

- ⁵ Constantino, M.G.; resultados não publicados.
⁶ Gottlieb, O.R.; "Introdução à Espectrometria de Resonância Magnética Protônica", UFRRJ, Rio de Janeiro (1971).
⁷ Jackman, L.M.; Sternhell, S.; "Applications of Nuclear

Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry", Pergamon Press, New York (1969).

- ⁸ Silverstein, R.M.; Bassler, G.C.; Morrill, T.C.; "Spectrometric Identification of Organic Compounds", Wiley, New York (1981).

ARTIGO

EQUILÍBRIO ENTRE NITROSOBENZENOS E FENILHIDROXILAMINAS. UMA EVIDÊNCIA EXPERIMENTAL

Moacir G. Pizzolatti e Rosendo A. Yunes

Departamento de Química – UFSC; 88049 – Florianópolis (SC)

(Recebido em 15/10/87; Cópia revista em 15/6/88)

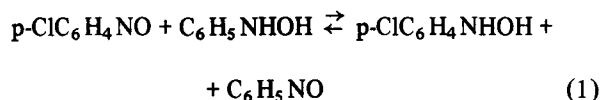
ABSTRACT

EQUILIBRIUM BETWEEN NITROSOBENZENES AND PHENYLHYDROXYLAMINES. AN EXPERIMENTAL EVIDENCE

Equilibrium data for the interaction of p-substituted nitrosobenzenes with phenylhydroxylamines and p-substituted phenylhydroxylamines with nitrosobenzenes were determined by gas chromatography which proved to be a suitable method in this case. The equilibrium is rapidly established with the more electrom-attracting p-substituent ending up on the phenylhydroxylamine and the more electron releasing substituent on the nitrosobenzene in agreement with the expected maximation of resonance stabilization.

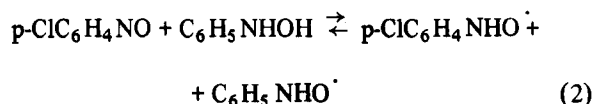
INTRODUÇÃO

Ogata e col.¹ demonstraram que a condensação de p-Cl-nitrosobenzeno com fenilhidroxilamina ou de nitrosobenzeno com p-Cl-fenilhidroxilamina leva nos dois casos a formação de p,p'-dicloroazoxibenzeno, p-cloroazoxibenzeno e azoxibenzeno. A proporção destes compostos é a mesma para qualquer uma das reações. Os citados autores sugeriram, sem direta evidência experimental, que existe um rápido equilíbrio preliminar indicado na equação (1).



Este equilíbrio permite explicar os diferentes produtos obtidos na reação.

Mulvey e Waters² sugerem a existência de um rápido equilíbrio homolítico como na equação (2) levando a for-



mação dos produtos já indicados. Estes produtos foram isolados e suas velocidades de formação foram determinadas experimentalmente³.

Ingold e col.⁴ estudaram o equilíbrio (2) e demonstraram que em benzeno a 254°C a constante de equilíbrio é de aproximadamente 10⁻⁵.

O presente trabalho foi realizado para dar uma evidência experimental e medir o equilíbrio sugerido por Ogata e Takagi¹ considerando sua importância na reação de formação de azoxiarenos. Este equilíbrio foi medido pela análise quantitativa, por cromatografia gasosa, das substâncias no equilíbrio⁴. Esta metodologia^{5,6}, que até agora não tem sido grandemente explorada, apresentou neste caso resultados completamente satisfatórios.

PARTE EXPERIMENTAL

Os reagentes foram sintetizados usando a metodologia descrita por Vogel⁷ (hidroxilaminas pela redução de nitrosobenzenos e nitrosobenzenos pela oxidação de fenilhidroxilaminas), e purificados por recristalização.

As soluções foram preparadas, imediatamente antes do uso, em água livre de CO₂ com 10% de metanol em volume.

