

COMUNICACION ORIGINAL

ELECTRONEGATIVIDAD GRUPAL DE TIOETERES

D. CRUZ-GARRITZ, J.A. CHAMIZO, M. CRUZ y H. TORRENS

División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, UNAM,
Ciudad Universitaria, 04510 México, D.F.

INTRODUCCION

Como parte de un proyecto para estudiar diversas propiedades químicas de tioéteres(1), se hizo necesario evaluar la electronegatividad grupal relativa (E_g), de especies químicas del tipo RS^- , donde R representa diversos sustituyentes orgánicos, o sus homólogos polifluorados.

Sobre el concepto de electronegatividad se ha dicho que es simultáneamente uno de los más importantes y uno de los problemas más difíciles dentro de la química (2), también se ha comentado (3) que es uno de los conceptos más ampliamente utilizados y uno de los más ambiguos... debido al hecho de que la electronegatividad de un átomo o de un grupo funcional no ha sido universalmente definida o medida.

Para cuantificar la electronegatividad de las especies estudiadas en este artículo, se utilizaron valores publicados de desplazamiento químico (δ) en experimentos de Resonancia Magnética Nuclear de 1H y ^{19}F , en expresiones del tipo $\delta=f(E_g)$, que relacionan ambos parámetros.

Dicha relación entre electronegatividad grupal y desplazamiento químico ha sido utilizada en otros estudios y está fundamentada en la teoría básica del fenómeno de Resonancia Magnética Nuclear (7), en la que σ es proporcional a la magnitud del campo magnético efectivo (H) en el núcleo estudiado, definido como:

$$H = H_0 (1 - \sigma) \quad 1$$

Donde H_0 es el campo magnético aplicado y σ es la constante de apantallamiento cuya descripción está dada por:

$$\sigma = \sigma_D + \sigma_P + \sigma_N \quad 2$$

σ_N representa las contribuciones resultantes de corrientes interatómicas, efectos de disolventes, etcétera, cuya suma es generalmente pequeña en comparación a las magnitudes de σ_D y σ_P , que representan las contribuciones diamagnéticas (niveles electrónicos internos) y paramagnéticas (niveles electrónicos de enlace) respectivamente. Es importante considerar que particularmente en sistemas aromáticos, los efectos de anisotropía pueden dar lugar a considerables cambios en el desplazamiento químico. No obstante, en sistemas semejantes, δ

puede ser considerada una medida de la densidad electrónica alrededor del núcleo bajo estudio. Esta densidad es fuertemente influenciada por la electronegatividad de los sustituyentes unidos a él, lo que justifica, en principio, la relación entre desplazamiento químico y electronegatividad grupal.

Los valores obtenidos son comparados con los calculados por el método de Sanderson (8) utilizando el principio de igualación de electronegatividades (9). Este principio asume que el valor de la electronegatividad molecular promedio, es la media geométrica de las electronegatividades atómicas, de acuerdo a la ecuación 3:

$$E_g = \frac{1}{n} \sqrt[n]{(X_a)^n (X_b)^m} \quad 3$$

Recientemente Parr et al. (10), investigando el concepto de electronegatividad desde el punto de vista de los funcionales de la densidad de Hohenberg-Kohn, estableció la formulación teórica que avala dicho principio.

RESULTADOS Y DISCUSION

Todos los resultados obtenidos en este estudio están basados en el desplazamiento químico de los grupos CH_3 (δ^{1H}) o CF_3 ($\delta^{19}F$) unidos a entidades del tipo RS^- , donde R representa especies orgánicas normales o polifluoradas.

Las expresiones utilizadas para el cálculo de electronegatividades grupales relativas son:

$$E_g = 0.02 |\delta| + 2.494 \quad 4$$

para compuestos del tipo CF_3SR , con un coeficiente de correlación igual a 0.9937 y

$$E_g = 0.57\delta + 1.543 \quad 5$$

Para compuestos del tipo CH_3SR , con un coeficiente de correlación igual a 0.9999.

