

ESPECTROSCOPIA ELETRONICA E ESTUDO CINÉTICO DE COMPOSTOS
DE PENTACIANOFERRATO(II) COM SULFETOS DE BIALQUILA

MARIA ELIANE DE MESQUITA

DISSERTACAO SUBMETIDA A COORDENACAO DO
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA INORGÂNICA,
COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

FORTALEZA 1989

Esta dissertação foi apresentada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Química Inorgânica, outorgado pela Universidade Federal do Ceará, e em cuja Biblioteca Central encontra-se à disposição dos interessados.

Maria Eliane de Mesquita

Dissertação aprovada em 22 de fevereiro de 1989

Prof. Dr. Augusto Leite Coelho
Orientador

Prof. Dr. Alzir Azevedo Batista
Universidade Federal de São Carlos

Prof. Dr. Airton Marques da Silva
Universidade Federal do Ceará

Este trabalho foi realizado
sob a orientação do Prof. Augusto
Leite Coelho do Departamento de
Química Orgânica e Inorgânica da
Universidade Federal do Ceará.

Aos meus pais, Antônio e Terezinha, pelo carinho, estímulo e compreensão ao longo de toda a minha existência.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Augusto Leite Coelho, pela valiosa orientação durante este trabalho, pela compreensão, paciência e interesse no meu aperfeiçoamento profissional.

Ao professor Icaro de Sousa Moreira, pelo incentivo ao meu ingresso no curso de pós-graduação, bem como pela confiança, estímulo e preciosa colaboração na execução deste trabalho.

Ao professor Edilberto R. Silveira pela disponibilidade e acentuada colaboração no estudo das estereoquímicas dos ligantes.

A minha amiga e colega Simone pelas valiosas sugestões, incentivo e confiança ao longo deste trabalho. Agradeço ainda à Nágila pela confiança e amizade demonstradas, bem como aos demais colegas do departamento de Química Orgânica e Inorgânica da UFC pelo apoio e incentivo.

Ao Fernando Luna de Oliveira pela preciosa colaboração na impressão das curvas cinéticas.

Ao Cecil John Pedrosa Ricardo, pelo interesse e acentuado cuidado na impressão deste trabalho.

A Maria das Dores, Orlando, Tereza, Olga, a aos demais funcionários e amigos que contribuíram, direta ou indiretamente na execução desta dissertação.

A CAPES e CNPQ pelo suporte financeiro.

Quando tiverdes começado uma experiência difícil e ela não corresponder à vossa expectativa, é preciso ter coragem e ir até o fim.

Nunca deveis ficar a meio do caminho, porque uma obra truncada, longe de ser útil, prejudica o progresso da ciência.

Geber

RESUMO

Objetivando dar continuidade ao estudo da interação do íon pentacianoferrato(II) com ligantes sulfurados investigou-se o sistema $[Fe(CN)_5L]^{3-}$, onde L = sulfeto de dimetila (SDM), sulfeto de di-n-butila (SNB), sulfeto de di-sec-butila (SSB) e sulfeto de di-ter-butila (STB).

A caracterização dos complexos em solução, EtOH/H₂O 50%, foi realizada através de espectroscopia eletrônica. A posição da banda d-d, na região do visível foi indicativa de coordenação do íon pentacianoferrato(II) com os ligantes estudados. Na região do ultravioleta foi observado nos complexos uma banda de transferência de elétrons, do tipo metal-ligante atribuída à transição $d(\pi^*) \rightarrow p(\pi^*)$.

A cinética de substituição nos complexos foi realizada através da técnica espectrofotométrica convencional de cinética lenta e tendo sido sugerido um mecanismo dissociativo (D) para os processos.

Os parâmetros de ativação ΔH_{d+} , ΔS_{d+} e ΔG_{d+} foram calculados com base na teoria do estado de transição. A correlação entre os dois primeiros parâmetros e valores aproximadamente constantes de ΔG_{d+} , reforçaram a atribuição de um único tipo de mecanismo nas reações estudadas.

Os resultados cinéticos possibilitaram correlacionar a labilidade dos ligantes com o efeito estérico proveniente dos mesmos.

ABSTRACT

This work, aimed at the continuation of the study of the interaction of the pentacyanoferrate(II) ion with sulfurated ligands in the system $[Fe(CN)_5L]^{3-}$, with L = SDM, SNB, SSB and STB.

The characterization of the complexes in solution EtOH/H₂O 50%, was carried out through electronic spectroscopy. The position of the d-d band, in the visible region was indicative of the coordination of the pentacyanoferrate(II) ion with the studied ligands. The spectra in the ultraviolet region showed a CTML band, which was attributed to the $d(\pi^*) \rightarrow p(\pi^*)$ transition.

The kinetic substitution in the complexes, was carried out through the standard spectroscopic technique and suggested a (D) dissociative mechanism to the processes.

The activation parameters, ΔH_{a+} , ΔS_{a+} and ΔG_{a+} were calculated according to the theory to the transition state. The correlation of the two first parameters and the fact that the values for ΔG_{a+} were approximately constant, corroborated the attribution of the same mechanism for all the studied reactions.

The kinetic data made it possible to correlate the lability of the ligands with their steric effect.

1. INTRODUÇÃO

1.1 Justificativas e objetivos

A literatura sobre a química dos cianoferratos remonta do final do século passado e início deste século, envolvendo aspectos preparativos destes compostos. Dentre estes, pode-se destacar os descritos por Hofmann¹⁻⁵ e Muller⁶⁻⁷. Estes autores utilizaram como íon de partida para estes estudos, o íon $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2^+$. Também se destacaram na química preparativa destes compostos Manchot e Woringer⁸ e Cambi⁹⁻¹¹.

O período de 1920-1950 foi constatado como uma fase de baixo índice de desenvolvimento da química dos cianoferratos, afetando também toda química de coordenação, sendo reativada com o surgimento da teoria quântica e da espectroscópica. No ano de 1952 surgiiram os primeiros trabalhos introduzidos por Taube¹² e Orgel¹³ em que correlacionaram estrutura e reatividade em compostos de coordenação.

Os primeiros trabalhos envolvendo a cinética de substituição dos cianoferratos¹⁴⁻¹⁶ surgiram no período de 1950-1960, mas somente no início dos anos 70, Toma e Malin¹⁷, objetivando encontrar sistemas comparativos aos compostos de ruténio estudados por Taube¹⁸, iniciaram estudos com o íon pentacianoferrato(II) e sua interação com

n-heterocíclicos estabelecendo, portanto, parâmetros de correlação com a química do pentaminrutênio(II).

A interação do íon pentacianoferrato(II) com ligantes de natureza biológica foi explorada por Coelho¹⁹ em estudos com bases purínicas e pirimidínicas. Destacando-se ainda sistemas de mesma natureza, o trabalho de Toma e colaboradores²⁰ que tratou deste tipo de interação com vários aminoácidos.

Neste trabalho serão realizados estudos sobre possíveis efeitos estéricos na velocidade de saída dos ligantes sulfeto de dimetila, sulfeto de di-n-butila, sulfeto de di-sec-butila e sulfeto de di-ter-butila em cianoferratos. Estes efeitos estarão voltadas para o volume dos radicais alquilas ligados ao enxofre. Apesar de existir um acentuado número de publicações envolvendo os mais diferentes tipos de ligantes tendo como possíveis átomos doadores O e N pouco tem sido feito com ligantes contendo o exofre. Portanto, com a finalidade de contribuir e ampliar os conhecimentos da química dos cianoferratos, procurou-se desenvolver um trabalho que poderia ser comparado com estudo semelhante envolvendo sulfóxidos²¹. Então, baseado nesse e em outros trabalhos envolvendo ligantes da mesma natureza²²⁻²⁴, foram realizados estudos de cinética de substituição com os ligantes citados anteriormente. O processo pode ser representado pela seguinte equação química:



O íon complexo de pentacianoferrato(II) tem sido muito usado nos estudos envolvendo os mais diferentes tipos de ligantes. Isto pode ser atribuído à estabilidade destes complexos e ao fato do íon $\text{Fe}(\text{CN})_5^{3-}$ ser tipicamente monocoordenativo facilitando com isso, a verificação de interações específicas na presença de diversos grupos funcionais, além de possuirem características muito favoráveis para estudos espectroscópicos. Por outro lado, poderiam ter sido usados outros cianocomplexos diferentes do ferro(II), tais como manganês(II), cobalto(II) e outros. No entanto, um fato interessante é que os cianocomplexos destes metais são bastante reativos, chegando a decompor a água com a liberação do gás hidrogênio, o que não acontece com o ferro(II). Baseado nas observações citadas, o íon $\text{Fe}(\text{CN})_5^{3-}$ foi escolhido como íon complexante para o estudo com os sulfetos de dialquila.

Apesar da diversificação de sistemas com o íon pentacianoferrato(II) a literatura se mostrou pobre no que diz respeito ao uso de sulfetos de dialquila como ligantes, embora, já tenha sido pesquisado sobre a natureza da interação metal-ligante no íon complexo pentaciano(sulfeto de dimetila)rutênio(II)^{<25>}.

A busca de novas informações acerca da interação dos sulfetos de dialquila com o ferro foi uma das metas básicas deste trabalho, que tiveram os seguintes objetivos:

- a) caracterizar os complexos de pentacianoferrato(II) através da espectroscopia eletrônica.
- b) Estudar os parâmetros cinéticos e termodinâmicos nas reações de substituição destes complexos.
- c) Verificar a natureza da interação metal-ligante através da ligação ferro-enxofre, visto que nos sulfetos aqui estudados só existe o enxofre como sítio de coordenação.
- d) Pesquisar sobre o possível efeito estérico na velocidade de saída dos ligantes, tomando como base a variação do volume dos radicais alquilas ligados ao enxofre.

Os estudos referentes a este trabalho visam, fundamentalmente, estabelecer correlações de estrutura-reatividade entre os diversos sulfetos de dialquila. Então, desta forma, estes estudos trarão contribuições importantes para o enriquecimento da química dos cianoferratos.

Neste trabalho será abordado, ainda na parte introdutória, algumas considerações sobre as estruturas conformacionais dos ligantes utilizados.

1.2 Alquinas considerações sobre os ligantes

Tiois ou mercaptanas e sulfetos são compostos que contêm enxofre, ambos originados do sulfeto de hidrogênio (H_2S), sendo que, os tiois apresentam somente um grupamento alquila ligado ao enxofre, substituindo apenas um dos hidrogênios do H_2S , enquanto que os sulfetos possuem dois grupamentos alkilas ligados ao enxofre.

A nomenclatura dos sulfetos é comumente análoga a dos éteres, sendo iniciada pela palavra sulfeto sequida da preposição de e dos nomes dos grupos de alquilas. Os sulfetos utilizados neste trabalho serão tratados com base nesta nomenclatura, sendo denominados do seguinte modo: sulfeto de dimetila (SDM), sulfeto de di-n-butila (SNB), sulfeto de di-sec-butila (SSB) e sulfeto de di-ter-butila (STB). Segundo a IUPAC eles são considerados como alquiltioalcanos sendo o prefixo alquiltio semelhante ao alcoxi, referente ao grupo alquil-S (R-S). Neste caso, os sulfetos mencionados podem ainda ser chamados de metiltiometano (SDM), butiltiobutano (SNB), 1-metil-1-(α -metilpropiltio)-propano (SSB) e 1,1-dimetil-1,1(α , α -dimetiletiltio)-etano (STB). No entanto, esta nomenclatura não é comumente utilizada para sulfetos de dialquila. Deste modo, os sulfetos aqui estudados permanecerão com a nomenclatura citada inicialmente.

A reatividade dos sulfetos depende dos elétrons livres do enxofre, portanto comportam-se como nucleófilos.

Os sulfetos de dialquila aqui estudados são líquidos incolores e de odor extremamente desagradável, uma característica inerente aos compostos que contêm enxofre. Além disso, possuem um índice de toxidez relativamente elevado. Baseado nestas considerações, eles proporcionam certas dificuldades com relação ao seu manuseio, condicionando a maioria das vezes, o uso de uma máscara e um ambiente adequado para minimizar o grau de contaminação.

O sulfeto de dimetila, sulfeto de di-n-butila, sulfeto de di-sec-butila e sulfeto de di-ter-butila são muito pouco solúveis em água, no entanto solúveis em álcool e éter. O sulfeto de dimetila possui ponto de ebulição relativamente baixo, volatizando-se facilmente.

Algumas das propriedades dos sulfetos de dialquila aqui estudados, estão relacionadas na tabela 1.1.

TABELA 1.1 - Propriedades dos ligantes

ligantes	fórmula molecular	ponto de fusão (°C)	ponto de ebulição (°C)	momento de dipolo(D)
Sulfeto de dimetila	$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	-98,3 ^a	37,3 ^a	1,45 ^c
Sulfeto de di-n-butila	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{S}$	-79,7 ^a	185 ^a	1,60 ^c
Sulfeto de di-sec-butila	$[\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)]_2\text{S}$	—	165 ^a	—
Sulfeto de di-ter-butila	$[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2\text{S}$	—	147-151 ^b	1,57 ^c

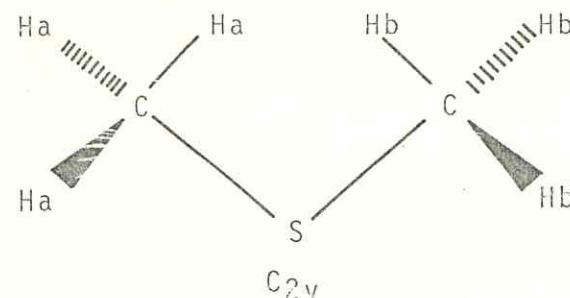
^a = Ref. 26^b = Ref. 27^c = Ref. 28

1.3 Estruturas conformacionais dos ligantes

Baseado nos estudos de momento de dipolo, Aroney e colaboradores²⁹ sugeriram uma conformação não planar para o sulfeto de dietila e sulfeto de di-n-propila. Serão apresentadas a seguir, as conformações mais prováveis para os sulfetos de dialquila estudados neste trabalho.

O sulfeto de dimetila é considerado o sulfeto de dialquila mais simples e com base nos estudos realizados por Allinger e Hickey³⁰ sobre a análise conformacional dos tioalcanos, a estrutura deste sulfeto quando determinada por espectroscopia de microonda é condizente com aquela determinada por espectroscopia de raio-X, sendo portanto

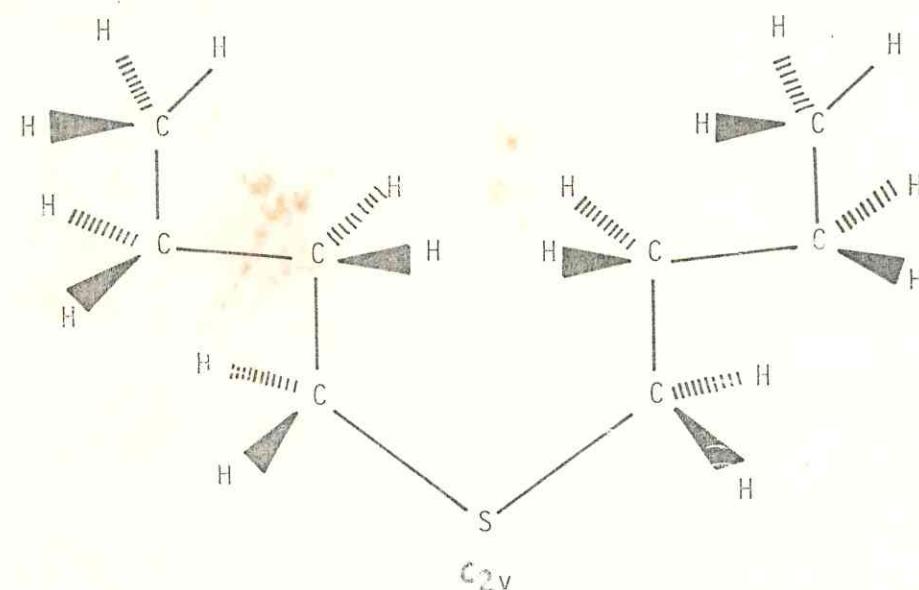
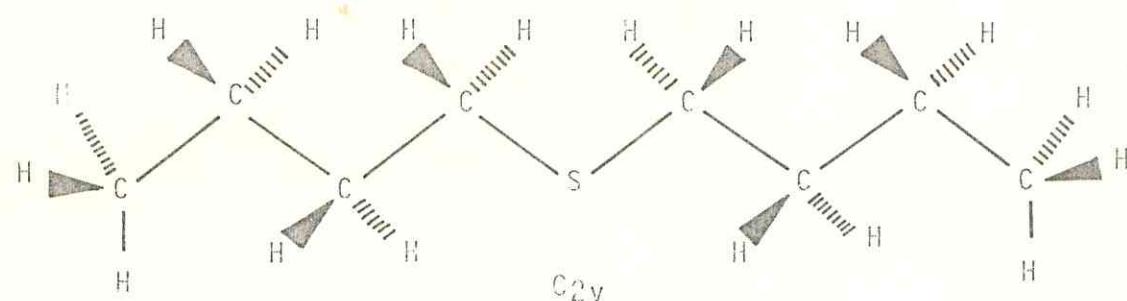
sugerida por Allinger e Hickey³⁰ uma conformação de simetria C_{2v} para sua estrutura, sendo que os hidrogênios dos grupos metilas se encontram eclipsados com relação à ligação C-S. Aroney e colaboradores²⁹ fizeram algumas considerações sobre a estrutura conformacional do sulfeto de dimetila (SDM) e propuseram uma conformação de simetria C_{2v} com ângulo de ligação CSC igual a $90^{\circ}52'$. A simetria sugerida por Aroney e colaboradores²⁹ é condizente com aquela proposta por Allinger e Hickey³⁰. Então, com base nessas informações, é apresentada abaixo a estrutura conformacional do sulfeto de dimetila, conforme propuseram os autores dos trabalhos mencionados acima.



As estruturas conformacionais dos demais ligantes que são isômeros de fórmula molecular $C_6H_{16}S$, serão tratadas individualmente com base em algumas informações obtidas da literatura.

Nos estudos de Aroney e colaboradores²⁹, a conformação proposta para o sulfeto de di-n-butila foi baseada na conformação do sulfeto de di-n-propila simplesmente com o acréscimo de um grupamento metila aos radicais alquilas existentes.

As estruras conformacionais do sulfeto de di-n-butila poderão apresentar repulsões estéricas provenientes da aproximação dos átomos de hidrogênio ligados aos carbonos, que possuem pelo menos dois destes átomos. Uma conformação com um efeito estérico acentuado terá proporcionalmente um aumento de energia e, consequentemente, uma redução na estabilidade. Então, baseado nestas⁽³¹⁾ e nas informações anteriormente citadas⁽²²⁾ acerca deste assunto, podem ser propostas duas estruturas conformacionais para este ligante (SNB) que se encontram ilustradas a seguir:

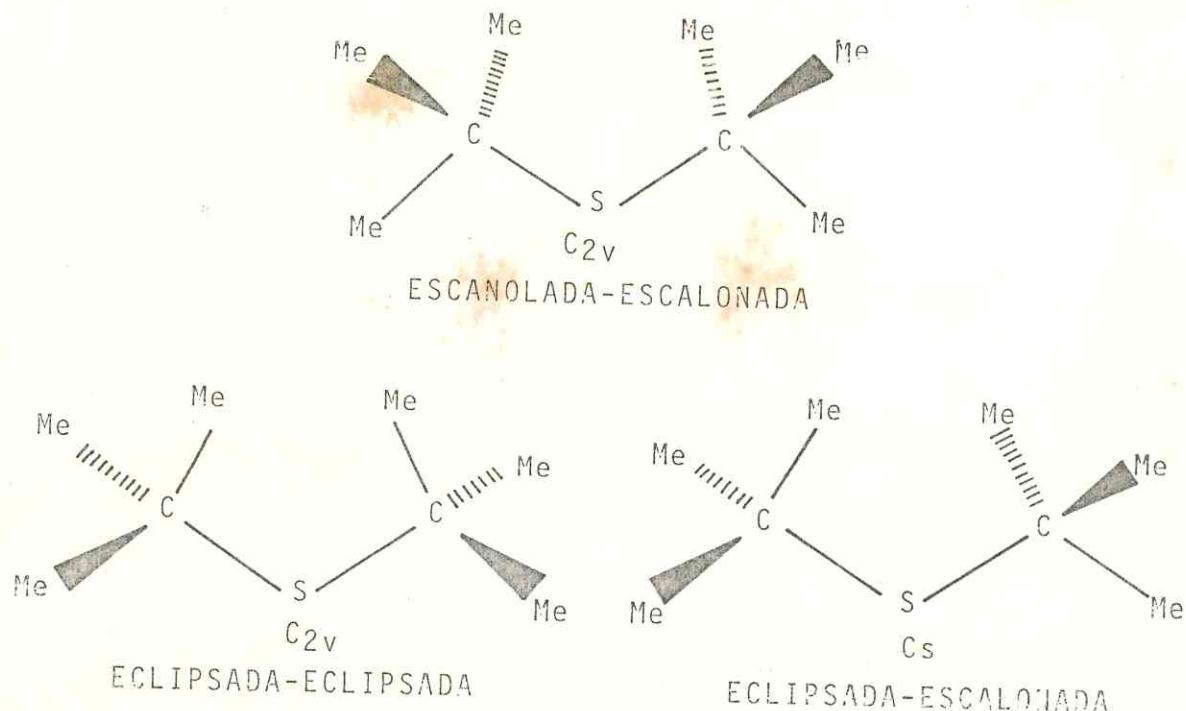


Informações acerca da conformação do sulfeto de di-ter-butila (STB) foram obtidas através dos estudos realizados por Tsuboyama e colaboradores⁽³²⁾ sobre a estrutura molecular deste ligante, determinada por difração de gás de elétron. Segundo as análises dos dados obtidos por essa técnica, foram feitas as seguintes considerações: a) os grupamentos ter-butilas estariam dispostos em uma mesma geometria de simetria C_{3v} ; b) os grupamentos metilas teriam a mesma simetria dos grupamentos ter-butilas e c) as ligações C-S teriam os mesmos comprimentos. Por essa análise, sugeriram três conformações para o sulfeto de di-ter-butila, sendo duas de simetria C_{3v} . Estando uma, com os grupamentos ter-butilas em uma conformação escalonada-escalonada e a outra eclipsada-eclipsada, ambas com relação à ligação S-C. A terceira conformação proposta, de simetria C_s , os grupamentos ter-butilas estão distribuídos em uma forma eclipsada-escalonada com relação à ligação S-C.

