

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 cationes 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

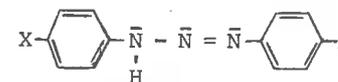
J.E. Simão e M.A.M. Queirós, Centro de Química Pura e Aplicada
Universidade do Minho
4719 Braga Codex

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 benzénicos 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 cationicos, 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.

PARTE EXPERIMENTAL

REAGENTES E COMPOSTOS - O acetonitrilo (MERCK) foi purificado por tratamento com Zn em pó, seguido de refluxo com CaH₂ e destilação. O hexafluorofosfato de tetrabutilamônio foi preparado por reacção do hexafluorofosfato de amônio (BDH) com brometo de tetrabutilamônio (MERCK) em água, recristalizado de etanol e água e seco sob vácuo a 100°C.

Os complexos [Cp₂Mo(fen)] [PF₆]₂⁽¹⁾, [Cp₂MoCl(P Ph₃)] [PF₆]⁽¹⁾ e [Cp₂MoCl₂]⁽²⁾ foram sintetizados de acordo com métodos descritos na bibliografia.

Os complexos [Cp₂Mo(dpt)] [PF₆], [Cp₂Mo(dtt)] [PF₆] e [Cp₂Mo(dat)] [PF₆] foram sintetizados refluxando Cp₂MoCl₂ com os respectivos diariltriazenos em etanol, na presença de uma base (NEt₃), em atmosfera de azoto e foram isolados na forma dos seus sais de hexafluorofosfato. Os valores obtidos da análise elementar são dados na tabela a seguir:

COMPLEXOS	C(%)		H(%)		N(%)	
	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.
[Cp ₂ Mo(dpt)] [PF ₆]	46.37	46.01	3.55	3.70	7.40	6.71
[Cp ₂ Mo(dtt)] [PF ₆]	48.42	48.55	4.06	3.85	7.06	6.99
[Cp ₂ Mo(dat)] [PF ₆]	45.94	45.31	3.86	4.04	6.69	6.32

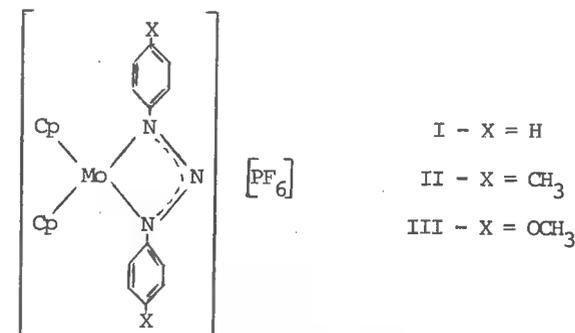
EQUIPAMENTO - Utilizou-se para a voltametria cíclica o Analisador Polarográfico PAR, Mod. 174A, acoplado ao Programador Universal PAR, mod. 175 e a um registor XY HOUSTON 2000.

Usou-se uma célula de três eléctrodos, sendo o eléctrodo de trabalho um eléctrodo de platina HETROHM AG EA 201, o de referência um eléctrodo de calomelanos saturado METROHM AG, EA 402 e o eléctrodo auxiliar de grafite.

Todas as soluções usadas foram desarejadas com uma corrente de azoto e as experiências foram realizadas à temperatura ambiente.

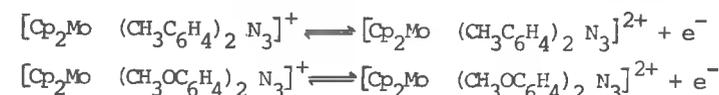
RESULTADOS

Aos complexos estudados é atribuída a seguinte estrutura genérica

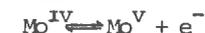


Os ciclovoltagramas mostram que estes complexos têm actividade redox em duas zonas distintas do potencial: uma, para potenciais positivos situados entre 1,0v e 1,4v (vs. SCE), e a outra, para potenciais negativos situados entre -1,19v e -1,58v (vs. SCE). (fig. 1)

a) Zona de potenciais positivos. Nesta zona de potenciais, os picos observados dos complexos II e III (ver Tabela I) sugerem pares redox cujos E_p^C - E_p^A = 60 mv e i^a/i^C = 1,0, o que é característico de processos reversíveis, ou quase reversíveis, em que há a transferência de um electrão por molécula, ou seja



