

COMPLEXOS HIDROGÊNIO-LIGADOS DE PARA-NITROFENOL E META-NITROFENOL COM TRIFENILFOSFINÓXIDO E TRIFENILARSINÓXIDO

K. TOMITA *
W. SAFFIOTI **
C. R. LEITE ***

EQ/39

TOMITA, K.; SAFFIOTI, W.; LEITE, C. R. Complexos hidrogênio-ligados de para-nitrofenol e meta-nitrofenol com trifenilfosfinóxido e tripfenilarsinóxido. *Ecl. Quím.*, São Paulo, 4: 55-60, 1979.

RESUMO: A existência de complexos por pontes de hidrogênio entre os proton doadores para-nitrofenol e meta-nitrofenol e os proton receptores trifenilfosfinóxido e tripfenilarsinóxido foi confirmada através de diagramas de fase e espectros infravermelho.

UNITERMOS: Complexos, ponto de hidrogênio, diagrama de fase.

INTRODUÇÃO

A existência dos primeiros compostos de adição entre sulfóxidos e carbinóis foi constatada pela primeira vez em 1930. Neste ano FUCHS e GROSS⁽¹⁾ verificaram nos produtos da decomposição do complexo $(H_5C_6)_3 CNa$. OS $(C_6H_5)_2$ por cloridreto em meio etérico, a presença de um composto de adição de fórmula $(H_5C_6)_3 COH$. OS $(C_6H_5)_2$ e de ponto de fusão a $102-103^\circ C$.

Pesquisas sistemáticas foram iniciadas nesta área somente a partir de 1948⁽²⁾.

A comprovação da existência de ponte de hidrogênio como causa da formação

destes compostos de adição deu-se em 1949, por via espectrofotométrica, através de trabalho básico e pioneiro de BARNARD, FABIAN e KOCH⁽³⁾.

Recentemente^(4,5) novos complexos por pontes de hidrogênio foram obtidos e estudados.

Continuando esta linha de pesquisa propomos, no presente trabalho, verificar a existência de complexos por pontes de hidrogênio entre os proton-doadores, para-nitrofenol (PNF) e meta-nitrofenol (MNF) e os proton-receptores, trifenilfosfinóxido (TFPO) e tripfenilarsinóxido (TFAsO).

* Professor Assistente Doutor junto ao Departamento de Físico-Química do Instituto de Química da UNESP.

** Professor Titular junto ao Departamento de Físico-Química do Instituto de Química da UNESP.

*** Professor Titular junto ao Departamento de Química Tecnológica do Instituto de Química da UNESP.

MÉTODO

Para verificar a existência de complexos nos sistemas binários estudados foram feitas análises térmicas, usando o método de degelo e fusão, desenvolvido por H. RHEINBOLDT⁽⁶⁾. Foram preparadas misturas binárias em diferentes proporções, usando para isto uma balança sensível até 0,1 mg e a fórmula:

$$A = \frac{m_A \cdot M_B}{m_A \cdot M_B + m_B \cdot M_A} \cdot 100$$

onde:

- A — % molar do componente A
 m_A — massa em gramas do componente A
 m_B — massa em gramas do componente B
 M_A — massa molecular de A
 M_B — massa molecular de B

Na grande maioria dos casos a massa total de cada mistura situou-se entre 0,0250 e 0,1000 g.

Estas misturas preparadas em tubos de ensaio de 6 mm de diâmetro e 7 cm de comprimento, foram fundidas em banho de parafina à temperatura um pouco acima do suficiente, solidificadas por abaixamento da temperatura, trituradas em almofariz de ágata e recolocadas nos tubos de ensaio.

O pó assim preparado foi introduzido por percussão, num capilar de vidro de 1 a 2 mm de diâmetro e fechado numa

das extremidades, até cerca de 0,5 a 1 cm de altura. Introduziu-se o capilar num banho de glicerina contido num recipiente adequado e aqueceu-se à razão de 1°C por minuto por meio de uma pequena chama. Durante o aquecimento manteve-se a massa constantemente agitada com o auxílio de um fio de vidro introduzido no interior do capilar.

Observou-se o degelo e a fusão com o auxílio de iluminação adequada e lente de aumento, usando para detectá-las, um termômetro sensível a 0,1°C.

