

## ESTUDIO DE LAS INTERACCIONES OH... $\pi$ POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA Y CALORIMETRIA DE SOLUCION

Nelly Rodríguez C., Myriam Tello., y Alfredo Gómez O.\*

Sección de Fisioquímica. Departamento de Química.  
Universidad Nacional de Colombia. Bogotá.

Recibido el 6 de marzo de 1979.

### SUMARIO

Se estudiaron las interacciones moleculares del tipo OH... $\pi$  existentes entre algunos fenoles y el benceno, usando como solvente tetracloruro de carbono a 25°C, mediante calorimetría de solución y espectroscopía infrarroja.

Las entalpías de formación de los complejos, calculadas por métodos calorimétricos en base a las ecuaciones de Bolles-Drago y de Lamberts-Zeegers-Huyskens y de acuerdo a los datos de constantes de equilibrio obtenidos por el método infrarrojo, resultaron ser del orden de -1 a -2 kcal/mol, valores que las sitúan entre las uniones más debiles.

El estudio infrarrojo en la región de 3000 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , de las soluciones ternarias fenol-benceno-tetracloruro, muestra la aparición de una nueva banda  $\nu_{\text{OH} \dots \pi}$  situada a menor frecuencia que la banda  $\nu_{\text{OH}}$  del vibrador OH libre, con la cual define un punto isosbiético.

El análisis de resultados permitió confirmar la existencia de complejos moleculares de estequiometría 1:1. Los corrimientos espectrales,  $\Delta\nu_{\text{OH} \dots \pi}$ , debidos a la complejación son del orden de 50  $\text{cm}^{-1}$ .

Los valores de las constantes de formación, menores en general que 1 l/mol, muestran la poca estabilidad de los complejos. Las entropías molares de complejación,  $\Delta S$ , se sitúan entre -5 a -10  $\text{cal/mol}^\circ\text{K}$ , valores menores que los implicados en la formación de las uniones Hidrógeno OH...O y OH...N.

### ABSTRACT

Molecular interactions of the type OH... $\pi$  that are present between some phenols and benzene, were studied by solution calorimetry and infrared spectroscopy.

\* Profesor Asistente.

copy using carbon tetrachloride at 25°C as solvent. Enthalpies of complex formations, calculated using the Bolles-Drago and Lamberts-Zeegers Huyskens equations give values between -1 to -2 Kcal/mol. These values indicated that the interactions were among the weakest.

Infrared studies in the 3000 to 4000  $\text{cm}^{-1}$  region for the phenols-benzene-tetrachloride solutions showed the existence of a new band,  $\nu_{\text{OH} \dots \pi}$ , which is found at lower frequency than the band  $\nu_{\text{OH}}$  for the free vibrator OH and shows an isosbiestic point. The results shows without doubt the presence of molecular complexes of 1:1 stoichiometry. The spectral shifts  $\Delta\nu_{\text{OH} \dots \pi}$  due to complexation were around 50  $\text{cm}^{-1}$ .

The values of formation constant, lower than 1 l/mol, indicated the low stability of complexes. The values obtained for molar complexation entropies, -5 to -10 cal/mol<sup>o</sup>K, were lower than those obtained for the OH...O and OH...N hydrogen bonds.

## INTRODUCCION

La observación de puentes de Hidrógeno intramoleculares entre grupos OH y nubes electrónicas  $\pi$  data de los alrededores de 1950. Tales interacciones se manifiestan por el desplazamiento de la banda fundamental del grupo OH hacia frecuencias más bajas. Estos desplazamientos generalmente no sobrepasan los 100  $\text{cm}^{-1}$  y las energías de enlace involucradas son bastante pequeñas.

Uno de los estudios más antiguos es el de Trifan et al<sup>(1)</sup>, quienes encontraron que el 2-fenilfenol presenta dos picos de absorción en la región correspondiente al vibrador OH, uno en 3610 y otro en 3601  $\text{cm}^{-1}$ . Este desdoblamiento de la banda del OH es interpretado en términos de formación de un enlace intramolecular OH... $\pi$ .

Años más tarde se desarrolla el estudio cuantitativo de los puentes de Hidrógeno intermoleculares de la forma OH... $\pi$ .

En 1965, Yoshida y Osawa<sup>(2)</sup>, efectúan estudios por espectroscopía infrarroja de los complejos de fenol con bases  $\pi$ . Estos estudios están basados en la medida de la posición e intensidad de la banda del OH fenólico en presencia de un exceso de base  $\pi$ , en solución de tetracloruro de carbono. Con los datos obtenidos pudieron determinar los cambios de Energía Libre,  $\Delta G$ .

Sin embargo, son pocos los datos de entalpías de formación de los complejos OH... $\pi$  publicados hasta el momento.

En el trabajo presente nos propusimos realizar un estudio cuantitativo de las interacciones moleculares en solución entre fenoles con benceno. El

estudio se llevó a cabo utilizando dos técnicas experimentales independientes, tales como la calorimetría de solución y la espectroscopía infrarroja. El análisis de los datos obtenidos permitió concluir acerca de la existencia tales complejos tipo  $\text{OH} \dots \pi$ . Fue posible calcular, además, calores, energías libres, entropías y constantes de formación de complejos.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Estudio de las Uniones $\text{OH} \dots \pi$ . Método Calorimétrico

Los estudios calorimétricos se basan en la determinación de los calores producidos cuando se mezclan soluciones diluidas de ácido y de base. En este caso para la determinación del calor de complejación,  $Q_C$ , se tiene en cuenta la siguiente relación:

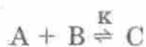
$$Q_C = Q_M - \sum Q_D \quad (1)$$

en la cual,  $Q_M$ , es el calor de mezcla resultante de la mezcla de las soluciones de ácido y base;  $Q_D$ , corresponde al calor de dilución de cada uno de los reactivos, obtenido al mezclar el ácido o la base con el solvente puro.

El calor de complejación,  $Q_C$ , así obtenido, está relacionado con un número determinado de moles de complejo formado, a partir del cual y con ayuda de la constante de equilibrio, se puede calcular la entalpía molar de formación,  $\Delta H$ , del complejo. Si se desconoce el valor de la constante de equilibrio, el estudio de los calores de mezcla empleando relaciones variables de ácido y de base, permite en principio la determinación simultánea de la entalpía molar y de la constante de equilibrio del complejo.

