

Bol. inst. quím. univ. nal. autón. Méx. XV, págs. 41-47 (1963).

## EFFECTO DE LOS SUSTITUYENTES EN LA ABSORCION EN EL ULTRAVIOLETA DE ESTERES BENZOICOS.

J. L. Mateos y R. Cetina.

Contribución N° 165 del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Recibida, Octubre 4, 1963.

Con objeto de investigar el efecto que sobre el espectro electrónico tienen los sustituyentes en las posiciones *meta* y *para* en anillos bencénicos conjugados con grupos carbonilo, se estudiaron los espectros de absorción de benzoatos de metilo con sustituyentes en estas posiciones.

En los espectros de los compuestos estudiados se distinguen claramente tres tipos de bandas (Tablas II y III): una, en la región de 204-214  $m\mu$  que por correlación con las bandas conocidas del benceno se han atribuido a la denominada Banda E.

Otra banda de intensidad fuerte, entre 217 y 240  $m\mu$ , conocida como B que se debe a la conjugación del anillo bencénico con el grupo carbonilo, y es originada por transiciones  $N \rightarrow V$ .

La tercera está en la región de 280-340  $m\mu$  y es la llamada banda C, que en el benceno, sólo aparece a 255  $m\mu$ . Esta banda C se debe a una transición prohibida hacia un estado polar excitado.\*

*Banda E.*—De acuerdo con la teoría de la resonancia, las bandas E del benceno se pueden considerar originadas por transiciones que provienen de un estado excitado, al cual contribuyen estructuras dipolares, similares, en carácter, a las bandas de alta intensidad del butadieno y de otros sistemas conjugados de cadena abierta.

De acuerdo con estas consideraciones, la banda E que aparece

\* En los ésteres aromáticos *meta* sustituidos se observa la división de esta banda en un doblete de intensidades aproximadamente iguales.

cerca de 205  $\mu$ , se debe a transiciones dentro del anillo en las cuales puede intervenir o no el sustituyente.

El efecto de los sustituyentes sobre la posición e intensidad de esta banda es bastante complejo aunque de una manera general se observan los siguientes hechos: Cuando los sustituyentes son halógenos, el desplazamiento batocrómico aparentemente es mayor al aumentar la polarizabilidad del halógeno; esta observación parece razonable ya que mientras más polarizable sea el halógeno más fácilmente sus electrones interaccionarán con los electrones del anillo aromático.

En general se observa que los cambios en  $\lambda$  max. para la banda E son mínimos siendo en cambio las diferencias en intensidad considerables. Esto significa que el efecto del sustituyente condiciona la probabilidad de la transición. La mayoría de los sustituyentes aumentan  $\epsilon$ , especialmente los grupos metoxi e hidroxilo. El *para* nitroéster muestra una intensidad menor que el benzoato de metilo y en el caso del *meta* nitrobenzoato de metilo no se observa la banda E. Puede colegirse que el grupo nitro se opone a la transición antes mencionada.

**Banda B.**—En los compuestos halogenados en *para* el desplazamiento batocrómico está de acuerdo con la polarizabilidad de estos sustituyentes, en cambio en los ésteres *meta* sustituidos se observa lo contrario. En la posición *para* mientras más polarizable es el halógeno, más contribuye a la estructura resonante en que el carbonilo está parcialmente polarizado, debido a esto la energía necesaria para llevar al cabo la transición electrónica será menor y por lo tanto la longitud de onda mayor.

El grupo metilo desplaza  $\lambda$  max. 9.3  $\mu$  en la posición *para* y 3.2  $\mu$  en la posición *meta*.

En los grupos hidroxilo y metoxi se observan desplazamientos mayores: 27.8 y 26.8  $\mu$  cuando están en *para* y 5.3 y 3.3  $\mu$  si se encuentran en *meta*.

Los grupos *para* amino y *para* dimetilamino producen los mayores desplazamientos batocrómicos de la banda B para la serie de compuestos estudiados. En general se observa que los desplazamientos de  $\lambda$  max. son mucho mayores en *para* que en *meta* (Tabla III) lo cual nos indica la importancia de la delocalización de electrones en la transición, siendo menor la importancia del efecto inductivo.

