

ESTUDIO POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE BENZOÍNAS Y ANÁLOGOS

N. Sánchez, O. Calderón, J. Ibarra,
M. Frómeta y R. Corría.

Fac. de Química
Universidad de Oriente

RESUMEN

Con el objeto de asignar las estructuras de los isómeros estructurales de una serie de benzoínas asimétricas, se determinan las bandas de absorción en el infrarrojo características de los restos aromáticos, sustituidos por los grupos hidroximetilén y carbonilo, en la región com-

prendida entre 400-1600 cm^{-1} , efectuándose la asignación por comparación de las bandas correspondientes a los aldehídos y alcoholes relacionados con los compuestos estudiados y las respectivas benzoinas simétricas.

ABSTRACT

With the purpose to assign the structural isomers structures of an asymmetric benzoin series, the infra red absorption bands characteristic of the aromatic rings, substituted by the hydroxymethyl and carbonyl groups, are determined in the region between 400 and 1600 cm^{-1} being the assignment effected by comparison of the bands corresponding to the aldehydes and alcohols related with the investigated compounds and the respective symmetric benzoin.

INTRODUCCIÓN

Las propiedades físicas y químicas de las benzoinas no simétricas son por lo general muy cercanas entre sí debido a la gran similitud que existe en la estructura de estos compuestos.

Este hecho dificulta su separación, caracterización y estimación de sus proporciones cuando están mezclados.

De lo anteriormente expuesto se deriva la importancia de la aplicación de métodos espectroscópicos en la solución de este problema.

En trabajos anteriores (1) se aplica la espectroscopía ultravioleta con este fin, comparándose las bandas de absorción de los compuestos con las de los aldehídos relacionados. Katrizky y colaboradores han realizado estudios de las posiciones e intensidades de las bandas de absorción características en la región infrarroja para los anillos furánicos (2) y tiofénicos (3) sustituidos en posición 2 y en anillos benzénicos (4).

Las benzoinas presentan espectros vibracionales complejos, a pesar de esto, este trabajo tiene como objetivo evaluar la caracterización de benzoinas y análogos, a través de la influencia que tienen los sustituyentes en la posición y en la intensidad de las bandas de absorción características de los anillos; haciendo especial énfasis en la caracterización de los isómeros estructurales en las benzoinas no simétricas.

Se realiza este estudio mediante la comparación de los espectros infrarrojos de benzoina, furoina, tienoina, benzofuroina, furobenzoina, tienobenzoina, tienofuroina, en estado sólido y en solución con los de los aldehídos y alcoholes relacionados.

MATERIALES Y MÉTODOS

Las benzoinas se sintetizaron según la técnica reportada por Hartman y Dickey (5).

En la tabla No. 1 se relacionan los puntos de fusión, las vibraciones de valencia del carbonilo y del hidroxilo en los espectros infrarrojos en estado sólido y las λ_{\max} y $\epsilon_{\lambda_{\max}}$ de los espectros ultravioleta de soluciones diluidas en ciclohexano.

Los espectros ultravioleta se obtuvieron en un espectrofotómetro SF-4 A de fabricación soviética.

Los espectros infrarrojos se obtuvieron en un espectrofotómetro UR-10 de la Carl Zeiss Jena.

Se obtuvieron los espectros de absorción infrarroja de los aldehídos y alcoholes relacionados en capilar y en solución de cloroformo.

Los espectros de las benzoinas en solución corresponden a soluciones 0,17 molar en cloroformo utilizándose celdas de cloruro de sodio de 0,105 y 0,106 mm, evaluándose los coeficientes de extinción de todas las bandas entre 400-1600. El cloroformo fue purificado según métodos conocido (6).

Los espectros en capilar se obtuvieron con ventanas de cloruro de sodio en la región de 700-3700 cm^{-1} y de bromuro de potasio en la región de 400-700 cm^{-1} . La corrección de los máximos se hizo con una película de polietileno.

RESULTADOS

Se realizó el estudio comparativo de los espectros en estado sólido y en solución de las benzoinas simétricas con los espectros de los aldehídos y alcoholes relacionados en capilar y en soluciones de cloroformo.

