

Bol. inst. quím. univ. nal. autón. Méx. XIII, pág. 14-22 (1961).

## LA INTENSIDAD DE LA BANDA DE CARBONILO DEL ESPECTRO EN EL INFRARROJO DE BENZOATOS DE METILO SUBSTITUIDOS\*

J. L. Mateos, R. Cetina, E. Olivera y S. Meza.

Contribución N° 120 del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Actualmente se acostumbra, al estudiar las intensidades de absorción de las bandas en el infrarrojo, describir no solamente su frecuencia sino también su intensidad. Cole (1), Jones (2), Brown (3) y otros investigadores, han demostrado que la aplicación empírica de los datos del infrarrojo, resulta útil en los estudios de estructuras de moléculas orgánicas simples y complejas. En la literatura se encuentran algunos valores de intensidades en el infrarrojo, pero queda mucho trabajo por hacer antes de que se pueda entender completamente el conjunto de factores que controlan la intensidad y la forma de las bandas en el infrarrojo.

Como un contribución a esa tarea, deseamos reportar los valores de la absorción integrada de benzoatos de metilo con substituyentes en las posiciones *meta* y *para*. El objeto del trabajo era determinar si los valores de intensidad siguen una relación lineal al ser trazados contra las constantes  $\sigma$  de Hammett. Los resultados no mostraron esta relación (Tablas I y II), lo cual está de acuerdo con las conclusiones a que llegó Brown al estudiar benzonitrilos substituidos (3) y las de Jones con acetofenonas substituidas (4). Por otra parte, Califano, asegura que esta relación existe en el caso de las anilinas y N-metilanilinas (5) y Thompson, también la encontró en los benzonitrilos. (6).

---

\* Traducido del *J. Org. Chem.* 26, 2494 (1961), con permiso de los editores.

La determinación de A tiene muchas aplicaciones, como por ejemplo la determinación del número de grupos carbonilo en un esteroide (2); la determinación del número de grupos CH presentes en hidro-

T A B L A I

Valores de absorción en el infrarrojo del carbonilo de los benzoatos de metilo *para*-sustituídos.

Substituyente	$\nu$ max $\text{cm}^{-1}$	$\epsilon$	$\Delta\nu/2$	A <sup>a</sup>	$\sigma$
Nitro	1736.9	573	14.0	2.88	+1.27
Fluor	1732.4	649	12.6	2.95	+0.062
Hidrógeno	1731.9	718	11.3	2.99	0.00
Cloro	1730.6	752	11.6	3.11	+0.266
Yodo	1733.0	771	11.7	3.25	+0.276
Bromo	1734.8	666	14.3	3.45	+0.232
Metoxi	1722.1	644	15.8	3.69	-0.268
Amino	1717.2	677	15.1	3.70	-0.660
Hidroxi	1722.7	580	15.1	3.87 <sup>b</sup>	-0.357
Metil	1728.3	703	15.1	3.89	-0.170
Dimetilamino	1715.0	683	17.9	4.44	-0.600

<sup>a</sup>Una unidad de intensidad (A) =  $1 \times 10^4$  l. mole<sup>-1</sup> cm.<sup>-2</sup>

<sup>b</sup>Valor obtenido sumando las dos bandas superpuestas. Los valores de  $\nu$  max,  $\epsilon$  y  $\Delta\nu/2$ , corresponden al máximo más alto.

T A B L A II

Valores de absorción en el infrarrojo del carbonilo de los benzoatos de metilo *meta*-sustituídos

Substituyente	$\nu$ max $\text{cm}^{-1}$	$\epsilon$	$\Delta\nu/2$	A <sup>a</sup>	$\sigma$
Cloro	1737.3	634	12.3	2.86	+0.373
Nitro	1740.9	707	11.3	2.88	+0.710
Hidrógeno	1731.9	718	11.3	2.99	0.00
Bromo	1735.9	654	12.5	2.99	+0.391
Yodo	1732.8	695	12.7	3.08	+0.352
Amino	1730.2	627	13.9	3.17	-0.161
Metil	1731.0	705	12.9	3.22	+0.069
Dimetilamino	1730.4	611	14.8	3.27	-0.211
Hidroxi	1732.2	490	14.2	3.55 <sup>b</sup>	-0.002
Metoxi	1731.3	612	15.4	3.39	+0.115

<sup>a</sup>Una unidad de intensidad (A) =  $1 \times 10^4$  l. mole<sup>-1</sup> cm.<sup>-2</sup>.