No estudo citado⁽³²⁾ foi observada uma deformação da estrutura molecular do sulfeto de di-ter-butila em função da aproximação dos grupos ter-butilas, ocasionando, com isso, uma repulsão desses grupamentos e, consequentemente, um aumento no ângulo de ligação CSC. Frente a esse fato, Tsuboyama e colaboradores observaram que o ângulo de ligação CSC e os comprimentos das ligações S-C na estrutura do STB, eram maiores do que nas estruturas do sulfeto de dimetila e sulfeto de etil-metila. Baseado nestas informações é esperado

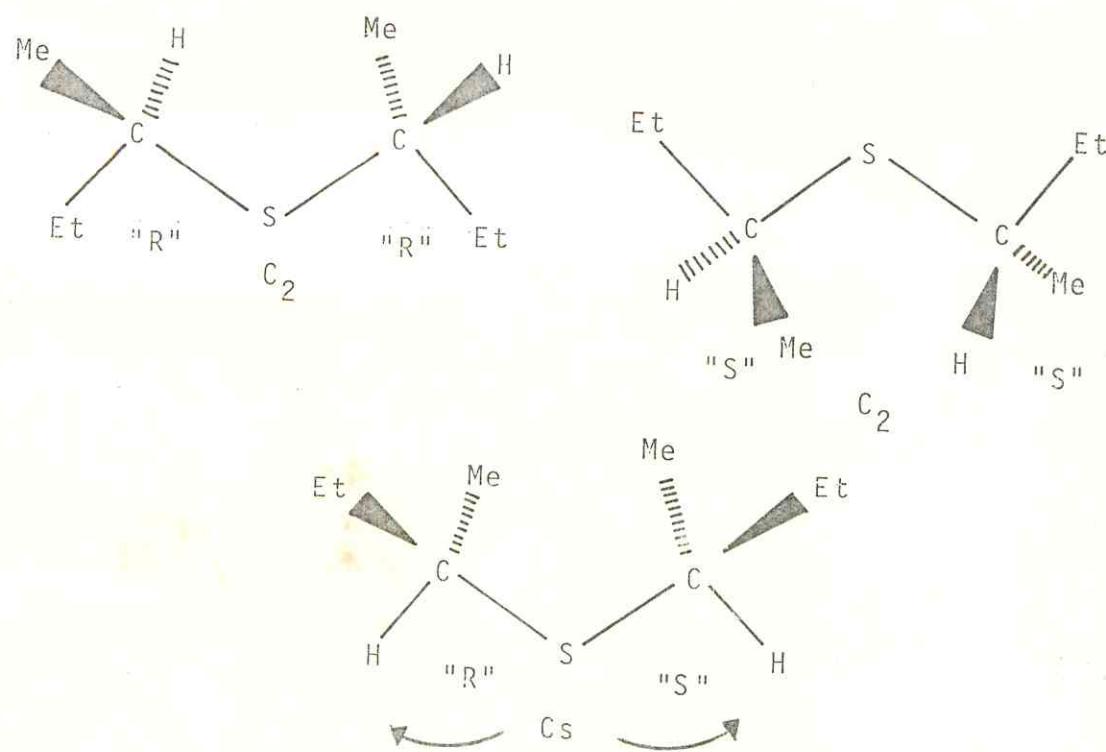
que o sulfeto de di-ter-butila proporcione um efeito estérico maior do que os demais ligantes estudados neste trabalho.

Com base nas informações fornecidas sobre as possíveis conformações existentes para o sulfeto de di-ter-butila, são mostradas abaixo aquelas propostas por Tsuboyama e colaboradores⁽³²⁾,



Apesar da literatura ter se mostrado relativamente pobre acerca da conformação do sulfeto de di-sec-butila, foi possível tercear algumas considerações sobre a estereoquímica da conformação deste ligante através da estrutura molecular do sulfeto de di-ter-butila proposta por Tsuboyama e colaboradores⁽³²⁾. Isto é possível porque ambas apresentam grupamentos alquilas de cadeias ramificadas, o que vem proporcionar um aumento de volume destes grupamentos com relação aos de cadeias normais.

A conformação do sulfeto de di-sec-butila apresenta um efeito estérico que poderá ser atribuído a aproximação dos carbonos. Este fato é proporcionado pela existência de um carbono quirálico possibilitando mudança de configuração em uma mesma conformação. Deste modo, há aproximação de grupos mais volumosos do que a observada na conformação do sulfeto de di-n-butila, proporcionando um efeito estérico mais acentuado e, consequentemente, um aumento no ângulo CSC com relação à conformação do sulfeto de di-n-butila. As conformações propostas estão ilustradas abaixo, onde "R" e "S" significam dextrogiro e levogiro, respectivamente.



2. CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

2.1 Determinação da lei de velocidade

Os interesses da química estão voltados não somente para as propriedades dos elementos nos estados combinados e não combinados, ou seja, em equilíbrio, mas também para a natureza das transições entre os estados de equilíbrio. O modo e a velocidade que tais transições ocorrem estão relacionados com a cinética química.

Um dos fatores mais importantes na determinação da velocidade de reação é a concentração - as concentrações dos reagentes, e de outras espécies que podem não aparecer na equação de reação. A relação entre a velocidade de uma reação e a concentração das espécies químicas é denominada de lei de velocidade e é considerada como a base para se propor um mecanismo para a reação. Este mecanismo pode, portanto, ser compreendido através de uma simples inspeção na lei de velocidade, e quanto ao efeito de outros fatores na velocidade, estes auxiliarão na dedução do mecanismo. Algumas considerações acerca deste assunto serão relatadas a seguir.

2.1.1 Velocidade de reação e lei de velocidade

A velocidade de uma reação é comumente definida como a variação da concentração de um dos reagentes ou de um dos produtos da reação, com o tempo(t). Podendo ser expressa pela seguinte equação:

$$V = -\frac{d[\text{reagente}]}{dt} = n \times \frac{d[\text{produto}]}{dt} \quad (2.1)$$

onde, o sinal negativo na equação representa o consumo de reagentes. O valor de n é comumente um. No entanto, um valor diferente de um pode ser observado quando uma molécula de reagente produzir mais de uma molécula do produto. A velocidade é normalmente expressa em moles por litro por segundo ou M.s^{-1} .

A lei de velocidade expressa a velocidade de uma reação em termos da concentração dos reagentes e de qualquer outra espécie em solução, inclusive os produtos que podem afetar a velocidade.

Quando a velocidade depende somente das concentrações de A e B, teremos o fator de proporcionalidade k relacionado com as concentrações de A e B na lei da velocidade através da seguinte expressão:

$$V = k \times [A]^a \cdot [B]^b \quad (2.2)$$

onde, k é denominado de constante de velocidade e a e b de ordem de reação. Quando $a = 1$ ou 2 a reação será de 1^o ou de 2^o ordem respectivamente em relação a A, sendo estas as ordens mais comumente encontradas para as reações. A reação será considerada de ordem zero em A, quando $a = 0$. Neste caso, a velocidade da reação independe da concentração de A. A soma de a e b representa a ordem geral da reação.

Quando uma reação ocorre na dependência da variação da concentração de um único reagente (A), a equação da lei de velocidade é representada por:

$$\frac{-d[A]}{dt} = k[A]^a \quad (2.3)$$

Em um processo bimolecular em que um dos reagentes se encontra presente em excesso de no mínimo 10 (dez) vezes, a concentração deste reagente poderá ser considerada constante ao longo de uma corrida cinética e a velocidade de reação é de pseudo-primeira ordem. Então, a equação 2.2 poderá ser expressa do seguinte modo:

$$\frac{-d[A]}{dt} = k' [A] \quad \text{onde, } k' = k[B] \quad (2.4)$$

Integrando a equação 2.4, teremos:

$$\log_{10}[A] = \frac{-k'.t}{2,303} + \log_{10}[A]_0 \quad (2.5)$$

onde, k' pode ser obtido do gráfico de $\log_{10}[A]$ versus tempo e $[A]_0$ é a concentração inicial do reagente.

A lei de velocidade pode fornecer informações sobre mecanismo de reação e composição do complexo ativado. No entanto, não fornece nenhum indício sobre o processo de formação desse complexo.

2.2 Classificação dos mecanismos de substituição de ligantes

Existem três classes de mecanismos estequiométricos que são diferenciados operacionalmente através de testes cinéticos, sendo estes mecanismos designados do seguinte modo: dissociativo (D), associativo (A) e intercâmbio.

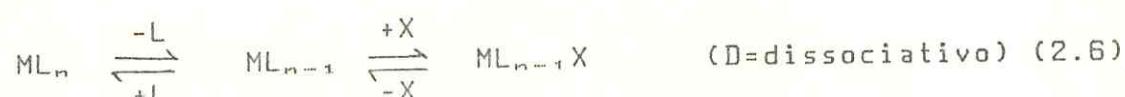
Langford e Gray³³ diferenciam as três classes de mecanismos estequiométricos em função da evidência ou não de intermediários. Isto será observado a seguir quando tratados individualmente.

O mecanismo dissociativo é caracterizado por apresentar um intermediário de número de coordenação reduzido, em relação ao complexo inicial, sendo este detectado por sua seletiva reatividade, podendo ainda ser classificado como um processo não síncrono, em que a quebra da ligação metal-ligante de saída ocorre antes da formação da ligação metal-ligante substituinte. Neste caso, o ligante-substituinte não participa da formação do intermediário no estado de transição.

O mecanismo associativo é caracterizado por apresentar um intermediário de número de coordenação maior do que no complexo inicial. Podendo também ser classificado como um processo não síncrono, pois é evidenciada a formação de ligação metal-ligante substituinte antes da quebra da ligação metal-ligante de saída.

O mecanismo intercâmbio é caracterizado por não apresentar um intermediário detectado cineticamente. Este processo é classificado como síncrono, partindo do princípio de que ele possui uma única etapa e apresenta apenas um estado de transição. A dificuldade em detectar a existência de um intermediário, é baseada no fato de que o rearranjo ocorre entre a primeira e a segunda esfera de coordenação influenciado pelo ligante substituinte, possibilitando com isso, a existência de um intermediário com um tempo de meia vida suficientemente curto para ser detectado.

As três classes de mecanismos estequiométricos mencionadas, podem ser representadas pelas seguintes equações:



Posteriormente, as categorias dos mecanismos estequiométricos foram desdobradas resultando no mecanismo íntimo que relata a ativação do processo. As categorias resultantes dos desdobramentos são: associativo de ativação (a), dissociativo de ativação (d), intercâmbio associativo de ativação (Ia) e intercâmbio dissociativo de ativação (Id).

O mecanismo associativo de ativação (a) é atribuído à reações em que a velocidade é tão ou mais sensível à natureza do ligante substituinte, quanto à do ligante de saída. Já o mecanismo dissociativo de ativação (d) é atribuído a reações em que a velocidade é muito mais sensível à natureza do ligante de saída que do ligante substituinte.

O mecanismo de intercâmbio associativo de ativação (Ia) é atribuído a um processo que não apresenta intermediário e a velocidade de reação é sensível à natureza do ligante substituinte. Já o mecanismo de intercâmbio dissociativo de ativação (Id) será atribuído a um processo que não apresentar intermediário e a velocidade de reação não for sensível à natureza do ligante substituinte.

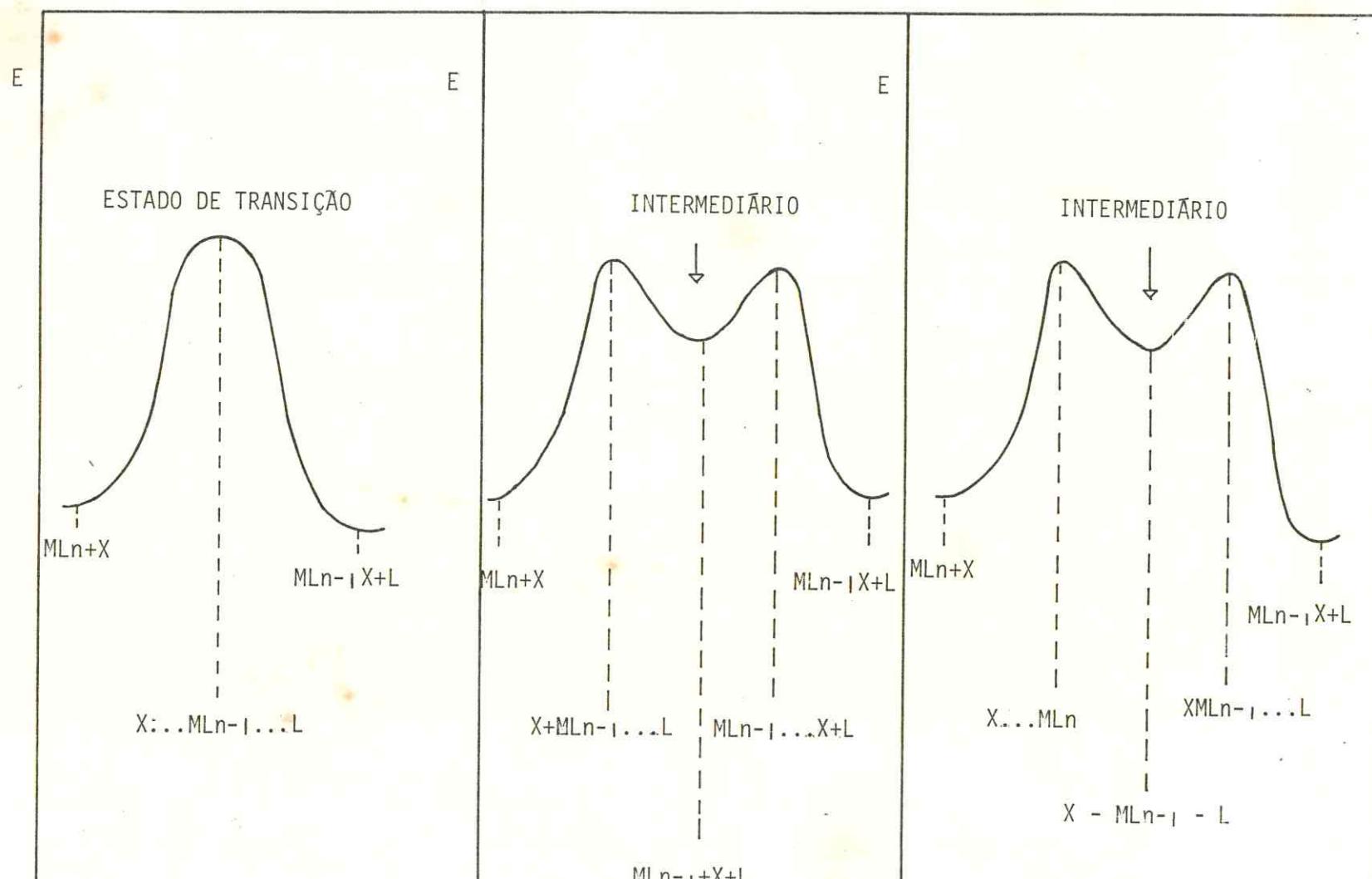
As reações de substituição de ligantes são perfeitamente caracterizadas através das categorias de mecanismos abordados. As características destes mecanismos encontram-se resumidas na tabela 2.1.

TABELA 2.1 - Classificação dos mecanismos de substituição de ligantes

MECANISMO ESTEQUIOMÉTRICO

mecanismo intímo	intermediário de número de coordenação aumentado	processos combinados	intermediário de número de coordenação reduzido
ativação associativa	a	Ia	—
ativação dissociativa	—	Id	d

Estão ilustradas nas figuras 2.1a, 2.1b e 2.1c os perfis de energia de ativação versus coordenadas de reação dos processos síncronos e não síncronos para as reações de substituição.



a) INTERCÂMBIO

b) DISSOCIATIVO

c) ASSOCIATIVO

FIGURA 2.1 - Pefis de reacão de substituição: Energia versus coordenada de reacão.

De acordo com a figura 2.1(a), pode-se observar o processo síncrono que está relacionado com o mecanismo intercâmbio, evidenciando um único estado de transição sem a presença do intermediário.

Os processos não síncronos são ilustrados nas figuras 2.1(b) e 2.1(c). Na figura 2.1(b) é evidenciado o mecanismo dissociativo em que não há participação do ligante substituinte no estado de transição e na figura 2.1(c), o mecanismo associativo, no qual pode ser observado a participação tanto do ligante de saída como do ligante substituinte no estado de transição.

Baseado na molecularidade da etapa determinante da velocidade, pode-se ainda correlacionar as atribuições feitas por Ingold⁽³⁴⁾, em que o autor utiliza a notação S_N para a substituição nucleofílica. Este termo é muito usado em reações de substituição de compostos de coordenação em que o átomo central funciona como ácido de Lewis, apresentando em sua vizinhança ligantes contendo átomos doadores caracterizados como base de Lewis. Deste modo esta reação de ácido-base de Lewis é denominada de reação de substituição nucleofílica.

Segundo as designações dos mecanismos feitas por Ingold,⁽³⁴⁾ temos a notação S_N2 para identificar o mecanismo associativo, podendo-se ainda usar a modificação introduzida por Basolo e Pearson⁽³⁵⁾, S_N2 lim, para designar a existência de um intermediário de número de coordenação elevado no processo. No caso do mecanismo dissociativo que apresenta

unimolecularidade na etapa determinante da velocidade, é utilizada a notação S_N1 na classificação de Ingold e S_N1 lim, que corresponde à modificação de Basolo e Pearson para representar a existência de um intermediário de número de coordenação reduzido.

Aplicando as notações citadas para os mecanismos de intercâmbio, podemos considerá-los como S_N2 e S_N1 na classificação de Ingold modificadas por Basolo e Pearson⁽³⁵⁾, para identificar os mecanismos de intercâmbio associativo de ativação (Ia) e de intercâmbio dissociativo de ativação (Id).

2.3 Parâmetros de ativação

A teoria do estado de transição poderá fornecer uma estimativa da velocidade com que uma reação se processa, desde que disponha de alguma informação sobre as propriedades do complexo ativado. Então, baseado no fato de que o estado de transição está relacionado com a região de maior energia, pode-se distinguir duas situações. Na primeira, uma ligação é parcialmente quebrada (figura 2.2a) e na outra verifica-se este mesmo fenômeno mais a formação parcial de uma ligação (figura 2.2-b).

De um modo geral as reações de substituição de ligantes em compostos de coordenação poderão ser expressas do seguinte modo:



A equação (2.9) poderá ser evidenciada através dos diagramas ilustrados nas figuras 2.2a e 2.2b, que especificam os perfis energéticos para formação do estado de transição, bem como a quantidade de energia necessária para formação do complexo ativado, sendo conhecida como energia de ativação.

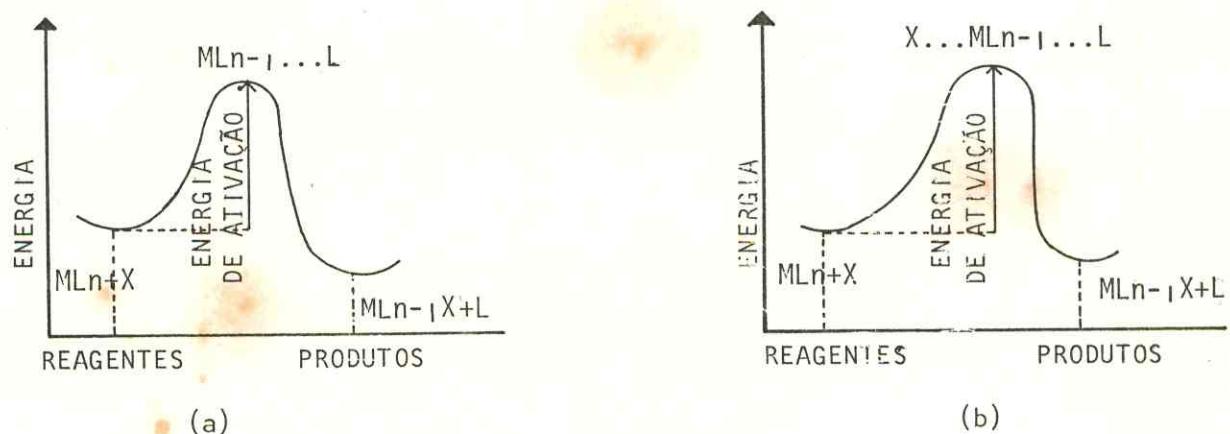


FIGURA 2.2 - Perfil energético da formação do estado de transição.

A diferença existente entre os termos, estado de transição e complexo ativado, é que estado de transição é um estado de energia e complexo ativado é uma espécie química presente neste estado de energia. A simbologia ≠ será usada para representar o complexo ativado.

A formulação termodinâmica tem sido usada para estudar o equilíbrio entre reagentes e complexo ativado, podendo neste caso especificar a concentração (c^*) do

complexo ativado. A constante de equilíbrio é especificada por K^+ .

Baseado na expressão 2.9, pode ser expressa a concentração c^+ em função da constante de equilíbrio K^+ , do seguinte modo:

$$c^+ = K^+ \cdot [ML_n] [X] \quad (2.10)$$

A velocidade de reação poderá, então ser expressa pela seguinte equação:

$$V = v^+ \cdot c^+ \quad (2.11)$$

onde v^+ é a freqüência ou velocidade específica que pode ser obtida de acordo com a equação 2.12.

$$v^+ = \frac{k \cdot T}{h} \quad (2.12)$$

onde , k é a constante de Boltzman, h é a constante de Planck e T a temperatura absoluta.

Substituindo as equações 2.10 e 2.12 na equação 2.11, teremos:

$$V = \frac{k \cdot T \times K^+ [ML_n] [X]}{h} \quad (2.13)$$

A equação de velocidade que define a constante de velocidade experimental, é expressa do seguinte modo:

$$V = -\frac{d[ML_n]}{dt} = k_{obs} [ML_n] [X] \quad (2.14)$$

Então, igualando as equações 2.13 e 2.14, teremos a seguinte expressão para constante de velocidade experimental:

$$k_{obs} = \frac{kT \times K^*}{h} \quad (2.15)$$

A constante de equilíbrio K^* poderá ser relacionada com a energia livre de ativação (ΔG^*) através da seguinte equação termodinâmica:

$$\Delta G^* = -RT \cdot \ln K^* \quad (2.16)$$

onde, R é a constante universal dos gases e T a temperatura absoluta.

Substituindo o valor de K^* da equação 2.16 na equação 2.15, a constante de velocidade poderá ser obtida através da seguinte expressão:

$$k_{obs} = \frac{k \times T \times e^{-\Delta G^*/RT}}{h} \quad (2.17)$$

Os três parâmetros termodinâmicos ΔG^* , ΔH^* e ΔS^* (energia livre de ativação, entalpia livre de ativação

e entropia livre de ativação) podem ser relacionados através da equação geral da termodinâmica do seguinte modo:

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T \Delta S^* \quad (2.18)$$

combinando essa equação com a equação 2.15, resultará na expressão geral derivada do estado de transição.

$$k_{obs} = \frac{k}{h} e^{-\Delta H^*/RT} e^{\Delta S^*/R} \quad (2.19)$$

conhecendo-se a constante de velocidade observada da reação, pode-se avaliar os parâmetros termodinâmicos de ativação que são importantes na confirmação do mecanismo para um determinado sistema.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Preparação e purificação dos compostos utilizados

3.1.1 Pentacianoaminferrato(II) de sódio

O sal pentacianoaminferrato(II) de sódio foi obtido partindo do pentacianonitrosilferrato(II) de sódio dihidratado de procedência Carlo Erba, através do método de Hofman descrito por Brauer⁽³⁶⁾ com pequenas modificações⁽³⁷⁾.

30g de $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidos em 120 ml de solução de NH_4OH , 6M sob intensa agitação em banho de gelo sendo então transferida para um balão, submetido às mesmas condições e saturada com vapores de amônia através de borbulhamento contínuo de NH_3 , proveniente de um frasco gerador, contendo NH_4OH e NaOH .

