

Bol. inst. quim. univ. nal. auton. Mex. XI, págs. 22-28 (1950).

## ESPECTRO DE ALCOHOLES CICLICOS EN EL INFRARROJO CERCANO

*O. H. Wheeler y J. L. Mateos\**

Contribución conjunta del Departamento de Química, Colegio de Agricultura y Artes Mecánicas, Universidad de Puerto Rico y del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México (Nº 107).

Recibido, mayo 10, 1959.

El infrarrojo cercano es la parte del espectro comprendida entre 2 y 0.5  $\mu$  (1) y en esta región aparecen los armónicos de las frecuencias vibracionales de las ligaduras. Las vibraciones lineales fundamentales (1er. armónico) entre un par de átomos dan lugar a un máximo en la región del infrarrojo entre 2 y 10  $\mu$  (2, 3). Si las vibraciones fueran oscilaciones armónicas simples, no se observaría más que el máximo fundamental; sin embargo, se encuentran otras bandas más débiles a una mitad, una tercera, una cuarta parte, etc., de la longitud de onda a la que absorbe la fundamental. Estas bandas extra son originadas por la falta de armonía de la vibración y sus frecuencias están dadas por la fórmula general.

$$\nu_n = [1 - (n + 1) x] n \nu_0 \quad 1$$

En donde  $\nu_0$  es la frecuencia natural de oscilación de la ligadura y  $x$  es la constante de anarmonía. La vibración fundamental o primer armónico ( $n = 1$ ) tiene una frecuencia  $(1 - 2x) \nu_0$  y el segundo armónico ( $n = 2$ ) una frecuencia de  $(1 - 3x) 2 \nu_0$ . El valor de  $x$  es muy pequeño (4) siendo de 0.01 a 0.05 en el caso de vibraciones entre carbono-hidrógeno (5) y los armónicos aparecen como máximos al doble, al triple, etc., de la frecuencia (una mitad, una tercera parte, etc., de la longitud de onda) de la vibración fundamental.

---

\* Con un subsidio del Instituto Nacional de la Investigación Científica.

La intensidad de cada armónico es mucho menor que la del anterior y sólo es posible observar los tres o cuatro primeros. Más aún, como la intensidad de la banda fundamental varía considerablemente ( $\epsilon$  varía de menos de 1 a 1000) sólo se pueden medir los armónicos de aquellas bandas que absorben con una intensidad fuerte en el infrarrojo.

En adición a las bandas de los armónicos, se encuentran otros máximos llamados "de combinación" causados por la vibración simultánea e interacción de más de una de las vibraciones fundamentales.

En la tabla I están dados los valores de longitud de onda de las vibraciones fundamentales y los armónicos de estas. Las ligaduras carbono-hidrógeno y oxígeno-hidrógeno tienen bandas fundamentales fuertes en la región de  $3 \mu$  y sus armónicos se encuentran en la región del infrarrojo cercano.

TABLA I

*Longitud de onda aproximada de la banda fundamental y sus armónicos\**

GRUPO	<i>Fundamental</i>				
	<i>(1er. armónico)</i>	<i>2º</i>	<i>3º</i>	<i>4º</i>	<i>5º</i>
C - H	3.4	1.7	1.1	0.85	0.7
O - H	2.8	1.4	0.95	0.70	0.55
C - C	7.0	3.5	2.3	1.75	1.40
C - O	7.5	3.8	2.5	1.85	1.5
C = C	6.0	3.0	2.0	1.5	1.2
C = O	5.8	2.9	1.9	1.45	1.15

\* Longitud de onda en micras ( $\mu$ ).

Las ligaduras sencillas carbono-carbono y carbono-oxígeno dan lugar a bandas fundamentales alrededor de  $7 \mu$  y su segundo armónico en  $3.5 \mu$ ; en esta última posición también absorbe la banda fundamental carbono-hidrógeno, interfiriendo la observación del armónico

en 3.5  $\mu$ . Por esto sólo es posible estudiar el tercero y cuarto de los armónicos.

De una manera similar las dobles ligaduras carbono-carbono y carbono-oxígeno, que absorben alrededor de 6  $\mu$ , tienen su segundo armónico en la región en que absorbe la vibración fundamental del hidrógeno-oxígeno, dificultando su observación y sólo es posible observar el tercero y cuarto de los armónicos.

En este trabajo se reportan los datos observados en el infrarrojo cercano del ciclopentanol, ciclohexanol y cicloheptanol, especialmente de los armónicos de la ligadura oxígeno-hidrógeno.

Los espectros se determinaron en solución de tetracloruro de carbono ya que este disolvente no presenta bandas de gran intensidad en la región del infrarrojo cercano. Los máximos encontrados y sus intensidades están dados en la tabla II, junto con la caracterización de estos.

