UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

REATIVIDADE DE LIGANTES NA
QUÍMICA DOS CIANOFERRATOS

NEYDE YUKIE MURAKAMI IHA
TESE DE DOUTORAMENTO

Prof. Dr. HENRIQUE EISI TOMA
ORIENTADOR

SÃO PAULO

Ao Mário Eiji

pela compreensão, paciência e amor

Ao Marcel , meu "fofinho"

Ao Prof. Dr. Henrique Eisi Toma

pela oportunidade concedida,
pelas proveitosas discussões, ajuda
científica e estímulo,
pela orientação segura e interesse com
que acompanhou este trabalho,
e sobretudo, pela amizade oferecida
meu maior e sincero agradecimento

AGRADECIMENTOS

Ao Mário Eiji pelo apoio e incentivo nos momentos mais difíceis

Aos meus pais e irmãos pela ajuda e condições fornecidas para que o presente trabalho pudesse ser realizado

Aos professores e funcionários do Instituto de Química que contribuíram para a realização deste trabalho

Ao nosso grupo pela agradável convivência

Aos colegas do IQ-USP, principalmente aos do bloco-2 térreo pelos momentos agradáveis e descontraídos

A Ruthinha e Maria Elisa pela amizade e pela ajuda espontânea que sempre prestaram

A Prof. Dra. Helena Li Chum por me despertar para a ciência

A todos que de alguma forma contribuíram para esse trabalho

À Coordenação do Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq) pelas bolsas concedidas

LISTAS DE FÓRMULAS

NOME	ESTRUTURA	ABREVIACÃO/FÓRMULA
piridina carbonil-oxima		py(CO)CHNOH
acetilpiridina		py(CO)CH ₃
p-formilpiridina		p-py(CO)H
isonicotinaamida		p-py(CO)NH ₂
isonicotinato de metila		p-py(CO)OCH ₃
ácido isonicotínico		p-py(CO)OH
pirazina		pz
N-metilpirazínio		MPz ⁺

NOME	ESTRUTURA	ABREVIÇÃO/ FÓRMULA
pirazinaamida		pzamida
imidazol		im
dimetilsulfóxido		dmsO
etilendiamina		en
propilenodiamina		pn
1,10-fenantrolina		phen
oxalato		ox

S I N O P S E

As reações entre o íon pentacianoferrato(II) e os isômeros de acetilpiridina ($\text{py}(\text{CO})\text{CH}_3$) foram estudadas com o intuito de estabelecer o mecanismo da reação de ataque nucleofílico ao grupo nitrosilo coordenado. Estas reações de adição foram acompanhadas pela técnica "stopped flow" a $25,0^\circ\text{C}$, em condições de pseudo primeira ordem, em meio alcalino com força iônica $0,10\text{ M}$ ajustada com LiClO_4 . Durante o processo, constatou-se que a formação dos produtos é precedida pelo aparecimento de intermediário azul com pequenos tempos de vida. A formação deste intermediário envolve o ataque da acetilpiridina na forma de carbânion, ao grupo nitrosilo coordenado, em competição com a adição do íon hidroxila. A lei da velocidade para o mecanismo proposto nesta etapa, tem a expressão abaixo para a constante de velocidade observada

$$k_{\text{obs1}} = Kk_L [\text{py}(\text{CO})\text{CH}_3] [\text{OH}^-] + k_{\text{OH}} [\text{OH}^-] + k_{-L}$$

Os valores de Kk_L e k_{-L} são respectivamente $1,91 \pm 0,05 \times 10^2 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$ e $0,90 \pm 0,02 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ para acetilpiridina com substituintes na posição para; $3,70 \pm 0,10 \times 10^2 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$ e $0,86 \pm 0,02 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ para o derivado na posição meta e $1,42 \pm 0,04 \times 10^2 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$ e $0,46 \pm 0,01 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ para o derivado em orto. O k_{OH} obtido nas condições experimentais é $0,302 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

O decaimento do intermediário ocorre devido a dissociação da espécie coordenada pelo NO cuja labilização pode ser provocada ou ocorrer em paralelo à isomerização do ligante. Esta reação também depende tanto da concentração do ligante como da concentração da hidroxila. A lei da velocidade resultante do mecanismo proposto, consistente com o comportamento cinético, leva à expressão

$$k_{obs2} = \frac{k_d K_T [\text{py}(\text{CO})\text{CH}_3] [\text{OH}^-] + k_{OH} [\text{OH}^-]}{1 + K_T [\text{py}(\text{CO})\text{CH}_3] [\text{OH}^-]}$$

Os valores de k_d e K_T determinados são respectivamente, $8,3 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$ e $2,1 \times 10^3 \text{M}^{-2}$ para derivados em para, $5,0 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$ e $3,90 \times 10^2 \text{M}^{-2}$ para o derivado em meta e $3,2 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$ e $2,95 \times 10^2 \text{M}^{-2}$ para o derivado em orto.

A consistência do mecanismo proposto foi verificada através das constantes obtidas em experiências independentes acompanhando o decaimento dos intermediários sintetizados. O mecanismo foi ainda confirmado através dos estudos independentes das etapas propostas no mecanismo global.

Esta adição das acetilpiridinas ao grupo NO coordenado foi aproveitada na obtenção de ligantes carbonil-oximas correspondentes. Estes ligantes $\text{py}(\text{CO})\text{CHNOH}$ bem como as acetilpiridinas foram utilizados para sintetizar série de complexos $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{3-}$ a partir do íon aquopentacianoferrato

(II), $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}^{3-}$.

A caracterização dos ligantes e complexos sintetizados foi feita na região de infravermelho, visível e ultra-violeta. Os espectros eletrônicos obtidos foram decompostos usando-se as funções Gaussianas simples e dupla e a log-normal.

Os complexos apresentam-se fortemente coloridos com bandas de absorção na região do visível e ultra-violeta próximo, cujas transições podem ser classificadas em

- a. Transições de Transferência de Carga Fe-L (CT)
- b. Transições de Campo Ligante (d-d)
- c. Transições Internas nos Ligantes (L-L)
- d. Transições de Transferência de Carga Fe-CN (CT)

Foram ainda verificados os efeitos de pH sobre as bandas de transferência de carga e as variações espectrais provenientes da oxidação do complexo.

Os estudos de espectroscopia envolvendo os complexos intermediários sintetizados foram feitos na tentativa de obter informações estruturais e propriedades para se estabelecer correlação com parâmetros cinéticos determinados.

O comportamento eletroquímico dos complexos em estudo foi investigado através da voltametria cíclica. A partir destes dados obteve-se os parâmetros termodinâmicos bem como a correlação do E^0 com a frequência da transição de transferência de carga $\nu_{\text{TC}}(\text{Fe-L})$.

Os complexos $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{py}(\text{CO})\text{CHNOH}^{3-}$ apresentam comportamento fotoquímico típico, com deslocamento batocrômico das bandas de transferência de carga no decorrer da irradiação com luz visível e ultra-violeta.

A fotosubstituição dos cianetos nos complexos $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{3-}$ foi constatada pela primeira vez com o uso de ligantes que apresentam características quelantes (como etilenodiamina e $\text{py}(\text{CO})\text{CHNOH}$) e estabilizam os complexos tetracianoferrato(II) correspondentes.

A irradiação quase monocromática no complexo $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{en}^{3-}$ mostra um rendimento quântico de $0,087 \pm 0,003$ para a saída do cianeto. A espécie formada fotoquimicamente foi isolada e a sua identidade foi confirmada espectroscopicamente e também, através da reação de oxidação com formação do tetracianoferrato com diimina.

A análise do pentaciano(etilenodiamina)ferrato (II) consumido e a quantidade do complexo tetracianoferrato correspondente formada mostra que a reação representada a seguir

é o único processo fotoquímico efetivo que ocorre durante o período de irradiação.

ÍNDICE

	p.
I. INTRODUÇÃO	1
II. NITROPRUSSIATO E A REATIVIDADE DO GRUPO NITROSILO COORDENADO	18
2.1. Estruturas e Propriedades Espectrais	19
2.2. Eletroquímica e Fotoquímica	22
2.3. Reação de Adição e Substituição	29
III. ASPECTOS DE REAÇÕES FOTOQUÍMICAS DOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO	43
3.1. Introdução	43
3.2. Princípios de Fotoquímica	44
3.3. Fotosubstituição	51
IV . PARTE EXPERIMENTAL E TRATAMENTO DE DADOS	55
4.1. Preparação e Purificação de Compostos	55
4.2. Aparentagem e Técnicas Experimentais	61
4.3. Tratamento de Dados	78
V . CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES	91
5.1. Espectros Eletrônicos	91
5.2. Espectros de Absorção na Região do Infraver- melho	142
VI. CINÉTICA	175
6.1. Cinética de Formação e Substituição do $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{3-}$	176
6.2. Reação de Adição das Acetilpiridinas ao Nitroprussiato	223

	p.
VII. VOLTAMETRIA CÍCLICA E DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS ELETROQUÍMICOS E CONSTANTES DE ESTABILIDADE...	266
7.1. Voltametria Cíclica	266
7.2. Determinação de Parâmetros Termodinâmicos..	290
VIII. REAÇÕES FOTOINDUZIDAS	299
8.1. Sistema $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{py}(\text{CO})\text{CHNOH}^{3-}$ - Fotosubstituição de CN^-	299
8.2. Sistema $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{en}^{3-}$ - Fotosubstituição de CN^-	308
8.3. Sistema $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CO}^{3-}$ - Fotosubstituição do CO	315
8.4. Discussão	319
IX. PLANO DE PESQUISA E ALGUNS RESULTADOS PARCIAIS.	325
9.1. Catálise e Reação de Ligantes Coordenados.	325
9.2. Reações Fotoinduzidas	328
9.3. Correlação entre as Propriedades Espectrais e Termodinâmicas nos Compostos de Coordenação	330
9.4. Resultados Parciais	331
X. SUMMARY	349
XI. APÊNDICE	354
11.1. Decomposição das Bandas de Absorção	354
11.2. Derivação das Leis de Velocidade	360
11.3. Resultados Experimentais Complementares..	371
XII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	387

I - INTRODUÇÃO

O processo de coordenação, embora possa ser descrito como uma simples interação eletrostática-covalente entre um íon metálico e os ligantes que o envolvem, traz como consequência um número ilimitado de modificações no comportamento tanto do íon metálico como do ligante. Desde o tempo de Werner, a química de coordenação tem fixado suas atenções principalmente nas variações das propriedades do íon metálico. As implicações destas podem ser observadas através de mudança no comportamento (i) cinético; modificando velocidades e padrões de reações, (ii) espectroscópico; pelas perturbações nos níveis de energia em função do campo ligante e (iii) termodinâmico; manifestando-se nos valores das constantes de estabilidade e potenciais eletroquímicos dos compostos formados. É certo porém que as modificações nas propriedades do íon metálico também são acompanhadas de variações drásticas nas propriedades do grupo coordenado, alterando a própria reatividade do ligante.

O íon metálico, sendo mais "mole" que o próton, é geralmente menos efetivo do que este na polarização do elétron do substrato. Contudo a função do íon ou complexo metálico não se restringe apenas à remoção de densidade eletrônica; ao contrário dos prótons, eles podem aumentar a densidade eletrônica nos ligantes. Um outro contraste provém do fato do íon metálico estabelecer ligações segundo seu número de coordenação, incluindo a possibilidade de formar tanto 1:

gações σ como π , dada a variedade de simetria de orbitais que possuem.

Do ponto de vista mecanístico, os íon metálicos podem causar os seguintes efeitos no ligante coordenado.

1. Eletrônico

Os elétrons são parcialmente deslocados pelo íon ou complexo metálico, sendo transferidos completamente no caso de reações redox. Através da remoção ou doação da densidade eletrônica, os íon metálicos podem mascarar eletrófilos ou nucleófilos pela perda do cátion(H^+) ou então novos eletrófilos pela perda de um ânion.

2. Estérico

O íon metálico geralmente imporá uma condição estérica na reação do ligante, devido à configuração específica da sua esfera de coordenação.

3. Equilíbrio

A formação de um quelato metálico é favorecida pelo forte efeito entrópico em soluções diluídas, aumentando assim, a possibilidade de formar uma dada espécie reativa ou um complexo ativado, com o metal interagindo com vários pontos, simultaneamente.

Na realidade, a participação do íon metálico ou complexo na função de alterar a reatividade do ligante envolve provavelmente uma combinação dos efeitos citados. Isso se torna evidente nas funções descritas a seguir; deixando-se de

lado os aspectos relacionados com as reações de transferência de elétrons ou fotoestimuladas.

a. Catálise ácida de Lewis, pela ativação da ligação do substrato químico através da polarização da ligação via coordenação.

Na catálise ácida de Lewis, o íon metálico aparece para diminuir a energia de ativação da reação, tanto pela ativação do estado fundamental como pela estabilização do estado excitado.

A hidrólise do glicinato de etila na presença de Cu^{2+} é $1,3 \times 10^5$ vezes mais rápida do que a do éster livre e $3,1 \times 10^3$ vezes mais rápida do que hidrólise do éster protonado (1). O efeito observado provém claramente da polarização do grupo carbonila, com deslocamento de densidade eletrônica, conforme esquematizado abaixo

Essa polarização deixa o átomo de carbono mais positivo e facilita a recepção dos elétrons do nucleófilo.

b. Diminuição de densidade eletrônica do substrato causando

aumento da concentração de espécie nucleofílica, refletindo ainda uma perturbação do pKa pela coordenação do íon metálico.

A coordenação de um ácido fraco a íons metálicos conduz a um aumento na nucleofilicidade efetiva da base conjugada correspondente. Em geral o fenômeno pode envolver várias etapas, onde numa delas o íon metálico promove a dissociação do íon hidrogênio do nucleófilo, conforme representado a seguir

A coordenação chega a afetar além de três unidades de pKa, dependendo da força com que o íon metálico carregado positivamente interage com os resíduos ácidos do ligante coordenado. Essa perturbação do pKa, obviamente pode produzir um grande aumento da concentração efetiva das espécies nucleofílicas.

c. Mascaramento dos nucleófilos pela diminuição da densidade eletrônica do substrato.

A remoção da densidade eletrônica do substrato

produz sensíveis variações na reatividade do ligante. Por exemplo, a formação da ligação σ através do par de elétrons da amônia, leva ao mascaramento da basicidade do ligante no complexo $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$.

d. Aumento da nucleofilicidade do substrato através do aumento da densidade eletrônica.

Os íons metálicos que formam fortes ligações π podem aumentar a densidade eletrônica do substrato coordenado através da retrodoação.

O complexo representado a seguir

apresenta um pK_a de 2,5 comparado a 0,5 do ligante livre(2). O Ru(II) forma forte ligação π e através da retrodoação aumenta a basicidade do ligante.

e. Mascaramento do eletrófilo pelo aumento da densidade eletrônica.

Através da interação π , já citada no item anterior, os grupos pentacianoferrato(II) (3) e pentaaminrutênio(II) (4), aumentam a densidade eletrônica do ligante, estabilizando p-formilpiridina em relação à sua forma hidratada.

Os valores das constantes de hidratação a 37°C são 0,84 ; 0,48 e 0,20 , respectivamente para o ligante livre e nos complexos de ferro(II) e rutênio(II).

f. Facilitando o ataque nucleofílico no substrato pela neutralização da carga nos estados fundamentais e ou de transição.

Nos substratos negativos, a coordenação ao íon metálico positivo pode auxiliar o ataque de um nucleófilo aniônico pela minimização da repulsão coulômbica.

g. Efeito "Template" facilitando a reação pelo alinhamento preciso de reagentes através da coordenação ao íon metálico.

O metal atua como ponto de encontro("collecting point") para os reagentes, mantendo-os nos lugares adjacentes e em posições relativamente fixas. Esta imposição de conformação específica pela coordenação pode acelerar bastante a velocidade das reações em que as outras conformações dificultariam ou impossibilitariam.

O pré alinhamento dos reagentes através do íon metálico é ilustrado na reação representada da página a seguir.

Na hidrólise de fosforil-imidazol ou N-metilforilimidazol (5), além da ação do Zn(II) como ponto de encontro dos reagentes, pode-se ver vários dos efeitos mencionados anteriormente.

Nesta reação o complexo carboxáldoximazincó(II) atua como um catalisador efetivo e específico. A coordenação do carboxáldoxima ao íon zinco, perturba o pKa de 10,04 a 6,5, embora mantenha uma nucleofilicidade comparável à da forma hidroxí. Portanto, a coordenação proporciona um aumento da espécie nucleofílica e ainda, diminui a repulsão coulômbica entre o diânion fosforil e carboxáldoxima, aproximando os reagentes envolvidos.

O efeito "template" é um dos mais importantes nas reações de metaloenzimas, formação de quelatos, condensação "template", reações de inserção organometálica e cicl oligomerização de alcenos e alcinos. Em geral este efeito é

classificado em três categorias.

i. Cinético

O efeito "template" cinético está presente em reações onde o produto não poderia ser formado na ausência do íon metálico. Este atua coordenando-se aos reagentes, impondo-lhes determinada estereoquímica para promover uma série de etapas controladas, como indicadas no exemplo a seguir(6,7,8).

ii. Termodinâmico

O efeito "template" termodinâmico atua nas reações onde o íon metálico influencia a posição de equilíbrio, deslocando-a no sentido de formação da espécie que se coordena fortemente.

A reação de formação do macrociclo descrito a seguir ocorre mesmo na ausência do íon metálico (9)

Porém, a presença do $\text{Ni}(\text{II})$ possibilita a remoção do macrociclo do equilíbrio na forma do complexo (10), conforme representado na página a seguir.

iii. Equilíbrio

É o efeito produzido pela combinação dos efeitos cinético e termodinâmico. Nesse caso, os reagentes reagem reversivelmente para dar um intermediário que forma um complexo estável com o metal, de tal forma que toda a reação se dá via complexo metálico. É interessante verificar a seguir (8), que a presença do íon metálico leva à formação do complexo de base de Schiff, com alto rendimento, ao passo que na sua ausência o que se obtém é uma mistura de tiazóis, tiazolinas e mercaptais.

h. Mascaramento de um grupo funcional

A coordenação pode proteger grupos específicos e limitar o número de sítios em relação ao ligante livre.

Uma das aplicações mais úteis é na síntese de derivados de amino ácidos como a conversão de citrolina em ornitina através da reação apresentada a seguir.

Através da coordenação e formação do anel quelato, o metal remove um dos grupos amino reativo da ornitina e torna a reação específica para o grupo NH_2 não coordenado (11).

i. Estabilização do estado de transição através da formação de quelato.

Em alguns casos, a estrutura do substrato no estado de transição é mais adequada para a formação de quelatos do que no seu estado inicial.

No mecanismo de hidratação de 2-ciano-1,10-fenantrolina catalisada pelo níquel (12), a principal função do íon metálico é a de forçar a efetivação de uma reação através de estabilização do intermediário.

O Ni(II) proporciona um aumento na constante de velocidade por um fator de 10^7 em relação ao ligante livre.

Muitos desses efeitos citados, ou outros, foram reconhecidos há muito tempo atrás, e datam desde o início da química de coordenação. Embora numerosas observações sempre tenham feito parte da literatura, apenas em torno de 1960, surgem estudos sistemáticos de reações de ligantes coordenados. Vários textos de revisão (13-19) foram publicados em

torno de 1963; ano em que Karl Ziegler e Giulio Natta receberam o prêmio Nobel pelo estudo de polimerização estereoespecífica de olefinas catalisada pela mistura de sais de haletos de metais de transição e alquil alumínio (20,21).

A química de ligantes coordenados é um campo de grande potencial e, com importantes implicações tecnológicas (22). As aplicações típicas podem ser ilustradas pelo processo de hidroformilação catalisada pelo complexo de carbonilo-cobalto(23), pelo processo Wacker (24) de oxidação de olefinas num complexo de paládio, pelo processo de carbonilação do metanol catalisada pelo complexo de ródio na produção de ácido acético (25-26), entre muitos outros.

Além das aplicações químicas básicas, incluindo a preparação de novos complexos e sínteses orgânicas usando catalisadores metálicos, a reação do ligante coordenado ainda apresenta grande interesse biológico (27-32).

Uma das tendências atuais, compreendida pela bioinorgânica, preocupa-se com a elucidação dos processos biológicos vitais, como a fixação de nitrogênio, a conversão de energia pelos seres vivos e a sua habilidade de empregar catalisadores para esse fim. Exemplos de tais catalisadores são as enzimas que controlam a síntese e a degradação de moléculas importantes biologicamente (33). O processo de hidrólise ou hidratação dos substratos carbonila ou fosforila pelas enzimas (28a,33a,34), bem como a sua compreensão através de sistemas modelos (27a, 29a, 31a, 35) ilustra aspectos importantíssimos da reatividade do ligante coordenado. Estes aspectos também podem ser visualizados através do comporta -

mento e reatividade (28b) do oxigênio molecular coordenado em diferentes substratos (36).

A importância da reação de ligantes coordenados, promovida pela irradiação de luz (37,38), pode ser facilmente justificada se lembrarmos que existe um enorme interesse em conhecer o potencial energético de reações provocadas pela luz e suas aplicações (39).

O estudo de reações fotoinduzidas é de grande importância para desvendar e compreender como o sistema biológico apresenta habilidade de capturar e utilizar energia luminosa para promover processos fotossintéticos. As reações foto-sensíveis apresentam também amplo interesse tecnológico. O conhecimento sobre a estabilidade de tintas e corantes com respeito à luz e a fotodegradação de polímeros, como a polimerização foto iniciada, sem dúvida ilustra a relevância desse campo.

Ao longo das duas últimas décadas, vários artigos de revisão (28a, 40-52) tem abordado diferentes aspectos das reações de ligantes, com visões e organizações distintas. Mesmo os livros textos básicos de química inorgânica (53,54) apresentam e discutem a reatividade de ligantes coordenados mostrando a relevância do tema. O seu conhecimento apresenta grande importância pela aplicações em síntese (17,43,49,51, 55,56), catálise e no conhecimento da reatividade de sistemas biológicos.

O presente trabalho teve como objetivo abordar vários aspectos da reatividade de ligantes, dentro de uma linha voltada para as implicações de fatores estruturais e eletrônicos na sistemática do comportamento químico.

Várias alterações provenientes da coordenação do ligante foram analisadas através de estudos cinéticos da reação de adição dos isômeros de acetilpiridina ao nitroprussiato. Para elucidar o mecanismo da reação foram efetuados estudos paralelos das etapas envolvidas no mecanismo global. O intermediário envolvido na reação foi obtido e caracterizado pelo espectro infravermelho e visível.

A influência da coordenação sobre as propriedades espectrais e termodinâmicas foi analisada determinando-se os valores de pKa e estudando-se as variações espectrais provenientes da coordenação, da oxidação do metal e da mudança de meio.

Investigou-se ainda, os processos que ocorrem subsequentemente à interação com radiação visível e ultravioleta-próximo, verificando : (i) como a luz induz uma determinada reação química nos compostos de coordenação e (ii) o mecanismo das reações envolvidas comparadas às reações térmicas. Na tentativa de estabelecer o mecanismo da reação fotoquímica envolvida no processo de fechamento de anel nos complexos $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{py}(\text{CO})\text{CHNOH}^{3-}$ desenvolveu-se o estudo dos sistemas auxiliares e fez-se a análise dos rendimentos quantitativos correspondentes a cada etapa.

Tais estudos de reatividade dos compostos de

coordenação foram associados com os aspectos relacionados com a estabilidade termodinâmica, com o grau de resistência à mudança nos estados formais de oxidação cujos fatores dependem intrinsecamente de parâmetros estruturais. Estes aspectos foram analisados a partir dos parâmetros eletroquímicos obtidos pela técnica de voltametria cíclica. A associação destes, com os dados obtidos nos estudos cinéticos, permitiu avaliar a influência do ligante na estabilização de determinados estados de oxidação.

Com estes estudos enveredou-se por um novo campo na química dos cianoferratos, cujos trabalhos já haviam sido desenvolvidos pelo nosso grupo de pesquisa focalizando aspectos de correlações de estrutura, reatividade e intervalência (229), mecanismo de transferência de elétrons (230,231), bioinorgânica (232,233) e efeitos de solvente (234).

A tese é redigida obedecendo ao seguinte esquema.

No capítulo II é feita uma discussão sobre o complexo pentaciano(nitrosil)ferrato(II) ou simplesmente, nitroprussiato e a reatividade do ligante NO coordenado, sob forma de revisão.

No capítulo III descreve-se um resumo dos princípios de fotoquímica inorgânica, por tratar-se de assunto ainda pouco explorado em nosso país. As reações de fotossustituição nos complexos d^6 campo forte são comentadas brevemente.

A parte experimental e o tratamento de dados são

descritos no capítulo IV.

A apresentação e discussão de dados são abordadas nos capítulos V, VI, VII e VIII. Inicialmente (Cap. V) é feita a caracterização e uma discussão das propriedades do sistema em estudo, sob o efeito da coordenação. A seguir (Cap VI) desenvolveu-se todo o tratamento cinético e mecanístico da reação de adição. No capítulo VII são apresentadas as informações obtidas da voltametria cíclica e a avaliação das constantes de estabilidade. Reações de fotosubstituição, incluindo mecanismos de fechamento de anel e uma discussão sobre o estado excitado reativo são abordados no capítulo VIII.

Uma visão do sistema e o plano de trabalho com alguns resultados parciais estão no capítulo IX para o prosseguimento de atividade de pesquisa.

II - NITROPRUSSIATO E A REATIVIDADE DO GRUPO NITROSILO COORDENADO

Os nitrosilo-complexos de metais de transição são conhecidos há mais de um século e no decorrer deste período surgiram vários textos gerais de revisão (57-66).

Entretanto, em comparação ao carbonilo-complexos correspondentes, tem sido muito pouco investigado. A justificativa provavelmente está no fato da ligação $M-NO$ ser muito forte, e dos complexos não apresentarem reações de deslocamento do ligante que são tão importantes nos processos catalíticos promovidos pelo metalo-carbonilos. Uma das poucas exceções, que ressalta no campo da reatividade dos nitrosilo-complexos, é o íon nitroprussiato ($Fe(CN)_5NO^{2-}$), o qual tem atraído interesse considerável durante vários períodos na história da química (67).

A reação entre o íon nitroprussiato e SH^- , SO_3^{2-} e compostos orgânicos com grupos metila ácidos, dá origem a complexos intensamente coloridos e constitui a base para "spot-test" descrito pelo Feigl (68) há mais de quatro décadas.

Além de fins analíticos, o íon pentacianonitrosilferrato(II) apresenta grande importância pelas aplicações em síntese (62, 72-74), ainda pouco explorada. Vários trabalhos tem surgido mostrando a função e a aplicação de nitroprussiato para fins biológicos (75,76), como na terapia de câncer (77) e controle de hipertensão (78).

Um novo estímulo para investigar a reatividade do NO vem crescendo com o desenvolvimento do controle de poluição na tentativa de remoção ou pelo menos, na diminuição da concentração de NO nos gases de exaustão expelidos pelos motores de combustão interna.

Um interesse adicional vem da possibilidade de produzir compostos organonitrogenados do óxido nítrico em reações associadas ou controladas pelos catalisadores de metais de transição.

2.1. Estruturas e Propriedades Espectrais

Um comentário breve sobre a ligação terminal entre o NO e o metal é pertinente, no sentido de elucidar de terminados comportamentos cinéticos do mesmo (79).

Através da coordenação, o NO pode atuar como um doador de elétrons dando NO^+ (isoeletrônico ao CO) ou como um receptor de elétrons dando NO^- (ou mesmo $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$), ou ainda, uma mistura entre essas formas.

A estrutura linear (A) corresponde ao estado de oxidação NO^+ com hibridização sp^2 do nitrogênio onde o ligante comporta-se como doador de três elétrons. Para o óxido de nitrogênio na forma NO^- , a estrutura correspondente é angular (B), com o ligante atuando como doador de um elétron, possuindo um par de elétrons livre que o torna angular.

Na atribuição do estado de oxidação formal, foi ignorada a existência da ligação π entre o metal e o ligante. Desde que ela é vital para a coordenação linear de NO, muitas vezes a designação NO^+ tem sido criticada como uma forma não representativa da distribuição de carga real. Como formalismo, pode-se encarar a coordenação do NO^+ como sendo análoga a ligação metal carbonila, com acoplamento sinérgico de ligação σ e π . Esta situação pode ser representada pela estrutura C.

A discussão de, se o NO é ligado de uma maneira linear ou angular, resume-se na verdade na extensão em que o par de elétrons em questão está sendo forçado a residir no orbital atômico do nitrogênio (angular) ou se há um orbital molecular de energia mais baixa à sua disposição.

A força da retrodoação é sensivelmente refletida nos parâmetros físicos do ligante como frequência de estiramento e constante de força de N-O, comprimento de ligação N-O e, também nas variações do comportamento eletrofílico (59, 67).

Uma discussão mais pormenorizada da interação M-NO, avaliada por meio de medidas físicas, pode ser acompanhada nas literaturas citadas ou nos textos de revisão. Estas informações devem ser atualizadas com as publicações mais recentes sobre: redeterminação da estrutura (80,81), efeito Mossbauer (82), cálculo de orbitais moleculares (83), ressonância magnética nuclear (84) e novas atribuições de transições eletrônicas (85).

Uma correlação bastante interessante entre estrutura e reatividade é feita pelo Bottomley e Grein (86), reinterpretando o estudo dos orbitais moleculares usando a aproximação INDO (87). A partir deste, é feita a atribuição dos dados espectrais e, as implicações no comportamento cinético e oxi-redutivo. A determinação de cargas formais nos átomos individuais mostra que o átomo de nitrogênio do íon $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ apresenta a carga positiva mais elevada em relação a outros pentacianonitrosilo-complexos. Isto correlaciona-se com o fato de que tanto o ataque nucleofílico como a redução ocorrem no átomo de nitrogênio do nitrosilo coordenado.

2.2. Eletroquímica e Fotoquímica

Um relato simples sobre o comportamento eletroquímico, principalmente a redução e, reação fotoquímica do ligante NO no nitroprussiato é feito com a finalidade de estabelecer alguma relação entre este e sua reatividade eletrofílica.

A redução eletroquímica de $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ tem sido realizada tanto em água como em outros solventes, com resultados controvertidos a cerca da natureza dos produtos da redução.

Os primeiros estudos eletroquímicos de $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ foram realizados utilizando-se a técnica de polarografia com a obtenção de 3 ondas (88,89). Estes estudos e os vários que vieram a seguir (90-93), tem demonstrado que existe no mínimo dois produtos resultantes da redução monoeletrônica do íon nitroprussiato. A identidade desses produtos, um de cor amarela marron e outro azul, tem levado a várias formulações como : $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{3-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOH}^{2-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_4\text{NO}^{2-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2^{5-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{NC})\text{NO}^{3-}$ e $\text{Fe}_2(\text{CN})_{10}^{6-}$.

A maioria das discussões tem se centrado nos dois primeiros, com afirmações conflitantes na atribuição para as espécies azuis e marron, embora o processo de redução tenha sido estudado por uma variedade de técnicas de síntese (94-99) e de medidas físicas como EPR (100-112), espectro Mossbauer (113), cristalográfico (114) e termoanalítico (109).

O estudo de Masek et al (92,93) sobre a redução

eletroquímica com várias técnicas como polarografia, voltam_etria cíclica e coulometria em solução aquosa mostrou dois processos de redução monoeletrônica e reversível seguida de uma redução multieletrônica irreversível a $-0,9\text{ V}$. Isto le_vou-os a proporem um esquema de possíveis processos existentes na redução do íon nitroprussiato em solução aquosa representada a seguir

Já, em meio aprótico, usando acetonitrila e diclorometano como solvente, Bowden et al (115) observaram uma perda rápida do cianeto após o processo de redução, com a formação do ânion azul $\text{Fe(CN)}_4\text{NO}^{2-}$. Este por sua vez apresenta uma oxidação reversível a velocidade de varredura rápida levando-os a proporem o mecanismo representado no esquema da página a seguir.

Os estudos de redução monoeletrônica do íon per-tacianonitrosilferrato(II) em solução aquosa, usando técnica de radiólise contínua e em pulso (116), levaram ao resultado similar ao anterior, com formação do composto amarelo-marron $\text{Fe(CN)}_5\text{NO}^{3-}$, que apresenta um decaimento de primeira ordem com respeito à perda de CN^- , formando um composto azul, identificado como $\text{Fe(CN)}_4\text{NO}^{2-}$. A concentração relativa das duas primeiras espécies depende acentuadamente do pH e da concentração do cianeto, sendo sensível à presença de oxigênio produzindo $\text{Fe(CN)}_5\text{NO}^{2-}$, $\text{Fe(CN)}_5\text{NO(OH)}^{2-}$ e espécie polimérica.

Estes fatos deixam claro que pelo menos a primeira etapa de redução é monoeletrônica (116), com formação da espécie $\text{Fe(CN)}_5\text{NO}^{3-}$ que absorve a λ_{max} 345 nm e 440 nm (ϵ_{max} $3,5 \times 10^3$ e $5,5 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, respectivamente). Esse composto é instável e se dissocia rapidamente libalizando o cianeto, formando $\text{Fe(CN)}_4\text{NO}^{2-}$ com λ_{max} a 615 nm (ϵ_{max} igual a $3,8 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Sob a ação de luz, pentacianonitrosilferrato(II) apresenta várias reações, muitas das quais ainda não bem de finidas.

Há mais de quatro décadas atrás observaram que a ação da luz solar no $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ dá origem ao azul de Berlin, HCN e NO (117). Baudisch (118) relatou que os produtos imediatos da fotodecomposição de $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ são aparentemente NO e $(\text{NC})_5\text{FeH}_2\text{O}^{2-}$. Já o Griffith (119) observou a fotoredução do íon nitroprussiato em solução aquosa, dando origem a $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{3-}$.

Mitra et al (120) observaram que a irradiação com a luz não filtrada ($\lambda > 300 \text{ nm}$) do $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ em solução neutra, resulta num decréscimo de pH, que retorna ao seu valor original após a interrupção da irradiação. O fenômeno observado foi atribuído à reação fotoquímica primária

seguida pela hidrólise de NO^+

No entanto, a presença de NO_2^- não foi detectada por Buxton et al (129) quando a fotólise com $\lambda > 300 \text{ nm}$ foi feita na ausência de ar. Na presença de ar detectou-se tanto a presença de NO_2^- como de NO_3^- , o que levaram a formular :

Este fenômeno já tinha sido observado nas reações fotoinduzidas realizadas em dimetilformamida (103, 121, 122), com obtenção de solução azul com as mesmas características espectrais da espécie reduzida eletroquimicamente.

Jezowska-Trzebiatowska et al (123), estudando a fotólise com luz monocromática, observaram ($\lambda = 329 \text{ nm}$) a produção de Fe^{3+} como um produto da decomposição de nitroprussiato e, citaram a banda localizada nesse comprimento de onda, como fotoquimicamente ativa.

Em 1972 Mitra et al (124) refizeram os seus estudos (λ entre 340-430 nm) numa solução deaerada confirmando o mecanismo por eles formulado. Além dos dados anteriores, detetaram a presença de NO_2^- através de spot-test e observaram o aumento na banda de absorção a 394 nm com o tempo de fotólise. Essa banda por eles atribuída ao íon $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}^{3-}$, pode corresponder à espécie $(\text{NC})_5\text{Fe}^{\text{III}}\text{H}_2\text{O}^{2-}$ com λ_{max} a 395 nm (125,126).

Wolfe e Swinehart (127) fizeram um estudo mais completo, fotolizando a solução com comprimentos de onda maiores do que 300 nm e, luz monocromática a 366 e 436 nm, observando a variação da concentração de H^+ , O_2 e

$(\text{NC})_5\text{Fe}^{\text{III}}\text{H}_2\text{O}^{2-}$ em função do tempo de fotólise. O rendimento quântico da formação do pentacianoaquoferato(III) mostrou uma dependência com o comprimento de onda utilizado. A 436 nm o rendimento foi, $0,18 \text{ mol.einstein}^{-1}$ e, a 366 nm foi $0,35 \text{ mol.einstein}^{-1}$. O processo fotoquímico primário em torno de 400 nm ($d_{xz}, d_{yz} \rightarrow \pi^*(\text{NO})$), corresponde a fotooxidação do nitroprussiato e, as variações observadas em concentração de H^+ e O_2 correspondem a processos secundários envolvendo reação de NO.

Já, a investigação de Jarzynowski et al (128) mostrou que a irradiação na região de 23,2 kK (431 nm) é inativa dentro do limite de sensibilidade experimental, enquanto que a reação fotoquímica na região de 30,6 kK (326,8 nm) é aquela representada pela equação

e, a irradiação na região de 40,7 kK (245,7 nm) corresponde a um processo redox e troca de NO por H_2O .

A explicação para o tal comportamento veio com a nova atribuição do espectro de pentacianonitrosilferato(II), recentemente publicado por Golebiewski e Wasielewska (85). Eles mostraram que a banda I (23,2 kK), banda II (30,6 kK) e banda III (32,8 e 35,0 kK) são parcialmente d-d e parcialmente transição interna do ligante, enquanto que a

banda IV a 40,7 kK corresponde à transição de transferência de carga.

Quando o íon nitroprussiato é irradiado na presença de solução aquosa de tiocianato (129-132), tiurêa (133) e anilina (134), se observa o desenvolvimento de coloração azul.

Observando a formação de coloração azul quando a solução alcalina de $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2^{4-}$ contendo NCS^- é acidificada, Andrade e Swinehart (13) postularam um provável mecanismo, esquematizado a seguir.

Já o West e Storie (135) verificaram a formação de complexo azul de $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{SCN}^{3-}$ e óxido nítrico, onde a etapa determinante envolve a formação de pentaciano-tiocianoferrato(II) que é então rapidamente oxidado por NO_2^- ou ácido nitroso para o produto final. Estudo posterior de fotólise de nitroprussiato contendo tiourêa(156), levaram a propor o mecanismo a seguir

seguido pela formação do complexo azul de Fe(III)-tiurêa via

2.3. Reação de Adição e Substituição

A reação de adição dos nucleófilos ao NO coordenado ao nitroprussiato é conhecida desde meados do século XIX.

Entre 1910 e 1930 Cambi et al (137-142) prepararam e caracterizaram uma grande variedade de compostos que resultam da reação entre base e $(\text{NC})_5\text{FeNO}^{2-}$, dominando a investigação da química deste íon.

Embora o teste de cores usando íon nitroprussiato, como a reação de Gmelin para identificar SH^- , o teste de Boedeker para sulfito, entre outros, seja conhecido a muitos anos, a química dessas reações tem sido estudada apenas mais recentemente.

A propriedade do grupo nitrosilo coordenado bem como o seu estado formal de oxidação pode ser avaliada observando alguns aspectos da sua reatividade.

O grupo NO^+ livre apresenta os seguintes equilíbrios (59)

e a constante de equilíbrio para a reação esquematizada abaixo é $2,3 \times 10^{31}$ (64).

enquanto que no equilíbrio análogo representado para o íon nitroprussiato o seu valor é de $1,5 \times 10^6 \text{M}^{-2}$ (143).

Embora os valores das constantes de equilíbrio mostrem que a eletrofilicidade do grupo nitrosilo coordenado seja bem menor do que na sua forma livre, pode-se perceber que no complexo o NO age como doador de três elétrons, atuando formalmente como NO^+ do que NO^0 que não apresenta este tipo de equilíbrio ácido-base.

Deve-se observar ainda, que para produzir uma concentração apreciável de NO^+ necessita-se de concentrações extremamente elevadas de H^+ , enquanto que o íon nitroprussiato, $(\text{NC})_5\text{FeNO}^{2-}$; atua como fonte de NO^+ a baixa acidez, proporcionando uma oportunidade única de explorar a química de NO^+ sob condições onde H^+ não está competindo com este pelo sítio nucleofílico.

As reações de adição dos nucleofílos ao pentacianonitrosilferrato(II) podem ser esquematizadas através da equação geral

onde a base B é normalmente ligada ao nitrogênio do grupo NO.

Muitas destas reações já foram comentadas na revisão de Swinehart (67) e conseqüentemente serão abordadas brevemente na análise a seguir, onde será dada ênfase às publicações mais recentes ou algumas reações que estão mais diretamente relacionadas com a presente tese.

a. HIDRÓXIDO

O equilíbrio abaixo estudado por diversos autores (89,141,143,144)

teve uma investigação mais completa realizada por Swinehart e Rock (143), com determinação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos. A constante de equilíbrio obtida é $1,5 \times 10^6$ a 298 K e $\Delta H^0 = -16,2 \text{ kcal/mol}$ e $\Delta S^0 = -26,1 \text{ cal/mol. grau}$.

O mecanismo proposto para a reação é representado a seguir

onde a primeira etapa é a determinante da reação ($k=0,55\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ a 298 K com $\Delta H^\ddagger = 12,6 \text{ kcal/mol}$ e $\Delta S^\ddagger = -17,5 \text{ cal.mol}^{-1}\text{grau}^{-1}$).

O produto da segunda etapa, $(\text{NC})_5\text{FeNO}_2^{4-}$ apresenta o seguinte equilíbrio

e os valores de $k_d = 1,4 \times 10^{-4}\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ a 298 K ($\Delta H^\ddagger = 21,6 \text{ kcal/mol}$ e $\Delta S^\ddagger = 3,6 \text{ cal.mol}^{-1}\text{grau}^{-1}$) e $k_f = 0,40\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ a 298 K ($\Delta H^\ddagger = 9,3 \text{ kcal/mol}$ e $\Delta S^\ddagger = -28,8 \text{ cal.mol}^{-1}\text{grau}^{-1}$).

Estudos de infravermelho (145) e troca de O^{18} (146) mostram que o grupo NO_2^- está ligado como nitro (Fe-NO_2) e não sob a forma nitrito (Fe-ONO).

b. AMÔNIA E ETILENODIAMINA

A reação de adição de amônio ao íon nitroprussiato é a base do procedimento na preparação do $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3$

(74,147), cujo aspecto mecanístico vem sendo estudado (148, 149).

A reação sugerida inicialmente (147,148), representada a seguir

é provavelmente a estequiometria provável a alta concentração de NH_3 e OH^- . À concentração mais baixa de amônia ($\text{pH} = 12,5$), foi detectada a presença estequiométrica de NO_2^- (149) de acordo com a equação abaixo

e o mecanismo proposto envolve as seguintes etapas

No intervalo de pH de 11,4 a 12,5 o valor de k_1 está entre 0,43 a $0,57 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ e o valor de $0,04 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ obtido a pH 13 é atribuído pelos autores à provável mudan

ça de mecanismo. Comportamento similar é sugerido à etileno-diamina (149) embora o desprendimento de gases e mudança no comportamento cinético observados a pH maiores que 12,0 sejam atribuídos com poucos detalhes ao ataque direto da etilenodiamina.

c. HIDROXILAMINA E AZOTETO

A reação do azoteto com o $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ (150) é representado como

O mecanismo da adição de N_3^- ao íon nitroprussiato leva à formação de

($k=0,2\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$), seguida pela decomposição dessa espécie para dar N_2O , N_2 e $(\text{NC})_5\text{Fe}^{\text{II}}\text{H}_2\text{O}^{3-}$.

A reação entre NH_2OH^- e nitroprussiato (148, 150) representada a seguir

mostram que o oxigênio e o nitrogênio central do $N=O$ vem da hidroxilamina (150).

A lei da velocidade sugere um pré-equilíbrio entre as duas espécies formando um intermediário seguido pelo ataque de uma terceira espécie, sendo esta a etapa determinante da velocidade. Embora a cinética não defina a espécie intermediária, e o estudo da decomposição deste não tenha sido examinado, a adição da hidroxilamina ao nitroprussiato parece estar bem estabelecida. A adição direta do NH_2OH ao grupo NO de $(NC)_5FeNO^{2-}$, leva a um aduto que é então atacado pelo OH^- e perde o próton, resultando na formação de

A constante de velocidade é dada como $4,5 \times 10^5 M^{-2} s^{-1}$ a $25^\circ C$. Em função deste valor, é pouco provável o mecanismo proposto pelo Beck et al (148), envolvendo interação inicial entre $(NC)_5FeNO^{2-}$ e OH^- formando $Fe(CN)_5NO_2H^{3-}$ e posterior ataque da hidroxilamina. A reação de adição de OH^- ao nitroprussiato apresenta meia vida de 430 segundos (143) e seria etapa determinante comparada à meia vida da reação $(NC)_5FeNO^{2-} - NH_2OH - OH^-$ com pouco décimos de um segundo.

d. HIDROGÊNIO SULFITO E COMPOSTOS CONTENDO HS

A coloração vermelho-violeta (139,141) resultante da reação entre $(\text{NC})_5\text{FeNO}^{2-}$ com compostos contendo um grupo ionizável, conhecida como reação de Gmelin, tem sido usada como teste de cor extremamente sensível tanto para sulfitos orgânicos como inorgânicos.

Obtenção (151,152), eletrotitulação (152) e cinética (153) da reação tiol tem sido interpretada em termos de formação da espécie A que em meio básico, transforma-se em B

A velocidade de formação de A, é de primeira ordem tanto em relação à concentração de HS^- como do íon $(\text{NC})_5\text{FeNO}^{2-}$ com $k = 170 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ a $\mu = 1,0$ e 298 K. O decaimento da coloração atribuída à formação da espécie da espécie B é $1,3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ a $\mu = 1,0$ e 298 K; parecendo entretanto ser demasiadamente lenta para a reação que envolve simples transferência de próton. Cabe aqui o comentário de que este poderia ser interpretado também em termos da dissociação do intermediário e formação da espécie $(\text{NC})_5\text{FeNO}$ na reação paralela que deve estar ocorrendo entre o nitroprussiato e o OH^- .

Baran e Muller (154) sugeriram que o nitrossulfito poderia ser reformulado como $\text{Fe}_2(\text{CN})_{10}(\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2)^{3-}$ contendo

do possivelmente os grupos

mas, na ausência de dados cristalográficos torna-se altamente especulativa.

Soluções alcalinas de mercaptanas reagem rapidamente com $(\text{NC})_5\text{FeNO}^{2-}$ para dar solução vermelha (139). Esse tipo de reação tem sido usada desde longa data como um teste para o amino ácido cisteína (155).

