

- e) M. Fujihira, T. Osa, Nature, 264, 349 (1976)
- f) A. Kirsch-De Mesmacker, P. Leempoel, J. Nasielski, Nouv. J. Chim. 3, 239 (1979)
- 5- R.S. Nicholson, Anal. Chem. 37, 1351 (1965)
- 6- Y. Okinaka, S. Toshima and H. Okinawa, Talanta 11, 203 (1964)
- 7- R.S. Nicholson and I. Shain, Anal. Chem. 36, 706 (1964)
- 8- V.H. Matsuda and Y. Ayabe, Z. Elektrochem. 59, 494 (1955)
- 9- Trabalho em preparação.

Agradecimentos:

Este trabalho foi parcialmente financiado pela JNICT ao abrigo do contrato de investigação nº219.80.13, o que muito se agradece.

PREVISÃO DE PROPRIEDADES REDOX DE COMPLEXOS OCTAÉDRICOS DE DEZOITO ELECTRÕES, BISISONITRÍLICOS, DE CENTROS METÁLICOS QUADRANGULARES PLANOS DE CATORZE ELECTRÕES

ARMANDO J.L. POMBEIRO

Centro de Química Estrutural, Complexo I
Instituto Superior Técnico, 1000 Lisboa

1. Introdução

As propriedades redox e a reactividade de complexos são determinadas pelas características electrónicas do centro metálico e pela sua estrutura, bem como pelo carácter doador/aceitador electrónico dos ligandos.

Embora algumas correlações entre estes parâmetros tenham sido previamente anotadas, só recentemente foi proposta, por C.J. Pickett, ⁽¹⁾ com base em dados electroquímicos, a quantificação das propriedades electrónicas de ligandos e de seus centros metálicos de coordenação. Esta proposta, porém, refere-se apenas a centros metálicos $\{M_s\}$ coordenantes de geometria piramidal quadrangular e com dezasseis electrões, sendo os complexos correspondentes, $[M_s L]$, de geometria octaédrica e de dezoito electrões.

A correlação linear, observada experimentalmente entre $E_{1/2}^{ox} [M_s L]$ (família de complexos em que L é variável) e $E_{1/2}^{ox}$ dos elementos homólogos

de uma série de referência, isoelectrônica e isoestrutural, de complexos de pentacarbonilcromo(o), $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}]$, pode ser expressa pela equação (1) que traduz a colinearidade de um ponto genérico (correspondente ao ligando L) e do ponto referente ao ligando carbonilo tomado como referência.

O declive, β , da recta considerada representa a sensibilidade de

$$E_{1/2}^{\text{ox}}[\text{M}_s\text{L}] - E_{1/2}^{\text{ox}}[\text{M}_s(\text{CO})] = \beta \cdot \{E_{1/2}^{\text{ox}}[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}] - E_{1/2}^{\text{ox}}[\text{Cr}(\text{CO})_6]\} \quad (1)$$

energia da orbital redox do complexo à alteração do ligando L e é designado por polarizabilidade do centro metálico $\{\text{M}_s\}$.

O potencial de meia onda de oxidação do complexo carbonílico de centro metálico $\{\text{M}_s\}$ é determinado pela riqueza electrónica deste centro e foi proposto⁽¹⁾ como uma medida desta (parâmetro E_s - equação 2): quanto

$$E_s = E_{1/2}^{\text{ox}}[\text{M}_s(\text{CO})] \quad (2)$$

maior for a riqueza electrónica do centro metálico menor é o valor de E_s .

A diferença expressa no segundo membro da equação (1), designada por P_L (parâmetro de ligando - equação 3), depende das características electrónicas do ligando (L) e foi proposta⁽¹⁾ como uma medida do seu carácter global aceitador/doador electrónico: quanto maior este, menor é a riqueza

$$P_L = E_{1/2}^{\text{ox}}[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}] - E_{1/2}^{\text{ox}}[\text{Cr}(\text{CO})_6] \quad (3)$$

electrónica do centro metálico coordenante, maior o valor de $E_{1/2}^{\text{ox}}$ e, consequentemente, maior o valor do parâmetro P_L .

