

Estabilidade do ligante TCNQ na forma reduzida em solução

Pedro Hermano Menezes de Vasconcelos^{1*} (PG), Antônio Eder Araujo de Sousa¹ (IC),
Elis Cristina Chagas Gomes¹ (PG), Ícaro de Souza Moreira¹ (PQ), Elisane Longhinotti² (PQ).

¹Departamento de Química Orgânica e Inorgânica - Universidade Federal do Ceará - Cx. Postal 12200 CEP 60455-960 Fortaleza, CE

²Departamento de Química Analítica e Físico-Química - Universidade Federal do Ceará

*pedro_hermano@yahoo.com.br

Palavras Chave: TCNQ, Desproporcionamento, DCTC.

Introdução

A molécula tetracianoquinodimetano, na sua forma reduzida, TCNQ⁻, em solução sofre reação de desproporcionamento¹ segundo a Equação 1, produzindo TCNQ⁰ e TCNQ²⁻ que podem ser decompostos ao ânion a, a-diciano-p-toluil-cianato (DCTC⁻)². Essas reações podem representar uma limitação nos trabalhos que envolvem estas moléculas, uma vez que o DCTC⁻ apresenta propriedades diferentes das do ligante na forma neutra, aniônica e diânionica.



Foi verificado neste trabalho, que o ânion TCNQ⁻ em diferentes solventes apresenta significativas alterações no seu espectro eletrônico em função do tempo, sugerindo uma reação de desproporcionamento do ligante dependente da natureza do solvente utilizado.

Resultados e Discussão

O sal de LiTCNQ foi sintetizado em acetonitrila numa relação estequiométrica de 1 mol de Lil para 1 mol de TCNQ. O acompanhamento da reação de desproporcionamento foi realizada pela variação do espectro de absorvância do ânion TCNQ⁻ em diferentes solventes, em atmosfera de oxigênio e em atmosfera inerte. O perfil da variação do espectro em atmosfera inerte foi bastante semelhante ao mostrado na Figura 1, entretanto a velocidade da reação foi significativamente diminuída.

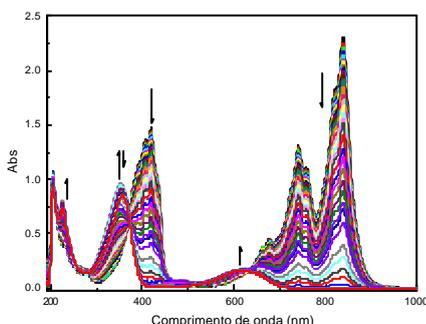


Figura 1. Variação do espectro de absorção do sal LiTCNQ em metanol sob atmosfera de O₂ a 19 °C.

31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

A velocidade da reação de desproporcionamento se mostra dependente da natureza do solvente, Tabela 1, onde solventes de maior constante dielétrica favorecem a reação. Em acetona ($\epsilon = 20,7$), a reação é tão lenta que mesmo após 26 h a reação estava apenas no início.

Tabela 1. Tempo necessário para o desaparecimento do TCNQ⁻ em atmosfera de oxigênio para todos os solventes estudados.

Solvente	Constante Dielétrica (ϵ)	Tempo (s)
Água	78,5	31.000
DMF	36,7	42.000
Metanol	32,7	40.500
Etanol	24,5	54.000

A diferença entre as constantes dielétricas do metanol e DMF (4,0), é muito próxima da diferença entre acetona e etanol (3,8). Entretanto quando se troca o solvente etanol por acetona a velocidade diminui consideravelmente, enquanto que as velocidades da reação em metanol e DMF são muito próximas. Isso pode ser explicado devido ao fato do metanol ser um solvente polar prótico, o que deve compensar a diferença das constantes. Já no caso de etanol e acetona, o primeiro tanto possui maior valor de constante dielétrica como também é um solvente prótico. Este fato pode dar indícios de que além das constantes dielétricas, as características próticas e apróticas do solvente podem ter efeito sobre a velocidade da reação.

Conclusões

Os resultados até o momento obtidos sugerem um aumento da velocidade da reação de desproporcionamento do TCNQ⁻ em função das propriedades do solvente, como constante dielétrica e natureza prótica.

Agradecimentos

UFC, CNPq, CAPES.

¹ P.H. Jonathan, J. Santiago, T. Sugino, M. Shiro, Y. Shizu, *Inorg. Chimica Acta*, 315, 2001, 107.

² M.C. Gossel, A.J. Duke, D.B. Heilbert, I.K. Lewis, E.A. Seddon, P.N. Horton, and S.C. Weston, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2319.