



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

Alteraciones en el Espectro de Ultravioleta de Derivados Aromáticos

226

T E S I S
Que para obtener el título de:
Q U I M I C O
P r e s e n t a
Keiko Miyamoto Yokota
México, D. F. 1974



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

A MIS PADRES

SHO MIYAMOTO MATSUMOTO

YOSHIKO YOKOTA DE M.

A MI MAS GRANDE

ESTIMULO, ANTONIO.

JURADO:

PRESIDENTE : PROF. RAUL CETINA ROSADO

VOCAL : PROF. HELIO FLORES RAMIREZ

SECRETARIO : PROFA. ROCIO POZAS HORCASITAS

1er.SUPLENTE: PROF. VICTOR M. BRAVO CORONADO

2do.SUPLENTE: PROF. EDUARDO DIAZ

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES DE LA FACULTAD DE
QUIMICA, DEPARTAMENTO DE ORGANICA.

SUSTENTANTE : KEIKO MIYAMOTO YOKOTA.

ASESOR DEL TEMA: DRA. ROCIO POZAS HORCASITAS

T E M A R I O

- 1.- PRESENTACION (Objetivo del Trabajo).
- 2.- INTRODUCCION.
 - 2.1 Interacción de la luz con la materia.
 - 2.2 Tipos de interacción.
 - 2.3 Transiciones Electrónicas.
 - 2.4 Intensidad de absorción y Probabilidad de transición.
- 3.- ESPECTROS ULTRAVIOLETA DE HIDROCARBUROS AROMATICOS.
 - 3.1 Nomenclatura y Asignación.
 - 3.2 Benceno.
 - 3.3 Bencenos Monosustituídos.
- 4.- RESULTADOS Y DISCUSION.
- 5.- PARTE EXPERIMENTAL.
- 6.- BIBLIOGRAFIA.

1.- PRESENTACION.

Durante el trabajo experimental rutinario que se realiza en la División de Estudios Superiores de la Facultad de Química, se encontró una anomalía en el espectro del ácido p-toluensulfónico cuando se empleó como disolvente el ácido acético y en presencia de una pequeña impureza de anhídrido acético, posteriormente se comprobó que la alteración del espectro coincide con la presencia de esa impureza. Por tanto se decidió extender la investigación de la anomalía en otros derivados aromáticos monosustituídos representativos de los diversos grupos atrayentes o donadores de electrones sobre el anillo bencénico.

En vista de que para todos los casos ensayados se registraron esas alteraciones, se presenta la posible explicación del fenómeno.

2. INTERACCION DE LA LUZ CON ATOMOS Y MOLECULAS

2.1 INTERACCION DE LA LUZ CON ATOMOS Y MOLECULAS.

La espectroscopía estudia la interacción de la luz con la materia -- (átomos y moléculas). Originalmente se pensó que la luz consistía de corpúsculos, posteriormente que tenía naturaleza ondulatoria y en la actualidad se -- considera un modelo dual en el que la luz tiene propiedades tanto corpusculares como ondulatorias.

La naturaleza corpuscular de la luz se revela en su interacción con las moléculas que absorben y emiten luz en cuantos de magnitud $h\nu$.

De acuerdo con Einstein los cuantos poseen al menos algunas de las propiedades dinámicas de las partículas y son conocidas como fotones. Pero la idea de los fotones como partículas no elimina la necesidad de concebir a la luz como una onda porque es menester recurrir a la teoría ondulatoria para explicar el fenómeno de la difracción e interferencia.

La luz como onda.- Históricamente la teoría ondulatoria se desarrolló antes que la teoría del fotón y así las propiedades de un rayo de luz se -- describen generalmente en su aspecto ondulatorio. La Fig. 1 representa una sección de una onda avanzando de izquierda a derecha a través del diagrama. Uno tiene que imaginar que la transmisión de luz a través del espacio está acompa-

ñada por un campo eléctrico fluctuante cuya intensidad \mathcal{E} está gráficamente representada verticalmente en la figura 1. En algún instante \mathcal{E} es cero en los puntos A, B, C, ... a lo largo de la dirección de propagación, y varía sinusoidalmente en los puntos intermedios como se muestra en la curva completa. Pero la intensidad del campo eléctrico es fluctuante con el tiempo y así en un instante posterior, \mathcal{E} es cero en los puntos A', B', C', ... con los valores intermedios conectados por una curva punteada. En efecto, la onda ha avanzado una distancia s en el tiempo transcurrido. En un desarrollo completo es necesario también postular un campo magnético fluctuante en un plano en ángulo recto con el campo eléctrico y con la trayectoria del rayo de luz, por tanto esto es perpendicular al plano del papel en la Fig. 1.

La asociación con los campos eléctricos y magnéticos oscilantes da cuenta de la descripción de la luz como una onda electromagnética.

La velocidad c de una onda de luz es una constante de la naturaleza y tiene el valor de 3×10^{10} cm/seg en el vacío. La distancia entre cualquier par de puntos equivalentes en cualquiera de las curvas de la Fig. 1 es la longitud de onda λ de la radiación. Evidentemente, el tiempo requerido para que la onda se propague la distancia s cm es s/c segundos y así la onda se desplazará hacia adelante en una magnitud igual a su propia longitud de onda en λ/c seg. El recíproco de esta última cantidad se conoce como la frecuencia del movimiento ondulatorio, y así se tiene la relación universal:

$$\nu \equiv c/\lambda \quad \text{ó} \quad \nu \lambda = c \quad \text{Ec. (1)}$$

Por tanto la frecuencia o la longitud de onda pueden ser usadas para describir una onda de luz, porque si una se conoce, se puede calcular la otra a partir de la Ec. 1.

Otra cantidad empleada para caracterizar una onda de luz es el recíproco de la longitud de onda $1/\lambda$. Cuando se expresa en cm, $1/\lambda$ da el número de ondas por cm del rayo luminoso y se conoce como número de onda - (cm^{-1}), que denotaremos por $\bar{\nu}$, de modo que

$$\bar{\nu} \equiv 1/\lambda = c \nu \quad \text{Ec. (2)}$$

El número de onda es por tanto, proporcional a la frecuencia, la constante de proporcionalidad es la velocidad de la luz.

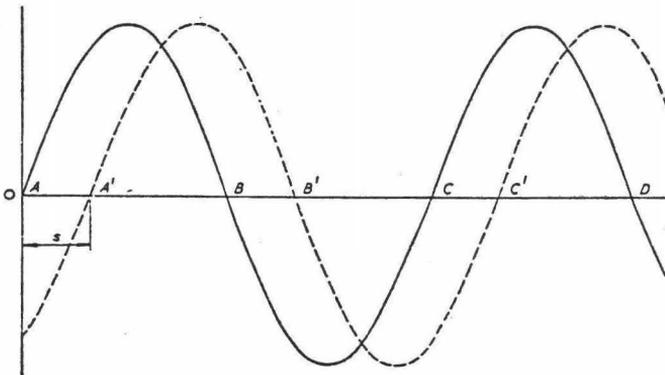


Fig. 1

También podemos considerar a la luz constituida por "paquetes" discretos de energía o partículas viajando con una gran velocidad (3×10^{10} cm/seg).

Estos paquetes de energía son llamados fotones y la frecuencia de la

teoría ondulatoria puede relacionarse con la energía de las partículas E de la teoría corpuscular por medio de la Ecuación de Planck.

$$E = h\nu \quad \text{Ec (3)}$$

donde $h = 6.63 \times 10^{-27}$ erg x seg partícula⁻¹

ν = frecuencia.

Como se puede ver en esta ecuación la frecuencia de una onda electromagnética está directamente relacionada con su energía y por tanto es posible caracterizar el tipo de una onda electromagnética con sólo determinar su posición relativa en la gama total de frecuencias. Al conjunto total de frecuencias se le denomina espectro electromagnético. Dicho espectro está dividido en varias regiones llamadas de onda de radio, de microonda, infrarrojo, visible, ultravioleta, de Rayos X, etc.

La región Ultravioleta comprende dos zonas espectrales: el UV cercano, que abarca de 2000 a 3800 Å, y el lejano o de vacío, situado por debajo de 2000 Å hasta Å.

Las unidades de longitud de onda más usadas en la espectroscopía visible y Ultravioleta son el Angstrom Å, y la milimicra $m\mu$ que equivale a 10 Å. Algunas veces se usa también el cm^{-1} como unidad del número de onda. Se usa también el nanómetro (nm) que equivale a 10^{-7} cm.

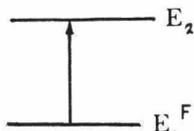
La energía de los átomos y de las moléculas está cuantizada (sólo ciertos niveles de energía son permitidos). La absorción de un cuanto de luz por resultado la excitación de un átomo o molécula a un nivel de energía -

más alto y se manifiesta en el espectro como una banda de absorción (Fig. 2)

$$E_2 - E_1 = E_{2,1} = hc/\lambda = hc\bar{\nu}$$

$$E_2 - E_1 = \text{Energía de transición}$$

La energía de un átomo está descrita en términos de energía de trans



lación, de vibración y electrónica.

Aquí hablaremos sobre la energía electrónica que es el tipo de energía que se manifiesta en el espectro de Ultravioleta.

2.2 TIPOS DE INTERACCION.

Energía Electrónica.- Espectro electrónico.

La energía electrónica es la que poseen átomos y moléculas debido a la energía cinética y potencial de sus electrones.

La energía cinética del electrón resulta de su movimiento y la potencial resulta de la interacción con otros electrones y con el núcleo.

Para los electrones de un átomo existen varios niveles de energía permitidos que dependen de cuatro números cuánticos, resultantes de la ecuación de onda para el caso particular.

Espectro molecular.- Las moléculas tienen niveles energéticos electrónicos análogos a los niveles de energía electrónicos en los átomos. Aquellos se llaman orbitales moleculares y surgen de la interacción de los orbitales atómicos de las especies que forman las moléculas.

Si dos orbitales s de dos átomos A y B interaccionan uno con otro, se producen 2 orbitales moleculares, uno de ellos es de baja energía con res--

pecto al orbital s original y se denomina orbital de unión el otro es de alta energía y se denomina orbital de antiunión.