A relação linear (1) pode então ser expressa sob a forma mais simples da expressão (4).

$$E_{1/2}^{\text{ox}}[\text{M}_s\text{L}] = E_s + \beta \cdot P_L \quad (4)$$

Esta relação foi verificada experimentalmente para séries de complexos de centros metálicos de dezasseis electrões dos tipos $[\text{MY}(\text{dppe})_2]^n$ ($\text{M}=\text{Mo}$; $\text{Y}=\text{N}_2$, CO, NCPH; $n=0$.⁽¹⁾ $\text{M}=\text{Mo}$, $\text{Y}=\text{NO}$, $n=+1$.⁽¹⁾ $\text{M}=\text{Mo}$, $\text{Y}=\text{N}_3$, $n=-1$.⁽¹⁾ $\text{M}=\text{Re}$, $\text{Y}=\text{Cl}$, $n=0$.⁽²⁾ $\text{M}=\text{Re}$, $\text{Y}=\text{N}_2$, $n=+1$.⁽¹⁾ $\text{M}=\text{Fe}$, $\text{Y}=\text{H}$, $n=+1$.⁽¹⁾), tendo sido estimados os valores correspondentes de E_s e β , bem como do parâmetro P_L para uma variedade de ligandos.

Estes parâmetros, definidos com base no centro de referência $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$, piramidal quadrangular e de dezasseis electrões, não são directamente aplicáveis a outros tipos de centros metálicos, nomeadamente quadrangulares planos de catorze electrões. No presente trabalho, procura-se estender a estes centros, designados por $\{\text{M}'_s\}$, a aplicação daqueles parâmetros de modo a permitir a previsão de $E_{1/2}^{\text{ox}}$ de complexos octaédricos de dezoito electrões do tipo $[\text{M}'_s\text{L}_2]$ de geometria trans.

2. Expressão de $E_{1/2}^{\text{ox}}[\text{M}'_s\text{L}_2]$

Embora inicialmente o parâmetro P_L tenha sido apresentado⁽¹⁾ como característico do ligando L e independente do centro metálico de coordenação, mais recentemente foi demonstrada,⁽²⁾ em ligandos isonitrilos, a possível dependência de P_L relativamente às propriedades electrónicas do centro coordenante. Deste modo, serão considerados (separadamente) os casos de independência e dependência de P_L relativamente ao centro metálico.

2.A Independência de P_L relativamente ao centro metálico

Explicitando, para evitar ambiguidades, o centro metálico a que E_s e β se referem, bem como o ligando a que corresponde P_L , a equação (4) assume a forma (5). Da sua aplicação aos complexos $[\text{M}'_s\text{L}_2]$, de geometria

$$E_{1/2}^{OX} [M'_s L] = E_s \{M'_s\} + \beta \{M'_s\} \cdot P_L(L) \quad (5)$$

trans, decorre a expressão (6) em que $\{M'_s L\}$ é o centro metálico piramidal quadrangular, de dezasseis electrões, de que E_s é dado, por definição (equação 2) pela expressão (7).

$$E_{1/2}^{OX} [M'_s L_2] = E_s \{M'_s L\} + \beta \{M'_s L\} \cdot P_L(L) \quad (6)$$

$$E_s \{M'_s L\} = E_{1/2}^{OX} [M'_s L(CO)] \quad (7)$$

Por aplicação da equação (5), $E_{1/2}^{OX} [M'_s L(CO)]$ vem dado pela expressão (8) em que $\{M'_s(CO)\}$ é o centro metálico com geometria de pirâmide quadrangular cujo E_s vem dado, por definição, por (9).

