

INTENSIDAD DE LAS BANDAS EN EL INFRARROJO DE CARBONILOS DE CICLOALCANONAS SUSTITUIDAS*

R. Cetina y J. L. Mateos

Contribución N° 114 del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Se han estudiado cuidadosamente las vibraciones de alargamiento del grupo carbonilo en la región de 1600-1900 cm^{-1} (1). Recientemente, se ha prestado atención a los estudios cuantitativos de las bandas en el infrarrojo y se han hecho varios intentos de correlacionar el área de absorción integrada (A), con la estructura molecular (2, 3). El trabajo de Jones, *et al* en el campo de los esteroides es especialmente notable (2). Encontraron que la intensidad de una banda de carbonilo en un anillo de cinco miembros, como el de la posición C-17 de la molécula esteroidal (2.69 unidades), es mayor que la de una cetona en un anillo de seis miembros (2.2-2.5 unidades). El valor de A de una cetona alifática, como un esteroide 20-ceto, es pequeño (1.79 unidades), mientras que un átomo de bromo en la posición α del carbonilo, hace bajar considerablemente el valor, por ejemplo, un esteroide 3-ceto tiene un valor de A de 2.55 unidades y un esteroide 2-bromo-3-ceto tiene un valor de A de sólo 1.89 unidades. Estas correlaciones y el hecho de que el área de absorción integrada sea una cantidad aditiva, son muy útiles para caracterizar el tipo y el número de grupos carbonilo presentes en la molécula.

Richards (3), ha mostrado que la intensidad de la banda de ab-

* Traducido del Journal of Organic Chemistry, 25, 704 (1960), con permiso de los editores.

sorción está relacionada con la naturaleza del carbonilo y que su valor aumenta en el siguiente orden: aldehído, cetona, cloruro de ácido, éster, ácido, amida.

Al estudiar Brown el área de la banda del nitrilo de benzonitrilos sustituidos en varios disolventes, encontró que dependía tanto del sustituyente como del disolvente (4). Así, el p-metil benzonitrilo tiene un valor de 0.21 unidades en hexano y 0.48 en cloroformo. En cloroformo, el p-amino benzonitrilo tiene 1.08 unidades mientras que el p-nitro benzonitrilo, también en cloroformo, tiene 0.11 unidades.

PARTE EXPERIMENTAL

Los espectros se obtuvieron en un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo 21 equipado con un prisma de cloruro de sodio. Para que 1 μ cubriera 40 cm. se instalaron dos engranes N^o 45 en las posiciones A y C.*

Las soluciones fueron aproximadamente de 0.02-0.03 molar (en 10 ml. de tetracloruro de carbono) de acuerdo con la intensidad de la banda. Se usó una celdilla de 0.049 cm. de espesor, que se midió por el método de las interferencias y con un microscopio, enfocando las capas superior e inferior del interior de la celda y midiendo la diferencia. Creemos que usando este espesor de celdilla el error por falta de uniformidad y cambios de espesor es menor de 1%.

Todas las medidas se hicieron bajo las mismas condiciones experimentales para reducir al mínimo el error experimental.

Las curvas de absorción se midieron en una amplitud de 100 cm^{-1} a uno y otro lado del máximo, el cual se determinó con una apertura de la rejilla de 49 μ . Al ampliar la escala, es posible medir $\Delta\nu \frac{1}{2}$ con precisión.

Las áreas de absorción integrada se calcularon por el método de integración directa (5) con la ecuación

$$A = \frac{K}{cl} \log_{10} \frac{I_0}{I} \Delta\nu \frac{1}{2}$$

* Para una descripción más completa véase el manual de Perkin-Elmer.

Se trazó una recta por los puntos extremos de mínima absorción a uno y otro lado del máximo, que se consideró como base y a cuya altura, en la frecuencia del máximo, se llamó I_0 . La altura del máximo se llamó I . El coeficiente de extinción molar se calculó con

la fórmula $\epsilon = \frac{I}{cl} \log_{10} \frac{I_0}{I}$, y el valor de $\Delta\nu \frac{1}{2}$ se midió di-

rectamente con una regla a la altura equivalente a la mitad de ϵ .