Decorridas 6 horas de reação, observou-se a formação de cristais amarelos nas paredes do balão, permanecendo, então, por mais uma hora. Feito isto, iniciou-se a filtração, usando para tal, um funil de placa porosa. O material residual foi submetido a uma lavagem com etanol absoluto e ao filtrado foi adicionado 20g de iodeto de sódio sob intensa agitação da mistura até completa dissolução. Em sequida, foi adicionado etanol (EtOH) lentamente, até que todo o produto precipitasse na forma de um sólido amarelo.

O produto resultante foi redissolvido em 100ml de uma solução de NH₄OH 3M, para eliminar possíveis traços existentes de pentacianonitrosilferrato(II) de sódio, sequido de adição de iodeto de sódio e etanol, para ser iniciada novamente a precipitação. As operações foram realizadas em banho de gelo e na ausência de luz. Finalizada esta etapa, foi iniciada a filtração do produto desejado em funil de placa porosa e posteriormente lavado com a solução 1:4 H₂O/EtOH e, em seguida, com etanol absoluto. O produto final foi, então mantido em dessecador contendo CaCl₂ e submetido a vácuo na ausência de luz.

O produto obtido foi analisado através de espectroscopia e microanálise, tendo esta última apresentado resultados que são consistentes com a seguinte formulação para o complexo: Na₃[Fe(CN)₅NH₃].3H₂O: teórico 18,42% C; 25,77% N; 2,76% H. Experimental 18,11% C, 24,65% N; 2,65% H.

3.1.2 Ligantes

Os ligantes sulfeto de dimetila, sulfeto de di-n-butila, sulfeto de di-sec-butila, sulfeto de di-ter-butila, sendo o primeiro de procedência Merck e os três últimos de procedência Aldrich, foram utilizados diretamente sem qualquer purificação prévia, tomando como base os dados emitidos pelo fabricante.

Os ligantes piridina (Riedel) e pirazina (Aldrich, Gold Label), ambos usados como ligantes substituintes nas reações de substituição, foram também utilizados diretamente sem qualquer purificação, confiando-se em sua totalidade nos dados fornecidos no rótulo da embalagem.

3.2 Equipamentos utilizados e técnicas experimentais

3.2.1 Espectros eletrônicos nas regiões do visível e ultravioleta

Os espectros eletrônicos nas regiões do visível e ultravioleta foram obtidos em solução EtOH/H₂O 50%, sendo utilizado para isso, o espectrofotômetro Varian, modelo Cary 17D e cubetas de quartzo de 1,0cm de caminho ótico.

3.2.2 Medidas cinéticas das reações

As medidas cinéticas das reações de substituição foram efetuadas através do método espectrofotométrico convencional de cinética lenta^{38,39} utilizando o espectrofotômetro Varian, modelo Cary 17D e a temperatura sendo controlada por meio de um termostato Haake, modelo FK2 com o auxílio de um termômetro digital⁴⁰ com precisão de ± 0,1°C construído neste laboratório.

Estes experimentos foram realizados fixando o comprimento de onda fixo em 362nm e 470nm quando utilizada a piridina e pirazina como ligante substituinte respectivamente. Para cada concentração dos ligantes substituintes foram feitas em média duas corridas cinéticas.

Os dados cinéticos foram avaliados utilizando um microcomputador da Digitus modelo DGT-100.

3.3 Tratamento dos dados experimentais

3.3.1 Medidas espectroscópicas

As leituras das medidas absorciométricas foram feitas diretamente, sendo no entanto corrigidas através das linhas de base, obtidas nas mesmas condições utilizadas para a amostra do complexo.

As absortividades molares foram calculadas com base na concentração do complexo $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6\text{NH}_3].3\text{H}_2\text{O}$, na presença de excesso de ligante, mediante o uso da lei de Lambert-Beer.

3.3.2 Medidas cinéticas

A avaliação das constantes de velocidade observadas foram feitas através do coeficiente angular obtido da correlação linear de $\ln(A_\infty - A_t)$ versus tempo. Onde A_t

corresponde às absorbâncias das soluções no tempo t e A_∞ as absorbâncias das mesmas no tempo infinito. Para isto, foi utilizado um programa em linguagem BASIC de regressão linear adaptado para cálculos cinéticos, descrito por Coelho e colaboradores⁴¹, e um microcomputador Digitus modelo DGT-100.

As curvas cinéticas foram construídas através da constante de velocidade observada versus concentração do líquido substituinte.

3.3.3 Parâmetros de ativação

A avaliação dos parâmetros de ativação foi feita com base na expressão originada da Teoria do estado de transição, sendo dada por:

$$k_{obs} = k \frac{T}{h} e^{-\Delta H^*/RT} \cdot e^{\Delta S^*/R} \quad (3.1)$$

desenvolvendo a equação (3.1), obtém-se a seguinte expressão:

$$\ln \frac{k_{obs}}{T} = \ln k + \frac{\Delta S^*}{R} - \frac{\Delta H^*}{RT} \quad (3.2)$$

onde, k_{obs} = Constante de velocidade observada

k = Constante de Boltzman

T = Temperatura ($^{\circ}$ K)

h = Constante de Planck
 R = Constante universal dos gases
 ΔS^\ddagger = entropia de ativação
 ΔH^\ddagger = entalpia de ativação

Os valores de $\ln(k_{obs})/T$ foram determinados, através dos valores das constantes de velocidade obtidas de medidas cinéticas em várias temperaturas.

Os valores de $-\Delta H^\ddagger/R$ foram obtidos dos coeficientes angulares originados da correlação linear de $\ln(k_{obs})/T$ versus $1/T$.

Os valores de ΔS^\ddagger foram determinados através da intercessão das retas com o eixo de $\ln(k_{obs})/T$.

As correlações numéricas foram avaliadas através do uso de um programa de regressão linear em um microcomputador DGT-100 da Digitus.

Os valores de ΔG^\ddagger foram obtidos através da equação fundamental da termodinâmica sendo expressa do seguinte modo:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T^\ddagger \Delta S^\ddagger = -RT \cdot \ln K^\ddagger \quad (3.3)$$

onde, ΔG^\ddagger = energia livre de ativação
 ΔH^\ddagger = entalpia de ativação
 ΔS^\ddagger = entropia de ativação
 T = Temperatura ($^{\circ}$ K)
 R = Constante universal dos gases
 K^\ddagger = Constante de equilíbrio de ativação

3.3.4 Avaliação dos erros experimentais

Os erros experimentais relativos das medidas cinéticas, foram avaliadas estatisticamente (métodos dos mínimos quadrados) através de uma correlação dos dados, utilizando um programa em linguagem Basic, de regressão linear adaptado para cálculos cinéticos⁴¹.

Os erros experimentais estimados para os dados cinéticos, obtidos através de técnicas convencionais^{38,39}, foram em torno de 2% decorrentes de incertezas nas temperaturas, devido à existência de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ ⁴² durante as medidas. Então, foi possível manter esta oscilação, controlando a temperatura através de um termostato e um termômetro digital com precisão de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ ⁴⁰.

As incertezas originadas das concentrações e do envelhecimento das soluções foram minimizadas mediante uma série de repetições do experimento, utilizando sempre que necessário a renovação das soluções.

As medidas dos tempos das reações foram feitas através de um cronômetro de precisão $\pm 0,1\text{s}$ sendo observado, em média, um tempo de 90 minutos para todas as reações estudadas. Entretanto, levando em conta que o erro relativo a 1/4 de hora por dia equivale a um erro de 1% na medida⁴³, o erro existente nestes estudos devido ao tempo é considerado desprezível.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Espectros eletrônicos

Os espectros eletrônicos nas regiões do visível e ultravioleta dos complexos de pentacianoferrato(II) com ligantes SDM, SNB, SSB e STB, assim como destes ligantes livres são mostrados nas figuras 4.1(a e b), 4.2(a e b), 4.3(a e b) e 4.4(a e b) respectivamente.

De um modo geral, nos complexos de pentacianoferrato(II) são observados três tipos característicos de bandas⁽³²⁾: (1) banda devido à transição d-d; (2) banda devido à transição interna do ligante e (3) banda devido à transferência de carga.

(1) Banda devido à Transição d-d.

Nos espectros dos complexos $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{SDM}]^{3-}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{SNB}]^{3-}$ a banda d-d apresentou-se em 395nm e nos complexos de $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{SSB}]^{3-}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{STB}]^{3-}$ em 398nm, todas de baixa intensidade, portanto estando condizente com a violação da regra de seleção de Laporte. Entretanto, foram realizadas sucessivas diluições das soluções dos complexos estudados e obtidas várias curvas absorciométricas, através das quais foi observado que estes compostos sequem perfeitamente a lei de Lambert-Beer.

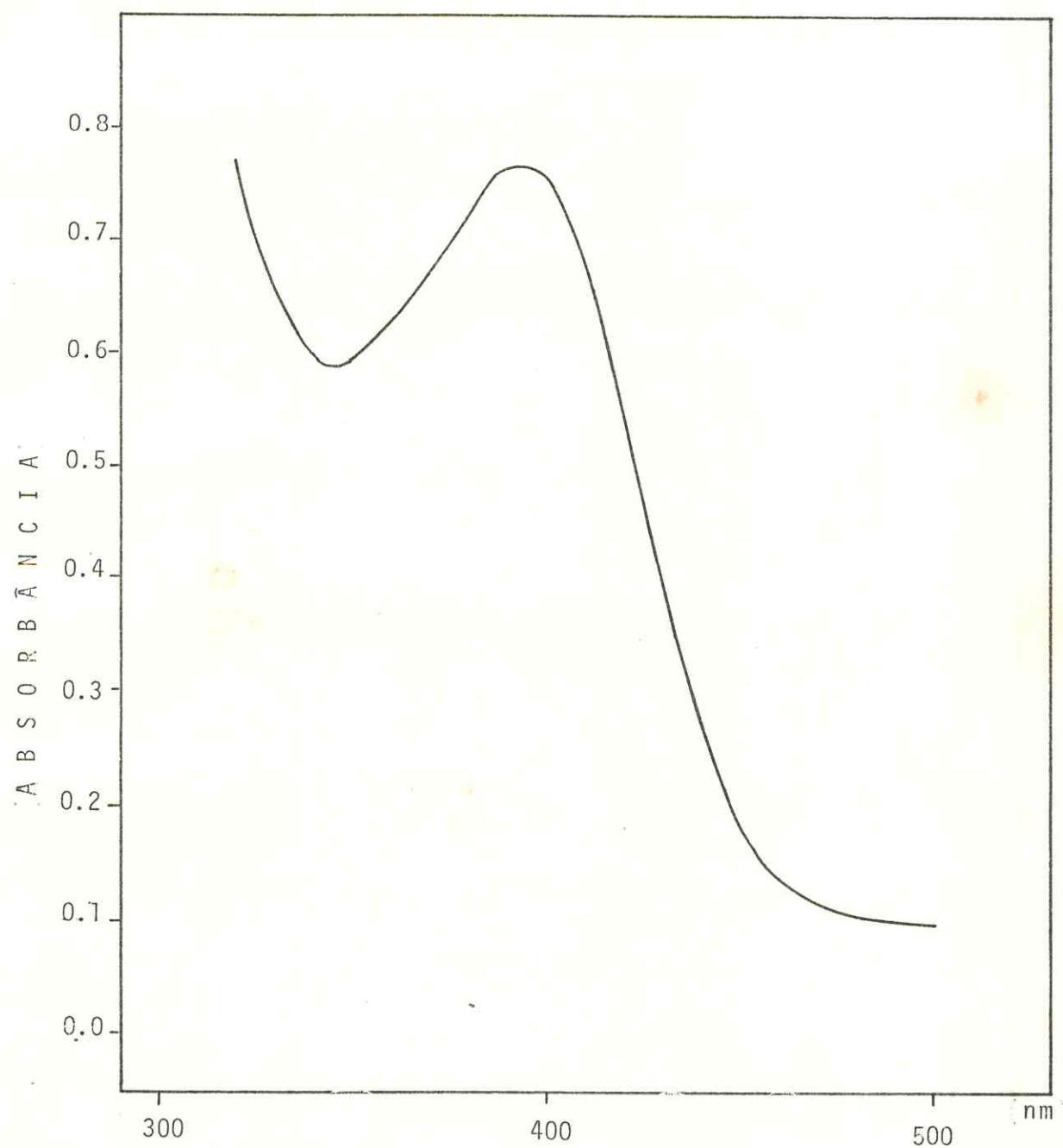


FIGURA 4.1 (a) - Espectro eletrônico, em solução EtOH/H₂O 50 % na região do visível do íon complexo [Fe(CN)₆]⁴⁻

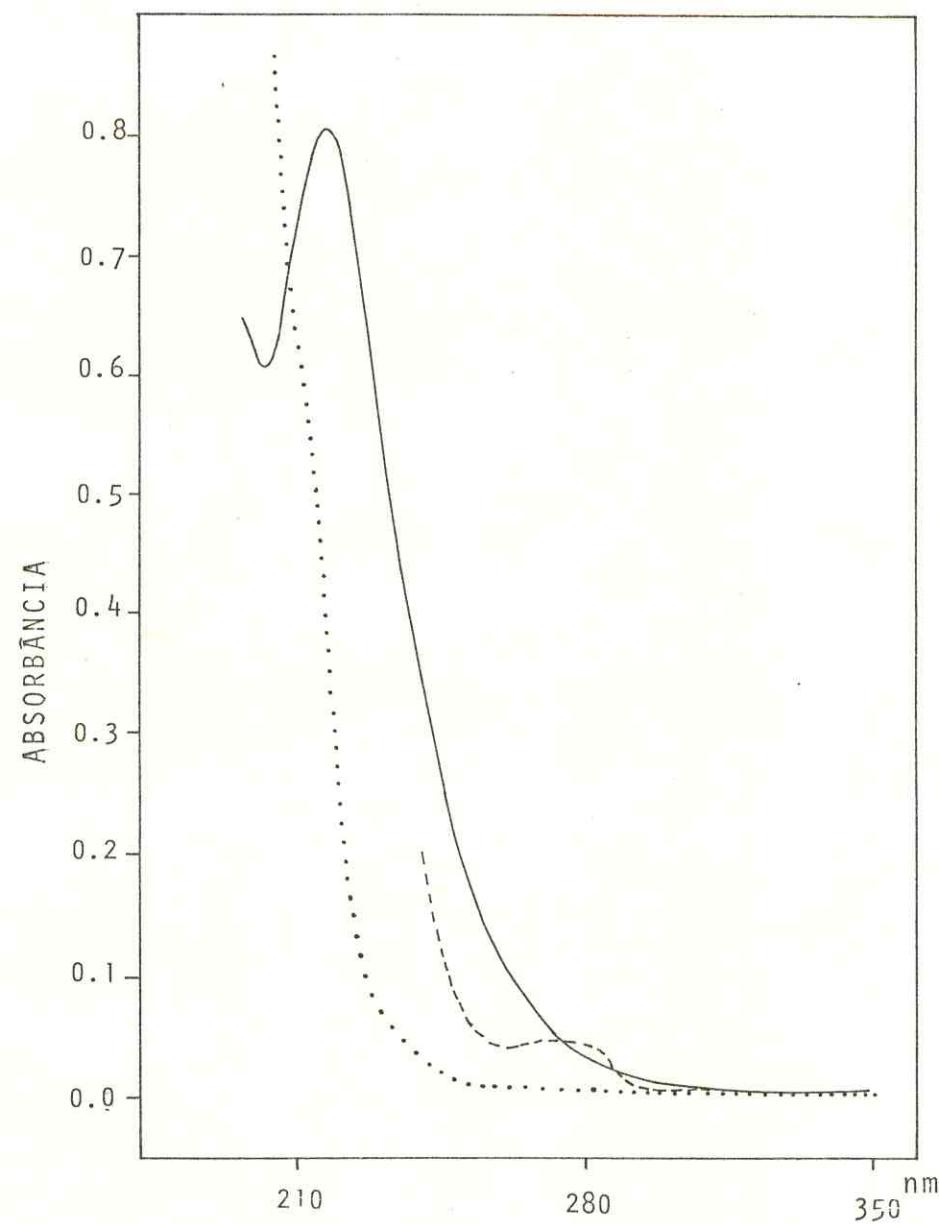


FIGURA 4.1 (b) - Espectro eletrônico, em solução EtOH/H₂O 50% na região do ultravioleta do íon complexo [Fe(CN)₅SDM]³⁻ (--- ligante livre)

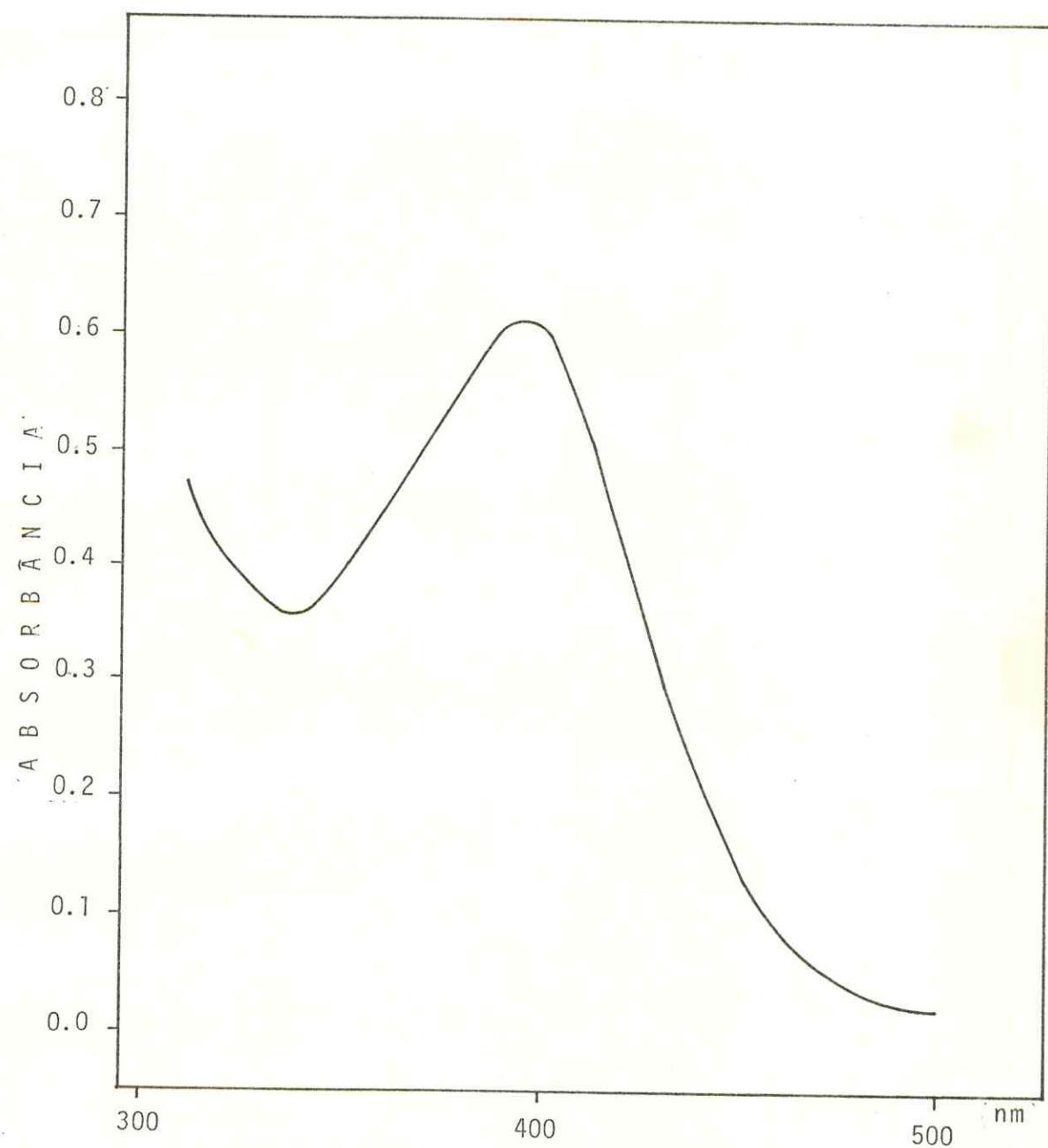


FIGURA 4.2 (a) - Espectro eletrônico, em solução EtOH/H₂O 50 % na região do visível do íon complexo $[Fe(CN)_5SNB]^{3-}$

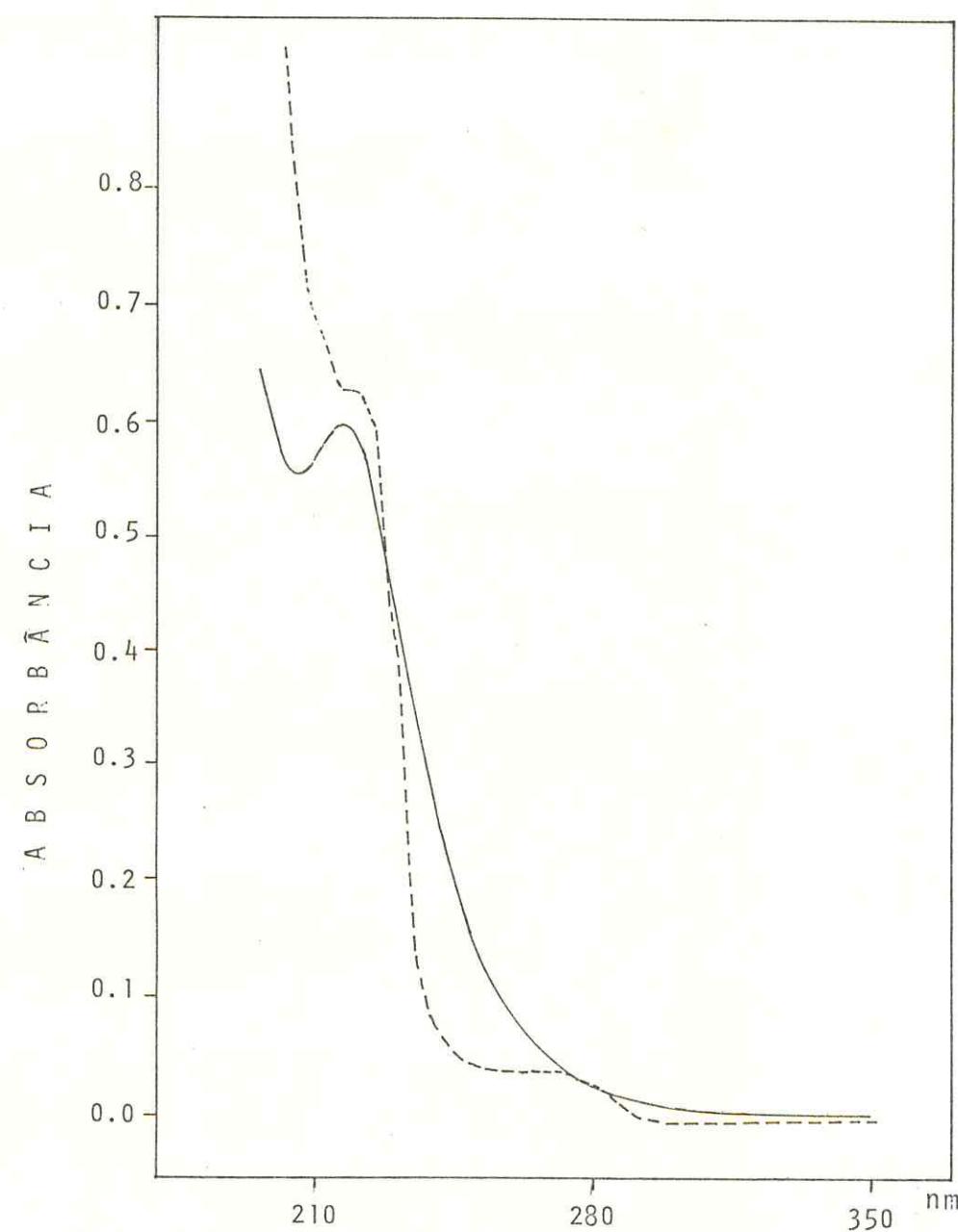


FIGURA 4.2 (b) - Espectro eletrônico, em solução EtOH/H₂O 50% na região do ultravioleta do íon complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_6\text{SNC}]^{3-}$ (----ligante livre)

