

COMPLEXOS HIDROGÊNIO-LIGADOS DE DIAZÓIS COM PARA-NITROFENOL

W. SAFFIOTTI, N. BARELLI e M. I. COSTA
Departamento de Química da F.F.C.L. de Arara-
quara.

Resumo

Os complexos hidrogênio-ligados de composição (imidazol)₁ (para-nitrofenol)₂ e (3,5-dimetilpirazol)₁ (para-nitrofenol)₂ são comprovados por diagramas de fases e por titulações condutométricas. Com base em dados do infravermelho e difração de raios-X, são admitidas as existências de pontes de hidrogênio dos tipos (O-H...N), (N-H...O) e (O-H...) na formação das moléculas e sobre a estrutura cristalina dos dois complexos.

Abstract

The existence of the hydrogen bonding complexes of the compositions (imidazole)₁ (p-nitrophenol)₂ and (3,5-dimethylpyrazole)₁ (p-nitrophenol)₂ is demonstrated by thermal analysis of binary systems and by conductometric measurements. Infrared and X-rays diffraction informations have permitted the establishments of hypothesis about hydrogen bonds participation of the types (OH...N), (N-H...O) and (O-H...) in the formation of the molecules and about the crystal structure of the two complexes.

INTRODUÇÃO

Não obstante a natureza heterocíclica e a existência de apenas cinco átomos no anel, os imidazóis e pirazóis apresentam carácter aromático, sendo esta propriedade evidenciada, principalmente, pela notável estabilidade dos compostos das duas séries, frente a agentes redutores e oxidantes.

Tais diazóis apresentam, simultaneamente, propriedades ácidas e básicas, sendo as primeiras provocadas pelo H presente em um dos

dois átomos de N do anel, enquanto o carácter levemente básico é atribuído à insaturação oriunda de elétrons π deslocados, em orbitais contíguos ao plano do anel. Uma das consequências deste carácter anfotérico dos diazóis é a tendência à auto-associação, indicada, por exemplo, pelos elevados pontos de ebulição do imidazol (256°C) e do pirazol (187°C), assim como pelo resultado de medidas criométricas (1). A polimerização se processa através de ponte de H entre o grupo N-H de uma molécula e o átomo de N insaturado de outra molécula, como se nota por exemplo, na estrutura do imidazol, detectada por meio de difração de raios-X (2), cuja cela unitária contém quatro moléculas planas (fig. 1).

Entretanto pesquisas mais numerosas sobre a auto-associação dos diazóis tem sido feitas através do infravermelho e do Raman, nos quais os compostos são examinados nos tres estados físicos, assim como dissolvidos em líquidos apropriados. Várias hipóteses tem sido estabelecidas a respeito da natureza da ponte de H(3,4,5) e sobre o grau de polimerização (6,7,8) dos imidazóis e pirazóis, tendo sido comprovado que no estado sólido há formação de cadeias infinitas (9,10), enquanto em solução, as formas mais comuns são o dímero, o trímero e o tetramero (6,11,12,13). Outra consequência da natureza anfotérica dos citados diazóis é a capacidade de formação de complexos hidrogênio-ligados tanto pela interação com bases, como quando em presença de ácidos. O comportamento como proton-doadores (9,14,15) se evidencia, por exemplo, na complexação do imidazol, através de ponte de H pertencente a um dos átomos de N do anel, mesmo com bases tão fracas como o dimetilsulfóxido (10).

No presente trabalho pareceu-nos interessante examinar a capacidade proton-receptora de diazóis, quando em presença de um proton-doador típico. Dos diazóis selecionados consta o imidazol e o 3,5-dimetilpirazol e como proton-doador, o paranitrofenol, cujas interações foram analisadas através de titulação condumétrica, diagramas de estado de sistemas binários, difração de raios-X e espectroscopia do infravermelho dos cristais dos complexos obtidos.