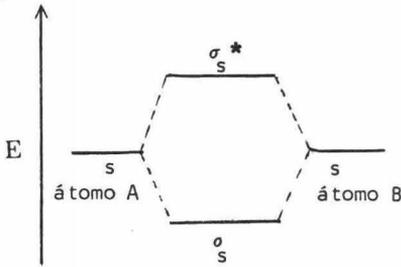


Fig.(3)

El espectro electrónico de una molécula resulta de una transición entre 2 niveles electrónicos de diferente energía. Por otra parte, la transición de un orbital molecular de unión a otro de antiunión para un par de orbitales atómicos s se denota como:

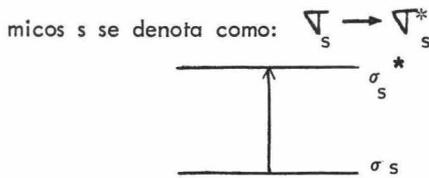


Fig.(4)

Del mismo modo la transición entre dos orbitales de unión y de antiunión que se originan de dos orbitales p se denota como:

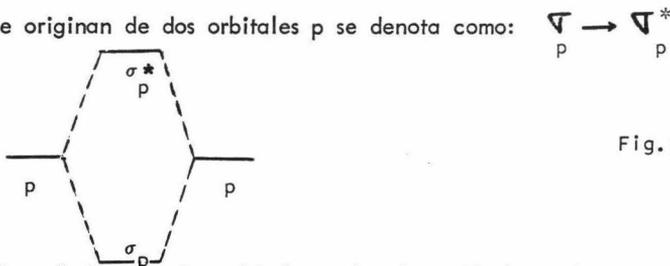


Fig.(5)

Y tratándose de dos orbitales moleculares Π de unión y de antiunión, la transición se representa como:

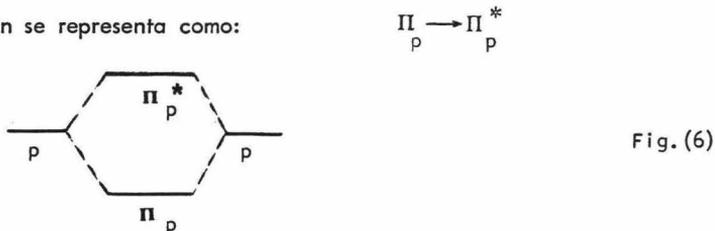
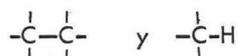


Fig.(6)

2.3 TRANSICIONES ELECTRONICAS.

Los grupos responsables de una absorción de luz son llamado cromóforos, en algunos textos se excluyen de su clasificación los grupos saturados y se dice que un cromóforo debe ser un grupo insaturado. Auxocromos, son los grupos que por sí mismos no producen absorción de energía, pero pueden incrementar el poder absorbente del cromóforo. Los cromóforos que dan lugar a una transición $\nabla \rightarrow \nabla^*$ sólo contienen electrones en orbitales moleculares ∇ .

Por ejemplo:

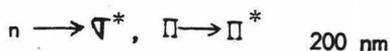


Los cromóforos que dan lugar a transiciones $n \rightarrow \nabla^*$ son compuestos que contienen solamente electrones n donde representa un orbital de no unión y orbitales moleculares y son compuestos orgánicos saturados que contienen uno o más átomos cada uno con un par de electrones libres. Ejemplos de cromóforos del tipo $n \rightarrow \nabla^*$ son: $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}-\ddot{\text{O}}- \\ | \end{array}$, $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}-\ddot{\text{S}}- \\ | \end{array}$, $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}-\ddot{\text{N}}- \\ | \end{array}$ y $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}-\ddot{\text{Cl}}: \\ | \end{array}$

Los cromóforos que dan lugar a transiciones de $\Pi \rightarrow \Pi^*$ son sistemas que contienen electrones en orbitales moleculares Π como en los compuestos orgánicos insaturados.

Ejemplos de los cromóforos tipo $\Pi \rightarrow \Pi^*$ son $-\text{C}=\text{C}-$ y $-\text{C}\equiv\text{C}-$ y aquellos con transiciones $n \rightarrow \Pi^*$, $n \rightarrow \nabla^*$ y $\Pi \rightarrow \Pi^*$ son: $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C}-\ddot{\text{O}}- \\ \diagdown \end{array}$ y $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\ddot{\text{O}}: \\ \diagdown \end{array}$

La longitud de onda de cada una de las transiciones





La intensidad de la absorción debida a una transición del tipo $\Pi \longrightarrow \Pi^*$ es siempre mayor (de 10 a 100 veces) que las absorciones del tipo $n \longrightarrow \Pi^*$ ó $n \longrightarrow \Pi^*$

En sistemas conjugados, como el sistema >C=C-C=C< los orbitales Π de cada doble ligadura interaccionan para formar una serie nueva de orbitales de unión y de antiunión. Como se ilustra en el siguiente diagrama.

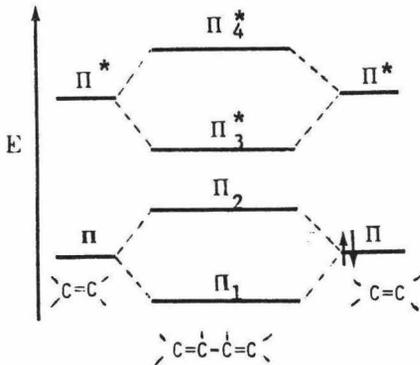


Fig. (7).

A medida que el sistema conjugado en una molécula se hace más largo la diferencia en energía entre los estados basales y los excitados para una transición es menor. Consecuentemente, a medida que el sistema conjugado aumenta, la energía requerida para la transición $\Pi \longrightarrow \Pi^*$ es menor y la absorción ocurrirá en una región de longitud de onda mayor.

Los cambios hacia una longitud de onda superior se denominan batocrómicos, mientras que en el sentido opuesto se les conoce como hipsocrómicos.

El incremento de intensidad de una banda se denomina efecto hipercrómico, -- mientras que la disminución se denomina efecto hipocrómico.

Aunque hay excepciones, los disolventes polares producen en las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ un desplazamiento hacia una longitud de onda más alta (corrimiento hacia el rojo) ya que en las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ los estados excitados son más polares que en los estados basales.

El estado basal en las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ interaccionan más con disolventes protónicos que el estado excitado por lo que aumenta la facilidad para formar la unión con el hidrógeno del disolvente causando un cambio hacia longitud de onda más corta.

2.4 INTENSIDAD DE ABSORCION Y PROBABILIDAD DE TRANSICION.

La segunda característica importante de las propiedades de absorción de la luz es la intensidad de absorción.

Dicha intensidad se expresa en términos de los coeficientes de absorción o de extinción, definida en base a la Ley de Lamber y Beer, que establece que la fracción absorbida de la luz incidente es proporcional al número de moléculas en la trayectoria de la luz; es decir a la concentración (c) y a la longitud de la trayectoria (λ).

Si I_0 e I representan las intensidades (en unidades arbitrarias) de la luz incidente y la luz transmitida, la fracción absorbida es aproximadamente - $(I_0 - I) / I_0$, ó más precisamente:

$$\int_{I=I_0}^{I=I_0} - \left(\frac{dI}{I} \right) = 2.3 \log \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad \text{Ec. (4)}$$

puesto que la intensidad incidente efectiva sufre un cambio continuo al pasar a través de una longitud finita de la capa absorbente.

Entonces

$$\log \left(\frac{I_0}{I} \right) = E = kcI \quad \text{Ec. (5)}$$

donde E representa a la "extinción" o la "densidad óptica" y es una cantidad determinada experimentalmente, mientras que k es un coeficiente de absorción - cuyo valor numérico depende de las unidades con que c y l está expresadas.

Los dos coeficientes de absorción más frecuentemente empleados en la actualidad son el coeficiente de extinción molar (\mathcal{E}) definido por:

$$\mathcal{E} = E/cI \quad \text{Ec. (6)}$$

donde c está dado en g mol/l y l en cm; y la extinción al 1 por ciento, por centímetro que está dada por

$$E_{1\text{cm}}^{1\%} = E / cI$$

donde c está en g/100 ml y l en cm $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ y \mathcal{E} son independientes de la concentración o la longitud de la celda previendo que la Ley de Lambert y Beer se sostenga, pero $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ a diferencia de \mathcal{E} , no involucra al peso molecular y - por tanto se usa para compuestos de constitución desconocida.

Mientras que la longitud de onda de la luz absorbida está determinada por la energía de la transición, el coeficiente de extinción está gobernado por la magnitud de las especies absorbentes y por la probabilidad de transición. Para que la interacción pueda tener lugar, obviamente un fotón debe incidir en una molécula aproximadamente dentro del espacio de dimensiones moleculares, -

entonces la probabilidad de transición (P_t) será la proporción de blancos realizados que conducen a la absorción de ese fotón. Consideremos el caso de la luz incidiendo en una capa de espesor dl en una celda de área unitaria que contiene una sustancia absorbente con una concentración c en g mol/l, consideremos que el área media seccional efectiva de las moléculas es a y que la capa es suficientemente delgada de modo que no hay superposición de moléculas en la dirección de propagación de la luz, entonces la relación entre la pérdida de intensidad con respecto a la intensidad total será igual a la relación entre el área absorbente y el área total multiplicada por la probabilidad mencionada.

$$\text{Así: } -\frac{dI}{I} = \frac{1}{3} P_c N_a \frac{dl}{1000} \quad \text{Ec. (8)}$$

donde $P_c = P_t P_a P_b$

donde N es el número de Avogadro y $1/3$ es un factor estadístico que permite una orientación al azar puesto que la absorción estará normalmente en su máximo para un ángulo de incidencia en particular. Integrando o insertando las constantes numéricas, se convierte en:

$$\log_{10} \frac{(I_0/I)}{cl} = \epsilon = 0.87 \times 10^{20} P_a \quad \text{Ec. (9)}$$

El área seccional que sirve como blanco (a) puede estimarse a partir de datos de rayos X y difracción electrónica y es del orden de 10 \AA^2 (10^{-15} cm^2) para moléculas orgánicas ordinarias, de modo que para una transición de probabilidad igual a la unidad, $\epsilon \approx 10^5$. Los mayores coeficientes de ab

absorción observados son de este orden y más generalmente, la absorción con valores de \mathcal{E} de 10^4 o más, es referida como absorción de "gran intensidad" y se debe a las transiciones de alta probabilidad (transiciones permitidas, $P=0.1-1$). La absorción con valores de \mathcal{E} menores de 10^3 es referida como absorción de baja probabilidad (transiciones prohibidas, $P = 0.01$ o menos).

