AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS DE REATIVIDADE MOLECULAR DE PIRIDINAS-N-ÓXIDOS UTILIZADOS NA FORMAÇÃO DE SISTEMAS COMPLEXOS

EVALUATION OF MOLECULAR REACTIVITY PARAMETERS OF PIRIDYNE-N-OXIDE USED IN THE FORMATION OF COMPLEX SYSTEMS

LIMA*, Francisco José Santos; SOUSA, Fernanda Louise Cardoso de;
COSTA, Luiz Henrique Medeiros da; e SILVA, Ademir Oliveira da

Universidade Federal do Rio Grande do Norte – Departamento de Química
Natal, RN – CEP. 59072-970, Campus Universitário

e-mail*: limafjs@yahoo.com

Received 5 July 2012; received in revised form 31 July 2012; accepted 24 August 2012

RESUMO

Parâmetros de reatividade molecular (PRM's) são usados atualmente, para quantificar propriedades atômicas e moleculares que podem influenciar as interações entre as moléculas, nos estágios de síntese de compostos químicos de interesse em pesquisa e de suas possíveis aplicações. Neste trabalho, observamos que a ordem das basicidades dos ligantes não foi seguida quando comparada a estabilidade de alguns complexos citados na literatura. Uma nova ordem de reatividade foi atribuída nas avaliações dos PRM's, que também não foi concordante com a ordem da estabilidade térmica. Concluiu-se que não existe uma dependência clara entre os parâmetros de reatividade com o comportamento térmico das propriedades empíricas relacionadas neste trabalho.

Palavras-Chave: *parâmetros de reatividade, piridina-n-óxido, ligantes.*

ABSTRACT

Parameters of molecular reactivity (PRM's) have been used, to quantify atomic and molecular properties that can influence in the interactions among the molecules, in the synthesis of chemists compounds of interest in research and possible applications. In this work we observed that the order of the ligands basicity not was agreed with the order of the thermal stability of some complex of the literature compared. A new reactivity order it was attributed by the evaluations of PRM's, that doesn't agree also with the order of the thermal stability. It was concluded in this work that a clear dependence doesn't exist among the reactivity parameters with the thermal behavior of the related empiric properties in this work.

Keywords: *reactivity parameters, pyridine-n-oxide, ligand*

Introdução

Um grande interesse dos pesquisadores na química moderna está focado na estrutura, nas propriedades e nas possibilidades de aplicação dos complexos formados por um metal e uma gama de ligantes que agem como base de Lewis, o que permite a um aumento na constante de estabilidade destes sistemas, e possibilita inseri-los em uma cadeia ampla de aplicações [SHRIVER *et al.*, 1994; ATKINS and JONES, 1999]. Alguns exemplos destes sistemas complexos podem ser enumerados como os complexos de ferro (hemoglobina) e cobalto (vitamina B12), extremamente ativos e importantes nas reações biológicas. A clorofila, pigmento presente nas plantas, é um complexo de magnésio, que interage com a energia solar e produz alimento e energia, quando consome dióxido de carbono e água e converte em carboidratos (sacarose ou amido) para as necessidades dos vegetais e oxigênio puro para a atmosfera [LEHNINGER *et al.*, 2004]. Alguns tipos de complexos apresentam comportamento magnético e são coloridos, encontrando aplicações na química analítica de precisão, na química de separação, na eletrodeposição de metais, na catálise, na fixação de nitrogênio atmosférico no solo, em fármacos, em sensores fotoquímicos, na conversão de energia solar, em displays de equipamentos eletro-eletrônicos, na fabricação de fibras ópticas, na composição de tintas inteligentes, etc [SHRIVER *et al.*, 1994; ATKINS and JONES, 1999].

Diversos ligantes têm sido usados pela química de coordenação, para modificar certas propriedades físicas e químicas, contribuindo na síntese de novos compostos, que apresentem novas perspectivas de eficiência melhorada e abram novas fronteiras ainda não desbravadas no campo da ciência. Estes trabalhos podem ajudar a orientar novos rumos para a pesquisa básica, bem como favorecer um aperfeiçoamento das tecnologias já existentes e sem dúvida nenhuma, oferecer novos horizontes para o emprego destes sistemas em tecnologias inovadoras.

Neste trabalho selecionamos alguns ligantes conhecidos e utilizados na síntese de compostos complexos, para avaliar os

parâmetros de reatividade PRM's e correlacionar com algumas variáveis empíricas dos mesmos isolados, e destes ligados, formando os complexos.

