

Investigación

Estudio experimental y computacional de la participación de efectos estereoelectrónicos en derivados del norbornano sustituidos en posición 2 por medio de las constantes de acoplamiento $^1J_{C-C}$

Gustavo Madrid, Beatriz Quiroz y Gabriel Cuevas*

Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Coyoacán, 04510 México. E-mail: gecgb@servidor.unam.mx y gms@ditiano.ulsamex.mx.

Recibido el 22 de febrero del 2000; aceptado el 14 de marzo del 2000

Dedicado a la memoria del Dr. Raúl Cetina Rosado

Resumen. En este trabajo se presenta la aplicación del análisis de las constantes de acoplamiento a un enlace $^1J_{C-C}$ como índices de la participación de efectos estereoelectrónicos en moléculas orgánicas. Con este análisis se presentan pruebas experimentales y computacionales que explican las diferencias bien conocidas del comportamiento cinético de los derivados del *endo*- y *exo*-2-norbornanol, ya que estas constantes de acoplamiento prueban la deslocalización electrónica entre enlaces polares O-R y enlaces C-C que presentan la disposición estereoquímica apropiada para interactuar en el estado basal. Las constantes de acoplamiento se determinaron experimentalmente mediante la técnica INADEQUATE y se calcularon a nivel BP/IGLOIII//Becke3LYP/6-31G(d,p) en el marco de la Teoría de Funcionales de la Densidad (TFD). Se demuestra que los derivados *endo* se estabilizan por una interacción estereoelectrónica del tipo $\sigma_{C1-C7} \rightarrow \sigma_{C2-OR}^*$ mientras que los correspondientes isómeros *exo* se estabilizan por una interacción del tipo $\sigma_{C1-C6} \rightarrow \sigma_{C2-OR}^*$.

Palabras clave: Constantes de acoplamiento, efectos estereoelectrónicos, norbornanos, INADEQUATE y teoría de funcionales de la densidad (TFD).

Abstract. In this paper the analysis of $^1J_{C-C}$ coupling constants shown that they are good indexes for stereoelectronic effects participation in the stability of organic molecules. Within this analysis, experimental and computational data were found and allows to explain the very well known differences of the kinetic behavior in *endo*- and *exo*-2-norborneol derivatives. These coupling constants show the stereoelectronic delocalization between O-R polar bonds and C-C bonds which present the appropriated stereochemical disposition to have interaction in the ground state. Experimental coupling constants were measured by INADEQUATE technique and were calculated by *ab initio* calculations using density functional theory (DFT). As it is showed, the *endo*-derivatives are stabilized by a stereoelectronic $\sigma_{C1-C7} \rightarrow \sigma_{C2-OR}^*$ type interaction whereas the corresponding *exo*-isomers are stabilized by a $\sigma_{C1-C6} \rightarrow \sigma_{C2-OR}^*$ stereoelectronic interaction.

Key words: Stereoelectronic effects, INADEQUATE, norbornanes, stabilization, coupling constants.

Introducción

Los efectos estereoelectrónicos se producen por la interacción de los pares electrónicos no compartidos de los heteroátomos, o por enlaces con capacidad donadora con orbitales vacíos que satisfacen requerimientos estereoquímicos específicos, permitiendo que exista deslocalización electrónica y con ello el abatimiento de la energía molecular. Esta es la base de la Teoría del Control Estereoelectrónico de Deslongchamps sobre la reactividad [1].

Las interacciones estereoelectrónicas ocasionan modificaciones en la fuerza de enlace de los átomos que participan en ellas. Probablemente la primera prueba de este fenómeno fue la que informó Bohlmann [2] y se sustentó en el hecho de que las aminas rígidas desde el punto de vista conformacional, presentan, en el espectro de infrarrojo, (IR) frecuencias peculiares de alargamiento y acortamiento asignables a los enlaces C-H an-

tiperiplanares al par electrónico no compartido del átomo de nitrógeno. A estas frecuencias características se les denomina "bandas de Bohlmann" y se explicaron como el resultado de una interacción hiperconjugativa entre el par electrónico no compartido del átomo de nitrógeno (n_N) y el orbital sigma de antienlace C-H; que suele escribirse de acuerdo con la nomenclatura propuesta por Cieplack [3] como $n_N \rightarrow \sigma_{C-H}^*$ (Fig. 1).

Esta observación es relevante porque permite establecer que es posible obtener información espectroscópica que prueba la participación de estos efectos en la estabilización molecular.

Anet y Kopelevich [4] estudiaron los tres 2-deutero-5,5-dimetil-1,3-diheterociclohexanos en fase vapor, conteniendo átomos de O, S y N mediante IR. (Fig. 2).

En el espectro del [2- 2H_1]-1,3-dioxano [Fig. 2(a)] y del N,N',5,5-tetrametilhexahidro[2- 2H_1]-pirimidina [Fig. 2(c)], se observan dos bandas debidas al alargamiento del enlace C-D

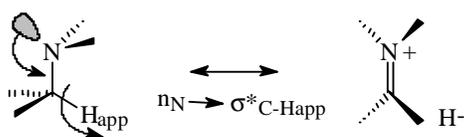


Fig. 1. Interacción hiperconjugativa $n_N \rightarrow \sigma^*_{C-H_{app}}$ en la N,N-dimetil-isopropilamina

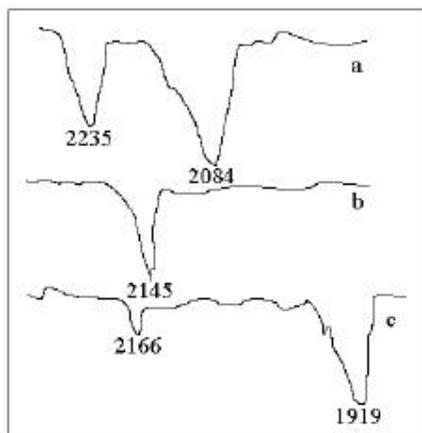


Fig. 2. Espectros de IR en fase gaseosa en la región de alargamiento C-D de (a) $[2-^2H_1]$ -1,3-dioxano, (b) $[2-^2H_1]$ -1,3-ditiano y (c) N,N',5,5-tetrametilhexahidro $[2-^2H_1]$ -pirimidina. [4]

separadas por 151 y 247 cm^{-1} respectivamente, mostrando que la fuerza del enlace $C-H_{ax}$ es menor que la del enlace $C-H_{ec}$. En el caso del $[2-^2H_1]$ -1,3-ditiano, [Fig. 2(b)] solo se observa una banda en 2145 cm^{-1} , que indica que la fuerza de enlace $C-H_{ax}$ es igual a la del $C-H_{ec}$. Estas observaciones se pueden explicar en términos de la participación de interacciones estereoelectrónicas $n_{O,N} \rightarrow \sigma^*_{C-D_{ax}}$ [4]. (Fig. 3)

Una de las técnicas espectroscópicas que brindan mayor información estructural es la resonancia magnética nuclear, (RMN) ya que también da evidencia del aumento o disminu-

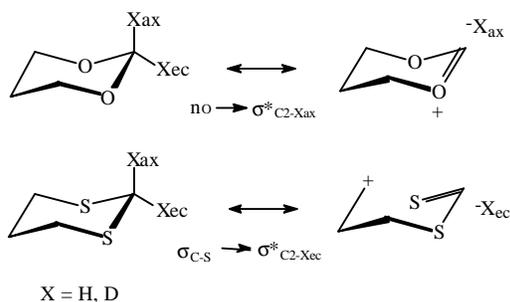


Fig. 3. Interacciones estereoelectrónicas causantes de las diferencias en las constantes de acoplamiento $^1J_{C-X}$.

ción de la constante de acoplamiento de los enlaces químicos que participan en efectos estereoelectrónicos, la primera prueba de esto se presentó en el trabajo de Perlin y Casu [5, 6] que en 1969 publicaron por vez primera que la interacción estereoelectrónica $n_O \rightarrow \sigma^*_{C-H}$ se manifiesta en la constante de acoplamiento a un enlace $^1J_{C-H}$ de piranos sustituidos. Posteriormente Wolfe [7] sugirió que a esta manifestación de los efectos estereoelectrónicos se le denominara “efecto Perlin”.

