

**ESTUDO DE CORRELAÇÃO ESTRUTURA-REATIVIDADE
EM COMPOSTOS DE PENTACIANOFERRATO (II)**

ÍCARO DE SOUSA MOREIRA

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À COORDENAÇÃO DO
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA INORGÂNICA
PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE
MESTRE**

Universidade Federal do Ceará

Fortaleza-1983

Esta Dissertação foi submetida como parte dos requisitos necessários a obtenção do Grau de Mestre em **Química Inorgânica**, outorgado pela Universidade Federal do Ceará, e encontra-se a disposição dos interessados na Biblioteca Central da referida Universidade.

✓ Icaro de Sousa Moreira

Dissertação aprovada em 02/02/83

✓ Augusto Leite Coelho
Orientador

/ Gilberto Fernandes de Sá
Universidade Federal de Pernambuco

Maria Isaura Diógenes Holanda
Universidade Federal do Ceará

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

À meus pais Moreira e Jurúá pelo exemplo de honestidade, integridade moral e dedicação à suas causas.

À Luzia, Aline e Ícaro Filho - pedaços de mim.

AGRADECIMENTOS

Externo meus sinceros agradecimentos ao professor Augusto Leite Coelho, por ter-me orientado neste trabalho, bem como pela sua disponibilidade e interesse demonstrados ao longo de minha vida universitária.

Aos professores Carlos Humberto de S. Andrade e Francisco Queiróz Monte pelas valiosas sugestões na discussão dos Espectros de Ressonância Magnética Nuclear.

Ao professor Gilberto Fernandes de Sá por ter-me incentivado e orientado quando da minha iniciação à pesquisa.

Aos colegas do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará pela amizade e incentivo.

À Maria Luzia L. Moreira pela revisão gramatical do texto.

Aos funcionários Walter Polack e Arimatéia pela eficiente assistência técnica prestada aos aparelhos utilizados durante os experimentos.

Ao professor Raul Correia Filho pela obtenção dos voltamogramas cíclicos.

À CAPES pelo Suporte Financeiro.

À Filomena, Eunice, Socorro e a todos os amigos que colaboraram direta ou indiretamente na impressão desta Tese.

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1 – INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1 – O Desenvolvimento da Química dos Cianoferratos | 1 |
| 1.2 – Justificativas e Objetivos | 3 |
| 2 – CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS | 6 |
| 2.1 – Classificação dos Mecanismos de Substituição de Ligantes | 6 |
| 2.2 – Parâmetros de Ativação | 11 |
| 3 – PARTE EXPERIMENTAL | 14 |
| 3.1 – Preparação dos Compostos | 14 |
| 3.1.1 – Aminopentacianoferrato(II) de Sódio | 14 |
| 3.1.2 – Perclorato de Lítio | 15 |
| 3.1.3 – Ligantes | 15 |
| 3.1.4 – Complexos de Pentacianoferrato (II) com os ligantes n - butil sulfóxido, etileno sulfito, aldritol-4 e Tiouréia | 16 |
| 3.2 – Aparelhagens e Técnicas Experimentais | 18 |
| 3.2.1 – Espectros Eletrônicos | 18 |
| 3.2.2 – Espectros Vibracionais na Região do Infravermelho | 18 |
| 3.2.3 – Espectros de Ressonância Magnética Nuclear (^1H) | 18 |
| 3.2.4 – Medidas Cinéticas das Reações | 18 |
| 3.2.5 – Voltametria Cíclica | 19 |
| 3.3 – Tratamento dos Dados Experimentais | 19 |
| 3.3.1 – Medidas Espectroscópicas | 19 |
| 3.3.2 – Medidas Cinéticas | 19 |
| 3.3.3 – Parâmetros de Ativação | 20 |
| 3.3.4 – Avaliação dos Erros Experimentais | 21 |
| 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO | 22 |
| 4.1 – Caracterização do Aminopentacianoferrato(II) de Sódio | 22 |
| 4.2 – Caracterização e Propriedades dos Complexos de Pentacianoferrato(II) com os ligantes DBSO, MFSO, ETS, ADT-4 e TU | 25 |
| 4.2.1 – Espectros Eletrônicos | 25 |
| 4.2.2 – Espectros Vibracionais na região do Infravermelho | 43 |
| 4.2.3 – Espectros de Ressonância Magnética Nuclear (^1H) | 57 |
| 4.2.4 – Voltametria Cíclica | 75 |
| 4.2.5 – Determinação da Estequiometria do Complexo Pentaciano(Aldritol-4) Ferrato(II) | 82 |
| 4.3 – Cinética e Mecanismo de Substituição | 84 |
| 4.3.1 – Cinética de Substituição no Ion Complexo Pentaciano (n-butyl sulfóxido)ferrato(II) | 84 |

| | |
|---|--------------|
| 4.3.2 – Cinética de Substituição no Íon Complexo Pentaciano (Etileno Sulfito) Ferrato(II) | .89 |
| 4.3.3 – Cinética de Substituição no Íon Complexo Pentaciano (Aldritiol-4) Ferrato(II) |93 |
| 4.3.4 – Cinética de Substituição no Íon Complexo Pentaciano (Metil Fenil Sulfóxido) Ferrato(II) |97 |
| 4.3.5 – Cinética de Substituição no Íon Complexo Pentaciano (Tiouréia) Ferrato(II) |101 |
| 4.3.6 – Mecanismo de Substituição de Ligantes em Íons Complexos de Pentacianoferrato(II) | 105 |
| 4.3.7 – Entalpias e Entropias de Ativação e a Relação Isocinética |109 |
| 5 – CONCLUSÕES |112 |
| Resumo |114 |
| “Abstract” |115 |
| Referências Bibliográficas |116 |
| Apêndices |121 |

“É necessário combater os “Ídolos” que prendem o espírito humano a preconceitos e equívocos, dificultando o desenvolvimento de uma atitude científica legítima”.

Francis Bacon

1 – INTRODUÇÃO

1.1 – O Desenvolvimento da Química dos Cianoferratos

Os primeiros trabalhos sobre a Química dos Cianoferratos descritos na literatura, datam do início deste século. Hoffmann¹⁻⁵ e Muller⁶⁻⁷ investigaram métodos de obtenção de cianoferratos, a partir do íon nitroprussiato, $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$, seguidos por Manchot e Woringer⁸ e Cambi⁹⁻¹¹, que também contribuíram na Química preparativa desses compostos.

Apesar destes trabalhos pioneiros, a Química dos Cianoferratos, bem como toda a Química de Coordenação, atravessou um período (1920 a 1950) de baixos índices relativos de desenvolvimento, sendo impulsionada somente após o surgimento das teorias quânticas e de técnicas espectroscópicas. Neste período, surgiram os estudos pioneiros de Taube¹² e Orgel¹³ em que correlacionavam estrutura e reatividade de compostos de coordenação. São então, surgiram os primeiros trabalhos desta natureza com os cianoferratos¹⁴⁻¹⁶, com base em estudos cinéticos de substituição.

Com o surgimento das técnicas de mistura rápida e de relaxação¹⁷, os estudos cinéticos em solução tiveram grande impulso. Foi quando Taube¹⁸ instituiu, com base em estudos desta natureza, a química dos complexos de aminrutênio, criando novos rumos alternativos para a química de coordenação.

Toma e Malin¹⁹, à procura de sistemas que pudessem ser comparados aos compostos estudados por Taube, iniciaram estudos com o íon pentacianoferrato(II) e sua interação com ligantes N-heterocíclicos, estabelecendo parâmetros de correlação com a química do pentaminrutênio(II). A escolha desse sistema foi motivada por ser o íon $\text{Fe}(\text{CN})_5^{3-}$, tipicamente monocoordenativo, facilitando, assim, a verificação de interações específicas, na presença de diversos grupos funcionais, além de serem suas características bastante favoráveis para estudos espectroscópicos.

A literatura sobre a Química dos Cianoferratos tem sido acrescida

por várias contribuições. Toma²⁰ publicou, recentemente, trabalho de revisão bastante completo sobre o assunto. Nesse trabalho, o autor sugere, para efeito de estudos, uma classificação para os cianoferratos, segundo suas características químicas. Temos, pois:

- a) Complexos com os ligantes isoeletrônicos NO^+ , CO e CN^- .
- b) Complexos com ligantes contendo fósforo, arsênio, ou enxofre como átomo doador.
- c) Complexos com ligantes aromáticos nitrogenados.
- d) Complexos com ligantes saturados.

Os complexos formados com os ligantes isoeletrônicos NO^+ , CO e CN^- , caracterizam-se por suas altas estabilidades relativas aos outros compostos da série dos cianoferratos. Dentre esses destaca-se o íon nitroprusiato, ou pentaciononitrosilferrato(II), por apresentar uma série de reações químicas de adição com substâncias contendo os grupos S^{2-} ,²¹, RS^- ,^{22,23}, SO_3^{2-} ,²⁴, SCN^- ,^{25,26} e com alguns compostos orgânicos como aldeídos e cetonas, em meio alcalino, que conduzem à formação de aldoximas^{9,27-29}.

Batista e Toma³⁰, Nast e Kruguer³¹, Isslein e Papp³², Burger e colaboradores³³ muito têm contribuído para o desenvolvimento da química dos complexos de pentacianoferrato(II) com ligantes, tendo como átomo doador fósforo, arsênio ou enxofre, quando estes estão presentes em sulfóxidos, sulfonas, sulfitos, fosfinas etc. Esses compostos têm apresentado alguma semelhança com os complexos com ligantes isoeletrônicos, o que tem sido atribuído ao caráter mole dos ligantes.

Os complexos com ligantes aromáticos nitrogenados, constituem uma

classe de destaque. Ao contrário das demais, apresentam-se fortemente coloridos por exibirem transições de transferência de carga na região visível. Esses compostos têm sido estudados por diversos autores^{19,34-40}. Haim et al.⁴¹, Bandish⁴² e Asperger⁴³ também têm contribuído com trabalhos, se considerarmos que nessa classe de compostos se incluem os ligantes aromáticos que contêm grupos nitrosos e nitrilas.

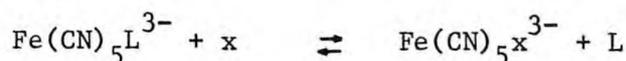
Os amino-complexos de cianoferratos, juntamente com complexos contendo como ligantes H_2O , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} e outros, constituem a classe dos complexos com ligantes saturados. A literatura registra como contribuições principais para o estudo dessa classe, trabalhos em que se utilizam aminas alifáticas^{5,44-47} como ligantes. O íon complexo aminpentacianoferrato(II) destaca-se dentre esses compostos, por apresentar características favoráveis à sua utilização como reagente de partida na síntese dos demais derivados substituídos de pentacianoferrato(II).

Recentemente tem sido dada importância a estudos acerca da interação dos complexos de pentacianoferrato(II) com ligantes de importância biológica. Coelho³⁵ realizou estudos sobre a interação de bases purínicas e pirimidínicas com o íon pentacianoferrato(II) no intuito de melhor compreender tais sistemas.

Batista, Toma e Gray⁴⁸ também estudaram sistemas de natureza biológica, envolvendo complexos de pentacianoferrato(II) com vários aminoácidos, verificando grande semelhança entre eles e o íon aminpentacianoferrato(II).

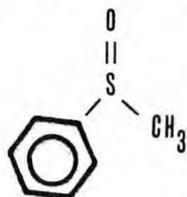
1.2 – Justificativas e Objetivos

Apesar do crescente número de publicações em torno dos complexos de pentacianoferrato(II), pouco se tem pesquisado acerca de possíveis influências estéricas na velocidade de saída do ligante L, no processo de substituição,

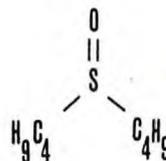


quando utilizados ligantes sulfóxidos nesses sistemas. Essas influências

seriam causadas pela diversificação de tamanho dos radicais ligados ao grupo coordenante SO. Na tentativa de estabelecer estudos desta natureza, e conhecendo da literatura, dados cinéticos de complexos de pentacianoferrato(II) com alguns ligantes sulfóxidos, como dimetil sulfóxido⁴⁹ e metionina sulfóxido⁵⁰, estudos cinéticos de substituição foram realizados com os ligantes metil fenil sulfóxido e n-butil sulfóxido.

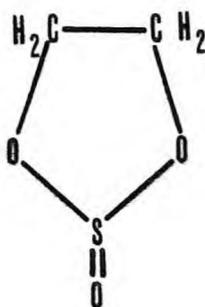


metil fenil sulfóxido



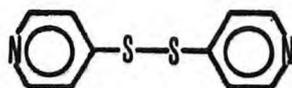
n-butil sulfóxido

A natureza da interação metal-ligante nos complexos de pentacianoferrato(II) com ligantes sulfóxidos tem sido atribuída, invariavelmente, ao enlace ferro-enxofre, com base em estudos espectroscópicos. Entretanto, são desconhecidos tais tipos de atribuições na interação do íon pentacianoferrato(II) com sulfitos orgânicos. O composto cíclico etileno sulfito, possuidor de estrutura, aparentemente, impedida à coordenação pelo átomo de enxofre, despertou curiosidade sob este aspecto, além dos estudos cinéticos, que vem sendo realizados sistematicamente nos cianoferratos.

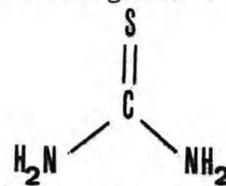


etileno sulfito

Quanto aos ligantes aldritol-4 e tiouréia, apresentam-se sob o interessante aspecto de serem possuidores de nitrogênio e enxofre como átomos doadores.



aldritol-4



tiouréia

Os objetivos intermediários deste trabalho podem, então, ser especificados nos seguintes itens:

- a) Sintetizar e caracterizar compostos de pentacianoferrato(II), utilizando n-butil sulfóxido, etileno sulfito, tiouréia e aldritol-4 como ligante.
- b) Realizar estudos cinéticos e termodinâmicos nas reações de substituição de ligantes nos complexos de pentacianoferrato(II), usando-se n-butil sulfóxido, etileno sulfito, tiouréia, aldritol-4 e metil fenil sulfóxido como ligante.
- c) Verificar a influência de efeitos estéricos na reatividade de complexos de pentacianoferrato(II) com ligantes sulfóxidos, em que os radicais ligados ao grupo coordenante sejam diversificados.
- d) Introduzir estudos na tentativa de atribuição na posição de coordenação de sulfitos orgânicos quando ligados ao íon pentacianoferrato(II).

O trabalho, como um todo, visa como objetivo terminal, estabelecer correlações de estrutura-reatividade entre os compostos estudados, fornecendo, assim, elementos que contribuam para a ampliação do conhecimento da química dos cianoferratos.

2 – CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

2.1 – Classificação dos Mecanismos de Substituição de Ligantes

Langford e Gray⁵¹ classificaram os mecanismos de substituição envolvendo troca de ligante coordenado em estequiométrico e "intimate" (mecanismo ao nível de etapas elementares).

Existem três categorias, nas quais o mecanismo estequiométrico é distinguido, operacionalmente, por testes cinéticos, designadas por: mecanismo dissociativo (D), mecanismo associativo (A) e mecanismo intercâmbio (I).

O mecanismo dissociativo caracteriza-se por apresentar um intermediário de número de coordenação reduzido, que pode ser detectado por sua reatividade seletiva. Esse processo é dito não síncrono, e ocorre com a quebra da ligação metal-ligante de saída, antes da formação da ligação metal-ligante substituinte. O ligante substituinte, no entanto, não participa do estado de transição para a formação do intermediário.

O mecanismo associativo caracteriza-se por apresentar um intermediário de maior número de coordenação que o complexo de partida. Esse processo também é dito não síncrono e ocorre com a formação da ligação metal-ligante substituinte, antes da quebra da ligação metal-ligante de saída.

A figura 2.1 ilustra, de maneira simples, a estereoquímica dos dois processos até aqui descritos, admitindo-se a reação hipotética $MX_5Y + Z \rightleftharpoons MX_5Z + Y$. Na figura 2.1(a), pode-se observar que o intermediário pentacoordenado, no processo dissociativo, pode assumir estereoquímicas distintas.

O mecanismo intercâmbio caracteriza-se por não apresentar intermediário cineticamente detectável. Admite-se que a evidência de intermediário é dificultada pelo rearranjo que ocorre entre a primeira e a segunda esfera de coordenação, sob a influência do ligante substituinte. Esse rearranjo vem acarretar um tempo de meia vida, extremamente curto para o interme-

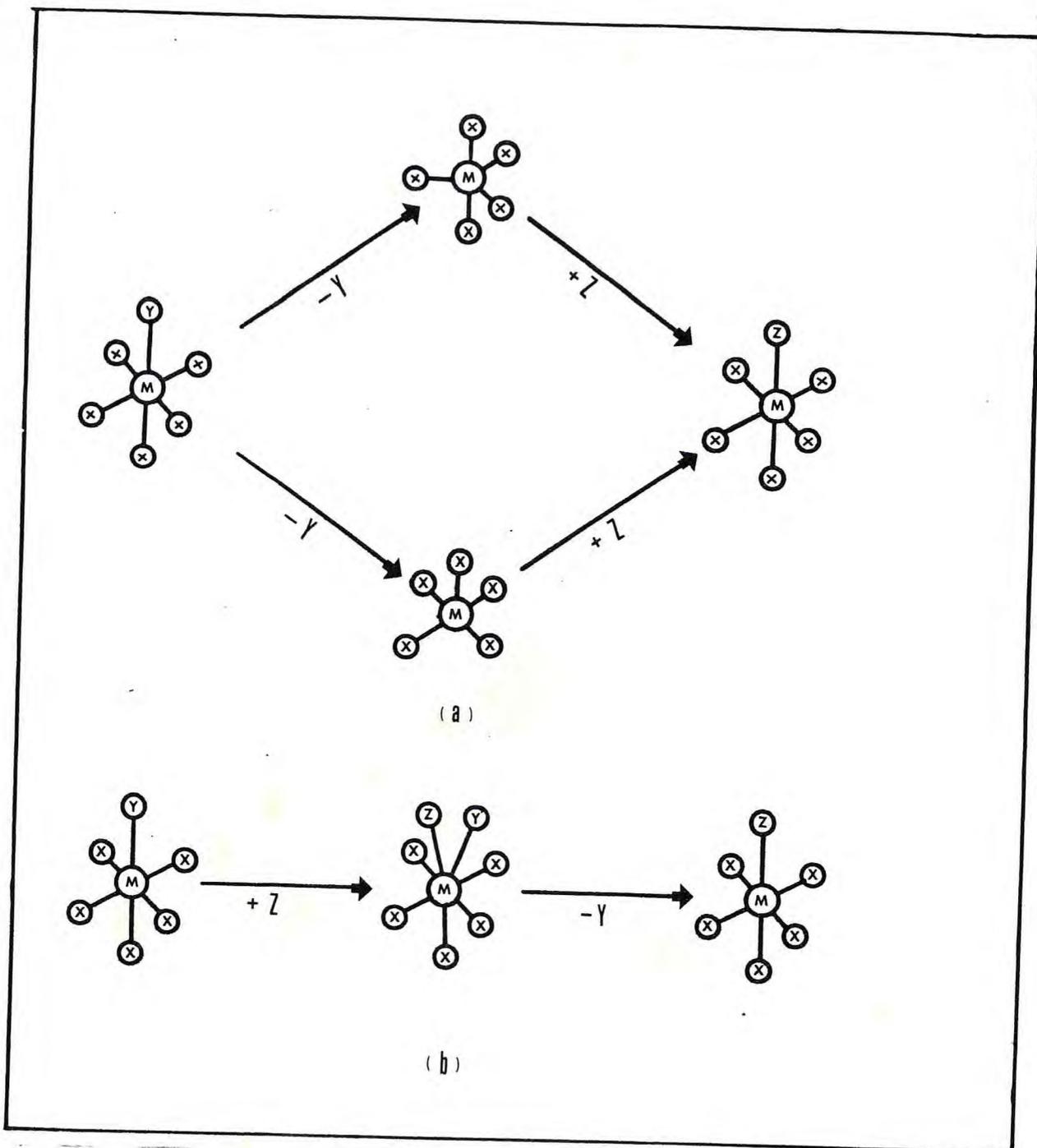


FIGURA 2.1 - Esquemas de reações de substituição para processos:
a) Dissociativo; b) Associativo.

diário, impossibilitando-o de ser detectado. Esse processo é dito síncrono, ocorrendo em uma só etapa, e apresentando apenas um estado de transição.

A FIGURA 2.2 ilustra os perfis de reações de substituição em que se dão estes mecanismos, onde se pode observar a participação do ligante de saída (y), tanto quanto do ligante substituinte (z), no estado de transição, no processo associativo (FIGURA 2.2.c). No que diz respeito ao processo dissociativo (FIGURA 2.2.b), observa-se, apenas, a participação do ligante de saída (y), no estado de transição, para a formação do intermediário. É importante observar que, quando uma reação apresenta um intermediário, existem dois estados de transição, sendo um para cada etapa do processo de substituição.

O mecanismo "intimate" apresenta duas grandes categorias, designadas por: mecanismo associativo de ativação (a) e mecanismo dissociativo de ativação (d).

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

Esse tipo de classificação pode ser interpretado como uma extensão ao mecanismo estequiométrico, tendo-se em vista a existência de tais considerações nos processos associativo (A) e dissociativo (D). Entretanto, pode-se adotar a combinação destas notações, e suas devidas implicações com as notações do mecanismo estequiométrico intercâmbio, isto é, o mecanismo será intercâmbio associativo de ativação (Ia), se o processo não apresentar intermediário, e a velocidade da reação for sensível à natureza do ligante substituinte. O mecanismo será intercâmbio dissociativo de ativação (Id), se o processo não apresentar intermediário e a velocidade da reação não for sensível à natureza do ligante substituinte.

Estas designações de mecanismo podem, ainda, ser correlacionadas com as atribuídas por Ingold⁵², baseadas na molecularidade da etapa determinante da velocidade da reação. O autor utiliza a notação S_n , substituição nucleofílica, que pode ser usada nas reações de substituição em compostos de coordenação onde o átomo central apresenta características de

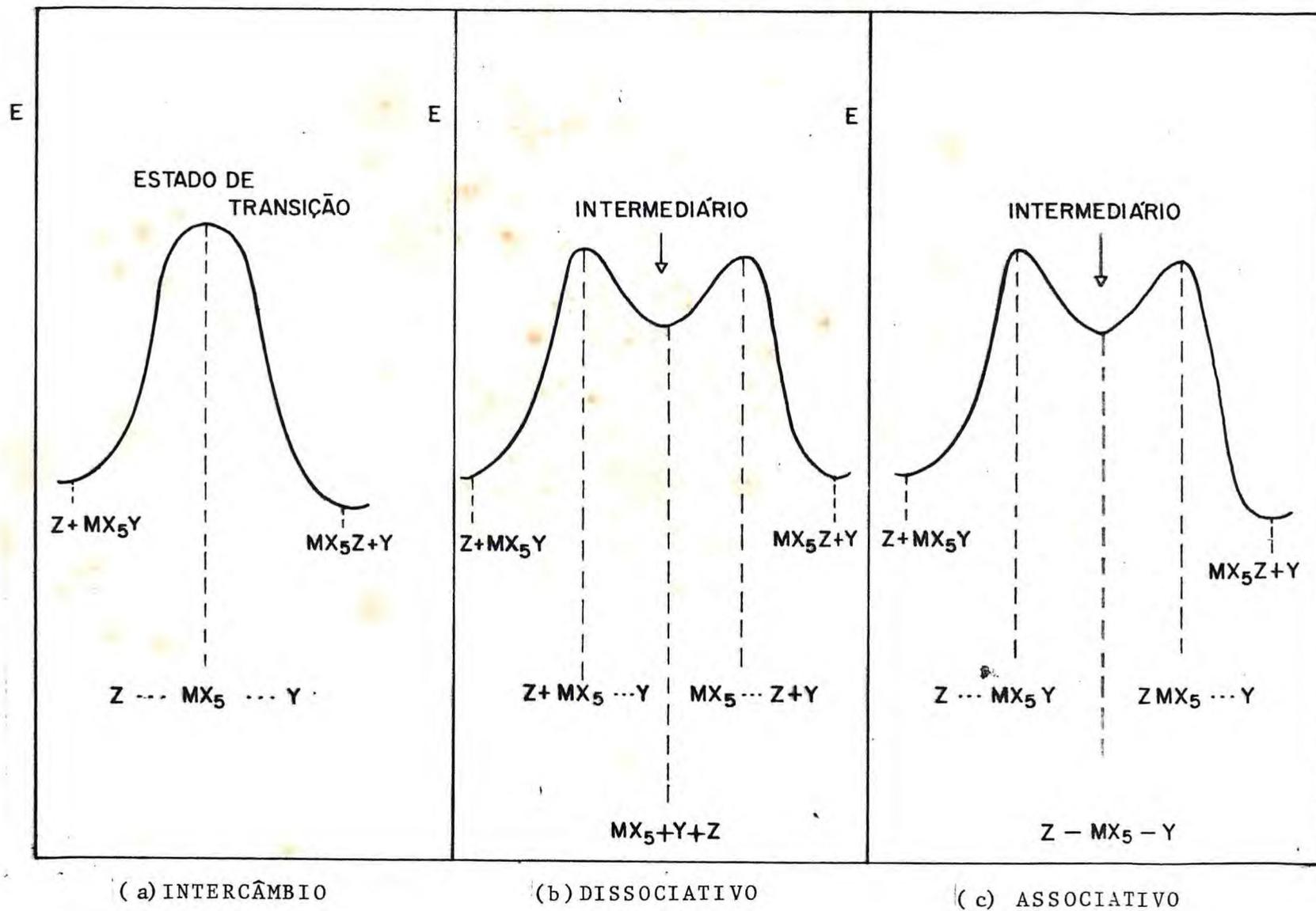


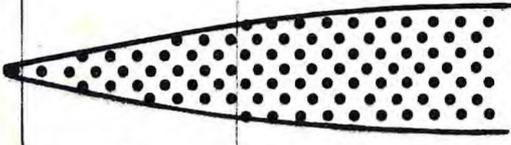
FIGURA 2.2 - Perfis energéticos de reações de substituição

ácido de Lewis, tendo, em sua vizinhança, ligantes contendo átomos doadores que apresentam características de base de Lewis. Uma reação deste tipo é portanto, uma reação ácido base de Lewis, podendo-se denominá-la por reação de substituição nucleofílica.

Desta forma, o mecanismo associativo pode ser comparado ao mecanismo S_N2 de Ingold ou, segundo modificações de Basolo e Pearson⁵³, S_N2 limite para designar a existência de intermediário no processo. O mecanismo dissociativo apresenta na etapa determinante da velocidade unimolecularidade, e corresponde ao mecanismo S_N1 limite. Os mecanismos intercâmbio associativo de ativação (Ia) e intercâmbio dissociativo de ativação (Id), correspondem, respectivamente, a S_N2 e S_N1 , na classificação de Ingold, modificada por Basolo e Pearson⁵³.

A TABELA 2.1 mostra um resumo das diversas notações aqui discutidas e suas devidas correlações.

TABELA 2.1 - Correlações entre as várias nomenclaturas mecanísticas

| Mecanismo | Evidência de intermediário de número de coordenação reduzido | Não evidência de intermediário | | Evidência de intermediário de número de coordenação majorado |
|--|--|--------------------------------|--|--|
| Estequiométrico | D | I | | A |
| "Intimate" | d | Id | Ia | a |
| Ingold-Basolo e Pearson | S_N1 (lim) | S_N1 | S_N2 | S_N2 (lim) |
| Sensibilidade da Velocidade à natureza do substituinte | | |  | |

2.2 – Parâmetros de Ativação

Reações de substituição de ligantes tem sido estudadas sistematicamente em compostos de coordenação. Para essas reações, a equação (1.1) pode ser escrita de forma geral.



A teoria do estado de transição admite a existência de um intermediário para esta reação no qual a ligação entre M e X é parcialmente quebrada enquanto que a ligação entre M e y é somente parcialmente formada. Pode-se representar esse processo por $X \cdots \text{MX}_{n-1} \cdots y$. Esse arranjo de ligações é de maior energia que os reagentes ou que os produtos e o sistema é dito ser um "complexo ativado" ou estar em seu "estado de transição". A energia de ativação é a energia extra do estado de transição sobre os reagentes. O perfil energético para a formação do estado de transição é ilustrado abaixo.

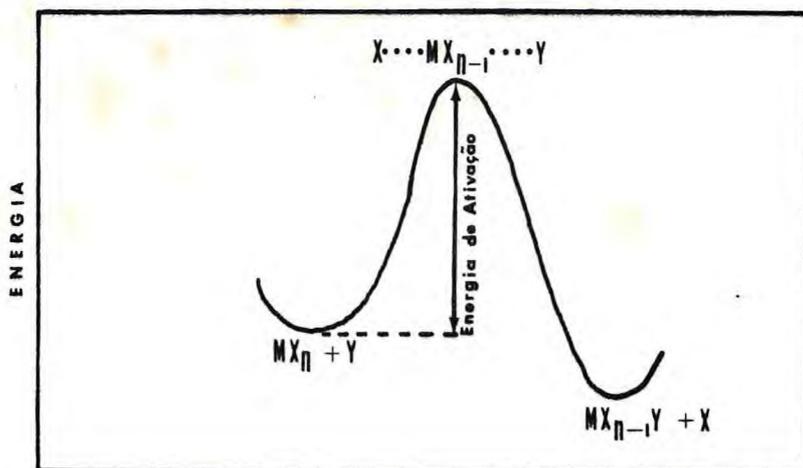
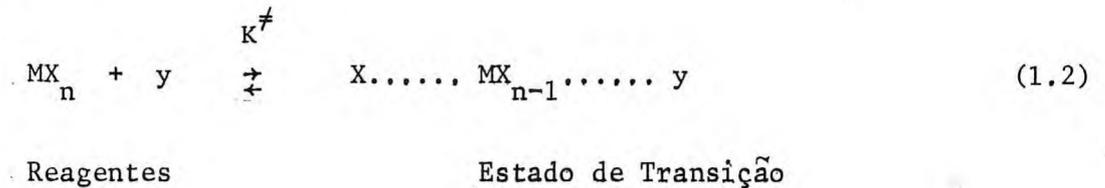


FIGURA 2.3 - Perfil energético da formação do estado de transição.

A importância de considerações termodinâmicas em cinética surge porque admite-se que a concentração das espécies no estado de transição, $|c^\ddagger|$, é governada por um equilíbrio entre as espécies reagentes e o estado de transição. Pode-se usar a constante de equilíbrio K^\ddagger para a etapa da reação 1.1, representada por:



E assim expressar a concentração das espécies no estado de transição como função da constante de equilíbrio K^\ddagger e das concentrações de MX_n e y , através da expressão:

$$|c^\ddagger| = K^\ddagger \cdot |\text{MX}_n| \cdot |y| \quad (1.3)$$

A velocidade na qual o estado de transição $\text{X} \dots \text{MX}_{n-1} \dots y$ se decompõe a $\text{MX}_{n-1} + y + \text{X}$ é expressa pelo produto de sua concentração, $|c^\ddagger|$, e frequência ν^\ddagger , com a qual se decompõe. Esse produto é também a velocidade V , observada na reação química e pode-se escrever:

$$V = \nu^\ddagger \cdot |c^\ddagger| \quad (1.4)$$

A frequência ν^\ddagger , ou velocidade específica pode ser expressa pela equação 1.5.

$$\nu^\ddagger = \frac{KT}{h} \quad (1.5)$$

onde K é a constante de Boltzmann, h a constante de Planck e T a temperatura absoluta.

Combinando-se as equações 1.3, 1.4 e 1.5 tem-se:

$$v = \frac{KT}{h} |c^\ddagger| = \frac{KT}{h} K^\ddagger \cdot |MX_n| |y| \quad (1.6)$$

Donde se conclui que a constante de velocidade experimental é dada pela relação:

$$k_{\text{obs}} = \frac{KT}{h} K^\ddagger \quad (1.7)$$

Pode-se relacionar a constante de equilíbrio K^\ddagger , com a energia livre de ativação ΔG^\ddagger , através da definição termodinâmica da mesma.

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (1.8)$$

onde ΔH^\ddagger e ΔS^\ddagger são, respectivamente, as entalpias e entropias de ativação, R é a constante universal dos gases e T a temperatura absoluta. Essa equação combinada com a equação 1.7, leva à expressão geral derivada do estado de transição.

$$k_{\text{obs}} = \frac{KT}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G^\ddagger}{KT}\right) = \frac{KT}{h} \exp\left(\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \exp\left(\frac{-\Delta S^\ddagger}{R}\right) \quad (1.9)$$

conhecendo-se portanto a constante de velocidade observada na reação pode-se avaliar os parâmetros termodinâmicos de ativação que são de fundamental importância para atribuições do mecanismo da reação.

3 – PARTE EXPERIMENTAL

3.1 – Preparação dos Compostos

3.1.1 – Aminopentacianoferrato(II) de Sódio

O sal aminopentacianoferrato(II) de sódio foi obtido a partir do pentacianonitrosilferrato(II) de sódio dihidratado, de procedência Carlo Erba, segundo o procedimento de HOFMANN descrito por BRAUER⁵⁴ com pequenas modificações³⁸.

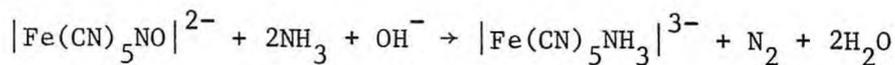
30g de $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidos em 120ml de uma solução 6M de hidróxido de amônio, sob agitação e em banho de gelo. A solução foi transferida para um balão e saturada com amônia, a 0°C, mediante borbulhamento contínuo de NH_3 proveniente de um frasco gerador, contendo NH_4OH e NaOH .

Após seis horas de reação, observou-se a formação de um sólido de cor amarela nas paredes do balão. Deixou-se que a reação prosseguisse até que completasse o período de 10 horas, efetuando-se, então, a separação, por filtração em funil de placa porosa, do sólido obtido. Em seguida, lavou-se o sólido com etanol absoluto. Ao filtrado, adicionou-se cerca de 20g de iodeto de sódio, agitando-se a mistura até completa dissolução e, em seguida, etanol, lentamente, até que todo o produto precipitasse na forma de um sólido amarelo.

O produto foi redissolvido em cerca de 100ml de uma solução 3M de NH_4OH , para eliminar possíveis traços de pentacianonitrosilferrato(II) de sódio e novamente precipitado por tratamento com iodeto de sódio e adição lenta de etanol. As operações desta etapa foram realizadas com a solução permanecendo em banho de gelo, e na ausência de luz. A mistura foi filtrada através de um funil de placa porosa, isolando-se o produto desejado e lavando-o com solução 1:4 água-etanol e, em seguida, com etanol absoluto.

O produto foi mantido em dessecador com CaCl_2 e P_2O_5 , sob vácuo e na ausência de luz, para evitar processos fotoquímicos indesejáveis⁵⁵.

A equação representativa do processo é dada por:



3.1.2 – Perclorato de Lítio

O perclorato de lítio foi preparado a partir do carbonato de lítio (Carlo Erba), em suspensão aquosa, ao qual se adicionou solução de ácido perclórico (Merck). Após aquecimento sob forte agitação, filtrou-se o excesso de carbonato. O filtrado foi submetido a evaporação em um evaporador rotativo sob banho maria e, posteriormente, a secagem em estufa a vácuo, a 100°C , até peso constante. As soluções deste sal foram preparadas por pesagem direta e dissolvidas em água deionizada.

Este reagente foi utilizado para manter a força iônica durante os processos cinéticos.

3.1.3 – Ligantes

Os ligantes n-butil sulfóxido (Aldrich), etileno sulfito (Aldrich), Aldritiol-4 (Aldrich), tioureia (Carlo Erba) e metil fenil sulfóxido (alfa ventron) foram utilizados diretamente, sem qualquer purificação prévia, tendo em vista a verificação da pureza, através de propriedades físicas e espectroscópicas.

Os ligantes piridina (Riedel) e dimetil sulfóxido (ICN, Pharmaceuticals) de alta pureza foram utilizados como nucleófilos nos estudos cinéticos de substituição.

3.1.4 – Complexos de Pentacianoferrato(II) com os Ligantes n-butil sulfóxido, etileno sulfito, Aldritiol-4 e Tiourea

Os complexos de pentacianoferrato(II) com os ligantes DBSO, ETS, ADT-4 e TU foram preparados de acordo com o seguinte procedimento.

1,0g do sal aminpentacianoferrato(II) de sódio foi dissolvido em 10ml de solução 50% etanol-água (exceto no caso da tiourea por ser a mesma solúvel em água) e adicionado a 5ml de solução etanol-água contendo o ligante em excesso de aproximadamente 5 vezes. A solução foi mantida em banho de gelo sob agitação, durante 40 minutos, na ausência de luz. Em seguida, adicionou-se 13g de iodeto de sódio (Merck), agitando-se até completa dissolução. Tratou-se a mistura com etanol, sob adição lenta, até completa precipitação do produto.

O sólido foi separado por filtração em funil de placa porosa, lavado com etanol e redissolvido em 10ml de solução etanol-água contendo o ligante em excesso de aproximadamente 2 vezes a razão estequiométrica. A solução foi novamente tratada com 10g de iodeto de sódio e o sólido precipitado sob adição de etanol, sendo separado por filtração e lavado com etanol. O produto foi, então, submetido a secagem a vácuo, em dessecador contendo CaCl_2 e P_2O_5 , até peso constante.

Os produtos obtidos nas sínteses com os ligantes n-butil sulfóxido, etileno sulfito e tiouréia apresentaram-se fracamente coloridos, ao passo que o obtido com o aldritol-4 apresentou uma intensa coloração alaranjada.

As análises elementares dos compostos foram efetuadas por procedimento microanalítico (Laboratório do Centre National de la Recherche Scientifique - França). Os resultados estão resumidos abaixo.

| Composto | %C | %N | %H |
|---|-------|-------|------|
| $\text{Na}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_5 \text{DBSO}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | | | |
| Calculado | 30,76 | 13,80 | 5,52 |
| Experimental | 30,35 | 13,03 | 5,60 |
| $\text{Na}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_5 \text{ETS}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | | | |
| Calculado | 17,07 | 14,22 | 3,65 |
| Experimental | 15,93 | 13,73 | 3,05 |
| $\text{Na}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_5 \text{TU}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | | | |
| Calculado | 18,70 | 25,45 | 2,59 |
| Experimental | 19,61 | 25,57 | 2,18 |
| $\text{Na}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_5 \text{ADT-4}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | | | |
| Calculado | 32,90 | 17,91 | 2,92 |
| Experimental | 32,13 | 17,05 | 2,53 |

3.2 – Aparelhagens e Técnicas Experimentais

3.2.1 – Espectros Eletrônicos

Os espectros eletrônicos na região do visível e ultravioleta foram obtidos em solução, empregando-se, para tal, o espectrofotômetro Cary modelo 17D e celas retangulares de quartzo de caminho ótico de 1,00cm.

