

Universidade Estadual de Campinas

INSTITUTO DE QUÍMICA

"Este exemplar corresponde a redação final da Tese defendida por Vânia Martins Nogueira e Aprovado pela Comissão Julgadora.

21/04/89

Julv

**"ESTUDOS ELETROQUÍMICOS E DE ESPECTROSCOPIA UV-VISÍVEL EM
COMPLEXOS DE BENZILIDENOACETONA COORDENADA A
DICARBONILFOSFINAFERRO(O) E DICARBONILFOSFITOFERRO(O)"**

Vânia Martins Nogueira
Tese de Doutorado

Orientador: Eduardo J. S. Vichi

CAMPINAS

1989

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Ao Francisco, pela compreensão, incentivo e paciência durante todo o tempo dedicado a esse trabalho

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Eduardo J. s. Vichi pela orientação, pelo interesse e incentivo a esse trabalho e pela sua amizade.

Ao Prof. Dr. Assis V. Benedetti pelo acompanhamento, discussão e conhecimentos transmitidos durante o desenvolvimento dos estudos eletroquímicos deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Edson Stein pela colaboração durante a preparação dos compostos, pelo apoio e amizade.

Ao Prof. Cecilio Sadao Fugivara pelos auxílios prestados na execução desse trabalho.

Aos colegas do Departamento de Química Geral e Inorgânica do Instituto de Química de Araraquara, UNESP, pelo apoio e discussões sempre proveitosas.

Ao Departamento de Físico-Química do Instituto de Química de Araraquara, pelas facilidades oferecidas para o uso do Laboratório de Eletroquímica.

Aos colegas do curso de Pós-graduação do Instituto de Química da UNICAMP.

Aos funcionários do Instituto de Química da UNICAMP e do Instituto de Química de Araraquara pelos trabalhos prestados.

ÍNDICE

RESUMO...	i.
ABSTRACTS.....	ii.
I. CONSIDERAÇÕES GERAIS E OBJETIVOS.....	01
I.1. INTRODUÇÃO.....	01
I.2. O COMPLEXO $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$	02
I.2.1. As Ligações nos Complexos $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{L}]$	08
I.3. OBJETIVOS.....	13
II. PARTE EXPERIMENTAL.....	14
II.1. Aparelhagem Utilizada.	14
II.1.1. Nas Reações Fotolíticas.....	14
II.1.1.1. Reator para Fotólise.....	14
II.1.1.2. Fonte de Luz.....	15
II.1.2. Nas Medidas Espectroscópicas.....	15
II.1.2.1. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho.....	15
II.1.2.2. Espectroscopia Eletrônica na Região do Ultra-Violeta e do Visível.....	15
II.1.3. Nas Medidas Eletroquímicas.....	16
II.1.3.1. Sistema Eletroquímico	16
II.1.3.2. Célula Eletroquímica.....	16
II.2. Preparação e Purificação dos Reagentes.....	20
II.2.1. Reagentes Utilizados nas Sínteses dos Complexos.....	20
II.2.2. Reagentes Utilizados para as Medidas Espectroscópicas.....	20

II.2.3. Reagentes Utilizados para as Medidas Eletroquímicas.....	20
II.2.3.1. Eletrólito de Suporte.....	20
II.2.3.2. Solventes.....	21
II.2.3.2.1. Acetonitrila.....	21
II.2.3.2.2. Dimetilformamida.....	22
II.2.3.2.3. Carbonato de Propileno.....	23
II.2.3.2.4. 1,2-Diclorometano.....	23
II.2.3.2.5. Tetrahidrofurano.....	23
II.2.3.3. Mercúrio.....	24
II.2.3.4. Nitrogênio.....	24
II.3. Preparação dos Compostos.....	25
II.3.1. Preparação de BDA.....	25
II.3.2. Preparação do $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	25
II.3.3. Preparação do $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$	26
II.3.4. Preparação dos Compostos $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{L}]$..	26
II.3.4.1. $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$	26
II.3.4.2. $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{PPh}_3]$	27
II.3.4.3. $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{PEt}_3]$	28
II.3.4.4. $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{PCy}_3]$	28
II.3.4.5. $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{P(o-Tol)}_3]$	28
II.3.4.6. $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{P(OPh)}_3]$	28
II.3.4.7. $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{P(OMe)}_3]$	29
II.3.4.8. $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{P(Oi-Pr)}_3]$	29
II.4. Preparação das Soluções.....	30
II.4.1. Para as Medidas de Espectroscopia Eletrônica	30
II.4.2. Para as Medidas Eletroquímicas.....	30
II.4.2.1. Solução do Eletrólito de Suporte.....	30

II.4.2.2.	Solução de Eletrodo de Referência.....	30
II.4.2.3.	Solução do Complexo.....	31
II.5.	Obtenção dos Voltamogramas Cíclicos....	31
II.6.	Coulometria a Potencial Controlado....	32
II.7.	Cronoamperometria.....	33
III.	ESTUDO ELETROQUÍMICO DE COMPOSTOS ORGANO-	
	METÁLICOS $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{L}]$	34
III.1.	Introdução.....	34
III.2.	Eletroquímica dos Compostos Organometálicos de Ferro.....	34
III.3.	Noções Básicas sobre os Métodos Eletroquímicos Utilizados.....	45
III.3.1.	Voltametria Cíclica.....	45
III.3.1.1.	Fundamentos da Voltametria Cíclica.....	46
III.3.1.2.	Processos de Eletrodo.....	50
III.3.1.2.1.	Reações com Transferência de Carga....	50
III.3.1.2.2.	Reações de Transferência de Carga com Reação Química Acoplada.....	54
III.3.2.	Cronoamperometria.....	60
III.3.3.	Coulometria a Potencial Controlado....	65
III.4.	Comportamento Eletroquímico dos Compostos $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{L}]$	66
III.4.1.	Oxidação Eletroquímica.....	66
III.4.2.	Redução Eletroquímica.....	101
III.5.	Parâmetros Eletroquímicos do Ligante.....	111
III.5.1.	Correlação do E^{ox} com o Parâmetro do Ligante P_L em Complexos $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{L}]$	114

IV. ESPECTROS ELETRÔNICOS DOS COMPOSTOS	
[Fe(bda)(CO) ₂ L]	123
IV.1. Introdução.....	123
IV.2. Espectroscopia Eletrônica de Carbonilos Metálicos.....	123
IV.3. Interpretação dos Espectros Eletrônicos dos Espectros [Fe(bda)(CO) ₂ L]	129
V. CONCLUSÕES.....	129
APÊNDICE 1.....	160
APÊNDICE 2.....	161
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	163

RESUMO

Título: "Estudos eletroquímicos e de espectroscopia UV-visível em complexos de benzilidenoacetona coordenada a dicarbonilfosfinaferro(0) e dicarbonilfosfitoferro(0)".

Autora: Vânia Martins Nogueira

Orientador: Prof. Dr. Eduardo J.S. Vichi

Instituição: Universidade Estadual de Campinas - Instituto de Química - UNICAMP
Caixa Postal 6154 - 13081-Campinas-SP

No desenvolvimento desse trabalho preparou-se os compostos $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{L}]$ (L = CO, trifenilfosfina, trietilfosfina, triciclohexilfosfina, triortotoluilfosfina, trifenilfosfito, trimetilfosfito e triisopropilfosfito) através de procedimentos descritos na literatura. Estes compostos foram estudados através de técnicas eletroquímicas e espectroscopia eletrônica.

A oxidação eletroquímica dos compostos foi realizada através de voltametria cíclica e estabeleceu-se os potenciais de oxidação dos compostos. Com medidas coulômetricas determinou-se o número total de elétrons envolvidos na oxidação. Observou-se ainda que o metal é oxidado de Fe(0) à Fe(III), que o processo de eletrodo é do tipo ECE e o mecanismo do processo de eletrodo é dependente do meio. A redução eletroquímica dos compostos também foi realizada através da voltametria cíclica.

A interpretação dos espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível possibilitou algumas especulações a respeito dos efeitos eletrônicos e estéricos dos ligantes nos complexos.

ABSTRACT

Title: "Estudos eletroquímicos e de espectroscopia UV-vível em complexos de benzilidenoacetona coordenada a dicarbonilfosfinaferro(0) e dicarbonilfosfitoferro(0)"

Author: Vânia Martins Nogueira

Supervisor: Prof. Dr. Eduardo J.S. Vichi

Institution: Universidade Estadual de Campinas - Instituto de Química - UNICAMP
Caixa Postal 6154 - 13081 - Campinas-SP

The complexes $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{L}]$ ($\text{L} = \text{CO}$, triphenylphosphine, triethylphosphine, tricyclohexylphosphine, triorthotolylphosphine, triphenylphosphite, trimethylphosphite, and triisopropylphosphite) were prepared according to published procedures. These compounds were studied by electrochemical techniques and electronic spectroscopy.

The electrochemistry of the complexes was studied by cyclic voltammetry and coulometry. It was determined that the oxidation of the metal $\text{Fe}(0) \rightarrow \text{Fe}(\text{III})$ proceeds by an ECE type electrode process which was medium dependent.

Data obtained by electronic spectroscopy were compared with some parameters (^{13}C , ΔHNP , ν Tolman) in an attempt to establish the roles of electronic and steric effects of the ligands in the redox process studied.

I. CONSIDERAÇÕES GERAIS E OBJETIVOS

I.1. Introdução

Embora houvesse um grande número de complexos $\pi(1,3\text{-dienos})$ tricarbonilferro bem conhecidos até a década de 60, eram poucos os estudos de compostos com os heterodienos correspondentes(1). Em cada um desses compostos, um ou mais dos átomos de carbono da unidade butadieno são trocados por O ou N surgindo a possibilidade de um par de elétrons isolados do heteroátomo se envolver na ligação metal-ligante (2).

Nakamura e colaboradores (3) prepararam e estudaram complexos de azometinacarbonilferro, análogos aos 1,3-dienos. Com base nos espectros de NMR, foi constatado que os ligantes cinamaldeídoanil e crotonaldeído- η -butilimino, como uma enimina insaturada ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}-$), a coordenação é do tipo $\pi 1,3\text{-diene}$, análogo ao do tricarbonilferro. Com os ligantes diacetilanil e diacetil- η -butilimina, como uma diimina ($-\text{N}=\text{CR}-\text{CR}=\text{N}$) a coordenação ocorre via par isolado do nitrogênio formando um anel quelato. Com os ligantes benzalazina e acetalazina ($-\text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{CH}-$) não foram isolados compostos de ferro.

Posteriormente tom Dick e Bock (2) investigaram o caráter da ligação que ocorre quando diazobutadienos, de cadeia aberta e cíclica, reagem com $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$. Sabendo-se que o ligante é capaz de formar ligações do tipo π ou η , de acordo com o metal envolvido, verificou-se que os monoazobutadienos cíclicos ou de cadeia aberta têm características idênticas e formam sempre complexo $\pi\text{-Fe}(\text{CO})_3$.

A influência do heteroátomo na natureza da ligação metal-dieno foi constatada por diversos pesquisadores (4-7) provocando uma evolução nos estudos de novos complexos de ferro com heterodienos envolvendo unidades $-C=C-C=O$ ou $-C=C-C=N$.

I.2. O complexo $[Fe(bda)(CO)_3]$

No estudo comparativo de compostos contendo heterodienos, correspondentes aos compostos (1,3-dieno)tricarbonilferro já descritos na literatura e que tinham sua reatividade estudada (1), Lewis e colaboradores (6,8) prepararam e caracterizaram diversos compostos novos de carbonilferro com heterodienos envolvendo unidades $-C=C-C=O$ ou $-C=C-C=N$ e avaliaram a importância do heteroátomo na ligação e na reatividade desses compostos. Lewis e colaboradores (8) estudaram as reações do $Fe_2(CO)_9$ com diversas enonas, entre elas a benzilidenoacetona (bda). A bda e o $Fe_2(CO)_9$ quando aquecidos em tolueno a $40-60^\circ C$, durante $4\frac{1}{2}$ horas, formam o complexo tetracarbonilferro que rapidamente se converte no derivado tricarbonil. O composto $[Fe(bda)(CO)_3]$ foi caracterizado em estudo posterior (6). Através de espectroscopia infravermelho, evidenciou-se a coordenação da cetona α,β -insaturada e por espectro de RMN evidenciou-se a ligação π do sistema. Durante o estudo da reatividade desses complexos observou-se que cetonas α,β -insaturadas como a benzilidenoacetona podem ser rapidamente substituídas, em condições amenas ($30^\circ C$), por trifenilfosfinas (PPh_3) dando o composto

$[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$, em contraste com complexos análogos de cinamaldeído que resultam na saída de um grupo carbonilo originando $[\text{FeL}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$.

Na química de organometálicos têm sido importante o emprego de derivados de tricarbonilferro em sínteses orgânicas devido a função do tricarbonilferro como grupo de proteção de duplas ligações, como grupo ativo na isomerização de dienos, como estabilizador de intermediários instáveis e também porque proporciona alta estereo e regioespecificidade em reações das quais participa (9). As dificuldades de se empregar $(\eta^4\text{-dieno})\text{Fe}(\text{CO})_3$ em sínteses são causadas principalmente pelas temperaturas elevadas e as misturas formadas nas sínteses desses compostos a partir de $\text{Fe}(\text{CO})_5$. O método alternativo desenvolvido por Lewis e colaboradores (8) utilizando o complexo lábil (benzilidenoacetona) $\text{Fe}(\text{CO})_3$ como precursor do grupo $\text{Fe}(\text{CO})_3$ despertou interesse pela mudança das condições das reações, que tornaram-se mais amenas para a preparação de complexos $(\eta^4\text{-dieno})\text{Fe}(\text{CO})_3$. Os métodos prévios de sínteses de complexos tricarbonil $(\eta^4\text{-olefina})\text{ferro}$ baseavam-se nas reações do $\text{Fe}(\text{CO})_5$, do $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ e do $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ com o ligante livre apresentando o inconveniente de necessitarem um tempo longo de refluxo ou de irradiação ultravioleta para se completar a reação. Devido a sensibilidade dos dienos ao calor e a irradiação ultravioleta (10) o rendimento é baixo e há formação de mistura de produtos. Embora o $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ tenha sido utilizado a temperaturas mais baixas, ele pode reagir com polienos ($n > 3$) dando misturas que contém, além do produto desejado, derivados binucleares contendo ligação metal-metal (11).

Para preparar-se o tricarbonil(8,8-difenilheptafulveno)ferro a partir do ligante livre (12), os carbonilferro $\text{Fe}(\text{CO})_5$ e $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ não poderiam ser usados porque o dieno é sensível ao calor e a irradiação ultravioleta, enquanto a reação com $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ sob condições mais amenas produz o derivado hexacarbonildiferro instável. Em contraste, reação do mesmo heptafulveno com um pequeno excesso de $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$ em tolueno, a 50°C por 6 horas, seguido de cromatografia, produz o tricarbonil(8,8-difenilheptafulveno)ferro com 70% de rendimento. Complexos de heptafulvenos também são produzidos na reação da $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$ com 7-(hidroximetil)cicloheptatrieno (13) e com dimetil-7-cicloheptatrienil-metanol (14).

O composto $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$ utilizado por Lewis e Johnson (8,15) como um reagente altamente seletivo para transferência de tricarbonilferro para dienos, foi eficientemente testado para uma série representativa de dienos (8, 12, 16-18). Em todas essas reações onde o composto $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$ mostrou-se eficiente é interessante notar que os dienos são derivados de ciclohexadieno ou são um sistema cíclico contendo uma unidade dieno planar. Brokhart e Nelson (19) examinaram reações de $[\text{Fe}(\text{bdá})(\text{CO})_3]$ com uma variedade de dienos cíclicos e acíclicos com o objetivo de ampliar a utilização desse composto. Também investigaram a seletividade do $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$ através do estudo comparativo de vários substratos dienos cíclicos e acíclicos com um dieno padrão como o ciclohexadieno.

O primeiro estudo cinético envolvendo reações de troca da bda por olefinas no complexo $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$ foi

feito por Brokhart e colaboradores (17). Trata-se da cinética da reação do excesso do composto $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$ com ciclooctatrieno, que revelou que a etapa determinante da velocidade da reação é o fechamento do anel do trieno para o dienobiciclo (4,2,0)octadieno, e devido a seletividade do $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$ resulta na seletividade cinética para o dieno em relação ao trieno. Posteriormente Howell e colaboradores (20,21) fizeram um estudo cinético de troca do dieno por olefina em complexos do tipo (heterodieno) $\text{Fe}(\text{CO})_3$, (heterodieno = benzilidenoacetona, cinamaldeído, chalcona e dipinona, poliolefina 1,3 ciclohexa e cicloheptadieno, 1,3,5-cicloheptatrieno; ciclooctatetraeno e 1,4 difenilbutadieno). Estas reações ocorrem por dois caminhos paralelos, sendo um dissociativo, dependendo da concentração da poliolefina e outro dissociativo com rompimento da ligação π -carbonilferro.

Diante da possibilidade de síntese, a partir da benzilidenoacetona tricarbonilferro, de derivados $[\text{Fe}(\text{dieno})(\text{CO})_3]$ antes inaccessíveis por métodos simples, considerou-se a possibilidade da preparação de composto do tipo $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{L}]$ (L = fosfinas e fosfitos) (22). Como vimos anteriormente, a reação do $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$ com a fosfina PPh_3 , sob aquecimento leva a substituição da bda dando o complexo $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$. Por outro lado, a mesma reação com fosfito leva a substituição de um ou mais carbonilos. O complexo $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{PPh}_3]$ foi preparado pela primeira vez por Lewis e colaboradores (22) através da irradiação em benzeno de $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$ e $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PPh}_3]$ na presença da bda. A irradiação leva a eliminação do CO e formação de $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{PPh}_3]$. O complexo com trifenilfosfito não pode ser preparado foto-

liticamente. Ele foi preparado numa única etapa pelo tratamento do $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$ com $\text{P}(\text{OPh})_3$ em refluxo com benzeno (22). Os complexos $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{L}]$ ($\text{L} = \text{PPh}_3$ e $\text{P}(\text{OPh})_3$) foram submetidos a reações com 1,3-ciclohexadieno ou 1,3-cicloheptadieno dando como produtos $[\text{Fe}(\text{dieno})(\text{CO})_2\text{L}]$, caracterizados com os resultados espectroscópicos e de reatividade química.

Cardaci e Concetti (23) já haviam estudado a reação entre complexos $\pi\text{-(PhCH=CHCOR) Fe}(\text{CO})_3$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Ph}$) e ($\text{L} = \text{PPh}_3, \text{AsPh}_3$ e SbPh_3) em acetona, e encontraram que a reação ocorre em duas etapas. O produto da primeira etapa foi identificado como sendo o complexo $\pi\text{-(PhCH=CHCOR)Fe}(\text{CO})_3\text{L}$ e que numa segunda etapa resultava em $\text{L}_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ e $\pi\text{-(PhCH=CHCOR)Fe}(\text{CO})_2\text{L}$.

Foram preparados outros compostos da série $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{L}]$, $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})\text{L}'_2]$ e $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})\text{dpe}]$ ($\text{L} = \text{PEt}_3, \text{PPhMe}_2, \text{PPhMe}$; $\text{L}' = \text{PPhMe}_2, \text{PPh}_2\text{Me}$; $\text{dpe} = [\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)]_2$) (24). As preparações foram realizadas por irradiação dos correspondentes complexos $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$ ou $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}_2$ ($\text{L} = \text{PR}_3$) ou ainda $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2$ em benzeno na presença da bda. A estrutura cristalina determinada por raios-X dos complexos com PEt_3 e PPhMe_2 mostrou que o átomo de ferro tem uma geometria octaédrica distorcida tendo três sítios de coordenação ocupados pela bda. Os resultados de espectroscopia infravermelho e RMN de próton de todos os compostos estudados estão de acordo com as estruturas observadas. Novos compostos de $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{L}]$ com $\text{L} =$ triciclohexilfosfina e triortotoluilfosfina (25), foram preparados pelo método fotolítico descrito anteriormente. E juntamente com os compostos onde $\text{L} = \text{CO}, \text{P}(\text{OPh})_3, \text{PPh}_3,$

PEt_3 , PPh_2Me e PPhMe_2 foram desenvolvidos estudos da estrutura em solução e dos efeitos eletrônicos induzidos pelo ligante L nos complexos através de espectroscopia de RMN de ^{13}C (25). Estes compostos estudados que contém um átomo de fósforo como ligante, não mostram comportamento fluxional a temperatura de 32°C como o derivado tricarbonil na mesma temperatura. Este fato pode ser atribuído ao aumento da retrodoação π dos orbitais d ocupados do metal para o LUMO da bda, induzidos pela presença do átomo de fósforo presente na molécula.

Com base nos estudos raios-X (24), RMN de próton e infravermelho (25) foi proposto uma estrutura para esses compostos nos quais a bda participa com seu primeiro estado excitado além do estado fundamental. O sistema de ligação na molécula inclui além da ligação entre o átomo de Fe e a função heterodieno da bda, uma contribuição da ligação $\sigma\text{Fe-C}$ e da ligação $\text{O}\rightarrow\text{Fe}$ (25). A substituição da bda por olefinas numa série de compostos ocorre por um mecanismo em que a substituição se dá por um passo associativo e um dissociativo (26). A influência dos ligantes L sobre estes passos revelou que o efeito estérico é preponderante sobre o efeito eletrônico. Tentou-se correlacionar os dados cinéticos obtidos e a estrutura, parecendo que quanto maior a contribuição da estrutura σ , o passo associativo se torna menos importante.

I.2.1. As ligações nos complexos $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{L}]$

Nos compostos $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{L}]$ estudados neste trabalho existem ligações de natureza diferentes devidas aos vários ligantes presentes. A seguir discutiremos brevemente as ligações metal-carbonilo, metal-heterodieno e metal-fósforo.

O conhecimento sobre a natureza das ligações químicas não permitiu interpretar a estrutura dos primeiros compostos carbonilos metálicos em baixo estado de oxidação (27). A teoria de Werner, aplicada aos compostos de metais de transição, não era adequada a carbonilos metálicos. E a estrutura reconhecida para carbonilos metálicos não foi estendida a metais com baixo estado de oxidação porque até então não era admitido a existência de composto com o metal em estado de oxidação zero.

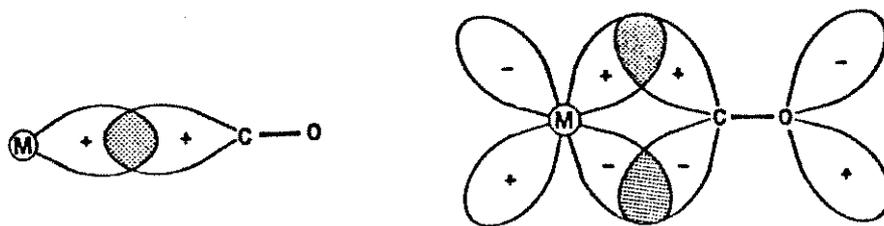
A estabilidade da ligação do monóxido de carbono e um metal é atribuída a ressonância entre a ligação simples e dupla:



O caráter básico muito fraco do par de elétrons no CO resulta na ligação σ dativa que por si só não é muito forte. A ligação dativa pode aumentar a carga negativa sobre o metal, que deverá ser compensada pela retrodoação de um elétron do metal para o ligante para não desestabilizar o estado de baixa oxidação do metal. A presença da ligação retroativa pode ser relacionada com o Princípio de Eletroneutralidade de Pauling, onde em todos os compostos estáveis, a carga é distribuída sempre que possível sobre todos os átomos.

O composto de metal em estado de oxidação zero implica que de algum modo a carga existente no metal pela formação do complexo é aproximadamente zero. Num composto de coordenação isto está associado as ressonâncias entre ligações simples e duplas, de acordo com a teoria de valência.

Se analisarmos o estado de oxidação zero nos compostos carbonilos metálicos em termos de orbital molecular, teremos mais informações a respeito desses compostos. De acordo com a teoria do orbital molecular, ligações que tenham alguma transferência de carga negativa, do átomo doador do ligante para o do metal devem ser consideradas, pois necessitam uma retrodoação π do metal para um orbital vazio apropriado do ligante. A esse tipo de ligação se sobrepõe uma doação σ do ligante para o metal, dando lugar a uma ligação de ordem de grandeza maior que um. Essa hipótese é ilustrada pela figura abaixo:



ligação σ dativa do
CO para o metal

retrodoação de um orbital
 d_{π} ocupado do metal para
um orbital antiligante π^*
do CO

Figura I.1. Esquema das ligações nos compostos carbonilos metálicos.

As ligações σ e π não são independentes. A ligação σ é fortalecida pela remoção da carga do metal através da ligação π . Uma forte ligação σ permite maior extensão na ligação π metal-ligante. Há interações sinérgicas entre elas.

Ligantes com características σ -doadoras fracas têm a capacidade de estabilizar complexos em baixo estado de oxidação. O monóxido de carbono é um dos ligantes σ doadores menos efetivos, é tido como uma base de Lewis fraca, e é um dos ligantes que realmente estabilizam complexos metálicos em baixo estado de oxidação.

Todos os ligantes com capacidade π -aceitadora são considerados ligantes que estabilizam complexos metálicos em baixo estado de oxidação. Esses ligantes têm orbitais d vazios (fosfinas, arsinas, dissulfetos, etc.) ou orbitais π^* antiligantes de baixa energia suficiente para retrodoação (CO , CN^- , olefinas, etc).

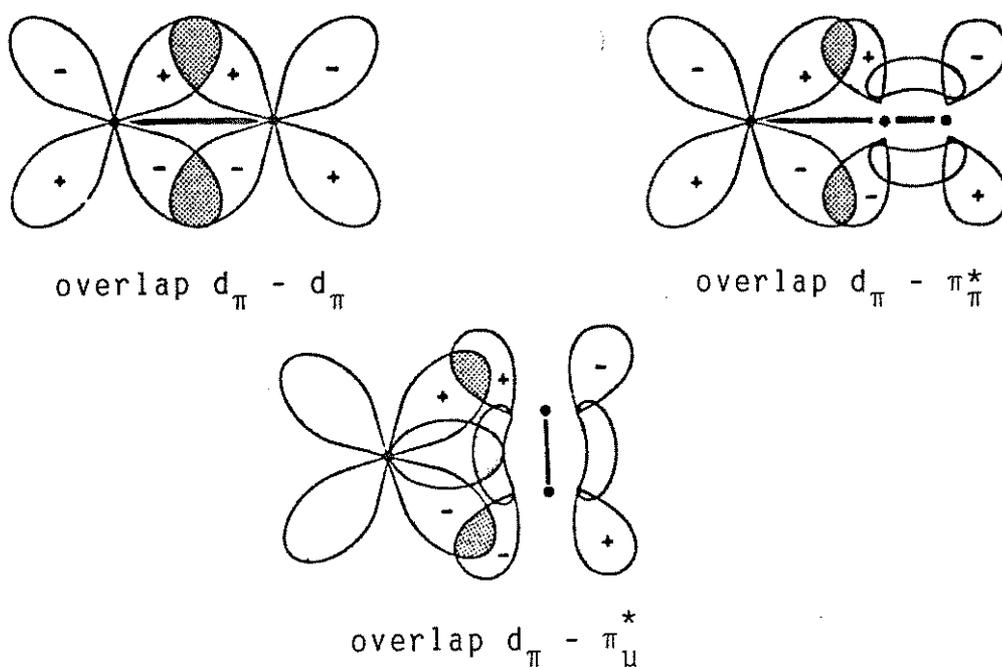


Figura I.2. Representação dos orbitais envolvidos na retrodoação π . $M_{d_{\pi}} \rightarrow L_{\pi}$.

O conceito de retrodoação π foi introduzido para explicar a estabilidade dos complexos de baixo estado de oxidação. Nesse mecanismo a carga negativa acumulada sobre o metal através da ligação σ poderia ser dissipada, e de outro modo, ela explica como ligantes fracamente básicos podem formar ligações muito fortes nestes compostos.

Nos compostos $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{L}]$ a ligação metal-dieno envolve doação de elétrons do HOMO (orbital ocupado de energia mais alta) do dieno para os orbitais d vazios do metal e uma retrodoação de um orbital ocupado do metal para o LUMO (orbital vazio de energia mais baixa) do dieno (28-31). Na ligação metal-carbonil e metal-L (L = fosfinas e fosfitos) há contribuição do carácter σ -doador e π -aceitador do CO e do L (27,32). O ligante CO apresenta um carácter π -aceitador de elétrons melhor que qualquer fosfito ou fosfina, contribuindo para diminuir a densidade eletrônica no átomo de ferro. As fosfinas favorecem um aumento na densidade eletrônica sobre o metal porque têm características de uma base. A ligação Fe-PR_3 tem características predominantes de uma ligação σ -doadora, enquanto a ligação Fe-P(OR)_3 é semelhante a ligação metal-carbonilo. A presença do oxigênio no fosfito favorece a retrodoação π na ligação.

Na molécula da bda o átomo de oxigênio pode ser considerado o principal doador de elétrons e o átomo de carbono C_4 (figura I.3) pode ser considerado o principal aceitador de elétrons quando ocorre a ligação $\text{bda-Fe}(\text{CO})_3$ (25). Em termos de ligação de valência, o estado de valência da bda no complexo tem substancial contribuição da estrutura (b) (figura I.3.).

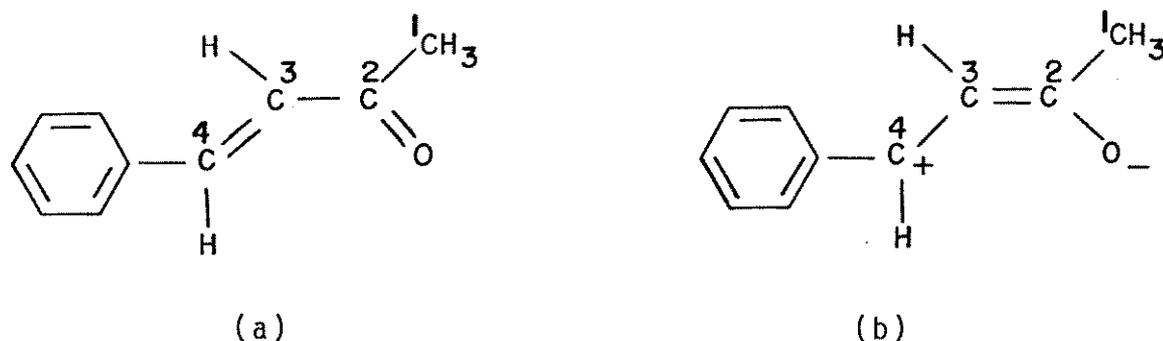


Figura I.3. Estruturas de valência da benzilidenoacetona

O átomo de oxigênio presente na bda capta elétrons conjugados do sistema ligante, podendo diminuir a energia do HOMO e LUMO com respeito aos correspondentes orbitais no butadieno. Por isso a bda é um ligante melhor aceitador de densidade eletrônica que o butadieno (25).

As ligações de natureza diferentes existentes nos compostos $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{L}]$ permitem que ocorra uma transmissão de efeitos eletrônicos pela molécula. Na molécula $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$, a substituição de um CO por um ligante de fósforo com características de melhor σ -doador e pior π -aceitador de elétrons poderia aumentar o fluxo de densidade eletrônica para o LUMO da bda, enquanto no composto tricarbonyl há um comportamento fluxional (25).

Estas considerações sugerem um modelo no qual a bda recebe, via átomo de ferro, toda a carga negativa colocada sobre o ferro pelo átomo de fósforo, através do mecanismo $\text{P} \overset{\sigma}{\rightarrow} \text{Fe} \overset{\pi}{\leftarrow} \text{bda}$ (25). Cálculos de orbitais moleculares apoiam este modelo (33).

I.3. Objetivos

As investigações químicas sobre os compostos organometálicos, principalmente os complexos de dienos com carbonilmetálicos, têm sido desenvolvidas visando esclarecer as propriedades que muitos destes compostos apresentam em sínteses orgânicas. A natureza da ligação metal-dieno tem influência direta sobre a ação de tais compostos e portanto há muito interesse em conhecer alguns aspectos como a distribuição da densidade eletrônica no complexo, a transmissão de efeitos eletrônicos e a importância dos efeitos estéricos, que podem esclarecer ou determinar a estrutura e a reatividade dos complexos.

Nosso trabalho tem como propósito obter mais informações a respeito da natureza da ligação metal-dieno nos complexos $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{L}]$, e para tal utilizou-se algumas técnicas eletroquímicas e a espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e visível.

Especificamente os estudos eletroquímicos visam verificar a influência dos ligantes nos potenciais de oxidação dos complexos $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{L}]$ bem como propor o mecanismo do processo de eletrodo. Os estudos de espectroscopia eletrônica destinam-se a observar quantitativamente os efeitos eletrônicos e estéricos sobre a ligação metal-dieno.

II. PARTE EXPERIMENTAL

II.1. Aparelhagem utilizada

II.1.1. Nas reações fotolíticas

II.1.1.1. Reator para fotólise (34)

Para as reações fotoquímicas, foi utilizado um reator, construído segundo a figura abaixo, contendo um tubo de resfriamento de vidro pyrex no centro (B), uma entrada para o gás inerte (C) e uma saída para o gás (através de selo de óleo) ou retirada da amostra (D).

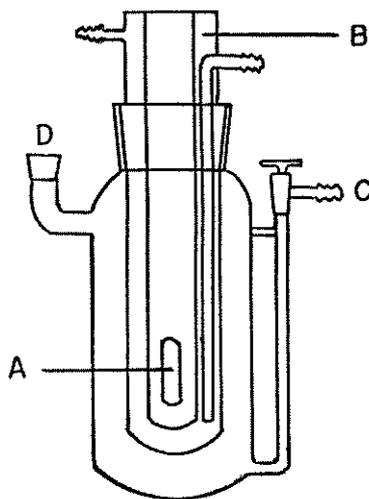


Figura II.1. Esquema do reator para fotólise.

II.1.1.2. Fonte de luz

Uma lâmpada de mercúrio, marca Phillips HPLN, de 125 W foi usada como fonte de luz (A na figura II.1.).

II.1.2. Nas medidas espectroscópicas

II.1.2.1. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros registrados para acompanhar as sínteses dos complexos foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin-Elmer 399-B, em cela especial para líquidos, desmontável, com janelas de NaCl e espaçador de 0,5 mm. Os espectros registrados durante os estudos eletroquímicos dos compostos foram obtidos em um espectrofotômetro Specord 75 IR, com cela desmontável, de janelas de KBr e espaçador de 0,061 mm de espessura.

II.1.2.2. Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e do visível

Os espectros eletrônicos foram registrados em um aparelho Beckman, UV-5270, usando células de quartzo de 1 cm de caminho ótico.

II.1.3. Nas medidas eletroquímicas

II.1.3.1. Sistema eletroquímico

Na oxidação eletroquímica os voltamogramas cíclicos foram obtidos com um Potenciostato/Galvanostato e um gerador de ondas triangulares construído como descrito em (35). Para as medidas de cronoamperometria foi utilizado um Potenciostato/Galvanostato FAC modelo 200-A e o osciloscópio Nicolet modelo 204-A ligado entre o potenciostato e o registrador.

O registrador acoplado foi o HP modelo 7090-A Measurement Plotting System.

Na redução eletroquímica utilizou-se o sistema EG & G' PAR modelo 273.

II.1.3.2. Célula eletroquímica

A figura II.2. mostra a célula eletrolítica utilizada para o estudo da oxidação eletroquímica através da voltametria cíclica, cronoamperometria e coulometria. A célula tem capacidade de 50 ml e possui uma tampa com cinco orifícios sendo três para receber os eletrodos, um para o tubo de borbulhamento de nitrogênio e um para o termômetro. A célula é de parede dupla permitindo a termostatização.

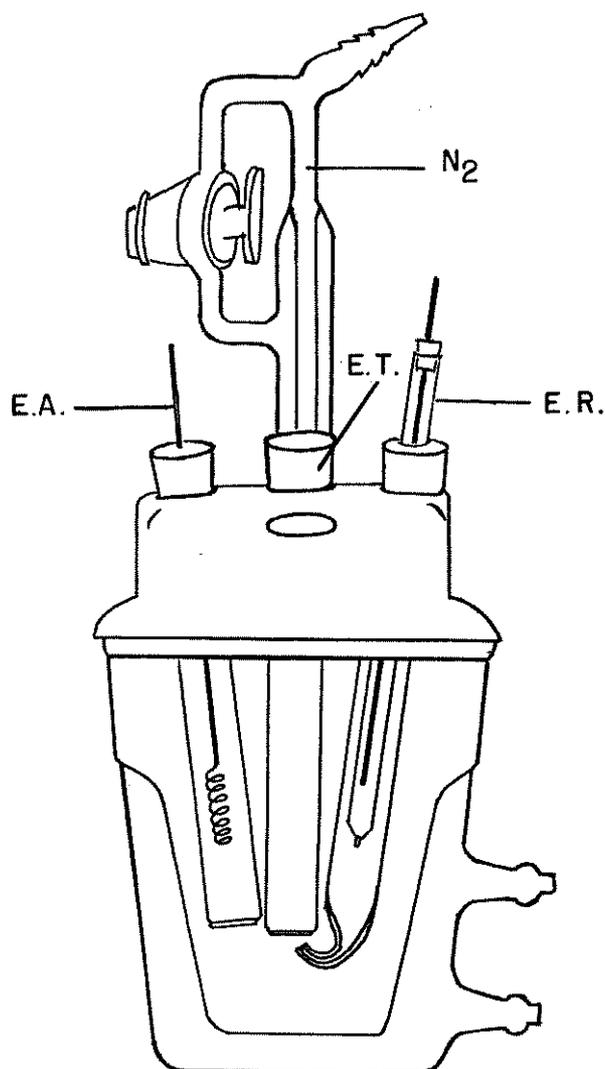


Figura II.2. Célula eletroquímica utilizada nos processos de oxidação. E.T.: eletrodo de trabalho; E.R.: eletrodo de referência; E.A.: eletrodo auxiliar.

Os eletrodos:

- **eletrodo de referência:** num compartimento de vidro com a extremidade inferior na forma de capilar de Luggin é colocado o eletrodo de Ag/Ag^+ , preparado com um fio de prata mergulhado numa solução de AgClO_4 ($1,0 \times 10^{-2}\text{M}$) em solução de eletrólito de suporte. O sistema Ag/Ag^+ está contido num tubo de vidro que tem na extremidade inferior um capilar preenchido com um fio de amianto. O compartimento na forma de capilar de Luggin contém solução do eletrólito de suporte;

- **eletrodo auxiliar:** para tal foi usado um fio helicoidal de platina imerso na solução do eletrólito de suporte contido num compartimento de vidro, que tem na extremidade inferior uma placa porosa para impedir a mistura das soluções desse compartimento com o do eletrodo de trabalho;

- **eletrodo de trabalho:** para a obtenção dos voltamogramas cíclicos e dos cronoamperogramas utilizamos disco plano de platina com área geométrica de $0,18 \text{ cm}^2$, e um eletrodo de carbono vítreo com área geométrica de $0,07 \text{ cm}^2$.

No estudo da redução eletroquímica dos compostos a célula utilizada (figura II.3.) tem uma tampa que pode receber três eletrodos e um tubo para borbulhamento de nitrogênio. Sua capacidade é de aproximadamente 15 mL e dentro dela existe um pequeno recipiente que pode funcionar como poço de mercúrio.

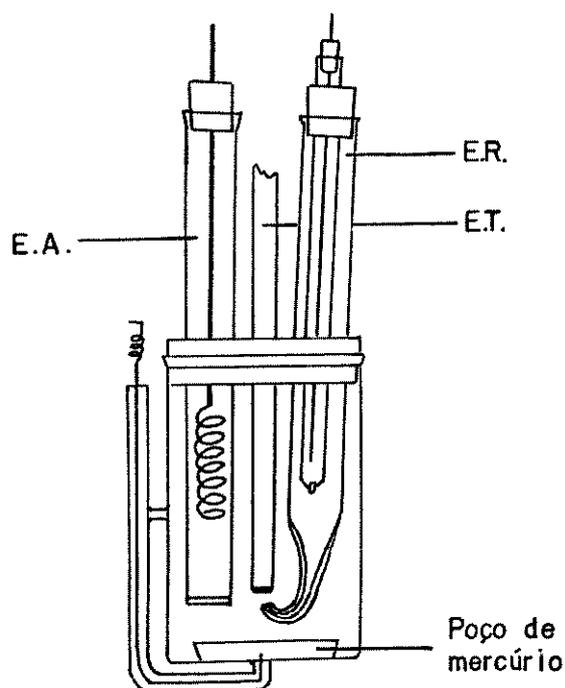


Figura II.3. Célula eletroquímica utilizada nos processos de redução. E.T.: eletrodo de trabalho; E.R.: eletrodo de referência; E.A.: eletrodo auxiliar.

Os eletrodos de referência e auxiliar foram os mesmos utilizados para a oxidação eletroquímica. O eletrodo de trabalho foi o de carbono vítreo. Quando utilizou-se poço de mercúrio como eletrodo de trabalho, o capilar de Luggin, foi direcionado para baixo em direção ao poço.

II.2. Preparação e purificação dos reagentes

II.2.1. Reagentes utilizados nas sínteses dos complexos

Todos os reagentes foram empregados sem nenhuma purificação prévia.

II.2.2. Reagentes utilizados para as medidas espectroscópicas

O solvente ciclohexano (Merck p.a) foi destilado e mantido em frasco bem fechado sob peneira 4\AA molecular.

II.2.3. Reagentes utilizados para as medidas eletroquímicas

II.2.3.1. Eletrólito de suporte

Perclorato de sódio, NaClO_4 , foi recristalizado em etanol a quente, filtrado a vácuo, seco em estufa a temperatura de 130°C durante 48 horas e mantido em frasco fechado dentro de um dessecador.

O perclorato de tetraetilamônio (teap) foi preparado segundo modificações citadas na literatura (36). Misturou-se a quente as soluções de perclorato de sódio e brometo de tetraetilamônio em proporções equimolares. O produto foi resfriado a temperatura ambiente, e em seguida em banho

de gelo. Filtrou-se a vácuo e lavou-se com água gelada até ausência total de íons brometo testados com nitrato de prata. O produto foi recristalizado em água quente e seco a vácuo inicialmente na presença de CaCl_2 e depois sob a ação de pentóxido de fósforo durante 2 dias.

II.2.3.2. Solventes

II.2.3.2.1. Acetonitrila (37)

Acetonitrila (an) foi mantida durante 24 horas com peneiras moleculares. Em seguida foi transferida para um balão de destilação, adicionado ácido sulfúrico concentrado numa proporção de 1 mL/L de acetonitrila e o sistema foi levado a refluxo por 10 minutos, após o qual procedeu-se uma destilação rápida, desprezando-se cerca de 5% do volume original para a cabeça e para cauda. A fração principal foi recebida sob ácido sulfúrico repetindo-se o refluxo e a destilação em condições idênticas as do primeiro tratamento. A fração principal do segundo destilado foi recebida sob hidreto de cálcio numa proporção de 2g/L de acetonitrila. A pesagem do hidreto de cálcio foi feita dentro de uma "glove bag" previamente saturada com nitrogênio.

