



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ANALISIS ESPECTROSCOPICO EN EL INFRARROJO DE SEMICARBAZONAS DEUTERADAS

233

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C O
P R E S E N T A :

Ma. del Carmen Morales Rosales

MEXICO, D. F. AGOSTO 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.

CLAS Tesis
AGE 1979 222
FECHA 1979
PROG M17 225



QUIMICA

A mis padres:

Eliseo Morales T.

Ma. de los Angeles Rosales de Morales

Con profundo agradecimiento.

A mis hermanos:

Especialmente a Heriberto.

A mis tios:

Eduardo y Margarita.

a Albert.

ESTA TESIS SE LLEVO A CABO EN
EL LABORATORIO DE QUIMICA EXPERIMENTAL --
APLICADA II DE LA FACULTAD DE QUIMICA DE -
LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO,
BAJO LA DIRECCION DEL QUIMICO HECTOR BA--
RRIOS LOPEZ.

ANALISIS ESPECTROSCOPICO EN EL INFRARROJO

DE

SEMICARBAZONAS DEUTERADAS

C O N T E N I D O :

- I.- Introducción
- II.- Parte Teórica
- III.- Parte Experimental
- IV.- Conclusiones
- V.- Bibliografía

I N T R O D U C C I O N

La espectroscopía infrarroja constituye una interesante y valiosa herramienta de trabajo, no solo en la investigación, donde su empleo es actualmente insustituible, sino también en la industria.

Lo mismo que otros métodos físicos exige cantidades mínimas de sustancia, permite el examen de la misma independientemente de su estado físico, y es un método rápido de análisis, por lo cual es más generalizada la enseñanza de la espectroscopía en las Universidades.

Como ejemplo de sus variadas aplicaciones se pueden mencionar: La identificación de sustancias, que se complementan con la ayuda de otras constantes físicas como el punto de fusión o de ebullición, índice de refracción, etc....

Dentro de la industria es útil en el control de producción, control de pureza y en general en la determinación de la concentración de los componentes de una mezcla.

En el campo de la investigación ofrece una gran utilidad, es un valioso auxiliar en la determinación de estructuras moleculares, de mecanismos de reacción, cinética química, etc.

En el presente trabajo se describen por primera vez los espectros de algunas semicarbazonas deuteradas. Las semicarbazonas no deuteradas son útiles en la identificación de aldehidos y cetonas por lo que lo más frecuentes encontrar en la literatura solo sus constantes físicas (24). En cuanto a sus propiedades espectroscópicas solo se encontró descrito en el año de 1955, un trabajo sobre algunas semicarbazonas no deuteradas; mediante el estudio de los espectros en el infrarrojo de estos compuestos Davison y Christie asignaron algunas bandas a ciertas vibraciones de las moléculas.

Con el objeto de aclarar el origen de algunas de éstas bandas se sintetizaron una serie de semicarbazonas deuteradas. El estudio de los espectros en el infrarrojo de estos compuestos constituye el motivo de este trabajo.

P A R T E T E O R I C A

La región del infrarrojo es la parte del espectro electromagnético comprendida entre 12,500 y 50 cm^{-1} . La región del infrarrojo ordinario se extiende de 4,000 a 400 cm^{-1} , que es la región más comunmente estudiada, y la región de 667 a 50 cm^{-1} y es llamada del lejano infrarrojo. (1,2)

Analizando de qué depende la frecuencia de vibración de dos átomos se puede decir que depende de varios factores entre los cuales se puede citar: el tipo de hibridización de la molécula, así por ejemplo, un triple enlace $\text{C}\equiv\text{C}$ absorbe de 2100 a 2300 cm^{-1} , un doble enlace $\text{C}=\text{C}$ absorbe de 1600 a 1700 cm^{-1} y un enlace simple en la región de 1300 a 1100 cm^{-1} (3,4).

Otro factor que influye notablemente en la frecuencia de vibración es el tamaño de los átomos que vibran; así una unión $\text{C}-\text{F}$ vibra entre 1400 y 1000 cm^{-1} , una unión $\text{C}-\text{Cl}$ entre 800 y 600 cm^{-1} , una unión $\text{C}-\text{Br}$ entre 600- y 500 cm^{-1} , y una unión $\text{C}-\text{I}$ cerca de los 500 cm^{-1} (5).

