

# Influencia del Medio Aromático en la Transferencia del protón y determinación de los mínimos de potencial de algunas uniones O-H ...N

Oscar Osorno R.\*  
Carmen María Romero I.\*

\* Profesor Asistente. Departamento de Química. Universidad Nacional de Colombia.

Gabriel Hernández de la T.\*\*

\*\* Profesor Titular. Departamento de Química. Universidad Nacional de Colombia.

## RESUMEN

Los complejos formados por unión hidrógeno en los sistemas 2,4,6 -Triclorofenol-Trietilamina y Pentaclorofenol-Trietilamina forma pares iónicos cuando se encuentran en un medio aromático y complejos normales cuando se encuentran en un medio no aromático como el ciclohexano y el tetracloroetileno. El estudio dieléctrico y de espectroscopía U.V. han permitido obtener los momentos dipolares de las formas tautoméricas en equilibrio y sus fracciones molares, tanto en los solventes puros como en mezclas benceno-ciclohexano.

Por medio de las medidas calorimétricas efectuadas, se obtienen las entalpías de complejación para los sistemas en benceno y tetracloroetileno y a partir de éstas, es posible determinar los calores de formación del complejo normal y del par iónico. Utilizando una función potencial adecuada para la unión O-H.....N, se deduce la distancia O.....N y la posición de equilibrio del protón en la unión, las cuales reproducen las entalpías de formación halladas experimentalmente.

## ABSTRACT

The hydrogen bond complexes formed by the systems 2,4,6 -trichlorophenol-triethylamine and pentachlorophenol -triethylamine give ionic pairs if present in an aromatic medium and normal complexes in non aromatic medium. Dielectric and U.V. spectroscopic measurements allows the determination of dipole moments and mole fractions of the tautomeric forms in equilibrium in the pure solvents and in solvent mixtures.

Normal complex and ionic pair formation heats are calculated from complexation enthalpies which are measured by calorimetry in benzene and tetrachloroethylene. Using a potential function for the O-H.....N bond, the distance O.....N and the proton equilibrium position in the union are deduce and they reproduce the formation enthalpies obtained from experimental results.

## INTRODUCCION

En la formación de una unión hidrógeno existe un desplazamiento del protón del ácido hacia la base. La mayor o menor importancia de este desplazamiento depende de la fortaleza del ácido y de la base (1), como también de la interacción del me-

dio (solvente) con las partes del ácido o de la base no implicadas directamente en la unión hidrógeno (2). Estos complejos se pueden clasificar como "normales" si el protón se encuentra cerca al ácido y como "pares iónicos" si el protón se encuentra cerca de la base. Según lo anterior, la curva de energía potencial del protón en la unión presenta dos mínimos que representan posiciones estables (3,4,5). Respecto al mecanismo de transición del protón del ácido a la base, dos aproximaciones pueden ser identificadas: en la primera, se considera un equilibrio tautomérico entre las dos formas del complejo (6).



En la segunda, el protón se considera deslocalizado a lo largo de la unión  $A \cdots H \cdots B$  y las propiedades del complejo son determinadas por la distribución de las cargas involucradas.

Ambos modelos han sido suficientemente estudiados; al primero, se le denomina transferencia del protón (7,8,9), al segundo, transferencia de carga (10,11,12) y muchos de los resultados experimentales de la unión hidrógeno se ajustan a uno u otro modelo (13).

El hecho que predomine el complejo normal o el par iónico depende de la fortaleza del ácido, de la base y del solvente como medio en el cual se encuentra el complejo; en general, solventes que poseen constantes dieléctricas muy altas favorecen la formación del par iónico, mientras que solventes de baja constante dieléctrica favorecen la existencia del complejo normal (14). Se ha observado (15), que en benceno y otros solventes aromáticos de baja constante dieléctrica, en algunos sistemas se ve favorecida la existencia de la especie par iónico, hecho que no ocurre en solventes no aromáticos de constante dieléctrica similar o aún mayor, notándose la influencia del medio aromático en la transferencia del protón.

En este trabajo se presenta el estudio dieléctrico, espectroscópico y calorimétrico de los complejos formados entre el 2,4,6-tricolofenol y el pentaclorofenol con la trietilamina, en benceno y en solventes no aromáticos como son el ciclohexano y el tetracloroetileno.

## MODO EXPERIMENTAL

Los espectros U.V. fueron tomados en un espectrofotómetro Beckmann modelo 24 de doble haz, con lectura digital de absorbancia y precisión de 0,001 nm. Se emplearon celdas de cuarzo de 1 cm. de longitud.

Las constantes dieléctricas de midieron con un oscilómetro Sargent modelo V al cual se halla acoplada una celda de vidrio sumergida en un baño de agua termostata a  $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ .

En la determinación de índices de refracción se usó un refractómetro tipo Pulfrich, marca Carl Zeiss, Jena P.R.2 con control de temperatura de  $\pm 0,1^\circ\text{C}$  y con precisión en la medida del ángulo de refracción de  $\pm 0,01$  min.

Las entalpías de complejación fueron medidas en un calorímetro adiabático de precisión (20,21). Los cambios de temperatura se leyeron con un termómetro Beckmann, con una precisión estimada en  $\pm 0,002^\circ$  y las caídas de potencial se determinaron en un potenciómetro "Cambridge Micro-step Potentiometer" con una precisión de lectura de  $\pm 1 \times 10^{-7}\text{V}$ . De acuerdo con lo anterior, la sensibilidad estimada para el calorímetro es de  $\pm 0,5$  cal.

Los reactivos empleados fueron purificados según métodos tradicionales (18,21).

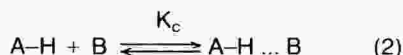
## ESTUDIO DIELECTRICO

Por medio de la teoría de Frolich (16) y de Osanger (17), es posible evaluar el momento dipolar promedio que presenta la solución ( $\mu_{sol}$ ) formada por varias especies polares.

$$\mu_{sol}^2 = \sum_i \mu_i^2 X_i = \frac{9KT}{4\pi N} \phi_m \frac{(\epsilon - n^2)(2\epsilon + n^2)}{\epsilon(n^2 + 2)} \quad (1)$$

en donde  $\mu_i$  es el momento dipolar de la especie  $i$ ,  $X_i$  su fracción molar,  $\epsilon$ ,  $n$  y  $\phi_m$  la constante dieléctrica, el índice de refracción y el volumen molar de la solución a la temperatura absoluta  $T$ ,  $N$  el número de Avogadro y  $K$  la constante de Boltzmann.

