

Estudio Calorimétrico de la Interacción entre fenoles substituidos y aminas alifáticas terciarias

Carmen María Romero Isaza*

* Universidad Nacional de Colombia. Departamento de Química.

ABSTRACT

The changes of enthalphy related to the interaction by hydrogen bond complexation in the systems 2,4,5-trichloro-phenol-triethylamine, 2,4,5-trichloro-phenol-tributylamine, 2,6-dichloro-phenol-triethylamine and 2,6-dichloro-phenol-tributylamine, have been determined at 25°C by calorimetric measurements. The study of each system in benzene, cyclohexane and tetrachloroethylene shows that the latter two have a very small solvating effect while the action exerted by benzene is considered to be made up of two contributions: non specific solvation and specific solvation. The effect of some structural factors over the complexation enthalphy and ionic pair formation is analyzed.

RESUMEN

Se determinaron por medidas calorimétricas a 25°C, los cambios de entalpía asociados al proceso de complejación por unión de hidrógeno de los sistemas 2,4,5-tricloro-fenol-trietilamina, 2,4,5-tricloro-fenol-tributilamina, 2,6-dicloro-fenol-trietilamina y 2,6-dicloro-fenol-tributilamina. El estudio de cada sistema en benceno, ciclohexano y en tetracloro-etileno muestra que estos dos últimos tienen un poder solvatante muy pequeño, mientras que la acción ejercida por el benceno se considera debida a dos contribuciones: solvatación no específica y solvatación específica. Se analiza además el efecto de algunos factores estructurales sobre la entalpía de complejación y sobre la formación de pares iónicos.

INTRODUCCION

Los fenoles substituidos y las aminas alifáticas interactúan para formar complejos por unión hidrógeno de estequiometría 1:1, 2:1 e incluso de estequiometría superior, dependiendo de la concentración del donador, lo cual se manifiesta en una variación de la constante aparente de complejación (1,2).

Estudios anteriores (1,3) permiten sin embargo, escoger una relación de concentraciones fenol-amina adecuada, a fin de garantizar únicamente la presencia de complejos de estequiometría 1:1, lo cual se comprueba analizando los espectros I.R. y verificando que no aparezca la banda correspondiente al dímero, presente cuando hay complejo 2:1.

Puesto que la energía involucrada en el proceso de complejación, depende de factores estructurales determinantes en la acidez del donador y en la basicidad del aceptor, de la solvatación y de los factores estéricos que puedan facilitar o inhibir la interacción (3-9), los complejos 1:1 formados entre fenoles sustituidos y aminas alifáticas resultan particularmente adecuados como modelos de sistemas que interactúan por unión hidrógeno. En estos sistemas, además es posible controlar y variar fácilmente las propiedades donadoras yceptoras de las especies involucradas. Esto explica, que la entalpía de complejación, que es una medida directa de la suma de efectos energéticos asociados al proceso, sea empleada como criterio para analizar el efecto del solvente y los efectos estructurales del ácido y de la base, sobre la interacción por unión hidrógeno.

Para estudiar el proceso de complejación fenol-amina eliminando al máximo la contribución energética debida a la solvatación, se escogió el ciclohexano como solvente inerte (muy poco solvatante) (5,6,10,11). Se verificó su carácter inerte, realizando medidas con tetracloro-etileno el cual también puede considerarse poco solvatante para los sistemas en cuestión (3). La coincidencia de los calores de complejación en ambos casos, se utiliza como criterio de la inercia del solvente.

El efecto de la aromaticidad del solvente se analizó empleando benceno y comparando los resultados respecto a los obtenidos en el solvente inerte.

Los efectos estructurales se discuten en términos de los cambios de entalpía obtenidos al complejar distintos fenoles con una misma base en un mismo solvente y distintas aminas con un mismo fenol y en un mismo solvente. Este análisis se complementa con los resultados obtenidos en un trabajo previo y con datos reportados por otros autores (8,9,13,14).