O balão de acetonitrila com hidreto de cálcio foi conectado a uma coluna de destilação fracionada de aproximadamente 2 m de comprimento, procedeu-se um refluxo durante 15 minutos e seguiu-se uma destilação fracionada, desprezando-se frações de 10% do volume inicial para cabeça e cauda.

A acetonitrila foi mantida em geladeira sendo que durante os consecutivos usos manteve-se fluxo de nitrogênio.

II.2.3.2.2. Dimetilformamida

Peneiras moleculares de 4 Å ou 5 Å foram aquecidas em forno a 250°C por 2 horas, e depois em forno tubular a 375°C sob fluxo de argônio sob 24 horas. Sob uma camada de 2 cm de peneiras moleculares quentes, contidas num frasco, foi adicionado o solvente, que foi agitado e depois mantido em repouso por 2 dias. Trocou-se as peneiras, e deixou-se por mais 2 dias agitando periodicamente. A dimetilformamida (dmf) filtrada foi deixada com BaO por um dia, decantada e destilada numa coluna de aproximadamente 1 m de comprimento, sob pressão de 5 mm de Hg, com fluxo de nitrogênio. Desprezou-se a cabeça e a cauda, aproveitando-se aproximadamente 70% do volume inicial e repetiu-se a destilação aproveitando-se novamente 70% da dimetilformamida que foi recolhida sob pressão de nitrogênio e guardada em geladeira. Todas as operações, principalmente as destilações foram feitas na ausência da luz (38).

Um outro processo de tratamento da dmf consiste em aquecer a 50°C, durante aproximadamente 50 minutos, 1L de dimetilformamida com 80 g de K_2CO_3 . A mistura é filtrada sob nitrogênio e no filtrado coloca-se $CuSO_4$ anidro na proporção de 40 g/L e deixa-se em repouso por 3 dias sob N_2 , quando repetiu-se a filtração e o solvente foi colocado em contato com peneiras moleculares de 3 Å ativadas como descrito no tratamento anterior. A dmf foi destilada à pressão reduzida desprezando-se 20% do volume total no início da destilação (39).

II.2.3.2.3. Carbonato de propileno

Carbonato de propileno (cp) foi mantido durante 24 horas sob peneira molecular (4 Å) ativada a 250°C. Depois o solvente foi transferido para um frasco de destilação e mantido por 24 horas, a temperatura ambiente, sob pressão de 2 mm de Hg para remover impurezas voláteis. Após esse tratamento prévio, fez-se uma destilação à pressão reduzida desprezando-se aproximadamente 20% de cabeça e cauda. O solvente purificado foi guardado sob peneiras moleculares na geladeira.

II.2.3.2.4. 1,2-diclorometano

O reagente foi destilado em coluna de fracionamento e recolheu-se a fração de ponto de ebulição inferior a 40°C. Essa fração foi lavada com solução aquosa de bicarbonato de sódio 5% e em seguida com água. Secou-se o diclorometano com CaCl_2 durante 24 horas. Destilou-se novamente o solvente e guardou-se o destilado em frasco escuro, sob peneiras moleculares na geladeira.

II.2.3.2.5. Tetrahydrofurano

Tetrahydrofurano (thf), na presença de fios de sódio metálico e benzofenona, foi refluxado durante várias horas e depois destilado. O thf pré-tratado foi recolhido sobre hidreto de lítio e alumínio, depois refluxado e novamente destilado. Todas as operações foram realizadas sob atmosfera de nitrogênio.

II.2.3.3. Mercúrio

O mercúrio foi lavado com solução de ácido nítrico a 5% durante vários dias, trocando-se a solução de lavagem. Depois lavou-se com água diversas vezes, e em seguida com solução de hidróxido de sódio a 30%, água e novamente com ácido nítrico a 5%. Continuou-se a lavar com água até o papel indicador universal indicar meio neutro. As operações de decantação, separação, secagem e filtração, antecedem duas destilações a pressão reduzida que fornecem o mercúrio devidamente purificado.

II.2.3.4. Nitrogênio

Nitrogênio tipo SS White Martins, usado durante as medidas eletroquímicas e nas preparações dos complexos foi submetido ao processo de purificação e secagem descrito por Meites (40). O nitrogênio passa pela sequência de frascos onde o primeiro contém água, o outro solução de metavanadato de amônio em contato com pastilhas de zinco amalgamado, um frasco de segurança contendo algodão, um frasco com ácido sulfúrico e um com pastilhas de hidróxido de sódio.

II.3. Preparação dos compostos

II.3.1. Preparação de bda (41)

Em um balão de 250 mL, equipado com agitador magnético, foram colocados 40 mL de benzaldeído e 80 mL de acetona pura. O balão foi mergulhado num banho de água fria e adicionado vagarosamente, durante cerca de 30 minutos, 10 mL de solução de hidróxido de sódio a 10%, de modo que a temperatura da mistura inicialmente alcançou 40°C e depois foi mantida a 25°C por mais 2 horas sob agitação constante. A mistura foi acidificada com adição de ácido clorídrico diluído e transferido para um funil de separação. A camada amarela foi recolhida, a aquosa foi lavada com 20 mL de benzeno e esse extrato adicionado a camada orgânica amarela. A fase orgânica foi lavada com 20 mL de água e recebeu um pouco de sulfato de magnésio para secar.

Através de destilação simples removeu-se o benzeno, o resíduo foi destilado sob pressão reduzida, e a bda solidificada a temperatura ambiente sob a forma de uma massa cristalina.

II.3.2. Preparação do $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (42)

Em um reator de três bocas (figura II.1.) foram colocados 20 mL de pentacarbonilferro (BASF) e 60 mL de ácido acético glacial. A mistura reacional foi irradiada durante 24 horas com uma lâmpada de mercúrio de média pressão sendo mantida agitação da mistura e fluxo de nitrogênio du-

rante todo o período. Necessitou-se agitação bastante eficiente para diminuir a deposição do produto sobre o compartimento da lâmpada, o que poderia interromper a reação. O precipitado de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ foi filtrado da solução, lavado com etanol e com éter e seco a vácuo.

II.3.3. Preparação do $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (43)

A mistura de 22 mL de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ em 50 mL de água desaerada e 17 mL de trietilamina foi refluxada durante 10 horas no intervalo de temperatura de 75 a 90°C, sendo ideal a temperatura de 85°C. Quando a mistura foi resfriada abaixo de 80°C formou-se um material sólido de cor vermelha escuro, estável ao ar, que foi lavado várias vezes com água e dissolvido em 120 mL de metanol. À solução de metanol foi adicionado 200 mL de ácido clorídrico 50%, e a solução final aquecida em banho maria até sua cor passar a verde claro e o $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ flocular na superfície. O produto é removido por filtração e lavado diversas vezes com água, depois metanol e éter de petróleo (40 a 60°C) e seco a vácuo.

II.3.4. Preparação dos compostos $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{L}]$

II.3.4.1. $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$ (8)

A mistura de bda (3,5g) e $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (8,7g) em 33 mL de benzeno foi aquecida a 50-60°C por 4 horas e mantida

sob atmosfera de N_2 . A solução vermelha resultante foi filtrada e o solvente removido a vácuo. O produto concentrado foi cromatografado em coluna de SiO_2 , sendo usado benzeno como eluente inicial para retirar material que não reagiu e os sub-produtos de composição, e depois foi usado a mistura 10% de acetato de etila-benzeno para retirar o complexo $[Fe(bda)(CO)_3]$. Dessa última fração foi removido o solvente e obtivemos o complexo vermelho claro na forma de cristais.

II.3.4.2. $[Fe(bda)(CO)_2PPh_3]$

Uma mistura de 2 g de PPh_3 (trifenilfosfina) e 1 g de $Fe_3(CO)_{12}$ em thf (tetrahydrofurano) foi mantida sob atmosfera de N_2 a temperatura de $75^\circ C$ durante 45 minutos, tempo necessário para a cor verde da solução desaparecer. A mistura vermelha resultante foi filtrada, o solvente removido a vácuo e o resíduo obtido foi tratado com metanol e resfriado em geladeira. O material cristalino que se formou é constituído por $Fe(CO)_4PPh_3$ e $Fe(CO)_3(PPh_3)_2$ (44).

Os precursores obtidos e bda em proporções equimolares foram dissolvidos em 100 ml de benzeno. Essa solução foi irradiada por 24 horas, depois foi evaporado o solvente e o resíduo cromatografado em SiO_2 . A eluição foi feita inicialmente com benzeno e depois com a mistura 10% acetato de etila-benzeno. Isolou-se o complexo $[Fe(bda)(CO)_2PPh_3]$ que cristalizou após evaporação do solvente e tratamento com éter de petróleo (22).

II.3.4.3. $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{PEt}_3]$ (24)

Esse composto foi obtido de maneira análoga ao do $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{PPh}_3]$ usando a fosfina adequada.

II.3.4.4. $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{PCy}_3]$ (25)

O complexo foi preparado como o complexo $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{PPh}_3]$ usando a fosfina PCy_3 (triciclohexilfosfina).

II.3.4.5. $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{P}(o\text{-Tol})_3]$ (25)

O complexo com triortotoluilfosfina foi preparado de maneira semelhante ao das outras fosfinas usando-se o ligante adequado.

II.3.4.6. $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3]$ (22)

A mistura de 0,290 g de $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$ e 0,300g de $\text{P}(\text{OPh})_3$ em 60 mL de benzeno foi aquecida em um banho de glicerina e refluxada durante 15 minutos. A reação foi acompanhada no infravermelho de modo que adicionou-se durante o período da reação pequenas quantidades do ligante $\text{P}(\text{OPh})_3$ até que as bandas ν_{CO} do reagente de partida desaparecessem totalmente do espectro da mistura reacional. O solvente foi removido a vácuo e foi obtido um material oleoso, que quando lavado com éter de petróleo (40-60°C) permitiu que o sólido alaranjado se formasse.

II.3.4.7. $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{P}(\text{OMe})_3]$. (22)

Por três vezes tentou-se preparar o complexo com trimetilfosfito, análogo ao com $\text{P}(\text{OPh})_3$, mas não conseguiu-se isolá-lo na forma de sólido.

II.3.4.8. $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{P}(\text{Oi-Pr})_3]$.

Quantidades convenientes de $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$ e de $\text{P}(\text{Oi-Pr})_3$ foram dissolvidas em benzeno e a mistura refluxada em benzeno durante 30 minutos. Procedimento análogo ao da preparação do $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3]$ foi adotado para isolar-se o complexo sólido $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{P}(\text{Oi-Pr})_3]$.

Todas as reações foram realizadas sob atmosfera de nitrogênio devido a sensibilidade dos reagentes e dos precursores ao oxigênio. Os complexos obtidos na forma sólida mostraram-se relativamente estáveis ao oxigênio. Durante as sínteses a formação dos produtos foi acompanhada através de espectros na região do infravermelho, verificando-se as bandas de carbonil características.

II.4. Preparação das soluções

II.4.1. Para as medidas de espectroscopia eletrônica

As soluções dos complexos foram preparadas pesando-se a massa para concentração $1,0 \times 10^{-3}M$ do complexo num balão volumétrico de 25 mL, e dissolvendo-a com a adição de ciclohexano. Alguns espectros foram traçados com soluções mais diluídas, preparadas por diluição a partir da solução $1,0 \times 10^{-3}M$.

II.4.2. Para as medidas eletroquímicas

II.4.2.1. Solução do eletrólito de suporte

O $NaClO_4$ ou teap, puro e seco, foi pesado num balão volumétrico para concentração 0,5M ou 0,4M e dissolvido com adição do solvente escolhido, sendo que o solvente devidamente tratado foi transferido para o balão através de uma seringa hipodérmica. Todas as operações foram realizadas em atmosfera de nitrogênio puro e seco.

II.4.2.2. Solução de eletrodo de referência

O $AgClO_4$ seco foi pesado para concentração $1,0 \times 10^{-2}M$ num balão volumétrico e dissolvido na solução do eletrólito de suporte recém preparada. Essas operações foram feitas na ausência de luz.

II.4.2.3. Solução do complexo

Na célula eletroquímica montada para o experimento desejado foi colocada a solução do eletrólito de suporte e mantido o fluxo de nitrogênio por um período de aproximadamente de 20 minutos. O complexo foi colocado nessa solução e dissolvido com a agitação provocada pelo borbulhamento de nitrogênio.

II.5. Obtenção dos voltamogramas cíclicos

A célula eletroquímica foi montada como descrito em II.1.3.2. e a solução do eletrólito de suporte transferida para a célula com o auxílio de uma seringa hipodérmica. Por um período mínimo de 20 minutos foi mantido o fluxo de nitrogênio passando pela célula, sendo que o gás, tratado segundo II.2.3.4., antes de entrar em contato com a solução da célula eletrolítica passa por um frasco que contém solução do eletrólito de suporte.

Algumas vezes a solução da célula foi termostaticada usando um Ultratermostato MLW mod. MK 70, e atingiu-se a temperatura de -30°C .

Na ausência de borbulhamento de nitrogênio foram registrados os voltamogramas cíclicos da solução do eletrólito de suporte, com velocidade de varredura de potencial (v) de 0,050 e 0,100 V s^{-1} , no sentido anódico para o estudo da oxidação e no sentido catódico para o estudo da redução

eletroquímica. O voltamograma cíclico da solução do eletrólito de suporte permite que o intervalo de potencial seja estabelecido.

Após a obtenção dos voltamogramas do eletrólito de suporte, o complexo foi adicionado quantitativamente à solução da célula, obtendo-se uma concentração $1,0 \times 10^{-3} \text{M}$ de $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{L}]$. O fluxo de nitrogênio foi mantido no seio da solução entre um voltamograma cíclico e outro. Os voltamogramas foram registrados variando-se as velocidades de varredura (v) de 0,025, 0,050, 0,075, 0,10, 0,20 e $0,50 \text{ V s}^{-1}$. Após obter-se cada voltamograma, limpou-se a superfície do eletrodo com um papel macio, e as vezes fez-se polimento com alúmina.

II.6. Coulometria a potencial controlado

Para essas medidas montou-se a célula como descrito em II.1.3.2., substituindo-se o disco de platina usado como eletrodo de trabalho por uma rede de platina.

A eletrólise foi realizada para cada um dos compostos em solução sob agitação mecânica e borbulhamento de nitrogênio. Os potenciais das eletrólises foram estabelecidos com base nos resultados dos voltamogramas cíclicos obtidos anteriormente.

II.7. Cronoamperometria

Para as medidas de cronoamperometria montou-se a célula eletroquímica como descrito em II.1.3.2. e preparou-se as soluções como descrito em II.4.2.3.

As eletrólises foram realizadas com as soluções em repouso e sob atmosfera de nitrogênio, sendo que os potenciais inicial e final foram estabelecidos pelos resultados dos voltamogramas cíclicos de cada complexo. A velocidade de varredura de potenciais foi de 1 V s^{-1} , os tempos de eletrólise foram escolhidos dentro da escala permitida pelo aparelho, que varia de $0,205 \times 10^{-3}$ a 81.920 s, e pelas leis que estudam os mecanismos dos processos eletroquímicos envolvidos.

Após cada medida o eletrodo de carbono vítreo foi polido com alumina, e a solução mantida sob fluxo de nitrogênio durante 5 minutos.

Nas mesmas condições experimentais que obteve-se os cronoamperogramas dos complexos, foram registrados os cronoamperogramas da solução do eletrólito de suporte, denominada solução do branco.

III. ESTUDO ELETROQUÍMICO DE COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS [Fe(bda)(CO)₂L]

III.1. Introdução

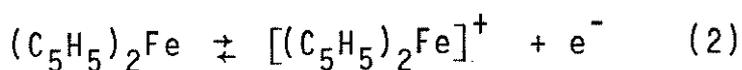
A eletroquímica dos compostos organometálicos começou a desenvolver-se no início do século 20, mas somente nos últimos vinte anos houve um maior interesse no estudo sistemático exploratório da eletroquímica desses compostos. Os primeiros grupos de pesquisa estiveram envolvidos unicamente com estudos de oxidação e redução dos compostos com ligação metal-carbono.

As reações eletroquímicas dos compostos organometálicos são bastante representativas para cada grupo de metais de transição e na literatura (45) discute-se as técnicas, os processos, o comportamento eletroquímico e os novos rumos que estes estudos têm tomado, visando de modo especial as sínteses de diversos compostos a partir de produtos gerados durante as reações eletroquímicas.

III.2. Eletroquímica de compostos organometálicos de ferro

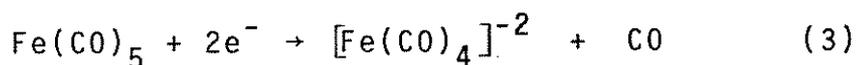
Após a descoberta e determinação da estrutura do ferroceno, centenas de outros complexos de metais de transição foram preparados. Os metallocenos e outros complexos π são susceptíveis à reação redox, sendo que a polarografia foi inicialmente usada para investigar estes compos-

tos logo depois de identificados. Os primeiros resultados (46) de polarografia do sistema ferroceno-ferrocínio descrevem a oxidação eletroquímica do ferroceno sobre eletrodo gotejante de mercúrio em solução etanólica a 90%, sendo que, o ferrocínio foi reduzido no mesmo potencial de oxidação do ferroceno demonstrando a reversibilidade da reação. Através de coulometria a potencial controlado (47) verificou-se que um elétron foi transferido na reação:



A eletroquímica do ferroceno tem sido bastante estudada devido as características peculiares desse sistema, e portanto, merecem um capítulo especial dentro desse tópico. Como os compostos por nós estudados não são derivados do ferroceno, deixaremos de citar os trabalhos relatados na literatura que descrevem o comportamento eletroquímico do ferroceno e seus derivados.

Para discorrer sobre a evolução da eletroquímica dos compostos de ferro no estado de oxidação formal zero, podemos iniciar com os trabalhos de Vlček (48,49), que descrevem a polarografia do pentacarbonilferro. O $\text{Fe}(\text{CO})_5$ é reduzido em etanol num processo de dois elétrons resultando o ânion tetracarbonil:



A reoxidação do dianion ocorre em duas etapas produzindo um polímero novo não identificado, que não é o pentacarbonilo ou o dodecarbonilo. No entanto, Dessy (50,51) observou somente a transferência de um elétron dando um radical instável. Através da coulometria foi determinado o número de elétrons envolvido no processo como tendo o valor 0,95, mas somente 5 % do pentacarbonilo foi reconvertido após reoxidação.

Compostos de carbonilferro com olefinas e alcenos têm sido estudados eletroquimicamente por diversos grupos. O grande interesse nessa área é elucidar o que ocorre no sítio de transferência de elétron. Em alguns casos o ligante é reduzido, e em outros casos o ferro. Dessy (52) estudou a redução de diversos complexos olefina-carbonilferro. Os compostos foram reduzidos em duas etapas de um elétron, ocorrendo redução na dupla ligação da olefina. O anion ou dianion radical resultante era estabilizado pela densidade eletrônica que permanece no complexo. Posteriormente, Dessy e Pohl (53) estudando complexos de carbonilos metálicos com olefinas observaram que complexos mononucleares de ferro são reduzidos para um radical ou em duas etapas a um anion. Os radicais e íons são geralmente instáveis para serem caracterizados espectroscopicamente. Os complexos dinucleares sofrem uma reorganização estrutural quando são reduzidos. Embora essa redução seja reversível pelos critérios de polarografia ou voltametria cíclica, a solução reduzida através de coulometria pode ser reoxidada em potenciais que diferem de 2V no sentido anódico do potencial de redução, gerando o material de partida.

A utilização cada vez mais frequente de complexos carbonilmetálicos como intermediário em sínteses orgânicas, nas quais é possível regenerar o ligante no final da síntese, favoreceu o desenvolvimento da eletroquímica de organometálicos (54). Nestas sínteses orgânicas os carbonilferro participam de reações de troca do ligante ou de reações de oxidação via química que envolve reagentes capazes de alterar o ligante orgânico no decorrer da descomplexação. Um método de oxidação eletroquímica permite operar em condições mais amenas com a possibilidade de adaptar o potencial redox do oxidante ao do complexo (55). Com esse objetivo Kerne colaboradores (55) estudaram através da voltametria cíclica os complexos $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}]$ e $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}_2]$ ($\text{L} = \text{PPh}_3, \text{AsPh}_3$ e SbPh_3), sendo observado que o comportamento eletroquímico dos compostos mostrou-se muito dependente da natureza do eletrodo e do solvente. A eletrólise no primeiro pico de oxidação provoca decomposição dos compostos com liberação do ligante orgânico.

Complexos heterodienotricarbonilferro têm sido descritos como precursores efetivos para transferência da unidade $\text{Fe}(\text{CO})_3$ para dienos (8,17). Os resultados preliminares descritos por El Murr (56) descrevem a redução eletroquímica da benzilidenoacetona-tricarbonilferro(0), através da voltametria cíclica, em thf e Bu_4NPF_6 (0,2M) sobre eletrodo de mercúrio. Na redução são obtidos como produtos espécies aniônicas que podem ser usadas como fontes de radicais do ânion $[\text{Fe}(\text{CO})_3]^-$ ou do dianioncarbonilferro para preparação de complexos alilferro(II) e polienero(0).

A coordenação de um dieno a um metal de transição causa mudanças na reatividade do metal, e a alta estabilidade da unidade $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-dieno})]$ tem provocado um grande interesse nas reações de moléculas desse tipo com prótons, reagentes de Friedel-Crafts, carbânions, etc. O interesse nestes compostos levou El Murr e Payne (57) a realizarem a eletrosíntese do homólogo $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)]$ com H^+ e CO. Os experimentos foram em meio de thf e Bu_4NPF_6 , sendo que usou-se eletrodo de mercúrio para polarografia, e eletrodos de carbono vítreo ou de platina para a voltametria cíclica. Na redução observou-se um processo reversível e na oxidação irreversível. A temperatura afeta o processo eletroquímico. Durante a eletrólise há a formação do ânion correspondente, e este ânion reagindo com H^+ ou haletos leva a compostos π -alila e sob pressão de CO, o ligante butadieno pode ser descomplexado com a formação da espécie $[\text{Fe}(\text{CO})_8]^{-2}$.

Em outro trabalho El Murr e colaboradores (58) reafirmaram que a redução eletroquímica de complexos polienetricarbonilferro permite a ativação do ligante orgânico em reações com reagentes eletrofílicos.

Vários grupos dedicam-se ao estudo eletroquímico de carbonilferro visando conhecer o mecanismo do processo eletroquímico e os potenciais de oxidação ou redução dos compostos. A redução do $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ foi descrita (49) como um processo de duas etapas, sendo que na primeira produz-se a espécie $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]^{2-}$. A onda anódica do íon ocorre quase no mesmo potencial de onda da redução do composto neutro. Os produtos da segunda etapa não foram identificados. Narayanan e Kochi (59) observaram que na eletroredução do $\text{Fe}(\text{CO})_5$, na presença de Bu_3SnH ocorre a formação do íon formilferro.

Bond e colaboradores (60) estudaram a oxidação envolvendo um elétron de uma série de complexos $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}]$ e $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}_2]$ sendo $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{AsPh}_3$ e SbPh_3 , em CH_2Cl_2 através da voltametria cíclica com eletrodo de platina e de mercúrio. A reversibilidade sobre platina é consideravelmente menor que sobre mercúrio e os autores sugerem que devem se formar cátions estabilizados por mercúrio. Derivados do $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}_2]$ com $\text{L} =$ fosfinas, fosfitos e arsinas apresentam comportamento mais ou menos reversível na oxidação com um elétron sobre o eletrodo de platina em meio não aquoso (61).

Através de espectros de EPR tem-se desenvolvido estudo para as espécies $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12-n}\text{L}_n]$ [$\text{L} = \text{C}_5\text{H}_5, \text{P}(\text{OR})_3$ ou PR_3], $[\text{Fe}_2\text{Ru}(\text{CO})_{12}]$, $[\text{FeRu}_2(\text{CO})_{12}]$, $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ e $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ que podem ser reduzidas química ou eletroquimicamente, ou fotolisadas; os ânions radicais correspondentes são caracterizados sempre a baixas temperaturas. Observou-se que a solução de $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ em thf, na redução, dá o mesmo espectro de EPR que a de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]^-$, e que esse radical pode ser produzido na solução de thf de ambos $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ e $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$, sempre na ausência de agentes redutores (62).

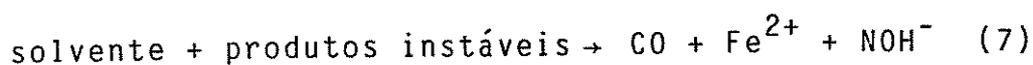
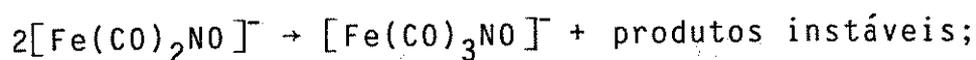
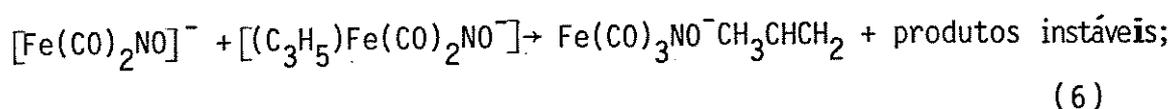
Na redução do complexo $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ em dimetilformamida, descrita por Piazzese e Palliane (63), há um elétron envolvido que é adicionado ao grupo nitrosil. O produto sofre uma rápida e complicada decomposição dando íon ferroso, NOH^- e outros subprodutos:



Com o complexo alildicarbonilnitrosil a redução ocorre numa única etapa com dois elétrons, que não é característica do grupo nitrosil. Paliane e colaboradores (64) propõe a seguinte reação:



O número de elétrons determinado por coulometria é inicialmente dois e cai progressivamente para um. A reação seguinte envolve o ataque do ânion dicarbonilnitrosil ao material de partida produzindo um ânion tricarbonilferrato. O mesmo produto ocorre do desproporcionamento do ânion dicarbonilnitrosil:



O ânion tricarbonilnitrosilferrato tem sido identificado como produto da redução.

No estudo do comportamento eletroquímico de $[Hg\{Fe(CO)_3(NO)\}_2]$ observou-se que os produtos da redução são Hg e $[Fe(CO)_3(NO)]^-$, e da oxidação são Hg^{2+} e $[Fe(CO)_3(NO)]^-$. A eletroredução de $[(BuNC)_2Pt\{Fe(CO)_3NO\}_2]$ fornece as espécies $[Fe(CO)_2NO]$ e $[(BuNC)_2Pt(CO)_3NO]$ (65).

A redução eletroquímica de $[\text{Fe}(\text{CO})_{6-n}\text{L}_n\text{XY}]$ ($X = Y = \text{SR}$ ou PR_2 ; $X = \text{SR}$, $Y = \text{PR}_2$; $L = \text{PR}_3$) ocorre através de dois processos irreversíveis. A oxidação dos complexos não permite isolar dications, mas indica a formação das espécies $[\{\text{Fe}(\text{PMe})_2(\text{CO})_3\} \text{Ag}](\text{NO}_3)$; $[\text{Fe}(\text{SMe})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2](\text{NO}_3)_2$ e $[\{\text{Fe}(\text{SMe})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2\}_2\text{F}][\text{PF}_6]$ (66).

A ligação da piridina (py) no $[(\text{Por})\text{Fe}py]$ (Por = tetrafenilporfirina) e suas formas oxidada e reduzida foi estudada eletroquimicamente por Lancon (67). O mesmo autor mostrou através de técnicas eletroquímicas que no complexo $(\text{Por})\text{Fe}=\text{C}=\text{Fe}(\text{Por})$ a py forma uma ligação axial (68).

Gubin (69) estudou a redução em acetonitrila e dimetilformamida de haletos de π -aliltricarbonilos de ferro. Nesta série uma ligação sigma ferro-haleto é rompida irreversivelmente. A ordem de facilidade de redução é $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$, sendo esta concordante com a da basicidade do íon haleto, e indica que a ativação homolítica é melhor que a polar da ligação ferro-halogêneo. Substituintes no grupo alquila que têm atração por elétrons facilitam a redução.

Estudos similares foram feitos com haletos, alquil e aril de π -ciclopentadienildicarbonilferro (70). Em alguns casos é possível observar duas etapas de redução irreversíveis. Em outros é produzido o ânion π -ciclopentadienilcarbonilferro numa etapa simples, irreversível de dois elétrons. Se trifenilfosfina substitui um dos monóxido de carbono, somente a primeira etapa de redução é observada antes da redução do solvente ou do eletrólito de suporte.

A redução eletroquímica de $[\text{FeX}(\text{CO})_2(\text{cp})]$ [$X = \text{Cl}$, Br , I , SnCl_3 , GeCl_3 , SiPh_3 , SnPh_3 ou GePh_3 e $\text{cp} = \text{C}_5\text{H}_5$] ocorre

em duas etapas de um elétron, sendo que o ânion X^- e $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{cp})]^+$ são os produtos principais da primeira etapa e o $E_{\frac{1}{2}}$ depende diretamente do caráter básico de X. A segunda etapa corresponde a redução do dímero $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\text{cp})_2]$ que é formado por uma sequência complexa de reações do eletrodo. Determinou-se que o LUMO no complexo $[\text{FeX}(\text{CO})_2(\text{cp})]$ é um orbital σ^* da ligação Fe-X (71).

A oxidação eletroquímica de $[\text{Fe}_2(\text{S}_2)(\text{SEt}_2)(\text{cp})_2]$ produz o correspondente monocátion, enquanto similar tratamento de $[\text{Fe}_4\text{S}_5(\text{cp})_4]$ dá mono e dicátions $[\text{Fe}_4\text{S}_5(\text{cp})_4]^{n+}$ ($n = 0$ ou 1), ambos fluxionais (72).

Grant e colaboradores (73) observaram que na redução polarográfica de $[\text{Fe}(\text{CO})_{3-n}\text{L}_n(\text{cp})]^+$ ($L = \text{PPh}_3$, $n = 1$ ou 2 ; $L = \text{MeNC}$, $n = 1, 2$ ou 3) ocorre um crescimento anódico nas ondas de redução com um elétron quando CO é sucessivamente trocado por L, e este efeito é mais pronunciado para MeNC que para PPh_3 . As espécies de 19 elétrons reduzidas perdem uma molécula do ligante L, dimerizando-se ou decompondo-se.

Complexos do tipo $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CH}_3)(\text{CO})_2]$, $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{COMe})(\text{CO})_2]$ e $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{COMe})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$ têm mostrado que ao se submeterem a uma oxidação simples de um elétron, num eletrodo de Pt em eletrólito MeCN produzem uma variedade de produtos dependendo do sítio do ataque nucleofílico. Nos estudos da oxidação variou-se o eletrólito de suporte, a temperatura e alguns experimentos foram feitos na presença de CO (74,75).

Complexos do tipo $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{RN}_3\text{R})\text{L}]$ ($R = \text{aril}$, $L = \text{fosfinas terciárias ou arilfosfinas}$) submetem-se a uma oxidação reversível envolvendo um elétron em presença de CH_2Cl_2 (76).

As propriedades redox do (η^5 -ciclopentadienil) (η^6 -areno)ferro e dos derivados do (η^5 -ciclopentadienil) (η^5 -ciclohexadienil)ferro foram relatadas por El Murr (77). As evidências eletroquímicas mostram que ocorre a formação de duas novas classes de complexos: os ânions (η^5 -ciclopentadienil) (η^6 -areno)ferro e os cátions (η^5 -ciclopentadienil) (η^6 -ciclohexadienil)ferro, sendo estes cátions isoeletrônicos com o cátion ferricinium.

Os resultados de voltametria cíclica e eletrólise a potencial controlado das espécies η^5 -C₅H₅Fe(CO)₂R (R=Me, PhCH₂, PhCH₂CH₂) em cloreto de metileno, e na presença do íon cloreto indicam que na oxidação eletroquímica há sempre um elétron envolvido, e são produzidos [η^5 -C₅H₅Fe(CO)₂C] e RCl aparentemente via um intermediário de 17 elétrons [η^5 -C₅H₅Fe(CO)₂R]⁺ e [η^5 -C₅H₅Fe(CO)₂]^{*}. Estes dados se opõem aos resultados de uma clivagem eletrofílica da ligação σ do metal de transição-carbono, que ocorre nas oxidações químicas essencialmente via processos de dois elétrons, com poucas evidências de intermediário com 17 elétrons (78).

A oxidação dos complexos [$\text{cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^1\text{-SP}(\text{S})(\text{OR})_2)$], ($\text{cp}^* = \eta\text{-C}_5\text{H}_5, \eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}, \eta\text{-C}_5\text{Me}_5$; OR = OEt, Oi-Pr) em CH₂Cl₂ e CH₃CN tem sido examinada usando as técnicas de voltametria cíclica e eletrólise a potencial controlado. Em CH₃CN, combinando-se as técnicas eletroquímicas, IR e EPR, tem sido possível estudar em detalhes o mecanismo de oxidação desses complexos, e de acordo com os resultados obtidos, os produtos da oxidação com um elétron são bastante lábeis (79).

A redução eletroquímica dos complexos $[\text{cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}]$, ($\text{cp}^* = \eta\text{-C}_5\text{H}_5$, $\eta\text{-C}_5\text{Me}_5$; $\text{L} = \text{SP}(\text{S})(\text{OEt})_2$, $\text{SP}(\text{S})(\text{Oi-Pr})_2$) têm sido observada pela polarografia, voltametria cíclica e coulometria. A primeira etapa da redução envolve um elétron e conduz a um processo de ruptura de uma ligação com formação de um complexo de mercúrio, $[\text{cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2]_2\text{Hg}$, no eletrodo de mercúrio, e uma espécie dímera correspondente no eletrodo de platina. A segunda etapa de redução corresponde a redução do dímero $[\text{cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$, exceto na redução polarográfica dos compostos pentametilciclopentadienil (80).

É interessante o comportamento observado do $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)]$ com o ar ou O_2 , levando a ativação da ligação C-H, e sugerindo que esse processo ocorre via geração de ânion radical superóxido. A eletroredução desse composto que tem os grupos orgânicos funcionais ligados ao ligante cíclico é regioespecífico, enquanto que nas reduções químicas ela ocorre no grupo funcional (81).

Bowyer e colaboradores (82) descrevem a redução eletroquímica de diversos $[(\eta^6\text{-ciclofano})\text{Fe}(\text{cp})]^+$, sendo que os produtos decompõem-se com a dissociação do ciclofano e formação de ferroceno e $\text{Fe}(\text{O})$. Foram feitas algumas medidas eletroquímicas da série de fosfinideno em ponte com clusters FeCO_2 , FeCoMe e FeCoNi , sendo que na redução sempre ocorre fragmentações (83).

Lahuerta e outros (84) relataram os resultados preliminares de um novo exemplo de ativação da substituição de CO num complexo trinuclear de ferro através da redução eletroquímica. O composto $(\text{N-N})\text{Fe}_3(\text{CO})_8\text{L}$ em thf, submete-se a um processo de redução com um elétron através de voltame-

tria cíclica sob eletrodo de platina. Quando o complexo é reduzido na presença de $L = P(OMe)$ obtém-se $[(N-N)Fe_3(CO)_8L]$ quantitativamente. Somente uma substituição nucleofílica monoeletrônica induzida é observada para o composto $[(N-N)Fe_3(CO)_8L]$ dando $[(N-N)Fe_3(CO)_7L_2]$ que pode se submeter a outra reação muito mais rápida dando $[(N-N)Fe_3(CO)_6L_3]$.

III.3. Noções básicas sobre os métodos eletroquímicos utilizados

III.3.1. Voltametria cíclica

Nos últimos anos a voltametria cíclica teve um grande desenvolvimento como técnica eletroanalítica para estudar espécies eletroativas. Os químicos orgânicos usam a voltametria cíclica para estudar etapas de reações biossintéticas e para gerar eletroquimicamente radicais livres. Tradicionalmente químicos inorgânicos utilizam a técnica para avaliar os efeitos dos ligantes no potencial de oxidação/redução do íon metálico central em complexos e clusters multinucleares. A voltametria cíclica fornece informações termodinâmicas dos processos redox e também informações cinéticas das reações heterogêneas de transferência de elétrons e reações químicas acopladas (85). A efetividade dos resultados da voltametria cíclica depende da capacidade da observação rápida de um comportamento redox dentro de um amplo intervalo de potencial. O voltamograma resultante é análogo a um espectro convencional no qual uma informação é função de uma escala de energia (86).

III.3.1.1. Fundamentos da Voltametria cíclica

A voltametria cíclica consiste em aplicar a um eletrodo uma variação linear de potencial em função do tempo com a forma de onda triangular (figura III.1.), e registrar a variação da intensidade de corrente que atravessa o eletrodo de trabalho devida ao potencial aplicado. Geralmente há muito pouca diferença entre o primeiro ciclo e as varreduras sucessivas, no entanto, as modificações que aparecem nos ciclos repetitivos são importantes indicações para se estabelecer o mecanismo da reação.

A aparelhagem para essa técnica deve ser constituída por um gerador de onda para produzir o sinal de excitação, um potenciostato para aplicar este sinal à célula eletroquímica, um conversor de corrente - potencial para medir a corrente resultante e um registrador XY ou osciloscópio para registrar os voltamogramas (figura III.2.). Os equipamentos mais modernos usam célula de três eletrodos, como representado na figura III.2. O potenciostato aplica o potencial desejado entre um eletrodo de trabalho e um eletrodo de referência. No eletrodo de trabalho é onde a eletrólise de interesse ocorre sendo que a corrente necessária para manter tal processo flui entre o eletrodo auxiliar e o eletrodo de trabalho. Virtualmente nenhuma corrente flui através do eletrodo de referência e o seu potencial é mantido constante.

Em um sistema de três eletrodos pode-se minimizar os erros de tensão devida a queda ôhmica através da solução, colocando o eletrodo de referência próximo a superfície do eletrodo de trabalho e ainda usando o capilar de Luggin.

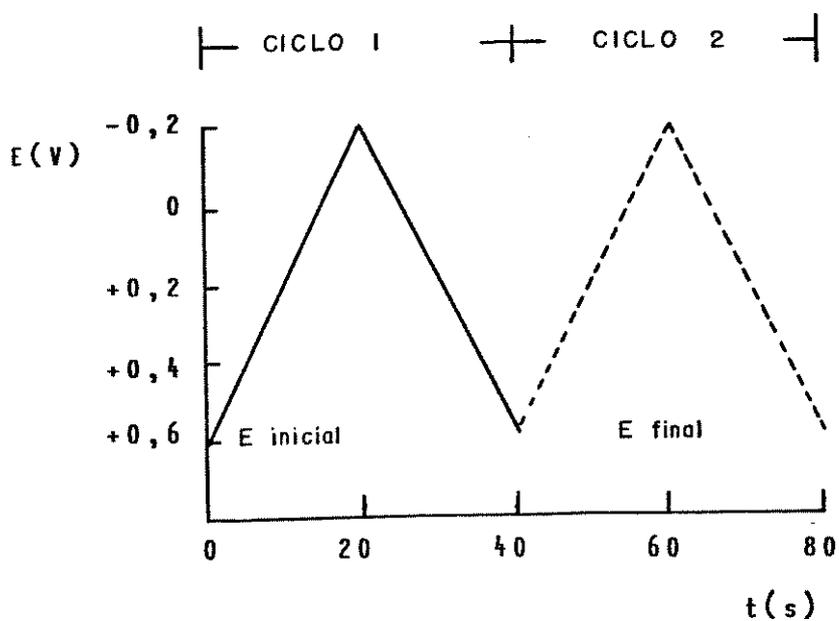


Figura III.1. Sinal típico para voltametria cíclica - uma onda de potencial de forma triangular entre 0,6 e -0,2V vs SCE.

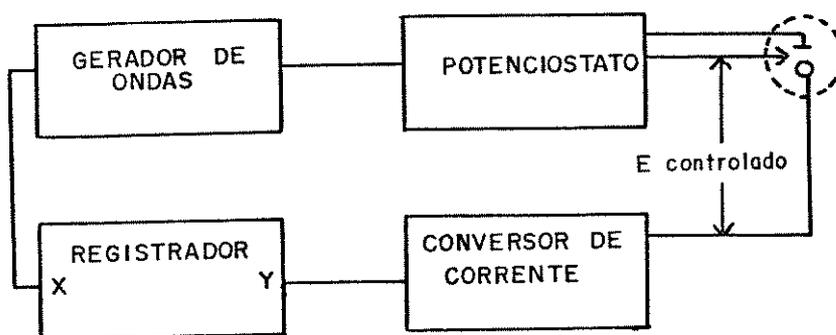


Figura III.2. Instrumentação para voltametria cíclica.
Designação dos eletrodos: o-trabalho; +auxiliar; +referência

Usualmente uma célula eletroquímica se constitui de um recipiente de vidro com uma tampa que tem orifícios para os eletrodos e nitrogênio. O eletrodo de referência é tipicamente um eletrodo de calomelanos saturado (SCE) ou Ag/AgCl. O eletrodo auxiliar é um fio de platina colocado diretamente na solução. Uma grande variedade de eletrodos de trabalho tem sido usado na voltametria. Para estudos de redução, mercúrio é usado como eletrodo de trabalho, na forma de eletrodo gotejante ou eletrodo de gota pendente, e ainda na forma de uma camada depositada num substrato como grafite formando um filme de mercúrio. Uma vantagem significativa do mercúrio é ter um bom intervalo de potencial negativo. Eletrodos sólidos como platina, ouro e carbono vítreo são comumente usados nas medidas anódicas acima de + 0,4V versus Ag/AgCl.

A figura III.3. mostra um voltamograma cíclico, onde o potencial desloca-se para o lado negativo e a corrente origina um pico e decai de maneira regular. Quando a direção é invertida, a forma reduzida é oxidada voltando ao material original de partida e a corrente do processo inverso é registrada.