### Cálculo de las entalpías molares y de las constantes de formación de los complejos $\text{OH} \dots \pi$

Considerando la interacción existente entre un ácido de Lewis A, con una base B para formar el complejo C de estequiometría 1:1,



El valor de la concentración molar de C al equilibrio,  $[C]$ , puede expresarse como:

$$[C] = \frac{(A_0 + B_0 + 1/K) - \sqrt{(A_0 + B_0 + 1/K)^2 - 4 A_0 B_0}}{2} \quad (2)$$

en la cual  $A_0$  y  $B_0$  son las concentraciones molares iniciales de ácido y base respectivamente y  $K$  es el valor de la constante de equilibrio. El calor de complejación,  $Q_C$ , determinado experimentalmente en la formación de  $C$  moles de complejo, está relacionado con la entalpía molar de complejación,  $\Delta H$ , por la ecuación:

$$\Delta H = \frac{Q_C}{[C] V} \quad (3)$$

En donde  $V$  es el volumen de la solución en litros. Si se hacen varias determinaciones de  $Q_C$  empleando diferentes relaciones entre  $A_0$  y  $B_0$ , es posible calcular simultáneamente los valores de  $K$  y  $\Delta H$ .

a) Método de Bolles y Drago<sup>(3)</sup>:

La Ecuación:

$$\frac{1}{K} = \frac{A_0 B_0 V \Delta H}{Q_C} + \frac{Q_C}{V \Delta H} - (A_0 + B_0) \quad (4)$$

es resuelta por estos autores, empleando valores arbitrarios de  $\Delta H$ , obteniéndose una línea recta para cada par  $A_0$ ,  $B_0$ , cuando se grafica  $1/K$  en función de  $\Delta H$ .

La intersección de las líneas ocurre idealmente en un punto, el cual representa la solución única a la ecuación anterior. El método se ilustra en la Figura 1.

b) Método de Lamberts y Zeegers-Huyskens<sup>(4)</sup>:

Por este método es posible determinar los valores de  $K$  y  $\Delta H$ ; se asumen valores para  $K$ , calculándose  $\Delta H$  de acuerdo a la ecuación:

$$\Delta H = \frac{2 Q_C}{V (A_0 + B_0 + 1/K) - [(A_0 + B_0 + 1/K)^2 - 4 A_0 B_0]^{1/2}} \quad (5)$$

La representación gráfica de  $\Delta H$  en función de la concentración  $B_0$ , genera diferentes curvas según el valor de  $K$  que se asuma. La constancia del  $\Delta H$  en función de  $B_0$  determina el valor verdadero de la constante de equilibrio. Figura 2.

Para la medida de los cambios de entalpía que acompañan a la formación de los complejos moleculares entre fenoles y benceno, hemos emplea-

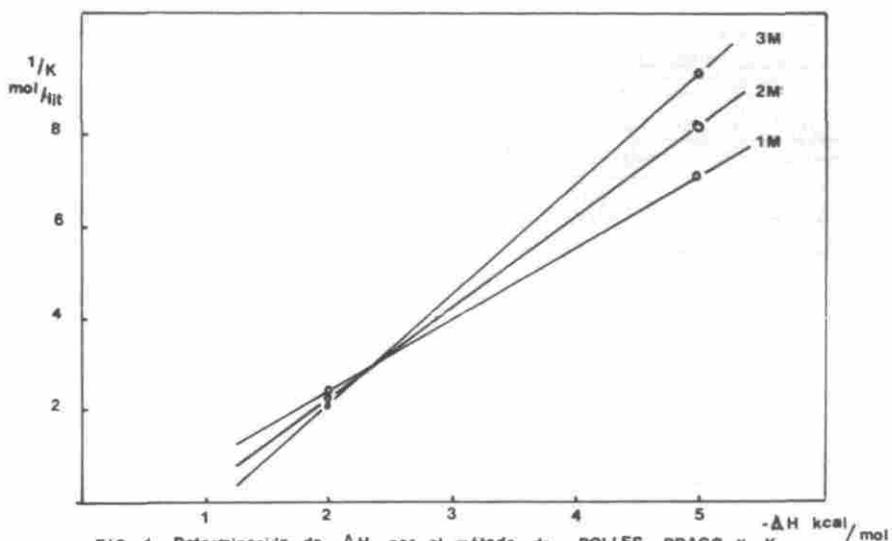


FIG 1 Determinación de  $\Delta H$  por el método de BOLLES DRAGO y K del p-Clorofenol

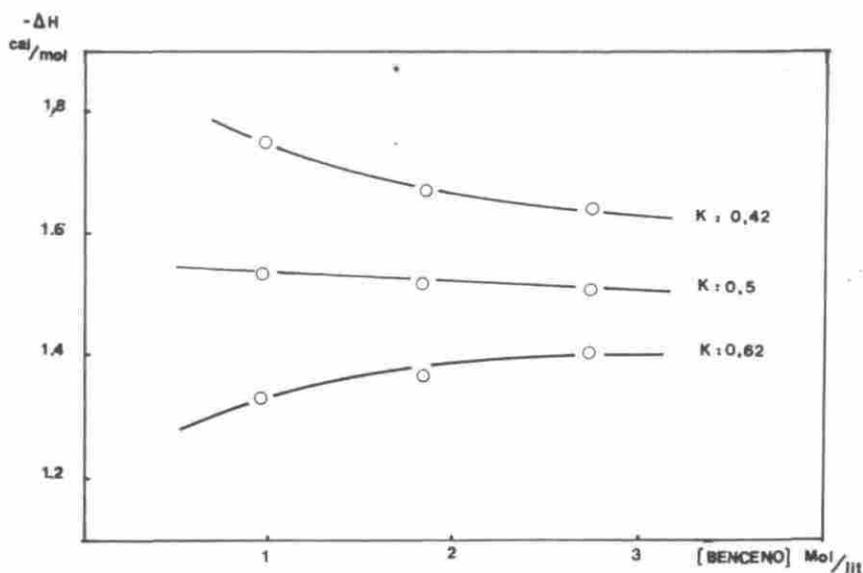


FIG 2 Determinación de K y  $\Delta H$  para el 2,4,5-triclorofenol por el método de LAMBERTS ZEEGERS HUYSKENS

do un sistema calorimétrico apropiado para la medida de los calores de mezcla de reacciones rápidas en solución.