TABLA II

*Espectro en el infrarrojo cercano de alcoholes cíclicos<sup>1</sup>*

Vibración <sup>2</sup>	Ciclopentanol	Ciclohexanol	Cicloheptanol
C-H f	3.39 (24)	3.41 (28)	3.42 (43)
O-H f	2.743 (65)	2.743 (58.5)	2.747 (69)
O-H f	2.68 (12)	—	2.710 (13.3)
Combinación	2.275-2.56 (ca. 1.5) <sup>3</sup>	2.28-2.60 (ca. 1.7) <sup>4</sup>	2.295-2.575 (ca. 2.1) <sup>5</sup>
C-H 2º armónico	1.728 (0.55) 1.696 (0.515)	1.734 (0.525) 1.708 (0.535)	1.750 (0.80) 1.720 (0.80)
O-H 2º armónico	1.400 (0.34)	1.404 (0.32)	1.406 (0.36)
C-H 3er. armónico	1.177 (0.092)	1.192 (0.103)	1.200 (0.141)
O-H 3er. armónico	0.960 (0.021)	0.965 (0.019)	0.958 (0.024)

1. En tetracloruro de carbono, longitud de onda en micras ( $\mu$ ), coeficientes de extinción molar ( $\epsilon$ ) entre paréntesis. 2. f = fundamental; combinación = banda de combinación; 3. Cuatro máximos; 4. Siete máximos; 5. Cuatro máximos.

Las bandas fundamentales y el segundo y tercer armónicos de las vibraciones entre carbono-hidrógeno y carbono-oxígeno se pueden distinguir fácilmente; sin embargo, el tercer armónico de las vibraciones fundamentales carbono-oxígeno y carbono-carbono que deben aparecer entre 2.5 y 2.3  $\mu$  respectivamente, se encuentran junto con otras bandas de combinación entre 2.275 y 2.60  $\mu$ , de intensidad similar y que dificultan la caracterización. El cuarto armónico de la vibración fundamental carbono-oxígeno, debe aparecer teóricamente en 1.85  $\mu$  y fue caracterizado como un máximo de poca intensidad de 1.885, 1.880 y 1.885  $\mu$  en el ciclopentanol, ciclohexanol y cicloheptanol, respectivamente. El cuarto armónico de la fundamental carbono-carbono que debe estar en 1.75  $\mu$ , se abscorece por el segundo armónico de la banda carbono-hidrógeno, que absorbe en esta región con mayor intensidad (1.73-1.75  $\mu$ ). El quinto armónico de las vibraciones fundamentales carbono-oxígeno y carbono-carbono, no se determinó debido a las bandas que se encuentran entre 1.5 y 1.4  $\mu$ .

La banda fundamental carbono-hidrógeno, aparece en 3.4  $\mu$  como un máximo ancho y su longitud de onda e intensidad aumentan al aumentar el tamaño del anillo. Sin embargo, se encuentra una discrepancia para el valor del coeficiente de extinción molar ( $\epsilon$ ) del ciclohexanol (2.68, 2.54 y 3.30 para ciclopentanol, ciclohexanol y cicloheptanol, respectivamente). El segundo armónico aparece cerca de 1.7  $\mu$ , como un doblete de aproximadamente igual intensidad, lo cual había sido observado en grupos metilo y metileno (6). La longitud de onda de ambos máximos aumenta al aumentar el tamaño del anillo y la intensidad por ligadura carbono-hidrógeno tiene de nuevo un valor mínimo en el ciclohexanol ( $\epsilon = 0.061$ , 0.0475 y 0.0615 para ciclopentanol, ciclohexanol y cicloheptanol). El tercer armónico absorbe cerca de 1.12  $\mu$  como un solo máximo, siendo esto característico del grupo metileno, ya que el grupo metilo presenta generalmente un tercer armónico en forma de doblete (6). Nuevamente los valores de la longitud de onda aumentan junto con el tamaño del anillo y las intensidades por ligadura carbono-hidrógeno, son mínimas para el ciclohexanol ( $\epsilon = 0.0102$ , 0.0094 y 0.0108 para los tres alcoholes). Se había reportado anteriormente que la intensidad de la vibración carbono-hidrógeno para la funda-

mental y los armónicos era constante para cualquier compuesto (6, 7). Por los resultados obtenidos se observa que el valor de  $\epsilon$  no es constante, sino que depende del tamaño del anillo. Por lo tanto los datos reportados de que los ciclopentanos absorben de una manera similar a los ciclohexanos (8) deben tomarse con ciertas reservas. De igual manera, el uso del coeficiente de extinción molar para calcular el número de ligaduras alifáticas carbono-hidrógeno o grupos metilenos (10, 11), da lugar a resultados erróneos cuando se aplica a compuestos alicíclicos de diferente tamaño.

Las intensidades de la vibración fundamental y los armónicos de las ligaduras oxígeno-hidrógeno son más constantes en longitud de onda, pero los valores de intensidad siempre muestran un mínimo para el ciclohexanol. La banda fundamental aparece como un doble máximo con excepción de la del ciclohexanol. Un grupo oxhidrilo libre generalmente tiene un máximo de absorción entre 2.74 y 2.79  $\mu$  (2, 3) y un grupo oxhidrilo asociado por puentes de hidrógeno, lo tiene entre 2.82 y 2.90  $\mu$ , y con una mayor intensidad que la del oxhidrilo libre (3). El más fuerte de los dos máximos debe ser el de la vibración del oxhidrilo asociado y la ausencia de la segunda banda en el ciclohexanol, indica que en las condiciones experimentales se encuentra totalmente asociado.