Los desplazamientos químicos están informados en partes por millón (ppm) con referencia a tetrametil silano (TMS) para 1H y triclorofluorometano (TFM) para ^{19}F , tomados como cero. Los valores observados a menor campo que los de estas referencias son positivos. La escala de electronegatividad utilizada es la de Pauling(10).

Las ecuaciones 4 y 5 se obtuvieron a partir de los valores mostrados en la figura 1 en la que se correlacionan desplazamiento químico y electronegatividad para compuestos CH_3X y CF_3X , donde $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ y I , de modo que la electronegatividad grupal, derivada de la recta resultante, corresponde a los grupos $\text{X}=\text{RS}^-$.

La E_g obtenida empleando el principio de igualaciones de la electronegatividad es útil para entender las propiedades de compuestos homólogos. Así podemos esperar que cuando se presente una gran discrepancia entre los valores obtenidos por RMN y los calculados (quinta columna en las tablas I y II) será una indica-

ción de la presencia de dicho tipo de efectos, particularmente el de anisotropía, especialmente importante en anillos aromáticos.

En las tablas I y II se muestran los valores de electronegatividad grupal obtenidos a partir de la ecuación 4, para los compuestos CF_3SR^- y los correspondientes a los compuestos CH_3SR^- obtenidos empleando la ecuación 5. En ambas se encuentran también los valores calculados empleando el método de igualación de electronegatividades de Sanderson, ecuación 3.

El examen de los valores reunidos en las tablas, indica que la electronegatividad grupal obtenida a partir de parámetros de RMN no

