

COMPLEXOS HIDROGÊNIO-LIGADOS EXISTENTES EM
LACUNAS DE CONGELAMENTO DE SISTEMAS BINÁRIOS
ENTRE FENOIS E NAFTAIS COM BASES R_2SO e R_2SeO .

W. Saffioti, G. Nazario e I.M. De Lorenzo Gullo
Dep. Química da FFCL de Araraquara e Inst.
Adolfo Lutz de São Paulo

ABSTRACT

Using the thermal analysis of twelve binary systems, we have been able to detect the existence of freezing gap on the solid-liquid region of seven phase diagrams.

We have utilized two phenols and two naphthols as acids and two sulfoxides and one selenoxide as bases.

Infrared interpretation allowed us to detect the presence of hydrogen-bonding associations on the viscous liquids mixtures of stoichiometric composition, localized on the freezing gap region.

The frequency-shifts, $\Delta\nu$ (OH) of the stretching vibration ν (OH) was used in order to compare the effects of the proton-donors and of the proton-acceptors on the interactions forces of the hydrogen bond. The values of $\Delta\nu$ (OH) were also used to estimate the enthalpy, the entropy and the free-energy of the complexations.

RESUMO

Constatou-se a existência de lacuna de congelamento na região sólido-líquidos de sete diagramas de fase, construídos a partir de dados da análise térmica de 12 sistemas binários. Foram utilizados dois fenóis e dois naftóis como ácidos e dois sulfoxidos e um selenóxido como bases. O exame dos espectros infravermelhos dos líquidos viscosos constituintes da região das lacunas de congelamento acusou a presença de associações hidrogênio-ligadas de composições equimolares. A partir dos desvios $\Delta\nu$ (OH) das vibrações da ligação O-H, provocados pela complexação foi feito um estudo comparativo da influência dos proton-dadores e dos proton-receptores participantes, sobre as forças de

interação das pontes de H, assim como um cálculo estimativo sobre as entalpias, as energias livres e as entropias de complexação.

Introdução

Uma das anomalias de ha muito conhecidas, existente na região solidus-liquidus de diagramas de estado de sistemas binários é o aparecimento de lacunas de cristalização ou lacunas de congelamento ("Erstarrungslücken fällt" ou "freezing gap").

Entre as primeiras citações da literatura a respeito, destacam-se as pesquisas clássicas de Kreman e al. (1), envolvendo, como ácidos o β -naftol e alguns fenóis e, como bases a antipirina e a cânfora.

Exames termoanalíticos levados a efeito à partir de 1948 (2, 3), indicam que a incidência de lacunas de congelamento em sistemas binários contendo fenóis e naftóis não se restringe apenas aos tipos de bases mencionadas, mas se estende, também à interações com vários outros proton-receptores de fórmula geral $R_nE \rightarrow O$. No sentido de aumentar os esclarecimentos a respeito, julgamos de conveniência realizar um estudo sistemático, através de análises térmicas de sistemas binários e da espectroscopia do infravermelho das misturas equimolares correspondentes. Para tal fim utilizaremos as seguintes substâncias:

Proton-receptores: Difenisulfóxido (DFS), Dibenzilsulfóxido (DBSO) e Difeniselenóxido (DFS₂O).

Proton-doadores: para-nitrofenol (pNF), meta-nitrofenol (mNF), α -naftol e β -naftol.

Parte Experimental

A) Preparação e purificação das substâncias primas.

O difenisulfóxido foi preparado segundo as indicações de Hinsberg (4) e cristalizado de solução aquosa, apresentando fusão a 133-134°C. O difeniselenóxido foi preparado pelo método de Kraft e Forster (5) e após recristalização de solução de benzeno anidro apresentou fusão a 111,6-112,8°C. Para obtenção do difenisulfóxido foi utilizado o método de Colby e McLoughlin (6). Sua purificação foi feita por duas recristalizações a partir de solução benzênica. P.F. = 69-70°C. O p-nitrofenol e o m-nitrofenol, ambos de procedência C. Erba, foram recristalizados por resfriamento de soluções de tolueno e de benzeno, apresentando fusão a 113-114°C e 95-96°C respectivamente. O α -naftol e o β -naftol (E. Merck e C. Erba) foram pu-

rificados por recristalização a partir de solução de CCl_4 e de $HCCl_3$, apresentando, respectivamente, fusão a 94-95°C e 122-123°C.

