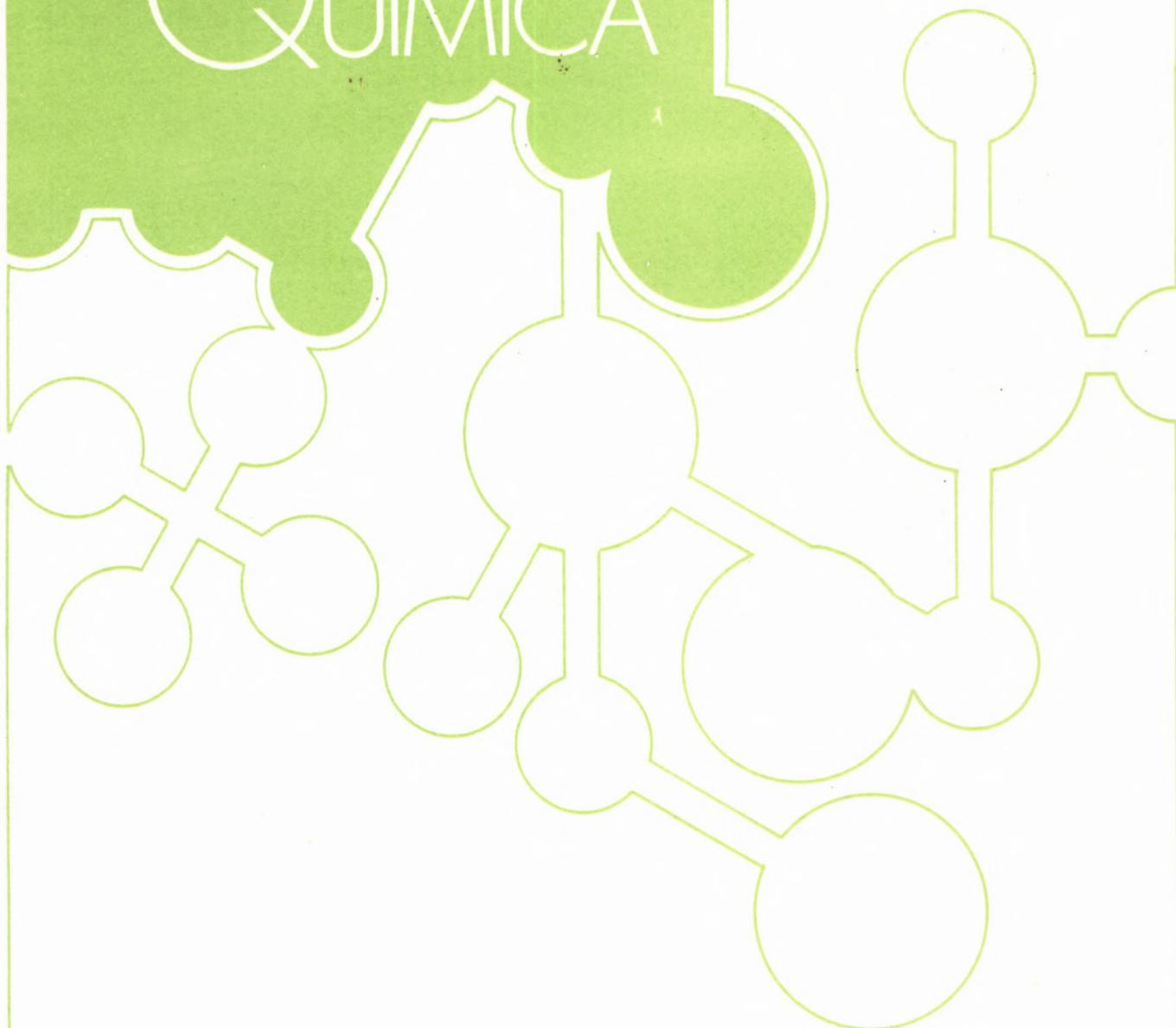


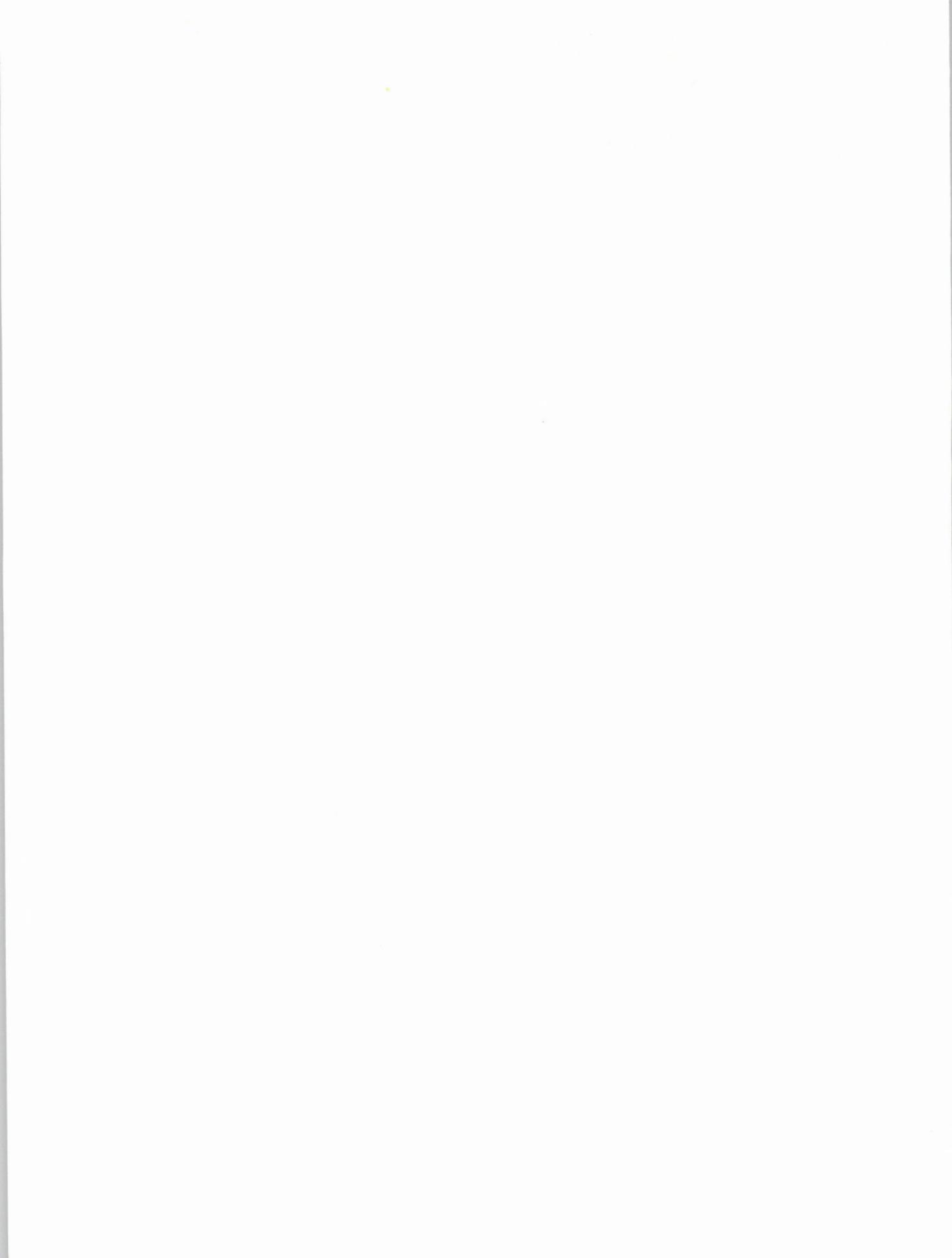
REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA



RPTQAT 20(2) 65-114 (1978)

ISSN 0035 - 0419





REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA

Propriedade e edição da
SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA
em continuação da
REVISTA DE QUÍMICA PURA E APLICADA
fundada em 1905 por
Ferreira da Silva
Subsidiada pelo
INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGAÇÃO CIENTÍFICA

Director A. HERCULANO DE CARVALHO

Editor C. M. PULIDO

Editores adjuntos LUÍS FILIPE VILAS-BOAS
MAGDA ROMERO

Secretária de redacção MARIA LUSA BARREIRA

Comissão redactorial LUÍS ALCÁCER
ALBERTO AMARAL
J. M. PEIXOTO CABRAL
JOÃO OLIVEIRA CABRAL
JORGE C. G. CALADO
R. A. GUEDES DE CARVALHO
FERNANDA MADALENA A. COSTA
A. ROMÃO DIAS
JOSÉ TEIXEIRA DIAS
SEBASTIÃO J. FORMOSINHO
BERNARDO HEROLD
JOSÉ SIMÕES REDINHA
JOAQUIM J. B. ROMERO
MANUEL ALVES DA SILVA
J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA
M. A. V. RIBEIRO DA SILVA
CÉSAR A. N. VIANA
ANTÓNIO V. XAVIER

Os artigos publicados são de exclusiva responsabilidade dos seus autores

Redacção e administração

Instituto Superior Técnico – Lisboa-1

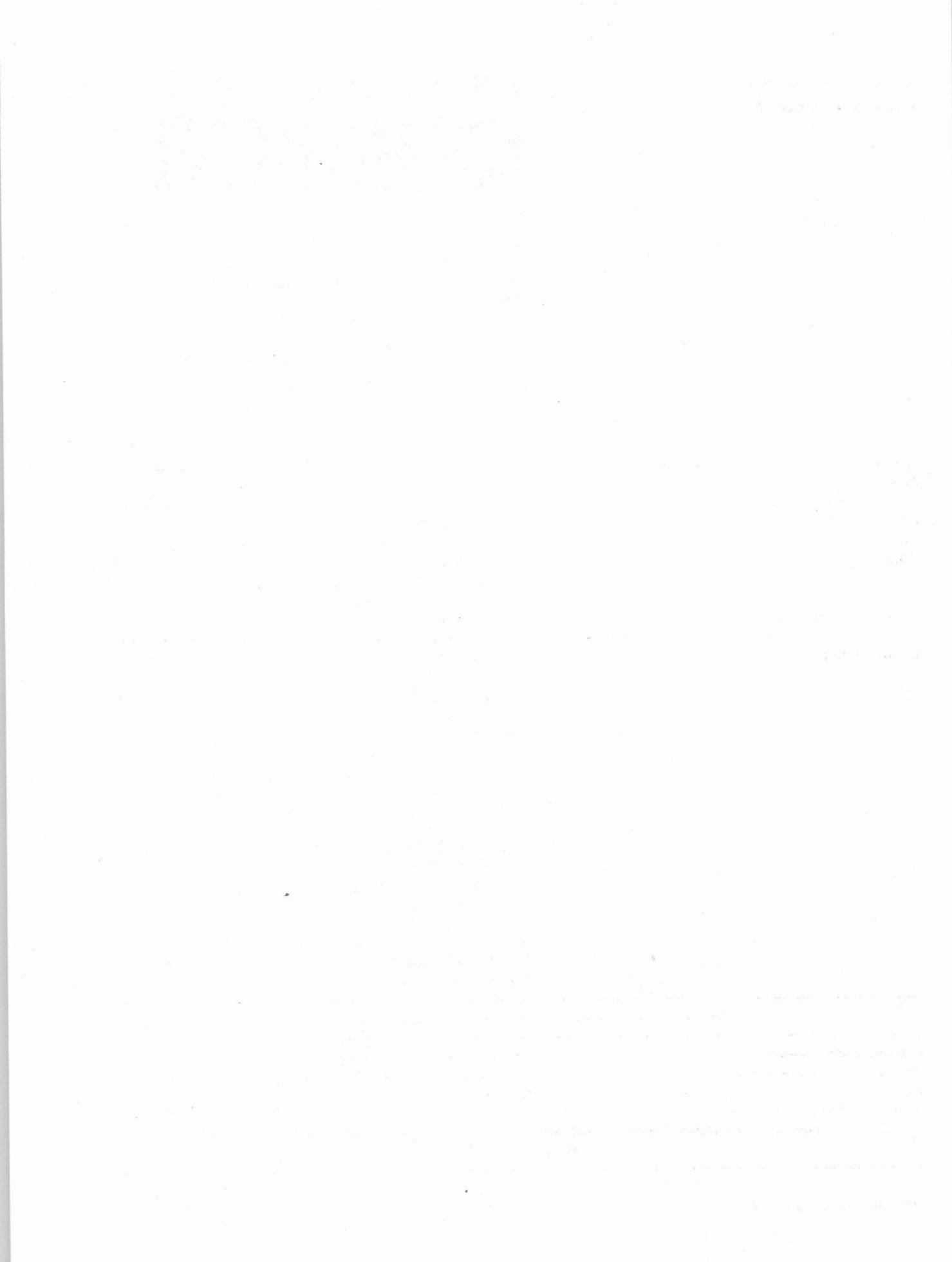
Gravuras, composição e impressão

Reprografia e Publicações – Universidade do Minho

Capa

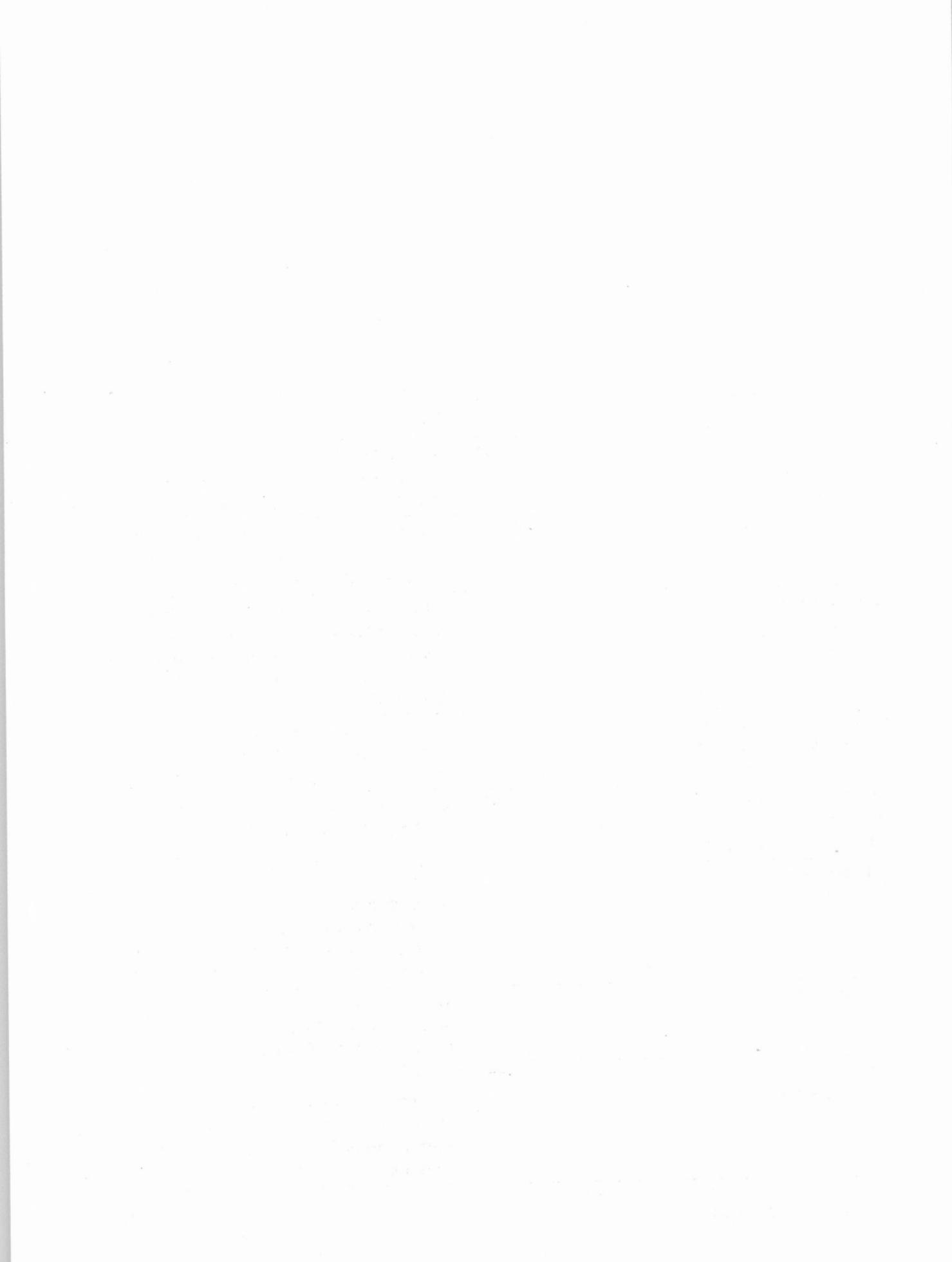
Luís Filipe de Abreu

Publicação trimestral. Número avulso: 150\$00. Assinatura (quatro números): Portugal, Brasil e Espanha: 500\$00
outros países: U.S. \$18.00



índice

A. CRAVADOR D. LINCHAMPS J. PECHER	65	ACIDITE RELATIVE DES GROUPES METHYLE DE LA 2,4,6-COLLIDINE DANS LE SYSTEME PHENYLITHIUM-SOLVANTS ETHERES
JOSÉ L. F. DA C. LIMA A. A. S. C. MACHADO	70	CONSTRUÇÃO E AVALIAÇÃO DE UM ELÉCTRODO SELECTIVO DE PERIODATO COM O PERMUTADOR EM MEMBRANA DE PVC
M. J. CALHORDA A. R. DIAS	77	STUDIES ON THE REACTIVITY OF THE BIS-(η -CYCLOPENTADIENYL) MOLYBDENUM (OR TUNGSTEN) SYSTEM. SOME NEW COMPLEXES WITH NITROGEN AND NITROGEN AND OXYGEN DONOR ATOM LIGANDS
SEBASTIÃO J. FORMOSINHO LUIŠ M. MARTINHO DO ROSÁRIO	88	DETERMINAÇÃO DE CONCENTRAÇÕES MICELARES CRÍTICAS POR SUPRESSÃO DA LUMINESCÊNCIA DO IÃO URANILO EXCITADO
BRANCA EDMÉE MARQUES M. REGINA SALES GRADE FERNANDO RAMOA RIBEIRO	96	DISTRIBUIÇÃO DE IÕES Ca^{2+} E Sr^{2+} EM SISTEMAS HETEROGÉNEOS SÓLIDO-LÍQUIDO
A. R. DIAS C. J. R. C. ROMÃO	106	<i>NOTA</i> NUCLEOPHILIC ATTACK ON BIS-(η^5 -CYCLOPENTADIENYL) METAL COMPLEXES PART I: EVIDENCE FOR A RING TO METAL H^- MIGRATION IN Mo (IV) AND W (IV)
M. J. CALHORDA A. R. DIAS	109	<i>NOTA</i> ACID IONIZATION CONSTANTS OF COORDINATED LIGANDS
A. R. DIAS C. J. R. C. ROMÃO	112	<i>NOTA</i> NUCLEOPHILIC ATTACK ON BIS-(η^5 -CYCLOPENTADIENYL) METAL COMPLEXES PART II: AMIDINE FORMATION FROM NITRILE COMPLEXES OF (IV)



A. CRAVADOR
D. LINCHAMPS
J. PECHER

Service de Chimie Organique
Université Libre de Bruxelles
Belgique

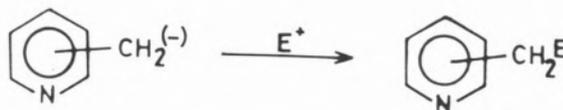


ACIDITE RELATIVE DES GROUPES METHYLE DE LA 2,4,6-COLLIDINE DANS LE SYSTEME PHENYLLITHIUM-SOLVANTS ETHERES

La position de la métallation de la 2,4,6-collidine est fonction des conditions expérimentales notamment de la nature de la base, du rapport molaire collidine-base et du solvant. Le phényllithium dans l'éther enlève spécifiquement un proton de $C_{(2)}-CH_3$ lorsque le rapport molaire collidine-phényllithium vaut 1.1. Lorsque ce rapport vaut 2:1, ou le solvant est le tétrahydrofurane, ou la base est un amidure, le proton est enlevé principalement ou complètement de $C_{(4)}-CH_3$.

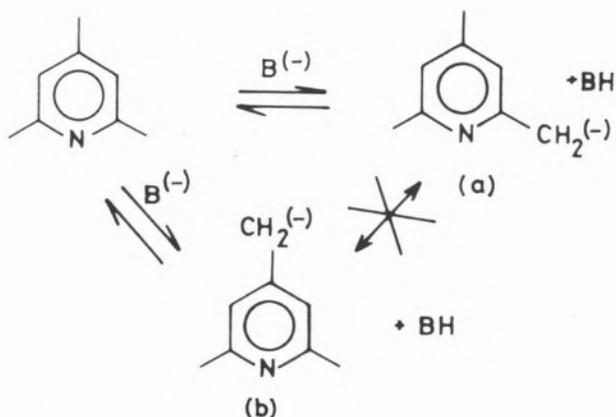
1 - INTRODUCTION

La méthode la plus utilisée dans la préparation de pyridines et de pyrazines substituées par des chaînes hydrocarbonées (substituées ou non) fait appel à la réaction du carbanion dérivé d'une méthylpyridine ou d'une méthylpyrazine avec un électrophile approprié.



