CIANOFERRATOS:

correlações de estrutura, reatividade e intervalência

HENRIQUE E. TOMA

Tese de Livre Docência

Instituto de Química

Universidade de São Paulo

1979

à

Henry Taube

um agradecimento especial

a Carol Creutz

e

a Norman Sutin,

pelas lembranças felizes
de Brookhaven,

a John Malin,

e

a Ernesto Giesbrecht,

pela amizade e confiança
ao longo de 9 anos de
atividade,

Agradecemos,

com respeito e reconhecimento, ao Prof. Dr.
Paschoal E. A. Senise, pelo estímulo constante,
e pelas facilidades proporcionadas através do
programa CNPq-NAS,

e também,

à Viktória L. Osório, Miwako Kawashita, Ana
Maria C. Ferreira, Osvaldo A. Serra, Yoshio
Kawano, Paulo S. Santos e ao grupo imenso de
amigos, que conosco compartilham o seu dia a
dia,

ao nosso pequeno grupo, Maria, Neyde, Ruth,
Alzir, Christina, e em especial, a Luiz Antonio
A. de Oliveira e Joaniel M. Martins, pela preci
osa contribuição aos nossos trabalhos,

aos colegas do IDEX de Belo Horizonte, que tem
contribuído para amenizar o nosso isolamento,

aos funcionários do IQUSP, em particular, a
Antonio G. Ayrosa e Waldemar Perin, pela efi
ciente assistência que nos tem prestado,

à Cida, Mariana e aos bons amigos do bloco 2,
pela agradável convivência.

ÍNDICE

SUMÁRIO	1
I. INTRODUÇÃO À QUÍMICA DOS CIANOFERRATOS	2
I.1 Aspectos descritivos e preparativos	7
I.2 Informações termo-analíticas	19
II. PARÂMETROS ESTRUTURAIS E ESPECTROSCÓPICOS	21
II.1 Características estruturais	23
II.2 Estrutura eletrônica e espectros	28
II.3 Espectros Mossbauer	50
II.4 Espectros de ressonância nuclear magnética	65
II.5 Espectros vibracionais	79
III. PARÂMETROS CINÉTICOS, TERMODINÂMICOS E ELETROQUÍMICOS	92
III.1 Cinética de formação dos complexos	93
III.2 Cinética de substituição	108
III.3 Parâmetros termodinâmicos e eletroquímicos	122
III.4 Reações de transferência de elétrons	127
IV. ESTUDOS DE INTERVALÊNCIA	141
IV.1 Complexos de valência mista derivados do azul da Prússia	149
IV.2 Complexos binucleares e trinucleares de Fe e Ru ...	161
IV.3 Complexos de esfera externa	174
V. CONSIDERAÇÕES FINAIS	189
ABSTRACT	193
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	194

TABELAS

I.	Distâncias de ligação nos cianoferratos	26
II.	Espectros eletrônicos dos complexos de pentaciano - ferrato(II) em solução aquosa	35
III.	Funções de onda aproximadas para a interação de transferência de carga	39
IV.	Espectros eletrônicos dos complexos de pentaciano- ferrato(III)	47
V.	Deslocamentos isoméricos e desdobramentos quadrupo- lares para complexos de pentacianoferrato(II)	54
VI.	Deslocamentos isoméricos e desdobramentos quadrupo- lares de complexos de pentacianoferrato(III)	63
VII.	Espectros de ressonância nuclear magnética ^1H e ^{13}C	68
VIII.	Frequências vibracionais dos íons $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$	80
IX.	Frequências vibracionais dos complexos de pentacia- noferrato(II)	82
X.	Frequências vibracionais dos complexos de pentacia- noferrato(III)	90
XI.	Constantes de velocidade e Parâmetros de ativação para as reações de substituição no íon $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}^{3-}$	95
XII.	Fatores de correção calculados para os efeitos in- teriônicos nas velocidades de difusão	104
XIII.	Constantes teóricas de associação iônica de esfera externa	105
XIV.	Constantes de velocidade e parâmetros de ativação para a substituição dissociativa nos cianoferratos	111
XV.	Potenciais Formais e Constantes de Associação dos complexos de pentacianoferrato(II) e (III)	126
XVI.	Reações de transferência de elétrons de esfera ex- terna, em complexos de pentacianoferrato	129

tabelas (continuação)

XVII.	Constantes de velocidade de transferência de elétrons em complexos precursores de esfera externa.	136
XVIII	Dados estruturais para o complexo de valência mista $\text{Fe Fe(CN)}_5\text{CO}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	151
XIX.	Transições intervalência em complexos de pentaciano ferrato(II) com Cu(II) e Fe(III)	154
XX.	Energias de transições intervalência e constantes de comproporcionamento para complexos binucleares de valência mista	165
XXI.	Energias ópticas de transferência de elétrons em complexos de esfera externa, de ferrocianeto com cátions receptores N-heterocíclicos	177
XXII .	Algumas frequências vibracionais típicas de complexos de esfera externa	184
XXIII.	Energias de transferência intervalência para complexos de valência mista, de esfera externa	186

FIGURAS

1.	Esquema preparativo para os complexos substituídos de pentacianoferrato(II)	18
2.	Estrutura cristalográfica do $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	24
3.	Representação dos orbitais moleculares para os complexos de pentacianoferrato(II) com NO^+ , CO e CN^-	29
4.	Espectro eletrônico do complexo $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{MPz}^{2-}$	32
5.	Diagrama simplificado de orbitais moleculares para os complexos de pentacianoferrato(II) com ligantes aromáticos N-heterocíclicos	33
6.	Espectros de campo ligante para complexos de pentacianoferrato(II) com CO, dmsO, NH_3 e H_2O	41
7.	Diagramas de desdobramento dos orbitais e dos termos espectroscópicos numa simetria C_{4v}	43
8.	Desdobramento dos níveis nucleares em campo de simetria não cúbica	52
9.	Variações dos deslocamentos isoméricos em função da temperatura	58
10.	Correlação entre os deslocamentos isoméricos e as energias das transições d-d, $^1\text{A}_1 - ^1\text{E}(1)$ nos complexos de pentacianoferrato(II)	60
11.	Distribuição dos valores dos desdobramentos quadrupolares, em função dos deslocamentos isoméricos nos complexos de pentacianoferrato(II)	62
12.	Espectros de RNM ^{13}C dos complexos de pentacianoferrato(II) com NO^+ , CO e imidazol	66
13.	Correlação dos deslocamentos químicos ^{13}CN com os deslocamentos isoméricos, e as energias de transição de campo ligante	74

figuras (continuação)

14.a	Variações nos deslocamentos químicos ^1H e ^{13}C de ligantes aromáticos N-heterocíclicos coordenados ao íon pentacianoferrato(II)	76
14.b	Variações nos deslocamentos químicos ^1H e ^{13}C provocados, na piridina, pela protonação ou complexação..	78
15.	Bandas de estiramento CN no infravermelho para os complexos de pentacianoferrato(II) com NO^+ , dmsO, isonicotinamida	84
16.	Correlação dos deslocamentos químicos (^{13}C) dos cianetos axiais e equatoriais, com as frequências de estiramento correspondentes, no infravermelho	87
17.	Variação das constantes de dissociação dos complexos de pentacianoferrato(II) em função das energias da transição de campo ligante	115
18.	Variações das constantes de velocidade de saída dos ligantes em função da basicidade, para complexos de pentacianoferrato(II)	117
19.	Correlação isocinética em complexos de pentacianoferrato(II)	119
20.	Representação do complexo ativado para a dissociação do complexo $\text{Fe}(\text{CN})_5(3,5\text{dimetilpiridina})^{3-}$	121
21.	Curvas de voltametria cíclica para os complexos de pentacianoferrato(II) com piridina, dmsO e CO	124
22.	Curvas de potencial em função da configuração nuclear dos reagentes e produtos	132
23.	Constantes de velocidade em função dos potenciais dos complexos de pentacianoferrato(II), para a supressão da fluorescência do $^*\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$	134

figuras (continuação)

24.	Gráfico de k_{et} vs $E^0_{Fe(CN)_5L^{3-/2-}}$ para reações de transferência de elétrons no sistema $Co(NH_3)_T^{dmsa} // Fe(CN)_5L^{3-/2-}$	138
25.	Coordenadas de configuração e energias óticas de - transferência de elétrons	145
26.	Representação da estrutura cristalina dos complexos do tipo azul da Prússia	152
27.	Espectros de intervalência de alguns complexos de - pentacianoferrato(II) com $Cu(II)$ e $Fe(III)$	153
28.	Variação das energias óticas de transferência de elétrons em função dos potenciais eletroquímicos dos cianoferratos, na série do azul da Prússia	156
29.	Espectros do sistema $Fe^{3+} + Fe(CN)_5CO^{3-}$ nos vários instantes de reação	160
30.	Espectros dos complexos $Fe_2(CN)_{10}^{n-}$	162
31.	Voltamogramas cíclicos para o complexo $(CN)_5Fe-pz-Ru(NH_3)_5$	163
32.	Comportamento isosbético observado na titulação do trans-tetraaminbis(pirazina)rutênio(II) com o íon aquopentacianoferrato(II)	166
33.	Espectros eletrônicos do complexo linear, trinuclear $(CN)_5Fe-pzRu(NH_3)_4pzFe(CN)_5^{n-}$	167
34.	Orbitais de simetria para o complexo trinuclear	168
35.	Diagrama qualitativo de orbitais moleculares para o complexo trinuclear	169
36.	Curvas de voltametria cíclica para o complexo trinuclear	171

figuras (continuação)

37.	Bandas de transferência de elétrons para complexos de esfera externa de pentacianoferrato(II) com cátions N-heterocíclicos	176
38.	Correlação entre as energias ópticas de transferência de elétrons e os potenciais dos íons doadores	180
39.	Bandas de intervalência para complexos de esfera externa de hexaaminrutênio(III) com cianoferratos	182
40.	Espectros de transferência de carga e de intervalência para os complexos $Ru(NH_3)_6^{3+} // Fe(CN)_5L$, L = piridina e pirazina	185
41.	Correlação das energias de transferência intervalência em complexos de esfera externa de Fe e Ru, com as diferenças nos potenciais eletroquímicos	188
42.	As três dimensões da química de Werner	191

CIANDFERRATOS

SUMÁRIO

A química dos cianoferratos é apresentada com base em estudos de natureza teórica e experimental, de correlações de estrutura e reatividade.

De modo geral, quatro classes de complexos de pentacianoferrato(II) são consideradas: A) complexos com os ligantes isoeletrônicos NO^+ , CO e CN^- ; B) complexos com espécies contendo S, P, As ou Sb como átomos ligantes; C) complexos com ligantes aromáticos nitrogenados e D) complexos com ligantes saturados como H_2O , NH_3 e NH_2R .

As classes A e B são dominadas por fortes interações π -doadoras, π^* -receptoras, responsáveis pela grande estabilidade dos complexos e pela pequena reatividade dos mesmos com respeito a reações de substituição e de transferência de elétrons. A classe C é notável pela ocorrência de interações de transferência de carga de baixa energia, e pelas cores e propriedades marcantes de seus compostos. A classe D é clássica, no sentido de que suas características são determinadas principalmente pelas propriedades doadoras- σ dos ligantes saturados.

O comportamento de cada classe é discutido através de estruturas e espectros eletrônicos, parâmetros Mossbauer e de ressonância nuclear magnética (^1H e ^{13}C) e dados de espectros infravermelho. Os mecanismos de substituição e de transferência de elétrons são tratados de maneira mais ampla e atualizada. Finalmente é feita uma apreciação generalizada dos problemas de transferência intervalência, através da química de uma série de complexos de valência mista, derivados dos cianoferratos.

INTRODUÇÃO A

QUÍMICA DOS

CIANOFERRATOS

I

I. Introdução à Química dos Cianoferratos

A química dos cianoferratos transcende em suas origens à época de Werner, quando então as idéias de valência fixa e dirigida que dominavam a teoria estrutural orgânica, começavam a dar lugar ao modelo amplo de coordenação. Werner, o fundador da química de coordenação, inspirou-se nas propriedades de compostos de cobalto e de platina para demonstrar a existência de isomeria geométrica e óptica em complexos puramente inorgânicos, e ao mesmo tempo, lançar as bases estruturais que acabariam por eliminar o modelo sequencial, em cadeias, de Blomstrand e Jorgensen¹.

Nessa época de importantes inovações na química inorgânica, Hofmann²⁻⁵ e Muller⁶⁻⁷ já investigavam alguns derivados da série dos cianoferratos, introduzindo métodos preparativos e explorando a reatividade do íon nitroprussiato⁸, $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$. Esses trabalhos, embora desenvolvidos em paralelo aos estudos de Werner sobre os amin-complexos de cobalto(III), não chegaram a ter a mesma repercussão destes na química de coordenação. Após os trabalhos de Hofmann e Muller, seguiram-se importantes contribuições de Manchot e Woringen⁹, e de Cambi¹⁰⁻¹², ainda no início do século.

A relativa estagnação que se observou na química dos cianoferratos no período de 1920-1950 também foi notada em toda a química de coordenação. A importância desse período, caracterizado pelo aparecimento das teorias quânticas e pelo desenvolvi

mento da espectroscopia, somente se fez sentir após a metade do século, quando se assistiu a um verdadeiro despertar da química inorgânica.¹³

Os primeiros avanços nos estudos de correlação entre estrutura e reatividade em compostos de coordenação foram introduzidos por Taube¹⁴ e Orgel¹⁵ no início dos anos 50. Estes, ao racionalizarem o comportamento cinético com base nas teorias de ligação, propiciaram a abertura necessária para os estudos sistemáticos de mecanismos de reação em compostos de coordenação.

Na década de 60 surgiram as primeiras tentativas de estudo de reações de substituição nos cianoferratos¹⁶⁻¹⁸. Destacaram-se também estudos preliminares de espectroscopia eletrônica¹⁹ e de efeito Mossbauer^{20,21}. No final da década, Robin e Day²² seguidos por Allen e Hush²³ levantaram a problemática dos efeitos coletivos em complexos de valência mista, marcando o início dos estudos sistemáticos dos fenômenos intervalência.

Nas proximidades dos anos 70, a difusão ampla das técnicas de mistura rápida e de relaxação²⁴ refletiu num desenvolvimento acelerado dos estudos de mecanismos de reação em solução. As leis de velocidade, até então expressas em termos de constantes globais, foram sendo pouco a pouco decompostas nas contribuições parciais de cada etapa de reação.

²⁵
Taube, introduzindo a química dos amin-complexos de rutênio(II) expandiu os limites da química clássica de Werner. Propriedades até então típicas de compostos organometálicos, como as

provenientes do caráter ácido do íon central, foram sendo incorporadas naturalmente na química de coordenação. Esses avanços tiveram implicações no rápido desenvolvimento observado na química dos complexos de N_2 , CO e NO^+ e de outros ligantes simples, insaturados.

O primeiro estudo comparativo na química dos complexos de rutênio(II) e dos cianoferratos foi publicado por Toma e Malin²⁶ em 1973. Nesse mesmo ano, esses autores, através de técnicas cinéticas rápidas, conduziram o estudo dos mecanismos de substituição nos complexos de pentacianoferrato(II) ao nível da determinação das etapas primárias de reação²⁷. Publicações que se seguiram sobre as constantes específicas de dissociação e de formação dos compostos, possibilitaram o acesso aos parâmetros termodinâmicos e ao conhecimento da natureza da ligação metal-ligante.

A partir de 1974, o problema da correlação entre estrutura e reatividade passou a ser estudado sistematicamente pelo presente autor, tendo como modelo, os complexos de pentacianoferrato(II). A escolha desse sistema mostrou-se valorizada pelas suas propriedades intermediárias entre as dos complexos de cobalto de Werner, e as de rutênio, estudados por Taube, além de suas características altamente favoráveis para estudos espectroscópicos. As possibilidades amplas de correlação das informações extraídas simultaneamente da espectroscopia eletrônica, vibracional, ressonância nuclear magnética e Mossbauer, com as informações de natureza termodinâmica e cinética, tornavam os cianoferratos, modelos de grande versatilidade na química de coordenação.

No presente estudo, através da análise global dos resultados obtidos ao longo dos últimos anos e da complementação necessária com dados ainda não publicados, pretende este autor fornecer uma visão ampla do binômio estrutura-reatividade, com implicações no problema das interações intervalência na química dos cianoferratos. A justificativa do tema vincula-se às raízes da própria química, pela conexão que faz dos fatores estruturais e eletrônicos à sistemática do comportamento químico.

I.1 - Aspectos Descritivos e Preparativos

Na química dos cianoferratos, a série mais importante é formada pelos complexos de pentacianoferrato(II), representados genericamente por $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{n-}$, onde L abrange os mais variados tipos de ligantes. Os tetracianoferratos, assim como os dicianoferratos são mais comumente encontrados com ligantes quelantes como a bipyridila e a orto-fenantrolina, constituindo uma série menos ampla para estudos de correlação.

A maioria dos pentacianoferratos pode ser preparada a partir de complexos como ferrocianeto, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, nitroprussiato, $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ ou aminopentacianoferrato(II), $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3^{3-}$, os quais apresentam-se geralmente na forma de sais de sódio ou de potássio, de fácil manipulação. A síntese direta, representada pela equação I.a,

raramente é possível, pela facilidade com que são formadas misturas monoméricas e poliméricas no processo.

Para efeitos de estudo, os complexos de pentacianoferrato(II) podem ser agrupados, segundo suas características químicas, em quatro classes:

- A) complexos com os ligantes isoeletrônicos NO^+ , CO e CN^- ,
- B) complexos com ligantes contendo P, As ou S como átomos doadores,
- C) complexos com ligantes aromáticos nitrogenados,
- D) complexos com ligantes saturados.

O estabelecimento e a ordenação dessas classes seguem , em linhas gerais, a própria sistemática dos ligantes L na teoria dos ácidos e bases, duros e moles²⁸⁻³².

Os ligantes isoeletrônicos NO^+ , CO e CN^- , todos tipicamente de campo forte na série espectroquímica, formam com o íon pentacianoferrato os complexos mais estáveis da série.

O ferrocianeto, ou hexacianoferrato(II), é encontrado no comércio na forma do sal triidratado de potássio, podendo ser preparado através da ação direta de KCN sobre sais ferrosos, ou pela decomposição do complexo azul da Prússia por álcalis³³.

As reações de substituição no íon ferrocianeto são muito lentas em condições normais, sendo entretanto aceleradas na presença de luz ou em altas temperaturas. Sua utilização em sínteses, através do equilíbrio I.b,

só se torna viável em concentrações elevadas de L, que por sua vez, deve ser capaz de competir com o cianeto presente. Por exemplo, Cotton et al³⁴ prepararam o complexo $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CO}]$, partindo de soluções saturadas de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ e CO , sob alta pressão (1000 lbs/in²) a 300 °C, em recipiente de aço, por 24 horas.

Nos casos em que o equilíbrio I.b é desfavorável, é comum observar a ocorrência de fotocromismo em solução, provocado pelo deslocamento do equilíbrio em sentido inverso, quando na ausência de luz.

Em solução aquosa, o íon ferrocianeto comporta-se como base fraca, segundo os equilíbrios³⁵

Os valores de pKa para as formas mono e diprotonadas foram determinados³⁵ potenciométricamente como 2,72 e 1,92 a 25 °C (KCl 0,50 M). Os valores extrapolados à força iônica zero são respectivamente 4,17 e 2,22.

O íon nitroprussiato, ou pentaciano(nitrosil)ferrato(2-) encontra-se no comércio como sal sódico, $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, cristalino, vermelho-marron, bastante solúvel em água. Pode ser preparado³⁶ pela ação do ácido nítrico sobre ferrocianeto, de acordo com a equação global;

ou ainda, pela reação do ferrocianeto com nitrito de sódio. Nesse caso são envolvidos os seguintes equilíbrios:

Pode-se aumentar o rendimento do processo acima, passando uma corrente de CO_2 através da solução, na presença de cloreto de bário; nesse caso os íons cianetos são eliminados na forma de HCN e os íons OH^- são consumidos na conversão do CO_2 a CO_3^{2-} , o

qual precipita com íons de bário. A equação geral torna-se então

I.h

O equilíbrio inverso ao da reação I.g, isto é,

tem sido bastante investigado³⁷⁻⁴⁰. Os valores da constante de equilíbrio, ΔH e ΔS são respectivamente $1,5 \times 10^6 \text{ M}^{-2}$, $-16,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ e $26,1 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{grau}^{-1}$ (25°C , $1,0 \text{ M NaCl}$)

Para o íon NO^+ livre, o equilíbrio análogo, I.i,

⁴¹ apresenta uma constante estimada em $2,3 \times 10^{31} \text{ M}^{-2}$. Assim, enquanto concentrações extremamente altas de ácido seriam necessárias para produzir quantidades significativas de NO^+ em solução, a sua coordenação com o íon pentacianoferrato(II) possibilita a utilização direta como uma fonte, em condições de baixa acidez.

A química do íon nitroprussiato é sem dúvida, bastante rica. Atuando como transportador de NO^+ , o íon nitroprussiato permite uma infinidade de reações de adição frente a nucleófilos como S^{2-} ,⁴², SH^- ,⁴³, RS^- ,⁴⁴⁻⁴⁵, SO_3^{2-} ,⁴⁶, SCN^- ,^{47,48}, formando intermediários intensamente coloridos. A reação do íon nitroprussiato com íons SO_3^{2-} , também conhecida como reação de Boedecker⁴⁶ (eq. I.j) tem sido estudada⁴⁹⁻⁵³, inclusive com propósitos analíticos⁵⁴⁻⁵⁵.

A reação do íon nitroprussiato com compostos orgânicos contendo hidrogênio ionizável ligado ao carbono, p.ex., aldeídos e cetonas, conduz, em meio alcalino, à formação de aldoximas^{10,56-58}. O aproveitamento dessas reações na síntese das aldoximas da acetil piridina foi recentemente descrito por Toma et al⁵⁹, conforme equações I.k e I.l.

O íon nitroprussiato reage com íons azoteto, com liberação de N_2 e N_2O . Estudos de substituição isotópica por Swinehart et al⁶⁰, mostraram que a reação se processa através de ataque do íon azoteto ao grupo nitrosila, conforme o esquema abaixo:

A reação do íon nitroprussiato com aminas foi introduzida em 1900 por Hofmann⁸, como método preparativo de complexos de pentacianoferrato(II) com essas bases orgânicas. No caso da

amônia, o íon NO^+ é consumido pelo excesso de base, com liberação de nitrogênio molecular, conforme a reação global I.n,

Na série dos complexos de pentacianoferrato(II) com os ligantes isoeletrônicos NO^+ , CO e CN^- , a química do derivado carbonílico apresenta-se atualmente pouco explorada, apesar de sua importância. Esse complexo tem sido preparado neste laboratório pela reação direta do íon $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}^{3-}$ com CO , em condições ambientes, sem a necessidade do emprego de altas temperaturas e pressões, como no método de Cotton et al³⁴. O sal sódico desse íon apresenta-se cristalino, esbranquiçado e levemente higroscópico.

O nitrogênio molecular também pertence à série dos ligantes isoeletrônicos acima; contudo, sua complexação com o íon $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}^{3-}$ ainda não foi detectada em solução aquosa. Relatos ainda pouco definitivos sobre a obtenção do complexo de nitrogênio molecular em forma sólida foram publicados recentemente⁶¹⁻⁶².

Os complexos de pentacianoferrato(II) com os ligantes do grupo do S, P, As etc... apresentam uma certa semelhança com os da série isoeletrônica, atribuída ao caráter "mole" desses ligantes. A presença de orbitais d , vazios, nas configurações eletrônicas dos átomos doadores (P, S, As ...) possibilita a formação de ligações múltiplas com o íon metálico, do mesmo modo que na primeira classe de complexos.

Os exemplos mais típicos de complexos com ligantes do grupo do S, P, As ... encontram-se relacionados a seguir:

A maioria desses complexos apresenta-se levemente amarela, sendo bastante estáveis em solução, quando no escuro.

Os complexos com ligantes aromáticos nitrogenados constituem uma classe especial, de grande importância na química dos cianoferratos. Introduzida por Toma e Malin²⁶ em 1973, a química desses complexos despertou interesse crescente em torno das aplicações em estudos de espectroscopia e de mecanismos de reação. Essa classe de complexos, ao contrário das demais, apresenta uma coloração intensa, originada de transições de transferência de carga.

Os principais exemplos dessa série de complexos estão mostrados a seguir:

Ainda nessa série poderiam ser incluídos complexos com ligantes aromáticos contendo grupos nitroso, oximas e nitrilas, que também apresentam intensas bandas de transferência de carga no visível.

Ligantes como a pirazina possibilitam a formação de com
plexos binucleares como

ou ainda trinucleares,

Complexos desse tipo tem sido de grande interesse em estudos de
transferência de elétrons e de fenômenos intervalência.

Os complexos de pentacianoferrato(II) com ligantes sa
turados mostram alguma semelhança com os amin-complexos de cobal-
to. Incluídos entre os ligantes dessa classe estão a amônia, a
água, as aminas alifáticas e os diversos ânions oxigenados, SO_4^{2-} ,
 NO_3^- , PO_4^{3-} , carboxilatos, etc... Nessa série, apenas a amônia
e as aminas alifáticas competem com a água pela coordenação no
íon metálico. Os demais ligantes oxigenados, sendo tipicamente
de campo fraco, ainda não foram observados em complexos de penta-
cianoferrato(II).

Os exemplos abaixo ilustram os principais tipos de complexos dessa classe:

(Olabe e Aymonino⁸³, Katz⁸⁴)

(Toma et al^{71,64})

A coloração amarela, típica desses complexos, provém de transições de campo cristalino já que os ligantes não apresentam orbitais vazios de baixa energia, para interações de transferência de carga.

O complexo aminopentacianoferrato(II), o mais importante da série, pode ser obtido como sal sódico, trihidratado, em estado de alta pureza, pelo método de Hofmann⁸. Apresenta-se como cristais amarelos, relativamente estáveis ao ar e à umidade, que podem ser vantajosamente usados como reagente de partida na síntese dos demais derivados substituídos de pentacianoferrato(II).

Em solução aquosa, Toma e Malin^{27, 85} demonstraram a existência do equilíbrio dissociativo, I.o,

que possibilita gerar o íon $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}^{3-}$, de modo rápido e direto, mediante simples diluição ou acidulação.

O método de Hofmann⁸ baseado na reação do íon nitroprusiato com hidroxilamina, foi usado por mais de meio século na preparação do $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]$. O material obtido por esse método, apesar de apresentar composição analiticamente consistente, contém⁸⁶ na realidade, acima de 70% da espécie binuclear, $\text{Fe}_2(\text{CN})_{10}^{6-}$. As soluções aquosas desse sólido, além de apresentarem altos teores de espécies polinucleares e outras impurezas, também são bastante sensíveis ao ar. A oxidação do íon aquopentacianoferrato (II) pelo oxigênio molecular em solução, mostrou ser catalisada por íons de ferro⁸⁷.

As soluções recém preparadas do íon $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}^{3-}$ apresentam tonalidade amarelo-ouro, bastante distinta da das soluções preparadas a partir do sólido impuro. Os estudos cinéticos realizados por Toma e Malin²⁷ mostraram que as reações de substituição no íon aquopentacianoferrato(II) são bastante rápidas, completando-se geralmente em frações de segundos.

Explorando convenientemente a labilidade do íon aquopentacianoferrato(II) frente a reações do tipo

torna-se possível efetuar a síntese direta de praticamente toda a série de complexos de pentacianoferrato(II). Uma visão global dos esquemas preparativos, centrados na química do íon $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}^{3-}$, pode ser obtida da Figura 1.

Figura 1. Esquema preparativo para os complexos substituidos de pentacianoferrato(II).

I.2 - Informações Termo-analíticas

A maior parte dos complexos de pentacianoferrato(II) isolada em forma sólida, apresenta um número variável de águas de cristalização e de oclusão. A natureza hidrófila do íon cianeto é responsável pela grande solubilidade dos cianoferratos em meio aquoso, assim como pela acentuada tendência de formação de óleos, quando na presença de solventes orgânicos .

A desidratação térmica dos cianoferratos processa-se geralmente segundo uma ou duas etapas endotérmicas⁸⁸⁻⁹², na faixa de 50-150 °C. Com exceção do sal $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, a desidratação térmica parece não afetar a identidade dos complexos. A natureza das águas presentes nos compostos ainda não é bem conhecida. Teoricamente seria possível distinguir três tipos de água nos compostos: a) águas de oclusão, presentes em quantidades não estequiométricas no sólido, b) águas de cristalização, geralmente ocupando lugares definidos no retículo cristalino, e c) águas de hidratação, associadas diretamente com os cátions alcalinos nos compostos. As águas de oclusão e de cristalização provavelmente seriam liberadas em temperaturas mais baixas, por estarem fracamente ligadas aos grupos polares dos complexos. Já a desidratação dos cátions alcalinos implicaria em profundas modificações estruturais.

A maioria dos cianoferratos decompõe-se na faixa de 150-300 °C , com exceção dos sais de ferrocianeto, que chegam a resistir até 600 °C. Nos casos gerais, a seguinte estequiometria tem⁸⁸⁻⁹² sido proposta:

A estabilidade térmica dos complexos parece ser máxima na série dos ligantes isoeletrônicos NO^+ , CN^- e CO , decrescendo ao longo das demais séries, em direção à dos ligantes saturados.

CIANOFERRATOS:

PARÂMETROS ESTRUTURAIS

E

ESPECTROSCÓPICOS

II

II. CIANOFERRATOS: Parâmetros Estruturais e Espectroscópicos

A abordagem estrutural da química de uma série de compostos pode ser feita sob vários ângulos, com base em estudos de difração, espectroscopia ou ainda através de cálculos teóricos.

Os estudos de difração fornecem as provas conclusivas da disposição dos átomos nas moléculas e de suas respectivas orientações no retículo cristalino. O conhecimento da distância e ângulos de ligação é de grande valor na racionalização do comportamento químico; contudo, não proporciona uma visão completa ou quantitativa dos problemas, à medida em que as propriedades das moléculas passam a depender não só da estrutura, como também das interações dinâmicas com o ambiente químico em que se encontram.

Nesse sentido, a difração e a espectroscopia se complementam. Através delas, pode-se compreender melhor as características do comportamento químico, implícitas por exemplo, na facilidade com que as ligações são formadas ou rompidas, ou na rapidez com que os elétrons são transferidos entre dois centros de carga.

II.1 - Características Estruturais dos Cianoferratos

Na química dos cianoferratos, os estudos de difração de raios-X têm se limitado até o presente, aos compostos de ferrocianeto e de nitroprussiato.

A estrutura cristalina do sal complexo, $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ ainda não foi completamente resolvida. Sabe-se que o composto em questão cristaliza-se tanto na forma monoclínica como na tetragonal⁹³. Um estudo de difração de neutrons⁹⁴ no composto deutera-do, $K_4 Fe(CN)_6 \cdot 3D_2O$, revelou a existência de um elevado grau de desordem estrutural.

A resolução completa da estrutura do sal de sódio⁹⁵, $Na_4[Fe(CN)_6] \cdot 10H_2O$, monoclínico, mostrou que os íons octaédricos $Fe(CN)_6^{4-}$ são intercalados nas três dimensões por íons de sódio, ocupando sítios octaedricamente distorcidos. Conforme pode ser visto na Figura 2, em cada unidade $Fe(CN)_6^{4-}$, os átomos de nitrogênio de dois grupos cianetos estão ligados simultaneamente a três íons de sódio, sobrando dois grupos cianetos que interagem cada um com um íon de sódio e finalmente outros dois cianetos que participam de ligações de hidrogênio com moléculas de água. Têm-se portanto três grupos cianetos cristalograficamente distintos. As moléculas de água parecem desempenhar um papel importante, envolvendo os íons de sódio, de modo a proporcionar-lhes as dimensões apropriadas para a estabilidade do retículo cristalino.

A) Projeção da cela unitária

B) Octaedro $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$

Figura 2. Estrutura cristalográfica do $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

(Tullberg e Vannerberg⁹⁵)

O sal sódico do íon nitroprussiato, $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]2\text{H}_2\text{O}$, apresenta-se como cristais ortorrômnicos, cuja estrutura já foi determinada⁹⁶. Do mesmo modo que no complexo de ferrocianeto, observa-se a ocorrência de grupos cianetos cristalograficamente distintos, além de uma distância Fe-NO extremamente curta ($1,63 \pm 0,02 \text{ \AA}$) indicativa da ocorrência de ligações múltiplas. As distâncias Fe-C e C-N parecem não ser significativamente diferentes das observadas no ferrocianeto.

