**PARÂMETROS DE REATIVIDADE MOLECULAR E A
CORRELAÇÃO COM A CONDUTIVIDADE MOLAR DA
QUINOLINA-N-ÓXIDO,
NICOTINAMIDA-N-ÓXIDO E A 2,2-DITHIOBISPIRIDINA-N-ÓXIDO**

**PARAMETERS OF MOLECULAR REACTIVITY AND THE CORRELATION WITH MOLAR
CONDUCTIVITY OF THE
QUINOLINE-N-OXIDE, NICOTINAMIDE-N-OXIDE AND 2,2-DITHIOBISPIRIDINE-N-OXIDE**

LIMA, F. J. S.^{1*}, COSTA, L. H. M.¹., AZEVEDO, D. M.¹,
SILVA, A. O.¹, e PEREIRA, F. C.¹

¹Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Instituto de Química, Centro de Ciências Exatas e da Terra,
Av. Senador Salgado Filho s/n, Campus Universitário – CEP 59072-970

**Autor correspondente
e-mail: limafjs@yahoo.com*

Received 30 June 2016; accepted 03 July 2016

Resumo

Parâmetros de reatividade molecular (PRM's) tem sido usados pelo grupo para prever a reatividade de moléculas que possam ser interessantes na formação de sistemas complexos que apresentem capacidade potencialmente doadoras de elétrons. Também tem sido utilizado pelo grupo, correlações de PRM's com outras propriedades físico-químicas experimentais tais como, entalpias de reação, energia livre de Gibbs e de formação. Neste trabalho foi realizado o estudo dos parâmetros de reatividade molecular (PRM's) para as moléculas: Quinolína-N-Óxido (C₉H₇NO), Nicotinamida-N-Óxido (C₆H₆N₂O₂) e a 2,2-Ditioispiridina-N-Óxido (C₁₀H₈N₂O₂S₂) e comparou-se com medidas de condutância molar. O propósito foi observar, em qual grandeza, a condutância de um ligante neutro pode influenciar na condutância de um sistema complexo. A partir dos dados obtidos observou-se que todos os ligantes, estudados neste trabalho, se comportam como não eletrólitos em solução aquosa, como esperado, segundo proposta baseada nos estudos de sais iônicos e pseudo-covalentes, e, portanto espera-se que não devam influenciar significativamente no comportamento eletrolítico de sistemas complexos formados com os mesmos. Tais expectativas serão passíveis de confronto prático através de procedimentos experimentais oportunos.

Palavras-Chave: *Parâmetros de reatividade, condutância molar, ligantes neutros*

Abstract

Parameters of molecular reactivity (PRM's) it has been used by group to foresee the reactivity of molecules that can be interesting in the formation complex systems and introduce capacity potentially electron donors. It has also been used by group, correlations of PRM's with other physical-chemistries properties as reaction enthalpy, energy free from Gibbs and of formation enthalpy. In this work we made the study of the parameters of molecular reactivity (PRM's) for the molecules: Quinoline-N-Oxide (C₉H₇NO), Nicotinamide-N-Oxide (C₆H₆N₂O₂) and 2,2-Dithiobispyridine-N-Oxide (C₁₀H₈N₂O₂S₂) and compared with measures of molar conductance. Our purpose was to observe in which greatness the conductance of a neutral ligand can influence in the conductance of a complex system. Starting from the obtained data we observed that all the ligands studied in this work they behave as nonelectrolyte in aqueous solution, as expected, second proposal based on the studies of ionic salts and pseudo-covalent, and, therefore we waited that should not influence significantly in the behavior electrolyte of complex systems formed with the same ones. Such expectations will be susceptible to practical confrontation through opportune experimental procedures.

Keywords: *Reactivity parameters, molar conductance, neutral ligands.*

INTRODUÇÃO

A associação de parâmetros de reatividade com a geometria das moléculas tem-se verificado útil, na avaliação da reatividade das substâncias e na interpretação de suas propriedades. Isso possibilita compreender melhor, quais metais irão formar um composto de coordenação com tendências a maior estabilidade, e o local com maior possibilidade de formação da ligação metal-ligante, que podem ser confirmada por técnicas de espectroscopia vibracional, molecular e de raios-x.

