



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

Comportamiento Espectroscópico de Algunos Complejos Moleculares π

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
Blanca Estela Villalón Magaña
México, D. F. 1975

377



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.

Tesis
1945
M. J. M. 352



QUÍMICA

JURADO ASIGNADO SEGUN EL TEMA:

PRESIDENTE :	RAUL CETINA ROSADO
VOCAL :	ROCIO POZAS HORCASITAS
SECRETARIO :	GABRIEL SIADE BARQUET
1er. SUPLENTE :	VICTOR M. CORONADO BRAVO
2do. SUPLENTE :	YOLANDA CABALLERO ABURTO
ASESOR DEL TEMA :	DRA. ROCIO POZAS HORCASITAS
SUSTENTANTE :	BLANCA ESTELA VILLALON MAGAÑA

ESTA TESIS SE REALIZO EN LA DIVISION DE ESTUDIOS
SUPERIORES DE LA FACULTAD DE QUIMICA
EN EL DEPARTAMENTO DE QUIMICA ORGANICA
BAJO LA DIRECCION DE LA DRA. ROCIO POZAS HORCASITAS.

A MIS PAPAS ;
FRANCISCO Y MARIA
CON AMOR Y AGRADECIMIENTO
POR SU DEDICACION Y ESFUERZO.

A MIS HERMANOS :
ANTONIO
JAIME
RUTH
MA. DE LA LUZ.

A MIS TIAS :
MIMI Y PACHELA.

A MIS MAESTROS
FAMILIARES Y AMIGOS.

A CARLOS.

Deseo expresar mi agradecimiento a la Dra. Rocio Pozas Horcasitas por su valiosa asesoría, gracias a la cual fue posible realizar esta tesis.

Deseo agradecer a las siguientes
personas su valiosa ayuda.
Quim. Keiko Miyamoto Yokota.
Quim. Graciela Chávez.

Agradezco a la División de Estudios Superiores y a todo el personal su valiosa colaboración en la realización de este trabajo.

T E M A R I O

- I PRESENTACION (Objetivo del Trabajo) .
- II 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.
- III ESPECTROS ULTRAVIOLETA DE HIDROCARBUROS AROMATICOS
 - 3.1 Nomenclatura.
 - 3.2 Benceno.
 - 3.3 Benceno Monosustituidos.
 - 3.4 Bencenos Disustituidos.
- IV COMPLEJOS.
 - 4.1 Transferencia de Carga.
- V RESULTADOS Y DISCUCION.
- VI PARTE EXPERIMENTAL.
- VII BIBLIOGRAFIA.

I PRESENTACION

Este trabajo representa la continuación de un estudio inicial sobre ciertas alteraciones que sufren los espectros de derivados aromáticos cuando se encuentran en presencia de anhídrido acético. En dicho estudio se interpretan los datos experimentales, planteando la formación de un complejo en el cual el anillo aromático desempeña el papel de donador y el anhídrido acético el de aceptor.

En base a los resultados obtenidos nació el interés por aclarar mas aún la naturaleza del complejo formado y modificar su estabilidad, por variaciones tanto en el donador como en el aceptor que lo forman; así fue como se planteó la necesidad de estudiar el comportamiento espectroscópico del complejo formado cuando se usa cloruro de acetilo como aceptor en vez de usar anhídrido acético, así como también ampear la investigación a otros derivados aromáticos, lo que incluye este trabajo.

II INTRODUCCION

2.1 INTERACCION DE LA LUZ CON LA MATERIA.

La espectroscopía, que estudia la interacción de la luz con la materia se inicia en el siglo XIX cuando J. Fraunhofer se interesa por el espectro de la luz solar. Posteriormente Kirchoff y Bunsen estudian los espectros de Hidrógeno y observan que consiste en una serie de líneas discretas lo que obliga a plantear que aparentemente la energía no era absorbida o emitida por los átomos en forma continua sino a solo ciertas frecuencias precisas. Inicialmente se intentó interpretar las propiedades de las radiaciones en función de los modelos de la mecánica clásica sin embargo, dicho modelo no explicaba satisfactoriamente todas las características observadas de la radiación. En este punto Planck propuso su modelo para justificar el comportamiento del cuerpo negro que solo emitía energía en cantidades discretas a las que el llamó cuantos, suponiendo que cada cuanto tenía una energía equivalente a " $h \nu$ " donde " h " es la constante de Planck y " ν " es la frecuencia fundamental del oscilador.

Así nació la idea de la existencia de estados de energía discreta.

Posteriormente Einstein presenta una explicación del efecto fotoeléctrico al postular que la energía luminosa

también estaba cuantizada. 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 ya que la teoría ondulatoria es necesaria para explicar el fenómeno de la difracción e interferencia.

Posteriormente Bohr con base en los trabajos de Planck y Einstein propone un modelo atómico que justifica el comportamiento espectral, planteando que una banda particular en el espectro, se origina de las transiciones electrónicas de un estado inicial de energía E_1 a otro final de energía E_2 en el átomo y así queda dada la ecuación fundamental de la espectroscopía

$$E_2 - E_1 = h\nu$$

y se puede representar en el siguiente esquema (fig. 1).

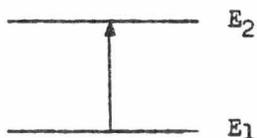


Fig. 1

Sustituyendo la frecuencia fundamental por su equi-

valente tenemos:

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

en la que $E_2 - E_1$ es la energía de transición, h es la constante de Planck, c la velocidad de la luz, ν la frecuencia, $\bar{\nu}$ es el número de onda. (3).

2.2 TIPOS DE INTERACCION.

ESPECTRO DE EMISION.- Un espectro de emisión se observa cuando los átomos o moléculas se sujetan a descargas eléctricas o calor lo que causa una excitación; posteriormente al volver a su estado original emiten la energía que corresponde a un cambio de estado de mayor a menor energía.

EPECTRO DE ABSORCION.- Cuando una muestra de un material se interpone en la trayectoria de una radiación continua, y se observa que la radiación transmitida por la muestra carece de ciertas zonas particulares de frecuencia que han sido absorbidas por la muestra, se tiene un espectro de absorción.

Los espectros de absorción se pueden clasificar en tres tipos: Espectro Rotatorio, Vibratorio y Electrónico.

El espectro Rotatorio se observa en el infrarrojo lejano y microondas y se debe a cambios en los niveles de rotación de la molécula.

Espectro Vibratorio se observa en la región de infrarrojo medio y se origina por cambios en los niveles vibratorios moleculares.

Espectro Electrónico se observa en la región del espectro que corresponde al ultravioleta y visible y resulta de una transición entre dos niveles energéticos de los electrones atómicos o moleculares. (1, 4).

La función de onda correspondiente a los diferentes niveles energéticos permitidos para un átomo se llama orbitales atómicos y depende de los cuatro números cuánticos resultantes de la solución de la ecuación de onda planteada para cada caso particular.

De otra manera similar para el caso de las moléculas se tiene también funciones de onda para los niveles energéticos electrónicos análogos a las de los átomos y que se conocen como orbitales moleculares.

Si dos orbitales " s " de dos átomos A y B interactúan uno con otro, se producen dos orbitales moleculares, uno de ellos de baja energía con respecto al orbital " s " original y se denomina orbital de unión, el otro es de alta energía y se denomina orbital de antiunión. (2). Como se muestra en la fig. 2.

El espectro electrónico de una molécula resulta de una transición entre dos niveles electrónicos de diferente energía. Por otra parte, la transición de un orbital molecular σ de unión a otro σ^* de antiunión para un par de orbitales atómicos "s" se denota como $\sigma_s \rightarrow \sigma_s^*$ (Fig. 3).

Del mismo modo la transición entre dos orbitales σ uno de unión y otro de antiunión que se originan de dos orbitales " p " se denotan como $\sigma_p \rightarrow \sigma_p^*$ (Fig. 4).

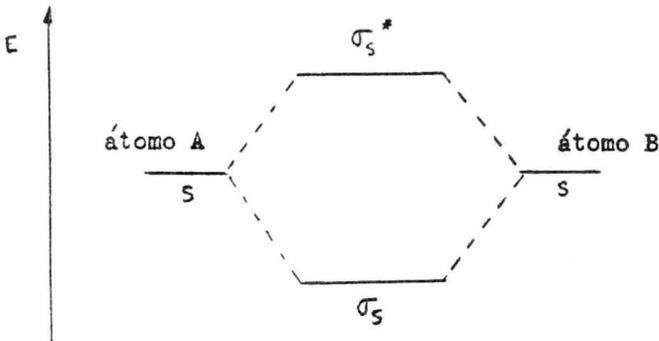


Fig. 2

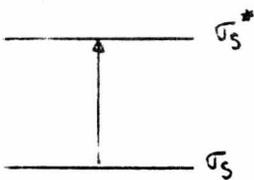


Fig. 3

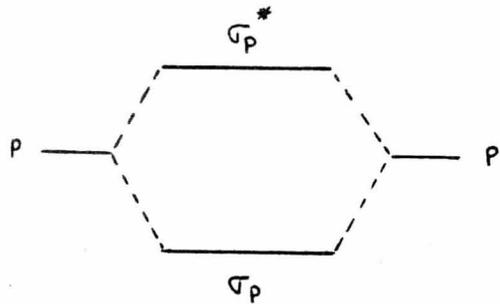


Fig. 4

Y tratándose de dos orbitales moleculares σ de unión y de antiunión, la transición se representa como $\sigma_p \rightarrow \sigma_p^*$ (2).

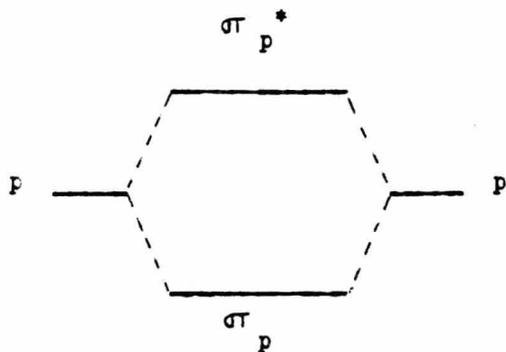


Fig. 5

2.3 TRANSICIONES ELECTRONICAS.

Los sistemas que debido a sus estructuras moleculares son capaces de absorber radiación en el ultravioleta o visible y transformarla en transiciones electrónicas reciben el nombre de cromóforo. Los grupos que por sí solos no absorben radiación pero que modifican la capacidad de absorber radiación del cromóforo reciben el nombre de auxocromo (7).

Existen varios tipos de cromóforos dependiendo del tipo de uniones presentes en la molécula; así para moléculas que solo poseen uniones " σ " como >C-H , >C-C< , solo son posibles transiciones del tipo de " $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ". Para el caso de moléculas saturadas que poseen pares de electrones libres en orbitales de no enlace como >C-O- , >C-S- , >C-N- , >C-Cl: , se presentan transiciones del tipo de " $n \rightarrow \sigma^*$ ". Cuando las moléculas son orgánicas insaturadas que poseen orbitales moleculares " π " como es el caso de >C=C< , $\text{-C}\equiv\text{C-}$ existen transiciones del tipo de " $\pi \rightarrow \pi^*$ " para compuestos que poseen grupos como, >C=C-O- , >C=O , son posibles los tres tipos de transiciones " $n \rightarrow \pi^*$ ", " $n \rightarrow \sigma^*$ ", " $\pi \rightarrow \pi^*$ ".

Cada tipo de transición tiene lugar a diferente longitud de onda, que se ve afectada también por los auxocromos vecinos al cromóforo.

TIPOS DE TRANSICIONES.

TRANSICION	REGION APROXIMADA DEL ESPECTRO
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	150 nm. UV. al vacío, menor de 200 nm.
$n \rightarrow \sigma^*$	200 nm. UV. de cuarzo de 200 - 400 nm.
$\pi \rightarrow \pi^*$ (no conjugado)	300 nm.
$n \rightarrow \pi^*$ (conjugado)	300 nm.
$n \rightarrow \pi^*$	200 - 400 nm.

Las intensidades de absorción son también particulares para cada tipo de cromóforo, así la transición de " $\pi \rightarrow \pi^*$ " es de 10 a 100 veces más intensa que la absorción " $n \rightarrow \pi^*$ " o " $n \rightarrow \sigma^*$ ".

Existen otros factores que modifican tanto la posición de la banda de absorción como su forma e intensidad, estos factores son principalmente, los ambientes moleculares que existen alrededor del cromóforo.

En sistemas conjugados como $>C = \overset{\overset{|}{|}}{C} - \overset{\overset{|}{|}}{C} = C <$ los orbitales π de cada doble enlace interactúan para formar un nuevo sistema de orbitales de unión y antiunión que puede representarse en el siguiente esquema (2).

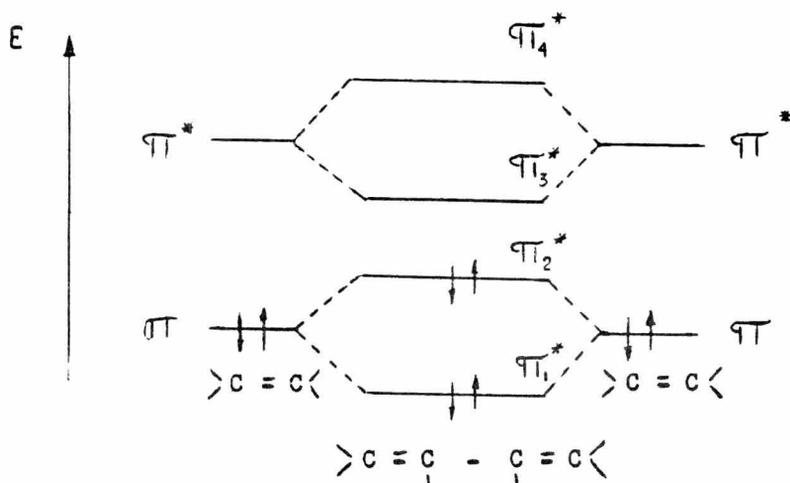


Fig. 6

Para un sistema más conjugado que otro, la diferencia de energías entre el estado basal y el estado excitado es menor por lo que la absorción ocurre a una mayor longitud de onda.

Cuando un cambio en la estructura molecular o un cambio de disolvente da por resultado que la banda de absorción se presente a una longitud de onda mayor se dice que se tiene un efecto Batocrómico. Cuando la banda de absorción es desplazada a unas longitudes de onda menores, se tiene un efecto Hipsocrómico.

El incremento en las intensidades de una banda se

denomina efecto Hiperocrómico, mientras que la disminución se denomina efecto Hipocrómico.

Un cambio en la polaridad del disolvente empleado, afecta de diferente manera la posición de la banda de absorción según se trate de una transición de " $n \rightarrow \pi^*$ " ó de " $\pi \rightarrow \pi^*$ ".

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 intensidad de la banda de absorción, se expresa en términos del coeficiente de extinción que se puede definir haciendo uso de la Ley de Lambert y Beer.

La intensidad de la absorción depende de la probabilidad de que los cuantos de energía sean absorbidos por una molécula.

La probabilidad de absorción es directamente proporcional a la concentración de moléculas absorbentes. Esta probabilidad se expresa por la ecuación siguiente:

$$dI / I = - K c d b$$

para la cual I es la intensidad de la luz, es decir, el número de fotones por centímetro cuadrado por segundo, y dI es el cambio de intensidad de luz producido por la absorción de una capa delgada de espesor db y una concentración c .

De acuerdo con la ecuación, la fracción de luz absorbida es proporcional al espesor de la solución absorbente suponiendo que el espesor y la fracción absorbida son pequeñas. La constante de proporcionalidad K , varía con la longitud de onda de la luz y la temperatura. Si el valor de K es grande indica que el material es absorbente.

Para una longitud de onda determinada, la relación entre la luz transmitida a través de b centímetros, de una solución y la luz incidente I_0 , está dada por la ecuación (1)

$$\mathcal{E} = \frac{E}{ck}$$

III ESPECTROS ULTRAVIOLETA DE HIDROCARBUROS AROMATICOS.

3.1 NOMENCLATURA Y ASIGNACION.

Dado que el espectro de ultravioleta del benceno, se origina por las diversas transiciones electrónicas entre los niveles energéticos existentes para esta molécula, discutiremos brevemente la naturaleza de estos orbitales.

El benceno posee tres bandas características de absorción que son: Una alrededor de 180 nm. cuya $\epsilon_{\text{max}} = 47000$ otra a 200 nm. con $\epsilon_{\text{max}} = 7000$ y una banda débil cerca de 260 nm. con $\epsilon_{\text{max}} = 200$. (7).

La nomenclatura empleada para estas bandas varía de acuerdo con el autor de que se trate, por lo que aquí se presentará una descripción breve de ellas.

Doub y Vandenberg, llamaron a las bandas de alta intensidad en 200 nm. banda primaria, la banda de la estructura fina de 260 nm. banda secundaria y la de 180 nm. de gran intensidad también, segunda banda primaria. (18, 19).

La nomenclatura que se basa en las transiciones electrónicas del benceno es la siguiente:

La banda en 180 nm. se relaciona a la transición $E_{1u} \leftarrow A_{1g}$ mientras que la absorción a 200 nm. se asigna a la transición $B_{1u} \leftarrow A_{1g}$, y la transición $B_{2u} \leftarrow A_{1g}$, prohibida

por simetría, se relaciona con la banda en 256 nm.

Platt propuso un método de nomenclatura sistemática para la transición del benceno y compuestos policíclicos aromáticos basado en el sistema de electrón libre, según este autor la transición $B_{2u} \leftarrow A_{1g}$ en 250 nm. se denota por $L_b \leftarrow A$ la transición $B_{1g} \leftarrow A_{1g}$ en 200 nm. se representa por $L_a \leftarrow A$ y la transición $E_{1u} \leftarrow A_{1g}$ en 180 nm. se representa por $B \leftarrow A$. (4).

Las bandas intensas se deben a transiciones electrónicas a estados dipolares, mientras que la transición que se observa en 260 nm. se asigna como origen una transición prohibida a un estado excitado homopolar.

Estas bandas de intensidad baja presentan una estructura vibratoria completamente resuelta y el mecanismo de esta absorción se explica en función de la distorción del anillo bencénico, producida por las vibraciones de deformación. (7).

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 π y puesto que

dispone de seis orbitales " p " se forman seis orbitales moleculares de este tipo. El digrama de niveles de energía de estos orbitales moleculares se muestran en la (fig. 7).

Las líneas punteadas de los hexágonos indican los planos nodales de los orbitales moleculares que se esquematizan en la (fig. 7). Los orbitales " π_2 y π_3 " son degenerados.

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

Puesto que hay disponibles seis electrones " p π " la configuración del estado basal del benceno es la siguiente, " $\pi_1^2, \pi_2^2, \pi_3^2$, ó $a_{2u}^2 e_{1g}^4$.

Los siguientes orbitales superiores (desocupados) también son degenerados, por tener la misma energía, aunque cada uno tiene un plano nodal más que los orbitales desocupados de mayor energía y son de antiunión.

La molécula del benceno pertenece al grupo puntual D_{6h} , que comprende las especies de simetría degenerada. Únicamente es necesario para discutir la estructura electrónica del benceno los seis orbitales " p π " (φ_1 a φ_6) de los seis átomos de carbono ocupados por seis electrones " π ".

Ya que todos los átomos son equivalentes un orbi-

tal molecular se puede escribir como

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}} (\rho_1 + \rho_2 + \rho_3 + \rho_4 + \rho_5 + \rho_6)$$

siendo simétrico con respecto al eje séxtuple y a los ejes dobles y triples y con respecto a los seis planos verticales y diagonales (σ_h y σ_d), los seis ejes dobles son normales al eje séxtuple, debido a esto pertenecen a la especie a_{2u} .

El segundo orbital (Ψ_2) es de simetría b_{2g} (fig. 8f), este orbital es " b " porque es antisimétrico con respecto al eje séxtuple C_6 , su primer subíndice es 2 porque es antisimétrico con respecto a la rotación de un eje binario, el segundo subíndice es " g " porque es el orbital simétrico con respecto a la inversión al través del centro de simetría.

Los siguientes pares de orbitales, pertenecen al grupo e_{1g} porque así se designa a las funciones antisimétricas con respecto a la operación de simetría del eje doble C_2 (fig. 8b, 8c).

El último par de orbitales del grupo e_{2u} para los cuales " e " representa al nivel doblemente degenerado, muestran que sus funciones son ungerade o simétricas con respecto a la operación de simetría del eje binario C_2 , (fig. 8d y 8e). (4).