De acuerdo con la teoría electromagnética, la absorción puede tener lugar únicamente si la transición está acompañada por una polarización de la molécula. La probabilidad de la transición está relacionada con la magnitud del momento dipolo resultante (momento de transición); las transiciones con un momento relativamente alto están permitidas mientras que las transiciones de bajo momento están prohibidas. Esto a menudo se expresa en términos de una "intensidad de oscilador" (f), dada aproximadamente por:

$$\mathcal{E} = 0.464 \times 10^9 \frac{f}{\Delta\nu} \quad \text{Ec. (10)}$$

donde $\Delta\nu$ es el intervalo de números de onda sobre el cual se extiende la transición electrónica. Una intensidad de oscilador corresponde aproximadamente a una probabilidad igual a la unidad. La intensidad de oscilador puede ser vista como una medida del número de electrones por molécula que participa en el proceso de absorción de la luz.

3.- ESPECTROS ULTRAVIOLETA DE HIDROCARBUROS AROMATICOS.

3.1 NOMENCLATURA Y ASIGNACION.

Dado que en la literatura hay varias nomenclaturas para designar a las bandas del benceno, las describiremos brevemente en este capítulo.

El benceno posee tres tipos principales de bandas de absorción que son: Una intensa en las proximidades de $180 \text{ m}\mu$ ($\epsilon_{\text{max}} \approx 47000$), otra en $200 \text{ m}\mu$ también de alta intensidad ($\epsilon_{\text{max}} \approx 7000$) y una banda de absorción débil cerca de $260 \text{ m}\mu$ ($\epsilon_{\text{max}} \approx 200$).

Clar designó a estas bandas como α , ρ y β , basado en sus intensidades de absorción.

Las longitudes de onda son generalmente $\alpha > \rho > \beta$.

Buroway examinó el espectro de azocompuestos, aldehídos, cetonas y tioacetonas en varios solventes, en todos ellos notó la presencia de una banda de baja intensidad que variaba de una longitud de onda determinada a una menor al cambiar el disolvente de hexano a etanol. Buroway designó a estas bandas débiles como bandas R (del alemán Radikalartig; referente a los radicales). Las bandas que cambian de longitud de onda menor a mayor y que generalmente son de alta intensidad les llamó bandas K (del alemán Konjugierte: conjugadas). El grupo de bandas de intensidad media entre 230 y $260 \text{ m}\mu$ con intensidad máxima en $256 \text{ m}\mu$ no pueden ser clasificadas dentro de ninguno de los -

dos grupos anteriores, por lo que el autor las denominó de estructura fina, de "banda bencénica" o bandas B.

Sus coeficientes de extinción son respectivamente:

Bandas R $\mathcal{E} = 10 - 100$

Bandas B $\mathcal{E} = 250 - 3000$

Bandas K $\mathcal{E} = > 10\ 000$

Doub y Vandenbelt propusieron una nomenclatura que tuvo buena aceptación; las bandas de alta intensidad en $200\ m\mu$ quedaron agrupadas con el nombre de banda primaria, las estructuras finas ($260\ m\mu$) se agruparon en una banda secundaria y las de $180\ m\mu$, de alta intensidad, quedaron denominadas como segunda banda primaria, (Ref. 12 y 13).

La nomenclatura según las transiciones electrónicas que hay en el benceno son: transición $B_{2U} \leftarrow A_{1g}$, prohibida por simetría, responsable de la banda centrada en $256\ m\mu$; la transición prohibida $B_{1U} \leftarrow A_{1g}$ que es responsable de la banda en $200\ m\mu$; y la transición $E_{1U} \leftarrow A_{1g}$ asociada con la banda del Ultravioleta Lejano en $180\ m\mu$.

Un método de nomenclatura sistemática para los varios estados y transiciones del benceno y de compuestos policíclicos aromáticos ha sido propuesta por Platt, este sistema está basado en el modelo del electrón libre. La transición $B_{2U} \leftarrow A_{1g}$ en $250\ m\mu$ es denotada por $L_b \leftarrow A$ en este sistema, mientras que la transición $B_{1U} \leftarrow A_{1g}$ en $200\ m\mu$ es representada por $L_a \leftarrow A$ y la transición $E_{1U} \leftarrow A_{1g}$ por $B \leftarrow A$ en $180\ m\mu$ sin aclarar en esta última si

a ó b es la apropiada, ya que los dos estados B son degenerados y juntos constituyen el estado E_{1u} . (Ref. 14).

En este trabajo designaremos a las bandas de acuerdo con la longitud de onda que las sitúa en el espectro.

Las tres bandas mencionadas anteriormente están asociadas con el sistema de electrones Π del benceno.

Las dos bandas intensas pueden asignarse a transiciones con estados dipolares excitados, mientras que la de $260 \text{ m}\mu$ se asigna a la transición prohibida con un estado homopolar excitado. Estas bandas de intensidad baja presentan una estructura vibratoria completamente resuelta y el mecanismo de esta absorción se explica en función de la distorsión del anillo bencénico producida por las vibraciones de deformación.

3.2 BENCENO.

En el benceno cada átomo de carbono está unido a otros dos átomos de carbono y a un átomo de hidrógeno, para lo cual utiliza tres orbitales híbridos sp^2 de un carbono trigonal. Cada átomo de carbono tiene un orbital p disponible para la formación de un orbital molecular; y puesto que dispone de seis orbitales p para la formación de los orbitales moleculares, entonces pueden formarse seis de ellas. El diagrama de niveles de energía de estos orbitales moleculares se muestra en la Fig. 8. Las líneas punteadas de los hexágonos indican los planos nodales de los orbitales moleculares que se esquematizaron en la Fig. 8. Los orbitales Π_2 y Π_3 son degenerados. Cada función de onda de

un par degenerado es distinta e independiente, pero ambas tienen la misma energía y el mismo número de planos nodales, aunque su orientación es diferente.

Puesto que hay disponibles seis electrones π , la configuración del estado basal del benceno es $\pi_1^2 \pi_2^2 \pi_3^2$ ó $a_{2u}^2 e_{1g}^4$. La Fig. 8 muestra que los dos orbitales superiores siguientes (desocupados) también son un par degenerado.

Cada uno tiene un plano nodal más que los orbitales ocupados de mayor energía y son de antiunión.

A continuación se discutirán las configuraciones electrónicas y los tipos de simetría de los estados excitados.

La molécula del benceno pertenece al grupo puntual D_{6h} que comprende las especies de simetría degenerada. Únicamente es necesario considerar, pa

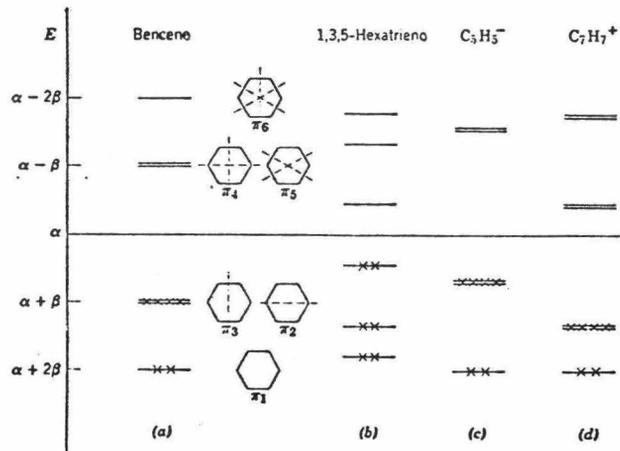


Fig. (8).

ra discutir la estructura electrónica del benceno los 6 orbitales p_{Π} (Φ_1 a Φ_6) de los 6 átomos de carbono ocupados por 6 electrones Π .

Puesto que todos los átomos son equivalentes, un orbital molecular se puede escribir como $\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}} (\Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3 + \Phi_4 + \Phi_5 + \Phi_6)$, y es simétrico con respecto al eje séxtuple y a los ejes doble y triple coincidentes con él, y con respecto a los 6 ∇_v y ∇_d , pero puesto que todos los orbitales son p_z , han de ser antisimétricos con respecto a ∇_h y los 6 C_2 son normales a C_6 y de aquí que se les considere pertenecientes a la especie a_{2u} .

El segundo orbital (Ψ_2) es de simetría b_{2g} (Fig. 9.f); en la nomenclatura, este orbital es b porque es antisimétrico con respecto al eje C_6 ; su primer subíndice es 2 porque es antisimétrico con respecto a la rotación de un eje binario y el segundo subíndice es g porque el orbital es simétrico con respecto a la inversión a través del centro de simetría. Los otros cuatro orbitales pertenecen en pares a las especies e_{1g} y e_{2u} , para los cuales e representa al nivel doblemente degenerado como se ve en la Fig. 9. b. c. d. e.

Las Figs. 9. b y 9. c muestran que pertenecen al grupo e_{1g} porque así se designa a las funciones antisimétricas con respecto a la operación de simetría C_2 y que son gerade.

Las Figs. 9. d y 9. e muestran que sus funciones son ungerade y simétricas con respecto a la operación de simetría C_2 y de aquí que juntas pertenezcan a las especies de simetría e_{2u} .