El calorímetro está conformado por un vaso tipo Dewar de 300 ml. de capacidad, provisto de una tapa gruesa en material acrílico, a través de la cual se hallan dispuestos: un termómetro Beckmann graduado en  $0,01^{\circ}\text{C}$ , el cual permite detectar cambios de temperatura a  $\pm 0,002^{\circ}\text{C}$ ; un agitador mecánico apropiado para asegurar una mezcla rápida y eficiente; una ampollita de vidrio fino, en la cual se coloca una de las soluciones y que al romperse permite la mezcla de dicha solución, con la que se encuentra dentro del Dewar; una resistencia de calibración, construída en alambre de constantan, colocada dentro de un tubo de vidrio en "U" lleno de aceite de silicona, conectada a una batería de 6 voltios.

La medida de la caída de potencial se hace por medio de un potenciómetro Leeds & Northrup Universal, modelo 7553-5 tipo K-3, el cual permite una precisión de  $\pm 1 \times 10^{-5}$  voltios en el rango empleado.

#### Determinación espectroscópica en el infrarrojo de las interacciones OH... $\pi$

Las investigaciones de la unión Hidrógeno por espectroscopía infrarroja, están basadas generalmente en el estudio de las vibraciones de tensión A-H y uno de los efectos más marcados de la interacción es el desplazamiento hacia la región de las bajas frecuencias, de la vibración característica  $\nu$  A-H.

En algunos casos la perturbación se manifiesta por la aparición de una nueva banda a frecuencias menores  $\nu$  AH...B atribuible al complejo, A-H...B.

En el presente trabajo se evaluaron los cambios introducidos en la frecuencia de vibración del grupo OH fenólico,  $\nu$  OH libre, ocasionados por la presencia de cantidades crecientes de benceno en solución de tetracloruro de carbono. La aparición de una nueva banda  $\nu$  OH... $\pi$  atribuída al complejo, la presencia de puntos isosbiéticos y el estudio de las intensidades de las dos bandas, nos permiten caracterizar el tipo de interacción presente.

El estudio se llevó a cabo en un aparato PERKIN-ELMER 521 de doble haz, utilizando celdas de paso variable con un espesor de 2,0 mm a una temperatura de  $25-27^{\circ}\text{C}$ . La región estudiada fue la comprendida entre los  $3.000$  a  $4.000\text{ cm}^{-1}$ , zona en la que aparece la banda correspondiente a la absorción del modo vibracional fundamental del grupo OH,  $\nu$  OH.

Se tomaron espectros de:

- Soluciones de fenoles en  $\text{CCl}_4$ .
- Soluciones de fenoles con benceno en  $\text{CCl}_4$ .

Con los datos de porcentaje de Transmitancia en la frecuencia  $\nu$  OH y los valores de concentración de fenol,  $A_0$ , en un rango comprendido entre 5

$5 \times 10^{-2}$  a  $1 \times 10^{-3} M$  en  $CCl_4$ , se calcula el coeficiente de extinción molar con la relación de Lambert-Beer,

$$\log \% T = 2 - A_0 \epsilon_A l \quad (6)$$

Los espectros de las soluciones ternarias: fenol-benceno-tetracloruro de carbono, se registraron empleando como blanco soluciones de benceno en tetracloruro de carbono, cuya concentración en benceno es equivalente a la empleada en la mezcla ternaria. La concentración del fenol,  $A_0$ , en las mezclas ternarias es constante y tiene, según el fenol estudiado, un valor comprendido entre  $1,5 \times 10^{-2} M$  a  $2,0 \times 10^{-2} M$ . Las concentraciones de benceno,  $B_0$ , fueron 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 y 4,0M.

La determinación de la constante se hace utilizando la absorción en la banda del fenol libre  $A_{\nu_{OH}}$ , o utilizando la absorción en la banda del complejo  $A_{\nu_{OH} \dots \pi}$ . La constante puede expresarse como:

$$K = \frac{A_0 - \frac{2 - \log \% T}{\epsilon_A l}}{\left[ \frac{2 - \log \% T}{\epsilon_A l} \right] [B_0 - A_0 + \left[ \frac{2 - \log \% T}{\epsilon_A l} \right]]} \quad (7)$$

en el caso de utilizar el coeficiente de extinción molar del fenol,  $\epsilon_A$ . Si se considera la absorbancia  $A_{\nu_{OH} \dots \pi}$  de la banda del complejo, la constante de equilibrio se puede calcular en base a la ecuación de Benesi-Hildebrand<sup>(5)</sup> escrita bajo la forma;

$$\frac{[A_0] [B_0] l}{A_{\nu_{OH} \dots \pi}} = \frac{1}{\epsilon_C} [B_0] + \frac{1}{K \epsilon_C} \quad (8)$$

que puede aplicarse cuando la concentración de base  $B_0$  es mucho mayor que la concentración de ácido  $A_0 \cdot \epsilon_C$  en la Ec. (8), es el coeficiente de extinción molar del complejo.

## RESULTADOS

En la Tabla 1 se consignan los valores obtenidos para  $K$  y  $\Delta H$ , para los sistemas estudiados y que fueron calculados de acuerdo a los métodos de Bolles - Drago y de Lamberts - Zeegers Huyskens.

**Tabla 1.** Entalpías de complejación y K de formación de los complejos fenol-benceno - CCl<sub>4</sub> a 25° C.

FENOL	Método de Bolles-Drago		Método de Lamberts-Zeegers-Huyskens	
	-ΔH (kcal/mol)	K (l/mol)	-ΔH (kcal/mol)	K (l/mol)
Fenol	1,47 ± 0,52	1,43	1,04 ± 0,36	5,0
m-cresol	0,76 ± 0,19	1,66	0,79 ± 0,20	1,66
p-clorofenol	2,26 ± 0,29	0,36	2,29 ± 0,30	0,36
2, 4, 5, triclorofenol	1,52 ± 0,44	0,50	1,50 ± 0,43	0,50
2, 4, 6 triclorofenol	0,85 ± 0,25	—	0,84 ± 0,25	22
Pentaclorofenol	— —	—	5,80 ± 0,12	0,14