La correcta utilización de la ecuación (1) requiere el conocimiento exacto de las especies polares presentes en la solución. Si se supone que en una solución ternaria constituida por un ácido, una base y un solvente, el complejo es de estequiometría 1:1 y sigue el equilibrio:



la ecuación (1) puede escribirse:

$$\mu_{sol}^2 = \mu_s^2 X_s + \mu_a^2 X_a + \mu_b^2 X_b + v \mu_{ab}^2 X_{ab} \quad (3)$$

en la cual  $X_a$  y  $X_b$  corresponden a las fracciones molares del ácido y la base libres,  $X_{ab}$  a la fracción molar del complejo y  $X_s$  a la fracción molar del solvente. Los momentos dipolares de las respectivas especies en solución se indican por  $\mu_a$ ,  $\mu_b$ ,  $\mu_{ab}$  y  $\mu_s$ .

Si la constante para el equilibrio expresado por la ecuación (2) es grande y en las soluciones hay exceso de base, la cantidad de ácido libre es despreciable y en consecuencia, la ecuación (3) se transforma en:

$$\frac{\mu_{sol}^2 - \mu_s^2 X_s}{X_3} = \mu_b^2 + (\mu_{ab}^2 - \mu_b^2) \frac{X_2}{X_3} \quad (4)$$

siendo  $X_2$  la fracción molar inicial de ácido y  $X_3$  la fracción molar inicial de base. Una gráfica del lado izquierdo de la ecuación (4) contra la relación  $X_2/X_3$ , es una recta a partir de cuya pendiente e intercepto puede evaluarse el momento  $\mu_{ab}$  del complejo. El momento dipolar del solvente  $\mu_s$  corresponde a un valor correctivo debido a que en las condiciones experimentales  $\epsilon \neq n^2$  para los solventes apolares.

Debido al desplazamiento del protón y de los electrones con él relacionados, cuando hay formación de una unión hidrógeno se presenta un incremento dipolar en la unión, denominado  $\Delta\mu$ . Según el esquema de la Figura 1, el momento dipolar de la base y el incremento  $\Delta\mu$ , se encuentran sobre el eje de la unión hidrógeno, el momento dipolar del fenol hace un ángulo  $\phi$  con dicho eje y el momento del complejo es la adición vectorial de los momentos mencionados.

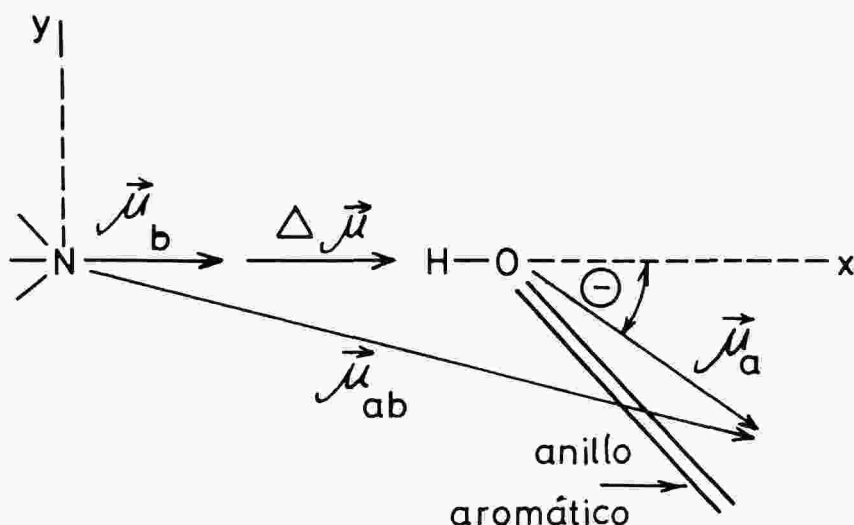


FIGURA 1. Geometría de los complejos.

$$\vec{\mu}_{ab} = \vec{\mu}_a + \vec{\mu}_b + \Delta\mu \quad (5)$$

De la ecuación anterior se deduce que:

$$\Delta\mu = (\mu_{ab}^2 - \mu_a^2 \sin^2 \theta)^{1/2} - \mu_b - \mu_a \cos \theta \quad (6)$$

La importancia de este término radica en que es una propiedad directamente relacionada con el desplazamiento del protón y los electrones implicados en la unión hidrógeno.

En la Tabla I se presentan los resultados obtenidos en el estudio dieléctrico de los sistemas 2,4,6-triclorofenol y pentaclorofenol- trietilamina en distintos solventes.

TABLA I

| Sistema                                                         | Solvente    | $\mu_a$ | $\mu_b$ | $\mu_{ab}$ | $\Delta\mu$ |
|-----------------------------------------------------------------|-------------|---------|---------|------------|-------------|
| 2,4,6-triclorofenol-<br>trietilamina<br>$\theta = 25^\circ(19)$ | Ciclohexano | 1,41    | 0,80    | 5,63       | 3,59        |
|                                                                 | Benceno     | 1,43    | 0,82    | 7,27       | 5,13        |
|                                                                 | $C_2Cl_4$   | 1,31    | 0,82    | 5,60       | 3,57        |
| Pentaclorofenol-<br>trietilamina<br>$\theta = -12,5^\circ(19)$  | Ciclohexano | 1,72    | 0,80    | 7,22       | 4,73        |
|                                                                 | Benceno     | 1,86    | 0,82    | 9,64       | 7,00        |
|                                                                 | $C_2Cl_4$   | 1,66    | 0,82    | 7,41       | 4,96        |

Puede observarse que tanto el momento dipolar  $\mu_{ab}$ , como el incremento dipolar  $\Delta\mu$  de los complejos, son mayores en benceno, mostrando la influencia del medio aromático en la formación de especies más polares. Este efecto es corroborado en otro estudio (15) en el que los mismos sistemas analizan en otros solventes aromáticos y no aromáticos.

En los solventes indicados y para las mezclas aromático - no aromático, los sistemas estudiados presentan, en general, el siguiente equilibrio tautomérico:



Este equilibrio permite interpretar que el cuadrado del momento dipolar del complejo en cualquier solvente es la contribución del cuadrado del momento dipolar ( $\mu_N$ ) del complejo normal en la proporción  $X_N$  y del cuadrado del momento dipolar ( $\mu_I$ ) del par iónico en la proporción  $X_I$ , como puede deducirse al observar el último término de la ecuación (3).

$$\mu_{ab}^2 X_{ab} = \mu_N^2 n_N / n_T + \mu_I^2 n_I / n_T \quad (7)$$

$$\mu_{ab}^2 = \mu_N^2 X_N + \mu_I^2 X_I \quad (8)$$

donde  $n_N$  y  $n_I$  son, respectivamente, el número de moles de complejo normal y de par iónico en equilibrio y  $n_T$  el número total de moles de la solución.

El estudio dieléctrico por sí solo, no suministra ninguna información acerca de los momentos dipolares  $\mu_N$  y  $\mu_I$  debido a que no se conocen las fracciones  $X_N$  y  $X_I$  de los respectivos complejos, las cuales pueden determinarse por espectroscopia U.V.