Les amidures et les organolithiés (notamment le butyllithium et le phényllithium) sont les agents de métallation les plus employés pour former le carbanion souhaité. H. C. BROWN [1] et R. LEVINE [2] ont montré que même le carbanion (formé à partir d'un amidure) de la 3-picoline, qui est moins stabilisé que ceux de la 2- et 4-picoline, réagit avec des rendements acceptables pour donner des produits d'alkylation et d'acylation.

Lorsque la pyridine est polyméthylée on s'attend à priori à avoir une compétition entre les positions de métallation et par conséquent à un mélange de produits finaux. Ainsi l'abstraction d'un proton à la 2,4,6-collidine peut conduire à différents anions. Il est clair que les anions (a) et (b) ci-dessous sont isomères, peuvent participer à un équilibre acide-base, mais ne sont pas des formes limites mésomères.



Cependant E. M. KAYSER *et al.* [3] ont montré qu'il est possible de métaller la collidine de façon régiospécifique sur l'un ou l'autre des méthyle activés suivant la nature de la base employée. Les organolithiés arrachent un

proton du groupe méthyle en C₂, tandis que les amidures arrachent un proton du groupe méthyle en C₄.

L'organolithié formerait un complexe avec l'hétéro-atome de la collidine. Lorsque le rapport molaire vaut 1:1 l'effet de proximité dans le complexe formé justifierait l'abstraction préférentielle du proton de C₂-CH₃ et par conséquent la régiospécificité observée en produit final (Eq. 1).

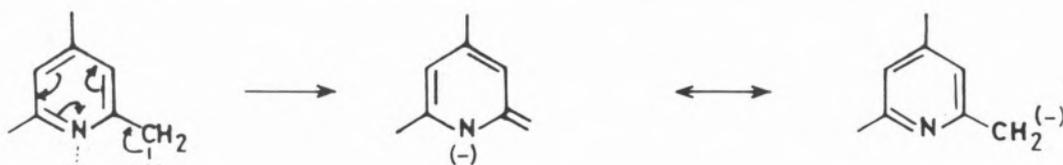
La régiospécificité de la métallation sur le méthyle en C₄ lorsque l'agent de métallation est autre qu'un organolithié ne peut trouver d'explication que dans l'acidité supérieure des protons de CH₃-C₄ par rapport à ceux de CH₃-C₂. Ceci paraît être le cas avec la 2-picoline et la 4-picoline dans les systèmes éthyloxyde-éthanol soit en présence soit en absence de diméthylformamide [4].

Nous avons vérifié si c'était aussi le cas dans les systèmes organolithié-solvants éthers et montré qu'il est possible d'inverser la régiosélectivité de la métallation par l'organolithié si on choisit un solvant approprié qui empêche la complexation de l'organolithié par le dérivé pyridinique. Le rendement en produit final se trouve

de ce fait amélioré par rapport à la méthode aux amidures qui donne des résultats le plus souvent médiocres (Tableau II).

La comparaison de l'Exp. n^o3 avec l'Exp. n^o2 et de l'Exp. n^o5 avec l'Exp. n^o8 (Tableau I) montre l'effet de solvant. Le passage de l'éther diéthylique au THF, les autres conditions expérimentales restant inchangées, provoque l'inversion de la régiosélectivité. Ceci peut s'expliquer par une compétition entre l'atome d'oxygène du tétrahydrofuranne et l'atome d'azote de la collidine dans la complexation de l'atome de lithium du phényllithium le premier l'emportant sur le second, formant ainsi un complexe basique stériquement encombré susceptible d'enlever seulement le proton le plus acide de la collidine soit celui du groupe méthyle en C₄.

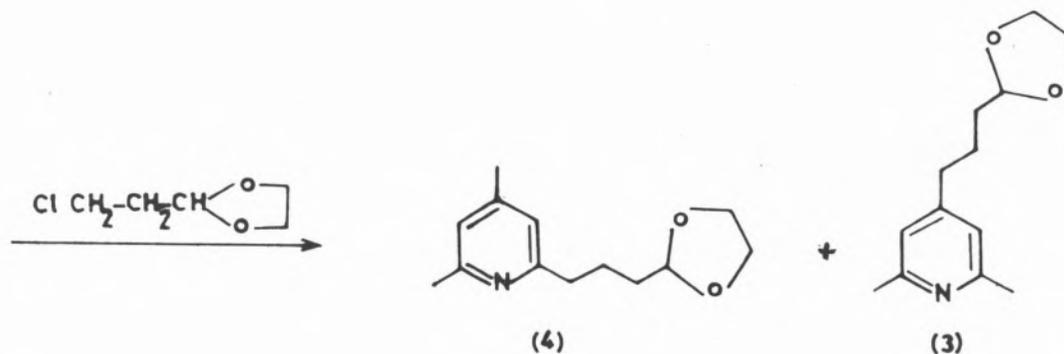
Le tétrahydrofuranne est donc un meilleur agent complexant du phényllithium que la collidine et celle-ci est plus efficace que l'éther diéthylique. Cette situation n'est pas étonnante car l'efficacité des bases de Lewis à complexer les organolithiés est contrôlée par des facteurs stériques plutôt que par la force de la base [5].



Eq. 1



Eq. 2



L'emploi d'agents complexants caractéristiques du cation Li^+ (ex. le 12-crown-4 [6]) doit donc permettre d'améliorer encore la régiosélectivité et les rendements des réactions sur le méthyle en C_4 de la 2,4,6-collidine (et de la 2,4-lutidine).

S'il est vrai que l'effet de proximité dans le complexe collidine-organolithié est responsable de la régiospécificité de la métallation en C_2-CH_3 , celle-ci devra être perdue si on permet à l'équilibre représenté dans l'équation (Eq. 2) de s'établir.

La formation de (3) et de (4) dans l'expérience n° 7 (Tableau I) réalisée en présence d'un excès de collidine est une manifestation de ce processus d'équilibre. Par ailleurs ce résultat suggère que l'acidité du groupe méthyle en C_4 est égale ou supérieure à celle du groupe méthyle en C_2 .

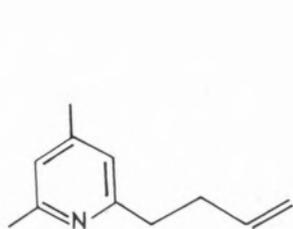
En conclusion nous avons mis en évidence l'acidité supérieure des protons du groupe méthyle en C_4 de la collidine dans les systèmes organolithié-solvants éthers en montrant qu'il est possible d'inverser la régiosélectivité de la métallation par un organolithié en contrariant la complexation de l'organolithié par la collidine, soit par le choix d'un solvant approprié, soit par l'emploi d'un excès de collidine.

L'emploi du tétrahydrofuranne comme solvant permet d'améliorer les rendements des réactions en CH_3-C_4 par rapport à la méthode aux amidures.

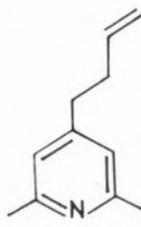
Tous les composés décrits sauf (1) sont nouveaux. Les structures attribuées sont en parfait accord avec les propriétés spectrographiques (UV, IR, NMR) et avec la fragmentation en spectrométrie de masse.

2 - CARACTERISATION PHYSIQUE

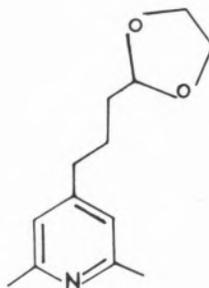
Les spectres ultra-violet ont été relevés sur un spectrophotomètre UNICAM SP 1800. Les spectres infra-rouge ont été relevés sur un spectrophotomètre PERKIN-ELMER 357. Les spectres de masse ont été relevés sur spectrographe PERKIN-ELMER HITACHI RMU 6D. Les spectres de résonance magnétique nucléaire du ^1H ont été relevés sur des spectromètres VARIAN A-60 et VARIAN T-60. Dans la description de ces spectres les signaux sont indiqués de la manière suivante: xs (singulet), xd ((doublet), xt (triplet), xm (multiplet) où x se réfère au nombre de protons indiqués par l'intégration.



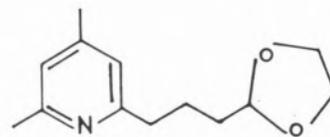
(1)



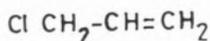
(2)



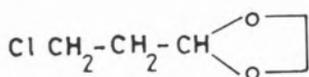
(3)



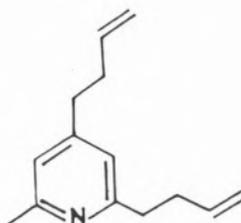
(4)



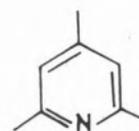
(6)



(5)



(7)



(8)

Tableau I
Alkylations la 2,4,6-collidine effectuées avec le phényllithium

Exp.	Collidine (quant. molaire relative)	PhLi (quant. molaire relative)	nature	RX (quant. molaire relative)	Solvant	Lithiation		Alkylation		Produit (rendement)
						Temp	Temps	Temp.	Temps	
1	1	1	(6)	1	éter	25°	4 h	0°	2 h	(1) (62%) (2) (61%) +
2	1	1	(6)	1	THF	0°	5 h	-5°	1,5 h	(1) (2%) (1) (2%)
3	1	1	(6)	1	éter	0°	5 h	-5°	1,5 h	(1) (62%)
4	2	2	(6)	1	éter	25°	4 h	0°	2 h	(1) (62%)
5	1	1	(5)	1	éter	25°	4 h	35°	4 h	(4) (51%)
6	2	2	(5)	1	éter	25°	4 h	35°	4 h	(4) (86%)
7	4	2	(5)	1	éter	25°	4 h	35°	4 h	(4)ca (42%) + (3)ca (42%)
8	1	1	(5)	1	THF	0°	5 h	-5°	2,5 h	(3) 46% +
								25°	9 h	(4) 14%

4-(but-3-ényl)-2,6-diméthylpyridine (2)

UV MeOH λ_{\max} 266 nm (log ϵ = 3.44)

IR film ν_{\max} 3080, 2920, 1640, 1610, 1570, 995, 915, 850 cm^{-1}

SM m/e 162 (12), 161 (89), 160 (22), 147 (5), 146 (39), 133 (9), 121 (22), 120 (100), 105 (11), 91 (9), 79 (15), 78 (8), 77 (34), 65 (6), 53 (7), 51 (6).

RMN δ^{CDCl_3} 6.75 (2s; ArH), 6.15–5.45 (1m; $-\text{CH} = \text{CH}_2$), 5.20–4.80 (2m; $-\text{CH} = \text{CH}_2$), 2.8–2.1 (4m; $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 2.5 (6s; C_2-CH_3 et C_6-CH_3).

IR film ν_{\max} 2950 (ép.), 2870, 1600, 1570, 1450 (ép.), 1400, 1370, 1220, 1030 (ép.), 950, 920, 840, 730 cm^{-1} .

SM m/e 221 (6), 220 (7), 175 (10), 148 (20), 122 (14), 121 (100), 106 (9), 79 (13), 77 (12), 73 (42), 45 (14).

RMN δ^{CDCl_3} 6.74 (2s; Ar-H 2H résonant accidentellement à la même fréquence), 4.82 (1t; $-\text{O}-\text{CH}-\text{O}-$), 3.77 (4m, $-\text{CH}_2-\text{O}-$), 2.70 (2t; ArCH_2-), 2.40 (3s; C_6-CH_3), 2.16 (3s; C_4-CH_3), 1.75 (4m; $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$).

4-[3-(1,3-dioxolanne-2-yl) propyl]-2,6-diméthylpyridine (3)

IR film ν_{\max} 2950 (ép.), 2870, 1600, 1560, 1410, 1220, 1130, 1020, 970, 930, 910, 850, 750, 730 cm^{-1}

SM m/e 221 (10), 220 (13), 159 (18), 134 (24), 133 (30), 121 (100), 114 (10), 99 (13), 86 (24), 84 (27), 83 (11), 79 (12), 78 (60), 77 (28), 73 (54), 44 (58).

RMN δ^{CDCl_3} 6.74 (2s; ArH), 4.83 (1t; $-\text{O}-\text{CH}-\text{O}-$), 3.83 (4m; $-\text{CH}_2-\text{O}-$), 2.7–2.35 [8m; d'où émerge 2.42 (6s; C_2-CH_3) et C_6-CH_3] plus Ar CH_2 , 1.68 (4m; $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$).

2,4-di-(but-3-ényl)-6-méthylpyridine (7)

UV MeOH λ_{\max} 266 nm (log ϵ = 3.44)

IR film ν_{\max} 3080, 2980, 2920, 1640, 1605, 1570, 995, 915, 855 cm^{-1} .

SM m/e 202 (7), 201 (38), 186 (7), 161 (15), 160 (82), 159 (22), 158 (100), 146 (7), 145 (31), 144 (17), 134 (6), 121 (8), 120 (10), 117 (9), 91 (19), 78 (17), 77 (19).

RMN δ^{CDCl_3} 6.75 (2s; Ar-H, 2 protons, résonant accidentellement à la même fréquence), 6.00–5.25 (2m; protons vinyliques), 5.2–4.75 (4m; protons vinyliques), 2.85–2.10 [11m d'où ressort 2.5 (3s; protons méthyliques)].

2-[3-(1,3-dioxolanne-2-yl) propyl]-4,6-diméthyl pyridine (4)

Tableau II
Alkylations de la 2,4,6-collidine effectuées avec des amidures

Exp.	Collidine quantité	Base		RX		Solvant	Temp.	Produit et rendement		
		nature	quantité	nature	quantité					
9	0.041 M	NaNH ₂	0.043 M	(6)	0.041 M	NH ₃ / 50 ml éther / 10 ml	-35 °	(2) 39 %	(7) 17 %	(8) 27 %
10	0.041 M	KNH ₂	0.041 M	(6)	0.041 M	NH ₃ / 130ml éther / 20 ml	-35 °	(2) 36 %	(8) 28 %	
11	0.041 M	NaNH ₂	0.043 M	(5)	0.041 M	NH ₃ / 50 ml éther / 20 ml	-35 °	(3) 25 %		

Reçu 11 Avril 1978

ABSTRACT

The location of the carbon metal bond in metalated collidines is a function of experimental conditions, specifically the nature of the base used to abstract a proton, the molar ratio collidine-base and the solvent. Phenyllithium in ether removes regiospecifically a proton from C₍₂₎-CH₃ in collidine when the molar ratio is 1:1. When the molar ratio collidine-phenyllithium is 2:1, or the solvent is tetrahydrofuran, or the base is alkali amide, the proton is abstracted chiefly or completely from C₍₄₎-CH₃.

REFERENCES

- [1] BROWN, H. C. and MURPHEY, W. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3308 (1951).
- [2] RAYNOLDS, S. and LEVINE, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 472 (1960).
- [3] KAISER, E. M., BARTLING, G. J., THOMAS, W. R., NICHOLS, S. B. and NASH, D. R., *J. Org. Chem.*, **38**, 71 (1973).
- [4] ZATSEPINA, N. N., KIROVA, A. V. and TUPITSYN, I. F., *Reakts. Spasobnost Org. Soedin*, (URSS), **5**, 70 (1968), cf. *C. A.* **69**, 76469 e (1968).
- [5] SETTLE, F. A., HAGGERTY, M. and EASTHAM, J. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2076 (1964).
- [6] CHRISTENSEN, J. J., HILL, J. O. and IZATT, R. M., *Science*, **174**, 459 (1971).



CONSTRUÇÃO E AVALIAÇÃO DE UM ELÉCTRODO SELECTIVO DE PERIODATO COM O PERMUTADOR EM MEMBRANA DE PVC

Descreve-se a construção de eléctrodos selectivos de periodato com o permutador Aliquat 336 disperso em membrana de PVC ou utilizado num corpo de eléctrodo Phillips da série IS560. Apresentam-se e discutem-se os resultados da análise experimental do respectivo comportamento.

1 — INTRODUÇÃO

A construção e utilização de eléctrodos selectivos de iões em que se utiliza uma membrana de policloreto de vinilo (PVC) com o sensor disperso nela, tem merecido nos últimos anos grande interesse [1–6]. Esta técnica de construção de eléctrodos selectivos, desenvolvida por MOODY e THOMAS [1, 2], proporciona uma alternativa ao uso de membranas constituídas por um sensor líquido suspenso numa película inerte porosa.

Por outro lado, certos sais de amónio quaternário, nomeadamente sais de tricaprilimetilamónio (Aliquat 336), que são permutadores aniónicos, têm sido muito utilizados como sensores em eléctrodos selectivos de aniões [7–11]. Os sais de Aliquat 336 foram utilizados como sensores, pela primeira vez, por COETZER e FREISER [7, 8], que os usaram suspensos na membrana inerte de um eléctrodo comercial (marca Orion da série 92-20). Posteriormente, FREISER e colaboradores, na sequência de um estudo de construção de microeléctrodos isentos de solução de referência interna [11], utilizaram estes permutadores para a construção de eléctrodos sensíveis a vários aniões inorgânicos e orgânicos, constituídos por uma película de PVC, com o permutador incorporado, recobrimo um fio de platina [9].

Verificou-se, ainda, que, apesar das variadas aplicações analíticas do anião periodato, não surge descrito na literatura qualquer eléctrodo selectivo ao anião periodato. Para determinações potenciométricas envolvendo esta espécie têm-se, porém, usado versões comerciais do eléctrodo selectivo a perclorato [12–15].

Estes factos sugeriram que teria interesse construir um eléctrodo selectivo a periodato e que se poderia fazê-lo usando o respectivo sal de Aliquat 336 como sensor. Neste artigo descreve-se a construção e avaliação de duas versões ligeiramente diferentes do referido eléctrodo. Numa delas usou-se o sensor disperso em PVC, tendo-se construído o eléctrodo segundo a técnica de MOODY [1, 2]. Na outra, usou-se o sensor na membrana de um eléctrodo comercial de marca Phillips, série IS560.

2 — PARTE EXPERIMENTAL

2.1 — APARELHAGEM

As determinações dos valores da diferença de potencial foram efectuadas com um milivoltímetro digital de marca Orion, modelo 801A, sensível ao decimilivolt, ao

qual se acoplou um comutador de eléctrodos de marca Orion, modelo 605. Como eléctrodo de referência, usou-se um eléctrodo de AgCl/Ag de dupla junção, de marca Orion, modelo 90-02-00, com solução de KNO_3 a 10% ("outer filling solution", marca Orion 90-00-03) no compartimento exterior.

As medições de pH foram efectuadas num pHmetro digital de marca Sargent, modelo NX e usou-se um eléctrodo de vidro combinado de marca Orion, modelo 91-00-00. As determinações foram todas efectuadas com as soluções a $25,0 \pm 0,5$ °C, em vasos de paredes duplas em cuja camisa circulava água termostatada àquela temperatura.

2.2 – REAGENTES E SOLUÇÕES

Utilizaram-se os seguintes reagentes (de qualidade "p.a.", "analar" ou semelhante), sem qualquer purificação adicional: Aliquat 336 (Fluka), *n*-decanol (BDH), tetra-hidrofurano (Riedel), NaIO_4 (Merck), NaCl (M & B), NaBr (J. T. Baker), NaNO_3 (BDH), KClO_3 (BDH), NaClO_4 (Merck), HCOONa (C. Erba), CH_3COONa (Merck) e $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$ (BDH).

O PVC utilizado foi produto técnico gentilmente fornecido pela CIREs.

As séries de soluções de concentrações diversas de cada sal foram sempre obtidas, por diluições sucessivas, a partir de uma solução mais concentrada, preparada por pesagem do sólido e dissolução em água desionizada e destilada.

2.3 – PREPARAÇÃO DO SENSOR

O permutador, na forma de periodato, foi preparado do modo seguinte: agitou-se energeticamente, numa ampola de decantação, uma solução de 24 cm^3 de Aliquat 336 em 16 cm^3 de *n*-decanol, com 50 cm^3 de uma solução 0,2 M em NaIO_4 . Deixaram-se separar as duas camadas e rejeitou-se a aquosa. Repetiu-se a operação 6 vezes, deixando a ampola em repouso, na última vez, durante 12 horas, para se obter uma separação mais completa de camadas. Recolheu-se, depois, a camada orgânica, que se utilizou na preparação dos eléctrodos.

2.4 – PREPARAÇÃO DOS ELÉCTRODOS

Com esta solução orgânica do sensor, prepararam-se dois

tipos de eléctrodo selectivo de periodato.

Um deles foi preparado com base num corpo de eléctrodo marca Phillips, da série IS560, tendo-se activado a membrana com a solução do sensor conforme indicado nas instruções do fabricante [16]. Como solução interna utilizou-se uma mistura 1:1 de soluções 5×10^{-2} M em NaCl e 5×10^{-2} M em NaIO_4 .

O outro tipo de eléctrodo foi preparado por dispersão do sensor numa membrana de PVC, tendo-se seguido de perto a técnica de MOODY [1, 2]. Para preparação das membranas à base de PVC, para os eléctrodos deste tipo, utilizou-se o seguinte processo: num anel de vidro com cerca de 3 cm de altura e 3 cm de diâmetro, assente sobre uma placa de vidro, deitou-se uma solução de 0,1 g de PVC em 6 cm^3 de tetra-hidrofurano, juntou-se-lhe 0,3 cm^3 de solução de permutador e deixou-se a evaporar lentamente o solvente até à secura (cerca de 48 horas); destacou-se, depois, a membrana do anel. A partir da "membrana mãe" assim obtida cortou-se um disco mais pequeno, que se montou no extremo de um tubo de PVC de 2 a 3 cm de comprimento. Aplicou-se o outro extremo deste tubo a um tubo de vidro que se encheu com a solução interna (a mesma que nos eléctrodos do tipo anterior) e imergiu-se nesta solução um eléctrodo de referência interna de AgCl/Ag, completando-se assim a montagem do eléctrodo. O eléctrodo de AgCl/Ag foi preparado previamente, fazendo um depósito de AgCl sobre um fio de prata, por via electrolítica (alternativamente, usaram-se eléctrodos de AgCl/Ag provenientes de eléctrodos selectivos fora de uso).