Este efecto del desplazamiento de una banda - debido al cambio de masa del átomo se observa también en el caso de una unión OH y de un OD , la primera absorbe entre 3600 y 3200 cm^{-1} y la segunda entre 2300 y 2350 cm^{-1} ; la vibración logitudinal de la unión $\text{N}-\text{H}$ absorbe en la zona comprendida entre 3350 y 3400 cm^{-1} y la debida a la unión $\text{N}-\text{D}$ entre 2400 y 2500 cm^{-1} (2).

También puede provocar cambios en la frecuencia de absorción, hay otros factores originados por la estructura molecular entre los que se pueden citar: efectos eléctricos, estéricos, tamaño y electronegatividad de los átomos vecinos, cambio de fase del producto analizado, puentes de hidrógeno, etc. (3).

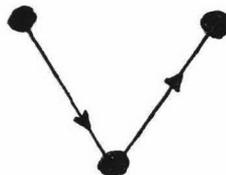
Una molécula no es un conjunto de átomos rígidos. Se puede considerar como un sistema de diferentes masas que corresponden a los átomos de una molécula.

Hay dos clases de vibraciones fundamentales - para las moléculas:

a).- Alargamiento o vibración longitudinal en la cual la distancia entre los dos átomos aumenta o disminuye pero los átomos permanecen en el mismo eje de enlace. Estas vibraciones se designan como: simétricas y asimétricas.

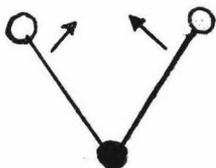


simétrica

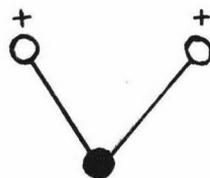


asimétricas

b).- Deformación en la cual la posición de --
 los átomos cambia con relación al eje de enlace. Estas -
 vibraciones se designan como:



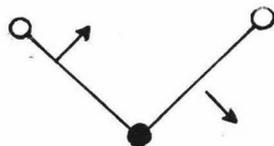
AX_2 en el plano
 o de tijera



AX_2 fuera del -
 plano o de aleteo



AX_2 fuera del plano
 o torsión



AX_2 en el plano
 o bamboleo

Para una molécula poliatómica se puede esperar un espectro de infrarrojo muy complejo del cual muy poca información se podría obtener, sin embargo cada grupo funcional presenta bandas de absorción características que lo hacen fácilmente identificables (1,3).

Se observan también bandas que no se deben al modo normal de vibración y que se denominan: sobretonos, bandas de combinación, bandas de acoplamiento y bandas de resonancia Fermi.

Los sobretonos son armónicos de la frecuencia fundamental y se presenta en múltiplos enteros de la frecuencia de absorción fundamental. Pueden presentarse uno, 2o u otro sobretono superior a la frecuencia fundamental, siendo de mayor intensidad el primer sobretono y por tanto fácil de localizar.

Para dos frecuencias fundamentales X, Y un primer sobretono aparecerá cerca de $2X$, $2Y$, un segundo sobretono aparecerá cerca de $3X$, $3Y$., estos sobretonos frecuentemente pueden caer en regiones en las cuales se presenta la absorción característica de otro grupo funcional, siendo entonces difícil de apreciarse. Por ejemplo el primer sobretono de la frecuencia de vibración longitudinal del carbonilo cae en la región de absorción del OH y el primer sobretono de la frecuencia de vibración longitudinal del C-O se presenta en la región de absorción del carbonillo.

Las bandas de combinación son relativamente débiles y aparecen a frecuencias iguales a la suma o diferencia de dos o más frecuencias fundamentales.

Para dos frecuencias fundamentales X y Y, las bandas de combinación pueden aparecer a $X + Y$ y $X - Y$.

Las bandas de acoplamiento se presentan cuando dos bandas de absorción de la misma porción de la molécula interactúan, provocando que la banda de absorción sea desplazada fuera de la zona de absorción esperada para cada cromóforo independientemente.

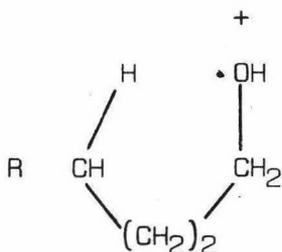
La resonancia de Fermi se presenta cuando un sobretono o banda de combinación cae cerca de una banda de absorción fundamental, provocando un aumento de la intensidad del sobretono o banda de combinación o bien una apertura de las bandas (6).

Utilidad de la Deuteración

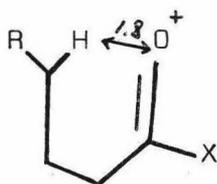
En el campo de la espectroscopía las técnicas de deuteración son muy empleadas.

En espectroscopía de masas se ha utilizado para investigar el proceso de deshidratación de alcoholes.