PARTE EXPERIMENTAL E RESULTADOS

- a) Substâncias primas — o paranitrofenol, p. a. de procedência C. Erba, recristalizado de tolueno, apresentou fusão a 113-114°C. O imidazol, fabricado pela Fluka A. G., mostrou fusão a 88-89°C enquanto o 3,5-dimetilpirazol, fabricado pela Eastman O. Chem., funde a 107-108kC.
- b) Diagramas de fase — a análise térmica dos sistemas binários do paranitrofenol com os dois diazóis foi realizada segundo o método

de degelo-fusão de H. Rheinboldt (16). Utilizou-se, em cada mistura, de 24 a 50 mg de cada componente. As temperaturas de transição

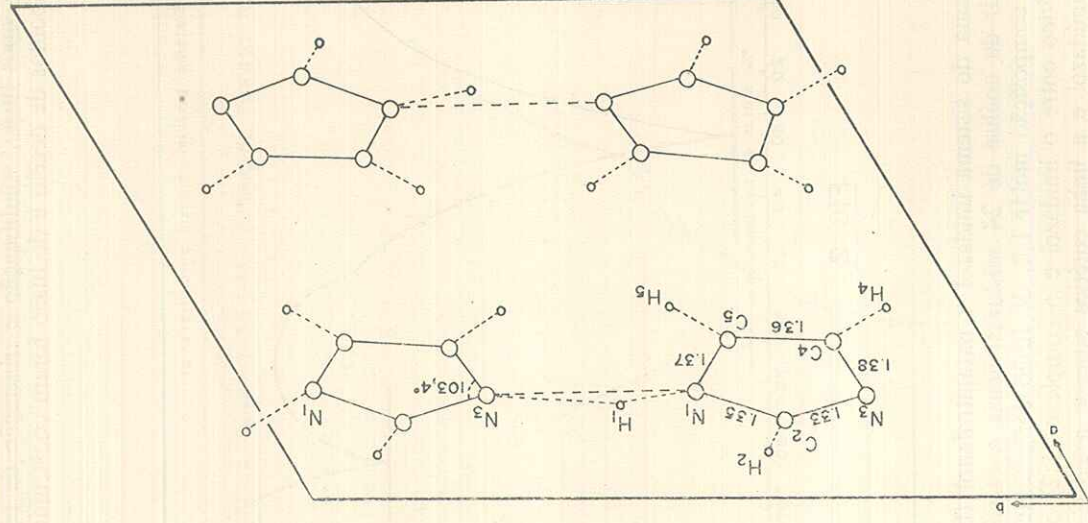


Fig. 1 - Largura das ligações e estrutura cristalina do imidazol. Projeção ao longo do eixo b . [segundo Martinez-Carrara (2)]

(início e fim da fusão) foram determinadas em tubos capilares imersos em glicerina (com velocidade de aquecimento da ordem de um grau/minuto), após fusão, solidificação e trituração de cada mistura. A partir dos pontos de degelo e de fusão foram construídos os diagramas de fase.

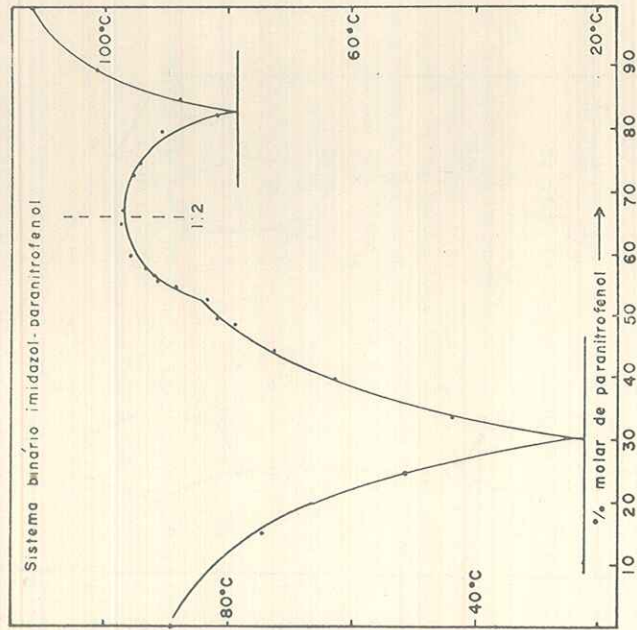


FIG. 2

O diagrama do sistema imidazol x paranitrofenol (fig. 2) construído a partir da análise de 24 misturas, acusa a existência de um complexo de composição molar 1:2, de fusão congruente, a 97,5°C. O ponto eutético entre o imidazol e o complexo (1:2) contém cerca de 70% de imidazol e a linha eutética situa-se a 23°C. O eutético entre o complexo e o paranitrofenol contém cerca de 83% deste e situa-se a 79°C. A existência do complexo 1:2 foi confirmada por via preparativa (14). A forma da curva de fusão na região de 50% não exclui a possibilidade da existência de associação meta-estável de composição molar 1:1.