El mayor efecto batocrómico de los grupos amino y dimetilamino,

en comparación con los grupos hidroxí y metoxi, se puede deber a una hibridación de los electrones p del nitrógeno con el orbital del sistema, pues siendo el nitrógeno menos electronegativo que el oxígeno sus electrones no compartidos son más polarizables.

T A B L A I

Desplazamiento en  $\lambda$  max. (m $\mu$ ) de la banda B) de benzoatos de metilo *meta* y *para* sustituidos.

	F	Cl	Br	I	CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	NMe <sub>2</sub>	OH	OCH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>
<i>Para</i>	1.5	9.8	16.8	25.8	9.3	63.8	80.8	27.8	26.8	30.8
<i>Meta</i>		0.7	-3.3	-10.6	3.2	-8.3	7.1	5.3	3.3	-10.2

*Banda C.*—La banda C no se encuentra en la mayoría de los ésteres *para* sustituidos. En los ésteres *meta* sustituidos se encuentra dividida en un doblete. Nuevamente en los ésteres *meta* halogenados se observa un orden creciente de acuerdo con su polarizabilidad.

Se pueden interpretar las bandas en el U. V. de bencenos sustituidos como debidos a la delocalización de electrones en el sistema, ya que son poco afectados por factores de campo e inductivos. En compuestos como el cloruro de benzoilo, benzaldehído, acetofenona y benzoato de metilo esto implicaría que la banda B estaría relacionada con formas de resonancia las cuales suponen interacciones entre el grupo carbonilo y el anillo bencénico.

Efectivamente el cloruro de benzoilo, (I) el benzaldehído (II), la acetofenona (III) y el benzoato de metilo (IV) tienen una banda B similar y el efecto de los sustituyentes es igual en el espectro en el U. V. en todos.

	BANDA B		BANDA C		BANDA B		BANDA C	
	$\lambda$ Max.	$\epsilon$						
I*	242	14 500	282	1 360	III* 237	12 500	277	900
	250	12 000	291	900	IV+ 228	12 700	273	1 007
II*	241	14 500	277	1 200			280	878
	247	12 500	287	1 000				

\* En Ciclohexano. + En Metanol.

T A B L A II

Bandas de absorción de benzoatos de metilo *para sustituidos*.

Sustituyente	Banda E		Banda B	
	$\lambda_{\text{máx.}}$ (m $\mu$ )	$\epsilon$	$\lambda_{\text{máx.}}$ (m $\mu$ )	$\epsilon$
H	205	3900	228	12700
Cl	206	11,956	239	17,463
F	204	5,413	230	10,286
Br	205	19,586	245	15,056
I	205	15,900	254	19,696
CH <sub>3</sub>	205	19,270	238	23,157
Me <sub>2</sub> N	203	13,368	309	26,703
CH <sub>3</sub> O	209	20,292	255	20,692
NO <sub>2</sub>	210	1,905	259	10,885
	203	3,527		
NH <sub>2</sub>	204	2,285	292	13,916
	211	12,671	256	16,201

T A B L A III

Bandas de absorción de benzoato de metilo *meta* sustituidos.

Sustituyente	Banda E		Banda B		Banda C-1		Banda C-2	
	$\lambda_{\text{máx.}}$ (m $\mu$ )	$\epsilon$						
H	205	3900	228	12700	280	878	273	1007
Cl	206	30936	229	9762	289	962	281	1120
Br	207	11946	225	11400	290	879	282	1010
I	—	—	218	2576	294	744	286	793
OH	209	36815	234	8172	298	3207	—	—
OCH <sub>3</sub>	209	59291	232	9132	295	3503	—	—
CH <sub>3</sub>	205	17409	231	13742	285	1760	279	1985
NH <sub>2</sub>	—	—	220	24577	320	1820	—	—
Me <sub>2</sub> N	204	13861	229	26929	343	2521	263	10868
NO <sub>2</sub>	—	—	218	18191	364	289	256	5302

Se han realizado muchos intentos para relacionar en forma cuantitativa la posición de la banda principal de bencenos disustituidos, p.ej. Scott (1) encontró para cada sustituyente un valor empírico en m $\mu$  que sumado al número base de 230 m $\mu$  permite predecir aproximadamente la posición de la banda en algunos bencenos di y polisustituidos.

