

ESTUDO DO COMPORTAMENTO ÁCIDO-BASE DA 4,4'-DITIODIPYRIDINA

Ícaro de Sousa Moreira* e Leticia Tarquinio de Sousa Parente†

Departamento de Química Orgânica e Inorgânica - Universidade Federal do Ceará - CP 12200 - 60455-760 - Fortaleza - CE
Douglas Wagner Franco

Instituto de Química de São Carlos - USP - CP 369 - 13560-970 - São Carlos - SP

Recebido em 19/11/96; aceito em 13/7/98

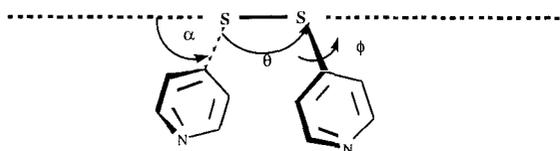
THE ACID-BASE PROPERTIES OF 4,4'-DITHIODIPYRIDINE. Despite the importance of the 4,4'-dithiodipyridine as an electrode modifier on the protein electrochemical studies and as a remarkable bridged-ligand on conducting electronic density in binuclear mixed valence complexes, there is no data available in the literature concerning acid-base behavior of this compound. Aiming to afford such information we undertook the ionization equilibrium study of this ligand. Although two acid species, DTDPH⁺ and DTDPH²⁺ have been detected in solution, only the diacid-form was possible to be isolated as a perchlorate salt DTDPH₂(ClO₄)₂. The ionization constants for the two step equilibrium processes (pK_{a1}=2.70 and pK_{a2}=4.80) were determined by using the spectrophotometric technique and aqueous solutions of CF₃COONa, $\mu=0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Keywords: 4,4'-dithiodipyridine; equilibrium study; ionization constants.

1. INTRODUÇÃO

O ligante 4,4'-ditiodipiridina (DTDP) tem sido, recentemente, bastante citado na literatura científica com substancial enfoque à sua utilização como modificador de eletrodos para o estudo eletroquímico de metaloproteínas¹ e como ligante de ponte, exibindo notadas qualidades condutoras de densidade eletrônica entre centros metálicos em complexos binucleares de valência mista²⁻⁵.

Estudos cristalográficos⁶ sugerem que, em dissulfetos aromáticos, existem fortes interações π entre os orbitais π preenchidos dos anéis piridínicos e os orbitais $d\pi$ vazios dos átomos de enxofre, bem como entre os orbitais π preenchidos dos átomos de enxofre e os orbitais $\pi\pi^*$ vazios dos anéis piridínicos.



Os valores do comprimento de ligação S-S, ao redor de 2,03 Å, e do ângulo diedro de 80,3°, confirmam as observações gerais de que menores comprimentos da ligação S-S, comparativamente ao valor de Pauling⁷ (2,08 Å), são associadas com valores de ângulos diedros próximos de 90°, originando uma geometria molecular, na qual a repulsão entre os pares de elétrons não ligantes dos átomos adjacentes são mínimas e as interações π máximas⁶.

Cheng e Ritchie⁸ realizaram estudos posteriores em solução e calcularam, através do momento de dipolo e da constante molar de Kerr, os valores $\alpha=73^\circ$ e $\phi=5^\circ$. Tais valores reforçam a atribuição cristalográfica, sugerindo que um dos anéis estaria torcido com relação ao outro, se afastando da coplanaridade, com relação à ligação S-S, por apenas 5°.

Apesar dos estudos realizados por Cheng e Ritchie⁸, pouco

se conhece acerca das propriedades desta substância em solução, especialmente seu comportamento ácido-base. Com o intuito de verificar essas propriedades, foram feitas reações deste ligante com o ácido perclórico, em diferentes razões estequiométricas. As espécies monoácido e diácido conjugados da base DTDP foram identificadas em solução, tendo sido isolado, apenas, o diácido na forma de sal perclorato.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiais e técnicas

4,4'-ditiodipiridina (Aldrich), etanol absoluto (Merck), ácido perclórico (Riedel), óxido de deutério (Aldrich), ácido trifluoroacético (Aldrich), hidróxido de sódio (Riedel) e nitrometano (Riedel) foram usados sem purificações prévias.

Água bidestilada foi usada em todas as etapas experimentais.

As medidas de condutância foram obtidas pelo uso de um condutivímetro Weiss-Techn.-Werkstätten, com célula de parede de vidro dupla, de constante $K=0,604 \text{ cm}^{-1}$, a 25°C. A termostatização foi efetuada através de um banho HAAKE-FK2 com controle de temperatura de $\pm 0,1^\circ\text{C}$. As medidas de pH foram realizadas utilizando-se de um pHmetro Corning, modelo 130, equipado com eletrodo de vidro combinado Metrohm modelo EA-120.