B) Diagramas de fase. A análise térmica foi realizada pelo emprego do método clássico de degelo-fusão, desenvolvido por H. Rheinboldt (7), particularmente cômodo no estudo de sistemas binários de compostos orgânicos. Em cada mistura foram utilizadas de 25 a 50 miligramas de cada componente. Os pontos de degelo (P.D.) e de fusão (P.F.) foram determinados em tubos capilares, após prévia fusão, solidificação e pulverização de cada mistura. A partir dos dados assim obtidos foram construídas as curvas de degelo e de fusão dos diagramas temperaturas-concentração.

C) Infravermelho. Os espectros das substâncias estudadas foram obtidos por meio de aparelhos Perkin-Elmer 421 (Inst. A. Lutz) e 457 (FFCL Araraquara). Nos casos onde os diagramas de fase acusaram a existência de associação intermolecular no estado sólido, os complexos foram examinados no infravermelho, em concentrações de 1 a 2%, sob a forma de pastilhas de KBr. Quando foram constatadas lacunas de congelamento então o líquido viscoso de composição equimolar foi examinado sob a forma de película entre faces de CsI ou de KBr.

Resultados da análise térmica

Distinguem-se tres tipos de diagramas de estado nos sistemas binários envolvendo as bases e os proton doadores da série:

a) Formação de lacunas de cristalização. Os sistemas (DFS, p-NF), (DFS, α -naftol), (DFS, α -naftol), (DFS, β -naftol), (DFS, m-NF), (DFS, β -naftol) e (DFS, m-NF), dos quais aparecem cinco exemplos nas figuras 1(b), 2(b), 3(b), 4(a) e 4 (b), mostraram diagramas com lacuna de cristalização. O sistema DBSO, m-NF também apresentou lacuna de cristalização, mas após um mes de repouso houve cristalização das misturas e a amostra correspondente à composição equimolar apresentou fusão a 67°C.

b) Formação de conglomerados heterogêneos. O sistema DBSO α -naftol forma massas viscosas na região de concentrações intermediárias. Após varias semanas em repouso ocorreu a cristalização das misturas, mas o diagrama de fase indica a existencia de conglomerados heterogêneos em todas proporções, localizando-se o ponto eutético a cerca de 66% em moles de α -naftol.

c) Formação de composto molecular cristalizado. Os sistemas (DFS, p-NF), (DBSO, p-NF) e (DBSO, β -naftol) apresentam diagrama-

reunidos na Tabela I. Relacionamos inicialmente as frequências das vibrações $\nu(\text{OH})$ dos proton-doadores na sua forma monômera, determinadas em soluções diluídas. Na quarta coluna aparecem as frequências da banda $\nu(\text{OH})$ após a complexação dos proton-doadores, enquanto na quinta coluna estão as diferenças ou desvios $\Delta\nu(\text{OH})$ entre estas e as correspondentes dos monômeros. Na última coluna têm-se os