El segundo armónico del grupo oxhidrilo, cerca de 1.40  $\mu$  tiene un pequeño máximo adicional a una menor longitud de onda, debido a la vibración del oxhidrilo libre. El tercer armónico aparece en los tres casos como un solo máximo. Este mismo armónico había sido observado antes en el ciclohexanol a 0.95  $\mu$  (12) y a 0.92  $\mu$  (13). Usando un aparato de alta dispersión, Jones y Badger (14) observaron este tercer armónico del ciclohexanol como un doblete a 0.965  $\mu$  y 0.978  $\mu$ , siendo este segundo máximo sensible a la temperatura. Haciendo la determinación a 135° C., sólo se observa el máximo en 0.965  $\mu$ , desapareciendo el de 0.978  $\mu$ , ya que se destruye la asociación de los puentes de hidrógeno. Los valores de la constante de anarmonía  $\alpha$ , derivados de la ecuación 1, fueron 0.006 y 0.010 para los armónicos de la vibración carbono-hidrógeno y de 0.007 a 0.011 para los armónicos de la vibración oxígeno-hidrógeno. El aumento en la longitud de onda, al aumentar el tamaño del anillo, está relacionado con una disminución en la energía de

la vibración lineal, lo cual probablemente es debido a la disminución de la tensión interna al aumentar el tamaño del anillo.

Las diferencias en intensidad son más difíciles de entenderse, ya que los factores que controlan la intensidad de la absorción en el infrarrojo no son muy conocidos. El mínimo de intensidad mostrado por el ciclohexanol se puede deber al alto grado de simetría del anillo del ciclohexano (15).

### PARTE EXPERIMENTAL

El ciclohexanol usado fue una muestra redestilada de Eastman Kodak. El ciclopentanol (p. e.  $131^{\circ}/580$  mm.;  $n_D^{20} = 1.4538$ ) y el cicloheptanol (p. e.  $173^{\circ}/580$  mm.;  $n_D^{20} = 1.4742$ ) se prepararon por reducción de las cetonas correspondientes, con hidruro de litio y aluminio en éter.

*Espectros.*—Se determinaron entre  $3.45$  y  $0.8 \mu$  en un espectro fotómetro Beckman DK2, utilizando una lámpara de tungsteno y fotocelda de sulfuro de plomo. La posición de los controles del aparato, fue la siguiente: *scan speed*, 5 min; *time constant* 0.2; *sensitivity* 100; *period*, 0.1.

El disolvente usado fue tetracloruro de carbono puro, secado sobre pentóxido de fósforo. Las concentraciones usadas fueron de  $0.6$  a  $0.8$  g. en  $25$  ml. para la región de  $2.8$  a  $1.6 \mu$ . De  $1/25$  de esta concentración para la región de  $3.45$  a  $2.6 \mu$  y de  $1.4$  a  $1.7$  g. en  $10$  ml. para la región de  $1.6$  a  $0.8 \mu$ . En todos los casos se usaron celdas de cuarzo de  $1$  cm.

### BIBLIOGRAFIA

1. O. H. Wheeler, *Chem. Revs.*, **59**, 629 (1959).
2. O. H. Wheeler, *Bol. inst. quim. univ. nat. auton. Méx.*, **VI**, 77 (1954).
3. L. J. Bellamy, "Infrared Spectra of Complex Molecules", Butterworths Scientific Publications, London, 1958.
4. W. Kaye, *Spectrochimica Acta*, **6**, 257 (1954).
5. G. Gauthier, *J. Phys. Radium*, **14**, 19 (1953).
6. F. W. Rose, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **19**, 143 (1937).
7. J. J. Fox y A. E. Martin, *Proc. Roy. Soc.*, **A 175**, 175, 208, 234 (1940).
8. F. W. Rose, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **20**, 129 (1938).
9. E. K. Plyler y N. Acquista, *Ibid.*, **43**, 37 (1949).
10. A. Evans, R. R. Hibbard y A. S. Powell, *Anal. Chem.*, **23**, 1604 (1951).

11. R. R. Hibbard y A. P. Cleaves, *Ibid.*, **21**, 486 (1949).
12. A. Naherniac, *Ann. de Phys.*, **7**, 528 (1937).
13. A. Auméras, B. Laugrost y R. Minangoy, *Bull. soc. chim. France*, **19**, 311 (1952).
14. L. H. Jones y R. M. Badger, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3132 (1951).
15. D. H. R. Barton y R. C. Cookson, *Quart. Rev. Chem. Soc. (London)*, **10**, 44 (1956).

Los autores agradecen a la Fundación Rockefeller, la ayuda económica recibida para realizar este trabajo.

Repositorio Instituto de Química UNAM