NIVELES DE ENERGIA EN SISTEMAS CONJUGADOS CON 6 ELECTRONES π

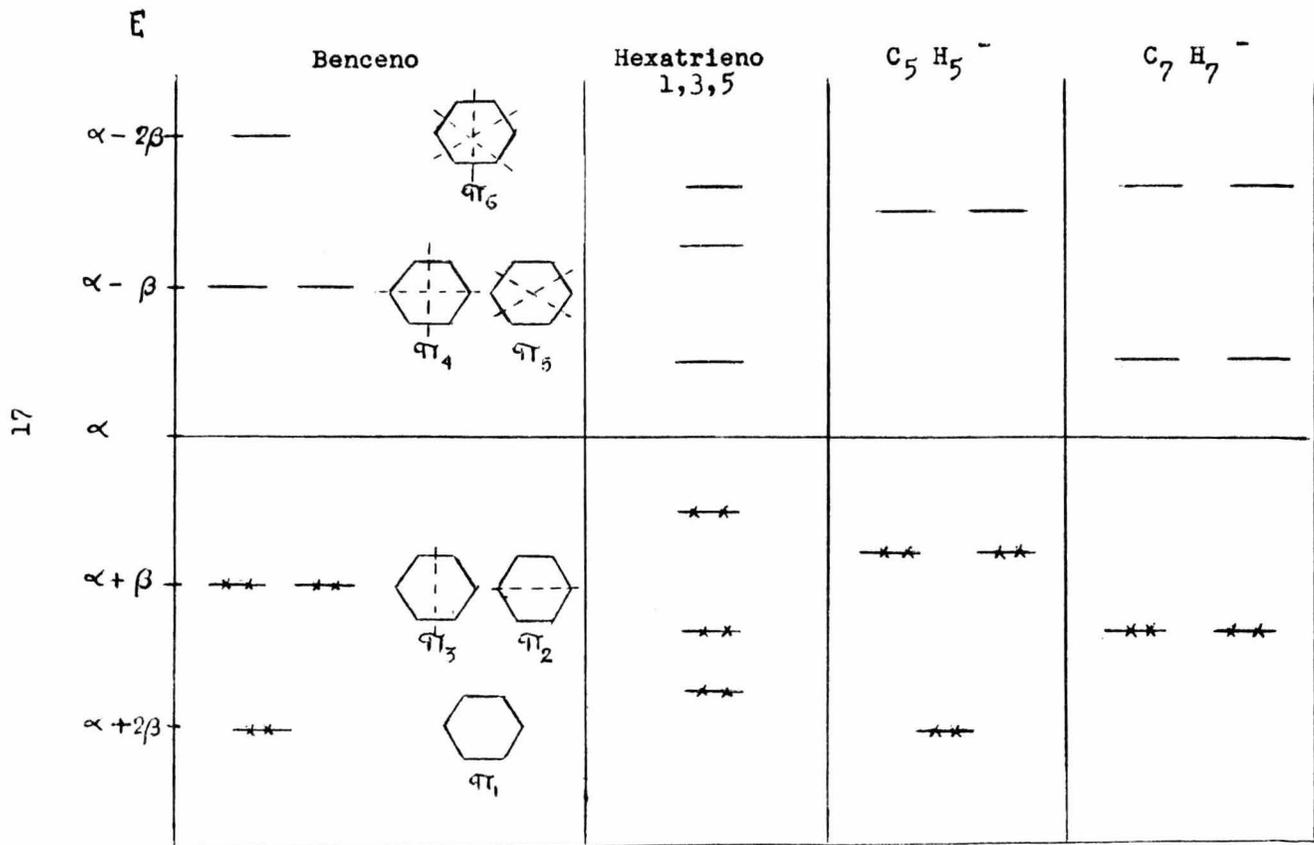
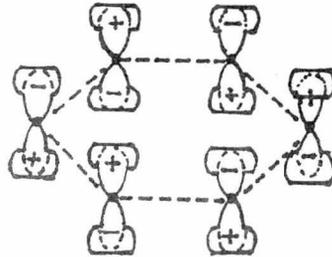
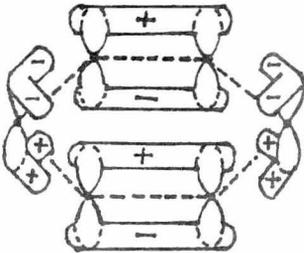
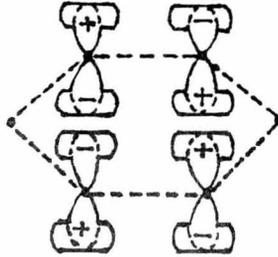
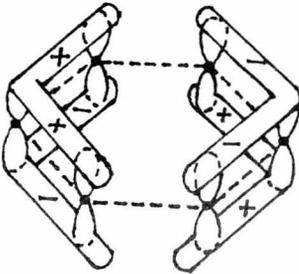
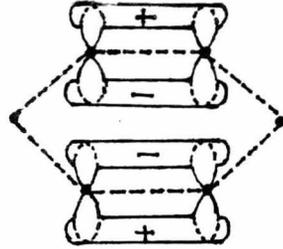
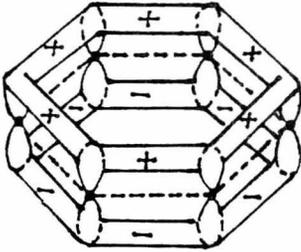


Fig. 7



3.3 BENCENOS MONOSUSTITUIDOS.

Aunque en los bencenos sustituidos, se presentan cambios de simetría bastante grande, su conducta espectroscópica es bastante uniforme y semejante a la del benceno.

En los bencenos sustituidos sigue apareciendo las bandas características del benceno, aunque un poco desplazadas por la sustitución, y un poco modificadas, considerando el efecto del sustituyente como una perturbación. Cuando se trata de hacer comparaciones entre los espectros de los derivados del benceno se presentan anomalías al compararla con los valores de longitud de onda máxima, ya que en el benceno la transición $B_{2u} \leftarrow A_{1g}$ que se observa en 256 nm. es prohibida, observándose únicamente a causa de las interacciones vibratorias, a diferencia de los compuestos sustituidos en los cuales esta transición es permitida y únicamente se desplazan la longitud de onda máxima, dentro del sistema de banda (4).

SUSTITUYENTES CON ELECTRONES NO COMPARTIDOS.

Cuando el benceno tiene sustituyentes con pares de electrones libres, como son el N, O, S, etc. tienen lugar a perturbaciones causada por el sustituyente aromático debido a los efectos inductivo y de resonancia, ya que al ceder su par de electrones, el sustituyente produce una delocalización de

los electrones en el anillo, dando lugar a un desplazamiento en la posición de bandas (corrimiento hacia el rojo), las bandas de longitud de onda de 260 nm. además de desplazarse se intensifican.

Los pares de electrones del sustituyente interactúan con los electrones π del anillo bencénico, cuando este orbital es paralelo a dichos orbitales, esta condición se satisface con sustituyentes monoatómicos como los halógenos.

Al aumentar el volumen del sustituyente, la coplanaridad con el anillo bencénico se dificulta por razones estéricas, desviándose el sustituyente del plano del anillo, reduciéndose así la interacción del orbital del par de electrones libres con el orbital del benceno.

Cuando el par de electrones libres del sustituyente participa en la conjugación con el anillo del benceno tiene lugar la formación de un nuevo orbital molecular, con la participación de los orbitales atómicos del sustituyente.

La configuración electrónica del estado fundamental en este caso es: " $\pi^2_4, \pi^2_1, \pi^2_2, \pi^2_3$ ".

Mientras mayor sea la electronegatividad del sustituyente mayor será la dificultad para que sus electrones participen en el anillo por lo que la energía de ionización del sustituyente afecta concomitantemente a la longitud de onda.

Este efecto es mucho más notorio en el caso de sustituyentes como $-\text{NH}-\text{CH}_3$ debido a la participación de electrones libres, en este caso está asistida por la hiperconjugación de grupos metilo. Lo contrario sucede en el caso del fluor, que por ser un átomo muy electronegativo, no cede sus electrones fácilmente al anillo, por lo que el desplazamiento es muy pequeño.

La resonancia debida al sustituyente del anillo bencénico, afecta la intensidad de absorción. La banda de mayor longitud de onda (bencénicoide), asociada con el espectro del benceno tiene baja densidad óptica como consecuencia de que en el caso del benceno se origina de una transición prohibida, $B_{2u} \leftarrow A_{1g}$. La migración de la carga distorciona la simetría y cancela parcialmente la prohibición, intensificando la absorción; mientras mayor sea la migración, mayor será la intensificación. Debido a esto el espectro de anilina es diez veces más intenso que el del benceno.

Los efectos de resonancia pero no los inductivos, afectan al espectro del benceno. Así en el caso que el sustituyente sea NR_3^+ , el espectro no difiere del original. (4).

SUSTITUCION ALQUILICA.

Los grupos alquilo se comportan de manera semejante a los grupos con pares de electrones libres, pues desplazan electrones e intensifican el espectro del benceno a longitudes de onda mayor, lo que ha servido incluso como evidencia de la llamada hiperconjugación,



este efecto es mayor en el caso del metilo, y menor para sustituyentes mayores.

Así al hacerse más complejos los sustituyentes, los espectros pierden estructura fina, lo que se debe posiblemente a la conversión de energía electrónica, en energía de vibración del sustituyente.

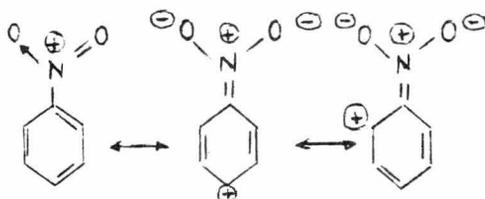
La sustitución alquímica reduce la energía de ionización del benceno a través de los efectos inductivo y de resonancia, ya que ambos operan donando electrones al anillo aromático.

Generalizando se puede decir que tanto los sustituyentes que donan como los que atraen electrones perturban la nube electrónica π del benceno, afectando al espectro. Los grupos alquilo desplazan la banda $B_{2u} \leftarrow A_{1g}$ hacia una longitud de onda mayor por la hiperconjugación.

En los benceno sustituidos por grupos carbonilo, como en el caso del benzaldehído, acetofenona y ácido benzoico,

las bandas principales de transiciones $B_{2u} \leftarrow A_{1g}$ y $B_{1u} \leftarrow A_{1g}$ se encontraron desplazadas a longitudes de onda mayores, en el orden de $C_6H_5 - COOH < C_6H_5 - COCH_3 < C_6H_5 - CHO$. La transición de " $n \rightarrow \pi^*$ " no se observa a pesar de que es posible que se efectúe debido a que en esa zona hay bandas de absorción muy intensa.

En el caso del nitrobenzono se presenta el mayor desplazamiento hacia el rojo de todos los compuestos monosustituidos bencenoides, que tienen una longitud de onda máxima de 268.5 nm. cuya ϵ_{max} es 7800, siendo una banda primaria o sea que su estado excitado se deriva del estado $B_{1u} ({}^1L_a)$ del benceno. El grupo nitro tiene un efecto mayor que cualquier otro sustituyente común por su efecto de resonancia muy fuerte.



La transición " $n \rightarrow \pi^*$ " no se observa probablemente porque se encuentra sobrepuesta en la banda de alta intensidad.

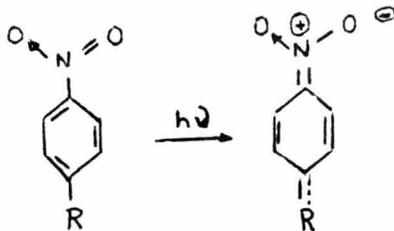
Estos efectos observados en el grupo nitro y en el carbonilo hacen pensar en un enfoque diferente, como el de transferencia de carga que acompaña la excitación.

Nagakura se refiere a los espectros del nitroben-
ceno y sustituyentes con grupo carbonilo, como espectros de
transferencia de carga.

Esta teoría está basada en el orbital molecular
haciendo hincapié en el proceso de transferencia de carga;
que ha dado como consecuencia el cálculo de intensidades y
energía de excitación con bastante aproximación. (14).

EFECTO DEL DISOLVENTE.

Muchos datos de compuestos bencenoides han sido
obtenidos con disolventes acuosos o alcohólicos, lo cual os-
curece la estructura vibratoria que puede esclarecerse con
disolventes no polares o no formadores de puentes de hidró-
geno. Las moléculas se solvatan, y la posición de la banda
se afecta por una estabilización relativa de los estados ba-
sal y excitado. Si se efectúan en fase vapor se evita la
solvatación, facilitando la estabilización del estado exci-
tado. En los benceno sustituidos en posición para aumenta
este efecto por la formación de estructuras quinonoides di-
polares. (4).



El espectro del p- nitrotolueno en agua, muestra la banda L_a a longitudes de onda de 285 nm. muy desplazada comparada con la de 240 nm. para el espectro en fase vapor; esta diferencia de 34.8 nm. equivale a 15 kcal/mol aproximadamente y esta facilidad de excitación se interpreta como debida a la estabilización del estado excitado más polar por solvatación.

Al aumentar la polaridad del compuesto, aumenta también su solvatación en disolventes polares. La energía de transición del nitrotolueno es menor en disolventes polares que en fase vapor lo que indica que la excitación electrónica es más polar que el estado fundamental. El disolvente polar también ocasiona desplazamientos cuando el sustituyente del benceno es un aceptor de electrones, produciendo un desplazamiento mayor en el caso de utilizar agua como disolvente. Cuando los sustituyentes son donadores de electrones, el desplazamiento es despreciable, aunque llega a ocurrir pérdida de la estructura fina cuando los disolventes son muy polares. (Tabla 1).

Existen compuestos que se asocian debido al sustituyente del benceno, como el ácido benzoico que se dimeriza, así en solución, su espectro dependerá del grado de asociación.

En el agua, el ácido benzoico esta parcialmente ionizado, así que, el espectro estará compuesto tanto del las partes ionizadas, como del las no ionizadas.

La acidez también afecta los espectros de compuestos aromáticos ya que la solvatación o el acomplejamiento de los aromáticos debilmente básicos variará con la acidez. Se han hecho estudios para ver el efecto de la acidez del disolvente en el espectro del benceno y algunos metilbencenos. Se observó que el mesitileno en ácido fuerte, pierde la estructura vibracional 1L_b y la intensidad se incrementa, si estos cambios en el espectro se debían a la transferencia de carga de un complejo débil ácido-base.

ESPECTROS DE BENZENOS MONOSUSTITUIDOS.

R	BANDA PRIMARIA (1L_a)		BANDA SECUNDARIA (1L_b)		
	λ_{max} m μ	ϵ_{max}	λ_{max} m μ	ϵ_{max}	$\lambda_{seg}/\lambda_{pri}$
H	203.5	7,400	254	204	1.25
NH ₃ ⁺	203	7,500	254	160	1.25
CH ₃	206.5	7,000	261	225	1.25
I	207	7,000	257	700	1.24
Cl	209.5	7,400	263.5	190	1.25
Br	210	7,900	261	192	1.24
OH	210.5	6,200	270	1450	1.28
OCH ₃	217	6,400	269	1480	1.24
SO ₂ NH ₂	217.5	9,700	264.5	740	1.22
CN	224	13,000	271	1000	1.21
CO ₂ ⁻	224	8,700	268	560	1.20
CO ₂ H	230	11,600	273	970	1.19
NH ₂	230	8,600	280	1430	1.22
O ⁻	235	9,400	287	2600	1.22
NHCOCH ₃	238	10,500
COCH ₃	245.5	9,800
CHO	249.5	11,400
NO ₂	268.5	7,800

TABLA I

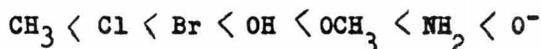
Se utilizó agua como disolvente, trazas de metanol (4).

3.4 BENCENOS DISUSTITUIDOS.

Cuando el benceno está disustituido por sustituyentes en posición relativa orto-para o' meta, los cambios producidos sobre la posición de las bandas será diferente en cada caso.

Al ordenar los grupos sustituyentes en donadores electrónicos que orientan a orto-para y en atrayentes de electrones que orientan a meta, por longitud de onda creciente de la banda de 200 nm. se encuentran dos series:

Donadores:



Aceptores :



Para el caso de bencenos disustituidos en posición para se producen cambios en longitud de onda máxima dependiendo de los sustituyentes así como de los grupos donadores o aceptores de electrones, su desplazamiento es similar al de los monosustituidos, sí en cambio los grupos son diferentes, uno orientador orto-para y otro meta, se producen un desplazamiento batocrómico. Así, en el caso del para dinitro benceno, se presenta una banda en 266 nm. y para nitro anilina la presenta en 381 nm., mientras que el nitrobenceno absorbe en 269 y 230 nm. (4).

Se ha observado que el momento dipolar del nitrobenzono y anilina son respectivamente 3.95 D y 1.35 D, el compuesto p-nitroanilina es 6.1D, siendo 0,8D mayor que la suma de los momentos dipolares en los dos compuestos por separado, este aumento en el momento dipolar es debido a la resonancia. Este efecto también se manifiesta en el espectro de ultravioleta para los bencenos disustituídos en posición para; el desplazamiento en la banda primaria (203 nm.) en el benceno es mucho mayor que la que se esperaría cuando tiene grupos sustituyentes en posición opuesta (para).

Doub y Vandenberg (18, 19) observan que el estado excitado 1L_a recibe contribución de estructuras quinonoides como



Cuando estos grupos sustituyentes en posición para son ámbos electroatrayentes o electrodonadores este desplazamiento es pequeño sobre el que causaría el compuesto monosustituído. Para el ácido p-nitrobenzoico su $\Delta\lambda$ (CO_2H) = 26.5, $\Delta\lambda$ (NO_2) = 65 la banda primaria con $\lambda = 203$ nm. se desplaza 61 nm. Cuando los grupos sustituyentes de carácter opuesto están sustituidos en orto ó meta, los efectos de los desplazamientos sobre las bandas 1L_b y 1B del benceno causan des-

plazamientos similares a los compuestos de sustitución en para. (4).

Los efectos que causan sobre el anillo aromático los sustituyentes halogenados tiene su importancia en el efecto inductivo y de resonancia. El efecto inductivo por ser electroatrayente coincide con la disminución en el orden de electronegatividades, $F > Cl > Br > I$. El efecto resonante permite la migración del par de electrones al anillo y tiene el mismo orden $F > Cl > Br > I$, estos efectos son uno opuesto al otro, pero el efecto neto se refleja en valores positivos de σ . (4, 10).

Para la mayoría de las moléculas las propiedades espectroscópicas se entienden en términos del efecto de resonancia, aunque hay evidencias de que en ciertas moléculas el efecto inductivo es de la misma magnitud que el efecto resonante.

La interacción entre el sustituyente y el anillo origina un aumento en la densidad de carga negativa del anillo. Wheland y Pauling, calcularon la distribución de carga y determinaron la densidad electrónica, encontrando que es mayor en posiciones orto y para del anillo y que aumenta cuando los valores de densidad de carga negativa disminuyen. (10).

Las bandas de los alquilbencenos, presentan un

incremento de intensidades en las bandas de 2600 \AA , por un factor de 1.5 para el tolueno y en el caso de m-xileno es de 2.2. Los teóricos suponen que estos cambios de intensidad en las bandas son debidos a que por la pérdida de simetría y migración de carga no se cumplen las reglas de selección.

Cuando el benceno tiene sustituyentes en posición para el desplazamiento de las bandas hacia el rojo, aumenta al igual que la intensidad. Así la banda del benceno que aparecía en 2100 \AA ($N \rightarrow V$), se desplaza cerca de 1600 cm^{-1} ; al agregarle un segundo metilo al tolueno el desplazamiento es de cerca de 900 cm^{-1} sujeto a algunas variaciones en los xilenos.

La intensidad aumenta con la primera sustitución alquímica un 20 %, y con otros sustituyentes aumenta proporcionalmente de acuerdo a la complejidad del sustituyente alquilo.

Las intensidades de la transición ($N \rightarrow V$) aumentan al aumentar la sustitución del benceno y la separación de los estados excitados disminuye; siendo la banda más afectada la que aparece a 2600 \AA .

En la tabla 2 se observan algunos datos sobre algunos alquilbencenos en las transiciones $B_{2u} \leftarrow A_{1g}$ prohibida por simetría y en la transición $E_{1u} \leftarrow A_{1g}$. (15).

