

## INFLUENCIA DEL SOLVENTE EN EL ESPECTRO ULTRAVIOLETA DEL 4-NITROBIFENILO

Jaime de la Zerda L., Piero de Milleri P.  
José Luis Villaveces C.

Sección de Fisicoquímica U.N.

### RESUMEN

Se estudiaron los efectos de solvente en la banda  $\pi \rightarrow \pi^*$  del 4-nitrobifenilo en los alcoholes metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-metipropanol, que fueron purificados cuidadosamente, determinándose luego el grado de pureza que resultó satisfactorio en casi todos los casos. Por ser el agua la impureza persistente en todos ellos, fue necesario estudiar su efecto con cierto detalle.

Por medio del espectro ultravioleta tomado a soluciones de 4-nitrobifenilo en los alcoholes, entre 400 y 200 nm, se estudió el corrimiento hacia el rojo de la banda de interés, que está siempre en las vecindades de 300 nm. El comportamiento de los alcoholes primarios y secundarios es decididamente diferente.

Se encontró que, además del efecto batocrómico de polarización, existe una interacción más fuerte, en la que parece jugar papel importante el hidrógeno hidroxílico del solvente.

Asimismo, se dan algunos criterios que apoyan la asignación de esta banda a una transición  $\pi \rightarrow \pi^*$

## ABSTRACT

Solvent effects on the  $\pi \rightarrow \pi^*$  band of the 4-Nitrobi-phenyl were studied. Methanol, ethanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-methylpropanol and 2-butanol were used as the solvents. These alcohols were carefully purified. Subsequent determination of purity was satisfactory in most cases. Since water was the most persistent impurity, it was necessary to determine its effect to some detail.

Using the Ultraviolet spectrum of solutions of 4-nitro-biphenyl in the alcohols between 400 and 200 nm., the red shift of the band of interest was studied.

This band always occurs in the neighborhood of 300 nm. Primary and secondary alcohols behave in definitely different ways.

It was found that in addition to the bathochromic effect of polarization there is a stronger interaction. This seems to be produced to a great extent by the hydroxyl hydrogen of the solvent.

Also, some criteria supporting the assignation of this band to the  $\pi \rightarrow \pi^*$  transition are given.

## INTRODUCCION

Como parte de un estudio sobre las interacciones soluto-solvente, se adelanta en la sección de Fisicoquímica una investigación sistemática sobre la influencia del solvente en el espectro U.V. de soluciones. - En este trabajo particular se empleó 4-Nitrobifenilo como soluto, y como solventes Metanol, Etanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol, 2-Metilpropanol y 2-Butanol. Esencialmente se estudió la influencia

del solvente sobre la banda correspondiente a la transición  $\chi \rightarrow \chi^*$  del soluto, que ya había sido identificada (1).

Se utilizaron solventes de la misma naturaleza, para facilitar el llegar a correlaciones empíricas, difíciles de hacer cuando hay en juego demasiados parámetros.

Se trató también de explicar los efectos y correlaciones observados en términos teóricos, para lo cual se tomó como base el conjunto de trabajos de Bayliss (2) y de Bayliss y MacRae (3,4).

TEORIA.- Bayliss y MacRae, entre otros, basándose en datos **espectroscópicos** desarrollan **una teoría** para explicar los corrimientos en las bandas de absorción de las sustancias al ser disueltas.

Bayliss, (2) explica inicialmente el efecto del solvente sobre los espectros Visible y Ultravioleta en términos de las fuerzas electrostáticas o de polarización del soluto, basándose en el modelo de Onsager. El identifica la constante dieléctrica efectiva ( $k$ ) con el cuadrado del índice de refracción ( $n^2$ ) medido a la frecuencia estudiada. Esto es válido desde el punto de vista Mecano-cuántico, puesto que de acuerdo al principio de Franck-Condon, la primera absorción es muy rápida comparada con el movimiento de los núcleos, de manera que sólo la polarización del medio puede responder a ella. Así pues, la única transferencia de energía entre soluto y solvente ocurre por medio de polarización electrónica.

En el modelo de Onsager, se considera el solvente como un medio homogéneo de constante dieléctrica  $k$ , en el cual existe una cavidad esférica en cuyo centro se encuentra un dipolo puntual que representa a la molécula de soluto. Según Onsager, dentro de esta cavidad hay un campo con dos componentes; un campo de cavidad responsable de la orientación del dipolo y un campo de

reacción paralelo al dipolo y que influye sobre el momento dipolar permanente (si existe) de la molécula y sobre el momento dipolar inducido en ella por la luz.

Este campo de reacción está dado por :

$$R = \frac{2\mu_s^2}{\alpha^3} \left( \frac{k-1}{2k+1} \right)^1 = \frac{2\mu_s^2}{\alpha^3} \left( \frac{n^2-1}{2n^2+1} \right) \quad (1)$$

donde

$\mu_s$  = momento dipolar del soluto.

