UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

SÍNTESE, PROPRIEDADES ESPECTRAIS E COMPORTAMENTO
FOTOCQUÍMICO DOS COMPLEXOS DIIMÍNICOS DE FERRO

MARCO-AURELIO De PAOLI

Tese apresentada para a obtenção
do título de Doutor em Ciências.

Prof. OSVALDO ANTONIO SERRA
Orientador

SÃO PAULO

- 1974 -

À memória

*daquele com quem iniciei
este trabalho*

PAWEŁ KRUMHOLZ

AGRADECIMENTOS

Aos colegas, funcionários e professores do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, do bloco 1 ao 12, que colaboraram de alguma forma para a realização deste trabalho.

A Coordenação do Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelas bolsas concedidas e pelo material fornecido.

Ao Serra por ter me suportado durante um ano.

A Helena Li Chum e ao Yoshio Kawano pelas valiosas sugestões na redação desta tese.

Ao Laboratório de Espectroscopia Molecular e ao Laboratório de Fotoquímica por terem permitido o uso da sua aparelhagem.

Ao Márcio e a Eliane por terem me iniciado nos mistérios da fotografia e ao Marcelo por ter proporcionado parte do material necessário.

A Tércia por ter feito os desenhos e me ajudado este tempo todo.

ÍNDICE

	Pág.
1. INTRODUÇÃO	1
2. ESPECTRO ELETRÔNICO	7
2.1 - Transições d-d	9
2.2 - Transições internas dos ligantes (TEIL)	12
2.3 - Transições de transferência de elétrons (TEML e TELM)	15
3. ESPECTRO DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO	21
4. FOTOQUÍMICA DOS COMPLEXOS DE FERRO COM DIIMINAS	25
5. CIANO-COMPLEXOS MISTOS	29
6. PARTE EXPERIMENTAL	32
6.1 - Soluções, análises e solventes	32
6.1.1 - Soluções: FeCl_2 e Metilamina	32
6.1.2 - Determinação de ferro	32
6.1.3 - Determinação de nitrogênio	33
6.1.4 - Determinação de cianeto	33
6.1.5 - Determinação de carbono e hidrogênio	34
6.1.6 - Solventes	34

6.2 - Preparação e purificação dos compostos.....	35
6.2.1 - Perclorato de tris-(metilglioal bis(metilimina)) ferro(II), $[\text{Fe}(\text{MMI})_3](\text{ClO}_4)_2$	36
6.2.2 - Perclorato de tris-(2,3-pentanodiona bis(metilimina))ferro(II), $[\text{Fe}(\text{EMI})_3](\text{ClO}_4)_2$	37
6.2.3 - Perclorato de tris-(1,2-ciclohexanodiona bis(metilimina)) ferro(II), $[\text{Fe}(\text{CMI})_3](\text{ClO}_4)_2$..	38
6.2.4 - Perclorato de tris-(4-metil-1,2-ciclohexanodiona bis(metilimina)) ferro(II), $[\text{Fe}(\text{MCM})_3](\text{ClO}_4)_2$	39
6.2.5 - Perclorato de tris-(fenilglioal bis(metilimina)) ferro(II), $[\text{Fe}(\text{FMI})_3](\text{ClO}_4)_2$	40
6.2.6 - Perclorato de tris-(1-fenil-1,2-propanodiona bis(metilimina)) ferro(II), $[\text{Fe}(\text{MFMI})_3](\text{ClO}_4)_2$	41
6.2.7 - Perclorato de bis-(1-(2'-piridilmetileneamino)-2-aminoetano) ferro(II), $[\text{Fe}(\text{PED})_2](\text{ClO}_4)_2$	42
6.2.8 - Perclorato de bis-(1-(2'-piridilmetileneamino)-2-aminopropano)ferro(II), $[\text{Fe}(\text{PPD})_2](\text{ClO}_4)_2$	43
6.3 - REAÇÃO DO $\text{Fe}(\text{BMI})_3^{2+}$ COM KCN	44
6.4 - Obtenção dos complexos tris-diimínicos de ferro(III)	46
6.5 - Obtenção dos espectros	47

6.5.1 - Aparelhagem usada	47
6.5.2 - Complexos tris-diimínicos de ferro(II)	47
6.5.2.1 - Espectros de absorção no visível e ultra- violeta	47
6.5.2.2 - Espectro de absorção no infravermelho próximo	49
6.5.2.3 - Espectros de absorção no infravermelho	49
6.5.3 - Complexos tris-diimínicos de ferro(III)	49
6.5.4 - Complexos de ferro(II) com ligantes triden- tados	50
6.5.4.1 - Espectros de absorção no visível e ultra- violeta	50
6.5.4.2 - Espectro de absorção no infravermelho	50
6.5.5 - Ciano-complexos mistos	50
6.5.5.1 - Espectros de absorção no visível e ultra- violeta	50
6.5.5.2 - Espectro de absorção no infravermelho	51
6.5.5.3 - Espectro de ressonância magnética nuclear..	51
6.5.6 - Medida dos coeficientes de extinção dos com- plexos	51
6.5.7 - Experiências preliminares das preparações ...	52
6.6 - Experiências fotoquímicas	52
6.6.1 - Aparelhagem usada	52

	Pág.
6.6.2 - Procedimento	53
7. RESULTADOS E DISCUSSÕES	54
7.1 - Complexos diimínicos de ferro(II)	54
7.1.1 - Espectro eletrônico	55
7.1.1.1 - Transições d-d	55
7.1.1.2 - Transições internas dos ligantes	68
7.1.1.3 - Transições de transferência de elétrons metal-ligante	73
7.1.2 - Espectro de absorção no infravermelho	81
7.2 - Complexos diimínicos de ferro(III)	92
7.2.1 - Espectros eletrônicos	92
7.3 - Complexos de ferro(II) com ligantes tri- dentados	100
7.3.1 - Espectros eletrônicos	101
7.3.2 - Espectro de absorção no infravermelho	110
7.4 - Ciano-complexos mistos	114
7.4.1 - Determinação das estruturas	114
7.4.1.1 - Espectro de absorção no infravermelho ..	117
7.4.1.2 - Espectro de ressonância magnética nuclear	122
7.4.2 - Espectros eletrônicos	125
7.4.3 - Variação do espectro com o solvente	132

Pág.

7.5 - Conclusões gerais em relação aos espectros eletrônicos	137
8. COMPORTAMENTO FOTOQUÍMICO DOS COMPLEXOS DIIMÍNICOS DE FERRO (II)	142
9. RESUMO	148
SUMMARY	151
APÊNDICE	154
10. REFERÊNCIAS	158

1. INTRODUÇÃO

A formação de substâncias intensamente coloridas pela reação de sais de ferro com 2,2'-dipiridilo (dipy, I) e com 1,10-fenantrolina (phen, II) foi observada pela primeira vez por BLAU^{1,2} no fim do século XIX. Ele isolou os complexos Fe(phen)_3^{2+} e Fe(dipy)_3^{2+} . BLAU, nesta mesma época, observou que os complexos férricos de phen e dipy obtidos pela oxidação dos respectivos complexos ferrosos, podem ser reduzidos pela ação da luz². Mais tarde, em 1955, esta fotoreatividade foi confirmada por BAXENDALE e BRIDGE³.

I

II

Estes complexos chamaram a atenção dos químicos devido à sua intensa coloração vermelha e grande estabilidade. O próprio WERNER⁴, em 1912, se dedicou ao estudo deles resolvendo o Fe(dipy)_3^{2+} em seus antípodas óticos.

Entre os compostos de coordenação, os de phen e dipy com íons de metais de transição têm sido intensamente estudados, tanto pelas suas aplicações analíticas como pelas suas aplicações a sistemas biológicos. Isto pode

ser constatado nos diversos artigos de revisão, de 1954 até 1971⁵⁻¹⁰. Os complexos de phen e dipy com os outros íons de configuração d^6 do grupo do ferro, o rutênio(II) e o ôsmio(II), foram preparados, respectivamente, em 1938¹¹ e 1950¹², tendo apresentado propriedades semelhantes às dos complexos de ferro(II).

Os complexos de ferro(II) com ligantes mistos phen (ou dipy) e cianeto, $\text{Fe(phen)}_2(\text{CN})_2$ e $\text{Fe(phen)(CN)}_4^{2-}$, foram preparados por BARBIERI¹³, em 1934. Posteriormente, em 1950, o próprio BARBIERI¹⁴ os sintetizou através de reações fotoquímicas, empregando a luz solar. Em 1964, utilizando técnicas mais sofisticadas, BALZANI^{15,16} e colaboradores confirmaram os resultados de BARBIERI.

SONE¹⁷, em 1952, associou a intensa coloração destes complexos e a semelhança dos seus espectros de absorção no visível, à presença de um elemento estrutural comum(III), denominado por ele de "anel cromóforo" ou "cromóforo diimínico".

KRUMHOLZ¹⁸, em 1953, preparou novos complexos, com ligantes puramente alifáticos, contendo o cromóforo III: o tris-(glioalbismetilimina)ferro(II), Fe(GMI)_3^{2+} (IV), e o tris-(biacetilbismetilimina)ferro(II), Fe(BMI)_3^{2+} (V).

IV

V

Pouco tempo depois outros pesquisadores prepararam novos complexos contendo o cromóforo diimínico, tendo como ligante derivados de 2-piridinaldeído¹⁵ e de 2-acetilpiridina⁵.

R = H, CH₃

R' = F

VI

Estes ligantes assimétricos formam complexos intermediários entre os de ligantes aromáticos (phen e dipy) e os de ligantes alifáticos (GMI e BMI). A semelhança entre os espectros de absorção, na região do visível, dos complexos com os tres tipos de ligantes veio a corroborar o conceito de cromóforo diimínico proposto por SONE¹⁷. Admitindo que os elétrons do metal estão envolvidos na formação da ligação coordenada, SONE relacionou as propriedades espectrais com a possibilidade de ressonância dos elétrons π do metal sobre os átomos dos ligantes, tendo sugerido como estruturas de ressonância (IIIa e IIIb).

Este tipo de deslocalização eletrônica em complexos de íons metálicos foi, mais adequadamente, descrita por KRUMHOLZ¹⁰ em termos da "back-donation" (retro-doação) dos elétrons dos orbitais t_{2g} ocupados do metal para os orbitais π^* vazios do ligante.

Em 1962, KRUMHOLZ²⁰ tentou verificar se além da semelhança nas propriedades espectrais, os complexos diimínicos alifáticos de ferro(II), também apresentavam outras propriedades em comum. Verificou que a cinética de dissociação ácida do $\text{Fe}(\text{GMI})_3^{2+}$ apresentava a mesma lei cinética observada para o $\text{Fe}(\text{dipy})_3^{2+}$, enquanto que o $\text{Fe}(\text{BMI})_3^{2+}$ não. Posteriormente²¹, em 1972, foi verificado que este complexo sofria auto-oxidação em meio ácido. Mais tarde²², em 1974, medidas com este complexo mostraram que em atmosfera inerte ele segue a mesma lei cinética. KRUMHOLZ tentou também verificar se, à semelhança dos complexos de phen e dipy conhecidos indicadores de óxido-redução, os complexos diimínicos alifáticos apresentavam as mesmas propriedades. A óxido-redução reversível monoelétrica só é observada em elevada acidez. Em concentrações de ácido mais baixas ocorre a oxidação dos ligantes com a formação de novos complexos²³.

O estudo de complexos contendo estes cromóforos se estendeu ainda a complexos com ligantes polidentados²⁴⁻²⁸. Estes últimos aproximam-se bastante dos complexos encontrados em sistemas biológicos^{29, 30}, daí o crescente interesse demonstrado pela sua obtenção.

O trabalho, aqui apresentado, tem como objetivo estudar as perturbações que substituintes externos ao anel cromóforo (R e R' em VII) provocam nas propriedades dos complexos tris-diimínicos de ferro(II):

Nos primeiros capítulos desta tese são descritas algumas propriedades dos complexos de ferro com phen e dipy, relacionadas com: os espectros eletrônicos e infravermelho, a reatividade dos complexos com cianeto e a fotoreatividade dos complexos férricos com estes ligantes.

No capítulo seis é descrita a parte experimental deste trabalho, compreendendo: a preparação dos complexos, a obtenção dos seus espectros, as reações com cianeto e as experiências fotoquímicas.

O capítulo sete apresenta os resultados obtidos neste trabalho e a sua discussão, que inclui uma correlação entre os diversos tipos de complexos estudados nesta tese. Discutem-se as prováveis atribuições para as bandas observadas no espectro eletrônico dos complexos preparados.

A ocorrência de bandas de absorção intensas, tanto no visível quanto no ultra-violeta, ocasionou o estudo da fotoreatividade dos complexos diimínicos de ferro(II). Estes resultados e a discussão do provável mecanismo da reação fotoquímica estão no capítulo oito.

2. ESPECTRO ELETRÔNICO

A complexidade da estrutura eletrônica dos compostos de coordenação reflete-se nos seus espectros de absorção. Muitas bandas resultantes de transições eletrônicas com diferentes intensidades aparecem nos espectros dos compostos de coordenação, nas regiões do ultra-violeta, visível ou infravermelho próximo. A atribuição destas bandas a transições que levam a estados excitados específicos é, na maioria das vezes, difícil e trabalhosa. Para simplificar esta discussão podemos descrever cada estado usando a configuração do orbital molecular (OM) envolvido, e então classificar as transições eletrônicas de acordo com a localização deste OM (Fig. 1). Assim teremos três tipos de transições eletrônicas ou de bandas de absorção ³¹:

a) Transições d-d, são transições entre OM's preferencialmente localizadas no metal central. OM's deste tipo provem dos orbitais d do metal ($t_{2g}(\pi)$ e $e_g(\sigma^*)$).

b) Transições internas dos ligantes, envolvem somente OM's localizados no ligante. Estes OM's, geralmente, não são muito afetados pela coordenação do ligante ao metal.

c) Transições de transferência de elétrons. São transições entre OM's preferencialmente localizados nos ligantes e OM's preferencialmente localizados no me-

FIGURA 1. Diagrama de energia dos OM's esquemático representando as diversas transições em um complexo octaédrico: a) transições d-d; b) transferência de elétrons interna dos ligantes; c) transferência de elétrons metal-ligante ou ligante-metal.

tal central. Estas transições são chamadas de transições de transferência de carga (CT) ou de transferência de elétrons (TE).³² Dependendo do estado excitado e do fundamental serem OM's do ligante ou do metal, podem ocorrer transições de TE, ligante-metal (TELM) ou metal-ligante (TEML).

2.1 - TRANSIÇÕES d-d

Sob a ação de um campo octaédrico os cinco orbitais d degenerados do íon metálico central são desdobrados em dois conjuntos de orbitais, um de energia mais baixa triplamente degenerado, t_{2g} , e o outro de energia mais alta duplamente degenerado, e_g . A magnitude do desdobramento entre estes orbitais é indicada por Δ , $10 Dq$ ou $(E_1 - E_2)$.

Medidas de susceptibilidade magnéticas dos complexos tris-diimínicos de ferro(II), d^6 , mostraram que eles são diamagnéticos^{33, 19}, ou seja, tem configuração t_{2g}^6 no estado fundamental. O estado eletrônico de spin do estado fundamental é singlet e, em simetria octaédrica, o estado é $^1A_{1g}$. As transições d-d esperadas, em ordem crescente de energia, ao se excitar um elétron de t_{2g} para e_g atingindo a configuração $t_{2g}^5 e_g$, em um campo octaédrico, de acordo com TANABE e SUGANO³⁴, são:

-10-

Duas principais bandas de absorção são esperadas, resultantes das transições, permitidas por spin, para os estados ${}^1T_{1g}$ e ${}^1T_{2g}$. As outras duas transições, de menor energia, singlet-triplet, são proibidas pela regra de seleção de spin e podem aparecer com menor intensidade. Estas transições são esperadas em complexos com campo ligante octaédrico. Em complexos se simetria mais baixa a degenerescência dos estados excitados será parcialmente removida. Nos complexos tris-diimínicos, que pertencem ao grupo de ponto D_3 (com ligantes simétricos), o desdobramento esperado nos níveis é pequeno quando comparado com a largura das bandas d-d³⁵. Podemos considerar a "microsimetria"³⁶ em torno do metal como octaédrica.

Na literatura existem, até o presente, diversas discussões a respeito das bandas d-d dos complexos tris-diimínicos de ferro(II). KÖNIG^{37, 38}, observou nos espectros, em solução aquosa, do $Fe(dipy)_3^{2+}$ e do $Fe(phen)_3^{2+}$, fracas inflexões ($\epsilon = 0,7$ a $6,8$) na extremidade de energia menor da banda intensa ($\epsilon = 10^4$) que ocorre no visível. Estas inflexões, localizadas entre 9,0 e 15,0 kK, foram atribuídas às transições d-d do íon metálico. PALMER e PIPER³⁵ obtiveram espectros de absorção com luz polarizada do monocristal do complexo $Fe(dipy)_3^{2+}$ e de outros complexos de metais divalentes com dipy. Estes autores observaram que uma das bandas

obtidas por KÖNIG, em 8,9 kK, e atribuída à transição $^1A_1 \longrightarrow ^3T_1$, poderia ser atribuída também à segunda harmônica da vibração de estiramento C-H do ligante. De acordo com PALMER e PIPER esta mesma banda ocorre no espectro de dipy puro na forma cristalina. Estes autores atribuíram a transição $^1A_1 \longrightarrow ^3T_1$ a banda polarizada na direção perpendicular que ocorre em 11,5 kK. Nota-se que os espectros publicados por KÖNIG não diferem substancialmente dos espectros de PALMER e PIPER.

ITO e TANAKA^{39,40}, também observaram nos espectros de absorção, em solução aquosa, dos complexos tris-diimínicos alifáticos de ferro(II), uma pequena inflexão ($\epsilon \approx 10$) próxima de 11 kK. Baseados na energia e intensidade da banda eles a atribuíram à transição $^1A_1 \longrightarrow ^3T_1$, concordando com PALMER e PIPER³⁵. Uma outra banda de maior intensidade ($\epsilon \approx 100$) e maior energia (28,0 kK) foi atribuída à transição d-d por ITO e TANAKA nos espectros dos complexos estudados, $Fe(GMI)_3^{2+}$, $Fe(BMI)_3^{2+}$ e $Fe(BBI)_3^{2+}$ (BBI = biacetil bisbutilimina). Estes consideraram esta banda como resultante da transição permitida $^1A_1 \longrightarrow ^1T_2$. Nos complexos de phen e dipy esta segunda banda não é observada porque está encoberta pela absorção intensa dos ligantes nesta região.

KRUMHOLZ havia observado esta banda, a 28,0 kK, nos espectros da solução neutra do complexo ferroso preparado com 1,10-dipiperidil oxidado (VIII) e no espectro de $Fe(BMI)_3^{2+}$ ¹⁸. No entanto, nenhuma referência é feita a esta banda no texto do trabalho citado.

VIII

Nos espectros de absorção, em solução aquosa, dos complexos do íon pentacianoferrato com vários heterociclos aromáticos nitrogenados ou com dimetilsulfóxido, MALIM e TOMA^{41,42,43}, observaram uma banda a 28,4 kK com $\epsilon \approx 200$. Baseados em fortes argumentos estes autores atribuíram esta banda a uma transição d-d, concordando com ITO e TANAKA.

2.2 - TRANSIÇÕES INTERNAS DOS LIGANTES (TEIL)

Complexos contendo ligantes orgânicos insaturados, normalmente, exibem bandas de absorção intensas na região do ultra-violeta (UV). Estas bandas ocorrem, geralmente, acima de 30 kK e são atribuídas às transições internas dos ligantes.

O primeiro a observar as bandas no UV dos complexos tris-diimínicos de íons metálicos foi YAMASAKI⁴⁴, em 1937. Este autor obteve espectros UV, em solução, dos complexos de dipy com vários íons metálicos e do dipy na forma livre. Ele observou duas bandas intensas ($\epsilon \approx 10^4$) entre 35 e 45 kK. Estas transições são geralmente chamadas de "transferência de elétrons internas dos ligantes" (TEIL)³². São atribuídas, de uma maneira geral, às transições $\pi \rightarrow \pi^*$, envolvendo os OM ligantes ocupados de energia mais alta (π_1, π_2) e os OM anti-ligantes desocupados de energia mais

baixa (π_1^* , π_2^*). Bandas semelhantes foram observadas no espectro UV de phen na forma livre e do complexo Fe(phen)_3^{2+45} . ITO, TANAKA, HANAZAKI e NAGAKURA ⁴⁰ obtiveram os espectros UV de outros complexos tris-diimínicos de ferro(II) com os ligantes: glioxalbismetilimina, biacetilbismetilimina e biacetilbisbutilimina (BBI). Nestes complexos, com ligantes desprovidos de anéis aromáticos, foi observada uma banda intensa ($\epsilon \approx 10^4$) acima de 50 kK.

Para os ligantes diimínicos a comparação do espectro do ligante complexado com o do ligante na forma livre torna-se difícil. Isso ocorre porque a maioria deles não é estável na forma livre ou, nestas condições, eles assumem a configuração trans, a não ser na forma monoprotonada, quando o dipy tem configuração cis ⁴⁷. Os espectros UV de dipy na forma livre e monoprotonada foram estudados por BRAY, FERGUSON e HAWKINS ⁴⁸. Eles obtiveram o espectro UV, à baixa temperatura em vidro congelado de etanol-metanol (4:1), do phen e do dipy. Ocorrem duas bandas de absorção principais em ambos os casos e a atribuição pode ser feita de acordo com os resultados teóricos de GONDO ⁴⁹. Considerando que os ligantes na configuração cis têm simetria C_{2v} , as transições poderão ser polarizadas na direção do eixo C_2 , z , dando um estado de energia mais alto 1A_1 , ou na direção do eixo x , dando um estado de energia mais baixo de simetria 1B_1 (Fig. 2).

FIGURA 2. Orientação do dipy segundo os eixos de simetria

Assim a banda de absorção de energia mais baixa, no espectro do dipy a 37,10 kK, corresponde à transição $^1A_1 \longrightarrow ^1B_1$, polarizada na direção do eixo x e a banda de energia mais alta, a 38,2 kK, e menor intensidade corresponde à transição polarizada na direção do eixo z , $^1A_1 \longrightarrow ^1A_1$ ⁴⁸. A estrutura da banda de energia mais baixa tem a sua origem no desdobramento dos níveis eletrônicos em seus componentes vibracionais.

Para a phen pode ser seguida uma linha de raciocínio semelhante, já que as características espectrais e estruturais são semelhantes as do dipy.

Quando o dipy está complexado ao ferro(II) na forma de $Fe(dipy)_3^{2+}$ o espectro UV é semelhante ao da molécula livre. A primeira banda de absorção aparece deslocada para a região de energia menor e com maior intensidade. Além disso, ocorre alguma mistura destas bandas com as de TE metal-ligante ⁴⁶. Estas modificações no espectro são devidas ao campo eletrostático criado na complexação, pela aproximação do íon metálico com os três ligantes ⁴⁶.

No caso dos complexos com ligantes que não contêm anéis aromáticos (GMI, BMI e BBI) ocorre uma banda

intensa a ca. de 50 kK com uma inflexão para o lado de menor energia ⁴⁰. Estas bandas foram atribuídas às transições localizadas no ligante com simetria $A_1 \rightarrow A_2$ (banda principal) e $A_1 \rightarrow E$ (inflexão), considerando a simetria total do complexo como D_3 ⁴⁰. Como já foi dito, a comparação destes espectros com os espectros das moléculas dos ligantes na forma livre, da maneira como foi feito para o phen e dipy, não é possível.

2.3 - TRANSIÇÕES DE TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRONS (TEML e TELM)

A intensa coloração dos complexos tris-dimínicos de ferro(II) é devido a forte absorção que eles apresentam na região do visível. Os espectros destes complexos mostram uma banda intensa ($\epsilon \approx 10^4$) com o máximo entre 17 e 20 kK, meia largura para o lado de menor energia (δ^-) de $0,9 \pm 0,1$ kK e um ombro característico para o lado de maior energia. Um segundo sistemas de bandas ocorre entre 25 e 30 kK no espectro dos complexos com ligantes contendo um ou mais anéis aromáticos (Fig. 3).

