

Figura 7. Variação do período de indução aparente, PI_a , em função do tempo de envelhecimento do cabo isolado com PVC.

Em conclusão podemos dizer que o acompanhamento condutivimétrico da evolução de HCl durante o tratamento

isotérmico sob atmosfera inerte é um método simples para se determinar o grau de degradação do PVC.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a Telebrás pelo financiamento deste projeto, a Eletrocloro S/A pelas amostras de PVC e a Beatriz L. F. Martins pelo auxílio nas extrações do PVC.

REFERÊNCIAS

- 1 Titow, W.V.; "PVC Technology", W.V. Titow (ed.), Elsevier Applied; New York (1984), p. 255.
- 2 Gould, R.W.; Henman, T.J.; Billingham, N.; British Polym. J. (1984) 16, 284.
- 3 Schnabel, W.; "Polymer Degradation", Hanser; Munique (1981).
- 4 Ohrbach, K.H.; Radhoff, G.; Kettrup, A.; Thermochim. Acta (1985) 85, 403.
- 5 Vymazal, Z.; Vymazalová, Z.; Stepek, J.; Scientific Papers Prague Institute of Chemical Technology S7 (1982), Polym. - Chem., Properties and Processing.
- 6 Decker, C.; Balandier, M.; Makromol. Chem. (1982) 183, 1263.
- 7 De Paoli, M.A.; Eur. Polym. J. (1983) 19, 761.
- 8 Andreas, H.; "Plastics Additives Handbook", R. Gaechter and H. Mueller (eds.), Hanser; Munique (1984).

ARTIGO

ESTUDO DA CORRELAÇÃO ESTRUTURA-REATIVIDADE EM COMPOSTOS DE PENTACIANO-FERRATO (II): SISTEMA-N-BUTIL SULFÓXIDO E METIL FENIL SULFÓXIDO.

Ícaro de S. Moreira e Augusto L. Coelho

Departamento de Química Orgânica e Inorgânica UFCE;
C. Postal 3010; 60000 - Fortaleza (CE).

(Recebido em 20/2/87 - cópia revista recebida em 19/8/87)

ABSTRACT

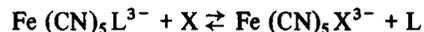
The synthesis and characterization of the pentacyanoferrate (II) complexes with N-butyl sulfoxide and methyl phenyl sulfoxide and the kinetics of substitution by pyridine and 4-methyl pyridine are reported. Microanalysis, UV-VIS, IR and NMR spectroscopy were used to characterize the complexes. The kinetic of substitution indicated a dissociative mechanism. A lability order was proposed, related to the correlation structure-reactivity.

INTRODUÇÃO

Nos últimos 30 anos a literatura científica tem sido bastante enriquecida com a química dos cianoferratos. Estes estudos tem envolvido os mais diversos tipos de ligantes onde pode-se citar os ligantes isoeletrônicos¹⁻³ NO⁺, CO, CN⁻, ligantes tendo fósforo como átomo doador^{4,5}, arsênio⁶ ou enxofre⁷⁻⁹, ligantes aromáticos nitrogenados¹⁰⁻¹⁵ e ligantes saturados onde destacam-se as aminas¹⁶⁻²⁰. Nos últimos 10 anos tem sido publicado al-

guns trabalhos envolvendo ligantes aromáticos²¹⁻²³ de interesse biológico, amino ácidos⁸ e complexos envolvendo dois centros metálicos, sendo um deles o íon pentacianoferrato (II)²⁴⁻²⁶.

Entretanto, pouco se tem pesquisado acerca de possíveis influências estéricas na velocidade de saída do ligante L, no processo de substituição



quando utilizados ligantes sulfóxidos nesses sistemas. Essas influências seriam causadas pela diversificação de tamanho dos radicais ligados ao grupo coordenante SO. Recentemente TOMA e colaboradores⁸ estudaram a influência do efeito estérico na ligação metal-ligante em uma série de α -aminocarboxilatos, sendo a velocidade de dissociação afetada de uma maneira previsível. Com intuito de estabelecer correlações desta natureza, foram feitos estudos das cinéticas de substituição dos ligantes n-butil sulfóxido (DBSO) e metil sulfóxido (MFSO) no íon pentacianoferrato (II), comparando-os aos existentes na literatura para os compostos deste mesmo íon com os ligantes dimetil sulfóxido⁹ (DMSO) e metionina sulfóxido⁸ (MTSDO).