En butanoles y alcoholes superiores se ha podido determinar que este proceso se presenta predominantemente (90 %) por eliminación 1,4 a través de un intermedio de 6 miembros, en marcado contraste con el mecanismo de deshidratación térmica, que se produce por eliminación 1,2. (7).



También se han utilizado las técnicas de deuteración para la investigación del rearrreglo de McLafferty en aldehídos y cetonas, así en esteroides cetónicos marcados con deuterio se ha observado que el rearrreglo procede solo si la distancia interatómica entre los hidrógenos y el oxígeno receptor sea menor de 1.8 Å (7).



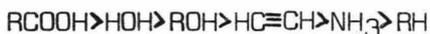
Una información valiosa respecto a la estructura secundaria de las proteínas y los polipéptidos ha sido obtenida de estudios con agua pesada.

En el caso de las proteínas fibrosas, por -- ejemplo, la cetarina, se ha observado por su espectro en el infrarrojo que la macromolécula en el estado natural no es sensible al intercambio isotópico con agua deuterada; solamente cuando algunos puentes de hidrógeno son destruidos se observa intercambio con agua pesada. La conclusión a la que se llega es que el átomo de hidrógeno resiste al intercambio debido a la organización estructural de las fibras de la macromolécula (8,9).

Metodo de Deuteración

Las técnicas usadas en la deuteración varían según la naturaleza de la sustancia y el tipo de hidrógeno que se desea intercambiar.

A continuación se presentan algunas familias químicas en forma decreciente de acidéz:



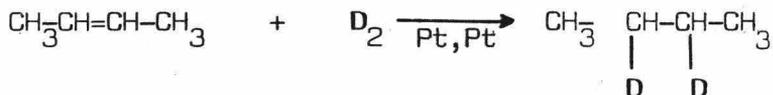
En los compuestos con hidrógenos más ácidos, como serían los tres primeros de la serie anterior, el intercambio del H ácido por deuterio se produce en forma sencilla, basta agitar una solución del compuesto con agua pesada. Esta técnica se emplea mucho en estudios de rnm para determinar si una señal específica es originada por un grupo COOH , OH , NH_2 , etc. (10).

Si se desea aislar el producto deuterado, la técnica más adecuada consiste en disolver el compuesto en agua pesada, recristalizar, secar y volver a disolver.

En compuestos con hidrógenos menos ácidos se deben emplear reactivos específicos, por ejemplo, en el caso de los acetilenos este hidrógeno se puede sustraer de la siguiente manera:



En el caso de un alqueno se puede deuterar la doble ligadura:



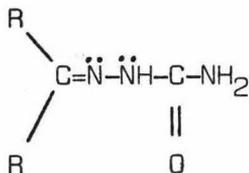
En una reacción de deuteración es difícil obtener productos totalmente deuterados, ya que por razones de equilibrio químico siempre quedará una parte de producto no deuterado. (26)

En el presente trabajo la técnica que se empleó para deuterar, y que se describe con detalle en la parte experimental, consiste en disolver, básicamente, la semicarbazona en agua deuterada y después de un tiempo proceder a evaporar el agua para recuperar el producto ya deuterado.

Se hicieron varios intentos de deuteración -- con resultados poco satisfactorios, encontrándose finalmente que los factores que más contribuyen a una buena deuteración son: agitación y elevación de la temperatura.

Semicarbazonas

Las semicarbazonas tienen por fórmula general la siguiente:

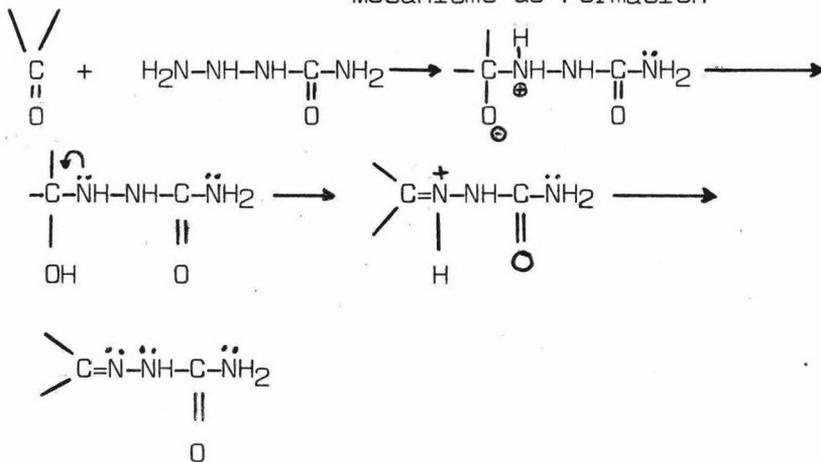


R = H en aldehidos

R \neq H en cetonas

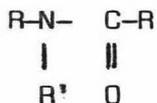
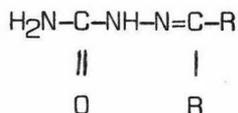
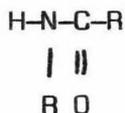
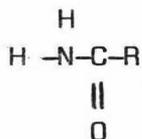
y son productos que se obtienen por reacción entre una cetona o un aldehido y clorhidrato de semicarbazida.

