

UNA VISIÓN DINÁMICA DE LA SIMETRÍA MOLECULAR

Máximo Barón¹, Alex. D. Bain² y Romina Soledad Conde¹

1. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Belgrano, Villanueva 1324, 1426 Buenos Aires. maximo.baron@ub.edu.ar
2. Department of Chemistry and Biology, McMaster University, Hamilton, ON, Canadá

INTRODUCCIÓN

Hace más de un siglo J. H. van't Hoff llamó la atención del mundo químico hacia el hecho de que los átomos ocupaban lugares bien definidos en el espacio (1). Esto revolucionó el concepto que se tenía sobre el aspecto de las moléculas pero tenía una limitación en el sentido de no aclarar a qué espacio se refería. Tal vez se trataba del vacío. Pero actualmente se sabe que, salvo muy raras excepciones, las moléculas nunca están aisladas en un vacío sino que se las encuentra generalmente en medios sólidos, líquidos o gaseosos y en condiciones de temperatura y presión de lo más diversas. Por lo tanto al considerar a una molécula ya sea sola o en una reacción es fundamental tener en cuenta el medio en el que está inmersa.

Los resultados obtenidos en un trabajo anterior (2) sobre un derivado trans 1,4-tetrasustituido del ciclohexano indicaron que la estructura de esa molécula, en apariencia centrosimétrica solamente lo es en el estado cristalino, oscilando entre conformaciones extremas cuando está en solución. Esto fue verificado mediante determinaciones del momento dipolar a dos temperaturas, espectroscopía de RMN y estudios de dinámica.

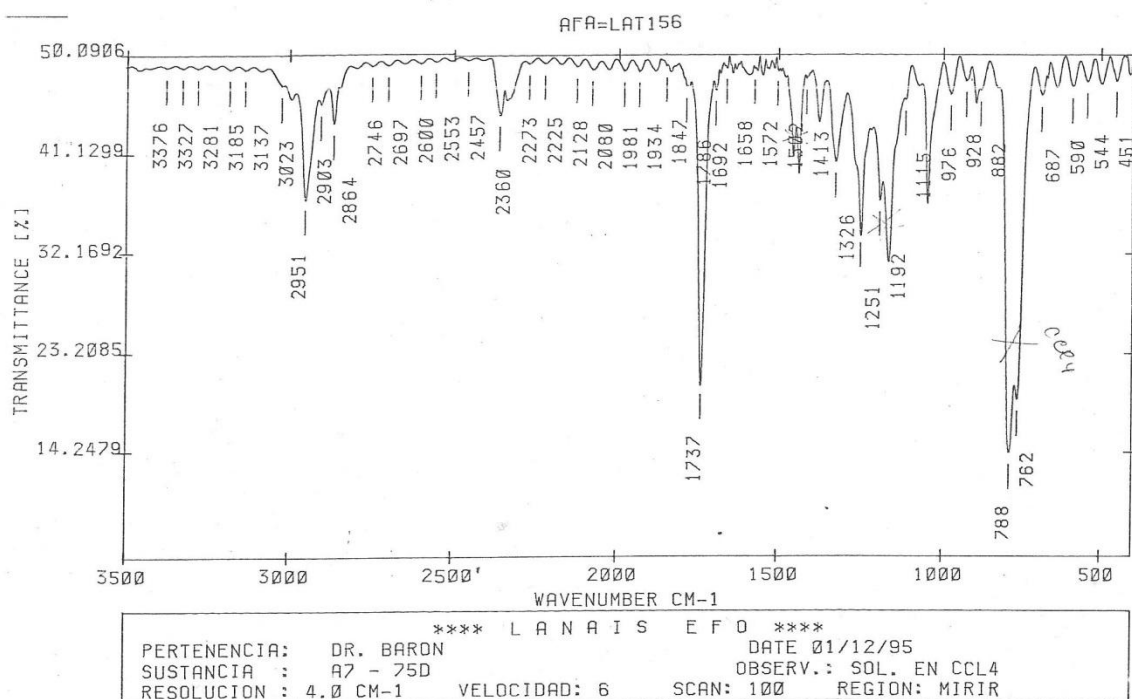
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El presente trabajo es, en cierto modo, una extensión del anterior ya que comprende el estudio de las conformaciones del trans-1,4-dicarboximetilciclohexano (I) y el trans-1,4-dibromo-1,4-dicarboximetilciclohexano (II). Ambos compuestos tienen las características indicadas de ser centrosimétricos en el sólido cristalino y tener un momento dipolar distinto de cero en solución (3, 4, 5). Esto indicaría que en solución y en condiciones normales de temperatura y presión estas moléculas tienen conformaciones que, si bien oscilan entre extremos, han perdido la centrosimetría del estado sólido.