As determinações cromatográficas foram realizadas com um cromatógrafo de gases Varian 2440 equipado com detector de ionização de chama e coluna de vidro Pyrex de 1,8 metros de comprimento por 1/4" de diâmetro tendo como fase estacionária 5% de OV-17 sobre chromosorb W-AW-DMCS 80/100 mesh. Com o equipamento otimizado para 180°C no detector e vaporizador, 90°C na coluna e fluxo de gás de arraste (N₂) de 31 ml/min o nitrosobenzeno apresenta um tempo de retenção de 58 segundos e o p-cloronitrosobenzeno de 211 segundos. O sinal emitido pela passagem dos compostos pelo detector é registrado na forma de uma curva gaussiana com uma relação massa/resposta de 225 mg/mm² e 175 mg/mm² para o nitroso e p-cloronitrosobenzeno respectivamente.

A figura I apresenta um gráfico mostrando a resposta em área versus massa de substância injetada para o nitrosobenzeno e p-cloronitrosobenzeno. Como se observa, as

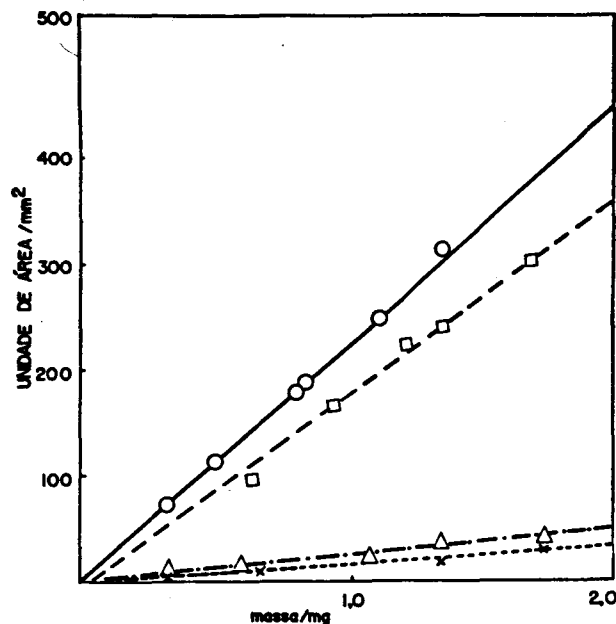


Figura 1. Gráfico da unidade de área em função da massa nitrosobenzeno (—○—) p-Cl-nitrosobenzeno (---◇---) fenilhidroxilamina (---△---) p-Cl-fenilhidroxilamina (···X···)

respostas são lineares na escala de concentrações usadas (10^{-3} M a 10^{-5} M).

Ao injetar a fenilhidroxilamina nas condições acima mencionada é observado um sinal no mesmo tempo de retenção do nitrosobenzeno mas com uma relação massa/área de apenas 10% da obtida para a mesma concentração de nitrosobenzeno. O mesmo ocorreu com a p-clorofenilhidroxilamina em relação ao p-cloronitrosobenzeno. Estas respostas também são lineares como indicado na Figura 1.

Os nitrosobenzenos e fenilhidroxilaminas quando injetados no cromatógrafo com coluna de aço inox e OV-17 como fase estacionária não mostram nenhuma resposta o que indica sua total decomposição nestas condições.

As constantes de equilíbrio foram calculadas com base nas concentrações dos nitrosobenzenos no equilíbrio aplicando a equação (3).

$$K_e = x^2 / (a - x)(b - x) \quad (3)$$

onde a e b representam as concentrações iniciais dos reagentes, (a-x), (b-x) e x representam as concentrações no equilíbrio sendo que os valores de "x" são determinados quantitativamente por cromatografia em fase gasosa.

Para isto se injetam as soluções de nitrosobenzeno/fenilhidroxilaminas após 5, 20, 40 e 60 segundos para extrapolar os valores ao tempo zero.

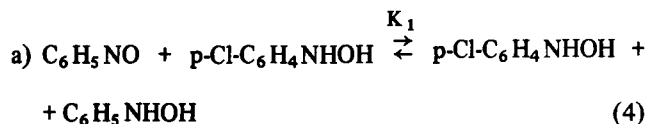
Nos cálculos das concentrações dos nitrosobenzenos introduziu-se um fator de correção com o objetivo de subtrair as respostas originárias das fenilhidroxilaminas.

