

ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DE COMPOSTOS
DE OXOVANÁDIO(IV)

LUCILENE GADELHA DE QUEIROZ

TESE DE MESTRADO



INSTITUTO DE QUÍMICA

ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DE COMPOSTOS
DE OXOVANÁDIO(IV)

LUCILENE GADELHA DE QUEIROZ

TESE DE MESTRADO

ORIENTADOR: Prof. Dr. MARCO-AURÉLIO DE PAOLI

CAMPINAS - S.P.

OUTUBRO-1979

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

*Porque o senhor é bom
a sua misericórdia dura para sempre
e de geração em geração
a sua fidelidade.*

Salmo 100:5

Agradeço de modo especial ao Prof. Dr. LESLIE GRAHAM HULETT, com quem iniciei este trabalho, pela constante orientação e amizade dispensada.

A meus pais,

José Rodrigues Queiroz e

Raimunda Gadelha de Queiroz (em memória),

irmãos e sobrinhos.

Ao amigo Rev. Luiz Ricardo
Monteiro da Cruz

RESUMO

Estudamos no presente trabalho compostos de oxovanádio(IV), onde a espécie VO^{2+} se encontra coordenada aos seguintes ligantes: água, acetilacetona, 8-hidroxiquinolina, 2,2'-bipiridil, 2,2'-bipiridilamina, 1,10-fenantrolina, ácido oxálico e bissalicilaldeído etilenodiimina. Registramos seus espectros infravermelho, na região de 800 a 1200 cm^{-1} . Considerando que os compostos da espécie VO^{2+} , coordenam segundo uma pirâmide de base quadrada, estudamos a influência dos ligantes no comportamento da ligação axial $V=O$ (950-1100 cm^{-1}) para estes compostos, ficando evidenciado que a redução na frequência, é consequência direta do decréscimo da capacidade doadora ($p_{\pi} - d_{\pi}$) do oxigênio para o metal.

Foram também examinados os espectros eletrônicos desses compostos (400-800 nm), sendo registradas três bandas de transição d-d. Tendo em vista a simetria atribuída aos compostos de oxovanádio(IV), C_{4v} , estes resultados mostram-se concordantes com aqueles obtidos por outros autores. As propriedades eletrônicas desses compostos, foram todas analisadas pelo Esquema de transformação de Ballhausen-Gray.

ABSTRACT

In this work we studied oxovanadium(IV) compounds, with the VO^{2+} species coordinated to the following ligands: water, acetylacetone, thiocyanate, 8-hydroxyquinoline, 2,2'-bipyridyl, 1,10-phenantroline, 2,2'-bipyridylamine, oxalic acid and bis-salicylaldehydeethylenediimine.

Compounds having the group VO^{2+} are coordinated with a square pyramid structure. Thus, the infrared spectra of these compounds was measured in the region $800-1200\text{ cm}^{-1}$ to study the influence of the various ligands on the axial V=O bond. The results showed a shift of the V=O stretching frequency ($950-1100\text{ cm}^{-1}$) indicating that the shift to lower frequencies is a direct consequence of the lowering of the donating capacity from the oxygen atom to the metal ($p_{\pi} - d_{\pi}$).

We also studied the electronic spectra of the above compounds (400 - 800 nm), measuring three bands assigned to d-d transitions. Using the point group symmetry C_{4v} our results agree with those in the literature, the Ballhausen-Gray.

ÍNDICE

	<u>Página</u>
RESUMO	v
ABSTRACT	vi
CAPÍTULO I	
Introdução	1
I.1. Generalidades	1
I.1.1. O íon VO^{2+}	1
I.1.2. Alguns complexos de vanadila	2
I.1.3. Contribuição do metal e do ligante sobre o valor de $10 Dq$	7
I.2. Estudos espectroscópicos na região do infravermelho	7
I.3. Estudos espectroscópicos na região do visível e modelos de ligação	11
I.4. Estudos em espectroscopia Raman	17
I.5. Objetivos	19
CAPÍTULO II	
Parte Experimental	21
II.1. Procedência dos reagentes	21
II.2. Aparelhagem e procedimentos	22
II.2.1. Espectroscopia	22
II.3. Síntese e análise dos complexos	23
CAPÍTULO III	
Resultados e Discussão	29
III.1. Espectroscopia infravermelho	29
III.2. Espectroscopia eletrônica	35
CAPÍTULO IV	
Conclusões	43
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	45

APÊNDICE 1

Estruturas para alguns complexos de oxovanádio(IV) 47

APÊNDICE 2

Considerações sobre as bandas de transição d-d permitidas para si
metria C_{4v} 49

TABELAS

	<u>Página</u>
<u>Tabela 1.</u> Dados de comprimento de ligação para alguns compostos de oxovanádio(IV)	4
<u>Tabela 2.</u> Efeito do ligante sobre a frequência de estiramento ν V=O	9
<u>Tabela 3.</u> Frequências de estiramento ν V=O em complexos de oxovanádio(IV)	11
<u>Tabela 4.</u> Bandas observadas para complexos VO^{2+} e atribuídas de acordo com o esquema de Ballhausen-Gray	12
<u>Tabela 5.</u> Valores experimentais para a banda e parâmetro $D_{II,I}$. Diferença entre as bandas I e II para $VO(acac)_2$ com vários ligantes na sexta posição de coordenação	15
<u>Tabela 6.</u> Dados referentes às bandas e transições para o complexo $VO(F_6acac)_2$	16
<u>Tabela 7.</u> Dados espectroscópicos obtidos no Raman e infravermelho para o cloreto de vanadila	18
<u>Tabela 8.</u> Dados espectroscópicos obtidos no Raman e infravermelho para o fluoreto de vanadila em solução aquosa ...	18
<u>Tabela 9.</u> Frequências de estiramento ν V=O para complexos de oxovanádio(IV), estudados no presente trabalho	29
<u>Tabela 10.</u> Tabela de correlação entre as simetrias C_{4v} , C_{2v} e C_s para os complexos de oxovanádio(IV)	34
<u>Tabela 11.</u> Relação entre os valores de (f) e a variação de estiramento ν V=O para o vanádio em coordenação cinco ...	35
<u>Tabela 12.</u> Bandas de transição d-d registradas à temperatura ambiente para compostos oxovanádio(IV)	36
<u>Tabela 13.</u> Produto direto para simetria C_{4v}	50

FIGURAS

	<u>Página</u>
<u>Figura 1.</u> Ângulo e distância de ligação ($\overset{O}{\text{Å}}$) no complexo aniônico $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})](4\text{H}_2\text{O})$	5
<u>Figura 2.</u> Diagrama de nível de energia para o complexo $\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$, de acordo com Ballhausen-Gray	13
<u>Figura 3.</u> Prováveis estruturas para os complexos oxovanádio(IV).	33
<u>Figura 4.</u> Aproximação para simetria C_{4v} , referentes aos compostos oxovanádio(IV)	36
<u>Figura 5.</u> Diagrama de níveis de energia para simetria C_{4v}	37
<u>Figura 6.</u> (a) Espectro de absorção eletrônica de $\text{VO}(\text{acac})_2$ dissolvido em 2:5:5-etanol-isopentano-éter a 77°K ; (b) Espectro de reflectância medido a temperatura ambiente .	41
<u>Figura 7.</u> (a) Espectro de absorção eletrônica de $(\text{Et}_4\text{N})_3[\text{VO}(\text{NCS})_5]$ em pastilhas de KBr; (b) Espectro de reflectância medido a temperatura ambiente.....	42

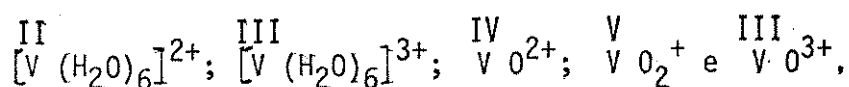
ABREVIATURAS USADAS NESTE TRABALHO

AA	=	ligante bidentado
B	=	ligante monodentado
ox	=	Íon oxalato
bipi	=	2-2',bipiridil
o-fen	=	ortofenantrolina
acac	=	Íon acetilacetato
bzacac	=	benzoilacetilacetato
DBM	=	Íon dibenzoilmetano
mal	=	Íon malonato
DMSO	=	dimetilsulfóxido
pi	=	piridina
salen	=	bissalicilaldeido etilenodiimina
F ₆ acac	=	hexafluoroacetilacetato
Et ₄ N	=	Íon tetraetilamônio

CAPÍTULO I

IntroduçãoI.1, GeneralidadesI.1.1. O Íon vanadila - VO^{2+}

O Vanádio, pertencente à primeira série de transição, apresenta espécies catiônicas bem definidas, como:



Este elemento possui uma química bastante variada, incluindo compostos em que o vanádio tem seu estado de oxidação entre (-1 a +5), entretanto nosso interesse, no presente trabalho, é estudar apenas os compostos derivados do íon oxovanádio(IV) ou VO^{2+} , onde o vanádio se encontra no estado de oxidação (IV). Os compostos de vanádio, derivados da espécie VO^{2+} , têm despertado bastante interesse de pesquisadores, que procuram relacionar a participação dos ligantes, na primeira esfera de coordenação do íon VO^{2+} , frente ao comportamento da forte e múltipla ligação $V=O$ (1).

O estudo desses compostos permitiu observar que a ligação múltipla $V=O$, característica dos compostos oxovanádio(IV), é preservada durante as reações químicas. Em outros compostos de vanádio, cujo estado de oxidação difere de quatro, foi também observada a ligação $V=O$. Contudo, esses compostos ocorrem em menor escala e nestes casos a ligação $V=O$ não é mantida durante as reações químicas.

O íon oxovanádio(IV) é, provavelmente, o íon diatômico mais estável conhecido, constituindo um sistema d^1 de configuração $[Ar]3d^1$.

Com a regra do formalismo de buraco (hole) é possível estabelecer relações importantes entre o íon VO^{2+} e o íon Cu^{2+} , sistema d^9 , fato

este pouco comum em se tratando de um sistema d^1 , pouco estável (1),

Trujillo e Brito (2) colocando o íon VO^{2+} na série de Irving-Williams e tomando por base a estabilidade dos complexos do íon VO^{2+} com os ligantes: acetilacetato, aldeído salicílico e oxalato, verificaram que a estabilidade relativa desses complexos é independente do ligante e obedece à seguinte ordem: $VO^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Fe^{2+} > Mn^{2+}$.

Acredita-se que os complexos formados pelo sistema oxovanádio (IV) - ligante, poderão constituir uma valiosa fonte de informações no estudo da contribuição da ligação metal-ligante, em outros compostos.

A partir da descoberta do vanádio, em 1801, foi surgindo certo interesse em torno dos compostos desse elemento, sendo que vários trabalhos foram desenvolvidos. Alguns artigos de revisão foram publicados no início deste século, mas o vanádio ganhou certa importância com o trabalho apresentado por Erdman (3) em 1956. Somente com a publicação de "Nouveau Traite de Chemie Minerale" Tome XII (4), em 1958, foi possível uma melhor compreensão dos compostos de vanádio.

I.1.2. Alguns complexos de vanadila

Segundo Selbin (1), foi Berzelius em 1831, aparentemente, o primeiro a obter um óxido tetravalente de vanádio. A partir daí muitos compostos derivados do íon oxovanádio(IV) foram obtidos, incluindo-se haletos, cianetos, tiocianatos, oxalatos, acetilacetatos, sulfatos, ligantes multidentados e outros.

O sulfato hidratado de oxovanádio(IV) é, provavelmente, o material mais comum na preparação de outros compostos de oxovanádio(IV). Os sulfatos obtidos comercialmente aparecem em mais de uma forma, sendo diferenciados apenas quanto à extensão do grau de hidratação. Na síntese do sulfato hidratado de vanadila o meio mais empregado é a redução de vanádio pentavalente por SO_2 em meio sulfúrico (5). Outros agentes redutores como

$\text{NH}_2\text{OH}(\text{HCl})$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, HCHO e H_2S são também utilizados. O termo vanadila, é bastante usado na designação dos compostos catiônicos, enquanto o termo vanadato é empregado na designação de compostos aniônicos.

Entre os compostos de oxovanádio(IV), ou vanadila, têm merecido grande atenção os compostos formados entre o íon oxovanádio(IV) e as β -dicetonas. Estes complexos são de grande importância na elucidação da estrutura dos compostos de oxovanádio(IV) em geral. A relativa facilidade na síntese desses complexos e a sua grande estabilidade, certamente incentivaram tais estudos. Uma grande variedade de compostos de oxovanádio(IV), com as β -dicetonas, foi estudada extensivamente. O complexo azul cristalino bis(acetilacetonato)oxovanádio(IV), foi sintetizado pela primeira vez em 1876 por Guyard (6), sendo considerado o mais estável desses complexos. Morgan e Moss (7) propuseram em 1914 a formulação deste complexo como $\text{VO}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})$ mas, em 1954 Jones (8), investigando novamente este complexo e, considerando proposições anteriores sobre o deslocamento da água por outras moléculas neste composto, concluiu finalmente que a formulação era $\text{VO}(\text{acac})_2$, sem água de hidratação. Continuando suas pesquisas, Jones (9), em 1957, deduziu corretamente as propriedades físicas e químicas do complexo $\text{VO}(\text{acac})_2$, atribuindo ainda para este complexo uma estrutura de pirâmide de base quadrada. A determinação da estrutura por difração de raios X confirmou este resultado, indicando que o átomo de vanádio ocupa aproximadamente o centro de gravidade da molécula em relação aos ligantes, estando o conjunto disposto segundo uma pirâmide de base quadrada (10). Para o oxigênio axial, a distância $\text{V}=\text{O}$ é de $1,57 \text{ \AA}$, e para os demais é de $1,97 \pm 0,01 \text{ \AA}$.