$$E_{1/2}^{OX} [M'_s L(CO)] = E_s \{M'_s(CO)\} + \beta \{M'_s(CO)\} \cdot P_L(L) \quad (8)$$

$$E_s \{M'_s(CO)\} = E_{1/2}^{OX} [M'_s(CO)_2] \quad (9)$$

Considerando um novo ligando L' auxiliar, por aplicação da equação (5), obtém-se a expressão (10) para $\beta \{M'_s(CO)\}$ em que, por definição de E_s , $E_{1/2}^{OX} [M'_s L'(CO)]$ é dado pela equação (11).

$$\beta \{M'_s(CO)\} = \frac{E_{1/2}^{OX} [M'_s L'(CO)] - E_{1/2}^{OX} [M'_s(CO)_2]}{P_L(L')} \quad (10)$$

$$E_{1/2}^{OX} [M'_s L'(CO)] = E_s \{M'_s L'\} \quad (11)$$

Atendendo às expressões (8), (9) e (10) a equação (7), após rearranjo, pode assumir a forma (12) em que $E_s \{M'_s L\}$ (um dos parâmetros de cálculo de $E_{1/2}^{OX} [M'_s L_2]$ - ver equação 6) é apresentado como função de $P_L(L)$ e $P_L(L')$ (sendo L' um ligando auxiliar), bem como de E_s de um centro metálico auxiliar $\{M'_s L'\}$ e de $E_{1/2}^{OX}$ do elemento dicarbonilo, $[M'_s(CO)_2]$, da

série $[M'_s L_2]$ em estudo.

$$E_s \{M'_s L\} = \left[1 - \frac{P_L(L)}{P_L(L')} \right] \cdot E_{1/2}^{OX} [M'_s(CO)_2] + \frac{P_L(L)}{P_L(L')} \cdot E_s \{M'_s L'\} \quad (12)$$

Vejamos como é possível exprimir $\beta \{M'_s L\}$ (outra variável da equação 6) em função de parâmetros idênticos.

Por aplicação da equação (5), considerando $\{M'_s L\}$ o centro de dezasseis electrões, obtém-se a expressão (13) na qual $E_{1/2}^{OX} [M'_s LL']$ pode ser dado por (14) através da aplicação de (5) ao centro metálico $\{M'_s L'\}$.

$$\beta \{M'_s L\} = \frac{E_{1/2}^{OX} [M'_s LL'] - E_s \{M'_s L\}}{P_L(L')} \quad (13)$$

$$E_{1/2}^{OX} [M'_s LL'] = E_s \{M'_s L'\} + \beta \{M'_s L'\} \cdot P_L(L) \quad (14)$$

Da aplicação das equações (12), (13) e (14), a expressão (6) pode assumir, após rearranjo, a forma (15).

$$E_{1/2}^{OX} [M'_s L_2] = \left[1 - \frac{P_L(L)}{P_L(L')} \right]^2 \cdot E_{1/2}^{OX} [M'_s(CO)_2] + \left[\frac{2P_L(L)}{P_L(L')} - \frac{P_L^2(L)}{P_L^2(L')} \right] \cdot E_s \{M'_s L'\} + \frac{P_L^2(L)}{P_L(L')} \cdot \beta \{M'_s L'\} \quad (15)$$

Esta expressão permite prevêr $E_{1/2}^{OX}$ de qualquer elemento da série $[M'_s L_2]$ (de geometria trans) (sendo M'_s um centro quadrangular plano de catorze electrões) desde que seja conhecido $E_{1/2}^{OX}$ do complexo dicarbonílico desta série, $[M'_s(CO)_2]$, bem como os parâmetros E_s e β de um centro metálico relacionado, $\{M'_s L'\}$, de dezasseis electrões e de geometria quadrangular piramidal, com a unidade quadrangular plana comum M'_s ; devem ainda ser conhecidos os parâmetros dos ligandos L e L'.