A adição dos ânions tiol ($\text{HS}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{HS}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2^-$, HSPH , $\text{HS}\cdot\text{SH}_2\text{Ph}$, HS^- e cisteína) ao íon nitroprussiato estudada pela técnica "stopped-flow" (97) conduzem a uma dependência de primeira ordem na concentração de cada reagente.

Para a decomposição da espécie formada foram propostos dois mecanismos dos quais aquele representado a seguir foi mais satisfatório para explicar o comportamento experimental com β -mercaptoetanol; embora a análise detalhada tenha sido prejudicada devido a interferência das reações paralelas.

A cinética da reação de cisteína ($\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{SH})\text{CO}_2$) com nitroprussiato foi estudada mais recentemente (156) num intervalo de pH de 7,5 a 11. Na presença de oxigênio é encontrada uma etapa catalítica da oxidação de cisteína a cistina. O decaimento da espécie vermelha ($\text{Fe}(\text{CN})_5\text{SR}^{3-}$) a $\lambda = 522 \text{ nm}$, foi estudada sob várias condições e o mecanismo proposto é apresentado da seguinte forma

embora, a espécie azul formada quando a solução é acidulada, recentemente vem sendo atribuída à perda do cianeto formando $\text{Fe}(\text{CN})_4\text{NO}^{2-}$ (116). Nesse caso também as concentrações relativas das duas espécies dependem acentuadamente do pH, da concentração do cianeto e sensíveis à presença de O_2 .

Além destes, mais estudos foram realizados (157

-161), este último propondo mecanismo pouco convincente, embora não apresente constantes de velocidade e dados cinéticos para que possa confirmá-lo.

e. SULFITO

A mistura de soluções de SO_3^{2-} e $(\text{NC})_5\text{FeNO}^{2-}$ resulta numa solução de coloração vermelha, muito intensa, conhecida como reação de Boedeker (162). Essa coloração é intensificada pela presença de eletrólitos inertes mas, vai decaindo com o tempo, resultando-se por fim $(\text{NC})_5\text{FeSO}_3^{5-}$.

O estudo destas reações tem sido realizado em vários solventes, variando a concentração de eletrólitos inertes e, com análise estrutural do composto vermelho (163 - 171). A formulação baseada na análise infravermelha (167) é $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{N}(=\text{O})\text{OSO}_2^{4-}$, indicando que a ligação do SO_3^{2-} a NO^+ é feita através do oxigênio.

f. CETONAS E COMPOSTOS CONTENDO HIDROGÊNIOS ÁCIDOS

Uma infinidade de cetonas e compostos relacionados reagem com o íon nitroprussiato (67) dando em geral composto vermelho que resulta na formação de $(\text{NC})_5\text{FeH}_2\text{O}^{3-}$ e oxima do composto orgânico correspondente. Contudo a cinética de formação destes compostos tem sido estudada apenas em nível elementar (172-176).

O esquema geral da reação é mencionado na página

e a velocidade de formação do composto colorido é dita como sendo de primeira ordem em relação à concentração dos reagentes, indicativo de que a formação de carbânion a partir da cetona é a etapa determinante da velocidade. A constante de velocidade observada ($0,39\text{M}^{-2}\text{s}^{-1}$) corresponderia na realidade ao produto da constante de equilíbrio com constante de velocidade da etapa determinante (kK).

A cinética de decomposição da espécie colorida sô foi estudada pelos Swinehart e Schmidt (174). Para a propanona o decaimento do composto intermediário é independente da concentração de hidróxido e cetona.

com valor de $k_1 = 2,9 \times 10^{-4}\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ a 298 K e $\mu = 1,0$

Entretanto, reação análoga com butanona e 3-pentanona apresenta dependência tanto em concentração de OH^- como da cetona, com a lei de velocidade do tipo

$$-\frac{d[\text{C}]}{dt} = k_2 [\text{C}] [\text{OH}^-] + k_3 [\text{C}] [\text{OH}^-] [\text{cetona}]$$

Ainda que não tenham postulado o mecanismo de formação nem de dissociação para essas reações, mostram que a reação de decaimento da espécie colorida é distinta para a cetona usada.

g. OUTRAS REAÇÕES

Atuando como transportador de NO^+ , o íon nitroprussiato permite ainda uma infinidade de reação com tiurêas (157,177-180), SCN^- (30,181,182), aminoácidos (73,183), S^{2-} (184), Se^{2-} (177) e Te^{2-} (177), formando intermediário colorido:

O que se percebe é, que apesar das reações de adição ao nitrosilo coordenado sejam bem conhecidas e usadas, o mecanismo da reação é pouco investigado. O conhecimento da reatividade do NO coordenado pode proporcionar várias vantagens como as relacionadas a seguir:

- (i) A possibilidade de efetuar nitrosação orgânica a baixa acidez ou mesmo em condições neutras.
- (ii) A possibilidade de obter um complexo contendo NO^+ "super eletrófilo" com densidade eletrônica efetiva menor do que o próprio
- (iii) A possibilidade de sintetizar "in loco" ligantes nitrogenados tais como, N_2O ou ligantes multidentados mais complexos, através da reação ao NO coordenado

e sua obtenção pela subsequente dissociação fácil do ligante produzido

- (iv) A possibilidade de aplicação na conversão ambiental de NO e CO em N_2O ou N_2 e CO_2 , através do grupo nitrosilo coordenado.

III - ASPECTOS DE REAÇÕES FOTOQUÍMICAS DOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

3.1. Introdução

O interesse pelo comportamento fotoquímico dos compostos de coordenação vem crescendo desde meados do século XX, principalmente no sentido de explorar as reações químicas possíveis e, sua potencial aplicação na conversão de energia, síntese, catálise, fotocromismo, fotografia e outros sistemas de imagens e materiais óticos em geral.

O estudo das reações fotoinduzidas dos compostos de coordenação proporciona ainda uma oportunidade de examinar o comportamento da série de compostos em que a maior variação se localiza na estrutura eletrônica do átomo central e a química do estado excitado.

A fotoexcitação dos compostos de coordenação pode causar vários tipos de reação cuja natureza depende do átomo metálico e ligantes envolvidos, do comprimento de onda da irradiação e das condições experimentais.

As reações fotoquímicas podem ser classificadas conforme as alterações produzidas, por exemplo, nos números formais de oxidação do metal e/ou ligante (reações de foto-oxidação), na composição da esfera de coordenação (reação de fotossustituição e reações relacionadas), no arranjo de coordenação do ligante (reações de fotoisomerização) e ainda reações que envolvem ligante coordenado.

3.2. Princípios de Fotoquímica

Um comentário sucinto sobre os princípios de fotoquímica é feito com a finalidade única de introduzir o vocabulário e os conceitos mais comuns. Discussões detalhadas podem ser encontradas em livros textos gerais do campo (187 -190).

A absorção de um fóton por uma espécie A leva à formação de uma substância A^* de vida curta, eletronicamente excitada. A energia absorvida (i) pode ser dissipada quimicamente (ii) ou fisicamente (iii, iv) de acordo com a equação geral :

O estado da espécie produzida na excitação depende da energia do quantum de luz absorvida. O estado excitado pode dissipar sua energia de diferentes formas. Estados excitados de alta energia normalmente convertem-se rapidamente para o estado excitado de energia mais baixa (representado pelo processo 1 da figura 3.1.), do qual outros processos podem originar. A transição sem radiação entre os estados da mesma multiplicidade (por exemplo, processos 1,2 e 4) é

FIG.3.1. Diagrama dos níveis de energia e representação de processos fotoquímicos e fotofísicos (S (singlet) e T (triplet))

chamada de conversão interna (IC) e aquelas entre os estados de multiplicidades diferentes (processo 3) de cruzamento inter-sistema (ISC). O decaimento radioativo dos estados excitados é chamado de fluorescência se ocorrer entre os estados da mesma multiplicidade (processo 6) e fosforescência se é envolvida uma variação na multiplicidade (processo 7). Emissão após repopulação* térmica do S_1 a partir do T_1 (processo 10 seguido pelo processo 6) é chamado de fluorescência com retardamento. As reações químicas (processo 11-14) podem surgir de algum estado excitado de energia alta, mas a maioria das fotoconversões originam do estado excitado de energia mais baixa (S_1, T_1), uma vez que estes possuem meia vida maior do que os estados de energia mais alta.

A primeira lei da fotoquímica diz que apenas a radiação absorvida pode ser efetiva na produção de variações químicas. A segunda lei estabelece que a absorção de um fóton produz uma molécula excitada. Esta lei não se aplica na irradiação com intensidades muito altas, como as de lasers ou em flash fotólise, onde poderia resultar na absorção de mais de um fóton por estado excitado produzido.

A energia do fóton absorvido pela molécula é dada por $\Delta E = h\nu$, onde E é a constante de Planck e ν é a frequência da radiação absorvida.

As moléculas excitadas são intáveis e decaem através de alguns processos de estabilização. Esta estabilização

* por força de expressão, e de hábito, empregou-se "popular" no lugar do verbo mais correto, povoar .

zação pode ocorrer através da reação química e ou processos de desativação física.

Cada processo que parte com a absorção de um fóton e termina com o desaparecimento da molécula ou sua desativação é chamado de processo primário. A eficiência de um processo primário fotoquímico ou fotofísico, representado por $A + h\nu \rightarrow B$, é dada pela medida do rendimento químico (Φ), definido como :

$$\Phi = \frac{\text{nº de B formado por unidade de tempo e volume}}{\text{quanta de luz absorvidos pela espécie A, por unidade de tempo e volume}}$$

A determinação do rendimento químico obviamente necessita de medidas de duas grandezas :

- variação na concentração de A
- número de fótons absorvido pelo A

Um sistema fotoquímico mais simples, que envolve uma reação unimolecular e uma desativação física unimolecular, ambas originadas de um estado excitado diretamente alcançado pela irradiação, pode ser representado a seguir:

Assumindo que a concentração do estado excitado alcança rapidamente o valor estacionário, temos que

$$\frac{d[A^*]}{dt} = I_a - k_1[A^*] - k_2[A^*] = 0$$

$$I_a = (k_1 + k_2) [A^*] \quad (1)$$

pela definição o rendimento quântico do processo é

$$\Phi_B = \frac{d[B]}{dt} = \frac{k_1[A^*]}{I_a}$$

substituindo I_a por expressão (1)

$$\Phi_B = \frac{k_1}{k_1 + k_2}$$

O que geralmente acontece é que o estado excitado A^* diretamente atingido pela irradiação dá origem a n processos primários e o rendimento quântico de um processo específico X é dado pela razão da constante de velocidade daquele processo pela soma das constantes de velocidade de todos os n processos que desativam o estado excitado.

$$\Phi_X = \frac{k_x}{\sum_n k_n}$$

Para se saber a eficiência de uma reação foto-química deve-se determinar tanto a velocidade de formação do produto (dP/dt) ou do decaimento do reagente ($-dA/dt$) como a velocidade com que os fótons são absorvidos pelo material irradiado (I_a). Este último, (I_a), chamado de intensidade da radiação absorvida é geralmente expressa como o número de moles de fótons (ou einsteins) absorvido por segundo.

Em termos quantitativos, I_a é relacionada com a intensidade da luz incidente I_0 através da lei de Beer

$$I_a = I_0 (1 - 10^{-\epsilon c l})$$

onde c é a concentração do substrato
 ϵ é a absorvidade molar do substrato
 l é o comprimento do caminho ótico

É importante notar que a altas absorvidades , onde $I_a \sim I_0$, a velocidade da reação fotoquímica é aproximadamente de ordem zero no substrato irradiado.

O rendimento quântico pode frequentemente varia com o comprimento de onda da irradiação, bem como, em alguns casos, a própria reação fotoquímica, em função da energia de excitação .

A desativação reativa do estado excitado de composto de coordenação pode ocorrer através de várias formas mencionadas, que podem ser agrupadas em :

- i. fotoreação de substituição ou relacionadas à substituição
- ii. fotoreação de oxi-redução
- iii. fotoreação do ligante

É frequentemente observado que a reação do tipo i é induzida pela irradiação na banda d-d (campo ligante) e que a do tipo ii é promovida pela excitação de transferência de carga, enquanto que o processo iii está associado com excitação envolvendo a transição eletrônica entre orbitais localizados no ligante (L-L).

No entanto, a classificação da reação fotoquímica de acordo com o tipo de banda de absorção irradiada só é válida como uma primeira aproximação. As bandas de absorção de diferentes características podem superpor-se em alguma extensão. A excitação de um tipo de transição pode eventualmente resultar numa população de um outro tipo de estado excitado através de conversão interna ou processos de cruzamento inter-sistema. Ainda, o produto da reação pode diferir acentuadamente daquele gerado pelo processo fotoquímico primário.

3.3. Fotosubstituição

Uma discussão simples sobre alguns aspectos das reações de fotosubstituição nos complexos de configuração nd^6 - campo forte, é feita a seguir.

Detalhes das reações fotoquímicas dos compostos de coordenação podem ser encontrados em livros textos de Adamson (37), Balzani e Carassiti(191), Geoffroy e Wrighton (192) e no Photochemistry - Specialist Periodical Report (193) como nos artigos de revisão mais recentes (38, 194 - 199).

A reação de fotosubstituição do ligante pode ser utilizada para sintetizar novos complexos metálicos que são inacessíveis ou difíceis de serem obtidos pela substituição térmica ou, devido à competição da reação térmica envolvendo outras partes dos complexos. Desempenha ainda, um importante papel na catálise fotoiniciada por metais de transição (200) podendo também atuar como uma forma de elucidar a estrutura química dos intermediários presentes em catálise homogênea.

As reações de fotosubstituição podem envolver variações significantes nos espectros óticos, como resultado de : (i) substituição do ligante modificando substancialmente a interação média do campo ligante ou (ii) pela perda ou incorporação de um ligante envolvido na absorção de transferência de carga. Associado a isso, decorre uma grande potencialidade de efeitos de fotocromismo nos sistemas. O desprendimento de um ligante em particular, pode ainda trazer outra

consequências físicas como variação de pH ou da carga total da espécie; as quais podem ser convenientemente utilizadas em sistemas fotosensíveis.

Um aspecto importante das reações fotoquímicas, incluindo a fotossustituição, é a de permitir testar teorias, e verificar sua aplicabilidade à química dos estados excitados, acessíveis pela absorção de luz.

A maioria das publicações sobre a fotoquímica da substituição nos complexos ML_5X , nd^6 de campo forte, envolvem íon metálico de Co(III), Rh(III) e Ir(III). Para a maioria dos complexos, são determinados tanto o rendimento quântico da substituição do ligante X como do ligante L (38,195,197).

Considerando-se inicialmente o sistema C_{4v} , $Co(CN)_5X^{3-}$, a fotossustituição geralmente envolve o ligante X (199-204), isto é, o ligante no eixo z é labilizado pela população do orbital $d_{z^2}(a_1)\sigma_z^*$.

A fotossustituição de cianetos (207) nos complexos $Co(CN)_5OH^{3-}$ e $Co(CN)_5OH_2^{2-}$ depende do comprimento de onda da irradiação e é maior à medida em que se aumenta a energia de excitação. Esse aumento na substituição de CN^- foi atribuída à população do orbital $d_{x^2-y^2}(b_1)\sigma_{xy}^*$ de energia mais alta.

Comportamentos semelhantes são encontrados para os outros complexos nd^6 de spin baixo, do tipo ML_5X . Para a maioria dos sistemas, parece que os estados excitados

mais reativos são aqueles contendo densidade eletrônica em orbitais e_g antiligante e que, quando essas espécies excitadas eletronicamente são relaxadas vibronicamente, as distâncias internucleares e geometria molecular diferem significativamente em relação ao estado fundamental.

O íon ferro(II) forma complexos de campo forte com os ligantes como cianeto, derivados de cianetos, carbonila ou, ligantes bidentados insaturados como 2,2' bipyridina e 1,10 fenantrolina.

Assim como nos complexos de Co(II), podem ser esperadas duas transições de campo ligante permitidas pelo spin, $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$ e $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}$, sendo esta última de energia mais alta. As bandas de absorção correspondentes ocorrem na região de ultravioleta próximo e frequentemente a parecem como ombros de uma absorção intensa de transferência de carga ou absorções internas do ligante.

Excitação de campo ligante conduz em geral ã fotoaquação, como no sistema mais investigado, $Fe(CN)_6^{4-}$. A etapa primária do processo de fotólise (191,208) pode ser representada como

com um rendimento quântico de 0,4 no intervalo de pH de 7,0 a 10 (209).

Apesar de ter sido publicado em 1961 que o complexo $Fe(CN)_5CO^{3-}$ é resistente ã luz solar (210), jã

era conhecida a muito tempo que a solução aquosa desse complexo libera monóxido de carbono (211). Em 1975 Vogler e Kunkely (212), refizeram os estudos e encontraram um rendimento quântico de 0,90 para o desprendimento de CO na região de 300 a 370 nm.

A irradiação a 365 nm de $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{AsO}_3\text{H}_3^{3-}$ na presença de nitrobenzeno (213), conduz à saída do ligante AsO_3H_3 com o rendimento quântico de 0,09 a 0,00 e pH = 6,8.

Figard e Petersen (214) observaram o comportamento fotoquímico do $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}$ (L = N-heterocíclico aromático) quando irradiado na região de transferência de carga. O rendimento quântico de substituição do ligante L encontra-se na faixa de 0,2 a 0,4 para os complexos com λ_{max} da banda de transferência de carga a comprimento de onda menor do que 480 nm. Para os demais, esse rendimento cai pelo menos por um fator de dez.

Para explicar a dependência do rendimento quântico em função da energia de transferência de carga é proposto um diagrama de nível de energia, cuja discussão detalhada será feita em paralelo no capítulo VIII, juntamente com o diagrama proposto através dos nossos trabalhos.

IV - PARTE EXPERIMENTAL E TRATAMENTO DE DADOS

4.1. Preparação e Purificação de Compostos

LiClO₄

O perclorato de lítio foi preparado pela neutralização do ácido perclórico com carbonato de lítio, conforme descrito na literatura (3). A padronização da solução foi feita com o auxílio de resina trocadora de íon (Baker CG 240) , na forma H^+ , titulando-se potenciometricamente o ácido liberado com o hidróxido de lítio.

LIGANTES

Carbonil-Oximas (py(CO)CHNOH)

As piridinacarboniloximas foram sintetizadas e purificadas conforme o procedimento ligeiramente modificado daquele descrito por Toma et al (72) : 5 ml de acetilpiridina foram adicionadas rapidamente sob agitação, em 100 ml de uma solução aquosa contendo 4g de hidróxido de sódio (para o derivado em orto, o rendimento é aumentado usando-se um volume de 40 ml). A seguir foram adicionados 10g de nitroprussiato de sódio, finamente dividido, observando-se a formação de uma solução escura. Após três minutos foram adicionados 5 ml de ácidoacético glacial e 12 ml de dimetilsulfóxido. Quando a solução praticamente descorada foi resfriada, observou-se a formação de um precipitado cristalino, es-

branquiado que foi separado por filtração e lavado com água fria.

A recristalização foi feita por dissolução em volume suficiente de água ($\sim 80^{\circ}\text{C}$) seguida de resfriamento lento à temperatura ambiente e depois, em banho de gelo.

Os resultados de microanálise realizados no IQ-USP mostram as seguintes composições

	% C	% N	% H
Calculado	56,0	18,6	4,03

Experimental p-py(CO)CHNOH	56,0	18,5	4,2
m-py(CO)CHNOH	56,2	18,2	4,1
o-py(CO)CHNOH	56,4	18,1	4,1

Os rendimentos finais, após duas recristalizações, baseadas na massa de nitroprussiato de sódio, foram 55%, 75% e 33% para os derivados em orto, meta e para, respectivamente. A perda na recristalização é apreciavelmente alta para o derivado com o substituinte em orto que é bastante solúvel.

Acetilpiridinas (py(CO)CH₃)

loch Light) foram purificadas por destilação sob pressão reduzida, após secagem com peneiras moleculares (Alfa Inorganic Chemtron - 3A), recém ativadas. O-acetilpiridina (Aldrich) foi usado diretamente, sem qualquer purificação.

nitros

Isonicotinato de sódio foi obtido pela neutralização do ácido isonicotínico (Aldrich) com hidróxido de sódio.

1,10 fenantrolina (Aldrich), 4-formilpiridina (Aldrich), isonicotinato de metila (Aldrich), isonicotinaamida (Aldrich), pirazinaamida (Aldrich), ácido nicotínico (Aldrich), imidazol (Aldrich) e etilenodiamina (Riedel), foram usadas diretamente, sem qualquer purificação.

IMPLEXOS

pentacianoferrato(II) de sódio - $\text{Na}_3 \text{Fe}(\text{CN})_5 \text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

O composto foi preparado a partir de pentacianonitrosilferrato(II) de sódio dihidratado, de acordo com a adaptação (3) do procedimento descrito por Brauer (74).

pentacianoferrato(II) com Ligantes Insaturados - $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}$

Os complexos coordenados pelo nitrogênio piridínico foram sintetizados a partir de $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e o ligante em questão e, precipitados pela adição constante de álcool etílico p.a., destilado e saturado com NaI, sob constan-

te agitação.

As análises elementares foram efetuadas por procedimento microanalítico (IQ-USP). O conteúdo total de ferro foi determinado por titulação potenciométrica com Ce(IV), em meio tamponado a pH-4,5 (vide apêndice 11. 3.1.).

$\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	% N	% H	% Fe
<hr/>			
p-py(CO)CHNOH.3H ₂ O			
calculado	21,36	2,36	12,17
experimental	19,94	3,95	12,22
m-py(CO)CHNOH.4H ₂ O			
calculado	20,55	2,96	11,71
experimental	20,39	2,40	11,71
p-py(CO)CH ₃ .4H ₂ O			
calculado	18,75	2,93	12,47
experimental	19,30	3,10	12,49
m-py(CO)CH ₃ .3H ₂ O			
calculado	19,54	3,05	12,89
experimental	21,15	3,97	12,79

A composição proposta está sendo baseada nos resultados de análise de ferro, visto que o quadro de resultados da microanálise apresenta várias discrepâncias. Note-se que este fato vem sendo frequentemente observado na química

dos cianoferratos, e parece decorrer do próprio procedimento microanálítico, já que apresentou-se bastante insatisfatório mesmo com padrões de pureza analítica, como o ferrocianeto de potássio.

Os resultados mais afetados foram para o carbono, sendo sempre mais baixos que o esperado, e pouco reproduzíveis, razão pela qual não se prestou maiores significâncias aos mesmos.

Sem excluir a possibilidade de contaminação, outra fonte de erro está na higroscopicidade dos compostos, que torna o número de moléculas de H_2O bastante incerto. Dependendo do secante utilizado e do tempo de permanência no dessecador esse número nem sempre é reproduzível. Os valores citados são portanto aproximados e não devem ser tomados como critério de pureza. Para os casos em que o teor analítico se torna crítico, preferiu-se gerar os complexos em solução aquosa a partir do sal $Na_3Fe(CN)_5NH_3 \cdot 3H_2O$, de alta pureza e fácil manipulação.

Intermediários Coordenados pela Oxima

Os complexos $Fe(CN)_5L^{3-}$, coordenados pela oxima ou NO, foram sintetizados a partir das acetilpiridinas e nitroprussiato, em proporções estequiométricas, em solução etanólica alcalinizada. Sob constante agitação adicionou-se nitroprussiato de sódio dissolvido em pequena quantidade de água, seguido pela adição de etanol p.a. até a precipitação. Este é filtrado rapidamente para evitar possível isomeriza -

ção ou decomposição, e lavado com álcool.

Carbonilpentacianoferrato(II) - $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

O complexo $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foi sintetizado a partir do borbulhamento contínuo do fluxo de monóxido de carbono (gerado da reação entre ácido fórmico e sulfúrico) numa solução de $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, conforme descrito por Toma et al (215).

Tetracianoetilenodiaminaferrato(II) - $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_4\text{en}$

Tetracianoetilenodiaminaferrato(II) foi preparado a partir de peclorato de ferro (II) e etilenodiamina de acordo com o procedimento similar utilizado por Goto et al (216)

Tris(oxalato)ferrato(III) de potássio - $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

O ferrioxalato de potássio, utilizado como actinômetro, foi preparado segundo o procedimento citado por Hatchard e Parker (217), misturando-se sob agitação e no escuro, três volumes de uma solução de oxalato de potássio 1,5M com um volume de uma solução de cloreto férrico 1,5 M. A recristalização foi feita dissolvendo-se o complexo em água quente. Os cristais obtidos após o resfriamento lento, foram separados por filtração no escuro e, secos em dessecador com cloreto de cálcio.

A solução 0,006 M de actinômetro foi preparada dissolvendo-se 0,2947 g do cristal em H_2SO_4 0,1N até comple

tar o volume de 100 ml.

4.1A. Preparo de Soluções

As soluções foram preparadas por pesagem direta das massas adequadas das substâncias em volume adequado de água deionizada e deaerada.

4.2. Aparelhagem e Técnicas Experimentais

4.2.1. Espectros de Absorção na Região do Visível e Ultravioleta

As medidas de absorção na região do visível e ultra-violeta foram efetuadas em espectrofotômetros Cary modelo-14 e 17.

Foram empregadas celas retangulares de quartzo de caminho ótico igual a 1,00 cm e celas cilíndricas do mesmo material, com caminhos óticos de 0,100 e 5,00 cm.

As medidas espectrofotométricas utilizadas na determinação de pK_a dos ligantes $py(CO)CHNOH$ e dos complexos correspondentes foram realizadas numa cela espectrofotométrica de quartzo de 1,00 cm de caminho ótico, colada a um reservatório com capacidade de 15 ml, conforme representado na figura A da página a seguir.

Os espectros dos complexos, sempre que necessários, foram obtidos na presença de excesso do ligante livre, para minimizar o efeito de dissociação.

FIG.A. - Cella Espectrofotométrica Utilizada na Determinação de pKa

As soluções dos complexos de pentacianoferrato (III) foram obtidas a partir das soluções correspondentes de pentacianoferrato(II), mediante a oxidação com excesso de Ce(IV), seguido da retenção dos íons de Ce(III) e Ce(IV) na resina catiônica (Baker CG 240) na forma H^+ .

A solução eluída foi recolhida no meio tamponado com ácido acético e acetato de sódio (0,5M/0,5M) para evitar a protonação do complexo.

A solução de $Fe(CN)_5p-py(CO)CH_3^{2-}$ apresentou-se estável, sem evidências de decomposição no intervalo de tempo empregado para medidas experimentais (pelo menos por três horas).

As soluções dos demais complexos da forma oxidada se decompõem muito mais rapidamente.

Os espectros registrados logo após a eluição fo

ram semelhantes àqueles obtidos pela oxidação com H_2O_2 .

O controle de temperatura foi feita por um circulador termostatizador Uniwerslny, modelo UTU, acoplado ao suporte da cela do espectrofotômetro.

4.2.2. Espectro de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros vibracionais foram obtidos com o espectrofotômetro Perkin-Elmer, modelo 337 na região de 400 a 4000 cm^{-1} .

As amostras foram preparadas na forma de pastilhas de brometo de potássio e de emulsão em nujol e fluorolube, colocada entre placas de brometo de potássio.

4.2.3. Espectros de Absorção da Amostra Sólida na Região do Infravermelho Próximo e Visível

Os espectros dos intermediários coordenados pela oxima foram registrados em emulsão de fluorolube no espectrofotômetro Cary-17.

A emulsão foi colocada entre cela de quartzo e filme de retroprojeter 3M previamente limpo com acetona. O espectro é registrado contra o branco preparado da mesma forma tendo como amostra o $Na_3Fe(CN)_5CO.2H_2O$.

4.2.4. Espectro de Absorção no Visível - Técnica "Stopped-Flow"

À reação de $Fe(CN)_5NO^{2-}$ com acetilpiridinas e

meio alcalino conduz ao aparecimento e desaparecimento de uma coloração azul distinta dos produtos finais. Esse processo não pode ser acompanhado através de métodos convencionais. Para o registro do espectro de intermediário na região do visível utilizou-se a técnica "stopped-flow", determinando-se as absorbâncias nos vários instantes correspondentes às reações de formação e desaparecimento dos intermediários. O estudo das reações em vários comprimentos de onda com a escala previamente calibrada, permitiu o traçado manual das curvas de absorção dos intermediários, bem como dos produtos imediatos das reações.

4.2.5. Medidas Potenciométricas

As medidas potenciométricas foram efetuadas num potenciômetro Expandomatic SS-2 ou Orion Research, modelo 801, usando-se um eletrodo combinado de platina e Ag/AgCl e solução saturada de NaCl e AgCl como solução eletrolítica.

As titulações potenciométricas foram realizadas em meio tamponado com ácido acético e acetato de sódio (0,5M/0,5M). Nesta faixa de pH entre 4,30 a 4,60, os efeitos de protonação são praticamente desprezíveis.

Para medidas de pH utilizou-se um microeletrodo de vidro e Ag/AgCl combinados da Beckman. A solução de KCl original do eletrodo foi substituída por solução saturada de NaCl e AgCl (Orion) para evitar a formação de precipitado de $KClO_4$.

A termostatização foi feita com o auxílio de um

circulador termostatizador Haake Instr. Inc., modelo FE, dentro de $0,1^{\circ}\text{C}$.

4.2.6. Medidas Cinéticas

As medidas cinéticas de reações lentas e da dissociação dos intermediários foram acompanhadas no espectrofotômetro Cary-14. Para esse fim, utilizou-se um sistema de mistura construído por seringa calibrada, inserida num bloco de termostatização do suporte de cela. Para a termostatização da solução, empregou-se um circulador termostatizador de marca Uniwerslny, modelo UTU, acoplado ao suporte de cela do espectrofotômetro.

As medidas cinéticas de reações rápidas foram estudadas pela técnica "stopped-flow" (218-221), num aparelho Durrum, modelo D-110, acoplado a um osciloscópio registrador Hewlett-Packard.

A figura 4.1. na página a seguir, mostra o esquema do sistema "stopped-flow". As informações sobre a reação estudada foram obtidas espectrofotometricamente e observadas no osciloscópio na forma de gráficos que mostram a variação da voltagem com o tempo, sendo a voltagem proporcional à transmitância. As imagens foram fotografadas usando-se uma câmara da Hewlett-Packard, modelo 198-A, que opera com filmes polaróides, tipo 107.

As medidas foram feitas usando-se cela de mistura de caminho ótico igual a 2,00 cm, na faixa de transmi -

FIG. 4.1. Esquema do sistema de mistura do aparelho "stopped-flow", Durrum

Modelo D-110

tância superior a 80%, onde pode-se considerar linear a dependência da absorbância com a transmitância.

O controle da temperatura foi feito com o auxílio de um termostato Magni Whirl, modelo Blue, equipado com compressor.

4.2.7. Medidas Eletroquímicas

Para medidas eletroquímicas de voltametria cíclica, foi empregado o sistema modulado de PARC (Princeton Applied Research Corporation), composto de programador universal Modelo 175, potenciostato e galvanostato Modelo 173, e conversor logarítmico de corrente Modelo 376, numa configuração mostrada no esquema abaixo, onde o potenciostato é conectado ao programador universal que opera como gerador de onda triangular.

ESQUEMA DE SISTEMA UTILIZADO PARA A VOLTAMETRIA CÍCLICA-PARC

Com este sistema, aplica-se uma variação linear de potencial em função do tempo, entre os eletrodos de referência e trabalho. O domínio de potencial é de ± 5 V e as velocidades de varredura de potências de 1×10^{-3} a 11×10^3 V. s⁻¹. O potencial inicial e final pode ser selecionado dentro de 2mV.

O aparelho possui um dispositivo para compensação de queda ôhmica que o torna útil no estudo de soluções pouco condutoras ou a velocidade de varredura rápida.

O registrador x-y de Houston Instrument RE0074 tipo 3 acompanha a variação da corrente com o potencial, com precisão de $\pm 0,2\%$ de toda escala.

Célula Eletrolítica

Foi empregada uma célula eletrolítica projetada tendo-se por objetivo a facilidade de montagem, desmontagem, limpeza, termostatização e versatilidade. O volume da solução necessária para o estudo pode ser controlado simplesmente, pelo uso adequado de recipientes com capacidade de 5ml até 50 ml de solução, introduzido no sistema de termostatização.

A figura 4.2. mostra o desenho esquemático da célula eletrolítica imersa no banho termostático. Ela é munida de uma tampa de lucite com orifícios através dos quais padronizam as posições dos compartimentos do sistema de eletrodos e degasagem.

FIG. 4.2. CÉLULA ELETROLÍTICA

Os componentes da célula são :

- Eletrodo de trabalho (E_t)

Eletrodo de placa de platina de $0,54 \pm 0,01 \text{ cm}^2$ de área efetiva.

- Compartimento do eletrodo auxiliar (CEA)

Consiste de um tubo de vidro de pyrex de 9,5 cm de comprimento e 8 mm de diâmetro interno, tendo a extremidade inferior terminada em placa de vidro sinterizado de porosidade média e, contém a solução de eletrólito suporte.

- Eletrodo auxiliar (E_{aux})

Eletrodo de platina helicoidal imerso no CEA.

- Compartimento do eletrodo de referência (CER)

Constituído de um tubo de vidro pyrex de 14 mm de diâmetro inicial cuja extremidade inferior termina em capilar de Luggin-Harber. A finalidade deste capilar é diminuir a queda ôhmica entre os eletrodos de trabalho e referência e no seu interior contém apenas a solução de eletrólito suporte. A distância entre a extremidade do capilar e o eletrodo de trabalho foi mantida em torno de 2 mm o que corresponde cerca do triplo do diâmetro interno do capilar. Esta condição satisfaz a recomendação de Piontelli (265) para que a perturbação do campo elétrico pelo capilar seja desprezível nas

proximidades da superfície do eletrodo de trabalho.

- Eletrodo de referência (E_{ref})

Eletrodo de Ag/AgCl da Orion Research com solução interna de KCl 1 M saturada de AgCl.

- Tubo de borbulhamento de nitrogênio ou argônio

Munida de uma torneira de saída dupla para borbulhamento da solução antes da eletrólise e passagem do gás inerte sobre a mesma durante a eletrólise.

A célula é fixada no banho termostático mediante as garras da tampa e base. Para a termostatização da solução empregou-se um circulador termostatizador Forma Temp. da Forma Scientific Inc..

Obtenção dos Voltamogramas

Inicialmente a solução do eletrólito suporte é deaerada pelo menos por 15 minutos na célula já montada. O gás borbulhado, argônio ou nitrogênio da White Martins, tipo SS que se passa por uma solução de vanádio (II) (Fisher p. a.) 0,1 M em meio HCl 3M. A solução redutora é mantida em contato permanente com zinco amalgamado, para a sua constante regeneração. Após essa etapa, o gás é lavado, passando-se através de um frasco lavador contendo a solução 0,5 M de KCl para eliminar possíveis resíduos da solução redutora e permi

tir saturação do gás com respeito a vapor d'água. A linha em pregada neste tratamento é toda de vidro, sendo as conexões feitas com juntas esféricas de vidro, presas com clips metálico.

Atingida a temperatura de $25,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$, inicia-se a eletrólise e o registro dos voltamogramas cíclicos com a solução em repouso e sob atmosfera inerte.

Após a observação dos voltamogramas cíclicos dos brancos, quando necessário, mergulha-se o eletrodo de platina em água régia e a seguir lava-se com água deionizada.

A solução do complexo em estudo é deaerada por 20 minutos na célula já montada, tempo suficiente também para a termostatização, após o qual se inicia o registro dos voltamogramas.

A varredura de potencial inicia-se no sentido a nódico, com velocidades que variam entre 0,200 a $0,005 \text{ Vs}^{-1}$, dependendo do composto em estudo.

O potencial inicial é escolhido de maneira a for necer uma linha base para o pico anódico, adequado à análise do voltamograma cíclico.

Entre dois voltamogramas cíclicos sucessivos, borbulha-se a solução com o objetivo de destruir a camada de difusão e, aguarda-se cerca de 4 minutos para a solução entrar novamente em repouso.

O dispositivo de correção de queda ôhmica é aci onado quando se faz necessário.

4.2.8. Medidas Fotoquímicas

As radiações monocromáticas na região de 200 a 600 nm com as intensidades relativas, dicriminadas na tabela abaixo, são obtidas usando-se uma lâmpada de mercúrio estabilizada (St-75 da Hanau - 90 W) alimentada pela fonte da Hanau-002348.

Intensidades Relativas

λ (nm)		λ (nm)	
238	2	297	15
240	2	302	25
248	7	313	55
254	30	334	7
265	17	366	100
270	2	405/408	43
280	6	435	67
289	5,5	546	95
		577/579	70

A transmitância dos filtros de Coleman foi registrada no espectrofotômetro Cary-17 (FIG.4.3.) e utilizada para monocromatização ou quase monocromatização dos compri -

FIG. 4.3. - Espectros de Transmîtância dos Filtros da Coleman

mentos de onda adequados. Utilizou-se o filtro 12.225 para selecionar a linha de 366 nm e o filtro 12.223 para o conjunto de comprimento de onda predominantemente em 405/408 e 436 nm.

A fotólise foi realizada numa cela cilíndrica de quartzo de caminho ótico de 5,00 cm para aumentar a fração de luz incidente absorvida. A solução foi mantida sob atmosfera de argônio e homogeneizada através de agitador magnético durante a irradiação. Para sistemas onde o número de espécies fotoinduzidas foi determinado espectrofotometricamente, a cela de fotólise é adaptada com tygon à cela espectrofotométrica do mesmo material com caminho ótico de 1,00 cm, segundo da figura abaixo.

As variações espectroscópicas da solução fotolizada podem ser determinadas após cada período de irradiação,

no espectrofotômetro Cary - 14.

O conjunto foi termostatizado pelos circuladores-termostatizadores acoplados aos suportes de cela, Haake Instr. Inc. Modelo FE na fotólise e Uniwerslly Modelo UTU no registro dos espectros.

A figura 4.4. mostra a cela de fotólise utilizada para acompanhar a reação fotoquímica pela técnica de voltametria cíclica.

A intensidade da lâmpada foi calibrada no início e no fim de cada experiência, pelo uso de solução 0,006M de actinômetro de ferrioxalato de potássio (217,222,223).

Cada determinação actinométrica foi feita após a lâmpada entrar no regime de operação eficiente e estável ; cerca de uma hora.

O gráfico de calibração para íons de ferro (II) foi construído usando-se a fenantrolina como reagente analítico (224).

Devido a sua extrema sensibilidade, o ferrioxalato de potássio foi o actinômetro adequado para este sistema cuja intensidade luminosa não é alta. Outras vantagens desse actinômetro são os fatos de apresentarem baixo coeficiente de temperatura e uma eficiência quântica quase uniforme num amplo intervalo de comprimento de onda entre 250 nm a 580 nm (217,189 e 222).

FIG. 4.4 Cella de Fotólise com Sistemas de Eletrodos e Degasagem

4.3. Tratamento dos Dados

4.3.1. Espectros Eletrônicos

As absorbâncias foram lidas diretamente fazendo-se a correção para o branco traçado nas mesmas condições experimentais usadas para a amostra.

As absortividades molares utilizadas para fins analíticos foram avaliadas pela lei de Beer através da medida de absorbância a várias concentrações.

O máximo dos espectros é determinado através do valor limite da média de comprimento de onda $(\lambda_1 + \lambda_2)/2$ onde a absorbância A é a mesma para λ_1 e λ_2 onde $A \rightarrow A_0$ (225).

A decomposição das bandas (vide Apêndice 11.1) é feita usando-se as funções Gaussiana simples, Gaussiana dupla e a log-normal.

a. Gaussiana Simples e Dupla

Os espectros foram reconstruídos mediante o uso da expressão abaixo para a Gaussiana simples

$$\epsilon = \epsilon_0 2^{-\left(\frac{\lambda - \lambda_0}{\delta}\right)^2} \quad (1)$$

onde ϵ_0 = coeficiente de extinção no máximo de absorção

λ_0 = comprimento de onda no máximo de absorção

δ = metade da largura de meia banda

A mesma expressão pode ser usada para Gaussiana dupla quando se substitui por $\delta (-)$ e $\delta (+)$ para $v < v_0$ e $v > v_0$, respectivamente.

b. Distribuição Log-Normal

A curva log-normal foi reconstruída através da equação

$$\epsilon(z) = y_0 \exp - \left\{ \frac{\ln 2}{(\ln \rho)^2} \left[\ln \left(\frac{z - z_0}{H} \frac{\rho^2 - 1}{\rho} + 1 \right) \right]^2 \right\} \quad (2)$$

para $z > z_0 - \frac{H \rho}{\rho^2 - 1}$

onde $\rho = \frac{z_2 - z_0}{z_0 - z_1}$

$$c = (\ln \rho) \sqrt{2 \ln 2}$$

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

$$a = z_0 - H \rho / (\rho^2 - 1)$$

A área da banda de absorção foi determinada através da fórmula

$$A = \int_{\text{banda}} \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$$

Quando a curva é suposta Gaussiana pode-se calcular a área através da fórmula

$$A = 2,1289 \epsilon_0 \delta \quad (3)$$

Ao considerar a assimetria para a curva Gaussiana deve-se usar a fórmula

$$A = a_s \epsilon_0 H \quad (4)$$

onde H é a largura da meia banda e a_s é tomado como 1,06

Calculando-se a área da banda numericamente, através da regra de Simpson com número de retângulos (n) igual a 30, chega-se, dentro do erro experimental, ao mesmo resultado obtido através das fórmulas mencionadas, em particular com aquela representada pela expressão (3).

Tanto a decomposição das bandas como o cálculo das áreas foram efetuados com o auxílio de uma calculadora programável HP-97.

4.3.2. Determinação do pKa

A determinação dos valores de pKa foi feita através da equação

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{A^-}{HA}$$

onde A^- é a espécie na forma não protonada e
 HA na forma protonada

Esta expressão pode ser convertida em termos de absorbância (3), em

$$pH = pK_a + \log \frac{A - A_f}{A_0 - A} \quad (5)$$

onde : A_0 = absorbância da espécie não protonada
 A_f = absorbância da espécie protonada
 A = absorbância da mistura

Quando necessário, o valor de A_0 foi estimado através de cálculos iterativos, partindo-se inicialmente do valor experimental e, aproximando-o sucessivamente, até que o gráfico de pH versus $\log ((A-A_f)/(A_0-A))$, apresente um coeficiente angular unitário, previsto teoricamente.

O pH medido foi corrigido (226) através da equação abaixo

$$[H^+] = \frac{10^{-pH \text{ medido}}}{\gamma^{H^+}}$$

onde

$$-\log \gamma^{H^+} = \frac{0,5 Z_i^2 I^{1/2}}{1 + I^{1/2}}$$

é válida para a força iônica até em torno de 8. Z_i são as

cargas dos íons compõem o meio e o I é a força iônica da solução

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$

sendo C_i a concentração molar do íon i .

4.3.3. Medidas Cinéticas

As constantes de velocidade de pseudo primeira ordem foram avaliadas graficamente, determinando-se o coeficiente angular da função

$$\ln \frac{A_{\infty} - A_0}{A_{\infty} - A_t} = k_{obs} \cdot t$$

onde : A_0 = absorvância da solução no tempo zero

A_t = absorvância da solução no tempo t

A_{∞} = absorvância da solução após o término da reação

k_{obs} = constante de velocidade de pseudo primeira ordem

Os gráficos apresentam-se geralmente lineares, pelo menos para um período superior a duas meia-vidas.

Nas reações onde se observam duas ou mais etapas, a linearidade dos gráficos de $\ln(A_{\infty} - A_t)$ para cada etapa só é possível numa situação onde se minimiza a influência da outra. A origem do problema está portanto, na varia-

ção em A_{∞} , devido à influência da reação seguinte. Em tais casos, ampliou-se a escala de tempo para obter os dados cinéticos pelo método de Guggenheim (227).

Os valores de k_{obs} tabelados representam a média de duas a três determinações experimentais.

As entalpias e entropias de ativação foram calculadas de acordo com a teoria do estado de transição de Eyring (226), partindo-se da expressão

$$k_r = \frac{\kappa k T}{h} e^{-\Delta H^{\ddagger}/RT} e^{\Delta S^{\ddagger}/R}$$

onde :

- k_r = constante de velocidade
- κ = coeficiente de transmissão assumido como sendo unitário
- k = constante de Boltzman
- T = temperatura absoluta
- h = constante de Planck
- R = constante universal dos gases
- $\Delta H^{\ddagger}$ = entalpia de ativação
- $\Delta S^{\ddagger}$ = entropia de ativação

A determinação das constantes de velocidade bem como os parâmetros de ativação foram avaliados através de cálculos de regressão linear, excluindo-se os eventuais pontos discrepantes dos gráficos, previamente traçados.

4.3.4. Tratamento dos Voltamogramas

4.3.4.1. Determinação dos Parâmetros Eletroquímicos

Para os voltamogramas cíclicos correspondentes a processos monoeletrônicos e reversíveis, que apresentam a linha base anódica e catódica bem definida, obtêm-se os parâmetros assinalados na figura 4.5.

a. Corrente de pico

i_{pc} = corrente de pico catódico

i_{pa} = corrente de pico anódico

Obtida mediante a distância tomada verticalmente, ao máximo da corrente ao prolongamento da linha base.

b. Potencial de pico

E_{pa} = potencial de pico anódico

E_{pc} = potencial de pico catódico

Dado pela projeção vertical do máximo da corrente sobre o eixo dos potenciais.

c. Potencial de meio pico

$E_{pa/2}$ = potencial de meio pico anódico

$E_{pc/2}$ = potencial de meio pico catódico

Determina-se sobre a curva, o ponto que corresponde à metade da altura do pico da corrente máxima. Projetando-se este ponto sobre o eixo dos potenciais obtêm-se o $E_{p/2}$.

d. Potencial de meia onda ($E_{1/2}$)

FIG. 4.5. Parâmetros obtidos num voltamograma cíclico de um processo reversível com linhas-base anódica e catódica

FIG. 4.6. Parâmetros determinados num voltamograma cíclico de um processo reversível para o cálculo da razão de correntes

É o potencial $\bar{E}$ 85,17% do i_p e nos sistemas reversíveis corresponde ao potencial de meia onda polarográfico. ΔE_p - é a diferença entre os potenciais de pico anódico e catódico.