O diagrama de estado sólido-líquido foi traçado, registrando-se na ordenada as temperaturas de degelo e fusão e na abscissa a porcentagem molar dos componentes.

Pelo tipo de curva assim obtida, verificou-se se o sistema em questão forma ou não complexos.

A confirmação da existência de ponte de hidrogênio como causa da formação destes complexos foi feita pelo estudo comparativo dos espectros infravermelho do complexo e das substâncias primas.

Os espectros infravermelho na zona de 4000 a 500 cm^{-1} foram obtidos no espectrofotômetro PERKIN ELMER mod. 421.

As substâncias foram examinadas sob a forma de pastilhas de KBr, contendo cerca de 1% em peso da substância.

DISCUSSÃO

O diagrama de estado do sistema binário PNF-TFPO (fig. 1) indica a existência de um complexo de composição molar 1:1 e de fusão congruente a 106°C. O ponto eutético entre o TFPO e o complexo tem como coordenadas 86°C e 68% em TFPO, enquanto que o ponto eutético entre o complexo e o PNF, tem como coordenadas 69°C e 67% em PNF.

o complexo e o TFAsO está a 68°C. O trecho da curva de fusão referente as composições intermediárias do complexo e do MNF apresenta uma lacuna de cristalização centrada a cerca de 67% em moles de MNF. É possível a existência nesta lacuna de um segundo complexo de composição 1:2 em MNF.

diagrama de estado

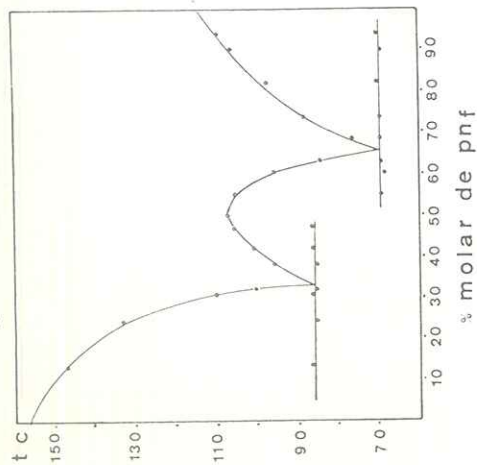


FIG. 1

No caso do sistema binário PNF-TFAsO, o diagrama de estado (fig. 2) revela também a existência de um complexo de composição molar 1:1 e de fusão congruente a cerca de 108°C. O eutético entre o TFAsO e o complexo situa-se a 79°C e contém cerca de 64% em moles de TFAsO. O ponto eutético entre o complexo e o PNF tem como coordenadas, aproximadamente, 71°C e 75% em moles de PNF.

As curvas de fusão e a presença de duas linhas eutéticas (fig. 3) indicam a existência de um complexo intermolecular entre MNF e TFPO, de proporção 1:1 e de fusão incongruente a 80°C.

A linha de degelo entre o complexo e TFPO situa-se a cerca de 43°C, enquanto o ponto eutético entre o complexo e o MNF está localizado aproximadamente a 33°C e a 66% em moles de MNF.

Finalmente, a figura 4 confirma a existência de um complexo de proporção 1:1 e de fusão incongruente a 99,4°C entre o MNF e TFAsO. O eutético entre

diagrama de estado

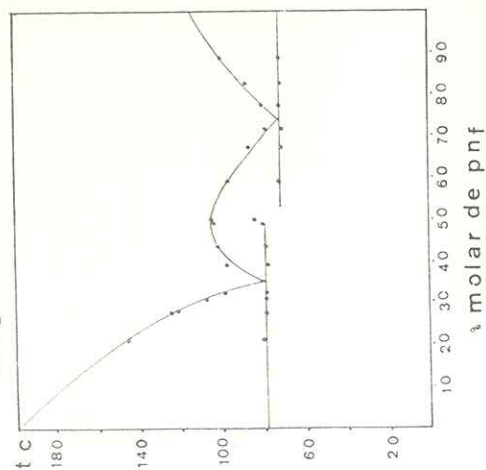


FIG. 2

A existência de ponte de hidrogênio como causa da formação destes complexos pode ser facilmente comprovada pelo exame dos espectros infravermelho.