PARTE EXPERIMENTAL

Os compostos $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{DBSO}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ foram preparados segundo a literatura^{27,9}. Os resultados das microanálises são consistentes com a formulação apresentada.

		%C	%N	%H
$\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{DBSO}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	calculado	30,76	13,80	5,62
	encontrado	30,35	13,03	5,05
$\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	calculado	18,42	25,77	2,76
	encontrado	17,99	26,06	2,63

O estudo do complexo com o ligante metil fenil sulfóxido foi realizado somente em solução não tendo sido o mesmo isolado no estado sólido.

Os ligantes n-butil sulfóxido (Aldrich) e metil fenil sulfóxido (Alfa Ventron), assim como aqueles usados como substituintes, piridina (Riedel) e 4-metil piridina (Merck) foram utilizados sem purificação prévia. Para controle da força iônica durante os processos cinéticos, utilizou-se soluções de perclorato de lítio (Riedel) 0,1 M.

O espectro na região do infravermelho, para o complexo isolado no estado sólido, foi obtido em pastilhas de KBr e emulsão de Nujol, utilizando-se o espectrofotômetro da Perkin-Elmer, modelo 283B.

A presença do grupo pentacianoferrato (II) foi detectada pelo aparecimento das bandas características em 2.120 cm^{-1} (w), 2090 cm^{-1} (s), 570 cm^{-1} (m) e 490 cm^{-1} (w), assim como a presença do grupo sulfóxido foi evidenciada pela banda em 1025 cm^{-1} (m). (Notação, s = forte, m = média, w = fraca).

Os espectros de ressonância magnética nuclear foram registrados em um aparelho da Varian modelo EM 360 utilizando-se D_2O como solvente.

Os espectros eletrônicos, na região do UV-visível, dos complexos foram registrados em um espectrofotômetro CARY 17D da Varian.

As medidas cinéticas das reações de substituição foram efetuadas em condições de pseudo-primeira ordem, pelo método espectrofotométrico convencional para cinética lenta²⁸. Para tal, foi utilizado o espectrofotômetro CARY 17D acoplado a um sistema de termostatização Spekol EK5 e o controle de temperatura feito por meio de um banho termostatizado Haake modelo FK2, com precisão de $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

As soluções foram preparadas e mantidas ao abrigo da luz para evitar reações fotoquímicas indesejáveis²⁹, tendo sido utilizadas em um intervalo de tempo nunca superior a 4 horas após a preparação. Desta maneira evita-se possíveis processos oxidativos e de envelhecimento das soluções. A concentração das soluções do íon pentacianoferrato (II) foi de ordem de 10^{-4} M estando os ligantes DBSO e MFSO presentes com um excesso de 50 vezes. Os substituintes foram utilizados num intervalo de concentração de 10^{-3} M a 10^{-1} M .

Os ligantes utilizados como substituintes foram a piridina e a 4-metil piridina em virtude de formarem complexos suficientemente estáveis com o íon pentacianoferrato (II)³⁰, apresentando bandas de transferência de elétrons em 362 nm ($\epsilon = 4 \times 10^3\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) e 356 nm ($\epsilon = 3,7 \times 10^3\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$), respectivamente. Devido a considerável diferença entre as absorvidades molares destes complexos e as dos complexos com ligantes sulfóxidos nestas regiões espectrais, pôde-se seguir o curso das reações fixando-se os comprimentos de onda nesses valores. As constantes de velocidade observadas foram calculadas a 25°C e na faixa de temperatura entre 15°C e 35°C , com a finalidade de determinar-se os parâmetros de ativação ΔH^\ddagger e ΔS^\ddagger .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Espectros eletrônicos

Os espectros eletrônicos, nas regiões visível e ultravioleta, dos complexos $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{DBSO}^{3-}$ e $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{MFSO}^{3-}$ apresentaram como característica em comum uma banda em 352 nm com coeficientes de extinção molar $302\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ e $345\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Esta banda foi atribuída à transição $^1A_1 \rightarrow ^1E(1)$, considerando a simetria C_{4v} para o íon complexo. Isto porque, tal como em outros complexos de cianoferratos tendo como ligantes: sulfóxidos⁸⁻⁹, N-heterocíclicos^{10,11,21,22} e aminas^{17,20}, que são ligantes com campo mais fraco que os cianetos, é esperado haver um alongamento axial resultando em uma estabilização axial ($D_t > 0$). Isto acarretaria uma estabilização do estado $^1E(1)$, não mais sendo esperado uma energia apropriada para a transição $^1A_1 \rightarrow ^1A_2$, tal como foi obser-

vado para os complexos³¹ Fe(CN)₅NO²⁻ e Mn(CN)₅NO²⁻.