## ESTUDIO POR ESPECTROSCOPIA U.V.

En el caso de los fenoles estudiados es fácil distinguir la presencia de pares iónicos porque éstos presentan absorción en la misma zona del ión fenolato. En la Tabla II se presentan las características espectrales observadas para los fenoles en ciclohexano, benceno e hidróxido de sodio 1M (18).

TABLA II

| Solvente    | 2,4,6-triclorofenol<br>$\lambda_{\max}^{(nm)}$ | Pentaclorofenol<br>$\lambda_{\max}^{(nm)}$ |
|-------------|------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| Ciclohexano | 287 y 297                                      | 312                                        |
| Benceno     | 287 y 197                                      | 313                                        |
| NaOH 1M     | 313                                            | 320                                        |

Para el sistema 2,4,6-triclorofenol - trietilamina en ciclohexano, Figura 2, la relación entre la concentración de base a la concentración de ácido se encuentra en el rango  $1 \leq [B]_0/[A]_0 \leq 40000$ . En las soluciones 1 y 3 el espectro es el mismo que el del fenol no complejoado, indicando muy poca formación del complejo. En las soluciones 3, 4 y 5 se observa la desaparición progresiva de los dos picos del fenol y la formación de una sola banda correspondiente al complejo normal. En las soluciones 6, 7, 8, 9 y 10, existe un predominio del complejo normal y la absorbancia aumenta progresivamente. Se observa también que no se forma el par iónico (banda en 313 nm). Se puede concluir que en este solvente el equilibrio predominante es:



Para el mismo sistema en benceno, Figura 3, el rango de concentraciones es también  $1 \leq [B]_0/[A]_0 \leq 40000$ . Se puede distinguir claramente la banda del par iónico (banda en 313 nm), cuya absorción se incrementa progresivamente a medida que se incrementa la concentración de la base, mientras que las bandas de

absorción del fenol y del complejo normal disminuyen, definiendo un punto isosbiótico (298 nm), el cual caracteriza la presencia de formas moleculares en equilibrio. Con base en este resultado se puede plantear el equilibrio:



Con el propósito de hacer más evidente la influencia del medio aromático, en la Figura 4 se presentan los espectros del sistema en mezclas de los solventes Benceno-Ciclohexano. La relación de concentraciones  $[B]_0/[A]_0 = 200$  es constante y se escogió considerando que la cantidad de fenol libre es despreciable y por tanto, el equilibrio se presenta entre las formas tautoméricas del complejo. Se puede apreciar que a mayor concentración de benceno, aumenta la absorción de la banda del par iónico y disminuye progresivamente la banda del complejo normal, definiendo un punto isosbiótico en 298 nm., lo cual evidencia el equilibrio:



Para el sistema pentaclorofenol-trietilamina en ciclohexano, Figura 5, la relación entre la concentración de base a la concentración de ácido se encuentra en el rango  $1 \leq [B]_0/[A]_0 \leq 40000$ . Se puede observar desde la primera solución la formación del par iónico, cuya concentración aumenta a medida que se incrementa la cantidad de base. En estas condiciones es posible plantear el equilibrio:



Para el sistema en benceno, Figura 6, el rango de concentraciones es también  $1 \leq [B]_0/[A]_0 \leq 40000$ . Como puede observarse, desde concentraciones bajas en trietilamina hay una fuerte absorción del par iónico, notándose que ésta aumenta progresivamente hasta la solución N° 4. A partir de esta concentración de base, la absorción no aumenta, indicando total complejación del fenol; lo anterior permite plantear el equilibrio:



En la Figura 7, para una relación  $[B]_0/[A]_0 = 20$ , se muestran los espectros del sistema en mezclas de Benceno-Ciclohexano, en las cuales se varía progresivamente el medio aromático. Esta relación ácido-base, se escogió, suponiendo que la cantidad de fenol libre es despreciable, presentándose el equilibrio entre el complejo normal y el par iónico.



Como puede deducirse de los espectros, a mayor cantidad de solvente aromático, es también mayor la cantidad del par iónico.

De acuerdo a los estudios realizados sobre los sistemas 2,4,6-Triclorofenol - Trietilamina y Pentaclorofenol - Trietilamina en mezclas de los solventes ciclohexano y benceno (Figuras 4 y 7), se presenta el equilibrio entre el complejo normal y el par iónico. Puesto que las concentraciones de base escogidas aseguran la total complejación inicial de ácido es la suma de las concentraciones del complejo normal [CN] y del par iónico [PI].

$$[AH]_0 = [CN] + [PI]$$

Como la concentración de par iónico se calcula directamente por medio de la absorbancia y el coeficiente de extinción, la concentración del complejo normal queda determinada. En las Tablas III y IV se presenta el porcentaje en peso en benceno en la mezcla benceno-ciclohexano, la absorbancia (A) del par iónico, su concentración, la concentración del complejo normal y la relación ( $\alpha$ ) entre ellas.

En función de la relación  $\alpha = [PI] / [CN]$ , la ecuación (8) que liga los momentos del complejo normal y del par iónico, con el momento  $\mu_{ab}$  determinado por medio del estudio dieléctrico, puede escribirse:

$$\mu_{ab}^2 = \frac{1}{1 + \alpha} \mu_N^2 + \frac{\alpha}{1 + \alpha} \mu_I^2 \quad (9)$$

Puesto que  $\mu_N$  y  $\mu_I$  son constantes, la determinación de  $\mu_{ab}$  y  $\alpha$  en dos solventes permite calcularlos. En la TABLA V se presentan los resultados obtenidos.

**TABLA III**

2,4,6 - TRICLOROFENOL-TRIETILAMINA [B]o/[AH]o = 200  
EN BENCENO - CICLOHEXANO

| % Benceno | A     | [PI].10 <sup>5</sup> $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$ | [CN].10 <sup>5</sup> $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$ | $\alpha = \frac{PI}{CN}$ |
|-----------|-------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|--------------------------|
| 0,00      | -     | -                                                  | -                                                  | 0,17 (a)                 |
| 22,03     | 0,047 | 0,974                                              | 4,091                                              | 0,238                    |
| 42,96     | 0,070 | 1,451                                              | 3,614                                              | 0,401                    |
| 53,05     | 0,077 | 1,597                                              | 3,468                                              | 0,460                    |
| 62,89     | 0,088 | 1,825                                              | 3,240                                              | 0,563                    |
| 81,88     | 0,117 | 2,426                                              | 2,639                                              | 0,917                    |
| 100,0     | 0,155 | 3,214                                              | 1,851                                              | 1,736                    |

Coeficiente de extinción del Triclorofenolato = 4823 l/cm. mol; [AH]o = 5,065.10<sup>-5</sup>  $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$

Espesor de celda = 1 cm.