Estas bandas não ocorrem no espectro dos ligantes livres e nem no espectro da solução de sais ferrosos ⁴⁴, sendo portanto resultantes da associação metal-ligante. SONE ¹⁷ e KRUMHOLZ ¹⁸ concordaram em atribuir esta banda intensa à interação dos orbitais d do metal com os elétrons do ligante. WILLIAMS ⁵⁰, em 1955, foi o primeiro a atribuir a esta transição o caráter de transferência de elétrons,

FIGURA 3. Espectro de absorção dos complexos Fe(phen)_3^{2+} —, Fe(dipy)_3^{2+} ---- e Fe(GMI)_3^{2+} -.-.-.

$t_{2g}^6 \longrightarrow t_{2g}^5 e_g^1$, em complexos ferrosos de phen e dipy.

JØRGENSEN⁵¹, em 1957, fez um estudo mais detalhado destas bandas. Observou que a banda do complexo $Fe(dipy)_3^{2+}$ pode ser desdobrada em cinco componentes e a banda do $Fe(phen)_3^{2+}$ em três. Este autor elimina a possibilidade de relacionar estas bandas às transições internas do íon metálico, mas não faz nenhum comentário com relação ao desdobramento das bandas.

Em um recente artigo de revisão, KRUMHOLZ¹⁰, associa o espectro visível dos complexos de ferro(II) com ligantes di e poli metínicos com a presença de um elemento estrutural comum, ou seja, o cromóforo diimínico (III). Admitindo que as estruturas de ressonância IIIa e IIIb contribuem de uma maneira mais intensa para o estado excitado que para o estado fundamental da molécula. Assim, o modelo do cromóforo, proposto por KRUMHOLZ, tem uma conexão com o conceito de transferência de elétrons de WILLIAMS⁵⁰.

Em 1964, KRUMHOLZ⁵², comparou os espectros de absorção, na região do visível, das três classes de complexos ferrosos diimínicos, ou seja, complexos com ligantes do tipo: dipy, GMI e 2-piridinaliminas.

Os complexos ferrosos de dipy com diversos substituintes nas posições 5,5' apresentam a banda de absorção no visível, deslocada sem, no entanto, mostrarem modificações na sua forma geral⁵³. As duas bandas observadas no espectro destes compostos podem ser atribuídas de a-

côrdo com KRUMHOLZ⁵², a transições do t_{2g} para os dois primeiros níveis π^* dos ligantes. Alguns autores^{54,55,56} sugerem que o desdobramento dos orbitais degenerados do metal, t_{2g} , e dos orbitais π do ligante, devido ao abaixamento da simetria no complexo, é responsável pela estrutura das bandas.

De acôrdo com JØRGENSEN⁵⁷, KRUMHOLZ⁵² decompôs a banda que ocorre, na região do visível, no espectro do $\text{Fe}(\text{BMI})_3^{2+}$ em seis componentes gaussianas. O espaçamento destas componentes, ca. de 1,55 kK, é bem próximo do valor encontrado por NAKAMOTO⁵⁸ para a frequência de estiramento C=N, 1,53 kK, no espectro infravermelho deste composto. Baseado neste argumento, KRUMHOLZ⁵², sugeriu que estas componentes se tratassem de uma progressão vibracional.

HANAZAKI e NAGAKURA⁵⁹, desenvolveram um método de cálculo teórico para tratar as estruturas π de complexos metálicos contendo moléculas orgânicas insaturadas como ligantes. A estrutura eletrônica π dos complexos foi estudada considerando a interação de configuração entre vários tipos de configurações eletrônicas, obtidas ao colocar-se elétrons π nos OA $3d\pi$ do íon metálico central e nos OM's π dos 3 ligantes. Os OM's π foram obtidos pelo método de Parise-Par-Pople de modo que SCF-MO's puderam ser obtidos considerando o campo eletrostático do íon metálico. Este método foi aplicado ao cálculo das energias dos níveis eletrônicos e para a previsão das transições decorrentes, nos complexos: $\text{Fe}(\text{dipy})_3^{2+}$ 60, $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ 46, $\text{Fe}(\text{BMI})_3^{2+}$, $\text{Fe}(\text{GMI})_3^{2+}$ e $\text{Fe}(\text{BBI})_3^{2+}$ 40.

Os cálculos destes autores aplicados ao $\text{Fe}(\text{dipy})_3^{2+}$ mostram que a banda que ocorre a 19,05 kK pode ser atribuída a transição de TE dos OA, $3d\pi$, localizados no metal para o OM π^* , localizado nos ligantes. De acordo com estes cálculos as transições de TE previstas na região do visível são três, duas de simetria E e uma A_2 , considerando o grupo de ponto D_3 para o complexo. A transição mais forte (E) ganha intensidade através da interação com a configuração do estado fundamental, enquanto as outras duas perdem intensidade para as transições localizadas no ligante.

O espectro com luz polarizada do monocristal de $\text{Fe}(\text{dipy})_3^{2+}$ apresenta duas bandas, a 18,69 kK e 20,28 kK, de simetria E^{35,60}. Estas bandas correspondem às bandas observadas no espectro da solução aquosa, 19,08 e 20,40 kK. O espectro a baixa temperatura³⁵ apresenta estas bandas com a mesma ordem de intensidade. Em vista dos resultados teóricos, HANAZAKI e NAGAKURA⁶⁰, atribuem estas duas bandas e a inflexão a 21,60 kK, no espectro do monocristal, ao desdobramento resultante da estrutura vibracional da transição $A_1 \rightarrow E$ ($t_2 \rightarrow \pi_2^*$). A separação entre as componentes concorda aproximadamente com a frequência de estiramento C=N do ligante, medida por BUSCH e BAILAR¹⁹ no espectro infravermelho. As outras duas transições previstas são, provavelmente encobertas⁶⁰. O pico observado a 28,74 kK e a inflexão a 25,6 kK são atribuídas à transição ao orbital π_2^* de energia mais alta localizado nos ligantes.

No caso do complexo $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ as semelhanças estruturais e espectrais com o $\text{Fe}(\text{dipy})_3^{2+}$ possibilita-

ram a ITO, TANAKA, HANAZAKI e NAGAKURA o uso do mesmo sistema de cálculos teóricos para a interpretação dos espectros⁴⁶.

Para os complexos ferrosos com ligantes diimínicos do tipo alifático (GMI, BMI, BBI) estes mesmos autores usaram o mesmo sistema de cálculos. Concluíram que a banda de absorção intensa, no visível, no espectro destes complexos também pode ser atribuída a TE do OA, $3d\pi$, localizado no íon ferroso para o OM, π^* , localizado nos ligantes.

A concordância entre os valores observados para as energias das transições eletrônicas destes compostos e os valores previstos pelos cálculos teóricos mostra a validade do método de HANAZAKI e NAGAKURA⁵⁹. Os resultados teóricos apresentados mostraram que o OM, π^* , localizado nos ligantes para o qual um elétron é transferido não está confinado ao cromóforo diimínico(III), mas deslocalizado em todo o ligante. Assim o modelo, puramente qualitativo, de KRUMHOLZ¹⁰ e SONE¹⁷ não concorda com os resultados quantitativos obtidos com o modelo de HANAZAKI e NAGAKURA⁵⁹. Nesta comparação deve-se levar em consideração as aproximações que se fazem necessárias em tal tipo de cálculos.

3. ESPECTRO DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO

A análise dos espectros de infravermelho de compostos de coordenação, geralmente, envolve o estudo dos espectros dos ligantes livres e dos respectivos complexos. No caso dos complexos ferrosos com diiminas este tipo de trabalho só pôde ser feito com os ligantes phen, dipy e seus derivados, devido a estabilidade destes na forma livre.

SCHILT e TAYLOR⁶¹, em 1959, registraram os espectros dos sais percloratos dos complexos de metais divalentes com phen, na região de 2000 a 600 cm^{-1} . Na região acima de 600 cm^{-1} os espectros dos complexos destes ligantes, com vários metais divalentes, pouco diferem⁶¹. Bandas fortes são observadas, no espectro da phen, em três regiões: entre 700 e 900 cm^{-1} , entre 1125 e 1250 cm^{-1} e entre 1400 e 1650 cm^{-1} . As bandas da primeira região foram identificadas por SCHILT e TAYLOR como sendo movimentos dos átomos de hidrogênio dos anéis aromáticos, no plano e fora do plano. As bandas da segunda região, ainda de acordo com estes autores, são devidas às deformações dos anéis. As bandas da terceira região correspondem às frequências características dos anéis de compostos aromáticos. No espectro da phen ocorre uma banda em 1505 cm^{-1} , um triplete em torno de 1590 cm^{-1} e uma outra banda em 1420 cm^{-1} . Nos complexos de phen estas bandas ocorrem um pouco deslocadas para a região de frequências altas, de um modo geral elas se deslo-

cam ca. de 10 a 25 cm^{-1} , exceto aquela em 1420 cm^{-1} que sofre um deslocamento menor. INSKEEP⁶², em 1962, obteve os espectros infravermelho dos complexos de phen e dipy na região de 2000 a 250 cm^{-1} . Os espectros do dipy e dos seus complexos são menos complicados que os da phen e apresentam três bandas fortes: a primeira a 760 cm^{-1} , atribuída a deformação dos hidrogênios dos anéis aromáticos fora do plano. A segunda banda em 1450 cm^{-1} e a última em 1600 cm^{-1} provavelmente resultantes das deformações dos anéis⁶².

De acôrdo com INSKEEP e BENSON⁶³, as bandas que aparecem na região abaixo de 600 cm^{-1} são devidas à complexação. INSKEEP^{62, 63} atribuiu as bandas que aparecem nesta região como resultantes das vibrações metal-ligante, Fe-N, em 423 cm^{-1} para o $\text{Fe}(\text{dipy})_3^{2+}$ e em 530 cm^{-1} para o $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ ⁶³. Estas atribuições são bastante discutíveis devido ao fato que os espectros dos ligantes livres apresentados por este mesmo autor mostram uma banda forte em 430 cm^{-1} , no caso do dipy, e uma banda fraca a 530 cm^{-1} , no caso do phen. GONDO e KANDO⁶⁴ também observaram estas bandas no espectro infravermelho destes ligantes na forma livre. CLARK e WILLIAMS⁶⁵, em 1967, obtiveram o espectro do $\text{Fe}(\text{dipy})_3^{2+}$ na região de 600 a 60 cm^{-1} . As bandas que ocorrem na região de 500 a 400 cm^{-1} , atribuídas por alguns autores como vibração metal-dipy^{62, 66}, são bem conhecidas como bandas decorrentes das vibrações de deformação dos anéis fora do plano. Além disto, esta é a região onde ocorrem as vibrações metal- NH_3 ⁶⁷, e considerando-se as massas relativas dos ligantes dipy e phen não se pode considerar que as

constantes de força de estiramento metal-dipy seriam da mesma ordem de grandeza que o estiramento metal-NH₃. Nenhuma banda no espectro infravermelho acima de 200 cm⁻¹ foi atribuída à vibração da ligação metal-dipy por CLARK e WILLIAMS⁶⁵. Estes autores obtiveram o espectro infravermelho em pastilhas de polietileno até 60 cm⁻¹; no entanto nenhuma conclusão pôde ser tirada devido à baixa resolução nesta região, do aparelho usado.

Em 1956 BUSCH e BAILLAR¹⁹ prepararam e estudaram os espectros infravermelho de uma série de complexos ferrosos com outras diiminas, entre elas GMI e BMI. Como os ligantes usados não são estáveis na forma livre eles obtiveram somente o espectro dos complexos. As atribuições foram feitas em termos de frequências de grupos. Observaram que a banda atribuída ao estiramento C=N dos ligantes diminuiu de intensidade ou quase desapareceu, no espectro destes complexos. Esta observação foi usada como argumento para supor uma forte conjugação no anel cromóforo¹⁹.

NAKAMOTO⁵⁸, em 1961, fez uma análise de coordenadas normais do complexo diimínico de ferro(II) de estrutura mais simples, o Fe(GMI)₃²⁺. De acordo com este autor, o conceito de frequências de grupo como é usado em compostos orgânicos, não é apropriado para ligantes coordenados devido ao forte acoplamento entre os vários modos vibracionais. Usando o modelo 1:3 (metal:ligante) ele pôde considerar as fortes interações entre os ligantes e os seus cálculos indicaram a presença de substancial acoplamento entre os vários mo-

dos vibracionais. De acôrdo com estes resultados não ocorre vibração pura Fe-N, ou seja, o estiramento Fe-N acopla fortemente com o modo de estiramento N-CH₃ e estes modos acoplados ocorrem a 745 e 515 cm⁻¹, respectivamente, no espectro infravermelho do Fe(GMI)₃²⁺. A banda em 1530 cm⁻¹, corresponde ao modo C=N acoplado aos modos C-C e C-H.

FIGGINS e BUSCH⁶⁸ estudaram os espectros infravermelho do Fe(BMI)₃²⁺ e do Fe(PMI)₃²⁺ e fizeram atribuições em termos de frequências de grupos. Estes autores observaram que as frequências atribuídas ao estiramento C=N dos ligantes foram deslocadas para regiões de frequências menores, em relação ao esperado em iminas não coordenadas. Segundo estes autores este deslocamento provem da forte conjugação no anel cromóforo.

O que se observa na literatura é que, até o presente, nenhuma análise vibracional rigorosa destes complexos foi feita, mesmo no caso dos complexos com ligantes diimínicos alifáticos mais simples. As atribuições de frequências para as vibrações metal-ligante ainda são feitas por tentativas.

4. FOTOQUÍMICA DOS COMPLEXOS DE FERRO COM DIIMINAS

A expansão recente da fotoquímica dos compostos de coordenação resulta de um desenvolvimento natural da Química. Para cada molécula existe um estado eletrônico fundamental e vários estados eletrônicos excitados. O estado eletrônico fundamental é o responsável pelas reações químicas ordinárias, isto é, as reações que ocorrem por ativação térmica. Os estados eletrônicos excitados são os responsáveis pelas reações fotoquímicas. Cada estado eletrônico excitado é uma nova espécie química com relação ao estado fundamental do qual deriva, pois possui a sua própria distribuição eletrônica e, por conseguinte, a sua própria reatividade. Como cada molécula possui vários estados excitados e um só estado fundamental, deve-se concluir que a química dos estados excitados, ou seja a Fotoquímica, é um campo muito vasto e informativo.

As reações fotoquímicas dos compostos de coordenação podem ser divididas em quatro categorias³¹:

1. reações de fotosubstituição, onde ocorre variação na esfera de coordenação do complexo.
2. Reações de fotoisomerização, envolvem variações na maneira as quais os ligantes estão coordenados ao metal.

3. Reações de fotoredução-oxidação, onde ocorrem variações no número de oxidação formal do metal central e/ou do ligante.
4. Reações fotoquímicas dos ligantes, onde ocorrem variações de composição no ligante. Estas reações estão mais ligadas a fotoquímica de compostos orgânicos.

Desde que foram obtidos os complexos de ferro, com ligantes orgânicos, que possuíam bandas fortes de transferência de elétrons metal-ligante, já se suspeitava da sua fotoreatividade. WILLIAMS⁵⁰, em 1955, sugeriu que a atribuição de bandas, no espectro de absorção de complexos, a transições de transferência de elétrons é fortalecida quando ocorre relativa instabilidade dos complexos à luz. JØRGENSEN³², em 1962, também sugere o mesmo, quando diz que há uma conexão entre o estudo dos espectros de transferência de elétrons e o de reações fotoquímicas. As mudanças do número de oxidação no estado excitado, relativo ao estado fundamental, devem torná-lo uma entidade reativa. Nestas condições, outras reações podem ser iniciadas, ligantes podem se dissociar, ou mesmo, pode ocorrer mudança no número de oxidação do complexo³². Nos últimos anos a correlação de foto-oxidação e foto-redução com estados excitados de transferência de elétrons, em compostos de coordenação, tem sido uma área de grande atividade^{31, 69, 70, 71}.

Os complexos ferrosos de phen e dipy exibem bandas fortes de TE metal-ligante e ligante-ligante. Portanto estes complexos estão enquadrados naqueles onde se prevê uma certa reatividade fotoquímica. No entanto, até o presente, nenhum trabalho sobre o comportamento fotoquímico específico dos complexos ferrosos de phen e dipy foi publicado na literatura. Em um artigo de revisão, publicado em 1968, ADAMSOM⁷⁰ sugere que estes complexos são estáveis à irradiação com luz, seja no visível ou no UV. Até esta época eram conhecidos como fotoquimicamente reativos somente os complexos ferrosos mistos de phen (ou dipy) com cianeto^{15,16} ou CNCH₃^{72,73}. Estes complexos são sensíveis à fotólise a 365 e 254 nm. No caso dos complexos tris-diimínicos de ferro(II), as posições destas bandas correspondem às energias das transições de TEML, $3d \rightarrow \pi^*$, ou TEIL, $\pi \rightarrow \pi^*$.

Somente os complexos férricos com phen e dipy tiveram a sua fotoreatividade estudada. O próprio BLAU², em 1898, havia observado a foto-redução do Fe(phen)_3^{3+} . Em 1955, BAXENDALE e BRIDGE³ estudaram as reações fotoquímicas que ocorriam com os complexos férricos de phen e dipy. Estes autores observaram que os complexos sofrem foto-redução, produzindo os correspondentes complexos ferrosos, na presença de ácido fórmico³. Apesar da existência de uma banda intensa de TE, ligante-metal, no espectro visível destes complexos, eles só sofrem foto-redução quando irradiados na região do UV³. Em 1971, WEHRY e WARD⁷⁴ estudaram mais detalhadamente a foto-redução do Fe(phen)_3^{3+} . Os efeitos da acidez e da adição de "scavengers" (captadores) indicaram

que a água funciona como doador de elétrons, e que as reações térmicas secundárias do $\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}$ com os radicais OH influenciam, aparentemente, nos rendimentos quânticos totais⁷⁵. Espécies dinucleares podem ser formadas como produtos da decomposição térmica do $\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}$ ⁷¹, e estas espécies podem se decompor fotoquimicamente produzindo parte do $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ ^{76,77} que é o produto principal da fotoreação. WEHRY e WARD observaram ainda que a fotoreação só ocorre com rendimento mensurável na presença de água, ou seja, o rendimento quântico é aproximadamente zero em H_2SO_4 98%, aumenta com o decrescimento da $|\text{H}^+|$ e atinge o máximo a $|\text{H}^+| = 8,5\text{M}$. Além disso, experimentos usando metacrilato de metila como "scavenger" indicaram a produção de radicais OH na foto-redução do $\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}$. Os autores puderam concluir que a foto-redução, provavelmente, procede segundo a seguinte reação:

Aparentemente não ocorre nenhuma interação direta entre as moléculas no estado excitado e fundamental. A dependência não usual da foto-redução de $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ com o comprimento de onda da luz usada, sugere duas conclusões. Primeiro, estaria ocorrendo um processo de cruzamento inter-sistema para um estado reativo proibido por spin, este processo ocorre em phen na forma livre⁷⁸. Segundo, poderia haver uma banda de TELM, $\pi \longrightarrow e^*$, encoberta pela banda intensa de TEIL, $\pi \longrightarrow \pi^*$, responsável pela reação⁷⁴.

5. CIANO-COMPLEXOS MISTOS

A interferência de íons cianeto na determinação colorimétrica de ferro por phen e compostos relacionados é conhecida pelos químicos analíticos a longo tempo. Foi o químico bolonhês BARBIERI¹³, em 1934, o primeiro a relacionar este fato com a formação dos complexos mistos $\text{Fe}(\text{PHEN})_2(\text{CN})_2$ e $\text{Fe}(\text{phen})(\text{CN})_4^{2-}$. Mais tarde, em 1957, esta descoberta foi confirmada por SCHILT⁷⁹, usando também o dipy.

BARBIERI¹³ e SCHILT⁷⁹ obtiveram estes compostos pela reação do $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ (ou dipy), em solução aquosa, com cianeto. Em 1950, BARBIERI¹⁵ obteve os mesmos complexos pela reação de ferrocianeto de potássio com dipy, em solução aquosa, na presença de luz solar. Posteriormente, em 1964, BALZANI e CARASSITI^{15,16} estudaram a decomposição fotoquímica do ferrocianeto, a 365 nm, em presença de dipy e phen. Obtiveram evidências da formação dos complexos de ligantes mistos: $\text{Fe}(\text{dipy})(\text{CN})_4^{2-}$ e $\text{Fe}(\text{phen})(\text{CN})_4^{2-}$ como produtos principais da reação, $\text{Fe}(\text{dipy})_2(\text{CN})_2$ e $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2$ e, muito provavelmente, $\text{Fe}(\text{dipy})_3^{2+}$ e $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$.

Os complexos mistos de cianeto e phen (ou dipy) são diamagnéticos⁸⁰ enquanto que os mistos com haleto são paramagnéticos³⁸, o que era de se esperar, pois estes íons encontram-se nos extremos da série espectroquímica³⁶. De acordo com HAMER e ORGEL⁸¹ os bis-ciano complexos mistos

tem estrutura cis, o que é demonstrado pelo desdobramento da banda de estiramento $C\equiv N$, ca. de 10 cm^{-1} , no espectro infravermelho.

Os espectros de absorção, em solução aquosa, do $\text{Fe(phen)}_2(\text{CN})_2$ e $\text{Fe(dipy)}_2(\text{CN})_2$ apresentam uma banda intensa ($\epsilon \approx 10^4$) a ca. de $16,7\text{ kK}^{79}$. Esta banda tem a forma característica da banda dos complexos tris-diimínicos de ferro(II), com uma inflexão para o lado de maior energia. Nenhum estudo teórico foi feito, até o presente, dos espectros dos complexos mistos. Devido às semelhanças com os espectros dos complexos tris-diimínicos pôde-se atribuir esta transição a $\text{TEML}, 3d\pi \rightarrow \pi^*$ ⁸¹. MADEJA e KÖNIG³⁸ observaram que esta banda forte pode ser desdobrada em três componentes ($16,67$; $17,85$ e $18,85\text{ kK}$) no caso do $\text{Fe(phen)}_2(\text{CN})_2$. Eles atribuíram estas transições à transferência de elétrons para os orbitais π^* , não degenerados, localizados preferencialmente nos ligantes.

Ao contrário do que ocorre nos complexos tris-diimínicos, esta banda de transferência de elétrons é fortemente afetada pelo solvente^{80, 82}. Os deslocamentos do máximo de absorção são da ordem de 50 nm . BURGESS⁸³ tentou relacionar esta dependência da posição do máximo de absorção com o solvente em termos dos parâmetros empíricos para a polaridade dos solventes⁸⁴. No entanto, as relações obtidas não são satisfatórias. De acordo com BURGESS os efeitos do solvente devem provir da interação deste com o cianeto diretamente e não com o íon metálico como foi sugere

rado por SCHILT⁸⁰. Este raciocínio concorda com os resultados obtidos para o $\text{Mo}(\text{dipy})(\text{CO})_4$, onde os efeitos do solvente no espectro de absorção, no visível, também são fortes e efeitos do solvente na frequência de estiramento $\text{C}\equiv\text{O}$ das carbonilas foram observados no espectro infravermelho das soluções⁸⁵. HAMER e ORGEL⁸¹ interpretaram o efeito do solvente nos níveis eletrônicos dos complexos em termos da interação dipolo-dipolo das moléculas polares do solvente com os grupos cianeto do complexo.

6. PARTE EXPERIMENTAL

6.1 - SOLUÇÕES, ANÁLISES E SOLVENTES

6.1.1 - Soluções: FeCl_2 e Metilamina

a) FeCl_2

Preparou-se uma solução 2N de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Baker p.a.) com HCl 0,15N. A solução foi filtrada e adicionou-se ferro metálico em pó, sob constante borbulhamento de nitrogênio, até obter-se uma solução com $\text{pH} = 4$. Esta foi armazenada em um tubo tipo Schlenk e padronizada com KMnO_4 .

b) Metilamina

Usou-se nas sínteses uma solução de Metilamina 11,5M marca Eastman.