Este efecto estereoelectrónico (Fig. 3) parece ser el responsable de que la constante de acoplamiento $^1J_{C-H_{ec}}$ sea mayor por aproximadamente 10 Hz respecto a la constante de acoplamiento $^1J_{C-H_{ax}}$ en derivados del pirano. (Fig. 4).

El efecto Perlin, [7,8] es la manifestación del híbrido de resonancia del tipo doble enlace-no enlace que debilita al enlace $C-H_{ax}$ y por tanto atenúa la contribución del término de contacto de Fermi a la constante de acoplamiento a un enlace $^{13}C-^1H$ [7-14]. (Fig. 5).

Al igual que las bandas de Bohlmann, este fenómeno se ha relacionado con la interacción $n_O \rightarrow \sigma^*_{C-H_{ax}}$ para el 1,3-dioxano, (Fig. 3).

Desde el punto de vista teórico, se ha demostrado recientemente [14] que los efectos estereoelectrónicos repercuten en las constantes de acoplamiento a un enlace, y se han podido determinar estas propiedades en el marco de la Teoría de Funcionales de la Densidad, encontrándose que se reproduce satisfactoriamente tanto la dirección como la magnitud del efecto Perlin para el ciclohexano, 1,3-dioxano y 1,3-ditiano, demostrando que el nivel de teoría PP/IGLOIII//BP/DZVP2 es capaz de reproducir satisfactoriamente los resultados experimentales.

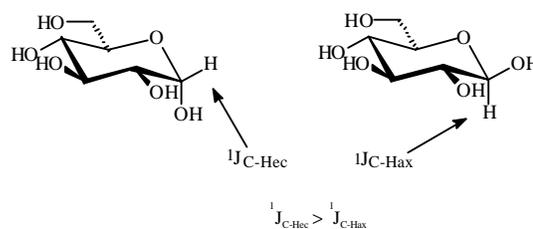


Fig. 4. Efecto Perlin en la α - y β -glucopiranos.

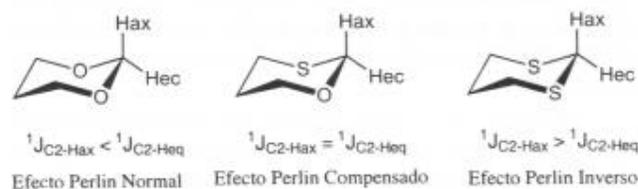


Fig. 5. Efecto Perlin, efecto Perlin compensado y efecto Perlin inverso.

Discusión de Resultados

A. Determinación experimental de las constantes de acoplamiento $^1J_{C-C}$ en derivados del norborneol

Con la finalidad de estudiar la participación de efectos estereoelectrónicos en el estado basal de derivados del *endo*- y *exo*-norborneol, que pudieran manifestarse en sus bien conocidas propiedades cinéticas frente a reacciones de solvolisis, se sintetizaron algunos de estos compuestos, introduciendo grupos polares (Fig. 6) empleando la metodología ya informada [15-27]. (Véase sección experimental).

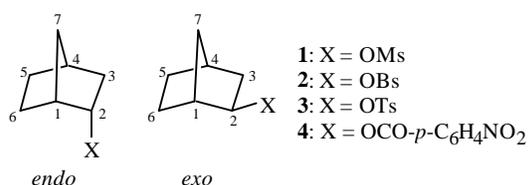


Figura 6.

La técnica de RMN con la que se determinaron las constantes de acoplamiento ^{13}C - ^{13}C de los compuestos sintetizados, se conoce con el acrónimo de INADEQUATE (por sus siglas en inglés: Incredible Natural Abundance Double QUantum Transfer Experiment) [28] (véase sección experimental para información específica). Los resultados se muestran en la tabla 1.

a. *Endo*- y *exo*-2-metansulfonilnorbornano. (1-*endo* y 1-*exo*, Fig. 6).

En la tabla 1 se puede observar que $^1J_{C_1-C_2}$ del isómero *exo* es de 36.8 Hz mientras que la del *endo* es de 35.6 Hz ($\Delta J = 1.2$ Hz).

También se encuentra que $^1J_{C_1-C_6}$ *exo* = 28.9 Hz y $^1J_{C_1-C_6}$ *endo* = 31.6 Hz ($\Delta J = 2.7$ Hz) así como $^1J_{C_1-C_7}$ *exo* = 31.5 Hz y $^1J_{C_1-C_7}$ *endo* = 28.8 Hz ($\Delta J = 2.7$ Hz). Los valores disminuidos de la constante $^1J_{C_1-C_7}$ en el isómero *endo* y $^1J_{C_1-C_6}$ del isómero *exo*, aunado al aumento del valor de la constante de acoplamiento $^1J_{C_1-C_2}$, permiten establecer la participación de una interacción estereoelectrónica de tipo $\sigma_{C_1-C_6} \rightarrow \sigma^*_{C_2-OR}$ para el isómero *exo* y la interacción $\sigma_{C_1-C_7} \rightarrow \sigma^*_{C_2-OR}$ para el *endo* (Fig. 7) y que pueden ser responsables de su diferente reactividad en reacciones de solvolisis, ya que el acoplamiento $^1J_{C_1-C_2}$ *exo* > $^1J_{C_1-C_2}$ *endo*, indicativo de que la interacción estereoelectrónica $\sigma_{C_1-C_6} \rightarrow \sigma^*_{C_2-OR}$ es más eficiente que la $\sigma_{C_1-C_7} \rightarrow \sigma^*_{C_2-OR}$.

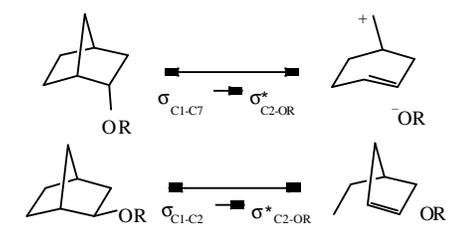


Fig. 7. Estructuras resonantes sugeridas mediante el análisis de las constantes de acoplamiento a un enlace $^1J_{C-C}$ en los derivados *exo* y *endo* del norborneol.

b. *Endo* y *exo*-2-(*p*-bromobencensulfonil)norbornano (2-*exo* y 2-*endo*, Fig. 6).

En este caso $^1J_{C_1-C_7}$ *endo* < $^1J_{C_1-C_7}$ *exo* ($\Delta J = 1.7$ Hz) y $^1J_{C_1-C_6}$ *endo* > $^1J_{C_1-C_6}$ *exo* ($\Delta J = 3.8$ Hz), además que el $^1J_{C_1-C_2}$ *exo* > $^1J_{C_1-C_2}$ *endo* ($\Delta J = 4.1$ Hz). Este patrón de acoplamiento apoya la participación del enlace C-C antiperiplanar al grupo polar en la deslocalización electrónica. Su magnitud es mayor en el isómero *exo* que en el *endo*, en concordancia con las observaciones cinéticas, ya que el isómero *exo* se solvoliza 300 veces

Tabla 1. Constantes de acoplamiento $^1J_{C-C}$ en derivados de los isómeros *endo* y *exo*-norborneol, obtenidos mediante la técnica espectroscópica de INADEQUATE.^a

	X = OMs (1)		X = OBs (2)		X = OTs (3)		X = <i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ CO ₂ (4)	
	<i>Endo</i>	<i>exo</i>	<i>Endo</i>	<i>exo</i>	<i>endo</i>	<i>exo</i>	<i>endo</i>	<i>exo</i>
C ₁ -C ₂	35.6	36.8	33.6	37.7	36.0	36.7	39.0	36.5
C ₁ -C ₆	31.6	28.9	32.2	28.4	33.2	30.1	33.6	30.9
C ₁ -C ₇	28.8	31.5	30.2	31.9	28.6	32.2	28.7	31.8
C ₂ -C ₃	35.5	33.9	35.2	34.8	34.7	34.2	36.4	33.3
C ₄ -C ₃	—	33.4	32.9	31.7	28.6	32.1	30.4	32.6
C ₄ -C ₅	33.2	33.5	32.7	32.4	32.6	32.5	33.4	33.7
C ₄ -C ₇	32.1	32.0	34.3	—	30.4	—	—	31.4
C ₅ -C ₆	33.3	32.5	32.1	32.3	30.9	32.4	31.4	33.3

^a Valores dados en hercios (Hz).

más rápido que el *endo* en ácido acético a 25 °C [15-27].

c. *Endo* y *exo*-2-(*p*-toluensulfonil)norbornano

(3-*exo* y 3-*endo*, Fig. 6).