<sup>b</sup>Valor obtenido sumando las dos bandas superpuestas. Los valores de  $\nu$  max.,  $\epsilon$  y  $\Delta\nu/2$  corresponden al máximo más alto.

carburos alifáticos o en la determinación de diferentes tipos de grupos carbonilo (8, 9). Encontramos también que este método no pue-

de usarse en la determinación de la configuración espacial de los halógenos  $\alpha$  al carbonilo en las cicloalcanonas (10). La Tabla III muestra los valores de A de los compuestos bencénicos substituidos. Estos datos podrían usarse para caracterizar el número y el tipo de substituyentes en los anillos aromáticos.

### PARTE EXPERIMENTAL

Los espectros en el infrarrojo se midieron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer Modelo 21, de doble haz y un sólo paso, equipado con prisma y celdillas de cloruro de sodio. Para trazar  $1\mu$  en 40 cm. de la gráfica, se instalaron dos engranes N<sup>o</sup> 45 en las posiciones A y C\*. Las soluciones (en 10 ml. de tetracloruro de carbono), fueron aproximadamente 0.015 M dependiendo de la intensidad de la banda y en cada caso se hicieron por lo menos cinco determinaciones independientes. Los resultados promedio se encuentran en las Tablas I y II. Se usó un par de celdillas de 1 mm. de espesor y todas las medidas se hicieron bajo las mismas condiciones experimentales para reducir los errores. La rejilla tenía una abertura de  $49\mu$  que da, por cálculo, una resolución de  $7\text{ cm}^{-1}$ . El error en las medidas en el infrarrojo es de  $\pm 0.1$  para el valor de A y de  $\pm 2\text{ cm}^{-1}$  en el número de la onda.

*Esteres metílicos de ácidos benzoicos substituidos.* Se prepararon a partir de los ácidos, siguiendo la técnica usual, por esterificación con metanol anhidro y cloruro de hidrógeno. Los ácidos se prepararon de acuerdo con las técnicas descritas en la literatura. Las constantes físicas de los ésteres coincidían con los valores reportados en la literatura.

En las Tablas I y II se reportaron los valores  $\nu_{\text{max}}$ , el coeficiente de extinción molecular, el ancho medio de la banda y las áreas integradas de absorción que se encontraron en el estudio de los diez y nueve ésteres metílicos.

### DISCUSION

Los valores  $\nu_{\text{max}}$  de los benzoatos de metilo *para* substituidos (Tabla I) están entre  $1715$  y  $1737\text{ cm}^{-1}$ . Dado que el valor de  $\nu_{\text{max}}$ ,

---

\* Para una descripción más completa consúltese un manual Perkin-Elmer.

indica la energía necesaria para producir un estado de excitación dipolar, podemos suponer que una variación de  $\nu$  max. está directamente relacionada con el aumento o disminución de energía producida por la introducción de un sustituyente en la molécula. Por ejemplo, el  $\nu$  max. del benzoato de metilo fue  $1732\text{ cm}^{-1}$ , mientras que el del éster metílico del ácido *p*-dimetilaminobenzoico fue de  $1715\text{ cm}^{-1}$ , es decir,  $17\text{ cm}^{-1}$  más bajo. La secuencia en la que los sustituyentes aumentaron  $\nu$  max., fue: *p*-N (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, *p*-NH<sub>2</sub>, *p*-CH<sub>3</sub>O, *p*-OH, *p*-CH<sub>3</sub>, *p*-Cl, *p*-H, *p*-F, *p*-I, *p*-Br, *p*-NO<sub>2</sub>.

T A B L A III

Areas integradas de absorción de compuestos aromáticos sustituidos<sup>a</sup>.