2.5 – AVALIAÇÃO DOS ELÉCTRODOS E APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

Para avaliação dos eléctrodos preparados fez-se o traçado experimental das respectivas curvas de calibração. Usou-se o método de adição de uma quantidade conhecida [17, 18], agitando suavemente a solução após cada adição, para obter homogeneidade, mas efectuando as leituras sem agitação.

Os valores da actividade foram obtidos por multiplicação das concentrações por factores de actividade calculados pela equação de Debye-Hückel simplificada

$$-\log f_i = \frac{0,51 z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (1)$$

em que I é a força iónica, z_i é a carga do ião e f_i o respectivo factor de actividade. Nas figuras, as actividades são representadas em escalas logarítmicas.

A avaliação da extensão das interferências foi realizada por determinação dos respectivos coeficientes potenciométricos de selectividade, $K_{A,B}^{pot}$, definidos à custa da equação de Nernst modificada, que, se se considerar apenas uma espécie interferente (B) além da espécie principal (A) a que o eléctrodo é sensível, tem a forma

$$E = \text{const} + 2,303 \frac{RT}{z_A F} \log [a_A + K_{A,B}^{pot} (a_B)^{z_A/z_B}] \quad (2)$$

em que os símbolos são usados com o seu significado habitual.

Na determinação experimental dos valores dos coeficientes de selectividade, $K_{IO_4,B}^{pot}$, usou-se o "método das soluções separadas" [17, 18]. Mediram-se sucessivamente os valores das diferenças de potencial entre o eléctrodo selectivo e o eléctrodo de referência em duas soluções, uma contendo apenas $NaIO_4$ com uma actividade conhecida a_{IO_4} (valor obtido: E_1) e a outra contendo exclusivamente o sal de sódio do interferente B (excepto no caso do anião nitrato, em que se usou KNO_3) com a mesma actividade $a_B = a_{IO_4}$ (valor lido: E_2). A partir destes valores, calcularam-se sucessivamente o logaritmo do coeficiente de selectividade, pela expressão

$$\log K_{IO_4,B}^{pot} = \frac{E_2 - E_1}{-2,303RT/F} + (1 - \frac{z_A}{z_B}) \log a_{IO_4} \quad (3)$$

e, depois, os coeficientes de selectividade. Os valores apresentados são valores médios referentes a seis determinações, afectados dos respectivos desvios padrões (os valores dos coeficientes de selectividade e dos seus logaritmos foram obtidos por meio de análises estatísticas independentes).

3. - RESULTADOS E SUA DISCUSSÃO

Os resultados obtidos com os dois tipos de eléctrodos ensaiados são análogos, mas alguns aspectos do comportamento do eléctrodo de membrana de PVC são melhores que os do eléctrodo constituído com base no corpo de eléctrodo Phillips IS560. Unidades do primeiro tipo mantiveram-se em funcionamento, em alguns casos, durante cerca de seis meses, enquanto que as do segundo tipo necessitaram de uma activação repetida da membrana quando começavam a apresentar indícios de perda de

características. Por outro lado, os resultados de eléctrodos de membrana de PVC não são significativamente afectados por uma agitação ligeira da solução, enquanto que os de eléctrodos do segundo tipo são ligeiramente afectados pela referida agitação.

As curvas de calibração apresentam, para ambos os tipos de eléctrodo, como limite inferior de resposta linear, o valor $10^{-4} M$, sendo o declive de -59 ± 1 mV por década de actividade; o limite inferior de detecção [17, 18] é de cerca de $5 \times 10^{-5} M$. Na fig. 1 apresenta-se uma curva de calibração típica, obtida com um eléctrodo de membrana de PVC.

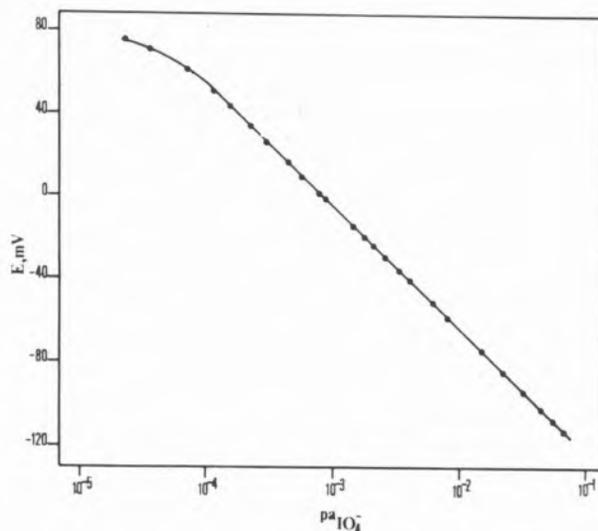


Fig. 1

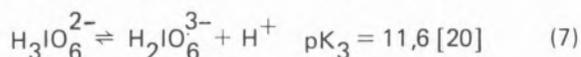
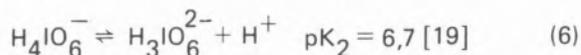
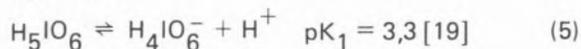
Curva de calibração de um eléctrodo de membrana de PVC

Os eléctrodos preparados apresentam um tempo de resposta prática [17, 18] de cerca de 1 minuto quando são retirados de uma solução de periodato para outra de concentração cinco vezes superior. O potencial dos eléctrodos manteve-se, em geral, constante, a menos de 1 mV, ao longo de alguns dias, quando mergulhados em soluções de concentração constante; na sua utilização será, contudo, aconselhável proceder a uma recalibração diária.

Em solução aquosa, o anião tetraédrico IO_4^- (metaperiodato) está envolvido em equilíbrios com espécies hexacoordenadas, $H_n IO_6^{(5-n)-}$ (ortoperiodatos) [19, 20]. Embora a extensão da hidratação de metaperiodato seja pequena [19].



este equilíbrio será deslocado para a esquerda em meio muito ácido e em meio alcalino, por diminuição da concentração de H_4IO_6^- resultante das protólises do ácido ortoperiódico:



É de esperar, em consequência, que a resposta dos eléctrodos, quando mergulhados numa solução de concentração constante de IO_4^- , varie com o pH em meio muito ácido e em meio alcalino.

É possível, mediante um cálculo simples, prever o intervalo de valores de pH para o qual a resposta do eléctrodo não deve depender do pH. Mediante a realização de um balanço material de iodo e utilizando as constantes dos equilíbrios (5–7), conclui-se que entre a concentração total de iodo, $[\text{I}(\text{VII})]$, e a concentração de IO_4^- existe a relação

$$[\text{I}(\text{VII})] = \left| \text{IO}_4^- \right| \left(1 + \frac{[\text{H}^+]^3 + K_1[\text{H}^+]^2 + K_1K_2[\text{H}^+] + K_1K_2K_3}{K_1K[\text{H}^+]^2} \right) = \left| \text{IO}_4^- \right| (1+f) \quad (8)$$

em que f é a fracção que surge na primeira expressão.

Quando as protólises do anião H_4IO_6^- forem desprezáveis é

$$[\text{I}(\text{VII})] = \left| \text{IO}_4^- \right| + \left| \text{H}_4\text{IO}_6^- \right| = \left| \text{IO}_4^- \right| \left(1 + \frac{1}{K} \right) \quad (9)$$

Por comparação desta expressão com a anterior, conclui-se que, quando se puderem desprezar as referidas protólises, será $f = 1/K$. O cálculo de f (Tabela I) revela que esta igualdade se verifica aproximadamente no intervalo de pH de 3,5 a 6,5. É de esperar, portanto, que neste intervalo, a resposta do eléctrodo seja independente do pH.

Os resultados experimentais confirmam esta previsão: verificou-se que a resposta dos eléctrodos preparados se mantém constante no intervalo de pH cujos limites são aproximadamente 3,5 e 6,5. Na fig. 2, apresentam-se resultados típicos, referentes a um eléctrodo com o sensor montado num corpo Phillips, mergulhado em soluções cuja concentração de IO_4^- era 10^{-2} e $10^{-3}M$. Para valores de pH inferiores a 3 e superiores a 7 é evidente o efeito das protólises de H_4IO_6^- .

Note-se que estes resultados são análogos aos obtidos

Tabela I
Valores da expressão

$$f = \frac{[\text{H}^+]^3 + K_1[\text{H}^+]^2 + K_1K_2[\text{H}^+] + K_1K_2K_3}{K_1K[\text{H}^+]^2}$$

em função do pH

pH	f
1	$10^{0,70}$
2	$10^{-0,28}$
3	$10^{-1,1}$
3,5	$10^{-1,4}$
4	$10^{-1,5}$
5	$10^{-1,6}$
6	$10^{-1,5}$
6,5	$10^{-1,4}$
7	$10^{-1,1}$
8	$10^{-0,28}$
9	$10^{0,70}$
10	$10^{1,7}$
11	$10^{2,8}$
12	$10^{4,2}$
13	$10^{6,1}$

por EFSTATHION e colaboradores [14] quando analisaram o comportamento de um eléctrodo sensível a perclorato como sensor a periodato; estes autores verificaram que a resposta do eléctrodo era independente do pH no intervalo de 3,8 a 6,5.

No que respeita à avaliação da extensão de interferências, como não são de esperar interferências de espécies catiónicas, determinaram-se os coeficientes de selectividade para algumas espécies aniónicas vulgares cujos sais do Aliquat 336 foram já usados como sensores [7–9, 21]. Como os valores dos coeficientes de selectividade potenciométrica variam com a concentração do ião primário e da espécie interferente, efectuaram-se determinações a diversos níveis de concentração, para se analisar o modo como a extensão das interferências varia com a concentração. Os resultados obtidos estão resumidos na

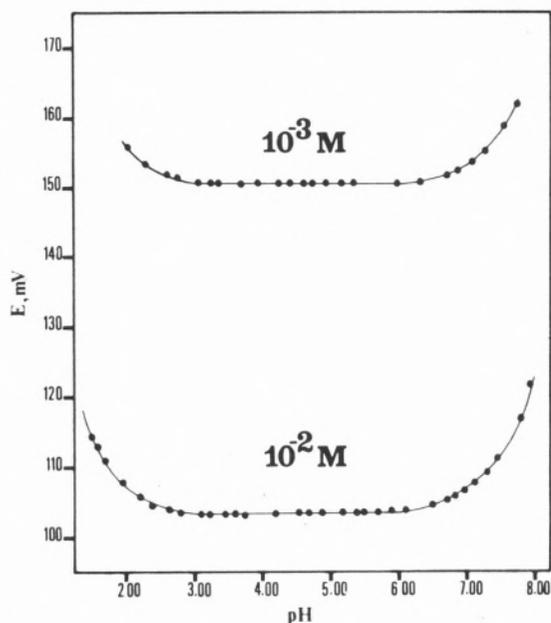
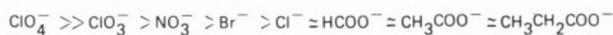


Fig. 2

Resposta de um eléctrodo com o sensor montado num corpo Phillips IS 560, em função do pH

Tabela 2, em que se indicam os valores de $\log K_{IO_4, B}^{pot}$ e $K_{IO_4, B}^{pot}$ para cada um dos dois tipos de eléctrodos preparados.

Os resultados evidenciam que a interferência mais séria é a do anião perclorato, sendo a dos outros aniões substancialmente mais ligeira. Os resultados permitem ordenar os aniões interferentes segundo a seguinte sequência de selectividade (por ordem decrescente de extensão de interferência):



Esta sequência coincide com a obtida por HULANICKI e LEWANDOWSKI [21], restrita a halogenetos, nitrato e perclorato, num estudo comparativo de eléctrodos de membrana de PVC sensíveis a estes aniões, cujos sensores eram os respectivos sais de Aliquat 336.

No que respeita à variação dos coeficientes de selectividade com a concentração, a Tabela 2 mostra que enquanto para o anião perclorato o coeficiente potenciométrico de selectividade se mantém aproximadamente constante

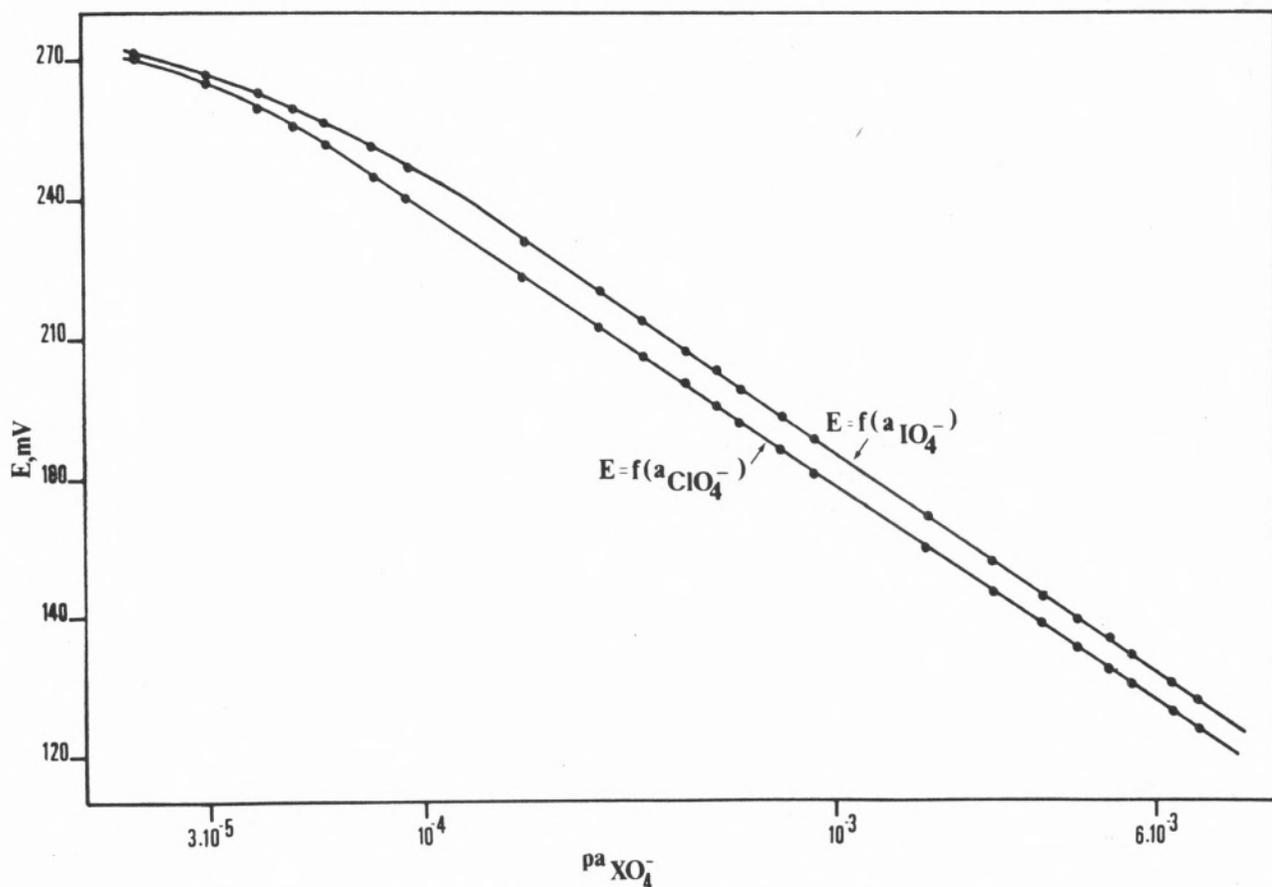


Fig. 3

Resposta a ClO_4^- de um eléctrodo de membrana de PVC usado previamente com IO_4^-

Tabela 2

Coeficientes potenciométricos de selectividade e respectivos logaritmos para os eléctrodos preparados*

Interferência		Eléctrodo com o sensor suspenso numa membrana de PVC		Eléctrodo com o sensor montado num corpo de eléctrodo Phillips	
ânio interferente	concentrações	$\log K^{\text{pot}}$	K^{pot}	$\log K^{\text{pot}}$	K^{pot}
ClO_4^-	10^{-3}	$0,09 \pm 0,03$	$1,22 \pm 0,06$	$0,07 \pm 0,04$	$1,16 \pm 0,08$
	10^{-2}	$0,15 \pm 0,06$	$1,4 \pm 0,4$	$0,14 \pm 0,05$	$1,4 \pm 0,2$
	10^{-1}	$0,18 \pm 0,09$	$1,5 \pm 0,2$	$0,13 \pm 0,2$	$1,4 \pm 0,2$
ClO_3^-	10^{-3}	$-0,91 \pm 0,1$	$1,3 \times 10^{-1} \pm 0,3 \times 10^{-1}$	$-0,64 \pm 0,08$	$2,3 \times 10^{-1} \pm 0,4 \times 10^{-1}$
	10^{-2}	$-1,38 \pm 0,05$	$4,2 \times 10^{-2} \pm 0,5 \times 10^{-2}$	$-1,1 \pm 0,1$	$9 \times 10^{-2} \pm 2 \times 10^{-2}$
	10^{-1}	$-1,73 \pm 0,06$	$1,9 \times 10^{-2} \pm 0,2 \times 10^{-2}$	$-1,3 \pm 0,1$	$6 \times 10^{-2} \pm 2 \times 10^{-2}$
NO_3^-	10^{-3}	$-0,96 \pm 0,03$	$1,09 \times 10^{-1} \pm 0,08 \times 10^{-1}$	$-0,8 \pm 0,1$	$1,6 \times 10^{-1} \pm 0,5 \times 10^{-1}$
	10^{-2}	$-1,48 \pm 0,07$	$3,4 \times 10^{-2} \pm 0,5 \times 10^{-2}$	$-1,2 \pm 0,1$	$6 \times 10^{-2} \pm 2 \times 10^{-2}$
	10^{-1}	$-1,9 \pm 0,1$	$1,4 \times 10^{-2} \pm 0,3 \times 10^{-2}$	$-1,56 \pm 0,09$	$2,8 \times 10^{-2} \pm 0,6 \times 10^{-2}$
Br^-	10^{-3}	$-1,1 \pm 0,2$	$8 \times 10^{-2} \pm 2 \times 10^{-2}$	$-1,0 \pm 0,3$	$1,2 \times 10^{-1} \pm 0,7 \times 10^{-1}$
	10^{-2}	$-1,8 \pm 0,1$	$1,8 \times 10^{-2} \pm 0,5 \times 10^{-2}$	$-1,5 \pm 0,2$	$2,9 \times 10^{-2} \pm 0,9 \times 10^{-2}$
	10^{-1}	$-2,3 \pm 0,1$	$6 \times 10^{-3} \pm 1 \times 10^{-3}$	$-1,9 \pm 0,1$	$1,2 \times 10^{-2} \pm 0,4 \times 10^{-2}$
Cl^-	10^{-3}	$-1,2 \pm 0,1$	$6 \times 10^{-2} \pm 1 \times 10^{-2}$	$-1,0 \pm 0,2$	$8 \times 10^{-2} \pm 1 \times 10^{-2}$
	10^{-2}	$-2,1 \pm 0,1$	$7 \times 10^{-2} \pm 1 \times 10^{-2}$	$-1,7 \pm 0,1$	$1,9 \times 10^{-2} \pm 0,6 \times 10^{-2}$
	10^{-1}	$-2,78 \pm 0,09$	$1,6 \times 10^{-2} \pm 0,2 \times 10^{-2}$	$-2,2 \pm 0,2$	$7 \times 10^{-3} \pm 2 \times 10^{-3}$
HCOO^-	10^{-3}	$-1,2 \pm 0,2$	$7 \times 10^{-2} \pm 2 \times 10^{-2}$	$-1,03 \pm 0,04$	$9,3 \times 10^{-2} \pm 0,9 \times 10^{-2}$
	10^{-2}	$-2,2 \pm 0,1$	$6 \times 10^{-3} \pm 2 \times 10^{-2}$	$-1,9 \pm 0,1$	$1,1 \times 10^{-2} \pm 0,1 \times 10^{-2}$
	10^{-1}	$-3,27 \pm 0,06$	$5 \times 10^{-4} \pm 0,8 \times 10^{-4}$	$-2,8 \pm 0,1$	$1,6 \times 10^{-3} \pm 0,2 \times 10^{-3}$
CH_3COO^-	10^{-3}	$-1,00 \pm 0,04$	$9 \times 10^{-2} \pm 2 \times 10^{-2}$	$-0,99 \pm 0,08$	$1,0 \times 10^{-1} \pm 0,2 \times 10^{-1}$
	10^{-2}	$-2,1 \pm 0,1$	$6 \times 10^{-3} \pm 1 \times 10^{-3}$	$-2,1 \pm 0,2$	$8 \times 10^{-3} \pm 3 \times 10^{-3}$
	10^{-1}	$-3,1 \pm 0,2$	$7 \times 10^{-4} \pm 2 \times 10^{-4}$	$-3,0 \pm 0,2$	$1 \times 10^{-3} \pm 0,4 \times 10^{-3}$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$	10^{-3}	$-1,3 \pm 0,1$	$5 \times 10^{-2} \pm 1 \times 10^{-2}$	$-0,88 \pm 0,08$	$1,3 \times 10^{-1} \pm 0,3 \times 10^{-1}$
	10^{-2}	$-2,2 \pm 0,1$	$6 \times 10^{-3} \pm 1 \times 10^{-3}$	$-1,6 \pm 0,08$	$2,5 \times 10^{-4} \pm 0,4 \times 10^{-2}$
	10^{-1}	$-3,30 \pm 0,06$	$5,1 \times 10^{-4} \pm 0,7 \times 10^{-4}$	$-2,4 \pm 0,09$	$3,8 \times 10^{-3} \pm 0,8 \times 10^{-3}$

* Os valores são a média de 6 determinações, afectados dos respectivos desvios padrão.

com a concentração, para os outros aniões interferentes diminui apreciavelmente quando a concentração aumenta, sendo a diminuição tanto maior quanto mais fraca for a interferência.