Para os voltamogramas cíclicos que não apresentem linha base catódica bem definida, deve-se inverter o potencial adequadamente e aplicar o método de Nicholson (228) que permite calcular a razão i_{pc}/i_{pa} mediante a equação

$$\frac{i_{pc}}{i_{pa}} = \frac{i_{pc}(0)}{i_{pa}(0)} + \frac{0,485 i_{ps}(0)}{i_{pa}(0)} + 0,086$$

Os significados dos componentes da equação são indicados na figura 4.6.

4.2. Determinação da Área do Eletrodo de Trabalho

A área do eletrodo de platina utilizado foi determinada através de voltametria cíclica de uma solução aquosa de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ em KCl 0,5M a 25,0°C.

A figura 4.7. traz o gráfico de i_{pa} vs a concentração de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ a velocidade de varredura de potenciais 0,050 e 0,020 V.s^{-1} . A área do eletrodo determinada a partir do seu coeficiente angular é de $0,54 \pm 0,01 \text{ cm}^2$.

FIG. 4.7. Corrente de pico anódico em função da concentração de Fe(CN)_6^{4-} $t = 25,0^\circ\text{C}$
 $v = 0,050 \text{ V.s}^{-1}$ (•••) $v = 0,020 \text{ V.s}^{-1}$ (ooo)

4.3.5. Tratamento dos Dados Fotoquímicos

4.3.5.1. Intensidade da luz incidente (I_0^i)

O sistema lâmpada - filtro foi calibrado para cada experiência através do actinômetro ferrioxalato de potássio mediante a expressão abaixo, nas condições em que a fração da luz incidente absorvida pela amostra seja praticamente igual a unidade.

$$I_0^i = \frac{n_a}{\Phi_a t (1 - 10^{-\epsilon_0 [A] \ell})}$$

onde : ϵ_0 = coeficiente de extinção na frequência de absorção

$[A]$ = concentração da amostra

ℓ = caminho ótico percorrido

I_0^i = intensidade da luz incidente

t = tempo de irradiação

Φ_a = rendimento quântico do actinômetro a irradiado

n_a = número de íons ou átomos formados no processo durante o tempo t de irradiação

$1 - 10^{-\epsilon_0 [A] \ell}$ = fração da luz incidente absorvida pela amostra

O número de íons de ferro(II) (n_a) formado na solução de actinômetro é determinado através da fórmula apresentada na página seguinte.

$$n_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{6,023 \times 10^{20} V_1 V_3 \log(I_0/I)}{V_2 \ell \epsilon}$$

onde : V_1 = volume da solução de actinômetro irradiado (ml)

V_2 = volume da alíquota tomada para análise (ml)

V_3 = volume final para o qual a alíquota V_2 é diluída (ml)

$\log(I_0/I)$ = medida da densidade ótica da solução

ℓ = comprimento da cela espectrofotométrica

ϵ = valor experimental do ϵ do complexo de Fe^{2+} determinado na calibração

4.3.5.2. Determinação de número de espécies (n_x) geradas fotoquimicamente

A determinação do número de espécies geradas fotoquimicamente foi feita de modo direto, acompanhando-se as variações espectroscópicas ou eletroquímicas da amostra fotolisada. Nas situações em que esta determinação direta é dificultada ou, mesmo para confirma-la, utilizou-se uma reação química auxiliar para então determinar o n_x através de análises espectroscópica e ou eletroquímica dos complexos formados ou remanescentes.

4.3.5.3. Cálculo de Rendimento Quântico (Φ)

Sabendo-se o número de moléculas ou íons (n_x)

da espécie que sofreu reação fotoquímica, pode-se determinar o rendimento quântico do produto (Φ_x) através de uma fórmula simplificada para o caso em que a fração da luz incidente absorvida pela amostra tende a unidade.

$$\Phi_x = \frac{n_x t_a \Phi_a}{n_a t_x}$$

onde Φ_a = rendimento quântico do actinômetro a comprimento de onda e temperatura determinados

t_x = tempo de irradiação da amostra

t_a = tempo de irradiação da solução do actinômetro

V - CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES

5.1. Espectros Eletrônicos

5.1.1. Espectros Eletrônicos dos Complexos $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{3-}$ e dos Ligantes Livre

Os complexos apresentam-se fortemente coloridos, com bandas de absorção na região do visível e do ultravioleta próximo.

Os espectros eletrônicos na região do visível para os complexos de pentacianoferrato(II), assim como para os ligantes livres e os complexos na região do ultravioleta, são ilustrados nas figuras 5.7. a 5.10. e 5.1. a 5.6., respectivamente.

Basicamente as transições eletrônicas observadas nos $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{3-}$ podem ser classificadas em (229) :

- a. Transição de transferência de carga $\text{Fe} \rightarrow \text{L}$ (TC)
- b. Transição de campo ligante ($d \rightarrow d$)
- c. Transições internas nos ligantes ($\text{L} \rightarrow \text{L}$)
- d. Transições de transferência de carga $\text{Fe} \rightarrow \text{CN}$ (TC)

Para a maioria dos complexos estudados, os espectros podem ser gerados com boa concordância por meio de uma função Gaussiana simples (235), assumindo-se o comprimento de onda como variável independente.

Para fins de comparação também se fez a análise dos espectros através do emprego das funções Gaussianas duplas (236) e distribuição log-normal (237). A decomposição pode ser observada nos espectros das figuras 5.1 a 5.10.

Tomando a função log-normal como sendo a mais adequada (238) para descrever as distorções dos espectros, percebe-se que a Gaussiana dupla se aproxima muito desta função. As diferenças encontradas de uma análise para a outra são em geral pequenas e, semelhantes às observadas por Siano e Metzler (237). Pode-se dizer que, de uma maneira geral, a distribuição log-normal se ajusta muito bem aos dados, e melhor descreve a assimetria das bandas, como no caso do $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{m-py}(\text{CO})\text{CH}_3)^{3-}$.

Para os derivados com os substituintes em posição para, a decomposição dos espectros mostra a existência de uma banda de absorção de baixa intensidade, semelhante às observadas nos complexos de pentacianoferrato(II) com NH_3 , NO , dmso , NO_2^- , SO_3^{2-} e MPz^+ (3) atribuídas à transição d - d (239), orbitalmente permitida.

Já, para os derivados em meta, essa banda deve estar totalmente encoberta pela banda de transferência de carga. O $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{m-py}(\text{CO})\text{CHNOH}^{3-}$ apresenta uma banda de baixa intensidade ao redor de 495nm. Não se tem uma atribuição mais definida para essa banda que poderia corresponder a uma transição de transferência de carga para o orbital de simetria a_2 do ligante ou, uma transição envolvendo grupo cromóforo oxima. É pouco provável associar a uma outra tran

FIG. 5.1. Espectros eletrônicos na região de ultra-violeta do complexo $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{p-py}(\text{CO})\text{CHNOH}^{3-}$ (— · —) e do ligante $\text{p-py}(\text{CO})\text{CHNOH}$ (—), decomposição Gaussiana (···) $t = 25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$

FIG. 5.2. Espectros eletrônicos na região de ultra-violeta do complexo $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{m-py}(\text{CO})\text{CHNOH}^{3-}$ (— · — · —) e do ligante $\text{m-py}(\text{CO})\text{CHNOH}$ (—), decomposição Gaussiana (· · ·) $t = 25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$

FIG. 5.3. Espectro Eletrônico na região de ultravioleta para o ligante *o*-py(CO)CHNOH (—) experimental (....) Gaussiana simples
 $t = 25,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ $\mu = 0,10 \text{ M (LiClO}_4\text{)}$

FIG. 5.4. Espectros Eletrônicos na região do ultravioleta para o complexo $\text{Fe(CN)}_5\text{p-py(CO)CH}_3^{3-}$ (---) e o ligante p-py(CO)CH_3 (—)
 $t = 25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ $\mu = 0.10$ (LiClO_4)

FIG. 5.5. Espectros eletrônicos na região de ultravioleta para o complexo $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{m-py}(\text{CO})\text{CH}_3^{3-}$ (---) e o ligante $\text{m-py}(\text{CO})\text{CH}_3$ (—) temperatura = $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ $\mu = 0,10$ (LiClO_4)

FIG. 5.6. Espectro eletrônico do ligante $p\text{-py(CO)CH}_3$
 $t = 25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ $\mu = 0,10 \text{ (LiClO}_4\text{)}$

sição d-d resultante do abaixamento de simetria, uma vez que não se observa em todos os derivados meta-substituídos. Pode-se pensar também, na presença de traços de impureza do isômero para.

As bandas na faixa de ultra-violeta, observadas na figuras 5.1, 5.2, 5.4 e 5.5 para $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{3-}$, embora superpostas com as bandas vizinhas, são bastante semelhantes às apresentadas pelos ligantes livres. Comportamentos semelhantes foram observados para os demais complexos de pentacianoferrato(II) com ligantes N-heterocíclicos (3).

Estes complexos com ligantes N-heterocíclicos insaturados apresentam como característica marcante, bandas na região do visível com coeficiente de extinção da ordem de $10^3 \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$. Além da intensidade da transição ser bastante elevada, a energia envolvida é sensível à natureza do substituinte empregado. Esta banda que não ocorre no ligante livre ou no íon metálico isoladamente, é característica da banda de transferência de carga do metal para o ligante ($\text{M} \rightarrow \text{L}$).

Levando em consideração a simetria do complexo com a inclusão do ligante N-heterocíclico, a transformação dos orbitais deve ocorrer de acordo com as representações do grupo de ponto C_{2v} (FIG. 5.11).

As atribuições feitas podem ser acompanhadas através do diagrama simplificado de orbitais moleculares representado na figura 5.12.

FIG. 5.11 - Eixos e Planos de Simetria do Complexo Pentacianoferrato(II) com ligantes N-heterocíclico, no grupo de ponto C_{2v}

5.1.1.1. Transições Internas do Ligante (L-L)

As transições internas nos ligantes heterocíclicos nitrogenados (240-242) são aquelas que envolvem o par de elétrons livres do nitrogênio para o orbital pi antiligante (π^*) de energia mais baixa ($n \rightarrow \pi^*$), e a transição do orbital ligante preenchido de energia mais alta para orbital pi antiligante ($\pi \rightarrow \pi^*$).

As transições do tipo $n \rightarrow \pi^*$ são de baixa intensidade (241), com ϵ da ordem de $10^2 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, e frequentemente aparecem encobertas.

Assim, trataremos mais das bandas de transição

$\pi \rightarrow \pi^*$. Esta transição ocorre para a piridina (243) a 40kK ($\lambda = 251 \text{ nm}$) com $\epsilon = 3600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

O grupo cromóforo cetona apresenta bandas intensas $\pi \rightarrow \pi^*$ em torno de 166 nm ($\nu = 60 \text{ kK}$). Estas mesmas bandas, quando conjugadas com núcleos aromáticos, como por exemplo a acetofenona, desloca-se para 245,5 nm ($\nu = 41 \text{ kK}$) (242).

Observando-se os dados relacionados na tabela 5.1., pode-se fazer as seguintes atribuições. A banda correspondente à energia mais baixa com $\epsilon \sim 3000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ deve corresponder à transferência de carga interna do anel piridínico.

A banda intensa de energia mais alta deve ser a transferência de carga $\pi \rightarrow \pi^*$ (243) envolvendo o cromóforo carbonila.

O deslocamento destas bandas para energia mais baixas, em relação aos observados em cromóforos isolados, pode ser atribuído ao efeito de conjugação (242). Geralmente quando isto acontece, a banda de intensidade alta se desloca de 14 a 45 nm, para comprimento de onda maiores em relação ao sistema aromático simples não conjugado (244).

Isto se verifica com maior intensidade nas aldoximas, onde a banda de energia mais alta é deslocada para comprimento de onda maior. Provavelmente, o fato se deve ao efeito de conjugação estendida, envolvendo o cromóforo oxima.

Estes dados estão de acordo, quando se analisa

TABELA - 5.1.

Parâmetros Obtidos dos Espectros Eletrônicos dos Ligantes em Estudo

LIGANTE	ν (kk)	ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$) $\times 10^{-4}$	ν (kk)	ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$) $\times 10^{-4}$
p-py(CO)CHNOH	42,5	1,07 ₅	34,7	0,26
m-py(CO)CHNOH	41,5	1,09	35,7	0,50
o-py(CO)CHNOH	40,8	1,08	35,7	0,51

p-py(CO)CH ₃	45,6	1,03	36,0	0,27
m-py(CO)CH ₃	43,4	0,89	37,6	0,33
o-py(CO)CH ₃	43,5	0,65	37,8	0,45

o espectro destas aldoximas deprotonadas, onde as bandas se deslocam para região de 300 nm (FIG.5.18).

O deslocamento acentuado pode ser compreendido, se levarmos em consideração que a aldoxima deprotonada é um sistema altamente conjugado, onde os elétrons π se distribuem em vários centros (py, CO, NO⁻).

A adição de um ou mais cromóforos em conjugação desloca a posição da absorção do sistema para comprimentos de onda maiores. O coeficiente de extinção aumenta gradativamente, dependendo do número de grupos cromóforos adicionais presentes. O sistema de elétrons π estendido resulta numa maior deslocalização dos mesmos. Consequentemente a energia necessária para a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ é menor e a probabilidade de ocorrência destas transições é maior.

5.1.1.2. Transições de Transferência de Carga

As atribuições feitas aos espectros de pentacianoferrato(II) com os ligantes em estudo estão relacionadas na tabela 5.2.

As absorções intensas observadas abaixo de 220 nm, originam-se de transições de transferência de carga $d_{\pi(\text{Fe})} \rightarrow p_{\pi^*(\text{CN})}$. Estas bandas, geralmente aparecem superpostas com as absorções internas dos ligantes (3), no caso, envolvendo as transições internas do grupo cromóforo carbonila

A transição a 265 nm que aparece como ombro é atribuída à transição $\pi_L \rightarrow \pi_L^*$ (piridina), também observa-

FIG. 5.7. Espectro eletrônico de absorção no visível para o complexo $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{p-py}(\text{CO})\text{CHNOH}^{3-}$
 decomposição : log normal (ooo) Gaussiana simples (....) , Gaussiana dupla (.....)
 $t = 25,0 \pm 0,1 \text{ } ^\circ\text{C}$ $\mu = 0,10 (\text{LiClO}_4)$

FIG. 5.8. Espectro eletrônico de absorção no visível para o complexo $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{m-py}(\text{CO})\text{CHNOH}^{3-}$
 decomposição : log normal (ooo), Gaussiana simples (....), Gaussiana dupla (.....)
 $t = 25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ $\mu = 0,10 (\text{LiClO}_4)$

FIG. 5.9. Espectro eletrônico de absorção no visível para o complexo $\text{Fe(CN)}_5\text{p-py(CO)CH}_3^{3-}$
 decomposição : log normal (—), Gaussiana simples (- - -), Gaussiana dupla (.....)
 $t = 25,0^\circ\text{C}$ $\mu = 0,10$ (LiClO_4)

FIG. 5.10. Espectro eletrônico de absorção no visível para o complexo $\text{Fe(CN)}_5\text{m-py(CO)CH}_3^{3-}$

decomposição

log normal (ooo)

Gaussiana simples (....)

Gaussiana dupla (-.-.-)

$t = 25,0 \pm 0,1 \text{ } ^\circ\text{C}$

$\mu = 0,10 \text{ (LiClO}_4\text{)}$

FIG. 5.12. Diagrama simplificado de orbitais moleculares para os complexos de pentacianoferrato(II) com ligantes aromáticos N-heterocíclico, cuja simetria pode ser considerada C_{2v}

TABELA - 5.2.

Espectros Eletrônicos de Complexos de Pentacianoferrato(II) com os Ligantes em Estudo

LIGANTES	$\nu_{TC}(Fe \rightarrow L)$ (kk)	$\epsilon (M^{-1} cm^{-1})$ $\times 10^{-3}$	$\nu_{1A_1} \rightarrow 1E(1)$ (kk)	$\nu_L \rightarrow L$ (kk)	$\nu_{TC}(Fe \rightarrow CN)$ (kk)
p-py(CO)CHNOH	19,25	3,1	26,6	~35,7	46,7
m-py(CO)CHNOH	26,8	2,7	encoberto	~37,0	46,5

p-py(CO)CH ₃	20,8	4,2	26,0	~37,7	43,9
m-py(CO)CH ₃	26,7	3,0	encoberto	~37,6	42,0

da no ligante livre.

A transição intensa, no visível, corresponde à transferência de carga $Fe \rightarrow L$ ($b_2(yz) \rightarrow b_2(\pi_L^*)$).

No grupo C_{2v} , todas as transições, com exceção das $a_2 \rightarrow a_1$ e $b_2 \rightarrow b_1$, são permitidas. As transições dos vários orbitais ocupados do metal para o orbital de simetria a_2 do ligante parecem ser pouco prováveis, devido ao plano nodal que este orbital apresenta na posição para. Este fato tornaria as transições pouco sensíveis à natureza do substituinte nesta posição, ao contrário do que se observa. Isso faz com que apenas duas transições ainda se apresentem possíveis: $a_2(xy) \rightarrow b_2(\pi_L^*)$ e $b_2(yz) \rightarrow b_2(\pi_L^*)$ (FIG. 5. 12).

De acordo com as considerações introduzidas por Day e Sanders (245), a intensidade da transição de transferência de carga depende diretamente do grau de recobrimento orbital. Para que a integral de recobrimento seja diferente de zero, os orbitais devem pertencer à mesma simetria, no grupo de ponto considerado. Uma vez que a transição $b_2(yz) \rightarrow b_2(\pi_L^*)$ não sofre nenhuma restrição e é a mais favorecida em termos de recobrimento orbital, as bandas de transferência de carga nos complexos de pentacianoferrato(II) são atribuídas a esta transição. As energias das bandas de transferência de carga na série dos complexos com ligantes aromáticos nitrogenados são bastante sensíveis aos efeitos de substituintes no ligante, conforme pode ser observado na tabela 5. 3.

TABELA - 5.3.

Espectros Eletrônicos de Complexos de Pentacianoferrato(II) com os Ligantes N-heterocíclicos (229)
a (ombro) n.r. (não relatado)

LIGANTES	$\nu_{TC(Fe \rightarrow L)}$ (kk)	$\epsilon (M^{-1} cm^{-1}) \times 10^{-3}$	$\nu_{A_1 \rightarrow {}^1E(1)}$ (kk)	$\nu_{\pi_L \rightarrow \pi_L^*}$ (kk)	$\nu_{TC(Fe \rightarrow CN)}$ (kk)
15,1	1,2	26,7	36,5	45,4
19,8	5,2	encoberta	n.r.	n.r.
20,7	3,8	26,3 ^a	38,4 ^a	43,8
21,8	4,9	encoberta	38,4 ^a	45,4
22,8	4,6	encoberta	37,7 ^a	47,2
26,8	4,5	encoberta	n.r.	n.r.
27,6	4,0	encoberta	39,0 ^a	45,4

As transições de transferência de carga dão informações sobre os processos de transferência intra molecu-
lar, que são admitidas ocorrendo em duas partes mais ou me-
nos separadas do sistema atômico destrito (A - B). Pode -se
descrever para este processo :

no qual o elétron $\bar{e}$ é transferido de um orbital b doador, su
postamente localizado predominantemente na parte doadora da
molécula, a um orbital a receptor, localizado na parte re
ceptora da molécula. Este processo pode ser qualificado de
um processo redox intramolecular. Distingue-se do processo
redox por não haver variação no número total de elétrons do
sistema (A - B) e as distâncias interatômicas durante o
processo se mantêm constantes e iguais às da unidade (A - B).

A energia do processo (1) pode ser expressa
(246,247) como :

$$h\nu = PI - AE + C(a,b) \pm K(a,b) - \Delta H'_c \quad (2)$$

Onde PI representa o potencial de ionização do orbital
(inclui as variações de energia devido ao acoplamento spin-
órbita); AE é a afinidade eletrônica do receptor A; C(a,b)
é o termo coulômbico de interação entre o orbital b e o elê
tron no orbital a ; K(a,b) é a integral de troca correspon
dente, com sinal + ou - dependendo da orientação do spin
eletrônico no orbital a com relação ao elétron realmente

presente em $\underline{b}$. Os termos $C(a,b)$ e $K(a,b)$ indicam que não houve mudança no número total de elétrons no sistema durante a transição espectral. O termo $\Delta H'_c$ representa a diferença das energias de formação das formas oxidada e reduzida.

Considerando-se que a separação dos orbitais $\underline{a}$ e $\underline{b}$ é apreciável (3) e conseqüentemente os termos $C(a,b)$ e $K(a,b)$ são desprezíveis, podemos exprimir a energia de transferência de carga através da expressão proposta por Murrell (243):

$$E_{CT} = PI - AE + C$$

Assim, as variações nas energias de transferência de carga dependem em primeiro lugar das posições relativas dos níveis ocupados do metal e vazios do ligante.

Considerando o íon $\text{Fe}(\text{CN})_5^{3-}$ como doador no complexo $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{3-}$, tanto as variações do termo coulombico como o potencial de ionização podem ser considerados praticamente constantes numa série, uma vez que os ligantes (receptores) são muito semelhantes.

Dessa forma, as variações nas energias de transferência de carga refletem em primeiro plano, as tendências nas afinidades eletrônicas dos ligantes aromáticos nitrogenados. À medida que a afinidade eletrônica do ligante cresce, nota-se uma diminuição nas energias de transferência de carga, indicativo de uma maior aproximação entre os orbitais doador e receptor.

As intensidades das bandas de transferência de carga nos complexos de pentacianoferrato(II) foram avaliadas em termos da força do oscilador (f) (248), conforme a tabela abaixo.

VALORES DAS FORÇAS DO OSCILADOR PARA OS COMPLEXOS $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{3-}$

Ligante	ν_{max} (kK)	f
p-py(CO)CHNOH	19,2 ₅	0,101
m-py(CO)CHNOH	26,8	0,086
<hr/>		
p-py(CO)CH ₃	20,8	0,110
m-py(CO)CH ₃	26,7	0,094

Os valores das forças do oscilador, relacionados na tabela, foram obtidos utilizando-se a área calculada supondo a curva Gaussiana. As áreas da banda calculada através da integração numérica como a obtida pela curva Gaussiana assimétrica são concordantes, dentro das aproximações feitas. O valor escolhido encontra-se entre os limites superior e inferior, obtidos pelos métodos citados.

O momento dipolo (M) da molécula é definida como a distância entre os centros de gravidade das cargas positivas e negativas, multiplicada pela magnitude destas car

gas.

A localização do núcleo, dentro da aproximação, pode ser fixada, entretanto, os elétrons não podem ser localizados, e são descritos pela função probabilidade. O centro de gravidade dos elétrons é conseqüentemente uma média da função probabilidade.

A distância média entre os centros de gravidade das cargas negativa e positiva é avaliada pela média da distância $\underline{r}$ do centro de gravidade da carga positiva ao elétrons.

De acordo com a mecânica quântica, esta média é dada pelo integral

$$\int \Psi_i \sum e r \Psi_i d\tau = \int \Psi_i M \Psi_i d\tau$$

onde a somatória estende-se sobre todos os elétrons.

Deste forma o momento dipolar da transição (M) entre o estado fundamental e o estado excitado pode ser expresso

$$M_{01} = e \sum_i \langle 0 | e r_i | 1 \rangle$$

onde $|0\rangle$ e $|1\rangle$ são as funções de onda para os dois estados de tal maneira que

$$\Psi_0 = |0\rangle \quad \text{e} \quad \Psi_1 = |1\rangle$$

onde ψ_0 = função de onda do estado fundamental (caráter metálico)
 e ψ_1 = função de onda do estado excitado (caráter do ligante)

Supondo o caso simples de interação entre dois orbitais, fica simplificado o problema da abordagem teórica do sistema, onde apenas o orbital ocupado de maior energia do doador (ψ_0) e o orbital desocupado de menor energia do receptor (ψ_1), precisam ser considerados.

A integral de ressonância entre ψ_0 e ψ_1 é

$$H_{01} = \langle \psi_0 | e r_1 | \psi_1 \rangle = \beta_{01}$$

A integral de ressonância β promove a mistura de dois orbitais ψ_0 e ψ_1 produzindo.

$$\psi_0 = (1 - \alpha_0^2)^{1/2} \psi_0 + \alpha_0 \psi_1$$

$$\psi_0 = \alpha_1 \psi_0 - (1 - \alpha_1^2)^{1/2} \psi_1$$

Assumindo que ψ_0 e ψ_1 são ortogonais entre si e que a integral de recobrimento (s_{01}) é desprezível, temos que $\alpha_0 = \alpha_1 = \alpha$ e

$$M_{01} = e \alpha (r_0 - r_1) \quad (3)$$

O grau de mistura pode ser avaliado através da

teoria de perturbação (249) pela expressão

$$\frac{\alpha}{(1 - \alpha^2)^{1/2}} = \frac{\beta}{E_{CT}} \quad (4)$$

A força do oscilador (f) da transição é dada por

$$f = 4,32 \times 10^{-9} \int \epsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu} = 1,085 \times 10^{-5} \nu D^2 \quad (5)$$

onde ϵ é coeficiente de extinção molar, ν é a frequência da transição em número de ondas e D é a força do dipolo em Angstroms, definido pelo

$$D = \frac{[M]}{e} \quad (6)$$

Para os complexos de pentacianoferrato(II) as funções de ondas correspondentes para o estado fundamental e para o estado excitado, podem ser escritas da seguinte forma

$$\psi_0 = \sqrt{1 - \alpha_0^2} \psi_{Fe} + \alpha_0 \psi_L$$

$$\psi_1 = \alpha_1 \psi_{Fe} - \sqrt{1 - \alpha_1^2} \psi_L$$

onde $\alpha_0 = \alpha_1 = \alpha$ para a aproximação $S_{FeL} \approx 0$

A avaliação do grau de mistura dos orbitais dos

TABELA - 5.4.

Funções de Onda Aproximadas para a Interação de Transferência de Carga,
 $\text{Fe} \rightarrow \text{L}$, em Complexos de Pentacianoferrato(II) com ligantes em Estudo (256)

LIGANTE	Função de Onda	β (kK)
p-py(CO)CHNOH	$\psi = 0,961 \psi_{\text{Fe}} + 0,278 \psi_{\text{L}}$	5,6
m-py(CO)CHNOH	$\psi = 0,976 \psi_{\text{Fe}} + 0,217 \psi_{\text{L}}$	6,0
<hr/>		
p-py(CO)CH ₃	$\psi = 0,960 \psi_{\text{Fe}} + 0,279 \psi_{\text{L}}$	6,1
m-py(CO)CH ₃	$\psi = 0,970 \psi_{\text{Fe}} + 0,227 \psi_{\text{L}}$	6,2

dores e receptores, pode ser feita com base em medidas de intensidade das transições de transferência de carga em termos da força do oscilador.

Utilizando-se as expressões (3), ($M_{Fe-L} = e\alpha r_{Fe-L}$) (5) e (6) e tomando como 2,5 Å a separação entre os centros doadores e receptores, pode-se chegar à função de onda representativa da interação de transferência de carga.

Na tabela 5.4. estão relacionadas estas funções e a integral de ressonância estimada através da expressão (4)

Estes dados confirmam a existência da interação de transferência de carga bastante significativa, comparáveis ou até maiores às encontradas nos demais complexos de pentacianoferrato(II) com ligantes N-heterocíclicos (229) principalmente com ligante pirazina.

5.1.1.3. Transições d - d

Para fins de comparação, as transições d-d são mais úteis, por serem observadas praticamente em toda a série de complexos de pentacianoferrato(II) (229).

A análise dessa transição é facilitada com o uso da teoria do campo ligante. O desdobramento dos orbitais d dependerá da simetria e da força do campo criado pelos ligantes ao redor do íon metálico central.

Num campo octaédrico, os orbitais d do íon metálico desdobram-se em e_g e t_{2g} . Estes desdobram-se em a_1 e b_1 e, b_2 e e , respectivamente, num campo de simetria

C_{4v} .

A figura 5.13A traz o esquema de desdobramento para os complexos de pentacianoferrato(II) onde os ligantes são de campo mais fraco do que o cianeto. Para cada desdobramento estão representadas as expressões de energia dos orbitais (322). Na figura 5.13B tem-se o desdobramento dos termos espectroscópicos associados às diferentes configurações para um íon d^6 .

As equações abaixo representam as energias de transição d-d permitidas por spin, das quais apenas a transição ${}^1A_1 \rightarrow {}^1E(1)$ é permitida pela simetria.

$$E({}^1A_1 \rightarrow {}^1E(1)) = 10 Dq - (35/4) Dt - C$$

$$E({}^1A_1 \rightarrow {}^1A_2) = 10 Dq - C$$

$$E({}^1A_1 \rightarrow {}^1B_2) = 10 Dq - 4Ds - 5 Dt + 16B - C$$

$$E({}^1A_1 \rightarrow {}^1E(2)) = 10 Dq + 2Ds - 25/4Dt + 16B - C$$

Os termos B e C são parâmetros de Racah e representam a repulsão intereletrônica.

Um aspecto bastante importante destas transições d-d é que sua energia é função do parâmetro de distorção tetragonal D_t , definido por Wentworth e Piper (250) como

$$D_t = \frac{2}{7} (Dq^{xy} - Dq^{z^2})$$

A - Desdobramento dos orbitais d num campo de simetria O_h e C_{4v} com as energias correspondentes

B - Desdobramento dos termos espectroscópicos, para uma simetria C_{4v} e as configurações correspondentes

FIG. 5.13.- Diagramas de desdobramento dos orbitais e dos termos espectroscópicos numa simetria C_{4v} com alongamento axial

Dq^{xy} está associado aos cianetos, e Dq^{z^+} , associado ao ligante L , no complexo $Fe(CN)_5L^{n-}$.

Se nos complexos de pentacianoferrato(II) os valores de $10Dq - C$ para os cianetos permanecessem idênticos ao do hexacianoferrato(II), possibilitaria uma avaliação imediata do parâmetro Dt .

Apesar do termo C ser sensível à força do campo (250), o parâmetro $10 Dq$ deve ser afetado pelas variações na distribuição de carga, que se propaga através das ligações no complexo.

Os cálculos de Dt efetuados desta maneira resultam em valores pouco realísticos, embora as variações relativas de Dt e Dq^{z^+} apresentarem-se bastante razoáveis.

A energia de transição $^1A_1 \rightarrow ^1E(1)$ está relacionada com Dt , e esta por sua vez é função de Dq e reflete diretamente a força do campo ligante. Portanto as energias das bandas d-d nos cianoferratos refletem diretamente os valores relativos de Dq , associados aos ligantes L .

Desta maneira, baseando-se nos dados espectrais da tabela 5.2, 5.3 e daqueles relacionados por Toma (229), pode-se propor a seguinte série espectroquímica para os ligantes L , nos complexos de pentacianoferrato(II).

A variação de Dq numa série é interpretada na teoria dos orbitais moleculares em termos das intensidades das interações σ e π entre o íon metálico e os ligantes coordenados. Interação σ entre o átomo doador do ligante e o íon metálico central conduzem a uma desestabilização dos orbitais de simetria e_g , provocando um aumento no valor de $10Dq$.

Por outro lado, interações π , com transferência de elétrons do metal para o ligante, estabilizam os orbitais de simetria t_{2g} , pela remoção de densidade eletrônica do metal, contribuindo também para o aumento de $10Dq$.

Estes efeitos podem ser observados na figura a seguir

Ligação σ Ligação σ e π

Influência das interações σ e π nos valores de $10Dq$

As variações observadas nos Dq , para os derivados com os substituintes na posição para, justificam-se através das participações de interação π , com transferência de carga no sentido metal $\rightarrow$ ligante.

É interessante notar que entre os ligantes em estudo o p-py(CO)CHNOH é o que apresenta maior interação "back-donation", equiparando-se quase ao ligante carregado, N-metilpirazínio (MPz^+).

5.1.2. Espectro Eletrônico dos Complexo de Pentacianoferrato(III) - $Fe(CN)_5L^{2-}$

A oxidação dos complexos de pentacianoferrato (II) com L = acetilpiridina e carbonil-oximas derivadas, produz alterações drásticas nos espectros eletrônicos apresentando bandas características na região do visível e ultravioleta próximo (FIG. 5.14 - 5.17).

Os complexos de pentacianoferrato(III) de configuração d^5 apresentam uma lacuna nos níveis ocupados do metal. Desta maneira tornam-se possíveis as transições de transferência de carga de baixa energia, provenientes dos níveis ocupados do ligante para o metal ($L \rightarrow M$).

Comparando-se os dados da tabela 5.6. com os espectros de complexos análogos (229), pode-se fazer as seguintes atribuições.

A banda ao redor de 415 nm é atribuída (251) à transição de transferência de carga proveniente do orbital π ,

Espectros Eletrônicos dos Complexos de Pentacianoferrato(III)

LIGANTE	$\nu_{CT}(CN \rightarrow Fe)$ (kK)	$\epsilon (M^{-1} cm^{-1})$	$\nu_{CT}(L \rightarrow Fe)$ (kK)	$\epsilon (M^{-1} cm^{-1})$
p-py(CO)CHNOH	24,0	860	27,5 ₅	850
m-py(CO)CHNOH	24,1	890	26,8	700

p-py(CO)CH ₃	24,1	1300	27,8	2020
m-py(CO)CH ₃	24,3	800	27,0	720

Temperatura = 25,0 $\pm$ 0,1 °C Hac/NaAc (0,5M/0,5M)

FIG. 5.14 - Decaimento do espectro eletrônico de complexo
 $|\text{Fe}(\text{CN})_5\text{p-py}(\text{CO})\text{CHNOH}^{2-}| = 7,68 \times 10^{-4}\text{M}$ com
 o tempo $|\text{p-py}(\text{CO})\text{CHNOH}| = 3,84 \times 10^{-3}\text{M}$
 $t = 25,0 \pm 0,1^\circ \text{C}$ NaAc/HAc (0,5M/0,5M)
 a. inicial b. final

FIG. 5.15. Decaimento do espectro eletrônico do complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{m-py}(\text{CO})\text{CHNOH}^{2-}]$
 $8,0 \times 10^{-5} \text{ M}$ com o tempo $[\text{m-py}(\text{CO})\text{CHNOH}] = 4,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ $t = 25,0^\circ \text{C}$
 (-----) final

FIG. 5.16. Espectro eletrônico do complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{p-pyCOCH}_3]^{2-}$
 $4,0 \times 10^{-4} \text{ M}$
 $[\text{p-py}(\text{CO})\text{CH}_3] = 4,0 \times 10^{-3} \text{ M}$
 $t = 25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ $\text{HAc/NaAc} = 0,5\text{M}/0,5\text{M}$

FIG. 5.17. Decaimento do espectro eletrônico do complexo
 $|\text{Fe}(\text{CN})_5\text{m-py}(\text{CO})\text{CH}_3^{2-}| = 8,0 \times 10^{-4}\text{M}$
 $|\text{m-py}(\text{CO})\text{CH}_3| = 8,0 \times 10^{-3}\text{M}$
 $t = 25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ $\text{HAc/NaAc} = 0,5\text{M}/0,5\text{M}$
 (-----) final

ocupado, dos cianetos para o subnível 3d parcialmente preenchido do metal ($p_{\pi}(\text{CN}) \rightarrow d_{\pi}(\text{Fe})$). A pequena dependência das energias em relação à natureza do ligante L é consistente com a atribuição, uma vez que não envolve diretamente os orbitais desses ligantes.

A transição ao redor de 360 - 370 nm tem sido atribuída como sendo transição de transferência de carga $\sigma(\text{L}) \rightarrow d_{\pi}(\text{Fe})$, pelo fato de também ocorrer em complexos com ligantes saturados (251,252).

5.1.3. Efeito de pH nos Espectros Eletrônicos - Determinação de pKa

5.1.3.1. Determinação de pKa dos ligantes $\text{py}(\text{CO})\text{CHNOH}$

Os espectros na região do ultra-violeta das carbonil-oximas de acetilpiridinas variam bastante com o pH quando este é superior a 4,80. O aumento do pH conduz a um aparecimento de banda na região de 300 nm, correspondente à espécie deprotonada. As variações nos espectros dos diversos isômeros de $\text{py}(\text{CO})\text{CHNOH}$ com o pH estão ilustradas nas figuras 5.18 a 5.20.

Nos espectros mostrados nas figuras citadas, podem ser observados a existência do ponto isosbético consistente com o equilíbrio representado na página a seguir.

A determinação do valor de pKa foi feita espectrofotometricamente, usando-se a banda que aparece próxima a 300 nm com a deprotonação.

A solução de partida é $4,0 \times 10^{-5} \text{ M}$ de ligante e $1,00 \times 10^{-3} \text{ M}$ de NaH_2PO_4 tendo a força iônica $0,10 \text{ M}$ ajustada com LiClO_4 . A adição de NaOH alcaliniza o meio, formando o par $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ para tamponar a solução, evitando desta maneira a influência de outras substâncias tais como o CO_2 .

Do gráfico de $\log [\text{H}^+]$ versus $\log ((A_0 - A) / (A - A_f))$, mostrado na figura 5.21., obtêm-se os valores de pKa de 7,46; 7,60 e 7,74 para os derivados em para, meta e orto, respectivamente.

5.1.3.2. Determinação de pKa para $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{p-py}(\text{CO})\text{CHNOH}^{3-}$

O espectro eletrônico do complexo $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{p-py}(\text{CO})\text{CHNOH}^{3-}$ apresenta um deslocamento hipsocrômico (λ menor) com o aumento de pH (FIG. 5.22).

A tendência observada está de acordo com o fato da energia de transferência de carga metal-ligante variar aproximadamente segundo a equação de Murrell

FIG. 5.18. Influência do pH no espectro do p-py(CO)CHNOH
 $t = 25,0^{\circ}\text{C}$ $\mu = 0,10 \text{ (LiClO}_4\text{)}$

FIG.5.19. Influência do pH no espectro do m-py(CO)CHNOH
 $t = 25,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ $\mu = 0,10$ (LiClO₄)

FIG. 5.20. Influência do pH no espectro do *o*-py(CO)CHNOH
 $t = 25,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ $\mu = 0,10$ (LiClO₄)

FIG. 5.21. Gráfico de $\log[H^+]$ vs $\log(A_0 - A)/(A - A_f)$ para

- p-py(CO)CHNOH
- ◐ m-py(CO)CHNOH
- o-py(CO)CHNOH

$$E_{CT} = PI_{Fe} - AE_L + C$$

Isto justifica o deslocamento hipsocrômico da banda de transferência de carga nos casos em que o ligante apresenta menor afinidade eletrônica, como a oxima deprotonada.

No espectro ilustrado pode-se observar a existência do ponto isosbético, consistente com o equilíbrio

A determinação do valor de pKa foi feita espectrofotometricamente, partindo-se de uma solução $2,5 \times 10^{-4} M$ do complexo com excesso de $6,0 \times 10^{-4} M$ de ligante livre para evitar a dissociação. A força iônica foi ajustada a 0,10 com $LiClO_4$. A concentração de NaH_2PO_4 é $5,0 \times 10^{-3} M$ que com a adição de NaOH alcaliniza o meio formando o par Na_2HPO_4/NaH_2PO_4 para tamponar a solução.

O valor de pKa determinado a partir do gráfico de $\log [H^+]$ versus $\log((A_0 - A)/(A - A_f))$ mostrado na figura 5.23 é de 7,83.

Este valor, maior do que do ligante livre, indica a diminuição da acidez do ligante coordenado, devido à interação "back-donation", com transferência de densidade eletrônica do Fe(II) para o ligante heterocíclico (236).

Para o estudo dos efeitos causados pelo abaixa

FIG. 5.22. Variação no espectro eletrônico do complexo $\text{Fe(CN)}_5\text{p-py(CO)CHNOH}^{3-}$ com o aumento de pH
 $t = 25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ $\mu = 0,10 (\text{LiClO}_4)$

FIG. 5.23. Gráfico de $\log [H^+]$ vs $\log (A_0 - A) / (A - A_f)$ para o complexo $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{P-py}(\text{CO})\text{CHNOH}^{3-}$ (aumento de pH)

mento de pH, deve-se partir de uma solução de LiClO_4 previamente acidulada e termostatizada, na qual se adiciona solução concentrada de complexo para evitar o efeito de decomposição.

Aumentando-se a acidez, o espectro do complexo $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{p-py}(\text{CO})\text{CHNOH}^{3-}$ apresenta um deslocamento hipsocrômico na banda de transferência de carga, acompanhada pela perda de intensidade (FIG. 5.24).

Comportamentos semelhantes tem sido observados nos demais complexos de pentacianoferrato(II) com ligantes N-heterocíclicos (3) e em complexos do tipo $\text{Fe}(\text{CN})_2\text{L}_2$ para $\text{L} = \text{bipy}$ e phen (253).

O equilíbrio envolvido pode ser representado por

O pK_a determinado a partir do uso da equação (5) (Ítem 4.3.2.), através do procedimento já citado é igual a 1,88 (aqui o valor ajustado pelo método iterativo é o A_0) (FIG. 5.25.).

Deve-se notar que este valor é o mais baixo encontrado, junto com a pirazina (3), para os pentacianoferratos com ligantes N-heterocíclico neutros.

A presença de um ligante como $\text{p-py}(\text{CO})\text{CHNOH}$ que tende a remover a densidade eletrônica do metal dificulta a protonação do cianeto resultando num decréscimo da basicida

FIG. 5.24. Variação do espectro eletrônico do complexo $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{p-py}(\text{CO})\text{CHNOH}^{3-}$ com a diminuição de pH
 $t = 25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ $\mu = 0,10 (\text{LiClO}_4)$

FIG. 5.25. Gráfico de $\log [H^+]$ vs $\log(A_0 - A)/(A - A_f)$ para $Fe(CN)_5p-py(CO)CHNOH^{3-}$ (abaixamento de pH)

de do complexo. Os valores de pKa decrescem com a diminuição de energia da banda de transferência de carga, uma vez que a basicidade do cianeto deve-se ao deslocamento da densidade eletrônica do metal para o ligante heterocíclico.

5.2. Espectros de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção no infravermelho do pentacianoferrato(II) com ligantes N-heterocíclicos apresentam interesse pelas transições vibracionais associadas aos grupos Metal - CN e Metal - N-heterocíclico.

Os espectros vibracionais dos ligantes N-heterocíclicos e sua variação após a coordenação podem ser observadas nas figuras 5.26 a 5.32..

De uma maneira geral, a coordenação pode afetar o espectro vibracional através de mudanças na simetria e nas densidades eletrônicas e pela combinação dos modos normais de vibração.

5.2.1. Espectro de Absorção no Infravermelho para os Ligantes Livres

Os espectros dos ligantes livres estão reunidos nas figuras 5.26. e 5.27.. A atribuição tentativa dos espectros foi feita por comparação com os dados da literatura para os compostos semelhantes (266-270) e consta na tabela 5.6. e 5.7.

5.2.1.1. Acetilpiridinas ($\text{py}(\text{CO})\text{CH}_3$)

Na região de $3500\text{--}3125\text{ cm}^{-1}$ observam-se para todos os ligantes, fortes absorções indicativas da presença de água.

Para as piridinas substituídas esperam-se duas bandas de absorção entre $3095\text{ a }3060\text{ cm}^{-1}$ e $3055\text{ e }3010\text{ cm}^{-1}$ (271), referentes ao modo normal de estiramento C-H do anel aromático. Estas duas bandas para as acetilpiridinas aparecem entre $3075\text{ a }3020\text{ cm}^{-1}$.

Na região abaixo de 3000 cm^{-1} encontram-se as vibrações de estiramento C-H alifático (266).

A banda intensa com frequências de absorção próxima a 1690 cm^{-1} corresponde ao estiramento C=O, situando-se dentro do intervalo de frequências esperado para as cetonas conjugadas ($1700\text{--}1670\text{ cm}^{-1}$) (272, 273).

As absorções em torno de 1650 cm^{-1} correspondem à deformação da água.

Anéis aromáticos e heteroaromáticos caracterizam-se por apresentarem bandas entre $1620\text{--}1420\text{ cm}^{-1}$. A vibração na região de 1600 cm^{-1} ("quadrant stretching") tem dois componentes: um dublet na região de $1620\text{--}1585\text{ cm}^{-1}$ e outro entre $1590\text{--}1565\text{ cm}^{-1}$ cujas intensidades são relativamente altas para os anéis monosubstituídos pelos grupos aceptores de elétrons (274). A região de 1500 cm^{-1} corresponde a "semicircle stretching" e apresenta normalmente dois componen -

FIG5.26.A Espectro na Região de Infravermelho de 4000 a 1300cm^{-1} de A. $p\text{-py}(\text{CO})\text{CH}_3$, B. $m\text{-py}(\text{CO})\text{CH}_3$ C. $o\text{-py}(\text{CO})\text{CH}_3$

FIG.526.B. Espectro na Região de Infravermelho de 1300 a 400 cm^{-1} de A. $p\text{-py}(\text{CO})\text{CH}_3$, B. $m\text{-py}(\text{CO})\text{CH}_3$ C. $p\text{-py}(\text{CO})\text{CH}_3$

TABELA - 5.6.