$\alpha$  = radio de la cavidad esférica

Durante una transición electrónica se induce un momento dipolar dado por :

$$\int \psi_e x \psi_e dz = e \int \psi_x \psi_e dz = eQ \quad (2)$$

Donde  $e$  es la carga del electrón desplazado en la dirección  $x$ . Esta integral tiene valores diferentes en estado gaseoso y en solución, debido a la interacción con el campo de reacción de Onsager. Según Fröhlich (5) la energía de esta transición es  $-\frac{\mu_s^2}{2}$ , así que la energía de la transición electrónica está dada por :

$$\Delta E_s = \Delta E_0 - \frac{\mu_s^2}{2} \quad (3)$$

donde  $\Delta E_0$  es la energía de transición en el estado de vapor. Podemos entonces decir que :

$$\Delta E_s = \Delta E_0 - \frac{\mu_s^2}{\alpha^3} \cdot \frac{n^2-1}{2n^2+1} \quad (4)$$

de donde

$$\bar{\lambda}_s = \bar{\lambda}_0 - \frac{\mu_s^2}{\alpha^3 c} \cdot \frac{n^2-1}{2n^2+1} \quad (5)$$

siendo  $c$  la velocidad de la luz y  $h$  la constante de

Planck.

Si reemplazamos  $\mu_s$  por su valor  $\Theta Q$  obtenemos:

$$\bar{\nu}_s = \bar{\nu}_0 - \frac{e^2 Q^2}{a^3 h c} \cdot \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad (6)$$

$Q$  está relacionada con la fuerza osciladora por:

$$f = \frac{8\pi^2 m c}{3h} \bar{\nu}_0 Q^2 \quad (7)$$

en donde  $m$  representa la masa del electrón.

Sustituyendo  $Q$  tenemos:

$$\Delta \bar{\nu} = \bar{\nu}_0 - \bar{\nu}_s = 10,71 \times 10^9 \frac{f}{\bar{\nu}_0 a^3} \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad (8)$$

Así pues, una gráfica de  $\bar{\nu}_s$  vs  $\frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}$  para una serie de solventes debe ser una recta de pendiente negativa, numéricamente igual a  $[f \bar{\nu}_0 a^3] \times 10,71 \times 10^9$

En el desarrollo anterior,  $f$  está definida por:

$$f = \frac{mc}{\pi e^2} \int a_{on}(\nu) d\nu \quad (9)$$

donde  $a_{on}(\nu)$  es el coeficiente de Einstein para una absorción  $0 \rightarrow n$ .  $f$  está dada entonces por:

$$f = 4,33 \times 10^{-9} \int a_{on}(\nu) d\nu \quad (10)$$

$\bar{\nu}$  = número de onda.

En resumen, el corrimiento hacia el rojo resulta de la interacción momentánea del solvente con el dipolo de transición del soluto.

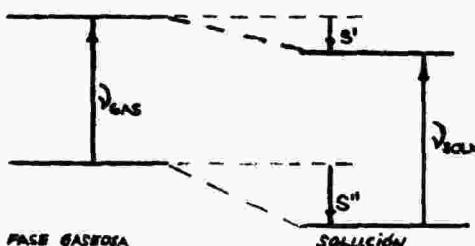
En este tratamiento se han despreciado efectos importantes, tales como el efecto de caja del solvente (7), la integral de superposición (8), las interacciones dipolo (soluciones polares) y los puentes de hidrógeno entre soluto y solvente.

soluto y solvente.

Además, las moléculas orgánicas distan mucho de ser esféricas, y para momentos de transición fuertes ( $Q \sim 1 \text{ \AA}$ ) el dipolo no se puede considerar puntual. Sin contar con que las predicciones teóricas están hechas para la banda (0-0) que no puede ser observada en un espectro sin estructura vibracional, por lo cual se supone en la práctica que son válidas para el máximo de absorción de la banda.

En un artículo posterior al que acabamos de resumir, Bayliss y MacRae (3) consideran tres efectos importantes: el dipolo momentáneo de transición, la diferencia en momento dipolar permanente entre los estados fundamentales y el estado excitado del soluto, y el efecto del principio de Franck-Condon. Estos factores se suman para dar el efecto global de solvatación en una solución, que determina en último término, el corrimiento de las bandas de absorción del soluto.

FIGURA No. 1



En la Figura 1 se ilustra la transición electrónica del soluto en estado de vapor y en solución. La energía implicada es diferente en los dos casos, a causa de la diferencia en las energías de solvatación en los estados fundamental y excitado,  $s''$  y  $s'$  respectivamente.

Se comprende así que

$$\Delta\bar{v} = \bar{v}_{\text{SOLN}} - \bar{v}_{\text{GAS}} = S'' - S' \quad (11)$$

Sin embargo, en esta expresión,  $S'$  no corresponde a la energía de solvatación normal del estado excitado, es decir, no es la diferencia entre la energía de la molécula libre en su estado excitado, y la molécula solvata en su configuración de equilibrio del estado excitado. Esto se debe a que en el momento de finalizar la transición electrónica, la molécula excitada no queda en su configuración de equilibrio, debido a que normalmente la absorción de energía produce un cambio en la distribución de carga, que es causa de una variación en el tamaño de la molécula y, en moléculas polares, en el momento dipolar permanente. Del principio de Franck-Condon se deduce entonces que al finalizar la excitación, la molécula está todavía con su tamaño original, y la caja de soluto también tiene el tamaño y la orientación correspondientes al estado fundamental. Esto produce una "tensión de empaquetamiento", y en soluciones polares se produce además una "tensión de orientación" que hacen que el "estado de Franck-Condon" sea distinto del estado de equilibrio en el nivel excitado.