Las entalpías de complejación se determinan por la ecuación (1), cuando se conocen el calor de complejación Q_c , el volumen total de mezcla V y la concentración molar del complejo, $[C]$.

$$\Delta H_c = \frac{Q_c}{V [C]} \quad (1)$$

Este método, sin embargo, no fue utilizado en este caso pues aún empleando métodos espectroscópicos (3,15,16), la concentración molar del complejo en equilibrio es muy difícil de determinar con precisión, ya que no sólo depende del equilibrio:



sino que la especie compleja a su vez, manifiesta el siguiente equilibrio tautomérico:



Las entalpías de complejación se determinan entonces mediante el método propuesto por Bolles y Drago (17,18), basado en la resolución gráfica de la ecuación:

$$K^{-1} = \frac{Q_c}{V \Delta H_c} + \frac{A_o B_o V \Delta H_c}{Q_c} - (A_o + B_o) \quad (4)$$

En esta ecuación, K representa la constante de equilibrio para el proceso de complejación, ΔH_c la entalpía de complejación, A_o y B_o las concentraciones iniciales de ácido y base respectivamente, V el volumen de mezcla y Q_c el calor de complejación.

METODO EXPERIMENTAL

Los fenoles fueron recristalizados en metanol y las aminas fueron destiladas sobre KOH siguiendo las técnicas tradicionales (19). El ciclohexano y el tetracloroetileno fueron secados y posteriormente destilados. El benceno fué tratado previamente con ácido sulfúrico concentrado, luego neutralizado y lavado para ser sometido después a secado y destilación (19). Como criterios de control de pureza se emplearon los puntos de fusión para los fenoles y los puntos de ebullición e índices de refracción para las aminas y los solventes (19-21).

Para garantizar que los complejos formados son de estequiometría 1:1 los fenoles se trabajaron a concentraciones inferiores a $1,3 \cdot 10^{-2}$ mol/l y las aminas a concentraciones variables en el rango entre 0,10 y 0,33 mol/l.

Para la determinación de los calores de mezcla Q_m , de dilución del ácido y de la base Q_{AH} y Q_B respectivamente y de la contribución debida al rompimiento de la ampolla de vidrio Q_v , se empleó un calorímetro adiabático de precisión (22). Con base en estas medidas, el calor de complejación Q_c , puede determinarse a partir de la relación:

$$Q_c = Q_m - Q_{AH} - Q_B - Q_v \quad (5)$$

Los cambios de temperatura correspondientes a los procesos de mezcla, dilución y rompimiento de ampolla se hallaron empleando el método propuesto por Dickin-son y Wádso (23,24).

De acuerdo con el calorímetro empleado y los métodos de cálculo mencionados, la precisión estimada en las entalpías de complejación es de $\pm 0,5$ kcal/mol.

RESULTADOS Y DISCUSION

En la Tabla I se presentan las entalpías de complejación y las constantes de equilibrio por el método de Bolles y Drago (17,18) (Fig. 1), para varios sistemas fenol sustituido-amina alifática terciaria en benceno, ciclohexano y tetracloroetileno. Las determinaciones entálpicas fueron realizadas a $298,0 \pm 0,1$ K a las concentraciones de fenol (A_o) y en el rango de concentraciones de base (B_o) que aparecen indicados. En la misma Tabla, se incluyen algunos datos de literatura para sistemas de características similares.

Puede observarse que para los sistemas fenol sustituido-amina alifática, el ciclohexano y el tetracloroetileno pueden emplearse como solventes muy poco solvantes y que las diferencias obtenidas en la entalpía de complejación en ambos sol-

ventes, están dentro del error experimental. Lo anterior concuerda con la sugerencia que hace Drago (6) de emplear el ciclohexano como solvente adecuado para estudiar en fase condensada los complejos formados en sistemas en que el elemento de alta densidad electrónica es el nitrógeno. Se observa en los datos de Kogowski y colaboradores (18), que el tetracloruro de carbono posiblemente interactúa con la base nitrogenada ejerciendo en consecuencia un efecto solvatante sobre estos sistemas que debe ser tenido en cuenta (6,10,11,25,26).

Con base en los anteriores resultados, puede afirmarse que si bien las entalpías de complejación en fase condensada no están exentas de un efecto energético debido a la solvatación, el empleo de un solvente inerte, escogido de acuerdo con el sistema estudiado, permite obtener datos entálpicos suficientemente representativos de la interacción por unión hidrógeno.

En la Tabla I se comparan también las entalpías de complejación medidas en un solvente inerte, respecto a las determinadas en benceno. Se escogió el ciclohexano como solvente inerte no sólo por su bajo poder solvatante, sino por su similitud estructural con el benceno, ya que ambos compuestos son cíclicos, de igual número de carbonos y no presentan sustitución.

