

INFLUENCIA DEL SOLVENTE EN EL ESPECTRO ULTRAVIOLETA DE NITRO Y AMINO BIFENILOS

* MARÍA CRISTINA B. DE GÓMEZ
y AMIRA ARCINIEGAS.

** EVARISTO AYUSO.

Recibido el 11 de mayo.

SUMARIO

Los nitro y amino bifenilos fueron sintetizados, caracterizados y usados como solutos, para determinarles su espectro U.V. Los solventes empleados corresponden a la serie de los alcoholes, como son: Metanol, Etanol, n- e iso-Propanol, n-, iso- y sec-Butanol. Se encontró que la posición de la banda de máxima absorción de cada una de las soluciones se relaciona tanto con las características del soluto como del solvente. Estos efectos se resumen en la ecuación de Rao (12), cuya aplicabilidad queda confirmada para este caso.

ABSTRACT

For the determination of their U.V. spectra, the nitro and amino biphenils were synthesized and characterized. The solvents used correspond to the alcohol's series, that is: Methanol, Ethanol, n- and iso-Propanol, n-, iso-and sec-Butanol.

* Tesis de grado.

** Profesor Asistente del Departamento de Química. Universidad Nacional de Colombia.

The position of the maximum absorption band for each solution is related to solute and solvent characteristics. The effect are expressed by Rao's equation, whose applicability is confirmed for this case.

1. INTRODUCCION

La necesidad de emplear un solvente para determinar el espectro U.V. de una molécula orgánica y la consecuente variación de la posición de la banda de máxima absorción, inducen a preguntar si existe alguna interacción soluto-solvente que influya en el desplazamiento de la misma. En general, se cree en la existencia de dicha interacción; pero no hay un modelo que aclare el fenómeno. Tales son los casos de los trabajos de Bayliss (1) y Bayliss y Mc. Rae (2, 3) basados en dos hipótesis:

a) No existe una interacción específica soluto-solvente que haga variar el campo de reacción de Onsager, y

b) La constante dieléctrica de la solución, analizada por espectrofotometría ultravioleta, puede relacionarse con el desplazamiento de la banda, siendo dicha constante aproximadamente igual al índice de refracción del solvente elevado al cuadrado. Estos principios llevan a los autores a la formulación de la siguiente ecuación:

$$\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_0 - \bar{\nu}_s = 10,71 \times 10^9 - \frac{f}{\nu_0 a^3} \cdot \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad (I)$$

donde: ν_0 y ν_s son los números de onda del soluto puro y en solución.

f, es la fuerza de oscilación del soluto;

a, es radio de la cavidad esférica dentro de la cual se encuentra el soluto, y

n, es el índice de refracción del solvente.

Desde luego, la teoría enunciada solamente es aplicable en el caso de moléculas no-polares. De sobra queda aclarar, que el trabajo original de Bayliss y Mc. Rae se realizó con solutos del tipo bifenilo y solventes tales como benceno.

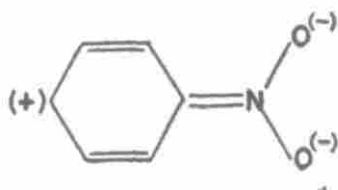
Ahora bien, el presente caso es bien distinto al que esa investigación se refiere. Se tienen solutos polares, nitro y amino-bifenilos, y solventes en los cuales hay hidrógenos activos, como es el caso de los alcoholes. Es necesario, pues, hacer un replanteamiento

del problema, para lo cual se exponen a continuación dos tipos de consideraciones referentes tanto al soluto como al solvente:

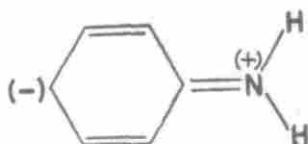
1.1. *Correlaciones entre el desplazamiento de la banda y las características del soluto.*

Williamson y Rodebush (4) afirman que el estado excitado de la molécula es polar y cualquier modificación que incremente el número de estructuras conjugadas, produce un mayor número de configuraciones para el estado excitado. El resultado es un descenso de la energía de excitación de los electrones y por consiguiente un corrimiento del máximo de absorción hacia longitudes de onda mayores. Esto está de acuerdo con el trabajo de Mullikan (5), en el cual se demuestra que las intensidades de absorción son mayores a medida que crece la polaridad de las moléculas en el estado excitado, con el consiguiente desplazamiento batocrómico de la banda. Este aumento de absorción está cuantificado en el coeficiente de extinción, que mide la probabilidad de transición electrónica en una relación directa: a mayor coeficiente mayor probabilidad de transición.

Es interesante observar qué influencia tiene el substituyente dentro de la molécula de soluto, ya que puede aumentar el grado de conjugación y efectuar un desplazamiento batocrómico. Este es el caso del bifenilo, que presenta una longitud de onda mucho mayor que la del benceno (4). Por otro lado, el efecto del grupo nitro es exactamente el mismo, según lo explican Doub y Vanderbilt (6) y en el cual un solvente polar puede estabilizar la forma quinoidea:



La misma consideración puede hacerse para el grupo amino, en donde la estructura puede ser:



Por consiguiente, la estabilización de los estados excitados producida por el solvente es mayor en solutos con fuerte interacción núcleo-substituyente y entonces parece probable que el efecto del solvente sea, principalmente, un refuerzo de la migración electrónica entre substituyente y anillo. Esto estaría confirmado, ya que en el caso del benceno, la posición de la banda se altera muy poco con el cambio del solvente (7). De aquí puede observarse ya la acción que tendrá el solvente sobre la posición de la banda. Esto será tratado más adelante.

Los cambios que ocurren en el espectro de compuestos polinucleares al substituir un hidrógeno por un átomo o grupo de átomos caen dentro de cuatro clases bien diferenciadas (8) :

- a) Efecto batocrómico;
- b) Efecto de estructura fina;
- c) Efecto de conjugación, y
- d) Efecto estérico.

Del corrimiento batocrómico ya hablamos anteriormente. Para el efecto de estructura fina, Lewis y Calvin (9) manifiestan que su pérdida se aprecia cuando los núcleos están unidos a substituyentes que favorecen una rápida dispersión de la energía. Al crecer la polaridad del medio, el espectro sufre una pérdida de estructura fina, lo cual puede interpretarse como una interacción soluto-solvente (10). Del efecto de conjugación se afirma, simplemente, que a mayor conjugación mayor longitud de onda para la absorción. Por último, del efecto estérico podemos mencionar que está ligado directamente con el fenómeno de conjugación, dado que la coplanaridad del grupo substituyente con el anillo aromático es indispensable para una mejor deslocalización electrónica, y pueden existir efectos estéricos que varíen dicha coplanaridad.

1.2. *Correlaciones entre el desplazamiento de la banda y las características del solvente.*

Como se ha enunciado anteriormente, en un solvente no polar, las estructuras polares contribuyen en buena forma a estabilizar el estado excitado (6). De esto se deduce que cualquier factor que favorezca estas interacciones podría disminuir la energía de transición y por consiguiente correr la banda hacia mayor longitud de onda. Esta estabilización puede resultar de la interacción electrostática o polar de tipo puente de hidrógeno, entre la estructura polar del estado excitado del soluto y el componente polar de la molécula

del solvente, donde un fotón es absorbido por el complejo débil formado entre el donador y el aceptor de electrones (11).

Nagakura y Baba (7) demuestran que la variación en la longitud de onda hacia un mayor valor, puede aumentar con el incremento de la migración electrónica y que ésta crece con la constante dieléctrica de la solución y por consiguiente del solvente.

Para finalizar esta introducción, es necesario presentar una relación de carácter semiempírica, que puede reunir de una manera general tanto el efecto del sustituyente como el del solvente. Ella es la ecuación de Rao (12), basada en el procedimiento de Hammett y considerando que la interacción soluto-solvente puede asemejarse a una reacción química entre estos dos constituyentes. De esta manera tenemos:

$$\Delta\lambda = \rho \cdot \sigma + \text{Cte.}$$

Para esta relación hay que tomar el bifenilo como compuesto padre y asignar los valores de las constantes de sustituyentes de Hammett a los mismos. Así tendremos:

$\Delta\lambda = \lambda$ bifenilo sustituido — λ bifenilo sin substituir, ambos en solución con el mismo alcohol.

σ , representa la influencia del sustituyente sobre el anillo aromático, en una posición determinada.

ρ , la susceptibilidad del sustrato al cambio de reacción, esto es, la indicación del desplazamiento electrónico entre soluto-solvente cuando se cambia el sustituyente del núcleo aromático.

C, la constante específica para el solvente y que probablemente determina la fuerza de la interacción.

2. EXPERIMENTACION

2.1. Síntesis y purificación de Nitro y Amino-bifenilos.

2.1.1. Orto y meta Nitro-bifenilo.

El método utilizado corresponde al dado por Elks y Haworth (13), en el cual la amina del Nitro-benceno correspondiente —en nuestro caso la orto o la meta Nitro-anilina—, es diazotizada con ácido nitroso y, posteriormente, copularla perdiendo una molécula de nitrógeno con benceno, y obtener el Nitro-bifenilo. La reacción general es:



Hay que anotar que al método original de la síntesis se le hicieron varias modificaciones, conducentes a incrementar el rendimiento y la velocidad de reacción. Estas fueron:

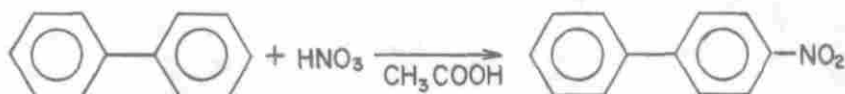
a) Temperatura de diazotización. La diazotización se hizo a temperatura ambiente (18°C), en cambio de 0°C , confirmando la apreciación de Sidgwick (14) de que el mono-nitro-bencenodiazonio es estable a temperatura ambiente.

b) El análisis estequiométrico entre el ácido clorhídrico y el acetato de sodio muestra que éste es insuficiente para dar el medio alcalino necesario para descomponer la sal de diazonio durante la reacción. Al subir la cantidad de acetato de sodio, el rendimiento pasó de un 30,5% a un 53,0%, y

c) Para extraer el Nitro-bifenilo del medio de la reacción Elks y Haworth aconsejan una destilación, presión producida, con el inconveniente de la pérdida de producto en las paredes del destilador. En nuestro lugar lo sustituimos por una sublimación, presión reducida, que evita este problema y agiliza la operación.