FREQUÊNCIAS VIBRACIONAIS (CM⁻¹) E ATRIBUIÇÕES

p-py(CO)CH ₃	m-py(CO)CH ₃	o-py(CO)CH ₃	Atribuições Prováveis
3525 (m)	3600 (sh)	3650 (m-b)	
3450 (sh)	3425 (m-b)	3400 (m)	
3430 (m-s)	3325 (sh)	3175 (sh)	ν H ₂ O
3325 (sh)	3275 (sh)		
3150 (sh)	3230 (sh)		
	3175 (sh)		
	3100 (sh)		
3075 (s)	3070 (m)	3075 (s)	ν C-H (aromático)
3045 (s)	3020 (m)	3025 (s)	
2975 (sh)	2975 (sh)	2950 (m)	
2940 (w)	2925 (w)	2900 (w)	
2920 (w)	2860 (w)	2850 (w)	ν H ₂ O
2875 (sh)		2680 (w)	
2675 (vw)		2550 (w)	
1945 (w)	1950 (w-b)	1975 (vw)	
1845 (vw)	1875 (w)	1925 (vw)	região de overtone
	1800 (sh)	1880 (w)	
	1750 (sh)		
1695 (vs)	1690 (vs)	1680 (vs)	ν C=O
1655 (m)	1675 (sh)	1655 (m)	δ H ₂ O
1620 (sh)		1625 (w)	
1600 (s)	1590 (vs)	1580 (vs)	
1560 (vs)	1580 (sh)	1570 (s)	ν py
1490 (m)	1495 (m)	1475 (s)	
	1485 (m)	1440 (vs)	
1425 (sh)	1440 (sh)	1420 (s)	δ assím. CH ₃
1400 (vs)	1425 (vs)		δ py
1365 (vs)	1375 (vs)	1350 (vs)	δ sim. CH ₃
1325 (m)	1350 (sh)		
1265 (vs)	1275 (vs)	1295 (vs)	ν py-C=O
		1280 (vs)	δ CH l. pl.
1250 (sh)	1240 (m-s)	1240 (vs)	mov. C=O acoplado ao resto da molécula
1220 (s)	1200 (s)		
1200 (sh)	1135 (sh)		
1085 (m)	1125 (m)	1155 (m)	
1065 (s)	1100 (m)	1105 (vs)	δ CH ^l . pl.
1025 (m)	1085 (sh)	1090 (sh)	
	1040 (sh)	1045 (s)	
955 (s)	1025 (vs)	1025 (m)	resp. py
960 (s-m)	960 (vs)	1000 (s)	
830 (sh)	945 (sh)	955 (s)	
840 (sh)		910 (w)	
815 (s)	810 (s)	785 (s)	δ CH o. pl.
755 (sh)	760 (sh)		
740 (m)			
		745 (s)	wag CH ou δ py (vring)
	755 (m-s)		δ py (vring)
	705 (s)		ring bend
670 (m)	670 (w)		δ py (vring)
600 (vs)	625 (s)	625 (m)	
585 (vs)	590 (vs)	595 (vs)	δ C=O
575 (sh)	475 (w)	400 (m)	
565 (sh)			

s (forte); m (médio); w (fraco); sh (dobro); b (largo); ν (estiramento); δ (deformação)

tes dos quais um está geralmente acima de 1470 cm^{-1} e outro na região de $1465 \sim 1430\text{ cm}^{-1}$.

Na tabela a seguir relacionam-se as bandas características para os compostos de piridina nessa região.

Frequências de Estiramento do Anel Piridínico(274)

Substituintes	A ₁	B ₁	A ₁	B ₁
para	1603 ± 5	1561 ± 8	$1520 \rightarrow 1480$	1415 ± 4
meta	1595 ± 5	1577 ± 5	$1485 \rightarrow 1465$	1421 ± 4
orto	$1615 \rightarrow 1585$	1572 ± 4	1471 ± 6	1433 ± 5

O símbolo $1615 \rightarrow 1585\text{ cm}^{-1}$ indica que substituintes doadores de elétrons causam absorção próxima a 1615 cm^{-1} enquanto substituintes aceptores de elétrons causam absorção próxima a 1585 cm^{-1} .

As frequências de estiramento do anel piridínico para as acetilpiridinas encontram-se dentro destas regiões mencionadas cujas bandas se encontram tabeladas na página a seguir.

Substância	A ₁	B ₁	A ₁	B ₁
p-py(CO)CH ₃	1600	1565	1490	1400
m-py(CO)CH ₃	1590	1580	1495 1485	1425
o-py(CO)CH ₃	1580	1570	1475	1440

As duas primeiras bandas são mais intensas que as últimas de acordo com o que se observa comumente (267).

Na região de 1300-1000 cm⁻¹ aparecem as bandas devido às vibrações de deformação dos átomos de hidrogênio no plano do anel aromático (δ_{CH} i.pl.) - quatro primeiras colunas - e modo de respiro do anel - última coluna - relacionadas na tabela abaixo. Os valores entre parênteses são os mencionados nas referências 268, 275, 276 e 277.

Substância	δ_{CH} i.pl.				resp. py
p-py(CO)CH ₃	1220 (1232→1208)	1085	1065	1025	995
m-py(CO)CH ₃	1200 (1202→1182)	1125 1135(sh) (1124 ± 5)	1100	1040	1025
o-py(CO)CH ₃	1280 (1279 ± 14)	1155	1105 1095(sh) (1147 ± 3)	1045	1000

Forte absorção na região de 700 cm^{-1} corresponde à deformação do anel ("out of plane ring bending by sextants") e ocorre normalmente entre 710 e 670 cm^{-1} . Há uma interação com as vibrações de deformação dos átomos de hidrogênio para fora do plano do anel aromático ($\delta_{\text{CH}^{\text{o.p.l.}}}$) devido ao acoplamento com os hidrogênios adjacentes e acoplamento ainda mais fraco com os hidrogênios separados pelos grupos substituintes.

As vibrações de deformação do grupo C-CH_3 , ocorrem na faixa de $1500\text{-}1850\text{ cm}^{-1}$ geralmente como duas bandas. A primeira no intervalo de $1500\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ correspondente à deformação assimétrica de CH_3 . A segunda, mais intensa é devido à deformação simétrica. Esta ocorre no intervalo de 1370 a 1550 cm^{-1} quando o grupo CH_3 aparece próximo à carbonila (278).

As cetonas aromáticas apresentam uma banda na região de $1300\text{-}1230\text{ cm}^{-1}$ devido ao estiramento fenil-carbonila ($\nu_{\text{py-C=O}}$) (266). Nas acetilpiridinas atribuem-se às bandas de 1260 , 1275 e 1295 cm^{-1} para os derivados em para, meta e orto, respectivamente.

A presença do grupo carbonila na molécula frequentemente dá origem ao aparecimento de uma banda de intensidade média na região de 1350 a 1200 cm^{-1} (267,279), proveniente de algum movimento do grupo carbonila acoplado com o resto da molécula.

No grupo COCH_3 aparecem três bandas associadas com o modo de vibração de deformação do grupo C=O pro

ximo às frequências de 600, 500 e 400 cm^{-1} (267).

5.2.1.2. Carbonil - Oximas ($\text{py}(\text{CO})\text{CHNOH}$)

As bandas na região de 3300~3150 cm^{-1} , geralmente alargadas, correspondem ao estiramento O-H de oximas (ν_{OH} - oxima). Estas tornam-se mais alargadas e mais intensas com a formação de pontes de hidrogênio, deslocando-se para frequências menores. Um acoplamento muito intenso, podendo chegar a 2500 cm^{-1} (267), indica a presença de forte ponte de hidrogênio com estabilização através de ressonância.

O- $\text{py}(\text{CO})\text{CHNOH}$ apresenta pico alargado e bem definido na região de 3350 cm^{-1} indicando a existência de grupos OH livres ou fracamente associados.

Nos derivados em meta e para observam-se as bandas de estiramento OH bastante alargadas e deslocadas ao longo do intervalo de 2800-2400 cm^{-1} , indicativo de uma forte associação.

As estruturas dos dois isômeros geométricos possíveis para as oximas são representadas a seguir.

FIG. 5.27.A. Espectro na Região do Infravermelho de 4000 a 1300 cm^{-1} de A. p-py(CO)CHNOH
B. m-py(CO)CHNOH C. o-py(CO)CHNOH

FIG. 5.27B. Espectro na Região do Infravermelho de 1300 a 400 cm^{-1} de A. p-py(CO)CHNOH , B.m-py(CO)CHNOH c. o-py(CO)CHNOH

TABELA - 5.7

FREQÜÊNCIAS VIBRACIONAIS (cm^{-1}) E ATRIBUIÇÕES

p-py(CO)CHNOH	m-py(CO)CHNOH	o-py(CO)CHNOH	Atribuições Prováveis
3650 (vw)	3675 (w-b)	3625 (w)	
3350 (vw)	3325 (w)	3325 (m-s, b)	ν OH
3275 (vw)	3200 (wm)	3100 (w)	
3150 (w)	3100 (sh)	3050 (w)	
3125 (sh)	3075 (w)		ν CH(py)
3080 (w)	3050 (w)		
3050 (w)			
2950 (vw)	3000 (sh)		ν OH
2925 (vw)	2950 (w)		
2850 (sh)	2675 (w)		
2800 (vw)	2850 (w)		ν OH...X
2550 (m-b)	2600 (m-b)		
	2050 (w)		
	1975 (w-b)		
1670 (vs)	1675 (vs)	1700 (s)	ν C=O
1625 (w-m)	1600 (m)		δ H ₂ O, OH
1600 (w-m)	1580 (w-m)	1600 (m)	ν py
1560 (m)			
1500 (s)	1530 (s)	1590 (m-s)	ν C=N
1490 (sh)	1425 (m)	1470 (s)	ν py
1410 (m)		1450 (m)	
1380 (vw)	1350 (m)	1375 (sh)	δ CH
1330 (m)	1330 (s)	1330 (m)	
1300 (s)			
1260 (s)	1270 (s)	1300 (m)	ν py-C=O
		1275 (w)	
1230 (sh)	1200 (m)	1235 (m-s)	
1220 (m)	1120 (m)	1165 (m)	δ CH i. pl. (py)
1105 (m)	1110 (w)	1065 (m-s)	
1095 (sh)	1030 (s-b) vno	1035 (w-m)	
1070 (m)	resp. py		
1020 (s-b)			ν NO
1000 (s-b)		985 (sh)	respiro anel
940 (m-b)	965 (w)		ν N-O
910 (s)	950 (w)	900 (m)	
905 (sh)	930 (m)	865 (s)	
885 (m)	905 (m-s)		
840 (s)	830 (sh)	790 (m)	
	820 (m-s)		δ CH o. pl. (py)
	785 (m)		
750 (vs)	720 (vs)	730 (sh)	δ py(ring)
		725 (m)	wag OH
		705 (w-m)	
700 (s)	700 (m-s)		ring bend
665 (m-s)	685 (m)	685 (m)	
	670 (m-s)	680 (sh)	
650 (vs)	640 (m-s)	610 (m)	δ py (Aring)
580 (s)			δ C=O
475 (m)	465 (w)	465 (w)	

s(forte), m(médio), w(fraco), sh(nobre), b(largo), vs(muito forte), vw(muito fraco)
 ν (estiramento), δ (deformação)

A estrutura do tipo A levaria à formação de uma interação entre $O-H \cdots O=C$ além de proporcionar nitrogênio da oxima livre para a associação do tipo $N \cdots H-O$ para todos os isômeros de acetilpiridina, independentemente.

Quando se tem cetonas conjugadas que apresentem pontes de hidrogênio ($O-H \cdots O=C$), de tal maneira que a ressonância põe uma carga negativa no oxigênio da carbonila e uma carga positiva no átomo que faz a ligação com o próton, ocorre uma variação adicional na frequência de estiramento $C=O$. Devido à ponte de hidrogênio, a ressonância é aumentada resultando num enfraquecimento da ligação $C=O$, abaixando mais ainda a frequência de estiramento $C=O$. Para as carbonil-oximas da acetilpiridina, estas vibrações aparecem nas frequências entre 1670 cm^{-1} até 1700 cm^{-1} que correspondem às de cetonas conjugadas sem pontes de hidrogênio.

Através destes dados, observa-se que a associação $C=O \cdots H$ deve ser muito pequena. Isto sugere que a interação existente nos derivados em meta e para deve ser do tipo $N \cdots H-O$ que depende da presença do nitrogênio do anel piridínico estericamente livre. No derivado orto, devido aos efeitos estéricos dos grupos de vizinhança, não se tem a possibilidade desse tipo de associação.

Para os derivados com os substituintes do anel piridínico em posição para e meta, as bandas a 1500 e 1520 cm^{-1} , respectivamente, são atribuídas ao estiramento $C=N$ (acíclica). Esta frequência é consideravelmente menor em rela

ção a $1650 \sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ onde em geral ela é observada. Este abaixamento confirma a forte interação do nitrogênio piridínico com o hidrogênio da oxima. Nestes compostos, pode-se sugerir a existência das estruturas do tipo (I) onde o próton da oxima é particularmente ionizado.

I

Esse efeito é verificado no espectro do sal de potássio de 2-piridinaldoxima (esquema II) e nos complexos que contêm o grupo $-\text{C}=\text{N}-\text{O}^-$ (379). Nestes compostos observa-se que a atribuição do estiramento $\text{C}=\text{N}$ se faz numa região de frequência de absorção muito baixa para o referido grupo ($1519 - 1505 \text{ cm}^{-1}$).

II

No o-py(CO)CHNOH atribui-se a banda a 1590cm^{-1} à frequência de estiramento $\text{C} = \text{N}$.

Na frequência de absorção do estiramento $\text{N}-\text{O}$ há uma variação inversa. À medida que o próton da oxima torna-se mais iônico, há provavelmente maior contribuição da estrutura $-\text{N} = \text{O}$; conseqüentemente a vibração $-\text{C} = \text{N}$ desloca-se a frequências menores, e a vibração $\text{N} - \text{O}$, para frequências maiores. Assim, nos derivados em meta e para, atribuição da banda para $\nu_{\text{N}-\text{O}}$ foi feita considerando o pico em torno de 1030 cm^{-1} . Esta é alargada, provavelmente devido ao envolvimento em processos de associação através de ponte de hidrogênio. Deve existir ainda a contribuição das vibrações correspondentes ao δ_{CH} i.pl. do anel piridínico e respiro do anel que ocorre nessa região. O seu valor confirma a existência da estrutura do tipo $-\text{C}=\text{N}-\text{O}^-$ e $\text{H}-\text{O}-\text{N}=\text{C}$ (com a oxima podendo ter ou não ponte de hidrogênio) e encontra-se entre 985 cm^{-1} atribuído a 2-piridinaldoxima com o próton parcialmente ionizado e 1075 cm^{-1} atribuído ao sal deste ligante (279). No o-py(CO)CHNOH, a banda de estiramento $\text{N}-\text{O}$ corresponde a absorção intensa a 975 cm^{-1} cujo valor indica uma associação bem menos intensa do próton da oxima.

A atribuição para as vibrações correspondentes ao anel piridínico fez-se baseando-se na tabela anteriormente mencionada, e consta na tabela relacionada na página a seguir.

Substância	A ₁	B ₁	A ₁	B ₁
p-py(CO)CHNOH	1605	1550	1490	1410
m-py(CO)CHNOH	-	1580	-	1425
o-py(CO)CHNOH	1605	-	1470	1450

Na região de $1300 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ temos $\delta_{\text{CH}^{\text{i.pl.}}}$ do anel e respiro do anel cuja atribuição também se baseou na tabela anteriormente transcrita.

Substância	$\delta_{\text{CH}^{\text{i.pl.}}}$				resp. py
p-py(CO)CHNOH	1220	1105	1070	1030*	1000
m-py(CO)CHNOH	1200	1120	1110	1030*	*
o-py(CO)CHNOH	1235	1165	1065	1035	980

As demais atribuições fez-se por comparação com os dados da literatura para as piridinas substituídas conforme esquema utilizado para as acetilpiridinas e constam na tabela 5.7..

*

As bandas devem aparecer superpostas à da $\nu_{\text{N-O}}$

5.2.2. Espectros de Absorção no Infravermelho para os Complexos

Os espectros de absorção no infravermelho dos complexos de pentacianoferrato(II) com ligantes N-heterocíclico e dos intermediários correspondentes estão reunidos nas figuras 5.28 a 5.32.

A atribuição das diversas bandas foi feita por comparação com os dados para os ligantes livres e complexos análogos (229) (TAB. 5.8. a 5.12.).

Na região de 3550 a 3000 cm^{-1} observam-se em todos os complexos, forte absorção indicativa da presença de água. Nessa mesma região, aparecem superpostas as absorções referentes aos modos normais de estiramento C-H.

As bandas intensas na região de 2100 a 2000 cm^{-1} são características do estiramento $\text{C}\equiv\text{N}$ em complexos de pentacianoferrato(II).

De acordo com a teoria de grupo, os modos normais de vibração de estiramento $\text{C}\equiv\text{N}$ para um complexo $\text{M}(\text{CN})_5\text{L}$ de simetria C_{4v} transformam-se de acordo com as representações 2A_1 (ativas no Raman e no I.V.), B_1 (ativa no Raman) e E (ativa no Raman e Infravermelho).

Espera-se portanto a ocorrência de duas absorções ativas no infravermelho de simetria A_1 e outra, duplamente degenerada, de simetria E .

As frequências vibracionais dos cianetos equa-

FIG. 5.28. Espectro na Região do Infravermelho do complexo
 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{p-py}(\text{CO})\text{CH}_3$

TABELA - 5.8.

Frequências Vibracionais (cm^{-1}) e Atribuições para Complexo
 $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{p-py}(\text{CO})\text{CH}_3$

COMPLEXO.	Atribuições	Tentativas
3620 (sh)	$\nu \text{ H}_2\text{O}$	
3450 (m-b)		
2050 (s)	$\nu \text{ C}\equiv\text{N}$	
1875 (sh)		
1680 (sh)	$\delta \text{ H}_2\text{O}$	
1620 (m)	$\nu \text{ C=O}$	
1400 (sh)	$\nu \text{ py}$	
1370 (sh)	$\delta \text{ CH}_3 \text{ sim.}$	
1290 (vs)	$\nu \text{ py-C=O}$	
1230 (sh)	movimento de C=O acoplado com o resto da molécula	
1155 (w)	$\delta \text{ CH i. pl.}$	
1105 (w)		
1090 (w)		
1050 (w)		
1005 (m)	$\delta \text{ CH i. pl.}$	
960 (m)	resp. py	
920 (sh)		
825 (s)		
815 (sh)	$\delta \text{ CH}^{\text{O}}\text{.pl.}$	
770 (sh)		
750 (sh)	$\delta \text{ py}(\gamma\text{ring})$	
725 (m)	ring bend	
610 (sh)		
580 (m)	$\delta \text{ Fe-CN}$	

vs (muito forte), s (forte), m (médio), w (fraco), sh (ombro)
 ν (estiramento), δ (deformação)

FIG. 5.29A. Espectro na Região do Infravermelho de 4000 a 1300 cm^{-1} dos complexos A. $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{p-py}(\text{CO})\text{CHNO}$
B. Intermediário básico C. Intermediário ácido

FIG. 5.29B. Espectro na Região do Infravermelho de 1300 a 400 cm^{-1} dos complexos A. $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{p-py}(\text{CO})\text{CHNOH}$ B. Intermediário básico C. Intermediário ácido

TABELA - 5.9.

Frequências Vibracionais (cm^{-1}) e Atribuição para Complexos
 $\text{Na}_3(\text{CN})_5\text{Fe-py}(\text{CO})\text{CHNOH}$

L coordenado pela piridina	intermediário básico	intermediário ácido	atribuição prováveis
3500 (m)	3550 (m)	3500 (m)	ν OH
2070 (s)	2100 (sh) 2060 (s)	2100 (sh) 2060 (s)	ν C $\equiv$ N
1650 (m)	1645 (m)	1670 (sh) 1650 (m)	ν C=O
1575 (w)	1620 (sh)	1625 (sh)	ν C=N
1475 (w)			ν py
1425 (sh)			
1400 (w)			
	1475 (m)		ν N=O
1305 (w-m)	1320 (w)	1305 (s)	ν C-H
1260 (sh)	1260 (w)	1270 (m)	ν py-C=O
1230 (w)	1160 (sh)	1220 (w)	δ CH ⁱ .pl (py)
1135 (m-s)	1135 (s)	1160 (w)	
1105 (sh)	1125 (sh)	1020 (s)	
1040 (s)	1040 (s)		
1160 (sh)			
1020 (m)	1025 (sh)	940 (w)	ν N-O
975 (w)	975 (w)	1000 (sh)	resp. py
895 (s)	895 (s)		
845 (s)			
785 (sh)	845 (m-s) 760 (w)	850 (m) 775 (sh) 760 (sh)	ν C-H ^o .pl. (py)
	735 (sh)	730 (sh)	δ py(ring)
720 (s)	720 (w)	720 (m)	ring bend
		690 (w) 575 (w) 660 (w)	
690 (w-m)	690 (m)	655 (sh)	δ py(8ring)
620 (sh)			
585 (sh)			δ C=O
570 (s)	570 (s)	570 (s)	δ Fe-CN

s (forte), m(médio), w(fraco), sh(ombro), ν (estiramento), δ (deformação).

FIG. 5.30. Espectro na Região do Infravermelho do Complexo

TABELA - 5.10.

Frequências Vibracionais (cm^{-1}) e Atribuições para Complexo
 $\cdot\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{m.py}(\text{CO})\text{CH}_3$

COMPLEXO	Atribuições	Tentativas
3450 (m-s)	$\nu \text{ H}_2\text{O}$	
2910 (w)	$\nu \text{ C-H}$	
2090 (sh)		
2040 (s)	$\nu \text{ C}\equiv\text{N}$	
2030 (sh)		
1725 (w)		
1650 (m)	$\nu \text{ C=O}$	
1625 (sh)	$\delta \text{ H}_2\text{O}$	
1600 (w)	$\nu \text{ py}$	
1450 (sh)	$\delta \text{ assim. C-CH}_3$	
1380 (m)	$\delta \text{ sim. C-CH}_3$	
1300 (s)	$\nu \text{ py-C=O}$	
1250 (sh)		
1220 (sh)	movimento do C=O acoplado com o resto da molécula	
1210 (m)		
1200 (sh)	$\delta \text{ CH i. pl. (py)}$	
1150 (w)		
1130 (w)	$\delta \text{ CH i. pl (py)}$	
960 (m-w)		
940 (sh)		
930 (sh)		
810 (m)	$\delta \text{ CH o. pl. (py)}$	
800 (sh)		
755 (sh)	$\delta \text{ py (yring)}$	
715 (m)	ring bend	
685 (m)		
605 (sh)	$\delta \text{ py(Bring)}$	
595 (sh)	$\delta \text{ C=O (acoplado ao CH}_3\text{)}$	
560 (m)	$\delta \text{ Fe-CN}$	

s (forte), m (médio), w (fraco), sh (ombro), ν (estiramento), δ (deformação)

FIG. 5.31.A. Espectro na Região do Infravermelho de 4000 a 1300 cm^{-1} dos complexos
A. $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{m-py}(\text{CO})\text{CHNOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
B. Intermediário básico

FIG.5.31.B. Espectro na Região do Infravermelho de 1300 a 400 cm^{-1} dos complexos

A. $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{m-py}(\text{CO})\text{CHNOH}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

b. Intermediário básico

TABELA - 5.11

Frequências Vibracionais (cm^{-1}) e Atribuições para Complexos
 $\text{Na}_3(\text{CN})_5\text{Fe}(\text{py})(\text{CO})\text{CHNOH}$

L coordenado pela piridina	Intermediário básico	Atribuições Tentativas
3500 (m)	3500 (m)	ν OH
3000 (w)		ν CH, OH...X ⁻
2100 (sh)	2125 (w)	
2075 (s)	2075 (s)	ν C $\equiv$ N
	2060 (sh)	
1675 (sh)	1660 (sh)	ν H ₂ O
1650 (w-m)	1640 (m)	ν C=O
1610 (sh) ν_{py}	1595 (w)	ν C=N
1500 (w)	1590 (sh)	ν py
1400 (w)	1425 (w)	
	1500 (s)	ν N=O
	1375 (w)	
	1335 (sh)	
1315 (m)	1330 (m)	δ C-H
1260 (s)	1260 (s)	ν py-C=O
1205 (w)	1205 (w)	
1130 (w)	1150 (w)	$\delta_{\text{CH i.pl. py}}$
1090 (m)	1115 (s)	
1155 (w)		
1055 (w)	1055 (m)	ν N-O
1040 (m)	1030 (sh)	$\delta_{\text{CH i. pl. py}}$
1010 (s)	1010 (s)	resp. py
885 (s)	1000 (sh)	
	945 (m)	
	860 (w)	
810 (m)	800 (s)	$\delta_{\text{CH o.pl. py}}$
720 (m)	730 (s)	wag OH, $\delta_{\text{py}}(\gamma\text{ring})$
	725 (m-s)	
715 (sh)	700 (s)	ring bend
685 (m-s)	630 (sh)	$\delta_{\text{py}}(\beta\text{ring})$
	605 (m-s)	
570 (m-s)	580 (m)	δ Fe-CN
	540 (w)	
	480 (m)	ν Fe-C, Fe-N

s(forte), m(médio), w(fraco), sh(ombro), ν (estiramento), δ (deformação)

toriais, do tipo A_1 e E são provavelmente muito próximas. Na maioria dos casos, essas transições ocorrem superpostas, dando origem a uma banda larga e assimétrica. A presença de um pico fino, de intensidade fraca ou média, sempre em frequências mais altas, foi sugerida uma atribuição do tipo A_1 envolvendo o cianeto axial, por analogia com atribuição feita ao nitroprussiato.

Comparando-se as frequências de estiramento CN em $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{py}(\text{CO})\text{CH}_3$ e $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{py}(\text{CO})\text{CHNOH}$ pode-se notar claramente a dependência da natureza do ligante L nos complexos.

O aumento da capacidade π receptora do ligante carbonil-oxima resulta no deslocamento da frequência de estiramento CN para valores mais altos, implicando num aumento da força dessa ligação. Essa variação da frequência de estiramento CN pode ser explicada em termos das estruturas de ressonância abaixo :

(A)

(B)

Os ligantes que atuam como doadores σ favorecem a estrutura A, uma vez que não conseguem competir com os cianetos em termos de interação de retrodoação com o íon metálico. Os ligantes π receptores atuam de maneira oposta, favorecendo a estrutura B com a diminuição da retrodoação para os cianetos. A retrodoação para os cianetos aumenta a

população dos níveis antiligantes dos cianetos, diminuindo a ordem de ligação, e portanto, a frequência de estiramento CN.

As absorções que ocorrem ao redor de 570 cm^{-1} nos complexos de pentacianoferrato(II) são atribuídas à deformação Fe-CN por analogia com a atribuição feita para o íon hexacianoferrato por Griffith e Turner (280).

As bandas de estiramento Fe-C ou Fe-N (~ 400 a 450 cm^{-1}) poderiam ser de grande utilidade para fins de correlação mas, a sua localização em frequências mais afastadas do infravermelho bem como a sua baixa intensidade fazem com que sejam frequentemente encobertas ou então pouco definidas.

O complexo intermediário $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{py}(\text{CO})\text{CHNOH}^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_5\text{py}(\text{CO})\text{CH}_2\text{NO}^{3-}$ ou $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{py}(\text{CO})\text{CHNO}^{4-}$, coordenado pelo nitrogênio da oxima, apresenta uma banda nova ao redor de 1500 cm^{-1} atribuída a frequência de estiramento N=O ou a frequência de estiramento C=N. Deslocamento deste tipo para $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ pode ser observado para os complexos com o próton oxima não removido (279).

A síntese do intermediário deve envolver a etapa esquematizada na reação a seguir.

FIG.5.32.A. Espectro na Região do Infravermelho de 4000 a 1300 cm^{-1} dos complexos intermediários de $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{o-py}(\text{CO})\text{CHNOH}$ A. Forma ácida
B. Forma básica (?)

FIG.5.32.B. Espectro na Região do Infravermelho de 1300 a 400 cm^{-1} dos complexos intermediários de $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{O-py}(\text{CO})\text{CHNOH}$ A. Forma ácida
B. Forma básica

T A B E L A - 5. 12.

Frequências Vibracionais (cm^{-1}) e Atribuições para Complexos
 $\text{Na}_3(\text{NC})_5\text{Fe.o-py}(\text{CO})\text{CHNOH}$

Intermediário ácido	Intermediário básico (?)	Atribuições Tentativas
3500 (s)	3450 (m-b)	ν O-H
2125 (sh)		
2075 (sh)		
2050 (s)	2060 (s)	ν C $\equiv$ N
1950 (sh)		
1675 (sh)	1670 (sh)	ν H ₂ O
1630 (m)	1640 (m)	ν C=O
1595 (sh)	1600 (sh)	ν C=N , ν_{py}
1450 (sh)	1450 (sh)	ν N=O
1380 (w)		δ C-H
1305 (m)	1300 (b)	ν py-C=O
1270 (w)		
1240 (s)	1235 (sh)	movimento do C=O acou- plado c/ resto da mol.
	1165 (m)	
1165 (w)	1100 (sh)	δ CH i.pl. (py)
1100 (w)	1050 (sh)	
1060 (m)	1030 (m)	ν N-O
1045 (m)		δ CH i.pl. (py)
1005 (sh)	1000 (w)	resp. py
950 (s)	890 (m)	
905 (w)	835 (w)	
780 (m)	710 (m-b)	δ CH ^o .pl.
730 (m-s)		ring bend
605 (sh)	620 (sh)	δ py (bring)
550 (m-s)	570 (m)	δ Fe-CN
530 (sh)		

s (forte), m (médio), w (fraco), sh(ombro), ν (estiramento), δ (deformação)

De tal forma que , tanto as formas C como a D, bem como o produto final coordenado pela piridina podem estar presentes. A análise dos mesmos se torna bastante complexa devido a esta provável mistura de espécies, principalmente para os derivados com os substituintes na posição para.

VI - CINÉTICA

A química dos metalo-carbonilos fornece inúmeros exemplos do aproveitamento da reatividade de ligantes em processos de síntese (56). Fischer et al (254) obtiveram uma extensa variedade de intermediário carbeno-metalícos de grande interesse, através da reação de adição ao grupo carbonila. Apesar das reações de adição em nitrosilo-complexos serem bastante conhecidas, raramente tem sido usadas em métodos preparativos.

O interesse pelo isolamento, bem como pela preparação de novas oximas, tem crescido enormemente nos últimos anos em virtude de suas aplicações analíticas e na química de coordenação (255).

Particularmente interessados na síntese de complexos contendo o grupo carbonil-oxima na molécula (72), o nosso estudo iniciou-se com a obtenção das aldoximas da acetilpiridina, segundo o esquema simplificado

O interesse pela natureza do produto X intensamente colorido e, pela compreensão do mecanismo de adição das cetonas ao grupo nitrosilo coordenado, até o momento pouco investigado, motivou-nos o estudo da reação entre o íon nitroprussiato e os vários isômeros da acetilpiridina .

O estudo preliminar destas reações de adição mostrou que o mecanismo global é bem complexo, envolvendo várias etapas. Para a sua elaboração e compreensão, bem como para a obtenção de constantes de velocidades seriam necessários vários estudos cinéticos paralelos. Uma das etapas que certamente estaria presente nas condições de estudo cinético da reação de adição, é aquela correspondente ao ataque das acetilpiridinas em excesso ao produto inicialmente formado..

A cinética de formação e substituição dos complexos $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{3-}$ onde L são os isômeros das acetilpiridinas e carbonil-oximas correspondentes obtidas da reação de adição, foi estudada com o intuito de verificar e compreender a sua participação e influência no mecanismo da reação de adição. Ao mesmo tempo, vem a complementar as informações cinéticas do sistema pentacianoferrato(II)-Ligante (229, 257-252).

6.1. Cinética de Formação e Substituição do $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{3-}$

6.1.1. Cinética de Formação de $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{3-}$

A cinética de formação das espécies $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{3-}$,

a partir do íon aquopentacianoferrato(II), foi realizada em condições de pseudo primeira ordem, LiClO_4 0,10M e a temperatura de $25,0^\circ\text{C}$ (263).

Em todos os casos, foram observados processos típicos de primeira ordem com respeito à formação dos produtos $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{3-}$, detectados em 515 nm (para L = p-py(CO)CHNOH e p-py(CO)CH₃), 612 nm (o-py(CO)CHNOH), 365 nm (m-py(CO)CHNOH) e 385 nm (m-py(CO)CH₃) no aparelho " stopped - flow ".

Na tabela 6.1. encontram-se os valores de k_{obs} em função da concentração dos ligantes e nas figuras de 6.1. a 6.3. estão o gráfico de k_{obs} em função da concentração do ligante. Estes, com exceção do derivado em orto, que será discutido posteriormente, são retas que passam pela origem e, permitem obter a velocidade específica de formação da espécie $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{3-}$ (k_1) a partir do coeficiente angular. A dependência da constante de velocidade de formação com a temperatura pode ser avaliada a partir dos dados tabelados (TAB. 6.2.) e mostrados graficamente nas figuras 6.4. a 6.6. Os parâmetros de ativação obtidos, juntamente com as velocidades específicas de formação dos compostos de pentacianoferrato(II) com ligantes mencionados, estão reunidos na Tab. A da página a seguir.

Dos parâmetros tabelados pode-se observar seguintes aspectos:

- as velocidades específicas de formação e os parâmetros de ativação são praticamente constantes.

TABELA - 6.1.

Constante de Velocidade para a Reação de Formação do $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{3-}$

LIGANTE	$[\text{L}] \times 10^3 \text{M}$	$k_{\text{obs}} (\text{s}^{-1})$
p-py(CO)CHNOH	1,00	0,272
	2,00	0,527
	2,50	0,732
	3,00	0,951
	4,00	1,12

m-py(CO)CHNOH	0,600	0,176
	0,700	0,193
	0,800	0,277
	1,00	0,334
	1,50	0,472
	2,00	0,648

p-py(CO)CH ₃	0,565	0,273
	0,678	0,332
	0,791	0,408
	0,904	0,446
	1,02	0,504
	1,13	0,562

m-py(CO)CH ₃	0,565	0,237
	0,678	0,283
	0,791	0,310
	0,904	0,370
	1,02	0,426
	1,13	0,485

$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3^{3-}] = 1,0 \times 10^{-5} \text{M}$ $\mu = 0,10$ (ajust. LiClO_4)

temperatura = 25,0°C

FIG. 6.1. Constantes de velocidade de formação do complexo $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{p-py}(\text{CO})\text{CHNOH}^{3-}$ em função da concentração de p-py(CO)CHNOH $\mu = 0,100$ (LiClO_4) $t = 25,0^\circ\text{C}$

FIG. 6,2. Constante de velocidade de formação do complexo $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{-py}(\text{CO})\text{CHNOH}^{3-}$ em função da concentração do ligante $\mu = 0,100$ (LiClO_4) $t = 25,0^\circ\text{C}$

FIG. 6.3. Constantes de velocidade de formação do $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{3-}$ em função da concentração do ligante

○ $L = p\text{-py}(\text{CO})\text{CH}_3$ $\mu = 0,100 (\text{LiClO}_4)$
 ● $L = m\text{-py}(\text{CO})\text{CH}_3$ $t = 25,0 \pm 0,1 ^\circ\text{C}$

TABELA - 6.2.

Dependência de Temperatura na Constante de Velocidade da Reação de Formação do Complexo $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{3-}$

LIGANTE	temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	$k_{\text{obs}} (\text{s}^{-1})$
p-py(CO)CHNOH $2,50 \times 10^{-3}$	32,5	1,64
	28,5	1,14
	24,0	0,792
	20,0	0,560
	16,0	0,393
	14,0	0,333
	13,0	0,288

m-py(CO)CHNOH $8,00 \times 10^{-4}$	33,1	0,525
	28,0	0,389
	24,0	0,257
	20,0	0,172
	18,0	0,144
	14,8	0,103

p-py(CO)CH ₃ $9,04 \times 10^{-4}$	33,0	0,990
	32,8	0,922
	29,0	0,693
	24,0	0,426
	20,0	0,298
	16,0	0,182
	15,0	0,179

m-py(CO)CH ₃ $9,04 \times 10^{-4}$	33,0	0,896
	28,0	0,629
	24,0	0,428
	20,0	0,313
	16,0	0,193
	15,0	0,185

$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3^{3-}] = 1,0 \times 10^{-5} \text{ M} \quad \mu = 0,10 \text{ (ajus. LiClO}_4\text{)}$

FIG. 6.4. Dependência de temperatura na constante de velocidade de formação do $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{p-py}(\text{CO})\text{CHNOH}^{3-}$
 $\mu = 0,100(\text{LiClO}_4)$ $[\text{p-py}(\text{CO})\text{CHNOH}] = 2,50 \times 10^{-3} \text{ M}$

FIG. 6.5. Dependência de temperatura na constante de velocidade de formação do $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{m-py}(\text{CO})\text{CHNOH}^{3-}$
 $\mu = 0,100 \text{ (LiClO}_4\text{)}$ $[\text{m-py}(\text{CO})\text{CHNOH}] = 8,00 \times 10^{-4} \text{ M}$

FIG. 6.6. Dependência de temperatura na constante de velocidade de formação do $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{py}(\text{CO})\text{CH}_3^{3-}$
 $[\text{L}] = 9,04 \times 10^{-4} \text{ M}$ $\circ$ (p-py(CO)CH₃) $\bullet$ (m-py(CO)CH₃)

TAB. A - Parâmetros cinéticos da reação correspondente a

LIGANTE	k $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$\Delta H^\ddagger$ kcal/mol	$\Delta S^\ddagger$ cal/mol.grau	$\Delta G^\ddagger$ kcal/mol
p-py(CO)CHNOH	285	14,4	1,3	14,0
m-py(CO)CHNOH	323	14,9	3,1	14,0

p-py(CO)CH ₃	498	16,1	8,1	13,7
m-py(CO)CH ₃	423	15,2	19,1	13,8

- as entropias de ativação são sempre positivas

Todos esses fatores são indicativos para um mecanismo dissociativo, onde a saída do ligante coordenado constitui a etapa determinante da velocidade.

O processo pode ser esquematizado como

Assumindo hipótese de estado estacionário para o intermediário, temos a relação descrita na página a seguir

$$\frac{d [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{3-}]}{d t} = k_{\text{obs}} [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}^{3-}]$$

onde

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_1 k_{-a} [\text{L}]}{k_a + k_1 [\text{L}]} \quad (\text{vide apêndice})$$

11.2

Considerando que o k_a engloba a concentração de água que é 55,5 M, a contribuição do termo $k_1 [\text{L}]$ deve ser muito pequena e, pode-se a princípio despreza-lo. Neste caso a lei da velocidade reduz-se simplesmente a

$$\frac{d [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{3-}]}{d t} = k_f [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}^{3-}] [\text{L}]$$

onde

(2)

$$k_f = \frac{k_{-a} k_1}{k_a}$$

Uma vez que a relação k_a/k_{-a} é a mesma para todos os complexos, as variações relativas em k_f são determinadas essencialmente pelas variações em k_1 . Para as moléculas neutras, a entrada na primeira esfera de coordenação expressão por k_1 , deve ocorrer a velocidades próximas da velocidade de difusão e ter valores comparáveis para moléculas

semelhantes, como se verifica nos dados relacionados na tabela A.

6.1.2. Cinética de Substituição no $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{3-}$

Os complexos $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{3-}$ com ligantes heterocíclico foram sintetizados e estudou-se a cinética de substituição com dmsO, através de técnicas convencionais, uma vez que estas reações são mais lentas que as do aquopentacianoferrato(II).

As medidas foram acompanhadas a 515nm (para os derivados em para), 370 nm (para os derivados em meta) e 615 nm (para os derivados em orto) à força iônica 0,10 em condições de pseudo primeira ordem com relação a ambos os ligantes envolvidos na reação.

O processo pode ser esquematizado por

A dependência das constantes de velocidade com a concentração do dmsO (dimetilsulfóxido) está tabelada (TAB. 6.3.A e B) para os diferentes complexos e ilustradas nas figuras 6.7 e 6.8 para os complexos com os ligantes nitrogenados, substituídos em para e meta.

Para todos os complexos estudados pode ser constatada a existência de um patamar a altas concentrações de dmsO.

TABELA - 6.3.A.

Constantes de Velocidade para a Reação de Substituição no
 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{-py}(\text{CO})\text{CHNOH}^{3-}$ com dimetilsulfóxido (dmso)

LIGANTE	[dmso] X 10^2M	$k_{\text{obs}} 10^4 (\text{s}^{-1})$
p-py(CO)CHNOH	0,250	4,17
	0,500	4,97
	1,00	5,58
	5,00	6,18
	7,00	6,03
	9,86	6,32
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>		
m-py(CO)CHNOH	0,125	6,49
	0,250	7,87
	0,500	8,94
	1,00	9,60
	5,00	10,25
	7,00	10,2

$$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{-py}(\text{CO})\text{CHNOH}^{3-}] = 1,50 \times 10^{-4} \text{M}$$

$$[\text{p-py}(\text{CO})\text{CHNOH}] = 1,25 \times 10^{-3} \text{M}$$

$$[\text{m-py}(\text{CO})\text{CHNOH}] = 1,20 \times 10^{-3} \text{M}$$

$$\mu = 0,10 \text{ ajustada com LiClO}_4$$

$$\text{temperatura} = 25,0^\circ \text{C}$$

TABELA - 6.3.B.

Constantes de Velocidade para a Reação de Substituição no
 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{-py}(\text{CO})\text{CH}_3^{3-}$ com dimetilsulfóxido (dmsO)

LIGANTES	[dmsO] $\times 10^2 \text{M}$	$k_{\text{obs}} \times 10^4 (\text{s}^{-1})$
p-py(CO)CH ₃	0,250	3,22
	0,500	4,68 ₃
	1,00	6,06 ₅
	2,50	7,48 ₅
	4,00	8,02 ₂
	5,00	8,44
	6,00	8,52
	7,00	8,71
	7,50	8,75

m-py(CO)CH ₃	0,100	4,07
	0,160	5,10 ₅
	0,320	7,29
	0,640	10,2 ₅
	3,20	15,1
	6,00	16,0
	8,00	16,2

$$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{p-py}(\text{CO})\text{CH}_3^{3-}] = 2,00 \times 10^{-4} \text{M}$$

$$[\text{p-py}(\text{CO})\text{CH}_3] = 5,00 \times 10^{-3} \text{M} \quad [\text{m-py}(\text{CO})\text{CH}_3] = 3,20 \times 10^{-3} \text{M}$$

$$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{m-py}(\text{CO})\text{CH}_3^{3-}] = 1,50 \times 10^{-4} \text{M}$$

$$\mu = 0,10 \text{ (LiClO}_4\text{)} \quad \text{temperatura} = 25,0^\circ \text{C}$$

A existência de um ponto de saturação nas constantes de velocidade com respeito à concentração do reagente atacante é indicativo de um mecanismo dissociativo limitado.

Tomando-se como base o mecanismo abaixo

e assumindo hipótese do estado estacionário para o intermediário $\text{Fe}(\text{CN})_5^{3-}(\text{aq})$, a lei da velocidade que se obtém dada por :

$$\frac{d[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{dmsO}^{3-}]}{dt} = k_{\text{obs}} [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{dmsO}^{3-}] - [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{dmsO}^{3-}]$$

onde

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_{-1}k_2 [\text{dmsO}] + k_1k_{-2} [\text{L}]}{k_2 [\text{dmsO}] + k_1 [\text{L}]} \quad (2)$$

(vide apêndice
11. 2.)

Para este mecanismo observa-se dois aspectos importantes :

1. Para uma concentração do ligante L pequena, $\bar{a}$ medida que se aumenta a concentração do ligante atacante, dmsO , os termos $k_{-1}k_2 [\text{dmsO}]$ e $k_2 [\text{dmsO}]$ tendem a predominar no numerador e no denominador, respectivamente, da constante de velocidade. Isto faz com que a constante de velocidade caminhe para um comportamento de saturação onde a velocidade independe da concentração de dmsO .

Quando a concentração do dmsO é muito maior que a concentração do ligante, a constante de velocidade reduz-se simplesmente a k_{-1} que é o valor obtido no ponto de saturação. Em outras palavras

$$[\text{dmsO}] \gg [L] \rightarrow k_{\text{obs}} = k_{-1}$$

A constante de velocidade no ponto de saturação representa, portanto a constante de saída do ligante L coordenado ao grupo pentacianoferrato(II).

2. Quando a concentração do dmsO caminha para o valor nulo, a constante de velocidade experimental reduz-se simplesmente a k_{-2} que é a constante de velocidade de saída do ligante dmsO coordenado ao grupo pentacianoferrato(II). Assim k_{-2} é portanto a constante de velocidade para a ruptura da ligação Fe-dmsO . Ou seja

$$[\text{dmsO}] \ll [L] \rightarrow k_{\text{obs}} = k_{-2}$$

Uma vez que o quociente k_a/k_{-a} é mesmo para todos os complexos estudados, pode-se introduzir a constan

FIG. 6.7. Comportamento de saturação para $Fe(CN)_5py(CO)CHNOH$ ³⁻
 $1,50 \times 10^{-4} M$ em função da concentração de dmso
 a. p-py(CO)CHNOH b. m-py(CO)CHNOH ($\sim 1,2 \times 10^{-3} M$)
 ● pontos calculados ○ pontos experimentais
 $\mu = 0,100 (LiClO_4)$ $t = 25,0 \pm 0,1^\circ C$

FIG. 6.8. Comportamento de saturação para $Fe(CN)_5py(CO)CH_3^{3-}$ em função da concentração de dmso

a. *p*-py(CO)CH₃

b. *m*-py(CO)CH₃

● pontos calculados

○ pontos experimentais

$\mu = 0,100 (LiClO_4)$

$t = 25,0 \pm 0,1^\circ C$

te de velocidade de formação k_f na equação (2).

$$k_{obs} = \frac{k_{-1} k_{f2} [dmsso] + k_{f1} k_{-2} [L]}{k_{f1} [L] + k_{f2} [dmsso]}$$

Os valores de k_{f1} e k_{-1} já são conhecidos e obtidos na cinética de formação e dissociação, respectivamente. As curvas de saturação podem ser geradas usando-se a expressão acima, substituindo-se os valores já determinados para k_{f2} ($370 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$) e k_{-2} ($7,5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) para o ligante dimetilsulfóxido (264), a LiClO_4 0,10M. Os pontos calculados são indicados na figura (FIG. 6.7. e 6.8.) por pontos cheios.

O fato de se conseguir gerar curva concordante com os pontos experimentais, partindo-se das constantes determinadas independentemente, mostra a consistência do mecanismo.

Com o intuito de mostrar que o mecanismo proposto independe da natureza do ligante atacante, estudou-se a cinética de substituição no complexo $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{p-py}(\text{CO})\text{CH}_3^{3-}$ utilizando $m\text{-py}(\text{CO})\text{CH}_3$ no lugar do dimetilsulfóxido. Note-se que o complexo $\text{Fe}(\text{CN})_5m\text{-py}(\text{CO})\text{CH}_3^{3-}$ já foi bastante investigado neste trabalho, e suas propriedades cinéticas e espectroscópicas são particularmente adequados a essa finalidade.