Los resultados obtenidos y los reportados previamente, muestran que la entalpía de complejación en todos los casos, es apreciablemente mayor en benceno que en ciclohexano. Este incremento en la entalpía ha sido atribuido a que el medio aromático favorece la formación de pares iónicos, lo cual se ve confirmado por estudios realizados empleando espectroscopía I.R. (3) y U.V. (27), en los sistemas 2,4,6-Cl₃-fenol-trietilamina y pentaclorofenol-trietilamina.

TABLA I
ENTALPIAS DE COMPLEJACION Y CONSTANTES
DE EQUILIBRIO A 298,0 + 0,1 K

SISTEMA*	SOLVENTE	A ₀ (mol/l)	B ₀ (mol/l)	ΔH _c (kcal/mol)	K(mol/l) ₁
2,4,5-Cl ₃ -fenol-TBA	C ₂ Cl ₄	0,0093	0,1901-0,3326	- 8,50	17,8
2,4,5-Cl ₃ -fenol-TBA	C ₆ H ₁₂	0,0097	0,1902-0,3329	- 8,65	18,5
2,4,5-Cl ₃ -fenol-TBA	C ₆ H ₆	0,0096	0,1901-0,3327	- 9,07	27,4
2,4,5-Cl ₃ -fenol-TEA	C ₂ Cl ₄	0,0092	0,1900-0,3328	-10,16	75,4
2,4,5-Cl ₃ -fenol-TEA	C ₆ H ₁₂	0,0101	0,1903-0,3331	-10,23	77,8
2,4,5-Cl ₃ -fenol-TEA	C ₆ H ₆	0,0106	0,1899-0,3340	-10,86	89,5
2,6-Cl ₂ -fenol-TBA	C ₂ Cl ₄	0,0103	0,1902-0,3326	- 7,02	15,3
2,6-Cl ₂ -fenol-TBA	C ₆ H ₁₂	0,0099	0,1901-0,3319	- 6,98	16,2
2,6-Cl ₂ -fenol-TBA	C ₆ H ₆	0,0101	0,1904-0,3337	- 7,36	16,9
2,6-Cl ₂ -fenol-TEA	C ₂ Cl ₄	0,0097	0,1902-0,3328	- 7,53	17,2
2,6-Cl ₂ -fenol-TEA	C ₆ H ₁₂	0,0099	0,1898-0,3331	- 7,67	17,3
2,6-Cl ₂ -fenol-TEA	C ₆ H ₆	0,0102	0,1899-0,3335	- 8,82	39,8
Pentaclorofenol-TEA	C ₆ H ₁₂			-12,83 (3)	
Pentaclorofenol-TEA	C ₆ H ₆			-13,90 (3)	
Fenol-TEA	C ₆ H ₁₂			- 9,08 (8)	
2,4,6-Cl ₃ -fenol-TEA	C ₆ H ₁₂			- 9,51 (3)	
2,4,6-Cl ₃ -fenol-TEA	C ₆ H ₆			-10,33 (3)	