Na Tabela 1 encontram-se reunidos alguns dados de comprimento de ligação para compostos oxovanádio(IV).

É possível observar que a distância da ligação $\text{V}=\text{O}$, nos complexos relacionados na Tabela 1 é geralmente menor que o comprimento das ou-

Tabela 1. Dados de comprimento de ligação* para alguns compostos oxovanádio(IV).

Composto	Comprimento (V=O) Å	Comprimento (V-L) Å
VO(acac) ₂	1,57	1,97
VOSO ₄	1,59	2,01; 2,05; 2,28
VO(bzacac) ₂	1,60	1,95; 1,98
(NH ₄) ₂ [VO(NCS) ₄ (H ₂ O)]·4H ₂ O	1,62	2,04(N); 2,22(O)
VO(H ₂ O) ₅ SO ₄	1,67	2,3; 2,4

* Ref. 11.

tras ligações V-L (L representa os outros ligantes coordenados ao átomo de vanádio) em aproximadamente 0,4-0,5 Å (11).

Entre os compostos halogenados de oxovanádio(IV), merecem referência os de flúor e de cloro. O flúor forma complexos bastante estáveis com o íon VO²⁺, considerados termodinamicamente mais estáveis que Cu²⁺, Zn²⁺ e Ni²⁺, mas não tão estáveis quanto os compostos do íon UO₂²⁺ (12). Estudos espectroscópicos, na região do infravermelho e visível, indicaram que o fluoreto é o ligante mais forte para o íon VO²⁺. O íon fluoreto, transferindo elétrons para o átomo de vanádio, alivia sua compacta carga eletrônica dando deste modo maior estabilidade a estes complexos. Foi observado que o cloro só apresenta alguma estabilidade na ligação com o íon VO²⁺ quando outros ligantes também coordenam com a espécie VO²⁺.

A estabilidade de complexação para os haletos do íon VO²⁺ é dada na seguinte ordem decrescente: F >> Cl > Br > I (12).

Os compostos de flúor e de cloro, derivados do oxovanádio(IV), foram estudados em solução aquosa (1). Compostos de oxovanádio(IV) com tiocianato, têm sido também estudados em solução aquosa, assim como em mistu-

ra metanol-água, acetona e outros solventes.

O complexo $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})](4\text{H}_2\text{O})$ teve sua estrutura elucidada através do estudo de difração de raios-X, o qual mostrou que o átomo de vanádio está coordenado ao oxigênio formando a espécie vanadila, e aos quatro átomos de nitrogênio do grupo tiocianato. Estes cinco átomos de vem estar dispostos segundo uma pirâmide tetragonal, acreditando-se que uma molécula de água ocupa a 6a. posição de coordenação (1).

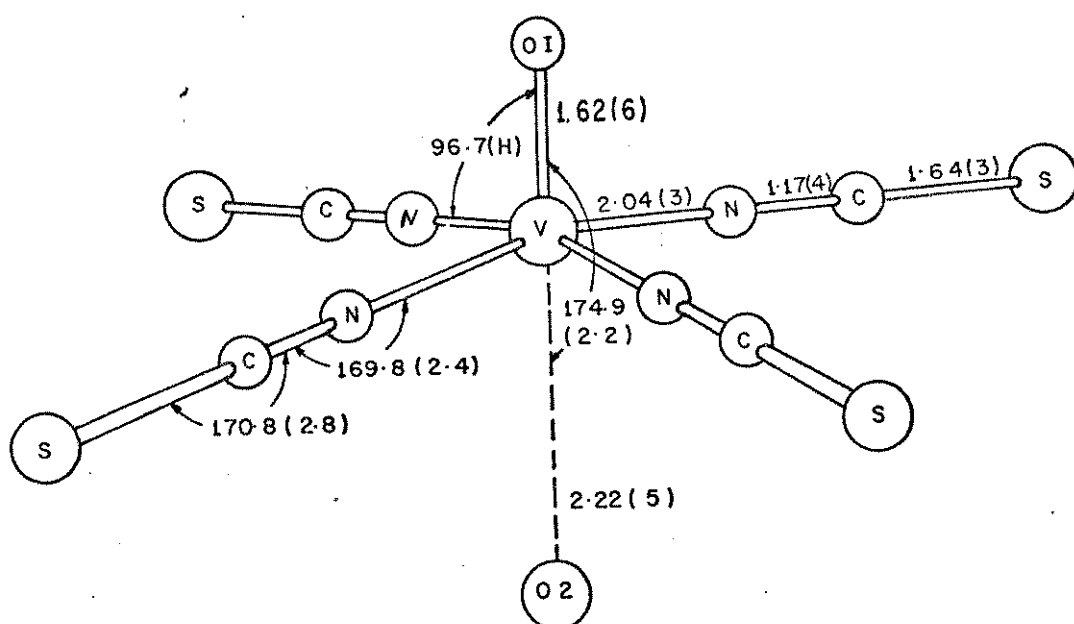


Figura 1. Ângulo e distância de ligação (Å) no complexo aniónico. Estimativas do desvio padrão ($\times 10^2$ para comprimento de ligação) são apresentadas em parênteses (ref. 13).

É interessante notar que para o complexo $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a distância do oxigênio da água para o vanádio, no plano equatorial, é de 2,3 Å e 2,4 Å na posição trans-axial (1).

No complexo $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})](4\text{H}_2\text{O})$, o átomo de vanádio se encontra a 1,62 Å do átomo de oxigênio e ligeiramente acima do plano formado pelos quatro átomos de nitrogênio.

Verificou-se que os complexos oxovanádio(IV) com oxinas, $\text{VO}(\text{oxina})^+$ e $\text{VO}(\text{oxina})_2$, oxidam-se facilmente em presença do oxigênio atmosférico.

rico, e em vista disto as constantes de estabilidade registradas para estes complexos são aceitas com restrição. Complexos derivados de oxovanádio(IV), no estado sólido, são formulados como $\text{VO}(\text{oxina})_2$, sendo que seus adutos de piridina revelaram maior estabilidade à oxidação do ar (14).

São conhecidos também complexos formados entre oxovanádio(IV) e várias bases de Schiff, sendo uma delas a base formada pela etilenodiamina e aldeído salicílico (14,15). Medidas magnéticas tomadas para estes complexos de oxovanádio(IV) com várias bases de Schiff, entre elas aldeído salicílico, mostraram momento magnético bastante alto. Possivelmente o maior número de complexos de oxovanádio(IV) com bases de Schiff foi preparado no laboratório de Pfeiffer (16).

Da série de compostos preparados com oxovanádio(IV) e as bases de Schiff $[\text{VO}(\text{base de Schiff})(\text{S})]$ (onde S representa a espécie que formará o aduto), podemos destacar as seguintes bases (17):

- 1) Bissalicilaldeído etilenodiimina (salen), monomérico onde S = clorofórmio ou piridina.
- 2) Bissalicilaldeído propilenodiimina, livre ou S = piridina ou metanol.

Para os ligantes bidentados, (o-fen) e (bipi) verificou-se a existência de pelo menos duas formas. Numa destas formas o íon VO^{2+} está na razão 1:1, para cada molécula do ligante. Para estes, temos a seguinte formulação: $[\text{VO}(\text{AA})\text{F}_2]$; $[\text{VO}(\text{AA})(\text{SO}_4)]$ e $[\text{VO}(\text{AA})(\text{ox})]$. Nos compostos onde a razão íon VO^{2+} - molécula do ligante é de 1:2 a formulação é dada como $[\text{VO}(\text{AA})_2\text{Br}]\text{Br}(\text{H}_2\text{O})$ e $[\text{VO}(\text{AA})_2\text{SO}_4]$ (18). Complexos de fórmulas pouco usuais, como $\text{VO}(\text{AA})_{1,5}(\text{NCS})$, podem ser observados através de estudos espectroscópicos na região do infravermelho e do visível, sendo atribuído a eles a formulação: $[\text{VO}(\text{AA})_2(\text{NCS})][\text{VO}(\text{AA})(\text{NCS})_3]$.

Neste comentário sobre os compostos estudados de oxovanádio(IV), observamos que os ligantes coordenados ao íon VO^{2+} podem ser colocados ao longo da série espectroquímica. Daí o interesse do presente traba-

Iho em considerar a variação da força da ligação metal-ligante na contribuição da ligação $V=0$. Com base na estrutura de pirâmide de base quadrada para os compostos derivados de oxovanádio(IV), tentaremos observar a influência dos ligantes na posição equatorial sobre a ligação axial, $V=0$.

I.1.3. Contribuição do metal e do ligante sobre o valor de $10 Dq$

A ordem dos ligantes, ou a força da ligação metal-ligante, pode influir no valor de $10 Dq$ (Δo). Uma interpretação da força da ligação metal-ligante está baseada nos estudos de Jørgensen (19) que procurou separar as contribuições do metal e do ligante. Um ligante forte dá maior contribuição ao $10 Dq$, enquanto que um ligante fraco diminui esta contribuição. Os valores de $10 Dq$ envolvem tanto a contribuição do íon metálico quanto a contribuição do ligante.

Jørgensen (19), estudando essas contribuições, sugeriu a equação $10 Dq = fg$, onde f está associado à contribuição do ligante e g está associado à contribuição do íon metálico. Tomando por base um aquo-complexo de formula geral $M(H_2O)_6^{n+}$ (onde M representa o íon metálico da 1ª. série de transição), f para a água é igual à unidade. Neste caso, $10 Dq$ é igual a g (em cm^{-1}). Para outros complexos, a razão $[10 Dq (ML_6)^{n+} / 10 Dq M(H_2O)_6^{n+}]$ determinará o valor de f . De acordo com os valores calculados de f , os ligantes são colocados na seguinte ordem: Oxalato (0,98) < H_2O (1,00) < NCS (1,03) < acac (1,20) < bipi (1,43) = o-fen (1,43).

I.2. Estudos espectroscópicos na região do infravermelho

Utilizando-se a espectroscopia na região do infravermelho, tem sido possível o desenvolvimento de muitos trabalhos no sentido de se obter melhores informações sobre os compostos derivados de oxovanádio(IV). Atra-

vês destes estudos a existência de múltiplas ligações entre o metal e o oxigênio, foi bem evidenciada. Verificou-se que ligações terminais M-O (M= metal de transição) estão na faixa de frequências de 780 a 1100 cm^{-1} e as ligações em ponte (M-O-M) na faixa de 650 a 920 cm^{-1} . Esta técnica utilizada no estudo dos complexos de oxovanádio(IV), mostrou bandas fortes e finas com frequências na faixa de 950-1100 cm^{-1} e constante de força de $k = 7,0 \pm 0,7 \text{ mdynes/\AA}$, para o estiramento da ligação V=O (26). Foram atribuídas as frequências de estiramento ν V=O prováveis para os seguintes compostos: VOSO_4 : 987, 1003, 1020; VO(acac)_2 : 996; $(\text{NH}_4)_2[\text{VO(ox)}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 976; $(\text{NH}_4)_2[\text{VO(mal)}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: 967, 977 (27).

O abaixamento da frequência V=O, observado para complexos de oxovanádio(IV) na mudança da coordenação cinco para seis, tem despertado bastante o interesse dos pesquisadores. Num estudo comparativo com outros metais de transição, observou-se uma redução na frequência de aproximadamente 110 cm^{-1} , quando a espécie MO_2^{2+} passa a MO_2^+ (M = Np e Am), sendo este comportamento atribuído a uma carga eletrônica extra bastante forte, presente na espécie monovalente (1). Com base nesta observação, e em outras posteriores, é sugerido que, nos complexos derivados de oxovanádio(IV), ligantes de forte poder doador transferem um excesso de carga para o átomo de vanádio. Objetivando esclarecer esta proposição, J. Selbin e colaboradores (1) estão desenvolvendo um trabalho em espectroscopia de E.S.R. com complexos do tipo $\text{R}_3(\text{VOF}_5)$. Considerando que estes complexos têm estrutura semelhante ao $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, foi feito um estudo comparativo destes dois complexos, e o complexo $\text{R}_3(\text{VOF}_5)$ teve suas frequências de estiramento ν V=O registrados em 947 e 937 cm^{-1} , e para o complexo $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ as frequências de estiramento registradas foram, 1003, 1017 e 975 (27). A consideração básica deste estudo é a substituição da água pelo fluoreto no complexo $\text{R}_3(\text{VOF}_5)$.

Algumas séries de ligantes foram estabelecidas de acordo com o deslocamento das frequências de estiramento ν V=O nos complexos derivados de o-

xovanádio(IV). Integrando estas séries, temos para complexos do tipo $[VO(AA)_2 B]$: o-fen > mal²⁻ $\approx$ ox²⁻ > bipi. Para complexos do tipo $VO(AA)_2$, a série é a seguinte: DBM > acac > fen > bipi e finalmente para complexos do tipo $[VO(B)_5]^{n\pm}$ temos a série: H₂O > NCS⁻ > CN⁻ > DMSO $\approx$ F⁻ (1). Estas séries de ligantes não são exatamente semelhantes à série espectroquímica. Enquanto estas séries tomam por base as vibrações das ligações V=O, a série espectroquímica se fundamenta no desdobramento do campo ligante octaédrico pelos orbitais d do metal (1).