Para estos derivados, se tiene que $^1J_{C1-C7}$ *endo* (28.6 Hz) < $^1J_{C1-C7}$ *exo* (32.2 Hz), $\Delta J = 3.6$ Hz. También $^1J_{C1-C6}$ *endo* (33.2 Hz) > $^1J_{C1-C6}$ *exo* (30.1 Hz), $\Delta J = 3.1$ Hz, que junto con el hecho de que $^1J_{C1-C2}$ *endo* (36.0 Hz) < $^1J_{C1-C2}$ *exo* (36.7 Hz), $\Delta J = 0.7$ Hz, permite establecer que el conformero *exo* se estabiliza en el estado basal por la participación de la interacción $\sigma_{C1-C6} \rightarrow \sigma_{C2-OR}^*$, mientras que el *endo* disfruta de la estabilización $\sigma_{C1-C7} \rightarrow \sigma_{C2-OR}^*$, siendo mas intensa en el isómero *exo*, como sucede en los ejemplos anteriores (Fig. 7).

d. *Endo* y *exo*-2-(*p*-nitrobenzoil)norbornanol

(4-*endo* y 4-*exo*, Fig. 6).

Con la finalidad de obtener información de otros grupos diferentes a los ésteres sulfónicos anteriores, se introdujo el grupo *p*-nitrobenzoilo en el norborneol.

Como se puede observar en la Tabla 1 la $^1J_{C1-C2}$ del isómero *endo* es de 39.0 Hz mientras que la del isómero *exo* es de 36.5 Hz ($\Delta J = 2.5$ Hz). Además, se encuentra que $^1J_{C1-C6}$ *endo* = 33.6 Hz y $^1J_{C1-C6}$ *exo* = 30.9 Hz ($\Delta J = 2.7$ Hz) así como $^1J_{C1-C7}$ *endo* = 28.7 Hz y $^1J_{C1-C7}$ *exo* = 31.8 Hz ($\Delta J = 3.1$ Hz). Se puede establecer una interacción estereoelectrónica de tipo $\sigma_{C1-C7} \rightarrow \sigma_{C2-OR}^*$ para el *endo* y una $\sigma_{C1-C6} \rightarrow \sigma_{C2-OR}^*$ para el isómero *exo* (Fig. 7), ya que se observa que los valores de la constante de acoplamiento $^1J_{C1-C6}$ en ambos isómeros están aumentados respecto a los valores disminuidos de las constantes $^1J_{C1-C7}$ en el isómero *endo* y $^1J_{C1-C6}$ del isómero *exo*.

B. Evaluación computacional de las constantes de acoplamiento $^1J_{C-C}$ en derivados del norbornano sustituidos en posición 2.

I. Métodos Computacionales

La optimización completa de la geometría (sin restricciones de simetría) de los derivados del norbornano sustituidos en posición 2 estudiados aquí (compuestos 1, Fig. 6 y 5-7, Fig. 8) se llevó a cabo a nivel *ab initio* dentro del marco de la Teoría de Funcionales de la Densidad (TFD) en el nivel de teoría Becke3LYP/6-31G(*d,p*) empleando los programas Gaussian 92 (G92) [29] y Gaussian 94 (G94) [30]. El funcional híbrido Becke3LYP define los funcionales de intercambio como una combinación lineal de términos de intercambio de Hartre-Fock, locales y de gradiente corregido [31]. El funcional de correlación empleado es $C^*E_C^{LYP} + (1-C)^*E_C^{VWN}$, en donde LYP es el funcional de correlación de Lee Yang y Parr, [32] que incluye los términos tanto locales como los no locales y el funcional de correlación VWN de Vosko, Wilk y Nusair de 1980 ajustada a la solución RPA para un gas uniforme, a la que se conoce comúnmente como la correlación de densidad de spin local (LSD) [33]. VWN se emplea para proveer un exceso de correlación local requerida, dado que la constante de LYP contiene un término local esencialmente equivalente a VWN.

El conjunto de orbitales de base empleado es una base do-

ble ζ de valencia dividida; 6-31G(*d,p*), que adiciona funcionales de polarización a los átomos pesados y a los hidrógenos?

El cálculo de las constantes de acoplamiento de $^{13}C-^{13}C$ se realizó utilizando el método propuesto por Malkin, Malkina y Salahub [34-36]. En esta metodología se consideran tres contribuciones para las constantes de acoplamiento spin-spin de RMN, esto es, el contacto de Fermi (FC), el orbital de spin paramagnético (PSO) y el orbital de spin diamagnético (DSO). La contribución spin dipolar (SD) y la mezcla de términos como FC-SD no se consideraron. El término FC se calculó empleando la teoría de perturbación finita (FPT), la contribución PSO se obtiene usando la teoría de perturbación de funcionales de la densidad de la suma sobre todos los estados (SOS-DFPT) y el término DSO por integración numérica. Estos cálculos de las constantes de acoplamiento spin-spin se hicieron con una versión modificada del programa de Mon-KS junto con el programa de Mon-NMR. Las constantes de acoplamiento spin-spin también se calcularon usando el funcional de intercambio de Perdew y Wang y el funcional de correlación de Perdew, combinación que se denotará como PP. Se empleó un valor de 0.001 para el parámetro de perturbación en el cálculo FPT del término FC, y se impuso en el carbono de la cabeza de puente y en cada uno de los carbonos vecinos. La contribución PSO se obtuvo con la aproximación Local 1 (LOC1). Se empleó una malla fina (con 32 puntos radiales) con una iteración extra. La base empleada en el cálculo de las constante de acoplamiento fue la IGLO-III de Kulzelnigg *et al.* [37] para todos los casos excepto para el compuesto 1, en donde por limitaciones computacionales se empleó la base IGLO-II.

II. Resultados

En un trabajo anterior [14] se describen constantes de acoplamiento a un enlace $^1J_{C-H}$, encontrándose que al medir la constante de acoplamiento tomando como punto de perturbación el átomo de hidrógeno y no el carbono, permite obtener constantes de acoplamiento con valor absoluto más próximo al valor obtenido experimentalmente. En ese trabajo también se describe que las constantes de acoplamiento C-H en donde el átomo de hidrógeno sufre efectos estereoelectrónicos, tienen mayores desviaciones, respecto del valor experimental del que no presenta dichos efectos, como en el caso del acoplamiento $^1J_{C2-Hax}$ (que muestra un efecto Perlin normal) respecto a $^1J_{C2-Hec}$. Este efecto puede deberse a pequeñas diferencias entre la geometría experimental y la calculada y a efectos vibracionales.

En la Tabla 2 se muestran las constantes de acoplamiento $^1J_{C-C}$ para el norbornano, los isómeros *endo* y *exo*-2-metansulfonilnorbornano, los *endo* y *exo*-norborneoles protonados y

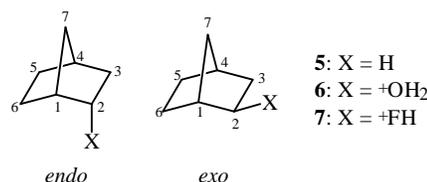


Figura 8.

Tabla 2. Constantes de acoplamiento $^1J_{C-C}$ en derivados del norbornano calculadas a nivel BP/IGLOIII/Becke3LYP/6-31G(*d,p*) en el marco de la Teoría de Funcionales de la Densidad (TFD).^a

	1 X = OMs		5 X = H	6 X = +OH ₂		7 X = +FH	
	<i>Endo</i>	<i>Exo</i>		<i>endo</i>	<i>exo</i>	<i>endo</i>	<i>exo</i>
C ₁ -C ₂	37.76	37.71	36.77	40.56	40.01	42.66	43.04
(C ₂ -C ₁)	(34.84)	(35.08)	(36.49)	(31.20)	(31.19)	(41.84)	(42.91)
C ₁ -C ₆	34.64	34.15		33.79	30.89	-4.20	-4.93
(C ₆ -C ₁)	(35.32)	(34.01)		(35.91)	(33.28)	(-4.70)	(-5.62)
C ₁ -C ₇	32.97	33.67	35.36	30.58	34.43	35.83	34.23
(C ₇ -C ₁)	(32.69)	(33.67)	(35.02)	(32.22)	(35.42)	(42.69)	(41.49)

^a Valores dados en hercios (Hz).

endo y *exo*-2-fluoronorbornano protonados. La protonación de los sistemas permite incrementar la electronegatividad de los grupos sustituyentes y evaluar la participación de efectos estereoelectrónicos con mayor facilidad. (Fig. 8). (En la Tabla 3 se presenta la geometría optimizada de cada una de las moléculas estudiadas computacionalmente).