La suma de estos dos efectos constituye la "tensión de Franck-Condon".

Bayliss y MacRae consideran cuatro tipos de soluciones:

#### CASO I. Soluto y solvente no polares.

El único efecto importante es el de polarización, determinado por el índice de refracción, y descrito por la Ecuación 8, que produce un corrimiento hacia el rojo.

Hay tendencia a conservar la estructura vibracional.

#### CASO II. Soluto no polar en solvente polar.

No hay tensión de orientación. Puede haber algo de tensión de empaquetamiento ya que las fuerzas dipolares entre las moléculas de solvente y en especial los puentes de hidrógeno tienden a aumentar el tiempo de rela-

jación de la caja del solvente. El efecto dominante es el del índice de refracción.

La estructura vibracional se desvanece, aunque no cesariamente desaparece.

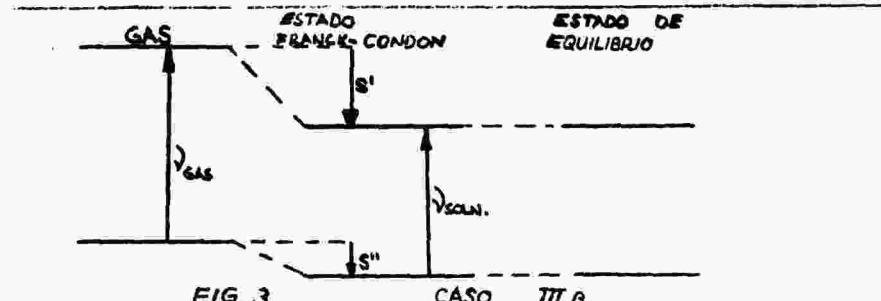
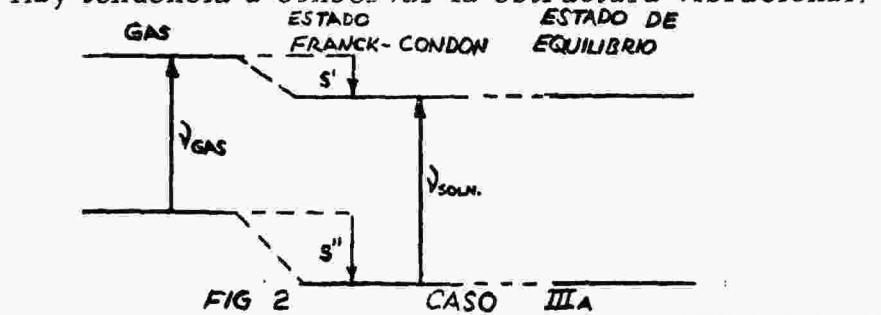
CASO III. Soluto polar en solvente no polar.

- a) El momento dipolar del soluto disminuye durante la transición.

No hay tensión de orientación en este caso. Las fuerzas dipolo-polarización disminuyen debido a la excitación, y por lo tanto  $s' < s''$  (Ver Fig. 2)

Se produce un corrimiento hacia el azul, o hacia el rojo, dependiendo de si es éste efecto el mayor, o si el efecto dominante es el del índice de refracción.

Hay tendencia a conservar la estructura vibracional.



- b) El momento dipolar del soluto aumenta durante la transición.

Ahora  $s'$  será mayor que  $s''$ , con lo cual el corrimiento será siempre hacia el rojo y mayor que el de-

bido sólo al índice de refracción. (Ver Fig. 3)

Hay tendencia a conservar la estructura vibracional.

CASO IV. Soluto Polar en Solvente Polar.

- a) El momento dipolar del soluto disminuye durante la transición.

En este caso, la tensión de orientación es muy importante. Se requiere energía para la reorientación de las moléculas de solvente, lo que contribuye con un término negativo a  $s''$ . Se produce un corrimiento hacia el azul, que se opone al efecto del índice de refracción (Ver Fig. 4).

Desaparece la estructura vibracional.

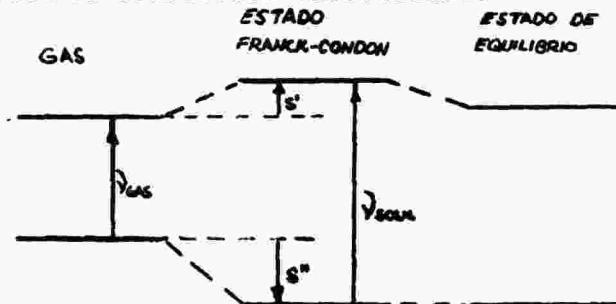


FIG. 4

CASO IVa

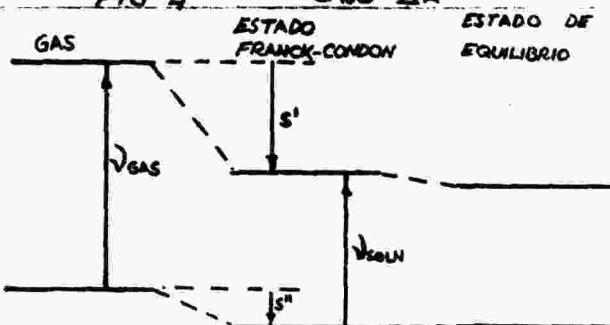


FIG. 5

CASO IVb

- b) El momento dipolar del soluto aumenta durante la transición.