Estos datos, sustituidos en la primera fórmula dan el valor de A en el que una unidad de intensidad (5) es igual a 1×10^4 mol⁻¹ litro cm⁻².

Jones (1) y Ramsay (5) han discutido ampliamente la exactitud y reproducibilidad de este método.

Como un ejemplo, en la Tabla I se encuentran los cálculos de

T A B L A I

Intensidad de absorción integrada.^a

Concentración		I_0	I	ϵ	$\Delta\nu \frac{1}{2}$	A
Colestan- 3-ona	$\times 10^2$ mol l ⁻¹					
a	1.7546	96.7	39.9	447.1	16.79	2.72
b	1.7546	97.0	40.0	447.4	16.79	2.72
c	2.115	91.05	32.3	434.3	17.32	2.72
d	2.115	91.95	32.8	432	17.60	2.75
	---	---	---	440 ^b	17.4 ^b	2.63 ^b
Δ^5 -Coleston- 3-ona						
a	2.0989	90.5	29.6	472	16.61	2.83
b	2.0989	91.0	32.3	437.4	17.74	2.81
	---	---	---	490 ^b	16.1 ^b	2.80 ^b

^aCalculado por el método de integración directa. Se usó tetracloruro de carbono como disolvente.

^bVéase Ref. 1.

A para colestán-3-ona y Δ^5 -colestén-3-ona. Nuestros resultados están de acuerdo con los obtenidos por Jones para estos dos compuestos esteroídales, demostrándose en esta forma la validez de nuestra técnica.

RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla II. Las áreas de absorción integrada*, muestran que el valor de la ciclopentanona baja cuando un grupo metilo ocupa las posiciones α o β . En las ciclohexanonas un metilo en la posición α baja el valor de A: en la 2,2-dimetil ciclohexanona el valor es más bajo que en la 2-metil ciclohexanona y el valor de ésta es menor que el de la ciclohexanona. En cambio un metilo en β aumenta el valor de A. Así, la 3-metil ciclohexanona tiene un valor mayor que el de la ciclohexanona.

Estos resultados sugieren la existencia de dos factores, que operando al mismo tiempo, pueden afectar la intensidad de la banda. El primero, es el efecto inductivo del grupo alquilo, que aumenta el valor de A, mientras que el segundo, que es el más importante, es de naturaleza estérica y disminuye el valor de A.

Se sabe que hay muchos factores que afectan la forma y la intensidad de las bandas de absorción en el infrarrojo y que están relacionados principalmente con las interacciones de los momentos eléctricos y magnéticos presentes en la molécula. Hemos encontrado que los valores obtenidos se pueden explicar en forma empírica en función de los factores estéricos e inductivos.

Cetonas alifáticas.—Este es un caso interesante en el que se pueden ver claramente los dos efectos: se estudiaron acetona, metil etil cetona, metil isopropil cetona y metil terbutil cetona; sus valores de A son 1.71, 1.85, 2.20 y 1.40 unidades, respectivamente.** En las tres

* No se puede utilizar exclusivamente el valor del coeficiente de extinción molar porque no es preciso para hacer correlaciones, ya que está sujeto a factores experimentales que influyen en el ancho y la altura de la banda. Los valores A toman en cuenta $\Delta v \frac{1}{2}$ y son más útiles para este tipo de comparaciones.

** En estas cetonas acíclicas, se obtiene el mismo orden para los valores de $\Delta v \frac{1}{2}$ (15.5, 16.4, 20.1 y 8.5), pero esto no es la regla general en las demás cetonas. Solamente lo mencionamos como una observación más.

primeras cetonas el aumento se debe al efecto inductivo que aumenta en el mismo orden, pero en la pinacolona, el valor de A es solamente de 1.40 unidades, lo cual se debe probablemente al efecto estérico del grupo terbutilo que produce impedimento sobre el grupo carbonilo.

