

Jair C. Fernandes, Geraldo M. de Lima e Carlos A. L. Filgueiras

Departamento de Química - ICEX - Universidade Federal de Minas Gerais - 31270-910 - Belo Horizonte - MG

Recebido em 23/3/93; cópia revisada em 26/10/93

A cyclic voltammetry study of ferrocene and derivatives containing organomercury and organotin groups bonded to one or both cyclopentadienyl rings showed quite different results in each class of compounds. Indeed the electrochemical data correlate well with the bonding scheme presented by iron and the other metal atoms, such as π -backbonding competition.

Keywords: ferrocene derivatives; cyclic voltammetry; organomercury and organotin compounds.

INTRODUÇÃO

O comportamento eletroquímico do ferroceno tem sido objeto de vários estudos em diferentes técnicas eletroquímicas, solventes orgânicos e eletrólitos de suporte¹⁻⁶. Estudos polarográficos e de voltametria cíclica têm evidenciado que a oxidação do ferroceno se comporta de maneira reversível ($\Delta E_p \cong 60\text{mV}$) para velocidades de varredura de potencial inferiores a 0,5 V/s, embora possa haver decomposição da espécie oxidada, porém com uma cinética lenta⁵. Em velocidades superiores a 0,5 V/s, o comportamento corresponde a uma cinética de transferência de carga quase-reversível, evidenciada pelos critérios de *Nicholson-Shain* ($70\text{mV} < \Delta E_p < 90\text{mV}$). Os valores $i_p/c/i_p,a$ não são perfeitamente compatíveis com os dados de ΔE_p , em virtude de dois efeitos: i) influência da decomposição da espécie oxidada (Cp_2Fe^+) em baixas velocidades de varredura de potencial; ii) influência do comportamento quase-reversível da cinética de transferência de carga, quando se eleva a velocidade de varredura de potencial. Observa-se também na literatura o uso do par redox ($\text{Cp}_2\text{Fe}^+/\text{Cp}_2\text{Fe}$) como padrão interno para sistemas eletroquímicos orgânicos⁷. Em vários ligantes contendo ferroceno (mono- e diferrocenil bipyridilas) e seus complexos com Ru(II)⁸, uma cinética de transferência de carga quase-reversível é evidenciada mesmo em baixas velocidades de varredura de potencial, provavelmente em decorrência do efeito retirador de elétrons dos grupos bipyridila. Esses resultados foram obtidos utilizando-se MeCN e DMF como solventes, Bu_4NBF_4 como eletrólito de suporte e platina como eletrodo de trabalho.

A literatura descreve também um comportamento quase-reversível para o ferroceno em toda classe de velocidade de varredura de potencial, porém em condições bastante diversas daquelas relatadas aqui⁹.

No presente trabalho utilizou-se como material de estudo derivados estanilados e mercurados do ferroceno. Nesses derivados estudou-se o efeito dos substituintes sobre a reversibilidade do processo de oxidação e sobre o potencial formal de oxidação do ferro em cada um deles, de acordo com a literatura clássica¹⁰⁻¹². Este estudo permitiu evidenciar o efeito da retroligação π sobre o potencial formal de oxidação do ferro nos derivados investigados, como será mostrado ao longo deste trabalho.

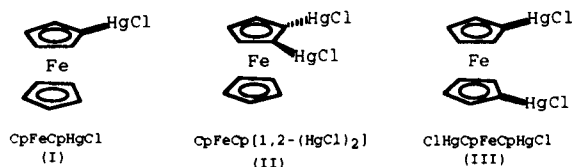
EXPERIMENTAL

Preparação dos compostos

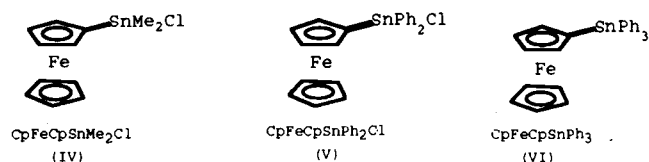
Duas classes de compostos foram preparadas, envolvendo

derivados mercurados e derivados estanilados do ferroceno.