$s'$  será siempre mayor que  $s''$  y el espectro de la so-

lución se correrá hacia el rojo (Fig. 5). A este efecto se suma el de polarización. La magnitud del corrimiento depende de: el cambio en el momento dipolar, la medida en la cual los dipolos de soluto y de solvente estén interactuando en el estado normal, y de los tamaños de las moléculas de soluto y solvente.

El mismo tipo de corrimiento intenso hacia el rojo se presenta si hay puentes de hidrógeno cuya fuerza aumenta durante la transición.

Hay tendencia a cancelar la estructura vibracional.

## PARTE EXPERIMENTAL.

### Purificación y Criterios de Pureza.

Para comprobar la pureza del 4-Nitrobifenilo, se utilizó un analizador térmico diferencial Perkin-Elmer DSC-1B de registro automático con programador de temperatura. El análisis térmico se corrió a una velocidad de  $2,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . El peso de la muestra fué de 3 mg. Por este método no se detectó ninguna impureza.

Para medir índices de refracción se utilizó un refractómetro de precisión Bausch & Lomb tipo Abbé, con lámpara de sodio. Precisión:  $\pm 2 \times 10^{-5}$  unidades de  $n$  con una estabilidad de  $\pm 0,02^{\circ}\text{C}$ ., a una  $T$  donde las purificaciones se hicieron hasta constancia en el índice de refracción, y los valores de éste se compararon con los de Timmermans y colaboradores (9,10).

La densidad se determinó con una precisión de  $\pm 3 \times 10^{-5}$  g/ml. para lograr la cual hubo que controlar la temperatura hasta  $\pm 0,03^{\circ}\text{C}$ . y usar picnómetros consistentes en un tubo de vidrio de 1,5cm. de diámetro con una capacidad total de unos 25 mls. doblados en U, con tubos capilares en los extremos, uno de los cuales

lleva la marca de aforamiento. (Fig. 6)

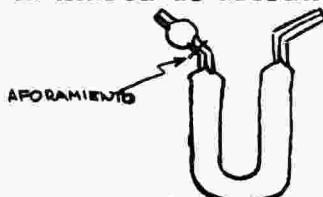


FIG 6

También se usó como criterio de pureza de los solventes su propio espectro UV, el cual se obtuvo en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 450, de haz doble y registro automático, con lámpara de deuterio. Los especetros se tomaron en celdas de 1 cm. de ancho, contra blanco de aire, en la región entre 200 y 400 nm.

El criterio de pureza que resultó más sensible para el caso de los alcoholes, fué la Cromatografía de gases. Para esto se utilizó un cromatógrafo de gases Perkin-Elmer 820, con detector de conductividad térmica, equipado con una columna polar para alcoholes en acero inoxidable :

Fase Líquida : Hallcomid 18 3,8%  
 Carbowax 600 0,5%  
 Soporte : Teflón #6 de tamiz 35.  
 Diametro: 1/8 de pulgada  
 Longitud: 6 pulgadas  
 Gas de arrastre: Helio  
 Flujo : 30 ml/min.

Purificación del 4-Nitrobifenilo : Se recristalizó en etanol absoluto (Reactivos analíticos Merck) el 4-Nitrobifenilo sintetizado por Hernández y Villaveces (1).

Purificación del Metanol y Etanol: Se utilizaron reactivos Hopkins & Williams grado espectroscópico, que dieron resultados satisfactorios a los ensayos de pureza.

Purificación de 1-Propanol; 1-Butanol; 2-Butanol; 2-Me<sub>2</sub>til-Propanol y 2-Propanol: Reflujo por cinco días sobre óxido de calcio y destilación fraccionada. La fracción central se redestiló en la misma columna Jena de 1 m. de largo, paredes plateadas, y relleno de galápagos de

porcelana.

En la tabla I se dan los resultados de los ensayos de pureza comparados con los valores de la literatura.

Discusión Sobre la Purificación.- El análisis térmico diferencial indicó que el 4-Nitrobifenilo no tenía ninguna impureza en cantidad detectable por éste método.

La única impureza que perduró en todos los alcoholes fué el agua, en concentraciones inferiores a 0,03%.

En el 1-Propanol y 1-Butanol persistieron también trazas de una impureza no identificada que únicamente en el caso del 1-Butanol mostró absorción en el U.V.

#### EFFECTO DEL SOLVENTE

Obtención de los Espectros U.V. de las Soluciones de 4-Nitrobifenilo.-

Se utilizó en todos los casos el espectrofotómetro Perkin-Elmer 450.

Con las sustancias descritas anteriormente se prepararon soluciones de 4-nitrobifenilo en los diferentes alcoholes y se tomaron los espectros entre 400 y 200 nm.