* TBA y TEA representan respectivamente tributilamina y trietilamina

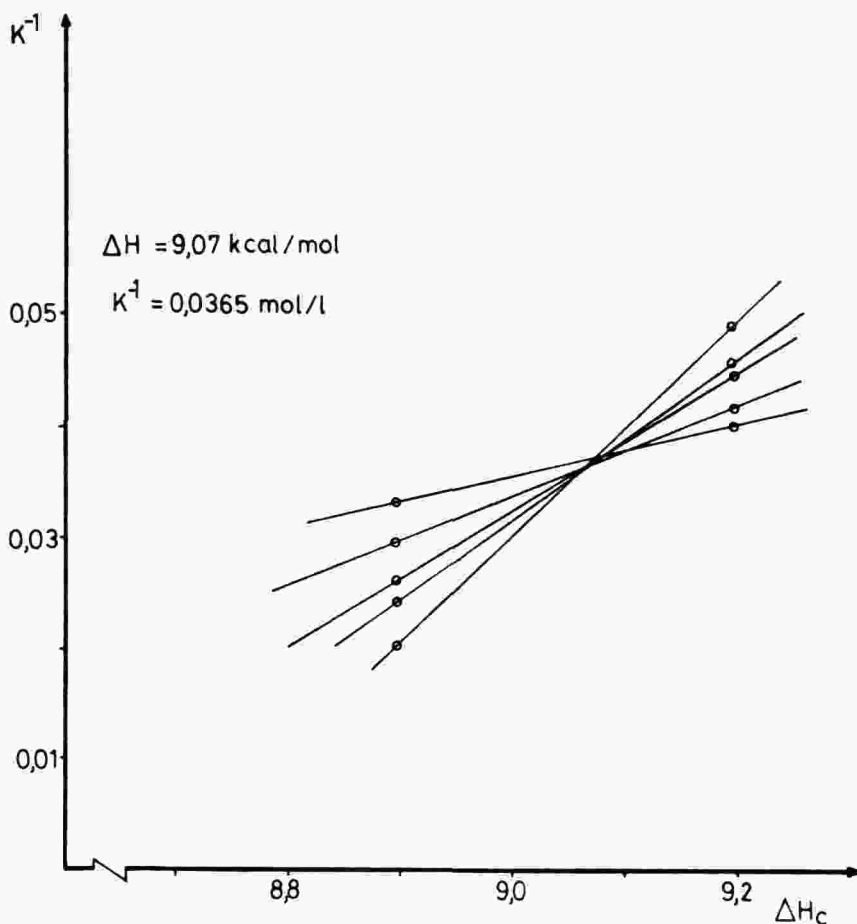


Fig.1 SOLUCION A LA ECUACION DE BOLLES Y DRAGO

Sistema 2,4,5-Cl₃-Fenol-TBA en Benceno

No siempre, sin embargo, la diferencia entre los cambios de entalpía para el proceso de complejación en un solvente inerte y en un solvente aromático puede atribuirse a la formación de pares iónicos. En el caso del sistema 2,4,5-Cl₃-fenol-tributylamina, la espectroscopía U.V. no muestra la presencia de complejos iónicos en benceno (28), a pesar de lo cual, la entalpía medida es mayor en benceno que en ciclohexano. Lo mismo ocurre con el complejo entre el 2,6-Cl₂-fenol y la tributiamina.