TABLA (2)
 PRINCIPALES CARACTERISTICAS DE ALGUNOS ALQUILBENCENOS.

Transición Prohibida

Compuesto	Absorción	Componentes de la banda	$\bar{\nu}$ max.	Observaciones.
Benceno	2,080 A°	49,000	6,900	Componentes distintos
	48,050 cm^{-1}	49,800		
		50,900		
		51,700		
Tolueno	2,160 A°	47,300	8,100	
	46,300 cm^{-1}	47,800		
Etilbenceno	2,170 A°	47,000	7,400	
	46,000 cm^{-1}	48,000		
		48,900		
o Xileno	2,190 A°	46,500	8,100	
	45,000 cm^{-1}	47,400		
		48,500		
		49,500		
p Xileno	2,225 A°	46,000	8,100	Banda estrecha e irregular.
		47,200		
		48,000		
m Xileno	2,210 A°	46,200	10,500	Componentes difusos.
	45,200 cm^{-1}			

TABLA (2)
Continuación
Transición Permitida.

Compuesto	Picos	Componentes de la banda	$\bar{\nu}$ max.	Observaciones
Benceno	1,835 A°	53,700	46,000	Componentes dobles.
	54,500 cm^{-1}	54,500		
		55,400		
Tolueno	1,885 A°	52,400	55,000	
	53,000 cm^{-1}	53,300		
Etilbenceno	1,890 A°	52,000	57,000	
	52,900 cm^{-1}	53,200		
		54,300		
o Xileno	1,905 A°		59,000	No hay componen- tes.
	52,500 cm^{-1}			
p Xileno	1,925 A°	51,300	62,000	
	52,000 cm^{-1}	52,500		
		53,800		
m Xileno	1,930 A°	51,000	76,000	Componentes distintos.
	51,800 cm^{-1}	51,800		
		52,800		

IV COMPLEJOS

Sí se considera que los llamados complejos σ , están constituidos por dos entidades distintas, una de las cuales es un donador y otra un aceptor de electrones, es interesante analizar el desarrollo que ha tenido, el concepto de interacción del tipo donador -aceptor para la formación de una nueva entidad química. Así Lewis los llama Acidos o Bases, Lapworth, como categorías aniónica y catiónica e Ingold como reactivos nucleofílicos o electrofílicos que corresponde a las bases y ácidos de Lewis o a los agentes reductor y oxidante.

Considerando que los ácidos según Lewis son agentes oxidantes o aceptores y son reactivos electrofílicos.

Las bases de Lewis son agentes reductores porque donan electrones y son asimismo reactivos nucleofílicos.

Ingold fue el que introdujo el término de "reactivo nucleofílico" para el que dona sus electrones o los comparte con un núcleo atómico y el átomo que adquiere electrones de otra molécula o ión distinta a ella es un reactivo electrofílico.

Por otra parte Luder y Zuffanti, establecen que "un ácido acepta compartir un par de electrones de una base", un agente oxidante toma completamente los electrones donados

por un agente reductor, y de igual manera hace la correspondiente relación entre las bases y agentes reductores.

Actualmente el término donador y aceptor es más simple y explicativo y significa esencialmente lo mismo que reactivo nucleofílico o electrofílico para Ingold o reactivo electrófilo o nucleófilo para Luder y Zaffanti.

Más precisamente los donadores de electrones D y aceptores A, son definidos por Mulliken, como todas aquellas entidades que durante la interacción de una especie particular de donadores y una especie particular de los aceptores, la transferencia de carga negativa toma lugar de $D \rightarrow A$, con la formación de producto final, ya sea de combinaciones aditivas o nuevas entidades; la combinación aditiva puede ser: 1:1, m:1, 1:n, o combinaciones generales m:n.

La interacción entre donador - aceptor, $D \rightarrow A$ se expresa en la mecánica cuántica como:

$$\Psi \approx a \Psi_0 (AD) + b \Psi_1 (A^- D^+)$$

esta interacción puede ser iónica o covalente entre A y D.

En esta interacción de la ecuación hay una transferencia parcial de electrones del donador al aceptor y la relación que existe entre b^2/a^2 varía, de cero cuando no hay transferencia, a infinito cuando la transferencia es completa. (12).

La aparición en muchos casos de color o su ausen-

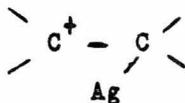
cia en las sustancias es debido, al efecto de asociación reversible de moléculas originales en proporción definida de 1:1.

Las constantes de equilibrio, calor de formación y otros datos termodinámicos han sido establecidos para tales compuestos moleculares o complejos moleculares.

Existe similitud entre los complejos de moléculas orgánicas e inorgánicas; por ejemplo entre las moléculas de halógenos y compuestos orgánicos, y entre Ag^+ y compuestos aromáticos o insaturados. Tales compuestos como $\text{R}_3\text{N} - \text{BX}_3$, son complejos moleculares no coloridos de alta estabilidad.

Muchos autores han discutido la estructura de complejos moleculares, así para el caso de complejos estables como $\text{R}_3\text{N} - \text{BX}_3$ se propone una estructura de enlace dativa $\text{R}_3\text{N}^+ - \text{B}^- \text{F}_3$.

Weiss y Brackmann, han contribuido notablemente a la teoría de los complejos moleculares, con algunas ideas de Dewar, particularmente sobre complejos π . Pauling sugirió que el complejo es estable por resonancia entre una estructura de no enlace y estructuras del tipo de



Woodward introdujo la idea sobre un enlace in-

termolecular, semipolar, en complejos moleculares.

Weiss propuso que todos los complejos tienen una estructura esencialmente iónica $B^+ A^-$ y un bajo potencial de ionización para la base B y una alta afinidad electrónica para el ácido de Lewis A, da por resultado un complejo estable.

El color de los complejos moleculares se atribuyó a un espectro intenso de resonancia de carga al formarse los iones en el complejo.

Brackmann atribuyó la formación de complejos moleculares a la resonancia en el complejo, llamándole resonancia entre una estructura de no enlace y una con enlace, entre dos entidades A y B, pero no aclaró el carácter iónico en la estructura. Supuso que el complejo como un todo determina el color, esto es que la absorción de luz causante del color no es localizada en las entidades del complejo.

También hizo notar, que la formación reversible de un complejo resonante, por la reducción de la barrera de activación, puede ser un paso preliminar en una reacción química irreversible, así como también propuso que cada complejo debe tener sus características propias de absorción.

Se han estudiado complejos formados por moléculas halogenadas X_2 o XY, con aromáticos (Ar) y otros disolventes en términos de resonancia entre una estructura de no

enlace predominante (Ar, X₂) y pequeñas muestras de estructuras (Ar⁺ - X₂⁻).

Benesi y Hildebrand han estudiado, que el complejo Ar I₂, cuya absorción en visible se atribuye al I₂ en el complejo, teniendo un pico intenso característico en ultravioleta cerca de una longitud de onda de 3000 Å . Estos autores consideran una absorción modificada del aromático Ar. Debida al proceso de transferencia de electrones de Ar - X.

El iodo - benceno se considera como un complejo de gran intensidad. Benesi y Hildebrand, encontraron que el complejo iodo-benceno tiene absorción característica cerca de una longitud de onda de 2900. Propusieron un modelo para la molécula del iodo-benceno, con la molécula del iodo descansando sobre el benceno con sus ejes paralelos al plano del benceno y su centro sobre los seis ejes del benceno, en este caso el benceno es el donador D y el iodo es el aceptor A. (11).

4.1 TRANSFERENCIA DE CARGA.

Mulliken ha desarrollado algunos conceptos sobre los efectos de transferencia de carga al igual que Nagakura; aquí se expondrán algunas de sus teorías.

Un complejo molecular existe en un estado basal N y un estado excitado E. Su ecuación de función de onda se puede representar como:

$$\Psi_E \approx a^* \Psi(D^+ - A^-) - b^* \Psi(D, A).$$

Si en el estado basal predomina una estructura de no unión, como ($a^2 \gg b^2$), en el estado excitado predominará una estructura dativa. Con base en la mecánica cuántica el espectro de absorción, debe de incluir el espectro individual de cada especie donador D y aceptor A, un poco modificado por la interacción y una banda adicional en visible o ultravioleta, correspondiente a la absorción producida por el cambio de estado N al estado E, característica del complejo como un todo.

A este proceso se le llama espectro de transferencia de carga intermolecular. En la teoría sobre estas bandas de transferencia de carga se supone la posibilidad de una absorción de alta intensidad de transferencia de carga, para los complejos.

Los complejos de hidrocarburos bencénicos con halógenos presentan una absorción intensa cerca de una longitud de onda de 2900 \AA ; se han identificado algunas soluciones de iodo en eter etílico como espectros de transferencia de carga, teniendo una absorción intensa, debido al complejo éter-iodo.

Ham, determinó el espectro de absorción en ultravioleta, con soluciones de iodo en alcohol terbutílico, encontrando un complejo 1:1 con espectro de transferencia de carga. (12).

Otros investigadores como Andrews-keefe han

trabajado sobre complejos moleculares y sus espectros determinando sus constantes de equilibrio que revelan la presencia probable de espectros de transferencia de carga. (23).

El concepto de transferencia de carga intramolecular fue desarrollado por Tanaka, Longuet-Higgins y Murrell por analogía con la teoría de Mulliken, sobre la transferencia intermolecular, presentando conceptos de grupos donadores y aceptores de electrones combinados con otros grupos directamente o a través de puentes de dobles enlaces conjugados, mostrando una banda de absorción adicional característica de la interacción entre donador D y aceptor A. La interacción se determina por $D^+ \rightarrow A^-$ en el híbrido de resonancia. Existiendo para esta transferencia de carga una transición correspondiente a un nivel de menor energía a uno de mayor, W_0 a W_1 ; por lo cual aparece una banda de transferencia de carga que es la evidencia de la transferencia de electrones entre la entidad D a la A. En algunos casos estas bandas pueden estar mezcladas con otras transiciones y no ser observadas.

Nagakura con sus colaboradores hicieron estudios sobre la absorción de bandas de transferencia de carga intra o intermolecular, en el ultravioleta cercano, midiendo en soluciones o gases y en ultravioleta al vacío. Se trató al áci-

do acético como compuesto de sistemas donador y aceptor. En este caso el grupo donador CH está relacionado con el grupo aceptor CO y se supuso que debe aparecer una banda de transferencia de carga intramolecular. Sin embargo solo se observó una banda débil debida a la transición de " $n \rightarrow \pi^*$ ", a 200 nm. con ácido acético.

Bajo estas circunstancias Tsubomura y Kaya hicieron mediciones en el ultravioleta al vacío encontrando una banda fuerte de absorción a 160 nm. con una extensión de 4000.

Se hizo comparaciones con el espectro de absorción del acetato de etilo, para aclarar la naturaleza de esta banda, niveles de energía y funciones de onda del ácido acético.

La energía de transición entre el estado basal y el estado excitado se calculó de 7.73 eV. lo cual indica que la transición es a una longitud de onda baja 160 nm.

Estos datos muestran que la transición se lleva al cabo hacia un estado excitado, localizado en el CO con mezcla de configuraciones excitadas en casi iguales proporciones, es una banda con características de transferencia de carga a 160 nm. y una banda perteneciente al grupo carbonilo desplazada a 155 nm.

En moléculas más complicadas como el nitrobenzeno, se presenta un ejemplo de banda de transferencia de carga cau-

sada por la interacción de transferencia de electrones entre el anillo bencénico D y el grupo nitro A.

Anteriormente la banda de 240 nm. del nitrobenceno fue interpretada como banda de transferencia de carga intramolecular por Tanaka con base en los orbitales moleculares, posteriormente con nuevos datos sobre el espectro electrónico del nitrobenceno, en hexano, bajo un campo eléctrico fuerte para determinar la dirección del momento de transición, encontrándose tres bandas de absorción a 330, 280 y 240 nm.

Se hicieron estudios en ultravioleta al vacío sobre la misma molécula y se encontró que dos bandas fuertes aparecían a 193 y 170 nm. además de la banda de 240 nm. conocida como banda típica del nitrobenceno.

Los resultados hicieron suponer que esta banda de 240 nm. no es una banda desplazada que pertenezca al anillo bencénico sino una banda adicional, causada por la interacción de la transferencia de carga entre el anillo aromático y el grupo nitro. La configuración de transferencia de carga es debida al desplazamiento de electrones de los orbitales ocupados del anillo del benceno doblemente degenerados de mayor energía, hacia el grupo nitro para ocupar el orbital vacante de menor energía. Estas transiciones son debidas a la excitación dentro del anillo aromático $\pi \rightarrow \pi^*$ en 198 nm.

La banda de 240 nm. supone la existencia de interacción de transferencia de electrones en el estado basal.

Además de los datos obtenidos anteriormente se han hecho estudios sobre los espectros electrónicos del nitrometil acetyl acetonato y nitrobenceno (radicales aniónicos), estos iones muestran bandas fuertes de transferencia de carga causada por la interacción entre D y A. (13, 14).

V RESULTADOS Y CONCLUSIONES.

Este trabajo representa la segunda parte de un trabajo preliminar (6), en el que se inició el estudio de las alteraciones espectroscópicas de algunos compuestos aromáticos en presencia de anhídrido acético; en dicho trabajo, se plantea la formación de un complejo molecular π , entre el anillo bencénico (donador) y el anhídrido acético (aceptor).

Así mismo con base en la literatura (11, 12, 13 14), se justifican los datos experimentales obtenidos planteando diferentes estabilidades del complejo π formado de acuerdo con la naturaleza de los sustituyentes unidos al anillo aromático (donador).

De los resultados así obtenidos se planteó la hipótesis que dió origen a este trabajo y que se presenta a continuación.

Si se acepta que se forma un complejo π entre el anillo aromático donador y el carbonilo en el anhídrido acético, y que por otra parte, como ya se citó en el capítulo anterior, la estabilidad del complejo se favorece con una baja energía de ionización en el donador D y una alta afinidad electrónica en el aceptor, se puede pensar que incrementando la electrofilicidad del carbonilo en el anhídrido acético se incremen-

tará la estabilidad del complejo, afectando su espectro de una manera predecible. Así se planteó la posibilidad de usar cloruro de acetilo como aceptor en lugar de anhídrido acético y de esta manera comprobar que en realidad se estaba formando un complejo π , puesto que de ser así, el complejo formado entre los derivados aromáticos y el cloruro de acetilo, sería más estable que el correspondiente entre los mismo derivados aromáticos y el anhídrido acético.

La posibilidad de que el cloruro de acetilo sea un aceptor con una electrofilicidad mayor que el anhídrido acético, se puede justificar con base en su mayor reactividad como es el caso de las reacciones de Friedel - Crafts, donde la acilación es más fácil si se emplea cloruro de acetilo, que si se emplea anhídrido acético, (5), esto puede interpretarse, si se piensa que el carbonilo del cloruro de acetilo es más electrofílico que el respectivo en el anhídrido acético.

Con esta hipótesis se procedió a diseñar los experimentos necesarios para comprobarla.

En este caso se pensó usar como disolvente hexano, ya que así quedarían eliminadas las alteraciones introducidas en el espectro por el uso de un disolvente ácido, como fue el caso de emplear inicialmente ácido acético.

Para tener una referencia de comparación se toma-

TABLA DE RESULTADOS (3)

Disolvente : Hexano

Compuestos Donadores:

	λ_{max} .	ϵ_{max} .	λ_{max} .	ϵ_{max} .	λ_{max}	ϵ_{max} .
Fenol	215	5047	270	1951		
Anilina	203	5063	232	7443	287	2092
Anisol	220	9580	281	2285		
Tolueno	212	3500	261	295		
Etilbenceno	211	6841	261	216		
Isopropilbenceno	212	2950	157	145		
o Xileno	210	25040	263	349		
m Xileno	213	11104	265	542		
p Xileno	217	17579	274	519		
p Diisopropil benceno	220	39711	264	1248		
1,3,5 Trietil benceno	202	77074	263	230		

TABLA DE RESULTADOS (3)

Continuación

Disolvente: Hexano

Compuestos Aceptores:

	λ_{max}	ϵ_{max}	λ_{max}	ϵ_{max}	λ_{max}	ϵ_{max}
Benceno	211	804	254	221		
Benzaldehido	205	14649	241	16560	281	1066
Ac. Benzoico	196	21034	230	11218	275	967
Benzonitrilo	219	27865	277	672		
Fluorobenceno	206	37698	259	331		
Clorobenceno	206	29900	263	208		
Bromobenceno	213	28737	265	320		
Nitrobenceno	208	5733	252	7444		
p Diclorobenceno	198	38800	222	28810	273	693
1,3,5 Trinitro benceno	225	352100				

TABLA DE RESULTADOS (4)

Disolvente: Hexano- Anhídrido Acético.

Compuestos Donadores:

	λ_{\max}	ϵ_{\max}
Fenol	280	545
Anilina	275	218
Anisol	277	817
Tolueno	272	17
Etilbenceno	270	328
Isopropilbenceno	278	180
o Xileno	275	41
m Xileno	275	68
p Xileno	275	57
p Diisopropil benceno	273	91
1,3,5 Trietil benceno	275	236

TABLA DE RESULTADOS (4)

Continuación

Disolvente: Hexano - Anhídrido Acético

Compuestos Aceptores:

	λ max	ϵ max.
Benceno	---	---
Benzaldehido	278	1432
Ac. Benzoico	276	606
Benzonitrilo	276	410
Fluorobenceno	273	19
Clorobenceno	275	54
Bromobenceno	274	45
Nitrobenceno	275	4596
p Diclorobenceno	281	278
1,3,5 Trinitro benceno	220	1235

TABLA DE RESULTADOS (5)

Disolvente: Hexano - Cloruro de Acetilo.

Compuestos Donadores:

	λ_{max}	$\epsilon_{max.}$
Fenol	282	157
Anilina	290	261
Anisol	282	155
Tolueno	---	---
Etilbenceno	286	21
Isopropilbenceno	284	43
o Xileno	285	50
m Xileno	284	35
p Xileno	284	54
p Diisopropil benceno	286	137
1,3,5 Trietil benceno	285	123

TABLA DE RESULTADOS (5)

Continuación

Disolvente: Hexano - Cloruro de Acetilo

Compuestos Aceptores:

	$\lambda_{\text{max.}}$	$\epsilon_{\text{max.}}$
Benceno	---	---
Benzaldehido	290	827
Ac. Benzoico	285	137
Benzonitrilo	280	181
Fluorobenceno	280	101
Clorobenceno	280	113
Bromobenceno	280	94
Nitrobenceno	288	144
p Diclorobenceno	283	519
1,3,5 Trinitro benceno	293	438

ron los espectros de los compuestos seleccionados en hexano y en una solución saturada de hexano-anhídrido acético, ya que este último compuesto presentó una baja solubilidad en el disolvente seleccionado. Las soluciones de hexano-anhídrido acético contenían 3.5% de anhídrido acético y como se deseaba hacer una comparación de la estabilidad de los complejos formados con el anhídrido acético en este disolvente y los respectivos formados con el cloruro de acetilo, la concentración de este último, se calcularon para que fueran equimoleculares con la respectiva concentración del anhídrido acético, limitada por su baja solubilidad en el hexano; en las tablas 3, 4, 5 se presentan las características de los espectros de los derivados aromáticos seleccionados en hexano, hexano- anhídrido, hexano-cloruro de acetilo, respectivamente.

De los resultados presentados en las tablas anteriores se puede ver que como se esperaba con base en la hipótesis planteada, la alteración de los coeficientes de extinción de los derivados aromáticos, que nosotros hemos considerado como un reflejo de la estabilidad del complejo molecular formado, es mayor en el caso de emplear cloruro de acetilo como aceptor, en el complejo molecular, que para el caso de que el aceptor sea anhídrido acético. Así comparando los coeficientes de extinción para los bencenos sustituidos con gru-

pos donadores de electrones, cuando el aceptor en el complejo molecular es anhídrido acético, con el respectivo coeficiente de extinción para el caso de que el aceptor sea cloruro de acetilo, se observa que dicho coeficiente de extinción es menor en prácticamente todos los casos, cuando se usa cloruro de acetilo, no obstante que las concentraciones de anhídrido acético y de cloruro de acetilo empleadas estaban en relación equimolecular. Por ejemplo, para el caso del etilbenceno, se observa que el coeficiente de extinción cuando se emplea anhídrido acético es 328, mientras que usando cloruro de acetilo es únicamente de 21.