Como a interferência do anião perclorato é muito significativa, é de esperar que estes eléctrodos respondam a

esta espécie e possam ser usados, eventualmente, como eléctrodos selectivos daquele anião, facto que foi comprovado experimentalmente. Na fig. 3 apresentam-se as respostas de um eléctrodo de membrana de PVC, utilizado sucessivamente com aniões periodato e perclorato, a variações de actividade destes aniões. O declive da res-

posta a perclorato é semelhante ao da resposta a IO_4^- . Os eléctrodos, depois de utilizados como sensores de perclorato, são facilmente regenerados por recondição numa solução 0.1M em NaIO_4 .

3 – CONCLUSÕES FINAIS

O trabalho realizado permite concluir que é possível construir eléctrodos selectivos de periodato com características aceitáveis para a sua utilização trivial em trabalho laboratorial. Na realidade, a qualidade de funcionamento dos eléctrodos selectivos de periodato preparados é semelhante à de eléctrodos comerciais sensíveis a outras espécies semelhantes; em particular, parece ser análoga à dos eléctrodos selectivos de perclorato, que têm sido usados como sensores a periodato. É de prever que, como sensores a periodato, eléctrodos do tipo dos descritos neste artigo possam substituir os eléctrodos selectivos a perclorato com vantagem, como, por exemplo, quando se utilizam estes em medições que exigem imersão prolongada em soluções de periodato, situação em que se verificou que os eléctrodos de perclorato se deterioravam apreciavelmente [14].

AGRADECIMENTOS

Agradece-se ao Sr. Prof. Doutor Fernando Serrão ter facultado, em Maio de 1975, verba do Núcleo de Investigação em Química Orgânica da Faculdade de Ciências do Porto, para a aquisição de parte do equipamento utilizado. Agradece-se o apoio financeiro concedido pelo Instituto Nacional de Investigação Científica à Linha de Investigação 4A (Construção e Aplicação de Eléctrodos Selectivos de Iões), do Centro de Investigação em Química da Universidade do Porto.

Agradece-se ao Sr. Ramiro Pereira a colaboração prestada na execução de parte do trabalho laboratorial.

Recebido 27 Março 1978

BIBLIOGRAFIA

- [1] MOODY, G. J., OKE, R. B. e THOMAS, J. D. R., *Analyst*, **95**, 910 (1970).
- [2] DAVIES, J. E. W., MOODY, G. J. e THOMAS, J. D. R., *Analyst*, **97**, 87 (1972).
- [3] RYBA, O. e PETRANEK, J., *J. Electroanal. Chem.*, **67**, 321 (1976).

- [4] SHIJO, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **48**, 1647 (1975).
- [5] PRETSCH, E., AMMAN, D. e SIMON, W., *Research/Development*, **25**, 20 (1974).
- [6] SEMLER, M. e ADAMETZOVA, H., *Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.*, **56**, 155 (1974).
- [7] COETZER, C. J. e FREISER, H., *Anal. Chem.*, **41**, 2071 (1968).
- [8] COETZER, C. J. e FREISER, H., *Anal. Chem.*, **41**, 1128 (1969).
- [9] JAMES, H., CARMARCK, G. e FREISER, H., *Anal. Chem.*, **44**, 856 (1972).
- [10] NIELSEN, H. J. e HANSEN, E. H., *Anal. Chim. Acta*, **85**, 1 (1976).
- [11] CATRALL, R. W. e FREISER, H., *Anal. Chem.*, **43**, 1905 (1971).
- [12] BRAND, J. R. e SMITH, M. L., *Anal. Chem.*, **43**, 1105 (1971).
- [13] HADJIOANNOU, T. P., KOUPPAINS, M. A. e EFSTATHION, C. E., *Anal. Chim. Acta*, **88**, 281 (1977).
- [14] EFSTATHION, C. E., HADJIOANNOU, T. P. e NELIS, E. MC., *Anal. Chem.*, **49**, 410 (1977).
- [15] EFSTATHION, C. E. e HADJIOANNOU, T. P., *Anal. Chem.*, **49**, 414 (1977).
- [16] *Guide of the use of ion selective electrodes, Liquid membrane IS 560 Series*, Phillips Industries, Eindhoven, (1973).
- [17] IUPAC, Analytical Chemistry Division, Commission on Analytical Nomenclature, *Recommendations for nomenclature of ion-selective electrodes. Pure Appl. Chem.*, **48**, 129 (1976).
- [18] LIMA, J. L. F. C. e MACHADO, A. A. S. C., CIQ, Relatório Técnico, *Nomenclatura sobre eléctrodos selectivos de iões, Comunicação ao Primeiro Encontro Nacional de Química*, Lisboa 1978.
- [19] GROUTHAMEL, C. E., HAYES, A. M. e MARTIN, D. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 82 (1951).
- [20] BUIST, G. J. e HIPPERSON, W. C. P., *J. Chem. Soc. (A)*, 307 (1969).
- [21] HULANICKI, A. e LEWANDOWSKI, R., *Chem. Anal. (Warsaw)*, **19**, 53 (1974).

ABSTRACT

A periodate ion-selective electrode based on the Aliquat 336 exchanger incorporated in a PVC matrix has been made. Another version of the electrode has been prepared in which the same exchanger was used with the body of a Phillips ion-selective electrode of the IS560 range. Details of the performance of the electrodes have been observed and the results are discussed.



STUDIES ON THE REACTIVITY OF THE BIS-(η -CYCLOPENTADIENYL) MOLYBDENUM (OR TUNGSTEN) SYSTEM. SOME NEW COMPLEXES WITH NITROGEN AND NITROGEN AND OXYGEN DONOR ATOM LIGANDS

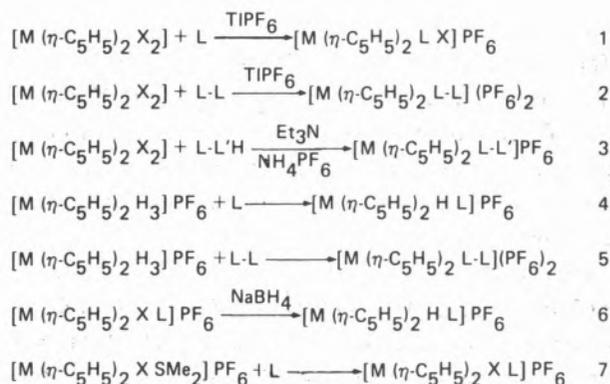
This paper describes the synthesis of complexes $[M(\eta-C_5H_5)_2(L-L)](PF_6)_2$ (1) ($M = Mo, W$; $L-L =$ bipyridil, *o*-phenanthroline), $[M(\eta-C_5H_5)_2(L-L')PF_6]$ (2) ($M = Mo, W$; $L-L' =$ 8-quinolinato, pyridine-2-carboxylato, 2-pyridolato) and $[M(\eta-C_5H_5)_2XL]PF_6$ (3) ($L =$ pyridine; $M = Mo, X = H, Cl, I$; $M = W, X = H, Cl, Br$).

The new compounds were identified by analytical and spectroscopic methods (IR, electronic and ¹H nmr) and their reactivity was studied with special emphasis on the substitution reactions of complexes (3).

1 - INTRODUCTION

The study of the reactivity of the bent bis- η -cyclopentadienyl metal complexes has received much attention due mainly to the variety of their reactions and to their potential use as catalyst precursors. As part of a general study on the reactivity of this type of compounds being carried out in these laboratories we have prepared, characterized and studied the reactions of some new complexes with nitrogen and nitrogen and oxygen donor atom ligands.

The general procedures used for the synthesis of the new compounds were the following:



where $M = Mo, W$; $X =$ halogen; $L =$ pyridine; $L-L =$ 2,2'-bipyridil or *o*-phenanthroline and $L-LH =$ 8-hydroxyquinoline, picolinic acid or 2-hydroxypyridine.

Although procedures 3 and 7 have been extensively used before [1, 2], methods 1, 2, 4 and 5 have only recently begun to be explored and are proving to be very convenient. The use of procedure 6 has been reported before [2] but its mechanism may involve a nucleophilic attack on the cyclopentadienyl ring and is now being investigated [3, 4].

2 - RESULTS AND DISCUSSION

The bidentate neutral ligands 2,2'-bipyridil and *o*-phenanthroline reacted with $[M(\eta-C_5H_5)_2H_3]PF_6$ and $[M(\eta-C_5H_5)_2X_2]$ (in the presence of $TIPF_6$) in refluxing acetone to give the dication complexes $[M(\eta-C_5H_5)_2L-L]^{2+}$, which were isolated as the hexa-

(1) The author to whom correspondence should be addressed.

fluorophosphate salts (I, II). Refluxing $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{I}_2]$ with 2,2'-bipyridil in acetone solution for 8hrs in the absence of TIPF_6 failed to yield the dication a different result from the one obtained with the ligand dppe (diphenylphosphinoethane) [3]. In the same way, after refluxing $[\text{W}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{H}_2]$ with 2,2'-bipyridil in acetone for 30hrs the starting materials were recovered. The analogous molybdenum dihydride complex was refluxed with *o*-phenanthroline in acetone for 25hrs and the starting material was recovered together with a small amount of a green compound very unstable which may be the known complex $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{O}]$. After refluxing $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{H I}]$ with *o*-phenanthroline in acetone for 14hrs the complex decomposed and the ligand was recovered.

The monocation complexes $[\text{M}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{L-L}']^+$ were obtained by refluxing the compound $[\text{M}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{X}_2]$ with 8-hydroxyquinoline, picolinic acid and 2-hydroxypyridine, respectively, in ethanol in the presence of triethylamine and were isolated as the hexafluorophosphate salts (III - V).

Refluxing $[\text{M}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{X}_2]$ in pyridine in the presence of TIPF_6 yielded the monocations $[\text{M}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{X py}]^+$ which were also isolated as the PF_6 salts (VI). Treatment of the halide pyridine complexes with sodium borohydride in toluene/acetone at room temperature gave the hydride pyridine complexes VI-a and VI-b. When the reaction was carried out in refluxing THF the known dihydride $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{H}_2]$ was obtained. Complexes VI-a and VI-b were also prepared by the direct reaction of the trihydride complex $[\text{M}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{H}_3]\text{PF}_6$ with pyridine.

All chemical and photochemical attempts to prepare the bispyridine complex were unsuccessful probably due to stereochemical reasons.

Substitution reactions on the trihydride complex may involve as a first step the elimination of H_2 , formally a reductive elimination; with bidentate ligands a second step follows in which the hydride ligand is substituted.

All the new compounds described are well crystallised solids and are stable in air for prolonged periods; they are also thermally stable up to about 200-300 °C. The analytical and conductimetric evidence for the proposed structures (fig. 1) is given in Table I, the spectroscopic evidence (IR and electronic) is given in Table II and the ^1H n.m.r. spectra are described in Table III.

The electronic spectra are of the type usually found for the bent sandwich complexes [9].

The infrared spectra show the characteristic bands of

the anion, PF_6^- , of the cyclopentadienyl ring and those of the other ligands. The shifts of the bands of the pyridine ligand, namely at 1580, 1220, 991, 601 and 403 cm^{-1} are the ones usually associated with coordination through the nitrogen atom [16, 17, 18].

With the ligands 8-hydroxyquinoline, picolinic acid and 2-hydroxypyridine it was observed that the band associated with O-H stretching is absent in the complexes. In the complexes of the picolinic acid it was observed that the shift of the $> \text{C}=\text{O}$ frequency is the opposite of the one observed in the complexes where the coordination is only through the carboxylate group [15].

In the ^1H n.m.r. spectra is observed a general move of the chemical shifts of the protons of the pyridinic ligands to lower fields which is more pronounced for the *ortho* and *para* positions and small or non-existent for the *meta* protons. In the octahedral complexes dicyanobis(*o*-phenanthroline) iron (II) [19], tris(*o*-phenanthroline) iron (II) [20, 21], tris-(2,2'-bipyridil) iron (II) [22] and ethylenediamine bis(*o*-phenanthroline) ruthenium (II) [23] an increased shielding of the protons of the ligand in the regions where a ligand lies directly above the other has been observed; this effect is obviously absent in our monochelate complexes, in the bis(ethylenediamine) *o*-phenanthroline ruthenium (II) which also shows ABCM spectrum [23] and in the 2,2'-bipyridil (N, N'-dimethyl-1,2-diaminopropane) platinum (II) [24]. Also, the metal-protons (2,9) interaction invoked by MILLER and PRINCE [21] does not seem to be important here. The observed coupling constants, namely $J_{5,6} \approx 5\text{ Hz}$, $J_{3,4} \approx 9\text{ Hz}$ for the 2,2'-bipyridil complex and $J_{2,3} \approx 5\text{ Hz}$, $J_{4,3} \approx 9\text{ Hz}$ for the *o*-phenanthroline complex seem to be fairly characteristic in the reported *o*-phenanthroline and bipyridil complexes [19, 23, 25] and support our assignment.

Also, upon irradiation of the resonance corresponding to protons 5 and 6, a positive Overhauser effect was observed in the bands assigned to protons 4 and 7, which provides further support to our assignment.

The mono- and dication complexes with bidentate ligands (I-IV) are stable in concentrated NaOH but are decomposed by concentrated acids (HCl and HNO_3). Unlike what happens with the ligand dppe [3] reaction with NaBH_4 did not give a cyclopentadiene complex but yielded instead very unstable species, not characterized, probably due to a nucleophilic attack on the nitrogen ligand instead of an attack on the cyclopentadienyl ring.