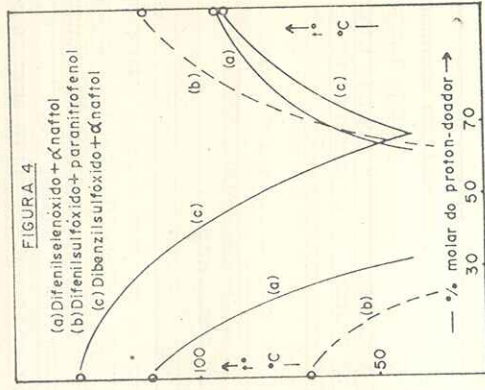
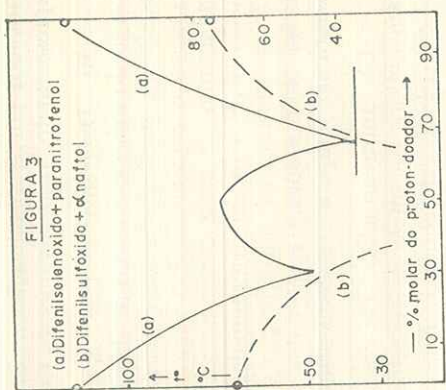
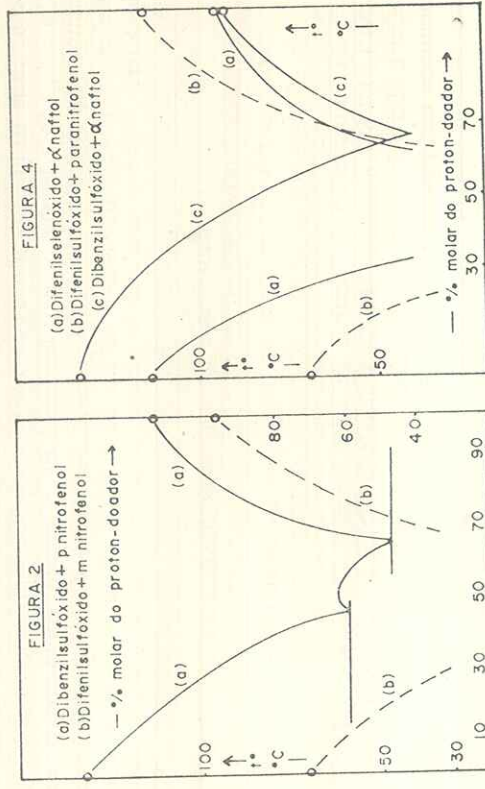
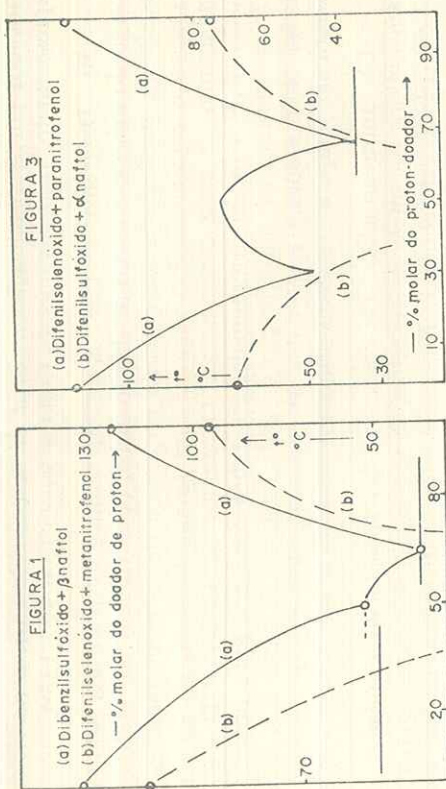
Tabela I

Composição equimolar	aspecto	$\nu(\text{OH})$ do monômero do doador	$\nu(\text{OH})$ do complexo	$-\Delta\nu$	$\frac{\Delta\nu}{\nu(\text{OH})}$
		cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	%
DFSO. p-NF	viscoso	3598	3050	548	15,2
DFSO. p-NF	viscoso	3604	3140	464	12,9
DFSO. β -naftol.	viscoso	3610	3170	440	12,2
DFSO. α -naftol	viscoso	3610	3200	410	11,3
DBSO. p-NF	cristalino	3598	3010	588	16,3
DBSO. m-NF	cristalino	3604	3060	536	14,9
DBSO. β -naftol	cristalino	3610	3110	500	13,9
DBSO. α -naftol	cristalino	3610	3160	450	12,4
DFSeO. p-NF	cristalino	3598	2470	1128	31,4
DFSeO. m-NF	viscoso	3604	2950	654	18,1
DFSeO. β -naftol	viscoso	3610	3005	595	16,5
DFSeO. α -naftol	viscoso	3610	3050	560	15,5

cálculos dos desvios relativos $\Delta\nu/\nu$ das vibrações de O-H expressos em porcentagens. Não incluímos na mesma tabela as frequências $\nu \text{S} \rightarrow \text{O}$ e $\nu \text{Se} \rightarrow \text{O}$ das 12 associações equimolares porque suas localizações exatas são bastante prejudicadas pela incidência, na mesma região, de frequências de outras vibrações das moléculas participantes.