Se realizó la comparación de los espectros de los isómeros estructurales benzofuroína, furobenzoína, tienobenzoína, tienofuroína con los espectros de los alcoholes y aldehídos relacionados y las benzoinas simétricas en estado sólido y en solución.

En el estudio comparativo se seleccionaron aquellas bandas de absorción que son características y distintivas fundamentalmente por su frecuencia e intensidad.

Los resultados obtenidos aparecen correlacionados en las tablas No. 2, 3, 4, 5, 6. En todos los casos de las comparaciones realizadas con los espectros en estado sólido y en capilar se toman las frecuencias en cm^{-1} y % de transmitancia; y en las comparaciones de los espectros en solución se toman las frecuencias en cm^{-1} análogamente pero con coeficientes de extinción en $\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ de las bandas y corresponden a los valores en paréntesis en las tablas.

CONCLUSIONES

1.- Que en los espectros infrarrojos en estado sólido y

en solución de cloroformo de las benzoinas aparecen bandas de absorción que corresponden en posición e intensidad a las vibraciones características de los anillos aromáticos; bencénicos, furánicos y tiofénicos con los grupos hidroximetilénicos y carbonílicos como sustituyentes.

2.- Que en los espectros infrarrojos en estado sólido y en solución de cloroformo de los isómeros estructurales de benzofuroína y furobenzoína aparecen bandas de absorción que en posición e intensidad, resultan características de los anillos bencénicos y furánicos sustituidos por los grupos hidroximetilénicos y carbonilos y que pueden constituir un criterio de caracterización entre ambos isómeros.

3.- Que en los espectros infrarrojos en estado sólido y en solución de cloroformo de tienofuroína y tienobenzoina aparecen bandas de absorción que en posición e intensidad resultan características del anillo tiofénico sustituidos en posición por el grupo carbonilo y del anillo furánico y bencénico sustituido por el grupo hidroximetilen.

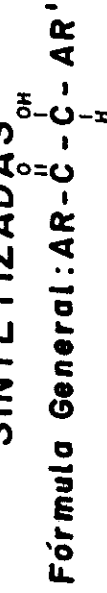
4.- Que existe correlación entre las bandas de absorción correspondientes a los anillos aromáticos sustituidos por los grupos carbonilo e hidroximetilen tanto en posición como en intensidad en los distintos compuestos

estudiados con la de los aldehídos y alcoholes relacionados.

BIBLIOGRAFÍA

1. Sánchez N., Calderón O., Aguilera I. "Memorias de la IX Conferencia de Química".
Universidad de Oriente (en prensa).
2. Katrizky, A.R. y Lagowski, A.J.; J. Chem.Soc. 1, 1314 (1954)
3. Katrizki, A.R. y Boulton, A.J.; J. Chem. Soc. 6, 3103 (1959)
4. Katrizky, A.R. y Lagowski; J. Chem. Soc. 74155 (1958)
5. Hartman, W.W. y Dickey, J.B; J. Am. Chem. Soc. 55, 1228 (1933)
6. Weissberger, A., "Technique of Organic Chemistry. (Organic Solvents and Methods of Purification".)
Interscience Publ. Inc., New York. Vol VII (1955)

TABLA 1
CARACTERIZACIÓN DE LAS BENZOÍNAS
SINTEtizADAS



COMPUESTO	AR	AR'	FÓRMULA EMPÍRICA	P.M.	PUNTO DE FUSIÓN (°C)	ESPECTRO INFRA-ROJO (cm ⁻¹) ν _{C=O} ν _{OH}		ESPECTRO UV. λ max. (mμ)	ε _λ x 10 ³
Benzoína			C ₁₄ H ₁₂ O ₂	212	134-136	1682	3375 3413	244 285	18,5 1,8
Furoína			C ₁₀ H ₈ O ₄	192	135-138	1176	3369 3409	270	7,6
Tenoína			C ₁₀ H ₈ O ₂ S ₂	224	105-106	1655	3405	240 256 290	10,8 11,7 10,6
Furobenzoína			C ₁₂ H ₁₀ O ₃	202	135-140	1665	3380 3424	270	6,2
Benzofuroína			C ₁₂ H ₁₀ O ₃	202	115-118	1678	3410 3428	245 275	4,4 6,9
Tienobenzoína			C ₁₂ H ₁₀ O ₂ S	218	127-130	1675	3425	254 290	8,3 6,3
Tienofuroína			C ₁₀ H ₈ O ₃ S	208	124-125	1681	3416	252 280	1,3 8,7