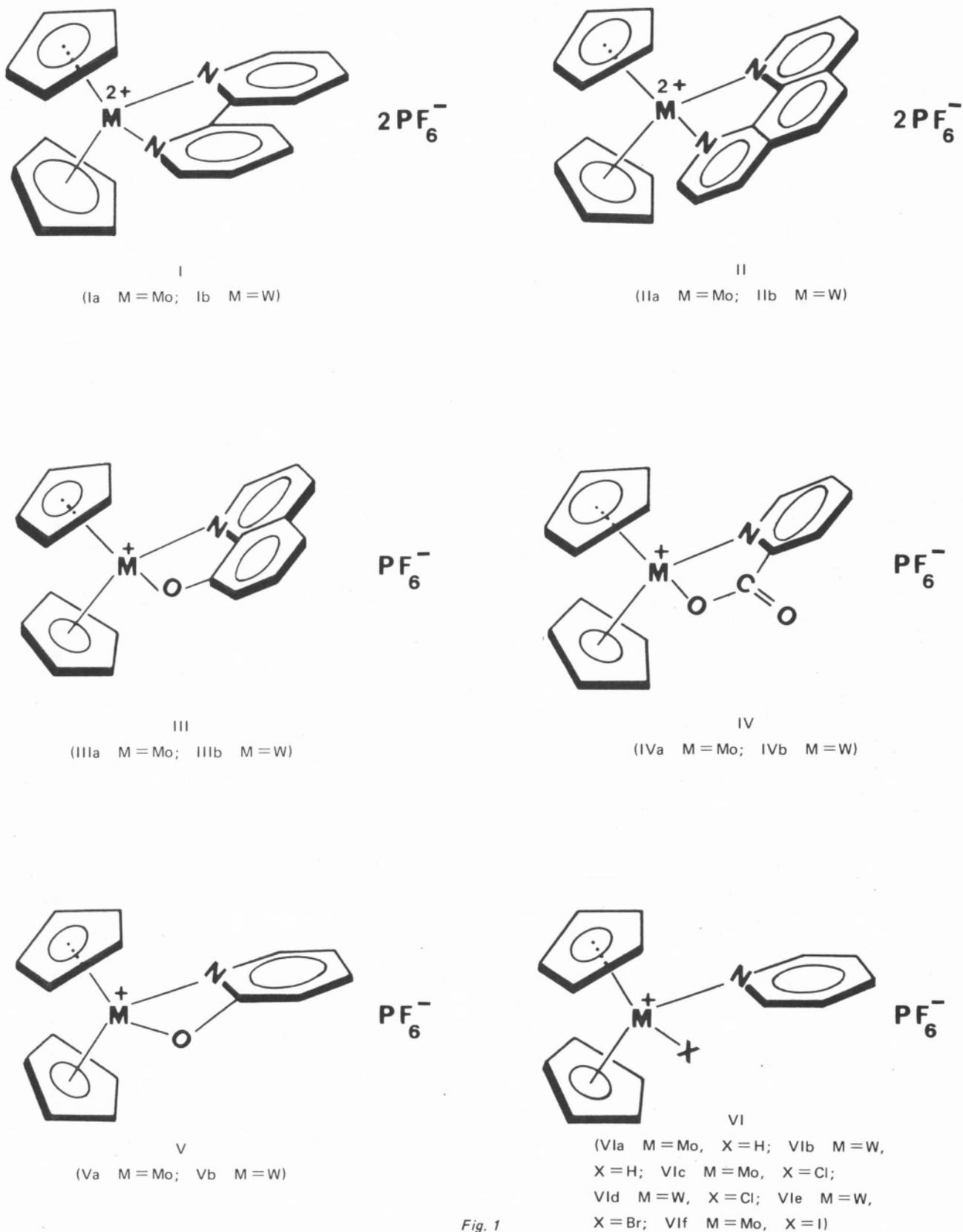


Fig. 1

Proposed structures for the new complexes synthesized

Table 1

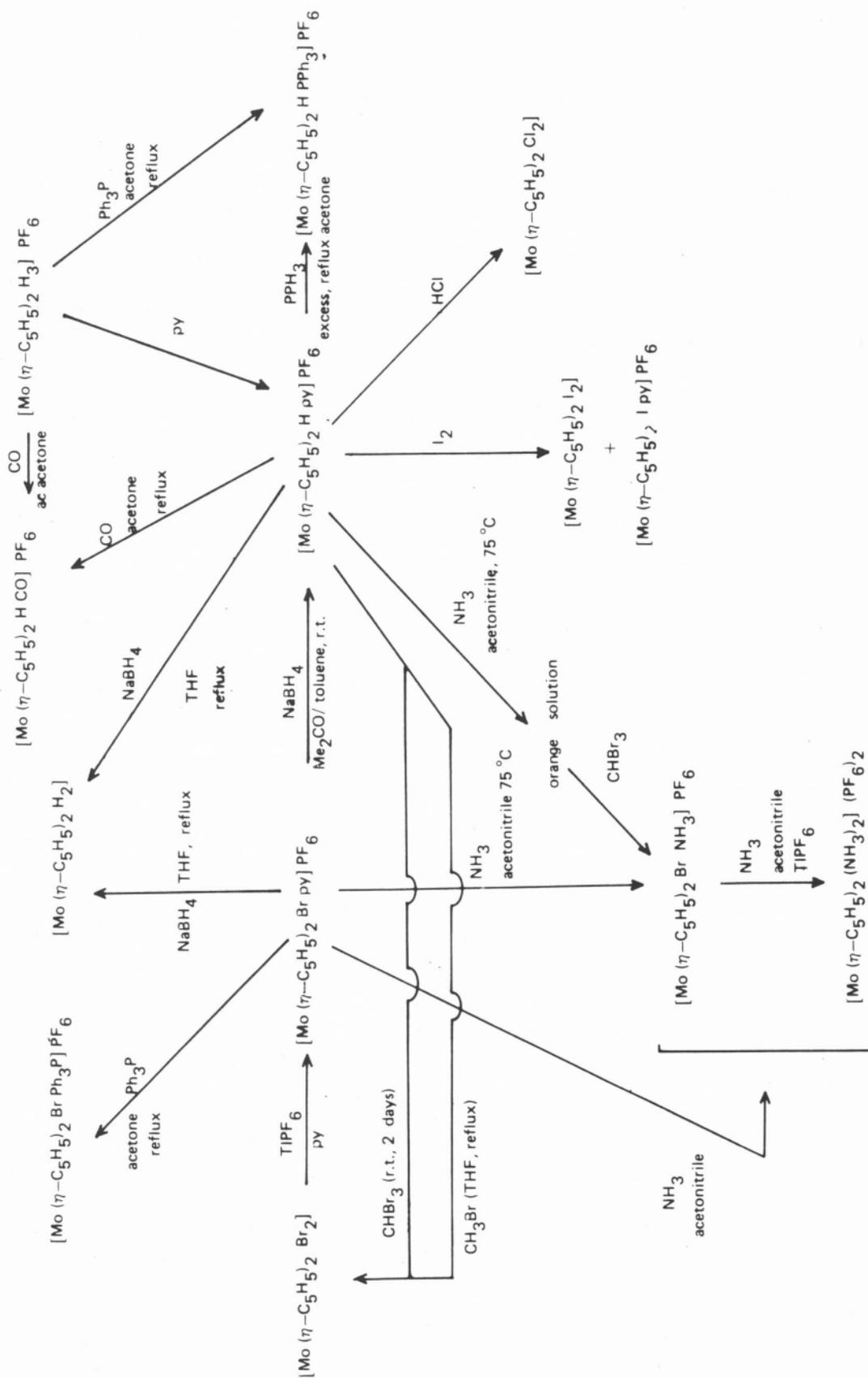
Compound	Colour	Dec °C	Method of Prep.	Analysis %				Molar Conductivity
				C	H	N	M	
Ia - [Mo (η -C ₅ H ₅) ₂ bpy] (PF ₆) ₂ ^b	red	240	2,5	35.63 (35.47)	2.99 (2.69)	4.16 (3.89)	14.23 (14.00)	250
Ib - [W (η -C ₅ H ₅) ₂ bpy] (PF ₆) ₂	red	230	2,5	31.52 (32.15)	2.64 (2.79)	3.68 (3.82)	—	204
IIa - [Mo (η -C ₅ H ₅) ₂ phen] (PF ₆) ₂ ^c	red	320	2,5	37.84 (37.78)	2.89 (2.46)	4.01 (3.97)	13.74 (13.95)	210
IIb - [W (η -C ₅ H ₅) ₂ phen] (PF ₆) ₂	red	270	2,5	33.61 (33.64)	2.56 (2.42)	3.56 (3.54)	23.38 (24.29)	184
IIIa - [Mo (η -C ₅ H ₅) ₂ 8-hq] PF ₆ ^d	orange red	270	3	44.29 (44.23)	3.13 (3.20)	2.72 (2.79)	18.62 (19.12)	94
IIIb - [W (η -C ₅ H ₅) ₂ 8-hq] PF ₆	orange red	260	3	37.84 (37.71)	2.67 (2.84)	2.32 (2.28)	30.48 (29.24)	92
IVa - [Mo (η -C ₅ H ₅) ₂ pic] PF ₆ ^e	red	250	3	38.96 (39.64)	2.86 (2.91)	2.84 (3.25)	—	94
IVb - [W (η -C ₅ H ₅) ₂ pic] PF ₆	red	250	3	33.07 (33.00)	2.43 (2.52)	2.41 (2.59)	—	86
Va - [Mo (η -C ₅ H ₅) ₂ 2-hpy] PF ₆ ^f	redish brown	260	3	38.73 (38.92)	3.03 (3.01)	3.01 (2.96)	—	91
Vb - [W (η -C ₅ H ₅) ₂ 2-hpy] PF ₆	redish brown	280	3	32.57 (32.48)	2.55 (2.46)	2.53 (2.90)	—	78
Vla - [Mo (η -C ₅ H ₅) ₂ H py] PF ₆ ^g	orange	110	4,6	39.93 (40.39)	3.57 (3.71)	3.10 (2.91)	21.26 (21.76)	90
Vlb - [W (η -C ₅ H ₅) ₂ H py] PF ₆	orange	130	4,6	33.42 (33.16)	2.99 (3.01)	2.60 (2.52)	—	93
Vlc - [Mo (η -C ₅ H ₅) ₂ Cl py] PF ₆	green	210	1	37.10 (36.70)	3.11 (3.18)	2.88 (2.85)	—	85
Vld - [W (η -C ₅ H ₅) ₂ Cl py] PF ₆	brown	160	1	31.41 (31.64)	2.64 (3.06)	2.44 (2.45)	—	95
Vle - [W (η -C ₅ H ₅) ₂ Br py] PF ₆ ^h	brown	190	1,7	29.15 (28.77)	2.45 (2.65)	2.27 (2.10)	—	83
Vlf - [Mo (η -C ₅ H ₅) ₂ I py] PF ₆ ⁱ	green	170	1	31.22 (32.03)	2.62 (2.95)	2.43 (2.23)	—	78

a ohm⁻¹ cm² mol⁻¹, c = 10⁻³M in nitromethane; b bpy = 2,2'-bipyridil; c phen = o-phenanthroline; d 8-hq = 8-quinolinolato; e pic = pyridine-2-carboxilato; f 2-hpy = pyridolato; g py = pyridine; h the analogous complex [Mo (η -C₅H₅)₂ py Br] PF₆ was prepared in this work but it had been previously prepared by method 7 [2]; i the analogous tungsten complex was also prepared although it was not possible to purify it well enough to obtain good analysis.

Table II

Compound	Infrared data; main bands				Electronic spectra.	
	cm^{-1}				Positions of the bands ν (ϵ) ^(a)	
Ia	1605 s, 840 s, 3120 s ^d	770 s, 560 s ^c	730 m, 420 w ^b		31.4 (9.7×10^3), 30.4 (9.7×10^3), 26.5 sh (207), 19 (97)	
Ib	1605 s, 840 s, 3120 s ^d	770 s, 560 s ^c	730 m, 430 vw ^b		29.8 (7.4×10^3), 28.8 (7.4×10^3), 25.5 sh (185), 16 (74)	
IIb	1430 s, 840 s, 3120 s ^d	1520 s, 560 s ^c	1585 m, 1605 m, 1635 m ^e		43 (3×10^4), 35 (3×10^4), 32 sh (9.9×10^3), 31 sh (3×10^3), 29 sh (1.8×10^3), 28 sh (1.5×10^3), 19.5 (139)	
IIo	1430 s, 840 s, 3120 s ^d	1520 s, 560 s ^c	1585 m, 1605 m, 1635 m ^e		36.5 (3.2×10^4), 34.5 (3.2×10^4), 31.5 sh (7.8×10^3), 29.5 sh (4.4×10^3), 26.2 sh (1.2×10^3), 16.5 (130)	
IIIa	1575 m, 840 s, 3120 s ^d	1500s, 560 s ^c	1110 m ^f		37 (3×10^4), 30.8 sh (2.1×10^3), 29.4 (1.6×10^3), 23.5 (4.2×10^3)	
IIIb	1575 m, 840 s, 3120 s ^d	1500 s, 560 s ^c	1110 s ^f		39 (1.5×10^4), 36 (1.5×10^4), 30 (670), 22 (2.4×10^3)	
IVa	1680 s, 840 s, 3115 s ^d	1610 s, 560 s ^c	1020 m, 620 vw ^g		37 (7.8×10^4), 26.7 sh (283), 20.4 (127)	
IVb	1690 s, 840 s, 3115 s ^d	1610 s, 560 s ^c	1020 m, 660 vw ^g		36.4 (8.4×10^4), 30.3 (355), 21.5 (213)	
Va	1610 s, 840 s, 3120 s ^d	1120 m, 560 s ^c	1020 m, 750 m ^h		39.2 (6.1×10^4), 30.8 (1.5×10^3), 22.2 (81), 18.2 (52)	
Vb	1610 s, 840 s, 3120 s ^d	1125 m, 560 s ^c	1025 m, 750 m ^h		40.8 (8.4×10^3), 31.7 (2.3×10^3), 22.7 (152)	
VIa	1610 s, 840 s, 3115 s ^d , 1850 m ⁱ	1240 m, 560 s ^c	1010 m, 640 vw, 420 sh ⁱ		38.5 sh (5.9×10^3), 37 sh (3.9×10^3), 30.8 sh (440), 21.3 sh (108)	
VIb	1610 s, 840 s, 3115 s ^d , 1925 m ⁱ	1240 w, 560 s ^c	1005 m, 645 vw, 425 vw ⁱ		37 sh (8.3×10^4), 35 sh (3.6×10^4), 22.8 (98)	
VIc	1610 s, 840 s, 3115 s ^d , 300 m ^k	1230 m, 560 s ^c	1015 m, 640w, 420 sh ⁱ		34.5 sh (6×10^4), 29.4 (380), 24.4 (175), 16.4 (90)	
VId	1610 s, 840 s, 3115 s ^d , 300 m ^k	1230 m, 560 s ^c	1015 w, 640 w ⁱ		37 sh (1.7×10^4), 34.5 sh (7×10^3), 24 sh (320), 19.2 sh (140)	
VIe	1610 s, 840 s, 3110 m ^d	1230 m, 560 s ^c	1015 m, 640 vw ⁱ		37 (3.9×10^3), 22 (239)	
VIf	1610 s, 840 s, 3115 s ^d	1230 m, 560 s ^c	1015 m, 640vw, 410 sh ⁱ		30.8 (1.6×10^3), 25 sh (540), 20.8 sh (197), 15.6 (138)	

a $\text{kK} (\text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1})$, in acetonitrile; b bands characteristic of coordinated bipy free bpy: 1580, 760 (splits into two upon coordination), 620 (disappears upon coordination), 405 [12, 13, 14]; c bands characteristic of PF_6^- ; d bands characteristic of $\eta\text{-C}_5\text{H}_5$; e bands characteristic of coordinated *o*-phenanthroline (free phen: 1420, 1520, 1560, 1590, 1615) [10, 11]; f bands characteristic of coordinated 8-quinolinolato (free 8-hq: 1580, 1500); g bands of coordinated pyridine-2-carboxylato (free picolinic acid 1600, 1590, 990, 515)15]; h bands characteristic of coordinated 2-pyridolato (free 2-hpy: 1580, 1100, 985, 730); i characteristic bands of coordinated pyridine (free py: 1580, 1220, 991, 601, 403) [16, 17, 18]; j ν (M-H); k ν (M-Cl).


 Fig. 2
 Reaction scheme for the pyridine and related complexes

In the compound $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Br py}]\text{PF}_6$ the pyridine ligand was replaced by triphenylphosphine by refluxing the complex with the phosphine in acetone, a slower process than the related photochemical reaction [5]. Thermal substitution of pyridine by NH_3 was also obtained: bubbling NH_3 through a acetonitrile solution of the complex at 75°C yielded $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Br NH}_3]\text{PF}_6$; in the presence of TIPF_6 the known complexes $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Br NH}_3]\text{PF}_6$ and $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{NH}_3)_2](\text{PF}_6)_2$ [4-6] were obtained. The latter complex was also obtained by reaction on the monoamino complex with further NH_3 in the presence of TIPF_6 .

The complex VIa is stable in concentrated NaOH but reacts with a series of compounds giving either the pyridine substituted analogue $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{H L}]$ ($\text{L} = \text{Ph}_3\text{P}, \text{CO}, \text{NH}_3$) or the dihalide $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{X}_2]$. The hydrideamino complex was not isolated as such but further reaction of the orange solution obtained with bromoform yielded the bromoamino complex. Reaction with CH_3CN gave a red oil which was not characterized; the related photochemical reaction gives the complex $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{H}(\text{NCCH}_3)]\text{PF}_6$ [5]. The chemical studies done in this work with the pyridine complexes are summarized in fig. 2.

3 - EXPERIMENTAL

All preparations and further manipulations were carried out under nitrogen unless otherwise stated. The compounds $[\text{M}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{X}_2]$, $[\text{M}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{H}_2]$, $[\text{M}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{H}_3]\text{PF}_6$ and $[\text{M}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Br SMe}_2]\text{PF}_6$ ($\text{M}=\text{Mo}; \text{W}; \text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) were prepared as described [7, 8, 9, 2]. ^1H n.m.r. spectra were determined on a Japan Electron Optics Laboratory Co. instrument model JNM 100 PFT. Infrared spectra were determined on a Perkin-Elmer 457 instrument in KBr pellets and were calibrated with polystyrene. Conductivity measurements were made at 25°C using a Radiometer CDM_3 Conductivity Meter instrument calibrated with standard KCl solution. Electronic spectra were measured in solution in a UNICAM SP700 and in a CARY 17 instrument. C, H, N analysis were carried out at the Inorganic Chemistry Laboratory, Oxford and the metal analysis were carried out in our laboratories by atomic absorption spectroscopy.

Bis-(η -cyclopentadienyl) bipyridilmolybdenum (or tungsten) hexafluorophosphate

Procedure 2

- The compound $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Br}_2]$ (0.8g ~ 2 mmol) in acetone (40 ml) was refluxed for 6hrs with 2,2'-bipyridil (0.35g ~ 2 mmol) in the presence of TIPF_6 (1.5g ~ 4 mmol). The reaction mixture was filtered and pumped to dryness under vacuum. The residue was extracted with acetone, water was added and upon removal of the acetone under vacuum red needles precipitated. Yield ca 60 %.
- The tungsten analogue was prepared in a similar way except that the acetone solution of the residue was chromatographed on an alumina column. Elution with acetone/ethanol (1.1) gave a first band, yellow, which was discarded. To the second band, pink, NH_4PF_6 was added after reducing the volume. The compound was recrystallised as before giving red needles. Yield ca 10 %.

Procedure 5

- The compound $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{H}_3]\text{PF}_6$ (0.3g ~ 0.8 mmol) in acetone (40ml) was refluxed for 10hrs with 2,2'-bipyridil (0.3g ~ 2 mmol). The reaction mixture was filtered and treated as described for the tungsten complex in method 2. Yield ca 10 %.
- The tungsten analogue was prepared in a similar way. Yield ca 10 %.

Bis-(η -cyclopentadienyl) o-phenanthroline-molybdenum (or tungsten) hexafluorophosphate

Procedure 2

- The compound $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{I}_2]$ (0.5g ~ 1 mmol) in acetone (40 ml) was refluxed for 4hrs with *o*-phenanthroline hydrate (0.4g ~ 2 mmol) in the presence of TIPF_6 (1.4g ~ 4 mmol). The reaction mixture was filtered and the filtrate was pumped to dryness under vacuum. The residue was extracted with acetone and chromatographed on an acid alumina column using acetone/ethanol (1.1) as eluent. The pink band obtained was filtered, pumped to dryness under vacuum and the residue was recrystallised from acetone/water giving red needles. Yield ca 5 %.
- The tungsten analogue was prepared in a similar way giving red needles. Yield ca 5 %.

Procedure 5

g. The compound $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{H}_3]\text{PF}_6$ (3g ~ 8 mmol) in acetone (50 ml) was refluxed for 20hrs with *o*-phenanthroline (2g ~ 10 mmol). The solution was filtered, the volume was reduced under vacuum and a small volume of saturated aqueous solution of NH_4PF_6 was added. The remaining acetone was removed under vacuum leading to the precipitation of red needles which were recrystallised from acetone/water. Yield ca 90 %.

h. The analogous tungsten complex was prepared as in d. Yield ca 5 %.

Bis-(η -cyclopentadienyl) 8-quinolinolatomolybdenum (or tungsten) hexafluorophosphate

i. The compound $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Br}_2]$ (0.8g ~ 2mmol) was refluxed in ethanol (40ml) with 8-hydroxyquinoline (0.6g ~ 4mmol) and triethylamine (1.5ml ~ mmol) for 2hrs. The solvent was pumped to dryness and the residue was extracted with water and NH_4PF_6 was added to the solution. The brick coloured precipitate was recrystallised from acetone/water giving big red-orange needles. Yield ca 80 %.

j. The analogous tungsten compound was prepared in a similar way. Yield ca 70 %.

Bis-(η -cyclopentadienyl) (pyridine-2-carboxylato) molybdenum (or tungsten) hexafluorophosphate

k. The molybdenum compound was prepared as in i. It was recrystallised from hot acetonitrile giving red crystals. Yield ca 80 %.

l. The tungsten compound was prepared as in j giving red crystals. Yield ca 80 %.

Bis-(η -cyclopentadienyl) 2-pyridolatomolybdenum (or tungsten) hexafluorophosphate

m. The molybdenum compound was prepared as in i giving reddish-brown crystals. Yield ca 70 %.

n. The tungsten compound was prepared as in j giving reddish-brown crystals. Yield ca 70 %.

Bis-(η -cyclopentadienyl) hydridepyridinemolybdenum (or tungsten) hexafluorophosphate

Procedure 4

o. The compound $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{H}_3]\text{PF}_6$ (720 mg ~

~2 mmol), was refluxed in pyridine (5 ml) for 20hrs. The solution was filtered, the volume was reduced under vacuum and ether was added. The orange-brown precipitate obtained was extracted with acetone and repeatedly recrystallised from acetone/water giving orange crystals. Yield ca 70 %.

p. The analogous tungsten compound was prepared in a similar way. Yield ca 50 %.

Procedure 6

q. The compound $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Br py}]\text{PF}_6$ (150mg ~ ~0.28 mmol) in acetone/toluene (1:1) (30 ml) was treated with excess NaBH_4 at room temperature for 9 min. The orange solution obtained was pumped to dryness. The residue was extracted with acetone and recrystallised from acetone/water. Yield ca 10 %.

Bis-(η -cyclopentadienyl) halidepyridinemolybdenum (or tungsten) hexafluorophosphate

Procedure 1

r. A typical preparation is described. The compound $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{X}_2]$ (1 mmol) in pyridine (5 ml) was refluxed with TlPF_6 (1 mmol) for 4hrs. The solution was pumped to dryness under vacuum. The residue was extracted with acetone and recrystallised from acetone/water. Yield varied from 30 % for the iodide to 90 % for the chloride.

Procedure 7

As described [2] for the molybdenum analogue $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Br py}]\text{PF}_6$

Reaction of $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{H py}]\text{PF}_6$ with CO

A solution of $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{H py}]\text{PF}_6$ in acetone was refluxed for 3,5hrs in CO atmosphere. A red solution was obtained and its volume was reduced under vacuum. Upon addition of ethyl ether to this solution a brown solid precipitated. This was extracted with acetone, ethanol was added and upon removal of the acetone under vacuum yellow crystals precipitated. These proved to be the compound $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{H CO}]\text{PF}_6$ by comparison of its infrared spectrum with that of a genuine sample.

Reaction of $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{H py}]\text{PF}_6$ with I_2

A solution of iodine in acetone was added to a solution of $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Hpy}]\text{PF}_6$ in the same solvent. The reaction mixture was stirred for 25 min at room temperature. The volume of the solution was reduced under vacuum and ethyl ether added. The infrared spectrum of the precipitate shows that it is a mixture of $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{I}_2]$ and $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ipy}]\text{PF}_6$.

Reaction of $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Hpy}]\text{PF}_6$ with CH_3Br
Methyl bromide was added to a suspension of $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Hpy}]\text{PF}_6$ in THF and the mixture was refluxed for 4hrs. The mixture was filtered and the volume of the filtrate was reduced under vacuum precipitating a brown solid. This was recrystallised from acetone/ethanol giving crystals which were identified as being $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Br}_2]$ by comparison of its infrared spectrum with that of a genuine sample.

Reaction of $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Hpy}]\text{PF}_6$ with CHBr_3
A few drops of bromoform were added to a solution of $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Hpy}]\text{PF}_6$ in acetone at 40°C . After 20 min the solution turned green. Water was added to the solution and when the acetone was removed under vacuum green crystals precipitated which were identified as $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Brpy}]\text{PF}_6$ by comparison of its infrared spectrum with that of a genuine sample. When the reaction was repeated at room temperature the colour change was observed after two days. The compound isolated was identified by its infrared spectrum as being $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Br}_2]$.

Reaction of $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Hpy}]\text{PF}_6$ with NaBH_4
 NaBH_4 was added to a suspension of $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Hpy}]\text{PF}_6$ in dry THF and the mixture was refluxed for 4hrs. Upon filtration an orange solution was obtained which after reducing the solvent and cooling gave the starting complex. The remaining solution was pumped to dryness under vacuum. The residue was extracted with dry toluene giving a yellow solution. Removing the solvent under vacuum yellow crystals were obtained which were identified as $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{H}_2]$ by its infrared spectrum.

Reaction of $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Hpy}]\text{PF}_6$ and

$[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Brpy}]\text{PF}_6$ with Ph_3P

An excess of triphenylphosphine (260mg ~ 1 mmol) was added to a solution of $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Hpy}]\text{PF}_6$ (220mg ~ 0.5 mmol) and the mixture refluxed for 6hrs.

The solution was filtered, the solvent reduced under vacuum and ethanol added. Yellow crystals precipitated which were identified as $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{HPh}_3\text{P}]\text{PF}_6$ by comparison of its infrared spectrum with that of a genuine sample.

The reaction of $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Brpy}]\text{PF}_6$ with Ph_3P gave purple crystals of $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{BrPh}_3\text{P}]\text{PF}_6$ in the above conditions.

Reaction of $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Brpy}]\text{PF}_6$ with NaBH_4 in THF

A suspension of $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Brpy}]\text{PF}_6$ in dry THF was treated with NaBH_4 at room temperature for 1hr. The solution was filtered and the solvent was removed under vacuum. The residue was extracted with acetone and recrystallised from acetone/ethanol. The yellow crystals obtained were identified as $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{H}_2]$ by its infrared spectrum.

Reaction of $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Brpy}]\text{PF}_6$ with NH_3

NH_3 was bubbled for 2hrs through a solution of $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Brpy}]\text{PF}_6$ in acetonitrile in the presence of TIPF_6 at 50°C . The solution was filtered, water was added and the volume was reduced under vacuum. Green crystals precipitated which were identified as $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{BrNH}_3]\text{PF}_6$ by comparison of its infrared spectrum with that of a genuine sample. Further evaporation of the solvent yielded red crystals (about 1/8 of the previous ones) which were also identified by comparison of its infrared spectrum with that of a genuine sample as being $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{NH}_3)_2](\text{PF}_6)_2$.