Mecanismo de Formación



Debido a que cristalizan fácilmente se emplen generalmente para la identificación de aldehidos y cetonas, por lo que lo más común es encontrar en la literatura solo sus constantes físicas (10,11) sin embargo, poco se ha hecho sobre el estudio espectroscópico de semicarbazonas -- (11).

Comparando las estructuras de las semicarbazonas y de las amidas se observa que existen varias uniones-comunes a ambos compuestos.



El estudio en el infrarrojo del grupo amida -- ha motivado el interes de muchos investigadores siendo notable la gran cantidad de trabajos que se pueden encontrar relacionados con esta familia química (9,10,12-20).

Se ha estudiado ampliamente el origen de las-bandas, los factores que afectan su posición, etc.... No obstante el gran número de trabajos realizados, existe aún

diversidad de opiniones, existiendo controversia en algunos casos.

Considerando que existen uniones comunes entre amidas y semicarbazonas y considerando también que solo existe un trabajo sobre semicarbazonas, se analizaron los trabajos de amidas y su posible aplicación al estudio de las semicarbazonas.

De un examen de su estructura se puede decir que las amidas presentan por lo tanto vibraciones longitudinales N-H, C=O y vibraciones de deformación N-H (12, -13).

En las semicarbazonas se espera ese mismo tipo de bandas y además la banda característica de la vibración C=N (14).

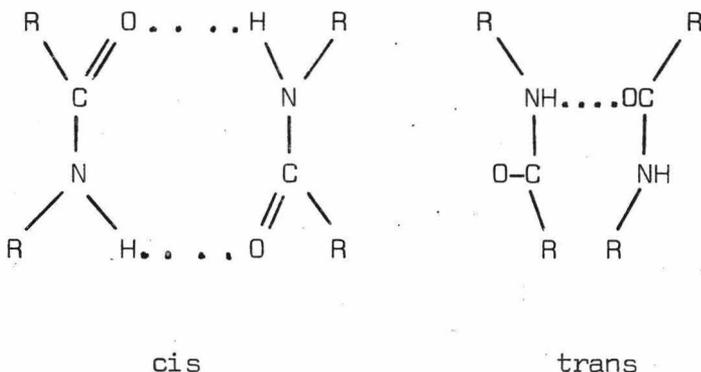
La nomenclatura empleada para designar las -- bandas más importantes de las amidas hace uso de números - romanos del I al VI. A continuación se describen las bandas de amidas y la forma en que han sido asignadas.

Análisis de las Amidas

Todas las amidas muestran las bandas características de la vibración longitudinal N-H (12).

En solución diluida todas las amidas primarias muestran dos bandas a 3500 y 3400 cm^{-1} . Por efectos de - puentes de hidrógeno la absorción se puede presentar como característica de NH_2 libre o de NH_2 asociado.

Las amidas secundarias presentan en soluciones diluidas una sola banda a $3460-3420\text{ cm}^{-1}$, que en condiciones de alta resolución se abre en dos bandas debidas a los isómeros cis y trans. (10).



Estas bandas han sido asignadas a vibraciones NH pues por intercambio con deuterio disminuyen notablemente desplazandose a la región $2300-2400\text{ cm}^{-1}$, que es la posición esperada para una vibración N-D(14,15).

Banda de Amida I : Cerca de 1640 cm^{-1} todas las amidas muestran una fuerte banda de absorción si se examinan en estado sólido. La banda cambia notablemente al examinar el compuesto en solución, al estado líquido o como vapor (15,16)

El origen de la banda ha sido atribuido por algunos autores a las vibraciones longitudinales C=O. Sin embargo, la absorción aparece a frecuencias menores con respecto a la absorción de un C=O de cetona no tensionada, esto se ha explicado por la resonancia de la amida en sus formas ceto-enol (17).

