

Solvatocromismo da 1,2-diaminoantraquinona com a escala de Kamlet-Taft

José Guilherme S. Lopes^{1,2*} (PG) e Paulo S. Santos¹ (PQ).

¹Laboratório de Espectroscopia Molecular, Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, SP, 05508-900; ²Universidade Cruzeiro do Sul, Av. Dr. Ussiel Cirilo, 225, SP, 08060-070
*jlopes@unicsul.br

Palavras Chave: 1,2-diaminoantraquinona, solvatocromismo, reconhecimento de ânions, escala de Kamlet-Taft

Introdução

Recentemente diaminoantraquinonas foram investigadas por suas propriedades de reconhecimento molecular de ânions em solução.^{1,2} Porém a interação 1,2-DAAQ/ânion é altamente dependente do solvente. Neste trabalho estudamos o efeito do solvente utilizando a escala multi-parâmetros de Kamlet-Taft³ (K-T) para determinar os coeficientes do soluto que descrevem o comportamento solvatocrômico da 1,2-DAAQ.

Resultados e Discussão

Na tabela I, temos os valores dos coeficientes obtidos por regressão linear com os parâmetros K-T de 18 solventes: Hexano, éter etílico, tetracloreto de carbono, acetato de etila, dioxano, tetrahydrofurano, clorofórmio, acetona, acetonitrila, diclorometano, nitrometano, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, 2-propanol, etanol, metanol, etileno glicol e água.

A expressão que relaciona o número de onda ($\lambda_{\text{máx}}$) observado com os parâmetros Kamlet-Taft é:

$$\lambda_{\text{máx}} = \lambda_0 + s\rho^* + a\alpha + b\beta$$

Tabela I Valores dos coeficientes solvatocrômicos da 1,2-DAAQ obtidos pelo método da regressão linear.

Coefic.	ρ^* , a e b	ρ^* e a	ρ^* e b	a e b
$\lambda_0^\dagger$	21,7	21,0	21,7	21,2
S	-1071	-1428	-1249	-
A	-348,9	-586,8	-	-611,8
B	-2538	-	-2578	-2720
r *	0,98555	0,58417	0,97552	0,93931

[†] Valores de energia em cm^{-1} ($\times 10^3$). * Coeficiente de correlação.

Realizamos regressões variando o número de parâmetros. A comparação entre 4 modelos testados nos permite determinar o peso relativo de cada um dos coeficientes calculados, ou seja, comparando r é simples constatar que os maiores valores observados são relativos aos modelos que tem o parâmetro β como variável independente. Por outro lado, o modelo que não apresenta este parâmetro possui valor de r extremamente baixo (0,58417), indicando assim que o coeficiente b do soluto (associado ao parâmetro β dos solventes), que mede a capacidade da 1,2-DAAQ de doar ligação de hidrogênio, é dominante sobre os demais coeficientes s e a. O valor de b diferente de

zero é indicativo da habilidade da 1,2-DAAQ formar ligações de hidrogênio através de hidrogênios amínicos. Esta constatação está em concordância com nosso estudo por espectroscopia no infravermelho, onde é possível caracterizar os sítios de interação da 1,2-DAAQ com as espécies aniônicas, no caso os grupamentos amino.²

Na figura 1 temos o gráfico de $\lambda_{\text{máx}}$ versus ($\lambda_0 + s\rho^* + a\alpha + b\beta$) após a inclusão dos coeficientes obtidos por regressão linear com o modelo que apresentou a melhor correlação.

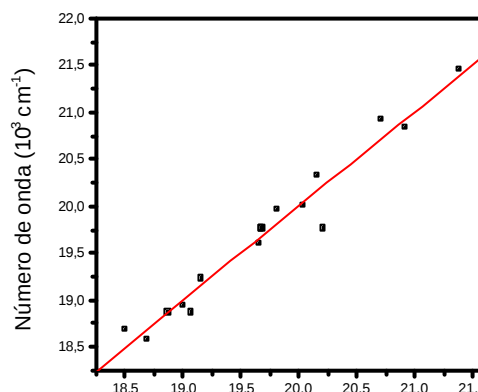


Figura 1: Gráfico com $\lambda_{\text{máx}}$ da banda de menor energia da 1,2-DAAQ nos 18 solventes em relação aos parâmetros K-T.

O valor de λ_0 obtido foi $21,7 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ou 461 nm, que está em concordância com o valor de $\lambda_{\text{máx}}$ máximo da 1,2-DAAQ, em hexano 460 nm. Normalmente o valor obtido em hexano é usado para comparação com resultados de cálculos computacionais de moléculas isoladas pelo fato do hexano ser um solvente apolar. De fato, o valor calculado para a 1,2-DAAQ isolada por INDO/S após otimização via DFT 6-31G** foi de 456 nm.

Conclusões

A análise dos resultados obtidos com o estudo solvatocrômico mostrou que o comportamento da 1,2-DAAQ é dominado pela capacidade de doação de ligação de hidrogênio pelos grupos amino.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Prof. Dr. Marcone Oliveira pelas discussões sobre validação de métodos, e a FAPESP, CNPq e CAPES por auxílios e bolsas concedidas.

¹ Miyaji, H e Sessler, J. L., *Angew. Chem. Int.* **2001**, 40, 154.

² Lopes, J. G. S. e Santos P. S., *J. Mol. Struct.* **2005**, 75-78, 744.

³ Nigam, S.; Rutan, S. *Appl. Spectrosc.* **2001**, 55, 362.