NH_3 was bubbled for 3hrs through a solution of $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Brpy}]\text{PF}_6$ in acetonitrile at 75°C and treated as described above. Green crystals were obtained which were identified as being $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{BrNH}_3]\text{PF}_6$ by its infrared spectrum.

NH_3 was bubbled for 30 min through a solution of $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{BrNH}_3]\text{PF}_6$ in acetonitrile in the presence of TIPF_6 at 70°C . The solution was treated as described above and red crystals were obtained which were identified as $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{NH}_3)_2](\text{PF}_6)_2$ by its infrared spectrum.

Reaction of $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Hpy}]\text{PF}_6$ with NH_3

NH_3 was bubbled for 3hr through a solution of $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Hpy}]\text{PF}_6$ in acetonitrile at 75°C . CHBr_3 was added to the orange solution, which turned green after 20 min. (~ 40°C). The volume was reduced

under vacuum, after filtration and diethyl ether was added. Green crystals precipitated which were identified as $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{BrNH}_3]\text{PF}_6$ by comparison of its infrared spectrum with that of a genuine sample.

Received 24 May 1978

REFERENCES

- [1] GORE, E. S. and GREEN, M. L. H., *J. Chem. Soc., (A)*, 2315 (1970).
- [2] CRABTREE, R. H., DIAS, A. R., GREEN, M. L. H. and KNOWLES, P. J., *J. Chem. Soc., (A)*, 1350 (1971).
- [3] DIAS, A. R., GREEN, M. L. H., AVILES-PÉREA, T. and ROMÃO, C. C. R., *J. Chem. Soc., Dalton*, in press.
- [4] DIAS, A. R. and ROMÃO, C. C. R. unpublished results.
- [5] COSTA, S. M. B., DIAS, A. R. and PINA, F. J. S., unpublished results.
- [6] BENFIELD, F. W. S. and GREEN, M. L. H., *J. Chem. Soc., Dalton*, 1244 (1974).
- [7] COOPER, R. L. and GREEN, M. L. H., *J. Chem. Soc., (A)*, 1155 (1967).
- [8] GREEN, M. L. H. and KNOWLES, P. J., *J. Chem. Soc., Perkin I*, 989 (1975).
- [9] DIAS, A. R., *Rev. Port. Quím.*, 13, 222 (1971).
- [10] SCHILT, A. A. and TAYLOR, R. C., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 9, 211 (1959).
- [11] INSKEEP, R. G., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24, 763 (1962).
- [12] SMITH, J. N. and BROWN, T. M., *Inorg. Chem.*, 11, 2697 (1972).
- [13] SAN FILIPPO JR. J., SNIADOCK, H. L. and GRAYSON, R. L., *Inorg. Chem.*, 13, 2121 (1974).
- [14] SAITO, Y., TAKEMOTO, J., HUTCHINSON, B. and NAKAMOTO, K., *Inorg. Chem.*, 11, 2003 (1972).
- [15] BHADRA, J. K. and BANDYPADHYAY, P. J. *Inorg. Nucl. Chem.*, 37, 1298 (1975).
- [16] GILL, N. S., NUTALL, R. H., SCAIFE, D. E. and SHARP, D. W. A., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 18, 79 (1961).
- [17] PFEFFER, N., BRAUNSTEIN, P. and DEHAND, J., *Spectrochim. Acta* 30A, 331 (1974).
- [18] SPINNER, E., *J. Chem. Soc.*, 3840 (1963).
- [19] DOVE, M. F. A. and HALLET, J. G., *J. Chem. Soc. (A)*, 1204 (1969).
- [20] ROSEMBERG, H., PETTIG, M. and MADEGA, K., *Z. Chem.*, 6, 30 (1966).
- [21] MILLER, J. D. and PRINCE, R. H., *J. Chem. Soc.*, 3185 (1965).
- [22] CASTELLANO, S., GUNTER, H. and EBERSOLE, S., *J. Phys. Chem.*, 69, 4166 (1965).
- [23] MAHONEY, D. F. and BEATTIE, J. K., *Inorg. Chem.*, 12, 2561 (1973).
- [24] ERICKSON, L. E., SARNESKI, J. E. and REILLEY, C. N., *Inorg. Chem.*, 14, 3007 (1975).
- [25] DAVIDSON, M., FAULKNER, T. W., GREEN, M. A. and MCKENZIE, E. D., *Inorg. Chim. Acta*, 9, 231 (1974).

RESUMO

Descreve-se a síntese dos complexos $[\text{M}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{L-L})](\text{PF}_6)_2$ (1) ($\text{M} = \text{Mo}$, W ; $\text{L-L} = \text{bipiridilo}$, $o\text{-fenantrolina}$), $[\text{M}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{L-L}')]\text{PF}_6$ (2) ($\text{M} = \text{Mo}$, W ; $\text{L-L}' = 8$ quinoxalato, piridina-2-carboxilato, 2-piridolato) e $[\text{M}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{LX}]\text{PF}_6$ (3) ($\text{L} = \text{piridina}$; $\text{M} = \text{Mo}$, $\text{X} = \text{H}$, Cl , I ; $\text{M} = \text{W}$, $\text{X} = \text{H}$, Cl , Br).

Os novos compostos foram caracterizados por métodos analíticos e espectroscópicos (IR, electrónico e ^1H rnm) e a sua reactividade foi estudada com particular ênfase para as reacções de substituição dos complexos (3).



DETERMINAÇÃO DE CONCENTRAÇÕES MICELARES CRÍTICAS POR SUPRESSÃO DA LUMINESCÊNCIA DO IÃO URANILO EXCITADO

Desenvolve-se um método novo adequado à determinação de concentrações micelares críticas (CMC) de surfactantes catiónicos, aniónicos e não iónicos, baseado na supressão da luminescência do ião uranilo excitado pelos surfactantes na forma monomérica e micelar. Para testar o método foram determinadas CMC (s) de CTAB, TRITON X 100 e SDS. Os valores determinados estão em acordo razoável com os valores da literatura. Antes da CMC as entidades responsáveis pela "supressão" de $(UO_2^{2+})^$ são os monómeros do surfactante e/ou os contra-íões; após a CMC são, para o CTAB e OPE_{9,5}, os monómeros do surfactante não agregado e as próprias micelas, enquanto para o SDS assume especial relevo a "supressão" estática do uranilo adsorvido pelas micelas. Um tratamento foto-estacionário da cinética da "supressão" nestes sistemas revela-se em bom acordo com os resultados experimentais. As CMC(s) do CTAB e OPE_{9,5} não se revelaram, dentro dos erros experimentais, sensíveis à concentração do ião uranilo, o mesmo não sucedendo com o SDS, cuja CMC é obtida por extrapolação para a origem de uma curva da CMC vs $[UO_2^{2+}]$*

1 — INTRODUÇÃO

Existem numerosos métodos de determinação das concentrações micelares críticas (CMC) de surfactantes sintéticos, baseados em estudos da variação da tensão superficial, condutibilidade eléctrica, pH, calor específico, viscosidade, etc., com a concentração total de surfactante. Sondas de fluorescência têm também sido utilizadas na determinação de CMC(s) de diversos surfactantes [1, 2].

Neste trabalho estuda-se a possibilidade de aplicação do fenómeno de supressão de luminescência à determinação das CMC(s) de surfactantes sintéticos (catiónicos, aniónicos e não iónicos). Para além das vantagens inerentes à sua aparente aplicabilidade geral, o método pode revelar-se particularmente útil quando aplicado à determinação das CMC(s) de surfactantes não iónicos, em que vários processos convencionais não se revelam os mais adequados [3].

1.1 — FUNDAMENTOS DO MÉTODO

Como é sabido, o estado excitado de um ião ou molécula luminescentes produzido por absorção de radiação electromagnética pode ser desactivado, com retorno ao estado fundamental, por uma grande variedade de processos radiactivos, não radiactivos e outros que, conhecidos ou não com rigor os mecanismos por que actuam, se designam habitualmente por processos de supressão ("quenching"). De entre estes têm particular interesse, pelo menos para o presente trabalho, a desactivação por colisão bimolecular do estado excitado da sonda luminescente com iões ou moléculas no estado fundamental do supressor ("quencher").

De acordo com o tratamento cinético foto-estacionário de STERN-VOLMER [4] o gráfico de I_0/I (relação entre a intensidade de fluorescência na ausência de supressor, I_0 , e a intensidade de fluorescência actual, I) é idealmente representado por uma recta de coeficiente angular igual à constante de Stern-Volmer, K_{sv} ($K_{sv} = \tau_0 k_q$), em que τ_0 representa o tempo de vida de fluorescência da sonda fluorescente na ausência de supressor e k_q a constante de velocidade bimolecular que descreve o processo de supressão):

$$I_0/I = 1 + K_{sv} [Q]$$

onde $[Q]$ representa a concentração de supressor.

O presente método consiste, fundamentalmente, no estudo da supressão de fluorescência do ião uranilo pelo surfactante na forma monomérica e micelar. A CMC é determinada observando a variação de I_0/I em função da concentração total de surfactante em solução. A primeira parte dos gráficos de Stern-Volmer diz respeito à supressão do uranilo pelo surfactante na forma monomérica. A segunda parte (após a CMC) é mais complexa e envolve a supressão da luminescência do uranilo pelas próprias micelas. A CMC é determinada por intersecção das rectas correspondentes a cada uma das zonas. O método pode ser aplicado aos diferentes tipos de micelas de surfactantes sintéticos e deve-se à extraordinária versatilidade do ião uranilo, cujo estado excitado sofre supressão por grande número de moléculas e iões. O método pode aplicar-se à determinação de CMC (s) numa vasta zona de concentrações $\geq 10^{-5}M$, sendo o limite da sua aplicabilidade aparentemente só determinado pela grandeza das constantes de Stern-Volmer. O objectivo do presente trabalho consiste não tanto na obtenção de resultados originais de CMC (s) mas acima de tudo na avaliação das potencialidades do método.

2 – PARTE EXPERIMENTAL

2.1 – MATERIAIS

Todos os reagentes têm um elevado grau de pureza (99,9 %) e foram utilizados sem qualquer purificação prévia: acetato de uranilo (BDH), brometo de cetiltrimetilamónio ou CTAB (BDH), laurilsulfato de sódio ou SDS (BDH), polioxietileno (9,5) diisobutilfenol ou OPE_{9,5}, brometo de potássio (M & B), fluoreto de sódio (Mallinckrodt Chemical Works).

As soluções foram preparadas com água tridestilada.

2.2 – EQUIPAMENTO

As medições de intensidade de fluorescência foram realizadas num espectrofluorímetro PERKIN ELMER MPF-3, apetrechado com um dispositivo de controle de temperatura por circulação de água.

2.3 – MÉTODOS E TRATAMENTO DOS DADOS

Em todas as experiências o supressor (em solução

concentrada) foi directamente introduzido na célula de fluorescência contendo 2,5 ml de solução de uranilo através de seringas de precisão "Hamilton" de 25 ou 100 μ l. A solução era cuidadosamente agitada por inversão após cada adição, seguindo-se a medição de intensidade de fluorescência. Utilizando este processo, que permite uma execução rápida, minimizam-se os erros devidos à preparação de amostras e transferência de soluções.

Foram utilizadas soluções de CTAB 0,05M e 0,1M, SDS 0,5M, OPE_{9,5} 1/20 e 1/50 (V/V) e KBr 0,02M. As soluções concentradas de OPE_{9,5} são muito viscosas, o que torna difícil a utilização de seringas de precisão, exigindo um certo cuidado para evitar a presença de bolhas de ar susceptíveis de causar erros na medição dos volumes adicionados. As determinações experimentais foram realizadas à temperatura de 30 °C onde não houver qualquer outra indicação.

A excitação do uranilo foi feita a $\lambda = 430$ nm e a intensidade de fluorescência foi medida a $\lambda = 515$ nm (máximo de emissão), dado não terem sido observadas alterações na forma e posição do espectro de emissão do uranilo após adição dos supressores (Br^- , CTAB, SDS, OPE_{9,5}). A absorção dos supressores a $\lambda_{exc} = 430$ nm é desprezável, não sendo portanto necessário proceder a correcções.

Não se procedeu à desoxigenação das soluções, uma vez que a supressão de (UO_2^{2+}) por O_2 parece ser, de acordo com observações experimentais levadas a cabo no nosso laboratório, muito pouco eficiente.

As intensidades de fluorescência do uranilo foram corrigidas do efeito de diluição resultante da adição de surfactante. Os coeficientes angulares e ordenadas na origem das rectas que melhor descrevem os resultados experimentais, antes e após a CMC, foram calculados pelo método dos mínimos quadrados (peso igual para todas as observações e a origem). Foram feitas pelo menos cinco leituras da intensidade de fluorescência para cada adição de supressor, se bem que tal não tenha sido explicitamente tomado em conta no cálculo dos erros acidentais que afectam os parâmetros da regressão linear e, portanto, da CMC.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 – MICELAS CATIÓNICAS (CTAB)

Na presença de CTAB e antes da CMC o uranilo sofre

uma supressão dinâmica pelo ião brometo resultante da dissociação do surfactante, provavelmente *via* transferência intermolecular de electrões do Br^- para $(\text{UO}_2^{2+})^*$ [5, 6, 7]. Desta forma, à equação de Stern-Volmer pode escrever-se:

$$I_0/I = 1 + (K_{sv})_2 [S] \quad (1)$$

em que $[S]$ representa a concentração total de surfactante.

Quando excitado na presença de CTAB de concentração superior à respectiva CMC, o ião uranilo sofre supressão pelo Br^- em solução livre e pelas próprias micelas de CTAB, isto é, pelo Br^- ligado às micelas. A equação de Stern-Volmer pode então escrever-se:

$$I_0/I = 1 + (K_{sv})_1 [M] + (K_{sv})_2 [\text{Br}^-]_{\text{sol}} \quad (2)$$

em que $(K_{sv})_1$ representa a constante de Stern-Volmer relativa à supressão de $(\text{UO}_2^{2+})^*$ pelas micelas de CTAB, $[M]$ a concentração de micelas e $[\text{Br}^-]_{\text{sol}}$ a concentração de Br^- em solução livre.

A concentração micelar pode expressar-se em primeira aproximação por,

$$[M] = ([S] - \text{CMC}) / N$$

em que N representa o número de agregação das micelas de CTAB.

Exprimindo a concentração de Br^- em solução livre (resultante da dissociação do surfactante não agregado e da dissociação das micelas de CTAB) em função de $[S]$ a equação (2) transforma-se em:

$$I_0/I - 1 = \text{CMC} [(K_{sv})_2 - (K_{sv})_1 / N - \alpha (K_{sv})_2] + [(K_{sv})_1 / N + \alpha (K_{sv})_2] [S] \quad (3)$$

sendo α o grau de dissociação das micelas de CTAB.

De acordo com os estudos de variação da viscosidade e da intensidade da luz difundida com a concentração total de surfactante levados a cabo por EKWALL *et al.* [8], o tamanho das micelas de CTAB permanece praticamente constante na região de concentrações CMC–0,01M. Sabe-se, por outro lado, que o grau de dissociação (α) praticamente não varia com a concentração total de surfactante num apreciável intervalo de concentrações após a CMC [9, 10].

Admitindo que a constante bimolecular de supressão

entre $(\text{UO}_2^{2+})^*$ e as micelas de CTAB, aparentemente controlada por difusão, não varia significativamente na região imediatamente após a CMC, I_0/I deve, de acordo com a equação (3), variar linearmente com $[S]$.

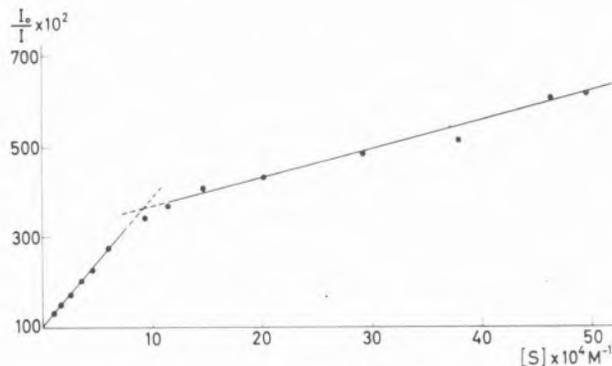


Fig. 1

Gráfico de Stern-Volmer relativo à supressão de $(\text{UO}_2^{2+})^*$ por CTAB, antes e após a CMC. $[\text{UO}_2^{2+}] = 9 \times 10^{-4} \text{ M}$.

A fig. 1 representa um gráfico de Stern-Volmer relativo a uma experiência típica de supressão do uranilo pelo surfactante (CTAB), antes e após a CMC ($[\text{UO}_2^{2+}] = 9 \times 10^{-4} \text{ M}$).

A parte da curva posterior à CMC é, como se observa, aparentemente linear no intervalo de concentrações de surfactante escolhido. O valor da CMC assim determinado, $(9,1 \pm 1,8) \times 10^{-4} \text{ M}$, foi obtido por intersecção das rectas correspondentes a cada uma das zonas da curva.

O método descrito é, como se depreende da derivação da expressão (3), aparentemente dotado de toda a generalidade quando aplicado à determinação das CMC(s) de micelas catiónicas. Por outro lado, como as CMC(s) deste tipo de micelas variam usualmente entre 10^{-3} M e 10^{-2} M a 25° C , [11] o valor de $(K_{sv})_2$ (habitualmente elevado dado o notável tempo de vida do estado excitado de UO_2^{2+}) não impõe restrições experimentais à sua aplicabilidade.

Sabe-se que a presença de um electrólito em solução favorece a formação de micelas iónicas com maior número de agregação e menores CMC(s) [12], devendo-se este último efeito, provavelmente, ao aumento do carácter hidrofóbico dos grupos não polares na presença de sais iónicos.

Importa, pois, esclarecer o efeito da concentração do sal uranilo na CMC das micelas de CTAB.

Outro problema que poderá advir da presença de um sal

de urânio na determinação da CMC de micelas catiónicas é a eventual substituição do anião micelar pelo anião do urânio, o que poderá conduzir a alterações na CMC. Estamos convencidos, contudo, de que o íão acetato não produz um tal efeito perturbador nas micelas de CTAB, uma vez que aquele se encontra muito mais baixo na série liotrófica de Hoffmeister que o brometo [13]. A utilização do urânio a baixas concentrações é, para todos os efeitos, conveniente.

Os resultados obtidos num intervalo de concentrações de UO_2^{2+} de $1,8 \times 10^{-4} M$ a $1,8 \times 10^{-3} M$ não permitiram observar dentro dos erros experimentais (inferiores a 20 % em todos os casos) qualquer efeito da concentração de urânio na CMC de CTAB. Já os valores de $(K_{sv})_2$ variam, contudo, com a força iónica do meio.

De sublinhar que a óptima concordância verificada entre os valores determinados experimentalmente da intersecção na origem da recta após a CMC e os valores determinados com base na equação (3) atesta, aparentemente, a validade da interpretação teórica subjacente ao método, pelo menos no intervalo de concentrações em que trabalhamos.

O valor médio da CMC calculado nestes estudos, $9,2 \times 10^{-4} M$, está de acordo com alguns valores encontrados na literatura (25 °C): $9,2 \times 10^{-4} M$ [3], $9,3 \times 10^{-4} M$ [1], $9,9 \times 10^{-4} M$ [14]. Deve, contudo tomar-se em devida consideração a diferença de temperaturas que caracterizam as determinações experimentais.

3.2 – MICELAS ANIÓNICAS (SDS)

Quando excitado na presença de SDS o íão urânio sofre provavelmente supressão pelo grupo aniónico do surfactante.

Se o mecanismo de supressão fosse semelhante ao do urânio pelas micelas de CTAB na região após a CMC esperar-se-ia um comportamento idêntico dos gráficos de Stern-Volmer. Na realidade, os gráficos de Stern-Volmer relativos ao sistema SDS/ UO_2^{2+} mostram uma inflexão de sinal contrário nas imediações da CMC, afastando-se acentuadamente da linearidade para concentrações do surfactante não muito distantes daquela.

Na fig. 2 mostra-se um gráfico de Stern-Volmer relativo a uma experiência típica de supressão do urânio pelo surfactante (SDS), antes e após a CMC ($[UO_2^{2+}] = 10^{-3} M$; $t = 24^\circ C$).

A parte da curva posterior à CMC é, como se observa, aparentemente linear no intervalo de concentrações $9 \times 10^{-3} M - 1,5 \times 10^{-2} M$, passa por um máximo na

região $[S] \cong 2,5 \times 10^{-2} M - 3 \times 10^{-2} M$ e finalmente decresce para maiores concentrações de surfactante. Idêntico comportamento foi observado para outras concentrações de urânio.

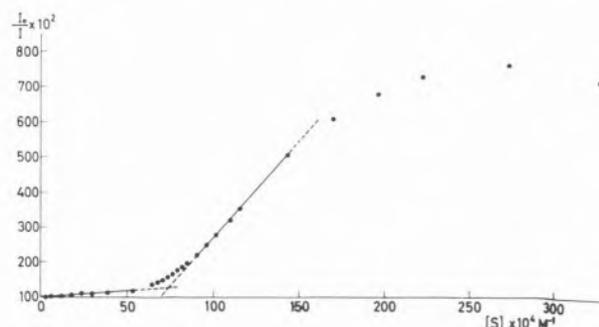


Fig. 2

Gráfico de Stern-Volmer relativo à supressão de $(UO_2^{2+})^*$ por SDS, antes e após a CMC. $[UO_2^{2+}] = 10^{-3} M$. $t = 24^\circ C$. $CMC = (7,4 \pm 0,8) \times 10^{-3} M$.