No entanto, atribuímos em ambos os casos estes picos à reacção redox



Por sua vez, o complexo III apresenta, além disso, para potenciais mais positivos uma segunda oxidação, a qual dá origem a produtos altamente reactivos, como se pode inferir da alteração que provoca nos correspondentes picos de redução.

No que respeita ao complexo I o par redox aparece irreversível.

Os potenciais de oxidação dos processos considerados são +1,03v, +1,28v e +1,40v, respectivamente para os complexos III, II, I. Estes valores, diferentes

COMPLEXO	$(E_p^a)_1$ V	$(E_p^c)_2$ V	$E_p^a - E_p^c$ mV	i^a/i^c	$(E_p^a)_2$ V	$(E_p^c)_2$ V	$E_p^a - E_p^c$ mV	i^a/i^c	$(E_p^a)_2$ V	$(E_p^c)_2$ V	$E_p^a - E_p^c$ mV
1 $[Cp_2Mo(o.fen)] [PF_6]_2$	1.67	1.60	70	1.0	-	-	-	-	-	-	-
2 $[Cp_2Mo(dpt)] [PF_6]_I$	1.40	1.24	160	0.8*	-1.19*	-1.25*	60	0.8	-1.44*	-1.56*	120
3 $[Cp_2Mo(dtt)] [PF_6]_{II}$	1.28	1.22	60	1.0	-1.21*	-1.27*	60	0.9	-1.40*	-1.52*	120
4 $[Cp_2Mo(dat)] [PF_6]_{III}$	1.03 1.40	0.97 0.84	60	1.0	-1.27*	-1.34*	60	0.8	-1.51*	-1.58*	~70
5 $[Cp_2Mo(PPh_3)Cl] [PF_6]$	1.08	1.02	60	1.0	-	-	-	-	-	-	-
6 $[Cp_2MoCl_2]$	0.59	0.53	60	1.0	-	-	-	-	-	-	-