Aunque para el caso de bencenos sustituidos con grupos donadores de electrones poderosos como es el caso de la anilina, se esperaba una disminución mayor del coeficiente de extinción, los resultados obtenidos aparentemente contradictorios, pueden justificarse con base en la alta reactividad tanto de la anilina como del cloruro de acetilo, que puede dar por resultado reacciones químicas que disminuyen notablemente las concentraciones disponibles tanto del donador como del aceptor.

En la misma línea se encuentran los resultados obtenidos para el caso de los bencenos sustituidos con grupos atractores de electrones en los que también se observa

una mayor disminución en el coeficiente de extinción en el caso de que el aceptor sea anhídrido acético.

Resumiendo podemos decir que los resultados de este trabajo son los siguientes:

1) Se tomaron los espectros de 21 derivados aromáticos en hexano, en mezcla de concentraciones conocidas de hexano-anhídrido y hexano-cloruro de acetilo, calculándose en cada caso sus coeficientes de extinción y determinando su longitud de onda para la máxima absorción.

2) De la comparación de los resultados obtenidos para los espectros tomados en hexano- anhídrido acético con los respectivos tomados en hexano-cloruro de acetilo, se concluyó que se forma un complejo molecular entre el derivado aromático y el aceptor y que dicho complejo es más estable para el caso de que se emplee cloruro de acetilo, que si se emplea anhídrido acético como aceptor.

VI PARTE EXPERIMENTAL.

El trabajo experimental se llevó a cabo en un Espectrofotómetro de Ultravioleta-Visible, Perkin Elmer Modelo 202. Se hicieron espectros comparativos en un aparato Unicam Modelo 1805, encontrándose respuestas semejantes; se utilizaron celdas de cuarzo de 1 cm.

La pureza de los compuestos se determinó por cromatografía en fase vapor; se utilizó el cromatógrafo Varian Aerograph Modelo 1520, Registrador Aerograph Modelo A- 25.

Los puntos de fusión se determinaron en un aparato de Fisher- Jones.

PROCEDIMIENTO.

En los trabajos espectroscópicos se utilizan los compuestos y los disolventes perfectamente puros o con un grado de pureza alto o grado espectroscópico; para lo cual se purificaron las sustancias a las que se les iba a hacer su espectro, al igual que a los disolventes que se utilizaron.

Las sustancias que se purificaron fueron las siguientes:

Fenol, anilina, anisol, xilenos, benzaldehido, ácido benzoico, benzonitrilo, clorobenceno, bromobenceno, nitrobenzeno; los disolventes que se purificaron fueron el anhídri-

do acético, y el cloruro de acetilo.

Las técnicas utilizadas para la purificación de estos compuestos fueron tomadas de la literatura (8, 9), y son las siguientes:

Fenol.- Se sacó su punto de fusión y fue bastante aproximado, al puro 40.9°C , por lo que se fundió y se secó con CaSO_4 y destiló a presión reducida, p. eb. $85.5-86^{\circ}\text{C}$ a 20 mm Hg. y se recrystalizó varias veces hasta aumentar su pureza.

Anilina.- La anilina presentaba un color amarillento debido a los productos de oxidación, por lo que se procedió a tratarla con cloruro estanoso. Se destiló a presión reducida 80°C a 14 mm Hg. su punto de ebullición fue de 192°C a 760 mm Hg.

Anisol.- El anisol era reactivo analítico Merck, por lo que solo se redestiló a presión reducida, p. eb. 43.3°C a 11 mm. Hg.

O Xileno.- Se tenía reactivo analítico con una pureza de 98% por lo que se redestiló para obtenerlo más puro, p. eb. 84°C a 14 mm Hg.

p Xileno.- Al igual que los anteriores se tenía con una pureza de 98%, se procedió a destilarlo, p. eb. 138.3°C .

Ac. Benzoico.- Se le sacó punto de fusión siendo

123°C como el reportado.

Benzonitrilo.- Se tenía con una pureza de 98% por lo que se redestiló a presión reducida, 70°C a 10 mm Hg.

Clorobenceno.- Se purificó con extracciones ácido-base y se destiló a 131.7°C.

Bromobenceno.- Era reactivo Merck con 98% de pureza, por lo que se destiló a 155°C, obteniéndose puro.

Nitrobenceno.- Al igual que los anteriores se destiló a presión reducida, 84- 86.6°C a 6.5- 8 mm Hg.

A todas estas sustancias se les controló la pureza por medio del cromatógrafo en fase vapor, dando los siguientes resultados:

Fenol	99%	Benceno	100%
Anilina	99%	Benzaldehido	100%
Anisol	100%	Ac. Benzoico	99%
Tolueno	100%	Benzonitrilo	99%
Etilbenceno	100%	Fluorobenceno	99%
Isopropilbenceno	100%	Clorobenceno	99%
o-Xileno	98.5%	Bromobenceno	100%
p-Xileno	100%	Nitrobenceno	100%
m-Xileno	100%	p-Diclorobenceno	98.5%
p-Diisopropilbenceno	100%	1,3,5 Trinitrobenceno	98.5%
1,3,5 Trietilbenceno	100%		

Se utilizó para esto columna Carbowax 1500 a 105°C flujo de He. a 25 ml/min.

Sustancias de las que no se expuso anteriormente un método de purificación se disponían de ellas con una pureza de grado espectroscópico.

Anhídrido Acético.- Su principal impureza es el ácido acético por lo que se pone a reflujo con un trozo de Mg. manteniendo la temperatura a 80-90°C por dos días, y después fue destilado con un punto de ebullición de 138°C a 760 mm. Hg. (132°C a 580 mm Hg.). Se le sacó cromatografía, obteniéndose con una pureza de 99%, se utilizó para esto una columna de F. F. A. P. Chrom. W.A.W. 80/100, 10 ft. 1/8 "acero inoxidable" flujo de Helio en 25 ml/min. detector de conductividad térmica 155 mA.

Cloruro de Acetilo.- Su principal impureza es el ácido acético, por lo cual se le quita sometiéndolo a reflujo varias horas con PCl_5 y destilarlo, el ácido clorhídrico formado por la hidrólisis se le quita tratándolo con dimetil anilina o quinolina. Su punto de ebullición es de 152°C a 760 mm de Hg.

El hexano utilizado fue grado espectro.

DETERMINACION DE LOS ESPECTROS DE ULTRAVIOLETA.

Los espectros se determinaron en el intervalo de

180 a 390 nm. para cada compuesto en hexano, hexano- anhídrido acético, hexano- cloruro de acetilo.

Las concentraciones usadas estuvieron determinadas por la baja solubilidad del anhídrido acético en hexano y con relación a esta se usaron cantidades equimoleculares de anhídrido acético.

Primero se hizo una mezcla de hexano-anhídrido acético y se determinó su concentración por cromatografía, de esta forma se calculó la concentración del cloruro de acetilo.

Ya que no es muy soluble en hexano. Se encontró una variación no muy notoria en las concentraciones siendo de 2.5%, 3.5% y 4.6%.

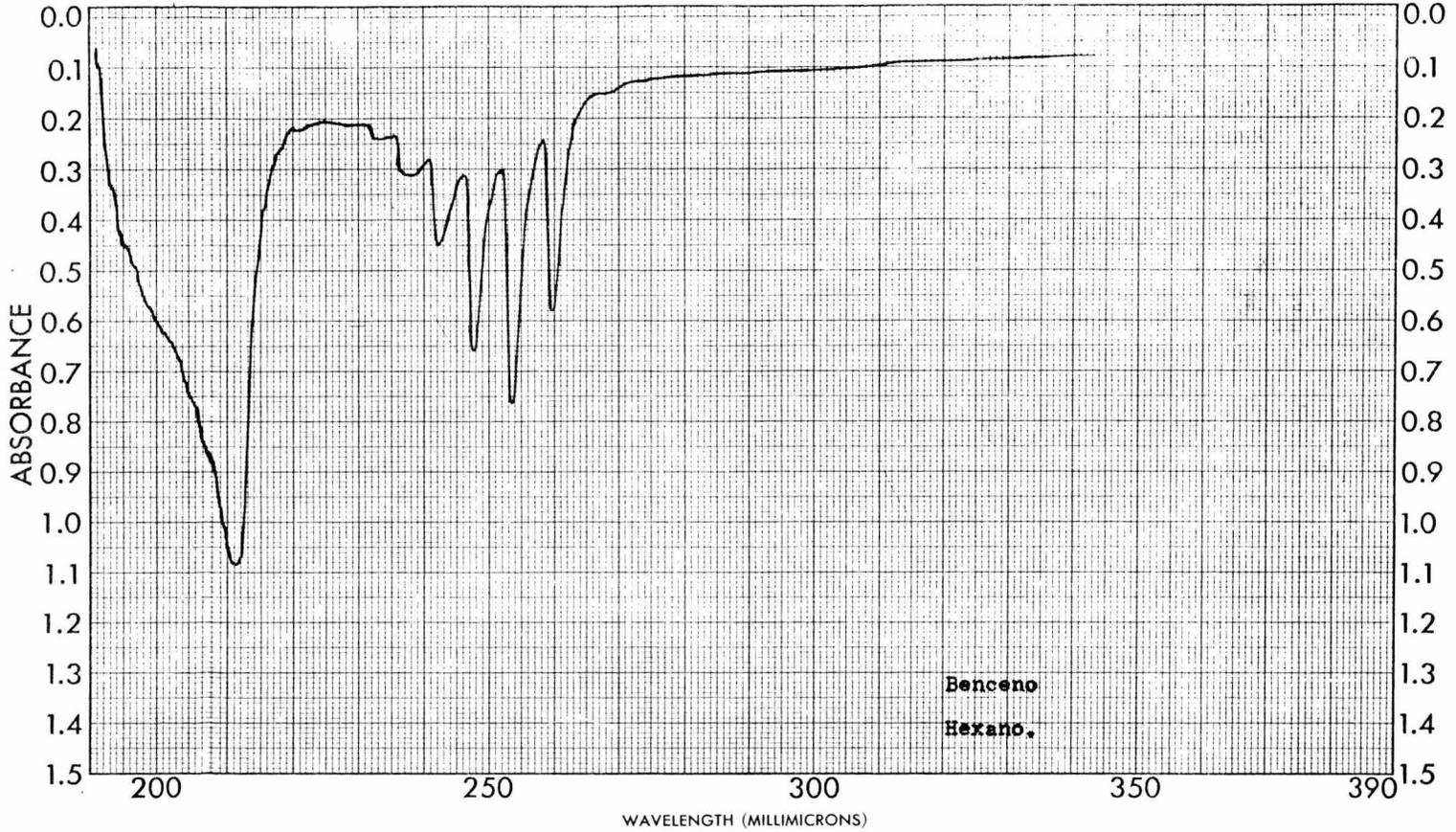
Aunque en el caso del cloruro de acetilo se presenta el problema de que es muy sensible a la humedad variaba su concentración, por lo que cada vez que se preparaba la solución de hexano-cloruro de acetilo se hacía en el momento de utilizarse y en cantidades individuales de 50 ml.

Los compuestos se ocuparon en cantidades muy pequeñas con unos cuantos miligramos, aforados a 10 ml. Haciéndose las diluciones necesarias para cada caso, quedando la absorbancia entre 0.4 y 1.0 intervalo en el que la sensibilidad del aparato es máxima.

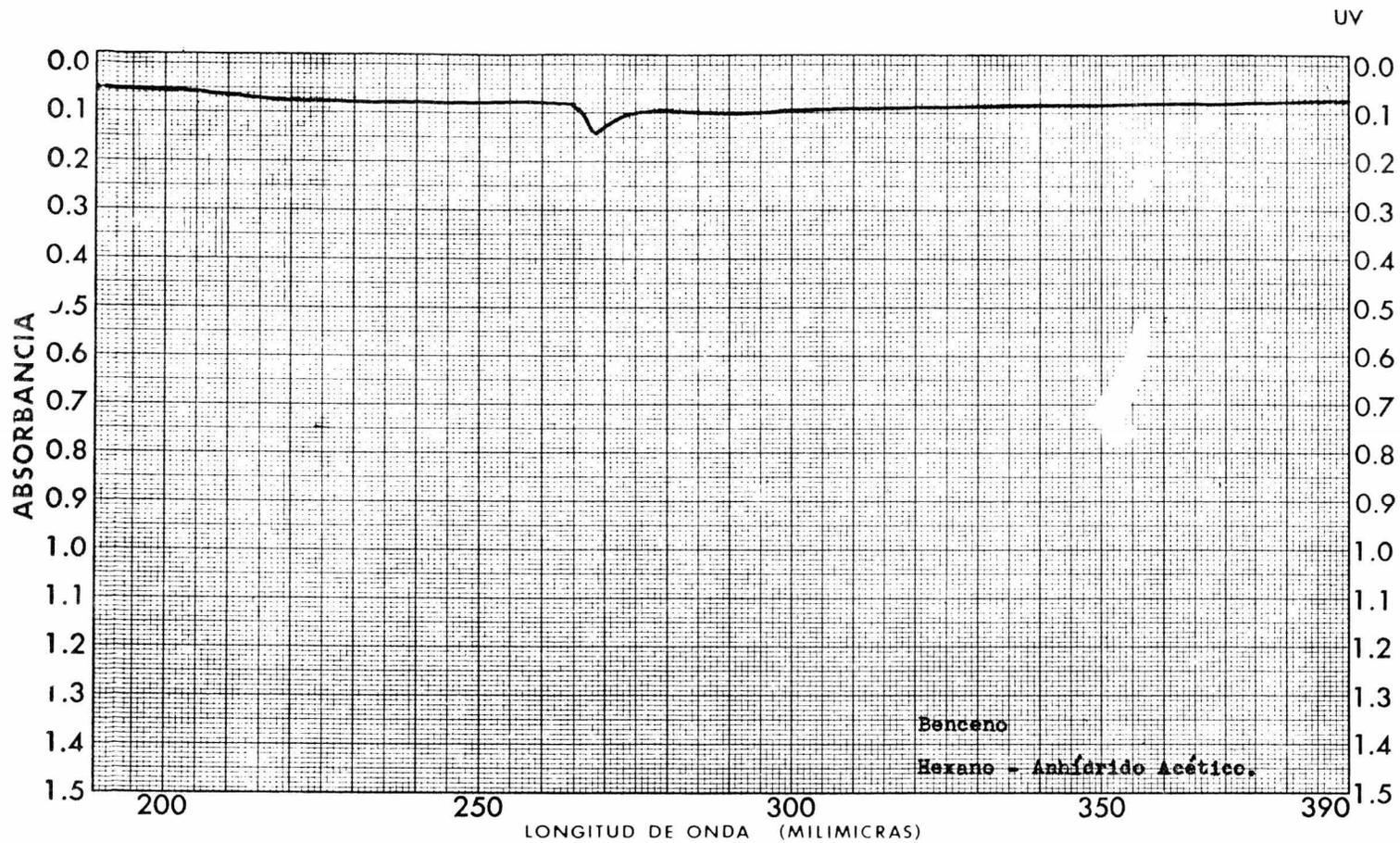
Con los datos de absorbancia, concentración y lon-

gitud de onda, espesor de celda, se determinó sus coeficientes de extinción para las bandas de máxima absorción en cada zona, y se repitió para cada disolvente.