O uso de medidas de condutância eletrolítica é de grande aplicação para a elucidação da provável estequiometria e simetria de um dado complexo, a partir de seus valores de condutância molar. A determinação da condutância, em solventes específicos, permite avaliar a possibilidade de coordenação dos ligantes e estimar, em alguns casos, a possível estequiometria dos compostos; fundamentando-se em escalas de condutâncias molares comparativas para tipos de eletrólitos bem conhecidos (Geary, 1971), e tendo como suporte base, o poder de doação ou aceitação de pares de elétrons, avaliado pelo "donor number", DN (Guttman, 1976). Ao medir a condutividade de uma solução, as dimensões da célula (comprimento e área entre os eletrodos) podem ser determinadas. A célula é normalmente calibrada com uma solução de condutividade conhecida (k) e a razão com a medida da condutância (L), a ser observada da solução conhecida, fornece diretamente a relação entre o comprimento (l) e a área (A) da seção transversal da célula. Esta razão é também conhecida como a constante da célula $K_c = l/A$, e pode ser determinada usando soluções de KCl padronizadas de condutividades conhecidas. A condutividade não é apropriada para comparar eletrólitos devido a sua forte dependência em relação à concentração dos mesmos. Para este propósito é mais adequado determinar a condutividade molar. Esta é determinada a partir da constante de célula, e da concentração molar M da substância em solução. Os resultados da condutância molar, em solução aquosa, revelam o comportamento eletrolítico dos compostos analisados, se eletrólitos ou não-eletrólitos. Sendo eletrólitos podem ser dos tipos mais conhecidos cátion:ânion $x:y$ (x e $y = 1-4$), podem ser avaliados experimentalmente e comparados com a literatura pesquisada. Nosso propósito é

observar alguma correlação entre as condutividades dos ligantes neutros e a condutância destes na formação de sistemas complexos.

Os ligantes selecionados neste trabalho, tem sido alvo de pesquisas e citados na literatura, por formarem compostos de coordenação com metais, usados como base de Lewis, à luz do conceito de ácidos e bases duros e moles de Pearson, na formação de estruturas moleculares estáveis (Cutshall, *et al*, 2001; Marinho *et al*, 2000; Sutherland *et al*, 1994).

DESENVOLVIMENTO

O método utilizado na pesquisa, para se calcular os parâmetros de reatividade, foi a química computacional, que, através do programa WebLab ViewerPro (Weblab Viewerpro, Copyright © 1998), foi obtido a modelagem, os ângulos de ligações, as distâncias de ligações e as cargas parciais, mostradas nas Figuras 01-03. Com os resultados das cargas parciais foi utilizada a seguinte expressão para calcular os PRM's, segundo método descrito na literatura (Lima *et al*, 2007)

$$\mathfrak{R} = \frac{\int q_i d\tau}{\sum_{i=1}^n \left| \int q_i d\tau \right|}$$

A integral ($\int q_i d\tau$) é a carga parcial de cada átomo da molécula, que está sendo estudado, e o somatório no denominador ($\sum |\int q_i d\tau|$) é a soma das cargas parciais dos átomos que possuem o mesmo sinal de carga do átomo estudado, para o cálculo dos parâmetros de reatividade de átomos de mesma natureza (negativo ou positivo) ou de todos os átomos da molécula, para o cálculo do parâmetro de reatividade total. Os resultados dos PRM's calculados estão dispostos nas Tabelas 01-03.

Para as medidas de condutividade, foi utilizada a técnica de caracterização: por condutância molar, através de um condutímetro digital QUIMIS, modelo Q405, para avaliar a condutividade em solução aquosa $1,00 \times 10^{-3}$ mol/L dos compostos e do solvente (água deionizada), realizadas a uma temperatura de 25 °C, segundo método descrito por Geary (1971), que foi repetida em triplicata.

O cálculo da condutância molar (Λ_m) é obtido a partir da constante de célula K_c e da

concentração molar M da substância em solução, conforme a literatura (Brown, 1982; Crockford and Knight, 1977; Heslop and Jones, 1976; Moore, 1976).

$$\Lambda_M = (L_{\text{solv}} - L_{\text{solu}}) \cdot K_c \cdot 10^3 / M$$

onde:

Λ_M – Condutância Molar ($S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)

L_{solv} – Condutância Molar da solução (Siemens S)

L_{solu} – Condutância Molar do solvente (Siemens S)

K_c – Constante de célula l/A (cm^{-1})

M – Concentração Molar da solução ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

O propósito das medidas de condutância molar é para observar alguma correlação entre os PRMs e os valores obtidos. Os resultados de condutância molar estão disponibilizados na Tabela 04

Parâmetro de Reatividade Molecular Inercial, ρ_M

Neste trabalho foi desenvolvido um parâmetro que está associado com a força da basicidade do ligante, definido como o coeficiente (ρ_M), que relaciona o parâmetro de reatividade ($\Re$) e a massa molar ($\overline{M}$) do ligante. Este parâmetro está relacionado diretamente com os valores de condutância molar dos ligantes (Λ_M), calculado a partir da condutância experimental (L) das espécies moleculares, onde estas espécies são ligantes considerados bases de Lewis, e suas condutividades em solução estão associadas a um mecanismo de protonação em solução aquosa.