**Tabla 2.** Resultados espectroscópicos de los sistemas ternarios fenol-benceno-tetracloruro de carbono a 25 - 27° C

Fenol	$\nu_{OH}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu_{OH... \pi}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	K (l/mol) Ec (7)	K (l/mol) Ec. (8)
Fenol	3610	3560	50	0,34	0,26
o-cresol	3612	3562	50	0,13	0,24
m-cresol	3610	3560	50	0,22	0,22
p-cresol	3613	3565	48	0,14	0,21
p-clorofenol	3608	3553	55	0,36	0,30
2, 4, 5 -triclorofenol	3608	hombro	—	0,52	—
2, 4, 6 -triclorofenol	3538	"	—	0,07	—
Pentaclorofenol	3530	"	—	0,06	—

... En la Tabla 2 se incluyen los valores de la frecuencia de vibración de la banda  $\nu_{OH}$  libre, la frecuencia de vibración  $\nu_{OH... \pi}$ , asignada al complejo, la diferencia  $\Delta\nu = \nu_{OH} - \nu_{OH... \pi}$ ; además se encuentran resumidos los valores calculados para las constantes de complejación K, empleando los datos de % de transmitancia en la banda del  $\nu_{OH}$  libre, mediante la ecuación (7) y de acuerdo a la absorbancia en el pico del complejo  $\Delta\nu_{OH... \pi}$ , según la ecuación (8)

## DISCUSION DE RESULTADOS

**Entalpías de Complejación:** Los resultados de la Tabla 3 donde se indican los valores de las entalpías de complejación, obtenidas a partir de los datos calorimétricos según las ecuaciones de Bolles-Drago (Ec. 4) y de Lamberts-Zeegers Huyskens (Ec. 5) y el  $\Delta H_{IR}$  calculado en base a las constantes de equilibrio obtenidas a partir del método infrarrojo y a los datos de calor de complejación,  $Q_C$ , muestran que dichas entalpías se sitúan dentro del rango comprendido entre -1,0 a -2,0 Kcal/mol.

Tabla 3. Entalpías de formación de los complejos fenol-benceno en  $CCl_4$ . Temperatura 25°C

	$\Delta H$ Calorimétrico (kcal/mol)		$\Delta H_{IR}$ (kcal/mol)
	Ec Bolles-Drago	Ec. Lamberts-Zee- gers Huyskens	
Fenol	-1,47 ± 0,52	-1,04 ± 0,36	-1,54 ± 0,33
m-cresol	-0,76 ± 0,19	-0,79 ± 0,20	-0,95 ± 0,40
p-clorofenol	-2,26 ± 0,29	-2,29 ± 0,30	-2,53 ± 0,35
2, 4, 5 -Triclorofenol	-1,54 ± 0,44	-1,50 ± 0,43	-1,37 ± 0,37
2, 4, 6 -Triclorofenol	-0,85 ± 0,25	-0,84 ± 0,25	-0,90 ± 0,40

Este orden de magnitud concuerda con los escasos datos reportados en la literatura respecto a los complejos de fenoles o alcoholes con hidrocarburos aromáticos. Es así como Shimanouchi e Ikeda<sup>(6)</sup> reportan un valor de -1,7 ± 0,2 kcal/mol para el complejo fenol-benceno. Arnett et al<sup>(7)</sup>, encuentran para los complejos formados entre p-fluorofenol con benceno, tolueno y mesitileno, valores de -1,23; -1,27 y -1,60 kcal/mol, respectivamente.

Estos resultados son también comparables con los valores de entalpías de formación, obtenidos para los complejos ácido-base en los cuales intervienen sistemas electrónicos  $\pi$ , como centros aceptores de protón. Whetzel y Lady<sup>(8)</sup> hallan a partir de estudios en el infrarrojo, empleando ciclohexano como solvente, valores de  $\Delta H$ : -1,64 kcal/mol y -1,54 kcal/mol para complejos del tipo  $NH... \pi$ , entre anilina-benceno y N-metilanilina-benceno, respectivamente.

Abello y Pannetier<sup>(9)</sup> estudian calorimétricamente la autoasociación de la anilina, la N-metilanilina y la N, N-dimetilanilina en ciclohexano y

determinan un valor de  $\Delta H = -1,61 \pm 0,05$  kcal/mol para la interacción  $\pi \dots \pi$ , existente en tales sustancias.

Por lo tanto, resulta evidente que las entalpías de formación de los complejos en los cuales intervienen bases  $\pi$ , son notoriamente inferiores a las halladas en el caso de uniones hidrógeno en las cuales se encuentran involucrados pares electrónicos libres, (bases tipo "n"), tal como en las uniones hidrógeno OH...O, OH...N, OH...S, NH...N, las cuales presentan entalpías que se sitúan generalmente por encima de  $-4,0$  kcal/mol<sup>(10)</sup>. Concluimos entonces que las interacciones del tipo OH... $\pi$  se hallan entre las uniones hidrógeno más débiles estudiadas hasta el momento.

Al comparar los valores de  $\Delta H$  de complejación obtenidos por los tres métodos anteriormente mencionados que se detallan en la Tabla 3, puede constatarse que ellos concuerdan de manera bastante notable. A este respecto resulta particularmente interesante la concordancia entre los resultados calorimétricos puros y los resultados basados en los valores de K determinados espectroscópicamente.

### Análisis de los espectros infrarrojos

**A. Características de los espectros: Posición de las bandas.** Los espectros en fase vapor de sustancias hidroxiladas muestran en general una fuerte absorción en la región de  $3.700\text{ cm}^{-1}$ . Esta banda corresponde al vibrador O—H no perturbado y comúnmente se la llama banda " $\nu$ OH libre" o " $\nu$ OH monomérica" en el caso de sustancias autoasociadas. Los estudios en solución muestran que la posición de esta banda se desplaza hacia frecuencias menores, como resultado de la interacción del vibrador con el solvente.

En sustancias tales como alcoholes y fenoles en solución con tetracloruro de carbono, ella se presenta en la región de  $3600$  a  $3500\text{ cm}^{-1}$ . En el fenol, los cresoles y el p-clorofenol, esta banda se presenta en  $3610\text{ cm}^{-1}$ .

En el caso de fenoles que presentan orto-substitución por grupos cloro, nitro y en general por substituyentes electronegativos, ella aparece aún más desplazada hacia frecuencias menores. En el caso del 2,4,5; 2,4,6 triclora y pentaclorofenol, se presenta en  $3542\text{ cm}^{-1}$ ,  $3538\text{ cm}^{-1}$  y  $3530\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. El espectro del 2,4-dinitrofenol muestra un desplazamiento aún mayor ubicándose la banda en los alrededores de  $3200$  a  $3100\text{ cm}^{-1}$ . Estos desplazamientos son atribuidos a las interacciones existentes entre el substituyente orto, cloro o nitro, con el protón fenólico por formación de puentes de hidrógeno intramoleculares.

