

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIENCIAS FISICAS E MATEMATICAS
CURSO DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUIMICA

ESTUDOS DA INTERAÇÃO DO COMPLEXO DICIANOBIS(1-10,FENANTROLINA)
FERRO(II) COM SAIS INORGANICOS EM SOLVENTES NAO AQUOSOS.

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA A UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE " MESTRE EM QUIMICA ", ESPECIALIDADE
EM QUIMICA INORGANICA


CLOVIS ANTONIO RODRIGUES

FLORIANOPOLIS
SANTA CATARINA - BRASIL
JUNHO - 1990

ESTUDOS DA INTERAÇÃO DO COMPLEXO DICIANOBIS(1-10,FENANTROLINA)
FERRO(II) COM SAIS INORGANICOS EM SOLVENTES NAO AQUOSOS.

Clóvis Antonio Rodrigues

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do grau de
" Mestre em Química " , especialidade em Química Inorgânica , e
aprovada em sua forma final pelo orientador e demais membros da
banca examinadora.

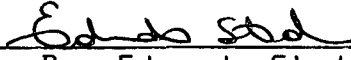


Prof. Dr. Rosendo Augusto Yunes
Coordenador

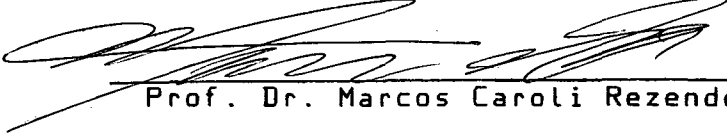


Prof. Dr. Eduardo Stadler
Orientador

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Eduardo Stadler



Prof. Dr. Marcos Caroli Rezende



Prof. Dr. José Roberto Bertolino

Aos meus pais, José e Pasquina
e meus irmãos Gilson e Maria Lúcia

" Quanto mais humilde for o serviço de vocês aos outros, maiores vocês serão. Para ser o maior de todos, é preciso ser o servo. Mas aqueles que se acham grandes, sofrerão desapontamento e humilhação, e aqueles que se humilham serão engrandecidos ".

(Matheus 23: 11 - 12)

AGRADECIMENTOS

- Ao professor Eduardo Stadler , pela sua dedicação, amizade e confiança.
- Aos professores Marcos Caroli Rezende e José Roberto Bertolino pela sua colaboração na correção deste trabalho.
- Ao colega Isaias pela ajuda na obtenção do complexo e dos sais de percloratos.
- A todas as outras pessoas que indepententemente da situação conhecem o verdadeiro significado da palavra amizade.
- A CAPES, CNPq e UFSC pelo apoio finaceiro

INDICE GERAL

I- Introdução

- 1.1 - Objetivos.....1
- 1.2 - Escalas de polaridades de solventes.....7
- 1.2.1 - Escalas de polaridade por medidas
espectroscópicas.....7
- 1.2.2 - Caráter doador e aceptor de solventes: Escalas
de Gutmann11
- 1.3 - Influência da adição de sais sobre o comportamento
eletroquímico de alguns compostos em solvente não
aquosos.....13
- 1.4 - Influência da adição de sais sobre o comportamento
espectroscópico de alguns compostos em solvente não
aquosos.....18
- 1.5 - Voltametria cíclica.....19
- 1.6 - Espectroscopia visível.....23

II- Seção experimental

- 2.1 - Equipamentos.....27
- 2.2.1 - Medidas eletroquímicas27
- 2.2.2 - Medidas espectroscópicas.....28
- 2.2 - Tratamento dos dados.....29
- 2.3 - Materiais e métodos.....30
- 2.3.1 - Materiais.....30
- 2.3.1.1 - Síntese do complexo.....30
- 2.3.1.2 - Preparação dos sais inorgânicos.....30
- 2.3.1.3 - Tratamento dos solventes.....31

2.3.1.4 - Eletrólito.....	32
2.3.2 - Métodos	33
2.3.2.1 - Voltametria cíclica.....	33
2.3.2.2 - Espectroscopia visível	35
III- Discussão dos resultados	
3.1- Solventes utilizados.....	36
3.2- Análises dos resultados dos experimentos eletroquímicos.....	38
3.2.1- Efeito dos solventes sobre o potencial redox do complexo.....	39
3.2.2- Efeito da adição de sais sobre o potencial redox do complexo.....	43
3.2.2.1- Influência da concentração de sal sobre o potencial redox do complexo.....	54
3.2.2.2- Influência da natureza do cátion sobre o potencial redox do complexo.....	65
3.2.2.3- Influência da natureza do solvente sobre o potencial redox do complexo.....	67
3.3- Análise dos resultados dos experimentos espectrocópicos.....	70
3.3.1- Efeito do solvente sobre as transições de transferência de carga $Fe \longrightarrow phen$	71
3.3.2- Efeito da adição de sais sobre as transições de transferência de carga	74
3.4- Estudo das correlações entre os parâmetros eletroquímicos e espectroscópicos.....	79
IV - Conclusão.....	86

Bibliografia.....	88
Trabalhos apresentados em congressos.....	92
1- Estudos eletroquímicos da interação do complexo dicianobis(1-10, fenantrolina)ferro(II) com sais inorgânicos em solventes não aquoso. VII Sibeex, Ribeirão Preto - SP, abril 1990	93
2-Efeito da formação do par iônico sobre as propriedades espectroscópicas e eletroquímicas do complexo dicianobis 1-10, fenantrolina)ferro(II) solventes não aquoso. 13ª Reunião anual da SBQ, Caxambu - Mg, maio 1990	100

INDICE DE TABELAS

- Tabela (I): Variação dos parâmetros eletroquímicos e espectroscópicos do complexo $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2$ com a modificação do solvente.....41
- Tabela (II): Variação dos parâmetros eletroquímicos e espectroscópicos do $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2$ com a adição de sais em vários solventes.....44
- Tabela (III): Constante de interação entre o complexo e o cátion metálico.....65
- Tabela (IV): Valor da constante A para a interação entre o complexo e o cátion metálico.....86

INDICE DE FIGURAS

Figura 1: Complexo $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2$4

Figura 2: Efeito do solvente sobre o espectro do complexo.
 1- dimetilacetamida, 2-dimetilformamida, 3-dimetil-
 sulfóxido, 4-etanol.....4

Figura 3: Influência do solvente sob a estabilidade
 dos estados fundamental e excitados, (a)
 $\mu_f < \mu_g$; (b) $\mu_f > \mu_g$. segundo referência 48

Figura 4: Iodeto de 1-etil-4carbometoxipiridínio.....9

Figura 5: 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenil-1-piridio)
 fenóxido.....10

Figura 6: Esquema da interação de energia livre na equação
 segundo referência 21.....17

Figura 7: Típico voltamograma cíclico para siste-
 mas reversíveis, monoeletrônico.....20

Figura 8: Diagrama de orbitais moleculares simpli-
 ficado, com as respectivas transições.....24

Figura 9: Efeito da estabilização dos orbitais t_{2g} sob
 o potencial redox com o aumento da capacidade
 acceptora do solvente40

Figura 10: Deslocamento de $E_{1/2}$ em função da es-
 cala de polaridade AN, na ausência de
 sal inorgânico.....42

- Figura 11: Voltamogram cíclico do complexo em presença de sal inorgânico; Solvente DMA; Sal NaClO_4 ; Velocidade de varredura 100 mV.s^{-1}54
- Figura 12: Efeito da estabilização dos orbitais t_{2g} sob o potencial redox com o aumento da capacidade acceptora do solvente55
- Figura 13: Variação de $E_{1/2}$ com a concentração de sal; Solvente DMF; Sal utilizado LiClO_459
- Figura 14: Variação de $E_{1/2}$ com a concentração de sal; Solvente DMF; Sal utilizado NaClO_459
- Figura 15: Variação de $E_{1/2}$ com a concentração de sal; Solvente DMF; Sal utilizado $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$60
- Figura 16: Variação de $E_{1/2}$ com a concentração de sal; Solvente DMF; Sal utilizado $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$60
- Figura 17: Variação de $E_{1/2}$ com a concentração de sal; Solvente DMF; Sal utilizado $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$61
- Figura 18: Variação de $E_{1/2}$ com a concentração de sal; Solvente DMF; Sal utilizado $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$61
- Figura 19: Variação dos valores de $\delta E_{1/2}$ com a mudança do cátion numa mesma concentração de sal.....66
- Figura 20: Correlação entre μ (coeficiente angular das retas da figura 19) e o poder de solvatação do solvente.....68
- Figura 21: Efeito da estabilização dos orbitais t_{2g} sobre a banda de transferência de carga com o aumento da capacidade acceptora do solvente ...72

- Figura 22: Deslocamento da banda de transferência de carga $Fe \rightarrow phen$ em função de AN, na ausência de sal.....73
- Figura 23: Deslocamento da banda de transferência de carga $Fe \rightarrow phen\pi^*$ em função da concentração de sal. Solvente DMA, sal $NaClO_4$74
- Figura 24: Efeito da estabilização dos orbitais t_{2g} sobre a banda de transferência de carga $Fe \rightarrow phen\pi^*$ com o aumento da concentração de sal.....75
- Figura 25: Deslocamento dos valores de E_T com a concentração de sal inorgânico; Solvente DMSO. Sal utilizado $LiClO_4$78
- Figura 26: Deslocamento dos valores de E_T com a concentração de sal inorgânico; Solvente DMSO. Sal utilizado $Mg(ClO_4)_2$78
- Figura 27: Potenciais de meia onda em função da energia da transferência de carga $Fe \rightarrow phen$ para os sais $NaClO_4$, $Ca(ClO_4)_2$, $Sr(ClO_4)_2$ e $Ba(ClO_4)_2$. Solvente DMF.....80
- Figura 28: Potenciais de meia onda em função da energia da transferência de carga $Fe \rightarrow phen$ para os sais $NaClO_4$, $Ca(ClO_4)_2$, $Sr(ClO_4)_2$ e $Ba(ClO_4)_2$. Solvente DMSO.....81

ABSTRACT

The effect of alkaline and alkaline-earth perchlorates upon the redox potential ($\text{Fe}^{\langle\text{II}\rangle}/\langle\text{III}\rangle$) and charge transfer band ($\text{Fe} \rightarrow \pi^*\text{phen}$) in organic solvents of dicyanobis(1,10-phenanthroline)iron(II) was studied.

Was observed shifts of the redox potential to more positive values depended on the nature and concentration of the cation and of the solvent.

Addition of inorganic perchlorates caused a hypsochromic shift of the charge-transfer band of the complex.

The association constant between complex and metallic cation allows us to quantify the effect of each cation upon the redox potential of complex in a given electrolyte solution. Association decreases with the size of cation, $\text{Na} < \text{Li} < \text{Ba} < \text{Sr} < \text{Ca} < \text{Mg}$.

For the same salt the association constant increases in the order $\text{DMSO} < \text{DMA} < \text{DMF} < \text{ACN}$.

The electrochemical treatment led to same empirical expression that had been previously suggested for Rezende to describe in a quantitative way the halochromic behaviour of Reichardt's $E_T(30)$ dye.

RESUMO

Neste trabalho foi estudado o efeito de percloratos de metais alcalinos e alcalinos terrosos sobre o potencial redox $Fe^{(II)}/^{(III)}$ e sobre a banda de transferência de carga metal-ligante ($Fe \rightarrow \pi^* phen$) do dicianobis(1,10-fenatrolina)ferro(II) em solventes orgânicos.

Foi observado um deslocamento do potencial redox para valores mais positivos dependendo da natureza e da concentração do cátion adicionado, bem como da natureza do solvente. A adição de percloratos também provocou um deslocamento hipsocrômico da banda de transferência de carga do complexo.

A constante de associação entre o complexo e o cátion metálico reflete o efeito de cada cátion sobre o potencial redox do complexo num dado solvente. A constante de associação diminui com o tamanho do cátion na seguinte ordem:

$Na < Li < Ba < Sr < Ca < Mg$.

Para um mesmo cátion a constante de associação depende do solvente e, aumenta na seguinte ordem: $DMSO < DMA < DMF < ACN$.

O tratamento eletroquímico resultou na mesma expressão empírica que foi desenvolvida por Rezende para descrever numa maneira quantitativa o comportamento halocrômico do corante de Reichardt $E_T(30)$.

I- INTRODUÇÃO

1.1 - OBJETIVOS

A adição de um determinado sal inorgânico provoca alteração na polaridade do solvente. Esta alteração na polaridade pode ser monitorada através da mudança nas propriedades de uma substância adicionada ao solvente.

A alteração na polaridade do solvente pode ser acompanhada através do comportamento espectroscópico da solução. A mudança na polaridade, pela adição de sal, pode provocar alteração na posição e algumas vezes na intensidade de uma determinada banda do espectro de absorção do corante usado como indicador adicionado ao solvente.

Rezende e colaboradores (1,2,3) acompanharam a mudança da polaridade da solução com a adição de sal inorgânico através do deslocamento na posição da banda de transferência de carga interna, $\pi \rightarrow \pi^*$, do 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenil-1-piridínio) fenóxido (complexo de Reichardt (4)). Como resultados destes estudos tivemos a proposta de uma equação empírica que

relaciona o deslocamento da banda de absorção do complexo de Reichardt ⁽⁴⁾ com a concentração de sal adicionado.

Algumas substâncias podem apresentar um comportamento eletroquímico sensível à presença de sais inorgânicos. Peover e Davies ⁽⁵⁾ observaram que o potencial redox da quinona era deslocado sistematicamente com a adição de um sal inorgânico à solução. A partir desta observação, Peover e Davies ⁽⁵⁾ deduziram uma equação que relaciona o deslocamento do potencial redox com a concentração de sal adicionada.

O principal objetivo deste trabalho é o estudo da correlação entre o deslocamento de uma determinada banda, no espectro de absorção e o deslocamento do potencial redox de uma mesma substância, na presença de sal. O estudo destas correlações tem por finalidade encontrar um tratamento teórico para a equação desenvolvida por Rezende ⁽³⁾.

Um segundo ponto importante do trabalho foi relacionar a alteração do comportamento eletroquímico e espectroscópico com algumas características dos solventes usados, ou seja, com alguma escala de polaridade de solvente.

Finalmente, o terceiro ponto do trabalho foi estudar a influência do cátion do sal inorgânico sobre o comportamento

eletroquímico e espectroscópico. Como a troca de cátion pode alterar a constante de interação entre o soluto e o cátion do sal.

O primeiro passo de nosso trabalho foi a escolha do complexo indicador. Este composto teria que possuir propriedades solvatocrômicas que permitissem o monitoramento das alterações no espectro de absorção UV/Vis. Outra característica importante do composto em estudo é apresentar um comportamento eletroquímico reversível para o acompanhamento da alteração nos valores do potencial redox.

Burgess e colaboradores ⁽⁴⁻⁷⁾ mostraram que as transições de transferência de carga em complexos inorgânicos do tipo $Fe(LL)_2(CN)_2$, (onde LL é phen ou bipy) são muito sensíveis à natureza do solvente.

O complexo $Fe(phen)_2(CN)_2$ ⁽¹⁰⁾ (Figura 1) apresenta uma transição de transferência de carga, ($Fe \rightarrow \pi^* phen$) que ocorre próximo a 600nm muito sensível à natureza do solvente (Figura 2). Estas transições de transferência de carga metal \rightarrow ligante são, atribuída às transições dos elétrons dos orbitais t_{2g} do metal para os orbitais π^* dos ligantes diimínicos

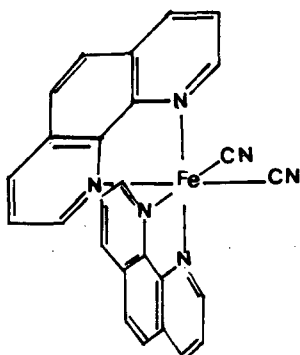


Figura 1: Complexo $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2$. Segundo referência 11

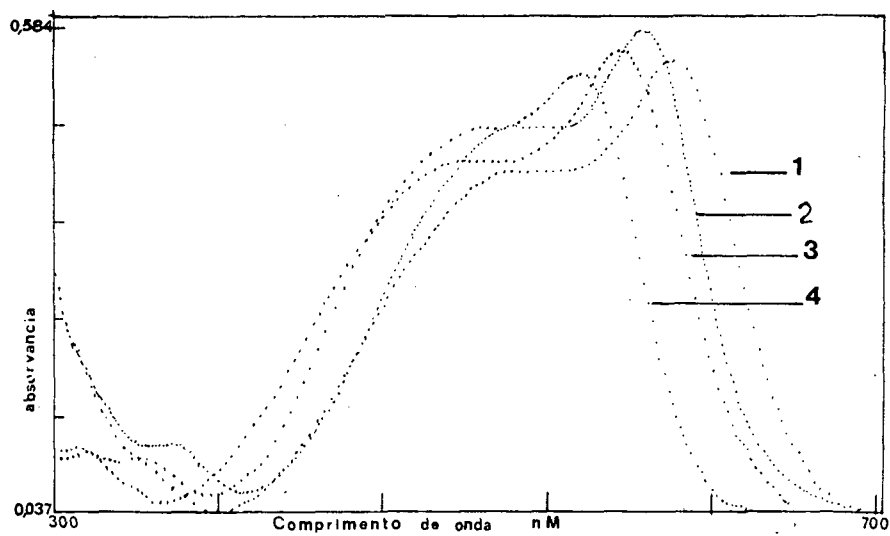


Figura 2: Efeito do solvente sobre o espectro do complexo $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2$: 1- dimetilacetamida, 2- dimetilformamida, 3- dimetilsulfóxido, 4- etanol.

O efeito solvatocrômico deste composto possibilitou criar uma escala de polaridade, baseada no comprimento de onda da banda de transferência de carga metal \rightarrow ligante, que se correlaciona linearmente com outras escalas, como a de Reichardt $\langle 4 \rangle$ parâmetro $E_T(30)$ $\langle 4 \rangle$ e de Kosower parâmetro Z $\langle 12, 13, 14 \rangle$. A partir desta observação, $\langle 4 \rangle$ obteve uma equação que relaciona o deslocamento da banda de transferência de carga metal \rightarrow ligante diimínico com a escala de polaridade $E_T(30)$ $\langle 4 \rangle$

$$P = \alpha + \beta \cdot E_T(30) \quad (1)$$

onde,

P = escala de polaridade baseada no deslocamento $(1/\lambda_{max})$ da banda Fe \rightarrow phen π^* complexo $Fe(phen)_2(CN)_2$,

$E_T(30)$ = escala de polaridade baseada no deslocamento da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do complexo de Reichardt $\langle 4 \rangle$;

O complexo $Fe(phen)_2(CN)_2$ apresenta comportamento reversíveis e os potenciais redox para o acoplamento Fe $\langle II \rangle / \langle III \rangle$ sensível à natureza do solvente $\langle 15 \rangle$. Complexos do tipo $Fe(phen)_2(CN \cdot BX_3)_2$, ($X = H, CH_3, F, Cl, Br$) apresentam valores de potencial redox que dependem do grupo que está ligado aos cianeto $\langle 15 \rangle$. A alteração nos valores do potencial é atribuída ao aumento do caráter π da ligação Fe—CN favorecendo a retro-doação e estabilizando os orbitais t_{2g} do ferro $\langle 15 \rangle$.

Hamer e Orgel ⁽¹⁴⁾ observaram que a protonação dos grupos cianeto do complexo $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2$ provoca um deslocamento do potencial redox para valores mais positivo se comparado com o valor do potencial para o complexo deprotonado. O deslocamento do potencial é atribuído à estabilização do ferro devido à diminuição da capacidade σ doadora e ao aumento da capacidade π acceptora dos ligantes cianetos.

1.2- ESCALAS DE POLARIDADE DE SOLVENTES

1.2.1- ESCALAS DE POLARIDADE DE SOLVENTE POR MEDIDAS ESPECTROSCÓPICAS.

As características solvatocrômicas de alguns compostos são a base para o desenvolvimento de escalas de polaridades através de parâmetros espectroscópicos. Os deslocamentos solvatocrômicos ocorrem devido à diferença na estabilização do estado fundamental em relação ao estado excitado destes compostos com a troca de solvente.

O solvatocromismo depende da alteração do momento dipolar do soluto com a mudança de solvente. Se o momento dipolar (μ) do soluto aumenta durante as transições eletrônicas observa-se uma maior estabilização do estado excitado com o aumento na polaridade do solvente, o que resulta num deslocamento batocrômico, Figura 3(a). Se o momento dipolar (μ) diminui, a energia do estado fundamental é reduzida mais que a do estado excitado com o acréscimo da polaridade do solvente, o que provoca um deslocamento, Figura 3(b) «>».

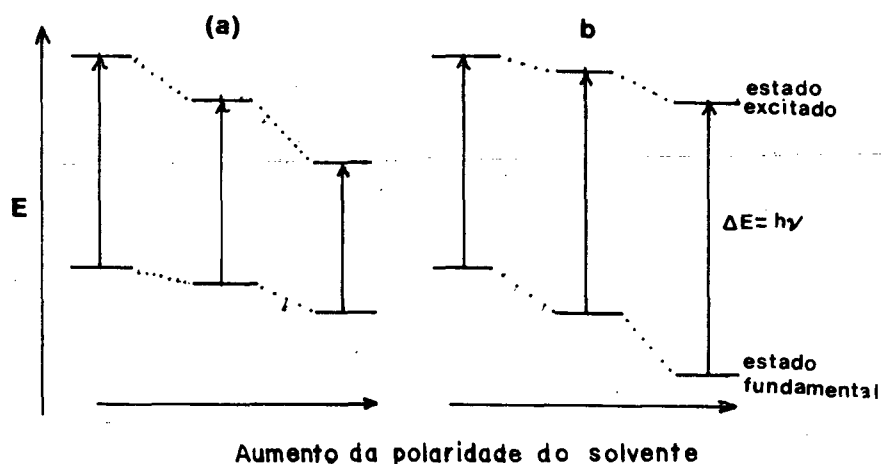


Figura 3 :Influência do solvente sob a estabilidade dos estados fundamental e excitado:(a) $\mu_f < \mu_e$; (b) $\mu_f > \mu_e$. Segundo referência 4

Kosower (12,13,14) foi quem primeiro relacionou as alterações nos espectros de absorção UV/Vis de um determinado composto com a mudança de solvente. O composto orgânico iodeto de 1-etil-4-carbometoxipiridínio, Figura 4, foi escolhido como indicador solvatocrômico para estabelecer uma escala de polaridade de solvente.