C. Rao (2) intentó relacionar las bandas de absorción en el ultravioleta de bencenos meta y para disustituidos con parámetros de

resonancia y reactividad. Con los valores  $\sigma$  de Hammett o  $\sigma^+$  de Brown la ecuación  $\Delta\lambda = \rho\sigma + C$  en . . que  $\rho$  es la pendiente y  $C$  el intercepto en la ordenada en  $\sigma = 0$  no da una relación lineal y existen desviaciones considerables en la mayoría de los compuestos siendo imposible establecer relación alguna con grupos como los halógenos. Al trazar  $\Delta\lambda$  contra  $\sigma$ - $\sigma$  usando el tratamiento de Taft tampoco se observa una relación satisfactoria y trazando  $(\sigma - \sigma')$  COOCH<sub>3</sub> -  $\sigma$  -  $\sigma'$  sustituyente, contra  $\Delta\lambda$  hay una relación aproximadamente lineal.

Doub y Vandenberg (3) encontraron que la diferencia  $\sigma_p - \sigma_m$  o sea  $\Delta\sigma$ , que es una medida aproximada del efecto de resonancia del sustituyente, se puede relacionar con el desplazamiento de la banda principal de bencenos monosustituídos.

La interacción por resonancia entre el sustituyente y el anillo, de acuerdo con la relación de Doub se puede expresar mejor usando el parámetro de resonancia de Taft ( $\sigma - \sigma'$ ) por lo que no es sorprendente que Rao encuentre una mediana relación entre los valores  $\Delta\lambda$  y  $\sigma - \sigma'$ . No existe una buena relación de ningún parámetro que mida el efecto de resonancia solamente, lo cual nos indica que tanto los efectos inductivos como los de resonancia son importantes para determinar la posición de las bandas en el ultravioleta en bencenos monosustituídos.

Al estudiar los benzoatos de metilo *meta* y *para* sustituídos se trató de relacionar  $\lambda$  o  $\Delta\lambda$  con los parámetros  $\sigma$  de Hammett,  $\sigma^+$  de Brown,  $\sigma_p$ - $\sigma_m$ ,  $\sigma_p$ - $\sigma'$  y en ningún caso fue posible obtener una relación lineal entre la posición de la banda y estos parámetros.

Se trazó  $\sigma_p$  COOCH<sub>3</sub>- $\sigma$  del sustituyente contra  $\lambda$  máx. y se encontró que con excepción de los halógenos se tenía una relación lineal aceptable.

Tomando en cuenta que las bandas de bencenos disustituídos están relacionadas con la interacción dada por las sumas de los efectos inductivos y de resonancia de los dos sustituyentes es lógico pensar que la suma de los efectos de cada uno cuando actúan en el mismo sentido y la diferencia de ellos cuando operan en sentido contrario dé una relación lineal con  $\lambda$  o mejor aún con  $\nu$  o  $\Delta\nu$  que están directamente relacionadas con la energía de la transición.

Al trazar  $\sigma$  COOCH<sub>3</sub> +  $\sigma$  para CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>O, OH, NH<sub>2</sub>, NMe<sub>2</sub> y  $\sigma$  COOCH<sub>3</sub>- $\sigma$  para F, Cl, Br, I se obtiene una relación lineal bas-