Utilizando-se de equações desenvolvidas por TOMA³⁰ baseado no trabalho de WENTWORTH e PIPER³² foi possível estimar os valores de Dt e Dq(z), mostrados na tabela I, e assim acrescentar estes ligantes a série espectroquímica sugerida por TOMA³⁰.

NO⁺ > CO > CN⁻ > C₂H₄SO₃ ~ DMSO ~ DBSO ~

~ MFSO > SO₃²⁻ > P(Ph)₃ > A₅(Ph)₃ ~ Sb(Ph)₃ ~

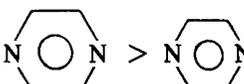
~  > NH₂R ~ NH₃ > CH₄N₂S > > H₂O

Tabela I. Valores dos parâmetros Dt e D_q^{Z+} para complexos Fe(CN)₅L³⁻

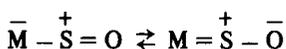
Fe(CN) ₅ L ⁿ⁻	v _{obs} (kk)	Dt (kk)	Dq Lig. (kk)
CN ⁻	31,00	0	3,22
DBSO	28,41	0,148	2,70
MFSO	28,41	0,148	2,70

Espectro vibracional na região do infravermelho

Os ligantes DBSO e MFSO possuem, em potencial, duas possíveis posições de coordenação com o íon metálico central, através do enxofre ou do oxigênio. A espectrometria no infravermelho, particularmente a frequência de estiramento SO, tem sido usado para se atribuir o sítio de coordenação.

Baseado em dados da literatura onde foram feitas atribuições de coordenação pelo oxigênio³³ e pelo enxofre^{9,33-36}, atribuiu-se a coordenação, no complexo Na₃|Fe(CN)₅DBSO|5H₂O, através do átomo de enxofre. Isto em razão de não ter sido observado deslocamento na frequência de estiramento SO(1025 cm⁻¹), quando comparado ao espectro do ligante livre.

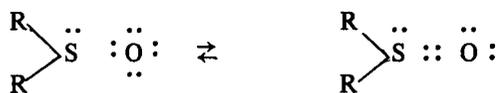
Esta atribuição é consistente com as observações de REYNOLDS³⁷, para complexos com sulfóxidos e coordenados pelo enxofre segundo as quais, o nulo ou quase nulo deslocamento da frequência de estiramento SO são decorrentes da interação oriunda dos orbitais d do metal com orbitais d vazios do enxofre, acarretando uma maior contribuição da estrutura (II) para o híbrido de ressonância.



I II

Isto implicaria numa menor ordem de ligação SO, oca-

cionando portanto, uma diminuição da frequência de estiramento SO. Esse efeito opõe-se ao aumento esperado na frequência de estiramento SO, com respeito a ligação metal-enxofre, devido ao favorecimento da estrutura (IV)³¹.



III

IV

Por esta análise pode-se interpretar tal fenômeno como uma evidência de interação de retro doação, proveniente da interação dπ-dπ metal-enxofre.

Espectros de ressonância magnética nuclear (¹H)

Os espectros de RMN (¹H) dos complexos de pentacianoferrato (II) com os ligantes DBSO e MFSO foram estudados com o intuito de se obter informação que contribuisse para reforçar as sugestões de atribuição à interação metal-ligante.

Comparando os espectros do DBSO livre e coordenado ao íon pentacianoferrato (II) verificou-se uma significativa variação do deslocamento químico do tripleto, atribuído aos prótons dos grupos CH₂ adjacentes ao S = O, para campo mais baixo, de aproximadamente 0,48 ppm.

Esta variação foi, também observada no espectro do complexo em presença de excesso de ligante (fig. 1).