O diagrama de fase do sistema 3,5 dimetilpirazol x paranitrofenol foi construído a partir da análise de 22 misturas, acusando a existência de associação molecular de composição 1:2, de fusão incongruente a 57°C (fig. 3).

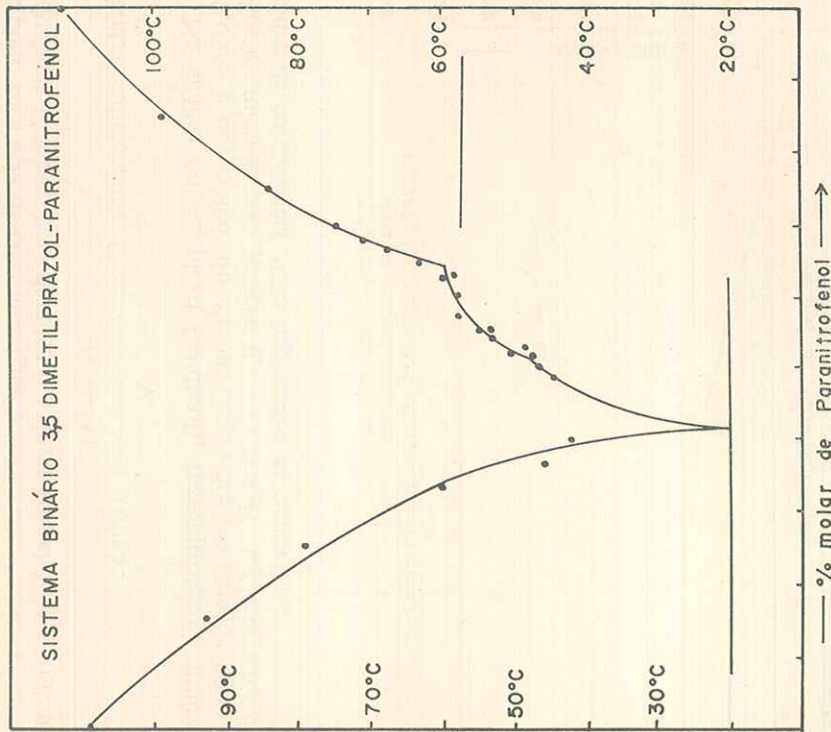


FIG. 3

O ponto eutético entre o pirazol e o complexo ocorre a 20°C e contém 58% do pirazol. Semelhantemente ao diagrama anterior, não fica excluída a possibilidade da existência de complexo meta-estável de composição molar 1:1.

c) Análise condutométrica — os complexos 1:2, indicados pelos diagramas de estado, foram titulados condutometricamente pela reação de NaOH com o paranitrofenol resultante da dissociação dos complexos em solução diluída. Utilizou-se de um condutômetro E-182-Metrohm, com cela de constante igual a 0,775 cm⁻¹. Nos cálculos da condutância C foram considerados o volume inicial V_i e o volume V_a

de NaOH adicionados; $C = \left(\frac{V_i + V_a}{V_i} \right) 10^3 \text{ mho.}$

Na análise do complexo (imidazol)₁ (paranitrofenol)₂ utilizou-se de 0,0366 g dos cristais do mesmo dissolvidos em solução aquosa-alcoólica e titulou-se com solução 0,1N de NaOH. Os resultados de 26 medidas de condutância estão registrados na figura 4.