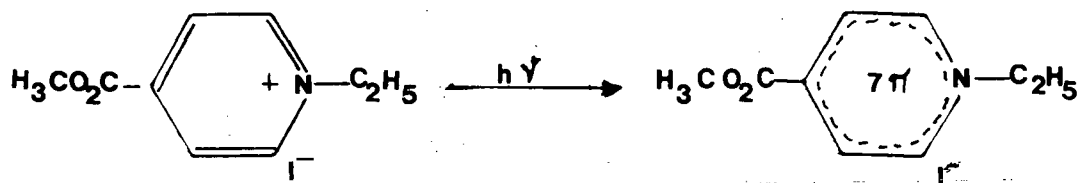


Figura 4: Iodeto de 1-etil-4-carbometoxipiridínio

A escala foi baseada na energia de transição do máximo de absorção da banda de transferência de carga do par iônico padrão em vários solvente através da Equação (2). Considerando a energia de transição molar como sendo o parâmetro Z

$$E_T (\text{Kcal.M}^{-1}) = h \cdot c \cdot N / \lambda = Z \quad (2)$$

onde,

E_T = energia de transição molar;

h = constante de Plank;

c = velocidade da luz no vácuo;

N = número de Avogadro;

λ = comprimento de onda da absorção do composto.

A equação (2) indica que altos valores de Z correspondem a altas energias de transição. O par iônico no estado fundamental sente o efeito estabilizante do solvente mais que o estado

excitado, que é menos polar. O composto apresenta solvatocromismo negativo

Os valores de Z cobrem uma faixa de $Z = 94,6$ para água a $Z = 60$ para isooctano.

Outra escala de polaridade foi estabelecida por Reichardt e Dimroth ⁽⁴⁾. Ela é baseado na energia de transição da banda de transferência de carga do corante 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenil-1-piridínio)fenóxido, Figura 5.

A energia de transição molar é calculada pela equação (2).

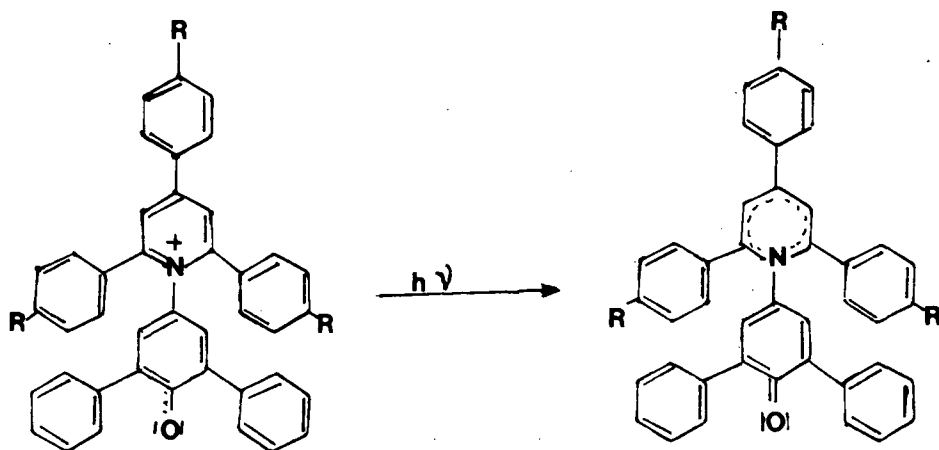
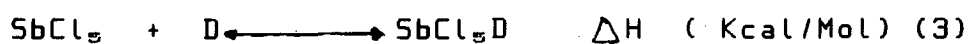


Figura 5: 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenil-1-piridínio)fenóxido.

O parâmetro $E_T(30)$, cobre uma faixa muito ampla de solventes, estendendo-se de 810 nm [$E_T(30) = 35,3$] para o éter difenílico, à 453 nm [$E_T(30) = 63,1$] para a água. Como a maior parte desta faixa solvatocrômica situa-se na região do visível do espectro, é possível fazer uma estimativa visual da polaridade do solvente.

1.2.2 - CARATER DOADOR E RECEPTOR DO SOLVENTE : ESCALAS DE GUTMANN

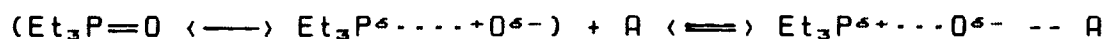
Para medir a força doadora de um solvente Gutmann <4.17> propôs monitorar o calor que acompanha os processos de solvatação, já que este calor é característico de força de solvatação no caso de um dado acceptor e vários solventes doadores. Gutmann <4.17> realizou estudos sistemáticos com um grande número de solventes, caracterizados pela afinidade com o pentacloreto de antimônio (V), usado como acceptor de referência, através do calor de reação, ΔH , deste acceptor com vários solventes, D, (preparados em solução diluída de um solvente inerte como o 1,2-dicloroetano).



Os deslocamentos químicos do núcleo de metais alcalinos, halogênios e de fósforo podem ser utilizados para caracterizar as propriedades de um solvente.

Gutmann (4) introduziu um parâmetro empírico, o número acceptor, (AN), para as propriedades acceptoras dos solventes. Esta escala é baseada no deslocamento químico do núcleo ^{31}P do trifenilfosfóxido, usado como composto padrão. O deslocamento químico resulta da polarização da ligação $\text{P}=\text{O}$ induzida por interação, de solvente eletrofílicos, com o átomo de oxigênio. Isto provoca uma diminuição na densidade eletrônica sobre o átomo de fósforo provocando um deslocamento químico que está relacionado com a força da interação.

Gutmann (4) definiu o AN como sendo o deslocamento químico do ^{31}P -NMR do composto padrão, δ , relativo ao deslocamento do composto $\text{Et}_3\text{PO}-\text{SbCl}_5$ dissolvido em 1,2 diclorometano, como sendo 100 de acordo com a Equação (4)



$$\text{AN} = [\delta / \delta (\text{Et}_3\text{PO}-\text{SbCl}_5)] \cdot 100 \quad (4)$$

Os valores AN representam em forma de números, as propriedades acceptoras de um solvente "A" relativo ao SbCl_5 .

1.3- A INFLUENCIA DA ADIÇÃO DE SAIS SOBRE O COM- PORTAMENTO ELETROQUIMICO DE ALGUNS COMPOSTO EM SOLVENTES NAO AQUOSOS.

Peover e Davies ⁽⁵⁾ estudaram o efeito de eletrólitos suportes sobre o comportamento eletroquímico de quinonas. Eles observaram que os potenciais redox destes compostos eram deslocados à medida que a concentração de sal aumentava. A partir destes estudos, Peover e Davies ⁽⁵⁾ deduziram uma equação que relaciona o deslocamento do potencial redox com a concentração de sal, equação (5).

$$E_{1/2} = E_{1/2}^{\circ} + RT/nF \ln K + RT/nF p \ln [M^+] \quad (5)$$

onde,

$E_{1/2}$ = potencial redox na presença de sal;

$E_{1/2}^{\circ}$ = potencial redox na ausência de sal;

K = constante de formação do par iônico quinona:cátion;

p = nº de coordenação do cátion metálico à quinona;

Fazendo um gráfico do $E_{1/2}$ ($E_{1/2} - E_{1/2}^{\circ}$) versus o ln de $[M^+]$, obtem-se uma reta cujo coeficiente angular nos fornece o valor de p e o coeficiente linear nos fornece o valor de K.

Posteriormente Krigoswski e Fawcett ⁽¹⁰⁾ deduziram uma equação, muito semelhante a equação (5), que também relaciona o

potencial redox de um determinado soluto com a concentração de sal adicionado, equação (6)

$$E_{1/2} = E_{1/2}^{\circ} + RT/nF \ln \{ 1 + K [M^+]^p \} \quad (6)$$

onde,

$E_{1/2}$ - é o potencial redox em presença de sal;

$E_{1/2}^{\circ}$ - é o potencial redox ausência de sal;

K- constante de formação do par iônico soluto:cátion;

p- número de coordenação de cátions ao complexo.

Kalinowski ⁽¹⁹⁾ em estudos sobre a influência dos cátions dos eletrólitos suportes no comportamento eletroquímico de benzofenonas e fluoronas observou que o potencial redox destes compostos eram deslocados com a mudança do cátion do eletrólito. A partir destes resultados Kalinowski ⁽¹⁹⁾ apresentou uma equação que relaciona o potencial com o tipo de cátion presente, equação (7)

$$E_{1/2} = E_{1/2}^{\circ} + \mu \cdot \bar{\xi} \quad (7)$$

onde,

$E_{1/2}$ = potencial redox na presença do sal;

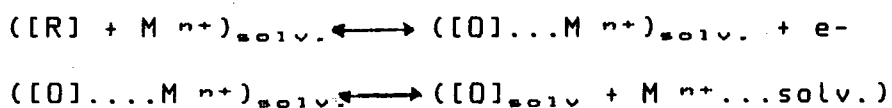
$E_{1/2}^{\circ}$ = potencial redox na ausência de sal;

μ = constante de sensibilidade de $E_{1/2}$ com a mudança do cátion;

$\bar{\xi}$ = potencial iônico do cátion (densidade catiônica de carga);

Um ponto muito importante no estudo da influência de sais sobre o comportamento eletroquímico de um soluto esta relacionado com a natureza do solvente no qual o soluto e o sal estão dissolvido. Fuginaga e colaboradores ⁽²⁰⁾ durante estudos do efeito de íons metálicos sobre a redução de naftoquinonas, em solventes dipolares apróticos, observaram que a ordem de deslocamento do potencial estava ligado principalmente a solvatação dos cátions metálicos. Em solventes com pequeno poder de solvatação o potencial bem mais deslocado quando comparado com o deslocamento em solventes com grande poder de solvatação.

A partir dos resultados encontrados por Fuginaga e colaboradores ⁽¹⁹⁾, Krigowski ⁽²¹⁾ procurou dar um tratamento teórico sobre o efeito do solvente. Considerando uma solução formada por um soluto, um solvente e um sal inorgânico, durante o processo redox temos o seguinte equilíbrio:



onde,

R - forma reduzida livre;

O - forma oxidada livre;

Mⁿ⁺ - cátion metálico;

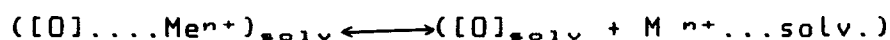
Segundo Krygowski ⁽²¹⁾ o deslocamento do potencial pode ser interpretado como a variação da energia livre entre as espécies oxidadas e reduzidas, através da seguinte relação

$$-\Delta G = nF \Delta E = E_{1/2} \quad (8)$$

onde,

$$\Delta G = G_2([\text{O}]\dots\text{solv.}) - G_1([\text{R}]\dots\text{solv.})$$

Entretanto os valores da energia livre da forma oxidada G_2 depende do equilíbrio da reação



Entretanto o deslocamento do equilíbrio depende do solvente da solução. Solventes com grande poder de solvatação, interagem fortemente com a cátion metálico deslocando o equilíbrio da reação para a direita. O deslocamento do equilíbrio, provoca uma diminuição do valor da energia livre. De acordo com a equação (8) esta diminuição do valor de G_2 causa uma redução do valor de G e, conseqüentemente provoca uma diminuição do valor do potencial redox da espécie. Este efeito do solvente sobre a variação da energia livre é mostrado na Figura 6.

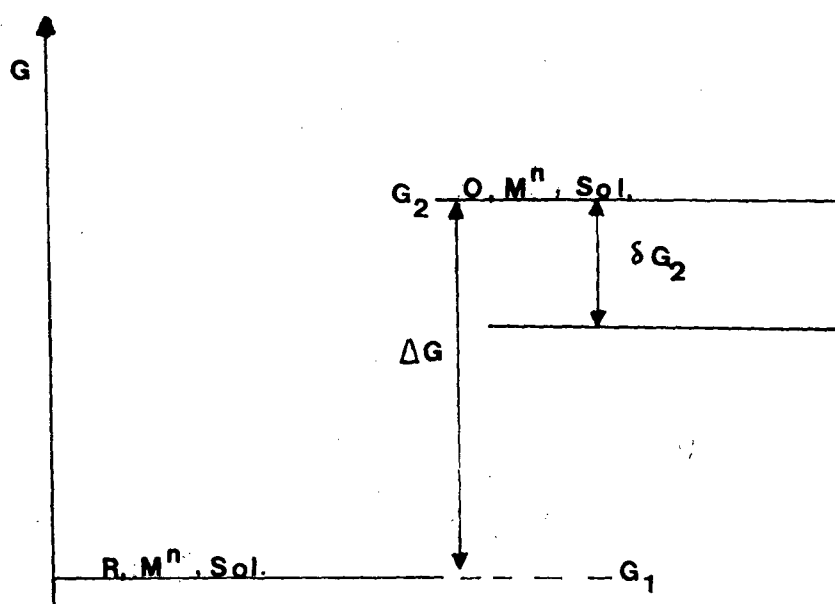


Figura 6: Efeito do solvente sobre a variação da energia livre. Segundo referência 21.

1.4- INFLUENCIA DA ADIÇÃO DE SAIS SOBRE O COM- PORTAMENTO ESPECTROSCÓPICO DE ALGUNS COMPOSTOS EM SOLVENTES NAO AQUOSOS

A adição de sais provoca alteração no comportamento espectroscópico de soluções. Como foi mencionado anteriormente Rezende ⁽³⁾ propôs uma equação empírica que relaciona alteração da posição da banda de transferência de carga do complexo de Reichardt ⁽⁴⁾, parâmetro $E_T(30)$ ⁽⁴⁾, com a concentração de sal adicionado, equação (9)

$$E_T(30) = E_T^0(30) + A \ln (C/C^* + 1) \quad (9)$$

onde,

$E_T(30)$ = polaridade da solução em presença de sal;

$E_T^0(30)$ = polaridade de solvente puro;

A e C^* = parâmetros ajustáveis;

C = concentração de sal adicionado;

Esta equação foi aplicada com bastante sucesso para vários solventes alcoólicos.

Os resultados encontrados mostram que os deslocamentos dos valores de $E_T(30)$ com a concentração de sal dependem da natureza do solvente e da natureza do cátion e ânion do sal inorgânico presente na solução.

1.5 - VOLTAMETRIA CICLICA

A voltametria cíclica é uma técnica muito empregada na obtenção de parâmetros eletroquímicos, principalmente devido à simplicidade do equipamento e à rapidez com que se obtêm os resultados. A técnica baseia-se em registrar a corrente que originada no eletrodo de trabalho, que está em contato com a solução problema, quando esta é submetida a uma varredura contínua e cíclica de potencial. O potencial aplicado é controlado com o auxílio de um eletrodo de referência que está interligado por um capilar de Luggin.

A corrente originada quando se aplica a varredura de potencial está associada a processos de oxi-redução de componentes presentes em solução. O voltamograma representa a corrente (eixo vertical) versus potencial (eixo horizontal) e a diferença de potencial aplicada no eletrodo de trabalho é variada linearmente de um valor inicial E_1 , até um valor limite predeterminado, E_2 (conhecido como potencial de inversão) onde a direção de varredura é invertida, ver Figura 7 <22> .

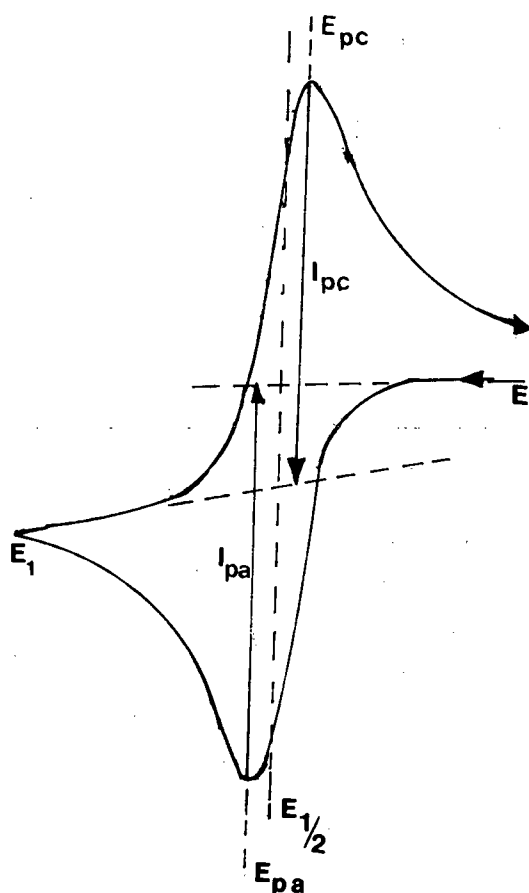
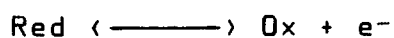


Figura 7: Típico voltamograma cíclico para sistemas reversíveis, monoeletrônico.

Para um processo monoeletrônico e reversível, Figura 7, a varredura do potencial, no sentido negativo, provoca a redução da espécie, evidenciada pelo aparecimento de uma onda catódica, segundo a reação:



Após a inversão do potencial, para o sentido positivo, ocorre a oxidação da espécie, formada na primeira etapa, provocando o aparecimento de uma onda anódica conforme a reação:



Estas reações mencionadas acima ocorrem na superfície do eletrodo ⁽²³⁾.

O voltamograma cíclico mostrado na Figura 7 fornece uma série de informações que são muito úteis na interpretação dos sistemas eletroquímicos, tais como:

- Intensidade do pico anódico (i_{pa});
- Intensidade do pico catódico (i_{pc});
- Potencial de pico catódico (E_{pc});
- Potencial de pico anódico (E_{pa});
- Potencial de meia-onda ($E_{pa/2}, E_{pc/2}$);
- Potencial formal redox ($E_{1/2} = \frac{1}{2}(E_{pc} + E_{pa})$);
- Número de elétrons transferido ($\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} / 0,057 = n$)

Com base na variação dos parâmetros acima descritos podemos caracterizar e identificar vários sistemas voltamétricos. No caso do complexo em estudo, $Fe(phen)_2(CN)_2$ os voltamogramas apresentam características de um processo reversível.

Sistemas reversíveis são aqueles processos controlados por difusão, isto é, são processos suficientemente rápidos, em ambos os sentidos, para que o desvio das condições de equilíbrio seja desprezível ⁽²⁴⁾.

CRITÉRIOS PARA QUE O SISTEMA SEJA REVERSIVEL:

a) Pico de corrente i_p , é fornecido pela equação de Randles-Sevcik (23)

$$i_p = (6,9 \times 10^5) n^{3/2} A D_o^{1/2} v^{1/2} C_o \quad (10)$$

onde,

i_p = corrente de pico em ampéres

A = área do eletrodo em cm^2

D_o = coeficiente de difusão em $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$

v = velocidade de varredura em V cm^{-1}

C_o = concentração da espécie em mol cm^{-3}

n = número de elétrons transferido

b) i_p cresce com $v^{1/2}$, i_p vs $v^{1/2}$ é uma linha reta;

c) $i_{pa}/i_{pc} = 1$;

d) Potencial de pico $\Delta E_p = E^{\circ'} + 0,028/n$;

e) Diferença entre o potencial de pico anódico e potencial de pico catódico igual a 0,057 volts para 1 elétron transferido

1.6- ESPECTROSCOPIA VISÍVEL

A absorção molecular na região do ultravioleta e visível depende da estrutura eletrônica da molécula. A absorção da energia é quantizada e ocasiona a transferência de elétrons de orbitais de menor energia (estado fundamental) para orbitais de maior energia (estado excitado).

Em geral, as transições eletrônicas de complexos metálicos podem ser classificada em três tipos:

- 1- Transições entre níveis localizados no íon metálico (transições internas), por exemplo, transições $d \rightarrow d$, Figura 8;
- 2- Transições entre níveis localizados nos ligantes, por exemplo, transições $\pi \rightarrow \pi^*$, em ligantes insaturados, Figura 8;
- 3- Transições de transferência de carga metal-ligante, ou vice-versa, Figura 8.

Os orbitais moleculares que apresentem densidade eletrônica maior constituem os orbitais ligantes, apresentando energias menores que os orbitais atômicos precursores. Por outro lado os orbitais moleculares com densidade eletrônica pequena constituem os orbitais antiligantes.

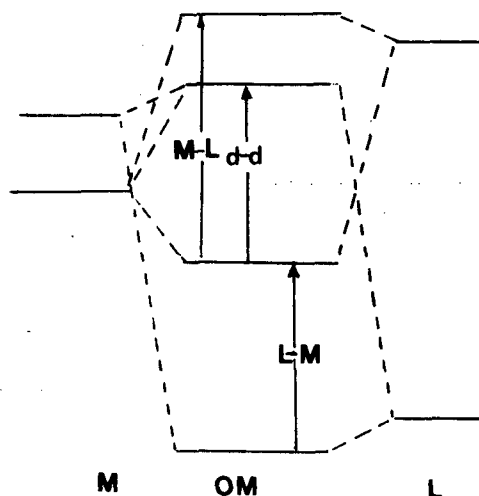


Figura 8: Diagrama de orbitais moleculares simplificado, com as respectivas transições.

