UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

INFLUÊNCIAS DAS INTERAÇÕES DE TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRONS NO COMPORTAMENTO DOS COMPLEXOS DE PENTAAMINRUTÊNIO(II) E DE PENTACIANOFERRATO(II) COM LIGANTES INSATURADOS

Henrique Eisi Toma

Tese de Doutoramento apresentada ao Departamento de Química Fundamental do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

Orientador: Prof. Dr. John Michael Malin

São Paulo

1974

A meus pais,

a Henry Taube,

a Ernesto Giesbrecht

e à memória de

Pawel Krumholz.

Agradecemos

Ao Prof. Dr. John M. Malin, pela orientação segura e amiga, e pela dedicação e interesse com que acompanhou o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Ernesto Giesbrecht, pela confiança depositada, colaboração e pelas palavras de incentivo que tanto nos ajudaram.

Ao Prof. Dr. Henry Taube e ao saudoso Prof. Dr. Pawel Krumholz, pelas proveitosas discussões, pelos ensinamentos e pelo muito com que contribuiram e têm contribuido para a nossa formação.

Ao Prof. Dr. Geraldo Vicentini, pelo apoio e preciosa ajuda no início dos nossos trabalhos.

Aos professores e colegas do Instituto de Química, que contribuiram para a realização desta tese, e em particular, à Viktória K. L. Osório pelas inúmeras sugestões e pelas referências sobre a química dos sulfóxidos.

Aos organizadores e às entidades que possibilitaram a realização dos nossos trabalhos, e em especial, a Wesley Copeland pelo desempenho com que tem colaborado para as nossas atividades.

Aos funcionários do Instituto de Química, que de diversas maneiras nos auxiliaram, e em especial, ao Sr. Antonio G. Ayrosa pela valiosa assistência que nos tem prestado.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pelas bolsas e auxílios concedidos nos primeiros anos do nosso trabalho.

ÍNDICE

Página

1. Introdução

1.1. Considerações gerais sobre o conceito de ácido e base 1

1.2. Alguns aspectos da química do rutênio II e III 9

1.3. Alguns aspectos da química dos ciano-complexos de ferro(II) 13

1.4. Analogias entre os complexos de pentacianoferrato(II) e de pentaaminrutênio(II) 15

1.5. Objetivos da tese 16

1.6. Considerações sobre os tópicos abordados 18

2. Preparação e purificação dos compostos

2.1. Reagentes 24

2.2. Sínteses 32

3. Aparelhagens e técnicas experimentais

3.1. Medidas de pH e de f.e.m. 39

3.2. Medidas de condutância 39

3.3. Espectros de absorção no visível e ultravioleta 40

3.4. Espectros de absorção no infravermelho 40

3.5. Espectros de ressonância nuclear magnética ... 40

3.6. Medidas cinéticas de reações lentas 40

3.7. Medidas cinéticas de reações moderadamente rápidas 41

3.8. Medidas cinéticas de reações rápidas 41

3.9. Técnicas de trabalho em atmosfera inerte 43

3.10 Tratamento dos dados experimentais 43

3.11 Avaliação dos erros 44

4. Condutâncias e espectros eletrônicos

4.1. Resultados de medidas de condutância 47

4.2. Espectros Eletrônicos 48

4.3. Discussão e tentativa de atribuição dos espectros 58
4.4. Considerações teóricas sobre as bandas de transferência de elétrons 72
4.5. Estabilização orbital através de interações de transferência de elétrons..... 82
4.6. Intensidades das transições de transferência de elétrons 83
4.7. Efeitos do pH sobre as bandas de transferência de elétrons 85
4.8. Influência do solvente sobre as bandas de transferência de elétrons 93

5. Potenciais de Oxidação
5.1. Caracterização dos produtos de oxidação 97
5.2. Potenciais formais de oxidação 103

6. Espectros de absorção no infravermelho
6.1. Frequências vibracionais do grupo $M-NH_3$ 113
6.2. Frequências vibracionais do grupo M-CN 114
6.3. Vibrações associadas aos ligantes heterocíclicos coordenados 116
6.4. Espectros vibracionais dos complexos com o ligante dimetil sulfóxido 117

7. Espectros de Ressonância Nuclear Magnética (^1H)
7.1. Espectro de RNM do complexo pentaamin(N-metil pirazínio)rutênio(II) 127
7.2. Espectros de RNM dos complexos de pentacianoferrato(II) com ligantes N-heterocíclicos 131
7.3. Interpretação dos deslocamentos químicos observados nos complexos 137
7.4. Espectros de RNM dos complexos de pentaaminrutênio(II) e de pentacianoferrato(II) com dmso ... 148

8. **Cinética e mecanismo de formação dos complexos de pentacianoferrato(II) com ligantes insaturados** 151

8.1. Cinética de formação do pentaciano(piridina)ferrato(II) 154

8.2. Cinética de formação do complexo pentaciano(4-metil piridina)ferrato(II) 156

8.3. Cinética de formação do complexo pentaciano(isonicotinamida)ferrato(II) 158

8.4. Cinética de formação do complexo pentaciano(pirazina)ferrato(II) 160

8.5. Cinética de formação do complexo pentaciano(N-metil pirazínio)ferrato(II) 162

8.6. Cinética de formação do complexo pentaciano(dimetil sulfóxido)ferrato(II) 165

8.7. Discussão e interpretação dos resultados 168

8.8. Comparação entre a cinética de substituição nos complexos de pentacianoferrato(II) e de pentaaminrutênio(II) 172

8.9. Comparação entre a reatividade do íon aquopentacianoferrato(II) e as dos demais íons de metais de transição 174

9. **Cinética e mecanismo de substituição nos complexos de pentacianoferrato(II)** 179

9.1. Cinética de substituição no complexo pentaciano(piridina)ferrato(II) 180

9.2. Cinética de substituição no complexo pentaciano(4-metil piridina)ferrato(II) 183

9.3. Cinética de substituição no complexo pentaciano(isonicotinamida)ferrato(II) 185

9.4. Cinética de substituição no complexo pentaciano(pirazina)ferrato(II) 187

9.5. Cinética de substituição no complexo pentaciano (N-metil pirazínio)ferrato(II) 189

9.6. Mecanismo de substituição nos complexos de pentacianoferrato(II) com ligantes N-heterocíclicos 191

9.7. Cinética de substituição nos complexos aminopentacianoferrato(II) e pentaciano(metil amino)ferrato(II) 195

9.8. Tentativa de avaliação dos efeitos da basicidade e da "back-donation" 200

9.9. Cinética de substituição no complexo pentaciano (dimetil sulfóxido)ferrato(II) 205

9.10 Comparação entre as constantes de estabilidade dos complexos de pentacianoferrato(II) 207

10. Cinética e mecanismo de formação do complexo penta-amin(N-metil pirazínio)rutênio(II) 211

10.1. Cinética de formação 212

10.2. Mecanismo da reação 219

10.3. Dependência da temperatura na cinética 223

10.4. Comentários sobre a cinética e o mecanismo 225

11. Reações de transferência de elétrons em complexos de pentacianoferrato(II) e (III).

11.1. Cinética das reações de transferência de elétrons no complexo pentaciano(piridina)ferrato(II) ... 230

11.2. Influência do íon potássio na velocidade de transferência de elétrons 233

11.3. Interpretação das velocidades de transferência de elétrons com base na teoria de Marcus 236

12. Equilíbrio e cinética de hidratação do grupo carbonila. Influência do grupo pentacianoferrato(II) nas propriedades do ligante 4-formil piridina.

12.1 Equilíbrio de hidratação no complexo pentaciano(4-formil piridina)ferrato(II) 242
12.2 Influência do íon metálico na constante de hidratação do ligante 4-formil piridina 249
12.3 Cinética de hidratação do grupo carbonila 250

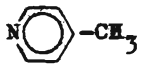
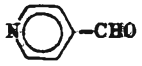
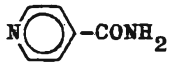
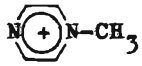
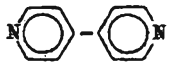
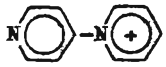
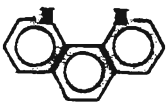
13. Conclusões 253

14. Sumário 259

15. Apêndices 263

16. Referências bibliográficas 273

Lista das Abreviações Usadas

Nome	Fórmula	Abreviação
Piridina		py
4-Metil Piridina		pic
4-Formil Piridina		fpy
Pirazina		pz
Isonicotinamida		isonic
N-Metil Pirazínio		MPz^+
4,4'-Piridil Piridina		pypy
4-Piridil Piridínio		$pypy^+$
dimetil sulfóxido	$SO(CH_3)_2$	dmso
2,2'-Piridil Piridina		bipy
1,10-Fenantrolina		phen

1. INTRODUÇÃO

Uma das características mais marcantes dos elementos de transição reside, sem dúvida, na diversidade de comportamento exibida pelos mesmos em função das variáveis número de coordenação, configuração eletrônica e número de oxidação.

Essas variáveis, apesar de terem uma grande influência no comportamento desses elementos, não são suficientes para descrevê-lo ou justificá-lo completamente. A razão disso prende-se ao fato de que, tal como ocorre na natureza , o comportamento de um indivíduo ou de uma espécie é bastante influenciado pelo meio ambiente, representado aqui pelos ligantes e pelo solvente.

O estudo do comportamento de um íon metálico constitui assim uma tarefa bastante complexa, com um número muito grande de variáveis a ser considerado. Uma enorme simplificação desse problema tem sido entretanto conseguida, com a introdução dos conceitos de ácido e base na química de coordenação. Por essa razão, os aspectos mais importantes desse assunto serão revisados a seguir, antes de se iniciar a apresentação dos trabalhos desta tese.

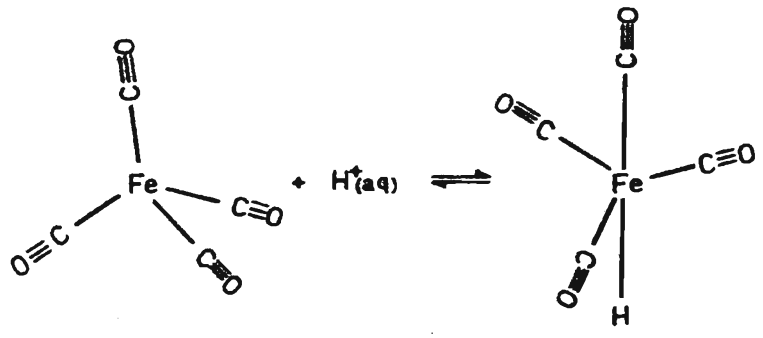
1.1 Considerações Gerais Sobre o Conceito de Ácido e Base

A classificação dos íons dos elementos de transição dentro dos conceitos tradicionais[1] de ácido e base, constitui um assunto de grande interesse. Embora Lewis[2] tenha originalmente definido os ácidos e as bases como sendo espécies que atuam respectivamente como receptores e doadores de pares eletrônicos, atualmente eles são considerados simplesmente doadores e receptores de elétrons[3]. Sob esse ponto de vista , uma variedade muito maior de compostos, incluindo os origina-

dos de interações de transferência de carga[4], é abrangida pelo conceito de ácido e base.

A idéia de que os íons metálicos comportam-se exclusivamente como ácidos de Lewis tem cedido lugar a uma conceituação mais flexível, onde tanto a capacidade doadora como a receptora de elétrons são devidamente consideradas.

Shriver[5], numa revisão recente sobre o assunto, enfatizou a importância da basicidade do íon metálico nas propriedades dos compostos carbonílicos, muitos dos quais chegam a apresentar uma visível afinidade por prótons. Exemplos típicos são encontrados[6-9] em complexos do tipo $Fe(CO)_4^{2-}$, $Mn(CO)_5^-$, $Co(CO)_4^-$, $Re(CO)_5^-$ e $Co(CO)_3P(C_6H_5)_3^-$, como ilustrado abaixo.



Devido ao caráter doador-receptor dos íons metálicos, é possível que em certos casos, eles atuem simultaneamente como ácidos e bases, utilizando para isso um conjunto de orbitais de simetria apropriada.

Por exemplo, em compostos carbonílicos ,

a natureza múltipla da ligação M-CO é um fato bem estabelecido e tem sido[10,11] explicada em termos das estruturas de ressonância

$$\bar{M} - \overset{+}{C} \equiv O: \longrightarrow M = C = \ddot{O}:$$

ou através de orbitais moleculares. Neste caso faz-se a combinação de um orbital ocupado de simetria σ, do carbono, com um orbital desocupado de mesma simetria do metal (Figura 1.1a) seguido pela combinação dos orbitais de simetria π, cheios, do metal, com os orbitais π, vazios, da molécula CO (Figura 1.1b). O metal atua portanto como ácido, via σ e como base, via π. O caráter ácido ou básico irá depender do grau relativo de interação σ e π na ligação metal-carbonila.

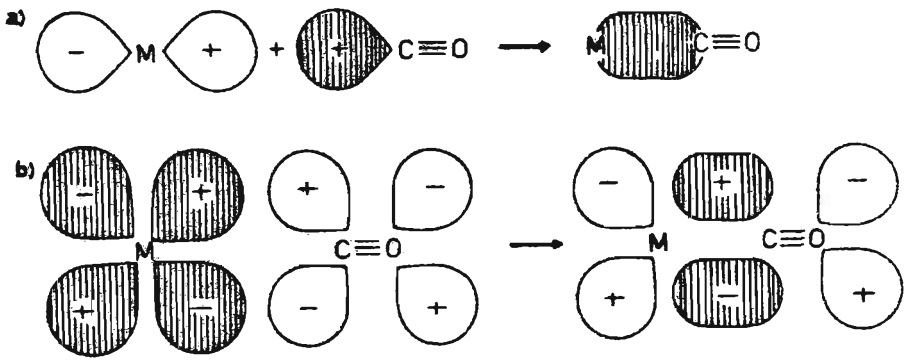


Figura 1.1 - Ligação Metal-CO ilustrada através de orbitais moleculares

1.1a Caráter "Mole" e "Duro"

Devido à natureza complexa das interações existentes nos compostos de coordenação, a classificação de um íon metálico no esquema ácido-base nem sempre é possível de ser efetuada. Uma abordagem que tem sido de grande utilidade do ponto de vista químico foi sugerida por Ahrland, Chatt e

Davies[12] e mais tarde por Pearson[13]. O critério por eles empregado baseia-se na natureza da ligação entre as espécies que formam o par ácido-base. Duas categorias de bases são reconhecidas: (a) as que apresentam uma grande afinidade pelo próton e tem normalmente pequena polarizabilidade, (b) as que apresentam comportamento oposto. As bases do tipo (a) foram designadas por Pearson[13] como sendo "duras" e as do tipo (b) como sendo "moles".

Seguindo essa mesma linha de abordagem, os íons metálicos são classificados em "duros" e "moles", dependendo do fato deles formarem complexos mais estáveis com ligantes do tipo (a) ou (b), respectivamente. Para os íons metálicos pertencentes à classe (a), a estabilidade dos compostos segue geralmente a seguinte ordem, com respeito à natureza do átomo ligante:

$$F > Cl > Br > I$$
$$O \gg S > Se > Te$$
$$N \gg P > As > Sb$$

Para os íons metálicos da classe (b), a seguinte ordem tem sido observada:

$$F < Cl < Br < I$$
$$O \ll S \sim Se \sim Te$$
$$N \ll P > As > Sb$$

Os íons de metais alcalinos, alcalino-terrosos, lantanídeos e actinídeos são os representantes típicos da classe (a). Íons de elementos contendo um grande número de elétrons d possíveis de serem deslocados com relativa facilidade, formam exemplos típicos da classe (b). Alguns exemplos são os seguintes: Cu(I), Ag(I), Au(I), Hg(I), Pd(II), Cd(II), Pt(II) e Hg(II). Deve-se notar, como cita Ahrland[14], que o caráter "mole" e a polarizabilidade não são sinônimos; uma espécie "mole" é sempre altamente polarizável, porém o recíproco não é necessariamente verdadeiro.

As diferenças no comportamento químico caracterizado acima como sendo "mole" e "duro" são decorrentes da natureza das ligações formadas entre o doador e o receptor. Geralmente as densidades de carga do ácido e da base são fatores primordiais quando se trata de interações do tipo "duro"-"duro". Fatores tais como configuração eletrônica, estado de oxidação, tipo de ligante e natureza do solvente, devem ser levados em conta quando se trata de interações "mole"-"mole".

Visto que o princípio do comportamento ácido - base é fenomenológico, muitas teorias tem surgido para a sua explicação[15]. A teoria mais antiga[16] baseia-se no caráter iônico-covalente sugerido por Grimm e Sommerfeld para explicar as diferenças nas propriedades do AgI e do NaCl. Uma carga grande associada a um raio pequeno favoreceria uma ligação iônica, e portanto, interações do tipo "duro"-"duro". Por outro lado, átomos de eletronegatividades e tamanhos semelhantes tenderiam a ligar-se através de ligações covalentes, favorecendo o caráter "mole".

A classificação dos sistemas ácido-base em (a) e (b) normalmente só se aplica ao comportamento em solução aquosa. À medida em que se passa de solventes de constante dielétrica mais altas para mais baixas, as interações eletrostáticas entre as espécies tornam-se maiores, favorecendo portanto o caráter (a). Esse efeito torna-se ainda mais importante em fase gasosa, onde tem sido constatado[17] que todos os íons manifestam caráter predominantemente duro. A dependência do tipo de comportamento com respeito ao solvente não se limita apenas à influência da constante dielétrica. Interações entre íons e dipolos elétricos, assim como o próprio caráter ácido e básico do solvente também devem ser consideradas na avaliação do comportamento "mole" e "duro".

O uso de dados termodinâmicos para a diferen-

ciação do caráter "mole" e "duro" foi sugerido por Ahrland [14], partindo da premissa de que as diferenças relativas no grau de solvatação entre as espécies pertencentes a essas classes, seriam refletidas no calor de reação. Espécies do tipo (a) são de modo geral, intensamente solvatadas. A formação de complexos entre essas espécies envolve a quebra da primeira esfera de solvatação, com um balanço desfavorável de energia que nem sempre é equilibrado pela formação da ligação entre o doador e o receptor. Reações entre espécies do tipo (a) tendem portanto a serem endotérmicas. A libertação das moléculas do solvente reflete-se num grande aumento de entropia, vindo a constituir a força que dirige a reação. Esse tipo de comportamento pode ser ilustrado pelas reações envolvendo o íon fluoreto.

Considerando-se as reações entre espécies do tipo (b), a solvatação deixa de ser o fator mais importante. Essas reações são dirigidas pelo balanço positivo de energia associado à formação das ligações entre as espécies, sendo normalmente acompanhadas por uma pequena diminuição de entropia. Exemplos típicos são ilustrados pelas reações envolvendo o íon cianeto, as quais são geralmente bastante exotérmicas.

Uma correlação entre as entalpias de uma série de reações do tipo ácido-base foi proposta por Drago e colaboradores[18,19] com base na equação

$$-\Delta H = E_A E_B + C_A C_B$$

onde os parâmetros E e C representam a susceptibilidade do ácido ou da base com respeito às interações eletrostáticas e covalentes, respectivamente. Esse tipo de correlação é bastante semelhante às propostas inicialmente por Pearson[13] e por Edwards[20], onde os parâmetros E e C foram substituidos pelo pKa e por um outro parâmetro relacionado com o caráter (b) das espécies do par ácido-base.

Um tratamento bastante extenso sobre as influências do solvente nos equilíbrios iônicos e de oxi-redução foi apresentado recentemente por Gutmann[21]. Usando ácidos do tipo $SbCl_5$ e uma série de bases orgânicas, Gutmann mostrou que a entalpia de reação pode ser considerada como uma medida relativa das propriedades doadoras dessas bases.

1.1b Abordagem teórica do problema ácido-base

Embora um grande número de tentativas de equacionar o problema ácido-base possa ser encontrado na literatura, a maior parte baseia-se em parâmetros empíricos, nem sempre dotados de significado físico. A primeira abordagem teórica das interações ácido-base foi formulada por Klopman[22] através de tratamento de perturbação, incluindo tanto os reagentes como o solvente. Na teoria de Klopman, quando dois sistemas R e S interagem, a energia total de perturbação provém de dois tipos de efeitos: (1) efeitos de vizinhança devidos à atração eletrostática entre as espécies, corrigida pela variação na energia de solvatação e (2) efeitos de interações de transferência de carga, os quais dão origem à ligação covalente. O processo total pode ser esquematizado da seguinte maneira:

$$R^-(solv) + S^+(solv) \xrightarrow{(1)} R^-(solv)S^+(solv) \xrightarrow{(2)} (R^{\delta-}-S^{\delta+})(solv)$$

Os efeitos de vizinhança incluem portanto dois termos:

$$\Delta E_{(1)} = \Delta E_C + \Delta E_{Solv.}$$

O primeiro refere-se às interações eletrostáticas e o segundo às variações na energia resultantes da quebra parcial da esfera de solvatação.

Os efeitos de interações de transferência de carga provém do recobrimento dos orbitais moleculares e podem ser avaliados através da teoria de perturbação, assumindo-se funções de onda do tipo $\psi_{mn} = a\psi_m + b\psi_n$

onde $a^2 + b^2 = 1$ (a integral de recobrimento entre R e S é aproximada como sendo nula). As energias associadas às interações de transferência de carga são proporcionais ao quociente

$$\gamma = \frac{\beta_{mn}^2}{E_m - E_n}$$

onde E_m é a energia associada ao orbital m do doador e E_n refere-se ao receptor. β_{mn} é a integral de ressonância, proporcional ao grau de recobrimento orbital.

A energia total fica dada então por

$$\Delta E_{total} = \Delta E_C + \Delta E_{Solv.} + \Delta E_{TC}$$

Quando a diferença de energia entre os orbitais de fronteira, ψ_m e ψ_n do doador e do receptor, é muito grande $(E_m - E_n)$ será muito maior que β^2 e γ será muito pequeno. Isso significa que as interações de transferência de carga e portanto o grau de covalência serão muito reduzidas. Neste caso, a contribuição principal para a energia total irá derivar dos efeitos de vizinhança, ou seja, de ΔE_C e ΔE_{Solv} como foi mencionado anteriormente. O sistema assume portanto, um caráter tipicamente "duro".

À medida em que as energias dos orbitais de fronteira vão se aproximando, o quociente γ cresce rapidamente, aumentando o grau de interação de transferência de carga. Sistemas desse tipo são classificados como sendo controlados pelos orbitais de fronteira e apresentam um caráter tipicamente "mole".

Um ponto de grande interesse, levantado por Chatt[23,24] refere-se à importância das ligações π no comportamento dos sistemas ácido-base. Embora a formação de ligações π seja uma característica típica dos sistemas do tipo (b), isso não pode ser generalizado para todos os elementos dessa classe. Geralmente, apenas os metais contendo elétrons d não muito fir

mente presos ao núcleo é que podem interagir com ligantes apropriados, através de doação de densidade eletrônica, formando ligações π . Ligantes desse tipo são ditos "insaturados" e exemplos típicos são os seguintes: CO, NO, CN^-, PR_3, py, C_2H_4, phen, CNR etc... Ligantes que não apresentam esse comportamento são ditos "saturados" e podem ser ilustrados pelos seguintes exemplos: H_2O, NH_3, H_2NR, OH^-, etc...

A característica fundamental que diferencia essas duas classes de ligantes está no fato de que apenas os membros da primeira possuem orbitais de simetria apropriada para interagir com orbitais de simetria π do íon metálico. Além disso, a energia desses orbitais deve ser suficientemente baixa para que a densidade de carga do metal possa ser transferida para o ligante, numa extensão significativa. Esse tipo de interação[25], descrito normalmente por "back-bonding" ou "retro-doação" foi pela primeira vez descrito por Pauling[11] e constitui um dos aspectos que recebeu uma especial atenção nesta tese.

1.2 Alguns aspectos da química do rutênio(II) e (III).

O rutênio desponta entre os metais de transição como um elemento de características bastante marcantes, especialmente quando em estados baixos de oxidação. Os primeiros trabalhos sistemáticos com esse elemento foram feitos por Gleu e colaboradores[26] e mais tarde por Hartmann e Buschbeck[27] e por Lever[28]. O interesse pelos amino-complexos de rutênio(II) e (III) veio a nascer contudo, somente após os trabalhos pioneiros de Taube e Endicott[29-31] quando então as técnicas de preparação e de manipulação desses compostos tornaram-se mais acessíveis.

Os compostos de rutênio(III) apresentam-se com a configuração de spin baixo, sendo bastante inertes com respei

to à troca de ligantes. O comportamento químico desses compostos é sob muitos aspectos semelhante ao do cobalto(III), porém uma diferença muito importante, decorrente da configuração eletrônica deve ser mencionada. Enquanto que os compostos octaédricos de cobalto(III) apresentam os orbitais 3d de simetria π totalmente preenchidos (t_{2g}^6), sendo portanto receptores de elétrons só no sentido σ, os compostos de rutênio(III) mostram-se potencialmente capazes de atuar como receptores π nas reações de transferência de elétrons, em virtude da sua configuração (t_{2g}^5). O papel da simetria orbital nas reações químicas é um assunto que tem tido um grande destaque atualmente[32-34] e foi sugerido por Taube[35] como sendo um dos fatores principais que determinam as diferenças de reatividade entre os complexos de Co(III) e Ru(III) com respeito à troca de elétrons.

O abaixamento de uma unidade no estado de oxidação faz com que as características relativamente "duras" do rutênio(III) sejam substituidas por outras essencialmente "moles". Os compostos de rutênio(II) também apresentam-se com a configuração de spin baixo, (t_{2g}^6), e são mais frequentemente encontrados com ligantes tipicamente (b), como CO[10], fosfinas[36], arsinas[36], NO[37,26] e outros. Os exemplos mais comuns desses compostos foram compilados por Griffith[38] e Cotton[10] e uma extensa bibliografia pode ser encontrada em livros específicos sobre compostos organo-metálicos[39-41].

A variação no comportamento do íon metálico com a mudança no estado de oxidação depende muito da sua configuração eletrônica e da natureza dos ligantes coordenados. Assim, tem sido constatado que íons em estados de oxidação elevados tendem a ser estabilizados por meio de interações eletrostáticas com ligantes altamente eletronegativos como F^-, Cl^-, etc., ou por meio de interações covalentes com ligantes do tipo O^{2-}. O último caso é o mais comum e pode ser exemplificado pelos

compostos tetraédricos MnO_4^-, FeO_4^{2-}, RuO_4 e OsO_4. O oxigênio atuando como doador no sentido σ e π, conduz a um abaixamento na carga formal elevada do íon metálico central, promovendo portanto a sua estabilização. Assim, como cita Jørgensen[42], quando um metal apresenta um número de oxidação muito alto, ele pode tornar-se novamente um ácido da classe "b".

Íons em estados baixos de oxidação tendem a ser estabilizados[43] por ligantes tipicamente "b", porém neste caso o mecanismo é bastante diferente. De acordo com Nyholm e Tobe[44], a formação de ligações covalentes com os átomos doadores dos ligantes conduziria a um excesso de carga negativa sobre o metal, tornando-o pouco estável, a não ser que esse excesso pudesse ser removido por meio de interações de "back-donation" através dos orbitais de simetria π. Isso justificaria a preferência do rutênio(II) por ligantes insaturados, em contraste com o que se observa com o rutênio(III).

Apesar do rutênio(II) mostrar uma visível afinidade por ligantes insaturados, ele também forma complexos com ligantes saturados como NH_3, aminas e H_2O. Esses complexos são particularmente importantes pelo fato de poderem ser comparados diretamente com os dos outros íons bivalentes de metais da primeira série de transição, como V(II), Cr(II), Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II) e Cu(II). Íons bivalentes da segunda e terceira série de transição que podem ser usados para comparação com os da primeira são bastante raros. Por exemplo, complexos mononucleares de ródio(II), irídio(II) e molibdênio(II)[45] com ligantes saturados não são conhecidos e por outro lado, o paládio e a platina(II) formam compostos quase que invariavelmente quadrado planares.

A acentuada inércia[46] associada aos complexos de rutênio(II) é um fato previsto pela teoria de campo cristalino[47] como sendo decorrente da configuração eletrônica (t_{2g}^6)

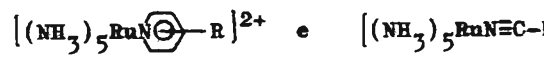
e dos valores elevados do parâmetro 10Dq . Enquanto os íons bivalentes da primeira série de transição têm os valores de 10Dq situados na faixa de 12 a 18 kK, os dos complexos $Ru(H_2O)_6^{2+}$ e $Ru(NH_3)_6^{2+}$ são iguais a 21,0 kK[48] e 27,1 kK[49], respectivamente. A estabilização prevista para esses complexos é superior a três vezes a esperada para os elementos da primeira série de transição. A grande perda de energia de estabilização de campo cristalino associada aos processos de substituição[50] torna o íon $Ru(H_2O)_6^{2+}$ mais inerte, por um fator de 10^5, em relação ao íon $V(H_2O)_6^{2+}$,[51] que lhe é mais próximo na escala de comparação.

O rutênio(II) apresenta uma reatividade às vezes imprevisível. Um exemplo bem conhecido está na reação de aquação do complexo $Ru(NH_3)_6^{2+}$, catalisada por prótons, onde espécies do tipo $Ru(NH_3)_6H^{3+}$ tem sido postuladas[52]. A interação do próton com esse complexo ocorreria provavelmente em regiões de maior densidade eletrônica, representadas pelos orbitais $d\pi$ cheios do metal. Interações desse tipo ainda não foram observadas em nenhum dos complexos análogos com outros elementos, até agora conhecidos. Outro caso a ser citado é dado pela reação dos íons $Ru(NH_3)_5H_2O^{2+}$ e $Ru(NH_3)_6^{2+}$ com o ânion perclorato, largamente usado para ajuste de força iônica, em virtude das suas propriedades normalmente inertes e não complexantes. Também a capacidade do rutênio(II) de formar complexos estáveis com o nitrogênio molecular[53,54] em condições ambientes pode ser tomada como exemplo de reatividade imprevisível, embora atualmente se conheça um número muito grande de complexos com esse ligante, tido até há pouco tempo, como sendo inerte.

Todos esses exemplos indicam claramente uma manifestação do caráter (b) do rutênio(II), "oprimido" num meio constituido de ligantes saturados de caráter tipicamente (a). A introdução de um ligante de características (b) no meio desses

ligantes saturados permitiria que as tendências "moles" do rutênio se manifestassem mais livremente e constituiria talvez um artifício bastante útil para a observação e estudo das propriedades doadoras desse elemento.

Taube e colab.[55] e Ford[56], há alguns anos atrás, foram os primeiros a postular interações de "back-donation" em complexos de pentaaminrutênio(II) com ligantes insaturados, do tipo



A estabilidade dos complexos de rutênio(II) com nitrogênio molecular foi atribuida por Taube como sendo consequência das interações de "back-donation", da mesma maneira que nos compostos carbonílicos.

Nos complexos de rutênio(II) com ligantes insaturados, o metal atua como ácido de Lewis no sentido σ e como doador de elétrons no sentido π, utilizando para isso os orbitais d, de simetria apropriada, como está ilustrado na Figura 1.1 mostrada anteriormente.

Os efeitos da "back-donation" poderiam manifestar-se tanto através de alterações nas propriedades do íon metálico central, como nas dos ligantes coordenados. A análise desses efeitos entretanto, nem sempre é facil de ser efetuada devido ao grande número de fatores envolvidos. Por isso a maior parte das considerações sobre o assunto são baseadas em argumentos intuitivos, derivados de comparações com outros sistemas e de correlações fundamentadas em argumentos teóricos de caráter semi-empíricos.

1.3 Alguns Aspectos da Química dos Ciano-Complexos de Ferro(II)

A procura de sistemas que pudessem ser comparados com o rutênio(II) seria provavelmente fadada ao insucesso,

não fossem pelas características únicas dos íons cianeto na estabilização dos íons de metais de transição.

O cianeto tende a formar complexos de spin baixo, em virtude da sua posição extrema na série espectroquímica, produzindo ainda efeitos nefelauxéticos bastante pronunciados. Também é conhecido o forte efeito trans associado a esse íon . Embora esses fatos pareçam indicar ser o cianeto um ligante bastante susceptível às interações de "back-donation", isso normalmente é muito pouco realçado em virtude do seu elevado poder nucleófilo. A força doadora do grupo CN^- é considerada[10] suficientemente grande para justificar a estabilidade dos cianocomplexos, sem se necessitar recorrer às interações do tipo "back-donation". Esse ponto constitui entretanto um assunto de muita controvérsia, visto que cálculos de orbitais moleculares efetuados por Gray e Beach[57] e análises de espectros vibracionais[58] são compatíveis com a presença de ligações π . De qualquer modo porém, todos os fatos indicam de maneira unânime que a capacidade do cianeto de formar ligações π é bem inferior à dos ligantes CO, NO^+ e RNC.

Enquanto que a grande maioria dos complexos de ferro(II) com ligantes monodentados são paramagnéticos, em virtude da configuração de spin alto, os hexa e pentaciano-complexos apresentam-se diamagnéticos e, ao contrário dos primeiros, bastante estáveis termodinamicamente.

Muitas das propriedades do íon hexacianoferrato(II) encontram-se descritas na literatura[59] há mais de meio século, juntamente com as de alguns complexos de pentacianoferrato(II) com aminas, nitrito, nitrosila, sulfito e carbonila. Contudo, enquanto os trabalhos referentes ao íon hexacianoferrato(II) tem se multiplicado consideravelmente de ano para ano, muito pouco tem sido publicado acerca dos complexos de pentacianoferrato(II).

O interesse pelos pentacianoferratos renasceu praticamente há dez anos atrás, com a introdução do efeito Mossbauer como meio de investigação química. O deslocamento isomérico observado nas medidas de efeito Mössbauer é uma função da densidade eletrônica ao redor do núcleo. No caso do ferro, a extensão do deslocamento isomérico parece ser determinada principalmente pelas ocupâncias dos orbitais 3d e 4s, as quais dependem acentuadamente da natureza da ligação metal-ligante. Assim, Fluck[60] e colaboradores foram um dos primeiros a explicar os deslocamentos isoméricos nos complexos de pentacianoferrato(II) com amônia, nitrito, sulfito, cianeto e nitrosila, em termos de interações de "back-donation".

Alguns complexos de pentacianoferrato(II) com aminas simples foram sintetizados mais tarde por Kenney[61] e colaboradores. Nast[62] e Krueger prepararam depois os complexos com trifenilfosfina, trifenil arsina e trifenilestibina e sugeriram através dos dados de infravermelho e de efeito Mössbauer ser a extensão da "back-donation" maior no primeiro e quase insignificante nos dois últimos. Esses resultados foram confirmados por Fluck e Kuhn[63], os quais propuzeram a seguinte ordem para os ligantes, com respeito às interações de "back-donation":

$$NO^+ \rangle CO \rangle CN^- \rangle P(C_6H_5)_3 \rangle SO_3^{2-} \rangle NO_2^- \rangle As(C_6H_5)_3 \rangle Sb(C_6H_5)_3 \rangle NH_3$$

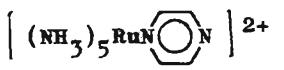
1.4 <u>Analogias entre os complexos de pentacianoferrato(II) e de pentaaminrutênio(II)</u>.

Embora essas duas classes de complexos tenham sido investigadas até o momento, de uma maneira completamente isolada, é bastante clara a estreita semelhança existente entre elas. Ambas apresentam a mesma configuração eletrônica com respeito aos elétrons de valência; o forte campo cristalino existente nos complexos de pentaaminrutênio(II) é proporcionado pelos grupos cianetos nos complexos de pentacianoferrato(II). Ao

lado da configuração eletrônica, também as propriedades relacionadas com a simetria dos orbitais são bastante semelhantes, favorecendo as interações com ligantes insaturados contendo orbitais π vazios, de baixa energia.

1.5 Objetivos da tese

Os trabalhos desta tese foram iniciados numa época em que a química do rutênio(II) partia para um rápido desenvolvimento. Complexos com nitrogênio molecular, cuja primeira descoberta datava de alguns anos atrás, surgiam na literatura, num rítmo bastante impressionante. Interações de transferência de carga, cuja importância já era reconhecida há muito tempo em compostos moleculares[1], pareciam bem visíveis nos complexos de pentaaminrutênio(II) com ligantes heterocíclicos como piridina, pirazina e derivados. Um exemplo típico é dado pelo sistema pentaamin(pirazina)rutênio(II).



Enquanto o pKa do ligante pirazina na forma livre é igual a 0,65, no complexo ele se apresenta igual a 2,6 , ao contrário do que seria esperado com base nos efeitos indutivos provenientes da carga positiva do íon metálico. O aumento da basicidade da pirazina coordenada é compatível com um aumento na densidade eletrônica desse ligante que só pode ser justificada em termos de interações de "back-donation".

Os dados dos espectros de absorção, juntamente com os potenciais de oxidação dos complexos de pentaaminrutênio (II) com ligantes heterocíclicos nitrogenados mostravam uma intensificação nas interações de "back-donation" com a introdução de substituintes eletrófilos no anel aromático. Assim, parecia bastante interessante o estudo do sistema

sob o ponto de vista dos efeitos produzidos pela carga positi-

va no anel. Dois fatos poderiam ser esperados inicialmente: a) um aumento na repulsão eletrostática entre os dois centros positivos, conduzindo a uma diminuição na estabilidade do sistema, b) o favorecimento de interações de transferência de carga do metal para o ligante, em virtude do aumento do caráter eletrófilo deste último. A possibilidade da interação ser extremamente grande dava margem à questão: "teria a back-donation alguma influência no mecanismo de substituição?".

Os primeiros resultados colhidos, estimulados pelas inúmeras publicações relacionadas com o assunto, que surgiam nessa época, levaram à procura de sistemas semelhantes aos descritos acima, onde o mesmo tipo de comportamento pudesse ser testado.

Embora vários ciano-complexos dos elementos de transição com configuração eletrônica semelhante à do rutênio (II) fossem bem conhecidos[64], apenas os do ferro apresentavam-se como candidatos mais prováveis para comparação. Os ciano-complexos de manganês(I) e de cobalto(II) são extremamente reativos, chegando a decompor a água, com libertação de hidrogênio. As diferenças na geometria, excluem de imediato os complexos de níquel e de cobre como elementos de comparação. Por outro lado, os ciano-complexos de ferro(II) além de serem estáveis, seriam de maior interesse pois permitiriam verificar diretamente o grau de periodicidade com respeito ao rutênio, fato ainda muito pouco explorado.

Assim, foram investigados os complexos de pentacianoferrato(II) com ligantes heterocíclicos nitrogenados, tendo-se inicialmente em mente, dois objetivos principais: (a) a busca de novas manifestações de "back-donation", (b) a extensão da química comparativa.

Algumas evidências sobre a formação desses complexos haviam sido apresentadas por Larue[65], com base na colora

ção observada quando se reage o íon aminopentacianoferrato(II) com bases piridínicas.

Um fato surpreendente, relacionado com os mecanismos das reações inorgânicas[47] está na completa ausência de estudos sobre os processos de substituição em complexos de ferro(II) com ligantes monodentados simples. Os estudos existentes, restringem-se normalmente a complexos com ligantes quelantes como bipiridina[66], fenantrolina[67], diiminas[68] ou macrocíclicos[69] onde as interações são demasiadamente complexas. A importância dos estudos mecanísticos em complexos mais simples como é o caso dos complexos de pentacianoferrato(II), torna-se bastante óbvia quando são trazidos à tona a enorme quantidade de estudos efetuados sobre os processos de substituição em complexos de níquel[70], cobalto[47], crômio[47], paládio[47,70], platina[70], ródio[71], vanádio[72], lantanídeos[72] e outros. O estudo da cinética e mecanismo de substituição nos complexos de pentacianoferrato(II) veio a constituir assim, o terceiro objetivo a ser atingido.

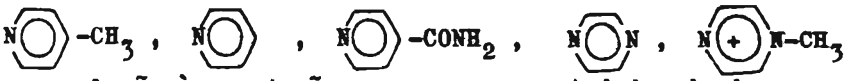
1.6 Considerações sobre os tópicos abordados na tese

Os sistemas estudados nesta tese podem ser agrupados em duas classes, segundo a natureza do ligante:

a) complexos com ligantes aromáticos N-heterocíclicos

b) complexos com ligantes diversos.

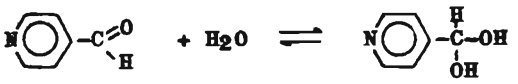
Os ligantes aromáticos N-heterocíclicos: 4-metil piridina, piridina, isonicotinamida, pirazina e o íon N-metil pirazínio foram escolhidos por formarem uma série bem comportada, e apropriada para um estudo de correlação. Esses ligantes podem ser ordenados da seguinte maneira,



com relação às variações nas suas propriedades doadoras-receptoras, causadas pelas perturbações introduzidas pelo substituinte na posição para do anel aromático. Enquanto a basicidade de

cresce da esquerda para a direita, a afinidade eletrônica desses ligantes varia no sentido contrário, atingindo o valor máximo no íon N-metil pirazínio.

Vários outros ligantes heterocíclicos foram estudados, embora de maneira mais específica, à titulo de extensão ou de simples comparação. Entre esses, situa-se o ligante 4-formil piridina que, em solução aquosa, apresenta-se em equilibrio com a forma hidratada, como mostrado abaixo.



Esse tipo de equilíbrio é bastante afetado pela natureza dos substituintes no anel, podendo portanto dar alguma informação sobre o caráter doador-receptor dos íons metálicos coordenados ao ligante heterocíclico.

Além dos complexos com os ligantes heterocíclicos, foram estudados os complexos com os ligantes saturados H_2O, NH_3 e NH_2-CH_3, com a finalidade de se obter informações sobre o comportamento do íon metálico sem a contribuição das interações de "back-donation".

O complexo de pentacianoferrato(II) com dimetil sulfóxido recebeu uma atenção especial, devido ao fato desse ligante poder coordenar-se tanto pelo oxigênio como pelo átomo de enxofre. Os íons metálicos da classe (a) tendem a formar complexos com dmso através do átomo de oxigênio, ao passo que os da classe (b) ligam-se preferencialmente pelo enxofre. A elucidação da posição de coordenação, acrescentada aos resultados obtidos com os outros ligantes, possibilitaria estabelecer melhor as características doadoras-receptoras do grupo pentacianoferrato(II) .

Os tópicos abordados nesta tese poderiam em princípio, ser englobados em três temas: síntese, caracterização e reatividade. Os trabalhos de síntese envolveram a pre-

paração e a purificação dos reagentes, o isolamento dos produtos e a confirmação das suas composições através de análises.

A caracterização dos complexos foi feita através de estudos de condutância em solução aquosa, espectros eletrônicos, medidas de potencial de oxidação, espectros de absorção no infravermelho e espectros de ressonância nuclear magnética.

Os estudos sobre a reatividade dos complexos envolveram a determinação do comportamento cinético em solução e o estabelecimento dos mecanismos para as reações de formação, substituição e de transferência de elétrons.

Parte dos resultados aqui apresentados encontram-se publicados[73-80] ou submetidos à publicação[82-83].

.. // ..

2. Preparação e purificação dos Compostos

A síntese dos complexos de pentaaminrutênio(II) com piridina, pirazina e outros ligantes heterocíclicos nitrogenados foi efetuada pela primeira vez por Taube e colab.[55], fazendo a redução do cloreto de pentaamincloororutênio(III) com zinco amalgamado, na presença do ligante em excesso.

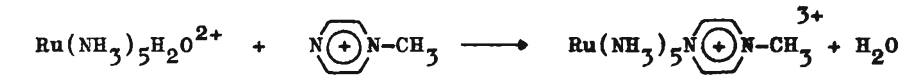
Os trabalhos com rutênio(II) exigem normalmente o emprego de atmosfera inerte, em virtude da maioria dos compostos apresentarem-se facilmente oxidáveis pelo ar. Embora inicialmente o gás nitrogênio fosse usado para esse fim, a observação de Allen e Senoff[84] sobre a reatividade do rutênio(II) com respeito a esse elemento, mais tarde confirmada e reestudada por Taube e colab.[85-8], mostra claramente a inconveniência do seu emprego.

Outra restrição que se aplica aos compostos de rutênio(II) está na limitação do uso de soluções perclóricas[89], especialmente quando se trata dos íons $Ru(NH_3)_6^{2+}$ e $Ru(NH_3)_5H_2O^{2+}$. A oxidação dessas espécies pelo íon perclorato[31] constitui um fato bastante surpreendente, visto que agentes com caráter redutor bem mais acentuado como é o caso do crômio(III), são praticamente indiferentes a esse íon.

A aplicação do método de Taube[55] na síntese do complexo pentaamin(N-metil pirazínio)rutênio(II) não conduziu a resultados satisfatórios, tendo sido observado um grande número de reações, entre as quais, a redução do ligante heterocíclico pelo zinco amalgamado. A redução do íon N-metil pirazínio pelo zinco ocorre mesmo na ausência de rutênio(II) e parece conduzir a radicais análogos aos observados na redução eletrolítica da pirazina.[90] O meio mais simples de se atacar o problema, seria efetuando separadamente a redução do pentaamincloororutênio(III) seguido da mistura com o ligante.

A redução do íon pentaaminclororutênio(III) conduz intermediariamente ao complexo no estado de oxidação II, o qual reage[91] rapidamente com o solvente, formando o íon pentaaminaquorutênio(II). O processo de redução parece ser relativamente rápido e quantitativo. Mantendo-se as soluções de rutênio(II) em contato muito prolongado com o zinco amalgamado, observa-se a formação de depósitos escuros sobre o mesmo, constituido provavelmente de rutênio metálico. O emprego de soluções clorídricas por outro lado leva à formação de espécies azuladas, caracterizadas recentemente[92] como sendo cloro-complexos polinucleares. O aspecto mais crítico, contudo, na síntese do complexo $Ru(NH_3)_5MPz^{3+}$ está na enorme influência do pH sobre o rendimento e a velocidade de reação.

Todos os fatores mencionados dificultaram bastante as tentativas iniciais de síntese, o que só foi efetivamente conseguida após o término dos estudos cinéticos que se desenvolveram paralelamente. O mecanismo da reação



mostrou ser razoavelmente complexo e como será visto no capítulo 10, parece constituir mais um exemplo da reatividade imprevisível do rutênio(II).

Os complexos de pentacianoferrato(II), ao contrário dos de rutênio(II), são pouco susceptíveis à oxidação pelo ar e podem ser preparados[61] a partir do sal pentacianonitrosilferrato(II) de sódio, $Na_2[Fe(CN)_5NO].2H_2O$, pela reação com o ligante em meio alcalino. O composto descrito por Hofmann[93] como sendo o sal de sódio do ânion aquopentacianoferrato(II) é pouco recomendável como matéria prima para síntese, em virtude de dificuldades preparativas e tendo em vista a sua natureza polimérica, recentemente comprovada[94].

O método provavelmente mais simples e eficiente de síntese de complexos de pentacianoferrato(II) consiste em substituir a amônia, no íon complexo $Fe(CN)_5NH_3^{3-}$, pelo ligante apropriado. Esse método foi preferido em relação ao primeiro, pelo fato de não necessitar do emprego de meio alcalino, onde muitos ligantes, a exemplo do íon N-metil pirazínio, apresentam-se susceptíveis à decomposição.

Embora a preparação do complexo em solução possa ser feita com relativa facilidade, o seu isolamento como sólido é muitas vezes dificultado pela tendência de formação de um "óleo" viscoso, especialmente em soluções muito concentradas. As tentativas de cristalização do "óleo" foram infrutíferas devido a processos de decomposição que se tornam evidentes após alguns dias. Muitos desses "óleos" permaneceram sem cristalizar, mesmo após um período de 6 meses de repouso à baixa temperatura. A quebra do "óleo" parece ser favorecida pela agitação, conduzindo entretanto a precipitados gelatinosos aparentemente amorfos e de difícil filtração.

Outra dificuldade observada na síntese dos complexos de pentacianoferrato(II) está associada à pequena estabilidade térmica dos mesmos, impossibilitando o trabalho a temperaturas superiores a 50°C, quando então, a decomposição parece processar-se muito rapidamente. Ao lado do processo térmico, a decomposição é acelerada pela luz, levando em alguns casos, à formação de precipitados castanhos e em outros, de suspensões azuladas semelhantes ao azul da prússia.

A obtenção do sólido foi conseguida satisfatoriamente mediante a adição de soluções etanólicas, saturadas com iodeto de sódio, à solução aquosa do complexo de pentacianoferrato(II), obtendo-se precipitados microcristalinos, de fácil filtração, porém bastante higroscópicos.

2.1 Preparação e purificação dos reagentes

Argônio.

A linha de purificação de argônio foi construída inteiramente de vidro, sendo as ligações efetuadas através de juntas esféricas providas de clips metálicos. O esquema da linha está mostrado na Figura 2.1.

O argônio, de procedimento White Martins, era borbulhado em uma solução 0,2 M de perclorato de crômio(II) contendo ácido perclórico aproximadamente 1 M, para retenção de traços de oxigênio eventualmente presentes na linha. A solução redutora era mantida em contato permanente com zinco amalgamado, para a sua constante regeneração. Após essa etapa, o gás era lavado, passando-se através de uma coluna de água destilada. A vazão do gás era mantida na faixa de 100 a 150 cm^3 de argônio por minuto, para assegurar uma deoxigenação eficiente e permitir a sua saturação com respeito ao vapor de água. A eficiência do sistema foi testada, determinando-se o poder redutor de soluções de crômio(II) mantidas na ausência de zinco. Variações inferiores a 5% foram constatadas após 1 dia de borbulhamento com o argônio proveniente da linha de purificação.

Amálgama de Zinco.

O amálgama de zinco, empregado na redução de soluções de crômio(III) e de rutênio(III) foi utilizado na forma granulada para facilitar o borbulhamento de argônio na solução e a circulação do líquido. A preparação do amálgama consiste no tratamento do zinco granulado (reagente analítico, Baker), com ácido clorídrico aproximadamente 2 M, seguido pela adição de uma solução de cloreto de mercúrio(II). Após alguns minutos a solução é separada do amálgama, o qual é lavado abundantemente com água e secado ao ar.

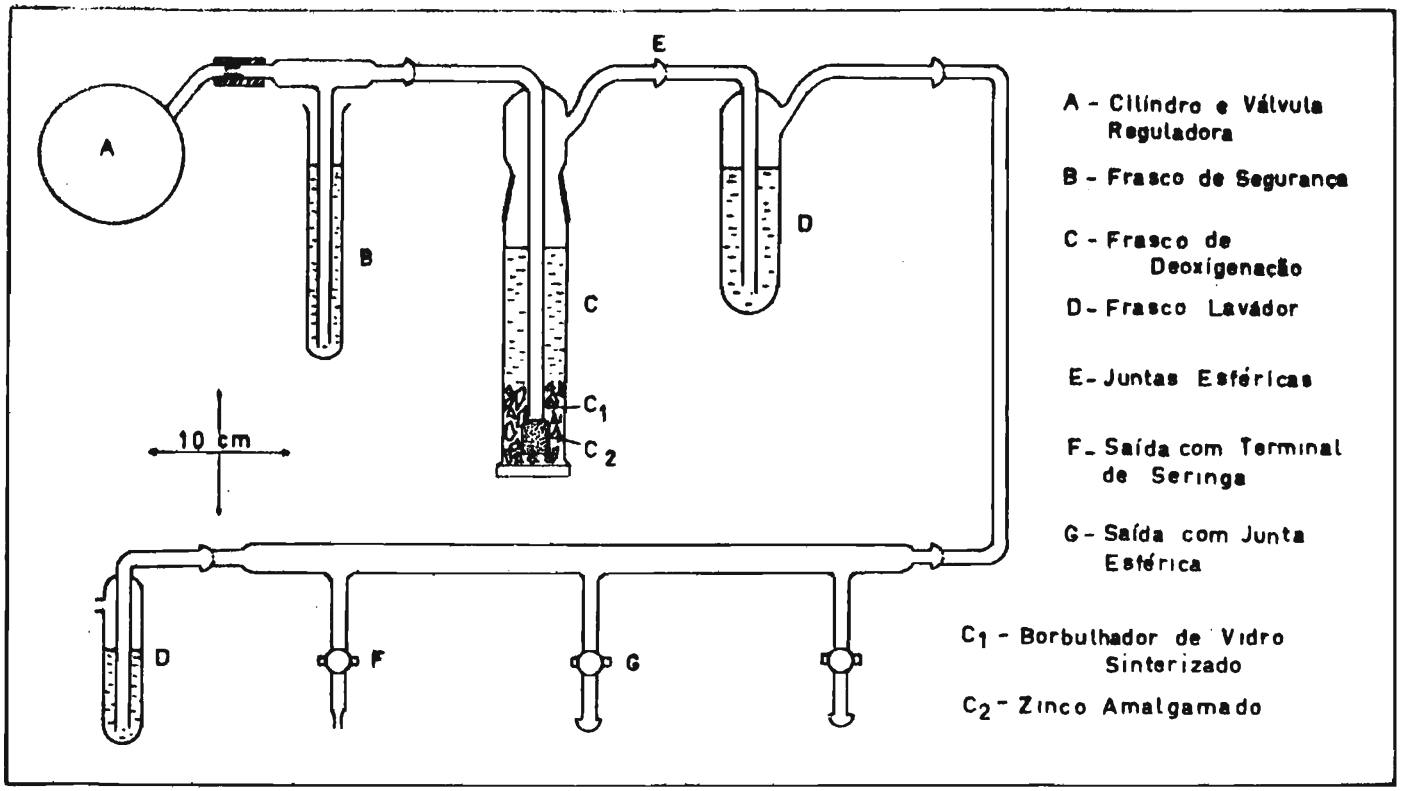


Figura 2.1 - Esquema da Linha de Purificação de Argônio

Solução de Perclorato de Crômio(II).

A solução de perclorato de crômio(II) foi obtida pela redução de uma solução de perclorato de crômio(III) com amálgama de zinco, em atmosfera de argônio. O perclorato de crômio(III) foi preparado em solução, pela redução do dicromato de potássio (Merck) com peróxido de hidrogênio (Baker) na presença de excesso de ácido perclórico (Merck). O procedimento adotado foi o seguinte: 37 g de dicromato de potássio foram dissolvidos em 300 ml de uma solução de ácido perclórico, 50% em volume. A solução foi resfriada em banho de gelo, seguido da adição lenta de 250 ml de peróxido de hidrogênio, 30%, sob agitação. Após o término da reação, a solução resultante foi aquecida à ebulição durante várias horas até que todo o excesso de peróxido de hidrogênio tenha sido decomposto. A solução foi deixada em repouso em banho de gelo por uma noite e o precipitado volumoso de perclorato de potássio, removido por filtração através de um funil com placa de vidro sinterizado. O filtrado foi diluido a 1 litro, dando uma solução aproximadamente 0,25 M de perclorato de crômio(III).

Perclorato de Lítio.

O perclorato de lítio foi preparado na forma hidratada, $LiClO_4.3\ H_2O$, pela neutralização do hidróxido de lítio (Fisher) ou carbonato de lítio (Merck) com ácido perclórico (Merck), seguido de evaporação em banho maria e cristalização. O sal foi recristalizado várias vezes e mantido durante dois dias, na presença de cloreto de cálcio. Foram feitas análises de perclorato por precipitação com tetrafenilarsônio[95] e de água, com o aparelho e reagente de Karl-Fischer, dando resultados consistentes, dentro de 2%. As soluções de perclorato de lítio foram preparadas por pesagem direta do sal e dissolução em volumes conhecidos de água.

Paratoluenossulfonato de Lítio

O paratoluenossulfonato de lítio foi preparado pela neutralização do ácido paratoluenossulfônico (Merck) com carbonato de lítio (Merck), seguido de evaporação em banho maria e cristalização. O sal assim obtido foi dissolvido no menor volume possível de água, a 70°C, e tratado com carvão ativo por meia hora. O carvão foi removido por filtração e o filtrado, resfriado em banho de gelo, cristalizou rapidamente, formando uma massa volumosa de paratoluenossulfonato de lítio. O sal foi separado por filtração e secado ao ar, sob sucção, por várias horas. O sólido, depois de triturado, foi mantido na estufa a 100°C, por 3 horas. O sal obtido sem o tratamento com carvão ativo levava a um decréscimo na concentração de rutênio(II) devido provavelmente à presença de impurezas oxidantes.

Paratoluenossulfonato de Prata

A preparação desse sal foi feita partindo-se do ácido paratoluenossulfônico (Merck) e reagindo-se com óxido de prata (BDH). O óxido de prata era adicionado lentamente à solução concentrada de ácido paratoluenossulfônico, mantida à ebulição em frasco escuro, até a sua neutralização. A solução foi tratada com carvão ativo e filtrada a quente, sob sucção, sendo o filtrado mantido em banho de gelo, por uma noite. Os cristais de paratoluenossulfonato de prata foram separados por filtração, triturados e secados na estufa a 100 °C, por duas horas. A análise do composto, por titulação da prata com uma solução padronizada de cloreto de sódio, revelou uma pureza igual a 99,8%.

Ligantes.

Os ligantes piridina (Riedel) e pirazina (Aldrich, Gold Label), de alta pureza foram utilizados diretamente, sem qualquer purificação. 4-metil piridina e dimetil sulfóxido (Aldrich), foram purificados por destilação sob pressão reduzida, na presença de óxido de cálcio. Quinoxalina (Aldrich) foi purificado por sublimação, sob pressão reduzida.

O ligante isonicotinamida foi purificado de acordo com o seguinte procedimento: 200 ml de água foram saturados com isonicotinamida (aprox. 30 g) e a solução agitada durante 1/2 hora, com 1 g de carvão ativo. A seguir, a solução foi filtrada e resfriada por uma noite em banho de gelo. Os cristais com formato de agulhas foram separados por filtração, lavados com etanol e mantidos sob vácuo por vários dias, na presença de cloreto de cálcio. Intervalo de fusão: 160-162°C. (literatura: 158 °C)

O ligante 4-4'-piridil piridina foi preparado apartir do cloridrato correspondente (Aldrich), de acordo com o seguinte procedimento: 9,5g do cloridrato de 4-4'-piridil piridina foram dissolvidos no menor volume possível de água e tratados com 3,4g de hidróxido de lítio (Fisher). A mistura, fortemente acastanhada foi dissolvida por aquecimento a 80 °C e diluição a 150 ml, sendo filtrada a quente, sob sucção. O filtrado foi resfriado à temperatura ambiente e depois em banho de gelo, formando-se cristais esbranquiçados com formato de agulhas. A mistura foi filtrada e os cristais lavados com 10 ml de água fria. O produto foi recristalizado de acordo com o procedimento empregado para a isonicotinamida, e mantido sob cloreto de cálcio durante vários dias. Intervalo de fusão: 114-115°C (literatura: 114°C)

O ligante 4-formil piridina foi purificado por conversão no derivado hidratado, de acordo com o seguinte procedimento: 15 ml de 4-formil piridina (Aldrich) foram dissolvidos em 50 ml de água, sob agitação. Após 10 minutos, a solução foi resfriada em banho de gelo, observando-se a precipitação de um sólido branco, de aspecto volumoso. O sólido foi separado da solução amarelada por filtração e lavado com algumas porções de água fria. A recristalização foi feita dissolvendo-se o produto no menor volume possível de água a 40°C, seguido de resfriamento em banho de gelo. O composto foi mantido na presença de cloreto de cálcio durante dois dias e depois, em ambiente saturado com vapor de água, até peso constante. Empregando-se vácuo ou tempos excessivamente longos de secagem sob cloreto de cálcio, observou-se modificações no aspecto do produto, devido provavelmente à reversão no processo de hidratação. A análise do derivado hidratado do ligante 4-formil piridina foi feita pelo procedimento microanalítico, tendo-se obtido os seguintes resultados:

Elementos:	Carbono	Hidrogênio
Calculado	57,59 %	5,63 %
Experimental	57,28 %	5,87 %

Fórmula proposta: $C_6H_7NO_2$

Intervalo de fusão: 92-93°C

O ligante N-metil pirazínio foi preparado na forma de sal de iodeto, de acordo com o procedimento de Bahmer e Norton[96] ligeiramente modificado. 10g de pirazina foram dissolvidos em 50 ml de iodeto de metila, e a solução mantida ao abrigo da luz, por uma semana à temperatura ambiente. A massa cristalina formada foi tratada com etanol (99,5%) à 60°C, até completa dissolução. A solução foi filtrada a quente e resfriada em banho de gelo por uma noite, no escuro. Os cristais intensamente amarelados, com formatos de agulhas, foram coletados

por filtração em um funil com placa de vidro sinterizado, e secados sob vácuo na presença de cloreto de cálcio. O composto apresentou-se bastante higroscópico e sensível à luz. O intervalo de fusão observado foi igual a 138-140°C (literatura[96]: 136°C). O rendimento da preparação da preparação foi superior a 80%.

A análise do produto foi feita pelo procedimento microanalítico (Univ. Stanford), tendo-se obtido os seguintes resultados:

$C_5N_2H_7I$	% Carbono	% Hidrogênio	% Nitrogênio	% Iodo
Calculado	27,04	3,22	12,60	57,14
Experimental	27,11	3,18	12,84	57,19

O ligante 4-piridil piridínio foi obtido na forma do sal de cloreto, pelo tratamento do cloridrato correspondente (Aldrich) dissolvido no menor volume possível de água, com hidróxido de lítio até a neutralização. A solução foi diluida ao dobro com etanol e o produto precipitado pela adição de éter, isento de peróxido. A recristalização foi feita pela dissolução do sal no menor volume possível de etanol aquecido a 60°C, seguida de filtração e resfriamento em banho de gelo. Os cristais levemente rosados apresentaram-se higroscópicos, com um intervalo de fusão em torno de 173-174°C.

Cloreto de Hexaaminrutênio(III).

O cloreto de hexaaminrutênio(III) de procedencia Johnson Matthey Chem.Lt., foi recristalizado de acordo com o seguinte procedimento: 10 g do composto foram dissolvidos em 100 ml de água e o resíduo sólido, removido por filtração. O filtrado foi tratado com acetona (aprox. 100 ml) até a completa precipitação do sal. Este foi separado por filtração e re-

dissolvido no menor volume possível de água a 70°C, seguido pela adição de 150 ml de ácido clorídrico concentrado. O resfriamento durante uma noite em banho de gelo conduziu à formação de cristais amarelos de $[Ru(NH_3)_6]Cl_3$, os quais foram separados por filtração em funil com placa de vidro sinterizado, lavados com solução fria de HCl 1 M, depois com acetona e finalmente com éter. (Rendimento: 90%).

Cloreto de Pentaamincloررutênio(III)

A preparação foi baseada no procedimento de Vogt e colab.[97]: 7g do cloreto de hexaminrutênio(III) foram dissolvidos em 75 ml de água e refluxados com 75 ml de ácido clorídrico concentrado, durante 4 horas. Os cristais amarelos foram separados por filtração, lavados com HCl 6 M e depois com metanol. O produto foi recristalizado por dissolução no menor volume possível de uma solução de HCl 0,1 M a 80°C e resfriamento por uma noite em banho de gelo. (Rendimento: 80%) A análise do produto foi feita por via espectrofotométrica, em 328 nm, usando-se o valor de absortividade molar igual a $1,89 \times 10^3\ M^{-1}cm^{-1}$ publicado por Stritar e Taube[98].

Aminopentacianoferrato(II) de sódio.

O composto foi preparado a partir do sal pentacianonitrosilferrato(2-) de sódio, de acordo com o seguinte procedimento: 30 g de $Na_2[Fe(CN)_5NO].2H_2O$ (Baker), foram dissolvidos em 120 ml de uma solução 6 M de hidróxido de amônio sob agitação e em banho de gelo. Essa solução foi transferida para um balão e saturada com amônia, a 0 °C, mediante borbulhamento contínuo de NH_3 proveniente de um frasco lavador contendo NH_4OH e NaOH. A solução inicialmente avermelhada, apresentou-se alaranjada após 4 horas de borbulhamento, observando-se a precipitação de um composto amarelo bastante compacto. O só-

lido foi separado por filtração e lavado abundantemente com etanol.

O filtrado foi tratado com 50g de iodeto de sódio e com etanol até a completa precipitação do sal aminopentacianoferrato(II) de sódio. O composto foi redissolvido numa solução 3 M de hidróxido de amônio, tratado com 30 g de iodeto de sódio e reprecipitado com etanol. Esta fração foi reunida à primeira, sendo a mistura submetida a secagem a vácuo, na presença de cloreto de cálcio, até peso constante. (Rendimento : 70%).

A equação representativa da reação é dada por

$$Fe(CN)_5NO^{2-} + 2NH_3 + OH^- \longrightarrow Fe(CN)_5NH_3^{3-} + N_2 + 2H_2O$$

Na ausência de iodeto de sódio, a precipitação parece ser dificultada, conduzindo a sais duplos de sódio e amônio, aparentemente menos estáveis que o de sódio.

A análise do composto foi feita pelo procedimento microanalítico, dando os resultados mostrados abaixo:

$Na_3[Fe(CN)_5NH_3].3H_2O$	% C	% N	% H
Calculado	18,42	25,77	2,76
Experimental	18,33	25,57	2,59

(Microanálise efetuada no Lab.Microanálise da Univ.Stanford).

2.2 Sínteses.

2.2a Síntese do brometo de pentaamin(N-metil pirazínio)rutênio(II).

A síntese desse complexo foi feita de acordo com o seguinte procedimento: 0,10 g de $[Ru(NH_3)_5Cl]\ Cl_2$ foi dissolvido em 25 ml de uma solução tampão constituida de partes iguais de acetato de sódio e ácido acético ($5x10^{-2}$ M). A

redução do complexo de rutênio(III) ao estado de oxidação II foi efetuada com zinco amalgamado, em atmosfera de argônio, durante 20 minutos. A seguir a solução foi transferida para um frasco contendo 0,6 g de iodeto de N-metil pirazínio dissolvido em 5 ml de água, sob borbulhamento contínuo de argônio e deixado no escuro por uma noite.

A mistura fortemente escura, foi transferida para uma coluna de troca iônica contendo uma resina na forma H^+, A.G. 50W-X2, previamente desaerada com argônio, por meio de fluxo em contra corrente. O produto foi eluído com soluções desaeradas de ácido clorídrico, usando-se concentrações crescentes de 0,5 a 3,0 M, quando então duas faixas tornaram-se bem evidentes. A primeira fração apresentou uma coloração avermelhada, com máximo de absorção no visível em torno de 530 nm, tornando-se gradativamente amarelada na presença de ar. A segunda fração que é a predominante (provavelmente superior a 90 por cento do produto total), apresentou-se fortemente escura, não demonstrando qualquer variação quando em contato com o ar. Após a eluição dessa fração, observou-se ainda uma terceira faixa retida no topo da coluna, a qual só foi removida com uma solução de ácido clorídrico 6 M. Essa fração apresentou-se intensamente azulada, aparentemente estável ao ar, com máximos de absorção em 630 e em 275 nm.

A fração principal foi evaporada a vácuo no evaporador rotatório, provido de mistura refrigerante, até a completa secura. A incrustração escura formada, contendo o composto provavelmente sob a forma de sal de cloreto, apresentou-se extremamente higroscópica. O sal foi convertido na forma de brometo, por tratamento com 0,5 g de brometo de lítio dissolvido em 3 ml de etanol, seguido de evaporação até a secura. O composto foi recristalizado por dissolução no menor volume possível de metanol, à temperatura de 60°C e resfriamento em banho de

gelo por uma noite. Os cristais escuros formados foram coletados por filtração, lavados com etanol (99,5%) e secados a vácuo na presença de cloreto de cálcio. O rendimento obtido foi estimado como sendo da ordem de 50%.

A análise do produto foi feita por procedimento microanalítico, sendo consistente com a composição formulada:

$[Ru(NH_3)_5MPz]Br_3.2H_2O$	%C	%N	% H	%Br
Calculado	10,77	17,60	4,70	43,03
Experimental	10,53	17,93	3,96	42,77

(Microanálise efetuada pelo Lab.Microanálise da Univ.Stanford)

As primeiras tentativas de síntese, efetuadas em meio clorídrico (conc.aprox. 0,1 M) empregando-se concentrações de rutênio(II) da ordem de 10^{-2} M , não foram bem sucedidas, conduzindo a um número muito grande de produtos secundários, entre os quais o chamado rutênio "azul", recentemente caracterizado[92]. A formação dessa espécie ocorre durante a redução prolongada dos aminocomplexos de rutênio(III) com zinco amalgamado na presença de ácido clorídrico, e por isso o emprego desse meio foi evitado.

Os resultados dos estudos cinéticos apresentados no Cap. 10, mostraram que o rendimento da reação depende do pH, sendo bastante baixo em pHs inferiores a 2. Em vista desse fato, as preparações foram efetuadas em meio tamponado (pH 4) onde foi constatado que o rendimento é superior a 90%.

2.2b <u>Sínteses dos complexos de pentacianoferrato(II) com ligantes insaturados.</u>

Os complexos de pentacianoferrato(II) com os diversos ligantes insaturados, foram preparados de acordo com o

seguinte procedimento: 2g do sal aminopentacianoferrato(II) de sódio foram dissolvidos em 10 ml de água e adicionados a 10 ml de uma solução contendo o ligante cinco vezes em excesso. A solução foi resfriada em banho de gelo durante meia hora, no escuro, sendo depois adicionados 20g de iodeto de sódio. Após a dissolução completa do sal, a solução foi tratada com etanol, gota a gota, sob intensa agitação até a completa precipitação do complexo de pentacianoferrato(II). O volume de etanol necessário para a precipitação variou de 100 a 300 ml.

O sólido foi separado por filtração em funil com placa de vidro sinterizado, lavado com etanol e redissolvido em 20 ml de uma solução aquosa contendo o ligante aproximadamente duas vezes em excesso. A solução foi novamente tratada com 20 g de iodeto de sódio e reprecipitado com etanol, cuidadosamente. O processo foi repetido no mínimo três vezes, para a completa remoção de traços de amônia eventualmente presentes na forma de complexo de pentacianoferrato(II). O rendimento variou de 70 a 90%.

Os produtos apresentaram-se micro-cristalinos, fortemente coloridos e bastante higroscópicos. Após a lavagem com etanol, a secagem foi completada a vácuo, em dessecador contendo parafina e cloreto de cálcio, até peso constante. A estabilização dos pesos só foi conseguida, dentro de 0,1%, após uma semana de secagem. Muitos dos complexos exigiram um tempo muito maior de secagem, apresentando uma variação lenta, porém contínua nos pesos.

Os complexos de pentacianoferrato(II) com piridina e 4-metil piridina apresentaram-se amarelados, com micro-cristais com aspecto de agulhas. Os complexos com isonicotinamida e com pirazina apresentaram-se alaranjados, sob a forma de micro-agulhas. Os complexos com 4-piridil piridínio e com N-metil pirazínio apresentaram-se fortemente avermelhados

e azulados, respectivamente, com micro-cristais aparentemente prismáticos. O complexo com dimetil sulfóxido apresentou-se levemente amarelado, com micro-cristais prismáticos, extremamente higroscópicos.

As análises elementares dos compostos foram efetuadas por procedimento microanalítico (Lab. Microanálise da Univ. Stanford). O conteúdo total de ferro foi determinado por titulação potenciométrica com Ce(IV), em meio tamponado com acetato de sódio/ácido acético (pH 4.5). A titulação do complexo com o ligante N-metil pirazínio foi feita em solução 0,1 M de ácido sulfúrico, tendo sido o ponto de viragem potenciométrico, concordante com o visual. Os resultados estão resumidos abaixo:

	%C	%N	%H	%Fe
$Na_3[Fe(CN)_5py].3H_2O$				
Calculado	30,96	22,48	2,83	14,39
Experimental	30,30	21,65	2,80	14,4
$Na_3[Fe(CN)_5pic].2\ H_2O$				
Calculado	34,41	21,87	2,86	14,54
Experimental	30,93	21,99	2,82	15,2
$Na_3[Fe(CN)_5pz].4H_2O$				
Calculado	26,56	24,08	2,94	13,72
Experimental	25,75	24,73	2,77	14,1
$Na_3[Fe(CN)_5ison].3H_2O$				
Calculado	30,65	22,74	2,78	12,96
Experimental	29,80	22,39	2,76	13,0
$Na_3[Fe(CN)_5MPz].4H_2O$				
Calculado	30,09	24,62	3,75	14,00
Experimental	28,84	24,77	3,30	14,2

$Na_2[Fe(CN)_5pypy^+].5H_2O$	%C	%N	%H	%Fe
Calculado	37,61	20,50	3,96	11,66
Experimental	36,89	20,97	3,54	11,9

$Na_3[Fe(CN)_5dmso].2\,H_2O$	%C	%N	%H	%S
Calculado	22,78	18,98	2,71	8,68
Experimental	22,34	18,90	2,57	8,82

O número de moléculas de água postulado nos complexos foi estimado com base em resultados de titulações, empregando-se o aparelho e o reagente de Karl-Fischer.

As primeiras análises efetuadas nos complexos mostraram-se pouco reprodutíveis, atribuindo-se esse fato à grande higroscopicidade dos mesmos. As análises posteriores foram feitas submetendo-se as amostras a uma secagem prévia, antes do procedimento microanalítico, obtendo-se então resultados mais satisfatórios.

.. // ..

3. Aparelhagens e técnicas experimentais

3.1 Medidas de pH e de f.e.m.

Foram feitas num potenciômetro Beckman Expandomatic, modelo SS-2. As medidas de pH foram efetuadas empregando-se um microeletrodo de vidro e prata-cloreto de prata, combinados, de Beckman. Para medidas de pH de soluções perclóricas, a solução interna do eletrodo de referência (Ag/AgCl) foi substituida por uma solução saturada de cloreto de sódio e de cloreto de prata. A calibração dos eletrodos foi feita com soluções tampões da Beckman, de pH=4,01 e 7,00.

As medidas de força eletromotriz foram efetuadas empregando-se um eletrodo de platina como indicador e um eletrodo de calomelano, saturado com cloreto de potássio, como referência. A calibração das medidas foi feita com base no eletrodo de quinhidrona. Os potenciais de junção foram estimados, determinando-se o potencial do eletrodo de calomelano, saturado com KCl, nas diversas soluções, apresentando-se normalmente inferiores a 0,01 volts.

3.2 Medidas de Condutância.

Foram feitas em soluções aquosas, usando-se uma ponte de condutividade da Industrial Instruments Inc., modelo RC-16B e uma cela, de mesma procedência, de constante igual a 1,027 cm^{-1}. As soluções foram preparadas com água destilada, deionizada no aparelho da Barnsted Still and Sterilizer Co., modelo BD-1. A termostatização das soluções foi efetuada com o auxílio de um circulador operando a temperatura constante, de procedência Haake Instr. Inc., dentro de 0,1°C. O mesmo sistema de termostatização foi empregado para as medidas de pH e de força eletromotriz das soluções.

3.3 Espectros de absorção na região do visível e ultravioleta

Os espectros nessas regiões foram obtidos em solução, empregando-se os espectrofotômetros Cary, mod. 14 e 17 e Zeiss, mod. PMQ II, e celas de caminhos óticos iguais a 1,00 e 5,00 cm.

Os espectros das soluções contendo espécies em equilíbrio foram tirados em celas termostatizadas dentro de 0,1 °C. A termostatização foi efetuada com o auxílio de um termostato de marca Uniwersiny, modelo UTU, acoplado ao suporte de cela do espectrofotômetro. Os espectros de soluções a temperaturas abaixo da ambiente foram tirados sob fluxo contínuo de nitrogênio nos compartimentos da cela e do detector, para evitar condensação de umidade no interior dos mesmos.

3.4 Espectros de absorção na região do infravermelho

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos com os espectrofotômetros da Perkin Elmer, modelos 337 e 457. As amostras foram preparadas na forma de pastilhas de brometo de potássio e de suspensão em nujol ou fluorolube, colocada entre placas de iodeto de césio ou brometo de potássio.

3.5 Espectros de ressonância nuclear magnética protônica.

Os espectros de ressonância nuclear magnética foram obtidos no aparelho da Perkin-Elmer, Modelo R-10, ou da Varian, mod. T-60, em D_2O (Bio-Rad, 99,8%) a 37 °C, usando-se alcool terbutílico como padrão interno.

3.6 Medidas Cinéticas de Reações Lentas.

As experiências de cinética de reações com tempos de meia vida superiores a 2 minutos foram acompanhadas de maneira convencional, no espectrofotômetro Cary-14, registrando-se a absorbância num dado comprimento de onda, em função do tempo.

