

EQUILÍBRIOS EM MEIO ACETÔNICO. SISTEMA CLORETO DE COBALTO (II) - BENZILDIFENILFOSFINÓXIDO

EQUILIBRIA IN ACETONE MEDIUM. THE COBALT (II) CHLORIDE - BENZYLIDIPHENYLPHOSPHINE OXIDE SYSTEM

M. Molina*, C. Melios, A.C. Massabni e H. Yamanaka
Departamento de Química Analítica — Instituto de Química
— UNESP C.P. 174 — 14.800 Arraquare, S.P., Brasil.

RESUMO

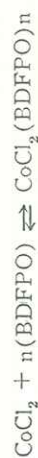
Os equilíbrios, em acetona anidra, a $25,00 \pm 0,02^\circ\text{C}$, representados genericamente pela equação:



em que BDFPO = Benzildifenisfosfinóxido, foram estudados por via espectrofotométrica. Encontrou-se que esse sistema encerra pelo menos quatro espécies complexas, cujas constantes acumulativas de estabilidade são: $\beta_1 = 1,18 \cdot 10^4 \text{M}^{-1}$, $\beta_2 = 2,04 \cdot 10^7 \text{M}^{-2}$, $\beta_3 = 1,87 \cdot 10^8 \text{M}^{-3}$ e $\beta_4 = 3,14 \cdot 10^{12} \text{M}^{-4}$. A compatibilidade entre essas constantes e os dados experimentais revelou-se excelente. Os resultados obtidos são comparados com os correspondentes ao sistema CoCl_2 -trifenilfosfinóxido, previamente estudado, e com os dados preliminares referentes aos sistemas binários constituídos pelo sal citado com o dibenzilfenilfosfinóxido e com o tribenzilfosfinóxido, no mesmo solvente e à mesma temperatura.

ABSTRACT

The equilibria in anhydrous acetone, at $25.00 \pm 0.02^\circ\text{C}$, represented generically by the equation:



in which BDFPO = Benzylidiphenylphosphine Oxide, have been followed

spectrophotometrically. It was found that this system comprises at least four complex species whose overall stability constants are: $\beta_1 = 1.18 \cdot 10^4 M^{-1}$, $\beta_2 = 2.04 \cdot 10^7 M^{-2}$, $\beta_3 = 1.87 \cdot 10^8 M^{-3}$ and $\beta_4 = 3.14 \cdot 10^{12} M^{-4}$. An excellent compatibility between these constants and the corresponding experimental data was achieved. The presently obtained results are compared with those secured for the $CoCl_2$ -triphenylphosphine oxide system (previously investigated) as well as with preliminary data associated with the $CoCl_2$ -dibenzylphenylphosphine oxide and $CoCl_2$ -tribenzylphosphine oxide systems, obtained for the mentioned solvent and temperature.

INTRODUÇÃO

A grande importância de que se revestem os estudos referentes às reações químicas que se processam em meios não-aquosos tem sido ressaltada por diversos autores⁽¹⁻⁴⁾. Uma revisão sobre equilíbrios em meios não-aquosos de que participam complexos foi apresentada em 1968⁽⁵⁾. Um exame dessa revisão e de artigos mais recentes revela que a maior parte dos trabalhos conduziu apenas a resultados qualitativos; poucos são os sistemas para os quais determinaram-se constantes de formação confiáveis. Mesmo nesses casos encontraram-se resultados não raro surpreendentes, para os quais não foram oferecidas explicações satisfatórias⁽⁶⁾. Diversas teorias visando um maior esclarecimento quanto às interações entre sais, ligantes e solventes têm sido recentemente apresentadas⁽⁶⁻⁸⁾.

Complexos sólidos envolvendo sais de cobalto (II) e fosfinóxidos foram objeto de extensos estudos^(9,10); muito pouco se conhece, entretanto, sobre o comportamento desses complexos em solução⁽¹¹⁾. Em 1969, Sheka e col.⁽¹²⁾ estudaram os sistemas binários do Cloreto de Cobalto (II) com trifenilfosfinóxido e butildifilfosfinóxido, em soluções anidras de acetona e tetrahydrofurano. Os resultados publicados por esses autores para o sistema Cloreto de Cobalto(II)-trifenilfosfinóxido, em meio acetônico, foram contestados por Molina e col.⁽¹³⁾ tanto no que se refere à composição do sistema como aos valores das constantes de estabilidade das espécies complexas encontradas. Dando prosseguimento a investigações anteriores⁽¹³⁾, relatam-se, no presente trabalho, os resultados obtidos para o sistema Cloreto de Cobalto(II) - benzildifilfosfinóxido, em acetona anidra, a 25,00°C.