As análises elementares de C, N e H foram efetuadas no Instituto de Química da USP de São Paulo, em um analisador da Perkin Elmer, modelo 2400-CHN.

Os espectros vibracionais, na região do infravermelho, foram obtidos em um espectrofotômetro Nicolet 55XC. As amostras sólidas foram preparadas sob forma de pastilhas de KBr.

Os espectros de ressonância magnética nuclear foram obtidos em um espectrômetro Bruker modelo AC 200, utilizando-se óxido de deutério como solvente e o 2,2-dimetil-2-silapentano-5-sulfonato de sódio, DSS, como padrão interno.

Os espectros eletrônicos foram obtidos em solução e, em alguns casos, no estado sólido, na forma de pastilhas de KBr, pelo uso dos espectrofotômetros HP-8451A da Hewlett Packard e Carry 17D da Varian.

As determinações dos valores de pKa aparente foram efetuadas pelo método espectrofotométrico⁹, acompanhando-se as variações de pH do meio tamponado, de força iônica

† In Memoriam

uniforme ($\mu=0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ em CF_3COONa) sob fluxo de argônio. Os valores das absorvâncias das soluções foram medidos em comprimentos de onda convenientemente selecionados e em condições de termostatização ($25 \pm 0,1^\circ\text{C}$).

As determinações dos valores de pKa foram feitas graficamente pelo uso da equação 1.

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \left(\frac{A - A_f}{A_0 - A} \right) \quad (1)$$

onde: A_0 = Absorvância da espécie deprotonada

A_f = Absorvância da espécie protonada

A = Absorvância da mistura

Os valores de pKa foram obtidos por interpolação no gráfico $\log \frac{A - A_f}{A_0 - A}$ versus pH, no valor de pH para o qual $\log \frac{A - A_f}{A_0 - A} = 0$.

2.2. Síntese do composto I

220 mg (1 mmol) de DTDP foram dissolvidos em 10 mL de etanol absoluto e postos em condições de refluxo, sob agitação magnética. A esta solução, adicionou-se, por gotejamento, 1 mmol de ácido perclórico diluído em 5 mL de etanol. Deixou-se a mistura reacional sob refluxo durante 30 minutos, observando-se a formação de um precipitado branco cristalino. Em seguida, o sistema foi resfriado à temperatura ambiente e, logo após, em refrigerador. O sólido obtido foi filtrado em funil de placa porosa, por sucção a vácuo, seguido de exaustiva lavagem com etanol absoluto e secagem em dessecador contendo CaCl_2 .

2.3. Síntese do composto II

A síntese foi realizada pelo uso do mesmo procedimento experimental descrito para o composto I, variando-se apenas a proporção dos reagentes: 1 mmol de DTDP para 5 mmol de HClO_4 . Os produtos obtidos foram recristalizados em etanol.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização

A tabela 1 mostra os intervalos de fusão e os resultados das análises elementares para os compostos obtidos nas sínteses I e II.

Os sólidos obtidos através dos dois procedimentos sintéticos apresentaram idênticos intervalos de fusão, o que sugere, em uma primeira análise, tratarem-se de um único produto. Os resultados das análises elementares, também sugerem a obtenção de um único produto, em ambos procedimentos sintéticos, e são consistentes com a formulação $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_2\text{Cl}_2\text{O}_8$, denotada por $\text{DTDPH}_2(\text{ClO}_4)_2$.

Soluções milimolares dos produtos obtidos nas sínteses I e II, em nitrometano, foram termostatizadas a 25°C e submetidas a medidas de condutância molar. Os valores obtidos: 169,43 e $170,45 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ apontam, mais uma vez, para a obtenção de um único produto e são consistentes com a formulação $\text{DTDPH}_2(\text{ClO}_4)_2$, posto sugerirem um eletrólito do tipo¹⁰ 1:2.