3.7 Medidas Cinéticas de Reações Moderadamente Rápidas.

As reações moderadamente rápidas, com tempos de meia vida superiores a 10 segundos foram acompanhadas no espectrofotômetro Cary-14, usando-se um sistema de mistura constituido por duas seringas calibradas, inseridas num bloco de alumínio acoplado ao bloco termostatizado do suporte de cela. As seringas são acionadas pela tampa do espectrofotômetro e o fluxo de líquido, dirigido para a cela por meio de tubos de teflon de 1mm de diâmetro. Essa técnica permite efetuar misturas rapidamente, em condições de termostatização, com um tempo morto inferior a 3 segundos.

3.8 Medidas Cinéticas de Reações Rápidas.

As reações consideradas rápidas, com tempos de meia vida inferiores a 10 segundos foram estudadas pela técnica "stopped-flow", num aparelho Durrum, modelo D-150, acoplado a um osciloscópio de fabricação Hewlett-Packard. O esquema do sistema está ilustrado na Fig. 3.1, constando essencialmente de dois compartimentos cilíndricos munidos de pistão, ligados à cela de mistura, de caminho ótico igual a 2,00 cm, a qual comunica-se com uma seringa terminal que efetua os contatos elétricos com o osciloscópio. A mistura é efetuada por meio de um dispositivo acionado a pressão, num intervalo de tempo inferior a 2 milisegundos.

O traçado ótico da reação é observado diretamente no osciloscópio, em função da voltagem versus tempo, sendo a voltagem proporcional à transmitância. A imagem é registrada por meio de uma câmera de fabricação Hewlett-Packard, mod. 198-A, acoplada ao osciloscópio, operando com filmes polaróides, tipo 107. As reações foram estudadas numa faixa de transmitância superior a 80%, onde as variações de transmitância seguem um comportamento linear com respeito à absorbância.

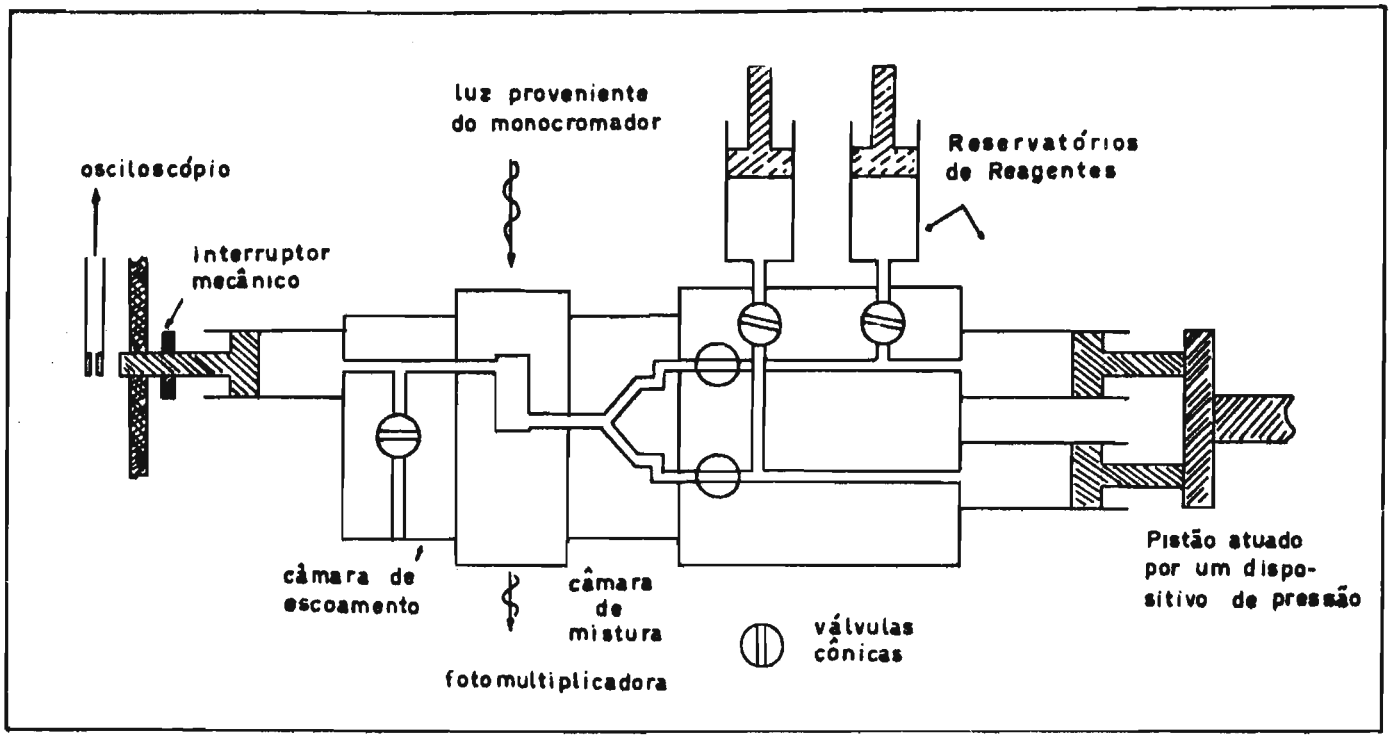


Figura 3.1 - Esquema do Sistema de Mistura do Aparelho "Stopped-Flow", Durrum, mod. D-150.

3.9 Técnicas de Trabalho em Atmosfera Inerte

As preparações dos reagentes em atmosfera inerte foram efetuadas em frascos cônicos, providos de uma saída para a linha de argônio, uma entrada para os reagentes e de outra para o escape dos gases de borbulhamento. O transporte das soluções foi efetuado com o auxílio de seringas, previamente calibradas, lavadas inicialmente com argônio e depois com a solução deaerada.

A preparação das amostras para a tomada de espectros em atmosfera inerte foi feita empregando-se celas providas de uma tampa de teflon[81], especialmente projetada para essa finalidade. A peça consiste de duas partes rosqueadas, de teflon, com um septo de borracha porosa, lavada previamente com água quente e protegida da solução por meio de uma película de parafilme. A cela é adapatada diretamente à linha de argônio através de uma saída provida de uma agulha de aço inoxidável, e os reagentes introduzidos através de técnicas de seringas.

3.10 Tratamento dos Dados Experimentais

Espectros: As absorbâncias foram lidas diretamente, fazendo-se a correção para o branco, mediante o traçado de um espectro nas mesmas condições usadas para a amostra.

A determinação dos máximos nas curvas de absorção foi feita por inspecção direta, sendo a análise de curvas superpostas, efetuada através de decomposição em gaussianas, como será descrito adiante.

Cinética: As constantes de velocidade de primeira ordem foram avaliadas graficamente, determinando-se o coeficiente angular da função $\ln(A_\infty - A_t)$ versus tempo, onde A_t refere-se à absorbância da solução no tempo t, e A_∞, à absorbância da mesma, após o término da reação. Em todas as experiências relatadas nesta tese, foram constatadas um comportamento linear num inter

vale de tempo superior a pelo menos três meia vidas.

Dados cinéticos de experimentos excessivamente demorados ou prejudicados pela interrupção na energia elétrica foram tratados pelo método de Guggenheim[99], dando resultados consistentes com os obtidos pelos métodos usuais. Os parâmetros de ativação foram avaliados graficamente, partindo-se da expressão derivada da teoria do estado de transição

$$k_r = (\varkappa kT/h).e^{\Delta S^{\ddagger}/R}.e^{-\Delta H^{\ddagger}/RT}$$

onde k_r é a velocidade específica da reação, k é a constante de Boltzmann, h a constante de Planck, R a constante universal dos gases, T a temperatura absoluta e $\varkappa$ é o coeficiente de transmissão assumido como sendo unitário.

3.11 Avaliação dos Erros

Os erros experimentais foram avaliados na maioria dos casos visual ou graficamente, ou ainda, através de cálculos de propagação simples[100]. As correlações de dados numéricos foram tratadas estatisticamente pelo método de regressão linear[100], utilizando-se um programa de computação redigido em Fortran-IV.

Os erros experimentais estimados para os dados cinéticos obtidos através de técnicas convencionais, foram inferiores a 2%, decorrendo essencialmente das incertezas nas concentrações e nas temperaturas[101]. Contudo, nos experimentos excessivamente demorados de substituição no íon aquopentaaminrutênio(II), foram observados desvios de até 10%, decorrentes provavelmente da infiltração de ar durante a reação ou de fatores associados a processos de envelhecimento das soluções desse íon, fato ainda completamente desconhecido.

Os experimentos executados no aparelho "Stopped

-Flow" apresentaram uma boa reprodutibilidade, com desvios normalmente inferiores a 5%. Os primeiros resultados de uma série de experimentos repetitivos foram sempre desprezados, em virtude de serem mais susceptíveis a erros introduzidos pelo sistema de termostatização utilizado no instrumento[102].

.. // ..

4. Condutâncias e Espectros Eletrônicos.

4.1 Medidas de Condutância.

A condutividade elétrica das soluções aquosas dos complexos de pentacianoferrato(II) foi medida em várias concentrações (10^{-4} a 10^{-3}M), a 25,0°C. As condutâncias molares obtidas, (Λ_M), comportaram-se de acordo com a equação de Onsager,

$$\Lambda_M = \Lambda_M^o - A\sqrt{C}$$

como previsto para o caso de eletrólitos fortes. Os valores das condutâncias iônicas equivalentes, (λ^o), extrapoladas à diluição infinita, foram calculados com base na lei da migração independente de Kohlrausch, assumindo-se para o sódio, um valor de λ^o igual a 50,11 (mho.cm^2/eq.g.).

Os resultados, extrapolados à diluição infinita, estão coletados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Resultados de medidas de condutância extrapoladas à diluição infinita. (H_2O, T = 25,0 °C)

$Na_3[Fe(CN)_5L]$ onde L =	Λ_M^o (mho.cm^2/mol)	λ^o (mho.cm^2/eq.g.)	A (mho.cm^2/mol$^{3/2}$)
	± 5	± 5	x 10^3
4-metil piridina	431	93	$2,1_5$
piridina	427	92	$2,2_6$
isonicotinamida	360	70	$1,9_3$
pirazina	485	111	$2,5_5$
dimetil sulfóxido	387	79	$1,8_2$
$Na_2[Fe(CN)_5L]$ onde L =			
N-metil pirazínio	262	81	$1,6_0$
4-piridil piridínio	252	76	$1,6_7$

Os valores das condutâncias molares obtidos para os complexos com ligantes neutros e positivos encontram-se dentro da faixa esperada para eletrólitos do tipo 3:1 e 2:1, respectivamente, em solução aquosa.[103]

As condutâncias iônicas equivalentes apresentaram-se relativamente altas, o que é compatível com as cargas elevadas dos complexos, sendo ainda bastante próximas das observadas para os hexacianocomplexos de ferro(II) e (III), ou seja 110 e 100 mho.cm^2/eq.g, respectivamente.

O complexo aminopentacianoferrato(II) mostrou um desvio significativo no comportamento em relação aos demais complexos mostrados na tabela anterior. As condutâncias molares desse complexo crescem mais rapidamente com a diluição, conforme pode ser constatado na Fig. 4.1. O fato observado é consistente com um aumento na concentração iônica e pode ser explicado através da dissociação da amônia coordenada, como mostrado abaixo:

$$Fe(CN)_5NH_3^{3-} + 2H_2O \rightleftharpoons Fe(CN)_5H_2O^{3-} + NH_4^+ + OH^-$$

O mesmo comportamento foi observado fazendo-se medidas em atmosfera de argônio. Isso exclui a possibilidade de oxidação do complexo pelo ar atmosférico. O mecanismo dessa reação foi estudado em detalhes e será apresentado no Cap.9.

4.2 Espectros Eletrônicos

A maior parte dos complexos conhecidos de pentacianoferrato(II), como os contendo[104] NO, NO_2^-, SO_3^{2-}, NH_3, e CO, apresentam-se amarelados ou fracamente coloridos, com uma banda de absorção de intensidade relativamente pequena, na faixa de 360 a 425 nm. Ao lado dessa banda de absorção, podem ser constatados na região do ultra-violeta, ombros ou picos não

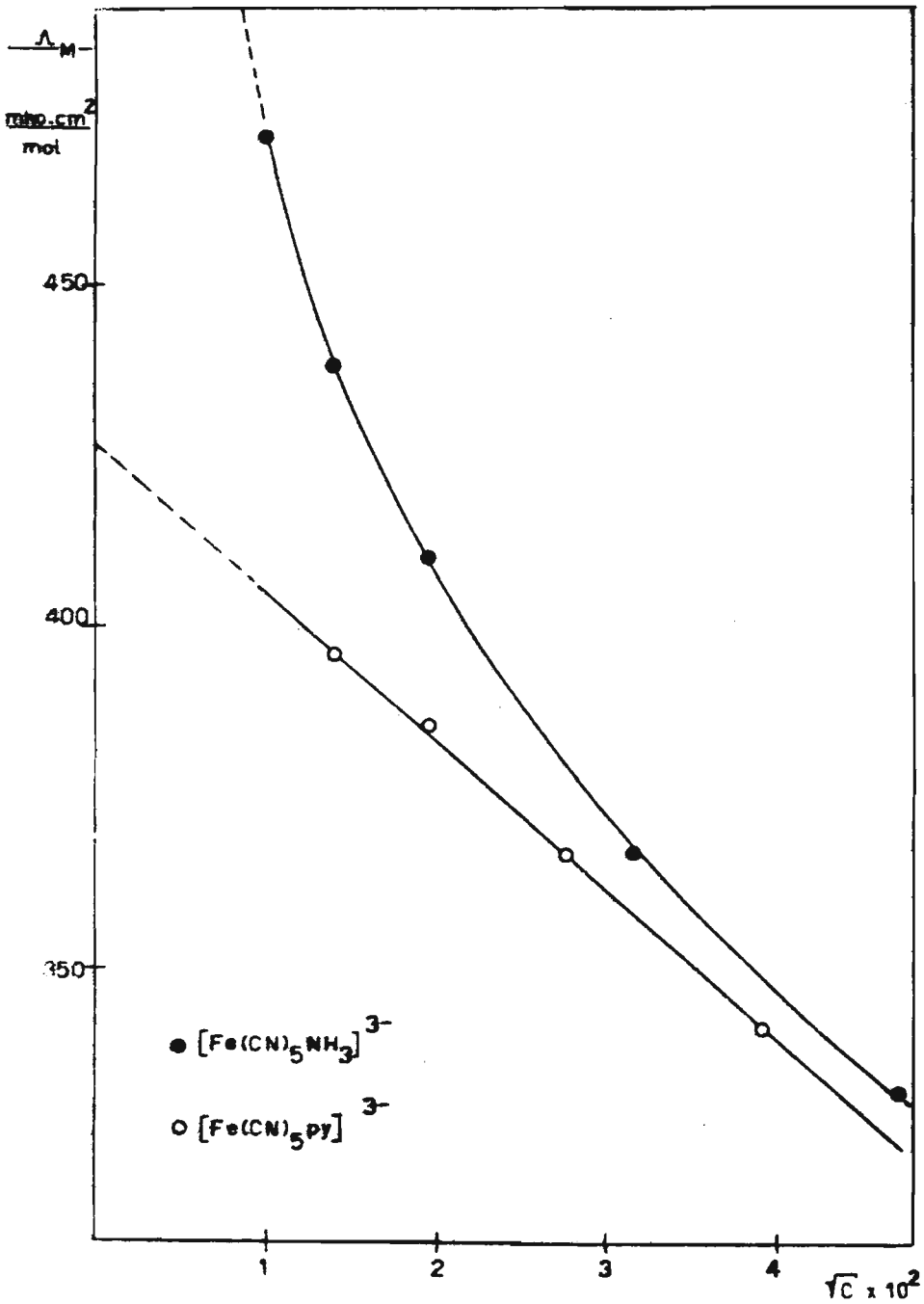


Figura 4.1 - Desvio da Equação de Onsager mostrado pelo complexo $Fe(CN)_5NH_3^{3-}$ em relação ao $Fe(CN)_5py^{3-}$.

muito bem definidos, associados a valores de absortividades moleares extremamente elevados. Essas absorções ocorrem normalmente em torno de 220 nm e tornam-se progressivamente mais intensas na direção de comprimentos de onda mais baixos.

Os complexos de pentacianoferrato(II) com ligantes heterocíclicos nitrogenados, ao contrário dos complexos citados, apresentam-se fortemente coloridos, com bandas de absorção que se espalham em toda a região do visível e do ultravioleta próximo. Na região do ultravioleta, ao lado dos ombros já mencionados, são observados picos ou ombros bastante semelhantes aos dos ligantes livres.

As soluções aquosas dos complexos, recém preparadas, apresentam uma tendência para um ligeiro decréscimo na absorbância, fato que não é constatado quando se adiciona um pequeno excesso do ligante livre. Essa observação é consistente com uma tendência de dissociação desses complexos e por isso, na maioria dos experimentos efetuados, procurou-se sempre que possível, manter condições em que o ligante permanecesse em excesso.

Dissolvendo-se os complexos de pentacianoferrato(II) em soluções aquosas contendo dimetil sulfóxido, constatou-se o desaparecimento gradual das bandas de absorção no visível, obtendo-se após algumas horas, uma coloração levemente amarelada. Embora inicialmente se pensasse em reações de oxidação causadas por impurezas, a restauração da cor mediante a adição de um grande excesso de ligante mostrou claramente que se tratava da formação de um complexo bastante estável, com dimetil sulfóxido.

Os espectros normalizados dos complexos de pentacianoferrato(II) com os diversos ligantes estudados estão apresentados nas figuras seguintes, de nºs. 4.2 a 4.7.

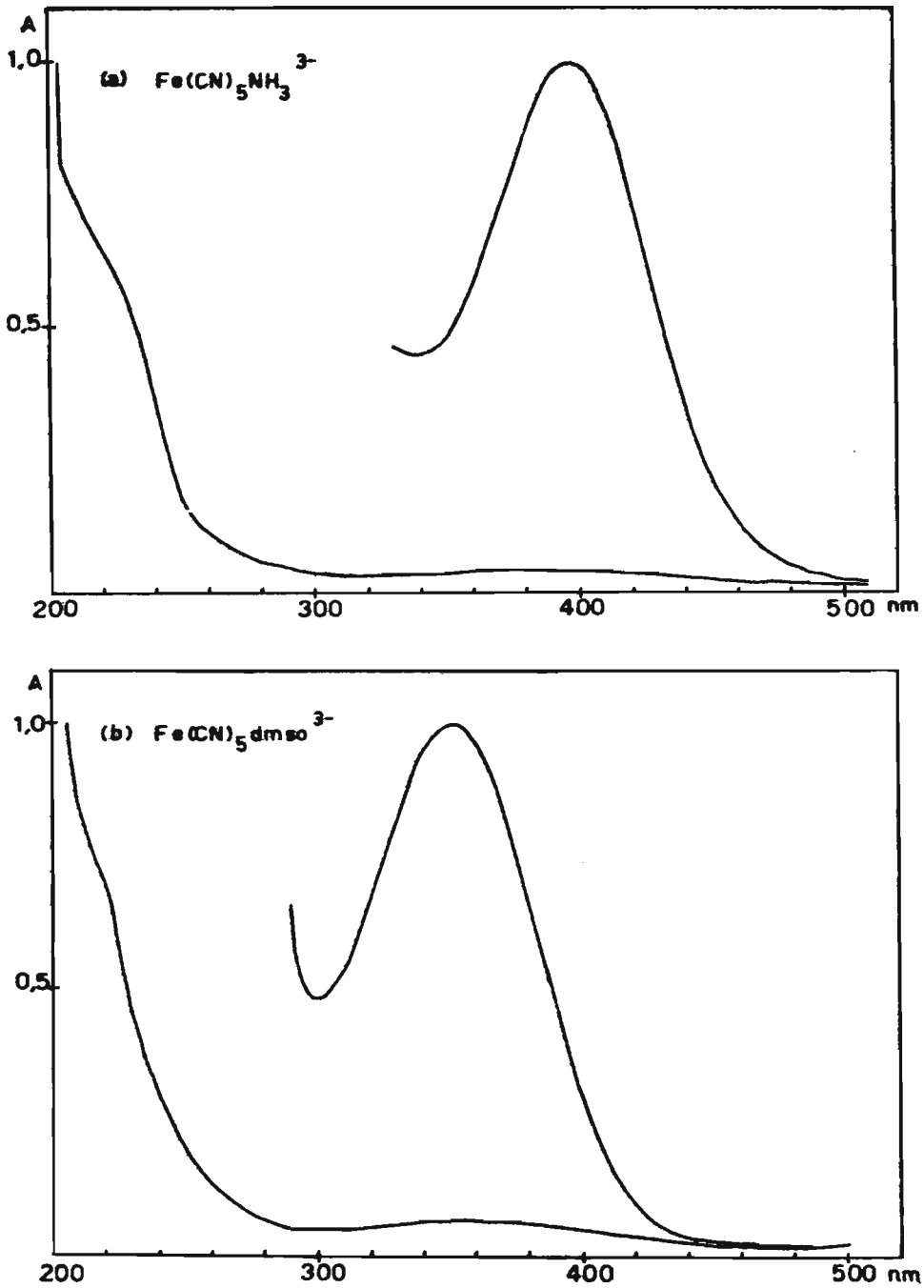


Figura 4.2 - Espectros Eletrônicos dos Complexos de Pentaciano-ferrato(II) com (a) Amônia e (b) com Dimetil Sulfóxido.

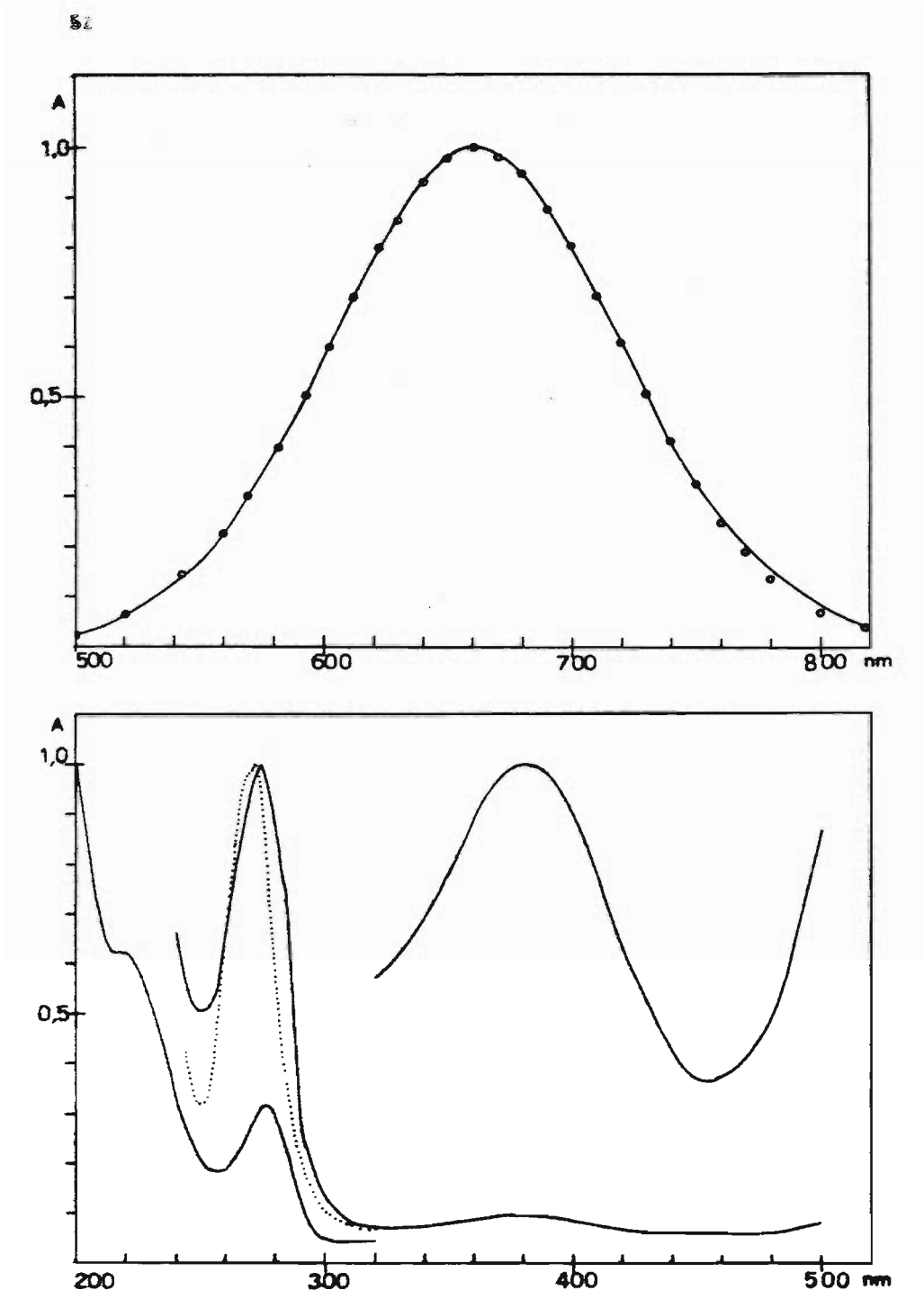


Figura 4.3 - Espectro Eletrônico do Complexo de Pentaciano-ferrato(II) com o íon N-Metil Pirazínio. (Curva pontilhada, = espectro do ligante livre; círculos brancos, = análise gaussiana.)

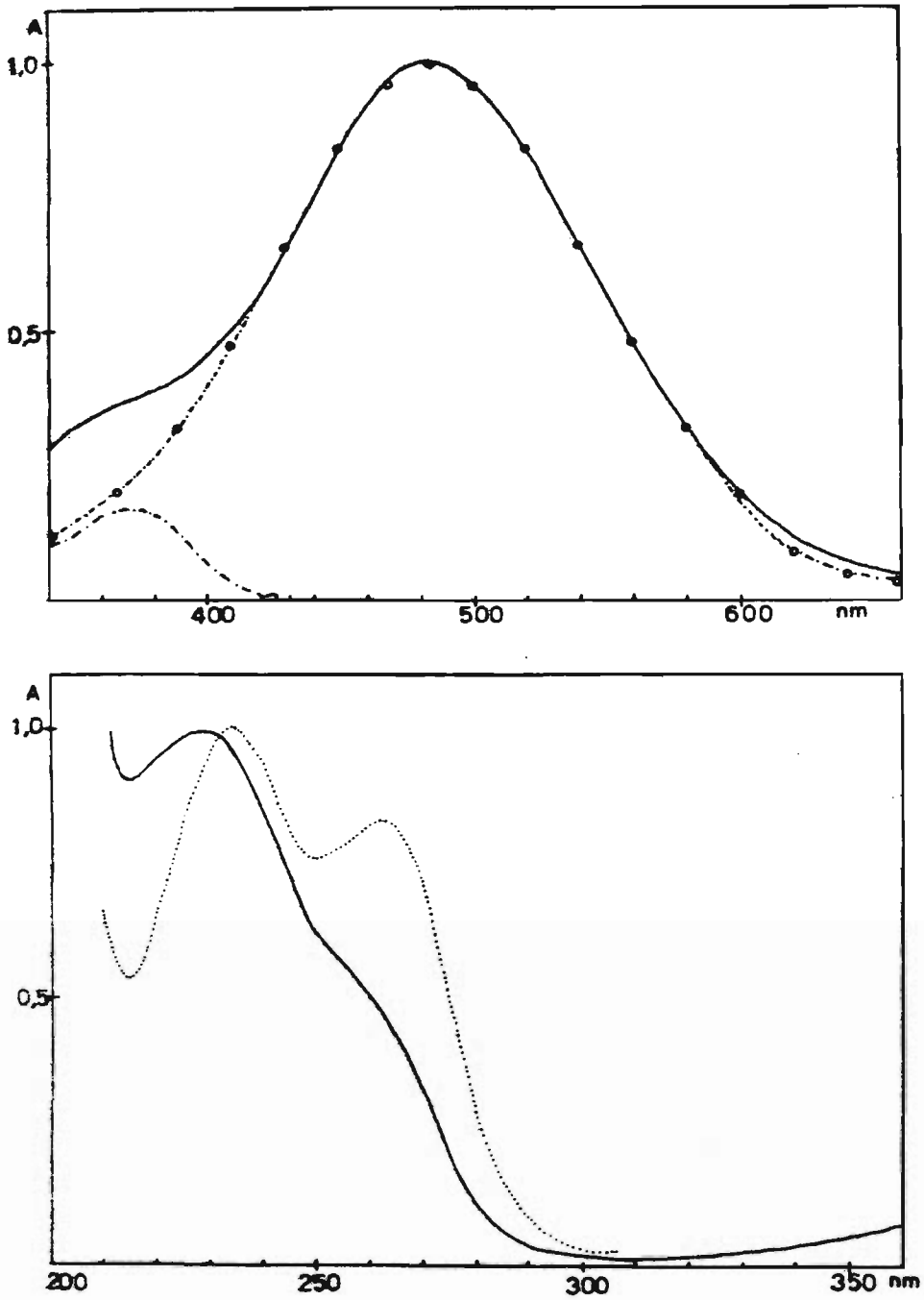
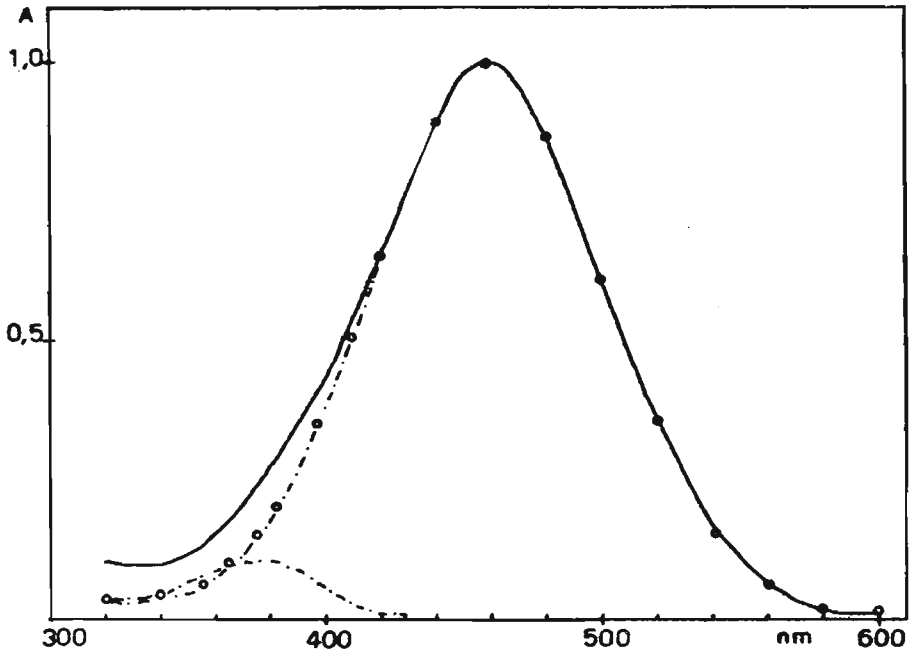


Figura 4.4 - Espectro Eletrônico do Complexo de Pentacianoferrato(II) com o íon 4-Piridil Piridínio. (Curva pontilhada, = espectro do ligante livre; círculos brancos, = análise por gaussiana).



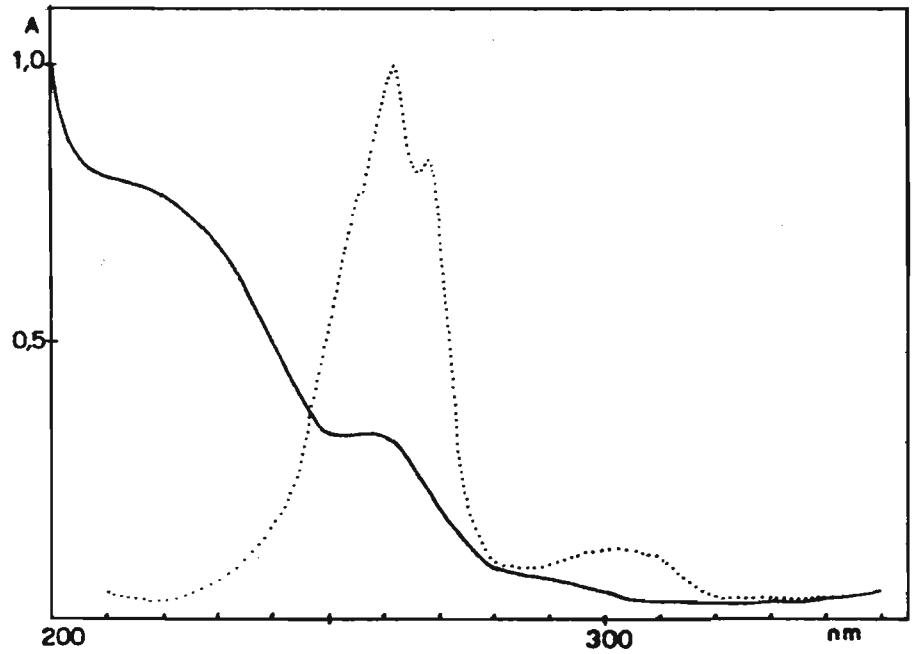


Figura 4.5 - Espectro Eletrônico do Complexo de Pentacianoferrato(II) com Pirazina. (Curva pontilhada, = espectro do ligante livre; círculos brancos, = análise por gaussiana).

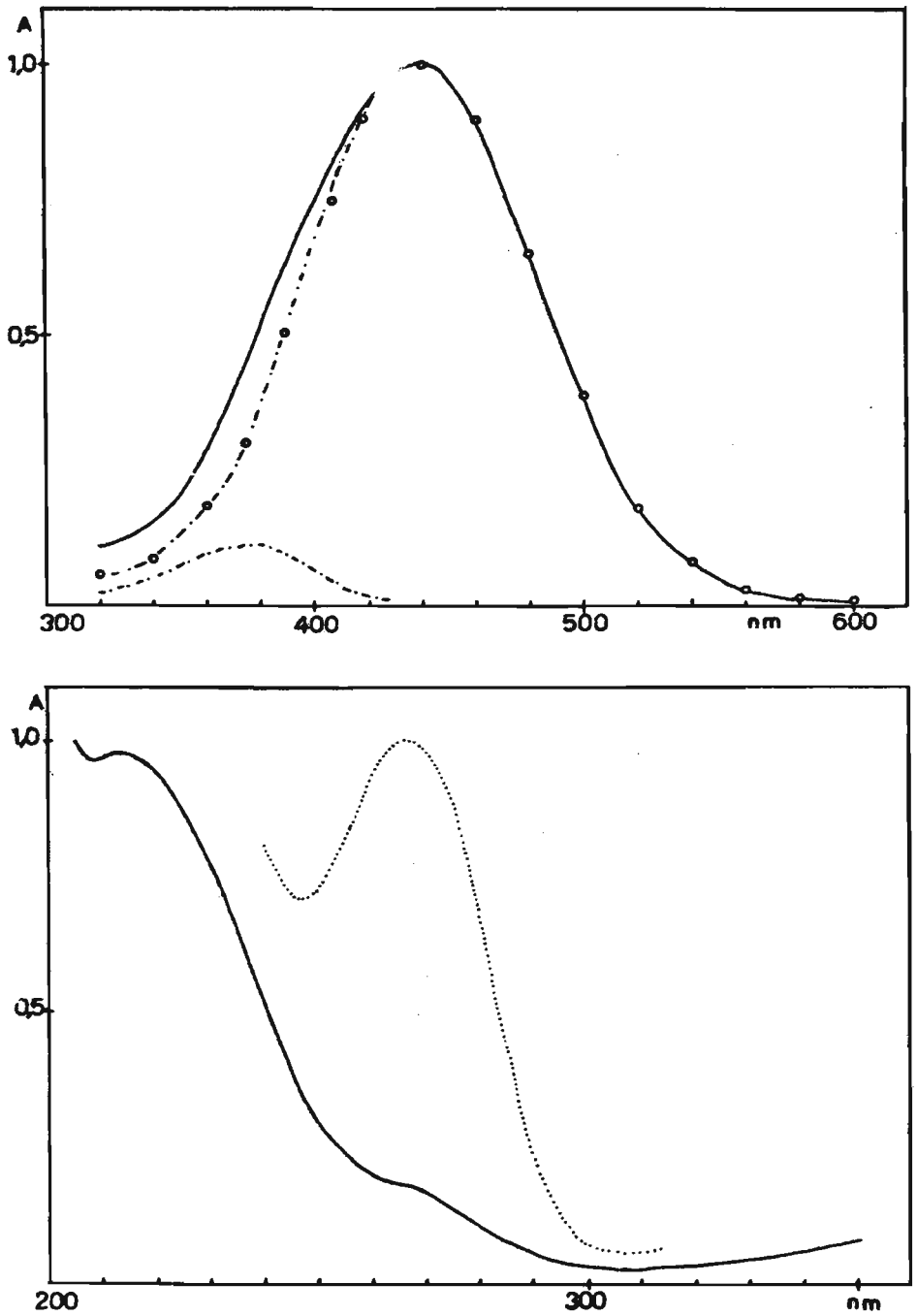


Figura 4.6 - Espectro Eletrônico do Complexo de Pentacianoferrato(II) com Isonicotinamida. (Curva pontilhada, = espectro do ligante livre; círculos brancos, = análise por gaussiana).

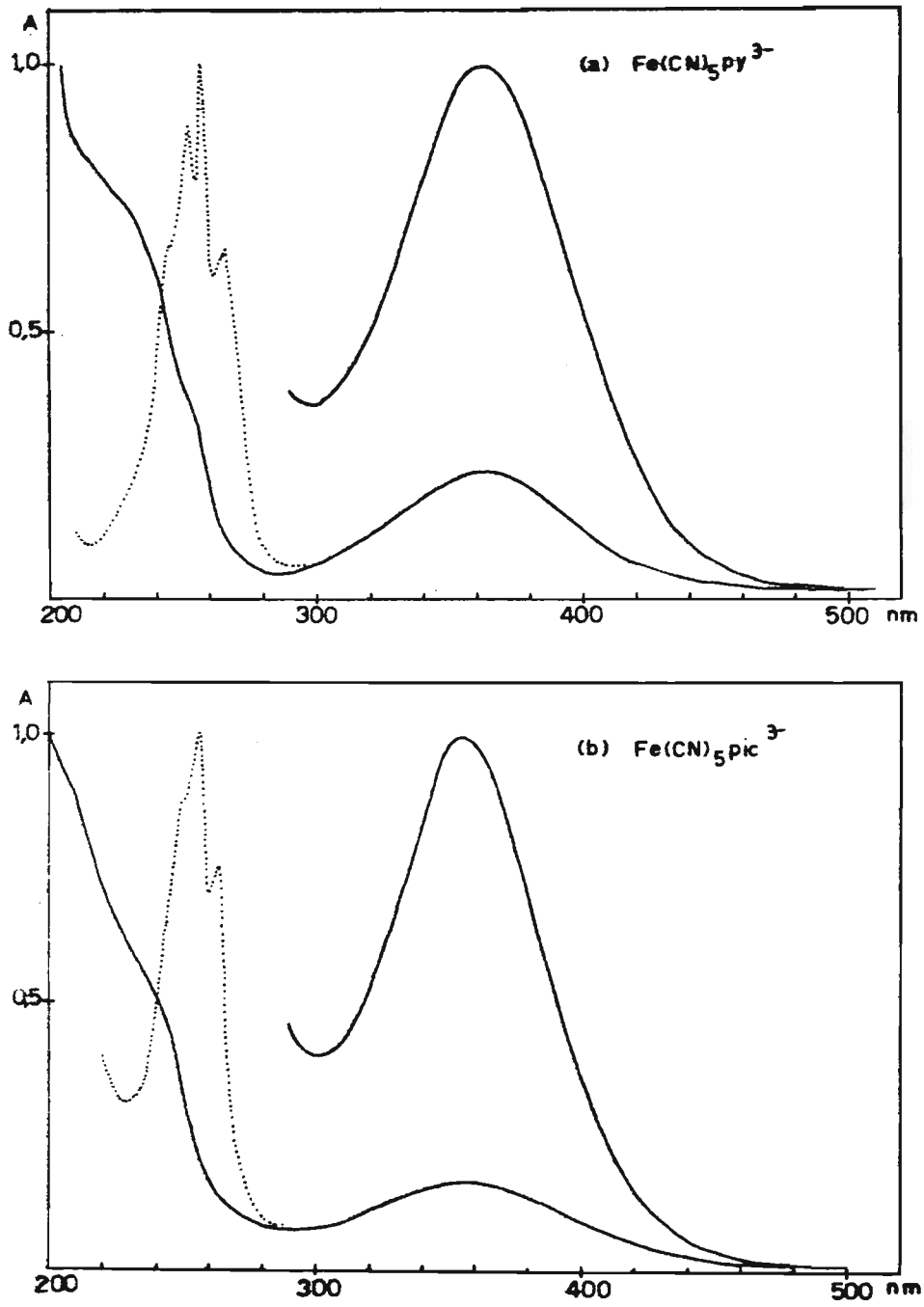


Figura 4.7 - Espectros Eletrônicos dos Complexos de Pentacianoferrato(II) com (a) Piridina e (b) 4-Metil Piridina. (Curvas pontilhadas, = espectros dos ligantes livres).

Na Fig. 4.2 podem ser constatadas as bandas, na região do visível e do ultravioleta dos complexos de pentacianoferrato(II) com amônia e com dimetil sulfóxido.

O espectro do complexo pentaciano(N-metil pirazínio)ferrato(II) mostrado na Fig. 4.3, apresenta duas novas bandas em relação aos da figura anterior, com máximos em 274 e 661 nm, respectivamente. A banda mais intensa, em 661 nm, pode ser gerada com excelente concordância (pontos brancos), por meio de uma função gaussiana simples, assumindo-se o comprimento de onda como variável independente.

A função pode ser representada pela equação

$$\epsilon = \epsilon_{o} \cdot 2^{-(\lambda-\lambda_0)^2/\delta^2}$$

onde ϵ_0 é a absortividade no comprimento de onda de máxima absorção (λ_0) e δ é a largura de meia banda, em nm. Embora sejam bastante comuns o emprego de funções gaussianas baseadas em número de onda[105] ou em distribuição log-normal[106] assimétrica, o emprego do comprimento de onda como variável independente tem conduzido em muitos casos, a resultados mais satisfatórios.[107]

A análise dos espectros dos complexos de 4-piridil piridínio, pirazina e isonicotinamida, por meio de gaussianas, como mostrado pelos pontos em branco nas Figs. 4.4 , 4.5 e 4.6, sugere a existência de uma banda de absorção ao redor de 380 nm, de intensidade pelo menos dez vezes inferior à da banda principal. Essa banda de pequena intensidade é semelhante às observadas nos complexos de pentacianoferrato(II) com NH_3, dmso, NO, NO_2^-, SO_3^{2-} e MPz^+. No caso dos espectros dos complexos com piridina e 4-metil piridina, mostrados na Fig.4.7, a interpenetração muito acentuada das bandas não permite a aplicação do método de análise por gaussianas.

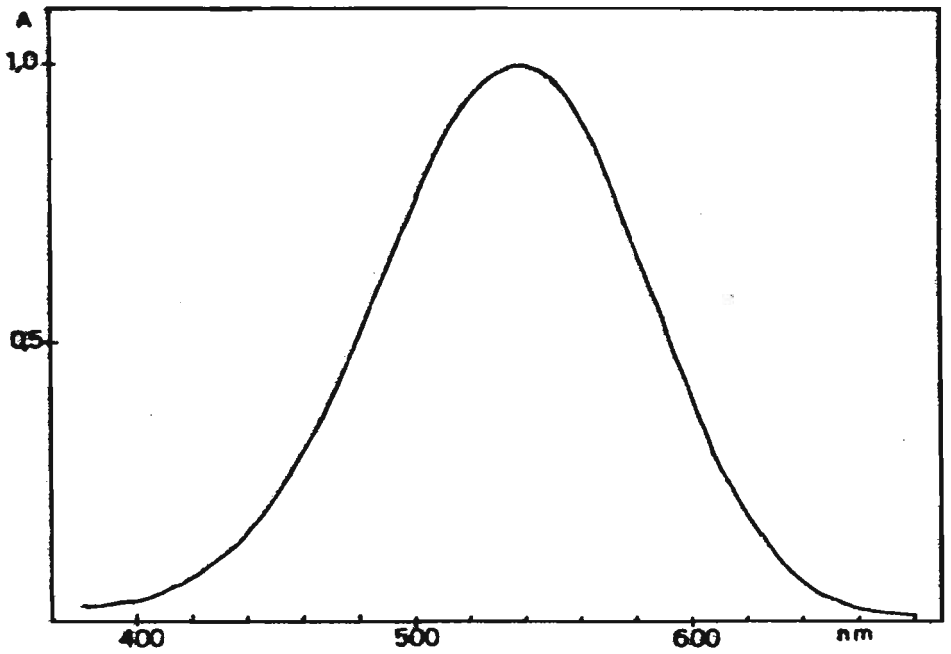
O espectro de absorção no visível e no ultravioleta do complexo pentaamin(N-metil pirazínio)rutênio(II) está mostrado na Fig. 4.8. Em analogia com os complexos de pentacianoferrato(II), esse complexo apresenta uma banda extremamente intensa, com máximo em 538 nm (ϵ = 1,60 x 10^3 $M^{-1}cm^{-1}$) e outra, na região do ultravioleta, com máximo em 270 nm, (ϵ = 6,5 x 10^3 $M^{-1}cm^{-1}$), sendo bastante semelhante à do ligante livre.

As posições dos máximos das bandas de absorção dos complexos de pentacianoferrato(II), juntamente com os valores das absortividades molares, estão reunidas na Tabela 4.2. Nessa tabela também constam os dados espectrais do ligante livre, para comparação.

4.3 Discussão e tentativa de atribuição dos espectros.

A comparação entre os espectros dos diversos complexos de pentacianoferrato(II) mostrados na Tab. 4.2, incluindo os de NO, NO_2^-, SO_3^{2-} já conhecidos[104], mostra a existência de duas bandas comuns a todos eles. A primeira banda, centrada na faixa de 350 a 425 nm, apresenta uma intensidade relativamente pequena e tem sido atribuida[108] às transições d-d no íon metálico. A outra banda, na maioria dos casos, aparecendo como ombro ao redor de 220 nm, apresenta uma intensidade extremamente elevada e tem sido atribuida[109] às transições de transferência de carga envolvendo o íon central e os ligantes cianetos.

Os espectros dos complexos de pentacianoferrato(II) com ligantes heterocíclicos mostram uma segunda peculiaridade. As bandas, centradas na faixa de 240-280 nm são bastante semelhantes às apresentadas pelos ligantes livres, embora apareçam normalmente superpostas com as bandas vizinhas.



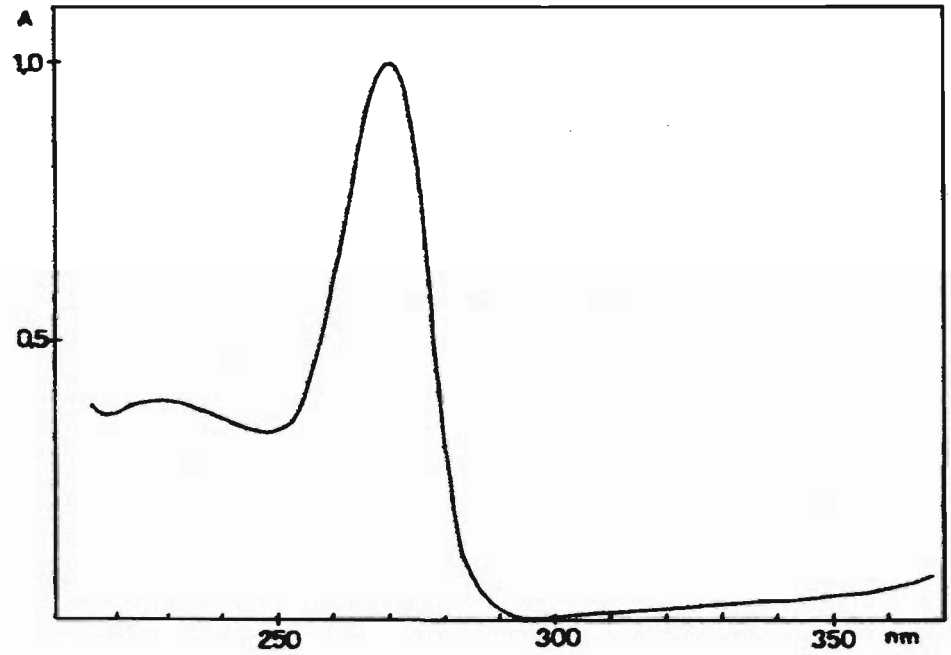
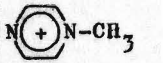
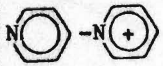
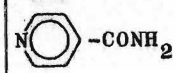
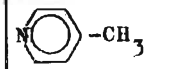


Figura 4.8 - Espectro Eletrônico do Complexo Pentaamin(N-metil pirazínio)rutênio(II).

Tabela 4.2 - Bandas de Absorção dos Complexos de Pentacianoferrato(II) na Região do Visível e do Ultravioleta, incluindo as dos Ligantes Livres

$Fe(CN)_5L$, L =	VISÍVEL $\lambda_{max.}$ nm, (ϵ $M^{-1}cm^{-1}$)	VISÍVEL $\lambda_{max.}$ nm, (ϵ $M^{-1}cm^{-1}$)	ULTRAVIOLETA $\lambda_{max.}$ nm, (ϵ $M^{-1}cm^{-1}$)	ULTRAVIOLETA $\lambda_{max.}$ nm, (ϵ $M^{-1}cm^{-1}$)	Ligante Livre $\lambda_{max.}$ nm, (ϵ $M^{-1}cm^{-1}$)
NH_3	397 ($4,5_0 \times 10^2$)		230[c] ($\sim 1 \times 10^4$)		
$(CH_3)_2SO$	352 ($2,1_0 \times 10^2$)		220[c] ($\sim 1 \times 10^4$)		
	380 ($5,5 \times 10^2$)	661 ($12,3 \times 10^3$)	220 ($1,9 \times 10^4$)	274 ($9,8 \times 10^3$)	273 ($6,9 \times 10^3$)
	380[a] ($\sim 5 \times 10^2$)	484 ($3,8_0 \times 10^3$)	228 ($1,5 \times 10^4$)	260[c] ($\sim 8 \times 10^3$)	234 ($7,5 \times 10^3$) 263 ($6,3 \times 10^3$)
	380[a] ($\sim 5 \times 10^2$)	458 ($4,9_0 \times 10^3$)	220[c] ($1,6 \times 10^4$)	260[c] ($\sim 6 \times 10^3$)	262 ($6,3 \times 10^3$)
	380[a] ($\sim 5 \times 10^2$)	439 ($4,6_0 \times 10^3$)	212 ($3,8 \times 10^4$)	265[c] ($\sim 7 \times 10^3$)	266 ($2,9 \times 10^3$)
	b	362 ($4,0_0 \times 10^3$)	220[c] ($1,3 \times 10^4$)	256[c] ($\sim 5 \times 10^3$)	257 ($3,1 \times 10^3$)
	b	356 ($3,7 \times 10^3$)	210[c] ($1,8 \times 10^4$)	248[c] ($\sim 1 \times 10^4$)	256 ($2,5 \times 10^3$)

a) Estimado através de análise por gaussianas. b) Encoberto c) Ombros.

A característica marcante desses complexos está na banda de absorção bastante intensa, no visível, cujo máximo desloca-se desde 356 nm a 661 nm, nos diversos derivados estudados. Essa banda mostra-se muito sensível à natureza do substituinte no anel aromático e tem sido observada nos complexos análogos de pentaaminrutênio(II)[55] como é o caso ilustrado na Fig. 4.8.

4.3a Transições d-d

Num campo octaédrico, os orbitais d do íon metálico desdobram-se em dois grupos de orbitais, de simetria e_g e t_{2g}, respectivamente. Quando a simetria é reduzida de O_h para C_{4v}, os orbitais t_{2g} desdobram-se em e e b_2, enquanto que os orbitais e_g desdobram-se em a_1 e b_1, como pode ser visto na Fig. 4.9.

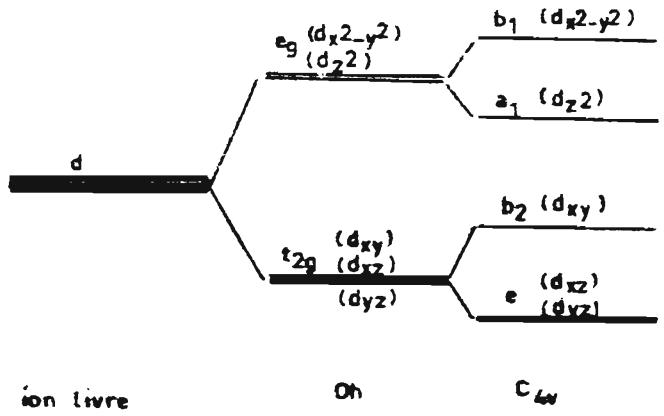


Figura 4.9 - Desdobramento dos orbitais d em campos de simetria O_h e C_{4v}.

De acordo com Moffitt[110] e Ballhausen, as energias dos orbitais após o desdobramento são dadas pelas expressões:

$$E_{(b_1)} = E_o + 6Dq + 2Ds - Dt \qquad (1)$$
$$E_{(a_1)} = E_o + 6Dq - 2Ds - 6Dt$$
$$E_{(b_2)} = E_o - 4Dq + 2Ds - Dt$$
$$E_{(e)} = E_o - 4Dq - Ds + 4Dt$$

Para os íons d^6, o preenchimento desses orbitais leva às seguintes configurações:

Configuração	Designação
$e^4b_2^2$	$^1A_1$
$e^4b_2b_1$	$^1A_2$
$e^4b_2a_1$	$^1B_2$
$e^3b_2^2a_1$	$^1E(1)$
$e^3b_2^2b_1$	$^1E(2)$

Os termos que resultam dessas configurações podem ser derivados a partir dos termos $^1A_{1g}$, $^1T_{1g}$ e $^1T_{2g}$ do íon octaédrico, como está ilustrado na Fig. 4.10.

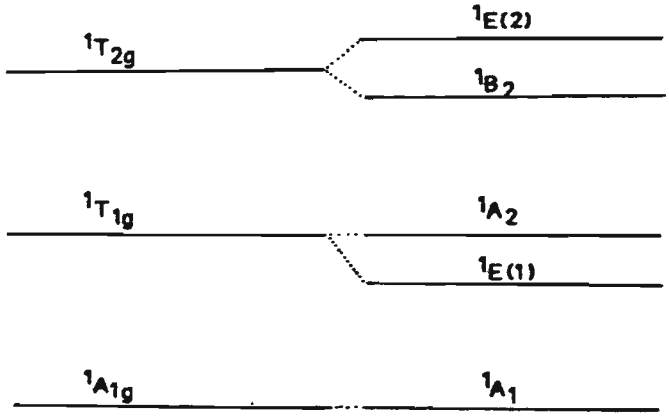


Figura 4.10 - Desdobramento dos termos $^1A_{1g}$, $^1T_{1g}$ e $^1T_{2g}$ do íon octaédrico, num campo tetragonal, C_{4v}.

São esperadas portanto quatro transições a partir do estado fundamental $^1A_1$, das quais apenas as designadas por $^1A_1 \rightarrow {}^1E$ são permitidas por simetria. Com base nisso Gray e Ballhausen[108] atribuiram a banda d-d nos complexos de pentacianonitrosila com Fe(II) e Mn(I) à transição $^1A_1 \rightarrow {}^1E(1)$, podendo por analogia ser estendida aos complexos de pentacianoferrato(II) reunidos na Tab. 4.2.

Na ausência de distorção, as energias das transições $^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ e $^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$ no íon octaédrico são expressas por

$$E\,(^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}) = 10Dq - C$$
$$E\,(^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}) = 10Dq + 16B - C \qquad (2)$$

sendo iguais a 31,0 kK e 37,04 kK, respectivamente, para o complexo hexacianoferrato(II).

Na presença de distorção tetragonal, as energias das várias transições são dadas por

$$E\,(^1A_1 \rightarrow {}^1E(1)) = 10Dq - 35/4\ Dt - C$$
$$E\,(^1A_1 \rightarrow {}^1A_2) = 10Dq - C \qquad (3)$$
$$E\,(^1A_1 \rightarrow {}^1B_2) = 10Dq - 4Ds - 5Dt + 16B - C$$
$$E\,(^1A_1 \rightarrow {}^1E(2)) = 10Dq + 2Ds - 25/4\ Dt + 16B - C$$

A diferença entre as energias das transições $^1A_1 \rightarrow {}^1E(1)$ e $^1A_1 \rightarrow {}^1A_2$ reflete diretamente o grau de distorção tetragonal do campo cristalino, igual a 35/4 Dt.

$$E\,(^1A_1 \rightarrow {}^1E(1)) - E(^1A_1 \rightarrow {}^1A_2) = -35/4\ Dt \qquad (4)$$

O parâmetro Dt está relacionado com a diferença entre o parâmetro Dq no plano xy e os parâmetros Dq ao longo do eixo z do octaedro distorcido.

De acordo com Wenthworth e Piper[111], Dt pode ser aproximado por

$$Dt = 2/7\ (Dq^{xy} - Dq^{z+}) \qquad (5)$$

sendo Dq^{xy} no presente caso, associado aos cianetos e Dq^{z+} ao outro ligante.

O valor de Dt poderia ser avaliado a partir do espectro d-d (eq. 4), caso a energia da transição $^1A_1 \rightarrow {}^1A_2$ fosse conhecida. Assumindo-se porém para os complexos de pentacianoferrato(II) um valor de 10Dq - C idêntico ao do hexacianoferrato(II), a energia dessa transição seria igual à da transição $^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ deste último.

Wenthworth e Piper[111] mostraram entretanto que o cálculo de Dt efetuado dessa maneira nem sempre conduz a bons resultados, devido ao fato da banda d-d observada poder englobar ambas as transições, $^1A_1 \rightarrow {}^1E(1)$ e $^1A_1 \rightarrow {}^1A_2$, superpostas. Segundo esses autores, valores de Dt mais consistentes são obtidos quando a energia da transição $^1A_1 \rightarrow {}^1E(1)$ é aproximada pela média aritmética da energia da banda d-d observada e a energia da transição $^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ do íon octaédrico de simetria O_h ($Fe(CN)_6^{4-}$). Adotando essa mesma aproximação para os pentacianoferratos, Dt ficaria expresso por

$$Dt = \frac{4}{35}\left(31,0 - \frac{31,0 + \nu_{obs.}}{2}\right) \qquad (6)$$

onde o valor 31,0 refere-se à energia da transição $^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ para o complexo hexacianoferrato(II).

Os valores de Dt calculados através da equação (6) estão relacionados na Tab. 4.3, juntamente com os valores de Dq^{z+}, para comparação. Os valores de Dq^{z+} foram estimados a partir de Dt, através da equação (5), assumindo-se para Dq^{xy} o mesmo valor que o do hexacianoferrato(II).

Tabela 4.3 - Valores dos Parâmetros Dt e Dq^{z+} para Complexos de Pentacianoferrato(II) com Ligantes Diversos.

$Fe(CN)_5L^{n-}$	$\nu_{obs.}$(kK)	Dt (kK)	Dq^{Lig} (kK)
$Fe(CN)_6^{4-}$	31,0[a]	0	3,22
$Fe(CN)_5dmso^{3-}$	28,4	0,148	2,70
$Fe(CN)_5SO_3^{5-}$	27,8[b]	0,183	2,56
$Fe(CN)_5MPz^{2-}$	26,3	0,262	2,30
$Fe(CN)_5NH_3^{3-}$	25,2	0,332	2,04
$Fe(CN)_5H_2O^{3-}$	22,3	0,491	1,50

a) Ref. 112 b) Ref. 104

Embora os valores obtidos sejam em termos absolutos um pouco duvidosos, em decorrência das aproximações usadas no método de cálculo, as variações relativas de Dt e Dq^{z+} apresentam-se bastante razoáveis e apontam para uma série espectroquímica intuitivamente consistente:

$$H_2O \langle NH_3 \langle MPz^{+} \langle \underline{S}O_3^{2-} \langle \underline{S}O(CH_3)_2 \langle CN^{-}$$

A variação de Dq numa série é interpretada na teoria dos orbitais moleculares como sendo devida às diferenças nas intensidade das interações σ e π entre o íon metálico e os ligantes coordenados. Interações σ entre o átomo doador do ligante e o íon metálico central conduzem a uma destabilização dos orbitais de simetria e_g, provocando um aumento no valor de $10D_q$, como está ilustrado na Fig. 4.11a. 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 um incremento no valor de 10Dq. (Figura 4.11b).

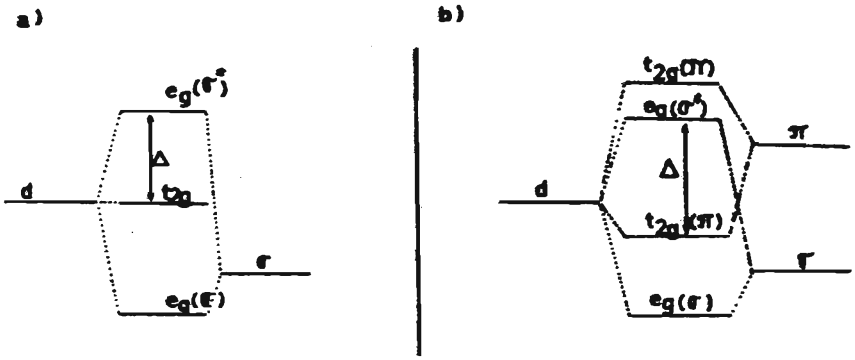


Figura 4.11 - Influência das interações σ e π nos valores de Δ = 10Dq. a) Considerando apenas ligações σ b) Incluindo ligações π .

Visto que o poder doador dos ligantes nos complexos mostrados na Tab. 4.3, parece não seguir uma ordem definida, as variações observadas nos valores de Dq só podem ser justificadas através da participação de interações π, com transferência de elétrons no sentido metal ligante. Os resultados sugerem portanto uma intensificação nas interações de "back-donation" da água para o ligante dimetil sulfóxido.

4.3b <u>Transições Internas dos Ligantes</u>.

As transições eletrônicas observadas na faixa de 240 a 280 nm nos complexos de pentacianoferrato(II) com ligantes heterocíclicos identificam-se com as observadas nos ligantes livres, como mostrado na Tab. 4.3.

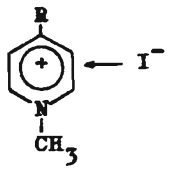
Os ligantes aromáticos N-heterocíclicos apresentam[113] normalmente na região do ultravioleta próximo e médio, bandas atribuidas às transições $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$. As

transições envolvendo os elétrons não ligantes ocorrem em regiões de maior comprimento de onda (270-340 nm) e são relativamente pouco intensas, apresentando em muitos casos estruturas vibracionais. Em solventes polares protônicos essas bandas são alargadas e frequentemente não são observadas.

As transições envolvendo os elétrons π são normalmente bastante intensas, sendo muito semelhantes às observadas nos hidrocarbonetos aromáticos correspondentes. Essas bandas costumam ser designadas pelas letras α, p e β, em ordem crescente de energia. Nos compostos N-heterocíclicos aromáticos, as bandas p e β situam-se geralmente na região do ultravioleta afastado e por isso nem sempre são constatadas. Portanto, as bandas observadas nos complexos de pentacianoferrato(II) em analogia com as dos ligantes livres, podem ser atribuidas às transições $\pi \rightarrow \pi^*$, do tipo α. Em virtude do elevado grau de recobrimento com as bandas vizinhas, a influência da coordenação sobre essa transição não pode ser avaliada.

4.3c <u>Transições de Transferência de Elétrons</u>.

As fortes bandas de absorção no visível, dos complexos de pentacianoferrato(II) e de pentaaminrutênio(II) com ligantes N-heterocíclicos comportam-se de maneira análoga às observadas em complexos moleculares derivados desses ligantes, como no exemplo mostrado abaixo.



Essas bandas são sensíveis à natureza do substituinte no anel aromático e dependem acentuadamente da polaridade do solvente empregado. Grupos que exercem uma atração sobre

a densidade eletrônica do anel aromático deslocam a posição dessas bandas para energias mais baixas, portanto para regiões de maior comprimento de onda. Deslocamentos desse tipo são denominados batocrômicos. Grupos doadores de densidade eletrônica exercem um efeito oposto, aumentando a energia dessas transições. Deslocamentos desse tipo são denominados hipsocrômicos.

A interpretação dessas bandas foi efetuada por Mulliken[4] em termos de interações "doadoras-receptoras" análogas aos sistemas ácido-base, o que justifica a denominação "bandas de transferência de carga". Murrel[114] mostrou que a energia da banda de transferência de carga é dada em primeira aproximação, pela fórmula empírica

$$\Delta E = I - A - C$$

onde I é o potencial de ionização do doador, A é a afinidade eletrônica do receptor e C é um termo coulômbico que tem origem no processo de transferência de carga.

Essa expressão simplificada permite explicar os deslocamentos das bandas, causados pelos substituintes e tem sido extensamente aplicada aos estudos de complexos moleculares.

A atribuição das bandas de transferência de carga dos complexos de pentacianoferrato(II) e de pentaaminrutênio(II) com ligantes N-heterocíclicos apóia-se em pelo menos três fatos: (1) A energia dessas bandas decresce com o aumento da afinidade eletrônica do ligante devido aos grupos atraentes de elétrons, como mostrado na Tabela 4.2. (2) A intensidade das transições é bastante elevada, ao contrário do que seria esperado com respeito às transições d-d, regidas pela regra de Laporte. (3) Essas bandas são muito sensíveis à natureza e à polaridade do solvente e não ocorrem no ligante livre ou no íon metálico, isoladamente.

Bandas semelhantes às observadas nesses complexos foram constatadas por Jørgensen em compostos contendo irídio(III) e piridina[115], o qual as atribuiu às transições de transferência de carga. O mesmo tipo de transição tem sido postulado em complexos de íons de metais de transição com 2-2' bipiridina, orto-fenantrolina[116] e ligantes diimínicos[117].

De acordo com Jørgensen[118] as transições entre os diferentes níveis de energia do metal e do ligante envolvem "saltos" de um ou mais elétrons, razão pela qual o termo "espectro de transferência de elétrons" é mais apropriado do que o termo "espectro de transferência de carga", embora este seja mais usado. Sob o ponto de vista de transferência de elétrons, a transição conduz a uma modificação no estado de oxidação[119] e está portanto intimamente relacionada com a facilidade de oxidação e de redução das espécies que estão interagindo. Esse tipo de correlação tem sido constatado experimentalmente, especialmente em complexos contendo íons haletos. Nestes casos, as propriedades oxidantes e redutoras aparecem implicitamente englobadas no conceito de eletronegatividade ótica introduzido por Jorgensen[120] para explicar as variações nas energias das bandas de transferência de elétrons nos diferentes halo-complexos.

A ocorrência das bandas de transferência de elétrons depende da existência de orbitais de simetrias apropriadas no metal e no ligante, com energias não muito diferentes, capazes de interagir entre sí, com um grau de recobrimento não nulo.

Visto que os elétrons de valência nos complexos de pentacianoferrato(II) e de pentaaminrutênio(II) encontram-se em orbitais de simetria π e considerando que os orbitais desocupados de menor energia, dos ligantes, também possuem simetria π, a transição mais provável será portanto do tipo $d\pi \rightarrow p\pi^*$.

Levando em conta a simetria total do complexo, com a inclusão do ligante heterocíclico, a transformação dos orbitais deveria ocorrer de acordo com as representações do grupo de ponto C_{2v}. A orientação adotada, para efeito de nomenclatura, está indicada na Fig. 4.12

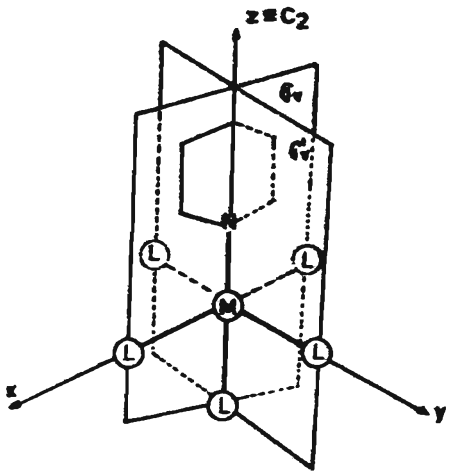


Figura 4.12 - Eixos e Planos de Simetria do Complexo Pentaciano(piridina)ferrato(II) no Grupo de Ponto C_{2v}.

Dentro do grupo de ponto C_{2v}, os orbitais de simetria π do ligante heterocíclico transformam-se de acordo com as representações A_2 e B_2. Os orbitais d de simetria e_g do metal, transformam-se nesse grupo pontual, de acordo com as representações A_2 ($d_{x^2-y^2}$) e A_1(d_{z^2}). Os orbitais de simetria t_{2g} transformam-se de acordo com as representações B_1 (d_{xz}), A_2 (d_{xy}) e B_2 (d_{yz}).

A colocação dos orbitais num diagrama simplificado de orbitais moleculares, como mostrado na Fig. 4.13, permite visualizar melhor as diversas interações possíveis entre os mesmos.

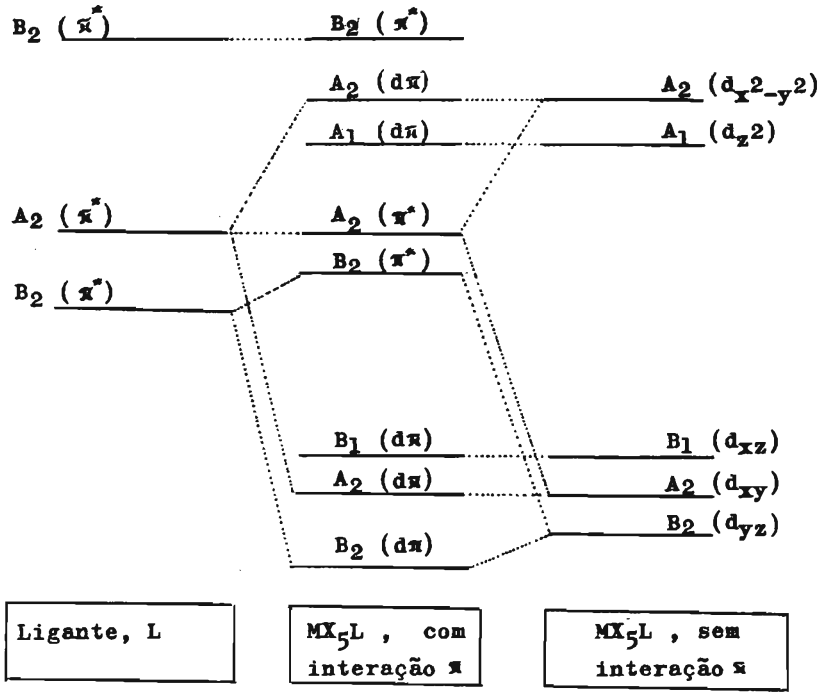


Figura 4.13 - Diagrama de Orbitais Moleculares, Simplificado, para os Complexos de Pentacianoferrato(II) e de Pentaaminrutênio(II) com Ligantes Aromáticos N-heterocíclicos, L .

Dentre as diversas possibilidades, apenas a interação entre os orbitais $B_2(dyz)$ do metal e $B_2(\pi^*)$ do ligante apresenta-se favorecida pela simetria e pela disposição espacial, permitindo um grau maior de recobrimento, como mostrado na Fig. 4.14

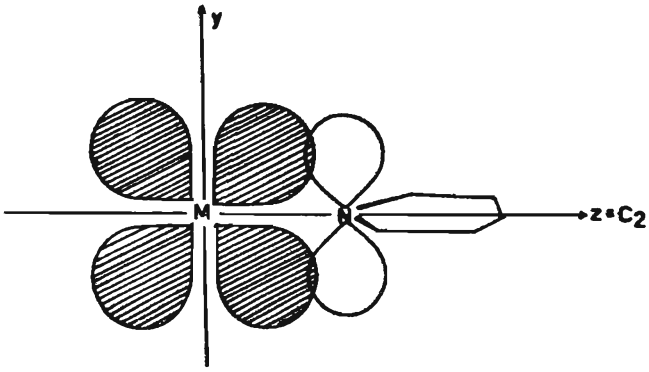


Figura 4.14 - Interação entre os orbitais $B_2(d_{yz})$ e $B_2(\pi^*)$.

Os orbitais $A_2(d_{xy})$ e $A_2(\pi^*)$, apesar de possuirem a mesma simetria, estão orientados em planos paralelos, relativamente afastados, o que torna a interação muito pouco favorecida.

No grupo de ponto C_{2v}, todas as transições, com exceção das $A_2 \longrightarrow A_1$ e $B_2 \longrightarrow B_1$, são permitidas. As transições dos vários orbitais ocupados do metal para o orbital de simetria A_2 do ligante parecem ser pouco prováveis, visto que este orbital apresenta um nó na posição para, fato que 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:

$A_2\ (d_{xy}) \longrightarrow B_2(\pi^*)$ e $B_2\ (d_{yz}) \longrightarrow B_2\ (\pi^*)$.

De acordo com as considerações introduzidas por Day e Sanders[121], a intensidade da transição de transferência de elétrons depende diretamente do grau de recobrimento orbital. Para que a integral de recobrimento seja diferente de zero, os orbitais devem pertencer à mesma representação, no grupo de ponto considerado. Assim, a atribuição das bandas de transferência de elétrons nos complexos de pentacianoferrato(II) e de pentaaminrutênio(II) com ligantes N-heterocíclicos, como sendo devida à transição $B_2\ (d_{yz}) \longrightarrow B_2(\pi^*)$, parece ser a mais provável, considerando que ela não sofre nenhuma restrição e que é a mais favorecida em termos de recobrimento orbital.

4.4 - Considerações Teóricas Sobre as Bandas de Transferência de Elétrons.

A atribuição da banda de transferência de elétrons como sendo originada da transição $B_2(d_{yz}) \longrightarrow B_2(\pi^*)$, reduz o problema da abordagem teórica do sistema, a um caso de interação entre dois orbitais.

Para este caso, onde apenas o orbital ocupado de maior energia do doador e o orbital desocupado de menor energia do receptor precisam ser considerados, Flurry[122,123] elaborou um tratamento simples, aplicável a transições monoeletrônicas, que demonstrou ser uma solução formalmente correta do problema quântico em questão. Além do tratamento de Flurry, inúmeras outras abordagens teóricas sobre as interações nos sistemas do tipo doador-receptor tem sido apresentadas, podendo-se citar as de Mulliken[4], Murrel[114], Fenske[124], Klopman[22] e Orville-Thomas[125].

Os espectros dos complexos de rutênio(II) com ligantes heterocíclicos foram tratados teoricamente por Zwickel e Creutz[126], com base no método variacional, usando parâmetros extraídos dos complexos de pentaamin e nos complexos de cis e trans tetraaminrutênio(II). O mesmo procedimento não pode entretanto ser aplicado aos complexos de pentacianoferrato(II) em virtude da falta de dados referentes aos derivados cis e trans dos tetracianoferrato(II) correspondentes.

Na abordagem de Flurry, o orbital molecular é constituido pela combinação linear dos orbitais do doador (D) e do receptor (A), da maneira mostrada abaixo:

$$\psi_N = a\psi_D + b\psi_A \qquad (1)$$

$$\psi_E = b\psi_D - a\psi_A \qquad (2)$$

onde ψ_N refere-se à função de onda do sistema no estado fundamental e ψ_E, ao estado excitado, sendo ambas normalizadas.

O Hamiltoniano monoeletrônico para o complexo DA é dado por

$$H_{DA} = \frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z_D^{ef.}}{r_D} - \frac{Z_A^{ef.}}{r_A} + \frac{Z_D^{ef.} \cdot Z_A^{ef.}}{R_{DA}} \qquad (3)$$

onde $Z_D^{ef.}$, $Z_A^{ef.}$ são as cargas nucleares efetivas de D e A, r_D e r_A são as distâncias do elétron aos núcleos e R_{DA} é a distância que separa D e A.