En la Tabla 2 se muestran dos valores diferentes para cada acoplamiento. El primer valor corresponde a la incorporación de la perturbación en el carbono de la cabeza de puente, mientras que el valor entre paréntesis corresponde a la aplicación de la perturbación en los átomos de carbono vecinos. Los valores de estas constantes difieren notablemente entre sí, pero mantienen las tendencias.

a. Norbornano (5, Fig. 8).

En la Tabla 2 se puede observar que la $^1J_{C_1-C_2} = 36.81$ Hz, la $^1J_{C_1-C_6} = 36.49$ Hz y la $^1J_{C_1-C_7} = 35.36$ Hz. Aun cuando es bien sabido que los alcanos no son especies químicamente inertes desde el punto de vista estereoelectrónico, estos valores son útiles para referir los valores determinados en otros sistemas.

b. *Exo*- y *endo*-norborneol protonados (6-*endo*, 6-*exo*, Fig. 8).

El incremento en la constante de acoplamiento $^1J_{C_1-C_2}$ en los isómeros *endo* y *exo* del norborneol cuando estos se protonan (40.56 y 40.01 Hz, respectivamente) aunado a la disminución en el valor de la $^1J_{C_1-C_6}$ en el caso del isómero *exo* y en la $^1J_{C_1-C_7}$ para el *endo* respecto a las constantes calculadas para el norbornano, revelan la participación de las interacciones estereoelectrónicas $\sigma_{C_1-C_6} \rightarrow \sigma_{C_2-OH_2}^*$ para el isómero *exo* y $\sigma_{C_1-C_7} \rightarrow \sigma_{C_2-OH_2}^*$ para el *endo*. Estos resultados reproducen las interacciones estereoelectrónicas encontradas experimentalmente (Fig. 7).

c. *Exo*- y *endo*-2-metansulfonilnorbornano (1-*endo*, 1-*exo*, Fig. 6).

Estos compuestos se calcularon empleando la base IGLO II por razón de limitaciones computacionales. En el isómero *endo* la constante de acoplamiento $^1J_{C_1-C_7}$ es menor a la correspondiente del isómero *exo*, que es consistente con lo dis-

cutido aquí, además de que $^1J_{C_1-C_2}$ es mayor a la correspondiente en el norbornano, sin embargo no hay una diferenciación importante en los acoplamientos C₁-C₆ si se considera el valor obtenido cuando la perturbación se impone en el carbono de la cabeza de puente, pero si se consideran los valores que se obtienen al imponer la perturbación en el carbono C₆, se observa $^1J_{C-C} \text{ } \textit{exo} < ^1J_{C-C} \text{ } \textit{endo}$.

d. *Exo*- y *endo*-2-fluoronorbornano protonados (8-*endo*, 8-*exo*, Fig. 8).

Se calcularon los compuestos derivados del fluoronorbornano protonando el átomo de flúor. En la Tabla 2 se muestran los valores de las constantes de acoplamiento $^1J_{C-C}$ obtenidos, y en la Tabla 3 su geometría, que como se puede ver en la Fig. 9, corresponden a moléculas en donde el fragmento FH se ha separado dejando un notable carácter catiónico al del norbornano, por lo que los mínimos corresponden al catión norbornilo interactuando por la región *endo* y *exo* con FH. En ambos casos el enlace C₁-C₂ muestra la mayor constante de acoplamiento C-C debido a su elevado carácter de doble enlace, el valor negativo de la constante C₁-C₆ se racionaliza en términos del carácter “pentacoordinado” de este átomo, aun cuando en la actualidad se acepta mejor el hecho de que el enlace sigma se bifurca [38] y el valor de $^1J_{C_1-C_7}$ tiene un origen diferente al que se viene discutiendo aquí.

Entre estos dos mínimos solo hay una diferencia energética de 1.24 Kcal/mol favoreciendo al isómero *endo*. Esta diferencia se puede deber a que en la salida del ácido fluorhídrico, este queda en la posición *exo* o *endo* respectivamente y ocasiona perturbaciones en los átomos de hidrógeno de su entorno, (Fig. 10) formando puentes de hidrógeno como se ha sugerido [39].

Análisis de los parámetros estructurales

El modelo de doble enlace-no enlace, capaz de racionalizar fenómenos conformacionales como el efecto anomérico, [40] surge de la necesidad de explicar cambios profundos en la geometría molecular que experimentan ciertos conformeros,

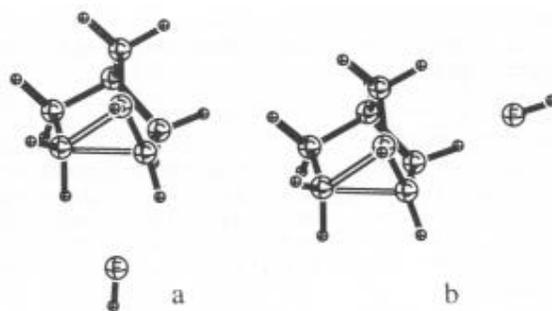


Fig. 9. Mínimos en la superficie de energía potencial del *endo*- y *exo*-fluoronorbornanos protonados calculados a nivel Becke3LYP/6-31G(*d,p*).

Tabla 3. Geometría Calculada (Distancias Å, Angulos en grados) de los compuestos **1**, **5-7** en el nivel de teoría Becke3LYP/6-31G(*d,p*).