2.1.2. Para Nitro-bifenilo.

Para esta sustancia el procedimiento seguido fue la nitración directa de bifenilo según Bell, Kanyon y Robinson (15). La marcha es:

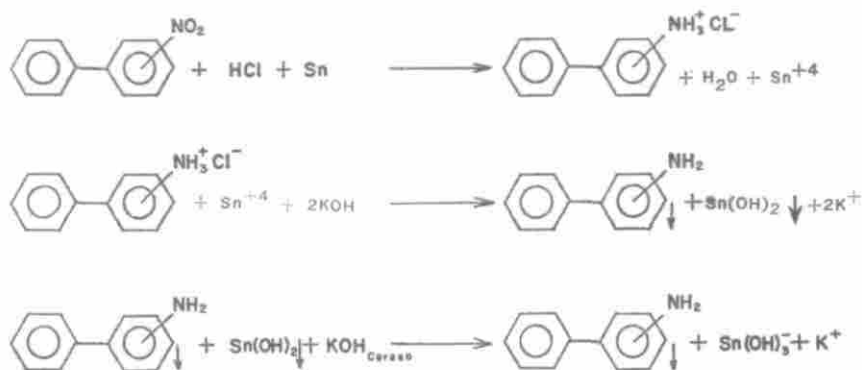


El isómero orto aparece como impureza en muy pequeña concentración.

Como vía general de purificación para los Nitro-bifenilos se empleó la recrystalización en etanol absoluto, hasta punto de fusión constante.

2.1.3. Orto, meta y para Amino-bifenilos.

Una vez obtenidos los Nitro-bifenilos, la reducción mediante hidrógeno (producido por la reacción del ácido clorhídrico sobre estaño), ofrece una forma rápida y sencilla para la producción de Amino-bifenilos. La reacción general es:



La amina se retira del medio por filtración y se purifica por sublimación a presión reducida.

2.2. Criterios de pureza.

2.2.1. Puntos de fusión.

Se tomaron por el método capilar utilizando un termómetro Fisher de inmersión parcial, con escala de 1 a 101 grados y graduado en décimas de grado con una precisión de $\pm 0,05^\circ\text{C}$, se calibra contra un termómetro patrón certificado por National Bureau of Standards. Se utilizó un baño de aceite con agitación mecánica, para uniformidad en el calentamiento. Este se tapó con una lámina de aluminio evitando así que los vapores alteraran la columna de mercurio, en la parte superior del termómetro. La velocidad de calentamiento fue aproximadamente de $0,1^\circ\text{C}$ por minuto.

En el punto de fusión del para-nitro-bifenilo tuvo que emplearse un termómetro común de inmersión parcial, previamente calibrado con sustancias patrones y con escala de -10°C a 200°C dividida en unidades de grado, con una precisión máxima de $0,5^\circ\text{C}$, ya que su punto de fusión de 113°C no permite emplear el termómetro de décimas de grado.

2.2.2. Análisis térmico diferencial.

Se realizaron en un analizador térmico diferencial Perkin Elmer, modelo DSC-1B de registro automático con programador de temperatura.

El calentamiento se hizo a una velocidad de $2,5^\circ\text{C}/\text{min}$. Observando que en cada medida aparece un solo pico agudo, se concluye que los meta y para-nitro-bifenilos y los orto y para-amino-bifenilos se encontraban puros. Los otros compuestos tienen un punto de fusión bajo y no pudieron ser estudiados por este método.

2.2.3. Espectroscopia infrarroja.

Los espectros infrarrojos fueron tomados en un Perkin-Elmer, modelo 137, lográndose una muy buena correlación en la forma, tamaño y posición de las bandas, con los espectros encontrados en la colección Sadtler (16).

2.3. Purificación de solventes.

Se escogió la serie homóloga de alcoholes: metanol, etanol, propanol, iso-propanol, n-, iso- y sec-butanol.

2.3.1. Metanol.

Se utilizó reactivo Hopkin Williams, grado espectroscópico, que dio buenos resultados a las pruebas de pureza, por lo cual solamente se le agregó tamiz molecular 3A, producto de Merck, para impedir la posterior hidratación.

2.3.2. Etanol, Propanol, i-Propanol; n-, iso- y sec-Butanol.

Se partió de reactivos analíticos Merck y se siguió el proceso de purificación descrito por Weissberger (17). La columna Jena fue rellena con lana de vidrio en cambio de galápagos, para lograr una ebullición más regular.

Después de la destilación se adicionó el tamiz molecular recomendado para cada alcohol (18, 19), en una cantidad aproximada del 10% del volumen del alcohol. Así fueron usados:

Etanol y Propanol	3 angstrom
i-Propanol y Butanol	4 angstrom
iso- y sec-Butanol	5 angstrom

Todos los tamices moleculares agregados en forma granulada y con un diámetro de 1/8 de pulgada.

2.4. Criterios de pureza.

2.4.1. Punto de ebullición.

En base al método Siwolovoff, utilizando el mismo termómetro de los puntos de fusión de 1 a 101 grados. El sistema de calentamiento es un baño de aceite de un litro de capacidad, con agitación mecánica y tapado con una lámina de aluminio. La velocidad de calentamiento de aproximadamente 0,1°C/min. Los puntos de ebullición del n-, e iso-butanol se tomaron con un termómetro común, previamente calibrado con sustancias patrones y con escala de -10 a 200°C, dividida en unidades de grado.

2.4.2. Índice de refracción.

Refractómetro de precisión Baush y Lomb tipo Abbe con lámpara de sodio. La precisión de este aparato en el rango de escala utilizado es de $\pm 2 \times 10^{-5}$ unidades. Para llegar a esta precisión se utiliza un termostato que controla la temperatura de los dos prismas, garantizando una estabilidad no menor a $\pm 0,02^\circ\text{C}$.

El refractómetro fue calibrado con un patrón de agua destilada y desmineralizada, tomando como valor del índice de refracción el dato del National Bureau of Standards: $n_D^{20} = 1,33299$ (20).

También se usaron reactivos de grado analítico para comprobar la calibración en todo el rango de la escala.

2.4.3. Densidad.

Se usaron picnómetros de 10 mls. La temperatura se controló mediante un termostato que garantiza una estabilidad no inferior a $\pm 0,02^\circ\text{C}$ y las densidades tomadas a 25 o 30°C , según el valor que aparece en la literatura. La balanza permite una precisión de $\pm 5 \times 10^{-4}$ grs.

2.4.4. Espectros ultravioleta.

Los espectros se tomaron utilizando un espectrofotómetro NIR-VIS-UV Perkin-Elmer 450 de doble canal y registro automático con lámpara de deuterio (21). Las condiciones generales de trabajo se determinaron para cada caso, tratando de mantenerlas constantes. La muestra se colocó en celdas de cuarzo de 1 cm de espesor y paredes paralelas. Los espectros se corrieron contra aire, en un rango comprendido entre 400 y 200 nm.

2.5. Obtención de los espectros U.V. de las soluciones.

Las soluciones de cada soluto fueron preparadas con una concentración suficiente, para que el porcentaje de transmitancia fuera de aproximadamente el 60%. Estas concentraciones resultaron ser del orden del de 10^{-5} M. Los espectros tomados en escala de transmitancia que da la mejor precisión del aparato ($\pm 0,5\%$ en toda la escala). En la región entre 200 y 300 nm el espectrofotómetro tiene una precisión de $\pm 0,1$ nm.

2.6. Comentarios y tablas de constantes físicas de solutos y solventes.

En la tabla I se encuentran los puntos de fusión correspondientes a los solutos, tanto experimentales como los hallados en la literatura. Debido a las discrepancias encontradas en la misma, todas las purificaciones se hicieron a punto de fusión constante.

Los valores de índice de refracción, densidad y punto de ebullición de los solventes están en la tabla II, y en la III aparecen los datos espectrales de los solventes purificados con los correspondientes valores bibliográficos.

2.6.1. Espectros de las soluciones.

En general puede observarse que en todos los espectros aparece una banda de gran intensidad con logaritmo del coeficiente de extinción mayor que 4, y se localiza en los orto-nitrobifenilo en las cercanías de 230 nm, para los meta entre 245 nm y 248 nm, y en los para alrededor de 305 nm; en el caso de los Amino-bifenilos orto, meta y para los máximos de absorción están entre 222-224 nm, 231-234 nm y cerca de 277 nm, respectivamente. En base a estos valores se efectuaron todos los cálculos y se harán todas las discusiones, puesto que corresponden a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ identificada por Hernández y Villaveces (22). En la tabla IV se encuentran los valores de longitud de onda y logaritmo del coeficiente de extinción de las bandas más notorias de los derivados del bifenilo; en la tabla V las concentraciones, los números de onda, y demás factores utilizados en la elaboración de las gráficas.

3. CALCULOS

Las operaciones matemáticas pertinentes a los valores de $(n^2-1)/(2n^2+1)$ y $(\epsilon-1)/(2\epsilon+1)$, no revisten mayor inconveniente.

En cambio, para la ecuación de Rao $\Delta\lambda = \rho \cdot \sigma + C$ se puede resolver por un sistema de ecuaciones simultáneas, puesto que los valores bifenilo no se obtuvieron en el laboratorio. De esta manera tenemos

$$\Delta\lambda_p = \lambda_{p\text{-subst.}} - \lambda_{\text{bifenilo}} = \rho_{\text{MeOH}} \sigma_{p\text{-subst.}} + C \quad (\text{I})$$

$$\Delta\lambda_m = \lambda_{m\text{-subst.}} - \lambda_{\text{bifenilo}} = \rho_{\text{MeOH}} \sigma_{m\text{-subst.}} + C \quad (\text{II})$$

restando (I) — (II) nos queda:

$$\lambda_{p\text{-subst.}} - \lambda_{m\text{-subst.}} = \rho_{\text{MeOH}} (\sigma_{p\text{-subst.}} - \sigma_{m\text{-subst.}})$$

y así, en la ecuación nos quedan valores conocidos y como única incógnita ρ_{MeOH} . Los valores $\sigma_{p\text{-subst.}} = 0,773$ y $\sigma_{m\text{-subst.}} = 0,710$ son tomados de la literatura (23). Una vez determinado el ρ para un solvente se procede a calcular el $\sigma_{o\text{-subst.}}$, y completar la serie de valores para el sustituyente en las tres posiciones: orto, meta y para. De esta forma se obtuvieron los datos que aparecen en las

tablas VI y VII. Como caso particular, calculamos el C_{MeOH} , debido al dato obtenido por Hernández y Villaveces (22), para el bifenilo en solución metanólica.

TABLA VI
Valores calculados de ρ para los Nitro y Amino-bifenilos.