Conclusões e discussão

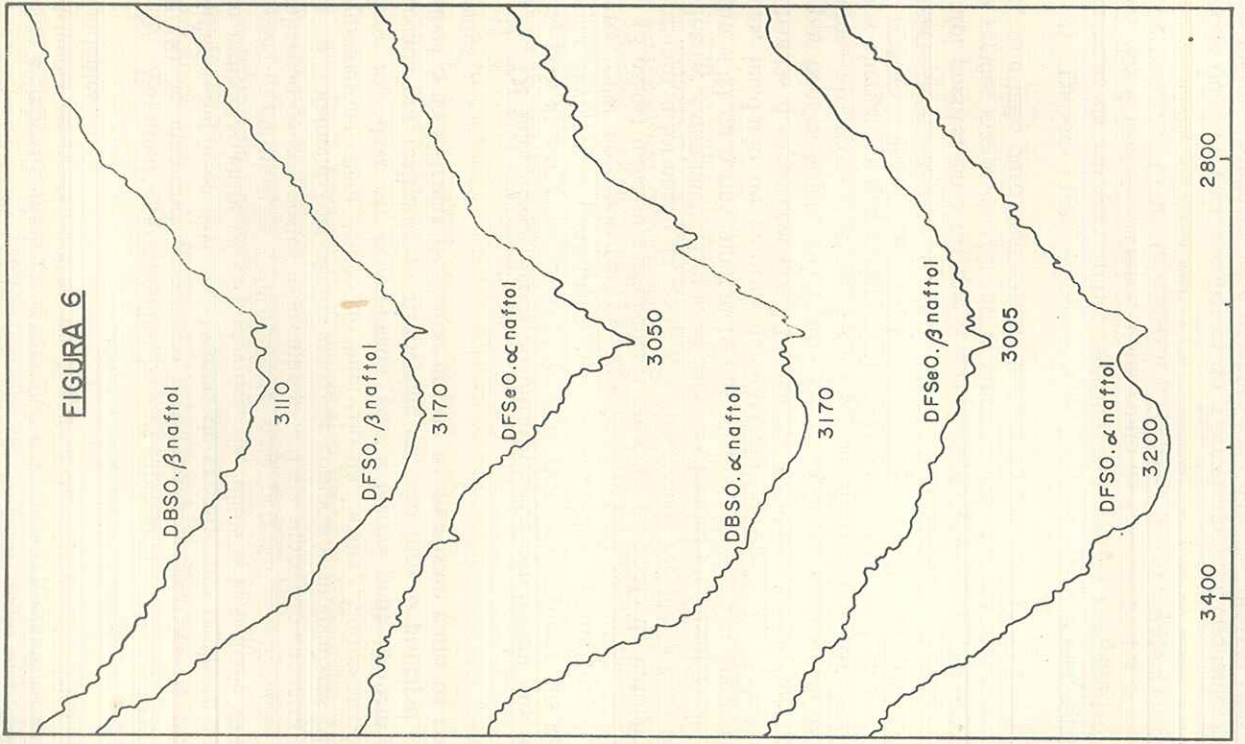
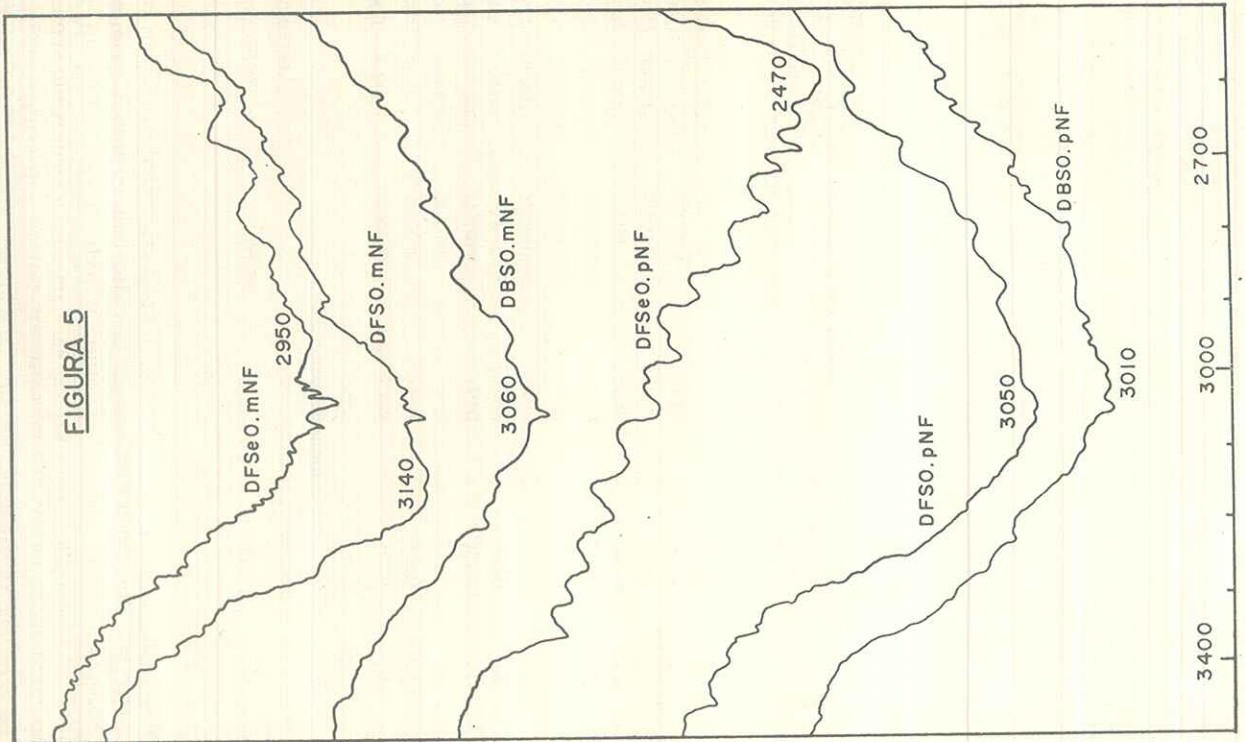
a) Em sete dos doze sistemas estudados, constatou-se a existência de lacunas de congelamento, situadas nas duas regiões de concentrações vizinhas à composição equimolar e todas caracterizadas pela elevada viscosidade das misturas. Suas massas fundidas não cristalizaram quando mantidas durante semanas no entorno de 7°C ou, em alguns casos, mesmo quando inoculadas por germens de cristalização de complexo supostamente isomorfo. Entretanto nos dois trechos de concentrações próximas a cada um dos componentes, foi possível, embora com dificuldades, determinar os pontos de fusão aproximados das misturas. Nestes casos verificou-se que tais pontos pertencem a dois ra-