As transições de transferência de carga entre um metal de transição e um ligante ocorrem numa faixa de energia que varia entre 14 e 28 kK (comprimento de onda de 700 à 350 nm, dentro da faixa do visível) .

Átomos ou íons com baixo potencial de ionização, têm orbitais preenchidos de energia relativamente alta. Inversamente átomos ou íons com alta afinidade eletrônica têm orbitais vazios de energia relativamente baixa. Se a separação entre os níveis de energia for muito pequena pode ocorrer uma transferência "total"

de elétrons entre as espécies, resultando na oxidação do metal e redução do ligante.

Se a energia de separação for suficiente para o complexo estabilizar-se, será observada uma absorção de transferência de carga com energia relativamente baixa. Estas transições são chamadas de transferência de carga.

As transições de transferência de carga no sentido $M \rightarrow L$ são esperadas quando o metal é um bom doador de elétrons (baixo potencial de ionização) e o ligante um bom receptor de elétrons (alta afinidade eletrônica).

Portanto a energia de transferência de carga pode ser calculada de acordo com a equação (11)

$$E_{ET} = PI_M - AE_L + C \quad (11)$$

onde,

PI_M = potencial de ionização do metal;

AE_L = afinidade eletrônica do ligante;

C = energia coulômbica de atração entre o elétron transferido para o orbital π^* do ligante e o ion metálico.

As principais informações fornecidas pelo espectro UV e Visível são a posição da banda e a absorvidade molar. As transições $d \rightarrow d$ (proibidas) apresentam absorvidade molar

muito pequenos. Já as bandas de transferência de carga tem a absorvidade molar na ordem de $10^3 - 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. As transições $\pi \longrightarrow \pi^*$ nos ligantes, aparecem em geral na região do ultravioleta. As transições de transferência de carga são observada na região do visível e responsáveis pelo aparecimento da cor nos complexos.

II- SEÇÃO EXPERIMENTAL

2.1- EQUIPAMENTOS

2.1.1- MEDIDAS ELETROQUÍMICAS

Os voltamogramas cíclicos foram obtidos em um potenciostato com gerador de rampas da Bionalytical Systems Inc., modelo CV-27, acoplado ao registrador X-Y da Houston Instrument., modelo Omnigraphic 100, equipado com célula de três eletrodos. Utilizaram-se eletrodos de carbono vitrificado e eletrodos de ouro como eletrodos de trabalho, o eletrodo saturado de calomelano foi usado como eletrodo de referência, como eletrodo auxiliar foi usado um fio de platina.

2.1.2- MEDIDAS ESPECTROSCÓPICAS

Os espectros na região do visível foram obtidos no espectrofotômetro Hewlett Packard, Diode Array, modelo 8540 A. Utilizou-se cela de vidro com caminho óptico de 0.1 cm.

O espectro do complexo na região do infravermelho foi obtido através do espectrofotômetro infravermelho da Perkin Elmer modelo 781 .

2.2 - TRATAMENTO DOS DADOS

Os cálculos das constantes de interação entre o complexo e o cátion metálico e dos coeficientes de correlações dos potenciais experimentais e dos potenciais calculados a partir da equação da equação (6), foram feitos com o auxílio de um programa de computador .

A análise dos deslocamentos do potencial redox com a concentração de sal adicionado, através da equação (9) também foi feita com o auxílio de um programa de computador. O valor da constante "A" é obtido quando o valor do coeficiente de correlação é o melhor possível.

2.3- MATERIAIS E MÉTODOS

2.3.1- MATERIAIS

2.3.1.1- SÍNTESE DO COMPLEXO

O complexo $(CN)_2(phen)_2Fe(II)$ foi preparado a partir da 1-10, fenantrolina monohidratada (Merck grau analítico), sulfato de Ferro(III) e amônia hexahidratado (Merck grau analítico) e cianeto de potássio (Merck grau analítico) de acordo com o método descrito por Schilt ⁽¹⁰⁾. Os resultados das análises dos espectros nas regiões do visível e infravermelho bem como os resultados da microanálise estão de acordo com dados encontrados na literatura ⁽¹⁰⁾.

2.3.1.2 - PREPARAÇÃO DOS SAIS INORGÂNICOS

Os percloratos dos metais alcalinos e alcalinos terrosos foram preparados a partir da reação dos respectivos carbonatos (Merck grau analítico) com ácido perclórico (Merck grau analítico).

Os percloratos na forma anidra (necessário ao experimento) foram seco rigorosamente por aquecimento (100. à 120 °C) e vácuo (1 mm Hg) por várias horas, sendo posteriormente mantido em dessecador.

2.3.1.3- TRATAMENTO DOS SOLVENTES

Utilizou-se os solventes acetonitrila (ACN), dimetilformamida (DMF), álcool butílico (n-BuOH), álcool isopropílico (i-PrOH) grau analítico, foram procedentes da Merck . O dimetilsulfóxido (DMSO) e dimetilacetamida (DMA) grau analítico, foram procedentes da Vetec .

A qualidade dos solventes, pureza e quantidade de água, foram verificadas através de um método que consiste em adicionar ao solvente pequena quantidade do composto de Dimroth-Reichert ⁽⁴⁾ e acompanhar o deslocamento solvatocrômico das transições de transferência de carga intramolecular, através da técnica de espectroscopia no visível. Cada solvente apresenta o máximo de absorção característico, estes valores são encontrados em tabelas ou podem ser calculados utilizando a equação (2).

A presença de água no solvente provoca uma alteração na posição do máximo de absorção para menor comprimento de onda. Com exceção da ACN, todos os outros solventes em estoque apresentaram valores muito próximos dos valores tabelados. Estes solventes foram mantidos em presença de peneira molecular.

A ACN apresentou um grande deslocamento do máximo de absorção em relação ao valor tabelado devido a presença de água. A purificação da ACN foi feita de acordo com método descrito na literatura (25).

2.3.1.4- ELETROLITO

O eletrólito tetrabutilamonio de tetrafluorborato (TBABF_4) grau analítico, procedente da Merck, foi seco sobre pentóxido de fósforo e vácuo (1 mm Hg) sendo em seguida mantido em dessecador.

2.3.2- MÉTODOS

2.3.2.1- Voltametria Cíclica

Todos os voltamogramas foram obtidos em temperatura de 298 K. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos com velocidade de varredura de 100 mV.s^{-1} , a força iônica foi mantida constante com a adição do eletrólito TBABF₄ com concentração de 0,1 molar e a concentração de complexo foi de $2,5 \times 10^{-3}$ molar.

Os valores dos potenciais redox foram obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos, como sendo o valor médio entre o valor do potencial do pico catódico E_{pc} e o valor do potencial do pico anódico E_{pa} .

Todos os valores dos potenciais redox foram corrigidos usando o ferroceno como padrão. Isto foi feito da seguinte maneira ⁽²⁴⁾ :

$$E_{1/2} = E_{1/2}(\text{Exp.}) - E_{1/2}(\text{Fe}^+/\text{Fe}^0) \quad ()$$

onde,

$E_{1/2}(\text{Exp.})$ = valor do potencial redox do complexo
versus ESC;

$E_{1/2}(\text{Fe}^+/\text{Fe}^0)$ = valor do potencial redox do ferroceno;

$E_{1/2}$ = valor do potencial redox do complexo
corrigido versus ferroceno;

ESC = Eletrodo Saturado de Calomelano.

Para evitar a contaminação da solução com a umidade do ar, os experimentos eletroquímico foram feitos na presença de argônio super seco.

A quantidade de sal adicionada à solução depende da solubilidade do respectivo sal. Para percloratos de metais alcalinos a concentração variou de 0 - 2,5 molar. Para percloratos de metais alcalinos terroso a concentração variou de 0 - 1 molar.

O método empregado para a variação da concentração de sal na solução consistiu em adicionar quantidade sucessiva de sal à solução.

Os voltamograma cíclicos foram obtidos nas várias concentrações de sal escolhidas.

2.3.2.2- Espectroscopia visível

Os experimentos espectroscópicos foram feitos em temperatura de 298 K. A concentração de complexo utilizada nos experimentos foi de $2,5 \times 10^{-3}$ molar. A variação da concentração de sal na solução foi feita de acordo com o método descrito anteriormente.

III- RESULTADOS E DISCUSSAO

3.1- SOLVENTES UTILIZADOS

A escolha dos solventes utilizados durante o desenvolvimento do trabalho foi feita observando a capacidade de solvatação de cada solvente. Isto foi necessário porque desejava-se que tanto os parâmetros eletroquímicos como os espectroscópicos tivessem uma variação de forma gradual à medida que o sal inorgânico fosse adicionado.

Como escalas de poder de solvatação dos solventes, foram escolhidas as escalas de donicidade (DN) e aceptividade (AN) de Gutmann (4). Os melhores valores de deslocamento do potencial redox e da posição da banda de transferência de carga foram obtidos, para os solventes que apresentavam valores de DN na faixa entre 26 e 30. Os solventes que se encontram nesta faixa são DMF, DMA e DMSO.

Foram também realizados alguns experimentos utilizando a ACN como solvente. O valor na escala DN para este solvente é 14. Os resultados eletroquímicos mostram uma variação muito brusca dos parâmetros eletroquímicos mesmo quando na presença de pequenas

quantidades de sais. Alguns resultados satisfatórios foram obtidos apenas para Li^+ e Na^+ .

Experimentos eletroquímicos em solventes alcoólicos (EtOH, n-BuOH, i-PrOH) mostram que o processo redox do sistema Fe(II)/Fe(III) torna-se praticamente irreversível. Tanto os valores da diferença entre o pico de redução e o pico de oxidação (ΔE_p) como o valor da razão dos picos de corrente anódico e catódico (I_{pa} / I_{pc}) indicam comportamento irreversível.

3.2- ANÁLISE DOS RESULTADOS DOS EXPERIMENTOS ELETROQUÍMICOS

Os melhores resultados dos experimentos eletroquímicos foram obtidos utilizando o eletrodo de ouro como eletrodo de trabalho. Alguns experimentos com eletrodo de carvão vitrificado não foram satisfatórios, com os voltamogramas não apresentando a reversibilidade desejada, tornavam o valor de E_p grande, além de apresentarem uma linha base muito larga. Os experimentos com eletrodos de carvão vitrificado como eletrodo de trabalho necessitavam uma grande quantidade de complexo.

Os resultados dos experimentos eletroquímicos, utilizando a técnica da Voltametria Cíclica indicam que o complexo $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2$ tem comportamento reversível nos solventes polares apróticos (ACN, DMF, DMA, DMSO) conforme mostra a Figura 11.

Os valores da separação do potencial do pico anódico e potencial do pico catódico, ΔE_p , para os voltamogramas, situam-se na faixa de 60 mV à 70 mV.

A razão entre a corrente do pico anódico e a corrente do pico catódico, I_{p_a}/I_{p_c} , tem valor próximo a 1.

3.2.1- EFEITO DO SOLVENTE SOBRE O POTENCIAL REDOX DO COMPLEXO

O complexo $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2$ é classificado como complexo de spin baixo, pois tanto os ligantes fenantrolina como cianeto estão classificados na série espectroquímica, como ligantes de campo fortes. Os orbitais t_{2g} do íon Fe^{+2} estão totalmente preenchidos e, tanto o comportamento eletroquímico como o espectroscópico estão relacionados com os elétrons dos orbitais t_{2g} .

Desta forma uma estabilização dos orbitais t_{2g} se refletirá no deslocamento do potencial redox. A Figura 9 mostra o efeito da estabilização dos orbitais t_{2g} sobre o potencial redox.

A interação do complexo com os solventes ocorre através dos elétrons não ligantes dos nitrogênios dos grupos cianetos. Solventes que tendem a retirar estes elétrons, solventes aceptores de elétrons, provocam uma diminuição da habilidade σ -doadora e um aumento da habilidade π -aceptora dos grupos cianeto, isto provoca um aumento da carga nuclear do ferro, estabilizando os orbitais t_{2g} do metal e deslocando o potencial redox para valores mais positivos (26).

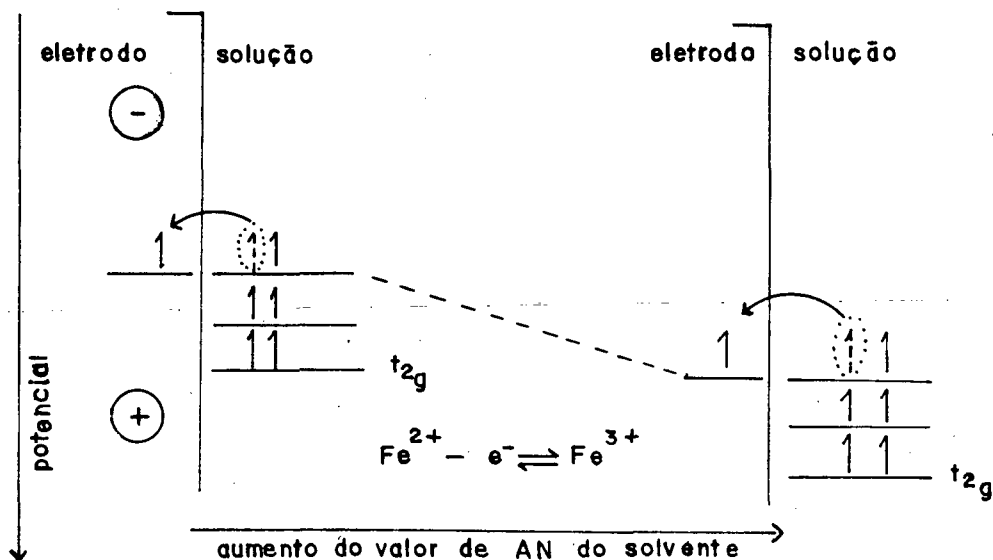


Figura 9 : Efeito da estabilização dos orbitais t_{2g} sob o potencial redox com o aumento da capacidade acceptora do solvente.

A Tabela (I), mostra o deslocamento do potencial redox do complexo com o solvente. Nota-se que à medida que aumentamos a força acceptora do solvente aumento do valor de AN deslocamos o potencial para valores mais positivos.

Tabela (I):

Modificação dos parâmetros eletroquímicos espectroscópicos do $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2$ com a modificação do solvente.

Onde ,

$E_{1/2}$ - potencial acoplamento $\text{Fe}^{(II)} \rightarrow \text{Fe}^{(III)}$,

TC - energia de transferência de carga $\text{Fe}^{(II)} \rightarrow \text{phen } \pi^*$,

TCK - energia de transferência de carga $\text{Fe}^{(II)} \rightarrow \text{phen } \pi^*$
calculada a partir da equação (1),

AN- Número de aceptividade

DN- Número de donicidade.

Solvente	$E_{1/2}^{(*)}$ mV	TC $M \rightarrow L$ kK	TCK kcal M^{-1}	AN ^(b)	DN ^(b)
D M A	16	16,13	46,11	13,6	27,8
D M F	37	16,34	46,71	16	26,6
D M S O	44	16,61	47,48	19,3	29,8
A C N	50	18,9	47,89	18,9	14,1

(a) potencial versus ferroceno

(b) valores retirados da referência (4).

A Figura 10 mostra a correlação linear entre os valores do potencial redox e o escala de polaridade. Os valores para a ACN não são plotados, porque eles situam-se distantes da reta. Isto também foi observado por Soukup e colaboradores ⁽¹¹⁾, no estudo do efeito do solvente sobre as transições de transferência de carga.

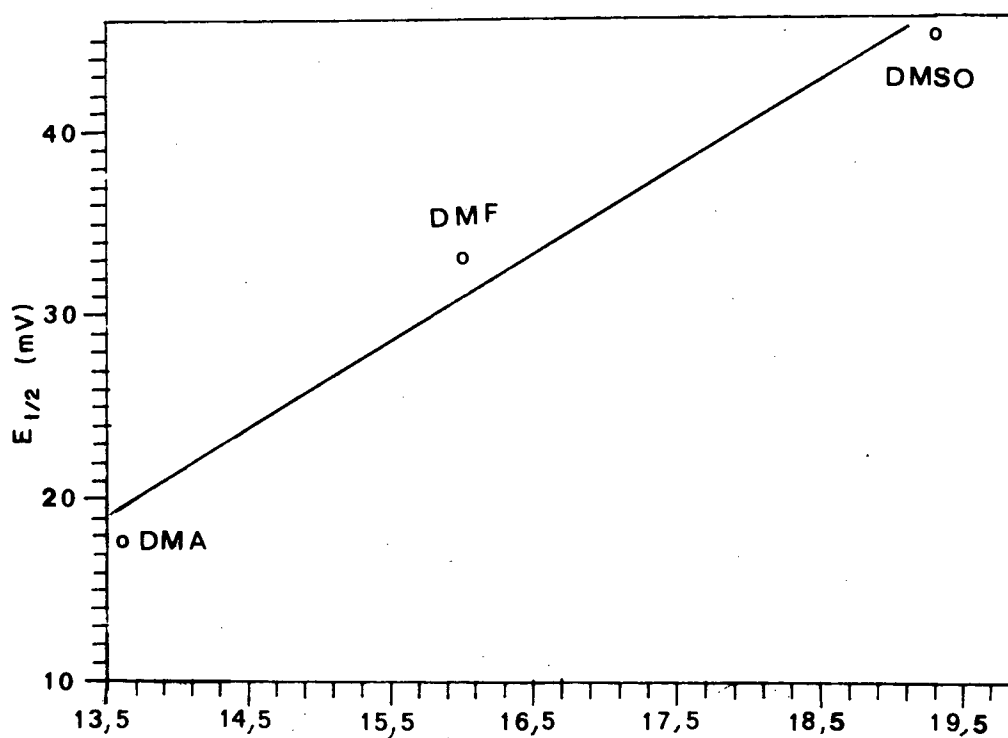


Figura 10: Deslocamento de $E_{1/2}$ em função de AN do $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2$, na ausência de sal inorgânico

3.2.2- EFEITO DA ADIÇÃO DE SAIS SOBRE O POTENCIAL REDOX DO COMPLEXO

A adição de sais inorgânicos à solução, formada pelo complexo e solvente, provoca alterações no potencial $E_{1/2}$ para o acoplamento $Fe^{(II)}/^{(III)}$, conforme mostra a Tabela (II). Estas alterações dos valores de $E_{1/2}$ dependem da natureza, da quantidade e sal inorgânico adicionado e também dependem do tipo de solvente empregado.

A alteração nos valores de $E_{1/2}$, após a adição dos sais, está diretamente relacionada com a interação entre o cátion do sal inorgânico e os ligantes cianeto do complexo. Os resultados mostram que a interação complexo:cátion apresenta resultados semelhantes à protonação dos grupos CN^- ⁽¹⁴⁾ ou a formação de adutos ⁽¹⁵⁾.

Tabela (II)

Modificação dos parâmetros eletroquímicos espectroscópicos do $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2$ com a adição de sais inorgânico em vários solventes .