<i>Solvente</i>	<i>Nitro-bifenilos</i>	<i>Amino-bifenilos</i>
Metanol	842,7	—83,4
Etanol	866,5	—89,6
Propanol	838,2	—89,1
i-Propanol	836,8	—80,4
Butanol	842,7	—90,0
i-Butanol	838,2	—89,2
s-Butanol	838,2	—90,8
Promedio	842,7	—88,9
Desviación máxima	2,8%	6,6%

TABLA VII
Valores de σ y C para los Nitro y Amino-bifenilos.

	<i>Nitro-bifenilos</i>	<i>Amino-bifenilos</i>
σ_{orto}	0,691	—0,04
σ_{meta}	0,710	—0,16 (40)
σ_{para}	0,778	—0,66 (40)
C_{MeOH}	—598,3	—25,9

4. DISCUSION DE RESULTADOS

Las gráficas elaboradas con los resultados que aparecen en la tabla V, pueden agruparse en cuatro conjuntos, cada uno de los cuales estudia la variación del número de onda del máximo de absorción del soluto en función de una propiedad física o química

del solvente. Dichas propiedades son, en su orden: peso molecular, acidez de los alcoholes, índice de refracción y constante dieléctrica; y servirán de base para el análisis de cada grupo de gráficas. Por simple comodidad en el anexo solamente se adjunta una gráfica de cada grupo, ya que el comportamiento es el mismo para los demás casos.

4.1. Peso molecular del alcohol contra $\bar{\nu}$.

Si bien es cierto que el peso molecular del alcohol no indica en un momento dado que exista una interacción con el soluto, es lógico efectuar esta primera correlación con el número de onda, dado que tenemos una serie homóloga de alcoholes y en el caso del soluto existe la variación de la posición del sustituyente dentro del anillo aromático. En la gráfica 1, el aspecto general de las mismas es casi siempre uniforme: el metanol es el solvente que presenta menor número de onda en la absorción y el s-Butanol el mayor. Para trazar las líneas de unión se tuvieron en cuenta los criterios mostrados por De Milleri y de La Zerda (24), para hacer relaciones entre alcoholes primarios y secundarios independientemente.

4.2. Acidez de los alcoholes contra $\bar{\nu}$.

La medida indicativa de la acidez es su pKa. Ya en este caso hay una característica química, que nos indica la posible interacción existente entre el soluto y el solvente.

La gráfica 2 muestra una linealidad aceptable para la serie de alcoholes primarios y un desplazamiento paralelo de la recta que une los alcoholes secundarios; nuevamente se observa aquí el fenómeno de que la longitud de onda de los alcoholes son menores que el s-butanol, lo cual parece indicar que a medida que aumenta el carácter alifático del alcohol aumenta la energía de excitación del soluto. Es decir, hay una reacción ácido-base que, dependiendo de su fortaleza, varía el nivel energético de la excitación.

4.3. Función del índice de refracción contra $\bar{\nu}$.

La relación aquí utilizada es la Bayliss y Mc.Rae (2) en la cual es función de $(n^2-1)/(2n^2+1)$ en donde n es el índice de refracción del alcohol.

Si bien la pendiente de la gráfica 3 no es negativa, la correlación de los puntos no es tan buena como obtenida con pKa; lo cual confirma que la teoría de los autores antes mencionados no cobija el hecho de tomar un alcohol como solvente.

4.4. Función de la constante dieléctrica de los alcoholes contra $\bar{\nu}$.

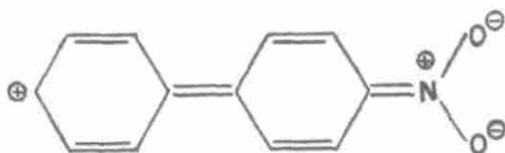
Al estudiar en detalle la teoría de Bayliss y Mc.Rae se encuentra que ellos hacen la suposición de que la constante dieléctrica del medio puede reemplazarse por el índice de refracción al cuadrado, cuando no existen interacciones específicas soluto-solvente. Para elaborar estas gráficas, se tomaron las constantes dieléctricas dadas por la literatura y los valores experimentales de longitudes de onda, y se observa la pendiente negativa en todos los casos. Este hecho es contrario al mostrado en la relación $(n^2-1)/(2n^2+1)$, lo que viene a favorecer la hipótesis de una interacción específica soluto-solvente.

4.5. Variación de $\bar{\nu}$ en función de la posición del grupo sustituyente.

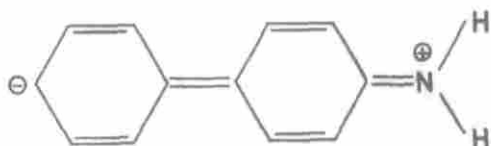
Después de considerar estos cuatro grupos de gráficas, vienen a continuación tres de ellas, que muestran de una manera condensada la variación de la posición de la banda, como una función de la colocación del sustituyente y comprenden todos los alcoholes que sirvieron de solventes.

La primera inspección de las gráficas 5 y 6 muestra que hay tres conjuntos de datos, que corresponden a las posiciones de los grupos nitro y amino dentro del anillo del bifenilo.

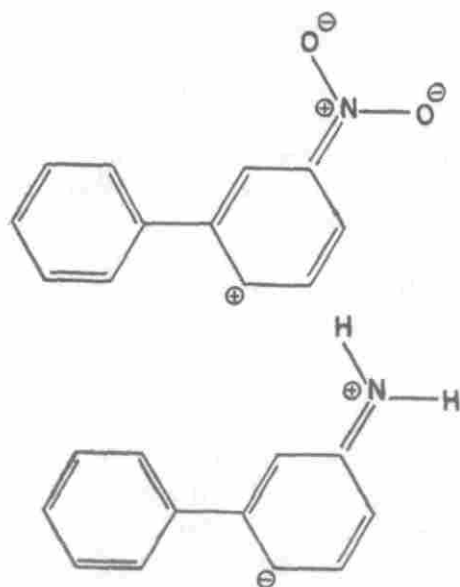
La posición para en los sustituyentes tiene un número de onda menor, esto señala que el nivel energético de la transición es menor que en orto y meta. Se sabe que los grupos nitro tienen una gran facilidad de deslocalizar los electrones hacia sí, originando dentro del Nitro-bifenilo la aparición de cargas positivas y negativas, que pueden ser estabilizadas por el solvente y dar lugar a estructuras como las siguientes:



Esto conlleva al hecho de que los tres grupos se coloquen en el mismo plano o tengan una gran tendencia a mantener la coplanaridad. El grupo amino, si bien es cierto tiene un efecto contrario al nitro (cede electrones), determina el mismo tipo de efecto, con estructuras como:

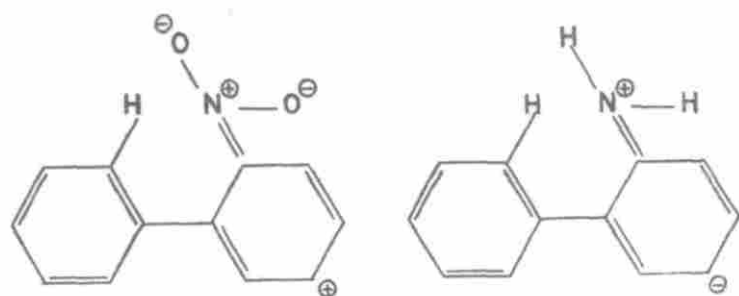


Este tipo de razonamiento se ve reforzado cuando se consideran las posiciones orto y meta. En meta, las estructuras conjugadas nunca alcanzan al segundo anillo, como observamos:



Lo cual trae consigo tres fenómenos: el primero, que el segundo anillo no sea necesariamente coplanar al que posee el sustituyente; el segundo, la deslocalización electrónica sea mayor, y tercero, la energía necesaria para la transición electrónica sea mayor. Esto último es el fenómeno observado en el espectro ultravioleta.

En la última de las tres posiciones consideradas, la orto, la coplanaridad de los dos anillos se ve impedida por el rechazo estérico del sustituyente con el hidrógeno en la posición orto del segundo anillo:



y por consiguiente el movimiento electrónico es menor, al no poder deslocalizarlos en toda la extensión de la molécula. Este mismo efecto estérico sobre la coplanaridad de los dos anillos se muestra en las gráficas 5 y 6, al considerar el grupo alquílico del alcohol como solvente.

En la posición para, el paso de metanol a *s*-butanol varía la banda en 250 unidades del número de onda, en la posición meta aumenta y en la orto llega a tener valores de 700, todo lo anterior para el grupo nitro. Para el amino las variaciones son: 180 unidades en la colocación para, la meta es intermedia y en la orto es de 500 unidades. De aquí se concluye que los alcoholes afectan más al grupo nitro que al grupo amino.

La última de las tres gráficas aquí consideradas, 7, nos ilustra de una manera global los valores relativos de las energías de transición, al tomar la relación $E = h.c.\bar{\nu}$.

4.6. Ecuación de Rao.

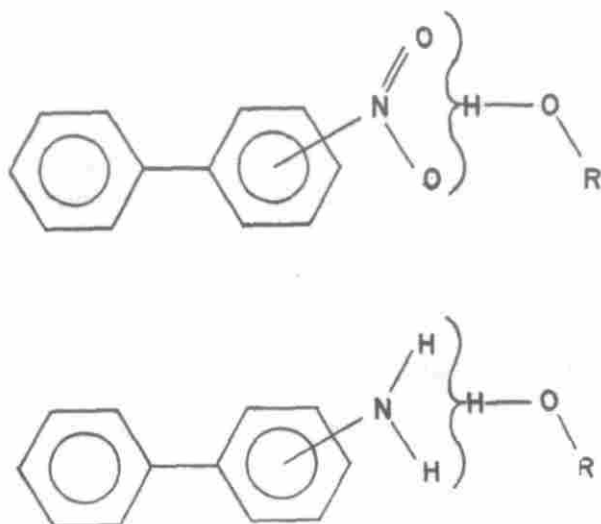
Como se mostró en la teoría, el intento de correlacionar los valores de σ del sustituyente en la ecuación de Hammett, tiene aquí una importancia fundamental, dadas las concordancias mostradas al efectuar los cálculos.

En primer lugar el valor de σ para el grupo nitro en orto sigue teniendo un valor positivo (0,691), pero menor que si estuviera en meta (0,710) o en para (0,778).

Para el grupo amino la situación es similar. La magnitud se mantiene negativa (-0,039), como corresponde al grupo amino al ceder electrones al anillo, aunque la extensión del fenómeno es menor que la meta (-0,160) o la para (-0,660).