Com a finalidade de estudar o comportamento da ligação V=O no composto $VO(acac)_2$, quando da mudança do número de coordenação, Selbin (14) reagiu este composto com uma variedade de outros ligantes em CHCl₃. Verificou-se então que ligantes como piridina, amônia e etilenodiamina, deslocam a banda de estiramento V=O de $48 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$. Ligantes como tiouréia e trifenilfosfina não apresentam nenhum deslocamento. Anilina, tetrahydrofurano e dioxano produziram deslocamentos na faixa de $23 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$. A Tabela 2 faz

Tabela 2. Efeito do ligante* sobre a frequência de estiramento ν V=O.

Deslocamento $48 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$	Deslocamento $23 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$	Sem Deslocamento
Piridina	Tetrahydrofurano	Anilina
Piperidina	Fenol	Tiouréia
Etilenodiamina	p-Dioxano	Trifenilfosfina

* Ref. 14.

um resumo deste trabalho (14). Os complexos do tipo $VO(oxina)_2$ e $VO(salen)$ não mostraram deslocamento na frequência de estiramento ν V=O. Para explicar este comportamento, alguns autores atribuem a estes dois complexos uma

estrutura de bipirâmide de base trigonal, encontrando argumentos para admitir algum momento dipolar (14). Surgiram outras alternativas para melhor explicar o comportamento destes complexos, sendo que uma delas considera que, nestes dois complexos, a reação de substituição na posição seis do íon V^{4+} é muito lenta, enquanto que no complexo $VO(acac)_2$ esta reação de substituição é muito rápida. A facilidade de oxidação de muitos complexos de oxovanádio a complexos oxo-hidroxo vanádio(V), é também considerada (28). Esta mudança no estado de oxidação do vanádio é acompanhada de grande redução na frequência de estiramento $\nu V=O$ (22).

Frequências de estiramento $V=O$ para o complexo $VO(acac)_2$ quando em solução, foram registradas e tomadas como função do solvente, do ligante neutro e do ligante aniônico. Os trabalhos desenvolvidos com complexos derivados de oxovanádio(IV) permitiram concluir que todos os ligantes que produzem deslocamentos são no mínimo bases protônicas fortes, ou são de fácil coordenação com os íons dos metais de transição (1).

Apesar da variedade de trabalhos efetuados em solução com complexos de oxovanádio(IV), acredita-se que se obtém melhor comparação na redução das frequências de estiramento $V=O$, com complexos cristalinos sólidos, em emulsão de nujol ou utilizando pastilhas de KBr. Foi realizado um estudo intensivo com mais de cinquenta compostos, mas somente alguns exemplos podem ser utilizados numa comparação com a espécie de coordenação seis. Com os dados da Tabela 3 é possível observar o deslocamento da frequência de estiramento $V=O$ quando se dá a mudança do número de coordenação de cinco para seis (22).

Quando estes complexos coordenam com a piridina, o deslocamento da frequência de estiramento $\nu V=O$ observado encontra-se na faixa de 10 cm^{-1} . Em vista da variedade de complexos de oxovanádio(IV) existentes, tornou-se mais fácil encontrar uma correlação entre o abaixamento da frequência de estiramento $\nu V=O$ e a natureza doadora dos ligantes na posição de coordenação

Tabela 3. Frequências de estiramento* ν V=O em complexos de oxovanádio(IV).

Complexo	Estiramento V-O cm^{-1}
$\text{VO}(\text{acac})_2$	996
$\text{VO}(\text{acac})_2\text{Pi}$	964
$[\text{VO}(\text{bipi})_2](\text{ClO}_4)_2$	979,923
$[\text{VO}(\text{o-fen})_2](\text{ClO}_4)_2$	987

* Ref. 22.

ção seis. Com o desenvolvimento dessas especulações, ficou bastante claro que o estiramento da vibração metal-oxigênio não parece muito sensível ao ambiente do íon-metálico. Conclui-se que uma grande variação no ambiente do sistema VO^{2+} , como por exemplo mudança de ligante equatorial, tanto no complexo com o vanádio em coordenação cinco como seis, não muda muito a frequência de estiramento ν V=O (1).

I.3. Estudos espectroscópicos na região do visível e modelos de ligação

Muitos trabalhos têm sido desenvolvidos na tentativa de explicar satisfatoriamente a natureza das ligações que ocorrem em compostos derivados do íon oxovanádio(IV). Estudos espectroscópicos na região do visível têm dado grande contribuição no estudo desses modelos de ligação.

Jørgensen (23), estudando estes complexos, propôs modelos de orbitais moleculares para a espécie VO^{2+} , os quais foram, pouco depois, substituídos por outro modelo, considerado matematicamente mais provável, sendo esse modelo chamado "Esquema de Transformação de Orbital de Balhausen e Gray" (24).

Muitas propriedades dos compostos de oxovanádio(IV) têm sido explicadas satisfatoriamente por este modelo. Recentes investigações feitas sobre estes complexos demonstraram que suas simetrias são relativamente altas, (C_4V ou C_2V) (25). Estudos espectroscópicos, feitos à temperatura ambiente na região de 12 a 28 kK (800 a 350 nm) demonstraram que estes complexos apresentam três bandas de absorção de baixa intensidade e atribuídas a transições d-d com coeficiente de extinção molar entre 10 e 100 (25). Na Tabela 4 estão resumidos os resultados dessa investigação.

Tabela 4. Bandas observadas para complexos VO^{2+} e atribuídas de acordo com o esquema de Ballhausen e Gray*.

Nº da banda	Faixa de energia observada (kK)	Orbital molecular atribuído	Transição em campo ligante	Transição d-d
I	12 - 15	$^2B_2 - ^2E$ (I)	$b_2 - e_{\pi}^*$	$xy \rightarrow xz, yz$
II	15 - 18	$^2B_2 - ^2B_1$	$b_2 - b_1^*$	$xy \rightarrow x^2 - y^2$
III	22 - 28	$^2B_2 - ^2A_1$	$b_2 - 1a_1^*$	$xy \rightarrow z^2$

* Ref, 25.

Ballhausen e Gray, estudando particularmente o complexo $VO(H_2O)_5^{2+}$, propuseram para espécies C_4v um esquema de orbitais moleculares (Figura 2).

Este modelo de transformação de orbitais tem sido utilizado por outros pesquisadores para explicar o comportamento de outros compostos de vanadila, bem como suas propriedades magnéticas (11).

Uma modificação neste esquema de energia foi sugerido por Selbin e colaboradores (21) em que a estrutura eletrônica da espécie VO^{2+} é elaborada inicialmente e acoplados em seguida os ligantes equatoriais a este íon, assumindo o conjunto simetria C_4v . A maior divergência entre esses dois es

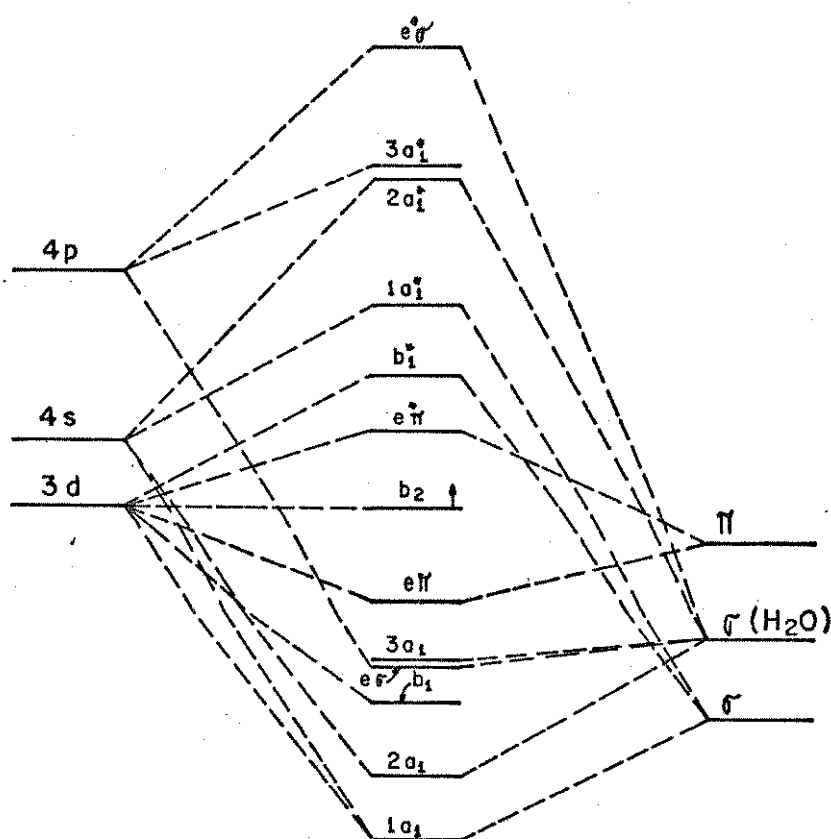


Figura 2. Diagrama de nível de energia para o complexo $\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$, de acordo com Ballhausen-Gray (24).

quem se refere à ordem relativa dos níveis antiligantes b_1^* e e_π^* , onde eles estariam invertidos em relação ao esquema apresentado por Ballhausen-Gray. Existe ainda a proposição de que esses níveis estariam muito próximos em alguns compostos, contudo isto não pôde ser elucidado experimentalmente (11).

Como no tratamento teórico feito por Ballhausen e Gray (24), para $\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ não foi encontrada nenhuma banda entre 16 e 41 kK, isto levou alguns autores (25) a concluir que a transição $dxy \rightarrow dz^2$ é oculta nesta região por uma banda de alta intensidade, provavelmente associada a uma banda de transferência de carga. Este fato tem despertado interesse desde que foi atribuído para o complexo $\text{VO}(\text{acac})_2$ uma transição d-d de baixa frequência a 25 kK. Com os dados da Tabela 1, é possível fazermos comparações en

tre os comprimentos da ligação V-O nos complexos $\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ e $\text{VO}(\text{acac})_2$. Do mesmo modo, verificamos que o átomo de vanádio nos dois complexos nunca se encontra no mesmo plano dos ligantes equatoriais. A observação da transição d-d de baixa frequência no complexo $\text{VO}(\text{acac})_2$, a despeito de seu menor comprimento de ligação em relação ao $\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$, é explicada em função do ângulo $\text{O}=\text{V}-\text{L}$ que no $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ estaria entre $100-101^\circ$ e não 90° como sugerido por Ballhausen-Gray (24). Assim, o sexto ligante, atuando no sentido de fechar o ângulo $\text{O}=\text{V}-\text{L}$, nunca atingiria 90° ,

Deste modo, podemos considerar que os ligantes equatoriais estão num plano abaixo do átomo de vanádio. Daí acreditar-se que o orbital $\text{dx}^2 - \text{y}^2$ do vanádio seja menos envolvido em uma ligação $-\sigma$ e os orbitais dxz , dyz menos envolvido numa ligação $-\pi$ com os ligantes no plano equatorial, uma vez que estes orbitais são inicialmente comprometidos com as ligações do oxigênio. Como resultado desta discussão poderíamos admitir que os orbitais dxz e dyz apresentariam maior energia que os orbitais $\text{dx}^2 - \text{y}^2$ (25). Esta proposição que implica na ordem reversa dos níveis de energia é inteiramente possível, e está em desacordo com a ordem dos níveis de energia estabelecido pelo Esquema de Ballhausen-Gray (24).

O complexo $\text{VO}(\text{acac})_2$ de simetria C_{2v} também mostra três bandas. Supõe-se que o desdobramento do nível e_{π} , ocasionado pela baixa simetria, é muito pequeno para ser observado experimentalmente.

Ao mesmo tempo em que se questionava a validade do esquema de Ballhausen e Gray, alguns pesquisadores, solubilizando $\text{VO}(\text{acac})_2$ em uma série de solventes, observaram que a troca de solventes, provocava um deslocamento nas bandas ópticas (26). Com a molécula do solvente ocupando a 6a. posição de coordenação no sistema $\text{VO}(\text{acac})_2$, esperava-se uma alteração na perturbação axial motivada pela forte ligação vanádio-oxigênio trans à molécula do solvente coordenado. Este efeito pôde ser sensivelmente demonstrado pelo parâmetro $\text{D}_{\text{II},\text{I}}$ (onde $\text{D}_{\text{II},\text{I}}$ representa a diferença entre a primeira e

a segunda banda de transição d-d, ou seja, a primeira e a segunda banda observadas no espectro). A mudança de solvente produz efeitos opostos nestas bandas. Pela banda II foi determinado o valor de $10 Dq$ (ou Δo) pelo Esquema de Ballhausen-Gray, sendo que para uma série de solventes o deslocamento do parâmetro Dq atinge um máximo de 1200 cm^{-1} , enquanto que o valor de $D_{II,I}$ é quatro vezes superior a este na mesma série de solventes (11).

Estudos espectrais de $\text{VO}(\text{acac})_2$, feitos a baixa temperatura ($\cong 77^\circ\text{K}$), mostraram de modo definitivo o desdobramento da banda I em três bandas, sendo uma banda definida e duas de cada lado aparecendo como ombros. Na Tabela 5 são dados os valores de $D_{II,I}$ (em kK) para uma série de solventes.