Nos espectros do MFSO e do complexo de pentacianoferrato (II), com este ligante presente em excesso (fig. 2), constatou-se uma variação nos deslocamentos químicos dos prótons do grupo fenila de 7,24 ppm (ligante livre) para 7,65 ppm (ligante coordenado) e dos prótons do grupo metila de 2,51 ppm (ligante livre) para 3,20 ppm. Observou-se, também, um desdobramento do pico do grupo fenila, originalmente simples no ligante livre em um multiplete. A este fato, atribui-se os efeitos da anisotropia de vizinhança, devido aos ligantes cianetos.

Todas as observações, em análises, levam a sugerir que a coordenação se deu pelo átomo de enxofre, visto que os prótons afetados pela maior proximidade de íon metálico central, nesta posição, devam experimentar uma maior desproteção^{11,34}, tal como foi observado (Tabela II).

Cinética de substituição

A cinética da reação de substituição de ligantes no complexo Fe(CN)₅L³⁻, L = DBSO e MFSO, foi estudada em condições de pseudo-primeira ordem, tendo apresentado um comportamento similar aos dos demais complexos de pentacianoferrato (II) com sulfóxidos^{8,9} podendo portanto ser sugerido o mecanismo dissociativo.

Os complexos com DBSO e MFSO, apresentaram constantes de dissociações iguais a 1,7x10⁻³ s⁻¹ e 2,5x10⁻³ s⁻¹, respectivamente, independente do substituinte ser piridina ou 4-metilpiridina (Fig. 3).

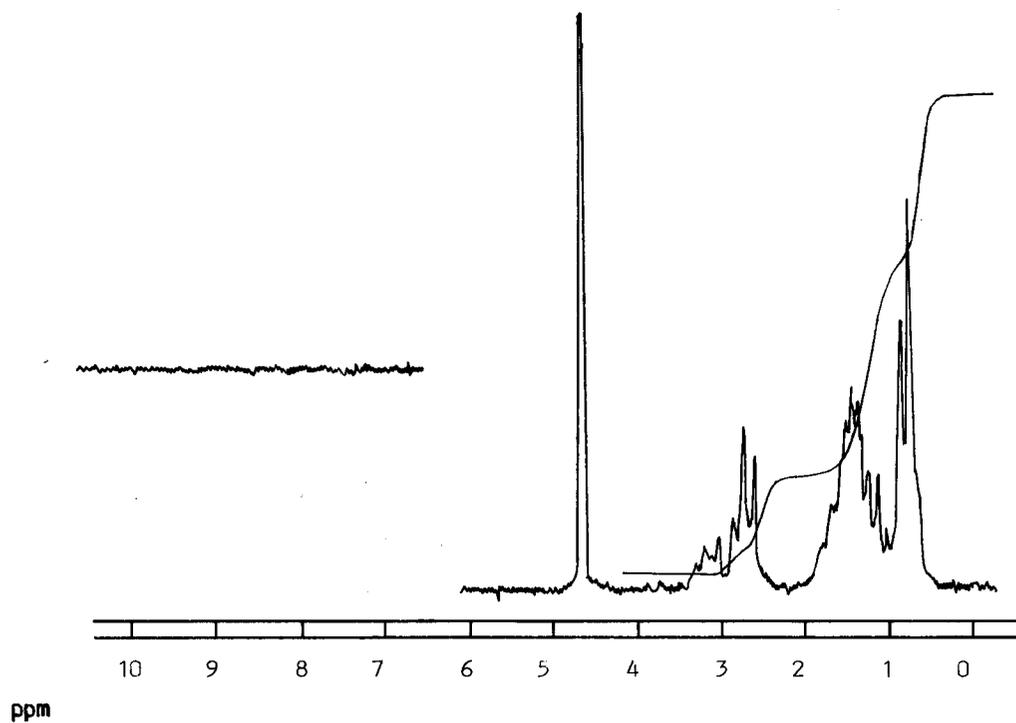


Figura 1. Espectro de ressonância magnética nuclear do complexo $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{DBSO}^{3-}$, com excesso de DBSO.