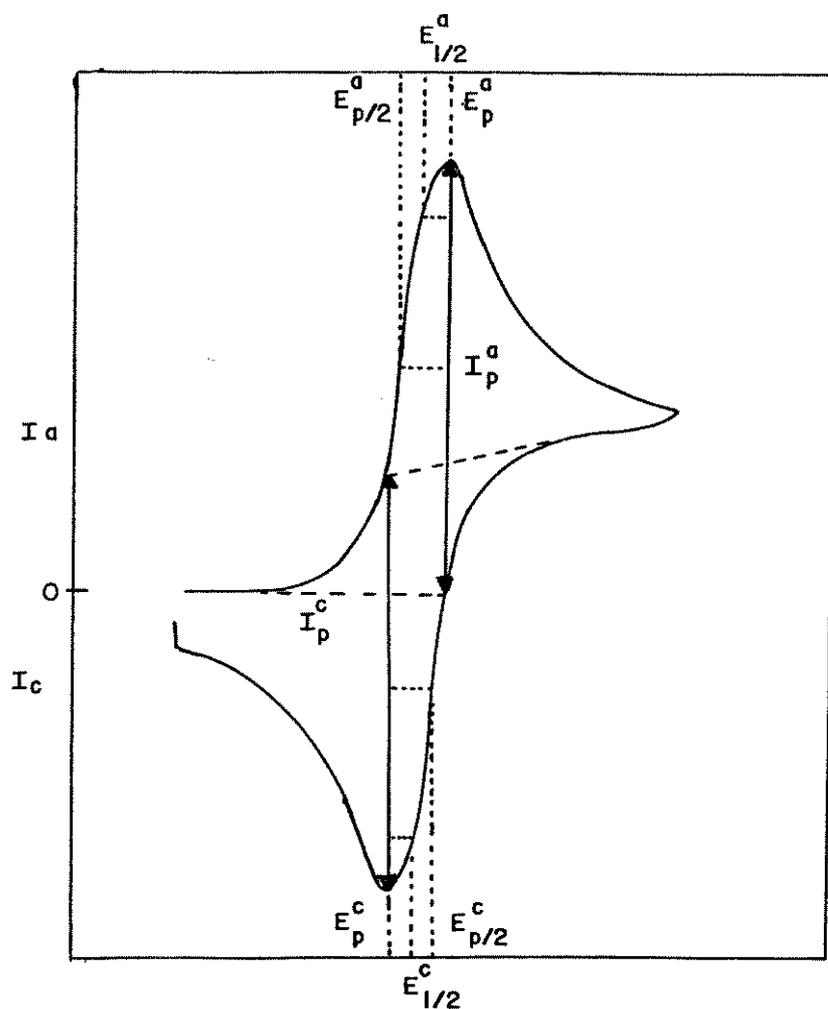


Figura III.3. Voltamograma cíclico para transferência de carga reversível;
 E_p^a : potencial de pico anódico;
 E_p^c : potencial de pico catódico;
 $E_{1/2}$: potencial de meia onda;
 $E_{p/2}$: potencial na meia altura de pico; I_p : corrente de pico.

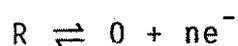
III.3.1.2. Processos de Eletrodos

III.3.1.2.1. Reações com Transferência de carga

Como a solução não é agitada durante a voltametria, o único processo de transporte pelo qual a espécie eletroativa atinge a superfície do eletrodo é a difusão. Desse modo, a corrente na interface eletrodo-solução deve-se a reação de transferência de carga eletrodo-espécie eletroativa, e se a difusão se limitar à direção normal da superfície do eletrodo o tratamento matemático será simplificado.

A velocidade do processo global do eletrodo é sempre determinada pela etapa mais lenta da reação. Com isso os processos de eletrodo se classificam em reversíveis, irreversíveis e quase-reversíveis, tendo como etapa determinante da velocidade do processo global a difusão da espécie eletroativa, a reação de transferência de cargas ou ambas.

a) Nos processos chamados reversíveis, a velocidade de transferência é tão alta ($k^0 > 10^{-1} \text{ cm.s}^{-1}$) que um equilíbrio dinâmico é estabelecido. A corrente como as medidas de fluxo de carga na superfície do eletrodo são influenciadas somente pelo transporte de massa ou seja, por controle difusional. A equação que representa a reação de oxidação da espécie reduzida R pode ser escrita como:



A descrição matemática do voltamograma cíclico é dado pela equação:

$$I = nFAC_R^0(\pi D_R a)^{\frac{1}{2}} \chi(at) \quad (8)$$

onde $a = \frac{nFv}{RT}$, com $v =$ velocidade de varredura ($V s^{-1}$);

$\chi(at)$ = a função corrente;

n = número de elétrons transferido na reação do eletrodo;

F = a constante de faraday;

A = a área do eletrodo (cm^2);

C_R = a concentração inicial da espécie reduzida ($mol cm^{-3}$)

D_R = o coeficiente de difusão dessa espécie ($cm^2 s^{-1}$).

Os estudos mais detalhados para este sistema são os de Nicholson e Shain (87), que tabelaram valores teóricos para a função corrente $\pi^{\frac{1}{2}} \chi(at)$ em função de $(E-E_{\frac{1}{2}})n.A$ função $\pi^{\frac{1}{2}} \chi(at)$ e os parâmetros experimentais permitam construir curvas de voltamogramas cíclicos pela equação abaixo:

$$I = nFAC_A^*(D_A a)^{\frac{1}{2}} \pi \chi(at) \quad (9)$$

onde $at = \frac{nFvt}{RT} = \frac{nF}{RT} (E_{(t)} - E_{(i)})$ e C_A^* = concentração do substrato no eletrodo

Para um processo anódico o potencial de pico anódico é dado por:

$$E_{pa} = E_{\frac{1}{2}} + (28,5/n)mV \text{ à } 25^\circ C \quad (10)$$

Em sistemas reversíveis há dependência da altura de pico e o quadrado da velocidade de varredura descrita pela equação de Randles-Sevcik(88):

$$I_p = (2,69 \times 10^{-5}) n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \text{ à } 25^\circ\text{C} \quad (11)$$

onde I_p = a corrente de pico em A.

A corrente de pico é diretamente proporcional a concentração, sendo essa relação particularmente importante nas aplicações analíticas e estudos de mecanismos de eletrodo.

Num sistema reversível, se a varredura é invertida após o aparecimento de um pico na varredura inicial na redução, um pico anódico é observado para reação inversa. A relação da altura da onda anódica e da onda catódica é igual a um e independente da velocidade de varredura. Este resultado pode ser usado como critério da identificação para uma reação reversível de transferência de carga controlada por difusão. Uma propriedade adicional é que no estado estacionário a separação dos picos anódico e catódico é de $(0,057/n) V$, e independente da velocidade de varredura. Nos trabalhos clássicos de Nicholson e Shain (89) sobre a teoria da voltametria cíclica em eletrodos estacionários eles concluem que a posição do pico na varredura de volta pode estar deslocado de +5mV dependendo da modificação do potencial de inversão de varredura E_λ . Neste trabalho há indicações que o ponto médio entre os picos é uma estimativa do $E_{1/2}$.

b) No processo de eletrodo quase-reversível a corrente é controlada por difusão do reagente à superfície do eletrodo e pela cinética de transferência de carga.

A constante de velocidade de transferência de carga, k^0 , pode ser calculada no potencial formal do eletrodo, empregando a equação obtida por Nicholson (89):

$$\Psi = \frac{\gamma(1-\alpha)k^0}{(\pi a D_R)^{\frac{1}{2}}} \quad (12)$$

onde: γ = a razão dos coeficientes de difusão das espécies reduzida e oxidada;

α = o coeficiente de transferência de carga;

e os demais parâmetros já conhecidos exceto Ψ . O parâmetro Ψ contém k^0 e α . Nicholson mostra que para $\Psi > 7$ a solução de X (at) é igual ao processo de eletrodo reversível e para $\Psi < 0,001$ é igual ao processo de transferência de carga irreversível. Na região entre esses valores de Ψ o mecanismo é descrito com quase-reversível. Observou-se que para pequenos valores de velocidades de varredura do potencial o comportamento se aproxima de reversível e para velocidades altas se aproxima de irreversível.

Neste mecanismo verifica-se um deslocamento do E_p com o aumento da velocidade, a variação de potencial de pico anódico e pico catódico aproxima-se de $0,060/n$ a baixos valores de velocidade, a função $I_p v^{\frac{1}{2}}$ é quase independente da velocidade de varredura de potencial e a razão entre as correntes de pico é igual a unidade se α for 0,5.

c) Nos processos irreversíveis ($k^0 < 10^{-5} \text{ cm.s}^{-1}$) a transferência de carga no eletrodo é extremamente lenta,



e somente uma das reações heterogêneas catódica e anódica tem sua velocidade determinada.

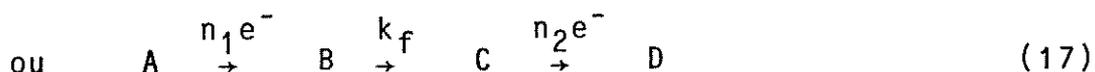
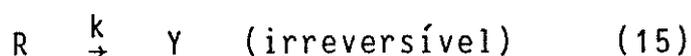
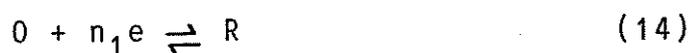
Delahay (90), Matsuda e Ayade (91) e Nicholson Shain (87) estudaram o comportamento desses sistemas, sendo

que os últimos encontraram uma solução melhor que permite calcular a corrente como uma função do tempo, para qualquer potencial, idêntico aos casos reversíveis. A corrente de pico é proporcional a raiz quadrada da velocidade de varredura como num sistema reversível, no entanto na reação irreversível o potencial de pico é também dependente da velocidade de varredura. Essa dependência pode ser um critério para diferenciar os processos reversível e irreversível. Finalmente um sistema irreversível não resulta uma onda catódica quando a varredura é invertida num processo de oxidação.

III.3.1.2.2. Reações de transferência de carga com reação química acoplada

Reações de transferência de carga acoplada com etapas de quebra ou formação de ligações são bastante frequentes. A técnica da voltametria cíclica é adequada para caracterização qualitativa e quantitativa de reações químicas precedidas ou seguidas por reações de transferência de carga (87,92,93), e é capaz de fornecer resultados que permitem distinguir os possíveis tipos de mecanismos de reações química-eletroquímicas acopladas. Entre estes mecanismos está o do tipo ECE sobre o qual faremos alguns comentários.

O mecanismo ECE apresenta duas reações de transferência de carga intercaladas por uma reação química. Restringindo-se as discussões de Nicholson e Shain (94), o mecanismo é descrito como:



no qual a reação química acoplada é irreversível, mas a reação de transferência de carga pode ser reversível (R) ou irreversível (I). Portanto há várias possibilidades de combinações de acordo com a natureza cinética das duas reações de transferência de carga (R-R, R-I, I-R, I-I), e o tratamento dos dados torna-se bastante complexo.

As duas ondas catódicas podem ocorrer no mesmo potencial, ou então em potenciais diferentes de acordo com a facilidade de redução de O e de Y, conseqüentemente será observado uma única onda, ou então duas. Caso Y se reduza mais facilmente que O, a segunda onda catódica será observada somente na voltametria cíclica repetitiva. O número de elétrons envolvidas em cada etapa pode ser diferente.

Quando a etapa química é de primeira ou pseudo-primeira ordem e irreversível, as condições limites para o mecanismo ECE são:

$$\partial C_A / \partial t = D(\partial^2 C_A / \partial x^2) \quad (18)$$

$$\partial C_B / \partial t = D(\partial^2 C_B / \partial x^2) - k_f C_B \quad (19)$$

$$\partial C_C / \partial t = D(\partial^2 C_C / \partial x^2) + k_f C_B \quad (20)$$

$$\partial C_D / \partial t = D(\partial^2 C_D / \partial x^2) \quad (21)$$

$$\begin{aligned}
 t = 0, x \geq 0: \quad C_A &= C_A^* ; \\
 C_B &= C_B^* ; C_C = C_C^* ; C_D = C_D^* \\
 C_B; C_C; C_D &\approx 0
 \end{aligned} \tag{22}$$

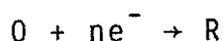
$$t \geq 0, x \rightarrow \infty: C_A \rightarrow C_A^* ; C_B, C_C, C_D \rightarrow 0 \tag{23}$$

$$\begin{aligned}
 t > 0, x = 0: \quad D(\partial C_A / \partial x) &= -D(\partial C_B / \partial x) \\
 D(\partial C_C / \partial x) &= -D(\partial C_D / \partial x)
 \end{aligned} \tag{24}$$

$$t > 0, x = 0: C_A, C_B, C_C, C_D = f(E, t) \tag{25}$$

sendo C_A, C_B, C_C e C_D as concentrações das substâncias A, B, C e D, x é a distância ao eletrodo, t é o tempo, C_A^*, C_B^*, C_C^* e C_D^* são as concentrações no seio da solução das respectivas substâncias e D é o coeficiente de difusão, a função $f(E, t)$ para o eletrodo estacionário é uma variação da onda triangular para o potencial do eletrodo plano.

Em termos gerais, a equação (25) para cada etapa de transferência de carga pode ser definida em termos da equação de Nernst se a transferência de carga é irreversível:



$$t > 0, x = 0$$

$$C_O / C_R = \exp(nF/RT)(E - E^0) \tag{26}$$

ou pela equação de Eyring se a transferência é irreversível:

$$t > 0, x = 0$$

$$D(\partial C_O/\partial x) = f_O(t) = kC_D = k^0 C_O \exp(-\alpha_n a F/RT)(E - E^0) \quad (27)$$

sendo: E o potencial do eletrodo; E^0 o potencial de equilíbrio; k a constante de velocidade para a transferência de carga irreversível; k^0 a constante de velocidade no potencial de equilíbrio e os outros termos têm significado usual.

A forma final da equação (25) para cada um dos quatro principais tipos de mecanismos ECE são apresentados na tabela 1 do trabalho de Nicholson e Shain (94), e em cada caso o problema é definido em termos de número de elétrons envolvido na primeira e segunda transferência de carga.

A função corrente geral para o mecanismo ECE é dada por:

$$I = n_1 F A f_A(t) + n_2 F A f_C(t) \quad (28)$$

$$\text{onde: } f_A(t) = D(\partial C_A/\partial x)_{x=0} \quad (29)$$

$$f_C(t) = D(\partial C_C/\partial x)_{x=0} \quad (30)$$

As equações integrais definidas na tabela I de (94) estabelecem as funções $\chi(at)$ e $\Phi(at)$ que são relativas aos fluxos das substâncias A e C:

$$f_A(t) = C_A^* \sqrt{\pi D a} \chi(at) \quad (31)$$

$$f_C(t) = C_A^* \sqrt{\pi D a} \Phi(at) \quad (32), \text{ e}$$

a corrente é dada por:

$$I = n_1 F A \sqrt{\pi D a} C_A^* \chi(at) + n_2 F A \sqrt{\pi D a} C_A^* \Phi(at) \quad (33)$$

A velocidade da reação química tem influência no tratamento do mecanismo ECE. Quando a reação química for lenta, o comportamento do sistema pode ser interpretado como um simples mecanismo de transferência de carga reversível a alta velocidade de varredura de potencial. A razão entre as correntes de pico anódico e catódico diminui afastando-se da unidade e varia bastante com a velocidade de varredura de potencial.

O mecanismo ECE do tipo R-R apresenta algumas características próprias em função do método eletroquímico utilizado para estudá-lo, do número de elétrons envolvidos e ΔE^0 (definido como variação do potencial de equilíbrio).

Num polarograma de eletrodo estacionário obtido pelo método de onda triangular, a parte anódica do polarograma difere muito da parte catódica desde que os dois picos sejam observados somente para valores de k_f/a intermediários. Para valores de k_f/a pequenos ($<0,1$) o pico observado corresponde quase totalmente a oxidação de B em A sendo limitada somente pela conversão de B em C. Para valores elevados de k_f/a , o pico anódico corresponde quase totalmente a oxidação de D em C. As mudanças nos dois picos anódicos são muito sensíveis ao parâmetro cinético k_f/a , mas a razão das alturas dos dois picos é função da varredura de potencial. Não é fácil obter dados quantitativos de determinação da constante de velocidade através do comportamento anódico.

O número de elétrons envolvidos nas etapas de transferência de carga afetam os cálculos referentes a esse

tipo de mecanismo de modo distinto. O número de elétrons estão envolvidos nas funções correntes que fazem parte das equações integrais relacionadas na tabela I de (94). A corrente para o caso R-R é dada por:

$$I = n_1 F A \sqrt{\pi D a_1} C_A^* X(at) + n_2 F A \sqrt{\pi D a_2} C_A^* \Phi'(at) \quad (34)$$

onde: $a_1 = n_1 F v / RT$

$a_2 = n_2 F v / RT$ e

$\Phi'(at) = \sqrt{n_1/n_2} \Phi(at)$

Para diferentes valores de n_2/n_1 , a função $\Phi'(at)$ varia e a forma da segunda onda mostra dependência da relação n_2/n_1 como também do parâmetro cinético k_f/a . Quando o valor de k_f/a é grande, a segunda onda apresenta características da etapa reversível de redução sem complicações cinéticas. Para valores pequenos de k_f/a no entanto, a segunda onda não sofre influências da razão n_2/n_1 . Para valores muito pequenos de k_f/a , a segunda onda é diretamente proporcional ao número de elétrons, ou melhor a $n_2^{3/2}$. Variação da altura e na forma da onda são observadas em função de n_2/n_1 .

Os valores de $\Phi(at)$ são também função da separação das ondas e dependem do valor exato de ΔE^0 . Para valores elevados de k_f/a as características da segunda onda podem aproximar-se as de uma reação reversível, e nestas circunstâncias o fluxo da substância C é independente da separação dos picos, a corrente total do pico da segunda onda mostra um decréscimo normal resultante de decaimento da linha base. Para valores pequenos de k_f/a a separação entre as duas

ondas é grande, o tempo é maior para produzir C na reação química antes do potencial de redução ser atingido. Como consequência a corrente de pico relativa ao fluxo de C aumenta com a separação das ondas, mas o efeito é pequeno. Quando ΔE^0 é menor que -180mV ocorre sobreposição das duas ondas, e para alguns valores de k_f/a , somente uma onda é observada no polarograma.

Para o método de onda triangular, observa-se que valores de k_f/a muito acima de 0,3 implica na contribuição anódica para a primeira transferência de carga ser essencialmente zero e o pico anódico envolve a reação $D \rightarrow C$.

Quando a substância C é mais facilmente reduzida que a substância A, os polarogramas de eletrodo estacionário apresentam-se mais complicados.

III.3.2. Cronoamperometria

As reações eletroquímicas que envolvem a transferência de carga na interface eletrodo/solução fazem parte da classe das reações chamadas processos heterogêneos. A cinética das reações heterogêneas são determinadas por uma sequência de etapas envolvendo transporte de massa através da solução e a transferência de carga. Como estas etapas ocorrem sequencialmente, a velocidade global da reação é igual a velocidade das etapas individuais. Portanto no estado não estacionário ou nas condições de transiente as velocidades dos processos individuais são dependentes do tempo, e a análise da dependência do tempo forma as bases das técnicas de transiente eletroquímico.

O efeito que uma perturbação devida a um salto de potencial causa a um sistema eletroquímico pode ser analisada pela segunda lei de Fick de difusão. Dois parâmetros podem ser observados:

a) a corrente em função do tempo (cronoamperometria);

b) a carga em função do tempo (cronocoulometria).

A cronoamperometria com salto de potencial tem um tratamento matemático relativamente simples.

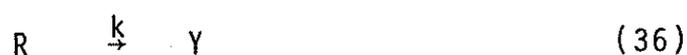
Para executar o experimento necessita-se a mesma aparelhagem usada para a voltametria cíclica, onde pode-se controlar o salto de potencial. A corrente em função do tempo deve ser registrada num registrador de resposta rápida ou num osciloscópio. Nos experimentos onde a resposta ocorre em frações de segundos é conveniente usar um osciloscópio para captar as curvas corrente/tempo.

Para cada tipo de mecanismo da reação eletroquímica existe um tratamento matemático. Nesta breve discussão veremos a análise que pode ser feita para o mecanismo ECE.

O mecanismo ECE representa uma classe de reações química/eletroquímica acopladas, que geralmente têm mais de um elétron transferido, mas devido a reação química ser muito rápida, poucos casos de mecanismo ECE são confirmados. As técnicas geralmente usadas para explorar este tipo de mecanismo são polarografia (95,96) e cronoamperometria (97).

Alberts e Shain (98) estenderam o tratamento polarográfico original de Koutecky desse mecanismo para exa-

minar os efeitos da reação química acoplada através do comportamento corrente/tempo quando se aplica um salto de potencial. Se a reação de transferência de carga é controlada por difusão e a reação química é irreversível, com a constante de velocidade k , o mecanismo pode ser descrito como:



sendo $[C_O(x=0) = C_Y(x=0) = 0 \text{ para } t > 0]$ e os coeficientes de difusão $D_O = D_R = D_Y = D$, implica nas equações de difusão:

$$\partial C_O / \partial t = D(\partial^2 C_O / \partial x^2) \quad (38)$$

$$\partial C_R / \partial t = D(\partial^2 C_R / \partial x^2) - k C_R \quad (39)$$

$$\partial C_Y / \partial t = D(\partial^2 C_Y / \partial x^2) + k C_R \quad (40)$$

A corrente total como já visto anteriormente é dada pela soma das contribuições das duas reações de transferência de carga:

$$I = n_1 FAD(\partial C_O / \partial x)_{x=0} + n_2 FAD(\partial C_Y / \partial x)_{x=0} \quad (41)$$

Fazendo-se as considerações descritas em (88,92) a equação da corrente para a oxidação de uma espécie R pode ser escrita como:

$$I = FAC_R^* D_R^{\frac{1}{2}} \{n_1 + n_2 |1 - \exp(-kt)|\} \pi^{-\frac{1}{2}} t^{-\frac{1}{2}} \quad (42)$$

sendo: I = corrente (A);

F = constante de faraday;

C_R^* = concentração do complexo no seio da solução
(mol cm⁻³);

D_R = coeficiente de difusão (cm² s⁻¹);

n_1 e n_2 = número de elétrons das duas etapas de
transferência de carga;

k = constante de velocidade de decomposição do com-
plexo na sua forma oxidada (s⁻¹);

t = tempo de eletrolise

e definimos n_{app} como sendo o número de elétrons envolvido numa reação equivalente de simples transferência de carga controlada por difusão:

$$n_{app} = n_1 + n_2(1 - e^{-kt}) \quad (43)$$

Através da equação(42) temos que para tempos longos o segundo termo entre colchetes é negligenciável e um gráfico da função corrente $I/FAC_R^* D_R^{\frac{1}{2}}$ contra $t^{-\frac{1}{2}}$ é linear com inclinação igual a $(n_1 + n_2)/\pi^{\frac{1}{2}}$. Para tempos curtos $n_2 \exp(-kt) \rightarrow n_2$ e um gráfico da função corrente contra $t^{-\frac{1}{2}}$ é linear com coeficiente angular igual a $n_1/\pi^{\frac{1}{2}}$.

A figura III.4 (92) representa esses dois casos limites onde a função corrente dada pela equação (42) é colocada contra uma função do inverso da raiz quadrada do tempo.

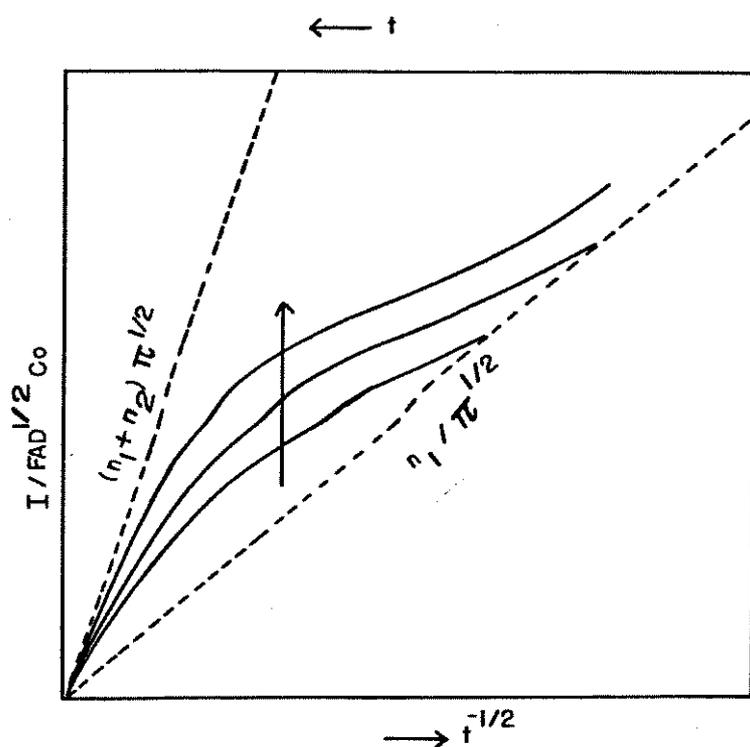


Figura III.4. Variação da função corrente $I/FAD^{1/2}C_R$ em função de $t^{-1/2}$ para mecanismo ECE com uma reação química irreversível. A seta indica o aumento do valor de k .

O tempo no qual a curva se desloca de um limite para o outro é dependente do valor da constante de velocidade k . O valor numérico desse parâmetro pode ser gerado usando-se a equação (42) e os resultados experimentais que estejam entre os dois limites de tempo.

III.3.3. Coulometria a Potencial Controlado (99)

A coulometria reúne métodos que se baseiam em medir a quantidade de eletricidade que passa através de uma célula eletrolítica e que foi consumida por uma espécie em dada reação eletroquímica. É necessário que ocorra apenas uma reação e que a eficiência da corrente em relação a ela seja de 100%.

A quantidade de eletricidade Q expressa em coulombs é calculada integrando-se a corrente I que flui pela célula durante um tempo suficientemente grande o qual permite que a reação considerada tenha ocorrido quantitativamente:

$$Q = \int_0^t I \cdot dt \quad (44)$$

Através da equação (44) pode-se determinar o número total de elétrons envolvidos na reação observada:

$$M = Q \cdot \frac{F.G}{n \cdot 96.463} \quad (45)$$

sendo: M = a massa da substância analisada que foi quantitativamente reduzida ou oxidada;
 Q = o número de coulombs consumido na reação;
 $F.G$ = a fórmula grama da espécie analisada;
 n = o número de elétrons envolvidos na reação;
 96.463 = o faraday expresso em coulombs.

Os fundamentos da coulometria a potencial controlado são as Leis de Faraday.

No início da eletrólise há uma certa concentração (c) da espécie que vai reagir, o potencial aplicado tem um certo valor e pela célula passa uma certa corrente I. A medida que o tempo avança a concentração (c) vai diminuindo e conseqüentemente a corrente também. Teoricamente, ao término da eletrólise a concentração e a corrente igualam-se a zero.

III.4. Comportamento Eletroquímico dos Compostos [Fe(bda)(CO)₂L]

Mecanismos de processos do eletrodo

A oxidação eletroquímica dos complexos [Fe(bda)(CO)₂L] foi estudada em meio de dimetilformamida e perclorato de sódio como eletrólito de suporte no processo de oxidação e em meio de dimetilformamida e perclorato de tetraetilamônio como eletrólito de suporte no processo de redução.

III.4.1. Oxidação eletroquímica

A oxidação eletroquímica dos compostos de fórmula geral [Fe(bda)(CO)₂L] foi estudada através da voltametria cíclica, à temperatura de 25°C, visto que diminuindo-se a temperatura até -30°C não ocorre qualquer modificação do comportamento eletroquímico dos compostos.

Os voltamogramas cíclicos dos compostos estudados são muito semelhantes principalmente para $L = CO$, PPh_3 , $P(OPh)_3$, $P(o-Tol)_3$ e PCy_3 , e para $L = P(OMe)_3$, PEt_3 e $P(Oi-Pr)_3$. Por isso será descrito com detalhes os voltamogramas dos derivados $[Fe(bda)(CO)_2P(OPh_3)]$ e $[Fe(bda)(CO)_2PEt_3]$ e ocasionalmente dos outros derivados.

A figura III.5 refere-se ao voltamograma cíclico do branco, uma solução 0,5M de $NaClO_4$ em dmf, no intervalo de -1,3 a +1,0V vs Ag/Ag^+ ($1,0 \times 10^{-2}M$), a temperatura de $25^\circ C$, velocidade de varredura de $0,100Vs^{-1}$ e tendo como eletrodo de trabalho um disco plano de Pt com $0,18 \text{ cm}^2$ de área geométrica. Na figura III.6 são mostrados os voltamogramas cíclicos dos compostos $[Fe(bda)(CO)_2L]$, em solução ($1,0 \times 10^{-3}M$), a temperatura de $25^\circ C$. Os potenciais de oxidação dos compostos estão relacionadas na Tabela III.3.

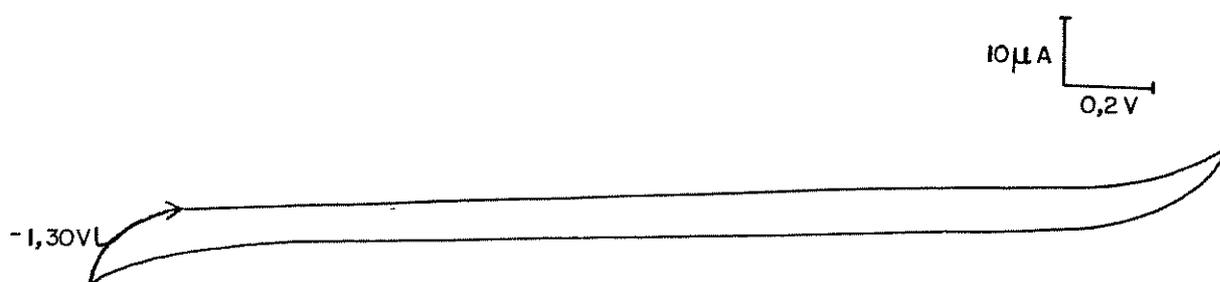


Figura III.5. Voltamograma cíclico de uma solução 0,5M de $NaClO_4$ em dmf. Velocidade de varredura $0,100Vs^{-1}$, temperatura $25^\circ C$. Eletrodos de trabalho: disco plano de platina, e eletrodo de referência Ag/Ag^+ .

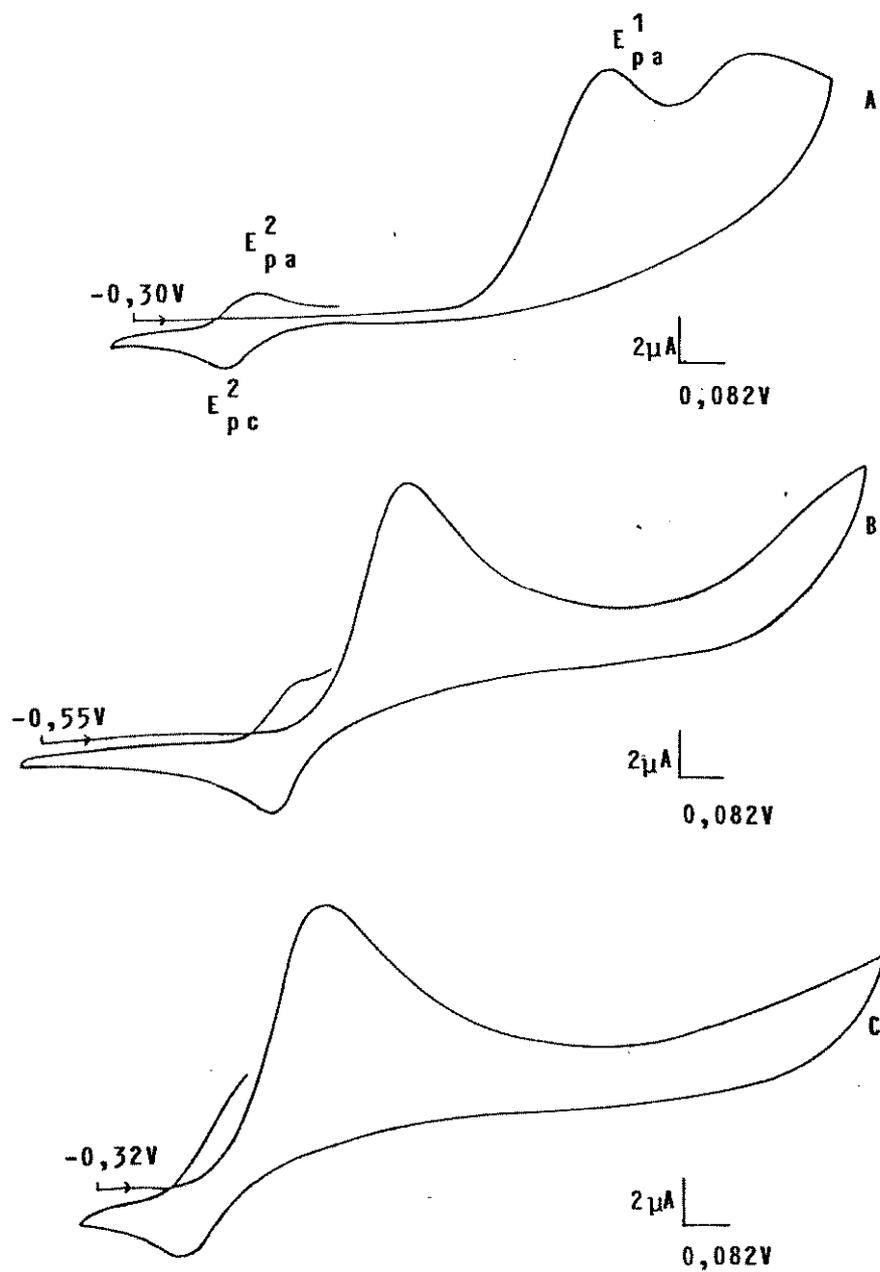
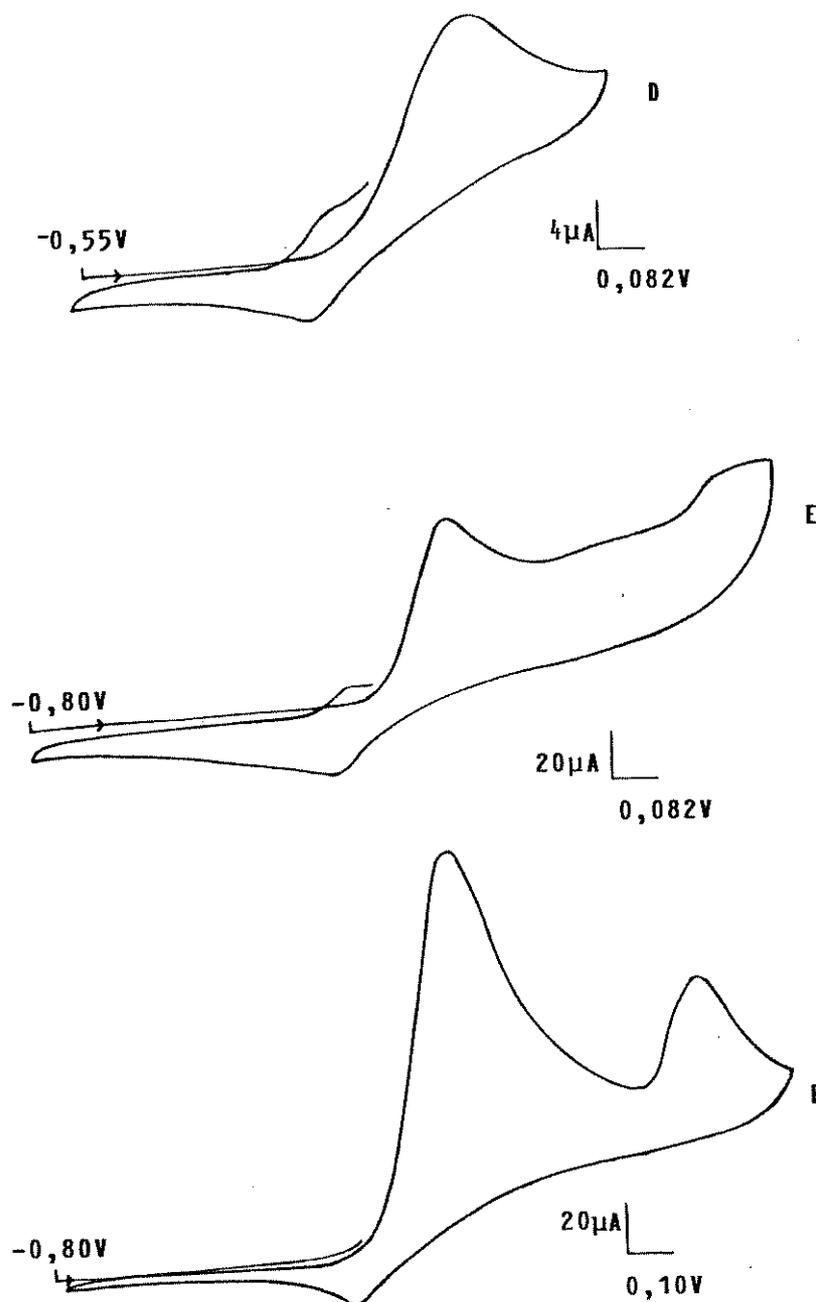
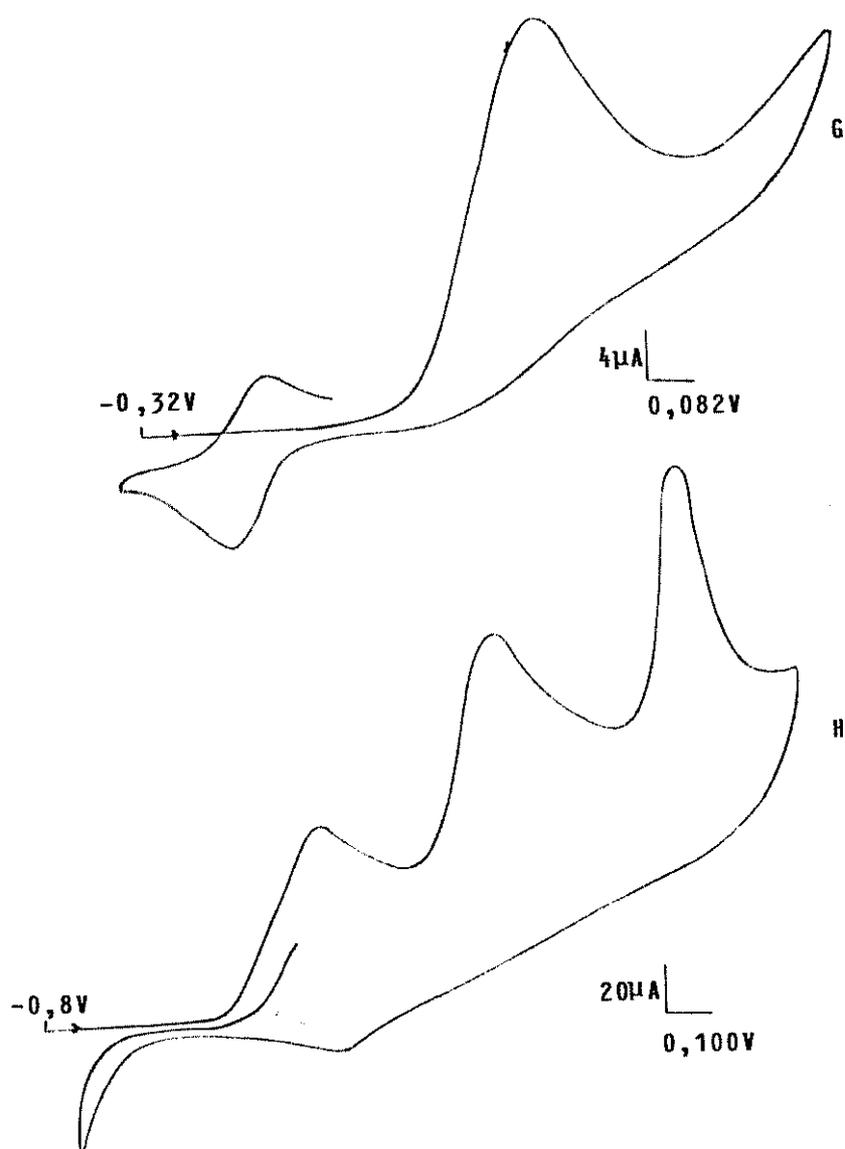


Figura III.6.A,B,C. Voltamograma cíclico de uma solução 0,5M de NaClO_4 em dmf contendo $1,0 \times 10^{-3}\text{M}$ do composto $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{L}]$. Velocidade de varredura de potencial (v) $0,100\text{Vs}^{-1}$ e temperatura 25°C . Eletrodo de trabalho: disco plano de platina, eletrodo de referência Ag/Ag^+ , sendo $\text{A}=[\text{Fe}(\text{bda})\text{CO}_3]$; $\text{B}=[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{PPh}_3]$ e $\text{C}=[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{PEt}_3]$.



Figuras III.6.D,E,F. Voltamograma cíclico de uma solução 0,5M de NaClO_4 em dmf contendo $1,0 \times 10^{-3}\text{M}$ do composto $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{L}]$. Velocidade de varredura de potencial (v) $0,100\text{Vs}^{-1}$ e temperatura 25°C . Eletrodo de trabalho: disco plano de platina, eletrodo de referência Ag/Ag^+ . Sendo
 D = $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{PCy}_3]$;
 E = $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{P}(\text{o-Tol})_3]$
 e F = $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{P}(\text{O}i\text{-Pr})_3]$.



Figuras III.6.G,H. Voltamograma cíclico de uma solução 0,5M de NaClO_4 em dmf contendo $1,0 \times 10^{-3}\text{M}$ do composto $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{L}]$. Velocidade de varredura de potencial (v) $0,100\text{Vs}^{-1}$ e temperatura 25°C . Eletrodo de trabalho: disco plano de platina, eletrodo de referência Ag/Ag^+ . Sendo $\text{G}=[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3]$; $\text{H}=[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{P}(\text{OMe})_3]$.

Tabela III.1. Potencial de oxidação eletroquímica dos compostos $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{L}]$, em dimetilformamida, a várias velocidades de varredura de potencial (v) e a 25°C . Eletrólito de suporte: $0,5\text{M NaClO}_4$. Eletrodo de trabalho: disco plano de platina. Eletrodo de referência: Ag/Ag^+ . Concentração das soluções: $2,0 \times 10^{-3}\text{M}$.

L \ $v/\text{V.s}^{-1}$	$E_{\text{pa}}^1 / \text{V}$					
	0,010	0,025	0,050	0,075	0,100	0,500
CO	—	+0,540	+0,514	+0,534	+0,542	+0,598
PPh ₃	+0,066	+0,078	+0,088	+0,097	+0,106	+0,145
PEt ₃	+0,006	-0,049	-0,034	-0,032	-0,019	—
PCy ₃ ^a	—	+0,117	+0,134	+0,124	+0,152	—
P(o-Tol) ₃ ^b	—	—	+0,101	+0,114	+0,149	+0,175
P(OPh) ₃	+0,289	+0,309	+0,319	+0,310	+0,313	+0,352
P(Oi-Pr) ₃	—	—	+0,133	+0,128	+0,133	+0,165
P(OMe) ₃ ^b	—	+0,130	+0,145	—	+0,180	+0,220

(a) solução de concentração incerta

(b) solução de concentração $1,0 \times 10^{-3}\text{M}$

Tabela III.2. Dados sobre a oxidação eletroquímica dos compostos $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{L}]$ em dimetilformamida, a várias velocidades de varredura de potencial (v) e a 25°C . Eletrólito de suporte: $0,5\text{M NaClO}_4$. Electrodo de trabalho: disco plano de platina. Electrodo de referência: Ag/Ag^+ . Concentração das soluções: $2,0 \times 10^{-3}\text{M}$.