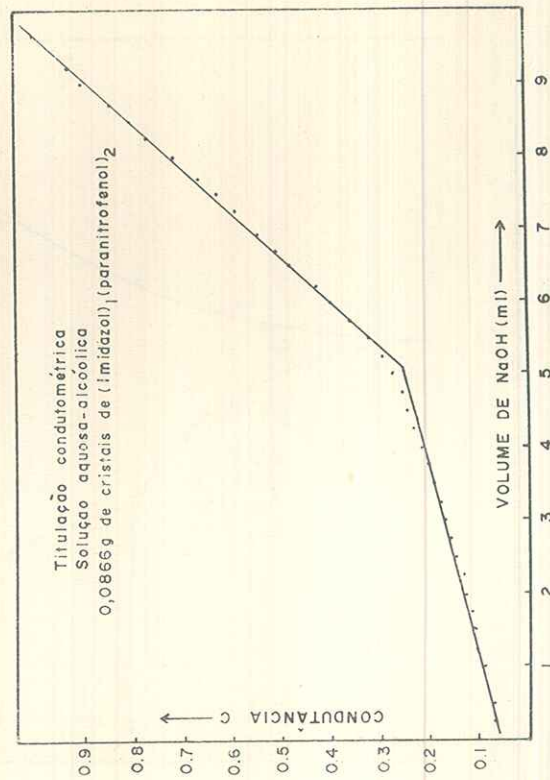


FIG. 4

O ponto de inflexão corresponde a um consumo de 5,1 ml de NaOH, o que indica a presença na solução de 0,51 miliequivalentes de paranitrofenol. Este dado fornece a proporção molar de 0,94 de imidazol:2,06 de fenol. O resultado pode ser perfeitamente admitido como cor-

respondente à proporção 1:2, já que o caráter levemente ácido do imidazol acarreta um pequeno consumo de NaOH.

Na figura 5 registramos o gráfico obtido dos resultados de 18 medidas de condutância da solução aquosa-alcoólica, preparada a partir de 0,0936 g de cristais do sistema 3,5 dimetilpirazol:paranitrofenol. O

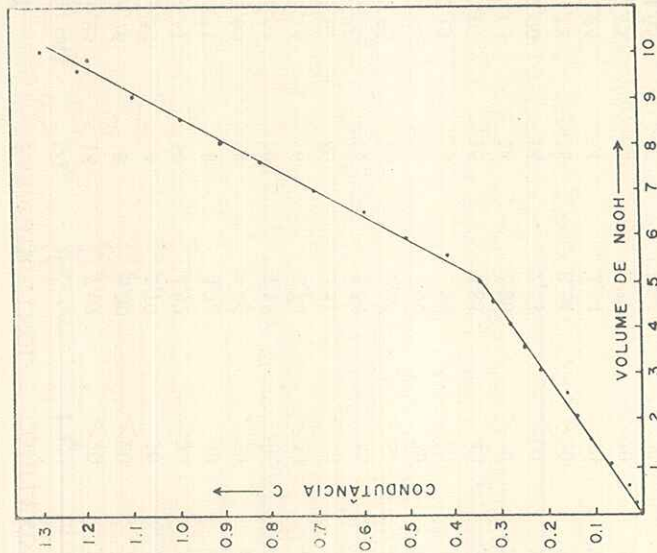


FIG. 5

ponto de inflexão indica um consumo de 5,04 ml de NaOH 0,1 N, que corresponde à fórmula (3,5 dimetilpirazol)₁ (paranitrofenol)₂.

c) Difração de raios-X — os diagramas de pó dos complexos de imidazol-paranitrofenol (1:2) e 3,5 dimetilpirazol-paranitrofenol (1:2) foram obtidos em câmara de Debye-Scherrer de 114,6 mm de diâmetro, operando em regime de 30 Kv e 20 mA, usando-se radiação CuK_α (1,542Å), com os seguintes tempos de exposição, à temperatura ambiente:

imidazol-paranitrofenol (1:2)	14 horas
3,5 dimetilpirazol-paranitrofenol (1:2)	24 horas

As tabelas 1 e 2 resumem os resultados obtidos, sendo as inten-sidades estimadas visualmente. Apropriadamente faz-se as compara-

ções entre os dados dos complexos com as substâncias primas imidazol, (cujos resultados foram obtidos à maneira descrita acima, porem com exposição de 25 horas), paranitrofenol e 3,5 dimetilpirazol (17).