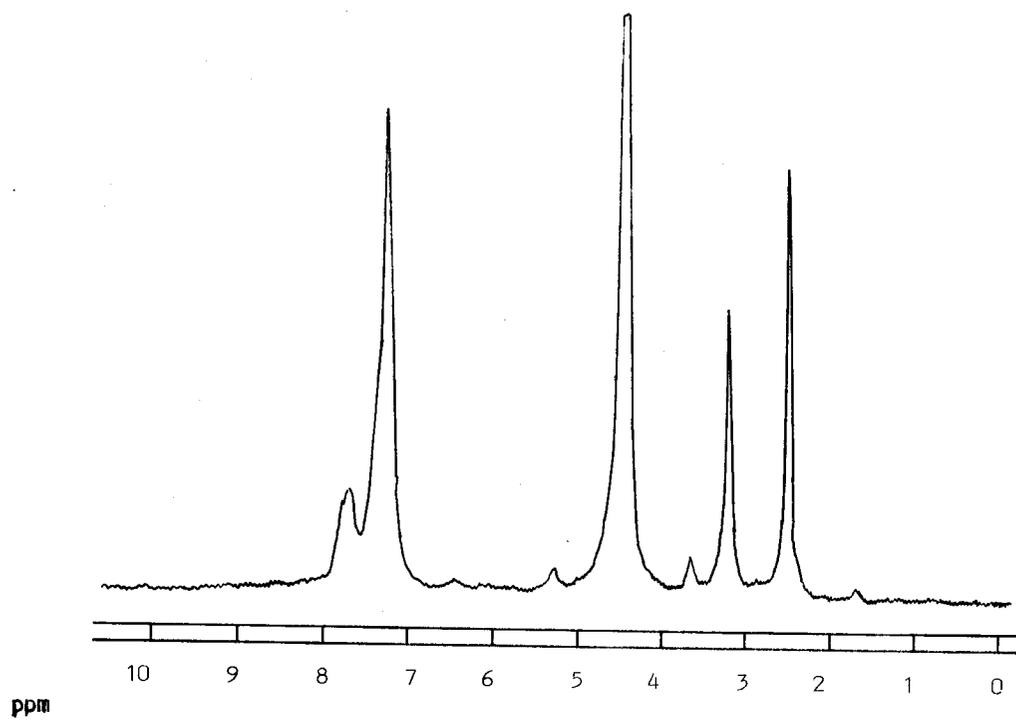


Figura 2. Espectro de ressonância magnética nuclear do complexo $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{MFSO}^{3-}$, com excesso de MFSO.

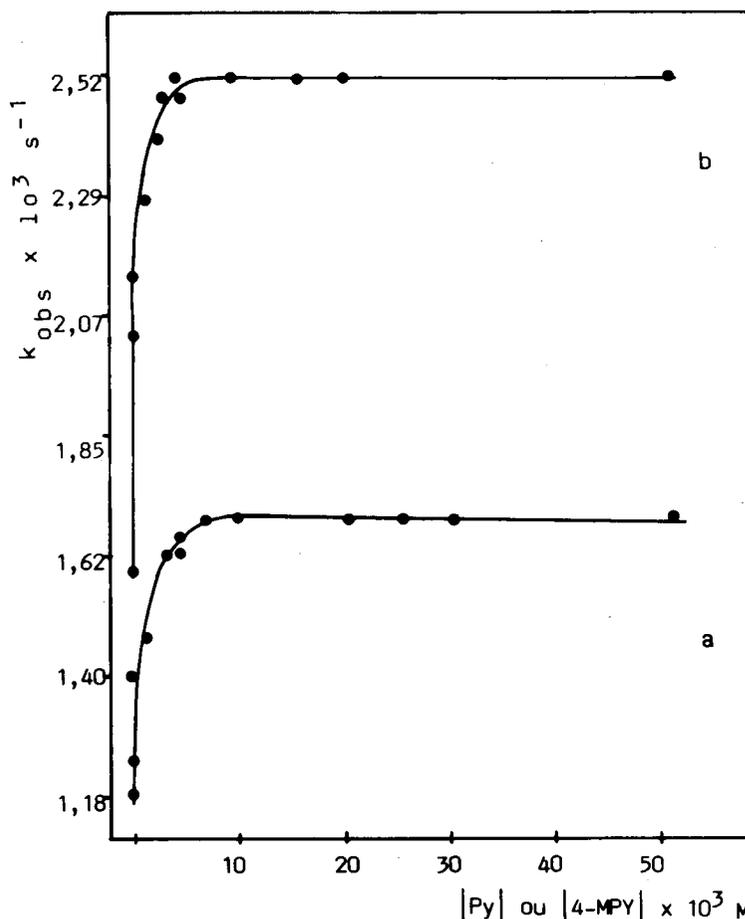


Figura 3. Cinética da reação de substituição de ligantes nos complexos: a) $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{DBSO}^{3-}$ (b) $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{MFSO}^{3-}$.