Os espectros vibracionais na região do infravermelho, da DTDP e dos sólidos isolados nas sínteses I e II foram obtidos com fins

comparativos e de caracterização. Os espectros dos produtos obtidos mostraram-se idênticos e foram atribuídos ao composto $\text{DTDPH}_2(\text{ClO}_4)_2$. Como principais observações, comparativas ao espectro da DTDP, pode-se citar a banda em 3237 cm^{-1} , característica do estiramento N-H, a qual é ausente no espectro da DTDP. A banda, que originalmente aparece em 1406 cm^{-1} no espectro da DTDP, provavelmente experimenta um deslocamento para maior frequência, encontrando-se superposta à banda larga em 1481 cm^{-1} , no espectro da $\text{DTDPH}_2(\text{ClO}_4)_2$. O deslocamento observado, provavelmente é ocasionado por redistribuição de carga, devido a protonação dos átomos de nitrogênio¹¹. As bandas em 1105 cm^{-1} (forte e larga) e em 625 cm^{-1} são características dos modos vibracionais do íon ClO_4^- de simetria tetraédrica. As demais bandas ocorrem em energias e intensidades bastantes similares àquelas observadas no espectro da DTDP.

O espectro na região do ultravioleta-visível da DTDP deprotonada (figura 1) apresenta três máximos de absorção: em 230 nm, 256 nm e 290 nm. Os espectros dos produtos das sínteses I e II, obtidos em solução aquosa, pH=4,0, apresentaram uma banda a 294 nm, que provavelmente origina-se do deslocamento batocrômico da banda em 256 nm presente no espectro da DTDP. Uma outra banda, 230 nm, é idêntica em energia e absorvidade molar àquela observada no espectro da DTDP. Observa-se, também, uma forte inflexão em 274 nm, originada de uma terceira banda que encontra-se parcialmente encoberta pela banda de maior intensidade, que ocorre em 294 nm (figura 2).

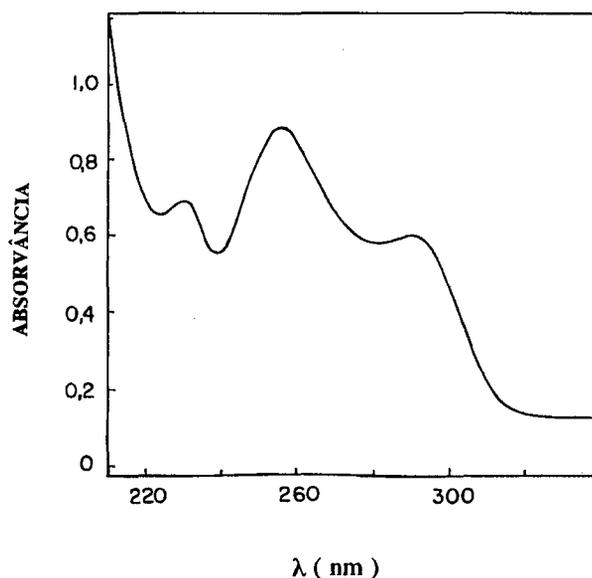


Figura 1. Espectro eletrônico da DTDP em solução aquosa de CF_3COONa , pH = 7,0.

Tendo em vista a expectativa inicial da obtenção de duas espécies distintas, isto é, $\text{DTDPH}(\text{ClO}_4)$ e $\text{DTDPH}_2(\text{ClO}_4)_2$, e admitindo-se a possibilidade de terem ocorrido dissociações ácidas dessas espécies nas soluções das quais se registraram os

Tabela 1. Resultados de microanálises e intervalos de fusão, $^\circ\text{C}$.

Composto	Procedência	Temp. Fusão	%C	%N	%H	
$\text{DTDPH}(\text{ClO}_4)^*$	Síntese I	196-198	Teórico	37,45	8,73	2,83
Experimental			28,63	6,60	2,40	
$\text{DTDPH}_2(\text{ClO}_4)_2^*$	Síntese II	196-198	Teórico	28,51	6,65	2,39
Experimental			28,35	6,55	2,31	

* Formulações pretendidas

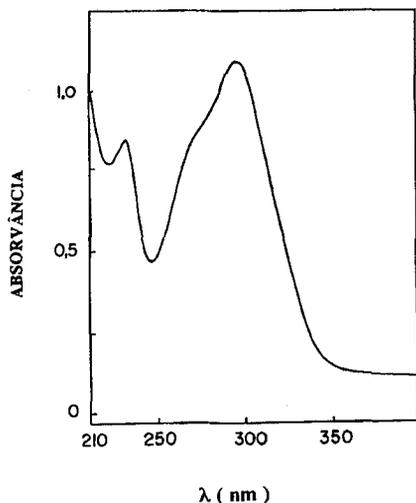


Figura 2. Espectro eletrônico da DTDPH⁺ em solução aquosa de CF₃COONa, pH = 4,0.

espectros, os mesmos foram, também obtidos no estado sólido, em pastilhas de KBr. Os espectros mostraram-se idênticos (figura 3), porém distintos do espectro obtido em solução. O aparecimento das bandas em 236 nm, 274 nm e 322 nm é indicativo da existência, no estado sólido, de uma outra espécie, provavelmente DTDPH₂(ClO₄)₂, conforme sugerido pelos resultados de análise elementar. O espectro obtido em solução seria representativo do monoácido DTDPH⁺ conjugado da base DTDP, que teria sido originado da ionização da espécie diácida DTDPH₂²⁺ em solução aquosa, a pH=4,0.