Los espectros de las mezclas fenol- $\text{CCl}_4$  (Fig. 3A), muestran la aparición de una segunda banda a menores frecuencias, ampliándose a medida que aumenta la concentración de fenol. Esta banda adjudicada al vibrador OH autoasociado y comúnmente llamada banda " $\nu$ OH...O" se presenta en

3.480  $\text{cm}^{-1}$  para el fenol y los cresoles y aparece a frecuencias aún más bajas en el caso del p-clorofenol y el 2,4,5-triclorofenol, no presentándose en los espectros del 2,4,6-triclorofenol y pentaclorofenol, en los cuales la posibilidad de formación de puentes de hidrógeno intermoleculares se ve notoriamente disminuída por la existencia de las uniones OH...Cl intramoleculares.

Los espectros de las mezclas ternarias (Fig. 3B), muestran la aparición de una nueva banda, bastante aguda y que define un punto isosbiótico con la banda del vibrador OH libre. Esta nueva banda que aparece en la región de 3560  $\text{cm}^{-1}$ , para la mayoría de los sistemas estudiados, es atribuída a la interacción OH... $\pi$  por las razones que se expresan en el párrafo siguiente.

Los espectros ternarios de los fenoles ortoclorados no muestran el desdoblamiento nítido de la banda de  $\nu$ OH; en estos casos la interacción con el benceno se manifiesta únicamente por la aparición de un hombro sobre el pico  $\nu$  OH libre. (Fig. 4B).

#### Identificación y estequiometría de los Complejos OH... $\pi$ estudiados

Quando se comparan los espectros infrarrojos de los sistemas binarios: Fenol- $\text{CCl}_4$ , con los espectros de las soluciones de los fenoles en presencia de benceno en el mismo solvente, se observa en la mayoría de los casos (fenol, cresoles y p-clorofenol) el desdoblamiento de la banda de vibración fundamental  $\nu$  OH; es decir, la presencia del benceno involucra la aparición de una nueva banda a menores frecuencias. Esta nueva banda, que hemos llamado banda  $\nu$  OH... $\pi$  es característica de las interacciones del fenol con el benceno, ya que ella no se presenta en los espectros de las mezclas binarias y además, como los espectros de las mezclas ternarias: Fenol-Benceno- $\text{CCl}_4$  fueron registrados empleando como blanco solución de benceno en tetracloruro con la misma concentración en benceno empleada en las mezclas ternarias, ella no puede ser adjudicada a una posible interacción entre el benceno y el  $\text{CCl}_4$ .

Se observa además en cada caso, que los espectros de las soluciones ternarias, considerados en función de la concentración creciente en benceno, definen muy precisamente puntos isosbióticos, lo cual es una evidencia clara de la existencia de únicamente dos formas absorbentes en equilibrio. Este comportamiento explica la disminución gradual en la intensidad de la banda  $\nu_{\text{OH}}$  y el aumento correspondiente en la intensidad de la banda  $\nu_{\text{OH}\dots\pi}$ , a medida que la concentración en benceno aumenta. (Fig. 3B).

Las concentraciones de fenol empleadas en todos los casos en la complejación, concentraciones del orden de  $1,5 \times 10^{-2}$  M, excluyen la presencia en solución de formas asociadas de los fenoles, tales como dímeros, trímeros, lineales o cíclicos, tal como lo muestra la absorción prácticamente des-

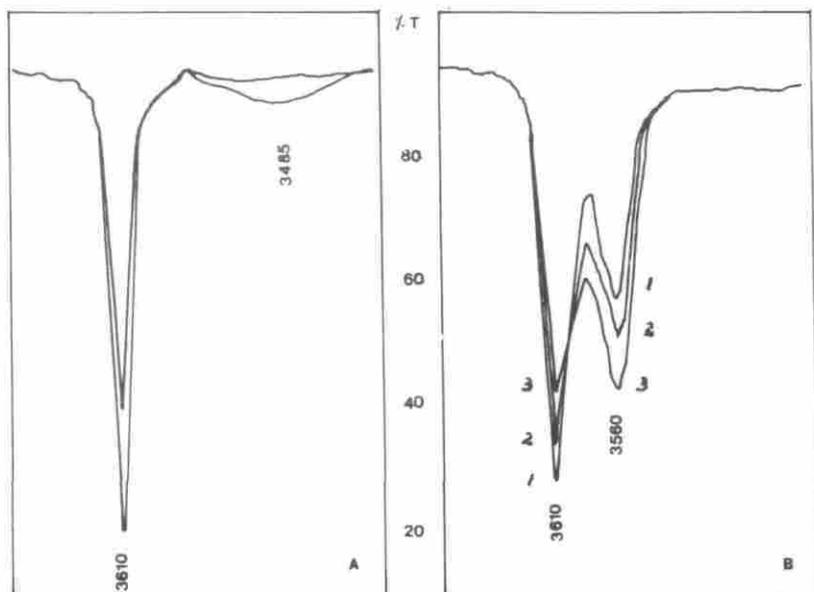


FIG 3 ESPECTROS IR A: - fenol -  $CCl_4$   
 B: fenol - Benceno:1,2 y 3M en  $CCl_4$

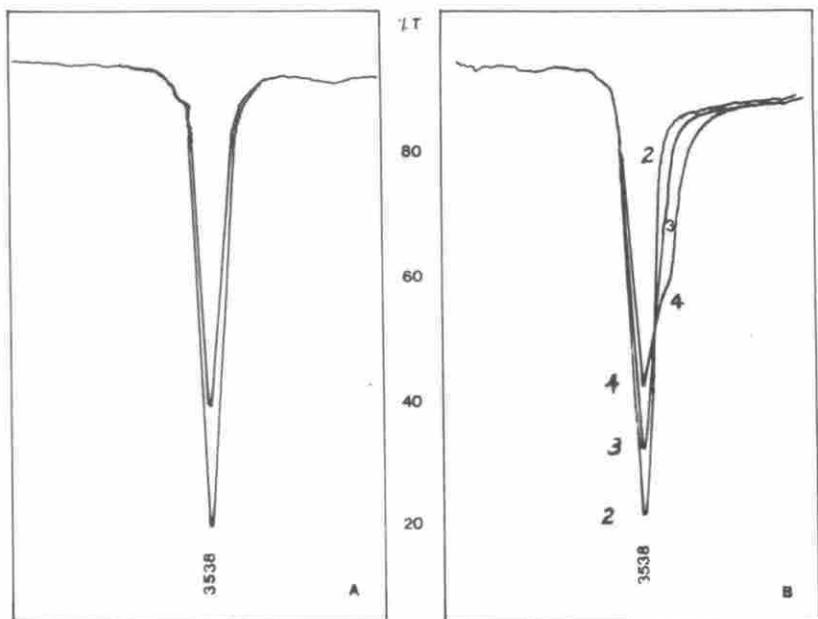


FIG 4 ESPECTROS IR A: 2,4,6 tricolorfenol -  $CCl_4$   
 B: 2,4,6 tricolorfenol - Benceno: 2,3 y 4M en  $CCl_4$

