

Bol. inst. quim. univ. nal. auton. Méx. VIII págs. 101-107 (1956).

LA ABSORCION DE LUZ ULTRAVIOLETA POR LAS DOBLES LIGADURAS AISLADAS*, **

O. H. Wheeler y J. L. Mateos

Contribución del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Aunque las dobles ligaduras etilénicas absorben en la región del espectro ultravioleta en el vacío (160-190 $m\mu$) (1), cuando se mide la absorción con espectrómetros fotoeléctricos estandar, aparecen máximos de "energía falsa" en la región 200-215 $m\mu$ (2), debidos a la luz dispersa recibida por la fotocelda (3). Los resultados dependen del tipo de instrumento usado y varían aún de modelo a modelo (2a).

En el espectrofotómetro Beckman D. U. sin tubo fotomultiplicador accesorio, el límite efectivo de longitud de onda más baja es de cerca de 208-210 $m\mu$ y por lo tanto este instrumento no es muy usado para localizar dobles ligaduras aisladas. Sin embargo, el espectrofotómetro Beckman D. K. 20 automático tiene una escala graduada hasta 185 $m\mu$ y puede ser usado efectivamente hasta 190 $m\mu$. Para determinar el efecto del medio sobre la absorción de una doble ligadura, se ha medido con este aparato la absorción de muchos compuestos que contienen dobles ligaduras etilénicas, tanto cíclicas como acíclicas, incluyendo muchos esteroides y derivados de terpenos. (Véase Tabla I).

* Parte VI de la serie "Estructura y propiedades de los compuestos cíclicos". Part V, *J. Am. Chem. Soc.* 78, 3216 (1956); éste Boletín, pág. 93.

** Traducido del *J. Org. Chem.* 21, 1110 (1956) con permiso de los editores.

PARTE EXPERIMENTAL

Se purificó etanol comercial al 95% reflujiéndolo con polvo de zinc e hidróxido de sodio (2a).

Las olefinas líquidas fueron redestiladas antes de usarse. Los esteroides, y triterpenos eran muestras que habían sido cristalizadas para análisis.

Las soluciones etanólicas fueron de una concentración capaz de dar transmisiones de 30-60% ($\epsilon = 0.3-0.5$). Se encontraron casos fuera de la ley de Beer abajo de 215 $m\mu$ (2b) pero fueron pequeños (<15%) siempre que las lecturas estuvieron dentro de esos límites. Damos los resultados en la tabla I.

Se podrían hacer correcciones por la luz dispersa (2c,4) pero dependen de lo gastado de la lámpara de hidrógeno y del ajuste del instrumento y no son prácticas para un trabajo rutinario. Por lo tanto, no se hicieron correcciones en esta investigación.

DISCUSION:

Un etileno monosustituído muestra un máximo de absorción cerca de 180 $m\mu$ (ej.: 1-penteno tiene λ máx. 180 $m\mu$, ϵ 15,500) (5) y la sustitución produce un deslizamiento hacia una longitud de onda mayor (6). Para 1-octeno (Tabla I) el máximo de "energía falsa" se encuentra en forma de un pico ancho de baja intensidad cerca de 210 $m\mu$, pero en los etilenos di y trisustituídos (II y III) el corrimiento del máximo auténtico, debido a la sustitución, se manifiesta por incrementos constantes en la intensidad del máximo aparente. Igualmente en la serie del ciclohexeno (IV-VI), aunque el ciclohexeno tiene un máximo en el ultravioleta a 182 $m\mu$ (ϵ 6600) (al vacío) (7), su máximo de "energía falsa" está a 207 $m\mu$, con muy baja intensidad y la sustitución con alquilos en (V) y (VI), aunque produce poco cambio en la longitud de onda, da como resultado un gran aumento de intensidad. En los compuestos cíclicos con anillos internos (VII-IX), el esfuerzo en la doble ligadura (8) produce mayores aumentos de intensidad.*

* El [1,2,2]-Biciclohepteno, muestra λ máx. 196 $m\mu$, en el ultravioleta (al vacío); S. Stoks y L. W. Pickett *J. Chem. Phys.*, 23, 258 (1955).