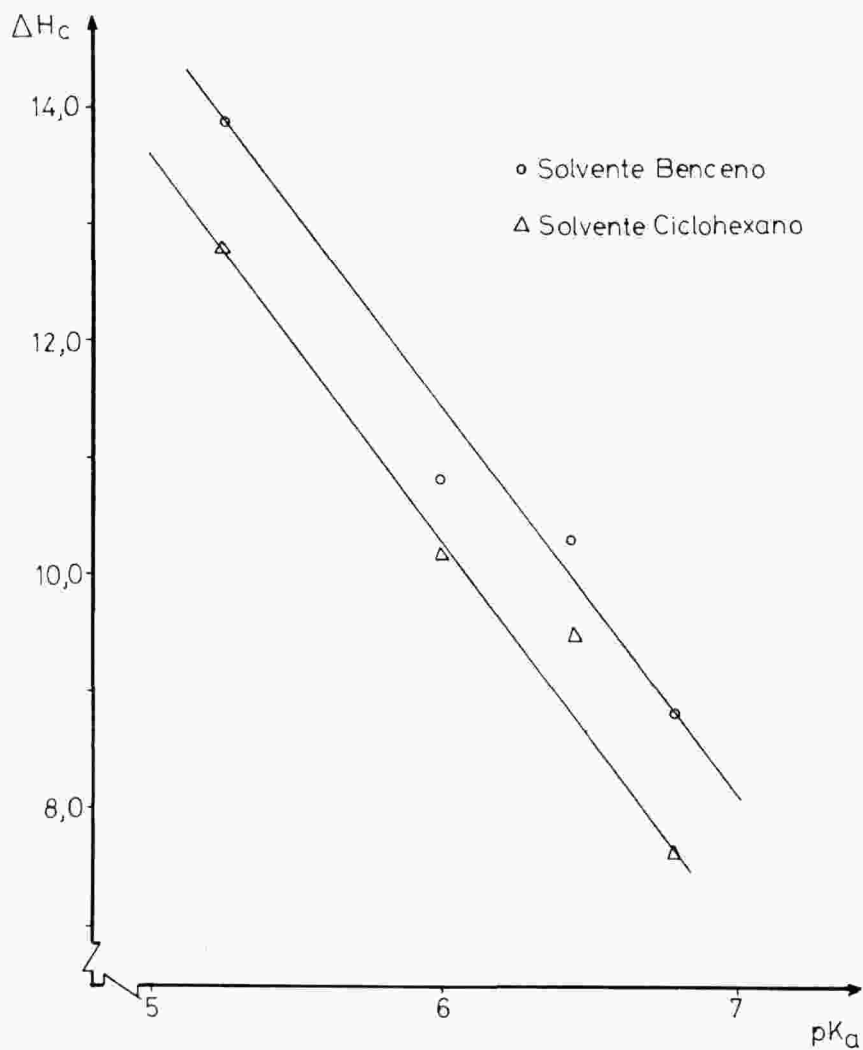


Fig 2 VARIACION DE ΔH_c EN FUNCION DEL pK_a

La quinta columna de la Tabla I muestra que en aquellos casos en que no hay formación de pares iónicos, el valor de la diferencia de entalpía en solvente aromático y en solvente inerte, es pequeño, 0,40 kcal/mol en promedio. Se observa también que en caso de formarse pares iónicos (27,28), la diferencia es mayor. Esto sugiere que independientemente de la formación de pares iónicos, el benceno ejerce un efecto solvatante que hace que las entalpías de complejación medidas en él sean mayores que las determinadas en solvente inerte. Este sería el efecto no específico de solvatación.

En aquellos casos particulares en que los sistemas tienden a formar pares iónicos como ocurre al emplear la trietilamina como base y como donador de protón, un fenol de acidez considerable, el benceno ejerce un efecto solvatante específico que favorece la separación de los átomos O...N, con el consecuente incremento de la tendencia a formar complejos iónicos.

En la Tabla II se analiza el efecto de la estructura del fenol sobre la interacción por unión hidrógeno. Los resultados en ciclohexano pueden ser empleados como criterio de la fortaleza de la unión hidrógeno, ya que eliminan al máximo, los efectos debidos a solvatación. Se observa que tanto para los fenoles complejados con tributilamina como para los complejados con trietilamina, la entalpía de complejación aumenta a medida que crece la acidez del fenol involucrado en la interacción. La única excepción es el p-cresol para el cual, la entalpía es mayor que la esperada. Esto, sin embargo, puede deberse al método experimental empleado por los investigadores (14), ya que en algunos casos, las entalpías reportadas por distintos autores presentan diferencias considerables. Para el sistema TBA - o - cresol por ejemplo, se registran valores que van desde 6,05 hasta 6,59 kcal/mol (8, 14).

TABLA II

EFFECTOS ESTRUCTURALES SOBRE LA ENTALPIA DE COMPLEJACION

SISTEMA	pK ^{a*} (fenol)	H ^c (kcal/mol)	
		Ciclohexano	Benceno
TEA - Pentaclorofenol	5,26 ^(1,30)	-12,83 ⁽³⁾	- 13,90 ⁽³⁾
TEA - 2,4,5-Cl ₃ -fenol	6,00 ^(1,7,30)	-10,23	-10,86
TEA - 2,4,6-Cl ₃ - fenol	6,46 ⁽⁷⁾	-9,51 ⁽³⁾	-10,33 ⁽³⁾
TEA - 2,6 - Cl ₂ -fenol	6,79 ⁽⁷⁾	-7,67	-8,82
TEA - p-cresol	10,28 ⁽⁵⁾	-7,61 ⁽⁸⁾	—
TEA - o -cresol	10,33 ⁽⁵⁾	-7,35 ⁽⁸⁾	—
TBA - 2,4,5-Cl ₃ -fenol	6,00 ^(1,7,30)	-8,65	- 9,07
TBA - p-cresol	10,28 ⁽⁵⁾	-7,24 ⁽¹⁴⁾	—
TBA - 2,6-Cl ₂ -fenol	6,79 ⁽⁷⁾	-6,98	-7,36
TBA - o - cresol	10,33 ⁽⁵⁾	-6,05 ⁽⁸⁾	—

* Los valores de pK_a para la trietilamina y la tributilamina son respectivamente 10,75 y 9,93 ^(1,29).