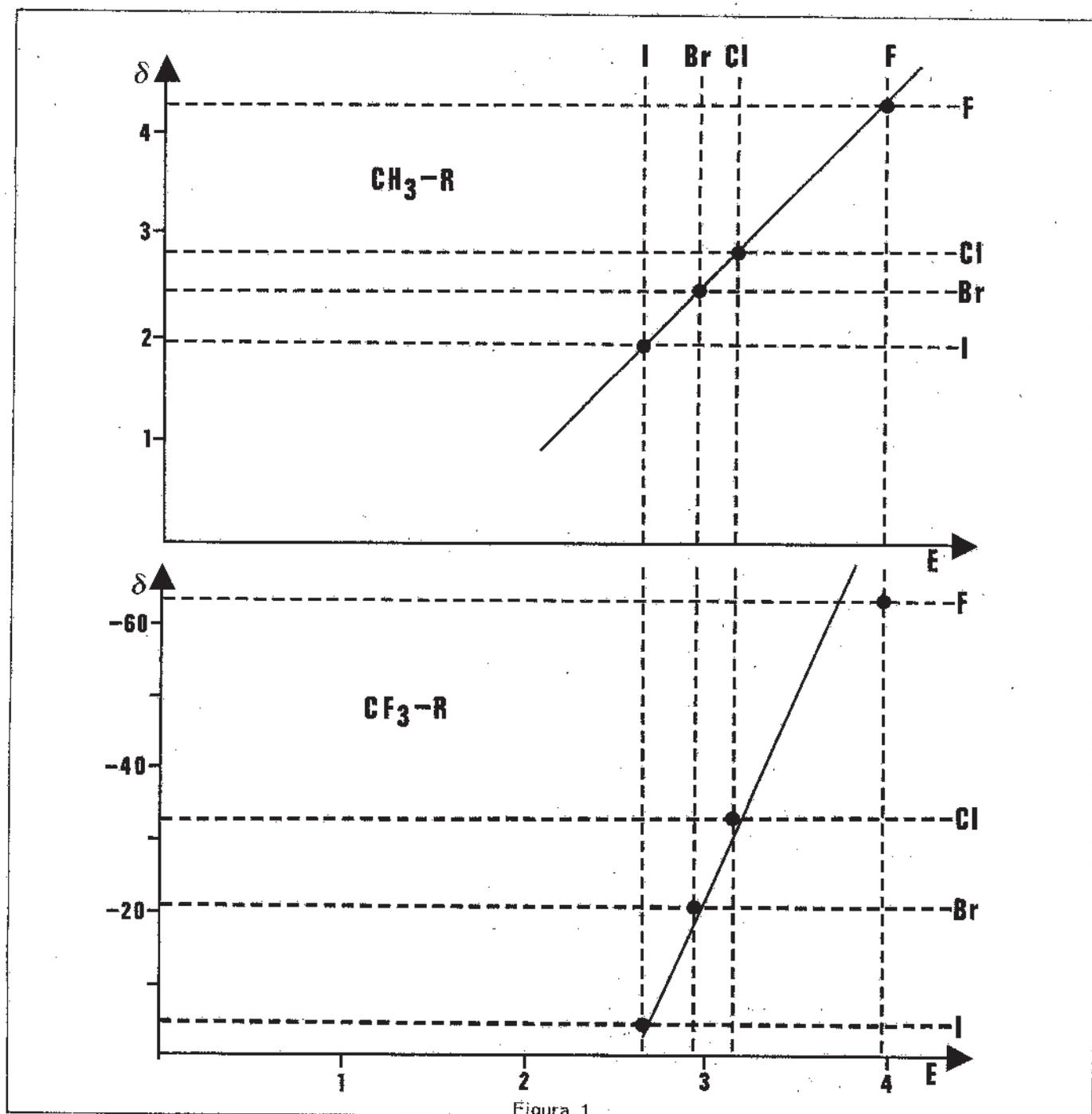
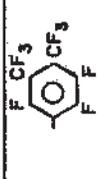
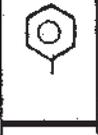
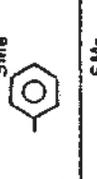
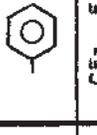
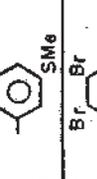
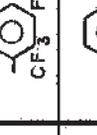
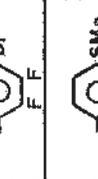
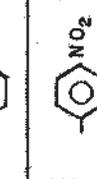
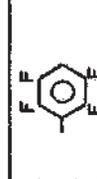
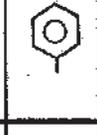
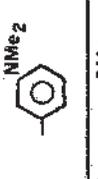
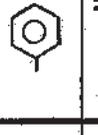
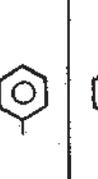
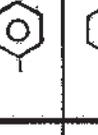
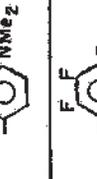
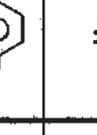
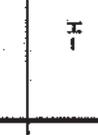
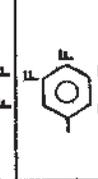
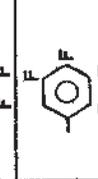
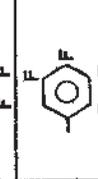


TABLA I

-R	δ	Eg (4)	Eg (3)	Δ	Ref.
-F	57.99	3.81	3.20	0.61	17
-NCO	52.58	3.69	2.88	0.81	18
-Cl	50.96	3.65	2.85	0.80	17
-C=CH ₂ CN	49.38	3.61	2.51	1.10	19
-CF ₃	48.57	3.60	3.33	0.27	20
-OC-CF ₃ O	47.29	3.57	3.25	0.32	21
-Br	46.98	3.56	2.76	0.80	22
CO ₂ Me -C=C H H	45.86	3.54	2.53	1.01	19
H -C=C H CO ₂ Me	42.39	3.46	2.53	0.93	19
H -C=C H CN	42.16	3.45	2.51	0.94	19
CN -C=C H H	42.08	3.45	2.51	0.94	19
-CN	38.18	3.26	2.71	0.55	18
-CF ₂ CF ₃	36.17	3.22	3.37	-0.15	23