De otra parte, el valor de ρ del nitro en la serie alcohólica es de 842,7 con desviación máxima de 2,8% y en el caso del amino ρ vale -88,9. La discrepancia en el signo de ρ , estriba en el hecho de

que el alcohol refuerza la acción de quitar los electrones al anillo aromático cuando interactúa con el grupo nitro, y, en cambio, el alcohol hace disminuir la cesión de electrones del amino al anillo. La gran diferencia en la magnitud numérica, muestra la competencia entre estos dos efectos, de cesión y atracción electrónica con el anillo. De acuerdo a lo anterior se puede esperar la formación de complejos de tipo:



Esta discusión de resultados no puede descartar la existencia de otro tipo de interacciones, obviamente, sino mostrar cómo la constante del sustituyente de Hammett y el pKa de los alcoholes se correlacionan y exhiben una magnífica concordancia en los resultados.

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

De la gráfica 2 se puede concluir que existe una interacción específica soluto-solvente, que hace variar linealmente $\bar{\nu}$ como una función del pKa del alcohol. Este fenómeno parece estar localizado, fundamentalmente, sobre el sustituyente, dado el desplazamiento que muestra $\bar{\nu}$ cuando cambiamos su posición dentro del anillo, y además, comprobado por el hecho de que en la posición orto a medida que crece el grupo alifático del alcohol mayor es el desplazamiento de la banda. También es de mencionar la constancia en los valores de ρ para la serie de los alcoholes, dado que con dos tipos

de grupos sobre el anillo con acciones diferentes, muestra cómo el solvente afecta los desplazamientos electrónicos.

Por lo tanto, recomendamos que esta forma de relacionar la posición de máxima absorción con los valores σ del sustituyente y las características del solvente, sea estudiada para solutos más sencillos, es decir, derivados mono-sustituídos del benceno y con la misma serie de alcoholes, antes de concluir la total aplicabilidad de la ecuación de Rao para estos tipos de compuestos.

TABLA I

Puntos de fusión experimentales y bibliográficos para los solutos.

SUSTANCIA	P.F. Exp. °C	P.F. Lit. °C	Ref.
o-Nitrobifenilo	36,7 – 37,0	36,7 – 37,0	(25)
		36,9 – 37,2	(26)
m-Nitrobifenilo	58,6 – 58,9	58,4 – 58,5	(25)
		58,0 – 59,0	(27)
p-Nitrobifenilo	113,0 – 113,5	115,7 – 113,8	(25)
		114,0 – 114,5	(28)
o-Aminobifenilo	47,4 – 47,7	47,2 – 47,3	(25)
		48,7 – 45,5	(29/30)
m-Aminobifenilo	29,1 – 29,5	29,9 – 30,0	(25)
		30,0	(31)
p-Aminobifenilo	48,7 – 49,1	52,8 – 53,0	(25)
		48,0 – 49,0	(33)
		53,5	(26)

T A B L A I I

Resultados de las constantes físicas experimentales y bibliográficas de los solventes.

SOLVENTE	n_D^{20} (exp.)	n_D^{20} (lit.)	Ref.	Dens. (exp.)	Dens. (lit.)	Ref.	Pto. E. (exp.)	Pto. E. (lit.)	Ref.
Metanol	1.32672	1.32663	32	0.78193 ²⁰ C	0.78181 ²⁰ C	32	64.5	64.509	32
Etanol	1.35940	1.35941	33	0.78543 ²⁵ C	0.78503 ²⁵ C	33	78.3	78.32	34
Propanol	1.38313	1.3835	32	0.80007 ²⁵ C	0.79982 ²⁵ C	32	97.2	97.19	34
i-Propanol	1.37467	1.3747	32	0.78192 ²⁵ C	0.78087 ²⁵ C	33	82.4	82.40	32
Butanol	1.39730	1.3974	33	0.80694 ²⁵ C	0.80380 ²⁵ C	33	118.0	117.73	32
i-Butanol	1.39349	1.3939	33	0.79774 ²⁵ C	0.7882 ²⁵ C	33	107.8	107.9	32
s-Butanol	1.39783 ²⁰ C	1.39780 ²⁰ C	32	0.79854 ²⁰ C	0.78893 ²⁰ C	33	99.6	99.529	32

T A B L A I I I

Datos espectrales de los solventes purificados comparados con los valores de la literatura.

SOLVENTE	<i>Long. de onda y absorbancias Exp.</i>			<i>Long. de onda y absorbancias Lit.</i>			Ref. (36)
	nm (A)	um (A)	nm (A)	nm (A)	nm (A)	nm (A)	
Metanol	350 (0,01)	240 (0,05)	220 (0,17)	205 (1,04)	240 (0,09)	220 (0,24)	220 (2,00)
Etanol	350 (0,04)	250 (0,07)	225 (0,19)	200 (1,52)	250 (0,14)	225 (0,36)	205 (1,52)
Propanol	260 (0,07)	250 (0,09)	240 (0,11)	220 (0,34)	260 (0,11)	250 (0,33)	240 (1,15)
i-Propanol	260 (0,08)	240 (0,11)	220 (0,280)	205 (0,70)	240 (0,12)	220 (0,28)	205 (1,32)
Butanol	320 (0,01)	283 (0,04)	252 (0,05)	200 (1,40)	320 (0,06)	283 (0,22)	252 (0,16) 205 (2,00)
i-Butanol	280 (0,08)	250 (0,12)	235 (0,16)	215 (0,38)	250 (0,12)	235 (0,32)	215 (1,70)
s-Butanol	268 (0,03)	258 (0,29)	250 (0,43)	220 (1,40)	268 (0,08)	258 (0,37)	250 (1,40)

T A B L A I V

Longitudes de onda e intensidades de las bandas más notorias de los derivados del bifenilo.

SOLUTO	Metanol		Etanol		Propanol		i-Propanol		Butanol		t-Butanol		s-Butanol	
	nm	Log.	nm	Log.	nm	Log.	nm	Log.	nm	Log.	nm	Log.	nm	Log.
o-Nitro . . .	233.2	4.19	231.5	4.22	231.0	4.15	229.9	4.14	230.02	4.22	230.9	4.20	229.2	4.31
	302.0	3.32	307.0	3.61	304.9	3.53	301.5	3.51	297.0	3.46	303.8	3.55	291.1	3.56
m-Nitro . . .	248.0	4.65	246.98	4.56	246.8	4.28	246.1	4.41	246.2	4.40	246.7	4.26	245.6	4.42
	304.6	4.20	305.9	4.25	303.8	4.16	303.0	4.37	303.5	4.28	303.7	4.21	302.6	4.25
p-Nitro . . .	223.2	4.07	222.2	4.20	223.1	4.00	223.3	4.25	222.07	4.20	222.5	4.05	224.0*	4.17
	224.4	4.19	223.45	4.32	223.2	4.34	222.6	4.34	222.7	4.39	223.1	4.22	223.1	4.43
o-Amino . . .	252.0*	3.90	251.2*	3.80	252.0*	3.60	254.9*	3.78	252.0*	3.78	252.0*	3.80	255.0*	3.83
	302.4	3.78	299.85	3.70	299.9	3.67	297.8	3.60	295.2	3.64	295.5	3.65	296.1	3.67
m-Amino . . .	233.8	4.24	232.9	4.36	232.8	4.48	231.8	4.37	232.01	4.40	232.7	4.28	231.2	4.48
	305.0	3.31	304.5	3.47	301.5	3.38	302.0	3.38	293.0	3.21	304.98	3.38	292.1	3.31
p-Amino . . .	277.9	4.24	277.7	4.41	277.85	4.49	277.0	4.38	277.05	4.50	277.3	4.30	276.7	4.48

* La banda se presentó en forma de hombro.

T A B L A V

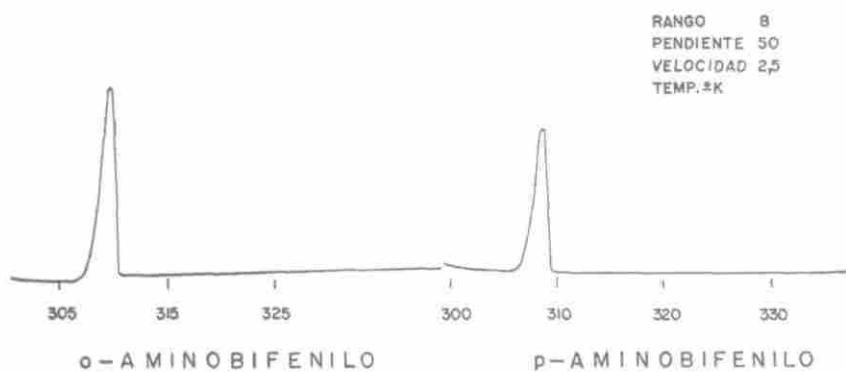
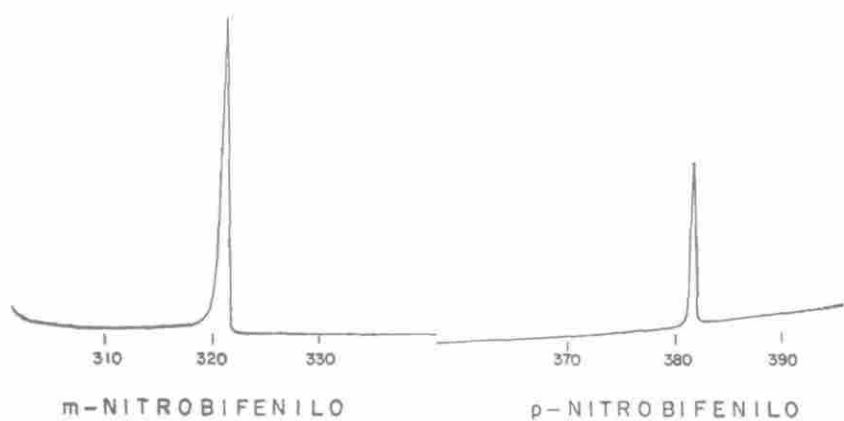
Concentración, \bar{v} , de las soluciones alcohólicas de los derivados del bifenilo.
 Peso molecular, pK_a , $\epsilon - \frac{1}{2}\epsilon + 1$, $n^2 - \frac{1}{2}n^2 + 1$ de los alcoholes.