6.1.2 - Determinação de Ferro

Usa-se uma quantidade de amostra que contenha ca. de 1,5 mg de ferro. A amostra é colocada em um tubo de digestão do tipo Kjeldahl (5 ml de capacidade) e adiciona-se 0,8 ml de H_2SO_4 concentrado. Leva-se a ebulição por uma hora. Dissolve-se o $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ formado transferindo-o para um balão volumétrico de 100 ml. Uma alíquota de 5,00 ml desta solução é pipetada para um balão de 25 ml e adiciona-se 1 ml de cloreto de hidroxilamônio 10%, deixando-se durante 10 minutos para a redução. Adiciona-se 2ml

de orto-fenantrolina 0,2% e 3 ml de acetato de sódio, 1N, completando o volume do balão com água. Mede-se a transmitância desta solução a 511 nm, contra a transmitância de um branco preparado da mesma maneira que a solução a ser analisada. Relaciona-se a transmitância da solução da amostra com a transmitância de uma solução padrão. Este padrão contém $14,1 \pm 0,03$ µg de ferro por ml. O erro máximo destas determinações é de $\pm 0,5\%$.

6.1.3 - Determinação de Nitrogênio

Utilizou-se o método de Kjeldahl segundo CLARK⁸⁶. Usa-se uma quantidade de amostra que contenha ca. de 2 mg de nitrogênio. Esta é colocada em um tubo de digestão e adiciona-se: 0,50g de K_2SO_4 , 40mg de HgO e 1,5 ml de H_2SO_4 concentrado. Ferve-se esta mistura durante uma hora e meia. Deixa-se esfriar adicionando em seguida uma gota de etanol. Ferve-se novamente por uma hora e meia. A solução é transferida para um aparelho de destilação por arraste de vapor, adicionando-se 10 ml de solução contendo 40% de NaOH e 5% de $Na_2S_2O_3$ (em peso). O NH_3 é destilado e recolhido em 5 ml de ácido bórico 5%. A base é titulada com HCl 0,025N, usando vermelho de metila como indicador. O erro máximo destas determinações está dentro de 1%.

6.1.4 - Determinação de cianeto

Pesa-se uma quantidade de amostra que contenha ca. de 1 mg de cianeto. Esta amostra é seca, sob P_2O_5 , até peso constante. A amostra, assim preparada, é transferi

da com 10 ml de água para o aparelho de destilação por ar-
raste de vapor (o mesmo usado na determinação de nitrogênio),
e adicionam-se 5 ml de H_2SO_4 2 N. Destila-se o cianeto re-
colhendo-o em um recipiente contendo 5 ml de água e 1 ml de
NaOH 2 N. A destilação é feita até a completa decomposição
do complexo. Adiciona-se 1 ml de NaI 0,12 N e titula-se
com $AgNO_3$ 0,01 N, o ponto de viragem é indicado pelo apare-
cimento de leve turbidez na solução. O erro máximo desta
determinação está dentro de 1%.

6.1.5 - Determinação de Carbono e Hidrogênio

As análises de carbono e hidrogênio fo-
ram feitas pelo laboratório de micro-análises do Instituto
de Química da Universidade de São Paulo.

6.1.6 - Solventes

Para as preparações e cromatografia usa-
ram-se sempre solventes de pureza p.a. marca Carlo Erba, Ba-
ker ou Merck.

Para os espectros eletrônicos e experiên-
cias fotoquímicas usaram-se solventes Merck Uvasole. Nas
experiências fotoquímicas usou-se água bidestilada.

6.2 - PREPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS

Antes das preparações de cada um dos novos complexos, citados adiante, foram feitas extensivas experiências com a finalidade de se estabelecerem as melhores condições para a preparação e para a purificação de cada complexo. Estas foram feitas em pequena escala e foram variadas diversas condições, tais como: a ordem de adição dos reagentes, a temperatura e o tempo de reação. Estas micro-preparações foram seguidas por via espectrofotométrica. Somente depois de escolhidas as condições em que o produto apresentava maior pureza e/ou melhor rendimento é que se procedia a sua preparação. O mesmo foi feito no sentido de se obterem as melhores condições de purificação dos complexos. Nas purificações o controle da pureza das frações foi feito por meio da análise de ferro.

No decorrer destas experiências observou-se que em alguns complexos (como por exemplo no $\text{Fe}(\text{EMI})_3^{2+}$ e no $\text{Fe}(\text{CMI})_3^{2+}$) havia formação de produtos intermediários cujo espectro pouco diferia do espectro do produto que se desejava obter. Determinou-se então o tempo de reação necessário para que se obtivesse o maior rendimento do produto que nos interessava.

Em outro caso, na preparação de $\text{Fe}(\text{MMI})_3^{2+}$, observou-se que a ordem de adição dos reagentes influia sobremaneira na pureza e no rendimento do produto final. Adicionando-se os reagentes na ordem: FeCl_2 , piruvaldeído, metilamina ou piruvaldeído, metilamina, FeCl_2 , obtinha-se um

precipitado pastoso de difícil purificação e baixo rendimento (ca. de 5-10%). Mudando-se a ordem para: Metilamina, FeCl_2 , piruvaldeído, obteve-se um precipitado cristalino com bom rendimento (ca. de 70%), cujo teor de ferro foi igual ao do produto anterior depois de recristalizado quatro vezes.

Em seguida são dados os métodos de preparação dos compostos.

6.2.1. - Perclorato de tris-(metilglioal bis(metilimina))
ferro(II) , $[\text{Fe}(\text{MMI})_3](\text{ClO}_4)_2$

Em um banho a 30°C adicionaram-se 21,5 ml de FeCl_2 (43 mmol) a 55 ml de metilamina (630 mmol), sob agitação e atmosfera de nitrogênio. Sob forte agitação e corrente de nitrogênio adicionaram-se, gota a gota, 25 ml de aldeído pirúvico (160 mmol) (Aldrich tec. destilado $95-98^\circ\text{C}/700$ mm Hg). Manteve-se a mistura no banho, sob agitação, durante 1 hora. Decorrido este tempo adicionaram-se 60 g de $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (410 mmol) e manteve-se a mistura a 0°C durante 4 horas. O precipitado foi filtrado e lavado com soluções diluídas de NaClO_4 e água (previamente resfriadas). Obtiveram-se 12,5 g do produto bruto. Recuperaram-se 2,0 g de complexo do filtrado, por adição de excesso de $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e filtração. O produto bruto foi dissolvido em ácido acético 0,1 N a 40°C (15 ml/g), filtrado e mantido a 0°C durante 24 horas. Decorrido este tempo filtraram-se os cristais, obteve-se 7,2 g. Depois de repetir a recristalização mais uma vez obtiveram-se 3,5 g do produto puro e recuperaram-se 0,5 g dos filtrados.

Análise

Calculado para $\text{FeC}_{15}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{Cl}_2\text{O}_8$: 10,17% Fe, 32,81% C, 15,30% N e 5,51% H.

Obtido (seco sob P_2O_5): 9,96% Fe, 32,61% C, 15,24% N e 5,48% H.

6.2.2 - Perclorato de tris-(2-3-pentanodiona bis(metilamina)) ferro(II), $[\text{Fe}(\text{EMI})_3](\text{ClO}_4)_2$

A 10 ml de água degaseada foram adicionados 4,6 ml de FeCl_2 (9 mmol), 3,0 ml de 2,3-pentanodiona (28 mmol) (Fluka purum) e 9,9 ml de metilamina (114 mmol). Esta mistura foi colocada em um banho a 40°C durante 90 minutos. Foi então resfriada a 10°C e adicionou-se quantidade suficiente de uma solução 4 N de HClO_4 para baixar o pH de 12 para 4, sob controle potenciométrico. Passou-se pela solução uma forte corrente de nitrogênio, durante 10 minutos, para eliminar o excesso de metilamina. Adicionou-se então solução de Na_2CO_3 2 N até atingir pH = 6. Após este tratamento a mistura foi mantida a 0°C durante 18 horas e filtrada. Obteve-se um precipitado pastoso que foi redissolvido em 60 ml de etanol 70%, filtrado e concentrado a 1/3 do seu volume inicial, por evaporação a vácuo. A mistura foi mantida a 0°C por 12 horas e decantada, obtendo-se um precipitado pastoso. Este precipitado, depois de seco, foi dissolvido em 15 ml de etanol 95% a 60°C , filtrado e precipitado com 40 ml de éter dietílico anidro a -50°C , sob atmosfera de nitrogênio. Esta precipitação foi repetida mais uma vez. O precipitado foi então redissolvido em 8 ml de etanol 95% a 60°C .

A solução foi filtrada e resfriada a 0°C por 18 horas. Os cristais foram filtrados e lavados com etanol e éter previamente resfriados. Obteve-se 1,36 g do produto puro analisado.

Análise

Calculado para $\text{FeC}_{21}\text{H}_{42}\text{N}_6\text{Cl}_2\text{O}_8$: 8,82% Fe, 39,83% C, 13,87% N, 6,68% H.

Obtido (seco sob P_2O_5): 8,80% Fe, 39,54% C, 13,23% N e 6,54% H.

6.2.3 - Perclorato de tris-(1,2-ciclohexanodiona bis (metilimina))ferro(II), $[\text{Fe}(\text{CMI})_3](\text{ClO}_4)_2$

Em um banho a 30°C e sob atmosfera de nitrogênio foram adicionados 6,3 ml de metilamina (72 mmol) a 2,1 ml de 1,2-ciclohexanodiona (18 mmol) (Eastman) dissolvidos em 10 ml de etanol. Esta mistura ficou 10 minutos sob agitação e adicionaram-se 3,0 ml de FeCl_2 (6 mmol) dissolvidos em 15 ml de água degaseada. Manteve-se a mistura a 45°C durante 30 minutos. Após a adição de 20 ml de NaClO_4 (200 mmol), a mistura foi concentrada a 1/3 do seu volume inicial, a vácuo, e mantida a 0°C durante 6 horas. Filtrou-se e obteve-se 3,0 g do sal perclorato bruto. Esse produto foi dissolvido em etanol 50% (50 ml/g) a 60°C, a solução foi filtrada e mantida a 0°C durante 6 horas, obtendo-se 1,9 g do complexo. Após repetir esta operação obteve-se 1,4 g de produto puro analisado.

Análise

Calculado para $\text{FeC}_{24}\text{H}_{42}\text{N}_6\text{Cl}_2\text{O}_8$: 8,34% Fe, 43,06% C, 12,55% N e 6,32% H.

Obtido (seco sob P_2O_5): 8,28% Fe, 42,72% C, 12,52% N e 6,24% H.

6.2.4 - Perclorato de tris-(4-metil-1,2-ciclohexanodio-
na bis(metilimina)) ferro(II), $[\text{Fe}(\text{MCMI})_3](\text{ClO}_4)_2$

Sob atmosfera de nitrogênio adicionaram-se 4,0ml de 4-metil-1,2-ciclohexanodiona (34 mmol) (Eastman) dissolvidos em 20 ml de etanol, a 1,5 ml de metilamina (135 mmol). Esta mistura foi colocada em um banho a 30°C durante 15 minutos sob agitação. Adicionaram-se 5,8 ml de FeCl_2 (12 mmol) à mistura e aumentou-se a temperatura do banho para 45°C . Decorridos 15 minutos esta mistura foi resfriada e foram adicionados 10 ml de NaClO_4 (100 mmol). A solução foi filtrada depois de ficar a 0°C durante 4 horas. Obtiveram-se 9,2 g do produto bruto. Este foi dissolvido em etanol 50% a 60°C (40 ml/g), filtrado e mantido a 0°C durante 6 horas. Depois deste tempo obteve-se 4,3 g do complexo por filtração. O filtrado foi concentrado por evaporação, a vácuo, a metade de seu volume inicial e filtrado, obteve-se 0,9 g. A recristalização foi repetida mais 3 vezes, obtendo-se 2,0g do produto puro analisado.

Análise

Calculado para $\text{FeC}_{27}\text{H}_{48}\text{N}_6\text{Cl}_2\text{O}_8$: 7,85% Fe, 45,58% C, 11,81% N e 6,80% H.

Obtido (seco sob P_2O_5): 7,81% Fe, 44,41% C, 11,45% N e 6,69% H.

6.2.5 - Perclorato de tris-(fenilglioxal bis(metilimina))

Sob agitação e atmosfera de nitrogênio, 8,0g de fenilglioxal (52 mmol) (Fluka puriss.) dissolvidos em 50ml de etanol, 13,5 ml de metilamina (155 mmol) e 9,5 ml de FeCl_2 (18,6 mmol) foram adicionados a 20 ml de água degaseificada. Esta mistura foi mantida a 30°C durante 2 horas sob constante agitação. Depois deste tempo foi resfriada a 0°C e adicionaram-se 10 ml de NaClO_4 (100 mmol). Manteve-se a mistura a esta temperatura durante 4 horas e filtrou-se, lavando-se em soluções diluídas de NaClO_4 , água e éter (previamente resfriados). Obtiveram-se 5,8 g do produto bruto. O filtrado foi evaporado a secura, sob vácuo e lavado com éter, obtendo-se 2,0 g de complexo. Dissolveu-se a primeira fração em etanol 80% a 40°C (35 ml/g). Esta solução foi filtrada e mantida a 0°C durante 4 horas. Filtraram-se os cristais, obtendo-se 2,1 g. O resíduo, seco sob vácuo, desta cristalização e a segunda fração da síntese foram reunidos e tratados da mesma maneira obtendo-se 0,6 g. O composto foi recristalizado mais três vezes, dissolvendo-se na proporção de 25ml/g. Obtiveram-se 0,16 g do produto puro analisado e 1,2 g de uma fração menos pura.

Análise

Calculado para $\text{FeC}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{Cl}_2\text{O}_8$: 7,59% Fe, 49,00% C, 11,43% N e 4,93% H.

Obtido (seco sob P_2O_5): 7,50% Fe, 49,11% C, 11,32% N e 4,96% H.

6.2.6 - Perclorato de tris-(1-fenil-1,2-propanodiona
bis(metilimina)) ferro(II), $[\text{Fe}(\text{MFMI})_3](\text{ClO}_4)_2$

Sob atmosfera de nitrogênio adicionaram-se 32 ml da solução alcoólica 1,1 M de 1-fenil-1,2-propanodiona (35 mmol) (Eastman) a 9,5 ml de metilamina (109 mmol). Esta mistura foi mantida a 30°C, sob agitação durante 3 horas. Após a adição de 6,7 ml de FeCl_2 (13 mmol), manteve-se a mistura a 60°C durante 4 horas, sob agitação. A mistura foi mantida a 0°C durante 3 horas depois da adição de 6 ml de NaClO_4 (60 mmol). Filtrou-se o precipitado, lavando-o com soluções diluídas de NaClO_4 e água (previamente resfriadas). Obtiveram-se 6,1 g do produto bruto. Ao filtrado adicionaram-se 5 ml de NaClO_4 (50 mmol), obtendo-se 1,3 g de precipitação. A primeira fração foi dissolvida em etanol 50% (40 ml/g) a 60°C. A solução foi filtrada e mantida a 0°C durante 4 horas. Depois disso os cristais foram filtrados e lavados com água gelada e éter. Obtiveram-se 4,3 g. O filtrado foi concentrado por evaporação a vácuo, a 1/3 do seu volume inicial e filtrado obtendo-se 0,5 g. Este último filtrado foi usado para dissolver a segunda fração e, com o mesmo procedimento, obtiveram-se 0,7 g. Esta recristalização foi repetida mais três vezes obtendo-se 2,7 g do produto puro analisado e 1,8 g de uma fração menos pura.

Análise

Calculado para $\text{FeC}_{33}\text{H}_{42}\text{N}_6\text{Cl}_2\text{O}_8$: 7,18% Fe, 50,98% C, 10,81% N e 5,45% H.

Obtido (seco sob P_2O_5): 7,06% Fe, 51,95% C, 10,82% N e 5,48% H.

6.2.7 - Perclorato de bis-(1-(2'-piridilmetileneamino)-2-aminoetano) ferro(II), $[\text{Fe}(\text{PED})_2](\text{ClO}_4)_2$

KRUMHOLZ²⁴, em 1965, preparou este complexo sob a forma de iodeto, no entanto o rendimento da sua preparação foi baixo e o produto foi recristalizado várias vezes até se tornar puro. Descreve-se abaixo uma preparação com algumas modificações, no sentido de melhorar o rendimento e obter-se um produto mais puro.

1,9 ml de etilenodiamina monohidratada (23 mmol) (BDH) dissolvidos em 12 ml de água a 40°C, degaseada, foram adicionados, gota a gota, sob atmosfera de nitrogênio, a 20 ml de 2-piridinaldeído (21 mmol) (Fluka dest. 63°C/14 mmHg) dissolvidos em 10 ml de etanol. A mistura foi mantida sob nitrogênio e com constante agitação a 40°C durante 10 minutos. Adicionou-se 15 ml da solução 7×10^{-4} M de FeSO_4 (10,5 mmol) (Baker p.a.). Manteve-se a mistura durante 15 minutos a temperatura ambiente, sob agitação e atmosfera de nitrogênio, adicionou-se ao filtrado 25 ml de NaClO_4 (250 mmol) mantendo-o a 0°C por 2 horas. O precipitado foi filtrado, a 0°C, e lavado com soluções diluídas de NaClO_4 e água (previamente resfriadas). Obtiveram-se 5,2 g. O produto foi dissolvido

em água degaseada a 40°C (70 ml/g) e filtrado. O filtrado foi mantido a 0°C por 2 horas. Os cristais foram filtrados e lavados com água gelada, obtendo-se 3,55g (fração analisada). Após a adição de NaClO_4 ao filtrado obtiveram-se 1,3 g do complexo recuperado.

Análise

Calculado para $\text{FeC}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{Cl}_2\text{O}_8$: 10,10% Fe, 15,20% N.

Obtido (seco sob P_2O_5): 10,08% Fe e 15,09% N.

6.2.8 - Perclorato de bis-(1-(2'-piridilmetileneamino)-2-aminopropano) ferro(II), $[\text{Fe}(\text{PPD})_2](\text{ClO}_4)_2$

1,9 ml de propilenodiamina (22 mmol) (Fluka puriss.) dissolvidos em 10 ml de etanol, sob nitrogênio, foram adicionados, gota a gota, a 2,0 ml de 2-piridinaldeído (21 mmol) dissolvidos em 10 ml de etanol. Esta mistura foi mantida a 40°C , sob agitação e atmosfera de nitrogênio durante 10 minutos. Resfriou-se a mistura a temperatura ambiente e adicionou-se, sob corrente de nitrogênio, 15 ml da solução 7×10^{-4} M de FeSO_4 (10,5 mmol) agitando-se por mais 15 minutos. A mistura foi filtrada, sob atmosfera de nitrogênio, recolhendo-se o filtrado em um banho a 0°C . Após a adição de 20 ml de NaClO_4 (80 mmol), manteve-se o filtrado a 0°C durante 2 horas. Os cristais foram filtrados, a 0°C , lavando-se com soluções diluídas de NaClO_4 e água gelados. O rendimento foi de 5,2 g. Este produto foi dissolvido em metanol 50% (75 ml/g), sob atmosfera de nitrogênio à temperatu

ra ambiente. A solução foi filtrada e precipitada com NaClO_4 , sendo mantida a -20°C , sob atmosfera de nitrogênio, durante 2 horas. Filtrou-se o precipitado lavando-o com soluções diluídas de NaClO_4 e água gelados. Esta operação foi repetida mais uma vez obtendo-se 4,7 g do produto analisado.

Análise

Calculado para $\text{FeC}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{Cl}_2\text{O}_8$: 9,61% Fe e 14,47% N.

Obtido (seco sob P_2O_5): 9,65% Fe e 14,23% N.

6.3 - REAÇÃO DO $\text{Fe}(\text{BMI})_3^{2+}$ COM KCN

Preparação e Caracterização dos Ciano Complexos Mistos: $\text{Fe}(\text{BMI})_2(\text{CN})_2$ e $\text{Fe}(\text{BMI})(\text{BMI}.\text{ROH})(\text{CN})_2$.

O estudo da reação do $\text{Fe}(\text{BMI})_3^{2+}$ com cianeto foi iniciado com uma série de experiências em pequena escala. Estas experiências visavam esclarecer quais seriam as melhores condições da reação. Variaram-se; a proporção entre o complexo e o cianeto, o solvente, a temperatura e o tempo da reação. Para a purificação dos complexos foram testadas diversas técnicas, entre elas, a eletroforese em papel, a cromatografia de coluna e de camada delgada. Os melhores resultados destas experiências foram usados na preparação dos complexos descritas a seguir.

A 3,0 g de $[\text{Fe}(\text{BMI})_3](\text{ClO}_4)_2$ (5 mmol) dissolvidos em 150 ml de água degaseada foram adicionados 1,7 g de KCN (25 mmol) (Baker p.a.). Esta mistura foi mantida, sob

agitação e atmosfera de nitrogênio, em um banho a 75°C durante 5 horas. Após este tempo foi evaporada à secura e o resíduo dissolvido em 30 ml de etanol. A solução foi filtrada e re-evaporada à secura. Este resíduo foi extraído 3 vezes com 30 ml de clorofórmio a temperatura ambiente e re-extraído do clorofórmio com 50 ml de água. Desta maneira eliminaram-se as impurezas insolúveis e solúveis em clorofórmio. A solução aquosa foi evaporada à secura obtendo-se 2,8 g do composto bruto.

A análise deste produto indicou a proporção 1:2 entre ferro e cianeto. O espectro de absorção, em solução aquosa, apresentou uma banda larga e intensa com o máximo a 540 nm. Experiências de Cromatografia em Camada Delgada, usando como suporte Alumina G (tipo E) (Merck) e como eluente mistura etanol clorofórmio 1:10 (V/V), mostraram que o produto da reação constitui-se de duas espécies com diferentes R_f (0,67 e 0,33). Os espectros destes compostos, em solução aquosa apresentam os máximos de absorção a 544 e 539 nm. Em solução de clorofórmio estes máximos são deslocados para 603 e 567 nm, sendo que o primeiro possui uma inflexão pronunciada a 515 nm (Fig. 33). Os complexos foram então isolados em escala preparativa por meio da Cromatografia de Camada Delgada, nas condições citadas. Extraíram-se os complexos da Alumina com etanol e filtraram-se as soluções que foram evaporadas à secura. A análise destes compostos indicou que a proporção ferro cianeto mantinha-se 1:2,0. Os espectros infra-vermelho dos complexos apresentaram bandas na região de 2000 a 2100 cm^{-1} , referentes ao

estiramento $C\equiv N$. Um deles apresenta ainda uma banda a 3180 cm^{-1} referente ao estiramento $N-H$. Maiores detalhes serão dados na discussão dos espectros de infravermelho.

A preparação foi repetida dissolvendo-se o $[\text{Fe}(\text{BMI})_3](\text{ClO}_4)_2$ em etanol e purificando os produtos da mesma maneira como descrita acima. As diferenças de resultados serão discutidas no Capítulo 7.

Como estes complexos são extremamente higroscópicos, tiveram que ser tomadas precauções especiais na preparação das amostras, tanto para as análises como para os espectros.

6.4 - OBTENÇÃO DOS COMPLEXOS TRIS-DIIMÍNICOS DE FERRO(III)

Os complexos férricos foram obtidos em solução, sem terem sido isolados na forma sólida. Para prepará-los oxidaram-se, sob nitrogênio, soluções $2 \times 10^{-4}\text{ M}$, em H_2SO_4 11 M , dos respectivos complexos ferrosos. A oxidação foi feita com uma solução $0,012\text{ M}$ de Ce(IV) em H_2SO_4 11 M . Adicionou-se o volume suficiente desta solução para que desaparecesse completamente a coloração característica do complexo ferroso (dentro de $\pm 2\%$ da quantidade estequiométrica). As oxidações foram feitas a 3°C de modo a minimizar o desproporcionamento dos complexos férricos.

Os espectros foram obtidos diretamente destas soluções.

6.5 - OBTENÇÃO DOS ESPECTROS

6.5.1 - Aparelhagem Usada

Usou-se o espectrofotômetro Hitachi Perkin Elmer modelo 124 (HPE - 124) com registrador, para obter espectros na região do visível (370 a 700 nm).

O espectrofotômetro Cary modelo 17 (C-17) foi usado nas regiões do ultra-violeta (190 a 350 nm), visível (350 a 700 nm) e infravermelho próximo (700 a 1100 nm).