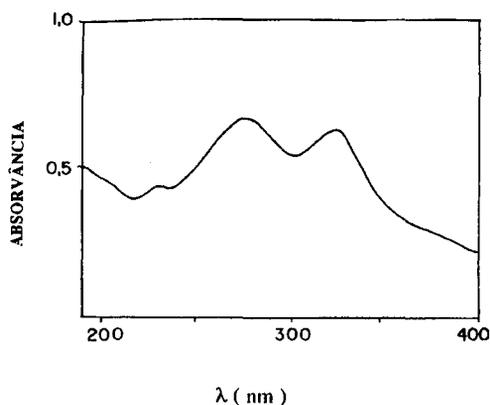


Figura 3. Espectro eletrônico do DTDPH₂(ClO₄)₂ no estado sólido, em pastilha de KBr.

O espectro obtido em solução aquosa (pH=1,5), ilustrado na figura 4, mostrou-se semelhante aos obtidos dos produtos das sínteses, no estado sólido, reforçando a atribuição da espécie DTDPH₂²⁺. Os dados espectroscópicos atribuídos às três espécies DTDP, DTDPH⁺ e DTDPH₂²⁺ encontram-se relacionados na tabela 2.

O espectro RMN (¹H) da espécie DTDPH₂(ClO₄)₂, em D₂O, está ilustrado na figura 5. Forchioni e Pappalardo¹² atribuíram ao espectro da DTDP o comportamento de sistemas A₂X₂, embora seja esperado o aparecimento de 12 linhas no espectro de tais sistemas, contrariamente à observação de apenas 8 linhas no espectro da DTDP. Neste caso, o centro de simetria de cada multipletto corresponde à posição do deslocamento químico¹³.

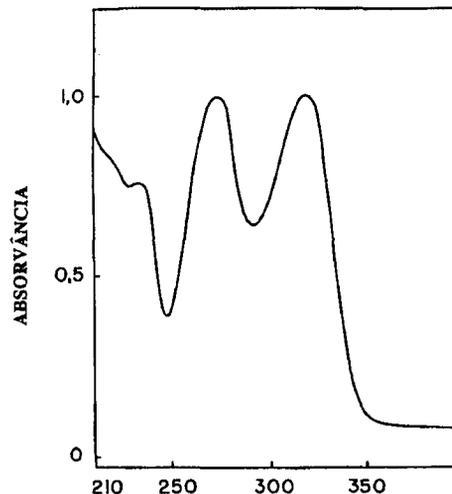


Figura 4. Espectro eletrônico da DTDPH₂²⁺ em solução aquosa de CF₃COOH, pH = 1,5.

Tabela 2. Espectros eletrônicos

Espécie	λ _{max} (nm)	log ^ε
DTDP	230	4,04
	256	4,17
	290	4,00
DTDPH ⁺	230	4,04
	274	4,00
	294	4,16
DTDPH ₂ ²⁺	236	3,97
	274	4,15
	322	4,18
	322	4,18
DTDPH ₂ (ClO ₄) ₂ (sólido)	236	
	274	
	322	
MCP	230	4,00
	324	4,35

Os autores excluíram a possível atribuição de configuração rígida, tendo em vista a observação da equivalência magnética entre os prótons (H-3, H-5) e (H-3', H-5') em diferentes temperaturas. Em dissulfetos possuidores de conformação rígida, os efeitos anisotrópicos devidos à ligação S-S não são iguais para os prótons H-3 e H-5.

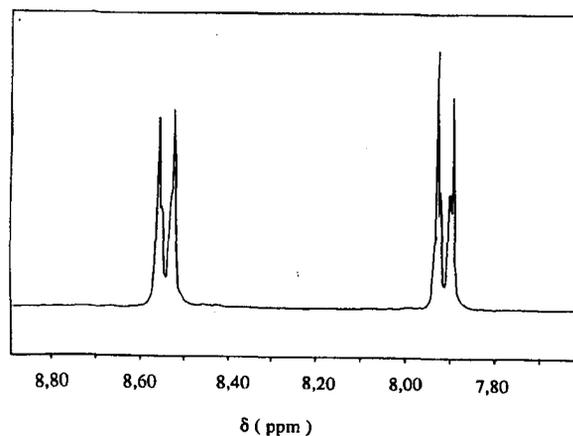
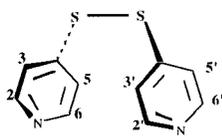


Figura 5. Espectro RMN (¹H) do DTDPH₂(ClO₄)₂, em D₂O.