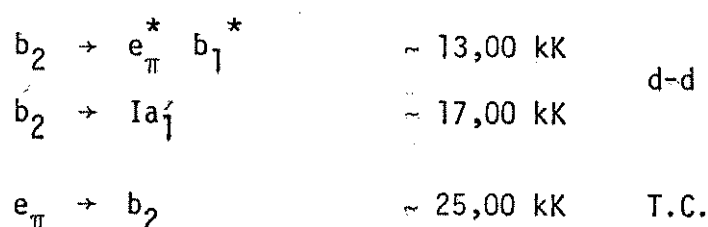
Tabela 5. Valores experimentais* para banda e parâmetro $D_{II,I}$.
Diferença entre as bandas I e II para $\text{VO}(\text{acac})_2$
com vários ligantes na sexta posição de coordenação.

Ligante na sexta posição	I	II	III	$D_{II,I}$
Água	12,33	17,82	26,10	5,49
Metanol	13,03	17,45	25,63	4,42
Etanol	12,93	17,24	25,70	4,26
Dimetilformamida	13,03	16,97	25,12	3,94
Acetonitrila	14,20	16,80	25,80	2,60
Clorofórmio	14,92	16,86	25,97	1,94
Tetracloreto de carbono	15,79	16,86	25,97	1,07

* Ref. 1

Existem evidências do desdobramento dessas bandas, tanto no espectro eletrônico (27,28) como no vibracional (29). Estudos de ESR e espectroscopia óptica levam a admitir, para a banda I, a existência de pelo menos duas transições. Na faixa de 20,00 kK estes complexos apresentam quatro bandas.

De acordo com o esquema de Ortolano, Selbin e McGlynn (OSM) (28), para o campo cristalino denominado "nível agrupado", todas as transições d-d a baixo de 20,00 kK estão muito próximas e seguem a ordem (11)



Outros trabalhos mais recentes parecem confirmar proposições anteriores de que a banda I é composta de duas transições, uma $b_2 \rightarrow e_{\pi}^*$ e a outra $b_2 \rightarrow b_1^*$ (25). Um estudo feito com o complexo $\text{VO}(\text{F}_6\text{acac})_2$ mostrou a ocorrência de quatro bandas, como indicado na Tabela 6 (11).

Tabela 6. Dados referentes * às bandas e transições para o complexo $\text{VO}(\text{F}_6\text{acac})_2$.

Bandas (kK)		Transições
10,60		$b_2 \longrightarrow b_1^*$
13,25		$b_2 \longrightarrow e_{\pi}^*$
16,67	$b_2 \longrightarrow I a_1^*$	
21,28	T.C.	

* Ref. 11.

Parece bastante razoável que a banda em 10,00 kK, de baixa energia, ocorra devido a uma transição proibida, uma vez que as ligações σ para com

plexos de β -dicetonas são bastante fracas. Outro ponto interessante é a atribuição da banda em 13,20 kK como sendo $b_2 \rightarrow e_{\pi}^*$, e não na forma reversa dos níveis de b_1^* e e_{π}^* . As duas últimas bandas de energia mais altas são: $b_2 \rightarrow I a_1^*$ e a primeira banda de transferência de carga, mas não é possível distinguir uma da outra.

Estudos posteriores, realizados com complexos de β -dicetonas como $VO(bzacac)_2$, mostraram que quando solubilizados estes compostos em solventes que não coordenam com o sistema VO^{2+} , a primeira banda muda para outra banda de alta energia, sendo a sua intensidade reduzida. Admite-se que o aparecimento da banda larga, de baixa energia e de fraca intensidade, entre 10,00 e 12,00 kK, é provavelmente provocado pela transição $b_2 \rightarrow b_1^*$, neste sistema. Postula-se que a remoção do sexto ligante provoca na transição $b_2 \rightarrow e_{\pi}$, um aumento de energia e como consequência os orbitais p_{π} da ligação $V=O$ dispõem de grande parte dos orbitais $e_{\pi}^*(d_{xz}, d_{yz})$ do vanádio (11).

I.4. Estudos em espectroscopia Raman

Com a finalidade de aumentar as informações sobre o comportamento dos compostos de oxovanádio(IV), alguns trabalhos foram desenvolvidos em espectroscopia Raman. Considerando que a maioria dos trabalhos realizados em espectroscopia infravermelho, para estudar o comportamento da espécie VO^{2+} , foram realizados em fase sólida (30,31), existem algumas proposições para que a estrutura do íon vanadila (VO^{2+}) seja examinada em solução aquosa. Esta proposição surge como resultado de vários trabalhos realizados tanto no Raman como infravermelho com alguns sais de oxovanádio(IV).

A análise de alguns espectros de soluções salinas de oxovanádio(IV) mostraram que pequena ou nenhuma formação de complexos covalentes pode o-

correr entre o ânion e o íon vanadila. Nenhuma associação foi encontrada para o cloreto enquanto que o fluoreto dava indicação da existência de associação. As tabelas 7 e 8 resumem dados espectroscópicos obtidos utilizando-se sais de cloreto e fluoreto (32).

Tabela 7. Dados espectroscópicos obtidos* no Raman e infravermelho para o cloreto de vanadila.

Raman (cm^{-1})		Infravermelho (cm^{-1})	
H_2O	D_2O	H_2O	D_2O
1001	992	1000	992
280	275	-	-

* Ref. 32.

Tabela 8. Dados espectroscópicos obtidos no Raman e infravermelho* para o fluoreto de vanadila em solução aquosa (H_2O).

Raman (cm^{-1})	Infravermelho (cm^{-1})
986	984
280	não examinada

* Ref. 32.

Com base nestas especulações é possível escolher entre as duas alternativas propostas por Rossoti e Rossoti (33), onde o íon $[\text{HO}-\text{V}-\text{OH}]^{2+}$, de ligações V-O equivalentes, apresentaria dois modos de estiramento com a ati-

vidade espectral dependendo do ângulo de valência.

Atribuindo a este íon uma estrutura linear, haveria um modo de estiramento simétrico ativo no Raman e inativo no infravermelho e outro anti-simétrico, inativo no Raman e ativo no infravermelho. Para uma estrutura linear, ambos os modos de estiramento seriam ativos tanto no Raman como no infravermelho. Seriam ainda observados um modo de dobramento esquelético, de baixa frequência e outros relacionados, principalmente, aos grupos OH. As observações mostraram, entretanto, só uma banda em toda a região de modo de estiramento da ligação de valência, ativa tanto no Raman como no infravermelho. Isto veio mostrar que a estrutura $[\text{HO-V-OH}]^{2+}$, linear ou não, é bastante improvável. Por outro lado o íon diatômico VO^{2+} apresenta somente uma banda ativa tanto no Raman como no infravermelho (32).

I.5. Objetivos

Com base nas informações obtidas a partir de trabalhos anteriores, foi estudado aqui uma série representativa de compostos de oxovanádio(IV) frente ao comportamento da ligação múltipla V=O que caracteriza bem esses compostos.

Aos compostos de oxovanádio(IV) é atribuída uma estrutura de pirâmide de base quadrada, onde a ligação múltipla V=O ocupa a posição axial. Em vista disto, é de nosso interesse investigar a existência de interações entre os outros ligantes e a ligação axial V=O .

Com vistas à variação do estiramento V=O na série representativa dos compostos utilizados no presente trabalho, foi considerada a variação deste estiramento em função da posição dos ligantes coordenados ao átomo de vanádio, dentro da série espectroquímica. Com o estudo espectroscópico desses compostos, na região do Infravermelho e Visível observamos o efeito cau

sado na ligação axial $V=0$, em função da mudança dos ligantes equatoriais ou da mudança do número de coordenação de cinco para seis. O estudo espectroscópico na região do visível nos auxiliou a detectar o deslocamento das bandas de absorção do campo ligante, em função da troca dos ligantes equatoriais coordenados com a espécie VO^{2+} . Do mesmo modo, o estudo espectroscópico na região do infravermelho nos possibilitou detectar as variações na frequência de estiramento $V=0$, para a mesma série representativa dos compostos oxovanádio(IV). O estudo das variações no estiramento $V=0$, devidas à mudança de coordenação do íon VO^{2+} , também constitui um dos objetivos deste trabalho. Inicialmente, era nosso objetivo combinar as informações obtidas através de espectroscopia infravermelho e eletrônica dos compostos de oxovanádio(IV), com dados de espectroscopia Raman Ressonante. Era nosso interesse determinar se a banda visível está associada às excitações dos elétrons da ligação $V=0$. Devido à insuficiência dos dados obtidos para este tipo de interpretação e a limitação das linhas de excitação em que opera o espectrofotômetro Raman Laser Cary modelo 82, este objetivo não foi alcançado. Deste modo o presente trabalho procura, além de discutir o comportamento da ligação $V=0$ nos compostos oxovanádio(IV), reunir algumas informações sobre o estudo desses compostos e deixar aqui uma proposição para trabalhos posteriores.

CAPÍTULO II

Parte ExperimentalII.1. Procedência dos reagentes

Os reagentes foram usados sem nenhuma purificação prévia e tiveram a seguinte procedência:

"CARLO ERBA"

		Título min.
Pentóxido de vanádio	- V_2O_5	99%
Ácido sulfúrico conc.	- H_2SO_4	96%
Acetilacetona	- $CH_3COCH_2COCH_3$	99%
Carbonato de sódio decahidratado	- $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	
8-hidroxiquinolina	- C_9H_7NO	99,5%
Tiocianato de amônio	- NH_4CNS	99%
Aldeído salicílico	- $C_7H_6O_3$	98%
Etilenodiamina	- $NH_2CH_2NH_2$	99%

"MERCK"

		Título min.
2,2'-Bipiridilamina	- $C_{10}H_9N_3$	99,5%
2,2'-bipiridil	- $C_{10}H_8N_2$	99,5%
Oxalato de amônio monohidratado	- $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$	99,5%
1,10-fenantrolina	- $C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$	99,5%
Metavanadato de amônio	- NH_4VO_3	99,5%

"QEEL"

		Título min.
Acetona	- CH_3COCH_3	99,8%

Éter etílico	- $C_2H_5OC_2H_5$	99,9%
Álcool metílico	- CH_3OH	99,9%
Álcool etílico	- CH_3CH_2OH	95%
Ácido oxálico	- $HOOC.COOH$	99,5%

"ALDRICH"

Título min.

Brometo de tetraetilamônio	- $(C_2H_5)_4NBr$	98%
----------------------------	-------------------	-----

II.2. Aparelhagem e procedimentos

II.2.1. Espectroscopia

Espectro vibracional na região do infravermelho

Os espectros foram registrados em um instrumento Perkin-Elmer modelo 180, com as seguintes especificações:

Limites de frequência: 4000 a 180 cm^{-1} .

Resolução: com feixe duplo, entre $1,5$ e 3 cm^{-1} dependendo da frequência.

Os espectros foram registrados na região de 1200 a 800 cm^{-1} . As amostras foram preparadas em emulsão de Nujol e dispostas em janelas de cloreto de sódio.

Espectros eletrônicos de reflectância

Foram registrados utilizando um espectrofotômetro de duplo feixe Zeiss-DMR-21, sendo utilizado como fonte uma lâmpada de tungstênio e acessório de reflectância do aparelho.

Os espectros foram obtidos na região de 900 nm a 400 nm .

As amostras foram preparadas colocando-se num papel de fil

tro um pó da amostra misturada com pó de sulfato de bário que também foi u tilizado como branco. O papel de filtro com a amostra preparada deste modo é colocado no suporte de amostras do acessório de reflectância, sendo os espectros medidos de modo regular.

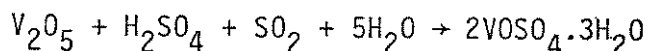
II.3. Síntese e análise dos complexos

Considerando que o sulfato hidratado de vanadila é a matéria-prima utilizada na síntese dos complexos de oxovanádio(IV), estudados no presente trabalho, iniciaremos a descrição dos métodos de síntese pelo composto $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Sulfato de vanadila trihidratado - $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (5)

Na síntese do $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ foram empregados dois métodos, na primeira síntese $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ é obtido na forma de um precipitado e na segunda síntese $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ é obtido numa solução de água e etanol.

No primeiro método de síntese dissolvemos 6,4 g de pentóxido de vanádio em 5 ml de água e adicionamos lentamente 4 ml de ácido sulfúrico concentrado. Aquece-se a mistura e borbulha-se SO_2 , até que a solução marron passe a azul. A reação de síntese do $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ obedece a seguinte equação:



O precipitado obtido, depois de filtrado por sucção, é lavado com etanol a fim de ser retirado todo o ácido. O precipitado azul-claro formado foi co locado para secar em um dessecador de sílica.

A obtenção do $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em solução é feita a partir de 1,8 g de pen_tóxido de vanádio em 5 ml de água sendo acrescentado em seguida 1,2 ml de ácido sulfúrico concentrado e depois 10 ml de etanol. Esta mistura é aque

cida em banho-maria por aproximadamente 30 min. A solução de cõr verde-es-curo passa a azul-claro.

Acetilacetato de vanadila - $\text{VO}(\text{acac})_2$ (34)

O complexo $\text{VO}(\text{acac})_2$ foi sintetizado pelo mētodo de Bryant e Ferne-lius, que utiliza a oxidação de etanol para obtenção do ãon VO^{2+} .