Para as medidas de absorbância em comprimentos de onda pré-fixados usou-se o espectrofotômetro Hitachi-Perkin Elmer modelo 139 (HPE-139) com acessório para leitura digital.

Os espectros na região do infravermelho (4000 a 380 cm^{-1}) foram obtidos no espectrofotômetro Perkin Elmer modelo 180 (PE-IR 180).

6.5.2 - Complexos tris-diimínicos de ferro(II)

6.5.2.1 - Espectros de absorção no visível e ultra-violeta

Os espectros, a temperatura ambiente, dos complexos ferrosos foram medidos em solução de etanol água 1:1 (v/v) no aparelho C-17. As concentrações situaram-se em torno de 10^{-4} M. Usaram-se cubetas de suprasil Hellma com caminho ótico de 0,50 cm e cubetas spectrosil Coleman com caminho ótico de 1,0 cm.

Os espectros a baixa temperatura (nitrogênio líquido) foram medidos em etanol absoluto a concentrações da ordem de 10^{-5} M. Estes espectros foram obtidos no espectrofotômetro C-17 equipado com o acessório para baixa temperatura Cary modelo 1440650 ("Liquid Helium Dewar"). Usou-se uma cubeta de suprasil com caminho ótico de 1,000 cm marca Hellma, especial para baixas temperaturas. O procedimento usado foi o seguinte: com o Dewar montado e já com a cubeta com a solução em seu interior procede-se a evacuação. Depois de evacuado, o Dewar é colocado no espectrofotômetro, no compartimento da amostra e procede-se o seu alinhamento com o feixe. Depois de alinhado corre-se o espectro à temperatura ambiente. Procede-se então o enchimento do Dewar com nitrogênio líquido, como este possui duas câmaras, enche-se inicialmente a externa e depois a câmara interna. Acompanha-se o abaixamento da temperatura pelo aumento de absorção de luz pela amostra. A estabilização da temperatura é observada quando consegue-se reproduzir o mesmo valor da absorbância durante um intervalo de tempo razoável. Estabilizada a temperatura mede-se o espectro da amostra. Como o Dewar possui duas janelas de quartzo, usam-se duas celas de quartzo como branco, sendo uma delas cheia com etanol. Além disso é necessário o uso de compensadores no compartimento do branco, devido a intensidade do feixe.

Os espectros dos complexos ferrosos também foram medidos em solução de H_2SO_4 11 M em concentrações da ordem de 10^{-3} M. Utilizaram-se cubetas de quartzo marca Co-

leman com caminho ótico de 0,1 cm e o espectrofotômetro HPE-124.

6.5.2.2 - Espectros de absorção no infravermelho próximo

Usou-se o espectrofotômetro C-17. As amostras foram preparadas sob a forma de emulsão de Nujol utilizando-se cubetas de quartzo Hellma de janelas soltas com caminho ótico de 0,05 cm. Também foram obtidos espectros de soluções em água e em metanol, com concentrações da ordem de 10^{-3} M. Para estes espectros utilizaram-se cubetas de quartzo Cary com caminho ótico de 10,0 cm e cubetas de quartzo Coleman com caminho ótico de 5,00 cm.

6.5.2.3 - Espectros de absorção no infravermelho

Foram obtidos no espectrofotômetro PE-IR 180.

As amostras foram preparadas de duas maneiras: em emulsão de Nujol e em pastilhas de KBr. No primeiro caso usaram-se janelas de KBr.

6.5.3 - Complexos tris-diimínicos de ferro(III)
Espectros de absorção no visível e ultra-violeta

Os espectros foram feitos em soluções de H_2SO_4 11 M devido a estabilidade dos complexos nestas condições. As concentrações usadas foram da ordem de 10^{-4} M. Utilizaram-se cubetas spectrosil Coleman com caminho ótico de 1,0 cm e o espectrofotômetro HPE-124.

6.5.4 - Complexos de ferro(II) com ligantes tridentados

6.5.4.1 - Espectros de absorção no visível e ultra-violeta

Foram obtidos no espectrofotômetro C-17. Os espectros na região do visível foram feitos em solução de etanol 50%, com concentração ca. de 10^{-4} M, usando-se cubetas spectrosil Coleman com caminho ótico de 1,0 cm. Os espectros na região do ultra-violeta foram feitos em solução aquosa, com concentração ca. de 5×10^{-5} M, usando-se cubetas de quartzo Cary com caminho ótico de 1,00 cm.

6.5.4.2 - Espectros de absorção no infravermelho

Foram obtidos no espectrofotômetro PE-IR 180 em pastilhas de KBr.

6.5.5. - Ciano-complexos mistos

6.5.5.1 - Espectros de absorção no visível e ultra-violeta

Os espectros na região do ultra-violeta foram feitos no espectrofotômetro C-17. Usaram-se soluções aquosas, com a concentração ca. de 10^{-4} M e cubetas de quartzo Cary com caminho ótico de 1,00 cm.

Os espectros na região do visível foram obtidos no espectrofotômetro HPE-124. Usaram-se cubetas spectrosil Coleman com caminho ótico de 1,0 cm. Estes espectros foram feitos em diversos solventes: água, metanol, n-propa-

nol, acetonitrila, dimetil-sulfóxido, acetona, clorofórmio e diclorometano. A concentração das soluções foi de ca. de 10^{-4} M. Devido a grande higroscopicidade dos ciano-complexos mistos, para preparar cada uma das soluções secou-se, até peso constante, a quantidade de complexo necessária.

6.5.5.2 - Espectros de absorção no infravermelho

Os espectros (região de 4000 a 380 cm^{-1}) foram feitos no espectrofotômetro PE-IR 180. Foram obtidos em emulsões de Nujol e de Fluorolube usando janelas de KBr. Devido a higroscopicidade das amostras a sua manipulação foi feita em atmosfera seca por meio de um "glove-bag".

6.5.5.3 - Espectro de ressonância magnética nuclear

Foram obtidos nos espectrofotômetros RMN Varian T-60 e Varian EM-360, operando a 60 MHz.

As amostras foram dissolvidas em D_2O e colocadas no tubo de RMN sob atmosfera de nitrogênio, em um "glove-bag". Esta precaução foi tomada devido à higroscopicidade dos complexos.

6.5.6 - Medida dos coeficientes de extinção dos complexos

Estas medidas foram feitas no aparelho HPE 139, usando-se cubetas de vidro pyrex Hellma com caminho ótico de 1,000 cm.

6.5.7 - Experiências preliminares das preparações

As experiências foram seguidas por meio dos espectros de absorção no visível obtidos no espectrofotômetro HPE-124, usando-se cubetas de vidro pyrex Coleman com caminho ótico de 1,0 cm. Usaram-se soluções aquosas e as diluições variaram entre uma experiência e outra, mantendo-se a concentração final próxima de 10^{-4} M.

6.6 - EXPERIÊNCIAS FOTOQUÍMICAS

6.6.1 - Aparelhagem usada

Usaram-se tres tipos de lâmpadas: a vapor de sódio marca Mazda de 45 W, a vapor de mercúrio de média pressão marca ACE Glass Inc. de 450 W e a vapor de mercúrio de baixa pressão marca U.V. Products de 10 W.

As lâmpadas a vapor de mercúrio foram refrigeradas com água bidestilada em camisas de quartzo.

Para as irradiações usou-se um aparelho tipo "Mary-go-round" usual.

Para as medidas de pH usou-se um microeletrodo combinado Beckman e o pH-metro Beckman modelo 76.

Para as medidas dos espectros de absorção no visível e ultra-violeta utilizou-se o espectrofotômetro HPE-124.

6.6.2 - Procedimento

Em cubetas spectrosil Coleman com caminho ótico de 1,0 cm foram irradiadas as soluções dos complexos em concentrações tais que permitissem a obtenção do espectro diretamente (ca. de 10^{-4} M). As experiências foram seguidas por meio do espectro na região do visível e ultra-violeta.

Inicialmente irradiou-se uma solução aquosa, de cada complexo, com luz na região do visível usando-se uma lâmpada de sódio. Em seguida estas soluções foram irradiadas com luz na região do ultra-violeta usando-se uma lâmpada de mercúrio a média pressão. Os complexos $\text{Fe}(\text{GMI})_3^{2+}$, $\text{Fe}(\text{CHM})_3^{2+}$ e $\text{Fe}(\text{FMI})_3^{2+}$ foram irradiados, em solução aquosa, com uma lâmpada de mercúrio a baixa pressão.

As fotólises com lâmpada de mercúrio a média pressão também foram feitas com os seguintes solventes: acetona, cloreto de metileno, acetonitrilo e H_2SO_4 11 M.

Seguiu-se a variação do pH em uma solução de $\text{Fe}(\text{GMI})_3^{2+}$ irradiada com uma lâmpada de mercúrio de média pressão.

Em todas as experiências foi mantida em paralelo, no escuro, uma solução nas mesmas condições da experiência. Esta precaução se torna necessária devido às possibilidades de ocorrerem reações por ativação térmica.

7. RESULTADOS E DISCUSSÕES

7.1 - COMPLEXOS DIIMÍNICOS DE FERRO(II)

Os complexos de ferro(II) obtidos neste trabalho foram preparados pela reação da respectiva dicetona com metilamina na presença de um sal ferroso, segundo a seguinte reação:

Os complexos foram preparados com $\text{R}, \text{R}' = \text{H}, \text{CH}_3; \cdot \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5; \text{C}_6\text{H}_8$ (partindo da 1,2-ciclohexanodiona); $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_8$ (idem com a 4-metil-1,2-ciclohexanodiona); $\text{H}, \text{C}_6\text{H}_5$ e $\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$. A preparação destes foi discutida no parágrafo 6.2. Os complexos com $\text{R}, \text{R}' = \text{H}, \text{H}$ e CH_3, CH_3 foram obtidos por uma modificação do método descrito por KRUMHOLZ¹⁸.

Estes ligantes diimínicos não são estáveis na forma livre, sendo conhecidos somente na forma complexada. O íon metálico central exerce o efeito de manter o esqueleto diimínico do ligante em uma configuração fixa desfavorável. Caso fôsse possível isolá-los na forma livre, provavelmente, não teriam esta configuração no estado fundamental, a exemplo do 1,3-butadieno e do dipy⁴⁸.

A estabilidade dos complexos ferrosos com diiminas é explicada por alguns autores em termos da deslocamento eletrônica no grupamento diimínico do ligante^{10,17,18}. Esta deslocalização é melhor descrita em termos da "back-donation" dos elétrons dos orbitais d , t_{2g} , ocupados do metal para os orbitais π^* vazios dos ligantes.

7.1.1 - Espectro Eletrônico

Os espectros eletrônicos dos complexos tris-diimínicos de ferro(II) são mostrados nas figuras 4 a 11. Foram analisados segundo as suas componentes log-normais (ver apêndice). O coeficiente de extinção molar das bandas foi calculado em relação a estas componentes. Estes resultados estão na Tabela 1.

7.1.1.1 - Transições d-d

Observa-se no espectro de absorção dos complexos estudados uma banda a ca. de 28 kK com o coeficiente de extinção variando de 100 a 500 $M^{-1}.cm^{-1}$. Esta banda pode ser atribuída a uma transição d-d de energia alta. A sua posição varia entre 28,1 e 28,5 kK conforme varia R ou R'. As variações na sua posição e no seu coeficiente de extinção podem ser devidas à mistura com as bandas intensas que ocorrem a maior e a menor energia em relação a ela. A análise das componentes log-normais, que foi usada para determinar a posição desta banda, pode ter sido afetada pela proximidade com estas bandas muito mais intensas.

FIGURA 4. Espectro de absorção na região do visível e ultra-violeta do Fe(GMI)_3^{2+}

FIGURA 5. Espectro de absorção na região do visível e ultra-violeta do Fe(MMI)_3^{2+}

FIGURA 6. Espectro de absorção na região do visível e ultra-violeta do Fe(EMI)_3^{2+}

FIGURA 7. Espectro de absorção na região do visível e ultra-violeta do Fe(EMI)_3^{2+}

FIGURA 8. Espectro de absorção na região do visível e ultra-violeta do Fe(CMI)_3^{2+}

FIGURA 9. Espectro de absorção na região do visível e ultra-violeta do Fe(MCMF)_3^{2+}

FIGURA 10. Espectro de absorção na região do visível e ultra-violeta do Fe(FMI)_3^{2+}

FIGURA 11. Espectro de absorção na região do visível e ultra-violeta do Fe(MFMI)_3^{2+}

TABELA 1

Posição das bandas em KK_{-3} (valores em nm entre parênteses) e coeficientes de extinção molar ($\text{exl}0^{-3}$) dos complexos tris-dilínicos de ferro(II)

$\text{Fe}(\text{GMI})_3^{2+}$	$\text{Fe}(\text{NMI})_3^{2+}$	$\text{Fe}(\text{EMI})_3^{2+}$	$\text{Fe}(\text{EMI})_3^{2+}$				
17,97 (556)	8,55	17,81 (561)	9,56	17,72 (564)	10,6	17,5 (570)	10,6
19,8 (506) ^a	2,88	19,7 (507) ^a	2,92	19,8 (506) ^a	3,54	19,6 (510) ^a	3,80
24,1 (415) ^a	0,27	23,5 (426) ^a	0,37	23,5 (426) ^a	0,45	23,2 (431) ^a	0,37
28,41 (352)	0,09	28,25 (354)	0,11	28,10 (356)	0,55	28,40 (352)	0,43
42,9 (233) ^a	6,72	42,5 (235) ^a	6,77	41,6 (240) ^a	7,31	41,8 (240) ^a	7,47
52,69 (190)	41,6	52,76 (190)	44,5	52,62 (190)	45,7	52,29 (191)	51,9
$\text{Fe}(\text{CMI})_3^{2+}$	$\text{Fe}(\text{MCI})_3^{2+}$	$\text{Fe}(\text{FMI})_3^{2+}$	$\text{Fe}(\text{MFI})_3^{2+}$				
17,23 (580)	11,8	17,21 (581)	12,2	16,73 (600)	11,1	16,99 (589)	10,5
19,2 (521) ^a	3,48	19,2 (521) ^a	3,52	19,55 (512)	4,59	20,08 (498)	4,39
22,7 (441) ^a	0,41	22,7 (441) ^a	0,37	28,0 (357) ^a	3,38	28,01 (357) ^a	3,50
28,33 (353)	0,23	28,25 (354)	0,19	34,57 (289)	20,22	35,21 (284)	12,42
41,8 (240) ^a	4,70	41,8 (240) ^a	3,65	40,1 (249) ^a	17,30	41,4 (241) ^a	15,97
51,92 (193)	48,3	52,00 (192)	57,0	50,26 (199)	85,19	50,33 (199)	107,7

a = inflexão

Estudando os espectros com luz polarizada do complexo $\text{Fe}(\text{dipy})_3^{2+}$, em uma matriz cristalina, PALMER e PIPER³⁵ localizaram uma banda a 11,5 kK, permitida somente na direção de polarização perpendicular. Estes autores apresentaram fortes argumentos para atribuir esta banda à transição $^1A_1 \longrightarrow ^3T_1$. Usando os valores de B (parâmetro de Racah) entre 0,42 e 0,75 kK eles calcularam o valor de Dq para este complexo entre 16,5 e 19,0 kK³⁵.

No espectro do $\text{Fe}(\text{BMI})_3^{2+}$ obtido por ITO e TANAKA^{39, 40} observa-se uma inflexão extremamente fraca a ca. de 11 kK e uma banda fraca a 28,0 kK, que foram atribuídos às transições $^1A_1 \longrightarrow ^3T_1$ e $^1A_1 \longrightarrow ^1T_2$, respectivamente. Usando estes valores obtiveram $B \approx 0,7$ e $Dq \approx 19$ kK.

Utilizando as seguintes expressões para os níveis de energia eletrônicos destes complexos em um campo octaédrico⁸⁷:

$$E(^1A_1) = -24Dq + 5B + 8C - 120\alpha$$

$$E(^3T_1) = -14Dq + 5B + 5C - 70\alpha$$

$$E(^3T_2) = -14Dq + 13B + 5C - 106\alpha$$

$$E(^1T_1) = -14Dq + 5B + 7C - 34\alpha$$

$$E(^1T_2) = -14Dq + 21B + 7C - 118\alpha$$

onde consideramos:

$$C = 4B$$

$$\alpha = B^2/Dq$$

podemos obter as expressões para as energias das transições:

$$E(^1A_1 \rightarrow ^3T_1) = 10 Dq - 12B + 50 \alpha$$

$$E(^1A_1 \rightarrow ^3T_2) = 10 Dq - 4B + 14 \alpha$$

$$E(^1A_1 \rightarrow ^1T_1) = 10 Dq - 4B + 86 \alpha$$

$$E(^1A_1 \rightarrow ^1T_2) = 10 Dq + 12B + 2 \alpha$$

Utilizando estas expressões e os seguintes valores para os parâmetros do campo ligante:

$$10 Dq = 19,0 \text{ kK} \quad \text{e} \quad B = 0,75 \text{ kK}$$

obtivemos os seguintes valores para as energias das transições:

$$E(^1A_1 \rightarrow ^3T_1) = 11,5 \text{ kK}$$

$$E(^1A_1 \rightarrow ^3T_2) = 16,4 \text{ kK}$$

$$E(^1A_1 \rightarrow ^1T_1) = 18,6 \text{ kK}$$

$$E(^1A_1 \rightarrow ^1T_2) = 28,1 \text{ kK}$$

A posição prevista para a banda resultante da transição $^1A_1 \rightarrow ^1T_2$ corresponde à observada nos complexos. O seu coeficiente de extinção molar está na faixa observada para transições d-d permitidas por spin (singleto-singleto). A sua meia largura é ca. de 4,0 kK, o que é um valor razoável para transições do tipo $t_2 \rightarrow e^{35}$. Podemos atribuir a banda observada a 28 kK, nesta série de complexos a esta transição.

As tentativas feitas para observar a banda de energia menor e intensidade menor, que deveria ocorrer a 11,5 kK (870 nm), não deram resultados positivos. A baixa solubilidade dos sais perclorato dos complexos e a alta intensidade da banda mais próxima contribuíram para isto. Além disso, a medida que variamos R e R' esta banda intensa se desloca para energias menores encobrindo ainda mais a banda mais fraca. As outras duas bandas que deveriam ocorrer a 16,4 kK (610 nm) e 18,6 kK (538 nm) são, provavelmente, totalmente encobertas pelas bandas intensas que ocorrem na região de 17 a 24 kK. No Fe(dipy)_3^{2+} ocorre um efeito semelhante com a banda que deveria ocorrer a 28 kK que é, provavelmente, encoberta pelas bandas intensas que ocorrem nesta região ³⁵.

Considerando o valor de 11,5 kK para a energia da transição $^1A_1 \rightarrow ^3T_1$, encontrado para o Fe(dipy)_3^{2+} pudemos calcular para B e Dq os valores 0,75 e 19,0 kK, respectivamente. A variação destes parâmetros em função das modificações nos substituintes R e R' dos ligantes deve ser pequena. O deslocamento observado na banda de 28 kK, nesta série de complexos, pode ser atribuída a pequenas variações de Dq com o ligante.

KÖNIG, MADEJA e SCHLAFFER^{37,38} associaram a inflexão observada a 12 kK no espectro de Fe(dipy)_3^{2+} e de Fe(phen)_3^{2+} às quatro transições d-d possíveis. Utilizando esta atribuição calcularam os valores de B e Dq, para estes complexos, 0,60 e 13,11 kK, respectivamente. Além dos argumentos, apresentados por PALMER e PIPER³⁵, contrários a esta

atribuição (ver discussão na seção 2.1) podemos notar que o valor calculado para Dq é extremamente baixo se comparado com o do complexo paramagnético $Fe(en)_3^{2+}$ (onde en = etilenodiamina) cujo Dq é 11,40 kK⁸⁸. KRUMHOLZ¹⁰ sugere que o valor crítico para o emparelhamento de spin em complexos tris-diimínicos de ferro(II) seja $12,1 \pm 0,5$ kK, baseado nos valores obtidos para os complexos de níquel(II) (considerando $Dq(Fe^{II})/Dq(Ni^{II}) \approx 1,08$). Tomando-se em conta que, com o emparelhamento de spin o valor de Dq aumenta ca. de 40%⁸⁸, devido à redução da distância da ligação metal-ligante com a mudança de estado de $^5T_2 (t_{2g}^4 e_g^2)$ para $^1A_1 (t_{2g}^6)$. Teríamos que encontrar para Dq , nestes complexos, valores superiores ao mínimo estimado de 17 kK.

Tendo como base os argumentos apresentados, os valores encontrados para B e Dq e a atribuição feita para a banda a 28 kK, parecem ser corretos.

7.1.1.2 - Transições Internas dos Ligantes

Como foi discutido na seção 2.2 as bandas intensas que ocorrem na região do ultra-violeta, nos espectros de absorção destes complexos, são atribuídas às transições internas dos ligantes diimínicos. Baseados na energia e intensidade destas bandas diversos autores atribuem-nas a transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ 10,18,40,90,91.

Se considerarmos que os ligantes bidentados na forma complexada assumem a configuração cis, conforme a figura a seguir, podemos usar um tratamento aproximado de LCAO-MO a fim de prever as transições eletrônicas que devem

ocorrer.

Em relação a estas transições os ligantes, geralmente, se comportam como entidades isoladas, isso quer dizer que as interações ligante-ligante e ligante-metal podem ser desprezadas neste caso ^{92,93}. Podemos aproximar a simetria como C_{2v}. Esta simetria só é correta se considerarmos somente o grupo diimínico, o que será feito.

Combinando os orbitais atômicos (OA) dos átomos do ligante obteremos as seguintes funções de onda, normalizadas e ortogonais, para os orbitais moleculares (OM) do esqueleto diimínico:

$$\psi_1 = 1/2 (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4)$$

$$\psi_2 = 1/2 (\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - \phi_4)$$

$$\psi_3 = 1/2 (\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + \phi_4)$$

$$\psi_4 = 1/2 (\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4)$$

onde ϕ_1 e ϕ_4 representam os OA p π dos átomos de nitrogênio e ϕ_2 e ϕ_3 os correspondentes OA dos átomos de carbono. Em ψ_1 há uma interação ligante entre os carbonos e em ψ_2 há uma interação anti-ligante. Estes são os OM π ocupados de ener

gia mais alta do ligante (HOMO) que estão envolvidos nas transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$.

O estado de simetria do estado fundamental é singlete A_1 , ou 1A_1 , correspondente à configuração $b_2^2 a_2^2$, considerando-se somente os orbitais π . Poderemos então ter quatro possíveis transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$. As configurações destes estados excitados e os seus respectivos estados de simetria serão:

- (1) $b_2^2 a_2^2 b_2: ^1B_1, ^3B_1$
- (2) $b_2^2 a_2 a_2: ^1A_1, ^3A_1$
- (3) $b_2 a_2^2 b_2: ^1A_1, ^3A_1$
- (4) $b_2 a_2^2 a_2: ^1B_1, ^3B_1$

os orbitais moleculares b_2 e a_2 são os OM de energia mais baixa desocupados correspondendo às funções de onda ψ_3 ψ_4 . Como transições singlete-triplete ($\Delta S=1$) são proibidas, serão considerados, a seguir, somente os estados excitados singlete. Estas transições podem ser representadas em um diagrama simplificado de energias dos OM's ou representando somente as transições em outro diagrama, como vemos a seguir.

Uma transição é permitida somente se o produto $\psi_i \cdot \psi_j$ transforma como uma mesma representação irreduzível que o vetor do momento de dipolo M . Ou seja, a transição é permitida se o produto $\psi_i \cdot M \cdot \psi_j$ contém a representação totalmente simétrica A_1 . No grupo C_{2v} as tres componentes M_x , M_y e M_z do vetor momento de dipolo M pertencem às espécies de simetria B_1 , B_2 e A_1 , respectivamente. Como o estado fundamental é totalmente simétrico, todos os produtos $\psi_i \cdot \psi_j$ terão a mesma representação que o estado excitado. A transição será permitida quando a representação do estado excitado coincidir com a de uma das componentes de M .