3.2.2 – Espectros Vibracionais na Região do Infravermelho

Os espectros, na região do infravermelho, foram obtidos, utilizando-se o espectrofotômetro Perkin-Elmer, modelo 283B. As amostras sólidas foram preparadas sob forma de pastilhas de KBr, ou em nujol (janela de KBr) e as líquidas em filme sem a utilização de emulsão.

3.2.3 – Espectros de Ressonância Magnética Nuclear (^1H)

Os espectros de RMN foram obtidos em um aparelho da Variam modelo EM 360, utilizando-se em geral, D_2O , de procedência Carlo Erba, como solvente e tetrametilsilano como padrão interno.

3.2.4 – Medidas Cinéticas das Reações

As medidas cinéticas das reações de substituição foram acompanhadas pelo método espectrofotométrico convencional para cinética lenta^{56, 57}. Para tal, foi utilizado um espectrofotômetro Cary 17D acoplado a um sistema de termostatização Spekol EK5 e o controle de temperatura feito por

meio de um termostato Haake modelo FK2.

3.2.5 – Voltametria Cíclica

Os voltamogramas foram obtidos em um sistema eletroquímico da EG e G Parc modelo 175 utilizando-se, acoplados, um programador Parc modelo 175 e um potenciostato Parc modelo 173. Na célula, utilizou-se um microeletrodo de platina como eletrodo de trabalho, um contraeletrodo de platina convencional, e como eletrodo de referência, um eletrodo de calomelano saturado. Os experimentos foram realizados a 25 °C utilizando-se soluções milimolares dos complexos, em excesso de ligante, e tampão acetato-ácido acético, pH 4,5.

3.3 – Tratamento dos Dados Experimentais

3.3.1 – Medidas Espectroscópicas

As medidas absorciométricas foram efetuadas pela leitura direta dos espectros, sendo feitas as devidas correções pelas respectivas linhas base, nas mesmas condições utilizadas para as amostras.

Os coeficientes de extinção molar foram calculados com base na lei de Lambert-Beer tendo-se considerado a concentração do complexo como sendo a do $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ na presença de excesso de ligante.

3.3.2 – Medidas Cinéticas

As constantes de velocidade foram obtidas através da técnica

espectrofotométrica convencional para reações lentas^{56,57} visto as reações apresentarem-se com tempo de meia vida superiores a 1 minuto.

Os valores das absorvâncias após o término da reação (A_{∞}) e em qualquer instante em que a reação se encontra em curso (A_t), foram obtidos por leitura direta das curvas de variações de absorvância com o tempo.

As avaliações das constantes de velocidade foram feitas por análise gráfica determinando-se os coeficientes angulares das retas obtidas dos gráficos $\ln(A_{\infty} - A_t)$ versus tempo. Para tal aplicou-se um Programa de Regressão Linear da Texas Instruments. Obtidos os coeficientes angulares (constantes de velocidade, k_{obs}), plotou-se esses valores versus as concentrações correspondentes do ligante substituinte e obteve-se as curvas cinéticas.

3.3.3 - Parâmetros de Ativação

Os parâmetros de ativação foram avaliados graficamente com base na expressão derivada do estado de transição.

$$K_{obs} = \frac{KT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta H^{\ddagger}}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S^{\ddagger}}{R}\right) \quad (1.9)$$

Desenvolvendo-se esta equação pode-se obtê-la em forma mais operacional.

$$\ln \frac{k_{obs}}{T} = \ln \frac{K}{h} + \frac{\Delta S^{\ddagger}}{R} - \frac{\Delta H^{\ddagger}}{RT} \quad (1.10)$$

Efetuando-se medidas cinéticas em várias temperaturas e determinando-se as respectivas constantes de velocidade (k_{obs}) pode-se calcular os valores correspondentes a $\ln \frac{k_{obs}}{T}$.

Os valores de $-\frac{\Delta H^{\ddagger}}{R}$ são obtidos dos coeficientes angulares das retas originadas dos gráficos de $\ln \frac{k_{obs}}{T}$ versus $\frac{1}{T}$. Conhecendo-se os

valores de ΔH^\ddagger , pode-se então aplicá-los na equação (1.10) e determinar-se os valores de ΔS^\ddagger .

3.3.4 – Avaliação dos Erros Experimentais

Os erros experimentais das medidas cinéticas foram avaliados, em geral, por meios gráficos sendo a correlação dos dados numéricos tratada estatisticamente por programa de regressão linear. Os erros experimentais são originados de incertezas nas concentrações e temperaturas bem como do envelhecimento das soluções, sendo possível minimizá-los com repetições exaustivas dos pontos cinéticos, logicamente, renovando sempre que necessário as soluções.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Caracterização do Aminpentacianoferrato(II) de Sódio

O composto aminpentacianoferrato(II) de sódio, por ser o principal reagente de partida deste trabalho, foi submetido à microanálise e análises espectroscópicas na região do visível e ultravioleta. Os resultados microanalíticos são apresentados a seguir.

| $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | %C | %N | %H |
|--|-------|-------|------|
| Experimental | 17,99 | 26,06 | 2,63 |
| Teórica | 18,42 | 25,77 | 2,76 |

O espectro eletrônico do íon complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{3-}$ nas regiões do visível e ultravioleta (FIGURA 4.1) foram obtidos com o intuito de comparação com dados da literatura²⁰. Nesse espectro verificou-se uma forte evidência da presença, apenas, de ferro no estado de oxidação +2 na amostra já que não houve modificação no espectro da mesma amostra quando adicionado ácido ascórbico como redutor. O espectro apresentou-se característico de Fe(II), neste composto, diferenciando-se do íon complexo aminpentacianoferrato(III)²⁰. Os resultados que nos levam a esta conclusão em análise, são mostrados na TABELA 4.1.

TABELA 4.1 - Atribuições aos Espectros Eletrônicos dos Complexos
 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3^{3-}$ e $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3^{2-}$ em Solução Aquosa

| Transições Observadas | Composto | $ \text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3 ^{3-}$ | $ \text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3 ^{2-}$ |
|--|---|--|--|
| | $\nu_{A_1} \rightarrow \nu_{E(1)}$ $\epsilon \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ | | 398 450 |
| $\nu_{\text{CN}} \rightarrow \nu_{\text{Fe}}$ $\epsilon \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ | | - | 394 700 |
| $\nu_{\text{L}} \rightarrow \nu_{\text{Fe}}$ $\epsilon \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ | | - | 372 800 |
| $\nu_{\text{Fe}} \rightarrow \nu_{\text{CN}}$ $\epsilon \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ | | 230 $\sim 10,000$ | - |
| REFERÊNCIAS | ESTE TRABALHO | | 20 |

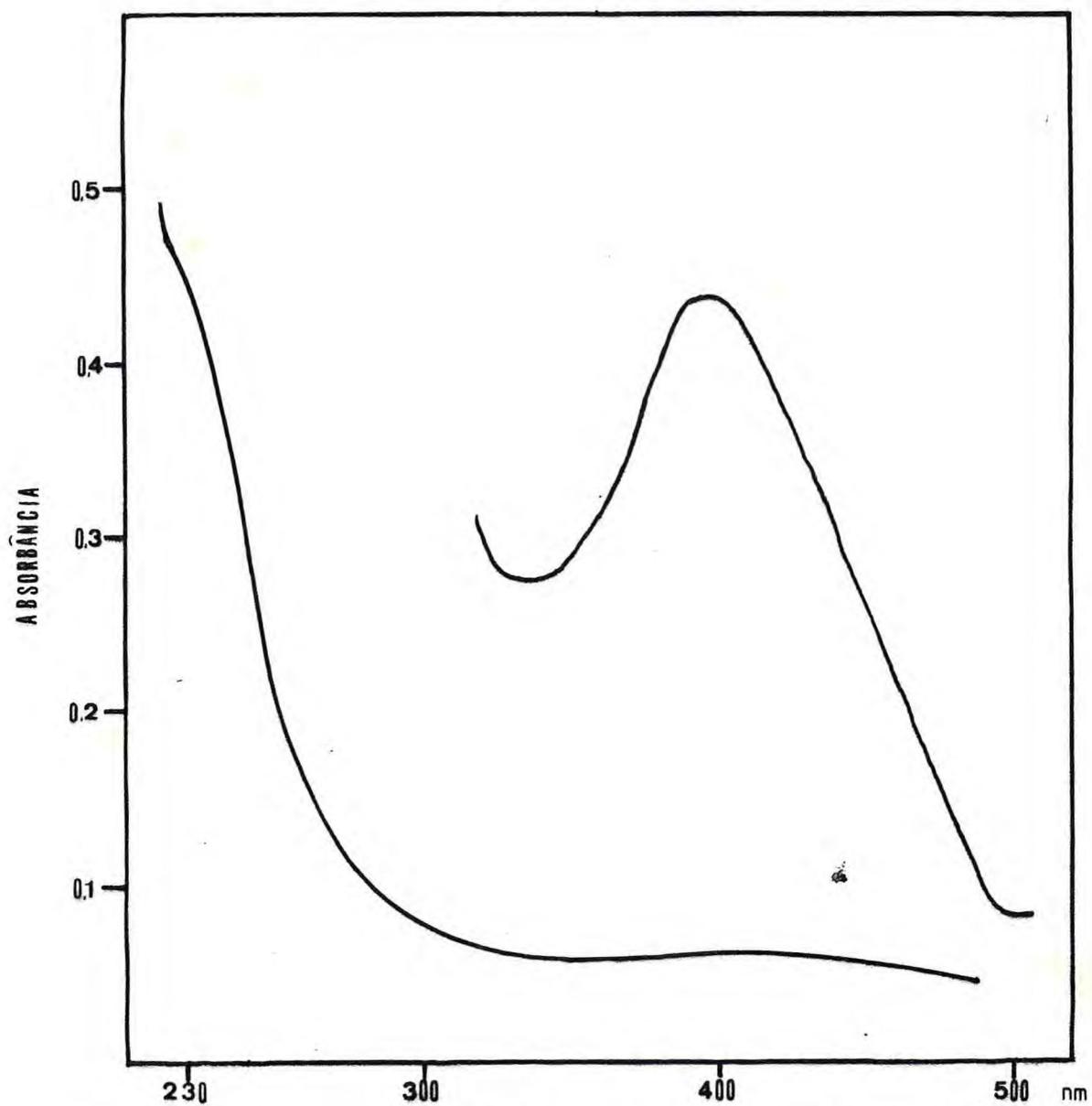


FIGURA 4.1 - Espectro eletrônico, em solução aquosa, na região do visível e ultravioleta, do complexo $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3^{3-}$

4.2 – Caracterização e Propriedades dos Complexos de Pentacianoferrato(II) com os Ligantes DBSO, MFSO, ETS, ADT-4 e TU

4.21 – Espectros Eletrônicos

Os espectros eletrônicos, nas regiões do visível e ultravioleta, dos complexos de pentacianoferrato(II) com os ligantes DBSO, MFSO, ETS, ADT-4 e TU, assim como desses ligantes livres são mostrados nas figuras 4.2, 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6, respectivamente. Tem-se observado nos espectros dos complexos de pentacianoferrato(II) com ligantes diversos, em geral, quatro tipos característicos de bandas³⁸. Dentre elas, a banda d-d que apresenta-se nos complexos $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{DBSO}]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{MFSO}]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{ETS}]^{3-}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{TU}]^{3-}$ na faixa de 408nm a 335nm, com baixas intensidades, o que é condizente com a violação a regra de seleção de Laporte. Esta banda encontra-se, provavelmente, encoberta no complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{ADT-4}]^{3-}$ por um outro tipo de banda, de intensidade alta, proveniente da transição de transferência de carga dos orbitais $d\pi$ do metal para os orbitais π do ligante. Um terceiro tipo, as bandas características de transições internas dos ligantes coordenados ao pentacianoferrato(II), foram observadas na faixa de 196nm a 290nm e correlacionam-se com as bandas observadas nos ligantes livres, conforme mostram os espectros e a TABELA 4.2.

Finalmente, o quarto tipo característico de bandas nos espectros eletrônicos dos cianoferratos, na maioria dos casos, aparecendo como ombro ou inflexão ao redor de 220 nm com intensidade bastante elevada ($\epsilon \sim 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) tem sido atribuída⁵⁸ às transições de transferência de carga envolvendo os orbitais $d\pi$ do metal e os orbitais π^* dos cianetos.

TABELA 4.2 - Espectros Eletrônicos de Complexos de Pentacianoferrato(II)

| Fe(CN) ₅ L | Metal → | Ligante | d - d | | Lig → Lig (Coordenado) | | Lig → Lig (Ligante livre) | | Fe → CN | |
|-----------------------|--------------------------------|--|--------------------------------|--|--------------------------------|--|--------------------------------|--|--------------------------------|---|
| | λ_{max} (nm) | $\epsilon \times 10^{-3}$ (M ⁻¹ cm ⁻¹) | λ_{max} (nm) | $\epsilon \times 10^{-2}$ (M ⁻¹ cm ⁻¹) | λ_{max} (nm) | $\epsilon \times 10^{-3}$ (M ⁻¹ cm ⁻¹) | λ_{max} (nm) | $\epsilon \times 10^{-3}$ (M ⁻¹ cm ⁻¹) | λ_{max} (nm) | ϵ (M ⁻¹ cm ⁻¹) |
| DBSO | | | 352 | 3,02 | b | | 210 | a | 220 | ~10 ⁴ |
| MFSO | | | 352 | 3,45 | a | | 238c | 4,07 | a | |
| ETS | | | 335 | 2,33 | 253 | ~5,0 | 280c | a | 220 | ~10 ⁴ |
| ADT-4 | 408 | 5,08 | b | | 285 | 9,05 | 287c | | | |
| | | | | | 250 | 12,2 | 252c | a | 225 e | ~10 ⁴ |
| | | | | | 225 e | ~10 ⁴ | 229c | | | |
| TU | | | 408 | 3,36 | 230 | | 236 | 12,1 | | |
| | | | | | 197 e | a | 196 | 12,7 | 197 e | ~10 ⁴ |

a → Não pesquisado

b → Encoberta

c → Etanol como solvente

e → bandas superpostas

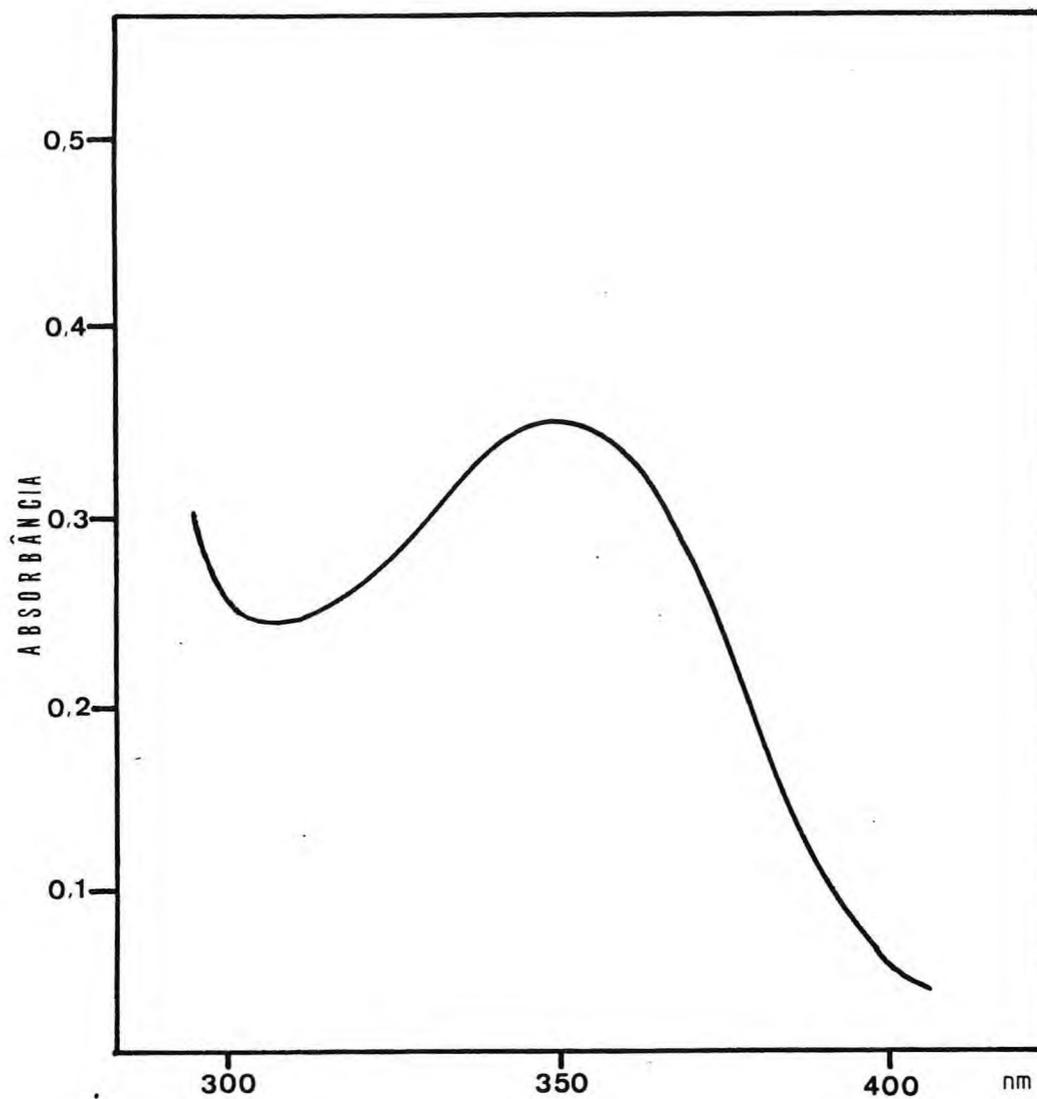


FIGURA 4.2 (a) - Espectro eletrônico, em solução aquosa, na região do visível e ultravioleta, do complexo $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{DBSO}^{3-}$

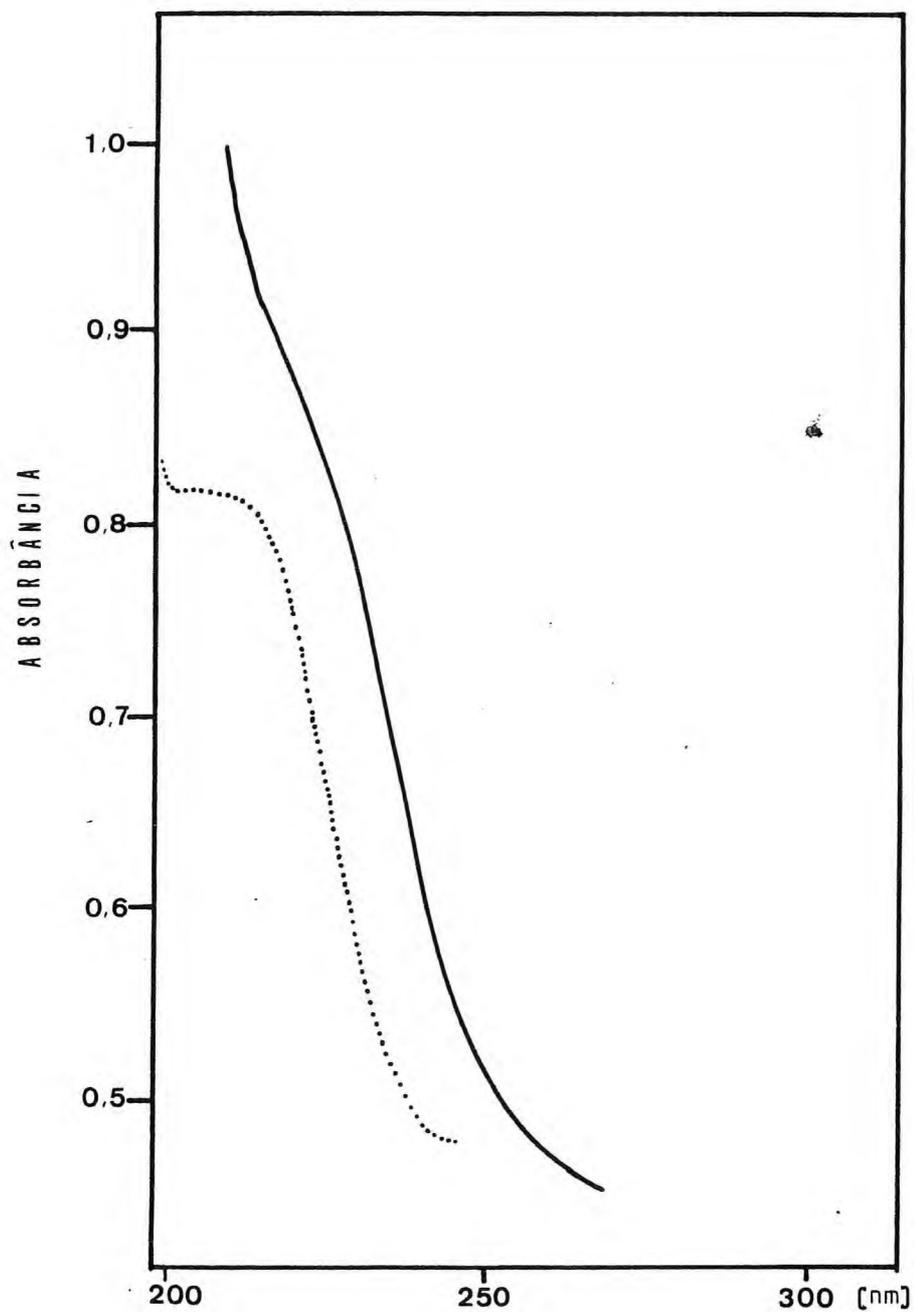


FIGURA 4.2 (b) - Espectro eletrônico, em solução aquosa, na região do ultravioleta do Complexo $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{DBSO}^{3-}$, (.....ligante livre)

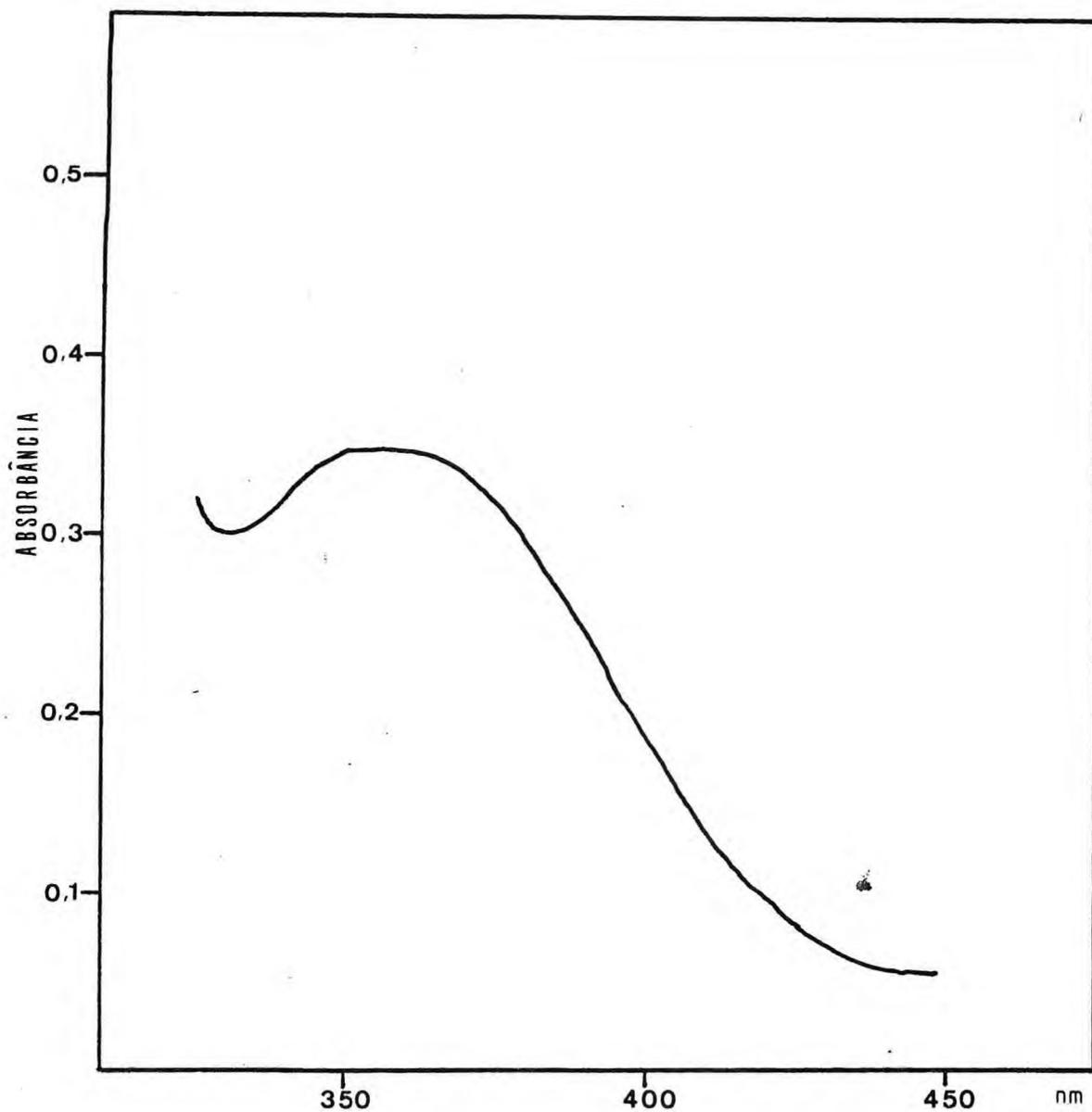


FIGURA 4.3 - Espectro eletrônico, em solução aquosa, na região do visível, do complexo $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{MFSO}_3^{3-}$

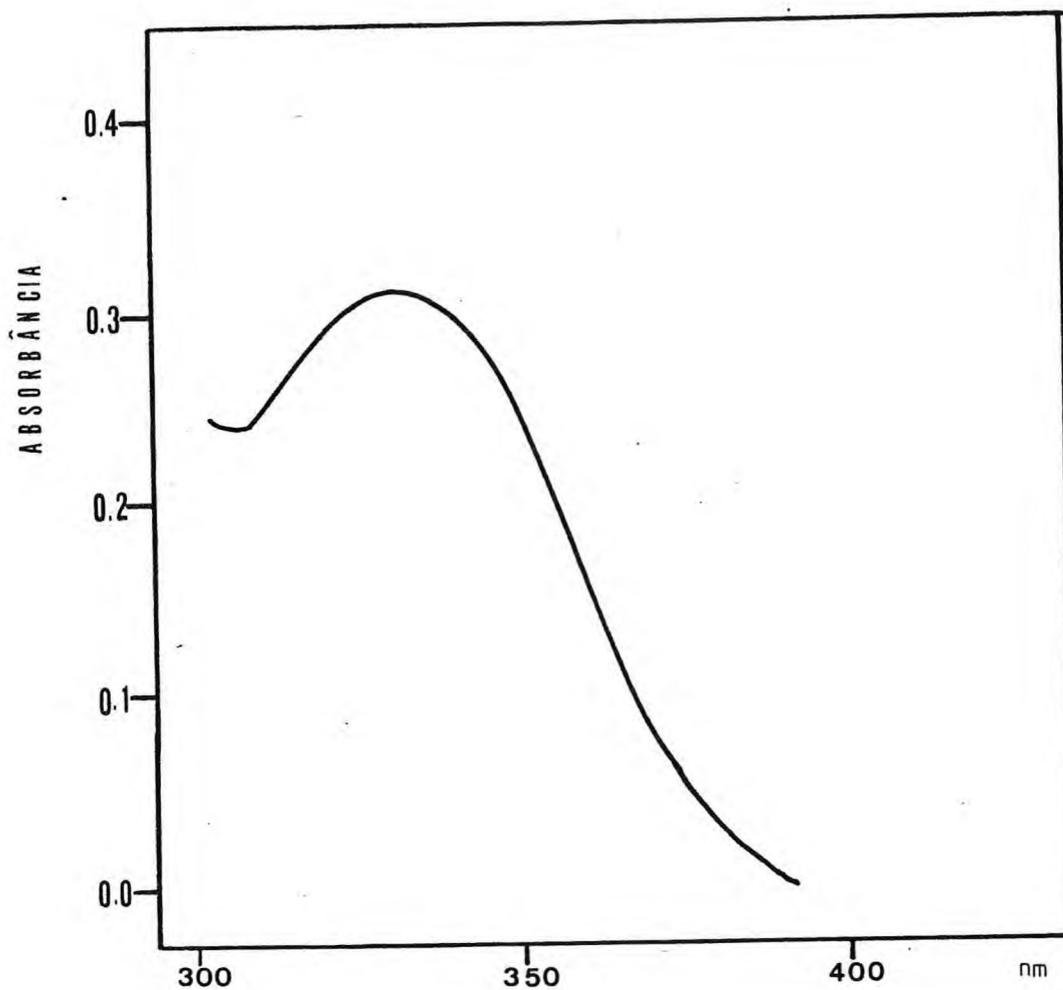


FIGURA 4.4 (a) - Espectro eletrônico, em solução aquosa, na região do visível e ultravioleta, do complexo $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{ETS}^{3-}$

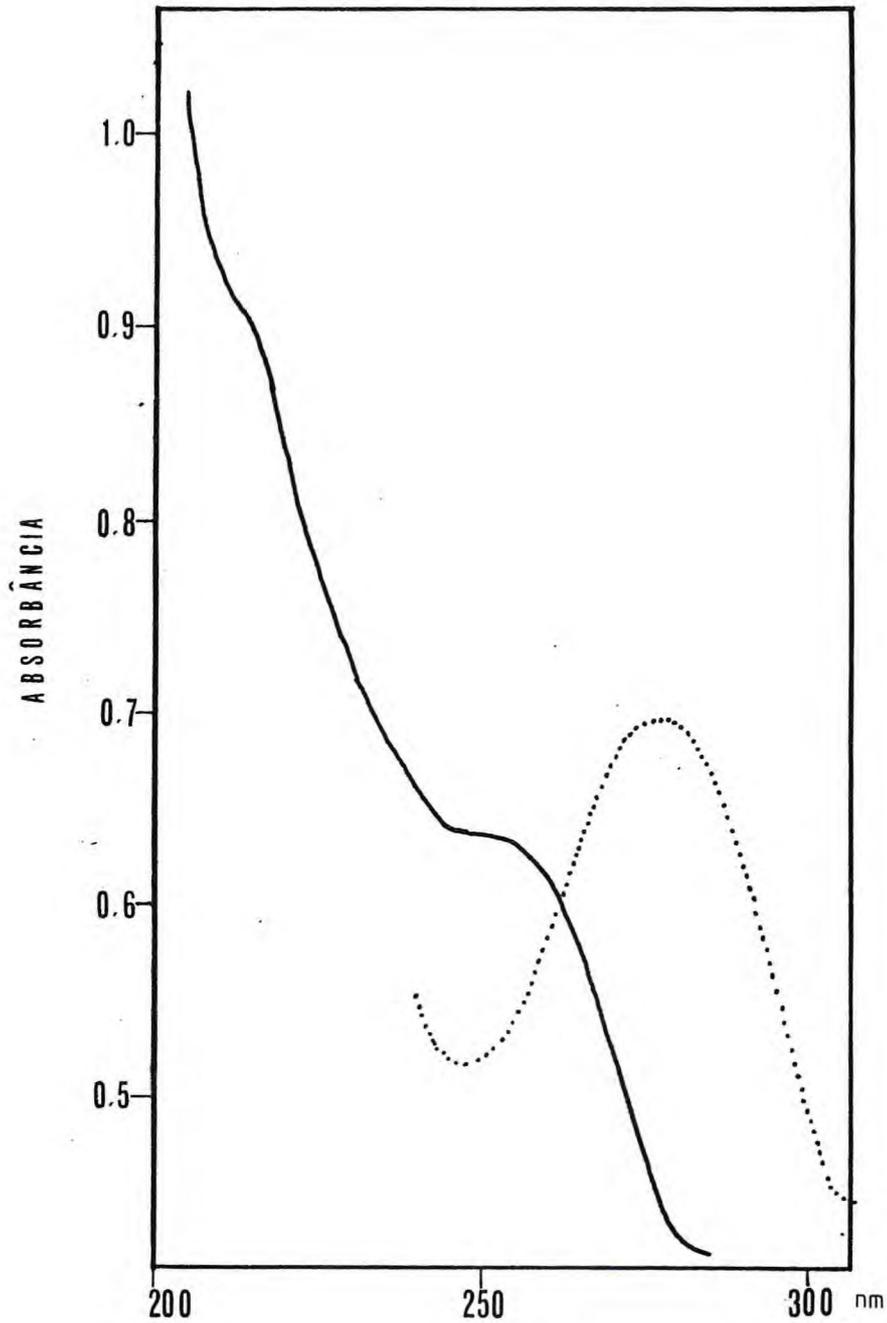


FIGURA 4.4 (b) - Espectro eletrônico, em solução aquosa, na região do ultravioleta do complexo $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{ETS}^{3-}$ (..... ligante livre, em etanol)

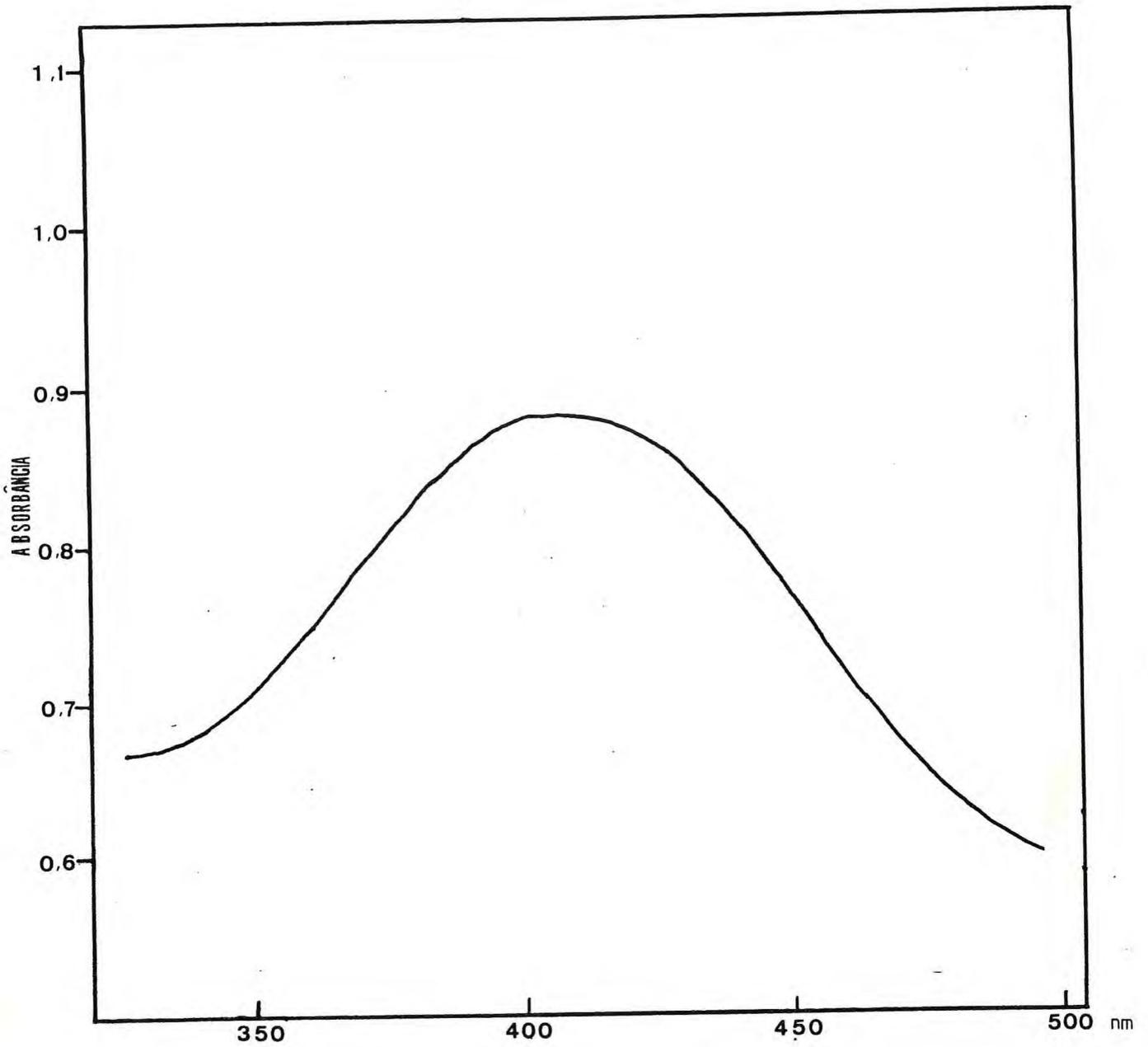


FIGURA 4.5 (a) - Espectro eletrônico, em solução aquosa, na região do visível, do complexo $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{ADT}-4^{3-}$

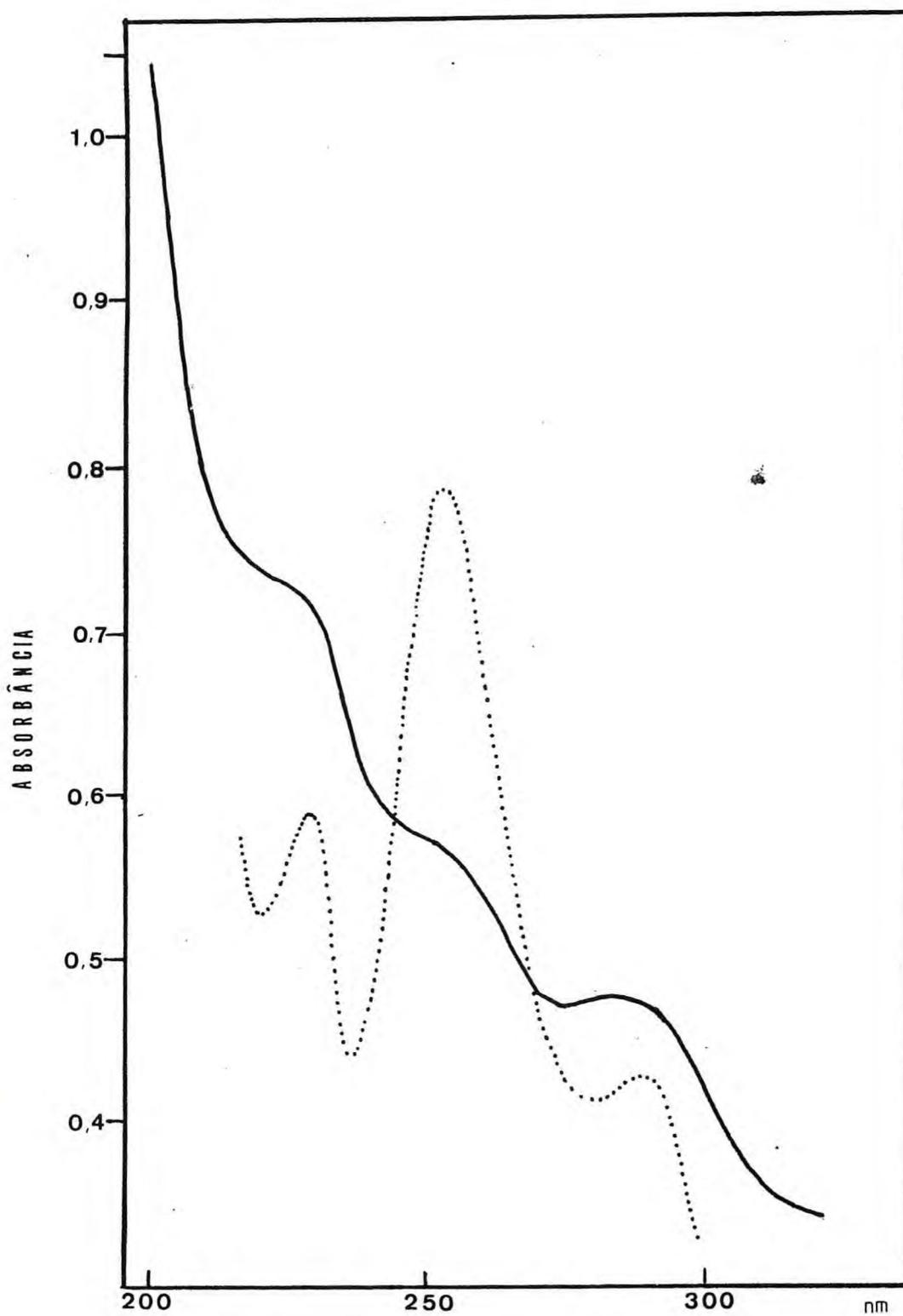


FIGURA 4.5 (b) - Espectro eletrônico, em solução aquosa, na região do ultravioleta, do complexo $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{ADT-4}^{3-}$ (..... ligante livre, em etanol)

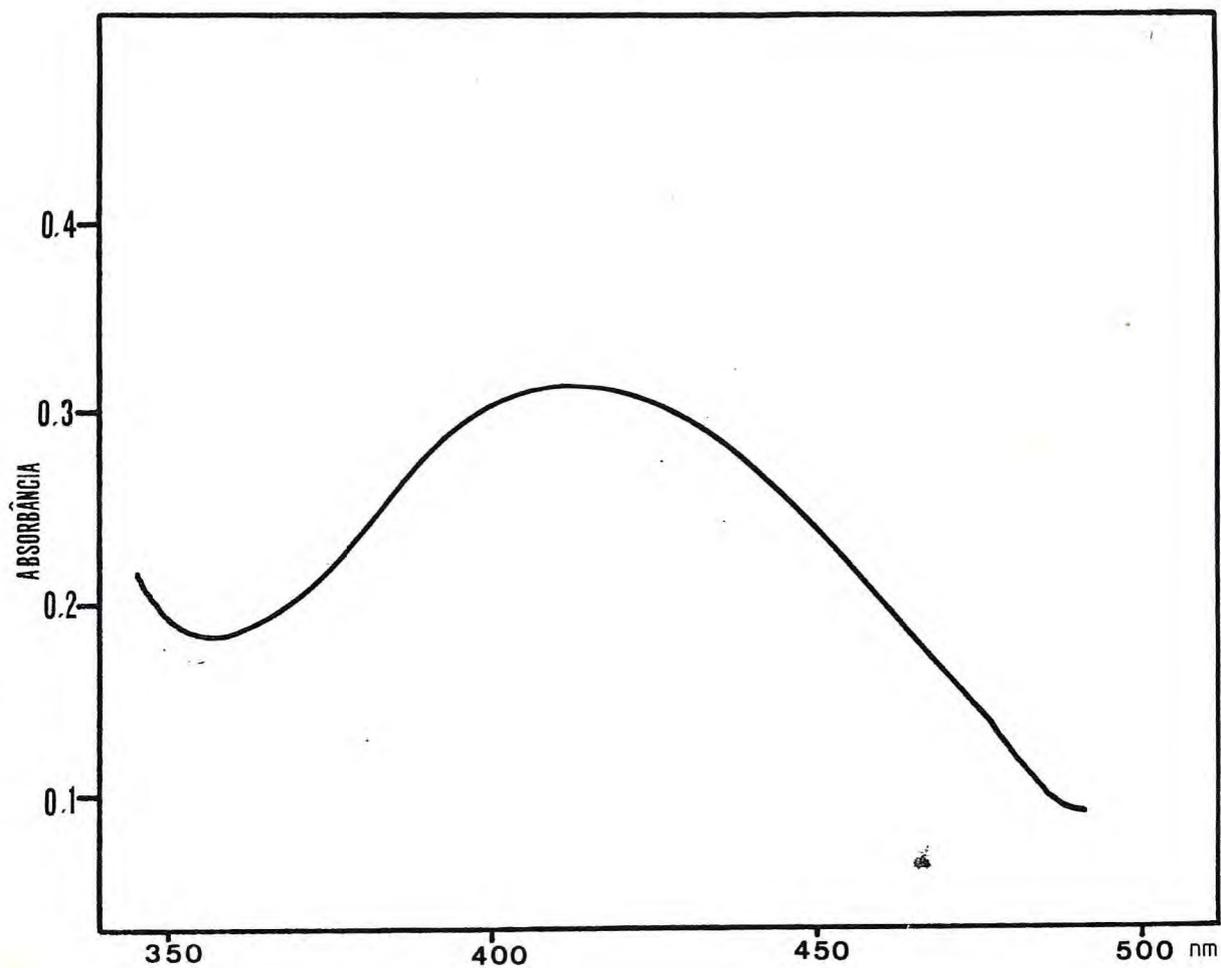


FIGURA 4.6 (a) - Espectro eletrônico, em solução aquosa, na região do visível, do complexo $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{TU}^{3-}$.