TABLA II

R	δ	Eg(5)	Eg(3)	Δ	Ref.	R	δ	Eg(5)	Eg(3)	Δ	Ref.
	2.66	3.06	3.18	-0.12	11		2.44	2.94	2.40	0.54	15
	2.58	3.02	2.39	0.63	12		2.43	2.93	2.47	0.46	15
	2.58	3.02	2.39	0.63	12		2.43	2.93	3.18	-0.25	11
	2.56	3.01	2.85	0.16	13		2.43	2.93	2.46	0.47	15
	2.55	3.00	2.39	0.61	12		2.41	2.92	2.82	0.10	11
	2.54	2.99	2.58	0.41	14		2.40	2.91	2.38	0.53	15
	2.54	2.99	2.92	0.07	11		2.40	2.91	2.46	0.45	15
	2.53	2.99	2.39	0.60	12		2.38	2.90	2.44	0.46	15
	2.48	2.96	2.44	0.52	12		2.38	2.90	2.42	0.48	15
	2.47	2.95	2.39	0.56	12		2.34	2.88	2.42	0.46	15
	2.46	2.95	3.07	-0.12	11	-Me	2.00	2.69	2.34	0.35	16
	2.46	2.95	3.00	-0.05	13	-H	1.95	2.66	2.38	0.28	16
	2.46	2.95	2.92	0.03	13	<p>Note que el calculo de Eg(3) incluye a E del S. Para -H: $E_H = 2.2$, $E_S = 2.58 \Rightarrow Eg(3) = \frac{1+1}{\sqrt{(2.2)(2.58)}} = 2.38$</p>					

obedece reglas aditivas simples, lo cual si se refleja en los valores calculados. Así por ejemplo, los valores de E_g para los grupos tiofenolato sustituidos en posición para, siguen el orden $H > Cl > Br$. Se han informado inversiones similares en estudios de transmisión de efectos electrónicos en sistemas aromáticos, aunque el origen de tales anomalías no ha sido establecido con claridad (15).

Cuando el sustituyente R es halógeno, las contribuciones a la transmisión electrónica varían a tal grado, que el orden obtenido para los valores de E_g en compuestos análogos es $F > Cl > Br > H$.

Es interesante hacer notar que la tabla I las especies cuyo valor de Δ es negativo o positivo y pequeño, corresponden invariablemente a especies fluoradas, de ahí que todas ellas, en principio, parecen presentar un comportamiento semejante. De hecho si todas las especies de la tabla se dividieran en dos grupos, uno formado por los derivados fluorados y el otro por el resto, se observa que la relación entre los valores calculados por RMN y los calculados empíricamente es considerablemente cercana.

Por otro lado, es interesante notar que el orden de E_g para diversos sustituyentes estudiados en este trabajo, concuerda con los valores obtenidos por el método de Chamizo y Massimi para el cálculo de electronegatividad grupal de pseudohalógenos (24).

De acuerdo a las consideraciones anteriores, los valores reseñados en este estudio deben utilizarse con precaución, particularmente cuando se presenta una diferencia apreciable entre ambos sistemas.

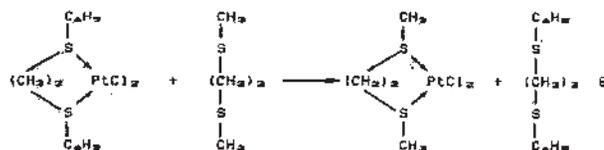
Por otro lado, cuando las tendencias relativas de ambos valores de E_g para un grupo son las mismas, estos valores, usados en forma adecuada, pueden ser de gran utilidad en el diseño de síntesis específicas.

Los siguientes ejemplos ilustran, primero, la posibilidad de predecir los halógenos o pseudohalógenos que pueden ser sustituidos en reacciones de metatesis de acuerdo a la electronegatividad relativa de las especies involucradas; en segundo lugar, la posibilidad de estimar la basicidad relativa de un grupo de ligantes y su capacidad para formar compuestos de coordinación y finalmente la posibilidad de prever el desplazamiento en el equilibrio de reacciones donde dos ligantes se encuentran en competencia.