preciable de la llamada banda  $\nu_{OH...O}$ . Esta banda, muy bien caracterizada en estos tipos de sustancias, aparece de manera notoria en los espectros de las soluciones binarias fenol- $CCl_4$  cuando las concentraciones de fenol son superiores a  $2 \times 10^{-2}$  M. Estos resultados son concordantes con las observaciones de Tack y Huyskens<sup>(11)</sup>, quienes al estudiar la auto-asociación de los fenoles por métodos de coeficientes de reparto, hallan fracciones monoméricas que se sitúan entre 0,8 y 0,9 a estas concentraciones. Todos estos argumentos nos permiten concluir, que de acuerdo a las concentraciones de fenol utilizadas ( $A_0 \leq 2 \times 10^{-2}$  M), ellos intervienen bajo su forma monómera en los complejos  $OH... \pi$ . Además como la ecuación de Benesi y Hildebrand empleada para el cálculo de la constante de equilibrio K, se basa en un modelo de estequiometría 1:1 y los resultados correspondientes muestran que dicho modelo se cumple dentro del rango de concentraciones estudiado, 0,5 a 4,0 M en benceno, concluimos que efectivamente los complejos formados presentan estequiometría 1:1.

Este mismo tipo de estequiometría es formulado por Yoshida y Osa-wa<sup>(12)</sup> para los complejos del fenol con los hidrocarburos aromáticos, en base a un estudio detallado de los complejos del fenol y del ter-butanol con el benceno. Por el contrario, Basila, Saier y Cousins<sup>(13)</sup> establecen que el ter-butanol en presencia de un exceso de benceno, etilbenceno o mesitileno, en solución de  $CCl_4$ , forma también complejos de estequiometría 1:2.

### Constantes, energías libres y entropías de complejación

En la Tabla 4 se presentan los valores de las constantes de complejación de los sistemas estudiados, calculadas por los métodos espectroscópicos y calorimétricos ya mencionados, como también los datos referentes hallados en la literatura.

El orden de magnitud de esas constantes, generalmente menores de 1 l/mol ubica a las interacciones  $OH... \pi$ , bastante por debajo del rango hallado para los complejos del fenol con bases "n". Por ejemplo, en los complejos del fenol con piridinas y anilinas sustituidas<sup>(14)</sup>, amidas y cetonas<sup>15</sup>, la constante de equilibrio varía dentro de un rango muy amplio, tanto mayor cuanto más fuerte es la base considerada, pero en ningún caso se observan valores inferiores a 2 l/mol. Esto demuestra que los complejos  $OH... \pi$ , presentan menos estabilidad que los complejos  $OH... Base$  "n".

La comparación entre las constantes  $K_{IR}$  y las constantes  $K_{calorim}$  no resulta en algunos casos muy afortunada. Por ejemplo, tratándose de los complejos del fenol, m-cresol y 2,4,6 triclorofenol, los valores  $K_{IR}$  son menores que los valores  $K_{calorim}$ . En otros complejos tales como los del 2,4,5 triclorofenol y el p-clorofenol la concordancia entre estos dos tipos de valores es bastante aceptable.

Tabla 4. Constantes de formación de los complejos OH . . .  $\pi$ . Temperatura 25°C.

Complejo	$K_{IR}$ (l/mol)		$K_{cal.}$ (l/mol)		$K_{IR}$ Literatura (l/mol)
	Ec. (7)	Ec. (8)	Método B-D	Método L-ZH	
fenol-benceno	0,34	0,26	1,43	5,0	0,29 (a) 0,33 (b) 0,39 (c)
o-cresol-benceno	0,13	0,24	—	—	0,26 (a)
m-cresol-benceno	0,22	0,22	1,66	1,66	0,28 (a)
p-cresol-benceno	0,14	0,21	—	—	0,27 (a)
p-clorofenol-benceno	0,36	0,30	0,36	0,36	
2, 4, 5 triclorofenol-benceno	0,52	—	0,50	0,50	
2, 4, 6 triclorofenol-benceno	0,07	—	—	22	
pentaclorofenol-benceno	0,06	—	—	0,14	

(a) Valores calculados de los datos de  $\Delta G$  dados en Ref. (16).

(b) Ref. (12);  $T = 29^\circ C$ .

(c) D. L. Powell y R. West, *Spectrochim Acta*, 20, 983 (1965). In. Ref. (12).

La discordancia entre los valores espectroscópicos y calorimétricos ha sido señalada en otros trabajos como el presentado por Epley y Drago<sup>(17)</sup> donde se reportan valores de  $K_{IR}$ : 5,4 l/mol;  $K_{cal}$ : 107 l/mol para el complejo del fenol con la N, N dimetilacetamida; en el complejo de la metilamina se indican  $K_{IR}$ : 8,3 l/mol,  $K_{uv}$ : 9,2 l/mol y  $K$  calorim.: 90 l/mol.

Los valores de las constantes  $K_{IR}$  determinadas en el presente trabajo se pueden comparar favorablemente con los resultados reportados por Yoshida e Ishibe<sup>(16)</sup> para los mismos complejos.

Los valores de las constante  $K_{IR}$  fueron empleados para calcular los valores de las energías libres de formación de los complejos,  $\Delta G$  a 25°C. Con estos últimos y los valores  $\Delta H_{IR}$  respectivos es posible evaluar las entropías de complejación  $\Delta S$ . Estas magnitudes, así como también los valores de  $\Delta \nu_{OH \dots \pi}$  y los valores de  $p^{K_a}$  de los fenoles estudiados se incluyen en la tabla 5.