As rotações em torno das ligações Cpy-S geram diferentes conformações, cujas energias são bastante similares. No espectro da DTDP em D₂O, os multipletos em 8,44 ppm e 7,42 ppm foram atribuídos aos prótons H-2, H-6, H-2', H-6' e H-3, H-5, H-3', H-5', respectivamente¹². No espectro do DTDPH₂²⁺, observaram-se variações nos deslocamentos químicos dos prótons H-2, H-6, H-2', H-6' e H-3, H-5, H-3', H-5' para campo mais baixo. O multiplete atribuído aos prótons H-2, H-6, H-2', H-6' apresentou deslocamento químico de 8,54 ppm e o dos prótons H-3, H-5, H-3', H-5' apresentou deslocamento químico de 7,91 ppm. A tabela 3 mostra esses valores, comparativamente aos observados no espectro da DTDP, onde pode ser observada uma significativa menor variação no deslocamento químico experimentado pelos prótons H-2, H-6, H-2', H-6', após protonação, comparativamente aos prótons H-3, H-5, H-3', H-5'.

Tabela 3. Deslocamentos químicos dos prótons da DTDP e DTDPH₂²⁺ em D₂O. Valores em ppm.

Prótons	δ (DTDP)	δ (DTDPH ₂ ²⁺)	Δδ
H-2, H-6, H-2', H-6'	8,44	8,54	0,10
H-3, H-5, H-3', H-5'	7,42	7,91	0,49

Padrão interno: DSS

As variações, para campo mais baixo, observadas nos deslocamentos químicos de prótons de anéis piridínicos protonados, foram atribuídas por Smith e Schneider¹⁵ à diminuição de densidade eletrônica nos átomos de carbono individuais, como resultado de adição de carga positiva do próton ligado ao átomo de nitrogênio. Segundo os autores, 60% da deficiência da unidade de carga no íon C₅H₅NH⁺ está localizada no átomo de nitrogênio. O restante é distribuído pelos átomos de carbono do anel. Gil e Murrell¹⁶, também, observaram variações para campos mais baixos nos deslocamentos químicos dos prótons nas posições orto (H-2 e H-6), meta (H-3 e H-5) e para (H-4), no íon C₅H₅NH⁺, quando comparados às posições dos prótons no espectro da piridina. A variação experimentada pelos prótons em orto foram menores em magnitude do que as experimentadas pelos prótons em meta e para. Os autores argüíram que tais variações nos deslocamentos químicos não podem ser entendidas somente em termos da densidade eletrônica π do anel. Cálculos realizados pelos mesmos autores mostraram, que na piridina, a eletronegatividade do átomo de nitrogênio remove densidade eletrônica π dos átomos de carbono nas posições orto e para, e aumentam, em pouco, a densidade eletrônica π do átomo de carbono na posição meta¹⁶. Caso as posições dos sinais dos prótons fossem determinadas apenas pelas densidades eletrônicas π nos átomos de carbono do anel, seria esperado que o sinal dos prótons na posição para ocorresse em um valor intermediário entre os valores dos sinais dos prótons em orto e meta. Entretanto, isto não foi observado pelos autores. Baldeschwieler e Randall¹⁷ sugeriram que o sinal dos prótons em orto da piridina é afetado pela contribuição paramagnética, devido à transição n→π*, a qual é ausente no espectro do C₅H₅NH⁺.

Desta forma, a pequena variação no deslocamento químico dos prótons em orto, observada no C₅H₅NH⁺, seria, em parte, explicada pela ausência de efeitos paramagnéticos no íon piridínio, os quais têm larga influência na posição orto da piridina deprotonada. Portanto, os deslocamentos químicos dos prótons em orto, seriam justificados pelas influências da

anisotropia e pelo momento de dipolo associado com o par de elétrons não ligante do átomo de nitrogênio¹⁷.

Esta análise pode ser, também, utilizada na interpretação dos espectros da DTDP e DTDPH₂²⁺, posto que os deslocamentos químicos dos prótons H-2, H-6, H-2', H-6' e H-3, H-5, H-3', H-5', bem como suas variações, são de mesma natureza e magnitude que aqueles observados nos espectros RMN da Py e PyH⁺.