As transições de maior e menor energia ($1B_1$) são permitidas na direção perpendicular ao plano da

molécula. As outras duas (1A_1), que devem ter a mesma energia, na aproximação usada, são permitidas na direção do eixo C_2 . Como estas últimas envolvem orbitais de mesma simetria devem ter maior intensidade do que as duas primeiras⁹⁴.

Com exceção dos complexos que possuem um grupo fenila no ligante, observamos uma banda intensa e uma inflexão de menor intensidade e menor energia, no espectro de absorção na região do ultra-violeta. Pela análise das componentes do espectro obteve-se a meia largura da ordem de 6,0 kK para a banda mais intensa ($4,2 \times 10^4 < \epsilon < 5,7 \times 10^4$) e de 4,0 kK para a menos intensa ($3,7 \times 10^3 < \epsilon < 7,5 \times 10^3$) que aparece como uma inflexão no espectro. Pode-se atribuir a banda de maior energia e mais intensa à superposição das duas bandas resultantes das transições ${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_1$, o que daria um coeficiente de extinção variando de 2,1 a $2,9 \times 10^4$ para estas bandas. A outra banda pode ser atribuída à transição de menor energia ${}^1A_1 \rightarrow {}^1B_1$. A terceira transição esperada em maior energia ca. de 62 kK, dentro da aproximação usada, é inacessível pela técnica usada.

Nos complexos cujo ligante contém o grupo fenila o espectro apresenta algumas modificações. Estas podem ser devidas ao abaixamento de simetria do ligante. Se considerarmos a simetria do grupo diimínico perturbada pelo grupo fenila, ele passaria a pertencer ao grupo de ponto C_s . Neste caso chegaríamos ao mesmo resultado, quatro transições permitidas, sendo duas de maior intensidade. No entanto o espectro ainda não concorda com esta aproximação. Se, por outro lado, considerarmos os seis OM do grupo fenila teríamos

24 funções de onda ψ_i resultantes da combinação das quatro do grupo diimínico com seis do fenila. O número de transições permitidas, neste caso, seria muito maior que no anterior complicando ainda mais as atribuições das bandas. O que se observa no espectro é o aparecimento de uma banda intensa ($\epsilon = 1,5 \times 10^4$) a ca. de 35 kK e o deslocamento da banda de energia mais alta para a região de menor energia. Esta última é muito mais intensa ($\epsilon \approx 10^5$), que nos complexos anteriormente considerados, e tem aproximadamente a mesma meia largura. Ocorre ainda uma terceira banda que aparece como uma inflexão no vale entre as duas mais intensas. Na realidade o número de transições que deveriam ser observadas é maior que três e estas bandas podem ser provenientes de superposições das outras esperadas.

7.1.1.3 - Transições de Transferência de Elétrons Metal-Ligante

Os espectros de absorção dos complexos de ferro(II) com diiminas apresentam bandas fortes na região do visível. Estas não ocorrem no espectro do ligante livre, e não podem ser atribuídas às transições d-d do íon metálico. Estas bandas são resultantes da interação metal-ligante que ocorre neste tipo de complexos. A extensiva investigação destes espectros^{17,18,19,35,40,50,51,52,55} mostrou que estas bandas são devidas às transições de transferência de elétrons dos orbitais d do íon metálico para os orbitais π anti-ligantes dos ligantes. A intensidade destas sugere que as configurações de transferên-

cia de elétrons dão uma importante contribuição para o estado fundamental do complexo ^{40,93,94}. Deve existir uma apreciável troca de densidade eletrônica π entre os orbitais d do metal e os orbitais π dos ligantes, este efeito é chamado de "back-donation".

Os espectros dos complexos preparados neste trabalho (Figs. 4 a 11) mostram uma banda intensa ($\epsilon \approx 10^4$) na região de 17 a 18 kK. Os complexos cujos ligantes não contêm anéis aromáticos apresentam duas inflexões, de intensidade média e baixa, respectivamente, no lado de maior energia da banda mais intensa. Os que possuem o grupo fenila nos ligantes apresentam uma nítida banda de intensidade média ($\epsilon \approx 4,5 \times 10^3$) com maior energia que a banda mais intensa.

O espectro a temperatura do nitrogênio líquido do $\text{Fe}(\text{MMI})_3^{2+}$ em vidro congelado de etanol (Fig. 12) mostra a resolução da banda principal em duas bandas. Estas estão separadas de 2,8 kK. A terceira banda está encoberta pela segunda que aumentou de intensidade em relação à banda mais intensa. O espectro nas mesmas condições do $\text{Fe}(\text{FMI})_3^{2+}$ não apresenta modificações na posição das bandas (Fig. 12). A banda de maior energia aparece com maior intensidade neste espectro. Ocorre uma inflexão na região de menor energia da banda principal, mas nenhuma atribuição pode ser feita porque esta não foi confirmada com a repetição do espectro nas mesmas condições.

Alguns autores atribuíram a estrutura da banda principal dos complexos com ligantes puramente alifáti

FIGURA 12. Espectros a temperatura de nitrogênio líquido, em vidro congelado de etanol, dos complexos $\text{Fe}(\text{MMI})_3^{2+}$ e $\text{Fe}(\text{FMI})_3^{2+}$ (—) comparado ao espectro a temperatura ambiente em solução de etanol (---).

cos a progressão vibracional da transição eletrônica^{18,52,80,95}. A diferença de energia entre as duas bandas observadas no espectro a baixa temperatura do $\text{Fe}(\text{MMI})_3^{2+}$ (2,8 kK) não corresponde ao valor sugerido por estes autores, 1,6 kK, para a separação das componentes vibracionais^{52,96}. Estes se basearam na posição da banda de estiramento C=N no espectro infravermelho do complexo. A estrutura desta banda pode ser resultante do desdobramento dos orbitais π^* dos ligantes ou do desdobramento dos orbitais t_{2g} do metal devido ao abaixamento da simetria do complexo^{55, 90,97}.

A fim de encontrar a posição destas componentes da banda principal foi feita a decomposição desta em curvas log-normais de acordo com o exposto no Apêndice. Estes valores encontram-se na Tabela 1.

A componente da banda principal de maior energia (22,7 a 24,1 kK) e menor intensidade ($270 < \epsilon < 410$) observada somente no primeiro grupo de complexos foi atribuída por alguns autores⁴⁰ à transição d-d, $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$. Estes o fizeram ao observá-la no espectro dos complexos $\text{Fe}(\text{GMI})_3^{2+}$, $\text{Fe}(\text{BMI})_3^{2+}$ e $\text{Fe}(\text{BBI})_3^{2+}$. No entanto a energia prevista para esta transição, usando valores razoáveis de B e Dq, é de 18,6 kK (seção 7.1.1.1). Estes mesmos autores, em trabalho posterior³⁹, localizaram as transições d-d destes complexos em 11,5 e 28,0 kK sem fazer menção a esta banda. A atribuição mais correta seria a uma transição de transferência de elétrons metal-ligante, parcialmente proibida, envolvendo orbitais π^* do ligante de energia mais alta.

Quando passamos para os complexos que contêm o grupo fenila no ligante a segunda banda desloca-se para valores maiores em relação à banda principal. Ocorre a resolução das bandas aumentando a diferença de energia entre elas. A separação entre a primeira e a segunda bandas ($\Delta\nu$) é aproximadamente constante em toda a série aumentando ca. de 1 kK nestes últimos complexos. Os valores de $\Delta\nu$ estão na tabela seguinte

Ligante	$\Delta\nu$	
	(kK)	(eV)
GMI	1,8	0,22
MMI	1,9	0,23
BMI	2,0	0,25
EMI	2,1	0,26
CMI	2,0	0,25
MCMI	2,0	0,24
FMI	2,82	0,35
MFMI	3,09	0,38

O aumento de $\Delta\nu$ ao passarmos do $\text{Fe}(\text{GMI})_3^{2+}$ ($R, R' = H$) para o $\text{Fe}(\text{FMI})_3^{2+}$ ($R = H$ e $R' = C_6H_5$) pode ser atribuído ao abaixamento de simetria do complexo. Este abaixamento de simetria os torna semelhantes aos complexos análogos tridentados (seção 7.3) o que é evidenciado pelas semelhanças nos seus espec-

tros. Nestes casos a terceira banda é, provavelmente, encoberta pela segunda mais intensa. No complexo com GMI a estrutura do ligante é quase que simplesmente a do anel diimínico, ao passo que, a medida que aumentamos R ou R' a simetria do complexo se torna cada vez mais distante da simetria octaédrica ou mesmo da simetria D_3 . Atribuindo o aumento de Δv ao abaixamento de simetria teremos forçosamente que atribuir estas bandas a transições para níveis π^* desdobrados ou provenientes de orbitais do metal também desdobrados.

ORGE⁵⁵ sugeriu que as interações de "back-donation" metal-ligante quebram a degenerescência dos orbitais t_{2g} do metal e, reciprocamente, resolvem a degenerescência dos níveis π^* dos ligantes. Supondo o modelo deste autor e as funções de onda fornecidas para os orbitais do metal e dos ligantes teremos dois tipos de transições metal-ligante permitidas $^1A_1 \rightarrow ^1E$ e $^1A_1 \rightarrow ^1A_2$, para um complexo com simetria D_3 . A intensidade das primeiras devendo ser duas vezes maior que a das segundas considerando-se a geometria do complexo⁹⁰. Este tratamento implica na distinção dos orbitais dos ligantes em dois tipos. Os simétricos em relação ao plano perpendicular ao plano do ligante, designados por ψ , de menor energia e os anti-simétricos em relação a este plano, designados χ , de maior energia. O desdobramento dos orbitais do metal em $\underline{e}$ e $\underline{a}_1$ e os dos ligantes tipo ψ em $\underline{e}$ e $\underline{a}_2$ e tipo χ em $\underline{e}$ e $\underline{a}_1$ nos dá um número de transições permitidas muito maior que o encontrado no espectro. Deveríamos ter dois grupos de bandas resultantes das transições para os orbitais dos ligantes tipo ψ e χ .

Estes grupos deveriam estar separados pela mesma diferença de energia que as bandas internas dos ligantes. Este segundo grupo de bandas não ocorre no espectro dos complexos ou está encoberto pela banda interna dos ligantes de menor energia.

Se supusermos que os níveis π^* dos ligantes envolvidos nestas transições são somente os de menor energia do tipo ψ , teríamos quatro transições permitidas, sendo duas de maior intensidade (Tab. 2). Neste caso poderíamos atribuir as duas bandas mais intensas às transições ${}^1A_1 \longrightarrow {}^1E$ e a banda menos intensa a uma das transições ${}^1A_1 \longrightarrow {}^1A_2$ sendo a outra encoberta.

TABELA 2

Configuração do estado fundamental e dos estados excitados com os respectivos estados de simetria

$e^4 a_1^2 : {}^1A_1$	estado fundamental
$e^4 a_1 e :$	1E
$e^4 a_1 a_2 :$	1A_2
$e^3 a_1^2 e :$	${}^1A_1, {}^1A_2$ e 1E
$e^3 a_1^2 a_2 :$	1E

A separação das duas primeiras bandas (Δv) corresponde, segundo este modelo, a energia do desdobramen-

to dos orbitais do metal e e a_1 . Este desdobramento será maior quanto maior for a distorção da simetria do complexo. Este representa apenas 10% da energia da transição de transferência de elétrons metal-ligante, concordando com a previsão de ORGEL⁵⁵.

Caso esta atribuição esteja correta a separação entre a primeira e a terceira bandas deve corresponder ao desdobramento dos orbitais ψ , e e a_2 , dos ligantes provocado pelo efeito de "back-donation".

No espectro dos complexos $Fe(CMI)_3^{2+}$ e $Fe(MCMI)_3^{2+}$ não se observam diferenças nas posições das bandas. Isto indica que a introdução do grupo metila nos ligantes não provoca nenhuma perturbação mensurável nas energias relativas dos orbitais moleculares do complexo. Em outras palavras, a introdução deste grupo não altera o caráter aceptor dos ligantes, não alterando a energia da transição de transferência de elétrons metal-ligante.

A diminuição da energia da transição de TEML com o aumento do "tamanho" dos substituintes R e R' nos ligantes, ou seja, o abaixamento da energia do $OM\pi^*$ desocupado localizado nos ligantes, concorda com a previsão teórica⁴⁰. Quando passamos para o complexo com FMI como ligante observa-se um deslocamento maior da banda de TEML. Esta variação provém da interação do grupo fenila com o grupo dimínico. Quando introduzimos um grupo metila no lugar do hidrogênio do ligante, no caso do MFMI, o deslocamento da energia se dá em sentido contrário ao esperado. Esta inversão

do deslocamento é resultante da impossibilidade do grupo fenila ficar numa posição coplanar ao anel diimínico ao introduzirmos o grupo metila no lugar do hidrogênio, como ocorre nos complexos análogos com as 2-piridil cetoiminas⁹⁷. O aumento do ângulo entre o plano do anel diimínico com o plano do anel fenílico diminui a interação π entre estes grupos⁹⁸, aumentando a energia dos OM's π desocupados de energia mais baixa e deslocando as bandas de TEMPL para energias mais altas.

7.1.2 - Espectro de absorção no infravermelho

Os espectros desta série não apresentam muitas diferenças, a não ser no caso dos complexos cujos ligantes contêm o grupo fenila (Figs. 13 a 20).

Observa-se no espectro de todos os complexos uma banda fraca na região de 1510 a 1540 cm^{-1} (Tab. 3) que, provavelmente, corresponde à frequência da vibração de estiramento C=N do ligante¹⁰. O deslocamento desta frequência no complexo, em relação às iminas livres, foi atribuído por BUSCH e BAILAR¹⁹ à forte conjugação do anel cromóforo. Estes autores^{19,68} mencionam que não foi possível encontrar nenhuma banda nesta região no caso do $\text{Fe}(\text{BMI})_3^{2+}$. No espectro obtido, neste trabalho, para este complexo observou-se uma banda fraca a 1540 cm^{-1} que pode ser atribuída a esta vibração.

Quando passamos para os complexos cujos ligantes contêm anéis aromáticos observa-se o aparecimento

FIGURA 13. Espectro infravermelho do $[\text{Fe}(\text{GMI})_3](\text{ClO}_4)$

FIGURA 14. Espectro infravermelho do $[\text{Fe}(\text{MMI})_3](\text{ClO}_4)_2$

FIGURA 15. Espectro infravermelho do $\text{Fe(BMI)}_3(\text{ClO}_4)_2$

FIGURA 16. Espectro infravermelho do $\text{Fe(EMI)}_3(\text{ClO}_4)_2$

FIGURA 17. Espectro infravermelho do $[\text{Fe}(\text{CMI})_3](\text{ClO}_4)_2$

FIGURA 18. Espectro infravermelho do $[\text{Fe}(\text{MCM})_3] \cdot (\text{ClO}_4)_2$

FIGURA 19. Espectro infravermelho do $[\text{Fe}(\text{FMI})_3] \cdot (\text{ClO}_4)_2$

FIGURA 20. Espectro infravermelho do $[\text{Fe}(\text{MFMT})_3] \cdot (\text{ClO}_4)_2$

TABELA 3

Frequências observadas no espectro infravermelho dos sais de perclorato dos complexos tris-diimínicos de ferro(II) (estão indicados só os ligantes)

GMT	MMI	BMI	EMI	CMI	MCMI	FMI	MFMI
--	--	--	--	--	--	3200 m	3200 m
--	--	--	--	--	--	3040 w	3040 m
2970 m	2970 m	2970 w	2970 w	--	--	2970 w	2970 w
--	--	--	--	--	2940 m	--	--
2920 w	2920 vw	2920 vw	2920 vw	2930 m	2920 m	2920 w	2920 w
--	--	2870 vw	2870 w	2860 m	2860 m	--	--
--	--	--	--	--	--	--	1700 w
--	--	--	--	--	--	1590 m	1590 m
--	--	--	--	--	--	1570 m	1570 m
1530 m	1530 m	1540 w	1540 w	1520 w	1520 w	1520 vw	1510 m
--	--	--	--	--	--	1505 m	--
--	--	--	--	--	--	1485 w	1470 vw
1440 m	1440 w	1440 s	1450 w	1450 m	1450 m	1445 s	1440 vs
--	1430 m	--	1440 w	1420 m	1420 m	--	--
1405 m	1400 w	1400 w	1400 w	1400 w	1400 w	1390 m	1390 w
1380 vw	1370 w	1380 s	1380 m	--	--	1370 m	1370 m
--	--	1330 s	1340 m	1340 s	1340 s	--	1330 s
1310 vw	--	--	--	1270 w	1290 w	1290 m	1310 s
--	1250 m	--	1240 w	1250 w	1240 m	--	1240 s
--	--	1205 s	1200 m	1200 m	1200 m	--	1180 w
1100 vs	1100 vs	1100 vs	1100 vs	1100 vs	1100 vs	1100 vs	1100 vs
1000 vw	1000 w	1000 w	--	--	--	--	--
--	980 w	--	985 w	975 w	980 w	--	--
--	--	960 m	960 w	--	--	--	--
940 w	930 vw	930 vw	--	930 vw	930 w	930 w	930 w
--	880 w	900 w	895 vw	895 w	880 w	--	--
850 vw	--	--	--	870 vw	860 vw	--	--
840 m	--	--	--	825 m	810 m	--	810 vw
--	--	--	800 w	--	--	--	--
--	--	--	--	--	--	770 s	770 s
--	--	--	--	730 w	--	720 vw	730 w
--	--	--	--	--	--	700 vs	700 vs
--	--	--	--	--	--	--	660 w
620 s	620 s	625 vs	620 s	620 s	620 s	620 vs	620 vs
--	--	--	--	--	--	580 m	590 m
--	510 w	525 w	--	--	--	520 m	530 w
470 w	450 w	470 w	470 vw	450 vw	450 vw	470 w	470 w
--	--	400 w	--	--	--	400 w	400 w
370 w	360 w	360 w	370 vw	360 vw	360 vw	360 vw	340 vw

vs= muito forte; s= forte; m= médio; w= fraco; vw= muito fraco.

das bandas referentes às vibrações do anel (Tab. 3). Ocorrem bandas nas regiões de 1570 a 1590 cm^{-1} referentes às deformações do anel e a 700 e 770 cm^{-1} referentes às vibrações, no plano e fora do plano, das ligações C-H do anel.

Observa-se ainda nos espectros uma banda forte e larga, na região de 1100 cm^{-1} , correspondente às vibrações do íon perclorato.

NAKAMOTO⁵⁸, a partir da análise em coordenadas normais do complexo $\text{Fe}(\text{GMI})_3^{2+}$, mostrou que a banda em 1530 cm^{-1} atribuída à vibração de estiramento C=N encontra-se acoplada às vibrações de estiramento das ligações C-C e C-H dos ligantes. Este autor sugere que o acoplamento entre os vários modos vibracionais do complexo dificulta a atribuição precisa das bandas (veja-se por exemplo, a ref.68). As interações entre os ligantes e entre estes e o metal central deslocam as frequências vibracionais dos ligantes complexados. Além disso, o ligante adquire, no complexo, uma estrutura, provavelmente, mais rígida do que na forma livre.

Não será feita uma discussão mais detalhada dos espectros infravermelhos da série de complexos preparada porque esta fugiria aos objetivos deste trabalho.

7.2 - COMPLEXOS DIIMÍNICO DE FERRO(III)

Quando oxidamos os complexos ferrosos com cério(IV) obtemos os respectivos complexos férricos. Esta oxidação só é observada em meio fortemente ácido, como ácido sulfúrico 11 M. Em acidez mais baixa ocorre a oxidação do ligante, por meio de um mecanismo não destrutivo, havendo formação de um novo complexo ²³.

Os complexos férricos tem configuração d^5 de baixo spin ⁹⁵. Sob a ação de um campo octaédrico esta será t_2^5 , com o estado fundamental 2T_2 . Os estudos da dependência com a temperatura da susceptibilidade magnéticas dos complexos de ferro(III), com phen e dipy, como sais de perclorato, mostraram que não existe deslocalização dos elétrons dos ligantes no buraco da sub-camada t_2 da configuração de campo forte, no estado fundamental ⁹⁹. O que equivale a dizer que o grau de "back-donation" nestes complexos deve ser pequeno, em comparação com os complexos ferrosos análogos. Esta deve ser uma das razões para a dificuldade de se obterem complexos trivalentes estáveis de ferro com diiminas.

7.2.1 - Espectros eletrônicos

Os espectros destes complexos apresentam uma grande superposição de bandas (Figs. 21 a 24) o que dificulta a localização das mesmas e a determinação da sua intensidade. As tentativas de decomposição dos espectros nas suas componentes log normais não forneceu resultados tão

FIGURA 21. Espectros de absorção na região do visível e ultra-violeta, dos complexos Fe(GMI)_3^{3+} e de Fe(MMI)_3^{3+}

FIGURA 22. Espectros de absorção na região do visível e ultra-violeta, dos complexos $\text{Fe}(\text{BMI})_3^{3+}$ e $\text{Fe}(\text{EMI})_3^{3+}$

FIGURA 23. Espectros de absorção na região do visível e ultra-violeta, dos complexos Fe(CMI)_3^{3+} e Fe(MCMI)_3^{3+}

FIGURA 24. Espectros de absorção na região do visível e ultra-violeta, dos complexos $\text{Fe}(\text{FMI})_3^{3+}$ e $\text{Fe}(\text{MFMI})_3^{3+}$

bons quanto os obtidos com os outros espectros. Os melhores resultados obtidos para as posições e coeficientes de extinção das bandas são fornecidos na Tabela 4.

Observam-se bandas na região do ultra-violeta entre 47 e 50 kK com o coeficiente de extinção variando de $1,4$ a $7,5 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. A exemplo dos complexos análogos ferrosos, estas bandas são atribuídas às transições internas, $\pi \rightarrow \pi^*$, dos ligantes. A posição e a intensidade destas bandas é afetada pela variação no número de oxidação formal do metal central. Como tanto os espectros dos complexos férricos como os dos ferrosos foram obtidos em H_2SO_4 11 M, os efeitos do solvente estão, se não totalmente, pelo menos parcialmente considerados. Este efeito é observado também nos complexos de dipy com ferro(II) e ferro(III)¹⁰⁰.

Ocorre outra banda na região de 23,6 a 27,0 kK com o coeficiente de extinção variando entre 2 e $3 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. A sua intensidade e posição é características das bandas de transferência de elétrons ligante-metal neste tipo de complexos^{95,96,100}. Estas bandas são atribuídas à transição $\pi \rightarrow t_2$, excluindo-se a possibilidade $\pi \rightarrow e^*$ pois estas deveriam ocorrer com energia muito maior. Estas últimas podem ocorrer, mas seriam encobertas pelas bandas, de transferência de elétrons internas dos ligantes, muito mais intensas. A intensidade destas no espectro dos complexos preparados neste trabalho é maior que a observada no complexo com dipy¹⁰⁰. Esta intensidade exclui a possibilidade de que estas sejam bandas d-d, mesmo sendo permitidas por spin.

TABELA 4

Posição das bandas em cm^{-1} (valores em nm entre parênteses) e coeficientes de extinção molar ($\text{cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$) dos complexos dimínicos de ferro(III)

$\text{Fe}(\text{GMI})_3^{3+}$	$\text{Fe}(\text{MMI})_3^{3+}$	$\text{Fe}(\text{BMI})_3^{3+}$	$\text{Fe}(\text{EMI})_3^{3+}$
26,96 (371)	2,2 26,70 (375)	2,7 26,75 (374)	3,1 26,40 (379)
32,32 (309)	0,3 31,50 (318)	1,8 31,24 (320)	1,9 31,62 (316)
39,1 (256) ^a	4,7 39,6 (253) ^a	2,9 39,8 (251) ^a	3,3 41,2 (243) ^a
47,0 (213) ^a	14 50 (200) ^a	32 49,8 (201) ^a	55 49,8 (201) ^a
23,6 (424) ^a	3,0 23,6 (424) ^a	2,1 21,9 (455) ^a	1,7 21,4 (467) ^a
25,56 (391)	3,2 25,60 (391)	3,4 26,2 (382) ^a	3,7 25,6 (391) ^a
27,3 (366) ^a	1,5 27,5 (364) ^a	2,2 30,64 (326)	3,8 29,98 (334)
30,6 (327) ^a	1,1 29,9 (334) ^a	1,3 38,4 (260) ^a	0,5 39,1 (256) ^a
40,1 (250) ^a	31 41,8 (240) ^a	24 48,1 (208) ^a	43 49,5 (202) ^a
49,5 (202) ^a	74 49,5 (202) ^a	39 -- --	-- -- --

a = inflexão

Observa-se outra banda que ocorre no vale entre as bandas de TEML e TEIL, na região entre 30 e 32 kK com menor intensidade que a referida acima. Esta pode ser atribuída, como nas inflexões observadas nos espectros dos complexos análogos ferrosos, a uma segunda transição de transferência de elétrons ligante-metal resultante do desdobramento dos orbitais do metal e do ligante em uma simetria mais baixa (D_3).