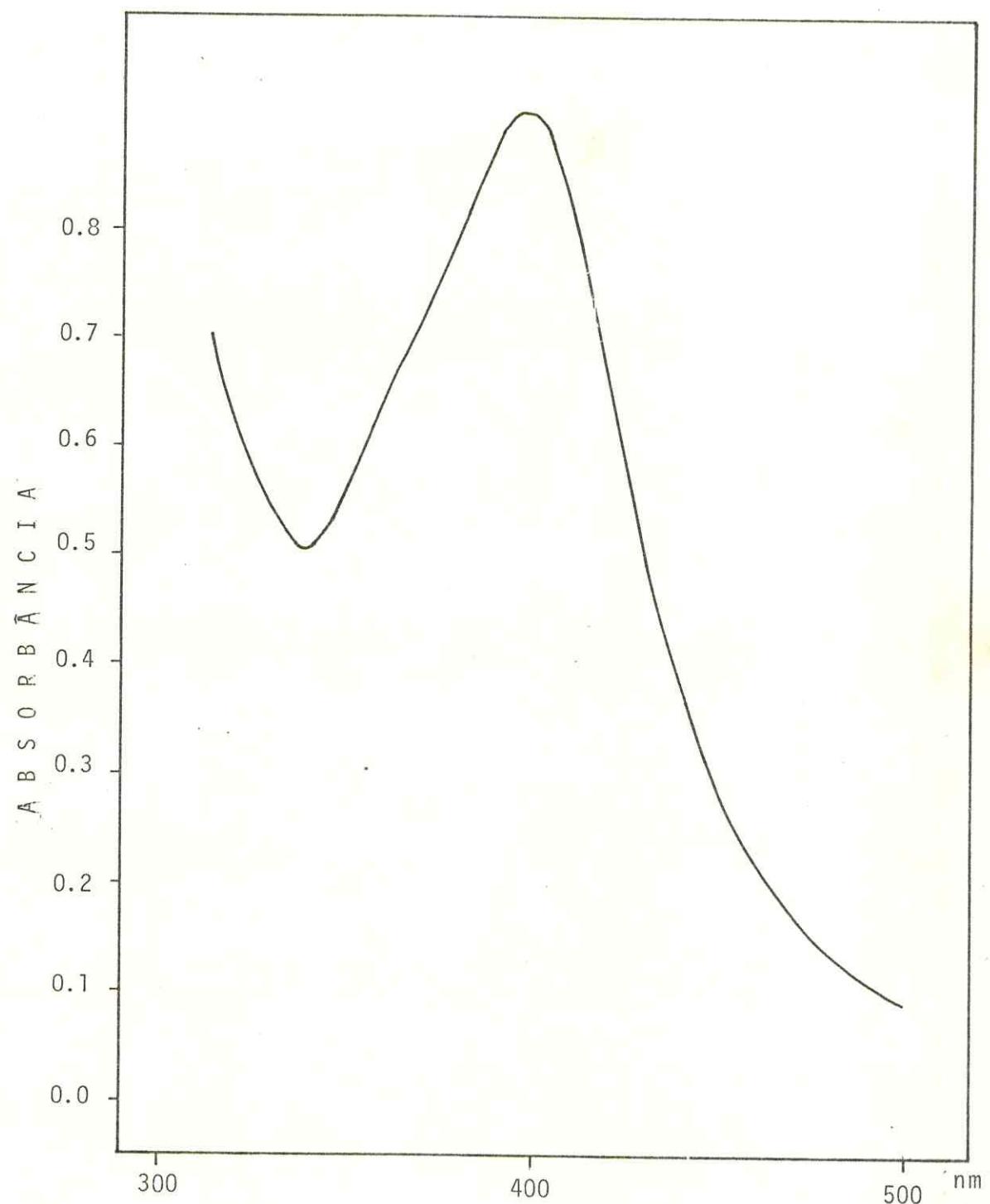


FIGURA 4.3 (a) - Espectro eletrônico, em solução EtOH/H₂O 50 % na região do visível do íon complexo [Fe(CN)₅SSB]³⁻

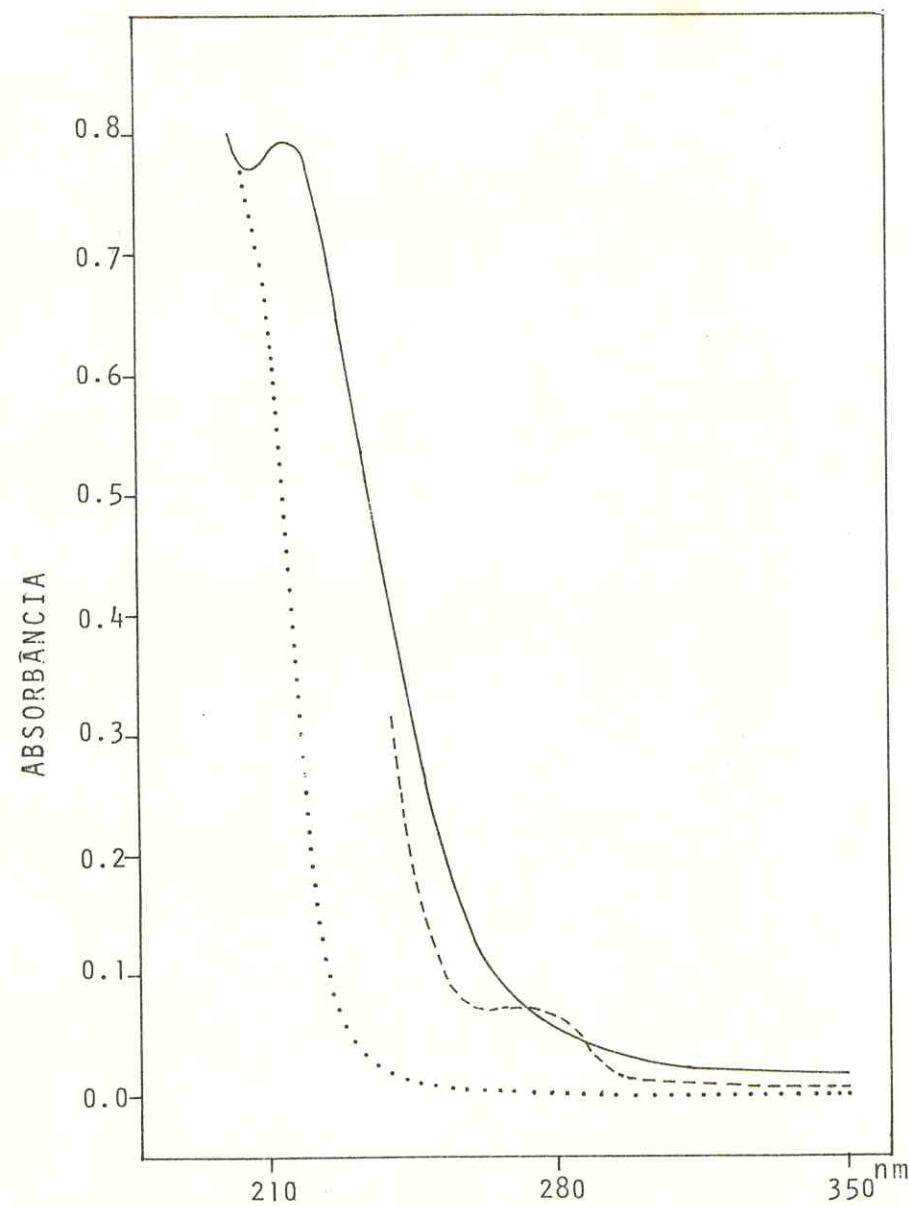


FIGURA 4.3 (b) - Espectro eletrônico, em solução EtOH/H₂O 50% na região do ultravioleta do íon complexo [Fe(CN)₅SSB]³⁻ (:::::ligante livre)

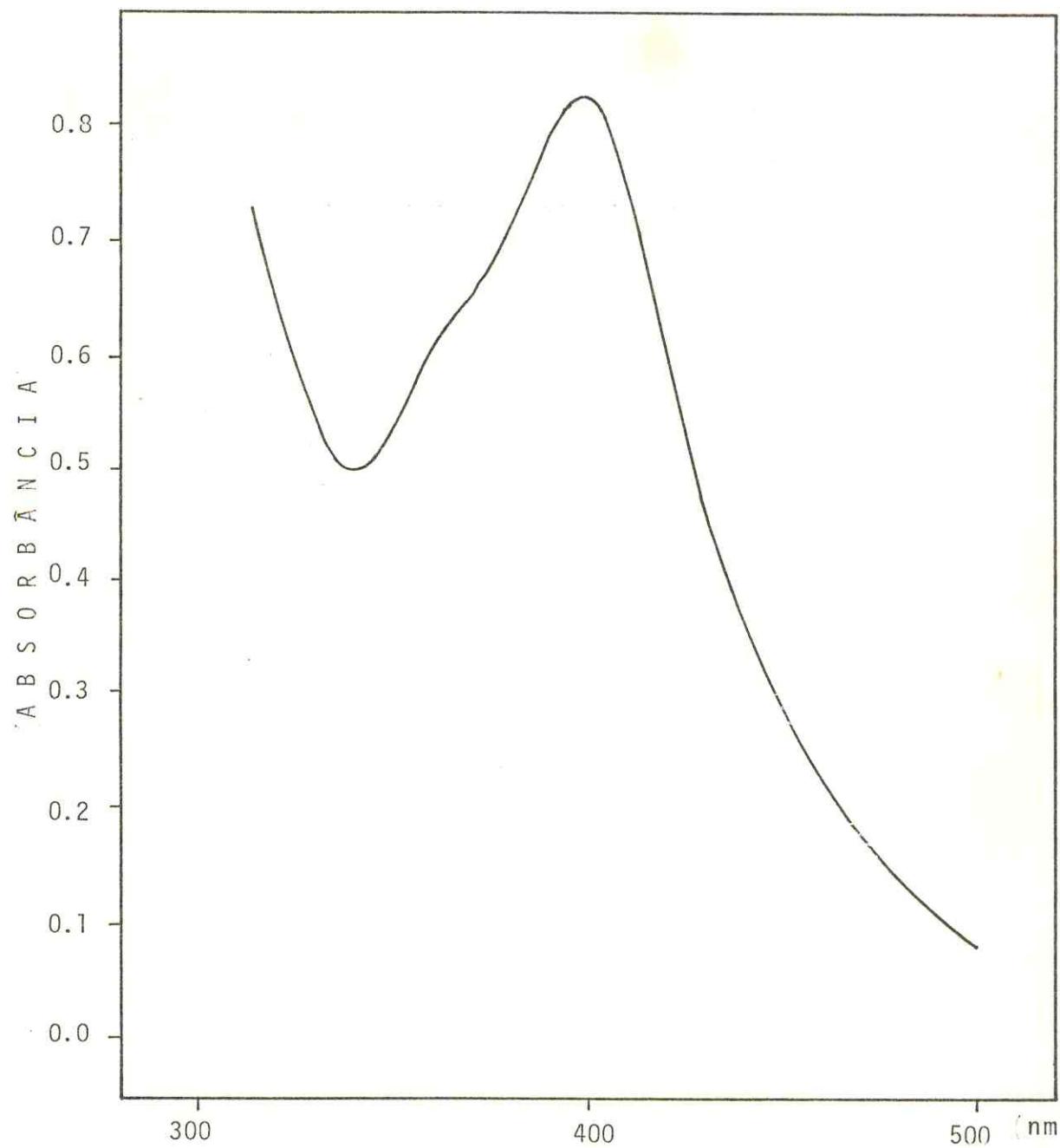


FIGURA 4.4 (a) - Espectro eletrônico, em solução EtOH/H₂O 50 % na região do visível do íon complexo [Fe(CN)₅STB]³⁻

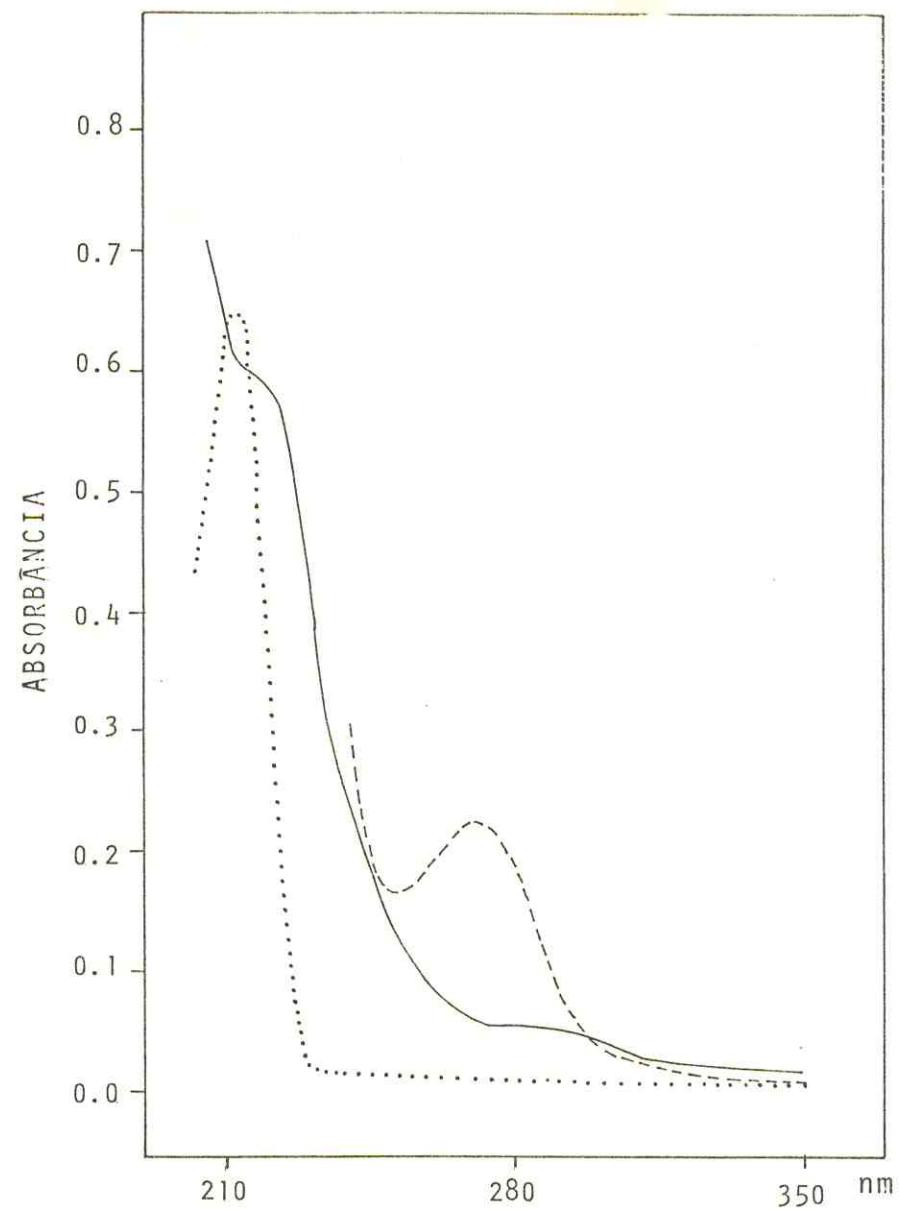


FIGURA 4.4 (b) - Espectroeletrônico, em solução EtOH/H₂O 50% na região do ultravioleta do íon complexo [Fe(CN)₅STB]³⁻ (:::: ligante livre)

Nas transações d-d em um campo O_h , os orbitais d do íon metálico desdobram-se em dois grupos de orbitais de simetria eg e t_{2g} . Com relação ao íon complexo $[Fe(CN)_6L]^{3-}$, é comum uma redução de simetria O_h para C_{4v} quando L é diferente de CN⁻ e considera-se a microsimetria do íon complexo. Baseado neste fato, tem-se ilustrado na figura 4.5 um diaograma de correlação das simetrias O_h e C_{4v} , no qual os orbitais t_{2g} e eg se desdobram em e e b_2 , a_1 e b_1 , respectivamente.

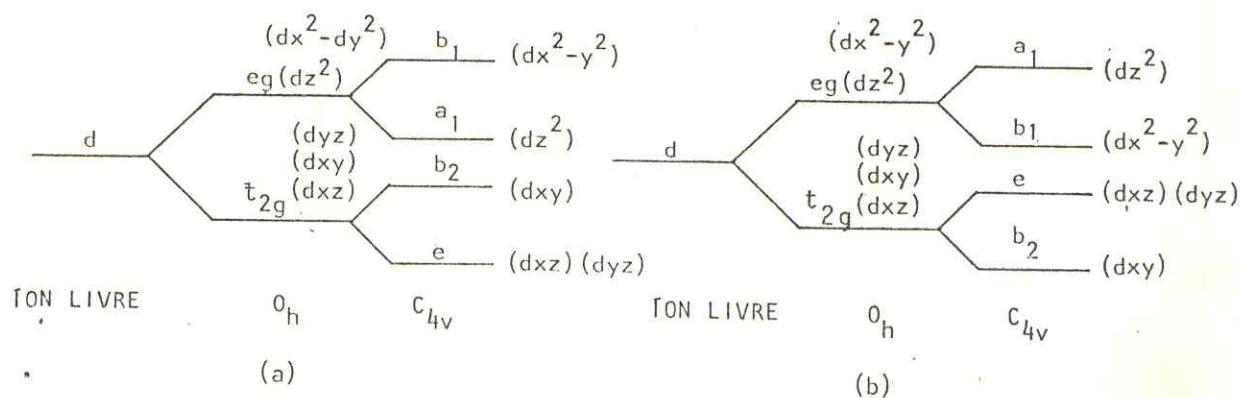


Figura 4.5 - Desdobramento dos orbitais d em campo de simetria O_h e C_{4v} .
 (a) com alongamento axial e
 (b) com compressão axial

As energias dos orbitais são dadas de acordo com as seguintes expressões^(43, 44):

$$E_{e_{1g}} = \epsilon_a + 6Dq - 2Ds - 6Dt$$

$$E_{e_{2g}} = \epsilon_a + 6Dq + 2Ds - Dt$$

$$E_{b_2g} = \epsilon_0 - 4Dq + 2Ds - Dt$$

$$E_{e_g} = \epsilon_0 - 4Dq - Ds + 4Dt$$

onde, ϵ_0 é uma constante, Dq é o parâmetro determinado pelo desdobramento dos orbitais d em um campo perfeitamente octaédrico. O parâmetro D_t está diretamente relacionado com a distorção tetraagonal ao longo do eixo z, sendo os sinais e a grandeza de D_s e D_t função da natureza da distorção tetraagonal sofrida pelo octaedro. O sinal negativo de D_t é atribuído a uma forte desestabilização axial do orbital a_1 , e positivo a uma perturbação que resulte em uma estabilização de a_1 comparado com o nível e_g em uma simetria octaédrica, isto é, uma estabilização por alongamento axial ou uma desestabilização ocasionada por compressão axial respectivamente. A posição relativa das energias dos orbitais a_1 e b_1 , e e b_2 está relacionada com a existência de um alongamento ou compressão axial. Estas duas situações são mostradas na figura 4.5.

A configuração eletrônica do íon metálico central presente nos íons complexos $[Fe(CN)_6L]^{3-}$ é $3d^6$ e quando em campo cristalino tetraagonal apresenta-se como $e^4b_2^2$, sendo este o estado fundamental que é designado pelo termo 1A_1 . As configurações pertencentes aos estados excitados $e^4b_2^1b_1$, $e^4b_2^1a_1$, $e^3b_2^2a_1$, $e^3b_2^2b_1$, são designadas pelos termos 1A_2 , 1B_2 , $^1E_{g1}$, e $^1E_{g2}$, respectivamente.

Gray e Balhausen⁴⁴⁾ quando estudaram os espectros eletrônicos dos íons complexos $[Fe(CN)_6NO]^{2-}$ e $[Mn(CN)_6NO]^{3-}$

observaram duas bandas d-d de intensidades diferentes. A banda mais intensa foi atribuída à transição $^1A_1 \rightarrow ^1E_{g1}$, e a outra à $^1A_1 \rightarrow ^1A_2$. Esta atribuição foi baseada no fato de que sendo o comprimento da ligação M-NO menor do que M-CN, deve-se esperar uma compressão axial e com isso, espera-se observar um desdobramento tetragonal como mostrado na figura 4.6-a.

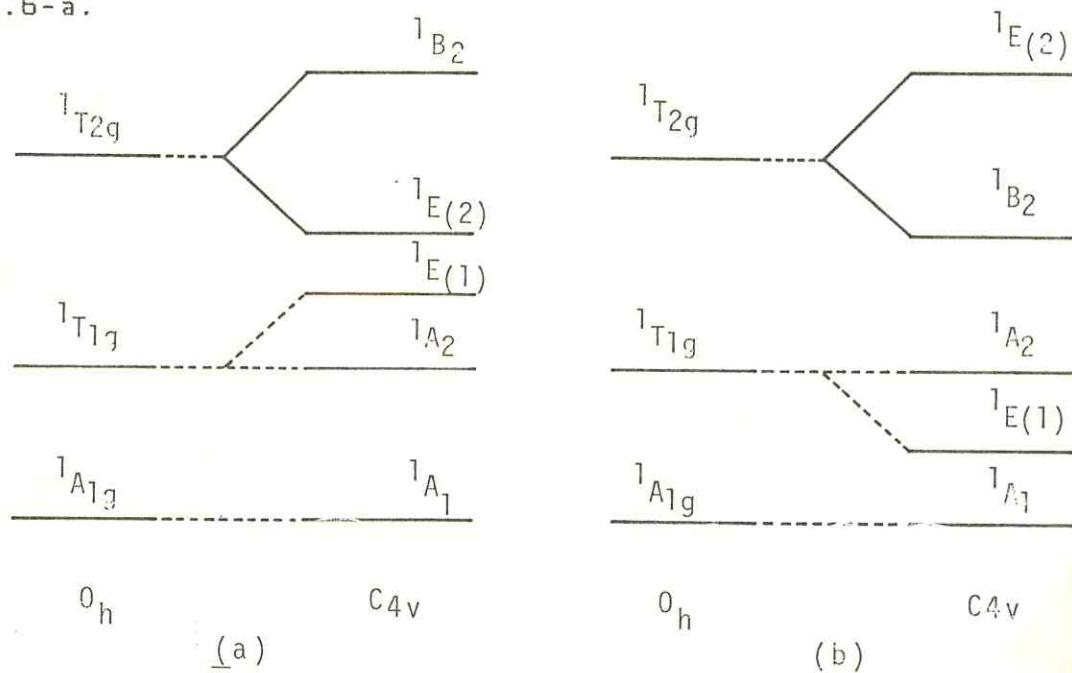


Figura 4.6 - Desdobramento dos termos $^1A_{1g}$, $^1T_{1g}$ e $^1T_{2g}$ do íon octaédrico, em um campo tetragonal C_{4v} . (a) com compressão axial (b) com alongamento axial

A banda de menor intensidade foi atribuída à transição $^1A_1 \rightarrow ^1A_2$, por ser orbitalmente proibida e spin permitida, enquanto que a banda de maior intensidade foi atribuída à transição $^1A_1 \rightarrow ^1E_g$, que é orbitalmente e spin permitida.