Na fig. 3 apresentam-se os resultados obtidos num estudo da supressão de $(UO_2^{2+})^*$ por SDS a várias concentrações de urânio.

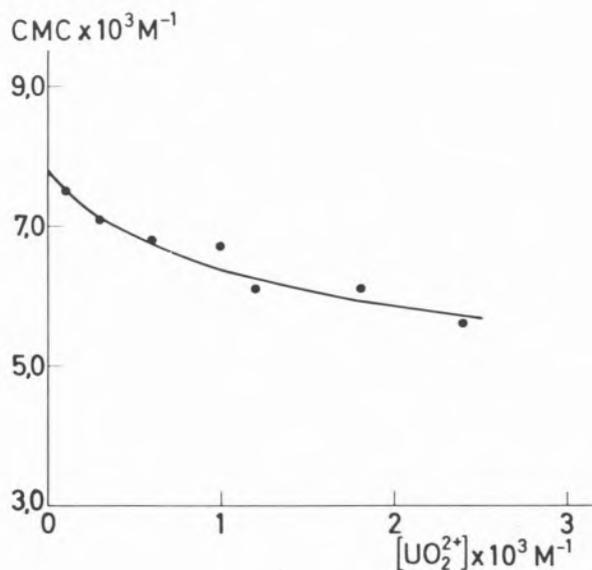


Fig. 3

Variação da CMC do sistema SDS/ UO_2^{2+} com $[UO_2^{2+}]$
 $t = (24,5 \pm 1,5)^\circ C$.

Os resultados experimentais sugerem a existência de uma apreciável contribuição da supressão estática do urânio na supressão total deste catião. De facto, caso estivesse em presença exclusivamente de supressão dinâmica de $(UO_2^{2+})^*$ a forma dos gráficos de Stern-Volmer deveria apresentar fortes semelhanças com os seus homólogos

no sistema CTAB/ UO_2^{2+} . Pelo contrário, a acentuada diminuição da intensidade de fluorescência após a CMC sugere a adsorção parcial de UO_2^{2+} à superfície das micelas de SDS, tanto mais relevante quanto maior a concentração micelar. A adição ao sistema SDS/ UO_2^{2+} de uma pequena quantidade de I^- , anião particularmente eficiente na desactivação de $(\text{UO}_2^{2+})^*$ [8] suprimiu quase totalmente (99%) a luminescência do uranilo. Admitindo que I^- não pode interaccionar com o uranilo adsorvido pelas micelas negativamente carregadas de SDS, o resultado desta experiência permite aparentemente concluir que o uranilo adsorvido não emite luminescência com um rendimento significativo.

A elucidação analítica dos gráficos de Stern-Volmer relativos à supressão de $(\text{UO}_2^{2+})^*$ no sistema SDS/ UO_2^{2+} na região após a CMC, pode proporcionar algumas informações de interesse sobre a química-física das micelas aniónicas e da sua agregação com catiões inorgânicos. Os autores procedem actualmente a investigações mais detalhadas sobre o assunto.

O efeito da concentração do sal de uranilo na CMC apresentado na fig. 3 é coerente e revela uma elevada especificidade de interacção entre UO_2^{2+} e as micelas, estando de acordo com resultados experimentais anteriores relativos ao efeito de catiões mono e polivalentes na CMC de SDS [15].

A extrapolação da curva para $[\text{UO}_2^{2+}] = 0$ permite obter um valor aproximado da CMC de SDS: $7,8 \times 10^{-3} \text{M}$. Este resultado está em acordo razoável com alguns valores referidos na literatura (à mesma temperatura, $t = 25^\circ \text{C}$): $9 \times 10^{-3} \text{M}$ [1], $8,3 \times 10^{-3} \text{M}$ [1], $8 \times 10^{-3} \text{M}$ [16], $8,1 \times 10^{-3} \text{M}$ [11].

A forma dos gráficos de Stern-Volmer (fig. 2) sugere algumas observações suplementares. Como se observa, existe um valor da concentração total de SDS em que a monotonia da curva é alterada: a intensidade de fluorescência de UO_2^{2+} diminui até esta concentração crítica de surfactante, aumentando em seguida.

Embora não tenhamos procedido a investigações sistemáticas nesta direcção, não surpreende que o comportamento do gráfico de Stern-Volmer traduza a existência de uma segunda CMC do sistema SDS/ UO_2^{2+} , já detectada por outros autores no sistema SDS/ H_2O [17, 18]. O valor determinado na presente comunicação (25–30 mM, $[\text{UO}_2^{2+}] = 1 \text{mM}$) é inferior aos valores referenciados na literatura para o sistema SDS/ H_2O : 70 mM [18], 65 mM [17]. Tal não deve surpreender, contudo, sendo sabido que a presença de um sal iónico

tende a baixar a 2ª CMC [17].

De acordo com os estudos de KUBOTA *et al.* [18], nas imediações da 2ª CMC de SDS a estrutura das micelas sofre uma alteração significativa, mantendo-se aparentemente constante em tamanho e forma antes da 2ª CMC, aumentando provavelmente de tamanho e diminuindo a ligação do contra-íon às micelas após aquela concentração crítica. Ainda aqui parece haver concordância com os nossos resultados experimentais: o aumento de intensidade de fluorescência após aquela concentração crítica de SDS pode reflectir um aumento da concentração de UO_2^{2+} em solução livre e, portanto, provavelmente a diminuição da ligação do contra-íon às micelas.

3.3 – MICELAS NÃO IÓNICAS (OPE_{9,5})

Quando excitado na presença de OPE_{9,5}, o ião uranilo sofre supressão pelas moléculas de surfactante (aparentemente pelas unidades de óxido de etileno). Aliás, THOMAS *et al.* constatam, num trabalho recente [19], a ocorrência de supressão de $(\text{Tl}^+)^*$ por OPE_{9,5}, interpretando-a em termos da complexação deste catião pelos átomos de oxigénio das unidades de óxido de etileno do surfactante.

Para concentrações de OPE_{9,5} superiores à respectiva CMC, a supressão ocorre com o surfactante na forma monomérica e micelar. Assim, a equação de Stern-Volmer, após rearranjo, pode escrever-se,

$$I_0/I - 1 = \text{CMC}[(K_{sv})_2 - (K_{sv})_1/N] + (K_{sv})_1/N [S] \quad (4)$$

em que $(K_{sv})_1$ e $(K_{sv})_2$ representam as constantes de Stern-Volmer relativas, respectivamente, à supressão de $(\text{UO}_2^{2+})^*$ pelas micelas de OPE_{9,5} e pelas moléculas de surfactante na forma monomérica.

De acordo com a expressão (4), um gráfico de I_0/I vs $[S]$ deve ser linear para $[S] > \text{CMC}$, sendo o declive dado por $m = (K_{sv})_1/N$ e a ordenada na origem

$$y_0 = 1 + \text{CMC} [(K_{sv})_2 - (K_{sv})_1/N]$$

Antes da CMC a equação de Stern-Volmer pode escrever-se,

$$I_0/I - 1 = (K_{sv})_2 [S] \quad (5)$$

É, pois, possível determinar a CMC por intersecção das rectas descritas por (4) e (5). O ponto de intersecção tem como abcissa $[S] = \text{CMC}$.

Dado, como veremos, o elevado valor de $(K_{sv})_2$ relativo à supressão de $(\text{UO}_2^{2+})^*$ por OPE_{9,5} na forma monomé-

Tabela 1

Valores da CMC, $(K_{sv})_2$, m , γ_0 e γ'_0 obtidos no estudo da supressão do urânio pelos monómeros e micelas de OPE_{9,5}

$[UO_2^{2+}] \times 10^3$ /mole l ⁻¹	t/°C	CMC/% vol.	CMC/mole l ⁻¹ (1)	m/1 mole ⁻¹ (1)	$(K_{sv})_2$ /1 mole ⁻¹ (1)	γ_0	γ'_0
1,2	28,5	0,020 ± 0,005	$(3,4 \pm 0,9) \times 10^{-4}$	100 ± 32	1271 ± 98	1,40 ± 0,05	1,40
3,0	25	0,0195	$3,3 \times 10^{-4}$	99	1314	1,41	1,41
1,5 ⁽²⁾	29	—	—	79 ± 2	—	1,42 ± 0,03	—
1,2 ⁽³⁾	29	0,017	$2,9 \times 10^{-4}$	314	2905	—	—

(1) Os valores da CMC, m e $(K_{sv})_2$ nestas unidades foram calculados adoptando como valores da densidade de OPE_{9,5} e massa molecular aproximada

(1) d = 1,065 e PM = 624, respectivamente.

(2) Estudos feitos na região após a CMC.

(3) Na presença de NaF 10⁻³M.

rica, tudo leva a crer que o método pode aplicar-se genericamente com sucesso a muitas outras micelas não iónicas. Esta parece ser, aliás, uma vantagem inegável do presente método, uma vez que vários processos tradicionais não se revelam os mais adequados à determinação das CMC (s) de micelas não iónicas [3] (estas são usualmente cerca de 100 vezes inferiores às de micelas iónicas contendo grupos hidrofóbicos comparáveis) [11, 20]. Outra vantagem do método reside em que as CMC (s) de surfactantes não iónicos são muito menos sensíveis à presença de um electrólito forte (como o acetato de urânio) do que as micelas iónicas [3].

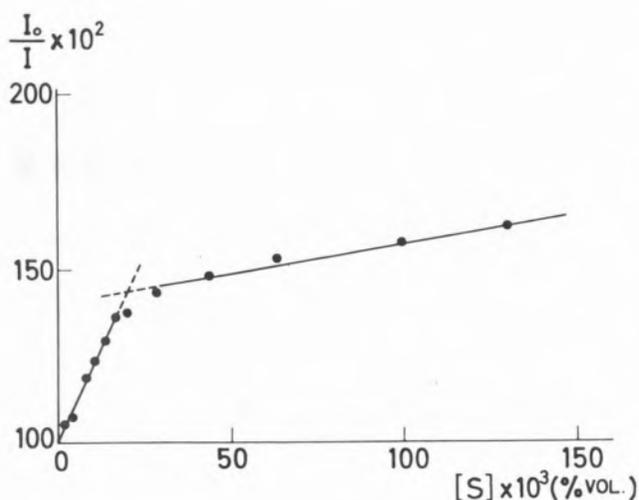


Fig. 4

Gráfico de Stern-Volmer relativo à supressão de $(UO_2^{2+})^*$ por OPE_{9,5} antes e após a CMC. $[UO_2^{2+}] = 1,2 \times 10^{-3} M$.
 $t = 28,5^\circ C$. CMC = $0,020 \pm 0,005$ (% vol.).

A fig. 4 representa o gráfico de Stern-Volmer relativo a uma experiência de supressão de $(UO_2^{2+})^*$ por OPE_{9,5}, antes e após a CMC.

Na Tabela I mostram-se os resultados obtidos em algumas experiências de supressão de $(UO_2^{2+})^*$ por OPE_{9,5}. γ'_0 representa o valor de γ_0 calculado teoricamente com base nos resultados experimentais de m, CMC e $(K_{sv})_2$. Os valores determinados da CMC afastam-se um pouco de alguns valores conhecidos na literatura: $3 \times 10^{-4} M$ (valor obtido por extrapolação, $t = 25^\circ C$) [3], $2,40 \times 10^{-4} M$ [21] ($t = 25^\circ C$), $2,31 \times 10^{-4} M$ [22] ($t = 25^\circ C$), $2,42 \times 10^{-4} M$ [22] ($t = 29^\circ C$).

Como se observa na Tabela I, existe uma óptima concordância entre os valores de γ_0 determinados experimentalmente e os valores de γ_0 (γ'_0) calculados com base na equação (4) o que aparentemente permite classificar

como satisfatória a teoria subjacente ao método.

O método pode ainda fornecer algumas indicações acerca da variação do número de agregação das micelas não iónicas com a concentração total de surfactante.

Na fig. 5 representa-se um gráfico de Stern-Volmer relativo a uma experiência de supressão de $(UO_2^{2+})^*$ por OPE_{9,5} num intervalo de concentrações após a CMC até cerca de 1,4 (% vol.).

O gráfico é, como se observa, linear, no intervalo de concentrações escolhido. Admitindo, de acordo com a teoria, que o declive da recta é dado por $(K_{sv})_1/N$ e ainda que a constante bimolecular de supressão com as micelas praticamente não sofre variação com [S], pode aparentemente concluir-se que o número de agregação

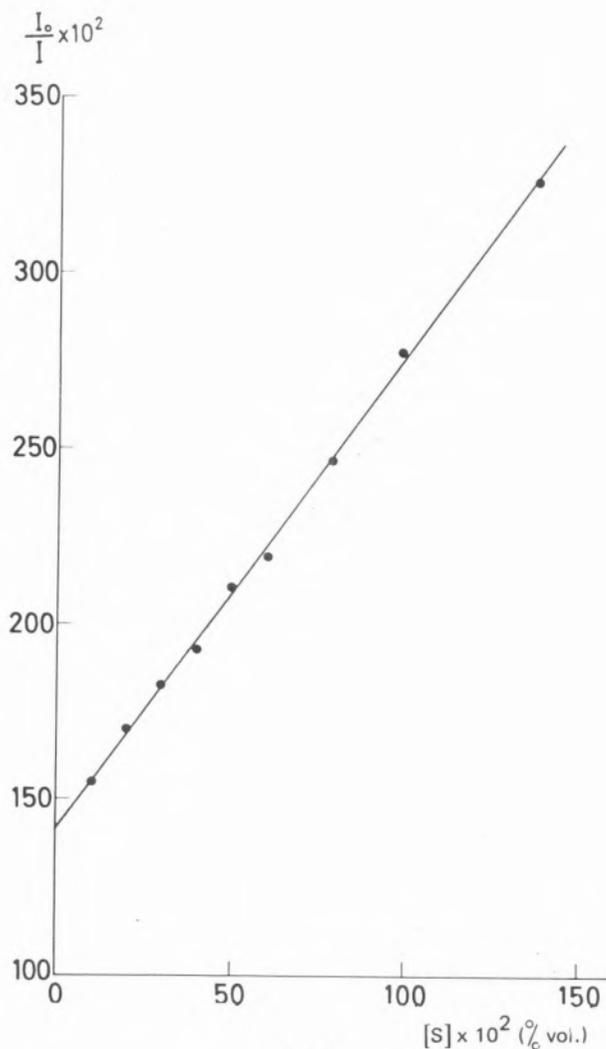


Fig. 5

Gráfico de Stern-Volmer relativo à supressão de $(\text{UO}_2^{2+})^*$ por $\text{OPE}_{9,5}$ após a CMC. $[\text{UO}_2^{2+}] = 1,5 \times 10^{-3} \text{ M}$. $t = 29^\circ \text{ C}$.

das micelas de $\text{OPE}_{9,5}$ permanece nesta região praticamente constante. De facto, sendo $(K_q)_1$ controlada por difusão (como pode concluir-se dos cálculos grosseiros que efectuámos, baseados num tempo de vida do acetato de uranilo da ordem de $1 \mu\text{ s}$), seria de esperar que diminuísse com o aumento de viscosidade das soluções de surfactante. Este efeito e o eventual aumento do número de agregação N com a concentração total de surfactante conjugar-se-iam no sentido de determinar um desvio negativo à linearidade dos gráficos de Stern-Volmer, o que manifestamente não sucede no intervalo de concentrações após a CMC em que trabalhamos.

Uma vez que só teoricamente se pode fazer uma estimativa de $(K_{sv})_1$, o método não deve permitir a determinação de valores absolutos de N . Deve, contudo, ser possível a obtenção de valores relativos de N em estudos do

efeito da temperatura e da força iónica no número de agregação, por exemplo. Deve ainda acrescentar-se que a contribuição do sal de uranilo para a força iónica das soluções não deve constituir um embaraço nestes estudos, uma vez que a adição de electrólitos tem um efeito muito pequeno no número de agregação de micelas não iónicas [20].

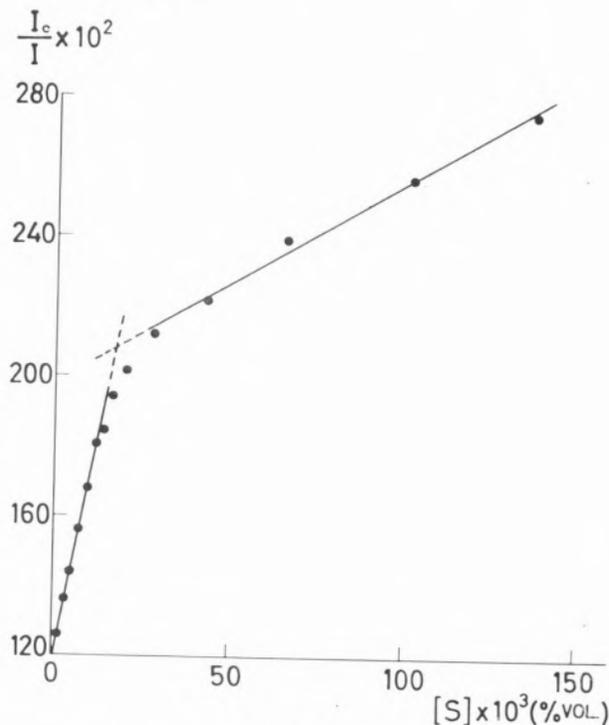


Fig. 6

Gráfico de Stern-Volmer relativo à supressão de $(\text{UO}_2^{2+})^*$ por $\text{OPE}_{9,5}$ antes e após a CMC, na presença de $\text{NaF } 10^{-3} \text{ M}$. $[\text{UO}_2^{2+}] = 1,2 \times 10^{-3} \text{ M}$. $t = 29^\circ \text{ C}$. CMC = $0,017 (\% \text{ vol.})$.

A fig. 6 representa um gráfico de Stern-Volmer relativo a uma experiência de supressão de $(\text{UO}_2^{2+})^*$ por $\text{OPE}_{9,5}$, antes e após a CMC, na presença de $\text{NaF } 10^{-3} \text{ M}$. (CMC = $0,017 (\% \text{ vol.}) = 2,9 \times 10^{-4} \text{ M}$).

Os parâmetros $(K_{sv})_2$ e m são substancialmente mais elevados que os seus homólogos na ausência de F^- (ver Tabela I), o que é devido provavelmente ao efeito da presença de fluoreto no tempo de vida do uranilo na ausência de supressão [7].

Pode concluir-se que o presente método é de igual forma adequado ao estudo do efeito da força iónica na CMC. Estes estudos devem, contudo, ser levados a cabo com um sal que, como os fluoretos [7] sejam pouco eficientes na supressão da luminescência do uranilo, de modo a facilitar a análise da supressão na região de maiores concentrações de surfactante.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Dr. H. D. Burrows e Dr. Abílio M. da Silva as proveitosas discussões e sugestões relativas a este trabalho. O trabalho foi realizado no âmbito do Centro de Química QC₁ do INIC e foi em parte financiado com uma bolsa da NATO (research grant no. 1108).

Recebido 23 Novembro 1978

BIBLIOGRAFIA

- [1] MAST, R. C. and HAYNES, L. V., *J. Coll. Int. Sci.*, **53** (1), 35 (1975).
- [2] KHADIL, O. S. and SONNESSA, A. J., *Molecular Photochemistry*, **8** (4 & 5), 399-418 (1977).
- [3] "Surface and Colloid Science" (ed. Egon Matijević), vol. 8, p.232, Willey-Interscience, 1976.
- [4] STERN, O. and VOLMER, M., *Physik. Z.*, **20**, 183 (1919).
- [5] MATSUSHIMA, R., FUJIMORI, H. and SAKURABA, S., *J. C. S. Faraday Trans. I*, **70**, 1702 (1974).
- [6] BURROWS, H. D. and PEDROSA, DE JESUS, J. D., *Journal of Photochemistry*, **5**, 265 (1976).
- [7] YOKOYAMA, YU., MORIYASU, M. and IKEDA, S., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38** (7), 1329 (1976).
- [8] EKWALL, P., MANDELL, L. and SOLYOM, P., *J. Coll. Interface Sci.*, **35**, 519 (1971).
- [9] JONES, MALCOLM N., "Biological Interfaces", Scientific Publishing Company, 1975.
- [10] EKWALL, P. and STENIUS, P., *Acta Chem. Scand.*, **21** (7), 1767 (1967).
- [11] "Advances in Physical Organic Chemistry", vol. 8 ed. por V. Gold, Academic Press, London and New York, 1970.
- [12] KHUANGA, U., SELINGER, B. K. and MC DONALD, R., *Aust. J. Chem.*, **29**, 1 (1976).
- [13] LARSEN, J. W. and MAGID, L. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **96** (18), 5777 (1974).
- [14] LAWRENCE, A. S. C. and STENSON, R., "Proc. Intern. Congr. Surface Activity", 2nd London, IV, 368, 1957.
- [15] GODDARD, E. D., HARVA, O. and JONES, T. G., *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 980 (1953).
- [16] CHIANG, HSIN-CHOU and LUKTON, A., *J. Phys. Chem.*, **79** (18), 1935 (1975).
- [17] MIURA, M. and KODAMA, M., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 428 (1972).
- [18] KODAMA, M., KUBOTA, Y. and MIURA, M., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 2953 (1972).
- [19] KALYANASUNDARAM, K. and THOMAS, J. K., "Radiation-Induced processes in nonionic micelles" em "Micellisation, Solubilisation and Microemulsions, proceedings of International Symposium" (Albany, N. Y., 1977), p.569.
- [20] "Nonionic Surfactants", Surfactant Science Series, vol. 1, ed. por Martin J. Schick, Marcel Dekker, Inc., New York, 1967.
- [21] RAY, A. and NEMETHY, G., *J. Phys. Chem.*, **75**, 809 (1971).
- [22] "Colloidal Dispersions and Micellar Behaviour", K. L. Mittal, ACS Symposium Series, 9, 1975.