	1 (X = OMs)		5 (X = H)	6 (X = +OH ₂)		7 (X = +FH)	
	<i>endo</i>	<i>exo</i>		<i>endo</i>	<i>exo</i>	<i>endo</i>	<i>exo</i>
C ₁ -C ₂	1.5435	1.5410	1.5475	1.5197	1.5145	1.3952	1.3942
C ₁ -C ₆	1.5455	1.5500		1.5525	1.5642	1.8525	1.8855
C ₁ -C ₇	1.5465	1.5439	1.5443	1.5592	1.5497	1.5156	1.5099
C ₂ -C ₃	1.5547	1.5523	1.5652	1.5396	1.5360	1.5072	1.5098
C ₃ -C ₄	1.5467	1.5477		1.5506	1.5553	1.5493	1.5471
C ₄ -C ₅	1.5459	1.5460		1.5446	1.5447	1.5448	1.5453
C ₄ -C ₇	1.5472	1.5447		1.5467	1.5438	1.5460	1.5470
C ₅ -C ₆	1.5634	1.5636		1.5627	1.5606	1.5279	1.5789
C ₆ -C ₂	2.5257	2.4810	2.5113	2.5274	2.4324	1.9080	1.8862
C ₃ -C ₅	2.5107	2.5080		2.5177	2.5062	2.4327	2.4262
C ₇ -C ₂	2.3598	2.3900	2.3945	2.3195	2.3771	2.3738	2.3713
C ₇ -C ₃	2.3908	2.3919		2.3828	2.4001	2.4000	2.3980
C ₇ -C ₅	2.3967	2.3965		2.4049	2.3944	2.4152	2.4260
C ₇ -C ₆	2.4006	2.4029		2.4032	2.4108	2.4152	2.5824
C ₂ -X _{2endo}	1.4624	1.0926	1.0950	1.6091	1.0887	2.8908	1.0850
C ₂ -X _{2exo}	1.0928	1.4694	1.0953	1.0908	1.6216	1.0839	3.0107
C ₃ -H _{3endo}	1.0939	1.0942		1.0953	1.0934	1.0914	1.0918
C ₃ -H _{3exo}	1.0944	1.0940		1.0936	1.0968	1.0987	1.0963
C ₅ -H _{5endo}	1.0948	1.0948		1.0936	1.0930	1.0920	1.0922
C ₅ -H _{5exo}	1.0951	1.0948		1.0926	1.0926	1.0922	1.0921
C ₆ -H _{6endo}	1.0912	1.0951		1.0932	1.0940	1.0946	1.0927
C ₆ -H _{6exo}	1.0941	1.0939		1.0926	1.0922	1.0918	1.0927
C ₁ -C ₂ -C ₃	103.9	103.5	103.1	106.4	105.6	109.6	109.4
C ₂ -C ₃ -C ₄	102.9	103.3	—	101.7	102.3	99.2	98.7
C ₃ -C ₄ -C ₅	108.6	108.3	108.5	108.9	107.9	103.7	101.6
C ₄ -C ₅ -C ₆	103.1	102.8	—	103.2	102.8	101.6	101.6
C ₅ -C ₆ -C ₁	103.3	103.5	—	103.8	103.7	101.2	101.1
C ₁ -C ₇ -C ₄	94.5	94.5	94.4	94.7	94.7	98.3	98.7
C ₆ -C ₁ -C ₂	109.7	106.8	—	110.7	104.4	70.4	68.3
C ₇ -C ₁ -C ₂	99.6	101.6	101.5	97.5	101.7	109.2	109.4
C ₇ -C ₄ -C ₃	101.2	101.3	—	100.6	101.5	101.6	101.6
C ₇ -C ₁ -C ₆	101.9	101.9	—	101.1	101.5	99.2	98.4
C ₇ -C ₄ -C ₅	101.6	101.7	—	102.1	101.7	107.8	103.4
C ₁ -C ₂ -X _{2endo}	114.7	113.2	112.0	109.4	117.0	140.3	124.0
C ₁ -C ₂ -X _{2exo}	111.0	112.1	110.8	115.2	106.3	125.4	76.6
C ₁ -C ₆ -H _{6endo}	111.9	112.2	—	113.6	112.4	120.9	123.6
C ₁ -C ₆ -H _{6exo}	109.7	110.1	—	108.3	108.3	90.7	87.9
C ₄ -C ₃ -H _{3endo}	112.9	113.1	—	113.2	114.0	115.5	115.0
C ₄ -C ₃ -H _{3exo}	111.8	111.3	—	112.1	111.0	112.0	112.2
C ₄ -C ₅ -H _{5endo}	112.0	112.2	—	112.3	112.3	112.4	112.1
C ₄ -C ₅ -H _{5exo}	110.6	110.7	—	110.6	110.5	111.8	112.1
C ₁ -C ₂ -C ₃ -C ₄	3.1	0.2	0.0	4.0	1.4	24.5	27.7
C ₂ -C ₃ -C ₄ -C ₅	73.1	71.2	71.2	73.6	70.8	63.5	63.0
C ₃ -C ₄ -C ₅ -C ₆	70.3	69.6	—	71.1	68.5	52.3	52.8
C ₄ -C ₅ -C ₆ -C ₁	1.0	2.0	—	6.4	3.3	28.9	22.1
C ₇ -C ₁ -C ₂ -C ₃	38.3	35.0	35.3	39.1	33.2	3.4	0.0
C ₇ -C ₁ -C ₆ -C ₅	34.2	33.4	—	34.9	32.0	12.6	13.1
C ₄ -C ₅ -C ₆ -C ₂	31.9	32.6	33.6	31.7	32.0	21.6	22.1
C ₇ -C ₄ -C ₃ -C ₂	33.3	35.3	—	33.3	35.6	43.0	43.9
C ₇ -C ₄ -C ₅ -C ₆	35.8	36.7	—	34.7	37.8	53.3	52.8
C ₁ -C ₂ -C ₃ -C ₅	30.8	33.9	—	29.8	35.0	58.9	61.7
C ₆ -C ₁ -C ₂ -X _{2endo}	49.9	52.4	50.3	50.5	62.3	27.3	94.9
C ₆ -C ₁ -C ₂ -X _{2exo}	171.3	174.0	169.9	164.2	170.8	96.6	165.2
C ₇ -C ₁ -C ₂ -X _{2endo}	156.3	158.8	156.7	155.5	167.6	120.5	168.5
C ₇ -C ₁ -C ₂ -X _{2exo}	82.3	79.6	83.6	90.9	84.0	170.1	73.7
C ₇ -C ₁ -C ₆ -H _{6endo}	156.4	155.3	—	157.9	155.0	142.2	147.4
C ₇ -C ₁ -C ₆ -H _{6exo}	84.6	85.7	—	83.8	87.2	107.1	104.6
C ₇ -C ₄ -C ₃ -H _{3endo}	152.9	156.8	—	154.5	155.9	163.8	165.6
C ₇ -C ₄ -C ₃ -H _{3exo}	85.9	81.5	—	83.5	83.4	71.1	68.6
C ₇ -C ₄ -C ₅ -H _{5endo}	157.2	158.1	—	156.3	159.3	172.1	171.6
C ₇ -C ₄ -C ₃ -H _{5exo}	83.2	82.1	—	84.0	80.8	65.5	66.0

ya que los modelos sustentados en bases electrostáticas no lo pueden hacer. Una consecuencia de la deslocalización electrónica de acuerdo con este modelo es el elongamiento de los enlaces que transfieren y reciben carga con el concomitante acortamiento de los enlaces que los interconectan. Así, de acuerdo a la Fig. 7 para los isómeros *exo* los enlaces C₁-C₆ y C₂-O_{exo} deben elongarse, mientras que los enlaces C₁-C₂ deben acortarse. Para los isómero *endo* los enlaces que se elongan deben ser el C₁-C₇ y el C₂-O_{endo}, con el acortamiento de los enlaces C₁-C₂.

Esto se cumple en todos los casos, como se hace patente al analizar los datos de la Tabla 3. Es interesante hacer notar también que la distancia C₁-C₂ es menor para los norbornanos sustituidos, respecto al norbornano (Fig. 7). Otro hecho que es importante destacar es que la distancia C₂-C₆ es menor en los isómeros *exo* respecto a los *endo*, mientras que la distancia C₂-C₇ es menor en los *endo*.

Desde luego que los compuestos 7-*endo* y 7-*exo* requieren una mención aparte, pues ambos compuestos generan el mismo catión no clásico que interactúa por la región *endo* y *exo* con ácido fluorhídrico.

Con la finalidad de conocer el efecto de la disociación del fragmento de FH del fragmento de norbornano, se estudio el efecto del aumento de la distancia C₂-F sobre la estructura molecular, en forma computacional a nivel B3LYP/6-31G (*d,p*). Algunos puntos relevantes de esta trayectoria se muestra en el Fig. 10. Como se puede apreciar, esta trayectoria tiene un punto crítico que corresponde a la distancia C₂-F de 2.310 Å. En este punto la distancia C₁-C₇ alcanza su máximo, pues varía de 1.544 Å en el 2-fluoronorbornano *endo* hasta 1.632 Å ($\Delta = 0.088$ Å) evidenciando la participación de la interacción $\sigma_{C_1-C_7} \rightarrow \sigma^*_{C_2-FHendo}$.

En forma concordante el enlace C₁-C₆ se elonga ($\Delta = 0.037$ Å) y el átomo de carbono se aplana. La distancia C₁-C₂ que disminuye paulatinamente de 1.547 Å en el 2-fluoronorbornano hasta 1.437 Å en este punto crítico, aumenta un poco hasta 1.439 Å y drásticamente disminuye a 1.423 Å cuando la distancia C₂-F es de 2.521 Å. A partir de este punto esta distancia se contrae hasta 1.395 Å en forma continua.

A partir del punto crítico, la distancia C₁-C₇ se contrae de 1.632 Å hasta 1.516 Å, mientras que la interacción con el enlace $\sigma_{C_1-C_6}$ comienza a producir su efecto ocasionando la elongación del enlace, de 1.612 Å hasta 1.852 Å.

Estos resultados muestran que incluso, en forma cinética, el enlace C₁-C₇ participa en la eliminación del grupo saliente de la posición 2. Esta interacción es menos eficiente que la que proporciona el enlace C₁-C₆ al grupo de la posición 2-*exo*, debido posiblemente a la tensión angular que ocasiona la asistencia anquimérica de C₇, además, cuando C₂ ha llegado a la planaridad por la salida del fragmento HF, carece de la orientación apropiada para ser estabilizado por el enlace C₁-C₇, pero el enlace C₁-C₆ es prácticamente paralelo al orbital *p* vacío, por lo que se produce el punto crítico arriba descrito, a partir del cual el isómero *endo* genera el mismo catión que el *exo*, de 3centros- 2electrones. (Figs. 6 y 7).