Composto: $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$

v (V s^{-1})	E_{pa}^1 (V)	E_{pc}^2 (V)	E_{pa}^2 (V)	$I_{\text{pc}}/I_{\text{pa}}$	$I_{\text{pa}}v^{-\frac{1}{2}}c^{-1}$ ($\text{A V}^{-\frac{1}{2}} \text{s}^{\frac{1}{2}} \text{mol}^{-1}$)
0,025	+0,540	-0,146	-0,096	0,9	0,55
0,050	+0,514	-0,158	-0,097	1,2	0,44
0,075	+0,534	-	-	1,0	0,39
0,100	+0,542	-	-	1,1	0,49
0,500	+0,598	-	-	1,1	0,38

Composto: $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{PPh}_3]$

v (V s^{-1})	E_{pa}^1 (V)	E_{pc}^2 (V)	E_{pa}^2 (V)	$I_{\text{pc}}/I_{\text{pa}}$	$I_{\text{pa}}v^{-\frac{1}{2}}c^{-1}$ ($\text{A V}^{-\frac{1}{2}} \text{s}^{\frac{1}{2}} \text{mol}^{-1}$)
0,010	+0,066	-0,151	-0,118	0,9	0,50
0,025	+0,078	-0,157	-0,110	1,0	0,48
0,050	+0,088	-0,154	-0,099	1,0	0,48
0,075	+0,097	-0,157	-0,099	1,1	0,48
0,100	+0,104	-0,160	-0,111	1,0	0,44
0,500	+0,145	-0,166	-0,097	1,2	0,40

continua

continuaçao

Composto: $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{PEt}_3]$

v (V s^{-1})	E_{pa}^1 (V)	E_{pc}^2 (V)	E_{pa}^2 (V)	$I_{\text{pc}}/I_{\text{pa}}$	$I_{\text{pa}}v^{-\frac{1}{2}}c^{-1}$ ($\text{A V}^{-\frac{1}{2}} \text{s}^{\frac{1}{2}} \text{L mol}^{-1}$)
0,010	+0,006	-	-	-	0,37
0,025	-0,049	-	-	-	0,32
0,050	-0,034	-	-	-	0,35
0,075	-0,032	-	-	-	0,33
0,100	-0,019	-	-	-	0,34

Composto: $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{PCy}_3]$

v (V s^{-1})	E_{pa}^1 (V)	E_{pc}^2 (V)	E_{pa}^2 (V)	$I_{\text{pc}}/I_{\text{pa}}$	$I_{\text{pa}}v^{-\frac{1}{2}}c^{-1}$ ($\text{A V}^{-\frac{1}{2}} \text{s}^{\frac{1}{2}} \text{L mol}^{-1}$)
0,025	+0,117	-0,163	-	-	-
0,050	+0,134	-0,154	-	-	-
0,075	+0,124	-0,167	-	-	-
0,100	+0,126	-0,163	-	-	-
0,500	+0,175	-0,156	-	-	-

continua

continuação

Composto: $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{P}(\text{o-Tol})_3]$

ν (V s^{-1})	E_{pa}^1 (V)	E_{pc}^2 (V)	E_{pa}^2 (V)	$I_{\text{pc}}/I_{\text{pa}}$	$I_{\text{pa}}\nu^{-\frac{1}{2}}c^{-1}$ ($\text{A V}^{-\frac{1}{2}} \text{s}^{\frac{1}{2}} \text{L mol}^{-1}$)
0,050	+0,101	-0,121	-0,086	0,9	0,13
0,075	+0,114	-0,111	-0,079	0,8	0,23
0,100	+0,149	-0,122	-0,088	0,8	0,11
0,500	+0,175	-0,121	-0,074	0,8	0,08

Composto: $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3]$

ν (V s^{-1})	E_{pa}^1 (V)	E_{pc}^2 (V)	E_{pa}^2 (V)	$I_{\text{pc}}/I_{\text{pa}}$	$I_{\text{pa}}\nu^{-\frac{1}{2}}c^{-1}$ ($\text{A V}^{-\frac{1}{2}} \text{s}^{\frac{1}{2}} \text{L mol}^{-1}$)
0,010	+0,289	-0,120	-0,064	0,9	0,39
0,025	+0,309	-0,122	-0,068	1,0	0,37
0,050	+0,319	-0,127	-0,071	1,3	0,37
0,075	+0,310	-0,128	-0,076	1,1	0,35
0,100	+0,313	-0,130	-0,072	1,0	0,37
0,500	+0,352	-0,148	-0,081	1,1	0,34

continua

continuação

Composto: $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{P}(\text{O}i\text{-Pr})_3]$

ν (V s^{-1})	E_{pa}^1 (V)	E_{pc}^2 (V)	E_{pa}^2 (V)	$I_{\text{pc}}/I_{\text{pa}}$	$I_{\text{pa}}\nu^{-1}c^{-1}$ ($\text{A V}^{-\frac{1}{2}} \text{s}^{\frac{1}{2}} \text{L mol}^{-1}$)
0,050	+0,133	-0,113	-	-	0,77
0,075	+0,128	-0,111	-	-	0,48
0,100	+0,133	-0,111	-	-	0,63
0,500	+0,165	-0,134	-	-	0,51

Composto: $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{P}(\text{OMe})_3]^*$

ν (V s^{-1})	E_{pa}^1 (V)	E_{pc}^2 (V)	E_{pa}^2 (V)	$I_{\text{pc}}/I_{\text{pa}}$	$I_{\text{pa}}\nu^{-1}c^{-1}$ ($\text{A V}^{-\frac{1}{2}} \text{s}^{\frac{1}{2}} \text{L mol}^{-1}$)
0,025	+0,130	-	-	-	-
0,050	+0,145	-	-	-	-
0,100	+0,170	-	-	-	-
0,500	+0,220	-	-	-	-

* composto na forma de óleo

Analisando o voltamograma cíclico do complexo $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3]$ (figura III.7), obtido sobre eletrodo de Pt no intervalo de $-0,7\text{V}$ à $+0,65\text{V}$, observou-se na varredura anódica um primeiro pico anódico (1a) em $+0,39\text{V}$ e na varredura catódica um pico catódico (2c) em $-0,15\text{V}$. Somente na varredura repetitiva aparece o segundo pico anódico (2a) em torno de $-0,09\text{V}$ e a separação entre os picos 2a e 2c é de aproximadamente $0,060\text{V}$. Quando a varredura de potencial é invertida antes de atingir o potencial de oxidação do composto os picos 2a e 2c não são observados, como pode ser visto na figura III.7A, isso implica que as espécies responsáveis pelo par de picos 2a-2c estão diretamente relacionados com os produtos da decomposição da forma oxidada do composto no primeiro potencial de pico anódico (E_{pa}^1).

Observou-se que a razão entre as correntes do par de picos 2a-2c é aproximadamente igual a unidade independente da velocidade de varredura de potencial, v , como pode ser visto na tabela III.2. Esse parâmetro caracteriza uma reação reversível de transferência de carga controlada por difusão, e a separação entre os picos 2a-2c de $0,060\text{V}$ pode indicar que deve haver um elétron envolvido nessa reação. Esse par de picos existe na varredura repetitiva independente da velocidade de varredura e da temperatura; mesmo a 1000Vs^{-1} e -50°C o par 2a-2c exibe as mesmas características acima descritas, enquanto que nestas condições observou-se um pico catódico mal definido, correspondente ao pico 1a, sendo a razão de corrente de picos $1c/1a < 0,2$. A ausência do pico catódico 1c nas condições da maior parte dos experimentos, deve-se a uma reação química acoplada ao processo de oxidação do composto $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3]$.

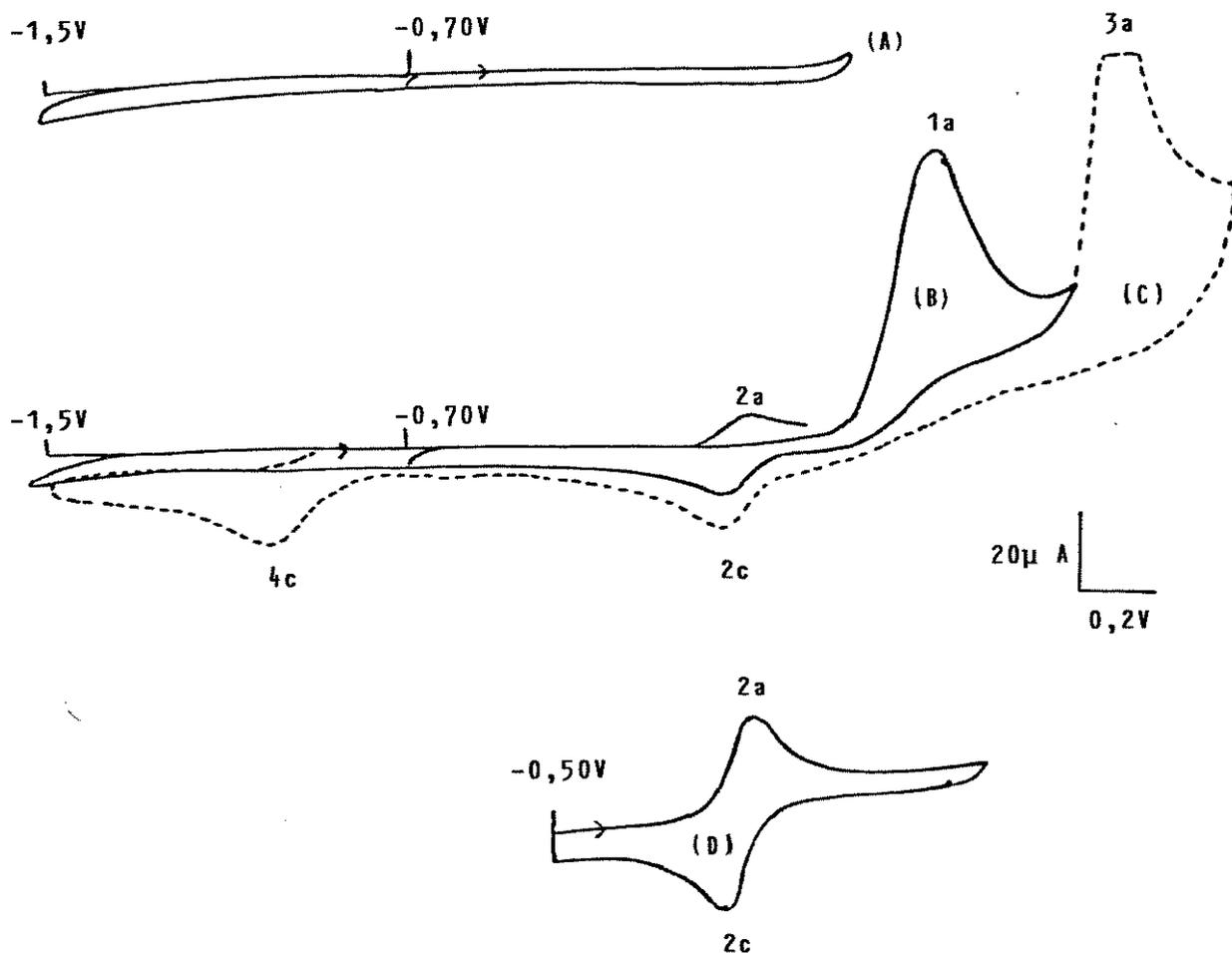


Figura III.7. A = Voltamograma cíclico de uma solução 0,5M de NaClO₄ em dmf a velocidade de varredura de potencial (v) 0,100Vs⁻¹ e temperatura de 25°C, sobre eletrodo de platina e vs Ag/Ag⁺.

B e C = Voltamograma cíclico de (A) contendo 2,0 x 10⁻³M de [Fe(bda)(CO)₂P(OPh)₃].

D = Voltamograma cíclico de (B) após coulometria a potencial controlado (E_{pa}¹):

Quando o intervalo de varredura de potencial para obtenção do voltamograma cíclico do $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3]$ é ampliado de $-1,5$ à $+0,65\text{V}$ vs Ag/Ag^+ , observa-se os mesmos picos 1a, 2a e 2c já descritos e que são vistos na fig. III.7.B. Porém, quando o voltamograma é obtido entre $-1,5\text{V}$ e $+0,95\text{V}$ vs Ag/Ag^+ são observados outros picos, um anódico (3a) próximo de $+0,70\text{V}$ e um catódico em $-1,10\text{V}$ vs Ag/Ag^+ (figura III.7C).

Os voltamogramas cíclicos dos compostos $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{L}]$ com $\text{L} = \text{PEt}_3$, $\text{P}(\text{OMe})_3$ e $\text{P}(\text{Oi-Pr})_3$ diferem do voltamograma descrito anteriormente quanto a ausência da segunda onda anódica que aparece na varredura repetitiva (fig. III.6.C,F,H). Observando-se estes voltamogramas verificou-se que os potenciais de pico anódico (1a) e de pico catódico (2c) estão bastante próximos quando comparados aos mesmos picos no voltamograma do $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3]$, portanto é possível propor que o pico 2a deve estar incorporado ao pico 1a na varredura repetitiva. Quando a varredura de potencial é interrompida antes de atingirmos o potencial de oxidação dos compostos também não é observado o pico 2c, indicando que o processo global de eletrodo deve ser exatamente o mesmo para todos os compostos $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{L}]$ e podemos assumir para todos os compostos as mesmas considerações feitas para o composto $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3]$, embora com n diferentes.

Os voltamogramas do composto $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3]$ nas várias velocidades de varredura de potencial são mostrados na figura III.8 e evidenciam que o potencial de oxidação do composto (pico 1a) é deslocado para potenciais de pico mais positivos com o aumento da velocidade de varredura, v , e a intensidade da corrente do pico 1a cresce com o aumento

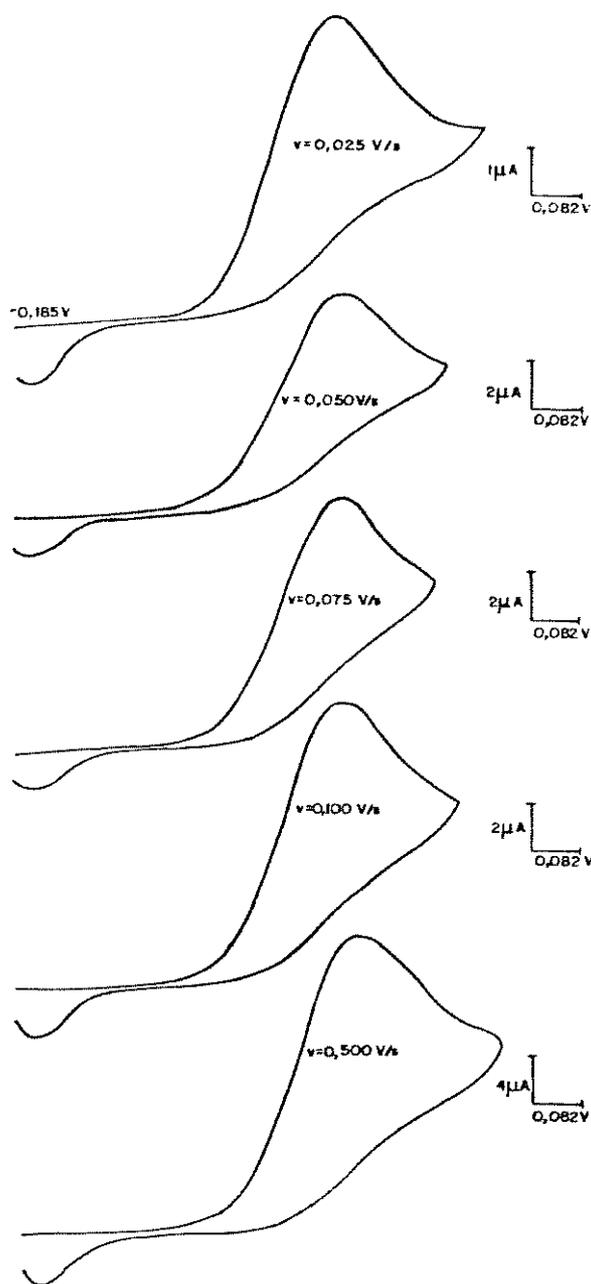


Figura III.8. Voltamograma cíclico da solução NaClO_4 0,5M em dmf, sobre Pt, à várias velocidades de varredura e a 25°C contendo $1,0 \times 10^{-3}\text{M}$ do complexo $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3]$.

da velocidade de varredura de potencial. No entanto o potencial do pico 2c é praticamente independente da velocidade de varredura. Examinando-se a função corrente $I_{pa} v^{-\frac{1}{2}} C_R^{*-1}$ do pico de oxidação do composto temos que ela diminui com o aumento de v , tendendo a um valor constante (Tabela III.2, pg. 72-75). Na Figura III.9 é mostrada a relação $I_{pa} v^{-\frac{1}{2}} C_R^{*-1}$ com $v^{\frac{1}{2}}$, cujos resultados são característicos de um processo de eletrodo do tipo ECE segundo Nicholson e Shain (94). O deslocamento dos potenciais de pico com v são observados para vários processos de eletrodos, dentre os quais os descritos como ECE e transferência de carga irreversível.

A evolução do estudo da oxidação eletroquímica dos compostos $[Fe(bda)(CO)_2L]$ implica em determinar o número de elétrons envolvidos no processo global de eletrodo, e identificar as espécies responsáveis por cada pico que aparece nos voltamogramas e conseqüentemente propor um mecanismo para o processo de oxidação.

A eletrólise a potencial constante em +0,35V vs Ag/Ag^+ , ou seja, no potencial do pico 1a para solução $1,0 \times 10^{-3} M$ de $[Fe(bda)(CO)_2P(OPh)_3]$ mostrou $n = 2,9$ elétrons, indicando que no processo de oxidação há 3 elétrons envolvidos. Após conclusão da eletrólise foi feito um voltamograma da solução do complexo no intervalo de -0,50V à +0,4V vs Ag/Ag^+ e constatou-se que os únicos picos que aparecem são os correspondentes aos picos 2a e 2c, bastante intensos quando comparados com os mesmos no voltamograma realizado antes da eletrólise (figura III.7.D). A eletrólise desta solução a potencial constante em -0,11V vs Ag/Ag^+ mostrou $n = 0,9$ elétrons.

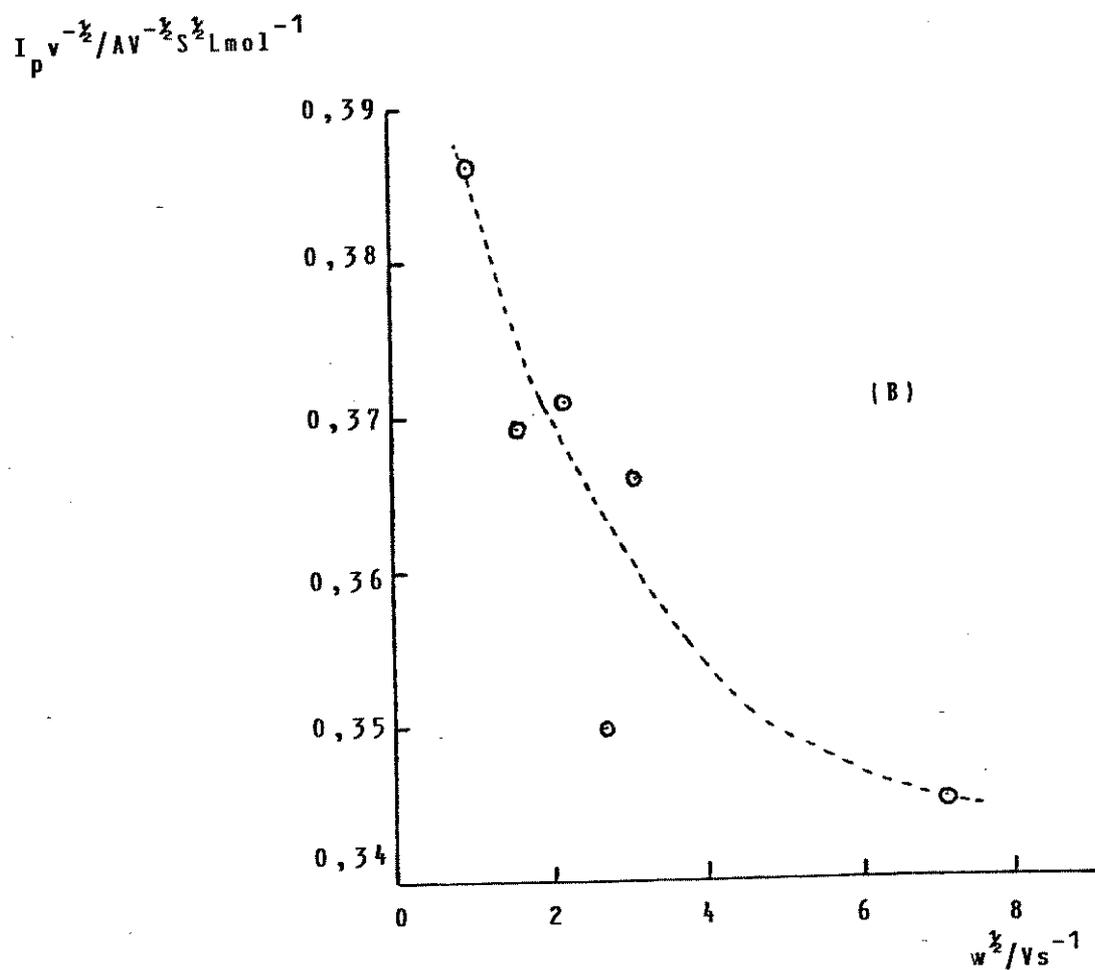
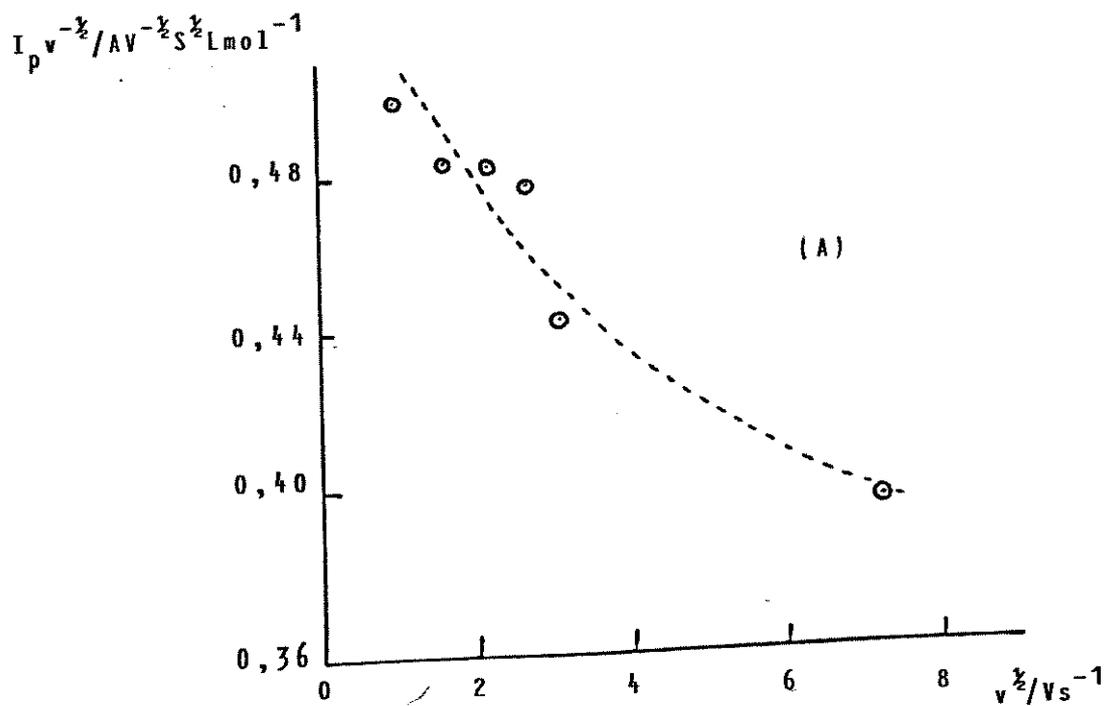


Figura III.9. Curvas representativas da variação da função corrente com $v^{1/2}$ para os compostos $[Fe(bda)(CO)_2L]$. A = $[Fe(bda)(CO)_2PPh_3]$; B = $[Fe(bda)(CO)_2P(OPh)_3]$.

Após a eletrólise no potencial de pico da oxidação do composto a solução foi concentrada em evaporador rotatório, ao resíduo foi adicionado benzeno para precipitar NaClO_4 e retirá-lo da solução, e a dmf totalmente substituída por benzeno. Foi então obtido espectro do produto da eletrólise, agora em meio de benzeno, na região do infravermelho. Constatou-se o desaparecimento das bandas referentes às frequências dos grupos CO ligados ao ferro nos compostos $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{L}]$ e o surgimento de uma banda em $1680 \text{ cm}^{-1} (\nu_{\text{CO}})$ correspondente a bda livre, idêntico ao espectro da bda livre em benzeno (figura III.10). Essa banda em 1680 cm^{-1} é característica do grupo CO da benzilidenoacetona não coordenada e só apareceu nos espectros das soluções eletrolisadas. O espectro eletrônico na região do ultravioleta da solução eletrolisada exibe uma banda em 280 nm, também característica de bda livre, enquanto que no composto que tem esse ligante coordenado tem-se um ombro na região de 285 nm (figura III.11).

Convém salientar que o mesmo tratamento feito com a solução eletrolisada para retirar o NaClO_4 da solução e trocar a dmf por benzeno foi feito com a solução do complexo $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$. A solução $\text{NaClO}_4/\text{dmf}$ mostra bandas no IR na região de interesse. Constatou-se que não ocorre decomposição do complexo $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{L}]$ durante o aquecimento e troca do solvente, pois nenhuma modificação do espectro IR do composto foi observado.

Os experimentos de coulometria a potencial constante realizada com as soluções dos compostos $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{L}]$, onde L são fosfinas, mostram que há 2

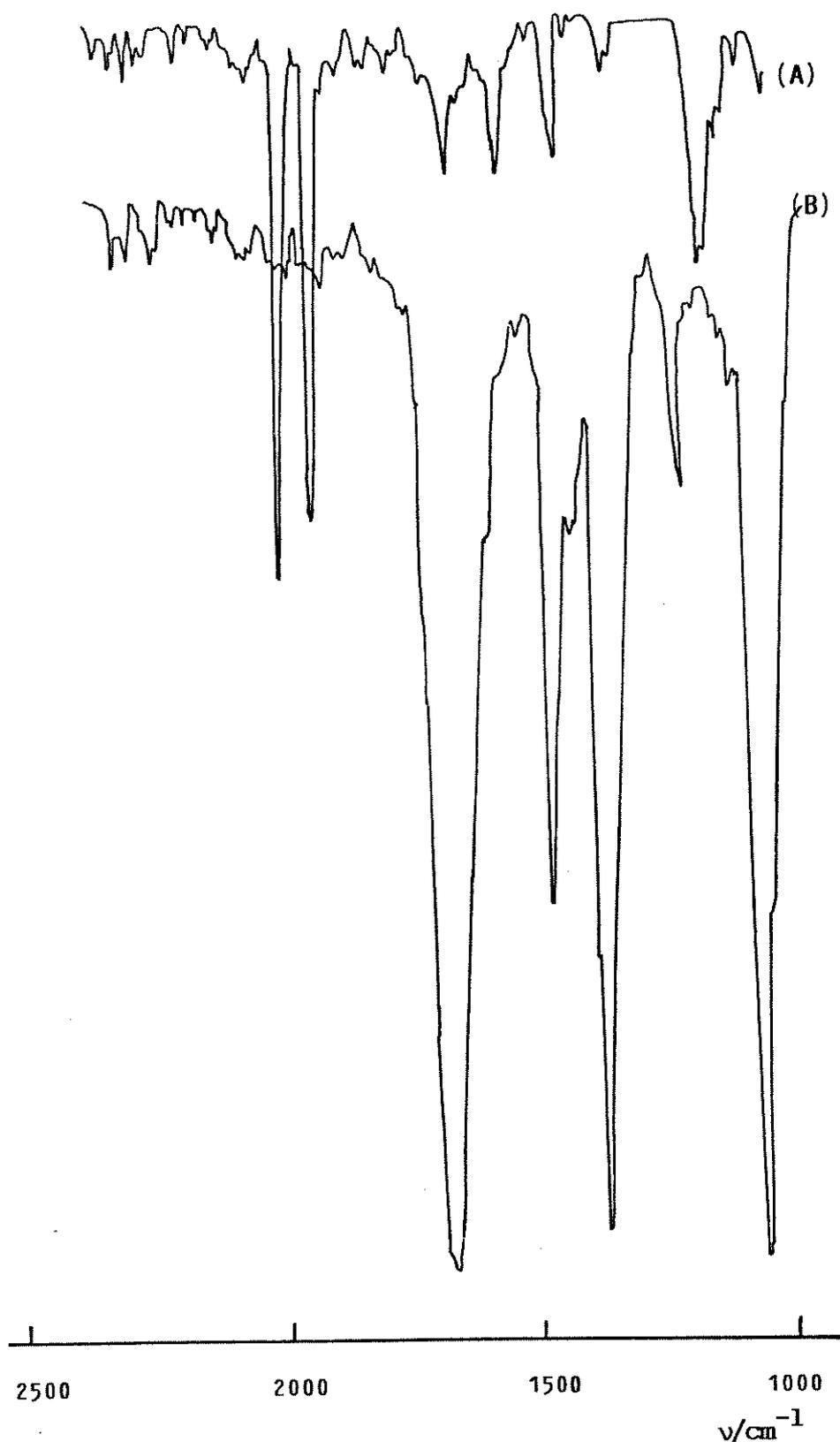


Figura III.10. Espectro infravermelho da solução do composto $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3]$ em benzeno (A) e da solução do produto da eletrólise de $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3]$ após tratamento com benzeno (B). Evidência da ν_{CO} da bda coordenada e não coordenada ao ferro.

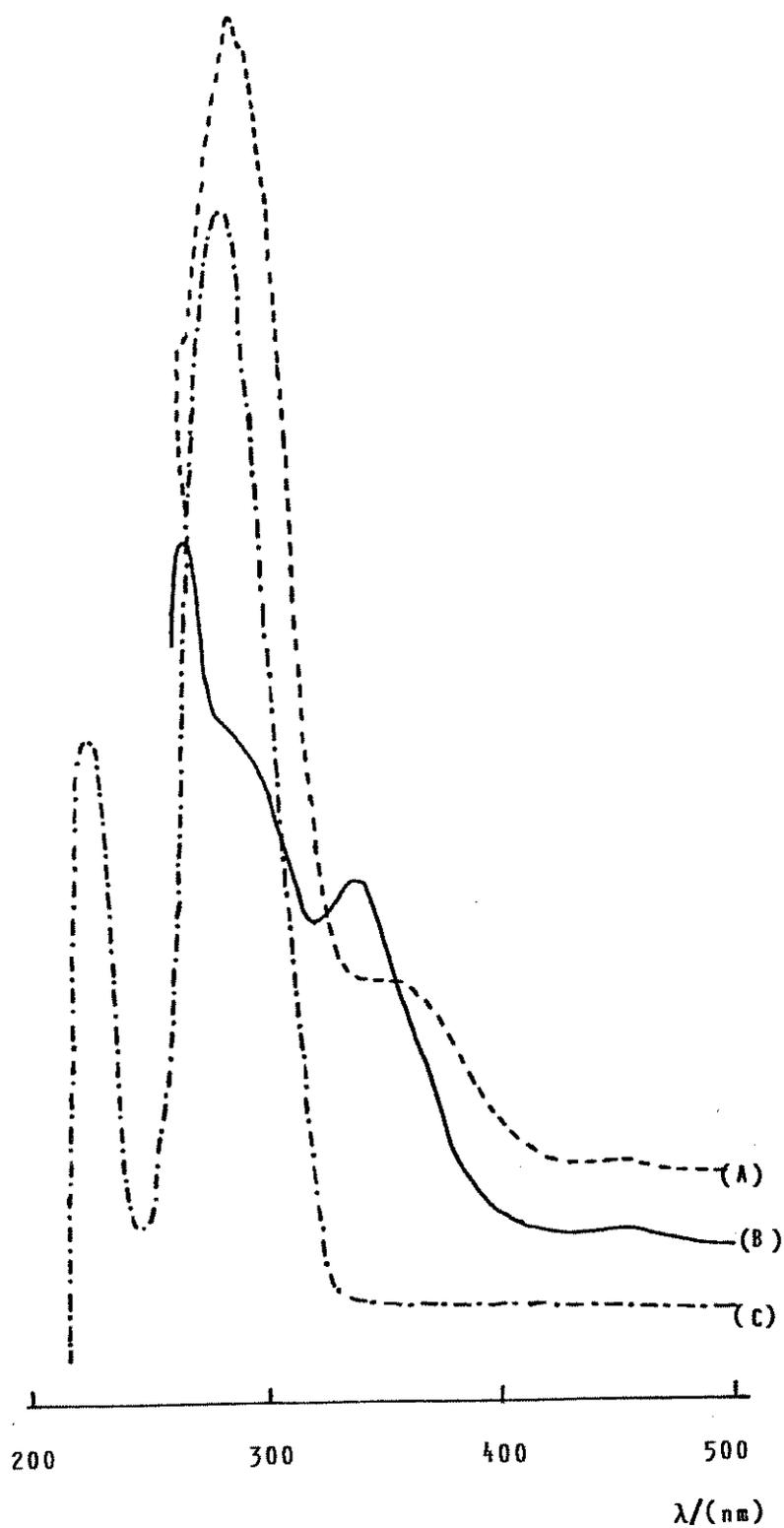


Figura III.11. Espectro eletrônico da solução em ciclohexano do produto da eletrólise do complexo $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{PPh}_3]$ (A); da solução em ciclohexano do complexo $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{PPh}_3]$ antes da eletrólise (B); e da solução em ciclohexano da bda pura (C).

elétrons envolvidos na etapa eletroquímica de oxidação. Porém o voltamograma cíclico da solução eletrolisada exibe o par de picos 2a/2c caracterizando a presença de Fe^{+3} na solução. Os resultados dos espectros no infravermelho e dos espectros eletrônicos da solução eletrolisada de um derivado com fosfina são concordantes com os obtidos para o composto $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$ e os derivados com fosfitos. Tais fatos indicam que a oxidação eletroquímica dos compostos $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{L}]$ ocorre por dois caminhos diferentes, mas o produto final é o mesmo.

Quando constatou-se que para alguns dos compostos em estudo o número de elétrons envolvidos no processo eletroquímico era inferior que para outros, examinou-se a possibilidade do envolvimento do eletrodo de Pt nessa diminuição de corrente medida durante a eletrólise. Especulou-se a possibilidade de um bloqueio do eletrodo por produtos da eletrólise, interrompendo o processo de oxidação.

Voltamogramas cíclicos da solução do composto $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$ usando eletrodo de platina e eletrodo de carbono vítreo são mostrados na figura III.12. De imediato, nota-se que o pico denominado anteriormente 3a desaparece no voltamograma obtido sobre carbono vítreo, indicando que algum produto da oxidação do composto original deveria estar sendo oxidado sobre Pt naquele potencial.

Um voltamograma cíclico no intervalo de $-0,60$ a $+0,80\text{V}$ vs Ag/Ag^+ da solução do branco saturada com CO, tendo platina como eletrodo de trabalho, apresentou um pico anódico em $+0,75\text{V}$ vs Ag/Ag^+ (figura III.13), não observado sobre eletrodo de carbono vítreo. Um estudo da adsorção de

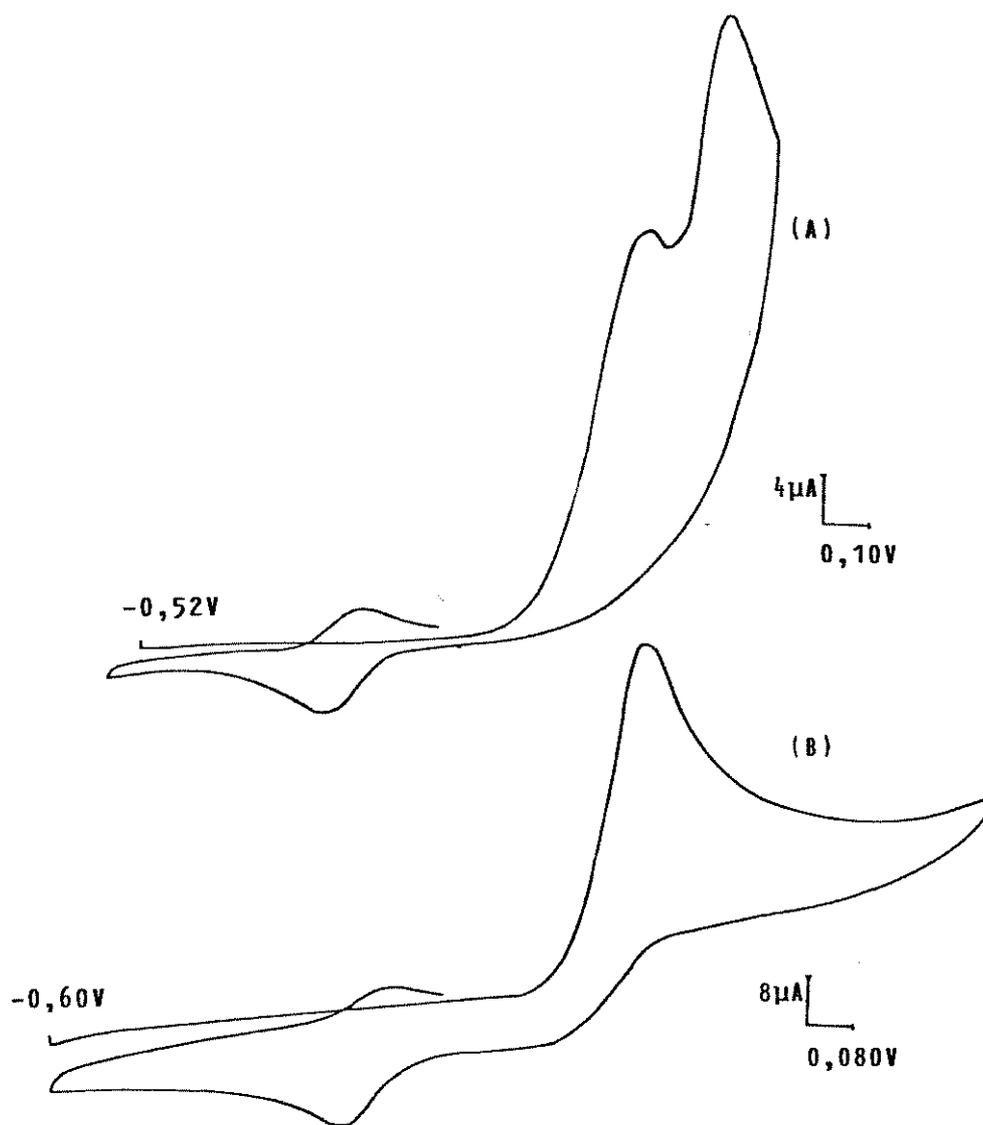


Figura 12. Voltamograma cíclico de uma solução de NaClO_4 0,5M em dmf, a $0,050\text{Vs}^{-1}$ e a 25°C com $1,0 \times 10^{-3}\text{M}$ de $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$ sobre eletrodo de Pt (A) e sobre eletrodo de carbono vítreo (B).

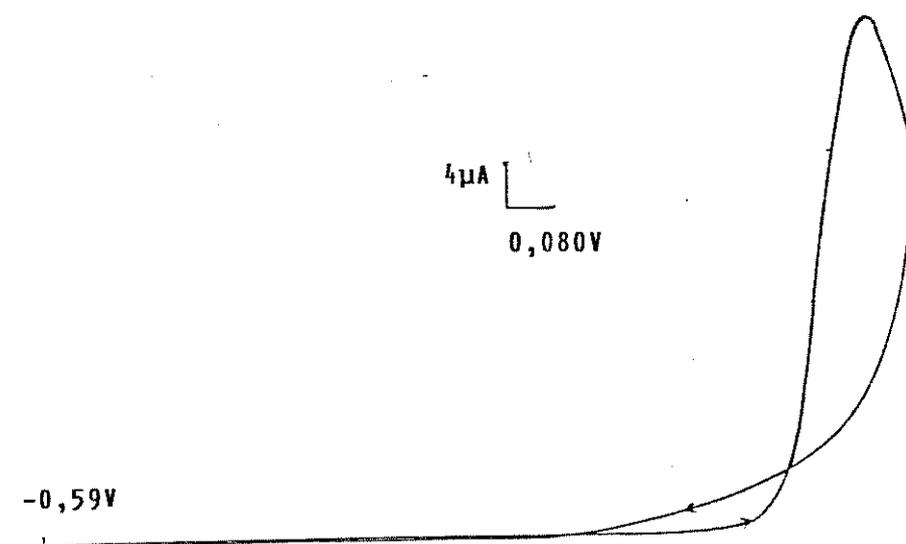


Figura III.13. Voltamograma cíclico de uma solução de NaClO_4 0,5M em dmf, a $0,050\text{Vs}^{-1}$ e a 25°C , saturada de CO, sobre eletrodo de Pt.

CO sobre platina em meio não aquoso está sendo feito por Benedetti e Sudmojo (100) e já se sabe que nas mesmas condições experimentais deste trabalho, quer na voltametria cíclica ou na eletrólise a potencial constante, ocorre adsorção de CO sobre platina em potenciais inferiores à 0,0V vs Ag/Ag⁺, principalmente entre 0,0V e -0,10V. Também ocorre oxidação do CO em potencial próximo de +0,75V vs Ag/Ag⁺.

As observações do comportamento do CO sobre o eletrodo de platina conduzem a uma série de suposições ou justificativas que serão apresentadas a seguir. O envenenamento do eletrodo de platina devido ao CO, poderia contribuir para os resultados de número de elétrons menor que 3 em alguns experimentos de eletrólise, admitindo-se que durante a eletrólise o complexo é oxidado dando CO como um dos produtos. O CO pode se difundir para a solução ou se adsorver sobre Pt. O CO da solução também pode por difusão chegar a se adsorver na rede de Pt bloqueando-a. Quanto a variação da função corrente $I_p v^{-\frac{1}{2}} C_R^{-1}$ em relação a $v^{\frac{1}{2}}$ não podemos utilizá-la como critério definitivo para caracterizar o mecanismo do tipo ECE na oxidação dos compostos embora tenha sido observado que $I_p v^{-\frac{1}{2}} C_R^{-1}$ diminui com o aumento da velocidade de varredura de potencial como é previsto para os processos de eletrodo do tipo ECE (tabela III.2 apresentam estes resultados). Chegou-se a essa conclusão porque a oxidação de todos os complexos estudados ocorre numa região de potencial onde há adsorção do CO na superfície do eletrodo de platina e deve ser lembrado que CO é um possível produto da oxidação de $[Fe(bda)(CO)_2L]$. A quantidade de CO adsorvido não é conhecida mas pode ser proporcional ou até a mesma para todos os compostos. Havendo CO adsorvido na superfície do eletrodo, este fica bloqueado para a oxidação em dada varredura de potencial, portanto a

corrente medida é menor que a real. Os resultados tabelados mostram uma concordância entre os valores da função corrente para uma mesma varredura para complexos diferentes, e isto pode indicar que a adsorção deve ser proporcional para todos os complexos.

