

Bol. inst. quím. univ. nal. auton. Méx. XII págs. 59-62 (1960).

## EFECTO DE LOS SUSTITUYENTES EN EL BENZALDEHIDO SOBRE LA BANDA DE CARBONILO EN EL INFRARROJO

*J. L. Mateos, M. J. Cerecer y R. Cetina*

Recibido, septiembre 27, 1960.

Contribución Nº 122 del Instituto de Química de la Universidad Nacional  
Autónoma de México.

### INTRODUCCION

En relación con un estudio sobre la intensidad de absorción en el infrarrojo del grupo carbonilo de esteres benzóicos sustituidos (1), se estudió la intensidad de la banda del carbonilo de benzaldehidos sustituidos en las posiciones *meta* y *para*.

### PARTE EXPERIMENTAL

Los benzaldehidos sustituidos se adquirieron o se obtuvieron por reducción del cloruro de ácido correspondiente con hidruro de triterbutoxi litio y aluminio, siguiendo el método de Brown (2). En todos los casos las constantes físicas de los compuestos utilizados fueron similares a las reportadas. Las condiciones experimentales para obtener los espectros y calcular el valor de la intensidad de la banda, fueron descritos previamente (3).

Los resultados obtenidos del estudio cuantitativo del grupo carbonilo en benzaldehidos sustituidos, aparecen en la Tabla I. Se dan los valores del área de absorción integrada (A), el valor  $\Delta\nu_{1/2}$ , el coeficiente de extinción molar  $\epsilon$ , el valor de la posición del máximo expresado en  $\text{cm}^{-1}$  y el valor de  $\sigma$  de Hammett.

TABLA I

*Constantes de benzaldehidos sustituidos obtenidas en el infrarrojo (en tetracloruro de carbono).*

Sustituyentes	A	$\Delta\nu \frac{1}{2}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\epsilon$	$\nu$ max (cm <sup>-1</sup> )	$\sigma$
H	2.25	10.75	582	1710.4	0.000
p-Cl	2.25	10.45	675	1712.2	+0.226
m-NO <sub>2</sub>	1.91	11.00	481	1713.6	+0.710
p-NO <sub>2</sub>	1.85	9.31	532	1716.8	+0.778
p-N (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3.76	14.56	447	1695.9	
		20.22	191	1677.4	-0.600
p-OCH <sub>3</sub>	2.88	15.96	498	1704.4	-0.268
p-CH <sub>3</sub>	2.37	13.00	503	1710.9	-0.170
m-OCH <sub>3</sub>	2.50	12.25	564	1711.9	+0.115
p-OH	3.22*	18.64	478	1689.6	-0.357
m-OH	2.90*	16.75	479	1679.3	-0.002
m-NO <sub>2</sub>	2.41*	12.99	513	1710.2	+0.710
p-Br	2.80	11.41	676	1714.5	+0.232

\* En cloroformo.

Estos valores están de acuerdo con los resultados obtenidos en el caso de los esterés benzoicos sustituidos (1) y con la explicación teórica que se da en ese trabajo.

La energía que absorbe una molécula está relacionada con la longitud de onda de la radiación, por medio de la ecuación  $\Delta E = 2.86 \nu$  en que  $\Delta E$  está expresada en Kcal mol<sup>-1</sup>.

Con esta ecuación se encuentra que la energía necesaria para que un grupo carbonilo efectúe una transición vibracional, es del orden de 5 K calorías. Por ejemplo el grupo carbonilo del benzaldehido tiene su máximo de absorción en 1,710.4 cm<sup>-1</sup> y el del *para* metoxibenzaldehido en 1,704.4 cm<sup>-1</sup>. Estos datos sustituidos en la ecuación anterior dan 4892 cal y 4875 cal respectivamente.

Estos resultados dejan ver que el grupo *para* metoxilo, facilita la transición vibracional del grupo carbonilo, ya que disminuye en 17 calorías la energía de vibración en el estado excitado.

El cambio de A al variar de cloroformo a tetracloruro de carbono se estudió solamente en un compuesto, el *meta* nitro benzaldehido, encontrándose valores de 2.41 y 1.91 unidades respectivamente. Esto está de acuerdo con los resultados de Brown (4) y de Bellamy (5) quienes han demostrado, al estudiar cetonas halogenadas en las que es posible la isomería rotacional, que los disolventes de constante dieléctrica alta favorecen las formas más polares. De igual manera, se puede pensar que si la intensidad está relacionada con la polaridad de la molécula, ésta se verá aumentada al cambiar de un solvente poco polar como tetracloruro de carbono, a uno más polar como es el cloroformo.

Al trazar los logaritmos de las áreas de absorción integrada de cada uno de los compuestos estudiados, contra el valor de  $\sigma$  que corresponde al sustituyente en cada benzaldehido, se obtuvieron puntos que están situados en las proximidades de la recta que aparece en la Figura 1, obtenida por el método de los mínimos cuadrados, y cuya ecuación es  $\log A = -0.1802\sigma + 0.4169$ .

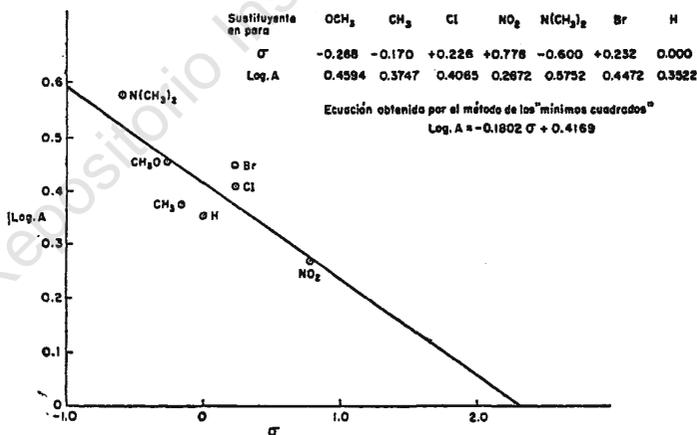


FIGURA 1

Los sustituyentes parecen tener efectos de resonancia y eléctricos sobre el valor de A, influyendo sobre la absorción en forma semejante a como influyen en la velocidad y equilibrio de las reacciones. Consecuentemente, debe existir alguna relación entre la densidad electrónica alrededor del carbonilo y el correspondiente valor de A, pero está influida por otros factores adicionales no conocidos, que hacen que los puntos no queden sobre la línea recta.

#### BIBLIOGRAFIA

1. J. L. Mateos, R. Cetina, E. Olivera y S. Meza. *J. Org. Chem.*, en prensa.
2. H. C. Brown y R. F. Mc Farlin, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 252 (1956).
3. R. Cetina y J. L. Mateos, *J. Org. Chem.*, **25**, 704 (1960).
4. T. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 794 (1958).
5. L. J. Bellamy, *J. Chem. Soc.*, 294 (1957).

Repositorio Instituto de Química UIAM