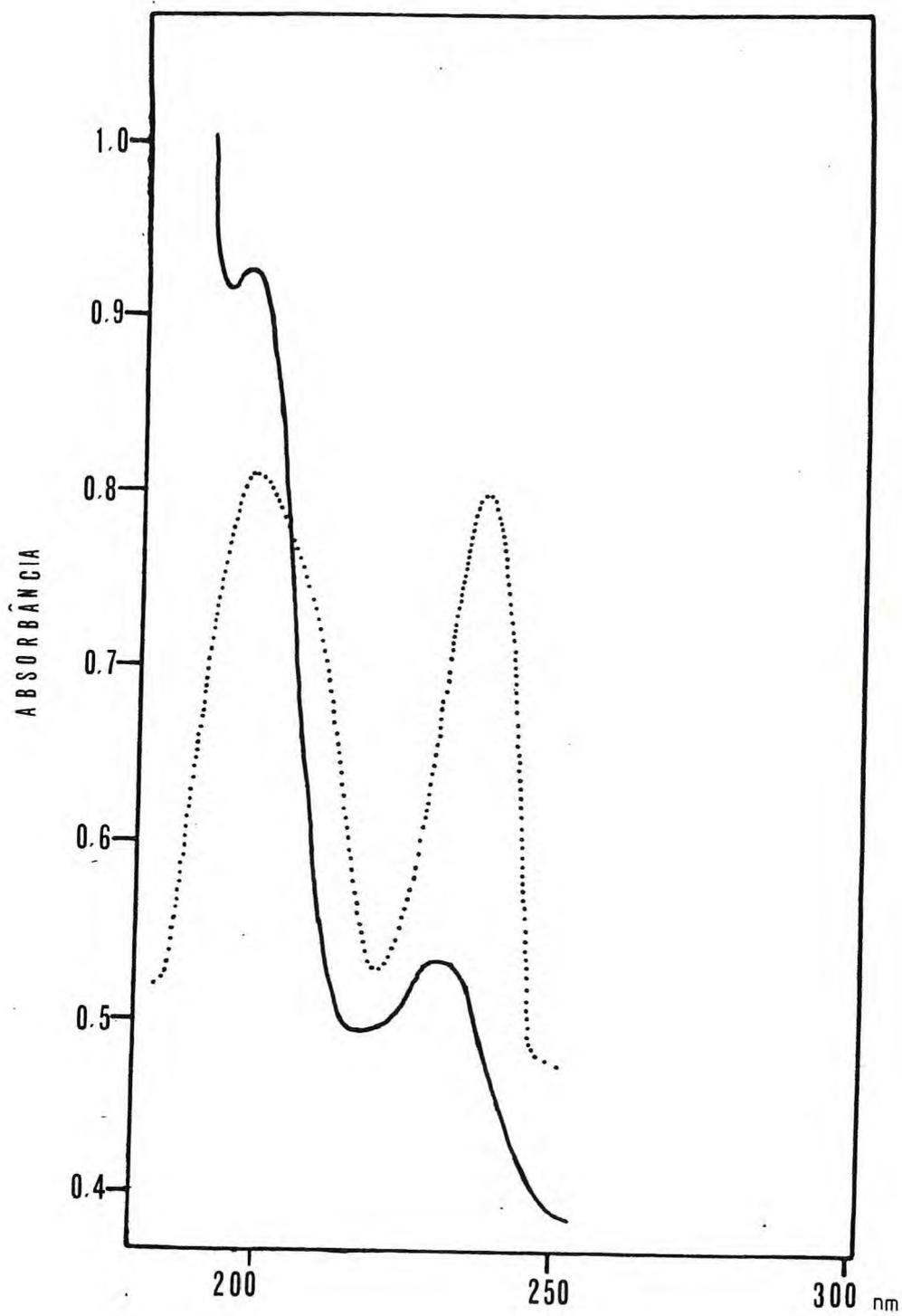


FIGURA 4.6 (b) - Espectro eletrônico, em solução aquosa, na região do ultravioleta, do complexo $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{TU}^{3-}$ (..... ligante livre)

Transições d-d

No íon complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{3-}$, ocorre um abaixamento de simetria de O_h para C_{4V} quando se tem L diferente de CN^- e considera-se a micro-simetria do íon complexo. De acordo com os diagramas de correlação de O_h para C_{4V} , os orbitais t_{2g} desdobram-se em e e b_2 , enquanto que os orbitais e_g desdobram-se em a_1 e b_1 , como mostra a FIGURA 4.7.

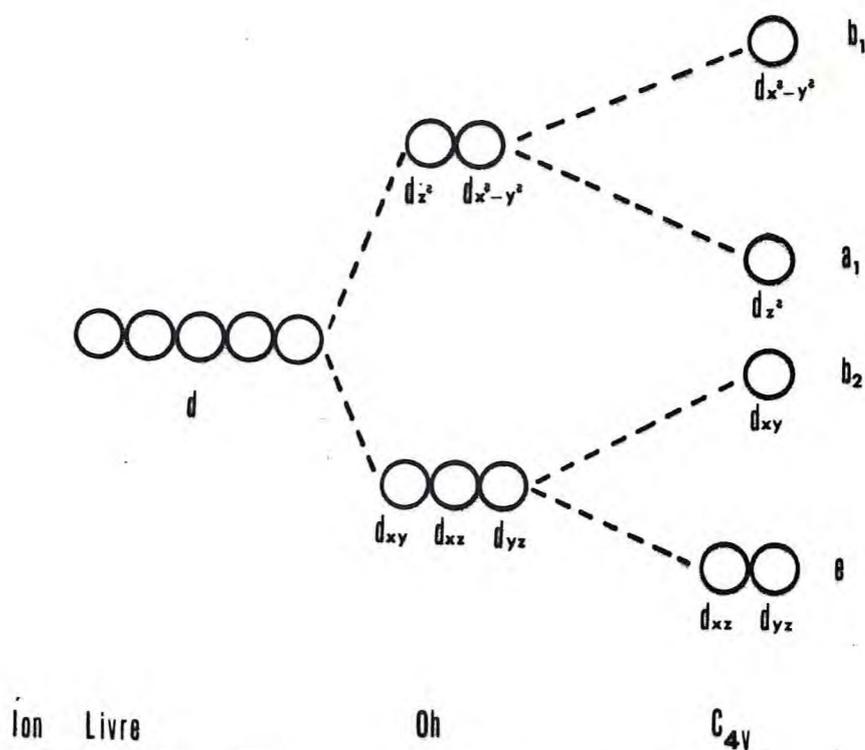


FIGURA 4.7 - Desdobramento dos orbitais d em campos de simetria O_h e C_{4V} , com alongamento axial.

As energias desses orbitais^{59,61} são dadas por:

$$E(a_1) = \varepsilon_o + 6D_q - 2D_s - D_t$$

$$E(b_1) = \varepsilon_o + 6D_q - 2D_s - D_t$$

$$E(b_2) = \varepsilon_o - 4D_q + 2D_s - D_t$$

$$E(\ell) = \varepsilon_o - 4D_q - D_s + D_t$$

onde ε_o é uma constante, D_q é o parâmetro determinado pelo desdobramento dos orbitais d em um campo perfeitamente octaédrico e D_s e D_t referem-se ao grau e natureza da distorção nos íons de simetria octaédrica. Os sinais e grandezas de D_s e D_t dependem da natureza da distorção tetragonal sofrida pelo octaedro, sendo que D_t está diretamente relacionado com a distorção tetragonal ao longo do eixo Z. Para uma forte desestabilização axial do orbital a_1 , D_t é negativo e positivo para uma perturbação que resulte em uma estabilização do orbital a_1 em relação aos orbitais eg na simetria Oh. Desde que o orbital a_1 está orientado ao longo do eixo do C_4 (FIGURA 4.8), esse poderá possuir maior ou menor energia em relação ao orbital b_1 , acarretando portanto uma desestabilização por compressão axial ou estabilização por alongamento axial. Isto é, a medida em que a força do campo do ligante L cresce, aproximando-se da força do campo dos cianetos, D_t cai de valores positivos tendendo a zero. Quando a força do campo do ligante L supera a dos cianetos, D_t assume valores negativos acarretando uma desestabilização axial.

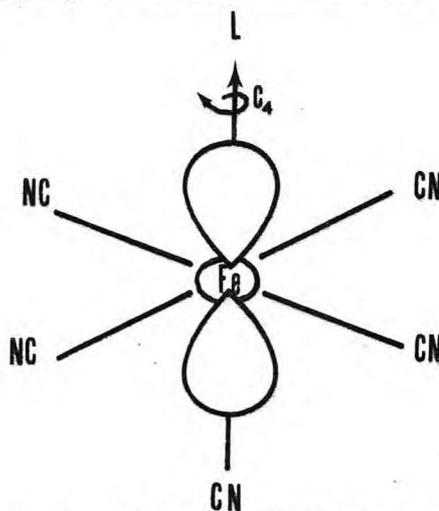


FIGURA 4.8 - Orientação do orbital a_1 em simetria C_{4v} .

Nos íons complexos $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{3-}$, o íon metálico central possui configuração eletrônica $3d^6$, que em campo cristalino tetragonal, apresenta-se como $(e)^4(b_2)^2$ sendo este o estado fundamental que é designado pelo termo 1A_1 . Os estados excitados provenientes das supostas promoções de um elétron da configuração $(e)^4(b_2)^2$ para os orbitais b_1 e a_1 são mostrados abaixo.

| Configuração Eletrônica | Designação |
|-------------------------|------------|
| $e^4 b_2^2$ | 1A_1 |
| $e^4 b_2 b_1$ | 1A_2 |
| $e^4 b_2 a_1$ | 1B_2 |
| $e^3 b_2^2 a_1$ | ${}^1E(1)$ |
| $e^3 b_2^2 b_1$ | ${}^1E(2)$ |

Embora os estados 1A_2 e ${}^1E(1)$ sejam os de energia mais apropriada para a transição eletrônica, conforme ilustra-se na (FIGURA 4.9), apenas a transição designada por ${}^1A_1 \rightarrow {}^1E(1)$ é permitida por simetria.

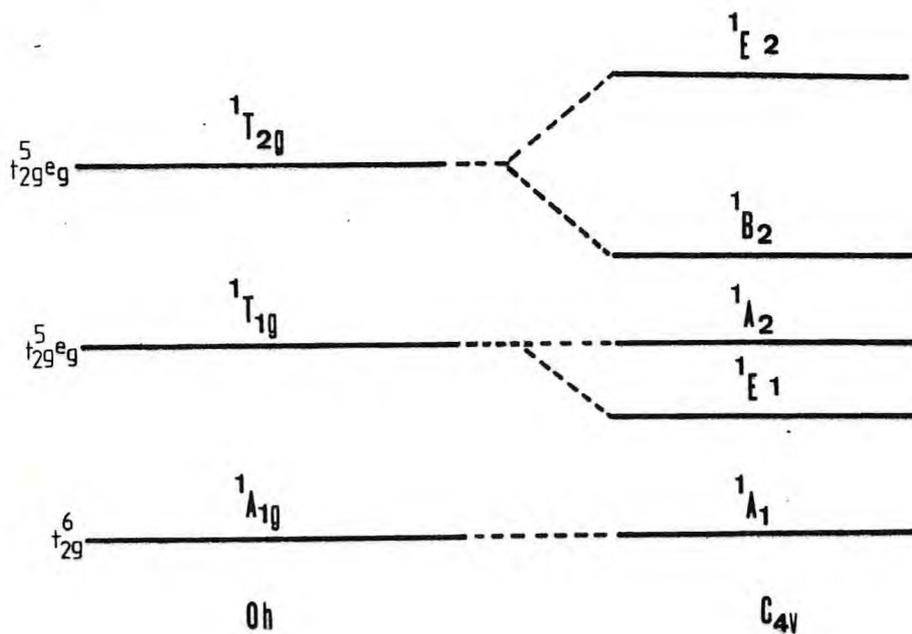


FIGURA 4.9 - Desdobramento dos termos espectroscópicos, para uma simetria C_{4v} , com alongamento axial.

Gray e Ballhausen⁶⁰ investigando os espectros eletrônicos dos íons complexos $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ e $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$, onde os íons metálicos centrais exibem configuração $3d^6$, observaram duas bandas indicativas de transições d-d. Em ambos os casos, foi observado que uma das bandas possuía intensidade apreciavelmente maior que a outra o que os levou a atribuir a banda mais intensa como sendo originada da transição ${}^1A_1 \rightarrow {}^1E(1)$ por esta não sofrer restrições quanto as regras de seleção, para espectroscopia eletrônica. A outra banda, menos intensa, foi atribuída à transição ${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_2$ fundamentados no fato de que o comprimento da ligação metal-nitrogênio em complexos da primeira série de transição contendo o enlace M - NO varia da faixa de 1,57 a 1,77 Å enquanto que o comprimento das ligações metal-carbono em complexos contendo o enlace M - CN são da ordem de 1,9 Å. Desta forma a menor distância M - NO, se presente em cianonitrosil metálicos, resultariam em uma forte desestabilização axial ($D_t < 0$), o que resultaria numa estabilização do estado excitado 1A_2 , fazendo com que a transição ${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_2$ seja observada embora proibida por simetria.

Em outros cianoferratos²⁰ tendo como ligantes; sulfóxidos, N-heterocíclicos e aminas, que são ligantes de campo mais fraco que os cianetos, é esperado haver um alongamento axial resultando em uma estabilização axial ($D_t > 0$). Isto resultaria em uma estabilização do estado excitado ${}^1E(1)$ e não mais seria esperado uma energia apropriada para a transição ${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_2$. Por esta análise, a banda d - d observada nos espectros dos compostos de pentacianoferrato(II) com os ligantes n-butil sulfóxido, metil fenil sulfóxido, etileno sulfito e tiouréia pode ser atribuída à transição ${}^1A_1 \rightarrow {}^1E(1)$.

As energias das transições ${}^1A_1 \rightarrow {}^1E(1)$ e ${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_2$ são dadas por⁶¹.

$$E({}^1A_1 \rightarrow {}^1E(1)) = 10D_q - \left(\frac{35}{4}\right)D_t - C \quad (2.1)$$

$$E({}^1A_1 \rightarrow {}^1A_2) = 10D_q - C \quad (2.2)$$

A diferença entre essas energias nos diz do grau de distorção tetragonal no campo cristalino e pode ser calculada como:

$$E ({}^1A_1 \rightarrow {}^1E_{(1)}) - E ({}^1A_1 \rightarrow {}^1A_2) = -\frac{35}{4} D_t \quad (2.3)$$

onde o parâmetro D_t se relaciona com a diferença entre o parâmetro D_q no plano xy e os parâmetros D_q ao longo do eixo z do octaédro distorcido.

Toma³⁸, baseado nos trabalhos de Wentworth e Piper⁶¹, mostrou que para os complexos do tipo $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{3-}$, D_t pode ser aproximado por:

$$D_t = 2/7 (D_q^{xy} - D_q^{z+}) \quad (2.4)$$

estando D_q^{xy} relacionado aos cianetos e D_q^{z+} ao ligante L. Desta forma, o valor de D_t poderia ser avaliado a partir dos espectros eletrônicos se nesses, além da banda representativa da transição ${}^1A_1 \rightarrow {}^1E_{(1)}$ que conhecemos sua energia, observássemos também a transição ${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_2$. Embora se possa, em uma primeira aproximação, assumir a energia dessa transição igual a energia da transição ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ no hexacianoferrato(II) cujo valor é 31,0kk, e aplica-lo ao cálculo de D_t utilizando a equação (2.3), Wentworth e Piper⁶¹ consideraram a obtenção de valores de D_t mais consistentes quando a energia da transição ${}^1A_1 \rightarrow {}^1E_{(1)}$ é aproximada pela média aritmética da energia da banda d-d observada nos espectros e a energia da transição ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ do íon hexacionoferrato(II). Por essa análise.

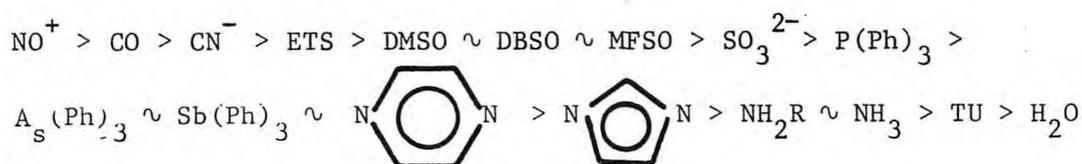
$$D_t = \frac{4}{35} \left(31,0 - \frac{31,0 + v_{\text{obs}}}{2} \right) \quad (2.5)$$

com base nessas considerações, pode-se calcular os valores de D_t pela equação (2.5) e D_q^{z+} pela equação (2.4), assumindo-se para D_q^{xy} o mesmo valor que o do hexacionoferrato(II). Esses valores estão relacionados na TABELA 4.3.

TABELA 4.3 - Valores dos Parâmetros Dt e Dq^{z+} para Complexos $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{3-}$

| $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ | vobs (kK) | Dt (kK) | Dq^{Lig} (kK) |
|---|-----------|---------|------------------------|
| CN^- | 31,00 | 0 | 3,22 |
| ETS | 29,85 | 0,066 | 2,99 |
| DBSO | 28,41 | 0,148 | 2,70 |
| MFSO | 28,41 | 0,148 | 2,70 |
| TU | 24,51 | 0,370 | 1,92 |

Embora esses resultados sejam, em termos absolutos, passíveis de erros em razão das aproximações no método de cálculos, são coerentes com uma série espectroquímica sugerida por Toma⁽²⁰⁾, a qual transcreve-se incluindo-se os ligantes estudados neste trabalho.



TRANSIÇÕES DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA

A banda em 408 nm que apresenta-se no espectro do íon pentaciano(aldritol-4)ferrato(II) foi atribuída como sendo uma transição de transferência de carga baseando-se nos fatos de que: a mesma não apresentou-se no espectro do ligante livre ou no espectro do íon complexo de partida $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{3-}$; a sua intensidade é bastante elevada, ao contrário do que seria esperado se fosse uma transição d-d, proibida por Laporte; a banda mostrou-se muito sensível a natureza do solvente, haja visto seu deslocamento para 445 nm no espectro obtido em solução 30% etanol-água.

Para que haja ocorrência de transição de transferência de carga devem existir orbitais de simetria apropriadas no ligante e no metal,

cujas energias não sejam muito diferentes, e o grau de recobrimento não seja nulo.

A transição mais provável, no caso em particular, é a do tipo $d\pi \rightarrow p\pi^*$, tendo-se em vista que os elétrons de valência do íon pentacianoferrato(II) encontram-se em orbitais de simetria π e os orbitais desocupados de menor energia dos ligantes N-heterocíclicos também possuem simetria π .

Se considerarmos a simetria total do íon pentaciano (aldritiol-4) ferrato(II), a transformação dos orbitais devem ocorrer de acordo com as representações do grupo C_{2V} .

Utilizando um diagrama simplificado de orbitais moleculares para complexos de pentacianoferrato(II) com ligantes aromáticos N-heterocíclicos^{35,62-64}, pode-se mostrar as possíveis interações entre os orbitais, tendo-se em vista que: os orbitais π do ligante N-heterocíclico transformam-se de acordo com as representações A_2 e B_2 , no grupo C_{2V} e os orbitais d do metal, transformam-se de acordo com as representações A_2 ($dx^2 - y^2$), A_1 (dz^2), B_1 (dxz), A_2 (dxy) e B_2 (dyz). A figura 4.10 ilustra um diagrama simplificado para as possíveis interações entre esses orbitais.

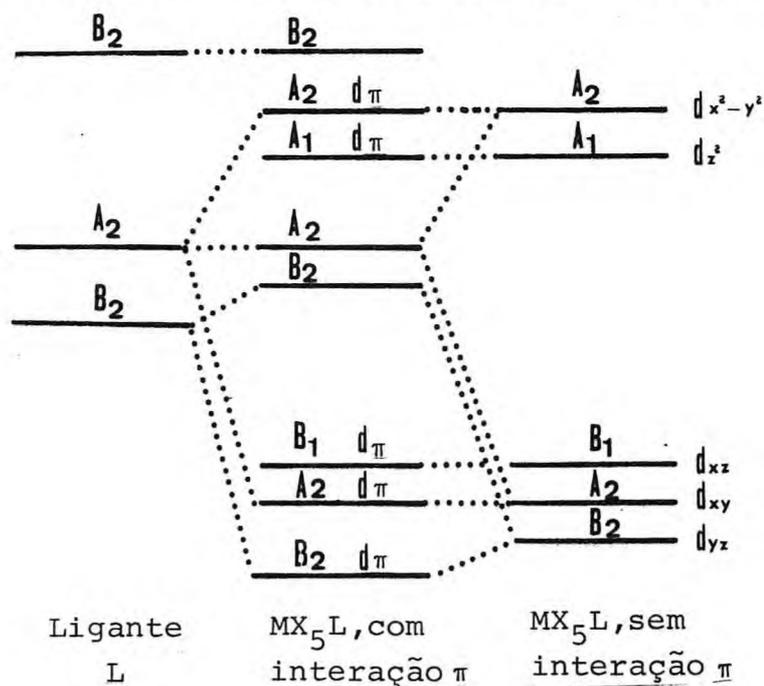
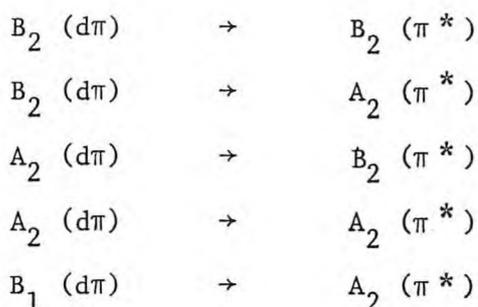


FIGURA 4.10 - Diagrama de orbitais moleculares, simplificado, para complexos do tipo $Fe(CN)_5L^{3-}$, $L = N$ -heterocíclicos.

Numa simetria C_{2V} todas as transições, exceto $A_2 \rightarrow A_1$ e $B_2 \rightarrow B_1$ são permitidas por simetria. Então podemos listar como possíveis, as transições dos orbitais populados do metal para os orbitais desocupados, do ligante, possuidores de energia apropriada como as dos tipos:



Segundo Ford^{63,64} as transições $B_2(d\pi) \rightarrow A_2(\pi^*)$, $A_2(d\pi) \rightarrow A_2(\pi^*)$ e $B_1(d\pi) \rightarrow A_2(\pi^*)$ são de baixa probabilidade devido o orbital de simetria A_2 do ligante apresentar um nó na posição para. Isto tornaria as transições pouco sensíveis à natureza do substituinte na posição para, o que não tem sido observado na série de compostos, dessa classe, estudados por Toma e Malin^{19,38}.

Dentre as duas possíveis transições restantes, a mais passiva de atribuições como sendo de origem da banda de transferência de carga observada no complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{ADT-4}]^{3-}$ é a transição $B_2(d\pi) \rightarrow B_2(\pi^*)$ por serem, os orbitais envolvidos, de mesma representação o que confere maior grau de recobrimento⁶⁵.

4.2.2 – Espectros Vibracionais na Região do Infravermelho

As atribuições aos espectros vibracionais na região do infravermelho para os complexos de pentacianoferrato(II) têm-se limitado aos estiramentos CN e FeC e às deformações FeCN. Isto deve-se ao fato de, geralmente, as bandas de estiramento FeL, que seriam de grande valia no estudo de correlação entre os espectros dos complexos e dos ligantes livres, apresentarem-se com baixas intensidades e localizações, às vezes, inconvenientes

a estudos mais elucidativos, posto que são frequentemente encobertas por bandas mais intensas e, provavelmente, confundidas com bandas de combinação e sobretons.

Sabe-se que numa simetria C_{4V} , as frequências de estiramento CN (região entre 2.200 e 2.000 cm^{-1}) transformam-se de acordo com as representações $2A_1$, B_1 e E ^{66,67}, sendo que dentre essas apenas a de representação B_1 não é ativa no infravermelho.

Tosi^{66,67} ao realizar estudos espectroscópicos vibracionais no complexo $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ atribuiu as duas bandas em frequências mais altas como sendo do tipo A_1 . A de frequência mais alta, dentre essas, atribuída ao cianeto axial, e a de menor frequência atribuída aos cianetos equatoriais. Uma outra banda de maior intensidade e larga foi atribuída à vibração duplamente degenerada E . As demais bandas de fraca intensidade que, ocasionalmente, tem-se verificado nesta região, foram atribuídas a efeitos isotópicos do ^{13}C dos cianetos.

Nos espectros dos compostos de pentacianoferrato(II) com os ligantes DBSO, ETS, ADT-4 e TU mostrados nas FIGURAS 4.11, 4.12, 4.13 e 4.14, respectivamente, e na FIGURA 4.15 em que se destaca a região de interesse, observa-se, como característica comum, a presença de um ombro ou inflexão em frequências mais altas (2.100 cm^{-1}), na região do estiramento CN, ao qual sugerimos uma atribuição do tipo A_1 , por analogia, envolvendo o cianeto axial. As frequências vibracionais dos cianetos equatoriais, do tipo A_1 e E são provavelmente muito próximas, sendo, portanto, esperado que essas ocorram superpostas originando uma banda larga e assimétrica que assim são observadas nos espectros.

As frequências de estiramentos CN e Fe-C e deformação FeCN são mostradas na TABELA 4.4.

TABELA 4.4 - Frequências Vibracionais de Complexos de Pentacianoferrato(II)
(cm^{-1})

| Complexos | $\nu_{\text{CN}_{\text{ax}}}$ | $\nu_{\text{CN}_{\text{eq}}}$ | $\delta_{\text{Fe-CN}}$ | $\nu_{\text{Fe-C}}$ |
|--|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------|---------------------|
| $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{DBSO}] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ | 2.120(b) | 2.090(s) | 570(M) | 490(W) |
| $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{ADT-4}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ | 2.100(b) | 2.065(s) | 570(W) | 490(?) |
| $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{TU}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ | 2.110(b) | 2.070(b) | 570(W) | - |
| | | 2.050(s) | | |
| | | 2.030(b) | | |
| $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{ETS}] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ | 2.120(W) | 2.110(W) | 560(M) | 500(W) |
| | | 2.105(b) | | |
| | | 2.100(s) | | |
| | | 2.080(b) | | |

(b) - ombro ou inflexão, (W) - intensidade fraca, (M) - intensidade média, (s) - intensidade forte, (?) - banda fraca e duvidosa. Os valores que se referem a $\nu_{\text{CN}_{\text{ax}}}$ e $\nu_{\text{CN}_{\text{eq}}}$ foram obtidos dos espectros expandidos.

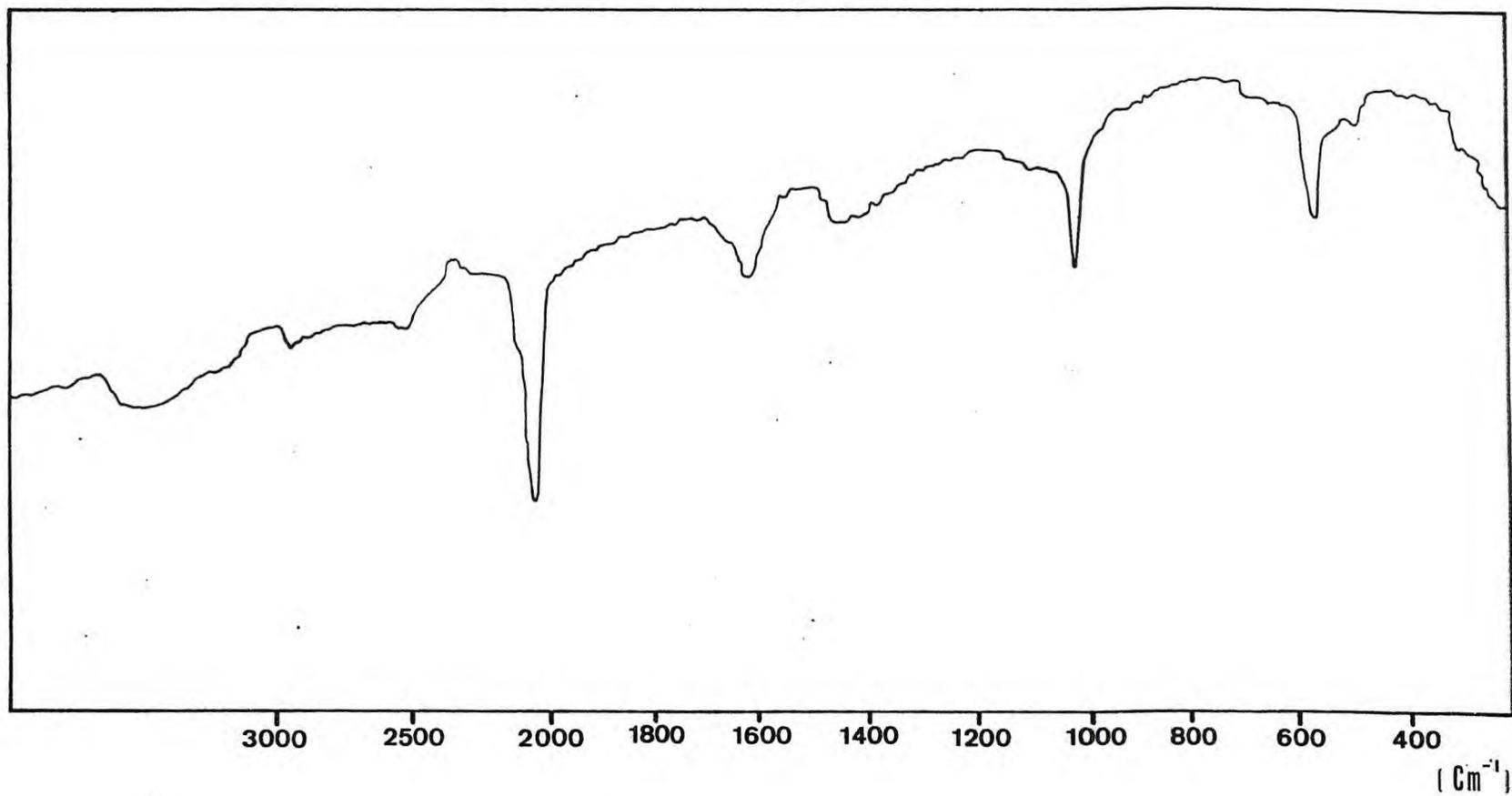


FIGURA 4.11 - Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo de pentacianoferrato(II) como n-butil sulfóxido, em pastilha de KBr.

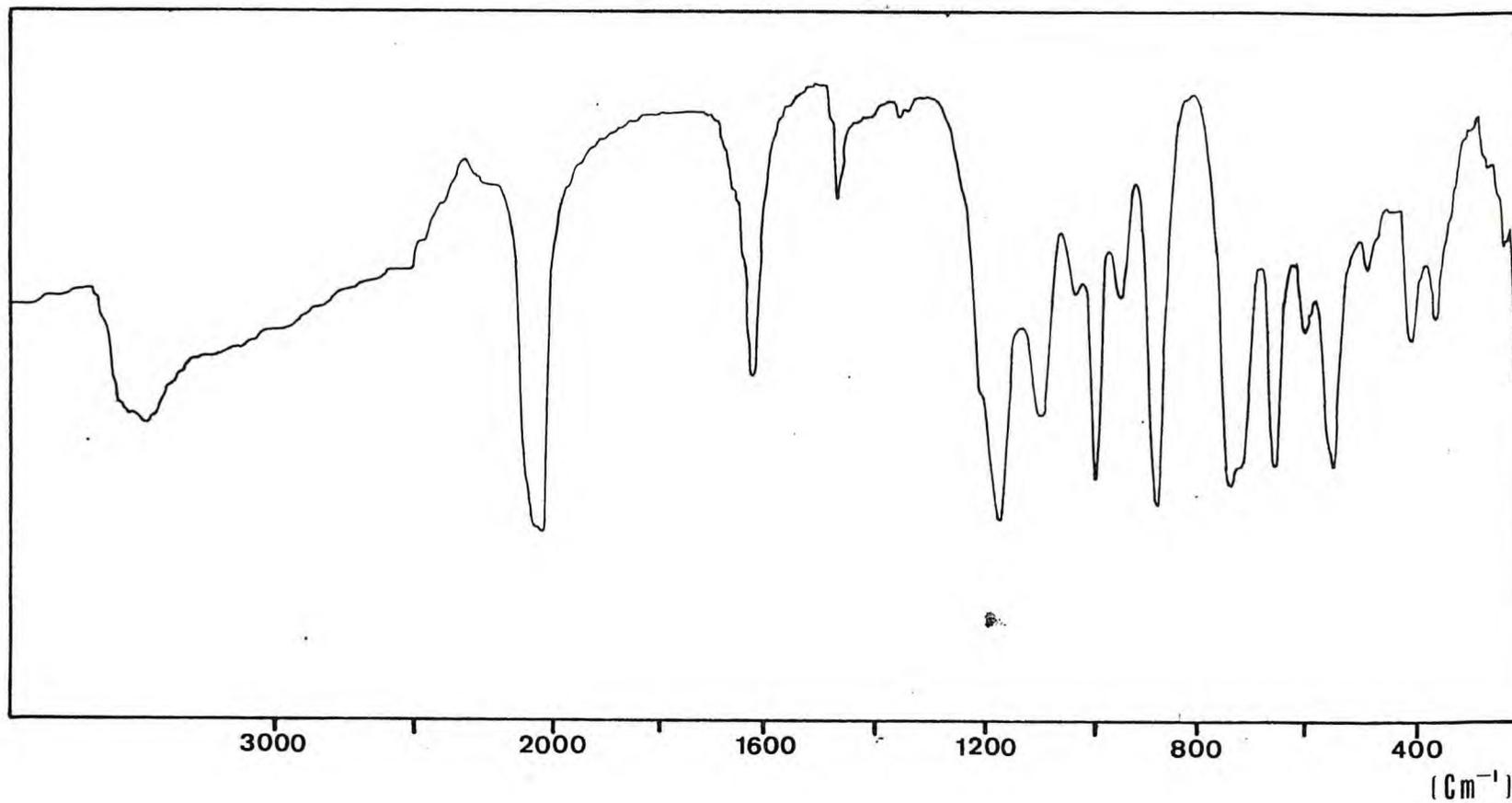


FIGURA 4.12 - Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo de pentacianoferrato(II) com o etileno sulfito, em pastilha de KBr.