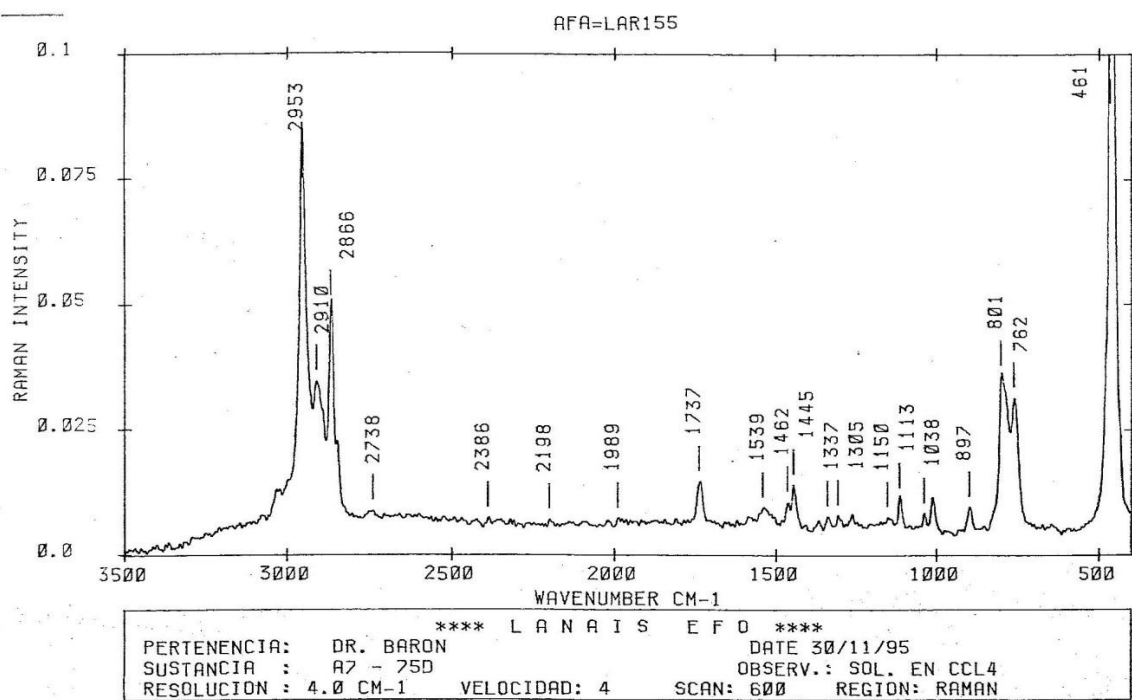
Esto fue confirmado a través de espectros de RMN a 500Mz y cálculos de simulación con el programa SpinWorks, valores de sus momentos dipolares determinados a 298K y 308K, y la aplicación de la Regla de Exclusión Mutua.

El primer elemento de juicio apareció al comparar los espectros cristalográficos obtenidos sobre diagramas de rayos X en cristal único y de polvo sobre I. La coincidencia de ambos es prueba de la existencia de un centro de simetría en la molécula en su estado sólido cristalino. Por otra parte la comparación de los espectros de ir y Raman obtenidos sobre soluciones en CCl₄, a temperatura ambiente, indicó claramente la desaparición del centro de simetría a través de la coincidencia de los picos característicos de este compuesto. En particular el pico del grupo carbonilo a 1737cm⁻¹