A frequência da vibração longitudinal da ligação O-H do PNF autoassociado ocorre a 3325 cm^{-1} . Devido a formação da ponte de hidrogênio, a referida vibração se manifesta sob a forma de uma banda muito larga com máximo a 2740 cm^{-1} no complexo PNF.TFPO e 2400 cm^{-1} no PNF.TFAsO.

No caso dos complexos MNF.TFPO e MNF.TFAsO a frequência de vibração longitudinal da ligação O-H ocorre, respectivamente, a 2810 e 2390 cm^{-1} enquanto que no MNF autoassociado, esta banda ocorre a 3382 cm^{-1} .

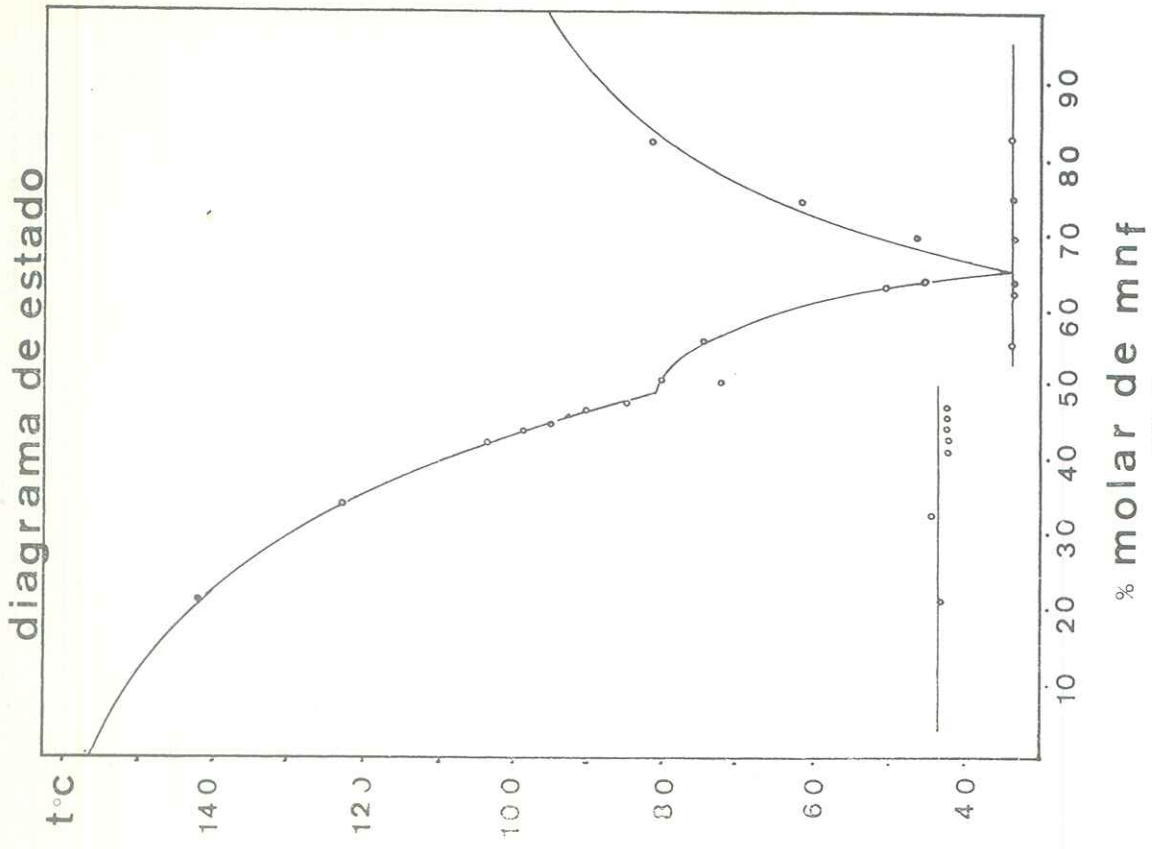


FIG. 3

Quanto a vibração longitudinal da ligação P=O e As=O que ocorre, respectivamente, a 1190 e 882 cm^{-1} são deslocadas em todos os complexos estudados (PNF, TFPO : 1154 cm^{-1} , PNF : TFAsO : 856 cm^{-1} , MNF : TFPO : 1150 cm^{-1} e MNF : TFAsO : 864 cm^{-1}) comprovando mais uma vez a ocorrência da ponte de hidrogênio.