Parâmetros de reatividade têm sido utilizados para quantificar propriedades físicas e químicas de compostos por vários pesquisadores [CHANDRA, 1981; GEORGE, 1972; LIMA *et al.*, 2007; MELO *et al.*, 2006] e correlacionar com algumas propriedades físicas e químicas. Pela primeira vez, estamos utilizando estes parâmetros no sentido de orientar nossa pesquisa na seleção de ligantes que apresentem valores significativos de sucesso, nos critérios avaliados como menor tempo de síntese em sistemas complexos (dependente da constante de estabilidade de formação do complexo), intervalo de estabilidade térmica aceitável (formação de compostos que apresentem faixa de decomposição acima de 150°C), janela espectral favorável (compostos que absorvam no Uv-visível) e previsão de estabilidade fotoquímica adequada (não sejam decompostos pela fonte de energia estimuladora de suas propriedades de interesse aplicativo).

Os ligantes piridina-N-óxido, 2-, 3- e 4-picolinas-N-óxidos (PyNO, 2-picNO, 3-picNO e 4-PicNO, respectivamente), mostradas nas Figuras 1-4, têm sido usados em pesquisa básica com elementos de transição d e f e até onde se tem conhecimento, vem sendo estudados em pesquisas de compostos de coordenação com o propósito de buscar melhoramentos na eficiência de dispositivos de bombeamento ópticos e fotônicos [SILVA, *et al.*, 1993; MELO *et al.*, 2001; SILVA, *et al.*, 1992; LIMA *et al.*, 1994; VICENTINI *et al.*, 1993; MATOS *et al.*, 1984; VICENTINI *et al.*, 1991; ZINNER *et al.*, 1991; BRITO, 1984; ZINNER e BRITO, 1985; ZINNER *et al.*, 1988].

Desenvolvimento

Selecionamos inicialmente alguns tipos de ligantes que tivessem semelhança estrutural e apresentassem capacidade de coordenação relevante. Realizamos a modelagem molecular pelo uso do programa WebLab ViewerPro [WEBLAB VIEWERPRO, 1988], e obtivemos a estrutura molecular,

superfície de potencial eletrostático, distâncias interatômicas, ângulos de ligação e cargas parciais. Em seguida avaliamos os parâmetros de reatividade molecular (PRM's) a partir da equação 01 [LIMA *et al*, 2007; MELO *et al*, 2006].

$$\mathfrak{R} = \frac{\int q_i d\tau}{\sum_{i=1}^n \left| \int q_i d\tau \right|} \quad (\text{Eq. 01})$$

A $\int q_i d\tau$ é a carga parcial de cada elemento no ligante e o $\sum \left| \int q_i d\tau \right|$ o módulo da soma das cargas parciais de todos os elementos da molécula. Estes parâmetros avaliam de certa forma, a capacidade de coordenação de ligantes com cátions metálicos, que durante a formação de sistemas de químicos, podem apresentar dificuldades de acomodação, o que é entendido como impedimento estérico, auxiliando na escolha para a preparação de compostos de coordenação.

Resultados e Discussões

As modelagens obtidas pelo programa mencionado são mostradas nas Figuras 1-4. Estão mostrados também as distâncias de ligação, principais ângulos e valores de cargas parciais. Os parâmetros obtidos pela expressão 01 estão mostrados nas Tabelas 1 e 2 para os ligantes estudados neste trabalho. Na Figura 5 está mostrado a correlação empírica da natureza dos ligantes versus energia de ativação de complexos de cobalto e na Figura 6 a correlação entre a natureza dos ligantes versus os PRM's avaliados.

Analisando as moléculas 2-PicNO, 3-PicNO e 4-PicNO, verificamos pelos valores dos PRM's, que apresentam o oxigênio, O1, como sendo aquele que possui maior possibilidade de interagir com moléculas ou íons que têm densidades positivas. Já o nitrogênio, N1, apresenta grandes probabilidades de interação com moléculas ou íons que possuem densidade negativa, porém apresenta um impedimento estérico causados pelos elementos oxigênio O1, e carbonos C1 e C5 que se encontram no mesmo plano. Esses

três compostos apresentam estruturas muito parecidas, tendo como diferença a posição ocupada pelo grupo metil (-CH₃) no anel aromático.