2.B Dependência de P_L relativamente ao centro metálico

Na derivação da expressão (15) supôs-se a independência do parâmetro P_L relativamente ao centro metálico. Porém, ligandos isonitrilos (de geometria dependente da riqueza electrónica do centro metálico) exibem, quando coordenados ao centro de Re(I) , $\{\text{ReCl}(\text{dppe})_2\}$, valores de P_L que diferem em cerca de 0,3V dos apresentados no centro de pentacarbonilcromo(o) de menor riqueza electrónica.⁽²⁾

Se a dependência entre P_L e o centro metálico for tomada em consideração, $P_L(L)$ deverá ser substituído por $P_L(L)\{M'_S L\}$, $P_L(L)\{M'_S(\text{CO})\}$ e $P_L(L)\{M'_S L'\}$ nas equações (6), (8) e (14), respectivamente, expressando-se, deste modo, a correspondência com o centro metálico associado.

Procedendo a estas alterações e aplicando um esquema dedutivo análogo ao referido em 2.A, obtêm-se a expressão (16), mais geral mas de maior complexidade.

$$E_{1/2}^{\text{ox}} [M'_S L_2] = \left[1 - \frac{P_L(L)\{M'_S(\text{CO})\} + P_L(L)\{M'_S L\}}{P_L(L')} + \frac{P_L(L)\{M'_S L\} \cdot P_L(L)\{M'_S(\text{CO})\}}{P_L^2(L')} \right] \cdot E_{1/2}^{\text{ox}} [M'_S(\text{CO})_2] + \left[\frac{P_L(L)\{M'_S(\text{CO})\} + P_L(L)\{M'_S L\}}{P_L(L')} - \frac{P_L(L)\{M'_S L\} \cdot P_L(L)\{M'_S(\text{CO})\}}{P_L^2(L')} \right] \cdot E_S \{M'_S L'\} + \frac{P_L(L)\{M'_S L\} \cdot P_L(L)\{M'_S L'\}}{P_L(L')} \cdot \beta \{M'_S L'\} \quad (16)$$

Esta expressão é válida para os casos em que $P_L(L)$ depende da natureza do centro de coordenação - supôs-se, no entanto, que $P_L(L')$ é o

mesmo nos centros $\{M'_S(\text{CO})\}$ (equação 10) e $\{M'_S L\}$ (equação 13) - e a sua aplicação à estimativa de $E_{1/2}^{\text{ox}} [M'_S L_2]$ requer, nomeadamente, o conhecimento de $P_L(L)$ quando L coordena os centros $\{M'_S(\text{CO})\}$, $\{M'_S L\}$ e $\{M'_S L'\}$.

3. Aplicação aos complexos bisisonitrílicos $\text{trans-}[\text{Re}(\text{CNR})_2(\text{dppe})_2]\text{BF}_4$

A validade da expressão (16) foi testada na previsão de $E_{1/2}^{\text{ox}}$ de complexos bisisonitrílicos de Re(I) , $\text{trans-}[\text{Re}(\text{CNR})_2(\text{dppe})_2]\text{BF}_4$, de centro metálico quadrangular plano de catorze electrões $\{\text{Re}(\text{dppe})_2\}^+$. O centro metálico auxiliar conhecido, $\{M'_S L'\}$, piramidal quadrangular de dezasseis electrões, é $\{\text{ReCl}(\text{dppe})_2\}$ ($E_S = + 0,68 \text{ V}$, $\beta = 3,4$)⁽²⁾ sendo Cl o ligando L' auxiliar [$P_L(L') = - 1,19 \text{ V}$].⁽¹⁾

Com base na representação gráfica de $E_{1/2}^{\text{ox}} [\text{ReCl}(\text{CNR})(\text{dppe})_2]$ em função dos valores de P_L dos isonitrilos lineares (P_L^k) coordenados ao centro de $\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}$, foi proposto⁽²⁾ que, quando estes ligandos coordenam o centro $\{\text{ReCl}(\text{dppe})_2\}$ de maior riqueza electrónica, apresentam valores de P_L cerca de 0,3 V superiores aos correspondentes P_L^k . Da mesma representação gráfica⁽²⁾ pode obter-se uma correlação um pouco mais precisa, agora proposta (equação 17 ou, sob outra forma, 18, de interesse no contexto actual).