mas de estado indicativos da existência de associações equimolares. Os dois primeiros fundem de modo congruente a 74 e a 63°C respectivamente, enquanto o último sofre decomposição a cerca de 53°C (fusão incongruente), como se nota nas figuras 1(a), 2(a) e 3(a).

Resultados do infravermelho

Os espectros de amostras de composição equimolar de cada um dos 12 sistemas binários foram examinados principalmente nas regiões correspondentes às vibrações de estiramento $\nu(\text{OH})$ (fig. 5 e 6). Para facilitar comparações, tais dados fornecidos pelo infravermelho foram



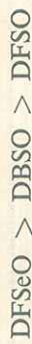
mos de curva de fusão (figuras 1b, 2b, 3b, 4a e 4b) cujas orientações indicam a impossibilidade de interseção entre eles e portanto excluem a existência de ponto eutético no diagrama dos sistemas binários correspondentes.

b) Em um de seus trabalhos básicos sobre análise térmica, Rheinboldt (8) se manifesta a respeito, emitindo considerações de plena atualidade: Supõe-se que nas lacunas de cristalização oculta-se uma união molecular entre os componentes, nas quais a velocidade muito pequena de germinação é insuficiente para permitir a ordenação ou cristalização de compostos moleculares". "Esta suposição encontra suporte no isolamento, em alguns casos, de compostos moleculares cujas estequiometrias caem dentro do intervalo da lacuna. Entretanto esta hipótese não deve ser generalizada, pois a lacuna pode também ser provocada por resfriamento insuficiente ou, não raro, o principal responsável é a existência de fenômenos de polimorfismo entre os componentes".