(a) Por extrapolación de la gráfica  $\alpha$  vs % Benceno

**TABLA IV**

PENTACLOROFENOL - TRIETILAMINA [B]o/[AH]o = 20  
EN BENCENO - CICLOHEXANO

| % Benceno | A     | [PI].10 <sup>5</sup> $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$ | [CN].10 <sup>5</sup> $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$ | $\alpha = \frac{PI}{CN}$ |
|-----------|-------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|--------------------------|
| 0,00      | 0,096 | 1,966                                              | 2,915                                              | 0,674                    |
| 22,01     | 0,134 | 2,745                                              | 2,136                                              | 1,285                    |
| 42,97     | 0,162 | 3,318                                              | 1,563                                              | 2,123                    |
| 53,15     | 0,173 | 3,547                                              | 1,337                                              | 2,651                    |
| 62,85     | 0,182 | 3,728                                              | 1,153                                              | 3,233                    |
| 81,78     | 0,203 | 4,158                                              | 0,723                                              | 5,751                    |
| 100,0     | 0,217 | 4,445                                              | 0,436                                              | 10,195                   |

Coeficiente de extinción del Pentaclorofenolato = 4882 l/cm. mol;  
[AH]o = 4,881.10<sup>-5</sup> mol/l.

Espesor de celda = 1 cm.

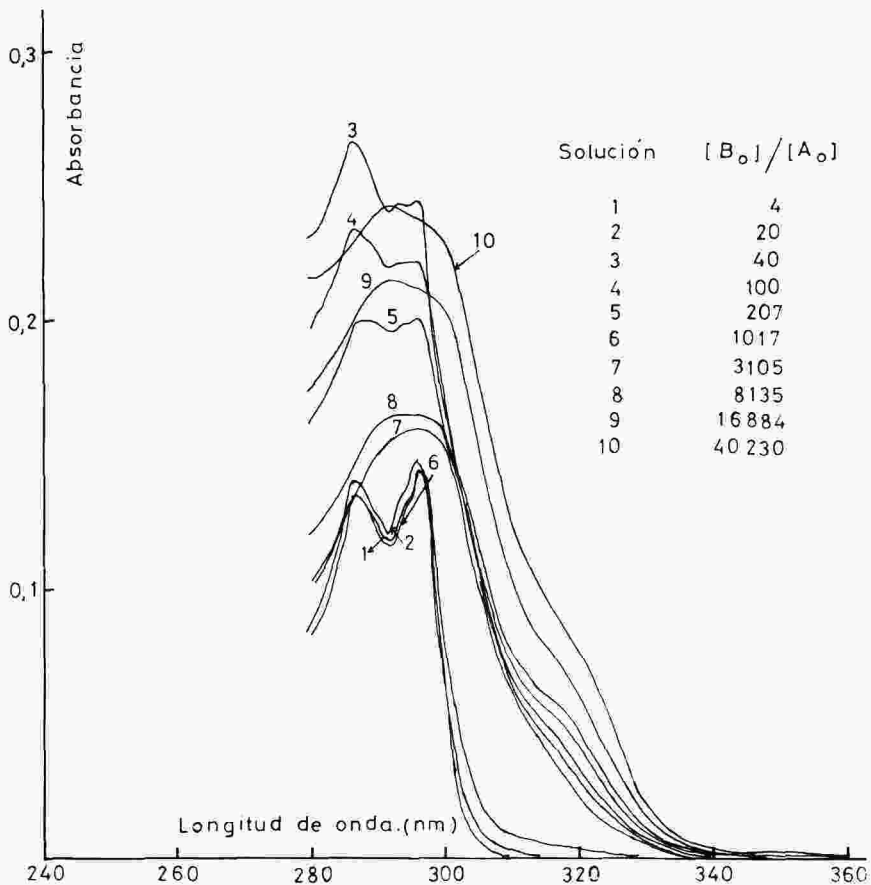
**TABLA V**

**2,4,6-TRICLOROFENOL - TRIETILAMINA**

| Solvente    | $\mu_{ab}$ | $\alpha$ | $X_I$  | $X_N$  | $\mu_I$ | $\mu_N$ |
|-------------|------------|----------|--------|--------|---------|---------|
| Ciclohexano | 5,63       | 0,170    | 0,1453 | 0,8547 | 8,29    | 5,04    |
| Benceno     | 7,27       | 1,736    | 0,6345 | 0,3655 | 8,29    | 5,04    |

**PENTACLOROFENOL - TRIETILAMINA**

| Solvente    | $\mu_{ab}$ | $\alpha$ | $X_I$  | $X_N$  | $\mu_I$ | $\mu_N$ |
|-------------|------------|----------|--------|--------|---------|---------|
| Ciclohexano | 7,22       | 0,674    | 0,4026 | 0,5974 | 10,01   | 4,45    |
| Benceno     | 9,64       | 10,195   | 0,9107 | 0,0893 | 10,01   | 4,45    |