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- A — absorvância medida
 b — Caminho óptico (cm)
 β_n — Constante acumulativa de estabilidade ou de formação da espécie $CoCl_2L_n(M^{-1})$.
 BDFPO — benzildifilfosfinóxido
 C_L — concentração total de ligante
 C_M — concentração total de $CoCl_2$
 DBFPO — dibenzildifilfosfinóxido
 ϵ — absorvidade molar média = $A/b \cdot C_M (M^{-1} \cdot cm^{-1})$
 ϵ_0 — absorvidade molar do $CoCl_2$
 F_n — Funções de Fronaeus⁽¹⁴⁾
 K_n — Constante sucessiva de estabilidade ou de formação da espécie $CoCl_2L_n(M^{-1})$
 L — ligante
 [L] — Concentração de ligante livre
 M — Concentração molar
 n — número de ligantes no complexo mononuclear $CoCl_2L_n$
 z — número médio de ligantes associados ao $CoCl_2$
 TBPO — tribenzildifilfosfinóxido
 TFPO — trifenilfosfinóxido
- PARTE EXPERIMENTAL

A acetona foi purificada e seca conforme descrito por Jervis e col.⁽¹⁵⁾. O BDFPO foi sintetizado através do método descrito por Mann e col.⁽¹⁶⁾, recristalizado de benzeno e, em seguida, duplamente recristalizado de acetona. O produto final apresentou ponto de fusão 195-196°C, concordante com dados da literatura^(9,17). A preparação de soluções de con-

de cobalto age como grupo central e que os equilíbrios envolvidos nesse sistema podem ser representados por:



Assim sendo, as constantes acumulativas de estabilidade estariam definidas por:

$$\beta_n = \frac{[\text{CoCl}_2 \cdot n(\text{BDFPO})]_n}{[\text{CoCl}_2] [\text{BDFPO}]^n} \quad (2)$$

Verificou-se, ainda, que as absorvâncias de soluções contendo sal metálico e o ligante, em diversas proporções, permaneceram constantes por, no mínimo, 24 horas e que os equilíbrios genericamente representados por (1) estabelecem-se rapidamente. Os espectros de absorção das referidas soluções no intervalo espectral 550-800 nm revelaram também a ocorrência de complexação, indicando a viabilidade do estudo desse sistema por via espectrofotométrica. O exame dos referidos espectros evidenciou ser mais apropriado para a investigação do sistema o intervalo 635-675nm. As medidas espectrofotométricas foram realizadas a 655nm. As curvas ϵ vs. C_L foram obtidas fixando-se três valores de C_M (0,700, 1,35 e 2,00 mM) com C_L variando no intervalo 0—13,2 mM. Nessas condições, obtiveram-se valores de ϵ no intervalo 237 (correspondente ao valor de ϵ_0) — 436 $M^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Na tabela I encontram-se os valores de ϵ interpolados das referidas curvas, os correspondentes valores de z e $[\text{L}]$, assim como a função F_0 de Fronaeus, obtida por integração gráfica da curva $z/[\text{L}]$ vs. $[\text{L}]$, conforme recomendado por Ahrlund⁽²¹⁾. Constatou-se que a função $F_3([\text{L}])$ é linear, apresentando coeficiente angular positivo. Essa ocorrência evidencia a presença de quatro espécies complexas em solução, no intervalo experimental estudado.

A excelente concordância entre os valores experimentais e calculados de z (Tabela I) demonstra a compatibilidade entre as constantes de estabilidade (Tabela II) e os dados experimentais. Essa concordância sugere, também, a ausência de espécies polinucleares no sistema em estudo, para os limites experimentais fixados.

O exame das constantes de estabilidade contidas na Tabela II mostra pelo menos dois resultados dignos de nota:

centração conhecida dessa substância foi feita por pesagem direta do produto anidro, dissolução e conveniente diluição. Soluções acetônicas anidras de cloreto de cobalto (II) foram preparadas e padronizadas conforme anteriormente descrito⁽¹⁸⁾. As demais substâncias, todas de pureza analítica, foram empregadas sem ulteriores purificações.