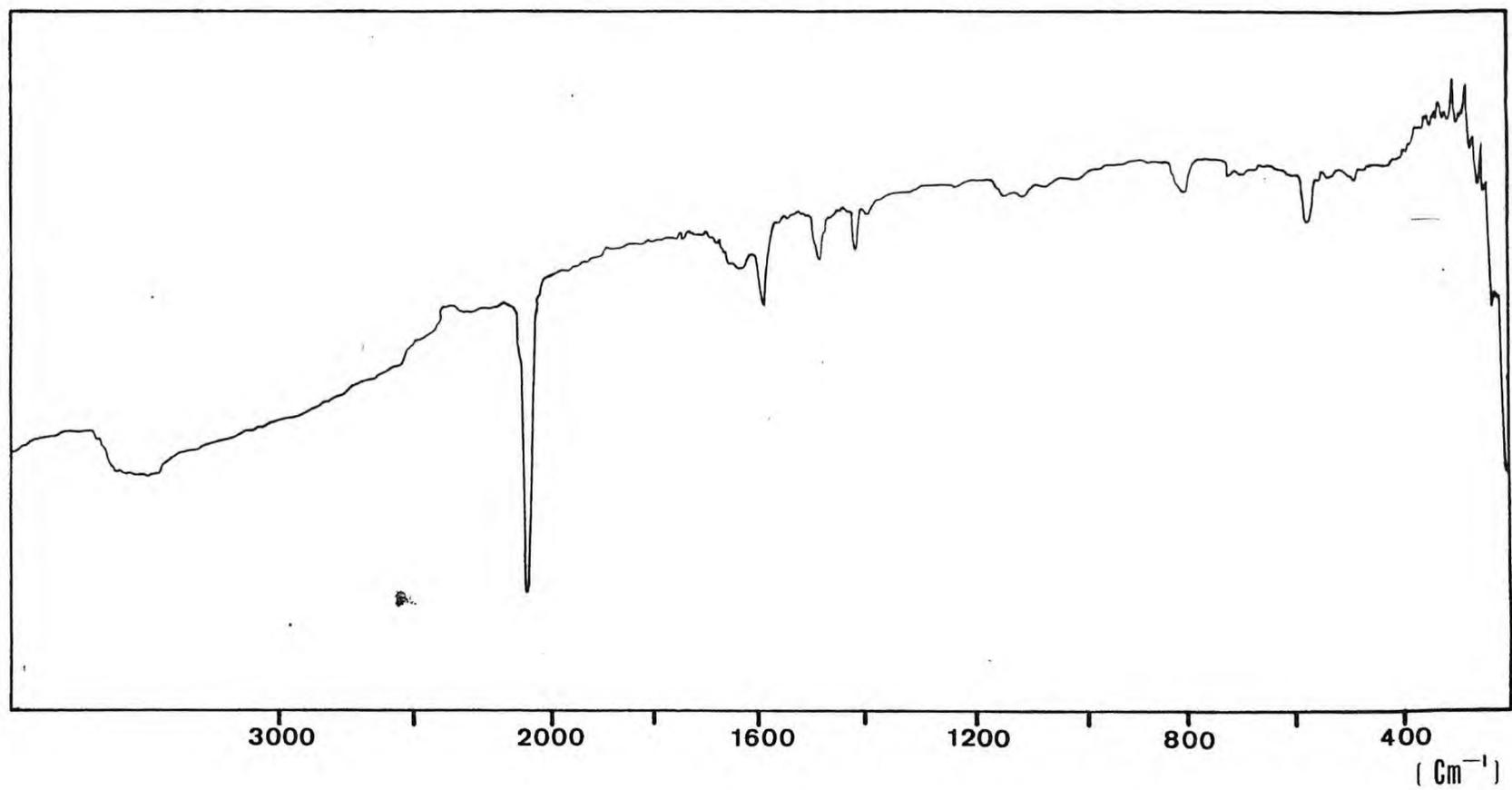


FIGURA 4.13 - Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo de pentacianoferrato(II) com o aldritol-4, em pastilha de KBr.

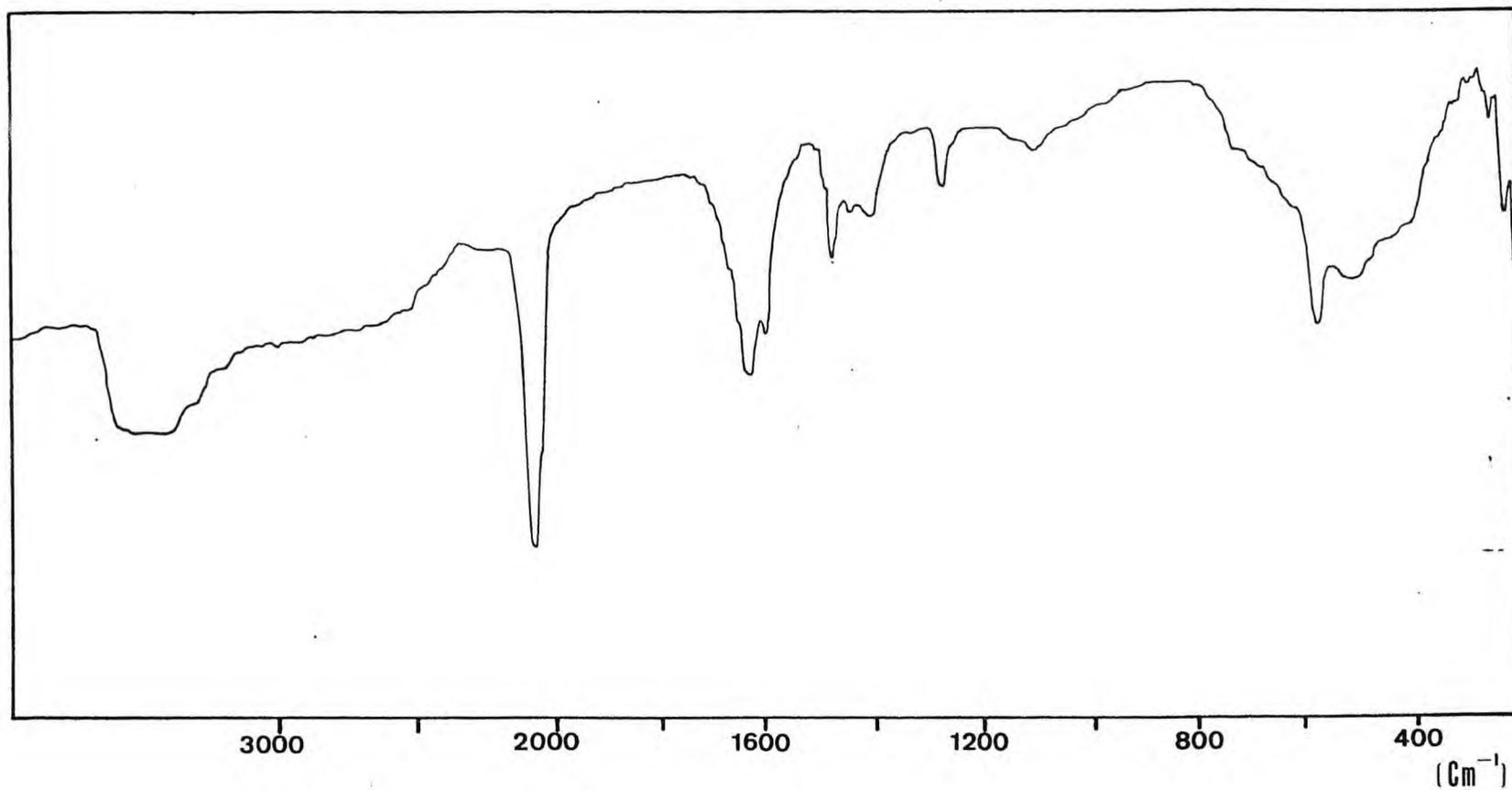


FIGURA 4.14 - Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo de pentacianoferrato(II) com a tiouréia, em pastilha de KBr.

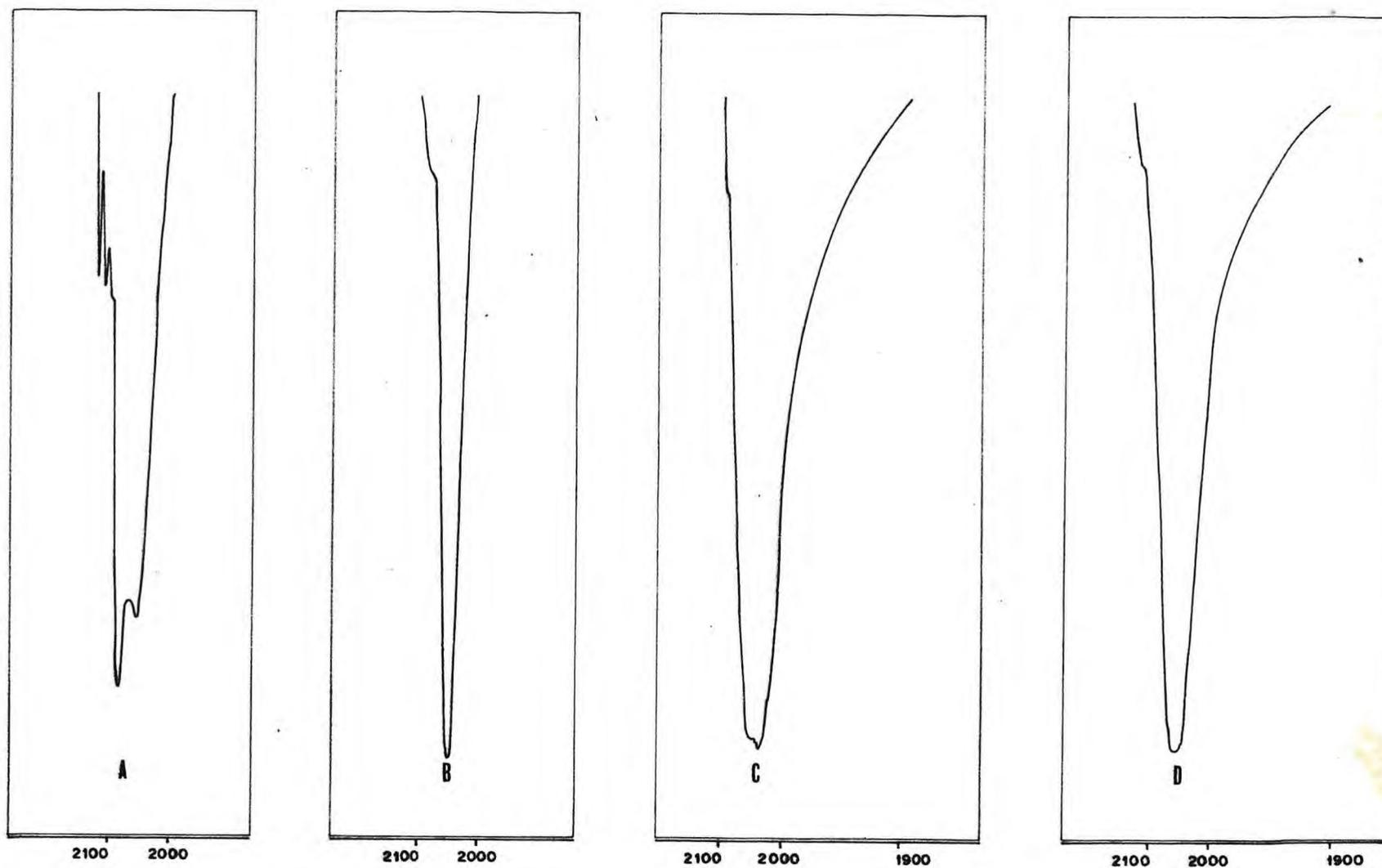
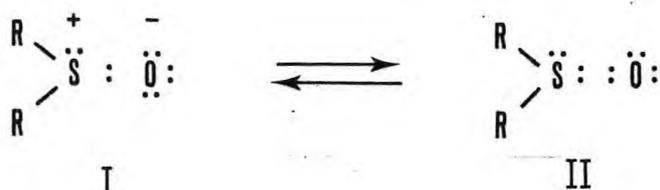


FIGURA 4.15 - Espectros vibracionais na região do infravermelho de complexos $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, emulsão em nujol: (A) L = etileno sulfito, (B) L = aldritol-4, (C) L = tiouréia, (D) L = n-butil sulfóxido.

Os ligantes n-butil sulfóxido e etileno sulfito possuem, em potencial, duas possibilidades de coordenação com o íon metálico central, através do enxofre ou do oxigênio. Há várias maneiras pelas quais pode-se atribuir, com um certo grau de certeza, por onde ocorre esta coordenação. A espectroscopia no infravermelho, particularmente os efeitos sobre a frequência de estiramento SO, tem sido usado para este fim. Os espectros dos complexos de pentacianoferrato(II) com esses ligantes forneceram subsídios para uma tentativa de atribuição de coordenação ao íon metálico por um destes átomos doadores.

A ligação S = O é representada por um híbrido de ressonância para o qual as duas estruturas mostradas abaixo contribuem.



Cotton^{68,69} e colaboradores têm feito atribuições a coordenação pelo átomo de enxofre ou oxigênio, em complexos contendo o grupo S=O, baseados nas observações de que: a coordenação através do oxigênio resulta em um decréscimo da ordem de ligação $P\pi \rightarrow d\pi$, em que os orbitais d vazios do enxofre atuam como receptores de pares de elétrons provenientes dos orbitais p do oxigênio. Nestas circunstâncias, deverá haver uma menor contribuição da estrutura (II) para o híbrido de ressonância e, em consequência, a frequência de estiramento SO deverá ocorrer com menores valores.

Se a coordenação se dá através do enxofre, a densidade eletrônica dos orbitais p do átomo de oxigênio não será afetada como anteriormente, e a ligação entre o átomo de enxofre e o íon metálico central deve contribuir para o aumento da ordem de ligação $P\pi \rightarrow d\pi$, favorecendo a uma maior contribuição da estrutura(II) para o híbrido de ressonância e, consequentemente a frequência de estiramento SO deverá ocorrer com valores maiores.

Currier e Weber⁷⁰, baseados nesta análise, não tiveram maiores dificuldades na atribuição das frequências de estiramento SO em compostos de

metais de transição com sulfóxidos, inclusive o n-butil sulfóxido, confirmando que a coordenação pelo oxigênio ou pelo enxofre provoca o deslocamento da frequência de estiramento SO para valores menores e maiores, respectivamente. Entretanto, Toma⁴⁹ e Senoff⁷¹ observaram que, em complexos de pentacianoferrato(II) e pentaminrutênio(II), a frequência de estiramento SO permanece praticamente inalterada em relação ao espectro do ligante livre. Este fenômeno foi também observado, ao analisar-se os espectros dos complexos de pentacianoferrato(II) com os ligantes DBSO e ETS, portadores do grupo S = O, conforme mostra-se, para fins de comparação, juntamente com outros compostos da TABELA 4.5.

Uma justificativa para o quase nulo deslocamento da frequência de estiramento SO em compostos de pentacianoferrato(II) com sulfóxidos, em que a coordenação se dá pelo enxofre, pode ser obtida a partir das observações de Reynolds⁷³, segundo as quais as estruturas(I) e (II) mostradas a seguir, contribuem para o híbrido de ressonância na interação metal-enxofre.

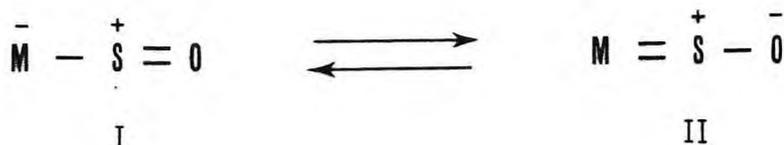


TABELA 4.5 - Frequências Vibracionais do Grupo S = O em Ligantes Coordenados ao $\text{Fe}(\text{CN})_5^{3-}$.

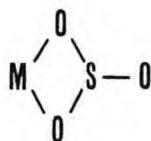
| Composto | $\nu \text{ SO}(\text{cm}^{-1})$ | Posição de Coordenação | Referência |
|--|----------------------------------|------------------------|------------|
| DMSO | 1045 | - | 49 |
| $ \text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO} (\text{ClO}_3)_3$ | 937 | Oxigênio | 68 |
| Trans- $ \text{PdCl}_2(\text{DMSO})_2 $ | 1116 | Enxofre | 68 |
| $\text{Na}_3 \text{Fe}(\text{CN})_5\text{DMSO} .2\text{H}_2\text{O}$ | 1070 | Enxofre | 49 |
| $ \text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO} (\text{PF}_6)_2$ | 1045 | Enxofre ^a | 71, 72, 79 |
| DBSO | 1025 | - | E.T |
| $\text{Na}_3 \text{Fe}(\text{CN})_5\text{DBSO} .5\text{H}_2\text{O}$ | 1025 | Enxofre | E.T |
| ETS | 1190 | - | E.T |
| $\text{Na}_3 \text{Fe}(\text{CN})_5\text{ETS} .7\text{H}_2\text{O}$ | 1185 | Enxofre | E.T |

a - MARCH e FERGUSON comprovaram esta atribuição por difratometria de raio X. (ref. 72)

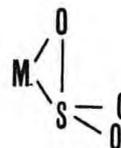
E.T - Este Trabalho

Atribui-se uma maior contribuição da estrutura(II) para o híbrido de ressonância, devido à interação π oriunda dos orbitais d do metal, e dos orbitais d vazios do enxofre. Isto implica numa menor ordem da ligação SO, acarretando, portanto, uma diminuição na frequência de estiramento SO. Logo, esse efeito opõe-se ao analisado anteriormente, com respeito a ligação σ metal-enxofre, o que explica um pequeno ou nulo deslocamento da frequência de estiramento SO. Por essa análise pode-se interpretar tal fenômeno como uma evidência de interações de "back-donation", provenientes da interação $d\pi - d\pi$ metal-enxofre, nos complexos de pentacianoferrato(II), com ligantes portadores do grupo SO. Isso é consistente com o fato de que os cianetos, fortes doadores π , ligados ao ferro(II) no íon pentacianoferrato(II), reduzem o caráter ácido de Lewis do íon metálico central, tornando-o, pois, um doador em potencial.

Newman e Powel⁷⁴ sugerem uma divisão dos compostos de metais de transição, com o íon sulfito, em três classes: uma que enquadra os sulfitos duplos, entre os quais se encontram compostos do tipo $M' M'' (SO_3)_2$ com $M' = NH_4^+$ ou um metal alcalino e $M'' = Zn, Cd, Fe, Mn, Co, Ni, Mg$; e compostos do tipo $M' M'' SO_3$ onde $M' = NH_4^+$ ou um metal alcalino e $M'' = Cu$. A segunda classe é constituída por complexos formados com o íon sulfito monodentado, do tipo $(NH_4)_2 |Hg(SO_3)_2|$, $Na_6 |Pd(SO_3)_4| \cdot 2H_2O$, $K_3 |Rh(NH_3)_3 (SO_3)_3| \cdot 3H_2O$ e $|Co(NH_3)_5 SO_3|Cl$. Na terceira classe estão os compostos com o íon sulfito bidentado, cujas estruturas, abaixo ilustradas, foram propostas por Sidgwick⁷⁵.



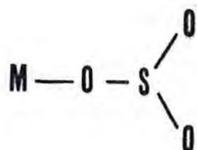
I



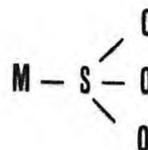
II

Sendo o íon pentacianoferrato(II) tipicamente monocoordenativo, uma aproximação, em análise, seria enquadrar o sistema etileno sulfito-

pentacianoferrato(II) na classe dos compostos com sulfito monodentado, em que as estruturas mostradas abaixo seriam possíveis.



I



II

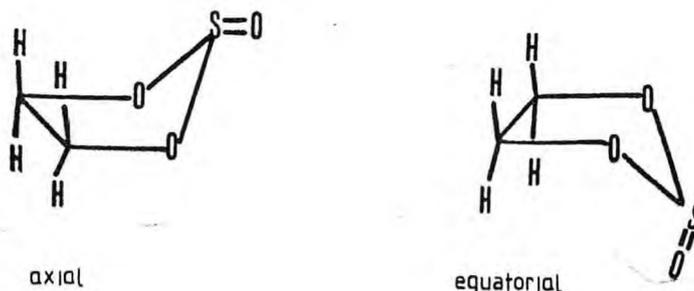
Considerações de evidências de reatividade química e estudos físicos revisados por Earwicker⁷⁶, sugerem, fortemente, que complexos de Pd(II), desse tipo, apresentam a coordenação através do enxofre. Para o grupo SO_3^{2-} coordenado através do enxofre, a simetria C_{3V} é essencialmente preservada. Quatro picos são esperados: dois, a altas frequências, associados com vibrações de estiramento, e dois a baixas frequências, associados com modos de deformação. As vibrações de estiramento deslocam-se para maiores frequências comparadas com o íon livre.

A coordenação através do oxigênio acarreta um abaixamento de simetria para C_s e três vibrações de estiramento são esperadas. Contudo tem-se observado um abaixamento na frequência de um dos estiramentos SO. Como pode-se observar, essa análise baseia-se, fundamentalmente, na já descrita anteriormente para os sulfóxidos, originada nas observações de Cotton e Francis^{68,69}.

O etileno sulfito apresenta uma simetria C_s , em que três vibrações de estiramento são esperadas. A vibração de estiramento $S=O$ ocorre em 1.190cm^{-1} . Esta frequência de estiramento foi observada em 1.185cm^{-1} no complexo $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{ETS}]$. Com base nas observações de Toma⁴⁹ e Senoff⁷¹, discutidas anteriormente neste trabalho, uma atribuição à coordenação através do enxofre seria consistente, posto que o deslocamento da frequência de estiramento $S=O$ apresentou-se apenas de 5cm^{-1} , o que pode inclusive, corresponder ao erro experimental.

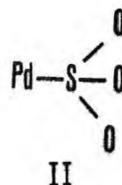
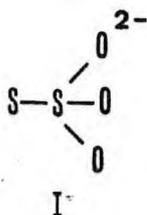
A presença de um ombro em 1.220cm^{-1} no espectro do complexo $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{ETS}]$ (FIGURA 4.14) pode ser atribuída a duas hipóteses. Uma baseia-se nas observações de Dorris⁷⁷, de que em sulfitos cíclicos bandas

em 1.190cm^{-1} e 1.230cm^{-1} são atribuídas às frequências de estiramento $\text{S}=\text{O}$, em posições axial e equatorial, respectivamente, sendo a ligação $\text{S}=\text{O}$ preferida na posição axial⁷⁶.



Entretanto, a baixas temperaturas, o equilíbrio da mistura conformacional favorece a ligação $\text{S}=\text{O}$ na posição equatorial. Tendo a síntese do composto de pentacianoferrato(II) com o etileno sulfito sido realizada a baixas temperaturas, durante o processo de coordenação, pode-se supor o favorecimento da conformação equatorial, justificando assim a presença do ombro em 1.220cm^{-1} . Nesse caso, teríamos a presença do etileno sulfito coordenado ao pentacianoferrato(II) nas duas conformações, axial e equatorial.

A segunda hipótese seria correlacionar a presença do ombro em 1.220cm^{-1} ao espectro⁷⁴ do composto $\text{Na}_6[\text{Pd}(\text{SO}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, em que efeito análogo é observado e comparável ao espectro do BaS_2O_3 , onde são atribuídas as estruturas ilustradas abaixo.



Portanto, por essa hipótese, a presença do ombro em 1.220cm^{-1} reforça a atribuição de coordenação pelo enxofre, no íon complexo pentaciano(etileno sulfito)ferrato(II).

4.2.3 – Espectros de Ressonância Magnética Nuclear (^1H)

Os espectros de RMN(^1H) dos complexos de pentacianoferrato(II) com os ligantes DBSO, MFSO, ETS e ADT-4 foram estudados com o intuito de se obter informações que contribuíssem para reforçar as sugestões de atribuição à interação metal-ligante. As avaliações foram feitas de maneira simples, embora tenham sido de grande valia na especulação em torno de ligações e estruturas.

ESPECTRO DE RMN(^1H) DO COMPLEXO DE PENTACIANOFERRATO(II) COM O ALDRITOL-4

Tem sido observado nos estudos de RMN(^1H) de ligantes N-heterocíclicos coordenados ao pentacianoferrato(II)³⁸, que os prótons em orto são deslocados para campo mais baixo em relação ao espectro do ligante livre, e os prótons em meta são deslocados para campo mais alto. Fatores tais como: anisotropia paramagnética do íon metálico, anisotropia da vizinhança, efeitos indutivos e mesoméricos e "back-donation" têm sido utilizados na tentativa de explicar tais ocorrências.

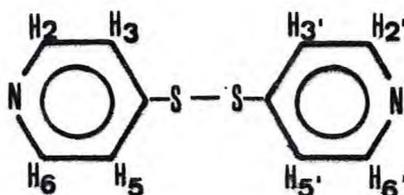
Na (FIGURA 4.16), observa-se o campo induzido direcional às ligações $\text{C} \equiv \text{N}$, em oposição ao campo externo aplicado (H_0), originando, portanto, efeito de proteção sem maiores consequências, devido à posição dos prótons do anel não serem sensíveis a ele. Entretanto, o campo induzido, perpendicular às ligações $\text{C} \equiv \text{N}$, não se opõe ao campo externo (H_0), o que deve acarretar uma desproteção dos prótons em orto, justificando a ocorrência de seus sinais em campo mais baixo. Na posição meta, espera-se um efeito de pouca influência, devido à distância destes prótons em relação aos cianetos.

Os efeitos de proteção previstos, devido à anisotropia paramagnética do íon metálico central, parecem ser superados pelos efeitos da anisotropia diamagnética dos cianetos vizinhos aos prótons em orto.

Com relação aos prótons em meta, ao contrário dos efeitos anisotrópicos do metal e dos cianetos, os efeitos indutivos e mesoméricos atuam,

mesmo que a grandes distâncias, tendo como meio de propagação as próprias ligações químicas. Portanto, o deslocamento químico dos prótons em meta é consistente com um aumento na densidade eletrônica do anel aromático, proveniente de interações de "back-donation" $d\pi(\text{Fe}) \rightarrow p\pi(\text{Lig})$. Isso tem sido constatado nos sistemas pentacianoferrato(II) com ligantes N-heterocíclicos tais como piridina, pirazina e N-metilpirazíno³⁸.

O espectro de RMN(H) do aldritol-4 mostrado na FIGURA 4.17 apresenta dois picos (duplos) atribuídos⁸⁰ aos prótons em orto (2,6) e seus respectivos equivalentes 2', 6' em 8,5 ppm e aos prótons em meta (3,5) e seus respectivos equivalentes 3', 5' em 7.4 ppm.



Como pode ser visto na FIGURA 4.18, o espectro do complexo do pentacianoferrato(II) com o aldritol-4 apresenta quatro conjuntos de picos, aos quais sugere-se as seguintes atribuições:

- a) Os sinais dos prótons 2,6 apresentaram deslocamento químico de 8,9 ppm, ocorrendo em campo mais baixo, em relação ao ligante livre, devido ao efeito da anisotropia dos grupos cianetos vizinhos.
- b) Os sinais dos prótons 3,5 deslocaram-se para campo mais alto (7,2 ppm) posto que se encontram mais distantes do efeito da anisotropia dos cianetos. Embora também estejam distantes, ao ponto de não sofrerem a influência de proteção, resultante dos efeitos de anisotropia paramagnética do

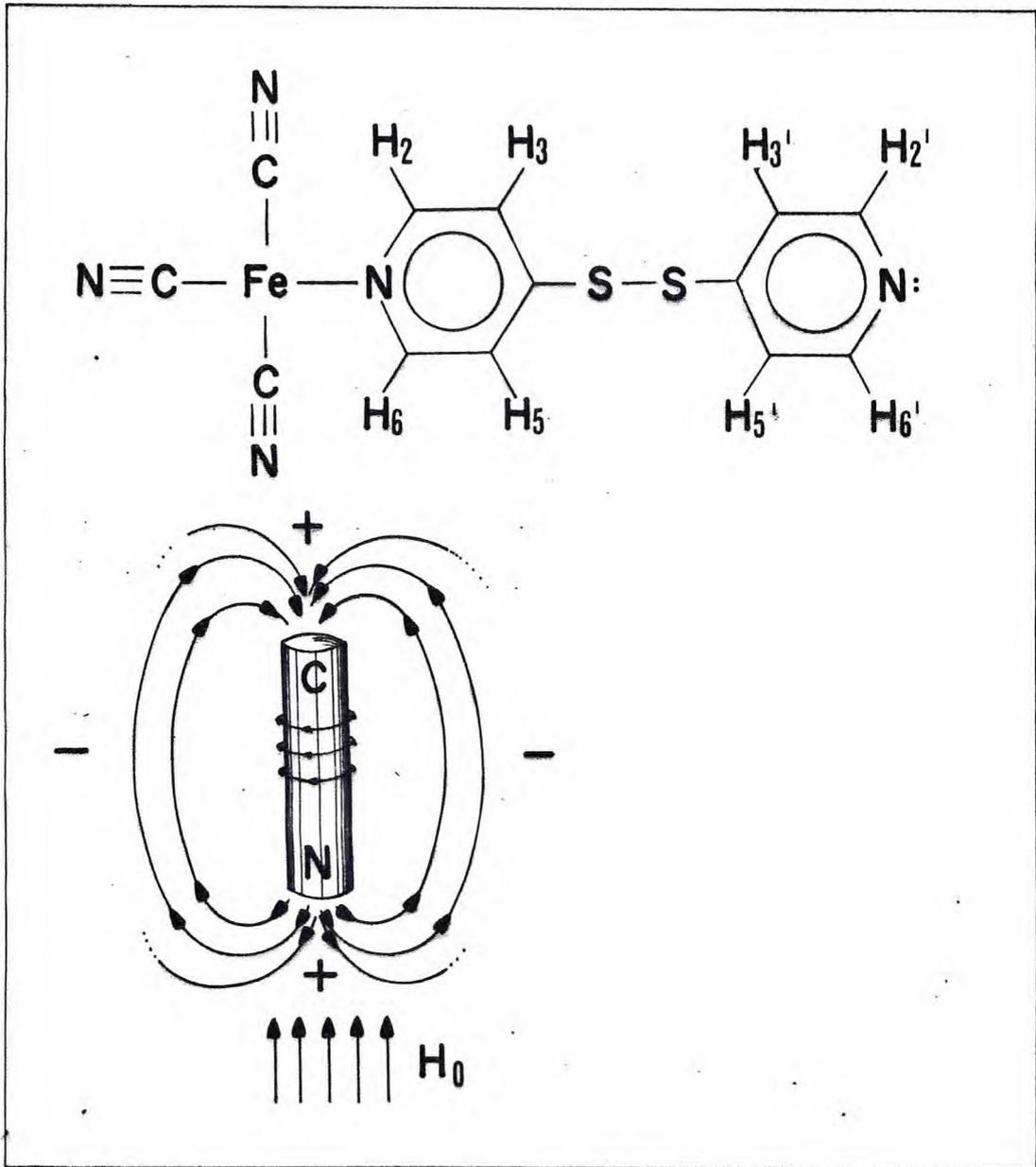


FIGURA 4.16 - Efeitos anisotrópicos da ligação $C \equiv N$ sobre os prótons em orto.

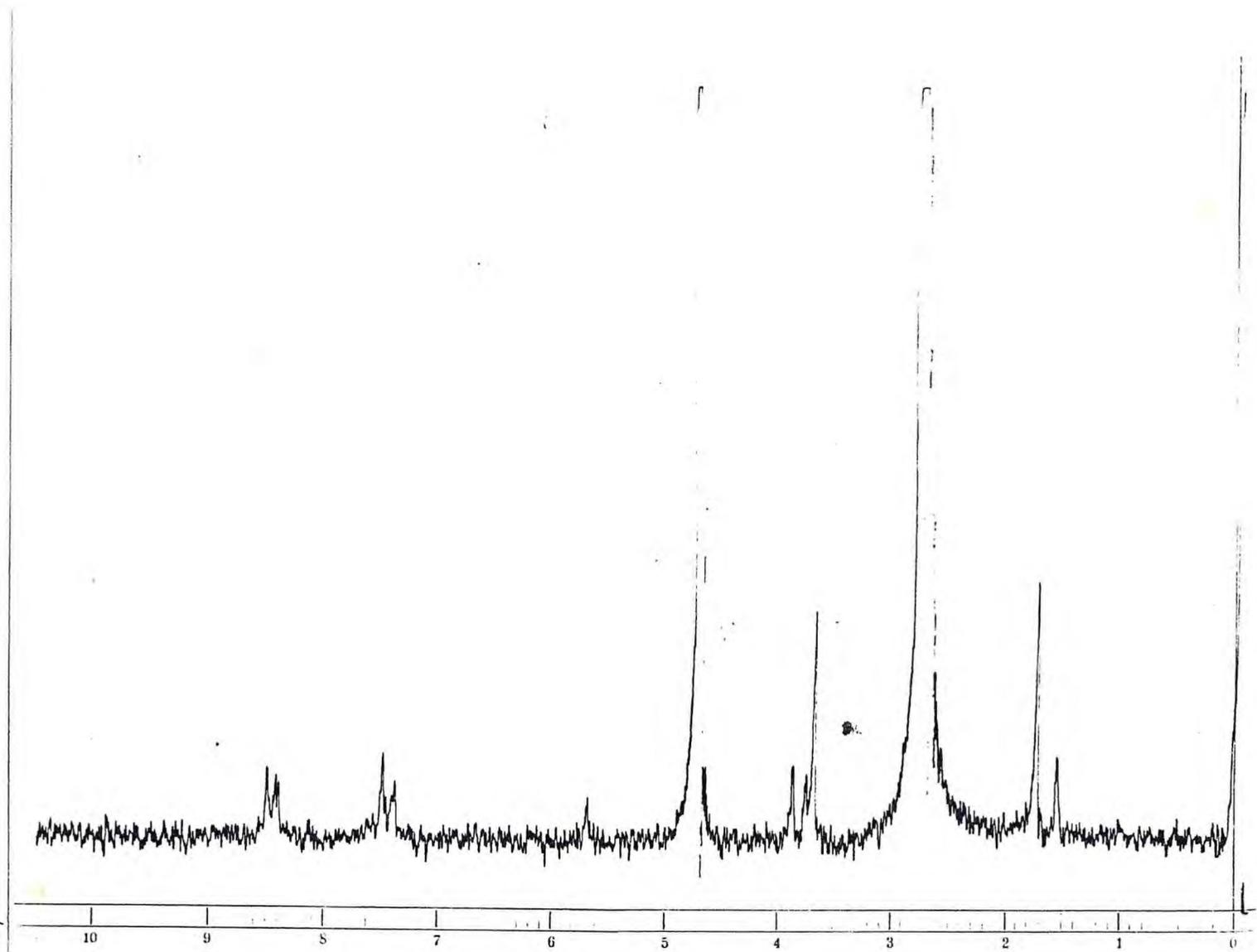


FIGURA 4.17 - Espectro de Ressonância Magnética Nuclear do Aldritiol-4, 80% D₂O - DMSO como solvente.

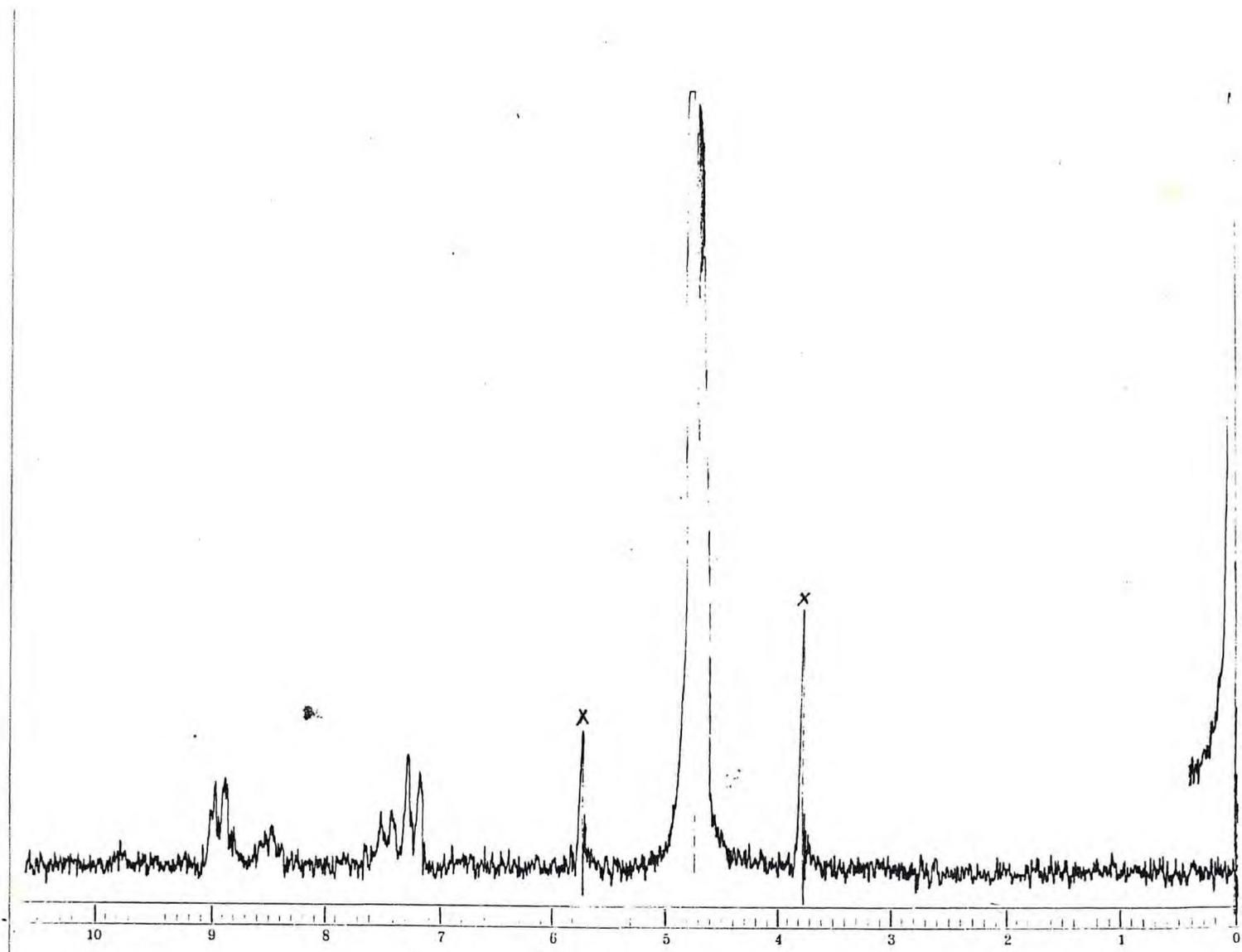


FIGURA - 4.18 - Espectro de Ressonância Magnética Nuclear do complexo de pentacianoferrato(II) com o Aldritiol-4, D_2O como solvente.