Uma compilação das distâncias cristalográficas conhecidas até o presente para as ligações Fe-C e C-N nos cianoferratos pode ser vista na Tabela I, da página seguinte.

As variações nas distâncias de ligação nos complexos, causadas pelas interações iônicas e pelas pontes de hidrogênio no retículo, dificultam a racionalização dos dados estruturais dos cianoferratos. A protonação do grupo CN no composto $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, parece conduzir a uma diminuição na distância da ligação Fe-C, sugerindo uma maior participação da estrutura de ressonância II, resultante da retrodoação- π , $\text{Fe} \rightarrow \text{CN}$.

O aumento no número de oxidação do íon metálico tende a provocar um alongamento na ligação Fe-C (p.ex., de $1,92 \text{ \AA}$ no $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]3\text{D}_2\text{O}$ para $1,95 \text{ \AA}$ no $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$), relacionado com uma menor contribuição da estrutura de ressonância II. Ao mesmo tempo verifica-se o fortalecimento da ligação CN, que é mais curta no

Tabela I. Comprimentos de Ligação nos Cianoferatos (em Å)

Composto	Fe-C	média	C≡N	média	Ref.
$\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	1.902		1.180		
	1.906	1.909	1.174	1.167	Tullberg
	1.920		1.165		et al ⁹⁵
$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{D}_2\text{O}$	1.908		1.184		Taylor
	1.956	1.925	1.147	1.167	et al ⁹⁴
	1.920		1.150		
	1.915		1.187		
$\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.90		1.14		Manoharan
	1.91	1.91	1.15	1.16	et al ⁹⁶
	1.93		1.19		
$\text{BaFe}(\text{CN})_5\text{NO}$	1.88		1.09		Lanfran-
	1.92	1.92	1.13	1.15	coni et
	1.95		1.17		al ⁹⁷
$\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	1.882		1.140		Pierrot
	1.884	1.890	1.156	1.149	et al ⁹⁸
	1.906		1.153		
$\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.89		1.17		Tullberg
	1.94	1.92	1.14	1.15	et al ⁹⁹
	1.94		1.14		
$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	1.93		1.13		Kohn et
	1.95	1.95	1.13	1.14	atl ¹⁰⁰
	1.97		1.17		
$(\text{C}_8\text{N}_2\text{H}_{18})_2$	1.917		1.145		Christoph
$\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{C}_6\text{H}_6(\text{NH}_2)_2)_2$	1.918	1.927	1.148	1.149	et al ¹⁰¹
	1.932		1.144		
	1.942		1.160		

complexo $K_3Fe(CN)_6$ (1,14 Å) em relação do $K_4[Fe(CN)_6].3D_2O$,
(1,167 Å) em consequência da maior retrodoação- π neste último.

II.2 - Estrutura Eletrônica e Espectros

Cálculos completos de orbitais moleculares (SCCC-MO) foram feitos para o íon nitroprussiato, por Manoharan e Gray¹⁰², e também para o íon ferrocianeto, por Alexander e Gray¹⁰³. Embora ainda não tenham sido calculados os orbitais moleculares do íon $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CO}^{3-}$, é possível fazer uma estimativa dos mesmos, em função dos resultados conhecidos para os íons isoeletrônicos $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ e $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$.

Na Figura 3 (p.seguinte) estão mostradas as representações dos orbitais moleculares da série isoeletrônica, focalizando apenas os orbitais ocupados de maior energia (caráter 3d, metal) e os orbitais vazios mais próximos (caráter 3d, metal, ou π^*_{CN} , π^*_{CO} e $\pi^*_{\text{NO}^+}$). A interação entre os orbitais 3d do metal e os orbitais doadores e receptores dos cianetos e dos outros ligantes, é responsável pelo desdobramento dos mesmos segundo e_g e t_{2g} , numa simetria O_h , ou em a_1 , b_1 , b_2 e e , numa simetria C_{4v} .

Os orbitais t_{2g} (ou b_2 e e) do metal são estabilizados através de interações retrodoadoras com os orbitais π^* vazios, dos ligantes, ao passo que os orbitais e_g (ou a_1 e b_1) têm seu conteúdo energético aumentado, em consequência da interação com os orbitais σ preenchidos dos ligantes. Decorre portanto que o desdobramento dos orbitais d do íon metálico é função simultânea do poder doador- σ , e receptor- π , dos ligantes presentes.

A distribuição de carga teórica no íon nitroprussiato¹⁰² $\text{Fe}^{+0,3166}(\text{CN})_4^{-2,200}(\text{CN})^{-0,5809}(\text{NO})^{+0,4643}$ revela a presença de

Figura 3. Representação dos orbitais moleculares ocupados (com um círculo) de energias mais altas, e vazios (sem círculo), de energias mais baixas, para os complexos de pentacianoferrato(II) com NO^+ , CO e CN^- .

cargas positivas sobre o Fe e o NO, entretanto menores que as formalmente atribuídas aos mesmos. Do mesmo modo, ocorre uma substancial redução nas cargas formais dos cianetos, evidenciando uma redistribuição generalizada dentro do complexo. O caráter positivo do grupo NO^+ é coerente com o comportamento do complexo frente às reações de adição nucleófila.

Para efeitos de estudo, as transições eletrônicas nos complexos de pentacianoferrato(II), $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{n-}$, podem ser classificadas em:

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

No íon nitroprussiato, a localização do orbital vazio, π^*_{NO} (7e) entre os níveis 3d desdobrados (vide Fig. 3, p. anterior) possibilita a ocorrência de transições de transferência de carga de baixa energia, provenientes dos subníveis $b_2(xz)$ e $e(xz, yz)$. Essas transições são observadas em 20.080 e 25.380 cm^{-1} ($2b_2 \rightarrow 7e$ e $6e \rightarrow 7e$, respectivamente) no espectro de absorção¹⁰² do íon nitroprussiato.

Os complexos $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CO}^{3-}$ e $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ não apresentam transições de transferência de carga no visível, em virtude das energias relativamente altas dos orbitais π^* vazios do CO e do CN^- , conforme mostra a Figura 3. De modo geral, na série dos cianoferratos, além do íon nitroprussiato, apenas os complexos com ligantes aromáticos nitrogenados, ou com conjugação na cadeia,

apresentam transições de transferência de carga na região do visível.

Os espectros dos complexos de pentacianoferrato(II) com ligantes aromáticos nitrogenados exibem uma grande diversidade de transições, conforme pode ser visto no exemplo da Figura 4, para o íon N-metil pirazínio. A atribuição desses espectros sugerida por Toma⁷³ pode ser acompanhada através do diagrama simplificado de orbitais moleculares, ilustrado na Figura 5.

Tomando como base, o exemplo da Figura 4, a transição de menor energia, orbitalmente permitida, corresponderia à transferência de carga $Fe \rightarrow MPz (b_2(yz) \rightarrow b_2(\pi_L'))$. A banda menos intensa, em 375 nm foi atribuída à uma transição d-d (por analogia com outros complexos) ao passo que a banda em 273 nm corresponde a uma transição $\pi_L \rightarrow \pi_L^*$ também observada no ligante livre. A transição intensa em 220 nm foi atribuída à transferência de carga $Fe \rightarrow CN$, por analogia com o íon nitroprussiato. Até o presente não se tem evidência da banda de absorção correspondente à transferência de carga para o orbital π^* de simetria a_2 no ligante aromático, provavelmente em virtude de sua pequena interação com o orbital ocupado, de mesma simetria, do íon metálico. Note-se que esses orbitais estão situados em planos paralelos, praticamente sem possibilidade de recobrimento.

Os espectros dos complexos de pentacianoferrato(II) com CO , CN^- , $dmsO$, SO_3^{2-} , aminas, H_2O etc..., apresentam somente transições d-d, na região do visível-ultravioleta, pouco intensas, ao lado das transições TC $Fe \rightarrow CN$, no ultravioleta propriamente dito.

Figura 4. Espectro eletrônico do complexo $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{MPz}^{2-}$, ilustrando as transições de TC Fe-L (660 nm), d-d (375 nm), $\pi_L \rightarrow \pi_L^*$ (273 nm) e TC Fe-CN (220 nm) .

Uma comparação geral dos espectros dos complexos de pentacianoferrato(II) pode ser feita através da Tabela II, da página seguinte. As energias das bandas de transferência de carga na série de complexos com ligantes aromáticos nitrogenados são bastante sensíveis aos efeitos de substituintes no anel, conforme pode ser visto nessa tabela. As variações nas energias dependem em primeiro lugar das posições relativas dos níveis ocupados do metal, e vazios, dos ligantes (vide Figura 5) podendo serem expressas através da equação

$$E_{CT} = PI - AE + C \quad \text{II.1}$$

onde PI refere-se ao potencial de ionização do doador, AE, à afinidade eletrônica do receptor, e C, a um termo coulômbico associado com a transferência de elétrons do doador para o receptor.

Considerando o íon $\text{Fe}(\text{CN})_5^{3-}$ como doador, frente a uma série de ligantes L, o potencial de ionização, assim como o termo coulômbico, ficam relativamente constantes. Dessa forma, as variações nas energias de transferência de carga refletem em primeiro plano, as tendências nas afinidades eletrônicas dos ligantes aromáticos, nitrogenados. À medida em que a afinidade eletrônica do ligante cresce, nota-se uma diminuição nas energias de transferência de carga, indicativa de uma maior aproximação entre os orbitais doadores e receptores.

Supondo o caso simples de interação entre dois orbitais, localizados respectivamente, no metal (ψ_{Fe}) e no ligante (ψ_{L}), as funções de onda correspondentes para o estado fundamental e para o

Tabela II. Espectros Eletrônicos de Complexos de Pentacianoferato(II) em Solução Aquosa^a

$\text{Fe(CN)}_5\text{L}^{n-}$ L =	$\nu_{\text{TC}}^{\text{Fe} \rightarrow \text{L}}$	$\nu_{1\text{A}_1 \rightarrow 1\text{E}(1)}$	$\nu_{\pi_{\text{L}} \rightarrow \pi_{\text{L}}^*}$	$\nu_{\text{TC}}^{\text{Fe} \rightarrow \text{CN}}$ e outros	Ref.
NO^+	20,1 (8) 25,4 (25)	30,3 (40) ^c 37,8 (900) 42,0 (700) ^d		50,0 ($2,4 \times 10^4$)	Manoharan e Gray ¹⁰²
CO		33,0 (390)		44,0 ($8,3 \times 10^3$) 48,1 ($1,2 \times 10^4$)	este trab.
CN^-		23,7 (4,7) ^e 31,0 (304) ^f 37,1 ^g		45,9 ($2,4 \times 10^4$)	Alexander e Gray ¹⁰³
dimetil sulfóxido		28,5 (210)		45,4 ^b ($\sim 1 \times 10^4$)	Toma et al ^{65,73}
AsO_3H_2^-		28,4 (180)		47,6	este trab.
tetrametileno sulfóxido		28,6 (216)		45,4 ^b ($\sim 1 \times 10^4$)	Toma et al ⁶⁵
metionina sulfóxido		28,4 (216)		45,4 ^b ($\sim 1 \times 10^4$)	Toma e Batista ^{64,66}
P(Ph)_3		27,8 ^b (~ 400)	37,0 ^b (?)	43,4 ^b ($\sim 2 \times 10^4$)	este trabalho

$\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{n-}$	$\nu_{\text{TC}}^{\text{Fe} \rightarrow \text{L}}$	Tab.II continuação		$\nu_{\text{TC}}^{\text{Fe} \rightarrow \text{CN}}$ e outros	Referências
		$\nu_{1A_1 \rightarrow 1E(1)}$	$\nu_{x_L \rightarrow x_L^*}$		
SO_3^{2-}		27,7 (350)		n.r.	104 Baran e Muller
$\text{As}(\text{Ph})_3$		27,4 ^b (~230)	37,7 ^b (?)	44,4 ^b (~3 x10 ⁴)	este trabalho
$\text{Sb}(\text{Ph})_3$		26,7 ^b (~180)	37. ^b (?)	42,5 ^b (~3 x10 ⁴)	"
$\text{N} \begin{array}{c} \text{---} \text{N} \text{---} \text{CH}_3^+ \end{array}$	15,1 (12000)	26,7 (550)	36,5 (9800)	45,4 (1,9x10 ⁴)	Toma ⁷³
$\text{N} \begin{array}{c} \text{---} \text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array} \end{array}$	19,8 (5200)	encoberta	n.r.	n.r.	"
$\text{N} \begin{array}{c} \text{---} \text{N}^+ \end{array}$	20,7 (3800)	26,3 ^b	38,4 ^b (8000)	43,8 (1,5x10 ⁴)	"
$\text{N} \begin{array}{c} \text{---} \text{N} \end{array}$	21,8 (4900)	encoberta	38,4 ^b (6000)	45,4 ^b (1,6x10 ⁴)	"
$\text{N} \begin{array}{c} \text{---} \text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{NH}_2 \end{array} \end{array}$	22,8 (4600)	encoberta	37,7 ^b (7000)	47,2 (3,8x10 ⁴)	"
$\text{N} \begin{array}{c} \text{---} \text{CH}(\text{OH})_2 \end{array}$	26,0 (4500)	encoberta	n.r.	n.r.	"
$\text{N} \begin{array}{c} \text{---} \end{array}$	27,6 (4000)	encoberta	39,0 ^b (5000)	45,4 ^b (1,3x10 ⁴)	"
$\text{N} \begin{array}{c} \text{---} \text{CH}_3 \end{array}$	28,1 (3700)	encoberta	40,3 ^b (10 ⁴)	47,6 (1,8x10 ⁴)	"
$\text{N} \begin{array}{c} \text{---} \text{N} \end{array}$	37,0 ^b (~10 ³)	26,1 (430)		45,4 ^b (~1 x10 ⁴)	Toma et al ^{71,72}
Histidina	37,0 ^b (~10 ³)	26,1 (420)		45,4 ^b (~1 x10 ⁴)	"

Tabela II - conclusão

$\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{n-}$ L =	$\nu_{\text{TC}}^{\text{Fe} \rightarrow \text{L}}$	$\nu_{^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{E}(1)}$	$\nu_{\pi^*_{\text{L}} - \pi_{\text{L}}^*}$	$\nu_{\text{TC}}^{\text{Fe} \rightarrow \text{CN}}$	Referências
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2^-$		25,3 (450)		46,0 ($1,3 \times 10^4$)	Toma et al ^{71,72}
metionina sulfona		25,2 (450)		43,4 ^b ($\sim 1 \times 10^4$)	Toma e Batista ^{64,66}
NH_3		25,1 (450)		43,4 ^b ($\sim 1 \times 10^4$)	Toma ⁷³
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$		24,8 (465)		n.r.	Olabe e Aymonino ⁸³
N_2H_5^+		25,0 (550)		n.r.	Katz ⁸⁴
$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3^+$ (n = 3-6)		$\sim 24,8$ (~ 460)		n.r.	"
H_2O		22,6 (640)		n.r.	Toma ⁸⁷

a) em, kK (absortiv. molares); b) ombro ou inflexão, c) transição $^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{A}_2$
d) transição $^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{E}(2)$ e) transição $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^3\text{T}_{1g}$ f) transição $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{1g}$
g) transição $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{2g}$, n.r. = não relatado; ? = banda duvidosa.

estado excitado poderiam ser escritas da seguinte maneira:

$$\psi_0 = \sqrt{1 - \alpha_0^2} \cdot \psi_{Fe} + \alpha_0 \cdot \psi_L \quad \text{II.2}$$

$$\psi_1 = \alpha_1 \cdot \psi_{Fe} - \sqrt{1 - \alpha_1^2} \cdot \psi_L \quad \text{II.3}$$

Para o caso em que a integral de recobrimento, S_{FeL} é aproximada como nula, $\alpha_0 = \alpha_1 = \alpha$.

A avaliação do grau de mistura dos orbitais doadores e receptores, (α), pode ser feita com base em medidas de intensidade das transições de transferência de carga, feitas previamente por Toma⁷³ para os ligantes 4-metil piridina, piridina, isonicotinamida, pirazina e N-metil pirazínio. Os valores obtidos para as forças de oscilador, f , foram respectivamente, 0,080; 0,085; 0,100; 0,100 e 0,145. A força do oscilador relaciona-se com a integral de momento de transição, através da equação II.4

$$f = 4,32 \times 10^{-9} \int \epsilon \cdot d\nu = 1,085 \times 10^{-5} \nu_{\max} \cdot D^2 \quad \text{II.4}$$

onde ϵ é a absortividade molar do complexo, e $D = |M|/e$.

O momento de dipolo, M , para a transição entre os estados descritos por ψ_0 e ψ_1 , é dado por^{105,106}

$$M_{01} = e \sum_i \langle 0 | e r_i | 1 \rangle = e \cdot \alpha \cdot (r_{Fe} - r_L) = e \cdot \alpha \cdot r_{Fe-L} \quad \text{II.5}$$

onde r_{Fe-L} representa a separação internuclear entre o doador (Fe) e o receptor (L).

Supondo uma distância de 2,5 Å para a separação entre os

centros doadores e receptores, pode-se, com o auxílio das medidas de força do oscilador e das equações II.4 e II.5, chegar às funções de onda representativas da interação de transferência de carga. Essas funções estão relacionadas abaixo, na Tabela III.

Tabela III. Funções de Onda Aproximadas para a Interação de Transferência de Carga, Fe-L, em Complexos de Pentacianoferrato(II) com ligantes aromáticos N-heterocíclicos.

$\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{3-}, \text{L}$	Funções de Onda	β (kK)
4-metil piridina	$\Psi = 0,977\Psi_{\text{Fe}} + 0,209\Psi_{\text{L}}$	5.8
piridina	$\Psi = 0,977\Psi_{\text{Fe}} + 0,213\Psi_{\text{L}}$	6.0
isonicotinamida	$\Psi = 0,967\Psi_{\text{Fe}} + 0,253\Psi_{\text{L}}$	6.0
pirazina	$\Psi = 0,966\Psi_{\text{Fe}} + 0,257\Psi_{\text{L}}$	5.9
N-metil pirazínio	$\Psi = 0,926\Psi_{\text{Fe}} + 0,376\Psi_{\text{L}}$	6.1

Esses resultados confirmam a previsão anterior ⁷³ deste autor, sobre a intensificação das interações de transferência de carga ao longo da série de complexos com ligantes aromáticos nitrogenados.

A integral de ressonância, β , pode ser estimada através da teoria de perturbação, com o auxílio da expressão II.6

$$\frac{\alpha}{(1-\alpha^2)^{1/2}} = \frac{\beta}{E_{\text{CT}}} \quad \text{II.6}$$

Os valores obtidos encontram-se relacionados na Tabela III. Apesar de aproximados, esses valores sugerem a existência de interações de transferência de carga bastante significativas, comparáveis aos calculados por Zwickel e Creutz em complexos de pentamínrutênio(II) com os mesmos ligantes.¹⁰⁷

Para fins de comparação, as transições d-d são mais úteis, por serem observadas em praticamente toda a série de complexos de pentacianoferrato(II). Exemplos típicos podem ser vistos na Figura 6, da p. seguinte, e na Tabela II, já mencionada.

A análise dessas transições é facilitada com o auxílio da teoria do campo ligante, apesar de sua inaplicabilidade às transições de transferência de carga. Nessa teoria, o desdobramento dos orbitais d irá depender da simetria e da força do campo criado pelos ligantes ao redor do íon metálico central. O termo força, é aqui empregado com o sentido de interação ao nível orbital, embora sua vinculação com o parâmetro $10Dq$ decorra teoricamente de efeitos puramente eletrostáticos.

Na presença de um campo octaédrico os níveis 3d do ferro são desdobrados em e_g e t_{2g} (vide Fig. 3), os quais desdobram-se por sua vez em a_1 , b_1 e b_2 e e , num campo de simetria C_{4v} . O posicionamento desses níveis depende do sentido da distorção tetragonal ao longo do eixo z do complexo. Para os complexos de pentacianoferrato(II) com os ligantes NO^+ e CO, que são de campo mais forte que o cianeto, a distorção tetragonal deve resultar numa compressão axial, com elevação no conteúdo energé-

Figura 6. Bandas d-d, ${}^1A_1 \rightarrow {}^1E(1)$, para complexos de pentaciano-ferrato(II) com CO (a), dmsO (b), NH_3 (c) e H_2O (d).

tico do orbital d_{z^2} , de simetria a_1 . Estudos de raios-X no íon nitroprussiato tem realmente revelado que a distância Fe-NO é bem mais curta que as ligações Fe-CN equatoriais.⁹⁶ Ao mesmo tempo, as interações dos orbitais d_{xz} e d_{yz} com os orbitais π^* vazios dos ligantes, justificam a maior estabilização dos mesmos, como foi mostrado na Figura 3.

Para a grande maioria dos complexos de pentacianoferrato(II), o esquema de desdobramento mais realístico está ilustrado na Figura 7, considerando que os ligantes geralmente apresentam campo mais fraco que o do cianeto. O desdobramento dos termos espectroscópicos associados às diferentes configurações também pode ser visto nessa figura.

No íon ferrocianeto, as transições d-d permitidas por spin, $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$ e $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}$ são observadas em 31.000 e 37.040 cm^{-1} , respectivamente. Suas energias podem ser equacionadas em termos dos parâmetros B e C de Racah, segundo:

$$E(^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}) = 10 Dq - C \quad \text{II.7}$$

$$E(^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}) = 10 Dq + 16B - C \quad \text{II.8}$$

Para os demais complexos de pentacianoferrato(II), tomando-se como base uma simetria C_{4v} , as energias das transições d-d, permitidas por spin podem ser representadas por:

$$E(^1A_1 \rightarrow ^1E(1)) = 10 Dq - (35/4)Dt - C \quad \text{II.9}$$

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

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

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

Figura 7. Diagramas de desdobramento dos orbitais e dos termos espectroscópicos numa simetria C_{4v} (com alongamento axial).

$$E(^1A_1 \rightarrow ^1B_2) = 10 Dq - 4Ds - 5Dt + 16 B - C \quad \text{II.11}$$

$$E(^1A_1 \rightarrow ^1E(2)) = 10 Dq + 2Ds - 25/4 Dt + 16 B - C \quad \text{II.12}$$

Dessas transições, apenas as de simetria E são orbitalmente permitidas no grupo de ponto C_{4v} . A transição de energia mais baixa, $^1A_1 \rightarrow ^1E(1)$ ocorre geralmente na faixa de 22.600 - 37.800 cm^{-1} para os complexos de pentacianoferrato(II). O comportamento dessa transição ao longo da série pode ser observado diretamente na Tabela II. As demais transições raramente tem sido observadas, por serem pouco intensas ou por localizarem-se na região do ultravioleta, onde as transições de transferência de carga e as internas nos ligantes, são muito frequentes.

Um aspecto bastante importante da transição d-d para o estado $^1E(1)$ é que sua energia é função do parâmetro de distorção tetragonal, Dt, definido por

$$Dt = \frac{2}{7} (Dq^{xy} - Dq^{z+}) \quad \text{II.13}$$

sendo Dq^{xy} associado aos cianetos, e Dq^{z+} , associado ao ligante L, no complexo $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{n-}$.

À medida em que a força do campo do ligante L cresce, aproximando-se da dos cianetos, Dt tende a zero, e as energias das transições $^1A_1 \rightarrow ^1E(1)$ aproximam-se da energia da transição $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$ no ferrocianeto. Quando a força do campo de L supera a dos cianetos, Dt torna-se negativo, e a energia da transição $^1A_1 \rightarrow ^1E(1)$ ultrapassa a da transição acima, no ferrocianeto.

Se os valores de $10 Dq$ para os cianetos permanecessem inalterados nos complexos de pentacianoferrato(II), a simples comparação das energias das transições d-d com as do ferrocianeto, (cf. eqs. II.7, II.9 e II.10) possibilitaria uma avaliação imediata do parâmetro Dt . Infelizmente, fazendo-se tal aproximação, valores pouco realísticos resultam para esse parâmetro, apesar de sua variação relativa apresentar-se consistente ao longo da série de complexos. Na realidade, o parâmetro $10 Dq$ deve ser afetado pelas variações na distribuição de carga, que se propagam através das ligações no complexo.

Estimativas empíricas de Dt foram efetuadas por Toma et al.⁶⁵, utilizando valores médios de $10 Dq$, segundo procedimento semelhante ao proposto por Wentworth e Piper¹⁰⁸ em complexos de pentaaminocobalto(III). Entretanto, para efeitos de comparação, esses valores não são necessários, já que a própria energia da transição ${}^1A_1 \rightarrow {}^1E(1)$ reflete diretamente a força do campo do ligante L, fornecendo por si só, um critério imediato para o estabelecimento de uma série espectroquímica.

Assim, com base nos dados espectrais da Tabela II, pode-se propor a seguinte série espectroquímica, para os ligantes L, nos complexos de pentacianoferrato(II):

As outras bandas de absorção no ultravioleta, listadas na Tabela II não apresentam um comportamento sistemático para estudos de correlação. Embora as transições de transferência de carga $Fe \rightarrow CN$ também sejam de interesse, seu estudo torna-se limitado pela frequente superposição de outras transições, na mesma região do ultravioleta.

espectros de complexos de pentacianoferrato(III)

A oxidação dos complexos de pentacianoferrato(II) conduz a uma lacuna nos níveis ocupados do metal, que passa a ter uma configuração $3d^5$. Desse modo, transições de transferência de carga de baixa energia, provenientes dos níveis ocupados dos ligantes para o metal, tornam-se possíveis, conforme pode ser visto nas Figs. 3 e 6.

De modo geral, os espectros dos complexos oxidados apresentam bandas bem características na região do visível-ultravioleta próximo, as quais podem ser agrupadas em três conjuntos. Uma compilação dessas bandas encontra-se na Tabela IV da p. seguinte.

O primeiro conjunto de bandas, na região do visível, mostra-se bastante sensível à natureza do ligante, e tem sido atribuído a transições de transferência de carga dos orbitais ocupados do ligante (provavelmente de simetria π) para o subnível $3d$ parcialmente preenchido do metal.

Tabela IV. Espectros Eletrônicos de Complexos Substituídos de Pentacianoferrato(III)
na região do visível-ultravioleta^a

$\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{n-}$, L=	$\nu_{\text{CT}}^{\text{L} \rightarrow \text{Fe}}$	$\nu_{\text{CT}}^{\text{CN} \rightarrow \text{Fe}}$	$\nu_{\text{CT}}^{\text{L} \rightarrow \text{Fe}}$	Referências
H_2O		25,4 ($7,5 \times 10^2$) ^e	29,4 ($7,5 \times 10^2$) ^e	Toma ⁸⁷ , Espenson ¹⁰⁹ et al.
NH_3		25,4 (7×10^2) ^e	26,9 (8×10^2) ^e	McCaffery et al. ¹¹⁰
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2^-$		25,5 ($1,0 \times 10^3$)	27,0 (1×10^3)	Toma, Martins ^{71,72}
		23,9 ($1,4 \times 10^3$)	27,6 ($1,1 \times 10^3$)	Toma ^{73,111}
		24,1 ($1,1 \times 10^3$)	27,2 (8×10^3)	"
		23,9 ($1,0 \times 10^3$)	27,5 (9×10^2)	"
		24,0 ($1,7 \times 10^3$)	27,3 ($1,4 \times 10^3$)	"
		23,9 (8×10^2)	29,4 ^b	"
		23,7 ($2,8 \times 10^3$)	29,4 ^b	"
CN^- , ^d		23,5 ($4,9 \times 10^2$) 25,3 ^c ($3,9 \times 10^2$)	30,7 ^{b,c} 33,0 ($1,3 \times 10^3$)	Alexander e Gray ¹⁰³
imidazol	21,7 ($4,3 \times 10^2$)	24,8 ($1,0 \times 10^3$)	28,2 ($9,8 \times 10^2$)	Toma, Martins ^{71,72}
Histidina	20,8 ($4,8 \times 10^2$)	24,7 ($1,1 \times 10^3$)	28,2 ($9,8 \times 10^2$)	"

- continua -

- continuação -

$\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{n-}$, L=	$\nu_{\text{CT}}\text{L}\rightarrow\text{Fe}$	$\nu_{\text{CT}}\text{CN}\rightarrow\text{Fe}$	$\nu_{\text{CT}}\text{L}\rightarrow\text{Fe}$	Referências
NCS^- , d	19,2 ($3,6 \times 10^3$)	25,3 ($5,2 \times 10^2$)	28,6 ($9,9 \times 10^2$)	Gutterman e Gray ¹¹²
N_3^- , d	18,0 ($1,6 \times 10^3$)	23,9 ($9,9 \times 10^2$) 24,7 ^b	31,0 ($1,6 \times 10^3$)	"
NCSe^- , d	16,7 ($2,2 \times 10^3$)	25,2 ($5,9 \times 10^2$)	28,3 ($8,7 \times 10^2$)	"
$\text{P}(\text{Ph})_3$	16,0 ($2,5 \times 10^3$) ^e	25,3 ($6,5 \times 10^2$) ^e	30,3 (1×10^3) ^e	McCaffery et al ¹¹⁰

a) em solução aquosa, energias em kK (absortividade molar), b) ombro ou inflexão, c) transições de campo ligante, d) em EPA, 300 K, e) absort.molares estimadas.

O segundo conjunto de bandas apresenta uma faixa relativamente estreita de energia ($23.500 - 25.500 \text{ cm}^{-1}$) e tem sido atribuído a transições de transferência de carga provenientes de orbitais π , ocupados, dos cianetos, para o subnível 3d parcialmente preenchido do metal. O não envolvimento direto dos orbitais dos ligantes L, justificaria a pequena dependência das energias em relação a esses ligantes.

O terceiro conjunto de bandas mostra-se mais sensível à natureza do ligante L, nos complexos de pentacianoferrato(III). Em virtude de sua ocorrência também em complexos com ligantes saturados, p.ex. NH_3 , a atribuição de uma transição de transferência de carga proveniente de orbitais σ , ocupados, dos ligantes, para o subnível 3d parcialmente preenchido do metal, tem sido sugerida¹¹⁰.

II.3 - Espectros Mossbauer

O efeito Mossbauer tornou-se de grande utilidade na química do ferro, após sua existência ter sido demonstrada¹¹³ em 1960, no isótopo ^{57}Fe . Através da excitação com raios γ provenientes de um isótopo emissor, consegue-se pelo efeito Doppler, atingir a condição de ressonância necessária para que ocorra absorção pelo isótopo em estudo. A absorção ressonante de raios γ pela amostra está relacionada com transições nucleares, as quais são afetadas em pequena extensão, pelo ambiente químico.

As diferenças nos espectros Mossbauer decorrem das interações entre a distribuição das cargas nucleares e os campos elétricos e magnéticos extranucleares. Essas interações dão origem aos parâmetros conhecidos como deslocamento isomérico, I.S. ou δ , e desdobramento quadrupolar, Q.S., ou Δ .

Sabe-se que os deslocamentos isoméricos estão relacionados com interações eletrostáticas entre a distribuição de carga no núcleo e os elétrons s, os quais apresentam probabilidade finita na região nuclear. Em consequência das interações, tanto o nível fundamental como os níveis nucleares excitados são ligeiramente perturbados. Na teoria de perturbação, os deslocamentos químicos irão depender diretamente de um fator nuclear associado com a variação nos raios dos estados fundamental e excitado, assim como das diferenças nas densidades eletrônicas s, no núcleo, com respeito a uma dada referência. Isso pode ser descrito através da equação II.14,¹¹⁴

$$\delta = K \frac{\delta R}{R} \left[\psi_a^2 - \gamma_r^2 \right] \quad \text{II.14}$$

onde ψ_a^2 e ψ_r^2 representam as densidades eletrônicas ρ no absorvedor e na referência, K é uma constante para um dado isótopo, e $\frac{\delta R}{R}$ representa a variação relativa dos raios nucleares no estado fundamental e excitado, que no caso do ^{57}Fe é < 0 .

As variações nas densidades eletrônicas p ou d também afetam os deslocamentos químicos, através de interações indiretas com os elétrons s . Tem sido demonstrado, como regra geral, que um aumento na densidade eletrônica $4s$ leva a uma diminuição no deslocamento isomérico, ao passo que um aumento na densidade eletrônica $3d$, produz um efeito oposto.

Na presença de um campo elétrico de simetria não cúbica, as interações podem resultar num desdobramento dos níveis nucleares em $I+1/2$ subníveis, desde que I, o spin nuclear, seja fracionário. No caso do ^{57}Fe , enquanto o estado fundamental de spin $I = 1/2$ permanece inalterado, o nível $I = 3/2$ desdobra-se em 2 subníveis. Esse desdobramento pode ser visto na Figura 8. Desse modo, um espectro de duas linhas é obtido no caso de complexos de pentacianoferrato(II) (vide Fig. 8). A separação entre os picos constitui o desdobramento quadrupolar, enquanto o deslocamento do centro com respeito a uma referência, constitui o deslocamento isomérico.