	METANOL	ETANOL	PROPANOL	i-PROPANOL	BUTANOL	i-BUTANOL	n-BUTANOL
o-Nitro . . .	Conc.: cm ⁻¹ : 1.7x10 ⁻⁵ M. 42882	1.3x10 ⁻⁵ M. 43196	1.5x10 ⁻⁵ M. 43290	1.4x10 ⁻⁵ M. 43497	1.4x10 ⁻⁵ M. 43474	1.1x10 ⁻⁵ M. 43308	1.6x10 ⁻⁵ M. 43630
m-Nitro . . .	Conc.: cm ⁻¹ : 1.3x10 ⁻⁵ M. 40823	1.0x10 ⁻⁵ M. 40486	0.9x10 ⁻⁵ M. 40519	0.9x10 ⁻⁵ M. 40634	0.9x10 ⁻⁵ M. 40617	1.0x10 ⁻⁵ M. 40533	1.0x10 ⁻⁵ M. 40776
p-Nitro . . .	Conc.: cm ⁻¹ : 1.4x10 ⁻⁵ M. 32810	1.4x10 ⁻⁵ M. 32906	1.4x10 ⁻⁵ M. 32916	1.4x10 ⁻⁵ M. 33003	1.4x10 ⁻⁵ M. 32949	1.4x10 ⁻⁵ M. 32927	1.0x10 ⁻⁵ M. 33046
o-Amino . . .	Conc.: cm ⁻¹ : 1.4x10 ⁻⁵ M. 44563	2.7x10 ⁻⁵ M. 44753	3.4x10 ⁻⁵ M. 44802	2.4x10 ⁻⁵ M. 44823	3.5x10 ⁻⁵ M. 44903	2.6x10 ⁻⁵ M. 44823	2.9x10 ⁻⁵ M. 45024
m-Amino . . .	Conc.: cm ⁻¹ : 0.9x10 ⁻⁵ M. 42771	1.1x10 ⁻⁵ M. 42937	1.1x10 ⁻⁵ M. 42955	1.1x10 ⁻⁵ M. 43141	1.1x10 ⁻⁵ M. 43103	1.1x10 ⁻⁵ M. 42974	1.6x10 ⁻⁵ M. 43209
p-Amino . . .	Conc.: cm ⁻¹ : 0.8x10 ⁻⁵ M. 35984	1.3x10 ⁻⁵ M. 36010	1.0x10 ⁻⁵ M. 36064	1.3x10 ⁻⁵ M. 36101	1.2x10 ⁻⁵ M. 36095	1.6x10 ⁻⁵ M. 36062	1.0x10 ⁻⁵ M. 36140
Peso molecular	32.035	46.07	60.097	60.097	74.124	74.124	74.124
pK_a a $t=20^\circ C$	15.09 (39)	15.83 (39)	16.1 (39)	17.1 (39)	16.82 (40)	16.1 (39)	17.6 (39)
C. Dieléctrica ϵ	37.7 (42)	26.0 (41)	20.81 (41)	18.62 (41)	17.8 (42)	18.7-4 (42)	—
$\epsilon - \frac{1}{2}\epsilon + 1$	0.47806	0.47170	0.46481	0.46077	0.45802	0.46074	1.39780
$n^2 - \frac{1}{2}n^2 + 1$	1.32887	1.36230	1.36547	1.3776	1.39933	1.3959	1.39780
$n^2 - \frac{1}{2}n^2 + 1$	0.169005	0.183645	0.190022	0.187211	0.194889	0.198686	0.194357

[The page contains extremely faint and illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the document. No specific content can be transcribed.]