A figura 6.9. mostra que a substituição do dmsc por $m\text{-py}(\text{CO})\text{CH}_3$ conduz exatamente ao mesmo resultado, o que

FIG. 6.9. Comportamento de saturação para $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{p-py}(\text{CO})\text{CH}_3^{3-}$

● m-py(CO)CH₃ como ligante atacante

○ dmsO como ligante atacante

$\mu = 0,100 (\text{LiClO}_4)$ $t = 25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$

indica que o comportamento de saturação é uma propriedade exclusiva do complexo de partida e não uma particularidade do ligante de ataque. A constante de velocidade no ponto de saturação também permaneceu constante e igual ao obtido com dmso, dentro do erro experimental, o que evidencia que neste ponto o processo está relacionado apenas com o ligante coordenado, no caso $p\text{-py}(\text{CO})\text{CH}_3$ e, não com o ligante de ataque.

A característica da curva obtida quando se utiliza $m\text{-py}(\text{CO})\text{CH}_3$ como ligante atacante, pode ser entendida observando-se a equação (2). Neste caso deve-se substituir $[\text{dmso}]$ pela $[m\text{-py}(\text{CO})\text{CH}_3]$ e, k_2 e k_{-2} relaciona-se agora com a etapa

e são respectivamente $423 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} (k_{f2})$ e $16,8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Pela análise, já efetuada, sabe-se que a altas concentrações do ligante atacante a constante de velocidade observada é aquela correspondente à saída do ligante L coordenado ao grupo pentacianoferrato e, deve ser independente do ligante de ataque. No entanto, quando a concentração do ligante atacante tende a zero, a constante de velocidade experimental reduz-se simplesmente a k_{-2} que no caso corresponde à constante de velocidade da saída do ligante $m\text{-py}(\text{CO})\text{CH}_3$ coordenado ao grupo pentacianoferrato(II). Uma vez que o valor de k_{-2} para $m\text{-py}(\text{CO})\text{CH}_3$ é maior do que o k_{-1} ,

correspondente a $p\text{-py}(\text{CO})\text{CH}_3$, tem-se uma curva inversa $\bar{a}$ obtida com o dmsO e, a constante de velocidade observada diminui com o aumento da concentração do ligante atacante e, tendendo ao valor de k_{-1} .

Estes dados vem a confirmar, mais uma vez, a validade da expressão (2) e o mecanismo de substituição, evidenciando que a constante obtida no ponto de saturação relaciona-se apenas com a ruptura da ligação $\text{Fe} - \text{L}$ coordenado. Ao mesmo tempo este procedimento conduz a um valor mais real de k_{-1} que deve estar entre os valores obtidos nas determinações cinéticas.

Os estudos sobre a dependência de temperatura foram efetuados na região de saturação e os valores tabelados (TAB.6.4.A e 6.4.B.). A partir dos gráficos de $\ln(k/T)$ versus $1/T$ apresentados nas figuras 6.10 e 6.11, determinaram-se os parâmetros termodinâmicos.

Na tabela B da página a seguir, tem-se as constantes de velocidade de saída do ligante coordenado, k_{-1} , juntamente com os parâmetros de ativação.

Mais uma vez, para todos os casos estudados, a substituição dos ligantes coordenados se processa com uma variação positiva na entropia de ativação, característica de um mecanismo dissociativo limite.

TABELA - 6.4.A.

Dependência de Temperatura na Constante de Velocidade da Reação de Dissociação do Complexo $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{py}(\text{CO})\text{CHNOH}^{3-}$

LIGANTE	temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	$k_{\text{obs}} \times 10^3 (\text{s}^{-1})$
p-py(CO)CHNOH	16,0	0,143
	20,0	0,272
	25,0	0,618
	28,9	1,06
	33,4	1,97

m-py(CO)CHNOH	16,1	0,250
	21,0	0,555
	25,0	1,02
	28,3	1,59
	33,5	3,25

$$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{py}(\text{CO})\text{CHNOH}] = 1,50 \times 10^{-4} \text{M}$$

$$[\text{p-py}(\text{CO})\text{CHNOH}] = 4,00 \times 10^{-3} \text{M}$$

$$[\text{m-py}(\text{CO})\text{CHNOH}] = 1,20 \times 10^{-3} \text{M}$$

$$[\text{dmsO}] = \begin{matrix} 9,68 \times 10^{-2} \text{M} & \text{para derivado em para} \\ 5,00 \times 10^{-2} \text{M} & \text{para derivado em meta} \end{matrix}$$

$$\mu = 0,10 \text{ ajustada com } \text{LiClO}_4$$

TABELA - 6.4.B.

Dependência de Temperatura na Constante de Velocidade da
Reação de Dissociação dos Complexos $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{py}(\text{CO})\text{CH}_3^{3-}$

LIGANTE	temperatura(°C)	$k_{\text{obs}} \times 10^3 (\text{s}^{-1})$
p-py(CO)CH ₃	15,9	0,198
	19,9 ₈	0,372
	25,0	0,860
	28,0	1,37
	33,0	2,83 ₅

m-py(CO)CH ₃	15,9	0,406
	19,9	0,767
	25,0	1,61
	27,9	2,61
	32,9	4,98 ₅

$$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{py}(\text{CO})\text{CH}_3] = 1,50 \times 10^{-4} \text{M}$$

$$[\text{p-py}(\text{CO})\text{CH}_3] = 4,00 \times 10^{-3} \text{M} \quad [\text{m-py}(\text{CO})\text{CH}_3] = 3,20 \times 10^{-3} \text{M}$$

$$[\text{dmso}] = \begin{array}{ll} 5,00 \times 10^{-2} \text{M} & \text{para derivado em para} \\ 9,68 \times 10^{-2} \text{M} & \text{para derivado em meta} \end{array}$$

$$\mu = 0,10 \text{ ajustada com LiClO}_4$$

FIG. 610. Dependência de temperatura na constante de velocidade de substituição no $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{py}(\text{CO})\text{CHNOH}^{3-}$ com o ligante dmsO no ponto de saturação

$$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{py}(\text{CO})\text{CHNOH}^{3-}] = 1,50 \times 10^{-4} \text{ M} \quad \mu = 0,100$$

○ p-py(CO)CHNOH ● m-py(CO)CHNOH

[dmsO] $9,68 \times 10^{-2} \text{ M}$ (para derivado em para)
 $5,00 \times 10^{-2} \text{ M}$ (para derivado em meta)

FIG.6.11. Dependência de temperatura na constante de velocidade de substituição no $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{py}(\text{CO})\text{CH}_3^{3-}$ $1,5 \times 10^{-4} \text{ M}$ com ligante dmso no ponto de saturação
 o $[\text{p-py}(\text{CO})\text{CH}_3] = 4,00 \times 10^{-3} \text{ M}$ dmso = $5,00 \times 10^{-2} \text{ M}$
 • $[\text{m-py}(\text{CO})\text{CH}_3] = 3,20 \times 10^{-3} \text{ M}$ dmso = $9,68 \times 10^{-2} \text{ M}$
 $\mu = 0,100$ (LiClO_4)

TAB. B - Parâmetros Cinéticos da Reação Correspondente a

LIGANTE	k_{-1} 10^4 s^{-1}	$\Delta H^\ddagger$ kcal/mol	$\Delta S^\ddagger$ cal/mol.grau	$\Delta G^\ddagger$ kcal/mol
p-py(CO)CHNOH	6,01	25,9	13	21,7 ₅
m-py(CO)CHNOH	10,4	25,3	13	21,4
<hr/>				
p-py(CO)CH ₃	9,50	26,9	18	21,5
m-py(CO)CH ₃	16,8	25,4	14	21,2

6.1.3. Cinética de Formação e Substituição no $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{o-py}(\text{CO})\text{CHNOH}$

O ligante orto-acetilpiridina não reage com o íon aquopentacianoferrato(II), uma vez que a posição reativa (nitrogênio da piridina) está impedida estericamente.

o-py(CO)CH₃

Assim, os comportamentos observados para os ligantes em para e meta não podem ser generalizados para os derivados em orto.

Na tabela 6.5. constam os valores de k_{obs} para diversas concentrações do ligante o-py(CO)CHNOH. O gráfico de k_{obs} versus a concentração do ligante (FIG. 6.12) é uma reta que não passa pela origem. Este comportamento é típico de uma reação reversível

cujas expressões para k_{obs} é do tipo

$$k_{obs} = k' [\text{o-py(CO)CHNOH}] + k_d \quad (3)$$

(vide apêndice 11.2)

Os valores das constantes de velocidade de formação (k_{obs}) com a temperatura, relacionados na tabela 6.5., envolvem a contribuição do termo k_d e k' conforme a equação (3) acima.

Os valores de k_{obs} de dissociação com diferentes concentrações do dmsO e sua dependência com a temperatura, estão na tabela 6.6. Do gráfico de $\ln(k_{obs}/T)$ versus $1/T$ (FIG.6.13) determina-se os parâmetros de ativação da reação de substituição. Deste gráfico, pode-se também obter a contribuição do termo k_d a uma dada temperatura.

TABELA - 6.5.

Constantes de Velocidade para a Reação de Formação
do Complexo $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{o-py}(\text{CO})\text{CHNOH}^{3-}$

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	$[\text{o-py}(\text{CO})\text{CHNOH}] \times 10^3 \text{ M}$	$k_{\text{obs}} \times 10^2 \text{ (s}^{-1}\text{)}$
25,0	3,00	1,63
	4,00	1,99
	5,00	2,40
	6,00	2,79
	7,00	3,02
<hr/>		
33,0	5,00	4,47
28,2		3,14
25,0		2,53
24,0		2,30
20,0		1,73
18,0		1,60
16,5		1,30

$$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3^{3-}] = 1,0 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$\mu = 0,10$ ajustada com Li ClO_4

FIG. 6.12. Constante de velocidade de formação do complexo $\text{Fe(CN)}_5\text{o-py(CO)CHNOH}^{3-}$ em função da concentração do ligante $t = 25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$
 $\mu = 0,100 (\text{LiClO}_4)$

TABELA - 6.6.

Constantes de Velocidade para a Reação de Dissociação
do Complexo $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{o-py}(\text{CO})\text{CHNOH}^{3-}$

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	$[\text{dmso}] \times 10^2 \text{ M}$	$k_{\text{obs}} \times 10^2 (\text{s}^{-1})$
25,0	0,250	0,71
	0,500	0,71
	1,00	0,69
	5,00	0,71
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>		
16,1	0,500	0,28
20,1		0,44
25,0		0,71
28,0		1,0
32,0		1,4

$$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{o-py}(\text{CO})\text{CHNOH}^{3-}] = 2,00 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{o-py}(\text{CO})\text{CHNOH}] = 4,00 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\mu = 0,10 \text{ ajustada com } \text{LiClO}_4$$

FIG. 6.13. Dependência da temperatura na constante de velocidade de substituição no $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{o-pyCO})\text{CHNOH}^{3-}$ $2,00 \times 10^{-4} \text{ M}$ com o ligante dmso, no ponto de saturação ($[\text{dmso}] = 5,00 \times 10^{-3} \text{ M}$) $\mu = 0,100 (\text{LiClO}_4)$

Substituindo-se os valores de k_d , assim determinados, nas constantes de velocidade de formação dos complexos $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{-o-py}(\text{CO})\text{CHNOH}^{3-}$ (TAB.6.5.), pode-se obter a contribuição do termo $k' [\text{o-py}(\text{CO})\text{CHNOH}]$ à dada temperatura, conforme relacionado na tabela abaixo.

TAB. C. - Dependência de Temperatura no Termo $k' [\text{o-py}(\text{CO})\text{CHNOH}]$ da Constante de formação do Complexo $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{-o-py}(\text{CO})\text{CHNOH}^{3-}$

Temperatura (°C)	$k' [\text{o-py}(\text{CO})\text{CHNOH}]$ $\times 10^2 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ *
33,0	2,81
28,2	2,19
25,0	1,82
24,0	1,71
20,0	1,34
18,0	1,18
16,0	1,04

A partir destes dados constrói-se o gráfico de $\ln (k'/T)$ versus $1/T$ (FIG.6.14) para a reação de formação da espécie $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{-o-py}(\text{CO})\text{CHNOH}^{3-}$

* Os valores de k_{obs} e k'_d a diferentes temperaturas são obtidos da equação da reta correspondente

FIG.6.14. Dependência de temperatura na constante de velocidade de formação do $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{o-pyCO)CHNOH}^{3-}$ $1,00 \times 10^{-5} \text{ M}$ $[\text{o-py}(\text{CO})\text{CHNOH}] = 5,00 \times 10^{-3} \text{ M}$
 $\mu = 0,100 (\text{LiClO}_4)$

Os parâmetros cinéticos e termodinâmicos da reação de formação e substituição estão na tabela abaixo

Formação

k $\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$\Delta H^\ddagger$ kcal/mol	$\Delta S^\ddagger$ cal/mol.grau	$\Delta G^\ddagger$ kcal/mol
3,51	9,75	- 23	16,6

Dissociação

k s^{-1}	$\Delta H^\ddagger$ kcal/mol	$\Delta S^\ddagger$ cal/mol.grau	$\Delta G^\ddagger$ kcal/mol
$7,1 \times 10^{-3}$	17,3	- 10	20,3

O valor da constante de formação é cerca de 100 vezes menor que para as demais oximas, o que poderia ser explicado pela existência de pré-equilíbrios ($k' = k_B K$), do tipo

Devido ao impedimento estérico do nitrogênio do anel piridínico, a coordenação de carbonil-oxima derivado do ortoacetilpiridina é bem menos favorecida em relação à forma tautomérica B, onde o nitrogênio (NO) torna-se disponível pela livre rotação, ou então à forma C.

Sem distinguir entre as duas últimas formas coordenantes, pode-se sugerir o seguinte mecanismo:

Assumindo a hipótese do estado estacionário para o intermediário Fe(CN)_5^{3-} e que o ligante esteja predominantemente na forma A, a lei da velocidade resulta numa equação, cujo k_{obs} é dado por

$$k_{\text{obs}} = k' [\text{o-py(CO)CHNOH}] + k_{-B}$$

onde $k' = k_{fB} K$ (vide apêndice 11.2)

O valor de k_{-B} igual a $7,1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, obtido a partir da intersecção do gráfico de k_{obs} versus a concentração de o-py(CO)CHNOH (FIG. 6.9.) é concordante, den-

tro do erro experimental, com $6,0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, obtido da cinética de substituição com dmsO.

Nos derivados em meta e para, a coordenação ocorre pelo nitrogênio da piridina que oferece geometria mais adequada. A contribuição da coordenação pelo nitrogênio da oxima, para k_{obs} deve ser desprezível por razões estéricas ou dos equilíbrios envolvidos que a diminui aproximadamente por um fator de 10^{-2} .

6.2. Reação de Adição das Acetilpiridinas ao Nitroprussiato

Durante a síntese das carbonil-oximas, constatou-se que a formação dos produtos é precedida pelo aparecimento de intermediário azul, com pequenos tempos de vida. A adição rápida de etanol, logo após a formação do intermediário azul conduz a um precipitado da mesma cor, que foi investigado sob o ponto de vista cinético e espectroscópico. Os espectros infravermelho dos intermediários, já apresentados no capítulo anterior, demonstraram a presença de derivados carbonil piridínicos coordenados ao ferro. Os espectros eletrônicos dos sólidos também foram registrados, utilizando-se a técnica de suspensão em fluorolube, na busca de evidências que possibilitassem a formulação da composição dos mesmos. Esses espectros podem ser observados nas figuras 6.15 a 6.17.

O produto mais provável envolvido nas etapas

FIG. 6.16. Espectro eletrônico do $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{m-py}(\text{CO})\text{CH}_2\text{NO}^{3-}$ / $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{m-py}(\text{CO})\text{CHNO}^{4-}$ (-----) e do $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{m-py}(\text{CO})\text{CHNOH}^{3-}$ coordenado pela piridina (.....) em emulsão com fluorolube

FIG.6.15. Espectro eletrônico do $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{p-py}(\text{CO})\text{CH}_2\text{NO}^3$
 $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{p-py}(\text{CO})\text{CHNO}^{4-}$ em emulsão com fluorolu
 (- - - - -) e do $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{p-py}(\text{CO})\text{CHNOH}^{3-}$ coord
 nado pela piridina, nas mesmas condições (———)

FIG.6.17. Espectro eletrônico do intermediário $(\text{CN})_5\text{Fe-o-py}$.
 $(\text{CO})\text{CH}_2\text{NO}^{3-}$ / $(\text{CN})_5\text{Fe.o-py}(\text{CO})\text{CHNOH}^{3-}$ em emulsão
 com fluorolube

primárias de adição ao nitroprussiato seria do tipo

contudo seu isolamento como sólido é dificultado pela labilidade em solução, fato este ainda complicado pelo equilíbrio

Este equilíbrio deve tornar-se importante em pH elevado, como nas condições de síntese ($[\text{OH}^-] = 1\text{M}$), onde a espécie oximato pode ser predominante. Evidências disso são observadas pela adição de ácido acético à mistura, logo após a formação do intermediário azulado. O que se nota nesse caso é a intensificação da tonalidade azul, o que poderia envolver a protonação da forma oximato, formando oxima correspondente.

Devido às complicações envolvidas no isolamento dos intermediários, foram obtidos os espectros eletrônicos dos mesmos em solução, pela técnica "stopped-flow". Esses espectros estão ilustrados nas figuras 6.18 a 6.20. e de modo geral são semelhantes aos espectros das espécies isoladas como sólidos, conforme pode ser visto na tabela da página a seguir.

[G.6.18. Espectro eletrônico do intermediário (●●●) e do produto (○○○) $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{p-py}(\text{CO})\text{CH}_2\text{NO}^{3-}$ e $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{p-py}(\text{CO})\text{CH}_3^{3-}$, respectivamente, obtido pela técnica "stopped-flow"

FIG.6.19. Espectro eletrônico do intermediário (●●●) e do produto (○○○), $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{m-py}(\text{CO})\text{CH}_2\text{NO}_3^{3-}$ e $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{m-py}(\text{CO})\text{CH}_3^{3-}$, respectivamente, obtido pela técnica "stopped-flow"

FIG. 6.20. Espectro eletrônico do intermediário (-----)
 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{o-py}(\text{CO})\text{CH}_2\text{NO}^{3-}$ e do produto, obtido pe-
 la técnica "stopped-flow"
 $\mu = 0,100$ ajustada com LiClO_4

Transições de Transferência de Carga para os Intermediários:

LIGANTE	λ_{max} (stopped-flow)	λ_{max} (emulsão)
p-py(CO)CHNOH	564	550
m-py(CO)CHNOH	558	550
o-py(CO)CHNOH	566	620*

A produção da oxima livre deve estar associada à etapa de decomposição do intermediário, que poderia se visualizada como

Com a dissociação do complexo, a conversão do ligante à forma de oxima, é facilitada visto que o grupo $\text{N}=\text{O}$ torna-se mais exposto ao ataque nucleofílico. (Note-se que através da retrodoação, os íons de ferro(II) deveriam diminuir consideravelmente a probabilidade desse tipo de reação no complexo).

* forma ácida

6.2.1. Comportamento Cinético

As curvas cinéticas de formação e decaimento obtidos no aparelho "stopped-flow" estão ilustradas na figu-ra 6.21. para os três isômeros de acetilpiridina.

A escolha do comprimento de onda onde se determinaram os parâmetros cinéticos foi baseada nos espectros obtidos pelo "stopped-flow" (FIG. 6.15 a 6.17) e fixadas em 560 nm para os derivados em orto e meta.

Na reação com p-acetilpiridina, a escolha desse comprimento de onda para as medidas cinéticas é mais crítica. O produto final da reação absorve também nessa região, com máximo em 480 nm. Determinadas condições de medida, interferem nas investigações referentes às duas primeiras etapas, correspondentes à formação do intermediário e o seu posterior desaparecimento. Isso porque, nas reações em que se observam duas ou mais etapas, a linearidade dos gráficos de $\ln (A_{\infty} - A_t)$ versus tempo para cada etapa sô é possível numa situação onde se minimiza a interferência da outra. A origem do problema estaria portanto na determinação do A_{∞} devido à influência da reação seguinte.

A reação de adição de p-acetilpiridina ao íon nitroprussiato foi estudada a 680 nm após um estudo preliminar verificando o comportamento cinético a vários comprimento de onda, num intervalo de 580 a 700 nm.

6.2.1.1. Reação de Formação do Intermediário

FIG.6.21. Curvas cinéticas de formação e decaimento do intermediário na reação do íon nitroprussiato $4,00 \times 10^{-5}$ com diversos isômeros de acetilpiridina na presença de $\text{LiOH}(0,04\text{M})$ a $25,0^\circ\text{C}$ $\mu = 0,100$ (LiClO_4)
 L = A. $p\text{-py}(\text{CO})\text{CH}_3$, B. $m\text{-py}(\text{CO})\text{CH}_3$, C. $o\text{-py}(\text{CO})\text{C}$

A formação do composto azul é acompanhada no "stopped-flow", sob condições de pseudo primeira ordem à força iônica constante ($\mu = 0,10 \text{ LiClO}_4/\text{LiOH}$) à $25,0^\circ\text{C}$.

A dependência de k_{obs} com a formação da hidroxila e do ligante está relacionada na tabela 6.7 e ilustrada nas figuras 6.22 e 6.23 para a reação com p-acetilpiridina. A reação de adição com os derivados em orto e meta é mais lenta mas, o mesmo tipo de dependência pode ser encontrado nas tabelas 6.8 e 6.9 e nas figuras 6.24 A e B. As retas não passam pela origem, indicando a existência de um termo que independe da concentração tanto do ligante como da hidroxila. Isto sugere a existência de uma etapa de retorno, onde a espécie $(\text{NC})_5\text{Fe}(\text{NO})\text{CH}_2(\text{CO})\text{py}^{3-}$ está em equilíbrio com a forma dissociada. A formação do intermediário azul envolve ataque das acetilpiridinas, na forma de carbânion, ao grupo nitrosilo coordenado, em competição com a adição do íon hidroxila, conforme o mecanismo apresentado

TABELA - 6.7.

Constantes de Velocidade para a Reação de Formação do Intermediário azul (k_{obs1}) a 25,0°C para p-py(CO)CH₃

$[p\text{-py(CO)CH}_3] \times 10^2 \text{ M}$	$[\text{OH}^-] \times 10^2 \text{ M}$	$k_{obs1} \text{ (s}^{-1}\text{)}$
3,53	1,00	0,151
	2,00	0,221
	3,00	0,290
	4,00	0,366 ₅
	5,00	0,450
	6,00	0,545
	7,00	0,595
<hr/>		
2,50	2,00	0,199; 0,210
3,00		0,220; 0,235
3,53		0,221
4,00		0,261; 0,271
5,00		0,306; 0,314

$$[(\text{NC})_5\text{FeNO}^{2-}] = 6,0 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$\mu = 0,10$ ajustada com LiClO_4

$\lambda = 680 \text{ nm}$

Fig. 6.23. Constantes de velocidade de formação do intermediário coordenado pelo NO em função da concentração de p-py(CO)CH₃ [OH⁻] = 2,00x10⁻²M
 $\mu = 0,100$ (LiClO₄) $t = 25,0 \pm 0,1$ °C

FIG.6.22. Constantes de velocidade de formação do intermediário coordenado pelo NO em função da concentração de OH⁻ [p-py(CO)CH₃] = 3,53 x10⁻²M
 $\mu = 0,100$ (LiClO₄) $t = 25,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$

TABELA - 6.8.

Constantes de Velocidade para a Reação de Formação do Intermediário azul (k_{obs1}) em função da concentração de OH^-

$[OH^-] \times 10^2 \text{ M}$	$k_{obs1} \times 10 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	
	L = m-py(CO)CH ₃	L = o-py(CO)CH ₃
9,00	2,37	
7,00	1,99 ₅	0,12 ₇
5,00	1,78	0,12 ₁
4,00	1,57 ₂	0,69
3,00	1,45	0,77 ₉
2,00	1,14 ₅	0,63 ₉
1,00	0,98 ₂	0,50 ₉
0,80		0,44 ₈
0,50	0,92 ₁	0,43

$$[L] = 3,53 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$[(NC)_5FeNO^{2-}] = 4,0 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$= 0,10 \text{ ajustada com } LiClO_4$$

$$= 560 \text{ nm}$$

$$\text{temperatura} = 25,0 \text{ } ^\circ\text{C}$$

FIG. 6. 24.A. Constantes de velocidade de formação do intermediário azul em função da concentração de OH^-

● $L = m\text{-py}(\text{CO})\text{CH}_3$

$[L] = 3,53 \times 10^{-2} \text{ M}$

○ $L = o\text{-py}(\text{CO})\text{CH}_3$

$\mu = 0,100 \text{ (LiClO}_4\text{)}$

$t = 25,0 \pm 0,1 \text{ } ^\circ\text{C}$

TABELA - 6.9.

Constantes de Velocidade para a Reação de Formação do Intermediário azul (k_{obs1}) em Função da Concentração do Ligante

[L] X 10^2 M	$k_{obs1} \times 10 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	
	L = m-py(CO)CH ₃	L = o-py(CO)CH ₃
4,50	1,25	0,64 0,65
4,00	1,21	0,67 0,64 0,62
3,53	1,14 ₅	0,65
3,00	1,12	0,64 0,63
2,50	1,05	0,60
2,00	1,03	

$$[\text{LiOH}] = 2,00 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}] = 4,0 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\mu = 0,10 \text{ M ajustada com LiClO}_4$$

$$\lambda = 560 \text{ nm}$$

$$\text{temperatura} = 25,0^\circ \text{C}$$

FIG.6.24.B. Constantes de velocidade de formação do intermediário azul em função da concentração de L

• $L = m\text{-py(CO)CH}_3$ $[\text{OH}^-] = 2,00 \times 10^{-2} M$
 ○ $L = o\text{-py(CO)CH}_3$
 $\mu = 0,100 (\text{LiClO}_4)$ $t = 25,0 \pm 0,1^\circ C$

Sendo a etapa (2a) uma reação rápida, ácido-básica, a etapa 2 é a determinante da reação entre o nitroprussiato e a hidroxila. A lei de velocidade para o mecanismo proposto tem a seguinte expressão para a constante de velocidade observada (k_{obs}):

$$k_{obs} = K k_L [\text{py}(\text{CO})\text{CH}_3] [\text{OH}^-] + k_{OH} [\text{OH}^-] + k_{-L} \quad (4)$$

(vide apêndice 11.2)

Os valores de k_{-L} e $K k_L$ determinados a partir dos gráficos das figuras 6.22 e 6.24 estão relacionados na tabela a seguir.

Valores de $K k_L$ e k_{-L} obtidos dos gráficos de :

a. k_{obs} vs $[\text{OH}^-]$ b. k_{obs} vs $[L]$

LIGANTE	$k_{-L} (\text{s}^{-1})$		$K k_L (\text{s}^{-1} \text{M}^{-2})$	
	a	b	a	b
$-\text{py}(\text{CO})\text{CH}_3$	0,088	0,092	191	211
$-\text{py}(\text{CO})\text{CH}_3$	0,088	0,085	36,8	38,0
$-\text{py}(\text{CO})\text{CH}_3$	0,045	0,047	14,6	13,7

Pode-se verificar que os valores determinados nas experiências independentes são concordantes dentro do

erro experimental e mostram a consistência do mecanismo.

A constante de velocidade da etapa (2), k_{OH} , determinada através da expressão (4) em ambas as experiências é aproximadamente $0,30 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$. Este valor é comparável ao encontrado na literatura, realizada à força iônica 1M em NaCl (143).

A fim de comparar o valor de k_{OH} calculado in diretamente através da expressão (4), o estudo cinético do sistema pentaciano(nitrosil)ferrato(II) - hidróxido, onde as etapas (2) e (2a) da equação global são representadas de uma maneira simples como

foi feito nas condições experimentais da reação de adição.

Uma vez que o produto da reação $(\text{NC})_5\text{FeNO}_2^{4-}$ decai segundo o equilíbrio (143)

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,4 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ a } 25^\circ\text{C} \text{ e a } \mu = 1,00 (\text{NaCl})$$

a reação de interesse foi investigada na presença de excesso de íon nitrito.

O valor de k_{OH} ($0,302 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) determinado a partir do gráfico de k_{obs} em função da concentração de LiOH (FIG. 6.25, TAB. 6.10) é concordante com o obtido an

TABELA - 6.10.

Constantes de Velocidade Para Reação de Adição de Íon Hidroxila ao Íon Nitroprussiato em Função da Concentração de OH^-

$[\text{OH}^-]$ x 10^2M	k_{obs} x $10^2 (\text{s}^{-1})$
1,00	0,51 0,45
2,00	0,75 0,70
3,00	0,96 1,04
4,00	1,29 1,32
5,00	1,59 1,62
7,00	2,11

$$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}] = 6,71 \times 10^{-5} \text{M}$$

$$[\text{NO}_2^-] = 1,00 \times 10^{-3} \text{M}$$

$$\lambda = 400 \text{ nm}$$

$$\mu = 0,10 \text{ ajustada com LiClO}_4$$

$$\text{temperatura} = 25,0^\circ\text{C}$$

FIG.6.25. Constantes de velocidade da reação de adição de íon hidroxila ao nitroprussiato em função da concentração de OH^- $[NO_2^-] = 1,00 \times 10^{-3} M$
 $[Fe(CN)_5NO^{2-}] = 6,71 \times 10^{-5} M$ $\lambda = 400 \text{ nm}$
 $\mu = 0,100 (LiClO_4)$ $t = 25,0 \pm 0,1 ^\circ C$

teriormente, o que mais uma vez indica a validade do mecanismo proposto

6.2.1.2. Reação de Decaimento do Intermediário

A reação mais lenta que se observa no "stopped-flow" corresponde à dissociação do intermediário coordenado pelo N = 0, com formação do aquopentacianoferrato(II).

Nas condições experimentais deste estudo, o produto final predominante nas reações entre os derivados com os substituintes em meta e para, é aquele coordenado pela piridina do $\text{py}(\text{CO})\text{CH}_3$, isto é, $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{py}(\text{CO})\text{CH}_3^{3-}$, visto que a acetilpiridina encontra-se em grande excesso. As reações de formação e dissociação desses produtos já foram descritas no início

Estas etapas posteriores à dissociação do intermediário são rápidas e a velocidade do processo é determinada pelo decaimento do intermediário azul que depende tanto da concentração do ligante como da concentração da hidroxila. Esta dependência pode ser observada nas tabelas 6.11 a 6.13.

Para a formação dos produtos finais é proposto o mecanismo a seguir, consistente com o comportamento cinético.

A lei de velocidade nesse caso é

$$k_{\text{obs}2} = \frac{k_d K_T [\text{py}(\text{CO})\text{CH}_3] [\text{OH}^-] + k_{\text{OH}} [\text{OH}^-]}{1 + K_T [\text{py}(\text{CO})\text{CH}_3] [\text{OH}^-]} \quad (5)$$

(vide apêndice 11.2.)

Invertendo-se a expressão (5) pode-se chegar a (5a) que apresenta uma relação linear de $1/k_{\text{obs}2}$ com o inverso da concentração de OH^- .

TABELA - 6.11.

Constantes de Velocidade para a Reação de Decaimento do Intermediário Azul (k_{obs2}) a $25,0^{\circ}\text{C}$ para $p\text{-py}(\text{CO})\text{CH}_3$

$[p\text{-py}(\text{CO})\text{CH}_3] \times 10^2 \text{ M}$	$[\text{OH}^-] \times 10^2 \text{ M}$	$k_{obs2} 10^2 (\text{s}^{-1})$
3,53	1,00	3,22; 3,30
	2,00	5,00; 5,22
	3,00	5,95; 6,14
	4,00	6,15; 6,80
	5,00	6,62; 7,46
	6,00	7,05; 7,44
	7,00	7,10; 7,29
<hr/>		
2,50	2,00	4,49; 4,58
	3,00	4,79; 4,91
	3,50	4,98; 5,22
	4,00	5,37; 5,63
	4,50	5,68; 5,72
	5,00	5,90; 5,96

$$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}] = 6,0 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\mu = 0,10 \text{ ajustada com LiClO}_4$$

$$\lambda = 680 \text{ nm}$$

TABELA - 6.12.

Constantes de Velocidade Para a Reação de Decaimento do Intermediário Azul (k_{obs2}) em Função da Concentração de OH^-

$[OH^-] \times 10^2 \text{ M}$	$k_{obs2} \times 10^2 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	
	L = m-py(CO)CH ₃	L = o-py(CO)CH ₃
9,00	4,02	
7,00	3,51	2,54
5,00	3,24	2,25
4,00	2,49	1,11
3,00	2,04	1,55
2,00	1,52	1,04
1,00		0,57

$[L] = 3,53 \times 10^{-2} \text{ M}$ $[(NC)_5FeNO^{2-}] = 4,0 \times 10^{-5} \text{ M}$

$\mu = 0,10$ ajustada com $LiClO_4$

temperatura = $25,0^\circ \text{C}$

TABELA - 6.13.

Constantes de Velocidade Para a Reação de Decaimento do Intermediário Azul (k_{obs2}) em Função da Concentração do Ligante ($py(CO)CH_3$).

LIGANTE	[L] X $10^2 M$	k_{obs2} X $10^2 (s^{-1})$
m-py(CO)CH ₃	4,50	1,71
	4,00	1,66
	3,53	1,49
	3,00	1,48
	2,50	1,31
<hr style="border-top: 1px dashed;"/>		
o-py(CO)CH ₃	4,50	1,10
	4,00	1,06
	3,53	1,02
	3,00	1,01

[LiOH] = $2,00 \times 10^{-2} M$

[Fe(CN)₅NO²⁻] = $4,0 \times 10^{-5} M$

μ = 0,10 ajustada com LiClO₄

temperatura = 25,0°C

$$\frac{1}{k_{\text{obs}2}} = \frac{1}{k_d K_T [\text{py}(\text{CO})\text{CH}_3] + k_{\text{OH}} [\text{OH}^-]} + \frac{K_T [\text{L}]}{k_d K_T [\text{L}] + k_{\text{OH}}} \quad (5a)$$

Os valores de $k_{\text{obs}2}$ em função da concentração de OH^- estão nas tabelas 6.11 e 6.12. A partir do gráfico de $1/k_{\text{obs}2}$ versus $1/[\text{OH}^-]$ das figuras 6.26 e 6.27, os valores de k_d e K_T podem ser determinados e estão relacionados na tabela a seguir.

Valores de k_d e K_T determinados a partir da expressão (5a)

LIGANTE	$k_d (\text{s}^{-1})$	$K_T \times 10^2 (\text{M}^{-2})$
p-py(CO)CH ₃	0,083	21,0
m-py(CO)CH ₃	0,050	3,90
o-py(CO)CH ₃	0,032	2,95

Substituindo-se esses valores na equação (5) de $k_{\text{obs}2}$, temos os pontos calculados (pontos brancos) das figuras 6.28 e 6.29 que mostram o comportamento de $k_{\text{obs}2}$ em função da concentração de LiOH.

FIG.6.26. Inverso das constantes de velocidade da reação de decaimento do intermediário azul em função do inverso da concentração de OH^-

$$[p\text{-py}(\text{CO})\text{CH}_3] = 3,53 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$\mu = 0,100 (\text{LiClO}_4) \quad t = 25,0 \pm 0,1 \text{ } ^\circ\text{C}$$

FIG.6.27. Constantes de velocidade da reação de decaimento do intermediário azul em função do inverso da concentração de OH^- $[L] = 3,53 \times 10^{-2} \text{M}$

○ o-py(CO)CH₃ ● m-py(CO)CH₃

$\mu = 0,100 (\text{LiClO}_4)$ $t = 25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$

FIG. 6.28. Constantes de velocidade da reação de decaimento do intermediário coordenado pelo NO em função da concentração do íon hidroxila $[p\text{-py}(\text{CO})\text{CH}_3] = 3,53 \times 10^{-2} \text{ M}$ $\mu = 0,100(\text{LiClO}_4)$ $t = 25,0^\circ \text{C}$

FIG.6.29. Constantes de velocidade da reação de decaimento do intermediário azul em função da concentração de OH^- $[L] = 3,53 \times 10^{-2} M$
 a = L (m-py(CO)CH₃) b. L (o-py(CO)CH₃) $t = 25,0 \pm 0,1^\circ C$
 o pontos calculados • pontos experimentais $\mu = 0,100$

A variação de k_{obs2} em função da concentração do ligante (TAB. 6.11 e 6.13) está ilustrada nas figuras 6.30 e 6.31. Para verificar a validade da expressão da lei de velocidade, substituem-se os valores de k_d , K_T e k_{OH} determinados já independentemente na cinética de formação e decomposição do intermediário e analisa-se a dependência do k_{obs2} com a concentração do ligante. Esta variação é representada pelos pontos cheios nos gráficos. A concordância observada é boa, mostrando que a expressão da lei de velocidade resultante do mecanismo proposto é aplicável nas condições de estudo. Nestas condições, as etapas envolvidas na formação dos produtos podem ser representadas da seguinte forma

FIG.6.30. Constantes de velocidade para a reação de decaimento do intermediário azul em função da concentração do p-py(CO)CH₃ $[LiOH] = 0,02\text{ M}$
 $\mu = 0,100\text{ (LiClO}_4\text{)}$ $t = 25,0 \pm 0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$

FIG. 6.31. Constantes de velocidade para a reação de decaimento do intermediário coordenado pelo NO em função da concentração do ligante $[\text{OH}^-] = 0,02\text{M}$

● pontos calculados ○ pontos experimentais

a. $m\text{-py(CO)CH}_3$ b. $o\text{-py(CO)CH}_3$ $\mu = 0,100$

Sendo que a última etapa só aparece para L igual a paraacetilpiridina e metaacetilpiridina.

Analisando-se estas etapas envolvidas no mecanismo global pode-se chegar à seguinte relação

$$K_T = \frac{k_L K}{k_{-L}} \quad (6)$$

Os valores de $k_L K$ e k_{-L} foram determinados na reação de formação do intermediário coordenado pelo (N=0) e relacionados na página 242. Estes podem ser substituídos na expressão (6) como uma outra forma de obter os valores de K_T e constam na tabela abaixo (A) juntos com aqueles obtidos no estudo cinético de decaimento do intermediário (B) calculados através da expressão (5a).

LIGANTE	$K_T (10^{-2} M^{-2})$	
	A	B
p-py(CO)CH ₃	21,7	21,0
m-py(CO)CH ₃	4,18	3,90
o-py(CO)CH ₃	2,94	2,95

Estes dados, obtidos das constantes de velocidade colhidas de experiências independentes, acompanhadas de incertezas correspondentes, apresentam uma boa concordância

e mais uma vez indica a consistência do mecanismo proposto.

Com os intermediários sintetizados fez-se um estudo cinético independente, acompanhando o seu decaimento no espectrofotômetro Cary-14, nas mesmas condições experimentais utilizadas para o estudo das reações de adição das acetilpiridinas ao íon nitroprussiato, porém sem o ligante acetilpiridina.

Nestas condições, de acordo com o mecanismo postulado, o desaparecimento do intermediário azul poderia ocorrer de duas formas representadas a seguir

e correspondentes às etapas (3) e (4) do processo global.

Visto que as curvas cinéticas são praticamente de 1ª. ordem, conclui-se que as constantes de velocidade envolvidas neste processo são da mesma grandeza, devendo situar-se dentro dos limites superior e inferior determinados por k_d e k_{-L} . De fato, isto está consistente com as constantes de velocidade observadas (k_{obs}), cujos valores estão entre 0,052 a 0,065 s^{-1} para $L = m\text{-py}(\text{CO})\text{CH}_2\text{NO}$ e 0,030 s^{-1} para $L = o\text{-py}(\text{CO})\text{CH}_2\text{NO}$.

Para o $\text{Fe}(\text{CN})_5m\text{-py}(\text{CO})\text{CH}_2\text{NO}^{3-}$ em que as condições de trabalho se encontram no limite do aparelho e, devi-

do ao tempo gasto na homogeneização da mistura, as determinações cinéticas caíram no intervalo citado. Para o derivado substituído em para, cujo decaimento é mais rápido, não foi possível fazer determinações cinéticas por este método.

Tomando como base os valores de pK determinados para acetona (307) e acetofenona (308), o valor da constante de equilíbrio abaixo deve ser da ordem de 10^{-4} .

Uma vez que os valores de k_L e K são determinados (TAB. p. 242), estima-se os valores de k_L como $1,0 \times 10^6 \text{ s}^{-1}\text{M}^{-1}$; $3,9 \times 10^5 \text{ s}^{-1}\text{M}^{-1}$ e $1,4 \times 10^5 \text{ s}^{-1}\text{M}^{-1}$ para os derivados em para, meta e orto, respectivamente. Tais valores são da mesma ordem de grandeza encontrado na acetona (174).

Os estudos independentes das etapas (2), (3) e (4), (6) e (7) auxiliaram bastante na elucidação do mecanismo global, servindo como uma forma de teste para a validade deste, além de permitir a obtenção das constantes de velocidade parciais, envolvidas em cada etapa (297).

VII - VOLTAMETRIA CÍCLICA E DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS ELETROQUÍMICOS E CONSTANTES DE ESTABILIDADE

7.1. Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica é um dos métodos mais adequados para estudar detalhadamente a natureza, ou etapas de uma reação eletroquímica. Esses estudos permitem firmar base para controle da reação, bem como uma perspectiva de investigação dos intermediários reativos.

Uma discussão detalhada do método, sob diferentes aspectos, já foi abordada nas dissertações de Moura(281), Benedetti(282), Rock(283) e Murakami(284); teses de Bulhões (285) e Benedetti(286), como nos textos de Adams (287), Brown e Large (288) e Galus (289).

Para os complexos em estudo, cujas formas oxidadas são pouco estáveis na solução, o uso de técnica rápida como a voltametria cíclica é a mais adequada na determinação de E^0 .

As figuras de 7.1. a 7.2. apresentam os voltamogramas cíclicos dos complexos, com varredura inicial no sentido anódico e em diferentes velocidades de varredura de potenciais, a 25,0°C e em 0,5M de KCl.

Destes voltamogramas podem-se obter, as correntes de pico anódico (i_{pa}) e catódico (i_{pc}), bem como os potenciais de pico anódico (E_{pa}) e catódico (E_{pc}) e de meia -

FIG.7.1A. Voltamogramas cíclicos de solução $4,00 \times 10^{-3} \text{ M}$ de $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{p-py}(\text{CO})\text{CH}_3^{3-}$ em $\text{KCl } 0,50 \text{ M}$ a $25,0^\circ \text{C}$
 $[\text{L}] = 4,50 \times 10^{-2} \text{ M}$ $v = 0,100; 0,050 \text{ e } 0,020 \text{ V.s}^{-1}$

FIG.7.1B. Voltamogramas cíclicos de solução $4,00 \times 10^{-3} \text{ M}$ de $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{m-py}(\text{CO})\text{CH}_3^{3-}$ em $\text{KCl } 0,50 \text{ M}$ a $25,0^\circ\text{C}$
 $[\text{L}] = 4,49 \times 10^{-2} \text{ M}$ $v = 0,100; 0,050 \text{ e } 0,020 \text{ V.s}^{-1}$

FIG.7.2A. Voltamogramas cíclicos de solução $4,00 \times 10^{-3} \text{ M}$ de $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{p-py}(\text{CO})\text{CHNOH}^{3-}$ em $\text{KCl } 0,50 \text{ M}$ a $25,0^\circ \text{C}$
 $[\text{L}] = 1,20 \times 10^{-3} \text{ M}$ $v = 0,100; 0,050 \text{ e } 0,020 \text{ V.s}^{-1}$

FIG.7.2B. Voltamogramas cíclicos de solução $4,06 \times 10^{-3}$ M de $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{m-py}(\text{CO})\text{CHNOH}^{3-}$ em KCl 0,50 M a $25,0^\circ\text{C}$
 $v = \text{a. } 0,200; \text{ b. } 0,100; \text{ c. } 0,050; \text{ d. } 0,020 \text{ V.s}^{-1}$

onda ($E_{1/2}$), valores estes que compõem as tabelas 7.1. e 7.2., para diferentes velocidade de varredura de potenciais.

Por inspeção destas tabelas, verifica-se que os valores de potenciais de pico são independentes da velocidade de varredura de potenciais, dentro do erro experimental. Este fato consitui um primeiro critério de reversibilidade (290) dos processos de eletrodo investigados. Outros critérios de reversibilidade (288,290), podem ser aplicados para a determinação do mecanismo do processo de eletrodo e constatados nas tabelas 7.3. e 7.4.

A razão das correntes de pico anódico e catódico é igual à unidade dentro do erro experimental, independentemente da velocidade de varredura de potenciais.