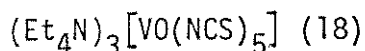
Por este mētodo hã redução do vanãdio(V) para vanãdio(IV). Dissol-vem-se 2 g de V_2O_5 em 5 ml de água e adicionam-se 3,5 ml de ácido sulfúri-co concentrado e 10 ml de etanol. Esta reação ã efetuada com agitação e em banho-maria. A redução do vanãdio(V) para vanãdio(IV) ã indicada pela mudança de coloração verde da solução para azul-escuro. A esta solução a-crescentam-se 5 ml de acetilacetona. Com a finalidade de tornar o meio bã-sico ã adicionada uma solução de $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Este sistema ã aquecido e em seguida resfriado, o produto sãlido obtido de cõr verde ã lavado com a-cetona e ēter etílico. O precipitado ã sēco ao ar. A relação molar entre $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e acetilacetona, 1:2.

Anãlise:

Calculado para $\text{VO}(\text{acac})_2$: 45,27% C e 5,32% H.

Obtido: 45,50%C e 5,44% H.

Pentaisotiocianato-oxovanadato de tetraetilamônio -



Obtēm-se o complexo por dissolução de 0,8 g de sulfato de vanadila em uma solução 8 M de tiocianato de amônio, adicionando-se em seguida uma solução em excesso de Et_4NBr (3 ml). Os cristais azuis obtidos, em forma de agulhas, são lavados com álcool, ēter e sēcos a vãcuo.

Análise:

Calculado para $(\text{Et}_4\text{N})_3[\text{VO}(\text{NCS})_5]$: 46,30% C, 8,61% H e 14,89% N.

Obtido: 40,55% C, 7,21% H e 15,35% N.

Oxinato de vanadila - $\text{VO}(\text{oxina})_2$ (18)

Adiciona-se uma solução de sulfato de vanadila, contendo 1,74 g de $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, a uma solução de hidroxiquinolína contendo 2,32 g do reagente, previamente aquecida em banho-maria. A mistura é aquecida durante uma hora e o precipitado obtido, de cor marron, é lavado com etanol, filtrado a vácuo e colocado para secar em dessecador contendo sílica. A relação molar entre $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e 8-hidroxiquinolína, 1:2.

Análise:

Calculado para $\text{VO}(\text{oxina})_2$: 60,52% C, 3,95% H e 7,84% N.

Obtido: 60,32% C, 3,31% H e 8,66%N.

bis(salicilaldeído) etilenodiimina oxovanádio (IV) - $\text{VO}(\text{salen})$

Utiliza-se 1,09 g de sulfato de vanadila solubilizado em etanol, a qual é acrescentado bis(salicilaldeído) etilenodiimina (1,33 g) solubilizado em etanol. O precipitado obtido de cor verde-escuro é lavado com etanol, filtrado a vácuo e levado a secar em dessecador. Na síntese do composto $\text{VO}(\text{salen})$ a relação molar entre $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e (salen), 1:1.

Análise:

Calculado para $\text{VO}(\text{salen})$: 57,67% C, 4,23% H e 8,41% N.

Obtido: 54,26% C, 4,13% H e 8,45% N.

bis(salicilaldeído) etilenodiimina (salen) é sintetizado a partir de etilenodiamina que é adicionada lentamente a uma solução de aldeído salicílico em etanol. A relação molar entre aldeído salicílico e etilenodiamina, 1:2.

Sulfato de vanadila bis(ortofenantrolina) - $[VO(o-fen)_2SO_4]$ (18)

Sulfato de vanadila (2,17 g), em mistura de etanol e água adicionou-se a 3,96 g de ortofenantrolina em etanol. Filtrou-se o precipitado amarelo-castanho e lavou-se com etanol. O precipitado foi colocado no dessecador. Esta reação foi realizada numa relação molar de 1:2 para sulfato de vanadila e ortofenantrolina.

Análise:

Calculado para $[VO(o-fen)_2SO_4]$: 55,07% C, 3,08% H e 10,70% N.

Obtido: 58,05% C, 3,66% H e 10,84% N.

Sulfato de vanadila bis(bipiridil) - $[VO(bipi)SO_4]$ e

Sulfato de vanadila bis(bipiridilamina) - $[VO(bipiam)SO_4]$

Na síntese destes complexos seguimos métodos semelhantes ao usado para a síntese de $[VO(o-fen)_2SO_4]$; em ambos, a razão de moles entre o sulfato de vanadila e os ligantes bipiridil e bipiridilamina, 1:2

Síntese de $[VO(bipi)SO_4]$

A uma solução etanólica de $VOSO_4 \cdot 3H_2O$, contendo 1,09 g do reagente, adicionou-se uma solução etanólica de bipiridil, contendo 1,56 g do reagente. O precipitado verde-claro obtido foi lavado com etanol e colocado em dessecador.

O composto $[VO(bipiam)SO_4]$, foi sintetizado tomando-se as massas de 0,65 g de sulfato de vanadila e 1,02 g de biperidilamina, ambos solubilizados em etanol. O precipitado obtido é de cor azul-escuro.

Dados da literatura afirmam que existem pelo menos duas formas de complexação para o íon vanadila e o ligante biperidil (1). Com a relação molar utilizada na complexação do vanádio, tanto com 2-2'-biperidil como 2-2'-biperidilamina, esperávamos que os complexos sintetizados fossem: $[VO(bipi)_2SO_4]$ e $[VO(bipiam)_2SO_4]$. Entretanto os resultados obtidos nas análises de C, N e H destes complexos indicaram que o complexo formado entre 2-2'-biperidil e o íon vanadila apresenta a fórmula: $[VO(bipi)SO_4]$ e o complexo formado entre biperidilamina e o íon vanadila: $[VO(bipiam)SO_4]$. Devido não termos um método definido para a síntese desses dois complexos, acreditamos que seriam necessários alguns cuidados que tornassem possível esta síntese, entre eles o uso de maior excesso de ligantes.

Análise

Calculado para $[VO(bipi)SO_4]$: 37,63% C, 2,53% H e 8,78% N.

Obtido: 36,58% C, 2,58% H e 8,42% N.

Calculado para $[VO(bipiam)SO_4]$: 35,94% C, 2,72% H e 12,58 N.

Obtido: 35,35% C, 3,35% H e 12,26% N.

Oxalato de amônio e vanadila - $(NH_4)_2[VO(ox)_2] \cdot 2H_2O$

10 g de ácido oxálico foram dissolvidas no menor volume possível de água em ebulição, sendo acrescentadas 2,4 g de oxalato de amônio. Quando todo o oxalato se dissolve, acrescenta-se lentamente à solução quente 4,6 g de metavanadato de amônio (NH_4VO_3). Depois de terminada a adição e antes de cessar por completo o desprendimento de dióxido de carbono, aquece-se a solução azulada até a ebulição, durante alguns minutos a fim de que a

redução seja completada. O líquido é esfriado à temperatura ambiente, acrescentando-se 100 ml de etanol e deixa-se a mistura em repouso durante 12 horas.

Decanta-se um óleo azul-escuro que está separado do resto da solução. O óleo que foi decantado é agitado vigorosamente com 50 ml de álcool puro; este óleo, é convertido em um sólido granular, azul-escuro, o qual é filtrado. O sólido é redissolvido em 20 ml de água dando uma solução azul a qual é agitada vigorosamente depois de adicionados 100 ml de álcool. A solução é colocada em repouso durante 12 horas. O precipitado de cor azul obtido (separado do óleo) é filtrado e lavado sucessivamente com etanol e depois com acetona.

Análise:

Calculado para $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{ox.})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 15,24% C, 3,84% H e 8,80% N.

Obtido: 15,87% C, 2,03% H e 4,04% N.

Tendo em vista a orientação de nosso trabalho para estudos espectroscópicos não foi calculado o rendimento para as reações. Também pela dificuldade de recristalização desses compostos não nos foi possível uma melhor purificação, tendo sido purificados os seguintes compostos: $\text{VO}(\text{acac})_2$ e $\text{VO}(\text{oxina})_2$ (14).

CAPÍTULO III

Resultados e DiscussãoIII.1. Infravermelho

Os dados espectroscópicos registrados no infravermelho, para os compostos derivados da espécie VO^{2+} , selecionados para nosso trabalho, concordam com as previsões de trabalhos anteriores, onde as bandas de estiramento ν $V=0$ são esperadas na faixa de $950 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$ (1).

Na Tabela 9 estão relacionadas as frequências de estiramento ν $V=0$ obtidas para estes complexos.

Tabela 9. Frequências de estiramento ν $V=0$
para complexos de oxovanádio(IV).

Compostos	ν $V=0$
1. $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1002, 1019
2. $(\text{Et}_4\text{N})_3[\text{VO}(\text{NCS})_5]$	996, 1012
3. $\text{VO}(\text{acac})_2$	996
4. $\text{VO}(\text{oxina})_2$	980
5. $[\text{VO}(\text{bipi})\text{SO}_4]$	978, 1024
6. $[\text{VO}(\text{salen})]$	977, 986
7. $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{ox})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	972
8. $[\text{VO}(\text{bipiam})\text{SO}_4]$	968, 1019
9. $[\text{VO}(\text{o-fen})_2\text{SO}_4]$	960

Com base no deslocamento da frequência de $\nu_{V=0}$, é possível estabelecer algumas séries de ligantes para os complexos do íon VO^{2+} . Sabemos que o vanádio tem sua coordenação variando entre cinco e seis e os ligantes coordenados à espécie VO^{2+} são de natureza variada (mono, bi e tetradentado).

Alguns autores são de opinião que a perturbação da ligação $V=O$ é função dos ligantes equatoriais (1), contudo acreditamos que outros fatores podem concorrer para a perturbação da ligação axial $V=O$. A partir de nossos dados experimentais (Tabela 9), tentaremos estabelecer algumas séries de ligantes segundo a ordem decrescente de estiramento $\nu_{V=O}$. O critério adotado na construção dessas séries também reflete a capacidade doadora σ dos ligantes.

Para melhor orientar nossas discussões, apresentamos as estruturas e as simetrias, dos compostos estudados no presente trabalho no Apêndice 1.

Iniciaremos nossas discussões adotando para os nossos compostos fórmulas gerais que permitam um melhor entendimento de suas propriedades. O complexo $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ de fórmula geral $VO(L_4)^{n\pm}$ registrou as mais altas frequências para o estiramento $\nu_{V=O}$. Este resultado é bastante coerente com a natureza das ligações formadas entre os ligantes equatoriais e a espécie VO^{2+} . Tanto a água como o sulfato possuem interações muito fracas com o átomo de vanádio neste complexo. No complexo $(Et_4N)_3[VO(NCS)_5]$ de fórmula geral $VO(L_5)^{n\pm}$, um dos grupos tiocianatos ocupa a sexta posição de coordenação. Devido as ligações entre o vanádio e o tiocianato serem bastante fracas, admite-se que as perturbações causadas na ligação $V=O$, pelo tiocianato trans a esta ligação, sejam pequenas. Para $(NH_4)_2[VO(ox)_2] \cdot 2H_2O$ temos também coordenação seis para o átomo de vanádio, onde uma das moléculas de água ocupa a sexta posição de coordenação. Neste complexo uma das moléculas de água e os dois íons NH_4^+ tomam parte no retículo cristalino. Não po

deríamos estabelecer uma relação entre o composto de tiocianato e o composto de oxalato em termos de fórmula geral. No entanto isto é possível em função do número de coordenação do vanádio nos dois complexos. Do ponto de vista da natureza dos ligantes no plano equatorial, existe a previsão de que ligantes bidentados causam maior perturbação na ligação $V=O$ que ligantes monodentados, como nos exemplos considerados acima. As interações entre o vanádio e o oxalato são maiores que as interações deste metal com o tiocianato. A influencia da sexta ligação nos dois complexos, também atua no sentido de enfraquecer a ligação $V=O$ provocando uma redução na frequência de estiramento $\nu V=O$. O efeito trans esperado para a água é maior que aquele esperado para o NCS^- .

Dados obtidos para o complexo $[VO(o-fen)_2SO_4]$, através da espectroscopia de infravermelho indicaram que o grupo SO_4^{2-} está coordenado como um íon monodentado (18). As interações do íon sulfato com o vanádio na sexta posição são consideradas muito fracas, mas observa-se que as ligações do vanádio com a fenantrolina são bastante fortes. O composto de oxalato e o composto de fenantrolina obedecem à seguinte fórmula geral: $VO(AA)_2B$. Achamos conveniente discutirmos estes dois complexos juntamente com o complexo de tiocianato, considerando que em todos eles o vanádio se apresenta com coordenação seis. Os nossos resultados permitem estabelecer a seguinte série: $NCS^- > ox^{2-} > o-fen$, de acordo com a ordem decrescente de estiramento $\nu V=O$. Os demais complexos relacionados na Tabela 9, são todos de coordenação cinco e obedecem à fórmula geral $VO(AA)_2$, sendo exceção o complexo $VO(salen)$, cujo ligante coordenado é espécie VO^{2+} é tetradentado. Com base na ordem decrescente de estiramento $\nu V=O$ podemos estabelecer para os complexos restantes a série: $acac > oxina > bipi > salen > bipiam$. Com base no resultado de nossas análises e dados de infravermelho de outros autores (21), sugerimos que o grupo SO_4^{2-} nos compostos de bipyridil e bipyridilamina também se encontra coordenada à espécie VO^{2+} , funcionando igualmente

como um bidentado. Assim é que o vanádio está coordenado a um ligante bastante forte como bipyridil e bipyridilamina e a outro ligante muito fraco como $\text{SO}_4^{=}$, estando ambos no plano equatorial. Devido à natureza do ligante salen, tetradentado, pode-se esperar uma grande tensão no plano equatorial e, conseqüentemente, uma grande redução na frequência de estiramento $\nu_{\text{V=O}}$.