TABELA 1 - PARÂMETROS ELECTROQUÍMICOS DOS COMPLEXOS BISCICLOPENTADIENILO DE MOLIBDÊNIO

SOLVENTE: ACETONITRILLO ; ELECTROLITO SUPORTE : $[n - Bu_4N] [PF_6]$ 0.1 M

ELECTRODOS: TRABALHO: Pt ; REFERENCIA: ECS

*VALORES DEPENDENTES DA VELOCIDADE E OBTIDOS A 100 mV s⁻¹

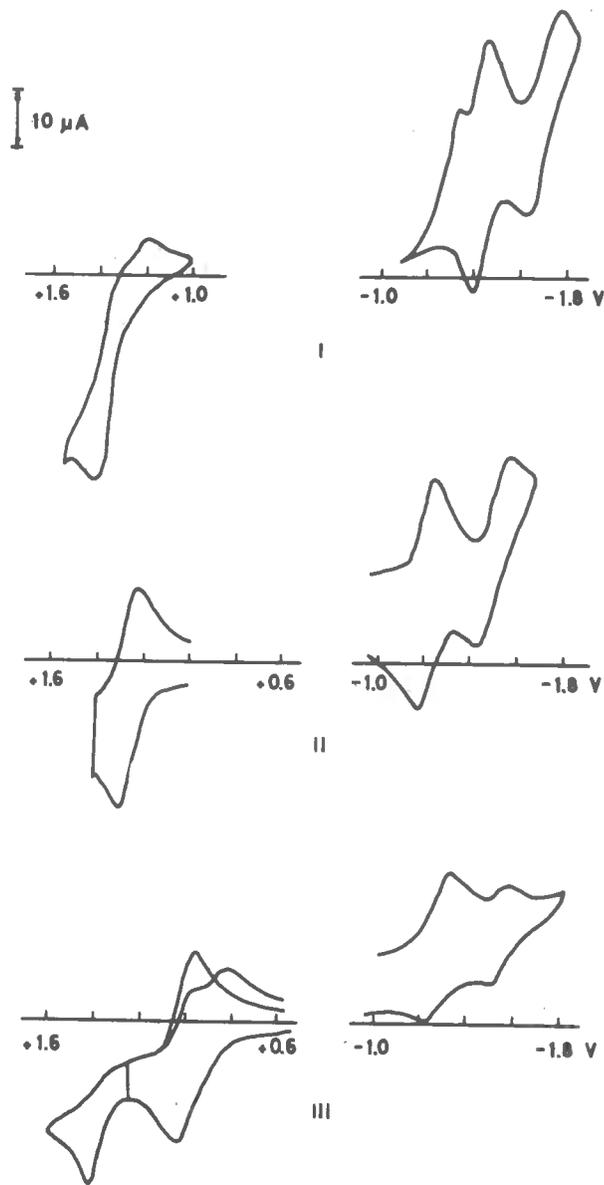


Figura 1 - Ciclovoltamogramas dos complexos $[Cp_2Mo(dpt)] [PF_6]_I$, $[Cp_2Mo(dtt)] [PF_6]_{II}$ e $[Cp_2Mo(dat)] [PF_6]_{III}$;

para a mesma oxidação



são de atribuir à influência da natureza do substituinte nos anéis benzênicos do ligando diariltriazeneto. Dessa influência falaremos mais adiante.

b) *Zona de potenciais negativos.* Nesta zona de potenciais os três complexos mostram dois pares redox consecutivos, apresentando características de reversibilidade ou irreversibilidade conforme o solvente utilizado.

Assim, o potencial do pico de redução do primeiro par é de -1,25v para o complexo I, -1,27v para o complexo II e -1,34v para o complexo III, valores dependentes do potencial de varredura e obtidos para uma velocidade de 100 mv/s. Também $E_p^a - E_p^c = 60$ mv para os três complexos e $i^a/i^c = 0,8$ para o complexo I, 0,9 para o complexo II e 0,8 para o complexo III.

O comportamento destes pares redox depende do solvente utilizado, tendo o primeiro par características dum sistema monoelectrónico, reversível em acetonitrilo e em dimetilformamida e não reversível em diclorometano; o segundo mostra-se reversível em DMF, mas não em acetonitrilo nem em diclorometano.

Em ordem a uma maior compreensão da influência dos ligandos, faz-se, na tabela I, a comparação com o comportamento electroquímico de outros complexos semelhantes a estes, ou seja, com os complexos 1, 5 e 6. Vê-se que o potencial de oxidação do sistema $\text{Mo}^{\text{IV}} \rightleftharpoons \text{Mo}^{\text{V}} + e^-$ varia com a natureza do ligando (esse potencial diminui de 1 até 6). Mas também depende da carga do ião complexo. Com efeito, o complexo 1, que é um catião divalente, apresenta o valor mais elevado do potencial de oxidação. O valor mais baixo é o do complexo 6 que é uma molécula neutra.

Embora no caso do complexo 6, Cp_2MoCl_2 , se possa atribuir o seu baixo potencial de oxidação à maior facilidade de transição do electrão através dos átomos de cloro, que estabelecem a ponte entre o ião central do complexo e o eléctrodo, aquele comportamento parece sugerir que essa oxidação põe em jogo electrões localizados essencialmente no metal, tratando-se, por isso, fundamentalmente da reacção



tal como já tínhamos sugerido.

Uma vez que os complexos 1, 5 e 6 não exibem para os potenciais negativos os pares redox que nos outros complexos aparecem, poder-se-á daí inferir que esses pares redox dos complexos I, II e III envolvem orbitais localizadas fundamentalmente nos ligandos diariltriazeneto.