A diferença entre os potenciais de pico anódico e catódico deve ser igual a $59/n$ mV a $25,0^{\circ}\text{C}$. Os valores obtidos experimentalmente são geralmente um pouco maiores, principalmente a velocidade de varredura de potenciais mais rápidas. Estas condições, provocam a queda ohmica (iR) através da célula que se traduz numa maior separação dos picos anódico e catódico, aumentando os valores de ΔE_p . Consequentemente os valores de $E_{1/2}$ anódico são deslocados para valores mais positivos e $E_{1/2}$ catódico para valores mais negativos. Nesses casos a diferença entre E_p e $E_{1/2}$ exprime melhor a reversibilidade, uma vez que em tais casos tem-se a relação (290)

$$E_p = E_{1/2} \pm (0,0285/n) \text{ V} \begin{array}{l} (+ \text{ seg. anódico}) \\ (- \text{ seg. catódico}) \end{array}$$

TABELA 7.1. - Parâmetros Eletroquímicos dos Complexos de Pentacianoferrato(II),
 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{3-}$, Obtidos dos Voltamogramas Cíclicos em KCl 0,50 M
 Potencial ($\pm 0,005$) V vs Ag/AgCl ($\text{AgCl}_{\text{sat}}/\text{KCl}$ 1,0M) $t = 25,0^\circ\text{C}$

	$v(\text{V.s}^{-1})$	$E_{\text{pa}}(\text{V})$	$E_{\text{pc}}(\text{V})$	$E_{1/2}(\text{V})$	$i_{\text{pa}} 10^4 \text{A}$	$i_{\text{pc}} 10^4 \text{A}$
$\text{Fe}(\text{CN})_5\text{p-py}(\text{CO})\text{CH}_3^{3-}$	0,200	0,323	0,260	0,295	5,10	5,19
	0,100	0,325	0,260	0,297	3,73	3,72
$(4,00 \times 10^{-3}\text{M})$	0,050	0,325	0,260	0,296	2,65	2,67
	0,020	0,325	0,262	0,296	1,70	1,74
	0,010	0,325	0,263	0,295	1,20	1,15
	0,005	0,325	0,263	0,295	0,85	0,84

$\text{Fe}(\text{CN})_5\text{m-py}(\text{CO})\text{CH}_3^{3-}$	0,200	0,330	0,247	0,300	4,25	4,13
	0,100	0,322	0,250	0,294	3,00	2,95
$(4,00 \times 10^{-3}\text{M})$	0,050	0,322	0,258	0,294	2,17	2,15
	0,020	0,322	0,260	0,292	1,38	1,38
	0,010	0,320	0,260	0,292	1,06	0,98
	0,005	0,320	0,260	0,292	0,71	0,68

TABELA 7.2. - Parâmetros Eletroquímicos dos Complexos de Pentacianoferrato(II),
 Obtidos dos Voltamogramas Cíclicos em KCl 0,50M
 Potencial ($\pm 0,005$ V) vs Ag/AgCl (AgCl_{sat}/KCl 1,0 M) $t = 25,0^{\circ}\text{C}$

	$v(\text{V.s}^{-1})$	$E_{pa}(\text{V})$	$E_{pc}(\text{V})$	$E_{1/2}(\text{V})$	$i_{pa} 10^4 \text{A}$	$i_{pc} 10^4 \text{A}$
$\text{Fe}(\text{CN})_5\text{p-py}(\text{CO})\text{CHNOH}^{3-}$	0,200	0,340	0,260	0,308	5,90	5,78
$(4,00 \times 10^{-3}\text{M})$	0,100	0,335	0,262	0,305	4,15	3,98
	0,050	0,330	0,263	0,302	2,98	2,92
	0,020	0,330	0,265	0,302	1,88	1,78

$\text{Fe}(\text{CN})_5^{\text{m-py}}(\text{CO})\text{CHNOH}^{3-}$	0,200	0,325	0,240	0,294	4,80	4,70
$(4,06 \times 10^{-3}\text{M})$	0,100	0,320	0,243	0,290	3,39	3,29
	0,050	0,318	0,245	0,289	2,41	2,35
	0,020	0,315	0,250	0,287	1,51	1,60
	0,010	0,312	0,250	0,284	1,07	1,19

TABELA 7.3. - Relações Utilizadas como Critério de Diagnóstico do Processo de Eletrodo para os complexos, $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{3-}$, $4,00 \times 10^{-3} \text{ M}$ em $\text{KCl } 0,50\text{M}$
Potencial ($\pm 0,005\text{V}$) vs Ag/AgCl ($\text{AgCl}_{\text{sat}}/\text{KCl } 1,0\text{M}$) $t = 25,0^\circ\text{C}$

$\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{3-} (\text{L} =)$	$v(\text{V.s}^{-1})$	$i_{\text{pc}}/i_{\text{pa}}$	$E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}} (\text{mV})$	$E_{\text{pa}} - E_{1/2} (\text{mV})$	$i_{\text{p}} \bar{v}^{1/2} 10^3 \text{AV}^{-1/2} \text{s}^{1/2}$
p-py(CO) CH_3	0,200	1,02	63	28	1,14
	0,100	1,00	65	28	1,18
	0,050	1,01	65	29	1,18
	0,020	1,02	63	29	1,20
	0,010	1,00	62	30	1,20
	0,005	0,99	62	30	1,20

m-py(CO) CH_3	0,200	0,98	83	30	0,91
	0,100	0,98	72	28	0,95
	0,050	0,99	64	28	0,97
	0,020	1,00	62	30	0,97
	0,010	0,92	60	28	1,06
	0,005	0,96	60	28	1,00

TABELA 7.4. - Relações Utilizadas como Critério de Diagnóstico do Processo de Eletrodo para os complexos, $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{3-}$, $4,0 \times 10^{-3}\text{M}$ em KCl $0,50\text{M}$
Potencial ($\pm 0,005\text{V}$) vs Ag/AgCl ($\text{AgCl}_{\text{sat}}/\text{KCl } 1,0\text{M}$) $t = 25,0^\circ\text{C}$

$\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{3-}$ (L=)	$v(\text{V.s}^{-1})$	$i_{\text{pc}}/i_{\text{pa}}$	$E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}}(\text{mV})$	$E_{\text{pa}} - E_{1/2}(\text{mV})$	$i_{\text{p}} v^{-1/2} \cdot 10^3 \text{AV}^{-1/2} \text{s}^{1/2}$
p-py(CO)CHNOH	0,200	0,98	80	32	1,32
	0,100	0,96	73	30	1,31
	0,050	0,98	67	28	1,31
	0,020	0,95	65	28	1,26

m-py(CO)CHNOH	0,200	0,98	85	31	1,07
	0,100	0,97	77	30	1,07
	0,050	0,97	73	29	1,08
	0,020	1,06	65	28	1,07
	0,010	1,09	62	28	1,08

No entanto, a relação com o potencial de meio pico é um cri
tério mais utilizado para sistemas com picos alargados.

$$E_{p/2} = E_{1/2} + \frac{28,0}{n} \text{ mV} \begin{matrix} (+ \text{ seg. catódico}) \\ (- \text{ seg. anódico}) \end{matrix}$$

O produto $i_p \times v^{1/2}$ é constante dentro do er-
ro experimental e independente do valor de velocidade de var-
redura dos potenciais. Esta independência observada na figu-
ra 7.3. certamente indica que o processo é controlado por
difusão .

Uma outra maneira de avaliar a reversibilidade
do processo de eletrodo para os sistemas em investigação, é
a comparação destes resultados com os dados provenientes de
composto cujo comportamento é bem conhecido como reversível
e monoeletrônico, nas mesmas condições experimentais. Um es-
tudo neste sentido com o ferrocianeto mostrou-nos que o sis-
tema apresenta todas as condições de reversibilidade a velo-
cidades de varredura de potenciais até $0,050 \text{ V.s}^{-1}$. A veloci-
dades maiores, os valores de ΔE_p ou $E_p - E_{1/2}$ maiores, co-
mo ligeiras diferenças nas demais condições de reversibili-
dade podem ser atribuídas à resistência da célula e pode-
se fazer o uso de compensação da queda ohmica, mas sem ul-
trapassar a faixa de 0,0018(0,18%).

A equação de Randles-Sevcik para a corrente de
pico na voltametria cíclica para processos de eletrodos re-
versíveis é

$$i_p = 602 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot C \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot 0,4463$$

FIG.7.3. Variação do $i_p/v^{1/2}$ em função da velocidade de varredura de potenciais para $Fe(CN)_5L^{3-}$, onde L igual

a a. p-py(CO)CH₃

b. m-py(CO)CH₃

c. p-py(CO)CHNOH

d. m-py(CO)CHNOH

Por esta equação, verifica-se que a corrente de pico é diretamente proporcional à concentração, a uma velocidade de varredura de potenciais constante. A figura 7.4. mostra os dados experimentais de corrente de pico anódico em função da concentração a uma velocidade de varredura de potenciais constante. A relação encontrada é linear e, a partir do coeficiente angular determinou-se os coeficientes de difusão relacionados na tabela abaixo

Coeficientes de difusão dos complexos de $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{3-}$ calculados a partir do gráfico de i_{pa} vs $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{3-}$

$\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{3-}$	$D (10^5 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1})$
$\text{Fe}(\text{CN})_5\text{p-py}(\text{CO})\text{CH}_3^{3-}$	0,48
$\text{Fe}(\text{CN})_5\text{m-py}(\text{CO})\text{CH}_3^{3-}$	0,36
$\text{Fe}(\text{CN})_5\text{p-py}(\text{CO})\text{CHNOH}^{3-}$	0,51
$\text{Fe}(\text{CN})_5\text{m-py}(\text{CO})\text{CHNOH}^{3-}$	0,37

KCl = 0,5M

$t = 25,0^\circ\text{C}$

Os valores de coeficientes de difusão estão na faixa encontrados para a maioria dos complexos de pentacianoferrato(II) (291) e menores do que $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, o que os tornam razoáveis, mostrando que o sistema é realmente controlado apenas por difusão (284).

A semelhança do comportamento dos complexos,

FIG.7.4. Corrente de pico anódico em função da concentração do $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{3-}$ onde $\text{L} =$ a. $\text{p-py}(\text{CO})\text{CHNOH}$ ($v=0,100 \text{ V.s}^{-1}$), b. $\text{m-py}(\text{CO})\text{CHNOH}$ ($v=0,050 \text{ V.s}^{-1}$), c. $\text{p-py}(\text{CO})\text{CH}_3$ ($v=0,020 \text{ V.s}^{-1}$) e d. $\text{m-py}(\text{CO})\text{CH}_3$ ($v=0,020 \text{ V.s}^{-1}$)

bem como a observância dos demais critérios de reversibilidade indicam que os processos de eletrodo podem ser melhor descritos como monoeletrônicos e reversíveis. Admitindo -se este mecanismo, é possível obter o voltamograma cíclico calculado (290), uma vez que os coeficientes de difusão são da ordem de grandeza correta, e compara-lo ao obtido experimentalmente.

A concordância entre a curva calculada e a experimental (FIG. 7.5.) caracteriza bem o processo de eletrodo, descrito como reversível, monoeletrônico, controlado por difusão, correspondente à oxidação do íon metálico central segundo a equação :

A figura 7.6. traz o voltamograma cíclico do complexo $\text{Fe(CN)}_5\text{p-py(CO)CH}_3^{3-}$ a diferentes temperaturas.

Os parâmetros eletroquímicos obtidos estão relacionados na tabela 7.5. e, no gráfico 7.7. estão os dados para avaliar a reversibilidade do processo.

A temperatura afeta o E^0 bem como ΔG^0 através da relação

$$\Delta G = - n F E^0 = \Delta H - T \Delta S \quad (1)$$

A substituição da equação de Gibbs-Helmholtz (1a) na rela

FIG. 7.5.A. Voltamogramas cíclicos calculados admitindo-se um processo monoeletrônico e reversível para $\text{Fe(CN)}_5\text{L}^{3-}$ onde $\text{L} =$ a. p-py(CO)CH_3 e b. m-py(CO)CH_3 com $v = 0,050 \text{ V.s}^{-1}$ $\text{KCl} = 0,050 \text{ M}$ $t = 25,0^\circ\text{C}$ (ooooo) calculado (—) experimental

FIG.7.5.B. Voltamogramas cíclicos calculados admitindo-se um processo monoeletrônico e reversível para $Fe(CN)_5L_3^{3-}$ onde $L =$ a. $p\text{-py(CO)CHNOH}$ e b. $m\text{-py(CO)CHNOH}$ $v = 0,050 \text{ V.s}^{-1}$ (.....) calculado (—) experimental $t = 25,0^\circ C$

FIG.7.6. Voltamogramas cíclicos do complexo $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{p-py}(\text{CO})$.
 CH_3^{3-} $3,99 \times 10^{-3} \text{ M}$ a diferentes temperaturas em
 $\text{KCl } 0,50 \text{ M}$ $v = 0,050 \text{ V.s}^{-1}$

TABELA - 7.5.

Parâmetros eletroquímicos do complexo pentaciano(p-acetilpiridina)ferrato(II) obtidos dos voltamogramas cíclicos a diferentes velocidade de varredura de potenciais e temperatura em KCl 0,50M.

$$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{p-py}(\text{CO})\text{CH}_3^{3-}] = 3,99 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{p-py}(\text{CO})\text{CH}_3] = 4,70 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$\text{Potencial} = E (\pm 0,005) \text{ V vs Ag/AgCl (AgCl}_{\text{sat}}/\text{KCl } 1 \text{ M)}$$

temperatura (°C)	$v(V.s^{-1})$	$E_{pa}(V)$	$E_{pc}(V)$	$E_{1/2}(V)$	$i_{pa} 10^4 A$	$i_{pc} 10^4 A$
1,5	0,200	0,365	0,290	0,340	4,68	4,13
	0,100	0,363	0,293	0,335	3,20	2,92
	0,050	0,360	0,295	0,340	2,25	2,10
	0,020	0,358	0,295	0,330	1,38	1,30
	0,010	0,353	0,293	0,325	0,97	0,86
	0,005	0,353	0,293	0,327	0,69	0,65

10,0	0,200	0,355	0,280	0,330	5,32	4,73
	0,100	0,350	0,283	0,325	3,60	3,35
	0,050	0,350	0,285	0,320	2,53	2,40
	0,020	0,348	0,285	0,320	1,65	1,50
	0,010	0,345	0,285	0,315	1,11	1,05
	0,005	0,345	0,285	0,315	0,79	0,75

18,0	0,200	0,342	0,270	0,320	6,00	5,20
	0,100	0,340	0,270	0,310	4,05	3,65

temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	$v(\text{V}\cdot\text{s}^{-1})$	$E_{\text{pa}}(\text{V})$	$E_{\text{pc}}(\text{V})$	$E_{1/2}(\text{V})$	$i_{\text{pa}} 10^4 \text{A}$	$i_{\text{pc}} 10^4 \text{A}$
18,0	0,050	0,338	0,273	0,310	2,83	2,60
	0,020	0,335	0,275	0,308	1,76	1,65
	0,010	0,335	0,273	0,308	1,25	1,15
	0,005	0,335	0,273	0,305	0,88	0,83

25,0	0,200	0,331	0,258	0,305	6,25	5,58
	0,100	0,330	0,260	0,300	4,28	3,90
	0,050	0,328	0,263	0,300	2,95	2,75
	0,020	0,325	0,263	0,298	1,86	1,75
29,5	0,010	0,325	0,265	0,295	1,29	1,20
	0,005	0,325	0,263	0,295	0,92	0,85

29,5	0,200	0,326	0,253	0,296	6,53	5,83
	0,100	0,325	0,255	0,293	4,45	4,08
	0,050	0,323	0,257	0,290	3,10	2,88

temperatura (°C)	$v(V \cdot s^{-1})$	$E_{pa}(V)$	$E_{pc}(V)$	$E_{1/2}(V)$	$i_{pa} 10^4 A$	$i_{pc} 10^4 A$
29,5	0,020	0,320	0,258	0,290	1,95	1,75
	0,010	0,320	0,255	0,290	1,35	1,23
	0,005	0,320	0,255	0,290	0,97	0,86

33,5	0,200	0,321	0,247	0,290	6,65	5,55
	0,100	0,320	0,248	0,285	4,50	4,15
	0,050	0,317	0,250	0,285	3,18	3,00
	0,020	0,315	0,250	0,285	2,00	1,82
	0,010	0,315	0,248	0,280	1,39	1,25
	0,005	0,315	0,248	0,281	1,00	0,90

42,0	0,100	0,310	0,235	0,275	4,88	4,40
	0,050	0,307	0,238	0,275	3,42	3,20
	0,020	0,303	0,235	0,273	2,17	1,95
	0,010	0,303	0,233	0,273	1,54	1,42
	0,005	0,302	0,225	0,270	1,10	1,05

FIG.7.7.A. Variação do $i_p/v^{1/2}$ em função da velocidade de varredura de potenciais para $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{p-py}(\text{CO})\text{CH}_3^{3-}$ a diferentes temperaturas a. 25,0°C b. 29,0°C c. 33,5°C d. 42,0°C

FIG.7.7.B. Variação do $i_p/v^{1/2}$ em função da velocidade de varredura de potenciais para $Fe(CN)_5p-py(CO)CH_3^{3-}$ a diferentes temperaturas a. $1,5^\circ C$ b. $10,0^\circ C$ c. $18^\circ C$

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = -\Delta S = \frac{\Delta G - \Delta H}{T} \quad (1a)$$

ção (1), possibilita calcular ΔH e ΔS de uma reação pelo coeficiente de temperatura da força eletromotriz reversível.

$$\Delta S = \left(-\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = \left(nF \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad (2)$$

$$e \quad \Delta H = -nFE + nFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

Do gráfico de E^0 em função da temperatura absoluta, determina-se os valores de ΔS e ΔH que são $32 \text{ cal. mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e $21,65 \text{ kcal. mol}^{-1}$, respectivamente (FIG.7.8.A).

A influência da temperatura na corrente de pico pode ser avaliada a partir da equação de Randles-Sevcik, para processos de eletrodo reversíveis

$$i_p = 602 \, n^{3/2} A C v^{1/2} 0,4463 D^{1/2}$$

que pode ser escrita como

$$\frac{i_p}{268,7 \, n^{3/2} A C v^{1/2}} = D^{1/2}$$

FIG. 7.8.A. Gráfico de ΔG em função da temperatura absoluta

$$\Delta S = 32 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta H = 21,6_5 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

ou

$$\ln \frac{i_p}{268,7 n^{3/2} A C v^{1/2}} = \frac{1}{2} \ln D \quad (3)$$

O coeficiente de difusão (D) segue a dependência de temperatura do tipo Boltzman

$$D = D_i e^{-E_a/RT} \quad (4)$$

onde D_i = fator de frequência para difusão

E_a = energia de ativação difusional

Substituindo a equação (4) em (3) tem-se a forma final

$$\ln \frac{i_p}{268,7 n^{3/2} A C v^{1/2}} = \frac{1}{2} \ln D_i - \frac{1}{2} \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (5)$$

A partir do gráfico de $\ln(i_p/n^{3/2}ACv^{1/2})$ ou do tipo representado na figura 7.8 B, pode-se obter a energia de ativação difusional para os processos reversíveis.

O baixo valor de energia de ativação ($E_a \sim 3,1$ kcal/mol.K), mostra mais uma vez que a etapa de oxidação é controlada por difusão.

FIG. 7.8.B. Gráfico de $\ln D$ em função do inverso de temperatura para determinação do coeficiente de ativação (3,1 kcal/mol.K)

$\text{Fe}(\text{CN})_5\text{p-py}(\text{CO})\text{CH}_3^{3-}$ em KCl 0,50 M

7.2. Determinação de Parâmetros Termodinâmicos

As constantes de equilíbrio K , da reação abaixo para os complexos de pentacianoferrato(II) podem ser obtidas das medidas cinéticas para as reações de formação e dissociação (vide CAP. VI).

onde

$$K = \frac{k_L}{k_{-L}}$$

Os parâmetros termodinâmicos, ΔH e ΔS podem ser calculados das diferenças dos parâmetros de ativação das respectivas reações.

$$\Delta H = \Delta H_L^\ddagger - \Delta H_{-L}^\ddagger$$

e

$$\Delta S = \Delta S_L^\ddagger - \Delta S_{-L}^\ddagger$$

Os valores relacionados na tabela 7.6. foram obtidos através dessas relações para os complexos estudados. As variações de entalpia observadas são pequenas, assim como as da constante de estabilidade. As variações de entropia negativa sugerem que a entrada do ligante é acompanhada por um aumento de solvatação.

TABELA .7.6. - Parâmetros Cinéticos e Termodinâmicos para os complexos $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{3-}$

LIGANTES	$k_L (\text{M}^{-1}\text{s}^{-1})$	$k_{-L} (\text{s}^{-1}) \times 10^4$	$K_{II} \times 10^{-5} \text{M}^{-1}$	$\Delta H (\text{kcal/mol})$	$\Delta S (\text{cal/mol.grau})$
p-py(CO)CHNOH	285	6,01	4,74	-11,4	-12
m-py(CO)CHNOH	323	10,4	3,11	-10,45	- 9,8

p-py(CO)CH ₃	498	9,50	5,24	-10,7	-10
m-py(CO)CH ₃	423	16,8	2,52	-10,2	- 9,8

temperatura = $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$

$\mu = 0,10 (\text{LiClO}_4)$

Muitos complexos de pentacianoferrato(II) são oxidados reversivelmente na solução aquosa, formando os complexos correspondentes no estado de oxidação (III) (3).

Os potenciais de meia onda $E_{1/2}$ nos sistemas reversíveis, relacionam-se com os E^0 , através da equação

$$E_{1/2} = E^0 - \frac{0,0592}{n} \log \left(\frac{D_{ox}}{D_{red}} \right)^{1/2}$$

onde D_{red} e D_{ox} , referem-se aos coeficientes de difusão das espécies reduzidas e oxidadas, respectivamente.

De acordo com a equação, os potenciais de meia onda podem ser igualados aos potenciais formais quando os coeficientes de difusão da forma oxidada e reduzida são iguais.

Esta aproximação pode ser estendida aos complexos em estudo onde Schleintz e Von Loewis (291) tem mostrado que para os cianoferratos os coeficientes de difusão da forma reduzida é comparável ao da forma oxidada, sendo este ligeiramente maior.

Os valores de E^0 obtidos da voltametria cíclica estão na tabela 7.7.

Os potenciais formais acompanham a diminuição da energia de transferência de carga, como pode ser observada na figura 7.9. A voltametria cíclica dos compostos $Fe(CN)_5L^{3-}$ onde $L = p-py(CO)H$, $p-py(CO)NH_2$ e $p-py(CO)OCH_3$, está descrita no apêndice.

TABELA 7.7. - Potenciais Formais e Constantes de Associação dos Complexos de Pen-tacianoferrato(II) e (III) a 25,0°C

LIGANTE	$K_{II}/K_{III} \times 10^2$	$K_{II} (10^{-5} M^{-1})$	$K_{III} (10^{-3} M^{-1})$	$E^0 (V)$
p-py(CO)CHNOH	2,93	4,74	1,79	0,536
m-py(CO)CHNOH	1,64	3,11	1,54	0,521

p-py(CO)CH ₃	2,32	5,24	2,04	0,530
m-py(CO)CH ₃	1,99	2,52	1,565	0,526

FIG.7.9. Correlação entre os potenciais formais $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{2-/3-}$ (L = ligantes N-heterocíclicos) com a frequência de transferência de carga $\text{Fe} \rightarrow \text{L}$ ($b_2(yz) \rightarrow b_2(\pi_L^*)$)

Neste gráfico observa-se uma boa correlação entre $E^0_{\text{Fe(CN)}_5\text{L}^{2-}/\text{Fe(CN)}_5\text{L}^{3-}}$ com a energia de transferência de carga (ν_{CT}).

A expressão para o potencial padrão em função da natureza do orbital onde se vai localizar a mudança no número de elétrons (292) é dada por :

$$\Delta G^0 = -F E^0 = -E_J + C(J,J) - \zeta(J) - \Delta\Delta H_c - \Delta\Delta H_s - T\Delta S^0 + \text{cte}$$

E_J é a energia do orbital redox J

$C(J,J)$ é a integral de Coulomb

$\zeta(J)$ é a energia de acoplamento spin-órbita

$\Delta\Delta H_c$ é a diferença das energias das formas oxidada e reduzida

$\Delta\Delta H_s$ é a diferença das energias de solvatação que acompanham a transição ox-red.

Comparando-se esta expressão com a equação (2) mencionada no capítulo V,

$$h\nu = PI_b - E_a + C(a,b) \pm K(a,b) - \Delta H'_c$$

sabe-se que a correlação entre a energia de transição com E^0 só é possível (292) para os sistemas que obedeçam os seguintes requisitos :

(i) as distâncias interatômicas nas formas oxidada e reduzida não devem ser muito diferentes, de modo que

$\Delta\Delta H_c$ e $\Delta H'_c$ sejam tão parecidas quanto possível;

(ii) os termos $C(a,b)$ e $K(a,b)$ são desprezíveis ou pode-se esperar que sejam razoavelmente constante dentro da série estudada;

(iii) a parte doadora (ou receptora) da molécula não deve mudar muito apreciavelmente através da série de compostos comparados, de modo que o valor de PI_b (ou AE_a) seja praticamente constante na série estudada;

(iv) o valor de $\Delta\Delta H_s$ é constante na série comparada;

(v) o valor de ΔS° é constante na série comparada.

A expressão empírica para a entropia da partícula complexa é

$$S^\circ = \frac{3}{2} R \ln M + 37 - \frac{99}{r_o} f Z$$

onde M representa o peso molecular, r_o a distância de equilíbrio metal-ligante, f é um fator que depende do arranjo estereoquímico do complexo e Z representa a carga do complexo. Sendo a composição e a estrutura da forma Ox igual à da forma Red , a variação de entropia ΔS° (com $n = 1$) tem a forma

$$S^\circ = 99 f \frac{(r_o)_{Red} - (r_o)_{Ox}}{(r_o)_{Red} \cdot (r_o)_{Ox}} \cdot Z_r + \frac{1}{(r_o)_{Ox}}$$

Portanto o valor de ΔS^0 será constante para uma série de complexos (ítem (v)) com o mesmo valor de Z , $(r_o)_{Red}$ e $(r_o)_{Ox}$ e com o mesmo arranjo estereoquímico. Em geral, condições (iv) e (v) necessitam de uma diferença constante na carga total entre as espécies oxidada e reduzida e uma distribuição de cargas semelhantes em ambas as espécies, a través da série estudada.

Para uma correlação realmente significativa, o orbital redox deve ser especificado e participar de modo especial na transição espectral, isto é, deve ser um orbital a ou b das formas oxidada ou reduzida.

Se as condições (i) a (v) forem obedecidas poder-se-ia esperar uma correspondência biunívoca entre a variação de E^0 e a de $h\nu$. Isto é difícil de se encontrar, e geralmente se chega somente a uma relação linear entre ambos os valores. A correlação linear é geralmente observada para séries limitadas de complexos, geralmente formada por 3 a 5 compostos (293-295).

Através das informações da figura 7.9. e tabelas 7.6. e 7.7., pode-se dizer que os complexos mencionados basicamente seguem as condições citadas. Os complexos com os ligantes N-heterocíclico carregados são excluídos da correlação feita, pois de imediato não satisfazem o ítem (v).

As variações nos potenciais podem ser interpretadas através do seguinte ciclo:

Com o auxílio da relação $\Delta G = -RT \ln K = -nFE$ o equacionamento desse ciclo fica descrito por :

$$RT \ln K_{\text{II}} + n F E_1^{\circ'} = RT \ln K_{\text{III}} + n F E_2^{\circ'}$$

onde

$$E_{\text{Fe(CN)}_5\text{L}^{2-/3-}}^{\circ'} = E_{\text{Fe(CN)}_5\text{H}_2\text{O}^{2-/3-}}^{\circ'} + \frac{RT}{F} \ln \frac{K_{\text{II}}}{K_{\text{III}}}$$

Como $E_{\text{Fe(CN)}_5\text{H}_2\text{O}^{2-/3-}}^{\circ'}$ é fixo, os diferentes valores de $E_{\text{Fe(CN)}_5\text{L}^{2-/3-}}^{\circ'}$ refletem na realidade as variações relativas nas constantes de estabilidade dos complexos na forma oxidada e reduzida.

Com base nos valores de $E^{\circ'}$ e nos valores de K_{II} conhecidos (TAB.7.6.), pode-se então avaliar os valores correspondentes de K_{III} mostrados na tabela 7.7.

A estabilidade dos complexos de pentacianoferato(III) cresce rapidamente com a basicidade dos ligantes, em consequência da menor influência da retrodoação neste estado de oxidação.

VIII - REAÇÕES FOTOINDUZIDAS

8.1. Sistema $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{py}(\text{CO})\text{CHNOH}^{3-}$ - Fotosubstituição de CN^-

Figard e Petersen (214) verificaram que os complexos de pentacianoferrato(II) com ligantes N-heterocíclicos apresentam a fotosubstituição do ligante L conforme a equação

O rendimento quântico do processo depende da posição do máximo de comprimento de onda da banda de transferência de carga. Observaram ainda que quando a transição de campo ligante (LF) ocorre em energia menor do que a transição de transferência de carga (CT), o rendimento quântico para $(\text{NC})_5\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}^{n-}$ é maior do que no complexo correspondente de $(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}\text{L}^{n+}$.

Segundo os autores, uma das explicações para justificar este rendimento maior, é o fato da fotoquímica do pentacianoferrato(II) ocorrer por um único processo; apenas com a perda do ligante L, ao contrário dos complexos análogos de Ru(II) que apresentam também a fotosubstituição do NH_3 . A não observação da fotosubstituição do ligante cianeto (CN^-) foi atribuída (214) à diferença relativamente grande entre os ligantes L e CN^- (loco citato).

No nosso trabalho preliminar (298), verificamos a fotossustituição do CN^- também nos pentacianoferratos e, o fato pode ser observado através do uso de ligantes adequados que estabilizam os tetracianoferratos. Isto só é possível utilizando-se os ligantes quelantes.

Os complexos $(\text{NC})_5\text{Fe.py}(\text{CO})\text{CHNOH}^{3-}$ apresentam comportamento fotoquímico típico, com deslocamento batocrômico das bandas de transferência de carga, no decorrer da irradiação com luz visível e ultravioleta. O produto formado, é bastante inerte, diferenciando neste sentido com relação aos complexos de pentacianoferrato(II). O fato deste deslocamento espectral ocorrer mesmo para os complexos com os ligantes substituídos em posição para e meta e, sempre com o λ_{max} em torno de 600nm, foi interpretado como indicativo da coordenação bidentada através do oxigênio da carbonila e o nitrogênio da oxima, formando um novo grupo cromóforo.

Para isso, teria que ocorrer inicialmente a fotossustituição do ligante L coordenado pela piridina. Este, quando coordenado pela oxima, apresenta a possibilidade de formar o anel quelato com o uso do grupo $\text{C}=\text{O}$, logo após a saída do cianeto, formando o tetracianoferrato(II) com o ligante $\text{py}(\text{CO})\text{CHNOH}$ coordenado por dois pontos. A formação deste composto pode envolver um outro mecanismo, como por exemplo, a formação de tetracianoferrato(II) com tempo de vida suficiente para ocorrer a coordenação pelo $\text{py}(\text{CO})\text{CHNOH}$.

O processo global pode ser representado de uma

maneira simples por

A figura 8.1. apresenta as variações observadas na solução de $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{p-py}(\text{CO})\text{CHNOH}^{3-}$ com o tempo de irradiação.

O comportamento do $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{m-py}(\text{CO})\text{CHNOH}^{3-}$ irradiado a 366 nm (filtro 12.225) e a 405/408 nm e 436 nm (filtro 12.223) é apresentado nas figuras 8.2. e 8.3.

A variação observada nos espectros destes complexos com o tempo de fotólise apresenta um ponto isosbético, indicativo de que não há complicações térmicas ou reações fotoquímicas secundárias.

Para se determinar a absorptividade molar do produto fotoquímico adiciona-se o ligante $\text{p-py}(\text{CO})\text{CH}_3$ em excesso no final do período de fotólise e guarda-se a amostra no escuro o tempo suficiente para completar a reação representada a seguir

FIG.8.1. Espectro Eletrônico do $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{p-py}(\text{CO})\text{CHNOH}^{3-}$ com o tempo de irradiação

FIG.8.2. Espectro Eletrônico do $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{m-py}(\text{CO})\text{CHNOH}^{3-}$ com o tempo de irradiação ($\lambda_{\text{irr}} = 366 \text{ nm}$) utilizando o filtro 12 225.

FIG.8.3. Espectro Eletrônico do $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{m-py}(\text{CO})\text{CHNOH}^{3-}$ com o tempo de irradiação, utilizando o filtro 12 223 da Coleman.

O tetracianoferrato(II) (azul) é termicamente inerte, e não sofre substituição com a acetilpiridina no tempo de trabalho.

Após esse período, a concentração da espécie fotolisada é determinada pela diferença de concentração inicial e no tempo t do pentacianoferrato(II) remanescente, obtida espectroscopicamente. A partir deste dado, determina-se o rendimento quântico a cada período de irradiação e, os seus valores estão relacionados na tabela 8.1.

Pelas etapas possíveis envolvidas na formação do produto fotoquímico, bem como pela variação do rendimento quântico com o tempo de irradiação, pode-se afirmar que o produto não deve ser formado no processo primário da etapa determinante.

O produto estável da reação fotoquímica deve ser formado de uma ou mais reações térmicas envolvendo os produtos primários, dificultando a elaboração do mecanismo para a reação fotoinduzida.

É interessante notar que o rendimento quântico aumenta com o tempo de irradiação ao contrário do que seria de se esperar para o processo simples, onde a concentração inicial da espécie que absorve a luz diminui com o tempo. É possível que esse período inicial corresponda ao período de indução, determinada pela saída do ligante L coordenado pela piridina.

De qualquer forma, a relação entre o rendimen-

TABELA - 8.1.

Variação do Rendimento Quântico com o Tempo de Exposição
do $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{m-py}(\text{CO})\text{CHNOH}^{3-}$ a $25,0^\circ\text{C}$

FILTRO	tempo(min)	$\phi \times 10^3$
12.225	23	6,87
	45	9,37
	69	10,4
	99	10,9
	201	9,87
<hr/>		
12.223	27	3,20
	45	3,92
	61	4,54
	75	4,86
	97	5,05
	127	5,11
	158	5,24
	175	5,40
	195	5,47

to quântico e a reatividade torna-se mais complexa se o estado reativo não é um daqueles diretamente alcançado pela absorção. Considere-se uma reação A que se origina de um estado reativo i, o qual é alcançado através de uma sucessão de estados excitados secundários j com o tempo de vida τ_j e com velocidades específicas de etapas de conversão k_j . Neste caso obtém-se a seguinte expressão

$$\Phi_a = k_{i,a} \tau_i \pi_i k_j \tau_j$$

onde Φ_a é o rendimento quântico da reação A

$k_{i,a}$ é a reatividade do estado i com respeito a reação A

τ_i é o tempo de vida do estado i

$\pi_i k_j \tau_j$ representa fração de moléculas excitadas que alcança o estado reativo

Se a reação ocorrer inteiramente do estado alcançado pela absorção, ou se a conversão desse estado ao estado reativo ocorrer com a eficiência unitária, o termo $\pi_i k_j \tau_j$ iguala-se a unidade e a equação fica reduzida a $\Phi_a = k_a \tau$. Portanto a determinação da reatividade envolve uma determinação do tempo de vida de pelo menos um estado excitado.

Para se elaborar o mecanismo da reação fotoinduzida do sistema $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{py}(\text{CO})\text{CHNOH}^{3-}$, deve-se investigar as reações fotoquímicas onde o fechamento de anel envolva menos etapas.

8.2. Sistema $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{en}^{3-}$ - Fotosubstituição de CN^-

Um ligante como a etilenodiamina (en) coordena-se ao pentacianoferrato(II) através de um grupo amina e apresenta o segundo grupo livre que permite o fechamento do anel subsequentemente à saída do cianeto, estabilizando o complexo tetracianoferrato(II). Este efeito de vizinhança deve melhorar a eficiência da detecção de fotosubstituição do cianeto ao mesmo tempo que elimina a inconveniência da etapa de fotoisomerização ou fotosubstituição do ligante que acompanha o sistema pentacianoferrato- carbonil-oxima.

Além disso, a reação que se observa no processo apresenta um interesse particular, com possibilidade de aplicação na síntese de complexos tetracianoferrato(II) com ligantes α diiminas formando quelato, em analogia à reação química estudada (299) conforme o esquema apresentado a seguir

A experiência foi conduzida no sistema descrito na seção 4.2.8. com irradiação quase monocromática a 366nm.

Uma vez que o produto formado absorve na mesma

região do reagente, a concentração da espécie formada sô po de ser detetada no final de um determinado período de fotólise, após o deslocamento do pentacianoferrato(II) remanescente com ligante pirazinaamida.

Os rendimentos quânticos relacionados na tabela 8.2. são, portanto, obtidos em experiências independentes e com amostras distintas.

TABELA - 8.2.

Rendimento Quântico do Processo Representado pela Reação (2) com o Tempo de Irradiação (Eq. p. 310)

tempo de irradiação (min)	Φ
67:05	0,0859
118:30	0,0893
150:00	0,0899
195:00	0,0836

O rendimento quântico permanece inalterado, dentro do erro experimental, com o tempo de fotólise. Isto in-

dica que durante o período da medida estão se formando sempre os mesmos produtos nas mesmas proporções e estes, por sua vez não se fotolizam. A fim de comprovar que o produto da reação fotoinduzida é o $\text{Fe}(\text{CN})_4\text{en}^{2-}$, com etilenodiamina coordenada por dois pontos, de acordo com a reação:

A espécie formada fotoquimicamente foi isolada e sua identidade confirmada de duas formas:

- a. espectrofotometricamente
- b. através da oxidação com formação do tetracianoferrato(II) com diimina

Isolamento e Caracterização do Produto Fotoquímico

Após a fotólise por três horas da solução de $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{en}^{3-}$ com excesso de etilenodiamina, interrompeu-se a irradiação e adicionou-se a solução de isonicotinato de sódio. Esta solução é mantida no escuro, pelo menos por 40 minutos, para que a reação térmica esquematizada a seguir se complete

Este procedimento melhora a eficiência da separação, onde se utiliza a técnica de troca iônica, aumentando a diferença de carga entre o produto fotoquímico formado no processo, $\text{Fe}(\text{CN})_4\text{en}^{2-}$, e o pentacianoferrato de partida. A resina utilizada foi Ag 1 - X_2 de 200 a 400 mesh na forma Cl^- (Bio Rad Laboratories) com capacidade de 0,8 meq/ml.

As condições para eluir cada uma das espécies aniônicas quantitativamente foram previamente testadas com misturas simuladas destas espécies na proporção de 1 : 10 , 2 : 10 e 3 : 10 de complexos tetracianoferrato e pentacianoferrato, respectivamente.

O espectro do produto fotoquímico eluído, apresentado na figura 8.4. é concordante com o obtido utilizando $\text{Fe}(\text{CN})_4\text{en}^{2-}$ preparado quimicamente (FIG.11.4) A caracterização do produto foi ainda confirmada através da oxidação deste para a etilenodiiminatetracianoferrato(II) correspondente (299).

FIG.8.4. Espectro Eletrônico de Fe(CN)_4^{2-} eluído da co
luna de resina (---) e ap̄s a oxidação deste(—)

Esta reação foi conduzida na presença de ferri cianeto como oxidante na proporção estequiométrica num meio alcalino ($[\text{OH}^-] \sim 0,08\text{M}$).

A figura 8.4. apresenta o espectro eletrônico de $\text{Fe}(\text{CN})_4\text{en}^{2-}$ e da sua forma oxidada.

A reação representada pela equação (2) é o único processo fotoquímico efetivo que ocorre durante o período de irradiação. Isto pode ser constatado fazendo-se a análise do pentacianoetilenodiaminaferrato(II) consumido e a quantidade do complexo tetraciano correspondente formada. O decaimento da banda em 490 nm de $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{pzamida})^-$ ³ indica que o consumo de $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{en}^{3-}$ é de $8,41 \times 10^{-6}$ moles. Este valor é exatamente igual ao número de moles de $\text{Fe}(\text{CN})_4\text{en}^{2-}$ formado durante a irradiação.

O mecanismo pelo qual poderia ocorrer o fechamento do anel está relacionado com a natureza associativa ou dissociativa do estado excitado. Com a população de orbitais d antiligantes, a distorção de configuração no estado excitado reativo pode ser suficiente para possibilitar o ataque do grupo NH_2 , concomitante com a saída do cianeto.

Caso isso não ocorra, a outra possibilidade seria a da fotolabilização do cianeto, formando um intermediário

rio pentacoordenado, que poderia sofrer ataque tanto do grupo NH_2 como do solvente.

Em analogia com os pentacianoferratos, a água coordenada ao complexo $(\text{CN})_4\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{en})^{2-}$ seria lábil, e sofreria substituição com fechamento de anel. Existe ainda a possibilidade da entrada temporária de outro etilenodiamina

contudo esta etapa deveria ser deslocada para o produto mais inerte, $\text{Fe}(\text{CN})_4\text{en}^{2-}$, que é favorecido pelo efeito quelato.

Para que este mecanismo seja formulado com confiabilidade maior, foram realizados estudos fotoquímicos especulativos, com várias condições de mistura de reagentes que possam detetar os possíveis produtos fotoquímicos primários. A fotólise do etilenodiaminapentacianoferrato(II) na presença de etilenodiamina e fenantrolina foi efetuada com o intuito

to de confirmar se a formulação do intermediário tetraciano-ferrato(II) é viável.

Um ligante mais rígido, como 1,10 fenantrolina, não se coordena ao pentacianoferrato(II). A formação da espécie $\text{Fe}(\text{CN})_4\text{phen}^{2-}$, nestas condições, mostra que o intermediário envolvendo a forma tetracianoferrato(II) tem o tempo de vida suficiente para que o fechamento do anel com fenantrolina se concretize.

A análise dos produtos formados na reação fotoquímica do sistema, evidencia a formação do $\text{Fe}(\text{CN})_4\text{phen}^{2-}$, embora em proporções menores ($\phi \sim 0,012$) do que a espécie $\text{Fe}(\text{CN})_4\text{en}^{2-}$ formada ($\phi \sim 0,063$).

Estes dados mostram que, o mecanismo de fechamento de anel, quando se tem ligante que se coordena ao complexo e, apresenta características quelantes, como a etilenodiamina, pode ocorrer via caminhos mencionados, com contribuição maior do processo onde o fechamento do anel se dá com o nitrogênio livre de etilenodiamina, já coordenada ao complexo.

8.3. Sistema $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CO}^{3-}$ - Fotosubstituição do CO

A fotosubstituição do ligante L nos complexos $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{3-}$, com excitação na banda de campo ligante, foi pouco estudada até o momento. Devido à inércia da substituição térmica do ligante CO, o complexo $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CO}^{3-}$ é um dos que são adequados para tal estudo em condição de irradiação a

baixa intensidade. Como uma inovação, o acompanhamento do processo fotoquímico foi feito com técnica de voltametria cíclica. Os resultados foram confirmados espectroscopicamente (215).

Embora o estudo tenha sido realizado com irradiação a 366nm, a alta concentração do complexo ($2,0 \times 10^{-2} \text{ M}$), assegurou uma absorbância maior do que dois nessa região, para que a fração da luz incidente absorvida pela amostra seja próxima da unidade.

A detecção e análise do produto fotoquimicamente produzido no processo primário, esquematizado a seguir

é feita com a utilização do imidazol em excesso, como ligante auxiliar, para estabilizar o complexo pentacianoferrato(II) formado

A escolha desse ligante auxiliar foi feita em função do potencial de meia onda do complexo por ele formado ($E_{1/2} = 0,120 \text{ V}$ vs Ag/AgCl) de tal forma que não interfira, e que seja suficientemente deslocado em relação ao $E_{1/2}$ correspondente ao sistema $\text{Fe(CN)}_5\text{CO}^{3-}$ ($0,950 \text{ V}$ vs.

Ag/AgCl). Os dados de voltametria cíclica deste último complexo estão no apêndice (11. 3).

A variação do voltamograma em função do tempo de fotólise está representada na figura 8.5. e a concentração do $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{im}^{3-}$ produzido, bem como o rendimento quântico em função do tempo de irradiação está na tabela 8.3.

TABELA 8.3. - Rendimento quântico do processo representado pela equação (3) com o tempo de fotólise

$t_{\text{irrad}}(\text{min})$	$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{im}^{3-}] \times 10^4 \text{M}$	Φ
21	1,47	0,21
40	3,00	0,22
67	4,98	0,22
98	7,15	0,21
120	8,42	0,21
145	9,89	0,20
170	11,3*	0,20

A concentração do $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{im}^{3-}$ produzido no final da irradiação é confirmada através da determinação espectrofotométrica do mesmo, com resultados excelentes que vem a

* concentração determinada espectrofotometricamente = $11,4 \times 10^{-4}$

FIG.8.5. Voltamograma cíclico do complexo $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CO}^{3-}$ $2,00 \times 10^{-2}$ M em KCl 0,5 M a $25,0^\circ\text{C}$, $v=0,020\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ antes da fotólise (—)

Voltamograma cíclico do $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{im})^{3-}$ obtido após a irradiação a 366nm da solução anterior na presença de imidazol.

mostrar um método alternativo de análise sucessiva da espécie fotolisada.

O resultado de várias experiências mostrou que o rendimento quântico da fotodissociação de CO do complexo $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CO}^{3-}$ é $0,23 \pm 0,03$.

Após fotólise prolongada, observa-se traços de tetracianoferrato(II) que é estabilizado pela adição de fenantrolina na solução a ser fotolisada. Este processo apresenta rendimento quântico aproximado de 10^{-2} e, a saída do cianeto pode resultar do complexo de partida, bem como do $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{im}^{3-}$ formado.

Embora o rendimento quântico encontrado para a fotosubstituição do CO esteja dentro do intervalo de 0,2 a 0,4 encontrado (214) para a maioria dos complexos pentacianoferrato(II), é menor do que o encontrado pelo Vogler e Kunkely (212).

Não se tem ainda a explicação definida para a diferença, mas, pode estar relacionada com a diferença das condições empregadas (0,50M KCl, atmosfera inerte, método de análise), bem como, com excitação policromática (300 a 370 nm) empregada no trabalho anterior.

8.4. Discussão

O comportamento fotoquímico observado para os $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{3-}$ leva-nos a formular duas etapas primárias apresentadas a seguir

A natureza do estado excitado responsável pela reação de fotosubstituição é atribuída ao estado excitado triplet de campo ligante(LF).

O diagrama proposto por Figard e Petersen(214), representado no esquema a seguir (ESQ. 8.1.) para os sistemas reativos ($\phi > 0,1$) e não reativos ($\phi < 0,05$), não conduz a uma explicação geral, uma vez que para $\phi > 0,1$; o es

quema representado não é real, nem mesmo para a maioria dos sistemas discutidos pelos autores. Partindo-se da mesma con-

sideração de que os grupos substituintes no anel piridínico não alteram substancialmente a energia do estado excitado de campo ligante (3), a transição de campo ligante permitida por spin ($^1A_1 \rightarrow ^1E(1)$, CAP. V) deve ocorrer em torno de 26 kK. As bandas de transferência de carga $\nu_{TC}(Fe-L)$ para a maioria dos ligantes N-heterocíclicos apresentam energias menores do que esta (vide capítulo V). Dos $Fe(CN)_5L^{3-}$ considerados reativos, apenas a piridina poderia ser ainda representada pelo diagrama 8.1.A. onde o nível 1CT está acima do 1LF . Este mesmo diagrama não é muito eficiente para explicar por que uma irradiação na região do campo ligante apresentaria um rendimento menor do que a irradiação na região da banda de transferência de carga para o complexo $Fe(CN)_5pz^{3-}$ ($\lambda_{irrad} = 365 \text{ nm}$, $\Phi = 0,15$; $\lambda_{irrad} = 436 \text{ nm}$, $\Phi = 0,39$).

Ao mesmo tempo, trabalho mais recente de espectro, tempo de vida e supressão de estados excitados dos complexos de polipiridinaferro(II) realizado por Creutz et al (300), confirmam os trabalhos anteriores (301,302), atribuindo os estados excitados triplets à natureza campo ligante, diferentes daqueles encontrados para os complexos de Ru e Os.

