

COMUNICACION CORTA

**PROPIEDADES ESPECTROSCOPICAS DE AZOCOLORANTES DERIVADOS DEL ACIDO SALICILICO**

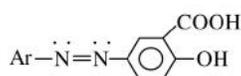
**S. Bravo, D. Torres, Y. Santrayll y C. Pérez.**

*Dpto. Sustancias Especiales, Instituto de Materiales y Reactivos para la Electrónica, Universidad de la Habana, Calzada de Zapata y Calle G, Vedado, Plaza de la Revolución, Código Postal 10400, Ciudad de La Habana, Cuba.*

Recibido: 12 de mayo de 1997.

La mayor parte de los trabajos sobre el tema de los colorantes, han sido dedicados a los procesos tecnológicos y a sus propiedades tintóreas, pero no a estudios sistemáticos que profundicen sobre la relación entre el color y la estructura.<sup>1</sup> De aquí, que en este trabajo se realice un aporte en el estudio de algunas propiedades espectroscópicas de los azocolorantes.

Se sintetizaron 9 colorantes azoicos, de fórmula general:



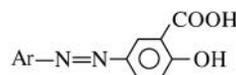
donde Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-, 2',4'-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, 4'-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, 4'-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, 4'-CH<sub>3</sub>COC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, 4'-COOHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, 4'-HSO<sub>3</sub>C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>-, 4'-HSO<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, 4'-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, 2'-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>- y se analizó el efecto de los sustituyentes sobre el desplazamiento en las bandas de absorción en el espectro ultravioleta-visible. Los azocolorantes se caracterizaron mediante los espectros RMN <sup>1</sup>H y RMN <sup>13</sup>C.

Las sales de diazonio se obtuvieron mediante reacciones de diazotación por el método directo<sup>2</sup> (aminas fuerte-

mente básicas) y el método indirecto<sup>2</sup> (aminas débilmente básicas o con grupos ácidos).

Las copulaciones se realizaron a partir de la disolución del ácido salicílico en disolución de NaOH y sobre esta mezcla se añadió poco a poco y con agitación la sal de diazonio obtenida *in situ*. Se añadió poco a poco o más adición de disolución de NaOH. Los compuestos se obtuvieron en forma de sus sales sódicas; para poder realizar la caracterización espectroscópica y determinar los puntos de fusión, se llevaron a la forma ácida, para lo cual, se disolvieron las sales en agua y posteriormente, se les adicionó ácido clorhídrico, gota a gota hasta pH entre 1 y 2. Los productos se cristalizaron de una mezcla etanol/agua 1:1 (Tabla I).

En la tabla I se muestran los datos para la caracterización de los colorantes sintetizados de fórmula general:



**TABLA I**  
**Caracterización de los azocompuestos sintetizados**

Colorante	Ar	Rendimiento (%)	Punto de fusión (°C)	V <sub>C-OH</sub> asociado	V <sub>C-O</sub>	
					(cm <sup>-1</sup> )	
1C	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	99,1	213-215	3 550-3 200	1 448, 1 479, 1 616	1 664
2	2',4'-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	88	240	3 630-3 257	1 484, 1 575, 1 614	1 662
3	4'-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	80	260	3 600-3 250	1 583, 1 610	1 672
4	4'-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	64	223-225	3 600-3 250	1 486, 1 579, 1 614	1 660
5	4'-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	79	330	35 00-3 200	14 84, 14 96, 15 96	16 77
6	4'-CH <sub>3</sub> COC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	95,6	245	3 500-3 200	1 484, 1 579, 1 604	1 664
7	4'-COOHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	70,8	278-280	3 650-3 000	1 488, 1 587, 1 616	1 660
8	4'-HSO <sub>3</sub> C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	98,6	337-340	3 600-3 250	1 488, 1 585	1 660
9	4'-HSO <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	64	350-352	35 00-3 200	14 88, 15 00, 16 00	16 60

Los espectros infrarrojos fueron registrados en un espectrofotómetro Specord M-80 en la región entre 625 a 3 500 cm<sup>-1</sup>. Las muestras fueron preparadas en pastillas de bromuro de potasio.