R-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	-CHO <sup>b</sup> (CCl <sub>4</sub> )	-CN <sup>c</sup> (CCl <sub>4</sub> )	-COCH <sub>3</sub> <sup>d</sup> (CCl <sub>4</sub> )	-OH <sup>e</sup> (CCl <sub>4</sub> )	CN <sup>f</sup> (CHCl <sub>3</sub> )	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> <sup>g</sup> (CCl <sub>4</sub> )	-NH <sub>2</sub> <sup>h</sup> (C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> )	-OH <sup>i</sup> (C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> )
R = H	2.25	0.20	2.20	0.99	0.37	2.99		1.15
<i>m</i> -F			1.66					
<i>m</i> -Cl			1.90	1.31		2.86	0.45	1.5
<i>m</i> -Br				1.29		2.99	0.50	
<i>m</i> -I						3.08		
<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	1.91		2.02		0.17	2.88	0.58	2.42
	2.41 <sup>j</sup>							
<i>m</i> -NH <sub>2</sub>			2.15		0.47	3.17		
<i>m</i> -N (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>						3.27		
<i>m</i> -CH <sub>3</sub>		0.20				3.22	0.30	1.37
<i>m</i> -OCH <sub>3</sub>	2.50					3.39		
<i>m</i> -OH	2.90 <sup>j</sup>				0.47	3.35		
<i>p</i> -F		0.20	2.17			2.95	0.32	
<i>p</i> -Cl	2.55	0.20	2.25	1.19		3.11	0.42	1.46
<i>p</i> -Br			2.24	1.23		3.45	0.46	1.45
<i>p</i> -I			2.39			3.25		
<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	1.85		1.93		0.13	2.88	1.13	2.36
<i>p</i> -NH <sub>2</sub>		0.82	2.38		1.48	3.70		
<i>p</i> -N (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.25					4.44		
<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	2.37	0.28	2.44			3.89	0.29	1.16
<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	2.88	0.44	1.06			3.69		1.27
<i>p</i> -OH	3.22 <sup>j</sup>				0.91	3.77		

<sup>a</sup>Una unidad de intensidad (A) =  $1 \times 10^4$  l. mole<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup>. <sup>b</sup>Resultados inéditos de este laboratorio. <sup>c</sup>Ref. 3. <sup>d</sup>Ref. 4. <sup>e</sup>T. L. Brown, *J. Chem. Phys.*, **65**, 821 (1957). <sup>f</sup>P. Sensi y G. G. Gallo *Gazz. chim. ital.* **85**, 235 (1955). <sup>g</sup>*J. Org. Chem.*, **26**, 2496 (1961). <sup>h</sup>Ref. 5. <sup>i</sup>R. Moccia y S. Califano, *Gazz. chim. ital.*, **88**, 342 (1958). <sup>j</sup>Determinado en cloroformo.

En algunos casos, resulta posible atribuir el cambio de energía a un efecto específico; por ejemplo, en el caso del *p*-dimetilamino y

grupos similares que contiene electrones  $p\pi$ , el desplazamiento de los electrones  $p\pi$  del sustituyente estabiliza la molécula en el estado basal y probablemente estabiliza también el estado dipolar excitado. El grupo *p*-metil facilita la estructura dipolar por hiperconjugación. Por otra parte, el *p*-nitro reduce la formación dipolar del carbonilo por sus efectos inductivo y de resonancia, aumentando la constante de fuerza del carbonilo y por lo tanto  $\nu$  max. Sin embargo, en el caso de los halógenos, el efecto producido no está relacionado con la electro-negatividad o con la facilidad de polarizarse.

En la Tabla I se muestra también el ancho medio de la banda. Aumentó con los sustituyentes bromo, metil, amino, metoxi y dime-tilamino. Todos estos grupos son donadores de electrones; parece que este factor contribuye a que aumente el ancho medio de la banda. El éster del ácido *p*-dimetilamino benzoico tiene el conjunto de valores más alto. Es probable que en este caso, el efecto del sustituyente disminuya la energía de la molécula en estado excitado y aumente, por lo tanto, la probabilidad de transiciones entre los diferentes niveles de energía. Si puede existir un número mayor de transiciones rotacio-nales, el ancho de la banda aumenta. Los sustituyentes en la posición *meta* afectan al carbonilo por su efecto inductivo, que puede ser posi-

T A B L A IV

Valores de intensidad de *p*-hidroxibenzoato de metilo<sup>a</sup>.

Concentración Mole l. <sup>-1</sup> $\times 10^3$				% Asociación $A_2$
	$A_1$	$A_2$	$A_1+A_2$	$A_1+A_2$
2.925	3.45	0.37	3.82	9.69
8.280	3.17	0.62	3.79	16.36
9.460	3.19	0.74	3.93	18.83
13.730	2.78	1.16	3.95	29.37

<sup>a</sup> $A_1$  = Area a frecuencia más alta;  $A_2$  = Area a frecuencia más baja.

tivo o negativo, mientras que el mismo sustituyente en la posición *para*, afecta al carbonilo por sus efectos de inducción y resonancia.