(a) Mecanismo de protonação proposto para ligantes que funcionam como base de Lewis em sistemas aquosos:

(b) Mecanismo de protonação proposto para ligantes que funcionam como ácido de Lewis em sistemas aquosos:

Sendo assim, foi definido este coeficiente como:

$$\rho_M = \frac{\Re}{M}$$

Como observado neste trabalho, este coeficiente mostrou-se ser diretamente proporcional aos valores da condutância molar calculados experimentalmente, e a esta mesma condutância molar (Λ_M), foi associado ao afeito doador e, por isso, a força da base (:B), em formar a espécie HB^+ . Assim, um gráfico de ρ_M versus condutância molar, revelaram-se ser diretamente proporcionais e, por isso, relacionou-se tratar de uma medida confiável destes sistemas, para avaliar a força da base destes ligantes, considerando também o aspecto estereoquímico dos mesmos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Através do programa WebLab ViewerPro, foi possível obter as modelagens moleculares mostradas nas Figuras 01-03, e o cálculo dos PRM's, através das cargas parciais obtidas, conforme listados nas Tabelas 01-03

Os ligantes revelaram um comportamento típico de não-eletrólitos comportamento que está de acordo com os relatados pela literatura pesquisada. As medidas de condutância L e cálculos da condutância molar Λ_M , estão expressas na Tabela 04.

A Figura 04 ilustra comparativamente os valores de condutâncias molares obtidas para os ligantes estudados.

Figura 04 – Condutância molar dos ligantes estudados.

Uma correlação interessante foi obtida a partir da comparação entre a condutância molar das soluções aquosas dos ligantes, com o parâmetro ρ_M , que relaciona o PRM do principal átomo doador com a massa molar do ligante, e

mostra uma correlação proporcional e crescente.

Figura 05 – Condutância molar em função do parâmetro ρ_M , que é o quociente entre o PRM ρ do principal átomo doador da base de Lewis e a massa molar M do ligante.

A partir dos dados obtidos na Tabela 04, observou-se que todos se comportam como não eletrólitos em solução aquosa, como esperado segundo proposta baseada nos estudos de sais iônicos e pseudo-covalentes (Brown, 1982; Costa, *et al.*, 2013; Crockford and Knight, 1971; Heslop and Jones, 1976; Lee, 2000; Moore, 1976). O ligante que apresentou maior capacidade de condutância molar foi a Nicotinamida-N-Óxido, provavelmente por oferecer maior mobilidade iônica, devido a sua menor massa molar e possuir o maior átomo doador O1 com maior parâmetro PRM (O1 = -0,3755; O2 = -0,0881). Apesar do 2,2-Dithiobispiridina-N-óxido também possuir dois potenciais centros de coordenação, através dos oxigênios O1 e O2, PRM (O1 = O2 = -0,2091), esse comportamento foi subjugado, para o ligante livre, quando comparado com seu valor de condutância mais baixo que a Quinolina-N-óxido, que apresentou maior condutância que este e apresenta menor PRM (O1 = 0,2003). Acredita-se que nesses ligantes, considerados bases de Lewis, em solução aquosa, o efeito de protonação seja o principal argumento de suas condutâncias e, assim, uma escala baseada no pH, também em parceria com os PRM's, possa vir a ser uma metodologia interessante, para contribuir na classificação da força de ligação dos ligantes em química de coordenação e na avaliação destes ligantes, para a formação de sistemas complexos.

Pelos resultados mostrados na Figura 05,

percebe-se claramente uma proporcionalidade entre o parâmetro ρ_M e a condutância molar Λ_M , ao que revela uma capacidade de interação da base de Lewis, com o mecanismo de protonação, levando em consideração o parâmetro de carga do elemento de maior densidade eletrônica e sua relação inversa com a massa molar, que tem como propósito, considerar a resistência causada pela inércia à mobilidade das espécies. Pelo que se observa, a mobilidade é diretamente proporcional a densidade de carga das espécies e inversamente proporcional a massa molar, a área superficial e ao volume. Este comportamento é perfeitamente observado nestes sistemas.