A energia do estado fundamental é dada pelas equações abaixo, expressas na notação de Dirac,

$$E_N = \langle a\psi_D + b\psi_A | H_{DA} | a\psi_D + b\psi_A \rangle = \tag{4}$$

$$E_N = a^2\langle \psi_D | -\tfrac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z_D^{ef}}{r_D} | \psi_D \rangle + b^2\langle \psi_A | -\tfrac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z_A^{ef}}{r_A} | \psi_A \rangle +$$

$$+ 2ab\langle \psi_D | H_{DA} | \psi_A \rangle - a^2 Z_A^{ef}\langle \psi_D | \frac{1}{r_A} | \psi_D \rangle -$$

$$- b^2 Z_D^{ef}\langle \psi_A | \frac{1}{r_D} | \psi_A \rangle + \frac{Z_D^{ef} . Z_A^{ef}}{R_{DA}}$$

As duas primeiras integrais na expressão acima constituem os auto-valores para as energias monoeletrônicas de D e A , respectivamente, sendo a terceira, a integral de ressonância.

$$\langle \psi_D | H_D | \psi_D \rangle = \langle \psi_D | -\tfrac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z_D^{ef}}{r_D} | \psi_D \rangle = D$$

$$\langle \psi_A | H_A | \psi_A \rangle = \langle \psi_A | -\tfrac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z_A^{ef}}{r_A} | \psi_A \rangle = A$$

$$\langle \psi_D | H_{DA} | \psi_A \rangle = \beta_{DA}$$

A quarta e a quinta integral representam a atração exercida pelo receptor (A) por um elétron no orbital descrito por ψ_D e a atração do doador (D) por um elétron no orbital descrito por ψ_A , respectivamente. O último termo é o que leva em conta as repulsões internucleares, consideradas normalmente desprezíveis. A contribuição principal para a atração coulômbica provém do quinto termo, sendo representada simplesmente por V.

Usando as notações abreviadas, a energia do estado fundamental fica dada simplesmente por

$$E_N = a^2 D + b^2 A + 2ab\beta_{DA} - b^2 V \tag{5}$$

Analogamente, a energia do estado excitado fica dada por

$$E_E = b^2 D + a^2 A - 2ab\beta_{DA} - a^2 V \tag{6}$$

A energia da transição de transferência de elétrons será igual à diferença entre a energia do estado funda-

mental e a do estado excitado, ou seja

$$E_{TE} = E_E - E_N$$

$$E_{TE} = (b^2-a^2)(D-A+V) - 4ab\beta_{DA} \qquad (7)$$

A equação acima, aplicada aos complexos de pentaaminrutênio(II) estudados por Zwickel e Creutz[126], conduz essencialmente aos mesmos resultados obtidos por eles, como pode ser visto na Tab. 4.4.

Tabela 4.4 - Cálculo das Energias de Transferência de Elétrons em Complexos de Pentaaminrutênio(II).

$Ru(NH_3)_5L$, L =	Funções de Onda assumidas (ref.126)	E_{TE} Calc. Zwickel-Creutz	E_{TE} Calc. eq. 7.
piridina	$\psi_N = 0,97\psi_{Ru} + 0,23\psi_L$	24,4 kK	24,4 kK
isonicotinamida	$\psi_N = 0,96\psi_{Ru} + 0,28\psi_L$	20,5	20,7
isonicotinato de metila	$\psi_N = 0,96\psi_{Ru} + 0,28\psi_L$	19,8	20,0
pirazina	$\psi_N = 0,95\psi_{Ru} + 0,33\psi_L$	20,9	21,2

A integral de ressonância β_{DA} promove a mistura de dois orbitais, ψ_D e ψ_A . O grau de mistura, expresso em termos da relação b/a , pode ser avaliado na teoria de perturbação[4], pela expressão

$$\frac{b}{a} = - \frac{\beta}{(-D+A-V)}$$

ou no método variacional, pela expressão abaixo, cuja dedução pode ser vista no Apêndice 1.

$$\frac{b}{a} = - \frac{2\,\beta_{DA}}{[E_{TE} - (D-A+V)]} \qquad (8)$$

Recorrendo à aproximação pelo método variacional, a energia de transferência de elétrons fica expressa por

$$E_{TE} = -\frac{(D-A+V)}{(1-2b^2)} \qquad (9)$$

após a introdução da eq.(8) na eq.(7). Essa expressão permite fazer uma série de previsões bastante interessantes:

a) Quando a participação do orbital do ligante no estado fundamental for desprezível, o coeficiente b será nulo e a função de onda do sistema será dada exclusivamente pela função de onda do metal, ou do doador. Nesse caso, a equação (9) fica reduzida a

$$E_{TE} = -(D-A+V)$$

a qual se identifica de imediato com a equação já bem estabelecida para as interações de transferência de carga, onde D é igual ao negativo do potencial de ionização, A é igual ao negativo da afinidade eletrônica e V é o termo coulômbico.

b) Considerando que b^2 é um termo geralmente inferior a 0,1 e que a sua variação numa série é relativamente pequena, a energia de transferência de elétrons em complexos com o mesmo doador e com receptores semelhantes, dependerá diretamente da afinidade eletrônica destes últimos. Neste caso seria bastante provável a existência de uma correlação linear entre a energia de transferência de elétrons e a afinidade eletrônica.

c) Em complexos onde as interações de transferência de elétrons são muito grandes, as energias de transição tendem a se apresentarem mais altas em relação ao caso anterior, em virtude do aumento no valor de b, com consequente diminuição no denominador da eq. (9). Neste caso, espera-se portanto um desvio no comportamento linear da energia de transferência de elétrons e relação às afinidades eletrônicas.

De acordo com Streitwieser[127], as afinidades eletrônicas estão diretamente relacionadas com os potenciais de meia onda, através da expressão

$$E_{1/2} = AE + const.$$

Wiberg e Lewis[128] determinaram recentemente os valores dos potenciais de redução de meia onda de diversos compostos aromáticos N-heterocíclicos, através de medidas polarográficas e de voltametria cíclica. Os cálculos CNDO/2 mostraram-se satisfatoriamente concordantes com os obtidos pelas medidas eletroquímicas, confirmando a relação proposta por Streitwieser[127].

Uma correlação linear entre as energias de transferência de elétrons e os potenciais de meia onda de diversos ligantes heterocíclicos foi sugerida recentemente por Taube e colab.[55] e com a inclusão de alguns novos exemplos, está mostrado na Fig. 4.15. Correlação semelhante, estendida numa faixa maior de energia , foi observada também para os complexos de pentacianoferrato(II), conforme pode ser visto na Tab. 4.5 e Fig. 4.16

Tabela 4.5 - Energias de Transferência de Elétrons versus Potenciais de Redução de Meia Onda para os Complexos de Pentacianoferrato(II) com Ligantes Heterocíclicos.

Ligantes	E_{TE} (kK)	$-E_{1/2}$ (Volts)[a]
piridina	27,6	2,20
pirazina	22,2	1,57
triazina sim.	22,6	1,53
4-4'piridil piridina	23,2	1,30
quinoxalina	18,6	1,09
N-metil pirazínio	15,2	0,19

a) ref. 128

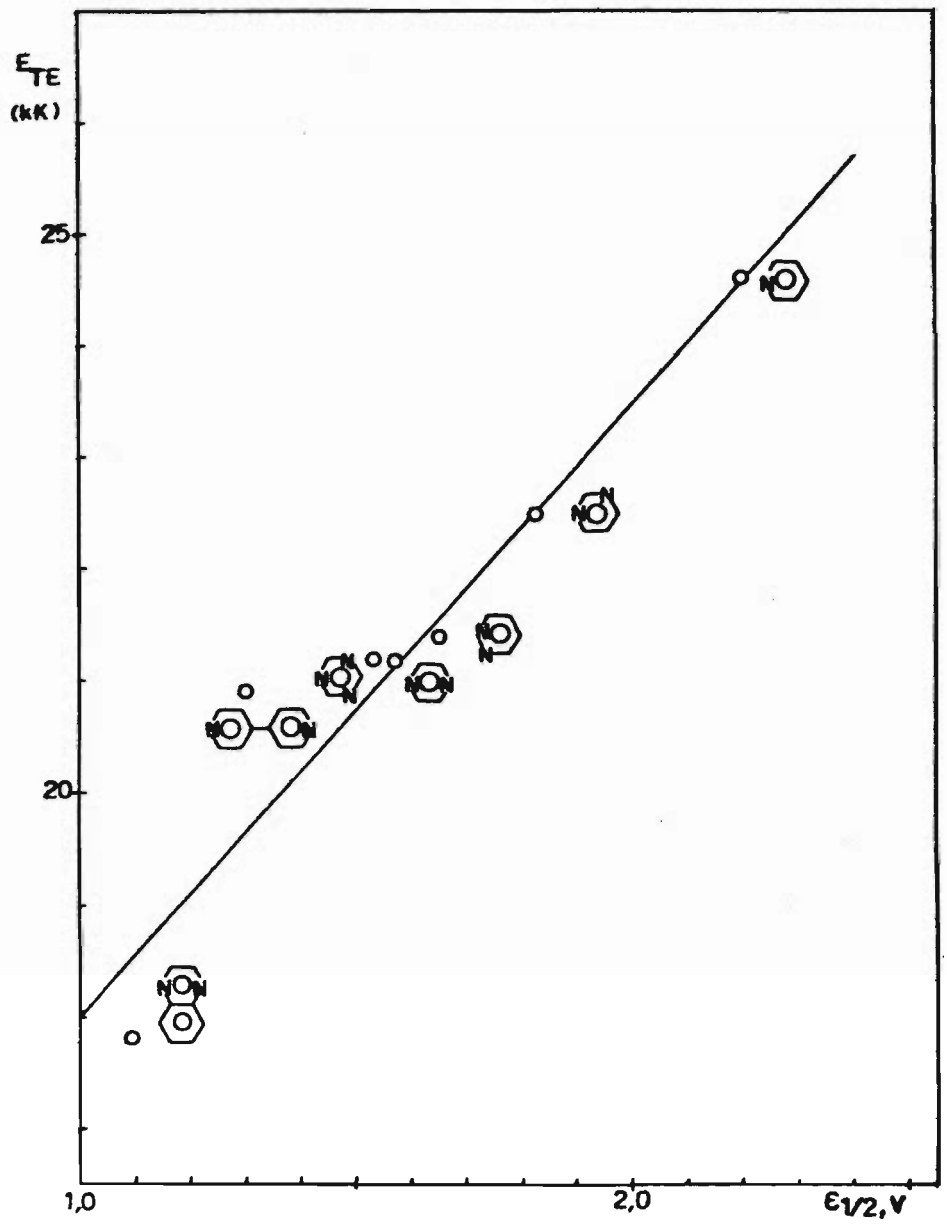


Figura 4.15 - Energias de Transferência de Elétrons para os Complexos de Pentaaminrutênio(II) versus Potenciais de Redução de Meia Onda dos Diversos Ligantes.

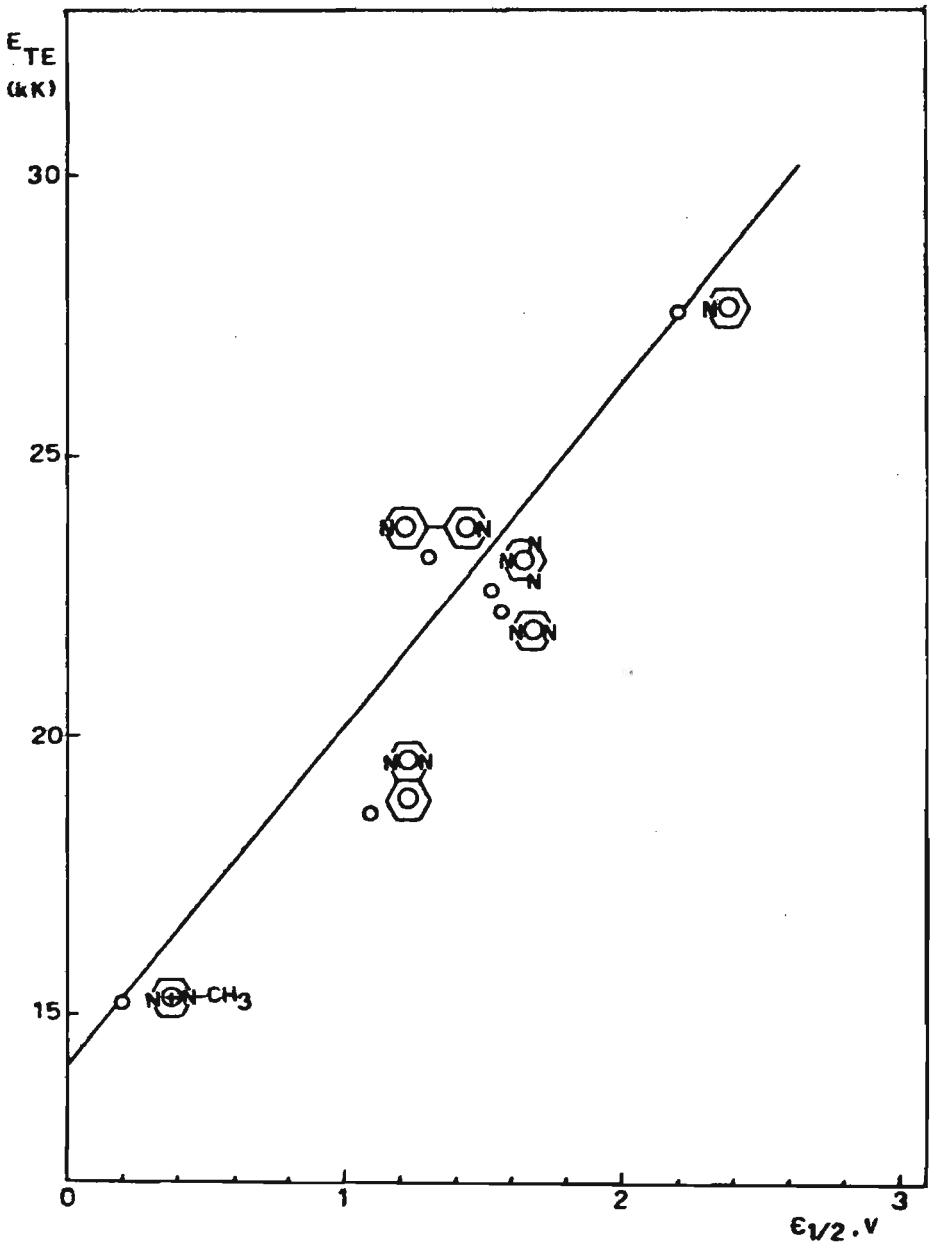


Figura 4.16 - Energias de Transferência de Elétrons para os Complexos de Pentacianoferrato(II) versus Potenciais de Redução de Meia Onda dos Diversos Ligantes.

Embora as Figs. 4.15 e 4.16 revelem um grau de dispersão relativamente grande nos valores, para que se possa postular com segurança a existência de uma correlação linear, a comparação entre as energias de transferência de elétrons nos complexos de pentaaminrutênio(II) e de pentacianoferrato-(II), efetuada com um número muito maior de ligantes, parece confirmar tal afirmação. Isso pode ser visto na Fig. 4.17.

A correlação entre as energias das transições de transferência de elétrons nos complexos de pentacianoferrato(II) e de pentaaminrutênio(II) constitui sem dúvida um fato bastante importante, pois confirma grande parte das hipóteses assumidas e consolida as analogias esperadas com base na posição desses dois elementos na classificação periódica.

O ligante N-metil pirazínio, ao contrário dos outros 14 ligantes mostrados na Fig. 4.17, apresenta um desvio bastante significativo, fugindo da relação linear prevista pela equação 9. Isso entretanto, parece verificar-se apenas no complexo de pentaaminrutênio(II), cuja energia de transferência de elétrons deveria cair ao redor de 14,5 kK enquanto se observa um valor igual a 18,4 kK. Considerando que dos 14 ligantes estudados, dois são catiônicos e seguem o comportamento esperado teoricamente, a explicação para o desvio observado no caso do íon N-metil pirazínio não pode ser feita simplesmente com base nos efeitos eletrostáticos. O aumento no valor da energia de transferência de elétrons sugere, como já foi dito anteriormente, a existência de uma interação extremamente forte entre o metal e o ligante N-metil pirazínio, o que leva ao desvio no comportamento linear previsto pela equação 9.

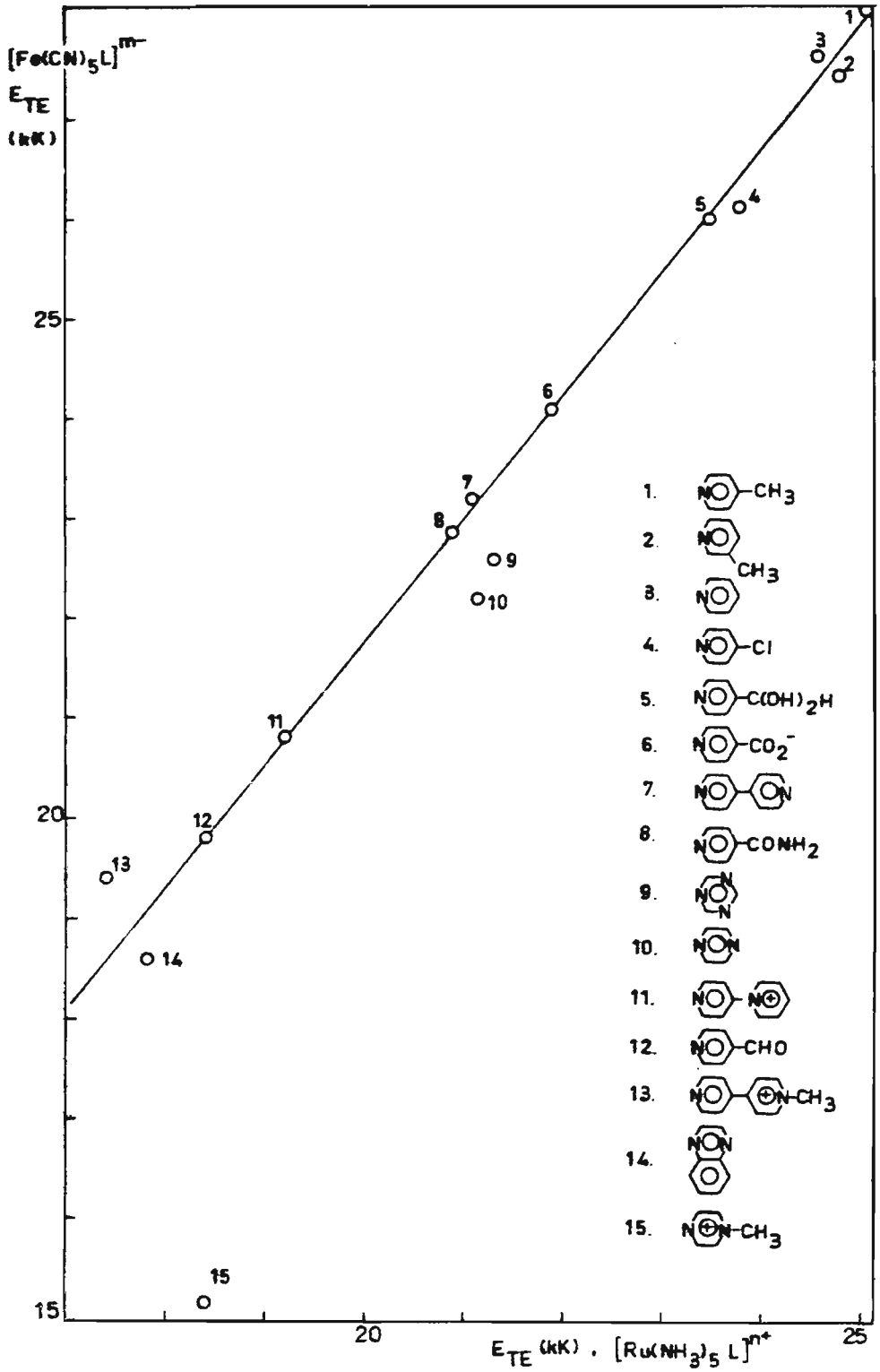


Figura 4.17 - Correlação Espectral entre Ferro(II) e Rutênio(II).

4.5 Estabilização Orbital através de Interações de Transferência de Elétrons.

Na teoria desenvolvida por Flurry, a energia de transferência de elétrons é dada pela eq. (7), cujos termos podem ser melhor apreciados com o auxílio de um diagrama, como o mostrado na Fig. 4.18. Nesse diagrama, D e A referem-se aos orbitais do doador e do receptor, separadamente; E_N e E_E referem-se aos estados fundamental e excitado, devidamente afetados pelas interações de transferência de elétrons.

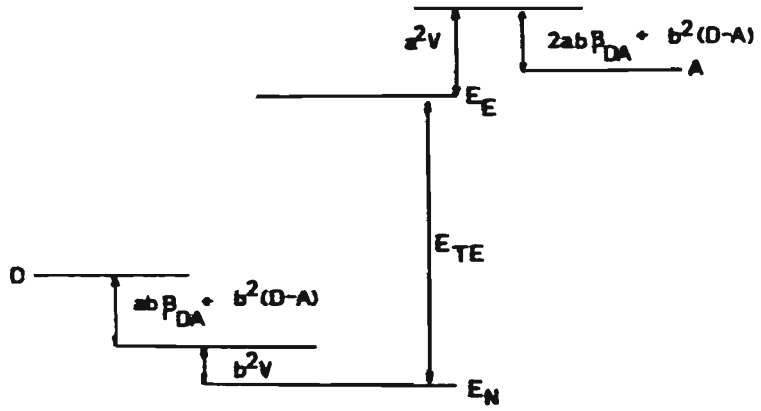


Figura 4.18 - Influência das Interações Coulômbicas e de Transferência de Elétrons, sobre os Níveis de Energia do Orbital do Doador e do Receptor.

Como pode ser visto nessa figura, as interações de transferência de elétrons conduzem a uma estabilização dos orbitais ocupados do doador, fazendo com que a energia de transição seja diferente da separação D-A.

Uma correlação linear entre as energias das transições e a estabilização orbital foi postulada por Flurry e Politzer[129], subtraindo da expressão de E_E (eq.5) a expressão

de D e comparando com a equação (7). A expressão obtida por esses autores está mostrada abaixo:

$$E_{estab.} = -\frac{1}{2}\left[(D-A+V) + E_{TE}\right] \qquad (10)$$

Considerando que E_{TE} é uma função linear de A, a existência de uma dependência direta entre a energia de estabilização e a energia de transferência de carga numa série de compostos semelhantes torna-se bastante provável. Correlações desse tipo tem sido frequentemente observadas em complexos moleculares orgânicos, a exemplo dos estudados por Flurry[129].

4.6 Intensidades das Transições de Transferência de Elétrons.

As intensidades das bandas de transferência de elétrons nos complexos de pentacianoferrato(II) foram avaliadas em termos da força do oscilador[130], P,

$$P = \frac{2,303\ mc}{\pi\ Ne^2}\ \frac{9n_0}{(n_0^2+2)^2}\int \epsilon_i d\nu$$

onde e e m são a carga e a massa do elétron, N é o número de Avogadro, n_0 é o índice de refração do meio e ϵ_i é a absortividade molar, no número de onda ν.

O cálculo das áreas das bandas de absorção foi feita numericamente, através da regra de Simpson. Os valores obtidos para as intensidades estão mostrados na Tab. 4.6.

Tabela 4.6 - Valores das Forças do Oscilador para alguns Complexos de Pentacianoferrato(II) com Ligantes N-Heterocíclicos.

$Fe(CN)_5L$, L =	νmax. (kK)	P
4-metil piridina	28,1	$0,08_0$
piridina	27,6	$0,08_5$
isonicotinamida	23,0	$0,10_5$
pirazina	22,2	$0,10_0$
N-metil pirazínio	15,1	$0,14_5$

Teoricamente, a força do oscilador é dada pela expressão[131]:

$$P = 1{,}085 \times 10^{-5}\, \bar{\nu}\, \langle \Psi_N | Q | \Psi_E \rangle^2$$

onde $\bar{\nu}$ é a frequência da transição, $\langle \Psi_N | Q | \Psi_E \rangle$ é a integral de momento de transição, e Q é o operador de momento dipolar ($Q = e.\vec{r}$).

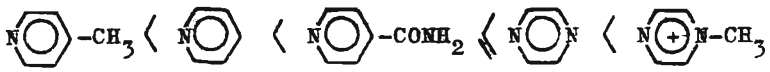
Assumindo-se as funções de onda definidas anteriormente, ($\Psi_N = a\Psi_{Fe} + b\Psi_L$, e $\Psi_E = b\Psi_{Fe} - a\Psi_L$), o momento de transição pode ser desdobrado em dois termos:

$$\langle \Psi_N | Q | \Psi_E \rangle = \langle \Psi_{Fe} | Q | \Psi_L \rangle + \lambda \left[\langle \Psi_L | Q | \Psi_L \rangle - \langle \Psi_{Fe} | Q | \Psi_{Fe} \rangle \right]$$

O primeiro termo, segundo Day e Sanders[121] é normalmente muito pequeno e dentro da aproximação $\langle \Psi_{Fe} | \Psi_L \rangle \approx 0$, pode ser considerado desprezível. O segundo termo representa o produto do coeficiente de mistura $\lambda \simeq b/a$ com as integrais de momento dipolar, sendo o principal contribuinte para o momento de transição, responsável pela intensidade da banda.

O aumento da força do oscilador para os complexos mostrados na Tab. 4.6, indica portanto uma intensificação nas interações de transferência de carga, expressa pelo coeficiente de mistura λ , ou pela integral de ressonância β .

A variação da força do oscilador segue de perto as energias de transferência de elétrons, confirmando a ordem esperada para as interações de "back-donation" , isto é:



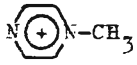
como já previsto anteriormente.

4.7 Efeitos do pH sobre as Bandas de Transferência de Elétrons

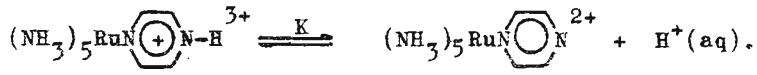
Os espectros dos complexos de pentaaminrutênio (II) com ligantes N-heterocíclicos que apresentam apenas um ponto de coordenação, não são afetados pelo pH. No caso do complexo com pirazina porém, o abaixamento do pH conduz a um deslocamento batocrômico na banda de transferência de elétrons, atribuido à protonação no nitrogênio livre do ligante coordenado.

O espectro do complexo com o ligante protonado assemelha-se bastante com o do complexo com o íon N-metil pirazínio. Como pode ser visto na Tab. 4.7, a introdução de uma carga positiva no anel intensifica consideravelmente a transição, de uma maneira análoga a que é observada nos complexos de pentacianoferrato(II).

Tabela 4.7 - Variação nas Intensidades e nas Energias das Transições de Transferência de Elétrons com a Protonação.

$Ru(NH_3)_5L$, L=	νmax. (kK)	ϵ, ($M^{-1}cm^{-1}$)	Ref.
	24,6	$7,8 \times 10^3$	55
	21,2	$9,8 \times 10^3$	132
	18,9	$12,0 \times 10^3$	132
	18,5	$16,0 \times 10^3$	

O pKa do sistema



$$(NH_3)_5Ru\text{-}L\text{-}H^{3+} \xrightleftharpoons{K} (NH_3)_5Ru\text{-}L^{2+} + H^+(aq).$$

foi determinado por Taube e colab.[55] e confirmado por Lavallee e Fleischer[132] como sendo igual a 2,6, em comparação com 0,65 para o ligante livre e -0,8 para o complexo no estado de oxidação III.

O aumento da constante de protonação do complexo de rutênio(II) de 100 vezes em relação ao ligante livre não pode ser explicado pelos efeitos indutivos exercidos pelo íon metálico, pois isso levaria a uma diminuição nas basicidades dos ligantes coordenados, como se observa no complexo de rutênio(III). A explicação para o fato foi formulada por Taube e colab.[55], através de interações de "back-donation", com transferência de densidade eletrônica do rutênio(II) para o ligante heterocíclico.

Os espectros dos complexos de pentacianoferrato(II) com ligantes N-heterocíclicos, ao contrário do que ocorre nos complexos análogos de pentaaminrutênio(II), variam bastante com o pH quando este é inferior a 4, sendo praticamente independentes do mesmo, na faixa de 4 a 9. O abaixamento de pH conduz a um deslocamento hipsocrômico nas bandas de transferência de elétrons, acompanhado por uma perda de intensidade. Um comportamento semelhante foi observado por Schilt[133] em complexos do tipo $Fe(CN)_2L_2$, onde L= bipy ou phen.

As variações nos espectros dos complexos estudados por Schilt foram por ele atribuidas à protonação no íon metálico, tendo sido mais tarde reinterpretadas por Orgel e Hamer[134], como sendo devidas à protonação nos grupos cianetos coordenados. Essa interpretação é baseada no fato de que os derivados metilados (isonitrilas) dos complexos estudados por Schilt comportam-se de maneira idêntica aos complexos protonados, no que se refere aos espectros de absorção no visível e no infravermelho.

As variações nos espectros de transferência de elétrons dos complexos de pentacianoferrato(II) com diversos ligantes N-heterocíclicos estão mostradas nas Figs. 4.19-4.21.

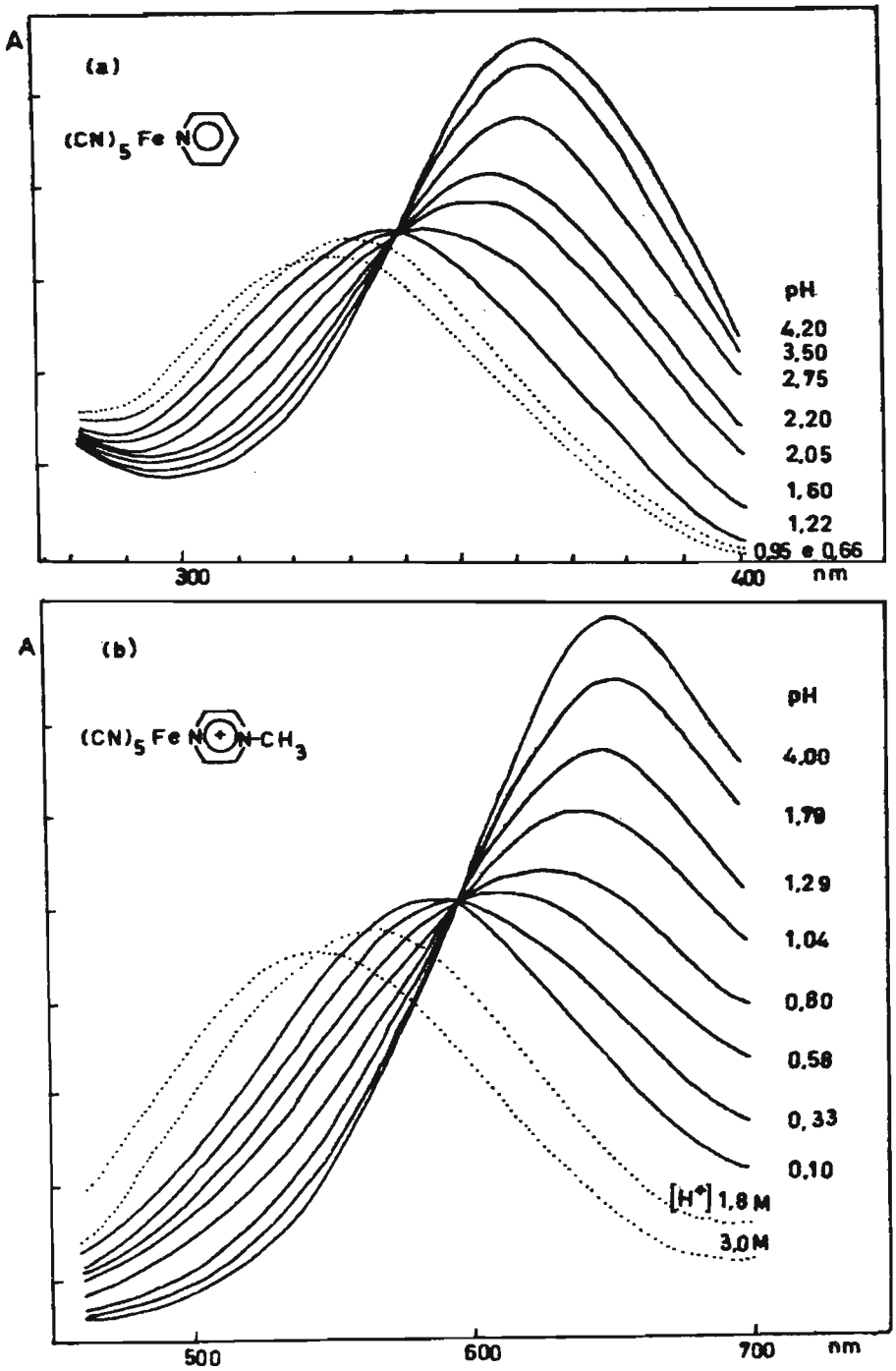


Figura 4.19 - Influência do pH nos Espectros dos Complexos de Pentacianoferrato(II) com (a) Piridina e (b) com o íon N-metil Pirazínio.

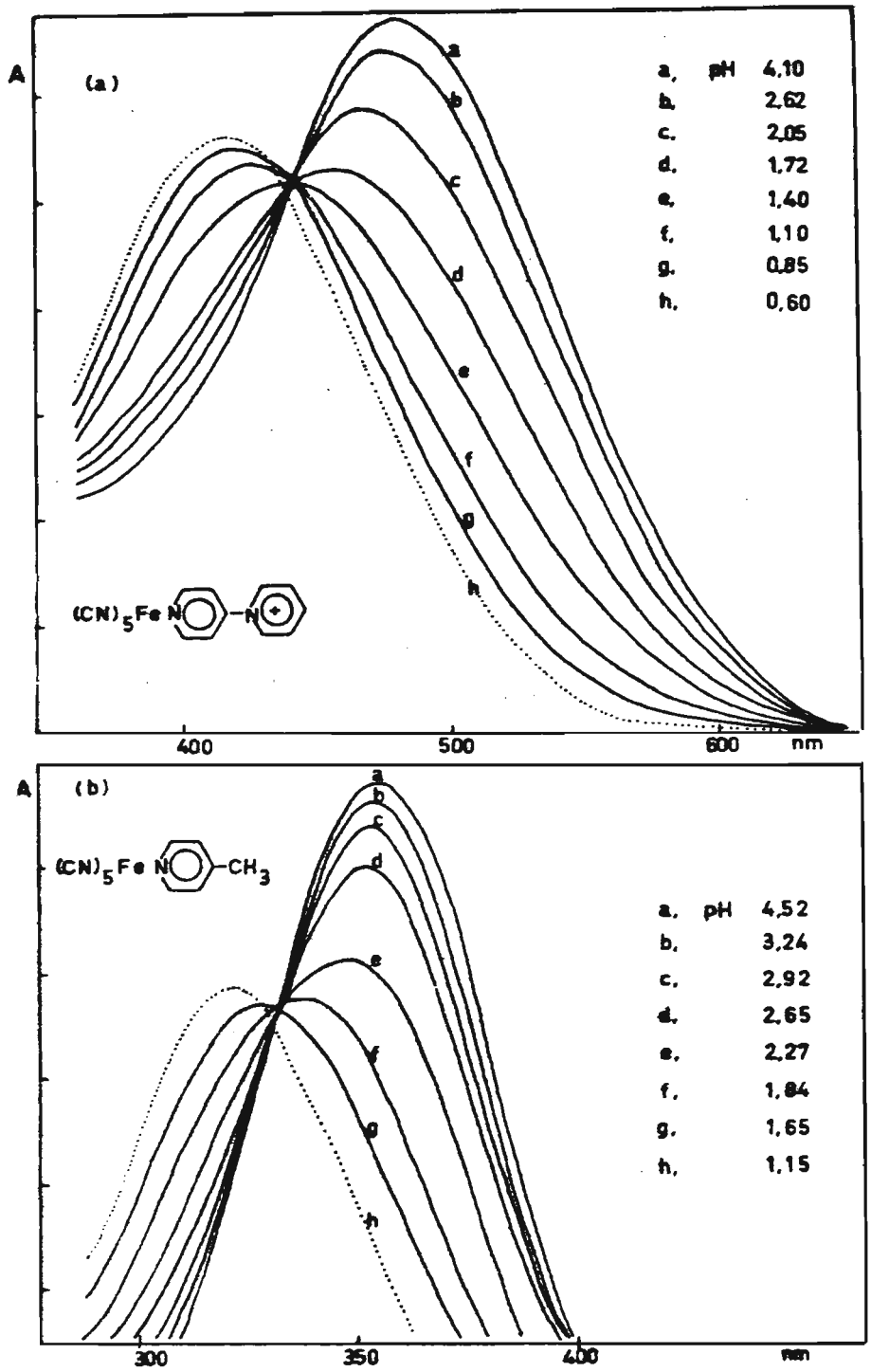


Figura 4.20 - Influência do pH nos Espectros dos Complexos de Pentacianoferrato(II) com (a) 4-Piridil Piridínio e (b) 4-Metil Piridina.

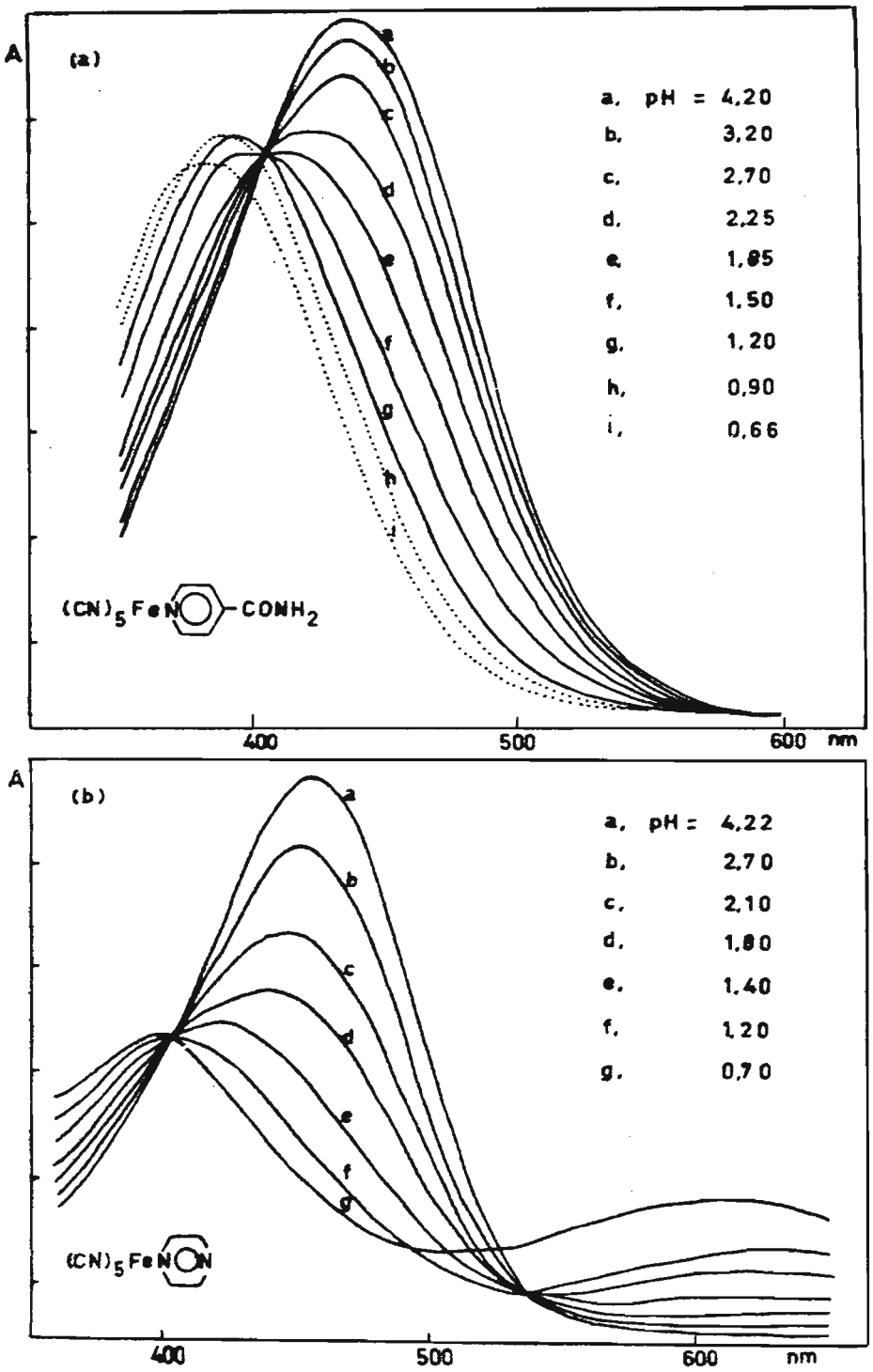


Figura 4.21 - Influência do pH nos Espectros dos Complexos de Pentacianoferrato(II) com (a) Isonicotinamida e (b) Pirazina.

Nos espectros mostrados nas figuras anteriores podem ser observados duas características em comum: (1) a existência de um ponto isosbéstico e (2) o desvio das curvas, com relação ao isosbéstico, em pHs excessivamente baixos.

A existência do ponto isosbéstico é consistente com o equilíbrio

$$\left[HFe(CN)_5L\right]^{n-} \rightleftharpoons \left[Fe(CN)_5L\right]^{(n-1)-} + H^+(aq).$$

Em pHs excessivamente baixos, o desvio observado com relação aos pontos isosbésticos pode ter origem em pelo menos dois fatores: (a) formação de complexos biprotonados e (b) aquação dos complexos, favorecida pela protonação do ligante livre.

A determinação dos valores de pKa dos complexos mostrados nas figuras 4.19-4.21, foi feita através da equação

$$pH = pKa + \log \frac{\left[Fe(CN)_5L^{\,n-}\right]}{\left[HFe(CN)_5L^{(n-1)-}\right]}$$

a qual pode ser convertida em termos de absorbância, em

$$pH = pKa + \log \frac{(A - A_f)}{(A_o - A)}$$

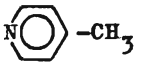
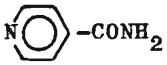
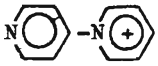
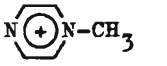
conforme dedução mostrada no Apêndice 2. Nessa equação, A_o é a absorbância devida unicamente ao complexo não protonado, A_f é a absorbância da espécie protonada e A é a absorbância da mistura.

Enquanto A e Ao podem ser medidas facilmente, o valor de A_f só pode ser determinado por aproximação, considerando que em pHs baixos a absorbância começa a ser afetada pela dissociação e pelos outros equilíbrios de protonação sucessivos. Uma maneira de se estimar A_f consistiria em corrigir as curvas de absorção de modo a manter o comportamento ditado pelo ponto isosbéstico. Uma outra maneira, seria através de cálculos iterativos, assumindo-se um valor inicial de A_f e aproxi-

mando-o sucessivamente, até que a reta obtida fazendo-se o gráfico de pH versus log $(A-A_f)/(A_0-A)$ apresente um coeficiente angular unitário, previsto teoricamente. Ambos os métodos foram utilizados, com igual concordância. As retas obtidas para os diversos complexos estudados, estão mostrados na Figura 4.22.

Os valores de pKa obtidos estão reunidos na Tab. 4.8, juntamente com o deslocamento sofrido pelas bandas de transferência de elétrons, devido à protonação.

Tabela 4.8 - Valores de pKa e dos Deslocamentos Hipsocrômicos Relativos à Protonação nos Complexos de Pentacianoferrato(II).

$Fe(CN)_5L$ L =	νmax. (kK) $Fe(CN)_5L$	νmax. (kK) $HFe(CN)_5L$	$\Delta\nu$ (kK)	pKa
	28,1	30,8	2,7	$2,2_0$
	27,6	30,3	2,7	$2,1_0$
	23,0	25,8	2,8	$1,9_2$
	22,2	25,0	2,8	$1,8_8$
	20,8	24,0	3,2	$1,5_1$
	15,1	17,9	2,8	$0,7_3$

Condições: T = 25,0 °C , μ = 1,00 LiCl , tampões usados: $ClCH_2COOH/ClCH_2COONa$ e CH_3COOH/CH_3COONa

Os valores de pKa decrescem com a diminuição da energia da banda de transferência de elétrons, o que é consistente com a protonação nos grupos cianetos. O abaixamento da basicidade dos cianetos seria uma consequência do deslocamento de densidade eletrônica do metal para o ligante heterocíclico, deixando o íon metálico central com uma carga positiva residual

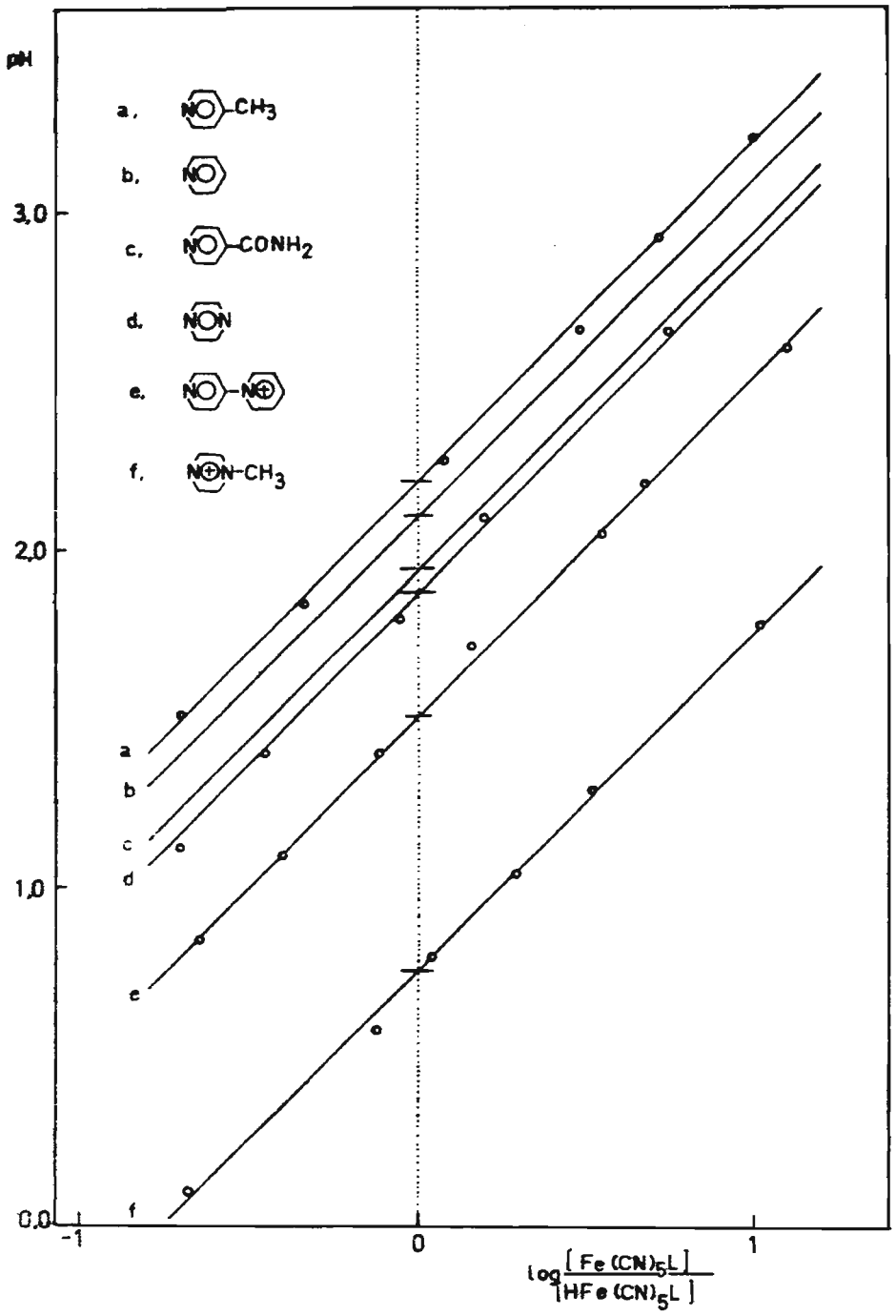


Figura 4.22 - Gráficos representativos da função pH versus log $(A-A_f)/(A_o-A)$, para os diversos complexos de pentacianoferrato(II).

que iria refletir nas propriedades de todos os ligantes coordenados. Por outro lado, a protonação do cianeto aumentaria o seu caráter receptor, tornando-o um forte competidor pelos elétrons do metal. Assim, na presença de um ligante que tende a remover densidade eletrônica do metal, como é o caso do íon N-metil pirazínio, a protonação do cianeto torna-se mais desfavorecida, o que justifica o decréscimo da basicidade do complexo.

O deslocamento hipsocrômico das bandas de absorção revelam um afastamento dos níveis de energia do orbital doador e do orbital receptor. A protonação dos grupos cianetos deve afetar em maior proporção o estado fundamental (caráter predominantemente metálico) em relação ao estado excitado (caráter determinado predominantemente pelo ligante), o que levaria a uma variação praticamente constante nas energias das bandas de transferência de elétrons.

4.8 - Influência do Solvente sobre as Bandas de Transferência de Elétrons.

As bandas de transferência de elétrons dos complexos estudados apresentam uma grande dependência com respeito à natureza do solvente. Esse tipo de comportamento tem sido constatado também em diversos complexos, a exemplo dos seguintes: $Ru(bipy)_2Y_2$ ($Y = CN^-$ ou oxalato)[135], $Fe(CN)_2L_2$, $Fe(CN)_4L^{2-}$ (L = bipy ou phen)[136] e $M(bipy)X_2$[137] (M = Pt, Pd, X = Cl, Br e I).

A polaridade de um solvente tem sido expressa em termos de vários parâmetros empíricos, Z[138], Y[139], E_T[140] e outros. Reichardt[140], numa revisão sobre o assunto, mostrou que esses parâmetros estão interrelacionados e que não seguem a ordem esperada com base na constante dielétrica, normalmente empregada para indicar a polaridade de um solvente.

Correlações entre energias de transferência de elétrons e parâmetros empíricos de solventes tem sido encontradas em alguns casos[137,138], porém isso parece não constituir uma regra geral. Nos complexos de paládio(II) e de platina (II) estudados por Gillard e colab.[137], os solventes hidroxílicos formam uma classe separada dos demais. O mesmo fato foi constatado por Burgess[136] em complexos de ferro(II).

Nos complexos de pentaaminrutênio(II)[55] e de pentacianoferrato(II) com ligantes N-heterocíclicos, os deslocamentos observados nas bandas de transferência de elétrons parecem depender não só da polaridade do solvente, como também da sua natureza. Em solventes mistos, como alcool e água, os efeitos observados no espectro seguem as variações sistemáticas dos parâmetros empíricos, como pode ser visto na Tab. 4.9, para o complexo pentaciano(N-metil pirazínio)ferrato(II).

Tabela 4.9 - Correlação entre a energia de transferência de elétrons e o parâmetro Y de Grunwald-Winstein[139]. - Complexo $Fe(CN)_5N\oplus N-CH_3$, Solvente: etanol/água - T = 25,0°C

% C_2H_5OH	$\lambda_{max.}$(nm)	E_{TE}(kcal/mol)[a]	Y[b]	$\epsilon \times 10^{-4}$ ($M^{-1}cm^{-1}$)
0	661	43,0	3,493	1,23
20	675	42,3	3,051	1,28
35	683	41,8	2,473	1,33
50	692	41,3	1,655	1,38
70	704	40,6	0,595	1,44
90	719	39,8	-0,747	1,52
98	730	39,2	-1,681	1,54

a) Energias das Bandas de Transf. de Elétrons convertidas em kcal/mol, segundo o procedimento de Reichardt[140].

b) Valores de Y, extraídos da ref. 139.

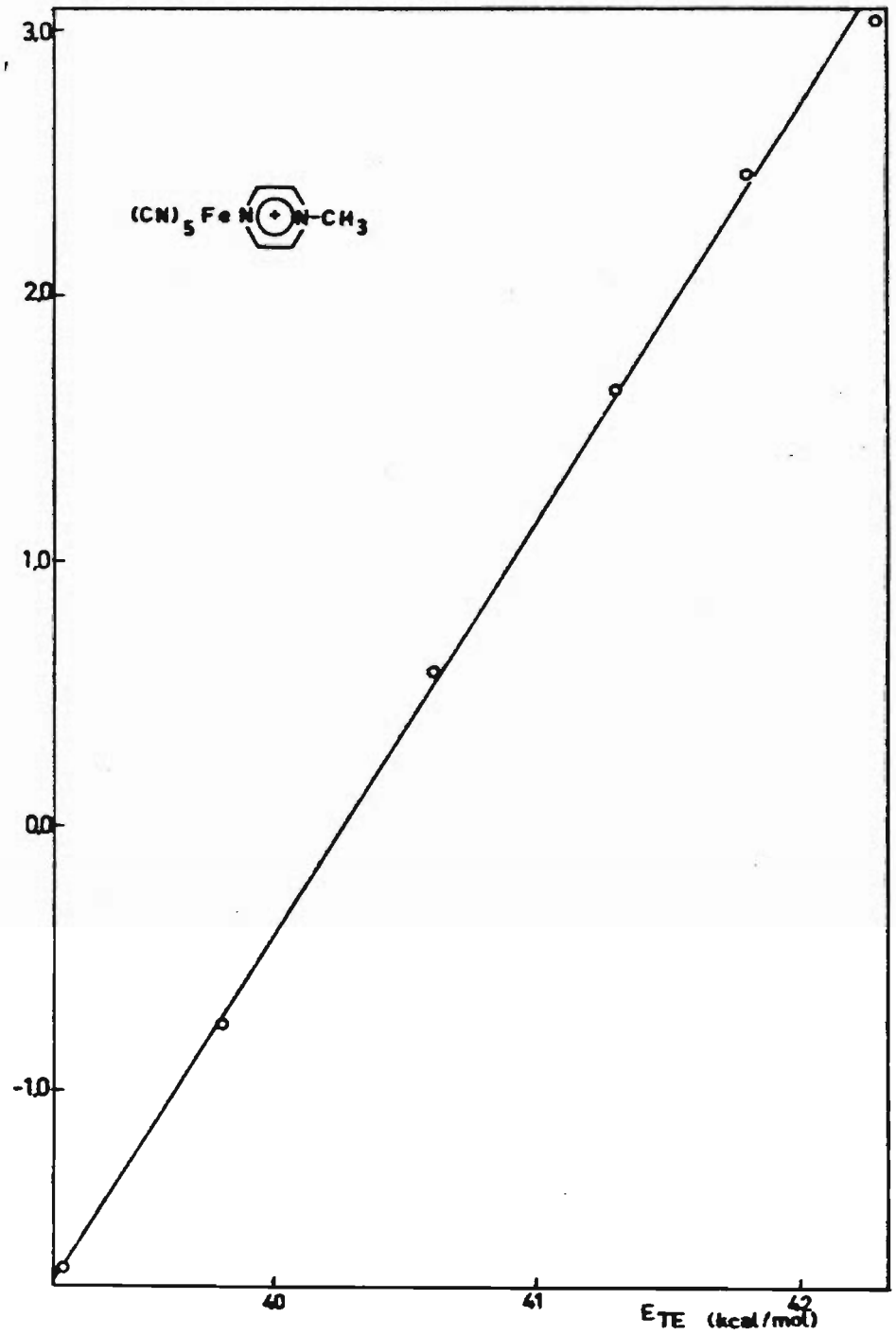


Figura 4.23 - Correlação entre as energias de transferência de elétrons e os valores do parâmetro Y de Grunwald-Winstein .

O abaixamento da polaridade, expressa em termos do parâmetro de Grunwald-Winstein, conduz a uma diminuição na energia de transferência de elétrons, sendo ainda acompanhado por um aumento na intensidade de transição. A correlação entre a energia de transferência de elétrons, E_{TE} (kcal por mol) e o parâmetro Y, está ilustrada na Fig. 4.23.

Os efeitos observados, causados pelo abaixamento da polaridade do solvente, são bastante semelhantes aos constatados no estudo dos efeitos da protonação. A diminuição da polaridade parece afetar em maior proporção o estado fundamental, levando a uma aproximação entre as energias dos orbitais do doador e do receptor. Isso favoreceria o processo de transferência de elétrons, aumentando a probabilidade de transição, ou seja a intensidade da mesma. O aumento da polaridade do solvente parece, por outro lado, estabilizar o estado fundamental, diminuindo a extensão da "back-donation" entre o metal e o ligante heterocíclico, porém aumentando-a entre o metal e os grupos cianetos. Embora essa explicação concorde intuitivamente com os fatos observados, muito ainda resta a ser feito para se tentar compreender as interações entre o complexo e o solvente, especialmente no que se refere à natureza de ambos e às tendências específicas de solvatação exibidas pelo último.

.. // ..

5. - Potenciais de Oxidação

5.1 Caracterização dos Produtos de Oxidação

Os complexos de pentacianoferrato(II) e de pentaaminrutênio(II) estudados nesta tese podem ser oxidados reversivelmente em solução aquosa, conduzindo aos complexos correspondentes no estado de oxidação III.

A escolha do agente oxidante apresenta-se entretanto um pouco limitada, no caso dos complexos de pentacianoferrato(II), devido ao fato de que a maioria desses agentes atuam somente em meio extremamente ácido, onde a protonação dos complexos é bastante acentuada. Por outro lado, os complexos de pentacianoferrato(II) tendem a precipitar com íons de metais de transição, o que impede o emprego de agentes oxidantes como Fe(III) e outros. A adição de íons de Fe(III) às soluções contendo complexos de pentacianoferrato(II), conduz à precipitação de compostos azulados, bastante semelhantes ao azul da prússia.

A oxidação dos complexos de pentacianoferrato (II) com piridina e derivados substituidos com Ce(IV) em meio ácido não conduz a uma viragem potenciométrica bem definida , devido provavelmente à aquação dos complexos nesse meio e à possível formação de pares iônicos em solução. Já no caso do complexo com o íon N-metil pirazínio, o ponto de viragem potenciométrico apresenta-se bem nítido e consistente com o ponto de viragem visual.

Fazendo-se as titulações potenciométricas dos complexos com os derivados de piridina, com Ce(IV) em meio tamponado com ácido acético e acetato de sódio, obteve-se curvas bem comportadas, como pode ser visto na Figura 5.1. O emprego de Ce(IV) em meio acético é bastante frequente em sistemas orgânicos, devendo o agente oxidante atuar provavelmente na forma de acetato-complexos mistos.

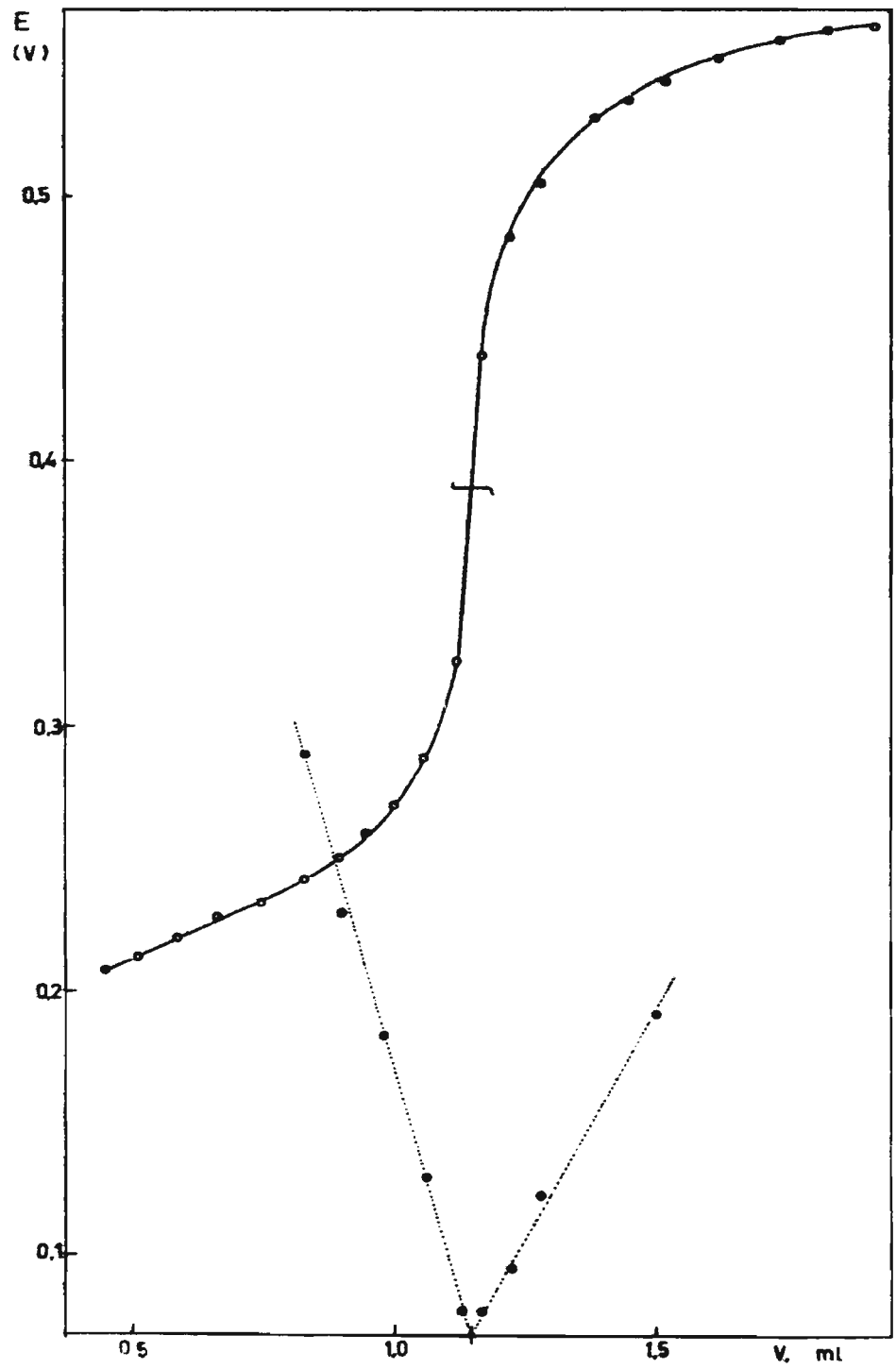


Figura 5.1 - Curva de titulação potenciométrica do complexo pentaciano(piridina)ferrato(II) com Ce(IV) em meio tamponado com HAc/NaAc, avaliada pelo método de Gran.

O potencial do Ce(IV) em soluções tamponadas com ácido acético (0,5M) e acetato de sódio (0,5M) foi avaliado pelas curvas de titulação, como sendo da ordem de 0,8 V. A determinação do ponto de equivalência foi feita pelo método de Gran (I)[141,142].

A oxidação dos complexos de pentacianoferrato (II) com ligantes N-heterocíclicos leva ao desaparecimento total da banda de transferência de elétrons na região do visível, conduzindo a produtos levemente amarelados. A adição de redutores tais como $Fe(CN)_6^{4-}$ e $S_2O_3^{2-}$ regenera quantitativamente os complexos de partida.

Os complexos oxidados apresentam duas banda de absorção na região do visível-ultravioleta próximo, e uma série de ombros e picos no ultravioleta, mascarados em grande parte pela absorção do ligante heterocíclico. As posições dos máximos de absorção na região do visível-uv , estão mostradas na Tab. 5.1

Tabela 5.1 - Espectros de absorção na região do visível-ultravioleta, dos complexos de pentacianoferrato(III) com ligantes N-heterocíclicos.

$Fe(CN)_5L$, L=	$\lambda_{max.}$ nm, (ϵ, $M^{-1}cm^{-1}$)	$\lambda_{max.}$ nm (ϵ, $M^{-1}cm^{-1}$)
$-CH_3$	418 ($1,4x10^3$)	362 ($1,1x10^3$)
	414 ($1,1x10^3$)	368 ($0,8x10^3$)
$-CONH_2$	418 ($1,0x10^3$)	364 ($0,9x10^3$)
$-CH(OH)_2$	416 ($1,7x10^3$)	366 ($1,4x10^3$)
	418 ($0,8x10^3$)	340 (ombro)
$N-CH_3$	422 ($2,8x10^3$)	340 (ombro)

Alguns exemplos típicos de espectros de absorção dos complexos mostrados na Tab. 5.1, podem ser vistos na Fig. 5.2. Em analogia com os complexos estudados por Gutterman[143] e Gray, a primeira banda, de energia mais baixa, é provavelmente do tipo transferência de elétrons (do cianeto para o ferro) sendo a segunda, originada de uma transição d-d.

Nenhuma variação nos espectros dos complexos oxidados foi observada, na faixa de pH de 2 a 5. Em pHs superiores a 5, os três complexos listados no fim da Tab. 5.1, apresentam sinais visíveis de desproporcionação, com o aparecimento da cor típica dos complexos de pentacianoferrato(II).

O complexo pentaciano(N-metil pirazínio)ferrato(III) ao contrário dos demais, sofre uma variação lenta no espectro conduzindo a um produto idêntico ao aquopentacianoferrato(III), com máximos em 394 e 340 nm, e absortividades molares da ordem de 8 $x10^2$ $M^{-1}cm^{-1}$. O comportamento observado é consistente com um processo de aquação[144], favorecido pelas características básicas extremamente fracas apresentadas pelo íon N-metil pirazínio. As variações no espectro desse complexo, mostradas na Fig. 5.3, foram acompanhadas em vários pHs, em condições de pseudo primeira ordem. As constantes de velocidade obtidas para o processo de aquação estão reunidas na Tab. 5.2.

Tabela 5.2 - Constantes de Velocidade para a Reação:

$$Fe(CN)_5MPz^+ + H_2O \longrightarrow Fe(CN)_5H_2O^{2-} + MPz^+$$

pH	$k_{obs.}$ (s^{-1})	$t_{1/2}$ (min.)
2,00	$3,14 \times 10^{-4}$	37,0
3,10	$3,10 \times 10^{-4}$	37,5
4,05	$3,10 \times 10^{-4}$	37,5

$T = 25,0$, $\mu = 0,11$ $LiClO_4$, $[Fe(CN)_5MPz^+] = 2,5x10^{-4}$ M , $[MPz^+] = 5,0x10^{-4}$ M , $\lambda = 422$ nm.

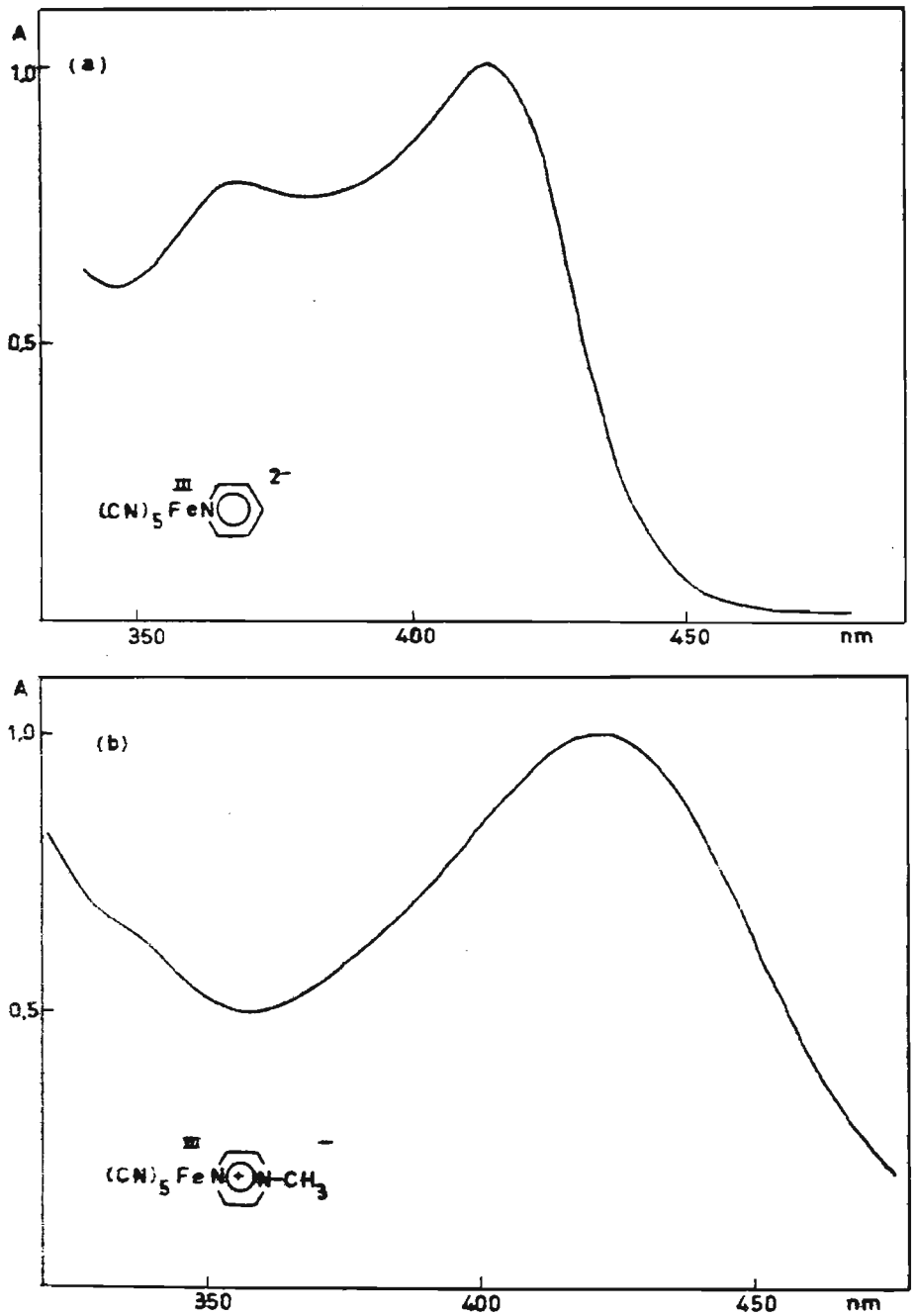


Figura 5.2 - Espectros dos Complexos de Pentacianoferrato(III) com (a) piridina e (b) N-metil pirazínio.

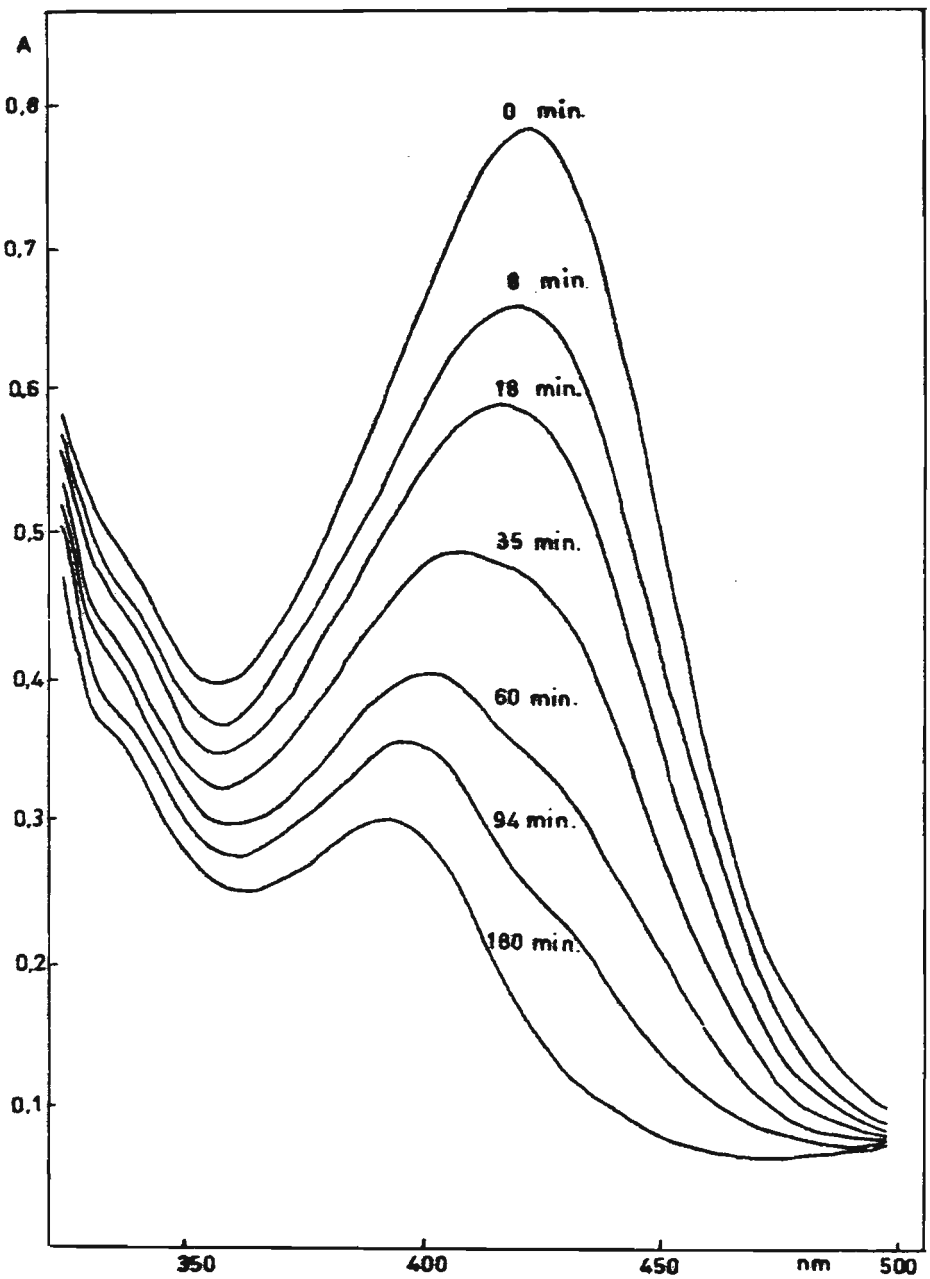


Figura 5.3 - Variações no Espectro do Complexo Pentaciano(N-Metil Pirazínio)ferrato(III) com o Tempo.

Os complexos de pentaaminrutênio(II) apresentam um comportamento análogo aos de pentacianoferrato(II) com respeito à oxidação. Em meio neutro e alcalino, os complexos na forma oxidada tendem a sofrer desproporcionação[145], evidenciada pelo aparecimento das bandas de transferência de elétrons características do estado de oxidação II. O complexo pentaamin(N-metil pirazínio)rutênio(III) apresenta sinais de desproporcionação mesmo em pHs inferiores a 3, embora o processo pareça ser bastante lento. As soluções ácidas desse complexo apresentam-se extremamente sensíveis a agentes redutores, sendo portanto úteis para a análise dos mesmos. Soluções 10^{-5} M de $Ru(NH_3)_5H_2O^{2+}$ foram analisadas espectrofotometricamente pela reação com um ligeiro excesso de $Ru(NH_3)_5MPz^{4+}$, aproveitando-se do fato de o produto $Ru(NH_3)_5MPz^{3+}$ é intensamente - vermelho.

5.2 Potenciais Formais de Oxidação

Os potenciais formais de oxidação dos complexos de pentacianoferrato(II) com ligantes N-heterocíclicos foram determinados na faixa de pH de 4,30 a 4,60, onde os efeitos de protonação são praticamente desprezíveis. As medidas potenciométricas foram feitas em meio tamponado (ácido acético/acetato de sódio , ambos 0,50 M), usando-se eletrodo de platina como indicador e de calomelano como referência.

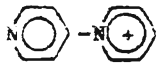
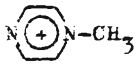
Os complexos foram oxidados com Ce(IV) até o ponto de equivalência e depois misturados com quantidades idênticas dos complexos no estado de oxidação II, em condições de termostatização. A adição de oxidante foi feita através de microburetas Gilmont de 2,000 ml, para evitar variações excessivas no pH devidas ao ácido presente nas soluções do mesmo. A calibração do potenciômetro foi feita com o eletrodo de quinhidrona. Os potenciais de junção estimados para as várias so

luções situaram-se na faixa de -8 mV a + 6 mV.

O potencial formal de oxidação do complexo pentaamin(N-metil pirazínio)rutênio(II) foi determinado de maneira análoga, em solução 1 N de H_2SO_4, partindo-se do complexo $[Ru(NH_3)_5MPz]Br_3$. Os íons brometos foram trocados por paratoluenossulfonato, pelo tratamento com o sal de prata deste ânion, sendo o AgBr removido por filtração.

Os valores dos potenciais formais obtidos por esse método apresentaram-se concordantes com os estimados através das curvas de titulação e estão mostrados na Tab. 5.3, juntamente com os potenciais formais de oxidação de diversos complexos de rutênio(II), para comparação.