Em virtude dos parâmetros I.S. e Q.S. dependerem dos fatores eletrônicos, seu interesse sob o ponto de vista químico torna-se bastante grande.¹¹⁵⁻¹¹⁶ Teoricamente espera-se que um aumento na capacidade doadora- σ de um dado ligante conduza a um incremento na população eletrônica dos orbitais 3d, 4s e 4p do íon metálico

Figura 8. Desdobramento dos níveis nucleares em campo de simetria não cúbica. Espectros Mossbauer dos complexos $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ (a) e $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2^{-4}$, (b), na temperatura ambiente.

central. Visto que o I.S. é mais sensível à variação na população eletrônica $4s$, tem-se como consequência (v.eq.II.14) uma diminuição no valor desse parâmetro. Aumentando-se o poder receptor- π do ligante, em virtude da retroação, a população eletrônica $3d$ diminui reduzindo o valor de I.S.

O desdobramento quadrupolar parece ser determinado principalmente pelas desigualdades nas contribuições σ e π na estrutura eletrônica do composto. Também é influenciado por desigualdades nas distribuições das cargas iônicas, em se tratando de compostos pouco covalentes. Observa-se, de modo geral¹¹⁴ que o Q.S. aumenta em função do poder receptor- π dos ligantes, porém diminui com respeito ao poder doador- σ . No caso em que ambos os fatores variam simultaneamente numa série, o comportamento dos Q.S. torna-se de difícil interpretação.

Os complexos de pentacianoferrato(II) formam uma série bastante propícia para estudos de efeito Mossbauer, em virtude da simplicidade dos espectros e da possibilidade de variações sistemáticas nos ligantes. Os primeiros trabalhos nessa série foram publicados por Costa et al¹¹⁷ e Fluck²⁰. O número de dados disponível atualmente é bastante grande, conforme pode ser visto na Tabela V, da página seguinte.

Nota-se nessa tabela, que os deslocamentos isoméricos variam com a temperatura, aumentando de aproximadamente 0,08 mm/s para um abaixamento de 200 graus na temperatura. Essas variações podem ser analisadas melhor na Figura 9. Já os desdobramentos quadrupolares apresentam-se pouco sensíveis à temperatura.

Tabela V. Deslocamentos Isoméricos e Desdobramentos Quadrupolares de Complexos de Pentacianoferrato(II).

Composto	T °C	I.S. mm/s	Q.S. mm/s	Referências
$\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	+ 25	0,0	1,712 $\pm 0,006$	Fluck et al ²⁰
	-107	0,040 $\pm 0,003$	1,725 $\pm 0,006$	ibidem
	-195	0,090 $\pm 0,02$	1,70 $\pm 0,02$	Burger et al ⁶⁷
$\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}$	+ 25	0,118 $\pm 0,002$	0,366 $\pm 0,004$	Monaghan et al ¹¹⁸
$\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	+ 25	0,192 $\pm 0,001$	0	ibidem
$\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{dmsO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	+ 25	0,226 $\pm 0,001$	1,028 $\pm 0,002$	ibidem
	+ 21	0,226 $\pm 0,003$	1,020 $\pm 0,004$	Weihofen ¹¹⁹
	-187	0,299 $\pm 0,003$	1,015 $\pm 0,004$	ibidem
$\text{Na}_5\text{Fe}(\text{CN})_5\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	+ 25	0,222 $\pm 0,001$	0,697 $\pm 0,002$	Monaghan et al ¹¹⁸
	+ 25	0,229 $\pm 0,005$	0,724 $\pm 0,005$	Fluck et al ²⁰
	-123	0,286 $\pm 0,005$	0,718 $\pm 0,005$	ibidem
$\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{P}(\text{Ph})_3$	+ 25	0,231 $\pm 0,009$	0,616 $\pm 0,009$	ibidem ¹²¹
	- 65	0,257 $\pm 0,009$	0,658 $\pm 0,009$	ibidem
	-110	0,273 $\pm 0,009$	0,611 $\pm 0,009$	ibidem
	-195	0,31 $\pm 0,02$	0,54 $\pm 0,02$	Burger et al ⁶⁷
$\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{MPz} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	+ 25	0,262 $\pm 0,001$	0,964 $\pm 0,003$	Monaghan et al ¹¹⁸
	-195	0,32 $\pm 0,02$	1,10 $\pm 0,02$	Toma et al ⁶⁵
$\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{Pz} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	+ 25	0,272 $\pm 0,001$	0,897 $\pm 0,003$	Monaghan et al ¹¹⁸
$\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{PzO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	+ 25	0,265 $\pm 0,015$	0,966 $\pm 0,008$	Aymonino et al ¹²⁰
$\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_5\text{PzCO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	-195	0,33 $\pm 0,02$	0,96 $\pm 0,02$	Toma et al ⁶⁵

- continuação -

Composto	T °C	I.S. mm/s	Q.S. mm/s	Referências
$\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{pyCONHNH}_2$	+ 25	0,256 $\pm$ 0,015	0,890 $\pm$ 0,008	¹²⁰ Aymonino et al
$\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{pyCONH}_2$	+ 25	0,256 $\pm$ 0,015	0,883 $\pm$ 0,008	ibidem
$\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{pyCH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	+ 25	0,267 $\pm$ 0,002	0,830 $\pm$ 0,004	¹¹⁸ Monaghan et al
$\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{py} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	+ 25	0,262 $\pm$ 0,002	0,802 $\pm$ 0,004	ibidem
	-195	0,33 $\pm$ 0,02	0,74 $\pm$ 0,02	Toma et al ⁶⁵
$\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2$	+ 25	0,264 $\pm$ 0,001	0,872 $\pm$ 0,002	¹¹⁸ Monaghan et al
	+ 21	0,268 $\pm$ 0,003	0,875 $\pm$ 0,004	Weihofen ¹¹⁹
	-107	0,323 $\pm$ 0,007	0,855 $\pm$ 0,005	Fluck et al ²⁰
	-187	0,333 $\pm$ 0,002	0,900 $\pm$ 0,003	Weihofen ¹¹⁹
$\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{AsPh}_3$	+ 25	0,29 $\pm$ 0,010	0,916 $\pm$ 0,015	Fluck et al ¹²¹
	- 65	0,299 $\pm$ 0,010	0,928 $\pm$ 0,015	ibidem
	-110	0,304 $\pm$ 0,008	0,919 $\pm$ 0,010	ibidem
$\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_5\text{SbPh}_3$	+ 25	0,26 $\pm$ 0,02	0,94 $\pm$ 0,02	ibidem
	- 65	0,295 $\pm$ 0,014	0,945 $\pm$ 0,010	ibidem
	-110	0,313 $\pm$ 0,014	0,949 $\pm$ 0,010	ibidem
	-195	0,36 $\pm$ 0,02	0,97 $\pm$ 0,02	Burger et al ⁶⁷
$\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	+ 25	0,285 $\pm$ 0,001	0,694 $\pm$ 0,003	¹¹⁸ Monaghan et al
	+ 25	0,267 $\pm$ 0,006	0,663 $\pm$ 0,006	Fluck et al ²⁰
	+ 21	0,278 $\pm$ 0,002	0,684 $\pm$ 0,003	Weihofen ¹¹⁹
	-127	0,322 $\pm$ 0,006	0,671 $\pm$ 0,004	Fluck et al ²⁰
	-187	0,346 $\pm$ 0,002	0,678 $\pm$ 0,002	Weihofen ¹¹⁹
$\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$	+ 21	0,280 $\pm$ 0,003	0,822 $\pm$ 0,004	ibidem
	-187	0,353 $\pm$ 0,003	0,818 $\pm$ 0,004	ibidem

- continuação -

Composto	T °C	I.S. mm/s	Q.S. mm/s	Referências
$\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_5$ morph.	+ 21 -187	0,297 $\pm$ 0,002 0,374 $\pm$ 0,003	0,901 $\pm$ 0,003 0,889 $\pm$ 0,003	Weihofen ¹¹⁹ ibidem
$\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_5$ pirrol.	+ 21 -187	0,283 $\pm$ 0,003 0,356 $\pm$ 0,003	0,745 $\pm$ 0,005 0,755 $\pm$ 0,003	ibidem ibidem
$\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_2\text{NH}_2$	+ 25	0,278 $\pm$ 0,001	0,702 $\pm$ 0,001	Monaghan et al ¹¹⁸
$\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_2\text{CH}_3$ .3H ₂ O .2H ₂ O	+ 25	0,281 $\pm$ 0,003	0,780 $\pm$ 0,005	ibidem
$\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ 3H ₂ O	+ 25	0,292 $\pm$ 0,002	0,823 $\pm$ 0,004	ibidem
$\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5$	+ 25	0,287 $\pm$ 0,002	0,742 $\pm$ 0,004	ibidem
$\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	+ 21 -187	0,287 $\pm$ 0,002 0,359 $\pm$ 0,002	0,796 $\pm$ 0,004 0,803 $\pm$ 0,003	Weihofen ¹¹⁹ ibidem
$\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{N}_2\text{H}_5$	+ 25	0,280 $\pm$ 0,015	0,735 $\pm$ 0,008	Aymonino et al ¹²⁰
$\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3$	+ 25	0,273 $\pm$ 0,015	0,787 $\pm$ 0,008	ibidem
$\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_3$	+ 25	0,286 $\pm$ 0,015	0,756 $\pm$ 0,008	ibidem
$\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NH}_3$	+ 25	0,288 $\pm$ 0,015	0,788 $\pm$ 0,008	ibidem
$\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5$ pipzH	+ 25	0,297 $\pm$ 0,015	0,995 $\pm$ 0,008	ibidem
$\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}$ 3H ₂ O	+ 25 + 25 -195	0,297 $\pm$ 0,001 0,31 $\pm$ 0,05 0,42 $\pm$ 0,02	0,795 $\pm$ 0,002 0,80 $\pm$ 0,05 0,71 $\pm$ 0,02	Monaghan et al ¹¹⁸ Costa et al ¹¹⁷ Burger et al ⁶⁷

- continuação -

Composto	T °C	I.S. mm/s	Q.S. mm/s	Referências
$\text{Li}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	+ 25	0,05 $\pm 0,02$	1,62 $\pm 0,03$	Garg e Goel ¹²²
$\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	+ 25	0,165 $\pm 0,001$	0	Monaghan et al ¹¹⁸
$\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	+ 25	0,07 $\pm 0,02$	1,74 $\pm 0,03$	Garg e Goel ¹²²
$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	+ 25	0,213 $\pm 0,005$	0	Fluck et al ²⁰
	+ 25	0,226 $\pm 0,003$	0	Monaghan et al ¹¹⁸
	-105	0,263 $\pm 0,005$	0	Fluck et al ²⁰
$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CO}$	+ 25	0,15	?	ref. ¹¹⁴ loc.cit.
$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_5\text{gly} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	+ 25	0,28 $\pm 0,02$	0,78 $\pm 0,02$	Toma e Martins ^{71,72}
$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_5\text{Hist} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	+ 25	0,28 $\pm 0,02$	0,88 $\pm 0,02$	ibidem
$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{imid} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	+ 25	0,28 $\pm 0,02$	0,80 $\pm 0,02$	ibidem
$\text{Rb}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}$	+ 25	0,13 $\pm 0,02$	1,78 $\pm 0,02$	Garg e Goel ¹²²
$\text{Cs}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}$	+ 25	0,40 $\pm 0,02$	2,00 $\pm 0,03$	ibidem
$\text{Cs}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	+ 25	0,227 $\pm 0,002$	0	Monaghan et al ¹¹⁸

Figura 9. Variações nos deslocamentos isoméricos em função da temperatura (dados extraídos da Tabela V)

Os estudos de raios-X já mencionados anteriormente, tem revelado a ocorrência de interações entre os íons $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{n-}$ e os cátions reticulares. Por isso, na comparação dos parâmetros Mossbauer da Tabela V, os efeitos dos cátions não podem ser negligenciados. Efeitos de hidratação também podem apresentar alguma importância, apesar de ainda não se ter dados a respeito.

Na temperatura ambiente, as variações nos I.S. dos complexos de pentacianoferrato(II) distribuem-se da seguinte maneira:

<u>classe de complexos</u>	<u>faixa dos I.S.</u>
A (NO^+ , CO, CN^-)	0,00 - 0,22 mm/s
B (lig. contendo P, S, As)	0,22 - 0,26 mm/s
C (lig. aromat. N-Het.)	0,26 - 0,28 mm/s
D (lig. saturados)	0,28 - 0,30 mm/s

Esses resultados ressaltam claramente a importância das interações π -receptoras com os ligantes, crescentes à medida em que se caminha da série D para a série A.

As variações nos I.S. dos cianoferratos foram correlacionadas com as transições de campo ligante nesses complexos, por Toma et al⁶⁵, com base nos dados limitados disponíveis na época. Atualmente, essa correlação apresenta-se bastante completa, como pode ser visto na Figura 10. Esses resultados são bastante estimulantes pois estabelecem uma relação direta entre a espectroscopia Mossbauer e a espectroscopia eletrônica.

Figura 10. Correlação entre os deslocamentos isoméricos, I.S. e as energias das transições d-d, ${}^1A_1 \rightarrow {}^1E(1)$, nos complexos de pentacianoferato(II). (temp. ambiente).

A equação geral de correlação, obtida por regressão linear, apresenta-se igual a:

$$I.S. = 0,806 \pm 0,071 - (0,0207 \pm 0,0012) \nu_{d-d} \quad II.15$$

Numa comparação entre o parâmetro Dq , de campo ligante, e o I.S (Mossbauer), torna-se claro que ambos fornecem uma visão coerente das interações eletrônicas no complexo. O parâmetro Dq cresce em função do desdobramento dos orbitais d , provocado pelas interações σ -doadoras ou π -receptoras com os ligantes. O parâmetro I.S. varia da mesma forma com respeito ao poder doador σ ou receptor π dos ligantes, cujos efeitos são transmitidos ao núcleo através dos orbitais s .

Os desdobramentos quadrupolares, por dependerem de diferenças entre as contribuições σ -doadoras e π -receptoras dos ligantes, não mostram uma correlação bem definida com os parâmetros Dq , ou I.S. Embora a existência de correlação linear entre I.S. e Q.S. tenha sido proposta em alguns casos¹²³, o quadro amplo mostrado na Figura 11 não permite postular a generalização do fato.

Abstraindo-se os complexos com os ligantes isoeletrônicos NO^+ , CO e CN^- , nota-se na Fig.11, uma distribuição aproximadamente triangular para os complexos restantes. Na região central do triângulo estariam localizados os complexos que apresentam contribuições σ e π comparáveis. Aproximando-se dos vértices da base do triângulo, estariam de um lado, os complexos com ligantes onde predominariam a contribuição π , e do outro, a contribuição σ .

Figura 11. Distribuição dos valores dos desdobramentos quadrupolares, em função dos deslocamentos isoméricos nos complexos de pentacianoferrato(II).

Parâmetros Mossbauer de Complexos de Pentacianoferrato(III).

Exemplos típicos, disponíveis, de parâmetros Mossbauer para os complexos oxidados, podem ser vistos na Tabela VI. De modo geral, pode-se notar que a oxidação do íon metálico leva a uma diminuição nos deslocamentos isoméricos, aumentando ao mesmo tempo, os valores dos desdobramentos quadrupolares.

O aumento da carga do íon metálico deve implicar numa intensificação da doação σ do ligante, refletindo-se num aumento da população 4s e portanto numa diminuição dos valores dos deslocamentos isoméricos. A pequena participação de interações de retrodoação nos complexos oxidados aumentaria o contraste nas contribuições σ -doadoras e π -receptoras, com consequente aumento nos desdobramentos quadrupolares.

Tabela VI. Deslocamentos isoméricos e Desdobramentos Quadrupolares para complexos de Pentacianoferrato(III).

Composto	T °C	I.S. mm/s	Q.S. mm/s	Referências
$H_3Fe(CN)_6$	+ 25	0,20 $\pm 0,02$	0,20 $\pm 0,03$	Garg ¹²⁴
$Li_3Fe(CN)_6 \cdot 4H_2O$	+ 25	0,15 $\pm 0,02$	0,29 $\pm 0,03$	ibidem
$K_3Fe(CN)_6$	+ 25	0,136 $\pm 0,003$	0,280 $\pm 0,003$	Fluck et al ²⁰
	-106	0,185 $\pm 0,003$	0,358 $\pm 0,003$	ibidem
$Rb_3Fe(CN)_6 \cdot 2H_2O$	+ 25	0,24 $\pm 0,02$	0,43 $\pm 0,03$	Garg ¹²⁴

- continuação -					
Composto	T °C	I.S. mm/s	Q.S. mm/s		Referências
$\text{Cs}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	+ 25	0,26 ±0,02	0,50	±0,03	Garg ¹²⁴
$\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	+ 25	0,22 ±0,02	0,38	±0,03	ibidem
$\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-195	0,15 ±0,02	1,85	±0,02	Burger et al ⁶⁷
$\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{PPh}_3$	+ 25	0,137 ±0,025	1,038	±0,020	Fluck et al ²⁰
	- 55	0,168 ±0,010	1,300	±0,015	
	-112	0,214 ±0,010	1,453	±0,015	
	-156	0,219 ±0,008	1,516	±0,010	
$\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5 \cdot \text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	+ 21	0,173 ±0,004	1,833	±0,003	Weihsen ¹¹⁹
	-187	0,253 ±0,003	2,159	±0,003	
$\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{morph.}$	+ 21	0,181 ±0,002	1,784	±0,004	ibidem
	-187	0,260 ±0,002	1,912	±0,004	
$\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5 \cdot \text{piridinóximo}$	+ 21	0,182 ±0,002	1,700	±0,003	ibidem
	-187	0,263 ±0,002	2,025	±0,004	
$\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{AsPh}_3$	- 53	0,205 ±0,012	1,006	±0,025	Fluck et al ¹²¹
	-115	0,224 ±0,008	1,142	±0,015	
	-160	0,251 ±0,008	1,237	±0,015	
$\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{SbPh}_3$	- 53	0,263 ±0,008	0,936	±0,010	ibidem
	-114	0,285 ±0,008	0,948	±0,010	
	-161	0,312 ±0,005	0,943	±0,010	

II. 4 - Espectros de Ressonância Nuclear Magnética

A aplicação da espectroscopia de ressonância nuclear magnética em estudos de correlação constitui um assunto de grande interesse. Trabalhos sistemáticos voltados principalmente para o problema da ligação em complexos de rutênio^{125,126}, cobalto^{127,128} e ródio¹²⁷ tem aparecido nos últimos anos. O primeiro estudo nesse sentido, na química dos cianoferratos, foi apresentado em 1975 por Toma, Malin e Schmidt⁷⁸, com base em espectros de ressonância ^1H e ^{13}C .

Nos complexos de pentacianoferrato(II), as informações almejadas do ponto de vista estrutural são mais facilmente obtidas através da análise dos deslocamentos químicos relativos aos ligantes coordenados. Esses complexos apresentam características bastante favoráveis para estudos sistemáticos, possibilitando medidas de ressonância ^{13}C , tanto nos cianetos como nos demais ligantes, assim como medidas de ressonância ^1H nestes últimos.

Espectros típicos de RNM de ^{13}C podem ser vistos na Fig. 12, para os complexos de pentacianoferrato(II) com imidazol, CO e NO^+ . Os picos mais intensos, em 134,8, 162,8 e 181,1 ppm (vs TMS) nesses espectros, foram atribuídos à ressonância dos ^{13}CN equatoriais. Os picos adjacentes, de menor intensidade, foram atribuídos aos ^{13}CN axiais.

As variações nos deslocamentos químicos dos sinais de ressonância de ^{13}C nos diferentes complexos são bastante acentuadas, superando de até uma ordem de grandeza as variações observadas nos espectros de ressonância ^1H .

Figura 12. Espectros de RNM ^{13}C dos complexos de pentacianoferato(II) com NO^+ , CO e imidazol. (desloc. químicos vs. TMS).

Uma compilação de dados de espectros de RNM ^1H e ^{13}C de uma variedade de complexos de pentacianoferrato(II) encontra-se na Tabela VII.

A condição de ressonância para que se observe transição entre dois níveis nucleares desdobrados por um campo magnético, H_0 , varia para os átomos nas diferentes partes da molécula, em função da constante de blindagem magnética exercida pelos elétrons. O campo magnético local, H , difere do campo aplicado, H_0 , por um fator de proporcionalidade $(1 - \sigma)$ onde σ é a constante de blindagem que resulta das influências do ambiente químico ao redor do núcleo.

A interpretação dos deslocamentos químicos listados na Tabela VII necessita de um conhecimento detalhado das diferentes contribuições eletrônicas e magnéticas da molécula, para a constante de blindagem do núcleo em estudo. Na teoria de Pople¹³¹ a constante de blindagem σ^A de um núcleo A numa molécula, pode ser desmembrada em vários termos intra e interatômicos,

$$\sigma^A = \sigma_{\text{dia}}^{\text{AA}} + \sigma_{\text{para}}^{\text{AA}} + \sum_{B \neq A} \sigma^{\text{BA}} + \sigma_{\text{deloc}}^A + \sigma_{\text{solv}}^A \quad \text{II.16}$$

onde

$\sigma_{\text{dia}}^{\text{AA}}$ representa a proteção diamagnética decorrente da distribuição eletrônica ao redor do núcleo, esfericamente simétrica,

$\sigma_{\text{para}}^{\text{AA}}$ representa a contribuição paramagnética proveniente da distribuição eletrônica não esférica ao redor do núcleo. (Na teoria de perturbação de segunda ordem, esse termo surge da interação entre o estado fundamental e os estados excitados),

Tabela VII. Espectros de Ressonância Nuclear Magnética, ^{13}C e ^1H de Complexos de Pentacianoferrato(II). (Sol. aquosa, δ (ppm) vs TMS)

$\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{n-}$	$\delta(^{13}\text{C})$ $\text{CN}_{\text{eq.}}$	$\delta(^{13}\text{C})$ $\text{CN}_{\text{ax.}}$	Pos. em L	$\delta(^{13}\text{C})$ em L	$\delta(^1\text{H})$ em L	Referências
NO^+	134,8 135,1 135,0	132,8 133,2 132,8		complexo(livre)	complexo(livre)	Toma et al ¹²⁹ ibidem ⁷⁸ Figard et al ¹³⁰
CO	162,8	163,4	213,4			Toma et al ¹²⁹
CN^-	177,0 177,3	177,0 177,3				ibidem ⁷⁸ Figard et al ¹³⁰
$\text{SO}(\text{CH}_3)_2$	170,0	167,0		47,7 (39,7)	3,18 (2,65)	Toma et al ⁷⁸
	172,3	166,2	α β γ	159,8 (150,9) 133,2 (137,4) 49,0 (50,0)	9,70 (8,90) 8,20 (9,35) 4,15 (4,45)	ibidem ibidem ibidem
	179,3	174,9	α β γ	158,5 (150,7) 121,1 (123,1) 49,2 (49,1)		Figard et al ¹³⁰ ibidem ibidem
$\text{N} \equiv \text{C} - \text{Fe}(\text{CN})_5^{3-}$	177,8	173,0	α	150,6 (145,3)	8,64 (8,55)	Toma et al ⁷⁸

- continuação -

$\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{n-}$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^{13}\text{C})$	Pos.	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})$	Referências
	177,3	173,5	α	153,2 (145,3)	9,05 (8,55)	Toma et al ⁷⁸
			β	143,0 (145,3)	8,20 (8,55)	ibidem
	180,0	175,8	α	158,1 (150,0)	9,00 (8,60)	ibidem
			β	124,3 (125,2)	7,40 (7,65)	ibidem
			γ	140,0 (142,1)		ibidem
			$\text{C}=\text{O}_{\text{NH}_2}$	170,6 (171,2)		"
	180,2	177,1	α	156,8 (149,3)	8,78 (8,45)	ibidem
			β	124,3 (125,2)	7,05 (7,40)	ibidem
			γ	136,7 (138,3)	7,55 (7,85)	ibidem
	179,3	176,7	α	156,3 (149,6)	8,60 (8,20)	ibidem
			β	125,1 (125,9)	6,95 (7,15)	ibidem
			γ	148,2 (149,1)		ibidem
			CH_3	20,9 (21,1)	2,30 (2,30)	ibidem
	179,2	174,3	α	158,2 (150,5)		Figard et al ¹³⁰
			β	125,2 (127,0)		ibidem
			γ	119,0 (121,4)		ibidem
			$-\text{C}\equiv\text{N}$	117,6 (117,6)		ibidem
	181,1	179,1	α	132,7 (122,3)	7,01 (7,22)	Toma et al ¹²⁹
			β	140,5 (136,2)	7,77 (7,87)	ibidem
			γ	117,5 (122,3)	7,22 (7,22)	ibidem
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2^-$	180,2	178,4			3,09 (3,22)	ibidem

$\sum_{B \neq A} \sigma^{BA}$ representa a contribuição relacionada com os efeitos induzidos em A, pela anisotropia magnética dos átomos $B \neq A$,

σ_{deloc}^A representa a contribuição interatômica em moléculas cíclicas, associada à delocalização ou circulação dos elétrons ao longo do anel,

$\sigma_{solv.}$ representa todas as contribuições do solvente para a constante de blindagem.

Os cálculos teóricos dos deslocamentos químicos tornam-se bastante difíceis, em virtude do grande número de fatores a serem considerados.

No caso do ^{13}C , o termo diamagnético, σ_{dia}^{AA} , correlaciona-se diretamente com a carga nuclear efetiva no átomo de carbono.¹³²

De acordo com Karplus e Pople¹³³, o termo σ_{para}^{AA} é o mais importante, contribuindo com até 90% da blindagem total. Esse termo pode ser expresso em função da separação energética entre o estado fundamental e o excitado, ΔE , através da equação

$$\sigma_{para}^{AA} = - \frac{e^2 \cdot h^2}{2m^2 c^2} \cdot \frac{1}{\Delta E} \cdot \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{2p} \cdot (q_{AA} + \sum_{B \neq A} q_{AB}) \quad \text{II.17}$$

onde $\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle$ representa o valor médio do inverso cúbico do raio dos orbitais 2p, e os termos em q_{AA} e q_{AB} contêm os coeficientes dos orbitais $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$ utilizados na construção dos orbitais moleculares para o estado fundamental e o excitado.

A contribuição da anisotropia de vizinhança $\sum_{A \neq B} \sigma^{AB}$, é geralmente pequena para o caso do ^{13}C , contudo, torna-se bastante

importante para a ressonância ^1H . Pode ser expresso através da equação

$$\sum_{B \neq A} \chi^{BA} = - \frac{1}{3N} \cdot \sum_{B \neq A} \chi^B \cdot \frac{(1 - 3\cos^2 \theta)}{r_B^3} \quad \text{II.18}$$

onde χ^B corresponde à variação nos tensores de susceptibilidade magnética nas direções $\parallel$ e $\perp$ ao eixo de simetria, θ é o ângulo de BA com respeito a esse eixo, e N , o número de Avogadro.

Os demais termos, provenientes das circulações dos elétrons ao longo do anel, assim como da influência do solvente, não podem ser generalizados. Apresentam geralmente importância secundária em estudos de correlação, por se manterem relativamente constantes dentro das séries.

Com base nos fatores apresentados, pode-se tentar uma interpretação do quadro de resultados de ressonância ^{13}C e ^1H mostrados na Tabela VII. Nota-se em primeiro lugar que os deslocamentos químicos dos cianetos equatoriais acompanham de perto os dos cianetos axiais. Em ambos os casos, os deslocamentos caminham no sentido de uma maior proteção ou blindagem diamagnética, partindo dos complexos com ligantes saturados até o íon nitroprussiato.

Se é fato que através da retrodoação- π , as cargas eletrônicas localizadas nos cianetos são deslocadas no sentido do receptor, p.ex. NO^+ , isto é,

então torna-se claro que a proteção observada não pode ser explicada através do termo diamagnético σ_{dia}^{AA} . O aumento formal de carga no íon central, em virtude da retrodoação, teria um efeito de intensificar a atração pelos elétrons dos cianetos, tornando o carbono menos blindado eletronicamente.

A outra consequência desse efeito seria o fortalecimento da interação σ , $NC \rightarrow Fe$, levando a uma maior estabilização dos orbitais moleculares localizados nos cianetos. A estabilização dos níveis populados implicaria num aumento de ΔE na equação II.17, e portanto, numa menor contribuição do termo paramagnético, σ_{para}^{AA} para a constante total de blindagem. Essa hipótese é corroborada pelos deslocamentos químicos na série CN^- , CH_3CN e HCN , respectivamente iguais a $168,6^{134}$, $117,2^{135}$ e $110,9^{136}$ ppm, onde se pode notar que a remoção de carga do cianeto resulta num aumento da constante de blindagem, e portanto, numa diminuição dos deslocamentos químicos.

A contribuição do termo $\sum_{A \neq B} \sigma^{AB}$ para a blindagem dos ^{13}CN dos complexos é bastante difícil de ser avaliada. De acordo com a equação II.18, a anisotropia de vizinhança pode levar tanto a uma proteção diamagnética como a uma desproteção (paramagnética), dependendo do sinal de $\Delta \chi = \chi_{||} - \chi_{\perp}$, e da orientação relativa dos átomos em consideração.

Os termos $\chi_{||}$ e $\chi_{\perp}$ surgem da mistura dos estados excitados ^1E e $^1A_2$ (vide fig. 7, cap.II.2) com o estado fundamental do íon metálico, sob ação do campo magnético. No caso de complexos com ligantes de Dq menor que o do cianeto, o estado $^1E(1)$

situa-se abaixo de ${}^1A_2$; entretanto, para ligantes de campo mais forte, como NO^+ e CO , o contrário vem a ser mais provável. Considerando que esses estados são polarizados diferentemente nas direções x, y e z, as variações em $\chi_{||}$ e $\chi_{\perp}$, deveriam produzir efeitos contrastantes nos deslocamentos químicos dos cianetos equatoriais e axiais, ao longo da série de complexos.

Em complexos do tipo $Co^{III}(NH_3)_5X$, Hendrickson e Jolly¹³⁷ demonstraram que os deslocamentos químicos ${}^1H$ das amônias em cis (equatoriais) e em trans (axiais) variam em sentidos opostos com o aumento da força de campo ligante de X.

Nos cianoferratos os deslocamentos químicos dos cianetos equatoriais e axiais caminham no mesmo sentido ao longo da série, o que permite excluir os efeitos de anisotropia de vizinhança como os principais responsáveis pelos resultados observados nos espectros desses complexos.

Excluindo-se ainda os efeitos de meio, que são desprezíveis em comparação com as variações de deslocamento químico observadas nos cianoferratos, os efeitos da contribuição paramagnética σ^{AA} para permanecem como os mais importantes no presente estudo.

Tentativas de correlação dos deslocamentos químicos ${}^{13}CN$ com os resultados da espectroscopia eletrônica e Mossbauer podem ser vistas na Figura 13, da p. seguinte.

As equações de correlação já não são tão precisas como a II.15, visto que o ponto de observação está centrado no ligante, perturbado pelo íon metálico e pelas contribuições de vizinhança.

Figura 13. Correlação dos deslocamentos químicos (^{13}C) de complexos de pentacianoferrato(II) com os deslocamentos isoméricos, I.S. (Mossbauer), e as energias da transição d-d, $^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{E}(1)$.

$$I.S.(mm/s) = (-0,835 \pm 0,425) + (0,00612 \pm 0,00061) \delta_{eq}. \quad II.19$$

$$I.S.(mm/s) = (-0,787 \pm 0,597) + (0,00594 \pm 0,00087) \delta_{ax}. \quad II.20$$

$$\nu_{d-d}(kK) = (74,3 \pm 23,7) - (0,2661 \pm 0,0342) \delta_{eq}. \quad II.21$$

$$\nu_{d-d}(kK) = (71,8 \pm 30,9) - (0,2561 \pm 0,0452) \delta_{ax}. \quad II.22$$

A interpretação dos deslocamentos químicos dos ligantes L coordenados incluídos na Tabela VII, pode ser feita mais convenientemente através da comparação com os deslocamentos químicos dos ligantes livres. Esse tipo de comparação está ilustrado graficamente na Figura 14, onde se pode notar a concordância dos resultados de ^1H e ^{13}C nas diferentes posições dos ligantes aromáticos N-heterocíclicos.

A ordenação dos ligantes na Figura 14 foi feita de acordo com suas afinidades eletrônicas crescentes (no sentido de baixo para cima), deduzidas a partir dos espectros de transferência de carga, já discutidas na secção II.2.

