

J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA

M. MANUELA FERREIRA QUEIMADO

J. C. G. CALADO

M. LEGRAND DE MOURA

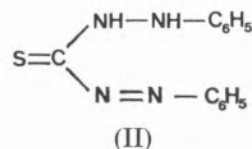
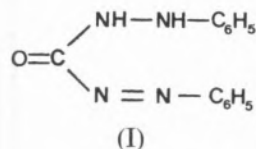
Centro de Estudos de Química Nuclear (I. A. C.)
Instituto Superior Técnico
Lisboa - I



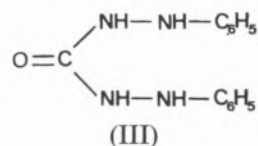
ESTRUTURA DOS PRODUTOS DE OXIDAÇÃO E REDUÇÃO DA DIFENILCARBAZONA

Apresentam-se algumas propriedades físicas e químicas da difenilcarbazona e dos seus produtos de oxidação e redução, respectivamente difenilcarbazona e difenilcarbazona. Faz-se um estudo comparativo com o sistema análogo sulfurado da difeniltiocarbazona, através de medidas de momentos dipolares eléctricos (em solução de dioxana), espectros no UV, visível e IR; o elevado valor do momento dipolar eléctrico da difenilcarbazona, $\mu = 5,5$ D, bem como algumas propriedades físicas e os espectros no IR, sugerem uma estrutura betáinica para este composto.

A difenilcarbazona — I — é um composto formazílico que forma complexos corados com grande número de metais (1). Não tem, no entanto, tido tão larga aplicação analítica como a ditizona (1,5 — difeniltiocarbazona) — II — seu análogo sulfurado.

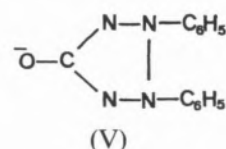
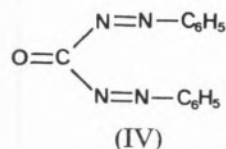


O produto de redução do primeiro composto, a difenilcarbazona — III — é bastante mais utilizado, em particular, como reagente colorimétrico para o ião cromato, mas as dificuldades associadas com a pureza dos produtos comerciais e a possibilidade de coexistência de várias reacções redox em solução têm impedido a correcta explicação do comportamento destas substâncias.



A identificação dos produtos de redução e oxidação da difenilcarbazona surge, assim, como primeira necessidade e condição prévia para o estudo das reacções deste composto.

Num trabalho anterior abordámos já este problema (2), mas não foi possível esclarecer então alguns aspectos relacionados com a estrutura tanto da difenilcarbazona comercial, dita de grau «pró-análise» mas que se demonstrou ser um composto intermolecular de difenilcarbazona e difenilcarbazona pura, como do seu produto de oxidação que pode ser formulado como uma diazona — IV — ou como uma betáina — V.



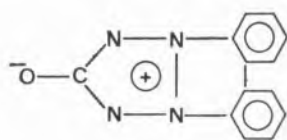
No presente trabalho apresentamos mais alguns resultados que favorecem a estrutura betáinica.

(¹) Trabalho apresentado ao XXIX Congresso Luso-Espanhol para o Progresso das Ciências, realizado em Lisboa de 31 de Março a 4 de Abril de 1970.

A difenilcarbazona é um sólido branco, cristalino, com ponto de fusão 172-3°C quando recentemente cristalizado. É praticamente insolúvel em água, mas solúvel em diversos solventes orgânicos polares como a acetona, éter etílico, clorofórmio, etanol, etc.

A oxidação deste composto com peróxido de hidrogénio em potassa alcoólica dá um produto de cor laranja que se pode recrystalizar de etanol, precipitando na forma de pequenas agulhas que fundem a 157-8°C. Este produto é um composto intermolecular, formado nas proporções de 1:1, de difenilcarbazona e difenilcarbazona verdadeira, que se pode separar por extracção líquido-líquido (3). A difenilcarbazona assim obtida é um sólido de cor avermelhada com ponto de fusão 125-7°C.

A oxidação da difenilcarbazona com acetato de prata ou da difenilcarbazona com nitrito de iso-amilo dá, por outro lado, um produto branco, pouco solúvel em água e nos solventes orgânicos vulgares, que deflagra a cerca de 180°C. BAMBERGER sugeriu para este produto a estrutura betaínica acima representada (4), que parece provável atendendo às propriedades desta substância: cor, carácter explosivo, insolubilidade em solventes não polares, etc. Por outro lado as suas soluções aquosas são sensíveis à radiação ultravioleta, amarelecendo com o tempo, o que pode ser devido à formação de 2,2'-difenileno-5-oxitetrazólio betaína — VI — tal como acontece com outros sais de tetrazólio (5).