Pela dificuldade verificada em alguns complexos de vanadila de coordenar na sexta posição, como é o caso de $\text{VO}(\text{oxina})_2$ e $\text{VO}(\text{salen})$, tem-se aceito a hipótese de que estes compostos sejam distorcidos segundo uma bipirâmide de base trigonal (22). Os resultados de inúmeros trabalhos indicam que os compostos de vanadila coordenam principalmente segundo uma pirâmide de base quadrada (1). Neste caso sugerimos que os compostos de salen e oxina sofram um grande impedimento estérico, dificultando deste modo a sexta coordenação. Estas séries de ligantes, construídas a partir de espectros vibracionais, indicam que a redução na frequência de estiramento $\nu_{\text{V=O}}$ está diretamente relacionada à redução da capacidade doadora σ ($2p_{\pi} \rightarrow 3d_{\pi}$) do oxigênio para o átomo de vanádio, refletindo ainda a capacidade doadora σ dos ligantes equatoriais para o átomo de vanádio (21). A interpretação destas séries de ligantes em função de suas contribuições σ ou π pode ser demonstrada através da equação:

$$\Delta \bar{\nu} = -\sigma(\text{L} \rightarrow \text{M}) - \pi_{\parallel}(\text{L} \rightarrow \text{M}) - \pi_{\perp}(\text{L} \rightarrow \text{M}), \quad (21)$$

onde a importância relativa dos termos é dada pela relação 8:2:1. Sendo o vanádio(IV) pertencente ao sistema d^1 sua capacidade doadora ($\text{M} \rightarrow \text{L}$) é desprezível (21). É considerado difícil determinar com exatidão a importância relativa das trocas na ligação entre o vanádio e o oxigênio, uma vez que os cálculos efetuados dão somente a energia de um elétron para o complexo total e não de uma região de ligação (21).

As séries de ligantes construídas a partir de espectros vibracionais resultam em primeiro lugar das contribuições σ dos ligantes e em se-

gundo plano de suas contribuições π . Este tipo de interpretação nos leva a séries de estabilização de ligantes que não são paralelas à série espectroquímica. Enquanto a série espectroquímica é baseada na mudança de $10 Dq$ e determinada através dos espectros eletrônicos, as construções dessas séries obedecem a outros critérios. Para a série espectroquímica a contribuição π ($M \rightarrow L$) é muito importante. Podemos concluir que as séries de ligantes em ordem decrescente da frequência de estiramento $\nu V=0$, dão séries inversas à força da ligação metal-ligante. Compostos de oxovanádio(IV) coordenado a ligantes como NCS^- e CN^- são deslocados de suas posições extremas na série espectroquímica (1).

Os complexos utilizados no presente trabalho obedecem a um dos tipos de estruturas esquematizadas na figura abaixo, onde o átomo de vanádio está em coordenação cinco ou seis. Estas estruturas caracterizam bem os compostos de vanadila; entre estes alguns foram estudados através da técnica de difração de raios X (10,13,15).

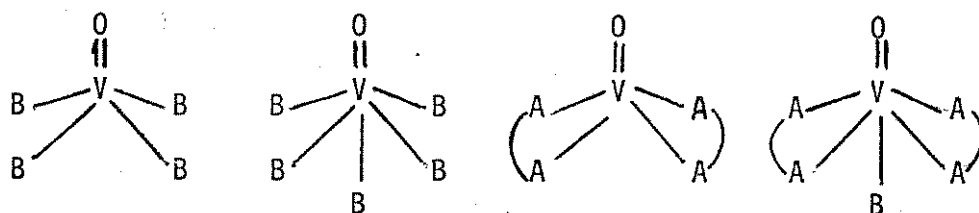
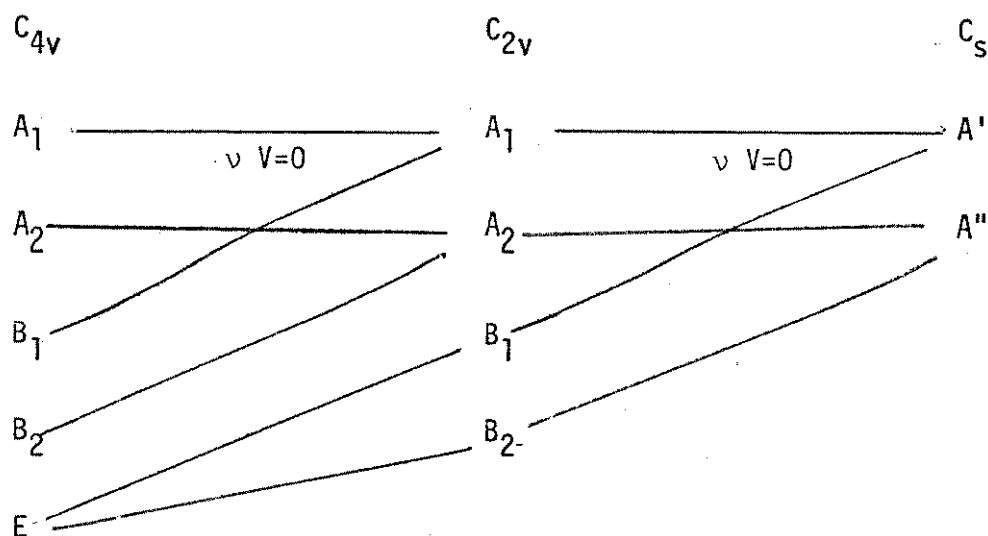


Figura 3. Prováveis estruturas para os complexos oxovanádio(IV).

De acordo com a proposição deste trabalho, é nosso interesse orientar nossas especulações para o estudo do estiramento da ligação $V=O$ nos complexos oxovanádio(IV). Com base nas simetrias apresentadas por estes complexos a análise vibracional (determinação dos modos de vibração da ligação $V=O$) será efetuado através de uma tabela de correlação. Observamos que a simetria C_{4v} foi a mais alta apresentada e os demais são sub-grupos desta (Apêndice 2).

A tabela abaixo dá a correlação entre as simetrias apresentadas pelos complexos de vanadila aqui estudados.

Tabela 10. Tabela de correlação entre as simetrias C_{4v} , C_{2v} e C_s para os complexos oxovanádio(IV).



Estabelecida a correlação entre as várias simetrias, verificamos que o estiramento da ligação $V=O$ determinada pela espécie A_1 é ativa tanto no Raman como no infravermelho.

Para finalizar nossa discussão a partir dos dados de infravermelho, achamos oportuno tentar uma relação entre as contribuições dos ligantes, determinada quantitativamente, e a variação da frequência de estiramento $\nu V=O$.

Esta relação tem por base as idéias de Jørgensen (19) que através da equação $10 Dq = fg$, procurou separar as contribuições metal-ligante.

Na Tabela 11 damos esta relação para complexos de vanádio com coordenação cinco, onde os valores para a contribuição de cada ligante (f) foi determinado (35).

Apesar de contarmos nesta série, com apenas três compostos penta-coordenados, observamos que o aumento da contribuição do ligante (em ter-

Tabela 11. Relação entre os valores de f e a variação de estiramento $\nu V=0$ para o vanádio em coordenação cinco.

Ligante	Valor de f	$\nu V=0$
1- H_2O	1	1002, 1019
2- acac	1,2	996
3- bipi	1,4	978

mos de f), é acompanhado de uma redução na frequência de estiramento $\nu V=0$.

III.2. Espectroscopia eletrônica

Com a finalidade de complementar nossas especulações, frente ao comportamento dos compostos oxovanádio(IV), obtivemos para estes complexos seus espectros eletrônicos. Estes espectros medidos com a utilização da técnica de reflectância e à temperatura ambiente, têm seus dados reunidos na Tabela 12. Considerando que a maioria dos trabalhos desenvolvidos com estes complexos foram realizados em solução, acreditamos que os nossos resultados venham dar uma contribuição, junto aos trabalhos realizados anteriormente.

Nossos espectros registraram em linhas gerais a ocorrência de três bandas para estes complexos. Estas bandas de transição d-d, são designadas na Tabela 12 como banda I, II e III.

Nossos resultados localizados nas faixas de energia: banda I (11,0 - 16,0 kK); banda II (14,5 - 19,0 kK) e banda III (21,0 - 32,0 kK), são concordantes com os resultados obtidos por outros autores (1).

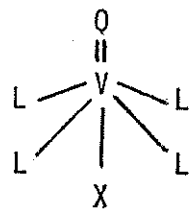
O Esquema de Transformação de Orbital de Ballhausen-Gray (24) re-

Tabela 12. Bandas de transição d-d, registradas à temperatura ambiente para compostos oxovanádio(IV).

Compostos	Bandas de transição d-d		
	I (kK)	II (kK)	III (kK)
1. $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{ox})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	12,6	16,8	32,0
2. $[\text{VO}(\text{bipiam})\text{SO}_4]$	13,2	17,4 ^a	-
3. $\text{VO}\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	13,3	15,4 ^a	24,4 ^a
4. $(\text{Et}_4\text{N})_3[\text{VO}(\text{NCS})_5]$	13,9	15,0	23,5
5. $\text{VO}(\text{acac})_2$	14,6	16,7 ^a	25,6
6. $\text{VO}(\text{oxina})_2$	15,0 ^a	18,2 ^a	25,0
7. $[\text{VO}(\text{bipi})\text{SO}_4]$	15,0 ^a	18,0	27,0
8. $\text{VO}(\text{salen})$	15,4	17,2	27,8
9. $[\text{VO}(\text{o-fen})_2\text{SO}_4]$	13,7	18,0	23,8 ^a

^a Ombro

presentado na Figura 2 será adotado para orientar nossas discussões. Devido a esta consideração, os compostos derivados da espécie VO^{2+} serão tomados numa aproximação para simetria C_{4v} (Apêndice 2). Damos a seguir uma ilustração desta aproximação.



(x representa a possibilidade do átomo de vanádio coordenar na posição seis)

Figura 4. Aproximação para simetria C_{4v} , referentes aos compostos oxovanádio(IV).

Para a espécie VO^{2+} de configuração d^1 , adotando-se a aproximação para simetria C_{4v} são previstas três transições como representada na Figura 5.

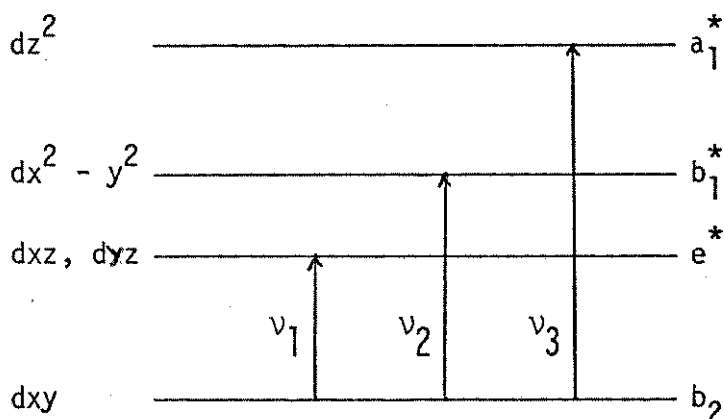


Figura 5. Diagrama de níveis de energia para simetria C_{4v} .

É de nosso interesse abordar alguns aspectos qualitativos na separação dos níveis de energia, provocados pela influência dos ligantes equatoriais coordenados à espécie VO^{2+} . A representação esquemática dos níveis de energia para alguns desses compostos nos permite estabelecer algumas relações entre a separação dos níveis de energia e a força do ligante. Apoiados em nossos resultados, obtidos a partir dos espectros de infravermelho, podemos concluir que a ligação entre vanádio e oxigênio ($V=O$) torna-se mais fraca à medida que ligantes coordenam mais fortemente com o vanádio em posições equatoriais.

Assim, para compostos oxovanádio(IV) de mesma estrutura, à medida que aumenta a capacidade doadora σ para uma série de ligantes, espera-se que a separação entre os níveis dxy e $dx^2 - y^2$ aumente e a separação entre os níveis dxy e dz^2 diminua. Os compostos $\text{VO}(\text{acac})_2$ e $\text{VO}(\text{oxina})_2$ parecem bastante adequados a esta relação. Considerando que as ligações do vanádio com oxina são mais fortes do que suas ligações com acetilacetona, as

separações dos níveis são bem coerentes com o esperado. Esta relação parece bem consistente se levarmos em consideração que em ambos os compostos o vanádio coordena com ligantes bidentados, funcionando com coordenação cinco.

Nos compostos $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{ox})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{VO}(\text{o-fen})_2\text{SO}_4]$ parece mais interessante considerar as perturbações axiais causadas pela sexta coordenação. As ligações entre o vanádio e o oxalato não parecem muito diferentes das ligações deste metal com a orto-fenantrolina. Como as ligações na sexta posição do vanádio com uma molécula de água são mais fortes no complexo de oxalato do que as ligações do sulfato com o vanádio no complexo de fenantrolina, espera-se uma perturbação maior no nível dz^2 no primeiro complexo citado.