Dado o sistema em estudo, é possível especular que no processo de oxidação eletroquímica o ferro formalmente no estado de oxidação zero atinge possivelmente o estado +3. Em paralelo foram obtidos voltamogramas cíclicos de uma solução $1,0 \times 10^{-3} \text{M}$ de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em dmf, NaClO_4 0,5M empregando-se eletrodo de platina como eletrodo de trabalho e Ag/Ag^+ ($1,0 \times 10^{-2} \text{M}$) como eletrodo de referência (figura III.14). Os voltamogramas exibem um pico anódico em $-0,057\text{V}$ e um pico catódico correspondente em $-0,129\text{V}$. A separação entre os potenciais dos picos é de aproximadamente $0,060\text{V}$ e a relação entre as correntes de pico aproxima-se da unidade, indicando um processo reversível com um elétron envolvido. Portanto, tem-se o par $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ descrito nesses voltamogramas cíclicos. Os voltamogramas e os potenciais de oxidação do sal $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ correspondem exatamente a situação descrita no voltamograma da solução eletrolisada dos compostos $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{L}]$ confirmando que a oxidação eletroquímica dos compostos em estudo conduz de algum modo, a uma espécie eletroativa onde o metal é levado ao estado de oxidação +3.

Para os compostos $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{L}]$, sendo $\text{L} = \text{CO}$ e fosfito, as etapas intermediárias do processo de oxidação onde o metal passa de Fe^0 para Fe^{+3} não estão completamente esclarecidas. Mas como sabemos que o número total de elétrons envolvidos na oxidação é 3 e um desses elétrons é devido ao par $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$, podemos supor que a etapa inicial de oxidação dos compostos esteja associada a 2 elétrons, dan-

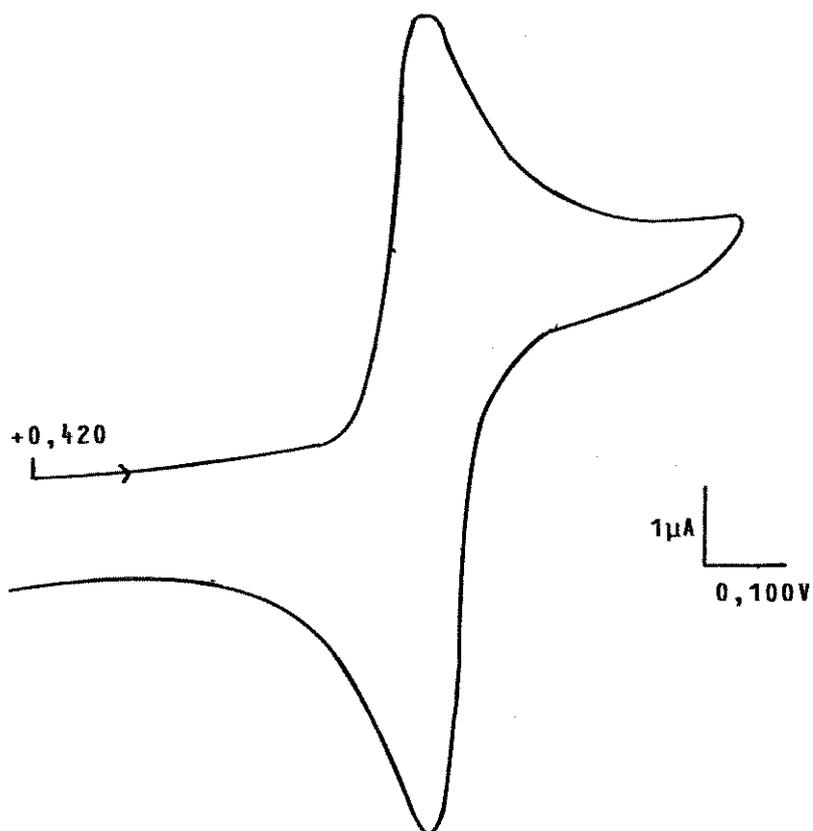
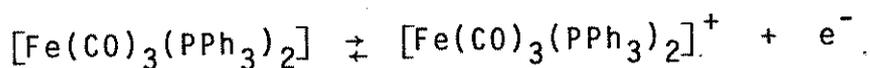


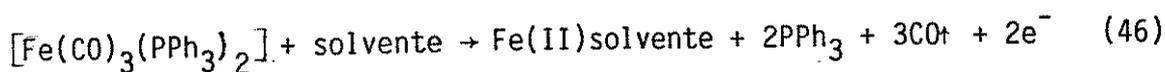
Figura III.14. Voltamograma cíclico da solução de NaClO_4 0,5M em dmf, com $1,0 \times 10^{-3}$ M de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, sobre eletrodo de Pt.

do uma espécie extremamente instável que se decompõe rapidamente gerando outras espécies eletroquimicamente ativas, dentre as quais íons ferro III. Quanto aos compostos com fosfinas não temos qualquer evidência quanto aos intermediários, visto que o metal é oxidado a Fe^{+3} , mas para o processo eletroquímico foi encontrado apenas 2 elétrons. Presume-se que deve haver pelo menos uma etapa química com o produto de oxidação do complexo, conduzindo o metal a Fe^{+3} .

Na tentativa de esclarecer o mecanismo do processo de oxidação dos compostos com fosfinas, obteve-se voltamogramas cíclicos da solução $1,0 \times 10^{-3}M$ de $[Fe(CO)_3(PPh_3)_2]$ e comparou-se os resultados observados com os descritos na literatura por Colton e colaboradores (60). Os autores relatam que pelos voltamogramas cíclicos da oxidação do composto em acetona, dicloroetano e acetonitrila o processo de eletrodo pode ser descrito por:



mas nenhuma evidência do cátion foi observada. A coulometria indica que no processo de oxidação há 2 elétrons. Foi proposto então que a reação seria:



Os resultados de nossos experimentos em dmf diferem dos apresentados na literatura. O voltamograma cíclico é semelhante ao do complexo $[Fe(bda)(CO)_2PPh_3]$ com um pico anódico (1a), e um par de picos correspondentes (2a-2c). A eletrólise do composto mostrou que no processo de oxidação há 2 elétrons, mas o produto da eletrólise indicou a presença de Fe^{+3} como nos complexos com bda. A variação do solvente mo-

dificou alguma das etapas do mecanismo de oxidação do $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$ que envolveu a reação química de um intermediário levando o ferro ao estado de oxidação + 3.

Os espectros de infravermelho da solução dos complexos $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{L}]$ antes e após a eletrólise mostraram que na solução eletrolizada há bda livre, portanto na oxidação as ligações bda-Fe são rompidas. Também verificou-se no espectro de infravermelho o desaparecimento do estiramento do CO ligado ao ferro na região de 2000 cm^{-1} . Portanto, é possível que o produto da oxidação não seja estabilizado pelo ligante CO.

Do ponto de vista da natureza dos ligantes nos compostos $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{L}]$, é perfeitamente aceitável que quando o ferro passa a um estado de oxidação mais elevado, os ligantes como bda e CO principalmente, não estabilizem o metal oxidado, portanto deixem de participar da esfera de coordenação do metal. Também pode-se esperar que as fosfinas e fosfitos presentes nos compostos tenham suas ligações com o ferro rompidas.

O comportamento eletroquímico desses compostos está diretamente relacionado com o solvente de trabalho, e isto ficou evidenciado quando empregou-se outros solventes no lugar da dmf. Nitrometano, carbonato de propileno, acetonitrila e diclorometano, foram empregados no estudo da oxidação eletroquímica através da voltametria cíclica. Com nitrometano e diclorometano usou-se teap como eletrólito de suporte por ser mais solúvel que NaClO_4 nesses solventes. O eletrodo de trabalho foi um disco plano de Pt e o de referência Ag/Ag^+ . A figura III.15 exhibe os voltamogramas de alguns desses com-

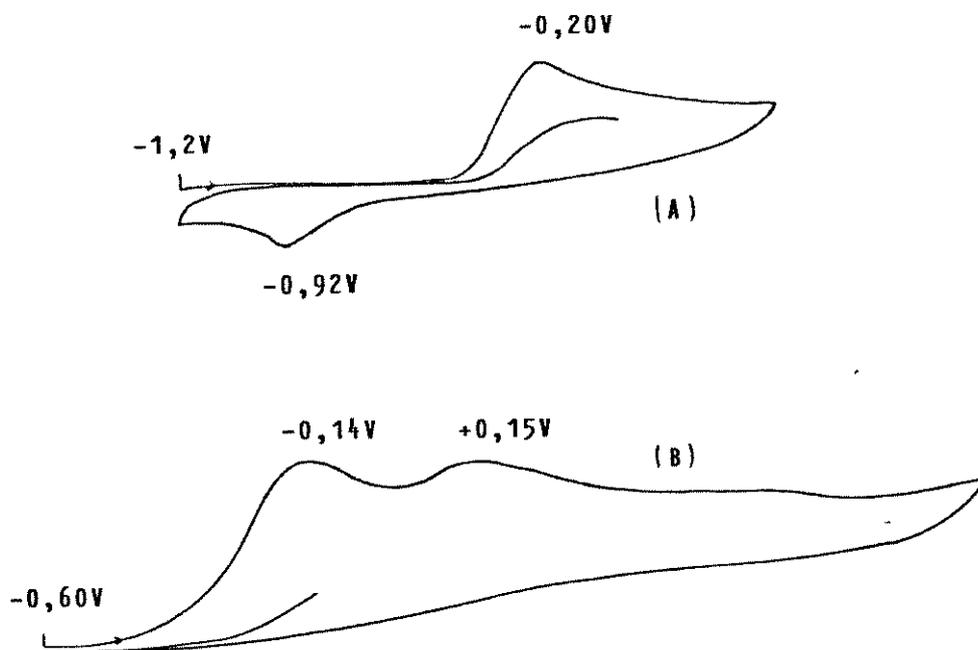


Figura III.15. A e B. Voltamogramas cíclicos das soluções teap 0,2M em diclorometano (A) e em nitrometano (B), contendo $1,0 \times 10^{-3}M$ de $[Fe(bda)(CO)_2PEt_3]$, sobre Pt vs Ag/Ag^+ e a $25^\circ C$.

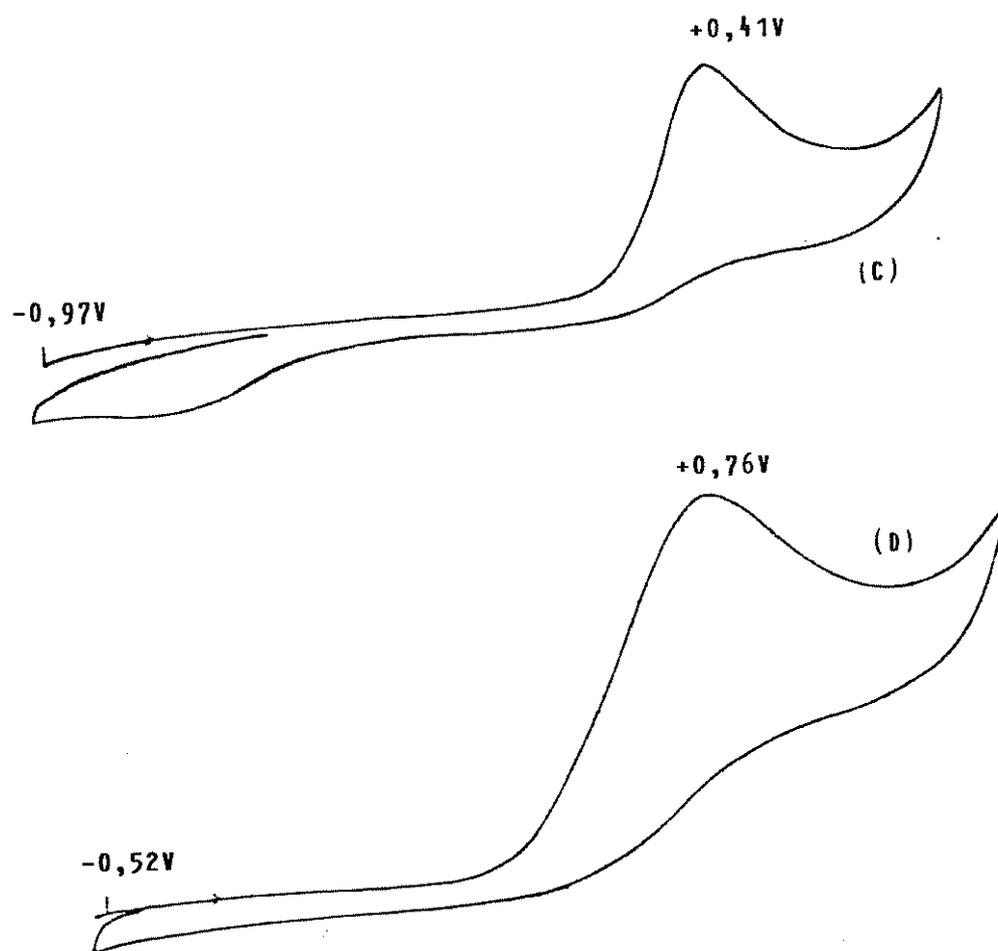


Figura III.15. C e D. Voltamogramas cíclicos da solução de NaClO_4 $0,5\text{M}$ em carbonato de propileno(C) e acetonitrila(D) contendo $1,0 \times 10^{-3}\text{M}$ de $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$ e $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3]$ respectivamente, sobre Pt vs Ag/Ag^+ e a 25°C .

postos em tais solventes, evidenciando a variação do potencial de pico de oxidação e mudança no comportamento eletroquímico dos compostos. Dentro dos limites de potencial de cada solvente, não se observou o mesmo comportamento que em dmf. Em carbonato de propileno e acetonitrila observou-se um pico de oxidação na varredura anódica e nenhum pico na varredura catódica. Possivelmente a oxidação do composto não conduz a espécie eletroativa, pelo menos dentro do intervalo de potencial utilizado. Com nitrometano o voltamograma mostrou dois picos bastante próximos na varredura anódica e nenhuma evidência de processos faradâicos na varredura catódica. O voltamograma cíclico do composto em meio de diclorometano apresenta um pico de oxidação na varredura anódica sem correspondente na varredura inversa, portanto pode ser um processo de oxidação irreversível, e mais um pico na varredura catódica, sendo que eles são separados por cerca de 0,70V. Como o objetivo de usar estes solventes era apenas salientar a influência da dmf no processo de eletrodo para a oxidação dos compostos $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{L}]$, não foi estendido o estudo em nitrometano, diclorometano, carbonato de propileno e acetonitrila.

Diante de todos os fatos e conclusões levantadas à respeito do comportamento eletroquímico durante a oxidação dos compostos $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{L}]$ em dmf, é possível propor um mecanismo para o processo global de eletrodo, que poderia ser descrito segundo algumas etapas principais:

- a etapa global de oxidação é irreversível;
- o produto da oxidação eletroquímica é instável em temperatura ambiente e até temperatura de -30°C ;

- o produto da oxidação eletroquímica dos compostos $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$ e $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3]$ se decompõe dando produtos eletroativos responsáveis pelo par de picos 2a/2c e pelo pico 3a;

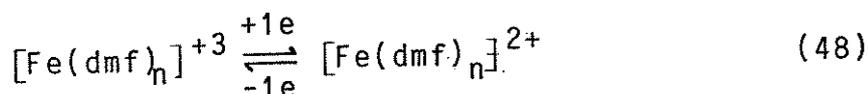
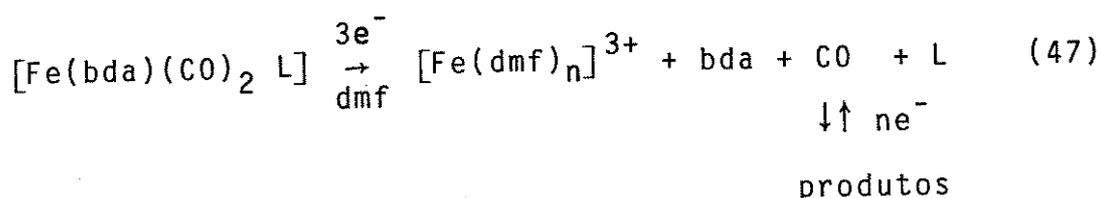
- o produto da oxidação eletroquímica dos compostos $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{L}]$, L = fosfinas deve sofrer uma reação química de oxidação, gerando as mesmas espécies eletroativas geradas pela oxidação dos outros compostos;

- o par de picos 2a e 2c representa um processo de um elétron, reversível;

- o processo de oxidação é dependente da natureza do solvente;

- os produtos da oxidação eletroquímica identificados são bda, Fe^{+3} e CO, sendo que o último sofre posterior oxidação dando produtos não determinados.

Deste modo, um provável mecanismo para o processo global de eletrodo, no intervalo de potencial estudado com dmf poderia ser representada por:



lembrando que as etapas intermediárias não foram estabelecidas e devem ser distintas para os compostos com fosfinas e os demais compostos.

Considerando o processo de 3 elétrons para os compostos com $L = CO$ e $P(OPh)_3$ e as evidências da voltametria cíclica, pode-se supor o mecanismo ECE. Admitindo-se o mecanismo ECE, alguns parâmetros poderiam ser obtidos através da cronoamperometria. Tais parâmetros seriam o coeficiente de difusão (D) e a constante de velocidade da reação química de decomposição da espécie oxidada (k_f).

Os experimentos foram realizados sobre carbono vítreo e repetiu-se pelo menos seis vezes cada medida onde o salto de potencial e o tempo eram mantidos constantes. A figura III.16 é representativa das curvas corrente-tempo. Analisando-se a variação da corrente com o tempo, através do produto $It^{\frac{1}{2}}$ vs $t^{\frac{1}{2}}$, encontra-se a situação onde a corrente medida é causada apenas por processo difusional. Conhecida a corrente de difusão pode-se calcular o coeficiente de difusão (D) através da equação 42. A figura III.17 representa uma relação $It^{\frac{1}{2}}$ vs $t^{\frac{1}{2}}$ que permite calcular D .

A relação $I/(n_1+n_2) FAD^{\frac{1}{2}} C^0 \frac{1}{2}$ vs $t^{-\frac{1}{2}}$, fundamentada na equação 42 possibilita estimar o valor de k_f . A figura III.18 foi construída com valores arbitrários de k_f na equação 42, considerando na equação teórica $n_1 = 2$ e $n_2 = 1$. A mesma figura mostra a curva teórica onde $n_1 = 1$ e $n_2 = 2$. Sobre as curvas teóricas foram colocados os dados experimentais e encontrado o valor da constante de velocidade da suposta reação química de decomposição da espécie oxidada.

Os valores de k_f também foram calculados através da equação 43, que relacionada com a equação 42 mostra que $n_{app} = 3It^{\frac{1}{2}}/It_{\infty}^{\frac{1}{2}}$. O termo $It_{\infty}^{\frac{1}{2}}$ é extraído da figura III.17.

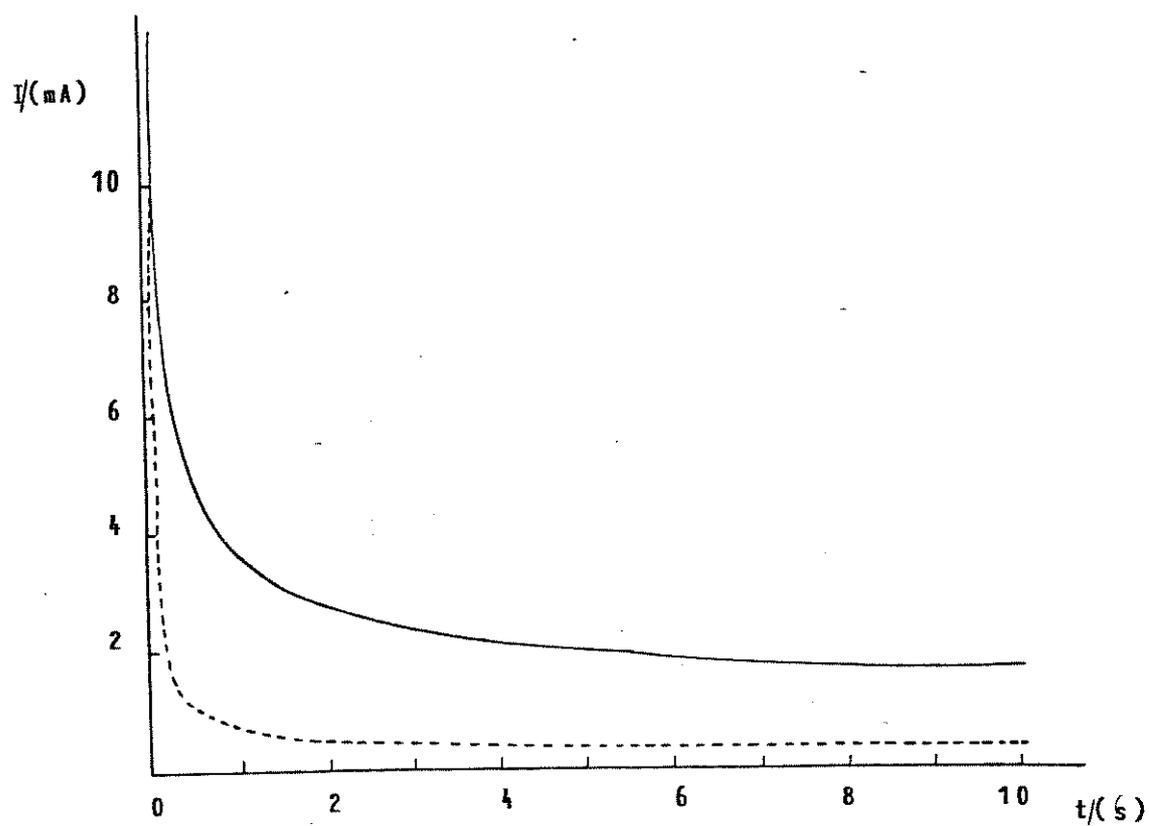


Figura III.16. Cronoamperograma representativo da variação da corrente com o tempo para os complexos $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{L}]$.

---- solução do eletrólito de suporte.

— solução do eletrólito de suporte com o complexo.

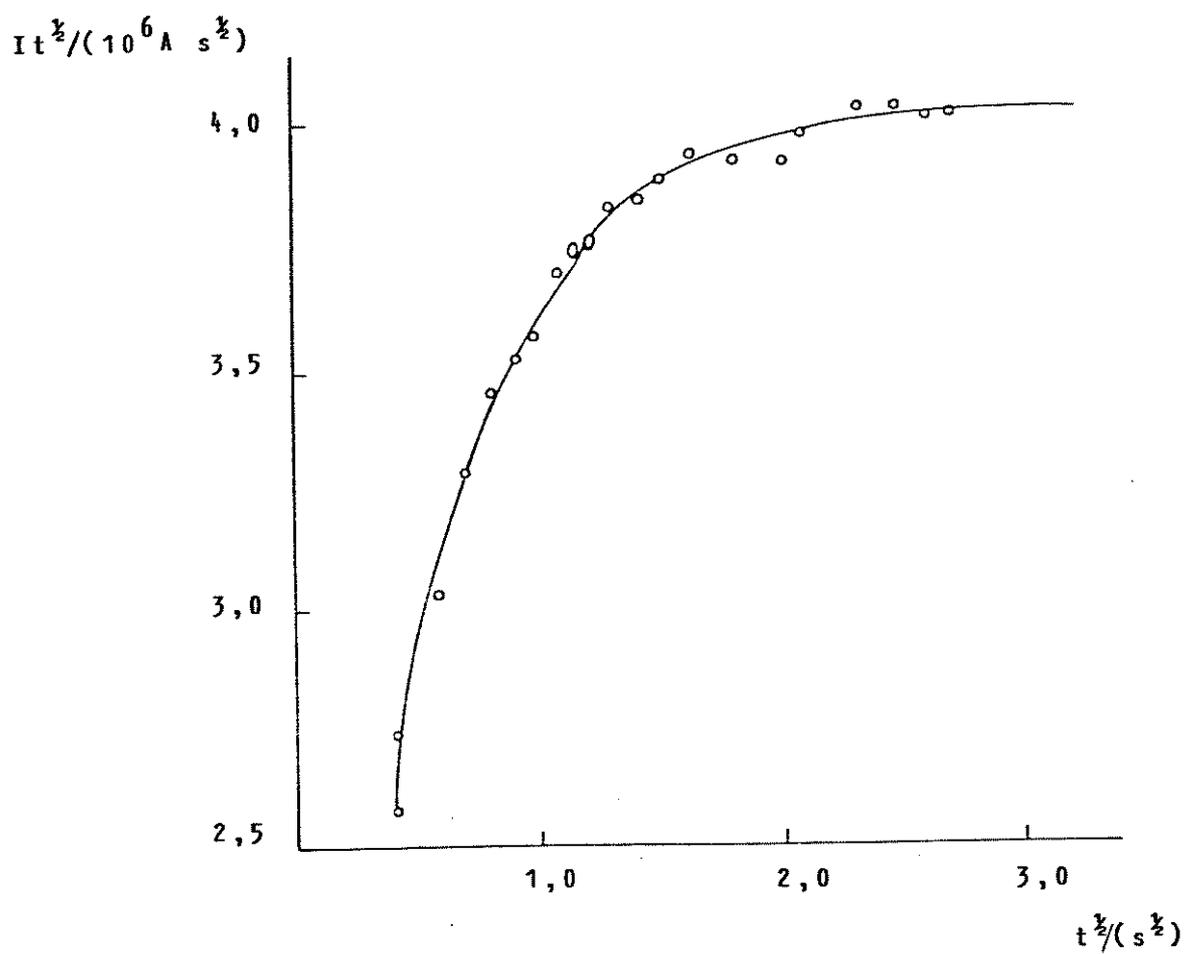


Figura III.17. Variação de $It^{1/2}$ com $t^{1/2}$.

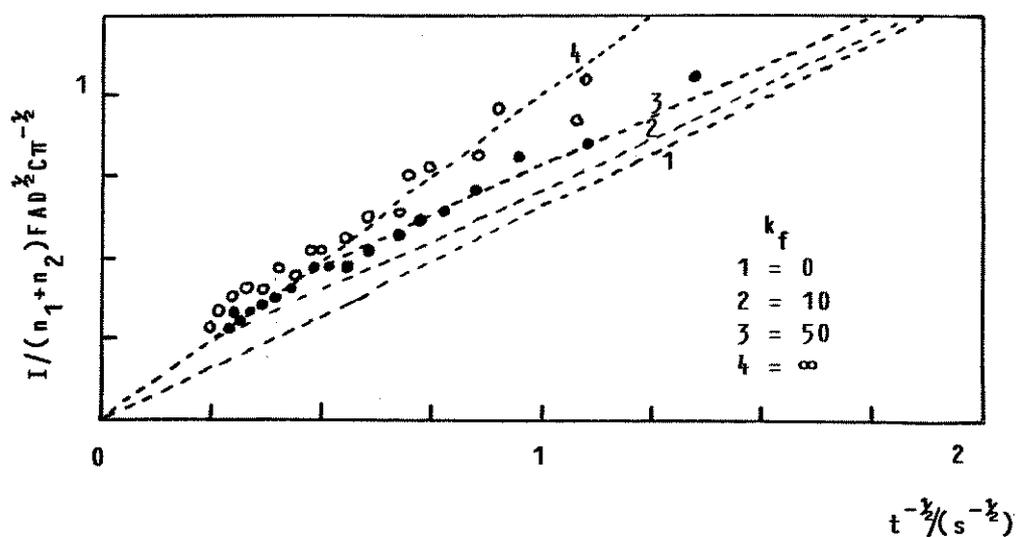


Figura III.18. Comparação de dados teóricos e experimentais para a oxidação de $1,0 \times 10^{-3} \text{M}$ do complexo $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3]$ em $0,5 \text{M}$ de NaClO_4 :

---- teórico; ••• experimental
 com $n_1 = 2$ e $n_2 = 1$; ○○○ experimental
 com $n_1 = 1$ e $n_2 = 2$.

Na tabela III.3 são exibidos os valores do coeficiente de difusão e da constante de velocidade da reação de decomposição da espécie oxidada. Os valores de k_f obtidos a partir da figura III.18. e pelo n_{app} são bastante concordantes. A ordem de grandeza de k_f evidencia que a reação de decomposição é bastante rápida e fortalece a hipótese do processo ECE.

Tabela III.3. Parâmetros obtidos através de medidas cronopotométricas para os compostos $[Fe(bda)(CO)_2L]$.

L	$It^{\frac{1}{2}}_{\infty}$	$D/(cm^2 \cdot s^{-1})$	$k_f/(s^{-1})$
CO	19×10^{-6}	$2,7 \times 10^{-6}$	10
$P(OPh)_3$	29×10^{-6}	$3,0 \times 10^{-6}$	~50

III.4.2. Redução eletroquímica

A redução eletroquímica dos compostos $[Fe(bda)(CO)_2L]$ foi realizada apenas como um estudo qualitativo exploratório.

Inicialmente tentou-se reduzir o complexo $[Fe(bda)(CO)_3]$ repetindo as condições experimentais descritas por El Murr (56). Os experimentos de voltametria cíclica dos compostos $[Fe(bda)(CO)_2L]$ em thf (teap 0,4M), poço de mercúrio como eletrodo de trabalho e Ag/Ag^+ como eletrodo de referência não foram possíveis, pois observou-se que o mer-

cúrio sofria oxidação formando uma película em toda sua superfície. Posteriormente testou-se um eletrodo de mercúrio constituído por um fio de platina, contido num tubo de vidro, cuja extremidade exposta, com diâmetro de aproximadamente 1mm, foi devidamente recoberta por Hg através de eletrodeposição. Eletrodo de platina e de carbono vítreo também foram empregados como eletrodo de trabalho, sendo que com o de platina os voltamogramas cíclicos obtidos eram deformados. Além do thf, testou-se os solventes dmf e an com os eletrólitos de suporte teap e NaClO_4 . Todas estas variáveis foram consideradas para tentar reproduzir os resultados de El Murr e verificar o comportamento eletroquímico na redução para os compostos $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{L}]$.

De acordo com a figura III.19, vemos que utilizando dmf (teap 0,2M) e o eletrodo de carbono vítreo pode-se obter os voltamogramas cíclicos da redução eletroquímica dos compostos num intervalo de potencial relativamente grande. Mesmo assim tentou-se realizar os experimentos com os outros solventes.

Em an, NaClO_4 0,5M e vs Ag/Ag^+ foi possível obter os voltamogramas cíclicos para a redução do composto $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$ variando-se o eletrodo de trabalho (figura III.20). Os picos que aparecem nos voltamogramas cíclicos são muito discretos, e nenhum dos eletrodos testados definiu melhor esses picos. A variação do eletrodo implicou em mudança do potencial dos picos, mas a separação entre eles foi mantida. Na tabela III.4 são apresentados os potenciais dos picos descritos nestes voltamogramas.

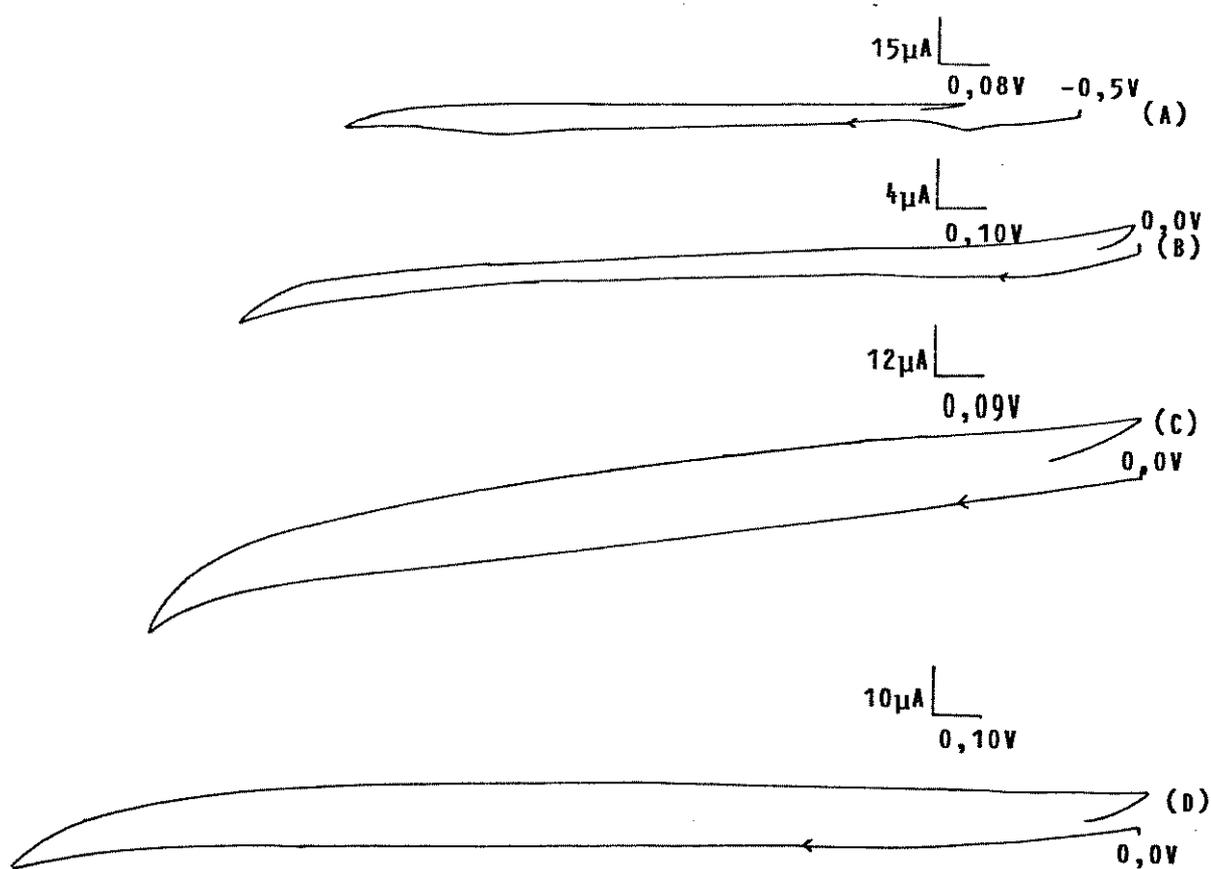


Figura III.19. Voltamograma cíclico de uma solução de NaClO_4 $0,2\text{M}$ em an. Velocidade de varredura de potencial $0,050\text{Vs}^{-1}$ e temperatura de 25°C . Eletrodo de trabalho: poço de mercúrio (A); mercúrio eletrodepositado sobre platina (B); carbono vítreo (C).

Voltamograma cíclico de uma solução de teap $0,2\text{M}$ em dmf. Velocidade de varredura de potencial $0,050\text{Vs}^{-1}$, temperatura de 25°C . Eletrodo de trabalho: carbono vítreo (D); Eletrodo de referência: Ag/Ag^+ .

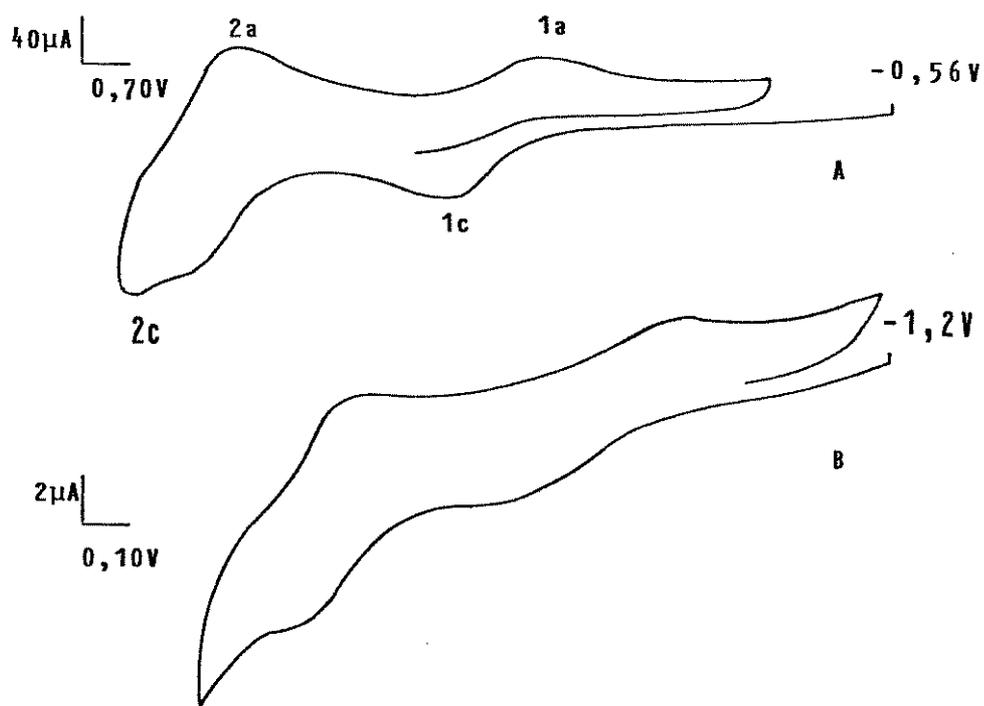


Figura III.20. Voltamograma cíclico da solução de NaClO_4 0,2M em an contendo $1,0 \times 10^{-3}\text{M}$ de $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$, Velocidade de varredura de potencial $0,050\text{Vs}^{-1}$, temperatura de 25°C . Eletrodo de trabalho: poço de mercúrio (A); mercúrio eletrodepositado sobre platina (B). Eletrodo de referência Ag/Ag^+ .

Tabela III.4. Potencial de redução eletroquímica do composto $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$ em acetonitrila, a velocidade (v) de $0,1\text{Vs}^{-1}$ e a 25°C , sobre diferentes eletrodos de trabalho. Eletrodo de referência Ag/Ag^+ . Eletrólito de suporte $0,5\text{M}$ de NaClO_4 . Concentração da solução $1,0 \times 10^{-3}\text{M}$.

Eletrodo	E_{pc}^1 (V)
poço de Hg	-1,21
Hg eletrodepositado	-1,80
Carbono vítreo	-1,45

Os voltamogramas cíclicos dos demais compostos da série $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{L}]$ não exibem picos de corrente na redução.

Os voltamogramas cíclicos da redução do composto $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$ em an e em dmf, ambos sobre carbono vítreo podem ser comparados na figura III.21. Ambos os voltamogramas exibem quatro picos, mudando a posição dos potenciais dos picos em função da mudança do eletrodo de trabalho, mantendo-se a posição relativa entre eles exceto para o pico 1c que é deslocado para o sentido catódico quando usou-se o eletrodo de mercúrio.

Em solução de dmf, cujo intervalo útil de potencial é de 0,0 a -2,2V, foi possível reduzir eletroquimicamente os compostos $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{L}]$, $\text{L} = \text{CO}$, PPh_3 , PEt_3 , P(OPh)_3 e PCy_3 . O voltamograma cíclico do composto $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{PPh}_3]$ em dmf, teap 0,2M sobre carbono vítreo também exhibe quatro picos que comparados aos do voltamograma cíclico do $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$, obtido nas mesmas condições, não apresentam diferença significativa quanto a posição dos picos. $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{PEt}_3]$ foi reduzido sobre carbono vítreo em dmf e seu voltamograma cíclico apresenta indicações de haver quatro picos, que estariam deslocados para o sentido catódico em relação aos picos do $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$ (figura III.22).

Os voltamogramas cíclicos dos compostos $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{P(OPh)}_3]$ e $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{PCy}_3]$ (figura III. 22). são pouco esclarecedores quanto a presença dos picos correspondentes as reações de transferência de carga durante a redução. Os potenciais de redução estão relacionados na tabela III.5.

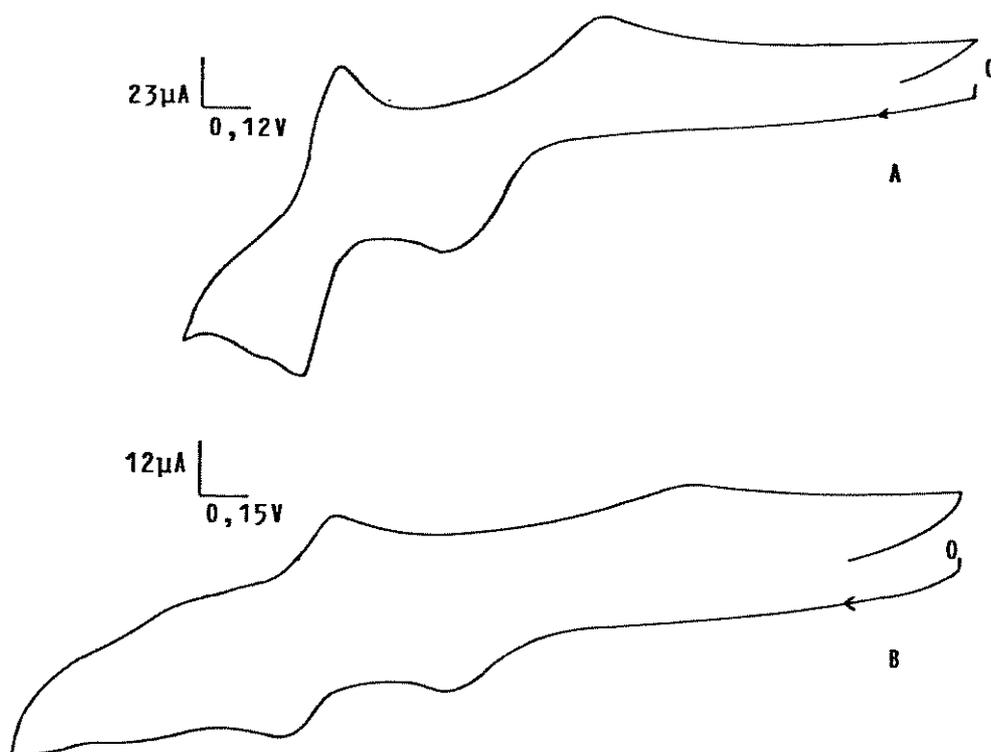


Figura III.21. Voltamograma cíclico da solução de $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$, a velocidade de varredura de $0,050\text{Vs}^{-1}$, em NaClO_4 $0,2\text{M}$ em an (A) e em teap $0,2\text{M}$ em dmf (B). Electrodo de trabalho: carbono vítreo, electrodo de referência Ag/Ag^+ .