TABELA 1

IMIDAZOL		PARANITROFENOL		COMPLEXO (1:2)	
I/I_0	$d_{\text{KHI}} (\text{Å})$	I/I_0	$d_{\text{KHI}} (\text{Å})$	I/I_0	$d_{\text{KHI}} (\text{Å})$
<20	6,95	14	7,02	<20	7,00
40	4,76	8	6,00	<20	5,88
<20	4,52	4	5,70	30	5,67
100	4,31	50	4,92	30	5,18
<20	4,31	8	4,72	40	4,87
60	3,60	4	4,46	<20	4,42
90	3,45	100	4,16	100	4,16
30	3,14	6	3,74	<20	4,07
<20	3,07	80	3,51	<20	3,82
60	2,90	65	3,34	80	3,73
20	2,53	25	3,29	<20	3,62
<20	2,40	4	3,00	70	3,54
<20	2,13	4	2,86	80	3,34
<20	2,07	16	2,85	40	3,16
<20	2,03	14	2,80	<20	2,98
<20	1,88	16	2,73	<20	2,86
20	1,84	4	2,64	<20	2,76
<20	1,75	2	2,54	40	2,65
<20	1,65	6	2,38	<20	2,55
			2,34	<20	2,48

TABELA 2

3,5 dimetilpirazol		paranitrofenol		complexo (1:2)	
I/I_0	$d_{\text{KHI}} (\text{Å})$	I/I_0	$d_{\text{KHI}} (\text{Å})$	I/I_0	$d_{\text{KHI}} (\text{Å})$
8	10,10	14	7,02	20	6,25
30	7,30	8	6,00	<20	5,62
90	6,00	4	5,70	90	5,23
100	4,50	50	4,92	<20	4,59
45	3,81	8	4,72	<20	4,13
10	3,66	4	4,46	30	3,87
60	3,54	100	4,16	80	3,77
60	3,50	6	3,74	<20	3,69
12	3,42	80	3,51	100	3,51

(Continua)

3,5 dimetilpirazol		paranitrofenol		complexo (1:2)	
I/I_0	$d_{\text{KHI}} (\text{Å})$	I/I_0	$d_{\text{KHI}} (\text{Å})$	I/I_0	$d_{\text{KHI}} (\text{Å})$
4	3,19	65	3,34	40	3,26
12	3,02	25	3,23	30	3,16
12	122,82	4	3,00	<20	2,86
12	2,73	4	2,86	<20	2,80
10	2,66	16	2,85	<20	2,71
10	2,51	14	2,80	<20	2,63
10	2,18	16	2,73	<20	2,58
10	1,97	11	2,64	<20	2,41
10	1,90	4	2,54	<20	2,33
10	1,83	2	2,38	<20	2,21

d) Infravermelho — os cristais foram examinados sob a forma de pastilhas de KBr, contendo cerca de 1% em peso do complexo, assim como em suspensão de fluorolube. Utilizou-se um aparelho Perkin-Elmer 457. Na figura 6 (a e b) registramos o espectro do complexo (imidazol)₁ (paranitrofenol)₂ já estudado anteriormente (14) e o espectro do complexo (3,5 dimetilpirazol)₁ (paranitrofenol)₂, ambos na região de 3600-2000 cm⁻¹. Para efeito de comparação e na mesma região, apresentamos também os espectros do imidazol, do 3,5 dimetilpirazol e do paranitrofenol (figuras 6c, 7a e 7b).

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

1). As informações fornecidas pelos diagramas de estado, pelos gráficos de condutância e pelos espectros infravermelho são concordantes quanto a composição dos dois complexos: uma molécula do proton-receptor para duas moléculas do paranitrofenol. Trata-se, no entanto, de associação de fraca estabilidade térmica, como demonstram os sdiagramas de estado: existência de um pronunciado intervalo (53% em moles) entre os dois eutéticos (de 30 a 83% do proton-doador) dentro do qual se insere o complexo (imidazol)₁(paranitrofenol)₂, enquanto o complexo (3,5 dimetilpirazol)₁ (paranitrofenol)₂ apresenta ponto de incongruência, isto é, se funde com decomposição. De outro lado, a ligeira inflexão das curvas de fusão nos dois diagramas, próximo de 50%, não exclui e pode muito bem ser atribuída às fases da associação 1:1.