Percebemos que os valores dos parâmetros para o oxigênio de cada ligante no grupo doador N-O, apresentam valores bem próximos, evidenciando que os quatro ligantes possuem boa capacidade coordenativa de interação com os metais. O que pode dificultar a interação é a proximidade do grupo -CH₃, existente na 2-PicNO, que causa um certo impedimento estérico e de certa forma dificulta uma sobreposição orbital nos orbitais ligantes, mais efetiva, certamente diminuindo um pouco a estabilidade dos sistemas formados com esse ligante. Em contrapartida a esse efeito, a proximidade do -CH₃ do grupo N-O influencia o valor da densidade eletrônica sobre o oxigênio, o que pode ser observado pelo maior valor do parâmetro neste ligante (ver Tabelas 1 e 2). Na 3- e 4-PicNO o impedimento estérico causado pelo grupo -CH₃ praticamente inexiste e o efeito indutivo do -CH₃ diminui devido a distância. Na 3-PicNO, o parâmetro é menor que a 4-PicNO, certamente causado pelo efeito estérico da proximidade do grupo N-O e provavelmente também devido a efeitos de ressonância eletrônica no anel já que o grupo -CH₃ é um grupo ativante fraco, podendo ser um orto- ou para-diretor, potencializando interações químicas em grupos ligantes com densidades eletrônicas favoráveis, situados nestas direções. O resultado relevante destas possibilidades em nossos compostos formados entre metais, contra-cátions e ligantes, é um aumento na estabilidade das ligações entre o ligante e o metal, permitindo ao sistema um ganho de estabilidade maior que o sistema formado apenas pelo metal e o contra-cátion. Obviamente, o sistema com o ligante, passa a apresentar novas propriedades que são favorecidas pela presença do mesmo. Estas novas propriedades são o nosso propósito de pesquisa que tem como meta a possibilidade de aplicação destes novos compostos.

No trabalho desenvolvido por [MURKHERJEE, *et al.*, 1986], percebe-se que a tendência da basicidade entre as piridinas N-óxidos segue a seguinte ordem:

No entanto, através de estudos térmicos desenvolvidos pelos mesmos autores, foi observado que a estabilidade dos compostos formados por cobalto, que têm a estequiometria geral CoA_2L^x ($x = 1-4$), [A = ânion derivado do ácido bis(2,4-dimetilfenil) ditiofosfínico; $\text{L}^1 = \text{pyNO}$, $\text{L}^2 = 2\text{-PicNO}$, $\text{L}^3 = 3\text{-PicNO}$ e $\text{L}^4 = 4\text{-PicNO}$], mostrou que as energias de ativação para a decomposição dos mesmos apresentavam os seguintes valores mostrados na Figura 5 e abaixo, respectivamente;

$$10,80 < 12,87 < 15,42 < 18,31 \\ (\text{kCal/mol})$$

no qual ordenavam a estabilidade destes sistemas, segundo a sequência:

Observamos no trabalho citado, que a ordem da basicidade não é concordante com o que se esperava para a ordem de estabilidade dos complexos de cobalto e que o complexo de cobalto com a 4-PicNO se apresentou mais estável, sendo a ordem seguida exatamente ao contrário.

Pela análise dos PRM's, a ordem teórica prevista da estabilidade da ligação metal-ligante (M-O) dos compostos seria;

conforme valores calculados e mostrados nas Tabelas 1 e 2 e Figura 6.

As diferenças observadas nas sequências entre as basicidades, as estabilidades avaliadas pelas energias de ativação dos complexos [MUKHERJEE et al., 1986] e a previsão pelos PRM's deste trabalho, pode ser compreendida por fatores do tipo; i) impedimento estérico causados pela conformação dos ligantes e dos contra-cátions em torno do metal após a formação dos complexos e ii) devido as interações intermoleculares entre as unidades moleculares adjacentes que influenciam a energia necessária para a decomposição dos complexos. Como os estudos térmicos baseados na decomposição térmica dos

compostos envolvem geralmente mais de um fenômeno, como por exemplo, a quebra de diferentes tipos de ligações e quebra de interações moleculares que podem ocorrer em temperaturas próximas, isto pode interferir nos resultados e alterar a previsibilidade destas conclusões. Em um estudo posterior, direcionado exclusivamente à energia das ligações M-O, utilizando espectroscopia de absorção no infravermelho e/ou espectroscopia de absorção eletrônica, e/ou espectroscopia fotoeletrônica por raios-X, pode vir a ser útil para uma análise focalizada das estabilidades destas ligações metal-ligante.