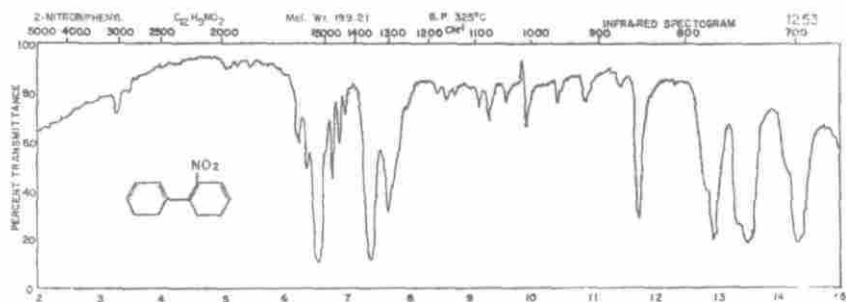
ANEXO I

ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL

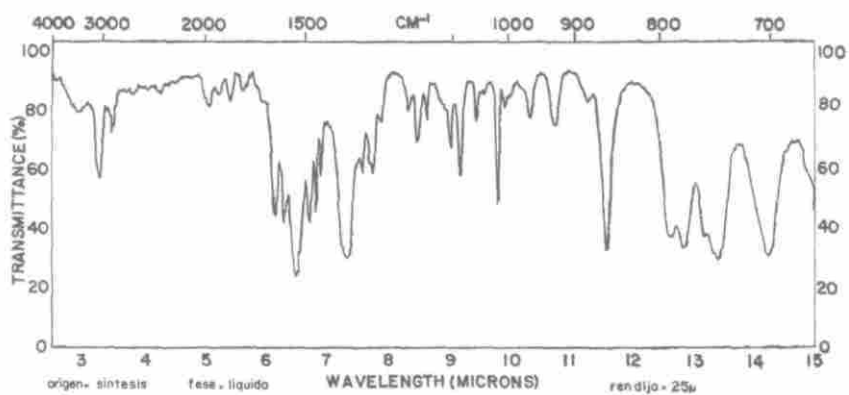


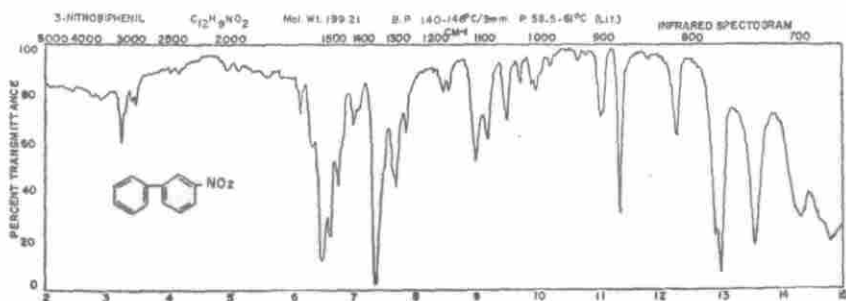
ANEXO II

ESPECTROS INFRARROJOS

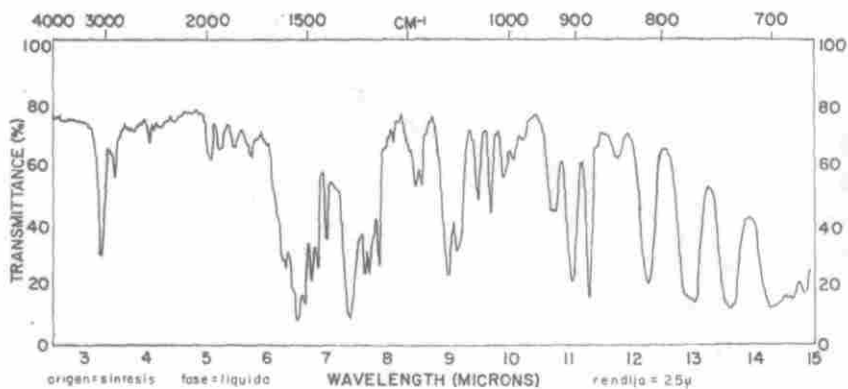


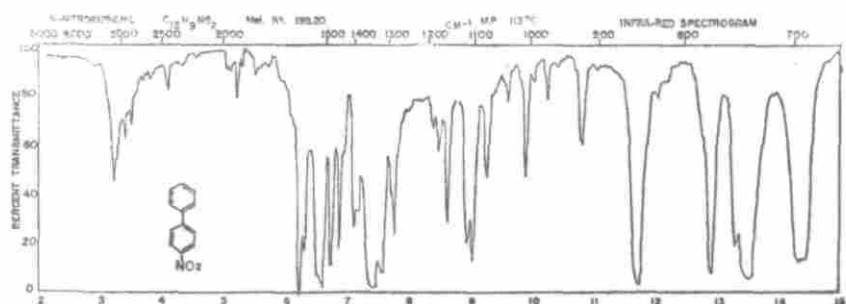
o-NITROBIFENILO



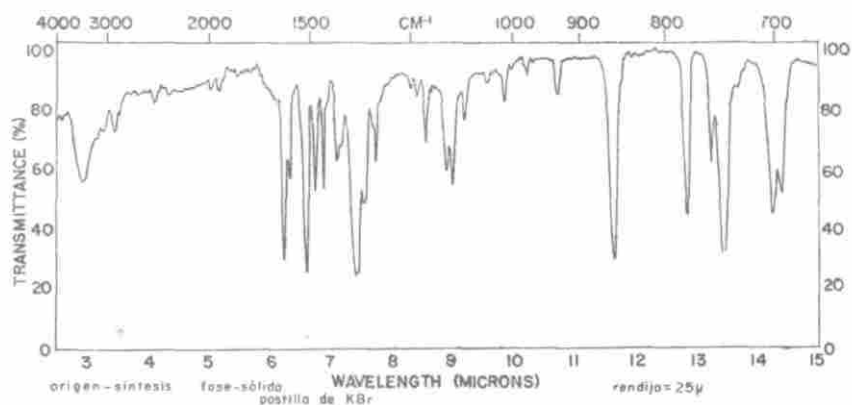


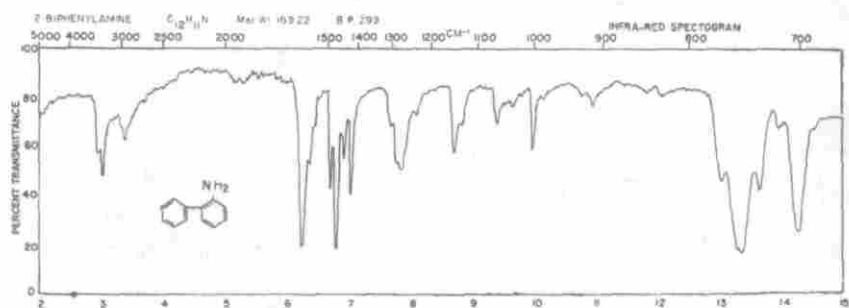
m - NITROBIFENILO



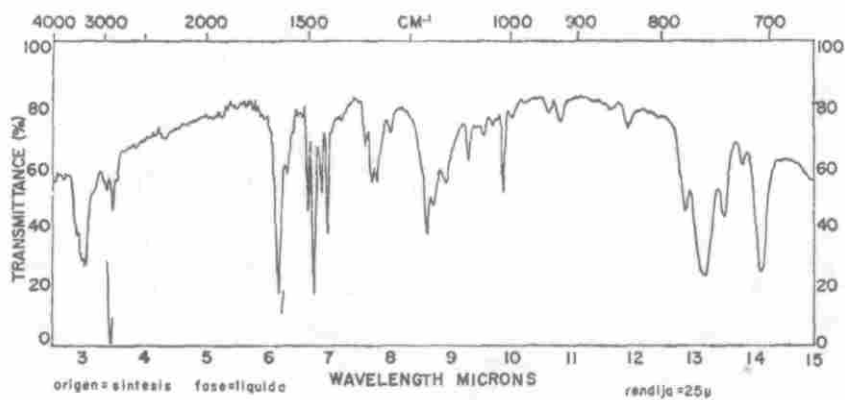


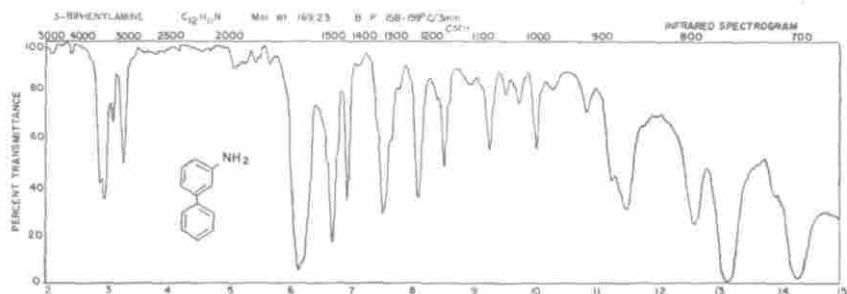
p-NITROBIFENILO



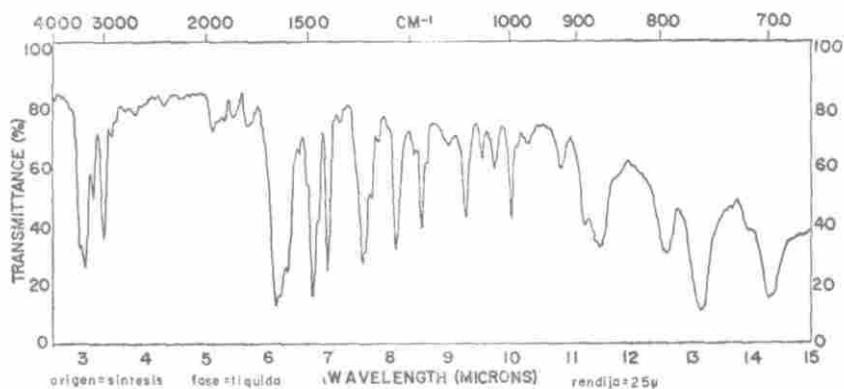


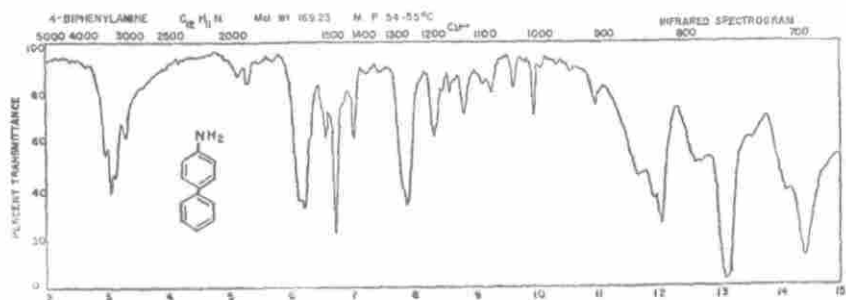
o-AMINOBIFENILO



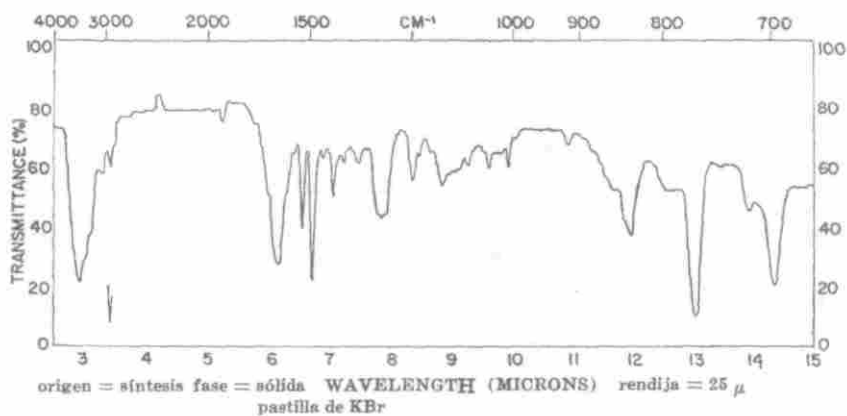


m-AMINOBIFENILO

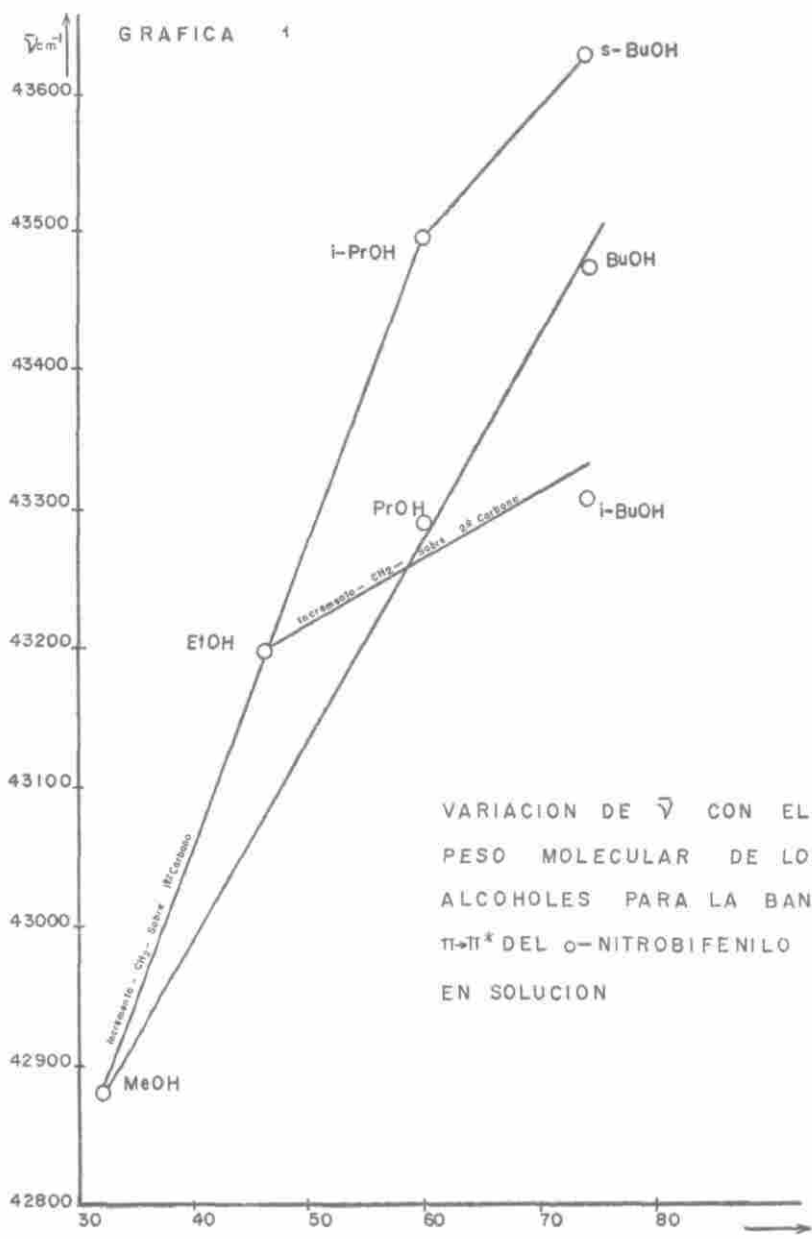


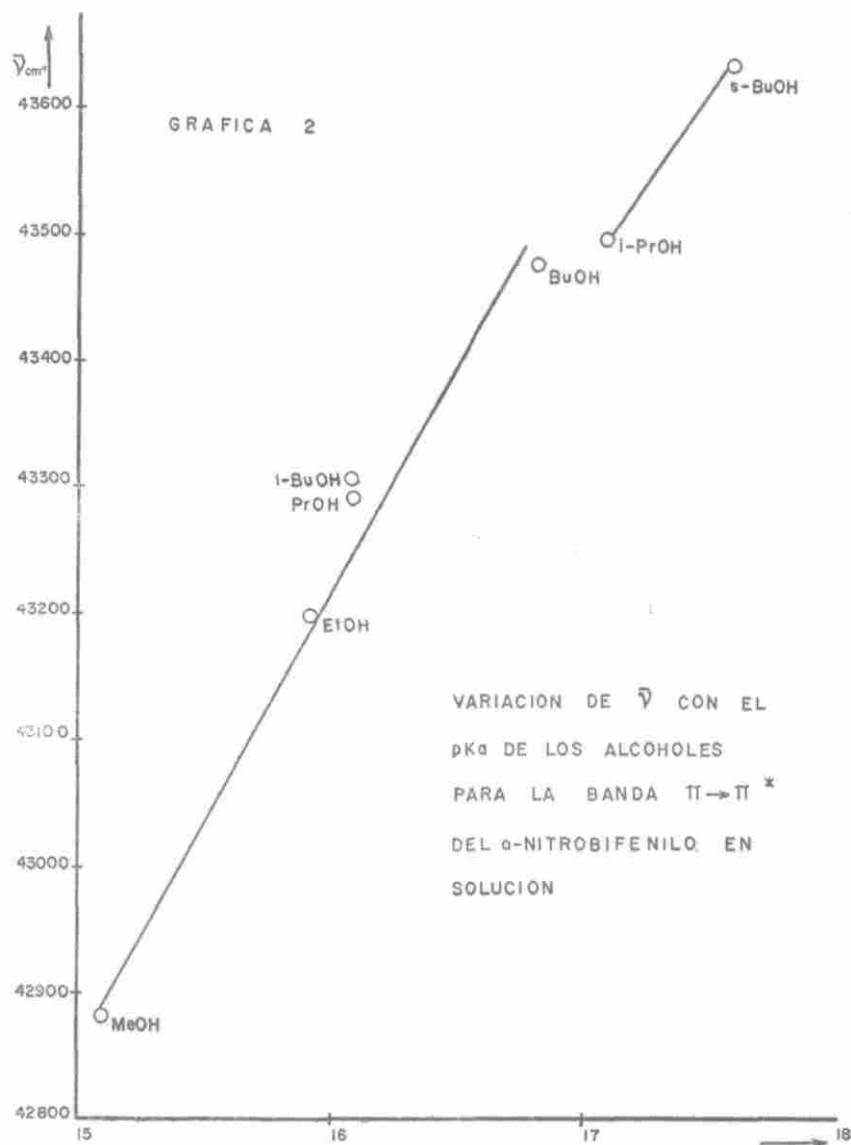


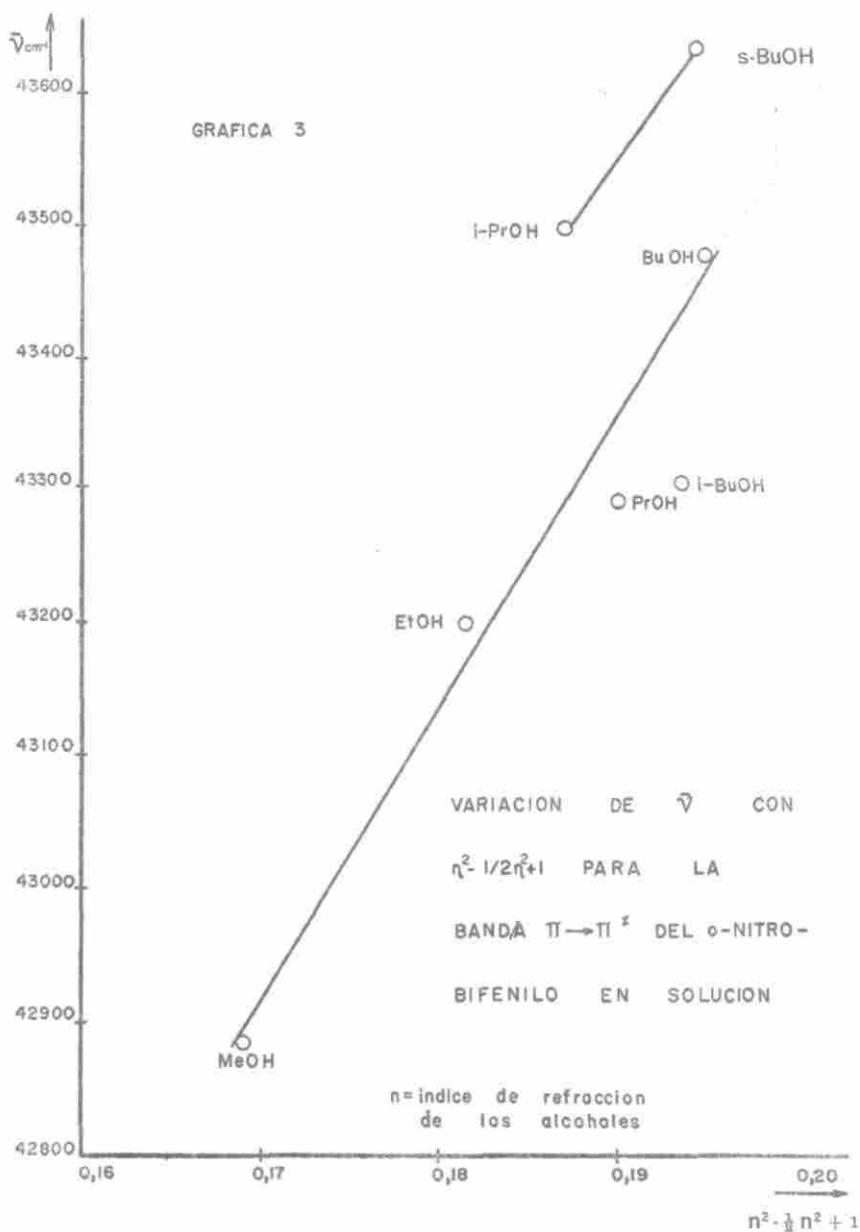
p - A M I N O B I F E N I L O

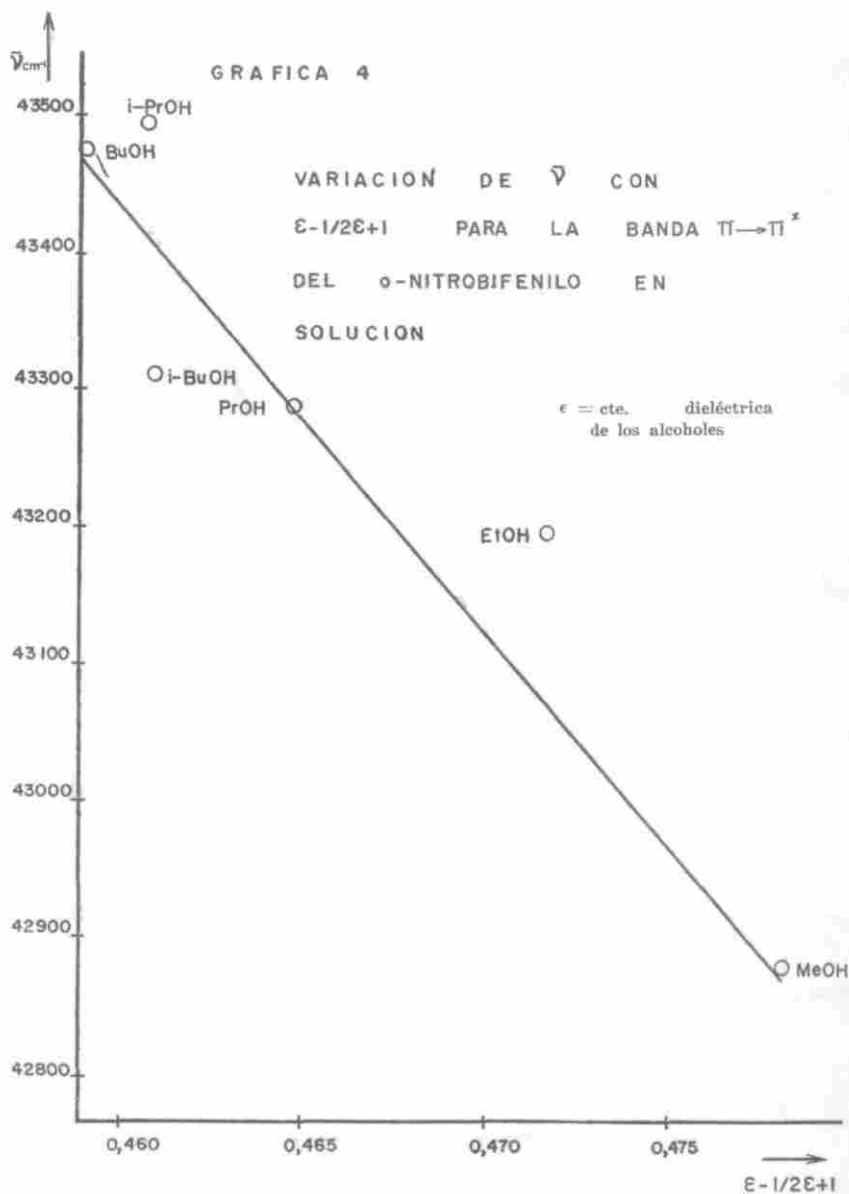


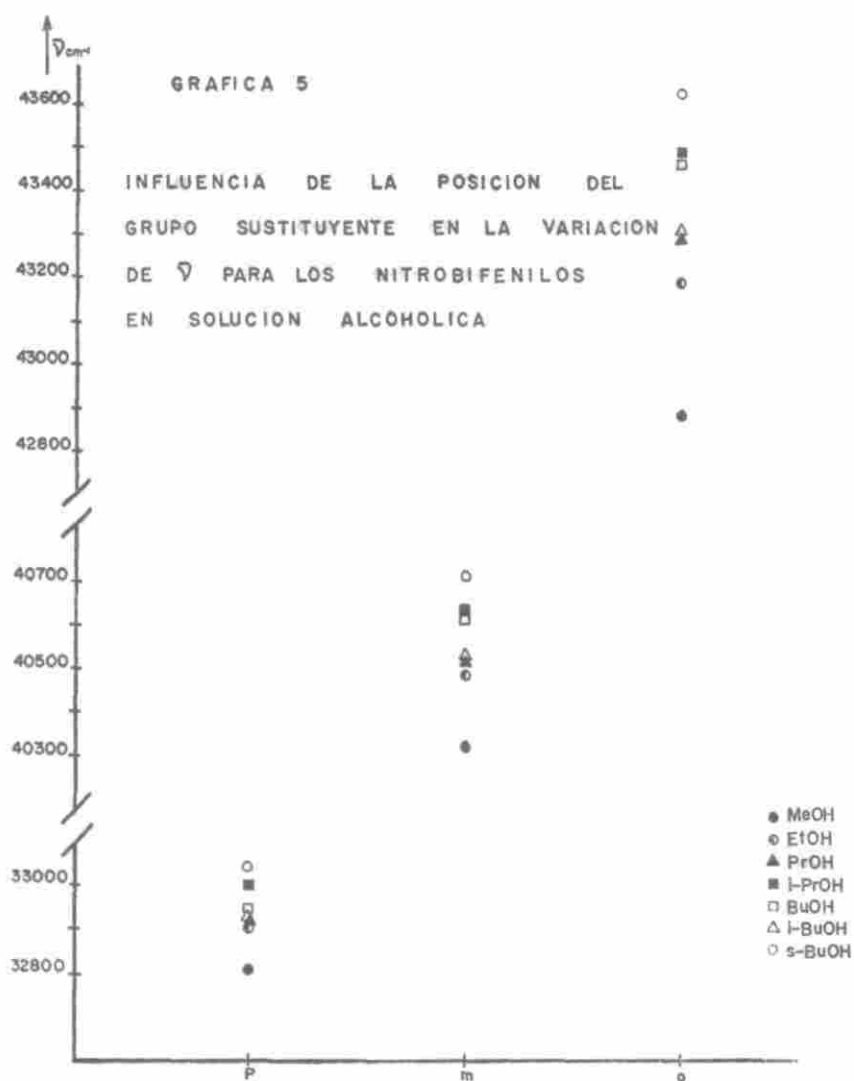
ANEXO III
GRAFICAS



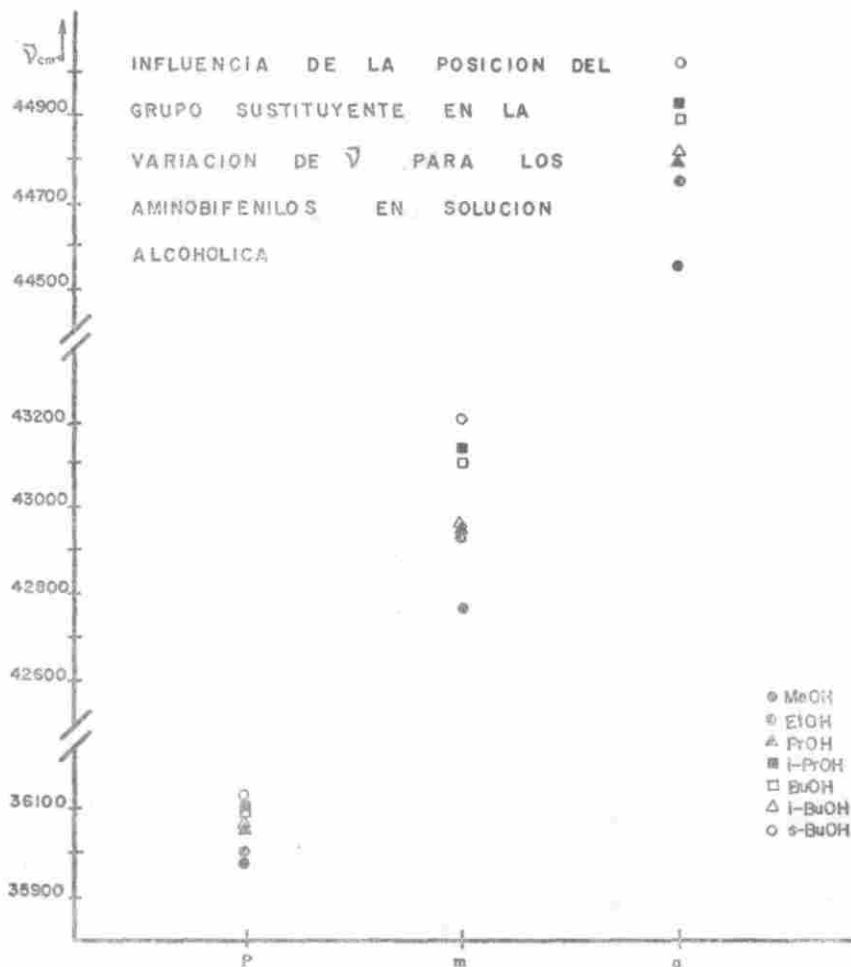






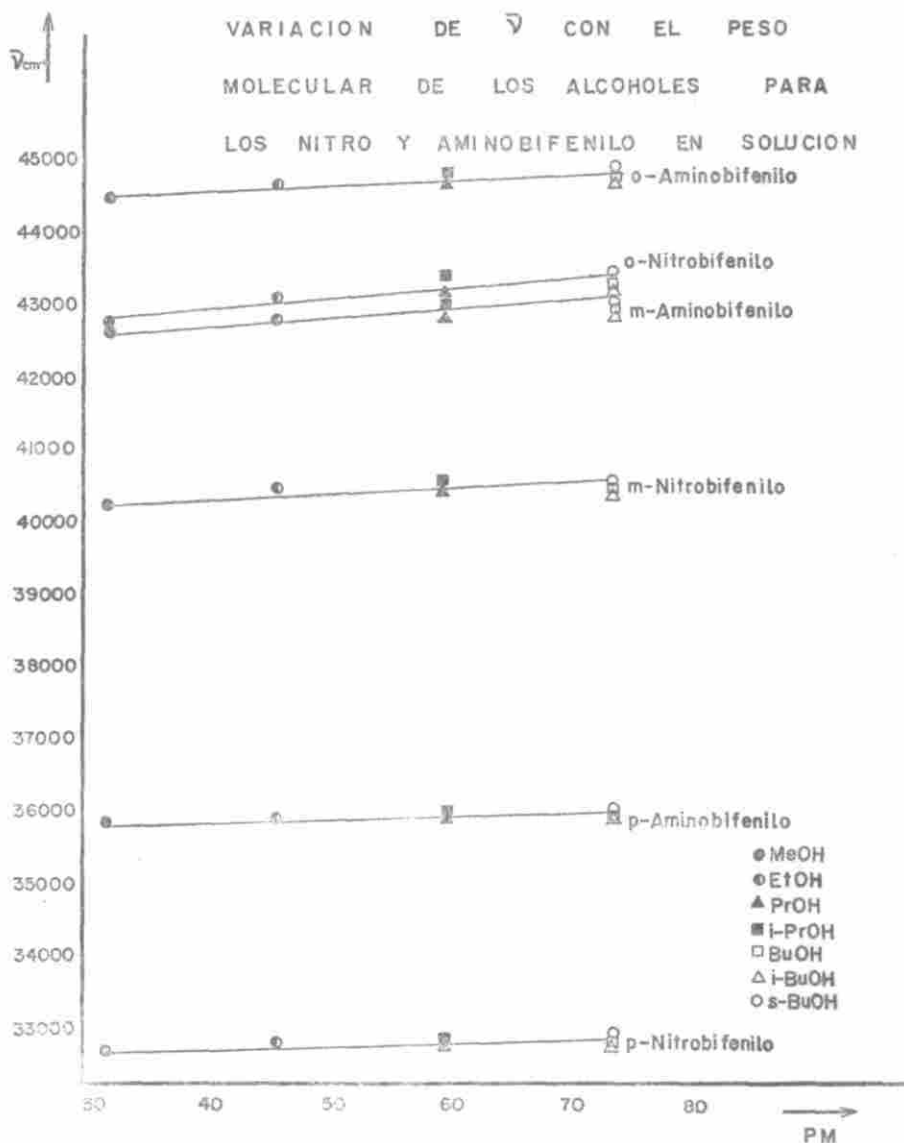


GRAFICA 6



GRAFICA 7

VARIACION DE $\bar{\nu}$ CON EL PESO MOLECULAR DE LOS ALCOHOLES PARA LOS NITRO Y AMINOBIFENILO EN SOLUCION



BIBLIOGRAFIA

1. N. S. BAYLISS. *J. Chem. Phys.* 18, 292 (1950).
2. N. S. BAYLISS y E. MCRAE. *J. Phys. Chem.* 58, 1002 (1954).
3. N. S. BAYLISS y E. MCRAE. *J. Phys. Chem.* 58, 1006 (1954).