Tabela 5.3 - Potenciais Formais de Oxidação dos Complexos de Pentacianoferrato(II) e de Pentaaminrutênio(II) com Ligantes N-heterocíclicos. (T=25,0°C)

L =	E_{TE}(kK)	$Fe(CN)_5L^{n-}$ E (volts)	$Ru(NH_3)_5L^{m+}$ E (volts)
-CH_3	28,1	- 0,45	
	27,6	- 0,47	- 0,35[a]
-$CONH_2$	23,0	- 0,50	- 0,44[b]
	22,2	- 0,55	- 0,51[a]
	20,8	- 0,55	
	15,1	- 0,78	- 0,89

a) Ref. 146 b) Ref. 147

Os potenciais de oxidação, tanto nos complexos de pentacianoferrato(II), como nos de pentaaminrutênio(II) com ligantes N-heterocíclicos, acompanham a diminuição da energia de transferência de elétrons, como pode ser observado na tabela acima.

As variações nos potenciais podem ser interpretadas através do seguinte ciclo:

$$\begin{array}{ccccc} ML_5H_2O & + & X & \overset{K_2}{\rightleftharpoons} & ML_5X + H_2O \\ E_1^{o'} \Big\Downarrow + e & & & & \Big\Uparrow + e \; E_2^{o'} \\ ML_5H_2O & + & X & \overset{K_1}{\rightleftharpoons} & ML_5X + H_2O \end{array}$$

Com o auxílio da relação $\Delta G = - RT.\ln K = - n.F.E^{o'}$, o equacionamento desse ciclo fica dado por

$$RT.\ln K_1 + n.F.E_1^{o'} = RT.\ln K_2 + n.F.E_2^{o'}$$

donde,

$$E_2^{o'} - E_1^{o'} = \frac{R.T}{n.F} \ln \frac{K1}{K_2}$$

Como $E_1^{o'}$ é fixo, os diferentes valores de $E_2^{o'}$ refletem diretamente uma variação na relação K_1/K_2, ou seja, nas constantes de equilíbrio de complexação.

Shepherd e Taube[146] interpretaram o aumento dos valores negativos dos potenciais de oxidação dos complexos de pentaaminrutênio(II) como sendo devido principalmente ao aumento da constante de estabilidade K_2 em relação a K_1, decorrente das interações de "back-donation". A contribuição da "back-donation" para a estabilidade dos complexos de pentaaminrutênio(II) com piridina, isonicotinamida e pirazina foi por eles estimada ser da ordem de 5,8 , 8,3 e 9,2 kcal/mol, respectivamente.

As variações nos potenciais formais de oxidação para os complexos de pentacianoferrato(II) são igualmente consistentes com um aumento da constante de estabilidade K_2, na ordem:

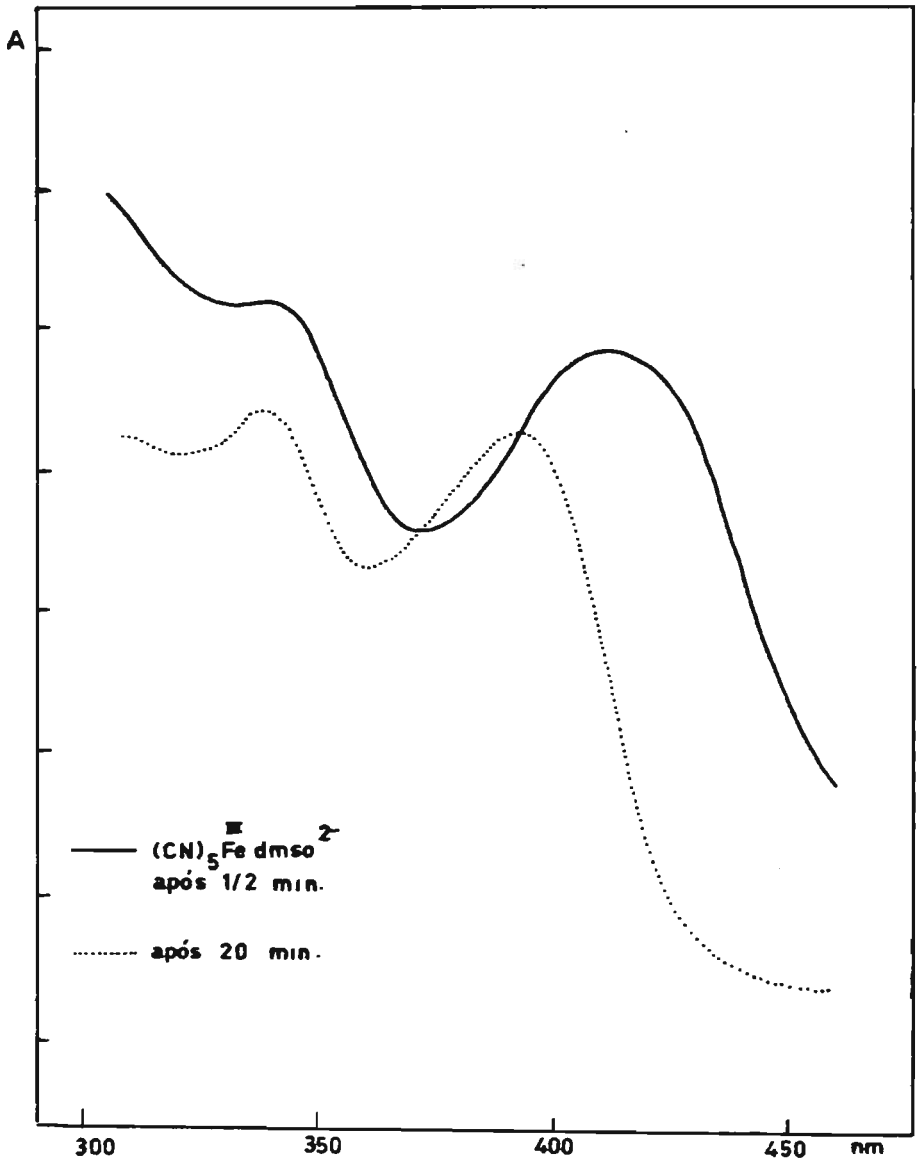
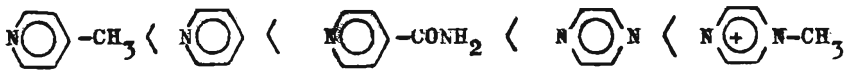


Figura 5.4 - Variações no Espectro do Complexo Pentaciano-(dimetil sulfóxido)ferrato(III).



como seria esperado em termos das interações de "back-donation".

5.3 Sistema $Fe(CN)_5$dmso (II)/(III).

A oxidação do complexo pentaciano(dimetil sulfóxido)ferrato(II) com Ce(IV) conduz a uma viragem potenciométrica bem definida, consistente com um potencial formal de oxidação da ordem de -0,8 V.

Os espectros eletrônicos do produto de oxidação apresentam picos em 415 e 340 nm, com absortividades molares da ordem de 8×10^2 $M^{-1}cm^{-1}$, os quais tendem rapidamente para os do aquopentacianoferrato(III) como foi observado no complexo com o íon N-metil pirazínio. As alterações no espectro podem ser vistas na Fig. 5.4. A aquação do íon pentaciano (dimetilsulfóxido)ferrato(III) é praticamente completa dentro de 20 minutos, a 25 °C, na presença de um excesso de vinte vezes do ligante livre. O comportamento cinético mostrou ser bastante complexo, não podendo ser descrito através de uma lei de velocidade simples.

.. // ..

6. Espectros de Absorção no Infravermelho

Os espectros de absorção no infravermelho dos complexos de pentaaminrutênio(II) e de pentacianoferrato(II) com ligantes N-heterocíclicos são constituidos essencialmente pelas transições vibracionais associadas aos grupos Metal-NH_3, Metal-CN e Metal-heterocíclico.

Enquanto os dois primeiros grupos tem sido extensamente estudados[148], relativamente pouco se conhece sobre os espectros vibracionais dos ligantes heterocíclicos, especialmente quando coordenados a um íon metálico.

De maneira geral, a coordenação pode afetar o espectro vibracional através de mudanças na simetria, nas densidades eletrônicas e através de combinação dos modos normais de vibração. As variações nas densidades eletrônicas tem um efeito marcante sobre a força das ligações, como pode ser constatado nos complexos com CO, NO e CN^-[10]. Assim, enquanto a molécula de monóxido de carbono livre apresenta a frequência de estiramento CO em 2143 cm^{-1}, os complexos tetracarbonílicos $Ni(CO)_4$, $Co(CO)_4^-$ e $Fe(CO)_4^{2-}$ exibem-na em 2060, 1890 e 1790 cm^{-1}, respectivamente[10]. O enfraquecimento da ligação CO pode ser explicado nesses casos recorrendo-se às interações de "back-donation", considerando que a introdução de elétrons nos orbitais anti-ligantes dessa molécula resulta numa redução da ordem de ligação.

Alguns dos espectros típicos dos compostos estudados estão mostrados nas Figuras 6.1-6.3. A atribuição das diversas bandas foi feita por comparação com a de compostos semelhantes já estudados, compilados por Nakamoto[148], Colthup[149], Bellamy[150], Rao[151] e com o auxílio da revisão sobre os espectros infravermelhos de compostos heterocíclicos, publicada por Katritzky[152].

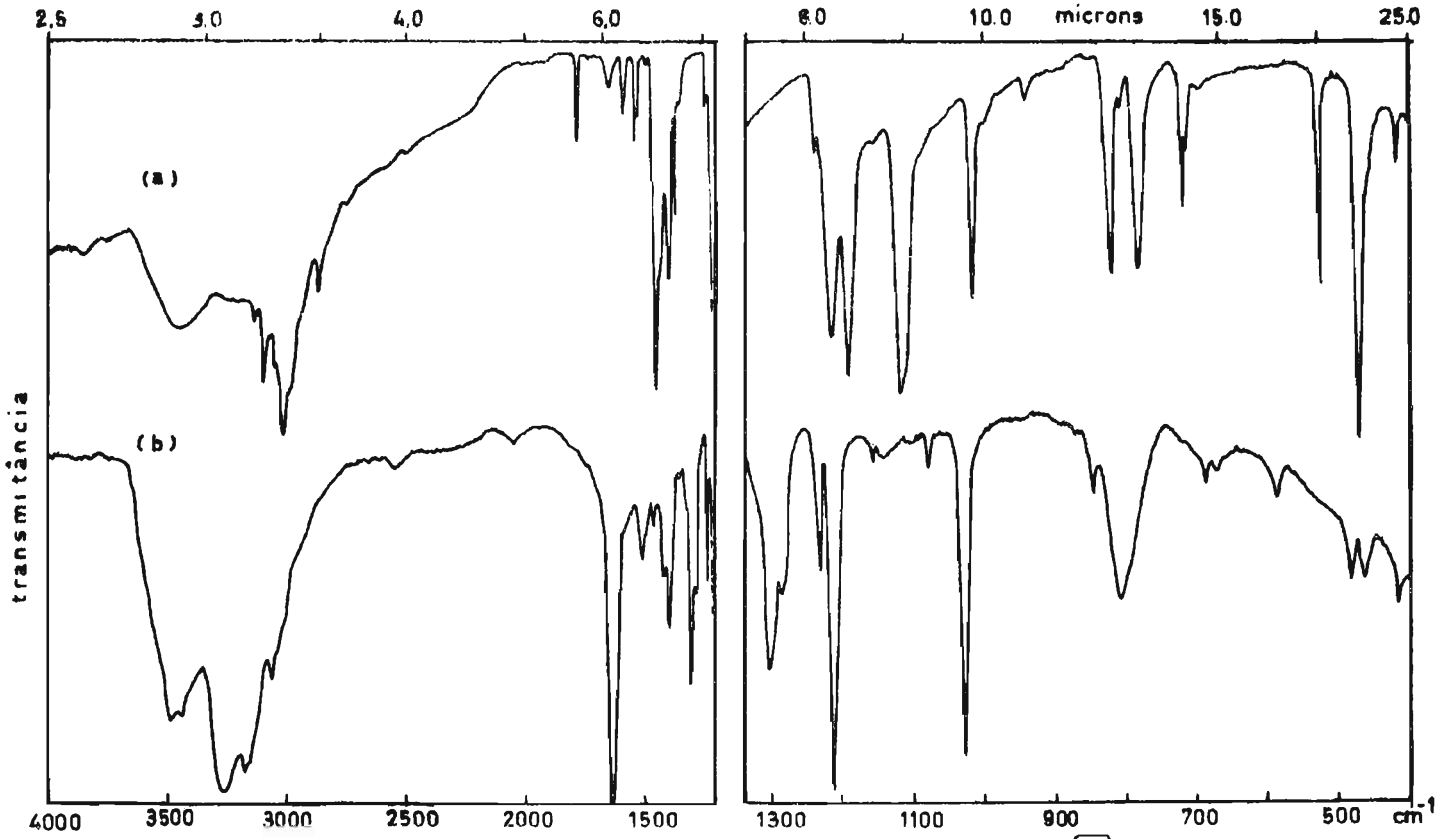


Figura 6.1 - Espectros Infravermelhos dos Compostos: (a) $[N\textcircled{+}N\text{-}CH_3]I$ e (b) $[(NH_3)_5RuN\textcircled{+}N\text{-}CH_3]Br_3$, tirados em pastilha de KBr.

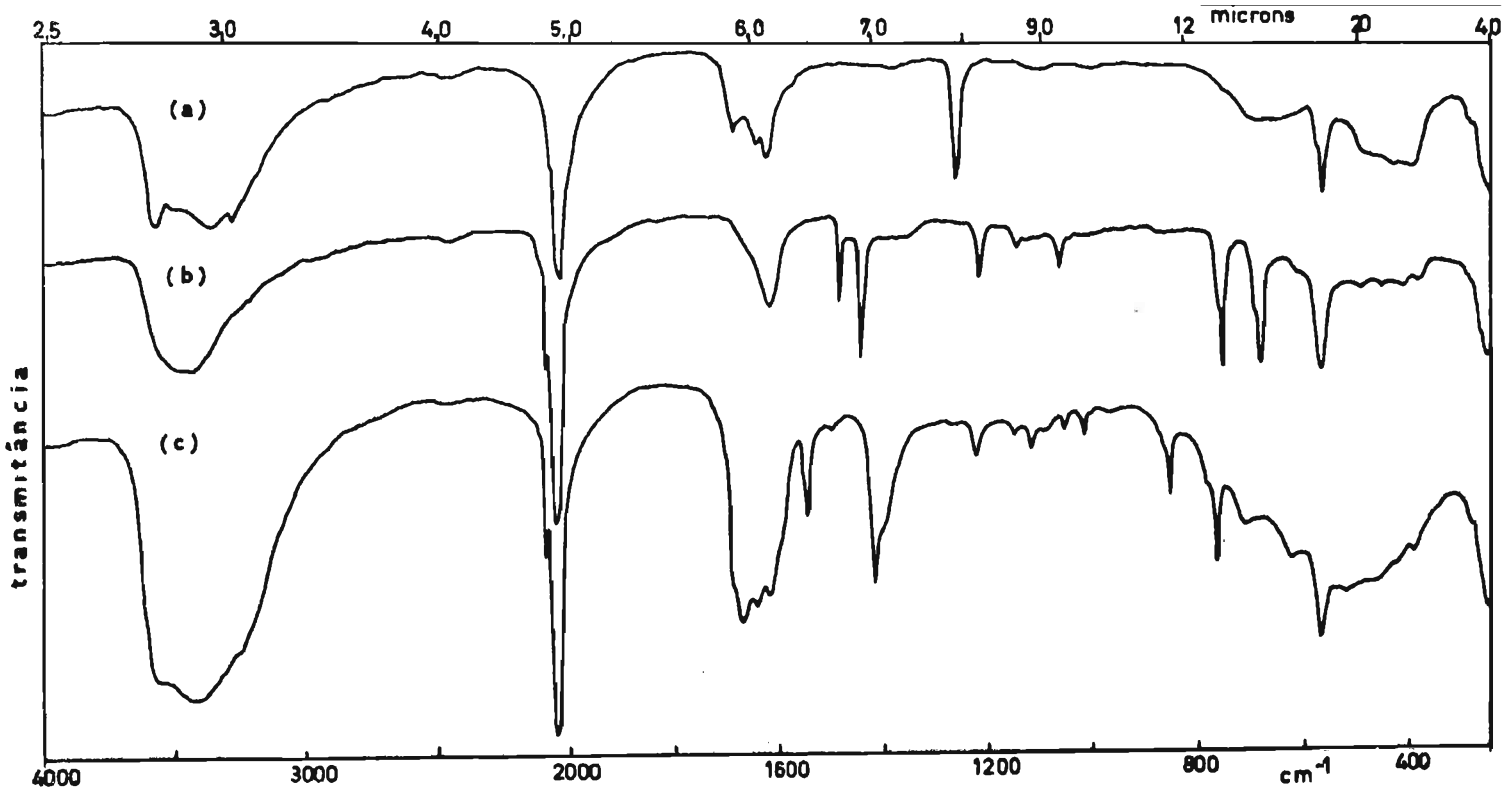


Figura 6.2 - Espectros Infravermelhos dos Complexos de Pentacianoferrato(II) com: (a) amônia, (b) piridina e (c) isonicotinamida, tirados em pastilha de brometo de potássio.

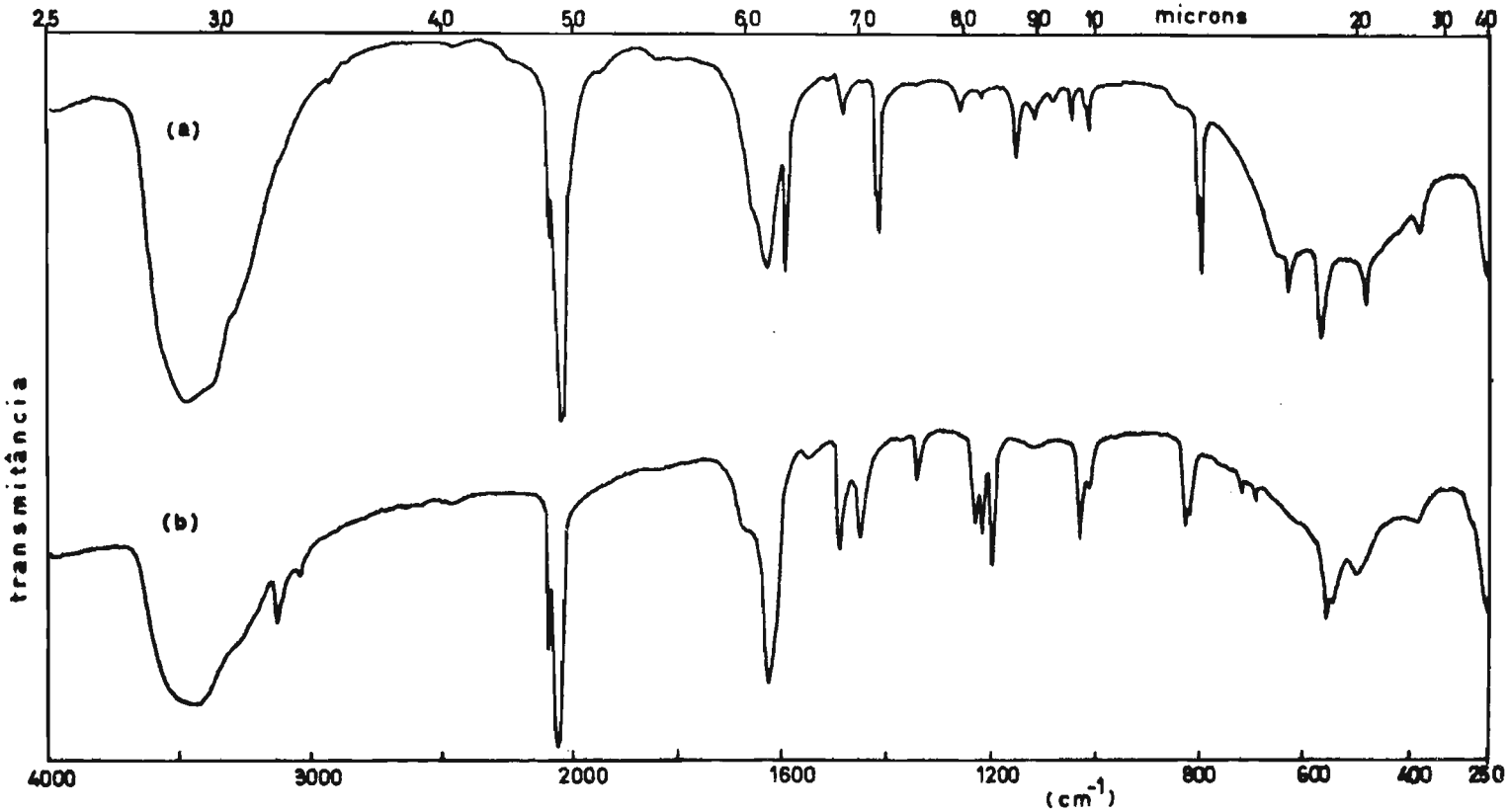


Figura 6.3 - Espectros Infravermelhos dos Complexos de Pentacianoferrato(II) com: (a) pirazina e (b) N-metil pirazínio, em pastilha de KBr

6.1 Frequências Vibracionais do Grupo $M-NH_3$.

A amônia coordenada pode ser enquadrada no grupo de ponto C_{3v}, onde seis modos normais de vibração são em princípio, esperados: estiramento simétrico e antisimétrico, νNH_3, deformação simétrica, δ_{s,NH_3}, deformação degenerada, δ_{d,NH_3}, rocking, ρ_{r,NH_3} e estiramento $M-NH_3$. As frequências desses modos vibracionais para o complexo brometo de pentaamin (N-metil pirazínio)rutênio(II) estão mostradas na Tab. 6.1.

Tabela 6.1 - Frequências vibracionais do grupo NH_3 no complexo $[Ru(NH_3)_5MPz]\ Br_3$

Frequência (cm^{-1})	Atribuição
3250 s 3160 s	$\nu(NH_3)$
1630 m	$\delta d,\ (NH_3)$
1300 s 1280 m	$\delta s,\ (NH_3)$
805 s[a]	$\rho r,\ (NH_3)$

s = forte, m = médio

a) banda superposta com a do ligante heterocíclico.

Normalmente as frequências vibracionais do grupo NH_3 são bastante sensíveis à natureza do íon metálico e em certos casos, variam consideravelmente com o ânion presente. Um caso típico é ilustrado pelos hexaamin complexos de Ni(II), Cr(III) e Co(III), onde as frequências de estiramento, bem como as de deformação simétrica e de rocking, seguem a mesma ordem que a já conhecida para as constantes de estabilidade desses complexos.[148]

Wilmshurst[153] mostrou que a correlação existente entre as frequências vibracionais do grupo CH_3 e a eletronegatividade de X em compostos de fórmula CH_3-X pode ser esten

dida para os derivados amoniacais NH_3-X, incluindo os compostos de coordenação. Segundo esse autor, os modos vibracionais que mais se prestam a esse tipo de correlação são os de deformação simétrica (δ_s) e de rocking (ρ_r). Grupos mais eletronegativos conduzem a um aumento na frequência desses modos vibracionais, indo de 1175 cm^{-1} (δ_s) e 678 cm^{-1} (ρ_r) no complexo $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ para 1325 cm^{-1} (δ_s) e 827 cm^{-1} (ρ_r), respectivamente, no complexo $[Co(NH_3)_6]Cl_3$.

Os complexos cloreto de hexaaminrutênio(II) e cloreto de hexaaminrutênio(III) apresentam a frequência de deformação simétrica (δ_s) em torno de 1220 cm^{-1} e de 1362 cm^{-1}, respectivamente[56], ao passo que a do complexo brometo de pentaamin(N-metil pirazínio)rutênio(II) situa-se intermediariamente, em 1300 cm^{-1}. A posição intermediária dessa banda vibracional sugere que a carga efetiva do átomo central no complexo com o ligante heterocíclico é superior à do complexo de hexaaminrutênio(II), e inferior à do rutênio(III). O aumento da carga central poderia ser explicada em termos das interações de "back-donation", visto que estas removem uma fração de densidade eletrônica do metal transferindo-a para o ligante insaturado. Essa explicação contudo, não é rigorosamente válida, em virtude dos diferentes ânions presentes nos complexos.

6.2 Frequências vibracionais do grupo M-CN

Os cianocomplexos exibem um pico característico na região de 2200-2000 cm^{-1}, atribuido ao estiramento CN, além de uma série de bandas em frequências mais baixas, correspondentes aos modos de deformação M-CN, C-M-C e estiramento M-CN.

A frequência de estiramento CN é bastante sensível à natureza do íon metálico e ao seu estado de oxidação.

Por exemplo, o complexo $Ir(CN)_6^{3-}$ apresenta a frequência de estiramento CN em 2185 cm^{-1} ao passo que no complexo $Mn(CN)_6^{5-}$ ela ocorre[148] em 2048 cm^{-1}.

A variação da frequência de estiramento CN é normalmente explicada em termos das estruturas de ressonância I e II, abaixo.

$$\underset{(I)}{M - C \equiv N} \longleftrightarrow \underset{(II)}{{}^{+}M = C = N^{-}}$$

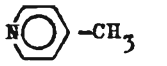
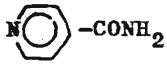
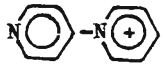
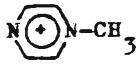
Um aumento do estado de oxidação ou da carga nuclear efetiva do íon central favorece a estrutura (I), deslocando a frequência de estiramento CN para valores mais altos. As interações de "back-donation" provocam um efeito oposto, favorecendo a estrutura (II).

A mudança de uma unidade no estado de oxidação conduz geralmente a uma variação na frequência de estiramento CN de 50 a 80 cm^{-1}. Por outro lado, as interações de "back-donation", com exceção das que se verificam nos compostos carbonílicos e com nitrosila, levam normalmente a uma remoção de densidade eletrônica do íon central, inferior a 0,2 unidades de carga. Isso faz com que as variações na frequência de estiramento CN causadas por esse tipo de interação sejam relativamente pequenas e às vezes não detectáveis.

As frequências de estiramento CN e de deformação Fe-CN, dos complexos de pentacianoferrato(II) com os diversos ligantes estudados, estão coletadas na Tabela 6.2

Como pode ser constatado nessa tabela, embora as variações nas frequências sejam pequenas e em muitos casos, dentro do erro experimental, as tendências em cada grupo seguem a ordem prevista pelas interações de "back-donation" .

Tabela 6.2 - Frequências de estiramento CN e de deformação Fe-CN dos complexos de pentacianoferrato(II).

$Fe(CN)_5L$, L=	ν_{CN} (±5) cm^{-1}		δ_{Fe-CN} (±5) cm^{-1}
NH_3	2085 (sh)	2040 (b)	570 (m)
	2090 (sh)	2050 (b)	570 (m)
	2090 (a)	2050 (b)	570 (m)
	2090 (a)	2050 (b)	570 (m)
	2095 (a)	2055 (b)	570 (m)
	2095 (a)	2055 (b)	570 (m)
	2095 (a)	2055 (b)	560 (m)
$SO(CH_3)_2$	2100 (a)	2060 (b)	560 (m)

sh = ombro , a) banda fina, de intensidade média b) banda larga, assimétrica, forte , m) banda de intensidade média

6.3 - Vibrações associadas aos ligantes heterocíclicos coordenados.

Os espectros infravermelhos dos ligantes heterocíclicos livres ou coordenados, apresentam um conjunto de bandas vibracionais, cuja atribuição ainda não foi totalmente efetuada. Muitas dessas bandas têm as suas posições e intensidades bastante modificadas pelos substituintes no anel e embora várias correlações tenham sido constatadas[152], a origem dos efeitos continuam em grande parte sem explicação.

Fazendo-se a comparação com os compostos substituidos de benzeno, as diversas bandas observadas, mostradas nas Figs. 6.1-6.3, podem ser divididas em:

a) bandas vibracionais associadas ao estiramento C–H - faixa de 3500 a 2900 cm^{-1}.

b) bandas vibracionais associadas ao estiramento do anel - faixa de 1650 a 1350 cm^{-1}.

c) bandas vibracionais associadas à deformação C–H no plano do anel - faixa de 1300 a 1100 cm^{-1}.

d) bandas vibracionais associadas ao movimento de "respiração" do anel - faixa de 1100 a 1000 cm^{-1}.

e) bandas vibracionais associadas à deformação C–H fora do plano do anel - faixa de 1000 a 650 cm^{-1}.

f) bandas vibracionais associadas à deformação do anel - região abaixo de 700 cm^{-1}.

As bandas de estiramento C–H não foram constatadas nos complexos, devido ao recobrimento com as bandas de água que ocorrem nessa região. As demais bandas, classificadas de b) a f) mostraram sensíveis diferenças quando se fez a comparação entre o ligante livre e o complexo. Um exemplo típico está mostrado na Fig. 6.1, onde encontram-se superpostos os espectros do íon N-metil pirazínio e do complexo com rutênio. O espectro correspondente, do complexo de ferro, está mostrado na Fig. 6.3. As tentativas de correlação entre as bandas do ligante livre e coordenado, apresentaram-se infrutíferas e por essa razão elas foram omitidas desta tese.

6.4 - Espectros vibracionais dos complexos com o ligante dimetil sulfóxido.

O ligante dimetil sulfóxido apresenta duas possibilidades de coordenação com um íon metálico: pelo átomo de oxigênio ou pelo átomo de enxofre. A coordenação pelo oxigênio é predominante em complexos com íons metálicos da classe (a), isto é, duros. A coordenação pelo enxofre ocorre apenas com os íons metálicos da classe (b), embora em alguns casos tenham

sido constatados a presença dos dois tipos de ligação num só composto[154].

Esse ligante apresenta uma estrutura piramidal determinada por Thomas e colab.[155] através de medidas de difração de raios-X, como está mostrado na Fig. 6.4.

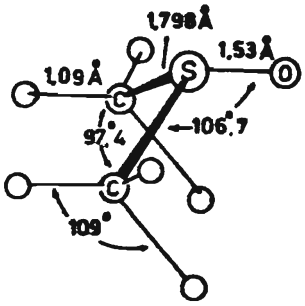
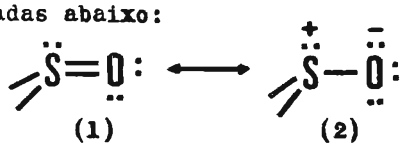


Figura 6.4 - Configuração espacial da molécula de dmso.

Em solução, o dimetil sulfóxido apresenta - se fortemente associado[156], fazendo com que os espectros infravermelhos apresentem uma razoável dependência com respeito à natureza do solvente usado.

As propriedades e aplicações dos derivados sulfóxidos têm sido objeto de várias revisões, por Cilento [157], Schlafer e Schaffernicht[158], Martin, Weise e Niclas[156] e finalmente por Reynolds[159], este último voltado para os compostos inorgânicos.

O comprimento da ligação SO, de 1,53 Å, apresenta-se inferior ao esperado para uma ligação simples (1,7Å), fato que tem sido interpretado como decorrente de interações π entre o átomo de enxofre e de oxigênio. A ligação SO é assim representada por um híbrido de ressonância entre as duas estruturas mostradas abaixo:



(1) (2)

A contribuição da ligação π para o híbrido de ressonância é atribuida à participação dos orbitais d, vazios, do enxofre, os quais atuam como receptores de pares eletrônicos provenientes dos orbitais p, preenchidos, do oxigênio. Esse tipo de interação está ilustrado na Fig. 6.5.

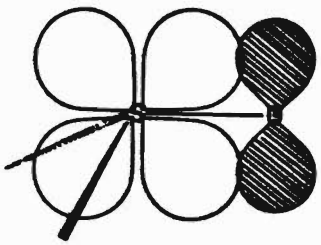


Figura 6.5 - Interação $d\pi$ — $p\pi$, na ligação SO

Em complexos contendo sulfóxidos coordenados pelo oxigênio, vários autores, incluindo Cotton[160], Drago[161] e Groeneveld[162], constataram que a banda de estiramento SO aparece deslocada para frequências mais baixas em relação ao ligante livre. Enquanto a frequência de estiramento SO no ligante dmso livre ocorre na faixa de 1080-1040 cm^{-1}, nos complexos onde a coordenação se dá pelo oxigênio, a absorção se verifica na faixa de 1025-920 cm^{-1}, decrescendo sucessivamente com o aumento da eletronegatividade do íon metálico central.

Em complexos onde a coordenação é feita através do átomo de enxofre, a absorção devida ao grupo SO ocorre em frequências mais altas, caindo ao redor de 1100-1150 cm^{-1} nos complexos de paládio(II) e de platina (II).

A explicação para os deslocamentos constatados nos complexos, foi formulada inicialmente por Cotton e Francis[160] em termos das variações nas contribuições das duas estruturas

de ressonância para a ligação SO. A coordenação pelo oxigênio polarizaria a densidade eletrônica no sentido $\overrightarrow{SO}$, favorecendo portanto a segunda estrutura de ressonância, onde a ligação SO tem caráter de ligação simples. Isso explicaria o abaixamento da frequência de estiramento SO observado nesses casos. A coordenação pelo enxofre teria como resultado um efeito oposto, favorecendo a estrutura de ressonância (I), onde o caráter da ligação SO é de dupla.

A atribuição das bandas vibracionais do dimetil sulfóxido foi feita inicialmente por Cotton e colab.[163,160] e recentemente por Tranquille e colab.[164,165] e por Geiseler e Hanschmann[166] através da aproximação do campo de força de valência e do campo de força Urey-Bradley.

O espectro do complexo pentaciano(dimetil sulfóxido)ferrato(II) está mostrado nas Figs. 6.6 e 6.7, juntamente com o do derivado hexadeuterado, para comparação. O complexo deuterado foi preparado pelo método usual, partindo-se do ligante hexadeuterado. A atribuição das bandas vibracionais foi feita por comparação com a efetuada para o ligante livre e para o complexo pentaamin(dimetil sulfóxido)rutênio(II) sintetizado por Senoff e colab.[167]. A estrutura desse complexo foi determinada por March e Fergusson[168], os quais mostraram que o dimetil sulfóxido acha-se coordenado ao rutênio através do átomo de enxofre.

Como pode ser notado nas Figs. 6.6 e 6.7, a ocorrência de um grande número de vibrações devidas aos grupos CH_3, na região de estiramento SO, torna um pouco difícil de se efetuar as atribuições por simples comparação. A banda larga com máximo em 1070 cm^{-1} é pouco afetada pela deuteração, sendo compatível com o estiramento SO. Embora a deuteração introduza um novo conjunto de picos na região de estiramento SO, a

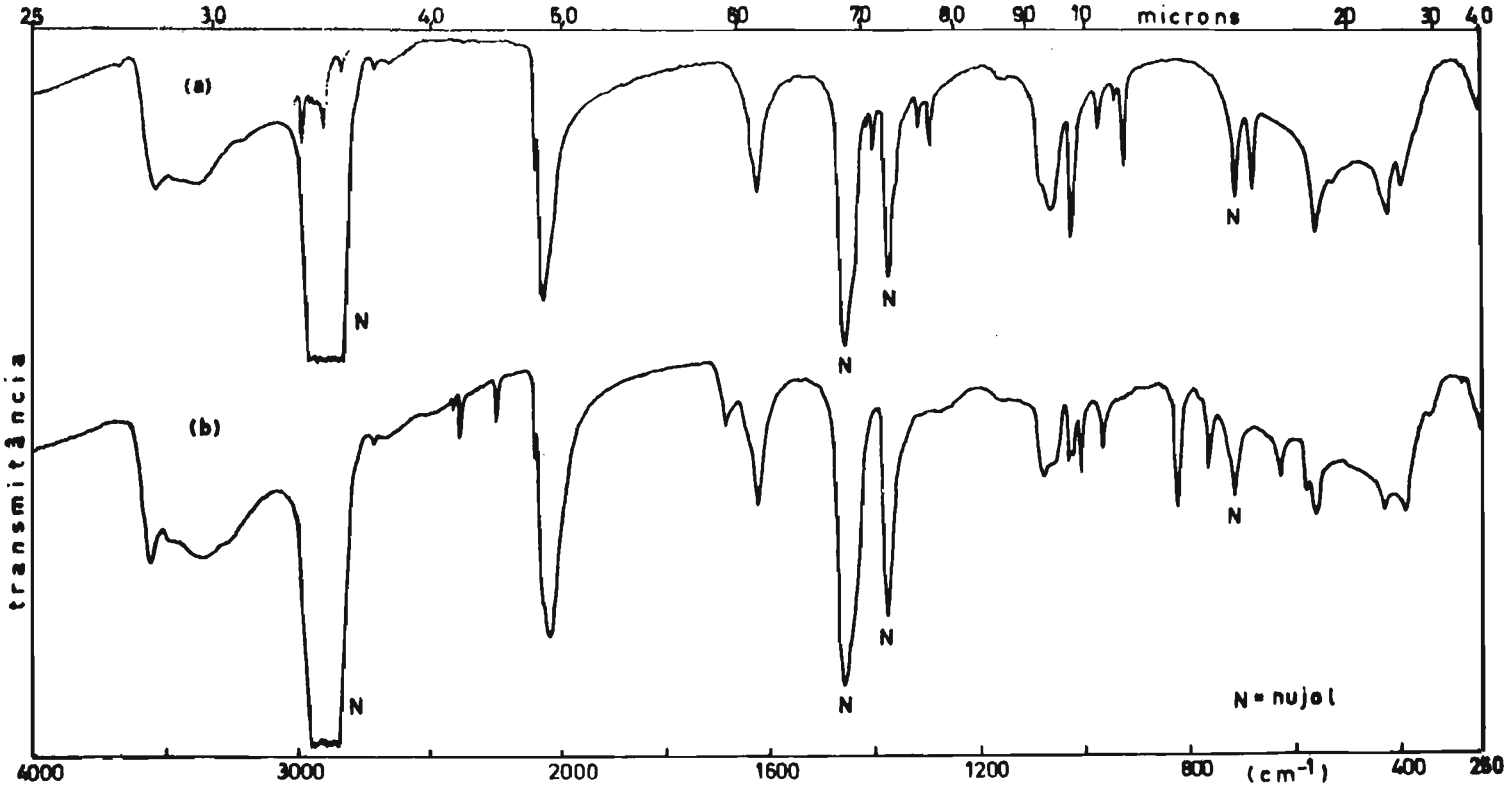


Figura 6.6 - Espectros Infravermelhos dos Complexos de Pentacianoferrato(II) com: (a) dimetil sulfóxido e (b) dmso hexadeuterado, tirados sob a forma de suspensão em Nujol.

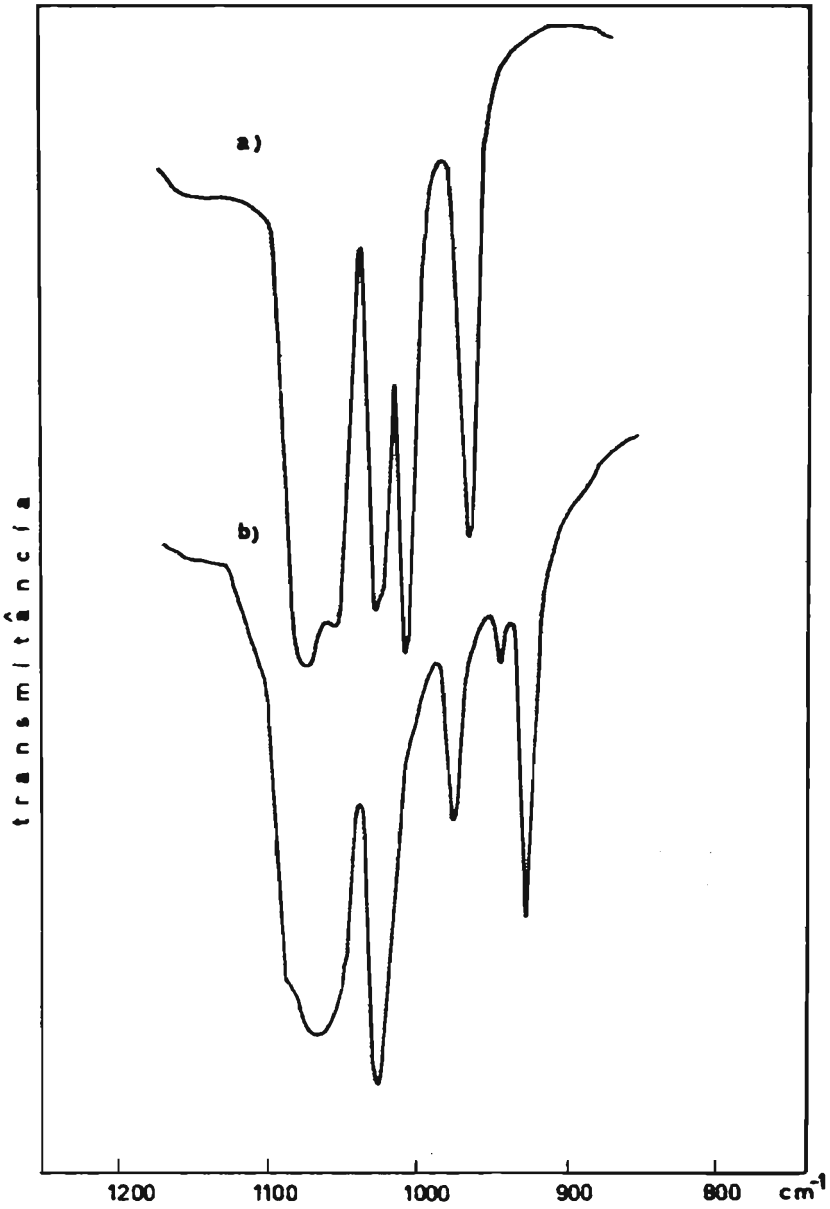


Figura 6.7 - Espectros Infravermelhos dos Complexos de Pentacianoferrato(II) com: (a) dmso hexadeuterado e (b) com dmso, expandidos na região de estiramento SO.

correlação entre as bandas do ligante deuterado e não deuterado já foi efetuada para o dmso livre[165,166] e para o complexo de rutênio(II)[167], podendo por analogia ser estendida ao complexo de pentacianoferrato(II).

Nos dois casos estudados, os efeitos isotópicos levaram a uma relação entre as frequências de estiramento, deformação e rocking dos grupos metílicos, na faixa de 1,30 a 1,40, mantendo-se predominantemente em 1,37 que é o valor previsto teoricamente para o quociente νC-H/ νC-D.

As atribuições, bem como as comparações entre as diversas bandas de absorção do dmso livre e coordenado nos complexos de pentacianoferrato(II) e de pentaaminrutênio(II) podem ser vistas na Tab. 6.3.

Tabela 6.3 - Frequências vibracionais (cm^{-1}) das bandas de absorção do dmso livre e coordenado nos complexos de pentaaminrutênio(II) e de pentacianoferrato(II).

dmso			dmso(d_6)			Atribuição.
Fe(II)	Ru(II)[a]	livre[b]	Fe(II)	Ru(II)[a]	livre[b]	
	3040w		2385w	2278w		
2995w	2949w	2998w	2245w(1,34)[d]	2151w	2249w	νCH ou
2915w	2938w	2917w		2143w	2124w	νCD
1415w	1465w	1435w	1030m(1,37)	1040m	1038w	δ_d CH ou
1405m	1436m	1414m	1025m(1,37)	1030m	1030m	δ_d CD
1365w	1423m	1402m	1010m(1,35)	1011m	1011m	
1315m	1321m	1303m	965m(1,36)			δ_s CH ou
1292m	1309m	1290m				δ_s CD
1070s	1045s	1070s	1075s(1,00)	1056s	1069s	ν SO
c	1023[sh]		823s(1,3)	c	814s	
1022s	1014s	1008s	765m(1,34)	783w	752m	ρ_r CH ou
972m	963m	945m				ρ_r CD
940m	910m	918m				
680m	692m	661m	630m(1,08)	635m	605m	ν CS

422m	446m	378m	430m(0,98)	411m	338m	δ_s CSO
390m	389m	329m	390m(1,00)	364m	305m	δ_{as} CSO

a) Ref. 167 b) Ref.166,165 c)banda encoberta pela absorção do grupo SO d) relação entre as frequências dos derivados isotópicos e) notação: ν = estiramento, δs = def. simétrica , δas = def. assimétrica, δd = def. degenerada, ρr = rocking, w = fraco, m = médio , s = forte, e sh = ombro.

A estreita semelhança entre os espectros vibracionais, como pode ser constatado nessa tabela, sugere que o ligante dimetil sulfóxido encontra-se coordenado ao grupo pentacianoferrato(II) através do átomo de enxofre, da mesma maneira que no complexo de pentaaminrutênio(II) estudado por Senoff e colab.[167].

Um fato interessante é que, enquanto a frequência de estiramento SO tem demonstrado ser bastante sensível à coordenação, a exemplo dos dois primeiros casos da Tab. 6.4 , ela permanece praticamente inalterada nos complexos de pentacianoferrato(II) e de pentaaminrutênio(II).

Tabela 6.4 - Comparação entre as frequências de estiramento SO de diversos complexos.

Composto	$\nu_{SO}(cm^{-1})$	Posição de coordenação	Ref.
dmso livre	1040-1080	-	
$[Co(NH_3)_5dmso](ClO_4)_3$	937	Oxigênio	169
$[trans\text{-}PdCl_2(dmso)_2]$	1116	Enxofre	161
$Na_3[Fe(CN)_5dmso].2H_2O$	1070	Enxofre	
$[Ru(NH_3)_5dmso]PF_6$	1045	Enxofre	167

Esse comportamento aparentemente anômalo pode ser racionalizado facilmente , recorrendo-se à participação de interações de "back-donation" envolvendo os orbitais d do metal e do enxofre, como está ilustrado na Fig. 6.8.

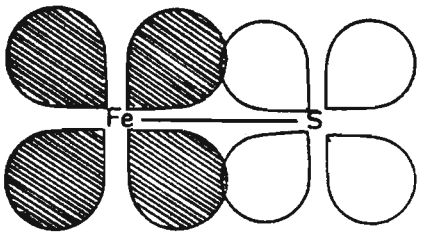


Figura 6.8 - Interação $d\pi - d\pi$, no complexo pentaciano-(dimetil sulfóxido)ferrato(II).

Os efeitos da "back-donation" tenderiam a aumentar a densidade eletrônica do átomo de enxofre, compensando em grande parte, o efeito oposto induzido pelo íon metálico através da ligação σ . Isso faz com que o caráter da ligação SO permaneça praticamente inalterado, justificando portanto, a constância na frequência de estiramento SO.

.. // ..

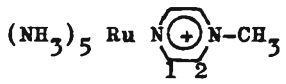
7 - Espectros de Ressonância Nuclear Magnética (^1H)

As aplicações das medidas de ressonância nuclear magnética na investigação das estruturas e ligações nos compostos de coordenação foram recentemente enfatizadas por Holm e Abott[170], embora a literatura sobre o assunto ainda seja relativamente escassa.

Enquanto os espectros de RNM dos compostos orgânicos têm sido intensamente estudados desde o aparecimento dessa técnica em 1946, apenas recentemente[171,172] os espectros de complexos inorgânicos contendo ligantes como NO_2^-, NH_3 e CN^- começaram a ser investigados.

Os espectros de RNM dos complexos de pentacianoferrato(II) e pentaaminrutênio(II) com os ligantes insaturados apresentados nesta tese foram estudados a título de caracterização, visando-se ainda obter informações sobre as interações Metal-ligante através dessa técnica. A análise das inteirações spin-spin nos diversos ligantes foi conduzida em termos extremamente simples, embora considerações e tratamentos mais complexos possam ser encontradas na literatura[173,174].

7.1 - Espectro de RNM (^1H) do complexo pentaamin(N-metil pirazínio)rutênio(II).



Os espectros de RNM(^1H) do íon N-metil pirazínio e do complexo de pentaaminrutênio(II) com esse ligante estão mostrados na Fig. 7.1. A posição dos picos estão referidos ao tercbutanol, usado como padrão interno, em solução de D_2O.

Nos compostos aromáticos heterocíclicos de modo geral, os hidrogênios do anel aromático são deslocados para

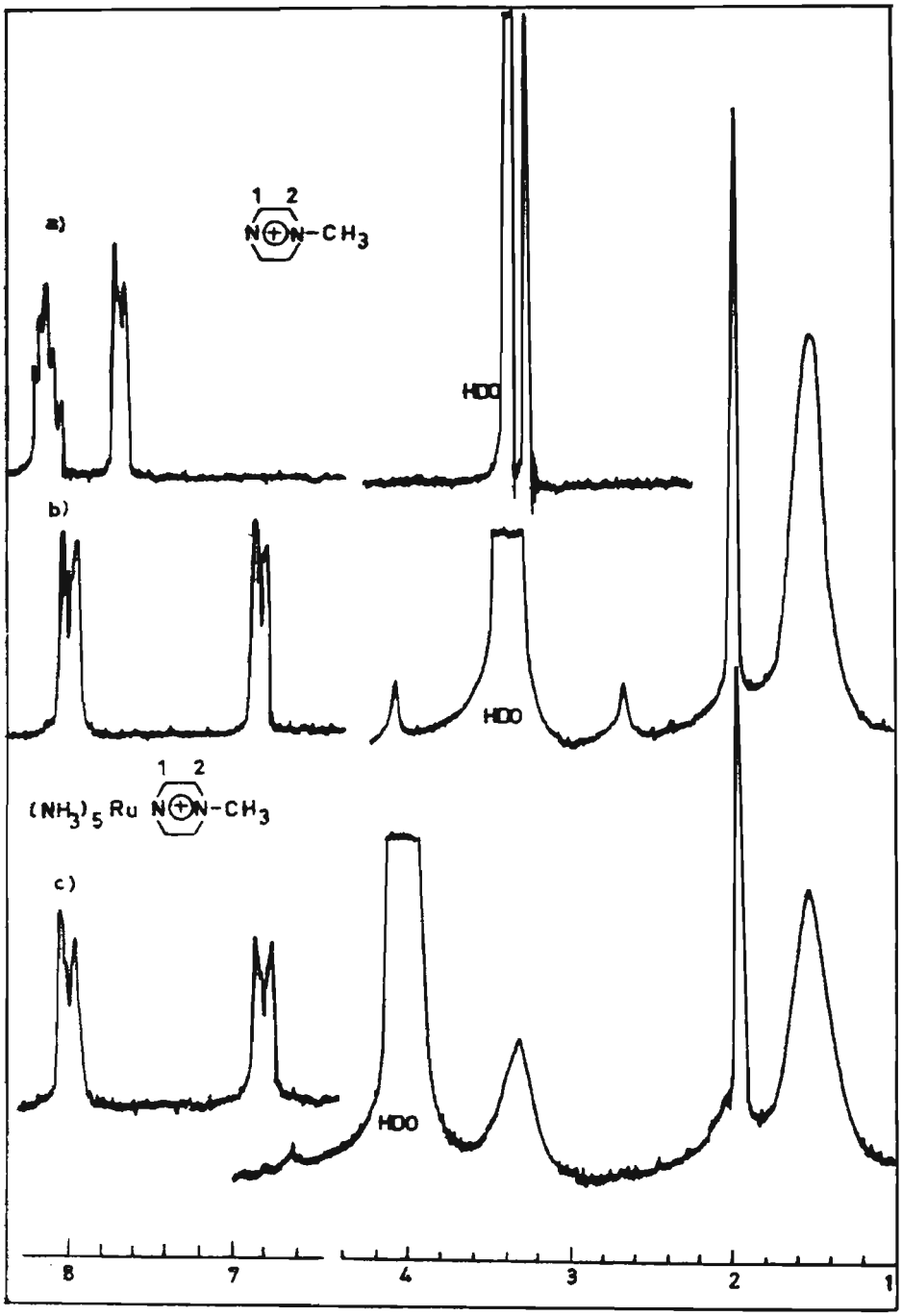


Figura 7.1 - Espectros de RNM(^{1}H) : a) Ligante N-metil pirazínio livre , b) Complexo pentaamin(N-metil pirazínio)rutênio(II), c) Complexo $Ru(NH_3)_5(MPz)^{3+}$ + $CoCl_2$.

campos mais baixos em relação aos hidrogênios alifáticos[175]. À medida em que grupos deficientes em elétrons são introduzidos no anel, os prótons veem-se menos blindados eletronicamente, resultando num deslocamento dos picos de ressonância para campos mais baixos.

A atribuição dos picos observados no espectro do ligante N-metil pirazínio livre pode ser feita por simples inspecção, como está mostrado na Fig. 7.1 O primeiro pico, ao redor de 8,17 ppm pode ser atribuido aos prótons do tipo (2), considerando a sua proximidade ao grupo positivamente carregado e a sua estrutura originada de interações spin-spin com o grupo metila e os grupos C-H vizinhos. Os demais picos, em 7,70 e 3,25 ppm, podem ser atribuidos aos grupos C-H do tipo (1) e ao grupo CH_3, respectivamente. O pico bastante intenso em 3,40 ppm refere-se ao HDO presente no D_2O.

Lavallee e Fleischer[132] mostraram que nos complexos de pentaaminrutênio(II) com piridina e pirazina, os prótons aromáticos em orto (tipo 1) são deslocados para campo mais alto em relação aos correspondentes no ligante livre. Usando-se os mesmos argumentos apresentados por esses autores, os picos em 8,00 ppm e em 6,80 ppm no complexo de pentaamin(N-metil pirazínio)rutênio(II) podem ser atribuidos aos prótons aromáticos (2) e (1), respectivamente. O pico bastante fino, em 1,95 ppm refere-se aos prótons metílicos, por analogia com os do ligante livre. A banda centrada em 1,50 ppm só pode ser atribuida aos grupos NH_3 coordenados, considerando a sua intensidade e o alargamento devido ao quadrupolo nuclear do nitrogênio.

Pela geometria do complexo de rutênio(II), seria de se esperar que houvesse uma distinção entre os sinais dos grupos NH_3 em <u>cis</u> e em <u>trans</u>, com respeito ao ligante heterocíclico. Assim, seria bastante provável a existência de

um outro pico, associado à amônia em trans, coincidente com o pico do HDO em 3,40 ppm.

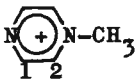
Jackson, Lemons e Taube[176] mostraram que o sinal do solvente quando coordenado a um íon metálico paramagnético, torna-se bastante distinto do correspondente ao solvente livre quando a velocidade de troca é suficientemente lenta. Em sistemas lábeis, onde a troca é rápida, os sinais do solvente livre e coordenado deslocam-se para um valor intermediário, tendendo a um coalescimento dos picos. O deslocamento observado é função da concentração do íon paramagnético, sendo que a largura do pico está relacionada com o tempo de residência da molécula do solvente ao redor do íon metálico.

Adicionando-se $CoCl_2.nD_2O$ à solução do complexo de pentaaminrutênio(II), observou-se que o pico do HDO é consideravelmente deslocado para campo mais baixo, como está mostrado na Fig. 7.1c. Os demais picos permaneceram praticamente inalterados, aparecendo contudo um novo sinal em 3,30ppm, razoavelmente largo. Esse pico, pela sua forma e intensidade, é consistente com o esperado para a amônia em trans.

Enquanto os sinais dos prótons do ligante não foram afetados pelo tempo, os da amônia em cis e em trans decresceram lentamente em intensidade, desaparecendo totalmente após alguns dias. O isolamento do complexo em D_2O, seguido pelo tratamento com água durante 2 dias e precipitação com etanol, levou, por dissolução subsequente em D_2O, aos mesmos picos iniciais. Conclui-se portanto que o desaparecimento dos picos da amônia está associado à troca dos prótons pelo deutério, podendo ser eliminada a hipótese de dissociação da amônia coordenada ao rutênio, conduzindo ao aquo-complexo.

Os deslocamentos químicos observados, juntamente com as intensidades relativas dos picos, estão mostrados na Tab. 7.1.

Tabela 7.1 - Espectro de RNM(^{1}H) do íon N-metil pirazínio e do complexo correspondente, com pentaaminrutênio(II)

Composto	desloc.químicos (ppm)		J (Hz)	Intens.rel.
	prótons (2)	8,15	2,5	2,0
	prótons (1)	7,70	3,0	2,0
	$-CH_3$	3,25	-	3,0
$Ru(NH_3)_5MPz^{3+}$	prótons (2)	8,00	5,0	2,0
	prótons (1)	6,80	5,0	1,9
	$-CH_3$	1,95	-	3,0
	NH_3(cis)	1,50	-	a
	NH_3(trans)	3,30	-	a

a) intens. varia com o tempo.

7.2 - Espectros de RNM(^{1}H) dos complexos de pentacianoferrato (II) com ligantes N-heterocíclicos.

Os espectros dos complexos de pentacianoferrato(II) com ligantes N-heterocíclicos estão mostrados nas Figs. 7.2-7.5. Os compostos foram dissolvidos em D_2O, dando soluções entre 0,3 e 0,1 M. Em todas as experiências usou-se cerca de 10% do ligante livre em relação ao complexo, para diminuir os efeitos de dissociação. Os efeitos de concentração sobre os espectros mostraram-se desprezíveis, dentro da faixa de trabalho.

O espectro de RNM da piridina apresenta-se bastante complexo e sua interpretação foi feita por Pople e colab.[178]

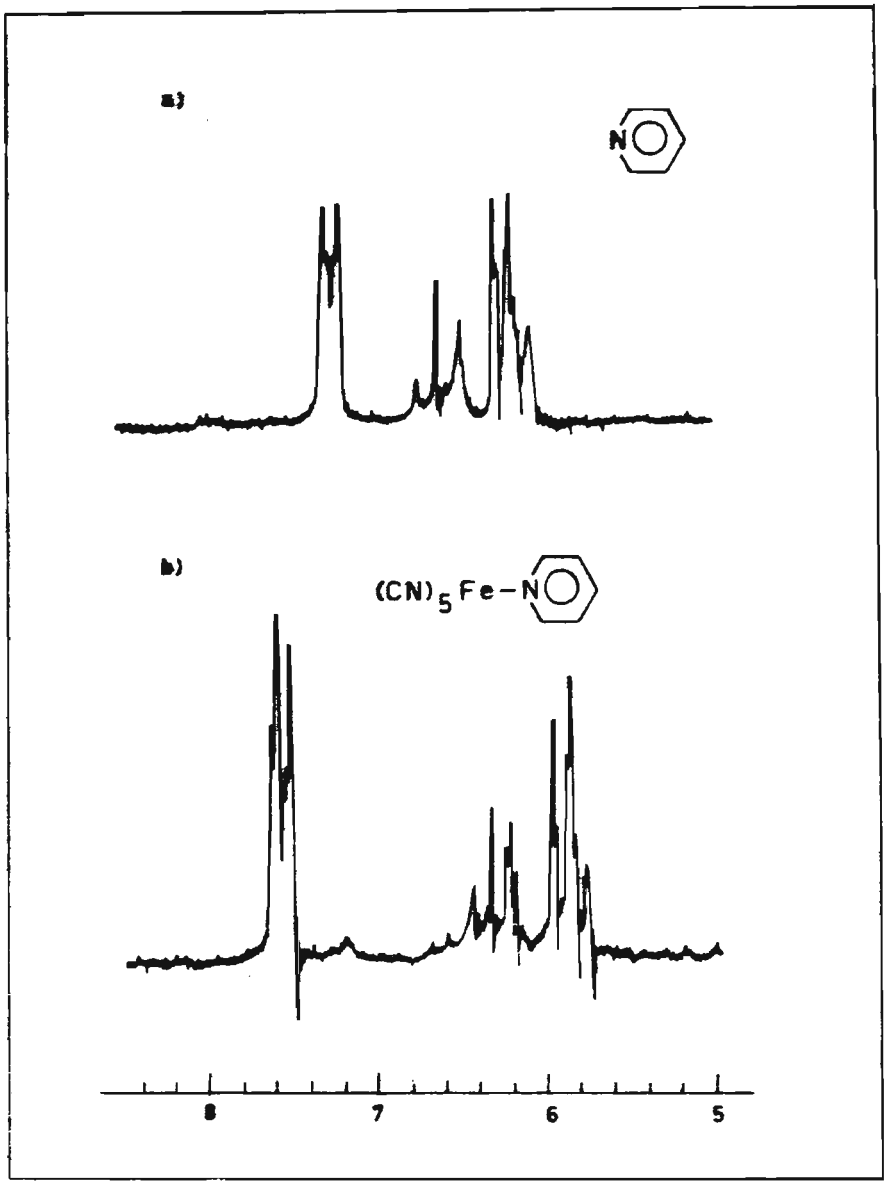


Figura 7.2 - Espectros de RNM(^{1}H) : (a) piridina livre , (b) Complexo de pentaciano(piridina)ferrato(II).

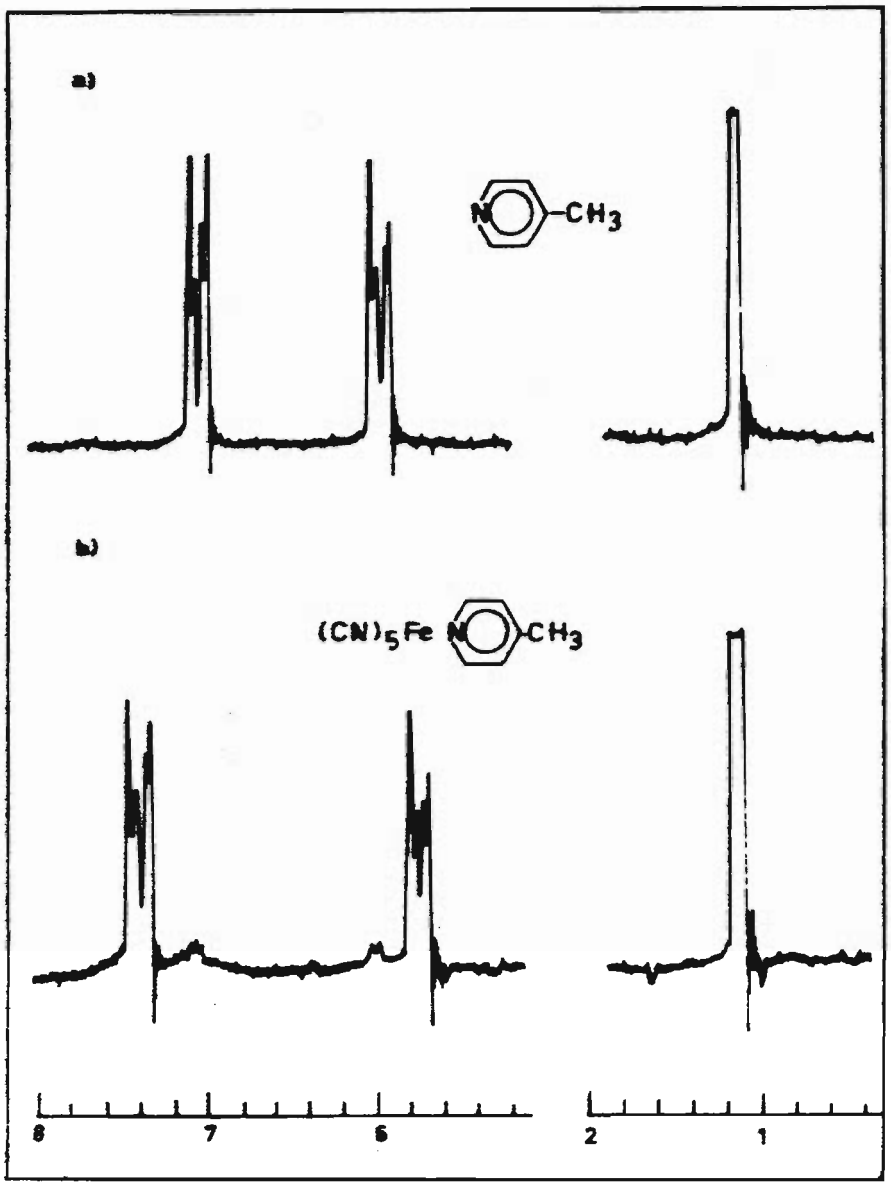


Figura 7.3 - Espectros de RNM(^{1}H) : (a) 4-metil piridina livre, (b) Complexo pentaciano(4-metil piridina)ferrato(II).

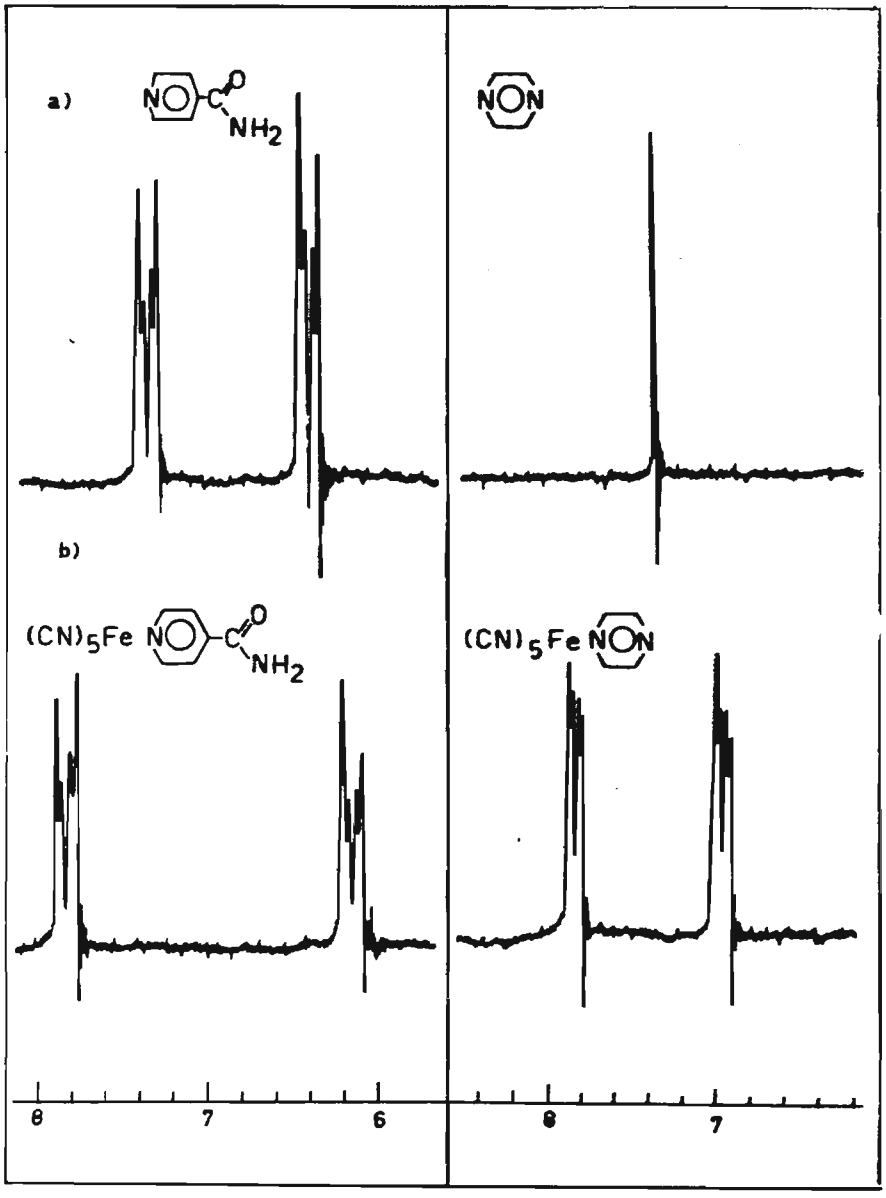


Figura 7.4 - Espectros de RNM(^{1}H) - (a) ligantes isonicotinamida e pirazina livres, (b) complexos de pentacianoferrato(II) com isonicotinamida e pirazina.

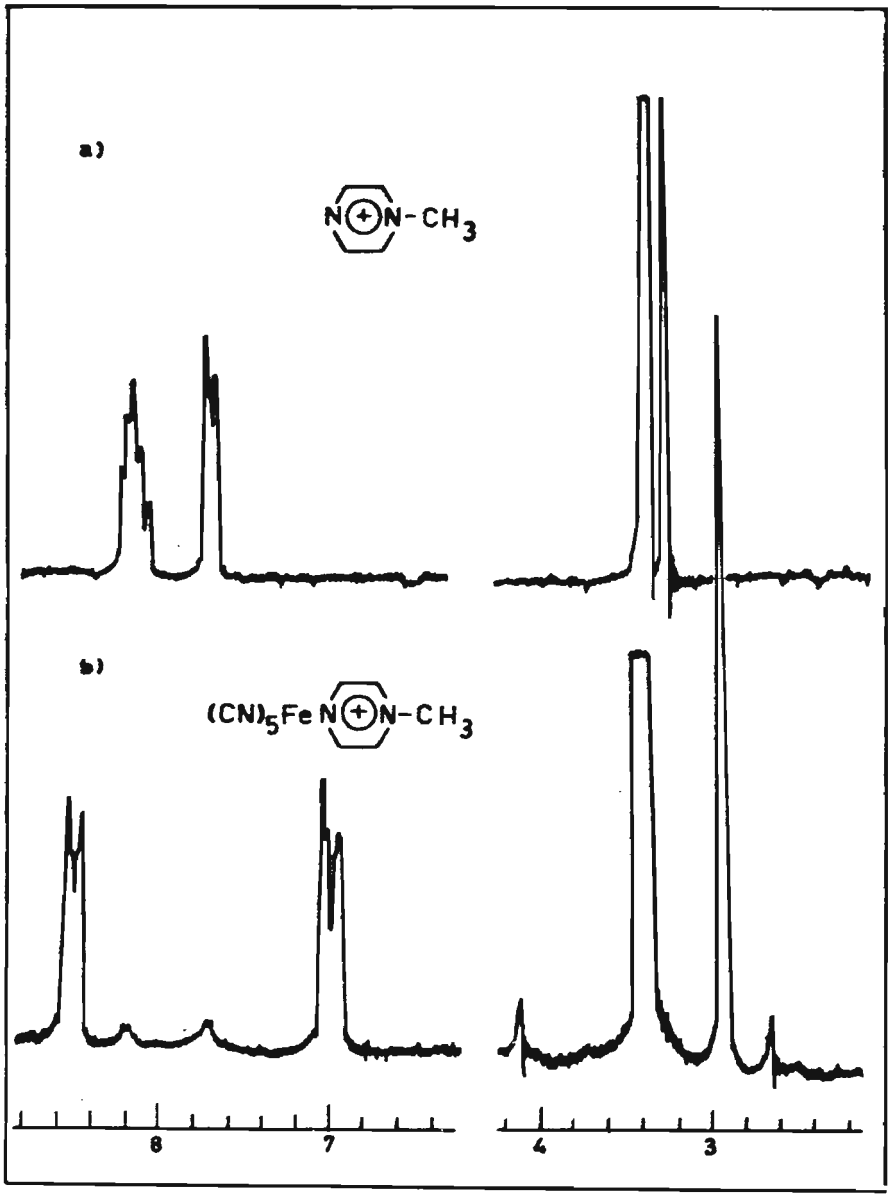


Figura 7.5 - Espectros de RNM(^{1}H) : (a) íon N-metil pirazínio, (b) Complexo pentaciano(N-metil pirazínio)ferrato(II).

Na Fig. 7.2 tem-se o espectro da piridina livre em comparação com o do complexo correspondente, de pentacianoferrato(II). O primeiro pico, em 7,25 ppm é atribuido ao próton em orto. Os demais, ao redor de 6,65 e 6,20 ppm são atribuidos respectivamente, aos prótons em para e em meta. A grande semelhança entre as formas e intensidades dos picos do ligante livre e do complexo permite efetuar a atribuição na mesma ordem apresentada acima, para a piridina coordenada.

Como pode ser observado na Fig.7.2, os prótons em orto são deslocados para campo mais baixo com a coordenação no grupo pentacianoferrato(II). Os prótons em meta e para são deslocados para campo mais alto.

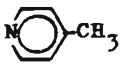
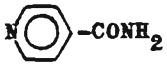
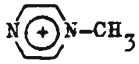
Os espectros dos derivados substituidos de piridina e de pirazina, juntamente com os dos complexos correspondentes, mostrados nas Figs. 7.3 , 7.4 e 7.5, revelam o padrão típico de sistemas A_2X_2. Os picos situados em campo mais baixo podem ser atribuidos por analogia com a piridina , aos prótons em orto. Os picos seguintes, deslocados para campo mais alto, podem ser atribuidos aos prótons em meta.

Os deslocamentos químicos observados, juntamente com as intensidades relativas e as constantes de acoplamento de spin dos diversos compostos, estão coletados na Tab. 7.2

Tabela 7.2 - Espectros de RNM(^{1}H) dos complexos de pentaciano ferrato(II) com ligantes N-heterocíclicos.

Composto	deslocamentos químicos (ppm)		Intens.rel.	J(Hz)
	orto	7,25	2,0	J = 5
	meta	6,20	2,0	J = 6
	para	6,65	1,0	J = 7
$Fe(CN)_5py^{3-}$	orto	7,60	2,0	J = 5
	meta	5,85	2,0	J = 6
	para	6,45	1,0	J = 7

tabela 7.2 - continuação

Composto	deslocamentos químicos (ppm)		intens. rel.	J (Hz)
	orto	7,00	2,0	J_{AX} = 4,5 J_{AX}'= 1,5
	meta	5,95	2,0	
	p-CH_3	1,10	3,0	
$Fe(CN)_5pic.^{3-}$	orto	7,40	2,0	J = 6
	meta	5,75	2,0	J = 6
	p-CH_3	1,10	3,0	
	orto	7,40	2,0	J_{AX} = 5,0
	meta	6,45	2,0	J_{AX}'= 1,5
$Fe(CN)_5iso^{3-}$	orto	7,80	2,0	J_{AX} = 5,5
	meta	6,20	2,0	J_{AX}'= 1,5
	orto	7,35	4,0	
$Fe(CN)_5pz^{3-}$	orto	7,85	2,0	J_{AX}= 3,5
	meta	7,00	2,0	J_{AX}'= 1,5
	orto	7,70	2,0	J = 3,0
	meta	8,15	2,0	J = 2,5
	p-CH_3	3,25	3,0	
$Fe(CN)_5MPz^{2-}$	orto	8,50	2,0	J = 5
	meta	7,00	2,0	J = 5
	p-CH_3	2,95	3,0	

Obs. 1) desloc. químicos ref. ao tercbutanol
2) J refere-se à separação entre os multipletes.

7.3 - Interpretação dos deslocamentos químicos observados nos complexos de pentacianoferrato(II) e pentaaminrutênio(II) com ligantes N-heterocíclicos.

O campo magnético efetivo sentido por um núcleo em uma molécula que está sob ação de um campo magnético externo, é uma função das densidades eletrônicas nas várias partes da mo-

lécula. Ramsey[179] através da teoria de perturbação de segunda ordem, obteve uma expressão para a constante de blindagem do núcleo, composta de dois termos:

$$\sigma = \sigma_d + \sigma_p$$

O primeiro termo, σ_d, está relacionado com a circulação diamagnética dos elétrons ao redor do núcleo. Esse termo depende apenas do estado fundamental e representa a "proteção" do núcleo exercida pela densidade eletrônica da vizinhança. Portanto, ele deve ser sensível aos efeitos indutivos dos átomos vizinhos à medida em que estes afetam a densidade eletrônica ao redor do núcleo em questão.

O segundo termo, σ_p, representa a contribuição para a constante de blindagem do núcleo, proveniente da mistura do estado fundamental com os estados excitados, sob a influência do campo magnético. Esse termo, denominado paramagnético, é expresso segundo Griffith e Orgel[180], pela expressão:

$$\sigma_p = -\frac{e^2}{3m^2c^2}\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \frac{1}{E_e - E_n} \langle \psi_n | L^2 | \psi_e \rangle$$

onde L é o operador de momento angular e $E_e - E_n$ representa a energia de separação entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado.

Para complexos semelhantes onde $1/r^3$ e σ_d são praticamente constantes, o deslocamento químico deveria variar inversamente com a energia de transição do estado normal para o excitado, $(E_e - E_n)$, avaliado através dos espectros eletrônicos. Esse fato foi constatado por Freeman, Murray e Richards[181] em complexos de cobalto(III).

7.3a. Bandas da amônia coordenada.

Hendrickson e Jolly[172] atribuiram a separação entre as bandas de RNM das amônias em cis e em trans, nos comple

xos de pentaamincobalto(III) e pentaaminrutênio(II) ao termo paramagnético σ_p. Esses mesmos autores sugeriram que o aparecimento de apenas uma banda em complexos de pentaaminródio (III) e pentaaminirídio(III) se deve aos valores elevados das energias de excitação devidos ao aumento de 10Dq, tornando a contribuição paramagnética pouco significativa.

Nos complexos de pentaamincobalto(III) estudados por Hendrickson e Jolly, os sinais de ressonância dos prótons das amônias em trans caminham para campo mais baixo com o aumento da força de campo ligante do sexto grupo. Por outro lado, os prótons das amônias em cis vão para campo mais alto, chegando no caso do complexo com o íon cianeto, a inverter o padrão de espectro. Isso pode ser observado melhor na Figura 7.7. O paramagnetismo induzido no íon metálico central leva a uma proteção dos prótons em trans e a uma desproteção dos prótons em cis, que é uma função da força de campo ligante e portanto de 10Dq.