TABLA I

Absorción en el Ultravioleta de las ligaduras dobles.

	λ_{\max} m μ	ϵ_{\max}	ϵ_{210}	ϵ_{215}
I 1-octeno	ca.210	400	—	300
II 2,4,4-trimetil- penteno-1	206	820	570	400
III 2,4,4-trimetil- penteno	207	2,500	2,200	1,700
IV Ciclohexeno	207	450	300	100
V 1-meticiclohexeno	208	1,400	1,300	650
VI 1,2-dimetilciclo- hexeno	208	2,500	2,300	1,400
VII α -pineno	210	4,400	—	3,400
VIII β -pineno	208	5,200	4,600	2,300
IX Canfeno	206	5,500	4,000	1,700
X Colesteno-2	205	5,600	3,800	2,900
XI Colesteno-4	206	5,500	4,300	2,800
XII Colesteno-5	206	2,100	1,300	400
XIII Δ^2 -pregnenolona-20	205	2,500	1,900	1,500
XIV Δ^5 -pregnenolona	205	3,300	1,700	450
XV β -sitosterol	206	4,200	3,000	2,200
XVI Ergosteno-7	209	10,400	10,200	7,700
XVII Ergosteno-7- 3β -ol	208	6,300	6,200	5,300
XVIII Estigmasterol	205	5,500	2,900	1,400
XIX Fucosterol	207	4,200	3,500	1,700
XX Zimosterol	209	3,500	3,450	3,100
XXI Colesterol	206	3,400	2,000	750
XXII Alo-colesterol	207	6,500	4,900	1,900
XXIII Acetato de colesterolo	206	2,800	700	200
XXIV Cloruro de colesterolo	206	2,800	700	200
XXIV Cloruro de colesterolo	207	3,300	2,800	900
XXV Bromuro de colesterolo	209	5,300	5,200	4,500
XXVI Acetato de enol de la colestanona	208	1,400	1,300	980

XXVII	Diosgenina	206	4,900	3,600	2,200
XXVIII	Criptogenina	207	4,700	3,600	1,900
XIXX	γ -hecogenina	ca.212	6,100	6,000	600
XXX	Acetato de lanosténol	207	7,300	6,600	4,500
XXXI	Acetato de lanosterol	207	9,200	7,800	4,900
XXXII	β -amirina	207	6,600	5,500	3,200
XXXIII	Lupeol	206	2,500	2,000	1,500
XXXIV	Acido oleánico	207	4,700	3,600	1,900
XXXV	Acetato del oleanato de metilo	207	6,200	5,300	3,800
XXXVI	Maniladiol	206	6,200	4,900	3,400
XXXVII	Longispinogenina	206	6,700	5,300	2,700
XXXVIII	Eter metílico de la estrona	207	16,100	11,000	8,000
XXXIX	Benzoato de lupeol	206	16,70	13,400	11,000

La absorción de los compuestos IV, V y VI ha sido medida con un pequeño espectrómetro de cuarzo (9) Fig. 1. En este instrumento la luz es dispersada por el prisma después de pasar a través de la solución y la dispersión queda grandemente reducida. Comparamos esos resultados con los obtenidos en el espectrofotómetro Beckman D. K. 20 (Fig. 1) y se puede observar que, debido a la luz dispersa recibida por éste último instrumento, los resultados que da son más bajos que los de la verdadera absorción* y se producen desplazamientos aparentes a mayores longitudes de onda.