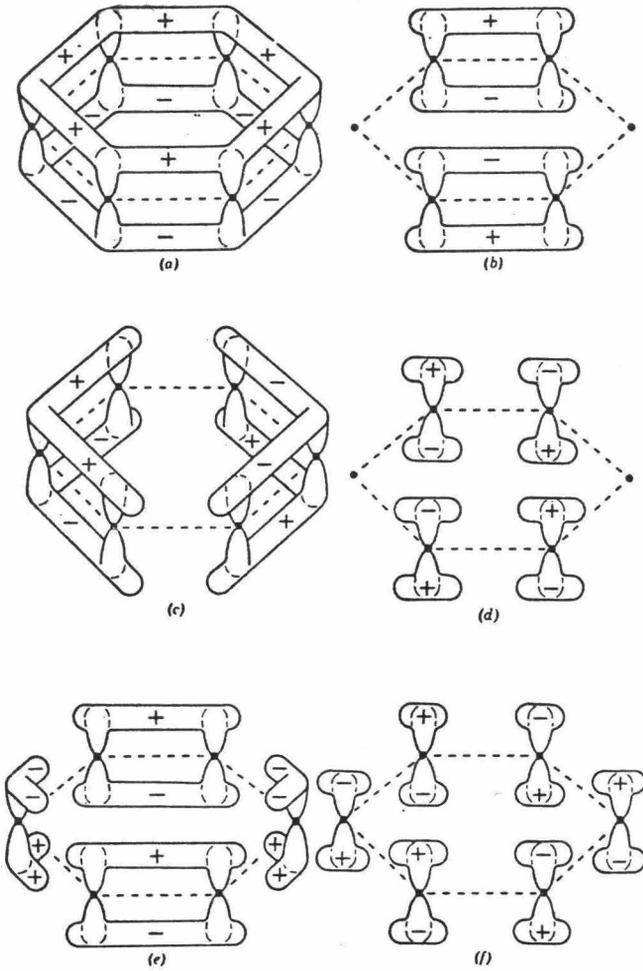


Fig. 9

3.3 BENCENOS MONOSUSTITUIDOS.

De todos los bencenos sustituidos, solamente los hexasustituidos con los 6 sustituyentes idénticos pertenecen también al grupo puntual D_{6h} , mismo al que pertenece el benceno. Sin embargo, para el propósito espectroscópico estamos interesados no solamente en la molécula entera y sus grupos puntuales, sino en las propiedades de simetría de las funciones de onda involucradas en el espectro. Así aunque el hexametil ó hexaetilbenceno, dependiendo de las orientaciones -- relativas de los grupos alquilo, pueden pertenecer a cualquiera de los grupos -- puntuales, el sistema de electrones π retiene con una buena aproximación la simetría D_{6h} . Los derivados 1, 3, 5 trisustituidos, $C_6H_3R_3$, también tienen una simetría bastante alta D_{3h} . Los derivados para-sustituidos, $C_6H_4R_2$, pertenecen a D_{2h} , mientras que la mayoría de los otros derivados disustituidos del benceno pertenecen a los grupos de simetría relativamente más baja, C_s y C_{2v} .

A pesar de estos grandes cambios en simetría la conducta espectroscópica de los bencenos sustituidos es bastante uniforme y se semeja mucho a la -- del propio benceno. Así en los bencenos sustituidos con auxocromos, usualmente se encuentra la banda de $256 m\mu$ del grupo arilo, con su estructura vibratoria característica y las dos bandas en longitud de onda más corta (en $203 y - 185 m\mu$). Aunque están desplazadas por la sustitución, que no produce -- usualmente grandes cambios o nuevas bandas en el espectro del benceno sino que únicamente lo modifica, por tanto es conveniente describir el efecto de la sustitución como una perturbación, por otra parte, se dice que cuando se hacen al-

gunas comparaciones entre el espectro del benceno y el espectro de alguno de sus derivados pueden presentarse anomalías difíciles de explicar a primera vista, particularmente cuando tales comparaciones se hacen en términos de los valores de λ_{\max} , como es la costumbre; esto se debe a que la transición $B_{2u} \leftarrow A_{1g}$ (256 $m\mu$) en el benceno es prohibida y se observa solamente a causa de la interacción vibratoria, sin embargo en el caso de compuestos sustituidos la banda correspondiente ya no es prohibida estrictamente y se puede esperar una distribución diferente de intensidades entre los niveles vibratorios; por ejemplo pueden observarse claramente la transición $B_{2u} \leftarrow A_{1g}$. Tal distribución modificada puede desplazar la posición relativa de la λ_{\max} , dentro del sistema de bandas, sin embargo estos efectos no son trascendentales.

Sustituyentes con un par de electrones no compartidos.

Cuando un grupo está unido al benceno a través de un átomo que tiene un par de electrones no compartidos, tales como el N, O ó el S, el sustituyente perturba al anillo tanto por los efectos inductivos como por la resonancia. El átomo con un par de electrones no compartidos puede donar estos electrones al anillo, y esta delocalización desplaza la posición de las bandas del benceno, por ello la banda de 203 $m\mu$ de alta intensidad, así como la banda de 260 $m\mu$ se desplazan casi lo mismo hacia el rojo. Se han estudiado más ampliamente los desplazamientos producidos en la banda centrada aproximadamente en los 260 $m\mu$, que no solamente se desplaza a una mayor longitud de onda sino que también se intensifica.

El par de electrones no compartidos en el átomo sustituyente, interactúa con los electrones Π del benceno cuando el orbital que contiene el par no compartido es paralelo a los orbitales Π del benceno. Esta condición siempre se satisface en sustituyentes monoatómicos como los halógenos.

Sin embargo, con sustituyentes más grandes, tales como el NR_2 ó el OR , la coplanaridad del grupo sustituyente con el anillo bencénico puede verse afectada; si por cualquier razón (estérica) el grupo sustituyente se desvía del plano del anillo, se reduce la interacción del orbital del par no compartido con los orbitales del benceno, consecuentemente el espectro se afecta. Cuando los pares no compartidos de un sustituyente participan en la conjugación del anillo, estos electrones agregados al sexteto aromático dan un total de 8 electrones y siete orbitales moleculares. El nuevo orbital molecular que se establece a través de la participación del orbital atómico del átomo con el no compartido puede ser referido como Π_7 . La configuración electrónica del estado fundamental es entonces $\Pi_4^2 \Pi_1^2 \Pi_2^2 \Pi_3^2$.

Supongamos que la transición de longitud de onda larga (de más baja energía) tenga su origen en la promoción $\Pi_3 \longrightarrow \Pi_5^*$.

El sustituyente eleva sustancialmente la energía del más alto de los orbitales ocupados (Π_3) y afecta a los orbitales desocupados de más baja energía con intensidad poco considerable (Π_5^*) ó absolutamente nula (Π_4^*). El mayor efecto en cada caso lo produce el átomo con valor menor de ϵ , es decir el átomo que permite la mayor interacción del par de electrones no compartidos,

con el anillo. Mientras mayor sea la electronegatividad mayor será la dificultad para desplazar un electrón y como la electronegatividad está relacionada directamente con el potencial de ionización, también será mayor la energía requerida para remover un electrón. El orden en el que la longitud de onda de absorción se afecta está relacionado con la energía de ionización del sustituyente.

El desplazamiento de la frecuencia de absorción es mayor en el caso del sustituyente NHCH_3 , en el cuál la participación del par libre es estimulada por una baja carga nuclear en el nitrógeno y por el efecto de liberación o cesión de electrones del grupo metilo (hiperconjugación), así como el desplazamiento es menor para el Fluor puesto que hay una facilidad relativamente pequeña para que sus electrones $p\pi$ de no unión emigren al anillo debido a la atracción fuerte del Fluor hacia los electrones, que también da lugar al alto potencial de ionización observado.

La discusión anterior estuvo relacionada con el efecto de desplazamiento de la longitud de onda causado por el efecto de resonancia del sustituyente; pero es necesario aclarar que la resonancia también afecta a la intensidad de absorción. La banda de mayor longitud de onda (bencenoide) asociada con el espectro del benceno tiene baja densidad óptica como una consecuencia de la prohibición de la transición $B_{2u} \leftarrow A_{1g}$ ocasionada por la simetría hexagonal. La migración de la carga distorciona esta simetría, cancela parcialmente la prohibición e intensifica la absorción, así que mientras mayor sea la migración -

de carga, mayor será la intensificación, es por esto que el espectro de la anilina es cerca de 10 veces más intenso que el del benceno.

Frecuentemente se ha generalizado que los efectos de resonancia pero no los inductivos que se deben a los sustituyentes, afectan el espectro del benceno, pero esto es probablemente una simplificación excesiva. Parece bastante claro que el efecto inductivo, en ausencia de los efectos de resonancia no modifica apreciablemente el espectro de la estructura del núcleo aromático puesto -- que la introducción de un grupo NR_4^+ en casi cualquier compuesto (benceno, benceno sustituido, aromáticos policíclicos) no afecta al espectro del original. Por otra parte, eso no implica que un efecto inductivo cuando acompaña a un efecto de resonancia deba ser igualmente inefectivo. Spomer ha sugerido de una consideración de los espectros de varios bencenos sustituidos por flúor o trifluorometilo, que el efecto neto de los sustituyentes en el espectro es un balance de los efectos opuestos inductivo y de resonancia.

Sustitución alquímica.- La sustitución alquímica intensifica y desplaza al espectro del benceno a una longitud de onda mayor y en este aspecto los grupos alquilo son similares a los grupos con electrones de par libre, como el NH_2 y el OH , un hecho que ha sido citado como una buena evidencia de la hiperconjugación ($-\text{C} \equiv \text{H}_3 \longrightarrow =\overset{+}{\text{C}} = \text{H}_3$). De todos los grupos alquilo, el metilo causa el mayor desplazamiento de longitud de onda y la mayor intensificación; esta conducta va de acuerdo con la opinión prevaleciente de que el metilo es el sustituyente de hiperconjugación más efectivo. Conforme el hidrógeno en el gru

po etilo es reemplazado por grupos alquilo, el efecto batocrómico decrece, de esta resulta la longitud de onda de la banda $\text{O} \rightarrow \text{O}$ originada de la transición electrónica del más bajo nivel de vibración del estado basal al más bajo nivel vibratorio del estado excitado.

Conforme el sustituyente se hace más complejo, los espectros pierden estructura y se vuelven más difusos, se piensa que esto se debe a una posibilidad mayor de conversión de la energía electrónica del anillo a energía de vibración en el sustituyente. El resultado es una ampliación de la banda puesto que la amplitud de un estado de energía es inversamente proporcional a la vida del estado, entonces mientras más corto sea esa vida, más amplia será su banda.