Dado que el valor de A es mayor cuando se encuentran presentes sustituyentes *para*, podemos suponer que el efecto inductivo es pe-

queño y por lo tanto, que el desplazamiento de electrones es el factor que produce el cambio en el valor de A. Por ejemplo, el valor de A en el benzoato de metilo, es de 2.99 unidades y el derivado *m*-dimetilamino, tiene un valor de A de 3.27 unidades, produciendo un  $\Delta A$  de 0.28. El mismo sustituyente en la posición *para*, tiene un valor de A de 4.44 unidades, un  $\Delta A$  de 1.45 y podemos suponer que el efecto de resonancia es cinco veces mayor que el efecto inductivo.

Cuando el sustituyente es un halógeno en la posición *para*, los valores  $\Delta A$  son mayores que cuando está en *meta*, pero la diferencia entre los dos valores es muy pequeña. Esto indica que el efecto de resonancia del halógeno es de menor importancia que en los otros sustituyentes\*.

T A B L A V

Valores de intensidad del *m*-hidroxibenzoato de metilo<sup>a</sup>.

Concentración Mole l. <sup>-1</sup> x 10 <sup>6</sup>				% Asociación A <sub>2</sub>
	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>1</sub> +A <sub>2</sub>	A <sub>1</sub> +A <sub>2</sub>
9.885	2.23	1.04	3.27	31.8
12.100	2.16	1.11	3.27	34.0
19.251	1.76	1.32	3.08	42.8
22.950	1.69	1.46	3.15	46.4

<sup>a</sup>A<sub>1</sub> = Área a frecuencia más alta (carbonilo no asociado);

A<sub>2</sub> = Área a frecuencia más baja (carbonilo asociado).

Cuando el sustituyente es un metilo, los valores A son, respectivamente, 3.22 en *meta* y 3.89 en *para*. Podemos suponer que este último valor, se debe a que los efectos inductivo e hiperconjugativo, actúan en la misma dirección. Finalmente, el *meta* y *para* nitro, tienen valores A similares, que fueron 0.11 de unidad menores que los valores del compuesto original, lo cual indica que el efecto inductivo en la posición *meta* es semejante a los efectos inductivos y de resonancia que operan en *para*.

\* Esto está de acuerdo con los datos de la resonancia magnética nuclear, puesto que los valores  $\Delta$  de los halobencenos son casi cero. P. L. Corio y B. P. Dailey, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 3043 (1957).

En los *m* y *p*-hidroxibenzoatos, hay dos bandas en la región del carbonilo, que se sobreponen en la rama descendente de la frecuencia más baja; pueden resolverse como sigue: si la rama de la banda donde no hay sobreposición se proyecta sobre el otro lado, se obtiene una banda simétrica. Pueden tomarse entonces las diferencias de  $\log. I_0/I$  entre la banda sobrepuesta y la simétrica y la segunda banda puede construirse con estos valores.

La suma de las dos bandas dará la verdadera área de absorción integrada. El origen de la segunda banda en las frecuencias más bajas de los compuestos hidroxí, se debe a la asociación entre los grupos hidroxí y carbonilo. Se demostró que esta asociación es intermolecular, puesto que la relación de intensidades entre las dos bandas cambió con la concentración y el porcentaje de asociación aumentó regularmente conforme aumentaba la molaridad de la solución (Tabla IV).

Esta segunda banda desapareció cuando se midieron los compuestos hidroxí en tetracloruro de carbono con 10% de piridina, como era de esperarse, puesto que la piridina es una base más fuerte que el carbonilo y la asociación tiene lugar con el disolvente.

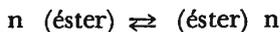
Si se trazan los valores de concentración contra los valores de  $A_i$  de la Tabla IV, se obtiene una línea recta y extrapolando a concentración cero, se puede obtener el valor teórico de  $A_i$  monómero. Este valor resultó ser 3.665.

Mills y Thompson (11) encontraron que la concentración está relacionada directamente con el área de absorción integrada. Por lo tanto, se puede calcular la cantidad de monómero presente en cada concentración, por medio de esta fórmula:

$$\frac{A_i}{A_{\text{mon.}}} C_i = C_i \text{ mon.}$$

donde  $A_i$  es el valor de la absorción integrada del monómero a la concentración  $C_i$ .