Onde ,

$E_{1/2}$ - potencial acoplamento $\text{Fe}^{(II)}/\text{Fe}^{(I)}$,

TC - energia de transferência de carga $\text{Fe} \rightarrow \text{phen } \pi^*$,

TCK - energia de transferência de carga $\text{Fe} \rightarrow \text{phen } \pi^*$

calculada a partir da equação (1)

Solvente: D M F

Sal: LiClO_4

Conc.	$E_{1/2}^*$
M	mV
0	37
0,1	51
0,3	72
0,7	90
1,5	110
2,5	120

Continuação da Tabela (II)

Sal: NaClO_4

Conc.	$E_{1/2}^*$	TC $m \rightarrow L$	TCK
M	mV	KK	kcal M^{-1}
0	37	16,34	46,71
0,5	55	16,78	47,97
1,1	71	17,00	48,62
1,5	78	17,18	49,12
2	81	17,30	49,46
2,5	89	17,96	43,63

Sal: $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$

Conc.	$E_{1/2}^*$
M	mV
0	37
0,05	50
0,1	85
0,2	111
0,3	122
0,4	129
0,6	139
0,8	145
1	185

Continuação da Tabela (II)

Sal: $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$

Conc. M	$E_{1/2}^*$ mV	TC $m \rightarrow L$ kK	TCK kcal M^{-1}
0	37	16,45	47,02
0,05	74	17,54	50,16
0,1	84	17,54	50,16
0,2	110	17,60	50,33
0,3	122	17,73	50,60
0,4	126	17,85	51,05
1	151		

Sal: $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$

Conc. M	$E_{1/2}^*$ mV	TC $m \rightarrow L$ kK	TCK kcal M^{-1}
0	37	16,45	47,02
0,05	68	16,95	48,46
0,1	77	17,12	48,96
0,2	93	17,24	49,29
0,3	105	17,30	49,46
0,4	107	17,36	49,63
0,6	118	17,48	49,98
0,8	123	17,54	50,10

Continuação da Tabela (II)

Sal: $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$

Conc.	$E_{1/2}^*$	TC $m \rightarrow L$	TCK
M	mV	kK	kcal M^{-1}
0	37	16,39	46,87
0,05	50	16,67	47,65
0,1	57	16,84	48,13
0,2	68	16,95	48,46
0,3	75	17,01	48,62
0,43	90	17,12	48,90
0,64	103	17,24	49,29
1,1	112	17,42	49,80

Solvente: D M S O

Sal: $\text{Li}(\text{ClO}_4)$

Conc.	$E_{1/2}^*$	TC $m \rightarrow L$	TCK
M	mV	kK	Kcal M^{-1}
0	44	16,61	47,49
0,3	53	16,95	48,46
0,7	62	17,24	49,29
1	70	17,36	49,63
1,5	73	17,48	49,98
2,5	82		

Continuação da Tabela (II)

Sal: Na(ClO₄)

Conc.	E _{1/2} [*]	TC _{M→L}	TCK
M	mV	KK	Kcal M ⁻¹
0	44	16,61	47,49
0,3	49	16,84	48,13
0,7	55	17,00	48,62
1	58	17,06	48,79
1,5	63	17,18	49,12
2	68	17,24	49,29
2,5	70		

Sal: Mg(ClO₄)₂

Conc.	E _{1/2} [*]	TC _{M→L}	TCK
M	mV	KK	Kcal M ⁻¹
0	44	16,56	47,33
0,05	66	17,24	49,29
0,1	76	17,42	49,81
0,2	91	17,54	50,16
0,3	108	17,61	50,33
0,4	121	17,67	50,51
0,6	136	17,86	51,05

Continuação da Tabela (II)

Sal: $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$

Conc.	$E_{1/2}^*$	TC $m \rightarrow L$	TCK
M	mV	kK	Kcal M^{-1}
0	44	16,61	47,49
0,05	60	16,89	48,29
0,1	80	17,24	49,29
0,2	85	17,48	49,98
0,3	104	17,61	50,33
0,4	115	17,63	50,69
0,6	130	18,05	51,61
0,8	146		

Sal: $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$

Conc.	$E_{1/2}^*$	TC $m \rightarrow L$	TCK
M	mV	kK	Kcal M^{-1}
0	44	16,56	47,33
0,05	60	16,67	47,65
0,1	72	16,84	48,13
0,2	82	17,00	48,62
0,3	96	17,12	48,96
0,4	109	17,24	49,29
0,6	119	17,36	49,63

Continuação da Tabela (II)

Sal: $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$

Conc.	$E_{1/2}^*$	TC $m \rightarrow L$	TCK
M	mV	kK	Kcal M^{-1}
0	44	16,56	47,33
0,05	57	16,64	47,57
0,2	79	16,78	47,97
0,3	84	16,89	48,29
0,4	97	17,06	48,79
0,6	104	17,21	49,21
0,8	111	17,33	49,55

Solvente D M A

Sal NaClO_4

Conc.	$E_{1/2}^*$	TC $m \rightarrow L$	TCK
M	mV	kK	Kcal M^{-1}
0	16	16,13	46,11
0,1	24	16,34	46,71
0,3	38	16,84	48,14
0,7	52	17,12	48,95
1	57	17,30	49,46
1,5	65	17,36	49,63
2,0	79		

Continuação da Tabela (II)

Sal $Mg(ClO_4)_2$

Conc.	$E_{1/2}^*$
M	mV
0	16
0,05	57
0,1	64
0,2	90
0,3	103
0,4	112
0,6	129
0,8	142

Sal $Ca(ClO_4)_2$

Conc.	$E_{1/2}^*$
M	mV
0	16
0,05	40
0,1	50
0,2	76
0,3	90
0,4	97
0,6	119
0,8	129

Continuação da Tabela (II)

Sal: $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$

Conc.	$E_{1/2}^*$	TC $m \rightarrow L$	TCK
M	mV	KK	Kcal M^{-1}
0	16	16,13	46,11
0,05	36	16,56	47,33
0,1	51	16,95	48,46
0,2	71	17,18	49,12
0,3	86	17,36	49,63
0,4	96	17,60	50,33
0,6	119	17,79	50,87
0,83	130		

Sal: $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$

Conc.	$E_{1/2}^*$	TC $m \rightarrow L$	TCK
M	mV	KK	Kcal M^{-1}
0	16	16,13	46,11
0,05	34	16,35	46,71
0,1	46	16,50	47,18
0,2	62	16,78	47,97
0,3	68	16,95	48,46
0,4	79	17,06	48,79
0,6	101	17,18	49,12
0,82	113		

Continuação da Tabela (II)

Solvente: A C N

Sal: LiClO_4

Conc.	$E_{1/2}^{(*)}$
M	mV
0	50
0,1	140
0,3	184
0,73	215
1,08	225
1,63	228

Sal: NaClO_4

Conc.	$E_{1/2}^{(*)}$
M	mV
0	50
0,2	106
0,6	124
0,9	140
1,5	155
2,1	161

(*) potencial versus ferroceno

3.2.2.1- INFLUENCIA DA CONCENTRAÇÃO DE SAL SOBRE O POTENCIAL REDOX DO COMPLEXO

Observando a Figura 11 verificamos o efeito da adição de sais, em várias concentrações, sobre o comportamento eletroquímico do $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2$. Estes resultados mostram que ocorre um deslocamento dos valores de $E_{1/2}$ para o acoplamento $\text{Fe}^{\langle\text{II}\rangle}/\langle\text{III}\rangle$, no sentido positivo, com o aumento da concentração de sal na solução.

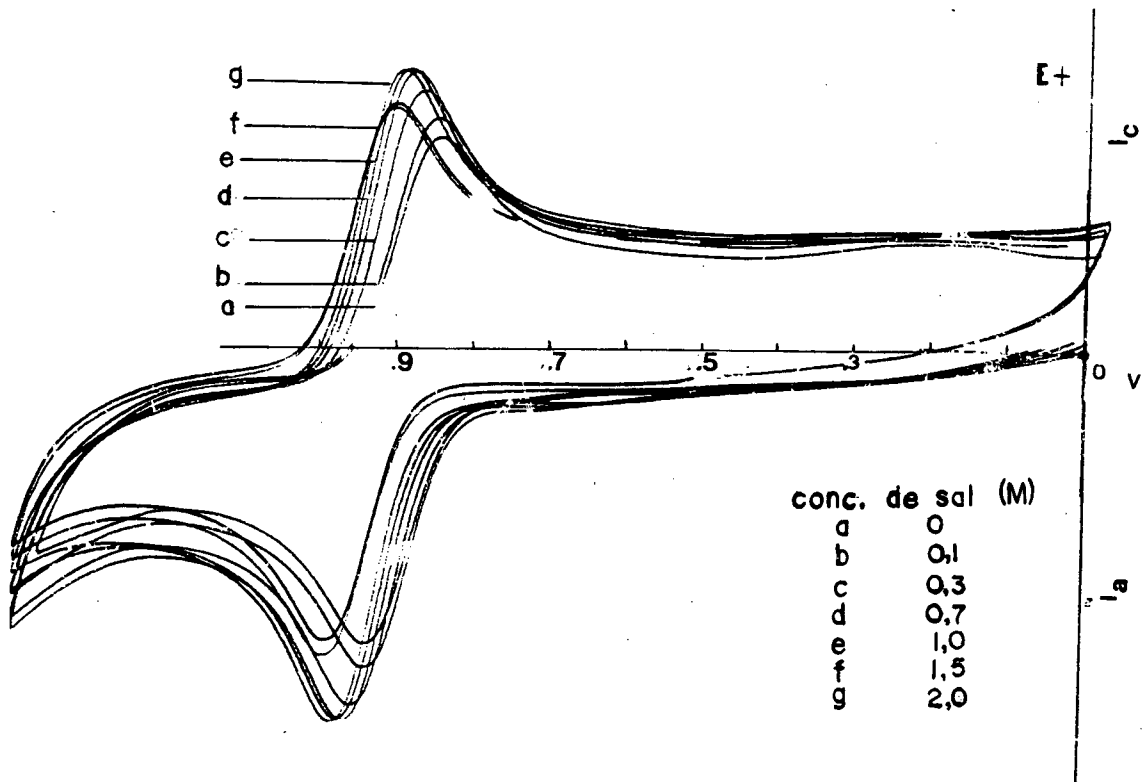


Figura 11 : Voltamogramas cíclicos do complexo em presença de sal inorgânico; solvente DMA, sal NaClO_4 , velocidade de varredura 100 mV s^{-1} .

O deslocamento do potencial no sentido positivo com o aumento da concentração de sal tem um efeito semelhante àquele provocado pela troca de solvente. A presença de sal provoca uma diminuição da habilidade σ -doadora e um aumento da habilidade π -aceptora dos grupos cianeto. Isto provoca um aumento da carga nuclear do ferro estabilizando os orbitais t_{2g} do metal, deslocando o potencial redox para valores mais positivos ⁽²⁴⁾, conforme mostra a Figura 12.

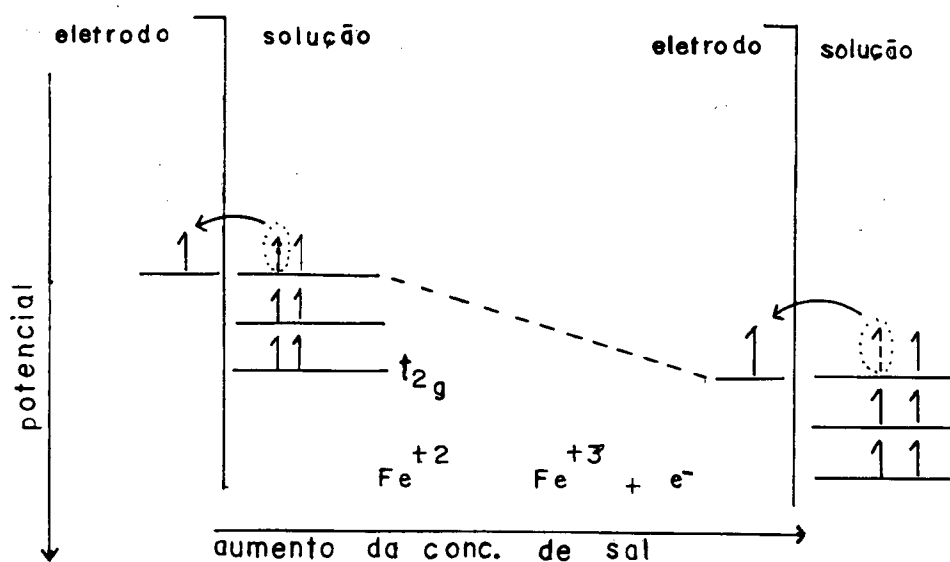
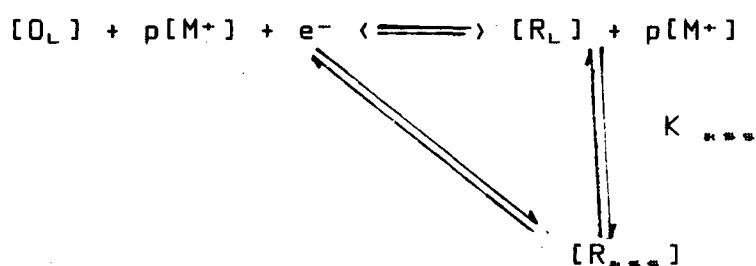


Figura 12: Efeito da estabilização dos orbitais t_{2g} sobre os valores de $E_{1/2}$ com o aumento da concentração de sal.

Os resultados quantitativos do deslocamento dos valores de $E_{1/2}$ com a variação da concentração de sal, mostrado na Tabela (II), serão analisados utilizando a equação modificada de Peover ⁽¹⁸⁾, equação (6):

Primeiramente consideramos o equilíbrio



Onde,

[R] - espécie reduzida

[O] - espécie oxidada

M⁺ - cátion metálico

K_{ass} - constante de formação do par iônico

Subscrito L e ass significam livre e associada, respectivamente

pela equação de Nerst temos:

$$E_{1/2} = E^\circ - RT/nF \ln [O]/[R] \quad (13)$$

O potencial terá contribuição do potencial redox da forma livre e também da forma associada. Então temos

$$E_{1/2} = E^\circ + RT/nF \ln \left\{ \frac{[R_{ass}]}{[O_L]} + \frac{[R_{ass}]}{[O_L]} \right\} \quad (14)$$

A constante de formação do par iônico entre o cátion metálico do sal e o complexo é:

$$K_{\text{f}} = [\text{R}_{\text{f}}] / [\text{M}^+]^p \cdot [\text{R}] \quad (15)$$

Da equação (15) podemos isolar o termo que representa a concentração da forma associada oxidada,

$$[\text{R}_{\text{f}}] = K_{\text{f}} [\text{R}_L] \cdot [\text{M}^+]^p \quad (16)$$

substituindo a equação (16) na equação (14) temos,

$$E_{1/2} = E^\circ + RT/nF \ln \left\{ \frac{[\text{R}_L] [\text{M}^+]^p K_{\text{f}}}{[\text{O}_L]} + \frac{[\text{R}_L]}{[\text{O}_L]} \right\} \quad (17)$$

ou,

$$E_{1/2} = E^\circ - RT/nF \ln \left\{ \frac{[\text{R}_L]}{[\text{O}_L]} (1 + K_{\text{f}} [\text{M}^+]^p) \right\} \quad (18)$$

ou ainda,

$$E_{1/2} = E^\circ - RT/nF \ln \frac{[\text{R}_L]}{[\text{O}_L]} + RT/nF \ln \left\{ 1 + K_{\text{f}} [\text{M}^+]^p \right\} \quad (19)$$

Analisando a equação (20) verificamos que os dois primeiros termos, representam o potencial redox do complexo na ausência de sais. Temos então a equação seguinte,

$$E_{1/2} = E_{1/2}^\circ + RT/nF \ln \left\{ 1 + K_{\text{f}} [\text{M}^+]^p \right\} \quad (20)$$

A equação (20) é equivalente a equação (6) anteriormente descrita.

As variações de $E_{1/2}$ em função da natureza do sal adicionado (Figuras 13 a 18) nos mostram que a princípio há uma grande variação para pequenas quantidades de sal e, que depende da natureza do sal.

Este comportamento reflete a interação entre o complexo e o cátion, isto é, cátions pequenos, como o Mg^{2+} , ou com grande potencial iônico, interagem mais facilmente com o complexo, estabilizando mais rapidamente os orbitais t_{2g} , o que se reflete no valor de $E_{1/2}$. No caso do sal de Mg^{+2} a adição de pequenas quantidades do sal já provoca um deslocamento muito acentuado no valor de $E_{1/2}$, como mostra Figura 15.

Para cátion grande ou com pequeno potencial iônico a interação com o complexo é dificultada. Observa-se um aumento gradual no valor de $E_{1/2}$ com a concentração de sal, não ocorrendo uma variação brusca para baixa concentração de sal, como mostra a Figura 14.

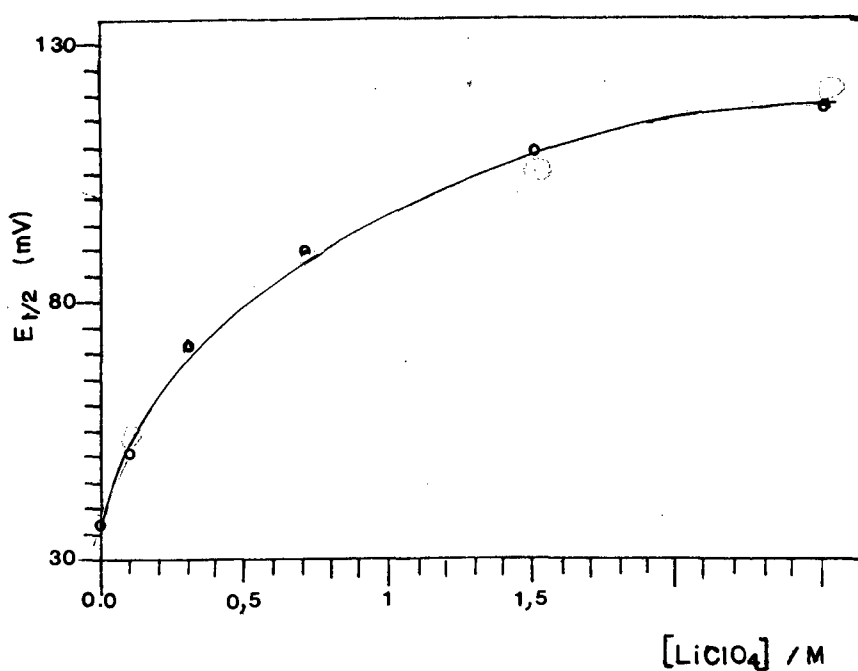


Figura 13: Variação de $E_{1/2}$ com a concentração de sal.
 Solvente DMF. Sal utilizado: LiClO_4 ;
 ○ valor experimental
 ⊖ valor calculado a partir da Equação (19).

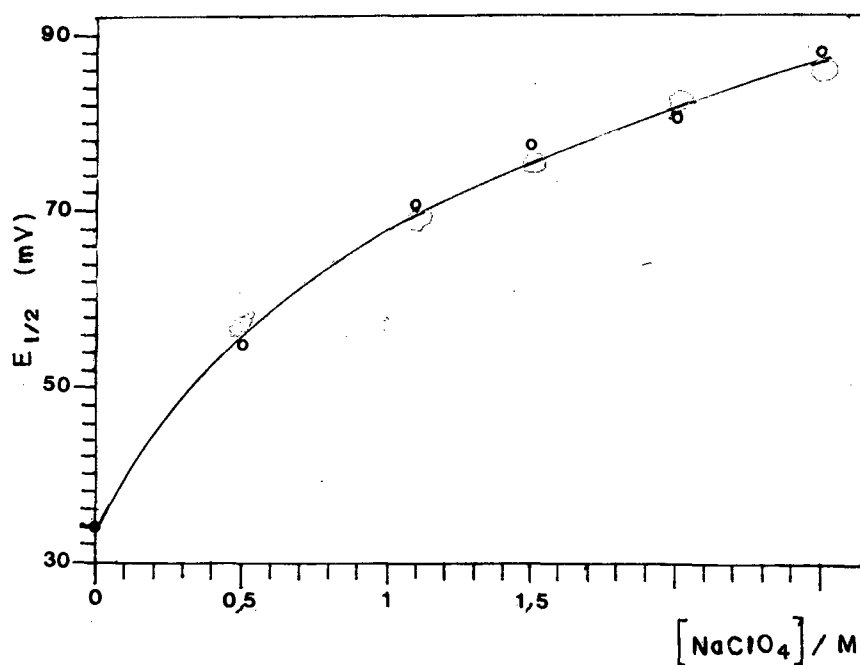


Figura 14: Variação de $E_{1/2}$ com a concentração de sal.
 Solvente DMF. Sal utilizado: NaClO_4 ;
 ○ valor experimental
 ⊖ valor calculado a partir da Equação (19)

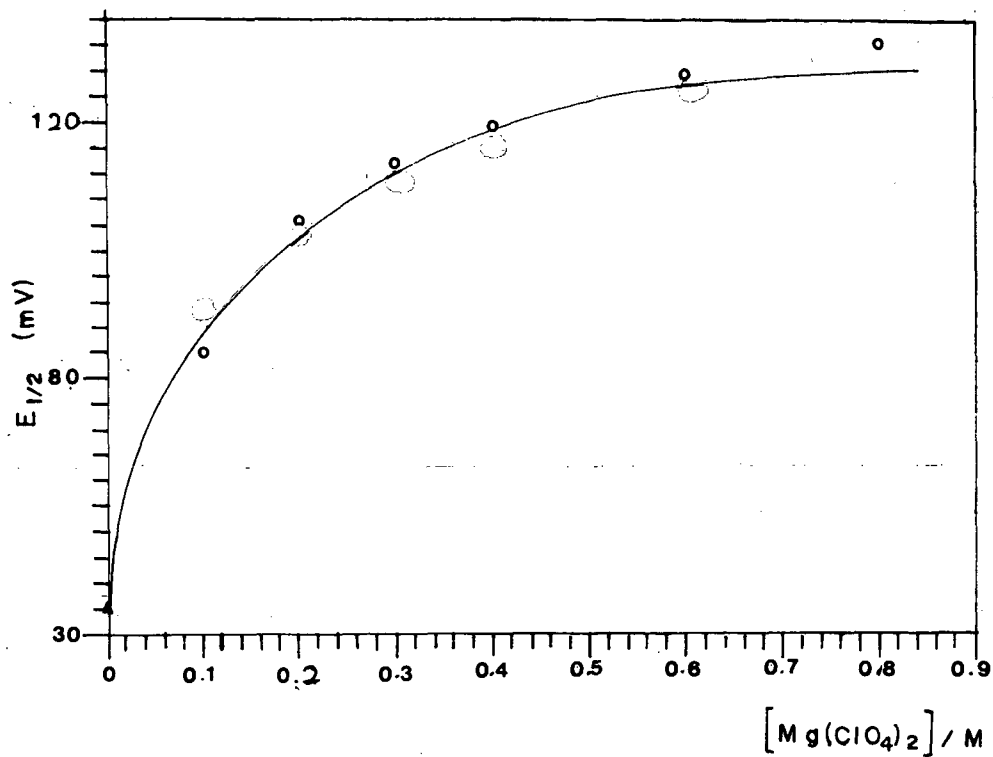


Figura 15: Variação de $E_{1/2}$ com a concentração de sal.
 Solvente DMF. Sal utilizado: $Mg(ClO_4)_2$;
 ○ valor experimental
 ⊖ valor calculado a partir da Equação (19)