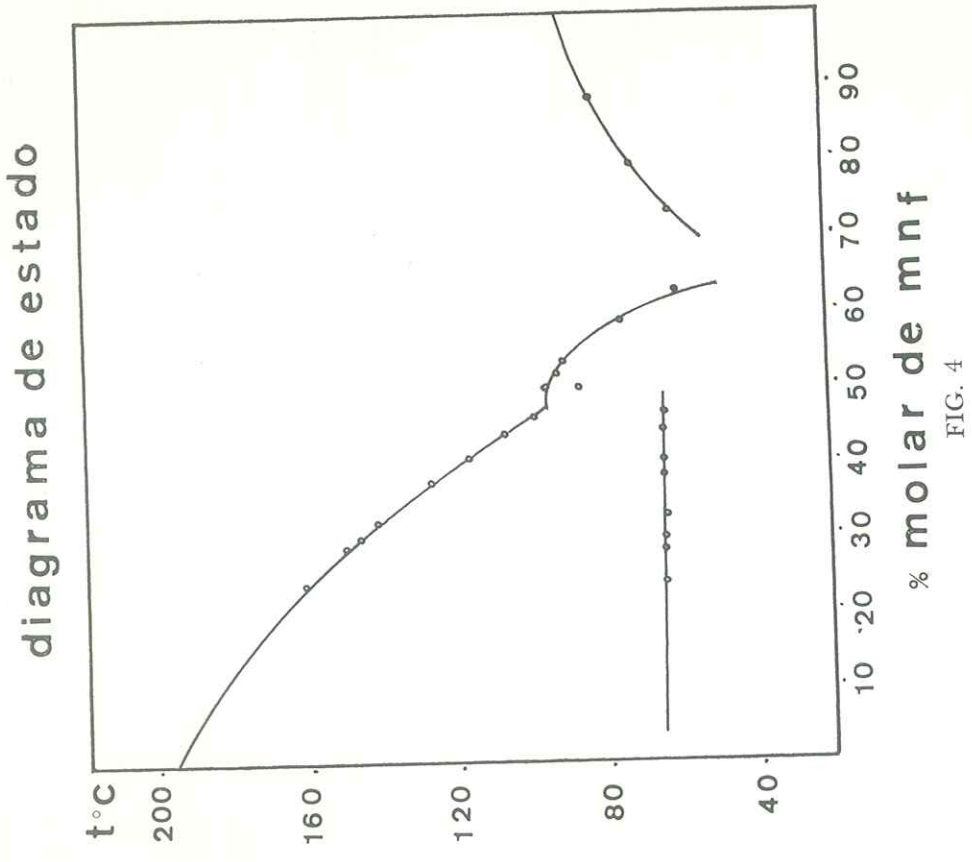


FIG. 4

TOMITA, K.; SAFFIOTI, W.; LEITE, C. R. Hydrogen bonded complexes between para-nitrophenol and meta-nitrophenol and triphenylphosphine oxide and triphenylarsine oxide. *Ecl. Quim.*, São Paulo, 4: 55-60, 1979.

SUMMARY: The existence of hydrogen bonded complexes between proton donors para-nitrophenol and meta-nitrophenol and the proton acceptors triphenylphosphine oxide and triphenylarsine oxide were confirmed through the phase diagrams and infrared spectrum.

UNITERMS: Complexes, Hydrogen-bond, phase-diagram.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. K. FUCHS e P. GROSS. B, 63: 1009 (1930).
2. W. SAFFIOTI. Tese de Doutorado USP (1948).
3. D. BARNARD; J. M. FABIAN e H. P. KOCH. *J. Chem. Soc.*, Part. III, 2442 (1949).
4. M. A. CECCHINE. *Ciência e Cultura*, 3: 269 (1951).
5. W. SAFFIOTI; G. NAZÁRIO e I. M. DE LORENZO. *Ciência e Cultura*, 20 (1968).
6. H. RHEINBOLDT. *J. Prakt. Chem.*, 111: 242 (1925).

Recebido para publicação em 25-01-1979.