TABLA 2
POSICIÓN E INTENSIDAD DE LAS BANDAS DE
ABSORCIÓN INFRARROJAS DE LAS BENZOINAS RELA-
CIONADAS CON EL BENZALDEHIDO



	ν _{C-C}		ν _{C-C}		ν _{C-C}		β _{C-H}		β _{C-H}		ν _{C-C}	
	SÓLIDO cm ⁻¹ %T	SOLUCIÓN cm ⁻¹ EA	SÓLIDO cm ⁻¹ %T	SOLUCIÓN cm ⁻¹ EA	SÓLIDO cm ⁻¹ %T	SOLUCIÓN cm ⁻¹ EA	SÓLIDO cm ⁻¹ %T	SOLUCIÓN cm ⁻¹ EA	SÓLIDO cm ⁻¹ %T	SOLUCIÓN cm ⁻¹ EA	SÓLIDO cm ⁻¹ %T	SOLUCIÓN cm ⁻¹ EA
BENZALDEHIDO	1608(48)	1603 (113)	1581(53)	1590(85)	1396(60)	1395(61)	1284(70)	1287(37)	1181(54)	1189(80)	1016(88)	1010(17)
BENZOÍNA	1997(62)	1902 (116)	—	1892 (60)	1591(87)	1393 (90)	1280(64)	1281(178)	1163(66)	1163 (28)	—	1018 (28)
BENZOFUROÍNA	1603(56)	—	1603(64)	1576 (90)	—	1369 (104)	—	—	1162(62)	1170(83)	1016(86)	1020(132)

TABLA 3

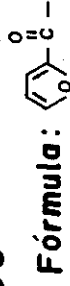
POSICIÓN E INTENSIDAD DE LAS BANDAS DE ABSORCIÓN INFRARROJAS DE LAS BENZOINAS RELACIONADAS CON EL ALCOHOL BENCÍLICO



	ν c-c		ν c-c		β c-h		ν c-h		ν c-c	
	SÓLIDO cm ⁻¹	SOLUCIÓN cm ⁻¹ EA	SÓLIDO cm ⁻¹	SOLUCIÓN cm ⁻¹ EA	SÓLIDO cm ⁻¹	SOLUCIÓN cm ⁻¹ EA	SÓLIDO cm ⁻¹	SOLUCIÓN cm ⁻¹ EA	SÓLIDO cm ⁻¹	SOLUCIÓN cm ⁻¹ EA
ALCOHOL BENCÍLICO	1496(62)	1495(49)	1457(26)	1455(65)	1178(59)	1161(45)	1024(24)	1029(56)	697(22)	699(36)
BENZOÍNA	1498(74)	1497(54)	—	1455(108)	1179(64)	1161(94)	1026(76)	—	692(46)	692(62)
FUROBENZOÍNA	1492(66)	1498(42)	—	—	1179(79)	1170(26)	1030(76)	1035(60)	695(52)	483(66)
TIENOBENZOÍNA	1495(70)	1495(54)	1454(42)	1455(76)	1164(43)	1169(56)	1029(74)	1030(42)	697(19)	601(57)

TABLA 4

POSICIÓN E INTENSIDAD DE LAS BANDAS DE ABSORCIÓN INFRARROJAS DE LAS BENZOINAS RELACIONADAS CON EL FURFURALDEHÍDO



	ν c-c		ν c-c		β c-h		RESPIRACIÓN DE ANILLO		ν c-h		β c-h	
	SÓLIDO cm ⁻¹	SOLUCIÓN cm ⁻¹ EA	SÓLIDO cm ⁻¹	SOLUCIÓN cm ⁻¹ EA	SÓLIDO cm ⁻¹	SOLUCIÓN cm ⁻¹ EA	SÓLIDO cm ⁻¹	SOLUCIÓN cm ⁻¹ EA	SÓLIDO cm ⁻¹	SOLUCIÓN cm ⁻¹ EA	SÓLIDO cm ⁻¹	SOLUCIÓN cm ⁻¹ EA
FURFURAL	1568(60)	1573(117)	1468(42)	1459(123)	1161(66)	1169(45)	1024(41)	1019(163)	920(24)	930(66)	1084(76)	1082(45)
FUROÍNA	1559(78)	1571(124)	1472(36)	1466(132)	1159(74)	1149(64)	1032(41)	1026(120)	957(90)	927(31)	1079(72)	1066(60)
FUROBENZOÍNA	1566(60)	1525(87)	1466(40)	1471(154)	1162(69)	1160(26)	—	1022(150)	923(98)	—	1083(60)	1087(57)