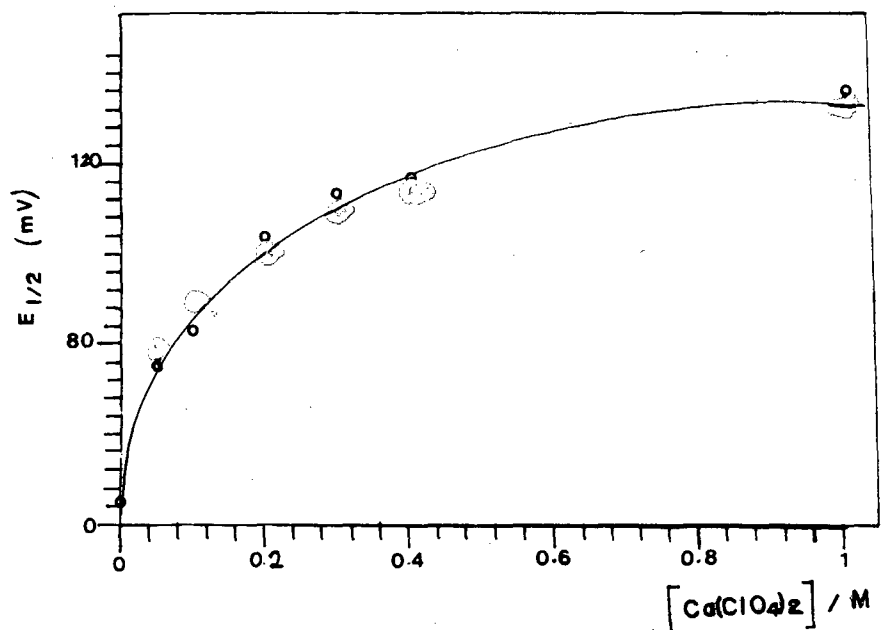


Figura 16: Variação de $E_{1/2}$ com a concentração de sal.
 Solvente DMF. Sal utilizado: $Ca(ClO_4)_2$;
 ○ valor experimental
 ⊖ valor calculado a partir da Equação (19)

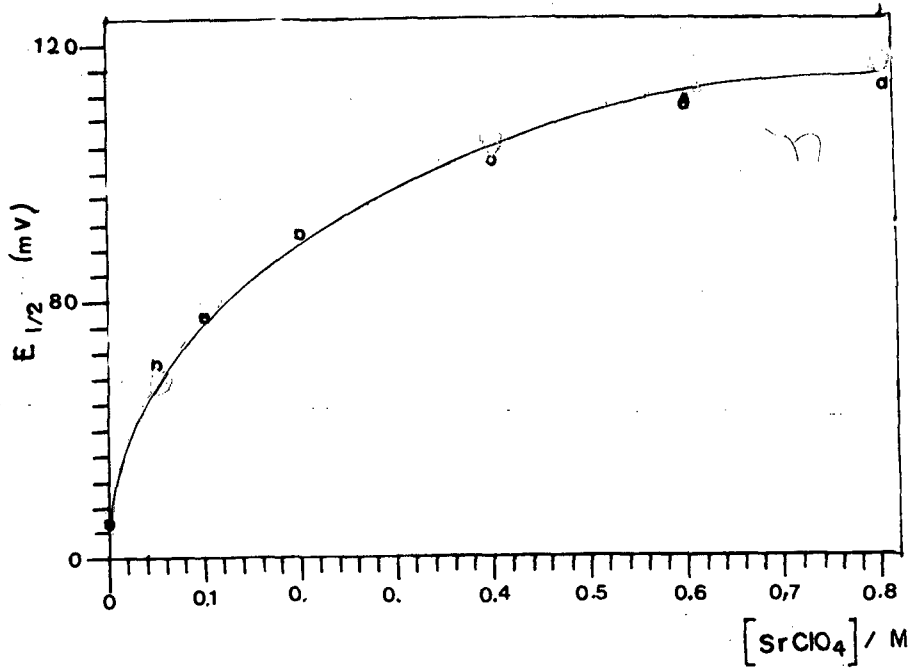


Figura 17: Variação de $E_{1/2}$ com a concentração de sal.
Solvente DMF. Sal utilizado: $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$
 ○ valor experimental
 ⊙ valor calculado a partir da Equação (19)

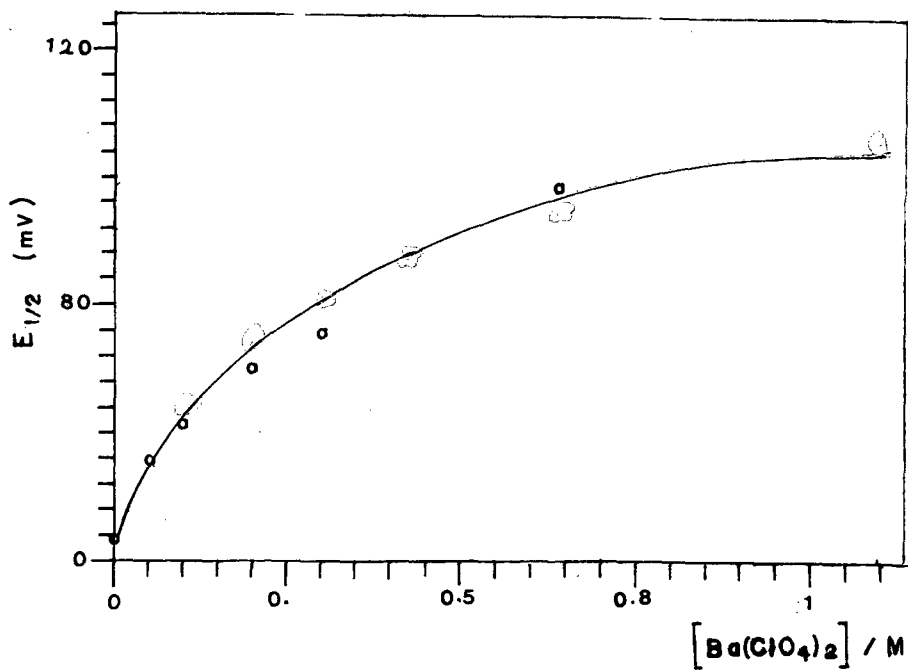


Figura 18: Variação de $E_{1/2}$ com a concentração de sal.
Solvente DMF. Sal utilizado: $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$
 ○ valor experimental
 ⊙ valor calculado a partir da Equação (19)

A suposição feita inicialmente de que o valor do número de coordenação "p" é igual a 1, foi confirmado pela análise dos resultados dos experimentos foram efetuados através da equação de Peover ⁽²⁾, equação 5

Fazendo um gráfico de $E_{1/2}$ versus $\ln[C]$, o coeficiente angular da reta representará $(RT/F)p$. Como R, T e F são constantes o valor de p é facilmente obtido. Os valores do número de coordenação obtidos através do coeficiente angular para os vários experimentos apresentam valores próximos a 1.

Através do coeficiente linear destas retas é possível obter a constante de interação entre o cátion e o complexo. Estes valores obtidos por este procedimento apresentam valores muito próximos daqueles obtidos a partir da equação (20) com o auxílio do computador.

A extensão da interação entre o complexo e o cátion metálico do sal expressa pelos valores da constante de formação, " $K_{f,ML}$ ", está relacionada na Tabela (III), juntamente com o respectivo coeficiente de correlação de cada curva.

Tabela III : Constante de interação complexo:cátion.

Solvente DMF	$K_{\text{complexo}}^{(a)}$	$R^{(b)}$
LiClO ₄	9,5	0,999
NaClO ₄	2,5	0,997
Mg(ClO ₄) ₂	85	0,996
Ca(ClO ₄) ₂	75	0,995
Sr(ClO ₄) ₂	40	0,999
Ba(ClO ₄) ₂	18	0,992
Solvente DMA		
	$K_{\text{complexo}}^{(a)}$	$R^{(b)}$
NaClO ₄	4	0,995
Mg(ClO ₄) ₂	70	0,991
Ca(ClO ₄) ₂	36	0,991
Sr(ClO ₄) ₂	30	0,990
Ba(ClO ₄) ₂	14	0,992
Solvente DMSO		
	$K_{\text{complexo}}^{(a)}$	$R^{(b)}$
LiClO ₄	1,5	0,995
NaClO ₄	0,7	0,998
Mg(ClO ₄) ₂	24	0,991
Ca(ClO ₄) ₂	19	0,990
Sr(ClO ₄) ₂	16	0,993
Ba(ClO ₄) ₂	13	0,998

Continuação da Tabela (II)

Solvente ACN	K_{obs} (a)	R (b)
LiClO ₄	500	0,993
NaClO ₄	40	0,997

(a) valor obtido a partir da equação (20).

(b) valor obtido usando a equação (20).

3.2.2.2- INFLUENCIA DA NATUREZA DO CATION METALICO SOBRE O POTENCIAL REDOX DO COMPLEXO.

Considerando cátions com a mesma carga, a ordem de deslocamento do potencial segue a ordem de raio iônico do cátion. Para o caso de cátions univalentes, o Li^+ desloca os valores de $E_{1/2}$ para valores mais positivos que o Na^+ . No caso de cátions bivalentes a ordem de deslocamento é a seguinte $\text{Mg}^{+2} > \text{Ca}^{+2} > \text{Sr}^{+2} > \text{Ba}^{+2}$.

Podemos também relacionar os resultados encontrados, com o potencial iônico de cada cátion «19» (potencial iônico é definido como a razão entre a carga e o raio iônico do cátion «27»). Esta relação é obtida quando analisamos os valores de $\delta E_{1/2}$ (potencial redox do complexo na presença de sal inorgânico menos o valor do potencial na ausência de sal) como sendo uma função do potencial iônico do cátion ($\bar{\phi}$), como mostra a Figura 19.

Quanto maior é o potencial iônico do cátion (maior densidade de carga), mais forte é a interação entre o cátion metálico e o complexo, maior é a interação entre o cátion e o complexo, maior é a estabilização dos orbitais t_{2g} do metal o que provoca um maior deslocamento dos valores de $E_{1/2}$ no sentido positivo.

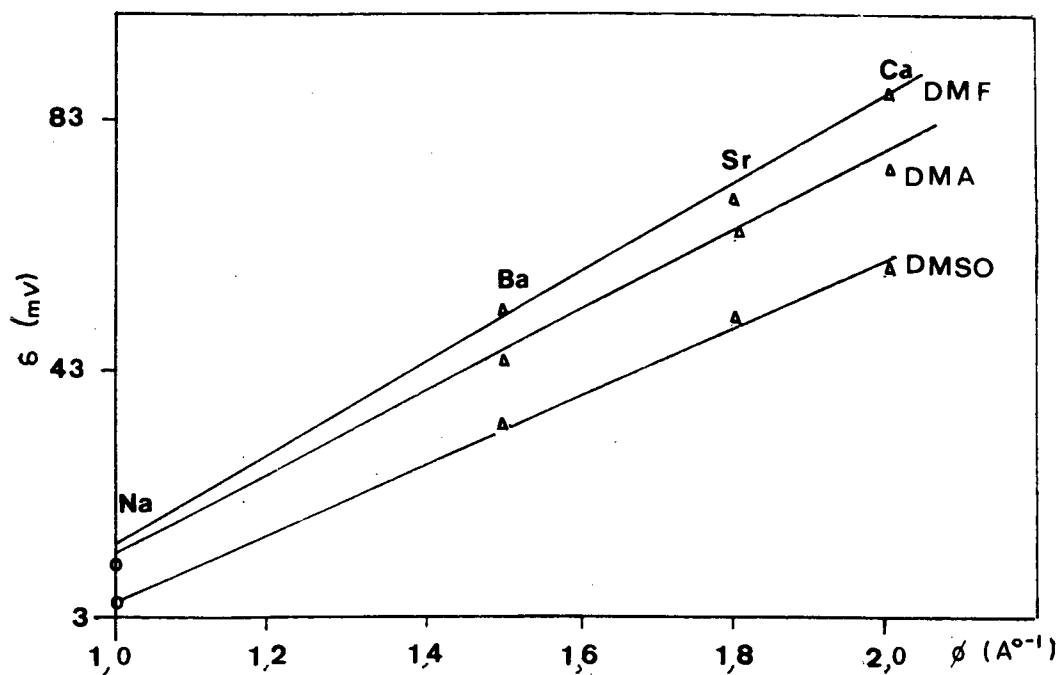


Figura 19: Variação dos valores do deslocamento $\delta E_{1/2}$ com a mudança do cátion, numa mesma concentração de sal. Solventes DMF, DMA, DMSO.

3.2.2.3- INFLUENCIA DA NATUREZA DO SOLVENTE SOBRE O POTENCIAL REDOX DO COMPLEXO

Analisando a Tabela (II) é possível observar que para um determinado cátion, mantida a concentração de sal constante, o deslocamento do potencial depende do solvente utilizado.

O deslocamento de $E_{1/2}$ com a presença de sal esta relacionado com a solvatação do cátion ⁽²⁰⁾. Solventes com pequeno poder de solvatação, como por exemplo a ACN, deixam os cátions metálicos mais disponíveis para interagir com o complexo, provocando brusca alteração no valor de $E_{1/2}$. Neste solventes interação entre o cátion e o complexo ocorre de forma íntima.

Solventes com grande poder de solvatação, como por exemplo o DMSO, deixam os cátions metálicos menos disponíveis para interagir com o complexo e a alteração no valor de $E_{1/2}$ ocorre gradualmente. Nestes solventes a interação entre o cátion e o complexo é separada por moléculas de solvente.

A importância do efeito do solvente sobre a interação entre o complexo e o cátion metálico pode ser acompanhada através da variação de $\delta E_{1/2}$ em função do poder de solvatação do solvente ⁽²⁵⁾. A Figura 20 mostra o gráfico do coeficiente angular (μ) obtido da Figura 19 versus o poder de solvatação do solvente (DN).

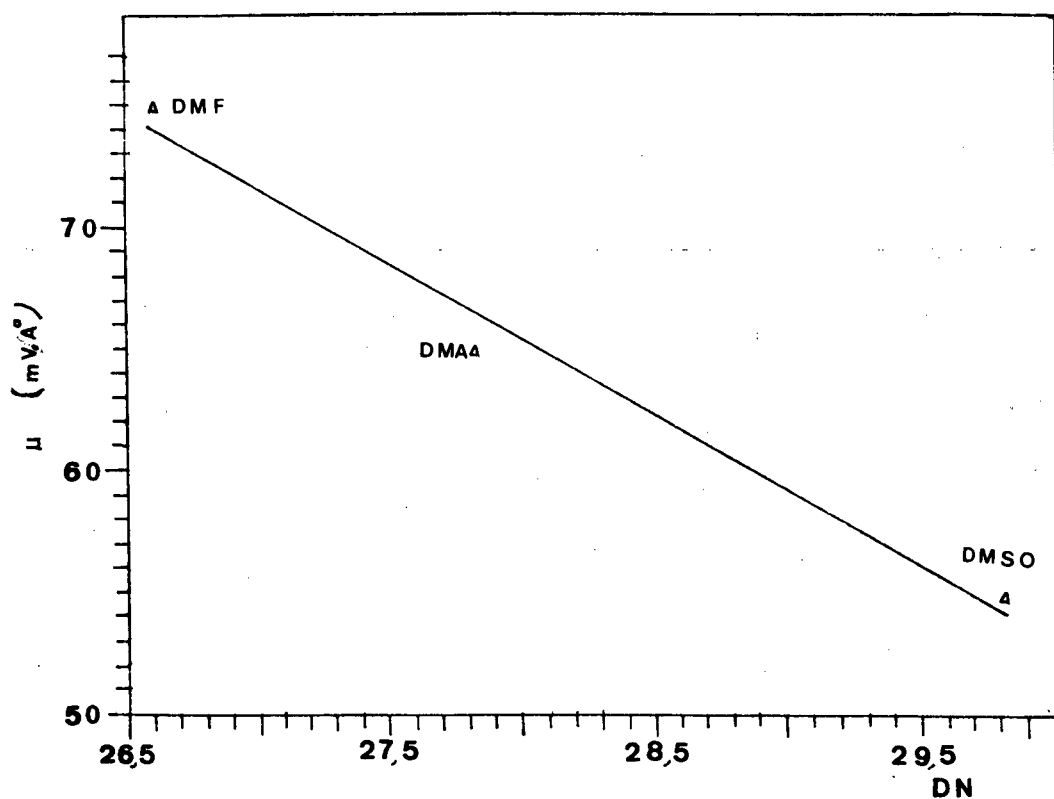


Figura 20: Correlação entre μ (coeficiente angular das retas da Figura 19) e o poder de solvatação do solvente.

A diminuição dos valores de μ à medida que o poder de solvatação dos solventes aumenta, é indicativa de em solventes fortemente solvatantes (grande valor de DN) tende a ocorrer uma inibição da interação entre o complexo e o cátion metálico.

O poder de solvatação do solvente tem grande influência no valor da constante de interação entre o cátion e o complexo, conforme mostrado na Tabela (III). A interação entre o cátion e o complexo é mais forte em solventes com pequeno poder de solvatação do que em solventes com grande poder de solvatação .

Este mesmo comportamento foi encontrado em estudos sobre o efeito da formação do par iônico em compostos orgânicos <28,29,30> .

3.3- ANÁLISE DOS RESULTADOS DOS EXPERIMENTOS ESPECTROSCÓPICOS

O espectro de absorção do complexo $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2$ apresenta diversas absorções na região de 300 - 700 nm do visível. Estas bandas são originárias da excitação dos elétrons do nível 3d do ferro para orbitais anti-ligante do ligante fenantrolina. ($\text{Fe} \rightarrow \text{phen } \pi^*$), ver Figura 22.

A análise dos espectros mostra uma banda larga na região de 300 - 350 nm, característica de compostos com um ou mais anéis heteroaromáticos. Esta banda de absorção é atribuída à transição de transferência de carga metal-piridina (estas mesmas transições estão presentes nos complexos do tipo $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{py}]^{-3}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_4(2\text{-picolamina})]^{-2}$)

(31).

O complexo apresenta uma segunda banda com o máximo de absorção próximo à 600 nm característico de complexos com ligantes diimínicos. Esta banda apresenta um ombro deslocado no sentido de menor comprimento de onda. É comum a presença de dois ou mais componentes atribuídos às estruturas vibrônicas (32).

Os resultados dos experimentos espectroscópicos serão analisados em dois enfoques diferentes. Primeiramente será estudada a influência dos solventes, sem a adição de sais, sobre

o deslocamento da banda de transferência de carga localizada em 600 nm.. Posteriormente será analisada a influência da adição de sais (espécie catiônica e concentração de sal) sobre a posição da banda de transferência de carga.

3.3.1 - INFLUÊNCIA DO SOLVENTE SOBRE AS TRANSIÇÕES DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA $\text{Fe} \longrightarrow \text{phen}$

Analisando os dados da Tabela (I) verifica-se que a transições de transferência de carga muito sensível à natureza do solvente. A sensibilidade é observado através do deslocamento da banda $\text{Fe} \longrightarrow \text{phen} \pi^*$, na região de 600 nm, com a alteração do solvente.

A presença de sal provoca uma diminuição da habilidade σ -doadora e um aumento da habilidade π -aceptora dos grupos cianeto, isto provoca um aumento da carga nuclear do ferro estabilizando os orbitais t_{2g} do metal, provocando um aumento na energia de transferência de carga $\text{Fe} \longrightarrow \text{phen} \pi^*$. deslocando a banda de transferência de carga para menor comprimento de onda $\langle 26 \rangle$, conforme mostra a Figura 21.

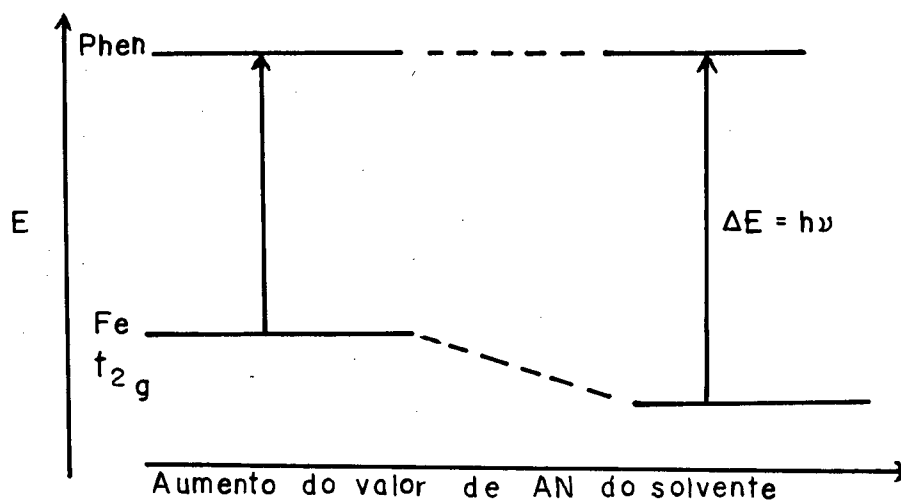


Figura 21: Efeito da estabilização dos orbitais t_{2g} sobre a banda de transferência de carga $Fe \rightarrow phen \ddot{u}^*$ com o aumento da capacidade acceptora dos solventes

A Figura 22 mostra a correlação linear encontrada entre os valores do deslocamento da absorção de transferência de carga e os valores de AN do solvente.