Ciclopentanonas.—La ciclopentanona tiene un valor A de 2.66 unidades y la 3-metil ciclopentanona, 2.50. Esta pequeña diferencia se debe posiblemente al efecto inductivo del grupo metilo. En la 2,4,4-trimetil ciclopentanona, la intensidad disminuye a 1.97 unidades, debido al volumen de los sustituyentes, especialmente en la posición α del carbonilo. La vibración lineal del carbonilo de las ciclo pentanonas, produce generalmente dos máximos de absorción, debido a la vibración intramolecular (6). En nuestras condiciones de trabajo (resolución baja) solamente se encontró una banda. El valor de A de la α -bromociclopentanona está de acuerdo con el de otras α -halocetonas.

El valor de A de 2.75 unidades y el ν max 1747 cm^{-1} para el alcanfor, muestran que esta cetona se comporta más como ciclopentanona que como ciclohexanona.

Ciclohexanonas.—Los valores de A para la ciclohexanona, 2-metil ciclohexanona y 2,2-dimetil ciclohexanona son 2.49, 2.14 y 1.62 unidades, lo cual demuestra claramente la importancia del efecto estérico. El efecto que se le podría atribuir a la interacción dipolo-dipolo, no es importante, porque se cree que el grupo metilo no afecta substancialmente al dipolo de la cetona.

Es posible que la fuerza de repulsión 1, 3 entre un metilo y un hidrógeno aumenten el ángulo de las ligaduras carbono-carbono-carbono y cambien la constante de fuerza de la ligadura carbono-oxígeno (7).

Se sabe que cuando el ángulo carbono-carbono-carbono es menor de 120° en las cetonas alicíclicas, debido a la repulsión de grupos alquilo en la vecindad de la cetona, no es posible tener una hibridación sp^3 completa y por lo tanto se alteran la constante de fuerza y la frecuencia de alargamiento de la ligadura carbono-oxígeno (7). Puede ser que un factor de este tipo sea el responsable de los valores anómalos de A.

La 3-metil ciclohexanona mostró un valor más alto que la

ciclohexanona. Dado que en este caso no hay efecto estérico operando en la posición β del carbonilo, este aumento puede atribuirse al pequeño efecto inductivo del grupo metilo (4).*

T A B L A I I

Intensidad de la banda de carbonilo.^a

Compuesto ^b	ϵ	A	$\Delta\nu$ 1/2
I			
Acetona	305	1.71	15.5
Metil etil cetona	312	1.85	16.4
Metil isopropil cetona	303	2.20	20.1
Metil terbutil cetona	457	1.40	8.5
II			
Ciclohexanona	391	2.66	18.66
3-Metil ciclohexanona	425	2.50	16.37
2,4,4-Trimetil ciclohexanona	300	1.97	18.17
α -Bromo ciclohexanona	348	2.21	17.61
Alcanfor	543	2.75	13.54
III			
Ciclohexanona	361	2.49	19.11
2-Metil ciclohexanona	387	2.14	15.32
2,2-Dimetil ciclohexanona	276	1.62	16.24
3-Metil ciclohexanona	381	2.76	20.02
4-Metil ciclohexanona	428	1.91	12.50
4-Terbutil ciclohexanona	492	2.06	11.57
Ciclohexanona	329	2.35	19.77
IV			
α -Bromo ciclohexanona, bromo axial	402	2.09	14.30
α -Bromo ciclohexanona, bromo ecuatorial	183	1.34	20.26
<i>Cis</i> -2-bromo-4-terbutil ciclohexanona	275	1.54	15.51
<i>Trans</i> -2-bromo-4-terbutil ciclohexanona	283	1.89	18.40

* R. N. Jones (2) encontró que un halógeno en la posición α del carbonilo, disminuye la intensidad de la banda de absorción; si un grupo electronegativo disminuye el valor de A, un grupo como el alquilo debería mostrar el efecto opuesto.

V

Eter metílico de estrona	594	2.80	13.03
Lanosten-3-ona	433	2.52	16.1
Colestan-3-ona	438	2.72	17.14
Δ^4 -Colesten-3-ona	587	3.32	15.62
Δ^5 -Colesten-3-ona	454	2.82	17.17

^aValor promedio de tres experimentos a diferentes concentraciones, en tetracloruro de carbono.