**FIGURA 2. Sistema 2,4,6-Triclorofenol - Trietilamina - Ciclohexano.**

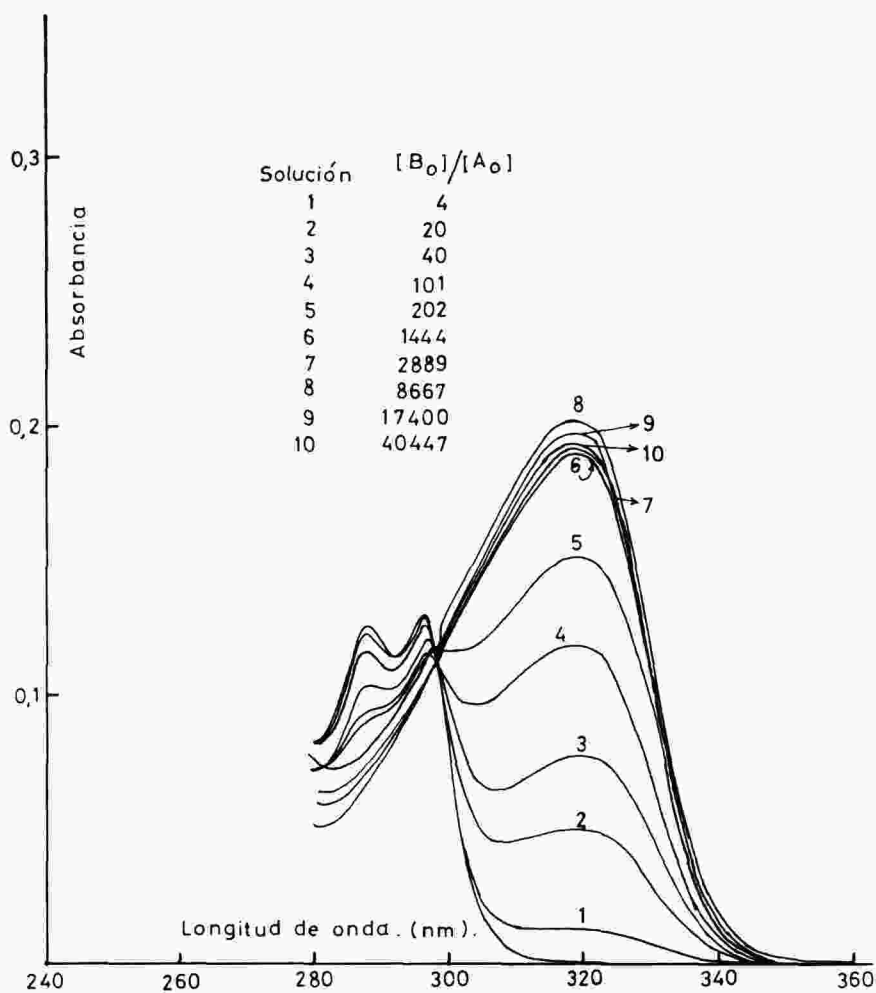


FIGURA 3. Sistema 2,4,6-Triclorofenol—Trietilamina—  
—Benceno.

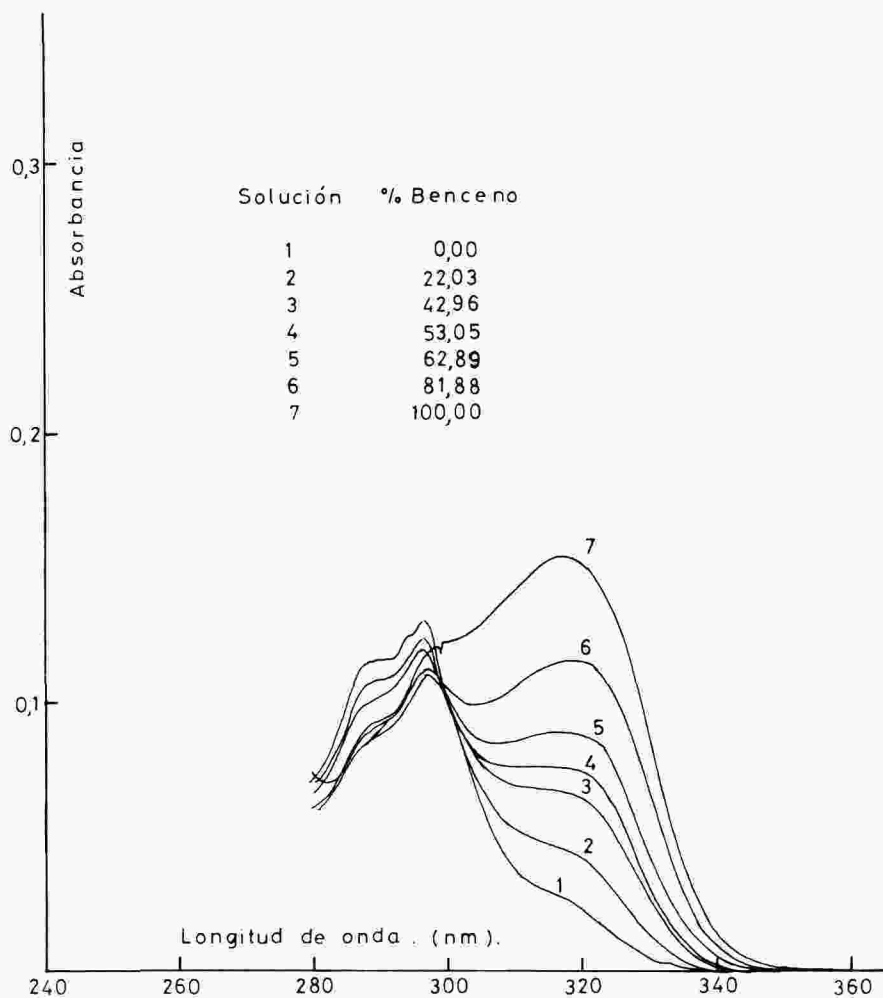


FIGURA 4. Sistema 2,4,6-Triclorofenol – Trietilamina –  
– Mezclas Benceno Ciclohexano.

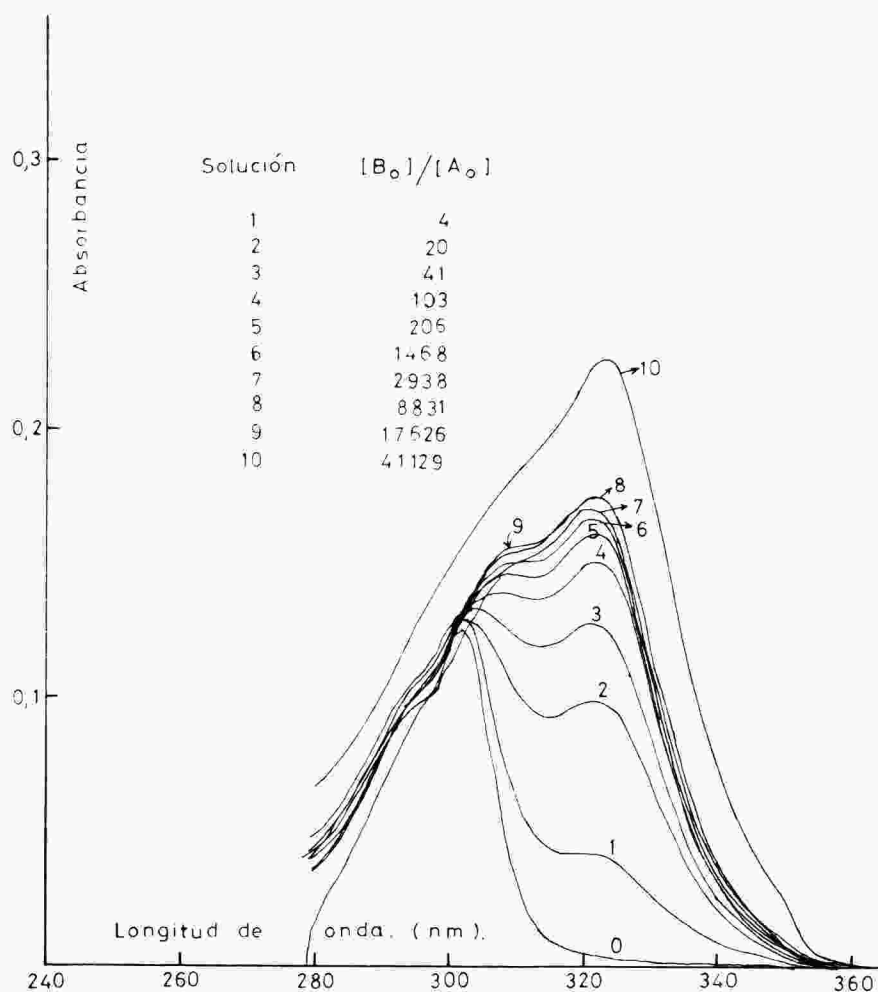


FIGURA 5. Sistema Pentaclorofenol – Trietilamina –  
– Ciclohexano.