Nos complexos com os ligantes CMI e MCMI observa-se uma inflexão na região de energia menor da banda principal. Com os ligantes FMI e MFMI esta se torna mais pronunciada. Provavelmente, esta banda também é resultante das transições ligante-metal envolvendo os orbitais π , dos ligantes e t_2 do metal, desdobrados.

Considerando a simetria dos complexos como sendo D_3 ⁹⁵ e somente os orbitais π ocupados dos ligantes de energia mais alta, teremos duas transições permitidas ${}^2A_1 \longrightarrow {}^2A_2$ e ${}^2A_1 \longrightarrow {}^2E$. Estas são obtidas admitindo-se as configurações obtidas com a ocupação dos orbitais segundo as funções de onda usadas na seção 7.1.1.3⁵⁵. A segunda transição devendo ocorrer com maior intensidade por argumentos de simetria. Se considerarmos os orbitais de simetria e como sendo de menor energia, a banda mais intensa deverá ocorrer em energia mais alta que a outra. Caso contrário, ou seja orbitais de simetria a_1 do metal e a_2 dos ligantes com menor energia, a banda mais intensa deverá ocorrer com menor energia. Observamos no espectro dos complexos com os ligand

tes GMI, MMI, BMI e EMI uma banda intensa de menor energia e outra menos intensa de maior energia, concordando com a atribuição sugerida. Nos outros complexos, com CMI, MCMI, FMI, MFMI, o aparecimento de novas bandas, de menor intensidade, sugere a participação dos orbitais π dos ligantes de energia mais baixa, o que permitiria mais uma transição, $^2A_1 \rightarrow ^2E$, que deveria ser intensa. Outra possibilidade é que estas bandas sejam resultantes de uma transição d-d (com o coeficiente de extinção da ordem de 10^3 ou menos) e estivessem encobertas no espectro dos primeiros complexos referidos acima.

A posição das bandas d-d e os parâmetros do campo ligante dos complexos férricos são de difícil determinação, tanto pela posição destas bandas, geralmente encobertas, como pela dificuldade de se obterem complexos suficientemente estáveis ^{100,101}.

7.3 - COMPLEXOS DE FERRO(II) COM LIGANTES TRIDENTADOS

A estrutura dos complexos obtidos neste trabalho é a seguinte:

n= 2 e 3

A preparação envolve a reação do 2-piridin-aldeído com a respectiva diamina, em presença de ferro(II). Estes ligantes são pouco estáveis na forma livre ocorrendo, como no caso dos ligantes diimínicos bidentados, um efeito de "moldagem"¹⁰² provocado pelo metal central.

Foram obtidos dois complexos, um com $n=2$ ($\text{Fe}(\text{PED})_2(\text{ClO}_4)_2$) já conhecido²⁴ e o outro com $n=3$ ($\text{Fe}(\text{PPD})_2(\text{ClO}_4)_2$). Apesar da presença do elemento estrutural comum, o grupo $-\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{N}-$, estes complexos são muito menos estáveis que aqueles com ligantes bidentados. Com o aumento da cadeia saturada do ligante observa-se uma diminuição maior ainda na estabilidade do complexo. Esta instabilidade, provavelmente, provém do impedimento estérico para o fechamento do terceiro anel.

7.3.1 - Espectros eletrônicos

Os espectros destes complexos têm o formato semelhante ao dos espectros dos complexos diimínicos com o grupo fenila ligado ao carbono. Ocorrem duas bandas intensas acompanhadas de uma inflexão no seu lado de maior energia. Estes espectros (Figs. 25 e 26) foram analisados usando-se um programa (Apêndice) para decompô-los em componentes log-normais, os resultados estão na Tabela 5.

Quando KRUMHOLZ preparou pela primeira vez o $\text{Fe}(\text{PED})_2(\text{ClO}_4)_2$ ²⁴ ele atribuiu as duas bandas mais intensas a transições de transferência de elétrons metal-ligante, considerando-se que são complexos de baixo-spin. Estas são

FIGURA 25. Espectro de absorção, na região do visível e ultra-violeta, do Fe(PED)_2^{2+}

FIGURA 26. Espectro de absorção, na região do visível e ultra-violeta do Fe(PPD)_2^{2+}

TABELA 5

Posição da bandas em kK (valores em nm entre parênteses) e coe-
ficientes de extinção molar ($\epsilon \times 10^{-3}$) dos complexos diimínicos
de ferro(II) com ligantes tridentados

Complexo	ν (kK) ^a	$\epsilon \times 10^{-3}$ (M ⁻¹ .cm ⁻¹) ^b
Fe(PED) ₂ ²⁺	16,84 (594)	11
	18,3 (546) ^c	4,4
	20,19 (495)	3,4
	21,9 (457) ^c	1,1
	25,6 (391) ^d	5,4
	28,0 (357) ^d	1,7
	35,83 (279)	25
	42,0 (238) ^c	14
	49,6 (202) ^c	55
Fe(PPD) ₂ ²⁺	16,03 (624)	6,8
	17,5 (571) ^c	2,2
	19,03 (525)	3,1
	21,0 (477) ^c	1,3
	24,7 (406) ^d	2,4
	26,0 (384) ^d	2,5
	35,84 (279)	18
	42,7 (234) ^c	6,6
	51,0 (196) ^c	48

a - valores em nm entre parênteses;

b - calculados em relação às componentes log-normais;

c - inflexão;

d - bandas sobrepostas.

as bandas a 16,84 e 20,19 kK. Quando passamos para o complexo de cadeia saturada maior ($n = 3$) observamos o abaixamento da energia das transições. Este abaixamento provém da maior estabilização dos estados fundamentais, ou seja, dos orbitais localizados no metal.

Os modelos destes complexos, com ligantes tridentados, mostram uma grande distorção angular com relação à estruturas octaédrica. Além disso, como foi mostrado por FIGGINS e BUSCH⁶⁸, as interações de "back-donation" envolvendo os orbitais ocupados de simetria π do metal e os orbitais vazios π^* dos ligantes provocarão uma distorção ainda maior. O grande desdobramento quadrupolar observado nos espectros Mössbauer de complexos de ferro(II) com terpiridina e outros ligantes iminicos tridentados¹⁰³ parece confirmar esta distorção. De acordo com KRUMHOLZ²⁴ o abaixamento de simetria seria de O_h para D_{4h} ou D_{2d} desdobrando o nível t_{2g} em um nível e , duplamente degenerado, e um b (b_{2g} e e_g em D_{4h} e b_2 e e em D_{2d}), provocaria o aparecimento de duas bandas no espectro. Estas bandas seriam resultantes das transições:

As inflexões observadas no espectro, para o lado de maior energia, sendo atribuídas à transições para níveis vibracionais mais altos do estado excitado. Desta maneira o desdobramento dos níveis (ΔE) deveria ser maior quanto maior a distorção octaédrica do complexo. Se considerarmos os dois complexos preparados temos que:

	ν_1	ν_2	ΔE
Fe(PED)_2^{2+}	16,84	20,19	3,35 kK
Fe(PPD)_2^{2+}	16,03	19,03	3,00 kK

O menor valor de ΔE observado no segundo complexo poderia mostrar que, ou este é menos distorcido que o outro, ou o modelo é incorreto.

Efetuamos a análise das componentes log-normais (ver Apêndice) do espectro destes complexos admitindo que cada inflexão fosse mais uma banda. Obtivemos as posições mostradas na Tabela 5. Nesta análise o erro relativo percentual entre o espectro obtido e a soma das componentes não ultrapassa 3%, nas regiões de maior superposição de bandas. Se estas inflexões correspondessem à componentes vibracionais a sua separação com a banda principal deveria coincidir nas duas transições, o que não ocorre. Esta separação é de 1,5 e 3,5 kK no espectro do Fe(PED)_2^{2+} e 1,6 e 3,2 kK no Fe(PPD)_2^{2+} . Poderíamos assumir então outro modelo onde ocorressem as quatro transições eletrônicas observadas.

O número elevado de bandas aparecem na região do ultra-violeta sugere a existência de outros níveis π^* acessíveis. Como não podemos deixar de considerar as distorções de simetria, poderíamos ter as seguintes transições:

Neste caso as diferenças entre as energias das transições dariam diretamente o valor do desdobramento dos níveis do metal e dos ligantes, Δ_1 e Δ_2 :

$$E_{e \rightarrow \pi_1^*} - E_{b_2 \rightarrow \pi_1^*} = \Delta_1(\pi_1^*) = \nu_2 - \nu_1$$

$$E_{e \rightarrow \pi_2^*} - E_{b_2 \rightarrow \pi_2^*} = \Delta_1(\pi_2^*) = \nu_4 - \nu_3$$

$$E_{e \rightarrow \pi_2^*} - E_{e \rightarrow \pi_1^*} = \Delta_2(e) = \nu_4 - \nu_2$$

$$E_{b_1 \rightarrow \pi_2^*} - E_{b_1 \rightarrow \pi_1^*} = \Delta_2(b_1) = \nu_3 - \nu_1$$

Desdobramentos em kK calculados de acordo com as expressões da página anterior.

	Fe (PED) ₃ ²⁺	Fe (PPD) ₃ ²⁺
$\Delta_1(\pi_1^*)$	1,5	1,5
$\Delta_1(\pi_2^*)$	1,7	2,0
$\Delta_2(e)$	3,6	3,5
$\Delta_2(b_1)$	3,4	3,0

Não é observada uma boa concordância entre os valores Δ_1 e Δ_2 calculados usando-se pares diferentes de bandas. Estes complexos não devem pertencer rigorosamente aos grupos de simetria D_{4h} ou D_{2d} porque os ângulos das ligações N-Fe-N devem ser diferentes de 90° . Estes diferentes valores observados podem ser provenientes de uma simetria ainda mais baixa (C_1) onde é perdida toda a degenerescência dos orbitais do metal. No caso de ligantes bidentados vários autores sugerem que as distorções de simetria ^{52,55,56} não devem afetar consideravelmente os níveis do metal

Mas no caso destes ligantes tridentados os desdobramentos, da ordem de 1,5 a 2,0 kK, nos mostram que este não é o caso. Poderíamos assumir um conjunto de orbitais não degenerados para o metal central. O desdobramento dos orbitais e, neste novo conjunto de orbitais, seria menor que o desdobramento anterior entre este e b_1 . A diferença observa

da entre os valores de Δ_1 e de Δ_2 nos dá uma idéia da ordem de grandeza deste desdobramento (0,2 a 0,5 kK). Neste caso não haveriam restrições de simetria e deveriam ser permitidas seis transições. Como a separação entre estes dois níveis deveria ser menor que a meia largura das bandas, as outras duas que deveriam aparecer, provavelmente, estão encobertas pelas outras.

A separação das duas bandas mais intensas observadas no espectro do bis-(2,6-piridinodialbismetilimina) ferro(II) é da ordem de 4,4 kK²⁴, mostrando que a distorção octaédrica para este complexo é muito maior que nos dois preparados neste trabalho. No espectro deste complexo ocorre uma quinta banda de energia intermediária entre estas duas, o que poderia confirmar o modelo sugerido.

As duas bandas que vêm em seguida na tabela (25,6 e 28,0; 24,7 e 26,0 kK) aparecem superpostas no espectro. Além do formato do espectro sugerir a superposição das bandas, se considerarmos estas como uma só a sua meia largura seria de 5,5 a 6,0 kK o que corresponde a uma banda extremamente larga. Estas e as demais, considerando-se a sua intensidade e energia, podem ser atribuídas às transições de TEIL.

Embora estes ligantes sejam semelhantes, os seus espectros na região do ultra-violeta, apresentam diferenças. As deformações angulares e as configurações dos ligantes provocadas pela complexação são responsáveis por estas diferenças. Estes efeitos podem destruir ou criar projeções

bições para as transições internas dos ligantes. Nestes casos isto deve ocorrer. Se os ligantes fossem estáveis na forma livre deveriam estar em configurações diferentes da forma complexada.

7.3.2 - Espectro de absorção no infravermelho

A semelhança observada no espectro dos dois complexos é esperada devido às semelhanças entre as suas estruturas. O grande número de bandas observadas no espectro provém da complexidade das moléculas dos ligantes.

Observam-se bandas na região de 3170 a 3280 cm^{-1} correspondentes às vibrações de estiramento das ligações N-H. A 1540 cm^{-1} observa-se uma banda de intensidade média que pode ser atribuída ao estiramento da ligação C=N não pertencente ao anel piridínico⁶⁸. As outras bandas na região de 1440 a 1600 cm^{-1} são devidas às vibrações do anel piridínico. A banda intensa e larga que ocorre a 1100 cm^{-1} é característica da vibração do íon perclorato.

As interações que, geralmente, ocorrem em moléculas grandes, como as destes ligantes, são em grande número e dificultam as atribuições. Em um complexo, além das interações internas dos ligantes, existem as interações ligante-ligante e metal-ligante que provocam o acoplamento de vários modos vibracionais do complexo⁵⁸.

Os espectros dos complexos obtidos são mostrados nas figuras 27 e 28 e as bandas observadas estão na tabela 6.

FIGURA 27. Espectro infravermelho do $[\text{Fe}(\text{PED})_2](\text{ClO}_4)_2$

FIGURA 28. Espectro infravermelho do $[\text{Fe}(\text{PPN})_2](\text{ClO}_4)_2$

TABELA 6

Frequências observadas no espectro infravermelho dos complexos de ferro(II) com ligantes tridentados

$\text{Fe(PED)}_2(\text{ClO}_4)_2$	$\text{Fe(PPD)}_2(\text{ClO}_4)_2$
3330 m(b)	3400 m(b)
3280 m	3290 m
3250 m	3230 m
3170 m	3180 m
--	3150 w
3100 m	3110 w
3020 w	3050 w
2950 w	2930 w
2890 vw	2870 w
2850 vw	2850 vw
1600 vs	1600 s
1585 w	1590 w
1540 m	1540 m
1460 s	1470 vs
1440 m	1435 s
1400 vw	1400 m
1380 w	1380 w
1360 w	1340 m
1320 w	--
1325 vw	1325 w
1305 w	1295 m
1290 m	1270 w
1265 m	--
1250 m	1250 m
1220 s	1235 w
1100 vs (b)	1100 vs (b)
--	930 s
910 m	915 m
890 w	--
870 w	860 w
780 m	780 s
770 m	--
622 vs	622 vs
530 m	530 m
510 w	--
490 w	--
465 m	465 m
435 vw	--
--	420 vw

vs= muito forte; s= forte; m= médio;
w= fraco; vw= muito fraco; (b)= banda larga.

7.4 - CIANO-COMPLEXOS MISTOS

7.4.1 - Determinação das estruturas

A reação dos complexos de tipo $\text{Fe}(\text{NN})_3^{2+}$ (on_{13,79} de NN = phen ou dipy) com cianeto é conhecida desde 1934^{13,79}. Os produtos que se obtêm são $\text{Fe}(\text{NN})_2(\text{CN})_2$ e $\text{Fe}(\text{NN})(\text{CN})_4^{2-}$.

Com o objetivo de estudar esta reação com um dos complexos diimínicos alifáticos análogos, reagimos o $\text{Fe}(\text{BMI})_3^{2+}$ com o cianeto. Foram isolados dois produtos principais cuja análise forneceu a relação 1:2,0 entre ferro e cianeto, para ambos. Estes complexos diferem nas suas propriedades espectrais constituindo-se portanto em duas espécies diferentes. A partir do estudo dos seus espectros eletrônicos, de infravermelho e de RMN admitem-se os seguintes passos na reação de formação destes complexos e respectivas estruturas:

BMI

BMI.ROH

R = H e
C₂H₅

Além dos complexos isolados observou-se a formação do $\text{Fe}(\text{BMI})(\text{BMI}.\text{ROH})(\text{CN})_2$ ao dissolver-se, em excesso de KCN, o $\text{Fe}(\text{BMI})_2(\text{CN})_2$ em: metanol, n-propanol ou n-butanol. A reação só ocorre em excesso de KCN. As tentativas de repeti-la nas mesmas condições de pH ou mesmo em excesso de NaCN deram baixo rendimento ou resultados negativos. A formação do complexo é difícil de ser observada na própria solução alcoólica devido à proximidade dos máximos de absorção dos complexos, nestas condições. Para observar o progresso da reação obteve-se o espectro da mistura em solução de clorofórmio.

Este tipo de reação de adição foi sugerido por BUSCH e BAILAR¹⁹ ao se referirem à possibilidade de hidrólise da ligação C=N no complexo $\text{Fe}(\text{BMI})_3^{2+}$. Eles fizeram esta suposição baseados no fato que não ocorria nenhuma banda no espectro infravermelho deste composto na região do estiramento C=N. Apesar disto a reação de hidrólise desta ligação não foi observada no tris complexo. Uma reação semelhante ocorre com o complexo de cobre(II) com o ligante 1,2-bis-(2'-piridilmetilenoamino)etano $(\text{Cu}(\text{bpe})\text{X})^{104}$. O $\text{Cu}(\text{bpe})(\text{ClO}_4)_2$ (côr azul violeta) é muito pouco solúvel em álcoois de cadeia pequena, mesmo à quente. No entanto, na presença de íons haleto ou tiocianato (como sais de tetra-alquilamonio) ocorre a dissolução do perclorato com a formação de soluções verdes. Destas soluções foram isolados compostos cristalinos com a formula geral¹⁰⁵:

Os autores apresentam fortes evidências para a adição de ROH em uma só ligação C=N. A estrutura cristalina deste composto foi determinada para X = Br e R = CH₃¹⁰⁶. A reação que ocorre é a seguinte:

O esqueleto diimínico deste complexo, o grupo $-\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{N}$, é o mesmo do ligante BMI no ciano-complexo e no $\text{Fe}(\text{BMI})_3^{2+}$. Este tipo de reação só é observada, nestes últimos, no caso do ciano-complexo. Esta reatividade pode ser tentativamente atribuída ao deslocamento de densidade eletrônica provocado pelos íons cianeto presentes na esfera de coordenação. Estes íons tendem a remover densidade eletrônica do metal central por intermédio de interações de "back-donation" mais fortes que as do BMI. Este deslocamento de densidade eletrônica enfraquece a estrutura π dos ligantes bidentados, favorecendo a reação. Uma vez quebrada a conjugação em um dos ligantes o equilíbrio se restabelece.

Em seguida são apresentados os resultados e discussão, com relação às medidas que fornecem as evidências para as estruturas admitidas para estes complexos.

7.4.1.1 - Espectro de absorção no infravermelho

Comparando-se os espectros dos ciano-complexos mistos (Tab. 7, Figs. 29, 30 e 31) com o do $\text{Fe}(\text{BMI})_3(\text{ClO}_4)_2$ (Tab. 3, Fig. 15) observam-se algumas modificações, encontradas na tabela seguinte:

$\text{Fe}(\text{BMI})_2(\text{CN})_2$	$\text{Fe}(\text{BMI})(\text{BMI}.\text{HOH})(\text{CN})_2$	$\text{Fe}(\text{BMI})(\text{BMI}.\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})(\text{CN})_2$
--	3500	--
--	3180	3180
2091, 2078	2075, 2068	2082 ^a
1650	1635	1635

Obs.: Frequências em cm^{-1} a = banda larga

As bandas fortes que ocorrem na região de 2050 a 2100 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento $\text{C}\equiv\text{N}$. Comparando-se com a frequência observada no KCN, 2080 cm^{-1} , o deslocamento médio da banda é muito pequeno. Geralmente esta frequência é deslocada para valores maiores com a complexação, devido ao efeito de "back-donation" para o íon cianeto¹⁰⁷. Nos ciano-complexos mistos de ferro este efeito deve ser contrabalançado pela "back-donation" para os ligantes diimínicos, ocorrendo um equilíbrio. O desdobramento desta banda ocorre também em outros ciano-complexos mistos deste tipo o $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2$ e o $\text{Fe}(\text{dipy})_2(\text{CN})_2$ ⁸¹. No complexo de phen estas bandas ocorrem a 2075 e 2062 cm^{-1} ¹⁰⁸. O desdobramento da banda de estiramento $\text{C}\equiv\text{N}$ nestes complexos sugere que os íons cianeto estejam em posição cis. Esta configuração é esperada pois a saída de um ligante bidentado deixa vaga duas posições de coordenação adjacentes, apesar de que se admitirmos o mecanismo dos ligantes semi-ligados¹⁰⁹ poderia ocorrer a formação de complexos trans. No complexo $\text{Cu}(\text{phen})(\text{CN})_2$, onde os íons cianeto ocupam posições cis, foi observado o desdobramento da frequência de estiramento $\text{C}\equiv\text{N}$, 2143 e 2137 cm^{-1} ¹¹⁰.

FIGURA 29. Espectro infravermelho do $\text{Fe}(\text{BMI})_2(\text{CN})_2$

FIGURA 30. Espectro infravermelho do $\text{Fe}(\text{BMI.HOH})(\text{CN})_2$

FIGURA 31. Espectro infravermelho do Fe(BMI) (BMI.C₂H₅OH) (CN)₂

TABELA 7

Frequências observadas no espectro infravermelho dos ciano-
complexos mistos

$\text{Fe}(\text{BMI})_2(\text{CN})_2$	$\text{Fe}(\text{BMI})(\text{BMI} \cdot \text{H}_2\text{O})(\text{CN})_2$	$\text{Fe}(\text{BMI})(\text{BMI} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH})(\text{CN})_2$
3550 vw	3500 s	----
3340 vw	3180 m	3180 m
2970 vw	2970 w	2970 w
2920 m	2920 m	2920 m
2075 vs	2092 vs	2082 vs
2068 vs	2078 vs	----
1650 m	----	1670 w
----	1635 m	1635 m
1600 vw	----	----
1515 m	----	----
1460 m	1460 w	----
1430 m	1430 m	1430 m
1380 m	1380 m	1380 m
1365 w	----	----
1330 s	1340 m	1340 m
----	----	1320 m
----	1220 w	1220 w
1200 s	1205 m	1205 m
----	1160 vw	1160 vw
1140 m	1140	1140 w
----	1095 w	1095 m
1050 vw	1050 m	1050 w
----	1030 w	1030 vw
1010 w	1020 w	1020 vw
----	990 m	990 m
960 m	960 w	960 w
900 w	910 w	910 vw
----	825 w	825 w
760 w	----	----
720 w	720 m	720 m
540 w	540 w	----
510 w	520 w	520 vw
490 w	490 vw	490 vw

vs= muito forte; s= forte; m= medio; w= fraco; vw= muito fraco

No caso do $\text{Fe}(\text{BMI})(\text{BMI}.\text{ROH})(\text{CN})_2$ o aparecimento de uma banda de intensidade média a 3180 cm^{-1} fornece um bom argumento para sugerirmos a formação da ligação N-H. Por outro lado, o aparecimento de uma outra banda de intensidade média, a 3500 cm^{-1} , referente ao estiramento O-H, quando preparamos o complexo em solução aquosa, nos sugere a hidrólise da ligação C=N. Quando a preparação foi repetida em etanol um dos produtos isolados apresentou o mesmo espectro do $\text{Fe}(\text{BMI})_2(\text{CN})_2$ e o outro não apresentou a banda a 3500 cm^{-1} .

7.4.1.2 - Espectro de ressonância magnética nuclear

O espectro de RMN do $\text{Fe}(\text{BMI})_3^{2+}$ foi obtido por ITO e TANAKA³⁹ em 1970. Eles observaram dois picos (2,59 e 2,88 ppm) com relação de intensidades 1:1 correspondentes aos grupos metila ligados a carbono e a nitrogênio, respectivamente.