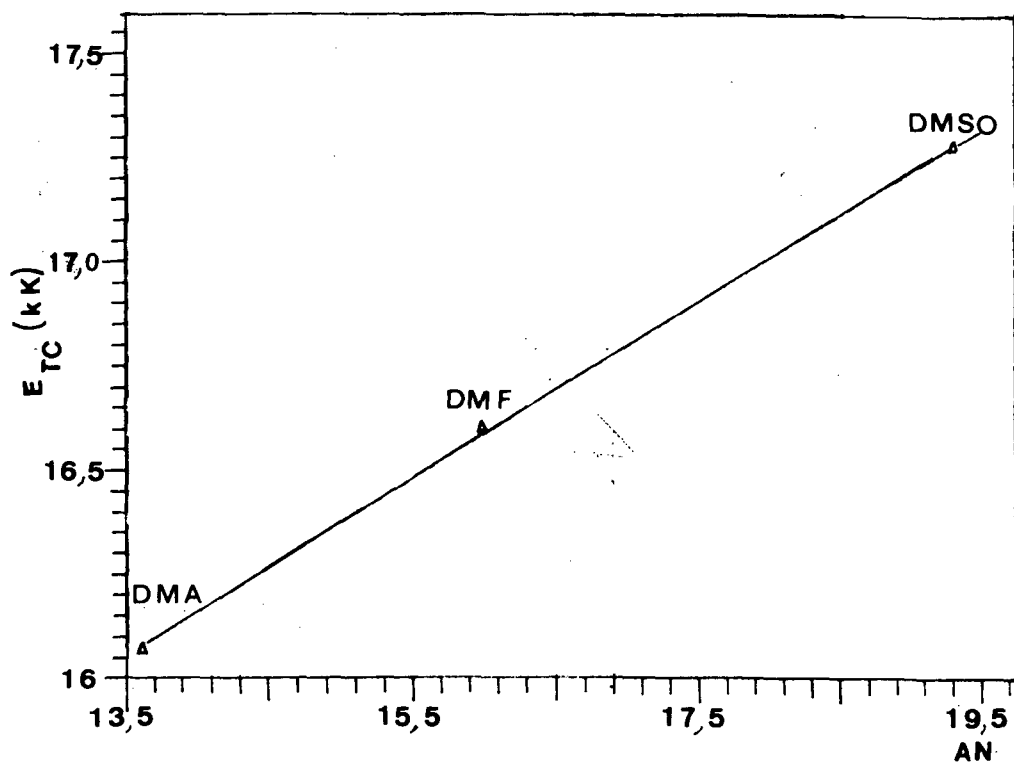


Figura 22 : Deslocamento da banda de transferência de carga $Fe \rightarrow phen\pi^*$ em função de AN, na ausência de sais inorgânicos.

3.3.2 - EFEITO DA ADIÇÃO DE SAIS SOBRE AS TRANSIÇÕES DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA



A presença de um determinado sal inorgânico provoca alterações nas propriedades espectroscópicas do complexo, de maneira similar ao efeito produzido no comportamento eletroquímico. A presença de cátion metálico desloca a banda situada próxima a 600nm, para menor comprimento de onda, conforme mostra a Figura 23.

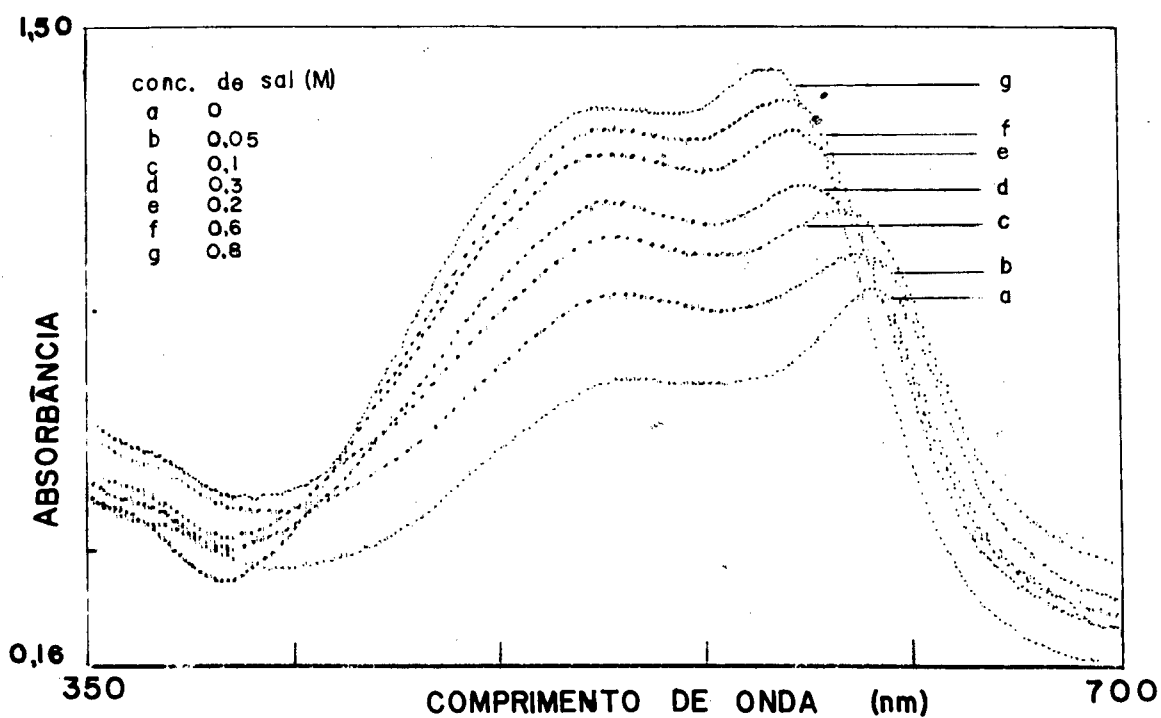


Figura 23: Deslocamento da banda de transferência de carga $\text{Fe} \longrightarrow \text{phen}$ em função da concentração de sal. Solvente DMA, sal $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$

A interação entre o cátion e o complexo provoca um efeito semelhante ao produzido pelo solvente, protonação dos ligantes cianeto ⁽¹⁴⁾ e formação de adutos ⁽¹⁵⁾ favorece a estabilização dos orbitais t_{2g} do ferro, produzindo efeito semelhante ao da protonação dos ligantes cianeto ⁽³¹⁾ ou ainda da formação de aductos ⁽¹¹⁾.

Entretanto o orbital antiligante da fenantrolina não sofre nenhuma alteração com a interação entre o cátion e o complexo. Com isto aumenta a energia necessária para que ocorra as transições e portanto há um deslocamento da posição da absorção de transferência de carga para menores comprimento de onda conforme mostra a Figura 24.

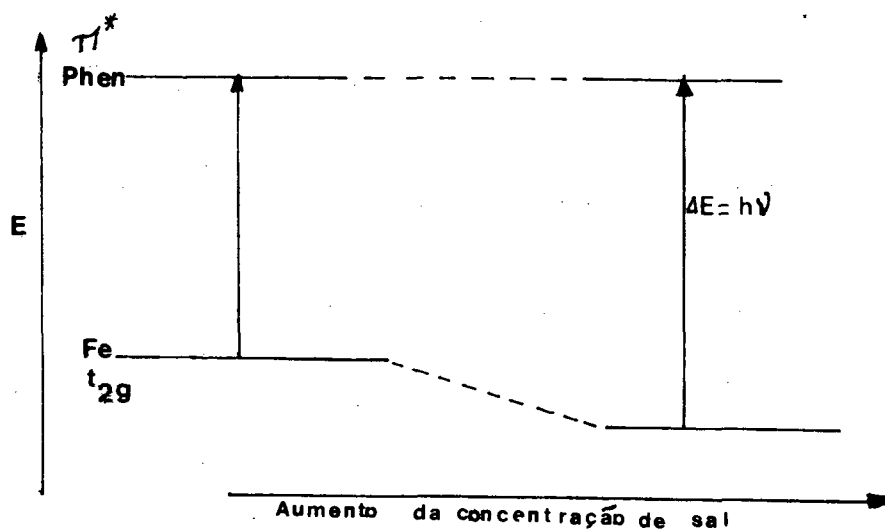


Figura 24: Efeito da estabilização do orbitais t_{2g} sobre a transição de transferência de carga $Fe \rightarrow phen \pi^*$ com o aumento da concentração de sal.

Os resultados encontrados, mostrados na Tabela (II), seguem a mesma tendência dos resultados dos experimentos eletroquímicos. Considerando um mesmo cátion, em diferentes solventes nota-se que em solventes com pequeno poder de solvatação (pequeno valor de DN) o deslocamento da banda é muito acentuado. Os valores dos deslocamentos diminuem à medida que o poder de solvatação do solvente aumenta. Foi encontrada a seguinte ordem de deslocamento da banda de transferência de carga $AN \succ DMF \succ DMA \succ DMSO$.

Para cátions diferentes, em mesmo solvente a ordem de deslocamento encontrada é igual àquela observada para os deslocamentos do potencial redox, ou seja, $Na^+ \prec Li^+ \prec Ba^{+2} \prec Sr^{+2} \prec Ca^{+2} \prec Mg^{+2}$.

Esta mesma ordem de deslocamento das transições de transferência de carga foi encontrada para o complexo de Reichardt «4», durante o estudo do efeito salino sobre a polaridade de soluções «1,2,3».

A Tabela (II) relaciona o deslocamento das transições de transferência de carga com a concentração de sal adicionado em diferentes solventes.

As Figuras 25 e 26 mostram o gráfico do deslocamento da banda de transferência da carga com a modificação da

concentração de sal adicionado. O efeito é monitorado através da alteração da posição da banda de transferência de carga calculado a partir da equação (2).

Os resultados experimentais estão de acordo com os resultados encontrados por Rezende ³, que utilizou o composto de Reichardt ⁴ como corante indicador.

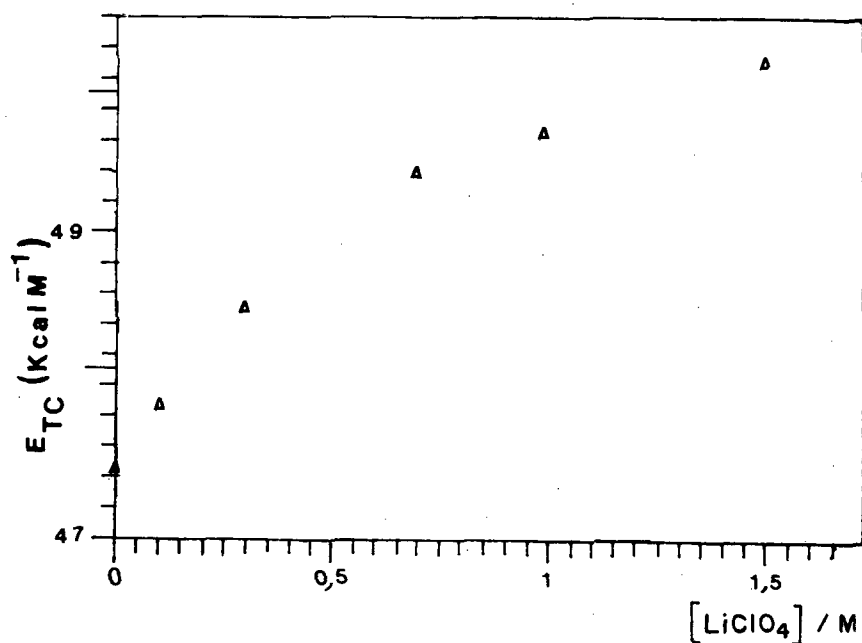


Figura 25: Deslocamento dos valores de E_T com a concentração de sal. Solvente DMSO. Sal utilizado: LiClO₄.

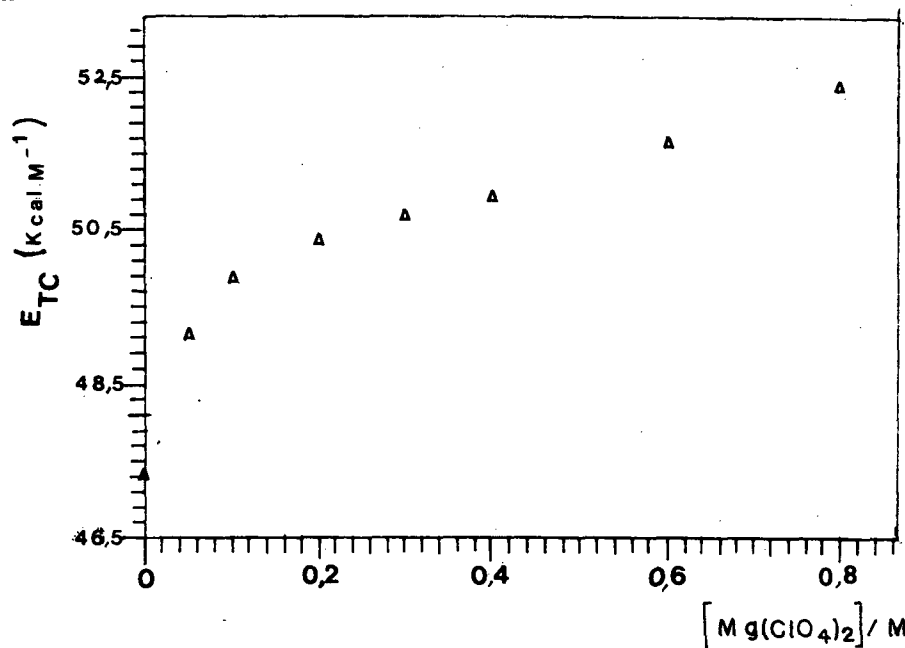


Figura 26: Deslocamento dos valores de E_T com a concentração de sal. Solvente DMSO. Sal utilizado $Mg(ClO_4)_2$

3.4- ESTUDOS DAS CORRELAÇÕES ENTRE OS PARÂMETROS ELETROQUÍMICOS E ESPECTROSCÓPICOS

Os resultados dos experimentos discutidos anteriormente mostram uma correlação entre as propriedades eletroquímicas e espectroscópicas. Tanto as propriedadesceptoras dos solventes, como a interação entre o complexo e o cátion provocam deslocamentos no potencial redox e nas transições de transferência de carga para o complexo .

Com base nestes resultados há evidências de uma correlação linear entre as variações dos parâmetros estudados. Fazendo um gráfico dos valores do deslocamento do potencial versus a posição da transição de transferência de carga, para uma mesma concentração de sal adicionado, esta correlação é evidenciada, conforme mostram as Figuras 27 e 28.

A proposta inicial de estudo das correlações entre o comportamento eletroquímico e espectroscópicos do complexo tinha por objetivo dar um tratamento teórico à equação empírica desenvolvida por Rezende ⁽³⁾ , equação (9).

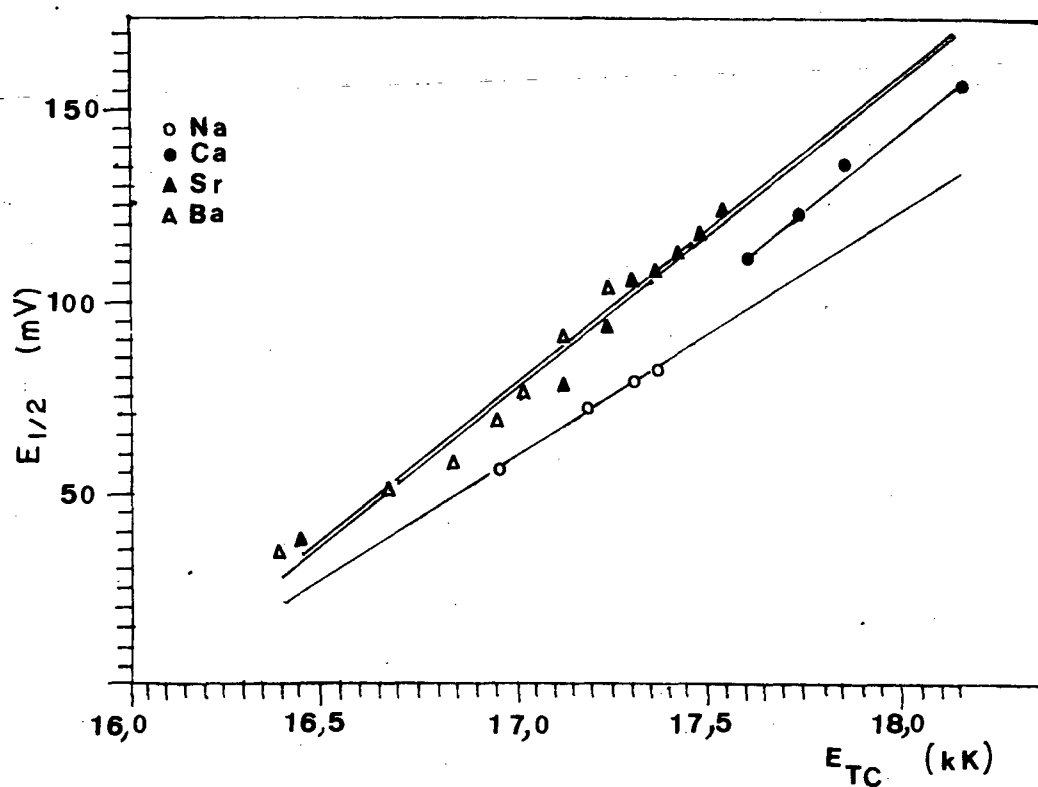


Figura 27: Potenciais de meia onda em função da energia de transferência de carga $Fe \rightarrow phen$ para os sais $NaClO_4$, $Ca(ClO_4)_2$, $Sr(ClO_4)_2$, $Ba(ClO_4)_2$ em DMF.

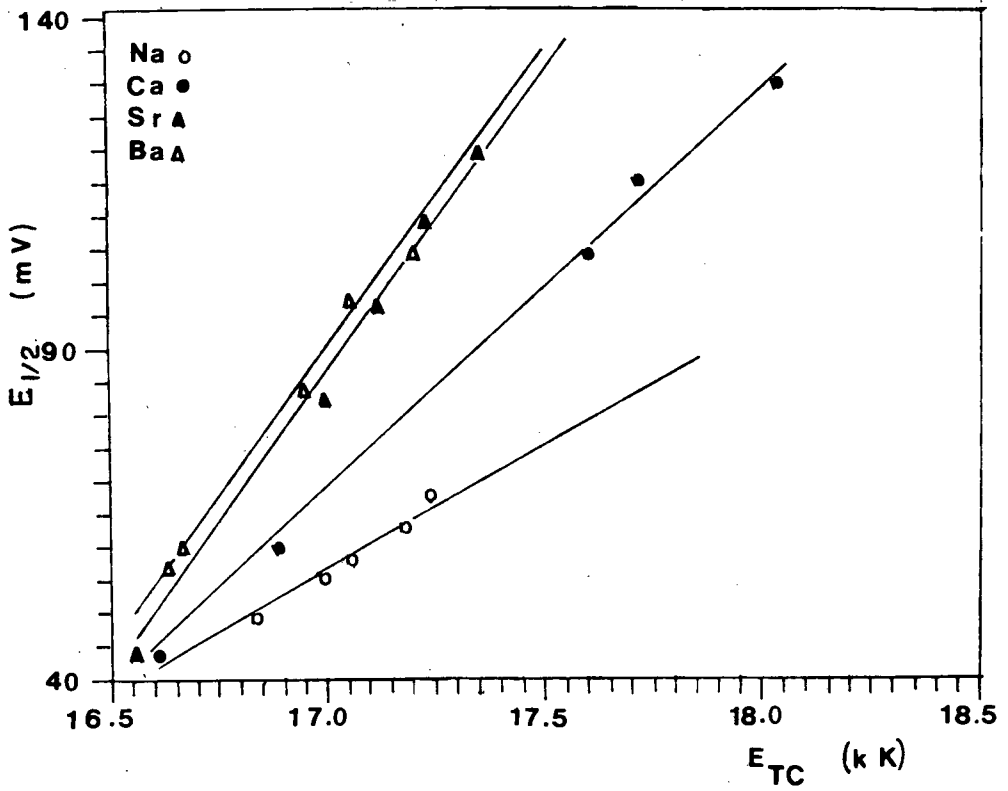


Figura 28: Potenciais de meia onda em função da energia de transferência de carga $Fe \rightarrow phen$ para os sais $NaClO_4$, $Ca(ClO_4)_2$, $Sr(ClO_4)_2$, $Ba(ClO_4)_2$ em DMSO.

A partir da correlação linear entre os deslocamentos dos valores de $E_{1/2}$ e os deslocamentos da banda de transferência de carga podemos obter a equação (9) a partir da equação (6).

Reescrevendo as equações temos

$$E_T(30) = E_T^0(30) + A \ln(C/C^* + 1) \quad (9)$$

$$E_{1/2} = E_{1/2}^0 + RT/nF \ln(1 + K_{\text{ox}}[M^+]^p) \quad (6)$$

Fazendo uma comparação entre as duas equações nota-se uma semelhança entre elas. No entanto a equação (9) ser uma equação empírica e está relacionada com o comportamento espectroscópico de um composto em solução. Já a equação (6) está relacionada com o comportamento eletroquímico de um composto em solução, sendo uma equação teórica obtida a partir da equação fundamental da eletroquímica.

considerando inicialmente que

$$p = 1; K_{\text{ox}} = 1/C^* \text{ e } [M^+] = C$$

e, a partir da correlação linear, obtida nos experimentos, entre o $E_{1/2}$ e a posição da transição de transferência de carga,

$$E_{1/2} = \alpha + \beta \cdot P \quad (21)$$

onde P é uma escala qualquer de polaridade, inversamente proporcional ao

substituindo a equação (21) na equação (9) temos,

$$\alpha + \beta \cdot P = \alpha + \beta \cdot P^{\circ} + RT/nF \ln (C / C^* + 1) \quad (22)$$

simplificando a equação (22) e dividindo todos os termos por β temos,

$$P = P^{\circ} + RT/nF\beta \ln (C / C^* + 1) \quad (23)$$

Burgess e colaboradores (1969), observaram uma correlação linear entre os valores de deslocamento da transição de transferência de carga do complexo $Fe(phen)_2(CN)_2$ e a escala de polaridade E_T (30) (4), isto é,

$$P = \alpha' + \beta' \cdot E_T \quad (30) \quad (1)$$

substituindo a equação (1) na equação (23) temos,

$$\alpha' + \beta' \cdot E_T(30) = \alpha' + \beta' \cdot E_T(30) + RT/nF\beta \ln (C/C^* + 1) \quad (24)$$

simplificando a equação (24) e, dividindo todos os termos por β' temos,

$$E_T(30) = E_T^{\circ}(30) + RT/nF\beta\beta' \ln (C / C^* + 1) \quad (25)$$

onde,

β representa o coeficiente angular do gráfico de $E_{1/2}$ versus P

β' representa o coeficiente angular do gráfico de $E_r(30)$ versus P

Se considerarmos $RT/nF\beta\beta'$ como sendo o termo A da equação (9) nos obtemos uma equação que pode tanto ser aplicada no estudo do comportamento eletroquímico como no comportamento espectroscópico.