O diagrama representado na figura 8.6. parece ser mais provável e coerente para explicar o comportamento fotoquímico dos complexos $Fe(CN)_5L^{3-}$. Para que uma espécie no estado excitado seja transformada num produto quimicamente distinto do estado fundamental, deve ocorrer algum tipo de reação química. Esta requer um período finito de tempo e

FIG.8.6. Diagrama proposto para $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{3-}$ (A) para L de campo mais fraco do que CN (B) para L de campo mais forte do que CN

ocorrerá com probabilidade maior nos estados excitados de tempo de vida mais longa do que nos estados excitados de vida mais curta. Estados excitados em que a multiplicidade do spin difere daquele do estado fundamental, deve ter uma vida mais longa do que aqueles com a mesma multiplicidade de spin.

A maioria das reações fotoinduzidas nos complexos $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{3-}$ estudados, pode ser explicada pelo diagrama representado na figura 8.6.A., onde a excitação na banda d-d conduz ao estado reativo triplet, campo ligante, através da conversão interna inicial $^1\text{LF} \rightarrow ^1\text{CT}$ seguida de cruzamento intersistema $^1\text{CT} \rightarrow ^3\text{LF}$. A excitação direta ao ^1CT eliminaria a primeira etapa de conversão interna, aumentando a eficiência do processo.

Para o $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CO}^{3-}$ que se enquadra no caso representado pelo diagrama 8.6.B., a evidência direta do estado excitado triplet de natureza campo ligante ($^3\text{A}_2$) foi diretamente detetada pelos Vera e Zuloaga (303), baseada na banda de emissão a 529 nm medida para um sólido a 77K.

Os sistemas $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{3-}$ que apresentam banda de transferência de carga a energia menor do que 20,8 kK, classificados como não reativos pelos Figard e Petersen (214) poderiam ser explicados num esquema, onde o abaixamento de energia da banda de transferência de carga é grande, deslocada neste caso a nível de energia bem próxima ou menor do que ^3LF , conforme apresentado no diagrama 8.2. da página a seguir.

Estas informações posicionam o nível triplet reativo em torno de 20,9 kK (480 nm) em relação ao 1A_1 , sendo que para os ligantes com o campo mais fraco do que o cianeto, provavelmente deve corresponder ao nível 3E de energia mais baixa.

IX - PLANO DE PESQUISA E ALGUNS RESULTADOS PARCIAIS

Os planos de trabalho apresentados a seguir são propostos a fim de complementar os estudos realizados e ou, de dar prosseguimento às atividades de pesquisa envolvendo:

1. Catálise e Reações de Ligantes Coordenados
2. Reações Fotoinduzidas
3. Correlação entre as Propriedades Espectrais e Termodinâmicas

9.1. Catálise e Reação de Ligantes Coordenados

A reação química e a catálise através do ligante coordenado é um campo de enorme potencial, com grandes implicações tecnológicas (vide introdução).

Dentro dessa linha, pretende-se investigar a influência do metal e o seu estado de oxidação na estabilização ou ativação frente a determinadas reações e a sua utilização para preparação de novos compostos de coordenação.

O estudo foi iniciado com a investigação do sistema pentacianoferrato(II)-4-formilpiridina que será descrito na seção 9.4..

Ainda dentro desse campo, pretende-se estudar a reatividade das acetilpiridinas e carbonil-oximas obtidos , coordenados e não coordenados, com as aminas primárias, na

obtenção de base de Schiff, conforme o esquema apresentado a seguir.

M = metal

Através destas reações, espera-se obter as piridina-imina (diimina) da orto-acetilpiridina e oxima-imina, ou dioximas das carbonil-oximas através da reação com hidroxilamina. Esta última, realizada na presença de Fe(II) conduz a um composto com intensa coloração vermelha.

A síntese bem como a reação desses ligantes bidentados que constituem uma classe importante, com grupos cromóforos característicos, apresenta importância na obtenção de ligantes multidentados e na formação de macrocíclicos.

A reação entre as carbonil-oximas com etilenodiamina ou propilenodiamina na presença de Fe(II) leva à formação de composto com intensa coloração azul, cuja provável estrutura é A e B, respectivamente, representados na página a seguir.

A síntese de macrocíclico através da reação de ligante coordenado, mostra outro aspecto da importância do

tema devido à sua relevância a sistemas naturais.

A

B

Os ligantes macrocíclicos podem proporcionar estabilidade cinética mesmo para o íon metálico central que comumente forma complexo lábil. Isto torna-se particularmente interessante no estudo das reações onde se pretende evitar a dissociação metal-ligante.

Nesses sistemas, pretende-se estudar as reações envolvidas, através de técnicas de cinética convencional e rápida, bem como os processos redox, químico e eletroquímico dos produtos formados, e a influência do ligante L nestas propriedades.

9.2. Reações Fotoinduzidas

O comportamento fotoquímico do sistema pentacianoferrato(II)-carbonil-oxima apresentado na presente tese, mostrou que a formação do tetracianoferrato(II), com ligante coordenado por dois pontos, pode ser representada de uma maneira simples por

O produto detetado na reação fotoquímica deve ser formado de uma ou mais reações térmicas, envolvendo mais de um produto fotoquímico primário. O mecanismo da sua formação deve envolver várias etapas como

além daquelas normalmente presentes (vide seção 8.2. para o sistema $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{en}^{3-}$).

O rendimento quântico de sistemas mais simples foi determinado com o objetivo de verificar o estado excitado reativo e compreender o mecanismo da reação de fotosubstituição, e a contribuição de cada uma das etapas associadas à formação de $\text{Fe}(\text{CN})_4\text{py}(\text{CO})\text{CHNOH}^{2-}$.

Este estudo deve ser estendido a todos os ligantes que permitem o fechamento de anel, tal como dipiridina, o-acetilpiridina, e num sistema similar ao carbonil-oximas que é a pirazinaamida.

Pretende-se investigar também as reações de fotossustituição do ligante L nos complexos de pentaciano-ferrato(II) com $\text{P}\phi_3$, $\text{P}(\phi\text{CH}_3)_3$, $\text{As}(\phi\text{CH}_3)_3$ e $\text{Sb}(\phi\text{CH}_3)_3$, que constituem uma classe de compostos inertes e apresentam apenas transições d-d. O sistema permitirá confirmar, o caráter campo ligante da natureza da reação de fotosubstituição, o estado excitado reativo e a validade do diagrama proposto.

9.3. Correlação entre as Propriedades Espectrais e Termodinâmicas nos Compostos de Coordenação

A fim de correlacionar a estrutura, a velocidade e o mecanismo do processo redox mais precisamente, necessitam-se de informações sobre as propriedades do orbital redox e de outros fatores, principalmente relacionados à diferença das energias de formação da forma oxidada e reduzida.

Considerando-se a natureza do processo redox, pode-se correlacioná-lo com outro processo no qual a mudança no número de elétrons seja causada por outro tipo de interação. Por exemplo, interação do sistema atômico com a radiação causando, ou a ionização do sistema (correlação com as propriedades termodinâmicas do par redox), ou uma redistribuição interna da densidade eletrônica ou configuração atômica (correlação com os parâmetros cinéticos da própria reação redox), ou uma excitação seguida por uma reação química (processos redox fotoquímicos) para correlação com os fatores que determinam a diferença das energias de formação de formas oxidada e reduzida).

Dentro dessa linha, pretende-se investigar as propriedades espectrais e termodinâmicas dos complexos mencionados nos temas anteriores, procurando correlacionar os dados de reatividade-estrutura.

O estudo deverá abordar a influência dos substituintes nos ligantes N-heterocíclico nas propriedades espectrais e nos potenciais redox dos pentacianoferrato(II).

Pretende-se verificar as variações observadas, originadas
1a

- (i) influência da basicidade e habilidade de ligação π do ligante.
- (ii) variação de entropia e a entalpia de hidratação do complexo .
- (iii) pelo efeito estérico proveniente do ligante ao adquirir uma orientação mais favorável em torno do íon metálico central.

Destes estudos procurar-se-ã obter as correlações entre os potenciais redox que poderão ser obtidos quimicamente e eletroquimicamente e frequências de transição de transferência de carga com pK_a dos N-heterocíclico substituídos assim como os parâmetros de substituintes - Taft - Hammett(304,305). Posteriormente, a investigação poderá envolver o sistema fotoquímico oxi-redutivo.

Para o desenvolvimento destes trabalhos, pretende-se utilizar diversas técnicas, convencionais ou não, para a elucidação dos sistemas em questão, a fim de obter uma visão ampla sobre as implicações dos fatores estruturais e eletrônicos na sistemática do comportamento químico.

9.4. Resultados Parciais

Dentro da linha envolvendo reação do ligante

ordenado associada à correlação entre as propriedades espectrais e termodinâmicas, foi iniciada a investigação do sistema pentacianoferrato(II)-4-formilpiridina.

O ligante 4-formil piridina em solução aquosa, encontra-se em equilíbrio com a sua forma hidratada, de acordo com a equação

A coordenação do ligante 4-formil piridina, num dado íon metálico ou complexo, pode afetar o equilíbrio da hidratação da seguinte forma:

- a. favorecendo o processo de hidratação, atuando como próton
- b. estabilizando a forma aldeído, atuando como doador de densidade eletrônica para o ligante

Um estudo anterior com o ligante em questão, envolvendo pentacianoferrato(II) (3) mostra que, quando este se apresenta com o estado de oxidação II, o efeito b é marcante, estabilizando a forma aldeído sobre a forma hidrato; já com o estado de oxidação III, o efeito a é predominante, com o equilíbrio sendo totalmente deslocado para a forma hi-

drato.

Tendo em mente o equilíbrio

propos-se a estudar

- a. influência desse equilíbrio na forma do voltamograma cíclico
- b. o efeito produzido no E^0 pelo ligante nas duas formas
- c. utilização da técnica de voltametria cíclica na elucidação de um sistema químico.

9.4.1. Apresentação e Discussão de Dados

O voltamograma cíclico a $25,0^\circ\text{C}$ do sistema representado pelo equilíbrio (1) apresenta um único pico de oxidação e redução com aspecto de um voltamograma cíclico normal, sem complicações (FIG.9.1.).

Uma análise mais cuidadosa dos seus dados, apresentados na tabela 9.1. mostra que ΔE_p diminui anormalmente com a diminuição da velocidade de varredura de potenciais

FIG.9.1. Voltamogramas cíclicos de solução $3,50 \times 10^{-3} \text{ M}$ de $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{P-py}(\text{CO})\text{H}^{3-}$ em $\text{KCl } 0,50 \text{ M}$ a $25,0^\circ \text{C}$
 $v = 0,100 ; 0,050 ; 0,020 \text{ V.s}^{-1}$

FIG.9.2. Voltamogramacíclico do sistema $\text{Fe(CN)}_5\text{P-pyC(OH)}_2\text{H}^{-3} / \text{Fe(CN)}_5\text{P-py(CO)H}^{3-}$ a diferentes temperaturas (42,0 ; 35,0; 25,0; 17,0; 7,5; e 0,5 °C , respectivamente com o deslocamento do potencial no sentido anódico)

assim como a relação i_{pa}/i_{pc} cresce rapidamente com a diminuição da velocidade de varredura de potenciais.

Uma perturbação no sistema, como por exemplo, uma variação na temperatura, poderia permitir a avaliação da constante de hidratação, além da informação de como cada uma das formas presentes no equilíbrio contribuem para voltamo - grama cíclico. Para tal, verificou-se o efeito da temperatu - ra no comportamento eletroquímico do sistema (FIG.9.2).

O mesmo efeito foi verificado no espectro de absorção no visível (3), representado na figura 9.3., cuja banda a 504 nm é atribuída ao pentacianoferrato(II) coordenado ao p-formilpiridina e a banda a 385 nm corresponde à forma hidratada. A variação observada indica que o abaixamento da temperatura favorece o equilíbrio no sentido de maior forma - ção do hidrato.

FIG. 9.3. - Influência da temperatura no equilíbrio (1)

TABELA - 9.1.

Parâmetros eletroquímicos do complexo pentaciano(p-formil
piridina)ferrato(II) obtidos dos voltamogramas cíclicos a
diferentes velocidade de varredura de potenciais e tempe-
ratura em KCl 0,50 M

$$p\text{-pyC(OH)}_2\text{H} / p\text{-py(CO)H} = 3,50 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$\text{Fe(CN)}_5p\text{-pyC(OH)}_2\text{H}^{3-} / \text{Fe(CN)}_5p\text{-py(CO)H}^{3-} = 4,00 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Potencial ($\pm$ 0,005) V vs Ag/AgCl (AgCl_{sat}/KCl 1,0M)

Temperatura (°C)	$v(V \cdot s^{-1})$	$E_{pa}(V)$	$E_{pc}(V)$	$E_{1/2}(V)$	$i_{pa} 10^4 A$	$i_{pc} 10^4 A$
0,5	0,200	0,355	0,260	0,320	3,60	3,49
	0,100	0,350	0,255	0,315	2,62	2,58
	0,050	0,343	0,258	0,310	1,85	1,85
	0,020	0,335	0,260	0,305	1,13	1,26
	0,010	0,333	0,260	0,305	0,89	0,87
	0,005	0,333	0,262	0,305	0,64	0,63

7,5	0,200	0,350	0,240	0,313	3,98	3,78
	0,100	0,340	0,245	0,308	2,86	2,75
	0,050	0,335	0,250	0,285	2,08	2,03
	0,020	0,328	0,248	0,295	1,44	1,36
	0,010	0,325	0,252	0,295	1,04	1,00
	0,005	0,325	0,255	0,295	0,73	0,71

17,0	0,200	0,340	0,225	0,303	4,55	4,29
	0,100	0,335	0,235	0,295	3,34	3,13

temperatura (°C)	$v(V \cdot s^{-1})$	$E_{pa}(V)$	$E_{pc}(V)$	$E_{1/2}(V)$	$i_{pa} 10^4 A$	$i_{pc} 10^4 A$
17,0	0,050	0,325	0,240	0,293	2,41	2,33
	0,020	0,315	0,235	0,283	1,58	1,48
	0,010	0,315	0,240	0,283	1,14	1,07
	0,005	0,314	0,240	0,283	0,80	0,77

25,0	0,200	0,330	0,205	0,293	4,75	4,35
	0,100	0,325	0,210	0,288	3,55	3,19
	0,050	0,320	0,215	0,263	2,60	2,43
	0,010	0,305	0,225	0,273	1,28	1,16
	0,005	0,305	0,230	0,273	0,92	0,84

29,0	0,200	0,325	0,210	0,290	5,40	4,88
	0,100	0,320	0,215	0,265	3,98	3,58
	0,050	0,315	0,220	0,260	2,78	2,60
	0,020	0,305	0,220	0,273	1,78	1,64

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	$v(\text{V}\cdot\text{s}^{-1})$	$E_{\text{pa}}(\text{V})$	$E_{\text{pc}}(\text{V})$	$E_{1/2}(\text{V})$	$i_{\text{pa}} \cdot 10^4 \text{A}$	$i_{\text{pc}} \cdot 10^4 \text{A}$
29,0	0,010	0,303	0,223	0,273	1,27	1,20
	0,005	0,303	0,225	0,273	0,92	0,86

35,0	0,200	0,320	0,202	0,280	5,48	5,13
	0,100	0,315	0,205	0,278	4,05	3,80
	0,050	0,308	0,212	0,278	2,93	2,78
	0,020	0,298	0,210	0,265	1,85	1,72
	0,010	0,298	0,212	0,263	1,34	1,26
42,0	0,005	0,298	0,215	0,263	0,96	0,93

42,0	0,200	0,315	0,190	0,273	6,20	5,24
	0,100	0,305	0,200	0,265	4,65	3,93
	0,050	0,300	0,205	0,263	3,35	2,90
	0,020	0,295	0,210	0,260	2,22	1,93
	0,010	0,295	0,210	0,260	1,62	1,54

O comportamento do voltamograma cíclico em diferentes situações pode ser explicado da seguinte forma:

Na temperatura de $25,0^{\circ}\text{C}$, onde se tem a presença das duas formas (A e B) em equilíbrio, o consumo da espécie que é oxidada mais facilmente pode ser regenerada a certa extensão, através do restabelecimento de equilíbrio a velocidade de varredura de potenciais for suficientemente lenta. Mas, se esta for alta, não se tem tempo de restabelecer o equilíbrio e, como as duas espécies presentes na solução não apresentam os $E_{1/2}$ suficientemente separados para resultar num voltamograma de dois picos, tem-se uma composição destes, como representado a seguir

Essa composição tem como consequência um voltamograma com pico arredondado e menos definido, com um deslocamento do no sentido anódico. Esse efeito também se reflete na corrente de pico anódico, apresentando uma corrente aparente menor em relação à corrente que seria medida se houvesse uma única espécie eletroativa presente àquela concentração (a soma não se efetua nos dois picos).

Isto significa que voltamogramas à baixa velocidade de varredura mostram uma contribuição mais acentuada da forma que se oxida mais facilmente e, se o equilíbrio for deslocado nesse sentido com o auxílio da variação adequada de temperatura, tem-se uma condição em que quase toda a espécie a ser oxidada está convertida nesta forma.

Uma vez que a forma hidratada estabiliza melhor o estado de oxidação III em relação ao aldeído, esta deverá se oxidar a potencial menor (menos anódico). Partindo-se dessa hipótese, que será confirmada mais tarde, sabe-se que tanto o abaixamento da temperatura como da velocidade de varredura de potenciais favorecem no mesmo sentido, de tal forma que à baixa velocidade de varredura de potenciais e temperatura, o voltamograma cíclico passa a se comportar como se estivesse presente uma única espécie.

Isto significa que o $E_{1/2}$ determinado nessas condições, corresponde ao complexo na forma hidrato, $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{p-py}((\text{OH})_2\text{H})^{3-}$. Ou seja, uma vez que à baixa temperatura tem-se quase toda espécie na forma hidrato e, se a velocidade de varredura de potenciais for suficientemente baixa, o equilíbrio se restabelece nesse sentido, o que faz com que nessas condições tenha melhor definição dos picos e, o sistema praticamente se comporta como se estivesse presente uma única espécie eletroativa, no caso o íon $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{p-pyC}(\text{OH})_2\text{H}^{3-}$.

Analisando agora os gráficos de $i_{pa}/v^{1/2}$ em função de $v^{1/2}$ a diferentes temperaturas (Fig. 9.4. e 9.5.), observa-se que à baixa temperatura (FIG. 9.4.) apare

FIG.9.4. Variação do $i_p/v^{1/2}$ em função da velocidade da varredura de potenciais para o sistema $\text{Fe}(\text{CN})_5^{3-}$ com $\text{p-py}(\text{CO})\text{H}/\text{p-pyC}(\text{OH})_2\text{H}$
 (A) $t = 7,5^\circ\text{C}$ (B) $t = 0,5^\circ\text{C}$

FIG.9.5. Variação do $i_p/v^{1/2}$ em função da velocidade de varredura de potenciais para o sistema $Fe(CN)_5^{3-}$ com p-py(CO)H/p-pyC(OH)₂H (A) 42,0; (B) 35,0 e (C) 25,0°C

ce uma queda brusca. Essa Inflexão pode ser atribuída à transição de uma situação em que ocorre oxidação preferencial de uma única espécie para a situação em que as duas formas estão participando do processo de oxidação. Esta última situação ocorre quando se aumenta a velocidade de varredura de potenciais.

A presença do patamar representa portanto, uma condição em que o voltamograma obtido corresponde à espécie $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{p-pyC}(\text{OH})_2\text{H}^{3-}$, o que só se verifica a baixa temperatura. A temperaturas superiores a $7,5^\circ\text{C}$, as duas contribuições aparecem mesmo à baixa velocidade de varredura e que à medida que se aumenta a velocidade de varredura e a temperatura, a presença do complexo com o ligante na forma aldeído acentua-se marcadamente.

Isto significa que, com o abaixamento da velocidade de varredura de potenciais, os potenciais de pico e de meia onda devem-se deslocar no sentido catódico, uma vez que estão promovendo a oxidação da espécie com E^0 menor. Essa diminuição no E_p e $E_{1/2}$ pode ser constatada na tabela 9.1.

Se tudo isso é verdade, à medida que o equilíbrio é favorecido para a espécie que se oxida mais facilmente, tanto o E_p como $E_{1/2}$ da oxidação deveriam ocorrer a potenciais menores. Sabendo-se que o abaixamento da temperatura favorece o equilíbrio no sentido de maior concentração da forma hidrato e, partindo-se do princípio de que esta se oxida mais facilmente; os potenciais de pico e de meia onda a baixa temperatura devem ocorrer na região mais catódica.

À primeira vista, observando-se os dados da tabela 9.1., pode-se ter uma idéia errada de que o potencial se desloca no sentido contrário. Nos estudos de variação de temperatura, não se pode esquecer de computar tanto o efeito da temperatura nos potenciais de pico e meia onda (vide tabela 7.5.) como o próprio efeito no equilíbrio químico.

O efeito de temperatura no sistema similar, realizado com $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{p-py}(\text{CO})\text{CH}_3^{3-}$ mostra que à medida que se diminui a temperatura o potencial de pico desloca-se no sentido mais anódico, numa proporção ditada pela equação

$$\Delta G = - n F E = \Delta H - T \Delta S$$

Através da equação da variação do potencial em função da temperatura, encontrada para o sistema $\text{Fe}(\text{CN})_5^{3-}$ com ligante p-py(CO)CH₃ ($E = 0,72 - 1,32 \times 10^{-3}T$), chega-se aos dados relacionados na tabela 9.2.

Para o ligante p-formilpiridina poderia se esperar um ΔH e ΔS semelhante ao sistema similar p-py(CO)CH₃. Isto causaria um deslocamento semelhante nos potenciais de pico se estivéssemos avaliando apenas o efeito da temperatura no potencial. Uma vez que o equilíbrio químico presente no sistema causa um deslocamento de potencial no sentido contrário (catódico) ao da temperatura, os potenciais a baixa temperatura são bem menos deslocados em relação ao sistema similar.

TABELA - 9.2.

Deslocamento do potencial de pico anódico em função da

temperatura para : (A) $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{p-py}(\text{CO})\text{CH}_3^{3-}$ (B) $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{p-py}(\text{CO})\text{H}^{3-}$

Temperatura (K)	E_{pa} (mV) vs Ag/AgCl	
	A	B
273,5	358	332,5
280,5	349	325
290,0	336	314
298,0	325,5	305
302,0	320	303
308,0	313	298
315,0	303	295

315,0 K, contra 37mV encontrados para o mesmo intervalo de temperatura no sistema em estudo, encontra-se um desvio de 18 mV no sentido catódico para este último. Isto pode ser atribuído ao efeito da temperatura na posição de equilíbrio (1) para a direita.

Se tomarmos o potencial de meia onda do sistema a 0,5°C como sendo correspondente à espécie $\text{Fe}(\text{CN})_5^{3-}$ coordenada com o ligante na forma hidrato e, corrigindo-se o efeito de temperatura, o E^0 aproximado para a espécie, é de 0,50 V. Este valor é bastante coerente dentro da correlação E^0 com a banda de transferência de carga.

Estudo recente realizado pelos Brisset e Biquard (306) não leva em consideração esses efeitos e, muitos dos dados de potenciais bem como de informações sobre o sistema investigado diferem dos comumente encontrados.

Um tratamento mais detalhado poderia fornecer o $E_{1/2}$ do sistema $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{p-py}(\text{CO})\text{H}^{3-}$ e fornecer informações acerca do equilíbrio (1).

X - SUMMARY

The reactions between the pentacyano(nitrosyl) ferrate(II) ion and the o-, m-, p-isomers of acetylpyridine ($\text{py}(\text{CO})\text{CH}_3$) were investigated by stopped flow technique, in order to evaluate the mechanisms of nucleophilic attack on the coordinated nitric oxide ligand. The kinetics of these addition reactions were followed spectrophotometrically, under pseudo first order conditions, at a temperature of 25°C , and $\mu = 0,100$ (lithium perchlorate and lithium hydroxide). A deep blue compound can be observed with a half-life of a few seconds. The formation of such an intermediate was described in terms of the attack of the carbanion of acetylpyridine to the coordinate nitric oxide ligand, in competition with the addition of the hydroxide ion. The experimental rate law for the reaction can be expressed by a pseudo first order equation, consistent with our proposed mechanism; where

$$k_{\text{obs1}} = K \cdot k_L [\text{py}(\text{CO})\text{CH}_3] [\text{OH}^-] + k_{\text{OH}} [\text{OH}^-] + k_{-L}$$

The rate constants k_L and k_{-L} refer to the nucleophilic attack step and the reversal reaction, respectively. The equilibrium constant K represents the formation of the carbanion, while k_{OH} is associated with the parallel addition of the hydroxide ion to NO^+ . The values determined for Kk_L and k_{-L} were, respectively, $196 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$, and 0.090 s^{-1} for p-py(CO)CH₃; $370 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$ and 0.080 s^{-1} for m-py(CO)CH₃; and

$14.2\text{M}^{-2}\text{s}^{-1}$ and 0.046s^{-1} for $\text{o-py}(\text{CO})\text{CH}_3$. The k_{OH} value obtained under the experimental conditions is $0.302\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$

The decay of the intermediate yields the free carbonyloximes in solution. It may be associated with an intrinsic lability of the nitroso species, or even by an internal isomerization leading to a sterically hindered configuration of the ligand. The observed rate law was found to depend on the acetylpyridine and the hydroxide ion concentrations in the following way

$$k_{\text{obs}2} = \frac{k_d K_T [\text{py}(\text{CO})\text{CH}_3] [\text{OH}^-] + k_{\text{OH}} [\text{OH}^-]}{1 + K_T [\text{py}(\text{CO})\text{CH}_3] [\text{OH}^-]}$$

where $K_T = K.k_L/k_{-L}$, and k_d is the rate constant of dissociation of coordinated ligand. The experimental values of K_T and k_d were, respectively, $2.1 \times 10^3\text{M}^{-2}$ and 0.082s^{-1} for $\text{p-py}(\text{CO})\text{CH}_3$; 390M^{-2} and 0.050s^{-1} for $\text{m-py}(\text{CO})\text{CH}_3$; and 295M^{-2} and 0.032s^{-1} for $\text{o-py}(\text{CO})\text{CH}_3$.

Independent experiments using the intermediate species isolated as solids, allowed to confirm the consistency of our two step mechanism. From the pure carbonyl-oxime ligands obtained in this work we have synthesized the substituted complexes of pentacyanoferrate(II) coordinated by pyridine group.

An extensive characterization of the ligands and of the complexes was carried out in this work, including the analysis of the electronic spectra in terms of Gaussians

and log-normal functions, and the assignments of the vibrational spectra. Also examined were the pH effects on the charge transfer spectra, as well as the evaluation of the basicity constants of the coordinated cyanide and the heterocyclic ligands. We have also characterized the intermediates in terms of their electronic and vibrational spectra.

Based on an electrochemical study, using mostly cyclic voltammetry, we have obtained the thermodynamic parameters of the several complexes. A linear correlation between the formal potentials and the energies of the charge transfer transitions was found in this work.

The $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{py}(\text{CO})\text{CHNOH}^{3-}$ complexes were found to be photosensitive, turning slowly to a deep blue color under sun or ordinary light. The photolysis under controlled conditions, with a mercury lamp, in the visible - near uv region, produced neat spectral changes, with isosbestic points indicating a well behaved photochemical process. The product, in contrast to pentacyanoferrate(II) species, was found to be inert toward dimethyl sulfoxide. The same behavior has been observed for tetracyanoferrate(II) complexes with bidentate ligands. In analogy, the blue product was formulated as

Quantum yields were determined at several wavelengths however, it was not possible to distinguish between the following photochemical processes, leading to the tetracyano species :

The second process taking place on the oxime isomer, which may be eventually present in very small amount, is expected to be highly effective because of the neighboring effect enhancing the formation of the 5 member ring. To clarify this point, we have investigated the photochemistry of the $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{en})^{3-}$ complex.

The results indicated that the formation of the $\text{Fe}(\text{CN})_4\text{en}^{2-}$ complex takes place with a quantum yield of $0,087 \pm 0,005$ at 366nm, which is nearly 10 times the values obtained for carbonyl-oxime complexes. In this case, the photochemical process can be analysed quantitatively by determining the amount of the starting complex, or by isolating the tetracyano species by ionic exchange chromatography. Both ways gave comparable numbers, indicating that the measured quantum yields refer to the process

We therefore concluded that the labilization of the CN ligands in the carbonyl-oxime complexes should take place mostly according to the first route.

11.1. Decomposição das Bandas de Absorção

Um espectro de absorção de uma substância registra a variação do coeficiente de extinção molar (ϵ) como função do comprimento de onda (λ) ou do número de onda (ν). Uma grande classe dos espectros de absorção eletrônica é composta de uma ou mais bandas simétricas em relação ao máximo. Várias expressões (237,309) tem sido propostas para descrever a forma exata destas bandas.

Kuhn e Braun (296) citaram a curva Gaussiana simples como melhor aproximação onde pode-se tirar a expressão

$$\epsilon = \epsilon_0 \exp \left[-\left(\frac{\nu - \nu_0}{\delta} \right)^2 \right] \quad (1)$$

ϵ_0 = coeficiente de extinção no máximo de absorção

δ = metade da largura da meia banda (desde que
 $\epsilon = \epsilon_0/2$ para $\sigma = \sigma_0 \pm \delta$)

ν_0 = número de onda no máximo de absorção

A área da banda nessa representação é proporcional ao produto de δ e ν_0 para $\nu_0 \gg \delta$

$$\begin{aligned}
 A &= \int_0^\infty \epsilon \, d\nu = 2\epsilon_0 \int_0^\infty e^{-\frac{(\nu-\nu_0)^2}{\delta^2}} \frac{d(\nu - \nu_0)}{\ln 2} \\
 &= \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{\ln 2}} \epsilon_0 \delta = 2,1289 \epsilon_0 \delta \quad (2)
 \end{aligned}$$

Esta área é proporcional à força do oscilador (310) da transição (probabilidade da transição (P))

$$\begin{aligned}
 f &= P = \frac{1000}{N} \cdot \frac{m c^2}{\pi e^2} 2,30 \int \epsilon \, d\nu = 4,32 \times 10^{-9} \int \epsilon \, d\nu \\
 &= 9,2 \times 10^{-9} \epsilon_0 \delta \quad (3)
 \end{aligned}$$

sendo N = número de Avogadro, e e m a carga e a massa do elétron, e c a velocidade da luz no vácuo (311)

Lowry e Hudson (312) propuseram o uso da fórmula Gaussiana com λ como variável independente, tendo conhecido em muitos casos a uma melhor representação (318).

$$\epsilon = \epsilon_0 e^{-\left(\frac{\lambda - \lambda_0}{\delta}\right)^2} \quad (4)$$

Jørgensen (236) ao analisar as bandas do espectro eletrônico de diversos complexos definiu como curvas ligeiramente distorcidas com metade de meia banda ligeiramente diferentes ($\delta(-)$ e $\delta(+)$). Estas, quando usadas na expressão (1) para $\nu < \nu_0$ e $\nu > \nu_0$, respectivamente, descrevem o espectro dentro da precisão experimental de cerca de 1% (314).

O coeficiente diferencial descontínuo no máximo quando $\delta(-)$ e $\delta(+)$ são diferentes, não é significativo comparado com as variações pequenas de ϵ com ν próximo do máximo.

Tem-se assim um método comum para caracterizar as bandas através de $\tilde{\nu}_0(\text{cm}^{-1})$, $\epsilon_0 (\text{litro.mol}^{-1}\text{cm}^{-1})$ e da área $A (\text{l.mol.cm}^{-2})$.

Para melhor representar a deformação, a área A pode ser calculada através de uma expressão geral

$$A = \int_{\text{banda}} (\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = a_s \epsilon_0 H \quad (6)$$

onde H é a largura da meia banda ($\delta(+)$ e $\delta(-)$), a_s é constante de Smakula (315) que depende da forma da banda, variando de 1,06 para a Gaussiana e a Gaussiana dupla (225) a 1,57 para a Lorenziana (316).

Uma vez que as bandas quase nunca são totalmente simétricas, deve-se informar além destes três parâmetros, aquele correspondente à deformação. Um dado empírico conveniente para tal fim é a razão das distâncias da banda a $\epsilon_0/2$ representada por ρ .

$$\rho = \left(\frac{z_2 - z_0}{z_0 - z_1} \right) \quad (7)$$

Uma reconstrução da forma das bandas de absorção, em todos os seus detalhes, pode ser feita pela fórmula de Edgewood (237,316). Entretanto devido aos erros experimentais, especialmente nas extremidades das bandas onde ocorrem superposições das bandas adjacentes, um procedimento mais comum é utilizar o método de Pearson (317), ajustando funções frequência em estatística.

Em 1969, Siano e Metzler (237) estudaram detalhadamente a forma das bandas dos espectros eletrônicos. Os resultados levaram a uma expressão analítica que se situa na distribuição de Pearson tipo VI. Os autores observaram que a distribuição conhecida como log normal (319,320), descreve bem a forma destas bandas.

A curva log normal tem a seguinte expressão :

$$g(z)dz = \left\{ \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \frac{1}{c(z-a)} \right\} \exp - \left\{ \frac{1}{2c^2} \left[\ln\left(\frac{z-a}{b}\right) \right]^2 \right\} dz \quad (8)$$

$$z > a$$

$$g(z)dz = 0, \quad z < a$$

Onde $g(z)dz$ é a probabilidade de observar ao acaso um valor da variável z entre z e $z + dz$.

A log normal descrita nessa forma tem a área total unitária. Para uma função não normalizada, o coeficiente entre as chaves antes do termo exponencial é trocado pelo

$$\left[y_0 b / (z - a) \right] \exp (-c^2/2)$$

onde y_0 é o máximo de $g(z)$ e os significados geométricos dos parâmetros a , b e c podem ser obtidos na figura abaixo que mostra uma curva log normal típica.

Condicionando a expressão (8) para passar através dos pontos $(y_0/2 ; z_1)$, (y_0, z_0) e $(y_0/2, z_2)$ os parâmetros a , b e c podem ser relacionados a z_0 , H e ρ pela expressão

$$c = (\ln \rho) \sqrt{2 \ln 2} \quad (9)$$

$$b = H [\rho / (\rho^2 - 1)] \exp(c^2) \quad (10)$$

$$a = z_0 - H\rho / (\rho^2 - 1) \quad (11)$$

Substituindo equações (9), (10) e (11) em (8) dá

$$g(z) = y_0 \exp - \left\{ \frac{\ln 2}{(\ln \rho)^2} \left[\ln \left(\frac{z - z_0}{H} \frac{\rho^2 - 1}{\rho} + 1 \right) \right]^2 \right\}$$

$$z > z_0 - \frac{H \rho}{\rho^2 - 1}$$

Sendo esta, uma forma conveniente para a log normal em termos de parâmetros empíricos facilmente obtidos como y_0 , z_0 , H e ρ . Através do uso sucessivo da regra de L'Hospital verifica-se que a medida que ρ se aproxima de 1,0; a distribuição log normal se aproxima assintoticamente a da Gaussiana (318).

A distribuição log normal tem algumas vantagens sobre as outras funções possíveis que tem sido usadas para descrever distribuições assimétricas. Sua conexão íntima com a Gaussiana permite que muitas das suas propriedades

sejam obtidas das propriedades da Gaussiana (319). Esta relação permite utilizar tabelas das Gaussianas nos cálculos. Mas, o mais importante é o fato que a log normal parece ajustar os dados muito bem

11.2. Derivação das Leis de Velocidade

11.2.1. Derivação da lei de velocidade para o mecanismo

$$\frac{d \text{ P}}{dt} = k_1 [\text{ I}] [\text{ L}]$$

$$\frac{d [\text{ I}]}{dt} = k_{-a} [\text{ R}] - k_a [\text{ I}] - k_1 [\text{ L}] [\text{ I}]$$

Assumindo a hipótese do estado estacionário para I, tem-se

$$\frac{d [\text{ I}]}{dt} = 0 \quad [\text{ I}] = \frac{k_{-a} [\text{ R}]}{k_a + k_1 [\text{ L}]}$$

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_{-a} [R] [L]}{k_a + k_1 [L]}$$

sendo $[P]_{\infty} = [P] + [R]$ e $[R] = [P]_{\infty} - [P]$

segue que
$$\frac{d[P]}{[P]_{\infty} - [P]} = \frac{k_1 k_{-a} [L]}{k_a + k_1 [L]} dt$$

integrando

$$k_{obs} = \frac{k_1 k_{-a} [L]}{k_a + k_1 [L]}$$

11.2.2. Derivação da lei de velocidade para o mecanismo

Chamando $[\text{Fe(CN)}_5\text{dmsO}^{3-}] = P$

$[\text{Fe(CN)}_5^{3-}] = I$

$[\text{Fe(CN)}_5\text{L}^{3-}] = R$

$[\text{dimetilsulfóxido}] = \text{dmsO}$

$$\frac{dP}{dt} = k_2 \cdot I \cdot \text{dmsso} - k_{-2} \cdot P \quad (1)$$

$$\frac{dI}{dt} = k_{-1} \cdot R + k_{-2} \cdot P - k_1 \cdot I \cdot L - k_2 \cdot I \cdot \text{dmsso}$$

Assumindo-se a hipótese do estado estacionário em I, tem-se

$$\frac{dI}{dt} = 0 \quad \text{e} \quad I \cdot (k_1 \cdot L + k_2 \cdot \text{dmsso}) = k_{-1} \cdot R + k_{-2} \cdot P \quad (2)$$

substituindo (2) em (1)

$$\frac{dP}{dt} = k_2 \frac{k_{-1} \cdot R + k_{-2} \cdot P}{k_1 \cdot L + k_2 \cdot \text{dmsso}} \cdot \text{dmsso} - k_{-2} \cdot P$$

$$\frac{dP}{dt} = \frac{k_2 k_{-1} \cdot R \cdot \text{dmsso} - k_{-2} k_1 \cdot P \cdot L}{k_1 \cdot L + k_2 \cdot \text{dmsso}} \quad (3)$$

Chamando de R_0 a concentração total do complexo,

$$R_0 = R + P = R_\infty - P_\infty \quad (4)$$

no equilíbrio

$$\frac{P_\infty}{R_\infty} = \frac{k_2 k_{-1} \cdot \text{dmsso}}{k_{-2} k_1 \cdot L} \quad (5)$$

substituindo R por $R_0 - P$ na equação (3) tem-se

$$\frac{dP}{dt} = \frac{k_2 k_{-1} \text{dmso} \cdot R_0 - k_2 k_{-1} \text{dmso} \cdot P - k_{-2} k_1 P \cdot L}{k_1 L + k_2 \text{dmso}} \quad (6)$$

introduzindo a equação (5) em (6), tem-se

$$\frac{dP}{dt} = \frac{k_2 k_{-1} \text{dmso} (R_0 - R - P + k_{-2} k_1 L) P_\infty - P}{k_1 L + k_2 \text{dmso}}$$

considerando - se que $R_0 - R = P_\infty$

$$\frac{dP}{dt} = \frac{(k_2 k_{-1} \text{dmso} + k_{-2} k_1 L) (P_\infty - P)}{k_1 L + k_2 \text{dmso}}$$

$$\frac{dP}{P_\infty - P} = \frac{k_2 k_{-1} \text{dmso} + k_{-2} k_1 L}{k_1 L + k_2 \text{dmso}} dt$$

integrando

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_2 k_{-1} \text{dmso} + k_{-2} k_1 L}{k_1 L + k_2 \text{dmso}}$$

11.2.3. Derivação da Lei de velocidade para o mecanismo

sendo $\frac{k_B k_{-H_2O}}{k_{H_2O}} = k_{fB}$ a expressão (2) fica

$$= k_{fB} K.L.R. + \left((k_B k_{-B}/k_{H_2O}) K.L. - k_{-B} \right) . P \quad (2A)$$

Fazendo o balanço de material

$$R_{eq} + P_{eq} = R + P \rightarrow R - R_{eq} = P_{eq} - P$$

no equilíbrio $\frac{dP}{dt} = 0$ e da equação (2)

$$k_B I.B = k_{-B} . P_{eq}$$

$$k_{fB} K.L.R_{eq} + \frac{k_B k_{-B}}{k_{H_2O}} K.L.P_{eq} = k_{-B} P_{eq}$$

$$k_{fB} K.L.R_{eq} = \left(k_{-B} - \frac{k_B k_{-B}}{k_{H_2O}} K.L. \right) P_{eq} \quad (3)$$

somando e subtraindo na expressão (2A)

$$\begin{aligned} \frac{dP}{dt} &= k_{fB} K.L.(R - R_{eq}) + \left((k_B k_{-B}/k_{H_2O}) . K.L. \right) (P - P_{eq}) \\ &\quad + k_{-B} (P_{eq} - P) \end{aligned}$$

$$\text{como } R - R_{eq} = P_{eq} - P$$

$$\begin{aligned} \frac{dP}{dt} &= k_{fB} K.L. (P_{eq} - P) - (k_B k_{-B}/k_{H_2O}) K.L. (P_{eq} - P) + \\ &\quad k_{-B} (P_{eq} - P) \end{aligned}$$

$$\frac{dP}{dt} = \left\{ k_{fB} K \cdot L + k_{-B} - \frac{k_B k_{-B}}{k_{H_2O}} K L \right\} (P_{eq} - P)$$

$$\frac{dP}{P_{eq} - P} = k_{fB} K \cdot L + k_{-B} - \frac{k_B k_{-B}}{k_{H_2O}} K \cdot L$$

$$k_{obs} = \left(k_{fB} - \frac{k_B k_{-B}}{k_{H_2O}} \right) K L + k_{-B}$$

como $k_{H_2O} \gg k_B k_{-B}$

$$k_{obs} = k_{fB} K L + k_{-B}$$

11.2.4. Derivação da lei de velocidade para o mecanismo

Chamando $[(NC)_5Fe(NO)^{2-}] = R$

$$[py(CO)CH_3] = L$$

$$[py(CO)CH_2^-] = L^-$$

$$[(NC)_5Fe(NO)CH_2(CO)py^{3-}] = I$$

Sendo a etapa (1a), uma reação rápida, as etapas determinantes da reação são (1), (2) e (3)

$$-\frac{dR}{dt} = k_L R L^- - k_{-L} I + k_{OH} R [OH^-]$$

$$\text{sendo } L^- = K L [OH^-]$$

$$-\frac{dR}{dt} = K k_L R \cdot L [OH^-] + k_{OH} R [OH^-] - k_{-L} I \quad (1)$$

no equilíbrio $-\frac{dR}{dt} = 0$ da equação (1)

$$K k_L I [OH^-] R_{eq} + k_{OH} [OH^-] R_{eq} - k_{-L} I_{eq} = 0$$

portanto

$$(K \cdot k_L L [OH^-] + k_{OH} [OH^-]) R_{eq} = k_{-L} I_{eq} \quad (2)$$

somando e subtraindo a equação (2) em (1)

$$-\frac{dR}{dt} = (K k_L L [OH^-] + k_{OH} [OH^-]) R - k_{-L} I - (K k_L L [OH^-] + k_{OH} [OH^-]) R_{eq} + k_{-L} I_{eq}$$

somando e subtraindo a equação (2) em (1)

$$-\frac{dR}{dt} = (K k_L L [OH^-] + k_{OH} [OH^-]) (R - R_{eq}) + (k_{-L} (I_{eq} - I)) \quad (3)$$

Fazendo o balanço de massa

$$R_{eq} + I_{eq} = R + I = R_T$$

$$R - R_{eq} = I_{eq} - I \quad (4)$$

Da igualdade da expressão (4), a equação(3) pode ser escrita da seguinte forma

$$-\frac{dR}{dt} = (K.k_L L [OH^-] + k_{OH} [OH^-] + k_{-L}) R - R_{eq}$$

$$-\frac{dR}{R - R_{eq}} = (K.k_L L [OH^-] + k_{OH} [OH^-] + k_{-L}) dt$$

Integrando

$$k_{obs} = K.k_L L [OH^-] + k_{OH} [OH^-] + k_{-L}$$

11.2.5. Derivação da lei de velocidade para o mecanismo

(K_I)

$$\text{Chamando} \quad \left. \begin{array}{l} [(\text{NC})_5\text{FeNO}_2^{4-}] \\ [(\text{NC})_5\text{FeL}^{3-}] \\ [(\text{NC})_5\text{FeH}_2\text{O}^{3-}]^* \end{array} \right\} = \text{P}$$

$$[(\text{NC})_5\text{Fe}(\text{NO})\text{CH}_2(\text{CO})\text{py}^{3-}] = \text{I}$$

$$[\text{py}(\text{CO})\text{CH}_3] = \text{L}$$

$$[\text{py}(\text{CO})\text{CH}_2^-] = \text{L}^-$$

$$[(\text{NC})_5\text{Fe}(\text{NO})^{2-}] = \text{R}$$

$$\frac{d\text{P}}{dt} = k_d \text{I} + k_{\text{OH}} \text{R} [\text{OH}^-] \quad (1)$$

$$K_I = \frac{\text{I}}{\text{L}^- \cdot \text{R}} \quad (a)$$

$$K = \frac{\text{L}^-}{\text{L} \cdot [\text{OH}^-]} \quad (b)$$

substituindo (b) em (a)

$$K_I = \frac{\text{I}}{K \cdot \text{L} \cdot [\text{OH}^-] \cdot \text{R}} \quad (c)$$

substituindo (c) na expressão (1) e rearranjando chamando de K_T o produto $K_I \cdot K$

*

apenas quando $\text{L} = o\text{-py}(\text{CO})\text{CH}_3$

$$\frac{dP}{dt} = (k_d K_T L [\text{OH}^-] + k_{\text{OH}} [\text{OH}^-]) R \quad (2)$$

Fazendo o balanço de massa

$$P_{\infty} = R_T = R + I + P \quad \therefore P_{\infty} - P = R + I \quad (3)$$

substituindo (c) em (3) e rearranjando

$$P_{\infty} - P = (1 + K_T L [\text{OH}^-]) R$$

$$R = \frac{P_{\infty} - P}{1 + K_T L [\text{OH}^-]} \quad (4)$$

substituindo (4) na expressão (2) e rearranjando

$$\frac{dP}{P_{\infty} - P} = \frac{k_d K_T L [\text{OH}^-] + k_{\text{OH}} [\text{OH}^-]}{1 + K_T L [\text{OH}^-]} dt = k_{\text{obs}} dt$$

Integrando

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_d K_T L [\text{OH}^-] + k_{\text{OH}} [\text{OH}^-]}{1 + K_T L [\text{OH}^-]}$$

11.3. Resultados Experimentais Complementares

11.3.1. Determinação de Teor de Ferro

A determinação analítica do teor de ferro (II) nos complexos de pentacianoferrato foi feita através de titulação potenciométrica.