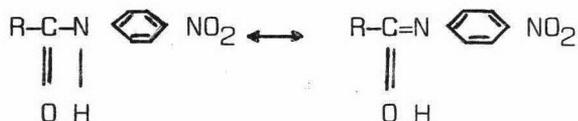


Otro argumento empleado en favor del C=O como grupo que origina la banda de Amida I es el hecho ya mencionado de que la banda se desplaza por efecto de la concentración o por cambios de estado, ésto se explica fácilmente por la ruptura o formación de puentes de hidrógeno.

Las amidas terciarias, que no pueden formar puentes de hidrógeno no muestran variación en la posición de la banda por cambio de estado (16).

En las amidas no sustituidas y monosustituidas la banda de Amida I ha sido asignada por algunos investigadores a la vibración longitudinal C=N presente en la forma anónica.

Para aclarar el origen de esta banda Kotera analizó el desplazamiento que dicha banda mostraba cuando sobre el átomo de N se encontraban grupos electrofílicos. Se analizó la posición de la banda Amida I en un compuesto del tipo.



La presencia del grupo electrofílico aumenta el carácter de doble ligadura de la unión C=O y provocaría el desplazamiento de esa banda a menores frecuencias. Experimentalmente se encuentra que en este compuesto la banda de Amida I aparece a menor frecuencia, por lo que se concluye que dicha banda es originada por la vibración C=O y no por la vibración C=N. Esta conclusión es apoyada por la mayoría de los autores, por lo que no hay realmente duda respecto a su origen. Esta banda no se altera por deuteración. (17,19).

Banda de Amida II : Las amidas primarias y secundarias muestran bandas de absorción fuerte entre 1600 y 1500 cm^{-1} , esta banda no se observa en amidas terciarias. Generalmente es más intensa que la banda del carbonillo y su posición puede caer fuera de la región anteriormente indicada. En algunos casos como en el análisis de sólidos, la banda de Amida I y la banda de Amida II pueden quedar muy cerca y aparecer como una sola banda ancha, sin embargo es posible diferenciarla pues por cambios de estado muestran desplazamientos diferentes (16).

Sobre el origen de esta banda los autores aún no se ponen de acuerdo.

Lenormant ha atribuido tanto la banda de Amida I como la banda de Amida II a vibraciones de C=O ; la primera como debida a ceto y la segunda debida a la presencia del compuesto como dímero.

La principal objeción a esta teoría ha sido hecha por Gierge quien encontró que la banda persiste en el estado de vapor en donde no existe la molécula como dímero.

Se ha sugerido también que la banda de Amida-II se origine de un movimiento de deformación NH similar - al que muestran algunas aminos en esta región, esto es apoyado por la ausencia de esta banda en amidas terciarias y por el debilitamiento de la banda por deuteración (19,21,-22).

La explicación más aceptada hasta la fecha, - es que se considera que la banda de Amida II es una mezcla de vibraciones C=N y de vibraciones NH (19,21).

Cerca de 700 cm^{-1} se observa en amidas secundarias una banda no definida, llamada banda de Amida V, es - sensible a la deuteración (19).

A menores frecuencias Mizushima ha observado - bandas en amidas secundarias a las que ha denominado banda de Amida IV y banda de Amida VI, la primera cerca de 620 cm^{-1} y la segunda cercana a 600 cm^{-1} (23). Se han asignado a vibraciones del esqueleto.

Finalmente se puede mencionar otra banda a -- 530 cm^{-1} que se considera una banda originada, en buena proporción, por vibraciones de deformación N-H (23).

En la tabla número I se hace un resumen de -- las bandas características de las amidas, así como de la - región que normalmente se observan..

Tabla I

Bandas Características de Amidas

Vibración Longitudinal N-H

Amidas primarias (libre)	3500 - 3400 cm^{-1}
Amidas secundarias (libre)	3460 - 3420 cm^{-1}
Amidas Primarias (asociada)	3350 - 3180 cm^{-1}
Amidas secundarias (asociada)	3320 - 3140 cm^{-1}

Absorción C=O "Amida I"

Amidas primarias	1650 - 1690 cm^{-1}
Amidas secundarias	1630 - 1700 cm^{-1}

Deformación NH "Amida II"

Amidas primarias	1650 - 1620 cm^{-1}
"Amida II"	
Amidas secundarias	1570 - 1510 cm^{-1}

"Amida III"

Amidas secundarias	cerca de 1290 cm^{-1}
--------------------	--------------------------------

Deformación N H "Amida V"

Amidas secundarias	cerca de 720 cm^{-1}
--------------------	-------------------------------

"Amida IV" y "Amida VI"