2). Dos resultados expostos sobre a difração de raios-X (método do pó) verifica-se (tabela 1) que existe uma grande concordância entre os d_{KHI} do paranitrofenol e do complexo indazolparanitrofenol (1:2). Como o grupo espacial do imidazol e paranitrofenol são os

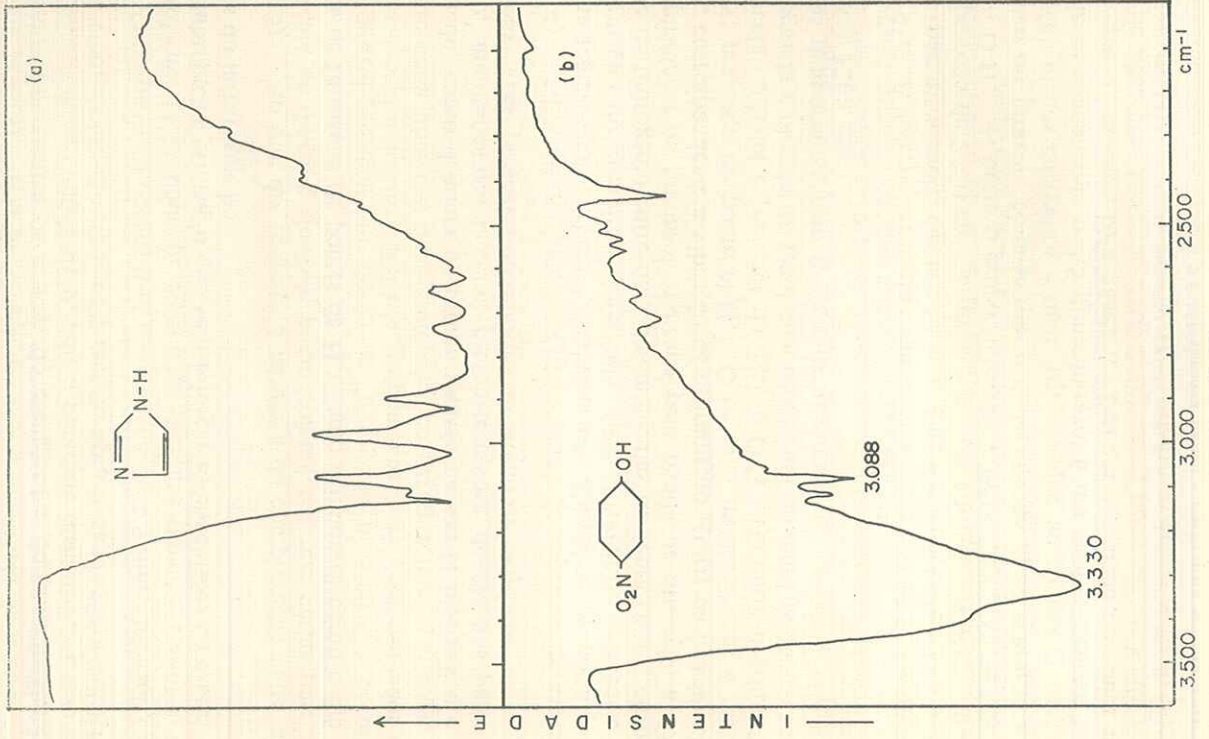


FIGURA 7

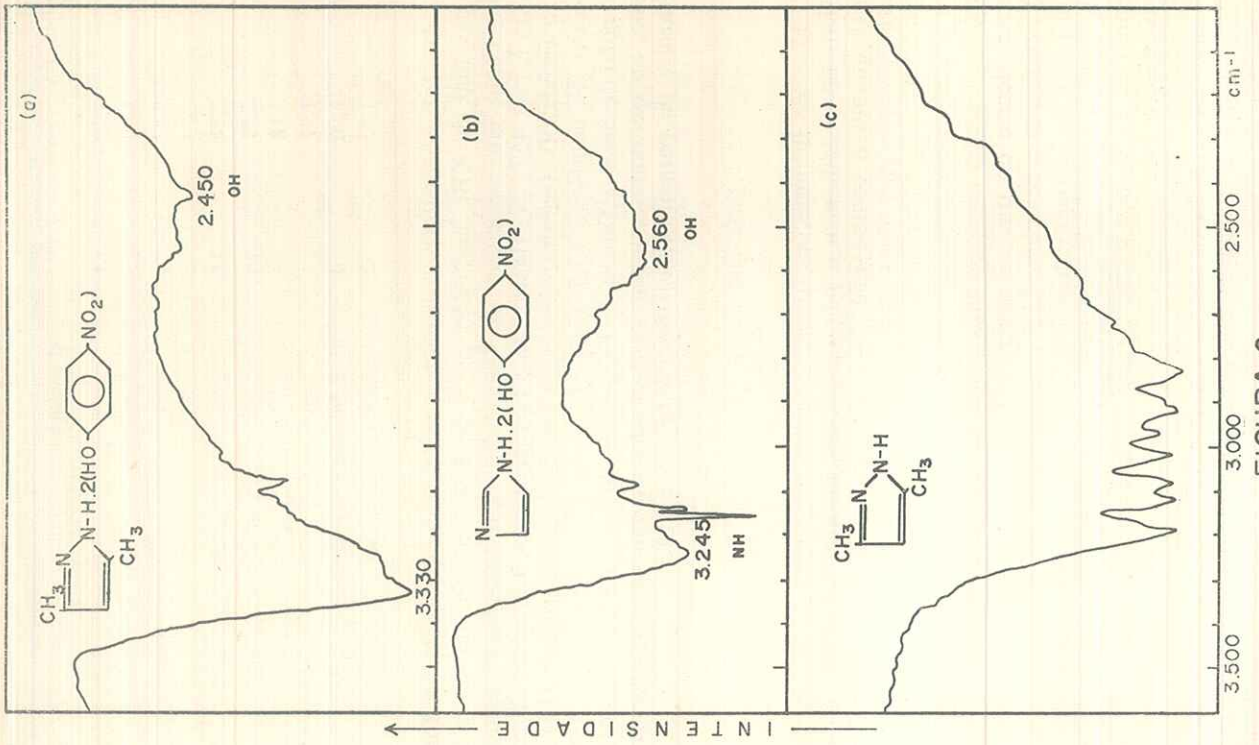


FIGURA 6

mesmos (P₂,/c) (2,17) pode-se considerar a existência de uma relação de isomorfismo entre os cristais do complexo e do parnitrofenol, o que não exclui a complexação, pois o ponto de fusão (97,5°C) do material complexado mostrou ser o mesmo após a exposição à radiação.

O mesmo não ocorre com o complexo de 3,5 dimetilpirazol x parnitrofenol (1:2) onde os seus d_{NH} são inteiramente distintos das substâncias primas, o que vem reforçar as conclusões da espectroscopia do infravermelho.

3). No que diz respeito à natureza da complexação entre uma molécula de diazol e duas de parnitrofenol ocorrem várias possibilidades de formação de pontes de H. Tanto o imidazol como o 3,5 dimetilpirazol possuem um átomo de "nitrogênio piridínico" e portanto proton-receptor assim como um grupamento N-H proton-doador enquanto cada uma das duas moléculas de parnitrofenol participa, de um lado, como doadora de proton através de seu H hidroxílico e, de outro, simultaneamente, como proton-receptora devido aos pares de eletrons livres, presentes no entorno do átomo de oxigênio.