4. WILLIAMSON y RODEBUSH. *J. Am. Chem. Soc.* 63, 3022 (1941).
5. Citado en O'Shaughnessy y Rodebush. *J. Am. Chem. Soc.* 62, 2906 (1945).
6. DOUB y VANDERBELT. *J. Am. Chem. Soc.* 69, 2714 (1947).
7. S. NAGAKURA y H. BABA. *J. Am. Chem. Soc.* 74, 5693 (1952).
8. R. N. JONES. *J. Am. Chem. Soc.* 67, 2127 (1945).
9. LEWIS y CALVIN. *Chem. Rev.* 25, 273 (1939).
10. UNGNADE. *J. Am. Chem. Soc.* 75, 435 (1953).
11. R. N. DIXON. *Spectroscopy and Structure*, Harper & Row Publisher Inc. pp. 174, 1969.
12. C. N. R. RAO. *Chem. and Ind.* 666, (1956) y 1239 (1957).
13. ELKS, HAWORTH y HEY. *J. Chem. Soc.*, 1285 (1940).
14. MILLAR y SPRINGALL. *Sidgwick's Organic Chemistry of Nitrogen*. Clarendon Press, pp. 534-537, Oxford, 1966.
15. F. BELL, J. KANYON y P. H. ROBINSON. *J. Chem. Soc.* 1939 (1926).
16. Sadtler Research Laboratories Inc. Philadelphia, U. S. A.
17. WEISSBERGER. *Organic Solvents*, Vol. 7 Interscience Publishers Inc. pp. 90-97, New York, 1955.
18. WEISSBERGER. *Physical Methods*, Vol. 1, Parte 1, Interscience Publishers Inc. pp. 316, New York, 1959.
19. Union Carbide. *Molecular Sieves*. BDH Chemicals Ltd. 3th Ed.
20. BAUER y LEWIN. *Refractrometry*. Physical Methods in organic chemistry Weissberger Ed., Interscience Publishers pp. 1160, New York, 1960.
21. Perkin Elmer Instruction Manual, *Spectrophotometer 450*, Norwalk, 1965.