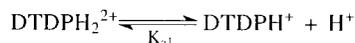
3.2. Determinação dos valores de pK_a

A pequena solubilidade da DTDP em meio aquoso impossibilitou a determinação dos valores de pK_a pelo método potenciométrico, razão pela qual utilizou-se o método espectrofotométrico na região do ultravioleta para tais fins. Este método consiste na determinação da razão entre as espécies moleculares (molécula neutra) e as ionizadas, em uma série de soluções tampão de valores de pH conhecidos⁹. Quando a substância possui dois grupos ionizados, interferências são experimentadas na determinação dos valores de pK_a. Particularmente, no método espectrofotométrico, as dificuldades surgem em decorrência, não somente da existência de duas constantes desconhecidas mas, também, pelo fato da absorvância de uma das espécies (geralmente a monoprotonada) não poder ser determinada experimentalmente, devido à superposição de bandas. Entretanto, observaram-se diferenças espectroscópicas bastante significativas entre os espectros eletrônicos das espécies deprotonada, monoprotonada e biprotonada, conforme ilustram as figuras 1, 2, 3 e 4. O máximo a 322 nm, que aparece no espectro da DTDPH₂²⁺, não se apresenta no espectro da DTDPH⁺, que por sua vez possui características espectroscópicas próprias e diferentes daquelas apresentadas pela DTDP. Isto credencia o método espectrofotométrico como adequado para se avaliarem os valores de pK_a nestes sistemas, sem que se façam necessárias as aplicações de métodos de cálculo mais sofisticados para eliminar as interferências nas medidas^{9,18,19}.

As figuras 6 e 7 mostram as variações espectroscópicas observadas em diversas soluções de mesma concentração, a diferentes valores de pH, ilustrando as duas etapas distintas do equilíbrio. Em uma primeira etapa, os espectros obtidos de soluções de valores de pH na faixa entre 7,5 e 4,1 (figura 6), mostraram claramente que, a medida em que diminuem os valores de pH, o máximo de absorção em 256 nm diminui em intensidade. Ao mesmo tempo, um outro máximo, em 294 nm aumenta em intensidade. Isto é, a banda em 256 nm é deslocada para menor energia. Já a banda em 230 nm não experimenta variações de energia. Em valores de pH abaixo de 4,1 há uma tendência das curvas espectroscópicas de se ausentarem do ponto isobéstico, em 270 nm, o qual caracteriza esta etapa do equilíbrio ácido-base:



As variações espectroscópicas experimentadas em valores de pH abaixo de 4,1 estão ilustradas na figura 7. Observaram-se que, a medida em que diminuem os valores de pH, os espectros eletrônicos, registrados sucessivamente, tendem a se assemelha-rem ao espectro da espécie DTDPH₂(ClO₄)₂, obtido no estado sólido. A banda, originalmente em 230 nm, experimentou um deslocamento batocrômico para 236 nm. A banda, originalmente em 294 nm, no espectro da DTDPH⁺, diminui em intensidade, ao mesmo tempo em que surgem as bandas em 274 nm e 322 nm, que são características da espécie DTDPH₂²⁺. Os pontos isobésticos em 225 nm, 233 nm, 281 nm e 308 nm são indicativos da existência desta etapa de ionização da DTDP:



Tendo em vista a possibilidade de ter ocorrido a redução da ligação S-S, em meio ácido, que conduziria à formação da 4-mercaptopiridina (MCP), outros experimentos complementares foram efetuados.

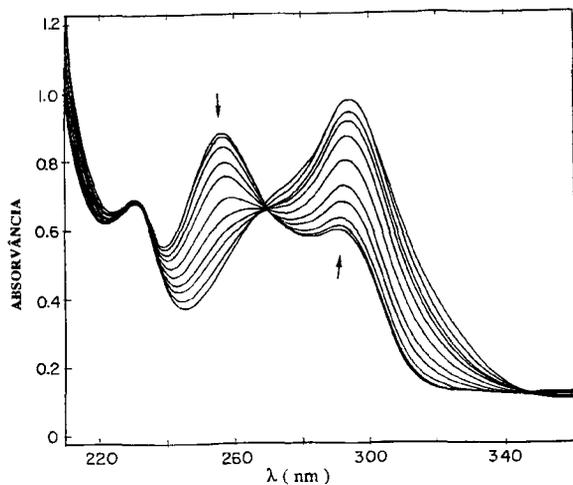


Figura 6. Variações espectroscópicas da DTDP em função do pH (7,5 a 4,1) do meio, $\mu = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em CF_3COONa . As setas indicam a forma como as bandas se deslocam à medida que o pH é reduzido.