La forma redondeada de la banda correspondiente a la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  en el 4-nitrobifenilo exigió que concibieramos y desarrollaramos un método gráfico que garantizara una mejor determinación de la longitud de onda de máxima absorción. (11)

Utilizando éste método, se logró mejorar la precisión en la lectura de la longitud de onda desde  $\pm 2$  nm que se obtenía inicialmente, hasta  $\pm 0,3$  nm.

29

**TABLA I. RESULTADOS DE LOS CRITERIOS DE PUREZA Y COMPARACION CON LOS VALORES DE LA LITERATURA**

ALCOHOL	$n_D^T$	EXP.	$n_D^T$	LIT.	$t^{\circ}C$	REF.	$d^T$	EXP.	$d^T$	LIT.	$t^{\circ}C$	REF.
Metanol	1,32856		1,3287		20	10	0,78139		0,78181	30	10	
Etanol	1,36131		1,36126		19,97	10	0,78550		0,78508	25	10	
1- Propanol	1,38393		1,3840		23,6	9	0,80060		0,79985	25	9	
2- Propanol	1,37894		1,37903		15	9	0,78262		0,78087	25	9	
1- Butanol	1,40104		1,40118		15	9	0,80634		0,80880	25	9	
2- Met- PrOH	1,39562		1,39559		20	9	0,79785		0,7982	25	9	
2- Butanol	1,39942		1,39946		15	9	0,79877		0,79898	30	9	

ALCOHOL	$p_{eb}$ EXP. $p_{eb}$ LIT. $oC(560\text{mm})$	$oC(560\text{mm})$	REF.	CROMAT.	Longitud de onda y absorbancias
				agua (mol/lt)	nm (A) nm (A) nm (A)
Metanol				$1,1 \times 10^{-4}$	$240(0,09)$
Etanol				$8,8 \times 10^{-5}$	$220(0,24)$
1- Propanol	89,3	89,2	10	$2,2 \times 10^{-5}$ (4)	$225(0,36)$
2- Propanol	74,8	75,0	9	$2,2 \times 10^{-5}$	$260(0,11)$
1- Butanol	109,1	109,2	9	$1,4 \times 10^{-5}$ (2)	$240(0,12)$
2- Met- PrOH	99,7	100,0	9	$2,7 \times 10^{-5}$	$220(0,12)$
2- Butanol	91,8	91,8	9	$2,6 \times 10^{-5}$	$320(0,06)$
					$283(0,22)$
					$252(0,16)$
					$205(2,00)$

NOTAS :  $d^T$  está dado en  $\text{g}/\text{ml}$ . El Peb LIT está calculado a partir de los datos de Timmermans ( 9 , 10 ), aplicando el método de mínimos cuadrados a series de valores log p vs.  $1/T$ .

(1) Impureza : 0,02% en peso

(2) Impureza : 0,03% en peso

## Influencia del Agua.-

En vista de la persistencia de esta impureza, se hicieron medidas adicionales para tratar de conocer su influencia sobre la banda estudiada. Para esto se determinó  $\lambda_{\text{max}}$  de dicha banda para las soluciones de 4-nitrobifenilo en los alcoholes, añadiendo a estas soluciones cantidades sucesivamente crecientes de agua. Los resultados obtenidos en este ensayo se dan en la Gráfica I y en la Tabla II.

## Resultados Espectroscópicos.-

Los resultados de todos los ensayos con los diversos solventes se dan en la Tabla II.

GRAFICA I.  $\lambda$  (nm) vs. [agua] (moles/l) agregada a las soluciones de 4-Nitrobifenilo en los diferentes alcoholes.

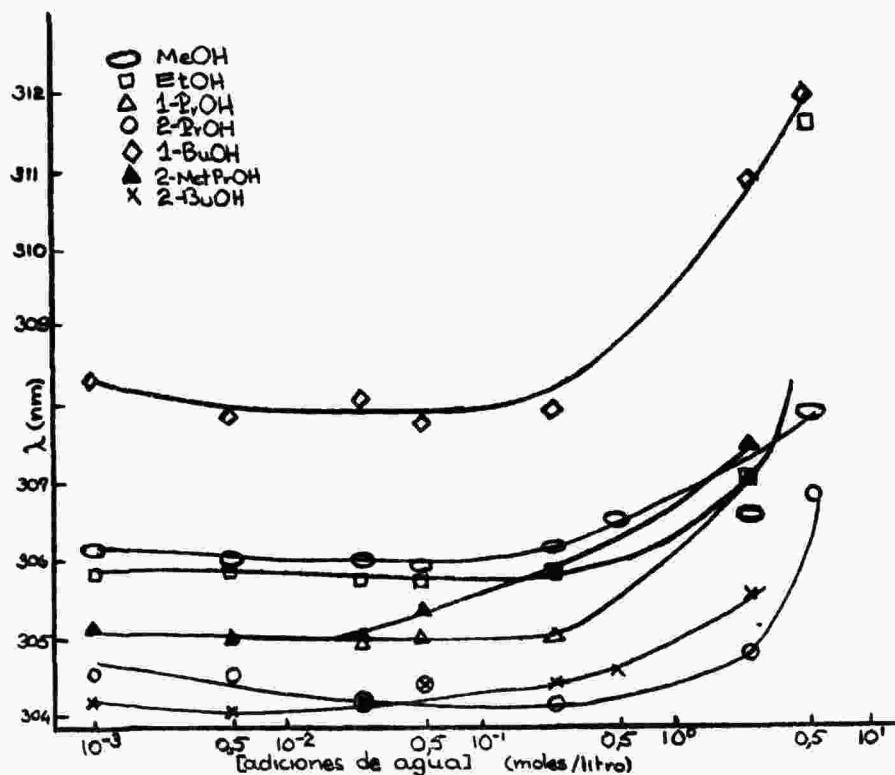


TABLA II. max para la banda de 4-Nitrobifenilo en Alcoholes vs. concentración de Agua Agregada.