Los valores de las energías libres de formación  $\Delta G$  de estos complejos, ubicados entre 0,4-1,7 kcal/mol, muestran al igual que los valores de  $K$  la poca estabilidad de dichos complejos.

Tabla 5. Resumen de las propiedades termodinámicas relativas a los complejos fenol-benceno; desplazamientos de frecuencia,  $\Delta\nu_{\text{OH}\dots\pi}$  y valores de pKa de los fenoles. Temperatura 25°C.

Complejo	$-\Delta H_{\text{IR}}$ (kcal/mol)	$K_{\text{IR}}$ (l/mol)	$\Delta G$ (kcal/mol)	$-\Delta S$ (ue/mol)	$\Delta\nu_{\text{OH}\dots\pi}$ $\text{cm}^{-1}$	pKa
fenol-benceno	1,54	0,34	0,64	7,31	50	9,99 <sup>a</sup>
o-cresol-benceno	—	0,13	1,22	—	50	10,33 <sup>a</sup>
m-cresol-benceno	0,95	0,22	0,90	6,20	50	10,10 <sup>a</sup>
p-cresol-benceno	—	0,14	1,17	—	48	10,28 <sup>a</sup>
p-clorofenol-benceno	2,53	0,36	0,61	10,53	55	9,44 <sup>a</sup>
2, 4, 5 triclorofenol-benceno	1,37	0,52	0,39	5,90	—	6,0 <sup>b</sup>
2, 4, 6 triclorofenol-benceno	0,90	0,07	1,59	8,35	—	6,0 <sup>c</sup>
pentaclorofenol-benceno	5,80	0,06	1,68	24,42	—	5,2 <sup>b</sup>

a. Valores citados en la Ref. 11.

b. Valores citados por Zeegers Huyskens Th.<sup>(18)</sup>

c. Valor citado por G. Debecker.<sup>(19)</sup>

Si comparamos la magnitud de las entropías de formación  $\Delta S$ , las cuales están comprendidas entre  $-6$  y  $-10$  cal/mol°K, excepción hecha del complejo del pentaclorofenol que presenta un valor anormalmente alto, con las entropías implicadas en la formación de complejos del tipo OH...O, OH...N y en general de uniones hidrógeno OH-Base "n" en las cuales se presentan entropías de formación del orden  $-10$  a  $-20$  ue/mol<sup>(10), (20), (21)</sup>, puede concluirse que las interacciones OH ...  $\pi$  resultan menos "rígidas". Esto puede explicarse si se tiene en cuenta que los complejos OH...  $\pi$  tienen un protón que se encuentra interactuando con una nube electrónica  $\pi$ , esparcida sobre el plano del anillo bencénico; en tanto que en los complejos OH...O y OH...N interactúa con los orbitales 2p del oxígeno y  $sp^3$  del nitrógeno, respectivamente.

### Estructura de los complejos OH... $\pi$

El estudio de los complejos del fenol con los metilbencenos efectuado por Yoshida y Osawa<sup>(2)</sup>, muestra que el desplazamiento  $\Delta\nu_{\text{OH}\dots\pi}$  aumenta a medida que la sustitución metílica sobre el anillo aromático se hace mayor. Como este cambio en la frecuencia es proporcional a la energía de la interacción, resulta razonable interpretar este efecto en función del carácter electrodonor de los grupos metilo. Sin embargo, los autores hallan que la estabilidad de los complejos, caracterizada por los valores de  $-\Delta G$  de complejación, aumenta también con la sustitución, efecto que es interpretado en términos de una contribución menor del término entrópi-

co al valor de la energía libre. Generalmente en los sistemas que presentan unión hidrógeno sucede lo contrario; en efecto, Pimentel<sup>(10)</sup> hacenotar que en el caso de la unión  $\text{OH}\dots\text{O}$ , a medida que la unión se hace más fuerte, lo cual se caracteriza por un mayor valor de  $-\Delta H$ , el término entrópico  $-\Delta S$  se hace también cada vez mayor, es decir, que el cambio en la entalpía se ve compensado por la pérdida de entropía resultante. Esta compensación entrópica se presenta en grado mucho menor en la interacción  $\text{OH}\dots\pi$ , donde la "rigidez" del complejo es mucho menor debido a la naturaleza misma del orbital molecular  $\pi$  del anillo aromático.

La naturaleza del enlace  $\text{OH}\dots\pi$  se hace más evidente cuando se compara el comportamiento de las olefinas, metilbencenos e hidrocarburos aromáticos polinucleares frente al fenol. A este respecto, Yoshida y Osawa<sup>(2)</sup> hallan que la estabilidad de los complejos aumenta a medida que el área cubierta por la nube  $\pi$  molecular crece, con lo cual la pérdida de entropía se hace cada vez menor. Las predicciones de estos autores se ven confirmadas por los trabajos de West<sup>(22)</sup>, quien determina que los  $\Delta S$  de asociación del fenol con varias bases  $\pi$  en tetracloruro de carbono, disminuyen con el aumento en el área a la cual el protón tiene acceso según el orden: monoolefinas: -6 ue/mol; alquilbencenos: -4 a -5 ue/mol; naftaleno: -2,8 ue/mol; fenantreno: -1,0 ue/mol.

En base a las consideraciones anteriores Yoshida y Osawa<sup>(12)</sup> concluyen que: el término entrópico tiene una gran importancia en la estabilización de los complejos por unión hidrógeno que involucran bases  $\pi$  y para explicar este hecho proponen que debe asignarse un cierto grado de libertad de movimiento a la molécula donora del protón la cual se coloca cerca del eje de simetría de orden seis del anillo bencénico.

#### Correlaciones $\Delta H$ vs $\Delta \nu$ y $\Delta H$ vs $pK_a$

La existencia de correlaciones entre el  $\Delta H$  y los corrimientos de frecuencia  $\Delta \nu$ , implicados en las asociaciones por unión hidrógeno, fue planteada por los espectroscopistas desde hace varios años. La primera relación de este tipo fue propuesta por Badger y Bauer<sup>(23)</sup>, quienes postularon una correspondencia lineal entre el calor de formación del complejo y el  $\Delta \nu_{\text{OH}}$  del vibrador O-H, en los complejos estudiados. De acuerdo a ella, un desplazamiento en la frecuencia,  $\Delta \nu_{\text{OH}} = 35 \text{ cm}^{-1}$ , corresponde a una entalpía de 1 kcal/mol. Posteriormente Badger<sup>(24)</sup>, concluyó al incluir nuevos datos, que la correspondencia lineal no se mantenía. En trabajos posteriores se plantea una amplia discusión acerca de la generalidad y linealidad de la correlación propuesta<sup>(7)</sup>.