Os derivados mercurados mostrados abaixo (I-III) foram preparados segundo o procedimento descrito por Rausch¹³ e Boev¹⁴.



Os derivados estanilados (IV-VI) foram preparados de acordo com o procedimento descrito por Kabouche¹⁵.



Estudos eletroquímicos

Os experimentos eletroquímicos foram restritos à técnica de voltametria cíclica, usando como solvente N,N-dimetilformamida (DMF) e como eletrólito de suporte perclorato de tetrabutylamônio (PTBA), na concentração de 0,1 M.

O solvente (DMF, Merck, 99,5%) foi destilado sob vácuo (48°C) após tratamento químico com K_2CO_3 e CuSO_4 ¹⁶. O eletrólito de suporte (PTBA) foi preparado através da reação do brometo de tetrabutylamônio (BTBA, Aldrich, 99%) com ácido perclórico (Merck, 70%) em excesso, e purificado por recristalização dissolvendo-se no mínimo volume de solução acetona/água (1:1), a quente, e resfriamento à temperatura de 4°C¹⁷.

A célula eletroquímica consistia em uma célula polarográfica comercial (Metrohm, mod. 6.1415.210) com capacidade para 25mL provida de tampa específica (Metrohm, mod. 6.1414.010) contendo 5 furos para junta 14/23. Nestas foram adaptadas:

- Eletrodo de referência (Fio de prata imerso em solução DMF/0,1M PTBA) dotado de capilar de Luggin-Haber.
- Eletrodo de trabalho (Fio de platina, 99,99% de pureza, e área $\cong 0,02\text{cm}^2$).

- Contra-eletródo (Fio de platina, 99,99% de pureza, em espiral, envolvendo o eletródo de trabalho).

As duas últimas juntas foram destinadas à desaeração (entrada e saída de nitrogênio ultra seco) e à adição ou retirada de amostras.

Esta célula eletroquímica foi acoplada à seguinte aparelhagem:

- Programador Universal P.A.R., Mod. 175, acoplado a um potenciostato/galvanostato P.A.R., Mod. 179 e a um registrador x/y, Mod. RE 0074 (Houston Instruments).

Os voltamogramas foram obtidos utilizando-se um volume de 25mL da solução base (DMF/0,1M PTBA). A limpeza da superfície de platina do eletródo de trabalho foi obtida por polarização catódica e anódica durante 15min. com intervalos de 1min., em solução de HNO₃/H₂O (1:1), terminando sempre com polarização catódica no eletródo de trabalho. Neste procedimento usou-se um contra-eletródo de platina com área cerca de 10 vezes a área do eletródo de trabalho e no intervalo de potencial de -3 a +3 volts, seguido de lavagem com água bidestilada.

Os procedimentos convencionais para a obtenção do intervalo útil de potencial (intervalo de potencial sem processo faradaico) da solução base e dos voltamogramas da oxidação das espécies eletroativas (nas concentrações de 0,5mM) não revelaram nenhuma espécie de interferência com relação ao grau de pureza dos constituintes e efeitos de reciclagem. Estes procedimentos foram obtidos após desaeração (borbulhamento de N₂ no interior da solução) por 30min., sob agitação magnética, e os voltamogramas registrados em condições de repouso, sempre antecedidos de agitação, mantendo o fluxo de nitrogênio na superfície da solução.

A obtenção dos parâmetros voltamétricos e os critérios de reversibilidade (critérios de *Nicholson-Shain*) foram obtidos conforme a literatura clássica^{10,11}. A compensação de queda ôhmica de potencial (*iRu*) foi efetuada por dispositivo de feedback-positivo integrante do potenciostato.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 reúne os resultados obtidos para o potencial formal de oxidação e para os coeficientes de difusão dos derivados mercurados e estanilados do ferroceno. A Tabela 2 apresenta os dados que permitiram concluir que os sistemas se oxidaram reversivelmente de acordo com os critérios de Nicholson-Shain mencionados acima, aplicados onde possível, isto é, para *ip,c/ip,a* e *ip,a/v^{1/2}*.