Destes resultados, espera-se que a condutância do ligante livre, eleve valores de condutância em sistemas complexos, por alguma magnitude, sem, no entanto, comprometer a classificação do tipo de eletrólito do sistema, desde que pré-avaliados. A importância deste parâmetro é que possibilita uma explicação para sistemas condutores de carga e eletricidade, em sistemas complexos em solução, podendo ser extensivo ao estado sólido.

CONCLUSÕES

Observou-se nestes ligantes que, quanto maior o PRM do átomo doador do ligante, no caso a Nicotinamida-N-óxido (O1 = -0,3755; O2 = -0,0881), tende a apresentar uma condutância molar mais elevada ($\Lambda_M = 3,36 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$), exceto no caso do 2,2-Dithiobispiridina-N-óxido (O1 = O2 = -0,2091, $\Lambda_M = 1,34 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) deu uma menor condutância, comparada com a Quinolina-N-óxido (O1 = -0,2003, $\Lambda_M = 2,16 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$). Certamente este comportamento se deve ao fato da 2,2-Dithiobispiridina-N-óxido, possuir uma massa molecular quase 2 vezes maior que seus parceiros comparativos e, por isso, apresentar uma mobilidade iônica prejudicada pela maior resistência a fluidez de arraste.

Esta consideração foi constatada experimentalmente a partir do parâmetro definido neste trabalho, que relacionou a condutividade molar com o parâmetro teórico de reatividade molecular inercial, ρ_M e, este se mostrou ser proporcional aos valores de condutância molar das espécies investigadas neste trabalho e apresentadas nos resultados gráficos da Figura

05, evidenciando empiricamente, a dependência da condutância com a densidade eletrônica do principal elemento doador de elétrons do ligante e a relação inversa com sua inércia.

AGRADECIMENTOS

Os autores são muito gratos ao PIBIC/PIBIT/PROPESQ/UFRN/CNPq, pelo incentivo à pesquisa em iniciação científica e inovação tecnológica, especialmente à área de química fundamental.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) Barrow, G. M., 1982 – Físico-Química – Editora Reverté Ltda, Rio de Janeiro.
- 2) Costa, L. H. M., Lima, F. J. S. e Silva, A. O., 2013 - Síntese, Complexometria, Análise Térmica e Condutância Molar dos Cloretos de Lantânio, Neodímio e Érbio Hidratados - Periódico TchêQuímica, 10(19), 38-45.
- 3) Crockford, H. D. and Knight, S. B., 1977 – Fundamentos de Físico-Química. Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, Brasil.
- 4) Cutshall, N. S.; Ursino, R.; Kucera, K. A.; Latham, J.; Ihle, N. C., 2001 - Nicotinamide N-Oxides as CXCR2 Antagonists - Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 11, 1951–1954.
- 5) Geary W. J., 1971. - The Use of Conductivity Measurements in Organic Solvents for the Characterization of Coordination Compounds – Coord. Chem. Rev., 81-122.03
- 6) Guttman, V. , 1976 - Empirical Parameters for Donor and Accept or Properties of Solvents . Eletrochim. Acta 21, 661-70.
- 7) Heslop, R. B. and Jones, K., 1976 – Química Inorgânica 2ª Ed., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.
- 8) Lee, J. D. 2000 – Química Inorgânica 5ª Ed., Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo.
- 9) Lima, F. J. S., Melo, R. M., Silva, A. O. e Braga, C. C. M., 2007 – Parâmetros de Reatividade Molecular – Periódico TchêQuímica Vol. 4 (7), 7-15.
- 10) Moore, W. J., 1976 - Físico-Química, Ed. Edgard Blucher, SP, Vol. 2 , pg. 394-399.
- 11) Marinho, E. P., Sousa, W. S. C.; Melo, D. M. A.; Zinner, L. B; Zinner, K.; Mercuri, L. P. and Vicentini, G., 2000 - Synthesis, characterization and thermal behavior of some addition compounds between rare earth picrates (pic) and 2,20-dithiobis(pyridine-N-oxide) - Thermochemica Acta, 344, 67–72.
- 12) Sutherland, J. B.; Freeman, J.P.; Williams, A.J.; Cerniglia, C. E., 1994 – N-Oxidation of Quinoline and Isoquinoline *Cunninghamella Elegans* – Experimental Mycology, 18, 271–274.
- 13) Weblab Viewerpro, Copyright © 1998, Molecular Simulations, Inc., Web Lab and ViewerPro are trademarks of Molecular Simulation Inc.