EFEITO DOS SUBSTITUÍNTES X SOBRE OS POTENCIAIS REDOX DOS COMPLEXOS CONSIDERADOS

Sabe-se que o potencial de oxidação, E_p^a , de uma molécula está relacionado com a energia da orbital molecular ocupada de maior energia (HOMO) ⁽³⁾, ⁽⁴⁾ e que o potencial de oxidação de cada elemento de uma série de complexos isoelectrónicos é uma medida da "densidade" electrónica dos membros da série ⁽³⁾. Nesta ordem de ideias, os potenciais de oxidação dos complexos isoelectrónicos deverão reflectir o efeito dos grupos substituintes X.

Como se pode ver na tabela 2 existe uma correlação entre os valores do parâmetro σ de Hammett e os valores dos potenciais de oxidação (E_p^a)₁ dos complexos.

COMPLEXO	X	σ HAMMETT	$(E_p^a)_1$	$(E_p^c)_2$
$[\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{dpt})][\text{PF}_6]\text{I}$	H	0	1.40	-1.25
$[\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{dtt})][\text{PF}_6]\text{II}$	CH ₃	-0.17	1.28	-1.27
$[\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{dat})][\text{PF}_6]\text{III}$	OCH ₃	-0.27	1.05	-1.34

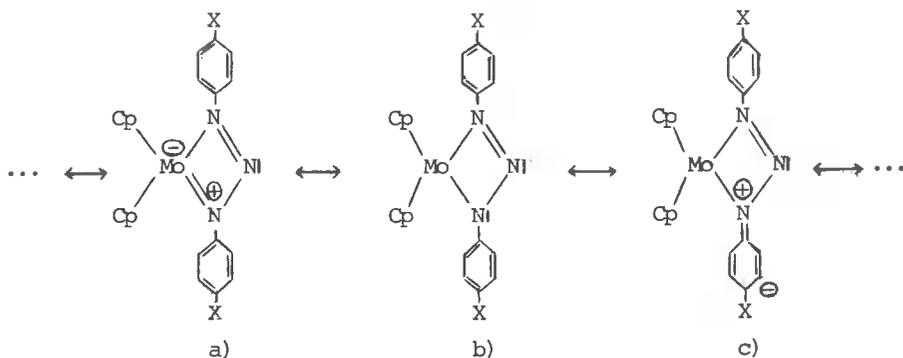
TABELA 2: Correlação dos parâmetros σ de Hammett com os potenciais redox.

O aumento do efeito electrodoador de X (H < CH₃ < OCH₃) faz deslocar os potenciais de oxidação dos respectivos complexos para valores menos positivos. Supomos que tal deslocamento está relacionado com o aumento da densidade de carga negativa no metal e a consequente instabilização da orbital HOMO.

Analogamente, na zona dos potenciais negativos, os potenciais de redução (E_p^c)₂ deslocam-se para valores mais negativos, o que parece indicar que a orbital envolvida - a mais baixa orbital molecular não ocupada (LUMO) - também é instabilizada pelo aumento da densidade de carga negativa. (Ver tabela 2).

O efeito electrodoador do grupo CH_3 é indutivo e transmite-se através das ligações σ até ao metal, ao passo que o efeito do grupo OCH_3 é mesomérico e só se transmite através de um sistema π conjugado. PFEIFFER e OLIE (5) verificaram a existência dum sistema conjugado em ligandos diariltriazenetos bidentados no complexo $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{dfpt})(\text{CO})_2$ por estudos de difracção de Raios X, tendo verificado que a ligação C-N é mais curta do que uma ligação simples C-N, isto é, possui carácter de ligação dupla.

Admitindo que o mesmo acontece nos complexos I, II e III, podemos destacar as estruturas de ressonância a) e c)



O efeito do grupo OCH_3 traduz-se na diminuição de conjugação para o anel-estrutura c) é instabilizada - e o enfraquecimento de retrodoação π do metal para o ligando - estrutura a) é estabilizada - o que traz como consequência um aumento da carga negativa no metal.