Tabela II. Deslocamento químicos dos prótons do DBSO e MFSO afetados pela coordenação em complexos de pentacianoferrato (II).

Composto	δ ($-\overset{*}{\text{C}}\text{H}_2$) ppm δ ($-\text{C}\text{H}_3$) ppm	δ ($-\phi$) ppm	Δ (δ $-\overset{*}{\text{C}}\text{H}_2$) ppm Δ (δ $-\text{C}\text{H}_3$) ppm	Δ (δ $-\phi$) ppm
DBSO	2,66	—	—	—
$\text{Fe}(\text{CN})_5\text{DBSO}$	3,14	—	0,48	—
MFSO	2,51	7,24	—	—
$\text{Fe}(\text{CN})_5\text{MFSO}^{3-}$	3,20	7,65	0,69	0,41

* Nestas colunas δ $-\text{C}\text{H}_3$ e $\Delta\delta$ CH_3 referem-se aos prótons do grupo metila do MFSO e δ $-\text{C}\text{H}_2$ e $\Delta\delta$ CH_2 referem-se aos prótons do CH_2 vizinhos do grupo $\text{S}=\text{O}$ no DBSO. Os demais prótons do DBSO não sofreram alterações quando coordenados.

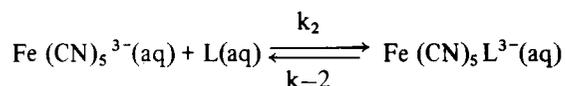
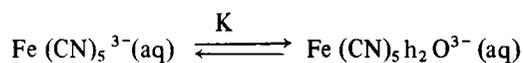
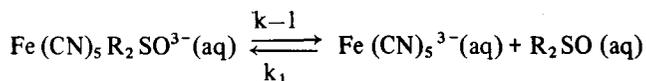
Padrão interno utilizado: 3-(trimetil silil) propano sulfonato de sódio (DSS).

Tabela III. Constantes de velocidade e parâmetros de ativação para a substituição dissociativa de ligantes em complexos de pentacianoferrato (II) em força iônica 0,1 M LiClO_4 .

$\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{3-}$ L =	kd (25° C) s^{-1}	ΔH^\ddagger kJmol^{-1}	ΔS^\ddagger $\text{Jmol}^{-1} \text{K}^{-1}$	Ref.
DMSO	$7,5 \times 10^{-5}$	111	46	9
METSDO	$1,50 \times 10^{-4}$	110	50	8
DBSO	$1,70 \times 10^{-3}$	90	44	
MFSO	$2,52 \times 10^{-3}$	92	52	

Na Tabela III mostra-se comparativamente os valores das constantes de dissociação de alguns complexos com sulfóxidos.

Baseados nestes resultados cinéticos para as reações de substituição nos complexos com ligantes sulfóxidos sugere-se a seguinte ordem de labilidade: $\text{MFSO} > \text{DBSO} > \text{METSDO} > \text{DMSO}$. As constantes de dissociação não apresentaram dependência com relação a natureza do substituinte, sugerindo o mecanismo dissociativo (D), para o qual tem sido proposto o seguinte esquema mecanístico³⁰.



onde L = Py ou 4-MPy.

A relação isocinética sugere a existência de um único mecanismo em todas as reações de substituição nos compostos estudados.

Pode-se então sugerir que a diversificação dos radicais ligados ao grupo SO afetam de maneira significativa a labilidade do sulfóxido, sendo o efeito estérico o mais provável responsável por este acréscimo de labilidade já que os sulfóxidos são bastante semelhantes quanto as suas propriedades químicas. O efeito estérico devido ao grupo fenila nos sulfóxidos parece ser de grande intensidade, visto ser a velocidade de saída do MFSSO expressivamente maior que a do DMSO.