Figura 03 – Modelagem da 2,2 – Dithiobispiridina-N-óxido

Tabela 01 - Cargas parciais e Parâmetros de Reatividades Moleculares da Quinolina-N-Óxido

O1	-0,0632	0
N1	0	0,5106
C2	0	0,1653
C3	-0,0135	0
H1	0	0,0666
C4	-0,0581	0
H2	0	0,0624
C5	-0,0614	0
H3	0	0,0623
C6	-0,0508	0
H4	0	0,0630
C7	0	0,0224
C8	-0,0474	0
H5	0	0,0632
C9	-0,0210	0
H6	0	0,0660
C10	0	0,1233
H7	0	0,1103
Σ	-0,3154	1,3154

O1	-0,2003	0
N1	0	0,3882
C2	0	0,1257
C3	-0,0428	0
H1	0	0,0506
C4	-0,1842	0
H2	0	0,0474
C5	-0,1947	0
H3	0	0,0474
C6	-0,1611	0
H4	0	0,0479
C7	0	0,0170
C8	-0,1503	0
H5	0	0,0480
C9	-0,0666	0
H6	0	0,0502
C10	0	0,0937
H7	0	0,0838
Σ	-1	0,9999

Tabela 02 - Cargas parciais e Parâmetros de Reatividades Moleculares da Nicotinamida-N-Óxido

O1	-0,2720	0
C1	0	0,2439
N1	-0,3250	0
H1	0	0,1458
H2	0	0,1458
C2	0	0,0771
C3	0	0,1349
H3	0	0,1112
N2	0	0,5034
O2	-0,0638	0
C4	0	0,1225
H4	0	0,1103
C5	-0,0209	0
H5	0	0,0660
C6	-0,0427	0
H6	0	0,0633
Σ	-0,7244	1,7242

O1	-0,3755	0
C1	0	0,1415
N1	-0,4486	0
H1	0	0,0846
H2	0	0,0846
C2	0	0,0447
C3	0	0,0782
H3	0	0,0645
N2	0	0,2920
O2	-0,0881	0
C4	0	0,0711
H4	0	0,0640
C5	-0,0288	0
H5	0	0,0383
C6	-0,0589	0
H6	0	0,0367
Σ	-0,9999	1,0002

Tabela 03 - Cargas parciais e Parâmetros de Reatividade Molecular do 2,2 Dithiobispiridina-N-Óxido

O1	-0,0627	0
O2	-0,0627	0
N1	0	0,5174
N2	0	0,5174
C2	0	0,1240
C7	0	0,1240
H1	0	0,1103
H5	0	0,1103
C3	-0,0215	0
C8	-0,0215	0
H2	0	0,0659
H6	0	0,0659
C4	-0,0541	0
C9	-0,0541	0
H3	0	0,0626
H7	0	0,0626
C5	-0,0063	0
C10	-0,0063	0
H4	0	0,0673
H8	0	0,0673
C1	0	0,2024
C6	0	0,2024
S1	-0,0053	0
S2	-0,0053	0
Σ	-0,2998	2,2998

O1	-0,2091	0
O2	-0,2091	0
N1	0	0,2250
N2	0	0,2250
C2	0	0,0539
C7	0	0,0539
H1	0	0,0480
H5	0	0,0480
C3	-0,0717	0
C8	-0,0717	0
H2	0	0,0286
H6	0	0,0286
C4	-0,1804	0
C9	-0,1804	0
H3	0	0,0272
H7	0	0,0272
C5	-0,0210	0
C10	-0,0210	0
H4	0	0,0293
H8	0	0,0293
C1	0	0,0880
C6	0	0,0880
S1	-0,0177	0
S2	-0,0177	0
Σ	-0,9998	1

Tabela 04 – Dados das medidas de condutância para os ligantes estudados neste trabalho.

Composto	Conc. Molar (M) (mol.L ⁻¹)	Condutividade (k) (S cm ⁻¹) x10 ⁻⁶	Condutância (L) (S) x10 ⁻⁶	ΔL $L_{\text{solu}} - L_{\text{solv}}$ (S) x10 ⁻⁶	Condutância Molar (Λ_M) (S cm ² mol ⁻¹)	Massa molar ($\overline{M}$) (g mol ⁻¹)
H ₂ O	55,33	2,40	2,43	-	4,34x10 ⁻⁵	18,02
A	1,00 x10 ⁻³	3,74	3,78	1,35	1,34	252,32
B	1,00 x10 ⁻³	4,57	4,62	2,19	2,16	145,16
C	1,00 x10 ⁻³	5,76	5,83	3,40	3,36	138,12

$K_c = 0,9887 \text{ cm}^{-1}$ (constante da cela)

A – 2,2 – Dithiobispiridina-N-óxido

B – Quinolina-N-óxido

C – Nicotinamida-N-óxido