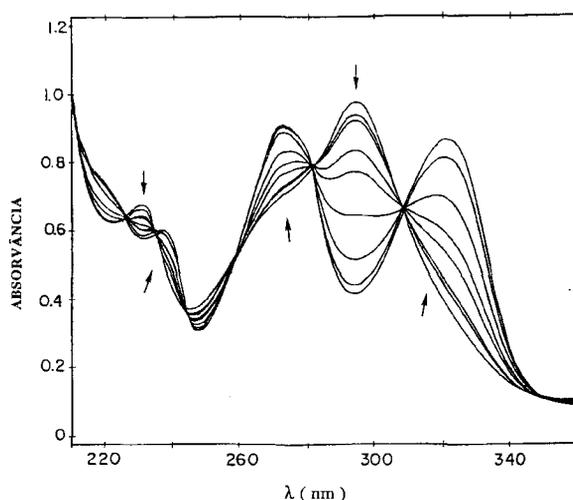
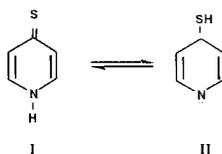


Figura 7. Variações espectroscópicas da DTDP em função do pH (4,1 a 1,5) do meio, $\mu = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em CF_3COONa . As setas indicam a forma como as bandas se deslocam à medida que o pH é reduzido.

Albert e Barlin²⁰ estudaram o comportamento ácido-base da MCP e concluíram que a forma tioamida (I) é favorecida frente a forma tiol (II).



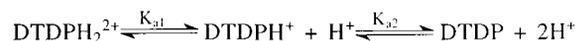
Tais considerações foram feitas por comparações entre os espectros eletrônicos e as constantes de ionização das mercaptopiridinas e dos seus N-metil e S-metil derivados. Os autores atribuíram à banda em 324 nm como sendo indicativa da protonação no átomo de nitrogênio, em face da grande semelhança dos espectros da 4-mercaptopiridina e do seu N-metil derivado. Já no espectro do S-metil derivado as bandas a 230 nm e 324 nm não se fazem presentes, ocorrendo apenas uma outra a 264 nm. Desta forma, parece bastante razoável atribuir a banda a 322 nm no espectro da espécie biprotonada DTDPH_2^{2+}

à protonação dos átomos de nitrogênio dos anéis piridínicos e não a presença de derivados da redução da ponte S-S da DTDP.

As reações de oxiredução da 4-mercaptopiridina e da DTDP foram, também investigadas quimicamente por adições controladas de persulfato de potássio e/ou ácido ascórbico como oxidante e redutor, respectivamente. Constatou-se nos experimentos que a MCP sofre oxidação à DTDP, sendo isso evidenciado por espectroscopia eletrônica. O espectro da solução resultante da adição de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ à 4-mercaptopiridina mostrou o aparecimento dos máximos em 230 nm e 256 nm, característicos do espectro da DTDP, e o desaparecimento da banda a 322 nm. Também, foi observado que a adição de ácido ascórbico à DTDP em solução, conduz ao aparecimento do máximo em 324 nm, característico do espectro da 4-mercaptopiridina.

A redução da DTDP pelo ácido ascórbico foi também evidenciada por Bensch e colaboradores²¹. Outros autores²² justificaram a redução da ligação S-S na DTDP através dos valores dos potenciais de redução deste ligante e do ácido ascórbico. Segundo os mesmos autores, o potencial de redução da DTDP, $E_0 = -0,10 \text{ V}$, mostrou-se mais positivo do que o do ácido ascórbico, $E_0 = -0,33 \text{ V}$.

A decomposição da DTDP à 4-mercaptopiridina²⁰ não foi evidenciada em meio ácido, posto que, o máximo de absorção em 322 nm não desapareceu após adição de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Essas análises eliminam definitivamente a suposição de ter ocorrido a redução da ligação S-S na DTDP, levando à formação da 4-mercaptopiridina, e reforçam a atribuição de reversibilidade do equilíbrio ácido-base conjugados:



Uma provável justificativa para o não aparecimento da banda em 320 nm no espectro da DTDPH^+ , em solução, seria a formação de ligação hidrogênio do tipo N-H.....N. O próton ligado parcialmente aos dois átomos de nitrogênio dos anéis piridínicos, não estabilizaria suficientemente os orbitais π^* , tal como ocorre no diácido, fazendo com que a energia da banda, originalmente presente em 322 nm no espectro da DTDP, assumia um valor intermediário entre 256 nm e 322 nm. Esta análise é consistente com o aparecimento do máximo a 294 nm, no espectro da DTDPH^+ .