La sustitución alquílica reduce la energía de ionización del benceno a través de los efectos de resonancia y de inducción, puesto que ambos operan donando electrones al anillo. La energía de ionización del terbutilbenceno es 8.5 eV y la del tolueno es 8.9 eV, indicando que en el estado basal el efecto inductivo sobrepasa al de resonancia en el terbutilo, a diferencia del caso del metilo en el tolueno.

La serie de espectros de los cloro alquilbencenos es particularmente instructiva pues muestra que ya sea la donación ó el retiro de electrones por un sustituyente conduce a efectos batocrómicos ó hipercrómicos en el espectro del benceno. Los grupos alquilo indudablemente donan electrones y el grupo Cl_3C , debido a la alta electronegatividad del cloro, retira electrones del anillo tal vez por medio de un efecto de hiperconjugación inverso. De algún modo entre --

estos dos extremos la donación y retiro de electrones deben quedar balanceados dando por resultado un efecto nulo en el espectro.

Otros bencenos monosustituidos.- La mayoría de las discusiones anteriores han estado relacionadas con el efecto de liberación de electrones (es decir, en el caso de los orto-para directores) de los sustituyentes en el espectro del benceno. Se puede anticipar, y de hecho así se encuentra, que los sustituyentes electroatrayentes (meta directores) también perturban la nube de electrones Π del benceno y de ese modo afectan al espectro. Los grupos típicos alquilo desplazan la banda $O \longrightarrow O$ de la transición $B_{2u} \longleftarrow A_{1g}$ a una mayor longitud de onda, por una interacción de resonancia probablemente del tipo de hiperconjugación. El efecto del grupo ciclohexilo se interpreta como un ejemplo de este tipo de interacción y el hecho de que es ligeramente mayor que el efecto del isopropilo, se adjudica a la mayor masa del primero. Sin embargo -- el ciclopentilo tiene un efecto aún mayor a pesar de su menor masa y se cree -- que tiene electrones deslocalizados semejantes a los electrones Π , debido a -- la geometría y tensión en el anillo.

Este efecto se aumenta aún más en el grupo ciclopropilo, del que se conocen bien sus efectos de conjugación intermedios entre la hiperconjugación de los grupos alquilo y la verdadera conjugación (de primer orden) del grupo vinilo.

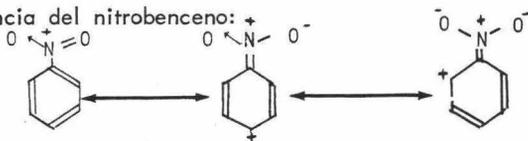
Esta resonancia ha sido atribuida a los dos orbitales moleculares no localizados del anillo que tienen una energía de unión relativamente baja; estos --

orbitales están situados en el plano del anillo del ciclopropilo pero tienen una simetría Π con respecto a los enlaces que no son anulares del ciclopropano y - de aquí la correcta simetría para la conjugación con el anillo bencénico (debe notarse que el anillo ciclopropílico no es coplanar con el anillo bencénico - en el ciclopropilbenceno).

En el fenilacetileno aparece una conjugación de primer orden con el anillo, esta conjugación no es particularmente efectiva, puesto que la longitud de la triple ligadura conduce a una integral de resonancia relativamente alta para este enlace y de aquí que los electrones Π estén bastante bien unidos; finalmente en el estireno, con una integral de resonancia menor, los electrones Π no están tan fuertemente unidos y están más amplios y fácilmente delocalizados, - lo que origina el mayor efecto batocrómico en toda la serie.

Efectos similares se observan en el benceno sustituido por el grupo carbonilo, por ejemplo: el benzaldehído, la acetofenona y el ácido benzoico. De nuevo las bandas principales (${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ y ${}^1B_{1u} \leftarrow {}^1A_{1g}$) están desplazadas a una longitud de onda mayor en el orden $C_6H_5COOH < C_6H_5COCH_3 < C_6H_5CHO$. Aunque $n \longrightarrow \Pi^*$ puede considerarse una transición posible para estos compuestos, esta no ha sido observada, probablemente debido a que ocurren en la misma región en que ocurren las bandas de absorción más intensas. Puede discutirse una amplia variedad de otros compuestos (por ejemplo: benzonitrilo y nitrobenceno), pero todos muestran una conducta cualitativa similar con grados variables en sus efectos batocrómicos e hiperocrómicos.

Un caso especial es el nitrobeneno que muestra el mayor desplazamiento hacia el rojo de todos los bencenos monosustituídos comunes. Este compuesto tiene una $\lambda_{\max} = 268.5 \text{ m}\mu$, con $\epsilon_{\max} = 7800$, que según la interpretación que se le da, indica que esta banda es la "primera banda primaria", es decir que el estado excitado se deriva del estado ${}^1B_{1U}$ (1L_a) del benceno; esta interpretación no es ilógica, puesto que se sabe de una evidencia química masiva independiente que el grupo nitro tiene un efecto mayor que cualquier otro sustituyente común, particularmente un efecto de resonancia muy fuerte. Este efecto posiblemente queda mejor ilustrado si se indican las principales formas de resonancia del nitrobeneno:



donde las estructuras quinoideas tienen una contribución sustancial al estado basal, pero predominantemente al estado excitado. De nuevo, no se observa la transición $n \rightarrow \pi^*$, probablemente debido a que está sobrepuesta en la banda de alta intensidad; aún más, la transición correspondiente a la transición ${}^1B_{2U} \leftarrow {}^1A_{1g}$ parece estar enmascarada por la banda de mayor intensidad.

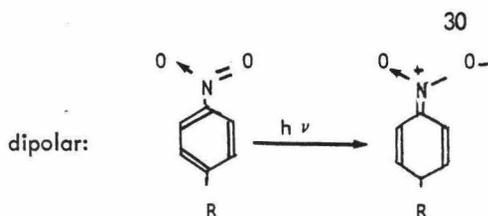
Se ha sugerido un enfoque distinto para el entendimiento de los espectros de los bencenos sustituidos por los grupos nitro o carbonilo. En este caso se ha enfocado la atención en la transferencia de carga que acompaña la excitación.

Nagakura se refiere a los espectros del nitrobeneno y de los bence-

nos carbonil-sustituídos como espectros de transferencia de carga intramolecular. Debe notarse que esta interpretación de los espectros de estos compuestos no es una teoría básicamente diferente de la teoría estándar del orbital molecular, si no que es una abreviatura de la misma haciendo especial énfasis en el proceso de transferencia de carga. Sin embargo resulta bastante estimulante que este -- tratamiento simplificado haya permitido el cálculo de las intensidades y las --- energías de excitación con una aproximación bastante satisfactoria.

Efecto del solvente.

Muchos datos acerca de los compuestos bencenoides han sido obtenidos de soluciones acuosas o alcohólicas. Tal vez esto sea desafortunado debido a que tales solventes hidroxílicos a menudo oscurecen la estructura vibratoria - que puede esclarecerse por medio del espectro en fase vapor o en los espectros en solventes no polares o no formadores de puentes de hidrógeno. Aún más, la posición de la banda se afecta por una estabilización relativa de los estados ba sal y excitado debido a la solvatación. El efecto del solvente en el espectro - del nitrobenzono es evidente en los datos de la tabla (1). La diferencia de - 26.4 $m\mu$ en la localización de la banda 1L_G del nitrobenzono al cambiar de - agua a fase vapor corresponde a la facilidad de la transición en la solución -- acuosa y a 12 Kcal/mol. La facilidad de excitación resulta aumentada sin duda debido a la estabilización del estado excitado por la solvatación. El efecto es aún mayor, como es de esperarse en los bencenos para-sustituídos, puesto que - la excitación puede ser identificada con la transición a una estructura quinoide



El espectro del paranitrotolueno en el agua muestra la banda 1L_a , λ_{\max} en $285 \text{ m}\mu$, muy desplazada si se le compara con los $250.2 \text{ m}\mu$ para el espectro en fase vapor; la diferencia de $34.8 \text{ m}\mu$ es equivalente a 15 Kcal/mol aproximadamente. La facilidad con la cual se produce la excitación puede explicarse de nuevo como una consecuencia de la estabilidad del estado excitado más polar por solvatación.

Mientras más polar es un compuesto más solvatado se encontrará en solución de disolventes polares. Dado que la energía de transición del paranitrotolueno es mucho menor en disolventes polares que en fase vapor se concluye que el estado de excitación electrónica es más polar que el estado fundamental.

Se observan amplios desplazamientos debidos al solvente en los bencenos sustituidos principalmente cuando el sustituyente es un aceptor de electrones y es el agua la que ocasiona el mayor desplazamiento. El desplazamiento de longitud de onda entre dos solventes (por ejemplo: agua y etanol) parece ser burdamente proporcional al desplazamiento inducido por el mismo sustituyente en la banda correspondientes del benceno.

Con sustituyentes donadores de electrones tales como el OH, OCH_3 , SH y el NH_2 , los desplazamientos debidos a los solventes son despreciables pero alguna pérdida de estructura en sus espectros ocurre en los solventes polares.

TABLA I

ESPECTROS DE LOS BENCENOS ^a MONOSUSTITUIDOS

R	Banda Primaria (¹ L _a)		Banda Secundaria (¹ L _b)		$\lambda_{\text{sec}}/\lambda_{\text{pri}}$
	λ_{max} m μ	ϵ_{max}	λ_{max} m μ	ϵ_{max}	
H	203.5	7400	254	204	1.25
NH ₃ ⁺	203	7500	254	160	1.25
CH ₃	206.5	7000	261	225	1.25
I	207	7000	263.5	190	1.24
Cl	209.5	7400	263.5	190	1.25
Br	210	7900	261	192	1.24
OH	210.5	6200	270	1450	1.28
OCH ₃	217	6400	269	1480	1.24
SO ₂ NH ₂	217.5	9700	264.5	740	1.22
CN	224	13000	271	1000	1.21
CO ₂ ⁻	224	8700	268	560	1.20
CO ₂ H	230	11600	273	970	1.19
NH ₂	230	8600	280	1430	1.22
O ⁻	235	9400	287	2600	1.22
NHCOCH ₃	238	10500
COCH ₃	245.5	9800
CHO	249.5	11400
NO ₂	268.5	7800

a: Agua como solvente, trazas de metanol que se añadió para solubilizar donde fué necesario.