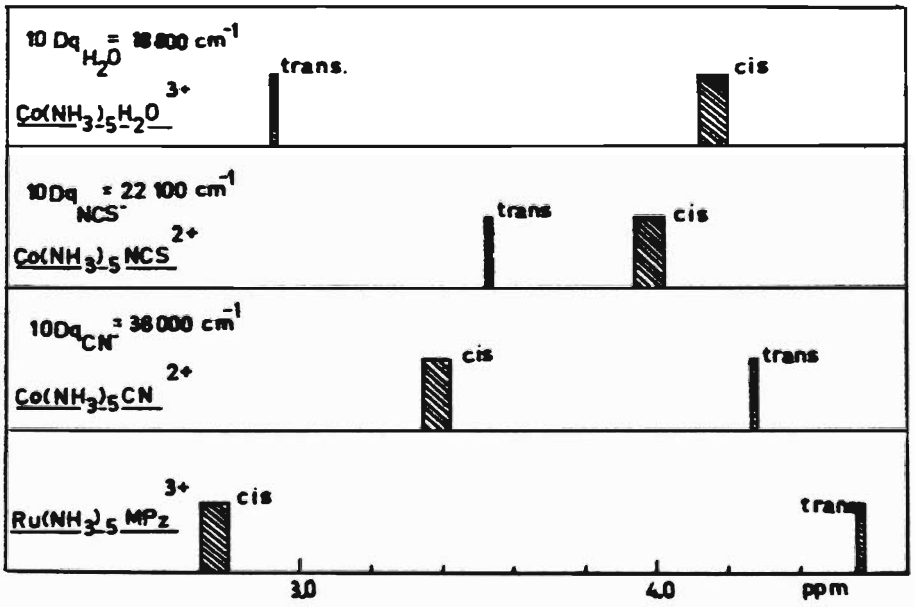


Figura 7.7 - Influência do paramagnetismo no deslocamento dos prótons amoniacais.

O padrão do espectro do complexo de rutênio(II) com o ligante N-metil pirazínio comparado aos dos complexos de cobalto(III) mostrados na Fig. 7.7, sugere portanto a presença de um campo ligante bastante forte associado a esse íon heterocíclico.

7.3b Bandas dos Ligantes Heterocíclicos.

Os deslocamentos químicos dos prótons nos ligantes heterocíclicos coordenados, em relação aos ligantes livres, estão ilustrados na Fig. 7.8, para os complexos de pentacianoferrato(II) e de pentaaminrutênio(II).

Como pode ser visto nessa figura, os prótons em orto nos complexos de pentacianoferrato(II) são deslocados para campo mais baixo, sendo portanto desprotegidos em relação aos ligantes livres. Os prótons em meta e os dos substituintes em para são deslocados para campo mais alto, revelando portanto uma maior proteção.

Nos complexos de pentaaminrutênio(II), enquanto os prótons em orto são protegidos, os prótons em meta e em para passam por uma transição, com inversão no sentido do deslocamento químico em relação ao ligante livre.

A tendência de deslocamento para campo mais alto, ou seja, de proteção, com o aumento da afinidade eletrônica do ligante coordenado, apresenta-se contudo bem definida em ambas as séries de complexos.

A interpretação dos deslocamentos químicos dos prótons heterocíclicos deve levar em conta pelo menos quatro fatores: (1) as interações de spin com o núcleo metálico, (2) a contribuição do paramagnetismo induzido no íon metálico central, (3) os efeitos anisotrópicos da vizinhança e (4) as variações na proteção diamagnética (σd) decorrentes dos efeitos indutivos e mesoméricos.

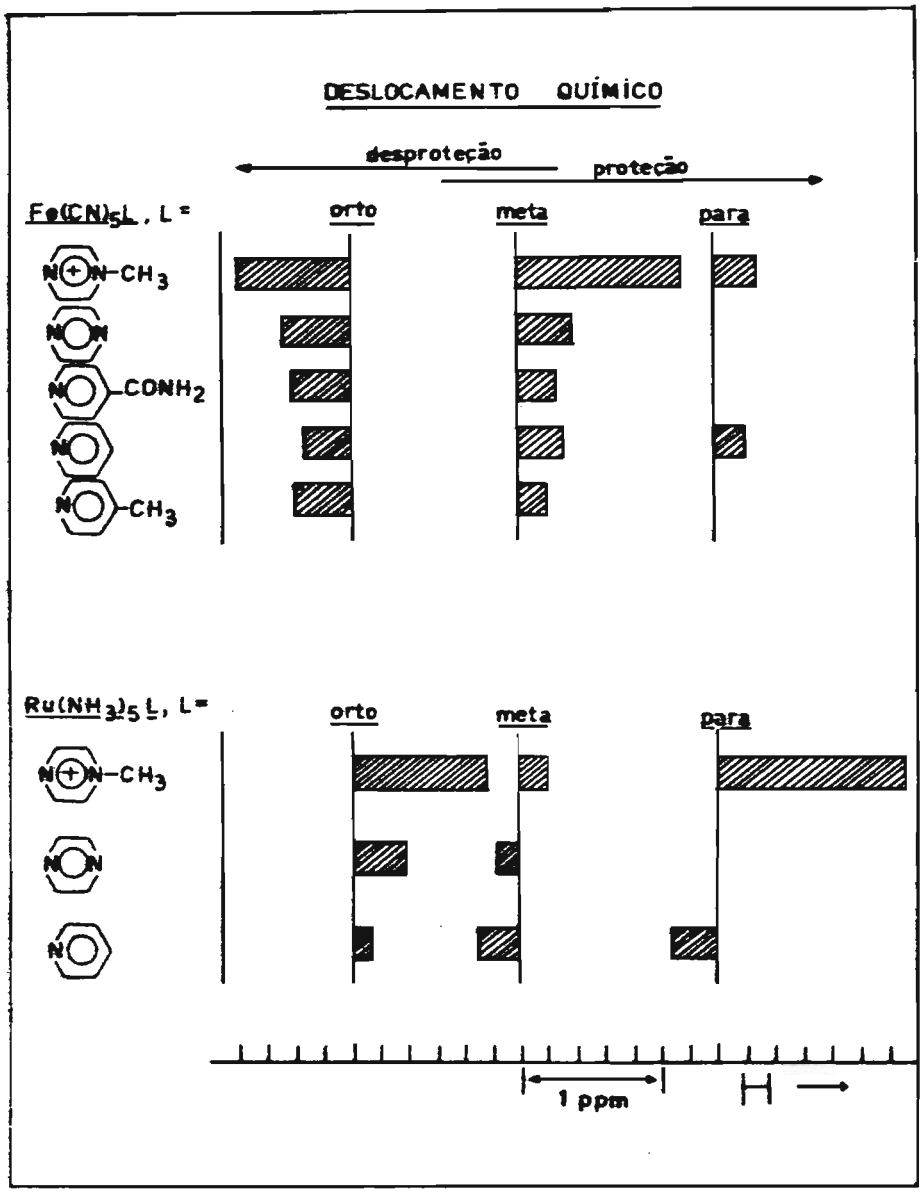


Figura 7.8 - Deslocamentos químicos dos prótons heterocíclicos coordenados, em relação ao ligante livre.

(1) Interações de Quadrupolo Nuclear

Os núcleos de número atômico impar e número de massa par apresentam spin inteiros, possuindo em consequência, um momento quadrupolar elétrico[174]. Os prótons nas proximidades desses núcleos podem ter os seus sinais desdobrados por interação spin-spin e, através de mecanismos de relaxação de quadrupolo, esses sinais poderiam se apresentar bastante alargados, chegando em alguns casos a não serem observáveis.

O rutênio apresenta 29,8% dos seus isótopos naturais com spin 5/2 e 70,2% com spin 0. O ferro por sua vez apresenta 97,8% dos seus isótopos naturais com spin 0.

Nos complexos de pentaaminrutênio(II) com piridina e pirazina, Lavallee e Fleischer[132] observaram uma diminuição na intensidade dos prótons orto em cerca de 30%, fato que foi por eles atribuido às interações com o quadrupolo nuclear do íon metálico central. O mesmo fato contudo, não foi observado nos complexos de pentaaminrutênio(III) com benzonitrila e derivados desse grupo funcional, estudados por Foust e Ford[182]. No complexo de pentaaminrutênio(II) com o íon N-metil pirazínio as intensidades dos prótons aromáticos apresentaram-se consistentes, dentro do erro experimental, com os valores esperados sem as interações de quadrupolo. Na hipótese de serem válidos os argumentos de Lavallee e Fleischer[132], a não observação da perda de intensidade para os prótons em orto no complexo com o íon N-metil pirazínio, poderia ser devida a uma relaxação de quadrupolo muito rápida, levando a uma coincidência e agrupamento dos vários multipletes[174].

Nos complexos de pentacianoferrato(II), a quase total ausência de isótopos com spin nuclear diferente de zero torna as interações de quadrupolo praticamente sem importância.

(2) Anisotropia Paramagnética do Íon Metálico.

A mistura do estado fundamental com estados excitados de baixa energia faz com que muitos íons metálicos que à princípio seriam diamagnéticos, apresentem um pequeno momento paramagnético ao redor de 0,2 a 0,4 Magnetons de Bohr. Esse fato é responsável pelo aparecimento do termo de blindagem paramagnético, σ_p , já discutido anteriormente.

Os mecanismos de proteção paramagnética postulados por Hendrickson e Jolly[172] nos complexos de pentaamincobalto(III) tem sido largamente[183] empregados para racionalizar os espectros de RNM de complexos de Ru(II) e Rh(III) e de compostos organometálicos de Ni(II) e Pd(II)[184].

Lavallee e Fleischer atribuiram o deslocamento para campo mais alto dos sinais dos prótons em orto nos complexos de pentaaminrutênio(II) com piridina e pirazina, à anisotropia paramagnética do íon metálico. Como a contribuição paramagnética decresce com o cubo da distância entre o próton e o íon metálico, o efeito é esperado ser pouco significativo nas posições meta e para do ligante.

Os prótons em orto no complexo de pentaaminrutênio(II) com o íon N-metil pirazínio seguem o comportamento previsto pelos efeitos de proteção paramagnética, como pode ser visto na Fig. 7.8. O deslocamento crescente para campo mais alto, observado praticamente em todas as posições, com o aumento da afinidade eletrônica do ligante no complexo, sugere contudo que o paramagnetismo não é o único fator atuante.

(3) Efeitos Anisotrópicos de Vizinhança

A circulação dos elétrons nas ligações insaturadas, induzida pelo campo magnético externo, gera um campo magnético local que pode resultar em proteção ou desproteção de

um núcleo, dependendo da sua posição espacial.

No caso do cianeto, como pode ser visto na Fig. 7.9, o campo magnético induzido na direção da ligação CN apresenta-se em oposição com o campo externo atuante. Já nas direções perpendiculares à ligação CN, o campo magnético induzido assume o mesmo sentido do campo externo, levando a uma desproteção dos núcleos que se encontram nessa mediação.

A contribuição da anisotropia para o deslocamento químico dos prótons nas proximidades de uma tripla ligação pode ser avaliada em termos da aproximação ponto-dipolo[185], pela expressão

$$\Delta\sigma_p = (1/3)R^{-3}\Delta\chi(3\cos^2\theta - 1)$$

onde $\Delta\chi$ refere-se à anisotropia magnética do grupo cianeto, medida ao longo do eixo CN, θ é o ângulo entre esse eixo e a linha que une o centro da ligação CN com o próton em consideração, e R é a distância que separa esses dois pontos. De acordo com a expressão acima, a anisotropia leva a uma desproteção máxima dos núcleos à medida em que eles se aproximam da perpendicular à ligação CN ($\theta = 90^o$); esse efeito contudo, decresce com o cubo da distância R.

Considerando a localização dos prótons dos ligantes heterocíclicos em relação ao grupo pentacianoferrato, mostrada na Figura 7.9, pode-se prever que na posição orto a anisotropia irá conduzir a uma desproteção, em consequência da sua quase perpendicularidade em relação aos grupos CN. Já nas posições meta e para, o efeito é previsto ser bem menos importante devido ao maior afastamento do próton, podendo em primeira aproximação ser negligenciado.

Os deslocamentos químicos dos prótons em orto, nos complexos de pentacianoferrato(II), para campo mais baixo, são portanto consistentes com um mecanismo de desproteção ori-

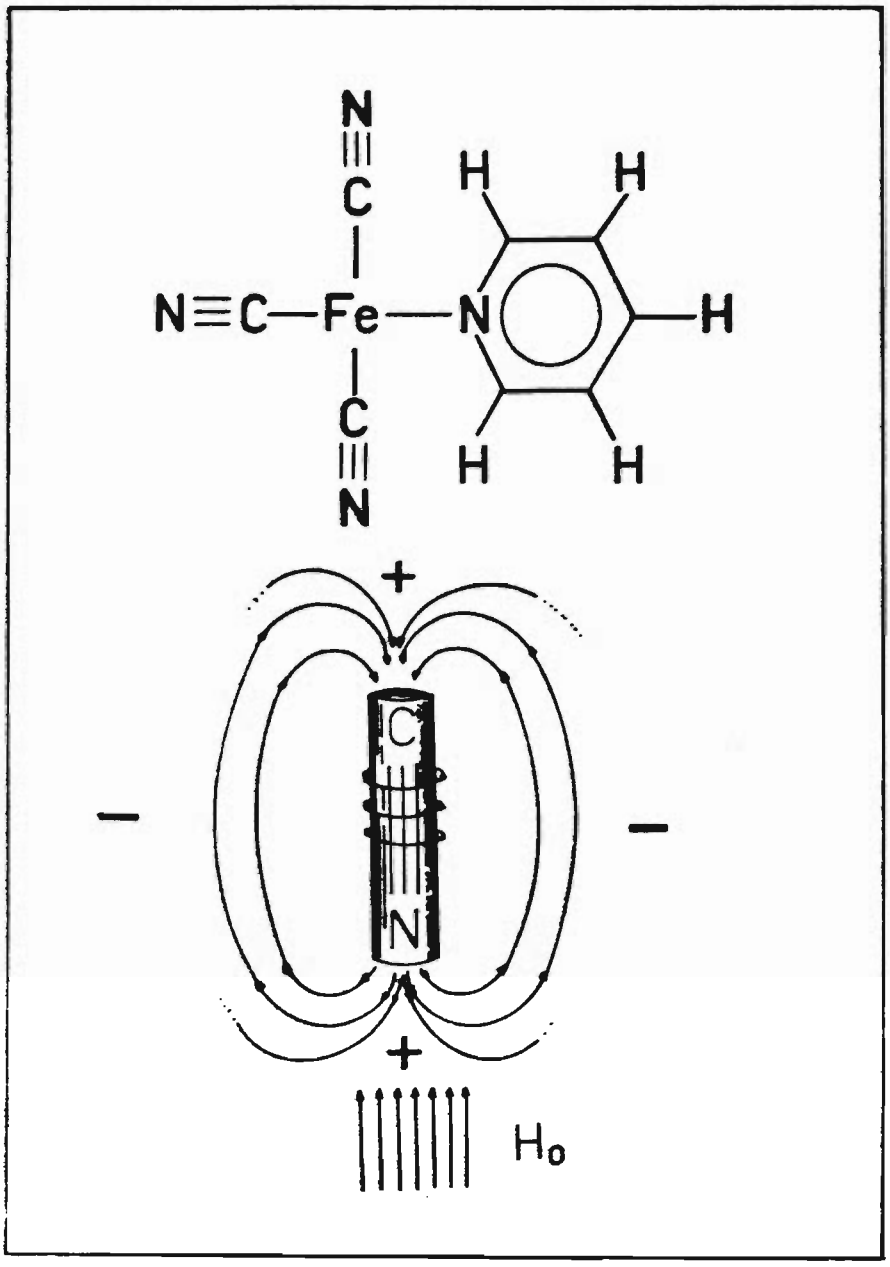


Figura 7.9 - Efeitos anisotrópicos da ligação CN sobre os prótons em orto.

ginado da anisotropia diamagnética dos grupos CN vizinhos. Embora o paramagnetismo induzido no íon metálico central também seja um fator a ser considerado nessa posição, os resultados indicam claramente não ser esse o fator dominante.

Bryant e Fergusson[186] observaram que no complexo de tetracianoferrato(II) com 4-4'-dimetil,2-2'bipiridila , os prótons vizinhos aos átomos de nitrogênio tem os seus sinais de ressonância deslocados para campo mais baixo, exatamente como foi constatado nos complexos de pentacianoferrato(II) estudados nesta tese. Tal fato constitui, sem dúvida, um reforço significativo para a explicação dos deslocamentos observados na posição orto, em termos da anisotropia diamagnética dos grupos vizinhos.

(4) Variações na densidade eletrônica do anel aromático.

A correlação entre os deslocamentos químicos e as densidades eletrônicas é um fato bem estabelecido para os compostos aromáticos[187-190] e insaturados de modo geral.

Nos complexos contendo ligantes aromáticos, o grande número de fatores que influem nos deslocamentos químicos dos prótons em orto, torna essa posição pouco recomendável para o estudo das variações na densidade eletrônica decorrentes da coordenação. Nas posições meta e para, os efeitos anisotrópicos do íon metálico e dos grupos cianetos são previstos serem pouco importantes, ao contrário dos efeitos indutivos e mesoméricos, os quais atuam mesmo a grandes distâncias, propagando-se através das ligações.

Cálculos CNDO/2 efetuados para a piridina e pirazina[132,128], ilustrados na Fig. 7.10, mostram que a introdução de um elétron no orbital molecular desocupado de menor energia conduz a um aumento de densidade eletrônica em todas as posições do anel, especialmente na posição orto e para. Da

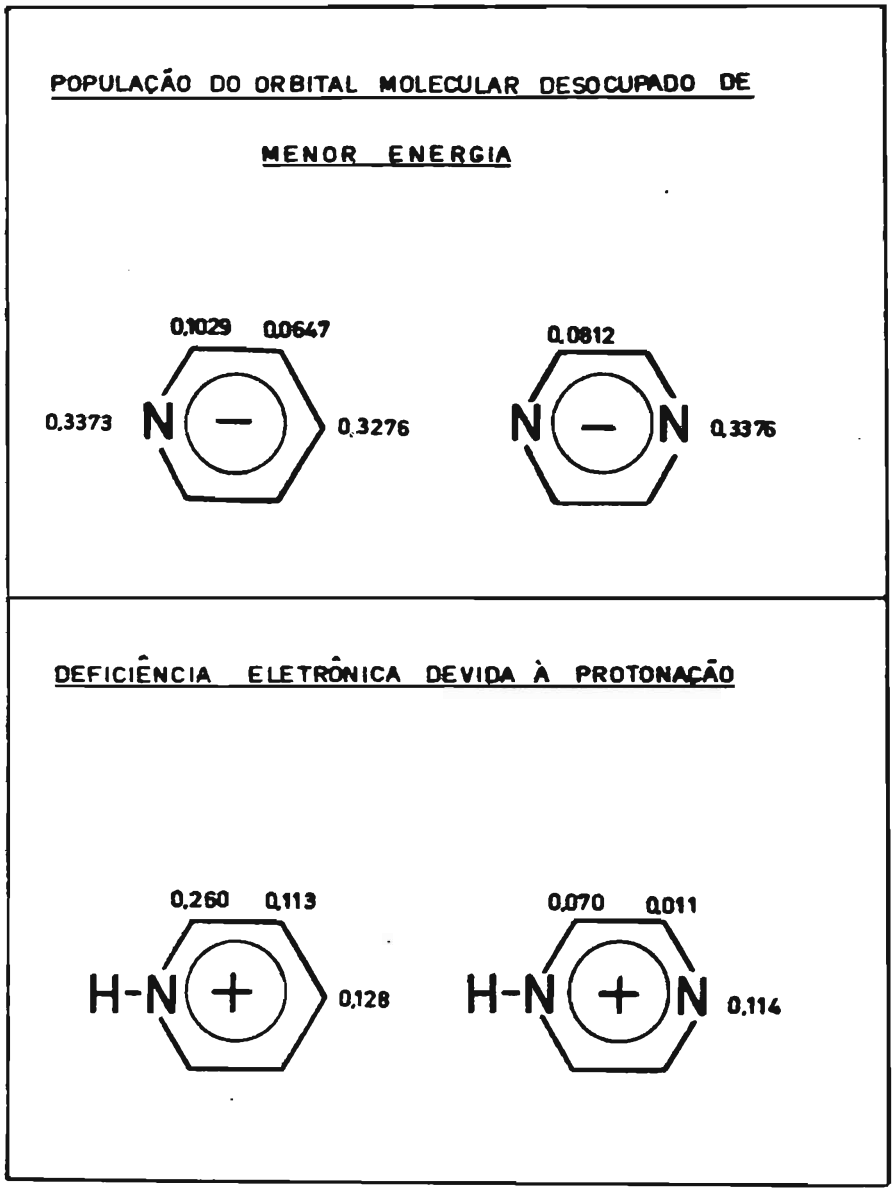


Figura 7.10 - Cálculos CNDO/2 para a piridina e a pirazina.

mesma maneira, a introdução de uma carga positiva, com a protonação do ligante, conduz a uma deficiência de elétrons em todas as posições, sendo mais acentuada em orto e para.

As tendências de deslocamento para campo mais alto, no sentido da proteção dos prótons aromáticos, com o aumento da afinidade eletrônica do ligante parecem verificar-se em todas as posições para os complexos de pentaaminrutênio(II) mostrados na Fig. 7.8. O mesmo ocorre com os complexos de pentacianoferrato(II), com exceção da posição orto, onde os efeitos anisotrópicos do grupo CN parecem predominar sobre os demais.

Na ausência de interações de "back-donation", os efeitos indutivos devidos às cargas positivas dos íons metálicos deveriam resultar em desproteção de todos os prótons, deslocando os sinais para campos mais baixos, à exemplo do que ocorre na protonação desses ligantes heterocíclicos. Os resultados obtidos entretanto, revelam um aumento crescente na densidade eletrônica do ligante coordenado, na mesma ordem prevista pelas interações de "back-donation". Esse fato, somado às outras evidências colhidas até o momento, constitui certamente um reforço significativo a favor da existência das interações de "back-donation" nos complexos de pentacianoferrato(II) e de pentaaminrutênio(II) com ligantes insaturados.

7.4 Espectros de RNM dos complexos de pentaaminrutênio(II) e pentacianoferrato(II) com dimetil sulfóxido.

O espectro de RNM do dimetil sulfóxido livre e coordenado consiste de um único pico, como consta na Tab. 7.3.

Kitching, Moore e Doddrell[191,192] comparando os espectros de RNM(^{1}H) de diversos complexos com sulfóxidos coordenados pelo oxigênio ou pelo enxofre, observaram que no primeiro caso, os deslocamentos químicos são praticamente insigni

ficantes quando comparados aos dos ligantes livres. Esses autores concluiram que a coordenação pelo oxigênio tem pouca influência sobre os sinais de ressonância dos prótons dos ligantes sulfóxidos. Em complexos onde a coordenação se dá através do enxofre, os deslocamentos químicos são mais pronunciados e ocorrem na direção de campo mais baixo, como pode ser visto na Tab. 7.3.

Tabela 7.3 - Espectros de RNM dos complexos de pentaaminrutênio(II) e de pentacianoferrato(II) com dimetil sulfóxido.

Compostos	Pos. Coord.	$\delta(CH_3)$ ppm	$\Delta(CH_3)^a$ ppm	Ref.
$(CH_3)_2SO$	-	1,45[b]	-	
$Fe(CN)_5dmso^{3-}$	S	1,98[b]	0,53	
$Ru(NH_3)_5dmso^{2+}$	S	2,01[c]	0,55	167
$PtCl_2(dmso)_2$	S	2,28[c]	0,83	191
$[(CH_3)_3SO]$ I	S	2,56[c]	1,11	167

a) diferença relativa ao ligante livre.
b) referencia interna : terc-butanol
c) corrigido p/ referir-se ao terc-butanol.

A desproteção dos prótons no último caso tem sido explicada em termos da maior proximidade do íon metálico e, devido à ausência de conjugação nos grupos metílicos, a propagação do efeito deve ocorrer através dos efeitos indutivos nas ligações. Nos complexos de pentaaminrutênio(II) e de pentacianoferrato(II) com dimetil sulfóxido, os deslocamentos químicos observados não podem, contudo, ser explicados unicamente através dos efeitos indutivos simples, como nos casos estudados por Kitching e colab.[192,193]. Os efeitos de anisotropia paramagnética e diamagnética, bem como o aumento da densidade eletrônica no átomo de enxofre causado pela "back-donation" são provavelmente importantes, embora a contribuição de cada

um seja praticamente impossível de ser avaliada.

A semelhança entre os sinais de ressonância dos complexos de pentacianoferrato(II) e de pentaaminrutênio(II) com dmso sugere entretanto que as interações que ocorrem em ambos são comparáveis. O mesmo fato foi constatado nos espectros de absorção no infravermelho desses dois compostos, reforçando assim, as analogias existentes entre os mesmos.

.. // ..

8. Cinética e Mecanismo de Formação dos Complexos de Pentacianoferrato(II) com Ligantes Insaturados.

Os estudos sobre os mecanismos das reações inorgânicas em solução têm sofrido um progresso vertiginoso nesta última década, desde os trabalhos pioneiros de Taube[46,35] e o aparecimento de técnicas de fluxo e de relaxação para investigação de reações rápidas[194]. Um número muito grande de compilações e de revisões sobre o assunto poderia ser citado, destacando-se as de Basolo e Pearson[47], Edwards[20], Sykes[195], Taube[196] e outros.

A maioria dos mecanismos estudados concentra-se nos sistemas de configuração d^3, d^6(spin baixo) e d^8, a exemplo dos constituidos pelo crômio(III), cobalto(III) e níquel(II). Os sistemas com essas configurações são especialmente favorecidos pelo campo cristalino, formando complexos normalmente inertes e estáveis. Apesar dos sistemas com a configuração d^6 serem os mais extensamente investigados, a quase totalidade dos estudos refere-se aos complexos de Co(III), Rh(III) e de Pt(IV), assim como aos complexos de Fe(II) com ligantes bidentados e macrocíclicos[47]. A reatividade dos complexos de Fe(II) (spin baixo) com ligantes monodentados é ainda muito pouco conhecida, o mesmo acontecendo com o rutênio(II).

Recentemente, Allen e Ford[197] seguido por Shepherd e Taube[198], publicaram os primeiros resultados de estudos sistemáticos de cinética de substituição no rutênio(II). Alguns casos isolados foram estudados anteriormente por Armor e Taube[87] e por Ford, Kuempel e Taube[52].

As correlações observadas até o momento entre as propriedades dos complexos de pentacianoferrato(II) e de pentaaminrutênio(II) tornam o estudo dos mecanismos das reações

nesses sistemas, bastante importante, considerando que ambos constituem os representantes mais simples dos sistemas d^6, na categoria de íon bivalente com a configuração de spin baixo.

Os experimentos preliminares sobre a cinética de formação dos complexos de pentacianoferrato(II) com ligantes insaturados foram feitos, partindo-se do sal aquopentacianoferrato(II) de sódio, preparado pelo método de Hofmann[93]. Observou-se nesse caso uma reação rápida, seguida aparentemente por outra mais lenta, ambas levando a um aumento na absorbância da solução, no comprimento de onda esperado para o produto. As medidas cinéticas, além de apresentarem-se pouco reprodutíveis, pareciam depender do tempo de envelhecimento da solução, bem como da sua concentração.

De acordo com Emschwiller[94], a substância obtida pelo método de Hofmann consiste pelo menos de dois componentes: a espécie mononuclear $Fe(CN)_5H_2O^{3-}$ e a binuclear $Fe_2(CN)_{10}^{6-}$. Evidências da coexistência das duas espécies em solução foram obtidas por esse autor, através de medidas polarográficas e cinéticas[199,200]. A reação do sal de Hofmann com nitrosobenzeno leva à formação rápida do complexo de pentacianoferrato(II) com esse ligante, seguido por uma reação lenta, que Emschwiller[201] atribuiu à espécie binuclear.

O emprego do sal aminopentacianoferrato(II) de sódio no lugar daquele preparado pelo método de Hofmann conduziu a uma reação bem comportada. As medidas apresentaram-se perfeitamente reprodutíveis e independentes da concentração do cianocomplexo , quando na presença de um excesso do ligante heterocíclico. Graças à elevada absortividade dos produtos, o uso de soluções extremamente diluídas tornou-se possível, reduzindo-se assim a possibilidade de formação de espécies diméricas.

Considerando que o complexo aminopentacianoferrato(II) reage rapidamente com os ligantes em solução, é razoável esperar que a troca da amônia coordenada, pela água, ocorresse no intervalo de tempo dedicado à experiência. Evidências para a dissociação da amônia coordenada ao grupo pentacianoferrato(II) foram obtidas através das medidas de condutância apresentadas anteriormente e pela variação do espectro de absorção no visível. A neutralização de soluções 10^{-3}M do complexo aminopentacianoferrato(II) ou a dissolução desse complexo em meio tamponado com NaH_2PO_4/Na_2HPO_4 (pH 7), em atmosfera inerte, leva ao aparecimento de um pico em 445 nm com desaparecimento simultâneo do pico originalmente presente em 397 nm, devendo tratar-se provavelmente da formação do aquopentacianoferrato(II).

Em soluções ao redor de 10^{-5}M , o complexo aminopentacianoferrato(II) deve apresentar-se quantitativamente convertido no derivado aquo, considerando o deslocamento do equilíbrio de dissociação abaixo, causado pela hidrólise da amônia livre.

$$Fe(CN)_5NH_3^{3-} + H_2O \rightleftharpoons Fe(CN)_5H_2O^{3-} + NH_3$$

As soluções moderadamente concentradas (10^{-3}M) do complexo aquopentacianoferrato(II), ao contrário das do complexo com amônia, apresentam-se sensíveis ao ar, sendo rapidamente convertidas ao estado de oxidação III, com o aparecimento de bandas em 394 e 340 nm, características do complexo em questão.[144]

Em soluções diluídas (10^{-5}M), experimentos prévios de cinética partindo do complexo aminopentacianoferrato (II) dissolvido em água ou em tampão de fosfato (pH 7,0), na presença e na ausência de ar, conduziram essencialmente aos mesmos resultados. Em vista disso, os estudos foram efetuados

partindo-se de soluções de aminopentacianoferrato(II) preparadas pela dissolução do sal em água, no momento da experiência, sem qualquer outra precaução. Para soluções mais concentradas, o emprego de tampão e de atmosfera inerte parece ser contudo mais recomendável.

A saída da amônia foi determinada experimentalmente e os resultados, como serão discutidos mais tarde, parecem confirmar os argumentos aqui apresentados.

8.1 Cinética de Formação do Complexo $Fe(CN)_5py^{3-}$.

A reação entre o íon aquopentacianoferrato(II) e o ligante piridina foi estudada pela técnica "Stopped-Flow", em condições de pseudo-primeira ordem, empregando-se para isso um excesso mínimo de 50 vezes do ligante livre.

$$Fe(CN)_5H_2O^{3-} + py \longrightarrow Fe(CN)_5py^{3-} + H_2O$$

As medidas foram feitas em 462 nm, em várias temperaturas e forças iônicas. Os resultados estão reunidos na Tab. 8.1 e mostrados graficamente nas Figs. 8.1a e 8.1b. Cada valor representa a média dos obtidos em pelo menos duas medidas independentes.

Tabela 8.1 - Constantes de Velocidade para a reação de formação do complexo $Fe(CN)_5py^{3-}$

T (°C)	[py], M	μ (M,$LiClO_4$)	$k_{obs.}$ (s^{-1})
25,0	$0,50 \times 10^{-2}$	0,50	$1,7_5$
25,0	$1,00 \times 10^{-2}$	0,50	$3,7_0$
25,0	$2,00 \times 10^{-2}$	0,50	7,4
25,0	$5,00 \times 10^{-2}$	0,50	18,4
25,0	$1,00 \times 10^{-1}$	0,50	$37,_1$
25,0	$1,50 \times 10^{-1}$	0,50	56,

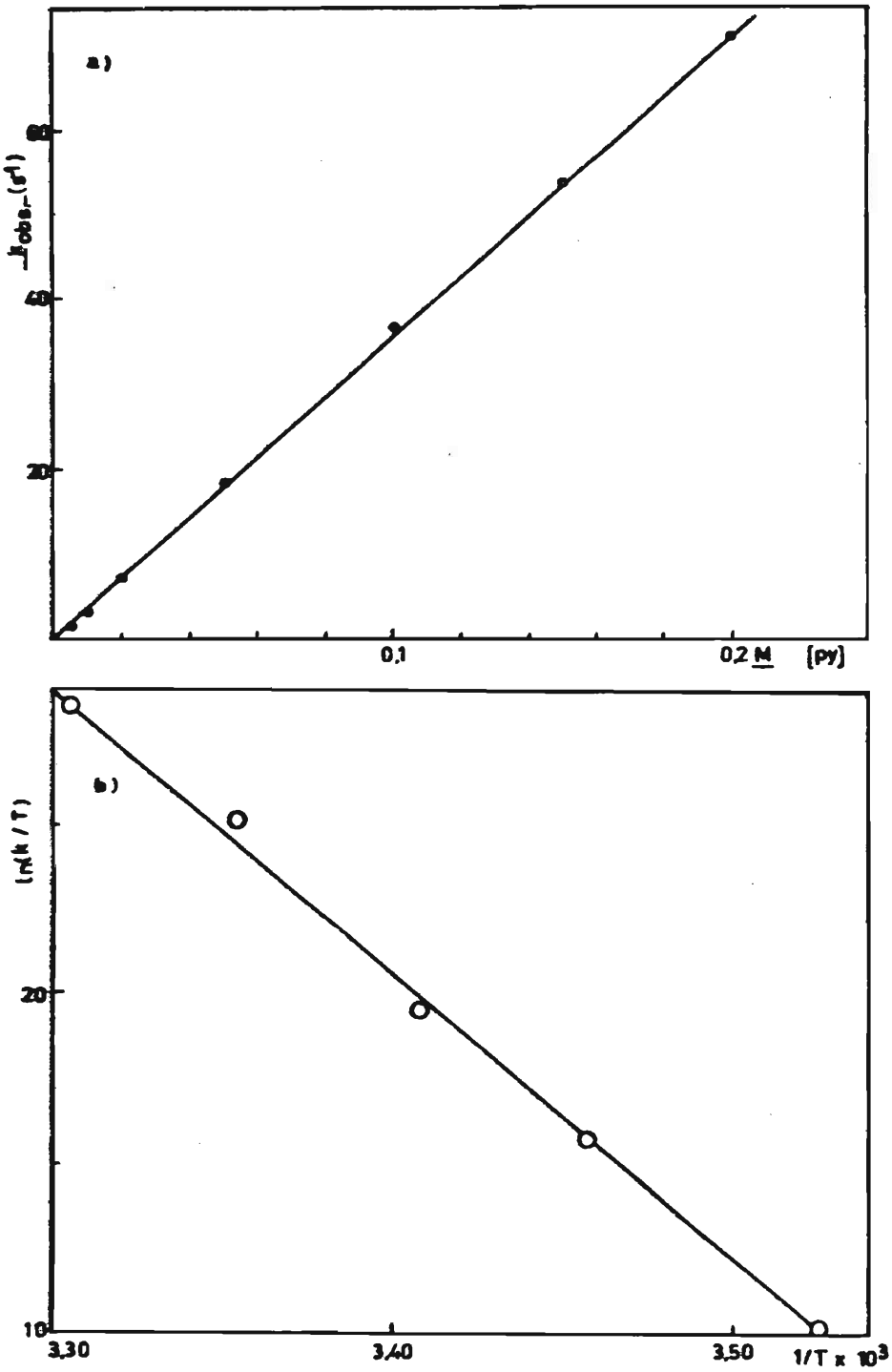


Figura 8.1 - (a) Constantes de formação do complexo $Fe(CN)_5py^{3-}$ em função da concentração de py. (b) Dependência da temperatura sobre a velocidade de formação.

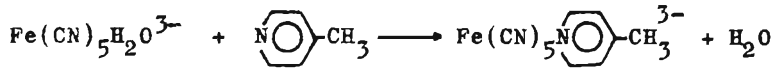
Tabela 8.1 - continuação

T (°C)	[py] M	μ (M,$LiClO_4$)	k_{obs}.(s^{-1})
25,0	$2,00 \times 10^{-1}$	0,50	71,
10,5	$5,0 \times 10^{-2}$	0,50	$3,9_4$
16,1	$5,0 \times 10^{-2}$	0,50	6,3
20,3	$5,0 \times 10^{-2}$	0,50	10,2
29,4	$5,0 \times 10^{-2}$	0,50	$25,_9$
25,0	$2,00 \times 10^{-2}$	0,10	7,7
25,0	$2,00 \times 10^{-2}$	0,25	7,6
25,0	$2,00 \times 10^{-2}$	0,75	7,4
25,0	$2,00 \times 10^{-2}$	1,00	7,2

O valor da constante de formação do complexo pentaciano(piridina)ferrato(II), à 25,0°C, apresentou-se igual a $3,65 \times 10^2$ $M^{-1}s^{-1}$, com uma estimativa de desvio padrão igual a ± 0,04 para um grau de confiança de 95%. Os parâmetros de ativação obtidos foram: $\Delta H^{\ddagger}$ = 16,1 kcal/mol e $\Delta S^{\ddagger}$ = 7.u.e.,com um erro provável de ± 0,5 kcal/mol e ± 2 u.e., respectivamente.

8.2 Cinética de Formação do Complexo Pentaciano(4-metil piridina)ferrato(II).

A reação



foi estudada em condições de pseudo primeira ordem, em várias temperaturas e concentrações. As medidas foram feitas no aparelho "Stopped-Flow", no comprimento de onda correspondente ao máximo de absorção do produto. Os resultados obtidos estão reunidos na Tabela 8.2 e Figuras 8.2a e 8.2b. Assim como no caso da piridina e nos demais a serem apresentados, os valores compilados representam a média de pelo menos duas medidas independentes.

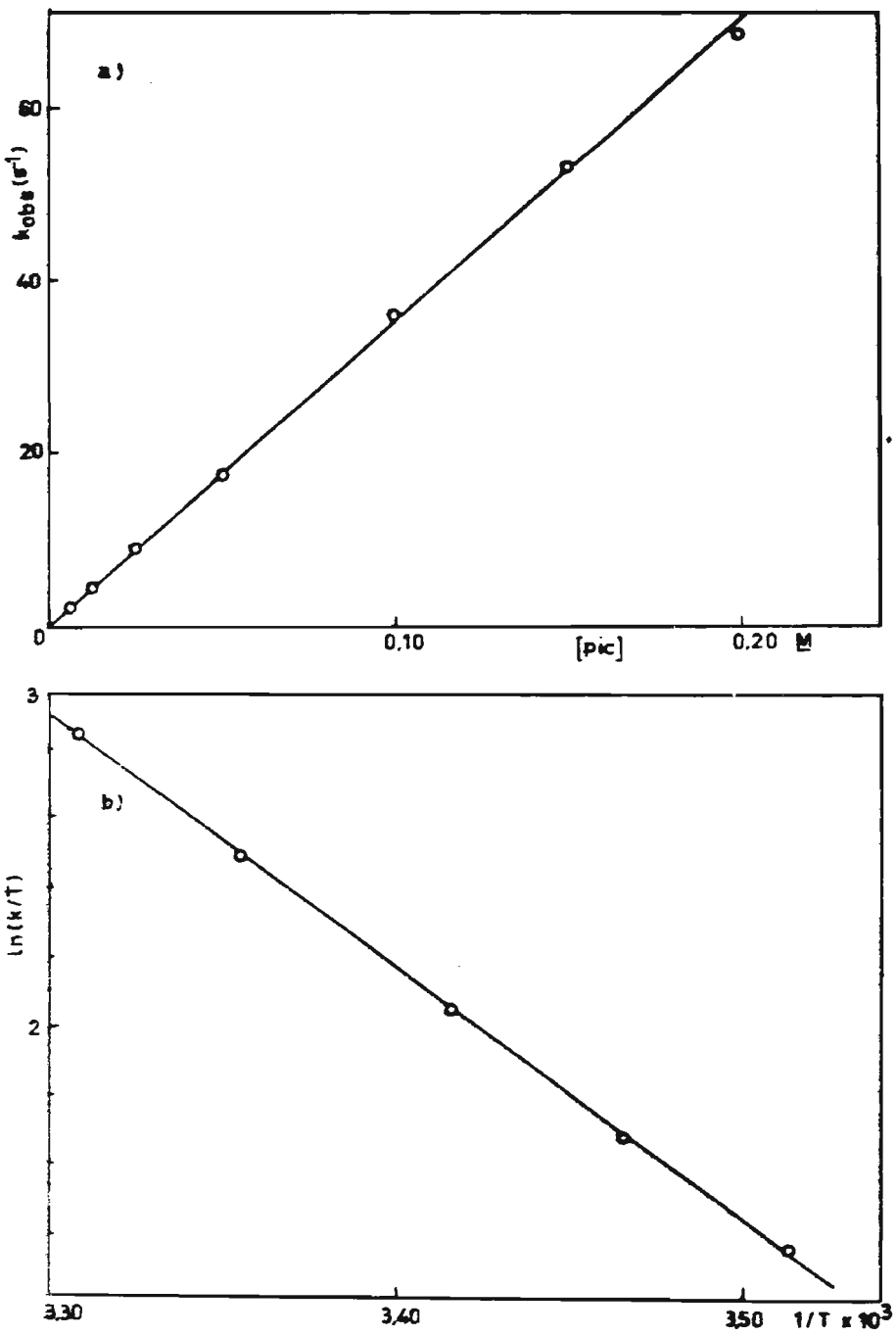


Figura 8.2 - (a) Constantes de formação do complexo $Fe(CN)_5pic^{3-}$ em função da concentração de pic. (b) Dependência da temperatura sobre a velocidade de formação.

Tabela 8.2 - Constantes de Velocidade para a Reação de Formação do Complexo $Fe(CN)_5pic^{3-}$

T (°C)	[pic.], (M)	$k_{obs.}$ (s^{-1})
25,0	$0,62 \times 10^{-2}$	2,4
25,0	$1,25 \times 10^{-2}$	4,6
25,0	$2,50 \times 10^{-2}$	9,1
25,0	$5,0 \times 10^{-2}$	17,7
25,0	$1,00 \times 10^{-1}$	36,
25,0	$1,50 \times 10^{-1}$	53,
25,0	$2,00 \times 10^{-1}$	68,
11,4	$5,0 \times 10^{-2}$	5,5
15,5	$5,0 \times 10^{-2}$	7,8
19,6	$5,0 \times 10^{-2}$	11,4
24,9	$5,0 \times 10^{-2}$	17,6
29,2	$5,0 \times 10^{-2}$	26,0

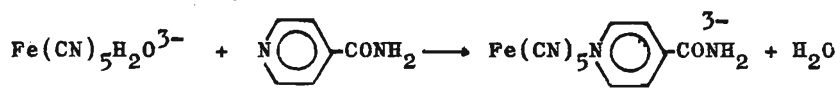
μ = 0,50 M , perclorato de lítio.

O valor obtido para a constante de formação do complexo pentaciano(4-metil piridina)ferrato(II) foi igual a $3,54 \times 10^2$ $M^{-1}s^{-1}$, com uma estimativa de desvio padrão igual a 0,08 para um grau de confiança de 95%.

Os parâmetros de ativação calculados apresentaram-se iguais a: $\Delta H^{\ddagger}$ = 15,1 kcal/mol e $\Delta S^{\ddagger}$ = 4 u.e., com um erro provável de ± 0,5 kcal/mol e ± 2 u.e., respectivamente.

8.3 Cinética de Formação do Complexo Pentaciano(isonicotinamida)ferrato(II).

A reação



foi estudada em condições idênticas às anteriores, estando os

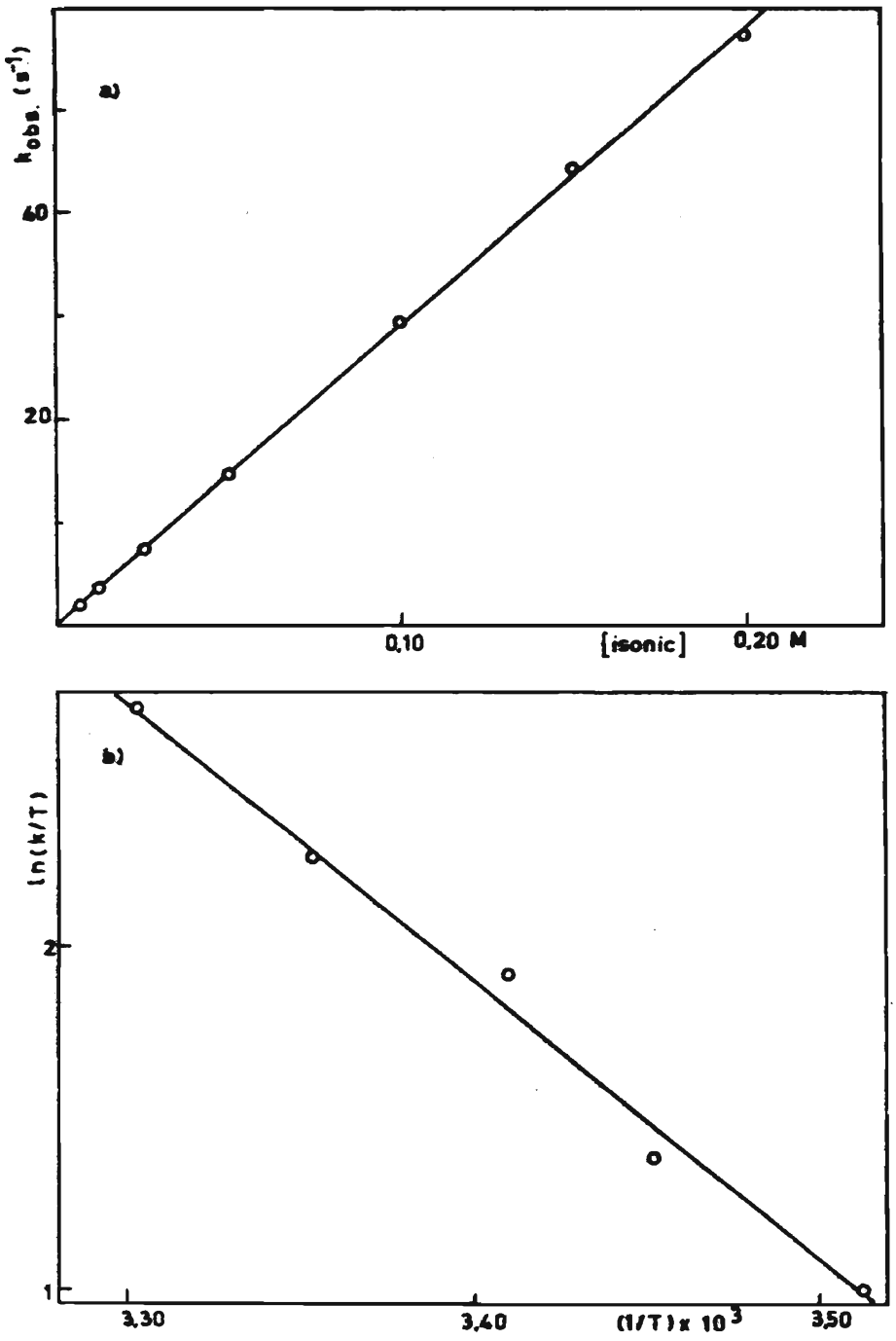


Figura 8.3 - (a) Constantes de formação do complexo $Fe(CN)_5isonic^{3-}$ em função da concentração de isonic. (2) Dependência da temperatura sobre a velocidade de formação.

resultados reunidos na Tab. 8.3 e nas Figs. 8.3a e 8.3b. As medidas foram feitas em 439 nm, e força iônica 0,50 M $LiClO_4$.

Tabela 8.3 - Constantes de Velocidade Para a Reação de Formação do Complexo Pentaciano(isonicotinamida)ferrato(II).

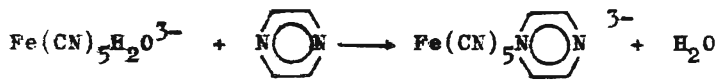
T (°C)	[isonic.] (M)	$k_{obs.}$ (s^{-1})
25,0	$0,62 \times 10^{-2}$	$1,7_4$
25,0	$1,25 \times 10^{-2}$	3,7
25,0	$2,50 \times 10^{-2}$	7,2
25,0	$5,0 \times 10^{-2}$	$14,_7$
25,0	$1,00 \times 10^{-1}$	$29,_0$
25,0	$1,50 \times 10^{-1}$	44,
25,0	$2,00 \times 10^{-1}$	56,
11,4	$5,0 \times 10^{-2}$	3,9
14,8	$5,0 \times 10^{-2}$	5,8
20,0	$5,0 \times 10^{-2}$	10,5
29,6	$5,0 \times 10^{-2}$	$22,_3$

O valor obtido para a constante de formação do complexo pentaciano(isonicotinamida)ferrato(II) foi igual a $2,95 \times 10^2$ $M^{-1}s^{-1}$, com uma estimativa de desvio padrão igual a 0,03 para um grau de confiança de 95%.

Os parâmetros de ativação calculados apresentaram-se iguais a: $\Delta H^{\ddagger}$ = 15,8 kcal/mol e $\Delta S^{\ddagger}$ = 6.u.e., com um erro provável de ± 0,5 kcal/mol e ± 2 u.e., respectivamente.

8.4 - Cinética de Formação do Complexo Pentaciano(pirazina)ferrato(II).

A reação



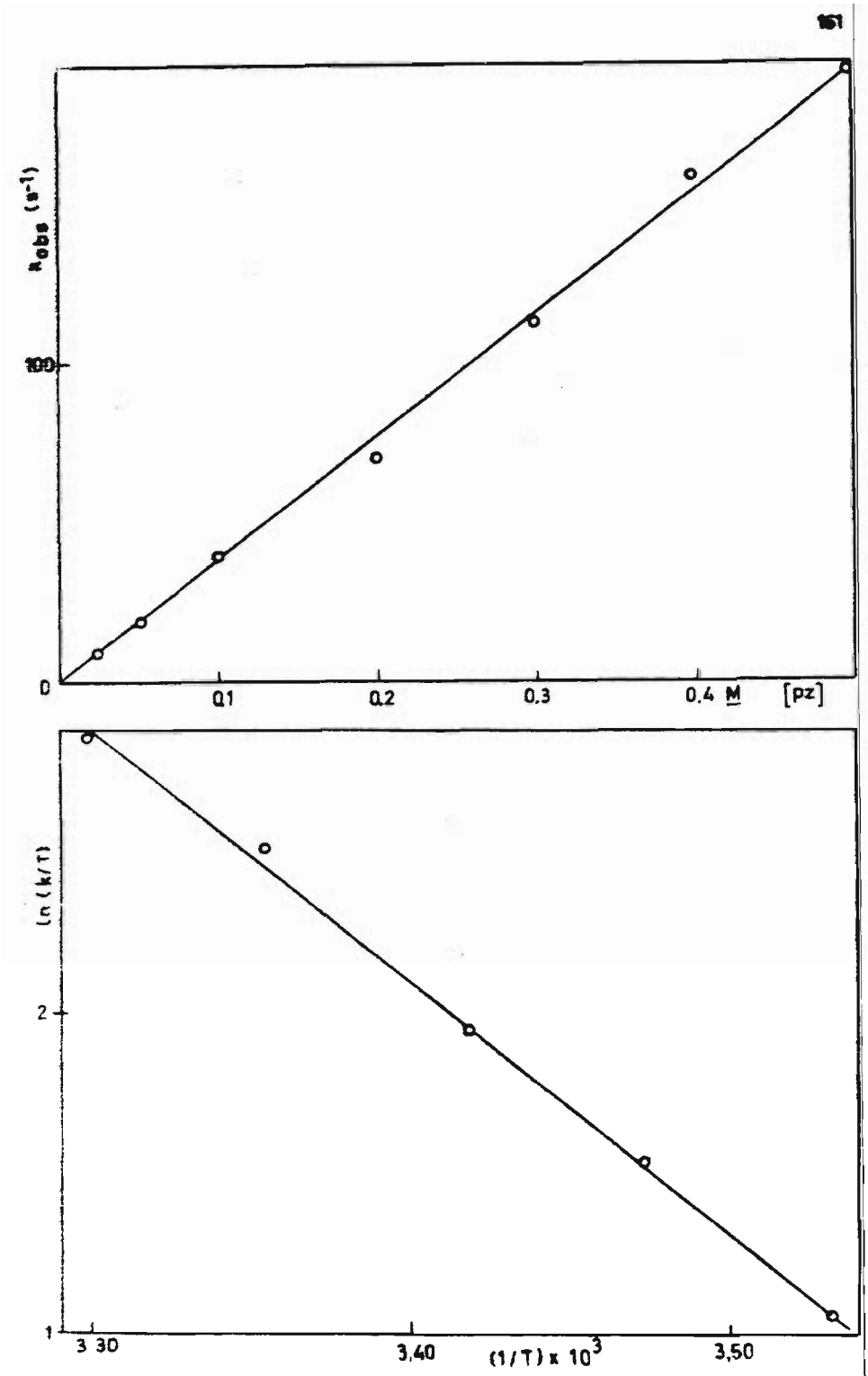


Figura 8.4 - (a) Constantes de formação do complexo $Fe(CN)_5pz^{3}$ em função da concentração de pz . (2) Dependência da temperatura sobre a velocidade de formação.

foi estudada em 458 nm, em condições idênticas às anteriores. Os resultados estão reunidos na Tab. 8.4 e Figs. 8.4a e 8.4b.

Tabela 8.4 - Constantes de velocidade para a reação de formação do complexo pentaciano(pirazina)ferrato(II).

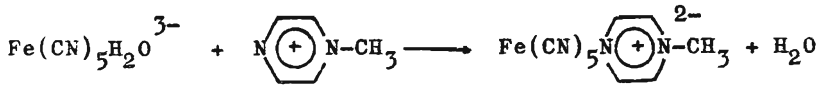
T (°C)	[pz], (M)	$k_{obs}.(s^{-1})$
25,0	$2,50 \times 10^{-2}$	9,5
25,0	$5,0 \times 10^{-2}$	$19,_0$
25,0	$1,00 \times 10^{-1}$	39,
25,0	$2,00 \times 10^{-1}$	70,
25,0	$3,0_0 \times 10^{-1}$	112,
25,0	$4,0_0 \times 10^{-1}$	15_8,
25,0	$5,0 \times 10^{-1}$	19_0,
10,0	$5,0 \times 10^{-2}$	4,2
14,8	$5,0 \times 10^{-2}$	6,7
19,4	$5,0 \times 10^{-2}$	10,5
30,1	$5,0 \times 10^{-2}$	$26,_0$

O valor obtido para a constante de formação do complexo pentaciano(pirazina)ferrato foi igual a $3,8 \times 10^2$ $M^{-1}s^{-1}$, com uma estimativa de desvio padrão igual a 0,08 para um grau de confiança de 95%.

Os parâmetros de ativação calculados apresentaram-se iguais a : $\Delta H^{\ddagger} = 15,4$ kcal/mol e $\Delta S^{\ddagger} = 5$ u.e., com erros prováveis de ± 0,5 kcal/mol e ± 2 u.e., respectivamente.

8.5 - Cinética de Formação do Complexo Pentaciano(N-metil pirazínio)ferrato(II).

A reação



foi estudada de maneira análoga às anteriores, em 661 nm, va-

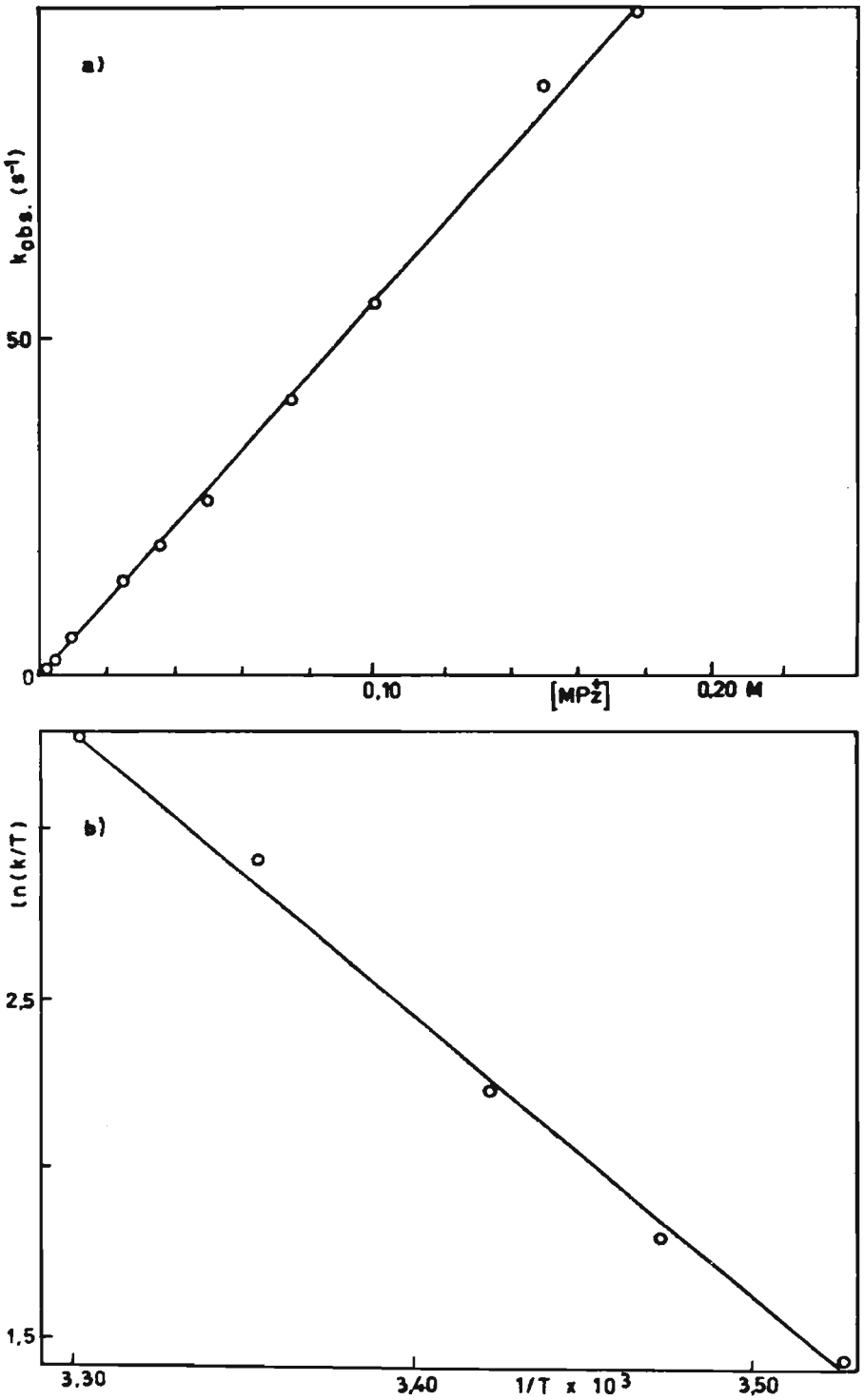


Figura 8.5 - (a) Velocidades de reação e (b) dependência de temperatura para a formação do complexo $Fe(CN)_5MPz^{2-}$.

riando-se a temperatura, força iônica e a concentração do ligante N-metil pirazínio. Os resultados obtidos estão mostrados na Tab. 8.5 e Figs. 8.5a e 8.5b.

Tabela 8.5 - Constantes de velocidade para a reação de formação do complexo pentaciano(N-metil pirazínio)ferrato(II).

T (°C)	[MPz$^+$], (M)	μ (M, $LiClO_4$)	$k_{obs.}$ (s^{-1})
25,0	$1,25 \times 10^{-3}$	1,00	$6,0 \times 10^{-1}$
25,0	$2,50 \times 10^{-3}$	1,00	$12,0 \times 10^{-1}$
25,0	$5,00 \times 10^{-3}$	1,00	$25,_0 \times 10^{-1}$
25,0	$1,00 \times 10^{-2}$	1,00	$56, \times 10^{-1}$
25,0	$2,50 \times 10^{-2}$	1,00	$1,40 \times 10$
25,0	$3,60 \times 10^{-2}$	1,00	$1,9_0 \times 10$
25,0	$5,00 \times 10^{-2}$	1,00	$2,6 \times 10$
25,0	$7,5 \times 10^{-2}$	1,00	$4,1 \times 10$
25,0	$1,00 \times 10^{-1}$	1,00	$5,5 \times 10$
25,0	$1,50 \times 10^{-1}$	1,00	$8,7 \times 10$
25,0	$2,00 \times 10^{-1}$	1,00	$11,0 \times 10$
10,4	$1,00 \times 10^{-2}$	1,00	1,20
14,8	$1,00 \times 10^{-2}$	1,00	1,75
19,0	$1,00 \times 10^{-2}$	1,00	2,7
29,8	$1,00 \times 10^{-2}$	1,00	8,3
25,0	$1,00 \times 10^{-2}$	0,10	24,1
25,0	$1,00 \times 10^{-2}$	0,25	14,6
25,0	$1,00 \times 10^{-2}$	0,50	9,2
25,0	$1,00 \times 10^{-2}$	0,75	7,3
25,0	$1,00 \times 10^{-2}$	1,50	3,1

O valor da constante de formação obtido a 25,0 °C, μ = 1,00 M $LiClO_4$, foi igual a $5,50 \times 10^2$ $M^{-1}s^{-1}$, com uma estimativa de desvio padrão igual a 0,09 para um grau de confiança de 95%. Os parâmetros de ativação calculados foram: $\Delta H^{\ddagger}$ = 16,8 kcal/mol e $\Delta S^{\ddagger}$ = 10 u.e., com erros prováveis de $\pm$ 0,5 kcal/mol e $\pm$ 2 u.e., respectivamente.

8.6 Cinética de Formação do Complexo Pentaciano(dimetil sulfóxido)ferrato(II).

Devido à ausência da banda de transferência de carga na região do visível-ultravioleta, a formação do complexo pentaciano(dimetil sulfóxido)ferrato(II) não pode ser estudada da mesma maneira que as reações anteriores. O valor relativamente pequeno das absortividades molares dos reagentes e produtos associado ao elevado grau de diluição, leva a uma variação muito pequena de absorbância, conduzindo a um erro fotométrico muito grande.

Essa dificuldade foi contudo superada, recorrendo-se a um estudo competitivo, isto é, reagindo-se o íon aquopentacianoferrato(II) simultaneamente com dimetil sulfóxido e um outro ligante cujo comportamento cinético é bem conhecido. Empregou-se para isso o íon N-metil pirazínio, numa concentração fixa igual a $1{,}00 \times 10^{-2}$ M . O processo pode ser representado por

$$Fe(CN)_5H_2O^{3-} + dmso \xrightarrow{k_f} Fe(CN)_5dmso^{3-} + H_2O$$

$$+ MPz^{+} \xrightarrow{k_f'} Fe(CN)_5MPz^{2-} + H_2O$$

Trabalhando-se em condições de pseudo-primeira ordem, a constante de velocidade observada é dada por

$$k_{obs} = k_f[dmso] + k_f'[MPz^{+}]$$

conforme dedução mostrada no Apêndice 3. Assim, acompanhando-se a formação do complexo com o íon N-metil pirazínio em 661 nm, a constante de velocidade observada permite deduzir a contribuição da etapa competitiva com o ligante dimetil sulfóxido.

Os resultados das medidas cinéticas estão mostrados nas Tabs. 8.6 e 8.7.

Tabela 8.6 - Constantes de Velocidade para a Reação Competitiva do íon Aquopentacianoferrato(II) com dmso e MPz^+.

[dmso] (M)[a]	$k_{obs.}$ (s^{-1})
0,0	$5,5_0$
$1,00 \times 10^{-2}$	8,1
$2,00 \times 10^{-2}$	9,9
$5,0 \times 10^{-2}$	17,4
$1,00 \times 10^{-1}$	$29,_3$
$1,50 \times 10^{-1}$	$40,_7$
$2,00 \times 10^{-1}$	$52,_5$

a) $[MPz^+] = 1,00 \times 10^{-2}$ M , $\mu = 1,00$ $LiClO_4$ T = 25,0°C

Tabela 8.7 - Dependência da Temperatura na Cinética Competitiva com o íon N-metil pirazínio.

T (°C)	$k_{obs.}$ (s^{-1})	k_f' $[MPz^+]$[a]	k_f [dmso][a]
10,4	4,2	1,20	3,0
15,0	7,0	1,80	5,2
19,2	10,0	2,70	7,3
25,0	17,4	5,50	11,9
29,8	26,5	8,3	18,2

a) $[MPz^+] = 1,00 \times 10^{-2}$ M , [dmso] = $5,0 \times 10^{-2}$ M ,
$\mu = 1,00$ M $LiClO_4$

Nas Figs. 8.6a e 8.6b estão mostradas a dependência da velocidade com respeito à concentração do reagente e à temperatura. O gráfico de k_{obs} versus a concentração de dmso resultou numa reta, interceptando a origem em 5,5 s^{-1} que é o valor previsto teoricamente para a reação com MPz^+. A inclinação dessa reta forneceu um valor para a constante de formação do complexo com dmso igual a $2,40 \times 10^2$ $M^{-1}s^{-1}$, com uma es

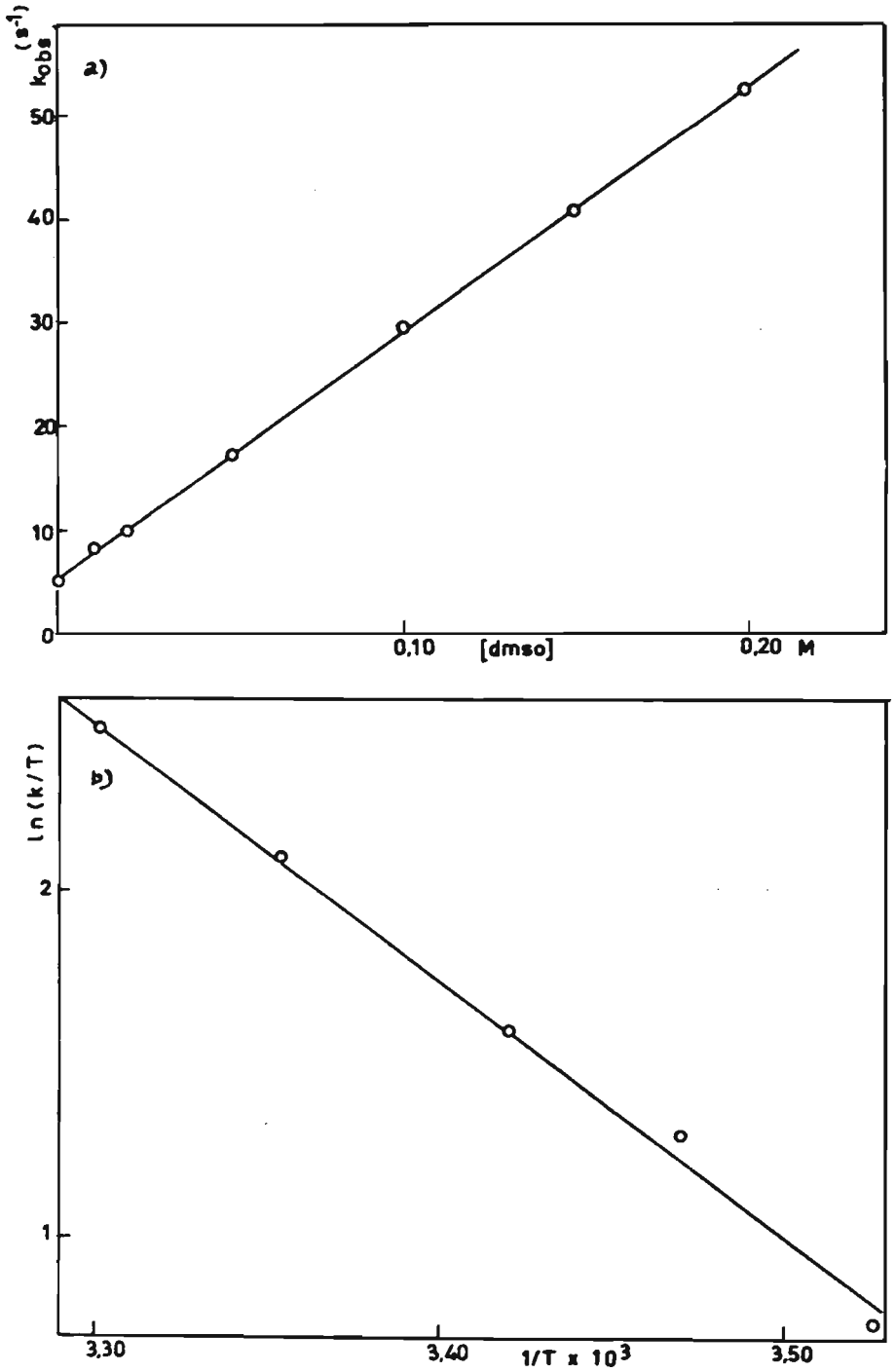


Figura 8.6 - (a) Velocidades de reação e (b) Dependência de temperatura para a formação do complexo $Fe(CN)_5MPz^{2-}$

timativa de desvio padrão igual a 0,08 para um grau de confiança de 95%.

Os parâmetros de ativação calculados apresentaram-se iguais a: $\Delta H^{\ddagger}$ = 15,4 kcal/mol e $\Delta S^{\ddagger}$ = 4.u.e., com um erro provável de ± 0,5 kcal/mol e ±2 u.e., respectivamente.

8.7 Discussão e Interpretação dos Resultados.

Os comportamentos cinéticos dos sistemas estudados mostraram-se bastante semelhantes, existindo apenas uma diferença a ser citada. Essa diferença reside na dependência da constante de velocidade com respeito à força iônica do meio, para os complexos com piridina e N-metil pirazínio, como pode ser visto nas Tabs. 8.1 e 8.6, e na Fig. 8.7.

Reações envolvendo espécies carregadas eletricamente apresentam normalmente uma grande dependência com respeito à força iônica[195], expressa pela equação de Bronsted - Bjerrum,

$$\log k = \log k_o + Z_A Z_B \sqrt{u}$$

onde Z_A e Z_B são as cargas dos reagentes, e k_o é a constante de velocidade extrapolada à força iônica zero.

Quando um dos reagentes é neutro, a dependência da força iônica deixa de ser importante, visto que o segundo termo da equação acima se anula. Isso justifica portanto, a independência da velocidade da reação para o complexo com piridina, e a acentuada diminuição da velocidade observada para o íon N-metil pirazínio, com o aumento da força iônica.

A linearidade mostrada na Fig. 8.7 é provavelmente casual, visto que a equação de Bronsted-Bjerrum é derivada da lei de Debye-Huckel, a qual se aplica normalmente apenas às soluções diluídas de eletrólitos.

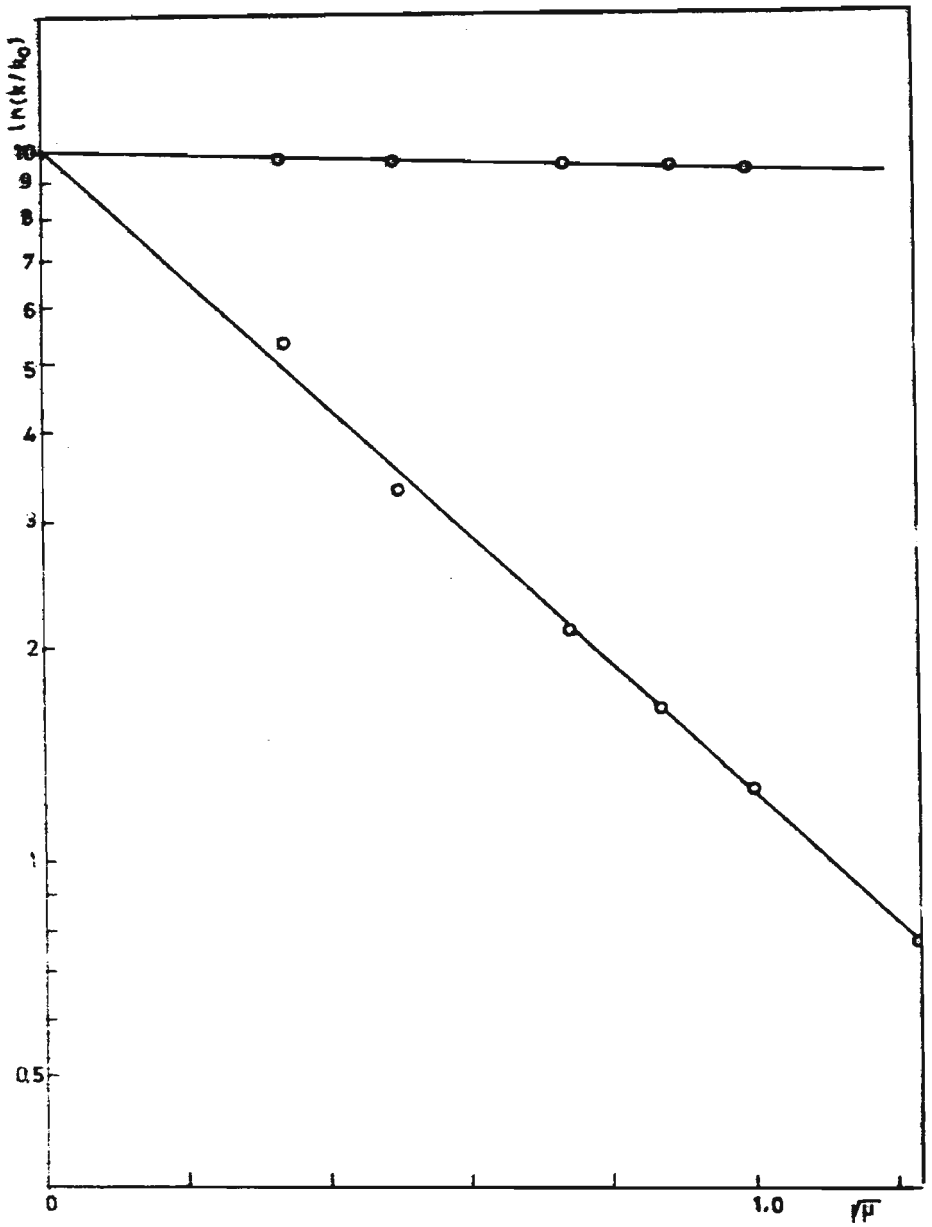
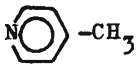
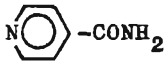
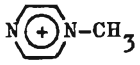


Figura 8.7 - Dependência da força iônica sobre a velocidade de formação dos complexos $Fe(CN)_5py^{3-}$ e $Fe(CN)_5MPz^{2-}$.

As velocidades específicas, juntamente com os parâmetros de ativação para os diversos complexos estão reunidas na Tab. 8.8, para comparação.

Tabela 8.8 - Velocidades específicas de formação dos complexos de pentacianoferrato(II) com ligantes insaturados.

Ligante	$k_f \times 10^{-2}$ ($M^{-1}s^{-1}$)	$\Delta H^{\ddagger}$ (kcal/mol)	$\Delta S^{\ddagger}$ u.e.	pKa
	3,54	15,1	+ 4	6,11[a]
	3,65	16,1	+ 7	5,30[a]
	2,95	15,8	+ 6	3,65[a]
	3,80	15,4	+ 5	0,6 [b]
$\underline{S}O(CH_3)_2$	2,40	15,4	+ 4	0,91[c]
	5,50	16,8	+10	-5,8 [d]

a) Ref. 202 b) Ref. 203 c) referente ao oxigênio da molécula de dmso, ref.156, d) por analogia com o íon pirazínio, ref. 204.

Os parâmetros cinéticos para o caso dos ligantes neutros mostrados na Tab. 8.8, permitem observar três aspectos fundamentalmente importantes acerca da reação em questão: (1) as velocidades específicas e as entalpias de ativação são praticamente constantes, apesar das basicidades dos ligantes variarem de um fator de 10^6,

(2) os parâmetros cinéticos mostram ser independentes da natureza do ligante atacante (ex. dmso e pz).

(3) as entropias de ativação apresentam-se positivas em todos os casos estudados.