É de se esperar que os sulfetos de dialquila quando atuam como ligantes, tenham um efeito de campo cristalino mais fraco do que o cianeto, logo deve-se ter um desdobramento tetragonal como mostrado na figura 4.6-b. Novamente têm-se duas possíveis transições: $^1A_1 \rightarrow ^1E_{c1}$, e $^1A_1 \rightarrow ^1A_2$. No entanto, deverá haver uma inversão na posição das bandas, devido ser o termo 1A_2 de maior energia que o $^1E_{c1}$. Entretanto, tem-se observado em trabalhos anteriores^(19-24, 32, 45, 46) apenas uma banda, que foi atribuída à transição $^1A_1 \rightarrow ^1E_{c1}$. Observa-se também que estas bandas são largas e em alguns casos assimétricas e que pode sugerir uma superposição das mesmas. No presente estudo verifica-se que os íons complexos com os ligantes STB e SSB, apresentam um ombro em posição de maior energia.

As energias das duas transições foram expressas⁽⁴⁷⁾ do seguinte modo:

$$E(^1A_1 \rightarrow ^1E_{c1}) = 10Dq - 35/4 Dt - C \quad (4.1)$$

$$E(^1A_1 \rightarrow ^1A_2) = 10-Dq - C \quad (4.2)$$

onde, C é o parâmetro de repulsão eletrônico de Racah, que tem sido considerado como pouco sensível à força do campo, segundo Miskowski e Gray⁽⁴⁸⁾.

O grau de distorção tetragonal no campo cristalino é dado pela diferença das transições $^1A_1 \rightarrow ^1E_{c1}$, e $^1A_1 \rightarrow ^1A_2$, que pode ser calculada pela seguinte expressão:

$$E(^1A_1 \rightarrow ^1E_{c1}) - E(^1A_1 \rightarrow ^1A_2) = -35/4 Dt \quad (4.3)$$

O parâmetro D_t está relacionado com a diferença existente entre o parâmetro Dq no plano xy e os parâmetros Dq ao longo do eixo z do octaedro distorcido. Toma⁽³⁷⁾, baseado nos trabalhos de Wentworth e Piper⁽⁴⁷⁾, observou que D_t pode ser expresso em termos de Dq , para os pentacianoferratos, pela seguinte expressão:

$$D_t = 2/7 (Dq^{xy} - Dq^{zz}) \quad (4.4)$$

Recentemente, Toma e colaboradores⁽²⁰⁾ propuseram uma nova relação para estes parâmetros que possibilita resultados mais aproximados, sendo expresso do seguinte modo:

$$D_t = 0,628 (Dq^{xy} - Dq^{zz}) \quad (4.5)$$

Os valores de Dq poderiam ser avaliados com base nos espectros eletrônicos utilizando a equação 4.3, caso se observasse além da transição $^1A_1 \rightarrow ^1E_{g1}$, de energia conhecida, a transição $^1A_1 \rightarrow ^1A_2$. Entretanto, a energia desta transição é desconhecida dificultando tal procedimento, embora se pudesse a princípio considerá-la como sendo igual à transição $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$ no hexacianoferrato(II)⁽⁴⁹⁾, cujo valor é 31,0kK baseado no fato de que o valor $10Dq - C$ é comum nos complexos de pentacianoferrato(II) e hexacianoferrato(II) respectivamente, sendo considerada muito pouco dependente de L.

Segundo Wentworth e Piper⁴⁷, os valores de D_T são mais fundamentados quando a energia de transição $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_{g}$, é aproximada pela média aritmética da energia da banda d-d observada e a energia da transição $^1A_{1g} \rightarrow T_{1g}$ do íon hexacianoferrato(II) de simetria octaédrica. Então, aplicando-se para os pentacianoferratos, obteremos D_T pela seguinte expressão:

$$D_T = \frac{4}{35} (31.0 - \frac{31.0 + v_{abs}}{2}) \quad (4.6)$$

onde, o valor 31,0kK corresponde à energia de transição $A_{1g} \rightarrow T_{1g}$ para o complexo hexacianoferrato e v_{abs} a freqüência correspondente ao comprimento de onda da banda d-d.

Baseado nas considerações acima, os valores de D_T poderam ser calculados através da equação (4.6) e os $D_{Q^{xx}}$ pela equação (4.5), usando-se o mesmo valor de $D_{Q^{xx}}$ do hexacianoferrato. Estes valores encontram-se relacionados na tabela (4.1).

Partindo do princípio de que os valores obtidos em termos absolutos estejam sujeitos a possíveis erros devido às aproximações usadas no método de cálculo, eles estão coerentes com a série espectroquímica proposta por Toma³⁷, a qual é mostrada abaixo acrescida de alguns sulfetos cíclicos⁵⁰ e os ligantes aqui estudados.

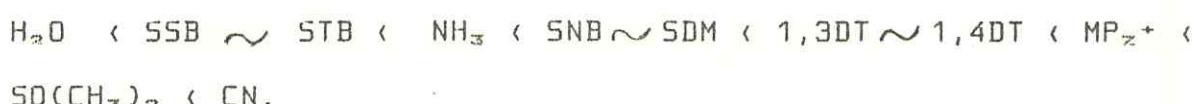


TABELA 4.1 - Valores dos parâmetros D_t e Dq^{zz} para os íons complexos $[Fe(CN)_5L]^{3-}$

$[Fe(CN)_5L]^{3-}$	Δ_{obs} (kK)	D_t (kK)	Dq^{zz} (kK)	Ref.
CN ⁻	31,0	0	3,22	49
SDM	25,3	0,320	2,71	a
SNB	25,3	0,320	2,71	a
SSB	25,1	0,340	2,67	a
STB	25,1	0,340	2,67	a
1,4-DT	25,6	0,306	2,73	50
1,3-DT	25,6	0,306	2,73	50

a = este trabalho

2) Banda devido à transição interna do ligante

Os espectros na região do ultravioleta (185-260nm) dos sulfetos de dialquila livres em n-hexano apresentam basicamente, segundo a literatura⁽⁵¹⁾, duas transições que aparecem na forma de ombros e/ou máximos de absorção. Tais absorções apresentam uma absorvidade molar na faixa de 300-4000 M⁻¹cm⁻¹.

Neste trabalho tais espectros foram obtidos em etanol, sendo constatado uma semelhança muito grande com os espectros já estudados em outro solvente, sem contudo poder-se admitir a total igualdade devido às limitações do equipamento, visto que a faixa pesquisada foi de 200-350nm,

enquanto que os estudos de Barrett⁽⁵¹⁾ abrangearam a faixa de 185-260nm. As absorvividades molares não foram determinadas devido a irreprodutibilidade dos resultados associada provavelmente, a elevada pressão de vapor dos sulfetos. Nestes espectros, foi observado também uma banda de intensidade muito baixa, situada na região de 270-280nm, a qual não foi pesquisada por Barrett⁽⁵¹⁾.

Os compostos orgânicos de um modo geral⁽⁵²⁾, apresentam no seu estado fundamental elétrons nos orbitais σ , π e n , possibilitando a existência das seguintes transições nas regiões do visível e ultravioleta: $\sigma \rightarrow \sigma^*$ $n \rightarrow \sigma^*$ $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi^* \rightarrow \pi^*$

Conforme mostrado na figura 4.7⁽⁵²⁾, as transições $\sigma \rightarrow \sigma^*$ possuem energia muito elevada. Já as transições $n \rightarrow \sigma^*$ são de energia relativamente mais baixa e podem ser observadas pelos compostos que contêm heteroátomos tais como, oxigênio, nitrogênio, enxofre ou halogênio. As transições para orbitais anti-ligantes π^* são associadas apenas a centros insaturados na molécula e ocorrem com energia próxima àquela das transições $n \rightarrow \sigma^*$.

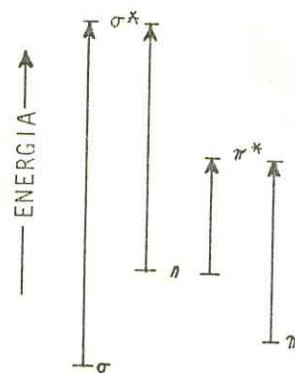


FIGURA 4.7 - Esquema de energias de excitação eletrônica.

Baseado nas informações anteriores, é de se esperar que as duas transições observadas sejam do tipo $n \rightarrow \sigma^*$, estando condizente com Barret⁽⁵¹⁾, ou seja, são transições não ligante ($b_1-\pi_u$) \rightarrow anti-ligante ($\bar{a}_1-\bar{\sigma}_g$) e do não ligante ($b_1-\pi_u$) para o anti-ligante ($\bar{b}_2-\bar{\sigma}_u$).

A transição de menor intensidade não foi atribuída, e por não ser objetivo deste trabalho, não foi levada em consideração, visto que, as duas de maior intensidade seriam suficientes para caracterizar o composto.

3) Banda devido à transferência de carga.

As transições de transferência de elétrons também podem ser chamadas de transições de transferência de carga, entretanto este termo é o mais usado. Segundo Jorgensen⁽⁵³⁾

estas transições envolvem diferentes níveis de metal e do ligante, estando relacionadas com "saltos" de um ou mais elétrons. Daí a origem do termo "espectro de transferência de elétrons".

Existem, dois modos característicos que as transições de transferência de carga podem ocorrer: do orbital do ligante para o orbital do metal ($L \rightarrow M$) ou do orbital do metal para o orbital do ligante ($M \rightarrow L$). Contudo, para que esta transição ocorra, se faz necessária a existência de orbitais de simetria apropriada no metal e no ligante, de energias relativamente próximas capazes de interagirem entre si com um grau de recobrimento não nulo.

Tomando como base a transferência de elétrons, esta transição possibilita uma alteração no estado de oxidação⁵⁴, estando, portanto, intimamente relacionada com a facilidade de oxidação e de redução das espécies que estão interagindo. A transferência de elétrons do tipo $M \rightarrow L$ ocorre entre um ligante oxidável e um metal com baixo estado de oxidação⁵⁵. Então, quanto maior a força oxidante do átomo central e a força redutora do ligante, menor será a energia necessária para a excitação e maior o comprimento de onda para a banda de transferência de carga. Este tipo de banda tem absorvividade molar de até cem vezes maior que as bandas de absorção devida a transição d-d.

Apesar das diversas possibilidades de interações existentes no diagrama de orbital molecular adaptado para os complexos de pentacianoferrato(II) e de pentaaminrutênio(II)

com ligantes n-heterocíclicos⁽³²⁾ apenas é favorecida por simetria e pela disposição espacial a transição entre orbitais $B_2(dyz)$ do metal e $B_2(\pi^*)$ do ligante, possibilitando um grau maior de recobrimento, conforme a figura 4.8.

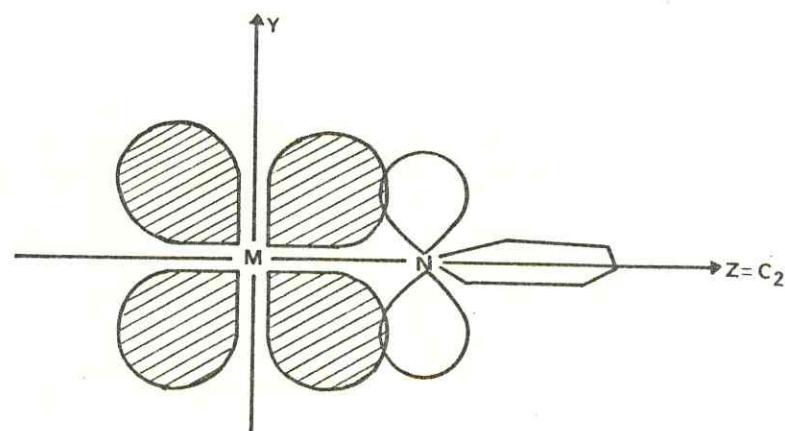


FIGURA 4.8 - Intereração entre os orbitais $B_2(dy)$ e $B_2(\pi^*)$.

A atribuição da transição $B_2(dy)$ --> $B_2(\pi^*)$ para as bandas de transferência de carga nos complexos de pentacianoferrato(II) e de pentaaminrutênio(II) com ligantes n-heterocíclicos está condizente com as considerações teóricas introduzidas por Day e Sanders⁽⁵⁴⁾, em que a intensidade da transição de transferência de carga depende diretamente do grau de recobrimento do orbital, sendo portanto comumente denominada de transição $d\pi \rightarrow p\pi^*$. Além desta banda de transferência de carga é também possível observar nos pentacianoferratos uma outra banda que é atribuída como sendo $\text{Fe} \rightarrow \text{CN}$. Esta banda é de maior energia que a anteriormente citada e se apresenta em torno de 220nm.

Nos espectros dos complexos de pentacianoferrato(II) com os sulfetos de dialquila não foi observada nenhuma transição que pudesse ser atribuída à transição d₁₁-p₁₁* do tipo Fe-L. A transição Fe-->CN é provável que ocorra, embora juntamente com a transição n-->σ* dos sulfetos de dialquila que aparecem na mesma região.

Nos espectros destes complexos mostrados nas figuras 4.1(b), 4.2(b), 4.3(b) e 4.4(b) é observada uma banda bem definida na região 215-220nm (ver tabela 4.2) que pode ser atribuída principalmente à transição Fe-->CN, tendo em vista que aquelas que ali ocorrem no líquido livre possuem absoratividade molar de, no máximo, $4 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ e da ordem de $10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ para a transição Fe-->CN.

TABELA 4.2 - Espectros eletronicos de complexos de pentacianoferrato(II)

$\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}$	d-d	ligante-ligante (livre)		ligante-ligante (coordenado)		Fe-->CN	Referencias
L =	λ_{\max} (nm)	$\epsilon \times 10^{-2}$ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	λ_{\max} (nm)	$\epsilon \times 10^{-2}$ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	λ_{\max} (nm)	$\epsilon \times 10^{-2}$ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	352	2,10			b	220 ^c $\sim 10^4$	37
DMSO	352	2,02	210	a	b	220 $\sim 10^4$	21
SOM	395	3,00	275	a			
			(210 ^c)	$\sim 14,5$	b	218 a	d
			(201 ^e)	$\sim 5,00$			
SNB	395	4,46	275	a			
			228 ^c	1,44 ⁵⁷	b	217 a	d
			(201 ^e)	-			
SSB	398	4,03	280	a	b	215 a	d
			(210 ^c)	-			
			(201 ^e)	-			
STB	398	4,25	270	a	290 8,47	220 a	d
			(213)	$\sim 43,0$			
1,3-DT	390	2,80	248	5,01			
			232	3,39	b	210 $\sim 10^4$	50
1,4-DT	390	2,87	228	3,02	b	212 $\sim 10^4$	50

a = não pesquisado
b = encoberta

c = ombro
d = este trabalho

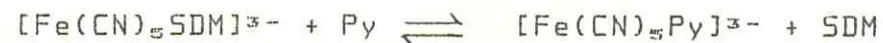
e = evidencia de uma banda nesta posicao
() = indicadas por Barrett

4.2 Cinética e mecanismo de substituição

4.2.1 Cinética da substituição no íon complexo pentaciano (sulfeto de dimetila) ferrato(II)

O estudo cinético da reação de substituição no íon $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{SDM}]^{3-}$ foi realizado em solução EtOH/H₂O 50%, por ser o ligante sulfeto de dimetila (SDM) pouco solúvel em água. As medidas foram realizadas em condições de pseudo-primeira ordem, utilizando como ligante substituinte a piridina (Py), tendo em vista que o produto $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{Py}]^{3-}$ apresenta uma banda de transferência de carga em 362nm com absorvidade molar igual a $4,00 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, enquanto que o composto de partida $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{SDM}]^{3-}$ apresenta uma absorção em 395nm e absorvidade molar de $3,00 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Baseado neste fato, os valores absorciométricos lidos durante o processo serão atribuídos principalmente ao composto formado.

A equação representativa do processo é dada por:



Os resultados obtidos são mostrados na tabela 4.3 e o gráfico correspondente ilustrado na figura 4.9, onde pode ser lido o valor de $5,73 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ para a constante de velocidade no ponto de saturação ou patamar (região em que a velocidade independe da concentração do substituinte).

TABELA 4.3 - Cinética da substituição no íon pentaciano (sulfeto de dimetila)ferrato(II) por piridina, a 25°C.
 $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{3-} = 2,0 \times 10^{-4}\text{M}$; [SDM] = $2,0 \times 10^{-3}\text{M}$

[piridina] x 10^2 (M)	k_{obs} x 10^4 (s $^{-1}$)	[piridina] x 10^1 (M)	k_{obs} x 10^4 (s $^{-1}$)
0,75	10,3	0,45	6,64
1,0	9,45	0,5	6,18
2,0	9,02	1,0	5,73
2,5	8,45	1,5	5,73
3,3	7,73	2,0	5,73
4,0	7,09	3,0	5,73

O estudo da dependência de temperatura foi realizado em condições de saturação. Os resultados correspondentes encontram-se na tabela 4.4 e o gráfico ilustrado na figura 4.10.

Os parâmetros de ativação obtidos mediante a utilização destes dados, apresentam-se com os seguintes valores:

$$\Delta H^\ddagger = 126 \text{ KJ.mol}^{-1} \quad \text{e} \quad \Delta S^\ddagger = 113 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

TABELA 4.4 - Dependência da temperatura no ponto de saturação para a reação de substituição no íon complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{SDM}]^{3-}$.
 $[[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{3-}] = 2,0 \times 10^{-4}\text{M}$; $[\text{SDM}] = 2,0 \times 10^{-3}\text{M}$

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	$[\text{piridina}](\text{M})$	$k_{\text{obs}} \times 10^4 (\text{s}^{-1})$
15,0	0,23	0,678
20,1	0,23	2,02
25,0	0,23	5,73
30,3	0,23	11,9
34,4	0,23	19,6

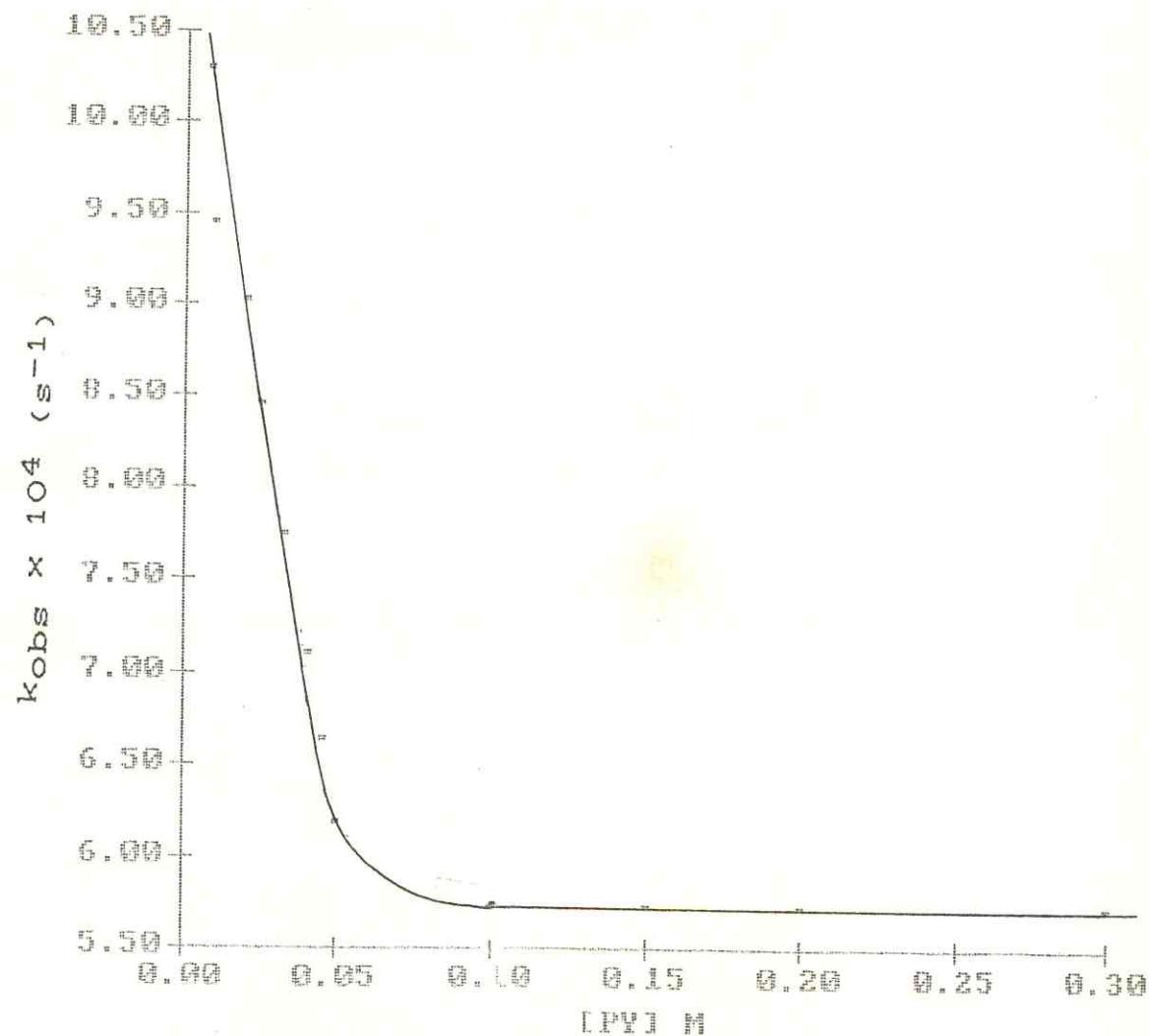


FIGURA 4.9 - Cinética de substituição no íon complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{SDM}]^{3-}$, a 25°C por piridina.