TABLA 5

POSICIÓN E INTENSIDAD DE LAS BANDAS DE ABSORCIÓN INFRARROJAS DE LAS BENZOINAS RELACIONADAS CON EL ALCOHOL FURFURILICO



	ν c-c		ν c-o		β c-h		β c-h		ν c-h		RESPIRACIÓN DE ANILLO	
	SÓLIDO cm ⁻¹ %T	SOLUCIÓN cm ⁻¹ EA	SÓLIDO cm ⁻¹ %T	SOLUCIÓN cm ⁻¹ EA	SÓLIDO cm ⁻¹ %T	SOLUCIÓN cm ⁻¹ EA	SÓLIDO cm ⁻¹ %T	SOLUCIÓN cm ⁻¹ EA	SÓLIDO cm ⁻¹ %T	SOLUCIÓN cm ⁻¹ EA	SÓLIDO cm ⁻¹ %T	SOLUCIÓN cm ⁻¹ EA
A. FURFURILICO	1508 (51)	1508 (59)	1194 (60)	—	1182 (22)	1148 (31)	—	911 (80)	1013 (8)	1006 (84)	—	—
FUROINA	1499 (69)	1501 (48)	1199 (64)	—	1144 (52)	1138 (48)	—	907 (86)	1009 (80)	1014 (141)	—	—
BENZOFUROINA	1501 (56)	1500 (42)	1189 (68)	—	1151 (62)	1145 (43)	—	912 (80)	—	—	—	—
TIENOFUROINA	1505 (67)	1505 (60)	1199 (58)	—	—	1142 (94)	—	910 (86)	—	—	—	—

TABLA 6

POSICIÓN E INTENSIDAD DE LAS BANDAS DE ABSORCIÓN INFRARROJAS DE LAS BENZOINAS RELACIONADAS CON EL TIOFENALDEHIDO



	ν c-c		ν c-s		ν c-c		ν c-s		ν c-c		ν c-s		β c-h		β c-h	
	SÓLIDO cm ⁻¹ %T	SOLUCIÓN cm ⁻¹ EA	SÓLIDO cm ⁻¹ %T	SOLUCIÓN cm ⁻¹ EA	SÓLIDO cm ⁻¹ %T	SOLUCIÓN cm ⁻¹ EA	SÓLIDO cm ⁻¹ %T	SOLUCIÓN cm ⁻¹ EA	SÓLIDO cm ⁻¹ %T	SOLUCIÓN cm ⁻¹ EA	SÓLIDO cm ⁻¹ %T	SOLUCIÓN cm ⁻¹ EA	SÓLIDO cm ⁻¹ %T	SOLUCIÓN cm ⁻¹ EA	SÓLIDO cm ⁻¹ %T	SOLUCIÓN cm ⁻¹ EA
TIOFENALDEHIDO	1520 (36)	1511 (54)	1426 (18)	1414 (132)	1360 (43)	1351 (54)	1240 (27)	1230 (94)	1090 (74)	1082 (10)	1060 (20)	1041 (66)	—	—	—	—
TENOINA	1520 (49)	1510 (94)	1416 (12)	1414 (132)	1356 (32)	1355 (175)	1245 (23)	—	1094 (59)	1082 (10)	1058 (20)	1051 (118)	—	—	—	—
TIENOTUROINA	1521 (74)	1518 (60)	1417 (22)	1416 (166)	1357 (70)	1353 (132)	1247 (26)	—	1011 (64)	—	1061 (38)	1043 (100)	—	—	—	—
TIENOBENZOINA	1521 (66)	1519 (59)	1416 (19)	1418 (116)	1357 (69)	1355 (90)	1241 (86)	—	1098 (60)	—	1056 (22)	1043 (80)	—	—	—	—