Para o caso do íon N-metil pirazínio, apesar da sua carga positiva, os resultados situam-se bastante próximos dos observados para os ligantes neutros.

Todos esses fatos apontam claramente numa única direção, isto é, para um mecanismo dissociativo S_N1, onde a saída do ligante coordenado constitui a etapa determinante da velocidade. A invariância dos parâmetros cinéticos com respeito à basicidade e à natureza do ligante sugere tratar-se de um mecanismo tendendo ao S_N1 limite. Nesse caso, a etapa determinante estaria diretamente relacionada com a ruptura da ligação entre a água e o grupo pentacianoferrato(II), com a formação de um intermediário pentacoordenado.

O processo pode ser melhor representado pelas equações abaixo:

$$Fe(CN)_5H_2O^{3-}\ (aq) \underset{k_{-a}}{\overset{k_a}{\rightleftharpoons}} Fe(CN)_5^{3-}\ (aq) + H_2O$$

$$Fe(CN)_5^{3-}\ (aq) + L\ (aq) \xrightarrow{k_1} Fe(CN)_5L^{3-}\ (aq)$$

Assumindo-se a hipótese do estado estacionário para o intermediário pentacoordenado, a seguinte lei de velocidade pode ser derivada (vide Apêndice 4)

$$\frac{d[Fe(CN)_5L^{3-}]}{dt} = \frac{k_a k_1 [Fe(CN)_5H_2O^{3-}][L]}{k_{-a} + k_1[L]}$$

Considerando que k_{-a} engloba a concentração da água (55,5 M) e que as velocidades de difusão dos ligantes da esfera externa para a esfera interna de coordenação são provavelmente semelhantes, a contribuição do termo $k_1[L]$ é prevista ser bastante pequena, podendo a princípio ser negligenciada. Nesse caso, a lei de velocidade reduz-se simplesmente a

$$\frac{d[Fe(CN)_5L^{3-}]}{dt} = k_f[Fe(CN)_5H_2O^{3-}][L]$$

que é exatamente igual àquela constatada experimentalmente, onde $k_f = k_a k_1/k_{-a}$.

Visto 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 moléculas neutras, semelhantes, a entrada na primeira esfera de coordenação, expressa por k_1, deve ocorrer com velocidades comparáveis e provavelmente próximas da velocidade de difusão. A constante k_1 deve depender entretanto da geometria molecular, das cargas e do número de centros de coordenação. Isso justifica portanto, as pequenas variações observadas entre os diversos ligantes estudados.

8.8 Comparação entre a cinética de substituição nos complexos de pentacianoferrato(II) e nos de pentaaminrutênio(II).

Allen e Ford[197] estudaram a cinética de substituição no íon pentaaminaquorutênio(II) com vários derivados de piridina e de organonitrilas e mostraram que as velocidades específicas variam pouco com as propriedades dos ligantes, indo de 0,064 $M^{-1}s^{-1}$ para a m-cloro piridina, até 0,268 $M^{-1}s^{-1}$ para a benzonitrila. As entalpias de ativação obtidas situaram-se na faixa de 15,1 a 16,2 kcal/mol, exatamente como no caso dos complexos de pentacianoferrato(II). As entropias de ativação apresentaram-se negativas e na faixa de -7 a -13 u.e.

A constância nas entalpias de ativação para a substituição no pentaaminaquorutênio(II) foi interpretada por Allen e Ford[197] como sendo indicativo de um processo S_N1. Resultados semelhantes foram obtidos por Shepherd e Taube[198] para diversos outros ligantes heterocíclicos.

Apesar das entalpias de ativação para os complexos de pentacianoferrato(II) e de pentaaminrutênio(II) apre

sentarem-se praticamente idênticas, as velocidades específicas dessas duas séries diferem por um fator superior a 10^3. Isso se deve unicamente ao termo entrópico, positivo para os complexos de ferro(II) e negativo para os de rutênio(II).

A justificação para as diferenças nos sinais das entropias de ativação pode ser feita em princípio, de duas maneiras distintas. A primeira baseia-se no caráter S_N2-S_N1 exibido pelos complexos. A segunda, assumindo um processo S_N1 para ambos os metais, baseia-se nas diferenças de configuração do intermediário de número de coordenação reduzido.

As reações do tipo S_N1 conduzem normalmente a um aumento na entropia translacional do sistema constituido pelo metal e o ligante, embora a perda de entropia de solvatação também possa vir a ser importante, especialmente no caso de ligantes iônicos. As reações do tipo S_N2 levam por outro lado a uma diminuição na entropia translacional do sistema.

Dentro do critério acima, os valores negativos das entropias de ativação observados nos complexos de pentaamin rutênio(II) seriam indicativos de uma contribuição S_N2 mais pronunciada nesse caso do que nos complexos de pentacianoferrato (II).

A outra hipótese, assumindo um mecanismo S_N1 para ambos os complexos, foi formulada por Tobe[205] e por Archer[206], com base na ocorrência ou não de retenção de configuração na aquação de complexos de bis(etileno diamina)cobalto (III). As reações que levam a uma retenção de configuração ocorrem através de um intermediário de estrutura piramide quadrada e apresentam entropias de ativação negativas. As reações que ocorrem sem retenção de configuração dão-se através de um intermediário bipirâmide trigonal e apresentam entropias de ativação positivas.

Assim, caso a generalização fosse válida, entropias de ativação positivas e negativas estariam relacionadas com a formação de intermediários de configuração bipirâmide trigonal e pirâmide quadrada, respectivamente.

Nos complexos de pentaaminrutênio(II), Ford e Allen postularam a formação de um intermediário de configuração pirâmide quadrada que, além de ser favorecido pela estabilização proporcionada pelo campo cristalino, encontra precedente em outros complexos de pentaaminrutênio(II) já estudados[207].

Nos complexos de pentacianoferrato(II), a entropia de ativação positiva é consistente com a formação de um intermediário bipirâmide trigonal, que nesse caso deve ser favorecido em relação à configuração pirâmide quadrada por duas razões:

1) a configuração bipirâmide trigonal proporciona uma distribuição de carga mais simétrica, diminuindo as forças repulsivas entre os cinco grupos CN^- ao redor do íon metálico.
2) essa configuração permite uma maior participação dos orbitais de simetria π na estabilização do intermediário pentacoordenado.

Portanto, tanto a hipótese das diferenças no caráter S_N1-S_N2 como a das configurações do estado intermediário, parecem ser igualmente válidas na explicação das diferenças de reatividade nos complexos aquopentacianoferrato(II) e pentaaminaquorutênio(II).

8.9 - Comparação entre a reatividade do íon aquopentacianoferrato(II) e as dos demais íons de metais de transição.

Os íons de metais de transição com a configuração d^3, d^5(spin baixo), d^6(spin baixo) e d^8 apresentam-se normalmente mais inertes que os com as demais configurações ele

trônicas. Essa diferença foi pela primeira vez racionalizada por Taube[46] e depois por Orgel[50] em termos da teoria do campo cristalino. Comparando-se a estabilização do reagente inicial com a do estado intermediário e supondo-se que o conteúdo energético do estado intermediário é próximo do correspondente ao complexo ativado, a diferença de estabilização será refletida diretamente na energia de ativação, expressa normalmente em termos de 10 Dq. Isso está mostrado na Tab. 8.9

Tabela 8.9 - Perda de estabilização de campo cristalino no processo de ativação para substituição em complexos octaédricos, assumindo-se a aproximação de campo forte.

Configuração	Mec. Dissociativo[a]	Mec. Associativo[a]
d^0	0 Dq	0 Dq
d^1	-0,57	-1,28
d^2	-1,14	-2,56
d^3	2,00	4,26
d^4	1,43	2,98
d^5	0,86	1,70
d^6	4,00	8,52
d^7	-1,14	5,34
d^8	2,00	4,26
d^9	-3,14	1,07
d^{10}	0	0

a) Ref. 47, valores negativos representam processos exotérmicos.

Enquanto que no mecanismo associativo, a estimativa das energias de ativação com base na perda de estabilização de campo cristalino é muito difícil de ser feita, visto que ambas dependem acentuadamente da natureza do agente atacante, o mesmo não ocorre no mecanismo dissociativo. Nesse caso os parâmetros cinéticos são determinados em grande parte pelas

propriedades do íon metálico e uma boa concordância entre o comportamento previsto teoricamente e os resultados experimentais, tem sido constatada.

Os íons com a configuração d^6(spin baixo) situam-se quase sempre entre os mais inertes, a exemplo do Co (III), Rh(III) e Ir(III). Considerando que os valores de 10 Dq para esses complexos oscilam na faixa de 20 a 30 kK, as energias de ativação previstas para um mecanismo S_N1 pela teoria do campo cristalino, cairiam na faixa de 23 a 35 kcal/mol, o que é bastante próximo dos observados experimentalmente.

O valor da entalpia de ativação ao redor de 16 kcal/mol observado nos complexos de pentacianoferrato(II) e de pentaaminrutênio(II) apresenta-se bem menor que os observados nos complexos análogos com os íons trivalentes, Co(III), Rh(III) e Ir(III). Contudo, comparado aos íons bivalentes, esse valor é bastante razoável, como pode ser visto na Tab. 8.10.

Tabela 8.10 - Parâmetros cinéticos para a troca da água coordenada. (T=25,0°C)

Complexo	k_s (s^{-1})	$\Delta H^{\ddagger}$ kcal/mol	$\Delta S^{\ddagger}$ u.e.	Ref.
V^{2+}(aq)	9×10^{1}	16,4	+ 6	208
Mn^{2+}(aq)	$3,6 \times 10^{7}$	7,8	+ 2	209
Fe^{2+}(aq)	$3,2 \times 10^{6}$	7,7	- 3	210
Co^{2+}(aq)	$1,1 \times 10^{6}$	8,0	- 4	210
Ni^{2+}(aq)	$3,0 \times 10^{4}$	10,8	+ 4	210
$(NH_3)_5RuH_2O^{2+}$	$- 10^{-1}$ [a]	(15-18)	-(3-12)	197
$(CN)_5FeH_2O^{3-}$	$- 3 \times 10^{2}$ [a]	(15-16)	+(4-7)	
$(NH_3)_5CoH_2O^{3+}$	$5,8 \times 10^{-6}$	27	+ 6	47
$(CN)_5CoH_2O^{2-}$	$1,6 \times 10^{-3}$	-	-	211
Rh^{3+}(aq)	4×10^{-8}	33	-	47

a) $M^{-1}s^{-1}$

Assumindo-se um valor de 10 Dq para o rutênio (II) da ordem de 20.000 cm^{-1},[212], a contribuição da perda de estabilização de campo cristalino para a energia de ativação seria ao redor de 22 kcal/mol. Essa estimativa é válida entretanto apenas para os complexos perfeitamente octaédricos. Para os complexos de pentacianoferrato(II) e de pentaaminrutênio(II), a distorção tetragonal ao longo do eixo z deve tornar a configuração do estado inicial mais próxima da do estado ativado, contribuindo portanto para um abaixamento na energia de ativação. Isso poderia ser uma provável explicação para o fato da substituição no íon hexaaquorutênio(II) ocorrer 5×10^2 vezes mais lentamente que no íon pentaaminaquorutênio (II)[213].

A substituição no íon aquopentacianocobaltato (III) tem sido citada frequentemente[47] como o exemplo típico de mecanismo S_N1 limite, pelo fato de exibir uma tendência de desvio no comportamento de segunda ordem, esperado para esse mecanismo. As semelhanças entre esse complexo e o de pentacianoferrato(II) com respeito à configuração eletrônica e à geometria, reforçam consideravelmente os argumentos a favor do mecanismo S_N1 há pouco postulado para o complexo de ferro (II).

.. // ..

9. Cinética e Mecanismo de Substituição nos Complexos de Pentacianoferrato(II) com Ligantes Insaturados.

Enquanto a substituição nos complexos pentaaminaquorutênio(II) e aquopentacianoferrato(II) se processa com uma energia de ativação da ordem de 16 kcal/mol, os complexos de pentaaminaquocobalto(III) e aquopentacianocobaltato(III) apresentam uma energia de ativação na faixa de 27 a 32 kcal/mol. Essa diferença parece estar ligada a uma diminuição no parâmetro de campo cristalino, 10 Dq, devido ao abaixamento no estado de oxidação de III para II.

Como foi mencionado anteriormente, o parâmetro 10 Dq é afetado tanto pelas propriedades doadoras como pelas receptoras do ligante coordenado, estando portanto relacionado com a natureza da ligação no composto. Considerando que nos complexos estudados, esse parâmetro varia na seguinte ordem

$$H_2O < NH_3 < \text{N-heteroc.} < \text{dmso} ,$$

a perda da energia de estabilização de campo cristalino no complexo com dimetil sulfóxido é esperado ser muito maior que no complexo com amônia ou água.

Assim, de acordo com os dados espectrais, a reatividade dos complexos deveria seguir a ordem inversa daquela mostrada acima.

A reatividade dentro da série de complexos com ligantes aromáticos N-heterocíclicos poderia seguir tanto a ordem ditada pela basicidade como a da afinidade eletrônica, dependendo da importância relativa das interações σ e π nesses complexos. Os resultados dos estudos cinéticos seriam portanto bastante úteis na avaliação dos efeitos da "back-donation" nos complexos de pentacianoferrato(II).

9.1 Cinética de Substituição no Complexo Pentaciano(piridina) ferrato(II).

A cinética de substituição no complexo pentaciano(piridina)ferrato(II) foi estudada através de técnicas convencionais, em virtude das reações apresentarem-se bem mais lentas que as do aquopentacianoferrato(II).

O ligante escolhido para a substituição foi o íon N-metil pirazínio, em virtude do produto ser especialmente estável e de fácil caracterização. As medidas foram feitas em força iônica 1,00 M (perclorato de lítio), 661 nm, em condições de pseudo-primeira ordem com relação a ambos os ligantes envolvidos na reação. A equação representativa do processo é dada por

$$Fe(CN)_5py^{3-} + MPz^{+} \rightleftharpoons Fe(CN)_5MPz^{2-} + py$$

Os resultados obtidos estão mostrados na Tab. 9.1.

Tabela 9.1 - Cinética de Substituição no Complexo Pentaciano-(piridina)ferrato(II) com o íon N-metil pirazínio.

T (°C)	$[MPz^{+}]$,(M)	$k_{obs.}(s^{-1})$
25,0	$1,00 \times 10^{-3}$	$5,3 \times 10^{-4}$
25,0	$2,00 \times 10^{-3}$	$6,4 \times 10^{-4}$
25,0	$3,00 \times 10^{-3}$	$7,0 \times 10^{-4}$
25,0	$4,00 \times 10^{-3}$	$7,4 \times 10^{-4}$
25,0	$5,00 \times 10^{-3}$	$7,7 \times 10^{-4}$
25,0	$7,00 \times 10^{-3}$	$8,2 \times 10^{-4}$
25,0	$1,00 \times 10^{-2}$	$8,7 \times 10^{-4}$
25,0	$1,50 \times 10^{-2}$	$9,2 \times 10^{-4}$
25,0	$3,00 \times 10^{-2}$	$10,2 \times 10^{-4}$
25,0	$5,00 \times 10^{-2}$	$10,8 \times 10^{-4}$

tabela 9.1 - continuação

T (°C)	$[MPz^+]$, (M)	$k_{obs.}$ (s^{-1})
25,0	$1,00 \times 10^{-1}$	$11,0 \times 10^{-4}$
25,0	$2,00 \times 10^{-1}$	$11,0 \times 10^{-4}$
15,0	$1,00 \times 10^{-1}$	$2,67 \times 10^{-4}$
20,0	$1,00 \times 10^{-1}$	$5,62 \times 10^{-4}$
30,0	$1,00 \times 10^{-1}$	$25,2 \times 10^{-4}$
35,0	$1,00 \times 10^{-1}$	$48,0 \times 10^{-4}$

$[py] = 5,0 \times 10^{-2}$ M , $\mu = 1,00$ $LiClO_4$, $[Fe(CN)_5py^{3-}] = 5 \times 10^{-5}$ M

A dependência das constantes de velocidade com as concentrações do íon N-metil pirazínio está ilustrada na Fig. 9.1a, onde pode ser constatada a existência de um patamar em concentrações altas desse ligante. Os estudos sobre a dependência da temperatura foram efetuados na região de saturação, levando aos resultados mostrados na Fig. 9.1b.

Para se determinar se a ocorrência da saturação é uma particularidade do íon N-metil pirazínio, foi feita a cinética de substituição no complexo pentaciano(piridina)-ferrato(II) com pirazina, nas mesmas condições usadas anteriormente. Os resultados estão mostrados na Tab. 9.2 e Fig. 9.1a interna.

Tabela 9.2 - Cinética de Substituição no Complexo Pentaciano-(piridina)ferrato(II) com o ligante pirazina.

[pz] , M	k_{obs} (s^{-1})
$2,00 \times 10^{-3}$	$6,5 \times 10^{-4}$
$3,50 \times 10^{-3}$	$7,5 \times 10^{-4}$
$5,00 \times 10^{-3}$	$8,3 \times 10^{-4}$
$1,00 \times 10^{-2}$	$9,2 \times 10^{-4}$
$5,00 \times 10^{-2}$	$11,3 \times 10^{-3}$
$5,00 \times 10^{-2}$	$11,3 \times 10^{-3}$

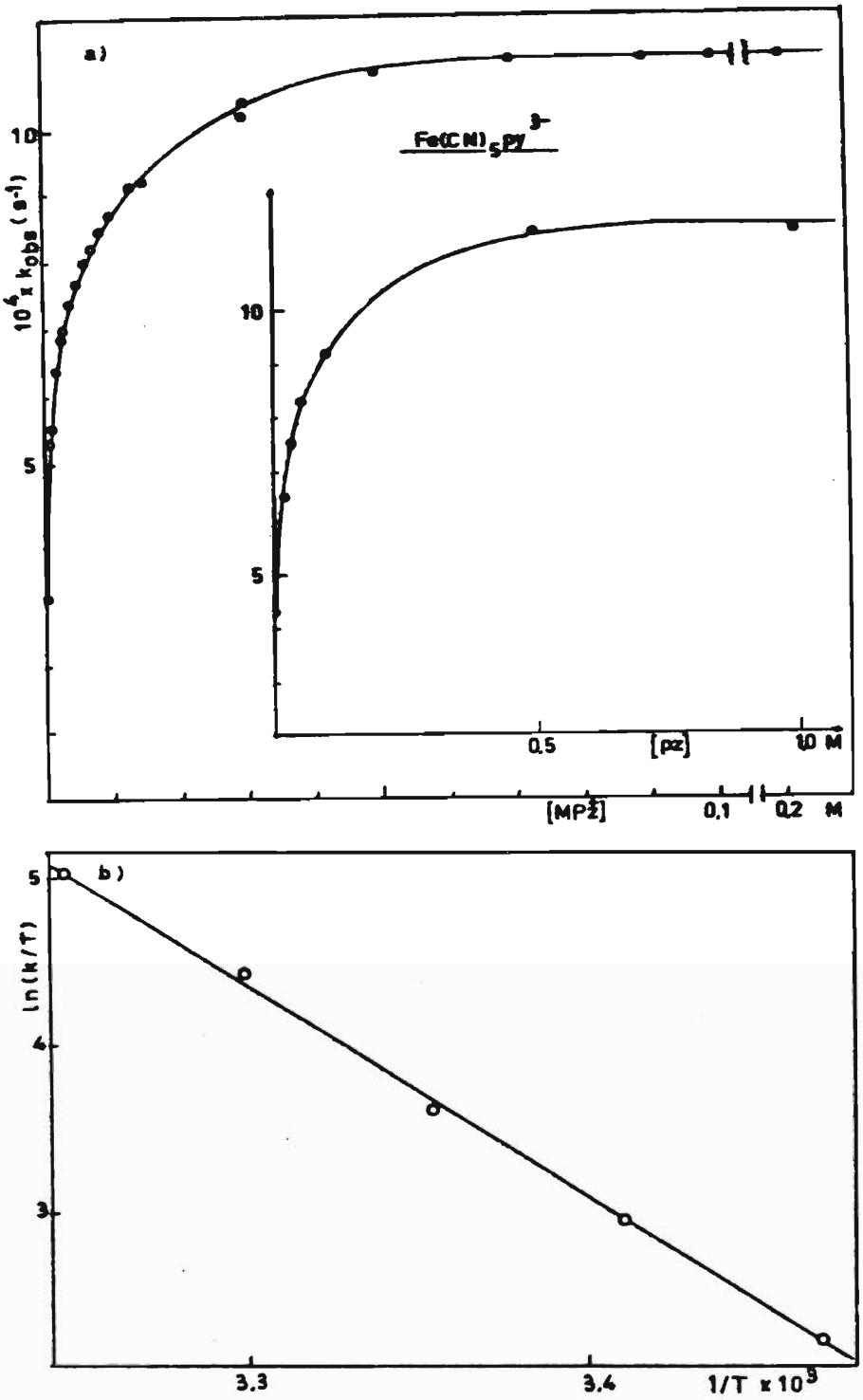


Figura 9.1 - (a) Comportamento de saturação para o complexo $Fe(CN)_5py^{3-}$ em função de [MPz] e [pz] (interna). (b) Dependência da temperatura, no ponto de saturação.

Tabela 9.2 - continuação

Condições: $[py] = 5,0 \times 10^{-2}$ M , $\mu = 1,00$ M , $LiClO_4$,
$[Fe(CN)_5py^{3-}] = 5,0 \times 10^{-5}$ M , T = 25,0 °C

A substituição do íon N-metil pirazínio por pirazina conduziu exatamente aos mesmos resultados, podendo-se portanto concluir que o comportamento de saturação é uma propriedade exclusiva do complexo de partida. A constante de velocidade no ponto de saturação também permaneceu constante, dentro do erro experimental, o que indica tratar-se de um processo relacionado apenas com a piridina coordenada e não com o ligante atacante.

Os parâmetros de ativação, determinados em condições de saturação apresentaram-se iguais a $\Delta H^{\ddagger} = 24,9$ kcal/mol e $\Delta S^{\ddagger} = 11$ u.e., com erros prováveis de $\pm$ 0,5 kcal/mol e $\pm$ 2 u.e., respectivamente.

9.2 - Cinética de Substituição no Complexo Pentaciano(4-metil piridina)ferrato(II).

A cinética da reação

$$Fe(CN)_5pic^{3-} + MPz^{+} \rightleftharpoons Fe(CN)_5MPz^{2-} + pic$$

foi estudada em condições de pseudo-primeira ordem, seguindo-se a formação do produto em 661 nm. Os resultados obtidos estão mostrados na Tab. 9.3

A dependência da constante de velocidade com as concentrações do íon N-metil pirazínio está ilustrada na Fig. 9.2a. Na Fig. 9.2b tem-se a dependência da temperatura no ponto de saturação. Os parâmetros de ativação obtidos foram: $\Delta H^{\ddagger} = 24,0$ kcal/mol e $\Delta S^{\ddagger} = 9$.u.e., com erros prováveis de $\pm$ 0,5 kcal/mol e $\pm$ 2 u.e., respectivamente.

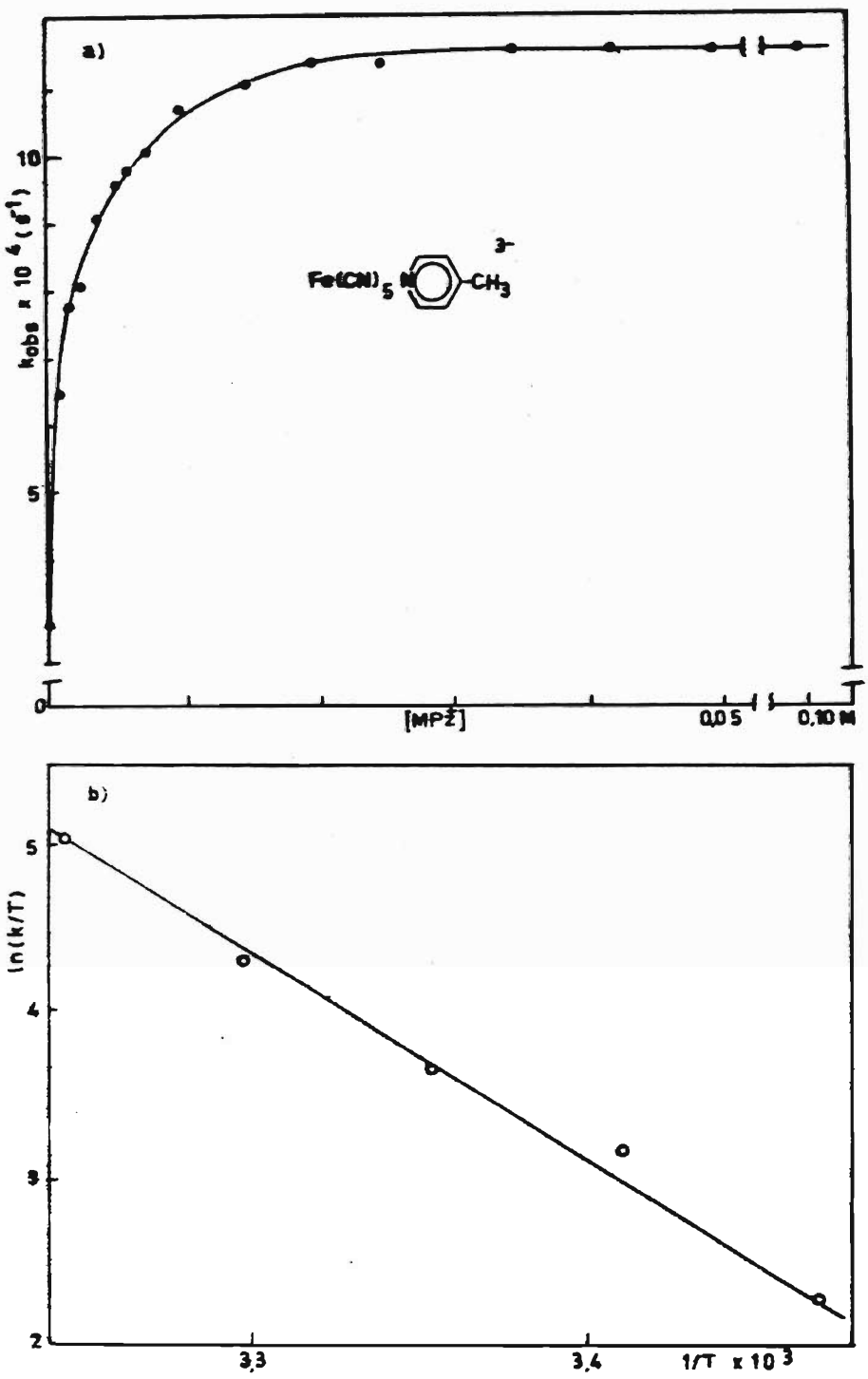


Figura 9.2 - (a) Comportamento de saturação para o complexo $Fe(CN)_5pic^{3-}$ em função de $[MPz^+]$. (b) Dependência da temperatura no ponto de saturação.

Tabela 9.3 - Cinética de substituição no complexo pentaciano-(4-metil piridina)ferrato(II) com o íon N-metil pirazínio.

T (°C)	$[MPz^+]$, (M)	k_{obs}, (s^{-1})
25,0	$1,00 \times 10^{-3}$	$6,4 \times 10^{-4}$
25,0	$2,50 \times 10^{-3}$	$8,0 \times 10^{-4}$
25,0	$5,00 \times 10^{-3}$	$9,5 \times 10^{-4}$
25,0	$7,5 \times 10^{-3}$	$10,0 \times 10^{-4}$
25,0	$1,00 \times 10^{-2}$	$10,7 \times 10^{-4}$
25,0	$1,50 \times 10^{-2}$	$11,0 \times 10^{-4}$
25,0	$2,50 \times 10^{-2}$	$11,3 \times 10^{-4}$
25,0	$5,00 \times 10^{-2}$	$11,5 \times 10^{-4}$
25,0	$1,00 \times 10^{-1}$	$11,5 \times 10^{-4}$
15,0	$1,00 \times 10^{-1}$	$2,8 \times 10^{-4}$
20,0	$1,00 \times 10^{-1}$	$5,7 \times 10^{-4}$
30,0	$1,00 \times 10^{-1}$	$22,5 \times 10^{-4}$
35,0	$1,00 \times 10^{-1}$	$48,_4 \times 10^{-4}$

Condições: $\mu = 1,00$ M, $LiClO_4$, $[pic] = 5,0 \times 10^{-3}$ M, $[Fe(CN)_5pic^{3-}] = 5 \times 10^{-5}$ M

9.3 Cinética de Substituição no Complexo Pentaciano(isonicotinamida)ferrato(II) com o íon N-metil pirazínio.

A cinética da reação

$$Fe(CN)_5isonic^{3-} + MPz^+ \rightleftharpoons Fe(CN)_5MPz^{2-} + isonic.$$

foi estudada em condições de pseudo-primeira ordem, de maneira análoga às reações anteriores. Também neste caso, verificou-se a ocorrência de saturação, estando os resultados reunidos na Tab. 9.4 e Figs. 9.3a e 9.3b.

Os parâmetros de ativação obtidos foram: $\Delta H^{\ddagger}$= 26,0 kcal/mol e $\Delta S^{\ddagger}$= 14 u.e., com erros prováveis de ± 0,5 kcal/mol e ± 2 u.e., respectivamente.

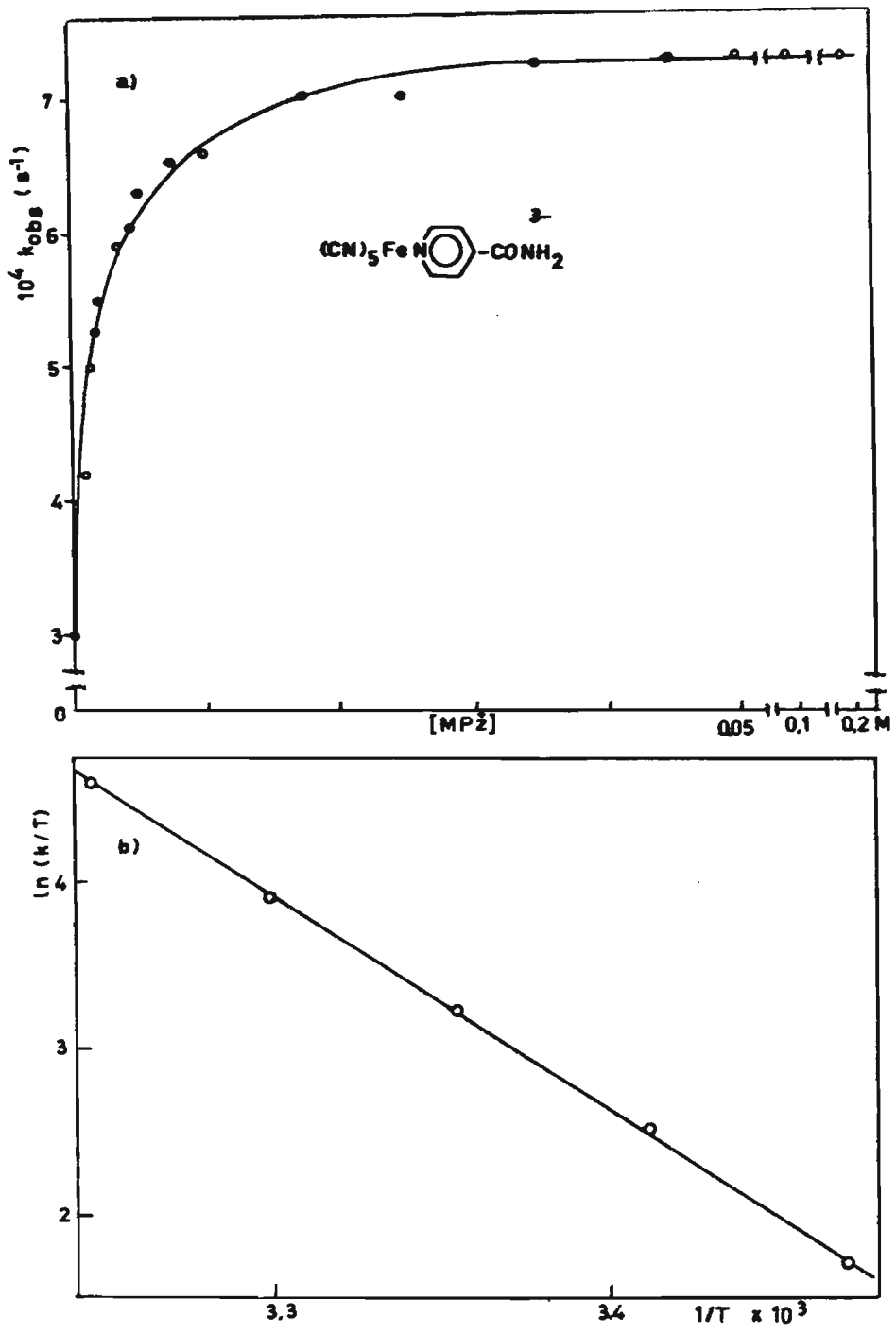


Figura 9.3 - (a) Comportamento de saturação para o complexo $Fe(CN)_5isonic^{3-}$, em função de $[MPz^+]$. (b) Dependência da temperatura, no ponto de saturação.

Tabela 9.4 - Cinética de substituição no complexo pentaciano-(isonicotinamida)ferrato(II) com o íon N-metil pirazínio.

T, (°C)	$[MPz^+]$, (M)	$k_{obs.}$ (s^{-1})
25,0	$1,00 \times 10^{-3}$	$4,2 \times 10^{-4}$
25,0	$1,50 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-4}$
25,0	$2,00 \times 10^{-3}$	$5,5 \times 10^{-4}$
25,0	$3,00 \times 10^{-3}$	$5,9 \times 10^{-4}$
25,0	$5,00 \times 10^{-3}$	$6,3 \times 10^{-4}$
25,0	$1,00 \times 10^{-2}$	$6,6 \times 10^{-4}$
25,0	$2,50 \times 10^{-2}$	$7,0 \times 10^{-4}$
25,0	$5,00 \times 10^{-2}$	$7,3 \times 10^{-4}$
25,0	$1,00 \times 10^{-1}$	$7,4 \times 10^{-4}$
25,0	$2,00 \times 10^{-1}$	$7,3 \times 10^{-4}$
15,0	$1,00 \times 10^{-1}$	$1,51 \times 10^{-4}$
20,0	$1,00 \times 10^{-1}$	$3,5 \times 10^{-4}$
30,0	$1,00 \times 10^{-1}$	$14,8 \times 10^{-4}$
35,0	$1,00 \times 10^{-1}$	$30,2 \times 10^{-4}$

Condições: μ = 1,00 M , $LiClO_4$, [isonic] = $5,0 \times 10^{-3}$ M , $[Fe(CN)_5isonic^{3-}] = 5 \times 10^{-5}$ M

9.4 - Cinética de Substituição no Complexo Pentaciano(pirazina) ferrato(II) com o íon N-metil pirazínio.

A cinética da reação

$$Fe(CN)_5pz^{3-} + MPz^+ \rightleftharpoons Fe(CN)_5MPz^{2-} + Pz$$

foi estudada de maneira análoga às anteriores. Os resultados obtidos estão mostrados na Tab. 95 e Figs. 9.4a e 9.4b.

Os parâmetros de ativação, no ponto de saturação, apresentaram-se iguais a: $\Delta H^{\ddagger}$= 26,4 kcal/mol e $\Delta S^{\ddagger}$= 14 u.e., com erros prováveis de ± 0,5 kcal/mol e ± 2 u.e., respectivamente.

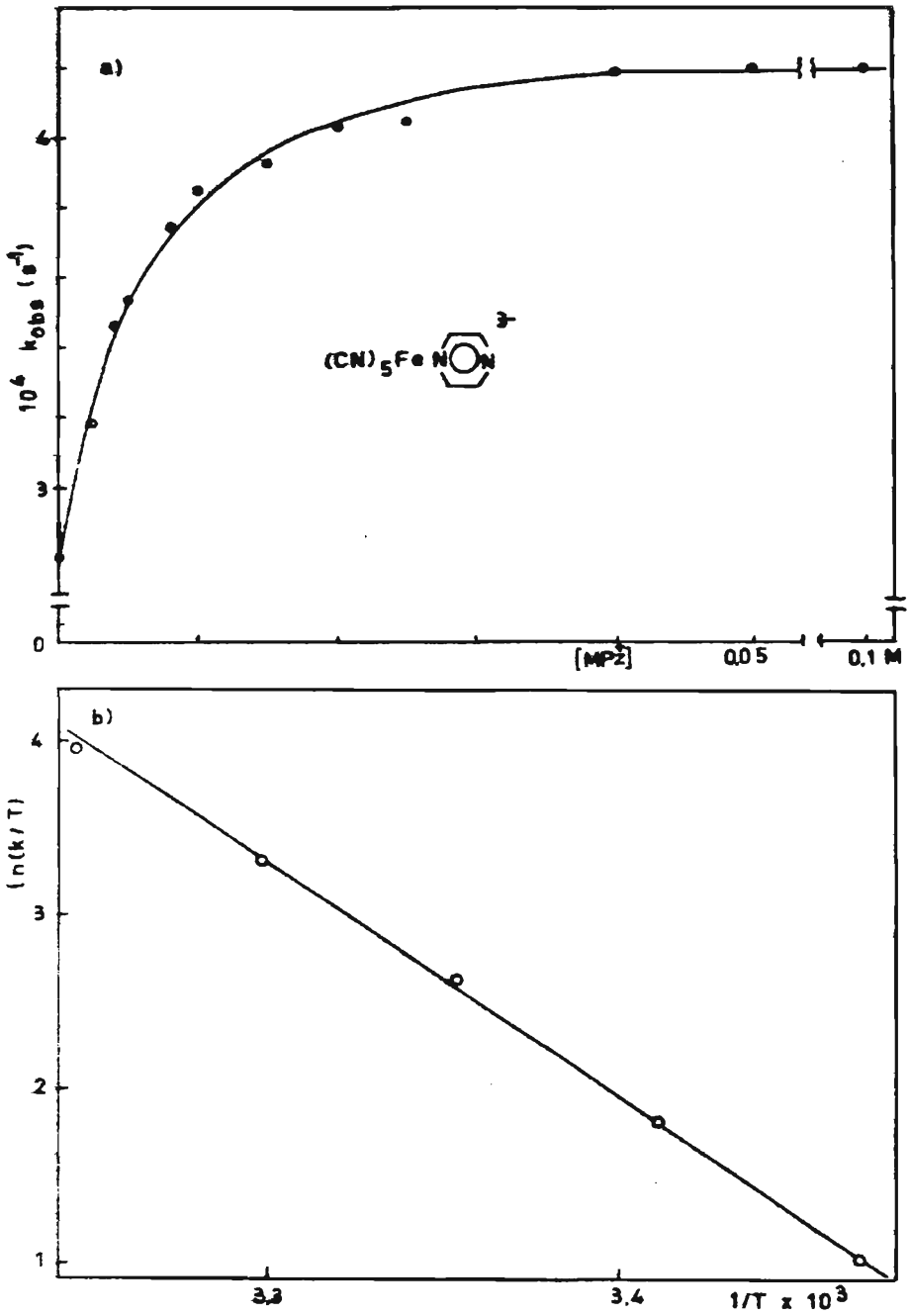


Figura 9.4 - (a) Comportamento de saturação para o complexo pentaciano(pirazina)ferrato(II) em função de [MPz]. (b) Dependência da temperatura, no ponto de saturação.

Tabela 9.6 - Cinética de substituição no complexo pentaciano-(pirazina)ferrato(II) com o íon N-metil pirazínio.

Temperatura (°C)	$[MPz^+]$, (M)	$k_{obs.}$ (s^{-1})
25,0	$3,00 \times 10^{-3}$	$3,18 \times 10^{-4}$
25,0	$5,00 \times 10^{-3}$	$3,54 \times 10^{-4}$
25,0	$1,00 \times 10^{-2}$	$3,85 \times 10^{-4}$
25,0	$1,50 \times 10^{-2}$	$3,92 \times 10^{-4}$
25,0	$2,50 \times 10^{-2}$	$4,05 \times 10^{-4}$
25,0	$5,00 \times 10^{-2}$	$4,20 \times 10^{-4}$
25,0	$1,00 \times 10^{-1}$	$4,18 \times 10^{-4}$
15,0	$1,00 \times 10^{-1}$	$0,82 \times 10^{-4}$
20,0	$1,00 \times 10^{-1}$	$1,82 \times 10^{-4}$
30,0	$1,00 \times 10^{-1}$	$8,2 \times 10^{-4}$
35,0	$1,00 \times 10^{-1}$	$1,54 \times 10^{-3}$

Condições: $\mu = 1,00$ M , $LiClO_4$, $[pz] = 5,0 \times 10^{-3}$ M , $[Fe(CN)_5pz^{3-}] = 5 \times 10^{-5}$M

9.5 Cinética de Substituição no Complexo Pentaciano(N-metil pirazínio)ferrato(II) com o ligante pirazina.

A reação

$$Fe(CN)_5MPz^{2-} + pz \rightleftharpoons Fe(CN)_5pz^{3-} + MPz^+$$

foi estudada em condições de saturação, a várias temperaturas, seguindo-se a formação do complexo com pirazina, em 458 nm. Os resultados estão mostrados na Tab. 9.7 e Fig. 9.5.

Os parâmetros de ativação obtidos apresentaram-se iguais a: $\Delta H^{\ddagger} = 27,5$ kcal/mol e $\Delta S^{\ddagger} = 18.$ u.e., com erros prováveis de $\pm$ 0,5 kcal/mol e $\pm$ 2 u.e., respectivamente.

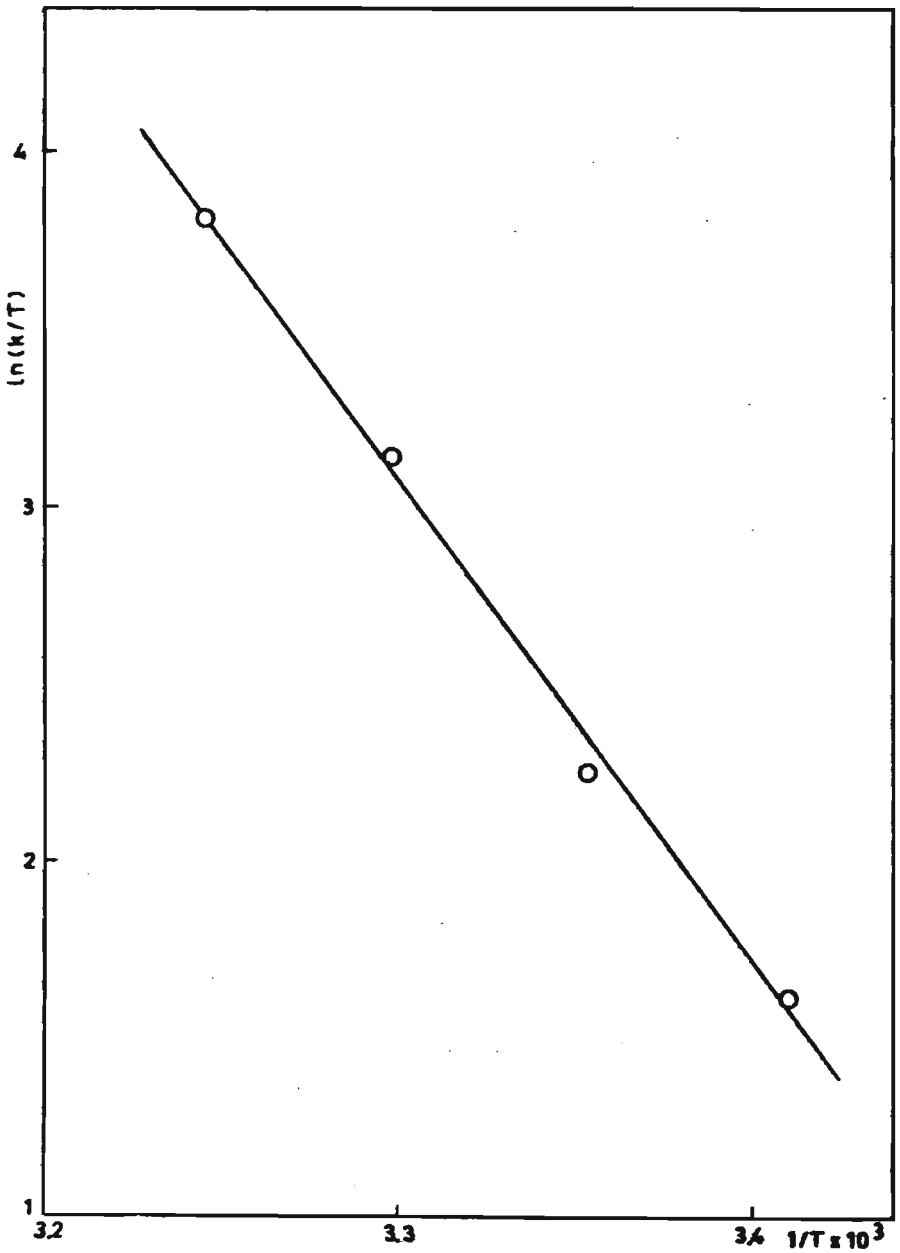


Figura 9.5 - Dependência de temperatura para a substituição no complexo pentaciano(N-metil pirazínio)ferrato(II) com o ligante pirazina, no ponto de saturação.

Tabela 9.6 - Cinética de Substituição no Complexo Pentaciano-(N-metil pirazínio)ferrato(II) com o ligante Pirazina.

Temp. (°C)	[pz] , (M)	$k_{obs.}(s^{-1})$
20,0	$1,00 \times 10^{-1}$	$1,50 \times 10^{-4}$
25,0	$1,00 \times 10^{-1}$	$2,85 \times 10^{-4}$
30,0	$1,00 \times 10^{-1}$	$7,0 \times 10^{-4}$
35,0	$1,00 \times 10^{-1}$	$14,0 \times 10^{-4}$

Condições: $\mu = 1,00$ M, $LiClO_4$, $[MPz^+] = 2,5 \times 10^{-3}$ M , $[Fe(CN)_5MPz^{2-}] = 1 \times 10^{-4}$ M

9.6 Mecanismo de Substituição nos Complexos de Pentacianoferrato(II) com Ligantes N-heterocíclicos.

O aspecto mais característico observado nos dados cinéticos colhidos para os complexos de pentacianoferrato-(II) com ligantes N-heterocíclicos, está na existência de um ponto de saturação nas constantes de velocidade , com respeito à concentração do reagente atacante.

O fato da constante de velocidade no ponto de saturação independer da natureza do ligante de ataque, sugere que a etapa determinante da reação envolve apenas o complexo de partida, como seria esperado para um mecanismo S_N1 limite.

Tomando-se como base o seguinte mecanismo:

$$Fe(CN)_5X^{3-}(aq) \underset{k_1}{\overset{k_{-1}}{\rightleftharpoons}} Fe(CN)_5^{3-}(aq) + X\ (aq)$$

$$Fe(CN)_5^{3-}(aq) + H_2O \overset{K}{\rightleftharpoons} Fe(CN)_5H_2O^{3-}(aq).$$

$$Fe(CN)_5^{3-}(aq) + L\ (aq) \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} Fe(CN)_5L^{3-}(aq)$$

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

$$\frac{d[Fe(CN)_5L^{3-}]}{dt} = k_{obs} \left\{ [Fe(CN)_5L^{3-}] - [Fe(CN)_5L^{3-}]_{\infty} \right\}$$

onde

$$k_{obs} = \frac{k_{-1}k_2[L] + k_1k_{-2}[X]}{k_2[L] + k_1[X]} \qquad \text{(eq. 9.1)}$$

conforme dedução apresentada no Apêndice 5.

Esse mecanismo permite prever dois pontos de fundamental importância:

1) Para uma concentração pequena do ligante X, à medida em que se aumenta a concentração do ligante atacante L, os termos $k_{-1}k_2[L]$ e $k_2[L]$ tendem a predominar no numerador e no denominador, respectivamente, da expressão da constante de velocidade. Visto que ambos aumentam proporcionalmente e considerando tratar-se de um quociente, a tendência de cancelamento faz com que a constante de velocidade caminhe para uma independência na concentração de L, ou seja, para um comportamento de saturação.
Quando [L] é muito maior que [X], a constante de velocidade reduz-se simplesmente a k_{-1}, que é o valor obtido no ponto de saturação. Em outras palavras,

$$[L] \gg [X] \Longrightarrow k_{obs} = k_{-1}$$

A constante de velocidade no ponto de saturação representa portanto a constante de velocidade de saída do ligante X, coordenado ao grupo pentacianoferrato(II). Isso explica também a independência do valor da constante no ponto de saturação, com respeito à natureza do ligante atacante, L.

2) Quanto a concentração de L 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 L, coordenado ao grupo pentacianoferrato(II). No caso de L ser o ligante N-metil pirazínio, k_{-2} é portanto, a constante de velocidade para a ruptura da ligação Fe-MPz^{+},

podendo ser lida diretamente nas Figs. de 9.1 a 9.6, nas interseções das curvas com o eixo das ordenadas.

Em outras palavras,

$$[L] \ll [X] \Longrightarrow k_{obs} = k_{-2}$$

Na expressão da constante de velocidade dada pela eq. 9.1, k_1 e k_2 representam as constantes de entrada dos ligantes X e L, na esfera interna de coordenação do grupo pentacianoferrato(II). A avaliação relativa desses valores já foi feita no capítulo anterior, no estudo de cinética de formação, onde o seguinte mecanismo foi postulado:

$$Fe(CN)_5H_2O^{3-} \underset{k_{-a}}{\overset{k_a}{\rightleftharpoons}} Fe(CN)_5^{3-} + H_2O$$

$$Fe(CN)_5^{3-} + L \xrightarrow{k_1} Fe(CN)_5L^{3-}$$

sendo a constante de velocidade observada igual a

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

Como o quociente k_a/k_{-a} é o mesmo para todos os complexos estudados, a introdução da constante de velocidade de formação, k_f, na equação 9.1 , conduz à expressão:

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

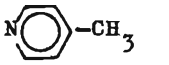
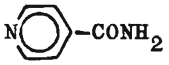
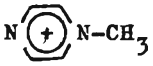
Considerando que k_{-1} e k_{-2} podem ser avaliados diretamente a partir dos dados experimentais e que k_{f1} e k_{f2} já são conhecidos dos estudos de cinética de formação , a introdução desses valores na expressão acima deve possibilitar gerar as curvas de saturação mostradas nas figuras anteriores.

Os resultados desse procedimento estão ilustrados diretamente nessas figuras, através dos pontos cheios,

podendo-se constatar a quase perfeita concordância com os dados experimentais. O fato de se conseguir gerar a curva experimental a partir das constantes de velocidade determinadas independentemente, mostra a consistência dos mecanismos postulados e faz com que o presente estudo constitua provavelmente o primeiro exemplo de caso S_N1 limite, realmente comprovado.

As constantes de velocidade para o processo de saída do ligante heterocíclico coordenado, k_{-1}, estão reunidas na Tab. 9.7, juntamente com os valores dos parâmetros de ativação, para comparação.

Tabela 9.7 - Parâmetros cinéticos para a substituição nos complexos de pentacianoferrato(II) com ligantes N-heterocíclicos.

$Fe(CN)_5L$, L=	$\nu_{max.}$ [a] (kK)	pKa[b]	$10^4.k_{-1}$ (s^{-1})	$\Delta H^{\ddagger}$ (kcal/mol)	$\Delta S^{\ddagger}$ u.e.
	28,1	6,11	11,5	24,0	+ 9
	27,6	5,30	11,0	24,8	+11
	23,0	3,65	7,3	26,0	+14
	22,2	0,6	4,2	26,4	+14
	15,1	$<-5,8$	2,8	27,5	+18

a) número de onda do máximo de absorção da banda de transfer. de elétrons.
b) pKa do ligante livre, conf. ref. citadas anteriormente.

Como pode ser visto na Tab. 9.7, em todos os casos, a substituição dos ligantes coordenados se processa com uma variação positiva na entropia de ativação, característica de um mecanismo S_N1.

Na maior parte dos compostos de coordenação conhecidos, envolvendo íons de metais de transição, a basicidade do ligante desempenha um papel importante e mesmo decisivo na determinação das suas propriedades. Nos complexos de pentacianoferrato(II) contudo, tanto k_{-1} como as entalpias de ativação seguem a ordem inversa da esperada com base no pKa do ligante heterocíclico. Esses parâmetros seguem na realidade, a mesma ordem já bem estabelecida para as afinidades eletrônicas dos ligantes, indicando portanto uma predominância dos efeitos da "back-donation" sobre os efeitos da basicidade nesses compostos.

A avaliação quantitativa dos efeitos das variações nas basicidades e nas afinidades eletrônicas sobre a reatividade dos complexos de pentacianoferrato(II) é bastante difícil de ser efetuada, visto que ambos são competitivos. Os resultados mostram entretanto que o papel da "back-donation" nesses complexos é predominante, sendo os seus efeitos compensados em grande parte pela diminuição na basicidade, resultando numa variação relativamente pequena da reatividade dentro da série.

9.7 Cinética de Substituição nos Complexos Aminopentacianoferrato(II) e Pentaciano(metil amino)ferrato(II) com o íon N-metil pirazínio.

O estudo cinético da substituição nos complexos de pentacianoferrato(II) com bases nitrogenadas saturadas poderia fornecer alguma informação sobre a importância da basicidade na reatividade dos mesmos e serviria ao mesmo tempo, como comparação para os complexos com as bases heterocíclicas já estudadas.

Os ligantes NH_3 e NH_2CH_3 foram escolhidos por serem bases relativamente fortes e praticamente isentos de impedimentos estéricos.

Os resultados obtidos para a cinética da reação:

$$Fe(CN)_5NH_3^{3-} + MPz^+ \rightleftharpoons Fe(CN)_5MPz^{2-} + NH_3$$

estão reunidos na Tab. 9.8. As medidas foram efetuadas em condições de pseudo-primeira ordem na presença de NH_3, 5 x10^{-3} M, e NH_4Cl, 0,100 M . A força iônica foi ajustada a 1,00 M com perclorato de lítio.

O procedimento adotado nessas experiências foi diferente com respeito aos demais, no que se refere ao emprego de técnicas de seringa para a mistura de reagentes, devido ao fato da reação se processar com relativa rapidez.

Tabela 9.8 - Cinética de Substituição no Complexo Aminopentacianoferrato(II) com o íon N-metil pirazínio

Temp. (°C)	$[MPz^+]$, (M)	k_{obs} (s^{-1})
25,0	1,00 x 10^{-3}	0,34 x 10^{-2}
25,0	2,00 x 10^{-3}	0,63 x 10^{-2}
25,0	5,00 x 10^{-3}	1,13 x 10^{-2}
25,0	1,00 x 10^{-2}	1,32 x 10^{-2}
25,0	1,50 x 10^{-2}	1,46 x 10^{-2}
25,0	3,00 x 10^{-2}	1,66 x 10^{-2}
25,0	6,00 x 10^{-2}	1,72 x 10^{-2}
25,0	8,0 x 10^{-2}	1,77 x 10^{-2}
25,0	1,00 x 10^{-1}	1,75 x 10^{-2}
25,0	1,00 x 10^{-1},a	1,74 x 10^{-2}
10,0	1,00 x 10^{-1}	0,22 x 10^{-2}
12,5	1,00 x 10^{-1}	0,34 x 10^{-2}
15,0	1,00 x 10^{-1}	0,44 x 10^{-2}
17,5	1,00 x 10^{-1}	0,64 x 10^{-2}
20,0	1,00 x 10^{-1}	0,85 x 10^{-2}
22,5	1,00 x 10^{-1}	1,29 x 10^{-2}
29,8	1,00 x 10^{-1}	2,95 x 10^{-2}

Condições: μ = 1,00 M , $LiClO_4$, $[NH_3]$= 5,0 x 10^{-3} M ,
$[NH_4Cl]$ = 0,100 M , $[Fe(CN)_5NH_3^{3-}]$= 5 x 10^{-5} M
Observações: a) usando-se o ligante isonicotinamida no lugar de MPz^+.

O comportamento de saturação da constante de velocidade com a concentração do íon N-metil pirazínio pode ser constatado na Fig. 9.6a.

O valor obtido para a constante cinética de dissociação da amônia coordenada, k_{-1}, é igual a 1,75 x 10^{-2} s^{-1}. Os parâmetros de ativação calculados a partir do gráfico da Fig. 9.6b foram: $\Delta H^{\ddagger}$ = 22,4 kcal/mol e $\Delta S^{\ddagger}$ = 8. u.e., com erros prováveis de ± 0,5 kcal/mol e ± 2 u.e., respectivamente.

A cinética de substituição no complexo pentaciano(metil amino)ferrato(II) foi estudada segundo a técnica convencional, em condições de pseudo-primeira ordem.

$$Fe(CN)_5NH_2CH_3^{3-} + MPz^{+} \rightleftharpoons Fe(CN)_5MPz^{2-} + NH_2CH_3$$

As reações foram efetuadas numa concentração da amina livre igual a 5,0 x 10^{-3} M, na presença de cloreto de metil amônio, 0,100 M . Os resultados obtidos estão mostrados na Tab. 9.9 e Figs. 9.7a e 9.7b.

Tabela 9.9 - Cinética de substituição no complexo pentaciano-(metil amino)ferrato(II) com o íon N-metil pirazínio.

Temp. (°C)	$[MPz^+]$,(M)	$k_{obs.}$ (s^{-1})
25,0	2,42 x 10^{-3}	1,51 x 10^{-3}
25,0	4,85 x 10^{-3}	1,98 x 10^{-3}
25,0	8,3 x 10^{-3}	2,15 x 10^{-3}
25,0	2,13 x 10^{-2}	2,74 x 10^{-3}
25,0	5,6 x 10^{-2}	2,83 x 10^{-3}
25,0	7,8 x 10^{-2}	2,85 x 10^{-3}

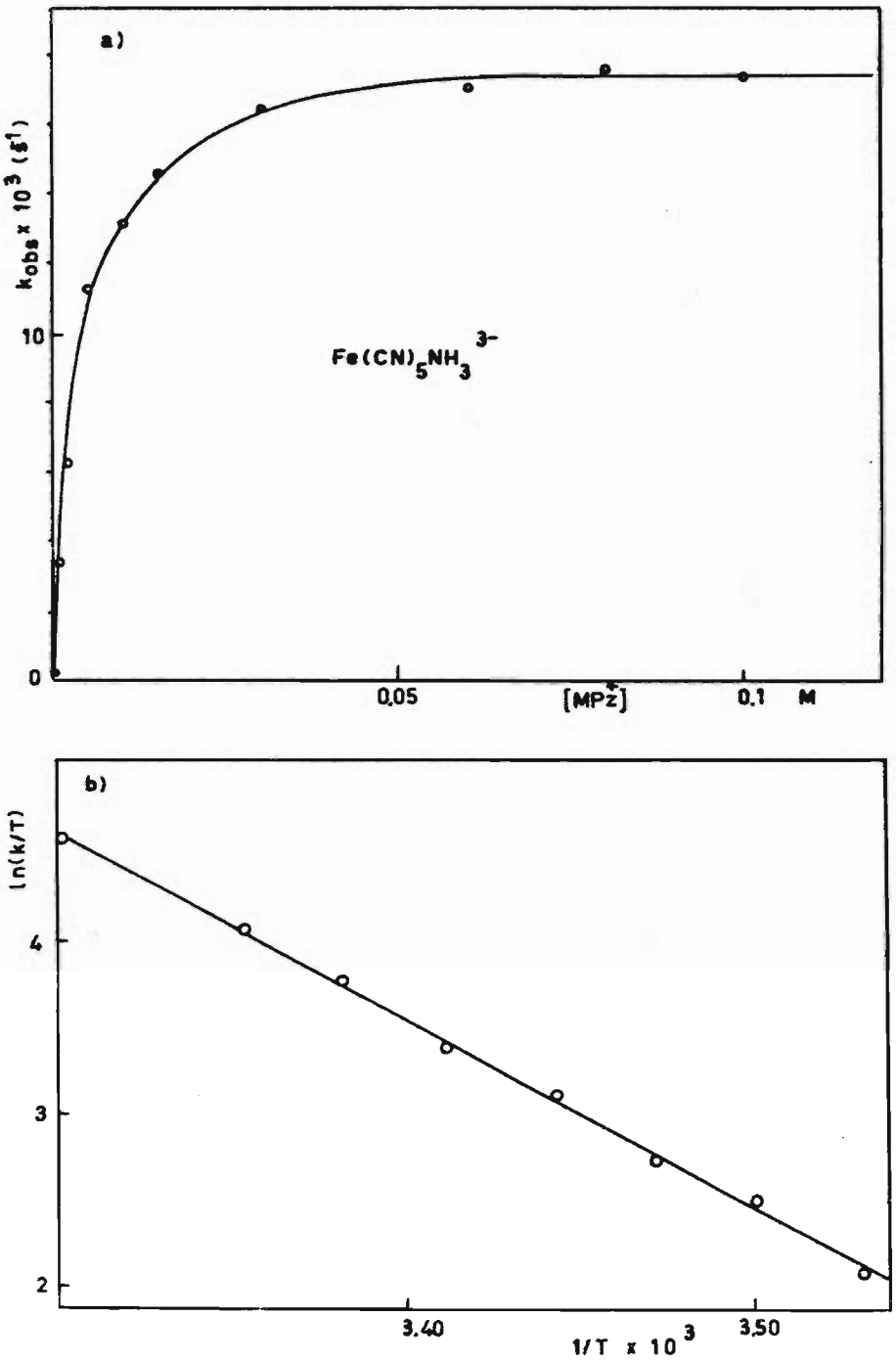


Figura 9.6 - (a) Comportamento de saturação para o complexo aminopentacianoferrato(II) em função de $[MPz^+]$. (b) Dependência da temperatura, no ponto de saturação.

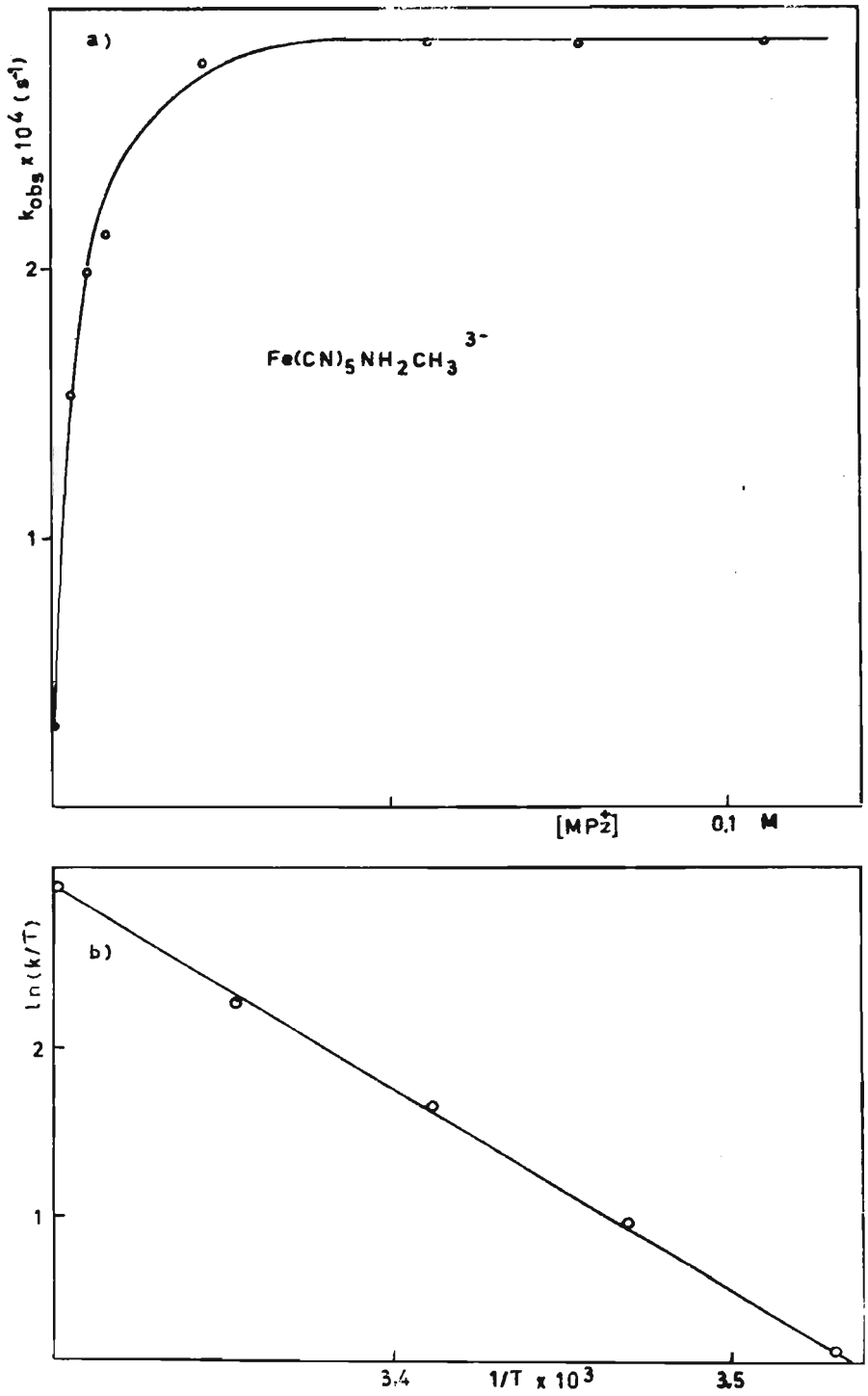


Figura 9.7 - (a) Comportamento de saturação para o complexo pentaciano(metil amino)ferrato(II) em função de $[MPz^+]$. (b) Dependência da temperatura no ponto de saturação.

tabela 9.9 - continuação

Temp. (°C)	$[MPz^+]$, (M)	$k_{obs.}$ (s^{-1})
25,0	$1,06 \times 10^{-1}$	$2,85 \times 10^{-3}$
25,0	$1,00 \times 10^{-1}$,a	$2,86 \times 10^{-3}$
10,0	$1,00 \times 10^{-1}$	$0,35 \times 10^{-3}$
15,0	$1,00 \times 10^{-1}$	$0,76 \times 10^{-3}$
19,8	$1,00 \times 10^{-1}$	$1,46 \times 10^{-3}$
30,0	$1,00 \times 10^{-1}$	$5,7 \times 10^{-3}$

Condições: μ = 1,00 $LiClO_4$, $[NH_2CH_3]$ = $5,0 \times 10^{-3}$ M
$[\overset{+}{N}H_3CH_3\ \overset{-}{Cl}]$ = 0,100 M , $[Fe(CN)_5NH_2CH_3^{3-}]$ = 5×10^{-5} M
Observações: a) usando-se isonicotinamida no lugar de MPz^+.

A constante de velocidade no ponto de saturação apresentou-se igual a $2,85 \times 10^{-3}\ s^{-1}$. Os parâmetros de ativação obtidos foram: $\Delta H^{\ddagger}$ = 23,3 kcal/mol e $\Delta S^{\ddagger}$ = 8 u.e., com erros prováveis de ± 0,5 kcal/mol e ± 2 u.e., respectivamente.

9.8 Tentativa de avaliação dos efeitos da basicidade e da "back-donation" na cinética de substituição nos complexos de pentacianoferrato(II).

Os parâmetros cinéticos para a substituição nos complexos de pentacianoferrato(II) com ligantes N-heterocíclicos encontram-se condensados na Tab. 9.7 . Na tabela 9.10 encontram-se coletados os parâmetros correspondentes, para os complexos com os ligantes saturados H_2O, NH_3 e NH_2CH_3 .

Tabela 9.10 - Parâmetros cinéticos para a substituição nos complexos de pentacianoferrato(II) com H_2O, NH_3 e NH_2CH_3.

$Fe(CN)_5L$, L=	pKa[a]	$k_{-1}(s^{-1})$	$\Delta H^{\ddagger}$(kcal/mol)	$\Delta S^{\ddagger}$(u.e)
H_2O	-1,74[b]	3x 10^{2},[d]	15,5	5
NH_3	9,24[c]	1,75x10^{-2}	22,4	8
NH_2CH_3	10,63[c]	2,85x10^{-3}	23,3	8

a) valores referentes ao ligante livre

b) Ref. 214 c) Ref. 215 d) em $M^{-1}s^{-1}$.

Os dados da Tab. 9.10 mostram que a basicidade dos ligantes tem uma influência extremamente grande na reatividade dos complexos de pentacianoferrato(II). O aumento gradativo das entalpias de ativação com a basicidade é consistente com o comportamento normalmente encontrado na química de coordenação.

Para efeito de comparação, os valores de pk_{-1} para os complexos com os diversos ligantes, saturados e insaturados, estão colocados no gráfico da Fig. 9.8, em função das basicidades relativas à água.

A variação de pk_{-1} em função do pKa parece seguir o comportamento esperado com base nas relações lineares de energia livre, de Edwards[20], tanto no caso dos ligantes saturados como nos insaturados. Assumindo-se que a energia livre de ativação, e portanto pk_{-1} , possa ser desdobrada numa soma de 2 termos devidos à contribuição dos efeitos σ e dos efeitos π , as variações observadas ficariam representadas por

$$\log k = \alpha\sigma + \beta\pi$$

onde α e β são constantes de proporcionalidade, e σ, a basicidade com respeito ao próton, em analogia com as relações derivadas por Edwards e por Green e colab[216].

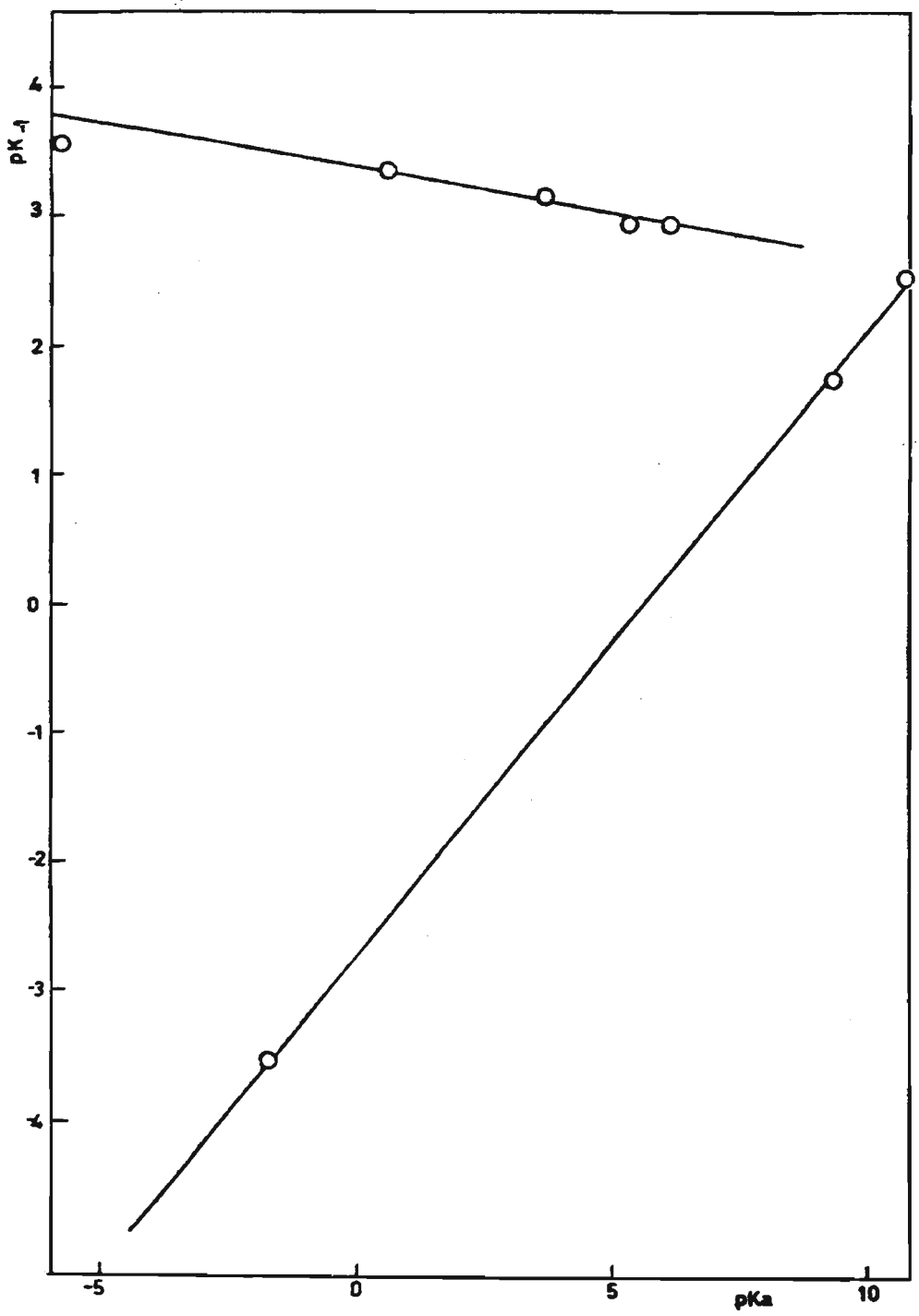


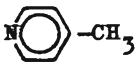
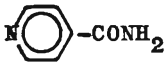
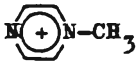
Figura 9.8 - Relações lineares de energia livre em função de pKa para os complexos de pentaciamoferrato(II).

Para os ligantes saturados o parâmetro π seria nulo e a energia livre de ativação variaria de acordo com

$$\log k = \alpha \, pK_a$$

No caso dos ligantes insaturados, a contribuição das interações π poderia ser avaliada caso a do termo σ fosse conhecida. Supondo que as contribuições σ nos complexos com as aminas saturadas e insaturadas seguissem a mesma lei, a avaliação da contribuição π poderia ser feita por inspecção direta na Fig. 9.8. Os resultados estão mostrados na Tab.9.11.

Tabela 9.11 - Avaliação empírica das contribuições σ e π para a energia livre de ativação, nos complexos de pentacianoferrato(II) com ligantes N-heterocíclicos.

$Fe(CN)_5L$, L =	$\bar{\nu}$max. (kK)	$\Delta G_{\pi}^{\ddagger}$ (kcal/mol)	$\Delta G_{\sigma}^{\ddagger}$ (kcal/mol)
NH_3	-	0	20,0
	28,1	3,7	17,6
	27,6	4,4	17,1
	23,0	5,5	16,3
	22,2	7,8	14,3
	15,1	12,8	9,5

Os dados da Tab. 9.11 confirmam o aumento das interações π , com a diminuição da energia de transferência de elétrons, previsto teóricamente no Cap. 4.

O procedimento usado para a avaliação das contribuições σ e π para a energia livre de ativação é contudo sujeito a críticas, pois assume que os efeitos das basicidades dos ligantes saturados e insaturados são comparáveis e ignora

a importância dos efeitos sinergísticos que envolvem ambas as interações. Apesar desse fato, as variações relativas dentro da série apresentam-se bastante consistentes e explicam satisfatoriamente o comportamento observado com relação aos parâmetros cinéticos obtidos para a substituição nos complexos de pentacianoferrato(II).

Dennenberg e Darensbourg[217] mostraram recentemente que em complexos do tipo $M(CO)_5X$, onde M = Cr, Mo, W e X são aminas diversas, incluindo derivados de piridina, a velocidade de saída de X decresce linearmente com a sua basicidade. Os complexos com piridina e picolina apresentaram-se mais estáveis que os outros, com ligantes saturados de basicidades comparáveis, fato que foi por eles atribuido às interações de "back-donation".

A comparação entre os complexos de fórmula $M(CO)_5X$ e $M(CN)_5X^{3-}$ revela um aspecto bastante interessante. O poder receptor mais acentuado dos grupos carbonílicos em relação aos grupos cianetos faz com que nos complexos $M(CO)_5X$ o metal seja um doador π aparentemente mais fraco que nos análogos com cianeto. Assim, seria provável que nesses complexos carbonílicos, o poder doador σ do ligante X fosse mais importante que a sua capacidade receptora no sentido π. Isso justificaria o aumento da estabilidade dos complexos estudados por Dennenberg e Darensbourg, em função da basicidade do ligante, mesmo em se tratando dos derivados heterocíclicos insaturados como piridina e picolina.

Os resultados cinéticos obtidos para os complexos de pentacianoferrato(II) permitem concluir que nesses complexos, tanto as interações π como as σ desempenham papéis de grande importância, porém numa série, as interações π aumentam mais rapidamente que o decréscimo das interações σ, fazendo com que as propriedades relativas sejam determinadas pe-

las primeiras.

9.9 - Cinética de Substituição no Complexo Pentaciano(dimetil sulfóxido)ferrato(II).