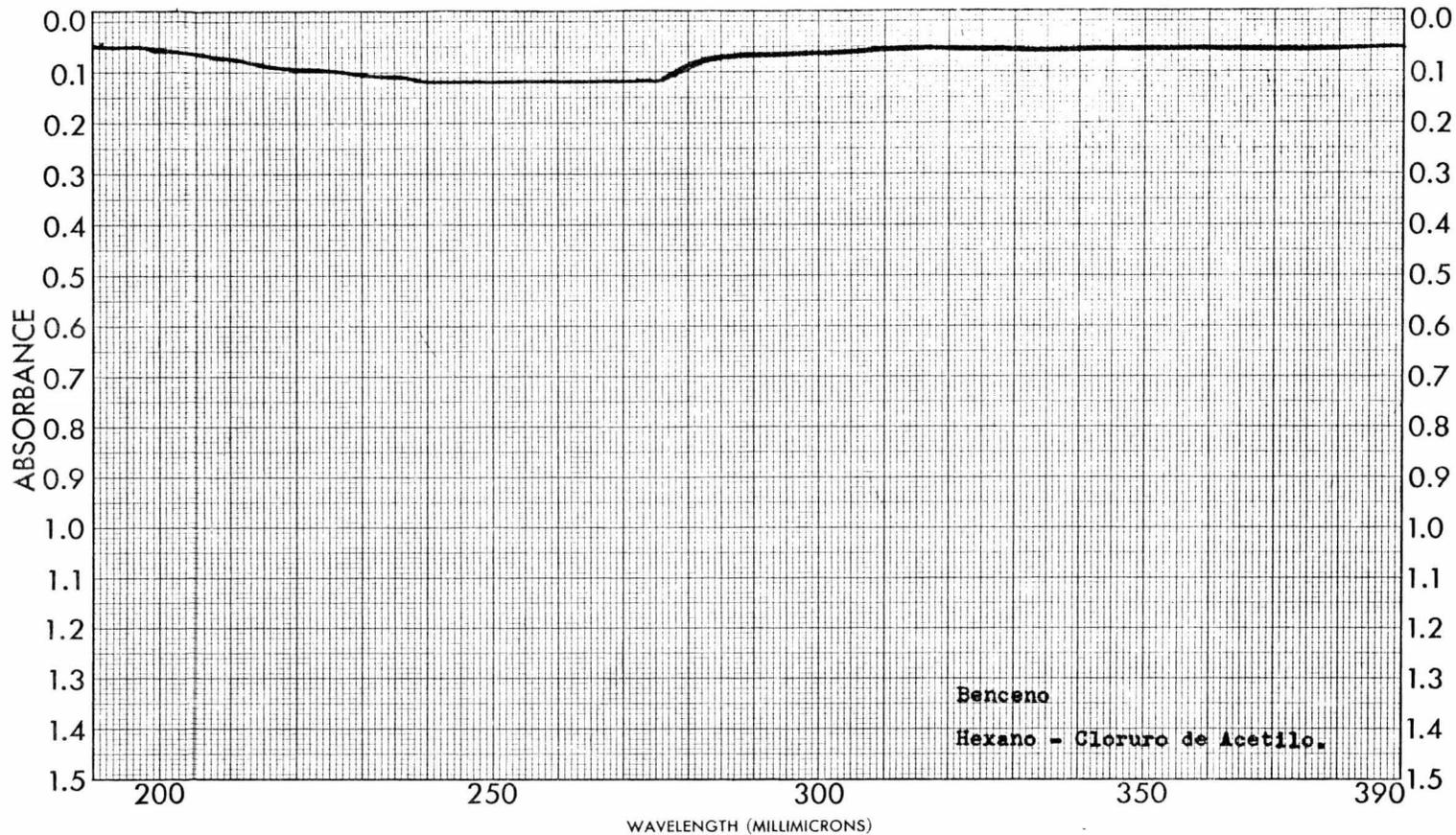
UV

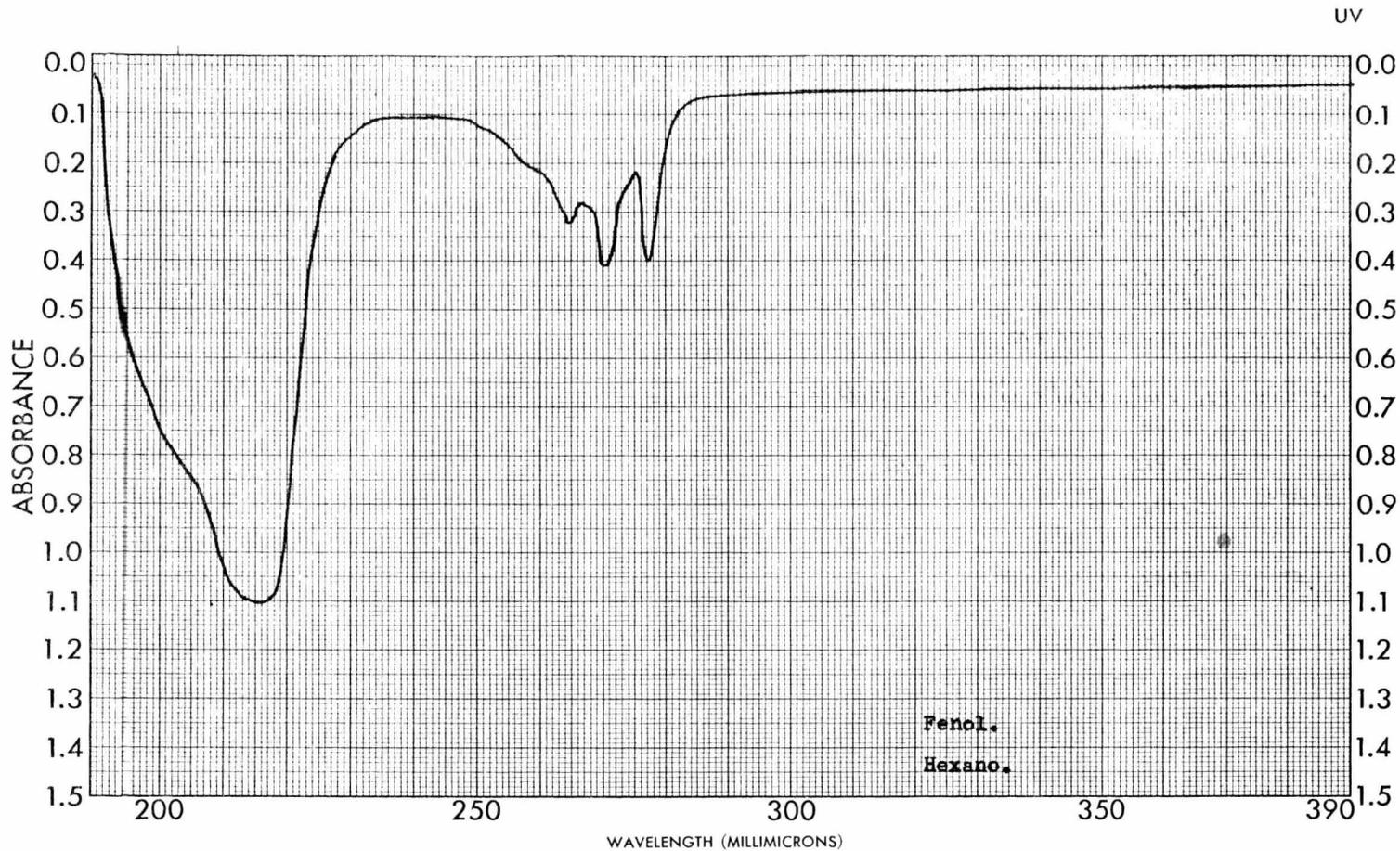


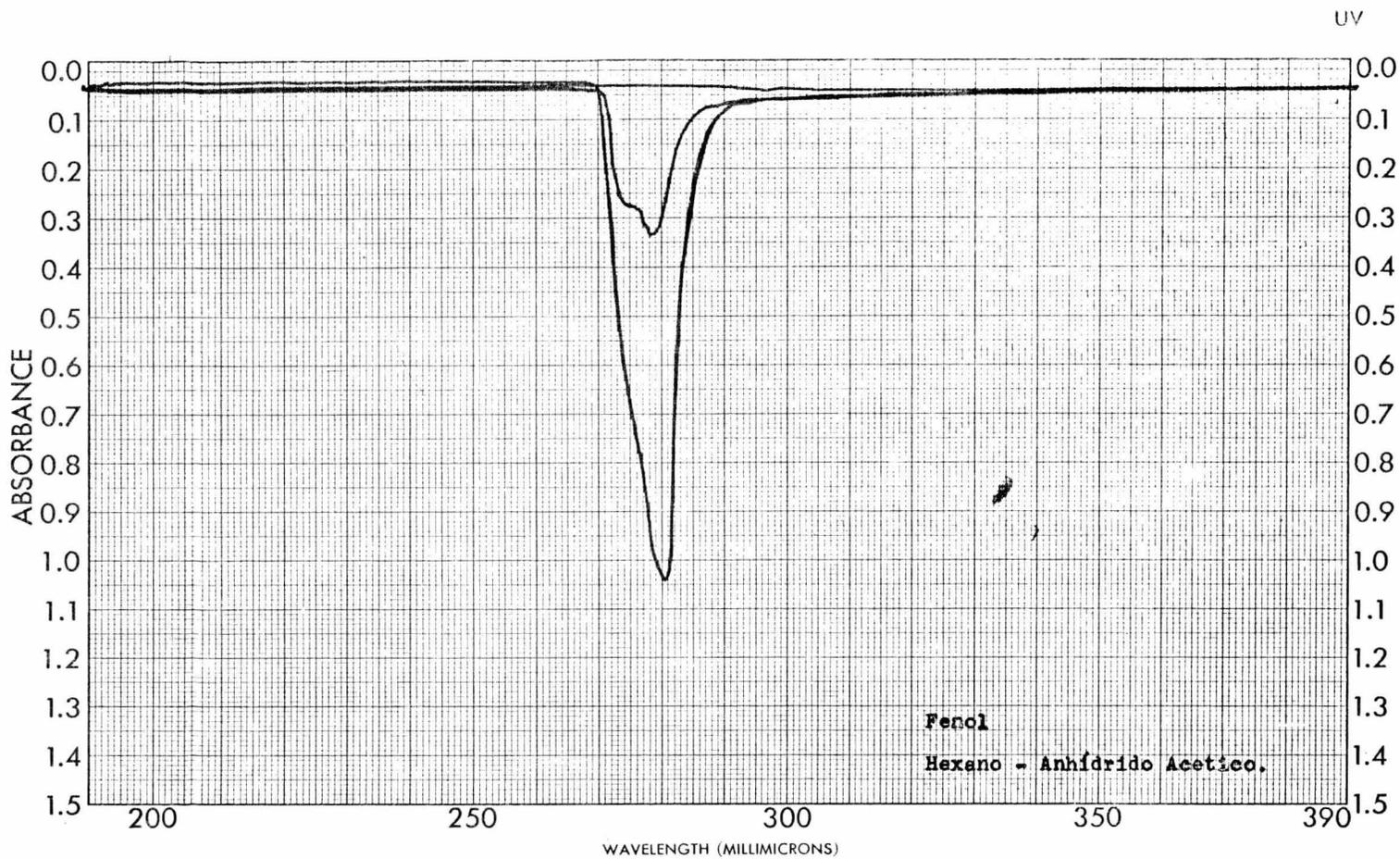
Benzene
Hexano.