íon metálico central, este deslocamento para campo mais alto é condizente com o aumento da densidade eletrônica do anel aromático, devido aos efeitos da "back-donation" $d\pi(\text{Fe}) \rightarrow p\pi(\text{LIG.})$.

c) Embora não se tenha obtido melhores resoluções do espectro, observa-se que existem dois sinais de prótons em 7,4 ppm e 8,5 ppm, sugerindo, portanto, que os prótons 2', 6' e 3', 5' não sofreram maiores influências, quando coordenados ao pentacianoferrato(II). Isto é consistente com o previsto, pois, em sendo a coordenação efetiva em apenas um dos anéis (veja seção 4.2.5), o outro estaria afastado o suficiente, para não ser afetado pelos efeitos anisotrópicos da vizinhança dos cianetos e do íon metálico central, bem como dos efeitos de "back-donation", desde que não há conjugação dos anéis.

ESPECTRO DE RMN (^1H) DOS COMPLEXOS PENTACIANO-FERRATO(III) COM LIGANTES SULFÓXIDOS

Estudos comparativos dos deslocamentos químicos do pico, atribuído aos prótons dos grupos $-\text{CH}_3$ no dimetil sulfóxido livre e coordenado ao pentacianoferrato(II) e ao pentaminrutênio(II), foram realizados por Toma^{38,49}, baseando-se nas observações de Kitching, Moore e Doddrell^{78,79} de que, em complexos com sulfóxidos coordenados pelo átomo de oxigênio, os deslocamentos químicos são praticamente insignificantes, quando comparados aos ligantes livres. A inexistência de tais deslocamentos indicam que a coordenação, nestas circunstâncias, teria pouca influência sobre os sinais de ressonância dos prótons dos ligantes sulfóxidos. Já em complexos onde a coordenação se dá pelo enxofre, os deslocamentos químicos são mais pronunciados, e ocorrem na direção de campo mais baixo, como podem ser vistos na TABELA 4.6.

TABELA 4.6 - Deslocamentos Químicos dos Prótons do Dimetil Sulfóxido Afetados pela Coordenação em Íons Complexos de $\text{Ru}(\text{CN})_5^{3-}$ e $\text{Fe}(\text{CN})_5^{3-}$.

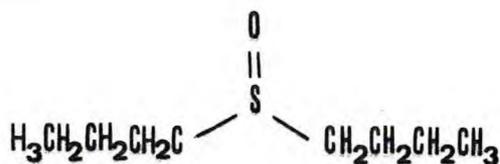
| Compostos | Posição de Coordenação | $\delta(\text{CH}_3)$ | $\Delta(\text{CH}_3)^a$ | Ref |
|--|------------------------|-----------------------|-------------------------|-----|
| DMSO | - | 1,45 ^b | - | 49 |
| $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{DMSO}^{3-}$ | S | 1,98 ^b | 0,53 | 49 |
| $\text{Ru}(\text{CN})_5\text{DMSO}^{3-}$ | S | 2,01 ^b | 0,55 | 49 |

a → diferença relativa ao ligante

b → referência interna tercbutanol

Os espectros de RMN(¹H) do n-butil sulfóxido e do íon complexo de pentacianoferrato(II) com o referido ligante, bem como deste complexo na presença de excesso de ligante, encontram-se mostrados nas FIGURAS 4.19, 4.20 e 4.21 respectivamente.

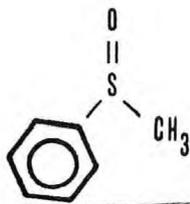
Pode-se observar, nos espectros do DBSO livre e coordenado ao pentacianoferrato(II), a ocorrência de três sinais de prótons, que são atribuídos, em ordem crescente de campo, respectivamente, aos quatro prótons dos grupos $-\text{CH}_2-$ adjacentes ao grupo sulfóxido, aos oito prótons dos $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ consequentes aos anteriormente referidos, e aos seis prótons dos grupos $-\text{CH}_3$ terminais:



Nos espectros, verificou-se um pronunciado deslocamento químico do triplete, atribuído aos prótons dos grupos $-\text{CH}_2$ adjacentes ao $\text{S} = \text{O}$, de aproximadamente 0,48 ppm, conforme mostrado na TABELA 4.7, o que é, também,

observado no espectro da FIGURA 4.21, onde é visto o deslocamento do triplete no complexo em presença do ligante em excesso.

Os espectros de RMN(^1H) do metil fenil sulfóxido e do complexo de pentacianoferrato(II) com este ligante, presente em excesso, são mostrados nas FIGURAS 4.22 e 4.23, respectivamente.



No espectro do MFSO livre, o pico que se encontra deslocado de 2,51 ppm, em relação ao TMS, é atribuído aos prótons do grupo metila. Os prótons do grupo fenila encontram-se com um deslocamento químico de 7,24 ppm. Ao analisarmos o espectro do $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{MFSO}^{3-}$ em excesso do ligante livre, observamos um deslocamento químico dos prótons do grupo metila para campo mais baixo, em 3,20 ppm.

Já para os prótons do grupo fenila, além do deslocamento químico ser observado em campo mais baixo, 7,65 ppm, verifica-se o desdobramento do pico, originalmente simples no ligante livre, em um multiplete. A este fato, sugerê-se a atribuição dos efeitos de anisotropia de vizinhança, devido aos ligantes cianetos, que devem atuar, de maneira distinta, nos prótons que se encontram mais próximos a estes, em relação aos mais distantes. Entretanto, atribuições mais específicas seriam bastante prematuras, visto não conhecermos detalhadamente a geometria do composto. O fato é que se observa uma diferença de deslocamento químico dos prótons do grupo metila do MFSO coordenado, $\Delta(\delta - \text{CH}_3)$, relativa ao ligante livre, de 0,69 ppm e uma diferença de deslocamento químico dos prótons do grupo fenila do MFSO coordenado, $\Delta(\delta - \emptyset)$, relativa ao ligante livre, de 0,41 ppm, quando compara-se os espectros do complexo e do ligante livre. Os resultados que nos levam a esta análise encontram-se relacionados na TABELA 4.7.

A análise dos espectros dos complexos de pentacianoferrato(II) com estes ligantes sulfóxidos, leva a sugerir que a coordenação se deu pelo

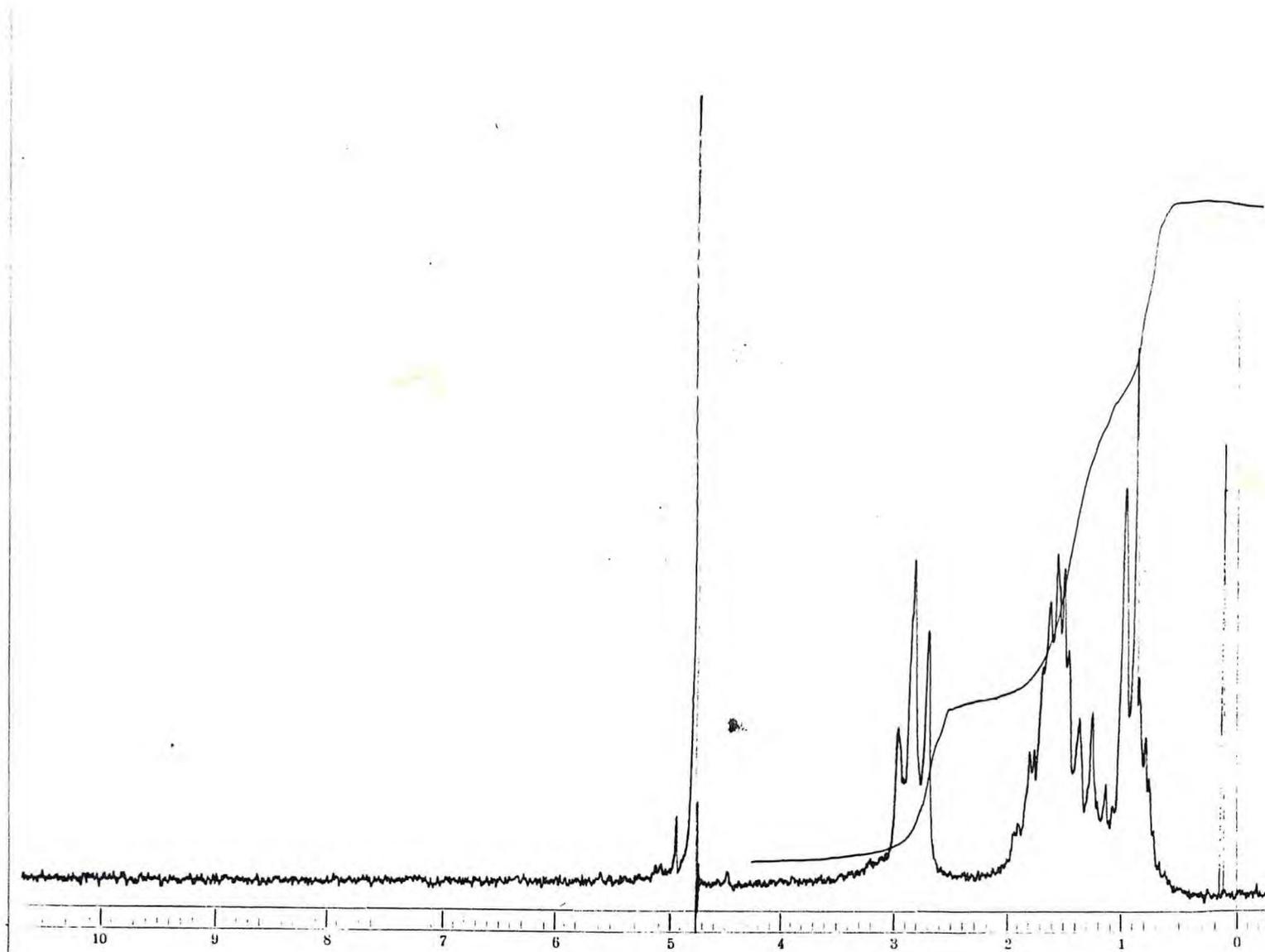


FIGURA 4.19 - Espectro de Ressonância Magnética Nuclear do n-butil sulfóxido, D_2O como solvente.

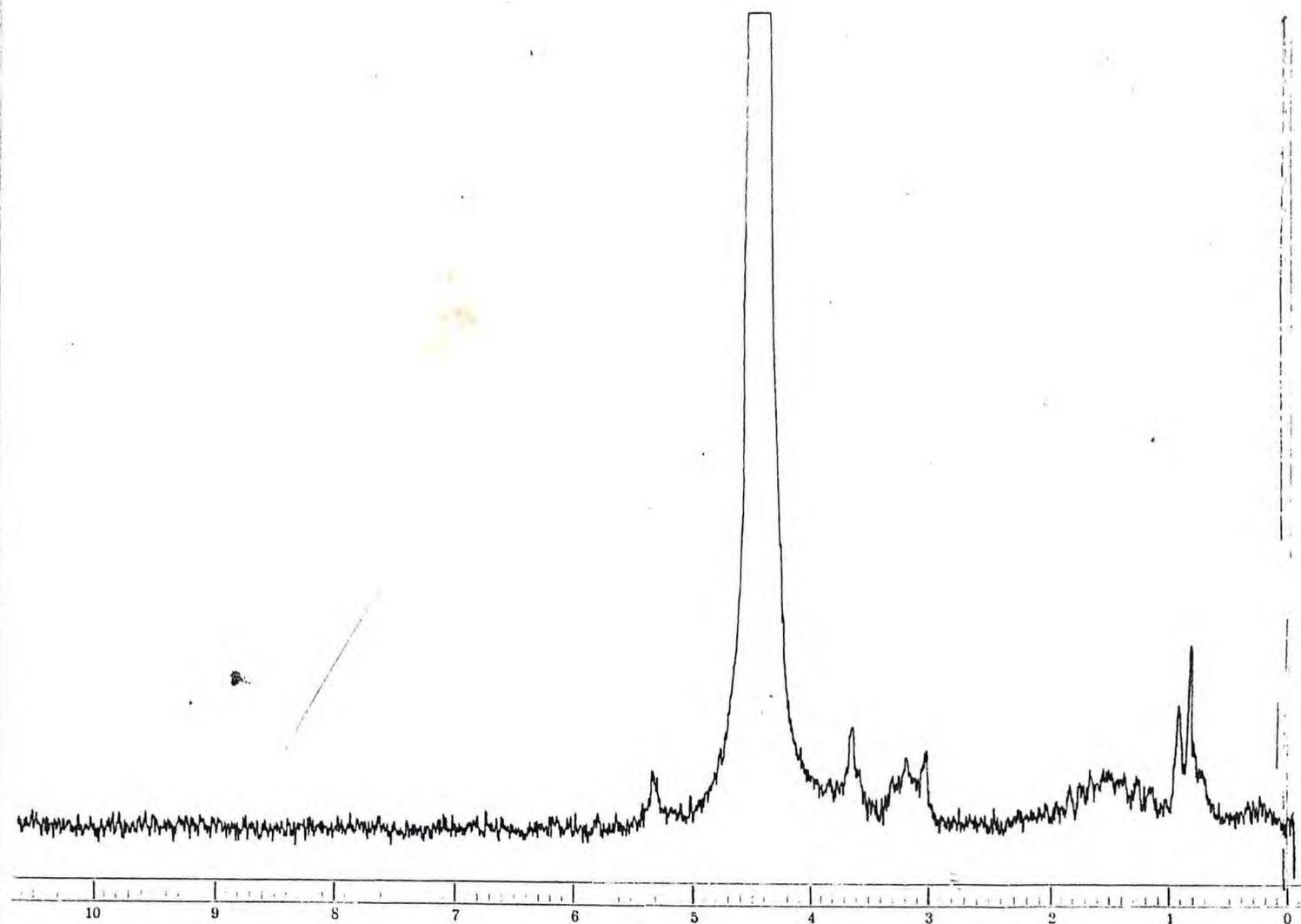


FIGURA 4.20 - Espectro de Ressonância Magnética Nuclear do complexo de pentacianoferrato(II) com o ligante n-butil sulfóxido, D_2O como solvente.

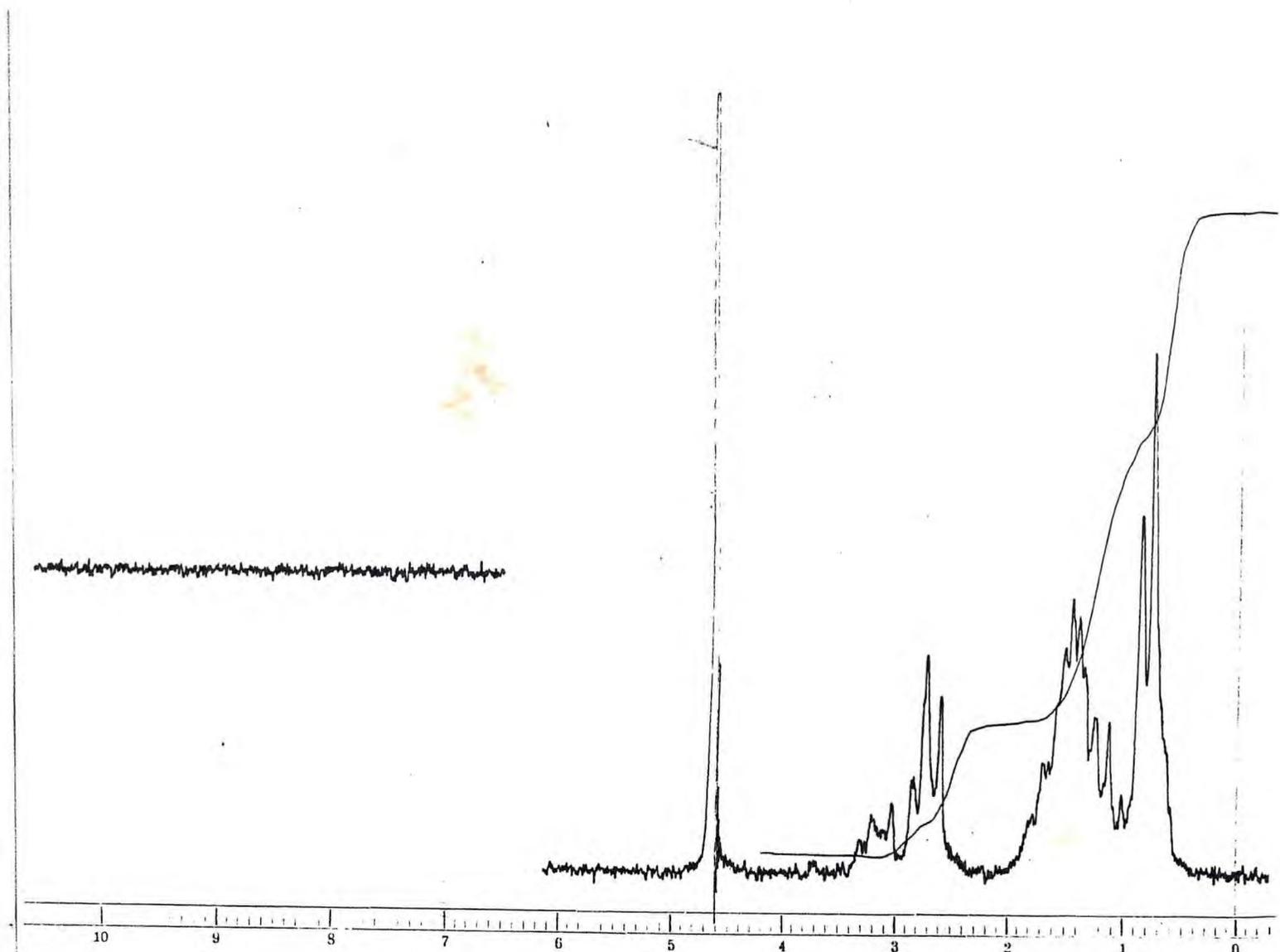


FIGURA 4.21 - Espectro de Ressonância Magnética Nuclear do complexo de pentacianoferrato(II) com o n-butil sulfóxido (em excesso), D₂O como solvente .

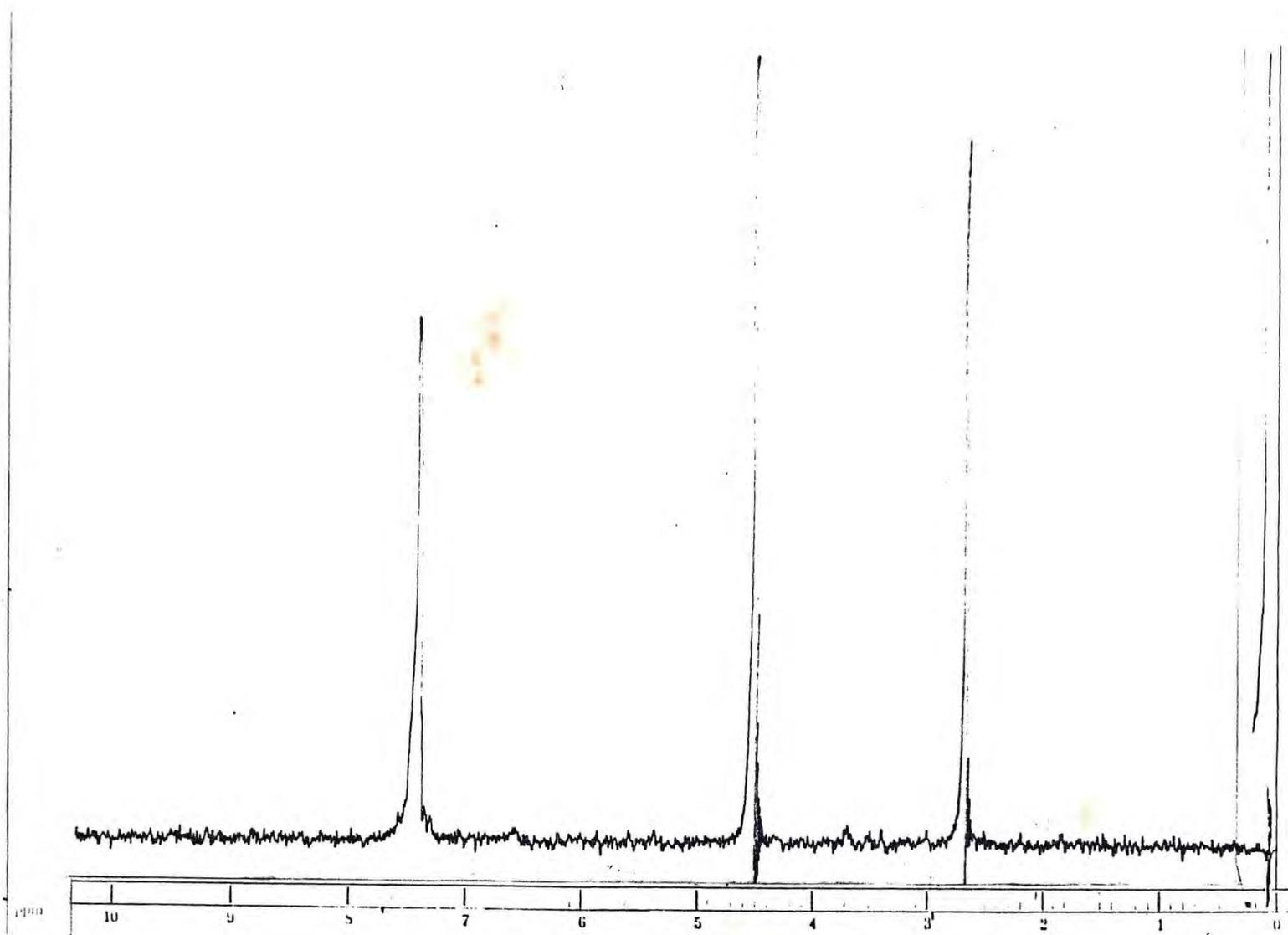


FIGURA 4.22 - Espectro de Ressonância Magnética Nuclear do Metil fenil sulfóxido, D_2O como solvente.

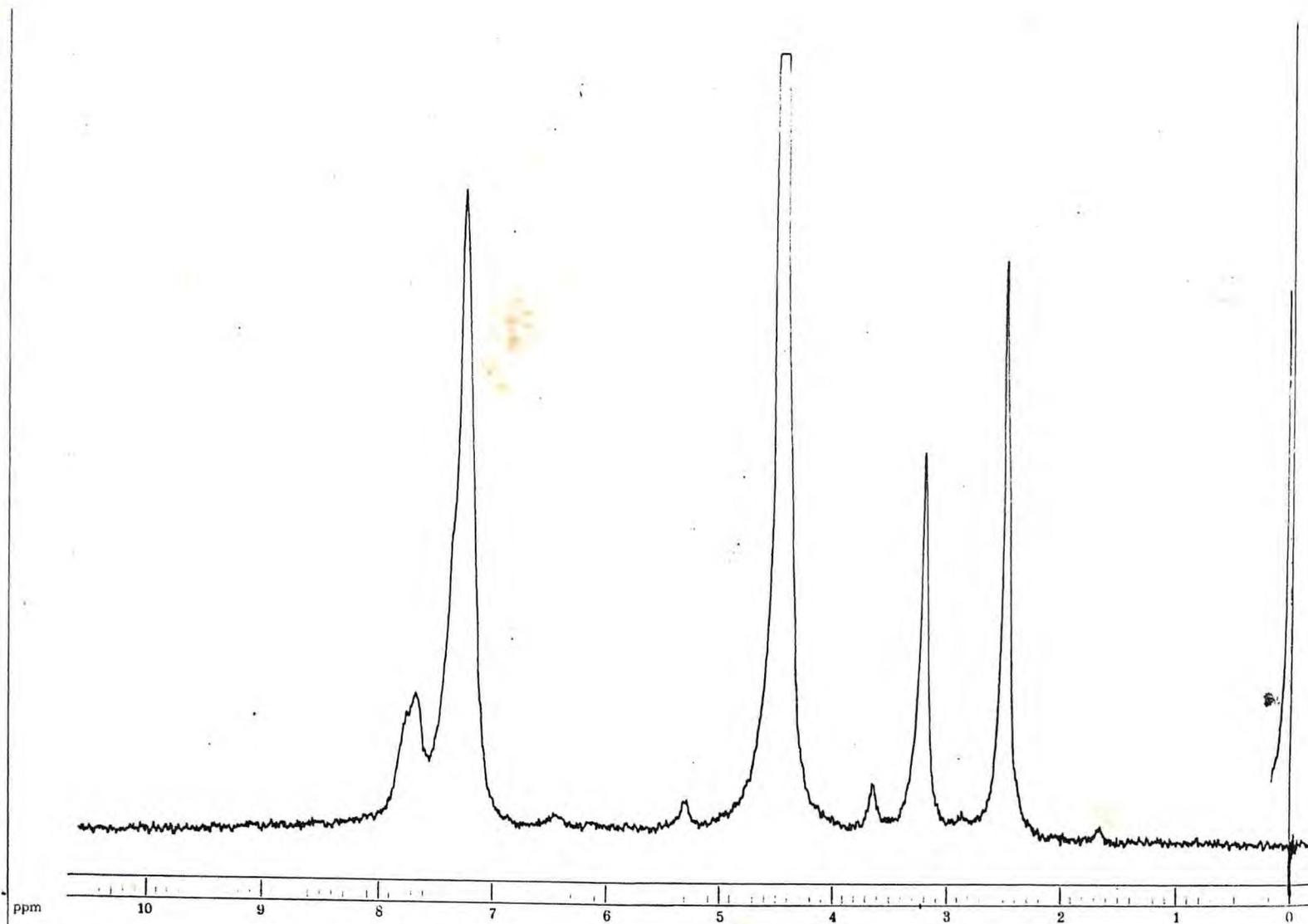


FIGURA 4.23 - Espectro de Ressonância Magnética Nuclear do complexo de pentacianoferrato(II) com o ligante Metil fenil sulfóxido (em excesso), D_2O como solvente.

TABELA 4.7 - Deslocamentos Químicos dos Prótons do DBSO e MFSO Afetados pela Coordenação em Complexos de Pentacianoferrato(II)

| Composto | $\delta(-\overset{*}{\text{CH}}_2)$ ppm $\delta(-\text{CH}_3)$ ppm | $\delta(-\emptyset)$ ppm | $\Delta(\delta - \overset{*}{\text{CH}}_2)$ ppm $\Delta(\delta - \text{CH}_3)$ ppm | $\Delta(\delta - \emptyset)$ ppm | Atribuição de Coordenação |
|--|---|--------------------------|---|----------------------------------|---------------------------|
| DBSO | 2,66 | - | - | - | - |
| $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{DBSO}^{3-}$ | 3,14 | - | 0,48 | - | S |
| MFSO | 2,51 | 7,24 | - | - | - |
| $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{MFSO}^{3-}$ | 3,20 | 7,65 | 0,69 | 0,41 | S |

* Nestas colunas, $\delta - \text{CH}_2$ e $\Delta\delta \text{CH}_2$ referem-se aos prótons dos CH_2 vizinhos do grupo $\text{S} = \text{O}$ no DBSO e $\delta - \text{CH}_3$ e $\Delta\delta \text{CH}_3$ referem-se aos prótons do grupo metila do MFSO.

átomo de enxofre, visto que os prótons afetados pela maior proximidade do íon metálico central, nesta posição, devam experimentar uma maior desproteção, tal como foi observado.

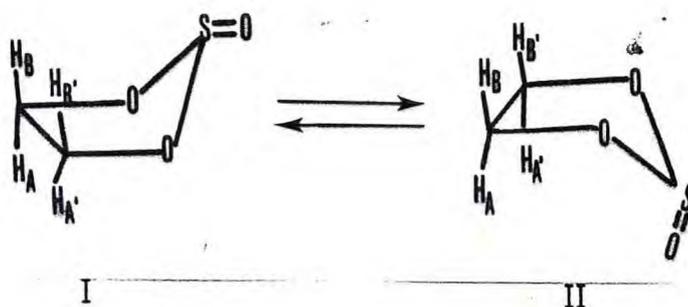
A este estudo poderia-se considerar, ainda, os efeitos anisotrópicos de vizinhança provenientes da circulação dos elétrons, nas ligações insaturadas dos cianetos, bem como o possível aumento da densidade eletrônica no átomo de enxofre, proveniente das interações de "back-donation". Porém são de difícil avaliação isoladamente.

Esta atribuição é consistente com dados na análise dos espectros vibracionais, na região do infravermelho, para o complexo pentaciano(n-butil sulfóxido)ferrato(II).

ESPECTRO DE RMN (^1H) DO COMPLEXO DE PENTACIANOFERRATO(III) COM O ETILENO SULFITO

Os espectros de RMN(^1H) do etileno sulfito livre e coordenado ao pentacianoferrato(II), mostrados nas FIGURAS 4.24 e 4.25, apresentaram-se de maneira bastante interessante, visto que houve uma diferença marcante entre os sinais dos prótons nestes sistemas.

O espectro do etileno sulfito livre apresenta um complexo conjunto de picos, originados de um forte sistema (AA'BB') de inúmeros acoplamentos de spin^{81,82}. Haake⁸³ e colaboradores atribuíram, a este efeito, como uma consequência da existência de um equilíbrio conformacional entre as configurações pseudo-axial, (I) e pseudo-equatorial, (II) do etileno sulfito conforme ilustramos abaixo.



No espectro do complexo pentaciano (etileno sulfito)ferrato(II) é observado uma radical mudança dos sinais dos prótons do etileno sulfito, evidenciando o desaparecimento do forte sistema de acoplamento observado no ligante livre. Isto nos leva a sugerir que houve o favorecimento de uma das conformações, em que os hidrogênios B tornam-se quase magneticamente equivalentes entre si, assim como, também, os hidrogênios A (apresentam-se sob o mesmo aspecto). Em consequências, há uma simplificação do sistema AA'BB', devido à superposição de linhas, justificando, então, os sinais apresentados no espectro do complexo pentaciano (etileno sulfito)ferrato(II).

O favorecimento de uma das conformações só pode ter acontecido devido a coordenação do ETS ao ion pentacianoferrato(II). Conclusões sobre o átomo doador não são possíveis de tirar devido o fato do espectro do ligante livre ser muito complexo.

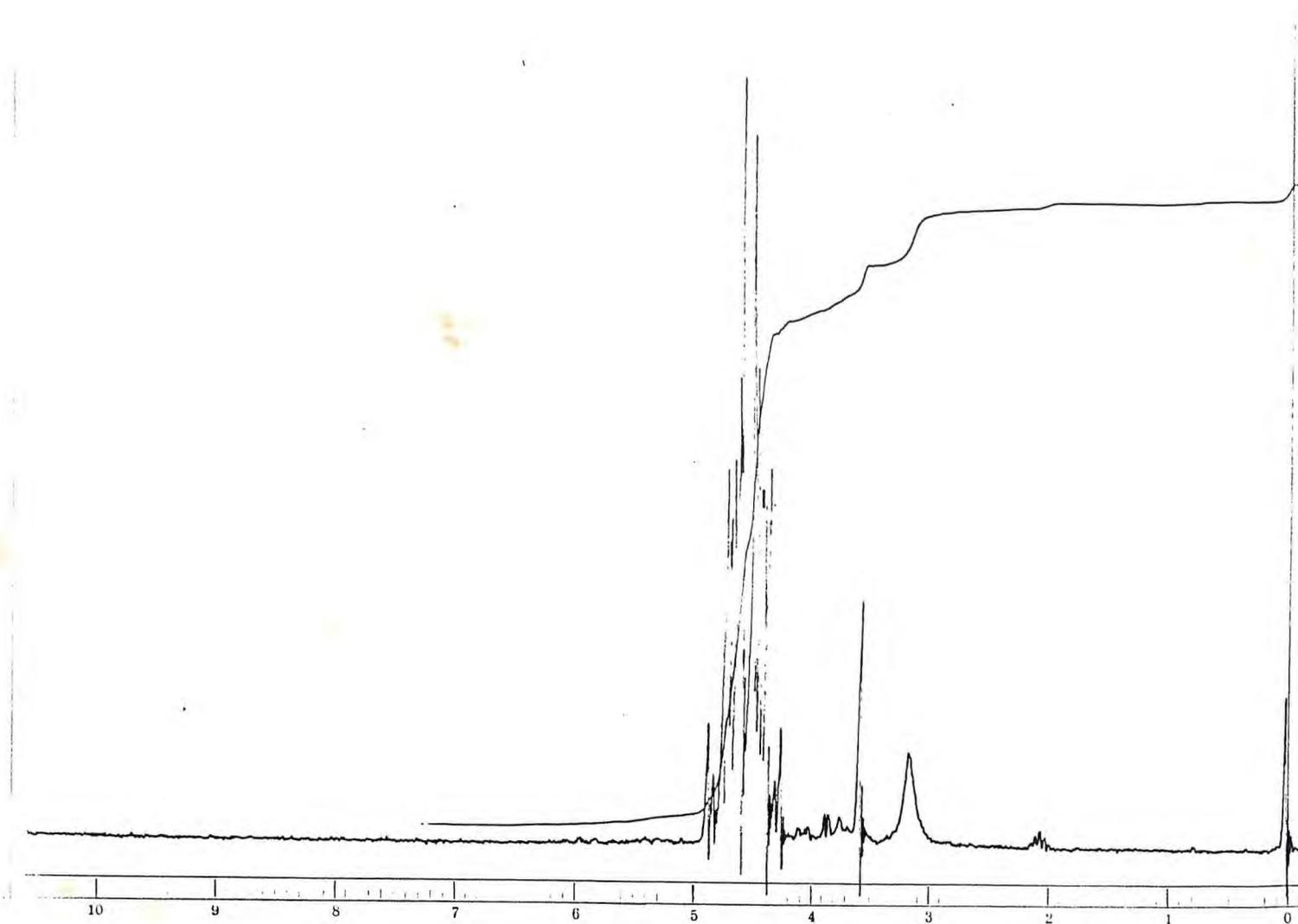


FIGURA 4.24 - Espectro de Ressonância Magnética Nuclear do Etileno Sulfito, CD_3 como solvente.

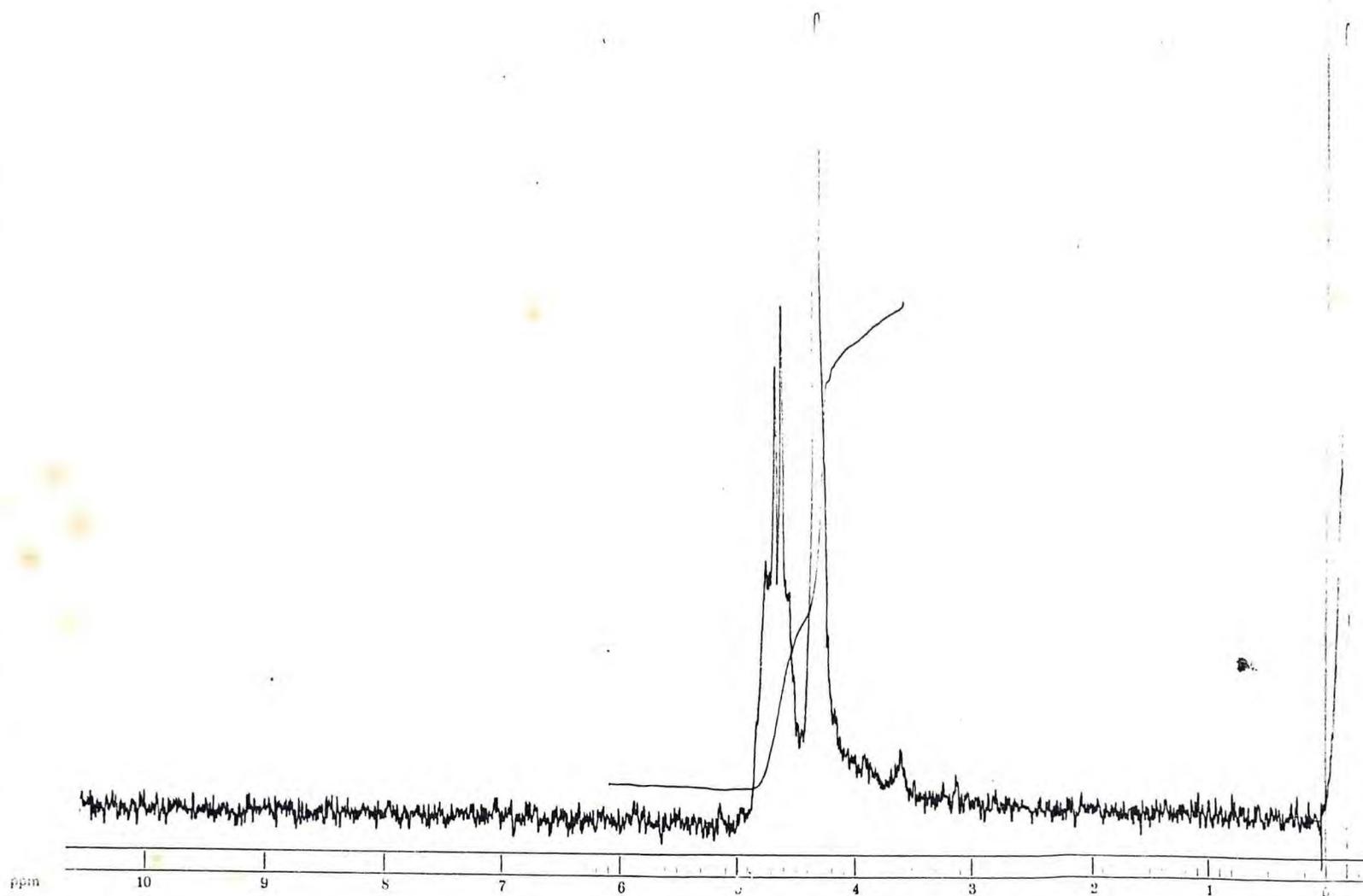


FIGURA 2.25 - Espectro de Ressonância Magnética Nuclear do complexo de pentacianoferrato(II) com o ligante Etileno Sulfito (em excesso), D_2O como solvente.