$$P_L(\text{CNR})\{\text{ReCl}(\text{dppe})_2\} = P_L(\text{CNR})\{\text{Cr}(\text{CO})_5\} + 0,26 \quad (17)$$

$$P_L(L)\{M'_S L'\} = P_L^k(\text{CNR}) + 0,26 \quad (18)$$

Os valores de P_L dos isonitrilos coordenados ao centro $\{M'_S L'\}$ são, assim, conhecidos por via empírica e no quadro 1 estão indicados os referentes aos isonitrilos do presente trabalho. Quanto aos valores de P_L correspondentes aos centros $\{M'_S(\text{CO})\}$ e $\{M'_S L\}$, podem ser considerados,

Quadro 1 Valores (em volts) do parâmetro P_L para ligandos isonitrilos coordenados a $\{ReCl(dppe)_2\}$ e a $\{Cr(CO)_5\} - P_L(L)\{M'_S L'\}$ e P_L^k , respectivamente

CNR	$P_L(L)\{M'_S L'\}$	P_L^k
CNMe	- 0,17	- 0,43
C_6H_4OMe-4	- 0,14	- 0,40
C_6H_4Me-4	- 0,13	- 0,39

em primeira aproximação, iguais a P_L^k dado que estes centros, $\{Re(CO)(dppe)_2\}^+$ e $\{ReL(dppe)_2\}^+$, respectivamente, apresentam carga positiva e não têm o ligando cloreto doador electrónico, mas sim um ligando aceitador (CO ou CNR); a sua riqueza electrónica é, portanto, consideravelmente inferior à do centro $\{ReCl(dppe)_2\}$ no qual os isonitrilos devem apresentar valores de P_L superiores.

A expressão (16) assume então a forma (19) em que $E_{1/2}^{ox} [Re(CO)_2(dppe)_2]^+$ (+ 1,42 V) foi obtido experimentalmente, E_s , β e $P_L(Cl^-)$ são igualmente conhecidos (apresentam os valores acima indicados) e $P_L(CNR)\{ReCl(dppe)_2\}$ é dado pelo quadro 1.

$$E_{1/2}^{ox} [Re(CNR)_2(dppe)_2]^+ = \left[1 - \frac{P_L^k(CNR)}{P_L(Cl^-)} \right]^2 \cdot E_{1/2}^{ox} [Re(CO)_2(dppe)_2]^+ + \left\{ \frac{P_L^k(CNR)}{P_L(Cl^-)} \left[2 - \frac{P_L^k(CNR)}{P_L(Cl^-)} \right] \right\} \cdot E_s \{ReCl(dppe)_2\} + \frac{P_L^k(CNR) \cdot P_L(CNR)\{ReCl(dppe)_2\}}{P_L(Cl^-)} \cdot \beta \{ReCl(dppe)_2\} \quad (19)$$

A expressão (19) foi então aplicada à estimativa de $E_{1/2}^{ox}$ dos complexos $trans-[Re(CNR)_2(dppe)_2]BF_4$ (quadro 2) e observa-se uma concordância, com os valores experimentais, a menos de 7%, isto é, da ordem de grandeza do erro experimental, o que constitui evidência a favor das hipóteses consideradas e da validade das equações apresentadas.

Quadro 2 Valores estimados (por aplicação da equação 19) de $E_{1/2}^{ox} [Re(CNR)_2(dppe)_2]BF_4$.

R	Me	C_6H_4OMe-4	C_6H_4Me-4
$E_{1/2}^{ox}$ (estimado) (volt)	0,77	0,85	0,87

4. Conclusões

Por tratamento matemático conveniente das expressões iniciais de definição dos parâmetros electroquímicos de Pickett foi possível estender a sua aplicação à previsão do potencial de meia onda de oxidação de complexos octaédricos de dezoito electrões, de tipo $[M'_S L_2]$, de centro metálico quadrangular plano $\{M'_S\}$.