O espectro do $\text{Fe}(\text{BMI})_2(\text{CN})_2$ em D_2O (Fig.32) mostra três picos com relação de intensidades 1:1:2. O pico mais intenso, em campo alto, corresponde aos grupos metila ligados a carbono. Os dois picos menos intensos, a campo baixo, correspondem aos grupos metila ligados a nitrogênio. O desdobramento químico de ca. de 50 Hz entre estes últimos pode ser explicado em termos da não equivalência dos grupos metila ligados a nitrogênio do mesmo ligante, o que provém da configuração do complexo (IX). Nota-se que dois grupos N-CH_3 , um em cada ligante, estão bem próximos, podendo sofrer interações mútuas. Os outros dois grupos N-CH_3 encon-

FIGURA 32. Espectros de Ressonancia Magnética Nuclear dos ciano-complexos mistos.

tram-se livres na outra extremidade sofrendo interações somente do cianeto mais próximo.

IX

O espectro de RMN do $\text{Fe}(\text{BMI})(\text{BMI}.\text{HOH})(\text{CN})_2$ (Fig. 32) apresenta oito picos, correspondendo aos oito grupos metila sofrendo diferentes perturbações do seu entorno. O pico largo na extremidade de campo baixo pode ser atribuído ao grupo metila ligado ao nitrogênio saturado. Os dois picos no extremo de campo alto apresentam a meia largura de ca. de 1,5 Hz e podem ser atribuídos aos grupos metila ligados a carbono. Os cinco picos intermediários apresentam a meia largura de ca. de 3 Hz. A atribuição destes picos, individualmente, a grupos metila ligados a nitrogênio ou a carbono é difícil.

Como conclusão podemos afirmar que os espectros de RMN não fornecem, por si sós, uma confirmação da estrutura sugerida. Mas encarando do ponto de vista global e-
lê confirmam estas estruturas.

7.4.2 - Espectros eletrônicos

Os espectros eletrônicos, em solução aquosa dos ciano-complexos mistos são mostrados nas figuras 33 e 34. A posição das bandas calculada pela análise das componentes log-normais dos espectros (ver Apêndice) é mostrada na tabela 8.

TABELA 8
Posição das bandas em kK (valores em nm entre parênteses) e coeficientes de extinção molar ($\epsilon \times 10^{-3}$) dos ciano-complexos mistos

Complexo	ν (kK) ^a	$\epsilon \times 10^{-3}$ (M ⁻¹ .cm ⁻¹)
Fe(BMI) ₂ (CN) ₂	18,33 (545)	7,0
	21,1 (475) ^b	3,8
	30,3 (330)	0,7
	42 (240) ^b	-
	45,5 (220) ^b	14,5
	50 (200) ^c	20
Fe(BMI)(BMI.ROH)(CN) ₂ ^d	18,50 (541)	5,3
	28,0 (357) ^b	0,6
	30,50 (328)	1,3
	40,46 (247)	3,4
	45,5 (220) ^b	6,3
	50 (200) ^c	18

a - comprimento de onda em nm entre parênteses.
b - inflexão c - valor aproximado
d - R= H e C₂H₅

FIGURA 33. Espectro de absorção, na região do visível e ultra-violeta, do $\text{Fe(BMI)}_2(\text{CN})_2$ em solução aquosa (—) e em solução de clorofórmio (---).

FIGURA 34. Espectro de absorção, na região do visível e ultra-violeta, do $\text{Fe}(\text{BMI})(\text{BMI.ROH})(\text{CN})_2$ em solução aquosa (—) e em solução de clorofórmio (---).

Podemos comparar os resultados da tabela anterior com os obtidos por MADEJA e KÖNIG para o complexo análogo, o $\text{Fe(phen)}_2(\text{CN})_2$ ³⁸, mostrados na tabela 9

TABELA 9
Posição das bandas em kk (valores em nm entre parênteses) e coeficientes de extinção molar ($\times 10^{-3}$) do ciano-complexo misto de phen

Complexo	$\nu(\text{kk})^a$	Atribuição
$\text{Fe(phen)}_2(\text{CN})_2$	16,67 (600)	TEML
	17,85 (560) ^b	TEML
	18,85 (530) ^b	TEML
	27,00 (370)	TEML (?)
	30,80 (325) ^b	TEIL
	33,80 (296) ^b	TEIL
	36,50 (274)	TEIL
	43,90 (228)	TEIL

a - comprimentos de onda em nm entre parênteses
b - inflexão

Duas bandas, no espectro do $\text{Fe(BMI)}_2(\text{CN})_2$, podem se atribuídas às transições de TEML, estão elas a 18,33 e 21,1 kk . Estas envolvem os orbitais $3d\pi$ ocupados do metal e os orbitais π^* desocupados, localizados nos ligantes diimínicos. O aumento da energia destas transições com relação ao Fe(BMI)_3^{2+} , cujas bandas são a 17,72 e 19,8 kk , pode ser atribuído à estabilização dos orbitais no estado fundamental, pelo efeito de "back-donation" dos íons cianeto. Este efeito se traduz pela remoção de densidade eletrônica do metal central pelos íons cianeto coordenados. Esta

ocorre através dos orbitais de simetria π , estabilizando os orbitais do metal e desestabilizando os orbitais anti-ligantes dos ligantes. Neste caso estão envolvidos dois orbitais π^* , no estado excitado, e a desestabilização não corresponde ao mesmo deslocamento energético para os dois. Isto é observado pela diferença no deslocamento das bandas, a de maior energia se desloca de 1,3 kK e a de menor energia 0,6 kK.

Ocorre uma inflexão a 45,5 kK (220 nm) próxima à posição da banda de TE observada no $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (46,1 kK ou 217 nm)³⁷. A intensidade desta inflexão, obtida pela análise das componentes do espectro, é aproximadamente a mesma da observada no hexa-ciano ferro(II). Esta banda é atribuída à transição de TEML, onde o orbital π^* envolvido está preferencialmente localizado nos cianetos. MADEJA e KÖNIG³⁸ não observaram esta banda no espectro do $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2$, provavelmente, porque obtiveram o seu espectro só até 45 kK.

Observa-se no espectro do $\text{Fe}(\text{BMI})_2(\text{CN})_2$ um ombro a 42 kK (240 nm) e uma banda muito intensa acima de 50 kK (200 nm). A intensidade e a posição destas bandas, próximo as observadas no espectro do $\text{Fe}(\text{BMI})_3^{2+}$, 41,6 kK (240 nm) e 52,62 kK (190 nm), mostra que elas são provenientes de transições do tipo TEIL, $\pi \longrightarrow \pi^*$.

Uma outra banda, a 30,3 kK (330 nm), é observada no espectro do ciano-complexo com o $\epsilon = 700$. Esta pode ser atribuída, com certas reservas, à transição d-d, $^1A_1 \longrightarrow ^1T_2$, como ocorre com a banda a 28,0 kK (356 nm) do $\text{Fe}(\text{BMI})_3^{2+}$.

O deslocamento desta não corresponde ao deslocamento das bandas de TEML (0,6 e 1,3 kK). Além do efeito citado acima para este deslocamento temos a influência forte do íon cianeto no parâmetro D_q do complexo, deslocando as bandas do campo ligante para energias mais altas.

No caso do $\text{Fe}(\text{BMI})(\text{EMI} \cdot \text{ROH})(\text{CN})_2$ o que se observa inicialmente é que quando se varia R de hidrogênio para etila não se observam mudanças no espectro de absorção do complexo, tanto em solução aquosa como em clorofórmio. Provavelmente, a alteração deste grupo não influi na energia dos orbitais envolvidos nas transições observadas, como ocorre no caso dos complexos $\text{Fe}(\text{CMI})_3^{2+}$ e $\text{Fe}(\text{MCMI})_3^{2+}$ (secção 7.1.1.3). O espectro deste complexo difere bastante do anterior com relação as bandas de TEML. Observa-se a 18,50 kK (541 nm) uma banda simétrica e intensa. A 30,50 kK (328 nm) temos outra banda de intensidade média. A primeira mantém a característica dos complexos diimínicos de ferro(II), ou seja, uma intensa banda no visível. No entanto, a segunda banda característica destes complexos está deslocada para a região de energia maior, correspondendo a banda de 30,50 kK. Este aumento de energia não pode ser explicado em termos do abaixamento do estado fundamental, pois a outra banda é bem próxima daquela observada no outro ciano-complexo. Podemos explicar este desdobramento como sendo resultante do aumento do desdobramento dos níveis π^* dos ligantes devido à perturbação introduzida pela quebra da "pseudo-conjugação"* em um dos cromóforos. A banda observada a 45,5 kK (220 nm)

* Este termo é mais empregado no caso de complexos com acetilacetatos ¹¹¹.

pode ser atribuída, de maneira análoga ao complexo anterior, à transferência de elétrons dos orbitais $3d\pi$ ocupados do metal para os orbitais π^* desocupados preferencialmente localizados nos ligantes cianeto.

As outras bandas, a 40,46 kK (247 nm) e ≈ 50 kK (200 nm), tem, aproximadamente, a mesma intensidade e posição das bandas atribuídas a transições de TEIL no caso do $\text{Fe}(\text{BMI})_3^{2+}$ e do $\text{Fe}(\text{BMI})_2(\text{CN})_2$. Aparentemente, a modificação em um dos ligantes altera somente a posição das bandas de TEML. Poderia ser questionado o fato que, a nova banda que aparece a 30,50 kK possa ser atribuída a uma nova transição interna dos ligantes, mas a quebra da estrutura π dos mesmos deve dar margem ao aparecimento de orbitais de energia mais alta, de simetria σ . Sendo esta a razão porque não observamos modificação no espectro na região do ultra-violeta ao passarmos de um ciano-complexo para o outro.

A inflexão que ocorre a ca. de 28,0 kK (356 nm) tem o coeficiente de extinção próximo do observado para as outras bandas atribuídas a transição d-d. Neste caso poderíamos também atribuí-la à transição $^1A_1 \longrightarrow ^1T_2$. Esta atribuição não é muito segura pois a introdução dos íons ciano na esfera de coordenação do metal deve variar o parâmetro D_q do mesmo.

Comparando-se o coeficiente de extinção da banda mais intensa de TEML dos ciano-complexos mistos com o do tris-complexo observa-se um abaixamento na seguinte ordem: $\text{Fe}(\text{BMI})_3^{2+}$ ($\epsilon = 11 \times 10^3$), $\text{Fe}(\text{BMI})_2(\text{CN})_2$ ($\epsilon = 7,0 \times 10^3$) e

$\text{Fe}(\text{BMI})(\text{BMI}.\text{ROH})(\text{CN})_2$ ($\epsilon = 5,3 \times 10^3$). Poderíamos associar, qualitativamente, a intensidade desta banda com a idéia de número de cromóforos presentes no complexo. Fazendo assim confirmaríamos mais uma vez as estruturas sugeridas para os ciano-complexos mistos.

7.4.3 - Variação do espectro com o solvente

Uma forte dependência da posição das bandas de TEML com relação à natureza do solvente foi encontrada nos ciano-complexos mistos preparados. Esta dependência é encontrada em outros ciano-complexos e complexos similares, tais como: $\text{Ru}(\text{dipy})(\text{CN})_2$ ¹¹², $\text{Fe}(\text{LL})_2(\text{CN})_2$ e $\text{Fe}(\text{LL})(\text{CN})_4$ (onde LL = dipy ou phen)⁸³, $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}$ (onde L = derivados de py ou pirazina)¹¹³, $\text{M}(\text{dipy})\text{X}_2$ (X = Cl, Br, I, py e M = Pt e Pd)¹¹⁴ e $\text{M}(\text{dipy})_2(\text{CO})_2$ (M = W ou Mo)⁸³.

A variação da posição do máximo de absorção com o solvente nos complexos preparados é mostrada nas figuras 35 e 36 e tabela 10).

REICHARDT⁸⁴ em um artigo de revisão comparou uma série de parâmetros empíricos para a polaridade dos solventes. Estes são obtidos por comparação com um determinado padrão. Ao aplicá-los deve-se levar em consideração que a interação soluto-solvente, no sistema estudado, deve ser a mesma que a ocorrida com o padrão usado para obter o parâmetro. REICHARDT concluiu que o uso destes para caracterizar a ação de solventes é muito restrito⁸⁴. Algumas tentativas de relacionar o deslocamento das bandas de ciano-complexos

FIGURA 35. Variação do espectro de absorção, na região do visível, com o solvente para o complexo $\text{Fe(BMI)}_2(\text{CN})_2$

FIGURA 36. Variação do espectro de absorção, na região do visível, com o solvente para o complexo $\text{Fe(BMI)(BMI.ROH)(CN)}_2$

TABELA 10

Variação da posição do máximo de absorção, na região do visível dos ciano-complexos mistos em função do solvente

Solvente	E(kcal/mol) ^a	$\text{Fe}(\text{BMI} \cdot \text{NCH})(\text{BMI})(\text{CN})_2$		$\text{Fe}(\text{BMI})_2(\text{CN})_2$	
		λ (nm)	ν (kK)	λ (nm)	ν (kK)
água	53,02	539	18,55	544	18,38
metanol	51,50	555	18,02	571	17,51
n-propanol	51,04	560	17,86	581	17,21
clorofórmio	50,60	565	17,70	601	16,64
acetonitrila	50,22	569	17,57	602	16,61
acetona	49,96	572	17,48	613	16,31
dimetilsulfóxido	49,87	573	17,45	606	16,50

a) ver Ref. 84.

1
1
1
5
1

com estes parâmetros mostraram resultados pouco convincentes (veja por exemplo, ref. 83). Exceto, no caso de misturas álcool/água em diversas proporções, o que prova, somente a aditividade destes parâmetros em relação a solventes de características semelhantes.

No caso dos ciano-complexos preparados neste trabalho foram feitas tentativas de relacionar o deslocamento da banda de TEML com os vários parâmetros empíricos relacionados por REICHARDT. Estas tentativas mostraram que não há uma variação sistemática da energia das bandas com o solvente, utilizando-se qualquer um destes parâmetros. Por exemplo veja-se no caso do parâmetro E na tabela 11.

O efeito do deslocamento do máximo não é observado no tris-complexo, $\text{Fe}(\text{BMI})_3^{2+}$, ele só ocorre nos ciano-complexos. A introdução dos grupos cianeto na esfera de coordenação do complexo é que produz a sensibilidade dos níveis eletrônicos deste com relação às interações com o solvente. O efeito observado provém das perturbações que a interação cianeto-solvente produz no estado fundamental do complexo. Podemos supor que as moléculas polares dos solventes são orientadas nas vizinhanças dos grupos cianeto por interação de dipolos ou por pontes de hidrogênio⁸¹. A excitação de um elétron provocaria uma nova distribuição de carga no complexo que afetaria a orientação destas moléculas de solventes nas suas vizinhanças. Ou seja, quanto maior a estabilização do complexo pelo solvente no estado fundamental, maior será a energia da transição.

7.5 - CONCLUSÕES GERAIS EM RELAÇÃO AOS ESPECTROS ELETRÔNICOS

As relações entre os espectros eletrônicos dos diversos tipos de complexos estudados serão discutidas nesta seção.

A transferência de um elétron de um OM localizado no metal central para um OM localizado nos ligantes, ou vice-versa, deve ser relacionada com o potencial formal do de eletrodo dos complexos $E^{\circ}(\text{FeL}_3^{3+}/\text{FeL}_3^{2+})^{100}$. Estes valores foram medidos para os complexos desta série $22,115$ e são relacionados com as posições das bandas de transferência de elétrons nos complexos ferrosos (Fig.37a) e férricos (Fig. 37b). Tomando como referência o complexo $\text{Fe}(\text{GMI})_3^{2+}$ ($\text{R}, \text{R}' = \text{H}$) a adição de grupos alquila ao ligante provoca uma variação linear do E° com a energia da transição de transferência de elétrons, tanto no caso dos complexos férricos como no dos ferrosos. Quando introduzimos um grupo aromático, no caso dos complexos com FMI e MFMI, a relação é modificada. Este desvio ocorre devido à mudança no caráter aceptor e/ou doador de elétrons destes ligantes, em relação aos anteriores, devido à perturbação introduzida pelo sistema π do grupo fenila. Além deste desvio no valor de E° a variação da energia da transição de transferência de elétrons (seção 7.1.1.3 e 7.2.1) é responsável pela diferente relação observada. Os complexos com CMI e MCMI, como ligantes, não se enquadram dentro da relação observada. Os resultados obtidos não são suficientes para interpretar este desvio.

FIGURA 37. Comparação dos valores de E'° para os complexos diimínicos ferrosos (a) e férricos (b) com a frequência da banda principal de TEML e TELM.

Se observamos um diagrama de energia de orbitais moleculares para os complexos estudados e admitirmos que não ocorrem mudanças apreciáveis nas energias relativas destes orbitais ao oxidarmos o metal central é de se esperar que a energia das transições internas dos ligantes, $\pi \longrightarrow \pi^*$, seja igual, ou muito próxima, à soma das energias das transições de TEML, $t_2 \longrightarrow \pi^*$, dos complexos ferrosos com a energia das transições de TELM, $\pi \longrightarrow t_2$, dos complexos férricos. Esta afirmativa só é válida no caso dos espectros terem sido obtidos nas mesmas condições. Os espectros dos complexos ferrosos foram obtidos nas mesmas condições dos espectros dos complexos férricos, a fim de ser feita esta comparação, em solução de ácido sulfúrico 11 M. Na tabela 11 são mostrados os valores das energias das transições de TEML ($\nu_{TE}^{2+}(1)$ e $\nu_{TE}^{2+}(2)$), de TELM ($\nu_{TE}^{3+}(1)$ e $\nu_{TE}^{3+}(2)$), de TEIL ($\nu_L(1)$ e $\nu_L(2)$), e das somas ($\Sigma(1) = \nu_{TE}^{2+}(1) + \nu_{TE}^{3+}(1)$ e $\Sigma(2) = \nu_{TE}^{2+}(2) + \nu_{TE}^{3+}(2)$). A posição das bandas dos ligantes, $\nu_L(1)$ e $\nu_L(2)$, concordam, dentro do erro experimental na determinação da sua posição, com as $\Sigma(1)$ e $\Sigma(2)$, respectivamente. A coincidência entre estes valores fornece mais um argumento comprovatório da atribuição feita nas seções 7.1.1.3 e 7.2.1. Esta ocorre também nos complexos análogos com phen e dipy ¹¹⁶.

A superposição de bandas no espectro na região do ultra-violeta dos complexos férricos, provavelmente, é responsável pelas diferentes energias encontradas para as bandas de TEIL em relação às observadas nos espectros dos complexos ferrosos nas mesmas condições.

TABELA 11

Posição das bandas de TEIL comparada com as somas das bandas de TEML e TELM

(Valores em kK)

Ligante	$\nu_{TE}^{2+}(1)$	$\nu_{TE}^{2+}(2) (-0,2)$	$\nu_{TE}^{3+}(1) (-0,2)$	$\nu_{TE}^{3+}(2) (-0,2)$	$\nu_L(1) (-0,5)$	$\nu_L(2) (-1)$	$\Sigma_1(1)$	$\Sigma(2)$
GMI	18,0	19,8	27,0	32,3	45,0	53	45,0	52,1
MMI	17,7	19,7	26,7	31,5	43,9	53	44,4	51,2
BMI	17,6	19,8	26,8	31,2	43,5	53	44,4	51,0
EMI	17,5	19,6	26,4	31,6	43,1	52	43,9	51,2
CMI	17,2	19,2	25,6	30,6	43,9	52	42,8	49,8
MCMI	17,2	19,2	25,6	29,9	43,9	52	42,8	49,1
FMI	16,7	19,8	26,2	30,6	40,1	50	42,9	50,4
MFMI	16,9	20,0	25,6	30,0	41,5	51	42,5	50,0

Observa-se uma semelhança entre os espectros dos complexos ferrosos bidentados com FMI e MFMI como ligantes, e os espectros dos complexos com ligantes tridentados PED e PPD. Podemos atribuir esta semelhança à ocorrência, em ambos os casos, do mesmo efeito. Nos complexos com ligantes tridentados a resolução das bandas foi atribuída à baixa simetria do complexo²⁴ e o mesmo argumento pode ser usado no caso do $\text{Fe}(\text{FMI})_3^{2+}$ e do $\text{Fe}(\text{MFMI})_3^{2+}$.

Com relação aos argumentos contrários à atribuição da estrutura da banda de TEML dos complexos diimínicos bidentados ao acoplamento vibrônico podemos citar, além do espaçamento das bandas observado no espectro a baixa temperatura do $\text{Fe}(\text{MMI})_3^{2+}$ (seção 7.1.1.3), o espectro do ciano-complexo misto $\text{Fe}(\text{BMI})(\text{BMI}.\text{ROH})(\text{CN})_2$. A banda observada no espectro deste complexo a 18,50 kK não apresenta a referida estrutura e sim uma aparência simétrica. Esta banda deveria ter a mesma forma que a observada no $\text{Fe}(\text{BMI})_3^{2+}$, como é o caso do $\text{Fe}(\text{BMI})_2(\text{CN})_2$ em solução aquosa, se esta atribuição pudesse ser aplicada. Também a resolução das bandas no espectro do $\text{Fe}(\text{BMI})_2(\text{CN})_2$, quando variamos o solvente, fornece um forte argumento contrário àquela atribuição. A diferença de energia entre as duas componentes da banda, tanto em solução aquosa (2,8 kK) como em solução de clorofórmio (3,1 kK) é maior do que a diferença prevista (1,6 kK) para o caso de componentes vibracionais^{52, 95}. O acoplamento vibracional das transições eletrônicas só pode ser responsabilizado pelo alargamento das bandas observadas nos espectros.

8. COMPORTAMENTO FOTOQUÍMICO DOS COMPLEXOS DIIMÍNICOS DE FERRO(II)

Os complexos de ferro são, entre os complexos metálicos, os mais estudados em relação a fotoreatividade¹¹⁷. No entanto, durante muito tempo acreditou-se que os complexos estáveis formados com ferro(II) e diiminas não fossem fotoreativos. De fato isso ocorre quando se restringe aos ligantes aromáticos phen e dipy⁷⁰. Estes ligantes são estáveis na sua forma livre o que os diferencia, basicamente, das diiminas alifáticas.

A fotólise dos complexos diimínicos de ferro(II), preparados neste trabalho, com radiação de comprimento de onda superior a 300 nm, mostrou que eles são estáveis a esta radiação. Quando se usou comprimento de onda inferior a este, foi observado um comportamento fotoquímico regular ao longo de toda a série. Observou-se a completa de composição dos complexos após algumas horas quando a irradiação foi feita em solução aquosa, degaseada ou não. Na figura 38 está exemplificado esta experiência, os demais complexos têm comportamento semelhante, nestas condições. Observou-se que a velocidade de decomposição dos complexos é afetada pela presença de oxigênio na solução. Em soluções aquosas degaseadas a decomposição se processa mais rapidamente, sugerindo que o oxigênio funciona como supressor da reação. Nota-se também, depois de um certo tempo de irradia-

FIGURA 38. Decomposição fotoquímica do complexo $\text{Fe}(\text{GMI})_3^{2+}$ em solução aquosa.

ção, o aparecimento de bandas no espectro de absorção da mistura reagente, na região abaixo dos 400 nm.

Devido a maior estabilidade dos complexos férricos em soluções ácidas repetiram-se as experiências nestas condições. Estas experiências em solução de H_2SO_4 11 M mostraram que não ocorre a formação dos respectivos complexos férricos.

O fato da reação ocorrer com irradiação na região das bandas de TEIL sugere fortemente que se trata de um processo iniciado nos ligantes. Normalmente os processos que envolvem o metal central ocorrem na região das bandas d-d ou bandas de transferência de elétrons metal-ligante, ou ligante-metal.