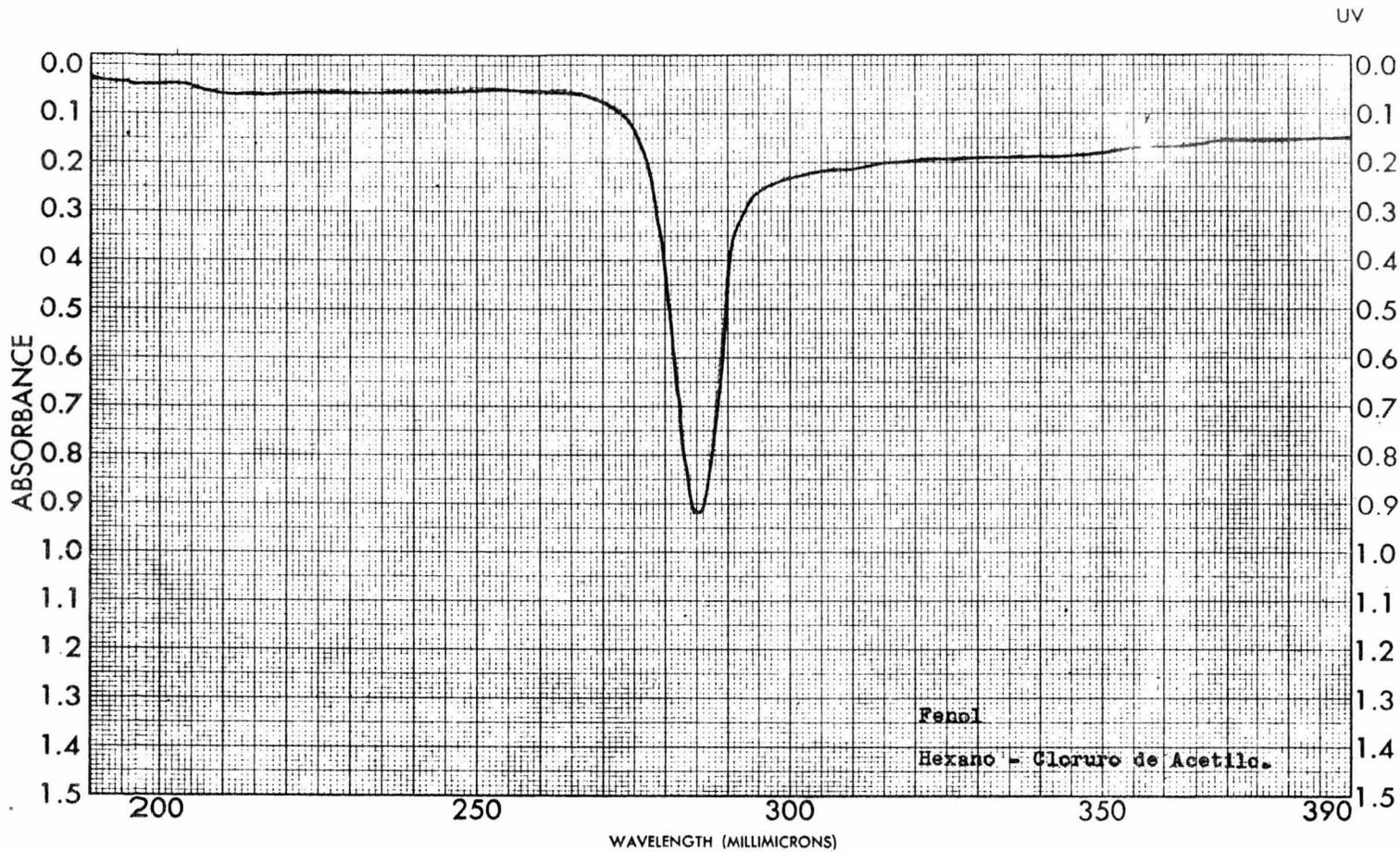


UV

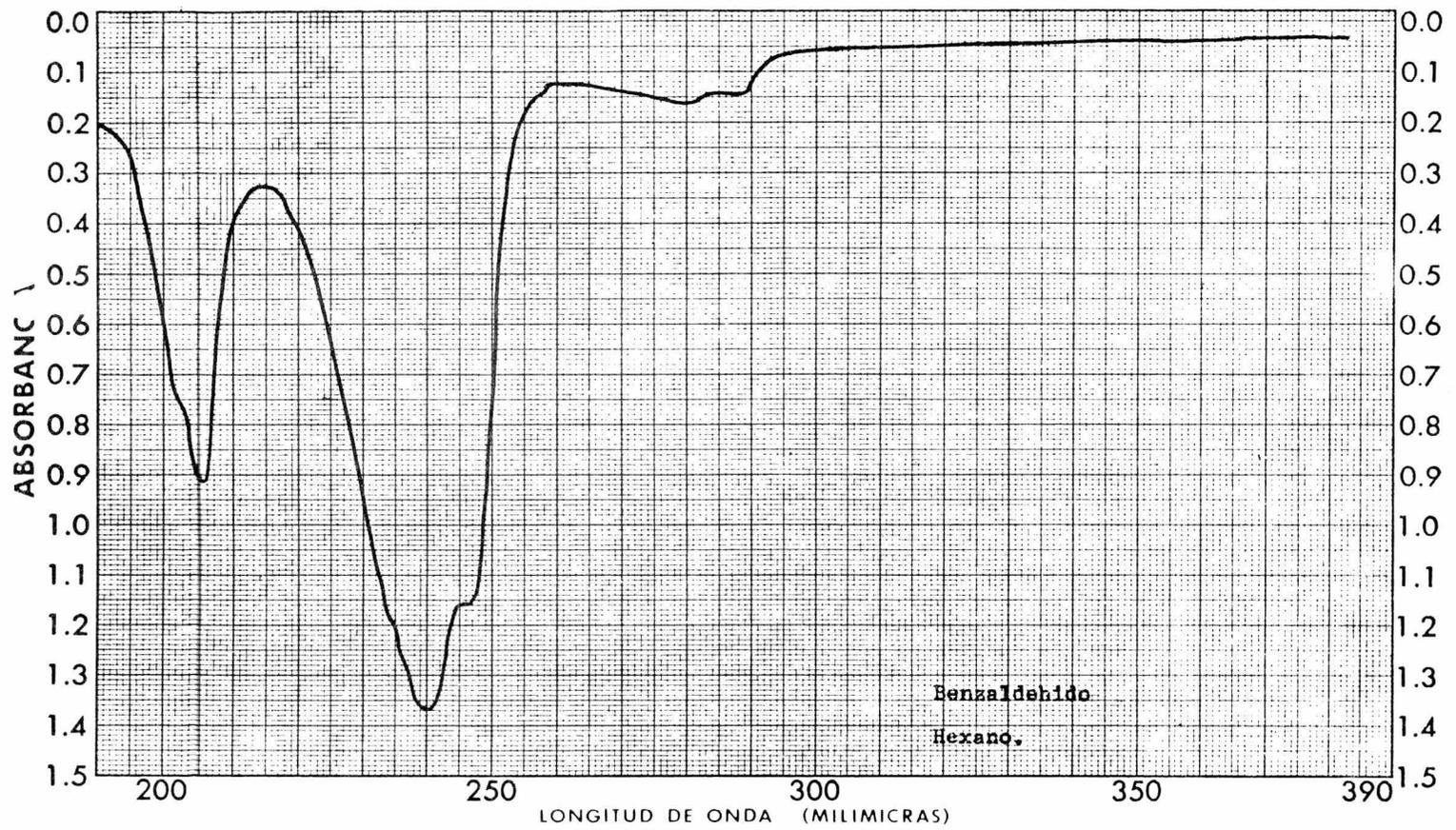




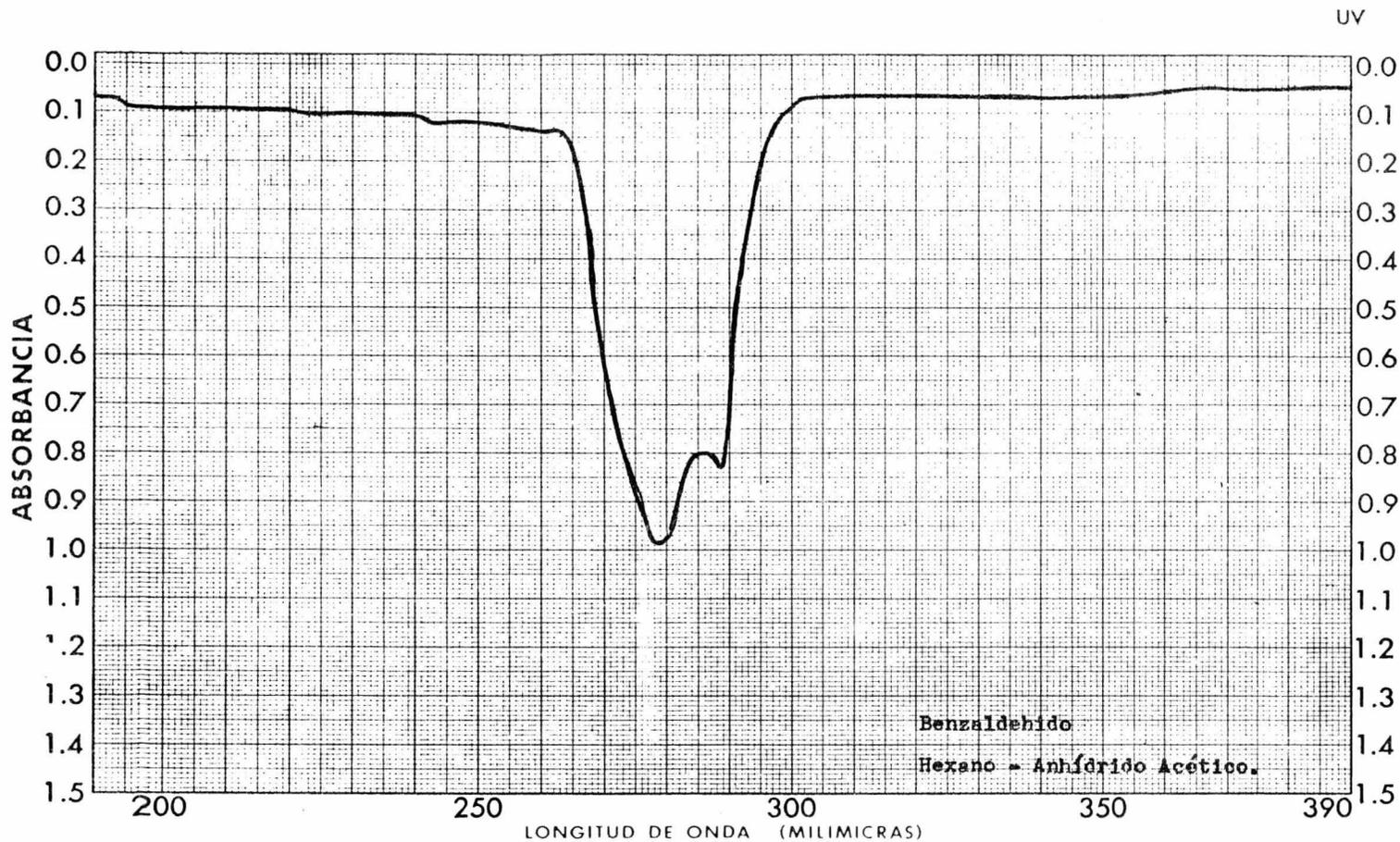




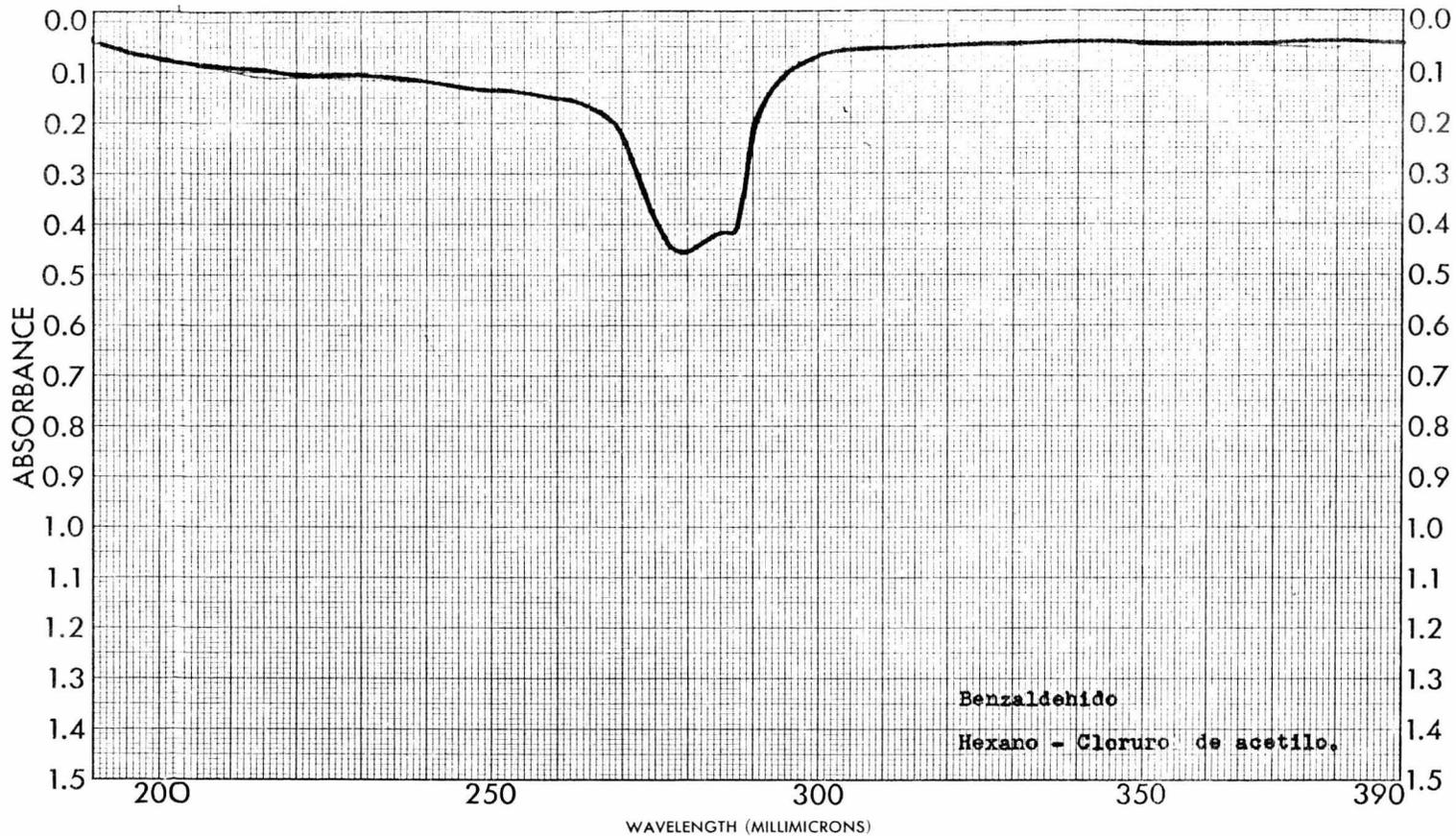
UV

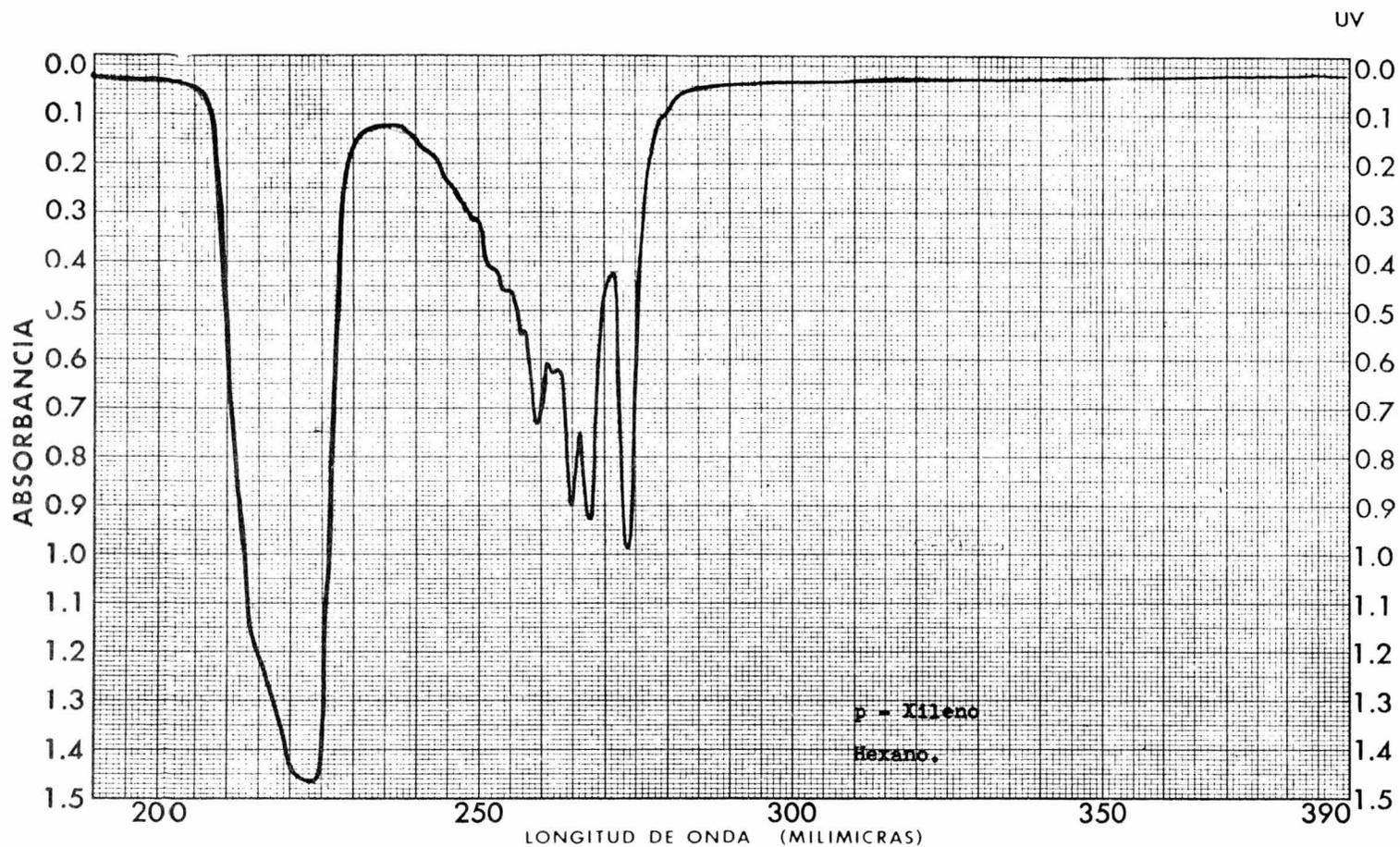


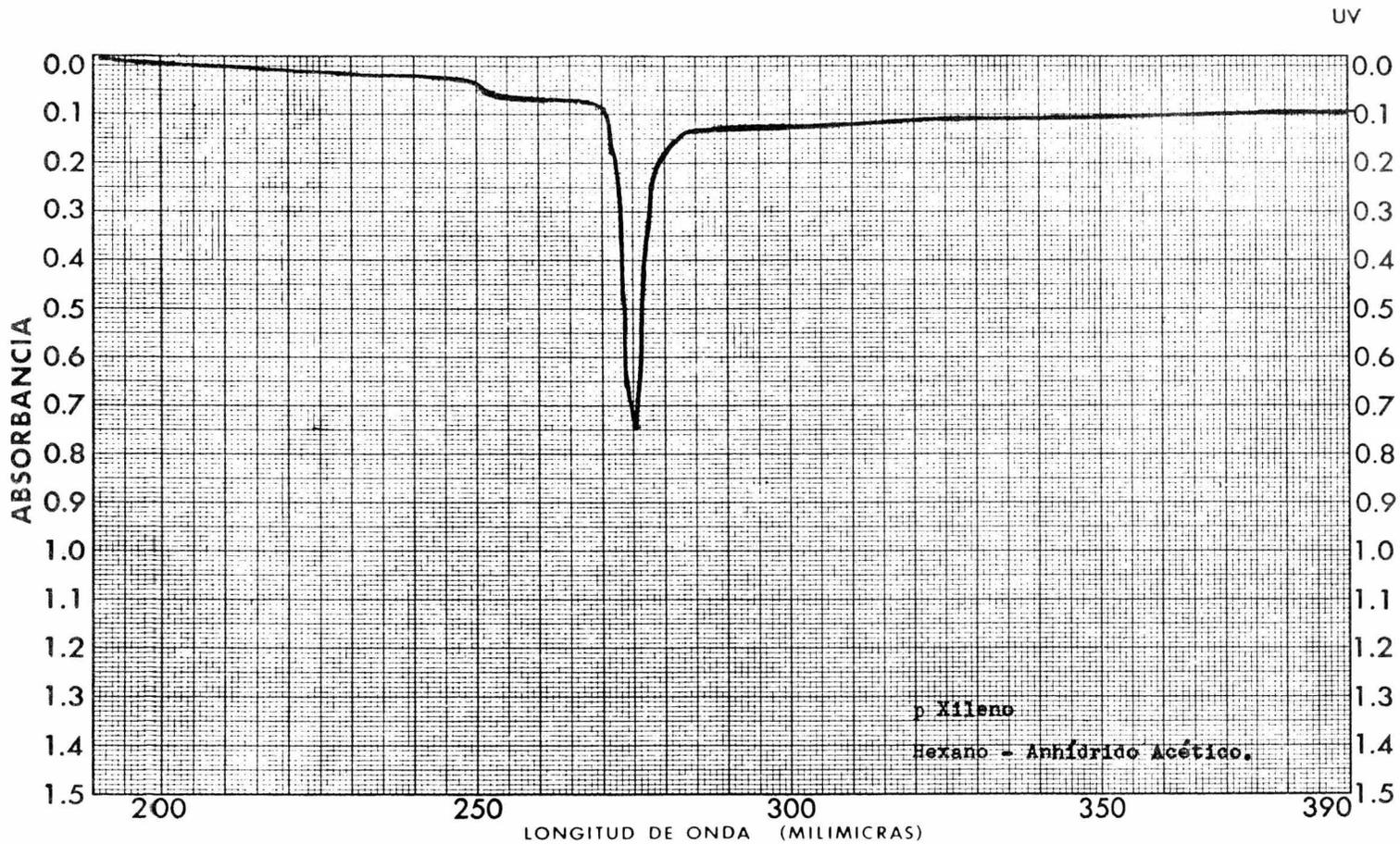
Benzaldehido
Hexano.



UV

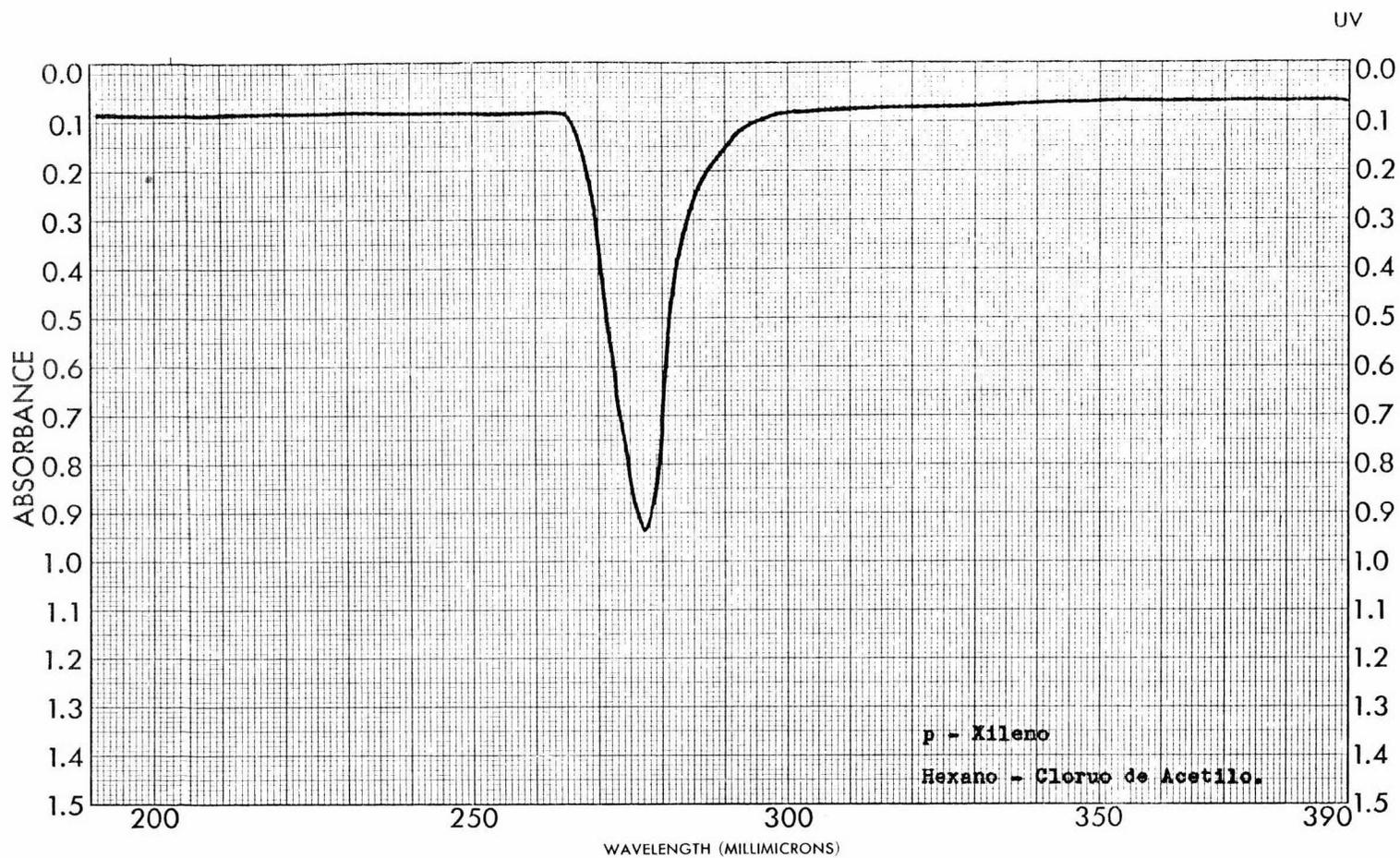


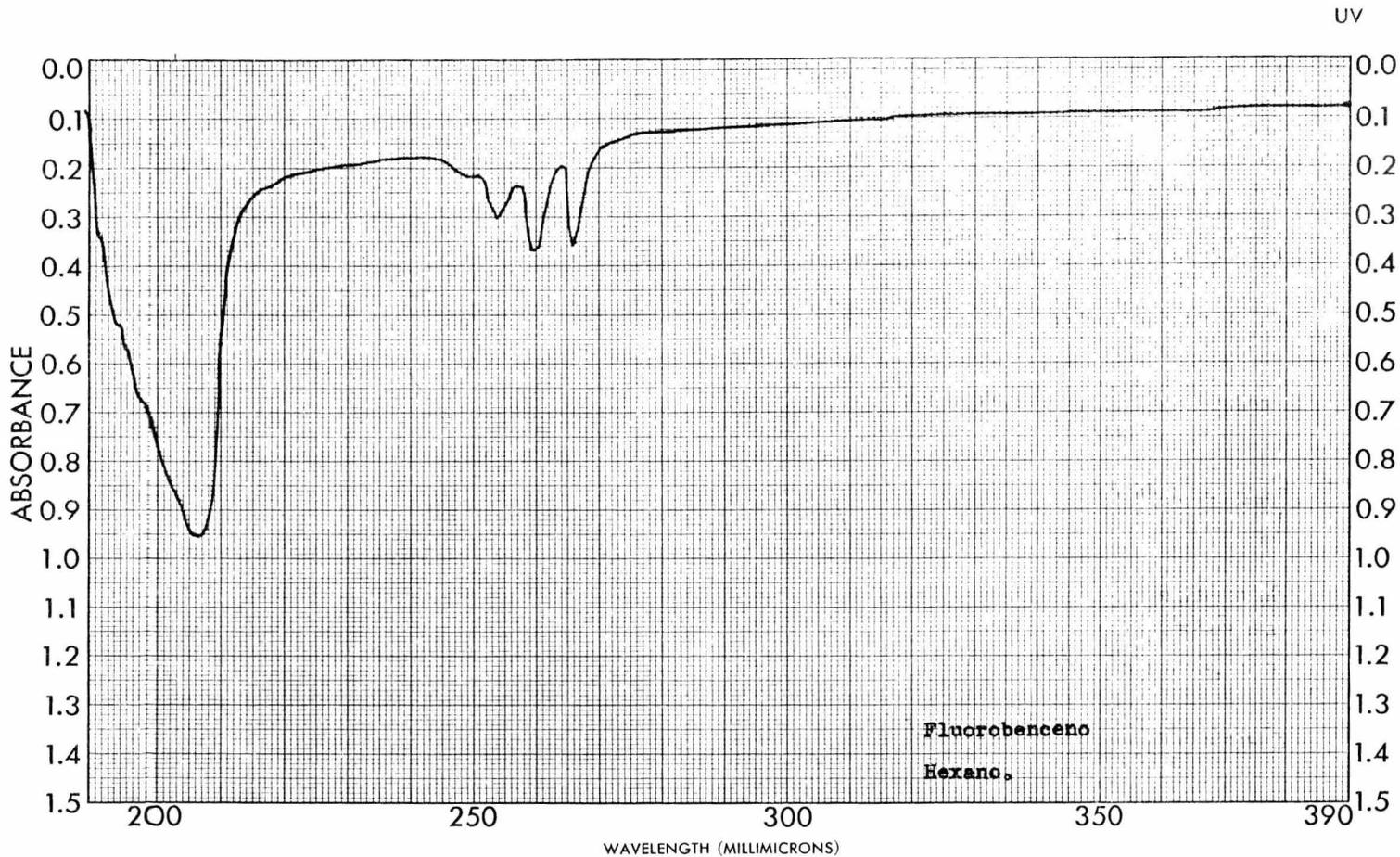


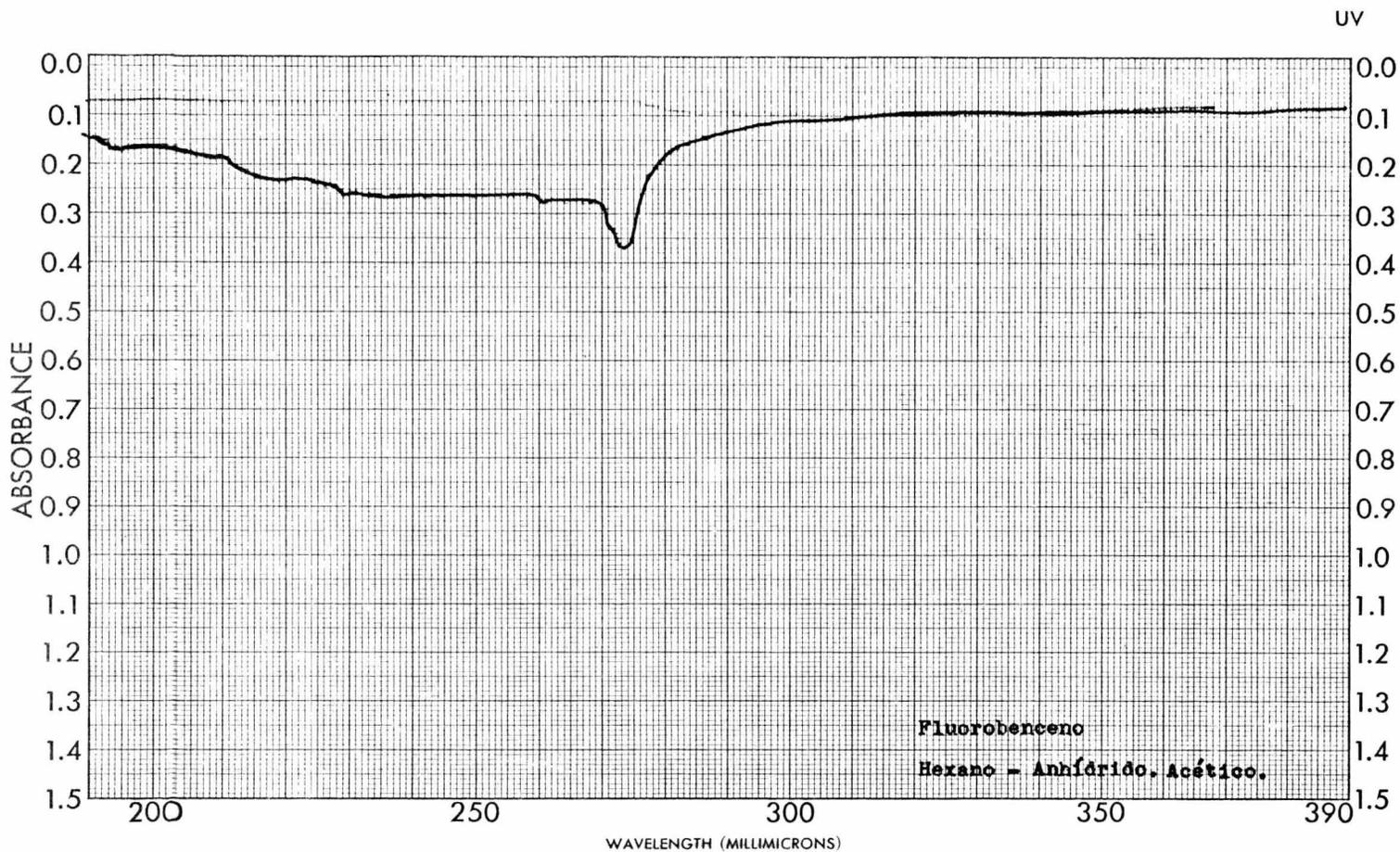


p Xileno
Hexano - Anhídrido Acético.