Un punto que resulta interesante es que fenoles que sólo difieren en la posición de un sustituyente (14), presentan variaciones notorias en la entalpía de complejación. Si se comparan los resultados para el o-cresol y el p-cresol tanto con trietilamina como con tributilamina, se observa que a pesar de tener un pK_a muy parecido, 10,33 y 10,28 respectivamente, el complejo con p-cresol es más fuerte que con o-cresol. Lo mismo se observa al comparar las entalpías para los sistemas 2,4,5-Cl₃-fenol y 2,4,6-Cl₃-fenol con trietilamina. De lo anterior puede deducirse que cuando la interacción ocurre entre una amina alifática terciaria y un fenol o-substituido, la entalpía de complejación es menor que cuando el sustituyente ocupa una posición diferente. Esta disminución puede ser atribuida a una inhibición en la interacción O-H...N debida a efectos estéricos por sustitución en la posición orto.

Cuando el proceso de complejación se realiza en benceno, la variación de entalpía muestra la misma tendencia que en ciclohexano, como se aprecia en la Tabla II.

Se aprecia también en la Tabla II que cuando el solvente es aromático, la disminución al pasar de un fenol a otro tanto por efecto de la acidez como por ocupación de la posición orto, es menor que en ciclohexano. Esta menor variación en benceno puede atribuirse al efecto de solvatación específica que ejerce este solvente, el cual enmascara parcialmente los demás efectos estructurales. Esta afirmación se basa en que la variación de entalpía en este caso no se debe únicamente al incremento de pares iónicos en el equilibrio, pues en el caso del 2,4,5-Cl₃-fenol y del 2,6-Cl₂-fenol, no hay formación de especies iónicas, como muestra la espectroscopía U.V. (28).

Por otra parte, la distancia O...N es mucho menor en el complejo normal que en el par iónico (1). Es de esperarse en consecuencia, que los efectos debidos tanto a la acidez del fenol por la presencia de sustituyentes o a la inhibición por efecto estérico, sean menores al aumentar la distancia intermolecular, o lo que es equivalente, sean menores en el caso en el cual está favorecida la presencia de especies iónicas.

Al comparar los resultados obtenidos en la Tabla II para los mismos fenoles con dos aminas diferentes, se encuentra que la interacción es más fuerte al emplear trietilamina. Lo anterior concuerda con la mayor basicidad de la trietilamina respecto a la tributilamina y una mayor constante de complejación.

Se ha observado además por espectroscopía U.V. (28), así como por espectroscopía I.R. (1), que la tributilamina, al interactuar con fenoles de acidez reconocida como el 2,4,5-Cl₃-fenol, no forma pares iónicos en solución, incluso si el solvente empleado es benceno. Este hecho, unido al de una menor energía de interacción en los complejos formados con tributilamina, frente a los formados con trietilamina, puede tener una explicación en términos de la longitud de las cadenas alifáticas de la amina interactuante. Es posible que la mayor longitud de los grupos butilo inhiba el acercamiento del ácido y la base, al ejercer un impedimento estérico, lo cual a su vez se puede manifestar en una inhibición de la interacción.

Puede verse además, que el efecto debido a la aromaticidad del solvente es mucho menor en los complejos formados con tributil que con trietilamina, lo cual puesto que no hay pares iónicos, puede considerarse debido a que el efecto de solvatación específica disminuye por inhibición estérica, en el caso de formación de complejos con tributilamina.

Las constantes de equilibrio determinadas (Tabla I), corresponden al proceso de formación de complejos de estequiometría 1:1. Los resultados obtenidos muestran una buena consistencia interna y como puede apreciarse, la tendencia en la variación de la constante de equilibrio, es similar a la que presenta el cambio de entalpía.

No se hace un análisis del significado de los valores de K_{eq} obtenidos ya que como es sabido (12,18), la magnitud de las constantes calorimétricas difiere notoriamente de las respectivas constantes determinadas por métodos espectroscópicos y para los sistemas aquí estudiados, estos datos no aparecen reportados en la literatura. Cuando se dispone de esta información es posible calcular además de la constante de equilibrio para el complejo de estequiometría 1:1, las fracciones molares de las especies complejas que participan del equilibrio tautomérico (9,27).