Uma análise sistemática dos resultados obtidos e a consequente separação dos níveis de energia, atribuída a esta série representativa de complexos, nos leva a perceber a impossibilidade de acharmos explicações para o comportamento destes complexos, através da generalização feita pelo Esquema de Ballhausen-Gray. Usando alguns argumentos de Selbin e Holmes (21), poderíamos fazer uma análise para o complexo $\text{VO}(\text{salen})$, em termos da separação dos níveis dxz , d_{yz} e $dx^2 - y^2$. Nestas argumentações Selbin e Holmes (21) sugerem que, para os compostos de vanadila, quanto maior a capacidade doadora σ do ligante, os níveis dxz , d_{yz} e $dx^2 - y^2$ tendem a uma maior aproximação, senão a uma inversão. Esta é uma característica provável para o complexo $\text{VO}(\text{salen})$, uma vez que o ligante salen, tetradentado, poderia afetar bastante o campo equatorial neste complexo. Contudo a representação esquemática desses níveis de energia é somente qualitativa. Outras implicações poderiam ser ainda sugeridas por uma possível distorção deste complexo, segundo uma bipirâmide de base trigonal (14).

Voltando a considerar a Tabela 12 e analisando os dados obtidos sob outros aspectos, podemos observar que o complexo $[\text{VO}(\text{bipiam})\text{SO}_4]$ não regis

tra a banda III, como seria de se esperar. Contudo, dados de espectros eletrônicos determinados a temperatura ambiente e em solução, revelaram que a banda III aparece algumas vezes como um ombro, ou é ocultada por uma banda de transferência de carga de alta intensidade. Este fato parece bem evidenciado no complexo $[\text{VO}(\text{bipiam})\text{SO}_4]$. Já nos complexos $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{ox})_2]2\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{VO}(\text{o-fen})_2\text{SO}_4]$ a banda III aparece como um ombro. O resultado de inúmeros trabalhos parece indicar que a determinação da banda III não é vista com muita exatidão. Nos trabalhos realizados em solução foi observado que a posição da banda III, muda de acordo com a natureza do solvente (1). Quando registrados os espectros de $\text{VO}(\text{salen})$ e $\text{VO}(\text{oxina})_2$ em solução, na região do visível, não se observa para o complexo $\text{VO}(\text{salen})$ a primeira banda e para o complexo $\text{VO}(\text{oxina})_2$ as duas primeiras (1). Quando registramos os espectros de reflectância desses compostos, essas bandas foram observadas como um ombro, como indicado na Tabela 12

Muitos trabalhos realizados com os compostos derivados de vanadila a baixa temperatura têm revelado resultados bastante interessantes. Nestes observam-se quatro bandas ao invés de somente três. No entanto, uma destas pode ser atribuída ao desdobramento vibracional da transição eletrônica.

O exame de alguns espectros eletrônicos medidos a baixa temperatura indicam que esses espectros apresentam melhor resolução. Medindo-se o espectro do $\text{VO}(\text{acac})_2$ dissolvido em uma série de solventes a 77°K observou-se a ocorrência de quatro bandas na região entre 12 e 18 kK. Foi sugerida que estas bandas seriam as quatro bandas de transição d-d esperadas para simetria C_{2v} e a banda encontrada normalmente na região entre 24,5 e 30,0 kK seria a primeira banda de transferência de carga (28). Espectros medidos em pastilhas de KBr a baixa temperatura, concordam com esta proposição (1). Dados obtidos de vários trabalhos experimentais levaram alguns

autores (28) a questionar a generalização feita pelo Esquema de Ballhausen-Gray (24), sugerindo várias modificações (21). Apoiados nas alternativas que permitem o esquema de nível de energia revisado (21), a banda I registrada para $\text{VO}(\text{acac})_2$ à temperatura ambiente é considerado como um envelope contendo no mínimo três bandas. Espectros medidos em solução e à baixa temperatura mostraram claramente que a banda I é resolvida em três picos (1). Para ilustrar nossa discussão damos na Figura 6 os espectros do $\text{VO}(\text{acac})_2$ medidos à baixa temperatura e em solução (1) e o medido no presente trabalho por reflectância à temperatura ambiente.

Investigações envolvendo compostos oxovanádio(IV) de simetria C_{4v} foram também realizadas à baixa temperatura. Devido à baixa solubilidade, já conhecida para compostos de vanadila de simetria C_{4v} , esses espectros foram obtidos usando a técnica das pastilhas de KBr (1). Os espectros visíveis registrados para o complexo $(\text{Et}_4)_3[\text{VO}(\text{NCS})_5]$ de simetria C_{4v} mostraram que a banda I também era resolvida em três picos (21). Para entender a possibilidade de um composto de simetria C_{4v} dar um espectro característico de um composto de simetria C_{2v} é bastante razoável aceitar o desdobramento do nível e_{π}^* em duas representações individuais degeneradas (28). Para efeito de comparação damos a seguir os espectros do composto $(\text{Et}_4\text{N})_3[\text{VO}(\text{NCS})_5]$ nas condições discutidas acima.

Selbin e colaboradores (1) são de opinião que os desdobramentos observados tanto na primeira banda como também os verificados nas outras bandas, são principalmente de origem vibracional. As discussões que têm surgido em decorrência dos dados experimentais obtidos de inúmeros trabalhos, parecem melhor apoiadas no esquema revisado por Ortolano, Selbin e McGlynn (21,25).

Acreditamos que a continuação das pesquisas com os compostos oxovanádio(IV), nos levará a um esquema de nível de energia que nos permitirá mais certeza na atribuição das bandas desses compostos.

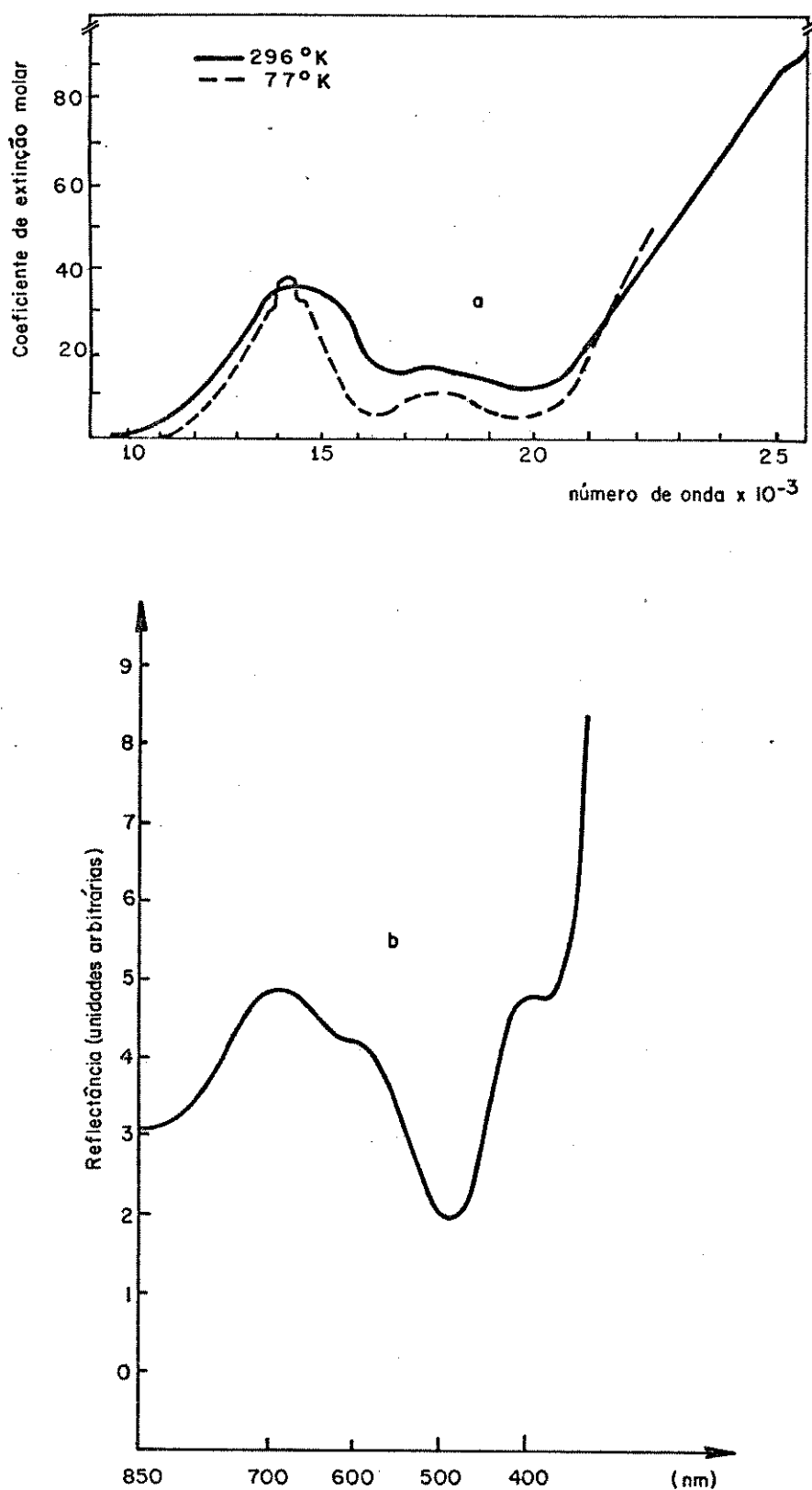


Figura 6. (a) Espectro de absorção eletrônica de $\text{VO}(\text{acac})_3$ dissolvido em 2:5:5 etanol-isopentano-éter a 77°K (1); (b) Espectro de reflectância medido a temperatura ambiente.

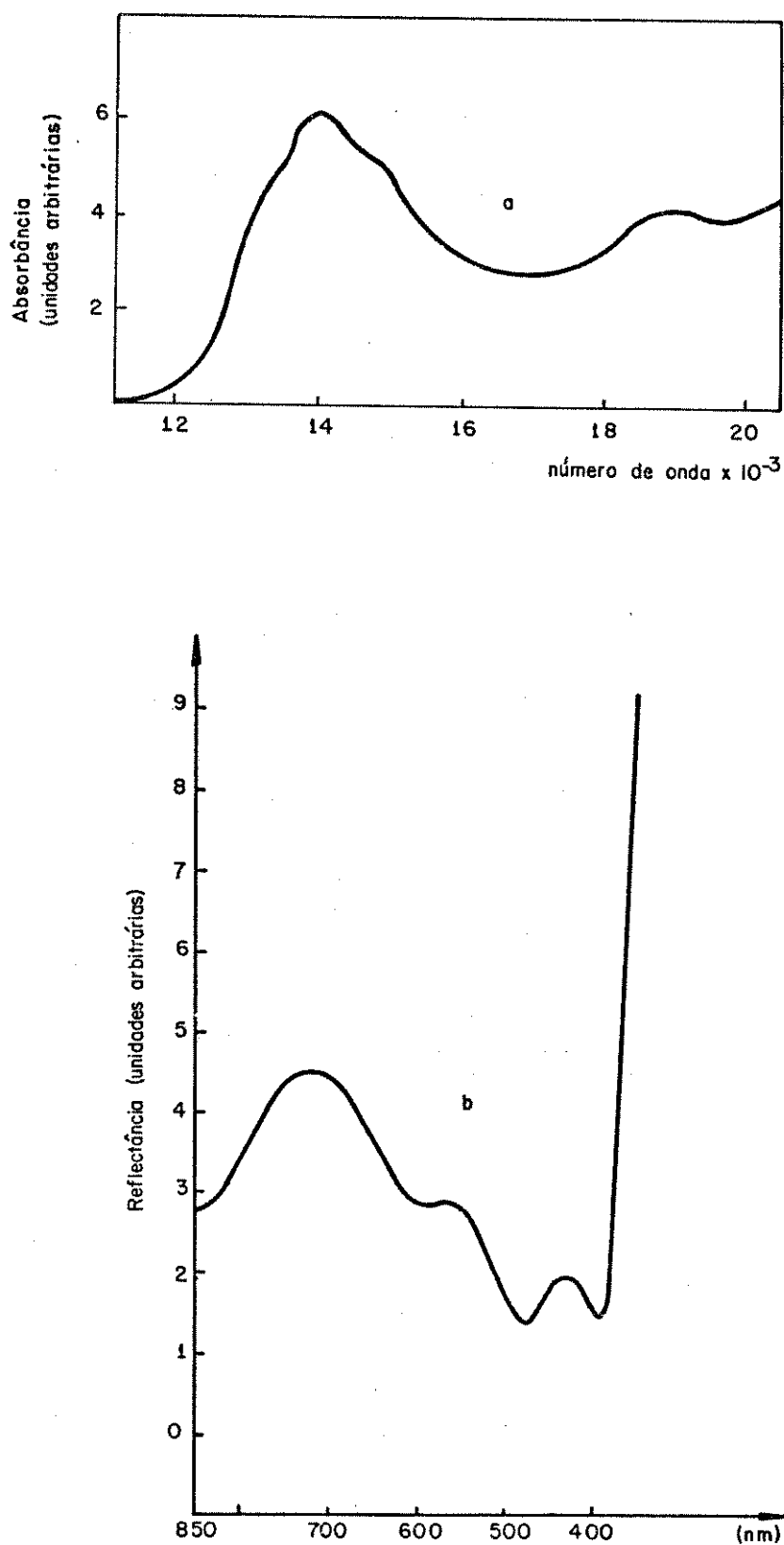


Figura 7. (a) Espectro de absorção eletrônica de $(\text{Et}_4\text{N})_3[\text{VO}(\text{NCS})_5]$ em pastilhas de KBr (21); (b) Espectro de reflectância medido à temperatura ambiente.