As determinações dos valores de pK_{a1} , para os dois processos de ionização ($\mu = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em CF_3COONa) foram feitas utilizando-se a metodologia descrita na parte experimental⁹. Para a primeira etapa do equilíbrio ácido-base, K_{a1} foi avaliado pelo máximo em 322 nm, o qual é característico apenas da espécie biprotonada. Na segunda etapa, selecionaram-se os máximos de absorção em 256 nm e 294 nm como comprimentos de onda analíticos. As retas obtidas para os dois processos estão mostradas na figura 8, de onde se extrairam os valores $\text{pK}_{a1} = 2,70$ e $\text{pK}_{a2} = 4,80$.

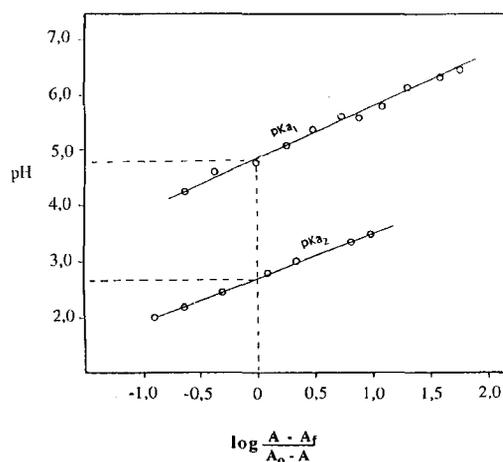


Figura 8. Determinação dos valores de pK_a para os processos de ionização da DTDP.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem as agências de fomento à pesquisa: CNPq e CAPES pelo suporte financeiro e prestam justa homenagem à professora Letícia Tarquínio de Sousa Parente, por suas valiosas contribuições no início deste trabalho, e pelo exemplo de grande dedicação à ciência, com substancial contribuição na formação de químicos inorgânicos, que hoje atuam na região nordeste do Brasil.

REFERÊNCIAS

1. Taniguchi, I.; Iseki, M.; Yamaguchi, H.; Yamaguchi, K. J.; *Electroanal. Chem.* **1985**, *186*, 299.
2. Moreira, I. S.; Franco, D. W.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, *5*, 450.
3. Moreira, I. S.; Franco, D. W.; *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1607.
4. Moreira, I. S.; Franco, D. W.; *Electron Delocalization Through The Disulfide Bridge" Advances in Chemistry Series, ACS series book* ; Washington 1997, chap. 15, 255.
5. Moreira, I. S.; Lima, E. C.; Franco, D. W.; *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *267*,
6. Lee, J. D.; Bryant, M. W. R.; *Acta Crystallogr.* **1969**, *B25*, 2094.
7. Pauling, L.; *The nature of the chemical bond* ; 3rd edition, Itahaca, Cornel University Press, Cornel, 1960.
8. Cheng, C. L.; Ritchie, G. L. D.; *Aust. J. Chem.* **1973**, *26*, 1785.
9. Albert, A.; Serjeant, E. P.; *The determination of ionization constants* ; Chapman and Hall; London, 1969.
10. Geary, W. J.; *Coord. Chem. Rev.* **1971**, *7*, 81, 122.
11. Ferraro, J. R.; Murray, B.; Quattrochi, A.; Luthetti, C. A.; *Spectrochim. Acta* **1972**, *28-A*, 817.
12. Forchioni, A.; Pappalardo, G.; *Spectrochim. Acta*, **1975**, *31-A*, 1367.
13. Abraham, R. J.; *Analysis of high resolution NMR spectra*, Elsevier, New York, 1972.
15. Smith, I. C.; Schneider, W. G.; *Can. J. Chem.* **1961**, *39*, 1158.
16. Gil, V. M. S.; Murrel, J. N.; *Trans. Far. Soc.* **1963**, *60*, 248.
17. Baldeschwieler, S.; Randall, B.; *Chem. Rev.* **1963**, *63*, 81.
18. Bryson, G.; Mattheus, M.; *Aust. J. Chem.* **1961**, *14*, 237.
19. Edsall, J. T.; Wyman, J.; *Biophysical chemistry*; vol. 1, p. 477, Academic Press, New York, 1968.
20. Albert, A.; Barlin, G. B.; *J. Chem. Soc.* **1965**, 2384.
21. Bensch, K. G. ; Koerner, O.; Lohmann, W.; *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1981**, *101*, 312.
22. Fleming, J. E.; Bensch, K. G.; Scheiber, J.; Lohmann, W.; *Naturforsch. C. Biosci.* **1983**, *38c*, 9, 859.