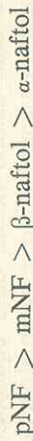
c) De fato, nossos dados do infravermelho confirmam tais previsões, pois as perturbações nas vibrações dos grupos funcionais diretamente envolvidos, constatados nos espectros das composições equimolares, quer no estado pastoso (9 sistemas), quer no estado cristalizado (3 casos) indicam claramente a presença da ponte de hidrogênio e, portanto, a formação de associações entre cada receptor e cada proton-doador examinado. Como se sabe, as bandas de absorção da vibração ν_{OH} da forma monômera dos alcoóis e fenóis são íngremes e agudas, incidindo no entorno de 3600 cm^{-1} (Tabela I). Entretanto tais bandas desaparecem nos 12 espectros estudados, sendo substituídas por bandas largas, cujos picos de ressonância ou frequências de máximas absorções (Figuras 5 e 6) sofrem desvios $\Delta\nu$, para regiões menos energéticas que variam (Tabela I) desde 409 cm^{-1} na associação (DFSO. α -naftol) até 1128 cm^{-1} apresentada na associação (DFSeO.pNF). Apesar das dificuldades de localização, já mencionadas, foi possível observar que a complexação provoca deslocamentos para regiões menos energéticas na vibração $\nu(E \rightarrow O)$ dos proton-receptores no estado puro, que variam de 12 a 35 cm^{-1} .

d) De outro lado, as intensidades relativas das perturbações nas frequências da vibração $\nu(OH)$ permitem um exame comparativo da acidez dos 4 proton-doadores, assim como da basicidade dos 3 receptores estudados. Como se constata pelas Fig. 5 e 6 e pela Tabela I, os 4 complexos do difenilsulfóxido apresentam desvios relativos menores do que os 4 correspondentes do d.benzisulfóxido, enquanto, dentro da mesma sequência, os 4 complexos do difenilselenóxido apresentam maiores desvios do que os complexos com os outros dois proton-

receptores. Esse comportamento indica, pelo menos no que concerne à interação com os . proton-doadores examinados, a existência da seguinte sequência, quanto à capacidade proton-receptora:



Quanto aos proton-doadores constata-se que os desvios relativos $\Delta\nu/\nu$ da vibração de estiramento da ligação O-H nos complexos do paranitrofenol são sempre maiores do que os correspondentes do metanitrofenol, que por sua vez são maiores daqueles apresentados pelos dois naftóis. Os desvios dos complexos do betanaftol são levemente superiores aos dos alfanaftóis. Podemos, pois, pelo menos em relação ao comportamento frente às tres bases, estabelecer a seguinte acidez dos proton-doadores:



e) Tem sido comprovado por vários autores (9,10,11), a existência de linearidade entre os desvios $\Delta\nu$ e as variações da entalpia, da energia livre e da entropia de complexação por ponte de H. Entretanto é quase de aceitação geral que relações matemáticas entre $\Delta\nu$ e tais propriedades somente podem ser estabelecidas quando não existem diferenças fundamentais de naturezas estruturais e funcionais entre os proton-doadores da série que se investiga, o mesmo devendo ocorrer entre os proton-receptores. As características dos doadores e receptores utilizados neste trabalho, evidenciadas pela coerência dos dados já relatados, autorizam o exame comparativo entre os desvios $\Delta\nu$ e as propriedades envolvidas na formação dos complexos.

