

Estudo espectrofotométrico e termodinâmico de complexos de transferência de carga formados entre compostos piridínicos e iodeto.

*Andrezza Correia Bellotto (IC)¹, Paulo F. A. Costa (IC)¹, Fernando R. de Carvalho (PQ)¹, Vagner Roberto de Souza (PQ)¹, Mário J. Politi (PQ)², Noboru Hioka (PQ)¹, e-mail: andrezza_83@hotmail.com.

¹Departamento de Química - UEM / Maringá PR, ²Departamento de Química - USP / São Paulo SP.

Palavras Chave: complexos, transferência de carga, efeitos de carga-conformação, piridínicos.

Introdução

Os complexos de transferência de carga (CTC) são constituídos por um doador (*D*) e receptor (*A*) de elétrons. Estes complexos formam banda de transferência de carga no espectro UV-Vis deslocada para o vermelho em relação ao pico de absorção do *D* e *A*¹. Os CTC estão presentes em fármacos, π -aceptores, e em várias moléculas de sistemas biológicos. Neste trabalho os compostos *A* são os *N,N'*-alquildil-bis(4-cianopiridínicos) C_n bis(4CP)²⁺ com *n* = 3 e 6 e *N,N'*-alquildil bis(2-bromopiridínicos) C_n bis(2BP)²⁺ com *n* = 6 e o I⁻ como *D*. Determinou-se a estequiometria, a constante de formação (K_{CTC}), a absorvidade molar (ϵ_{CTC}) e os parâmetros termodinâmicos (ΔH_f° e ΔS_f° e ΔG°).

Resultados e Discussão

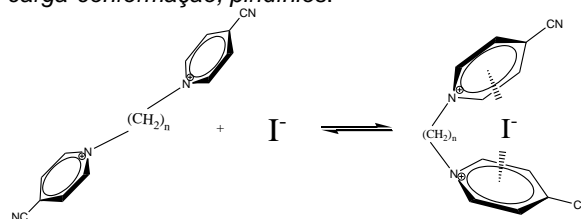
Para estimar a estequiometria foi utilizado o método de Job², obtendo uma estequiometria 1:1 para todos os CTC. Desta forma propõe-se uma estrutura do tipo “sanduíche” onde o I⁻ está inserido entre os anéis piridínicos (Esq. 1). Com as absorvâncias dos CTC (*Abs*) e a equação de Benesi-Hildebrand³ (eq. 1) estimaram-se os valores de K_{CTC} e ϵ_{CTC} . Estes foram extraídos pelo plot de $[A]_o / Abs$ versus $1/[D]_o$, Tabela 1.

$$\frac{[A]_o}{Abs} = \frac{1}{K_{CTC} \cdot \epsilon_{CTC} \cdot [D]_o} + \frac{1}{\epsilon_{CTC}} \quad (\text{eq. 1})$$

Onde $[A]_o$: concentração dos aceptores e $[D]_o$: concentração do doador. Observou-se que os valores de $K_{CTC} \times \epsilon_{CTC}$ para os CTC formados entre os C_n bis(4CP)²⁺ e I⁻ aumenta quando *n* diminui. Estes resultados indicam uma maior tendência em complexar ($\uparrow K_{CTC}$) e maior superposição dos orbitais *D-A* ($\uparrow \epsilon_{CTC}$) nos CTC, com derivados de *n* menores, decorrente do maior efeito “sanduíche” aliada à maior densidade da carga positiva com estes derivados. A interação do I⁻ com C_n bis(4CP)²⁺ é maior do que com C_n bis(2BP)²⁺ devido ao efeito estérico causado pelo bromo, que pode diminuir a proximidade das espécies, diminuindo a interação no CTC. Além disso, o grupo ciano é melhor retirador de elétrons que o bromo, promovendo uma maior densidade de carga positiva no anel, implicando numa maior interação com I⁻.

Tabela 1. Valores de $K_{CTC} \times \epsilon_{CTC}$, ΔH_f° , ΔS_f° e ΔG° (a 30,0 °C).

solventes	Acetonitrila ($\xi = 37,5$)				DMSO ($\xi = 45,0$)	Dioxano ($\xi = 2,2$)
	$K_{CTC} \times \epsilon_{CTC,410}$ ($10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ L}^2 \text{ cm}^{-1}$)	ΔH_f° ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	ΔS_f° ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	ΔG° ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$K_{CTC} \times \epsilon_{CTC,400}$ ($10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ L}^2 \text{ cm}^{-1}$)	$K_{CTC} \times \epsilon_{CTC,450}$ ($10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ L}^2 \text{ cm}^{-1}$)
C_3 bis(4CP) ²⁺	457	6,9	74,2	-15,7	232	15.300
C_6 bis(4CP) ²⁺	303	6,3	70,8	-15,1	104	-
C_6 bis(2BP) ²⁺	296	-	-	-	-	-



Esq. 1. Proposta para os CTC dos C_n bis(4CP)²⁺/I⁻.

Tabela 1

Para avaliar o efeito do solvente utilizou-se DMSO e dioxano em comparação a acetonitrila. Observou-se que os valores de $K_{CTC} \times \epsilon_{CTC}$ aumentam à medida que a ξ do solvente diminui. Este resultado sugere que quanto menor a ξ , maior será o grau de superposição dos orbitais *D-A*. Observa-se também uma diminuição da energia envolvida na transição à medida que a ξ diminui, provavelmente devido à maior desestabilização do orbital com elétrons *n* do *D* em solventes apolares.

Através da equação de van't Hoff estimaram-se os valores de ΔH_f° e ΔS_f° . Estes foram calculados através do plot de $\ln K_{CTC}$ versus $1/T$, Tabela 1. Observaram-se retas com inclinações negativas indicando que a formação dos CTC é um processo endotérmico. Estes resultados sugerem que os complexos formados são incomuns⁴. Os valores de ΔG° foram negativos indicando que o processo é espontâneo, no entanto, controlado pelo fator entrópico.

Conclusões

O estudo mostra que os C_n bis(4CP)²⁺ e C_n bis(2BP)²⁺ formam CTC com I⁻ na estequiometria 1:1. Os valores de $K_{CTC} \times \epsilon_{CTC}$ dependem significativamente da densidade de carga positiva do receptor, da conformação estrutural, posição e tipo do substituinte, da ξ do solvente, e da temperatura do sistema. A formação dos CTC é um processo espontâneo controlado pela entropia do sistema.

Agradecimentos

Fundação Araucária (SETI/PR) e CNPq.

¹ R.S. Mulliken, J. Am. Chem. Soc., 74 (1952) 811.

² P. Job, Ann. Chim. Phys. 9 (1928) 113.

³ Benesi, J. H. Hildebrand, J. Am. Chem. Soc. 71 (1949) 2703.

⁴ A. K. Ghosh, A. K. Mukherjee, S. Bagchi, Energy Fuels 23 (2009) 392.