Amidas secundarias	620 - 600 cm^{-1}
Amidas primarias	1420 - 1400 cm^{-1}

Analisis de Semicarbazonas

Se analizaron las siguientes semicarbazona:

- 1).- Semicarbazona del Formaldehido
- 2).- Semicarbazona del Acetaldehido
- 3).- Semicarbazona del Propiopaldehido
- 4).- Semicarbazona de la Acetona
- 5).- Semicarbazona del Benzaldehido
- 6).- Semicarbazona de la Metil Etil cetona
- 7).- Semicarbazona de la Etil Butil cetona
- 8).- Semicarbazona de la 3 pentanona
- 9).- Semicarbazona de la Acetofenona

Por la semejanza con las amidas se emplea la misma nomenclatura para designar las bandas más importantes de las semicarbazonas analizadas.

Todas las semicarbazonas analizadas mostraron la absorción debida a NH no asociado en la región de $3100-3400\text{ cm}^{-1}$. No se observaron las dos bandas características del NH_2 , lo que indica una fuerte asociación molecular a través de este grupo.

La semicarbazona de la acetona fué la única - que no mostró bandas de NH libre, solo de NH asociado. Estas bandas se observaron en la región de 3125 a 3300 cm^{-1} . Tanto la banda de NH libre como la banda de NH asociado se alteraron notablemente al deuterar los compuestos, lo que confirma su origen.

En los compuestos deuterados, las bandas características de las vibraciones longitudinales ND se observaron en la región de 2600 a 2320 cm^{-1} .

Banda de Amida I.- En la región de 1750 a 1660 cm^{-1} se observó la vibración longitudinal del C=O de las semicarbazonas, en todos los casos con excepción del acetaldehído y benzaldehído fué la banda más intensa del espectro.

La intensidad y la posición de esta banda no se alteró con la deuteración, excepto en el propionaldehído que disminuye y en el acetaldehído que por disminución en intensidad de las otras bandas fuertes se transforma en la banda más intensa.

Banda C=N.- La banda debida a la vibración C=N (alargamiento) es menos intensa de lo que se esperaría. Su posición e intensidad no varían apreciablemente por deuteración.

Banda de Amida II.- De acuerdo con los argumentos más aceptados y que ya fueron comentados al hablar de esta banda en amidas, la banda de Amida II es originada por una vibración C=N (longitudinal), por movimientos de deformación NH o una mezcla de ambos movimientos.

En todas las semicarbazonas analizadas se observó esta banda cercana a 1600 cm^{-1} .

Esta banda disminuye notablemente en los espectros de las semicarbazonas deuteradas por lo que se deduce que la banda de Amida II se origina en gran parte por un movimiento NH.

Al mismo tiempo que disminuye la banda de Amida II se observa el aumento de una banda cercana a 1500 cm^{-1} . Que de acuerdo con los argumentos presentados por Hallam (27) se pueden considerar como bandas originadas por un movimiento simétrico del grupo -N-C=O que es llamada banda de Amida II'. En todos los compuestos deuterados analizados se observa una banda débil en la región de 1225 a 1245 debida a la deformación N-D (25).

Banda de Amida III.- En la zona cercana 1200 a 1300 cm^{-1} aparece una banda débil llamada banda de Amida III. Es poco sensible a la deuteración.

De acuerdo con Mizushima el esqueleto de las amidas da origen a dos vibraciones una 620 cm^{-1} y la otra a 600 cm^{-1} , ambas bandas se observaron en los espectros de las semicarbazonas.

En la tabla II se muestra en forma condensada la posición de las bandas de los productos no deuterados.

En la Tabla III se muestra la posición de las bandas de los productos deuterados.

Tabla II

Productos No Deuterados

Semicarbazona del	NH libre	NH asoc	Amida I	C=N	Amida II	Amida III
Formaldehido	3450(m)	3300-3050(m)	1745(i)	1680(i)	1595(i)	1290(d)
Acetaldehido	3400(m)	3300-3050(m)	1710(i)	1650(i)	1600(i)	1320(d)
Propionaldehido	3450(m)	3250-3050(m)	1710(i)	1655(i)	1595(i)	1310(d)
Acetona	_____	3300-3050(m)	1690(i)	1650(i)	1550(i)	_____
Benzaldehido	3440(m)	3270-3050(m)	1690(i)	1650(i)	1600(i)	_____
metil etilcetona	3445(m)	3310-3040(m)	1695(i)	1660(i)	1590(i)	_____
metil butilcetona	3440(m)	3300-3050(m)	1700(i)	1660(i)	1600(i)	_____
3 pentanona	3440(m)	3260-3040(m)	1700(i)	1655(i)	1600(i)	_____
Acetofenona	3450(m)	3350-3000(m)	1700(i)	1655(i)	1600(i)	_____