Material volumétrico 'Classe A' foi usado em todas as experiências. As medidas de absorvância foram executadas com o auxílio de um espectrofotômetro "Varian", mod. 635M (Cubas de quartzo, $b = 1,00$ cm), munido de dispositivo para termostatização, das cubas, conectado a um banho de circulação "Forma Scientific", mod. 2095, que permite o controle de temperatura dentro de $\pm 0,02^\circ\text{C}$. A aferição das escalas fotométricas do aparelho foi realizada conforme anteriormente descrito⁽¹⁹⁾. As medidas de condutância foram obtidas empregando-se aparelho "Metrohm", mod. E527, munido de cela de constante $0,78 \text{ cm}^{-1}$. Medidas de volume foram feitas com bureta de pistão "Metrohm", mod. E274, empregando-se cilindro de 5,000 ml, previamente aferido. Todas as medidas que figuram no presente trabalho foram efetuadas, salvo menção explícita, em meio acetônico, a $25,00 \pm 0,02^\circ\text{C}$, em ambiente a $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Computações foram desenvolvidas através da utilização de uma calculadora eletrônica "Hewlett-Packard", mod. 9810A, mediante a aplicação de programas adequados. Espectros vibracionais de complexos sólidos e de ligantes (região espectral $4.000\text{-}250 \text{ cm}^{-1}$) foram obtidos com o auxílio de aparelho "Perkin-Elmer" mod. 457, utilizando-se, conforme a conveniência, pastilhas de brometo de potássio ou emulsões das substâncias em nujol, colocadas entre placas de brometo de potássio ou de iodeto de cério.

As constantes de estabilidade foram determinadas combinando-se o método espectrofotométrico das soluções correspondentes⁽¹⁹⁻²⁰⁾ (que permite a obtenção dos pares de valores z e $[\text{L}]$) com a técnica de computação proposta por Fronaeus⁽²⁴⁾.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Medidas de condutância de soluções acetônicas de cloreto de cobalto (II) e de soluções de misturas cloreto de cobalto (II) — BDFPO, em diversas proporções, revelaram que o sal

TABELA I

Sistema CoCl_2 — BDFPO, em Acetona Anidra — Variáveis de Concentração e Função de Fronaeus.
 $t = 25,00 \pm 0,02^\circ\text{C}$

ϵ^*	[L], mM	z	F_0	Z_{calc}^{**}
310	0,143	0,815	3,107	0,814
315	0,163	0,869	3,469	0,870
320	0,186	0,931	3,903	0,923
325	0,213	0,992	4,451	0,988
330	0,257	1,069	5,404	1,073
335	0,300	1,138	6,407	1,144
340	0,343	1,200	7,496	1,206
345	0,394	1,269	8,890	1,271
348	0,407	1,292	9,267	1,287
352	0,466	1,345	11,07	1,353
355	0,515	1,400	12,70	1,402
358	0,563	1,446	14,42	1,448
360	0,596	1,477	15,67	1,478
363	0,653	1,528	17,98	1,528
366	0,713	1,580	20,61	1,578
368	0,758	1,617	22,73	1,614
370	0,812	1,654	25,44	1,657
372	0,860	1,694	28,00	1,694
375	0,939	1,754	32,58	1,754
377	1,02	1,803	37,89	1,816

* — Valores interpolados

** — Valores calculados empregando-se os β_n contidos na Tabela II.

a) O valor muito baixo de K_3 quando comparado aos das demais constantes; b) O elevado valor de K_n , que supera, inclusive, o de K_1 . Essa mesma tendência é observada para o sistema Cloreto de Cobalto (II) — DBFPO, cujos dados preliminares foram comunicados⁽²²⁾. Para esses dois sistemas, assim como para aquele envolvendo Cloreto de Cobalto (II) e TFPO⁽¹³⁾, as respectivas relações entre K_n e $(n-1)$ não são lineares; essa constatação sugere a possibilidade de estarem operantes — durante a formação sucessiva dos complexos — um ou mais dos seguintes efeitos: a) mudança de estereoquímica e/ou do estado eletrônico fundamental do grupo central; b) ocorrência de ligações π dativas⁽²³⁻²⁴⁾.

TABELA II

Sistema CoCl_2 — BDFPO — Constantes de Estabilidade Acumulativas e Sucessivas
 $t = 25,00 \pm 0,02^\circ\text{C}$.

	n			
	0	1	2	3
β_n	1,00	$1,18 \cdot 10^4$	$2,04 \cdot 10^7$	$1,87 \cdot 10^8$
$\log \beta_n$	0	4,07	7,31	8,27
K_n	1,00	$1,18 \cdot 10^4$	$1,73 \cdot 10^8$	9,2
$\log K_n$	0	4,07	3,24	0,96