Por otra parte, según los autores del método (12,18), para que la magnitud de las constantes calorimétricas sea comparable a la que se obtiene por otros métodos, debe trabajarse en un rango amplio de concentraciones, que permita al aplicar el método gráfico (Fig. 1), obtener rectas cuyas pendientes sean notoriamente diferentes. Para el tipo de sistemas aquí estudiado, esta condición no puede cumplirse adecuadamente ya que el rango de concentraciones está limitado en la zona diluida por la precisión experimental y en la zona concentrada para garantizar la formación de complejos de estequiometría 1:1 únicamente.

Agradecimientos

Este trabajo está enmarcado dentro del proyecto de investigación "Interacción Acido-Base en Medio no Acuoso" y ha sido desarrollado gracias al apoyo de COL-CIENCIAS y del Departamento de Química de la Universidad Nacional de Colombia.

BIBLIOGRAFIA

1. ZEEGERS-HUYSKENS, Th., "Spectre de Vibration de Complexes a Liaison Hydrogène", Université Catholique de Louvain, Louvain, 1969.
2. LAMBERTS, L. & ZEEGERS-HUYSKENS, Th., J. Chim. Phys., **60**, 435, (1963).
3. ROMERO, C. M., "Energía Potencial en Soluciones", Tesis Ms. Sc. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 1981.
4. PIMENTEL, G. C. & McClellan, A. L., "The Hydrogen Bond", W. H. Freeman, San Francisco, 1960.
5. DRAGO, R. A. y MATWIYOFF, N.A., "Acidos y Bases", Ed. Reverté S.A., Barcelona, 1972.
6. DRAGO, R. S., "Structure and Bonding" **XV**, Springer-Verlag, Berlin, 1973.
7. RATAJEZAK, H., J. Phys. Chem., **76**, 3000 (1972).
8. KOGOWSKI, G. et al., J. Phys. Chem., **84** 2262 (1980).
9. HERNANDEZ, G., Osorno, O. y Romero C.M., Rev. Colombiana Quim. **XIV** 9 (1985).

10. PARTENHEIMER, W. et al., J. Am. Chem. Soc., **90**, 3886 (1968).
11. VOGEL, G. C. & DRAGO, R. S., J. Am. Chem. Soc., **92**, 5347 (1970).
12. BOLLES, T. F. & DRAGO, R. S., J. Am. Chem. Soc., **87**, 5015 (1965).
13. HUDSON, R. A. et al., J. Phys. Chem., **76**, 1989 (1972).
14. FARAH, L. et al., J. Phys. Chem., **83**, 2455 (1979).
15. ROSE, N. J. & DRAGO, R. S., J. Am. Chem. Soc., **81**, 6138 (1959).
16. ROSE, N. J. & DRAGO, R. S., J. Am. Chem. Soc., **81**, 6141 (1959).
17. BOLLES, T. F. & DRAGO, R. S., J. Am. Chem. Soc., **88**, 3921 (1966).
18. EPLEY, T. D. & DRAGO, R. S., J. Am. Chem. Soc., **89**, 5770 (1967).
19. RIDDICK, J. A. & BUNGER, W., "Techniques of Chemistry" Vol. II: "Organic Solvents", 3^a ed., Wiley Interscience, New York, 1970.
20. TIMMERMANS, J., "Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds"; Elsevier Pub. Co., New York, 1950.
21. WEST, R. Ed., "Handbook of Chemistry and Physics", 54th ed., C.R.C. Press, Cleveland, 1973-1974.
22. GOMEZ, A. et al., artículo próximo a publicar en esta revista.
23. WEISSBERGER, A., "Physical Methods of Organic Chemistry", I, Part. 1, 3^a ed., Interscience Pub., New York, 1959.
24. WADSO, I., Science Tools, **13**, 33 (1966).
25. NOZARI, M. & DRAGO, R. S., J. Am. Chem. Soc., **94**, 6877 (1972).
26. EPLEY, T. D. & DRAGO, R. S., J. Am. Chem. Soc., **91**, 2883 (1969).
27. OSORNO, O., "Influencia del Medio Aromático en la Transferencia del Protón en Complejos Formados por Unión Hidrógeno", Tesis Ms. Sc., Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 1981.
28. OSORNO, O., comunicación personal, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 1985.
29. MALARSKI, Z. et al., J. Phys. Chem., **86**, 401, (1982).
30. McGLYNN, S. P., Chem. Rev., **58**, 1113 (1958)