Tabla tomada del JAFFE & ORCHIN, (Ref. 1).

Ciertos compuestos, como el ácido benzoico pueden asociarse en solución y la mezcla de especies presente en la solución depende del grado de asociación. De aquí que el espectro observado es una superposición de los espectros de varias especies y cambiará con la concentración. El ácido benzoico está casi completamente dimerizado en una solución bencénica 0.5 molar y de aquí que el espectro de esta solución sea el espectro del dímero.

En el agua, el ácido benzoico está parcialmente ionizado y en el espectro aparecen tanto del anión como el de las especies sin disociarse. El espectro variará desde luego con la concentración, puesto que la ionización aumenta conforme aumenta la dilución. El grado de ionización puede calcularse fácilmente por medio de mediciones espectrofotométricas.

Los cambios de acidez en el solvente deben afectar los espectros de los compuestos aromáticos porque es razonable suponer que la solvatación o el acomplejamiento de los aromáticos débilmente básicos variará con la acidez del solvente. Para probar esto se ha estudiado el efecto de la acidez del solvente en el espectro del benceno y algunos metilbencenos. Los sistemas de solventes empleados fueron ácido fórmico, ácido trifluoroacético, ácido sulfúrico-ácido trifluoroacético, ácido sulfúrico acuoso de varias concentraciones. Con mesitileno en ácido fuerte se pierde la estructura vibracional de la banda 1L_b y la intensidad aumenta. Se ha sugerido que los cambios se deben al espectro de transferencia de carga de un complejo débil ácido base.

4. RESULTADOS Y DISCUSION.

En la literatura, se encuentra abundante información sobre la naturaleza de los llamados complejos discutida por Pauling, Dewar, Weiss y Mulliken y sobre las propiedades espectroscópicas de este tipo de compuestos que presentan espectros peculiares y algunas de cuyas bandas Nagakura y Mulliken llaman "bandas de transferencia de carga".

Pauling sugirió en 1938 que el complejo $C_2H_4Ag^+$ es más estable por la resonancia que puede establecerse entre una estructura de no unión predominante y la estructura de tipo $\overset{+}{C} \text{---} \underset{Ag}{C}$. En 1942 Woodward propuso una "unión intermolecular semipolar en estos complejos". En tanto, Weiss propuso que todos los complejos moleculares tienen una estructura esencialmente iónica $B^+ A^-$ y estableció que un bajo potencial de ionización para la base B y una alta afinidad electrónica para el ácido A favorecen la estabilidad del complejo. El mismo Weiss atribuyó el color de algunos complejos moleculares a un intenso espectro de resonancia de carga debida a los iones del complejo.

Brackman atribuyó la formación de complejos moleculares a un complejo de resonancia que en la mecánica cuántica implica resonancia entre una estructura de no unión con una de unión entre las dos partes A y B, pero no aclaró nada acerca del carácter iónico en la última estructura.

Schuler menciona que "la estabilidad del complejo aumenta con el -

incremento de la deslocalización de los electrones y se deduce que los complejos son más estables cuando uno de los participantes moleculares tiene una baja energía de ionización y el otro tiene una gran afinidad electrónica. Esta condición se satisface cuando una de las moléculas es un donador Π (D) y el otro es un aceptor Π (A).

Como se planteó en la primera parte de este trabajo, el espectro de UV del anillo bencénico es el resultado de transiciones electrónicas entre niveles basales y excitados. (pág. 7)

Para el caso de los bencenos sustituidos con grupos donadores o atractores de electrones, los espectros de estos compuestos reflejan el tipo de interacción que los electrones Π del anillo tienen con el grupo sustituyente.

Así para los alquilbencenos, el efecto donador de los grupos alquilo se traduce en el espectro de UV como un desplazamiento hacia el rojo de las bandas presentes en el benceno y un incremento de la intensidad de dicha banda conforme aumenta la alquilación. (Ref. 14).

Algunas ocasiones los autores trabajan con efectos inductivos y de resonancia (Ref. 8) de los grupos y otros usan energías de ionización para describir la capacidad del grupo por atraer electrones (Ref. 9), Matsen propone que "para la mayoría de las moléculas las propiedades espectroscópicas quedan adecuadamente descritas en términos del efecto de resonancia únicamente.

Así, para el caso de los halogenuros de fenilo, "las energías de ionización de los átomos de halógeno presentan el siguiente orden $F > Cl > Br$. So

bre la base del efecto de resonancia únicamente, se concluye que las intensidades y las longitudes de onda deben quedar en el orden $C_6H_5Br > C_6H_5Cl > C_6H_5F$ y éste es realmente el orden de la longitud de onda de la banda de $260 - m \mu$ del benceno desplazada en el siguiente orden: $C_6H_5Br, 270.3 > C_6H_5Cl, 268.9 > C_6H_5F, 264 m \mu$ ".

Mulliken y Nagakura usan el concepto de bandas de transferencia de carga en los siguientes términos:

Nagakura en un artículo (Ref. 7) reportó que debido a que el ácido acético tiene un aceptor ($C=O$) y un donador (OH) unidos directamente, se debe esperar la aparición de una banda de transferencia de carga intramolecular; pero de acuerdo con algunos datos experimentales sólo se había observado una banda de absorción débil $n \rightarrow \pi^*$ en $200 m \mu$ que contradecía a la teoría; no obstante, posteriormente Tsubomura y Kaya encontraron una banda de absorción bastante fuerte ($\epsilon \sim 4000$) en $160 m \mu$ en el UV al vacío. El cálculo de Nagakura demostró que esta banda tiene características tanto de la banda de transferencia de carga (CT) como de la desplazada hasta $155 m \mu$ que pertenece al grupo carbonilo.

El nitrobenzono es un ejemplo típico de una banda de CT muy fuerte causada por la interacción de transferencia de electrones entre el anillo bencénico (D) y el grupo nitro (A). En este caso aparecen dos bandas muy fuertes en $193 m \mu$ y cerca de $170 m \mu$ además de la de $240 m \mu$, esta última es bien conocida como banda característica del nitrobenzono y se puede afirmar -

que no es una banda desplazada que pertenezca al anillo bencénico sino que es una adicional causada por la interacción de la transferencia electrónica entre el anillo bencénico y el grupo nitro.

Por otro lado Mulliken predice una clase especial de espectros de absorción electrónica intensa que es característica de los compuestos moleculares $A \cdot B$ y que no aparece en los espectros de los participantes A ó B separadamente, un ejemplo es el complejo Iodo-benceno que presenta una banda característica en los alrededores de 2900 Å.

Habiendo descrito los diversos puntos de vista para la interpretación de la naturaleza de las alteraciones en el anillo bencénico originadas por un sustituyente, pasaremos a describir el trabajo desempeñado y las conclusiones que pueden extraerse de sus resultados.

En este trabajo se determinaron los espectros de bencenos sustituidos con varios tipos de sustituyentes, unos donadores (CH_3 , Et, iPr, OCH_3 , OH, NH_2) y otros atrayentes de electrones (NO_2 , CHO, COOH, CN) y el del compuesto de referencia empleando hexano como disolvente. Además de los espectros en este disolvente se obtuvieron los correspondientes en ácido acético y en una mezcla de concentración conocida de anhídrido acético en ácido acético para ser comparados. A continuación se presentan las tablas con los resultados correspondientes.

TABLA DE RESULTADOS (I)

Disolvente: Hexano.

Compuesto	$\lambda_{m\mu}$	ϵ_{max}	$\lambda_{m\mu}$	ϵ_{max}
Tolueno	217	5419	263	308
Etil benceno	217	3063	260	787
Isopropil benceno	219	1152	258	196
Anisol	220	10485	271	2097
Fenol	211	5350	273	2066
Anilina	204	6727	290	1210
	233	5052		
Benceno	210	791	254	233
Benzaldehído	241	15738	281	843
Ac. Benzoico	200	3597	277	1064
	231	3309		
Benzonitrilo	195	32633	279	598
Nitrobenceno	199	24615	251	14423

TABLA DE RESULTADOS (II)

Disolvente: Acido acético

Compuesto	λ_{\max}	ϵ_{\max}
Tolueno	264	127
Etil benceno	261	252
Isopropilbenceno	259	180
Anisol	273	2736
Fenol	274	1935
Anilina	254	878
Benceno	255	204
Benzaldehído	254	17200
Ac. Benzóico	276	880
Benzonitrilo	270	1003
Nitrobenceno	288	5376

Nota: Para este caso únicamente parecen las bandas en los alrededores de ---

260 $m\mu$.

TABLA DE RESULTADOS (III)

Disolvente: Acido acético-anhídrido acético

Compuesto	λ_{max}	ϵ_{max}
Tolueno	---	---
Etil benceno	---	---
Isopropil benceno	---	---
Anisol	281	657
Fenol	282	1363
Anilina	281	282
Benceno	---	---
Benzaldehído	282	596
Benzonitrilo	278	177
Nitrobenceno	280	4602

Nota: Para este únicamente aparecen las bandas en los alrededores de 280 $m\mu$.

De los resultados obtenidos, podemos hacer las siguientes consideraciones: el hecho de que a ciertas concentraciones de anhídrido acético presente en el disolvente (AcOH) las bandas de algunos compuestos desaparezcan totalmente, nos hace pensar en la formación de un complejo de transferencia electrónica entre los electrones π del anillo aromático y la fracción de la molécula del anhídrido acético deficiente de electrones (el oxígeno del anhídrido acético y más probablemente el C del grupo C=O). La formación de este complejo altera las transiciones electrónicas responsables de las bandas de absorción en el espectro. En los bencenos sustituidos, los grupos donadores de electrones enriquecen al anillo aromático y posiblemente los anillos más ricos en electrones formen complejos de transferencia de carga con el anhídrido acético más fácilmente que los menos enriquecidos.

Así por ejemplo, para una misma concentración de anhídrido acético, en el caso del alquilbenceno (donador) no aparecen bandas en el espectro en la región de 180-400 $m\mu$, lo que puede ser indicativo de un complejo de transferencia de carga muy estable, en cambio para el caso del nitrobenceno (atrayente), el anillo empobrecido forma difícilmente un complejo de transferencia de carga y el espectro se altera menos que en el caso anterior. Dicha alteración prácticamente se reduce a restringir la probabilidad de la transición como puede verse en la tabla donde se hace manifiesta una reducción de casi la mitad del coeficiente de absorción.