Pimentel y McClellan<sup>(10)</sup> concluyen en 1960 que los datos existentes no permiten sustentar la correlación propuesta por Badger y Bauer. Sin embargo en 1962 Joesten y Drago<sup>(25)</sup> proponen la ecuación:

$$-\Delta H (\text{kcal/mol}) = [0,016 \Delta \nu_{\text{OH}} (\text{cm}^{-1}) + 0,63] \pm 0,5$$

en base al estudio espectroscópico de los complejos del fenol con numerosas bases orgánicas nitrogenadas y oxigenadas. Posteriormente, la relación anterior es modificada por Epley y Drago<sup>(17), (26)</sup> al incluir datos calorimétricos para el  $\Delta H$  y extender el estudio a fenoles sustituidos.

Si aplicamos la correlación original de Badger y Bauer<sup>(23)</sup> a los desplazamientos  $\Delta \nu_{OH}$  obtenidos en nuestro estudio de los complejos fenolbenzeno, los cuales se hallan reportados en la Tabla 5, vemos que para un  $\Delta \nu_{OH} = 50 \text{ cm}^{-1}$ , valor obtenido en la mayoría de los casos, corresponde un  $\Delta H = -1,4 \text{ kcal/mol}$ . Además la aplicación de la ecuación de Joesten y Drago<sup>(25)</sup> conduce a valores de  $\Delta H$  de  $-1,43 \text{ kcal/mol}$  para el mismo corrimiento y de  $-1,51 \text{ kcal/mol}$  en el caso del complejo del p-clorofenol, donde el  $\Delta \nu_{OH}$  es de  $55 \text{ cm}^{-1}$ ; vemos entonces que los valores de entalpía calculados en base a los corrimientos espectrales coinciden con los valores determinados experimentalmente, por lo cual podemos concluir que los complejos OH... $\pi$ , cumplen la correlación lineal propuesta por los autores anteriormente mencionados.

En los estudios de complejos moleculares por unión hidrógeno entre una base dada con una serie de ácidos, o viceversa, se halla frecuentemente que el  $\Delta H$  de formación del complejo cambia linealmente en función del pKa del ácido o de la base. Si bien es cierto que en el caso presente no se encuentra una correlación lineal definida, los datos parecen mostrar un aumento en el  $\Delta H$  al incrementar la acidez del fenol. De acuerdo a ello, los  $\Delta H$  para los complejos de los fenoles triclorados resultan menores que los esperados. Esto puede ser causado por la existencia de puentes de hidrógeno intramoleculares que impiden la complejación; de acuerdo a estos argumentos, el  $\Delta H$  para el complejo del pentaclorofenol resulta ser anormalmente alto.

## BIBLIOGRAFIA

1. TRIFAN, WEINMANN y KUHN, J. Am. Chem. Soc., 79, 6566 (1957). In: L. J. Bellamy, "Advances in Infrared Group frequencies", Methuen and Co. (1968) p. 246.
2. Z. YOSHIDA y E. OSAWA, J. Am. Chem. Soc., 87, 1467 (1965).
3. T. F. BOLLES y R. S. DRAGO, J. Am. Chem. Soc., 87, 5015 (1965).
4. L. LAMBERTS y Th. ZEEGERS-HUYSKENS, J. Chim. Phys., 60, 435 (1963).
5. H. A. BENESI y J. H. HILDEBRAND, J. Am. Chem. Soc., 71, 2703 (1949).
6. T. SHIMANOUCI y Y. IKEDA, The 8th. Discussion on Infrared and Raman Spectroscopy, Tokyo, oct. 1961. In: Z. Yoshida y E. Osawa, Referencia 2.

7. E. M. ARNETT et. al., *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 2365 (1970).
8. K. B. WHETSEL y J. H. LADY, *J. Phys. Chem.*, **69**, 1596 (1965).
9. L. ABELLO y G. PANNETIER, *Bull. Soc. Chim. France*, 3752 (1967).
10. G. C. PIMENTEL y A. L. McCLELLAN, "*The Hydrogen Bond*", W. H. Freeman and Company. San Francisco (1960).
11. P. L. HUYSKENS y J. TACK, *J. Phys. Chem.*, **79**, 1654 (1975).
12. Z. YOSHIDA y E. OSAWA, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4019 (1966).
13. M. R. BASILA, E. L. SAIER y L. R. COUSINS, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1665 (1965).
14. A.M. DIERCKX, P. HUYSKENS y Th. ZEEGERS-HUYSKENS, *J. Chim. Phys.*, **336** (1965).
15. D. NEERINCK, A. VAN AUDENHAEGE y L. LAMBERTS, *Ann. Chim.*, **43** (1969).
16. Z. YOSHIDA y N. ISHIBE, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 3254 (1969).
17. T. D. EPLEY y R. S. DRAGO, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5770 (1967).
18. Th. ZEEGERS-HUYSKENS, "*Spectre de vibration de Complexes a liaison Hydrogene*". Thèse d'Aggregation à l'Enseignement Supérieur. Université de Louvain. Belgique (1969).
19. G. DEBECKER, "*Structure et increments Dipolaires des Complexes, Phenols-Anilines*". These de Doctorat Université de Louvain. Belgique (1970).
20. R. PEREZ, "*Influencia de los substituyentes sobre los coeficientes de reparto de las piridinas*". Tesis de Grado. Facultad de Ciencias. Departamento de Química. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá (1975).
21. R. PEREZ y A. GOMEZ, *Revista Colombiana de Química*, **7**, 65 (1977).
22. R. WEST, *International Symposium on Molecular Structure and Spectroscopy*, Tokyo (1962) D. 117. In: Ref. 2.
23. R. M. BADGER y S. H. BAUER, *J. Chem. Phys.*, **5**, 839 (1937).
24. R. M. BADGER, *J. Chem. Phys.*, **8**, 288 (1940).
25. M. D. JOESTEN y R. S. DRAGO, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3817 (1962).
26. R. S. DRAGO y T. D. EPLEY, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 2883 (1969).