A análise dos deslocamentos químicos nas posições mais afastadas do local de coordenação apresenta a vantagem de ser simplificada pela minimização dos efeitos de anisotropia do centro metálico, que, conforme mostra a equação II.18, deve decair com a terceira potência da distância. Torna-se assim bastante significativo o comportamento observado na Figura 14 para os deslocamentos químicos ^1H e ^{13}C nas posições β e γ , apontando para um aumento na proteção diamagnética crescente com a afinidade eletrônica do ligante.

Figura 14.a Variações nos deslocamentos químicos ^1H e ^{13}C de ligantes aromáticos N-heterocíclicos coordenados ao íon $\text{Fe}(\text{CN})_5^{3-}$, com respeito aos ligantes livres.

Esse comportamento é consistente com um aumento na proteção diamagnética, σ^{AA} , provocado pela retrodoação. Invocando um comportamento sinérgico, como proposto por Taube²⁵ em complexos de rutênio, a retrodoação pode aumentar a basicidade do ligante, tornando-o melhor doador- σ . Desta maneira também afeta as energias dos níveis ocupados e vazios do ligante aromático, minimizando a contribuição do termo paramagnético, σ_{para}^{AA} .

Esses fatores tornam os deslocamentos químicos nas posições β e γ do anel aromático sensíveis aos efeitos da retrodoação no complexo.

Uma comparação interessante resulta das variações nos deslocamentos químicos de uma série de complexos de configuração d^6 , tendo em comum o ligante piridina. Essa série, ilustrada na Figura 14.b, foi ordenada intuitivamente, segundo as tendências esperadas na intensidade da retrodoação metal-piridina. Para os ^{13}C e ^1H nas posições β e γ , o sentido dos deslocamentos ao longo da série concorda com o esperado com base nos efeitos de retrodoação.

Os deslocamentos dos ^1H e ^{13}C na posição α , em virtude de sua proximidade do íon metálico e dos cianetos vizinhos, tornam-se de difícil interpretação. O comportamento da ressonância ^1H difere do ^{13}C , pelo fato de ser mais afetado pela anisotropia magnética dos cianetos. Por sua vez, a contribuição do termo paramagnético σ_{para}^{AA} é mais importante na ressonância ^{13}C . Discussões nesse sentido dão um caráter exageradamente especulativo às interpretações dos deslocamentos químicos nessa posição, fugindo dos objetivos do presente estudo.

Figura 14.b. Variações nos deslocamentos químicos ^1H e ^{13}C da piridina, provocadas pela protonação ou pela complexação.

II.5 - Espectros Vibracionais

Para os complexos de pentacianoferrato(II), a quase totalidade das informações conhecidas sobre os espectros vibracionais deriva de medidas de absorção no infravermelho. Os estudos de Raman são relativamente escassos, em parte, devido a problemas de natureza fotoquímica.

Atribuições completas tem sido feitas para os hexacianoferratos, de simetria O_h , onde são esperados 13 modos fundamentais de vibração: ¹³⁸⁻¹³⁹ $2A_{1g}$, $2E_g$, T_{1g} , $4T_{1u}$, $2T_{2g}$ e $2T_{2u}$. Desses, 6 são ativos no Raman (A_{1g} , E_g e T_{2g}), 4 ativos no infravermelho (T_{1u}) e 3 são inativos (T_{1g} e T_{2u}). Um quadro de atribuições, baseado no trabalho de Griffith e Turner¹³⁸ pode ser visto na Tabela VIII da p. seguinte. As constantes de força calculadas para as ligações Fe-C e CN apresentam-se iguais a 2,3 e 16,0 mdyn/Å para o ferrocianeto, e 2,4 e 16,6 mdyn/Å para o ferricianeto.

Apesar de serem numerosas as informações sobre os espectros vibracionais dos cianoferratos^{34, 69, 73, 84, 140-143}, a maioria é voltada para fins de caracterização e sua utilização direta em estudos de correlação exige muita cautela. Tentativas preliminares deste autor de sistematizar as informações existentes sobre as frequências vibracionais dos grupos CN nos inúmeros cianoferratos não foram satisfatórias.

Por isso, com a preocupação de colher dados comparativos sobre as frequências vibracionais nos complexos de pentacianoferrato(II), os espectros de absorção no infravermelho foram nova-

Tabela VIII - Frequências Vibracionais dos Íons $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ (cm^{-1})

A_{1g}		E_g		F_{1u}			F_{2g}		Referências
ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_6	ν_7	ν_8	ν_{10}	ν_{11}	
ν_{CN}	ν_{MC}	ν_{CN}	ν_{MC}	ν_{CN}	δ_{MCN}	ν_{MC}	δ_{MCN}	δ_{CMC}	
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$									
2098	396	2062	376	2044	583	416	510	105	Griffith e Turner ¹³⁸
2093,6	393,3	2058,0	410,0				508,7	93,0	Swanson, Rafalko ¹⁴⁴
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$									
2135	392	2130		2118	506	389	420		Griffith e Turner ¹³⁸
2132,3	388,0	2124,7	383,0					101,1	Swanson, Rafalko ¹⁴⁴

mente tirados, em aparelho de alta resolução (Perkin Elmer Mod 180), com a amostra sólida dispersa em Nujol. Os valores medidos para as vibrações do grupo cianeto, podem ser vistos na Tabela IX da próxima página.

Numa simetria C_{4v} as frequências de estiramento CN transformam-se de acordo com as representações $2A_1$ (ativas no Raman e no IV), B_1 (ativa no Raman) e E (ativa no Raman e IV). Assim, na região do estiramento CN ($2200-2000\text{ cm}^{-1}$) três bandas seriam esperadas nos espectros de absorção no infravermelho. Na prática, isso nem sempre é observado. Exemplos típicos de bandas de absorção na região do estiramento CN podem ser vistos na Figura 15.

Tomando como base o espectro do íon nitroprussiato (Fig. 15), pode-se constatar a existência de sete máximos (incluindo inflexões) na região em questão, dos quais três são de intensidade média e forte, e as demais fracas. Através de medidas de polarização em monocristal, Tosi¹⁴⁵ atribuiu as duas bandas de frequências mais altas e de intensidade média, como sendo do tipo A_1 , (uma para o CN axial, em frequência mais alta, e outra para o CN equatoriais). A banda mais intensa e larga, foi atribuída à vibração duplamente degenerada, E . O aparecimento das demais bandas, de intensidade fraca, foi atribuída a efeitos isotópicos (^{13}CN).

Nos demais exemplos, uma das características em comum, é a presença de um pico fino, de intensidade fraca ou média, sempre em frequências mais altas, na região do estiramento CN. A esse pico, por analogia com o nitroprussiato, pode ser sugerida uma atribuição do tipo A_1 , envolvendo o cianeto axial. As frequências vibracionais

Tabela IX - Frequências Vibracionais de Complexos de Pentacianoferato(II), (cm^{-1} , Nujol).

Complexos	$\nu_{\text{CN}}^{\text{ax}}$	$\nu_{\text{CN}}^{\text{eq}}$	δ_{FeCN}	$\nu_{\text{Fe-C}}$	Referências
$\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2175 m	2162 b 2159 s 2144 s 2128 b 2010 w 2100 w	662 m^{a} 500 w	650 m^{a} 470 w 425 s	este trabalho
$\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}$	2128 w 2114 w	2094 s	634 s^{c} 595 m	435 w	ibidem
$\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{dmsO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2106 w	2080 b 2059 s	570 s	430 m 400 m	ibidem
$\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{PPh}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2096 m 2088 w	2074 w 2058 b 2050 s 2040 b	573 s	430 w	ibidem
$\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{AsPh}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	2097 m	2079 w 2068 m 2052 b 2043 s 2016 b	570 s	435 ? 385 ?	ibidem
$\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{SbPh}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	2093 m	2070 b 2057 s 2040 s 2024 b	570 s	415 ? 435 ?	ibidem
$\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CN} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$		2057 s	589 s	432 m	ibidem

- continuação -

Complexos	CN ^{ax}	CN ^{eq}	FeCN	Fe-C	Referências
$\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{MPz} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2098 w	2056 s	560 s	420 ?	este trabalho
$\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{Pz} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2093 w	2060 b 2048 s	571 s	425 ? 380 ?	ibidem
$\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{isonic.} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2088 w	2048 s	572 s	415 ?	ibidem
$\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{py} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2091 w	2048 s	570 w	410 ? 380 ?	ibidem
$\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{pypyCH}_3 \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O}$	2088 w 2080 w	2057 b 2052 b 2044 s	571 s	390 ?	ibidem
$\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{pyCH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2088 b	2048 s	570	415 ?	ibidem
$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{imid.} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2085 w	2045 s 2014 b	570 s	420 ?	71,72 Toma e Martins
$\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{gly.} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2080 w	2045 s 2028 b	570 s	390 ?	ibidem
$\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2088 w	2044 s 2032 b	570 s	400 m	este trabalho

- a) Fe-NO e Fe-N, respectivamente, b) ombro ou inflexão,
c) Fe-CO . w = fraca, m = média, s = forte, ?=banda fraca, duvidosa.

Figura 15. Bandas de estiramento CN, no infravermelho, para os complexos de pentacianoferrato(II) com a) NO^+ , b) dimetil sulfóxido, e c) isonicotinamida. (Nujol, Perkin-Elmer 180).

dos cianetos equatoriais, do tipo A_1 e E são provavelmente muito próximas. Na maioria dos casos, essas transições ocorrem superpostas, dando origem a uma banda larga e assimétrica. Exemplos típicos estão mostrados na Figura 15.

É comum, em amostras bem cristalinas, a ocorrência de desdobramentos ou de picos finos, de intensidade fraca, como no caso do nitroprussiato. Na opinião deste autor, além dos possíveis efeitos isotópicos decorrentes do ^{13}C natural (1,1% de abund. rel.), as interações eletrostáticas e de pontes de hidrogênio no sólido devem contribuir em larga extensão para os desdobramentos dos picos de estiramento CN. Esse tipo de suposição encontra apoio nos estudos de difração de raios-X, mencionados no Cap. II.1.

Assim, para fins de comparação, as frequências de estiramento CN foram reunidas, na Tabela IX, em dois grupos: um correspondente ao CN axial, e outro, aos cianetos equatoriais. Através da sequência apresentada nessa tabela, pode-se notar claramente as tendências das variações nas frequências de estiramento CN, em função da natureza do sexto ligante, L, nos complexos.

O aumento da capacidade π -receptora do ligante resulta num deslocamento da frequência de estiramento CN para valores mais altos, implicando num aumento da força dessa ligação. Esse fato pode ser analisado de maneira mais simples, com o auxílio das estruturas de ressonância abaixo:

(I)

(II)

Ligantes L, atuando como doadores- σ , não conseguem competir com os cianetos em termos de interações de retrodoação com o íon metálico. Favorecem desse modo, a estrutura I. Ligantes π -receptores atuando de maneira oposta, diminuem a retrodoação para os cianetos, favorecendo a estrutura II.

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

Correlações diretas entre as frequências de estiramento CN axiais e equatoriais, com os deslocamentos químicos ^{13}C nessas mesmas posições, podem ser constatadas na Figura 16 da p. seguinte. No caso dos cianetos equatoriais, a média dos valores das frequências no infravermelho, nessa região de estiramento, foi usada como base para correlação.

As equações, obtidas por regressão linear, podem ser expressas da seguinte maneira:

$$\delta_{(^{13}\text{CN})_{\text{ax}}} = (1142 \pm 1838) - (0,4629 \pm 0,0365) \nu_{(\text{CN})_{\text{ax}}} \quad \text{II.23}$$

$$\delta_{(^{13}\text{CN})_{\text{eq}}} = (1165 \pm 1634) - (0,4810 \pm 0,0338) \nu_{(\text{CN})_{\text{eq}}} \quad \text{II.24}$$

Ao contrário das bandas de estiramento CN, as bandas de deformação, Fe-CN localizadas ao redor de 570 cm^{-1} mostram-se pouco sensíveis aos efeitos da coordenação. As bandas de estiramento Fe-C ou Fe-L, que poderiam ser de grande utilidade para fins de correlação, são, na maioria dos casos, pouco definidas.

Figura 16. Correlação dos deslocamentos químicos (^{13}C) dos cianetos axiais e equatoriais, com as frequências de estiramento correspondentes, no infravermelho. ($\circ$ axial, $\bullet$ equatorial)

A baixa intensidade dessas bandas e sua localização em frequências mais afastadas do infravermelho, faz com que sejam frequentemente encobertas por bandas mais intensas, ou então confundidas com bandas de combinação e overtones.

As influências da coordenação sobre os espectros vibracionais dos ligantes coordenados não podem ser generalizados. No caso do nitroprussiato, a banda de estiramento NO é bastante larga e intensa, apresentando uma frequência de 1940 cm^{-1} . Comparado com as frequências do íon NO^+ , 2220 cm^{-1} e do radical NO, 1876 cm^{-1} , conclui-se que o grupo nitrosila coordenado ao íon pentacianoferrato, apresenta caráter catiônico. Esse resultado é consistente com os cálculos SCCC-MO efetuados por Manoharan e Gray¹⁰² nesse complexo. Em complexos em que o NO apresenta caráter aniônico, como o $\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}^{3-}$, a frequência de estiramento NO desloca-se para a faixa de $1700\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$.

No complexo carboniloprussiato, $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CO}^{3-}$, a frequência de estiramento CO de $2000\text{--}1980\text{ cm}^{-1}$, é bem menor que a observada na molécula isolada ($2143,16\text{ cm}^{-1}$), sendo comparável com a de complexos do tipo $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ e $\text{W}(\text{CO})_6$ (respectivamente, 2000 , 2004 e 1998 cm^{-1}), onde o íon metálico, formalmente neutro, apresenta forte propriedades retrodoadoras. O abaixamento da frequência de estiramento CO, como no caso dos cianetos, provém da população dos orbitais antiligantes vazios através da retrodoação, diminuindo a ordem da ligação.

Espectros dos Complexos de Pentacianoferrato(III)

Os espectros de absorção no infravermelho de complexos de pentacianoferrato(III) mostram diferenças nítidas em relação aos dos complexos correspondentes na forma reduzida. Embora os dados compilados na Tabela X da p. seguinte, não sejam suficientes para um estudo de correlação, pode-se notar que as frequências de estiramento CN deslocam-se para a região de $2110-2150\text{ cm}^{-1}$, enquanto as frequências de deformação Fe-CN diminuem para $490-520\text{ cm}^{-1}$. As intensidades das bandas são bastante afetadas com a oxidação do íon metálico. As bandas de estiramento CN tornam-se geralmente mais finas, ao passo que as de deformação Fe-CN diminuem consideravelmente de intensidade. A grande intensificação da banda de estiramento Fe-C na região de $380-405\text{ cm}^{-1}$ facilita a identificação dessa transição.

Tabela X. Frequências Vibracionais Para Complexos de Pentaciano-
ferrato(III).

Complexo	ν_{CN}	$\delta_{\text{Fe-CN}}$	$\nu_{\text{Fe-C}}$ Fe-L	Referências
$\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{PPh}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2117s 2044m			69 Nast e Kruger
$\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{AsPh}_3$	2129s 2056s			ibidem
$\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{SbPh}_3$	2113m, ^b 2052s			ibidem
$\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3$	2140m 2150m 2123s 2068w	598w	405s	141 Tosi e Danon
$\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2$	2140 ^b 2122s 2080s 2065w	498w	403s	ibidem
$(\text{TBA})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NCS}$ TBA=tetrabutil amônio.	2117 ^b 2113s 2103s ^a 2070 ^b	495w	390s 355m	Guttermann e Gray ¹¹²
$(\text{TBA})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{N}_3$	2096s 2031s ^a	500w	380s 360 ^b	ibidem
$(\text{TBA})_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NCSe}$	2118 ^b 2112s 2102s 2096m 2065s ^a	493m	384s 348w	ibidem

a) estiramento NCS, N_3 ou NCSe, respect., b) ombro

CIANOFERRATOS:

Parâmetros Cinéticos,

Termodinâmicos, e

Eletroquímicos.

III. CIANOFERRATOS: Parâmetros Cinéticos, Termodinâmicos e Eletroquímicos.

No estudo da reatividade dos compostos de coordenação, torna-se de grande importância o conhecimento de aspectos relacionados com:

a) a velocidade ou o grau relativo de dificuldade com que as ligações são formadas ou rompidas,

b) a estabilidade termodinâmica, expressa pela constante de equilíbrio, ou por meio das variações entálpicas e entrópicas,

c) a maior ou menor resistência às mudanças nos estados formais de oxidação, expressa pelos potenciais de reação, ou pelas velocidades de transferência de elétrons.

Esses aspectos, que geralmente descrevem o comportamento químico de um complexo em solução, dependem intrinsecamente de parâmetros estruturais, visto que as transformações químicas são antes de tudo, eletrônicas.

III.1 -Cinética de Formação dos Complexos de Pentacianoferrato(II)

O problema da substituição no íon aquopentacianoferrato (II) foi abordado cineticamente por Toma e Malin²⁷ em 1973, e a partir de então, os estudos se desenvolveram muito rapidamente.

Pode-se dizer que a característica marcante do íon $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}^{3-}$, é a presença de 5 ligantes cianetos fortemente ligados ao metal, e que proporcionam o campo necessário à manutenção da configuração de baixo-spin, independentemente do sexto ligante. Assim, contrastando com o caráter inerte dos cianetos, a água coordenada apresenta-se lábil em solução.

As reações de substituição nesse íon, em virtude de serem rápidas, necessitam do emprego de técnicas especiais, como a de "stopped-flow", e devem ser conduzidas em condições mais diluídas possíveis (p.ex. 10^{-5}M) a fim de evitar a sua dimerização.

As leis de velocidade para a reação global,

apresentam-se tipicamente de segunda ordem,

$$v = \frac{-d [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}^{3-}]}{dt} = \frac{-d [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{n-3}]}{dt} = k_L [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}^{3-}][\text{L}]$$

III.1

Entretanto, os estudos são geralmente feitos em condições de pseudo primeira ordem, isto é, na presença de excesso do ligante L, com respeito ao íon aquopentacianoferrato(II), tal que

$$-\frac{d[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}^{3-}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}^{3-}]} = k_{\text{obsd}} \cdot dt \quad \text{III.2}$$

$$e \quad k_{\text{obsd}} = k_L \cdot [L]$$

Determinando-se os valores das constantes cinéticas de pseudo primeira ordem, k_{obsd} , para diversas concentrações do ligante L, os valores correspondentes para a constante de segunda ordem k_L , podem ser obtidos.

Os valores de k_L , medidos para uma série de ligantes com diferentes cargas e basicidades encontram-se compilados na Tabela XI, juntamente com os parâmetros de ativação correspondentes, calculados através da equação

$$k_r = \kappa \frac{kT}{h} \cdot e^{-\Delta H^\ddagger/RT} \cdot e^{\Delta S^\ddagger/R} \quad \text{III.3}$$

onde k_r é a constante de velocidade da reação; κ , o coeficiente de transmissão, suposto unitário; k , a constante de Boltzmann; T , a temperatura Kelvin; h , a constante de Planck, e R , a constante universal dos gases.

Os dados mostrados na Tabela XI referem-se a uma diversidade de condições, como força iônica, pH, e natureza variável de eletrólitos, devendo também ser notado que alguns ligantes apresentam mais que um ponto de coordenação.

Através de uma análise minuciosa dos exemplos compilados nessa tabela, as seguintes observações podem ser feitas:

- a) Para ligantes neutros, os valores de k_L apresentam-se relativamente constantes, independentemente da natureza ou da basicida-

Tabela XI. Constantes de Velocidade e Parâmetros de Ativação para Reações de Substituição no Íon $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}^{3-}$, por ligantes L.

L =	μ^a	k_L $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$\Delta H^\ddagger$ kcal/ mol	$\Delta S^\ddagger$ kcal/ mol	Referências
CO	0,100	310	15,1	+ 3	Toma e Moroi ¹⁴⁶
$\text{SO}(\text{CH}_3)_2$	0,100	370			Toma et al ⁷¹
	1,00	240	15,4	+ 2	ibidem ⁶³
metionina sulfóxido	0,100	312	14,6	+ 2	Toma e Batista ^{64,66}
	0,50	380	15,4	+ 5	Toma e Malin ²⁷
	1,00 ^b	300	16,5	+ 8	Davies et al ¹⁴⁷
	0,100	385			Toma e Malin ²⁷
	0,50	365	15,1	+ 7	ibidem
	1,00	360			ibidem ¹⁴⁸
	c	408	15,6	+ 6	Asperger et al
	0,50	354	15,1	+ 4	Toma e Malin ²⁷
	0,50	295	15,8	+ 6	ibidem ^{64,66}
	0,10	420			Toma e Batista
	0,100	383			Haim et al ⁷⁶
	0,100	235 ^d			ibidem
	0,100	413			ibidem ⁷⁶
	0,100	223 ^d			ibidem ¹⁴⁸
	c	730 ^e	16,0	+ 8	Asperger et al
	0,100	270			Haim et al ⁷⁶

L=	μ^a	k_1 $M^{-1}s^{-1}$	$\Delta H^\ddagger$ kcal/ mol	$\Delta S^\ddagger$ kcal/ mol	Referências
	0,100	453			Haim et al ⁷⁶
	0,100	638			ibidem
	0,100	410			ibidem
	c	110	16,5	+ 6	Asperger et al ¹⁴⁸
	0,10 1,00	240 212	15,2	+ 3	Toma et al ⁷¹
Histidina	0,100 0,500 1,00	315 233 184	15,4	+ 5	ibidem
	0,100	365	14,7	+ 2	Toma e Moroi ¹⁴⁶
	0,100	425	15,2	+ 6	Toma et al ⁷⁰
CN^-	1,00 ^b c	29,9 21	18,4 15,8	+10 + 0,5	Davies et al ¹⁴⁷ Asperger et al ¹⁴⁸
NO_2^-	1,00 ^b c	38,8 24	18,5 14,5	+11 - 4	Davies et al ¹⁴⁷ Asperger et al ¹⁴⁸
SCN^-	c	72	14,5	- 2	ibidem
SO_3^{2-}	c	3	16,3	- 2	ibidem
$Fe(CN)_6^{4-}$	1,00 ^b	59	15,3	- 8	James e Murray ¹⁴⁹

L=	μ^a	k_L $M^{-1}s^{-1}$	$\Delta H^\ddagger$ kcal/ mol	$\Delta S^\ddagger$ kcal/ mol	Referências
$Co(CN)_6^{3-}$	1,00 ^b	2,9	18,0	+ 4	James e Murray ¹⁴⁹
$NH_2CH_2COO^-$	0,100	28,0	14,7	- 3	Toma et al ⁷¹ ,
	0,50	41,			ibidem
	1,00	46,			ibidem
metionina-	0,100	102 ^e	14,8	+ 1	Toma e Batista ^{64,66}
sulfóxido ⁻¹	0,100	77,5 ^f			
	0,100	24,5 ^g			
metionina	0,100	43,2	14,1	- 4	ibidem
sulfona ⁻¹					
$\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \text{CH}_3^+$	0,100	2400			Toma e Malin ²⁷
	1,00	550	16,8	+10	ibidem
$2+ \text{pzRu}(NH_3)_4 \text{pzFe}(CN)_5^{3-}$	0,100	1680	14,3	+ 4	Toma ⁸²
$\text{pzRu}(NH_3)_4 \text{pz}^{2+}$	0,100	6900	15,1	+10	ibidem
$\text{pzRu}(NH_3)_5^{2+}$	0,100	3100			Toma e Santos ⁷⁹
	0,200	1580			
$Co(en)_2 \text{pzCO}_2^{2+}$	0,200	2600	15,3	+ 8	Toma ⁸⁰

a) perclorato de lítio, exceto quando especificado, b) perclorato de sódio, c) força iônica não especificada, d) coordenação pela nitrila, e) coordenação mista, f) coord. pelo S g) coordenação pelo N.

de dos mesmos.

- b) As entalpias de ativação também se apresentam relativamente cons tantes, sendo as entropias de ativação ligeiramente positivas para os ligantes neutros.
- c) para ligantes negativos, observa-se uma diminuição de cerca de dez vezes no valor das constantes de velocidade, ao passo que para ligantes positivos, observa-se um efeito oposto.
- d) as entalpias de ativação não são muito afetadas pelas cargas dos ligantes, sendo comparáveis às das reações com ligantes neutros.
- e) as entropias de ativação tendem para valores negativos, em se tratando de ligantes aniônicos, e para valores positivos, em se tratando de ligantes catiônicos.
- f) os efeitos de força iônica, tomando como base os ligantes positi vos, neutros ou negativos, apresentam-se contrastantes. As velo cidades diminuem com a força iônica, para ligantes positivos, po rém crescem, no caso de ligantes negativos. Para ligantes neu- tros, observa-se uma ligeira diminuição das velocidades com a força iônica.

A ausência de dependência das constantes de velocidade e das entalpias de ativação com respeito à natureza dos ligantes de entrada é indicativa de um mecanismo dissociativo, onde a etapa de terminante é a da saída da água coordenada ao íon pentacianoferra to(II).

A diferenciação básica de um mecanismo associativo de outro associativo, está na natureza do estado de transição formado

em cada caso. No mecanismo associativo, as influências do ligante na formação do estado de transição manifestam-se bem mais intensamente que no processo dissociativo. As características do ligante são incorporadas naturalmente ao complexo ativado, indo influir decisivamente no caminho da reação. No mecanismo dissociativo, o afastamento progressivo do ligante coordenado leva à formação de um complexo ativado que se confunde muitas vezes com o próprio intermediário de número de coordenação reduzido.

É comum nos processos dissociativos, admitir-se a hipótese de que a entrada do ligante atacante possa ocorrer de modo síncrono com respeito à saída do outro ligante. Conforme representado abaixo,

Isso levaria à formação de ligações parciais em maior ou menor extensão no complexo ativado, introduzindo algum grau de dependência das constantes de velocidade com respeito à natureza do ligante atacante.

O esquema assim proposto é, na realidade, intermediário entre um processo tipicamente dissociativo e outro, associativo. Muitos autores costumam designar essa situação como de intercâmbio (interchange) I, que pode tender ao caso associativo ou dissociativo, onde recebe a denominação I_a ou I_d , respectivamente.

No mecanismo dissociativo, a possibilidade da entrada concomitante irá depender do espaço livre disponível que é gerado

gradativamente com o afastamento do ligante, e também, dos rearranjos possíveis na esfera de coordenação. Alguma confusão tem surgido na literatura, em virtude da diferença de nomenclatura ou da conceituação utilizada nos trabalhos. Por exemplo, alguns autores adotam a definição de intercâmbio dissociativo, I_D , para processos hipotéticos onde as etapas de entrada e saída dos ligantes seriam síncronas, porém somente o ligante de saída teria influência na velocidade da reação.

O caso acima torna-se pouco provável nos mecanismos dissociativos, visto que o processo síncrono implica na formação simultânea de ligações, com alterações óbvias nas estruturas dos complexos ativados, e ao mesmo tempo, introduz a dependência com respeito à natureza do ligante de entrada. Por isso, no presente estudo, o caso limite, puramente dissociativo, será considerado como aquele onde as interações com o ligante de ataque somente se tornam importantes quando, devido ao afastamento progressivo, as influências do ligante de saída já não se fizerem sentir na reatividade do complexo. Nesse caso, a etapa determinante da velocidade torna-se função exclusiva do ligante de saída.

A interpretação dos dados apresentados na Tabela XI pode ser feita segundo um esquema dissociativo mais amplo, proposto por Eigen¹⁵⁰ de modo a incluir a participação de complexos de esfera externa, ou pares iônicos, nos mecanismos de substituição.

Nesse esquema, conforme mostrado abaixo,

a etapa 1-2 representa o equilíbrio de associação de esfera externa, cuja constante depende das cargas e dos raios iônicos dos reagentes, assim como da concentração dos eletrólitos presentes.

Existem dois caminhos possíveis de reação, isto é 1-2-5 e 1-3-5. O primeiro identifica-se com um processo dissociativo limite, onde a saída da água coordenada (etapa 1-3) cons-titui a etapa determinante da velocidade da reação. O caminho 1-3-5 é caracterizado pela associação prévia dos reagentes, formando um complexo de esfera externa, onde após a saída da água coordenada (etapa 2-4) ocorre a entrada do ligante L.

O caminho 1-2-5 é favorecido no caso de reações de complexos de pentacianoferrato(II) com ligantes catiônicos, em virtude da facilidade de formação de complexos de esfera externa. No caso de ligantes neutros ou aniônicos em concentrações não muito altas, o caminho 1-3-4 torna-se mais provável, visto que a maior parte do complexo deve encontrar-se sob a forma livre.

Assumindo-se a hipótese de estado estacionário para o intermediário pentacoordenado, Fe(CN)_5^{3-} , solvatado, a cons-tante de velocidade de pseudo primeira ordem pode ser expressa por

$$k_{\text{obsd}} = \frac{k_{13} \cdot k_{34} [L]}{k_{31} + k_{34} [L]} \quad \text{III.4}$$

ou, ainda

$$k_{\text{obsd}} = \frac{k_{13}}{k_{31}} \cdot k_{34} [L] = k_L [L] \quad \text{III.5}$$

visto que $k_{31} \gg k_{34} [L]$, por já englobar a concentração da água (55,5 M).

Considerando que as constantes de entrada e saída da água no complexo, k_{13} e k_{31} são as mesmas para a série de reações em estudo, as variações nas constantes de velocidade de formação, k_L , decorrem das diferenças nas velocidades de difusão dos ligantes em solução (k_{34}).

As constantes de velocidade de reações controladas por difusão podem ser descritas pela equação de Smoluchowski,

$$k_{\text{dif}} = 4 \cdot \pi \cdot N \cdot (D_A + D_B)(r_A + r_B) \quad \text{III.6}$$

onde, após a substituição do coeficiente de difusão, D , pela equação de Stokes-Einstein,

$$D_A = \frac{kT}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r_A} \quad \text{e} \quad D_B = \frac{kT}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r_B}$$

se obtém

$$k_{\text{dif}} = \frac{2 RT}{3 \cdot \eta} \cdot \frac{(r_A + r_B)^2}{r_A \cdot r_B} \quad \text{III.7}$$

Essa equação aplica-se a espécies neutras, e indica que a constante de velocidade de uma reação controlada por difusão depende das dimensões das espécies, assim como da viscosidade do meio.

No caso de íons, a equação III.7 pode ser corrigida pelos efeitos interiônicos,²⁴

$$k'_{\text{dif}} = k_{\text{dif}} \cdot \frac{\delta}{(e^{\delta} - 1)} \quad \text{III.8}$$

$$\text{sendo} \quad \delta = \frac{U(a)}{kT} = \frac{Z_A \cdot Z_B \cdot e^2}{\epsilon \cdot k \cdot T \cdot a(1 + \kappa a)} \quad \text{III.9}$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{8 \cdot \pi \cdot N \cdot e^2 \cdot u}{1000 \cdot \epsilon \cdot k \cdot T}} \quad \text{III.10}$$

onde Z_A , Z_B são as cargas dos íons; ϵ , a constante dielétrica; k , a constante de Boltzmann, e a , a distância de contacto entre os reagentes.

Para ligantes neutros, de dimensões comparáveis, as constantes de velocidade k_{34} são semelhantes, de modo que as velocidades específicas de formação (k_L) permanecem praticamente invariáveis. No caso de ligantes iônicos, as constantes de velocidade k_{34} (e também k_L), passam a variar em função das cargas, e também da força iônica do meio. As variações teóricas, previstas pela equação III.8, podem ser vistas na Tabela XII.

Para ligantes aniônicos, as velocidades de difusão são retardadas pelo fator eletrostático da equação III.9, crescendo porém com a força iônica. No caso de ligantes catiônicos, observa-se um efeito oposto. A concordância entre o comportamento observado, e o previsto para as constantes de velocidade é bastante satisfatório.

Tabela XII. Fatores de correção calculados para os efeitos inter-iônicos nas velocidades de difusão.

força iônica	$Z_A \cdot Z_B$	$k'_{dif} \text{ (íons)} / k_{dif} \text{ (molec.)}$		
		$a = 5 \text{ Å}$	$7,5 \text{ Å}$	$10,0 \text{ Å}$
0,100	+ 6	0,019	0,132	0,289
	+ 3	0,175	0,399	0,562
	0	1	1	1
	- 3	3,02	2,02	1,44
	- 6	5,72	3,37	2,41
0,500	+ 6	0,074	0,066	0,487
	+ 3	0,313	0,565	0,709
	0	1	1	1
	- 3	2,313	1,615	1,36
	- 6	4,07	2,39	1,79
1,00	+ 6	0,129	0,389	0,581
	+ 3	0,397	0,641	0,77
	0	1	1	1
	- 3	2,02	1,47	1,27
	- 6	3,40	2,05	1,58

25,0 °C , solução aquosa.