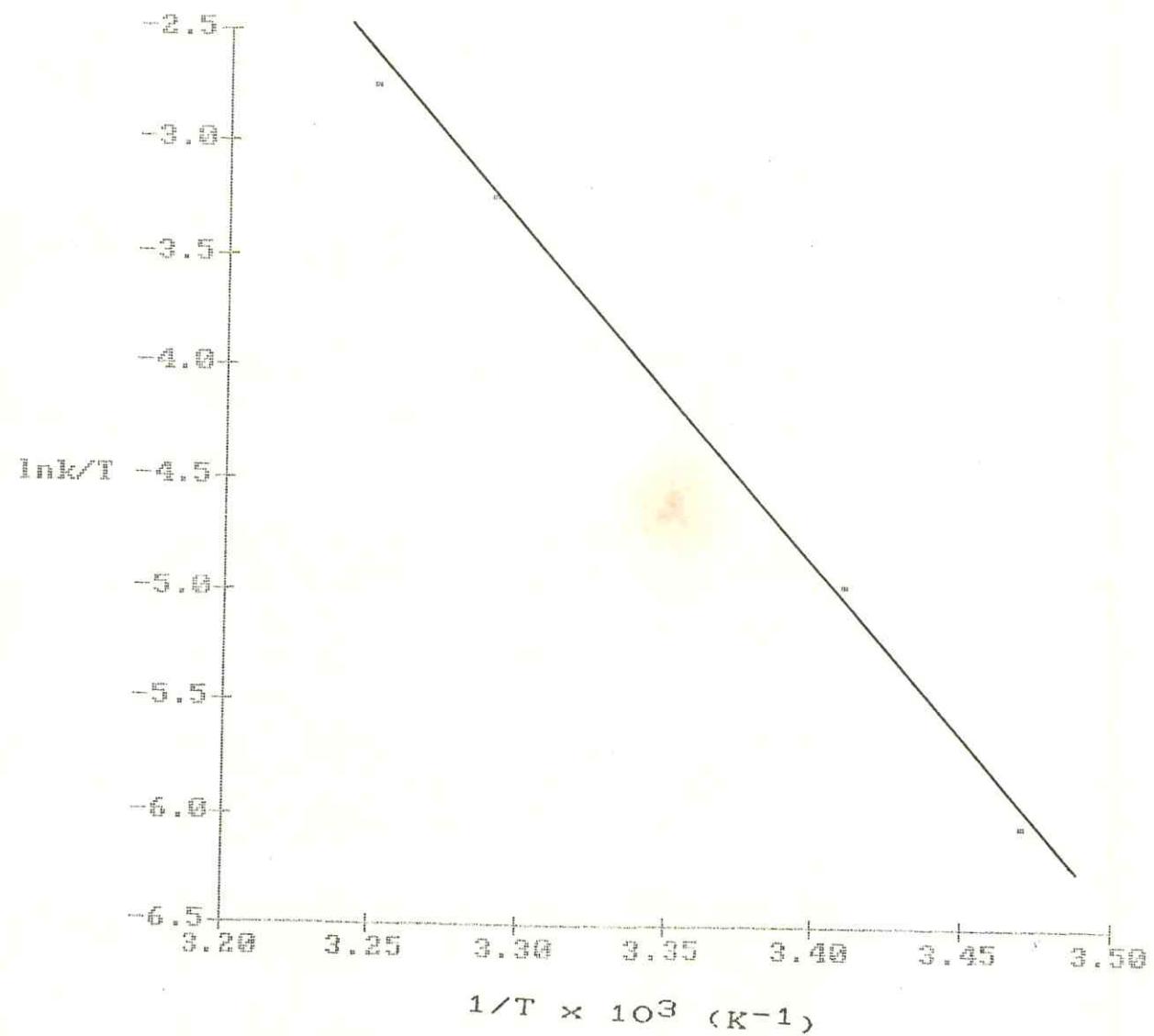


FIGURA 4.10 - Dependência da temperatura no ponto de saturação, para a reação de substituição no íon complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$.

4.2.2 Cinética da substituição no íon complexo pentaciano (sulfeto de di-n-butila)ferrato(II)

O estudo cinético da reação de substituição no íon $[Fe(CN)_5SNB]^{3-}$ foi realizado em solução EtOH/H₂O 50%. O líquido substituinte utilizado foi a piridina (Py) pelos motivos citados no estudo cinético do íon $[Fe(CN)_5SDM]^{3-}$. As medidas referentes a este estudo foram feitas em condição de pseudo-primeira ordem, acompanhando a formação do produto com o comprimento de onda fixo em 362nm.

A equação representativa do processo é dada por:



Objetivando a verificação da dependência ou não da velocidade de reação na região de saturação com relação à natureza do substituinte, foi realizada a cinética do substituição no íon $[Fe(CN)_5SNB]^{3-}$ pelo íon n-metil-pirazínio (n-MPz), com a força iônica mantida a 0,1M em LiClO₄ sendo obtido o mesmo valor da constante de velocidade no patamar quando utilizado a piridina ou íon n-metil-pirazínio, confirmado que a natureza do substituinte não afeta na velocidade de reação.

Os resultados obtidos da reação do primeiro processo, são mostrados na tabela 4.5 e a interpretação

gráfica na figura 4.11, na qual poderá ser lida diretamente a constante de dissociação com o valor de $4,90 \times 10^{-3} s^{-1}$.

TABELA 4.5 - Cinética de substituição no íon pentaciano (sulfeto de di-n-butila)ferrato(II) por piridina a 25°C.
 $[[Fe(CN)_5NH_3]^{3-}] = 2,0 \times 10^{-4} M; [SNB] = 2,0 \times 10^{-3} M$

[piridina] x 10 ³ (M)	k_{obs} x 10 ³ (s ⁻¹)	[piridina] x 10 ² (M)	k_{obs} x 10 ³ (s ⁻¹)
1,0	4,43	3,0	4,85
2,0	4,54	5,0	4,90
3,0	4,63	7,5	4,90
8,0	4,70	10	4,90
10	4,76		
20	4,80		

A dependência da temperatura relativa a este processo foi realizada em condições de saturação. Os resultados deste estudo encontram-se na tabela 4.5 e tratados graficamente na figura 4.12. Os parâmetros de ativação apresentam-se com os seguintes valores:

$$\Delta H^\ddagger = 57 KJ.mol^{-1} \text{ e } \Delta S^\ddagger = -98 Jmol^{-1}.K^{-1}$$

TABELA 4.6 - Dependência da temperatura no ponto de saturação para reação de substituição no íon complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{SNB}]^{3-}$
 $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{3-}] = 2,0 \times 10^{-4}\text{M}; [\text{SNB}] = 2,0 \times 10^{-3}\text{M}$

Temperatura (°C)	[piridina] (M)	$k_{\text{obs}} \times 10^3 (\text{s}^{-1})$
14,8	0,50	2,06
21,0	0,50	3,65
25,0	0,50	4,90
30,0	0,50	7,44
35,0	0,50	10,5

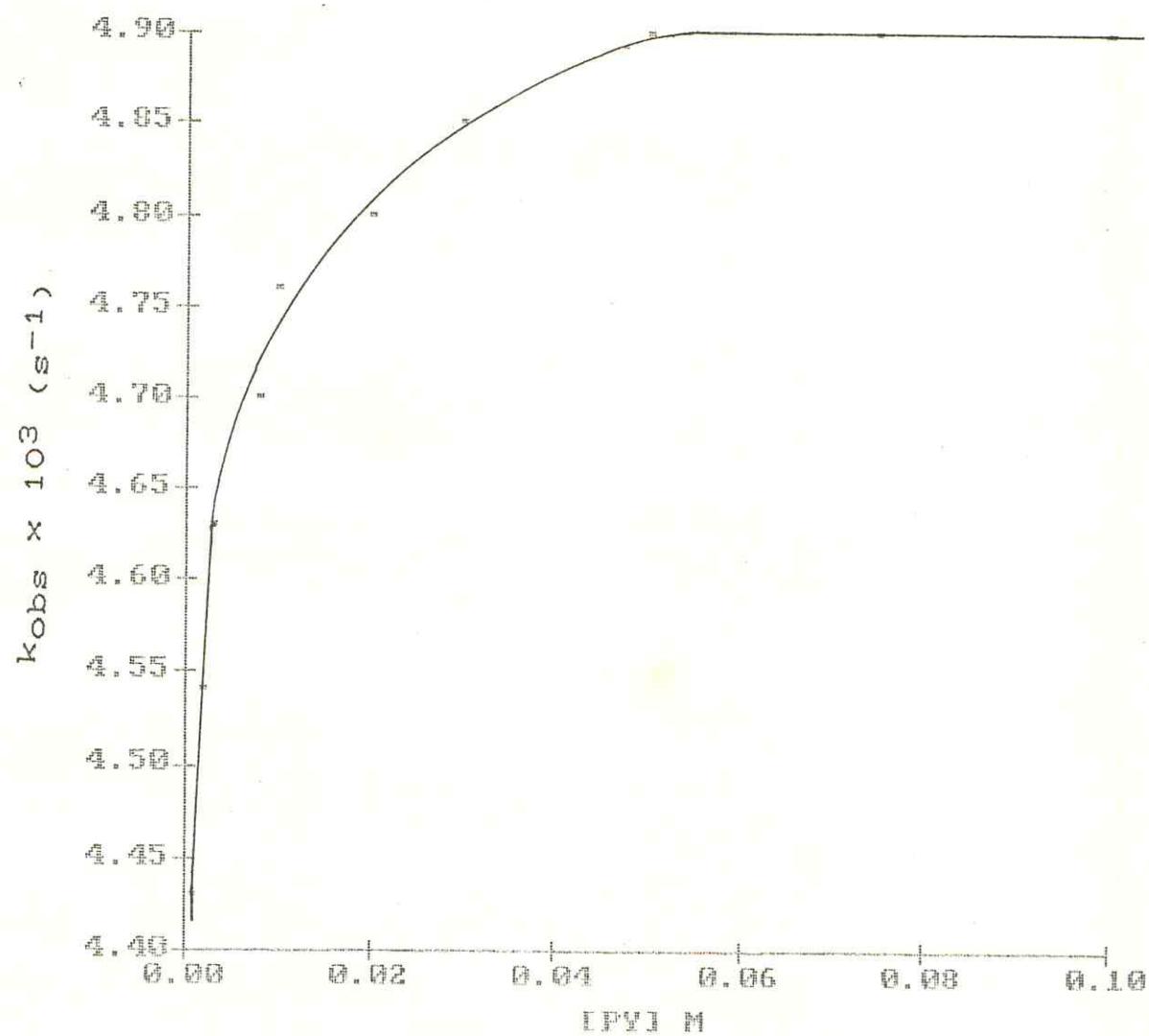


FIGURA 4.11 - Cinética de substituição no íon complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{SNB}]^{3-}$, a 25°C por piridina.

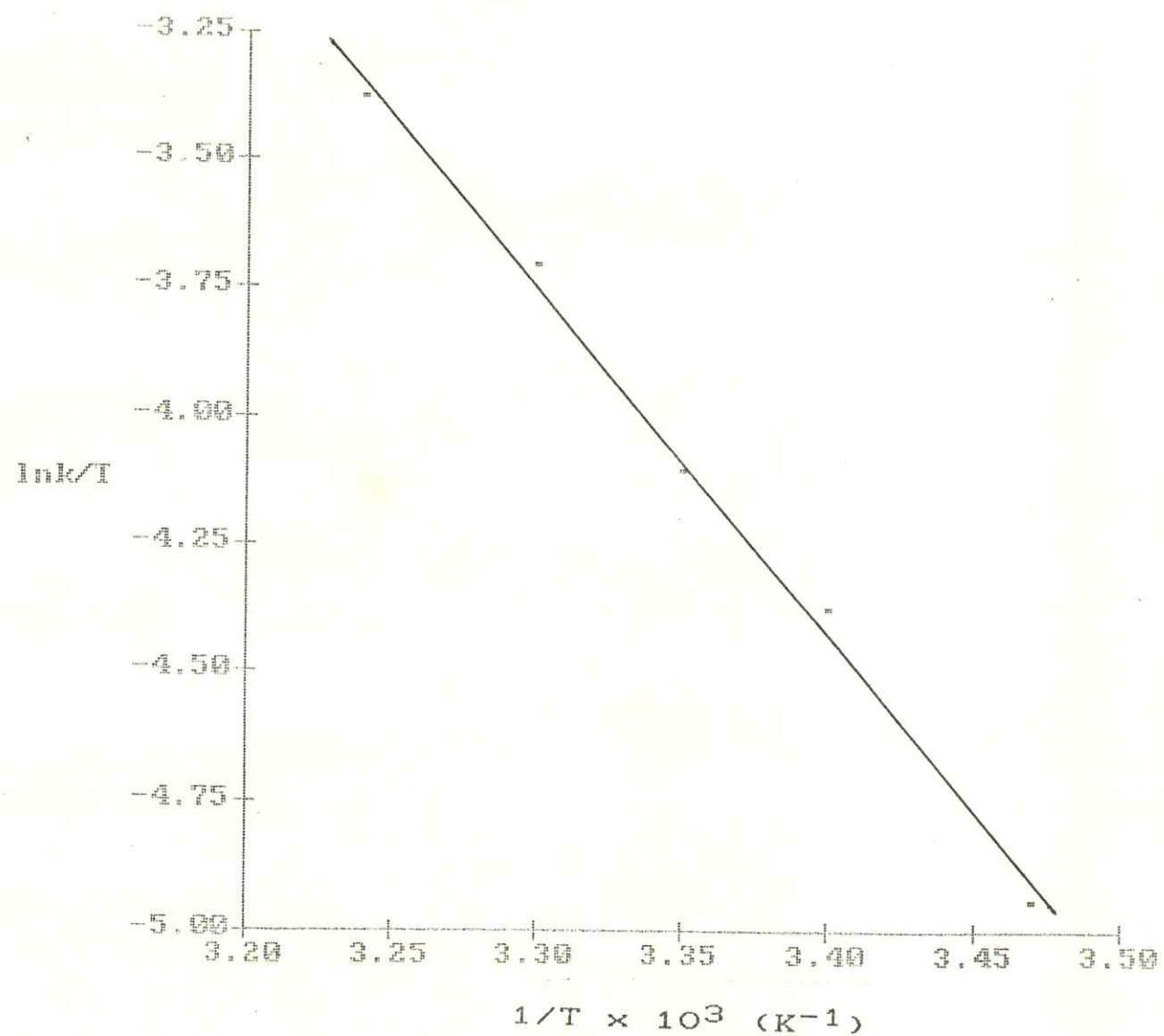


FIGURA 4.12 - Dependência de temperatura, no ponto de saturação, para a reação de substituição no íon complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{SNB}]^{3-}$.

4.2.3 Cinética da substituição no íon complexo pentaciano (sulfeto de di-sec-butila)ferrato(II)

A cinética de reação de substituição no íon complexo $[Fe(CN)_5SSB]^{3-}$ foi realizada em solução 50% EtOH/H₂O, por ser o ligante sulfeto de di-sec-butila(SSB) pouco solúvel em água. O ligante substituinte utilizado foi a pirazina (Pz) em virtude da região de absorção do produto formado $[Fe(CN)_5Pz]^{3-}$ ($\lambda = 470\text{nm}$, $\epsilon = 4,90 \times 10^3 \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), diferir daquela correspondente ao íon complexo de partida $[Fe(CN)_5SSB]^{3-}$ ($\lambda = 398\text{nm}$, $\epsilon = 403 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Portanto os valores absorciométricos obtidos no decorrer do processo correspondem principalmente ao produto formado, sendo estas medidas realizadas em condição de pseudo primeira ordem.

O processo pode ser melhor representado pela equação:



Os resultados obtidos estão resumidos na tabela 4.7 e a análise gráfica na figura 4.13, onde pode ser lido diretamente a constante de dissociação com o valor de $2,90 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$.

TABELA 4.7 - Cinética da substituição no íon complexo pentaciano(sulfeto de di-sec-butila)ferrato(II) por pirazina, a 25°C.
 $[[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{3-}] = 2,0 \times 10^{-4}\text{M}$; [SSB] = $2,0 \times 10^{-3}\text{M}$

[pirazina] $\times 10^2(\text{M})$	k_{obs} $\times 10^2(\text{s}^{-1})$	[pirazina] $\times 10^1(\text{M})$	k_{obs} $\times 10^2(\text{s}^{-1})$
0,10	2,00	0,6	2,85
0,30	2,08	0,8	2,90
0,45	2,22	1,0	2,90
0,90	2,42	2,0	2,90
4,5	2,70	3,0	2,90

A dependência da temperatura em que a reação se processa foi verificada em condições de saturação. Os resultados referentes a este estudo estão representados na tabela 4.8 e sua interpretação gráfica ilustrada na figura 4.14. Os parâmetros de ativação obtidos a partir destes dados assumiram os seguintes valores:

$$\Delta H^\ddagger = 24\text{kJ.mol}^{-1} \quad \text{e} \quad \Delta S^\ddagger = -193\text{J.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}.$$

TABELA 4.8 - Dependência da temperatura no ponto de saturação para a reação de substituição no $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{SSB}]^{3-}$.
 $[[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{3-}] = 2,0 \times 10^{-4}\text{M}; [\text{SSB}] = 2,0 \times 10^{-3}\text{M}$

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	$[\text{pirazina}] (\text{M})$	$k_{\text{obs}} \times 10^3 (\text{s}^{-1})$
14,8	0,50	2,06
21,0	0,50	3,65
25,0	0,50	4,90
30,0	0,50	7,44
35,0	0,50	10,5

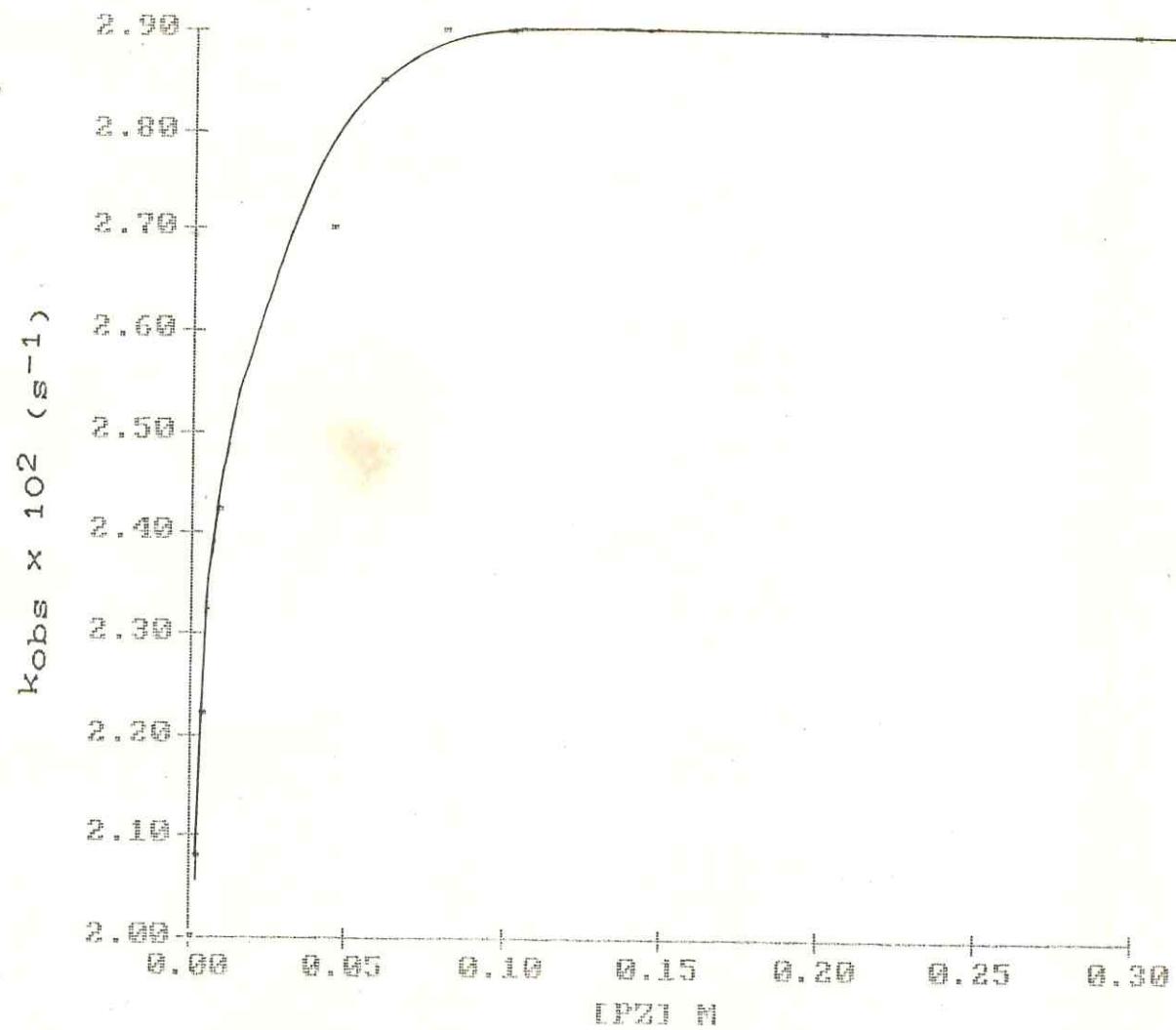


FIGURA 4.13 - Cinética de substituição no íon complexo $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{SSB}^{3-}$, a 25°C por pirazina.

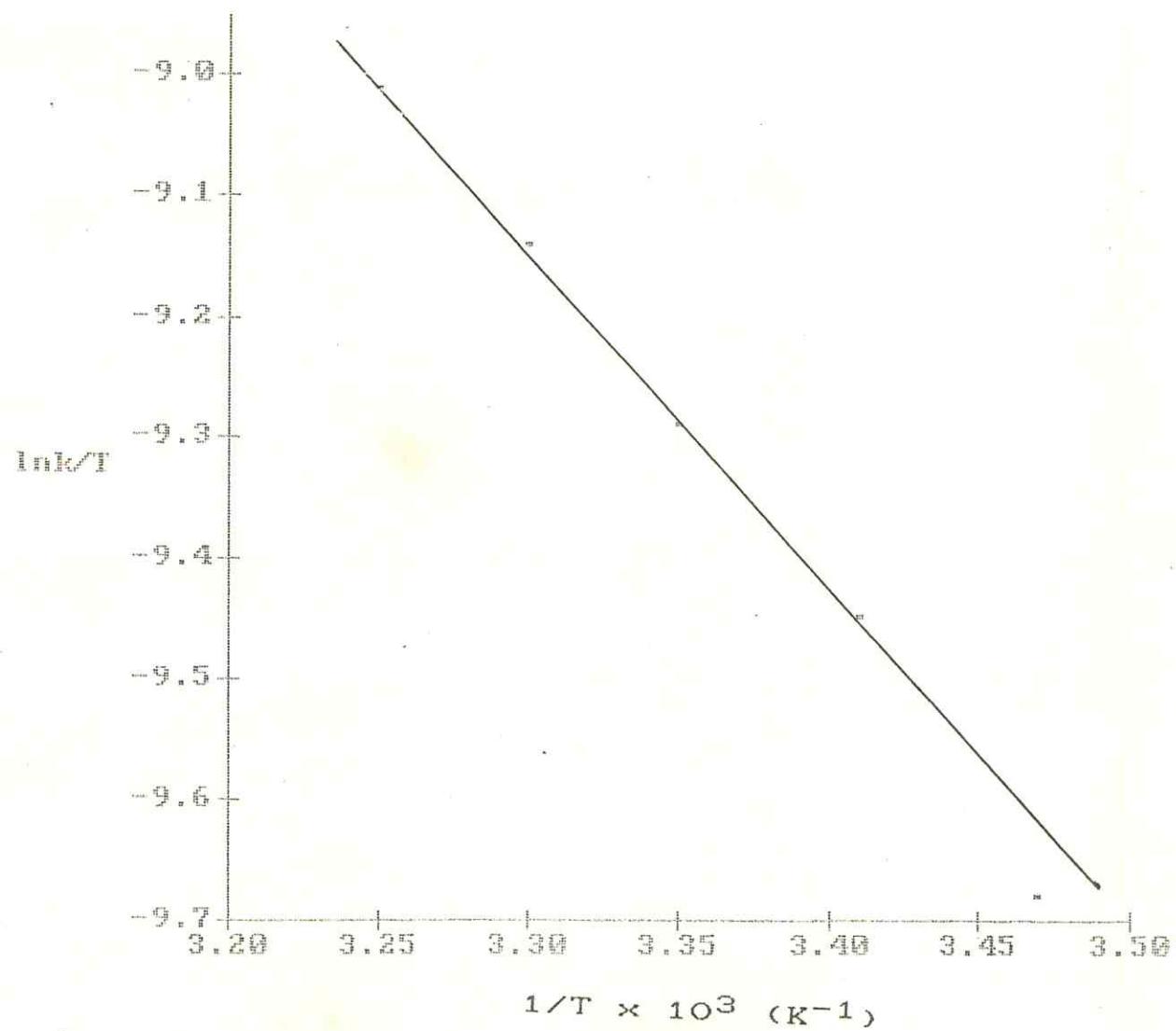


FIGURA 4.14 - Dependência de temperatura, no ponto de saturação, para a reação de substituição no íon complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{SSB}]^{3-}$.

