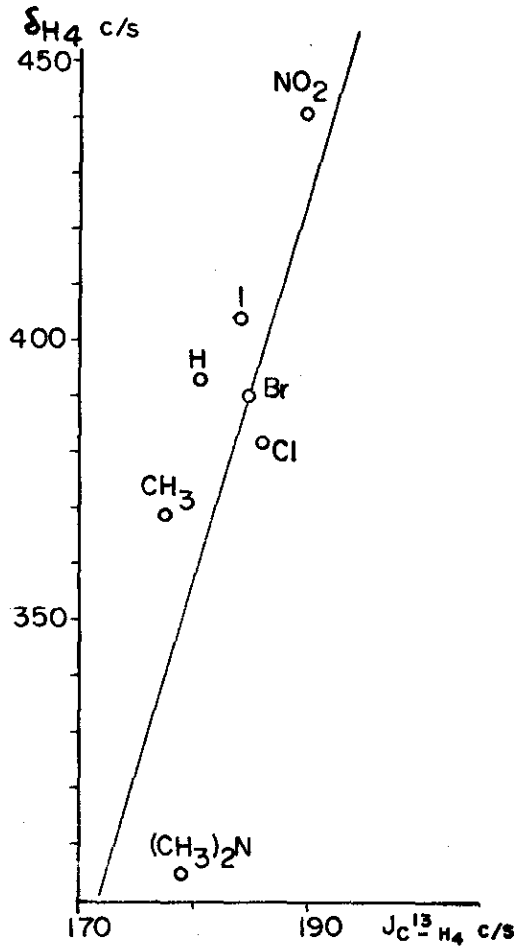


FIG. 10. Desplazamientos químicos δ vs las constantes de acoplamiento $J_{C^{13}H}$ para el protón H_4, de la molécula del furfural sustituida en posición cinco.

CONCLUSIONES

Se estudia la dependencia de los desplazamientos químicos de distintos derivados del furfural, de las densidades de carga π calculadas por el método P.P.P. Se obtienen buenas correlaciones para el protón H_a y el H_4, de donde se deduce que en estas posiciones los desplazamienos químicos dependen principalmente de las variaciones en la carga π. Para H_3 la correlación es mala, lo cual se explica en base a una contribución despreciable del efecto mesomérico del sustituyente en esta posición con respecto a otros factores.

Para $J_{C^{13}-H}$ se halla una dependencia lineal entre $J_{C^{13}-H_a}$, $J_{C^{13}-H_3}$ y σ_P, σ_m respectivamente. Para $J_{C^{13}-H_4}$ vs. σ_P la correlación que se obtiene no es buena. De la relación lineal entre $J_{C^{13}-H_3}$ y δ_{H_3} se puede concluir que los desplazamientos químicos en esta posición vienen determinados por factores electrónicos, principalmente por variaciones en la nube σ.

RECONOCIMIENTOS

Queremos expresar nuestro agradecimiento a la Ca. Raisa Cepero y al resto del personal de Matemática Aplicada y Computación Electrónica del CNIC por la ayuda brindada en la elaboración de los cálculos.

REFERENCIAS

1) *Gaver* A. *H. and Daily B. P.* Chemical Shifts and Electron Densities in Nitrogen Heterocyclye Molecules. *J. Chem. Phys.* **42**, 8, 2658, 1965.

2) *Taft R. W., Prosser F., Goodman L. and Davis G. T.* Relationship between π-Electronic Distribution and F^{19} NMR Shielding in Para-Substituted Fluorobenzenes. *J. Chem. Phys.* **38**, 2, 380, 1963.

3) *Wahrli F. W., Prestsh E and Simon W.* Linear Correlation of the Chemical Shift of Vinil Proton with LCAO-MO π-Electron Densities in Meta and Para Substituted Systemes and Cinnamic Acids. Helv. *Chim.* Acta. **50**, 8, 2189, 1967.

4) *Cobb T. B. and Memory J. D.* π-Electron Charge Densities and Chemical Shifts in Nitrogen Heterocyclycs. J. Chem. Phys. **50**, 10, 4262, 1969.

5) *Emsley J. W , Freeney J. and Sutcliffe L H.* High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectrocopy. Vol. **2**, 1011-33, Pergamon Press, London, 1966.

6) *Yonezawa T., Morishimo I., Fujil M. and Kato H. M. O.* Calculation of Nuclear Spin Coupling Constants. II. A Theoretical Interpretation of Substituent Effects on the H-H. and ^{13}C-H Spin Coupling Constants for CH_3X, $(CH_2)_2X$ and CH_2; CHX Derivatives. *Bull. Chem Soc. Jap.* **42**, 5, 1248, 1969.

7) *Yoshio S. and Miyoko S.* Proton Magnetic Resonance Spectra in Aliphatic Systems.. III $JC^{13}H$ of Alkyl Derivative. *Chem. Pharm. Bull*: **18**, 1, 32, 1970.

8) *Hammel J. C. and Smith J. A.* Electric Field-Effects in NMR Spectroscopy. III. Carbon-13 Proton Spin Soupling Constants. *J. Chem. Soc.* A, 11, 1852, 1970.

9) *Rock L. S. and Hammaker R. M.* Correlation of the C-H Stretching Frequency and ^{13}C-H Coupling Constant for Substituted Aldehydes. Spectroch. Acta. 27, A, 9, 1899, 1971.

10) *Yoder C.H., Tuck R. H. and Hess R. E.* Nuclear Magnetic Resonance Studies of the Bonding in Aromatic Systems. A Correlation of Hammett σ constants with Methyl $C^{13}H$ coupling Constants and Chemical Shifts. *J. Am. Chem. Soc.* 91, 3, 539, 1969.

11) *Gra R.* Desplazamientos químicos en RMN y Conformación de Algunos Derivados del Furfural. *Revista CENIC,* este número.

12) *Fabian J., Melhorn A. and Zahradník R.* PPP-Berechnungen und Bergleich der Elektronespektren von iso— π —Electronichen Sauerstoff—, Shwefel un Selenheterocyclen. *Theoret. Chim.* Acta. 12, 247, 1968.

13) *Murrel J. N.* The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules. 221, Methuen and Co. LTC, London, 1963.

14) *Chung A. L. H. and Dewar H. J. J. Chem. Phys.* 42, 756, 1965.

15) *Ballhausen C J. and Gray H. B.* Molecular Orbital Theory, 158, Benjamín W. A., Inc. New York, 1965.

16) *Back, Christensen, Dixon et al.* The Complete Structure of Furan. *J. Mol. Spectroscopy* 9, 124, 1962.

17) *Fraenkel G., Carter, R. E., Mc Lachlan A. and Richards J. H.* Chemical Shift in C_5H_5—C_6H_6 and $C_7H_7^+$; Chemical Shift and π-Electron Densities. *J. Am. Chem.* Soc. 82, 5946 1960.

18) *Mc Daniel and Brown,, J. Org. Chem.* 23, 422, 1958.