Bladon, Henbest y Wood (2a) observaron en una serie de esteroides, que en general los compuestos con doble ligadura trisustituída absorben a cerca de 203 $m\mu$ (ϵ cerca de 3000) y los compuesto con doble ligadura tetrasustituída a cerca de 207 $m\mu$ (ϵ mayor de 5000). Los resultados obtenidos en nuestra investigación son muy parecidos, aunque las diferencias en longitud de onda no son tan grandes (a 205 y 208 $m\mu$). Esos investigadores observaron la absorción más intensa de los compuestos Δ^7 , en comparación con los compuestos Δ^5

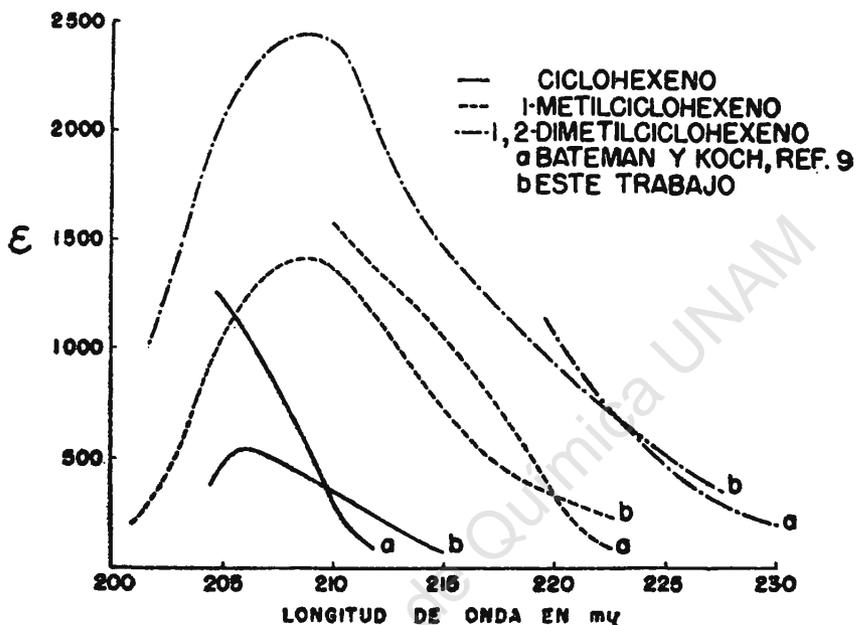
* Cf. Ref. 2c, 3a.

(cf. XVI y XVII y también XII y XIV) y consideraron que los resultados se debían a la influencia de las posiciones vecinas, que pueden producir dobles ligaduras tetra-sustituídas (Δ^8 y Δ^8 (14)). Sin embargo es probable que el aumento de absorción se deba a un efecto del esfuerzo (véase lo anterior), puesto que las dobles ligaduras en la unión de los anillos B y C sufrirán un esfuerzo mayor que las de la unión de los anillos A y B que es más flexible.

Puesto que la absorción de una doble ligadura acíclica es pequeña (Cf. I), aquellos compuestos (XVIII y XX) que contienen tanto dobles ligaduras cíclicas (Δ^5), como acíclicas (cadena lateral), muestran solamente un pequeño aumento de absorción, comparadas con las que tienen una sola doble ligadura cíclica. El efecto de los grupos iónicos vecinos consiste en aumentar la intensidad de la absorción y ésta es mayor cuando el grupo es fuertemente iónico, como en el bromuro de colesterilo (XXV), o está en posición alílica como en el alocoesterol (XXII). Sin embargo, el derivado vinílico, acetato de enol de la colestanona (XXVI) no muestra éste efecto, probablemente debido a la ausencia de hiperconjugación. Una cadena lateral cíclica de éter, como en la diosgenina (XXVII) o la criptogenina (XXVIII), no consttuye a la absorción, pero un éter vinílico cíclico, como en el acetato de hecogenina (XXIX), da como resultado un deslizamiento batocrómico y aumenta la intensidad, puesto que los mismos derivados del hidropirano tienen una alta absorción en esta región (2c).