Tabela 1. Valores de potenciais formais de oxidação (*E*^o) e coeficientes de difusão (*D*) para o ferroceno e seus derivados mercurados e estanilados.*

COMPOSTO	<i>E</i> ^o (V) vs Ag/0,1 M/PTBA	<i>D</i> x 10 ⁶ (cm ² s ⁻¹)
CpFeCp	0,642	9,9
CpFeCpHgCl	0,582	4,5
CpFeCp(HgCl) ₂	0,577	3,0
ClHgCpFeCpHgCl	0,547	3,5
CpFeCpSnMe ₂ Cl	0,772	5,0
CpFeCpSnPh ₂ Cl	0,782	4,3
CpFeCpSnPh ₃	0,787	2,7

* Concentração das espécies: 0,5mM. T=25°C. Os dados acima correspondem à média para várias velocidades de varredura de potencial no intervalo de 10 a 500mV.s⁻¹.

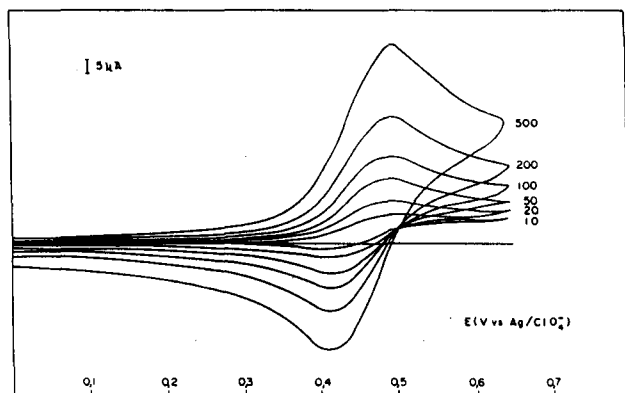
Tabela 2. Parâmetros eletroquímicos e critérios de reversibilidade na oxidação do ferroceno e seus derivados mercurados e estanilados.(DMF/0,1M PTBA; T=25°C; Ag/CIO₄ 0,1M e 0,5 mM da espécie eletroativa).

COMPOSTO	v(mV.s ⁻¹)	Δ <i>E</i> _p (mV)	(<i>ip,c/ip,a</i>)	(<i>ip,a/v^{1/2}</i>)
FeCp ₂	10	60	0,90	43,2
	20	65	1,01	42,4
	50	65	1,02	42,9
	100	60	1,01	41,9
	200	60	1,01	43,1
FeCp ₂ HgCl	500	65	0,98	42,5
	10	65	0,98	28,7
	20	65	0,99	28,4
	50	65	1,07	28,6
	100	65	0,97	28,5
FeCp ₂ (HgCl) ₂	200	65	1,01	28,1
	500	65	0,99	28,8
	10	60	0,96	23,5
	20	65	0,98	23,7
	50	65	1,01	23,1
Fe(CpHgCl) ₂	100	65	1,01	23,4
	200	65	1,02	23,3
	500	65	1,01	23,6
	10	65	0,99	25,7
	20	65	0,98	25,3
FeCp ₂ SnMe ₂ Cl	50	60	1,01	25,4
	100	60	1,02	25,3
	200	60	0,99	25,6
	500	65	1,09	25,5
	10	60	0,91	29,9
FeCp ₂ SnPh ₂ Cl	20	60	0,99	30,2
	50	60	0,98	31,2
	100	65	1,00	30,7
	200	65	0,99	29,7
	500	65	0,98	30,1
FeCp ₂ SnPh ₃	10	60	0,98	23,4
	20	65	0,99	23,9
	50	65	0,97	23,4
	100	65	1,07	23,7
	200	65	1,07	23,8
FeCp ₂ SnPh ₃	500	65	1,05	23,5
	10	65	0,95	22,3
	20	65	0,97	22,1
	50	65	1,01	22,5
	100	65	0,92	22,1
FeCp ₂ SnPh ₃	200	65	0,99	21,9
	500	65	1,01	22,2