4.2.4 – Voltametria Cíclica

O comportamento eletroquímico dos complexos de pentacianoferrato(II) com os ligantes n-butil sulfóxido, metil fenil sulfóxido, etileno sulfito, aldritol-4 e tiouréia foi investigado por voltametria cíclica. Os voltamogramas encontram-se ilustrados nas FIGURAS 4.26, 4.27, 4.28, 4.29 e 4.30, respectivamente.

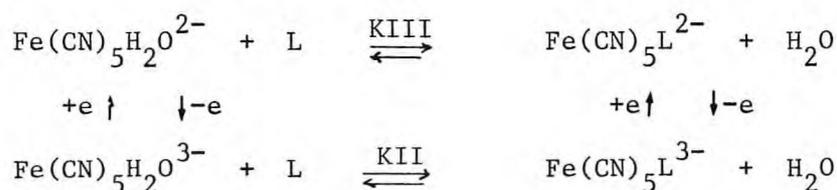
Os potenciais de meia onda ($E_{1/2}$) se relacionam com os potenciais formais (E°) através da equação:

$$E_{1/2} = E^{\circ} + \frac{0,0592}{n} \text{Log} \left(\frac{D_{\text{red}}}{D_{\text{ox}}} \right)^{1/2} \quad (4.2)$$

onde D_{ox} e D_{red} representam os coeficientes de difusão das espécies oxidadas e reduzidas, respectivamente.

Tem-se observado⁸⁴ que os valores dos potenciais de meia onda são, em geral, coincidentes aos potenciais formais obtidos de medidas potenciométricas. Isto pode ser justificado pela grande semelhança entre os valores dos coeficientes de difusão das espécies oxidadas e reduzidas²⁰, tornando, portanto, nulo o termo da equação 4.2 em que estão relacionados.

Conhecendo-se os valores dos potenciais formais de redução, E° , e admitindo-se o ciclo redox mostrado abaixo.



donde obtém-se a expressão:

$$E^{\circ}_{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{2-/3-}} = E^{\circ}_{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}^{2-/3-}} + \frac{RT}{F} \text{Ln} \frac{\text{KII}}{\text{KIII}} \quad (4.3)$$

Pode-se avaliar os valores de $\frac{\text{KII}}{\text{KIII}}$, com base nos valores de E° para $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}^{2-/3-}$ e E° dos complexos de pentacianoferrato com os citados ligantes. Esses valores, bem como os obtidos por outros autores para outros sistemas, encontram-se relacionados na TABELA 4.8 com fins comparativos.

TABELA 4.8 - Potenciais Formais de Redução e Relações entre as Constantes de Equilíbrio de Complexos de Pentacianoferrato(II) e (III) a 25°C.

| $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{3-}$ | $E^\circ \text{ III/II}$ (volts) | KII/KIII | Referências |
|---------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------|-------------|
| H_2O | 0,390 | 1 | 20 |
| DBSO | 0,785 | $4,6 \times 10^6$ | E.T |
| TU | 0,305 | $3,7 \times 10^{-2}$ | E.T |
| ADT-4 | 0,405 | 1,8 | E.T |
| ETS | 0,325 | $8,0 \times 10^{-2}$ | E.T |
| MFSO | 0,321 | $6,83 \times 10^{-2}$ | E.T |
| DMSO | 0,89 | $3,0 \times 10^8$ | 20 |
| MPZ ⁺ | 0,79 | $4,3 \times 10^6$ | 20 |

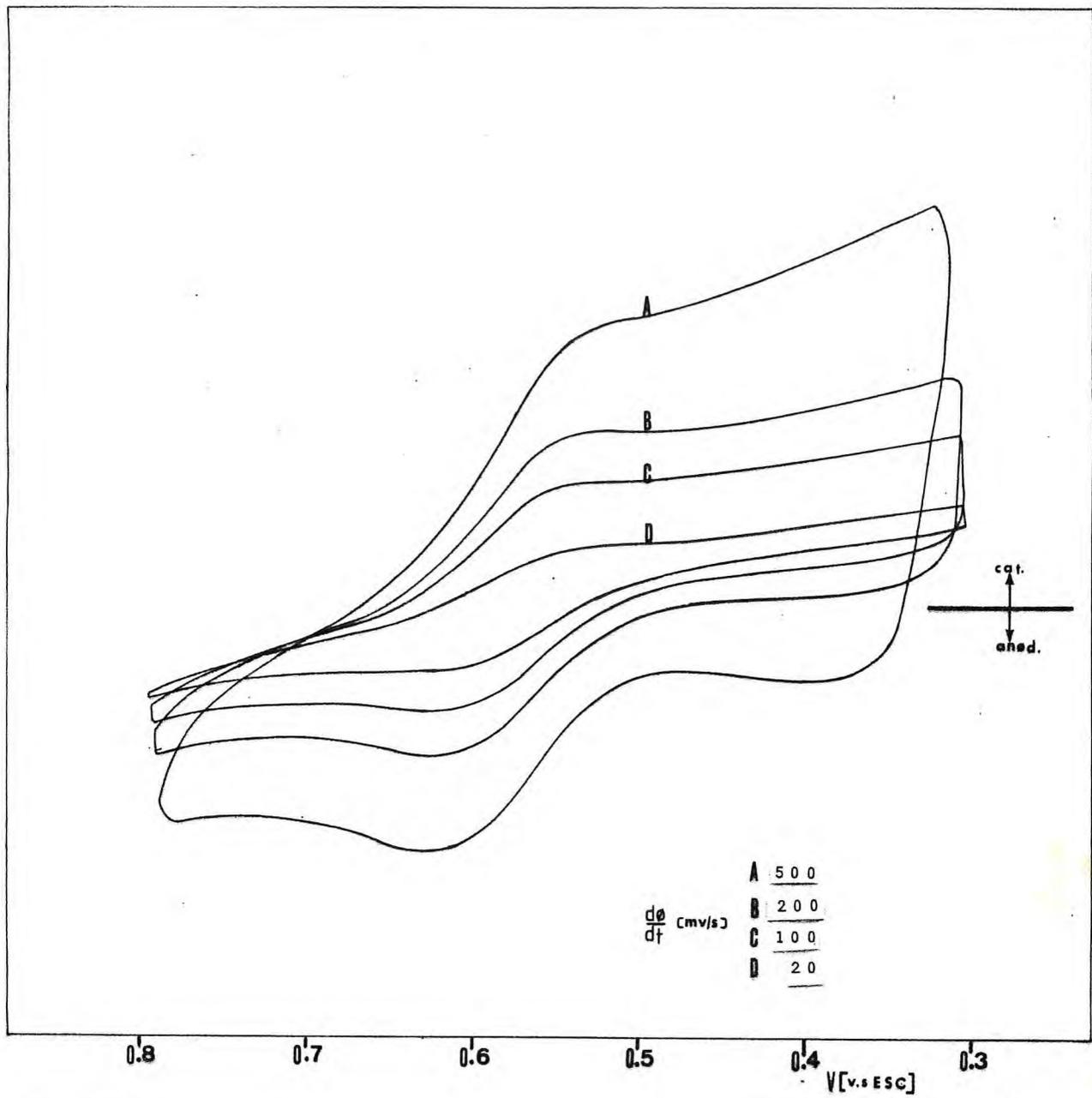


FIGURA 4.26 curva de voltametria cíclica do complexo pentaciano (n-butil sulfóxido)ferrato(II). potenciais medidos com referência ao eletrodo de calomelano.

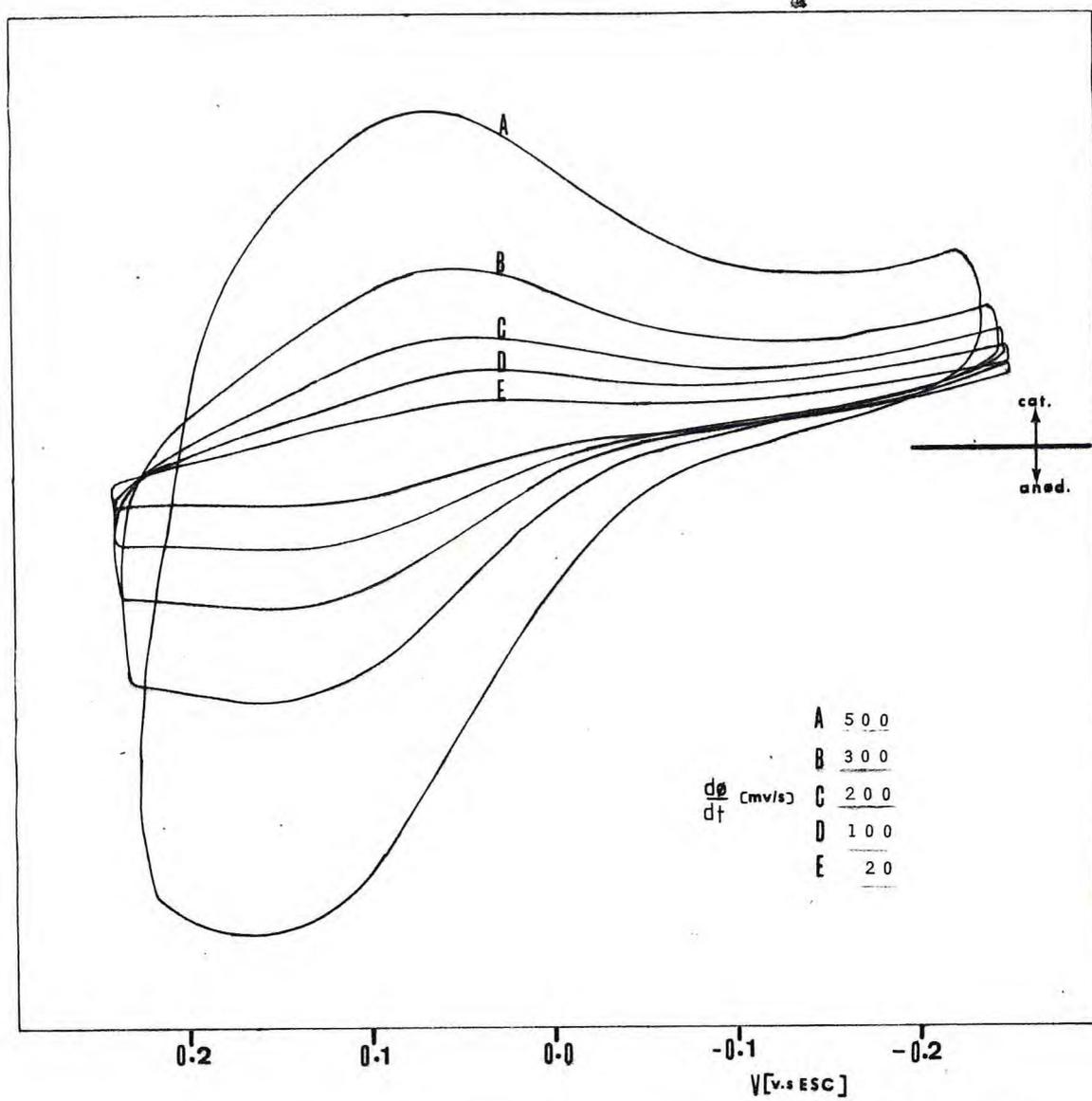


FIGURA 4.27 curva de voltametria cíclica do complexo pentaciano (metil fenil sulfóxido)ferrato(II). potenciais medidos com referência ao eletrodo de calomelano.

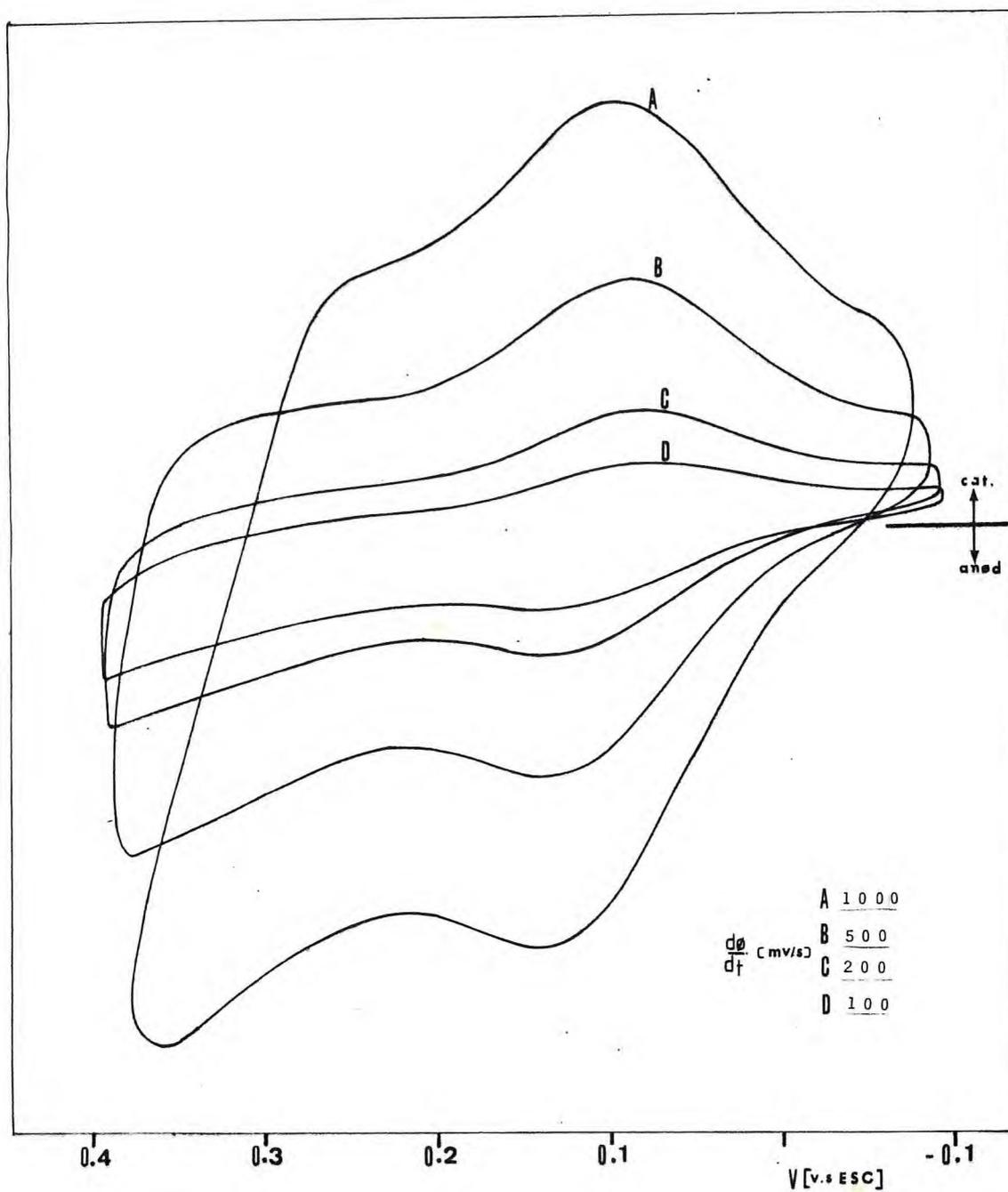


FIGURA 4.28 curva de voltametria cíclica do complexo pentaciano (etileno sulfito)ferrato(II). potenciais medidos com referência ao eletrodo de calomelano.

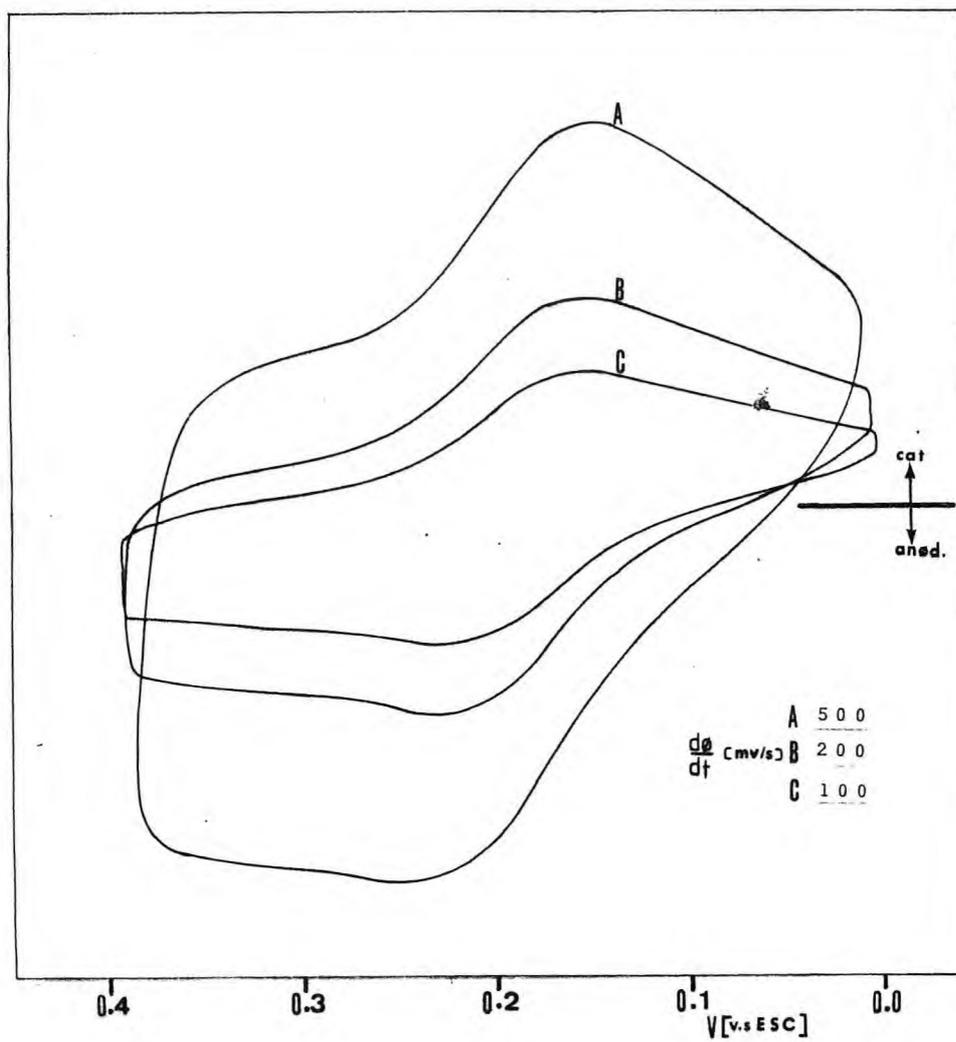


FIGURA 4.29 curva de voltametria cíclica do complexo pentaciano (aldritiol-4)ferrato(II). potenciais medidos com referência ao eletrodo de calomelano.

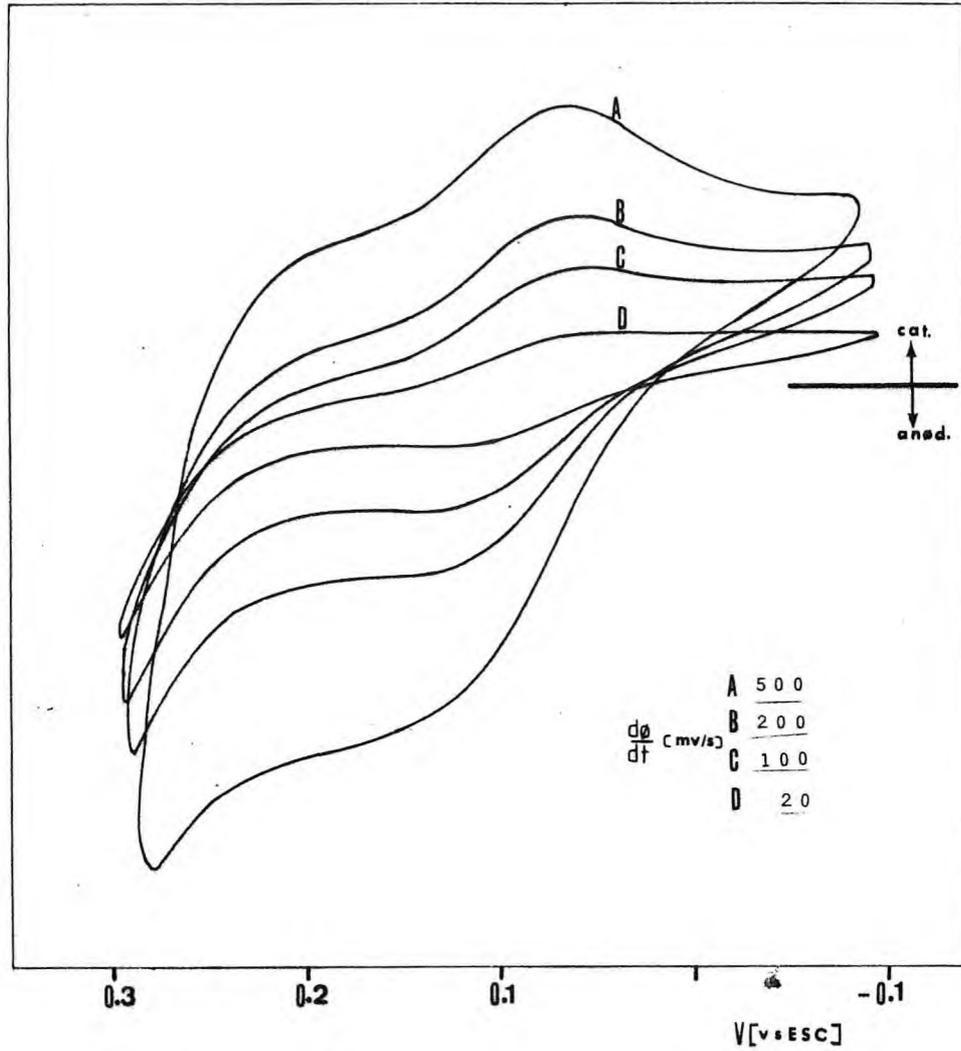


FIGURA 4.30 curva de voltametria cíclica do complexo pentaciano (tiouréia)ferrato(II). potenciais medidos com referência ao eletrodo de calomelano.

Observa-se, dos voltamogramas obtidos a diversas velocidades de varredura, que os potenciais não variaram, assim como a diferença entre os potenciais nos picos catódicos e anódicos encontram-se próximos de 0,59 volts. Esses dois fatores são indicativos da reversibilidade do processo redox.

4.2.5 – Determinação da Estequiometria do Complexo Pentaciano(Aldritiol-4)Ferrato(II)

Warren e Cooper⁸⁵ ampliaram, de maneira simples, a aplicação do método das variações contínuas descrito por Job⁸⁶ a casos de determinações estequiométricas de complexos os quais podem apresentar mais de uma composição a partir dos mesmos reagentes. Essa metodologia consiste em registrar os espectros eletrônicos das soluções contendo metal e ligante em proporções variadas (obtidas de soluções de mesma concentração do metal e do ligante) e pesquisar regiões de absorção adequadas para a aplicação do método de Job propriamente dito. Isto é, nesses espectros pode ser observado de maneira mais adequada se há ou não evidência de modificações consideráveis na região de absorção com consequentes indícios da presença de uma ou mais espécies; Dessa forma, se seleciona criteriosamente os comprimentos de onda em que se aplicará o método das variações contínuas. Pode ocorrer também que não sejam observadas modificações nos espectros e no entanto isto ser devido a superposição de bandas.

Selecionados os comprimentos de onda, faz-se um gráfico da variação da absorbância versus composição do metal e/ou ligante. Se somente uma espécie é formada, os máximos de absorção (ou mínimos se a absorbância é de menor valor para o complexo formado do que para os reagentes de partida) são independentes dos comprimentos de onda em que o método foi aplicado. Se mais de uma espécie existe, os resultados obtidos dependem dos comprimentos de ondas em que o método foi aplicado. É importante ressaltar-se que este método é limitado à estabilidade das espécies. Isto é, se uma segunda espécie existe e não é suficientemente estável para competir com uma outra, o método não é absolutamente conclusivo.

A FIGURA 4.31 mostra as curvas da variação da absorbância versus composição dos reagentes, em que aplicou-se o método das variações contínuas em comprimentos de onda distintos. O ponto de máximo obtido nas curvas, independem do comprimento de onda selecionado e correspondem a razão 1:1 o que é indicativo da presença de apenas uma espécie de composição $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{ADT-4}]^{3-}$.

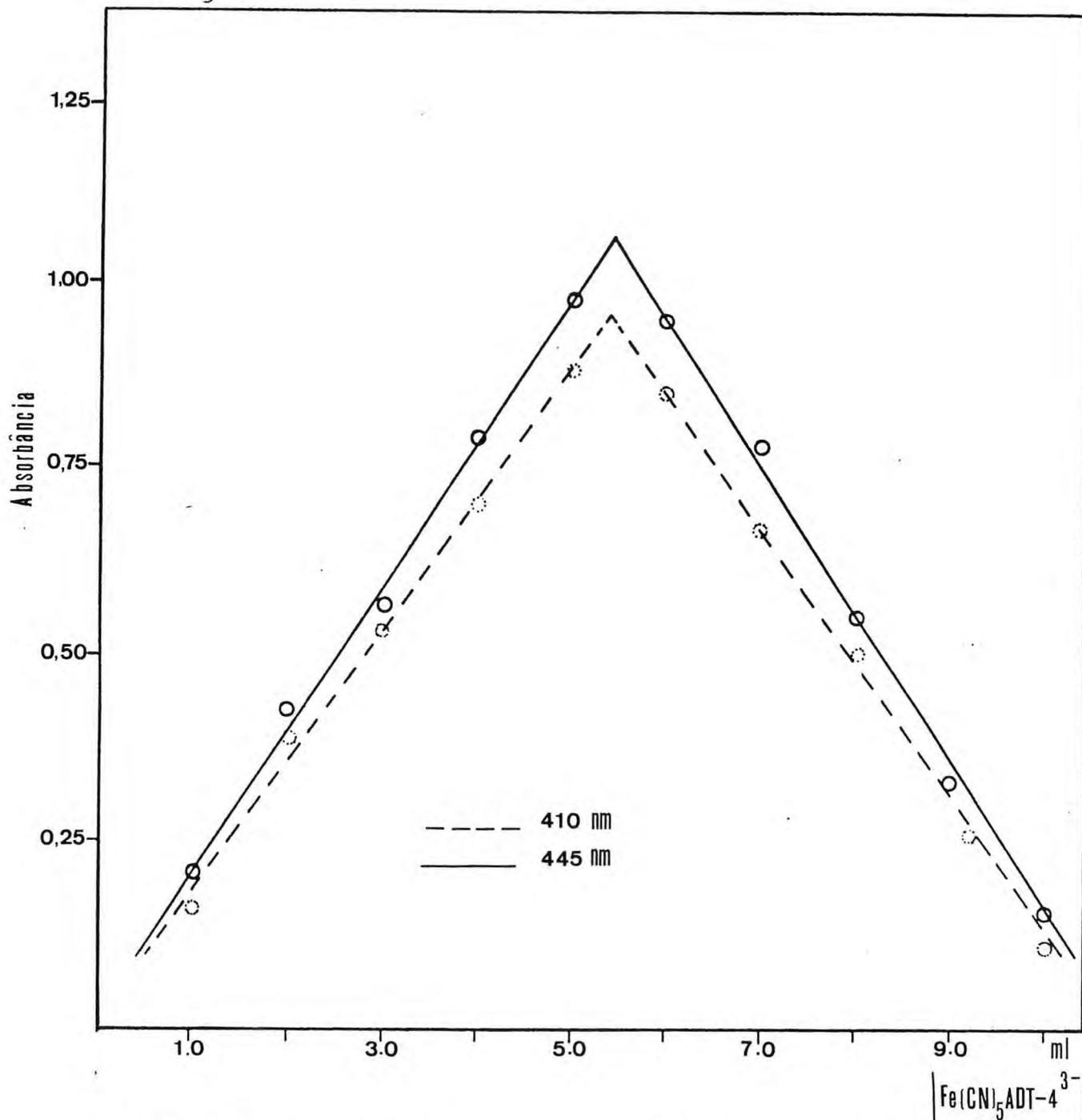


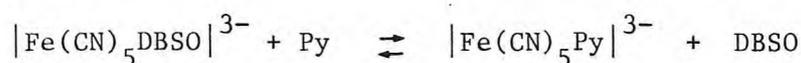
FIGURA 4.31 - Determinação da estequiometria do complexo de pentacianoferrato(II) com o Aldritiol-4.

4.3 – Cinética e Mecanismo de Substituição

4.3.1 – Cinética de Substituição no Ion Complexo Pentaciano(n-butil sufóxido) ferrato(II)

A cinética de substituição no ion complexo $|\text{Fe}(\text{CN})_5\text{DBSO}|^{3-}$ foi estudada em solução aquosa. O ligante substituinte utilizado foi a piridina em virtude do produto, $|\text{Fe}(\text{CN})_5\text{Py}|^{3-}$, apresentar uma banda de transferência de carga em 362nm com extinção $4,00 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, região esta em que o complexo de partida não absorve sensivelmente ($\lambda = 352\text{nm}$; $\epsilon = 302 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Em consequência, os valores absorciométricos lidos devem-se principalmente ao produto em formação. As medidas foram feitas em força iônica $0,1\text{M LiClO}_4$, em condições de pseudo-primeira ordem.

A equação representativa do processo é dada por:



Os resultados obtidos são mostrados na TABELA 4.9 e o gráfico obtido destes resultados encontra-se ilustrado na FIGURA 4.32 onde pode-se ler diretamente a constante de velocidade no patamar (região em que a velocidade independe da concentração do substituinte), igual a $1,70 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

TABELA 4.9 - Cinética da Substituição no ion Pentaciano (n-butil sulfóxido) ferrato(II) por Piridina, a 25°C.

$$|\text{Fe}(\text{CN})_5\text{DBSO}|^{3-} = 2,0 \times 10^{-4} \text{ M}; |\text{DBSO}| = 1,0 \times 10^{-2} \text{ M}$$

| $ \text{Piridina} \times 10^3 \text{ M}$ | $K_{\text{obs}} \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ | $ \text{Piridina} \times 10^2 \text{ M}$ | $k_{\text{obs}} \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| 0,10 | 1,18 | 0,70 | 1,68 |
| 0,20 | 1,24 | 1,0 | 1,70 |
| 0,50 | 1,37 | 1,5 | 1,70 |
| 1,0 | 1,47 | 2,0 | 1,70 |
| 2,0 | 1,56 | 2,5 | 1,70 |
| 3,0 | 1,60 | 3,0 | 1,70 |
| 4,0 | 1,62 | 5,1 | 1,70 |
| 5,0 | 1,65 | | |

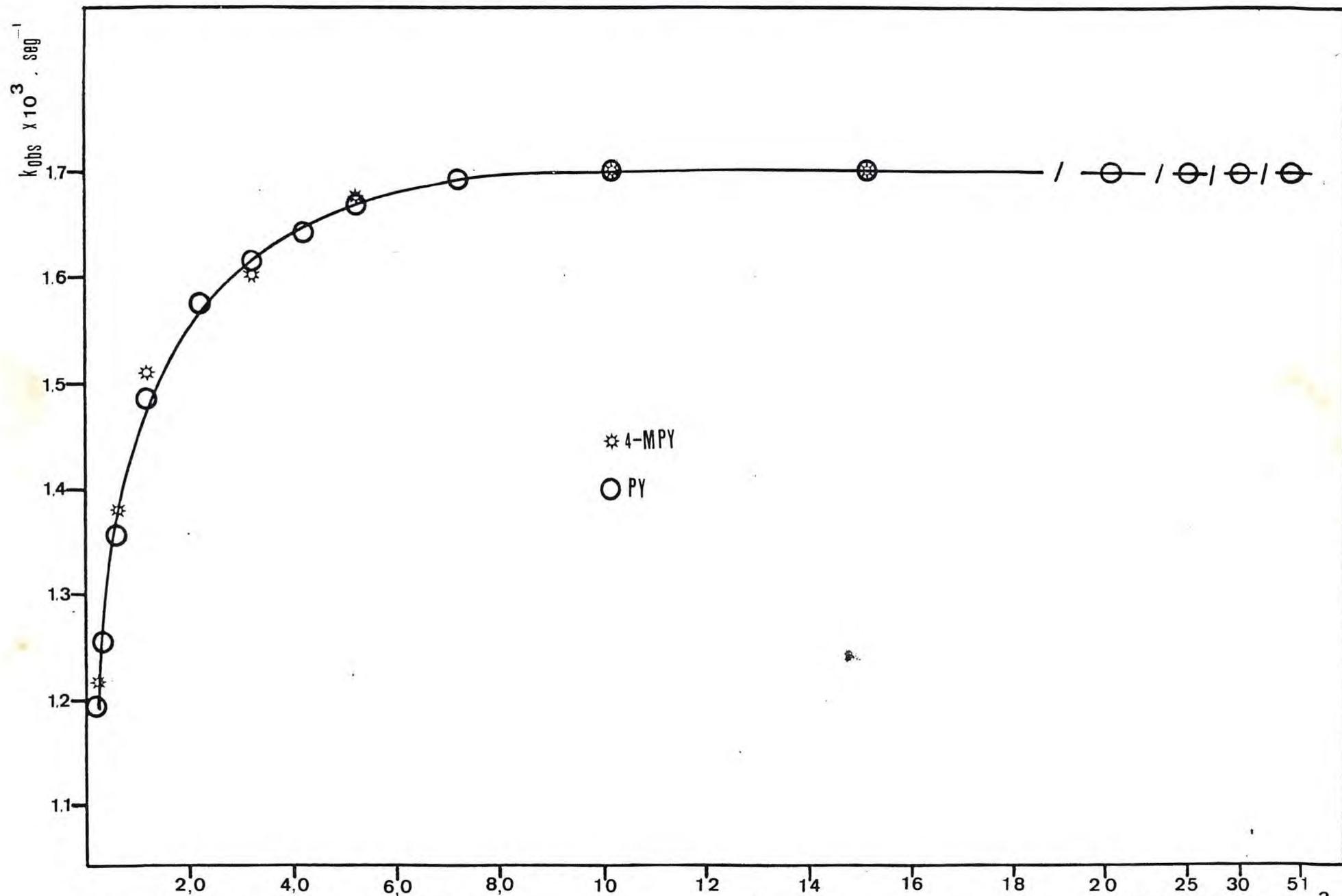


FIGURA 4.32 - Cinética de substituição no complexo $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{DBSO}^{3-}$, à 25°C por piridina e 4-metil piridina

$[PY] \text{ ou } [4\text{-MPY}] \times 10^3 \text{ M}$

No intuito de verificar a dependência ou não da velocidade da reação na região de saturação em relação ao ligante substituinte, foi feita a cinética de substituição no ion complexo $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{DBSO}^{3-}$ por 4-metil piridina, nas mesmas condições anteriormente citadas para a reação de substituição por piridina.

Os resultados dessa cinética de substituição são mostrados na TABELA 4.10 e na FIGURA 4.32

TABELA 4.10 - Cinética da Substituição no Ion Complexo Pentaciano (n-butyl sulfóxido)ferrato(II) por 4-metil Piridina, a 25°C.

| $ \text{4-metil-piridina} \times 10^2 \text{M}$ | $k_{\text{obs}} \times 10^3 \text{s}^{-1}$ |
|--|--|
| 0,010 | 1,20 |
| 0,050 | 1,36 |
| 0,10 | 1,50 |
| 0,30 | 1,59 |
| 0,50 | 1,66 |
| 1,0 | 1,70 |
| 1,5 | 1,70 |

O estudo da dependência da temperatura foi realizado em condições de saturação. Os resultados deste estudo encontram-se na TABELA 4.11 e sua interpretação gráfica é ilustrada na FIGURA 4.33.

Os parâmetros de ativação, determinados com a utilização destes dados, apresentaram-se com os valores $\Delta H^\ddagger = 90 \pm 1 \text{ KJ.mol}^{-1}$ e $\Delta S^\ddagger = 44 \pm 1 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

TABELA 4.11 - Dependência da Temperatura no Ponto de Saturação para a Reação de Substituição no Ion Complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{DBSO}]^{3-}$.

| Temperatura(°C) | [Piridina] x 10 ² M | k _{obs} x 10 ³ s ⁻¹ |
|-----------------|--------------------------------|--|
| 15,5 | 5,1 | 0,510 |
| 20,0 | 5,1 | 0,860 |
| 25,0 | 5,1 | 1,70 |
| 29,5 | 5,1 | 2,97 |
| 34,0 | 5,1 | 4,88 |

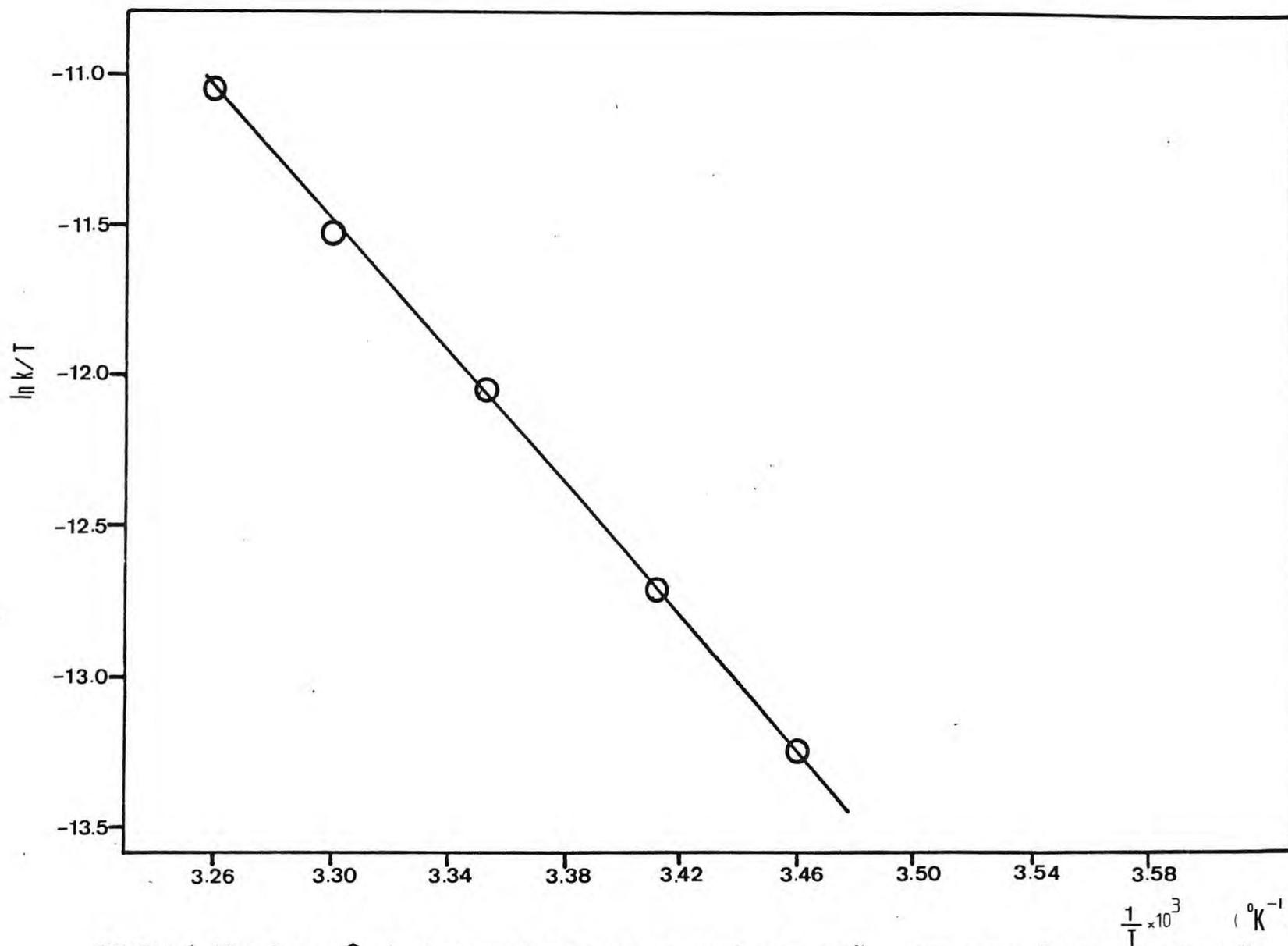
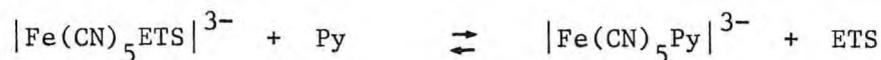


FIGURA 4.33 - Dependência da temperatura, no ponto de saturação, para a reação de substituição no ion complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{DBSO}]^{3-}$.