(VI)

Para confirmar as estruturas propostas — I, III, e V — mediram-se os momentos dipolares eléctricos dos três compostos em solventes adequados; os resultados obtidos apresentam-se no Quadro I apenas para a dioxana, único solvente com o qual foi possível obter valores para os três compostos. A dioxana não é o solvente mais apropriado para estas determinações devido à facilidade com que forma produtos de associação, mas é o único que foi possível utilizar para fins comparativos dada a limitada solubilidade dos compostos em causa.

Quadro I

Momentos dipolares eléctricos, em debye, da difenilcarbazona e produtos de oxidação e redução em dioxana

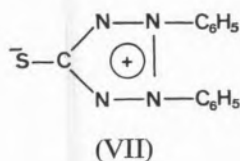
Composto	μ/D
1,5-difenilcarbazona (produto de redução)	3,99
1,5-difenilcarbazona comercial	4,12
1,5-difenilcarbazona purificada	4,43
1,5-difenilcarbazona (produto de oxidação)	5,55

O método utilizado foi o de GUGGENHEIM-SMITH (6, 7) que substitui a determinação precisa da densidade das soluções pela dos índices de refração, sempre mais fácil de fazer. As soluções tinham concentrações entre 10^{-3} — 10^{-2} M e a precisão dos valores pode estimar-se em ± 0.02 D. No caso da difenilcarbazona, dada a reduzida solubilidade nos solventes utilizados e a consequente dificuldade em medir o índice de refração das soluções, admitiu-se que a derivada de n^2 em ordem ao título ponderal das soluções é a mesma da difenilcarbazona; esta hipótese equivale a admitir que as duas moléculas têm a mesma polarizabilidade o que é lógico dado que as dimensões moleculares são praticamente as mesmas. O valor do momento dipolar eléctrico da difenilcarbazona pode portanto estar afectado dum erro ligeiramente superior, mas, dada a ordem de grandeza relativa das polarizabilidades de indução e de orientação, não deve exceder ± 0.05 D.

Os valores obtidos apoiam a estrutura betaínica proposta para o produto de oxidação da difenilcarbazona, pois o momento dipolar deste composto é bastante mais elevado que os restantes, evidenciando uma separação de cargas na molécula. É curioso verificar que o valor obtido para a difenilcarbazona comercial é praticamente a média dos valores obtidos para a difenilcarbazona e difenilcarbazona pura, o que implica que o composto intermolecular respectivo se deve ter dissociado em solução.

Uma vez que o sistema análogo da 1,5-difeniltiocarbazona se encontra bastante mais estudado, haveria interesse em comparar estes resultados com os correspondentes daquele sistema.

No entanto, devido a problemas com a solubilidade destes compostos, só foi possível obter valores razoáveis para a 1,5-difeniltiocarbazida: 4,61 D em dioxana, trabalhando com soluções 10^{-3} – 10^{-2} M não tendo sido possível medir os momentos dipolares eléctricos da 1,5-difeniltiocarbazona e do produto de oxidação deste composto com nitrito de iso-amilo nas condições discutidas na literatura⁴. Este produto de oxidação da 1,5-difeniltiocarbazona é vermelho e a estrutura que foi proposta para ele é análoga a V, isto é (8,9)



Deve dizer-se que além deste produto se obtém um composto ligeiramente amarelado que se verificou ser idêntico ao produto de oxidação da difenilcarbazona, obviamente resultante da hidrólise de (VII) e contaminado com enxôfre.

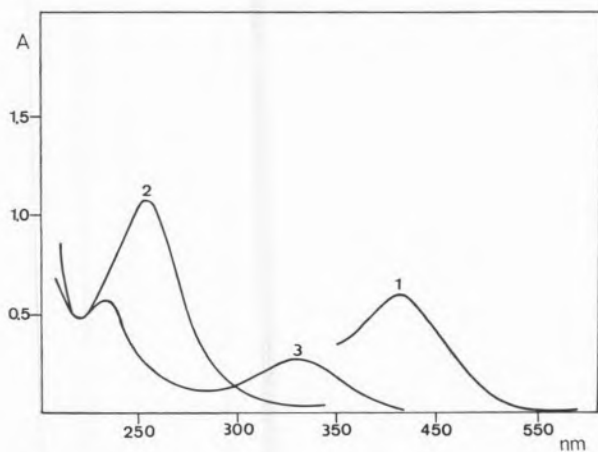


Fig. 1 — Espectros no U.V. e visível da di-hidroditizona e da difenilcarbadiazona:

- 1 — di-hidroditizona 5×10^{-5} M
2 — di-hidroditizona $2,5 \times 10^{-5}$ M
3 — difenilcarbadiazona 5×10^{-5} M

A estrutura (VII) não está confirmada, e a única analogia que o composto obtido tem com o produto de oxidação da difenilcarbazona é a ocorrência da deflagração a cerca de 160°C e o próprio processo

preparativo. Os espectros no ultravioleta e visível têm andamentos semelhantes, embora deslocados um em relação ao outro, mas já os no infravermelho são completamente distintos.

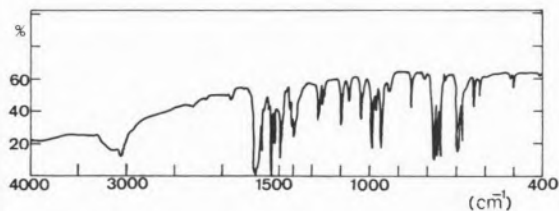


Fig. 2 — Espectro no I.V. da difenilcarbadiazona

Para o produto de oxidação da difenilcarbazona notam-se neste último bandas características dos tetrazois (10), isto é, três bandas entre 1000 e 1100 cm^{-1} ; o que, com o valor elevado do momento dipolar e das propriedades — solubilidade, cor, etc. — apoia a estrutura de betaína representada por V. Se assim for é possível que o produto de oxidação da ditizona não seja do mesmo tipo, mas deve dizer-se que a interpretação dos espectros no infravermelho é nestes casos extremamente difícil, como aliás acontece com todos os derivados da ureia e tiureia.

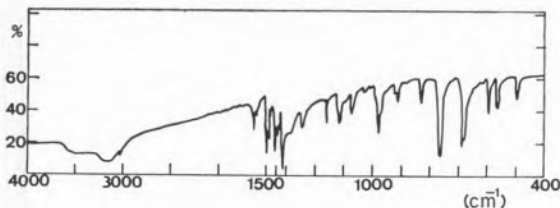
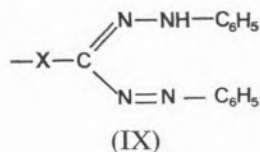


Fig. 3 — Espectro no I.V. da di-hidroditizona (vermelha)

Em particular, no espectro da difenilcarbadiazona nota-se um triplete a 755, 765 e 780 cm^{-1} que também aparece em compostos formazílicos do tipo



e, por outro lado, apresenta uma banda intensa na zona dos 1650 cm^{-1} , que logicamente seria de atri-

buir a um grupo carbonilo, contrariando portanto a hipótese da estrutura betaínica.

A elucidação definitiva deste problema só pode, pois, ser conseguida por meio de estudos de raios X, com cristais adequados que ainda não foi possível obter.

BIBLIOGRAFIA

1. Balt, S., «Thesis», Univ. Amsterdam, 1962.
2. Silva, J. J. R. F. da, Calado J. C. G. e Moura, M. L., *Rev. Port. Quím.*, **6**, 22 (1964).
3. Silva, J. J. R. F. da, Calado, J. C. G. e Moura, M. L., *Talanta*, **11**, 983 (1964).
4. Bamberger, E., Padova, R. e Ormerod, E., *Ann. Chem.*, **446**, 260 (1926).
5. Nineham, A. W., *Chem. Rev.*, **55**, 355 (1955).
6. Guggenheim, E. A., *Trans. Faraday Soc.*, **45**, 714 (1949).
7. Smith, J. W., *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 394 (1950).
8. Sahota, S. S., «Ph. D. Thesis», Univ. Leeds, 1964.
9. Ogilvie, J. W. e Corwin, A. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 5023 (1961).
10. Lieber, E., Levering, D. R. e Pattersen, L. J., *Anal. Chem.*, **23**, 1594 (1951).

ABSTRACT

Some physical and chemical properties of diphenylcarbazone and of its reduced and oxidized forms, diphenylcarbazide and diphenylcarbadiazone respectively, are reported. Electric dipole moments of these compounds and of the so-called commercial diphenylcarbazone, in 1,4-dioxane, have been measured, and a preliminary study of the UV, visible and IR spectra is presented. The high value of the dipole moment for diphenylcarbadiazone, $\mu = 5,5$ D, together with some physical properties and the IR spectrum suggest a tetrazolium betaine structure for this compound. A comparative study with the analogous system of diphenylthiocarbazone is made.