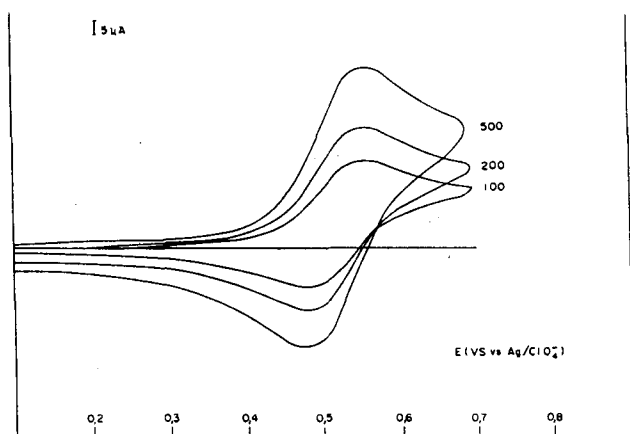
A Figura 1 mostra os voltamogramas de três compostos típicos.

A literatura registra que os resultados de polarografia para sistemas de derivados substituídos do ferroceno indicam que a oxidação do ferro no ferroceno é dificultada quando grupos retiradores de elétrons estão ligados ao anel ciclopentadienila (Cp). De modo contrário, esta oxidação é facilitada ao se introduzir grupos doadores de elétrons nesses anéis¹⁸. De qualquer forma, pouco se discute este comportamento em função das ligações químicas presentes.

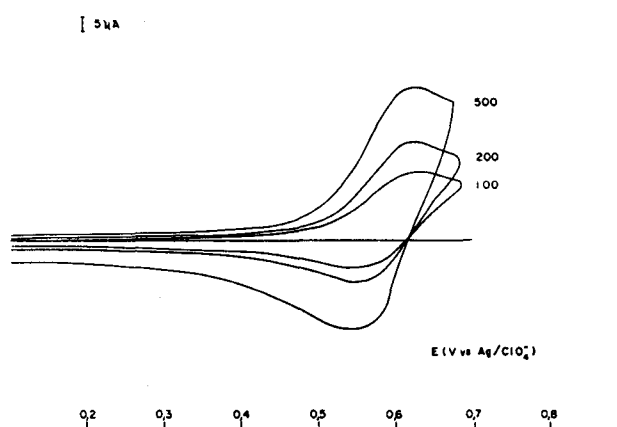
Neste trabalho foram observadas duas tendências distintas ao analisarmos os resultados obtidos para o potencial formal de oxidação dos compostos em estudo. Quando se tem grupos mercurados ligados ao ferroceno a oxidação ocorre em potencial menor que aquele verificado para o ferroceno. O contrário acontece, ou seja, a oxidação do ferro ocorre em potencial maior que o do ferroceno quando se tem grupos estanilados ligados a um dos anéis ciclopentadienila.



a



b



c

Figura 1. Voltamogramas cíclicos sobre Pt/DMF/0,1M PTBA para o ferroceno e dois de seus derivados, na concentração de 0,5mM. O números à direita das curvas representam as velocidades de varredura de potencial em mV/s; a) CpFeCp; b) CpFeCpHgCl; c) CpFeCpSnPh₂Cl

No ferroceno o ferro recebe densidade eletrônica dos anéis ciclopentadienila via ligação σ e retorna, via ligação π , para os orbitais π antiligantes dos carbonos dos grupos ciclopentadienila com a densidade eletrônica residual.

Devido ao fato de o mercúrio ser um excelente retrodoador π , quando grupos mercurados são introduzidos num anel Cp verifica-se uma competição de retrodoação entre o ferro e o mercúrio:



Esta competição diminuirá parcialmente o fluxo de elétrons via ligação π do ferro para o anel Cp, o que terá como consequência uma maior concentração de carga negativa no ferro dos compostos mercurados que no ferro do ferroceno livre. Esta maior concentração de carga facilitará a oxidação do ferro nos compostos mercurados como realmente se verifica experimentalmente.

O inverso acontece ao se introduzir grupos estanilados no ferroceno.

Como se sabe, sendo o estanho um metal representativo, ele não forma ligações π por retrodoação, verificando-se apenas ligações σ onde o efeito indutivo tem grande relevância.

Ao se introduzir um grupo estanilado no ferroceno aquela competição de retrodoação não será mais verificada.