4). Num estudo anterior (14) a partir do espectro infravermelho na região 4000-250 cm^{-1} estabeleceu-se a seguinte proposta sobre a formação do complexo (imidazol)₁ (parnitrofenol)₂: existência de ponte de hidrogênio entre uma das moléculas do fenol com o nitrogênio piridínico do imidazol, indicada pela banda de absorção a 2560 cm^{-1} , correspondente à vibração de estiramento $\nu(\text{OH})$ da ligação O-H...N; presença de ponte N-H...O entre o imidazol com a mesma molécula do fenol e presença da ligação O-H...O entre o grupo OH da segunda molécula do fenol com o oxigênio do fenol já complexado, ambas denunciadas pelo maciço de absorção cujo máximo está centrado à 3245 cm^{-1} .

4). A interpretação do espectro do complexo (3,5 dimetilpirazol)₁ (parnitrofenol)₂ nos conduziu às seguintes conclusões: a) a banda de absorção de 2450 cm^{-1} é provocada pela vibração $\nu(\text{OH})$... da ligação O-H...N entre o grupo hidroxílico do fenol e o nitrogênio piridínico do pirazol. Nota-se que o deslocamento dessa vibração para a região menos energética é mais forte do que no complexo anterior, donde se conclui que o 3,5 dimetilpirazol é um proton-receptor mais forte que o imidazol; b) a banda a 3260 cm^{-1} , situada no maior maciço de absorção da região 3600-2000 cm^{-1} , pode ser atribuída à vibração $\nu(\text{N-H})$... da ligação N-H...O entre o grupo N-H do pirazol com o oxigênio da citada molécula do fenol. c) como se pode verificar no espectro do parnitrofenol sólido (fig. 7b), aparece a 3330 cm^{-1} uma forte banda de absorção. Esta banda corresponde a vibração $\nu(\text{O-H})$... da ligação O-H...O entre duas moléculas de parnitro-