A análise dos deslocamentos do $E_{1/2}$ em função da concentração de sal adicionado, através da equação (9), mostrou que para as curvas com bom coeficiente de correlação entre os resultados experimentais e teóricos, o valor de A manteve-se praticamente constante, independentemente do cátion adicionado ou do solvente.

Tabela IV : Valor da constante A para a interação
entre o cátion metálico e o complexo

Solvente DMF	A (*)	R (*)
LiClO ₄	0,0266	0,997
NaClO ₄	0,0266	0,998
Mg(ClO ₄) ₂	0,0266	0,996
Ca(ClO ₄) ₂	0,0266	0,993
Sr(ClO ₄) ₂	0,0246	0,997
Ba(ClO ₄) ₂	0,0264	0,993
Solvente DMA	A (*)	R (*)
NaClO ₄	0,0271	0,995
Solvente DMSO	A (*)	R (*)
LiClO ₄	0,0248	0,995
NaClO ₄	0,0267	0,998
Ba(ClO ₄) ₂	0,0278	0,997
Solvente ACN	A (*)	R (*)
LiClO ₄	0,0276	0,993
NaClO ₄	0,0250	0,997

(*) valores calculados a partir da equação (9)

IV- CONCLUSÃO

A hipótese inicial, de que tanto o solvente como os sais inorgânicos provocariam uma estabilização dos elétrons dos orbitais t_{2g} , alterando o comportamento eletroquímico e espectroscópico do complexo pode ser observado pela correlação linear entre os deslocamentos das transições de transferências de carga mostrada pelas Figuras 25 e 24.

A proposta de relacionar os deslocamentos do potencial redox e das transições de transferência de carga com escalas de solventes pode ser observado através das Figuras 11 e 21 que relacionam os deslocamentos com o caráter aceptor do solvente (AN). Também foi observada uma relação entre as constantes de interação complexo: cátion metálico e o caráter doador do solvente (DN).

Através da correlação linear entre os parâmetros eletroquímicos e espectroscópicos, foi possível a obtenção da equação desenvolvida por Rezende ⁽³⁾ (que está relacionada com o comportamento espectroscópico) a partir da equação de Peover ⁽¹⁸⁾ (que está relacionada com o comportamento eletroquímico). Apesar dos indícios de que estas equações são equivalentes são necessários mais estudos para a comprovação destas observações. Isto seria possível através do estudo do comportamento

halocrômico do composto 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenil-1-piridínio)fenóxido.

BIBLIOGRAFIA

- 1- REZENDE, M.C.; ZUCCO, C. and ZANETTE, D.; A general empirical equation for salt effect, Tetrahedron (1984) 3423.
- 2- REZENDE, M.C.; ZUCCO, C. and ZANETTE, D.; Polarity and salt effects: a general empirical relationship, Tetrahedron, 43 (1985) 87.
- 3- REZENDE, M.C.; The polarity of alcoholic electrolyte solutions. a systematic study, Tetrahedron 44 (1988) 3513.
- 4- REICHARDT, C.; Solvent effect in organic chemistry, Weinheim, Velarg Chemie, 1979.
- 5- PEOVER, M. E. and DAVIES, J. D.; The influence of ion association on the polarography of quinones in dimethyl formamide, J. Electroanal. Chem., 6 (1963) 46.
- 6- BURGESS, J.; Solvent effects on visible absorption spectra of bis-(2,2'-bipyridyl)biscyanoiron(II), bis-(1,10-phenanthroline) biscyanoiron(II), and related compounds, Spectrochim. Acta., 26A (1970) 1369.
- 7- BURGESS, J.; Solvents effect on charge-transfer spectra of compounds of the type $Fe(LL)_2(CN)_2$, Spectrochim. Acta., 26A (1970) 1956.
- 8- BURGESS, J. and NORTON, S. F. N.; Intramolecular charge transfer spectra of compounds $cis-M(LL)_2(L')_2$ and $M(LL)(L')_3$ in single and mixed solvents, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1972) 172.

- 9- BURGESS, J.; CHAMBERS, J. G. and HAINESR, I.; Solvatochromic behaviour of intramolecular charge transfer spectra of inorganic diimine complex, Transition Met. Chem., 6 (1981) 145.
- 10- SHILT, A. A.; Mixed ligand complex of iron (II) and (III) with cyanide and aromatic di-imines, J. Amer. Chem. Soc., 82 (1960) 3000.
- 11- SOUKUP, R. W. and SCHMID, R.; Metal complex as color indicators solvents parameter, J. Chem. Educ. 62 (1985) 459.
- 9- KOPPEL, I. A. and KOPPEL, J. B.; E_T - parameters of aqueous solutions of some strong electrolytes, Organic Reactions, 21 1(73) (1984) 98.
- 12- KOSOWER, E. M.; The effect of solvent on spectra . I a new empirical measure of solvent polarity, Z-values J. Amer. Chem. Soc., 80 (1958) 3253.
- 13- KOSOWER, E. M.; The effect of solvent on spectra .I Correlation of spectra absorption data with Z-values, J. Amer. Chem. Soc., 80 (1958) 3261.
- 14- KOSOWER, E. M.; The effect of solvent on spectra.III The use of Z-values in conection with kinetic data, J. Amer. Chem. Soc., 80 (1958) 3267.
- 15- SHRIVER, D. F . and POSNER, J.; Bridge addiction compounds.III. The influence of boro-containig Lewis acids on electronic spectra, vibrational spectra, and oxidation potentials of some iron-cyanide complex, J. Amer. Chem. Soc., 88 (1966) 1672.

- 16- HAMERN, K. and ORGEL, L. E.; Structure and spectra of $[(\text{Phenathroline})_2\text{Fe}(\text{CNMe})_2]^{2+}$ and $[(\text{phenanthroline})_2\text{Fe}(\text{CN})_2\text{H}^+]^{2+}$, Nature, 190 (1961) 44).
- 17- BURGER, K.; Solvation, ionic and complex formation reactions in non-aqueous solvents: experimental methods for their investigation, Amsterdam, Elsevier Scientific Publishing, 1983.
- 18- KRYGOWSKI, T. M. and FAWCETT, R.; Complementary Lewis acid base description of solvent effect. I. Ion-ion and ion-dipole interaction, J. Am. Chem. Soc., 97 (8): 2143 1975.
- 19- KALINOWSKI, M. K.; Ion-pair effects in electrochemistry of aromatic compounds influence of supporting electrolyte cation on half-wave potentials of the ketone-ketyl radical anion systems, Chem. Phys. Letters, 7 (1970) 55.
- 20- FUGINAGA, T.; IZUTSU, K. and NOMURA, T.; Effect of metal ions on the polarographic reduction of organic compounds in dipolar aprotic solvents, J. Electroanal. Chem., 29 (1971) 203.
- 21- KRYGOWSKI, T. M.; An empirical equation describing solvation effects on the polarographic reduction of 1,2 and 1,4 naphthoquinones in the presence of ion pairing phenomena, J. Electroanal. Chem., 35 (1973) 436.
- 22- STADLER, E.; Apostila: Princípios da Voltametria Cíclica, em fase de conclusão, 1987.

- 23- BARD, A. J. and FAULKER, L. R. F.; Electrochemical methods, fundamentals and applications, New York, J. Wiley, 1980;
- 24- KISSINGER, P. T.; Laboratory techniques in electroanalytical chemistry, New York, Marcel Dekker, 1984.
- 25- VOGEL, A. I.; Química Orgânica: Análise Orgânica Qualitativa Vol 1, Rio de Janeiro, Ao Livro Técnico, 1971.
- 26- KITAMURA, N.; SATO, M.; KIM, H. B.; OBATA, R. and TAZUKE, S.; Solvatochromism in the Excited State of the cis Dicyanobis(1,10-phenanthroline)ruthenium(II) Complex, Inorg. Chem., 1988, 27, 651.
- 27- HUHEEY, J. E.; Inorganic chemistry: principles of structure and reaction, Harper International Editions, 1978.
- 28- LENIEWSKA-LADA, E. and KALINOWKI, M. K.; Solvents effect the association equilibria of 1,4-benzosemiquinone-Li⁺ systems, Eletrochim. Acta, 28 (1983) 1415.
- 29- DESBENE-MONVERNAY, A.; LACAZE, P. C.; DUBOIS, J. E. and CHERIGUI, A.; Ion-pair effects on the electroreductions and electrochromic properties of orto-chloranil in dipolar aprotic solvents, J. Eletroanal Chem., 216 (1987) 203.
- 30- DODSWORTH, E. S. and LEVER, A. B. P.; Correlations of electronic charge transfer transitions and electrochemical potential. The bipyrazine(tetracarbonyl)molibdenum(0) systems in various solvents, Chem. Phys. Letters, 112(6) (1984) 564.
- 31- TAKASUGI, M. S.; Tese de Doutorado, Efeito do solvente na química dos cianoferratos, USP, 1986.

32- KRUMHOLZ, P.; Iron(II) diimine and related complex ;
Struct. Bonding, 9 (1971) 139.

CORRELAÇÕES ENTRE AS TRANSIÇÕES DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA E POTENCIAIS ELETROQUÍMICOS NA INTERAÇÃO DO COMPLEXO DICIANOBIS(1-10,FENANTROLINA)FERRO(II) COM SAIS INORGÂNICOS EM DMF.

Clóvis Antonio Rodrigues, Marcos Caroli Rezende e Eduardo Stadler (Departamento de Química - Universidade Federal de Santa Catarina. C.P.476, Florianópolis, S.C.)

INTRODUÇÃO

A polaridade de uma solução pode ser alterada quando um outro soluto, geralmente um sal inorgânico, é adicionado à solução. Esta alteração na polaridade da solução pode ser monitorada através de técnicas espectroscópicas ou eletroquímicas. Tem sido feito em nossos laboratórios, o acompanhamento da modificação da polaridade de soluções através de experimentos espectroscópicos monitorando-se a alteração na posição da banda de transferência de carga interna $\pi \rightarrow \pi^*$, do corante betaina, 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenil-1-piridínio) fenóxido (complexo de Reichardt) ⁽¹⁾, em solventes puros ou misturas ⁽²⁾.

Como resultado destes estudos foi proposta uma equação empírica que relaciona a variação da polaridade com a concentração de sal adicionado, Equação (1)

$$ET(30) = ET_0(30) + A \ln (c/c^* + 1) \quad (1) \text{ Onde:}$$

ET(30) é o valor de polaridade da solução com uma concentração c de sal.

$ET_0(30)$ é o valor de polaridade do solvente puro.

A e c^* são parâmetros ajustáveis.

Esta equação tem sido aplicada com sucesso em vários sistemas solventes/eletrólitos ⁽²⁾.

Reover ⁽³⁾ estudou o efeito de sais inorgânicos sobre o potencial redox de compostos orgânicos (quinonas) e, deduziu a partir da equação de Nernst uma equação que relaciona a variação do potencial com a concentração de sal adicionado, Equação (2)

$$E_{1/2} = E_{1/2}^0 + RT/nF \ln (K(M)^p + 1) \quad (2) \text{ Onde:}$$

$E_{1/2}$ é o potencial redox da quinona, dependente da concentração molar de sal.

$E_{1/2}^0$ é o potencial redox na ausência de sal.

K é uma constante de formação do par iônico.

p é o número de coordenação do metal.

Neste trabalho procuramos correlacionar o comportamento espectroscópico, Equação (1), e o comportamento eletroquímico, Equação (2), em compostos inorgânicos. Para tanto escolhemos o composto $Fe(phen)_2(CN)_2$, por apresentar uma banda de transferência de carga $Fe \rightarrow phen$ muito sensível à natureza do solvente ⁽⁴⁻⁷⁾, comportamento eletroquímico bem definido ⁽⁸⁾, e além disso, o composto $Fe(phen)_2(CN)_2$, é a base de uma escala de polaridade proposta por Burgess ⁽⁴⁻⁷⁾, apresentando valores de polaridade que se relacionam bem com a escala de Reichardt ⁽¹⁾.

PARTE EXPERIMENTAL

O complexo de fórmula geral $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2$, foi sintetizado seguindo um procedimento descrito na literatura⁽⁹⁾.

As medidas eletroquímicas de voltametria cíclica foram realizadas em um potenciostato com gerador de rampa da Bio-analytical System Inc., mod. CV-27 acoplado a um registrador X-Y da Houston Instruments, Mod. Omnigraphic 100. Um sistema de três eletrodos foi utilizado sendo carbono vítreo e ouro (área de $2,01 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$) como eletrodo de trabalho, um fio de platina como eletrodo auxiliar e um eletrodo de calomelano saturado de calomelano (ESC) como referência. Os potenciais foram corrigidos ao potencial ferroceno/ferrocino.

Os espectros na região do visível foram obtidos num espectrofotômetro mod. HP 8540 da Hewlett Packard com uma cela de 1 mm de caminho ótico.

Os sais percloratos anidros foram obtidos pela ação do ácido perclórico sobre os respectivos carbonatos. Após a cristalização em água, estes percloratos eram secos rigorosamente por aquecimento (80-100°C) e vácuo (1 mmHg) por várias horas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O complexo $\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{phen})_2$ apresentou voltamogramas reversíveis e bem definido em DMF. Conforme podemos observar na Tabela I a adição de sais inorgânicos à solução, provoca um deslocamento do $E_{1/2}$ no sentido positivo. Esta alteração do potencial depende da natureza do sal e da natureza do solvente. Este deslocamento está diretamente relacionado com a formação do par iônico entre os grupos cianos, presentes no complexo, e o cátion do sal inorgânico⁽⁸⁾.

A habilidade de formação do par iônico entre o complexo e o cátion metálico do sal expresso pelos valores da constante de formação K , pode ser observada na Tabela I juntamente com o respectivo coeficiente de correlação de cada curva. Nota-se um aumento dos valores de K com o aumento do potencial iônico do cátion. Isto também foi observado por Lesniewska-Lada⁽¹⁰⁾ para o 1,4-benzoquinona e por Desbene-Monvernay⁽¹¹⁾ para o orto-chloranil.

A formação do par iônico provoca uma diminuição da densidade eletrônica dos grupos cianos, aumentando a sua capacidade aceptora de elétrons e favorecendo a retrodoação ($\text{Fe} \rightarrow \text{CN}$). Este efeito provoca uma diminuição da densidade de carga no átomo de ferro, resultando em uma estabilização do estado de oxidação mais baixo (Fe^{2+}), e levando a um deslocamento do $E_{1/2}$ para valores mais positivos.

Tabela I : Variação dos parâmetros eletroquímicos e espectroscópicos do $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2$ com a adição de sais inorgânico em D M F.

Sal: NaClO_4

Conc. M	$E_{1/2a}$ mV	TC $m \rightarrow L$ kK	K	Correlação
0	36	16,34	2,5	0,997
0,1	34	16,50		
0,5	55	16,78		
1,1	71	17,00		
1,5	78	17,18		
2	81	17,30		
2,5	89	17,36		

Sal: $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$

Conc. M	$E_{1/2a}$ mV	TC $m \rightarrow L$ kK	K	Correlação
0	34	16,45	75	0,995
0,05	74	17,54		
0,1	84	17,54		
0,2	110	17,60		
0,3	122	17,73		
0,6	135	18,15		
1	155			

Sal: $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$

Conc. M	$E_{1/2a}$ mV	TC $m \rightarrow L$ kK	K	Correlação
0	37	16,45	40	0,998
0,05	68	16,95		
0,1	77	17,12		
0,2	93	17,24		
0,3	105	17,30		
0,4	107	17,36		
0,6	118	17,48		
0,8	123	17,54		

Sal: $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$

Conc. M	$E_{1/2a}$ mV	TC $m \rightarrow L$ kK	K	Correlação
0	34	16,39	18	0,992
0,05	50	16,67		
0,1	57	16,84		
0,2	68	16,95		
0,3	75	17,01		
0,43	90	17,12		
0,64	103	17,24		
1,11	112	17,42		

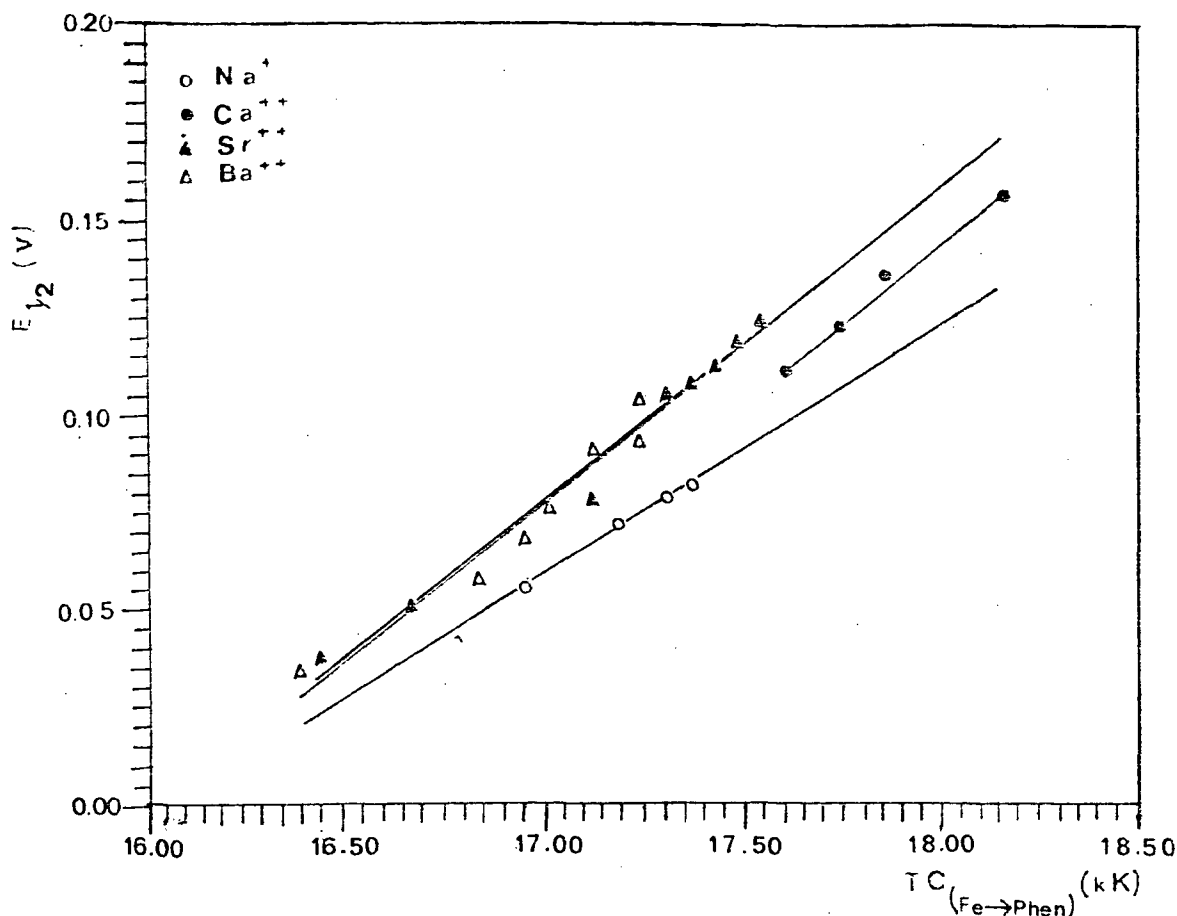


Figura 1: Potenciais de meia onda em função da energia da banda de transferência de carga Fe--->phen para os sais NaClO₄, Ca(ClO₄)₂, Sr(ClO₄)₂ e Ba(ClO₄)₂.

O complexo Fe(phen)₂(CN)₂ apresenta espectro de absorção na região do visível em 600nm. Esta banda é devida à transição do nível 3d do ferro para orbital antiligante do ligante fenantrolina (Fe ---> phen π*).

A adição de sais inorgânicos à solução provoca um deslocamento na posição da banda, devido a formação de um par iônico entre o complexo e os cátions metálicos, através dos grupos cianetos. Este efeito é semelhante ao efeito da protonação dos cianetos ⁽¹²⁾ ou ainda, semelhante ao efeito da formação de complexos com ácidos de lewis ⁽⁸⁾.

Na Tabela I observamos o deslocamento das transições de transferência de carga com a concentração de sal adicionado em diferentes solventes.

Analisando os resultados para os diferentes cátions, observa-se que o deslocamento da banda está relacionado com o potencial iônização dos cátions. Cátions com grande potencial iônização interagem mais fortemente com os grupos cianos, do complexo, favorecendo a formação do par iônico. O par iônico aumenta a retrodoação, do metal ao ligante, diminuindo a energia dos níveis t_{2g} do metal. Esta estabi-

lização do estado fundamental aumenta a energia necessária para que ocorram as transições eletrônicas, provocando um deslocamento hipsocrômico da banda.

A ordem de deslocamento da banda das transições de transferência de carga, encontrada durante o desenvolvimento dos experimentos, segue a ordem de densidade de carga dos cátions, ou seja, $\text{Na}^+ < \text{Ba}^{+2} < \text{Sr}^{+2} < \text{Ca}^{+2}$.