As relações entre nitrosobenzenos e fenilhidroxilaminas foram mudadas de tal forma a ter concentrações iguais ou excesso de um e de outro composto com objetivo de

diminuir o possível erro que poderia derivar da decomposição das fenilhidroxilaminas.

Finalmente foi adicionado à reação após 5, 10 e 20 segundos uma quantidade equivalente de o-nitrobenzaldeído 50 vezes maior em relação a concentração inicial dos nitrosobenzenos, considerando que o aldeído reage muito rapidamente com fenilhidroxilaminas eliminando-as da solução⁸.

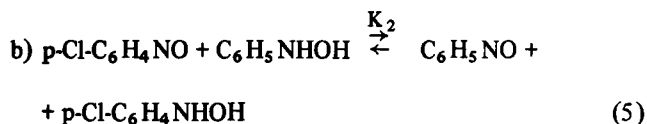
Assim, usando a equação (3), foram calculadas as constantes para os seguintes sistemas:



K_1' medindo a concentração de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$ no equilíbrio (a-x)

K_1'' medindo a concentração de p-Cl- $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}$ no equilíbrio (x)

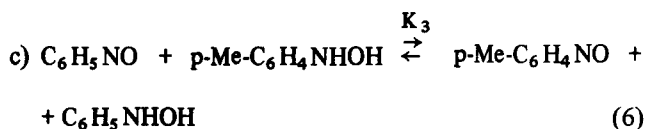
K_1''' medindo a concentração dos nitrosobenzenos no equilíbrio quando se adiciona o-nitrobenzaldeído.



K_2' medindo a concentração de p-Cl- $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}$ (a-x) no equilíbrio

K_2'' medindo a concentração de p-Cl- $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}$ (x) no equilíbrio

K_2''' medindo a concentração quando se adiciona o-nitrobenzaldeído.



K_3 medindo as concentrações dos nitrosobenzenos no equilíbrio adicionando o-nitrobenzaldeído.

Em cada caso foram realizadas repetidas medidas aplicando os devidos métodos estatísticos para se obter os valores das constantes indicadas na Tabela I.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nitrosobenzeno e fenilhidroxilamina são decompostos, possivelmente por reações catalisadas pelo aço, quando injetados no cromatógrafo usando colunas de aço inox. Os produtos da decomposição saem junto com o solvente.

Em colunas de vidro pyrex tendo OV-17 como fase estacionária o nitrosobenzeno apresenta um pico simétrico e definido a 58 segundos e o p-cloronitrosobenzeno a 211 segundos. As correspondentes fenilhidroxilaminas

Tabela 1. Valores das constantes de equilíbrio entre nitrosobenzenos e fenilhidroxilaminas calculadas a partir das medidas das concentrações dos nitrosobenzenos no equilíbrio aplicando a equação (I).

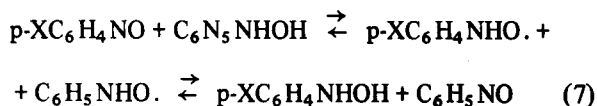
Nº Medida	K_1'	K_1''	K_1'''	K_2'	K_2''	K_2'''	K_3
1º Medida	0,468	0,440	0,452	2,51	2,72	2,94	1,43
2º Medida	0,390	0,468	0,398	1,97	2,10	2,68	1,52
3º Medida	0,423	0,384	0,411	2,43	3,08	2,36	1,20
4º Medida	0,376	0,420	—	2,25	2,93	—	1,35
5º Medida	0,392	0,375	—	2,89	2,14	—	—
Média	0,4098	0,4174	0,4203	2,410	2,594	2,660	1,375
Desvio padrão	0,0033	0,0035	0,0023	0,303	0,404	0,237	0,117

apresentam sinais com a mesma retenção porém com 1/10 de intensidade do sinal o que indica sua decomposição com parcial oxidação a nitrosobenzenos.