Agora o grupo estanilado retirará densidade eletrônica por indução dos anéis ciclopentadienila. Isto aumentará o fluxo de carga negativa do ferro para os orbitais π antiligantes do carbono, diminuindo parcialmente a densidade eletrônica no ferro. Este efeito dificultará a sua oxidação, como verificado experimentalmente.

Em relação ao coeficiente de difusão verificou-se que ao se introduzir grupos substituintes no ferroceno, sua mobilidade fica bastante diminuída, uma vez que ocorre um aumento no tamanho das espécies, como mostra a Tabela 1. Estes resultados foram obtidos aplicando-se a equação de *Randles-Sevcik*¹¹, e estão em concordância com o comportamento esperado pela equação de *Stokes-Einstein*¹⁰:

$$D_r = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi\eta} \frac{1}{r_0}$$

onde R, T e N correspondem à constante dos gases ideais, à temperatura absoluta e ao número de Avogadro, respectiva-

mente, e η e r_0 correspondem à viscosidade do meio e ao raio da espécie eletroativa.

A equação de STOKES-EINSTEIN é válida para a obtenção de coeficientes de difusão de partículas coloidais, moleculares e iônicas. Desde que todos os outros parâmetros sejam constantes, o coeficiente de difusão será inversamente proporcional ao raio da espécie eletroativa, como se evidencia nas duas séries de compostos estudados aqui.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo auxílio financeiro e pela bolsa a J.C.F..

REFERÊNCIAS

1. Cassoux, P.; Dartiguepeyron, R.; Fabre, P. L.; de Montauzon, D.; *Electrochim. Acta*, (1985), **30**, 1485.
2. Chen, J.W.; Georges, J.; *J. Electroanal. Chem.*, (1986), **210**, 205.
3. Thormann, W.; Bond, A.M.; *J. Electroanal. Chem.*, (1987), **218**, 187.
4. Peña, M.J.; Fleischmann, M.; Garrard, N.; *J. Electroanal. Chem.*, (1987), **220**, 31.
5. Zara, A.J.; Machado, S.S.; Bulhões, L.O.S.; Benedetti, A.V.; Rabockai, T.; *J. Electroanal. Chem.*, (1987), **221**, 165.
6. Oldham, K. B.; *J. Electroanal. Chem.*, (1988), **250**, 1.
7. Gagné, R.R.; Koval, C.A.; Lisensky, G.C.; *Inorg. Chem.*, (1980), **19**, 2854.
8. Beer, P.D.; Kocian, O.; Mortimer, R.J.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1990), 3283.
9. Chiericato Jr, G.; Rodrigues, S.; Silva, L.A.; *Electrochim. Acta*, (1991), **36**, 2113.
10. Fry, A.J.; "*Synthetic Organic Electrochemistry*", Harper & Row, N. York, 1972.
11. Bard, A. J.; Faulkner, L. R.; "*Electrochemical Methods-Fundamentals and Applications*", Wiley, N.York, 1980.
12. Fischer, R. B. and Peters, D.G.; "Análisis Químico Cuantitativo", 3ª Ed., Centro Regional de Ayuda Técnica, Buenos Aires, 1970.
13. Rausch, M.D.; Klemann, L.P.; Siegel, A.; Kovar, R.F.; Gund, T.H.; *Synthesis in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, (1973), **3**, 193.
14. Boev, V. I.; *J. Gen. Chem. USSR*, (1985), **55**, 885.
15. Kabouche, Z.; *J. Organometal. Chem.*, (1989), **375**, 191.
16. Fernandes, J.C.; "Mecanismo e Cinética da Eletrohidrogenação de Hidrocarbonetos Aromáticos Polinucleares na Presença de Fenol como Doador de Prótons", Tese de Doutorado, Instituto de Física e Química de São Carlos/USP, 1989, p.35.
17. Kolthoff, I.M. and Coetzee, J.F.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1957), **79**, 870.
18. Dong, T. Y.; Hwang, M. Y.; Wen, Y.S.; *J. Organometal. Chem.*, (1990), **391**, 377.