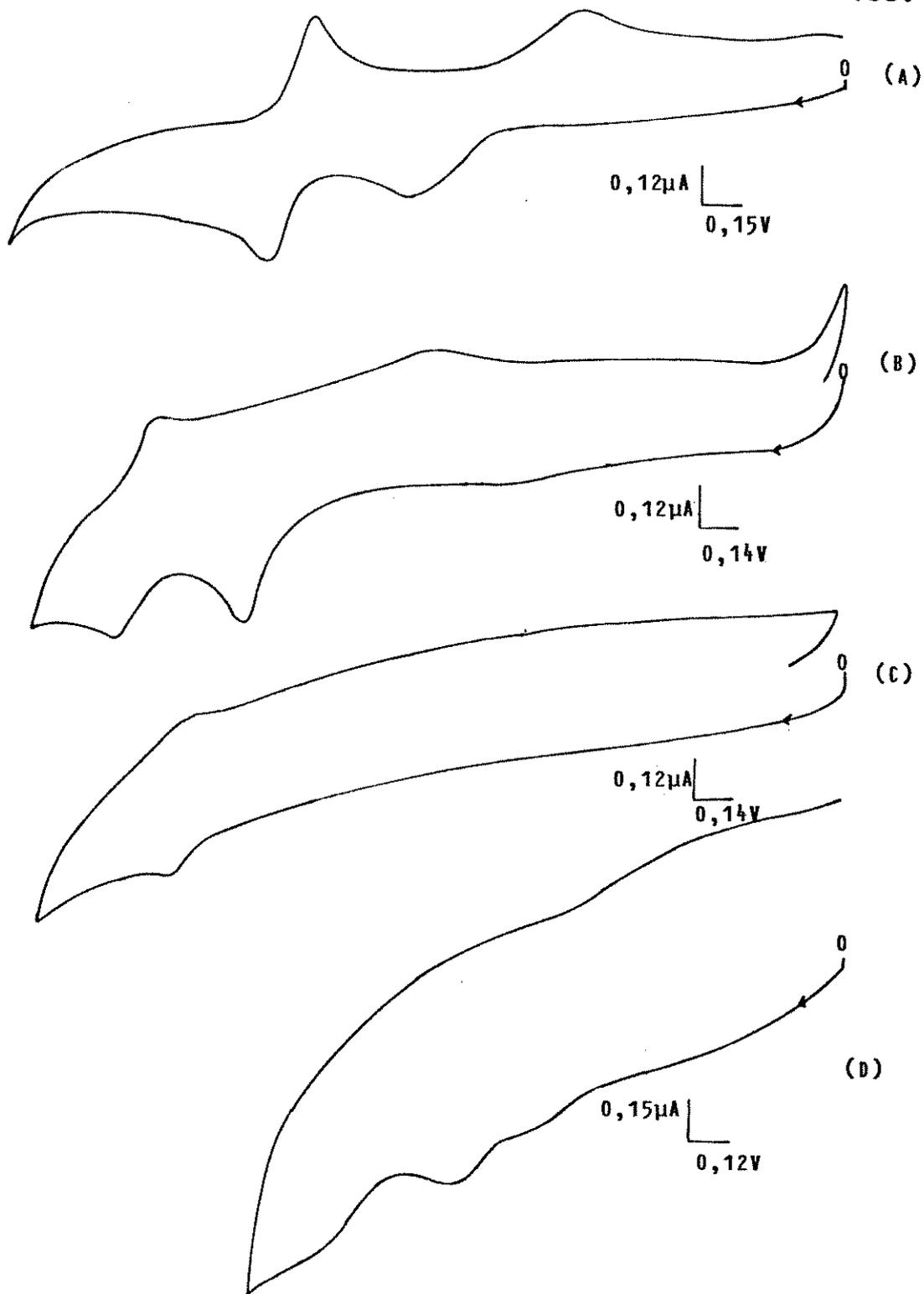


Figura 22. Voltamograma cíclico da solução de teap 0,2M em dmf contendo $1,0 \times 10^{-3}$ M do composto $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{L}]$. Velocidade de varredura de potencial $0,050\text{Vs}^{-1}$; temperatura 25°C . Eletrodo de trabalho: carbono vítreo, eletrodo de referência: Ag/Ag^+ .

A = $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{PPh}_3]$; B = $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{PEt}_3]$;

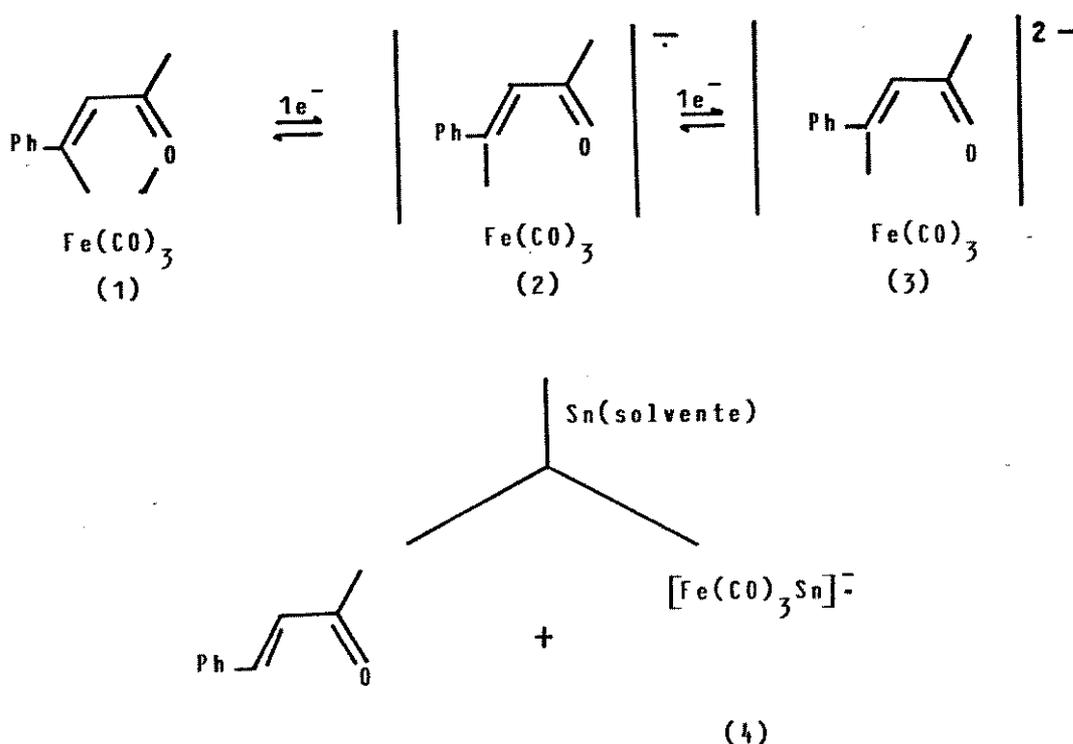
C = $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{PCy}_3]$; D = $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{P(OPh)}_3]$.

Tabela III.5. Potenciais de redução eletroquímica dos compostos $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{L}]$, em dimetilformamida, a velocidade (v) de $0,10\text{Vs}^{-1}$ e a 25°C . Eletrólito de suporte: $0,2\text{M}$ de teap. Eletrodo de trabalho: carbono vítreo. Eletrodo de referência: Ag/Ag^+ . concentração das soluções: $1,0 \times 10^{-3}\text{M}$.

L	E_{p1}^c (V)	E_{p2}^c (V)	E_{p2}^a (V)	E_{p1}^a (V)
CO	-1,53	-2,03	-1,93	-0,83
PPh ₃	-1,53	-2,08	-1,96	-0,96
PEt ₃	-2,12	-2,63	-2,46	-1,47
PCy ₃	-2,43	-	-	-
P(OPh) ₃	-1,89	-2,60	-	-1,60

De acordo com as observações feitas através dos voltamogramas cíclicos obtidos é difícil fazer muitas considerações do processo eletroquímico que ocorre na redução desses compostos. De início notou-se que as condições experimentais devem ser muito especiais e que a redução dos compostos deve ocorrer em potenciais bastante negativo devido ao ligante de fósforo que substitui um grupo CO do complexo $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$.

El Murr e Riveccie (56) quando estudaram a redução eletroquímica do $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$ observaram através dos estudos polarográficos duas ondas de redução em $-0,88$ e $-1,61\text{V}$ vs SCE, ambas reversíveis. A voltametria cíclica e a coulometria mostraram que havia um elétron associado a cada uma das ondas. A redução da bda não coordenada ocorre em $-1,68$ e $-2,76\text{V}$. O mecanismo proposto para o processo de redução é mostrado no esquema abaixo:



Esquema 1

O ânion radical 2 decompõe-se lentamente em thf, mas em solventes coordenantes como dmf a decomposição é rápida, levando a enona livre e ao ânion paramagnético 4. Os produtos da redução foram devidamente identificados (56).

Como só conseguiu-se obter os voltamogramas cíclicos dos compostos empregando solventes coordenantes, o processo de redução deve ocorrer segundo as etapas que dão os produtos 2 e 4 do esquema 1. Os voltamogramas cíclicos do $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$ em dmf exibem dois picos na varredura catódica e dois picos na varredura anódica. Segundo as considerações descritas por El Murr, o primeiro pico na varredura catódica poderia ser atribuído à redução da espécie 1 dando a espécie 2 que em virtude do solvente coordenante decompõe-se dando a espécie 4 e o ligante bda livre. O segundo pico catódico poderia corresponder à redução da bda, muito embora não tenha sido feito qualquer estudo da redução da enona em dmf.

III.5. Parâmetros eletroquímicos do ligante

Em complexos de metal de transição $M_S L$ onde M_S é um metal de transição associado a ligantes diferentes de L, a influência doadora ou aceitadora de elétrons do L é refletida nas propriedades do $M_S L$. Reciprocamente, a influência doadora-aceitadora de elétrons do M_S é refletida nas propriedades do ligante coordenado, L.

A quantificação do efeito dos ligantes sobre o átomo metálico central pode ser feita em termos de uma constante do ligante (P_L), considerada análoga a constante

de Hammett (σ). As observações do efeito que a monossustituição do grupo fenil no complexo molibdênio(III)fenildiazetida $[\text{Mo}(\text{N} = \text{NPh})(\text{dtc})_2]$ ($\text{dtc} = \text{M}_2\text{NC}_2^-$) causa no potencial de oxidação ($E_{\frac{1}{2}}^{\text{OX}}$) foi medido por voltametria cíclica (101). Foi observado que há uma relação linear entre $E_{\frac{1}{2}}^{\text{OX}}$ e a constante de Hammett σ para meta ou para substituintes. A correlação linear sugere que os ligantes poderiam ter individualmente uma constante ou parâmetro análogo a constante σ que poderia ser usado para dimensionar qualitativamente a atração ou doação global de elétron de um ligante.

A partir do sistema $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ e seus derivados $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}]$ ($\text{L} =$ ligante substituinte), que permitem um grande número de monossustituições, foi estabelecido que o grupo CO seria um ligante padrão. O $E_{\frac{1}{2}}^{\text{OX}}$ do $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$, seria o potencial padrão (102).

A constante do ligante foi definida pela equação:

$$P_L = E_{\frac{1}{2}}^{\text{OX}}[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}] - E_{\frac{1}{2}}^{\text{OX}}[\text{Cr}(\text{CO})_6] \quad (49)$$

e representa a variação na medida do potencial de oxidação em volt (V) induzida pela substituição de um ligante carbonilo por L. O ligante CO tem por definição, uma constante P_L igual a zero. O parâmetro P_L tem o mesmo sinal da constante σ . Maior a doação de elétrons pelo ligante ou substituto, menor ou mais negativo o valor da constante.

Se cada ligante produz a mesma variação no $E_{\frac{1}{2}}^{\text{OX}}$ na substituição do CO em $[\text{M}_s\text{CO}]$ ($\text{M}_s =$ metal associado a ligantes não substituíveis), então plotando $E_{\frac{1}{2}}^{\text{OX}}$ para $[\text{M}_s\text{L}]$

contra $E_{\frac{1}{2}}^{\text{OX}} [\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}]$ deveriam aparecer uma série de linhas paralelas correspondentes a cada entidade M_S . Cada uma dessas linhas seriam representadas pela equação linear:

$$E_{\frac{1}{2}}^{\text{OX}} [M_S\text{L}] = E_S + \beta P_L \quad (50)$$

que introduz duas novas constantes E_S e β . Então o $E_{\frac{1}{2}}^{\text{OX}}$ pode ser definido pelas duas constantes de sítio e pela constante do ligante P_L . A constante E_S fornece a dimensão da riqueza de elétrons no sítio M_S e é idealmente, o $E_{\frac{1}{2}}^{\text{OX}}$ do $[M_S\text{CO}]$, sendo que quanto mais negativo E_S mais rico em elétrons é o sítio metálico. A constante β corresponde a inclinação linear e é a medida da facilidade da transmissão do efeito eletrônico do sítio de substituição para o orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO) no complexo. É essencialmente a polarizabilidade do sítio, sendo que quanto maior o valor de β , mais fortemente o efeito de L é transmitido para o HOMO.

As duas constantes de sítio (E_S e β) são importantes porque ajudam a definir adequadamente a natureza do sítio em complexos octaédricos de camada fechada. A mudança no estado de oxidação, número de coordenação e geometria são suficientemente quantificados através desses dois termos, que geralmente são úteis para prever com razoável certeza os potenciais de oxidação (ou redução) e outras propriedades dessa classe de complexos de metais de transição (103).

O parâmetro P_L é útil se permitir prever quantitativamente a influência da substituição do ligante nas propriedades dos complexos que dependem a priori da movimen-

tação de elétrons entre o ligante e o metal, e que são principalmente os potenciais de oxidação e redução, algumas propriedades espectroscópicas, de equilíbrio e velocidade de reação (103).

Os parâmetros eletroquímicos P_L , E_S e β foram inicialmente definidos por Chatt e colaboradores (102) para complexos octaédricos de 18 elétrons com centros metálicos da classe pirâmide quadrada de 16 elétrons, e posteriormente foram estendidos a complexos octaédricos de 18 elétrons do tipo $[M_S L_n]$ com centros metálicos de 14 elétrons ($n = 2$) ou de 12 elétrons ($n = 3$) (104-105).

III.5.1. Correlação do E^{OX} com o parâmetro do ligante P_L em complexos $[Fe(bda)(CO)_2L]$

Do estudo desenvolvido para o sistema $[Cr(CO)_5L]$ (102) estabeleceu-se através da equação 49 os valores de P_L para alguns ligantes, entre eles PPh_3 e $P(OPh)_3$ que são ligantes comuns ao nosso sistema $[Fe(bda)(CO)_2L]$. Também é conhecido o valor de P_L quando o ligante é PEt_3 (106). Os valores de P_L estão relacionados na tabela III.6.

Na literatura as correlações entre o potencial de oxidação do $M_S L$ com P_L é feita com o valor de $E_{\frac{1}{2}}^{OX}$, determinado para os sistemas reversíveis. Para a série $[Fe(bda)(CO)_2L]$ usou-se o valor de $E_{p/2}^{OX}$, por estarmos trabalhando com um sistema onde a oxidação eletroquímica não é considerada reversível.

A figura III.23 representa a correlação do $E_{p/2}^{OX}$ (V) dos complexos $[Fe(bda)(CO)_2L]$ ($L = CO, PPh_3, PEt_3$ e $P(OPh)_3$), com os valores dos respectivos P_L extraídos da literatura (102) e admitindo-se $P_L(CO) = 0$. A partir da reta obtida determinou-se o valor de $\beta(0,964)$ e temos $E_S = +0,41V$. Utilizando-se dessa reta e dos valores de $E_{p/2}^{OX}$ extraídos dos voltamogramas cíclicos dos complexos estudados, determinou-se os valores de P_L para os demais ligantes da série $[Fe(bda)(CO)_2L]$.

De acordo com a equação 49 podemos escrever:

$$P_L = E_{p/2}^{OX} [Fe(bda)(CO)_2L] - E_{p/2}^{OX} [Fe(bda)(CO)_3] \quad (51)$$

e com esta equação calculou-se os valores de P_L a partir das medidas experimentais de potencial de oxidação obtidos através da voltametria cíclica. Todos os valores de P_L estão relacionados na tabela III.6.

Tabela III.6. Parâmetros do ligante P_L citado na literatura^(a) (102), extraído da figura III.23^(b) e estimado a partir da equação 51^(c) para a classe de compostos $[Fe(bda)(CO)_2L]$.

L	$E_{p/2}^{OX}$	$P_L^{(a)}$ (V)	$P_L^{(b)}$ (V)	$P_L^{(c)}$ (V)
CO	+0,410	0		0
$P(OPh)_3$	+0,260	-0,18		-0,150
$P(Oi-Pr)_3$	+0,085		-0,34	-0,325
$P(o-Tol)_3$	+0,069		-0,36	-0,341
$P(OMe)_3$	+0,055		-0,37	-0,355
PCy_3	+0,014		-0,41	-0,396
PPh_3	+0,009	-0,35/-0,39		-0,401
PEt_3	-0,041	-0,47		-0,451

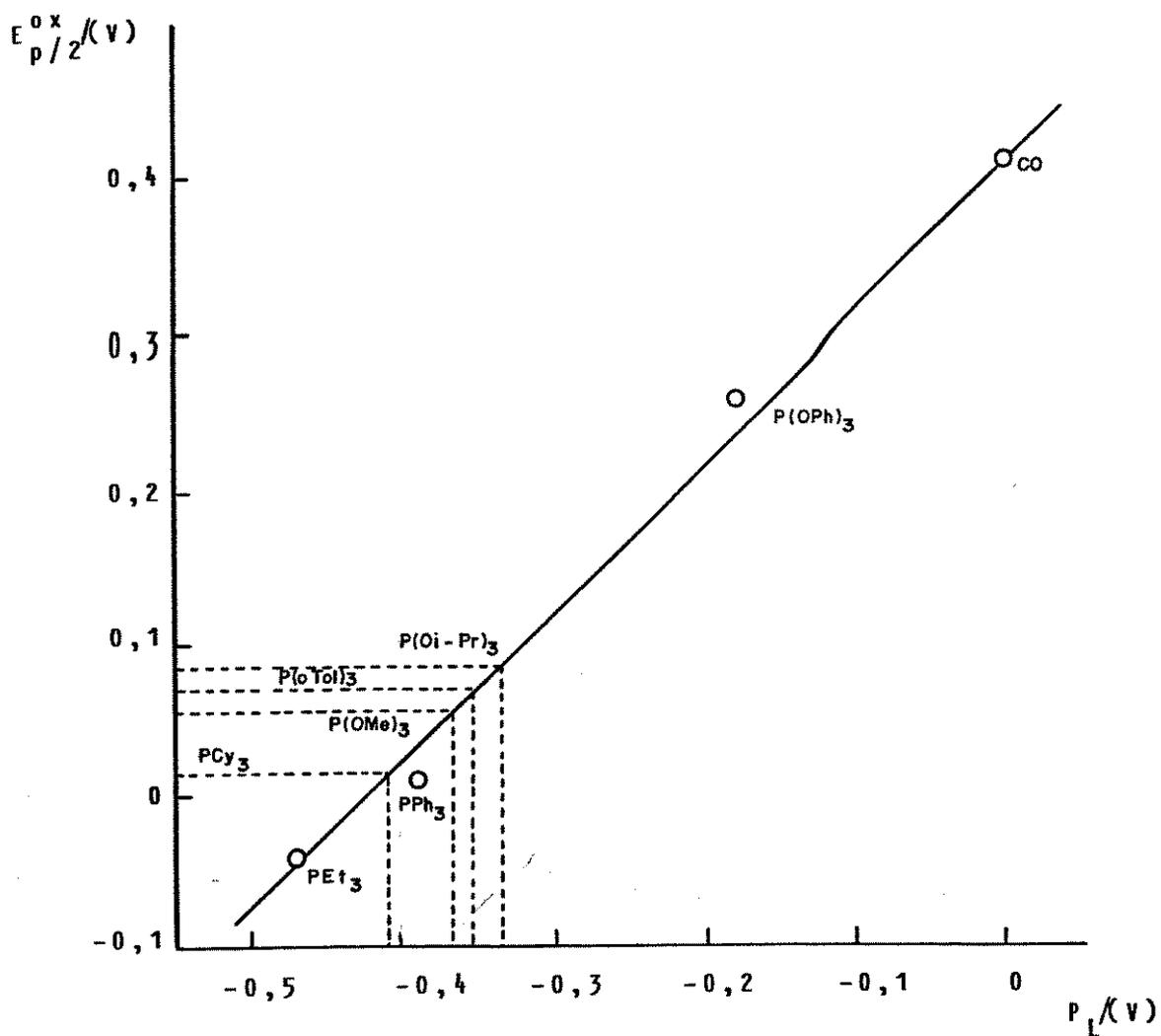


Figura III.23. $E_{p/2}^{ox}$ versus P_L para os compostos $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{L}]$.

Os valores de P_L calculados pela equação 51 não são significativamente diferentes daqueles obtidos por extrapolação da reta construída através dos valores de P_L citados na literatura ou dos valores de P_L determinados para outros sistemas, exceto para o ligante $P(OPh)_3$.

A concordância dos valores do parâmetro P_L implica que podemos utilizá-lo para estudar os ligantes L do sistema $[Fe(bda)(CO)_2L]$.

Nas figuras III.24, 25, 26 e 27 são plotados $E_{p/2}^{OX}$ dos compostos $[Fe(bda)(CO)_2L]$ em relação ao parâmetro de Streuli ΔHNP (107) (que representa a basicidade da fosfina relativa ao próton), em relação ao parâmetro eletrônico de Tolman ν (108), em relação a $-\Delta C_4$ e $\Delta C_4/\Delta C_3$ que são deslocamentos químicos de ^{13}C (25). Estes gráficos foram construídos na tentativa de encontrar uma correlação entre o potencial de oxidação dos compostos $[Fe(bda)(CO)_2L]$ com tais parâmetros.

Na publicação de Vichi e colaboradores (25) sobre efeitos eletrônicos de PR_3 e $P(OR)_3$ nos complexos $[Fe(bda)(CO)_2L]$, através de medidas de ressonância magnética de ^{13}C , o parâmetro de Tolman (ν) e ΔHNP foram utilizados para avaliar o efeito dos ligantes sobre os orbitais da bda e conseqüentemente nos do metal central. O parâmetro eletrônico ν fornece uma medida relativa da densidade eletrônica no átomo central, reflexo das propriedades σ -doadoras e π -aceitadoras do ligante de fósforo. Os parâmetros ν e ΔHNP relacionados com as medidas de ^{13}C foram utilizados para se observar, na verdade, os efeitos de L sobre os orbitais da bda, e não exclusivamente sobre o ferro, o que indica que a bda é onde os efeitos eletrônicos do ligante

te podem ser refletidos, conduzidos através do ferro. Como o potencial de oxidação é uma propriedade relacionada somente com o átomo metálico central, o parâmetro P_L parece ser o mais conveniente para estudar os efeitos eletrônicos dos ligantes sobre o ferro por ser um parâmetro da mesma natureza da medida em questão.

O potencial de oxidação dos compostos pode ser interpretado como sendo uma medida relativa da energia dos dois elétrons que ocupam o orbital de mais alta energia do ferro na molécula do composto. Assumindo-se que o potencial de oxidação do $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$ seria um padrão, pode-se associar a variação do potencial de oxidação destes compostos com o efeito do ligante L sobre os orbitais HOMO do ferro. Portanto o parâmetro do ligante P_L poderia ser usado para indicar a variação de energia do HOMO do $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$ quando um CO é substituído por um ligante L.

Quando se estuda a relação $E_{p/2}^{\text{ox}}$ com P_L para o sistema $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{L}]$, observa-se o mesmo comportamento do sistema $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}]$. Para a série $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}]$ monosubstituído (102), o parâmetro β é igual a unidade, e com $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{L}]$ determinou-se β muito próximo desse valor, o que não é necessariamente esperado, pois na literatura pode-se ver outros sistemas (103-105) onde β varia bastante. Os efeitos dos ligantes L nos sistemas de cromo e de ferro devem ser semelhantes, muito embora os metais envolvidos tenham configuração eletrônica diferentes. A bda provavelmente deve contribuir nos orbitais moleculares do composto como se fosse duas unidades de carbonilos no $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}]$.

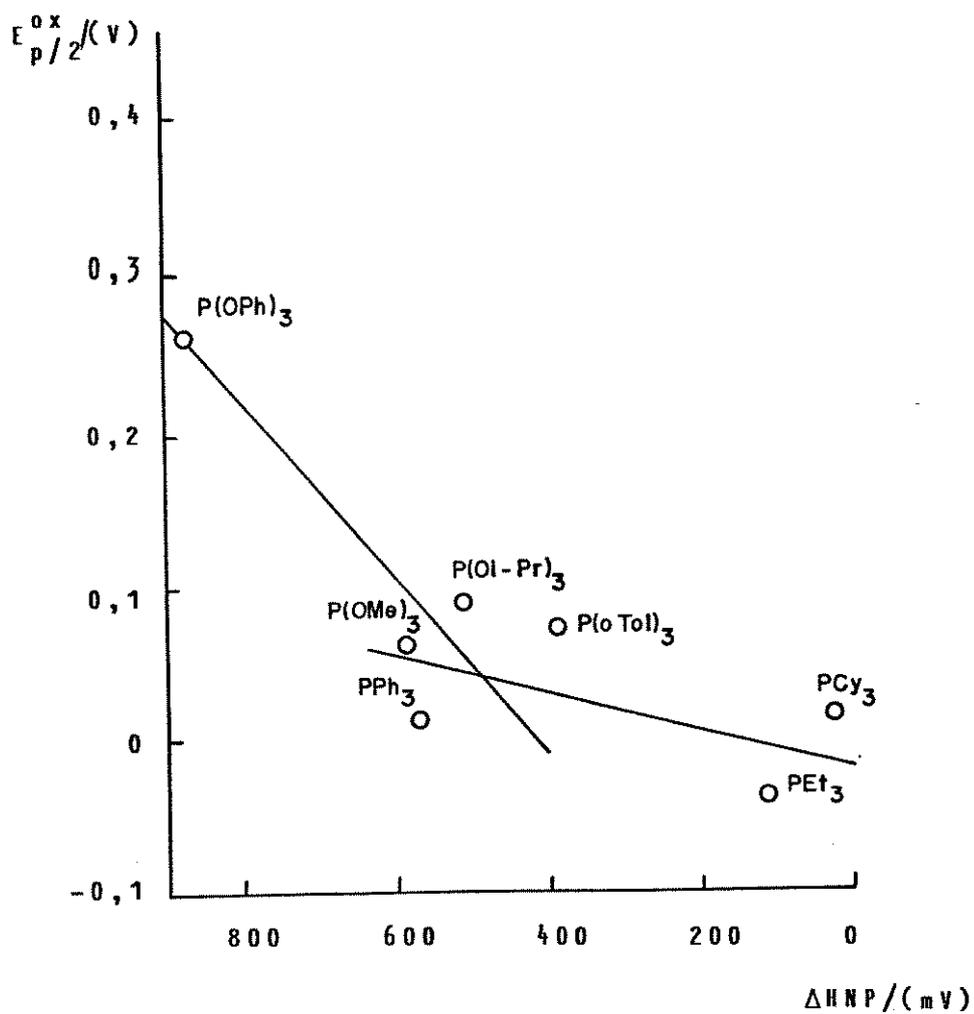


Figura III.24. $E_{p/2}^{ox}$ versus ΔHNP .

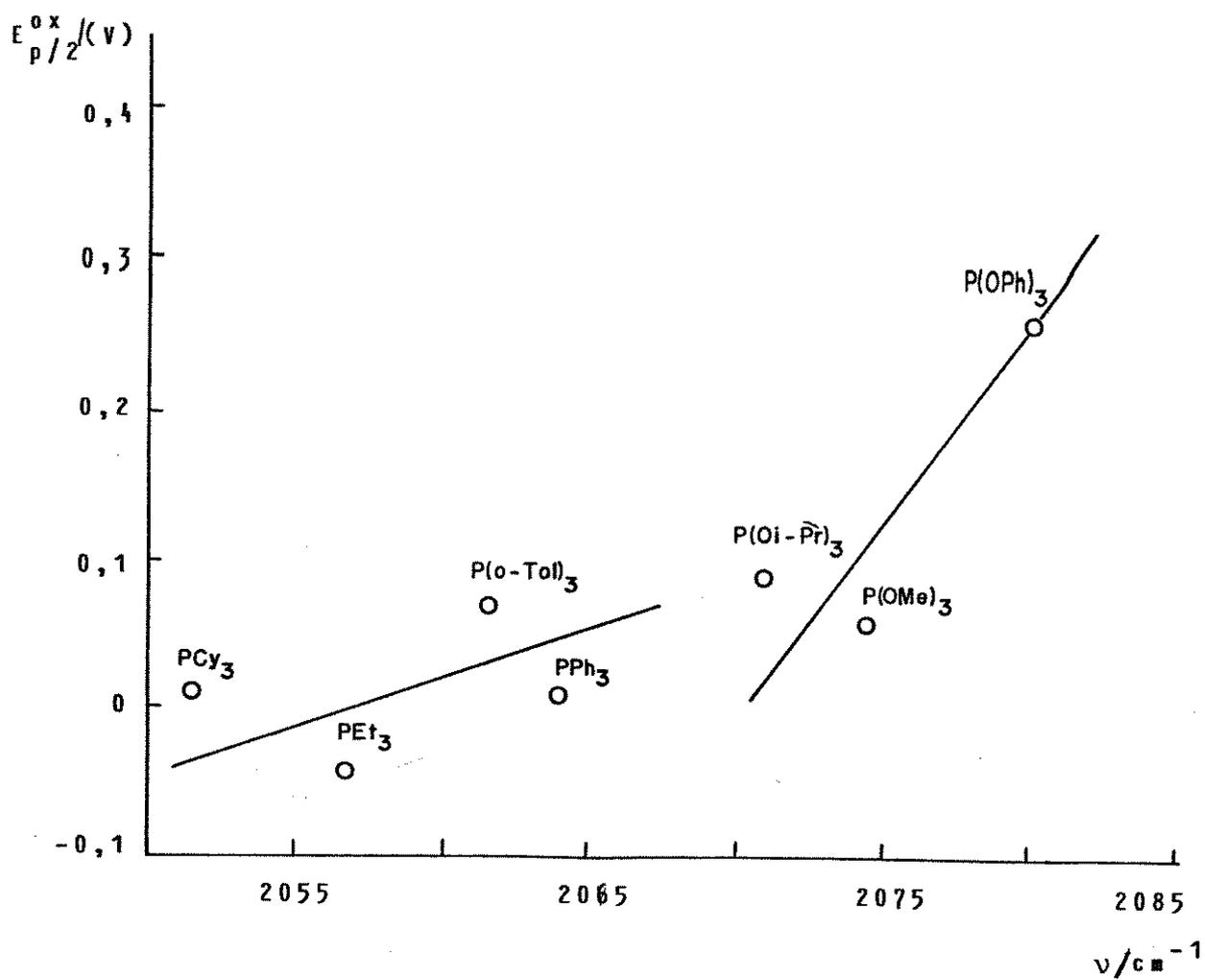


Figura III.25. $E_{p/2}^{ox}$ versus ν .

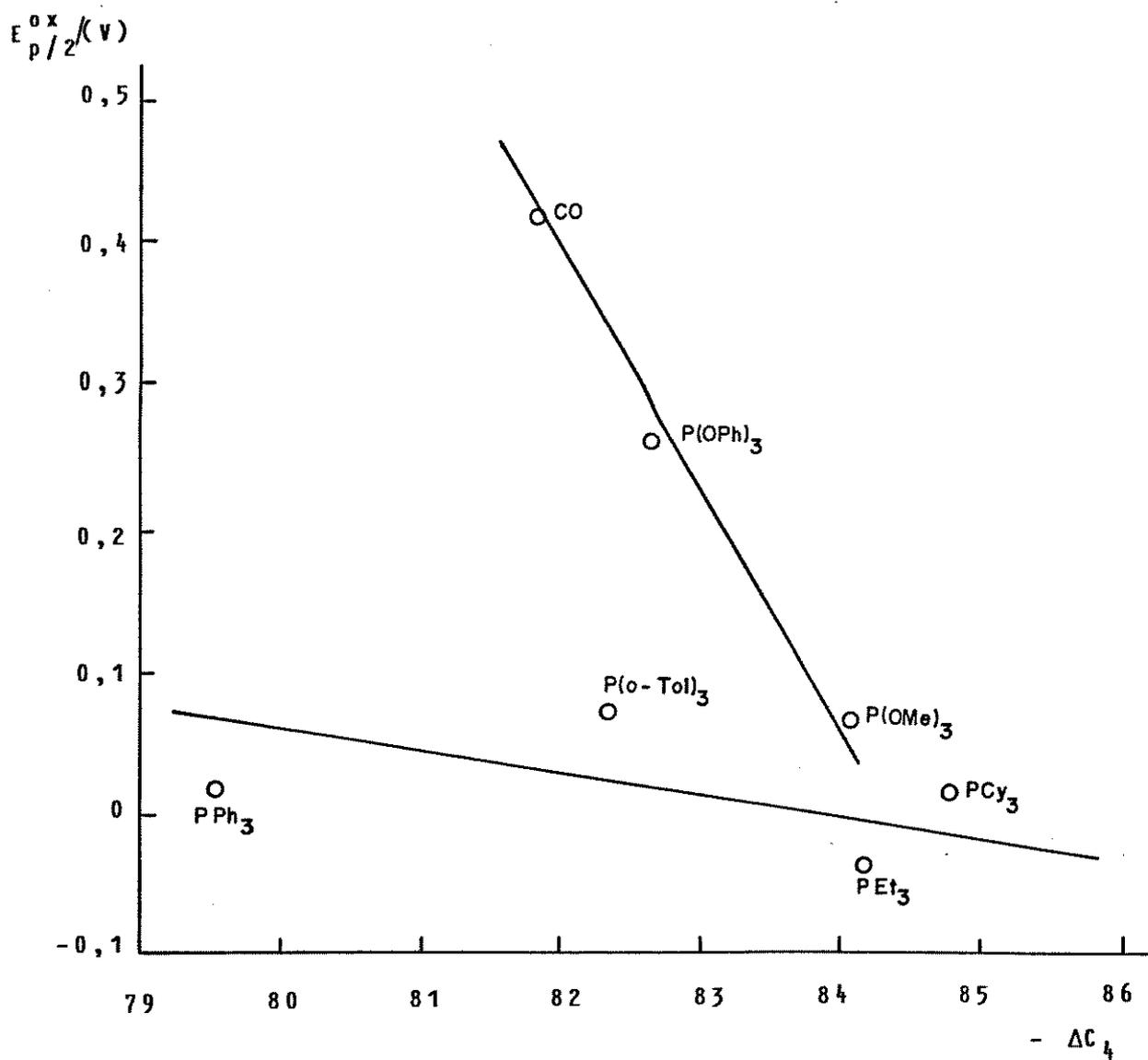


Figura III.26. $E_{p/2}^{ox}$ versus $-\Delta C_4$

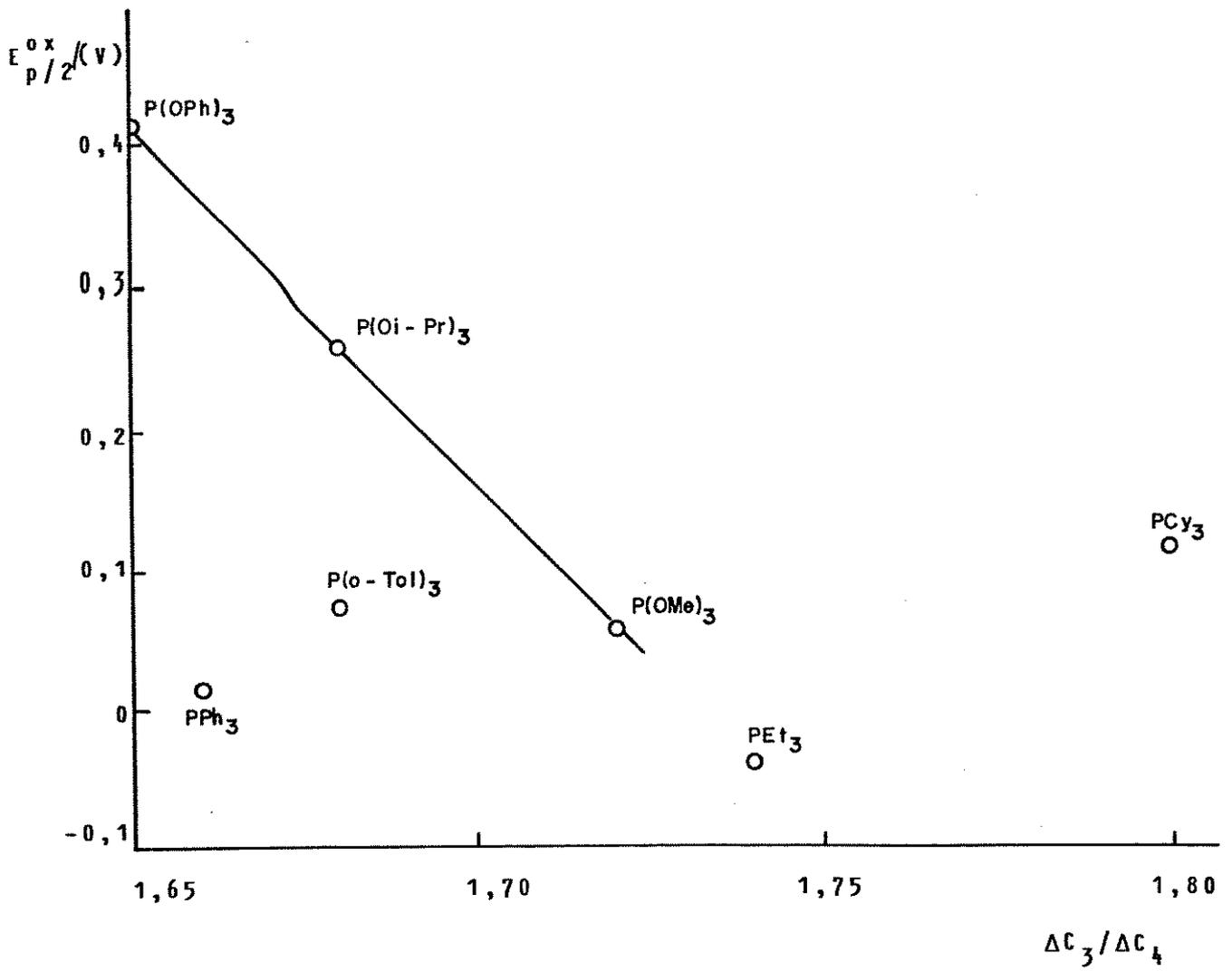


Figura III.27. $E_{p/2}^{ox}$ versus $\Delta C_3/\Delta C_4$.

IV. ESPECTROS ELETRÔNICOS DOS COMPOSTOS [Fe(bda)(CO)₂L]

IV.1. Introdução

A tendência do monóxido de carbono formar complexos com metais em estado de oxidação formal baixo, tem causado um considerável interesse dos químicos teóricos no estudo da estrutura eletrônica de hexacarbonilos metálicos (109). A disponibilidade dos orbitais π -antiligantes (π^*) permite, aparentemente, uma forte ligação metal-CO na presença de uma carga formal baixa do metal. Isto é possível devido a delocalização da densidade eletrônica dos orbitais d_{π} cheios do metal para os orbitais CO_{π^*} , aumentando o potencial de atração do metal, dando origem a um aumento na força de ligação σ do orbital d. O aumento da participação dos orbitais σ do CO produz uma expansão dos orbitais do metal, especialmente dos orbitais d, e isso aumenta o overlap com os orbitais π do CO. Com esse modelo fica evidente a grande importância dos orbitais π^* do CO na estabilidade de carbonilos de metais de transição (110).

IV.2. Espectroscopia Eletrônica de Carbonilos Metálicos

No estudo da estrutura eletrônica dos hexacarbonilos metálicos, os cálculos de orbital molecular têm sido correlacionados com o potencial de ionização e com o

espectro eletrônico (110). Embora sejam poucos os estudos de espectros eletrônicos de carbonilos metálicos, eles fornecem informações importantes para se investigar a ligação $M \rightarrow CO_{\pi^*}$, porque as bandas d-d no carbonilo metálico octaédrico ocorrem em energias muito altas (109).

Os espectros eletrônicos dos complexos de metais de transição, incluindo os carbonilos, apresentam bandas causadas por diversos processos, como transições internas do ligante, transições internas do metal (d-d), transições por transferência de carga do ligante para o metal ou do metal para o ligante e, nas espécies polinucleares, excitações de elétrons no sistema metal-metal ligados (111).

Em compostos carbonilos metálicos as transições internas do ligante devem ser analisadas separadamente quando as transferências de elétrons entre os níveis são pouco afetadas pela formação do complexo. Quando esses níveis são modificados pela coordenação, as transições adquirem carácter de transferência de carga. Transições internas do ligante devidas ao CO não são esperadas em energia inferior a do UV. As transições permitidas por spin de menor energia, $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$, do CO livre ocorrem em 87.000 cm^{-1} e 65.000 cm^{-1} , sendo que ambas sofrem aumento de energia na formação do complexo, desdobrando-se em diversas transições com energia, intensidade e simetrias diferentes (111).

Todas as transições de complexos carbonilos conhecidas ou esperadas envolvem elétrons d das subcamadas mais internas do átomo do metal. Portanto é importante conhecer as retrodoações π , através das quais ocorre uma re-

distribuição da densidade eletrônica nas formas complexadas. Com exceção dos complexos d^{10} , espera-se que os carbonilos metálicos exibam transições d-d, embora em alguns casos elas possam estar encobertas por bandas de outros tipos (111).

Em um átomo gasoso ou em um íon, a energia da configuração d_n é desdobrada em diversos termos, com diferentes graus de repulsão. Nos carbonilos metálicos onde a interação entre o metal e o ligante perturba fortemente os níveis d, a regra de desdobramento de termos é secundária em relação ao desdobramento devido ao campo ligante (111). De modo geral, a promoção de um elétron d de um nível para outro origina bandas associadas com diferentes mudanças de energia de repulsão elétron-elétron. As transições d-d apresentam geralmente pouca intensidade, e as regras de seleção para as transições eletrônicas relacionam-se com as transições vibracionais.

As transições de transferência de carga envolvem a transferência de um elétron localizado no orbital de um átomo para um orbital de outro átomo. Ambas as transições metal-ligante e ligante-metal são possíveis, sendo que esta última deve ocorrer na região de mais alta energia do UV quando a regra de 18 elétrons é obedecida. Sempre que houver menos de 18 elétrons associados ao metal, as transições de baixa energia que ocorrem são dos níveis π -ligantes do CO, para os níveis σ -não ligante do metal. Transferência de carga do metal para os níveis 2π formalmente vazios do CO coordenado podem ocorrer no UV próximo.

A interpretação do espectro eletrônico em geral, e do espectro de transferência de carga em particular, apresenta dificuldades pela alta energia dos estados excitados e pela natureza dos dois orbitais envolvidos na transição. De modo que a energia necessária depende da energia do orbital do elétron excitado, da energia do orbital para onde o elétron é promovido, e das interações que ocorrem. Por isso não é totalmente correto relacionar a energia de uma transição eletrônica com a diferença entre os orbitais nos quais há o salto do elétron (111).

Devido a natureza complexa das transições eletrônicas poucos carbonilos metálicos têm seus espectros bem conhecidos (110,112). Os espectros eletrônicos dos hexacarbonilos de metais do grupo VI são discutidos em termos dos níveis de energia de orbital molecular calculado por Elian e Hoffman (30). Para esses hexacarbonilos, no estado fundamental o nível eletrônico ocupado de maior energia é o t_{2g} que corresponde aproximadamente ao $d(xy, yz, zx)$, e o termo fundamental é $^1A_{1g}(t_{2g}^6)$. A promoção de um elétron de um subnível d origina os termos $^1T_{1g}$, $^1T_{2g}$, $^3T_{1g}$ e $^3T_{2g}$, derivados da configuração $t_{2g}^5 eg$. Esses termos diferem em energia devido a diferentes graus de repulsão entre elétrons. São esperadas quatro transições $d-d$ no espectro eletrônico. Duas de intensidade moderadamente fraca contrariando as regras de seleção e necessitam uma mudança de paridade na excitação. As outras duas originam do estado tripleto com a mesma paridade, têm spin e paridades proibidos e são excepcionalmente fracas. As duas transições $d-d$ têm carácter $n \rightarrow \pi^*$ (ou nos complexos, $\pi \rightarrow \sigma^*$) dando origem a uma considerável

mudança nas distâncias de equilíbrio. Em consequência, as bandas possuem ombros e em alguns casos a estrutura vibracional pode ser observada a baixa temperatura.