En reacciones de sustitución en compuestos de coordinación de platino, por ejemplo, se observa el rápido desplazamiento de cloruros, pero no de ioduros, por pentafluorotiofenolato (25):



La electronegatividad grupal es un indicador adecuado de la influencia que el grupo sustituyente puede tener sobre la basicidad de los ligantes en que se encuentra. El grupo metilo tiene un valor $E_g=2.45$, mientras que el análogo fluorado tiene un valor $E_g=3.60$ muy cercano al flúor mismo. El efecto inductivo en este último grupo es de tal magnitud que no se conoce ningún compuesto de coordinación en el que $(CF_3)_2S$ o $(CF_3)S(CH_3)$ actúen como ligantes, aunque existe un conjunto muy grande de complejos metálicos estables con $(CH_3)_2S$ (26).



Como un último ejemplo, el equilibrio en la reacción de sustitución, reacción 8, está desplazado a la derecha, reflejando también la mayor basicidad de los átomos de azufre cuando los sustituyentes unidos a ellos son grupos metilo con $E_g=2.45$, que cuando se trata de grupos fenilo con $E_g=2.75$.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al Dr. Raúl Enríquez sus valiosas sugerencias y al CONACYT el apoyo financiero a este proyecto.

REFERENCIAS

1. D. Cruz-Garriz, J. Leal, R. Richards y H. Torrens, *Trans. Met. Chem.*, 1983, 127; D. Cruz-Garriz, B. Rodríguez y H. Torrens, *Trans. Met. Chem.*, 1984, 284; R.M. Catalá, D. Cruz-Garriz, A. Hill, D.L. Hughes, R.L. Richards, P. Sosa y H. Torrens, *J. Chem. Comm.*, 1987, 261.
2. J.E. Huheey, "Inorganic Chemistry", Harper and Row, N.Y., 1975.
3. R.J. Boyd y G.E. Markus, *J. Chem. Phys.*, 1981, 75, 5385.
4. W. McFarlane y R.J. Wood, *J. Chem. Soc., Dalton T.*, 1972, 1397.
5. E.A.U. Ebsworth y J.J. Turner, *J. Phys. Chem.*, 1963, 67, 805.
6. S. Marriot, W.F. Reynolds, R.W. Taft y R.D. Topsom, *J. Org. Chem.*, 1984, 49, 954.
7. A. Carrington y A.D. McLachlan, "Introduction to Magnetic Resonance", Harper and Row, N.Y., 1967.
8. R.T. Sanderson, "Chemical Bonds and Bond Energy", Academic Press, N.Y., 1967.
9. W.J. Mortimer, K.V. Genechten y J. Gasteiger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1985, 107, 829.
10. R.G. Parr, R.A. Donnelly, R. Melevy y W.R. Palke, *J. Chem. Phys.*, 1978, 68, 3801.