TABELA II

Complexos	$\Delta\nu_{OH}$ cm^{-1}	$(-)\Delta H^0$ kcal/mol	$(-)\Delta G^0$ kcal/mol	$(-)\Delta S$ u. e
DFSO. pNF	548	10,7	6,4	14
DFSO. mNF	464	9,6	5,1	15
DFSO. β naftol	440	9,3	4,7	15
DFSO. α -naftol	410	8,9	4,2	16
DBSO. pNF	588	11,3	7,0	14
DBSO. mNF	536	10,5	6,2	14
DBSO. β -naftol	500	10,1	5,6	15
DBSO. α -naftol	449	9,1	4,8	15
DFSO. pNF	1128	78,5	15,3	11
DFSeO. mNF	654	12,1	8,0	14
DFSeO. α -naftol	559	10,8	6,5	14
DFSeO. β -naftol	595	11,3	7,1	14

Em 1965, Ghersetti e Lusa (11) determinaram por meio do infravermelho, as constantes de equilíbrio a 33°, 46°, 59°, 72° e 90°C de sistemas binários de composição aproximadamente equimolares de difenilsulfóxido com 7 fenóis em solução de tetracloetileno. A partir dos valores das constantes de equilíbrio a várias temperaturas, calcularam ΔG° , ΔH° , ΔS° por meio das equações $\Delta G^\circ = -RT \ln K = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$. Correlacionando as variações da energia livre ΔG°_{298} e da entalpia ΔH°_{298} assim calculadas com os desvios $\Delta \nu_{OH}$, experimentalmente determinados, dos 7 complexos, obtiveram as equações $\Delta H^\circ_{298} = 0,0134 \Delta \nu - 3,38$ e $\Delta G^\circ_{298} = 0,0154 \Delta \nu + 2,07$, onde $\Delta \nu$ assume sempre valores negativos.

A partir dos desvios $\Delta \nu(OH)$ apresentados pelos 12 complexos por nós determinados e com auxílio dessas duas equações, fizemos uma estimativa das variações da energia livre e da entalpia de complexação. A ordem de grandeza dos dados da última coluna da Tabela II indica que, provavelmente, as pontes de hidrogênio em 11 dos 12 complexos apresenta a mesma entropia de formação. Esta concordância, assim como os valores dos desvios $\Delta \nu(OH)$ e das duas energias associadas, indicam que a ponte de união nesses 11 complexos pode ser classificada como pertencente ao grupo das ligações H de grandeza média, sendo possivelmente do tipo A—H...B. Mas no complexo difenilselenóxido-paranitrofenol, as propriedades termodinâmicas verificadas, assim como o acentuado desvio $\Delta \nu(OH)$ (= 1128 cm^{-1}) e a forma da curva de absorção da ligação O—H, bastante discordantes daquelas apresentadas pelos outros 11 membros da série estudada, indicam a existência de uma ligação de H muito mais forte e sugerem que a complexação do mesmo pode se processar por transferência de proton; A...+HB.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 — a: R. Kremann e O. Haas, Wiener Monatshefte für Chemie, 49, 115 (1919).
b: R. Kremann e F. Odelga, Wiener Monatshefte für Chemie, 42, 147 (1921).
c: R. Kremann, Wischo, Paul, Wiener Monatshefte für Chemie, 36, 911 (1915).
- 2 — W. Saffioti, Tese de Doutorado, USP, 1948.
- 3 — W. Saffioti, Anais Acad. Bras. Ciências, 35, (1963).
- 4 — O. Hinsberg, Ber., 41, 2836 (1908).
- 5 — F. Kraft e W. Forster, Jahresbericht über Chemie, 1203 (1893).

- 6 — C. E. Colby e C. S. Mc Loughlin, Chem. Zentralbl, 20, I, 197 (1887)
- 7 — H. Rheinboldt, J. Prakt. Chem, 111, 2, 242 (1925).
- 8 — H. Rheinboldt, Coleção Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band II, 831-864 (1953).
- 9 — M. D. Joensten e R. S. Drago, J. Am. Chem. Soc. 84, 3817 (1962).
- 10 — D. A. K. Jones e J. G. Watkinson, J. Chem. Soc. (1964).
- 11 — S. Ghersetti A. Lusa, Spetrochim Acta 21, 6, 1067 (1965).