Las investigaciones publicadas anteriormente sobre la absorción de los triterpenos usando un espectrofotómetro Unicam (2b), no incluyó medidas más abajo de 210 $m\mu$. En este trabajo se ha medido la absorción de una serie de triterpenos hasta 210 $m\mu$ (XXX-XXXVII). Como en el caso de los esteroides, estos compuestos (XXXII, XXXIV, XXXVII) con dobles ligaduras trisustituídas, muestran un máximo de absorción a 207 $m\mu$, y los compuestos (XXX, XXXI) con dobles ligaduras tetrasustituídas, absorben a la misma longitud de onda pero con una intensidad más alta. Una doble ligadura acíclica produce una baja intensidad de absorción en el lupeol (XXXIII), y una intensidad de absorción ligeramente aumentada en el acetato de lanosterol (XXXI), en comparación con el acetato de lanostenol (XXX).

Se midió la absorción aparente de dos derivados aromáticos de diferentes tipos (XXXVIII) y (XXXIX) y ambos mostraron una ab-



sorción muy intensa a 206-207 mμ. Esta puede ser la banda del benceno a 183.5 mμ (ϵ 46000) (10) desplazada por sustitución; Moser y Kohlenberg (11) observaron absorción a 201-208 mμ en una serie de ácidos benzoicos sustituidos y asignaron esta banda a una banda desplazada de benceno. Sin embargo, en ambos la absorción es probablemente un máximo de "falsa energía" producido por esta banda de benceno que ha sido desplazada por sustitución a una longitud de onda un poco más abajo de la capacidad del instrumento usado.

Dado que los resultados anteriores pueden variar ligeramente con los diferentes instrumentos, es recomendable, antes de medir la absorción de una sustancia de estructura desconocida, calibrar el instrumento con sustancias de estructura conocida.

Los autores están agradecidos al Prof. D. H. Barton por muestras de acetatos de lanosterol y lanostenol y a algunos compañeros del Instituto de Química por muchas de las muestras de esteroides y triterpenos. Esta investigación se hizo con un subsidio de la Rockefeller Foundation, New York.

RESUMEN

Se ha medido en un espectrofotómetro Beckman D. K. 20 la absorción aparente, en la región 200-215 m μ , de cerca de 40 compuestos cíclicos y acíclicos que contienen dobles ligaduras aisladas. La intensidad de absorción aparente se aumenta por los substituyentes en la doble ligadura, el efecto de los esfuerzos en los anillos y proximidad de los grupos iónicos. Se comparan los resultados con los que han sido reportados anteriormente por investigadores que han usado un espectrofotómetro Unicam D. U.

BIBLIOGRAFIA

1. E. P. Carr, *Chem. Revs.* 41, 293 (1947).
2. (a) P. Bladon, H. B. Henbest y G. W. Wood, *Chemistry and Industry*, 866 (1951) *J. Chem. Soc.* 2737 (1952); (b) T. G. Halsall, *Chemistry and Industry* 867 (1951); (c) G. Eglinton, E. R. H. Jones y M. C. Whiting *J. Chem. Soc.*, 2873 (1952).
3. (a) L. F. Saidell, A. R. Goldfarb, y W. B. Kalt, *Science*, 113, 683 (1951); (b) J. M. Vandenberg, C. Henrich y S. L. Bash, *ibid* 114, 576 (1951).
4. Cf. A. Opler, *J. Opt. Soc. Amer.*, 40, 401 (1950).
5. D. Semenow, A. J. Harrison y E. P. Carr, *J. Chem. Phys.* 22, 638 (1954).
6. E. P. Carr y M. K. Walker, *ibid.* 4, 751 (1936); W. C. Price y W. T. Tutt, *Proc. Roy. Soc. London*, A 174, 207 (1940).
7. J. R. Platt, H. B. Klevens, y W. C. Price *J. Chem. Phys.*, 17, 446 (1949).
8. Cf. O. H. Wheeler, *Chemistry and Industry*, 1020 (1954).
9. L. Bateman y H. P. Koch, *J. Chem. Soc.* 600 (1944).
10. J. R. Platt y H. B. Klevens, *Chem. Revs.* 41, 301 (1947).
11. C. M. Moser y A. I. Kohlenberg, *J. Chem. Soc.* 804, (1951).