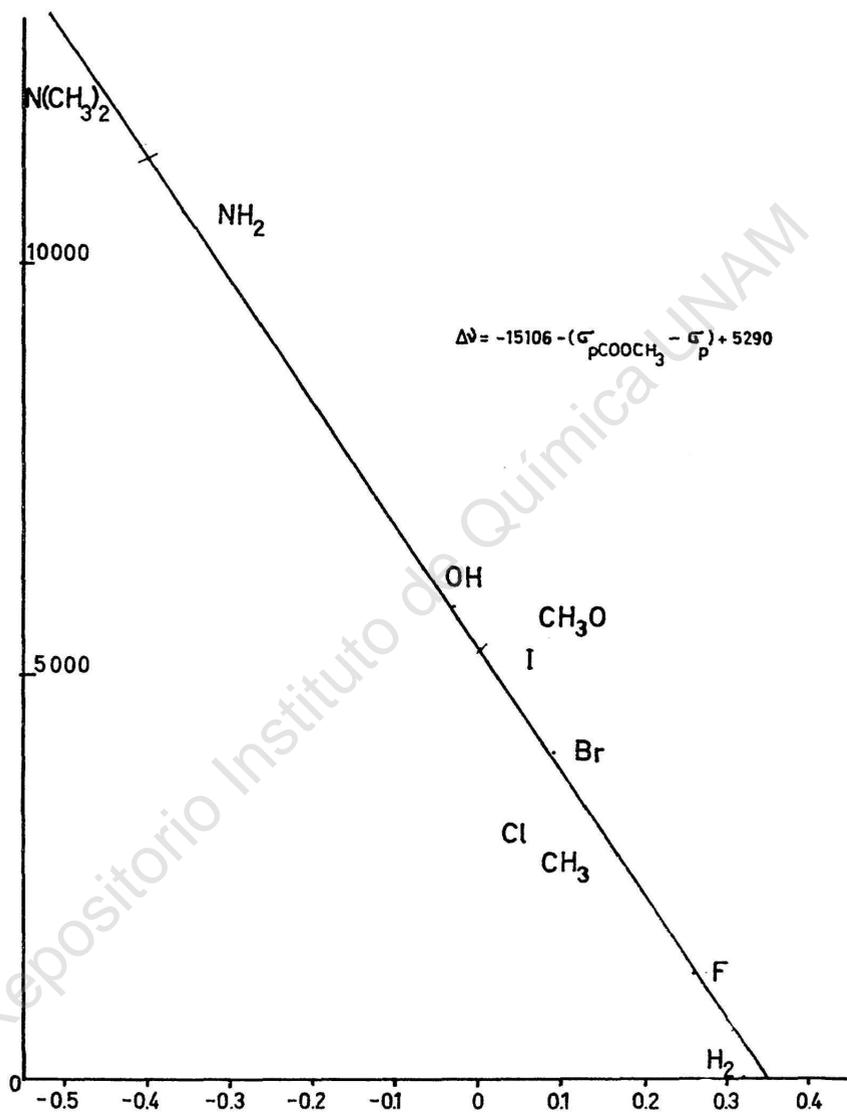


Figura 1

tante satisfactoria que relaciona a  $\nu$  con estos parámetros. Ya que el tratamiento de Hammett (4) relaciona energía con reactividad, debe también existir una relación lineal entre los parámetros usados y la energía de la transición en la banda principal de benzoatos de metilo sustituidos. (Figura 1).

Parámetros de reactividad y posición de la banda de benzoatos de metilo *para* sustituidos.

	$\lambda$ máx. $m\mu$	$\nu_{cm^{-1}}$	$\sigma_p$	$\sigma_pCOOCH_3 + \sigma_p$	$\sigma_pCOOCH_3 - \sigma_p$	$\Delta\nu_{cm^{-1}}$
H	228	44900	0.00	+0.321	0.321	0
F	230	43600	+0.06	+0.381	+0.261	1300
CH <sub>3</sub>	237	42200	-0.17	+0.151		2700
Cl	239	41800	+0.23	+0.551	+0.091	3100
Br	245	40800	+0.23	+0.551	+0.091	4100
I	254	39400	+0.28	+0.601	+0.041	5500
CH <sub>3</sub> O	255	39200	-0.27	+0.051		5700
OH	256	39100	-0.46	-0.139		5800
NH <sub>2</sub>	292	34300	-0.66	-0.339		10600
NMe <sub>2</sub>	309	32400	-0.83	-0.509		12500

Experimental.—Todos los compuestos estudiados fueron preparados en este laboratorio y sus constantes físicas corresponden a las descritas. Los espectros se determinaron con un espectrofotómetro Beckman DK-2 usando metanol como disolvente.

#### BIBLIOGRAFIA

1. A. Scott, *Experientia*, 17, 68 (1961).
2. C. N. R. Rao, *Chem. and Ind.*, 1239 (1957)
3. L. Doub y J M Vandenbelt. *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 2714 (1947); 71, 2414 (1949).
4. L. P. Hammett, *Physical Organic Chemistry*. McGraw Hill Book Co. Inc. (1940), New York.