A cinética da reação

$$Fe(CN)_5dmso^{3-} + MPz^{+} \rightleftharpoons Fe(CN)_5MPz^{2-} + dmso$$

foi estudada com o intuito de se obter informações sobre a estabilidade da ligação Fe(II)-dmso e como teste para o mecanismo S_N1 postulado para os complexos com as bases amínicas nitrogenadas.

Os resultados obtidos estão mostrados na Tab. 9.12 e Figs.9.9a e 9.9b.

Tabela 9.12 - Cinética de Substituição no Complexo Pentaciano (dimetil sulfóxido)ferrato(II) com o íon N-metil pirazínio.

Temp. (°C)	$[MPz^+]$,(M)	$k_{obs.}(s^{-1})$
25,0	$6,2 \times 10^{-3}$	$1,35 \times 10^{-4}$
25,0	$1,25 \times 10^{-2}$	$1,06 \times 10^{-4}$
25,0	$2,50 \times 10^{-2}$	$0,93 \times 10^{-4}$
25,0	$5,00 \times 10^{-2}$	$0,82 \times 10^{-4}$
25,0	$1,00 \times 10^{-1}$	$0,75 \times 10^{-4}$
25,0	$2,00 \times 10^{-1}$	$0,75 \times 10^{-4}$
20,0	$2,00 \times 10^{-1}$	$0,36 \times 10^{-4}$
30,0	$2,00 \times 10^{-1}$	$1,64 \times 10^{-4}$
35,0	$2,00 \times 10^{-1}$	$3,60 \times 10^{-4}$
40,0	$2,00 \times 10^{-1}$	$6,7 \times 10^{-4}$

Condições: $\mu = 1,00$ M , $LiClO_4$, $[dmso] = 5,0 \times 10^{-3}$ M
$[Fe(CN)_5dmso^{3-}] = 5 \times 10^{-5}$ M

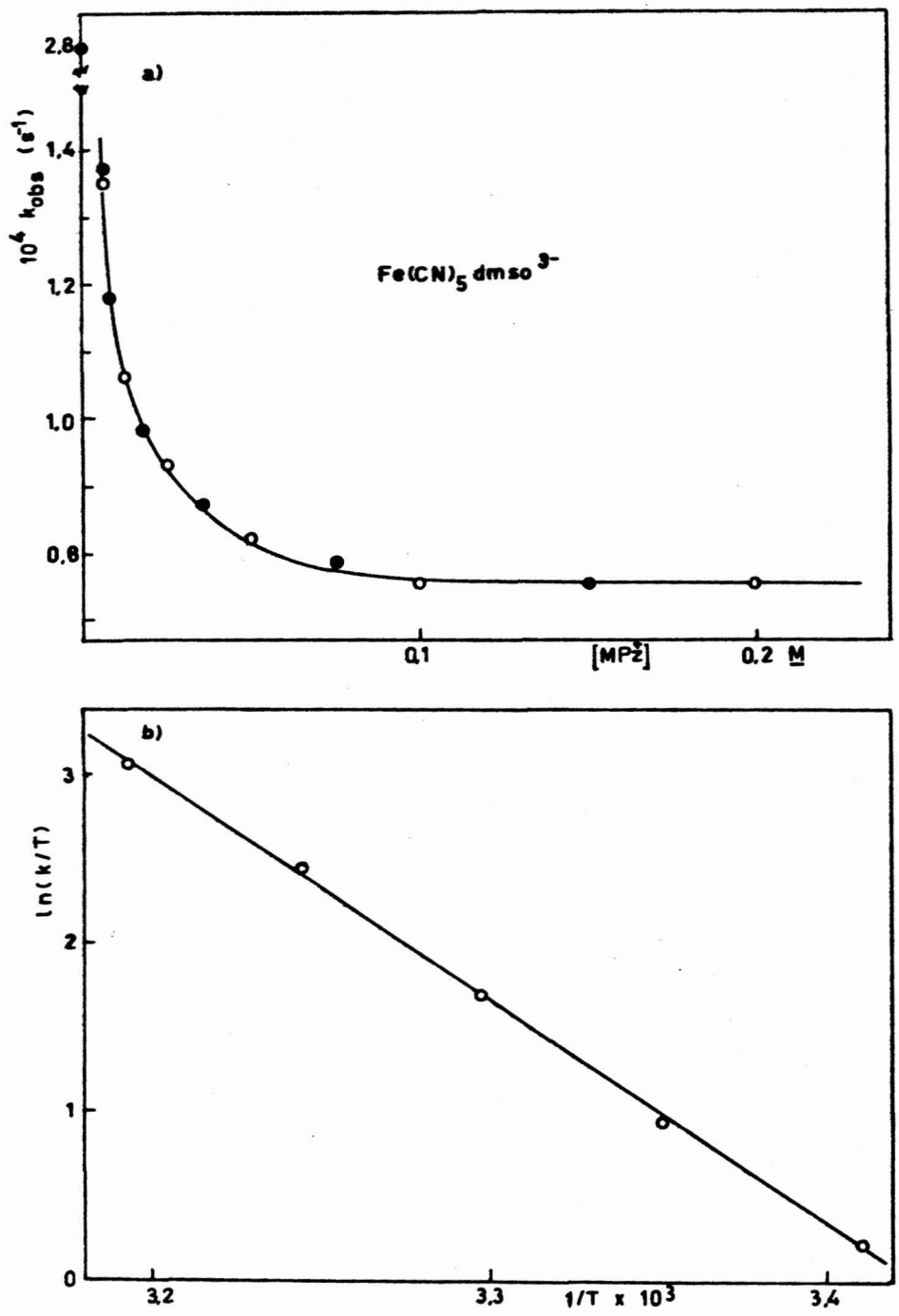


Figura 9.9 - (a) Comportamento de saturação para o complexo pentaciano(dimetil sulfóxido)ferrato(II) em função de $[MPz^+]$. (b) Dependência da temperatura, no ponto de saturação.

Como pode ser constatado na Fig. 9.9, as constantes de velocidade decrescem com a concentração do reagente, fato que apesar de parecer um pouco estranho, pode ser explicado perfeitamente através da lei de velocidade

$$k_{obs} = \frac{k_{-1}k_{f2}\,[MPz^+] \quad + \quad k_{f1}k_{-2}\,[dmso]}{k_{f1}[dmso] \quad + \quad k_{f2}\,[MPz^+]}$$

onde k_{-1} é a constante de saída do dmso coordenado e k_{-2} é a constante de saída do íon MPz^+; k_{f1} e k_{f2} são as constantes de velocidade de formação dos complexos com dmso e MPz^+, respectivamente.

Quando a concentração de dmso é muito maior que a de MPz^+, k_{obs} torna-se igual a k_{-1}, o qual pode ser lido diretamente na Fig. 9.9a como sendo $7,5 \times 10^{-5}\ s^{-1}$. O fato de k_{-1} ser menor que k_{-2} faz com que a constante de velocidade observada diminua à medida em que a concentração de dmso se aproxima do ponto de saturação.

A introdução dos valores das constantes k_{-1}, k_{-2}, k_{f1} e k_{f2} na expressão anterior permite gerar a curva experimental, como pode ser visto pelos pontos cheios na Fig. 9.9a. Os parâmetros de ativação calculados para o complexo com dimetil sulfóxido apresentaram-se iguais a: $\Delta H^{\ddagger} = 26,5$ kcal/mol e $\Delta S^{\ddagger} = 11$ u.e., com erros prováveis de $\pm$ 0,5 kcal/mol e $\pm$ 2 u.e., respectivamente.

9.10 Comparações entre as constantes de estabilidade dos complexos de pentacianoferrato(II).

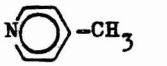
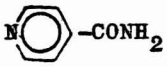
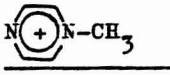
As constantes de equilíbrio para as reações do tipo

$$Fe(CN)_5H_2O^{3-} + L \rightleftharpoons Fe(CN)_5L^{3-} + H_2O$$

podem ser determinadas a partir dos dados cinéticos, considerando que $K = k_{f1}/k_{-1}$.

Os valores obtidos para os complexos com ligantes N-heterocíclicos estão reunidos na Tab. 9.13, para comparação.

Tabela 9.13 - Constantes de estabilidade dos complexos de pentacianoferrato(II), com ligantes N-heterocíclicos insaturados.

$Fe(CN)_5L$, L	$\nu_{max.}$ (kK)	k_f ($M^{-1}s^{-1}$)	k_{-1} (s^{-1})	K (M^{-1})
	28,1	$3,54x10^2$	$11,5x10^{-4}$	$3,1x10^5$
	27,6	$3,65x10^2$	$11,0x10^{-4}$	$3,3x10^5$
	23,0	$2,96x10^2$	$7,3x10^{-4}$	$4,0x10^5$
	22,2	$3,80x10^2$	$4,2x10^{-4}$	$9,0x10^5$
	15,1	$5,50x10^2$	$2,8x10^{-4}$	20, $x10^5$

As constantes de estabilidade para esses complexos seguem a ordem esperada com base nas interações de "back-donation". Os efeitos do aumento da afinidade eletrônica desses ligantes crescem mais rapidamente que os efeitos da basicidade, refletindo não apenas na constante de saída do ligante coordenado, como também na constante de estabilidade do complexo.

Comparando-se agora as constantes de estabilidade dos complexos de pentacianoferrato(II) com alguns dos diversos ligantes saturados e insaturados estudados, (Tab. 9.14) , pode-se então constatar a ocorrência de uma variação mais ampla, seguindo entretanto a ordem prevista pela basicidade e "back-donation".

Nos estudos dos espectros eletrônicos, mostrou-se que a banda d-d observada nesses complexos reflete fundamentalmente a variação do parâmetro Dq. O aumento de Dq previs-

to pelo deslocamento da banda d-d para energias mais altas, como está mostrado na Tab. 9.14, deveria ser acompanhado de um aumento na energia de estabilização do campo cristalino que far-se-ia sentir tanto nos parâmetros cinéticos como nos parâmetros termodinâmicos do complexo. Os valores das constantes de estabilidade e das constantes cinéticas dos complexos mostrados nessa tabela parecem comprovar a validade dessa afirmativa, pois seguem a mesma ordem que a do campo cristalino.

Tabela 9.14 - Constantes de estabilidade de complexos de pentacianoferrato(II) com ligantes saturados e insaturados.

$Fe(CN)_5L$, L	$\nu_{max.}^{(d-d)}$ (kK)[b]	k_f ($M^{-1}s^{-1}$)	k_{-1} (s^{-1})	K (M^{-1})
H_2O	22,5	-	-	1
NH_3	25,2	$3 \times 10^{2,a}$	$1,75 \times 10^{-2}$	2×10^4
NH_2CH_3	25,5	$3 \times 10^{2,a}$	$2,85 \times 10^{-3}$	1×10^5
	26,3	$3,8 \times 10^2$	$4,2 \times 10^{-4}$	$9,0 \times 10^5$
dmso	28,4	$2,4 \times 10^2$	$7,5 \times 10^{-5}$	$3,2 \times 10^6$

a) estimado a partir dos dados de cinética de substituição.
b) energia da banda d-d.

Como já foi comentado anteriormente, o parâmetro de campo cristalino, 10 Dq, envolve as interações eletrônicas entre o metal e o ligante, tanto as do tipo σ como as do tipo π. Assim, novamente, o aumento de 10 Dq na ordem mostrada na Tab. 9.14, indica para os ligantes saturados, um aumento na intensificação das interações σ. Para o caso dos ligantes insaturados, a diminuição esperada para as interações σ em virtude da diminuição da basicidade é sobrepujada pelo aumento das interações π.

A posição do complexo com dimetil sulfóxido com respeito aos demais, é consistente com a existência de in-

terações π bastante fortes, eliminando praticamente a possibilidade de que a sua coordenação se verifique através do átomo de oxigênio. A concordância dos dados cinéticos, termodinâmicos e espectrais aponta quase que inequivocamente para a coordenação através do enxofre, o que é reforçado ainda mais pela estreita semelhança entre as propriedades desse complexo com as do análogo de pentaaminrutênio(II), onde a identidade do átomo ligante ficou definitivamente estabelecida pelos estudos de raios-X.

.. // ..

10. Cinética e Mecanismo de Formação do Complexo Pentaamin(N-metil pirazínio)rutênio(II).

Os estudos sobre a cinética e o mecanismo de formação do complexo pentaamin(N-metil pirazínio)rutênio(II) foram efetuados na mesma época em que estavam sendo realizadas por Allen e Ford e por Shepherd e Taube, os estudos sobre a reatividade do íon pentaaminaquorutênio(II).

O interesse inicial por esse tema residia no fato de se esperar a ocorrência de interações de transferência de carga extremamente fortes entre o grupo pentaaminrutênio-(II) e o íon N-metil pirazínio, como realmente foi comprovado. Esse fato dava origem à questão: "teriam as interações de back-donation alguma influência sobre o processo de substituição ou seria esse sistema comparável aos demais que estavam sendo estudados?".

Hoje, após a divulgação dos resultados obtidos por Allen e Ford[197] e por Shepherd e Taube[198], bem como a do presente estudo[73], essa pergunta parece ainda continuar válida. Isso se deve ao fato do rutênio(II) exibir um comportamento nem sempre fácil de ser racionalizado, especialmente quando isso é feito por comparação com os outros íons de metais de transição. Um exemplo disso está na cinética de aquação do complexo $Ru(NH_3)_6^{2+}$ estudada por Ford, Kuempel e Taube[52] onde o seguinte mecanismo foi postulado

$$Ru(NH_3)_6^{2+} + H^+ \longrightarrow Ru(NH_3)_6H^{3+}$$

$$Ru(NH_3)_6H^{3+} \xrightarrow{H^+} Ru(NH_3)_5H^{3+} + NH_4^+$$

$$Ru(NH_3)_5H^{3+} + H_2O \rightleftharpoons Ru(NH_3)_5H_2O^{2+} + H^+$$

para ser consistente com a lei de velocidade

$$\frac{d[NH_4^+]}{dt} = k\left[Ru(NH_3)_6^{2+}\right] + k'\left[Ru(NH_3)_6^{2+}\right]\left[H^+\right]$$

onde k e k' valem $9,4x10^{-6}\ s^{-1}$ e $1,3x10^{-3}M^{-1}s^{-1}$, respectivamente.

Considerando a saturação dos grupos NH_3 devida à sua coordenação com o íon metálico, a associação do próton só poderia ocorrer numa das faces do octaédro, formando um intermediário heptacoordenado.

Na aquação do complexo pentaamin (piridina)rutênio(II) Shepherd e Taube observaram algo semelhante ao caso anterior, tendo sido sugerido a formação de um intermediário do tipo

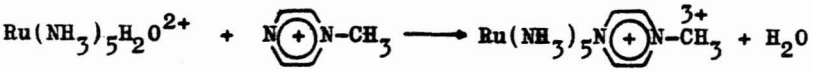
$$(NH_3)_5Ru(py)(H^+)^{3+}$$

Evidências de ataque do grupo eletrófilo NO^+ no complexo hexaaminrutênio(II) foram obtidas no estudo da reação desse complexo com $HONO^{218}$, tendo sido sugerido a formação de um intermediário do tipo $Ru(NH_3)_6NO^{3+}$ onde o grupo NO^+ estaria ligado a um dos orbitais t_{2g} cheios do íon metálico.

Apesar dos estudos de Allen e Ford e de Shepherd e Taube sobre a substituição do íon pentaaminaquorutênio(II) serem mais consistentes com um mecanismo S_N1, o mesmo parece não se aplicar ao sistema com o ligante N-metil pirazínio, como será mostrado a seguir.

10.1 Cinética de Formação do Complexo Pentaamin(N-metil pirazínio)rutênio(II).

A cinética da reação



foi estudada, partindo-se do íon pentaaminaquorutênio(II) gerado pela redução do pentaaminclororutênio(II) com amálgama

de zinco, em atmosfera de argônio. O ligante, inicialmente na forma de iodeto de N-metil pirazínio foi convertido no sal de paratoluenossulfonato, pela reação com paratoluenossulfonato de prata, seguido da remoção do iodeto de prata formado. A força iônica do meio foi ajustada com paratoluenossulfonato de lítio, devido ao pequeno poder complexante do ânion desse sal e à impossibilidade de se poder trabalhar com perclorato de lítio.

Foram feitos estudos sistemáticos dos efeitos da concentração, pH e temperatura sobre a velocidade da reação e também sobre o rendimento da mesma.

10.1a Influência da concentração sobre a velocidade da reação.

Os resultados das medidas cinéticas, efetuadas em pHs 4,50 e 1,02 , variando-se a concentração do íon N-metil pirazínio, estão mostrados na Tab. 10.1. As reações foram acompanhadas espectrofotometricamente em 540 nm, correspondente ao máximo de absorção do complexo pentaamin(N-metil pirazínio)rutênio(II).

Tabela 10.1 - Constantes de Velocidade para a formação do complexo pentaamin(N-metil pirazínio)rutênio(II) em pH 1,02 e 4,50

pH	$[MPz^+]$, (M)	$k_{obs.}$ (s^{-1})
1,02[a]	$6,2 \times 10^{-4}$	$0,85 \times 10^{-4}$
1,02	$2,50 \times 10^{-3}$	$1,24 \times 10^{-4}$
1,02	$3,70 \times 10^{-3}$	$1,43 \times 10^{-4}$
1,02	$7,5 \times 10^{-3}$	$1,56 \times 10^{-4}$
1,02	$1,50 \times 10^{-2}$	$1,80 \times 10^{-4}$
1,02	$3,00 \times 10^{-2}$	$2,11 \times 10^{-4}$
1,02	$5,0 \times 10^{-2}$	$2,20 \times 10^{-4}$
1,02	$1,00 \times 10^{-1}$	$2,15 \times 10^{-4}$

pH	$[MPz^+]$, (M)	$k_{obs}(s^{-1})$
1,02	$1,50 \times 10^{-1}$	$2,23 \times 10^{-4}$
1,02	$2,00 \times 10^{-1}$	$2,16 \times 10^{-4}$
4,50[b]	$8,0 \times 10^{-3}$	$1,35 \times 10^{-4}$
4,50	$2,00 \times 10^{-2}$	$5,5 \times 10^{-4}$
4,50	$5,0 \times 10^{-2}$	$1,05 \times 10^{-3}$
4,50	$1,25 \times 10^{-1}$	$1,66 \times 10^{-3}$
4,50	$1,87 \times 10^{-1}$	$2,16 \times 10^{-3}$
4,50	$3,12 \times 10^{-1}$	$2,37 \times 10^{-3}$
4,50	$3,75 \times 10^{-1}$	$2,40 \times 10^{-3}$

Condições: T = 30,0°C, μ = 1,00 p-toluenossulfonato de lítio

a) $[Ru(NH_3)_5H_2O^{2+}] = 3 \times 10^{-4}$ M, pH ajustado com ácido p-toluenossulfônico

b) $[Ru(NH_3)_5H_2O^{2+}] = 5 \times 10^{-5}$ M, pH ajustado com tampão acetato de sódio/ácido acético, 0,1 M.

A dependência das velocidades de reação com as concentrações do íon heterocíclico está ilustrada na Fig. 10.1a e 10.1b, para valores de pH iguais a 1,02 e 4,50, respectivamente.

A influência da concentração leva em ambos os casos a um comportamento de saturação, que varia entretanto com o pH do sistema. Também as constantes de velocidade no ponto de saturação são bastante afetadas pelo pH, diminuindo de um fator de 11 vezes quando se reduz o pH de 4,5 para 1,0.

A justificação do ponto de saturação pode em princípio ser feita através de duas hipóteses distintas:

a) assumindo-se uma etapa de equilíbrio, associativo, precedendo a substituição.

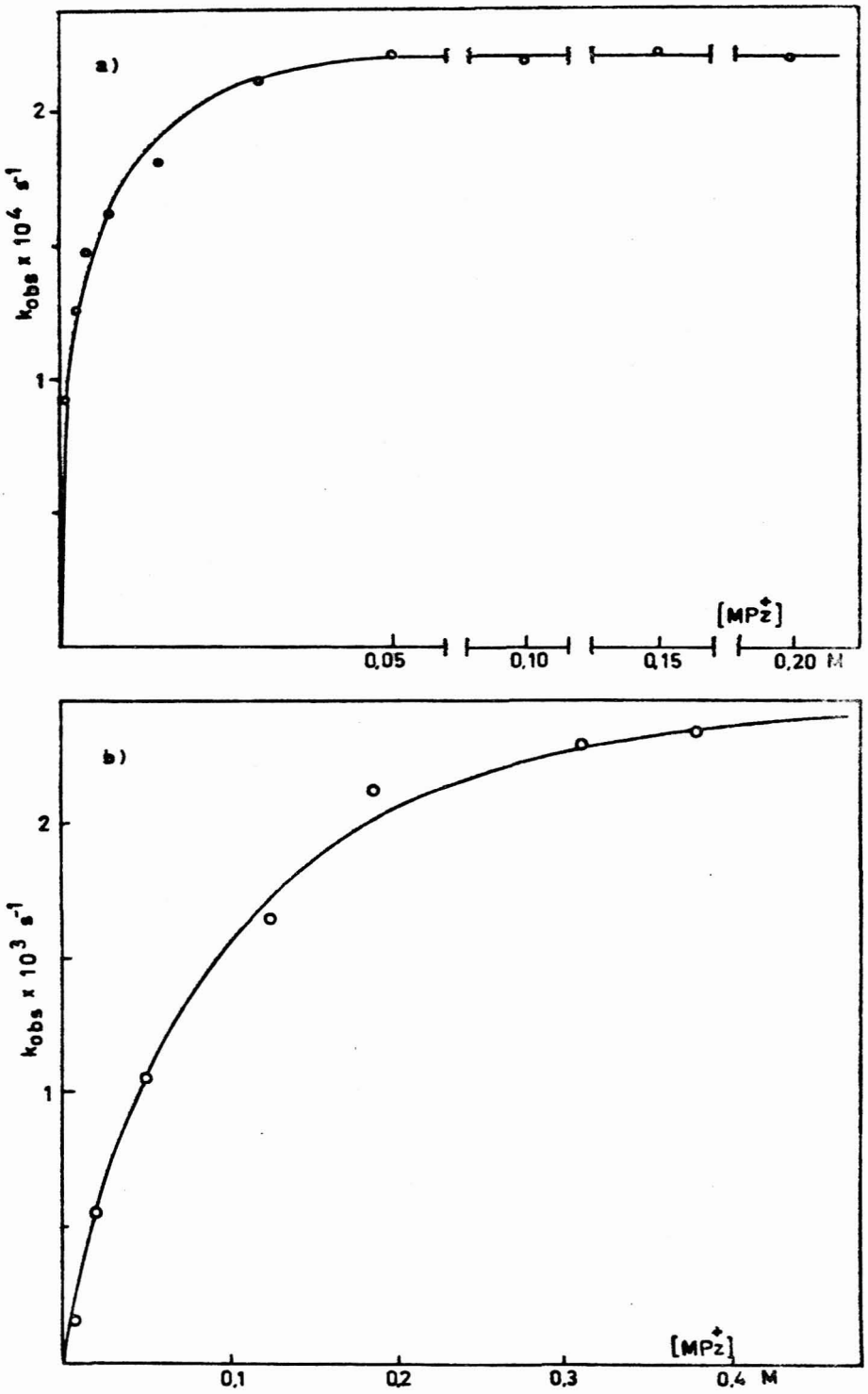


Figura 10.1 - Constantes de velocidade para a formação do complexo $[Ru(NH_3)_5MPz^{3+}]$, em função de $[MPz^+]$: pH (a) 1,02, (b) 4,50

b) assumindo-se um processo dissociativo, como foi demonstrado no caso dos complexos de pentacianoferrato(II).

O processo dissociativo, correspondendo a um mecanismo S_N1 limite parece ser pouco provável, considerando que o comportamento de saturação não foi constatado nos casos de substituição estudados por Allen e Ford e por Shepherd e Taube e que de acordo com esse mecanismo, o ponto de saturação independe da natureza do reagente de entrada.

A hipótese de um processo associativo por outro lado não deixa de ser algo fora do comum, visto que envolveria a formação de um intermediário entre duas espécies positivas, pouco provável de ser favorecido eletrostáticamente. Considerando entretanto o íon N-metil pirazínio como um agente eletrófilo, a exemplo do NO^+ e do H^+, interagindo com os elétrons d_π do rutênio(II), o balanço energético poderia ser suficientemente favorável para resultar numa constante de associação que permita justificar o comportamento de saturação observado.

10.1b Influência do pH no processo de formação.

A influência do pH não se manifesta apenas na velocidade da reação, mas também no seu rendimento. A fração do produto formado em pH 1 é inferior a 1/10 do observado em pH 4,5. Os resultados das medidas cinéticas em diversos valores de pH estão mostrados na Tab. 10.2

Tabela 10.2 - Influência do pH sobre a velocidade da reação.

pH	$1/[H^+]$, M^{-1}	$k_{obs} \times 10^4$ s^{-1}
1,02	1,05 x 10	2,2
1,30	2,0 x 10	2,7
1,72	5,3 x 10	3,5

tabela 10.2 - continuação

pH	$1/[H^+]$, (M^{-1})	$k_{obs} \times 10^4$ s^{-1}
1,82	6,6 x 10	3,8
2,00	$1,00 \times 10^2$	4,9
2,23	$1,7 \times 10^2$	6,8
2,30	$2,0 \times 10^2$	7,2
2,76	$5,7 \times 10^2$	8,7
2,92	$8,3 \times 10^2$	9,6
3,23	$1,7 \times 10^3$	10,5
3,51	$3,2 \times 10^3$	10,3
3,54	$3,5 \times 10^3$	10,6
4,00	$1,00 \times 10^4$	10,5
4,32	$2,1 \times 10^4$	11,0
4,50	$3,2 \times 10^4$	10,5

Condições: μ = 1,00 M , p-toluenossulfonato de lítio
T = 30,0°C , $[MPz^+]$ = 0,050 M .
O pH na faixa de 1,02 - 3,23 foi ajustado com ácido p-tolueno-sulfônico. Acima de pH 3,51, usou-se tampão NaAc/HAc, 0,1 M .

O gráfico da constante de velocidade observada versus o inverso da concentração hidrogenoiônica está mostrado na Fig. 10.2a e em escala expandida, na Fig. 10.2b.

O comportamento observado para a dependência do pH revela dois pontos a serem destacados: a) acima de pH 3 a constante de velocidade torna-se praticamente independente da acidez, o mesmo acontecendo com o rendimento da reação, b) em pHs suficientemente baixos, a constante de velocidade varia linearmente com o inverso da concentração hidrogenoiônica, de acordo com a equação

$$k_{obs} = 2,0 \times 10^{-4} + 2,7 \times 10^{-6} \cdot \frac{1}{[H^+]} \qquad (10.1)$$

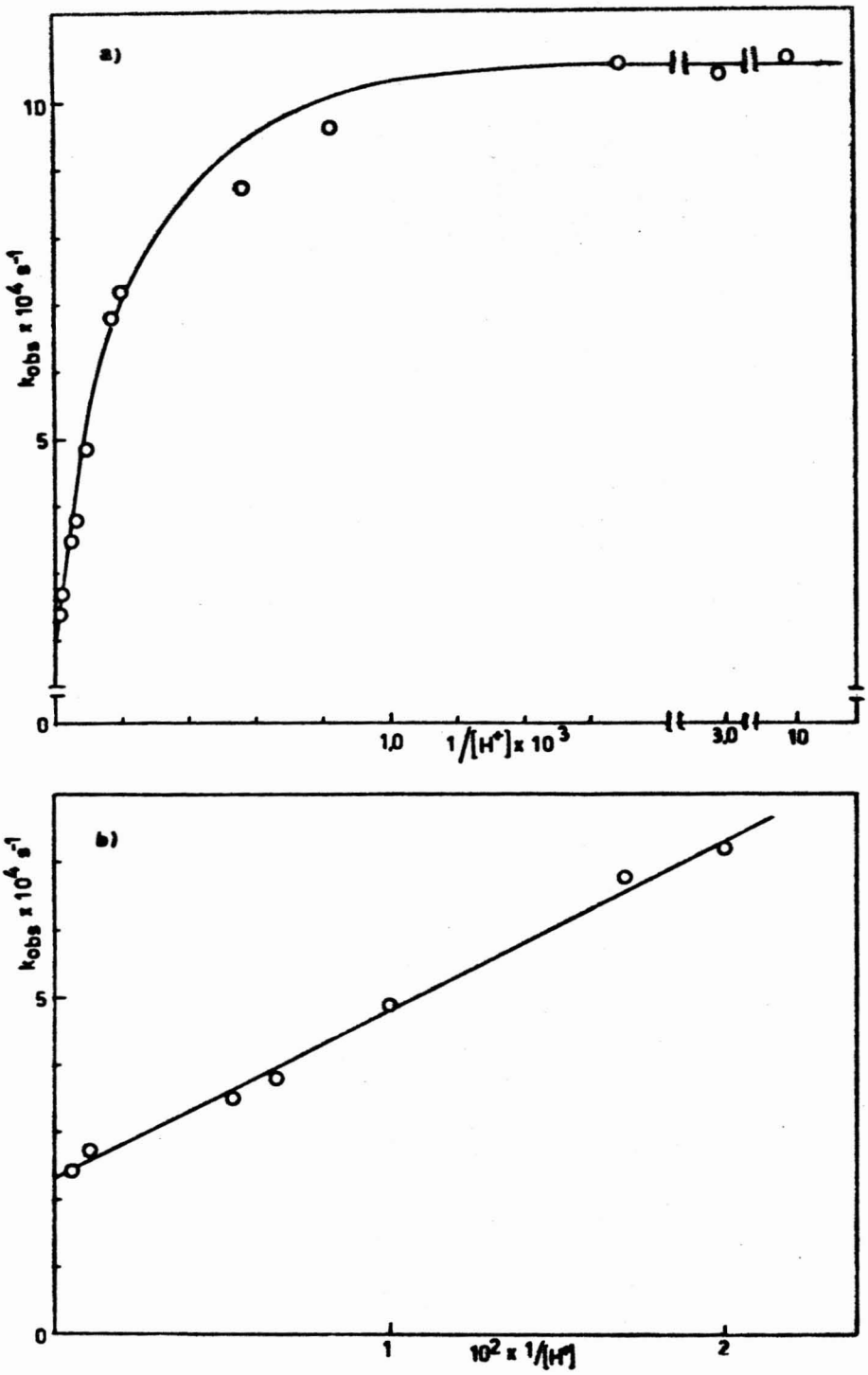


Figura 10.2 - (a) Influência do pH na constante de velocidade de formação do complexo $Ru(NH_3)_5MPz^{3+}$. (b) escala horizontal expandida.

A influência da concentração hidrogenoiônica indica que a participação do próton se dá numa etapa que dificulta a formação do produto, sugerindo a formação de um intermediário menos reativo.

O rendimento da reação em função do pH mostrou um comportamento aproximadamente linear, na faixa de pH 1,00 - 2,30, como pode ser visto na Fig. 10.3a. Chamando de [P] a concentração do complexo pentaamin(N-metil pirazínio) rutênio(II) formado e de $[C_0]$ a concentração total de rutênio(II), a diferença $[C_0]-[P]=[R]$ é igual à concentração da(s) espécie(s) formada(s) na(s) etapa(s) não produtiva(s).

O rendimento ilustrado na Fig. 10.3a, pode ser expresso em termos de [P]/[R], pela equação

$$\frac{[P]}{[R]} = 1,3 \times 10^{-2} . \frac{1}{[H^+]} \qquad (10.2)$$

O consumo de rutênio(II) em meio ácido, na presença do íon N-metil pirazínio deve provavelmente estar relacionado com processos de oxi-redução, da mesma maneira como foi sugerido por Shepherd e Taube[198] para os ligantes piridínicos. A caracterização desses produtos de oxi-redução não foi bem sucedida pelo fato de se trabalhar em concentrações extremamente baixas e por não ter sido constatado nenhuma variação significativa no espectro de absorção.

10.2 Mecanismo da reação de formação do complexo pentaamin-(N-metil pirazínio)rutênio(II).

A proposição de um mecanismo para a reação entre o complexo pentaaminaquorutênio(II) e o íon N-metil pirazínio deve levar em conta o comportamento de saturação, a dependência com respeito ao pH e ser compatível com as variações nos rendimentos, observadas experimentalmente.

O mecanismo mais simples que leva em conta todos esses fatores, pode ser representado por

$$Ru(NH_3)_5H_2O^{2+} + MPz^+ \underset{}{\overset{K}{\rightleftharpoons}} I \xrightarrow{k_1} Ru(NH_3)_5MPz^{3+} + H_2O$$

$$K', +H^+ \Big\Updownarrow -H^+$$

$$I' \xrightarrow{k_2} R \text{ (prod. oxi-red.)}$$

Tem-se inicialmente um processo de equilíbrio entre os reagentes, regido pela constante K, com a formação de um intermediário I que é estabilizado pela associação com o íon $H^+(aq)$ ou que sofre substituição, conduzindo ao produto. A protonação do intermediário I favoreceria o processo de transferência de elétrons, levando ao produto de oxidação, R.

A lei de velocidade derivada para esse mecanismo, conforme mostrado no Apêndice 6, é dada por

$$\frac{d[Ru(NH_3)_5MPz^{3+}]}{dt} = k_{obs.}\left\{[Ru(NH_3)_5MPz^{3+}]_\infty - [Ru(NH_3)_5MPz^{3+}]\right\}$$

onde

$$k_{obs} = \frac{(k_1K + k_2KK'[H^+])\ [MPz^+]}{1 + K[MPz^+] + KK'[MPz^+][H^+]}$$

Essa lei de velocidade permite prever que quando a concentração do íon N-metil pirazínio é muito grande, o fator unitário que aparece no denominador da equação tende a tornar-se pouco significativo e consequentemente, a dependência na concentração desse íon deixa de existir, por cancelamento no numerador e no denominador. Isso explica portanto, o comportamento de saturação observado experimentalmente.

À medida em que a concentração hidrogenoiônica aumenta, o produto $KK'[MPz^+][H^+]$ tende a predominar no denominador, reduzindo a expressão de velocidade à

$$k_{obs} = k_2 + \frac{k_1}{K'} \cdot \frac{1}{[H^+]} \qquad (10.3)$$

o qual é comparável à expressão 10.1. Dessa maneira, k_2 pode ser estimado como sendo $2,0 \pm 0,5 \times 10^{-4}\ s^{-1}$.

Em pH 4,5, a dependência da concentração hidrogeneiônica deixa de ser significativa e a expressão de velocidade fica reduzida a

$$k_{obs} = \frac{k_1 K\ [MPz^+]}{1 + K[MPz^+]} \qquad (10.4)$$

O comportamento de saturação indica que em concentrações elevadas de MPz^+, o produto $K.[MPz^+]$ predomina no denominador, fazendo com que a constante de velocidade observada tenda a k_1. Essa constante pode ser estimada da Fig.10.2 (b), como sendo igual a $2,5 \times 10^{-3}\ M^{-1}s^{-1}$.

A equação 10.4 pode ser rearranjada para resultar na equação 10.5, abaixo:

$$\frac{k_{obs}}{k_1 - k_{obs}} = K\ [MPz^+] \qquad (10.5)$$

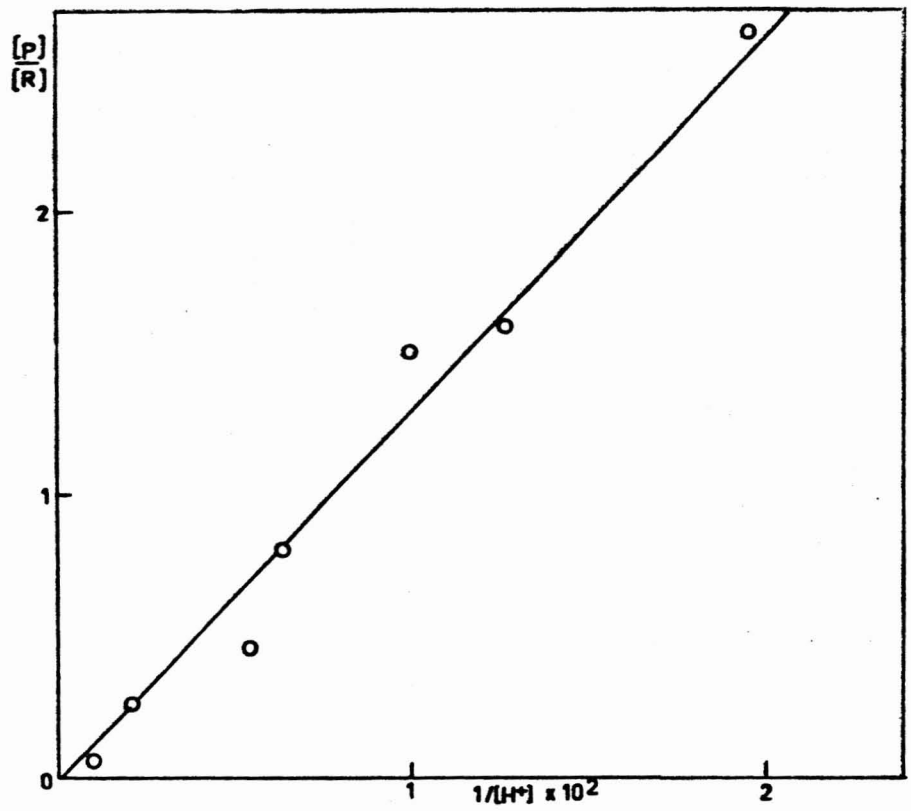
Fazendo-se um gráfico de $k_{obs}/(k_1-k_{obs})$ versus $[MPz^+]$, a constante K pode ser avaliada pelo coeficiente angular da reta, como mostrado na Fig. 10.3b. O valor obtido para K apresentou-se igual a $15\ M^{-1}$.

Substituindo-se k_1 na equação 10.3 e comparando-a com a eq. 10.1, K' pode ser avaliada como sendo $9 \times 10^2\ M^{-1}$. Dessa maneira, todos os parâmetros envolvidos na lei de velocidade puderam ser avaliados.

O mecanismo postulado ainda permite prever a distribuição dos produtos em função do pH, através da expressão 10.6 :

$$\frac{[P]}{[R]} = \frac{k_1}{k_2 K'} \cdot \frac{1}{[H^+]} \qquad (10.6)$$

Essa equação é equivalente à equação 10.2 determinada experimentalmente. Usando-se os valores conhecidos



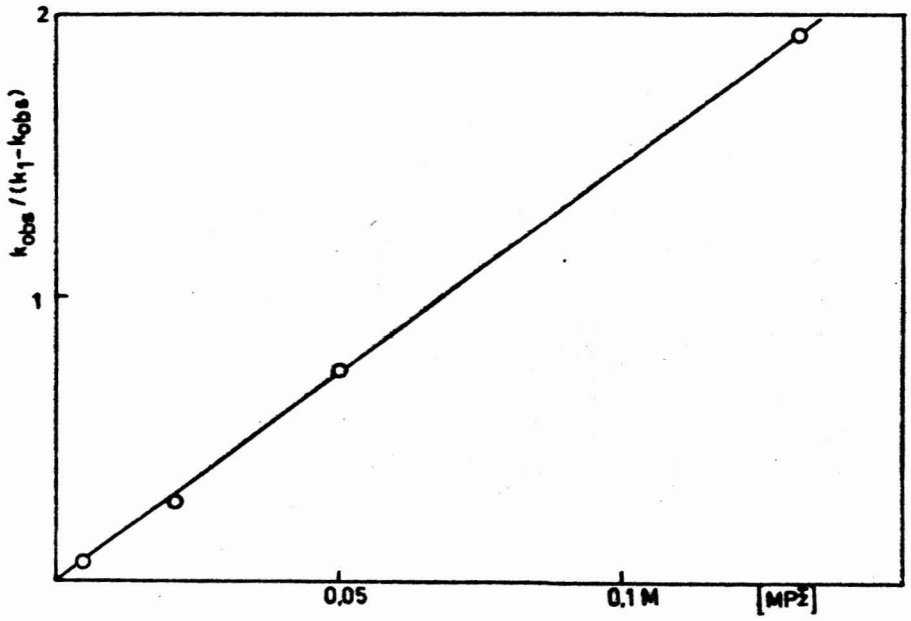


Figura 10.3 - (a) Rendimento versus $1/[H^+]$. (b) Gráfico de $k_{obs}/(k_1 - k_{obs})$ versus $[MPz^+]$.

para k_1 e k_2, K' pode ser avaliado como sendo da ordem de 9×10^2 M^{-1}, em concordância com o valor obtido anteriormente.

10.3 - Dependência da temperatura na velocidade da reação.

A influência da temperatura na velocidade da reação foi estudada em pH 4,50, antes e no ponto de saturação. Os resultados obtidos estão mostrados na Tab. 10.4 e Figs. 10.4a e 10.4b.

Tabela 10.4 - Dependência da temperatura na velocidade de formação do complexo pentaamin(N-metil pirazínio)rutênio(II).

Temp. (°C)	$[MPz^+]$ (M)	$k_{obs.}$ (s^{-1})
11,0	0,050	$1,7_9 \times 10^{-4}$
19,0	0,050	$4,3_7 \times 10^{-4}$
25,0	0,050	$7,7 \times 10^{-4}$
30,5	0,050	$1,16 \times 10^{-3}$
37,0	0,050	$1,7_2 \times 10^{-3}$
19,5	0,300	$6,6 \times 10^{-4}$
25,0	0,300	$1,17 \times 10^{-3}$
30,5	0,300	$2,3_1 \times 10^{-3}$
37,0	0,300	$4,2_4 \times 10^{-3}$

A dependência de temperatura no ponto de saturação conduziu a um valor de $\Delta H^{\ddagger}$ igual a 18,4 ± 0,5 kcal/mol e de $\Delta S^{\ddagger}$ = -10 ± 2 u.e. Esses valores representam os parâmetros de ativação de decomposição do intermediário formado entre o pentaaminaquorutênio(II) e o íon N-metil pirazínio, no sentido da formação do produto substituido.

A dependência de temperatura antes do ponto de saturação resultou num valor de $\Delta H^{\ddagger}$ igual a 12,7 ± 0,5 kcal/mol e de $\Delta S^{\ddagger}$ = - 27 ± 3 u.e. Nessa condição, a entalpia de

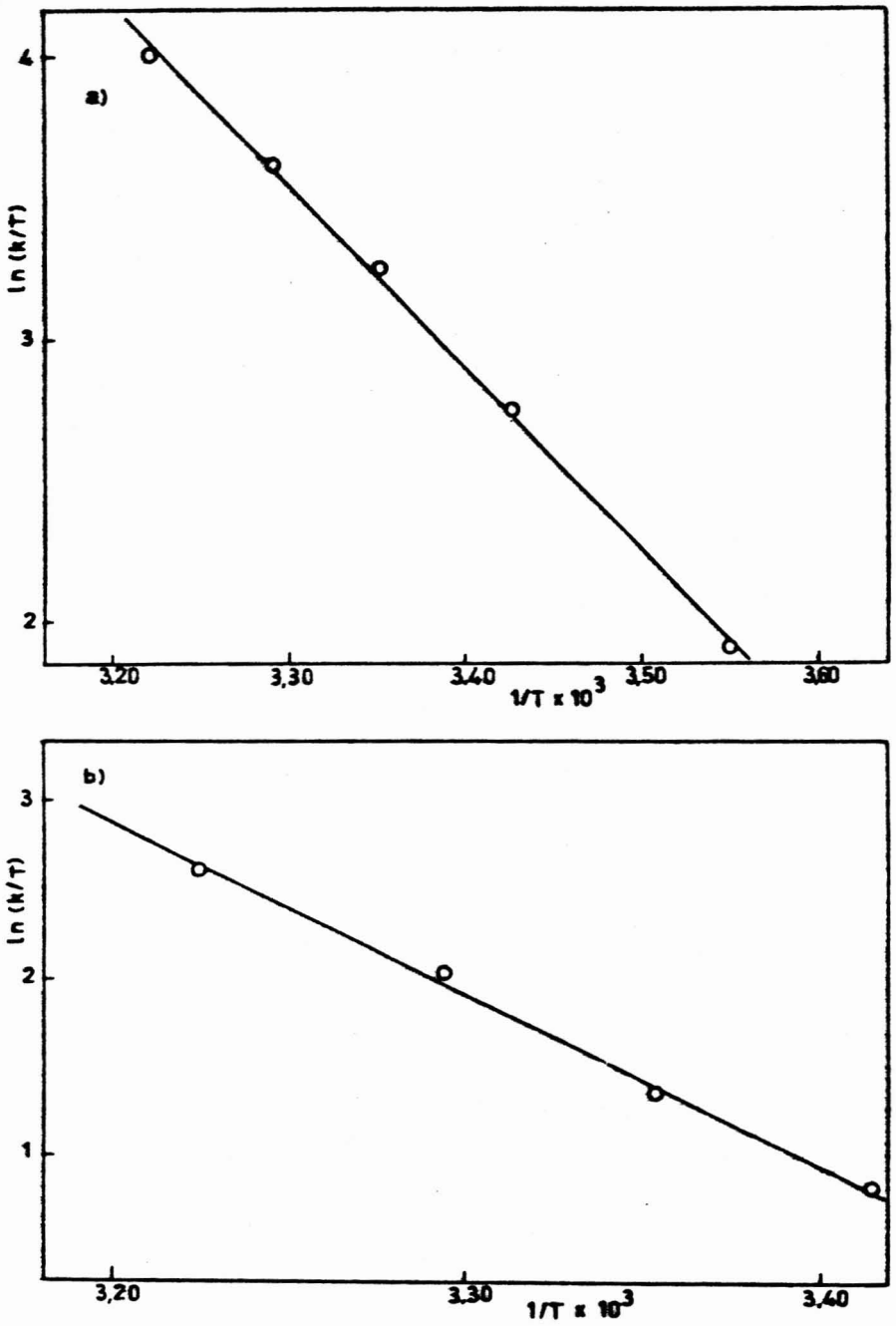


Figura 10.4 - Dependência da temperatura na velocidade de formação do complexo $Ru(NH_3)_5MPz^{3+}$, (a) antes do ponto de saturação ($[MPz^+]$ = 0,050 M), (b) no ponto de saturação, ($[MPz^+]$ = 0,300 M)

ativação reflete tanto a formação do intermediário como a sua decomposição. Considerando que os parâmetros de ativação para o processo de decomposição do intermediário já são conhecidos, os valores de ΔH e de ΔS para o processo de formação do mesmo, podem ser calculados como sendo $-5,7 \pm 1$ kcal/mol e -17 ± 5 u.e., respectivamente.

10.4 Comentários sobre a cinética e o mecanismo de formação do complexo pentaamin(N-metil pirazínio)rutênio(II).

O mecanismo proposto para a reação em estudo permite explicar quantitativamente o comportamento cinético observado. O ponto fundamental do mecanismo reside na formação do intermediário, cuja constante de estabilidade, ΔH e ΔS são respectivamente $15\ M^{-1}$, -5,7 kcal/mol e -17 u.e.

O valor negativo da entalpia de reação é pouco provável de ser explicado em termos de interações eletrostáticas, embora a formação de pares iônicos entre espécies catiônicas seja um fato constatado experimentalmente e encontre alguma base teórica[219] que justifique tal comportamento. A possibilidade de que essa energia seja proveniente de interações eletrófilas entre o íon N-metil pirazínio e o complexo pentaaminaquorutênio(II) parece ser a única saída razoável, embora ainda não se tenha nenhuma informação sobre como isso ocorre.

O valor bastante negativo da entropia de formação do intermediário é consistente com a associação entre espécies de mesma carga, como previsto teoricamente[99].

O fato, sem dúvida mais curioso, está na grande afinidade que esse intermediário apresenta pelo íon $H^+(aq)$.

Taube e col.[55] mostraram que a basicidade da pirazina coordenada ao grupo pentaaminrutênio(II) no estado excitado, é superior por um fator de 10^7 em relação à basicidade do ligante livre. Esse aumento dramático é causado pela transferência de elétrons do metal para o ligante, no processo de excitação.

Se as interações que dão origem à formação do intermediário fossem do tipo transferência de carga, como representado abaixo;

$$(NH_3)_5\overset{II}{Ru}(H_2O)^{2+} + MPz^+ \rightleftharpoons (NH_3)_5\overset{III}{Ru}(H_2O).(\overset{0}{MPz})$$

ou então,

$$(NH_3)_5\overset{II}{Ru}(H_2O)^{2+} + MPz^+ \rightleftharpoons (NH_3)_5\overset{IV}{Ru}(H_2O).(\overset{-I}{MPz})$$

seria bastante provável que o ligante associado exibisse um aumento grande de basicidade, justificando assim a sua afinidade pelo próton.

Assumindo-se a título de especulação, uma configuração do tipo mostrado na Fig. 10.6, a protonação no nitrogênio heterocíclico aumentaria a afinidade eletrônica do ligante associado, com uma consequente estabilização do intermediário protonado. Esse aumento de afinidade eletrônica favoreceria por outro lado, a transferência definitiva do elétron, conduzindo a processos de oxi-redução.

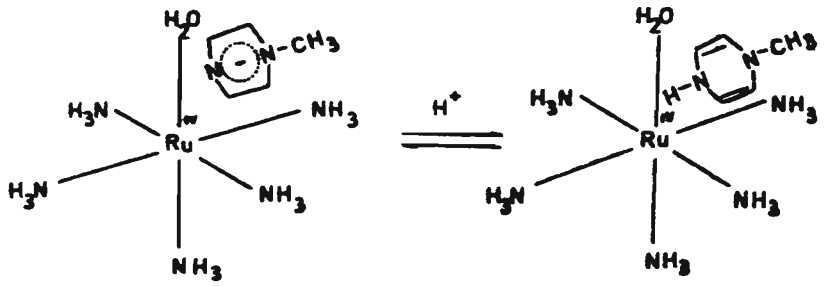


Figura 10.6 - Configuração hipotética do intermediário.

Embora os conhecimentos sobre a natureza dos intermediários estejam ainda em nível de especulação, as evidências aqui apresentadas, somadas às de Ford e colab.[52] e de Armor e colab.[218], dão margem à possibilidade de que o íon pentaaminaquorutênio(II) reaja segundo um mecanismo associativo quando na presença de um reagente eletrófilo, como NO^+, H^+ e o íon N-metil pirazínio.

Estudos preliminares de cinética competitiva com o íon N-metil pirazínio e outros ligantes heterocíclicos também forneceram algumas indicações sobre a formação do intermediário, bem como sobre a sua reatividade. Os resultados contudo apresentaram-se bastante complexos e de difícil interpretação, necessitando de um estudo mais aprofundado e rigoroso.

.. // ..

11. Reações de Transferência de Elétrons em Complexos de Pentacianoferrato(II) e (III).

Os mecanismos das reações de transferência de elétrons em compostos de coordenação são normalmente classificados em "inner-sphere" e "outer-sphere", dependendo da natureza do complexo ativado formado entre os reagentes.

As reações do tipo "inner", ou de esfera interna", processam-se com alterações na primeira camada ou esfera de coordenação, geralmente através da formação de pontes entre os reagentes, por onde se atribui a passagem de elétrons do redutor para o oxidante. Um exemplo típico desse mecanismo pode ser visto na reação abaixo[220]

$$Cr^{2+}(aq) + (NH_3)_5CoCl^{2+} \longrightarrow CrCl^{2+} + Co^{2+}(aq) + 5NH_3$$

onde, devido à extrema inércia do íon Cr(III) em solução aquosa, a formação do $CrCl^{2+}$ só pode ter ocorrido intermediariamente, provavelmente através de uma configuração do tipo

$$(NH_3)_5\overset{III}{Co} - Cl - \overset{II}{Cr}(H_2O)_5 \longleftrightarrow (NH_3)_5\overset{II}{Co} - Cl - \overset{III}{Cr}(H_2O)_5$$

Devido à extrema labilidade do Co(II), a decomposição desse intermediário ocorreria com a transferência do haleto para o Cr(III), como é observado experimentalmente.

As reações do tipo "outer", ou de "esfera externa", processam-se através de um complexo ativado onde a primeira esfera de coordenação de cada reagente permanece intacta. Um exemplo típico desse mecanismo é exibido pelo sistema

$$Fe(CN)_6^{4-} + Fe(CN)_6^{3-} \longrightarrow Fe(CN)_6^{3-} + Fe(CN)_6^{4-}$$

estudado inicialmente por Deck e Wahl[221] e revisado recentemente por Campion, Deck, King e Wahl[222].

Em certos casos o processo de transferência de elétrons parece envolver primariamente o ligante coordenado ao íon metálico, sendo depois seguido por alterações eletrônicas no complexo. Em outros casos, apenas o ligante coordenado parece participar do processo de transferência de elétrons, sendo um exemplo bastante interessante, a reação

$$(NH_3)_5CoBr^{2+} + 1/2\ Cl_2 \longrightarrow (NH_3)_5CoCl^{2+} + 1/2\ Br_2$$

estudada por Toma, Malin e Giesbrecht[76]. Nesse caso os resultados cinéticos apresentaram-se consistentes com a formação de intermediários do tipo

$$(NH_3)_5CoBrCl^{3+}$$

onde a substituição do brometo pelo cloreto ocorreria através de um mecanismo de isomerização interna.

11.1 Cinética de Transferência de Elétrons nos Complexos Pentaciano(piridina)ferrato(II) e (III).

A reação

$$Fe(CN)_6^{4-} + Fe(CN)_5py^{3-} \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{3-} + Fe(CN)_5py^{2-}$$

ocorre rapidamente em ambos os sentidos, podendo ser facilmente acompanhada através da técnica "Stopped-Flow". O mecanismo previsto para essa reação é do tipo "outer", por analogia com o sistema ferrocianeto/ferricianeto e considerando que ambos os reagentes são inertes com respeito à substituição.

As experiências iniciais foram feitas a 25,0 °C e μ = 0,050 M em KNO_3. O complexo pentaciano(piridina)ferrato(III) foi obtido pela oxidação do complexo de ferro(II) com Ce(IV), seguido pela passagem em resina catiônica, AG 50W-X2, para retenção do Ce(III) formado. O pH e a força iônica da solução foram ajustados com KOH e KNO_3, respectivamente. To

das as soluções foram preparadas no momento da experiência e os resultados mostrados nas Tabs. 11.1 e 11.2 representam as médias de pelo menos duas medidas independentes.

Tabela 11.1 Velocidades específicas para a redução do complexo $Fe(CN)_5py^{2-}$ com $Fe(CN)_6^{4-}$

T (°C)	$10^3 x [Fe(CN)_6^{4-}]$	$10^{-1} x k_{obs} (s^{-1})$	$10^{-4} x k_2 (M^{-1}s^{-1})$
9,5	1,10	5,9	5,3
10,8	1,10	6,2	5,6
16,4	1,10	7,5	6,8
22,5	1,10	8,9	8,1
25,0	0,57	5,3	9,2
25,0	1,10	9,6	8,7
25,0	1,50	12,8	8,5
25,0	2,20	19,5	8,8
31,0	1,10	11,3	10,3

Condições: $[Fe(CN)_5py^{3-}] = 5 \times 10^{-5}$ M , $\mu = 0,050$ M KNO_3 pH ⟨6 - 8⟩.

Tabela 11.2 Velocidades específicas para a oxidação do complexo $Fe(CN)_5py^{3-}$ com $Fe(CN)_6^{3-}$.

T (°C)	$10^3 x [Fe(CN)_6^{3-}]$	$10^{-1} x k_{obs} (s^{-1})$	$10^{-4} x k_2 (M^{-1}s^{-1})$
9,4	1,00	1,9	1,9
15,5	1,00	2,5	2,5
21,5	1,00	3,1	3,1
25,0	1,00	3,4	3,4
25,0	1,50	5,0	3,3
25,0	2,00	6,7	3,4
33,5	1,00	4,6	4,6

Cond. $[Fe(CN)_5py^{2-}] = 5 \times 10^{-5}$ M , $\mu = 0,050$ M KNO_3 , pH⟨6 - 8⟩

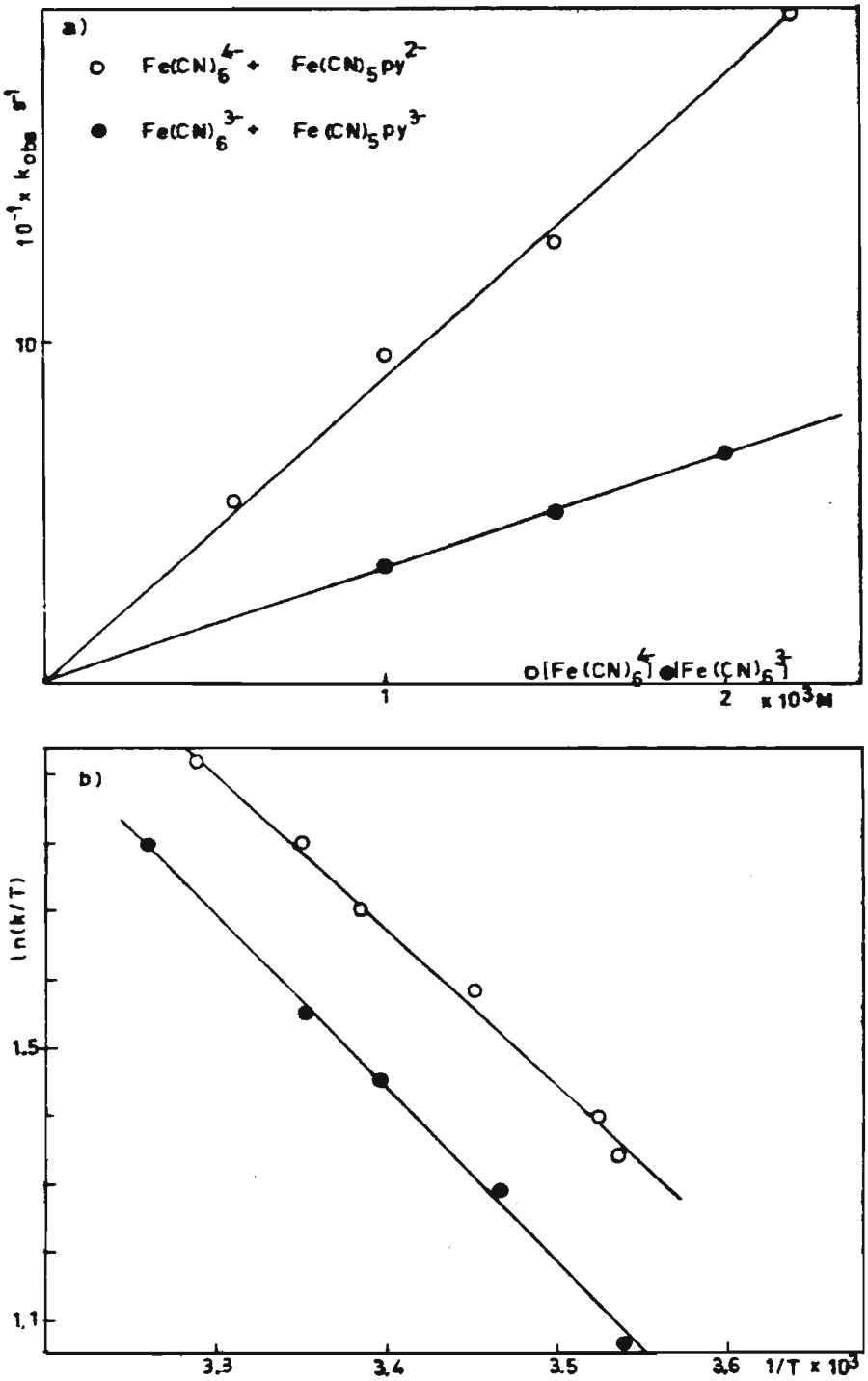


Figura 11.1 - (a) Constantes de velocidade versus concentração dos reagentes. (b) Dependência da temperatura.

A dependência da constante de velocidade com a concentração dos reagentes e a temperatura, está mostrada na Figura 11.1a e 11.1b, respectivamente. Os parâmetros de ativação obtidos para a reação hexacianoferrato(II)-pentaciano(piridina)ferrato(III) e para a reação inversa foram: $\Delta H^{\ddagger}$ = 4,7 ± 0,2 kcal/mol e $\Delta S^{\ddagger}$ = -20 ± 1 u.e., e $\Delta H^{\ddagger}$ = 5,4 ± 0,2 kcal/mol e $\Delta S^{\ddagger}$ = -20 ± 1 u.e., respectivamente.

11.2 Influência do íon potássio na velocidade de transferência de elétrons.

Os efeitos dos eletrólitos na velocidade de transferência de elétrons do sistema ferrocianeto/ferricianeto foram investigados por Wahl e colab.[222]. Esse autores mostraram que a influência do eletrólito está ligada primariamente ao cátion, tendo o ânion um papel praticamente irrelevante no processo de transferência de elétrons.

No caso do íon potássio, Chlebek e Lister[223] mediram através de um eletrodo de vidro sensível a esse íon, o grau de associação do mesmo com os complexos ferrocianeto e ferricianeto. Os valores por eles obtidos para as constantes de associação foram respectivamente 31 e 7 M^{-1}, a 24,65 °C e força iônica 0,1 M . Com base nisso, Wahl e colab. postularam que em concentrações elevadas de eletrólitos, as reações de transferência de elétrons processam-se através de pares iônicos formados em solução, os quais reagem mais rapidamente que as espécies não associadas devido a uma diminuição na repulsão eletrostática entre os reagentes.

Analogamente aos estudos de Wahl e colab., a inlfuência do íon potássio na velocidade de transferência de elétrons nos complexos pentaciano(piridina)ferrato(II) e pentaciano(piridina)ferrato(III) foi investigada, variando-se as

concentrações de KNO_3 de maneira a se poder obter o valor da constante na ausência desse íon, por extrapolação. Os resultados obtidos estão mostrados na Tab. 11.3 e Fig. 11.2

Tabela 11.3 - Dependência da constante de velocidade com a concentração de íons potássio.

Sistema $Fe(CN)_6^{3-} + Fe(CN)_5py^{3-}$		Sistema $Fe(CN)_6^{4-} + Fe(CN)_5py^{2-}$	
$[K^+]$, (M)	k , $(M^{-1}s^{-1})$	$[K^+]$, (M)	k , $(M^{-1}s^{-1})$
$3,0 \times 10^{-3}$	$0,50 \times 10^4$	$3,0 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^4$
$5,5 \times 10^{-3}$	$0,71 \times 10^4$	$5,5 \times 10^{-3}$	$2,3 \times 10^4$
$8,0 \times 10^{-3}$	$0,83 \times 10^4$	$8,0 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^4$
$1,80 \times 10^{-2}$	$1,44 \times 10^4$	$1,80 \times 10^{-2}$	$4,2 \times 10^4$
$2,80 \times 10^{-2}$	$1,85 \times 10^4$	$2,80 \times 10^{-2}$	$5,6 \times 10^4$
$4,7 \times 10^{-2}$	$3,4 \times 10^4$	$4,8 \times 10^{-2}$	$9,8 \times 10^4$

Condições: T = 25, 0 °C , $[Fe(CN)_5py^{2-,\,3-}] = 5 \times 10^{-5}$ M

A influência da concentração de íons potássio sobre a velocidade de reação é bastante grande, o que sugere, em analogia com os estudos de Wahl e colab.[222], a participação de etapas do tipo

$$Fe(CN)_6^{4-} + Fe(CN)_5py^{2-} \xrightarrow{k_{12}^{o}}$$

$$KFe(CN)_6^{3-} + Fe(CN)_5py^{2-} \xrightarrow{k_{12}}$$

e do tipo

$$Fe(CN)_6^{3-} + Fe(CN)_5py^{3-} \xrightarrow{k_{21}^{o}}$$

$$KFe(CN)_6^{2-} + Fe(CN)_5py^{3-} \xrightarrow{k_{21}}$$

no mecanismo de transferência de elétrons.

As constantes k_{12}^{o} e k_{21}^{o} foram avaliadas por extrapolação, como sendo $1,2 \times 10^4$ e $0,5 \times 10^4$ $M^{-1}s^{-1}$, respectivamente.

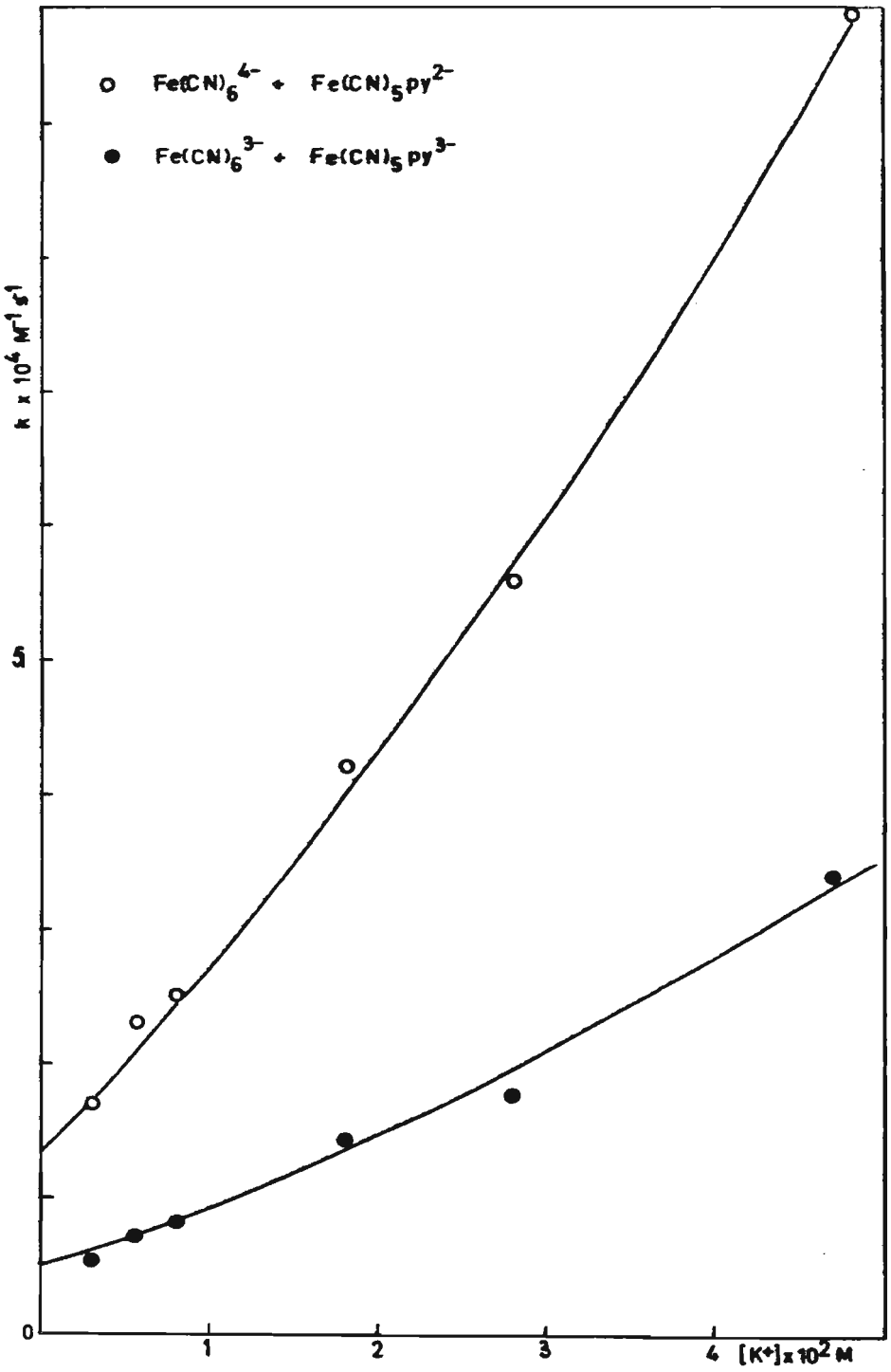


Figura 11.2 - Dependência das constantes de velocidade com a concentração do íon potássio.

11.3 Interpretação das Velocidades de Transferência de Elétrons com base na Teoria de Marcus.

Na teoria de Marcus[224,225], os reagentes e os produtos de uma reação do tipo

$$Fe(CN)_5py^{3-} + Fe(CN)_5py^{2-} \rightleftharpoons Fe(CN)_5py^{2-} + Fe(CN)_5py^{3-}$$

são comparados a dois estados do sistema, representados por Ψ_R e Ψ_P, cada qual possuindo uma curva de potencial bem definida, num espaço de configuração atômica n-dimensional. No caso mais simples, o sistema deverá apresentar 3 coordenadas configuracionais, representadas pelas duas distâncias metal-ligante e pela separação entre os dois íons. Considerando que a distância metal-ligante é diferente para os reagentes e os produtos, cada curva de potencial apresentará um mínimo em regiões diferentes, no espaço configuracional. Isso está ilustrado na Fig. 11.3, para um sistema unidimensional.

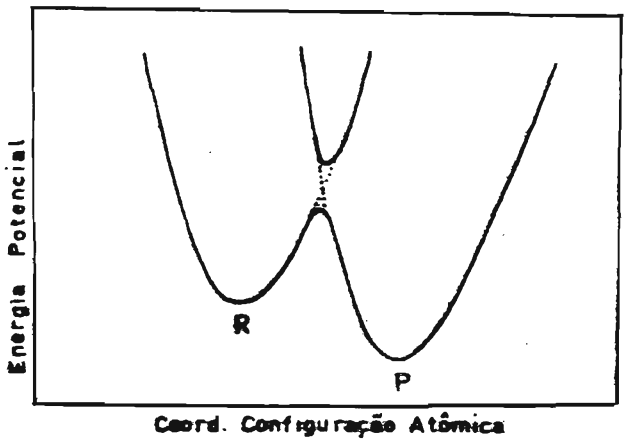


Figura 11.3 - Diagrama de potencial representativo do processo de transferência de elétrons.

A interação eletrônica entre os dois estados

leva a um desdobramento nas superfícies de potencial, como está ilustrado na figura anterior. Quando a interação é tal que o sistema se mantém na região inferior, à medida em que ele passa pelo ponto de cruzamento, o processo é dito adiabático e a energia livre de ativação pode ser estimada independentemente do conhecimento da energia de interação.

Na teoria de Marcus, cada reagente é tratado como se fosse uma esfera rígida, de dimensões invariáveis durante a reação. A distância de separação r_{12} entre os dois reagentes é aproximada pela soma dos seus raios $(r_1 + r_2)$. A energia livre de ativação, $\Delta G^{\ddagger}$, é dada pela contribuição devida à repulsão eletrostática, $\Delta G^{\ddagger}_{rep.}$ entre as duas esferas e pela contribuição devida à variação na energia de organização, $\Delta G^{\ddagger}_{org.}$.

$$\Delta G^{\ddagger} = \Delta G^{\ddagger}_{rep.} + \Delta G^{\ddagger}_{org.}$$

Esses termos são expressos pelas equações

$$\Delta G^{\ddagger}_{rep.} = \frac{e_1 . e_2}{D_s . r_{12}} \qquad (11.1)$$

e

$$\Delta G^{\ddagger}_{org.} = m^2 . \lambda \qquad (11.2)$$

onde $$m = -\frac{1}{2} - \left(\Delta G^{o} + \frac{e_1 . e_2 - e_1' . e_2'}{D_s . r_{12}} \right) / 2\lambda$$

e $$\lambda = (\Delta e)^2 \left(\frac{1}{2r_1} + \frac{1}{2r_2} - \frac{1}{r_{12}} \right) \left(\frac{1}{\eta^2} - \frac{1}{D_s} \right)$$

sendo e_1, e_2 as cargas dos reagentes e e_1', e_2' as cargas dos produtos, Δe o número de elétrons transferido, ΔG^{o} a variação de energia livre na reação, η o índice de refração do solvente e D_s a constante dielétrica do meio.

Para a reação de transferência de elétrons entre os íons pentaciano(piridina)ferrato(II) e pentaciano(piri

dina)ferrato(III), e_1 e e_2 valem 3 e 2, da mesma maneira que e_1' e e_2'. A variação de energia livre é nula, ficando a expressão da energia livre de ativação reduzida simplesmente a

$$\Delta G^{\ddagger} = \left[\frac{e_1 \cdot e_2}{D_s} + \frac{(\Delta e)^2}{4} \left(\frac{1}{\eta} - \frac{1}{D_s} \right) \right] \frac{1}{2r} \qquad (11.3)$$

Assumindo para esses complexos um raio médio de 4,5 Å, como nos complexos de hexacianoferrato(II) e (III), o valor previsto para $\Delta G^{\ddagger}$ será da ordem de 8 kcal/mol.

O valor da energia livre de ativação pode por outro lado ser avaliado experimentalmente a partir da constante de velocidade do processo de troca,

$$Fe(CN)_5py^{3-} + Fe(CN)_5py^{2-} \xrightarrow{k_{11}}$$

representada por k_{11}, a qual está relacionada com a velocidade da reação,

$$Fe(CN)_5py^{2-} + Fe(CN)_6^{4-} \xrightarrow{k_{12}}$$

k_{12}, e com a constante de equilíbrio K_{12}, pela expressão

$$k_{12} = (k_{11}k_{22}K_{12}f)^{1/2} \qquad (11.4)$$

Nessa expressão, k_{22} refere-se ao processo de troca no sistema ferrocianeto/ferricianeto, sendo f dado por

$$\ln f = \frac{(\ln K_{12})^2 / \ln (k_{11}k_{22}/Z^2)}{4}$$

onde Z é o fator de frequência, assumido normalmente como sendo igual a 10^{11}.

Usando para k_{22} o valor obtido por Wahl e colab.[222], extrapolado a 25,0°C, e os valores de k_{12} e K_{12} medidos no presente estudo, a constante de troca k_{11} no complexo pentaciano(piridina)ferrato(II) pode ser calculado como sen

do igual a $1 \times 10^6\ M^{-1}s^{-1}$, na presença de KNO_3 0,050 M.

Na ausência absoluta desse eletrólito,

$$k_{11} = 2 \times 10^6\ M^{-1}s^{-1}.$$

A constância no valor de k_{11} com relação à concentração de íons potássio sugere que a participação de espécies do tipo

$$KFe(CN)_5py^{2-} \quad e \quad KFe(CN)_5py^{1-}$$

no processo de transferência de elétrons é pouco significativa.

A energia livre de ativação, estimada a partir de k_{11}, pela teoria do estado de transição, apresentou-se igual a 8,7 kcal/mol, em comparação com 8,1 kcal/mol, previsto pela teoria de Marcus. Diferenças contudo, podem ser esperadas devido ao valor do raio iônico, r , assumido como sendo igual ao do sistema ferrocianeto/ferricianeto, quando na realidade um valor ligeiramente maior seria mais provável. Apesar disso, a semelhança entre as ordens de grandeza dos valores teórico e experimental mostra claramente a aplicabilidade da teoria de Marcus no sistema em estudo.

Os valores das velocidades de transferência de elétrons e dos parâmetros de ativação para os sistemas ferrocianeto/ferricianeto e pentaciano(piridina)ferrato(II) e (III), estão mostrados na Tab. 11.4, para comparação.

O decréscimo das energias livres de ativação constantes nessa tabela, segue exatamente a ordem prevista pela variação no termo de repulsão eletrostática,

$$\Delta G^{\ddagger}_{rep.} = \frac{e_1 . e_2}{D_s . r_{12}}$$

Tabela 11.4 - Constantes de Velocidade e Parâmetros de Ativação para a Transferência de Elétrons em Cianocomplexos de Ferro(II)/(III). $T = 25,0^{o}C$

Reação	k ($M^{-1}s^{-1}$)	$\Delta H^{\ddagger}$ (kcal/mol)	$\Delta S^{\ddagger}$ (u.e.)	$\Delta G^{\ddagger}$ (kcal/mol)
$Fe(CN)_6^{4-} + Fe(CN)_6^{3-}$	$5x10^{3}$ [a,c]	4,0	-32	13,5
	$2,4x10$ [b,d]	9,0	-24	16,1
$Fe(CN)_6^{3-} + Fe(CN)_5py^{3-}$	$3,4x10^{4}$ [c]	5,4	-20	11,3
$Fe(CN)_6^{4-} + Fe(CN)_5py^{2-}$	$8,7x10^{4}$ [c]	4,7	-20	10,6
$Fe(CN)_5py^{2-} + Fe(CN)_5py^{3-}$	$1x10^{6}$ [c]	-.-	-.-	9,4
	$2x10^{6}$ [d]	-.-	-.-	8,7

a) Ref. 226 b) Ref. 222, extrapolado a $25,0^{o}C$

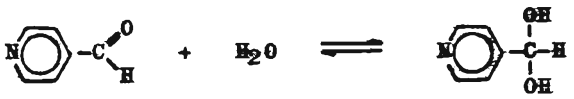
c) na presença de KNO_3 , 0,050 M , d) $[K^+]$ extrapolado a zero.