CAPÍTULO IV

Conclusões

A análise dos compostos oxovanádio(IV), através espectroscopia infravermelho e na região do visível, nos permitiu as seguintes conclusões:

- (a) A coordenação da espécie VO^{2+} , a ligantes monodentados, bidentados e tetradentados, proporcionou condições favoráveis ao estudo da ligação axial $\text{V}=\text{O}$, característica destes compostos.
- (b) Para a série de compostos oxovanádio(IV), aqui estudados, observamos a través seus espectros infravermelho, um deslocamento na frequência de estiramento $\nu \text{V}=\text{O}$ ($950\text{-}1100 \text{ cm}^{-1}$). Estes resultados nos permitiram concluir que: as pequenas séries de ligantes estabelecidas segundo a ordem decrescente de estiramento $\nu \text{V}=\text{O}$, refletem o aumento da capacidade doadora σ desses ligantes, quando coordenados à espécie VO^{2+} .
- (c) Resultados de trabalhos anteriores (23) levaram a conclusão que: o decréscimo na frequência de estiramento $\nu \text{V}=\text{O}$ é consequência direta da diminuição da capacidade doadora ($p_{\pi} - d_{\pi}$) do oxigênio para o átomo de vanádio.
- (d) Comparando os valores determinados por Jørgensen (19), para a contribuição dos ligantes e a variação na frequência de estiramento $\nu \text{V}=\text{O}$, encontramos uma dependência nestes valores: o aumento da contribuição do ligante era acompanhado de um decréscimo na frequência de estiramento $\nu \text{V}=\text{O}$ (Tabela 11).
- (e) As bandas de transição d-d, registradas para estes compostos como: banda I (entre 11,0 e 16 kK); banda II (entre 14,5 e 19 kK) e banda III (entre 21,0 e 32,0 kK), confirmam as previsões de trabalhos realizados

por outros autores (1), tendo em vista a simetria C_{4v} , atribuída para estes compostos.

(f) Nossos resultados de espectros eletrônicos obtidos por reflectância e à temperatura ambiente, foram todos interpretados de acordo com o Esquema de Transformação de Orbital de Ballhausen-Gray. Considerando que a natureza da ligação $V=O$ é também função das ligações do vanádio com os ligantes equatoriais, tentamos estabelecer algumas relações qualitativas entre a força da ligação vanádio-ligante no plano equatorial e a separação dos níveis de energia. Verificamos ser isto possível para alguns complexos e concluímos que deverão existir outras alternativas em termos de orbitais moleculares, que permitam melhor explicar estes resultados.

(g) Fundamentados em resultados de outros autores (2) e em nossos próprios resultados, somos de opinião que os dados obtidos em espectroscopia eletrônica, tanto à temperatura ambiente como à baixa temperatura, deveriam ser combinados para possibilitar uma interpretação mais adequada do comportamento dos compostos oxovanádio(IV).

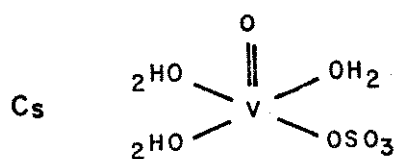
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Selbin J., Chem. Rev., 65, 153 (1965).
- (2) Trujillo, R., and Brito, F., Anales Real Soc. Españ. Fis. y Quim. (Madrid) 53 B, 441 (1957); Chem. Abstr., 53, 21343 (1959).
- (3) Erdman, J.G., Ramsay, V.G., Kalenda, N.W., and Hanson, W.E., J. Am. Chem. Soc., 78, 5844 (1956).
- (4) Pascal, P., Ed., "Nouveau Traite de Chemie Minerale" Tome XII "V, Nb, Ta e Pa" Masson et Cie Paris 1958.
- (5) Brauer G., Handbook of Preparative Inorg. Chem., vol. II, 1285 (1965).
- (6) Guyard, A., Bull. Soc. Chem., 25, 350 (1876).
- (7) Morgan, G.T., and Moss H.W., J. Chem. Soc., 103, 78 (1914).
- (8) Jones, M.M., J. Am. Chem. Soc., 76, 5995 (1954).
- (9) Jones, M.M., Z. Naturforsch., 12B, 595 (1957). Apud., Selbin, J., Chem. Rev., 65, 153 (1965).
- (10) Dodge, R.P., Templeton and Zalkin., J. Chem. Phys., 35, 55 (1961).
- (11) Selbin J., Coord. Chem. Rev., 1, 293 (1966).
- (12) Ahrland, S., and Noren, B., Acta Chem. Scand., 12, 1595 (1958).
- (13) Hazell A.C., J. Chem. Soc., 5745 (1963).
- (14) Selbin J., Manning, H.R., and Cessac, G., J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 1253 (1963).
- (15) Ueno, K., and Martell A.E., J. Phys. Chem., 60, 1270 (1956).
- (16) Pfeiffer, P., Hesse T., Pfitzmer, H., Scholl, W., and Thielert, H., J. Prackt. Chem., 149, 217 (1937).
- (17) Pfeiffer, P., Thielert H., and Glaser H., J. Prackt. Chem., 152, 145 (1939).
- (18) Selbin J., and Holmes L.H. Jr., J. Inorg. Nucl. Chem., 24, 1111 (1962).

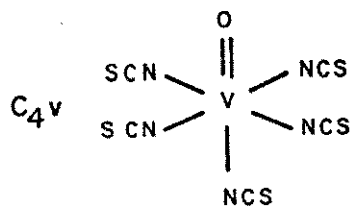
- (19) Jørgensen C.K., "Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes", Pergamon, Elmsford, N.Y., 1962.
- (20) Barraclough, C.G., Lewis J., and Nyholm R.S., J. Chem. Soc., 3552 (1959)
- (21) Selbin J., Holmes L.H. Jr., and McGlynn, S.P., J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 1359 (1963).
- (22) Dutta R.L., and Ghosh, J. Indian Chem. Soc., 44, 377 (1967).
- (23) Jørgensen, C.K., Acta. Chem. Scand., 11, 73 (1957).
- (24) Ballhausen, C.J., and Gray, H.B., Inorg. Chem., 1, 111 (1962).
- (25) Selbin J.G., Maus and Johnson D.L., J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 1735 (1967).
- (26) Selbin J., and Ortolano T.R., J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 37 (1964).
- (27) Selbin J., Ortolano T.R., and Smith, F., J. Inorg. Chem., 2, 1315 (1963).
- (28) Ortolano, T.R., Selbin J., and McGlynn, S.P., J. Chem. Phys., 41, 262 (1964).
- (29) Basu, G., Yeranos W., and Belford, R.L., Inorg. Chem., 3, 929 (1964).
- (30) Ueno K., and Martell A.E., J. Phys. Chem., 60, 934 (1956).
- (31) Selbin J., Holmes L.H., and McGlynn, S.P., Chem. Ind., 746 (1961).
Apud., Evans J.C., Inorg. Chem., 2, 372 (1963).
- (32) Evans J.C., Inorg. Chem., 2, 372 (1963).
- (33) Rossoti F.J.C., and Rossoti H., Acta. Chem. Scand., 9, 1177 (1955).
- (34) Moeller Therald, Inorganic Syntheses, vol. V, 114 (1957).
- (35) Figgis B.N., "Introduction to Ligand Fields" Interscience Publishers, N.Y., 1964.

Apendice 1 Estruturas para alguns complexos de oxovanádio (IV)

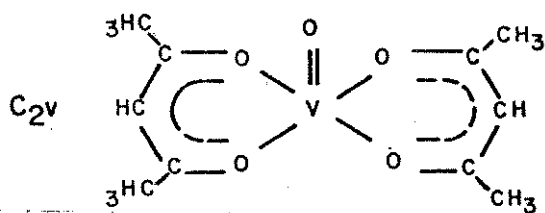
1 - $\text{VOSO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



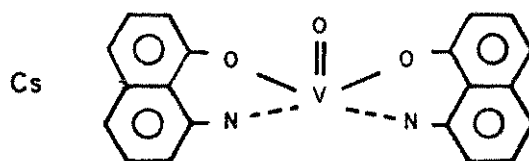
2 - $(\text{Et}_4\text{N})_3 [\text{VO}(\text{NCS})_5]$



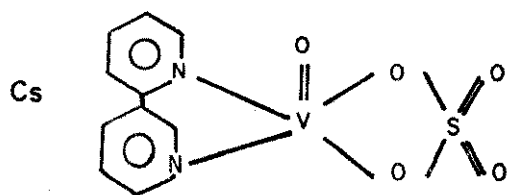
3 - $\text{VO}(\text{acac})_2$



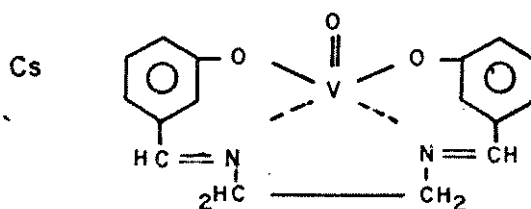
4 - $\text{VO}(\text{oxina})_2$

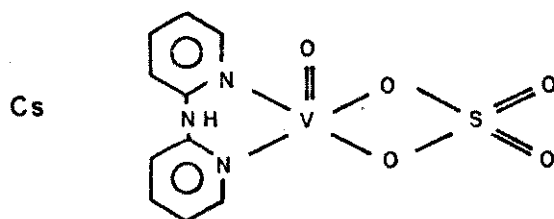
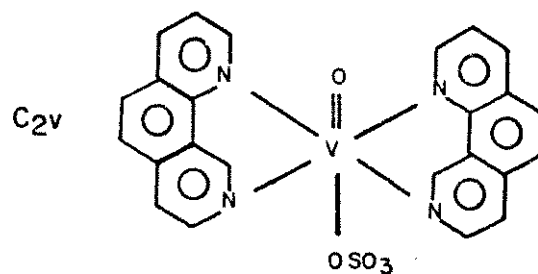
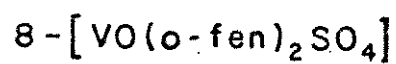
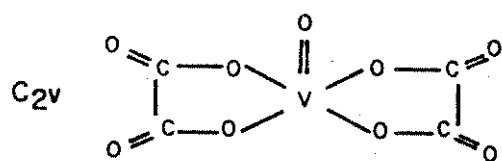
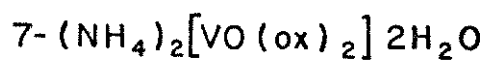


5 - $[\text{VO}(\text{bipi})\text{SO}_4]$



6 - $\text{VO}(\text{salen})$



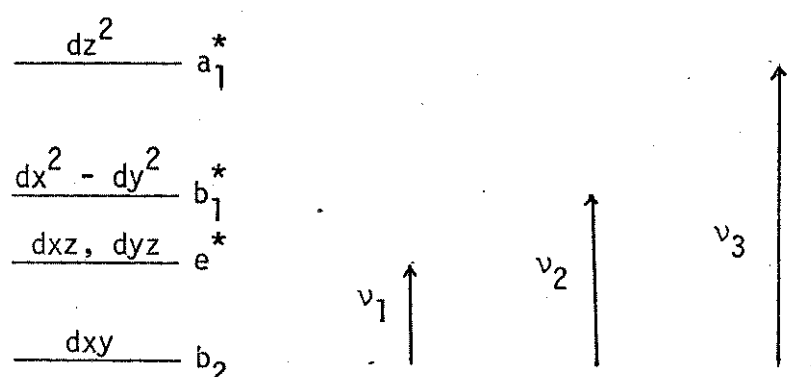


APÊNDICE 2

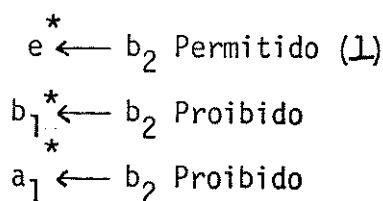
Considerações sobre as bandas de transiçãod-d permitidas para simetria C_{4v}

Os compostos de oxovanádio(IV) estudados no presente trabalho, como vimos anteriormente, apresentam as simetrias C_{4v} , C_{2v} e C_s . Para nossas interpretações em espectroscopia eletrônica faremos uma aproximação das simetrias para C_{4v} .

Utilizando a ordem dos orbitais moleculares de Ballhausen-Gray (24) temos:



Com a aplicação do produto direto, através de $\int \psi_{exc.} M \psi_{fund.}$ podemos estabelecer a Tabela 13. Com base nos resultados desta tabela podemos concluir que a única transição eletronicamente permitida para simetria C_{4v} , é $e^* \leftarrow b_2$ cuja integral de transição contém um componente totalmente simétrico. Esquematicamente:



As bandas II e III não são consistentes com a regra de seleção acima, mas a transição $b_1^* \leftarrow b_2$ é permitida vibronicamente. A integral de tran-

Tabela de correlação para simetrias C_{4v} , C_{2v} e C_s .

C_{4v}	C_4	σ_v C_{2v}	σ_d C_{2v}	C_2	σ_v C_s	σ_d C_s
A_1	A	A_1	A_1	A	A'	A'
A_2	A	A_2	A_2	A	A''	A''
B_1	B	A_1	A_2	A	A'	A''
B_2	B	A_2	A_1	A	A''	A'
E	E	$B_1 + B_2$	$B_1 + B_2$	2B	$A' + A''$	$A' + A''$

Tabela de caracteres para o grupo C_{4v} .

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	T_z	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1		$\alpha_{xx} - \alpha_{yy}$
B_2	1	-1	1	-1	1		α_{xy}
E	2	0	-2	0	0	$(T_x, T_y); (R_x, R_y)$	$(\alpha_{yz}, \alpha_{zx})$