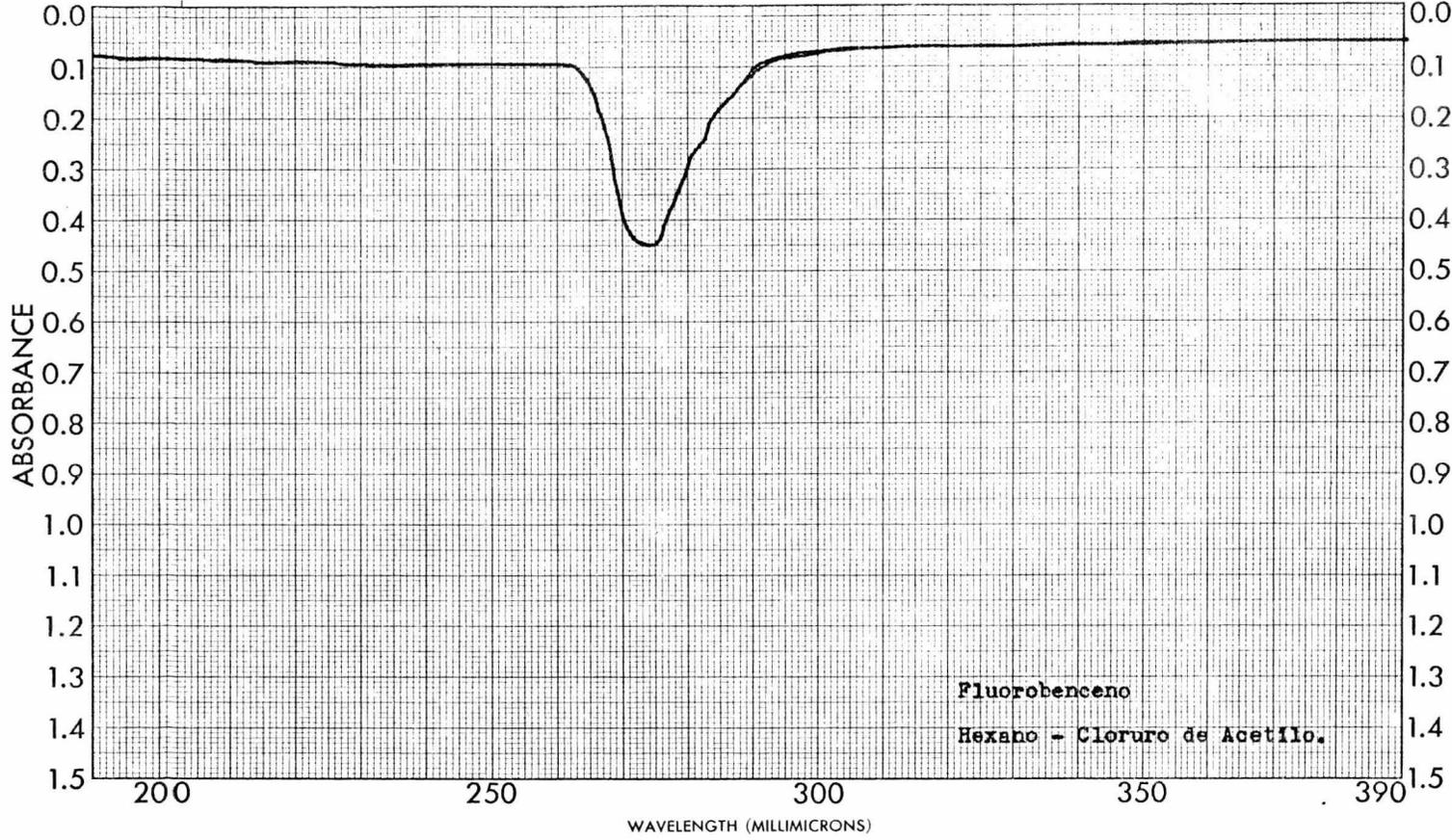
UV



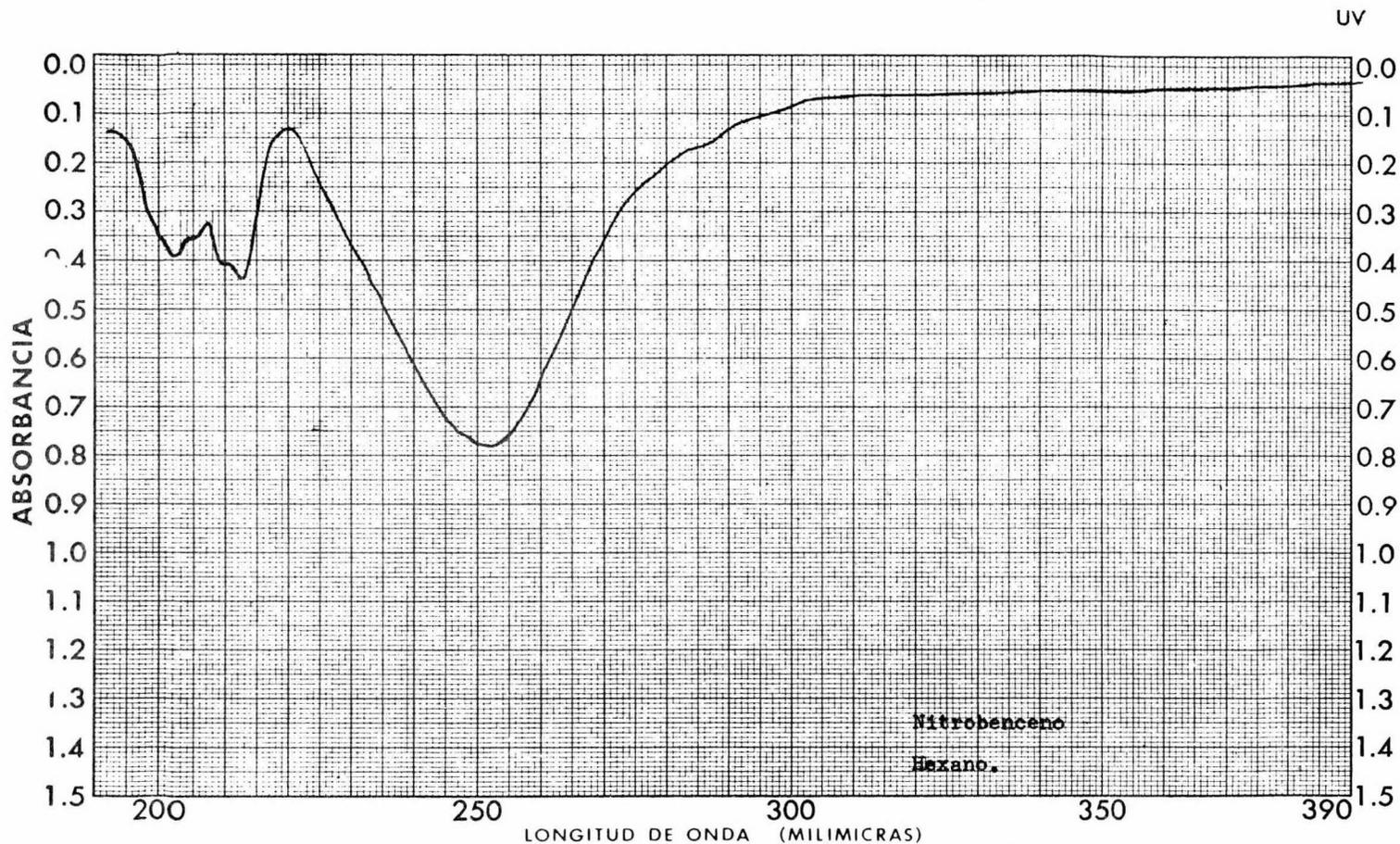


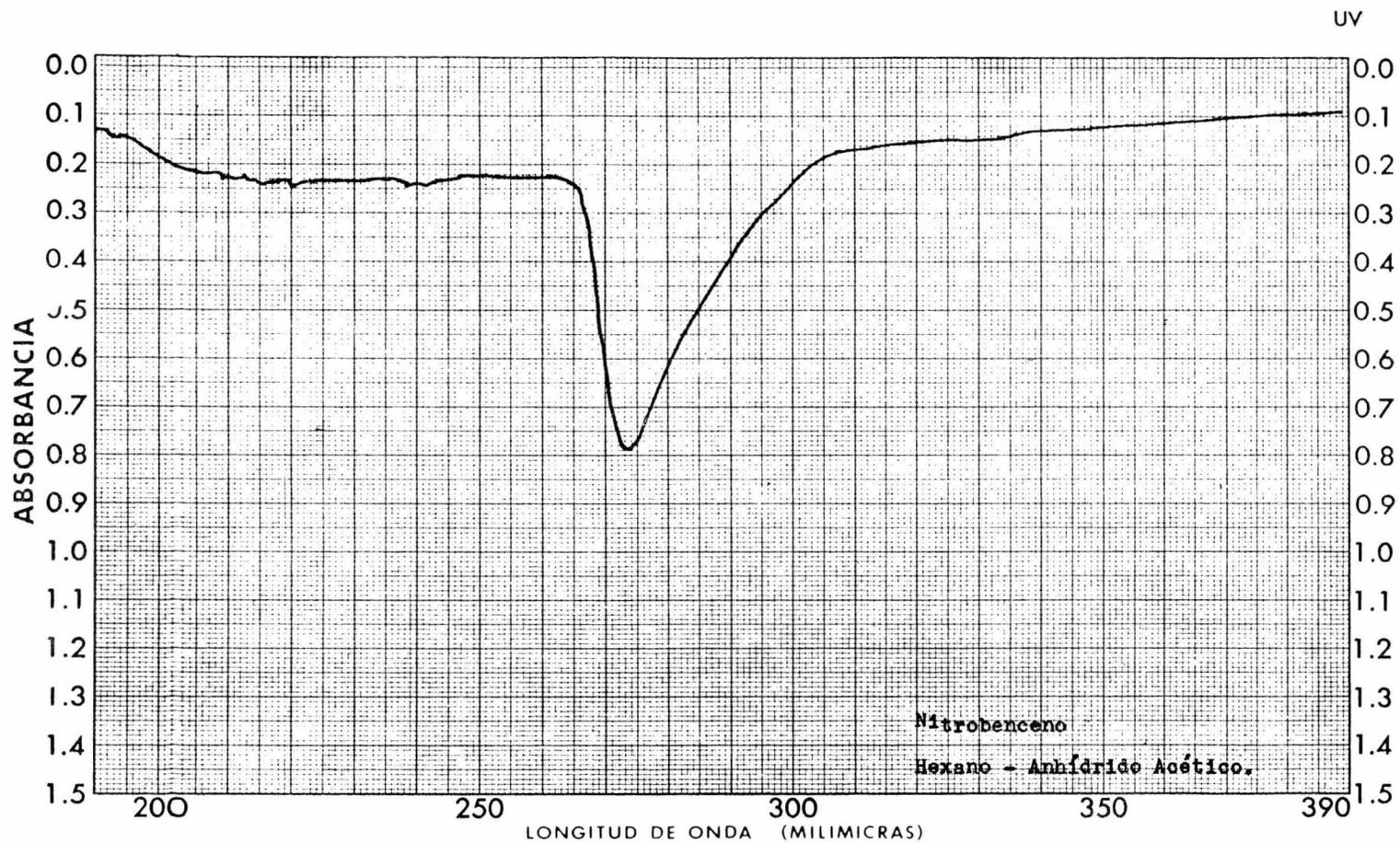


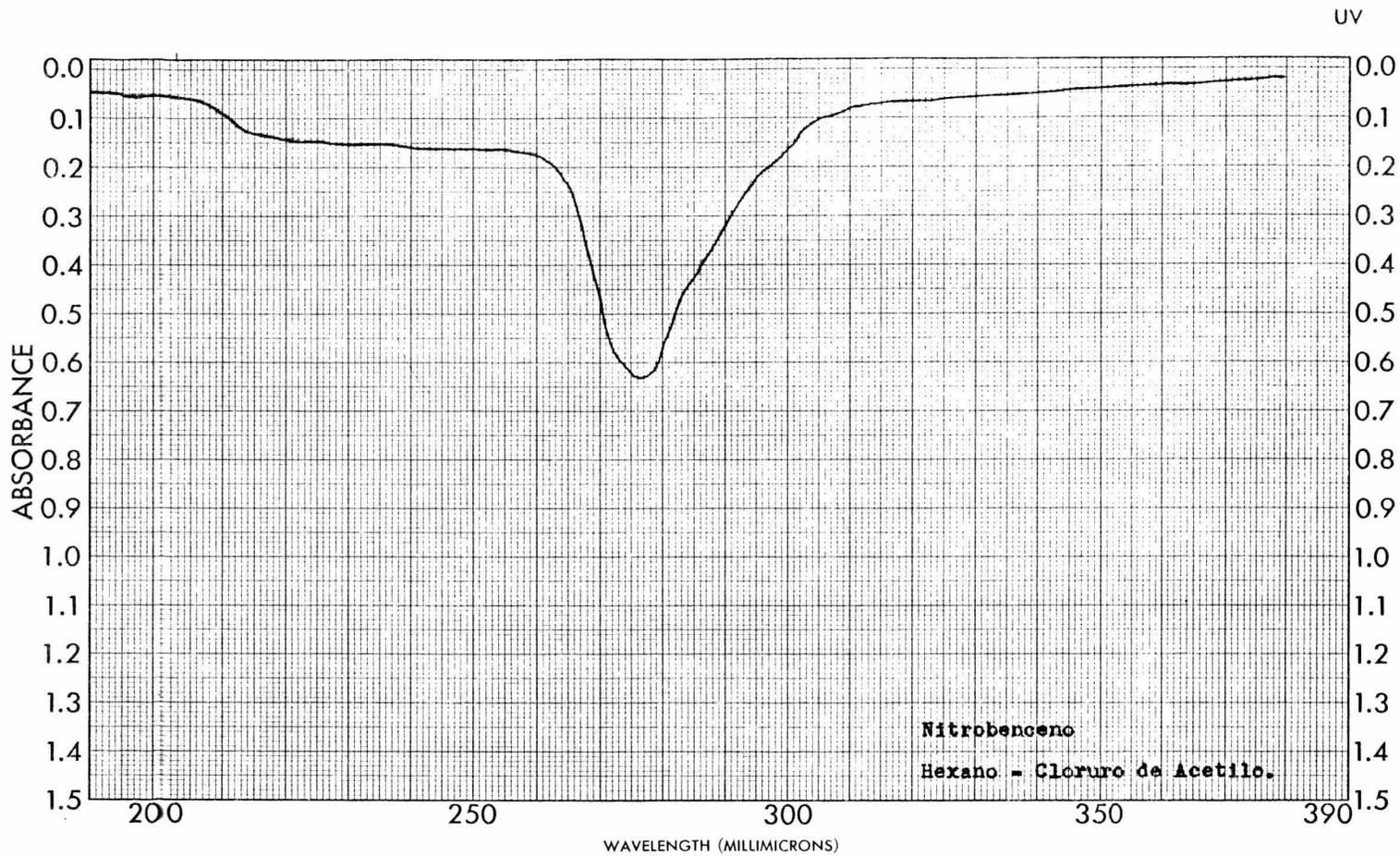
UV

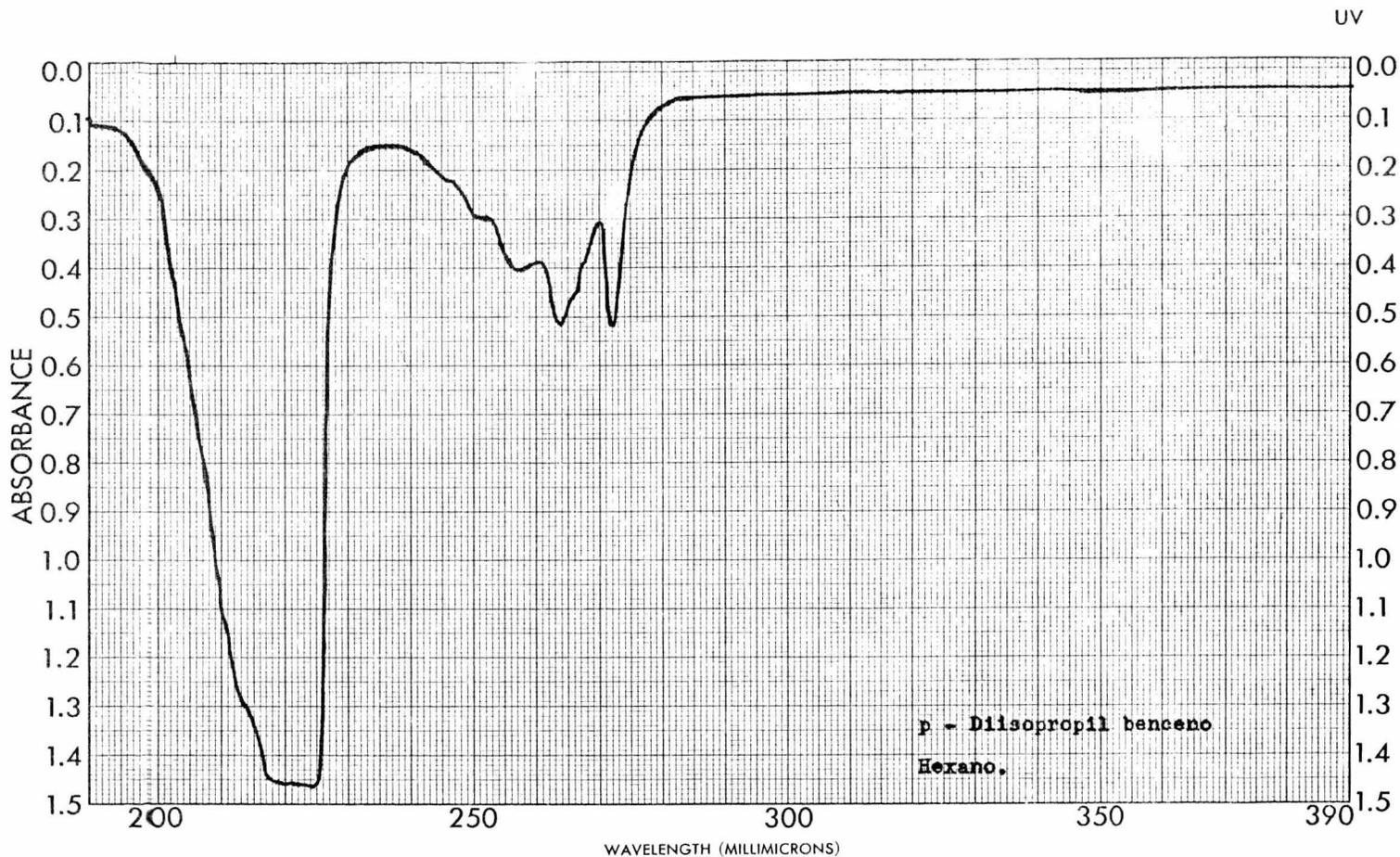


Fluorobenceno
Hexano - Cloruro de Acetilo.