La constante de equilibrio de la reacción



puede calcularse con la fórmula:

$$K = \frac{n \text{ (éster)}}{\text{(éster)} n} = \frac{\text{Ci} - \text{Ci mon}}{n} \\ \frac{\text{Ci mon}}{(\text{Ci mon}) n}$$

Si se escribe esta fórmula en forma logarítmica:  $\log (\text{Ci}-\text{Ci mon}) = n \log \text{Ci mon} + \log nK$ , resulta posible trazar  $\log (\text{Ci}-\text{Ci mon})$  contra  $\log \text{Ci mon}$ , obteniéndose una línea recta, en la cual la pendiente es el número de moléculas  $n$  asociadas y la intersección es  $\log nK$ .

Haciendo estos cálculos por el método de mínimos cuadrados los valores para  $n$  y  $K$  resultaron 2.09 y 17.2, respectivamente. El valor de 2.09 para  $n$  sugiere que hay un dímero cíclico en el cual, cada carbonilo está asociado con grupos hidroxilo de la otra molécula, mientras que los anillos bencénicos están paralelos entre sí (Fig. 1).

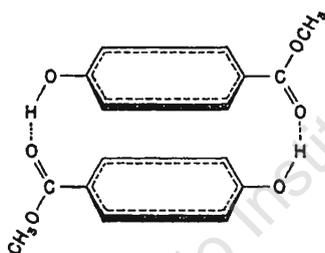


Fig. 1

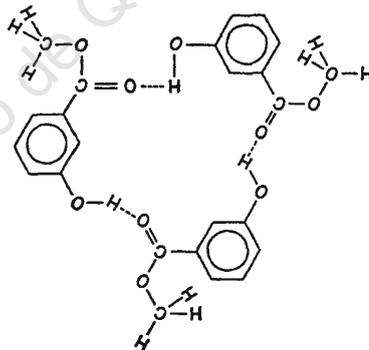


Fig. 2

Es muy poco probable que la estructura sea lineal, porque en ese caso el número de moléculas asociadas sería mayor de dos.

Se hizo el mismo tipo de cálculo con los datos del éster *m*-hidroxi-benzoico y se encontró que el valor de  $A_i \text{ mon.}$  es de 2.68.  $n = 3.08$  y  $K = 1.62 \times 10^5$ .

Por lo tanto, el valor de  $n$  sugiere que tres moléculas forman un compuesto cíclico. El modelo construido, está de acuerdo con esta hipótesis (Fig. 2).

La energía libre de asociación para el éster de *p*-hidroxi es de 1.56 kcal y para el éster *m*-hidroxi, de 6.58 kcal.

La diferencia de  $\Delta F$  entre los ésteres, *meta* y *para*, puede explicarse como sigue: cuando el éster *p*-hidroxi se acomoda en un dímero cíclico, el grupo carbonilo no está en el mismo plano que el anillo bencénico y se pierde algo de la energía de resonancia. En el éster de *m*-hidroxi, se pueden acomodar tres moléculas de tal manera que los tres anillos bencénicos y los tres carbonilos queden en el mismo plano y por lo tanto, la energía de resonancia del sistema no disminuye.

Los autores están agradecidos al Instituto Nacional de Investigación Científica por su apoyo económico.

### RESUMEN

Se midieron los espectros en el infrarrojo de los benzoatos de metilo *meta* y *para* substituidos y se encontró que los cambios en el área integrada de absorción ( $A$ ), están completamente de acuerdo con los valores teóricos. No se encontraron relaciones lineales al trazar  $A$  contra los valores  $\sigma$  de Hammett.

### BIBLIOGRAFIA

1. A. R. W. Cole, G. T. A. Muller, D. W. Thornton y R. S. L. Willix, *J. Chem. Soc.*, 1218 (1959).
2. R. N. Jones, D. A. Ramsay, D. S. Keir y K. Dobriner, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 80 (1952).
3. T. L. Brown, *Ibid.*, 80, 794 (1958).
4. R. N. Jones, W. F. Forbes y W. A. Mueller, *Can. J. Chem.*, 35, 504 (1957).
5. S. Califano y R. Moccia, *Gazz. chim. ital.*, 87, 58 (1959).
6. H. W. Thompson y G. Steel, *Trans. Faraday Soc.*, 52, 1451 (1956).
7. S. A. Francis, *J. Chem. Phys.*, 18, 861 (1950); 19, 942 (1951).
8. G. M. Barrow, *Ibid.*, 21, 2008 (1953).
9. J. Wenograd y R. Spurr, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 5844 (1957).
10. R. Cetina y J. L. Mateos, *J. Org. Chem.*, 25, 704 (1960).
11. I. M. Mills y H. W. Thompson, *Proc. Roy. Soc.*, 228A, 287 (1955).