4.3.2 – Cinética de Substituição no Ion Complexo Pentaciano(etileno Sulfito) ferrato(II)

A cinética de substituição no complexo $|\text{Fe}(\text{CN})_5\text{ETS}|^{3-}$ foi estudada em solução 70% água-etanol por ser o ligante etileno sulfito, pouco solúvel em água. O ligante substituinte utilizado foi a piridina, pelos mesmos motivos justificados no caso do estudo cinético do $|\text{Fe}(\text{CN})_5\text{DBSO}|^{3-}$. As medidas foram feitas em força iônica 0,1M LiClO_4 , em condições de pseudo-primeira ordem, seguindo-se a formação do produto, $|\text{Fe}(\text{CN})_5\text{Py}|^{3-}$ em 362nm.

A equação representativa do processo é dada por:



Os resultados obtidos encontram-se na TABELA 4.12 e tratados graficamente na FIGURA 4.34. A constante de velocidade apresentou-se com valor igual a $1,12 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

TABELA 4.12 - Cinética da Substituição no Ion Complexo Pentaciano (etileno sulfito)ferrato(II) por Piridina, a 25°C.

$$|\text{Fe}(\text{CN})_5\text{ETS}^{3-}| = 2,0 \times 10^{-4} \text{ M}; |\text{ETS}| = 1,0 \times 10^{-2} \text{ M}$$

| $ \text{Piridina} \times 10^2 \text{ M}$ | $k_{\text{obs}} \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ | $ \text{Piridina} \times 10^1 \text{ M}$ | $k_{\text{obs}} \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| 0,80 | 0,640 | 1,0 | 1,04 |
| 1,0 | 0,740 | 1,2 | 1,06 |
| 2,0 | 0,830 | 1,6 | 1,11 |
| 3,0 | 0,870 | 1,8 | 1,12 |
| 4,0 | 0,930 | 2,0 | 1,12 |
| 6,0 | 0,970 | 3,0 | 1,12 |
| 7,0 | 1,00 | 5,0 | 1,12 |
| 8,0 | 1,03 | | |

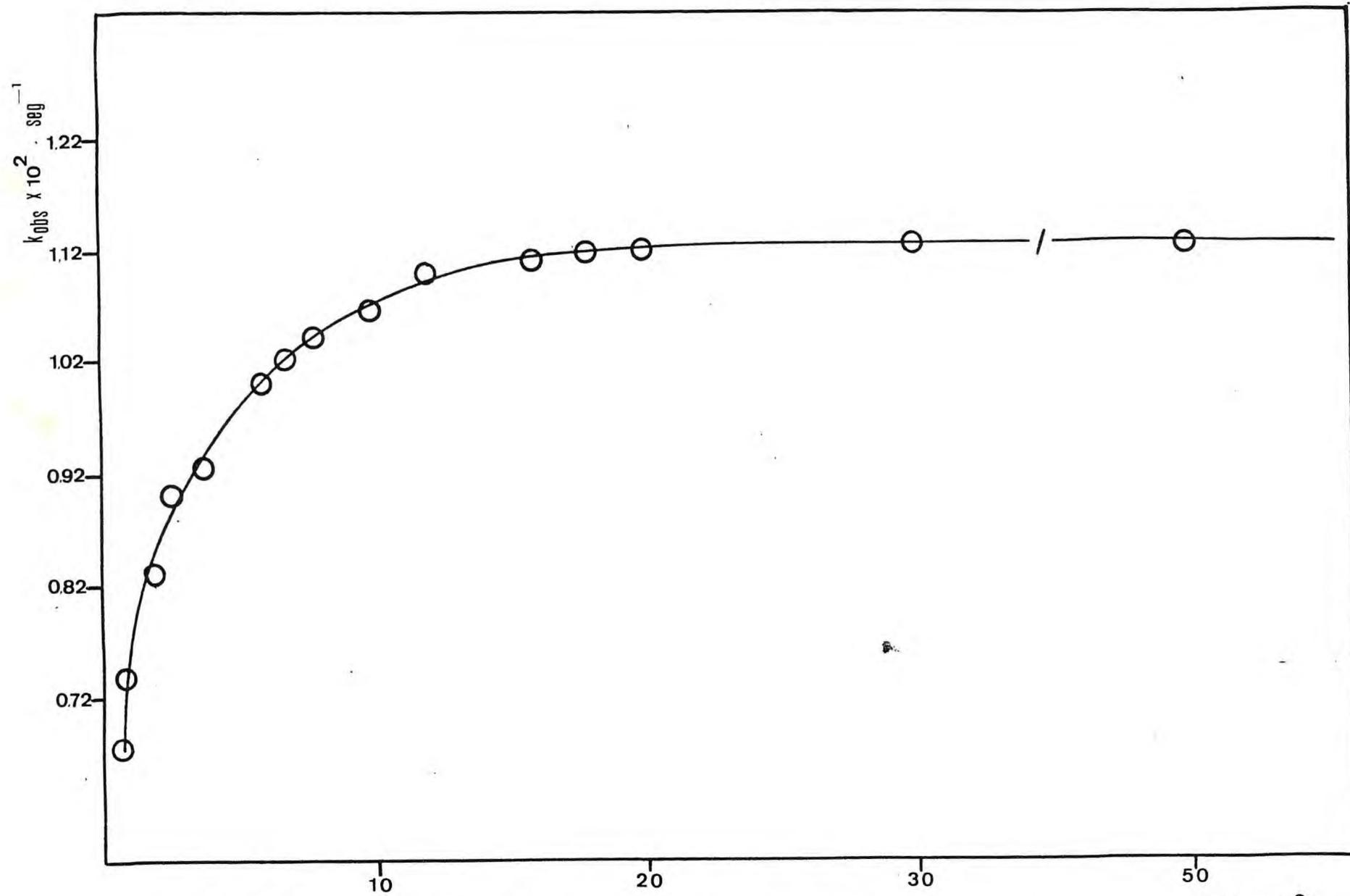


FIGURA 4.34 - Cinética de substituição no ion complexo $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{ETS}^{3-}$ por piridina, a 25°C. $[PY] \times 10^2 \text{ M}$

O estudo da dependência da temperatura foi realizado em condições de saturação. Os resultados desse estudo são mostrados na TABELA 4.13 e interpretado graficamente conforme ilustra a FIGURA 4.35.

Os parâmetros de ativação obtidos em análise, apresentaram-se com os seguintes valores: $\Delta H^\ddagger = 81 \pm 2 \text{ KJ.mol}^{-1}$ e $\Delta S^\ddagger = 27 \pm 5 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

TABELA 4.13 - Dependência da Temperatura no Ponto de Saturação para a Reação de Substituição no $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{ETS}]^{3-}$.

| Temperatura(°C) | Piridina x 10 ¹ M | K _{obs} x 10 ² s ⁻¹ |
|-----------------|-------------------------------|--|
| 16,0 | 5,0 | 0,300 |
| 20,0 | 5,0 | 0,550 |
| 25,0 | 5,0 | 1,12 |
| 30,0 | 5,0 | 1,55 |
| 35,0 | 5,0 | 2,47 |

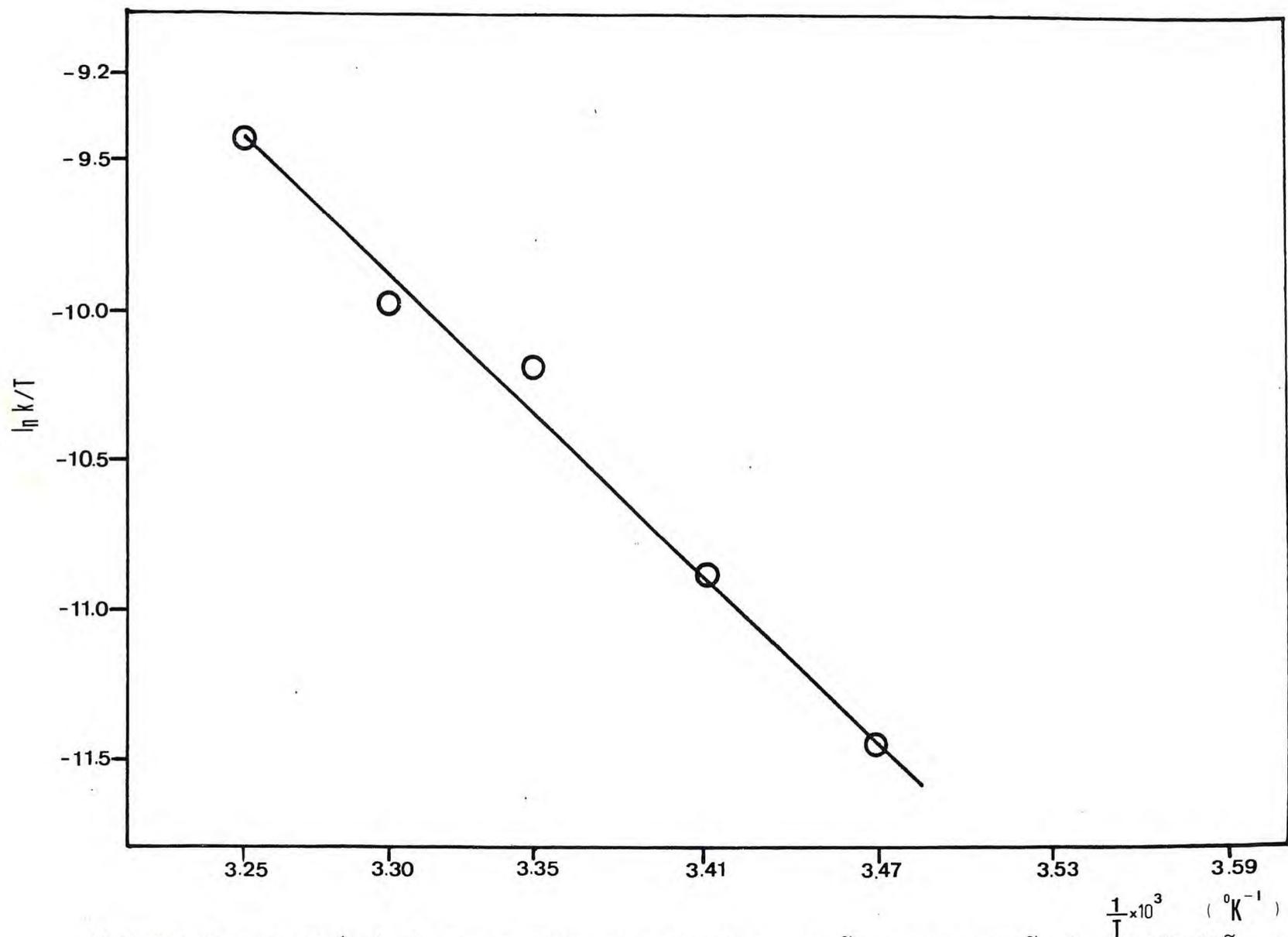


FIGURA 4.35 - Dependência da temperatura, no ponto de saturação, para a reação de substituição no ion complexo $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{ETS}^{3-}$.

4.3.3 – Cinética de Substituição no Ion Complexo Pentaciano(aldritol-4) ferrato(II)

A cinética de substituição no complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{ADT-4}]^{3-}$ foi estudada em solução 50% água-etanol. O ligante substituinte utilizado foi o dimetil sulfóxido que apresenta um máximo de absorção em 352nm ($\epsilon = 210\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) região esta em que o complexo de partida não absorve sensivelmente. O curso da reação foi seguido fixando-se o comprimento de onda em 445nm, acompanhando o consumo do reagente. As medidas foram feitas em força iônica 0,1M LiClO_4 , em condições de pseudo-primeira ordem.

A equação representativa do processo é dada por:



Os resultados obtidos encontram-se na TABELA 4.14 bem como sua análise gráfica é ilustrada na FIGURA 4.36. A constante de dissociação pode ser lida diretamente nesse gráfico com o valor $1,10 \times 10^{-3}\text{s}^{-1}$.

TABELA 4.14 - Cinética da Substituição no Ion Complexo Pentaciano (Aldritol-4)ferrato(II) por Dimetil Sulfóxido, a 25°C.

$$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{ADT-4}]^{3-} = 0,5 \times 10^{-4}\text{M}; [\text{ADT-4}] = 0,5 \times 10^{-3}\text{M}$$

| Dimetil-Sulfóxido x 10 ³ M | k _{obs} x 10 ³ s ⁻¹ | Dimetil-Sulfóxido x 10 ² M | k _{obs} x 10 ³ s ⁻¹ |
|---|--|---|--|
| 0,40 | 0,520 | 0,50 | 1,06 |
| 0,50 | 0,590 | 0,55 | 1,07 |
| 0,60 | 0,670 | 0,60 | 1,06 |
| 0,80 | 0,740 | 0,70 | 1,08 |
| 1,2 | 0,790 | 0,80 | 1,09 |
| 1,5 | 0,850 | 0,90 | 1,11 |
| 2,0 | 0,870 | 1,0 | 1,10 |
| 2,5 | 0,940 | 1,2 | 1,10 |
| 3,0 | 0,960 | 1,5 | 1,10 |
| 4,0 | 1,02 | 5,0 | 1,10 |

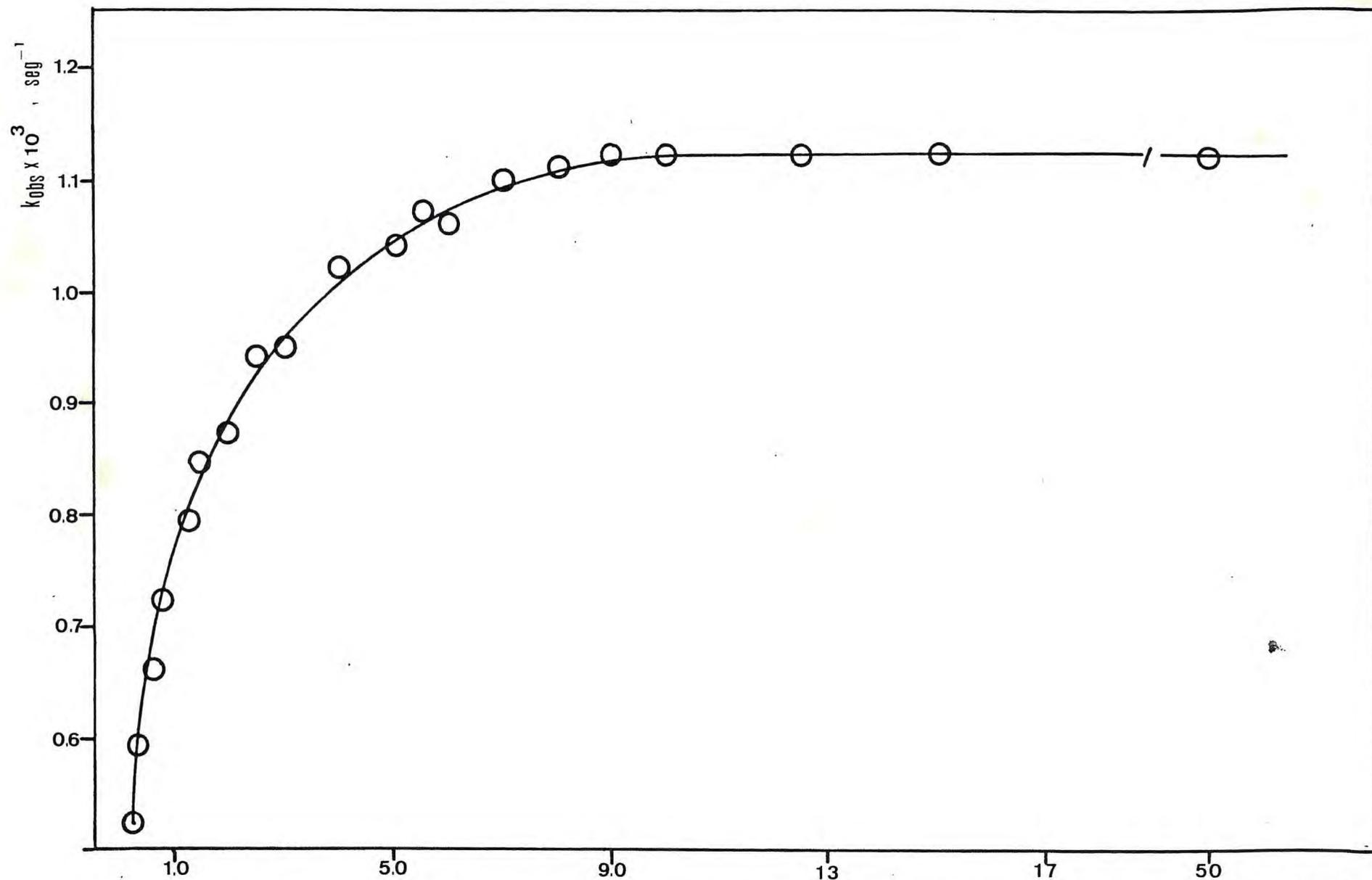


FIGURA 4.36 - Cinética de substituição no ion complexo $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{ADT}-4^{3-}$ por dimetil sulfóxido, a 25°C. $[\text{DMSO}] \times 10^3 \text{ M}$

O estudo da dependência da temperatura foi realizado em condições de saturação. Encontram-se reunidos na TABELA 4.15 os resultados desse estudo e sua análise gráfica ilustrada na FIGURA 4.37. Os parâmetros de ativação mostraram-se iguais a: $\Delta H^\ddagger = 100 \pm 1 \text{ KJ.mol}^{-1}$; $\Delta S^\ddagger = 74 \pm 1 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

TABELA 4.15 - Dependência da Temperatura no Ponto de Saturação para a Reação de Substituição no $[\text{Fe}(\text{CN})_5 \text{ADT-4}]^{3-}$.

| Temperatura($^{\circ}\text{C}$) | $[\text{Dimetil Sulfóxido}] \times 10^2 \text{M}$ | $k_{\text{obs}} \times 10^3 \text{s}^{-1}$ |
|-----------------------------------|---|--|
| 15,0 | 5,0 | 0,250 |
| 20,0 | 5,0 | 0,550 |
| 25,0 | 5,0 | 1,10 |
| 30,0 | 5,0 | 2,33 |
| 35,0 | 5,0 | 3,72 |

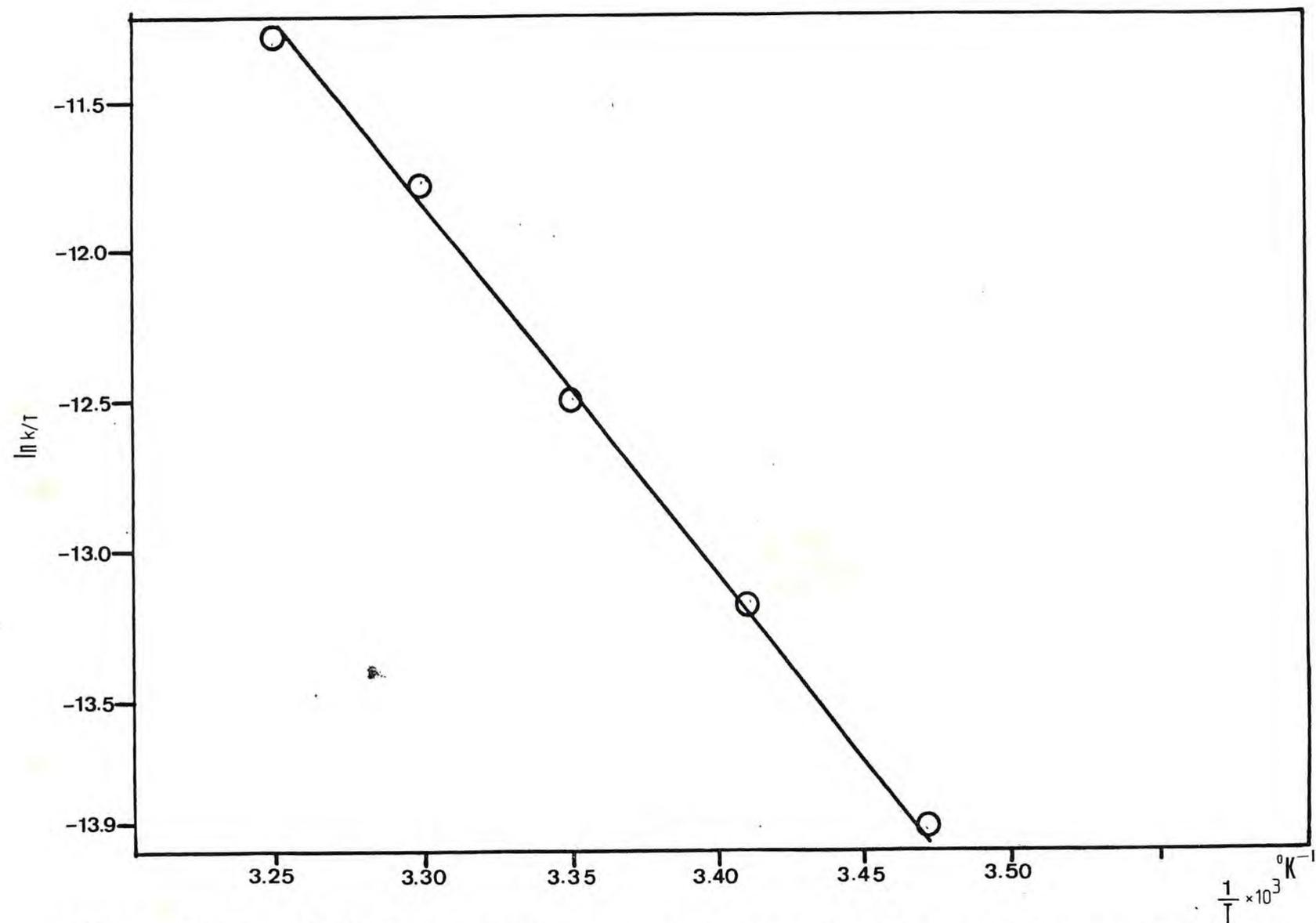


FIGURA 3.37 - Dependência da temperatura, no ponto de saturação, para a reação de substituição no ion complexo $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{ADT-4}^{3-}$.

4.3.4 – Cinética de Substituição no Ion Complexo Pentaciano(Metil Fenil Sulfóxido)ferrato(II)

A cinética de substituição no complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{MFSO}]^{3-}$ foi estudada em solução 70% água-etanol. O ligante substituinte utilizado foi a piridina. Seguiu-se o curso da reação, fixando-se o comprimento de onda em 362nm acompanhando a formação do $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{Py}]^{3-}$. A força iônica foi mantida em 0,1M LiClO_4 e as medidas realizadas em condições de pseudo-primeira ordem.

A equação representativa do processo é dada por:



Os resultados obtidos encontram-se na TABELA 4.16 e tratados graficamente na FIGURA 4.38 onde pode-se ler a constante de velocidade com o valor $2,52 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

TABELA 4.16 - Cinética da Substituição no Ion Complexo Pentaciano (Metil Fenil Sulfóxido)ferrato(II) por Piridina, à 25°C.

$$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{MFSO}]^{3-} = 2,0 \times 10^{-4} \text{ M}; \quad |\text{MFSO}| = 1,0 \times 10^{-2} \text{ M}$$

| $ \text{Piridina} \times 10^3 \text{ M}$ | $k_{\text{obs}} \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ | $ \text{Piridina} \times 10^2 \text{ M}$ | $k_{\text{obs}} \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| 0,10 | 1,58 | 0,40 | 2,45 |
| 0,30 | 2,01 | 0,50 | 2,50 |
| 0,50 | 2,12 | 1,0 | 2,52 |
| 1,0 | 2,29 | 1,5 | 2,52 |
| 2,0 | 2,39 | 2,0 | 2,52 |
| 3,0 | 2,48 | 5,0 | 2,52 |

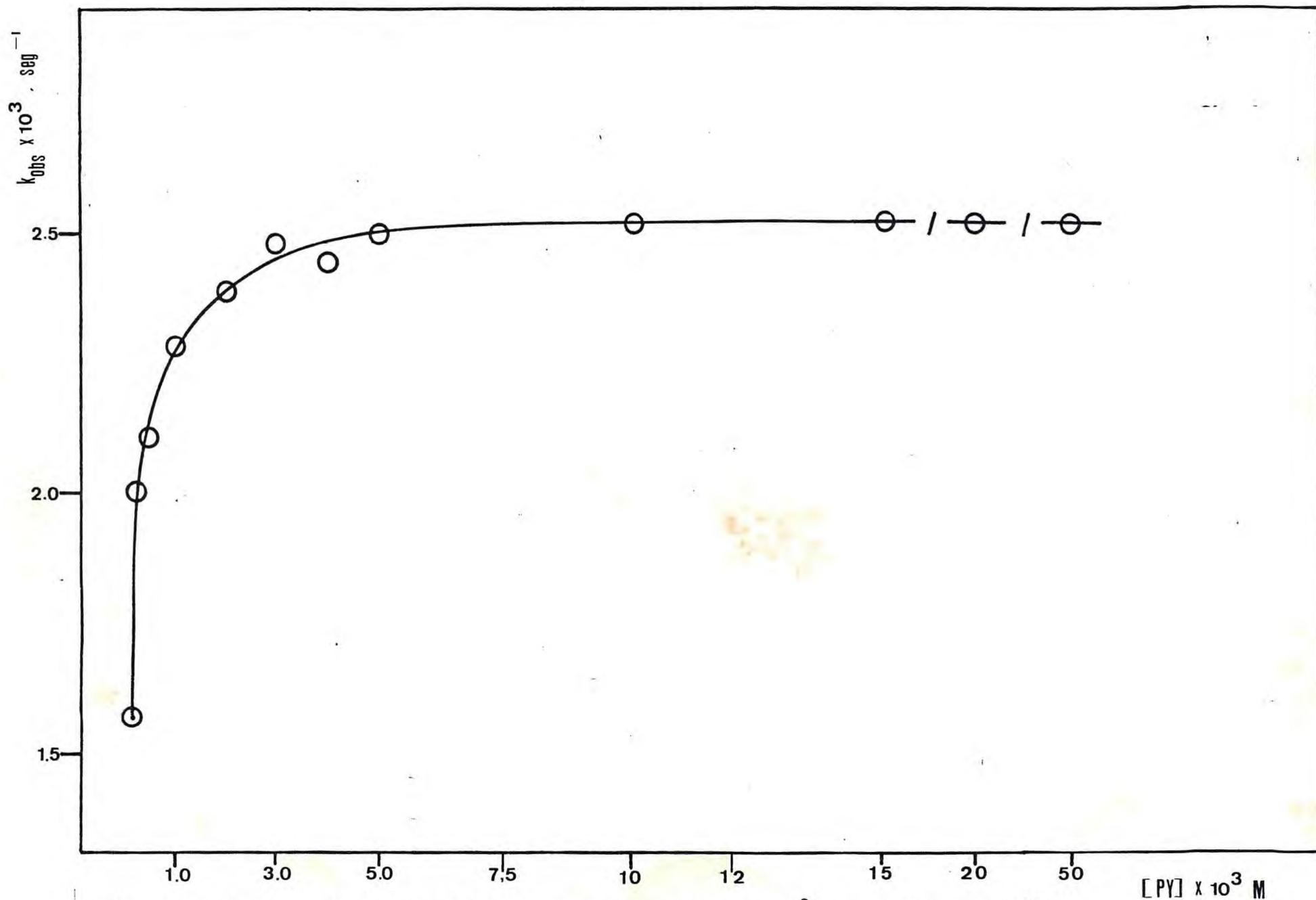


FIGURA 4.38 - Cinética de substituição no ion complexo $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{MFSO}^{3-}$ por piridina, a 25°C .

A dependência da temperatura em que a reação se processa foi verificada em condições de saturação. Os resultados deste estudo encontram-se na TABELA 4.17 e sua interpretação gráfica é ilustrada na FIGURA 4.39.

Os parâmetros de ativação, calculados a partir desses dados, apresentam-se com os valores: $\Delta H^\ddagger = 92 \pm 2 \text{ KJ.mol}^{-1}$; $\Delta S^\ddagger = 52 \pm 3 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

TABELA 4.17 - Dependência da Temperatura no Ponto de Saturação para a Reação de Substituição no $|\text{Fe}(\text{CN})_5\text{MFSO}|^{3-}$.

| Temperatura | $ \text{Piridina} \times 10^2 \text{ M}$ | $k_{\text{obs}} \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ |
|-------------|---|---|
| 16,0 | 5,0 | 0,700 |
| 20,0 | 5,0 | 1,48 |
| 25,0 | 5,0 | 2,52 |
| 30,0 | 5,0 | 4,69 |
| 34,5 | 5,0 | 7,97 |

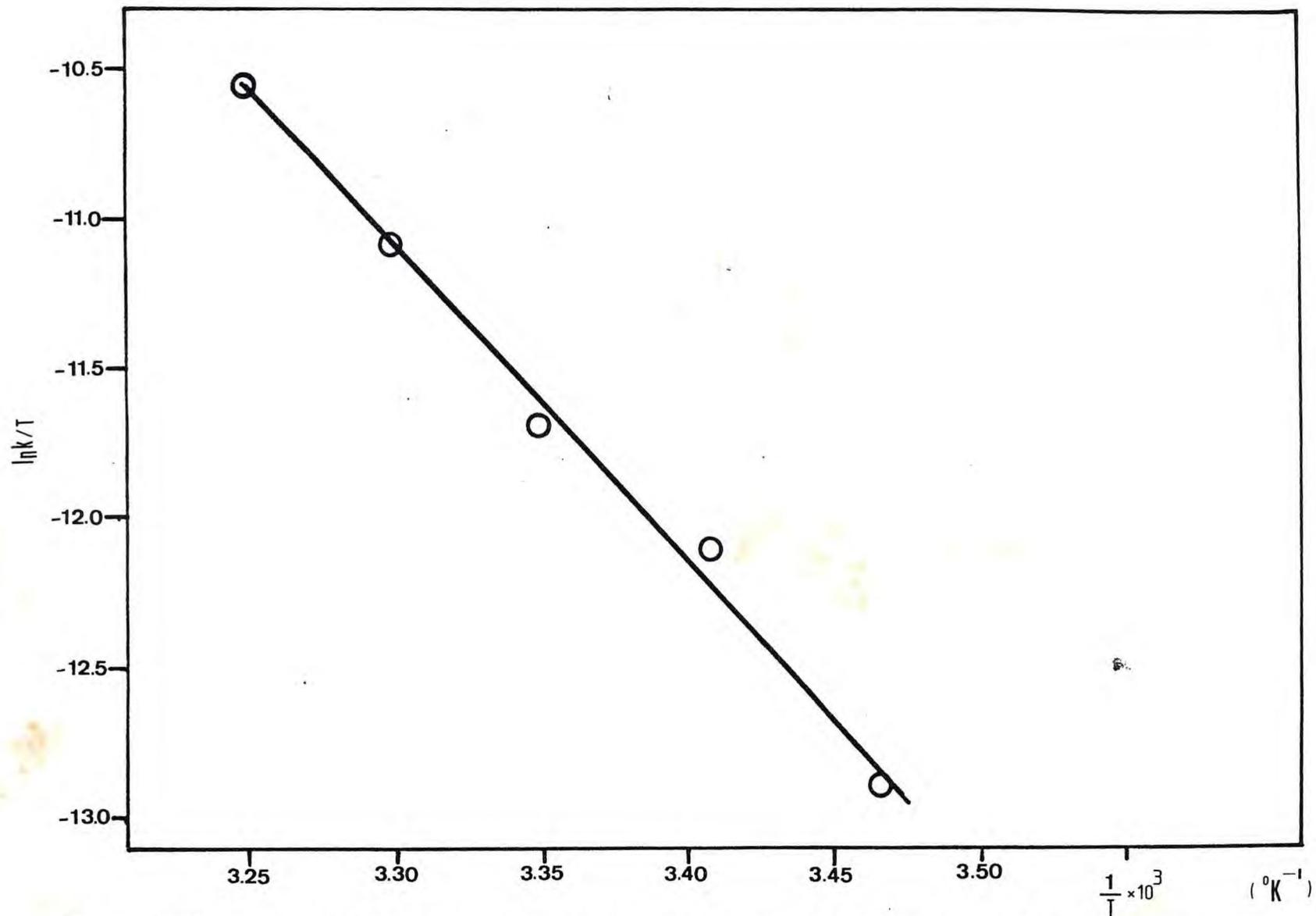


FIGURA 4.39 - Dependência da temperatura, no ponto de saturação, para a reação de substituição no ion complexo $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{MFSO}^{3-}$.

4.3.5 – Cinética de Substituição no Ion Complexo Pentaciano(Tioureia)ferrato(II)

A cinética de substituição no complexo $|\text{Fe}(\text{CN})_5\text{TU}|^{3-}$ foi estudada em solução aquosa. As medidas para esse sistema foram feitas em 362nm, seguindo a formação do complexo $|\text{Fe}(\text{CN})_5\text{Py}|^{3-}$ sob força iônica 0,1M LiClO_4 .

A equação representativa do processo é dada por:



Os resultados obtidos encontram-se na TABELA 4.18 e o gráfico obtido desses resultados é ilustrado na FIGURA 4.40 onde ler-se no patamar, a constante de dissociação igual a $2,9 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

TABELA 4.18 - Cinética da Substituição no Ion Complexo Pentaciano (Tioureia)ferrato(II) por Piridina, a 25°C.

| $ \text{Piridina} \times 10^3 \text{ M}$ | $k_{\text{obs}} \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ | $ \text{Piridina} \times 10^2 \text{ M}$ | $k_{\text{obs}} \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| 0,50 | 0,620 | 0,65 | 2,47 |
| 0,80 | 0,740 | 0,75 | 2,40 |
| 1,0 | 0,820 | 0,90 | 2,63 |
| 1,5 | 0,990 | 1,0 | 2,87 |
| 2,0 | 1,47 | 1,4 | 2,90 |
| 2,5 | 1,34 | 2,0 | 2,90 |
| 3,0 | 1,49 | 3,0 | 2,90 |
| 3,5 | 1,64 | 4,0 | 2,90 |
| 4,5 | 1,86 | 5,0 | 2,90 |
| 5,0 | 1,94 | | |

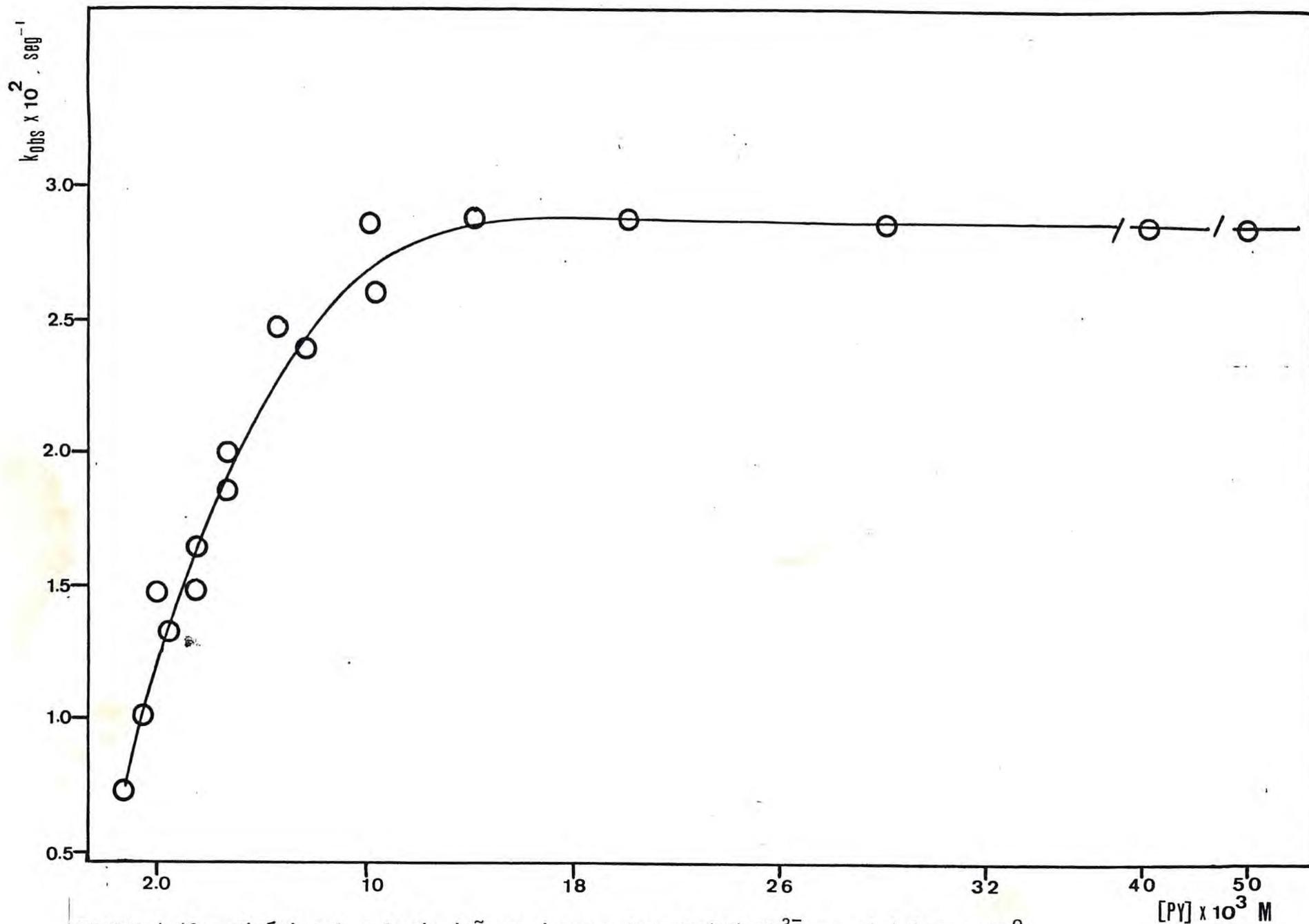


FIGURA 4.40 - Cinética de substituição no ion complexo $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{TU}^{3-}$ por piridina, a 25°C .