agua agregada	Metanol	Eanol	1-Propanol	2-Propanol	1-Butanol	2-Met-PrOH	2-Butanol
0	306,2 (4,17)	305,8 (4,31)	305,2 (4,16)	304,5 (4,17)	308,4 (4,18)	305,2 (4,18)	304,2 (4,20)
0,005	306,0	305,8	305,0	304,5	307,9	305,0	304,0
0,025	305,9	305,6	305,1	304,2	308,0	305,0	304,2
0,050	305,8	305,6	305,1	304,4	307,8	305,4	304,4
0,25	306,1	305,8	305,2	304,2	308,1	305,8	304,4
0,50	306,4						304,6
2,5	306,5	307,0	307,0	304,8	310,7	307,5	305,7
5,0	307,8	311,5		306,8	312,0		

4-Nitro  
bifenilo 1,7x10<sup>-5</sup> 1,8x10<sup>-5</sup> 3,0x10<sup>-5</sup> 1,7x10<sup>-5</sup> 1,4x10<sup>-5</sup> 1,4x10<sup>-5</sup> 2,1x10<sup>-5</sup>

NOTAS : Los valores encerrados entre paréntesis para una agua = 0 corresponden a log para el max. de la banda considerada.

Los valores de concentración están dados en moles/litro. Los valores de max. están dados en nm.

## DISCUSION.

## Influencia del Agua. -

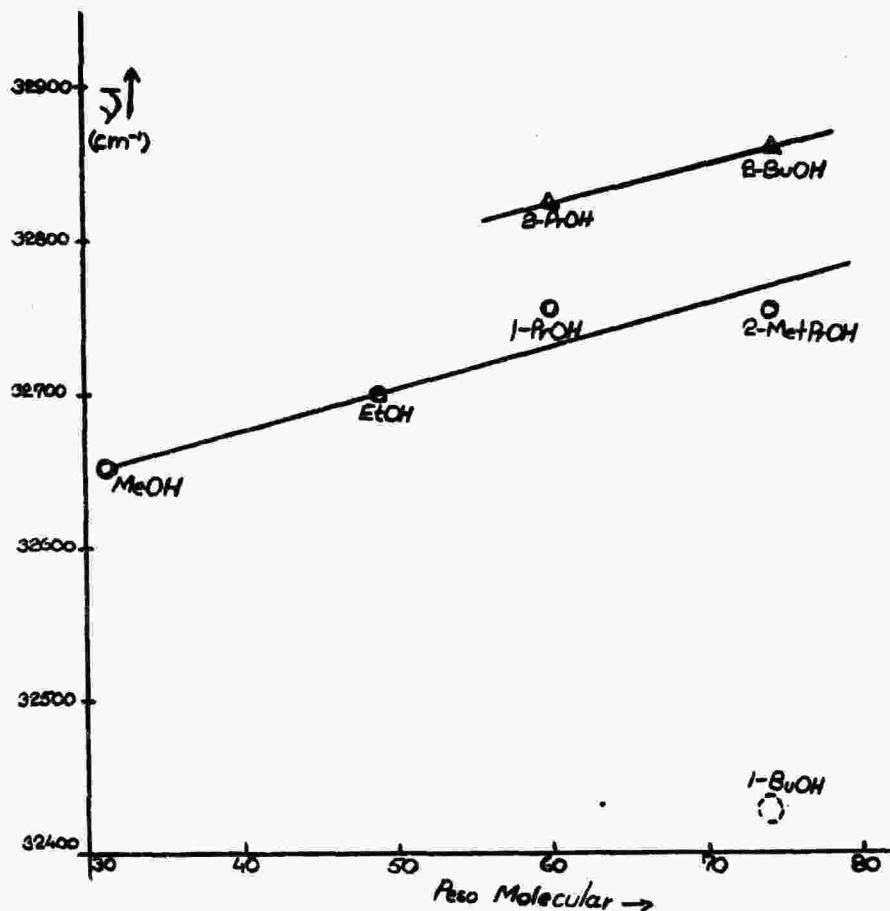
Un examen de los resultados de este ensayo tal como se representan en la gráfica I, muestra que las variaciones de  $\lambda_{\max}$  observadas para pequeños cambios en la concentración de agua, están todos dentro del rango de error en las lecturas. A pesar de esto, presentan ciertas regularidades que vale la pena mencionar: Cuando se adicionan cantidades muy elevadas de agua, en todos los casos se observa un aumento definitivo en el valor del máximo de absorción. Cuando la cantidad de agua disminuye, lo hace también el valor de  $\lambda_{\max}$ , sin embargo, en todos los casos, se observa un pequeño mínimo en la curva y una débil tendencia a volver a aumentar, lo que sugiere la posibilidad de un comportamiento inesperado del sistema cuando el alcohol esté completamente seco. Es por ello que parece recomendable llevar el secado de los alcoholes tan lejos como sea posible.