No caso de ligantes catiônicos, a possibilidade de formação de complexos de esfera externa torna a sequência 1-3-5 mais provável. Para essa sequência, a seguinte expressão pode ser derivada:

$$k_{\text{obsd}} = \frac{k_{\text{O.S.}} \cdot k_{24} [L]}{1 + k_{\text{O.S.}} [L]} \quad \text{III.11}$$

onde $k_{\text{O.S.}} = k_{12}$, é a constante de formação do complexo de esfera externa (O.S. = Outer Sphere). Essa constante pode ser avaliada através da equação de Eigen-Fuoss¹⁵¹,

$$k_{\text{O.S.}} = \frac{4 \cdot \pi \cdot N \cdot a^3}{3000} \cdot e^{-U(a)/kT} \quad \text{III.12}$$

onde $U(a)$, é o potencial interiônico de Debye-Huckel (eq. III.9).

Valores de constantes de associação de esfera externa, calculados através da equação III.12 podem ser vistos na Tabela XIII, abaixo:

Tabela XIII. Constantes teóricas de associação iônica de esfera externa. (Solução aquosa, 25 °C)

força iônica	$Z_A \cdot Z_B$	$k_{\text{O.S.}} (M^{-1})$		
		$a = 5,0 \text{ \AA}$	$7,5 \text{ \AA}$	$10,0 \text{ \AA}$
0,100	- 9	1664	139	61
	- 6	95,6	27,5	21,1
	- 3	5,5	5,4	7,3
1,00	- 9	43,0	12,9	11,4
	- 6	8,3	5,6	6,9
	- 3	1,6	2,4	4,2

Para ligantes catiônicos de baixa carga, (p.ex. MPz^+), o produto $K_{0.S.}$ L é geralmente pequeno e pode ser desprezado no denominador da equação III.11. Desse modo, a constante de velocidade reduz-se a

$$k_{\text{obsd}} = K_{0.S.} k_{24} \cdot [L] = k_L [L] \quad \text{III.13}$$

identificando-se com o comportamento típico de pseudo-primeira ordem observado na maioria das reações. Para o caso do íon N-metil pirazínio, as constantes de velocidade de 2400 e 550 $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$, após corrigidas pelas associações de esfera externa (Tab. XIII), resultam 436 e 343 s^{-1} , para força iônica 0,100 e 1,00, respectivamente. Esses valores são comparáveis aos observados para os ligantes neutros.

Uma evidência experimental bem definida, da sequência 1-2-5 foi obtida por Toma, Oliveira e Giesbrecht¹⁵² na reação do íon $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}^{3-}$ com o complexo $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OS}(\text{CH}_3)_2^{3+}$:

Nesse sistema, a constante de formação do complexo de esfera externa sendo bastante alta (350 M^{-1}) faz com que o produto $K_{0.S.} \cdot [L]$ chegue a predominar no denominador da equação III.11, gerando um comportamento de saturação para a constante de velocidade observada em função da concentração do ligante L . O valor da constante de

velocidade, para a substituição no complexo de esfera externa, é igual a 20 s^{-1} , a 25°C , e força iônica $0,100 \text{ M}$ em LiClO_4 .

Conforme foi constatado por Toma e Oliveira¹⁵³, a formação dos complexos de esfera externa é governada essencialmente por fatores entrópicos favoráveis. Sendo as entalpias de associação geralmente próximas de zero, a formação de complexos de esfera externa não afeta as entalpias de ativação para as reações de substituição no íon $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}^{3-}$ com ligantes catiônicos. Os valores das entropias de ativação tornam-se entretanto mais positivos, em relação às reações de substituição com ligantes neutros ou aniônicos.

É interessante notar que ligantes zwitteriônicos, como é o caso dos aminoácidos citados na tabela XI, comportam-se como ligantes neutros, apesar da existência de cargas localizadas na molécula. Entretanto, o complexo assimétrico, $^{2+}\text{pz}(\text{NH}_3)_4\text{RupzFe}(\text{CN})_5^{3-}$ apesar de ser aniônico, apresenta um comportamento mais próximo de ligantes catiônicos. Nesse caso, é provável a ocorrência de orientação preferencial no terminal positivo em direção ao íon pentacianoferato(II), estabilizando o complexo de esfera externa.

III.2 - Cinética de Substituição em Complexos de Pentacianoferrato(II).

As reações de substituição em complexos de pentacianoferrato(II) representadas por

contrastam com as reações de formação, não apenas pela menor velocidade com que se processam, mas também pelo comportamento cinético bastante característico. As constantes de velocidade dessas reações variam de modo não linear com a concentração dos ligantes de entrada, X, tendendo para um nível de saturação, em valores suficientemente altos da mesma. Um ponto importante é que as constantes de velocidade, no nível de saturação, tornam-se independentes da natureza do ligante de entrada, o que constitui um indício bastante forte de mecanismo dissociativo limite.

No esquema dissociativo proposto por Toma e Malin^{26,73},

o intermediário $\text{Fe}(\text{CN})_5^{3-}$ formado, equilibra-se rapidamente com respeito à água, presente em muito maior excesso que os ligantes X ou L. Contudo, sendo lábil, o íon $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}^{3-}$ não se acumula durante a reação, deixando de ter influência na velocidade de substituição.

Mediante tratamento de estado estacionário para o intermediário $\text{Fe}(\text{CN})_5^{3-}$, a seguinte lei de velocidade resulta para o mecanismo acima:

$$\frac{d[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{X}]}{dt} = - \frac{d[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]}{dt} = k_{\text{obsd}} [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]$$

onde $k_{\text{obsd}} = \frac{k_{-L} \cdot k_X [X] + k_{-X} \cdot k_L [L]}{k_X [X] + k_L [L]}$ III.14

Nessa equação, k_X e k_L representam as constantes de velocidade de formação dos complexos $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{X}^{n-}$ e $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{n-}$ já descritas no item anterior. O sinal negativo utilizado no índice das constantes é aqui introduzido, com o significado de dissociação, ou saída do ligante no complexo.

Essa equação permite descrever quantitativamente o comportamento de saturação observado nas reações de substituição dos complexos de pentacianoferrato(II). Em concentrações altas do ligante atacante X, o produto $k_X [X]$ predomina tanto no numerador como no denominador, reduzindo a expressão a

$$k_{\text{obsd}} = k_{-L} \quad \text{III.15}$$

Na ausência do ligante atacante, a constante de velocidade torna-se igual a k_{-X} ,

$$k_{\text{obsd}} = k_{-X} \quad \text{III.16}$$

Assim, partindo da concentração zero de X, até o nível de saturação, as constantes de velocidade observadas irão variar de k_{-X} até k_{-L} . Decorre pois, que se k_{-X} for menor que k_{-L} , as

velocidades irão crescer com o aumento da concentração de X; entretanto, se k_{-X} for maior que k_{-L} , as velocidades diminuirão com o aumento da concentração do ligante de entrada. Esse comportamento, que parece paradoxal, já foi constatado experimentalmente em inúmeros casos estudados pelo autor⁶³.

A consistência da equação III.14 foi exaustivamente testada nos últimos anos, variando-se a natureza dos ligantes de entrada, ou verificando-se a concordância obtida substituindo-se os valores das constantes determinadas independentemente.

Os valores de k_{-L} são de grande interesse, visto que estão relacionados diretamente com as propriedades coordenantes de L, nos complexos de pentacianoferrato(II). A estabilização associada ao ligante L no complexo, pode ser verificada através das barreiras de ativação para a saída do mesmo, medidas cineticamente. Desse modo, através de estudos sistemáticos, as constantes cinéticas se tornam instrumentos sensíveis de avaliação das características coordenantes dos ligantes.

Um conjunto bastante amplo de constantes de velocidade e de parâmetros de ativação para as reações de dissociação dos complexos de pentacianoferrato(II) pode ser visto na Tabela XIV, da página seguinte.

Nessa tabela, a ordenação apresentada para os ligantes de saída, com base nas suas constantes de velocidade, concorda com a esperada em termos de suas propriedades coordenantes, ou estruturais, apresentadas nos capítulos anteriores.

Tabela XIV. Constantes de Velocidade e Parâmetros de Ativação para a Substituição Dissociativa em Complexos de Pentacianoferrato(II).

L =	X =	μ^a	k_{-L} (s ⁻¹)	$\Delta H^\ddagger$ kcal/mol	$\Delta S^\ddagger$ cal/ mol.grau	Referências
CN ⁻	ONPh	0,275 ^c	7 x 10 ⁻⁹	30,4	~ 6 ^e	Legros ¹⁷
AsO ₃ H ₂ ⁻	ONPh	0,15 ^c	2,1 x 10 ⁻⁵	27,6	+12	ibidem
dmsO	MPz ⁺	1,00	7,5 x 10 ⁻⁵	26,5	+11	Toma et al. ^{63,73}
MPz ⁺	Pz	1,00	2,8 x 10 ⁻⁴	27,5	+18	Toma e Malin ²⁶
pzRu(NH ₃) ₄ . .pzFe(CN) ₅ ⁻	dmsO	0,015 0,100 0,200	9,2 x 10 ⁻⁵ 1,37x10 ⁻⁴ 1,57x10 ⁻⁴	29,6	+27	Toma ⁸²
SO ₃ ²⁻	ONPh	0,050 ^c	2,9 x 10 ⁻⁴	29,4	+24	Legros ¹⁷
Co(en) ₂ pzCO ₂ ²⁺	dmsO	0,200	3,14x10 ⁻⁴	25,4	+11	Toma ⁸⁰
pz	MPz ⁺	1,00	4,2 x 10 ⁻⁴	26,4	+14	Toma e Malin ²⁶ ^{64,66}
metionina- sulfóxido	isonic	0,100	1,5 x 10 ⁻⁴	26,6	+17	Toma e Batista
metionina- sulfoxido ¹	isonic	0,100	1,6 x 10 ⁻⁴	26,9	+18	ibidem
pzRu(NH ₃) ₄ pz	dmsO	0,015 0,100 0,200	5,7 x 10 ⁻⁴ 5,7 x 10 ⁻⁴ 5,6 x 10 ⁻⁴	28,6	+22	Toma ⁸² ibidem
N(1)Histid.	dmsO	0,100	5,3 x 10 ⁻⁴	25,2	+11	Toma et al. ⁷¹
4,4'bipiridila	MPz ⁺	1,00	6,2 x 10 ⁻⁴	26,5	+16	Toma e Malin ²⁶
isonic.	MPz ⁺	1,00	7,3 x 10 ⁻⁴	26,0	+14	ibidem

L =	X =	μ^a	k_{-L} (s ⁻¹)	$\Delta H^\ddagger$ kcal/ mol	$\Delta S^\ddagger$ cal/ mol.grau	Referências
py	MPz ⁺	1,00	1,10x10 ⁻³	24,8	+11	Toma e Malin ²⁶
	Pz	1,00	1,13x10 ⁻³			ibidem
4-pyCH ₃	MPz ⁺	1,00	1,15x10 ⁻³	24,0	+ 9	ibidem
imidazol	dmsO	0,100	1,33x10 ⁻³	24,3	+10	Toma et al ^{71,}
glicinato	dmsO	0,100	2,67x10 ⁻³	23,2	+ 7	ibidem
NH ₂ CH ₃	MPz ⁺	1,00	2,85x10 ⁻³	23,3	+ 8	Toma e Malin ⁸⁵
	isonic	1,00	2,86x10 ⁻³			ibidem
	py	1,00	2,79x10 ⁻³	24,7	+13	Katz et al ^{84,154}
NH ₂ (CH ₂) ₆ NH ₂	py	1,00 ^d	4,1 x10 ⁻³	24,1	+11	ibidem
NH ₂ (CH ₂) ₅ NH ₂	py	1,00 ^d	4,5 x10 ⁻³	24,9	+14	ibidem
NH ₂ (CH ₂) ₄ NH ₂	py	1,00 ^d	4,6 x10 ⁻³	24,7	+14	ibidem
NH ₂ (CH ₂) ₃ NH ₂	py	1,00 ^d	5,4 x10 ⁻³	24,7	+13	ibidem
NH ₂ (CH ₂) ₂ NH ₂	py	1,00 ^d	5,1 x10 ⁻³	23,2	+ 9	Blésa et al ¹⁵⁵
NH ₂ (CH ₂) ₃ CH ₃	py	1,00 ^d	5,6 x10 ⁻³	25,3	+16	Katz et al ^{84,154}
NH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	py	1,00 ^d	5,4 x10 ⁻³	25,6	+17	ibidem
NH ₂ CH ₂ CH ₃	py	1,00 ^d	5,7 x10 ⁻³	24,9	+15	ibidem
NH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	py	1,00 ^d	5,9 x10 ⁻³	23,4	+ 9	ibidem
NH ₂ (CH ₂) ₆ NH ₃ ⁺	py	1,00 ^d	5,3 x10 ⁻³	23,2	+ 9	ibidem
NH ₂ (CH ₂) ₅ NH ₃ ⁺	py	1,00 ^d	6,4 x10 ⁻³	24,3	+13	ibidem
NH ₂ (CH ₂) ₄ NH ₃ ⁺	py	1,00 ^d	6,9 x10 ⁻³	25,0	+15	ibidem
NH ₂ (CH ₂) ₃ NH ₃ ⁺	py	1,00 ^d	8,3 x10 ⁻³	24,1	+13	ibidem
NH ₂ (CH ₂) ₂ NH ₃ ⁺	py	1,00 ^d	1,04x10 ⁻²	23,9	+12	Blésa et al ¹⁵⁵

L =	X =	μ^a	k_{-L} (s ⁻¹)	$\Delta H^\ddagger$ kcal/ mol	$\Delta S^\ddagger$ cal/ mol.grau	Referências
NH(CH ₃) ₂	py	1,00 ^d	6,3 x10 ⁻³	24,0	+12	Katz et al ^{84,154}
morfalina	py	1,00 ^d	5,2 x10 ⁻³	24,7	+14	ibidem
piperidina	py	1,00 ^d	7,0 x10 ⁻³	22,7	+ 7	ibidem
N(CH ₃) ₃	py	1,00 ^d	1,7 x10 ⁻²	21,9	+ 7	ibidem
NH ₃	MPz ⁺	1,00	1,75x10 ⁻²	22,4	+ 8	Toma e Malin ⁸⁵
	isonic	1,00	1,74x10 ⁻²			ibidem ¹⁵⁶
	py	1,00 ^b	1,75x10 ⁻²			James e Murray
	py	1,00	1,60x10 ⁻²	24,4	+15	Katz et al ^{84,154}
	ONPh	0,10 ^c	2,0 x10 ⁻²	23,0	+11	Legros ¹⁷
Co(CN) ₆ ³⁻	py	1,00 ^b	1,75x10 ⁻²	19,3	+ 7	James e Murray ¹⁴⁹
Fe(CN) ₆ ⁴⁻	py	1,00 ^b	1,81x10 ⁻²	21,9	- 2	ibidem
metionina sulfona	dmsa	0,100	2,10x10 ⁻²	22,3	+14	Toma e Batista ^{64,66}
	isonic	0,100	2,10x10 ⁻²			ibidem
NH ₂ C ₆ H ₁₁	py	1,00 ^b	2,31x10 ⁻²	23,1	+11	Katz et al ^{84,154}
N(3)-Histid.	dmsa	0,100	1.09x10 ⁻¹	21,8	+10	Toma et al ⁷¹
Quinoxalina	dmsa	0,100	6,2 x10 ⁻¹	19,6	+ 4	Toma et al ⁷⁰

a) perclorato de lítio, exceto quando especificado. b) perclorato de sódio, c) tampão, borax, d) cloreto de sódio, e) extrapolado.

A existência de uma correlação cinético-estrutural pode ser constatada na Figura 17 da página seguinte, onde as constantes de velocidade de saída de L estão representadas em função das energias das transições de campo ligante, nos complexos.

As entalpias de ativação acompanham de perto a estabilização proporcionada pelos diferentes ligantes; as entropias de ativação, embora não apresentem tendências sistemáticas de variação, são sempre positivas.

É importante notar que, em se tratando de medidas cinéticas, além dos fatores estruturais ou eletrônicos, os efeitos estéricos e de meio, também são importantes. Ligantes estericamente impedidos, como a quinoxalina e a N-3 histidina, mostram-se mais lábeis por um fator de 10^3 vezes em relação aos derivados não impedidos, pirazina, e a N-1 histidina.

Os efeitos de meio são generalizados na química dos cianoferratos. Tendo uma carga bastante negativa, os cianoferratos podem interagir com os cátions presentes formando pares iônicos em maior ou menor extensão, dependendo da natureza dos eletrólitos e de sua concentração. Esses efeitos tem sido negligenciados na maioria dos estudos, por serem geralmente pequenos, ou constantes.

Figura 17. Variação das constantes de velocidade de dissociação de complexos de pentacianoferrato(II) em função das energias da transição de campo ligante, ${}^1A_1 \rightarrow {}^1E(1)$.

A importância dos efeitos da basicidade dos ligantes na estabilidade cinética dos cianoferratos é difícil de ser avaliada. Uma tentativa de racionalização nesse sentido, pode ser apreciada através da Figura 18. Para ligantes N-heterocíclicos, a variação das basicidades com os substituintes na posição para é bastante acentuada. Expressa em termos de pK_a , a basicidade passa a descrever o comportamento do ligante frente ao próton, refletindo em primeiro plano, as interações do tipo σ -doadora.

Assim, observando a tendência de aumento da velocidade de saída dos ligantes com o aumento da basicidade, chegar-se-ia à conclusão absurda de que este fator enfraquece a interação metal-ligante. Na realidade, a diminuição da basicidade do ligante é acompanhada por um aumento no seu poder receptor- π , fortalecendo as interações de retrodoação com o íon metálico.

A avaliação dos efeitos da basicidade para ligantes saturados poderia ser feita em princípio, através da introdução de substituintes nas proximidades do grupo coordenante de modo a modificar o seu poder doador. Na prática, essa alternativa introduz variações nos efeitos estéricos de vizinhança, o que não se verifica no caso dos ligantes N-heterocíclicos substituídos na posição para, em virtude da rigidez do anel aromático. Por isso, conforme pode ser visto na Figura 18, as correlações entre as constantes de saída e a basicidade dos ligantes saturados não são uniformes.

Aparentemente, os ligantes de cadeia longa, $NH_2(CH_2)_nR$ e os ligantes mais simples, NH_3 , NH_2CH_3 e H_2O , comportam-se segundo duas séries distintas, diferenciadas tanto no fator estérico como na extensão com que são solvatados em meio aquoso. Em ambas as

Figura 18. Variações das constantes de velocidade de saída dos ligantes, em função da basicidade, para complexos de pentaciano-ferrato(II).

séries porém, observa-se uma tendência definida de diminuição da constante de saída do ligante, com o aumento da basicidade.

Muitos autores têm notado a existência da chamada relação isocinética, ou seja, da correlação entre os parâmetros de ativação, $\Delta H^\ddagger$ e $\Delta S^\ddagger$, numa grande diversidade de sistemas. A existência de correlação entre os parâmetros de ativação nos cianoferratos pode ser sugerida na Figura 19. As relações isocinéticas sugerem a ocorrência de um único mecanismo operando em toda a série de reações, e tratamentos complexos tem sido formulados para o problema¹⁵⁷. O estudo do problema não pode ser feito de modo direto, sem antes eliminar a possibilidade de erros sistemáticos nas determinações de $\Delta H^\ddagger$, os quais irão influir inevitavelmente sobre o cálculo de $\Delta S^\ddagger$. Compensações desse tipo geram um comportamento semelhante ao isocinético, porém destituídas de qualquer significado químico.

A interpretação das entropias positivas de ativação para as reações de substituição dissociativa nos complexos de pentacianoferrato(II) também merece alguma consideração. Variações positivas de $\Delta S^\ddagger$ tem sido atribuídas a mecanismos tipicamente dissociativos, com o significado implícito de um aumento no grau de liberdade do sistema, ao se atingir o estado ativado. Possivelmente, isso seria decorrência da liberação da molécula do ligante no complexo ativado, juntamente com os graus de liberdade correspondentes. Não se pode esquecer entretando, que as variações de entropia também englobam as modificações da estrutura do solvente ao redor do complexo, ponto este, de difícil avaliação.

Figura 19. Correlação isocinética em complexos de pentaciano-ferrato(II). (Dados extraídos da Tabela XIV)

Tentativas de interpretação mecanística baseadas em medidas de volumes de ativação foram feitas recentemente por Stranks et al¹⁵⁸, em complexos de pentacianoferreto(II) com a 3,5 dimetil piridina e a 3-ciano piridina. Usando CN^- , pirazina e imidazol como ligantes de ataque, esses autores obtiveram volumes de ativação positivos, $\Delta V^\ddagger$, de $20,5 \pm 1 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$, que se mostraram independentes dos nucleófilos empregados. Essa observação é consistente com o mecanismo dissociativo proposto anteriormente por Toma e Malin²⁶ nesse tipo de complexo.

Através de modelos moleculares, como o ilustrado na figura 20, Stranks et al¹⁵⁸ mostraram que os volumes de ativação levariam a um aumento na distância da ligação Fe-L de ca. de 2,0 Å no estado normal, para 3,4 Å no complexo ativado. Lembrando que os raios de Van der Waals são 2,05 e 1,50 Å, para o Fe e o N, respectivamente, a ruptura completa da ligação poderia ser considerada como total, para uma distância de 3,55 Å. Isso indica portanto, que o alongamento da ligação Fe-N no complexo ativado é de 80% do previsto para a ruptura completa da mesma.

Esses autores mostraram ainda que a lacuna produzida no estado ativado não é suficientemente grande para que uma molécula do solvente (diâmetro da água = 2,76 Å) possa se aproximar de modo a formar uma ligação com o íon metálico.

A vantagem aparente do uso de volumes de ativação em lugar de entropias de ativação, estaria, segundo Stranks et al¹⁵⁸, no fato de que estes não são influenciados pelos graus de liberdade das moléculas dos solventes. Contudo, apesar desse fato, deve

ser notado que correlações lineares entre volumes de ativação e entropias de ativação tem sido demonstradas¹⁵⁹ para um grande número de complexos, incluindo os pentacianoferratos. Dessa maneira, os argumentos interpretativos baseados em volumes de ativação podem ser deduzidos com base nas entropias de ativação correspondentes.

Figura 20. Representação do complexo ativado para a dissociação do complexo $\text{Fe}(\text{CN})_5(3,5\text{dimetil piridina})^{3-}$, sendo l o comprimento da ligação Fe-N no estado fundamental (ca. 2,0 Å), Δl , o alongamento da ligação Fe-N para gerar o complexo ativado (ca. 1,4 Å). As dimensões das extremidades a e b foram consideradas 9,10 e 6,70 Å, respectivamente, para o cálculo dos volumes.

III.3 - Parâmetros Termodinâmicos e Eletroquímicos

As constantes de estabilidade dos complexos de pentacianoferrato(II) podem ser obtidas diretamente das medidas cinéticas para as reações de formação e de dissociação,

$$\text{onde } K = \frac{k_L}{k_{-L}} \quad \text{III.17}$$

Da mesma maneira, os parâmetros termodinâmicos, ΔH e ΔS , podem ser calculados das diferenças dos parâmetros de ativação

$$\Delta H = \Delta H_L^\ddagger - \Delta H_{-L}^\ddagger \quad \text{III.18}$$

$$\text{e } \Delta S = \Delta S_L^\ddagger - \Delta S_{-L}^\ddagger \quad \text{III.19}$$

Como os valores dos parâmetros de formação dos complexos são bastante uniformes, as variações nas constantes de estabilidade serão determinadas quase que exclusivamente pela etapa de dissociação. Por isso, a sequência de variação das constantes de estabilidade, assim como a sua interpretação, não diferem muito das apresentadas no capítulo anterior. Torna-se ainda óbvio que em decorrência da pequena variação em k_L , a relação linear de energia livre, derivada da equação III.17,

$$\text{pk}_{-L} = \text{const.} + \log K \quad \text{III.20}$$

aplica-se admiravelmente bem aos cianoferratos estudados.

As variações de entalpia, na faixa de -5 a -15 kcal/mol, acompanham de perto as variações nas constantes de estabilidade dos

complexos. As variações de entropia, na faixa de -3 a $-15 \text{ cal.mol}^{-1} \text{ grau}^{-1}$, sugerem que a entrada do ligante e a liberação da água coordenada no complexo sejam acompanhadas por um aumento de solvatação.

Dispondo-se dos potenciais formais de redução, $E^{\circ'}$, torna-se possível construir o seguinte ciclo:

onde

$$E^{\circ'}_{\text{Fe(CN)}_5\text{L}^{2-/3-}} = E^{\circ'}_{\text{Fe(CN)}_5\text{H}_2\text{O}^{2-/3-}} + \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{K_{\text{II}}}{K_{\text{III}}} \quad \text{III. 21}$$

Assim, através da equação III.21, as constantes de estabilidade dos complexos oxidados, K_{III} , podem ser calculadas com base nos valores dos potenciais, $E^{\circ'}$, e de K_{II} , já conhecidos.

A determinação dos potenciais formais de redução pode ser feita através de medidas potenciométricas, no caso em que os complexos oxidados são relativamente inertes em solução. A utilização da voltametria para a avaliação dos potenciais de redução vem crescendo nos últimos anos, em parte pelas possibilidades de aplicação a sistemas menos inertes. Nesse caso, o que se obtém, são os potenciais de meia onda, $E_{1/2}$, que se relacionam com os E° , através da equação:

$$E_{1/2} = E^{\circ} + \frac{0,0592}{n} \log \frac{D_{\text{red}}^{1/2}}{D_{\text{ox}}} \quad \text{III.22}$$

onde D_{red} e D_{ox} , referem-se aos coeficientes de difusão das espécies reduzidas e oxidadas, respectivamente.

Na Figura 21, abaixo, estão mostrados alguns exemplos de curvas de voltametria cíclica para complexos de pentacianoferrato (II) com piridina, dimetil sulfóxido e CO. Destes três exemplos, apenas o primeiro permite a avaliação direta do E^0 por via potenciométrica. Os outros dois, quando oxidados, decompõem-se rapidamente em solução.

Figura 21. Curvas de voltametria cíclica para os complexos de pentacianoferrato(II) com piridina, dimetil sulfóxido e CO. (em linha cheia, 100 mV/seg; em linhas pontilhadas, 20 mV/seg, como velocidade de varredura).

Geralmente, os coeficientes de difusão determinados eletroquimicamente para os cianoferratos, são comparáveis, nas formas oxidadas e reduzidas.¹⁶⁰ Dessa maneira, os potenciais de meia onda, $E_{1/2}$, podem ser igualados aos potenciais formais, E^0 .

Um conjunto de exemplos, selecionado para fins de comparação, pode ser visto na Tabela XV, da página seguinte. Essa tabela foi composta de modo a se poder observar as variações relativas nas constantes de estabilidade dos complexos de pentacianoferrato (II) e (III) em função do tipo de ligante, e também, de sua basicidade. Os seguintes aspectos podem ser constatados nessa Tabela:

- a) Na série de complexos de pentacianoferrato(II), os ligantes de compo fraco, como SCN^- , OH^- e N_3^- são os que apresentam as menores afinidades pelo íon metálico. Esses ligantes não chegam a competir com a água pela coordenação, visto que o solvente está presente sempre em grande excesso.
- b) Na série de complexos de pentacianoferrato(III), a ordem de estabilidade é contrária à observada na série anterior. Nota-se de imediato a grande importância da basicidade dos ligantes na estabilidade dos complexos, e a redução drástica na afinidade por ligantes π -receptores, como o íon N-metil pirazínio, monóxido de carbono e dimetil sulfoxido.
- c) O íon cianeto, apresentando simultaneamente uma alta basicidade e uma significativa capacidade receptora- π , torna-se capaz de estabilizar fortemente os dois estados de oxidação do complexo. Caso semelhante, embora em menor extensão, verifica-se com o ligante imidazol.

Tabela XV. Potenciais Formais e Constantes de Associação para Complexos de Pentacianoferrato(II) e (III) em Solução Aquosa.

$\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}$	E° III/II V	K II M^{-1}	K III M^{-1}	$\text{pK}_a(\text{LH})$	$K_{\text{II}}/K_{\text{III}}$
H_2O	0,39(p) ^a 0,409(p) ^b	1	1	-1,74	1
N_3^-	0,385(p) ^b	4	$1,9 \times 10^3$	4,75	$2,1 \times 10^3$
OH^-	0,159(p) ^b	8	$3,9 \times 10^5$	14,0	$2,0 \times 10^5$
SCN^-	0,385(p) ^b	$9,0 \times 10$	$2,6 \times 10^2$		0,3
NH_3	0,33(p) ^c	$2,1 \times 10^4$	$2,2 \times 10^5$	9,24	$9,6 \times 10^2$
imidazol	0,35(cv) ^d	$1,8 \times 10^5$	$8,3 \times 10^5$	7,0	$2,1 \times 10^1$
	0,45(p) ^e	$3,1 \times 10^5$	$2,9 \times 10^4$	6,1	$1,1 \times 10$
	0,47(p) ^e 0,48(cv) ^d	$3,3 \times 10^5$	$9,4 \times 10^3$	5,3	$3,5 \times 10$
	0,50(p) ^e	$4,0 \times 10^5$	$5,2 \times 10^3$	3,65	$7,7 \times 10$
	0,55(p) ^e	$9,0 \times 10^5$	$1,7 \times 10^3$	0,65	$5,3 \times 10^2$
	0,78(p) ^e 0,79(cv) ^d	$2,0 \times 10^6$	$4,7 \times 10^1$	-5,8	$4,3 \times 10^6$
dmsO	0,89(cv) ^d	$3,3 \times 10^6$	$1,1 \times 10^{-2}$		$3,0 \times 10^8$
CO	1,18(cv) ^d	10^7	10^{-7}		10^{14}
CN^-	0,509(p) ^b 0,45(cv) ^d	$1,2 \times 10^{10}$	5×10^8	9,21	$2,4 \times 10$

a) Toma⁸⁷, b) James e Murray¹⁶¹, E° medidos a 0 °C, c) Stasiw e Wilkins¹⁶², d) Toma e Creutz¹⁶³, e) Toma e Malin^{26,73}. Abreviações: p = potenciometria, cv = voltametria cíclica.

III.4 - Reações de Transferência de Elétrons

As reações de transferência de elétrons nos cianoferratos são bastante favoráveis para estudos sistemáticos, em virtude de serem geralmente reversíveis, e dos complexos apresentarem uma larga faixa de potenciais eletroquímicos em solução.

Devido à labilidade com respeito à troca da água coordenada, o íon aquopentacianoferrato(II) pode coordenar-se rapidamente a ligantes tipo ponte, formando complexos binucleares, possibilitando assim, a ocorrência de reações de transferência de elétrons conhecidas como de esfera externa. A grande maioria dos complexos de pentacianoferrato(II) sendo mais inertes, geralmente transferem elétrons mais rapidamente do que sofrem substituição. Desse modo, participam mais frequentemente de reações de transferência de elétrons conhecidas como de esfera externa.

O íon ferrocianeto é sem dúvida, o melhor investigado na série dos cianoferratos. Sua constante de velocidade de troca, k_{11} ,

foi medida com o auxílio de substituição isotópica, na presença de vários eletrólitos¹⁶⁴. O processo de troca também foi investigado através de ressonância nuclear magnética¹⁶⁵. De modo geral, os cátions catalisam a transferência de elétrons, diminuindo a repulsão eletrostática entre os complexos aniônicos.

Alguns exemplos típicos de reações de transferência de elétrons de esfera externa em complexos de pentacianoferrato, podem

ser vistos na Tabela XVI, da página seguinte.

A racionalização das velocidades de transferência de elétrons para reações cruzadas, do tipo,

pode ser feita em termos das velocidades das reações de troca

com o auxílio da teoria de Marcus¹⁷¹⁻¹⁷⁵, Hush¹⁷⁶ e Sutin^{177,178}

Geralmente uma constante de velocidade de transferência de elétrons não reflete apenas uma etapa de reação. Na realidade, pode-se fatorar a reação global de transferência de esfera externa nas etapas abaixo:

Desse modo, a constante de velocidade de transferência de elétrons pode ser equacionada através da eq. III. 23

$$k = K_{\text{o.s.}} \cdot k_{\text{et}} = K_{\text{o.s.}} \cdot \nu_p \cdot e^{-\Delta G^{**}/RT} \quad \text{III.23}$$

onde $K_{\text{o.s.}}$ é a constante de formação do complexo de esfera externa,

Tabela XVI. Reações de Transferência de Elétons, de Esfera Externa,
em Complexos de Pentacianoferrato.