Recentemente Dodsworth e Lever⁽¹³⁾ utilizaram parâmetros termodinâmicos em um diagrama de energia livre nos fatores envolvidos nas correlações de potenciais eletroquímicos e energias de transferência de carga considerando vários solventes.

Os potenciais de meia onda em função da energia da banda de transferência de carga $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{phen}$ estão ilustrados na Figura 1, para os sais NaClO_4 , $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$ e $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ cujas correlações podem ser expressas por meio das equações:

$$E_{1/2} = - 1,022 + 0,064 \cdot E_{\text{CT}}(\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{phen})$$

$$E_{1/2} = - 1,322 + 0,081 \cdot E_{\text{CT}}(\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{phen})$$

$$E_{1/2} = - 1,305 + 0,081 \cdot E_{\text{CT}}(\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{phen})$$

$$E_{1/2} = - 1,3 + 0,081 \cdot E_{\text{CT}}(\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{phen})$$

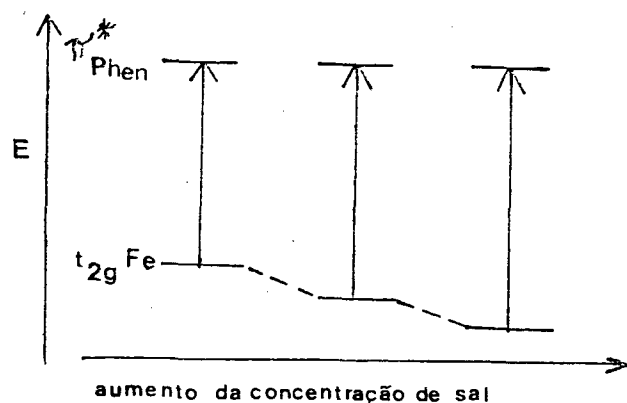


Figura 2: Representação esquemática do efeito da formação do par iônico sobre as transições de transferência de carga.

É importante observar que os orbitais de simetria do íon metálico interagem simultaneamente com os orbitais re-

ceptores do ligante fenantrolina e ciano, aparentemente independente da ordem de densidade de carga dos cátions. Assim, à medida que a afinidade eletrônica do íon metálico cresce devido a formação do par iônico no grupo ciano, ocorre uma estabilização proporcional dos orbitais d- π , aumentando conseqüentemente a separação energética com respeito aos orbitais receptores do ligante fenantrolina.

Financiamento: CNPq, FINEP.

BIBLIOGRAFIA

- 1- C. Reichardt, Verlag Chemie, New York (1979).
- 2- M. C. Rezende, Tetrahedron, 44 (1988) 3513;
- 3- M. E. Peover and J. D. Davies, J. Electroanal. Chem. 6 (1963) 46;
- 4- J. Burgess, Spectrochim. Acta., 26A (1970) 1369;
- 5- J. Burgess, Spectrochim. Acta., 26A (1970) 1956;
- 6- J. Burgess and S. F. N. Morton, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1972) 172;
- 7- J. Burgess, J. G. Chambers and R. I. Haines, Transition Met. Chem., 6 (1981) 145;
- 8- D. F. Shriver and J. Posner, J. Amer. Soc., 88 (1966) 1672;
- 9- A. A. Shilt, J. Amer. Chem. Soc., 82 (1960) 3000;
- 10- A. Desbene-Monvernay, P. C. Lacaze, J. E. Dubois and A. Cherigui, J. Electroanal. Chem., 216 (1987) 203;
- 11- E. Leniewska-Lada and M. K. Kalinowski, Electrochim. Acta, 28 (1983) 1415;
- 12- N. K. Hamer and L. E. Orgel, Nature, 190 (1961) 44);
- 13- E. S. Dodsworth and A. B. P. Lever, Chem. Phys. Letters, 112(6) (1984) 564;

EFEITO DA FORMAÇÃO DO PAR IÔNICO SOBRE AS PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS E ELETRQUÍMICAS DO COMPLEXO DICIANOBIS(1-10,FENANTROLINA)FERRO(II) EM SOLVENTES H₂O AQUOSOS.

CLOVIS ANTONIO RODRIGUES, MARCOS CAROLI REZENDE E EDUARDO STADLER (DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA, C.P.476, FLORIANÓPOLIS, S.C.)

INTRODUÇÃO

A adição de uma certa quantidade de sal inorgânico numa solução formada pelo solvente e o complexo metálico, induz a formação de um par iônico entre o cátion do sal inorgânico e o complexo.

A formação do par iônico complexo:metal, provoca um deslocamento na posição da banda de transferência de carga metal -- ligante. O par iônico também provoca um deslocamento do valor do potencial redox.

A nossa proposta de trabalho é o estudo das correlações entre os deslocamentos do potencial redox e os deslocamentos da banda de transferência de carga do complexo, com a concentração de sal adicionado.

PARTE EXPERIMENTAL

O complexo $Fe(phen)_2(CH_3)_2$ foi sintetizado seguindo um procedimento descrito na literatura (1).

As medidas eletroquímicas de voltametria cíclica foram realizadas em um potenciostato com gerador de rampas da Bioanalytical System Inc., mod. CV-27 acoplado a um registrador X-Y da Huston Instruments, mod. Omnigraphic 100. Um sistema de três eletrodos foi utilizado, sendo o ouro (área de $2,01 \times 10^{-2}$) como eletrodo de trabalho um fio de platina como eletrodo auxiliar e um eletrodo de calomelano saturado (ECS) como referência. Os potenciais foram corrigidos ao potencial ferroceno/ferrocino.

Os espectros na região do visível foram obtidos num espectrofotômetro mod. HP 8540 da Hewlett Packard em uma cela de 1mm de caminho ótico.

Os sais percloratos anidros foram obtidos pela ação do ácido perclórico sobre os respectivos carbonatos. Após recristalização em água, estes percloratos foram secos rigorosamente por aquecimento (80-100 °C) e vácuo (1 mm Hg) por várias horas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O complexo $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2$, Figura 1, foi escolhido para este estudo porque apresentava uma banda de transferência de carga $\text{Fe} \rightarrow \pi^* \text{phen}$ sensível a natureza do solvente (2) e, apresenta um comportamento eletroquímico bem definido (3) com o potencial redox $\text{Fe}^{(II)}/(III)$ sensível ao solvente.

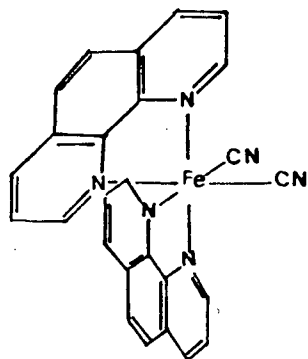


Figura 1: Complexo $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2$

O complexo apresentou voltamogramas cíclicos reversíveis e bem definido nos seguintes solventes : acetonitrila, dimetilformamida, dimetilacetamida e dimetilsulfóxido. Conforme mostra a Figura 2.

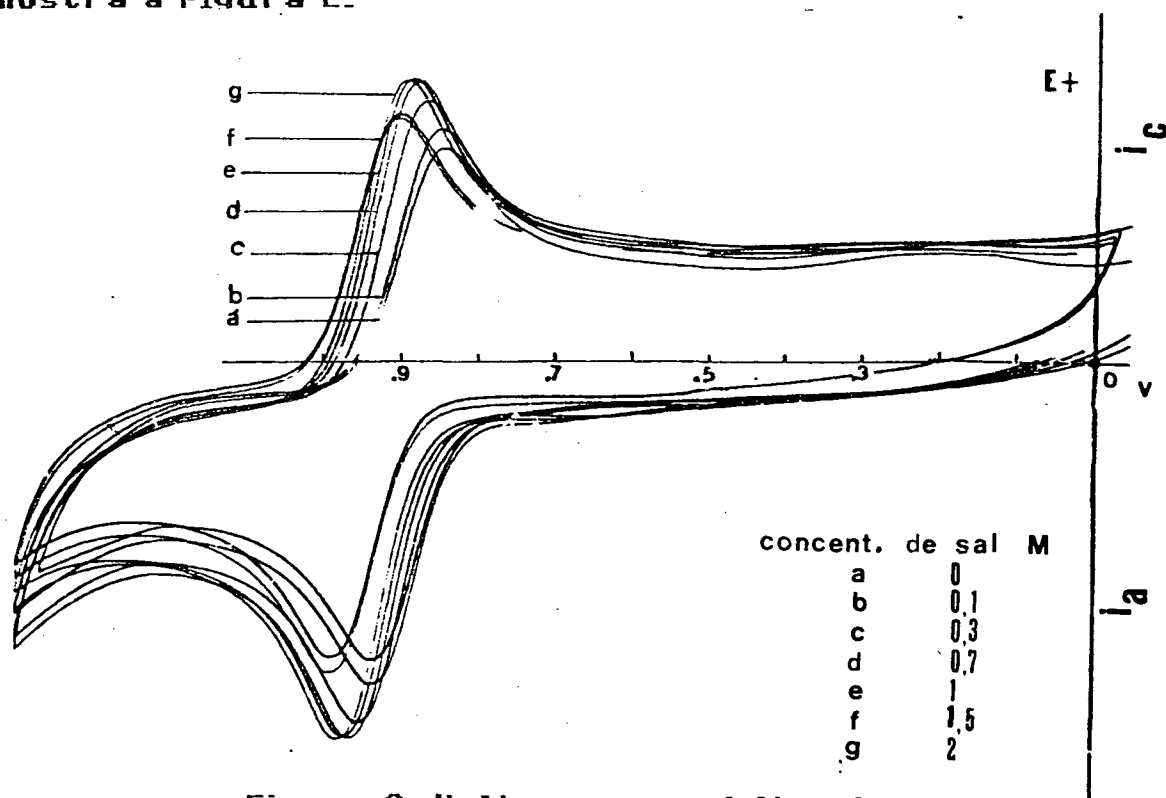


Figura 2: Voltamogram cíclico do complexo $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2$: solvente Dimetilacetamida, sal NaClO_4 , velocidade de varredura 100mV s^{-1} .

A adição de sais inorgânico à solução provoca um deslocamento do potencial redox do complexo mais positivo. A magnitude do deslocamento esta diretamente relacionado com a formação do par iônico entre o complexo e o cátion metálico do sal.

A habilidade de formação do par iônico depende do tipo de cátion presente e do tipo de solvente.

A formação do par iônico provoca uma diminuição da densidade eletrônica dos ligantes cianeto aumentando a sua capacidade acceptora de elétrons favorecendo a retrodoação $Fe \rightarrow CN$. Este efeito provoca uma diminuição da densidade eletrônica sobre o átomo de ferro estabilizando os elétrons dos orbitais t_{2g} do metal, levando à um deslocamento do potencial redox para valores mais positivos, conforme mostra a Figura 3.

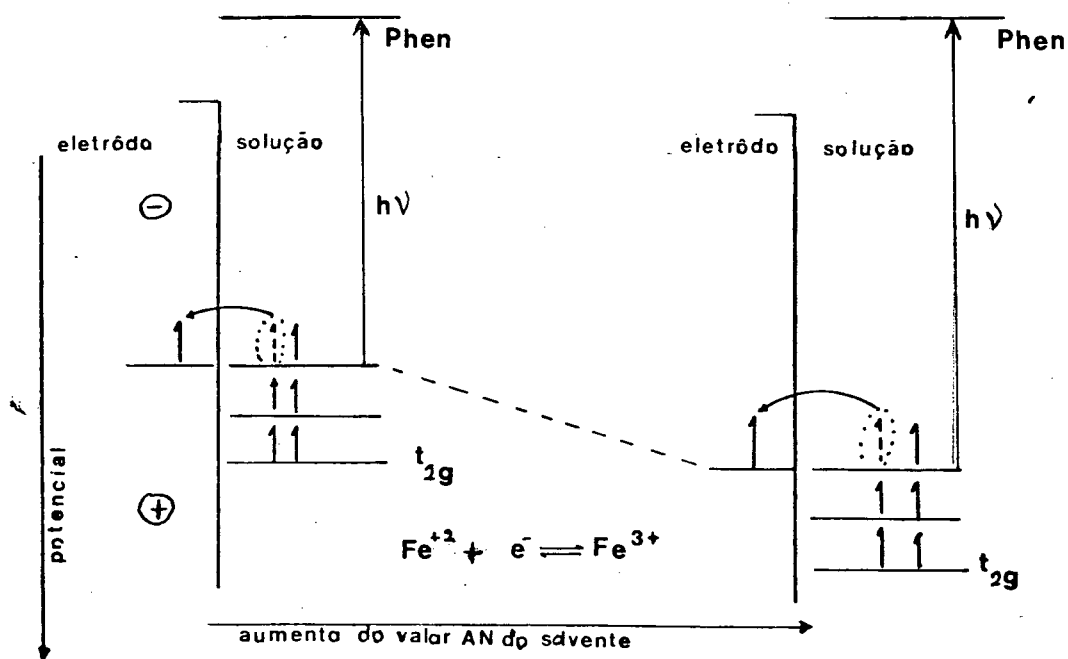


Figura 3: Efeito da estabilização dos orbitais t_{2g} sobre o potencial redox do $Fe^{(II)}/(III)$ e sobre as bandas de transferência de carga $Fe \rightarrow phen \pi^*$.

O complexo $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2$ apresenta espectro de absorção na região do visível em 600 nm. Esta banda é devido à transição dos elétrons dos orbitais t_{2g} do ferro para o orbital antiligante (π^*) da fenantrolina ($\text{Fe} \rightarrow \text{phen} \pi^*$).

A adição de sal à solução, provoca um deslocamento na posição da banda para menores comprimento de onda. O deslocamento é devido a formação do par iônico entre o complexo e o cátion metálico, ver Figura 4.

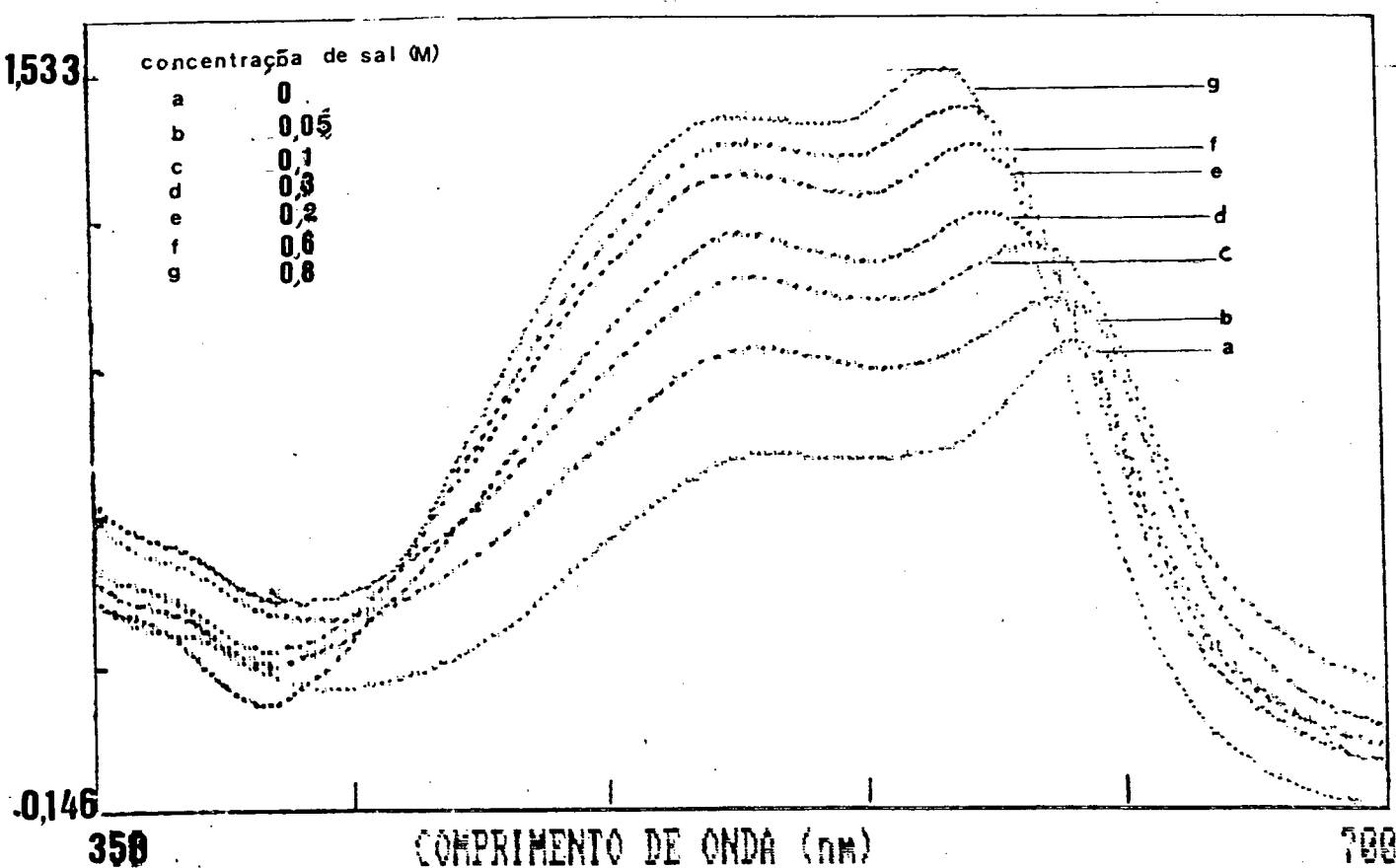


Figura 4: Deslocamento da posição da banda $\text{Fe} \rightarrow \text{phen} \pi^*$ do complexo $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2$ com o aumento da quantidade de sal adicionado; solvente DMA, sal $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$.

A estabilização dos elétrons dos orbitais t_{2g} devido ao aumento da retrodoação provoca um aumento na energia de transição. Como resultado do acréscimo da energia de transição temos o deslocamento da banda de transição de carga para menor comprimento de onda. Isto ocorre porque a formação do par iônico não provoca nenhuma alteração nos orbitais antiligante da fenantrolina, conforme mostra a Figura 3.

Analisando a Figura 3 verifica-se a formação do par iônico provoca uma estabilização dos orbitais t_{2g} , deslocando simultaneamente o potencial redox e a posição da banda de transferência de carga do complexo.

Com base nesta observação há evidências de uma correlação entre as variações dos parâmetros eletroquímico e espectroscópico. Fazendo um gráfico dos valores do deslocamento do potencial versus a posição da banda de transferência de carga observa-se uma correlação linear entre os deslocamentos. Conforme mostra a Figura 5.

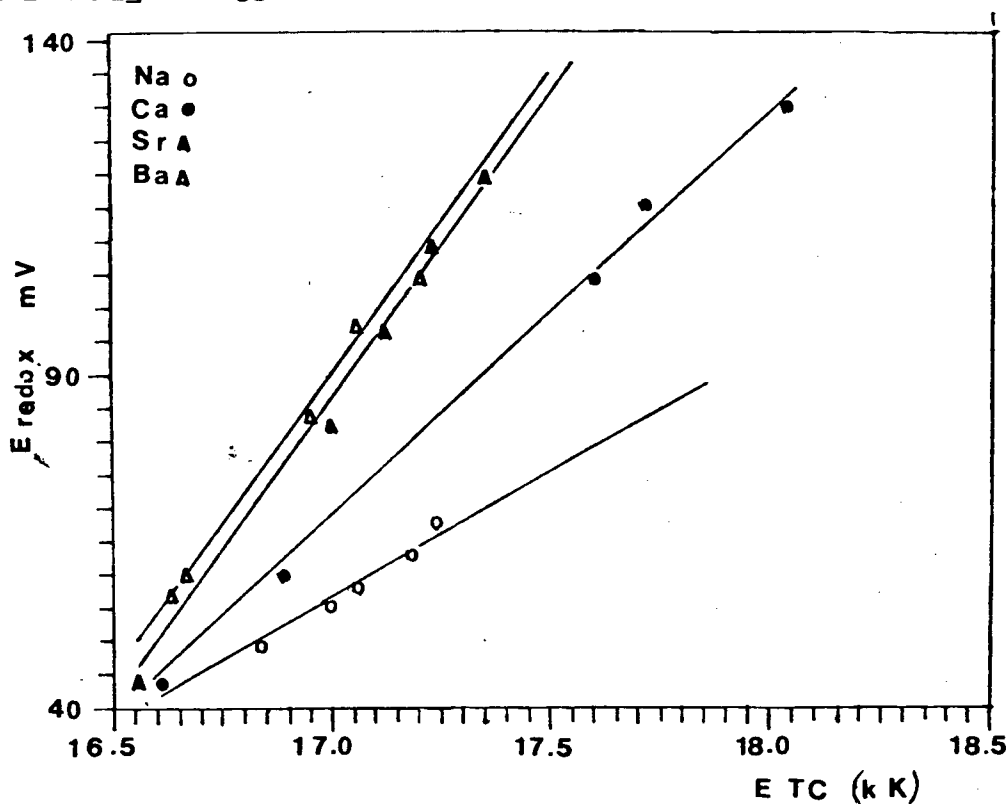


Figura 5 : Potenciais redox em função da energia de transferência de carga para o complexo $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2$ para os sais NaClO_4 , $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ em dimetilsulfóxido.

Financiamento : CNPq , FINEP.

BIBLIOGRAFIA

- 1 - A. A. Shilt, J. Amer. Chem. Soc. , 82 (1960) 3000;
- 2- J. Burgess, Spectrochim. Acta. , 26A (1970) 11369;
- 3- D. F. Shriver and J. Posner , J. Amer. Chem. Soc. , 88 (1966) 1672