Uma das características importantes dos espectros dos hexacarbonilos do grupo VI é a presença de um par de picos muito forte no UV, com aumento de energia proporcional a altura do pico. Estas bandas intensas foram atribuídas a transição de transferência de carga dos orbitais t_{2g} do metal para várias combinações dos orbitais 2π do CO (109).

O espectro eletrônico do pentacarbonilferro (113) exibe uma banda fraca correspondente a transição d-d em 35.500 cm^{-1} ($\epsilon = 3.800$), 35.450 cm^{-1} ($\epsilon = 3.900$). Um grupo de transições fortes que ocorrem em 41.500 cm^{-1} ($\epsilon = 10.200$), 41.670 cm^{-1} (15.700) e 50.000 cm^{-1} (37.000) correspondem a transições de transferência de carga do ferro para o ligante CO. O espectro do $\text{Ni}(\text{CO})_4$ é formado por transições d-d e consiste em absorções contínuas crescendo através do UV com um máximo em 40.600 cm^{-1} e com ombros em 44.600 e 42.300 cm^{-1} (114).

Derivados monossustituídos de hexacarbonilos também apresentam uma banda d-d de intensidade moderada próxima ao UV. Quando o substituinte é uma fosfina a banda não perde intensidade em temperaturas inferiores a -185°C , sugerindo que esta é uma transição permitida por dipolo elétrico. Outras observações com derivados substituídos evidenciam a dependência da frequência dessa banda com a natureza do ligante substituinte. Bons π -aceitadores estabilizam os orbitais doadores, aumentando a energia da transição.

Na ausência de efeitos π -ligantes, os σ -doadores podem aumentar ligeiramente a energia necessária para a interação direta com o orbital aceitador (115-116).

A dificuldade para interpretar os espectros eletrônicos aumenta quanto mais substituído for o carbonilo metálico. Bandas de transferência de carga nos carbonilos metálicos são pressumidamente esperadas na região do UV, mas é difícil prever a ordem e a natureza dessas bandas. Carbonilos substituídos (figura IV.1.) (M = Cr, Mo, W) têm banda forte em torno de 25.000 cm^{-1} , atribuída a transferência de carga do metal para os orbitais π^* vazios do ligante com nitrogênio (117). Essa banda mostra um marcante solvatochromismo, aumentando a energia em solventes mais polares. O efeito é reduzido trocando um grupo CO por trifenilfosfina e pode ser reverso com outras substituições. Substituindo-se o CO por trifenilfosfina reduz-se a demanda de elétrons do metal, tanto que o orbital mais ocupado começa a ficar mais concentrado no ligante. Portanto, nas espécies substituídas o deslocamento da transição muda do ligante para o metal, tal como se houvesse dipolo.

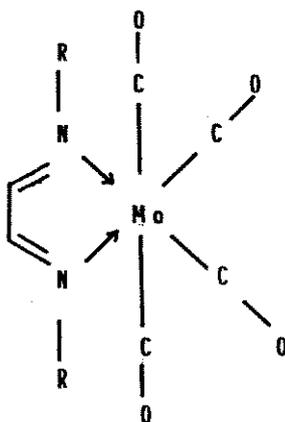


Figura IV.1. Composto carbonilo metálico substituído

Os complexos $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{N}_4(\text{R})_2)]$, $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}(\text{N}_4(\text{CH}_3)_2)]$, $[\text{Fe}(\text{CO})\text{L}_2(\text{N}_4(\text{CH}_3)_2)]$ e $[\text{Fe}(\text{P}(\text{OCH}_3)_2)_2(\text{N}_4(\text{CH}_3)_2)]$ com $\text{L} = \text{PPh}_3$, PMe_2 , $\text{P}(\text{OMe})_3$ e $\text{R} = \text{CH}_3$ e C_6H_5 apresentam nos espectros eletrônicos duas transições eletrônicas em $21.276\text{-}19.230\text{ cm}^{-1}$ e $28.653\text{-}25.641\text{ cm}^{-1}$ atribuídas a presença do orbital π^* não ocupado do metalociclo (110). As duas transições eletrônicas de baixa energia são sinal da presença do cromóforo $\text{Fe}(\text{N}_4\text{R}_2)$. A baixa temperatura afeta as duas bandas, bem como o solvente. Estes resultados indicam que não se trata de uma simples transferência de carga metal-ligante do tipo transição $n \rightarrow \pi^*$, e sim uma transição de um orbital com um par isolado do anel de nitrogênio para um orbital π^* do ligante tetraazadieno. A substituição química causa efeitos interessantes: ocorrem deslocamentos batocrômicos com a substituição de grupos 1,4-dimetil do anel, ou quando um ligante CO é substituído por um mais básico como PR_3 . Os estudos dos espectros eletrônicos foram baseados nas conclusões de Elian e Hoffmann (30) a respeito dos aspectos estruturais e eletrônicos do fragmento $\text{Fe}(\text{CO})_3$.

IV.3. Interpretação dos Espectros Eletrônicos dos Complexos $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{L}]$

Os espectros eletrônicos dos compostos estudados da série $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{L}]$ exibem bandas de absorção somente em frequências abaixo de 500 nm, ou seja, em região de energia superior a 20.000 cm^{-1} . Os espectros são bastante semelhantes, apresentam uma banda de baixa intensidade e bastante achatada na região do visível, e depois uma sequência de ombros na região do ultravioleta.

A decomposição gaussiana dos espectros pelo método gráfico possibilitou estimar a posição do máximo de absorção de cada banda que compõe os espectros e das que aparecem como ombros. A decomposição dos espectros foi possível quando eles foram obtidos em escala de absorbância e concentração das soluções convenientes, de tal modo que a banda que aparece na região do visível pudesse ser considerada gaussiana, e a partir dessa iniciada a decomposição das demais (apêndice 2).

As figuras IV.2 à IV.8 exibem os espectros eletrônicos dos complexos. A tabela IV.1 mostra os dados extraídos dos espectros eletrônicos.

Nas mesmas condições experimentais que foram medidos os espectros eletrônicos dos compostos obteve-se o espectro da bda livre. O espectro da bda não coordenada apresenta duas bandas bem definidas em 280 nm (35.715 cm^{-1}) e 218 nm (45.870 cm^{-1}) (figura IV.9). Em função da estrutura da bda, uma cetona α, β -insaturada, espera-se uma transição $n \rightarrow \pi^*$ do grupo $>C=O$. Essa banda proibida é relativamente forte e deve aparecer entre 275-295 nm. Ela é devida a excitação do par de elétrons isolados do oxigênio para o orbital antiligante (π^*) do grupo carbonilo. Nas cetonas e aldeídos insaturados uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$, devida a ligação $C=C$, deve ocorrer em torno de 215 nm. As duas transições possíveis para a bda livre foram observadas, e possíveis deslocamentos dos máximos dessas bandas são esperados em função do meio.

Nos espectros dos compostos a banda que representa a transição $n \rightarrow \pi^*$ do grupo $>C=O$ da bda livre deve

Tabela IV.1. Parâmetros espectrais dos complexos $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{L}]$ obtidos na região do visível e ultravioleta, em ciclohexano e à 25°C.

L	Parâmetro	Banda 1	Banda 2	Banda 3	Banda 4	Banda 5
CO	$\lambda(\text{nm})$	440	330	280	240	225
	$E(\text{cm}^{-1})$	22.730	30.300	35.710	41.660	44.440
	$E(\text{kK})$	22,7	30,3	35,7	41,7	44,4
	ϵ	1.178	40.640	53.010	>>670.000	-
PPh ₃	$\lambda(\text{nm})$	425	350	295	250	226
	$E(\text{cm}^{-1})$	23.530	28.570	33.898	40.000	44.250
	$E(\text{kK})$	23,5	28,6	33,9	40,0	44,3
	ϵ	650	4.600	4.800	12.300	-
PEt ₃	$\lambda(\text{nm})$	430	340	286	255	220
	$E(\text{cm}^{-1})$	23.260	29.410	34.970	39.220	45.455
	$E(\text{kK})$	23,3	29,4	35,0	39,2	45,4
	ϵ	1.170	13.600	13.000	22.400	-
PCy ₃	$\lambda(\text{nm})$	432	340	290	258	210
	$E(\text{cm}^{-1})$	23.150	29.410	33.480	38.770	47.620
	$E(\text{kK})$	23,2	29,4	33,5	37,8	47,6
	ϵ	785	9.400	5.966	14.000	-
P(o-Tol) ₃	$\lambda(\text{nm})$	430	344	290	260	220
	$E(\text{cm}^{-1})$	22.260	29.070	34.480	38.460	45.455
	$E(\text{kK})$	22,2	29,1	34,5	38,5	45,5
	ϵ	1.176	14.235	9.412	20.941	-
P(OPh) ₃	$\lambda(\text{nm})$	434	330	288	258	224
	$E(\text{cm}^{-1})$	23.041	30.300	34.720	38.760	44.642
	$E(\text{kK})$	23,0	30,3	35,7	38,8	44,6
	ϵ	589	7.775	7.304	14.489	-
P(Oi-Pr) ₃ *	$\lambda(\text{nm})$	435	335	285	250	
	$E(\text{cm}^{-1})$	22.990	29.850	35.090	40.000	
	$E(\text{k})$	23,0	29,9	35,1	40,0	

* composto na forma de óleo

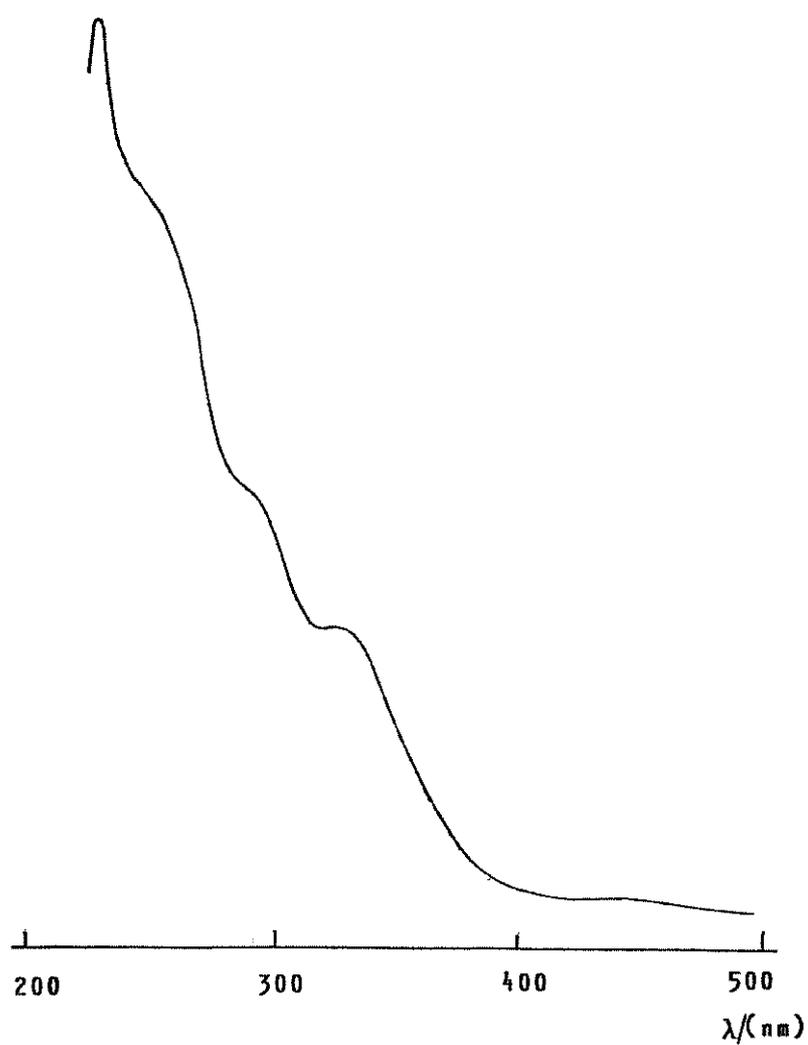


Figura IV.2. Espectro eletrônico da solução $1,0 \times 10^{-5} \text{M}$ de $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$, em ciclohexano.

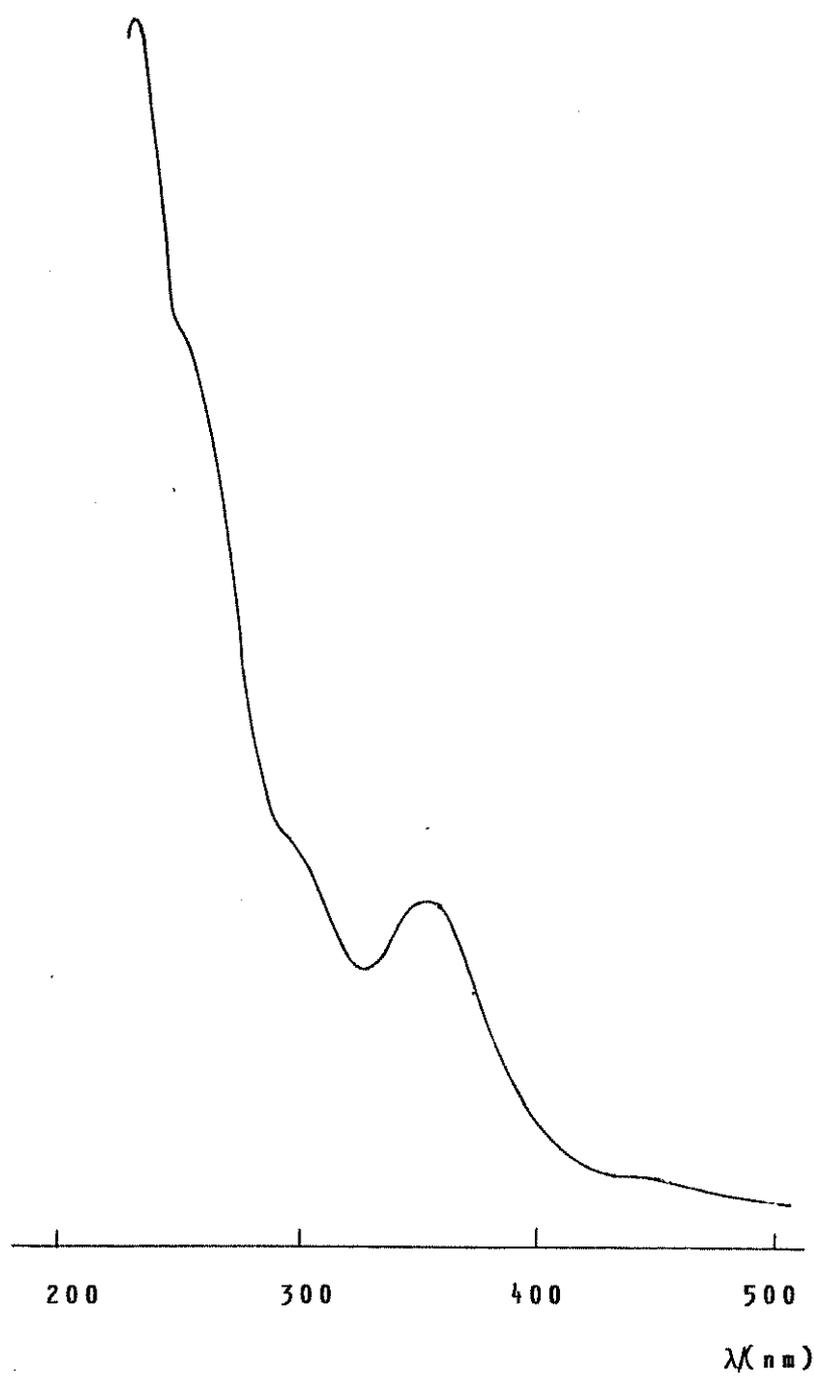


Figura IV.3. Espectro eletrônico da solução $1,0 \times 10^{-4} \text{M}$ de $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{PPh}_3]$, em ciclohexano.

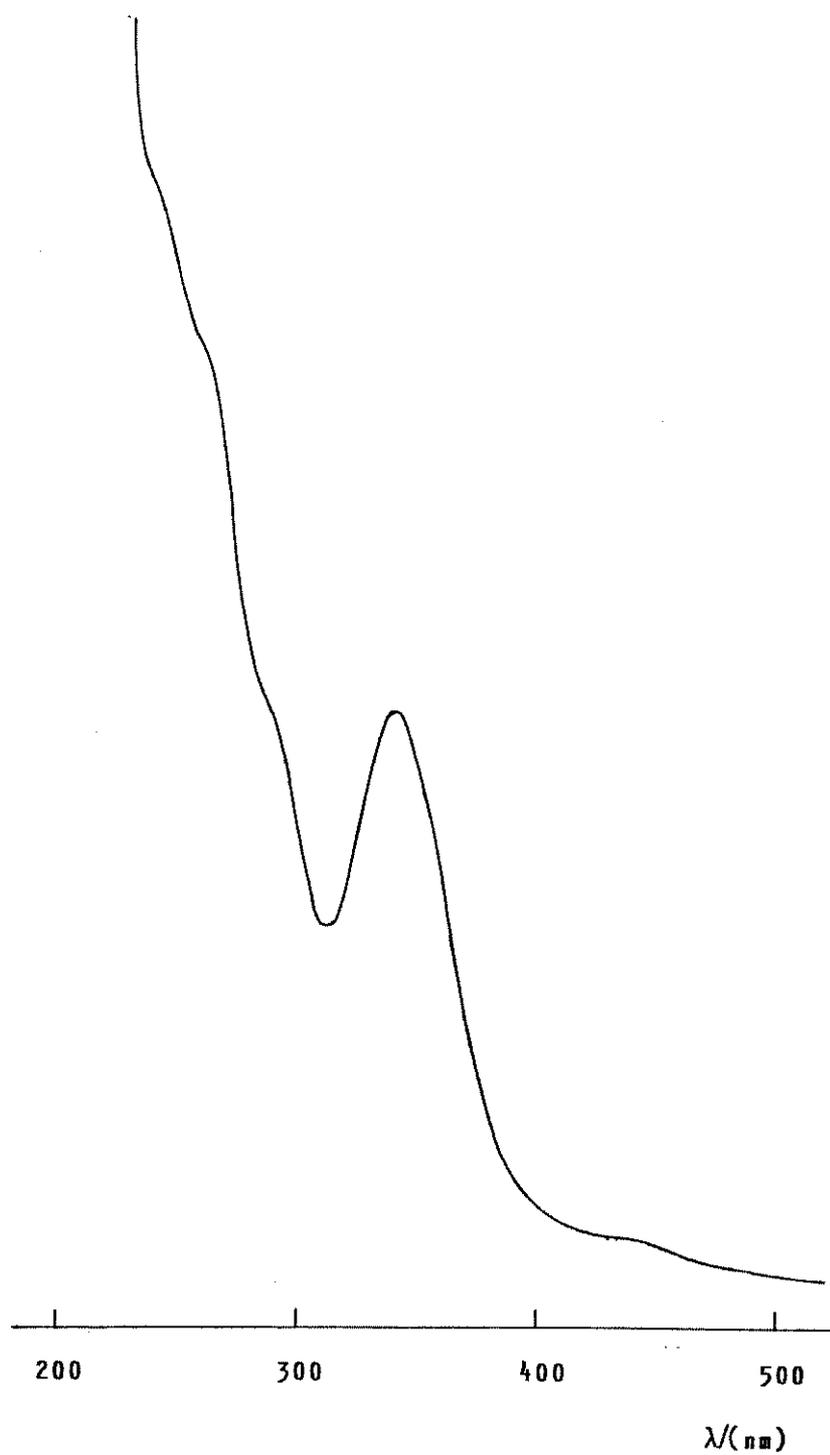


Figura IV.4. Espectro eletrônico da solução $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ de $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{PEt}_3]$, em ciclohexano.

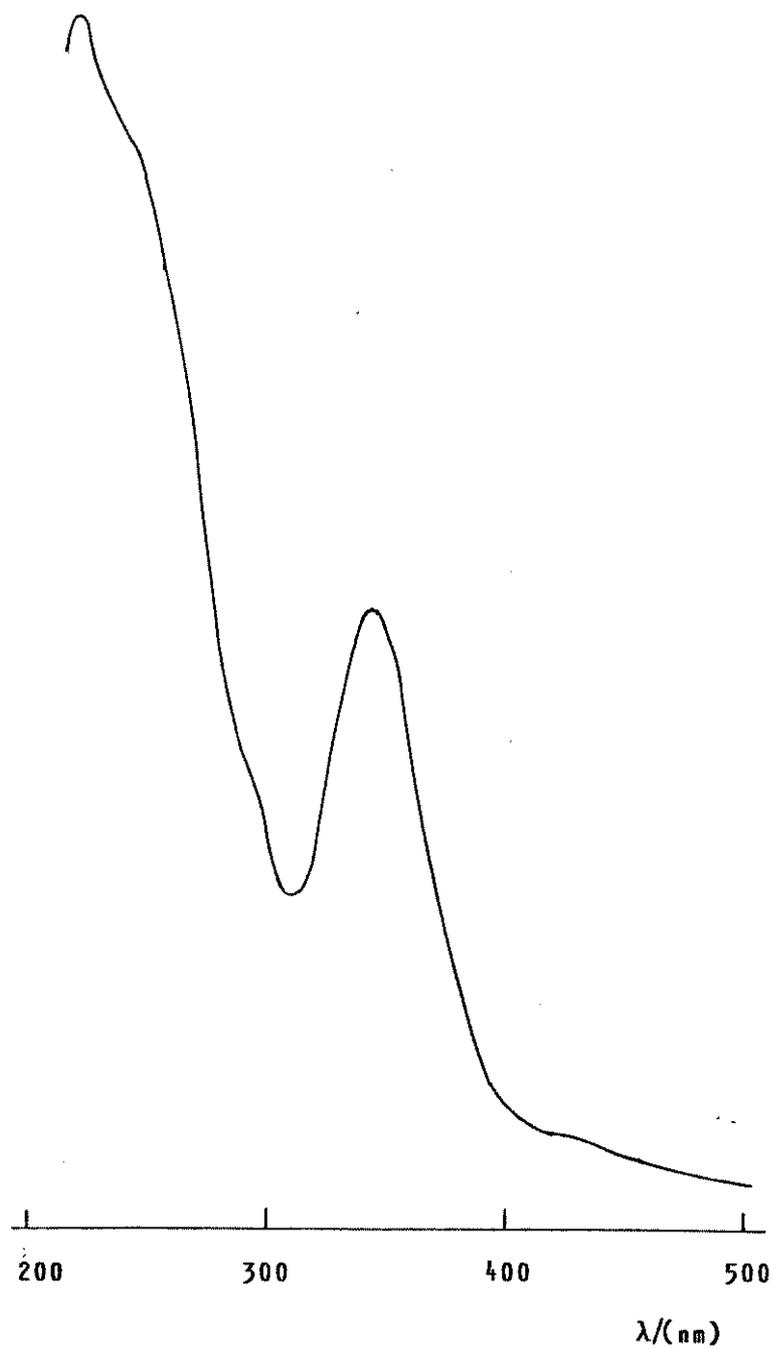


Figura IV.5. Espectro eletrônico da solução $1,0 \times 10^{-5}M$ de $[Fe(bda)(CO)_2PCy_3]$, em ciclohexano.

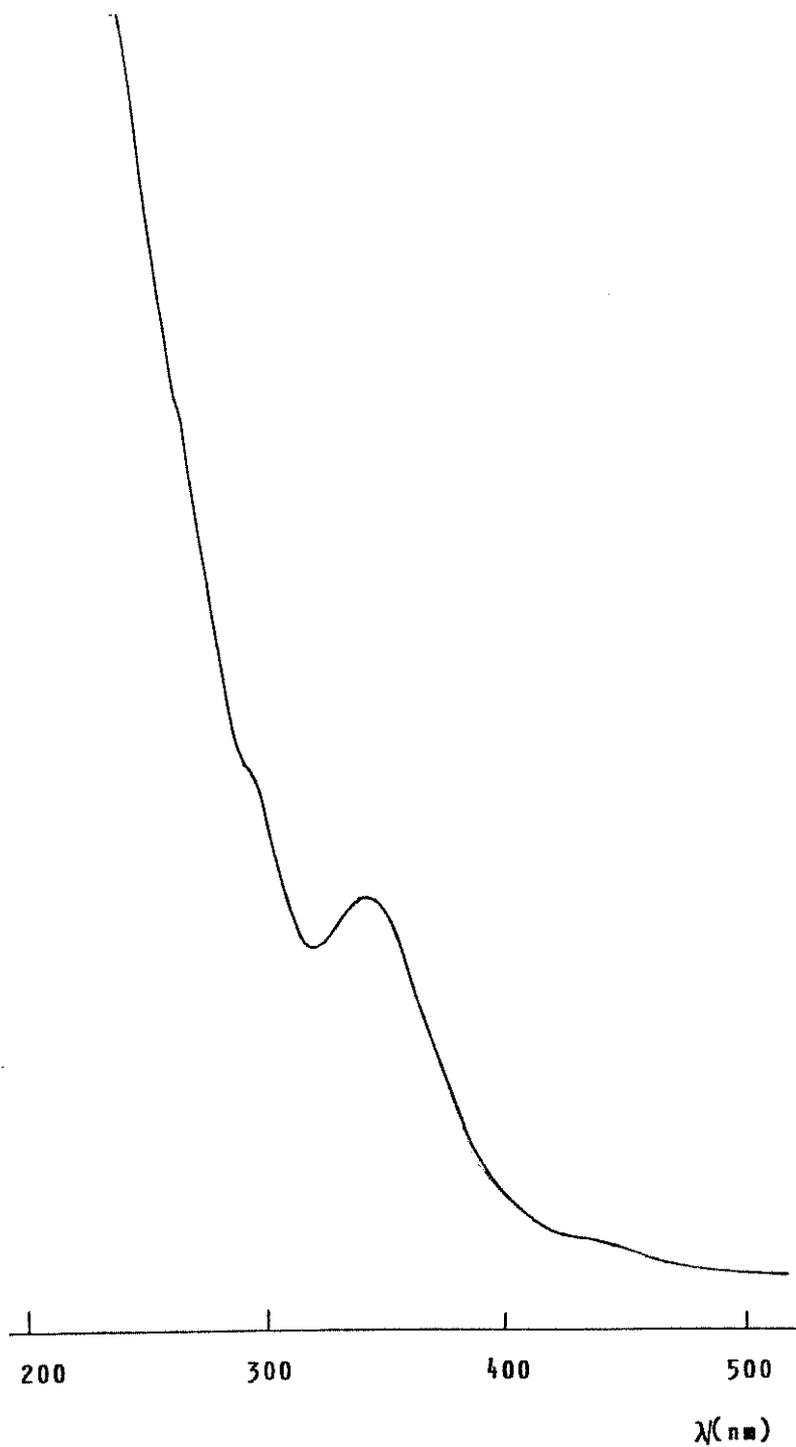


Figura IV.6. Espectro eletrônico da solução $1,0 \times 10^{-5} \text{M}$ de $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{P}(\text{o-Tol})_3]$, em ciclohexano.

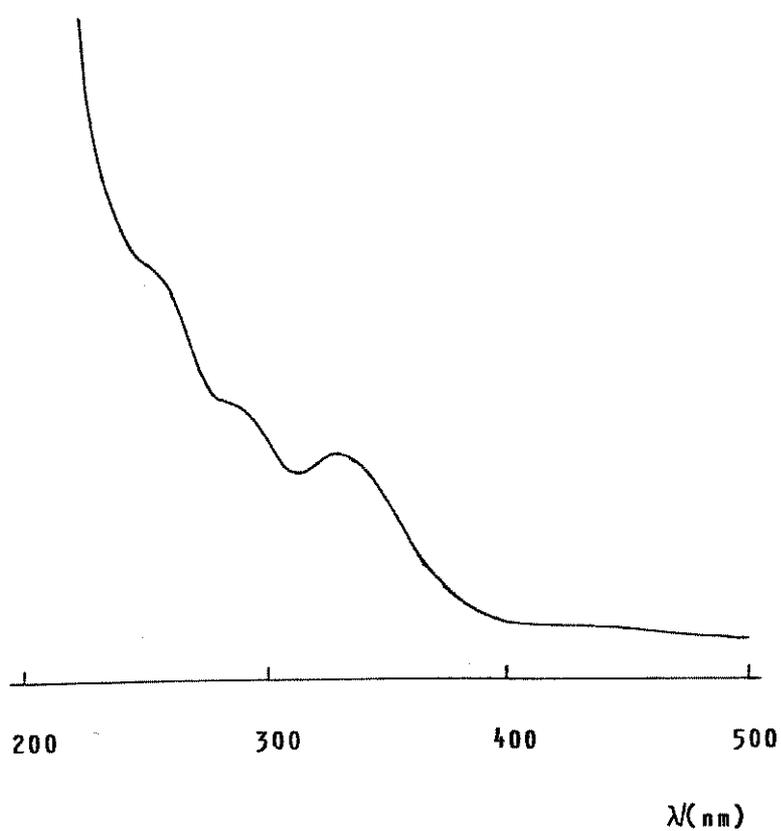


Figura IV.7. Espectro eletrônico da solução $1,0 \times 10^{-4} \text{M}$ de $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3]$, em ciclohexano.



Figura IV.8. Espectro eletrônico da solução aproximadamente $1,0 \times 10^{-4} \text{M}$ de $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{P}(\text{O}i\text{-Pr})_3]$, em ciclohexano.

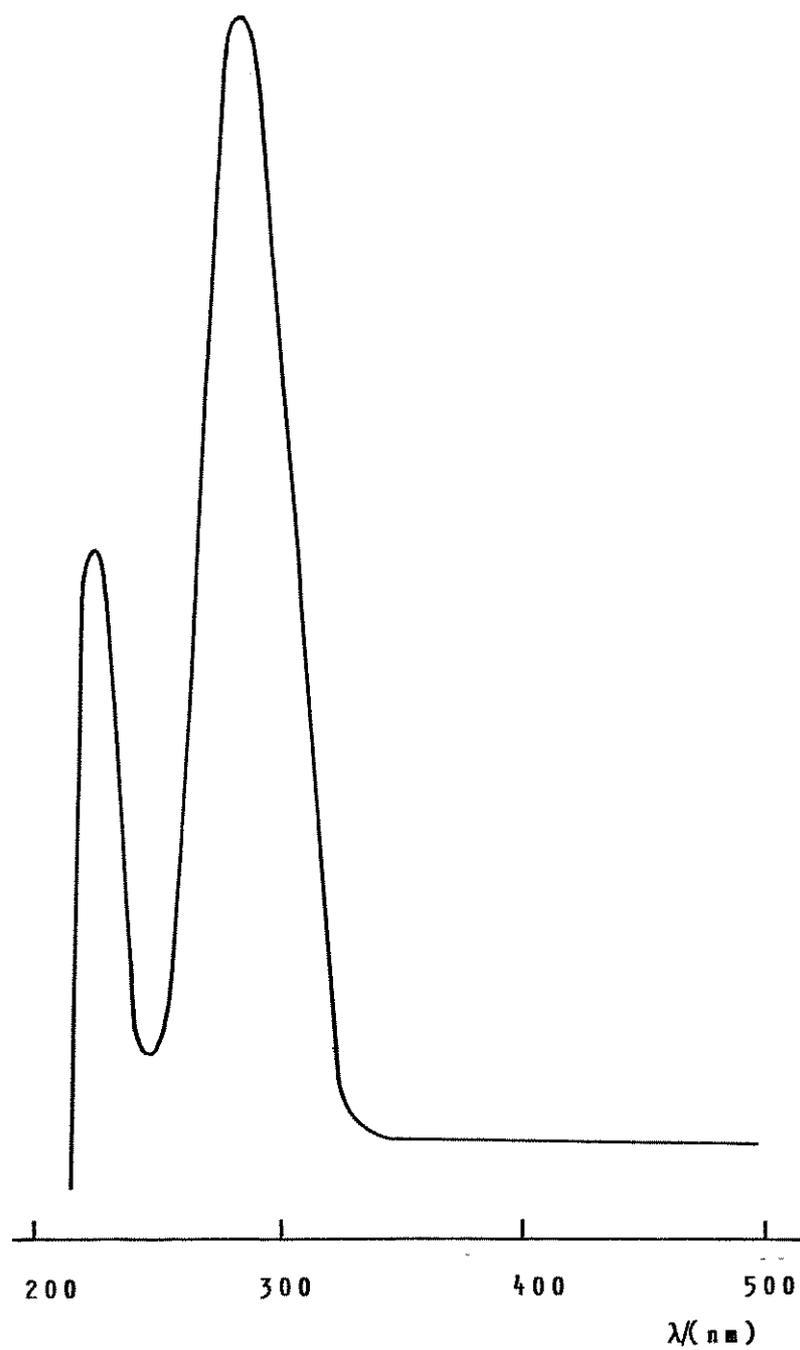


Figura IV.9. Espectro eletrônico da bda pura em solução $1,0 \times 10^{-3} \text{M}$ em ciclohexano.

desaparecer porque o par de elétrons do oxigênio responsável por tal transição está envolvido na complexação. A banda referente a transição $\pi \rightarrow \pi^*$, pode permanecer no espectro do composto $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{L}]$, e pode refletir os efeitos do fragmento $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$ sobre a bda.

Essa última banda, que na bda livre ocorre em 218 nm, pode corresponder a chamada 5ª banda (tabela IV.1), observada nos espectros de alguns compostos. Constatou-se que ela sofre deslocamentos muito pequenos quando comparamos sua energia no espectro do composto $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$ com a energia nos espectros dos compostos com fosfinas e fosfitos. A maior diferença é realmente entre sua posição na situação da bda livre e da bda coordenada. Ocorre diminuição de energia na transição, ou seja, pela complexação da bda com o fragmento $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$ a transição foi favorecida. Deve ter havido uma desestabilização dos níveis eletrônicos da bda. No entanto, não deve-se esquecer que nesta região há no espectro dos complexos, uma sequência de ombros que podem estar influenciando sobre a posição da banda.

Visto as dificuldades que há para interpretar os espectros eletrônicos de carbonilos metálicos, principalmente quando há ligantes diferentes presentes na molécula, reunimos algumas informações adicionais para tentarmos identificar a origem das demais bandas que aparecem nos espectros dos compostos $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{L}]$.

Inicialmente temos que transições eletrônicas de metais de transição que ocorrem em região de alta energia geralmente correspondem a transições de transferência de carga, e que as transições do tipo d-d ocorrem em região de menor energia.

É possível que as bandas chamadas 3 e 4 (tabela IV.1) sejam bandas de transferência de carga do metal para os orbitais π^* vazios do ligante CO. Esta conclusão foi feita com base nos estudos de espectroscopia eletrônica discutida na literatura (109, 111, 116). Além disso registrou-se o espectro eletrônico do $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PEt}_3]$ (figura IV.10), precursor do composto $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{PEt}_3]$, e a posição das bandas desses espectros estão na tabela IV.2 juntamente com as atribuições de bandas citadas por Lever (119) a respeito do espectro dos compostos $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{NMe}_3$ e $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Py}$.

Tabela IV.2. Atribuições de bandas dos espectros eletrônicos de alguns compostos ferrocarbonilos.

Composto	Energia(cm^{-1})	Transição
$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{NMe}_3$ (119)	21.500	d-d
	36.400, 45.450	d- $\pi^*\text{CO}$ (T.C.)
$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Py}$ (119)	27.800	d- $\pi^*\text{py}$ (T.C.)
	35.700	d- $\pi^*\text{CO}$ (T.C.)
	45.450	d- $\pi^*\text{CO}$ (T.C.)
$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PEt}_3$	38.170	
	44.640	

Admitindo-se o composto $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$ como referência, tem-se que estas transições de transferência de carga(TC) são deslocadas para região de menor energia quando substitui-se um ligante CO por fosfinas ou fosfitos, ou se-



Figura IV.10. Espectro eletrônido da solução $1,0 \times 10^{-3} \text{M}$ de $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PEt}_3]$ em ciclohexano.

ja, o ligante de fósforo tem capacidade de influenciar essas transições de transferência de carga ferro-carbonilo. Mas comparando-se a posição dessas bandas no espectro do $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PEt}_3]$ e no espectro $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$ pode-se ver claramente que a presença da bda na molécula também provoca deslocamentos na posição das bandas 3 e 4. Parece que a presença do ligante bda tem maior influência sobre as transições de transferência de carga metal-carbonilo que um grupo de fósforo. A participação da bda na molécula aumenta a energia envolvida nas transições de transferência de carga, isto porque a bda deve estar estabilizando os orbitais envolvidos nestas transições eletrônicas.

As outras bandas do espectro eletrônico dos compostos $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{L}]$, denominadas 1 e 2 foram analisadas através dos resultados apresentados na tabela IV.2 e com o auxílio de um modelo de diagrama de orbital molecular (33) proposto para o composto $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{PH}_3]$.

Considerando as atribuições de bandas mostradas na tabela IV.2 temos que, na região de energia abaixo de 30.000 cm^{-1} podem estar ocorrendo transições d-d, bem como transições de transferência de carga. No espectro do composto $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PEt}_3]$ não é observado qualquer transição nessa região.

O diagrama de orbitais moleculares para o modelo $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{PH}_3]$ foi elaborado através do estudo parcial dos componentes dessa molécula (33). Na figura IV.11 está reproduzido o diagrama de orbitais moleculares para o modelo $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{PH}_3]$.

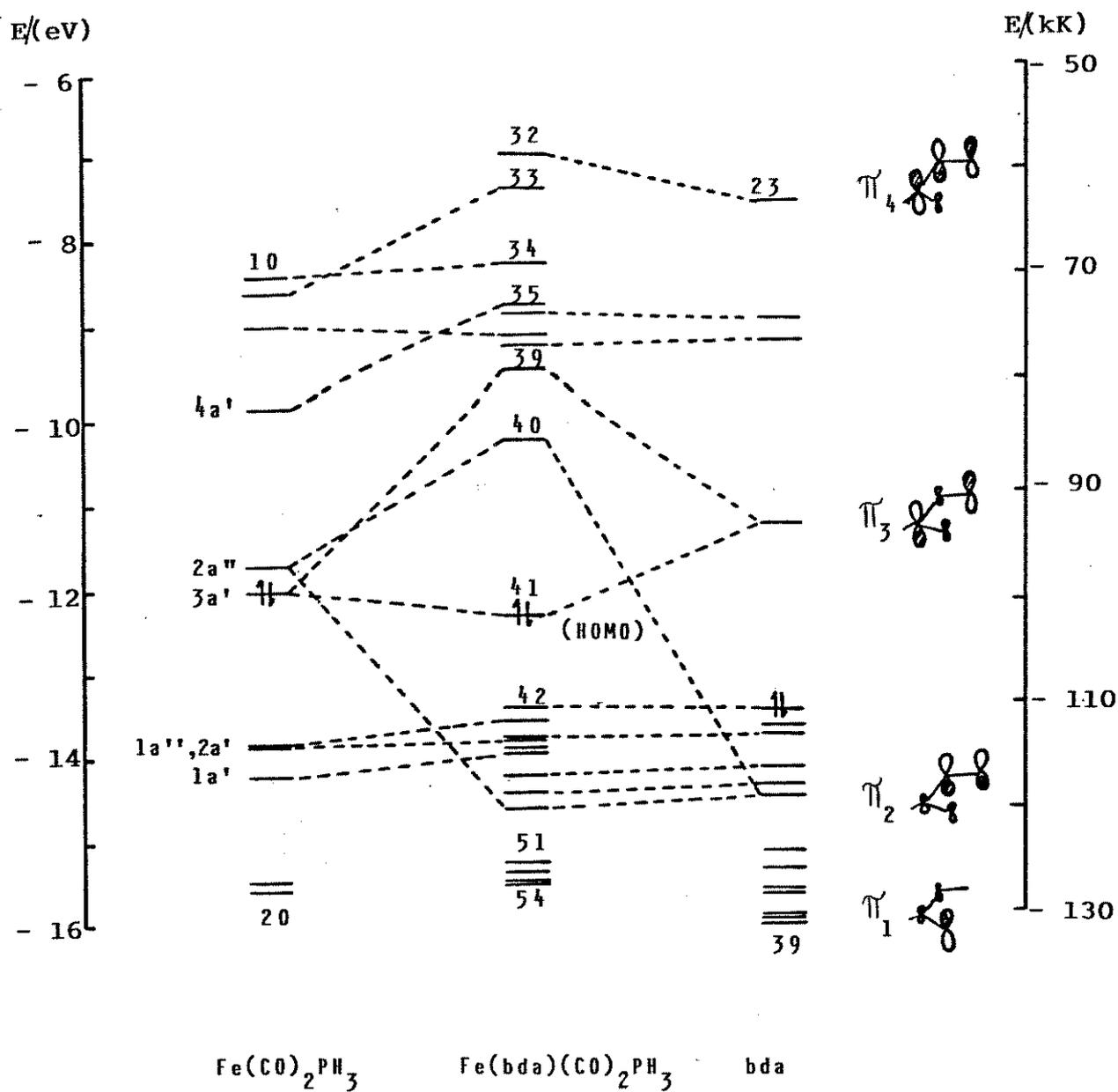


Figura IV.11. Diagrama de orbitais moleculares para o modelo $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{PH}_3]$.

Através do diagrama de orbitais moleculares verificou-se a energia envolvida em transições entre o orbital HOMO, numerado pelos autores (33) como orbital 41, e os orbitais com energia imediatamente superior, vazios e que têm contribuição dos orbitais d do ferro. Especulou-se também as transições que poderiam ocorrer entre o orbital 42, que é um orbital π^* , proveniente exclusivamente da bda, e outros orbitais. Essas transições, independentes de serem permitidas ou não, estão relacionadas nas tabelas IV.3 e IV.4 abaixo.

Tabela IV.3. Energia relacionadas com as transições que podem ocorrer entre o HOMO e orbitais vazios na molécula $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{PH}_3]$.

Transição		$E(\text{cm}^{-1})$	$\lambda(\text{nm})$
41 → 40 (LUMO)	(d-d)	16.535	605
41 → 39	(d-d)	22.584	443
41 → 38	(TCML)	24.700	405
41 → 37	(d-d)	25.810	387
41 → 36	(TCML)	27.827	359
41 → 35	(d-d)	28.630	349

Tabela IV.4. Energia relacionada a transições entre orbital de caracter π^* e outros orbitais vazios da molécula $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{PH}_3]$.