Conclusão

Pretendemos com este trabalho, sistematizar um estudo comparativo destas e de outras propriedades químicas, com as obtidas para os sistemas complexos que estão sendo desenvolvidos pelo nosso grupo de pesquisa.

Agradecimentos

Ao PIBIC/UFRN/PROPESQ/CNPq, pelo incentivo à pesquisa fundamental.

Referências

1. ATKINS, P. and JONES, L., 1999 – **Princípios de Química** – Artmed Editora Ltda, Porto Alegre, RS, Brasil.
2. BRITO, H. F., 1984 – Dissertação de Mestrado - Composto de Adição Entre Trifluoroacetatos de Lantanídeos e a 2-Picolina-N-Óxido (2-PicNO) – Apresentada na USP, São Paulo.
3. CHANDRA, A. K., 1981 – **Introductory Quantum Chemistry**, 2nd Ed. – Tata McGraw-Hill Publishing Co. Ltd., New Delhi.
4. GEORGE, D. V. 1972 – **Principles Of Quantum Chemistry** – Pergamon Press Inc., printed in USA.
5. LEHNINGER, A., NELSON, D. L.; COX, M. M., 2004, - **Principles of Biochemistry**, 4th ed., W.H.Freeman & Co.

6. LIDE, D. R., 1991 – **Handbook of Chemistry and Physics**, CRC Press, Inc., Ed. 72., Printed In U.S.A.

7. LIMA, F. J. S.; MELO, R. M.; SILVA, A. O. e BRAGA, C. C. M., 2007 - **Parâmetros De Reatividade Molecular** – *Tchêquímica*, 4(7), 7-15.

8. LIMA, F. J. S. ; VICENTINI, G. ; ISOLANI, P. C., 1994 - Spectroscopic Studies of Nd(III) and Er(III) Picrate Complexes with 2-Picoline-N-Oxide (2-picNO).. **Anais da Associação Brasileira de Química**, v. 43, n. 1-2, p. 22-26.

9. MATOS, J. R., 1984 - Dissertação de Mestrado - Compostos de Adição Entre Metanossulfonatos de Lantanídeos (III) e a 3-Picolina-N-Oxido (3-Picno).

10. MATOS, J. R. ; NIINISTO, L. J. R. ; VICENTINI, G. ; ZINNER, L. B. . Synthesis And Thermal Decomposition Of Rare Earth Complexes With Methanesulfonates and 3-Picoline-N-Oxide Ligands.. **Acta Chem. Scand.**, v. A42, n. 2, p. 111-116, 1988.

11. MELO, C. V. P.; SILVA, E. M.; LIMA, F. J. S.; SILVA, A. G., 2001 - Polarizabilidades Eletrônicas dos Compostos Nd(pic)₃.3DMA, Nd(pic)₃. 3DMF e Nd(pic)₃.3(4-picNO).H₂O em Soluções de Nitrometano e Acetonitrila - **Anais da Associação Brasileira de Química**, Vol. 49(1), 15-21.

12. MELO, R. M.; LIMA, F. J. S.; SILVA, A. O. e BRAGA, C. C. M., 2005 - Parâmetros De Reatividade Molecular – Trabalho apresentando no XVI Congresso de Iniciação Científica da UFRN (CIENTEC), outubro.

13. MICROCAL™ ORIGIN®, Version 6.0, Copyright® 1991-1999, Microcal Software, Inc.

14. MUKHERJEE, R.N., SHONKAR, S. and MASCARENHAS, D. L., 1986 – Interaction of Dithiophosphinates of Cobalt(II) and Nickel(II) With Pyridine- and Picoline-N-Oxides – **Indian J. Chem. Sect. A**, 25A, 838-41.

15. SHRIVER, D. F. ATKINS, P. W., LANGFORD, C. H., 1994 – **Inorganic**

Chemistry – 2nd Edition, Oxford University Press, London.

16. SILVA, E. M.; VICENTINI, G.; MELO, C. P. V.; ISOLANI P. C.; ZINNER, K., 1993 - Luminescence of Europium Picrate Complexes with N,N-Dimethylacetamide (DMA) and with 4-Picoline-N-Oxide(4-picNO) - **Anais da Associação Brasileira de Química**, Vol.41-42, 17-22.