Redutor	Oxidante	ΔE^a	k $M^{-1}s^{-1}$	$\Delta H^\ddagger$ kcal/ mol.	$\Delta S^\ddagger$ cal/ mol.grau	μ
$Fe(CN)_6^{4-}$	$Fe(CN)_5NH_3^{2-}$	-0,08	$7, \times 10^3, b$	3,3	-32	$0,05^c$
	$Fe(CN)_6^{3-}$	0,00	$1,5 \times 10^4, d$			0,10
		0,00	$7,3 \times 10^3, d$			0,05
		0,00	$1,8 \times 10^3, d$	3,6	-23,7	3,2
		0,00	$2,5 \times 10^1, d$	8,56	-23,4	0
	$Fe(CN)_5py^{2-}$	0,07	$8,7 \times 10^4, e$	4,7	-20,	$0,05^c$
	$Fe(CN)_5PPh_3^{2-}$	0,13	$8, \times 10^4, b$	3,3	-25	$0,05^c$
	$Fe(CN)_4bipy^-$	0,14	$8, \times 10^6, b$			$0,05^c$
$Fe(CN)_5N_3^{4-}$	$Fe(CN)_6^{3-}$	-0,17	$8, \times 10^4, b$	1,8	-30	$0,05^c$
$Fe(CN)_5py^{3-}$		-0,07	$3,4 \times 10^4, e$	5,4	-20	$0,05^c$
$Fe(CN)_4bipy^{2-}$		-0,14	$2, \times 10^4$			$0,05^c$
citocromo C (Horse heart)	$Fe(CN)_5N_3^{3-}$	-0,02	$9,0 \times 10^5, f$	2,9	-21	$0,10^l$
	$Fe(CN)_5NH_3^{2-}$	0,07	$2,5 \times 10^6, f$	2,4	-21	$0,10^l$
	$Fe(CN)_6^{3-}$	0,22	$8,1 \times 10^6, g$			0,18
		0,22	$1,2 \times 10^7, j$			$0,10^m$
		0,22	$6,5 \times 10^6, h$			0,10
		0,22	$6,7 \times 10^6, i$	0	-27	$0,18^l$
		0,22	$8,0 \times 10^6, f$	1,1	-23	$0,10^l$
	$Fe(CN)_5PPh_3^{2-}$	0,28	$3,0 \times 10^7, f$	1,2	-20	$0,10^l$
	$Fe(CN)_4bipy^-$	0,29	$1,6 \times 10^8, f$			$0,10^l$

segue

Redutor	Oxidante	ΔE^a (V)	k $M^{-1}s^{-1}$	$\Delta H^\ddagger$ kcal/ mol	$\Delta S^\ddagger$ cal/ mol.grau	μ
$Fe(CN)_5CO^{3-}$	* $Ru(bipy)_3^{2+}$	-0,34	$6 \times 10^6, k$			0,50 ^m
$Fe(CN)_5dms^{3-}$		-0,05	$5,6 \times 10^7, k$			0,50 ^m
$Fe(CN)_5pzCO_2^{4-}$		0,21	$1,9 \times 10^9, k$			0,50 ^m
$Fe(CN)_5py^{3-}$		0,36	$4,2 \times 10^9, k$			0,50 ^m
$Fe(CN)_5imid^{3-}$		0,49	$3,5 \times 10^9, k$			0,50 ^m
$Fe(CN)_6^{4-}$		0,43	$3,5 \times 10^9, k$			0,50 ^m

a) diversas forças iônicas, b) Stasiw e Wilkins¹⁶², c) em KNO_3 , d) Champion et al¹⁶⁴, e) Toma e Malin¹¹¹, f) Cassatt e Marini¹⁶⁶, g) Brandt et al¹⁶⁷, h) Zabinski et al¹⁶⁸, i) Morton et al¹⁶⁹, j) Creutz e Sutin¹⁷⁰, k) Toma e Creutz¹⁶³, l) em KCl , m) em $NaCl$.

(precursor), ν_p é um fator relacionado com a frequência de transferência de elétrons no complexo ativado ($\sim 10^{13} \text{ s}^{-1}$) e ΔG^{**} refere-se à variação de energia livre de ativação, para a transferência de elétrons. O duplo asterístico em ΔG^{**} é usado com o sentido de englobar tanto as energias de reorganização da esfera interna, como as da esfera externa, isto é:

$$\Delta G^{**} = \Delta G_i^* + \Delta G_o^* \quad \text{III.24}$$

Uma equação semelhante foi proposta por Marcus,¹⁶⁹⁻¹⁷⁵

$$k = p \cdot Z \cdot e^{-U(r)/RT} \cdot e^{-\Delta G^{**}/RT} \quad \text{III.25}$$

onde p é a probabilidade de transferência no complexo ativado, Z é o fator de colisão ($\sim 10^{11} \text{ s}^{-1}$), e $U(r)$ corresponde ao trabalho gasto na aproximação dos reagentes (cf. eq. III.9)

O significado da energia de reorganização pode ser percebido melhor através do diagrama de potencial, em função das coordenadas de reação, representado na Figura 22. Na presença de uma fraca interação entre as espécies, ocorre um desdobramento das curvas de potencial, na região do cruzamento, o suficiente para que a transferência de elétrons seja adiabática (isto é, o sistema permanece na curva inferior, após o cruzamento). Desse modo, para que ocorra transferência de elétrons, as coordenadas do sistema devem sofrer uma reorganização até atingir o ponto de cruzamento. A energia livre de ativação necessária corresponde à energia de reorganização das esferas interna e externa de coordenação, isto é ΔG^{**} .

Figura 22. Curvas de Potencial em Função da Configuração Nuclear dos Reagentes e Produtos. E_{th} corresponde à energia de ativação para a transferência térmica, igual à ΔG^{**} na eq. III.23.

Para uma reação cruzada, a energia de reorganização ΔG^{**}_{12} pode ser expressa em função das energias correspondentes para as reações de troca, ΔG^{**}_{11} e ΔG^{**}_{22} , através da equação III.26,

$$\Delta G^{**}_{12} = \underbrace{\frac{\Delta G^{**}_{11} + \Delta G^{**}_{22}}{2}}_{(A)} + \underbrace{\frac{\Delta G^0_{12}}{2}}_{(B)} + \underbrace{\frac{(\Delta G^0_{12})^2}{8(\Delta G^{**}_{11} + \Delta G^{**}_{22})}}_{(C)} \quad \text{III.26}$$

O primeiro termo (A) dessa equação corresponde simplesmente à energia de reorganização para os reagentes 1 e 2, ou às barreiras intrínsecas de transferência de elétrons. O segundo introduz a dependência da variação na energia livre da reação, ΔG^0_{12} , e o termo C, corresponde a um fator de correção, geralmente pequeno.

A conversão da expressão III.26 em termos das constantes de velocidade (cf. eq. III.23) poderia ser feita facilmente caso fossem conhecidos os valores de $K_{o.s.}$, ou então de k_{et} , as constantes puras de transferência de elétrons no complexo precursor. Quando isso não é possível, costuma-se avaliar $K_{o.s.}$ através da equação de Eigen-Fuoss, III.12, ou então corrigir as constantes de velocidade global, pelo fator de trabalho na equação III.25.¹⁶³

Quando expressa em termos das constantes de velocidade, a equação III.26 torna-se igual a

$$k_{12} = (k_{11} \cdot k_{22} \cdot K_{12} \cdot f)^{1/2} \quad \text{III.27}$$

$$\text{onde } \log f = \frac{(\log K_{12})^2}{4 \log(k_{11} k_{22} / Z^2)}$$

Na utilização dessa equação está implícito o fato de que as constantes foram corrigidas pela função de trabalho, ou quando não é o caso, de que os reagentes formam complexos precursores com estabilidades comparáveis.

Utilizadas de maneira qualitativa, tanto a equação III.26 como a III.27 são eficazes em prever um aumento da velocidade de transferência de elétrons com o aumento da energia livre da reação. Para valores de ΔG_{12}^0 ou K_{12} não muito elevados, os termos corretivos, C , e $\log f$, nessas equações, são desprezíveis, de modo que

$$\ln k_{12} = \frac{1}{2} (\ln k_{11} + \ln k_{22}) + \frac{1}{2} \ln K_{12} \quad \text{III.28}$$

ou

$$\ln k_{12} = \frac{1}{2} (\ln k_{11} + \ln k_{22}) - \frac{1}{2} \frac{n \cdot F}{RT} \Delta E_{12}^0 \quad \text{III.29}$$

Em se tratando de reagentes com barreiras intrínsecas com paráveis, as constantes de velocidade de transferência de elétrons devem variar linearmente com as diferenças de potenciais, ΔE^0_{12} , com um coeficiente angular $(1/2) \cdot (nF/RT)$. Esse tipo de comportamento levou Toma e Creutz¹⁶³ a postularem um mecanismo de transferência de elétrons para o processo de supressão da fluorescência no complexo $^*Ru(bipy)_3^{2+}$, como pode ser visto na Figura 23.

Figura 23. Constantes de velocidade em função dos potenciais dos complexos de pentacianoferrato, para a supressão da fluorescência do $Ru(bipy)_3^{2+}$ (Toma e Creutz¹⁶³).

Com o aumento excessivo da energia livre da reação, as constantes de velocidade aproximam-se do valor governado essencialmente pela difusão das espécies em solução ($4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

Nos últimos anos, os esforços vem sendo dirigidos a sistemas que permitam isolar a etapa de transferência de elétrons da etapa de formação do complexo precursor.

Na abordagem seguida por Toma, Oliveira e Giesbrecht¹⁷⁹ os efeitos de carga no sistema $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{dmsO}^{3+}$ e $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{3-}$ conduziriam a uma estabilização do complexo precursor, de modo que a sua influência na velocidade poderia ser isolada da etapa de transferência de elétrons. Esse sistema pode ser descrito da seguinte maneira:

Os trabalhos, desenvolvidos por Oliveira¹⁸⁰, mostraram que as constantes de velocidade fogem do comportamento usual de segunda ordem, caminhando gradativamente para um nível de saturação com respeito à concentração dos reagentes. Esse tipo de comportamento é consistente com o esperado no modelo proposto, sendo descrito quantitativamente por meio da lei de velocidade

$$\begin{aligned} - \frac{d[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{3-}]}{dt} &= k_{\text{obsd}} \cdot [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{3-}] \\ \text{onde } k_{\text{obsd}} &= \frac{K_{o.s.} \cdot k_{et} [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{dmsO}^{3+}]}{1 + K_{o.s.} [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{dmsO}^{3+}]} \quad \text{III.30} \end{aligned}$$

Em concentrações suficientemente altas de $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{dmsO}^{3-}$, o termo unitário torna-se desprezível no denominador, e $k_{\text{obsd}} = k_{\text{et}}$.

Um resumo dos resultados obtidos em estudos de transferência de elétrons em complexos precursores de esfera externa, pode ser visto na Tabela XVII.

Tabela XVII - Constantes de velocidade de transferência de elétrons em complexos precursores de esfera externa, $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}^{3+}/\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{n-}$

$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}^{3+}$	$\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{n-}$	$k_{\text{o.s.}}$ M^{-1}	k_{et} s^{-1}	$\Delta H^\ddagger$ kcal/mol	$\Delta S^\ddagger$ $\text{cal/mol}^\circ\text{grau}$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}^{3+}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	1500 ^a	$1,9 \times 10^{-1}, \text{c}$		
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{py}^{3+}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	2400 ^a	$1,5 \times 10^{-2}, \text{d}$	21,7	+ 6
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{dmsO}^{3+}$	$\text{Fe}(\text{CN})_5\text{imid}^{3-}$	520 ^b	2,6 ^e	22,0	+ 17
	$\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3^{3-}$	490 ^b	1,3 ^f	22,4	+ 17
	$\text{Fe}(\text{CN})_5\text{py}^{3-}$	500 ^b	$1,5 \times 10^{-1}, \text{e}$	24,0	+ 18
	$\text{Fe}(\text{CN})_5\text{isonic}^{3-}$	520 ^b	$5,0 \times 10^{-2}, \text{e}$	24,3	+ 17
	$\text{Fe}(\text{CN})_5\text{pz}^{3-}$	420 ^b	$8,9 \times 10^{-3}, \text{e}$	25,8	+ 18
	$\text{Fe}(\text{CN})_5\text{pzCONH}_2^{3-}$	570 ^b	$4,7 \times 10^{-3}, \text{e}$	26,0	+ 18

a) em NaClO_4 0,100 M, a 25 °C ; b) em LiClO_4 0,100 M , a 25 °C ,
c) Gaswick e Haim¹⁸¹, d) Miralles et al¹⁸²; e) Oliveira, Toma e Giesbrecht¹⁷⁹, f) Oliveira, Toma e Giesbrecht¹⁵².

Nota-se nessa tabela que as constantes de estabilidade dos complexos precursores são semelhantes, para íons de mesma carga. As variações de entalpia e de entropia para a associação de complexos de cargas +3 e -3, são da ordem de 0 kcal/mol e $+ 15 \pm 3 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{grau}^{-1}$, respectivamente. Conclui-se portanto que a formação dos complexos precursores, de esfera externa, é dirigida essencialmente por fatores entrópicos. Esse comportamento é típico de associação entre íons em solução, onde o fator mais importante reside na dessolvatação do par iônico, com liberação de todo um conjunto de graus de liberdade das moléculas do solvente.

As velocidades intrínsecas de transferência de elétrons, ao contrário da associação iônica nos complexos precursores, são controladas essencialmente pelo fator entálpico. A variação das constantes de transferência eletrônica apresenta-se linear com respeito aos potenciais de oxidação dos complexos de pentacianoferrato(II), conforme está ilustrado na Fig. 24, da página seguinte. O coeficiente angular obtido¹⁷⁹ nesse caso é igual a 0,57, aproximando-se bastante do valor 1/2, previsto teoricamente (eq. III.29).

É importante notar nesses casos, que as alterações nos ligantes coordenados ao íon pentacianoferrato(II) influem significativamente na reatividade dos complexos frente às reações de transferência de elétrons. Embora geralmente o significado químico se disperse no desenrolar das teorias, é oportuno enfatizar que os parâmetros envolvidos na transferência eletrônica (p.ex. ΔG_{11}^{**} e ΔG_{12}^0) estão intimamente vinculados a fatores estruturais.

Figura 24. Gráfico de $\ln k_{et}$ vs $E^\circ_{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{3-/2-}}$, para as reações de transferência de elétrons no sistema $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{dmsO}^{3+} // \text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{3-}$.

Reações de Transferência de Elétons de Esfera Interna

Reações de transferência de elétrons de esfera interna são relativamente pouco estudadas na química dos cianoferratos. Os trabalhos mais relevantes foram feitos por Haim et al^{183,184} em complexos precursores de esfera interna, de pentaamincobalto (III) e de pentacianoferrato(II), com ligantes piridínicos como ponte,

$$k_{\text{et}} = 1,75 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{\text{et}} = 2,6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

A reatividade de complexos precursores de esfera interna como os acima descritos, não segue necessariamente o comportamento esperado com base no íon pentacianoferrato(II), em virtude de sua coordenação com o ligante de ponte ter influências significativas na estabilização do complexo. Em alguns casos, a estabilização provocada pela coordenação, chega mesmo a inibir o processo de transferência de elétrons. Exemplos desse tipo foram estudados por Tomá⁸⁰

e por Toma, Oliveira e Giesbrecht¹⁵² na reação do íon aquopentacianoferrato(II) com o complexo $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OS}(\text{CH}_3)_2^{3+}$.

Complexos precursores estabilizados são de grande interesse do ponto de vista fotoquímico, visto que a transferência de elétrons pode ocorrer através da excitação óptica¹⁸⁵⁻¹⁸⁸. Casos desse tipo serão abordados no capítulo seguinte sobre transferência eletrônica óptica e fenômenos intervalência.

IV. CIANOFERRATOS: Estudos de Intervalência

Muitos complexos que apresentam íons metálicos em diferentes estados de oxidação tem propriedades distintas daquelas esperadas em termos das contribuições isoladas de cada espécie. Por exemplo, os compostos $W^{VI}O_3$ e LiW^VO_3 comportam-se como não condutores; entretanto, na forma mista, $Li_xW^V_xW^{VI}_{1-x}O_3$, passam a apresentar propriedades condutoras. Da mesma maneira, os sais de ferrocianeto e de ferro(III) geralmente são incolores ou amarelados; já o complexo misto, $Fe_3[Fe(CN)_6]_4$ apresenta coloração intensamente azulada, com propriedades semicondutoras.

Os efeitos decorrentes das interações entre os diferentes estados de valência nos complexos, são aqui referidos como efeitos intervalência. Ocorrem com frequência nas mais diversas áreas da química; em compostos polinucleares, compostos com ligação metal-metal (ex. $Ta_6Cl_{12}^{2+}$), compostos intermetálicos (ex. $In^I In^{III} Te_2$), compostos não estequiométricos, (ex. UO_{2-x}), compostos com centros de cor, sais fundidos (ex. Bi em BiI_3), espinélio etc.... Além disso são de grande importância em estudos de condução, supercondutividade, e de interações magnéticas, e mais recentemente, em processos ópticos de transferência de elétrons. As aplicações são muito numerosas, desde a obtenção de pigmentos (ex. azul da Prússia), compostos supercondutores, fotocondutores, etc... à fotografia, à determinação analítica baseada em efeitos de cor, e à explicação de propriedades ópticas de vidros e minerais.

Muitos minerais, geralmente silicatos ou fosfatos, como

a barbosalita, $\text{Fe}_2^{\text{II}}\text{Fe}_4^{\text{III}}(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_4$, lievrita, $\text{CaFe}_2^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{Si}_2\text{O}_8\text{OH}$ e a cronstedtita, $\text{Fe}_2^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{SiO}_5(\text{OH})_4$, apresentam efeitos de interação intervalência. A vivianita, mineral de composição $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ apresenta-se incolor quando recém clivada; porém quando exposta ao ar, a superfície torna-se rapidamente azulada devido à oxidação parcial do Fe(II) a Fe(III). Nesse mineral, os íons de ferro estão ligados através de pontes de oxigênio; como mostrado abaixo:

A classificação dos complexos de valência mista proposta por Day e Robin²² baseia-se no grau de delocalização eletrônica entre os centros metálicos, A e B. Sendo ψ_A a função de onda do íon A, e ψ_B a função de onda de simetria apropriada do íon B nas vizinhanças de A, a função de onda para o complexo no estado fundamental pode ser escrita da seguinte maneira:

$$\psi_0 = \frac{1}{N} \left\{ \sqrt{1 - \alpha^2} \psi_A + \alpha \sum_j c_j \psi_{B,j} \right\} \quad \text{IV.1}$$

Como mostrado no capítulo II.1, pode-se afirmar que quando a diferença de energia entre o orbital doador de A e o orbital receptor de B é muito grande, o coeficiente de mistura, α , tende a zero. O elétron fica então praticamente localizado em torno de A. Nesse caso os sistemas são descritos como sendo de classe I, e as características de cada íon permanecem intactas nos complexos de valência mista.

À medida em que as energias dos orbitais doadores e receptores, de A e B, respectivamente, se aproximam, o grau de delocalização tende a aumentar até um máximo, quando ambas as energias se igualam. Nesse caso, tanto α como $(1 - \alpha^2)^{1/2}$ na equação IV. 1 se aproximam de $N\sqrt{2}/2$.

Os sistemas de valência mista do tipo II, apresentam um grau de delocalização maior que os da classe I, porém ainda não tão intenso a ponto de alterar significativamente as propriedades individuais dos íons envolvidos. Os complexos dessa classe apresentam transições intervalência de baixa energia, relativamente intensas (na região do visível ou infravermelho próximo). Enquanto os complexos da classe I são isolantes, os complexos da classe II já começam a apresentar propriedades semicondutoras no estado sólido, com resistividades que variam de 10 a 10^7 ohm.cm.

Nos sistemas da classe III a delocalização é bastante pronunciada, tornando impossível (na escala de tempo convencional) a identificação dos íons metálicos com base em suas propriedades isoladas. Quando na forma de agregados polinucleares geralmente apresentam bandas de intervalência de baixa energia; entretanto, na forma de compostos reticulares, adquirem refletividade e condutividade metálica.

As transições intervalência promovem um elétron do estado fundamental, descrito pela função de onda IV.1, para o estado excitado descrito por

$$\psi_1 = \frac{1}{N'} \left\{ \alpha' \psi_A - \sqrt{1 - \alpha'^2} \sum_j c'_{j,j} \psi_{B,j} \right\} \quad \text{IV.2}$$

Para o caso mais simples, e comum, de interação fraca entre um orbital doador de A, e um orbital receptor de B, os valores dos coeficientes de delocalização (α) podem ser estimados a partir de medidas de intensidade das transições intervalência, de maneira idêntica à descrita no capítulo II.1. (cf. eq.II.5).

Nos casos de interação forte, cálculos completos de orbitais moleculares tornam-se necessários para a descrição realística dos efeitos intervalência.

As transições intervalência levam a mudanças nos estados de oxidação das espécies doadoras e receptoras, como numa reação de transferência de elétrons. São por isso consideradas como transferência eletrônica óptica e sob esse aspecto têm sido objeto de intensos estudos nos últimos anos.

Hush¹⁰⁶ em 1967, demonstrou que o problema da transferência eletrônica óptica e térmica pode ser tratado a partir de uma base estrutural em comum. A abordagem de Hush assemelha-se à de Sutin^{177,178} para reações de transferência de elétrons, e tem como base as variações nos potenciais harmônicos assumidos para os complexos no estado fundamental (antes da transferência) e excitado (depois da transferência), como mostrado na Figura 25.

Supondo que ambos os estados possam ser descritos como osciladores harmônicos tendo em comum a constante de força F , e considerando as variações nas coordenadas normais, do estado inicial (Q'), para o estado final (Q''), para cada espécie, como

$$\Delta Q_A = Q_A'' - Q_A' \quad \text{e} \quad \Delta Q_B = Q_B'' - Q_B'$$

então as energias ópticas de transferência de elétrons ficariam da
das por:

$$E_{op} = \frac{1}{2} F_A \cdot \Delta Q_A^2 + \frac{1}{2} F_B \cdot \Delta Q_B^2 + E_0 \quad \text{IV.3}$$

sendo E_0 a diferença de energia entre o estado inicial e o final,
conforme indicado na Figura 25b.

Figura 25 . Coordenadas de configuração e energias de transferen
cia de elétrons.

Através de considerações mais elaboradas (descritas por
exemplo, na ref. 178) é possível demonstrar que

$$E_{th} = \frac{(\frac{1}{2} F_A \cdot \Delta Q_A^2 + \frac{1}{2} F_B \cdot \Delta Q_B^2 + E_0)^2}{2(F_A \cdot \Delta Q_A^2 + F_B \cdot \Delta Q_B^2)} \quad \text{IV.4}$$

As equações IV.3 e IV.4 podem ser expressas em termos das energias livres, assumindo-se a hipótese de conservação das funções de partição para os estados fundamental e excitado, tal que:¹⁷⁸

$$\Delta G^0 = E_0 \quad , \quad \Delta G_A^* = \frac{F_A(\Delta Q_A)^2}{4} \quad , \quad \Delta G_B^* = \frac{F_B(\Delta Q_B)^2}{4}$$

e
$$E_{op} \approx 2 (\Delta G_A^* + \Delta G_B^*) + \Delta G^0 \quad \text{IV.5}$$

$$E_{th} = \frac{(\Delta G_A^* + \Delta G_B^*)}{2} + \frac{\Delta G^0}{2} + \frac{\Delta G^0^2}{8(\Delta G_A^* + \Delta G_B^*)} \quad \text{IV.6}$$

O último termo da equação IV.6 é geralmente pequeno, de forma que

$$E_{op} = 4 E_{th} - \Delta G^0 \quad \text{IV.7}$$

Essa equação permite estimar as energias de transferência de elétrons (térmica) a partir das energias de excitação óptica de intervalência.

Através da equação IV. 5 , as variações nas energias de transferência intervalência (E_{op}) podem fornecer indicações sobre as energias de reorganização (barreiras intrínsecas, ΔG_A^* e ΔG_B^*) dos reagentes, necessárias para a transferência de elétrons. Tendo-se, por outro lado, uma série de complexos onde se espera uma certa constância nas energias de reorganização, é possível prever os valores das energias de transferência intervalência diretamente das variações nas energias livres.

Em complexos de valência mista simétricos, como o de Creutz e Taube¹⁸⁹,

a variação na energia livre é nula, e portanto a energia de transferência intervalência (no caso, 5000 cm^{-1}) torna-se igual a 4 vezes a energia de transferência de elétrons via térmica.

A simplificação encontrada nos complexos simétricos favorece sobremaneira o estudo de efeitos de solvente nas transições intervalência. Esses efeitos afetam diretamente a energia de reorganização da esfera externa, expressa por

$$\Delta G_{\text{outer}}^* = \frac{1}{4} e^2 \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} - \frac{1}{a} \right) \left(\frac{1}{\eta^2} - \frac{1}{D_s} \right) \quad \text{IV.8}$$

onde e , é a carga do elétron; r_1 , r_2 são os raios dos centros doadores e receptores; a , a separação internuclear; η , o índice de refração ($\eta^2 = \text{const. dielétrica óptica}$) e D_s a constante dielétrica estática.

A condução elétrica nos sólidos pode ser vista de modo semelhante a um processo de transferência de elétrons. Para um sistema delocalizado (complexo de valência mista do tipo III), o elétron de condução teria uma frequência de ressonância

$$\nu = 2 E_m / h \quad \text{IV.9}$$

onde E_m é a energia de interação magnética no sistema, e h é a constante de Planck.

O coeficiente de difusão D, expresso por

$$D = a^2 \cdot E_m / h \quad \text{IV.10}$$

está relacionado com a condutividade elétrica, σ , através da equação de Einstein,

$$\sigma = \frac{n \cdot e^2 \cdot D}{kT} \quad \text{IV.11}$$

de tal modo que, quando E_m é da ordem de kT , para uma distância a de 3 Å, a resistividade cai para 10^{-3} ohm. cm.

No caso de complexos da classe II, o elétron apresenta-se mais localizado no seu sítio, ou poço de potencial. Assim, deve ser introduzido uma energia adicional de reorganização, para que a barreira de potencial possa ser vencida e a migração ocorra. Essa energia de ativação, ΔG^* afeta o coeficiente de difusão, conforme mostra a equação

$$D = a^2 \cdot \nu_0 \cdot e^{-\Delta G^* / kT} \quad \text{IV.12}$$

onde ν_0 é a frequência de vibração da rede, estimada em 10^{13} s^{-1} , e a a separação metal-metal.

A equação acima é semelhante à III.23, para transferência de elétrons em complexos precursores. Assim, nos compostos da classe II, aumentando-se a temperatura, obtém-se um aumento no coeficiente de difusão e na condutividade elétrica do sistema. Esse comportamento é típico dos semicondutores.

IV.1 - Complexos de Valência Mista derivados do Azul da Prússia.

O complexo de Azul da Prússia é um dos primeiros compostos de coordenação descritos na literatura. Seu uso extensivo como pigmentos já data de mais de uma centena de anos, recebendo várias denominações, p. ex. Azul da Prússia solúvel, Azul de Turnbull e Azul da Prússia insolúvel. As tentativas de resolução da estrutura do complexo são numerosas¹⁹⁰⁻¹⁹⁷, esbarrando em problemas de obtenção de cristais, ou na incerteza da composição química das amostras, que poderia variar de $\text{KFeFe}(\text{CN})_6$ e $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, sem contar com quantidades variáveis de água de cristalização.

Recentemente Ludi et al¹⁹⁸ conseguiram obter monocristais do complexo azul da Prússia, de composição $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 14 - 16$) através da difusão lenta de vapor de água numa solução de ácido clorídrico concentrado, contendo íons férricos e ferrocianeto. Os cristais apresentam uma fórmula unitária por cela cúbica, primitiva, de dimensões iguais a 10,166 Å. As distâncias cristalográficas médias, $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{N}$, $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{C}$ e $\text{C}-\text{N}$, são respectivamente, 1,923 e 1,131 Å.

O complexo azul da Prússia encabeça uma família de complexos de valência mista, onde íons Fe^{III} (spin-alto) e Fe^{II} (spin-baixo) ocupam sítios octaédricos formados pelos nitrogênios ou pelos carbonos dos ligantes cianetos, atuando como ponte.

Especulações baseadas nos potenciais de redução dos íons Fe^{3+} (0,76 V) e ferrocianeto (0,45 V) levariam a crer que o azul da Prússia deveria ser formulado como um complexo de ferricianeto de ferro(II) em vez de ferrocianeto de ferro(III). As provas defini-

tivas foram fornecidas pelos espectros Mossbauer desses complexos, por Fluck et al²⁰, os quais mostraram a existência de um pico em 0,132 mm/s, característico do íon ferrocianeto, e de um dublete, centrado em 0,710 mm/s, com separação de 0,60 mm/s (a -127 °C), característico de íons férricos. Esses estudos foram refinados recentemente com amostras enriquecidas isotopicamente¹⁹⁹, e também confirmados por espectros de fotoelétrons nesses mesmos complexos.

Provavelmente, a maior estabilização coulômbica no azul da Prússia, provocada pela presença de cargas iônicas mais elevadas (+3 e -4, em vez de +2 e -3) teria predominância sobre as tendências contrárias, nos potenciais de reação em solução.

Os derivados da série do Azul da Prússia apresentam colorações variáveis, dependendo do ligante presente no íon pentaciano ferrato(II). Os complexos com CO e dimetil sulfóxido apresentam-se vermelho-violeta, e azul-violeta, respectivamente. Os derivados contendo ligantes piridínicos e pirazínicos, em virtude da mistura das bandas de transferência de carga e de intervalência, assumem os mais variados tons de verde. Os complexos com ligantes saturados são geralmente azulados.

Dessa série de complexos, representada genericamente por $\text{Fe}\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}\}$, o complexo carboniloprussiato teria um interesse especial, pela grande semelhança em estabilidade, e mesmo em versatilidade de aplicação, com respeito ao pigmento azul da Prússia. A síntese desse complexo foi feita recentemente por Toma e Moroi¹⁴⁶, através da precipitação do $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CO}^{3-}$ com íons férricos em solução aquosa, e cristalização lenta (acós a dissolução) em solução de ácido clorídrico concentrado, utilizando a técnica de diluição descrita

por Ludi¹⁹⁸. O material cristalino obtido apresentou a composição $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CO}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

A estrutura do complexo de valência mista do carbonilo-prussiato ainda não é conhecida. Os difratogramas de raios-X pelo método de pó, obtidos pelo presente autor, revelaram um conjunto de picos, que conforme relacionados abaixo, são consistentes com um sistema cúbico, primitivo, com cela unitária de dimensões iguais a $5,111 \pm 0,009 \text{ \AA}$.

Tabela XVIII - Dados estruturais para o complexo de Valência mista, $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CO}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$

d (Å)	h,k,l	I/I ₀ (%)	a (Å)
5,127	1 0 0	100	5,127
3,618	1 1 0	35,9	5,117
2,943	1 1 1	5,7	5,098
2,556	2 0 0	47,6	5,112
2,083	2 1 1	5,7	5,103

Tomando como base as distâncias cristalográficas no azul da Prússia, chega-se a uma distância internuclear, $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{Fe}^{\text{II}}$ de $5,083 \text{ \AA}$, bastante consistente com a obtida para a cela unitária acima. Abstraído-se as águas reticulares, a unidade cúbica nos complexos isomorfos de azul da Prússia e de seu derivado carbonílico pode ser vista na Figura 26.

Figura 26. Representação da estrutura cristalina dos complexos do tipo azul da Prússia.

Os espectros eletrônicos dos complexos de valência mista da série do azul da Prússia são caracterizados por uma forte banda intervalência na região do visível-infravermelho próximo, bastante sensível à natureza do ligante coordenado ao íon pentacianoferrato. Da mesma maneira que os íons férricos, os íons de cobre (II) também reagem com os pentacianoferratos, formando compostos de valência mista. As bandas intervalência nesses casos são mais deslocadas para a região do violeta.

Espectros típicos, obtidos pelo autor²⁰¹, de complexos de valência mista de Fe(III) e Cu(II) com pentacianoferratos podem ser vistos na Figura 27.

Figura 27 - Espectros de intervalência de alguns complexos de pentacianoferrato(II) com Cu(II) e Fe(III). (Toma²⁰¹).

A transição intervalência no visível-infravermelho próximo, para o azul da Prússia, foi atribuída por Robin²⁰² como sendo

onde A e B referem-se aos íons de Fe nas situações de campo forte (spin baixo) e campo fraco (spin alto), respectivamente.