Transição	$E/(\text{cm}^{-1})$	$\lambda(\text{nm})$
42 → 40 (TCLM)	25.407	394
42 → 39 (TCLM)	31.456	318
42 → 38 (L-L)	33.473	298
42 → 37 (TCLM)	34.683	288
42 → 36 (L-L)	36.699	272
42 → 35 (TCLM)	37.506	266

Esses resultados sugerem que a banda 1, que ocorre nos espectros eletrônicos em torno de 440 nm seja uma banda d-d, e representa a transição entre os orbitais 41 → 39. Analisando o estudo desenvolvido para elaboração do diagrama de orbitais moleculares para $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{PH}_3]$, sabe-se que os orbitais 41 e 39 têm contribuição não equivalentes de orbitais do ligante de fósforo. Tal fato sugere que variando-se o ligante de fósforo, a energia dessa transição poderá ser conseqüentemente alterada. Caso a contribuição dos orbitais do fósforo nos orbitais 41 e 39 fosse é igual, provavelmente a transição do nível 41 para o 39 seria a mesma independente do substituinte PR_3 ou $\text{P}(\text{OR})_3$.

Essas considerações foram feitas aceitando -se os níveis de energia propostos no diagrama modelo. Se admitirmos que tais níveis de energia não estejam corretos,

a banda 1 pode corresponder a transição entre os orbitais 41 \rightarrow 40 que seria entre o HOMO e o LUMO. O HOMO (orbital 41 na Figura IV.11) é formado pelo orbital 3a' do fragmento $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PH}_3$ e o π_3 da bda. O 3a' tem contribuição dos orbitais do fósforo, portanto pode sofrer variação na sua energia quando mudamos o ligante de fósforo. No orbital 3a' é onde ocorrem as maiores modificações de energia quando CO é substituído por PH_3 ou $\text{P}(\text{OH})_3$ (33). O orbital LUMO é formado pelos níveis 2a" do fragmento $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PH}_3$ e o π_2 da bda. Tal orbital não sofre influência dos orbitais de fósforo.

Essas duas propostas de atribuição da origem da transição em torno de 440 nm no espectro eletrônico dos compostos são concordantes quanto ao fato que deve ser uma transição do tipo d-d. Devemos observar que não se trata de uma transição d-d pura, pois os orbitais envolvidos têm contribuições de vários tipos de orbitais diferentes.

A banda 2, que ocorre em torno de 340 nm, pode representar uma transição de transferência de carga que envolve um orbital formado a partir de um outro do fragmento $[\text{Fe}(\text{bdà})(\text{CO})_2\text{PH}_3]$ que tem contribuição dos orbitais do fósforo. O outro orbital que participa da transferência de carga deve ser um do ligante bda, mas que seja π não ligante. Temos algumas possibilidades de transições. A transição 41 \rightarrow 36 seria do tipo transferência de carga metal ligante. As características do orbital 41 foram discutidas acima e satisfazem os requisitos necessários para essa transição. O orbital 36, pelo diagrama proposto, é um orbital π não-ligante originado do orbital não preenchido da bda. A energia calculada para essa transição coincide com a

observada nos espectros eletrônicos dos compostos $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{L}]$. Outra possibilidade seria uma transição entre os orbitais 42 \rightarrow 39. O orbital 42 é o HOMO da bda, que na molécula $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{PH}_3]$ é não-ligante. O orbital 39, tem origem no fragmento $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PH}_3]$, com participação de orbitais d vazios do ferro e orbitais do fósforo. A energia calculada para essa transição é um pouco diferente da encontrada nos espectros eletrônicos obtidos, mas isso não inviabiliza a proposição de atribuição da transição eletrônica do ligante para o metal à banda 2.

A transição entre os orbitais 41 \rightarrow 35 também deve ser considerada. A energia entre os dois níveis é compatível com a encontrada para a banda 2 nos espectros dos complexos. O orbital 42, de origem nos orbitais d do ferro sofre mudança de nível de energia quando o L é variado. O orbital 35, também de origem d do ferro é não-ligante, não tem contribuição de orbitais da bda e do ligante de fósforo. Se houver possibilidade de transição eletrônica entre esses níveis, a variação de energia dessa transição vai ser totalmente dependente do substituinte de fósforo. Essa seria uma transição d-d.

Pelo formato das bandas dos espectros dos compostos $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{L}]$, é através da banda 2 que poderemos observar melhor o efeito dos ligantes substituintes, fosfinas e fosfitos, na molécula.

Finalmente temos que a banda 1, que ocorre entre 425-450 nm deve representar uma transição entre orbitais com participação dos orbitais d do ferro, simplificando, poderíamos chamá-la de banda d-d não pura. A banda 2 foi

proposto três tipos de transições eletrônicas. Duas do tipo de transferência de carga metal-ligante e uma do tipo d-d. Essa última está relacionada com os elétrons mais externos da molécula. As bandas 3 e 4 representam as transições de transferência de carga metal-ligante, do ferro para os orbitais π^* do CO. A banda 5 seria a banda $\pi \rightarrow \pi^*$ da bda.

As bandas 1 e 2 só existem na presença do ligante dieno, e são influenciadas pelo ligante de fósforo. As bandas de transferência de carga do ferro para os orbitais π^* do CO são pouco afetadas pela natureza de outros ligantes na molécula.

A banda 1 é uma banda muito fraca, difícil de ser visualizada, e com a absorvidade molar (ϵ) muito pequena em relação a das outras bandas. Essas características podem ajudar a confirmar a hipótese de ser uma banda d-d. As demais bandas tem absorvidade relativamente grande, característica de bandas de transferência de carga. É interessante comparar os valores de ϵ do composto $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$ com os valores de ϵ nos compostos onde há ligantes de fósforo. É visível a consequência que o ligante de fósforo causa sobre a absorvidade molar, diminuindo-a sensivelmente.

V. CONCLUSÕES

A oxidação eletroquímica dos compostos $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{L}]$ é influenciada pelos ligantes de fósforo. Tal influência é observada à temperatura ambiente e persiste com o abaixamento da temperatura.

Observou-se que o processo de oxidação é assistido pelo solvente. O comportamento eletroquímico de oxidação pode mudar em função do carácter coordenante do solvente. A dmf favorece a existência da espécie oxidada no final do processo eletroquímico.

A oxidação eletroquímica dos compostos $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{L}]$ é bastante complexa, tanto que as etapas intermediárias não foram esclarecidas. Foi proposto um mecanismo no qual se conhece alguns dos produtos como a bda, CO e Fe^{3+} e o número total de elétrons envolvido na oxidação. Pressume-se que, durante a oxidação dos compostos $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$ e $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3]$, o $\text{Fe}(0)$ seja numa primeira etapa oxidado a Fe^{+2} que decompõe-se quimicamente num tempo muito curto. A espécie Fe^{+2} não é estabilizada pelos ligantes presentes no composto de partida. O Fe^{+2} , assistido pelo solvente dmf, passa a Fe^{+3} , identificado pelo par de picos $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$. Acredita-se que a reação química acoplada tenha uma influência muito marcante no processo de transferência de carga, pois não conseguimos atenuá-la com abaixamento de temperatura ou com altas velocidades de varredura de potencial.

Considerando-se a oxidação eletroquímica, foi possível constatar que todos os compostos apresentam o mesmo comportamento e a influência do ligante pode ser analisada quantitativamente.

Os compostos $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{L}]$ sofrem oxidação eletroquímica seguida de uma reação química irreversível, de decomposição, em que o metal deve passar a seu estado de oxidação mais elevado. Um dos produtos da decomposição é eletroquimicamente ativo no intervalo de potencial explorado pela voltametria cíclica. Constatou-se também que o comportamento eletroquímico global é melhor descrito por um mecanismo ECE.

O produto da reação química acoplada deve ser o mesmo para todos os compostos da série estudados e possivelmente o ligante L não está mais presente na espécie eletroativa, visto que este produto é reduzido (pico 2c) sempre no mesmo potencial.

No entanto, o potencial de pico de oxidação varia em função da habilidade doadora de elétrons do substituinte L. Quando o grupo CO é substituído por um ligante de fósforo que apresenta um caráter σ doador melhor e π aceitador pior comparado ao CO, o potencial de oxidação diminui, indicando menor estabilização da espécie não oxidada.

Como nestes compostos há diferentes ligantes, o heterodieno representado pela bda, o carbonilo e o ligante de fósforo, existem ligações de intensidade e natureza diferentes entre o metal e esses ligantes. As ligações bda-metal e a fósforo-metal podem ser responsáveis pela transmissão dos efeitos eletrônicos pela molécula. A ligação me-

tal-dieno envolve doação de elétrons do orbital molecular ocupado de mais alta energia (HOMO) do dieno para os orbitais d vazios do metal. Há uma retrodoação do orbital d cheio do metal para o orbital molecular vazio de energia mais baixa (LUMO) do dieno. Na ligação fósforo-metal há contribuições de carácter σ e π , de modo que um ligante de fósforo não pode ser caracterizado simplesmente como doador ou aceitador. Essa propriedade vai depender da densidade global de elétrons no complexo do qual o ligante faz parte.

O ligante CO apresenta o carácter π -aceitador de elétrons mais acentuado. Quando ele se liga ao metal ocorre um alívio da densidade de carga sobre o metal. O metal Fe(0) é bem estabilizado pelo CO. Quando o grupo carbonilo é substituído por um ligante fosfito, o carácter π -aceitador de elétrons do ligante diminui nessa molécula promovendo um aumento de energia no HOMO, diminuindo o potencial de oxidação do composto $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{L}]$. Comparando-se essa propriedade nos ligantes $\text{P}(\text{OPh})_3$, $\text{P}(\text{OMe})_3$ e $\text{P}(\text{Oi-Pr})_3$ temos que os fosfitos aromáticos estabilizam melhor o metal que os fosfitos alifáticos. Entre os dois fosfitos alifáticos a influência do tamanho da cadeia ainda pode ser notada. As cadeias mais curtas colaboram para que a propriedade σ doadora seja mais evidente no composto $\text{P}(\text{OMe})_3$ que nos demais fosfitos. O efeito indutivo dos substituintes no ligante $\text{P}(\text{OR})_3$ fica evidenciado.

Nas fosfinas, o efeito estérico predomina sobre o efeito indutivo. Os ligantes PPh_3 , $\text{P}(\text{o-Tol})_3$ têm quase o mesmo efeito sobre o potencial de oxidação dos compostos. No entanto pela escala de basicidade (108) o PPh_3

deveria estabilizar mais o composto. O ligante PEt_3 comportou-se como o ligante mais básico de todos. O valor do potencial de oxidação do composto $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{PEt}_3]$ foi o menor de todos os compostos estudados. A PCy_3 deveria comportar-se assim pois ela tem o carácter de basicidade definido por ΔHNP , maior que qualquer uma das fosfinas estudadas. O carácter de basicidade da fosfina está relacionado com a propriedade de favorecer uma doação de elétrons do fósforo para o metal, dificultando a retrodoação π , e quanto maior for a densidade de elétrons sobre o metal, mais facilmente ele será oxidado. O efeito estérico da PCy_3 deve ter modificadô o seu comportamento. Pode ter havido uma acomodação espacial dos orbitais do ligante PCy_3 que favoreceu a estabilização do composto mais que com o ligante PEt_3 . Deve-se considerar que no estudo de ^{13}C (25) e Mossbauer (120), o comportamento do ligante PCy_3 sempre é diferente do esperado.

Através do potencial de oxidação dos compostos $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{L}]$ foi possível observar o comportamento do ligante PR_3 e $\text{P}(\text{OR})_3$ sobre o metal conferindo a natureza doadora e aceitadora dos mesmos.

Não foi possível constatar se o substituinte L provoca algum efeito sobre a velocidade da reação química de decomposição da espécie oxidada.

A natureza das ligações nos complexos $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{L}]$ (25) permite uma transmissão dos efeitos eletrônicos pela molécula. O fragmento $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$ atua como um doador de elétrons para a bda. A capacidade doadora de densidade eletrônica do $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$ vai depender das propriedades σ -doadoras

e π -aceitadoras dos ligantes de fósforo. Os estudos de espectroscopia RMN de carbono-13 mostraram que a bda atua como um poço para a carga negativa colocada sobre o átomo do metal através do fósforo. Consequentemente, quando o metal é oxidado eletroquimicamente o fluxo de densidade eletrônica é interrompido e as ligações do ferro com os ligantes na molécula devem ser desfeitas. Isto porque no complexo $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{L}]$ a ligação P-Fe existe em função da doação σ P-Fe e retrodoação π Fe-P, e a ligação Fe-bda existe em função de doação e retrodoação entre o metal e o dieno. Se o metal foi oxidado, diminui o número de elétrons disponíveis nos orbitais do ferro para serem doados ao LUMO da bda e estabelecer as ligações de doação e retrodoação Fe-dieno. Para que Fe-bda permanecessem ligados, seria necessário que os ligantes CO e L tivessem capacidade de fornecer ao metal a densidade eletrônica necessária para tal. O ligante CO, em relação aos ligantes de P, tem capacidade σ doadora bastante reduzida. Também foi constatado (25) que o grupo CO não tem participação efetiva sobre a transmissão de efeitos eletrônicos sentidos na bda. O CO contribui muito mais na retrodoação π do Fe-CO, estabilizando melhor o Fe que qualquer um dos ligantes de P. Ou seja, ele tem dois fatores que se somam, o carácter σ -doador fraco e o carácter π -aceitador elevado, e que não favorecem sua ligação com o metal em alto estado de oxidação, ávido por maior densidade eletrônica para poder se manter ligado a bda. Esse carácter de não fornecer densidade eletrônica ao metal oxidado vai diminuindo quando passamos o L de CO para $\text{P}(\text{OR})_3$ e depois para PR_3 , e R de aromáticos para alifáticos, visto que a

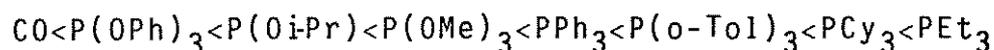
basicidade desses ligantes está aumentando. Mas nenhum dos ligantes L é suficientemente básico para manter as ligações do dieno, dos carbonilos e de L com o metal oxidado.

Conclue-se que a participação do ligante de fósforo na molécula é o fator determinante para o comportamento eletroquímico dos compostos $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{L}]$.

Os estudos de ^{13}C mostraram que o efeito do L sobre o metal é repassado proporcionalmente a bda. Portanto pode-se imaginar que o carácter π -aceitador do $\text{P}(\text{OR})_3$ e PR_3 estudados seja praticamente igual. Portanto o parâmetro potencial de oxidação dos compostos é uma medida útil para avaliar o efeito σ -doador de ligantes de fósforo. Constatou-se isso verificando as relações $E_{\text{p}/2}^{\text{OX}}$ com ΔC_4 e $E_{\text{p}/2}^{\text{OX}}$ com P_L discutidos em III.5. Todos os efeitos sentidos na bda são proporcionais aos residuais no ferro.

Compostos análogos, $[\text{Fe}(\text{dieno})(\text{CO})_2\text{L}]$ com dieno diferente da bda, deveriam apresentar o mesmo comportamento em relação ao potencial de oxidação dos compostos, isto desvinculado do tipo do mecanismo do processo oxidativo. Caracterizando que o potencial de oxidação está diretamente relacionado com o carácter σ -doador do ligante de fósforo.

Os resultados experimentais mostram que o carácter σ -doador nos compostos aumenta na sequência abaixo:



Quanto a redução eletroquímica observou-se o comportamento do ligante de fósforo inverso ao manifestado na oxidação, mas que refletem o mesmo carácter σ -doador

discutido anteriormente. Quanto mais básico apresenta-se o ligante, mais negativo será o potencial de redução do composto.

A interpretação dos espectros eletrônicos dos compostos $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{L}]$ sugere que o carácter σ -doador e π -aceitador dos ligantes de fósforo tem influência sobre as transferências de elétrons. No entanto não foi possível comparar quantitativamente essas propriedades através do estudo de espectroscopia eletrônica.

As transições eletrônicas representadas pelas bandas de menor energia (1 e 2) nos espectros dos compostos envolvem orbitais moleculares com contribuição dos orbitais d do ferro. Tais orbitais d são degenerados no fragmento $\text{Fe}(\text{CO})_3$, e apresentam muitas distorções (30). Os problemas que as distorções causam podem ser diminuídos pela presença de um ligante como um dieno, que tem um orbital doador de mesma simetria de um componente de nível alto de energia (e) do ferro, e um outro orbital aceitador com simetria do outro nível e. Tais interações desdobram o nível ocupado de maior energia do $\text{Fe}(\text{CO})_3$ e estabilizam as distorções. A presença de um ligante de fósforo substituindo um grupo CO também pode estabilizar as distorções causadas pela degenerência dos orbitais d no $\text{Fe}(\text{CO})_3$, e na presença da bda as contribuições se somam.

Quando comparamos a posição da banda 1 de menor energia nos espectros dos complexos $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$ e $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{L}]$, que deve representar uma transferência de elétron entre níveis com contribuição de orbitais d do ferro, fica evidenciado a participação dos orbitais do fósforo. No

complexo $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$ a estabilização dos orbitais degenerados ocorre via bda. Na presença de um ligante de fósforo a estabilização é maior, provocando um afastamento entre os níveis envolvidos na transição, que necessita de energia variável quando mudamos o ligante de fósforo.

O número de compostos estudados não foi suficiente para comparar este efeito na classe das fosfinas e dos fosfitos, muito embora saiba-se que a presença do ligante modelo PH_3 no fragmento $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$ causa maiores modificações no nível $3a'$ que um $\text{P}(\text{OH})_3$ (figura V.1). O orbital $3a'$, que tem os elétrons mais externos do fragmento $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$ torna-se mais desestabilizado, adquirindo uma capacidade doadora maior.

A banda chamada 2 também mostra o envolvimento do ligante de fósforo, mas um pouco menos acentuado. Aparentemente os ligantes CO e $\text{P}(\text{OR})_3$ influenciam igualmente essa transição eletrônica e a variação do R nas fosfinas parece não ser importante, exceto a PPh_3 .

As bandas 3, 4 e 5 não estão diretamente envolvidas com orbitais do ligante de fósforo, mas o conjunto de orbitais moleculares da molécula $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{L}]$ sofre os efeitos dos substituintes em menor ou maior extensão, refletindo na energia das transições eletrônicas que ocorrem na molécula.

A análise dos espectros eletrônicos, com o auxílio do diagrama de orbital molecular, permitiu algumas considerações importantes a respeito das transições eletrônicas em compostos carbonilos de ferro no estado formal de oxidação zero. As transições que envolvem um orbital molecular com origem nos orbitais d do ferro, só ocorrem na presen-

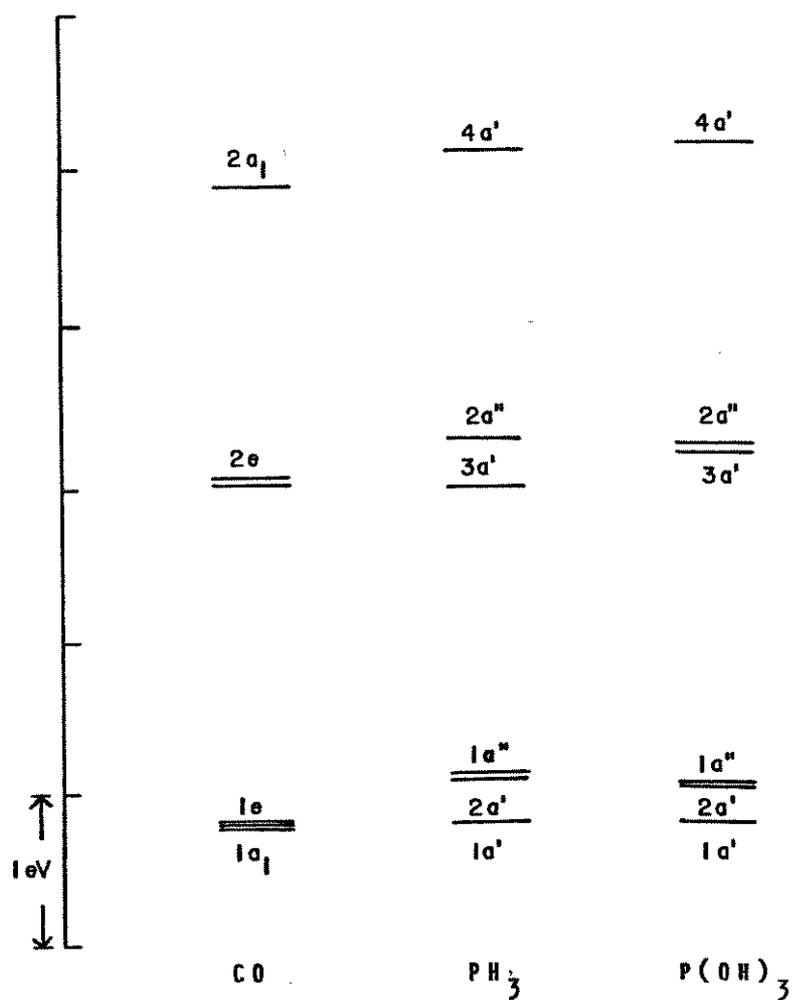


Figura V.1. Energias dos orbitais de fronteira dos fragmentos $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$ ($\text{L} = \text{CO}, \text{PH}_3$ e $\text{P}(\text{OH})_3$).

ça de um ligante com orbitais vazios tipo dieno. Embora o ligante de fósforo possa diminuir as deformações causadas pela degenerescência dos orbitais d no $\text{Fe}(\text{CO})_3$, através do dobramento de níveis do orbital d, nenhum tipo de transição d-d é observada no $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}$. As transições entre os níveis com origem nos orbitais d do ferro, não devem ser chamadas de transições d-d, porque tais orbitais moleculares têm importantes contribuições de orbitais d do ferro, orbitais do fósforo e orbitais π da bda. Essas transições têm mais características de transições de transferência de carga. A intensidade da banda que ocorre no visível é muito pequena, portanto a cor intensa do composto é consequência das bandas de transferência de carga do ultravioleta que adentram na região do visível.

Uma transição eletrônica representa uma excitação entre um nível doador e um nível aceitador de elétrons. Em alguns complexos é possível relacionar o potencial de oxidação do nível doador e o potencial de redução do nível receptor de elétrons com os dados de espectroscopia eletrônica, podendo os experimentos eletroquímicos e espectroscópicos serem complementares. Tais correlações devem ser feitas entre os resultados de transferência de carga e as diferenças entre o par redox apropriado. Para sistemas irreversíveis eletroquimicamente, como o nosso, não é possível ter o par de potencial redox para correlacionar com a energia da transição eletrônica.

APÊNDICE 1 - Potencial de oxidação do composto $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$ em relação a Ag/AgCl .

Voltamogramas cíclicos da solução $2,0 \times 10^{-3}\text{M}$ de $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$ em dmf (NaClO_4 $0,5\text{M}$) foram também obtidas empregando-se Ag/AgCl (AgCl 4M aquoso) como eletrodo de referência. O comportamento eletroquímico, como esperado, é o mesmo, somente observamos a variação relativa das posições dos picos que aparecem no voltamograma cíclico. A tabela abaixo mostra o potencial de oxidação do composto $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$ a várias velocidades de varredura, que comparados aos obtidos quando eletrodo de referência é Ag/Ag^+ , permite-nos, caso haja interesse, estimar para os demais compostos os potenciais de oxidação em relação a Ag/AgCl .

Tabela A.1. Potencial de oxidação do composto $\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3$, nas várias velocidades de varredura de potencial e a 25°C . Solução $2,0 \times 10^{-3}\text{M}$ do composto em dmf , com NaClO_4 $0,5\text{M}$ como eletrólito de suporte, disco plano de platina como eletrodo de trabalho e Ag/AgCl como eletrodo de referência.

$v(\text{Vs}^{-1})$	0,025	0,050	0,075	0,10	0,50
$E_{\text{pa}}^1 (\text{V})$	+0,0997	+1,017	+1,032	+1,042	+1,12

APÊNDICE 2 - DECOMPOSIÇÃO PELO MÉTODO GRÁFICO DOS ESPECTROS ELETRÔNICOS DOS COMPLEXOS $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{L}]$.

Os espectros eletrônicos dos compostos $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2\text{L}]$ foram registrados em escala conveniente de modo que a banda que aparece na região de 400 - 450 nm pudesse ser melhor observada e pudesse ser considerada como uma banda de forma gaussiana. As bandas que seguem para a direção do ultravioleta foram consideradas como bandas que contém contribuição das anteriores. A altura da banda 1 (400 - 450 nm) foi subtraída da altura que a banda 2 apresenta no espectro eletrônico. Desse modo pode-se separar da banda 2 a contribuição da banda 1. Às bandas posteriores adotou-se o mesmo procedimento chegando-se a um espectro como mostrado na figura A.2.1.

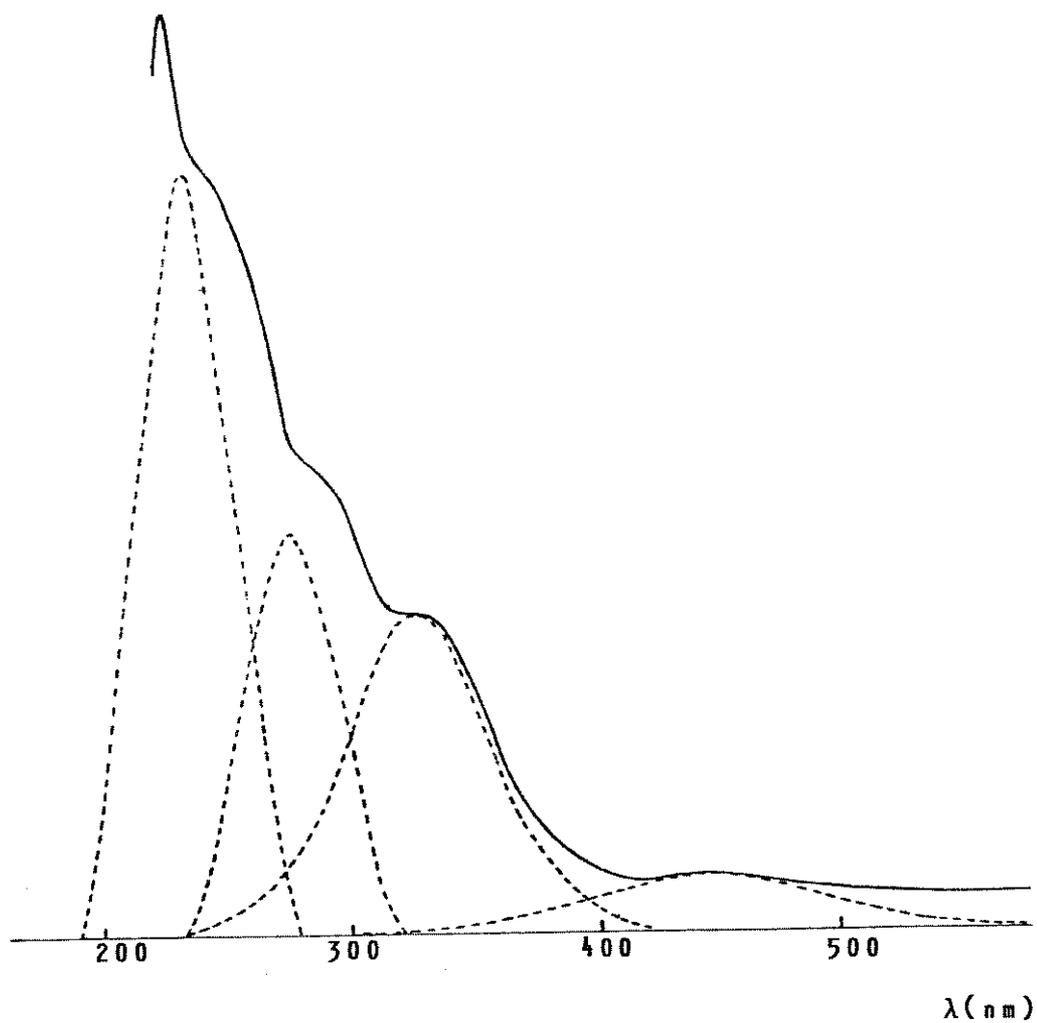


Figura A.2.1. Espectro eletrônico do composto $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$ decomposto por método gráfico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. COATES, G.E.; GREEN, M.L.H; WADE, K. **Organometallic
Compounds.** London, Methuem, 1965 V.II.
02. TOM DIECK, H. & BOCK, H. **J. Chem. Soc., Chem. Comm.**
:678, 1968.
03. OTSUKA, S.; YOSHIDA, T.; NAKAMURA, A. **Inorg. Chem.**
6:20, 1967.
04. DE CIAN, A. & WEISS, R. **J. Chem. Soc., Chem. Comm.**
:348, 1968.
05. MILLS, O.S. & ROBINSON, G. **Acta Cryst.** 16:758, 1963.
06. BRODIE, A.M.; JOHNSON, B.F.G.; JOSTY, P.L.; LEWIS, J.
J. Chem. Soc., Dalton Trans. :2031, 1972.
07. LIEBFRITZ, D. & TOM DICK, H. **J. Organomet. Chem.** 105:
255, 1976.
08. HOWELL, J.A.S.; JOHNSON, B.G.; JOSTY, P.L.; LEWIS, J.
J. Organometal. Chem. 39:329, 1972.
09. BIRCH, A.I. & JENKINS, I.D. In: ALPER, H. **Transition
metal organometallics in organic synthesis.** New
York, Academic Press, V. 1, Cap. I, 1978.

10. MC FARLANE, W.; PRATT, L.; WILKINSON, G. J.Chem. Soc.
:2162, 1963.
11. EMERSON, G.F.; PETTIT, P.; MAHLER, J.E.; COLLINS, R.
J. Amer. Chem. Soc. 86:3590, 1964.
12. DAUBEN, H.J. & MEDZ, R.B. Abstr. Amer. Chem. Soc. 145th
Meet. :75, 1963.
13. SARGENT, G.D.; LOWRY, N.; REICH, S.D. J. Amer. Chem.
Soc. 89:5985, 1967.
14. GANELIN, C.R. & PETTIT, R. J. Chem. Soc. :576, 1958.
15. DOMINGOS, A.J.P.; HOWELL, J.A.S.; JOHNSON, B.J.G.; LEWIS,
L. Inorg. Synth. 16:103, 1976.
16. SCHOLES, G.; GRAHAN, C.R.; BROOKHART, M. J. Amer. Chem
Soc. 96:5565, 1974.
17. GRAHAN, C.R.; SCHOLES, G.; BROOKHART, M. J. Amer.
Chem. Soc. 99:1180, 1977.
18. BROOKHART, M.; NELSON, G.O.; SCHOLES, G.; WATSON, R.A.
J. Chem. Soc., Chem Comm. :195, 1976.
19. BROOKHART, M. & NELSON, G.O. J. Organomet. Chem. 164:
193, 1979.

20. HOWELL, J.A. & BURKSNHAW, P.M. *J. Organomet. Chem.* 152:C5, 1978.
21. BURKSNHAW, P.M.; DIXON, D.T.; HOWELL, J.A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* :999, 1980.
22. JOHNSON, B.J.G.; LEWIS, J.; STEPHENSON, G.R.; VICHI, E.J.S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* :369, 1978.
23. CARDACI, G. & CONCETTI, G. *J. Organomet. Chem.* 90:49, 1975.
24. VICHI, E.J.S.; RATHBY, P.R.; MC PARTLIN, M. *J. Organomet. Chem.* 256:111, 1983.
25. VICHI, E.J.S.; FUJIWARA, F.Y.; STEIN, E. *Inorg. Chem.* 24:286, 1985.
26. STEIN, E. *Dissertação da Tese de Doutorado UNICAMP, Campinas, 1982.*
27. MALATESTA, L. & CENINI, S. *Zerivalent Compounds of Metals.* London, Academic Press, 1974.
28. CHURCHILL, M.R. & MASON, R. *Adv. Organomet. Chem.* 5:93, 1967.
29. CONNOR, J.A.; DERRICK, L.M.R.; HALL, M.B.; HILLIER, I.H.; GUEST, M.R.; HIGGINSON, B.R.; LLOYD, D.R. *Mol. Phys.* 28:1193, 1974.

30. ELIAN, M. & HOFFMANN, R. *Inorg. Chem.* 14:1058, 1975.
31. MINGOS, D.M.P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* ;20, 1977.
32. BIGORGNE, M. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 26:107, 1964;
J. Organomet. Chem. 2:101, 1964.
33. VICHI, E.J.S. & CALHORDA, M.J. artigo a ser submetido à publicação.
34. DE PAOLI, M.A. & RODRIGUES, C.F. *Quím. Nova* 1(1):16, 1978.
35. LOPES, N.; FUGIVARA, C.S.; SUMODJO, P.T-A.; BENEDETTI, A.V. *Quím. Nova.* 10(2):132, 1987.
36. HOUSE, H.O.; FENG, E.; PEET, N.P. *J. Org. Chem.* 36: 2371, 1971.
37. ROCK, M. *Dissertação da Tese de Mestrado* Universidade de São Paulo, São Paulo, 1977.
38. BRUMMER, S.B. *J. Chem. Phys.* 42:1636, 1965.
39. MANZINI, M. *Disertação da Tese de Mestrado* Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1987.
40. MEITES, L. *Polarographic Techniques.* New York, Interscience, 1965.

41. VOGEL, A.I. *Química Orgânica - Análise Orgânica Qualitativa* Rio de Janeiro, Ao Livro Técnico, 1971 vol. 2, 755.
42. CLIFFORD, A.F. & MUKHERJEE, A.K. *Inorg. Synth.* 8: 178, 1966.
43. CLIFFORD, A.F. & MUKHERJEE, A.K. *Inorg. Synth.* 8:181, 1966.
44. CLIFFORD, A.F. & MUKHERJEE, A.K. *Inorg. Synth.* 8:185, 1966.
45. PLETCHER, D. *Electrochemistry-A Specialist Periodical Report.* London, Mid-County Press, 1983, vol. 8, 102-107.
46. PAGE, J.A. & WILKINSON, G. *J. Am. Chem. Soc.* 74:6149, 1952.
47. TYURIN, Y.N. & FLEROV, V.N. *Sov. Electrochem.* 6:1942, 1970.
48. VLÊCK, A.A. *Nature.* 177:1043, 1956.
49. VLÊCK, A.A. in Proceedings of the 5th International Conference on Co-ordination Chemistry, Special Publication nº 13, The Chem. Soc. London. :121, 1959.

50. DESSY, R.E.; CHIVERS, T.; KITCHING, W. J. Am. Chem. Soc. 88:467, 1966.
51. DESSY, R.E.; STARRY, F.E.; KING, R.B.; WALDROP, M. J. Am. Chem. Soc. 88:471, 1966.
52. DESSY, R.E.; CHARKONDIAN, J.C.; ABELES, T.P.; RHEINGOLD, A. J. Am. Chem. Soc. 92:3947, 1970.
53. DESSY, R.E. & POHL, R.L. J. Am. Chem. Soc. 90:1995, 1968.
54. FRANCK-NEWMANN, M. Pure & Applied Chem. 55:1715, 1983.
55. KERN, J.M.; MARTINA, D.; HEITZ, M.P. Tetrahedron Letters. 26(6):737, 1985.
56. EL MURR, N.; REVECCIÉ, M.; DIXNEUF, P. J. Chem. Soc., Chem. Comm. :552, 1978.
57. EL MURR, N. & PAYNE, J.D. J. Chem. Soc., Chem. Comm. :162, 1985.
58. EL MURR, N.; REVECCIÉ, M.; LAVIRONE, E. Tetrahedron Letters. :3339, 1976.
59. NARAYANAN, B.A. & KOCHI, J.K. J. Organomet. Chem. 272 : C49, 1984.

60. BLANCH, S.W.; BOND, A.M.; COLTON, R. *Inorg. Chem.* 20: 755, 1981.
61. BAKER, P.K.; CONNELLY, N.G.; JONES, B.M.R.; MAKER, J.P.; SOMERS, K.R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* :579, 1980.
62. DAWSON, P.A.; PEAKE, B.M.; ROBINSON, B.H. & SIMPSON, J. *Inorg. Chem.* 19:465, 1980.
63. PIAZZA, G. & PALIANI, G. *Z. Phys. Chem.* 71:91, 1970.
64. PALIANI, G.; MURGIA, S.M.; CARDACI, G. *J. Organomet. Chem.* 30:221, 1971.
65. LEMOINE, P.; GIRANDEAU, A.; GROSS, M.; BRAUNSTERN, P. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* :77, 1980.
66. MATHIEU, R.; POILBLANE, R.; LEMOINE, P.; GROSS, M. *J. Organomet. Chem.* 165: 243, 1979.
67. LANCON, D.; COCOLIOS, P.; GUILLARD, R.; KADISH, K.M. *Organometal.* 3:1164, 1984.
68. LANCON, D. & KADISH, K.M. *Inorg. Chem.* 23:3942, 1984.
69. GUBIN, S.P. & DENISOVICH, L.I. *J. Organomet. Chem.* 15: 471, 1968.

70. DENISOVICH, L.I.; GUBIN, S.P.; CHAPOVSKIR, Y.A. Bull. Acad. Sci., Dev. Chem. Sci. :2271, 1967.
71. MIHOLOVA, D. & VLCĚK, A.A. Inorg. Chim. Acta. 43:43, 1980.
72. KUBAS, G.J. & VERGAMINI, P.J. Inorg. Chem. 20:2667, 1981.
73. GRANT, M.E. & ALEXANDER, J.J. J. Coord. Chem. 9:205, 1979.
74. KLINGER, R.J. & KOCHI, J.K. J. Organomet. Chem. 202:49, 1980.
75. MAGNUSON, R.H.; ZULU, S.; T'SAI, W-M; GIERING, W.P. J. Am. Chem. Soc. 102:6887, 1980.
76. VAN DER LENDER, J.G.M.; DIX, A.H.; PFEIFFER, E. Inorg. Chem. Acta. 39:271, 1980.
77. EL MURR, N. J. Chem. Soc., Chem. Comm. :251, 1981.
78. ROGERS, W.; PAGE, J.A.; BAIRD, M.C. J. Organomet. Chem. 156:C37, 1978.
79. MORAN, M.; CUADRADO, I.; LOSADA, J. Inorg. Chim Acta. 118:25, 1986.

80. THERIEN, M.J.; Ni, C-L.; ANSON, F.C.; OSTERYOUNG, J.G.;
TROGLER, W.C. J. Am. Chem. Soc. 108:4037, 1986.
81. KLINGER, R.J. & KOCHI, J.K. J. Organomet. Chem. 202:
49, 1980.
82. BOWYEAR, W.J.; GEIGER, W.E.; BOEKELHEIDE, V. Organometal.
3:1079, 1984.
83. LINDSAY, P.N.; PEAKE, B.M.; ROBINSON, B.H.; SIMPSON, J.;
HONRATH, U.; VAHRENKAMP, H.; BOND, A.M. Organometal.
3:413, 1984.
84. LAHUERTA, P.; LATORRE, J.; SANARU, M. J. Organomet.
Chem. 286:C27, 1985.
85. HEINZE, J. Angew Chem. 23(11):831, 1984.
86. KISSINGER, P.T. & HEINEMAN, W.R. J. Chem. Educ. 60(9):
702, 1983.
87. NICHOLSON, R.S. & SHAIN, I. Anal. Chem. 36:706, 1964.
88. BARD, A.J. & FAULKNER, L.R. Electrochemical Methods -
Fundamentals and Applications. New York, J. Wiley &
Sons, 1980.
89. NICHOLSON, R.S. Anal. Chem. 37:1351, 1965.

90. DELAHAY, P. *J. Am. Chem. Soc.* 75:1190, 1953.
91. MATSUDA, H. & AYADE, Y. *Z. Elektrochem.* 59:494, 1955.
92. MACDONALD, D.B. *Transient Techniques in Electrochemistry.*
New York, Plenum Press, 1977.
93. EVANS, D.H.; O'CONNEL, K.M.; PETERSEN, R.A.; KELLY, M.J.
J. Chem. Educ. 60(4):290, 1983.
94. NICHOLSON, R.S. & SHAIN, I. *Anal. Chem.* 37(2):178,
1965.
95. KOUTECKY, J. *Coll. Czech. Chem. Comm.* 18:183, 1953.
96. TACHI, I. & SENDA, M. *Advances in Polarography.* New
York, Pergamon Press, 1960.
97. TESTA, A.C. & REINMUTH, W.H. *Anal. Chem.* 33:1320,
1961.
98. ALBERTS, G.S. & SHAIN, I. *Anal. Chem.* 35(12):1859, 1963.
99. GIOLITO, I. *Métodos Eletrométricos e Eletroanalíticos*
Fundamentos e Aplicações. São Paulo, Multitec, 1980.
100. BENEDETTI, A.V. & SUMODJO, P.T.A. artigo a ser subme-
tido à publicação.

101. BUTHER, G.; CHATT, J.; LEIGH, G.J.; PICKETT, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* :113, 1979.
102. CHATT, J.; KAN, C.T.; LEIGH, G.J.; PICKETT, C.J.; STANLEY, D.R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* :2032, 1980.
103. CHATT, J. *Coord. Chem. Rev.* 43:337, 1982.
104. POMBEIRO, A.J.L. *Inorg. Chem. Acta.* 103:95, 1985.
105. POMBEIRO, A.J.L. *Portugaliæ Electroch. Acta.* 3:41, 1985.
106. POMBEIRO, A.J.L. *Comunicação particular.*
107. STREULLI, C.A. *Anal. Chem.* 32:985, 1960; CHANG, C.Y.; JOHNSON, C.E.; RICHMOND, T.G.; CHEN, Y.T.; TROGLER, W.C.; BASOLO, F. *Inorg. Chem.* 20:3167, 1981.
108. TOLMAN, C.A. *J. Am. Chem. Soc.* 92:2953, 1970; *Chem. Rev.* 77:313, 1977.
109. GRAY, H.B. & BEACH, N.A. *J. Am. Chem. Soc.* 85:2922, 1963.
110. BEACH, N.A. & GRAY, H.B. *J. Am. Chem. Soc.* 90:5713, 1968.
111. BRATERMAN, P.S. *Metals Carbonyl Spectra.* Academic Press, 1975.

112. ABEL, E.W.; MC LEAN, R.A.N.; TYFIELD, S.P.; BRATERMAN, P.S.; WALKER, A.P. *J. Mol. Spectrosc.* 30:29, 1969.
113. DARTIGUENAVE, M.; DARTIGUENAVE, Y.; GRAY, H.B. *Bull. Soc. Chem. France.* :4223, 1969.
114. SCHREINER, A.F. & BROWN, T.L. *J. Am. Chem. Soc.* 90: 3366, 1968.
115. BROWN, R.A.; CHAMBER, W.J.; FITZPATRICK, N.J.; RAWLINSON, R.M. *J. Chem. Soc. (A)* :720, 1971.
116. FENSKE, R.F. & DE KOCK, R.L. *Inorg. Chem.* 9:1053, 1970.
117. TOM DIECK, A. & RENK, I.W. *Angew Chem.* 9:793, 1970.
118. TROGLER, W.C.; JOHNSON, C.E.; ELLIS, D.E. *Inorg. Chem.* 20:980, 1981.
119. LEVER, A.B.P. *Inorganic Electronic Spectroscopy.* New York, Elsevier, 1984.
120. VICHI, E.J.S. comunicação particular.