EFEITO DA ADIÇÃO DE PROTÕES SOBRE O PAR REDOX $\text{Mo}^{\text{IV}} / \text{Mo}^{\text{V}}$

A adição de sucessivas quantidades de ligando livre motiva uma diminuição gradual de onda de redução até seu completo desaparecimento, como se pode ver na figura 2. Simultaneamente verifica-se o aparecimento e um aumento gradual da intensidade das ondas características do ligando livre.

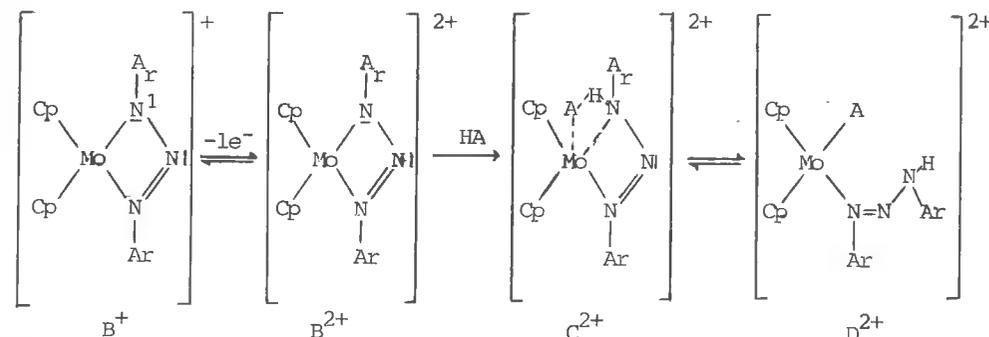
Verifica-se ainda que a concentração de ligando livre, calculada a partir das áreas das ondas de redução deste, é menor do que a do ligando adicionado à solução e que o desaparecimento da onda de redução do complexo se verifica para concentrações de ligando próximas das do complexo.

Estes factos parecem indicar que a forma oxidada do complexo, deve reagir com o ligando e originar uma nova espécie e que a velocidade desta reacção depende da concentração do ligando adicionado.

Admitindo que este comportamento poderia provir do facto de o ligando livre adicionado ser um ácido fraco, fizemos outros ensaios em que juntamos dois outros dadores de protões, o ácido benzoico e o fenol, tendo-se observado com qualquer deles o mesmo tipo de comportamento.

Somos, assim, levados a interpretar os fenómenos observados - diminuição progressiva do pico de redução com o aumento da concentração do dador de protões - em termos da presença, em solução, de substâncias do tipo HA, cuja base conjugada, A^- , pode coordenar com o metal.

Assim propõe-se o seguinte mecanismo:



A forma oxidada B^{2+} na presença de dadores de protões é protonada em N1, tendo, como consequência, o enfraquecimento e a cisão da ligação desse azoto ao ião central. O ligando diariltriazeno torna-se monodentado e o anião A^- vai ocupar a posição de coordenação deixada livre pela saída do átomo N1.

Esta nova espécie é bastante instável e deve sofrer decomposição subsequente. Assim se compreende que o pico de redução vá sucessivamente diminuindo até desaparecer quando a relação dador-de-protões : complexo for de 1:1.

