

Efeito da posição e tipo de substituinte sobre o complexo de transferência de carga formado entre derivados bis piridínicos e iodeto.

*João Raul B. de Souza (IC)¹, Ana Beatriz Balieiro (IC)¹, Fernando R. de Carvalho (PQ)¹, Wilker Caetano (PQ)¹, Mário J. Politi (PQ)², Noboru Hioka (PQ)¹, email: joaoraul@live.com

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

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

Introdução

Os complexos de transferência de carga (CTC) caracterizam-se pela interação entre um doador (D) e um aceptor (A) de elétrons, levando ao surgimento de uma banda adicional no espectro eletrônico¹.

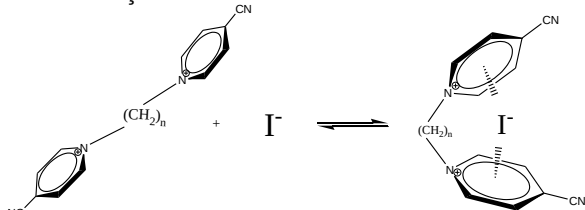
A interação D-A, promove a formação de um CTC com absorção, geralmente, na região do visível¹. Neste trabalho os compostos A são *N,N'*-alquidil-bis(2-cianopiridínicos) $C_n\text{bis}(2CP)^{2+}$, *N,N'*-alquidil-bis(4-cianopiridínicos) $C_n\text{bis}(4CP)^{2+}$ ambos com $n = 3$, *N,N'*-alquidil-bis(2-bromopiridínicos) $C_n\text{bis}(2BP)^{2+}$ com $n = 3$ e 6, *N,N'*-alquidil-bis(2-azidopiridínicos) com $n = 3$ e 6 e *N,N'*-alquidil-bis(piridínicos) com $n = 6$ e com o ânion iodeto (I^-) como D. Utilizando o derivado sem substituinte e os com substituintes cianos (CN), bromo (Br) e azida avaliou-se o efeito do substituinte, posição e tipo na interação D-A nos CTC. Para isto, utilizou-se como parâmetros os valores de constante de formação (K_{CTC}) e o fator multiplicativo $K_{CTC} \times \epsilon_{CTC}$.

Resultados e Discussão

Considerando que a estequiometria dos CTC é 1:1 (Esq. 1), a equação de Benesi-Hildebrand² foi empregada para estimar os parâmetros K_{CTC} e ϵ_{CTC} para os CTC através das absorbâncias. Estes foram extraídos pelo plot de $[A]_0/Abs$ versus $1/[D]_0$, Tab. 1.

$$\frac{[A]_0}{Abs} = \frac{1}{K_{CTC} \cdot \epsilon_{CTC} \cdot [D]_0} + \frac{1}{\epsilon_{CTC}} \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde $[A]_0$: concentração dos aceptores e $[D]_0$: concentração do doador.



Esq. 1. Estequiometria dos CTC, determinado pelo método de Job³, tendo como exemplo o $C_3\text{bis}(4CP)^{2+}/I^-$.

Para a análise dos parâmetros é importante salientar que estes são diretamente afetados pela interação D-A com relação ao efeito estérico e a ativação ou desativação do anel piridínico provocado pela presença de substituinte no anel, posição e tipo. Na análise para o efeito do tipo de substituinte ($n = 3$, e substituinte na posição 2) observou-se maiores valores de K_{CTC} e $K_{CTC} \times \epsilon_{CTC}$ para os $C_3\text{bis}(2CP)^{2+}/I^-$ indicando assim uma maior tendência em complexar e uma melhor superposição dos orbitais D-A. O grupo CN é um forte retirador de elétrons, promovendo uma maior

densidade de carga positiva no anel e como consequência uma maior interação com o I^- . Além disso, os efeitos estéricos causados por ele são aparentemente menores que os do grupo Br e azido.

Ao comparar os substituintes Br e azida ($n = 3$ ou 6) verifica-se que o Br apesar de causar impedimento estérico, ele também atua como um retirador de elétrons podendo aumentar a densidade de carga positiva no anel e consequentemente aumentar a interação no CTC. A azida aparentemente pode atuar como doador de elétrons, diminuindo a densidade de carga positiva no anel e consequentemente diminuindo a interação no CTC. Este fato explica os maiores valores de K_{CTC} e $K_{CTC} \times \epsilon_{CTC}$ para os $C_n\text{bis}(2BP)^{2+}/I^-$, principalmente para os de $n = 6$. Quando comparamos o derivado sem substituinte ($C_6\text{bis}(P)^{2+}$) e com ($C_6\text{bis}(2AP)^{2+}$ e $C_6\text{bis}(2BP)^{2+}$), confirma-se a proposta que o substituinte azida aparentemente desativa o anel (menor interação no CTC) enquanto que o Br ativa o anel (maior interação no CTC).

Tab. 1. K_{CTC} e ϵ_{CTC} dos CTC de I^- com diferentes aceptores em acetonitrila a 30,0 °C. Método B-H.

Aceptores	K_{CTC} (mol ⁻¹ L)	$K_{CTC} \times \epsilon_{CTC}$ (10 ³ , mol ⁻² L ² cm ⁻¹)
$C_3\text{bis}(2AP)^{2+}$	50±1	57±11
$C_3\text{bis}(2BP)^{2+}$	47±1	97±3
$C_3\text{bis}(2CP)^{2+}$	77±7	102±4
$C_3\text{bis}(4CP)^{2+}$	93±1	142±1
$C_6\text{bis}(2AP)^{2+}$	13±4	36±5
$C_6\text{bis}(P)^{2+}$	39±12	61±11
$C_6\text{bis}(2BP)^{2+}$	63±7	74±7

Para o efeito da posição dos substituintes verificou-se que o grupo CN na posição 4 deve ter menor impedimento estérico. Isto justifica a maior estabilidade (maior K_{CTC} e $K_{CTC} \times \epsilon_{CTC}$) para o $C_3\text{bis}(4CP)^{2+}/I^-$.

Conclusões

Diante dos resultados apresentados, verifica-se que a estabilidade dos CTC depende tanto da densidade de carga positiva do anel quanto dos efeitos estéricos envolvidos. Assim, o tipo e posição dos substituintes interferem na interação D-A, como pode ser visto nos valores de K_{CTC} e $K_{CTC} \times \epsilon_{CTC}$.

Agradecimentos

Fundação Araucária (SETI/PR) e CNPq.

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

² Benesi, J. H. Hildebrand, J. Am. Chem. Soc. 71 (1949) 2703.

³ P. Job, Ann. Chim. Phys. 9 (1928) 113.