A mistura de nitrosobenzeno e fenilhidroxilamina foi realizada em água livre de CO_2 com 10% de metanol, onde a velocidade de formação de azoxiarenos é muito lenta, com objetivo de evitar ao máximo a interferência da reação no equilíbrio. Por outro lado a adição de um grande excesso de o-nitrosobenzaldeído à mistura que deve eliminar quase totalmente a fenilhidroxilamina visa evitar a interferência da reação de formação de azoxiarenos que pode ocorrer inclusive no injetor e na coluna. Desta forma como os três métodos empregados para a determinação das concentrações de nitrosobenzeno e p-cloronitrosobenzeno no equilíbrio dão resultados muito aproximados (ver Tabela I) resulta uma clara evidência por um lado da existência do equilíbrio e por outro da eficiência dos métodos empregados na determinação do mesmo.

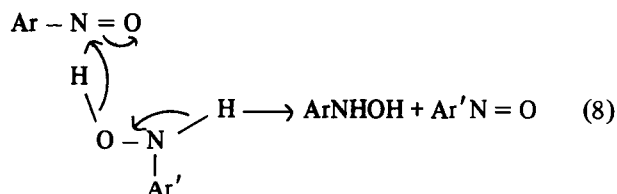
Pode ser observado que quando se mistura p-cloronitrosobenzeno e fenilhidroxilamina o equilíbrio se desloca para formar p-clorofenilhidroxilamina e nitrosobenzeno e que quando p-metilfenilhidroxilamina e nitrosobenzeno o equilíbrio se desloca para p-metilnitrosobenzeno e fenilhidroxilamina. Isto é, o equilíbrio está deslocado para o par onde o substituinte elétron atraente está na fenilhidroxilamina e o substituinte elétron doador no nitrosobenzeno em correlação possivelmente com a maximização da estabilização por ressonância. Este efeito de substituinte está de acordo com o potencial de redução de nitrosobenzeno p-substituídos medidos potenciométricamente⁹.

Um fato interessante a ser salientado é que a reação de nitrosobenzeno com anilina¹⁰, que é de carácter iônico, é muito mais lenta que a reação de nitrosobenzeno com fenilhidroxilamina¹¹. Uma possível explicação deste fato, e da obtenção de todos os azoxiarenos derivados possíveis indicado por Ogata¹, seria considerar o equilíbrio homolítico entre nitrosobenzenos substituídos e fenilhidroxilamina^{12,13} como o indicado na eq. (7)



Este equilíbrio explica também a formação de um intermediário simétrico N-N'-dihidroxi proposto para a reação de formação de azoxiarenos¹⁴.

No entanto, neste momento, não pode ser eliminada a possibilidade de um mecanismo de dupla transferência de prótons¹⁵ como o indicado em eq. (8):



A formação do intermediário simétrico pode ser explicada pelo ataque nucleofílico da fenilhidroxilamina sobre o nitrosobenzeno com simultânea transferência de um próton do nitrogênio aminico ao oxigênio do nitrosobenzeno. Esta transferência é razoável considerando que o pKa do fenilhidroxilamino é 1,95¹⁴ e que no estado de transição a fenilhidroxilamina deve ter uma configuração mais próxima a ele.

BIBLIOGRAFIA

- Ogata, Y.; Tsuchida, M.; Takagi, J.; *J. Am. Chem. Soc.* (1957) 70, 3397.
- Mulvey, D.; Waters, W.A.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* (1977) 1868.
- Pizzolatti, M.G.; Yunes, R.A.; Trabalho em preparação.
- Grob, R.L.; "Modern Practice of Gas Chromatography" J. Wiley & Sons, New York, USA (1977) p. 575.
- Cardwell, T.J.; Carter, M.R.L.; *J. Chromatogr.* (1977) 93, 140.
- Cardwell, T.J.; Carter, M.R.L.; *J. Chromatogr.* (1982) 252, 131.
- Vogel, A.I.; "Análise Orgânica Qualitativa" vol 2, Ed. Ao Livro Técnico, Brasil, 1984.
- Yunes, P.R.; Pizzolatti, M.G.; Yunes, R.A.; Trabalho em preparação.
- Holmes, J.; *J. Org. Chem.* (1964) 29, 3076.