Uma segunda transição, proposta por Robin²⁰² para a banda em 24.500 cm^{-1} , nesse complexo,

foi recentemente atribuída²⁰³ a uma transferência de carga, tipo

Nos complexos análogos de pentacianoferrato(II), o desdobramento dos orbitais t_{2g} ao se passar de O_h para C_{4v} parece não ter influências sobre o número de bandas de intervalência. Provavelmente, em virtude da grande largura de banda, o desdobramento não se torna perceptível nos espectros.

Para os complexos de Cu(II), a banda intervalência só pode ser atribuída à transição

Uma comparação das energias das transições intervalência nos complexos de pentacianoferrato(II) com Cu(II) e Fe(III) pode ser feita na Tabela XIX.

Tabela XIX. Transições Intervalência em Complexos de Pentacianoferrato(II) com Cu(II) e Fe(III).

$Fe(CN)_5L$, $L=$	$\bar{\nu}(kK)$ $Fe^{II} \rightarrow Fe^{III}$	$\bar{\nu}(kK)$ $Fe^{II} \rightarrow Cu^{II}$	Referências
NH_3	12,8	20,8	Toma ²⁰¹
piridina	13,3	21,1	ibidem
pirazinacarboxilato	13,7	encoberto	ibidem
CN^-	14,1	~21	Robin ²⁰² , Brateman ²⁰⁴
dimetil sulfóxido	16,1	24,4	Toma ²⁰¹
tetrametileno sulfóxido	16,1	24,4	ibidem
CO	19,4	27,7	ibidem

Em ambas as séries, as energias correlacionam-se bem com as propriedades estruturais dos cianoferratos. Através dos dados obtidos, pode-se ainda testar a validade da equação IV.5, que descreve a dependência das energias ópticas de transferência de elétrons com as variações das energias livres, ΔG^0 , ou dos potenciais eletroquímicos.

Tendo um receptor em comum, e uma série de doadores de uma mesma classe, pode-se em primeira aproximação supor que a contribuição das barreiras intrínsecas, ΔG_A^* e ΔG_B^* seja relativamente constante. Assim, a energia da transição intervalência deveria variar linearmente com ΔG^0 (ou E^0) com um coeficiente angular unitário.

Esse tipo de comportamento pode realmente ser constatado na Figura 28, da página seguinte. A correlação linear das energias expressas em kcal/mol, obtida por cálculos de regressão, pode ser expressa por:

$$E_{op} (Fe^{II} \rightarrow Fe^{III}) = (28,6 \pm 2,0) + (0,93 \pm 0,12) n.F. E^0_{Fe(CN)_5L}$$

ou

$$E_{op} (Fe^{II} \rightarrow Cu^{II}) = (50,1 \pm 1,6) + (1,02 \pm 0,09) n.F. E^0_{Fe(CN)_5L}$$

Em ambos os casos, os coeficientes angulares apresentaram-se bastante próximos do esperado.

A delocalização eletrônica nos complexos, estimada com base em medidas de força do oscilador para as bandas intervalência,

Figura 28. Variação das energias ópticas de transferência de elétrons em função dos potenciais eletroquímicos dos cianoferratos, na série do azul da Prússia.

através da equação II.5 , mostrou ser bastante baixa. Por exemplo, para o complexo $\text{Fe(III)-Fe(CN)}_5\text{dmsO}^{3-}$, a força do oscilador para a transição intervalência é igual a 0,13, o que implica num momento de transição de 0,86 (Å). Para uma separação internuclear de 5,1 Å, os calculos indicam que o elétron envolvido na excitação está 99,4 % associado (localizado) ao átomo doador no complexo de valência mista.

Os estudos de condução nos complexos de valência mista do tipo azul da Prússia ainda não permitem obter dados de correlação com as energias intervalência. No caso do azul da Prússia, medidas de condutividade no estado sólido indicam que o complexo comporta-se como semicondutor²⁰⁵, com uma energia de ativação de 8,1 kcal/mol (à temp. ambiente). Uma estimativa da energia termica de transferência de elétrons nesse complexo, com base na equação IV.7, seria de 8,3 kcal/mol .

Medidas de condutividade, feitas em caráter exploratório pelo presente autor, no complexo $\text{Fe[Fe(CN)}_5\text{CO]}.5\text{H}_2\text{O}$ sob a forma de pastilha (compactado sob uma pressão de 20.000 libras/in²) também indicam um comportamento típico de semicondutor, como no azul da Prússia. Os valores de resistividade para pastilhas de 1 mm de espessura, apresentaram-se na faixa de 10^{-4} ohm, diminuindo rapidamente com a temperatura.

O processo inverso, de transferência de elétrons no azul da Prússia, isto é $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6 \longrightarrow \text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$, foi estudado por espectroscopia γ , partindo do complexo $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$.

Os íons de Fe^{II} formados no decaimento do Co^{II} , transferem um elétron rapidamente para o $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$, com uma energia de ativação de 1,84 - 2,3 kcal/mol, produzindo $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$.²⁰⁶

Cinética de Formação dos Complexos de Valência Mista

Os estudos de cinética de formação dos complexos da série do Azul da Prússia realizados por Toma et al²⁰⁷ mostraram a existência de várias etapas, características de associação, substituição e polimerização (ou precipitação) em solução.

O sistema melhor estudado é o do complexo carboniloprússia to, que apresenta a vantagem de ser bastante estável e não interagir com prótons em solução. A reação do $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CO}^{3-}$ com íons férricos é bastante rápida, sendo detectada somente na escala de tempo de milisegundos, através da técnica stopped-flow.

Nota-se inicialmente um rápido aumento de absorbância na região do visível, com comportamento típico de primeira ordem, estando um dos reagentes em excesso. Após a primeira reação, tem lugar um período de indução que ultrapassa a escala de tempo de vários minutos, depois do qual se observa uma reação mais lenta, com características de precipitação ou polimerização. A velocidade dessa reação parece depender acentuadamente do período de indução.

A primeira reação foi atribuída^{201,207} a um processo de substituição nos íons de $\text{Fe}(\text{III})$, formando complexos de valência mista simples, binucleares. Com base nos estudos das velocidades em função das concentrações dos reagentes, pH e força iônica, o seguinte mecanismo foi proposto:

$$k_1 = 27 \pm 8 \text{ s}^{-1}$$

$$k_2 \cdot K'_{o.s.} = 5 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Os espectros tirados na escala de tempo de milissegundos, mostrados na Figura 29, indicam claramente que as interações intervalência já se manifestam intensamente mesmo nas formas simples, binucleares, dos complexos de valência mista. Outro fato interessante é que as energias de transição intervalência nesses complexos são comparáveis às das formas coloidais, polinucleares. Provavelmente, em virtude dessa característica, as energias de intervalência nesses complexos não fogem muito do comportamento previsto por modelos simplificados, como os apresentados na introdução deste capítulo.

Figura 29. Espectros do sistema $Fe^{3+} + Fe(CN)_5CO^{3-}$, (a) no instante da mistura, (b) após 50 mseg (complexo binuclear), (c) após 30 minutos (complexo polinuclear, coloidal).

IV.2 - Fenômenos Intervalência em Complexos Binucleares e Trinucleares de Ferro e Rutênio

Os trabalhos pioneiros de Taube e Creutz¹⁸⁹ no íon simétrico,

despertaram a atenção para uma série muito extensa de compostos binucleares de grande interesse sob o ponto de vista de fenômenos intervalência. Ligantes simétricos como a 4,4'-bipiridila, 4,4'-bis(piridil)etileno e uma série de dinitrilas foram usadas para estudos sistemáticos pelo grupo de Taube²⁰⁸. Estudos semelhantes com a série

foram feitos por Meyer e colaboradores.²⁰⁹

Na série dos cianoferratos, o trabalho pioneiro foi feito por Jorgensen e Emschwiller, com o complexo²¹⁰

Complexos binucleares do tipo

foram investigados por Ludi e col^{211,212} e por Toma e Santos⁷⁹.

Esses complexos diferem basicamente da série do azul da Prússia pelo fato da delocalização, embora pequena, se limitar ao agregado binuclear. Apresentam uma banda de intervalência na re-

gião do infravermelho próximo, além da banda característica de transferência de carga na região do visível.

Os espectros dos complexos $\text{Fe}_2(\text{CN})_{10}^{n-}$ estudados por Emschwiller e Jorgensen²¹⁰ estão mostrados na Figura 30, abaixo:

Figura 30. Espectros dos complexos $\text{Fe}_2(\text{CN})_{10}^{n-}$ (extraídos da ref. 210).

O espectro do complexo binuclear $\text{Fe}_2(\text{CN})_{10}^{6-}$ ou (II,II), apresenta apenas a banda de campo ligante ao redor de 25.800 cm^{-1} . A oxidação desse complexo para $\text{Fe}_2(\text{CN})_{10}^{5-}$ (ou II,III) leva ao aparecimento de uma banda intervalência em $7,8 \text{ kK}$ que desaparece com a oxidação posterior ao $\text{Fe}_2(\text{CN})_{10}^{4-}$ (ou III,III). A banda intensa, no visível, do complexo III,III compara-se às transições de transferência de carga já descritas no capítulo II.2 para os complexos de pentacianoferrato(III).

Evidências de estabilização por ressonância nos complexos binucleares de valência mista podem ser obtidas a partir de medidas de voltametria cíclica, através das variações nos potenciais formais de oxidação envolvidas em cada etapa de oxidação.

Por exemplo, estudos exploratórios de voltametria cíclica no complexo misto, $(\text{CN})_5\text{Fe}-\text{N} \begin{array}{c} \text{---} \text{C} \text{---} \\ \text{---} \text{N} \text{---} \end{array} \text{N}-\text{Ru}(\text{NH}_3)_5$ efetuados pelo autor, mostraram a existência de duas ondas, razoavelmente reversíveis, com potenciais de meia onda iguais a 0,48 e 0,72 V. As curvas de voltametria cíclica para esse complexo estão ilustradas na Figura 31.

Figura 31. Voltamogramas cíclicos para o complexo

A primeira onda corresponderia à oxidação parcial,

e a segunda, à oxidação final,

Invertendo a segunda equação e utilizando convenientemente as relações termodinâmicas, pode-se avaliar a constante de equilíbrio K_c , para o processo de comproporcionamento

$$K_c = \frac{[II,III]^2}{[II,II][III,III]} = 10^{\frac{\Delta E}{0,059}} = 10^4$$

Esse valor indica que a formação do complexo de valência mista (II,III) é favorecida por um fator de 10^4 em relação às formas sem delocalização.

Dados de transições intervalência e de comproporcionamento de complexos binucleares de valência mista estão reunidos na Tabela XX, da página seguinte. Pode ser notado nessa tabela, o comportamento das interações intervalência em função dos ligantes de ponte utilizados e dos íons metálicos envolvidos.

Aparentemente, os complexos que apresentam as menores energias de transição intervalência, têm também constantes de comproporcionamento mais favoráveis, visto que seriam propensos a uma maior estabilização por ressonância. Os complexos com ligantes de ponte mais longos que o CN^- e a pirazina apresentam constantes de comproporcionamento pequenos, sugerindo que a distância prejudica a comunicação entre os centros metálicos.

Tabela XX - Energias de Transições Intervalência e Constantes de Comproporcionamento para Complexos Binucleares de Valência Mista.

Complexos	ν_{IT} (kK)	K_C	Referências
$(NH_3)_5RuNC-CN Ru(NH_3)_5^{5+}$	6,7	10^{13}	Tom e Taube ²¹³
$(NH_3)_5Ru-N \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} N-Ru(NH_3)_5^{5+}$	6,4	10^6	Creutz e Taube ¹⁸⁹
$(NH_3)_5Ru-N \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} N-Fe(CN)_5$	7,5	10^4	Toma e Santos ⁷⁹
$(CN)_4Fe \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} Fe(CN)_4^{5-}$	7,8	10^5	Emschwiller e Jorgensen ²¹⁰
$(CN)_5Fe-N \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} N-Fe(CN)_5^{5-}$	8,3	$10^{1,7}$	Ludi et al ²¹²
$(CN)_5Fe-N \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} N-Fe(CN)_5^{5-}$	8,3	$10^{0,6}$	ibidem
$(NH_3)_5Ru-N \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} N-Ru(NH_3)_5^{5+}$	10,2	$10^{0,6}$	ibidem
$(NH_3)_5Ru-N \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} N-Ru(NH_3)_5^{5+}$	10,0	$10^{0,6}$	Taube et al ²⁰⁸

Recentemente o complexo trinuclear,

foi sintetizado por Toma⁸² a partir da reação do trans-tetraamin-bis(pirazina)rutênio(II) com o íon pentacianoferrato(II). As reações ocorrem em etapas, produzindo variações bem definidas nos espectros de transferência de carga (Figura 32).

Figura 32. Comportamento isosbético observado na titulação do trans-tetraaminobis(pirazina)rutênio(II) com o íon aquopentaciano-ferrato(II), indicando a formação de espécies bi e trinucleares. (a, inicial; g, 1:1; i, 1:2).

A cinética da reação consecutiva, tanto de formação como de dissociação foi estudada em detalhes⁸², sendo as constantes de equilíbrio,

K_1 e β_2 , iguais a $1,23 \times 10^7 \text{ M}^{-1}$ e $1,55 \times 10^{13} \text{ M}^{-2}$, respectivamente.

Conforme pode ser visto na Figura 32, o espectro de transferência de carga do complexo trinuclear apresenta evidência de pelo menos duas transições no visível, em contraste com os complexos binucleares, onde apenas uma banda tem sido constatada. Através de análise por gaussiana, pode-se localizar uma banda centrada em 605 nm (16,5 kK) e outra em 552 nm (18,1 kK), restando ainda uma banda fraca ao redor de 400 nm, típica de transição d-d nos cianoferratos.

O espectro completo do composto trinuclear pode ser visto na Figura 33. A região do ultravioleta é dominada pelas absorções $\pi - \pi^*$ do ligante aromático (260 nm, 38,4 kK) e pelas transições de transferência de carga, $\text{Fe} \rightarrow \text{CN}$, acima de 220 nm.

Figura 33. Espectros eletrônicos do complexo trinuclear linear, $(\text{CN})_5\text{Fe-pz-Ru}(\text{NH}_3)_4\text{pz-Fe}(\text{CN})_5^{n-}$, (a) inicial; (b), após adição de 1 equiv. de Br_2 ; (c) idem, 2 equiv., (d) com excesso de bromo.

A oxidação do complexo com quantidades variáveis de bromo leva a alterações sistemáticas no espectro, conforme pode ser visto na Figura 33. Com a adição de um equivalente do oxidante, obtém-se o espectro b, onde já se nota o aparecimento de uma banda fraca, na região do infravermelho próximo, característico de transição intervalência. Essa banda intensifica-se com a adição de 2 equivalentes do oxidante, desaparecendo porém com o excesso do mesmo, (cf. espectros c e d). Na presença de 2 equivalentes do oxidante, nota-se ainda que a banda composta, de transferência de carga, originalmente presente no complexo inicial, torna-se simétrica e indicativa de uma única transição.

A análise das transições no complexo trinuclear foi feita pelo autor com base no diagrama de orbitais moleculares simplificado, ilustrado na Figura 35, construído a partir dos orbitais de simetria mostrados na Figura 34.

Figura 34. Orbitais de simetria para o complexo trinuclear, Fe-pz-Ru-pz-Fe

Figura 35. Diagrama Qualitativo de Orbitais Moleculares, para o Complexo Trinuclear $(CN)_5Fe-pz-Ru(NH_3)_4pzFe(CN)_5$.

No estado fundamental, conforme pode ser visto na Fig. 35, apenas os orbitais $1b_{1g}$, $1b_{2u}$ e $2b_{1g}$ (em sequência energética crescente) encontram-se ocupados. Excluindo-se as transições para o orbital $3b_{1g}$ vazio, em virtude de sua alta energia, as bandas de

transferência de carga no visível teriam origem nas transições para o nível $2b_{2u}$ vazio, de menor energia. Das transições possíveis, apenas duas se apresentam orbitalmente permitidas:

Essa predição é consistente com as duas bandas observadas nos espectros de transferência de carga do complexo trinuclear, em 16.500 e 18.100 cm^{-1} , respectivamente.

Removendo-se um elétron pela adição de bromo, o nível $2b_{1g}$ fica semi-preenchido, e além das transições de transferência de carga, torna-se possível a transição intervalência do orbital $1b_{1g}$ para este último.

A remoção de dois elétrons despupa o nível $2b_{1g}$, fazendo com que a banda de transferência de carga de menor energia desapareça (vide espectro c, Fig. 33). Por outro lado, a transição intervalência intensifica-se, deslocando um pouco para energias mais altas.

Medidas de voltametria cíclica nesse complexo mostram evidências de duas ondas ao redor de 0,65 V e 0,95 V vs ENH, (Figura 36). A primeira onda é bastante larga e tem uma separação de pico grande demais para um processo monoelétrônico, reversível. É bastante possível que essa onda resulte da superposição de duas ondas mais simples, separadas por algumas dezenas de milivolts, associadas aos processos :

Figura 36. Curvas de voltametria cíclica para o complexo trinuclear, $(\text{CN})_5\text{Fe-pz-Ru}(\text{NH}_3)_4\text{pz-Fe}(\text{CN})_5$. ($E_{\text{SCE}}^0 = 0,242 \text{ V}$)

A segunda onda, afastada das duas primeiras em cerca de 300 mV, foi atribuída ao processo:

As medidas eletroquímicas indicam que o complexo com maior delocalização intervalência é o III,II,III, contendo o íon doador no centro (rutênio). Enquanto a oxidação de um terminal não afetaria substancialmente a oxidação do outro, a oxidação do íon metálico central implicaria numa perda de estabilização por ressonância, refletindo num aumento do potencial eletroquímico correspondente.

A atribuição dos centros de carga (ou de valência) nos complexos de valência mista constitui uma tarefa bastante difícil. Muitos complexos, apresentando equilíbrios de comproporcionamento desfavorável, formariam misturas em diversos graus; outros poderiam apresentar um comportamento no sólido, diferente daquele em solução. Finalmente alguns, como é o caso do complexo de Creutz e Taube, teriam valências oscilantes com frequências que seriam lentas para técnicas como ESCA e Mossbauer, porém rápidas para técnicas como a de ressonância nuclear magnética. Assim, dependendo da técnica, as conclusões poderiam ser aparentemente divergentes²¹⁴

O emprego da espectroscopia Raman apresenta uma grande potencialidade no estudo de complexos de valência mista, especialmente pela possibilidade de ocorrência de efeitos Raman ressonante. Estudos desse tipo foram feitos por Toma e Santos⁷⁹ no complexo misto $(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{pz})\text{Fe}(\text{CN})_5$, em caráter exploratório. Observou-se uma grande intensificação das bandas vibracionais totalmente simétricas do ligante de ponte (pirazina), que foi tomado como indício de

participação de apenas um estado eletrônico excitado na transição de transferência de carga no complexo²¹⁵.

A aplicação da teoria de Hush para os complexos binucleares de valência mista permitiria avaliar a barreira térmica de transferência de elétrons entre os centros metálicos. A equação IV.16 apresentada anteriormente reduz-se a

$$E_{op} = 4 E_{th}$$

para complexos simétricos, visto que nesse caso $\Delta G^0 = 0$. As energias de ativação estimadas para a maioria dos complexos apresentados seriam menores que 6 kcal/mol, o que implicaria em velocidades extremamente rápidas para serem detectadas através das técnicas usuais.

IV.3 - Interações Intervalência em Complexos de Esfera Externa

A presença de espécies doadoras e receptoras formando complexos de esfera externa pode dar origem a interações de transferência de carga ou de intervalência. A diferenciação entre os dois tipos de interação vincula-se à própria conotação dos complexos de transferência de carga ou de valência mista, introduzida em bases puramente tautológicas.

Geralmente as espécies orgânicas e inorgânicas catiônicas tendem a apresentar um caráter receptor mais pronunciado que as espécies neutras ou aniônicas correspondentes, fato este enquadrado de certa maneira, na conceituação ampla de ácidos e bases. Por isso, em virtude do caráter doador (aniônico) dos cianoferratos, a interação com cátions receptores é favorecida nos complexos de esfera externa.

Duas séries típicas de complexos de esfera externa com interações de transferência de elétrons, estudadas pelo presente autor, serão abordadas neste capítulo. A primeira é constituída por cátions aromáticos nitrogenados atuando como receptores frente a complexos substituídos de pentacianoferrato(II). A segunda é formada por complexos de hexaaminrutênio(III) atuando como receptores frente aos diversos cianoferratos.

Devido ao forte caráter receptor, os cátions orgânicos derivados da série N-heterocíclica, apresenta um grande interesse em processos de transferência de elétrons.²¹⁶ São capazes de suprimir a emissão luminescente de muitas moléculas excitadas, como é o caso do sistema:

estudado por Toma e Creutz¹⁶³, chegando a inibir a transferência de elétrons na cadeia dinâmica dos citocromos, influenciando também na atividade dos cloroplastos²¹⁷.

Na presença de complexos de pentacianoferrato(II), esses cátions orgânicos formam complexos de esfera externa, do tipo

que podem ser detectados através da banda de transferência de elétrons na região do visível, não existente nos íons isolados. Exemplos típicos podem ser vistos na Figura 37 da página seguinte.

Variações sistemáticas no cátion receptor e no complexo doador foram efetuadas pelo autor, com o intuito de investigar o comportamento das energias das transições de transferência de elétrons. Os cátions investigados estão relacionados abaixo:

N-metil pirazínio (MPz)

N-metil quinoxalínio (MQx)

N-metil-4,4'-bipiridila (MBPy)

N,N'-dimetil,4-4'-bipiridila (DMBPy)

4-piridilpiridínio (PyPy)

N-Metil-4,piridilpiridínio (MPyPy)

N-metil,1,2-bis(4-piridil)
etileno
(MBPyE)

N,N'-1,2-bis(4-piridil)etileno
(DMBPyE)

Figura 37. Bandas de transferência de elétrons para complexos de esfera externa, de pentacianoferratos com cátions N-heterocíclicos. (solução aquosa, conc.equimolares (0,020 M) do doador e do receptor)

As energias de transferência de elétrons para os complexos de esfera externa dos diversos cátions orgânicos com o íon ferrocianeto estão reunidas na Tabela XXI, juntamente com as obtidas para o íon iodeto como doador, em soluções de acetonitrila.

Tabela XXI. Energias ópticas de transferência de elétrons em complexos de esfera externa de ferrocianeto, com receptores N-Heterocíclicos.^a

Receptor, A ⁿ⁺	I ⁻ //A ⁿ⁺		Fe(CN) ₆ ⁴⁻ //A ⁿ⁺	
	λ_{max} nm	(1/ λ) kK	λ_{max} nm	(1/ λ) kK
MQx	478	(20,9)	555	(18,0)
DMBPyE	436	(22,9)	530	(18,9)
DMBPy	440	(22,7)	530	(18,9)
MPyPy	436	(22,9)	520	(19,2)
MPz	412	(24,2)	470	(21,3)
MBPyE	395 ^b	(25,3)	460	(21,7)
MBPy	375	(26,6)	435	(23,0)
PyPy	382	(26,2)	425	(23,5)

a) Toma ²¹⁸, espectros dos complexos de I⁻//Aⁿ⁺ medidos em acetonitrila, e de Fe(CN)₆⁴⁻//Aⁿ⁺ medidos em solução aquosa.

b) ombro.

O paralelismo entre as duas séries mostra que a ordem das energias é determinada essencialmente pelas afinidades eletrônicas dos ligantes N-heterocíclicos metilados. Para os complexos com o ferrocianeto, a transição eletrônica pode ser atribuída à excitação

ou

cujas energias podem ser racionalizadas com base na equação II.1. Deduz-se portanto que as capacidades receptoras dos cátions crescem do íon 4-piridilpiridínio ao íon N-metil quinoxalínio.

As constantes de associação dos complexos de pentacianoferato(II) com os cátions orgânicos foram obtidas por métodos iterativos, com base na expressão ²¹⁶

$$K = \frac{[\text{Fe(CN)}_6^{4-} \cdot \text{N-Het}^{m+}]}{[\text{Fe(CN)}_6^{4-}][\text{N-Het}^{m+}]} = \frac{\epsilon \cdot A}{\left\{ \epsilon [\text{Fe(CN)}_6^{4-}]_T - A \right\} \left\{ \epsilon [\text{N-Het}^{m+}]_T - A \right\}}$$

onde ϵ é a absorptividade molar do complexo, A a absorbância e o índice T, refere-se às concentrações analíticas presentes.

Os valores das constantes de associação variam na faixa de 10 a 40 M⁻¹, sempre crescentes com o produto das cargas dos íons presentes. As absorptividades molares situam-se ao redor de 150-200 M⁻¹cm⁻¹ em solução aquosa. Comparativamente às interações típicas de esfera interna, as constantes de estabilidade e as intensidades das bandas de transferência de elétrons são muito pequenas.

Uma explicação razoável para isso é que em solução aquosa a solvatação dos íons isolados é bastante intensa, diminuindo a estabilidade dos complexos de esfera externa. Por outro lado, a fraca intensidade das bandas de transferência de elétrons seria uma consequência natural da pequena interação entre o ânion doador e os cátions receptores, (cf. eq. II.5).

Evidências para interações de esfera externa entre os cátions $(\text{NH}_3)_5\text{RuH}_2\text{O}^{2+}$ e N-metil pirazínio foram relatadas por Toma e Malin²¹⁹, antes do descobrimento dos complexos correspondentes com o íon pentacianoferrato(II). Esse sistema mostra que as interações de transferência de elétrons, apesar de fracas, podem ser suficientes para vencer a repulsão eletrostática entre dois íons positivos, provocando a sua associação.

Tomando como base o íon N,N'-dimetil,4-4'bipiridila, também conhecido como paraquat, pode-se fazer uma comparação das variações nas energias de transferência de elétrons em função dos diversos pentacianoferratos usados como doadores. Os resultados, ilustrados na Figura 38 apontam claramente para um aumento progressivo na energia da transição de transferência de elétrons, em função da estabilização eletrônica do doador. A correlação entre as energias ópticas de transferência de elétrons e as variações nas energias livres ou potenciais de oxidação, prevista pela equação IV.5, é bastante boa.

O coeficiente angular de $1,03 \pm 0,03$, para a correlação linear da Fig. 38 também concorda com o valor unitário teoricamente previsto pela equação IV.5.

Figura 38. Correlação entre as energias ópticas de transferência de elétrons e os potenciais dos íons doadores.

Outra série extensa de complexos de valência mista de esfera externa deriva da associação dos cianoferratos com complexos catiónicos de rutênio, p. ex.,

Ao contrário da série anterior, os complexos de pentacianoferrato(II) com hexaaminrutênio(III) apresentam-se pouco solúveis, dificultando estudos em solução. Por outro lado, podem ser isolados como sólidos cristalinos, de fácil caracterização.

Um ponto em comum na série de complexos do tipo $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+} // \text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{3-}$ é a presença de bandas intervalência na região do visível-infravermelho próximo, conforme pode ser visto na Figura 39. Em virtude dessas bandas, os complexos de esfera externa dessa série apresentam as mais diferentes colorações; p. ex., azul, verde, violeta e marrom, para os casos em que L = cianeto, piridina, dimetil sulfóxido e monóxido de carbono, respectivamente.

Esse tipo de banda não é observado no complexo oxidado, $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+} // \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, cuja coloração intensamente amarelada, contrasta com a dos complexos de valência mista. Em toda a série estudada pelo presente autor, apenas os complexos de hexaaminrutênio(III) com $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CO}^{3-}$ e $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ apresentaram-se isomorfos no estado sólido.

Da mesma maneira que nos complexos da série do azul da Prússia, a possibilidade de reações de oxi-redução entre os cátions e ânions complexos, poderia levantar dúvidas sobre a localização da valência nas espécies associadas.

Figura 39. Bandas intervalência para complexos de esfera externa de hexaaminrutênio(III) com cianoferratos, $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}$; (a) CN^- , (b) dmsO, (c) $\text{L} = \text{CO}$. (Amostras sólidas, fluorolube).

A resposta para esse problema foi dada pelos espectros de absorção no infravermelho, compilados na Tabela XXII. Nota-se nessa tabela que as bandas vibracionais do grupo NH_3 apresentam frequências praticamente constantes dentro da série, sendo comparáveis às já conhecidas para o íon $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$. Por outro lado, as frequências vibracionais do grupo pentacianoferrato identificam-se com as apresentadas na seção II.5 deste trabalho, para os complexos no estado de oxidação II.

As frequências de estiramento CN nesses complexos são melhores definidas que as relatadas para os sais sódicos de pentacianoferrato(II) na seção II.5, e permitem constatar o comportamento dentro da série de modo bem nítido. Possivelmente a pureza e a cristalinidade das amostras contribuem significativamente para uma melhor resolução dos espectros.

O conhecimento da intensidade das transições intervalência nos espectros dos complexos, obtidos de suspensões em nujol ou fluorolube, torna-se complicado por fatores experimentais, incluindo os efeitos de espalhamento óptico nas amostras. Uma idéia aproximada, porém, pode ser extraída dos espectros dos complexos contendo piridina e pirazina ilustrados na Figura 40. Nesses casos a presença da banda de transferência de carga metal-ligante permite estimar, por comparação, a ordem de grandeza de $10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para a absortividade do complexo na região de intervalência.

A transição intervalência nos complexos pode ser representada da seguinte maneira:

Tabela XXII. Algumas Frequências Vibracionais Típicas de Complexos de Esfera Externa, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^a$

$\text{Fe}^{\text{III}}, \text{L} =$		$\text{Fe}^{\text{II}}, \text{L} =$					Atrib.
CN^-	CN^-	CO	dmsc	pz	py	imid	
	3600 w		3550 m	3630 m	3650 m	3610 m	$\nu_{\text{H}_2\text{O}}$
	3480 m		3380 m	3480 m	3480 w	3460 m	
3270 s	3270 s	3250 s	3200 b	3200 b	3220 m	3250 m	ν_{NH_3}
3140 s	3150 s	3070 s	3100 s	3100 s	3060 s	3100 m	
	2093 w	2122 w	2095 w	2035 w	2082 w	2079 m	ν_{CN}
2116 s	2065 m	2065 m	2048 m	2040 m	2036 m	2036 m	
	2027 s	2083 s	2050 s	2028 s	2016 s	2016 s	
		1930 s					ν_{CO}
1630 m	1620 m	1622 m	1630 w	1620 w	1610 w	1600 m	δ_{NH_3}
	1580 b		1580 b	1580 m	1580 b	1540 w	$\delta_{\text{H}_2\text{O}}$
1350 m	1320 m	1345 m	1340 m	1320 m	1320 m	1310 m	δ_{NH_3}
			1045 m				ν_{SO}
810 s	820 m	812 m	820 m	815 m	810 m	820 s	γ_{NH_3}
		640 m					δ_{FeCO}
520 w	583 m	597 m	565 m	568 s	575 m	570 m	δ_{FeCN}
460 w	460 w	460 w	460 w	460 w	465 w	460 w	$\nu_{\text{Ru-N}}$
		427 m	396 m	390 m	390 w	390 w	$\nu_{\text{Fe-L}}$
396 m	420 w	400 w	420 w	415 w	415 w	420 w	$\nu_{\text{Fe-C}}$

a) Toma²²⁰, (Nujol ou fluorolube), b) ombro, m= médio, s = forte, w = fraco.

Figura 40. Espectros de transferência de carga $\tilde{\nu}$ (1000 cm^{-1}) e de intervalência (bandas menores) para os complexos $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+} // \text{Fe}(\text{CN})_5 \text{L}^{3-}$, (a) L = piridina, (b), L = pirazina.

ou

Os efeitos das variações no complexo doador e também no complexo receptor, sobre as energias intervalência, podem ser apreciados na compilação feita na Tabela XXIII, abaixo:

Tabela XXIII -Energias de Transferência Intervalência para Complexos de Valência Mista de Esfera Externa.