REFERÊNCIAS

- 1 Swinhart, J.H.; *Coord. Chem. Rev.* (1967) 2, 385.
- 2 Cotton, F.A.; Monchamp, R.R.; Henry, R.J.M.; Yong, R.C.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* (1959) 10, 28.
- 3 Alexander, J.J.; Gray, H.B.; *Coord. Chem. Rev.* (1967) 2, 29.
- 4 Nast, R.; Kruger, K.W.; *Z. Anorg. Allgem. Chem.* (1965) 341, 189.
- 5 Issleib, K.; Papp, S.; *Z. Chem.* (1968) 8, 188.
- 6 Kolzl, F.; Rokitansky, K.; *Monatsh. Chem.* (1930) 56, 79.
- 7 Baran, E.J.; Muller, A.; *Z. Anorg. Allgem. Chem.* (1968) 368, 144.
- 8 Toma, H.E.; Batista, A.A.; Gray, H.; *J. Amer. Chem. Soc.* (1982) 104, 7509.
- 9 Toma, H.E.; Malin, J.M.; Giesbrecht, E.; *Inorg. Chem.* (1973) 12, 2084.
- 10 Toma, H.E.; Malin, J.M.; *Inorg. Chem.* (1973) 12, 1039.
- 11 Toma, H.E.; Malin, J.M.; *Inorg. Chem.* (1973) 12, 2080.
- 12 Brisset, J.L.; Biquard, M.; *Inorg. Chim. Acta.* (1981) 53, 125.
- 13 Iha, N.Y.M.; Toma, H.E.; *An. Acad. Bras. Cien.* (1982) 54, 491.
- 14 Haim, A.; Szecsy, A.P.; Miller, S.S.; *Inorg. Chim. Acta.* (1978) 6, 189.
- 15 Asperger, S.; Murat, I.; Paulovic, D.; Sustra, A.; *J. Chem. Soc. (Dalton)* (1978) 500.
- 16 Manchot, W.; Worringer, P.; *Ber. Deut. Chem. Ges.* (1913) 46, 3515.
- 17 Olabe, J.A.; Aymonino, P.J.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* (1974) 36, 1221.
- 18 Katz, N.E.; Aymonino, P.J.; Blesa, M.A.; Olabe, J.A.; *Inorg. Chem.* (1978) 17, 556.
- 19 Blesa, M.A.; Olabe, J.A.; Aymonino, P.J.; *J. Chem. Soc.* (1976) 1196.
- 20 Toma, H.E.; Malin, J.M.; *Inorg. Chem.* (1974) 13, 1772.
- 21 Coelho, A.L.; Toma, H.E.; Malin, J.M.; *Inorg. Chem.* (1983) 22, 2703-07.
- 22 Toma, H.E.; Martins, J.M.; Giesbrecht, E.; *J. Chem. Soc. (Dalton)* (1978) 1610.
- 23 Shepherd, R.E.; *J. Amer. Chem. Soc.* (1976) 98, 3329.
- 24 Toma, H.E.; Santos, P.S.; *Can. J. Chem.* (1977) 55, 3549.
- 25 Felix, F.; Hauser, M.; Siegenthaler, H.; Wenk, F.; Lund, A.; *Inorg. Chim. Acta* (1975) 15, L7.
- 26 Toma, H.E.; Lever, A.B.P.; *Inorg. Chem.* (1986) 25, 176.
- 27 Brauer, G.; "Handbook of Preparative Inorganic Chemistry", (2nd Ed.), Academic Press (1965) vol. 2, p. 1511.
- 28 Sykes, A.G.; "Kinetics of Inorganic Reactions", Pergamon Press; London (1966).
- 29 Balzani, V.; Carassiti, V.; "Photochemistry of Coordination Compounds", Academic Press; New York (1970).
- 30 Toma, H.E.; Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo; São Paulo (1974).
- 31 Gray, H.B.; Ballhausen, C.J.; *J. Chem. Phys.* (1962) 36, 1151.
- 32 Wentworth, R.A.D.; Piper, T.S.; *Inorg. Chem.* (1965) 4, 709.
- 33 Cotton, F.A.; Francis, R.; *J. Amer. Chem. Soc.* (1960) 82, 2986.
- 34 Senoff, C.V.; Maslowsky, E.; Goel, R.G.; *Can. J. Chem.* (1971) 49, 3585.
- 35 Frank, C.M.; Ferguson, G.; *Can. J. Chem.* (1971) 49, 3590.
- 36 Kitching, W.; Moore, C.J.; Doddrel, D.; *Inorg. Chem.* (1970) 9, 451.
- 37 Reynolds, W.L.; *Prog. Inorg. Chem.* (1970) 12, 1.