Sin embargo con base en los trabajos de Mulliken y Nagakura sobre

las bandas de transferencia de carga, es posible esperar la aparición de dichas bandas y dado que en longitudes de onda mayores de $270 \text{ m}\mu$ en ningún caso aparece nuevas bandas, es posible que aparezcan en la región del UV lejano ($< 200 \text{ m}\mu$).

Para compuestos con ϵ grande ($\text{Ø}-\text{OH}$, $\text{Ø}-\text{OCH}_3$, $\text{Ø}-\text{NH}_2$, $\text{Ø}-\text{NO}_2$, ØCN , $\text{Ø}-\text{CH}=\text{O}$ y $\text{Ø}-\text{COOH}$) cuando el espectro se determina en $\text{AcOH}-\text{Ac}_2\text{O}$ disminuye ϵ y en todos los casos la forma de la banda es muy similar.

Es de esperarse que todo tipo de electrones transferibles tienda a formar complejos de transferencia de carga. Por tanto, si en los sustituyentes existiese electrones con esa característica se establecería una competencia entre éstos y los Π del benceno para formar un complejo con el anhídrido acético.

Con esto puede interpretarse el comportamiento de la anilina en la cual la posición de la banda casi no cambia, debido a que esa competencia es casi nula, pues los electrones del sustituyente se estabilizan por resonancia en el anillo bencénico y en consecuencia esta puede interaccionar más fácilmente con el anhídrido acético para formar un complejo más estable. Por ello la probabilidad de transición se reduce notablemente. Tal es el caso del anisol y del fenol.

Para el benzaldehído, benzonitrilo y ácido benzoico sucede que el coeficiente de extinción de la banda considerada ($280 \text{ m}\mu$) se ve muy poco alterada con relación al coeficiente de extinción de la banda correspondiente en hexano.

Puede pensarse que la poca variación del coeficiente de extinción se debe a que en estos casos está favorecida la interacción entre el anhídrido acético y los electrones libres del sustituyente mas que con los electrones π del anillo, se observa que también estos 3 casos presentan el mismo tipo de banda, sin estructura fina y centrada casi en la misma longitud de onda.

5. PARTE EXPERIMENTAL.

a) Instrumentación.

Los espectros de Ultravioleta se determinaron en un Espectrofotómetro de Ultravioleta Visible, Perkin Elmer Modelo 202. Las celdas que se usaron -- son de cuarzo, de 1 cm. Se hicieron espectros comparativos en un aparato Unicam Modelo 1805, encontrándose respuestas similares en ambos casos.

El grado de pureza de los compuestos empleados se determinó por cromatografía en fase vapor; para esto se usó el cromatógrafo Varian Aerograph Modelo 1520, Registrador Aerograph Modelo A-25.

Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Fisher-Jones, y - no están corregidas.

b) Procedimiento.

En cualquier trabajo espectroscópico de asignaciones de banda es indispensable que las sustancias que se emplean tengan un alto grado de pureza, por tal motivo la primera fase experimental consistió en purificar los disolventes y posteriormente las sustancias cuyo espectro iba a ser observado.

La purificación del ácido acético glacial (reactivo analítico Merck) se realizó por medio de un tratamiento para eliminar impurezas reductoras con CrO_3 , para lo cual se usaron 50 gramos por litro de ácido acético en un sistema de reflujo durante un tiempo aproximado de 5 horas.

Posteriormente se destiló fraccionadamente usando una columna rectificadora. El condensado se redestiló para asegurar una completa eliminación de cualquier contaminante. Tras esta operación se sometió al producto a un análisis por cromatografía de gases que comprobó su pureza, reportándose la siguiente composición:

95.5 % de ácido acético

4.5 % de agua.

Esta rutina se repitió hasta recolectar un volumen total de 5 litros, suficientes para efectuar las determinaciones con este disolvente; en cada ocasión se desecharon las fracciones de cola y cabeza y solamente se conservó la intermedia que destiló con un punto de ebullición de 109°C (ref. 10)

Para poder emplear el hexano como solvente de comparación no fué necesario purificarlo porque se disponía del mismo en un grado espectroscópico de pureza (Merck).

El anhídrido acético también fué purificado por medio de una destilación fraccionada usando una columna Vigreau en este caso se conservó el corte que destiló a 132°C (Ref. 10).

Posteriormente se hizo una mezcla de anhídrido acético-ácido acético cuya concentración fué 7.12 % de anhídrido y 92.8 % de ácido. Esto se determinó en el cromatógrafo de gases usando un Registrador Aerograph modelo A-25 columna 5% FFAP Chrom WAW 80/100 10 ft 1/8 "acero inox"; Flujo de He en 25 ml/min Detector de Cond. Térmica 155 mA. Vel de la carta 25 in/min.

Temperatura

Columna 105°C

Detector 215°C

Inyector 230°C

La purificación de los compuestos nitrobenceno, benzaldehído, benzo_nitrilo, anisol, anilina (Reactivo Analítico Merck) se llevaron a cabo por me_dio de una destilación con el aparato de Hickman a presión reducida. La tem_peratura y la presión a la cual se destilaron los siguientes compuestos son:

Compuesto	Temperatura	Presión
Benzaldehído	76°C	20
Benzonitrilo	86°C	20
Nitrobenceno	105°C	20
Anisol	55.8	20
Anilina	83.5	20

Verificando su pureza en el cromatógrafo de gases.

El benceno, tolueno, etil benceno, isopropil benceno, no fué neces_a_rio purificarlos ya que se disponía de los mismos en un grado espectroscópico - de pureza.

El fenol y el ácido benzoico (Reactivo analítico Merck) se purifi-caron por medio de una extracción ácido-base, verificándose su pureza por sus puntos de fusión, que fueron 43°C para el fenol y 120 ~ 121°C para el ácido

benzoico.

La extracción ácido-base se efectuó con ácido clorhídrico al 5% y bicarbonato de sodio al 5%.

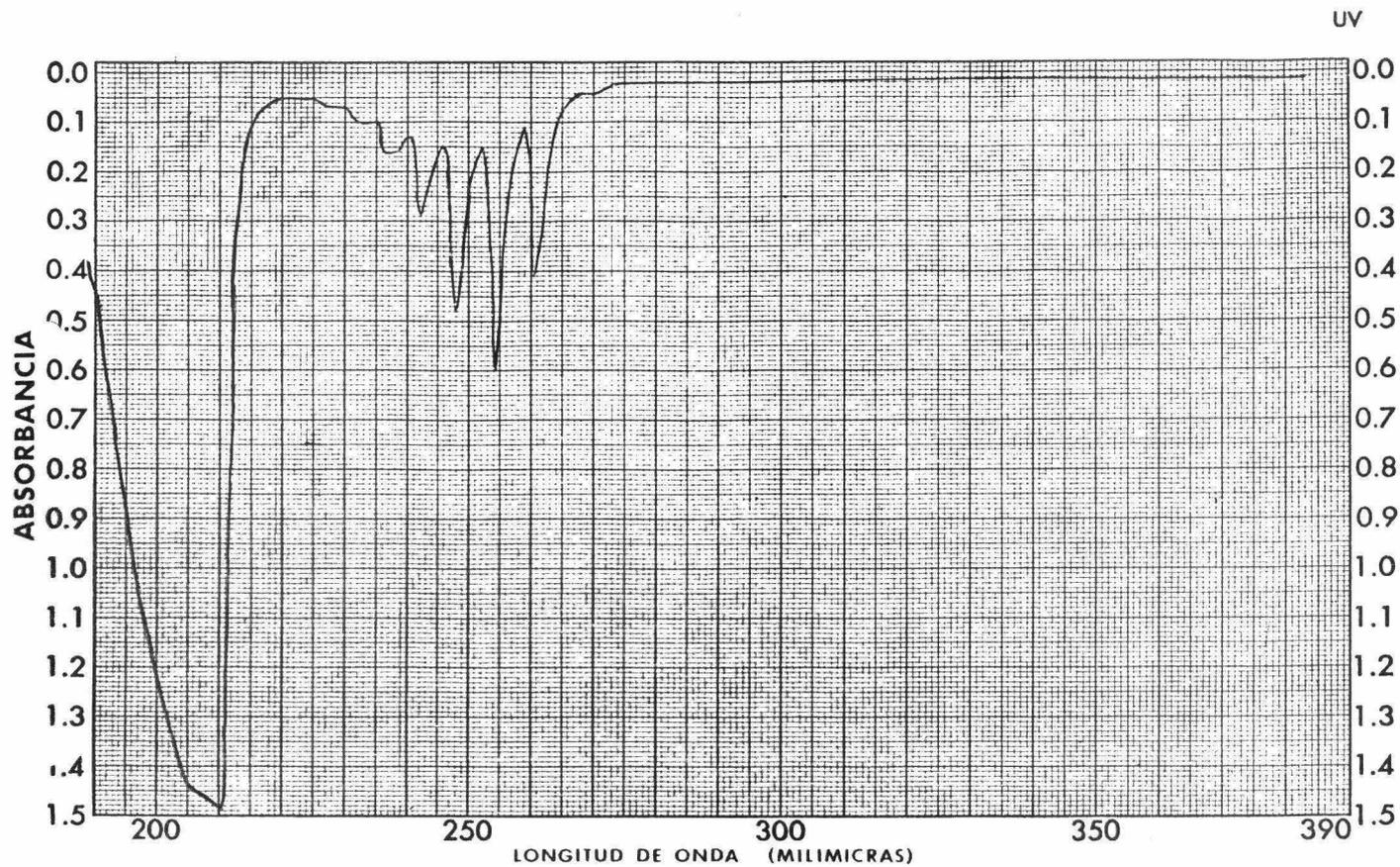
c) Método General para la determinación de espectros en el Ultravioleta.

Se determinaron los espectros en el intervalo de 180-390 $m\mu$ para cada compuesto en: hexano, ácido acético y la mezcla de anhídrido acético-ácido acético. En cada caso el aparato se calibró con el disolvente en cuestión.