As expressões deduzidas, obtidas através da consideração de centros metálicos auxiliares piramidais quadrangulares (16 electrões) e de um ligando acessório, apresentam uma certa complexidade visual, mais aparente do que real dado que envolvem apenas operações fáceis de cálculo espedito que se pode traduzir numa simplicidade notável se comparado com as

dificuldades associadas à síntese de qualquer elemento da série $[M'_s L_2]$ e à obtenção empírica do correspondente potencial de oxidação de meia onda.

Entre as principais limitações destas expressões figuram, porém, a possibilidade de dependência (pelo menos no caso de ligandos isonitrilos) de parâmetro P_L da riqueza electrónica do centro metálico, sendo, além disso, o valor estimado de $E_{1/2}^{ox}$ apreciavelmente sensível a variações, ainda que pequenas, deste parâmetro o qual deve ser conhecido com elevada exactidão. Exigem, além disso, o conhecimento de séries auxiliares de complexos com ligandos L e com centros metálicos relacionados - tais como $[M'_s L' L]$ ou $[M'_s (CO)L]$ - que permitam a obtenção ou, pelo menos, a previsão com grau de confiança apreciável, dos valores de P_L do ligando L nos centros metálicos envolvidos. A validade das expressões propostas foi comprovada por aplicação a catiões complexos do tipo $trans-[Re(CNR)_2(dppe)_2]^+$, possibilitada pelo conhecimento prévio das propriedades redox dos elementos da série relacionável $trans-[ReCl(CNR)(dppe)_2]$. Está em curso a preparação de novos elementos da família citada de complexos bisisonitrílicos de Re(I) com vista a testar a aplicação das equações propostas a uma gama mais vasta de valores de P_L .

Referências

- (1) J. Chatt, C.T. Kan, G.J. Leigh, C.J. Pickett, D.R. Stanley, *J.C.S. Dalton*, 1980, 2032.
- (2) A.J.L. Pombeiro, C.J. Pickett, R.L. Richards, *J. Organometal. Chem.*, 1982, 224, 285

Agradecimentos

Este trabalho foi parcialmente financiado pela Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica (Contrato nº 216.80.56) e pelo Instituto Nacional de Investigação Científica.

COMPORTAMENTO ELECTROQUÍMICO DE COMPLEXOS BISCICLOPENTADIENILO DE MOLIBDÊNIO

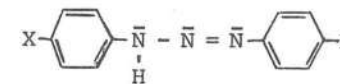
J.E. Simão e M.A.M. Queirós, Centro de Química Pura e Aplicada
Universidade do Minho
4719 Braga Codex

INTRODUÇÃO

No seguimento de estudos de complexos organometálicos pareceu particularmente interessante o comportamento electroquímico de compostos de Molibdénio com determinado tipo de ligandos, como o ciclopentadienilo (Cp) e alguns derivados de difeniltriazeno. Este último ligando parecia particularmente interessante por várias razões:

- possuindo três átomos de azoto, pode complexar com dois deles formando um anel de quatro átomos;
- formando um sistema insaturado, permite perceber a influência de substituintes simples em posição *para* nos anéis benzênicos sobre a densidade electrónica na vizinhança do átomo central do complexo;
- sendo um ácido fraco, permite estudar a influência de protões sobre as reacções redox, bem como a influência da concentração dos dadores de protões sobre a reactividade e a própria natureza do complexo.

Foram sintetizados três complexos de Molibdénio com ciclopentadienilo e com 1,3-difeniltriazeneto (dpt^-) - complexo I, 1,3-p-ditoliltriazeneto (dtl^-) - complexo II, 1,3-p-dianisiltriazeneto (dat^-) - complexo III. Os complexos são catiónicos, uma vez que o diariltriazeno e seus derivados estudados



onde $X = H$ (dpt^-); $X = CH_3$ (dtl^-); $X = OCH_3$ (dat^-), libertam um protão ao complexar. Como contra-anião utilizou-se o PF_6^- .

O seu comportamento electroquímico foi estudado por voltametria cíclica.