^bTodas las muestras fueron especímenes purificados y solamente se reportan sus constantes físicas:

Acetona, $n_D^{20} = 1.3590$; metil etil cetona $n_D^{20} = 1.3790$; metil isopropil cetona, $n_D^{20} = 1.3882$; metil *ter*butil cetona, $n_D^{18} = 1.3995$; p. e. 106°; ciclopentanona, $n_D^{20} = 1.4368$; 2-metil ciclopentanona, $n_D^{20} = 1.4364$; 3-metil-ciclopentanona, $n_D^{25} = 1.4320$; 2,4,4-trimetil ciclopentanona, $n_D^{14} = 1.4365$; $n_D^{27} = 1.4360$; α -bromo ciclopentanona, p. e. 58-59°; ciclohexanona, $n_D^{20} = 1.4495$; 2-metil ciclohexanona, $n_D^{20} = 1.4442$; 2,2-dimetil ciclohexanona, $n_D^{24} = 1.4459$; 3-metil ciclohexanona, p. e. 169°; 4-metil ciclohexanona, p. e. 171°; 4-*ter*butil ciclohexanona, p. f. 49°; α -bromo ciclohexanona, p. e. (2 mm.) = 59-60°; $n_D^{28} = 1.5143$; *cis*-2-bromo-4-*ter*butilciclohexanona, p. f. 66.5°; *trans*-2-bromo-4-*ter*butilciclohexanona, $n_D^{28} = 1.4984$; alcanfor, p. f. 179.5°; cicloheptanona, $n_D^{25} = 1.4365$; eter metílico de estrona, p. f. 168-169°; lanostenona, p. f. 115-116°; coleston-3-ona, p. f. 130-131°; Δ^4 coleston-3-ona, p. f. 78-79°; Δ^5 coleston-3-ona, p. f. 124-126°.

Los valores de las 4-metil y 4-*ter*butil ciclohexanonas (1.91 y 2.06 unidades) no pueden deberse a efectos estéricos que no existen en esta posición, ni al efecto inductivo del grupo alquilo que está separado por dos grupos metilenos. El bajo valor de A en estas dos cetonas debe ser ocasionado por otras causas.

La cicloheptanona tiene un valor más bajo (2.35 unidades) que la ciclopentanona o la ciclohexanona y está de acuerdo con el valor de 2.21 reportado recientemente por Bürer y por Gunthard (8).

α -Bromo ciclohexanonas.—La introducción de un átomo de bromo en la posición α de un carbonilo, afecta considerablemente la frecuencia de la banda de absorción. Un átomo de bromo en la ciclohexanona hace desplazarse la frecuencia de la banda, cerca de 16 cm^{-1} cuando está en la posición ecuatorial y de 2 a 4 cm^{-1} en la axial (9).

En la misma forma, la intensidad de una banda de carbonilo disminuye con un halógeno y tenemos un valor de 1.30 unidades

(46% de disminución) para la α -bromo ciclohexanona cuando el átomo de halógeno está en la posición ecuatorial y un valor de 2.09 (17% de disminución) cuando está en posición axial. Esta observación y el desplazamiento de la banda de absorción pueden ser útiles para caracterizar la configuración del halógeno en las cetonas α -halogenadas.

Comparando el valor de la ciclohexanona (2.66) con el valor de la α -bromo ciclohexanona (2.21), tenemos el mismo 17% de disminución en la intensidad de la banda. Una posición axial del ciclohexano y la posición de los substituyentes en el anillo de ciclohexano pueden considerarse similares hasta cierto punto, puesto que en ambos casos están casi perpendiculares al llamado plano horizontal del anillo. Es interesante observar que en el caso de las dos halocetonas, en las que el halógeno tiene una geometría similar respecto al grupo carbonilo y el plano de la molécula, la intensidad decrece en la misma proporción.