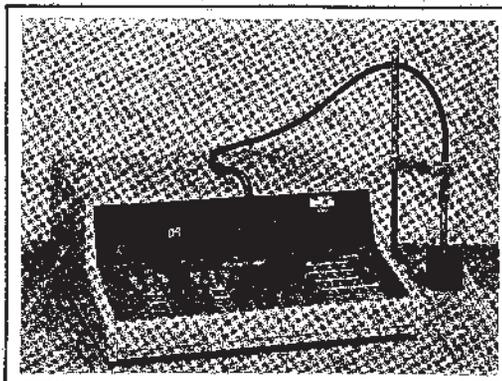
11. J. Burdon, Tetrahedron, 1965, 1101.
12. A. Zweig y J.E. Lehnson, J.Amer.Chem.Soc., 1965, 87, 2647.
13. W.J. Frazee y M.E. Peach, J.Fluorine Chem., 1979, 13, 225.
14. J. Fukunaga y R.W. Taft, J.Amer. Chem.Soc., 1975, 97, 1612.
15. S.H.Marcus, W.F.Reynolds y S.L. Miller, J. Org. Chem., 1966, 1872.
16. G.R. Pettit, I.B. Douglass y R.A. Hill, Can. J.Chem., 1964, 2357.
17. A.Hass y H. Reinke, Angew. Chem., Int. Ed., 1967, 6, 706.
18. H.J. Emeleus y A.Hass, J. Chem. Soc., 1963, 1272.
19. J.F.Harris, J.Org. Chem., 1972, 1340.
20. E.W. Lawless y L.D.Harman, J.Inorg. Nucl. Chem.
21. A.Hass y D.Y. Oh, Chem.Ber., 1969, 77, 102.
22. C.T.Ratcliffe y J.M.Shreeve, J.Amer.Chem.Soc., 1968, 90, 5403.
23. D.T.Saver y J.M.Shreeve, J.Fluorine Chem., 1971/72, 1, 1.
24. E.L.Massimi M., Tesis Profesional, Facultad de Química, UNAM 1983.
25. R.J. Cross, D.S. Raycroft, D.W.A. Sharp y H. Torrrens, J.Chem. Soc., Dalton T., 1986, 2434.
26. H.Torrrens, Tesis Doctoral, Univ. Glasgow, G.B., 1978.
27. E.J. Little y M.M.Jones, J.Chem.Educ., 1960, 37, 231.

PONGA AL FOTOMETRO EN SU MUESTRA (NO LA MUESTRA EN SU FOTOMETRO)

Metrohm

FOTOMETRO 662

La guía flexible de luz del 662 le permite hacer sus determinaciones fotométricas en casi cualquier recipiente, en el rango de luz visible con la misma sencillez con la que se mide el pH (p.ej.) La tecnología del microprocesador le permite



hacer mediciones exactas de absorbancia y transmitancia, así como conversiones directas a valores de concentración. Su pantalla digital lo hace el instrumento ideal para mediciones fotométricas directas y determinaciones de punto final para titulaciones.

Representantes exclusivos en México:

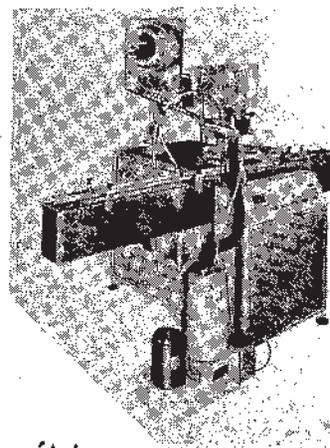
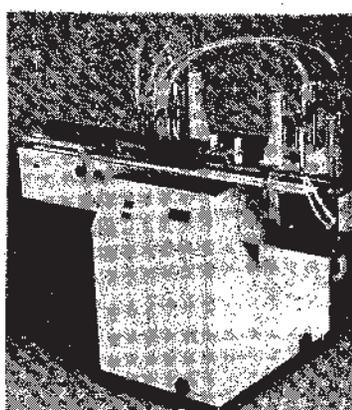
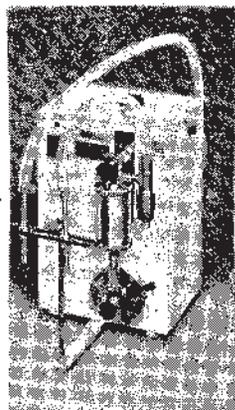
INTERNACIONAL CIENTIFICA, S.A. DE C.V.

Héroes de Padierna # 156-B
México, D.F. 10200 - Tel. 595-11-29

Talleres De Vecchi, S.A.

TLACOQUEMECATL 215 MEXICO 12, D.F. TEL. 575-01-64 575-01-58

EQUIPO SEMIAUTOMATICO Y AUTOMATICO



- Engargoladoras
- Apretadoras
- Alimentadores
- Llenadoras volumétricas
- Transportadores de cadena
- Bandas transportadoras de plástico