Sistema	Doador	Receptor	E_{IT} 10^3 cm^{-1}	$\Delta E_{12}^{0,c}$ V	E_{th} 10^3 cm^{-1}
1	$\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CO}^{3-}$	$\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	22,2 ^a	1,13	9,1
2	$\text{Ru}(\text{CN})_6^{4-}$	$\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	18,2 ^b	0,81	6,7
3	$\text{Fe}(\text{CN})_5\text{dmsO}^{3-}$	$\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	17,9 ^a	0,84	6,9
4	$\text{Fe}(\text{CN})_5\text{pz}^{3-}$	$\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	15,0 ^a	0,50	4,7
5	$\text{Ru}(\text{CN})_6^{4-}$	$\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{py}^{3+}$	14,5 ^b	0,56	5,1
6	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	14,0 ^a	0,40	4,2
7	$\text{Fe}(\text{CN})_5\text{py}^{3-}$	$\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	13,8 ^a	0,43	4,3
8	$\text{Fe}(\text{CN})_5\text{imid}^{3-}$	$\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	13,5 ^a	0,30	3,7
9	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{py}^{3+}$	10,0 ^b	0,15	2,9

a) Toma²²⁰, (amostra sólida, fluorolube) b) Meyer et al²²¹

c) diferenças dos potenciais eletroquímicos dos doadores e receptores, calculadas com base na Tab. VI, e nos valores de $E^\circ_{\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3/2+}} = 0,05 \text{ V}$, $E^\circ_{\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{py}^{3/2+}} = 0,30 \text{ V}$, (ref. 222), e $E^\circ_{\text{Ru}(\text{CN})_6^{3/4-}} = 0,86 \text{ V}$ (ref. 223).

Sem o auxílio da equação IV.5 seria muito difícil racionalizar o comportamento das energias de transferência intervalência nos sistemas da Tabela XXIII, já que as variações afetam simultaneamente a série dos doadores e dos receptores. Entretanto, com base nessa equação, pode-se ver na Figura 41, que as energias intervalência são diretamente correlacionadas com as energias livres dos sistemas, expressas através das diferenças nos potenciais eletroquímicos.

A intersecção da reta na Figura 41, com o eixo das ordenadas permite avaliar a soma das barreiras intrínsecas médias dos complexos de pentacianoferrato e de pentaaminrutênio, como sendo de 4,5 kK (12,8 kcal/mol). A introdução desse fator na equação IV.6, permite estimar as energias de transferência de elétrons, térmica, E_{th} , relacionadas na última coluna da Tabela XXIII.

Apesar dos compostos do fim da série, nessa Tabela, apresentarem energias térmicas de transferência de elétrons relativamente pequenas, as medidas exploratórias de condutividade no estado sólido indicaram comportamento típico de isolantes, provavelmente em virtude da pequena delocalização eletrônica nos sistemas. Os complexos descritos aproximam-se bastante da classe I, de Robin e Day.

Figura 41. Correlação das energias de transferência intervalência, em complexos de esfera externa de Fe e Ru, com as diferenças nos potenciais eletroquímicos. (Sistema de numeração é o mesmo da Tabela XXIII).

V. Considerações Finais

Numa visão global, torna-se inegável a importância dos cianoferratos como sistemas modelos em estudos de correlação. A sistemática do comportamento observado frente aos mais variados tipos de ligantes faz do íon $\text{Fe}(\text{CN})_5^{3-}$ uma espécie de "sensor" ou de ponto de referência adequado para a racionalização das características coordenantes dos mesmos. É nesse sentido que a química dos cianoferratos tem implicações em toda a química de coordenação.

Na obtenção dessa classe, ainda sem paralelo na química do ferro, a reatividade do íon $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ teve que ser drasticamente alterada pelos ligantes cianetos, concomitantemente com uma redução na sua multiplicidade de spin e um aumento no efeito nefelau-xético. Como produto, resultou um íon com características monocoordenantes, $\text{Fe}(\text{CN})_5^{3-}$, que ao contrário do íon $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, é capaz de interagir fortemente com ligantes π -receptores de elétrons, como monóxido de carbono, dimetil sulfóxido e fosfinas.

Se por um lado, as propriedades monocoordenantes impossibilitam a formação de quelatos, por outro, permitem avaliar as características isoladas dos grupos coordenantes, assim como discriminar efeitos eletrônicos, estéricos ou químicos nas moléculas. Um exemplo típico disso foi descrito por Toma et al.⁷¹ para o equilíbrio de tautomerização no aminoácido L-histidina em solução,

estudado através de cinética competitiva com o íon pentacianoferrato (II).

A grande afinidade do íon pentacianoferrato(II) por bases imidazólicas e sulfuradas, é um ponto em comum, de grande interesse, com os complexos ferro-porfirinas em sistemas biológicos.

A presença dos ligantes cianetos aproxima a química do ferro da química dos complexos de rutênio. Nesta, a configuração de baixo spin é decorrência natural da maior expansão radial dos orbitais 4d, diminuindo as repulsões intereletrônicas e ao mesmo tempo favorecendo as interações retrodativas com ligantes π -receptores.

Até o momento, ainda não são conhecidos complexos de ferro(II) do tipo $\text{Fe}(\text{CO})_5\text{L}^{2+}$. Devido ao caráter fortemente π -receptor do grupo carbonila, a estabilização do complexo somente parece ser alcançada através da presença de ligantes fortemente doadores, como os cianetos, ou então pela introdução de cargas e consequente abaixamento do estado de oxidação do íon metálico, como no $\text{Fe}(\text{CO})_5$. A entrada de um sexto ligante no grupo $\text{Fe}(\text{CO})_5$ implicaria numa expansão do número atômico efetivo de 36 para 38, violando uma regra tradicional na química dos metalo-carbonilos.

Caso existissem, os complexos $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CO})_5\text{L}$ provavelmente exibiriam um comportamento oposto ao dos complexos $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}$ com respeito à natureza do ligante L. A intensificação da eletroafinidade do íon metálico, induzida pelos ligantes carbonílicos, iria implicar numa maior transferência de carga do ligante L para o metal, ou seja, numa maior preferência por ligantes fortemente doadores como CN^- , H^- e CH_3^- .

Considerações desse tipo nos levam a imaginar o seguinte quadro de comportamento na química de coordenação:

Figura 42. As 3 dimensões da química de Werner.

Esses círculos ilustram as três dimensões da química de Werner. No círculo I estariam os complexos clássicos de cobalto (III), Rh(III), Ir(III) e Pt(IV) com aminas e ligantes saturados, estudados por Werner. No círculo II estariam os compostos convencionalmente estudados como organo-metálicos, como os complexos $M(CO)_5L$, $M = Cr, Mo$ e W investigados por Dennenberg e Darensbourg²²⁴. Finalmente, no círculo III estariam os complexos da série dos pentacianoferratos, $Fe(CN)_5L^{3-}$ e os complexos de pentaaminrutênio (II), $Ru(NH_3)_5L^{2+}$.

No grupo II, os ligantes L seriam representados por bases com alta capacidade doadora; no grupo I, esses ligantes apresentariam menor capacidade doadora e maior propensão a interações eletrostáticas com o íon metálico. Já no grupo III, os ligantes

teriam maior capacidade π -receptora, de modo a formar ligações retrodativas mais fortes com o íon central.

Essa representação pictórica ilustra na realidade uma unidade na química de coordenação, raramente percebida no estudo isolado de um ou outro composto. Talvez, nesse ponto, resida a maior importância dos estudos de correlação aqui apresentados.

ABSTRACT

The chemistry of the cyanoferrates is presented on the basis of theoretical and experimental correlation studies of structure and reactivity.

In general, four classes of pentacyanoferrate(II) complexes have been recognized: A) complexes with the isoelectronic ligands NO^+ , CO and CN^- ; B) complexes with S, P, As or Sb-coordinating ligands; C) complexes with N-aromatic ligands, and D) complexes with saturated ligands, such as H_2O , NH_3 and NH_2R . Classes A and B are dominated by strong π -donor, π^* -acceptor interactions, responsible for their great stabilities and for a low reactivity with respect to substitution and electron transfer processes. Class C is remarkable for the occurrence of low energy charge transfer interactions, responsible for unusual colors and properties. Class D is a classical one, in the sense that their features are determined mainly by the σ -donor properties of the saturated ligands.

The behavior of each class is discussed on the light of their electronic structure and spectra, Mossbauer and Nuclear Magnetic Resonance (^1H and ^{13}C) parameters and infrared spectral data. The mechanisms of the substitution and electron transfer reactions are critically reviewed. An appreciation of the intervalence transfer problems is supplied, based on the chemistry of a number of mixed-valence, cyanoferrate complexes.

VI. Referências Bibliográficas

1. P. S. Cohen, em "Werner Centennial", Advan. Chem. Series, ACS Publ., 62, 8 (1967)
2. K. A. Hofmann, Z. Anorg. Allgem. Chem., 10, 262 (1895)
3. K. A. Hofmann, Z. Anorg. Allgem. Chem., 11, 31 (1896)
4. K. A. Hofmann, Z. Anorg. Allgem. Chem., 11, 279 (1896)
5. K. A. Hofmann, Z. Anorg. Allgem. Chem., 12, 146 (1896)
6. J. A. Muller, Ann. Chim. Phys., 17, 95 (1889)
7. J. A. Muller, Bul. Soc. Chim. France., 15, 491 (1914)
8. K. A. Hofmann, Lieb. Ann., 312, 24 (1900)
9. W. Manchot e P. Woringen, Ber. Deut. Chem. Ges., 46, 3515 (1913)
10. L. Cambi, Atti. Accad. Nazl. Lincei, 22, 376 (1912)
11. L. Cambi, Atti. Accad. Nazl. Lincei, 23, 812 (1914)
12. L. Cambi, Atti. Accad. Nazl. Lincei, 24, 434 (1915)
13. A. J. Ihde, "The Development of Modern Chemistry", Harper, Cap. 22 (1966).
14. H. Taube, Chem. Rev., 50, 69 (1952)
15. L. E. Orgel, J. Chem. Soc., 4756 (1952)
16. G. Emschwiller, Comptes Rendus, 238, 341 (1954)
17. J. Legros, J. Chim. Phys., 61, 909, 923 (1964)
18. S. Asperger, I. Murati e D. Pavlovic, J. Chem. Soc., 730 (1960)
19. H. B. Gray e C. J. Ballhausen, J. Chem. Phys., 36, 1151, (1962)
20. E. Fluck, W. Kerler e W. Neuwirth, Angew. Chem. Int. Edit., 2, 277 (1963)

21. P. R. Brady, J. F. Duncan e K. F. Mak, Proc. Royal Soc., A,
287 , 343 (1965)
22. M. B. Robin e P. Day, Advan. Inorg. Chem. Radiochem., 10, 247
(1967)
23. G. C. Allen e N. S. Hush., Progr. Inorg. Chem., 8, 357 (1967)
24. E. F. Caldin, "Fast Reactions in Solution", John Wiley (1964)
25. H. Taube, Survey of Progress in Chemistry, 6, 1 (1973)
26. H. E. Toma e J. M. Malin, Inorg. Chem., 12, 1039 (1973)
27. H. E. Toma e J. M. Malin, Inorg. Chem., 12, 2080 (1973)
28. S. Ahrland, N. R. Davies e J. Chatt, Quart. Rev., 12, 265
(1958)
29. R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc., 85, 3533 (1963)
30. G. Klopman, J. Am. Chem. Soc., 90, 223 (1968)
31. W. B. Jensen, Chem. Rev., 78, 1 (1978)
32. C. K. Jorgensen, Topics in Current Chemistry, 56, 1, (1975).
33. B. M. Chadwick e A. G. Sharpe, Adv. Inorg. Chem. Radiochem.,
8, 83 (1966)
34. F. A. Cotton, R. R. Monchamp, R. J. M. Henry e R. C. Young ,
J. Inorg. Nucl. Chem., 10, 28 (1959)
35. J. Jordan e G. Ewing, Inorg. Chem., 1, 587 (1962)
36. R. Wild, Arch. Pharm., 131, 26 (1855)
37. I. M. Kolthoff e P. E. Tore, J. Am. Chem. Soc., 75, 1197
(1953)
38. P. Zuman e M. Kabat, Chem. Listy, 48, 358 (1954)
39. J. H. Swinehart e P. A. Rock., Inorg. Chem., 5, 573 (1966)
40. L. Cambi e L. Szego, Atti. Accad. Nazl. Lincei, 5, 737 (1927)

41. J. H. Swinehart, Coord. Chem. Rev., 2, 385 (1967)
42. V. F. Toropova, A. A. Rybkina, Zh. Anal. Khim., 28, 1355
(1973)
43. P. A. Rock e J. H. Swinehart, Inorg. Chem., 5, 1078 (1966)
44. V. F. Toropova, A. A. Rybkina, Izv. Vyssh. Uchib. Zaved. Khim. Tekhnol., 16, 800 (1973) (Chem. Abst. 80-103.546 p)
45. P. Gissoni, Biochim. Appl., 15, 227 (1968)
46. C. Boedecker, Liebigs Ann., 117, 93 (1861)
47. A. N. Sergeeva, D. I. Semenishin, A. V. Mazepa, Zh. Neorg. Khim, 20, 396 (1975)
48. J. Dempir, J. Masek, Inorg. Chim. Acta, 2, 402 (1968)
49. W. Moser, R. A. Chalmers e A. G. Fogg, J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 831 (1965)
50. W. Moser, R. A. Chalmers e A. G. Fogg., Anal. Chim. Acta, 36, 248 (1966)
51. A. G. Fogg, A. D. Jones e W. Moser, J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 2848 (1966)
52. A. G. Fogg, A. H. Norbury e W. Moser, J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 2753 (1966)
53. C. Andrade e J. H. Swinehart, Inorg. Chem., 11, 648 (1972)
54. G. S. Johar, J. P. Singh e G. Majundar, Curr. Sci., 40, 547 (1971)
55. G. S. Johar, Mikrochim. Acta, 2, 243 (1975)
56. K. W. Loach e T. A. Turney, J. Inorg. Nucl. Chem., 18, 179 (1961)
57. J. H. Swinehart e W. G. Schmidt, Inorg. Chem., 6, 232 (1967)

58. K. W. Loach e M. Carvalho, Anal. Lett., 6, 25 (1973)
59. H. E. Toma, M. A. Brito e E. Giesbrecht, Cien. Cultura, 30 ,
216 (1978)
60. S. K. Wolfe, C. Andrade e J. H. Swinehart, Inorg. Chem., 13 ,
2567 (1974)
61. A. N. Sergeeva, D. I. Zubritskaya e D. I. Semenishin, Russ.
J. Inorg. Chem., 20, 1073 (1965)
62. K. B. Yatsimirskii, V. V. Menoshkalenko, Yu P. Nazarenko, V.
G. Aleshin, V. V. Zhilinskaya, Yu K. Taldenko, Dokl. Akad.
Nauk. SSSR (Phys. Chem.) 217, 1374 (1974)
63. H. E. Toma, J. M. Malin e E. Giesbrecht, Inorg. Chem., 12,
2084 (1973)
64. H. E. Toma e A. A. Batista, manuscrito em preparação para pu-
blicação. Trabalho apres. na 30a. reunião da SBPC, S. Paulo,
1978 - Resumos: Ciência e Cultura, 30, 275 (1978).
65. H. E. Toma, J. M. Malin , E. Giesbrecht, e E. Fluck, Inorg.
Chim. Acta, 14, 11 (1975)
66. A. A. Batista, Tese de Mestrado, "Cinética da Interação da
Metionina Sulfóxido e Metionina Sulfona com o íon Pentaciano-
ferrato(II)", Orient. H. E. Toma, Instituto de Química, USP,
1978.
67. K. Burger, L. Korecz, S. Papp e B. Mohai, Radiochem. Radio-
anal. Lett., 2, 153 (1969)
68. K. Issleib e S. Papp., Z. Chem., 8, 188 (1968)

69. R. Nast e K. W. Kruger, Z. Anorg. Allgem. Chem., 341, 189 ,
(1965)
70. H. E. Toma, J. M. Martins, E. Giesbrecht, J. C. Sproules e
J. M. Malin, Proc. Midwest Reg. Meeting, American Chem. Soc.,
Rolla, Missouri, 1977.
71. H. E. Toma, J. M. Martins e E. Giesbrecht, J. Chem. Soc.,
(Dalton), 1610 (1978)
72. J. M. Martins, Tese de Mestrado, "Estudo Espectroscópico e
Cinético da Interação do Imidazol, Glicina e L-Histidina com
o íon Pentacianoferrato(II)", Dr. H. E. Toma, Instituto de
Química, USP, 1978.
73. H. E. Toma, Tese de Doutorado, "Influências das Interações
de Transferência de Elétrons no Comportamento dos Complexos
de Pentaaminrutênio(II) e de Pentacianoferrato(II) com Ligan-
tes Insaturados", Dr. J. M. Malin, Instituto de Química, USP,
1974.
74. O. Baudisch , Ber. Deut. Chem. Ges., 54, 414 (1921)
75. H. E. Toma e N. Y. Murakami Iha, manuscrito em preparação.
Apresentado na 30a. reunião da SBPC, S. Paulo, 1978, Resumos:
Ciência e Cultura, 30, 280 (1978).
76. A. Haim, A. P. Szecsy, S. S. Miller, Inorg. Chim. Acta., 6 ,
189 (1978)
77. H. E. Toma e C. K. Hasserodt, resultados não publicados,
a serem apresentados na 31a. reunião da SBPC em Fortaleza.

78. H. E. Toma, J. M. Malin e C. F. Schmidt, Inorg. Chem., 38, 431 (1976)
79. H. E. Toma e P. S. Santos, Can. J. Chem., 55, 3549 (1977)
80. H. E. Toma J. Inorg. Nucl. Chem., 36, 1221 (1975)
81. H. E. Toma, Proc. XVIII Intern. Conf. on Coord. Chem., S.P., p. 198 (1977)
82. H. E. Toma, J. Coord. Chem., 7, 231 (1978)
83. J. A. Olabe e P. J. Aymonino, J. Inorg. Nucl. Chem., 36, 1221 (1974)
84. N. E. Katz, Tese de Doutorado, Univ. Nac. Tucuman, Argentina, 1977.
85. H. E. Toma e J. M. Malin, Inorg. Chem., 13, 1772 (1974)
86. G. Emschwiller, Comptes Rendus, 268, 692 (1969)
87. H. E. Toma, Inorg. Chim. Acta, 15, 205 (1975)
88. M. M. Chamberlein e A. F. Greene, J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 1471 (1963)
89. B. Mohai, J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 885 (1968)
90. B. Mohai, J. Thermal Anal., 3, 403 (1971)
91. L. A. Gentil, J. A. Olabe, E. J. Baran e P. J. Aymonino, J. Thermal Anal., 7, 279 (1975)
92. E. J. Baran e L. A. Gentil, J. Thermal Anal., 10, 283 (1976)
93. V. A. Pospelov e G. S. Zhdanov, Zh. Fiz. Khim., 21, 405, 521, 879 (1947)
94. J. C. Taylor, M. H. Mueller e R. L. Hitterman, Acta. Crystal. 26, 559 (1970)

95. A. Tullberg e N. Vannerberg, Acta Chim. Scand., 28, 551
(1974)
96. P. T. Manoharan e W. C. Hamilton, Inorg. Chem., 2, 1043,
(1963)
97. A. H. Lanfranconi, A. G. Alvarez e E. E. Castellano, Acta
Crystal., 29, 1733 (1973)
98. M. Pierrot, R. Kern e R. Weiss, Acta Crystal., 20, 425
(1966)
99. A. Tullberg e N. Vannerberg, Acta Chim. Scand., 28, 340
(1974)
100. J. A. Kohn e W. D. Townes, Acta Crystal., 14, 617 (1961)
101. G. G. Christoph e V. L. Goedken, J. Am. Chem. Soc., 95, 3869
(1973)
102. P. T. Manoharan e H. B. Gray, Inorg. Chem., 5, 823 (1966)
103. J. J. Alexander e H. B. Gray, J. Am. Chem. Soc., 90, 4260,
(1968)
104. E. Baran e A. Muller, Z. Anorg. Allgem. Chem., 368, 144 (1969)
105. P. Day e N. Sanders, J. Chem. Soc., 1536 (1967)
106. N. S. Hush, Progr. Inorg. Chem., 8, 391 (1967)
107. A. M. Zwickel e C. Creutz, Inorg. Chem., 10, 2395 (1971)
108. R. A. D. Wentworth e T. S. Piper, Inorg. Chem., 4, 709 (1965)
109. J. H. Espenson e S. G. Wolenuk Jr., Inorg. Chem., 11, 2034
(1965)
110. R. Gale e A. J. McCaffery, J. Chem. Soc., Dalton, 1344,
(1973)

111. H. E. Toma e J. M. Malin, J. Am. Chem. Soc., 97, 288 (1975)
112. D. Gutterman e H. B. Gray, Inorg. Chem., 11, 1727 (1972)
113. O. C. Kistiner e A. W. Sunyar, Phys. Rev. Lett., 4, 413
(1960)
114. G.M. Bancroft e R. H. Platt, Adv. Inorg. Chem. Radiochem.,
15, 59 (1972)
115. J. Danon, in "Physical Methods in Advanced Inorganic Chem.",
H.A.D.Hill e P.Day Edits, Interscience Publ., (1968), Cap.
8, p. 390.
116. E. Fluck, Advan. Inorg. Chem. Radiochem., 6, 433 (1964)
117. N. L. Costa, J. Danon e R.M.Xavier, J.Phys.Chem.Solids,
23, 1783 (1962)
118. C. P. Monaghan e J. C. Fanning, J.Phys.Chem., 82, 1045 (1978)
119. U. Weihofen, Z. Naturforsch., 27A, 565 (1972)
120. P. Aymonino, M. A. Blesa, J. A. Glabe e E. Frank, Z. Natur-
forsch., 31B, 1532 (1976)
121. E. Fluck e P. Kuhn, Z. Anorg. Allgem. Chem., 350, 263 (1967)
122. A. N. Garg e P. S. Goel, Inorg. Chem., 10, 1344 (1971)
123. P. R. Brady, J. F. Duncan e K. F. Mok, Proc. Royal Soc., A,
287, 343 (1965)
124. A. N. Garg, Z. Naturforsch., 30B, 96 (1975)
125. D. K. Lavalley e E. B. Fleischer, J. Am. Chem. Soc., 94,
2583 (1972)
126. R. D. Foust Jr, e P. C. Ford., J. Am. Chem. Soc., 94, 5686,
(1972)

127. D. K. Lavalley, M. D. Baughman e M. P. Phillips, J. Am. Chem. Soc., 99, 718 (1977)
128. J. A. Olabe, P. J. Aymonino, J. Inorg. Nucl. Chem., 38, 225 (1976)
129. H. E. Toma, J. A. Vanin e J. M. Malin, Inorg. Chim. Acta, no prelo.
130. J. E. Figard, J. V. Pakstelis, E. F. Byrne e J. D. Petersen, J. Am. Chem. Soc., 99, 8417 (1977)
131. J. A. Pople, Proc. Roy. Soc. (A), 239, 541 (1957)
132. T. Yonezawa, I. Morishima e H. Kato, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 1398 (1966)
133. M. Karplus e J. A. Pople, J. Chem. Phys., 38, 2803 (1963)
134. G. E. Maciel e D. A. Beatty, J. Phys. Chem., 69, 3920 (1965)
135. G. A. Gray, G. E. Maciel e P. D. Ellis, J. Magn. Reson., 1, 407 (1969)
136. G. A. Olah e T. E. Klovsky, J. Am. Chem. Soc., 90, 4666 (1968)
137. D. N. Hendrickson e W. L. Jolly, Inorg. Chem., 9, 1197 (1970)
138. W. P. Griffith e G. T. Turner, J. Chem. Soc. A, 858 (1970)
139. I. Nakagawa e T. Shimanouchi, Spectrochim. Acta, 18, 101 (1962)
140. E. F. Herington e W. Kynaston, J. Chem. Soc., 3555 (1955)

141. L. Tosi e J. Danon, Inorg. Chem., 3, 150 (1964)
142. W. Beck e H. S. Smedal, Z. Naturforsch., 20 B, 109 (1965)
143. G. Bor, J. Inorg. Nucl. Chem., 17, 174 (1961)
144. B. I. Swanson e J. J. Rafalko, Inorg. Chem., 15, 249 (1976)
145. L. Tosi, Spectrochim. Acta, A, 29, 353 (1973)
146. H. E. Toma e N. M. Moroi, resultados não publicados.
147. G. Davies e A. R. Garafalo, Inorg. Chem., 15, 1101 (1976)
148. S. Asperger, D. Pavlovic e D. Sutic, J. Chem. Soc., Dalton,
2406 (1976)
149. A. D. James e R. S. Murray, J. Chem. Soc., Dalton, 326 (1977)
150. R. G. Wilkins e M. Eigen, Advan. Chem. Ser., 49, 55 (1965)
151. R. G. Wilkins, "The Study of Kinetics and Mechanism of
Reactions of Transition Metal Complexes" Allyn e Bacon Inc.,
Boston, 1974.
152. H. E. Toma, L.A.A.Oliveira e E. Giesbrecht, Inorg. Chim. Acta,
22, 269 (1977)
153. H. E. Toma, L.A.A. Oliveira e E. Giesbrecht, Proc. XVIII Int.
Conf. on Coord. Chem., Julho, 1977, p. 103, S.P.
154. N. E. Katz, P. J. Aymonino, M. A. Blesa e J. A. Olabe, Inorg.
Chem., 17, 556 (1978)
155. M. A. Blesa, J. A. Olabe, e P. J. Aymonino, J. Chem. Soc.,
Dalton, 1196 (1976)

156. A. D. James e R. S. Murray, J. Chem. Soc., Dalton, 1273, (1974)
157. O. Exner, Progr. Phys. Org. Chem., 10, 411 (1973)
158. D. R. Stranks, T. R. Sullivan, J. Burgess e R. I. Haines, J. Chem. Soc., Dalton, 1460 (1977)
159. M. W. Twigg, Inorg. Chim. Acta. Lett., 9, L 84 (1977)
160. K. D. Schleinitz e G. von Louis Of Menar, Z. Chem., 15, 493 (1975)
161. A. D. James e R. S. Murray, J. Chem. Soc., Dalton, 1530, (1975)
162. R. Stasiw e R. G. Wilkins, Inorg. Chem., 8, 157 (1969)
163. H. E. Toma e C. Creutz, Inorg. Chem., 16, 545 (1977)
164. R. J. Campion, C. F. Deck, Jr e A. C. Wahl, Inorg. Chem., 6, 672 (1967)
165. A. Loewenstein, M. Shporer and G. Navon, J. Am. Chem. Soc., 85, 2855 (1963), M. Shporer, G. Ron, A. Loewenstein e G. Navon Inorg. Chem., 4, 361 (1965)
166. J. C. Cassat e C. P. Marini, Biochem., 13, 5323 (1974)
167. K. G. Brandt, P. C. Parks, G. H. Czerlinski e G. P. Hess., J. Biol. Chem., 241, 4180 (1966)
168. R. M. Zabinski, K. Tatti e G. H. Czerlinski, J. Biol. Chem., 249, 6125 (1974)
169. R. A. Morton, J. Overnell e H. A. Harbury, J. Biol. Chem., 245, 4653 (1970)

170. C. Creutz e N. Sutin., Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 70, 1701 (1973)
171. R. A. Marcus, J. Chem. Phys., 24, 266 (1956); 43, 679 (1965)
172. R. A. Marcus, Discuss. Faraday Soc., 29, 21 (1960)
173. R. A. Marcus, J. Phys. Chem., 67, 853, 2889 (1963) ; 72 , 891 (1968)
174. R. A. Marcus, Ann. Rev. Phys. Chem., 15, 155 (1964)
175. R. A. Marcus e N. Sutin, Inorg. Chem., 14, 213 (1975)
176. N. S. Hush, Trans. Faraday Soc., 57, 557 (1961)
177. N. Sutin, Ann. Rev. Phys. Chem., 17, 119 (1966), Ann. Rev. Nucl. Sci., 12, 285 (1962)
178. N. Sutin, in "Inorganic Biochemistry", G. L. Eichhorn, Ed., Elsevier, N.Y., V.2, 611 (1973)
179. H. E. Toma, L. A. A. Oliveira e E. Giesbrecht, J. Chem. Soc., Dalton, 1979 (no prelo)
180. L. A. A. Oliveira, Tese de doutoramento, Instituto de Química USP, "Cinética e Mecanismo de Transferência de Elétrons no íon Pentaamin(dimetil sulfóxido)cobalto(III)" Orient. H. E. Toma, (1977).
181. D. Gaswick e A. Haim, J. Am. Chem. Soc., 93, 7347 (1971)
182. A. J. Miralles, R. E. Armstrong e A. Haim, J. Am. Chem. Soc., 99, 1416 (1977)
183. D. Gaswick e A. Haim, J. Am. Chem. Soc., 96, 7845 (1974)
184. J. J. Jwo e A. Haim. J. Am. Chem. Soc., 98, 1172 (1976)

185. V. A. Durante e P. C. Ford., J. Am. Chem. Soc., 97, 6898
(1975)
186. H. E. Toma e P. S. Santos, Inorg. Chim. Acta, 24, L61 (1977)
187. D. A. Piering e J. M. Malin, J. Am. Chem. Soc., 98, 6045
(1976)
188. A. Vogler e H. Kunkely, Ber. Bunsen Geselsch., 79, 301 (1975)
189. C. Creutz e H. Taube, J. Am. Chem. Soc., 91, 3988 (1969)
190. J. F. Keggin e F. D. Miles, Nature, 137, 577 (1936)
191. A. Ludi e H. U. Gudel, Struct. Bonding, 14, 1 (1973)
192. A. Ludi, H. U. Gudel, e M. Ruegg, Inorg. Chem., 9, 2274 (1974)
193. H. U. Gudel, Acta. Chem. Scand., 26, 2169 (1972)
194. H. U. Gudel, H. Stucki e A. Ludi, Inorg. Chim. Acta, 7, 121
(1973)
195. H. J. Buser, G. Ron, A. Ludi e P. Engel, J. Chem. Soc., Dalton,
2473 (1974)
196. H. J. Buser, A. Ludi, W. Petter e D. Schwarzenbach, Chem. Comm.,
1299 (1972)
197. R. Robinette e R. L. Collins, J. Coord. Chem., 4, 65 (1974)
198. H. J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Petter e A. Ludi, Inorg. Chem.,
16, 2704 (1977)
199. E. Fluck, H. Inoue, S. Yanagisawa, Z. Anorg. Allgem. Chem.,
430, 241 (1977)
200. H. E. Toma, J. M. Malin e E. Giesbrecht, An. Acad. brasil.
Cien., 48, 1 (1976)

201. H. E. Toma, J. Inorg. Nucl. Chem., 38, 431 (1976)
202. M. B. Robin, Inorg. Chem., 1, 337 (1962)
203. B. Mayoh e P. Day, J. Chem. Soc., Dalton, 846 (1974)
204. P. S. Braterman, J. Chem. Soc., A, 1471 (1966)
205. H. Inoue e S. Yanagisawa, J. Inorg. Nucl. Chem., 36, 1409 (1974)
206. V. P. Aleksweev, V. I. Goldanski, V. E. Prusakov, A. V. Nefed'ev, R. A. Stukan, Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz., 16, 65 (1972)
207. H. E. Toma e L. A. A. Oliveira, Inorg. Chim. Acta, (1979), no prelo.
208. H. Taube, Pure Appl. Chem., 44, 25 (1975) e ref. citadas
209. T. J. Meyer, Acc. Chem. Res., 11, 94 (1978) e ref. citadas
210. C. K. Jorgensen e G. Emschwiller, Chem. Phys. Lett., 5, 561 (1970)
211. F. Felix, H. Hauser, H. Siegenthaler, F. Wenk e A. Ludi, Inorg. Chim. Acta, 15, L7 (1975)
212. F. Felix e A. Ludi, Inorg. Chem., 17, 1782 (1978)
213. G. M. Tom e H. Taube, J. Am. Chem. Soc., 97, 5310 (1975)
214. B. C. Bunker, R. S. Drago, D. N. Hendrickson, R. M. Richman, e S. L. Kessel, J. Am. Chem. Soc., 100, 3805 (1978)
215. A. C. Albrecht e M. C. Hutley, J. Chem. Phys., 55, 4438 (1971)
216. H. E. Toma e H. C. Chagas, An. Acad. brasil. Ciênc., 50, 487 (1978)

217. A. J. MacFarlane e R. J. P. Williams, J. Chem. Soc., (A),
1517 (1969)
218. H. E. Toma , Can. J. Chem., aceito para publicação
219. H. E. Toma e J. M. Malin, J. Am. Chem. Soc., 94, 4039
(1972)
220. H. E. Toma, J. Chem. Soc., submetido à publicação
221. J. C. Curtis e T. J. Meyer, J. Am. Chem. Soc., 100, 6284,
(1978)
222. H. S. Lim, D. J. Barclay e F. C. Anson, Inorg. Chem., 11
1460 (1972)
223. D. A. Buckingham e A. M. Sargeson, in "Chelating Agents and
Metal Chelates", F. P. Dwyer e D. P. Mellor Ed., Acad. Press.,
N.Y., 1964, Cap. 6.
224. R. J. Dennenberg e D. J. Darensbourg, Inorg. Chem., 11, 72
(1972)