O estudo da dependência da temperatura foi realizado em condições de saturação. Os resultados desse estudo encontram-se na TABELA 4.19 e sua interpretação gráfica é ilustrada na FIGURA 4.41.

Os parâmetros de ativação mostraram-se iguais a:

$$\Delta H^\ddagger = 63 \pm 1 \text{ KJ.mol}^{-1}; \Delta S^\ddagger = -23 \pm 5 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

TABELA 4.19 - Dependência da Temperatura no Ponto de Saturação para a Reação de Substituição no $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{TU}]^{3-}$.

| Temperatura(°C) | Piridina X 10 ² M | k _{obs} x 10 ² s ⁻¹ |
|-----------------|-------------------------------|--|
| 15,0 | 5,0 | 1,08 |
| 20,0 | 5,0 | 1,71 |
| 25,0 | 5,0 | 2,90 |
| 30,0 | 5,0 | 4,31 |
| 35,0 | 5,0 | 6,00 |

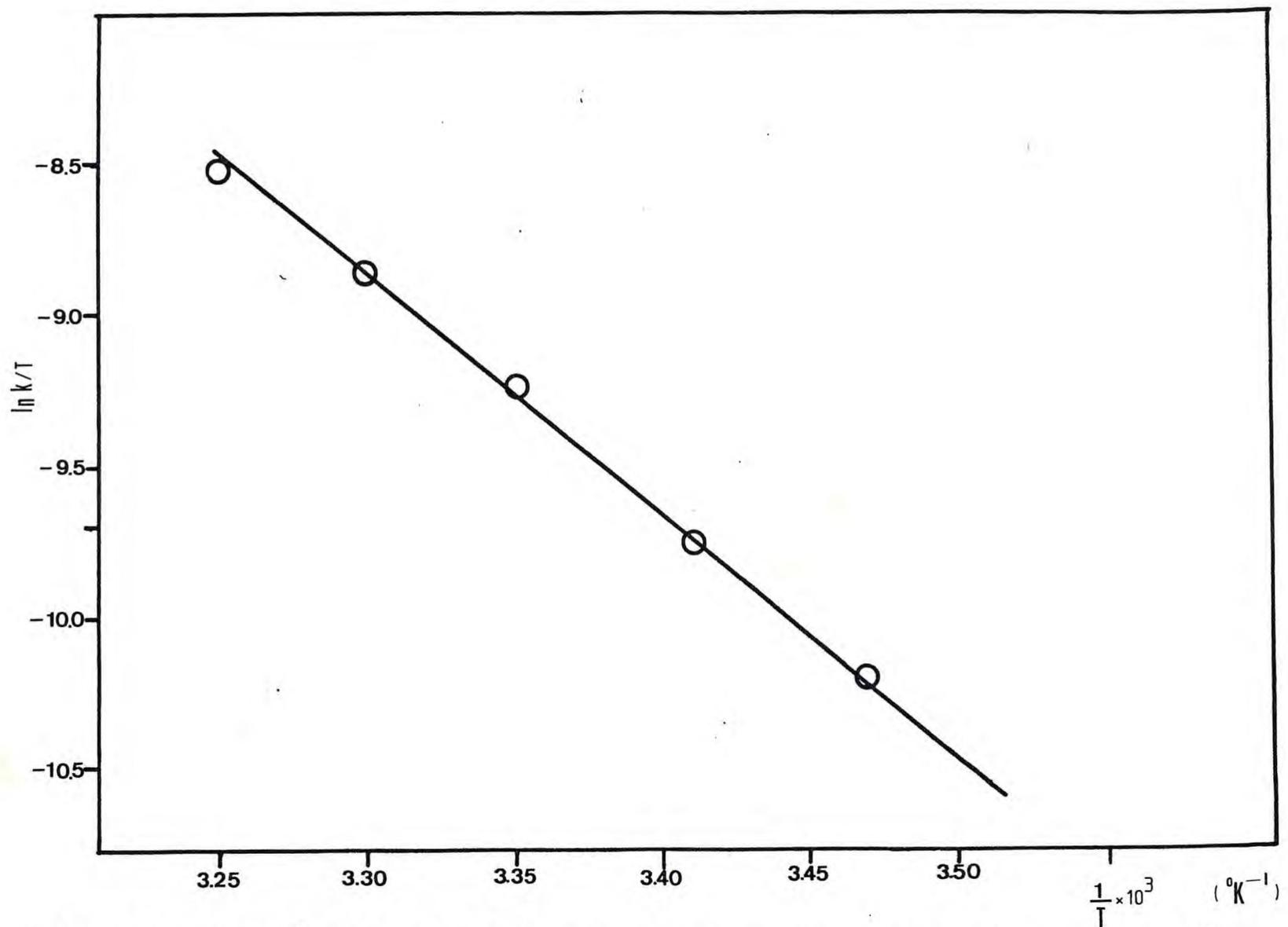


FIGURA 4.41 - Dependência da temperatura, no ponto de saturação, para a reação de substituição no ion complexo $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{TU}^{3-}$.

4.3.6 – Mecanismo de Substituição de Ligantes em Ions Complexos de Pentacianoferrato(II)

As figuras 4.32, 4.34, 4.36, 4.38 e 4.40 ilustram idênticos comportamentos cinéticos para as reações de substituição dos ligantes DBSO, ETS, ADT-4, MFSO e TU em compostos de pentacianoferrato(II). Destas figuras pode-se tecer as seguintes considerações:

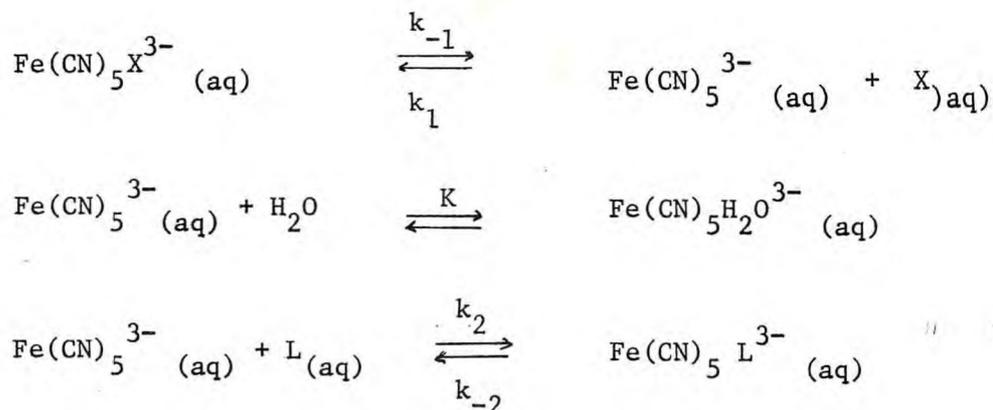
I) Em baixas concentrações do ligante substituinte, a velocidade da reação aproxima-se de uma relação de proporcionalidade à concentração do substituinte. Portanto, nessa região, a reação exibe características de primeira ordem, com respeito ao ligante substituinte.

II) À medida que a concentração do substituinte aumenta, o incremento da velocidade da reação é reduzido, e esta não mais guarda uma relação de proporcionalidade à concentração do substituinte. Diz-se que, nessa zona, a reação é portanto, de ordem mista.

III) A partir de determinado valor da concentração do substituinte, qualquer acréscimo que se faça, não mais afeta a velocidade da reação, tornando-a pois, constante. Nessa faixa de concentração, a reação é essencialmente de ordem zero com relação ao ligante substituinte, e diz-se que a constante de velocidade atingiu o ponto de saturação.

O fato das constantes de velocidade de dissociação apresentarem este comportamento de saturação, com respeito à concentração do ligante substituinte e independermos da sua natureza, sugere que a etapa determinante da velocidade da reação envolve, apenas, o complexo de partida, característica esta de um mecanismo dissociativo(D).

Tem-se atribuído⁴⁹ o seguinte esquema mecanístico para as reações de substituição de ligantes, em complexos de pentacianoferrato(II).



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

A lei de velocidade é dada pela relação:

$$\frac{d |\text{Fe(CN)}_5\text{L}^{3-}|}{dt} = k_{\text{obs}} \{ |\text{Fe(CN)}_5\text{L}^{3-}| - |\text{Fe(CN)}_5\text{L}^{3-}|_{\infty} \}$$

A constante de velocidade (k_{obs}) pode ser expressa pela equação 4.4, conforme dedução apresentada no apêndice.

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_{-1} k_2 [L] + k_1 k_{-2} [X]}{k_2 [L] + k_1 [X]} \quad (4.4)$$

Ao analisar-se a expressão da constante de velocidade (equação 4.4), observa-se que, para uma pequena concentração do ligante de partida (X), à medida em que aumenta a concentração do ligante substituinte (L), os termos que encontram-se multiplicados por [L] tendem a predominar no numerador e no denominador. Isto significa um aumento proporcional, posto que $K_2 [L]$ é comum ao quociente da equação 4.4. Portanto, quando a concentração de substituinte é muito maior que a concentração do ligante de partida, os termos em [X] são perfeitamente desprezíveis, e a expressão da constante de velocidade pode ser simplificada, nessas circunstâncias, à equação 4.5.

$$k_{\text{obs}} = k_{-1} \quad (4.5)$$

Isto significa dizer que o valor da constante de velocidade de saída do ligante X, coordenado ao íon pentacianoferrato(II) é obtido na zona de saturação, na qual a constante de velocidade independe da natureza do ligante substituinte.

Por outro lado, se a concentração do substituinte tende para zero, os termos que encontram-se multiplicados por $[L]$ passam a não influenciar na expressão de velocidade, e a constante reduz-se simplesmente à equação 4.6.

$$k_{\text{obs}} = k_{-2} \quad (4.6)$$

Portanto, nessa região da curva cinética, a constante de velocidade tende à constante de velocidade de saída do ligante substituinte(L), coordenado ao íon pentacianoferrato(II). Nas curvas cinéticas, se extrapolar-se a concentração do substituinte ao valor nulo, pode-se obter a constante de velocidade de saída do ligante (L), nestes sistemas.

Os resultados cinéticos e termodinâmicos das reações de substituição de ligantes, nos complexos de pentacianoferrato(II) com os ligantes DBSO, TU, MFSO, ADT-4 e ETS, encontram-se condensados na TABELA 4.20, juntamente com alguns valores, compilados de outros autores, para efeitos de comparação. Dos valores das constantes de velocidade de saída para os ligantes sulfóxidos, pode-se estabelecer uma correlação com os possíveis efeitos estéricos destes ligantes, coordenados ao íon pentacianoferrato(II). Dentre esses, o metil fenil sulfóxido é o que, em análise apresenta maior velocidade de saída, seguido por n-butil sulfóxido, metionina sulfóxido e dimetil sulfóxido.

O efeito estérico proveniente do grupo fenila, no MFSO, parece ser de grande intensidade, visto que a velocidade de saída deste ligante, frente aos outros sulfóxidos, inclusive o n-butil sulfóxido, ser expressivamente maior. Realmente, ao tentar-se estudar o sistema íon pentacianoferrato(II) - difenil sulfóxido, obteve-se evidências espectroscópicas de coordenação e, no entanto, não conseguiu-se acompanhar o curso da reação de substituição, utilizando-se a técnica espectroscópica convencional, por ser a reação excessivamente rápida para ser detectada desta forma.

TABELA 4.20 - Constantes de Velocidade e Parâmetros de ativação para a Substituição Dissociativa de Ligantes em Complexos de Pentacianoferrato(II), em Força Iônica 0,1M LiClO₄.



| X = | L = | k_{-X} , a 25°C (s ⁻¹) | ΔH_d^\ddagger (kJ.mol ⁻¹) | ΔS_d^\ddagger (J.mol ⁻¹ .°K ⁻¹) | Referências |
|---------|-------------------|---|--|---|---------------|
| MFSO | Py | 2,52 x 10 ⁻³ | 92 | 52 | Este Trabalho |
| DBSO | Py | 1,70 x 10 ⁻³ | 90 | 44 | Este Trabalho |
| METS DO | ISONIC | 1,50 x 10 ⁻⁴ | 110 | 50 | 50 |
| DMSO | MP _Z + | 0,75 x 10 ⁻⁴ | 111 | 46 | 49 |
| ETS | Py | 1,12 x 10 ⁻² | 81 | 27 | Este Trabalho |
| ADT-4 | DMSO | 1,10 x 10 ⁻³ | 100 | 74 | Este Trabalho |
| TU | Py | 2,90 x 10 ⁻² | 63 | - 23 | Este Trabalho |

4.3.7 – Entalpias e Entropias de Ativação e a Relação Isocinética

Tobe⁸⁷ e Archer⁸⁸, ao realizarem estudos cinéticos na aquação de compostos de bis(etilenodiamina) cobalto(III), interpretam os valores muito positivos da entropia de ativação, como uma evidência de reação acompanhada de uma acentuada mudança estereoquímica. Isto é, quando o intermediário assume a geometria pirâmide quadrada, que difere muito pouco da geometria octaédrica original, são esperados valores negativos para a entropia de ativação, face a retenção de configuração. Quando o intermediário pentacoordenado, no processo dissociativo, possui a geometria bipirâmide trigonal, uma mudança estereoquímica marcante ocorre, levando a entropia de ativação a valores positivos.

Nos compostos de pentacianoferrato(II), em geral, tem-se encontrado valores positivos para as entropias de ativação, o que sugere, em análise, um mecanismo dissociativo, via intermediário pentacoordenado de geometria bipirâmide trigonal. Entretanto, não se pode excluir, na influência das variações das entropias de ativação, as modificações da estrutura do solvente, ao redor do complexo, efeito este de difícil avaliação. Deve-se, também entender que a atribuição à estereoquímica do intermediário, por esta análise, é relativa e deve ser expressa em termos probabilísticos da mudança estereoquímica.

Dos valores das entropias de ativação, para as reações de substituição nos complexos de pentacianoferrato com os ligantes DBSO, MESO, ETS, ADT-4 e TU mostrados na TABELA 4.20, destaca-se o valor negativo para a substituição no ion complexo $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{TU}^{3-}$. Isto se tem constituído em um fato bastante interessante, não apenas por ser ΔS_d^\ddagger um valor negativo, o que não vem prejudicar, em instante algum (por esta análise), a atribuição do mecanismo D para a reação, mas, também, por haver controvérsias quanto aos valores encontrados por outros autores. Macartney e McAuley⁸⁹ encontraram os valores negativos $-9\text{cal}^\circ\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$, $-10\text{cal}^\circ\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ e $-3\text{cal}^\circ\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ para reações de substituição em complexos de pentacianoferrato(II) com os ligantes tiouréia, aliltiouréia e dimetil tiouréia, respectivamente. Os resultados encontrados por Toma e Takasugi⁹⁰ apresentam o valor positivo $5\text{cal}^\circ\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ para a reação de substituição no complexo pentaciano

(tiourêia) ferrato(II). O valor $\Delta S_d^\ddagger = -6 \text{ cal}^\circ\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$, para essa reação de substituição, encontrado neste trabalho, é mais concordante com o valor encontrado por Macartney e McAuley⁸⁹.

A existência de correlação entre os parâmetros de ativação nos ions complexos de pentacianoferrato(II) com os ligantes, aqui estudados, encontra-se ilustrada na FIGURA 4.41. As relações isocinéticas, observadas nessa figura, sugerem a ocorrência de um único mecanismo atuando em todas as reações. Isto vem reforçar a atribuição feita anteriormente, de que apesar do valor negativo de ΔS_d^\ddagger para a reação de substituição no complexo $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{TU}^{3-}$, o mecanismo continua sendo dissociativo.

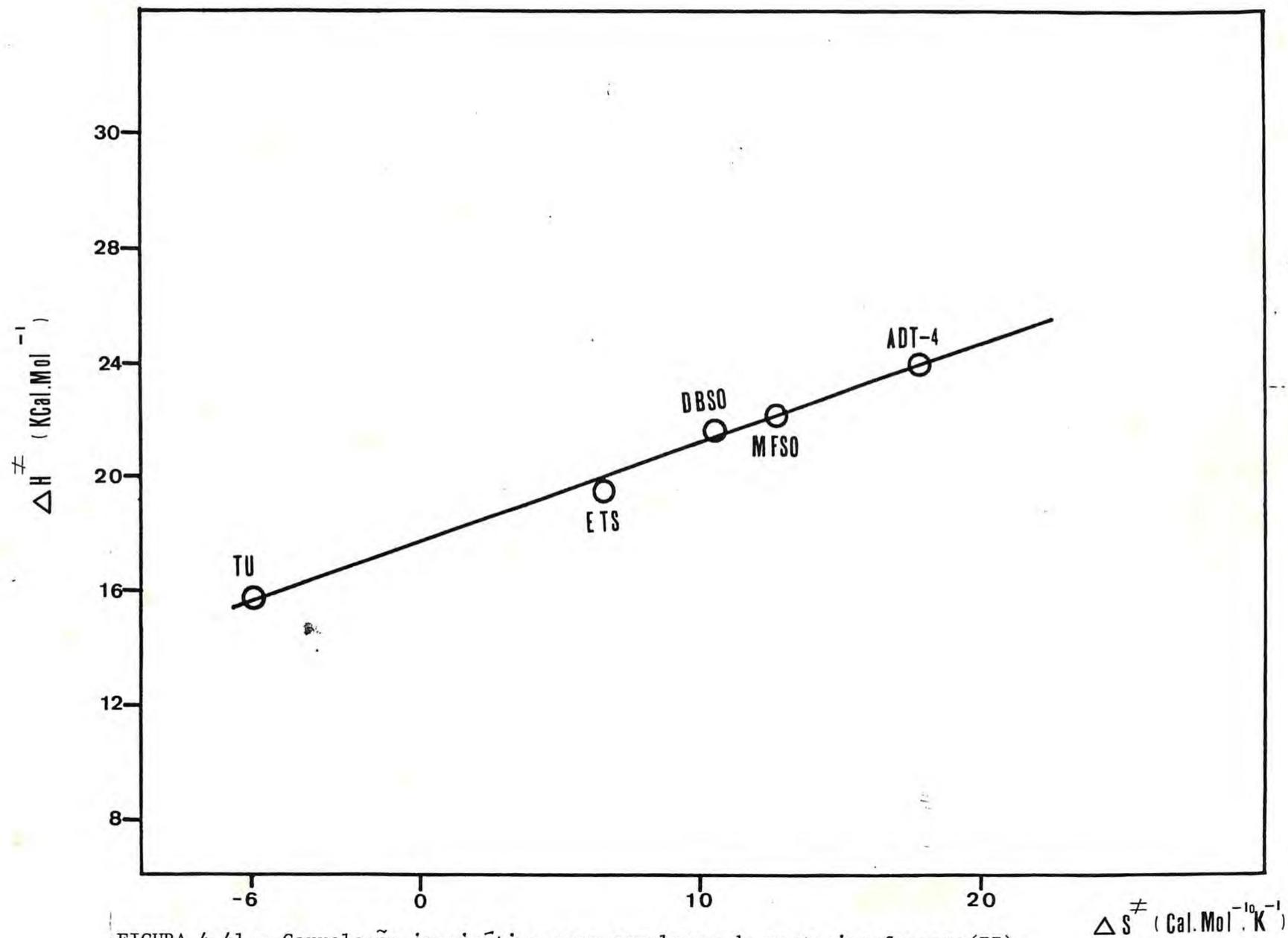


FIGURA 4.41 - Correlação isocinética para complexos de pentacianoferrato(II).

5 – CONCLUSÕES

Os estudos de correlação de estrutura-reatividade nos complexos de Pentacianoferrato(II) muito têm contribuído para a ampliação do conhecimento da química dos cianoferratos. O presente trabalho acrescenta informações no que diz respeito à interação do ion $\text{Fe}(\text{CN})_5^{3-}$ com ligantes portadores de enxofre, como átomo potencialmente doador, em presença de um outro possível doador, podendo ser nitrogênio ou oxigênio.

Os estudos espectroscópicos na região do visível e ultravioleta, com base na posição da banda d - d, sugerem a coordenação, através do enxofre, nos complexos com os ligantes n-butil sulfóxido, metil fenil sulfóxido e etileno sulfito. A análise no infravermelho, baseada no deslocamento da frequência de estiramento SO, confirma esta atribuição.

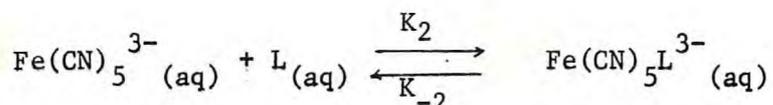
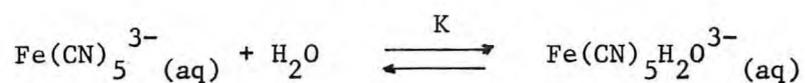
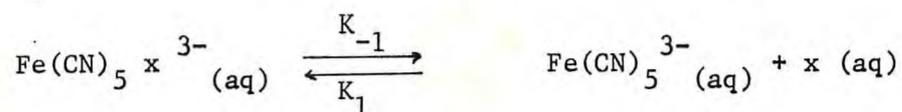
Os espectros de ressonância magnética nuclear protônica dos compostos foram avaliados de maneira simples, embora tenham fornecido subsídios na especulação em torno de ligações e estruturas. Nos espectros dos complexos $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{DBSO}^{3-}$ e $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{MFSO}^{3-}$, verificou-se um pronunciado, deslocamento químico nos prótons adjacentes ao grupo sulfóxido, comparados com o ligante livre, o que sugere em ambos os casos, coordenação através do enxofre. O espectro do complexo $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{ETS}^{3-}$ sugere a quebra do equilíbrio conformacional entre as configurações pseudo-axial e pseudo-equatorial existente no ligante livre, sendo favorecida, apenas, uma destas, quando da coordenação.

Os deslocamentos químicos dos prótons, em orto e meta, no complexo com aldritol-4 comparados aos deslocamentos químicos no espectro do ligante livre, e a evidência de que há variações nestes deslocamentos químicos em apenas um dos anéis, sugerem a coordenação pelo nitrogênio. O método de Job foi aplicado neste sistema e confirma a estequiometria 1 $\text{Fe}(\text{CN})_5^{3-}$: 1 ADT-4.

O comportamento eletroquímico dos complexos de pentacianoferrato(II) com os ligantes DBSO, MFSO, ETS, TU e ADT-4 foi analisado por

voltametria cíclica, encontrando-se evidências da reversibilidade do processo redox.

Os resultados cinéticos para as reações de substituição, nos complexos com ligantes sulfóxidos, sugerem a seguinte ordem de labilidade: MFSO > DBSO > MTSO > DMSO, que se atribue a efeitos estéricos dos grupos ligados ao sulfóxido. As constantes de velocidade de dissociação não apresentaram dependência com relação à natureza do substituinte, sugerindo um mecanismo dissociativo (D), para o qual se propõe o esquema mecanístico:



A relação isocinética sugere a existência de um único mecanismo, em todas as reações de substituição, nos compostos estudados.

RESUMO

Dando continuidade ao estudo da interação do ion pentacianoferrato(II) com ligantes possuidores de diversos grupos funcionais, os sistemas $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{3-}$, com L = ADT-4, TU, DBSO, MFSO e ETS foram investigados.

Os complexos foram, na sua maioria, isolados na forma sólida, e caracterizados por microanálises, espectroscopia no infravermelho e, em solução, por espectroscopia eletrônica e ressonância magnética nuclear protônica.

Os critérios de atribuições de coordenação foram avaliados pelas diversas técnicas espectroscópicas, confrontando-se, quando possível os resultados, como no caso dos sulfóxidos, onde o deslocamento da frequência de estiramento SO no infravermelho, a posição da banda d - d no visível ultravioleta e os deslocamentos químicos dos prótons adjacentes do grupo coordenante SO, nos espectros de RMN (^1H), fornecem elementos para discussão e são indicativas da mesma atribuição de coordenação pelo enxofre.

O comportamento eletroquímico dos complexos foi estudado por voltametria cíclica, possibilitando avaliarem-se os valores dos potenciais formais de redução, E^0 e da relação entre as constantes de equilíbrio

KII.

KIII

O estudo cinético das reações de substituição de ligantes nos complexos foram avaliados pela técnica espectroscópica convencional, sendo os resultados indicativos de um mecanismo dissociativo (D).

Os parâmetros de ativação, ΔS^\ddagger e ΔH^\ddagger foram calculados com base na teoria do estado de transição, e a correlação entre eles sugere a existência de um único mecanismo nas reações estudadas.

ABSTRACT

Continuing the study of the interaction of the Pentacyanoferrate (II) ion with the ligands with many different chemical functional groups, the systems $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{3-}$, with $\text{L} = \text{ADT-4, TU, DBSO, MFSO}$ and ETS were investigated.

In general, the compounds were isolated in the solid state and characterized through microanalysis and infrared spectroscopy, and in solution through electronic spectroscopy, and protonic nuclear magnetic resonance.

The criteria for the attribution of coordination were evaluated through the many different types of spectroscopic techniques and the results were confronted, when possible, as were the results with the sulfoxides in which the frequency shift of the SO stretch in the infrared, the position of the d-d band at the visible-ultraviolet and the chemical shifts of the adjacent protons to the SO coordinated, at the NMR (^1H) spectra, which provide elements for further discussion, and are indicative of the same attribution of coordination of the sulfur.

The electrochemical performance of the compounds was studied through cyclic voltametry which made possible to evaluate the values of the reduction formal potentials, E^0 and the relation of the equilibrium constants.

The kinetic study of the ligand substitution reactions in the complex compounds was estimated through the standard spectroscopic technique. The results suggested a (D) dissociative mechanism.

The activation parameters, ΔS^\ddagger and ΔH^\ddagger , were calculated according to the theory of the transition state and the correlation of these suggests the existence of just one mechanism for the studied reactions.

REFERÊNCIAS 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. e 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., Murati I. e PAULOVIC D. J. Chem. Soc. 730 (1960)
- 17 - CALDIN E. F., "Fast Reaction in Solution", John Wiley (1964)
- 18 - TAUBE H., Survey of Progress in Chemistry, 6, 1 (1973)
- 19 - TOMA H. E. e MALIN J. M., Inorg. Chem., 12, 1039 (1973)
- 20 - TOMA H. E., Tese de Livre Doscência - IQUSP (1979)
- 21 - ROOCK P. A. e SWINEHART J. H., Inorg. Chem., 5, 1078 (1966)
- 22 - GISONNI P., Biochim. Appl. 15, 227 (1968)

- 23 - TOROPOVA V. F. e RYBKINA A.A. Izu. Vyssh. Uchib. Zaved. Khim.Tekhnol, 16, 800 (1973) (C. A. 80-103-546)
- 24 - BOEDECKER C., Liebgs Ann. 117, 93 (1861)
- 25 - SERGEEVA A. N., Seminishin D. I. e MAZEPA A. V., Zn. Neorg. Khim., 20 396 (1975)
- 26 - DEMPIR J. MASEK J., Inorg. Chim. Acta, 2, 402 (1968)
- 27 - LOACH K. W. e TURNEY T. A., J. Inorg. Nucl. Chem. 18, 179 (1961)
- 28 - LOACH K. W. e CARVALHO M., Anal. Lett., 6, 25 (1973)
- 29 - COELHO A. L. e FUNABASH S. Y., XIV Congresso Latino Americano de Química, San José, Costa Rica, Fev. (1981)
- 30 - BATISTA A. A. e TOMA H. E., Ciência e Cultura, 30, 275 (1978)
- 31 - NAST R. e KRUGER K.W., Z. Allgem. Chem., 341, 189 (1965)
- 32 - ISSLEIB K. e PAPP S., Z. Chem., 8, 188 (1968)
- 33 - BURGER K., KORECZ L., PAPP S. e MOHAI B., Radiochem. Radio anal. Lett., 2, 153 (1969)
- 34 - BRISSET J. L. e BIQUARD M., Inorg. Chim. Acta 53, L 125 (1981)
- 35 - COELHO A. L., Tese de Doutorado - IQUSP (1979)
- 36 - TOMA H. E., MARTINS J. M. e GIESBRECHT E., J. Chem. Soc. ((Dalton), 1610 (1978)
- 37 - MARTINS J. M., Tese de Mestrado - IQUSP - (1978)
- 38 - TOMA H. E., Tese de Doutorado - IQUSP (1974)
- 39 - TOMA H. E. e MURAKAMI N. Y., Ciência e Cultura 30, 280 (1978)
- 40 - TOMA H. E. e HASSERODT C. K., 31a. Reunião da SBPC - Fortaleza Julho de 1979
- 41 - HAIM A., SZECZY A. P. e MILLER S. S., Inorg. Cim. Acta., 6, 189(1978)
- 42 - BAUDISH Q., Ber. Deut. Chem. Ges., 54, 414 (1921)
- 43 - ASPERGER S., MURATI I. PAULOVIC D. e SUSTRA A. J., Chem. Soc. (Dalton) 500 (1978)

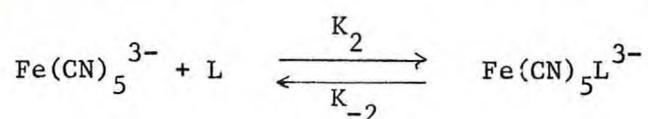
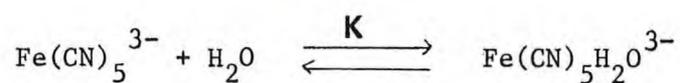
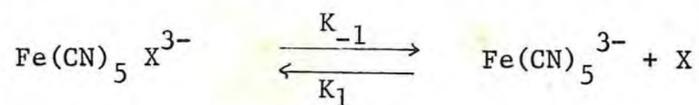
- 44 - OLABE J. A. e AYMUNINO P. J., Inorg. Nucl. Chem., 36, 1221 (1977)
- 45 - KATZ N. E., Tese de Doutorado, Univ. Nac. Tucuman, Argentina (1977)
- 46 - KATZ N. E., AYMUNINO P. J., BLESÁ M. A. e OLABE J. A., Inorg. Chem., 17, 556 (1978)
- 47 - BLESÁ M. A., OLABE J. A., AYMUNINO P. J., Chem. Soc., (Dalton), 1196 (1976)
- 48 - BATISTA A. A., TOMA H. E. e GRAY H. B., Submetido a Publicaçãõ.
- 49 - TOMA H. E., MALIN M. L. e GIESBRECHT E., 12, 2084 (1973)
- 50 - BATISTA A.A., Tese de Mestrado - IQUSP (1978)
- 51 - LANGFORD L. H. e GRAY H. B., "Ligand Substituiton Processes", W. A., Benjamin, INC. Ney York (1965)
- 52 - INGOLD C. K., "Structure and Mechanism in Organic Chemistry", Cornell University Press, New York (1973)
- 53 - BASOLO F. e PEARSON R. G., "Mechanism of Inorganic Reactios", Wiley, Ney York (1958)
- 54 - BRAUER G., "Handbook of Preparative Inorganic Chemistry", Academic Press, New York (1965)
- 55 - BALZANI V. e CARASSITI V., "Photochemisty of coordination Compounds", Academic Press, New York (1970)
- 56 - SYKES A. G., "Kinetics of Inorganic Reactions", London (1966)
- 57 - SERGÉIEV G., KAZÁNSKAIA N., VZHINOV B., PAPISOVA V., GURMAN V., MELÚZOVA G., ZENIN S. e ROMÁNOV V., "Métodos Experimentais de la Cinética Química", Editorial MIR, Moscow (1975)
- 58 - GRAY H. B. e ALEXANDER J. J., Coord. Chem. Rev. 2, 39 (1967)
- 59 - BALLHAUSEN C. J. e MOFFITT W.J, Inorg. nucl. Chem. 3, 178 (1956)
- 60 - GRAY H. B. e BALLHAUSEN C.J., Chem Phys, 36, 1151 (1962)
- 61 - WENTWORTH R. A. D. e PIPER T. S., Inorg. Chem., 4, 709 (1965)
- 62 - ZWICHEL A. M. e CREUTZ C., Inorg. Chem. 10, 2395 (1971)

- 63 - FORD P., RUDD F. P., GAUNDER R. e TAUBE H. J., Amer. Chem. Soc. 90, 1187 (1968)
- 64 - FORD P. e SUTTON C., Inorg. Chem. 8, 1544 (1969)
- 65 - DAY P. e SANDERS N. J., Chem. Soc., 1936 (1967)
- 66 - TOSI L., Spectrochim. Acta, 26-A, 1975 (1970)
- 67 - TOSI L., Spectrochim. Acta, 29-A, 353 (1973)
- 68 - COTTON F. A. e FRANCIS R. J., Amer. Chem. Soc., 82, 2986 (1960)
- 69 - COTTON F. A., FRANCIS R. e HORROCKS W. O. JR., J. Phys. chem., 64, 1534 (1960)
- 70 - CURRIER W. F. e WEBER J. H., Inorg. Chem. 6, 1539 (1967)
- 71 - SENOFF C. V. MASLOWSKY E. Jr. e GOEL R. S., Can. J. Chem. 49, 3583 (1971)
- 72 - MARCH F.C. e FERGUSON G., Can. J. Chem. 49, 3590 (1971)
- 73 - REYNOLDS W. L., Progr. Inorg. Chem. 12, 1 (1970)
- 74 - NEWMAN G. e POWELL D. P., Spectrochim. Acta. 19, 213 (1963)
- 75 - SIDGWICK N. V., "The Chemical Elements and their compounds" pg. 910. Clarendon press, Oxford (1950)
- 76 - EARWICKER G. A. J. Chem. Soc., 2620 (1960)
- 77 - DORRIS K. L., Applied Spectroscopy, 24, 492 (1970)
- 78 - KITCHING, W., MOORE C. J. e DODDRELL D., Aut. J. Chem. 22, 1149 (1969)
- 79 - KITCHING W., MOORE C. J. e DODDRELL D., Inorg. Chem., 9, 541 (1970)
- 80 - FORCHIONI A. e PAPPALARDO G. C., Spectrochim. Acta, 31 -A, 1367 (1974)
- 81 - FINEGOLD H., J. Phys. Chem., 73, 4020 (1969)
- 82 - FINEGOLD H., J. Phys. Chem, 72, 3244 (1968)
- 83 - HAAKE P., McNEAL J. P. e GOLDSMITH E. J., J. Am. Chem. Soc. 90, 715 (1968)
- 84 - TOMA H. E. e CREUTZ C., Inorg. Chem, 16, 545 (1977)

- 85 - WARREN C. V. e COOPER G. R., J. Amer. Chem. Soc., 63, 437 (1941)
- 86 - JOB P., Ann. Chem., 10, 113 (1928)
- 87 - TOBE M. L. Inorg. Chem., 7, 1260 (1968)
- 88 - ARCHER R. D., Coord. Chem. Rev., 4, 243 (1969)
- 89 - MACARTNEY D. H. e McAULEY A., Amer. Chem. Soc. 18, 2891 (1979)
- 90 - TOMA H. E. e TAKASUGI M. S., Submetido a publicação.

APÊNDICE A

Derivação da lei de velocidade para o mecanismo:



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

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

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

$$\frac{d[\text{P}]}{dt} = \text{K}_2 [\text{I}] [\text{L}] - \text{K}_{-2} [\text{P}] \quad (1)$$

$$\frac{d[\text{I}]}{dt} = \text{K}_{-1} [\text{C}] + \text{K}_{-2} [\text{P}] - \text{K}_1 [\text{I}] [\text{X}] - \text{K}_2 [\text{I}] [\text{L}]$$

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

$$\frac{d[\text{I}]}{dt} = 0 \text{ e } [\text{I}] (\text{K}_1 [\text{X}] + \text{K}_2 [\text{L}]) = \text{K}_{-1} [\text{C}] + \text{K}_{-2} [\text{P}]$$

$$[\text{I}] = \frac{\text{K}_{-1} [\text{C}] + \text{K}_{-2} [\text{P}]}{\text{K}_1 [\text{X}] + \text{K}_2 [\text{L}]} \quad (2)$$

Substituindo (2) em (1)

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{K_2(K_{-1}[C] + K_{-2}[P])[L] - K_{-2}[P]}{K_1[X] + K_2[L]}$$

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{K_2 K_{-1} [C] [L] - K_{-2} K_1 [P] [X]}{K_1 [X] + K_2 [L]} \quad (3)$$

Chamando de $[Co]$ a concentração total de complexo,

$$[Co] = [C] + [P] = [C]_{\infty} + [P]_{\infty} \quad (4)$$

No equilíbrio,

$$\frac{[P]_{\infty}}{[C]_{\infty}} = \frac{K_2 K_{-1} [L]}{K_{-2} K_1 [X]} \quad (5)$$

Substituindo $[C]$ por $[Co] - [P]$ na equação (3),

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{K_2 K_{-1} [L] [Co] - K_2 K_{-1} [L] [P] - K_{-2} K_1 [P] \cdot [X]}{K_1 [X] + K_2 [L]} \quad (6)$$

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

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{K_2 K_{-1} [L] ([Co] - [C]_{\infty} - [P]) + K_{-2} K_1 [X] ([P]_{\infty} - [P])}{K_1 [X] + K_2 [L]}$$

Considerando que $[Co] - [C]_{\infty} = [P]_{\infty}$

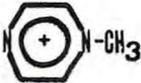
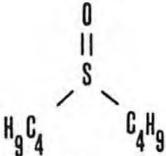
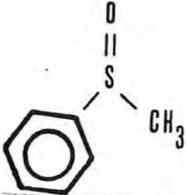
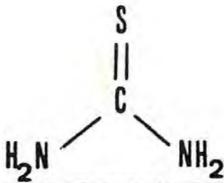
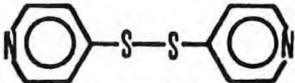
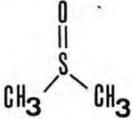
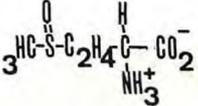
$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{K_2 K_{-1} [L] ([P]_{\infty} - [P]) + K_{-2} K_1 [X] ([P]_{\infty} - [P])}{K_1 [X] + K_2 [L]}$$

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

Integrando, temos:

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

APÊNDICE B

| NOME | FÓRMULA | ABREVIACÃO |
|-----------------------|--|------------------------------|
| 4-metil piridina |  | 4-MPY |
| N-metil pirazínio |  | MP _Z ⁺ |
| isonicotinamida |  | ISONIC |
| piridina |  | PY |
| n-butil sulfóxido |  | DBSO |
| metil fenil sulfóxido |  | MFSO |
| etileno sulfito |  | ETS |
| tiouréia |  | TU |
| aldritiol |  | ADT-4 |
| dimetil sulfóxido |  | DMSO |
| metionina sulfóxido |  | METSDO |