La trayectoria del fragmento FH es interesante porque se

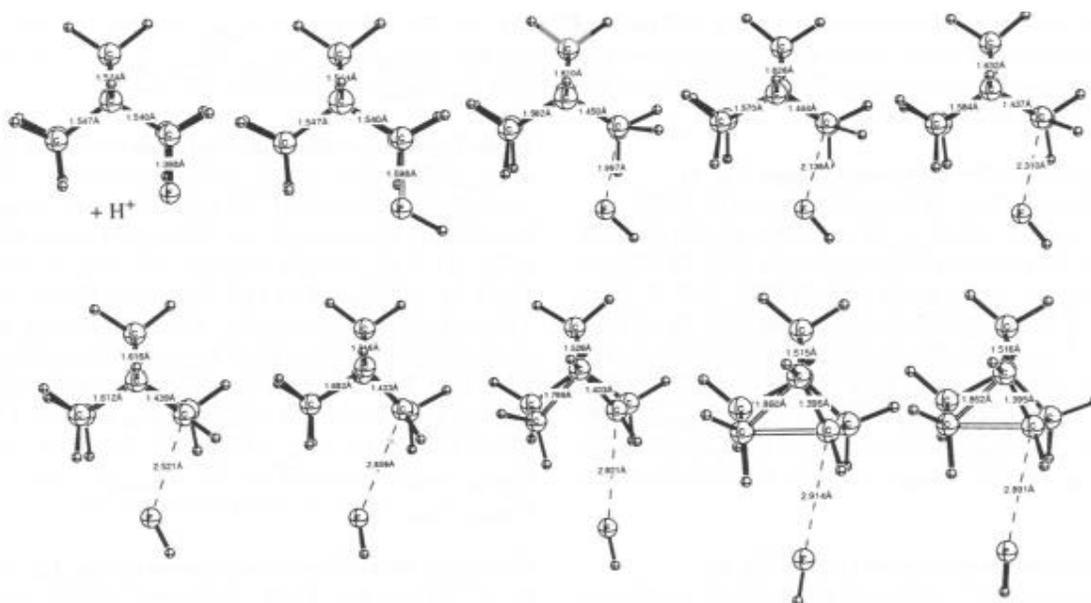


Fig. 10. Trayectoria de separación de HF del endo-2-fluoronorbornano protonado a nivel B3LYP/6-31G(*d,p*).

estabiliza por medio de una interacción con el hidrógeno H_{endo} hecho que está en contra del argumento del efecto estérico, con base en el cual este fragmento sería eliminado en forma distante a este hidrógeno. Esta interacción es evidente al analizar la topología de la densidad electrónica de estas moléculas.

El isómero *exo* pierde el fragmento de FH en forma continua, sin mostrar puntos críticos, con la participación de la interacción $\sigma_{\text{C1-C6}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C2-F}}$, que se hace evidente durante todo el proceso.

Conclusiones

Con el análisis experimental de las constantes de acoplamiento $^1J_{\text{C-C}}$ se puede probar la participación de efectos estereoelectrónicos en la estabilidad de compuestos orgánicos en estado basal. En los isómeros *endo*-derivados del norbornano se observa la participación de la interacción estereoelectrónica del tipo $\sigma_{\text{C1-C7}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C2-X}}$ mientras que en los isómeros *exo* la interacción estereoelectrónica que prevalece en la estabilidad es la del tipo $\sigma_{\text{C1-C6}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C2-X}}$. Al incrementar la electronegatividad de los grupos sustituyentes, tales efectos se acentúan.

Desde el punto de vista computacional las constantes de acoplamiento calculadas muestran interacciones estereoelectrónicas del mismo tipo que en el caso de las encontradas experimentalmente. Estas constantes de acoplamiento son muy sensibles respecto al punto de perturbación y muestran diferencias grandes con el valor experimental de la constante de acoplamiento, sin embargo, las tendencias se preservan.

Los resultados aquí discutidos revelan la participación de efectos estereoelectrónicos en la estabilidad de norbornanos sustituidos por grupos polares en la posición 2. No deja duda

respecto a que la diferencia en el comportamiento cinético observado para los isómeros *exo* y *endo*, tiene su origen en estas interacciones, ya que la participación del enlace $\text{C}_1\text{-C}_7$ puede ser menos eficiente porque implica una mayor tensión angular y mantiene una orientación inapropiada cuando el C_2 adquiere un elevado carácter catiónico.

Parte experimental

Los espectros de RMN ^1H y ^{13}C , se realizaron en un espectrómetro de RMN Varian Modelo Unity-300 equipado con un probe de autosintonía para cuatro núcleos (^1H , ^{13}C , ^{31}P y ^{19}F) que opera a 300 MHz de frecuencia para ^1H y a 75 MHz para ^{13}C . El disolvente que se empleó fue cloroformo deuterado (CDCl_3). Como referencia interna se utilizó tetrametilsilano (TMS). Para la determinación de las constantes de acoplamiento $^1J_{\text{C-C}}$ de los compuestos estudiados se emplea la técnica de INADEQUATE, para la cuál se requieren disolver 500 mg de muestra en 0.7 ml de CDCl_3 y adicionar acetil acetato de cromo en una relación 1:0.025. Se utilizaron ventanas espectrales de 6000 Hz y se colectaron 64 incrementos con 512 transientes por incremento, para el parámetro de la constante de acoplamiento escalar promedio $^{13}\text{C}\text{-}^{13}\text{C}$ se estableció un valor de 40 y se aplicó para el procesamiento una función Gaussiana en ambas dimensiones.

La preparación del tosilato del endo-norbornilo (3-*endo*, Fig. 6) se llevó a cabo de acuerdo a lo informado por Winstein y Trifan [41]. La preparación del tosilato del *exo*-norbornilo (3-*exo*, Fig. 6) y de los mesilatos (1-*endo* y 1-*exo*, Fig. 6), brosilatos (2-*endo* y 2-*exo*, Fig. 6) y 2-(4-nitro-benzoacetil)-norbornanos (4-*endo* y 4-*exo*, Fig. 6) se prepararon según lo informado por Weiner y Sreen [42]. Los espectros de absor-

ción en el infrarrojo (IR) se determinaron en un espectrofotómetro de transformada de Fourier Nicolet Ft-55X para las técnicas de película y dilución. La espectrometría de masas se registró en un espectrómetro Hewlett Packard 5986-B por impacto electrónico a 70 eV y 190 °C.

Endo-2-metansulfonilnorbornano (1-endo, Fig. 6).

IR ν_{\max} (Película): 2960, 2875 cm^{-1} (C-H) 1,355, 1,178 cm^{-1} (ROSO₂R), 814 cm^{-1} (C-S). E. M.: m/z (%): M⁺190 (0.5); 39 (13); 41 (25); 55 (18); 66 (100); 67 (80); 68 (38); 79 (73); 94 (90); 95 (53); 111 (5.5). RMN ¹³C (CDCl₃): δ 81.77 (C₂); 40.49 (C₁); 37.05 (CH₃); 36.16 (C₇); 35.94 (C₃); 35.51 (C₄); 28.34 (C₅); 19.82 (C₆). RMN ¹H (CDCl₃): δ 4.90-4.95 (m, 1H; H₂); 2.97 (s, 3H; OSO₂CH₃); 2.53 (t, 1H, ¹J = 4.1 Hz, H₄); 2.23 (t, 1H, ¹J = 4.3 Hz, H₁); 1.99-2.09 (m, 1H, H_{3endo}); 1.79-1.88 ppm (m, 1H, H_{3exo}); 1.55-1.65 (m, 1H, H_{5exo}); 1.29-1.49 (m, 4H, H_{5endo}, H₇, H₇, H_{6endo}); 1.19 (dt, 1H, ¹J = 13.5 Hz y 3.3 Hz, H_{6exo})

Exo-2-metansulfonilnorbornano (1-exo, Fig. 6).