A excitação de um elétron π dos ligantes coordenados para um orbital π^* , provavelmente, provoca a fotodecomposição do complexo. Esta reação poderia ocorrer de duas maneiras. O ligante no estado excitado pode reagir dando um novo ligante mais lábil, em relação à complexação com ferro(II), ocorrendo a ruptura das ligações metal-ligante. Ou então, o próprio ligante no estado excitado pode ser uma entidade mais lábil rompendo-se as ligações metal-ligante. O segundo caso é menos provável porque o rompimento das ligações deveria ser um processo mais rápido que o tempo de vida do estado excitado. O esquema do mecanismo sugerido é o seguinte:

A saída de um ligante provoca a formação de um bis-complexo. Complexos deste tipo são lábeis e de alto-spin e, a exemplo do que ocorre na decomposição térmica, se decompõem rapidamente. A decomposição dos ligantes, após a quebra da ligação metal-ligante também é rápida porquanto estes não existem na forma livre. A impossibilidade de se isolarem os produtos primários da reação torna difícil a confirmação do mecanismo proposto. As bandas que aparecem no espectro de ultra-violeta dos produtos, provavelmente, provêm destes produtos de decomposição.

A formação de um novo ligante, ou seja a formação de um intermediário na reação, parece ser confirmada na experiência repetida em solução de acetonitrila. Neste caso observa-se o aparecimento de uma nova banda no espectro de absorção deslocada ca. de 30 nm, para a região de menor energia (Fig. 39). Esta banda surge depois de duas horas de irradiação e com o prolongamento desta ela desaparece. Também na fotólise do $\text{Fe}(\text{FMI})_3^{2+}$ observa-se o aparecimento de uma banda na mesma região, sugerindo a formação de um intermediário da reação.

Não há evidências para indicar que os mecanismos da decomposição térmica e fotoquímica sejam os mesmos. O mecanismo da decomposição térmica é o conhecido mecanismo dos ligante semi-ligados proposto por BASOLO¹¹⁸. Os estados eletrônicos excitados dos complexos formam entidades reativas novas, diferentes do complexo no estado fundamental onde ocorrem as reações térmicas¹⁶.

FIGURA 39. Decomposição fotoquímica do complexo $\text{Fe}(\text{GMI})_3^{2+}$ em solução de CH_3CN .

Este estudo fotoquímico foi feito apenas como uma série de experiências preliminares para um trabalho posterior mais aprofundado. O fato de complexos ferrosos com diiminas serem fotoreativos constitui, por si só, um resultado positivo. Mostra, entre outras coisas, que a analogia entre os complexos ferrosos de phen e dipy com os preparados neste trabalho se restringe aos processos que ocorrem nos seus estados eletrônicos fundamentais.

9. RESUMO

A fim de estudar as propriedades dos complexos de ferro com ligantes diimínicos, tais como: espectro eletrônico, reatividade dos complexos com cianeto e comportamento fotoquímico, novos complexos (I) ferrosos com diiminas foram preparados e caracterizados. A oxidação, em solução de H_2SO_4 11 M, dos complexos ferrosos com diiminas produziu os seus análogos férricos. A reação de um dos complexos ferrosos (R e $\text{R}' = \text{CH}_3$) com o íon cianeto produziu dois ciano-complexos mistos, onde um destes apresenta um dos ligantes modificado. Obtiveram-se também complexos com ligantes tridentados (II).

$\text{R}, \text{R}' = \text{H}, \text{H}; \text{H}, \text{CH}_3; \text{CH}_3, \text{CH}_3;$
 $\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5; \text{C}_6\text{H}_5;$
 $\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5; \text{H}, \text{C}_6\text{H}_5$ e
 $\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$

I

$n = 2$ e 3

II

A investigação dos espectros eletrônicos dos complexos diimínicos de ferro(II) apresentou três tipos de bandas, resultantes de transições de transferência de elétrons interna dos ligantes (TEIL), metal-ligante (TEML) e

transições d-d. As bandas de TEIL ocorrem na região de energia acima de 34 kK. As de TEML ocorrem na região de 17 a 24 kK, com evidências indicando que o formato da banda não se deve ao acoplamento vibracional. Observa-se somente uma banda atribuída à transição d-d em 28 kK, usando dados da literatura obtidos para os complexos análogos com dipy e phen. Foram calculados os valores de B e Dq. Os espectros dos complexos férricos análogos apresentam bandas atribuídas a transições de transferência de elétrons ligante-metal (TELM), na região de 23 a 32 kK, e TEIL, na região de 47 a 50 kK. Verifica-se uma correlação entre a soma das energias das bandas de TEML, dos complexos ferrosos, com as de TELM, dos complexos férricos, e as energias das bandas de TEIL.

Para os complexos com ligantes tridentados a atribuição das bandas tornou-se mais difícil devido à complexidade dos espectros. Ocorrem bandas na região de 16 a 21 kK, atribuídas a transições de TEML, e na região de 25 a 51 kK, atribuídas a TEIL. O desdobramento das bandas de TEML sugere uma baixa simetria para estes complexos com ligantes tridentados.

Os ciano-complexos mistos obtidos foram caracterizados por espectros de infravermelho e de ressonância magnética nuclear, além das análises de ferro e cianeto. Também foram estudados os seus espectros eletrônicos. As bandas de TEML, que ocorrem na região de 18 a 21 kK em solução aquosa, apresentam uma forte dependência da sua energia com o solvente. Observam-se ainda bandas, na região em torno de 50 kK, atribuídas a TEIL.

Experiências fotoquímicas indicaram que os complexos diimínicos de ferro(II), preparados neste trabalho, são fotoreativos, quando irradiados com uma lâmpada de mercúrio a média pressão. Há evidências indicando que o mecanismo da decomposição fotoquímica ocorre via ligante.

SUMMARY

In order to investigate the properties of iron diimine complexes, six new complexes (I) were synthesized and characterized. The spectral properties, reactivity towards cyanide ions and photochemical behavior of these complexes were studied. In the reaction of the complex with R and R' = CH₃ with the cyanide ion two mixed-cyano complexes were obtained. One of these presents a modified diimine ligand. By chemical oxidation of the ferrous complexes, at high acid concentration, it was possible to study some of the properties of the ferric complexes. Some complexes with tridentate diimine ligands (II) were also studied.

R, R' = H, H; H, CH₃; CH₃, CH₃;
 CH₃, C₂H₅; C₆H₅;
 CH₃, C₆H₅; H, C₆H₅ and
 CH₃, C₆H₅

n = 2 and 3

The electronic spectra of the ferrous diimine complexes presented three kinds of absorption bands. These bands resulted from transitions due to: internal ligand electron transfer (ILET), metal to ligand electron transfer (MLET) and ligand field (d-d transitions). The ILET bands occur above 34 kK. The MLET bands occur from 17 to 24 kK. Evidence is presented that the structure of the MLET band cannot be accounted for by a vibrational coupling. It was possible to observe a d-d transition at 28 kK. By using literature data for complexes with 2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline it was possible to calculate the values of B and Dq. The corresponding ferric complexes presented LMET bands from 23 to 32 kK and ILET bands from 47 to 50 kK. A correlation is observed between the sum of the frequencies of the MLET bands, of the ferrous complexes, LMET bands, of the ferric complexes, and the frequencies of the ILET bands.

In the case of the complexes with tridentate ligands the assignment of the bands is not simple, due to the complexity of the absorption electronic spectra. Possibly, the MLET bands occurs from 16 to 21 kK and the ILET bands from 25 to 51 kK. The splitting of the MLET bands suggests a lower symmetry than D_3 for these complexes.

The mixed-cyano complexes obtained were characterized by their infrared and nuclear magnetic resonance spectra and analytical data on Fe and CN contents. The study of the electronic absorption spectra showed a MLET band, in the region from 18 to 21 kK in aqueous solution. ILET bands were observed around 50 kK. The position of the MLET bands showed a strong solvent-dependence.

Preliminary photochemical experiments indicated that the ferrous diimine complexes are photo-reactive, when irradiated with a medium pressure mercury lamp. Evidence is presented that the mechanism of the photodecomposition occurs via the ligands.

APÊNDICE

ASSIMETRIA DAS BANDAS NO ESPECTRO ELETRÔNICO

O espectro de absorção de uma substância consiste na curva que representa o coeficiente de extinção molar (ϵ) como função do número de onda (ν) ou do comprimento de onda (λ). O espectro é composto de uma ou mais bandas. Estas, geralmente, apresentam-se aproximadamente simétricas em relação ao máximo quando traçadas em função do comprimento de onda. A sua maioria, quando traçadas em função de número de onda, perde esta simetria. Ocorrem também, quando os máximos de absorção são muito próximos, bandas superpostas cuja forma é difícil de definir.

JØRGENSEN⁵⁷ ao analisar as bandas no espectro eletrônico de diversos complexos definiu as como curvas gaussianas ligeiramente distorcidas. Introduziu quatro variáveis para caracterizar estas bandas

ν_0 = número de onda no máximo de absorção
 δ^- = meia largura para $\nu < \nu_0$
 δ^+ = meia largura para $\nu > \nu_0$
 ϵ_0 = coeficiente de extinção no máximo de absorção.

Em 1969, SIANO e METZLER^{119, 120}, estudaram mais detalhadamente a forma das bandas dos espectros eletrônicos. Estes autores concluíram que a forma destas é melhor descrita pela função de distribuição log-normal, da qual a função gaussiana é um caso particular. A curva log-normal tem a seguinte equação:

$$\varepsilon(\tilde{\nu}) = \frac{\varepsilon_0 b}{\tilde{\nu} - a} \exp(-c^2) \exp\left\{-\frac{1}{2c^2} \left|\ln\left(\frac{\tilde{\nu}-a}{b}\right)\right|^2\right\}$$

onde:

$$\varepsilon(\nu) = 0; \nu \leq a$$

$$c = (\ln \rho) / (2 \ln 2)^{1/2}$$

$$b = H |\rho / (\rho^2 - 1)| \exp(c^2)$$

$$a = \nu_0 - H |\rho / (\rho^2 - 1)|$$

$$\rho = \frac{\nu_2 - \nu_0}{\nu_0 - \nu_1} = \frac{\delta^+}{\delta^-}$$

$$H = \nu_2 - \nu_1$$

A área sob a curva é dada por:

$$A = \epsilon_0 H \{ (2\pi)^{1/2} | \rho / (\rho^2 - 1) | c \exp (c^2/2) \}$$

A função log-normal, segundo SIANO e METZLER, foi usada para a análise das bandas do espectro porque descreve com maior precisão as suas distorções.

Para os cálculos das componentes dos espectros usou-se um programa para computador fornecido por D. B. Siano. Este programa fornece o cálculo de mínimos quadrados da soma das componentes log-normais e/ou gaussianas de um espectro composto. Ele fornece os melhores valores dos parâmetros de interesse para cada uma das bandas. Mediante uma pequena modificação pôde-se obter também a listagem das componentes do espectro separadamente. O programa está na linguagem Fortran IV e utiliza a subrotina de minimização FMCG do "IBM 360 Scientific Subroutine Package". A versão usada analisa o espectro de absorção no visível ou ultravioleta tomado a intervalos uniformes da escala de número de onda (ou frequência).

Os dados fornecidos para o cálculo são: a absorbância a intervalos regulares de número de onda e a posição, a absorbância, a meia largura e a relação entre δ^+ e δ^- (ρ) estimados para cada componente. Os valores estimados podem ser fixados, caso seja necessário. Quando o valor ρ for fixado como sendo igual a um, a componente será gaussiana.

Na figura 40 é mostrado um exemplo das curvas obtidas na decomposição de um espectro.

FIGURA 40. Decomposição de um espectro de absorção composto em suas componentes log-normais.

10. REFERÊNCIAS

1. BLAU, F.: Ber., 21, 1077(1888): Monatsh Chem., 10, 367, 375 (1889).
2. BLAU, F.: Monatsh Chem., 19, 647 (1898).
3. BAXENDALE, J.H., BRIDGE, N.K.: J. Phys. Chem., 59, 783 (1955).
4. WERNER, A.: Ber., 45, 433(1912).
5. BRANDT, W.W., DWYER, F.P., GYARFAS, E.C.: Chem. Rev., 54, 959(1954).
6. LINDOY, L.F. e LIVINGSTONE, S.E.: Coord. Chem. Rev., 2, 173(1967).
7. KONIG, E.: Coord. Chem. Rev., 3, 409 (1968).
8. MASON, S.F.: Inorg. Chim. Acta Rev., 2, 89 (1968).
9. MCWHINNIE, W.R. e MILLER, J.D.: Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 12, 15 (1969).
10. KRUMHOLZ, P.: Structure and Bonding, 9, 139 (1971).
11. BURSTALL, F.H.: J. Chem. Soc., 1938, 172.
12. BURSTALL, F.H., DWYER, F.P. e GYARDAS, E.C.: J. Chem. Soc., 1950, 953.
13. BARBIERI, G.A.: Atti Accad. Nazl. Lincei, 20, 273 (1934).
14. BARBIERI, G.A., CARICCHI, G.: Mem. Accad. Sci. Ist. (Bologna), (X), 71 (1950).

15. BALZANI, V., CARASSITI, V. e MOGGI, L.: Ann. Chim. (Rome),
54, 251 (1964).
16. SONE, K.: Bull. Chem. Soc. Japan, 25, 1 (1952).
17. BALZANI, V., CARASSITI, V. e LOOS, R.S.: Ann. Chim.
(Rome), 54, 103 (1964).
18. KRUMHOLZ, P.: J. Amer. Chem. Soc., 75, 2163 (1953).
19. BUSCH, D.H. e BAILAR Jr., J.C.: J. Amer. Chem. Soc., 78,
1137 (1956).
20. KRUMHOLZ, P.: Proc. Int. Conf. Coord. Chem. 7th, 1962,
pag. 280.
21. CHUM, H.L., COSTA, A.M.G., KRUMHOLZ, P.: J. Chem. Soc.
Chem. Comm., 772 (1972).
22. KRUMHOLZ, P., De PAOLI, M.A., CHUM, H.L. e VICHI, E. J.
S.: Proc. Int. Conf. Coord. Chem. 18th. Dublin, 1974.
23. CHUM, H.L. e KRUMHOLZ, P.: Inorg. Chem., 13, 514, 519,
(1974).
24. KRUMHOLZ, P.: Inorg. Chem., 4, 612 (1965).
25. KRUMHOLZ, P.: Inorg. Chem., 4, 757 (1965).
26. DEKKERS, J. e GOODWIN, H.A.: Aust. J. Chem., 19, 2241
(1966).
27. DEKKERS, J. e GOODWIN, H.A.: Aust. J. Chem., 20, 69
(1967).
28. GOODWIN, H.A. e LIONS, F.J.: J. Amer. Chem. Soc., 82,
5013 (1960).
29. BUSCH, D.H.: Science, 171, 241 (1971).

30. SHIMAN, R., NEILANDS, J.B.: Biochemistry, 4, 2233 (1965).
31. BALZANI, V. e CARASSITI, V.: "Photochemistry of Coordination Compounds", Academic Press, London, 1970, pág.376.
32. JØRGENSEN, C.K.: "Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes", Pergamon Press, Oxford, 1962, pág.146.
33. BURSTALL, F.H. e NYHOLM, R.S.: J. Chem. Soc., 1952, 3570.
34. TANABE, Y. e SUGANO, S.: J. Phys. Soc. Japan, 9, 753, (1954).
35. PALMER, R.A. e PIPER, T.S.: Inorg. Chem., 5, 864 (1965).
36. LEVER, A.B.P., "Inorganic Electronic Spectroscopy", in Physical Inorganic Chemistry Monograph Series, ed. by Lappert, M.F., Sussex, 1968.
37. KÖNIG, E. e SCHLAFER, H.C.: Z. Physik Chem. (Frankfurt), 34, 355 (1962).
38. MADEJA, K. e KÖNIG, E.: J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 377 (1963).
39. ITO, T. e TANAKA, N.: J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 155 (1970).
40. ITO, T., TANAKA, N., HANAZAKI, I. e NAGAKURA, S.: Bull Chem. Soc. Japan, 41, 365 (1968).
41. TOMA, H.E. e MALIM, J.M.: Inorg. Chem., 12, 1039 (1973).
42. TOMA, H.E., MALIM, J.M. e GIESBRECHT, E.: Inorg. Chem., 12, 2084 (1973).
43. TOMA, H.E. e MALIM, J.M.: a ser publicado.

44. YAMASAKI, K.: Bull.Chem. Soc. Japan, 12, 390 (1937); 13, 538 (1938); 15, 130, 461 (1940).
45. KRUMHOLZ, P.: J. Amer. Chem. Soc., 73, 3487 (1951).
46. ITO, T., TANAKA, N., HANAZAKI, I., NAGAKURA, S.: Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 702 (1969).
47. LINELL, R.H., KACZMASCZYK, A.: J. Phys. Chem., 65, 1196, (1961).
48. BRAY, R.G., FERGUSSON, J., HAWKINS, C.J.: Aust. J.Chem., 22, 2091 (1969).
49. GONDO, Y.: J. Chem. Phys., 41, 3928 (1964).
50. WILLIAMS, R.J.P.: J. Chem. Soc., 1955, 137.
51. JØRGENSEN, C.K.: Acta Chem. Scand., 11, 166 (1957).
52. KRUMHOLZ, P.: in Theory and Structure of Complex Compounds, pág. 217, ed. by Trzebiatowska, B.J., Oxford, Pergamon Press, 1964.
53. SCHILT, A.A., SMITH, G.F.: Anal. Chim. Acta, 16, 401 (1957).
54. HERZOG, S., TAUBE, R.: Z. Annorg. Chem., 306, 159 (1960).
55. ORGEL, L.E.: J. Chem. Soc., 1961, 3683.
56. BARNUM, D.W.: J. Inorg. Nucl. Chem., 22, 183 (1961).
57. JØRGENSEN, C.K.: Acta Chem. Scand., 8, 1495 (1954).
58. NAKAMOTO, K.: Advances in the Chemistry of Coordination Compounds, McMillan, New York, 1961, pág. 436.
59. HANAZAKI, I., HANAZAKI, F., NAGAKURA, S.: J. Chem. Phys., 50, 276 (1969).

60. HANAZAKI, I., NAGAKURA, S.: Inorg. Chem., 8, 648 (1969).
61. SCHILT, A.A., TAYLOR, R.C.: J. Inorg. Nucl. Chem., 9, 211 (1959).
62. INSKEEP, R.G.: J. Inorg. Nucl. Chem., 24, 763 (1962).
63. INSKEEP, R.G., BENSON, M.D.: J. Inorg. Nucl. Chem., 20, 290 (1961).
64. GONDO, Y., KANDA, Y.: Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 1187 (1965).
65. CLARK, R.J.H., WILLIAMS, C.S.: Spectrochim. Acta, 23A, 1055 (1967).
66. McWINNIE, W.R.: J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 1063 (1965).
67. SACCONI, L., SABATINI, A., GANS, P.: Inorg. Chem., 3, 1772 (1964).
68. FIGGINS, P.E., BUSCH, D.H.: J. Phys. Chem., 65, 2236 (1961).
69. MOGGI, L., BALZANI, V.: Mol. Photochem., 4, 559 (1972).
70. ADAMSON, A.W. et al.: Chem. Rev., 68, 541 (1968).
71. WALTZ, W.L., SUTHERLAND, R.G.: Chem. Soc. Rev., 11, 241 (1972).
72. CARASSITI, V., CONDORELLI, G., CONDORELLI-CONSTANZA, L. L.: Ann. Chim. (Rome), 55, 329 (1965).
73. CONDORELLI, G., CONDORELLI-CONSTANZA, L.L.: Ann. Chim. (Rome), 56, 1140. 1159 (1966).
74. WEHRY, E.L., WARD, R.A.: Inorg. Chem., 10, 2660 (1971).

75. STRAKHASHIRI, B.Z., GORDON, G.: J. Amer. Chem. Soc., 91, 1103 (1969).
76. DAVID, P.G., RICHARDSON, J.G., WEHRY, E.L.: Inorg. Nucl. Chem. Let., 7, 251 (1971).
77. DAVID, P.G., WEHRY, E.L.: Mol. Photochem., 5, 21 (1973).
78. BRINEM, J.S., ROSEBROOK, D.D., HIRT, R.C.: J. Phys. Chem., 67, 2651 (1963).
79. SCHILT, A.A.: J. Amer. Chem. Soc., 79, 5421 (1957).
80. SCHILT, A.A.: J. Amer. Chem. Soc., 82, 3000 (1960).
81. HAMER, N.K., ORGEL, L.E.: Nature, 190, 439 (1961).
82. BJERRUM, J., ADAMSON, A.W., BOSTRUP, O.: Acta Chem. Scand., 10, 329 (1956).
83. BURGESS, J.: Spectrochim. Acta, 26A, 1369 1957 (1962).
84. REICHARDT, C.: Angew. Chem. Internat. Edit., 4, 29 (1965).
85. BURGESS, J.: J. Organometal. Chem., 19, 218 (1969).
86. CLARK, E.P.: "Semimicro Quantitative Organic Analysis" , Academic Press, New York, 1943, pág. 347.
87. Ref. 36 pág. 183.
88. CIAMPOLINI, M., PAOLETTI, P. e SACCONI, L.: J. Chem. Soc. 1960, 4553.
89. JØRGENSEN, C.K.: "Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes", Pergamon Press, Oxford, 1962, pág. 128.
90. FERGUSSON, J., HAWKINS, C.J., KANE-MAGUIRRE, N.A.P. e LIP, H.: Inorg. Chem., 8, 771 (1969).

91. GILL, L., MORAGA, E. e BUNEL, S., Molec. Phys., 12, 333
(1967).
92. LARSEN, E., MASON, S.F. e SEARLE, G.H.: Acta Chem.Scand.,
20, 191 (1966).
93. HIDAKA, J. e DOUGLAS, B.: Inorg. Chem., 3, 1180 (1964).
94. ORCHIN, M. e JAFFÉ, H.H., "Symmetry, Orbitals and
Spectra (S.O.S.)", Wiley-Interscience, New York, 1971,
pag. 215.
95. DAY, P. e SANDERS, N.: J. Chem. Soc. (A) 1967, 1530 e
1536.
96. McCAFFERY, A.J., MASON, S.F., NORMAN, B.J.: J.Chem.Soc.
(A), 1428 (1969).
97. KRUMHOLZ, P.: Inorg. Chem., 4, 609 (1965).
98. FAVINI, G. e SIMONETTA, M., Theoret. Chim. Acta, 1, 294
(1963).
99. FIGGINS, B.N., Trans. Faraday Soc., 57, 198, 204 (1961).
100. BRYANT, G.M. e FERGUSON, J.E.: Aust. J. Chem., 24,
257, 275 (1971).
101. ref. 36 pag. 297.
102. BUSCH, D.H.: Science, 171, 241 (1971).
103. EPSTEIN, C.M.: J. Chem. Phys., 40, 435 (1964).
104. HARRIS, C.M. e MCKENZIE, E.D.: Nature, 196, 670 (1962).
105. HARRIS, C.M. e MCKENZIE, E.D.: J. Chem. Soc. (A) 1969
746.

106. HOSKINS, B.F. e WHILLANS, F.P.: Chem. Comm., 21, 799 (1966).
107. NAKAMOTO, K., "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 2a.ed., Willey, New York, 1970, pág. 178.
108. SCHILT, A.A.: Inorg. Chem., 3, 1323 (1963).
109. KRUMHOLZ, P.: J. Phys. Chem., 60, 87 (1956).
110. WICHOLAS, M. e WOLFORD, T.: Inorg. Chem., 13, 316 (1974).
111. DALTROZZO, E. e FELDMAN, K.: Angew. Chemie (Int. Ed.), 6, 1821 (1967).
112. DEMAS, J.N., TURNER, T.F. e CROSBY, G.A.: Inorg. Chem., 8, 674 (1969).
113. TOMA, H.E.: Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Química da USP., 1974.
114. GIDNEY, P.M., GILLARD, R.D. e HEATON, B.H.: J. Chem. Soc. Dalton, 1973, 132.
115. KRUMHOLZ, P., CHUM, H.L., De PAOLI, M.A. e RABOCKAI, T.: Electroanal. Chem. Interf. Electrochem., 51, 465 (1974).
116. KRUMHOLZ, P.: Proc. 8º Int. Conf. Coord. Chem., Viena, 1964, pág. 89.
117. BALZANI, V.: La Chimica e L'Industria, 55, 711 (1973).
118. BASOLO, F., HAYES, J.C., NEUMAN, H.M.: J. Amer. Chem. Soc., 76, 3807 (1954).

119. SIANO, D.B. e METZLER, D.E.: J. Chem. Phys., 51,
1856 (1969).
120. SIANO, D.B.: J. Chem. Ed., 49, 755 (1972).