Variación de  $\lambda$  con el Peso Molecular de los Alcoholes. -

Se hizo una gráfica de  $\lambda$  vs. peso molecular del alcohol, (ver gráfica II) en la cual se observa en primer lugar que el punto del 1-Butanol está muy alejado de sus homólogos e isómeros. Esto era de esperarse por las razones dadas en el capítulo de purificación. Por esto no se le considerará en la discusión subsiguiente. En los alcoholes primarios se ve una disminución de  $\lambda_{\max}$  cuando aumenta el peso molecular.

Si con los dos puntos correspondientes a los alcoholes secundarios nos permitimos definir una recta, ve mos que tiene una pendiente similar a la que podemos trazar para los primarios. El comportamiento de los alcoholes secundarios parece entonces ser diferente pero paralelo al de los primarios.

GRAFICA II. Peso Molecular del Alcohol vs.  $\bar{\gamma}$  de la Banda  $\pi \rightarrow \pi^*$  del 4-Nitrobifenilo en Solución.



Claramente, esto no pasa de ser una especulación en este momento. Para confirmarla o rechazarla es necesario obtener muchos más datos sobre este punto, sin embargo, la regularidad tan notoria parece indicar de todos modos algo fundamental. Esto puede interpretarse fácilmente, ya que el carbono ligado al hidroxilo es diferente en los dos casos, y a la vez, en las dos series de homólogos, la diferencia entre un término y el superior es tan sólo un grupo metileno.

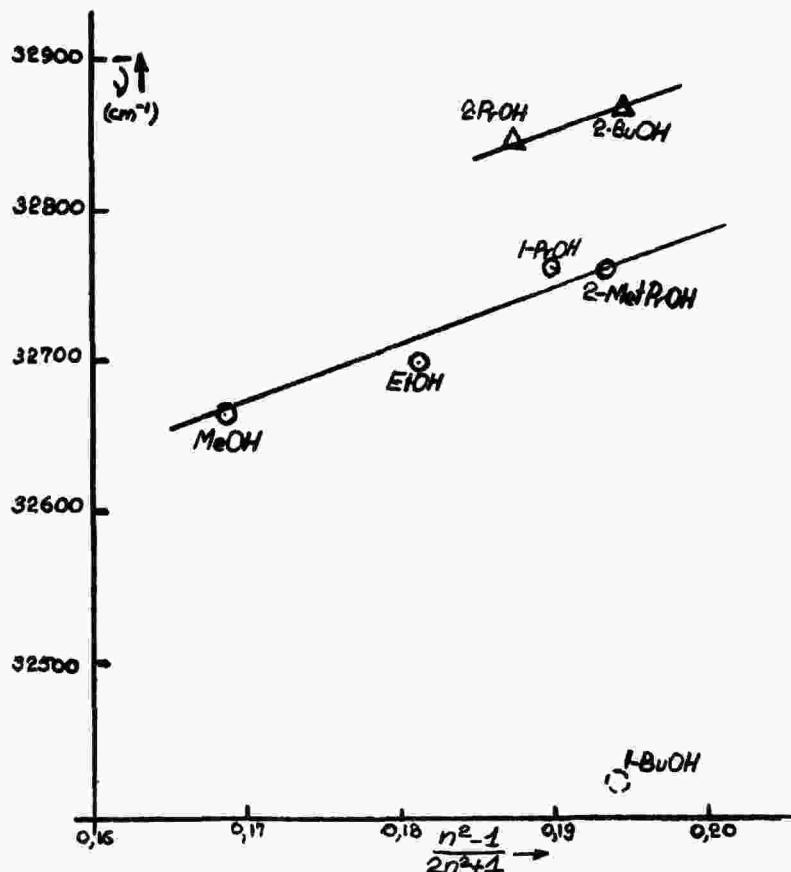
Esto recuerda la variación de la acidez del H hidroxílico:

Alcoholes Primarios > Secundarios > Terciarios

Variación de  $\bar{\nu}$  con el Indice de Refraccion. -

La ecuación de Bayliss (ec. 8) usa el índice de refracción medido a la frecuencia de la absorción en cuestión; sin embargo, para discusiones cualitativas puede emplearse  $n_D$ . Esta aproximación se encuentra frecuentemente en la literatura (12).

GRAFICA III. Variación de  $\bar{\nu}$  con  $\frac{n^2-1}{2n^2+1}$  para la banda  $\pi \rightarrow \pi^*$  del 4-Nitrobifenilo en soluciones alcohólicas.