- ¹⁰ Yunes, R.A.; Terenzani, A.J.; Amaral, L. do; *J. Am. Chem. Soc.* (1975) 97, 368.
- ¹¹ Pizzolatti, M.G.; "Catálise ácida-básica e mecanismo de formação de azoxiarenos" Tese, UFSC, 1983.
- ¹² Bowman, D.F.; Brokenshire, J.L.; Gillan, T.; Ingold, K.U.; *J. Am. Chem. Soc.* (1971) 93, 6551.
- ¹³ Walters, W.A.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* (1979) 1078.
- ¹⁴ Pizzolatti, M.G.; Yunes, R.A.; Trabalho enviado para publicação.
- ¹⁵ Knight, G.T.; Saville, B.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* (1973) 1550.

ARTIGO

SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF TRANSITION ELEMENTS AND THEIR RELATED MAGNETIC PROPERTIES

Pierre Porcher

Laboratoire des Eléments de Transition dans les Solides, ER210 du CNRS, 1, Place A. Briand 92195 Meudon-Bellevue, France

O.L. Malta

Departamento de Química Fundamental – UFPE, Cidade Universitária; 50739 – Recife (PE)

Recebido em 27/4/88

ABSTRACT

Optical and magnetic properties of transition elements (nd^N and nf^N ions) are re-analysed. The aim of the work is to see up to where a unique set of phenomenological parameters, those introduced in the crystal-ligand field theory described on the $|\alpha SLJM\rangle$ basis, can describe the experimental data.

I – INTRODUCTION

The simulation of the energy level sequences of f electrons has received great attention since thirty years. After the pioner works of Racah in the forties, Stevens, Wybourne, Judd and more recently Newman and others have developed a complete set of mathematical tools, known as the Racah algebra, to describe the main forces which co-exist in a pluri-electronic system. ¹

The advantage of the rare earth ions and -less evidently- of the actinide ions is the fact that the optically active f electrons are not -or quite not- acting in the chemical bonding. They are protected by an external electron sheet. As a first consequence, only small differences exist between the energy level of the free ion and the one of the ion embedded in a cristalline matrix. Optical transitions exhibit narrow lines, characterizing transitions between electronic levels, with a small effect of vibronic couplings. On the other hand, the important degeneracy of the f^N configurations and the great number of observed levels authorize the theoretician to precisely analyse and quantify the magnitude of various interactions through

phenomenological parameters. It is also possible to test ab-initio models, like for the crystal field. ² Simulations yield rms deviations lower than 20 cm^{-1} by using about 20 phenomenological parameters, the order of magnitude of many of them is known before the simulation and some others have a second order influence.

The external d electrons of the $3d^N$ series are both "optical" and "bonding" active, with many consequences: enlargement of the optical bands due to phonon coupling, doubt about zero phonon line positions, strong effect of the ligand on both the crystal field strength and the overlap between central ion and ligand wavefunctions and, finally, a relatively poor energy level sequence. Of course, the strength of the interactions is different with a crystal field 20 times stronger, a spin-orbit coupling smaller, and also less phenomenological parameters.

From these differences, the type of simulation changes. The rare earthist takes into account up to "exotical" interactions whose order of magnitude is some wavenumber units. The d-ist uses crude approximations in order to diminue the number of interactions or, at least, the number of parameters. This is why the famous Tanabé-Sugano diagrams were so successfully employed, with Slater radial integrals F_2 and F_4 (B and C for the d-ist), fixed to hydrogenic ratio, with spin-orbit often neglected and the crystal field approximated to a cubic symmetry (D_q). The symmetry sometimes is lowered by an additional perturbation potential (D_t and D_s). Thus, the basis of the vectorial space ($|\text{SM}_s\text{LM}_L\rangle$ for the d 's and $|\text{SLJM}\rangle$ for the f 's), and even the name of the states (called from their irreducible representation for the d , from the free ion states for the f) is different.