Espectro de ir en CCl₄

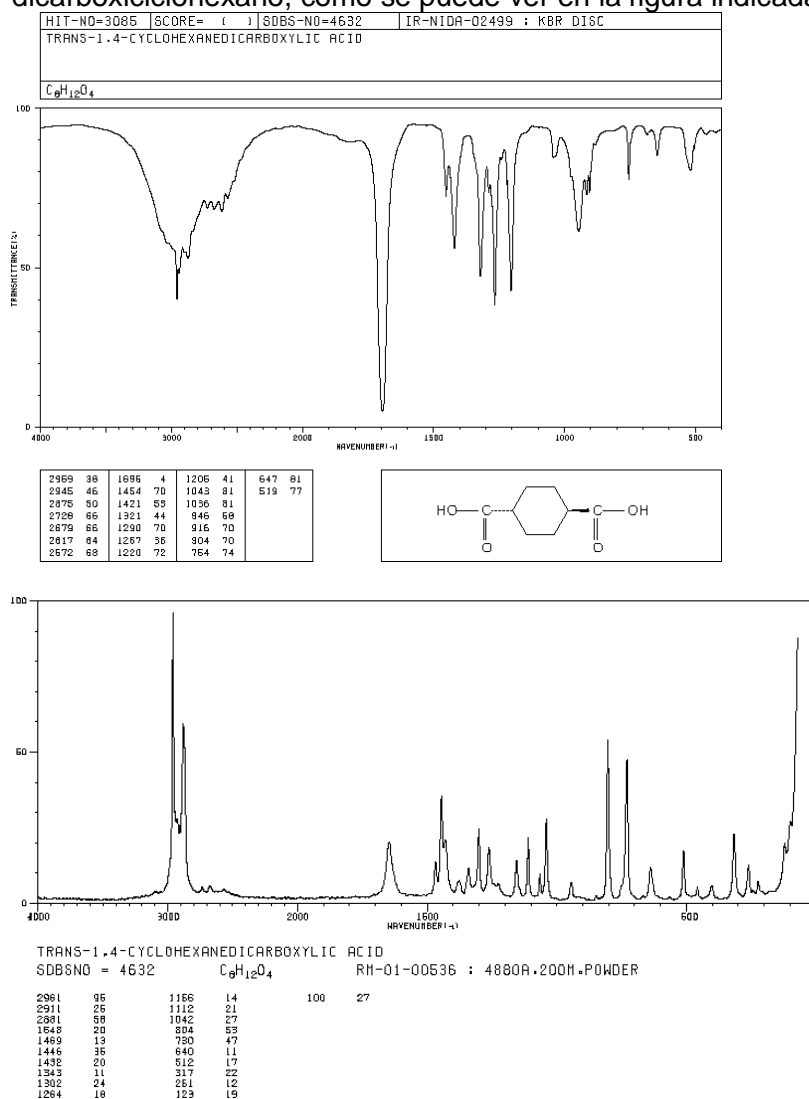


Espectro Raman en CCl₄



Esta situación se modifica por completo al comparar los espectros ir y Raman obtenidos sobre los compuestos sólidos. Ya que de acuerdo con la mencionada Regla de Exclusión Mutua las diferencias en los picos característicos es apreciable.

Un ejemplo interesante y confirmatorio lo ofrece el ácido trans-1,4-dicarboxiciclohexano, como se puede ver en la figura indicada a continuación



En ellos se ve claramente la diferencia en la ubicación de los picos por cuanto ambos espectros se obtuvieron sobre sólidos cristalinos (6)

Por su parte los valores de los momentos dipolares, obtenidos por el método ya establecido (7) son muy claros en cuanto a la confirmación de la ausencia de centrosimetría, ya que son los siguientes:

$$I (298K) \mu (D) = 2.45 \pm 0.02$$

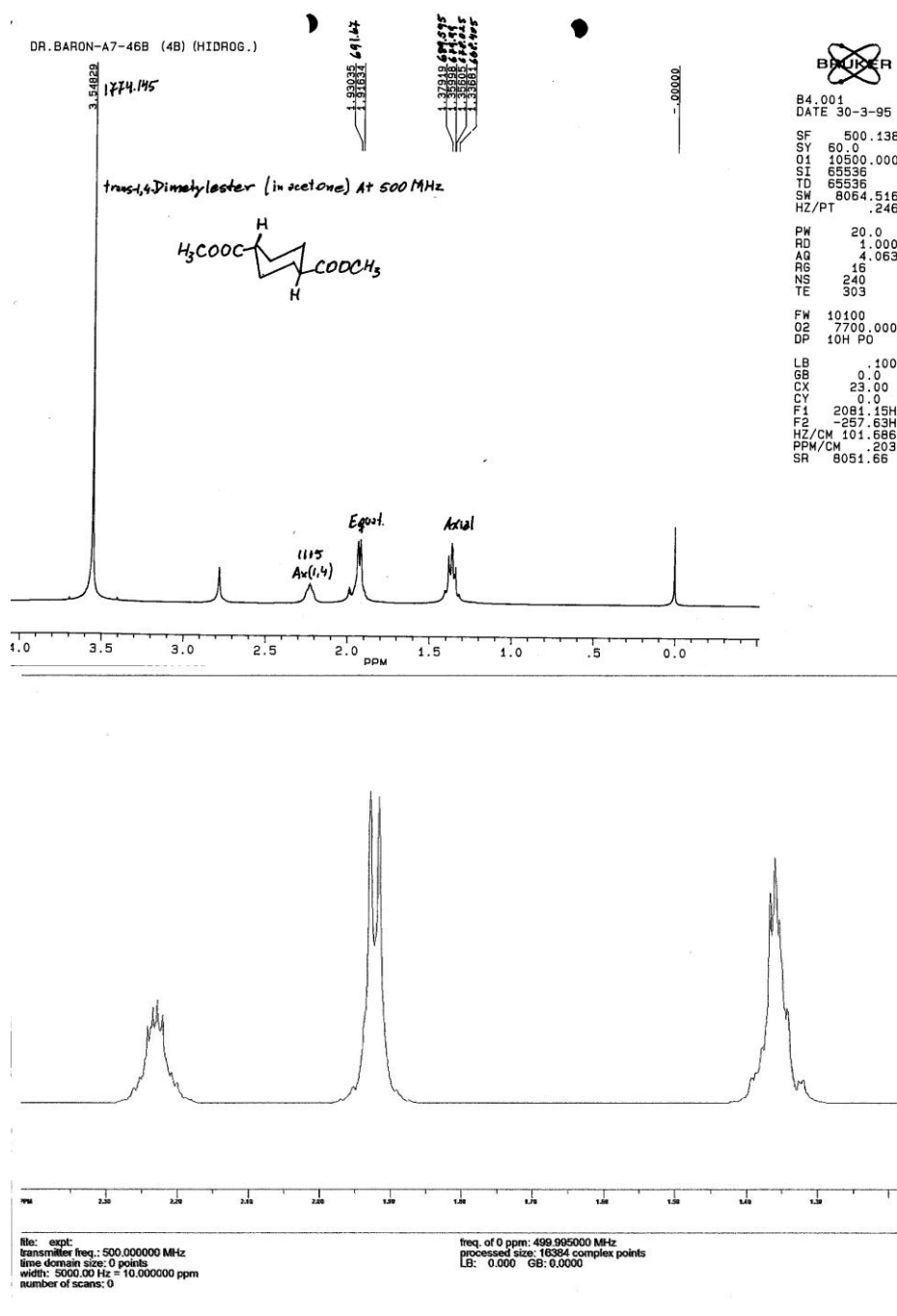
$$I (308K) \mu (D) = 2.77 \pm 0.02$$

$$II (298K) \mu (D) = 3.78 \pm 0.02$$

$$II (308K) \mu (D) = 4.19 \pm 0.02$$

Los espectros de RMN, tanto del diéster simple como del derivado bromado en los C1 y C4 dan resultados que coinciden con estas observaciones. Como puede verse en el caso del diéster simple obtenido a 500MHz y calculado con el programa SpiWorks (8). Por otra parte es interesante hacer notar que en el diéster dibromado los ocho protones del anillo dan una única señal a 60MHz, algo ya observado no solamente en el caso del 1,4-dibromo-1,4-dicianociclohexano (2), sino también en todos los derivados dibromados estudiados en el primer trabajo de esta serie (3).

Espectros de RMN del diéster (Experimental y calculado)



Por su parte en el caso de los dibromados es clara la diferencia entre las señales de los protones axiales y ecuatoriales cosa que no sucede en los espectros calculados. Esto se puede tomar como una indicación adicional de la ausencia de simetría en estas moléculas cuando están en solución.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos sobre este par de compuestos (I y II) confirman la necesidad de establecer el medio en el que se estudian las estructuras de compuestos en apariencia centrosimétricos, por cuanto de él depende que se mantenga o no la centrosimetría.

REFERENCIAS

1. Les atoms dans l'espace. Jacobus Henricus van't Hoff. P.M. Badzendijk, Rotterdam. 1875. There are many English versions under the name of Chemistry in Space.
2. Interconversion study in 1,4 substituted six-membered cyclohexane-type rings. Structure and dynamics of *trans*-1,4-dibromo-1,4-dicyanocyclohexane. Alex D. Bain, Maximo Baron, Steven K Burger, Valdemar J. Kowalewski and Marina Belén Rodríguez. *Journal of Physical Chemistry A*. 115(33), 9207-16 (2011).
3. Unexpected chirality in *trans*-1,4- dicyanocyclohexane. M. Barón, E. L. de Zenobi and M. Davidson. *J. Mol. Struct.* 24, 432 (1975).
4. Ab initio and in-Crystal Geometry of *trans*-1,4-dibromo-1,4-dicarboxymethyl-clohexane. G. Echeverría, G. Punte, B. E. Rivero and M. Barón. *Structural Chemistry*, 11(1), 35-40 (2000).
5. Reconocimiento de patrones estructurales en *trans*-1,4-dicarboximetilciclohexano. F. Gastón Reyes, G. A. Echeverría, C. G. Pozzi, A. C. Fantoni, M. Barón y G. M. Punte. *Actas de la VII Reunión de la Asociación Argentina de Cristalografía*. Noviembre de 2012. Pags. 116-9.
6. http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi?lang=eng SDBS4632
7. Dipole moment values from single solution measurements. M. Barón y E. Sánchez Arevalo. *J. Chem. Ed.* 65(7), 644-5 (1988).
8. SpinWorks 3.1 program (<http://www.umanitoba.ca/chemistry/nmr/spinworks>)