En la Gráfica III de  $\bar{\nu}$  vs  $\frac{n^2-1}{2n^2+1}$  se observan varios hechos interesantes:

- 1) Otra vez el punto correspondiente al 1-Butanol se encuentra muy alejado de los demás, lo cual confirma la importancia de usar solventes muy puros.
- 2) Los puntos correspondientes a los alcoholes primarios se colocan claramente sobre una recta de ecuación.

$$\bar{\nu} = 4676 \frac{n^2-1}{2n^2+1} + 31864 \quad (12)$$

- 3) Los puntos correspondientes a los alcoholes secundarios pueden definir una nueva recta de ecuación

$$\bar{\nu} = 4741 \frac{n^2-1}{2n^2+1} + 31953 \quad (13)$$

El sistema estudiado corresponde al caso IV b contemplado por Bayliss & MacRae. El efecto del alcohol sobre el máximo de la banda fué tanto más notorio cuanto más ácido era el H hidroxílico, o sea, cuanto más fácilmente podía prestar su hidrógeno el grupo -OH para formar un puente. De la discusión de estos autores se puede prever que la banda en ausencia de interacción debe estar a menor longitud de onda que en todos los casos estudiados; previsión que se ve apoyada por el hecho de que los espectros tomados en solución en n-heptano, ciclohexano y tetracloruro de carbono (1) tienen todos un número de onda mayor que cuando el solvente es un alcohol. Esto confirma que la interacción entre un hidrocarburo y el soluto es mucho menor que la que puede ocurrir entre este y un alcohol. El hecho de que  $\bar{\nu}_s$  aumente con el peso molecular del alcohol dentro de una misma serie homologa es consistente con lo anterior.

Como en nuestro caso  $\bar{\nu}_s$  se acerca a  $\bar{\nu}_i$  a medida que aumenta  $\frac{n^2-1}{2n^2+1}$ , la gráfica de  $\bar{\nu}_s$  vs. esta función del índice de refracción es una recta de pendiente positiva, lo cual está en completa contradicción con lo predicho

por la ecuación (8). Esto significa que existe un efecto batocrómico más importante que el de polarización y contrario a esto, puesto que disminuye al aumentar el índice de refracción.

Este efecto debe ser causado por fuerzas dipolo-dipolo; tensión de orientación entre el soluto y la caja de solvente durante la transición, o fuerzas creadas por los puentes de hidrógeno entre la molécula de soluto y la de solvente.

Es muy probable que en la producción de este efecto juegue papel importante el hidrógeno hidroxílico, ya que la magnitud del corrimiento sigue el mismo orden de variación que la acidez del alcohol.

La simetría del grupo unido al -OH parece desempeñar un papel importante. Las moléculas de los alcoholes normales tienden a disponerse paralelamente una al lado de la otra, situación que es más difícil de lograr con las moléculas de los alcoholes secundarios. Esto implica que las cajas de solventes formadas en los dos casos son distintas, y por tanto producen tensiones de empaquetamiento y orientación diferentes.

Existe una gran similitud entre el comportamiento del 4-nitrobifenilo en varios solventes, ya el del nitro benceno en los mismos solventes (11).

El comportamiento del sistema corresponde perfectamente al caso IVb de Bayliss & MacRae, que implica un aumento en el momento dipolar del soluto. La única posibilidad de que esto suceda es que se trate de una transición  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Una transición  $n \rightarrow \pi^*$  conduciría al caso IVa por producirse una disminución en el momento dipolar. Este argumento confirma la asignación hecha por Hernández y Villaveces (1) de la banda estudiada.

Si se considera el comportamiento del 4-nitrobifenilo

en n-heptano como próximo al que debe presentar en ausencia de interacción, puede calcularse un valor aproximado de la energía de interacción con el metanol, que resulta de unas 3 kcal/mol; valor que está dentro del orden de magnitud de los puentes de hidrógeno débiles.

### BIBLIOGRAFIA

1. G. HERNANDEZ & J. L. VILLAVECES. Aplicaciones de la aproximación pi a Algunos Derivados del Bifenilo. - Tesis de Grado, U.N., Bogotá - 1968.
2. N.S. BAYLISS. - J. Chem. Phys. 18, 292 (1950).
3. N.S. BAYLISS & E. MCRAE. - J. Phys. Chem., 58, 1002 (1954).
4. N.S. BAYLISS & E. MACRAE. - J. Phys. Chem., 58, 1006 (1954)
5. H.F. FROHLICH. - Trans. Faraday Soc. 44, 238 (1948). Citado en ref. 2
6. HAMEKA. - Advanced Quantum Chemistry. - A. Wesley, Reading, Mass., USA - (1965). Pag. 110
7. N.S. BAYLISS & L.G. REES. J. Chem. Phys. 3, 377 (1940). Citado en Ref 3.
8. G. BREIT & E.O. SALANT. - Phys. Rev. 36, 871 (1930) Citado en Ref. 2
9. TIMMERMANS. - Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds. Elsevier Publishing Co, Amsterdam, 1950.
10. J.TIMMERMANS. Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds. Vol II. Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 1965.

11. DE MILLERI & DE LA ZERDA. Influencia del Solvente en el Espectro U.V. del 4-Nitrobifenilo, Tesis de Grado U.N. Bogotá, 1972
12. S.E.SHEPPARD. Rev. Mod. Phys. 14, 303 (1942) Citado en Ref. 2