O sistema Cloreto de Cobalto (II) — TBPO foi também investigado, nas mesmas condições experimentais acima citadas, quanto a solvente e temperatura. Os equilíbrios que se estabelecem nesse sistema são do tipo representado na equação (1), à semelhança do que ocorre para os três sistemas já mencionados. Os dados preliminares obtidos permitiram uma avaliação da ordem de grandeza das constantes de estabilidade para duas das espécies complexas existentes

$$(\log \beta_1 = 4,5-5,1, \log \beta_2 = 7,4-8,1; \log K_2 = 2,9-3,0).$$

Os resultados disponíveis até o momento para os sistemas binários em apreço, quando considerados em conjunto, parecem indicar que, em meio acetônico e em relação ao cloreto de cobalto (II), a seguinte ordem de basicidade é obedecida:



Os espectros vibracionais dos complexos sólidos de fórmula geral CoCl_2L_2 (L = TFPO, BDFPO, DBFPO e TBPO) foram obtidos visando-se alcançar evidências suplementares relativamente à ordem de basicidade dos ligantes. A análise dos dados referentes às prováveis frequências atribuídas às ligações Co-O, Co-Cl e P-O não permitiram chegar a conclusões satisfatórias no que se refere ao objetivo pretendido. Experiências complementares acham-se em desenvolvimento, tendo por objetivo principal o esclarecimento definitivo da influência dos substituintes ligados ao fósforo no valor das constantes de formação das espécies complexas encontradas em solução acetônica.

BIBLIOGRAFIA

- 1) H.H. Sisler, "Chemistry in Non-Aqueous Solvents", Reinhold, New York, 1961.
- 2) M.T. Beck, "Chemistry of complex Equilibria", Van Nostrand-Reinhold, London, 1970, p. 269.
- 3) M.T. Beck, "The Stability of Complexes in Solution", MTP Int. Rev. Sci., (Inorg. Chem., ser. 1), vol 9, 1972, pp. 1-36.
- 4) T.C. Waddington, "Non-Aqueous Solvents. Studies in Modern Chemistry", Crane, Russak Co., New York, 1975.
- 5) V. Gutmann, "Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions", Springer, Vienna, 1968.
- 6) V. Gutmann, Coord. Chem. Rev., 18, 225 (1976).
- 7) V. Gutmann, Electrochim. Acta, 21, 661 (1976).
- 8) K. Sawada e M. Tanaka, J. Inorg. Nucl. Chem., 39, 339 (1977).
- 9) A.C. Massabni, "Complexos de Fosfinóxidos com Cobalto (II)", tese, FFCLA, 1973.
- 10) C.R. Leite, N. Barelli e A.C. Massabni, J. Appl. Cryst., 9, 52 (1976).
- 11) J.C. Pierrard, J. Rimbault e R.P. Hugel, J. Inorg. Nucl. Chem., 39, 1625 (1977).
- 12) Z.A. Sheka, M.A. Ablova, E.J. Sinyavskaya e K.B. Yatsimirskii, Russ. J. Inorg. Chem., 14, 1625 (1969).
- 13) M. Molina, C.V. Melios, A.C. Massabni e T. Takaki, Ciência e Cultura, 26(7) (supl.), 128 (1974); J. Coord. Chem., 7, 133 (1978).
- 14) S. Fronaeus, Dissertation, Lund (1948); Acta chem. Scand., 4, 74 (1950); 5, 139 (1951).
- 15) R.E. Jervis e K. Neelankantan, J. Inorg. Nucl. Chem., 37, 531 (1975).
- 16) F.G. Mann, I.T. Miller e F.H.C. Stewart, J. Chem. Soc., 2832 (1954).
- 17) S. Trippett, J. Chem. Soc., 2813 (1961)
- 18) M. Molina, C.V. Melios e H. Yamanaka, Eclética Química, 2, 113 (1977).
- 19) M. Molina, C.V. Melios e S.T. Viani, Eclética Química, 1, 129 (1976).

- 20) F.J.C. Rossotti e H. Rossotti, "The Determination of Stability Constants", Mc Graw Hill, New York, 1961, p. 281.
- 21) S. Ahrland, Acta Chem. Scand., 3, 783 (1949).
- 22) H. Yamanaka, C.V. Melios, M. Molina e A.C. Massabni, Resumos do 4.º Colóquio de Incentivo à Pesquisa, S.J. do Rio Preto, 1977, p. 33.
- 23) F.J.C. Rossotti, in "Modern Coordination Chemistry", J. Lewis e R.G. Wilkins (Eds.), Interscience, New York, 1960, pp. 34-39.
- 24) D.R. Crow e J.V. Westwood, J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 179 (1968).