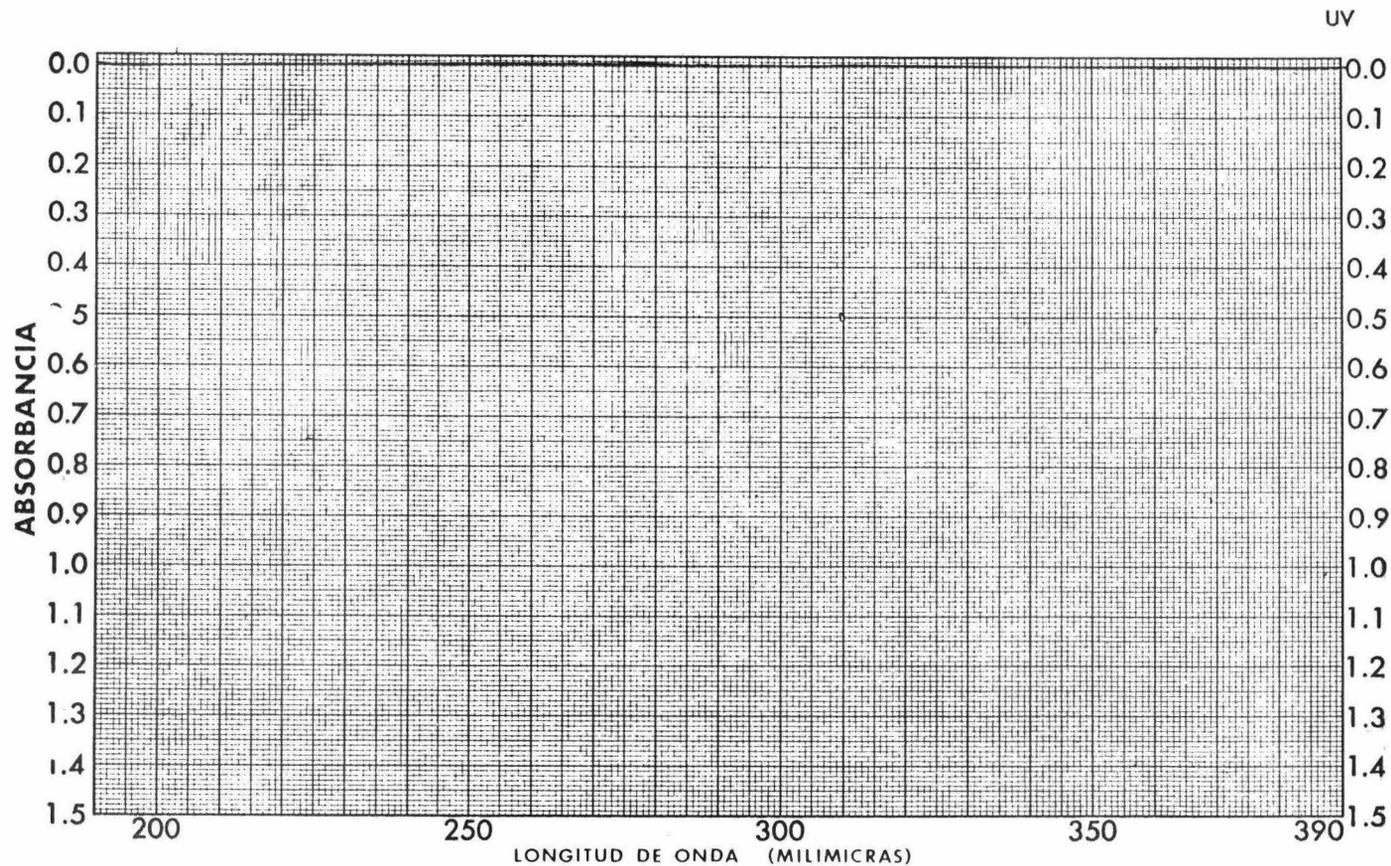
Para determinar los espectros de los compuestos puros se pesó una cantidad apropiada de muestra en un matraz aforado de 10 ml. y se completó el volumen con el disolvente.

En cada caso se hicieron las diluciones necesarias para obtener valores de absorbancia comprendidos entre 0.4 y 1.0, intervalo en el que la sensibilidad del aparato es óptima.

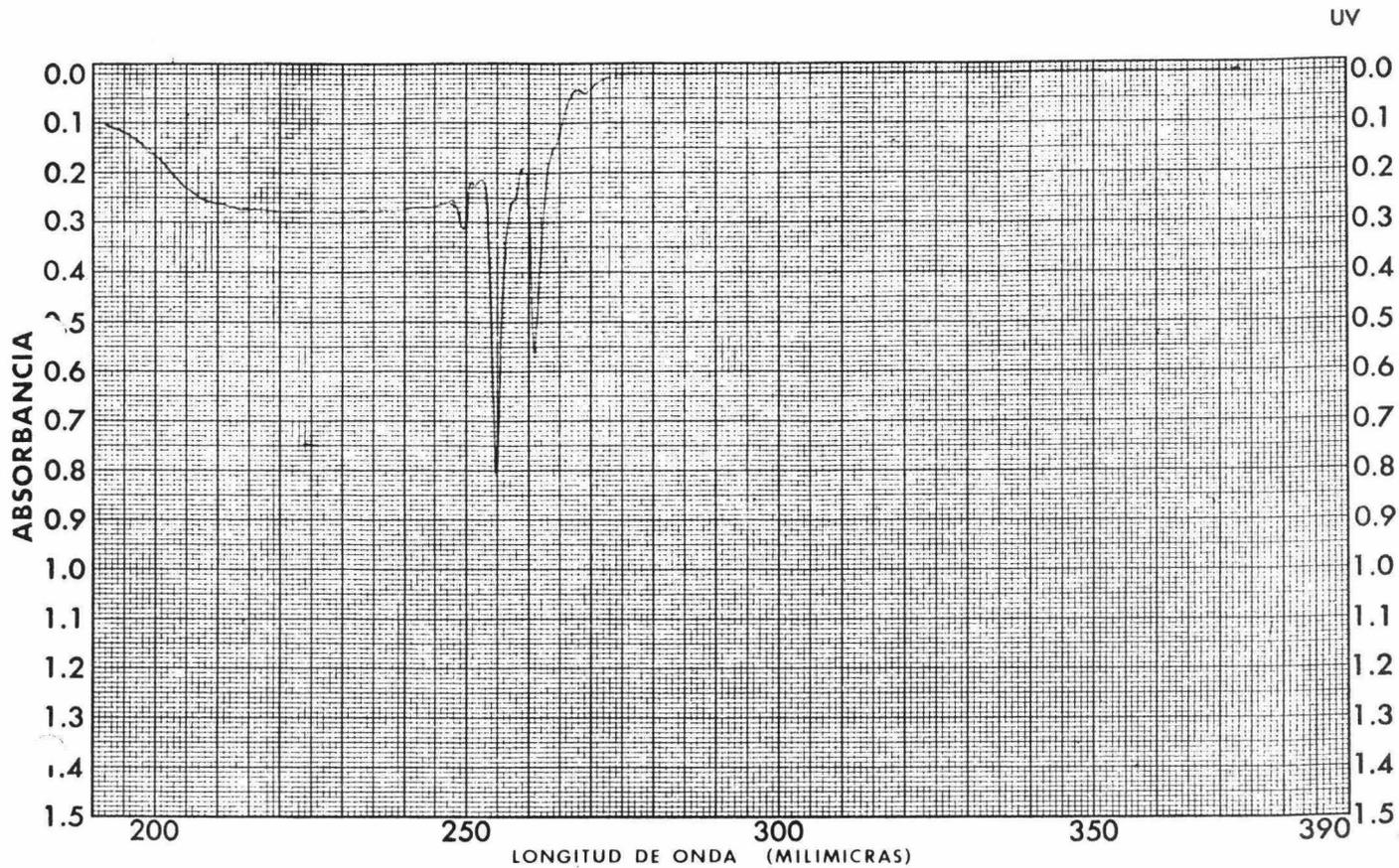
Con los datos de Absorbancia, concentración y longitud de la celda se calcularon los coeficientes de extinción para las bandas que presentan cada compuesto en los tres disolventes empleados.



Espectro del Benceno en Hexano



Espectro del Benceno en Acido Acético - Anhídrido Acético



Espectro del Benceno en Acido Acético

6. BIBLIOGRAFIA.

- 1) Jaffé, H.H. and Orchin, M.
Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy.
John Wiley and Sons, Inc.,
New York (1962).
- 2) Rao, C.N.
Espectroscopía ultravioleta y visible.
Ed. Alhambra, S.A.
México (1970).
- 3) Brand, J.C. and Ellington, G.
Applications of Spectroscopy to Organic Chemistry.
Ed. Oldbourne Press.
London (1965).
- 4) Mulliken, R. Molecular Compounds and Their Spectra II. J. Am. Chem. Soc. 74, 811 (1952).
- 5) Shuler, K.A. Free-electron Model for Molecular Complexes. The J. Chem. Phys. 20, 1865 (1952).
- 6) Platt, J.R. and Klevens, H.B.
Absolute absorption intensities of Alkylbenzenes in the 2250-1700 A Región.
- 7) Nagakura, S. Electronic Spectra and electron-transfer interaction between-donor and acceptor. Proc. Intern. Symp. Mol. Struct. Spectry., Tokio (1962) B 218, 79-92 (1962).
- 8) Matsen, F. A. Molecular Orbital Theory and spectra of monosubstituted benzenes. I The Resonance effect. J. Am. Chem. Soc. 72, 5243 (1950)
- 9) Robertson, W.W. and Matsen, F.A. Molecular Orbital Theory and the near Ultraviolet absorption spectra of monosubstituted benzenes. IV. The phenyl - Halides and the inductive effect. J. Am. Chem. Soc. 72, 5252 (1950).
- 10) Handbook of Chemistry and Physics, 1964-1966.
The Chemical Rubber Co. 46th Edition.

- 11) Clar, *Aromatische Kohlenwasser*, Springer Verlag, Berlín, 1952.
- 12) Doub y Vandenbelt, *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 2714 (1947).
- 13) Doub y Vandenbelt, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 2414 (1949)'
- 14) Plat, J.R., *J. Am. Chem. Phys.*, 17, 489 (1949).