Empregou-se o Ce(IV) como agente oxidante, num meio tamponado com ácido acético e acetato de sódio 0,5M/0,5M, para evitar a protonação dos complexos.

O potencial formal do Ce(IV) nas condições de trabalho foi avaliado como sendo da ordem de 0,8 V , a partir das curvas de titulação.

As curvas de titulação potenciométrica são bem comportadas, semelhantes àquela apresentada na figura 11.1. para $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{m-py}(\text{CO})\text{CHNOH}^{3-}$.

A partir destes dados, pode-se determinar a dosagem de ferro(II) presente em cada complexo. Os valores obtidos estão relacionados juntos com os dados de microanálise no capítulo IV.

A determinação do ponto de equivalência foi feita pelo método de Gran (320,321) e o gráfico está ilustrado na figura 11.2. para o mesmo complexo.

11.3.2. Determinação das Absortividades Molares

A determinação das absortividades dos complexos

FIG.11.1. Curva de titulação potenciométrica do complexo $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{m-py}(\text{CO})\text{CHNOH}^{3-}$ com $\text{Ce}(\text{IV})$ em meio tamponado com HAc/NaAc (0,5M/0,5M)

FIG.11.2. Avaliação do ponto de equivalência da titulação de $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{-py}(\text{CO})\text{CHNOH}^{3-}$ com $\text{Ce}(\text{IV})$ pelo método de Gran

FIG.11.3. Espectro eletrônico de Absorção no visível para o complexo $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{P-py}(\text{CO})\text{CH}_3^{3-}$ em função da concentração do complexo

FIG.11.4. Espectro Eletrônico de Absorção no Visível para o Complexo Fe(CN)_4^{2-} a concentrações : 0,80; 1,59; 2,00 e $2,42 \times 10^{-3}$ M.

utilizados para fins analíticos é feita a partir da medida de absorbância a várias concentrações (FIG.11.3. e 11.4.)

O gráfico das figuras 11.5. e 11.6. permite avaliar um ϵ igual a $4,22 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para o complexo $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{p-py}(\text{CO})\text{CH}_3^{3-}$ e $3,48 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para $\text{Fe}(\text{CN})_4\text{en}^{2-}$

11.3.3. Parâmetros Eletroquímicos

Os voltamogramas cíclicos dos sistemas auxiliares como $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{p-py}(\text{CO})\text{NH}_2^{3-}$ e $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{p-py}(\text{CO})\text{OCH}_3^{3-}$ bem como do $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CO}^{3-}$ estudado na fotosubstituição de CO, estão nas figuras 11.7. a 11.9. e os parâmetros eletroquímicos obtidos estão relacionados nas tabelas 11.1. e 11.2.

Os coeficientes de difusão avaliados do gráfico de i_{pa} versus concentração do complexo (FIG. 11.10 a 11.12.) são, respectivamente, $0,51 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $0,41 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ e $0,64 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

FIG.11.5. Absorbância em função da concentração do complexo $\text{Fe}(\text{CN})_5p\text{-py}(\text{CO})\text{CH}_3^{3-}$

FIG. 11.6. Absorbância em função da concentração de $\text{Fe}(\text{CN})_4^{2-}$

FIG.11.7. Voltamogramas cíclicos de solução $4,00 \times 10^{-3}$ M de $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{p-py}(\text{CO})\text{NH}_2^{3-}$ em KCl 0,5 M a $25,0^\circ\text{C}$. $v = 0,100$; $0,050$; $0,020 \text{ V.s}^{-1}$.

FIG.11.8. Voltamogramas cíclicos de solução $4,01 \times 10^{-3} \text{ M}$ de $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{P-py}(\text{CO})\text{OCH}_3^{3-}$ em $\text{KCl } 0,50 \text{ M}$ a $25,0^\circ \text{C}$ $v = 0,100 ; 0,050 ; 0,020 \text{ V.s}^{-1}$.

FIG.11.9. Voltamogramas Cíclicos de solução $1,00 \times 10^{-2} \text{ M}$ de $\text{Fe(CN)}_5\text{CO}_3^{3-}$ em KCl 0,50 M a $25,0^\circ\text{C}$
 $v = 0,020 \text{ V.s}^{-1}$ e $0,010 \text{ V.s}^{-1}$

TABELA 11.1 - Parâmetros Eletroquímicos dos Complexos de Pentacianoferrato(II), $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{3-}$, Obtidos dos Voltamogramas Cíclicos em KCl 0,5M
Potencial' ($\pm$ 0,005) V vs Ag/AgCl (AgCl sat/KCl 1M) temp = 25,0°C

$\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{3-}$	$v(\text{V.s}^{-1})$	$E_{\text{pa}}(\text{V})$	$E_{\text{pc}}(\text{V})$	$E_{1/2}(\text{V})$	$i_{\text{pa}} 10^4 \text{A}$	$i_{\text{pc}} 10^4 \text{A}$
$\text{Fe}(\text{CN})_5\text{p-py}(\text{CO})\text{NH}_2^{3-}$ ($4,00 \times 10^{-3}\text{M}$)	0,100	0,325	0,225	0,300	4,46	4,10
	0,050	0,325	0,260	0,295	3,13	2,91
	0,020	0,323	0,255	0,287	1,95	1,80
	0,010	0,320	0,255	0,290	1,35	1,28
	0,005	0,320	0,255	0,290	0,97	0,91

$\text{Fe}(\text{CN})_5\text{p-py}(\text{CO})\text{OCH}_3^{3-}$ ($4,01 \times 10^{-3}\text{M}$)	0,100	0,355	0,240	0,315	3,43	3,35
	0,050	0,345	0,245	0,310	2,55	2,48
	0,020	0,335	0,250	0,310	1,68	1,62
	0,010	0,330	0,250	0,300	1,22	1,18
	0,005	0,330	0,255	0,295	0,88	0,85

TABELA 11.2- Parâmetros Eletroquímicos do Complexo Pentaciano(Carbonil)ferrato(II), $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CO}^{3-}$, obtidos dos Voltamogramas Cíclicos em KCl 0,5 M
Potencial ($\pm$ 0,005) V vs Ag/AgCl (AgCl sat/KCl 1M) temp = 25,0°C

$v(\text{V} \cdot \text{s}^{-1})$	$E_{\text{pa}}(\text{V})$	$E_{\text{pc}}(\text{V})$	$E_{1/2}$	$i_{\text{pa}} 10^4 \text{ A}$	$i_{\text{pc}} 10^4 \text{ A}$	$i_{\text{pc}}/i_{\text{pa}}$
0,050	0,988	0,890	0,957	7,64	7,86	1,03
0,020	0,978	0,895	0,948	5,13	5,17	1,01
0,010	0,975	0,900	0,947	3,75	3,71	0,99

$$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CO}^{3-}] = 1,00 \times 10^{-2} \text{ M}$$

FIG.11.10. Corrente de pico anódico em função da concentração de $Fe(CN)_5 p-py(CO)NH_2^{3-}$

FIG.11.11. Corrente de pico anódico em função da concentração do complexo $Fe(CN)_5 p-py(CO)OCH_3^{3-}$

FIG.11.12. Corrente de pico anódico em função da concentração do complexo $Fe(CN)_5CO_3^{3-}$

XII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. H.L.Conley Jr., R.B. Martin , J. Phys. Chem., 69, 2914 (1965)
2. P. Ford, De F. P. Rudd, R. Gaunder e H. Taube, J. Amer. Chem. Soc., 90, 1187 (1968)
3. H. E. Toma, "*As Influências das Interações de Transferência de Elêtrons no Comportamento dos Complexos de Pentaaminrutênio(II) e de Pentacianoferrato(II) com ligantes insaturados*", Tese de Doutorado, Instituto de Química -USP, 1974
4. A. Zanella e H. Taube, J. Amer. Chem. Soc., 93, 7166 (1971)
5. R.Breslow e D.Chipman, J.Amer.Chem.Soc., 87, 4195 (1965)
6. M. C. Thompson e D.H. Busch, J. Amer. Chem. Soc., 84, 1762 (1962)
7. M. C. Thompson e D. H. Busch, J. Amer. Chem. Soc., 86, 213, (1964)
8. E.L. Blinn e D.H. Busch, Inorg. Chem., 7, 820 (1968)
9. N.F. Curtis e R.W. Hay, Chem. Commun., 524 (1966)
10. N.F. Curtis, Coord. Chem. Rev., 3, 3 (1968)
11. A. C. Kurtz, J. Biol. Chem., 122, 477 (1938)
12. R. Breslow, R. Fairweather e J. Keana, J. Amer. Chem. Soc. , 89, 2135 (1967)

13. R.F. Gould (Ed.), Advan. Chem. Ser., 37, 1963 ; "*Reactions of Coordinated Ligands*"
14. R.W. Hay, Rev. Pure Appl. Chem., 13, 157 (1963)
15. M.M. Jones e W.A. Connor, Ind. Eng. Chem., 55, 15 (1963)
16. M. M. Jones, "*Elementary Coordination Chemistry*", Prentice-Hall, 1964
17. Q. Fernando, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 7, 185 (1965)
18. M. M. Jones, Advan. Chem. Ser., 49, 153 (1965)
19. J. M. Collman, Trans. Metal Chem., 2, 1 (1966)
20. K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breiland, H. Martin, Angew. Chem., 67, 541 (1955)
21. G. Natta e I. Pasquon, Advan. Catalysis, 11, 1 (1959)
22. R. F. Gould (Ed.), Advan. Chem. Ser., 70, 1968; "*Homogeneous Catalysis, Industrial Applications and Implications*"
23. O. Roelen, Angew. Chem., 60, 62 (1948)
24. J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, R. Sieker, Angew. Chem. Internat. Edit., 1, 80 (1962)
25. J. F. Roth, J. H. Craddock, A. Hershman e F. E. Paulik, Chem. Technol., 600 (1971)
26. F. E. Paulik e J. F. Roth, Chem. Commun., 1573 (1968) ;
J. F. Roth, Plat. Metals Rev., 19, 12 (1975); D. Foster,
J. Amer. Chem. Soc., 98, 8461 (1976)
27. A.W. Addison, W.R. Cullen, D. Dolphin e B.R. James, "*Biological Aspects of Inorganic Chemistry*", John Wiley & Sons, 1977

- 27.a. Ibidem, p.141
28. G. L. Eichhorn (Ed.), "*Inorganic Biochemistry*", V.I e II, Elsevier Scientific Pub. Co., 1973
- 28.a. Ibidem, V.I, parte IV
- 28.b. Ibidem, V.II
29. R. F. Gould (Ed.), Advan. Chem. Ser., 100, 1971; "*Bio - inorganic Chemistry* "
- 29.a. Ibidem, p.21
30. M. N. Hughes, "*The Inorganic Chemistry of Biological Processes*", John Wiley & Sons, 1974
31. C. A. McAuliffe (Ed.), "*Techniques and Topics in Bioinorganic Chemistry*", William Clowes & Sons, London, 1975
- 31.a. Ibidem p.61
32. Ei-ichiro Ochiai, "*Bioinorganic Chemistry: An Introduction*", Allyn e Bacon Inc., 1978
33. P. D. Boyer, "*The Enzimes*", V.I a XIII.
- 33.a. Ibidem, V., 587 (1971)
34. M. F. Dunn, Struct. Bond., 22, 61, 1975
35. A.S. MildVan e C. M. Grisham, Struct. Bond., 20, 1, 1974
36. R. D. Jones, D. A. Summerville e F. Basolo, Chem. Rev., 79, 139 (1979)
37. A. W. Adamson e P. D. Fleischauer, "*Concepts of Inorganic Photochemistry*", John Wiley & Sons, Inc., 1975
38. M. S. Wrighton, Topics in Current Chemistry, 65, 378 (1976)

39. M. S. Wrighton, Acc. Chem. Res., 12, 303 (1979)
40. F. Basolo e R. G. Pearson, "*Mechanism of Inorganic Reactions - A Study of Metal Complexes in Solution*", 2nd. Ed., John Wiley & Sons, Inc., 1967; CAP. 7 e 8.
41. A. E. Martell, Pure Appl. Chem., 17, 129 (1968)
42. R. F. Gould (Ed.), Advan. Chem. Ser., 62, 1967, "*Werner Centennial* "
43. N. F. Curtis, Coord. Chem. Rev., 3, 3 (1968)
44. Ei-ichiro Ochiai, Coord. Chem. Rev., 3, 49 (1968)
45. J. P. Collman, Acc. Chem. Res., 1, 137 (1968)
46. L. Vaska, Acc. Chem. Res., 1, 335 (1968)
47. D. H. Busch, Science, 171, 241 (1971)
48. M. A. Taqui Khan e A. E. Martell, "*Homogeneous Catalysis by Metal Complexes* ", V.1, Academic Press, N.Y. 1974
49. L. F. Lindoy, Chem. Soc. Rev., 4, 421 (1975)
50. G. Henrici Olivē e S. Olivē, "*Coordination and Catalysis*" - Monographs in Modern Chemistry, V. 9, 1977
51. M. S. Healy e A. J. Rest, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 21, 1, 1978
52. C. J. Hipp e D. H. Busch, "*Coordination Chemistry* ", Vol. 3, 221, 1978
53. K. F. Purcell e J. C. Kotz, "*Inorganic Chemistry*", p.773 Saunders Co. Philadelphia, 1979

54. J. E. Huheey, *"Inorganic Chemistry . Principles of Structure and Reactivity"*, 2nd. Ed., Cap. 13, Harper & Row, 1978
55. D. F. Martin, *" Preparative Inorganic Reactions "*, 1, 1964
56. P. Krumholz, Cienc. Cult., 24, 327 (1972)
57. B. F. G. Johnson e J. A. Mcleverty, Prog. Inorg. Chem., 7, 277 (1966)
58. W. P. Griffith, Adv. Organometal. Chem., 7, 211 (1968)
59. J. Masek, Inorg. Chim. Acta Rev., 3, 99 (1969)
60. W. G. Connely , Inorg. Chim. Acta Rev., 6, 48, (1972)
61. J. H. Enemark e R. D. Feltham, Coord. Chem. Rev., 13, 339 (1974)
62. K. G. Caulton, Coord. Chem. Rev., 14, 317 (1974)
63. R. Eisenberg e C. D. Meyer, Acc. Chem. Res., 11, 158 (1978)
64. F. Bottomley, Acc. Chem. Res., 11, 158 (1978)
65. J. A. McCleverty, Chem. Rev., 79, 53 (1979)
66. R. Davis, Coord. Chem. Rev., 1, 1 (1981)
67. H. Swinehart, Coord. Chem. Rev., 2, 385 (1967)
68. F. Feigl, *"Qualitative Analysis by Spot Tests "*, p.289, 2nd. Ed., Elsevier, Amsterdam, 1939
69. W. Moser, R. A. Chalmers e A. G. Foggs, Anal. Chim. Acta, 36, 248 (1966)

70. K. W. Loach e M. Carvalho, Anal. Lett., 6, 25, (1973)
71. G. S. Johar, Mikrochim. Acta, 243 (1975 - I)
72. H. E. Toma, M. A. Brito e E. Giesbrecht, Cien. Cult., 30, 215 (1978)
73. M. T. Beck, A. Katho, L. Dozca, Magy. Kem. Foly., 86, 337, (1980); Chem. Abstr., 94, 31053q, 1981
74. G. Brauer, *"Handbook of Preparative Inorganic Chemistry"*, 2nd. Ed., Vol. II, Academic Press., N.Y., 1511, 1965
75. A. G. Ramage, J. Pharmacol., 70, 63 (1980); Chem. Abstr., 249334, 94, 1981
76. L. F. Hirsh, Stroke, 11, 60 (1980); Chem. Abstr., 94, 76792w, 1981
77. D. A. Lowe e B. P. Richardson, Prog. Respir. Res., 14, 134 (1980); Chem. Abstr., 94, 150060, 1981
 J. W. Flacke, W. E. Flack e J. W. Cant, Anesth. Analg., 59, 909 (1980); Chem. Abstr., 94, 150183s, 1981
 E. B. Douple, J. C. Green, M. G. Simic, Int. J. Radiat. Oncol. Biol. Phys., 6, 1545 (1980); Chem. Abstr., 94, 1981
78. B. Landauer, Anaesthescol. Intensivmed., 130, 430 (1980), Chem. Abstr., 94, 24574g, 1981
79. F. Bottomley, W. V. F. Brooks, S. G. Clarkson e S. B. Tong, J. C. S. Chem. Comm., (1973)

- 35, 2193 (1979); Chem. Abstr., 91, 166804u (1979)
81. K. B. Yatsimirskii, Yu. P. Nazarenko, U. V. Zhilinskaya, Tezisy. Dobl. Vkr. Resp. Konf. Fiz. Khim., 12th, 98 (1977); Chem. Abstr., 92, 172116h (1979)
82. J. C. Long, J. L. Thomas, J. C. Lombardi, J. Inorg. Nucl. Chem., 40, 1627 (1978)
83. T. W. Harkins, M. B. Hall, Inorg. Chem., 19, 1735 (1980)
84. J. R. Grigera, G. Reederman, Rev. Chim. Miner., 17, 209, (1980); Chem. Abstr., 93, 247838b, 1980
85. A. Golekiewski, E. Wasielewska, J. Mol. Struct., 67, 183 (1980)
86. F. Bottomley e F. Grein, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1356 (1980)
87. M. C. Zerner e J. E. Ridley, Theor. Chim. Acta, 32, 111 (1973); R. S. Drago, *"Physical Methods in Chemistry"*, p. 72, Saunders, 1977
88. P. Lanza e A. Corbellini, Atti. Accad. Nazl. Lincei, 13, 406 (1952), 14, 65 (1965); Chem. Abstr., 47, 9179, 1953
89. I. M. Kolthoff e P. E. Toren, J. Amer. Chem. Soc., 75, 1197 (1953)
90. P. Zuman e M. Kobat, Collect. Czech. Chem. Commun., 19, 875 (1954)
91. J. Masek, M. G. Bapat, B. Cosovic e J. Dempir, Collect. Czech. Chem. Commun., 34, 485 (1969)
92. J. Masek e J. Dempir, Collect. Czech. Chem. Commun., 34,

- 727 (1969)
93. J. Masek e E. Maslova, Collec. Czech. Chem. Commun., 39
2141 (1974)
94. R. Nast e J. Schmidt, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 8,
383 (1969)
95. B. Jerowska - Trzebiatowska e A. Keller, Inorg. Chim. Acta, 13, 201 (1975)
96. W. P. Griffith, J. Lewis e G. Wilkinson, J. Chem. Soc.,
3993 (1958)
97. D. Mulvey e W. A. Waters, J. Chem. Soc. Dalton Trans.,
951 (1975)
98. R. Nast e J. Schmidt, Z. Anorg. Allgem. Chem., 421, 15
(1976)
99. P.R. Alderman, P. G. Owston e J. M. Rowe, J. Chem. Soc.,
668 (1962)
100. I. Bernal e E. F. Hockings, Proc. Chem. Soc. London, 361
(1962)
101. D. A. C. McNeil, J. B. Raynor e M. C. R. Symons, J. Chem. Soc., 410 (1965)
102. J. B. Raynor, Nature (London) 201, 121 b (1964)
103. E. F. Hockings e I. Bernal, J. Chem. Soc., 5029 (1964)
104. H. Beinert, D. V. Dervartaniam, P. Hemmerich, C. Veegar
e J. D. W. Van Voorst, Biochem. Biophys. Acta, 96, 530
(1965)
105. J. D. W. Van Voorst e P. Hemmerich, J. Chem. Phys., 45,

- 3914 (1966)
106. R. G. Hayes, J. Chem. Phys., 48, 4806 (1968)
107. J. B. Raynor e M. C. R. Symons, J. Chem. Soc. A., 339, (1970)
108. M. C. R. Symons, D. X. West e J. G. Wilkinson, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 11, 55 (1975)
109. R. L. Brennan, M. C. R. Symons e D. X. West, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 11, 61 (1975)
110. D. Mulvey e W. A. Water, J. Chem. Soc. Dalton, 951 (1975)
111. J. Schmidt e W. Dorn, Inorg. Chim. Acta, 16, 223 (1976)
112. M. C. R. Symons, D. X. West e J. G. Wilkinson, Inorg. Chem., 15, 1022 (1976)
113. W. L. OosterLuis e G. Lang, J. Chem. Phys., 50, 4381 (1969)
114. J. Schmidt. H. Kuhr, W. L. Doen e J. Kopf, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 10, 55 (1974)
115. W. L. Bowden, P. Bönner, D. B. Brown e W. Geiger, Jr., Inorg. Chem., 16, 41 (1977)
116. R. P. Cheney, M. G. Simic, M. Z. Hoffman, I. A. Taub e K. D. Asmus, Inorg. Chem., 16, 2187 (1977)
117. *Gmelin's Handbuch der Anorganischen, Chemie, Iron 59B*, Verlag Chemie, GmbH, Berlin, p. 903 (1938)
118. O. Baudisch, Science, 108, 443 (1948)
119. W. P. Griffith, Quart. Revs., 16, 188 (1962)

120. R. P. Mitra, D. V. S. Jain, A. K. Banerjee e K. V. R. Chari, J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 1263 (1963)
121. J. Danon, P. A. Muniz e H. Panapucci, J. Chem. Phys., 41, 3651 (1964)
122. D. A. C. MacNeil, J. B. Raynor e M. C. R. Symons, Proc. Chem. Soc., 364 (1964)
123. B. Jezowska-Trzebiatowska, E. Kalecinska e J. Kalecinski, Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim., 15, 77 (1967) ; Chem. Abstr., 66, 120779v, 1967
124. R. P. Mitra, B. K. Sharma e S. P. Mittal, J. Inorg. Nucl. Chem., 34, 3919 (1972)
125. J. H. Espenson e S.G. Wolwnuk, Inorg. Chem., 11, 2034 (1972)
126. R. Gale e A. J. MacCaffery, J. Chem. Soc. Dalton, 1344 (1973)
127. S. K. Wolfe e J. H. Swinehart, Inorg. Chem., 14, 1049 (1975)
128. T. Jarzynowski, T. Senkowski e Z. Stasicka, Rocz. Chem. 51, 2299 (1977); Chem. Abstr., 88, 1442524, 1978
129. G.V. Buxton, F.S. Dainton e J. Kalecinski, Int. J. Radiat. Phys. Chem., 1, 87 (1969); Chem. Abstr., 71, 34986g, 1969
130. C. Andrade e J.H. Swinehart, Inorg. Chim. Acta., 5, 207 (1971)
131. N. Tarugi, Ann. Chem. Applic., 16, 407 (1926); 17, 519 (1927); Chem. Abstr., 21, 865 (1927)

132. J. Dempir e J. Masek, Inorg. Chim. Acta, 2, 402 (1968)
133. A. Casolari, Rend. Soc. Chim. Ital., 5, 294 (1914) ;
Chem. Abstr., 9, 1435 (1915)
134. V. G. Belikov e V.N. Bernshtein, Sb. Nauchn. Dokl.,
38 (1960); Chem. Abstr., 59, 12182 (1963)
135. P. A. Storie e D. X. West, J. Inorg. Nucl. Chem., 36,
2347 (1974)
136. P. A. Stoeri e D. X. West, J. Inorg. Nucl. Chem., 36,
3885 (1974)
137. L. Cambi, Atti. Accad. Nazl. Lincei, 22, 376 (1912);
Chem. Zent., I, 1756, 1913; Chem. Abstr., 7, 2551 (1913)
138. L. Cambi, Atti. Accad. Nazl. Lincei, 23, 812 (1914);
Chem. Zent., II, 1099, 1914; Chem. Abstr., 9, 452 (1915)
139. L. Cambi, Atti. Accad. Nazl. Lincei, 24, 434 (1915);
Chem. Abstr., 10, 1351 (1916)
140. L. Cambi, Am. Chim. Applic., 17, 55 (1927); Chem. Abstr.
21, 1941 (1927)
141. L. Cambi e L. Szego, Atti. Accad. Nazl. Lincei, 5,
737 (1927); Gazz. Chim. Ital., 58, 64 e 71 (1928); Chem.
Abstr., 22, 2722 (1928)
142. L. Cambi, A. Cagnasso e T. Ricci, Gazz. Chim. Ital., 61
3 (1931); Chem. Abstr., 25, 2383 (1931)
143. J. H. Swinehart e P.A. Rock, Inorg. Chem., 5, 573 (1966)
144. P. Zuman e M. Kabat, Chem. Listy, 48, 358 (1954)
145. D. X. West, J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 1163 (1967)

146. D. X. West, Dissertation Abstr., 25, 5552 (1965); Chem. Abstr., 63, 3680c, 1965
147. D. J. Kenney, T.P. Flynn e J.B. Gallini, J. Inorg. Nucl. Chem., 20, 751 (1961)
148. M.T. Beck, L. Dozsa e I. Szilassy, J. Ind. Chem. Soc., 51, 6 (1974)
149. N. E. Katz, M. A. Blesa, J. A. Olabe e P.J. Aymonino, J. Inorg. Nucl. Chem., 42, 581 (1980)
150. S.K. Wolfe, C. Andrade e S.H. Swinehart, Inorg. Chem., 13, 2567 (1974)
151. B.N. Figgis e C.M. Harris, J. Chem. Soc., 855 (1955)
152. B.N. Figgis e J. Lewis, Prog. Inorg. Chem., 6, 112 (1964)
153. P.A. Rock e J.H. Swinehart, Inorg. Chem., 5, 1078 (1966)
154. E. J. Baran e A. Muller, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 8, 890 (1969)
155. C. Scagliarini, Atti. V. Congr. Nazl. Chim. Pure Appl. Rome, 1935, Pt. I, 546 (1936); Chem. Abstr., 31, 3407 (1937)
156. P.J. Morando, E.B. Borghi, L.M. Schteingart e M.A. Blesa, J. Chem. Soc. Dalton, 435 (1981)
157. G. Scagliarini e G. Avoni, Atti. Accad. Nazl. Lincei, 24, 215 (1936); Chem. Abstr., 31, 4276 (1937)
158. V. Vocek, Pharmazie, 15, 707; Chem. Abstr., 57, 15244 (1962)

160. V.F. Toropova, A.A. Rybkina, Izv. Uyssh. Uchib. Zaved. Khim. Tkhnol., 16, 800 (1973) ; Chem. Abstr., 80,103546p
161. M. Jaksevac-Miksa, V. Hankonyi e V. Karas-Gaspavec, Z. Phys. Chemie Leipzig, 261, 1041 (1980)
162. C. Boedeker, Liebig Ann. Chem., 117, 193 (1861); S. H. Swinehart, Coord. Chem. Rev., 2, 392 (1967)
163. J. Fages e Virgili, Compt. Rend., 134, 1143 (1903)
164. G. Scagliarini, Atti. IV. Congr. Nazl. Chim. Pura Appl., (1932), 597 (1933); Chem. Abstr., 29, 2872 (1932)
165. W. Moser, R.A. Chalmers e A.G. Fogg, J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 831 (1965)
166. A.G. Fogg, A.D. Jones e W. Moser, J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 2428 (1966)
167. A.G. Fogg, A.H. Norbury e W. Moser, J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 2753 (1966)
168. A.G. Fogg, W. Moser e R. A. Chalmers, Anal. Chim. Acta, 36, 248 (1966)
169. E. J. Baran e A. Muller, Z. Anorg. Allg. Chem., 368, 144 (1969)
170. G.S. Johan, J.P. Singh e G. Majumdan, Curr. Sci., (India), 40, 547 (1971)
171. C. Andrade e J. H. Swinehart, Inorg. Chem., 11, 648 (1972)
172. K.W. Loach e T.A. Turney, J. Inorg. Nucl. Chem., 18, 179 (1961)

173. M.Z. Yampol'skii e B. E. Geller, Trkomis po Analit. Khim., 13, 78 (1963); Chem. Abstr., 59, 6993d (1963)
174. J. H. Swinehart e W. G. Schmidt, Inorg. Chem., 6, 232 (1967)
175. S.K. Wolfe e J.H. Swinehart, Inorg. Chim., 7, 1855 (1968)
176. K.W. Loach e M. Carvalho, Anal. Lett., 6, 25 (1973)
177. L. Pavalini, Bool. Chim. Farm., 69, 713 (1930)
178. O. Baudisch, Science, 108, 443 (1948)
179. D.Z. West e D.I. Hassemer, J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 2717 (1970)
180. J. R. Bellinger, K.R. Lindfors e D.X. West, J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 3837 (1970)
181. J. Dempir e J. Masek, Inorg. Chim. Acta, 2, 402 (1968)
182. A.N. Sergeeva, D.I. Semenishin, A.U. Masepa, Zh. Neorg. Khim., 20, 396 (1975)
183. M.T. Beck, A. Katho, L. Dozsa, Inorg. Chim. Acta, 55, L55 (1981)
184. V.F. Toropova, A.A. Rybkina, Zh. Anal. Khim., 28, 1355 (1973); J. Anal. Chem. USSR, 28, 1202 (1974)
185. V.N. Bernshtein e V.G. Belikov, Uspek. Khim., 30, 582 (1961)
186. P. Capieri, R. Scott e E. Simpson, Anal. Chim. Acta, 547 (1969)
187. J.G. Calvert e J.N. Pitt Jr., *"Photochemistry"*, John

- Wiley , N.Y., 1966
188. J. P. Simons, *"Photochemistry and Spectroscopy"*, Wiley (Interscience), London (1971)
 189. J. M. Fitzgerald (Ed), *"Analytical Photochemistry and Photochemical Analysis, Solids, Solutions and Polymers"* Marcel Dekker, Inc., N.Y., 1971
 - 189.a. Ibidem, H.A. Taylor, *"Analytical Methods and Techniques for Actinometry"*, p.91
 190. C.A. Parker, *"Photoluminescence of Solutions"*, American Elsevier, N.Y., 1968
 191. V. Balzani e V. Carassiti, *"Photochemistry of Coordination Compounds"*, Academic Press, London, 1970
 192. L.G. Geoffroy e M.S. Wrighton, *"Organometallic Photochemistry"*, Academic Press, N.Y., 1979
 193. *"Photochemistry"* , A Specialist Periodical Report, The Chemical Society, London
 194. E.A.K. Von Gustorf, L.H.G. Leenders, I. Fischler e R. N. Perutz, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 19, 65 (1976)
 195. J.F. Endicott, Survey of Progress in Chemistry, 7, 41 (1976)
 196. J.M. Kelly, Photochem., 9, 193 (1978); Chem. Abstr., 90 178056u, 1979
 197. B. Hajek, F. Benda, Chem. Listy, 73, 249 (1979)
 198. P.C. Ford, Rev. Chem. Intermed., 2, 267 (1979), Chem. Abstr., 91, 45087d, 1979

- 198a. M.S. Wrighton, Adv. Chem. Ser., 168, 1978; *"Inorganic and Organometallic Photochemistry"*; Chem. Abstr., 89, 120787w, 1978
199. F. Scandola, Org. Chem., 42, 549 (1980); Chem. Abstr., 94, 22810g (1981)
200. M.S. Wrighton, O.S. Ginley, M.A. Schroeder, D.L. Morse, Pure Appl. Chem., 41, 671 (1975)
201. A.W. Adamson, A.H. Sporer, J. Amer. Chem. Soc., 80, 3865 (1958)
202. A.W. Adamson e A.H. Sporer, J. Inorg. Nucl. Chem., 8, 209 (1958)
203. L. Moggi, F. Bolletta, V. Balzani, F. Scandola, J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 2589 (1966)
204. A.W. Adamson, A. Chiang, E. Zinato, J. Amer. Chem. Soc., 91, 5468 (1969)
205. H.A. Davis Wohlers, K.D. Van Tassel, B.A. Bowerman e J. D. Petersen, Inorg. Chem., 19, 2837 (1980)
206. M.S. Wrighton, D. Bredesen, G.S. Hammond e H.B. Gray, Chem. Comm., 1018 (1972)
207. M.S. Wrighton, D. Bredesen, Inorg. Chem., 12, 1707 (1973)
208. A.W. Adamson, W.L. Waltz, E. Zinato, D.W. Watts, P.D. Fleischauer e R.D. Lindholm, Chem. Rev., 68, 541 (1968)
209. G. Emschwiller e J. Legros, Compt. Rend., 261, 1535 (1965)
210. D.J. Kenney, T.P. Flynn e J.B. Gallini, Jr., Inorg. Nucl.

- Chem., 20, 75 (1961)
211. W. Manchot, E. Meney e P. Woringen, Chem. Ber., 45, 2869 (1912)
212. A. Vogler e H. Kunkely, Z. Naturforsch., 30b, 355 (1975)
213. J. Legros, J. Chem. Phys., 61, 923 (1964)
214. J.E. Figard e J. D. Petersen, Inorg. Chem., 17, 1059 (1978)
215. H.E. Toma, N.M. Moroi e N.Y.M. Iha, An. Acad. brasil. Ciênc., no prelo
216. M. Goto, M. Takashita, T. Sakai, Inorg. Chem., 17, 314 (1978)
217. C.G. Hatchard e C.A. Parker, Proc. Royal Soc. Sec. A, 235, 518 (1958)
218. E.F. Caldin, *"Fast Reaction in Solution"*, John Wiley, 1964
219. S.L. Friess, E.S. Lewis e Weissberger (Eds), *"Investigation of Rates and Mechanism of Reactions"*, Technique of Organic Chemistry, 8, Wiley Interscience, N.Y., 2nd. Ed., 1961
220. E.S. Swinbourne, *"Analysis of Kinetic Data"*, Thomas Nelson and Sons, London, 1971
221. D.N. Hague, *"Fast Reactions"*, Wiley (Interscience), London, 1971
222. D.E. Nicodem, M.L.P.F. Cabral e J.C.N. Ferreira, Mol.

- Photochem., 8, 213 (1977)
223. J. Drabek, I. Copciansky, J. Poskocil, Chem. Listy, 73, 139 (1979)
224. A.I. Vogel, " *A Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*", Longmans, Green and Co., London, 2nd. Ed.
225. C. K. Jorgensen, " *Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes*", Addison-Wesley, 1962
226. M.D. Seymour e Q. Fernando, J. Chem. Ed., 54, 225 (1977)
227. A.A. Frost e K.G. Pearson, " *Kinetics and Mechanism*", John Wiley, N.Y., 1961
228. R.S. Nicholson, Anal. Chem., 38, 1406 (1966)
229. H.E. Toma, " *Cianoferratos : Correlações de Estrutura, Reatividade e Intervalência*", Tese de Livre-Docência, Instituto de Química-USP, 1979; e as referências nela contidas
230. L.A.A. Oliveira, " *Cinética e Mecanismo de Transferência de Elétrons no Íon Pentaamin(dimetilsulfóxido)Co(III)*", Tese de Doutorado, Inst. de Química-USP, 1977
231. H.E. Toma. A.A. Batista, Anais V. Cong. Anual da Soc. Bras. Biofis., p.71, 1980; H.E. Toma, A.A. Batista e H. B. Gray, submetido à publicação
232. J.M. Martins, " *Estudo Espectroscópico e Cinético da Interação do Imidazol, Glicina e L-Histidina com Íon Pentacianoferrato(II)*", Dissertação de Mestrado, Inst. de Química-USP, 1978

233. A.A. Batista, " *Cinética da Interação da Metionina-Sulfóxido e Metionina-Sulfona com o íon Pentacianoferrato (II)* ", Tese de Mestrado, Inst. de Química-USP, 1978
234. M.S. Takasugi e H.E. Toma, Cienc. Cult.(supl.), 32, 360 (1980)
235. T.M. Lowry e H. Hudson, Phil. Trans., A232, 117 (1933)
236. C.K. Jorgensen, Acta. Chem. Scand., 8, 1495 (1954)
237. D.B. Siano e D.E. Metzler, J. Chem. Phys., 51, 1856 (1969)
238. D.B. Siano, J. Chem. Ed., 49, 755 (1972)
239. H.B. Gray e C.J. Ballhausen, J. Chem. Phys., 36, 1151 (1962)
240. S.F. Mason, J. Chem. Soc., 2071 (1954)
241. S.F. Mason, J. Chem. Soc., 124 (1959); ibidem, 1247 (1959)
242. H.H. Jaffé e M. Orchin, " *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy* ", John Wiley, N.Y., 1962
243. J.N. Murrell, " *The Theory of the Electronics Spectra of Organic Molecules* ", Chapman and Hall Ltd., London, 1971
244. J.R. Dyer, " *Aplicação de Espectroscopia de Absorção aos Compostos Orgânicos* ", Ed. Edgard Blucher Ltda. e Ed. da USP, 1969
245. P. Day e N. Sanders, J. Chem. Soc., 1536 (1967)
246. E. Rabnowitch, Rev. Mod. Phys., 32, 289 (1960)
247. C.C.J. Roothaan, Rev. Mod. Phys., 32, 289 (1960)

248. M. Kauzmann, "*Quantum Chemistry*", Acad. Press, 6a. Ed., 1967
249. R.S. Mulliken, J. Amer. Chem. Soc., 74, 811 (1952)
250. R.A.D. Wentworth e T.S. Piper, Inorg. Chem., 4, 709 (1965)
251. R. Gale e A.J. MacCaffery, J. Chem. Soc. Dalton, 1344 (1973)
252. J.H. Espenson e S.G. Wolenuk Jr., Inorg. Chem., 11, 2034 (1972)
253. A.A. Schilt, J. Amer. Chem. Soc., 82, 5779 (1960)
254. E.O. Fisher, Pure Appl. Chem., 30, 353 (1972)
255. A. Chakravorty, Coord. Chem. Rev., 13, 1 (1974)
256. N.Y. Murakami e H.E. Toma, Cien. Cult., (supl.), 32, 444 (1980)
257. M.S. Takasugi e H.E. Toma, Cien. Cult., (supl.), 31, 333 (1979); 19 Encontro Regional de Química, p.74 (1979)
258. A.L. Coelho, "*Estudo da Interação de Bases Púricas e Pirimidínicas com o Íon Pentacianoferato(II)*", Tese de Doutorado, Instituto de Química-USP, 1979
259. N.E. Katz, M.A. Bleza, J.A. Olabe e P.J. Aymonino, Inorg. Chim. Acta, 27, L65 (1978)
260. D.H. Macartney e A. McAuley, Inorg. Chem., 18, 2891 (1979)
261. G.C. Pedrosa, N.L. Hernández, N.E. Katz e M. Katz, J. Chem. Soc. Dalton, 2297 (1980)

262. A.A. Batista e H.E. Toma, An. Acad. brasil. Ciênc., 52, 703 (1980)
263. N.Y. Murakami e H.E. Toma, Ciênc. Cult., (supl.), 28, 8149 (1978)
264. H.E. Toma, J.M. Martins e E. Giesbrecht, J. Chem. Soc. Dalton, 1610 (1978)
265. R. Piontelli, Gazz. Chim. Ital., 89, 357 (1953)
266. N.B. Colthup, L.H. Daly e S.E. Wiberley, *"Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy"*, Academic Press, 1964
267. L.J. Bellamy, *"The Infrared Spectra of Complex Molecules"* Chapman and Hall, London, 1975
268. A.R. Katritzky, *"Physical Methods in Heterocyclic Chemistry"*, Academic Press, 1963
269. K. Nakamoto, *"Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds"*, Wiley Interscience, 2ª Ed., 1970
270. C.N.R. Rao, *"Chemical Applications of IR Spectroscopy"*, Academic Press, N.Y., 1963
271. D. Heinert e A.E. Martell, J. Amer. Chem. Soc., 81, 3933 (1959)
272. R.N. Jones, W.F. Forbes, W.A. Muller, Can. J. Chem., 35, 504 (1957)
273. R. N. Jones e E. Spinner, Can. J. Chem., 36, 1020 (1958)
274. A.R. Katritzky, Quart. Rev., 13, 353 (1959)
275. A.R. Katritzky e A.R. Hands, J. Chem. Soc., 2202 (1958)

276. A.R. Katritzky, A.R. Hands e R.A. Jones, J. Chem. Soc., 3165 (1958)
277. A.R. Katritzky e J.N. Gardner, J. Chem. Soc., 2198 (1958)
278. N.B. Colthup, J. Op. Soc. Amer., 40, 397 (1950)
279. R.A. Krause, N.B. Colthup e D.H. Busch, J. Phys. Chem., 65, 2216 (1961)
280. W.P. Griffith e G.T. Turner, J. Chem. Soc., A, 858 (1970)
281. D.R. Moura, "*Voltametria Cíclica do Európio em Solução Aquosa e em Solução de Água e Formamida*", Dissertação de Mestrado, Dept. Química - ICE - UFMG, 1974
282. A.V. Benedetti, "*Oxidações Eletroquímicas de Derivados Organocobalto(III) com Estrutura Eletrônica Deslocalizada- Modelo do Coenzima B₁₂*", Dissertação de Mestrado, Inst. de Química - USP, 1977
283. M. Rock, "*Voltametria Cíclica, Propriedades Termodinâmicas e Espectrais de Complexos Diimínicos de Ferro em Acetonitrila*", Tese de Mestrado, Inst. de Química- USP, 1977
- 284. N. Y. Murakami, "*Reduções Eletroquímicas dos Complexos Diimínicos de Ferro(II) em Acetonitrila*", Tese de Mestrado, Inst. de Química - USP, 1977
285. L. O. S. Bulhões, "*Estudos de Reações Eletroquímicas em Carbonato de Propileno I- Lantanídios, II- Complexos Diimínicos de Ferro*", Tese de Doutorado, Inst. de Química - USP, 1980

286. A.V. Benedetti, "*Estudo Eletroquímico de Derivados de Organo-Cobalto(III) com Estrutura Eletrônica Deslocalizada*", Tese de Doutorado, Inst. de Química - USP, 1980
287. R.Adams, "*Electrochemistry at Solid Electrodes*", Marcel Dekker, Inc., N.Y., 1969
288. E.R. Brown e R.F. Large, "*Cyclic Voltametry, AC Polarography and Related Techniques of Chemistry*" no *Physical Methods of Chemistry - Electrochemical Methods*". V. I, II-A, p. 423, Wiley Interscience, N.Y., 1971
289. Z. Galus, "*Fundamentals of Electrochemical Analysis*", John Wiley & Sons Inc., N.Y., 1976
290. R.S. Nicholson e I. Shain, Anal. Chem., 36, 706 (1964) ibidem, 37, 178 (1965)
291. K.D. Schleintz e G. Von Loewis, Z. Chem., 15, 493 (1975); Chem. Abstr., 84, 79865b (1976)
292. A.A. Vlecek, Electrochim. Acta, 13, 1063 (1968)
293. M.J. Barker-Hawkes, E. Billig e H.B. Gray, J. Amer. Chem Soc., 88, 4870 (1966)
294. I. Shupak, E. Billig, R.J.H. Clark, R. Williams e H.B. Gray, J. Amer. Chem. Soc., 86, 4594 (1964)
295. H. B. Gray, "*Transition Metal Chemistry*", R.L. Carlin (Ed.), Marcel Dekker, Inc., N.Y., vol. 1, p.239, 1965
296. W. Kuhn e E.Z. Braun, Z. Physik. Chem., 8B, 281 (1930)
297. N.Y. Murakami e H.E. Toma, 19 Encontro Regional de Quí-

- mica, p.72 (1979)
298. N.Y. Murakami e H.E. Toma, Ciênc. Cult., (supl.), 32, 443 (1980)
 299. A.M.C. Ferreira e H.E. Toma, Ciênc. Cult., (supl.), 32, 361 (1980)
 300. C. Creutz, M. Chou, T.L. Netzel, M. Okumura e N. Sutin, J. Amer. Chem. Soc., 102, 1309 (1980)
 301. A.D. Kirk, P.E. Hoggard, G.B. Porter, M.G. Rockeley e M. W. Windsor, Chem. Phys. Lett., 37, 199 (1976)
 302. A.J. Street, D.M. Goodall e R.C. Greenhow, Chem. Phys. Lett., 56, 326 (1978)
 303. L. Vera e F. Zuloaga, Inorg. Chem., 17, 765 (1978)
 304. N.B. Chapman e J. Shorter Eds., *"Advances in Free Energy Relationships"*, Plenum Press, N.Y., 1972
 305. J. Shorter, *"Correlation Analysis in Organic Chemistry: An Introduction to Linear Free-Energy Relationships"*, Clarindon Press, Oxford, 1973
 306. J.L. Brisset e M. Biquard, Inorg. Chim. Acta, 53, L125, (1981)
 307. R.P. Bell e Lidwell, Roy. Soc. A., 154, 414 (1936) ,
apud. Trans. Faraday Soc., 39, 253 (1943)
 308. R.P. Bell, Trans. Faraday Soc., 39, 253 (1943)
 309. B.E. Barker, Chem. Soc. Rev., 9, 143 (1980)
 310. A. Rubinowicz, Rept. Prog. Phys., 7, 14 (1939)

311. L.J.F. Broer, C.J. Gorter e Hoogschagen, J. Physica. 11
231 (1945)
312. T.M. Lowry e H. Hudson, Phil. Trans., A232, 117 (1933)
313. A. Mead, Trans. Faraday Soc., 30, 1055 (1934)
314. C.K. Jorgensen, Acta Chem. Scand., 8, 175 (1954)
315. J.J. Markham, Rev. Mod. Phys., 31, 956 (1959)
316. H. Cramer, "*Mathematical Methods of Statistics*", Princeton University Press, N.J., 1954
317. K. Pearson, Phil. Trans., 216, 456 (1912)
318. P. Yuan, Ann. Math. Stat., 4, 30 (1933)
319. J. Aitcheson, "*The Log Normal Distribution*", Cambridge University Press, Cambridge, 1953
320. G. Gran, Acta Chem. Scand., 4, 559 (1950)
321. F.J.C. Rossotti e H. Rossotti, J. Chem. Ed., 42, 375
(1965)
322. C.J. Ballhausen e W. Moffitt, J. Inorg. Nucl. Chem., 3,
178 (1956)