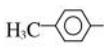
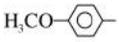
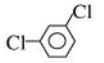
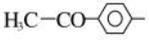
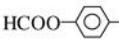
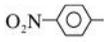
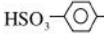
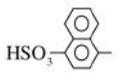
Los espectros ultravioleta fueron registrados en un espectrofotómetro Specord M-40 en la región de 200 a 800 nm; con la utilización de celdas de cuarzo de 10 mm de espesor. Las concentraciones de las disoluciones fueron de 6 · 10<sup>-3</sup>, 8 · 10<sup>-3</sup> y

de  $10^{-2} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  en una disolución alcohol:agua en las proporciones 1:1.

### Análisis de la influencia de los sustituyentes en los espectros ultravioleta-visible

Los espectros de los colorantes derivados del ácido salicílico, muestran una sola banda en la región entre 350-390 nm, con altos coeficientes de extinción, las transiciones<sup>3</sup> son del tipo  $\pi-\pi^*$  (Tabla II).

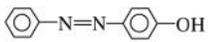
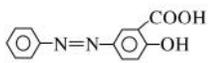
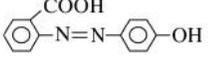
**TABLA II**  
Datos de los espectros ultravioleta-visible de los colorantes sintetizados

Ar	$\lambda_{\text{máx}}$	log $\epsilon$
$\text{C}_6\text{H}_5-$	347	4,30
	356	4,28
	363	4,31
	366	4,23
	369	4,26
	381	4,40
	383	4,44
	389	4,30
	385	4,19

Se observa que tanto los grupos electrodonores, como electroaceptores producen corrimientos batocrómicos, ya que estos grupos contribuyen a una mayor deslocalización de los electrones  $\pi$ , favoreciendo la transición de transferencia de carga  $\pi-\pi^*$  en toda la molécula. También puede observarse, que en general, los sustituyentes electroaceptores producen desplazamientos a mayores longitudes de onda que los sustituyentes electrodonores, lo cual concuerda con lo expuesto<sup>4</sup> para otros azocompuestos.

Con el objetivo de analizarla influencia del grupo carboxilo sobre la posición de la banda, se sintetizaron los compuestos reportados en la tabla III y se registraron sus espectros UV-visible.

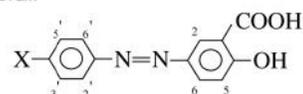
**TABLA III**  
Datos de los espectros ultravioleta de los azofenoles

Compuesto	$\lambda$ (nm)	log $\epsilon$
	3504,	37
	347	4,30
	370—	

Como se observa, la sustitución que presenta el grupo carboxilo en posición orto al hidroxilo casi no afecta la posición de la banda, mientras que el sustituyente en posición orto al grupo azo sí provoca un desplazamiento batocrómico de la banda, como era de esperar, por encontrarse el sustituyente en el otro anillo y producirse una combinación donador/aceptor.<sup>5,6</sup>

### Espectros de Resonancia Magnética Nuclear

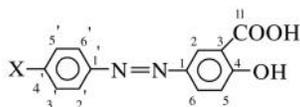
Para las asignaciones de las señales de los espectros se tuvieron en cuenta los valores calculados según las reglas aditivas de Clerc<sup>7</sup> y se tomó como ejemplo el espectro del 4-aceto-3-carboxi-4-hidroxi-azobenceno. La tabla IV muestra los corrimientos químicos  $^1\text{H}$  de cinco de estos compuestos de fórmula general:



**TABLA IV**  
Corrimientos químicos  $^1\text{H}$  y constantes de acoplamiento de cinco de los compuestos sintetizados

X	$\delta$	H5'3'	H6'2'	H2	H5'	H6
		(ppm)				
$\text{CH}_3\text{CO}-$	—	8,12 (8,4)*	7,91 (8,4)	8,39 (2,5)	7,08 (8,9)	8,02 (8,9/2,5)
$\text{H}_3\text{C}-$	—	7,38 (8,2)	7,78 (8,2)	8,32 (2,5)	7,14 (8,9)	8,05 (8,9/2,5)
$\text{HSO}_3-$	—	7,83 (8,5)	7,86 (8,5)	8,35 (2,4)	7,17 (8,8)	8,10 (8,8/2,4)
$\text{HCOO}-$	—	8,07 (8,4)	7,90 (8,3)	8,32 (2,35)	7,18 (8,8)	8,10 (8,8/2,4)
2,4'-dicloro	(H3) 7,86 (2,2)	(H5) 7,55 (8,7/2,2)	(H6) 7,68 (8,7)	H2 8,36 (2,5)	H5 7,15 (8,9)	(H6) 8,06 (8,9/2,6)

En la tabla V se reportan los corrimientos químicos de  $^{13}\text{C}$  para compuestos con los sustituyentes  $\text{CH}_3$ ,  $\text{H}_3\text{CO}$  y 2',4'-dicloro de fórmula general:



En el análisis de los espectros se tomó como base el espectro del compuesto con el grupo metilo. Las muestras fueron disueltas en  $\text{DMSO-d}_6$  con un 99,8 % de D y se utilizó TMS como estándar interno.

La diferenciación entre los carbonos cuaternarios y los CH se realizó mediante la técnica DEPT. Se observó que existía coincidencia entre los valores de los corrimientos observados y calculados, hecho que confirmó la estructura en la forma azo y no en la hidrazona, como se señaló anteriormente.

**TABLA V**  
Corrimientos químicos de  $^{13}\text{C}$

		$\delta$ (ppm)					
X	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	
	144,3	125,4	113,9-	163,5	118,2	128,6	
CH <sub>3</sub> -	C <sub>1'</sub>	C <sub>2',6'</sub>	C <sub>3,5'</sub>	C <sub>4'</sub>	COOH	CH <sub>3</sub>	
	149,9	122,3	129,8	141,1	171,3	20,9	
CH <sub>3</sub> -CO-	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	COOH
	144,0	126,5	115,4	165,7	118,3	128,4	171,3
	C <sub>1'</sub>	C <sub>2,6'</sub>	C <sub>3,5'</sub>	C <sub>4</sub>	CO	CH <sub>3</sub>	
	154,1	122,3	129,4	137,7	197,2	26,8	
	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	COOH
	144,4	126,8	114,2	164,8	118,5	128,3	171,0
	C <sub>1</sub>	C <sub>2'</sub>	C <sub>3'</sub>	C <sub>4'</sub>	C <sub>5'</sub>	C <sub>6</sub>	
	146,5	134,4	130,0	135,8	128,7	118,7	

## RECONOCIMIENTOS

A la Universidad de la Habana por el apoyo recibido a través de un proyecto Alma Mater que hizo posible este trabajo.

## BIBLIOGRAFIA

- Gordon P.F., Gregory P. Organic Chemistry in Colour, Springer-Verlag, Berlín (a) Cap. 1, (b) Cap. 2, (c) Cap. 3, 1983.
- Saunders K.H. and Allen R.L. The Aromatic Diazo Compounds. Arnold, London, Cap. 1, 1985.
- Fabian J. and Hartmann H. Light absorption of organic colorants. Springer-Verlag, Cap. VII, 1980.
- Juvvik P. *Acta Chemica Scandinavia*, **27**, 3625, 1973.
- Schreiber J. y col. *Collection of Czechoslovakia. Chemical Communication*, **35**, 8 57,1 970.
- Awad I.H.A. *Dyes and Pigments*, **17**, 1 23,1 991.
- Ewing D.F. *Organic Magnetic Resonance*, **12**, 4 99, 1979.