Tabla III

Productos Deuterados

Semicarbazona del	Amida I	Amida II	Amida II	Amida III	N D
Formaldehido	1745(i)	1600(d)	1500(m)	1305(d)	1235(d)
Acetaldehido	1710(i)	16600(d)	1500(i)	1320(d)	1245(d)
Propionaldehido	1700(i)	1590(d)	1500(i)	1310(d)	1240(d)
Acetona	1690(i)	1550(m)	1505(m)	1265(d)	1235(d)
Benzaldehido	1690(i)	1600(i)	1500(d)	_____	1225(d)
Metil Etil cetona	1695(i)	1590(m)	1505(m)	1230(m)	1235(d)
Etil Butil cetona	1700(i)	_____	1505(m)	1325(d)	1230(d)
3 Pentanona	1700(i)	1600(d)	1500(d)	1310(d)	_____
Acetofenona	1740(i)	1595(i)	_____	1305(d)	_____

P A R T E E X P E R I M E N T A L

En la preparación de las semicarbazonas descritas en este trabajo se siguieron básicamente dos métodos dependiendo de la solubilidad en agua de los aldehídos y cetonas correspondientes.

Compuestos solubles en agua.

Un mililitro de aldehído o de la cetona, 1 g. de clorhidrato de semicarbazina y 1.5 g. de acetato de sodio se disuelve en 10 ml. de agua contenida en un tubo de ensayo. La mezcla se agitó vigorosamente y el tubo de ensayo se introdujo en un vaso de precipitados con agua caliente y se dejó en él hasta que se llegó a temperatura ambiente. Se vertió en un vaso de precipitado que contenía hielo y se rasparon las paredes del vaso con una varilla de vidrio, para ayudar a la cristalización de la semicarbazona obtenida. Los cristales se filtraron y se recristalizaron de agua etanol en diferentes proporciones dependiendo de la polaridad del compuesto formado.

Compuestos insolubles en agua.

Un mililitro del aldehído o de la cetona se disolvieron en 10 ml. de etanol. Se añadió agua hasta que la solución quedó ligeramente turbia; la turbidez se eliminó con unas gotas de etanol. En ese momento se adicionó 1 g. de clorhidrato de semicarbazida y 1.5 g. de acetato de sodio y de aquí en adelante se siguió la técnica descrita para compuestos carbonílicos solubles en agua -- (24).

La pureza de las semicarbazonas obtenidas se comprobó por cromatografía en capa delgada y por el punto de fusión que se comparó con el descrito en la literatura para cada compuesto y además por su espectro en el infrarrojo.

Se da a continuación el punto de fusión de las semicarbazonas obtenidas.

- 1).- Semicarbazona del Formaldehido.....135°C
- 2).- Semicarbazona del Acetaldehido.....163°C
- 3).- Semicarbazona del propionaldehido.....154°C
- 4).- Semicarbazona de la acetona.....190°C
- 5).- Semicarbazona del Benzaldehido.....214°C
- 6).- Semicarbazona de la Metil Etil cetona.....145°C
- 7).- Semicarbazona de la Etil Butil cetona.....110°C
- 8).- Semicarbazona de la 3 pentanona.....139°C
- 9).- Semicarbazona de la acetofenona.....200°C

Deuteración de Semicarbazonas

En ampolletas de 1 ml., secadas en la estufa, se colocaron .156 g. de semicarbazona que se deseaba deuterar y se adiciono .75 ml. de agua deuterada. La ampollita fué cellada de inmediato; en seguida se procedió al calentamiento de la misma en un baño de aceite entre 100 y 100°C durante dos horas aproximadamente y efectuando agitaciones alternativas con el calentamiento. Para obtener el producto deuterado en estado solido se evaporo primero a 200 mm de Hg y posteriormente a 1 mm. de Hg.

Los puntos de fusión se determinaron en un bloque Fisher Thomson, y estan corregidos.

Los espectros en el infrarrojo se obtuvieron en un espectrografo Perkin-Elmer Grating 337, y se hicieron en bromuro de potasio.

La pureza de los compuestos se controló por cromatografía en capa delgada empleando Silica CF254 de Merck como adsorbente y usando vapores de yodo como revelador.

En el presente trabajo se usa el nombre de alargamiento o vibración longitudinal como traduccion de Stretching y de deformación como traducción de bending.