En la 4-terbutil ciclohexanona. A tiene 2.06 unidades y este valor disminuye 8.5% a 1.89, cuando se introduce un átomo de bromo en la posición axial. La disminución es aún mayor (25%) cuando el bromo está en la posición ecuatorial (1.54 unidades).

En todos los casos se observó la intensidad más baja, cuando el halógeno está en la posición ecuatorial.

Cetonas esteroideas.—Se estudiaron algunas cetonas esteroideas, para comparar nuestros valores con los reportados por otros investigadores y los resultados se dan en la Tabla I. Debemos mencionar algunos hechos: la lanostenona (2.52 unidades), que puede considerarse como un derivado α,α -dimetil de un 3-ceto esteroide, tiene un valor más bajo que la colestán-3-ona (2.72 unidades). La metoxiestrona, una cetona con anillo de cinco miembros, tiene un valor más alto (2.80 unidades), que una cetona con un anillo de seis miembros como la colestán-3-ona.

La intensidad de una cetona β,α -no saturada, como la Δ^4 -colestan-3-ona (3.22 unidades) es mucho más alta que la de la colestán-3-ona. La intensidad de una cetona β,γ -no saturada, como la Δ^6 -colestén-3-ona (2.82 unidades), está entre los valores de las cetonas α,β -no saturadas y las saturadas, lo cual muestra que el efecto de la

doble ligadura en esta posición [resonancia hemoalífica (10)] también puede observarse por espectroscopía en el infrarrojo.

Otra evidencia del efecto estérico sobre la intensidad de la banda del carbonilo en el campo de los esteroides, es el hecho de que un grupo β -ceto en la molécula muestra un valor de 2.55 unidades (2) mientras que el valor de A disminuye cuando la cetona se encuentra en otras posiciones más impedidas, por ejemplo, la 7-cetona, 2.16 unidades; la 11-cetona, 2.21 unidades y la 12-cetona, 2.27 unidades. Las cetonas en el anillo D de cinco miembros de la molécula esteroideal, muestran el mismo efecto, por ejemplo, la cetona en la posición C-16 tiene 2.74 unidades y la cetona en C-17 que está vecina al anillo C y a un grupo metilo tiene un valor de 2.69 unidades.

En todas las cetonas sujetas a efectos estéricos se observa una intensidad más baja, de modo que la hipótesis hecha anteriormente parece confirmarse.

Análisis de áreas sobrepuestas.—Una de las posibles aplicaciones del estudio de las áreas de absorción integrada, es la determinación cuantitativa de algunos isómeros que absorben casi en la misma posición. El uso de un método de cálculo para evaluar la proporción de isómeros, solamente es posible para mezclas que muestran un punto de inflexión bien definido en la banda, y los resultados serán más precisos en relación directa a la resolución de los máximos.

En la monobromación de la 4-terbutil ciclohexanona, se obtienen los isómeros *cis* y *trans*. Recientemente, fueron separados por Allinger (11) quien estudió sus espectros en el infrarrojo, encontrando que el isómero *cis* absorbe a 1737 cm^{-1} y el isómero *trans* (bromo axial) a 1724 cm^{-1} . La mezcla muestra las dos bandas pero pueden observarse ligeros desplazamientos de acuerdo con su composición. Por medio de cromatografía y cristalización fraccionada, se obtienen 66% del isómero ecuatorial y 28% del axial. Estos porcentajes normalizados al 100%, son 70% ecuatorial y 30% axial.

Observando la curva obtenida de esta mezcla, se puede distinguir un punto de inflexión que se ve más claro al expandir la escala. Si en el lado asimétrico de la curva se traza la imagen del otro lado, se obtiene una curva simétrica, en la cual se puede calcular

$\Delta v \frac{1}{2}$, y despejando c de la ecuación, se obtiene la concentración de un isómero.

$$c' = \frac{K}{A_1} \log \frac{I_0}{I} \Delta v \frac{1}{2}$$

La relación entre la concentración obtenida (c) y la concentración de la solución, da la proporción de isómeros en la mezcla.

$$\frac{c'}{c} \times 100 = \% \text{ de isómero}$$

El valor obtenido fue 80.3% de isómero axial, lo cual está de acuerdo, con un error de 2%, con los datos obtenidos por Allinger (11) para el equilibrio de estas bromocetonas.

