

Avaliação espectrofotométrica e eletroquímica da interação doador-aceptor de elétrons envolvendo derivados ciano-piridínicos e íon iodeto.

Maicon Tetsumi Tachibana (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: frcarvalho2@uem.br.

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

Palavras Chave: complexos, transferência de carga, piridínicos, eletroquímica.

Introdução

A interação entre um doador (*D*) e um aceitador (*A*) de elétrons tende a formar um complexo de transferência de carga (CTC). O *D* tal como nucleófilo é “rico” em elétrons (base de Lewis) e o *A* é “pobre” em elétrons (ácido de Lewis). Os CTC têm maior tendência em se formar quando o *D* tem baixo potencial de ionização e o *A* elevada afinidade eletrônica. A interação *D-A* geralmente promove a formação de um CTC com absorção no visível tornando a solução colorida¹. Neste trabalho os compostos *A* são os *N,N'*-alquildil-bis(4-cianopiridínicos) C_n bis(4CP)²⁺ com *n* = 3, 4 e 8 e *N*-alquil-4-cianopiridínicos C_n 4CP⁺ com *n* = 4 e o I⁻ como *D*. Determinou-se a estequiometria, a constante de formação (K_{CTC}), a absorvidade molar (ϵ_{CTC}) e os parâmetros eletroquímicos ($E_{1/2}$, i_{pa} e i_{pc}).

Resultados e Discussão

Para estimar a estequiometria foi utilizado o método de Job², obtendo uma estequiometria 1:1 para todos os CTC. Desta forma, para o sistema C_n bis(4CP)²⁺/I⁻, propõe-se uma estrutura do tipo “sanduíche” onde o I⁻ está inserido entre os anéis piridínicos (Esquema 1). O sistema C_4 4CP⁺/I⁻ não forma esta estrutura. Com as absorvâncias dos CTC (*Abs*) e a equação de Valeur e colaboradores³ (eq. 1 e 2) estimaram-se os valores de K_{CTC} e ϵ_{CTC} , Tabela 1.

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

$$Abs_{lim} = \epsilon_{CTC} \cdot [A]_o \Rightarrow \epsilon_{CTC} = \frac{Abs_{lim}}{[A]_o} \quad (\text{eq. 2})$$

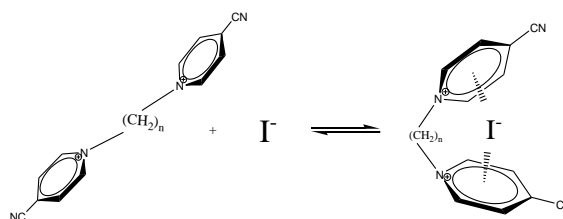
Onde Abs_o é a absorvância somente do aceitador no $\lambda_{m\acute{a}x}$ do complexo e Abs_{lim} é a absorvância limite do CTC. Observou-se que os valores de K_{CTC} e ϵ_{CTC} aumentam à medida que *n* diminui ou quando passa de monômero para dímero.

Tabela 1. Valores de K_{CTC} , ϵ_{CTC} , $E_{1/2}$ e $-i_{pa}/i_{pc}$ dos CTC formados com I⁻ em acetonitrila.

Aceptores	K_{CTC} (mol ⁻¹ .L)	ϵ_{CTC} (mol ⁻¹ .L cm ⁻¹)	$E_{1/2}$ (V)	$-i_{pa}/i_{pc}$
C_3 bis(4CP) ²⁺	185	2.700	-0,85	0,7
C_4 bis(4CP) ²⁺	156	1.900	-0,95	0,8
C_8 bis(4CP) ²⁺	81	1.320	-0,99	0,9
C_4 4CP ⁺	28	550	-1,00	0,9

34^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Estes resultados indicam uma maior tendência em complexar ($\uparrow K_{CTC}$) e maior superposição dos orbitais *D-A* ($\uparrow \epsilon_{CTC}$) dos CTC com derivados dímeros, em especial com os de *n* menores decorrente do maior efeito “sanduíche” aliada à maior densidade da carga positiva com estes derivados.



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

Nos resultados eletroquímicos observou-se que os CTC apresentaram picos redox característicos com deslocamento para região de mais fácil redução à medida que: (i) passa-se de dímero para monômero de mesmo *n*; (ii) nos C_n bis(4CP)²⁺, *n* diminui, Tabela 1. Este fato também está relacionado com o maior efeito “sanduíche” nos dímeros, especialmente aqueles com baixo valor de *n*. Tal efeito contribui para uma maior densidade de carga positiva nos CTC devido ao seu volume compacto.

Variando a velocidade de varredura (*v*) verificou-se uma linearidade nas retas de i_{pc} versus $v^{1/2}$, a não dependência do potencial redox com a velocidade de varredura e uma relativa simetria entre os picos ($-i_{pa}/i_{pc} \sim 1$). Estes resultados indicam que o processo redox do CTC é reversível e controlado por difusão.

Conclusões

Com estes estudos verificou-se que os C_n bis(4CP)²⁺ e os C_n 4CP⁺ formam CTC com I⁻ relativamente estável de estequiometria 1:1. Os valores de K_{CTC} e ϵ_{CTC} dependem significativamente do número de anéis piridínicos e do tamanho da cadeia metilênica entre os anéis (*n*). Os CTC apresentaram pico redox característicos com maior facilidade de redução nos complexos com derivados dímeros, especialmente para os de *n* menores.

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 P. B. Valeur, et al. J. Phys. Chem. 96 (1992) 6545.