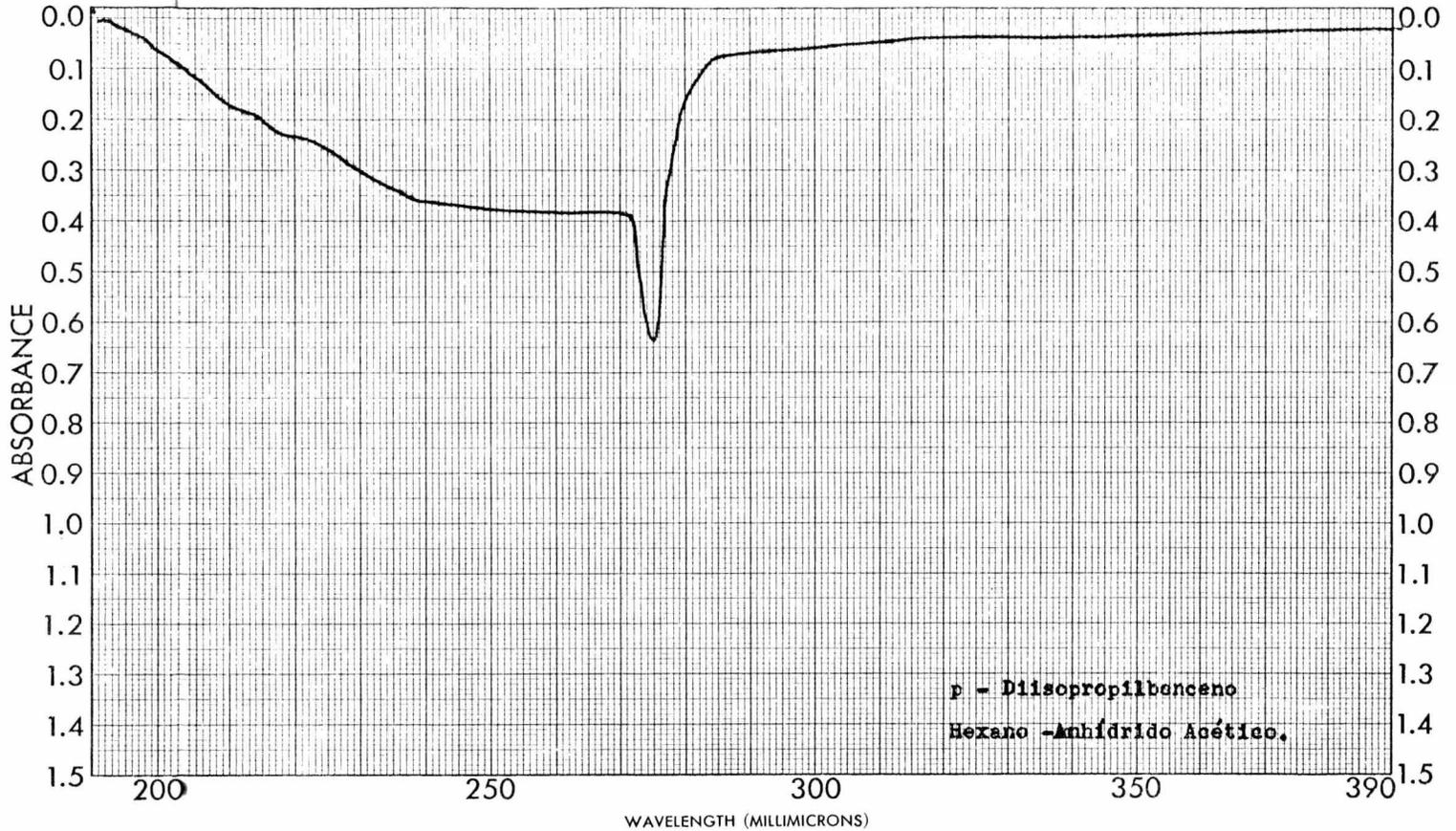


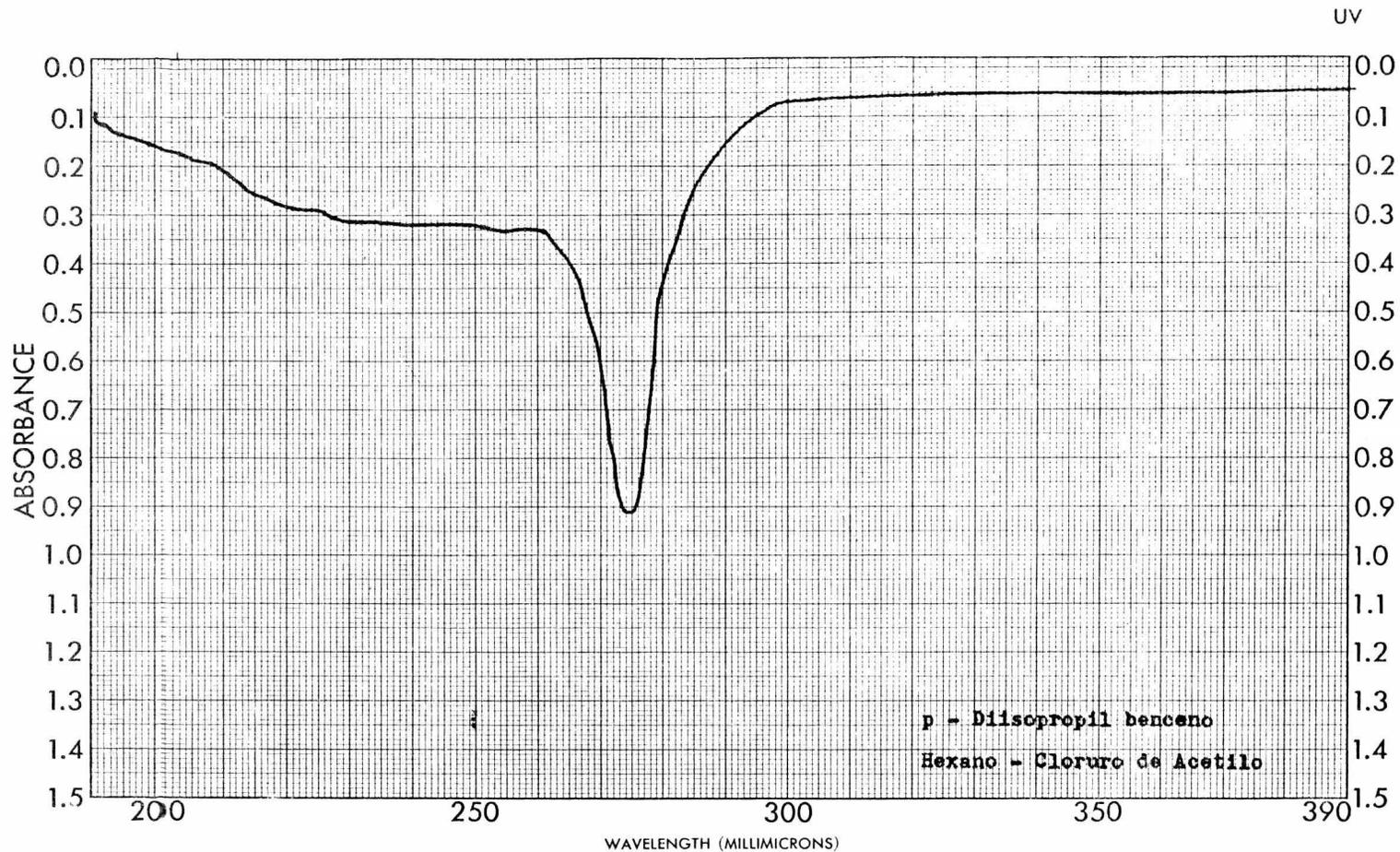


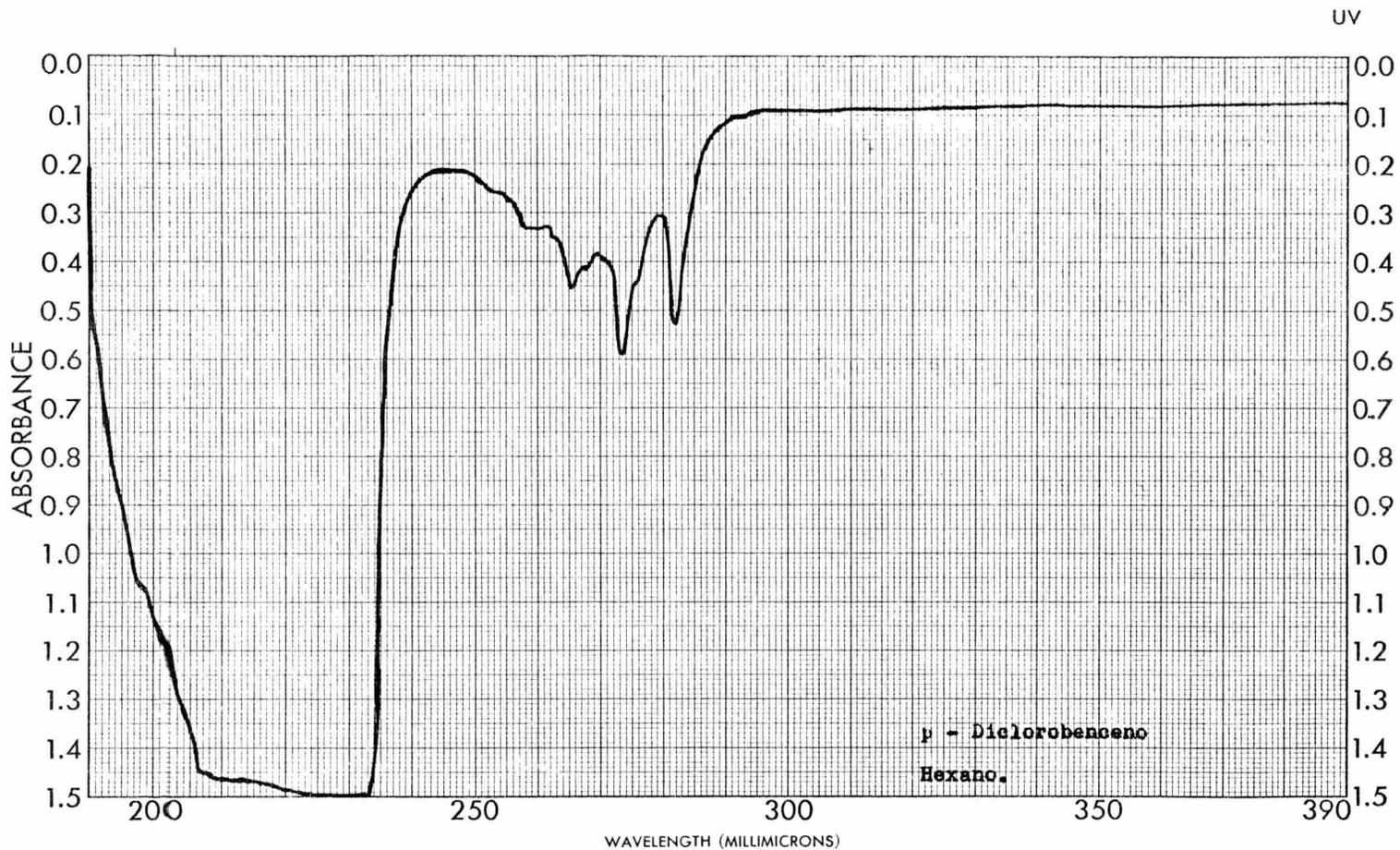


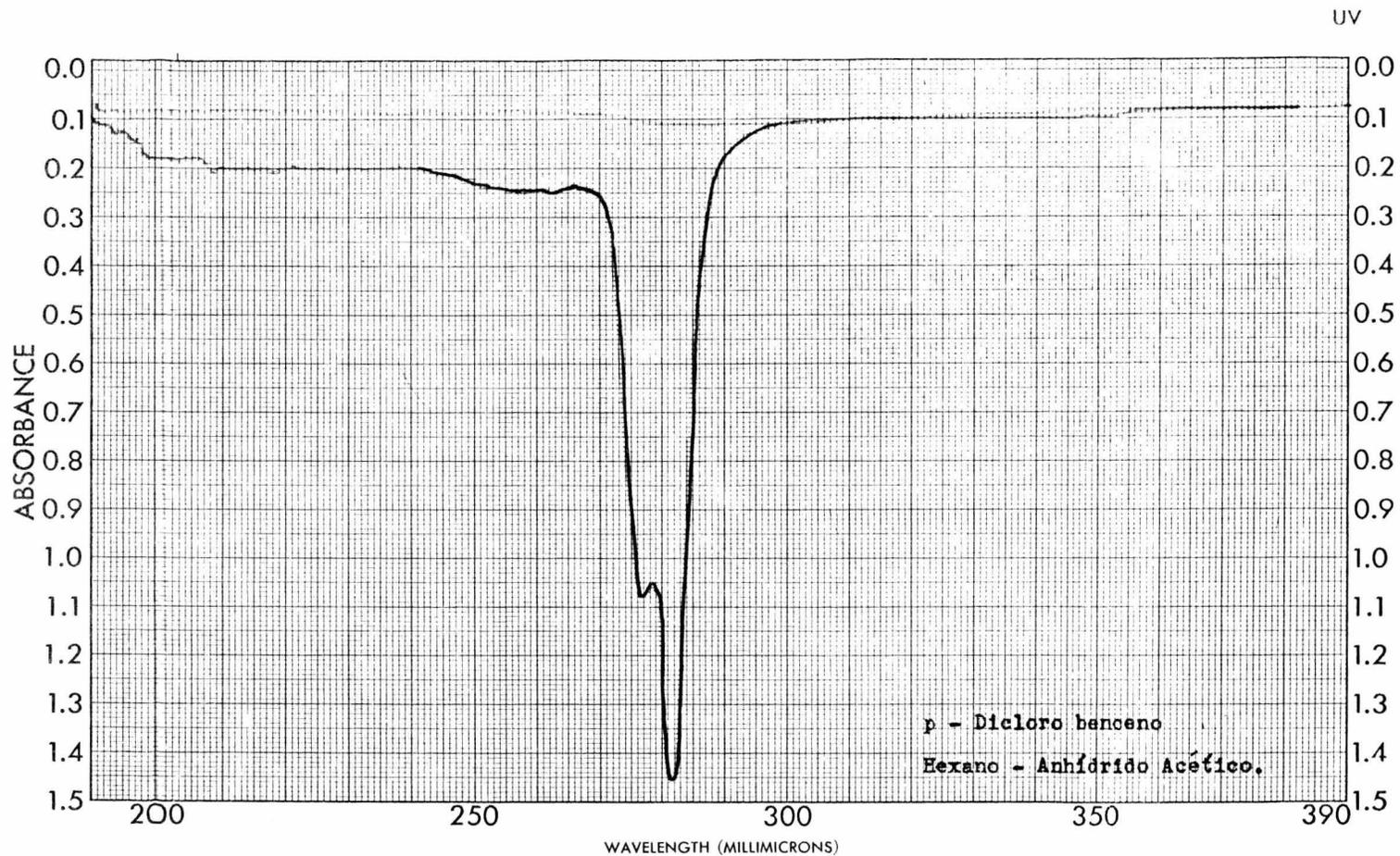


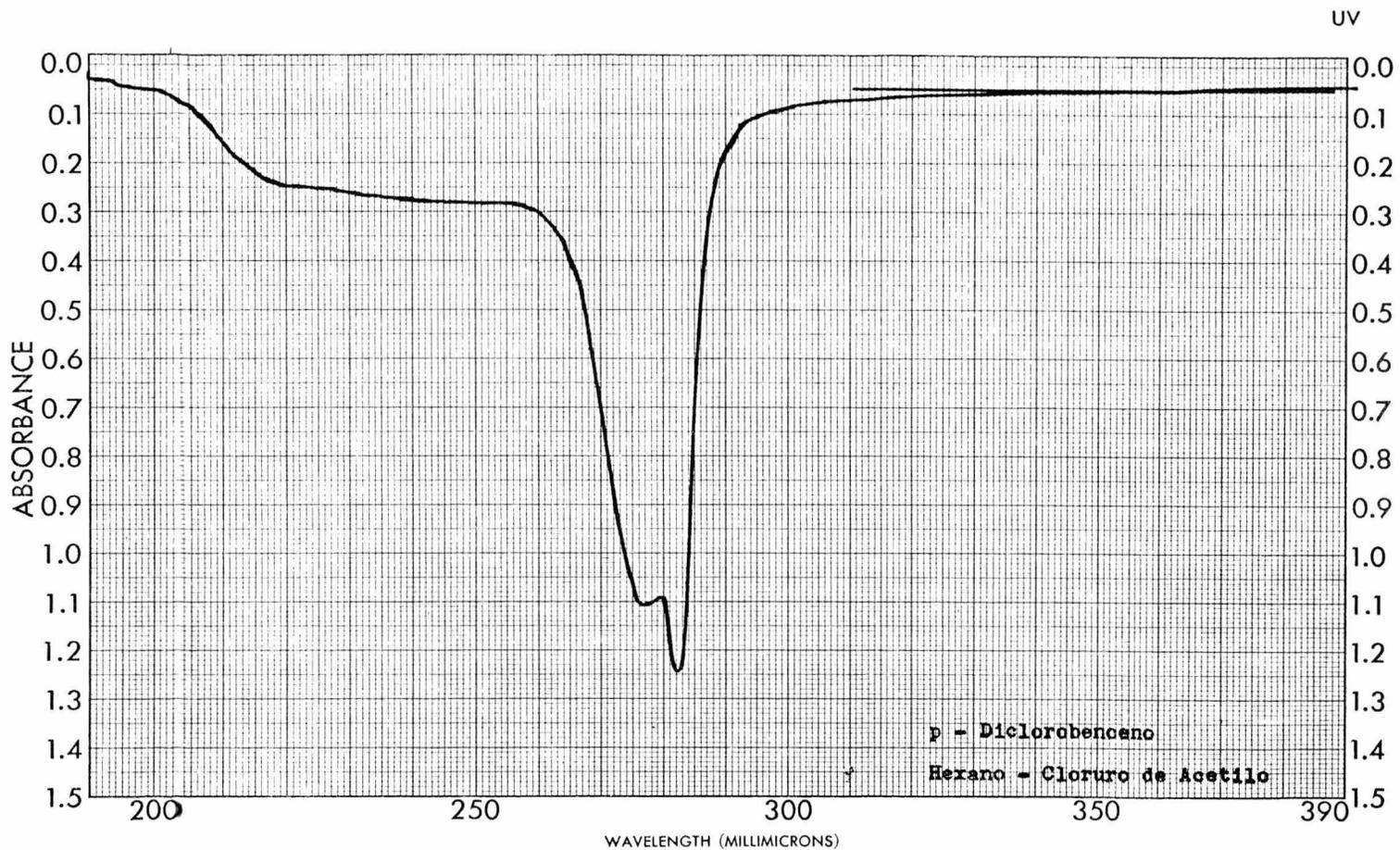
UV











VII BIBLIOGRAFIA

- 1) Brand, J. C. and Ellington, G.
Applications of Spectroscopy to Organic Chemistry.
Ed. Oldbourne Press.
London (1965)
- 2) Creswell, C. J., Runquist, M. M. & Campbell, M. M.
Spectral Analysis of Organic Compounds.
Cap. 2
Segunda Ed.
Burgess Publishing Company,
E. U. (1970).
- 3) Hanna, M. W.
Quantum Mechanics in Chemistry.
Cap. 3
W. A. Benjamin, Inc.
N. Y. (1965).
- 4) Jaffé, H. H. and Orchin, M.
Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy.
John Wiley and Sons, Inc.
New. York (1962).
- 5) March, J.
Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and
Structure.
Mc. Graw-Hill Book Company.
N. Y. (1968).
- 6) Miyamoto, K. Y.
Alteraciones en el Espectro de Ultravioleta de Derivados
Aromáticos.
Tesis Profesional.
México, (1975).
- 7) Rao, C. N.
Espectroscopía Ultravioleta y Visible.
Ed. Alhambra, S. A.
México, (1970).

- 8) Perrin, W.L.F.A. & Perrin, D.R. Purification of Laboratory Chemicals. Pergamon Press. Oxford. (1966).
- 9) Handbook of Chemistry and Physics. The Chemical Rubber Co. 46 Th. Ed. 1964-1966.
- 10) Matsen, F. A. Molecular Orbital Theory and Spectra of Monosubstituted Benzenes. The Resonance Effect. J. Am. Chem. Soc. 72 5243 (1950).
- 11) Mulliken, R. S. Molecular Compounds and Their Spectra II. J. Am. Chem. Soc. 74 811 (1952).
- 12) Mulliken, R. Molecular Compounds and Their Spectra III. The Interaction of Electron Donors and Acceptors. J. Phy. Chem. 56 801-18 (1952).
- 13) Nagakura, S. Electronic Spectra and Electron-Transfer Interaction Between Electron Donor and Acceptor. Proc. Intern. Symp. Mol. Struct. Spectry., Tokio B 218, 79-92 (1962).
- 14) Nagakura, S. Intramolecular Charge Transfer Spectra Observed with Some Compounds Containing The Nitro on the Carbonyl Group. J. Chem. Phys. 23 8 1441-5 (1955).
- 15) Platt, J. R. and Klevens, H. B. Absolute Absorption Intensities of Alkylbenzenes in The 2250 - 1700 A Region.
- 16) Robertson, W. W. and Matsen, F. A. Molecular Orbital Theory and the Near Ultraviolet Absorption Spectrum of Monosubstituted Benzenes. IV. The Phenyl Halides and The Inductive Effect. J. Am. Chem. Soc. 72 5252 (1950).
- 17) Shuler, K. A. Free-electron Model for Molecular Complexes The J. Chem. Phys. 20 1865 (1952).
- 18) Doub y Vandenbelt, J. Am. Chem. Soc. 69 2714 (1947).
- 19) Doub y Vandenbelt, J. Am. Chem. Soc, 71 2414 (1949).

- 20) Doub y Vandenbelt, J. Am. Chem. Soc. 77 4535 (1955).
- 21) Plat, J. R. J. Am. Chem. Phys. 17 489 (1949).
- 22) Goodman, L. and Shull, H. J. Chem. Phys. 27 1388 (1957).
- 23) Andrews, L.J. & Keefer, R. M. J. Am. Chem. Soc. 73 5733 (1951).