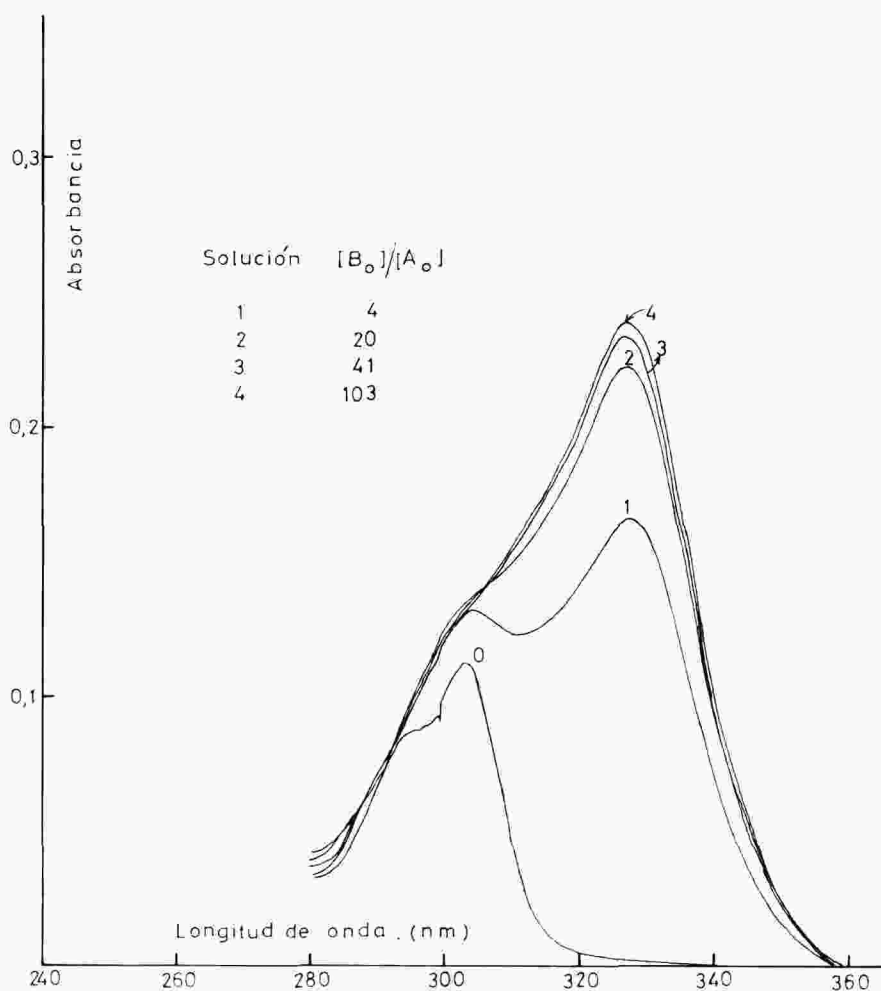


FIGURA 6. Sistema Pentaclorofenol - Trietilamina - Benceno.

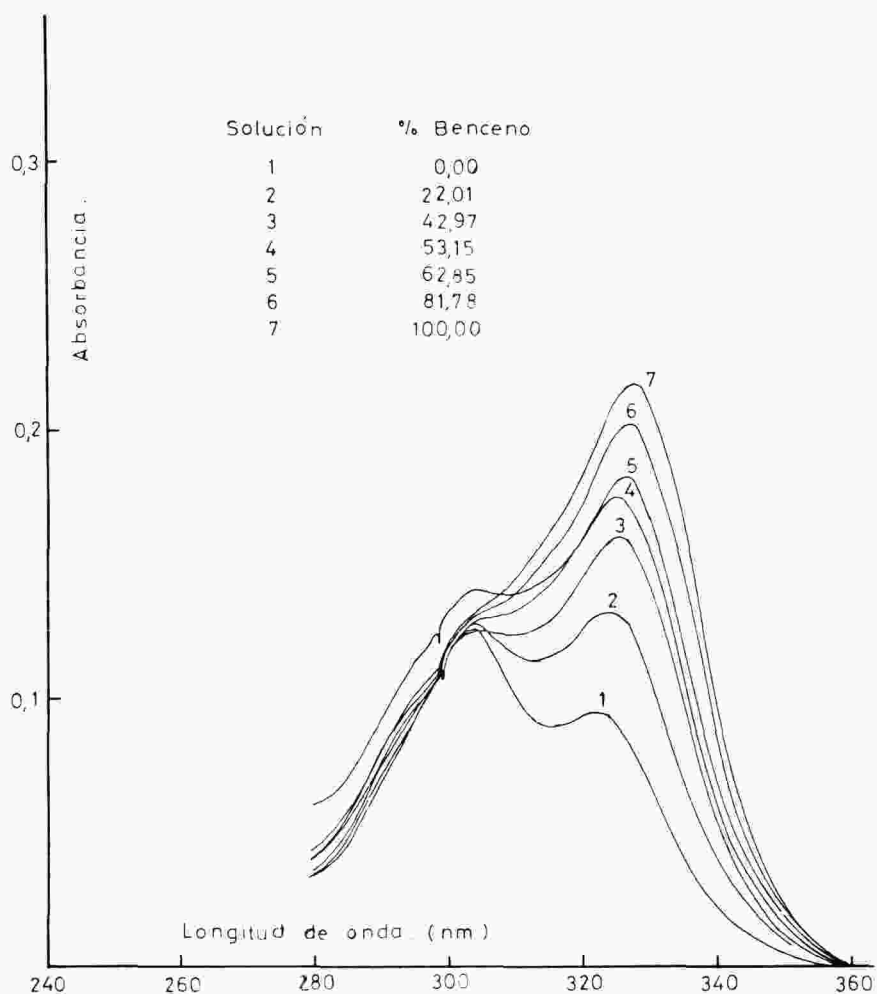


FIGURA 7. Sistema Pentaclorofenol—Trietilamina.  
Mezclas Benceno Ciclohexano.