IR ν_{\max} (Película): 2957, 2875 cm^{-1} (C-H) 1,344, 1,087 cm^{-1} (ROSO₂R), 816 cm^{-1} (C-S). E. M.: m/z (%): M⁺ 190 (0.5); 39 (22); 41 (28); 55 (19); 66 (55); 67 (65); 79 (79); 94 (100). RMN ¹³C (CDCl₃): δ 84.26 (C₂); 41.76 (C₁); 39.11 (C₃); 37.73 (CH₃); 34.74 (C₄); 34.31 (C₇); 27.21 (C₅); 23.21 (C₆). RMN ¹H (CDCl₃): δ 4.59 (dt, 1H; ¹J = 6.9, 1.2 Hz; H₂); 2.97 (s, 3H; OSO₂CH₃); 2.50 (d, 1H, H₄); 2.33 (m, 1H, H₁); 2.21 (m, 1H, H_{3exo}); 2.11 (d, 1H, H_{3endo}); 1.69-1.70 (m, 1H, H_{5endo}); 1.59-1.61 (m, 1H, H_{5exo}); 1.56-1.58 (m, 2H, H₇, H₇); 1.23-1.25 (m, 1H, H_{6exo}); 1.20-1.21 (m, 1H, H_{6endo}).

Endo-2-(4-bromobencensulfonil)norbornano (2-endo, Fig. 6).

IR ν_{\max} (Película): 2962, 2876 (C-H), 1,357, 1,188 cm^{-1} (ROSO₂R), 1,600-600 cm^{-1} (Esqueleto del benceno). E. M.: m/z (%): M⁺ 331 (1); 94 (100); 41 (16); 66 (89); 65 (80); 95 (64); 111 (8); 155 (18); 157 (18); 219 (10); 221 (14); 236 (2.5); 238 (2.5). RMN ¹³C (CDCl₃): δ 135.96 (C-SO₂, ipso); 132.14 (C₁₀, meta); 128.91 (C₉, orto); 128.21 (C₁₁, para); 83.30 (C₂); 40.74 (C₁); 36.51 (C₇); 36.19 (C₄); 35.82 (C₃); 28.71 (C₅); 20.29 (C₆). RMN ¹H (CDCl₃): δ 7.77 (d; 2H; ¹J = 8.7, 2.1 Hz; H₁₀, H₁₀ (aromáticos)); 7.68 (dt, 2H, ¹J = 8.7, 2.1 Hz; H₉, H₉ (aromáticos)); 4.82 (ddd; 1H, ¹J = 5.4, 4.8, 3.3 Hz); 2.35 (m, 1H, H₄); 2.16 (m, 1H, H₁); 1.73-1.92 (m, 2H, H_{3endo}, H_{3exo}); 1.48-1.56 (m, 1H, H_{5endo}); 1.23-1.39 (m, 4H, H_{5exo}, H_{6exo}, H₇, H₇); 1.08-1.13 (m, 1H, H_{6endo}).

Exo-2-(4-bromobencensulfonil)norbornano (2-exo, Fig. 6).

IR ν_{\max} (Película): 2,956, 2,875 (C-H), 1,356, 1,187 cm^{-1} (ROSO₂R), 824 cm^{-1} (C-S), 1,600-600 cm^{-1} (Esqueleto del benceno). E. M.: m/z (%): M⁺ 331 (0.5); 94 (100); 41 (26); 66 (92); 67 (78); 79 (32); 95 (85); 111 (8); 155 (22); 157 (22); 172 (9); 175 (9); 219 (10); 221 (12); 236 (16); 238 (16). RMN ¹³C (CDCl₃): δ 136.36 (C₈, ipso); 132.15 (C₁₀, meta); 128.76 (C₉, orto); 128.12 (C₁₁, para); 85.67 (C₂); 41.75 (C₁); 39.20 (C₃); 34.96 (C₄); 34.62 (C₇); 27.42 (C₅); 23.45 (C₆). RMN ¹H (CDCl₃): δ 7.77 (d; 2H; ¹J = 9, 2.1 Hz; H₉, H₉ (aromáticos));

7.67 (d, 2H, ¹J = 9, 2.1 Hz; H₈, H₈ (aromáticos)); 4.47 (ddd; 1H, ¹J = 3.6, 1.5, 1.2 Hz, H_{2endo}); 2.33 (d, 1H, H₄); 1.31-1.68 (m, 5H, H_{3endo}, H_{3exo}, H_{5endo}, H_{5exo}, H_{6exo}); 1.15 (d, 1H, ¹J = 10.2 Hz, H_{6endo}); 0.95-1.04 (m, 2H, H₇, H₇).

Endo-2-(p-toluensulfonil)norbornano (3-endo, Fig. 6).

IR ν_{\max} (Película): 2,966, 2,875 cm^{-1} (C-H); 1,357, 1,178 cm^{-1} (S-O); 816 cm^{-1} (C-S) 1,600-666 cm^{-1} (esqueleto del benceno). E. M.: m/z (%): M⁺ 266 (5); 94 (100); 172 (5); 155 (25); 111 (14); 91 (65); 66 (85); 65 (19); 41 (16); 39 (9). RMN ¹³C (CDCl₃): δ 143.83 (C₈, ipso); 133.65 (C₁₁, para); 129.16 (C₉, orto); 126.95 (C₁₀, meta); 82.10 (C₂); 40.37 (C₁); 36.19 (C₇); 35.85 (C₃); 35.51 (C₄); 28.37 (C₅); 20.69 (CH₃); 19.95 (C₆). RMN ¹H (CDCl₃): δ 7.74 (d, 2H, ¹J = 8.0 Hz, H₉); 7.31 (d, 2H, ¹J = 8.0 Hz, H₁₀); 4.77 (m, 1H, H₂); 2.38 (s, 3H, CH₃); 2.30 (s, 1H, H₄); 2.10 (s, 1H, H₁); 1.76-1.86 (m, 2H, H_{3endo}, H_{3exo}); 1.46-1.52 (m, 1H, H_{5endo}); 1.19-1.33 (m, 4H, H_{5endo}, H_{6exo}, H₇, H₇); 1.02-1.08 (m, 1H, H_{6endo}).

Exo-2-(p-toluensulfonil)norbornano (3-exo, Fig. 6).

IR ν_{\max} (Película): 2,964, 2,877 cm^{-1} (C-H); 1,357, 1,176 cm^{-1} (S-O); 816 cm^{-1} (C-S) 1,600-666 cm^{-1} (esqueleto del benceno). E. M.: m/z (%): M⁺ 266 (9); 94 (100); 172 (5); 155 (25); 111 (14); 91 (61); 66 (94); 65 (20); 41 (17); 39 (10). RMN ¹³C (CDCl₃): δ 143.92 (C₈, ipso); 134.05 (C₁₁, para); 129.25 (C₉, orto); 126.95 (C₁₀, meta); 84.69 (C₂); 41.51 (C₁); 38.99 (C₃); 35.85 (C₃); 34.71 (C₄); 34.34 (C₇); 27.21 (C₅); 23.24 (C₆); 20.84 (CH₃). RMN ¹H (CDCl₃): δ 7.74 (d, 2H, ¹J = 7.8 Hz, H₉); 7.31 (d, 2H, ¹J = Hz, H₁₀); 4.41-4.44 (m, 1H, H₂); 2.40 (s, 3H, CH₃); 2.32 (d, 1H, H₄); 2.21 (s, 1H, H₁); 1.32-1.62 (m, 5H, H_{3exo}, H_{3endo}, H_{5endo}, H_{5exo}, H_{6exo}); 1.10-1.20 (m, 1H, H_{6endo}); 0.93-1.01 (m, 2H, H₇, H₇).

Endo-2-(4-nitrobenzoacetil)norbornano (4-endo, Fig. 6).

IR ν_{\max} (KBr/Pastilla): 3,119, 3,089, 3,059 cm^{-1} (C-H); 2,964, 2,915, 2,872 cm^{-1} (NO₂); 1,713 cm^{-1} (C=O), 1,600-666 cm^{-1} (esqueleto del benceno). E. M.: m/z (%): M⁺ 261 (2.5); 150 (100); 134 (14); 111 (8); 104 (35); 94 (60); 66 (42); 41 (7). RMN ¹³C (CDCl₃): δ 164.01 (C=O); 149.98 (C₁₂, para); 135.56 (C₉, ipso); 130.08 (C₁₀, orto); 123.01 (C₁₁, meta); 76.85 (C₂); 40.09 (C₁); 36.96 (C₇); 36.65 (C₃); 36.19 (C₄); 28.90 (C₅); 20.84 (C₆). RMN ¹H (CDCl₃): δ 8.09-8.12 (m, 2H, H₁₁ aromático); 8.02-8.06 (m, 2H, H₁₀ aromático); 5.06 (m, 1H, H₂); 2.47 (s, 1H, H₇); 2.13 (s, 1H, H₁); 1.94-2.03 (m, 1H, H_{5endo}); 1.75-1.78 (m, 1H, H_{5exo}); 1.46-1.50 (m, 1H, H_{6exo}); 1.32-1.35 (m, 2H, H₇, H₇); 1.21-1.26 (m, 2H, H_{3endo}, H_{3exo}); 1.00-1.08 (m, 1H, H_{6endo}).