La posición de las bandas está dada en cm^{-1} . La intensidad de las bandas se indica así: (i) intensa, (m) mediana, (d) debil.

CONCLUSIONES

Se describen por primera vez espectros en el infrarrojo de semicarbazonas deuteradas.

Por comparación de los espectros de los productos no deuterados y de los deuterados se concluye que la banda de Amida II existe una alta contribución de la vibración de deformación N-H, pues en todos los casos disminuye notablemente por deuteración, y crece también notablemente y en algunos casos aparece una banda cercana a 1500-cm^{-1} , esta banda es la llamada Amida II. Se observa también en todos los compuestos deuterados la aparición de una banda débil cerca de 1235 cm^{-1} debida a una deformación N-D.

En el caso de la acetofenona se asigna, por su posición y semejanza con las otras semicarbazonas, la banda en 1680 a la vibración C=N

Se prepararon y analizaron los espectros de las semicarbazonas no deuteradas del formaldehído, propionaldehído y n butil metil cetona que no estaban descritas anteriormente.

B I B L I O G R A F I A

- 1.- Silverstein, R.M. and Bassler, G.C. "Spectrometric -- Identification of Organic Compounds" 2a. John Wiley & Sons. Inc New York (1967).
- 2.- Dyer, I. "Applications of Absortions Spectroscopy of Organic Compounds". Prentice Hall, Inc. Englewood Cliffs, N.Y. (1965).
- 3.- Cross, A. "Introduction to Practical Infra-red Spect -- roscopy". Butterworths, London (1964).
- 4.- Morcillo, Jesús. "Aplicaciones Practicas de la Espec-- troscopia Infrarroja" Universidad de Madrid (1964).
- 5.- Nakanishi, K. " Infrared Absortion Spectroscopy-Practi- cal" Holden-Day, Inc., San Francisco (1962).
- 6.- Pasto, D.J. and Johnson, C.R. "Organic Structure Determi- nation Prentice -Hall International, Inc. (1969).
- 7.- Budzikiewicz Djerassi Williams, " Mass Spectrometry of- Organic Compounds" Holden-Day, Inc. San Francisco, Cam- bridge London, Amsterdam (1967).
- 8.- Margareta, Avram. "Infrared Spectroscopy Applications- in Organic Chemistry" G.D. Mateescu.
- 9.- Elliot and Ambrose, " Nature " 9, 325, (1950).
- 10.- Morrison Robert and Body, Robert. " Organic Chemistry" 2nd.ed Allyn and Bacon Inc. Boston (1966).

- 11.- Davison, W.H.T. and Christie, P.E. Journal Chemical - Society, 3389 (1955).
- 12.- Darmon, S.E. and Sutherland, G.B., "Nature", 164,440 -- (1949).
- 13.- Kessler, H.K. and Sutherland, G.B., J. Chem. Phys. --- 21,570 (1953).
- 14.- Sutherland, Discuss. Faraday Soc., 1950,9,274.
- 15.- Davies, Evans and Lumley Jones. Trans Faraday Soc. 51, - 761, (1950).
- 16.- San-ichiro Mizushima, Masemichi Tsuboi, Yoshizo Tsuda, Spectrochimica Acta, 7,100 (1955).
- 17.- Akira Kotera, Schuzo Shibata and Kozo Sone, J. Chem. - Soc. 6138 (1955).
- 18.- Bellamy, L.J., "Infrared Spectra of Complex Molecules", 2nd. ed., Methuen, London, (1958).
- 19.- Tatsuo Miyazawa, Takeniko Shimanouchi and San-ichiro - Mizushima, The Journal of Chemical Physics. 24,408 -- (1956).
- 20.- Lenormant, Discuss. Faraday Soc., 9,319, (1950).
- 21.- Richards R.E. and Thompson, H.W., J. Physical Chem., - 1248 (1948).

- 22.- Randall, Fowler, Fuson and Dangi, "Infrared Determina
tion o Organic Structures". Van Nostrand, New York. -
(1949).
- 23.- Miyazawa, J.Chem. Soc. Japan, 77,321,619, (1956).
- 24.- Shriner, Ralph, I. and Fushon, R.C. "Identificacion -
Sistematica de Compuestos Organicos"Ed. Limusa-Wiley,
S.A. México (1966).
- 25.- Califano, S. e Moccia, R. Gazz. Chim. Ital.805 (1957).
- 26.- Farkas Adalbert, "Deuterio". Cambridge, The University
(1935).
- 27.- Hallam, H. Espectrochimica Acta. Vol. 25,1785 (1969).