Otra manera empírica de obtener la proporción de isómeros en

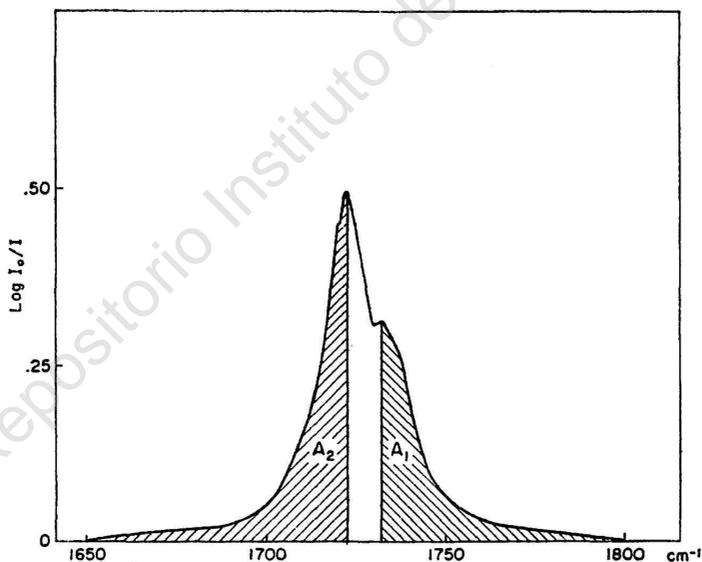


Figura 1. Espectro de la mezcla de isómeros de la α -bromo ciclohexanona. La relación A_2/A_1 es la proporción de isómero axial, siendo A_2 la mitad del área correspondiente al isómero axial y A_1 la del ecuatorial.

la mezcla, consiste en calcular la mitad de las áreas en la parte donde no hay sobreposición. Fig. 1. La relación A_2/A_1 da la proporción en que los dos isómeros están presentes.

Utilizando este método en la α -bromo ciclohexanona, se calcularon las áreas A_2 y A_1 usando la regla de Simpson. Los valores obtenidos para A_2/A_1 en dos experimentos fueron 1.372 y 1.278 respectivamente, que equivalen a 57.85% y 56.10% del isómero axial en la mezcla. Posteriormente se reportarán otros experimentos sobre el análisis cuantitativo de las áreas sobrepuestas.

Los autores agradecen al Dr. Norman Jones, sus valiosas sugerencias, la preparación de algunos compuestos al Sr. O. Chao y la ayuda económica prestada por el Instituto Nacional de la Investigación Científica.

RESUMEN

Se determinó el coeficiente de extinción molar y el área de absorción integrada (A) del grupo carbonilo de algunas cetonas cíclicas y alifáticas. Los resultados, examinados en función de efectos polares y estéricos, muestran que la naturaleza del sustituyente y la influencia estérica de los grupos vecinos a la cetona, afectan la intensidad de la banda de absorción del carbonilo.

BIBLIOGRAFIA

1. R. N. Jones y C. Sandorfy, Capítulo IV en *Chemical Applications of Spectroscopy, Technique of Organic Chemistry*, Vol. IX. Interscience Publishers, Inc., 1956.
2. R. N. Jones, D. A. Ramsay, D. S. Keir y K. Dobriner, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 80 (1952).
3. R. E. Richards y W. R. Burton, *Trans. Faraday Soc.*, **45**, 874 (1949).
4. T. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 794 (1958).
5. D. A. Ramsay, *Ibid.*, **74**, 72 (1952).
6. R. N. Jones, comunicación privada.
7. P. D. Bartlett y M. Stiles, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2806 (1955).
8. T. Bürer y H. H. Gunthard, *Helv. Chim. Acta* **39**, 356 (1956).
9. E. J. Corey, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2301, 3297 (1953).
10. S. Winstein y R. Adams, *Ibid.*, **70**, 838 (1948).
11. N. L. Allinger y J. Allinger, *Ibid.*, **80**, 5476 (1958).