As velocidades de troca nos sistemas $Fe(CN)_6^{4-}/Fe(CN)_6^{3-}$ e $Fe(CN)_5py^{3-}/Fe(CN)_5py^{2-}$ diferem por um fator de 10^5, que parece originar-se primariamente das diferenças de carga entre ambos. Através da equação 11.3, pode-se ver que a variação na energia de organização em ambos os sistemas é comparável, podendo a diferença entre as energias livres de ativação ser atribuida essencialmente ao termo de repulsão eletrostática.

.. // ..

12. Equilíbrio e Cinética de Hidratação do Grupo Carbonila: Influência do grupo pentacianoferrato(II) nas propriedades do ligante 4-formil piridina.

O ligante 4-formil piridina em solução aquosa apresenta-se em equilíbrio com a forma hidratada, de acordo com a equação



O equilíbrio de hidratação foi estudado por Pocker e colab.[227] através de medidas espectrofotométricas na região do ultravioleta e por meio de espectros de ressonância nuclear magnética em D_2O. A cinética de hidratação foi estudada por Pocker e Meany[228], os quais mostraram que a presença de íons metálicos como Zn(II) e Co(II) pode ter muita influência sobre o processo, especialmente quando o grupo aldeído encontra-se na posição orto. A influência do íon metálico sobre as propriedades e reatividade do ligante coordenado é um fato há muito reconhecido[229] e constitui atualmente um assunto de enorme interesse no campo da química de coordenação[230].

A coordenação do ligante 4-formil piridina em um dado íon metálico, poderia afetar o equilíbrio de hidratação de várias maneiras, dependendo da natureza das interações existentes entre o metal e o ligante. Íons da classe (a), isto é, duros, em analogia com o próton, tenderiam a favorecer o processo de hidratação, deslocando o equilíbrio no sentido da forma hidratada. Íons da classe (b), atuando como doadores de densidade eletrônica para o ligante, exerceriam um efeito oposto, estabilizando a forma aldeído sobre a forma hidratada.

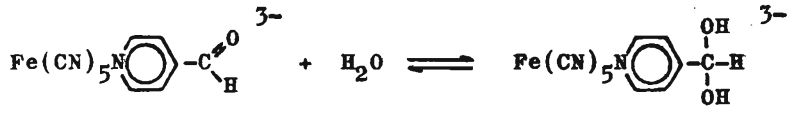
A comparação entre a constante de equilíbrio de hidratação da 4-formil piridina coordenada ao grupo penta-

cianoferrato(II) e a do ligante livre, forneceria assim uma maneira bastante simples de se testar o poder "retro-doador" desse grupo.

12.1 Equilíbrio de Hidratação no Complexo Pentaciano(4-formil piridina)ferrato(II).

A adição do íon aquopentacianoferrato(II) a uma solução aquosa do ligante 4-formil piridina leva ao aparecimento de duas bandas bastante intensas na região do visível, com máximos em 504 e 385 nm, respectivamente.

Considerando que em todos os complexos de pentacianoferrato(II) com ligantes N-heterocíclicos estudados, constatou-se apenas uma banda desse tipo, a ocorrência de duas bandas é consistente com a presença de duas espécies distintas, como seria esperado com base no equilíbrio de hidratação. Assim, o seguinte equilíbrio poderia ser postulado, em analogia com o ligante livre:



A primeira banda, com máximo em 504 nm, pode ser atribuida à forma aldeído visto que grupos eletronegativos como -CO, -CN, $-NO_2$ aumentam a afinidade eletrônica do ligante, deslocando a banda de transferência de carga para energias mais baixas. A segunda banda, com máximo em 385 nm, pode ser atribuida à forma hidratada. Essa atribuição é também sustentada pelo fato de que no complexo análogo, com o ligante 4-acetil piridina, apenas uma banda com máximo em 480 nm foi constatada.

O espectro do complexo pentaciano(4-formil piridina)ferrato(II) juntamente com a forma hidratada está mostrado na Fig. 12.1. A validade do uso de funções gaussianas para gerar a curva de absorção já foi demonstrada anteriormente para os complexos de pentacianoferrato(II) com ligantes N-heterocíclicos e se aplica de maneira excelente para o complexo com o ligante 4-acetil piridina, que é o mais próximo do estudado neste capítulo. A resolução das duas bandas observadas pelo método das gaussianas, está ilustrada na Fig. 12.1

A determinação da constante de equilíbrio de hidratação por via espectrofotométrica, necessitaria em princípio do conhecimento prévio da absortividade molar de pelo menos uma espécie. Esse problema, por outro lado, seria inexistente se se utilizasse o método baseado nas medidas de ressonância nuclear magnética. Isso foi tentado, porém sem êxito , em virtude de dificuldades encontradas na resolução das bandas.

O único meio de se determinar a constante de hidratação que poderia ser aplicado de maneira direta e simples, seria introduzindo uma perturbação no sistema, através por exemplo, de uma variação na temperatura. O efeito da temperatura na intensidade e energia das bandas de transferência de elétrons dos complexos de pentacianoferrato(II) mostrou ser desprezível, na faixa de trabalho de 10 a 50°C. Assim, todas as mudanças observadas no espectro de absorção no visível podem ser atribuidas exclusivamente às alterações químicas que se processam no sistema, em função da temperatura.

O efeito da temperatura no espectro de absorção no visível, para o complexo com o ligante 4-formil piridina e a forma hidratada correspondente, está ilustrado na Fig. 12.2. A existência do ponto isosbéstico em 420 nm indica claramente o deslocamento do equilíbrio de hidratação com a temperatura, em decorrência da variação na constante de equilíbrio.

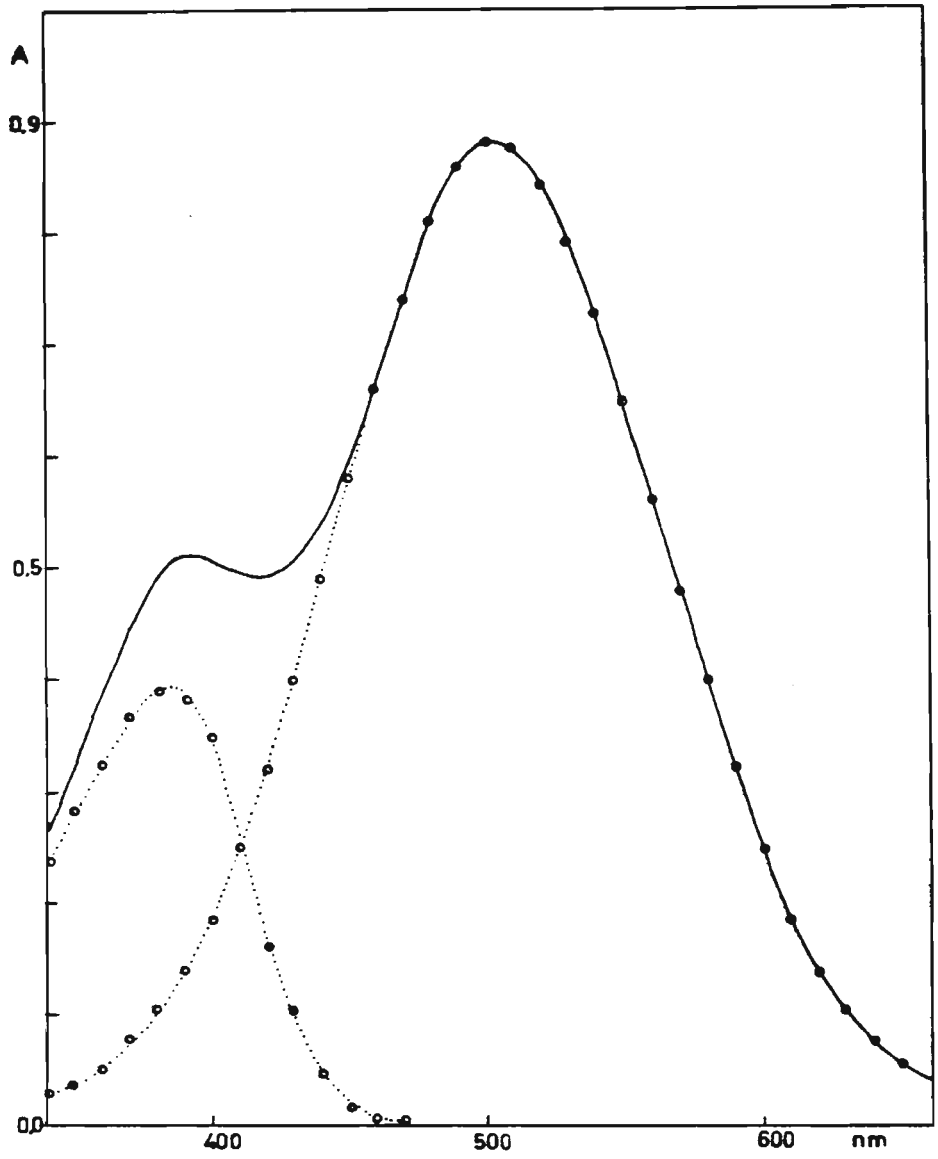


Figura 12.1 - Espectro de absorção no visível do complexo pentaciano(4-formil piridina)ferrato(II) juntamente com a forma hidratada. (curva pontilhada = análise por gaussianas).

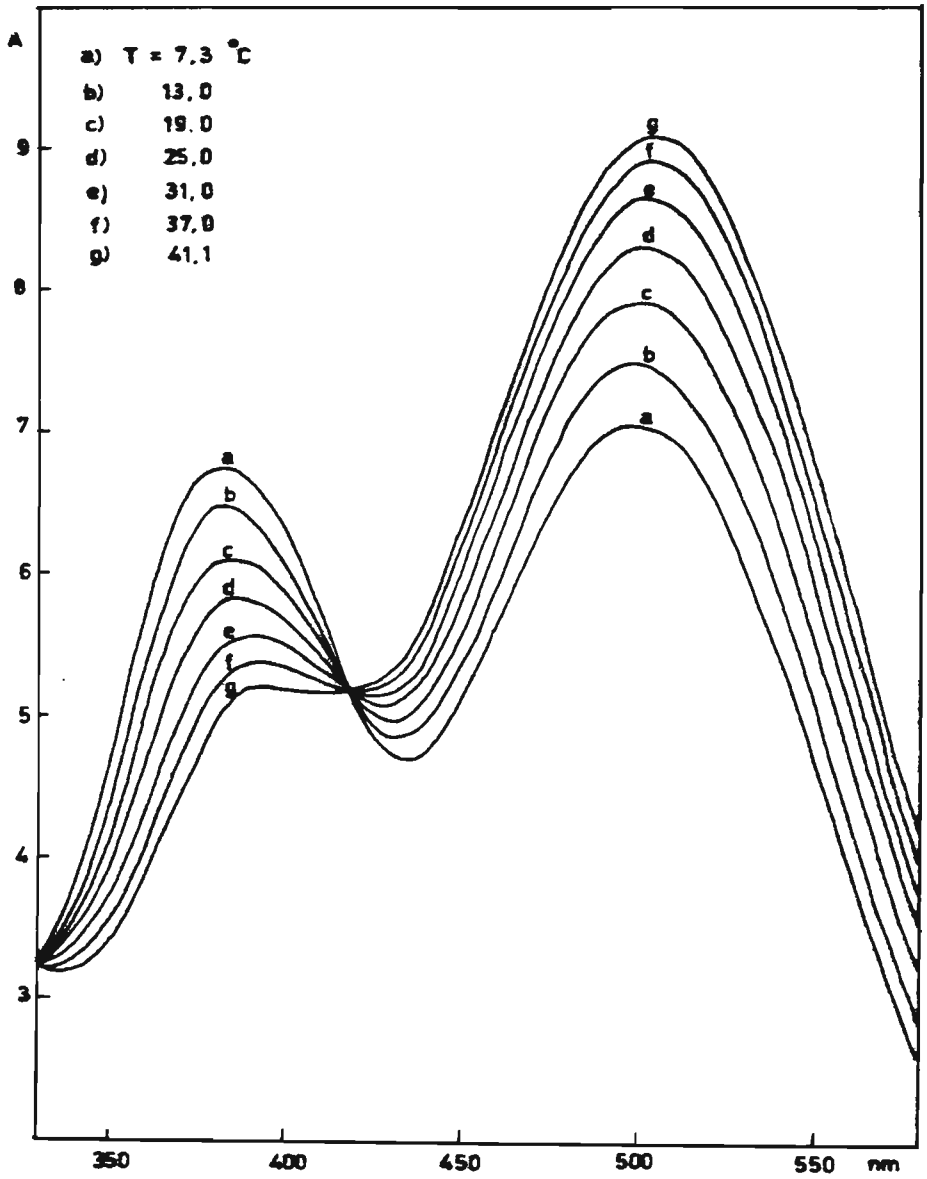


Figura 12.2 - Influência da temperatura no espectro do complexo pentaciano(4-formil piridina)ferrato(II) e da sua forma hidratada.

A análise das bandas de absorção através de gaussianas mostra que a contribuição da forma hidratada para a absorbância em 504 nm é praticamente nula. Assim, nesse comprimento de onda, a absorbância é dada por

$$A_{504} = \epsilon_{A,504} \cdot C_A \qquad (12.1)$$

onde ϵ_A e C_A representam, respectivamente, a absortividade molar e a concentração da forma aldeídica, representada por A.

Em 385 nm, tanto o aldeído A, como a forma hidratada, B, absorvem, sendo portanto

$$A_{385} = \epsilon_{B,385} \cdot C_B + \epsilon_{A,385} \cdot C_A \qquad (12.2)$$

Trabalhando-se numa concentração total, $C_T = C_A + C_B$, constante, as equações 12.1 e 12.2 podem ser reagrupadas, resultando em

$$A_{385} = \frac{A_{504}}{\epsilon_{A,504}} (\epsilon_{A,385} - \epsilon_{B,385}) + C_T \cdot \epsilon_{B,385} \qquad (12.3)$$

Para o gráfico da absorbância em 385 nm versus a absorbância em 504 nm, prevê-se portanto um comportamento linear, que foi de fato confirmado, como pode ser visto na Fig. 12.3a. O coeficiente angular dessa reta permite avaliar o seguinte quociente:

$$\frac{\epsilon_{A,385} - \epsilon_{B,385}}{\epsilon_{A,504}} = -0,79 \pm 0,01 \qquad (12.4)$$

Introduzindo-se as equações 12.1, 12.2 e 12.4 na expressão da constante de hidratação, $K = C_B/C_A$, o resultado que se obtém é igual a

$$K_{hidr.} = \frac{(A_{385}/A_{504})\epsilon_{A,504} - \epsilon_{A,385}}{0,79\,\epsilon_{A,504} + \epsilon_{A,385}} \qquad (12.5)$$

O quociente $\epsilon_{A,385}/\epsilon_{A,504}$ pode ser estimado pela análise por gaussianas, como sendo igual a 0,12, com um erro provável de 20%. Considerando que na equação 10.5, $\epsilon_{A,385}$ é apenas um termo de correção, o erro introduzido pelo mesmo tem um efeito pouco significativo sobre o valor da constante de hidratação.

Os valores de $K_{hidr.}$ calculados a partir da equação 10.5 em várias temperaturas, μ = 0,10 M (perclorato de lítio) e pH 6,70 (Na_2HPO_4/NaH_2PO_4, 10^{-2} M) estão mostrados na Tab. 12.1

Tabela 12.1 Valores para a constante de hidratação do ligante (4-formil piridina) coordenado ao grupo pentacianoferrato(II)

Temperatura (± 0,1°C)	$K_{hidr.}$
7,3	0,89
13,0	0,78
19,0	0,68
25,0	0,61
31,0	0,54
37,0	0,48
41,1	0,45

Condições: $[Fe(CN)_5fpy^{3-}]$ = $2,2 \times 10^{-4}$ M
μ = 0,10 M $LiClO_4$, pH 6,70

A dependência da temperatura na constante de equilíbrio está ilustrada na Fig. 12.3b, de onde os seguintes parâmetros foram avaliados, a 25,0 °C.

$$\Delta H_{hidr.} = -3,5 \pm 0,2 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S_{hidr.} = -12,7 \pm 0,5 \text{ u.e.}$$

Para o ligante livre, Pocker e colab.[227] obti

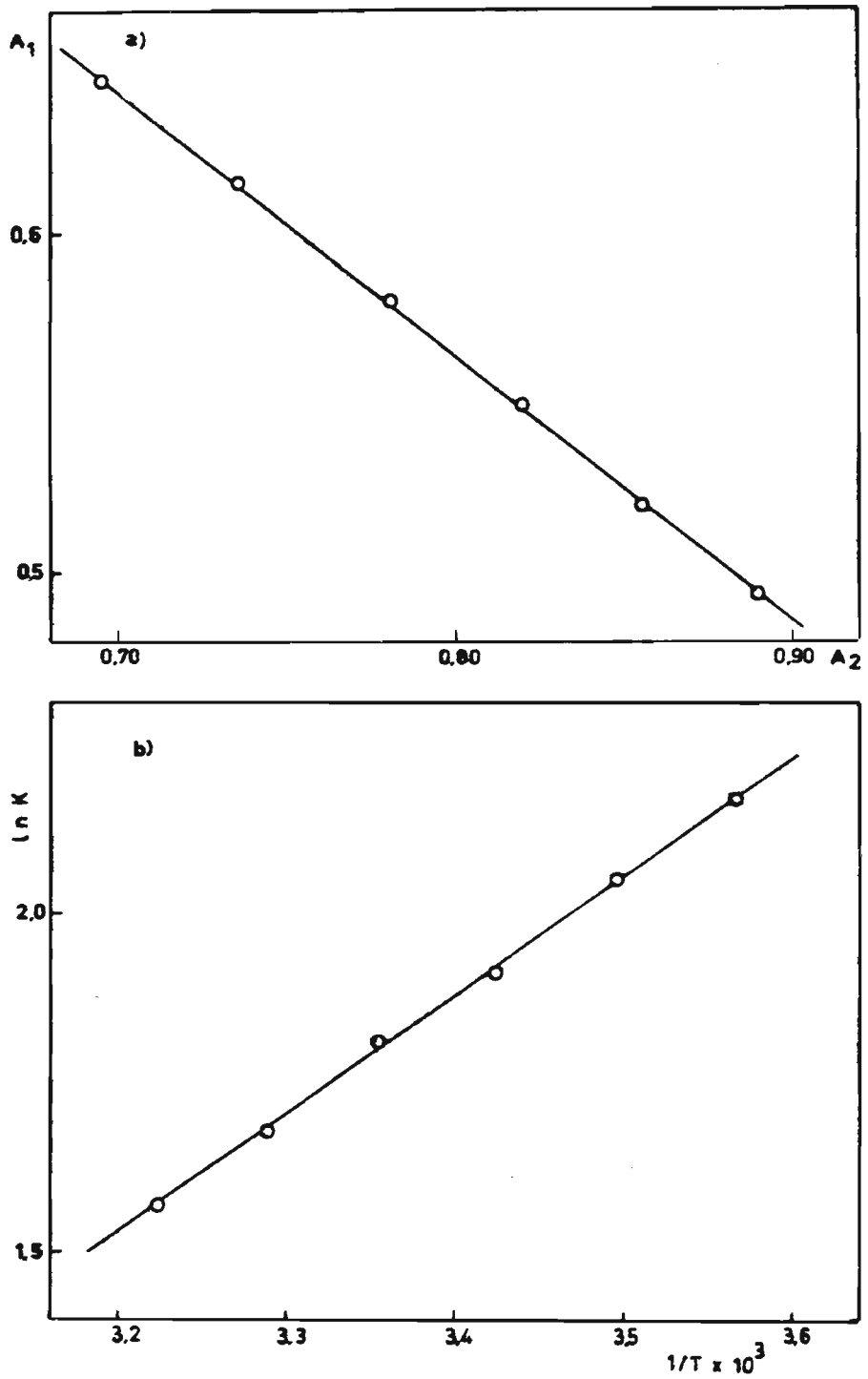


Figura 12.3 - (a) Absorbância em 385 nm versus absorbância em 504 nm . (b) Dependência da temperatura no equilíbrio de hidratação do complexo pentaciano(4-formil piridina)ferrato(II).

veram os seguintes valores para os parâmetros termodinâmicos de hidratação: $\Delta H = -4,2$ kcal/mol e $\Delta S = -13,9$ u.e.

A partir dos valores das constantes de equilíbrio, as absortividades molares das duas formas, isto é $\epsilon_{A,504}$ e $\epsilon_{B,385}$ foram calculadas como sendo $5,2 \times 10^3$ e $4,4 \times 10^3$ $M^{-1}cm^{-1}$. O valor de $\epsilon_{B,385}$ pode ser calculado independentemente pelas equações 12.3 e 12.4, como sendo $4,5 \times 10^3$ M^{-1} cm^{-1}. A concordância obtida, mostra a consistência do método empregado na determinação das constantes de equilíbrio.

12.2 Influência do íon metálico na constante de hidratação do ligante 4-formil piridina.

O equilíbrio de hidratação do ligante 4-formil piridina coordenado ao grupo pentaaminrutênio(II) foi estudado por Ford e colab.[55] e por Zanella e Taube[231], os quais mostraram que a forma aldeídica é bem mais estabilizada que a forma hidratada, em relação ao ligante livre.

No complexo pentaamin(4-formil piridina)rutênio(III), Zanella e Taube[231] observaram que o equilíbrio é completamente deslocado para a forma hidratada, fato que foi por eles atribuido ao aumento da eletronegatividade do íon metálico, com o aumento do estado de oxidação de II para III.

Os valores obtidos por esses autores estão reunidos na Tab. 12.2, juntamente com os do complexo de pentacianoferrato(II) para comparação.

Tabela 12.2 - Const. Hidratação para 4-formil piridina, T=37°C

Complexos	$K_{hidr.}$	% Hidrato	Ref.
$Ru(NH_3)_5fpy^{2+}$	0,20	17	55
$Fe(CN)_5L^{3-}$	0,48	32	
fpy livre	0,84	48	55
fpy protonado	0,88	48	55
$Ru(NH_3)_5fpy^{3+}$	-	90	231

O comportamento mostrado na Tab. 12.2 é consistente com o fato de que os grupos pentacianoferrato(II) e pentaaminrutênio(II) estabilizam a forma aldeído, como seria esperado com base nas interações de "back-donation". Os valores relativos das constantes de hidratação desses dois íons mostram que a capacidade doadora do rutênio(II) é superior à do ferro(II), em decorrência provavelmente, da maior expansão radial dos orbitais 4d do primeiro em relação aos orbitais 3d do segundo.

A protonação da 4-formil piridina, bem como a coordenação no íon de rutênio(III), destabilizam a forma aldeídica, favorecendo portanto o processo de hidratação.

12.3 Cinética de hidratação do grupo carbonila, no complexo pentaciano(4-formil piridina)ferrato(II).

A oxidação do complexo pentaciano(4-formil piridina)ferrato(II) com Ce(IV) leva a um produto amarelado, com um espectro na região do visível-ultravioleta muito semelhante aos dos demais complexos de pentacianoferrato(III) com ligantes N-heterocíclicos. As características do produto já foram apresentadas no Cap. 5.

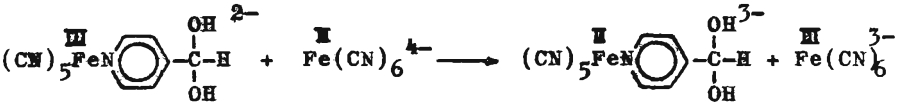
A redução do complexo de pentacianoferrato(III) com hexacianoferrato(II) apresentou duas etapas distintas; uma bastante rápida, cuja velocidade só pode ser acompanhada pela técnica de Stopped-Flow, e outra moderadamente lenta, possível de ser acompanhada de maneira convencional, desde que se utilize de técnicas de seringa.

A primeira reação, efetuada a 25,0°C, pH 4,7 (tampão NaAc/HAc, 0,050 M), λ = 504 nm, na presença de ferrocianeto ($5,1 \times 10^{-4}$ M) apresentou uma constante de segunda ordem igual a $3,5 \times 10^{5}$ $M^{-1}s^{-1}$, podendo ser atribuida ao

processo de redução do complexo de pentacianoferrato(III).

A segunda reação apresentou uma constante de velocidade igual a $6,8 \times 10^{-2}\ s^{-1}$, levando contudo a uma variação de absorbância pelo menos duas vezes superior à da primeira reação. O espectro do produto é idêntico ao do complexo pentaciano(4-formil piridina)ferrato(II) em equilíbrio com a forma hidratada. As variações de absorbância da primeira e da segunda reação indicam que no complexo de pentacianoferrato(III), o ligante piridínico encontra-se predominantemente na forma hidratada, em analogia com o complexo de pentaaminrutênio(III) estudado por Zanella e Taube.

Assim, a primeira reação, mostrada abaixo ,



conduziria à formação do complexo de pentacianoferrato(II) com o ligante na forma hidratada, o qual não absorve no comprimento de onda de estudo (504 nm).

O complexo hidratado tenderia a entrar em equilíbrio com a forma aldeídica, levando ao aumento considerável de absorbância constatado experimentalmente. A segunda reação poderia pois, ser representada por

Zanella e Taube mostraram que o processo de hidratação é catalisado por íons $H^+(aq)$, quando em meio moderadamente ácido. Em pH 4,7, a contribuição da etapa catalisada para a velocidade de hidratação é provavelmente pouco significativa, o que faz com que k_{obs} seja dado diretamente por

$$k_{obs} = k_d + k_h$$

Usando os valores das constantes de equilíbrio de hidratação, $K_{hidr.} = k_h/k_d$, já conhecidos, a constante cinética k_h pode ser calculada pela expressão

$$k_h = k_{obs} \cdot \frac{K_{hidr.}}{1 + K_{hidr.}}$$

como sendo $0{,}025\ s^{-1}$, a 25 °C.

Esse valor é comparável em magnitude, com o obtido por Pocker e Meany[228], ($k_h = 0{,}0085\ s^{-1}$, a 0 °C), para a hidratação do ligante 4-formil piridina livre.

.. // ..

13. Conclusões

Os complexos de pentaaminrutênio(II) e de pentacianoferrato(II) apresentam um comportamento bastante semelhante, como seria esperado com base nas suas configurações eletrônicas e na posição desses íons metálicos na classificação periódica. Suas propriedades, apesar de serem na maioria das vezes correlatas, diferenciam-se notadamente quanto à labilidade e à sensibilidade ao oxigênio molecular.

Como foi mostrado nos estudos de cinética de substituição, a reatividade dos íons pentaaminaquorutênio(II) e aquopentacianoferrato(II) com respeito à substituição da água coordenada, difere por um fator de 10^3. Isso permite que as reações do primeiro sejam acompanhadas através de técnicas convencionais, enquanto aos do segundo exigem o emprego de técnicas de reações rápidas. As diferenças nas labilidades dos complexos substituidos de pentaaminrutênio(II) e de pentacianoferrato(II) também são bastante acentuadas, embora estudos cinéticos nos complexos de rutênio(II) ainda não tenham sido efetuados em virtude do caráter extremamente inerte apresentado pelos mesmos.

Apesar dos potenciais de oxidação dessas duas séries de compostos serem comparáveis, os complexos de rutênio (II) reagem rapidamente com oxidantes usuais, incluindo O_2 e íons perclorato, o mesmo não se verificando com os complexos substituidos de pentacianoferrato(II).

O ponto de maior semelhança reside sem dúvida, nas bandas de transferência de elétrons exibidas por esses complexos, as quais relacionam-se mais de perto com a estrutura eletrônicas dos mesmos. A diminuição da energia da banda de transferência de elétrons com o aumento da afinidade eletrôni-

ca do ligante ocorre de maneira bastante acentuada, permitindo prever a existência de interações de "back-donation" resultantes do processo de transferência de elétrons. Evidências que reforçam consideravelmente a ocorrência desse tipo de interação nos complexos estudados, foram obtidas através de diferentes abordagens, envolvendo:

a) variações nos espectros d-d e no parâmetro 10 Dq;
b) correlações entre força do oscilador e a energia de transferência de elétrons;
c) variações nas propriedades básicas dos grupos cianetos coordenados, com a afinidade eletrônica do ligante heterocíclico;
d) tendências de variação nas frequências vibracionais dos grupos CN;
e) deslocamentos químicos dos sinais dos prótons heterocíclicos, nos espectros de ressonância nuclear magnética;
f) variações nos potenciais formais de oxidação;
g) correlações entre a constante cinética de substituição, incluindo os parâmetros de ativação, e a afinidade eletrônica do ligante;
h) variações nas constantes de estabilidade, em função das características doadoras-receptoras do ligante;
i) deslocamento do equilíbrio de hidratação do grupo carbonila no ligante 4-formil piridina coordenado.

Os resultados obtidos nas investigações relativas aos ítens acima mostraram que tanto as propriedades doadoras como as receptoras do ligante e do íon metálico são de importâncias comparáveis.

A diminuição da basicidade do ligante com o aumento da sua afinidade eletrônica devido à introdução de um

substituinte mais eletronegativo, faz com que a intensificação das interações de "back-donation" seja parcialmente compensada pelo enfraquecimento nas interações via σ , resultando numa variação lenta, porém significativa, nas propriedades dos complexos. Essa conclusão, que é intuitivamente consistente , apóia-se nos resultados dos estudos cinéticos e espectrais, bem como em comparações com outros sistemas já estudados, a exemplo dos compostos carbonílicos investigados por Dennenberg e Darensbourg[217].

A busca de evidências de interações de "back-donation" conduziu à descoberta e preparação de vários compostos novos, descritos e caracterizados nesta tese, sendo especialmente interessante o complexo com o ligante dimetil sulfóxido, em virtude do seu comportamento dual com respeito à coordenação.

O elevado valor do parâmetro 10Dq, deduzido a partir dos espectros d-d, para esse complexo, juntamente com os resultados dos espectros infravermelhos, de ressonância nuclear magnética e de medidas cinéticas, apontam quase que inequivocamente para a coordenação do dimetil sulfóxido através do átomo de enxofre. Isso é reforçado ainda mais pela estreita analogia com o derivado análogo de pentaaminrutênio(II), onde a posição de coordenação ficou definitivamente estabelecida por March e Fergusson[168] através de estudos de difração de raios-X.

Os estudos sobre a reatividade dos complexos de pentacianoferrato(II) mostraram que a substituição se processa através de um mecanismo S_N1 limite, representado por

$$Fe(CN)_5X^{3-}(aq) \underset{k_1}{\overset{k_{-1}}{\rightleftharpoons}} Fe(CN)_5^{3-}(aq) + X\ (aq)$$

$$Fe(CN)_5^{3-}(aq) + H_2O \overset{K}{\rightleftharpoons} Fe(CN)_5H_2O^{3-}(aq)$$

$$Fe(CN)_5^{3-}(aq) + L \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} Fe(CN)_5L^{3-}(aq)$$

cuja lei de velocidade

$$k_{obs} = \frac{k_{-1}k_2[L] + k_1k_{-2}[X]}{k_2[L] + k_1[X]}$$

permite prever um comportamento de saturação com respeito à concentração do ligante L, como foi constatado experimentalmente. As medidas das constantes cinéticas de formação desses complexos, associadas às constantes obtidas no estudo de substituição, permitiram gerar a curva de saturação com razoável concordância, consolidando o mecanismo proposto.

A aplicação da teoria de Marcus às reações de transferência de elétrons entre os complexos hexacianoferrato (II) e (III) e pentaciano(piridina)ferrato(II) e (III) mostrou a consistência do mecanismo "outer-sphere" postulado, permitindo ainda obter a constante de troca, k_{11}, que apresentou-se igual a 6×10^8 $M^{-1}s^{-1}$ para o complexo com piridina, em comparação com $2,4 \times 10$ $M^{-1}s^{-1}$ conhecido para o hexacianocomplexo. Essa diferença de reatividade de 10^7 vezes é explicada pela teoria de Marcus, como sendo causada pelas variações nas energias de repulsão eletrostática que tem origem nas diferentes cargas dos complexos.

Os resultados obtidos no presente estudo mostraram que o comportamento ácido-base dos complexos de pentacianoferrato(II) é marcadamente (b) ou mole, em analogia com os complexos de pentaaminrutênio(II). Ao contrário porém do rutênio(II), o comportamento do ferro(II) depende dramaticamente da natureza dos ligantes coordenados, concorrendo para isso a possibilidade de alterações nos estados de spin em função da força de campo cristalino destes últimos. Isso pode

ser visto, por exemplo, quando se compara a constante de estabilidade do sistema hexaaquoferro(II)-piridina[232] com a do aquopentacianoferrato(II)-piridina , mostrados abaixo:

$$Fe(H_2O)_6^{2+} + py \rightleftharpoons Fe(H_2O)_5py^{2+} + H_2O \qquad K = 5\ M^{-1}$$

$$Fe(CN)_5H_2O^{3-} + py \rightleftharpoons Fe(CN)_5py^{3-} + H_2O \qquad K = 3{,}3x10^5 M^{-1}$$

A diferença de 10^5 na constante de estabilidade desses sistemas reflete em grande parte o aumento da energia de estabilização de campo cristalino introduzido pelos grupos cianetos, conduzindo a um complexo diamagnético, em relação ao aquo-complexo, que é paramagnético.

Finalizando, os resultados apresentados nesta tese, apesar de terem às vezes um caráter um tanto especulativo, permitiram chegar a conclusões bastante satisfatórias, as quais, sem dúvida, reforçam a necessidade de se tentar compreender a natureza das ligações e o papel dos diferentes tipos de interações eletrônicas nos compostos de coordenação.

.. // ..

14 - Sumário

As propriedades de complexos de pentacianoferrato(II) e de pentaaminrutênio(II) contendo ligantes insaturados tais como dimetil sulfóxido, piridina, pirazina e derivados substituidos foram investigadas, em comparação com as de complexos análogos contendo ligantes saturados como a água, amônia e aminas alifáticas. Os complexos foram preparados tanto em estado sólido como em solução, tendo sido extensivamente caracterizados através de análises, medidas condutométricas e potenciométricas, espectros de absorção na região do visível, infravermelho e ultravioleta, espectros de ressonância nuclear magnética e através de estudos cinéticos e mecanísticos.

Os complexos com ligantes insaturados mostraram-se termodinamicamente mais estáveis que os contendo ligantes saturados. Esse fato foi atribuido às interações de "back-donation" entre o metal e o ligante insaturado. As evidências que possibilitaram postular esse tipo de interação nos diversos complexos estudados, foram obtidas por meio de : a) análises de espectros d-d e de transferência de carga, b) medidas de força do oscilador, c) medidas das basicidades dos grupos cianetos coordenados, d) espectros de absorção no infravermelho, e) espectros de ressonância magnética protônica , f) medidas de potenciais de oxi-redução, g) comparações entre parâmetros cinéticos e termodinâmicos e h) medida da constante de equilíbrio para o processo de hidratação do ligante 4-formil piridina coordenado.

A cinética de substituição nesses complexos conduziu a um mecanismo S_N1 limite. Os resultados mostraram que as constantes de velocidade do processo de aquação são determinadas tanto pelas propriedades doadoras como pelas propriedades receptoras dos ligantes.

Estudos de transferência de elétrons nos complexos pentaciano(piridina)ferrato(II) e (III) apresentaram-se consistentes com um mecanismo tipicamente "outer-sphere". As constantes de troca, k_{11}, foram calculadas com o auxílio da teoria de Marcus e os resultados interpretados em termos de variações nos parâmetros de repulsão eletrostática dos reagentes.

14. Summary

The properties of pentacyanoferrate(II) and pentaamminerutheniu(II) complexes of unsaturated ligands such as dimethyl sulfoxide, pyridine, pyrazine and substituted derivatives were investigated in comparison to those of the analogous complexes of saturated ligands such as water, ammonia and aliphatic amines. These complexes were prepared both in solid state and in solution. They were extensively characterized by analysis, condnctometric and potentiometric measurements, absorption spectra in the visible, infrared and ultraviolet region, nuclear magnetic ressonance spectra and kinetics studies.

The complexes of unsaturated ligands were shown to be thermodynamically more stable than those of saturated ligands. This fact was assigned to "back-bonding" interactions between the metal and the unsaturated ligand. The evidence that made it possible to postulate this kind of interaction in the several complexes studied in this thesis were obtained by: a) analysis of d-d and charge transfer spectra, b) oscillator strengths measurements, c)measurements of the basicities of coordinated cyano groups, d) infrared spectra, e) nuclear magnetic resonance spectra, f) redox potentials, g) comparison of kinetics and thermodynamic parameters and h) measurement of the equilibrium constant for the hydration process of coordinated 4-formyl pyridine ligand.

The kinetics of substitution in these complexes indicated a limiting S_N1 mechanism. The results show that the rate constants of the aquation process are determined equally by the donor and acceptor properties of the withdrawing ligand.

Electron transfer studies in the pentacyano

(pyridine)ferrate(II) and (III) complexes indicated a typical "outer-sphere" mechanism. The rate constants for the self-exchange process, k_{11}, were calculated according to Marcus theory and the results were interpreted in terms of variations in the electrostatic repulsion parameters of the reacting ions.

15. Apêndices

1. Aplicação do método variacional ao problema de transferência de carga.

Seja Ψ a função de onda monoeletrônica do sistema;

$$\Psi = \frac{1}{(c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2\langle\Psi_D|\Psi_A\rangle)^{1/2}} (c_1\Psi_D + c_2\Psi_A)$$

onde $\langle\Psi_D|\Psi_A\rangle = \int\Psi_D\,\Psi_A d\tau = S$

e $$c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2S = \frac{1}{N^2}$$

A energia do sistema fica dada por

$$E = \frac{\langle c_1\Psi_D + c_2\Psi_A|H|c_1\Psi_D + c_2\Psi_A\rangle}{c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2S}$$

Chamando $\langle\Psi_D|H|\Psi_A\rangle = H_{DA} = H_{AD}$

$\langle\Psi_D|H|\Psi_D\rangle = H_{DD}$ e $\langle\Psi_A|H|\Psi_A\rangle = H_{AA}$

$$E = \frac{c_1^2H_{DD} + c_2^2H_{AA} + 2c_1c_2H_{DA}}{c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2S}$$

$$E(c_1^2+c_2^2+2c_1c_2S) = c_1^2H_{DD} + c_2^2H_{AA} + 2c_1c_2H_{DA}$$

Diferenciando a equação acima com respeito aos coeficientes, c_1 e c_2 ,

$$\frac{\partial E}{\partial c_1}(c_1^2+c_2^2+2c_1c_2S) + E(2c_1 + 2c_2S) = 2c_1H_{DD} + 2c_2H_{DA}$$

$$\frac{\partial E}{\partial c_2}(c_1^2+c_2^2+2c_1c_2S) + E(2c_2 + 2c_1S) = 2c_2H_{AA} + 2c_1H_{DA}$$

Minimizando a energia com respeito a c_1 e c_2,

isto é, fazendo $\frac{\partial E}{\partial c_1} = \frac{\partial E}{\partial c_2} = 0$

então

$$c_1(H_{DD}-E) + c_2(H_{DA}-ES) = 0$$
$$c_1(H_{DA}-ES) + c_2(H_{AA}-E) = 0$$

Dentro da aproximação $\langle \Psi_D | \Psi_A \rangle = 0$, a solução dessa equação secular resulta em

$$E_N = \frac{H_{DD} + H_{AA}}{2} - \frac{1}{2}\sqrt{(H_{DD}-H_{AA})^2 + 4H_{DA}^2}$$

$$E_E = \frac{H_{DD} + H_{AA}}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{(H_{DD}-H_{AA})^2 + 4H_{DA}^2}$$

A energia de transferência de carga será igual a

$$E_{TC} = E_E - E_N = \sqrt{(H_{DD}-H_{AA})^2 + 4H_{DA}^2}$$

e portanto

$$E_N = \frac{H_{DD} + H_{AA}}{2} - \frac{1}{2} E_{TC}$$

$$E_E = \frac{H_{DD} + H_{AA}}{2} + \frac{1}{2} E_{TC}$$

Substituindo as energias na equação secular, os coeficientes podem ser determinados,

$$c_1\left(\frac{H_{DD}}{2} - \frac{H_{AA}}{2} + \frac{1}{2}E_{TC}\right) + c_2 H_{DA} = 0$$

$$c_1 H_{DA} + c_2\left(\frac{H_{AA}}{2} - \frac{H_{DD}}{2} + \frac{1}{2}E_{TC}\right) = 0$$

$$\frac{c_2}{c_1} = -\frac{2H_{DA}}{E_{TC} - (H_{DD}-H_{AA})} = -\frac{E_{TC} - (H_{AA}-H_{DD})}{2\,H_{DA}}$$

Chamando $H_{DA} = \beta_{DA}$, $H_{DD}-H_{AA} = (D-A+V)$

$c_1 = a$ e $c_2 = b$, de acordo com a notação de Flurry

$$\frac{b}{a} = - \frac{2\,\beta_{DA}}{E_{TE} - (D-A+V)} = - \frac{E_{TE} + (D-A+V)}{2\,\beta_{DA}}$$

A integral de ressonância fica dada então por

$$-\beta_{DA} = \frac{b\left\{E_{TE} - (D-A+V)\right\}}{2a} = \frac{a\left\{E_{TE} + (D-A+V)\right\}}{2b}$$

Introduzindo β_{DA} na equação de Flurry,

$$E_{TE} = (b^2-a^2)(D-A+V) - 4ab\,\beta_{DA} \quad ,$$

$$E_{TE} = - \frac{(D-A+V)}{1-2b^2}$$

2. <u>Derivação da equação</u> $pH = pK_a + \log \frac{(A-A_f)}{(A_o-A)}$

Sejam:

A_o = absorbância inicial do complexo X.

ϵ_1 = absortividade molar desse complexo

C_t = concentração total do complexo.

e

A_f = absorbância final, devida unicamente ao complexo HX.

ϵ_2 = absortividade molar desse complexo.

Pela lei de Lambert-Beer,

$$A_o = \epsilon_1 C_t \qquad e \qquad A_f = \epsilon_2 C_t$$

A absorbância da mistura de X e HX, em equilibrio, é dada por

$$A = \epsilon_1 C_1 + \epsilon_2 C_2$$

Considerando que $C_1 + C_2 = C_t$, então

$$A = \epsilon_1 C_1 + \epsilon_2 C_t + \epsilon_2 C_1$$

Substituindo $\epsilon_2 C_t$ por A_f ,

$$A - A_f = (\epsilon_1 - \epsilon_2) C_1$$

Substituindo ϵ_1 e ϵ_2 em função de A_o e A_f, respectivamente,

$$A - A_f = (A_o - A_f) \frac{C_1}{C_t}$$

donde $\dfrac{C_1}{C_t} = \dfrac{(A - A_f)}{(A_o - A_f)}$

Considerando que $\dfrac{C_1}{C_t} + \dfrac{C_2}{C_t} = 1$

então

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{(A - A_f)}{(A_o - A)}$$

Substituindo na expressão

$$pH = pKa + \log \frac{C_1}{C_2}$$

resulta que

$$pH = pKa + \log \frac{(A - A_f)}{(A_o - A)}$$

3. <u>Derivação da lei de velocidade para o mecanismo</u>:

$$Fe(CN)_5H_2O^{3-} + dmso \xrightarrow{k_f} Fe(CN)_5dmso^{3-} + H_2O$$

$$+ MPz^{+} \xrightarrow{k_f'} Fe(CN)_5MPz^{2-} + H_2O$$

Chamando $[Fe(CN)_5MPz^{2-}] = [P]$

$[Fe(CN)_5dmso^{3-}] = [C]$

$[Fe(CN)_5H_2O^{3-}] = [A]$

$$[A] + [P] + [C] = [P]_\infty + [C]_\infty \qquad (1)$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_f[A][MPz^+] \qquad e \qquad \frac{d[C]}{dt} = k'_f[A][dmso]$$

Dividindo essas duas equações,

$$\frac{d[P]}{d[C]} = \frac{k_f}{k'_f}\,\frac{[MPz^+]}{[dmso]}$$

Integrando, resulta que $[C] = \dfrac{k'_f\,[dmso][P]}{k_f\,[MPz^+]}$

Substituindo [C]na equação (1),

$$[A] + [P] + \frac{k'_f\,[dmso][P]}{k_f[MPz^+]} = [P]_\infty + \frac{k'_f\,[dmso][P]}{k_f[MPz^+]}$$

donde

$$[A] = \left\{1 + \frac{k'_f\,[dmso]}{k_f\,[MPz^+]}\right\}\left\{[P]_\infty - [P]\right\}$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_f[MPz^+]\left\{\frac{k_f[MPz] + k'_f\,[dmso]}{k_f\,[MPz^+]}\right\}\left\{[P]_\infty - [P]\right\}$$

$$\frac{d\,P}{[P]_\infty - [P]} = (k_f[MPz^+] + k'_f[dmso])\,dt$$

Integrando,

$$k_{obs} = k_f[MPz^+] + k'_f[dmso] \quad .$$

4. <u>Derivação da Lei de Velocidade para o Mecanismo</u>:

$$Fe(CN)_5H_2O^{3-}(aq) \underset{k_{-a}}{\overset{k_a}{\rightleftharpoons}} Fe(CN)_5^{3-}(aq) + H_2O$$

$$Fe(CN)_5^{3-}(aq) + L\ (aq) \xrightarrow{k_1} Fe(CN)_5L^{3-}(aq)$$

Chamando $[Fe(CN)_5H_2O^{3-}] = [C]$

$[Fe(CN)_5L^{3-}] = [P]$

$[Fe(CN)_5^{3-}] = [I]$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_1[I][L]$$

$$\frac{d[I]}{dt} = k_a[C] - k_{-a}[I] - k_1[I][L]$$

Assumindo-se a hipótese do estado estacionário para I ,

$$\frac{d[I]}{dt} = 0 \qquad \text{donde} \qquad [I] = \frac{k_a[C]}{k_{-a} + k_1[L]}$$

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1k_a[C][L]}{k_{-a} + k_1[L]}$$

sendo $[P]_\infty = [P] + [C]$, $[C] = [P]_\infty - [P]$

portanto, $$\frac{d[P]}{[P]_\infty - [P]} = \frac{k_1k_a[L]}{k_{-a}+k_1[L]}\ dt$$

Integrando, $$k_{obs} = \frac{k_1k_a\ [L]}{k_{-a} + k_1[L]}$$

5. <u>Derivação da Lei de Velocidade para o Mecanismo</u>:

$$Fe(CN)_5L^{3-} \underset{k_1}{\overset{k_{-1}}{\rightleftharpoons}} Fe(CN)_5^{3-} + L$$

$$Fe(CN)_5^{3-} + H_2O \overset{K}{\rightleftharpoons} Fe(CN)_5H_2O^{3-}$$

$$Fe(CN)_5^{3-} + MPz^+ \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} Fe(CN)_5MPz^{2-}$$

Chamando $[Fe(CN)_5MPz^+] = [P]$

$[Fe(CN)_5L^{3-}] = [C]$

$[Fe(CN)_5^{3-}] = [I]$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[I][MPz^+] - k_{-2}[P] \qquad (1)$$

$$\frac{d[I]}{dt} = k_{-1}[C] + k_{-2}[P] - k_1[I][L] - k_2[I][MPz^+]$$

Assumindo-se a hipótese de estado estacionário em I ,

$$\frac{d[I]}{dt} = 0 \quad e \quad [I]\left\{k_1[L] + k_2[MPz^+]\right\} = k_{-1}[C] + k_{-2}[P]$$

$$[I] = \frac{k_{-1}[C] + k_{-2}[P]}{k_1[L] + k_2[MPz^+]} \qquad (2)$$

Substituindo (2) em (1),

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2\left(\frac{k_{-1}[C] + k_{-2}[P]}{k_1[L] + K_2[MPz^+]}\right)[MPz^+] - k_{-2}[P]$$

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2k_{-1}[C][MPz^+] - k_{-2}k_1[P][L]}{k_1[L] + k_2[MPz^+]} \qquad (3)$$

Chamando de [Co] a concentração total de complexo,

$$[C_o] = [C] + [P] = [C]_\infty + [P]_\infty \qquad (4)$$

No equilíbrio, $\dfrac{[P]_\infty}{[C]_\infty} = \dfrac{k_2k_{-1}[MPz^+]}{k_{-2}k_1[L]}$ (5)

Substituindo [C] por $[C_o]-[P]$ na equação 3,

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2k_{-1}[MPz^+][C_o] - k_2k_{-1}[MPz^+][P] - k_{-2}k_1[P][L]}{k_1[L] + k_2[MPz^+]} \qquad (6)$$

Introduzindo a equação 5 na equação 6,

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2k_{-1}[MPz^+]\left\{[C_o] - [C]_\infty - [P]\right\} + k_{-2}k_1[L]\left\{[P]_\infty - [P]\right\}}{k_1[L] + k_2[MPz^+]}$$

Considerando que $[C_o] - [C]_\infty = [P]_\infty$

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2k_{-1}[MPz^+]\left\{[P]_\infty - [P]\right\} + k_{-2}k_1[L]\left\{[P]_\infty - [P]\right\}}{k_1[L] + k_2[MPz^+]}$$

$$\frac{d[P]}{[P]_{\infty} - [P]} = \frac{k_2 k_{-1}[MPz^+] + k_{-2}k_1[L]}{k_1[L] + k_2[MPz^+]} \; dt$$

Integrando,

$$k_{obs} = \frac{k_2 k_{-1}[MPz^+] + k_1 k_{-2}[L]}{k_1[L] + k_2[MPz^+]}$$

6. <u>Derivação da Lei de Velocidade para o Mecanismo:</u>

$$(NH_3)_5RuH_2O^{2+} + MPz^+ \underset{}{\overset{K}{\rightleftharpoons}} I \xrightarrow{k_1} Ru(NH_3)_5MPz^{3+}$$

$$K', + H^+ \Big\updownarrow -H^+$$

$$I' \xrightarrow{k_2} R \text{ (Oxi-Red.)}$$

Chamando $[(NH_3)_5RuMPz^{3+}] = [P]$

$[(NH_3)_5RuH_2O^{2+}] = [Ru^{2+}]$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_1[I] \quad , \text{ sendo } [I] = K\,[Ru^{2+}][MPz^+] \qquad (1)$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_1 K\,[Ru^{2+}]\,[MPz^+] \qquad (2)$$

$$\frac{d[R]}{dt} = k_2[I'] \quad , \text{ sendo } [I'] = K'[I][H^+] \qquad (3)$$

$$\frac{d[R]}{dt} = k_2 K'[I][H^+] \qquad (4)$$

Dividindo a equação 4 pela equação 1, e integrando,

$$\frac{[R]}{[P]} = \frac{k_2\,K'}{k_1} \cdot [H^+] \qquad (5)$$

Fazendo o balanço de massa para o rutênio,

$$[Ru^{2+}]_{total} = [P]_{\infty} + [R]_{\infty} = [Ru^{2+}] + [I] + [I'] + [P] + [R]$$

e portanto,

$$\left\{[P]_{\infty} - [P]\right\} + \left\{[R]_{\infty} - [R]\right\} = [Ru^{2+}] + [I] + [I'] \qquad (6)$$

Exprimindo [R] em função de [P] através da equação 5 e substituindo [I] e [I'] pelas expressões de equilíbrio,

$$\left\{1 + \frac{k_2K'}{k_1}[H^+]\right\}\left\{[P]_\infty - [P]\right\} = [Ru^{2+}]\left\{1 + K[MPz^+] + KK'[MPz^+][H^+]\right\}$$

$$[Ru^{2+}] = \frac{\left\{k_1 + k_2K'[H^+]\right\}\left\{[P]_\infty - [P]\right\}}{k_1\left\{1 + K[MPz^+] + KK'[MPz^+][H^+]\right\}} \qquad (7)$$

Substituindo a equação 7 na equação 2,

$$\frac{d[P]}{[P]_\infty - [P]} = \frac{\left\{k_1K + k_2K'K[H^+]\right\}[MPz^+]}{1 + K[MPz^+] + KK'[MPz^+][H^+]}\,dt$$

Integrando,

$$k_{obs} = \frac{\left\{k_1K + k_2KK'[H^+]\right\}[MPz^+]}{1 + K[MPz^+] + KK'[MPz^+][H^+]}$$

16. Referências Bibliográficas

1. Bell, R. P., "The Proton in Chemistry", Cornell Univ. Press, Ithaca, N.Y., (1959)
2. Lewis, G. N., J. Franklin Inst., 226, 293 (1938)
3. Shriver, D. F., Accounts Chem. Res., 3, 231 (1970)
4. Mulliken, R. S., J. Amer. Chem. Soc., 74, 811 (1952)
5. Shriver, D. F., "Collected Accounts of Transition Metal Chemistry", ACS, 1, 42 (1973)
6. Galembeck, F. e Krumholz , P., J.Amer. Chem. Soc., 93 , 1909 (1971)
7. Hieber, W. e Hübel, W., Z. Elektrochem., 57, 235 (1953)
8. Hieber, W. e Wagner, G., Z. Naturforsch., B, 13, 339 (1958)
9. Beck, W., Hieber, W. e Braun, G., Z. Anorg. Allgem. Chem., 308, 23 (1961)
10. Cotton, F. A., e Wilkinson, G., "Advanced Inorganic Chem.", Intersc. Publ., 3ª Ed., (1972)
11. Pauling, L., "The Nature of the Chemical Bond", Cornell Univ. Press, 3ª Ed., (1960), p. 331
12. Ahrland, S., Davies, N.R., e Chatt, J., Quart. Rev., 12, 265 (1958)
13. Pearson, R. G., J. Amer. Chem. Soc., 85, 3533 (1963)
14. Ahrland, S., Structure and Bonding , 5, 118 (1968)
15. Pearson, R. G., Rev. Iber. Ed. Quim., 3, 111 (1970)
16. Schwarzenbach, G., Adv. Inorg. Chem. and Radiochem., 3, 257 (1961)
17. Pearson, R. G., e Mawby, R. J., "Halogen Chemistry", Acad. Press, V. 3, (1967), p. 55
18. Drago, R. S. e Wayland, B. B., J. Amer. Chem. Soc., 87, 3571, (1965)

19. Drago, R. S. e Kabler, R. A.,
Inorg. Chem., 11, 3144 (1972)

20. Edwards, J. O., "Inorganic Reaction Mechanisms",
W. A. Benjamin, (1965)

21. Gutmann, V., Fortschr. Chem. Forschung , 27, 59 (1972)

22. Klopman, G., J.Amer. Chem. Soc., 90, 223 (1968)

23. Chatt, J., Nature, 177, 852 (1969)

24. Chatt, J., J. Inorg. Nucl. Chem., 8, 515 (1958)

25. Pettit, L. D., Quart. Rev., 25, 1 (1971)

26. Gleu K. e Buddecker, I.,
Z. Anorg. Allgem. Chem., 268, 202 e 205 (1952)

27. Hartmann, H.e Buschbeck, C.,
Z. Phys. Chem., 11, 120 (1957)

28. Lever, F. M., e Powell, A. R., J.Chem.Soc., 1477 (1969)

29. Taube, H., e Endicott, J. F.,
J. Amer. Chem. Soc., 84, 4984 (1962)

30. Taube, H. e Endicott, J. F.,
J. Amer. Chem. Soc., 86, 1686 (1964)

31. Taube, H. e Endicott, J. F.,
Inorg. Chem., 4, 437 (1965)

32. Orgel, L. E. e Halpern, J.,
Disc. Faraday Soc., 29, 32 (1960)

33. Bradley J. D. e Gerrans, G. C.,
J. Chem. Ed., 50, 463 (1973)

34. Pearson, R. G., Accounts Chem. Res., 4, 152 (1971)

35. Taube, H., "Mechanisms of Inorganic Reactions in Solution"
R. A. Welch Found., (1962)

36. Poddar, R. K. e Agarwala, U., J.Inorg.Nucl.Chem., 35, 567 (1973)

37. Johnson, B. F. G., e McCleverty, J. A., Progress in Inorg. Chem., 7, 332 (1966)

38. Griffith, W. P., "The Chemistry of the Rarer Platinum Metals", Intersc. Publ., John Wiley, (1967)

39. King, R. B., "Transition-Metal Organometallic Chemistry", Acad. Press, (1969)

40. Coates, G. E., Green, M. L. H. e Wade, K., "Organometallic Compounds", Methuen & Co., V.2, 3ª Ed., (1968)

41. Candlin, J.P., Taylor, K. A. e Thompson, D. T., "Reactions of Transition-Metal Complexes," Elsevier Publ., (1968)

42. Jørgensen, C. K., Inorg. Chem., 3, 1201 (1964)

43. Jones, M. M., "Elementary Coord. Chem.," Prentice Hall Inc., (1964), p. 226

44. Nyholm, R. S., e Tobe, M. L., Advances in Inorg. Chem., and Radiochem., 5, 1, (1963)

45. Taube, H. e Maspero, F., J. Amer. Chem. Soc., 90, 7361 (1968)

46. Taube, H., Chem. Rev., 50, 69 (1952)

47. Basolo, F. e Pearson, R. G., "Mechanisms of Inorganic Reactions", John Wiley, 2ª Ed., (1967)

48. Mercer, E. E., e Buckley, R. R., Inorg. Chem., 4, 1692 (1965)

49. Tanabe, Y. e Sugano, S., J. Phys. Soc. Japan, 9, 753 (1954)

50. Orgel, L. E., J. Chem. Soc., 4756 (1952)

51. Malin, J. M. e Swinehart, J. H., Inorg. Chem., 7 , 250, (1968)

52. Ford, P. C., Kuempel, J. R., e Taube, H., Inorg. Chem., 7, 1976 (1968)

53. Taube, H. e Harrison, D. E.,
J. Amer. Chem. Soc., 89, 5706 (1967)

54. Allen, A. D., Harris, R. O., e Loescher, B. R.,
Chem. Rev., 73, 11 (1973)

55. Taube, H., Rud De F. P., Gaunder, R. e Ford, P. C.,
J. Amer. Chem. Soc., 90, 1187 (1968)

56. Ford, P. C., Coord. Chem. Rev., 5, 75 (1970)

57. Gray, H. B., e Beach, N. A.
J. Amer. Chem. Soc., 85, 2922 (1963)

58. Griffith, W. P. e Turner, G. T.,
J. Chem. Soc., 858 (1970)

59. "Gmelin Handbuch der Anorganische Chemie", Fe, Teil B,
(1935)

60. Fluck, E., Kerler, W. e Neuwirth, W.,
Angew. Chem., Int. Ed., 2, 277 (1963)

61. Kenney, D. J., Flynn, T. P. e Gallini, J. B.,
J. Inorg. Nucl. Chem., 20, 75 (1961)

62. Mast, R. e Krueger, K. W.,
Z. Anorg. Allgem. Chem., 341, 189 (1965)

63. Fluck, E. e Kuhn, P.,
Z. Anorg. Allgem. Chem., 350, 263 (1967)

64. Chadwick, B. M. e Sharpe, A. G.,
Advances in Inorg. Chem. and Radiochem., 8, 83 (1966)

65. Larue, T. A., Anal. Chim. Acta, 40, 437 (1968)

66. Baxendale, J. H. e George, P.
Trans. Faraday Soc., 46, 736 (1950)

67. Margerum, D. W., J. Amer. Chem. Soc., 79, 2728 (1957)

68. Krumholz , P., Structure and Bonding, 9, 139 (1971)

69. Poon, C. K., Coord. Chem. Rev., 10, 1, (1973)

70. Peloso, A., Coord. Chem. Rev., 10, 123 (1973)

71. Monacelli, F. e Viel, E., Inorg. Chim. Acta, 1, 467 (1967)

72. Kustin, K. e Swinehart, J., Prog. Inorg. Chem., 13, 107 (1970)

73. Toma, H. E. e Malin, J. M., J. Amer. Chem. Soc., 94, 4039 (1972)

74. Toma, H. E. e Malin, J. M., Inorg. Chem., 12, 1039 (1973)

75. Toma, H. E. e Malin, J. M., Inorg. Chem., 12, 2080 (1973)

76. Toma, H. E., Malin, J. M. e Giesbrecht, E., Inorg. Chem., 12, 2084 (1973)

77. Toma, H. E., Malin, J. M. e Giesbrecht, E., Inorg. Chim. Acta, 7, 423 (1973)

78. Toma, H. E., e Malin, J. M., Ciência e Cultura, 23, 65, 80 (1971) - Comunicações apresentadas na XXIII reunião da Soc. Bras. para o Progresso da Ciência.

79. Toma, H. E. e Malin, J. M., Ciência e Cultura, 24, 67, (1972) - Comunicações apresentadas na XXIV reunião anual da Soc. Bras. para o Progresso da Ciência.

80. Toma, H. E. e Malin, J. M., Ciência e Cultura, 25, 90, (1973) - Comunicações apresentadas na XXV reunião anual da Soc. Bras. para o Progresso da Ciência.

81. Toma, H. E. e Malin, J. M., J. Chem. Ed., 50, 272 (1973)

82. Toma, H. E. e Malin, J. M., aceito para publicação, Inorg. Chem. (1974)

83. Toma, H. E. e Malin, J. M., submetido à publicação, Inorg. Chem., (1974)

84. Allen, A. D. e Senoff, C. V., Chem. Commun., 621 (1965)

85. Harrison, D. E. e Taube, H., J. Amer. Chem. Soc., 89, 5706 (1967)

86. Harrison, D. E., Weissberger, E. e Taube, H., Science, 159, 320 (1968)

87. Armor, J. N. e Taube, H., J. Amer. Chem. Soc., 92, 6170 (1970)

88. Armor, J. N. e Taube, H., J. Amer. Chem. Soc., 92, 2560 (1970)

89. Taube, H., "Ruthenium(II) Ammines - A Study in Reactivity", manuscrito a ser publicado.

90. Elving, P. J. e O'Reilly, J. E., J. Amer. Chem. Soc., 94, 7941 (1972)

91. Meyer, T. J., e Taube, H., Inorg. Chem., 7, 2369 (1968)

92. Mercer, E. E. e Gray, L. W., J. Amer. Chem. Soc., 94, 6426 (1972)

93. Hofmann, K. A., Liebigs Ann., 312, 1 (1900)

94. Emschwiller, G., Comptes Rendus, 268, 692 (1969)

95. Deutsch, E. A. e Taube, H., Inorg. Chem., 7, 1532 (1968)

96. Bahner, C. T. e Norton, L. L., J. Amer. Chem. Soc., 72, 2881 (1950)

97. Vogt, L., Katz, T. e Wiberley, S., Inorg. Chem., 4, 1157 (1965)

98. Stritar, J. A. e Taube, H., Inorg. Chem., 8, 2281 (1969)

99. Frost A. A. e Pearson, R. G., "Kinetics and Mechanism", John Wiley, (1961)

100. Laitinen, H. A., "Chemical Analysis", McGraw-Hill, (1960)

101. Benson, S. W., "The Foundations of Chemical Kinetics", McGraw-Hill, (1960)

102. Chattopadhyay, P. K., e Coetzee, J. F., Anal. Chem., 44, 2117 (1972)

103. Sneed, M. e Maynard, J., "General Inorganic Chemistry" Van-Nostrand, (1942)

104. Baran, E. J. e Muller, A., Z. Anorg. Allgem. Chem., 368, 144, (1969)

105. Vanderbelt, J. M. e Henrich, C., Appl. Spectrosc., 7, 173 (1953)

106. Siano, D. B., J. Chem. Ed., 49, 755 (1972)

107. Jørgensen, C. K., "Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes", Addison-Wesley, (1962)

108. Gray, H. B. e Ballhausen, C. J., J. Chem. Phys., 36, 1151 (1962)

109. Gray, H. B. e Alexander, J. J., Coord. Chem. Rev., 2, 39 (1967)

110. Ballhausen, C. J. e Moffitt, W., J.Inorg. Nucl. Chem., 3, 178 (1956)

111. Wentworth, R. A. D. e Piper, T. S., Inorg. Chem., 4, 709 (1965)

112. Lever, A. B. P., "Inorganic Electronic Spectroscopy", Elsevier Publ., (1968).

113. Mason, S. F., "Physical Methods in Heterocyclic Chem.", Acad. Press, V.2 , (1963).

114. Murrell, J. N., "The Theory of Electronic Spectra of Organic Molecules", Chapman & Hall Lt., (1971)

115. Jørgensen, C. K., Acta Chem. Scand., 11, 151 e 166 (1957)

116. Williams, R. J. P., J. Chem. Soc., 137 (1955)

117. Krumholz, P., J. Amer. Chem. Soc., 75, 2163 (1953)

118. Jørgensen, C. K., Progress in Inorg. Chem., 12, 101 (1970)

119. Jørgensen, C. K., "Oxidation Numbers and Oxidation States", Springer-Verlag, N.Y., (1969)

120. Jørgensen, C. K., "Orbitals in Atoms and Molecules", Acad. Press, (1962)

121. Day, P. e Sanders, N., J. Chem. Soc., 1536 (1967)

122. Flurry, R. L., J. Phys. Chem., 69, 1927 (1965)

123. Flurry, R. L., J. Phys. Chem., 73, 2111 (1969)

124. Fenske, R. F., Pure and Appl. Chem., 27, 61 (1971)

125. Orville-Thomas, W. J. e Ratajczak, H., J. Mol. Structure, 14, 149 (1972)

126. Zwickel, A. M. e Creutz, C., Inorg. Chem., 10, 2395 (1971)

127. Streitwieser, A. Jr., "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists", John Wiley, (1961)

128. Wiberg, K. B. e Lewis, T. P., J. Amer. Chem. Soc., 92, 7154 (1971)

129. Flurry, R. L. e Politzer, P., J. Phys. Chem., 73, 2787 (1969)

130. Kauzmann, W., "Quantum Chemistry", Acad. Press, 6ª Ed., (1967), p. 581

131. Ballhausen, C. J., Progress in Inorg. Chem., 2, 251 (1960)

132. Lavallee, D. K. e Fleischer, E. B., J. Amer. Chem. Soc., 94, 2583 (1972)

133. Schilt, A. A., J. Amer. Chem. Soc., 82, 5779 (1960)

134. Orgel, L. E. e Hamer, N. K., Nature, 190, 439 (1961)

135. Demas, J. N., Turner, T. F. e Crosby, G. A., Inorg. Chem., 8, 674 (1969)

136. Burgess, J., Spectrochim. Acta., 26A, 1369 (1970)

137. Gillard, R. D., Gidney, P. M. e Heaton, B. T., J. Chem. Soc. (Dalton), 132 (1973)

138. Kosower, E. M., J. Amer. Chem. Soc., 80, 3253 (1958)

139. Grunwald, E. e Winstein, S., J. Amer. Chem. Soc., 70, 846 (1948)

140. Reichardt, C., Angew. Chem. Int. Edit., 4, 29 (1965)

141. Rossotti, F. J. C. e Rossotti, H., J. Chem. Ed., 42, 375 (1965)

142. Gran, G., Acta Chem. Scand., 4, 559 (1950)

143. Gutterman, D. F. e Gray, H. B., Inorg. Chem., 11, 1727 (1972)

144. Espenson, J. H., Wolenuk, S. G., Inorg. Chem., 11, 2034 (1972)

145. Rudd, De F. P. e Taube, H., Inorg. Chem., 10, 1543 (1971)

146. Shepherd, R. E., "Substitution Reactions on Aquopenta-amminerutheniun(II) and π back-bonding in the products" -Tese de doutoramento, Univ. Stanford., (1971)

147. Gaunder, R. G. e Taube, H., Inorg. Chem., 9, 2627 (1970)

148. Nakamoto, K., "Infrared Spectra of Inorganic and Coord. Compounds", Wiley-Intersc., 2ª Ed., (1970)

149. Colthup, N. B., Daly, L. H. e Wiberley, S. E., "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy" , Acad. Press, N.Y., (1964)

150. Bellamy, L. J., "Advances in Infrared Group Frequencies", Methuen & Co., (1968)

151. Rao, C. N. R., "Chemical Applications of IR Spectroscopy", Acad. Press, N.Y., (1963)

152. Katritzky, A. R., e Ambler, A. P., "Physical Methods in Heterocyclic Chemistry", V.2, Acad. Press, (1963)

153. Wilmshurst, J. K., Can J. Chem., 38, 467 (1960)

154. Price, J. H., Schramm, R. F. e Wayland, B. B., J. Chem. Soc., D, 1377 (1970).

155. Thomas, R., Shoemaker, C. B. e Eriks, K., Acta Crystallogr., 21, 12 (1966)

156. Martin, D., Weise, A. e Niclas, H. J., Angew. Chem. Int. Ed., 6, 318 (1967)

157. Cilento, G., Chem. Rev., 60, 147 (1960)

158. Schlafer, H. L. e Schaffernicht, W., Angew. Chem., 72, 618 (1960)

159. Reynolds, W. L., Progress in Inorg. Chem., 12, 1 (1970)

160. Cotton, F. A., Francis, R. e Horrocks, W. D., J. Phys. Chem., 64, 1534 (1960)

161. Drago, R. S. e Meek, D. W., J. Phys. Chem., 65, 1446 (1961)

162. Van Leeuwan, P. W. N. M., Groeneveld, W. L, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 86, 721 (1967)

163. Cotton, F. A. e Horrocks, W. D., Spectrochim. Acta, 17, 134 (1961)

164. Tranquille, M. e Forel, M. T.,
Spectrochim. Acta, 26, 1023 (1970)

165. Tranquille, M., Labarbe, P., Fouassier, M e Forel, M.T.
J. Mol. Structure, 8, 273 (1971)

166. Geiseler, G. e Hanschmann, G.,
J. Mol. Structure, 8, 293 (1971)

167. Senoff. C. V., Maslowsky, E. Jr. e Goel, R. G.,
Can. J. Chem., 49, 3585 (1971)

168. March, F. C. e Ferguson, G.,
Can. J. Chem., 49, 3590 (1971)

169. MacColl, C.R.P. e Beyer, L.,
Inorg. Chem., 12, 7 (1973)

170. Holm, R. H. e Abbott, E. H., "Coordination Chemistry",
Van Nostrand, V. 1, (1971)

171. Bramley, R., Figgis, B. N. e Nyholm, R. S.,
J. Chem. Soc., 862 (1967)

172. Hendrickson, D. N. e Jolly, W. L.,
Inorg. Chem., 9, 1197 (1970)

173. Carrington, A. e McLachlan, A. D., "Introduction to
Magnetic Resonance", Harper & Row Ed., (1967)

174. Schneider, W. G., Bernstein, H. J. e Pople, J. A.,
"High resolution Nuclear Magnetic Resonance", McGraw-Hill,
(1959).

175. White, R. F. M., "Physical Methods in Heterocyclic
Chemistry", Acad. Press, (1963).

176. Jackson, J. A., Lemons, J. F. e Taube, H.,
J. Chem. Phys., 32, 553 (1960)

177. Swift, T. J. e Connick, R. E.,
J. Chem. Phys., 37, 307 (1962)

178. Schneider, W. G., Bernstein, H. J. e Pople, J. A., Can. J. Chem., 35, 1487 (1957)

179. Ramsey, N. F., Phys. Rev., 78, 699 (1950)

180. Griffith, J. S. e Orgel, L. E., Trans. Faraday Soc., 53, 601 (1957)

181. Freeman, R., Murray, G. R. e Richards, R. E., Proc. Royal Soc. (London), A, 242, 455 (1957)

182. Foust, R. D. e Ford P. C., J. Amer. Chem. Soc., 94, 5686 (1972)

183. Buckingham, A. D. e Stephens, P. J., J. Chem. Soc., 2747, (1964)

184. Miller, R. G., Stauffer, R. D., Fahey, D. R e Parnell, D. R., J. Amer. Chem. Soc., 92, 1511 (1970)

185. McConnell, H. M., J. Chem. Phys., 27, 226 (1957)

186. Bryant G. M. e Fergusson, J. E., Aust. J. Chem., 24, 441 (1971).

187. Wu T. K. e Dailey, B. P., J. Chem. Phys., 41, 2796 (1964)

188. Wu, T. K. e Dailey, B. P., J. Phys. Chem., 41, 3307 (1964)

189. Fraenkel, G., Carter, R. E., McLachlan, A. e Richards, J. H., J. Amer. Chem. Soc., 82, 5846 (1960)

190. Spiesecke, H. e Schneider, W. G., J.Chem. Phys., 35, 722 (1961)

191. Kitching, W., Moore, C. J. e Doddrell, D., Aust. J. Chem., 22, 1149 (1969)

192. Kitching, W., Moore, C. J. e Doddrell, D., Inorg. Chem., 9, 541, (1970)

193. Kitching, W., e Das, V. G. K. J. Organometal. Chem., 10, 59 (1967)

194. Caldin, E. F., "Fast Reactions in Solution", John Wiley, (1964)

195. Sykes, A. G., "Kinetics of Inorganic Reactions"., Pergamon Press (1966)

196. Taube, H., "Electron Transfer Reactions of Complex Ions in Solution", Acad. Press, (1970)

197. Allen, R. J. e Ford, P. C., Inorg. Chem., 11, 679 (1972)

198. Shepherd, R. E. e Taube, H., Inorg. Chem., 12, 1392 (1973)

199. Emschwiller, G., Comptes Rendus, C, 259, 4281 (1964)

200. Emschwiller, G., Comptes Rendus, C, 238, 341 (1954)

201. Emschwiller, G., Comptes Rendus, C, 270, 1362 (1970)

202. Schofield, K., "Hetero Aromatic Nitrogen Compounds", Plenum Press, N. Y., (1967).

203. Acheson, R. M., "An Introduction to the Chemistry of Heterocyclic Compounds", Intersc., N. Y., (1960)

204. Chia, A. S. e Trimble, R. J. Jr., J. Phys. Chem., 65, 863 (1961)

205. Tobe, M. L., Inorg. Chem., 7, 1260 (1968)

206. Archer, R. D., Coord. Chem. Rev., 4, 243 (1969)

207. Ford, P. C. e Sutton, C., Inorg. Chem., 8, 1544 (1969)

208. Olson, M., Kanazawa, Y. e Taube, H., J. Chem. Phys., 51, 289 (1969)

209. Bernheim, R. A., Brown, T. H., Gutowsky, H. S. e Woessner, D. E., J. Chem. Phys., 30, 950 (1959)

210. Sutin, N., Accounts of Chem. Res., 1, 225 (1968)

211. Haim, A. e Wilmarth, W. K., Inorg. Chem., 1, 573 (1962)

212. Mercer, E. E. e Buckley, R R., Inorg.Chem., 4, 1692 (1965)

213. Creutz, C., - tese de doutoramento, Univ. Stanford, (1970).

214. March, J. "Advanced Organic Chemistry", McGraw-Hill, (1968), p. 219

215. Smith, J. W. "The Chemistry of the Amino Group", Intersc., (1968), p. 175

216. Green, A.L., Sainsbury, G. L., Saville, B. e Stansfield,M, J. Chem. Soc., 1583, (1958)

217. Dennenberg R. J. e Darensbourg, D. J., Inorg. Chem., 11, 72 (1972).

218. Armor, J. N., Scheidegger, H. A. e Taube, H., J. Amer. Chem. Soc., 90, 5928 (1968)

219. Hemmes, P., J. Amer. Chem. Soc., 94, 75 (1972)

220. Myers, H., Taube, H., J. Amer. Chem. Soc, 76, 2103 (1954)

221. Wahl, A. C. e Deck, C. F., J. Amer. Chem. Soc., 76, 4054 (1954)

222. Campion, R. J., Deck, C. F., King, P. Jr. e Wahl, A. C., Inorg. Chem., 6, 672 (1967)

223. Chlebek, R. W., e Lister, M. W., Can. J. Chem., 44, 437 (1966)

224. Marcus, R. A., J. Phys. Chem., 67, 853 (1963)

225. Marcus, R. A., Ann. Rev. Phys. Chem., 15, 1155 (1964)

226. Stasiw, R., e Wilkins, R.G., Inorg. Chem., 8, 156 (1969)

227. Pocker, Y., Meany, J. E., Nist, B. J., J. Chem. Phys, 71, 4509 (1967)

228. Pocker, Y. e Meany, J. E., J. Amer. Chem. Soc., 89, 631 (1967)

229. Busch, D. H., "Reactions of Coordinated Ligands", Adv. Chem. Series, 37 (1963).

230. Kelm, von H., Berichte Bunsen-Gesellschaft., 76, 1038 (1972)

231. Zanella, A. e Taube, H., J. Amer. Chem. Soc., 93, 7166 (1971)

232. Bjerrum, J., Chem. Rev., 46, 381 (1950)