Exo-2-(4-nitrobenzoacetil)norbornano (4-exo, Fig. 6).

IR ν_{\max} (KBr/Pastilla): 2,964, 2,914 cm^{-1} (C-H); 2,875 cm^{-1} (NO₂); 1,713 cm^{-1} (C=O); 1,600-666 cm^{-1} (esqueleto del benceno). E. M.: m/z (%): M⁺ 261 (3); 150 (100); 134 (12); 111 (7); 104 (32); 94 (70); 66 (53); 41 (8). RMN ¹³C (CDCl₃): δ 163.64 (C=O); 149.98 (C₁₂, para); 135.78 (C₉, ipso); 130.11 (C₁₀, orto); 122.98 (C₁₁, meta); 78.78 (C₂); 41.20 (C₁); 39.17 (C₃); 35.11 (C₇); 35.05 (C₄); 27.73 (C₅); 23.85 (C₆). RMN ¹H

(CDCl₃): δ 8.23 (d, 2H, H_{11} aromático); 8.15 (d, 2H, H_{10} aromático); 4.87 (d, 1H, $^1J = 6.4$ Hz, H_2); 2.47 (d, 1H, $^1J = 4.0$ Hz, H_4); 2.36 (s, 1H, H_1); 1.82-1.90 (m, 1H, H_{5endo}); 1.46-1.68 (m, 4H, $H_7, H_7', H_{5exo}, H_{3exo}$); 1.13- 1.28 (m, 1H, H_{6endo}).

Agradecimientos

Expresamos nuestro agradecimiento al Dr. Alberto Vela (CINVESTAV) por habernos permitido el uso del programa deMon. Este trabajo se realizó con el apoyo a los proyectos 32420-E del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) e IN-107597 de la Dirección General de Apoyo del Personal Académico (DGAPA) de la Universidad Nacional Autónoma de México. También agradecemos a la Dirección General de Servicios de Cómputo Académico (DGSCA) por permitirnos el uso de la supercomputadora Cray YMP4/ 64. Gustavo Madrid agradece al CONACyT por la beca doctoral que disfruta y a la Dirección General de Estudios de Posgrado dentro del Programa de Apoyo a los Estudios de Posgrado por el apoyo otorgado mediante el proyecto con clave 207318.

Referencias

- Deslongchamps, P. *Stereoelectronic Effects in Organic Chemistry*. Pergamon Press: New York, **1983**.
- Bohlmann, F. *Angew. Chem.* **1957**, *69*, 641-642. Bohlmann, F. *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 2157-2159.
- Cieplak, A. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4540-4552. Cieplak, A. S.; Tait, B. D.; Johnson, C. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8447-8462.
- Anet, F. A. L.; Kopelevich, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 595-597.
- Perlin, A. S.; Casu, B. *Tetrahedron Lett.*, **1969**, 292-294.
- Perlin, A. S.; *Pure Appl. Chem.* **1978**, *50*, 1401-1408. Rao, V. S.; Perlin, A. S. *Carbohydr. Res.* **1981**, *92*, 141-148.
- Wolfe, S.; Pinto, B. M.; Varma, V.; Leung, R. Y. N. *Can. J. Chem.* **1990**, *68*, 1051-1062.
- Juaristi, E.; Cuevas, G.; Vela A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 5796-5804.
- Perlin, A. S.; Casu, B. *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2921-2924.
- Bock, K.; Wiebe, L. *Acta Chem. Scand.* **1973**, *27*, 2676-2678. Véase también: Rao, V. S. *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 1067-1072. Hansen, P. E. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spec.* **1981**, *14*, 175-296.
- David, S. In *Anomeric Effect: Origin and Consequences*; Szarek, W. A., Horton, D., Eds.; American Chemical Society Symposium Series: Washington, DC, 1979. Véase también: Fraser, R. R.; Bresse, M. *Can. J. Chem.* **1983**, *61*, 576-578.
- Recientemente se propuso que los efectos estereoelectrónicos sobre constantes de acoplamiento C-H a un enlace, se denominen como "Efectos Perlin".
- Se tienen pruebas espectroscópicas recientes para la hiperconjugación en el estado basal neutro, que han sido obtenidas de constantes de acoplamiento carbono-carbono a un enlace: Lambert, J. B.; Singer, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10246-10248.
- Cuevas, G.; Juaristi E.; Vela A. *J. Phys. Chem. A*, **1999**, *103*, 932-937.
- Winstein, S.; Trifan D. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1949**, *71*, 2953-2953; *Ibid* **1952**, *74*, 1147-1154.
- Brown, H. C. *Pure Appl. Chem.* **1982**, *54*, 1783-1796.
- Bielmann, R.; Fuso, F.; Grob, C. A. *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 312-319.
- Flury, P.; Grob, C. A.; Wang, G. Y.; Lennartz, H-W.; Roth, W. R. *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 1017-1024.
- Para evidencias en contra del impedimento estérico como la única causa de este efecto, ver Menger, F. M.; Perinis, M.; Jerkunica, J. M.; Glass, L. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1503-1505.
- Lenoir, D.; Apeloig, Y.; Arad, D.; Schleyer, P. v. R. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 661-675.
- Grob, C. A. *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 426-431. Véase también referencia 6.
- Walling, C. *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 448-454.
- Arnett, E. M.; *Rect. Intermed.* Wiley and Sons. New York, **1985**, *3*, 189-226.
- Arnett, E. M.; Petro, C.; Schleyer, P. v. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 522-526.
- Albano, C.; Wold, V. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1980**, *2*, 1447-1451.
- Wilcox, C. F.; Tuszynski, W. J. *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 3119-3122.
- Kirmse, D.; Siegfried, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 36-
- Wubbels, G. G.; Halverson, A. M.; Oxman, J. D. *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 4849-4851.
- Fritsch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Wong, M. W.; Foresman, J. B.; Robb, M. A.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Gomperts, R.; Andres, J. L.; Raghavachari, K.; Binkley, J. S.; Gonzalez, C.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Baker, J.; Stewart, J. J. P.; Pople, J. A. Gaussian 92/DFT, Revision G; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, **1993**.
- Gaussian 94, Resision B.3, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon. C. González, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1995**.
- Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623-11627. Becke, A. D. *J. Phys. Chem.* **1993**, *98*, 1372-1377, *Ibid* 5648-5652.
- Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev.* **1988**, *B37*, 785-789. Miehlich, B.; Savin, A. Stoll, H.; Preuss, H. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200-206.
- Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200-1211.
- Malkin, V. G.; Malkina, O. L.; Eriksson, L. A.; Salahub, D. R. in *Modern Density Functional Theory. A Toll for Chemistry*; Seminario, J. M.; Pultz, P. (Eds.) Elsevier; Amsterdam **1995**.
- Malkin, V. G.; Malkina, O. L.; Salahub, D. R. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *221*, 91-99.
- Malkina, O. L.; Salahub, D. R.; Malkin, V. G. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 8793-8800.
- Kultzelnigg, W.; Fleischer, U.; Schindler, M. in *NMR-Basic Principles and Progress*, Springer-Verlag, Heidelberg, vol. 33, **1990**, p. 165.
- Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. Oxford Univ. Press, Oxford, **1990**.
- Schreiner, P. R.; Severance, D. L.; Jorgensen, W. L.; Schleyer, P. v. R.; Schaefer, H. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 2663-2664.
- Juaristi, E.; Cuevas, G. *Tetrahedron*, **1992**, *48*, 5019-5087.
- Winstein, S.; y Trifan D. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1949**, *71*, 2953-2953; *Ibid*, **1952**, *74*, 1147-1154, *Ibid* 1154-1160.
- Weiner, H.; Sreen, R. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, *87*, 287-291.