17. SILVA, E. M.; VICENTINI, G.; MATOS, J. R.; ZINNER, K., 1992 - Synthesis, Characterization and Properties of some Lanthanide Picrate Complexes with 4-Picoline-N-Oxide (4-picNO)”; **Thermochimica Acta**, Vol. 195, 39-42.

18. VICENTINI, G.; LIMA, F. J. S., 1993 - Complexes of Lanthanide Picrates with 2-Picoline-N-Oxide (2-picNO). **Journal of Alloys and Compounds**, v. 192, p. 277-279.

19. VICENTINI, G.; AYALA, J. D.; MATOS, J. R., 1991-Scandium Trifluoromethanesulphonate Aromatic Amine Oxide Complexes: Synthesis, Characterization And Thermoanalytical Investigation- **Thermochimica Acta**, v. 191, p. 317-322.

20. WEBLAB VIEWERPRO, Copyright © 1998, Molecular Simulations, Inc., Web Lab and ViewerPro are trademarks of Molecular Simulation Inc.

21. ZINNER, L. B.; MATOS, J. R., 1991 - 4-Picoline-N-Oxide (4-Picno) Lanthanoid Methanesulphonate (Ms) Complexes. A Comparative Study With Amine Oxide Compounds. **Eur. J. Solid State Inorg. Chem.**, v. T29, p. 295-298.

22. ZINNER, L. B.; MATOS, J. R., 1990 - Complexes Of Lanthanoid Methanesulfonates (Ms-) With Pyridine-N-Oxide (Pyo). **Lanthanide And Actinide Research**, v. 3, p. 195-202.

23. ZINNER, L. B.; MATOS, J. R.; NASCIMENTO, A. B., 1988-Lanthanoid Methanesulfonate Complexes With 3-Picoline-N-Oxide. Spectral Study Of The Neodymium And Europium Complexes.. *Inorganica Chimica Acta*, v. 141, n. 2, p. 305-308.

24 - ZINNER, L. B.; BRITO H. F., 1985 - Synthesis and properties of complexes between lanthanide trifluoro-acetates and 2-picoline-n-oxide (2-picNO). **Inorganica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 110, n. 3, p. 175-179.

Figura 1. Modelagem Molecular E Algumas Propriedades Estruturais E Eletrônicas Para O Ligante PyNO.

Figura 2. Modelagem Molecular E Algumas Propriedades Estruturais E Eletrônicas Para O Ligante 2-PicNO.

Figura 3. Modelagem Molecular E Algumas Propriedades Estruturais E Eletrônicas Para O Ligante 3-PicNO.

Figura 4. Modelagem Molecular E Algumas Propriedades Estruturais E Eletrônicas Para O Ligante 4-PicNO.

Tabela 1. Parâmetros De Reatividade Molecular Para A PyNO E 2-PicNO

PyNO			2-PicNO		
O1	-0,3931		O1	-0,3964	
N1		+0,4324	N1		+0,4394
C1/C5		+0,1053	C1		+0,1149
H1/H5		+0,0949	C2	-0,1167	
C2/C4	-0,1331		H1		+0,0575
H2/H4		+0,0567	C3	-0,3439	
C3	-0,3407		H2		+0,0543
H3		+0,0538	C4	-0,1348	
			H3		+0,0573
			C5		+0,0981
			H4		+0,0959
			C6	0,0081	
			H5/H6/H7		0,0275

Tabela 2. Parâmetros De Reatividade Molecular Para a 3- e 4-PicNO

3-PicNO			4-PicNO		
O1	-0,3456		O1	-0,3839	
N1		+0,4246	N1		+0,4175
C1		+0,1058	C1/C5		+0,1019
H1		+0,0934	H1/H4		+0,0916
C2	-0,0580		C2	-0,1125	
C6	-0,1966		H2/H3		+0,0550
H5/H6		+0,0237	C3	-0,2659	
H7		+0,0236	C4		+0,0155
C3	-0,2838		H5/H6/H7		+0,0233
H2		+0,0530	C6	-0,2377	
C4	-0,1159				
H3		+0,0557			
C5		+0,1033			
H4		+0,0931			

Figura 5. Correlação Entre A Natureza Dos Ligantes E A Energia De Ativação (E_a) Da Decomposição Térmica, Usado Como Critério De Estabilidade De Complexos De Cobalto [MUKHERJEE ET AL, 1986].

Figura 6. Correlação Entre A Natureza Dos Ligantes E Os Parâmetros De Reatividade (PRM'S) Para O Átomo Doador De Oxigênio O1, Do Grupo NO.