4.2.4 Cinética da substituição no íon complexo pentaciano (sulfeto de di-ter-butila)ferrato(II)

Os estudos cinéticos no íon complexo $[Fe(CN)_5STB]^{3-}$ foram realizados em solução 50 % EtOH/H₂O, por ser o ligante sulfeto de di-ter-butila (STB) pouco solúvel em água. O ligante substituinte utilizado foi a pirazina, pelos mesmos motivos justificados no estudo cinético do $[Fe(CN)_5SSB]^{3-}$. O curso da reação foi sequido fixando-se o comprimento de onda em 470nm, acompanhando a formação do produto. As medidas foram efetuadas em condição de pseudo primeira ordem.

A equação que representa o processo é dada por:



Os resultados obtidos encontram-se na tabela 4.9 e tratados graficamente na figura 4.15, na qual a constante de velocidade poderá ser lida diretamente com um valor de $3,10 \times 10^{-2} s^{-1}$.

TABELA 4.9 - Cinética da substituição no íon complexo pentaciano(sulfeto de di-ter-butila)ferrato(II) por pirazina.
 $[[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{3-}] = 2,0 \times 10^{-4}\text{M}$; [STB] = $2,0 \times 10^{-3}\text{M}$

[pirazina] x 10 ⁻² (M)	k_{obs} x 10 ⁻² (s ⁻¹)	[pirazina] x 10 ⁻² (M)	k_{obs} x 10 ⁻² (s ⁻¹)
0,45	2,95	6,0	3,10
0,90	2,99	7,8	3,10
2,0	3,03	1,0	3,10
4,5	3,07		

O estudo da dependência de temperatura para este processo foi realizado em condições de saturação. Os resultados são mostrados na tabela 4.10 e a interpretação gráfica na figura 4.16.

Os parâmetros de ativação foram obtidos através dos resultados deste estudo e apresentaram os seguintes valores:

$$\Delta H^\ddagger = 18\text{kJ.mol}^{-1} \quad \text{e} \quad \Delta S^\ddagger = -214\text{J.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}.$$

TABELA 4.10- Dependência da temperatura no ponto de saturação para a reação de substituição no $[Fe(CN)_5STB]^{3-}$.
 $[[Fe(CN)_5NH_3]^{3-}] = 2,0 \times 10^{-4} M; [STB] = 2,0 \times 10^{-3} M$

Temperatura (°C)	$[pirazina] (M)$	$k_{obs} \times 10^2 s^{-1}$
14,5	0,15	2,26
20,7	0,15	2,65
25,0	0,15	3,10
29,6	0,15	3,52
34,5	0,15	3,85

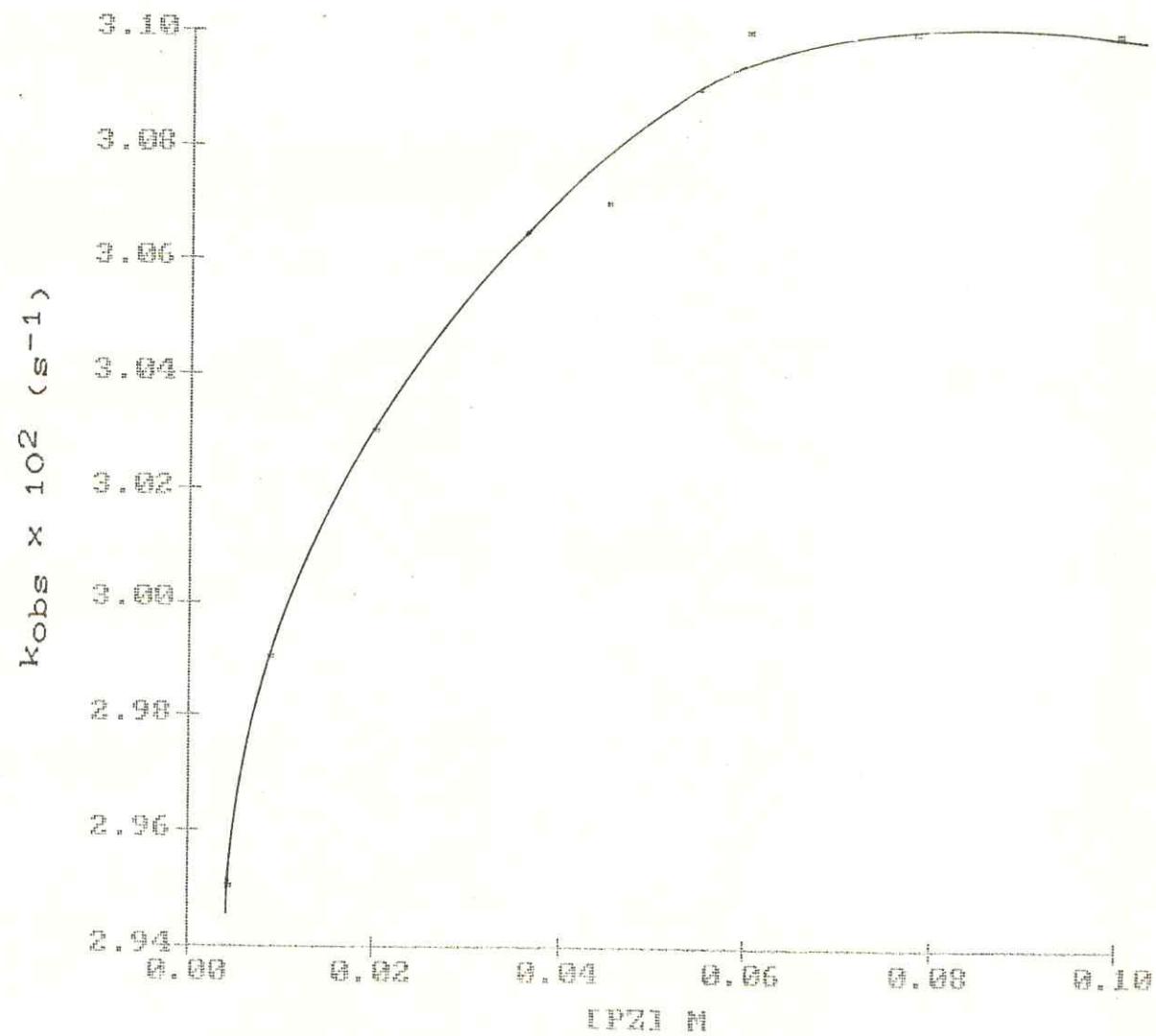


FIGURA 4.15 - Cinética de substituição no íon complexo $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{STB}^{3-}$, a 25°C por pirazina.

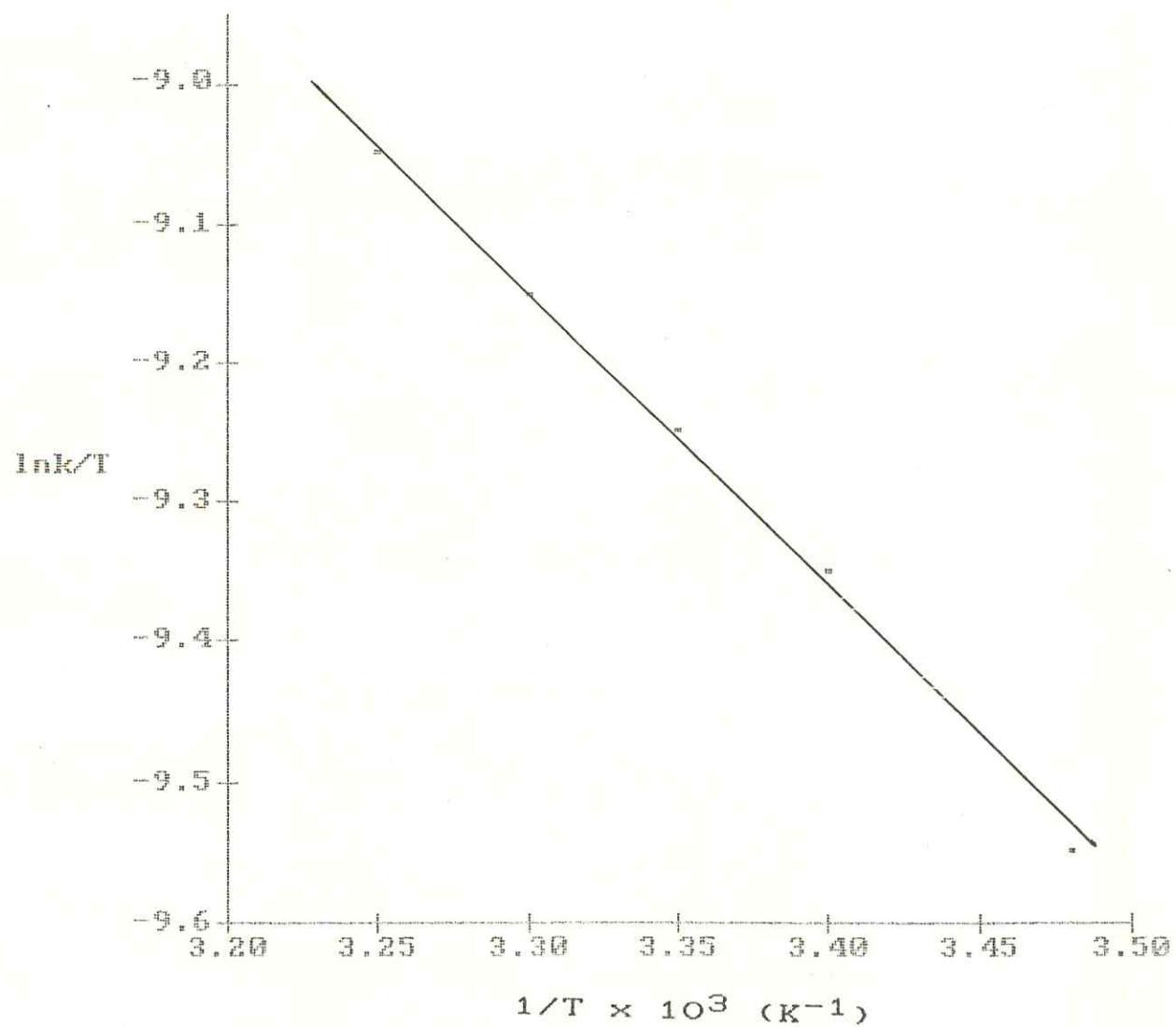


FIGURA 4.16 - Dependência de temperatura, no ponto de saturação, para a reação de substituição no íon complexo $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{STB}^{3-}$.

4.2.5 Mecanismo de substituição de ligantes em íons complexos de pentacianoferrato(II).

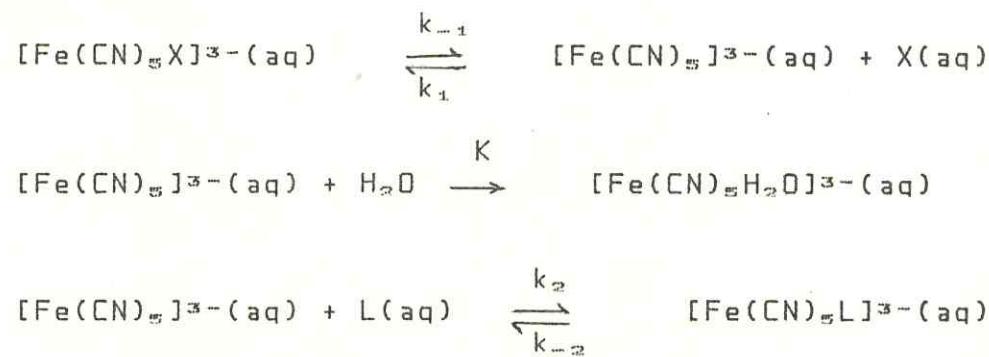
De acordo com os gráficos ilustrados nas figuras 4.9, 4.11, 4.13 e 4.15 pode-se observar comportamentos cinéticos semelhantes para as reações de substituição dos ligantes sulfeto de dimetila, sulfeto de di-n-butila, sulfeto de di-sec-butila e sulfeto de di-ter-butila em compostos de pentacianoferrato(II). Segundo estes gráficos pode-se terceir as seguintes considerações:

- (I) Para concentrações baixas do substituinte, a velocidade inicial da reação exibe uma relação de proporcionalidade com a concentração do substituinte. Então esta região apresenta características de uma reação de primeira ordem com relação ao ligante substituinte.
- (II) A proporção que aumenta a concentração do substituinte, a relação de proporcionalidade existente entre a velocidade de reação e a concentração do substituinte, não mais é observada. Então, nesta região temos uma reação de ordem mista.
- (III) A velocidade permanece inalterada, a partir de um dado valor da concentração do substituinte, mesmo que esta concentração seja aumentada. Neste caso, temos uma reação de

ordem zero com relação à concentração do substituinte correspondendo, portanto, ao ponto de saturação.

Tomando como base os vários estudos feitos sobre os complexos de pentacianoferrato(II)^(22,23,58), a existência do ponto de saturação nas constantes de velocidade com relação à concentração do substituinte é considerada característica de destaque nestes processos cinéticos. Portanto, devido ao fato da constante de velocidade independe da natureza do substituinte no ponto de saturação, temos então uma região em que a etapa determinante da reação envolve apenas o complexo de partida, sendo característica de um mecanismo dissociativo.

Baseado nas observações anteriores, tem sido atribuído⁽²²⁾ o seguinte esquema mecanístico para reações de substituição de ligantes em complexos de pentacianoferrato(II).



onde, X é o ligante de partida neutro e L o ligante substituinte.

A lei de velocidade é dada pela relação:

$$\frac{d[Fe(CN)_5L]^{3-}}{dt} = k_{obs} ([Fe(CN)_5X]^{3-} - [Fe(CN)_5X]_{\infty}^{3-})$$

A equação (4.7) expressa a constante de velocidade (k_{obs}), a qual se encontra deduzida no apêndice.

$$k_{obs} = \frac{k_{-1}k_2[L] + k_1k_{-2}[X]}{k_2[L] + k_1[X]} \quad (4.7)$$

Através da análise da equação (4.7), pode-se observar que, uma grande concentração do ligante substituinte (L) em relação ao ligante de partida, possibilita a predominância dos termos multiplicados por $[L]$ tanto no numerador quanto no denominador da equação. visto que existem termos comuns a $k_2[L]$ em ambos. Portanto, quando isto acontece, os termos em $[X]$ são desprezíveis na equação, já que a concentração do substituinte é muito maior que a do ligante de partida. Então, devido a estes fatores, a equação (4.7) será reduzida à equação (4.8).

$$k_{obs} = k_{-1} \quad (4.8)$$

Baseado na equação anterior, pode-se observar que o valor da constante de velocidade de saída do ligante (X) quando coordenado ao íon pentacianoferrato(II), é obtido na região de saturação onde a constante de velocidade independe da concentração do ligante substituinte.

Por outro lado, quando a concentração do substituinte $[L]$ tender a zero, os termos multiplicados por

[L] passarão não influenciar na expressão de velocidade e a constante de velocidade será representada pela equação 4.9.

$$k_{obs} = k_{-2} \quad (4.9)$$

Então, nesta região da curva cinética, a constante de velocidade tenderá a constante de velocidade de saída do ligante substituinte [L] coordenado ao íon pentacianoferrato(II).

Os resultados dos estudos cinéticos e termodinâmicos das reações de substituição nos complexos de pentacianoferrato(II) com ligantes SDM, SNB, SSB e STB estão condensados na tabela 4.11 juntamente com valores obtidos por outros autores em outros sistemas para título de comparação.

Os resultados obtidos das constantes de velocidade de saída dos ligantes aqui estudados podem ser correlacionados em função de possíveis efeitos estéricos provenientes dos volumes dos grupamentos alquilas destes ligantes coordenados.

De acordo com as considerações feitas anteriormente sobre o estudo das conformações dos ligantes, o sulfeto de di-ter-butila apresenta em sua estrutura molecular um aumento no ângulo de 14° e de 0,04A no comprimento da ligação S-C com relação ao sulfeto de dimetila³². Este fato está relacionado com a existência de um maior efeito estérico do grupamento ter-butila.

Considerando que a ordem de aumento do volume dos grupamentos alquilas é a mesma encontrada para as constantes

de substituição, pode-se sugerir que o efeito estérico influencia na velocidade de saída do ligante.

A maior velocidade de saída apresentada pelo sulfeto de di-ter-butila foi condizente com o maior volume do grupamento ter-butila, frente aos demais grupamentos pertencentes aos sulfetos de dialquila aqui estudados.

Outro dado importante para corroborar com esta sugestão é quando se relaciona os compostos de enxofre de cadeia aberta e fechada. Neste caso, a reação de substituição nos íons complexos com os sulfetos de dialquila mostram-se mais lábeis do que aquelas com 1,4-tioxano, 1,4-ditiano e 1,3-ditiano⁵⁰. Ruff e colaboradores⁵¹ estudando o efeito estérico nas reações de sulfetos de dialquila com cloro amina, sugerem que nos compostos de cadeia fechada o efeito estérico é menor devido à rigidez das estruturas cílicas. Esses resultados se mostraram coerentes com o estudo da reação de formação dos complexos de iodo, utilizando sulfetos de dialquila e sulfetos de alquil-fenil como ligantes⁵⁰. Neste trabalho, apesar de envolver reações de substituição, pode ser feita a mesma analogia, ressaltando a existência de uma ordem de labilidade inversa à observada nos trabalhos citados, estando isto coerente, já que as reações são de natureza diferentes.

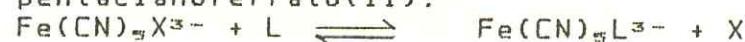
Os estudos cinéticos da reação de substituição em complexos de quadrado planar de Pt(II)⁵² e Pd(II)⁵³ com sulfeto de dialquila como ligantes foram realizados e demonstrados que ocorrem via mecanismo dissociativo. A ordem

de labilidade encontrada foi semelhante nos dois íons metálicos, visto que suas dimensões são essencialmente as mesmas. As constantes de formação obtidas nesses sistemas mostraram-se inversas ao aumento de volume dos grupamentos alquila dos sulfetos correspondentes, sendo este fato uma evidência da sensibilidade do sistema frente ao impedimento estérico existente. Estas observações reforçaram os resultados obtidos neste trabalho.

Baseado nas considerações anteriores, pode ser observado que a velocidade de saída dos sulfetos para formação do intermediário nas reações de substituição foi controlada basicamente pelos efeitos estéricos existentes nos ligantes. Por esta análise, pode ser evidenciada uma relação entre os volumes dos grupamentos alquila e as respectivas constantes de velocidade. Então, através destas considerações, foi possível sugerir uma ordem de labilidade experimental baseada principalmente nos efeitos estéricos correspondentes, podendo esta ordem ser especificada do seguinte modo:

SDM < SNB < SSB < STB

TABELA 4.11 - Constantes de velocidade e parâmetros de ativação para reações de substituição dissociativa de ligantes em complexos de pentacianoferrato(II).



X =	L =	$k \text{ (a } 25^\circ\text{C)}$ s^{-1}	$\Delta H^\ddagger \text{d}$ (kJ.mol $^{-1}$)	$\Delta S^\ddagger \text{d}$ (J.mol $^{-1}\text{K}^{-1}$)	Ref.
SDM	Py	$5,73 \times 10^{-4}$	126	113	a
SNB	Py	$4,90 \times 10^{-3}$	57	-98	a
SSB	Pz	$2,90 \times 10^{-2}$	24	-193	a
STB	Pz	$3,10 \times 10^{-2}$	18	-214	a
Ade	DMSO	$1,12 \times 10^{-2}$	62	-76	58
Gua	Py	$2,00 \times 10^{-2}$	47	-121	58
DMSO	MPz $^{+}$	$7,50 \times 10^{-5}$	111	46	37
ISONIC	MPz $^{+}$	$7,30 \times 10^{-4}$	109	59	37
METS DO ISONIC		$1,50 \times 10^{-4}$	110	50	23
1,3-DT	Py	$3,39 \times 10^{-4}$	108	50	50
1,4-DT	Py	$5,50 \times 10^{-4}$	105	44	50

4.2.6 Parâmetros de ativação e a relação isocinética

O acompanhamento dos processos cinéticos decorrentes de reações de substituição de ligantes é feito, de um modo geral, seguindo os estados fundamental, transição e final dos reagentes. Então, a entropia de ativação é interpretada através da diferença existente entre os dois

primeiros estados, estando esse fato relacionado com a perda de liberdade rotacional e translacional das partículas do complexo ativado.

A interação soluto-solvente, chamado efeito de solvatação poderá acarretar variações nas entropias de ativação. Este efeito é de difícil avaliação, sendo acentuado em casos da existência do desenvolvimento de carga durante a formação do complexo ativado visto que, quando cargas são originadas de íons provenientes de moléculas neutras, as moléculas do solvente são orientadas ou organizadas em torno do íon possibilitando uma perda de entropia que leva a valores negativos de ΔS^* . Contudo, quando a carga for neutralizada no estado de transição, estas moléculas são liberadas e valores positivos de ΔS^* são esperados. Tomando como base esta análise, a mudança na estereoquímica do intermediário somente poderá ser evidenciada em termos probabilísticos.