## ESTUDIO CALORIMETRICO

Con base en la existencia del equilibrio tautomérico entre el complejo normal y el par iónico y, teniendo presente el efecto del medio aromático en la transferencia del protón, el cambio de entalpía asociado al proceso neto de complejación ( $\Delta H_c$ ) se puede expresar como la suma de dos contribuciones: la primera,  $\Delta H_N$ , corresponde a la formación del complejo normal en la proporción  $X_N$ ; la segunda,  $\Delta H_I$ , corresponde a la formación del par iónico en la proporción  $X_I$ . Dependiendo del medio aromático (1) o no aromático (2), variarán las proporciones relativas entre los dos complejos.

$$\text{Medio 1: } (\Delta H_c)_1 = \Delta H_I X_{I1} + \Delta H_N X_{N1} \quad (10)$$

$$\text{Medio 2: } (\Delta H_c)_2 = \Delta H_I X_{I2} + \Delta H_N X_{N2}$$

En la TABLA VI se presentan las entalpías de complejación de los sistemas 2,4,6-Triclorofenol - Trietilamina y Pentaclorofenol-Trietilamina en Benceno y Tetracloroetileno; éste último solvente se escogió para observar la ausencia de fenol libre (vibración O-H en  $3610 \text{ cm}^{-1}$ ) según el espectro I.R. de las soluciones y de esta manera, asegurar la total complejación del ácido.

Observando que los momentos dipolares de los complejos varían muy poco en solventes no aromáticos (TABLA I), es razonable suponer que la proporción de pares iónicos y complejo normal sea muy próxima tanto en ciclohexano como en  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  y por esta razón en la ecuación (10) se usan las fracciones  $X_I$  y  $X_N$  dadas en la TABLA V. En la TABLA VII se presentan los resultados obtenidos para  $\Delta H_N$  y  $\Delta H_I$  en los sistemas estudiados.

Las diferencias en la magnitud de las entalpías de formación, se explican al observar que el pentaclorofenol es más ácido ( $\text{pK}_a = 4,82$  (22)) que el 2,4,6-Triclorofenol ( $\text{pK}_a = 6,0$  (22)).

**TABLA VI**  
ENTALPIAS DE COMPLEJACION 25°C.(21)

| Sistema                                 | Solvente                | $\Delta H_c \frac{\text{K cal.}}{\text{mol}}$ |
|-----------------------------------------|-------------------------|-----------------------------------------------|
| 2,4,6- $\text{Cl}_3$ fenol-Trietilamina | $\text{C}_2\text{Cl}_4$ | - 9,51                                        |
| 2,4,6- $\text{Cl}_3$ fenol-Trietilamina | Benceno                 | -10,33                                        |
| Pentaclorofenol-Trietilamina            | $\text{C}_2\text{Cl}_4$ | -12,83                                        |
| Pentaclorofenol-Trietilamina            | Benceno                 | -13,90                                        |

**TABLA VII**  
ENTALPIAS DE FORMACION: COMPLEJO NORMAL Y PAR IONICO

| Sistema                                 | $\Delta H_N \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$ | $\Delta H_I \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$ |
|-----------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------|
| 2,4,6- $\text{Cl}_3$ fenol-trietilamina | - 9,27                                      | -10,94                                      |
| Pentaclorofenol-trietilamina            | -11,98                                      | -14,09                                      |

## ENERGIA POTENCIAL DEL PROTON

Para describir la energía potencial de la unión hidrógeno se emplea la función semiempírica de Lippincott y Schroeder (3), (7), (23), (24), en la cual el potencial total  $V$  se expresa como la contribución de cuatro términos:

$$V = V_1 + V_2 + V_3 + V_4 \quad (11)$$

donde  $V_1 = D_0(1 - e^{-\alpha})$  representa la energía potencial de la unión O-H ligeramente tensionada debido al desplazamiento  $\Delta r$  del protón, que ocurre en la formación del complejo normal (23);  $D_0 = -\frac{Nhc\omega}{2} + D_e$  siendo  $D_e$  la energía de disociación de la unión O-H y  $\frac{Nhc\omega}{2}$ , la energía de punto cero por mol, con  $N$ , número de Avogadro,  $h$  la constante de Planck,  $c$  la velocidad de la luz y  $\omega$  es el número de onda para la vibración O-H;  $\alpha = \frac{n(r-r_0)^2}{2r}$   $n = \frac{K_0 r_0}{D_0}$  donde  $K_0$  y  $r_0$  pueden tomarse de los correspondientes valores para la molécula de agua (16).

$V_2$  representa el potencial de la unión N ... H que puede considerarse altamente tensionada, en la cual  $V_2 = D_0^*(1 - e^{-\beta}) - D_0$  siendo  $\beta = \frac{n^*(r^* - r_0)}{2r^*}$  y  $\Delta r^* = r^* - r_0$  el grado de desplazamiento respecto a la unión N-H no perturbada.

Los términos  $V_3 = A e^{-bR}$  y  $V_4 = -B/R^m$  describen respectivamente el potencial de repulsión y el potencial electrostático de atracción entre los átomos O ... N.

Aplicando condiciones de equilibrio, la ecuación (11) se transforma en:

$$V = D_0(1 - e^{-\alpha}) - D_0^* e^{-\beta} + A \left( \frac{1}{2} e^{-bR_0} \right) \quad (12)$$

en la cual:

$$A \left( \frac{1}{2} e^{-bR_0} \right) = \frac{D_0^* n^* e^{-\beta}}{2(2b-1) \frac{R_0}{r_0}} \left[ 1 - \left[ \frac{r_0^*/r_0}{\frac{R}{r_0} - \frac{r}{r_0}} \right]^2 \right] \quad (13)$$

$$\beta = \left( \frac{n^* r_0}{2} \right) \frac{\left( \frac{R - r_0}{r_0} - \frac{r}{r_0} \right)^2}{\frac{R}{r_0} - \frac{r}{r_0}} \quad (14)$$

$$\alpha = \frac{n r_0}{2} \frac{\left( \frac{r}{r_0} - 1 \right)^2}{\frac{r}{r_0}} \quad (15)$$

El valor de los parámetros utilizados en las ecuaciones (13), (14) y (15), para calcular el potencial  $V$  en la ecuación (12), se encuentran en la TABLA VIII.

**TABLA VIII**

**PARAMETROS PARA LA UNION O-H .... N**

|       |                                                                |          |                                                             |
|-------|----------------------------------------------------------------|----------|-------------------------------------------------------------|
| $D_e$ | = 105,7 kcal/mol                                               | $D_0^*$  | = $\frac{D_0}{1,45} = 69,31 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ |
| $D_0$ | = 100,5 kcal/mol (24)                                          | $\omega$ | = $3.650 \text{ cm}^{-1}$ (21)                              |
| $K_0$ | = $7,45 \cdot 10^5 \text{ dinas/cm}$                           | $b$      | = $4,80 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$ (3)                     |
| $r_0$ | = $0,97 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ (3)                          | $m$      | = 1 (3)                                                     |
| $n$   | = $\frac{K_0 r_0^2}{D_0} = 1,03527 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-1}$ |          |                                                             |
| $n^*$ | = $1,45 n = 1,50115 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-1}$                |          |                                                             |

El procedimiento empleado en los cálculos ha sido escoger un valor  $R = R_0$  para la distancia de equilibrio O .... N; se dan valores a la relación  $r/r_0$  y se calcula en cada caso el potencial, permitiendo encontrar el mínimo para el complejo normal. En la TABLA IX se muestran los resultados obtenidos para los sistemas que están siendo considerados.