22. G. HERNÁNDEZ y J. L. VILLAVECES. *Aplicaciones de la aproximación π , a algunos derivados del bifenilo*. Tesis de Grado, Univ. Nal. de Colombia, 1968.
23. L. N. FERGUSON. *The modern structural theory of organic chemistry*. Prentice-Hall of India Ltd. New Delhi, pp. 415, 1966.
24. DE MILLERI y DE LA ZERDA. *Influencia del solvento en el espectro ultravioleta del 4-nitrobifenilo*. Tesis de Grado, Univ. Nal. de Colombia, 1972.
25. Ref. 22, pág. 31.

26. RUSSEL, JENKINS ET AL. *Ind. Eng. Chem.* 22, 31 (1930).
27. FRANCE, HEILBRON y HEY. *J. Chem. Soc.* 1291 (1939).
28. BELLSTEIN. *Organische Chemie*, Vol. 5, Brothers Ed. Inc. pp. 582, 1943.
29. S. NAGAKURA y J. TANAKA. *J. Chem. Phys.* 22, 236 (1954).
30. Ref. 28, Vol. 12, pp. 317.
31. C. D. HODGMAN. *Handbook of Chemistry and Physics*, 43 ed. Chemical Rubber Publishing Co. Ohio, 1961.
32. Ref. 17, pp. 85.
33. J. TIMMERMANS. *Constants of pure organic compounds*. Elsevier Publ. Co. pp. 302 y 322, New York, 1950.
34. Ref. 24, pp. 26.
35. J. MURTO. *Act. Chem. Scan.* 18, 1047 (1964).
36. J. HINE. *J. Am. Chem. Soc.* 74, 52 (1952).
37. *International Critical Tables*. McGraw-Hill Book Co. Inc., Vol. 6, pp. 182, New York, 1950.
38. Ref. 33, pp. 167.
39. Ref. 37, pp. 87.
40. L. N. FERGUSON. *The modern structural theory of organic chemistry*. Prentice Hall of India, New Delhi, pp. 416, 1966.