Sendo o sinal e magnitude de ΔS^* avaliados através da formação do complexo ativado, Tobe e Archer^{63,64} ao realizarem estudos da aquação no bis(etileno diamina)cobalto(III), relacionaram os valores positivos da entropia de ativação com uma acentuada mudança estereoquímica durante a formação do complexo ativado. No entanto, para um intermediário com retenção de configuração teria uma geometria de pirâmide quadrada, que diferencia em pequena escala do octaedro original. Neste caso, valores negativos de

ΔS^{\ddagger} seriam esperados devido a perda de entropia configuracional. Para um intermediário com geometria bipirâmide trigonal em um processo dissociativo, havia uma acentuada mudança estereoquímica e valores positivos de ΔS^{\ddagger} seriam esperados. Portanto, caso essas considerações fossem generalizadas, as entropias de ativação positivas e negativas estariam relacionadas com a formação de intermediário de configuração bipirâmide trigonal e pirâmide quadrada respectivamente, para reações que se processassem via um mecanismo dissociativo.

Os valores obtidos das entropias de ativação para as reações de substituição nos complexos de pentacianoferrato(II) com os ligantes sulfeto de dimetila, sulfeto de di-n-butila, sulfeto de di-sec-butila e sulfeto de di-ter-butila, mostrados na tabela 4.11 somente o valor de ΔS^{\ddagger} correspondente a substituição no íon complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{SDM}]^{3-}$ foi positivo, enquanto que as demais reações estudadas apresentaram valores de ΔS^{\ddagger} negativos. No entanto, isto não viria perturbar o mecanismo proposto, já que, em estudos cinéticos realizados das reações de substituição nos íons $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{Gua}]^{3-}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{Adn}]^{3-}$ ²² e $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{TU}]^{3-}$ ²¹ obtiveram valores de ΔS^{\ddagger} negativos (ver tabela 4.11). Estes dados foram analizados frente a outros estudos e observaram que o sinal de ΔS^{\ddagger} não é um fator determinante na atribuição de um mecanismo²³. Portanto, com base neste fato, os valores negativos de ΔS^{\ddagger} para as reações estudadas neste

trabalho também não afetariam a atribuição do mecanismo D proposto anteriormente.

Correlacionando-se os valores de ΔH^\ddagger e ΔS^\ddagger para diferentes grupos de ligantes em uma mesma classe de complexos pode-se, caso encontre-se uma relação linear, sugerir que o mecanismo de reação é o mesmo nos diferentes sistemas.

São mostrados na tabela 4.12 os valores dos parâmetros de ativação para diferentes sulfetos e a curva isocinética correspondente, ilustrada na figura 4.17, onde pode-se observar uma relação linear, o que viria a fortalecer a sugestão de que as reações se processam por um mesmo mecanismo, apesar de observar-se valores positivos e negativos de ΔS^\ddagger .

TABELA 4.12 - Resultados das correlações dos parâmetros de ativação para as reações de substituição em complexos de pentacianoferrato(II).

Ligante (L)	ΔH^\ddagger d(kJ.mol ⁻¹)	ΔS^\ddagger d(J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG^\ddagger d(kJ.mol ⁻¹)
SDM	126	113	92
SNB	57	-98	86
SSB	24	-193	82
STB	18	-214	82
1,3-DT	108	50	93
1,4-DT	105	44	92

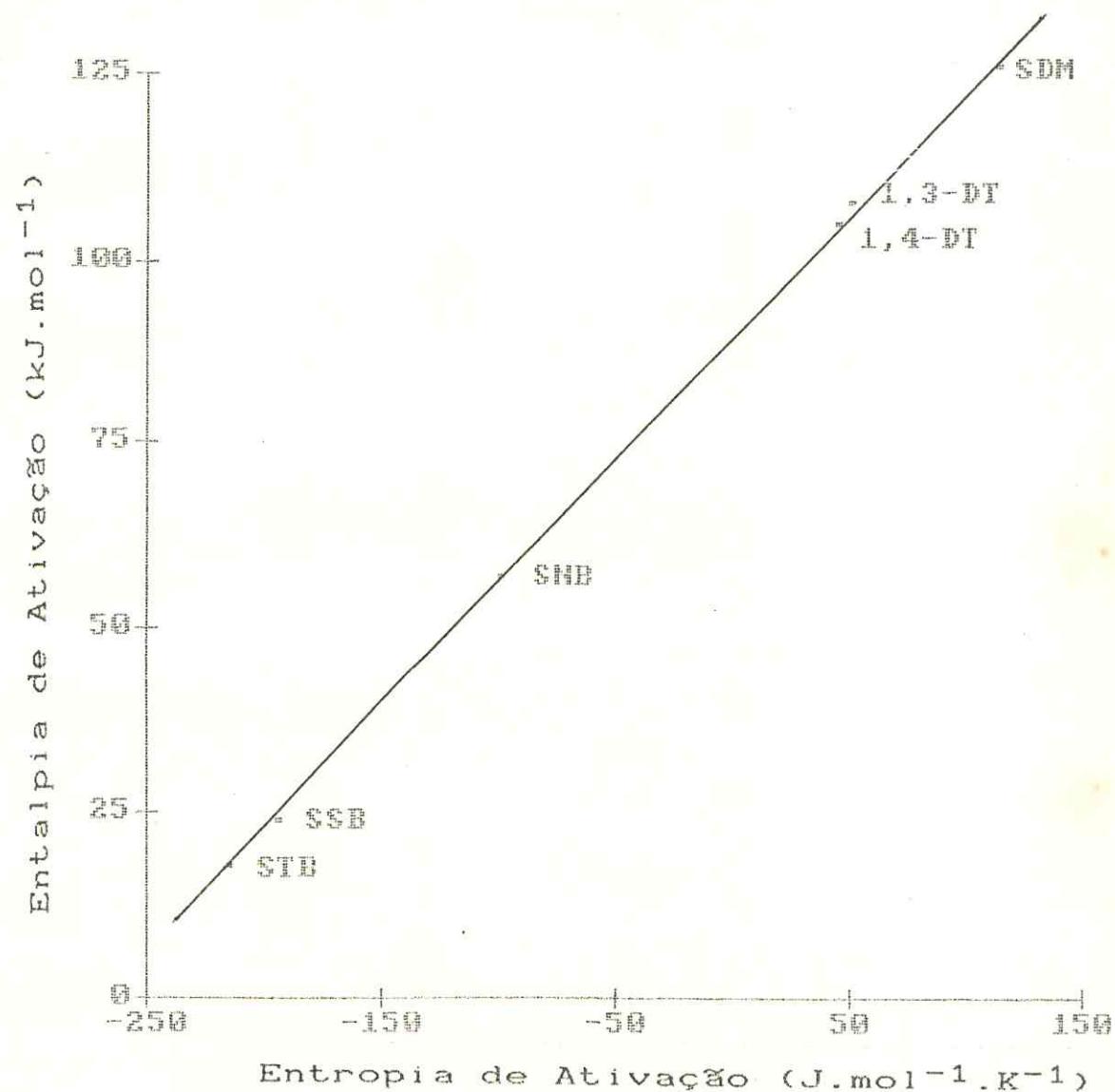


FIGURA 4.17 - Correlação isocinética para complexos de pentacyanoferrato(II).

5. CONCLUSÕES

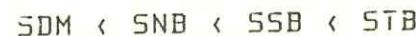
No estudo dos cianoferratos este trabalho contribuiu principalmente no sentido de ampliar dados de correlação estrutura-reatividade, baseado na interação do íon $[Fe(CN)_6]^{3-}$ com sulfetos de dialquila como ligantes contendo enxofre como átomo doador.

Os estudos de espectroscopia eletrônica na região do visível e ultravioleta, com base no deslocamento da banda d-d com relação ao composto de origem, pôde-se obter informações acerca da coordenação do íon $[Fe(CN)_6]^{3-}$ com os ligantes sulfeto de dimetila, sulfeto de di-n-butila, sulfeto de di-sec-butila e sulfeto de di-ter-butila.

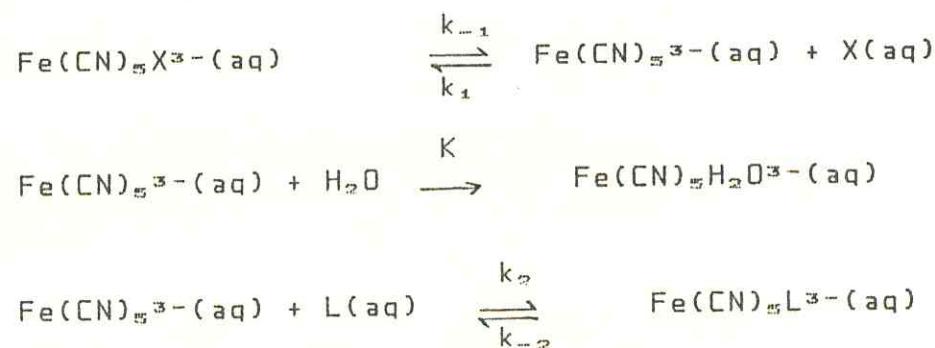
Além da banda d-d, foram obtidas as bandas intraligante e de transferência de carga, sendo a última atribuída à transição do tipo Fe-CN, que se apresentou superposta à banda intraligante, visto que, ambas se apresentam na mesma região. A banda intraligante foi atribuída à transição $n \rightarrow \sigma^*$ e a banda de transferência de carga à transição $d(\pi) \rightarrow p(\pi^*)$.

Através dos resultados dos estudos cinéticos das reações de substituição nestes compostos, foi possível indicar uma ordem de labilidade dos ligantes complexados e compará-la com os efeitos estéricos provenientes do aumento de volume dos grupamentos alquilas ligados ao enxofre, conforme pode ser evidenciado no estudo das estruturas conformacionais destes ligantes.

A ordem de labilidade encontrada foi a seguinte:



As constantes de dissociação dos complexos aqui estudados apresentaram comportamento de saturação com relação à natureza do ligante substituinte, sendo sugestivo a atribuição de um mecanismo dissociativo para todos os processos envolvidos. Para este mecanismo foi proposto o seguinte esquema:



Com base na relação isocinética obtida através da correlação dos parâmetros de ativação ($\Delta H_A^\ddagger \times \Delta S_A^\ddagger$), foi possível reforçar a existência de um único mecanismo em todas as reações de substituição estudadas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 01- HOFMANN, K.A. Z. Anorg. Allgem. Chem., 10:262, 1895.
- 02- HOFMANN, K.A. Z. Anorg. Allgem. Chem., 11:31, 1896.
- 03- HOFMANN, K.A. Z. Anorg. Allgem. Chem., 11:279, 1896.
- 04- HOFMANN, K.A. Z. Anorg. Allgem. Chem., 12:146, 1896.
- 05- HOFMANN, K.A. Lieb. Ann., 312:24, 1900.
- 06- MULLER, J.A. Ann. Chim. Phys., 17:93, 1914.
- 07- MULLER, J.A. Bul. Soc. Chim. Franc., 15:491, 1914.
- 08- MANCHOT, W. & WORINGER, P. Ber. Deut. Chem. Ges., 46:3515, 1913.
- 09- CAMBI, L. Atti. Accad. Nazl. Licei, 22:376, 1912.
- 10- CAMBI, L. Atti. Accad. Nazl. Licei, 23:812, 1914.
- 11- CAMBI, L. Atti. Accad. Nazl. Licei, 24:434, 1915.
- 12- TAUBE, H. Chem. Rev., 50:69, 1952.
- 13- ORGEL, L.E. J. Chem. Soc., 4756, 1952.
- 14- EMSCHWILLER, G. Comptes Rendus., 238:341, 1954.
- 15- LEGROS, J. J. Chim. Phys., 61:909, 1964.
- 16- ASPERGER, S. et. alii. J. Chem. Soc., 730, 1960.
- 17- TOMA, H.E. & MALIN, J.M. Inorg. Chem., 12:1039, 1973.
- 18- TAUBE, H. Survey of progress in Chemistry., 6:1, 1973.
- 19- COELHO, A.L. Estudo da interação de bases purínicas e pirimidínicas com o íon pentacianoferrato(II). São Paulo, USP-Instituto de Química, 1979 (Tese de Doutoramento).
- 20- TOMA, H.E. et. alii. J. Am. Chem. Soc., 104:7509, 1982.
- 21- MOREIRA, I.S. Estudo de correlação estrutura-reatividade em compostos de pentacianoferrato(II). Fortaleza, UFC Departamento de Química, 1983 (Dissertação de Mestrado).
- 22- TOMA, H.E. et. alii. Inorg. Chem., 12:2084, 1973.

- 23- BATISTA,A.A. Cinética da interação da metionina-sulfóxido e metionina-sulfona com o íon pentacianoferrato(II)
São Paulo, USP-Instituto de Química, 1978 (Dissertação de Mestrado).
- 24- TOMA,H.E. & TAKASUGI,M.S. Polyhedron, 1:429, 1982.
- 25- STEIN,C.A. A study of electron delocalization in mixed-valence dithioether complexes of ruthenium ammines.
London, STANFORD UNIVERSITY-Departament of Chemistry, 1978 (Tese de PhD).
- 26- Handbook of Chemistry and Physics. CRC. Press., Inc., 1986-1987.
- 27- Catalog Handbook of Fine Chemicals. Aldrich, 1988-1989.
- 28- CUMPER,C.W.N. et. alii. J.Chem.Soc., 5323, 1965.
- 29- ARONEY,M.J. et. alii. J. Chem. Soc., 1167, 1973.
- 30- ALLINGER,N.L. & HICKEY,M.J. J.Am.Chem.Soc., 97:5167, 1975.
- 31- SILVEIRA, E.R. Comunicação Pessoal.
- 32- TSUBOYAMA, A. et. alii. J.Molec.Struc., 127:77, 1985.
- 33- LANGFORD,L.H. & GRAY,H.B. Ligand Substitution Processes.
W.A.Benjamin, Inc. 1965, New York.
- 34- INGOLD,C.K. Structure and Mechanism in Organic Chemistry
Cornell University Press, 1973, New York.
- 35- BASOLO,F. & PEARSON,R.G. Mechanism of Inorganic Reactions
John, Wiley & Sons, Inc., 1958, New York.
- 36- BRAUER, G. Handbook of Preparative Inorganic Chemistry.
Academic Press, 1965, New York.
- 37- TOMA,H.E. Influências das interações de transferência de elétrons no comportamento dos complexos de pentaamin-

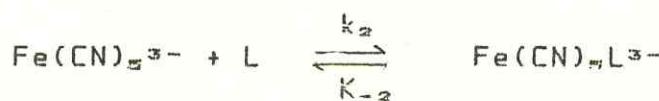
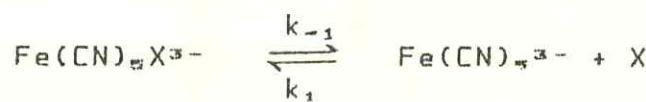
rutênio(II) e de pentacianoferrato(II) com ligantes insaturados. São Paulo, USP-Instituto de Química, 1974 (Tese de Doutoramento).

- 38- SYKES,A.G. Kinetics of Inorganic Reactions. London, Pergamon Press, 1966.
- 39- SERGEIÉV,G. et. alii. Métodos Experimentais de la Cinética Química. Editorial Mir., 1975, Moscow.
- 40- DIAS,A.J.S. et. alii. Ciência e Cultura., 38:675, 1986.
- 41- COELHO,A.L. et. alii. Ciência e Cultura., 36:511, 1984.
- 42- LATHAM,J.L. Cinética Elementar de Reação. Editorial Edgard Blücher Ltda., 1974, São Paulo.
- 43- BALLHAUSEN,C.J. & MOFFITT,W. J. Inorg.Nucl.Chem., 3:178, 1956.
- 44- GRAY,H.B. & BALLHAUSEN,C.J. J.Chem.Phys., 36:1151, 1962.
- 45- MARTINS,J.M. Estudo espectroscópico e cinético da interação do imidazol, glicina e L-histidina com o íon pentacianoferrato(II). São Paulo, USP-Instituto de Química, 1978 (Dissertação de Mestrado).
- 46- TOMA,H.E. Correlações de estrutura, reatividade e intravalência de cianoferratos. São Paulo, USP-Instituto de Química, 1979 (Tese de Livre Docência).
- 47- WENTWORTH,R.A.D. & PIPER,T.S. Inorg.Chem., 4:709, 1965.
- 48- MISKOWSKI,V.M. & GRAY,H.B. Inorg.Chem., 14:401, 1975.
- 49- GRAY,H.B. & BEACH,N.A. J.Am.Chem.Soc., 85:2922, 1963.
- 50- SÁ, S.S.N. Comunicação Pessoal.
- 51- BARRET,J. & HITCH,M.J. Spectroch. Acta., 24:265, 1970.

- 52- DYER, J.R. Aplicações da Espectroscopia de Absorção aos Compostos Orgânicos. Editora Edgar Blucher Ltda, 1969 São Paulo.
- 53- JORGENSEN, C.K. Progress in Inorg. Chem., 12:101, 1970.
- 54- JORGENSEN, C.K. Oxidation Numbers and Oxidation States. Springer-Verlag, 1969, New York.
- 55- BURGER, K. Coordination Chemistry Experimental Methods. Butterworths, 1973, London.
- 56- DAY, P. & SANDERS, N. J. Chem. Soc., 1536, 1967.
- 57- FEHNEL, E.A. & CARMACK, M. J. Am. Chem. Soc., 71:84, 1949.
- 58- MONTEIRO, M.P. Estudo da interação do íon pentacianoferato(II) com os ligantes adenina e quanina. Fortaleza, UFC - Departamento de Quiímica, 1987 (dissertação de Mestrado).
- 59- RUFF, F. et. alii. Tetrahedron., 32:2763, 1976.
- 60- STROM, E.T. et. alii. J. of Physical Chemistry., 71: 4017, 1967.
- 61- BONIVENTO, M. et. alii. Inorg. Chem., 22:802, 1983.
- 62- JONES, T.E. et. alii. Inorg. Chem., 17:3680, 1978.
- 63- TOBE, M.L. Inorg. Chem., 7L1260, 1968.
- 64- ARCHER, R.D. Coord. Chem. Rev., 4:243, 1969.
- 65- WILKINS, R. G. The Study of Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes. Allyn and Bacon, Inc, 1974, Boston.

APÊNDICE A

Derivação da lei de velocidade para o mecanismo:



$$\text{Denominando: } [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{3-}] = [\text{A}]$$

$$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{X}^{3-}] = [\text{B}]$$

$$[\text{Fe}(\text{CN})_5^{3-}] = [\text{C}]$$

$$\frac{d[\text{A}]}{dt} = k_2 [\text{C}] [\text{L}] - k_{-2} [\text{A}] \quad (1)$$

$$\frac{d[\text{C}]}{dt} = k_{-1} [\text{B}] + k_{-2} [\text{A}] - k_1 [\text{C}] [\text{X}] - k_2 [\text{C}] [\text{L}]$$

Assumindo-se a hipótese do estado estacionário em C, temos:

$$\frac{d[\text{C}]}{dt} = 0 \text{ e } [\text{C}] \{k_1 [\text{X}] + k_2 [\text{L}]\} = k_{-1} [\text{B}] + k_{-2} [\text{A}]$$

$$[\text{C}] = \frac{k_{-1} [\text{B}] + k_{-2} [\text{A}]}{k_1 [\text{X}] + k_2 [\text{L}]} \quad (2)$$

Substituindo a eq. (2) na eq. (1), temos:

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{(k_{-1}[B] + k_{-2}[A])[L] - k_{-2}[A]}{k_1[X] + k_2[L]}$$

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_2 k_{-1} [B][L] - k_{-2} k_1 [A][X]}{k_1[X] + k_2[L]} \quad (3)$$

Chamando de $[C_o]$ a concentração total do complexo,

$$[C_o] = [B] + [A] = [B]_\infty + [A]_\infty \quad (4)$$

no equilíbrio,

$$\frac{[A]_\infty}{[B]_\infty} = \frac{k_2 k_{-1} [L]}{k_{-2} k_1 [X]} \quad (5)$$

Substituindo $[B]$ por $[C_o] - [A]$ na equação (3), tem-se:

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_2 k_{-1} [L] [C_o] - k_2 k_{-1} [L] [A] - k_{-2} k_1 [A] [X]}{k_1 [X] + k_2 [L]} \quad (6)$$

Introduzindo a equação (5) na equação (6),

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_2 k_{-1} [L] \{ [C_o] - [B]_\infty - [A] \} + k_{-2} k_1 [X] \{ [A]_\infty - [A] \}}{k_1 [X] + k_2 [L]}$$

Considerando que $[C_o] - [B]_\infty = [A]_\infty$,

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_2 k_{-1} [L] ([A]_\infty - [A]) + k_{-2} k_1 [X] ([A]_\infty - [A])}{k_1 [X] + k_2 [L]}$$

$$\frac{d[A]}{[A]_\infty - [A]} = \frac{k_2 k_{-1} [L] + k_{-2} k_1 [X]}{k_1 [X] + k_2 [L]} \times dt$$

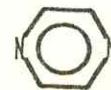
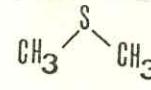
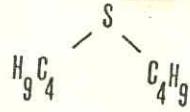
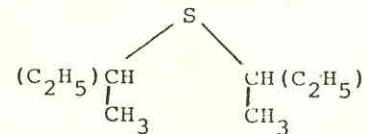
Integrando, tem-se:

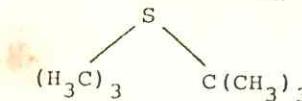
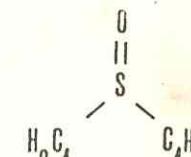
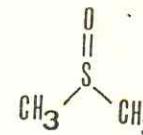
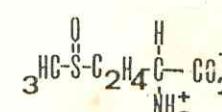
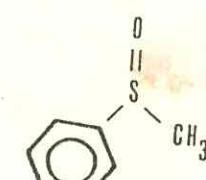
$$K_{obs} = \frac{k_2 k_{-1} [L] + k_{-2} k_1 [X]}{k_1 [X] + k_2 [L]}$$

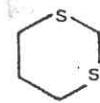
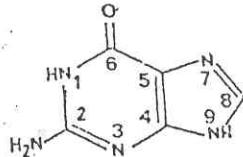
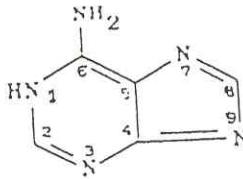
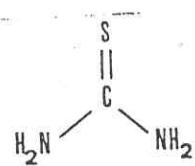
obs: O X poderá ser substituído por SDM, SNB, SSB ou STB.

Com relação ao L, este corresponderá a Py ou Pz.

APÊNDICE B

NOME	FÓRMULA	ABREVIACAO
piridina		Py
ion n-metil-pirazinio		MPz+
pirazina		Pz
sulfeto de dimetila		SDM
sulfeto de di-n-butila		SNB
sulfeto de di-sec-butila		SSB

NOME	FÓRMULA	ABREVIACAO
sulfeto de di-ter-butila		STB
n-butil sulfóxido		NBSO
dimetil sulfóxido		DMSO
metionina sulfóxido		METS DO
metil fenil sulfóxido		MFSO
1,4-ditiano		1,4-DT

NOME	FÓRMULA	ABREVIAÇÃO
1,3-ditiano		1,3-DT
guanina		Gua
adenina		Ade
isonicotinamida		ISONIC
Tiouréia		Tu