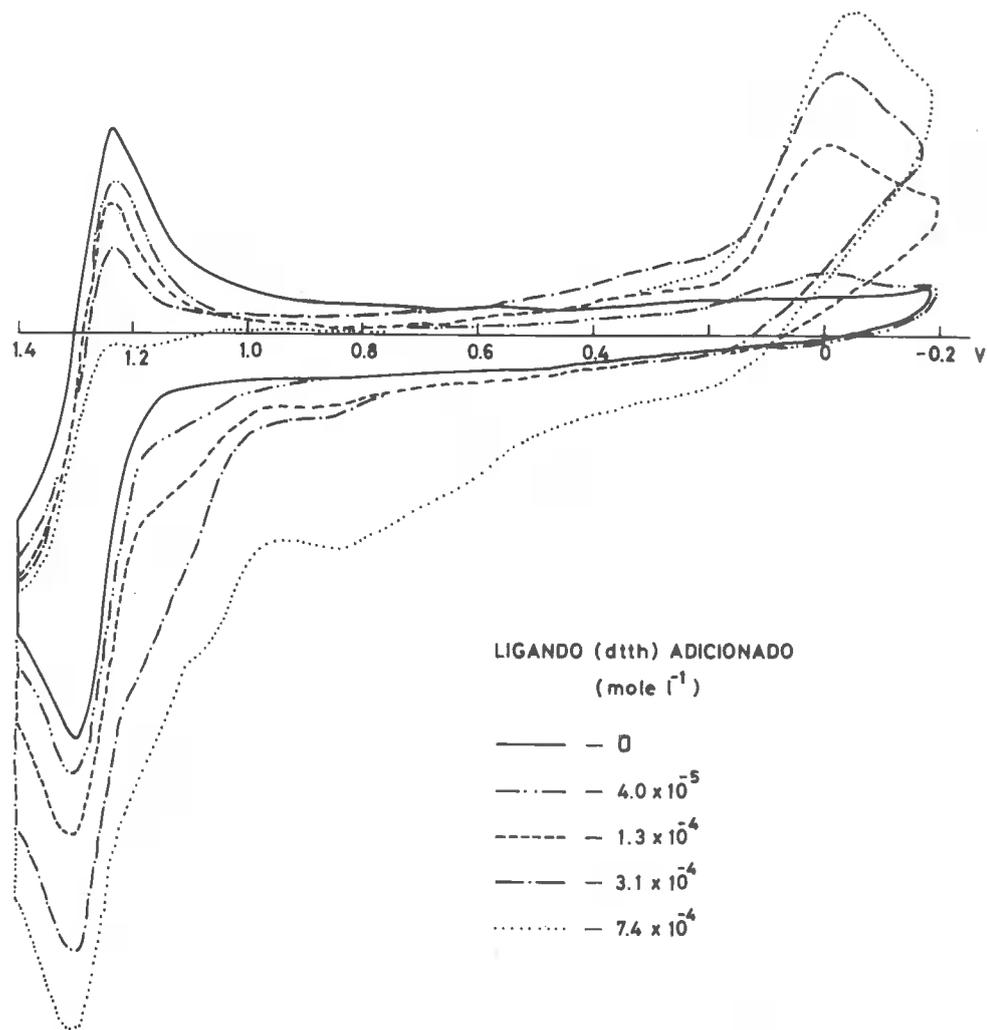


Figura 2 - Ciclovoltagem do complexo $[Cp_2Mo(dtt)] [PF_6]$ na presença de excesso de ligando. Concentração do complexo: 5×10^{-4} mole l⁻¹; $v = 200$ mV s⁻¹.

Agradecimentos

Este trabalho foi parcialmente financiado pela JNICT ao abrigo do contrato de investigação nº 202.80.05. Igualmente se agradece o apoio do INIC prestado através do Centro de Química Pura e Aplicada em cujo âmbito este trabalho foi realizado.

REFERÊNCIAS

- 1 - Maria José Calhorda, Tese de Doutoramento, Lisboa, 1980.
- 2 - M.L.H. Green, P.J. Knowles, J. Chem. Soc. Perkin Transactions, 1973, 1, 989.
- 3 - G. Butler, J. Chatt, C.J. Pickett, J.C.S. Dalton, 1979, 113.
- 4 - J. Chatt, G.J. Leigh, H. Neukom, C.J. Pickett, J.C.S. Dalton, 1980, 121.
- 5 - E. Pfeiffer, K. Olie, Cryst. Struct. Com. 1975, 4, 605.