fenol, já que a mesma vibração incide, no monômero, a 3598 cm^{-1} (16). Pode-se notar que essa mesma banda do dímero comparece no espectro do complexo (fig. 6b). Esta competição indica que a segunda molécula do parnitrofenol se complexa, através de seu H hidroxílico, ao oxigênio da primeira molécula do fenol. d) essas interpretações sobre os dados do infravermelho nos conduzem a seguinte hipótese sobre a estrutura do referido complexo, fig. 8.

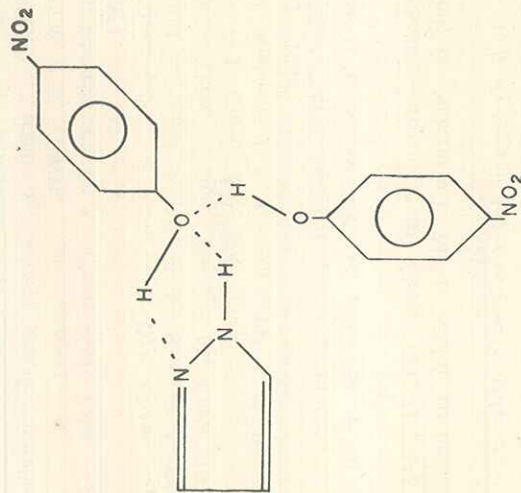


FIG. 8

6). Assim se pode explicar também a relativa instabilidade térmica e o comportamento dos cristais dos complexos examinados: Embora uma das moléculas do parnitrofenol está fortemente ligada ao diazol através das pontes N-H...O e O-H...N (nesta tem-se um desvio em relação ao fenol monômero de -1148 cm^{-1}), os dados do infravermelho mostram que a segunda molécula do parnitrofenol está fracamente ligada à primeira, como se constata pelo desvio $\Delta\nu(\text{OH})$ de apenas (—) 268 cm^{-1} .

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) pelo suporte financeiro proporcionado à realização de parte da presente pesquisa, assim como às Stas. Neusa Santesso e Adélia K. Wakatsuki pela colaboração prestada durante as análises térmicas dos dois sistemas binários estudados.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 — N. E. White and M. Kilpatrick — *J. Phys. Chem.* 59, 1044 (1955).
- 2 — S. Martinez-Carrara — *Acta Cryst.* 20, 783 (1966).
- 3 — W. Otting — *Ber.* 89, 2887 (1956).
- 4 — H. Zimmermann — *Z. Elektrochem.* 65, 821 (1961).
- 5 — Y. Marechal et A. Witkowski — *J. Chem. Phys.* 48, 3697 (1968).
- 6 — A. Zecchina; L. Cerruti; S. Coluccia and E. Borello — *J. Chem. Soc. B* (12), 1363 (1967).
- 7 — C. S. Rondestvedt and P. K. Chang — *J. Amer. Chem. Soc.* 77, 6532 (1955).
- 8 — C. R. Hansen and C. E. Cain — *J. Org. Chem.* 23, 1142 (1958).
- 9 — C. Perchard — Thèse — Faculté des Sciences de Paris (1968).
- 10 — A. Novak — Thèse — Univ. Pierre et M. Curie (1975).
- 11 — L. Hunter — *J. Chem. Soc.* 806 (1945).
- 12 — D. M. W. Anderson; J. L. Duncan and F. J. C. Rossotti — *J. Chem. Soc.* 4201 (1961).
- 13 — E. Borello — *J. Chem. Soc. B* (12), 1363 (1967).
- 14 — W. Saffioti et A. Novak — *C. R. Acad. Sc. Paris*, Série B-709 (1973).
- 15 — H. Rheinboldt — *Journ. Prakt. Chem.* (2), 111, 242 (1925).
- 16 — W. Saffioti; G. Nazario e I. M. L. Gullo, no mesmo número desta revista.
- 17 — J. C. P. D. S. O Organic Index to Powder Diffraction File. Compiled and Published by the Joint Committee on Powder Diffraction Standards (1971)