Para el sistema Pentaclorofenol-Trietilamina, con una distancia O .... N de  $2,446 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ , la función potencial reproduce el valor encontrado para la entalpía de formación del complejo normal y para el sistema 2,4,6-Triclorofenol-Trietilamina, con una distancia O .... N de  $2,448 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$  y el protón en  $r = 1,028 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ , se reproduce la entalpía de formación del complejo normal del sistema. Por otra parte, las distancias  $R_0$  indicadas, se ven confirmadas mediante la relación de Nakamoto (26) para la unión O-H .... N, usando para ello las frecuencias de vibración O-H en el complejo normal, obtenidas mediante espectroscopia I.R. (21), (27), las cuales son  $3.000 \text{ cm}^{-1}$  para el complejo con pentaclorofenol y  $2.990 \text{ cm}^{-1}$  para el complejo con triclorofenol. El potencial del par iónico,  $O^- \dots H^+ N$  no pudo ser calculado por no encontrarse en la literatura los parámetros análogos a los indicados en la TABLA VIII para el complejo normal.

## CONCLUSIONES

A partir de las distintas técnicas experimentales empleadas, especialmente mediante las medidas U.V. se demostró que el medio aromático favorece la transferencia del protón en los sistemas estudiados, lo cual se manifiesta en la aparición de pares iónicos.

En aquellos casos en que se presenta equilibrio tautomérico y utilizando la fracción de especie compleja obtenida por espectroscopia U.V. en combinación con los resultados de los estudios dieléctricos y calorimétrico, se determinaron los momentos dipolares y los calores de formación del complejo normal y del par iónico, respectivamente.

El mínimo de potencial calculado por medio de la ecuación de Lippincott y Schroeder para el complejo normal en cada uno de los sistemas estudiados coincide con la entalpía de formación de los respectivos complejos obtenidos a partir de medidas calorimétricas experimentales.

**TABLA IX**

**POTENCIAL PARA EL COMPLEJO NORMAL**

| Pentaclorofenol-Trietilamina<br>$R_0 = 2,446 \cdot 10^{-8}$ cm. |                                    | 2,4,6-Triclorofenol-Trietilamina<br>$R_0 = 2,448 \cdot 10^{-8}$ |                                    |
|-----------------------------------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|------------------------------------|
| $r/r_0$                                                         | $V \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ | $r/r_0$                                                         | $V \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ |
| 0,80                                                            | + 18,80                            | 0,80                                                            | + 19,55                            |
| 0,90                                                            | - 0,58                             | 0,90                                                            | + 0,66                             |
| 0,95                                                            | - 6,52                             | 0,95                                                            | - 4,94                             |
| 1,00                                                            | -10,11                             | 1,00                                                            | - 8,12                             |
| 1,05                                                            | -11,73                             | 1,05                                                            | - 9,26                             |
| 1,07                                                            | -11,94                             | 1,06                                                            | - 9,29                             |
| 1,08                                                            | -11,97                             | 1,07                                                            | - 9,26                             |
| 1,09                                                            | -11,95                             | 1,08                                                            | - 9,18                             |
| 1,10                                                            | -11,90                             | 1,10                                                            | - 8,87                             |
| 1,15                                                            | -11,15                             | 1,15                                                            | - 7,50                             |
| 1,20                                                            | -10,03                             | 1,20                                                            | - 5,70                             |

|                                                          |                                                          |
|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| $\Delta H_N = -11,98 \text{ kcal/mol}$<br>(experimental) | $\Delta H_N = - 9,27 \text{ kcal/mol}$<br>(experimental) |
|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|

**BIBLIOGRAFIA**

1. Ratajczak, H. and Sobczyk, L., Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim., 18, 1973 (1970).
2. Huyskens, P. and Hernández, G., Ind. Chim. Belge, 38, 1279 (1973).
3. Lippincott, E.R. and Schroeder, R., J. Chem. Phys., 23, 1099 (1955).
4. Cannon, C. G., Spectrochimica Acta, 10, 341 (1958).
5. Bratoz, S., Adv. Quantum Chem., 3, 207 (1967).
6. Sobczyk, L., Ann. Soc. Chim. Polon., 29, 1081 (1955).
7. Schroeder, R. and Lippincott, E. R., J. Chem. Phys., 61, 921 (1957).
8. McKinney, R. C. and Barrow, G.M., J. Chem. Phys., 31, 294 (1959).
9. Kurz, L.C. and Kurz, J. L., J. Am. Chem. Soc., 94, 4451 (1972).
10. Ratajczak, H., J. Phys. Chem., 21, 3000 (1972).
11. Ratajczak, H. and Orville-Thomas, W.J., J. Chem. Phys., 58, 911 (1973).
12. Friedrich, H. B. and Person, W. S., J. Chem. Phys., 44, 2161 (1966).
13. Malecki, J., J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, 72, 1214 (1972).

14. Baba, H., Matsuyara, A. and Kokubun, H., *Spectrochimica Acta*, 25A, 1709 (1969).
15. Hernández, G., *Doctoraatsproefschrift*, Katholieke Universiteit te Leuven, Belgie, 1973.
16. Frolich, H., "Theory of Dielectrics", Pergamon Press, London, (1949).
17. Onsager, L., *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 1946 (1936).
18. Osorno, O., *Tesis de Megister Scientiae*, Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 1981.
19. Nouwen, R., *Doctoraatsproefschrift*, Katholieke Universiteit te Leuven, Belgie, 1972.
20. Rodríguez, N. Tello, M y Gómez, A., *Rev. Colombiana de Química*, 9, 37 (1979).
21. Romero, C. M., *Tesis de Magister Scientiae*, Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 1981.
22. Kortum, G., Vogel, W. and Andrussov, K., "Dissociation Constants of Organic Acids in Aqueous Solution", Butterworths, London, 1961.
23. Lippincott, E. R. and Schoroeder, R., *J. Chem. Phys.*, 23 1131 (1955).
24. Lippicont, E. R., *J. Chem. Phys.*, 21, 2070 (1953).
25. The Chemical Rubber Co., "Handbook of Chemistry and Physics", 54 ed., Rubber C. Weast Ed., F. 207 (1974).
26. Nakatomo, K., Margoshes, M. and Rundle, R., *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 6480 (1955).
27. Zéegers-Huskens, Th., "Spectre de Vibration de Complexes á Liason Hidrogène", Université Catholique de Louvain, Belgique, 1969.