ABSTRACT

A new method is developed in order to determine cationic, anionic and non-ionic surfactant critical micelle concentrations (CMC). The method is based on quenching of the luminescence of uranyl excited state by surfactants in monomeric and micellar forms. Determination of CTAB, TRITON X 100 and SDS CMC (s) were carried out to verify the method and the observed values are in reasonable agreement with literature data. The different mechanisms of quenching before and after the CMC are discussed for the different surfactants and a photostationary treatment of quenching kinetics seems to be in good agreement with experimental results. Determined CMC (s) of CTAB and OPE_{9,5} were not, within experimental accuracy, sensitive to uranyl concentration, while for SDS the CMC is obtained extrapolating to zero concentration a CMC vs $[\text{UO}_2^{2+}]$ curve.



DISTRIBUIÇÃO DE IÕES Ca^{2+} E Sr^{2+} EM SISTEMAS HETEROGÉNEOS SÓLIDO-LÍQUIDO

Determinámos em condições de equilíbrio ($25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$) valores da razão de distribuição K_d e do coeficiente de selectividade $K_{H^+}^{\text{Me}^{2+}}$ dos iões Ca^{2+} e Sr^{2+} entre a Dowex 50 Wx8 e uma matriz líquida na qual fizemos variar a concentração em ácidos clorídrico (1 a 5M) e o teor (10 a 50 % V/V) de solvente (propanólis e butanólis).

Uma série de curvas mostra a influência da constante dieléctrica do meio e da própria estrutura do álcool nos valores das grandezas referidas.

Aproveitando uma das condições da matriz líquida com a qual se obtiveram os maiores valores para o factor de separação, mostramos o comportamento em coluna destas espécies iónicas (usando Ca^{45} e Sr^{90} como indicadores radioactivos) numa perspectiva de ulteriores estudos de separação.

1 — INTRODUÇÃO

Os estudos realizados durante as últimas três décadas sobre as reacções de troca iónica, entre permutadores sólidos e fases líquidas, conduziram a resultados de muito interesse científico e de notável importância tecnológica [1].

Não só a água, considerada o dissolvente por excelência, mas também alguns solventes orgânicos, como álcoois, acetonas e outros, permitem aquelas reacções em seu seio e, assim, o seu uso alarga, a uma nova dimensão, as propriedades dos sistemas permutadores iónicos.

Com efeito, as investigações realizadas por AKEROYD, KRESSMAN e COOPER [2], por GABLE e STROBEL [3], GREGOR, NOBEL e GOTTIEB [4], por FESSLER e STROBEL [5], STELOW e outros [7, 8, 9], mostraram que a presença de certos solventes orgânicos nas fases líquidas modifica a distribuição de iões entre os permutadores sólidos e essas fases; e pode até provocar alterações nas sequências iónicas observadas em meios somente aquosos. A indicada acção é ainda reforçada pela adição de ácidos inorgânicos [3, 7, 8, 9, 10, 11, 12].

A última revisão publicada sobre tais sistemas [15] mostra claramente o interesse de estudos sobre estes assuntos, e o muito que ainda é necessário investigar para se poderem estabelecer bases teóricas aplicáveis em condições muito variadas.

São numerosas as publicações sobre casos em que intervieram soluções de sais alcalinos [2, 3, 5, 11, 12] e permutadores sólidos; mas o mesmo não acontece em relação às espécies iónicas bivalentes Ca^{2+} e Sr^{2+} , quando integradas em sistemas clorídricos aquo-orgânicos [13, 14] e permutador sólido.

É do conhecimento geral que as propriedades químicas e físico-químicas do cálcio e as do estrôncio são muito semelhantes, e que estes elementos quase sempre se acompanham na Natureza.

Além disto, um dos isótopos, o ^{90}Sr , é um poluidor radioactivo do meio ambiente [41, 42], na medida em que provém da cisão do urânio; e é um dos componentes dos desperdícios radioactivos das centrais nucleares.

Assim, o nosso principal objectivo incidiu na procura de divergências entre as propriedades do cálcio e as do estrôncio que, embora pequenas, pudessem servir de base a processos de fácil separação entre os dois elementos.

Com este artigo divulgamos alguns resultados das experiências que realizámos com estas espécies químicas em soluções aquosas de variadas composições em ácido clorídrico e álcoois, em presença de um permutador

catiónico de função ácido forte.

Também mostramos a interligação das reacções de troca iónica com a constante dieléctrica da fase líquida, com a estrutura das moléculas do álcool, e ainda com outros parâmetros.

Ainda a partir dos valores obtidos para grandezas características destes sistemas podemos obter factores de separação com provável aplicabilidade em processos de separação destas espécies em colunas.

2 – PARTE EXPERIMENTAL

Utilizámos reagentes de proveniência BDH, puros para análise, sem ulterior purificação.

As soluções foram preparadas a partir do cloreto de cálcio e do cloreto de estrôncio, obtidos por acção do ácido clorídrico sobre os carbonatos respectivos, eliminando o excesso de ácido por evaporação.

Como permutador catiónico usámos a Dowex 50W x 8 (50 – 100 mesh) convenientemente tratada por ciclos de regeneração e levada à forma final H^+ . A humidade foi determinada por aquecimento, em estufa a 80°C , até peso constante.

Nos estudos feitos em condições de equilíbrio, massas do permutador foram postas em contacto com um certo volume de solução que continha não só cloreto de cálcio ou cloreto de estrôncio, mas também um monol, ácido clorídrico e água em concentrações diferentes para cada caso.

As misturas, mantidas em frascos hermeticamente tapados, foram agitadas e em banho de óleo à temperatura de $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$, durante pelo menos vinte e quatro horas, tempo que verificámos suficiente para ser atingido o equilíbrio. Em todas as experiências usámos iguais concentrações iniciais dos sais e não ultrapassámos 6 % da capacidade total do permutador.

Depois de separar as duas fases, levámos a seco conhecidas porções alíquotas do líquido, retomámos o resíduo por água e doseámos-lhe o cálcio e o estrôncio. Os processos de doseamento utilizados foram o da complexometria com E.D.T.A. e negro de ericromo, em meio tampão, e o radioactivo quando usámos os radioisótopos cálcio -45 e o estrôncio -90.

Este último processo somente foi usado em experiências em coluna; no caso do estrôncio houve necessidade de separá-lo do ítrio, seu descendente, no início de cada experiência.

Utilizámos colunas cilíndricas de 1,08 cm de diâmetro e

40 cm de altura em Dowex 50W x 8, na forma H^+ para cada espécie iónica. As quantidades de cálcio e de estrôncio introduzidas em cada coluna estavam na proporção de cerca de 3:1 respectivamente. A ordem de grandeza desta proporção é consequente de um enriquecimento em estrôncio [41] por eliminação parcial do cálcio, pela insolubilidade do nitrato de estrôncio em ácido azótico concentrado, principalmente quando o estrôncio exista em meios muito ricos em cálcio (águas oceánicas, por exemplo).

A eluição decorreu à velocidade constante $0,3 \text{ ml min}^{-1}$, colectando-se sucessivamente fracções de 6,2 ml de efluente com a ajuda de um colector de fracções Shandon. Cada fracção do efluente, após redução a pequeno volume foi transferida para discos de 3 cm de diâmetro, secas e depois medida a sua radioactividade.

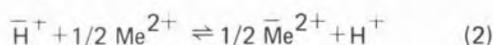
No caso do estrôncio aguardámos o crescimento do ítrio-90, até equilíbrio radioactivo do par $\text{Sr}(90)^+ + \text{Y}(90)$ (cerca de 14 dias), e medimos então o radiamento do ítrio -90 eliminando o do estrôncio por absorção do seu radiamento fraco, num filtro de 175 mg/cm^2 de alumínio.

O conjunto contador do radiamento é de origem Tracer Lab, dele fazendo parte uma unidade contadora Omni-Guard, de baixo fundo, com escoamento de gás raro, e ainda um mudador automático de amostras e um registor numérico.

3 – RESULTADOS E SUA DISCUSSÃO

Os resultados experimentais que obtivemos permitiram-nos calcular os valores de duas grandezas, geralmente usadas para caracterizar cada sistema heterogéneo do tipo considerado [1, 17, 19, 21]: o coeficiente de selectividade $K_{\text{H}^+}^{\text{Me}^{2+}}$ e a razão de distribuição k_D .

A distribuição química que traduz o equilíbrio do sistema em estudo pode ser representada pelo esquema:



correspondendo o traço por cima dos símbolos à espécie iónica na fase sólida.

O coeficiente de selectividade do permutador para uma dada espécie iónica bivalente pode ser expresso pelo valor da constante [19, 21]

$$K_{H^+}^{Me^{2+}} = \frac{\bar{N}^{1/2} \cdot m_{H^+}}{\bar{N}_{H^+} \cdot m_{Me^{2+}}^{1/2}} \quad (b)$$

representando \bar{N} as fracções parciais molares das espécies iónicas na fase sólida e m as respectivas molalidades em solução.

Adoptar esta grandeza em vez da constante termodinâmica [17, 18, 21, 27] simplifica e facilita a discussão dos resultados, na medida em que a determinação desta última constante estão ligadas inúmeras dificuldades [20, 24], inerentes aos meios contendo solventes orgânicos (coeficientes de actividade por exemplo), pois são previsíveis fenómenos complexos diversos, mutuamente dependentes, intervindo simultaneamente nesses equilíbrios.

A outra grandeza acima referida — a razão de distribuição — é usualmente definida por:

$$K_d = \frac{n_{Me^{2+}/g \text{ perm. sec}}}{n_{Me^{2+}/ml \text{ sol}}} \quad (c)$$

Substituindo os valores de \bar{N} pela razão entre o número de moles da espécie iónica bivalente por grama de permutador seco e a capacidade total do permutador em H^+ (c_{H^+}) e $Me_{H^+}^{2+}$ pela unidade em virtude de muito pequenas concentrações que usámos, obtemos a relação d) entre $K_{H^+}^{Me^{2+}}$ e K_d [21].

$$K_{H^+}^{Me^{2+}} = K_d^{1/2} \frac{m_{H^+} d^{1/2}}{\bar{c}_{H^+}^{1/2}} \quad (d)$$

Se fossem conhecidos os coeficientes de actividade das espécies iónicas, em cada caso estudado, poderíamos obter um valor corrigido do coeficiente de selectividade. No entanto, se relacionarmos a molaridade m_{H^+} com a molaridade das soluções em ácido clorídrico, abstraindo das possíveis formas dissociadas ou associadas, do mesmo ácido, que porventura estejam presentes, obtém-se a relação que usámos nos nossos cálculos:

$$K_{H^+}^{Me^{2+}} = K_d^{1/2} \frac{[HCl]}{\bar{c}_{H^+}^{-1/2} d^{1/2}} \quad (e)$$

Os valores das grandezas atrás referidas encontram-se resumidas nos quadros I, II, III onde cada número é a média, pelo menos, de três experiências com cada espécie iónica. Nos cálculos utilizámos o valor de \bar{c}_{H^+} indicado pelo fabricante, e os valores das densidades das soluções que determinámos experimentalmente com

picnómetro adequado.

Os poucos resultados com o propanil-1 resultam de termos limitado o nosso estudo ao comportamento destas espécies iónicas, em condições não encontradas na bibliografia. Com o butanol-1 e o butanol-2, os valores referem-se às concentrações em que foi possível obter uma fase líquida homogénea, pois é pequena a solubilidade destes alcoois na água e na presença de ácido clorídrico.

Ao examinar cada caso estudado verifica-se que os valores destas grandezas são mais elevados para o estrôncio do que para o cálcio, o que pode ser atribuível às próprias dimensões dos iões hidratados [20] ($Sr^{2+} - 4,04 \text{ \AA}$ e $Ca^{2+} - 4,12 \text{ \AA}$).

Nota-se também nos quadros I, II, e III que o aumento na concentração do solvente orgânico, isto é com a diminuição da constante dieléctrica do meio, os valores de K_d e também os de $K_{H^+}^{Me^{2+}}$ variam no mesmo sentido que aquela concentração. Esta observação confirma para estes alcoois, os resultados observados por outros autores com o metanol, etanol e acetona [3, 4, 5, 6, 30, 37]. Contrariamente ao encontrado por outros autores [1, 15, 38, 39, 40], nem sempre ao aumento do número de átomos de carbono da cadeia carbonada corresponde uma diminuição no valor de K_d .

Para melhor se reconhecer a influência do ácido clorídrico na distribuição dos iões, entre o permutador e a solução, apresentamos apenas o gráfico 1, referente aos iões cálcio, onde se relaciona o $\log K_d$ com $\log \frac{1}{[HCl]}$ para misturas em que intervém o 2-propanol. Para o estrôncio o comportamento é muito semelhante.

Na ausência de 2-propanol e até à concentração de 20 % neste álcool, a referida variação é traduzida por rectas de coeficiente angular 2 [6, 17, 19, 28]; mas este valor é modificado para maiores concentrações do álcool.

A invasão da solução na fase sólida é maior quando a mistura aquo-orgânica contém também ácido clorídrico, e cresce com o aumento da sua concentração [1, 15, 25, 38].

O valor 2 para o coeficiente angular até aquela concentração em álcool poderá indicar que a estrutura da fase líquida no interior dos grânulos da Dowex se não alterou grandemente, na medida em que há uma preferência do permutador para a água [3, 5] até um certo valor da fracção parcial molar em moléculas orgânicas. A partir desse valor a entrada de maior quantidade de solvente provocará uma alteração dessa estrutura, diminuição do grau de hidratação do H^+ , facilitando a saída de alguns

destes iões e uma entrada preferencial de iões de maior valência [19] (aumento de K_d e de $K_{\text{Me}^{2+}}^{\text{H}^+}$ com o aumento da fracção parcial molar do álcool na mistura).

Mostra-se que ainda é mais evidente o efeito do ácido clorídrico nos gráficos 2 e 3; observam-se mínimos às concentrações 2M e 3M, respectivamente para cálcio e para o estrôncio, quer para o propanol quer para o butanol terciário, apesar de ser notada uma influência intrinsecamente diferente dum para outro álcool.

Parece que estas acentuadas diferenças dependem não só de alguns factores já apontados, como da sua maior solvatação [26] mas ainda da possibilidade de formação de pares iónicos [20] com o aumento da concentração em ácido clorídrico e em solvente.

Como é sabido, em meios diferentes dos aquosos, a teoria de BJERRUM [31] sobre associações iónicas indica, e a experiência confirma, que os iões tendem a associar-se tanto mais quanto menor for a constante dieléctrica do meio.

Quadro I
Propanol-1

HCl moles/l	Espécie	Álcool % V/V					
		20		30		40	
		K_d	$K_{\text{Me}^{2+}}^{\text{H}^+}$	K_d	$K_{\text{Me}^{2+}}^{\text{H}^+}$	K_d	$K_{\text{Me}^{2+}}^{\text{H}^+}$
2M	Ca					21,7	4,1
	Sr					32,6	5,1
4M	Ca	3,5	3,33	6,7	4,6	14,9	6,9
	Sr	7,2	4,78	8,6	5,2	16,3	7,2

Propanol-2

HCl moles/l	Espécie iónica	Álcool % V/V /									
		20		30		40		50		60	
		K_d	$K_{\text{Me}^{2+}}^{\text{H}^+}$	K_d	$K_{\text{Me}^{2+}}^{\text{H}^+}$	K_d	$K_{\text{Me}^{2+}}^{\text{H}^+}$	K_d	$K_{\text{Me}^{2+}}^{\text{H}^+}$	K_d	$K_{\text{Me}^{2+}}^{\text{H}^+}$
1	Ca	71,3	3,8	79,7	4,0	113,1	4,7				
	Sr	94,6	4,3	128,6	5,1	188,9	6,1				
2	Ca	14,3	3,4	17,3	3,7	25,2	4,6				
	Sr	21,8	4,2	28,1	4,7	39,9	5,6	75,5	7,7		
3	Ca	6,90	3,5	10,2	4,3	16,7	5,5	21,1	6,1	43,5	
	Sr	8,80	4,0	12,9	4,8	24,7	6,6	33,5	7,7	45,9	9,1
4	Ca	3,90	3,5	6,70	4,6	15,3	7,0				
	Sr	7,40	4,8	10,9	5,9	17,2	7,4				

Quadro II
1-butanol
5%

Espécie iónica	HCl moles/l							
	1M		2M		3M		4M	
	K_d	$K_{H^+}^{Me^{2+}}$	K_d	$K_{H^+}^{Me^{2+}}$	K_d	$K_{H^+}^{Me^{2+}}$	K_d	$K_{H^+}^{Me^{2+}}$
Ca	39,2	2,8	12,3	3,1	5,6	3,2	3,5	3,3
Sr	44	2,9	18,2	3,8	10,3	4,3	6,0	4,4

2-butanol

HCl moles/l	Espécie iónica	Álcool % V/V			
		10		20	
		K_d	$K_{H^+}^{Me^{2+}}$	K_d	$K_{H^+}^{Me^{2+}}$
1M	Ca	54,5	3,3		
	Sr	67,0	3,7	120,2	
2M	Ca	13,6	3,3		
	Sr	15,8	3,6	20,0	4,0
3M	Ca	5,6	3,2	6,5	3,4
	Sr	10,6	4,4	11,5	4,5
4M	Ca	4,4	3,8		
	Sr	7,3	4,8	5,5	4,2

Até com electrólitos considerados fortes, se estiverem dissolvidos em líquidos de pequeno valor de constante dieléctrica, as forças colombianas são suficientes para causarem associações [31], mesmo quando presentes em pequenas concentrações.

Na verdade, a influência da constante dieléctrica ϵ [29, 37, 44], sobre os valores de $K_{H^+}^{Me^{2+}}$ pode ser observada pelo gráfico 4, o qual nos revela que $\log K_{H^+}^{Me^{2+}}$ depende linearmente de $1/\epsilon$, até concentração 50 % V/V em 2-propanol; um análogo comportamento foi reconhecido

do com o *t*-butanol mas com menores valores dos coeficientes angulares das rectas. A expressão de DENISON, RAMSEY e GILBERSON [32] sobre a associação relaciona a constante de associação com a constante dieléctrica do meio pela expressão:

$$\log K = k + \frac{0,43}{RT} \cdot N \cdot e^2 \frac{Z_1 Z_2}{r_1 + r_2} \cdot \frac{1}{\epsilon} \quad (f)$$

sendo K a constante de associação dos iões, k constante

Quadro III
t-Butanol

HCl moles/l	Espécie iónica	Solvente % V/V									
		0		20		30		40		50	
		K_d	$K_{\text{Me}^2/\text{H}^+}$	K_d	$K_{\text{Me}^2/\text{H}^+}$	K_d	$K_{\text{Me}^2/\text{H}^+}$	K_d	$K_{\text{Me}^2/\text{H}^+}$	K_d	$K_{\text{Me}^2/\text{H}^+}$
1M	Ca	54,8	3,3	75,2	3,9	81,3	4,0	101,3	4,5		
	Sr										
2M	Ca	14,0	3,3	15,3	3,5	19,3	3,9	25,2	4,5		
	Sr	22,2	4,2	33,7	5,2						
3M	Ca	6,5	3,4	7,5	3,7	8,6	3,9	13,2	4,9		
	Sr	8,9	3,9	12,0	4,6						
4M	Ca	3,9	3,5	5,1	4,0	6,4	4,5	9,3	5,4	11,7	6,1
	Sr	6,6	4,6	7,5	4,9						
5M	Ca	3,9	4,3			4,9	4,9				
	Sr	5,0	5,1								

de proporcionalidade, R constante dos gases perfeitos, T temperatura absoluta, N número de Avogrado, e carga do electrão, Z_1 e Z_2 as valências dos iões considerados, r_1 e r_2 os seus raios atómicos.

Esta expressão representa uma variação linear de $\log K$ com $1/\epsilon$, poderá também traduzir aquele comportamento dos iões, e assim poder admitir-se a hipótese de que os iões poderão associar-se dentro e fora das matrizes sólidas e que a razão $\frac{Z_1 Z_2}{r_1 + r_2}$ será uma das possíveis variáveis onde o denominador poderá variar se entre as espécies iónicas estiver ou não, uma camada de solvatação.

A concentração em ácido clorídrico revela-se interviniente nos valores dos coeficientes angulares das rectas, os quais aumentam com aquela concentração.

Uma justificação termodinâmica poderá ser dada aos fenómenos observados, apesar de se conhecerem poucos dados para os componentes dos sistemas por nós estudados, mas sim em relação aos iões alcalinos [33] e alguns

solventes. Há valores da variação de energia livre de transferência [33], $-\Delta G(\text{H}^+)$, para o H^+ quando este transita de um meio para outro aquo-orgânico. Assim para o metanol, $-\Delta G(\text{H}^+)$ aumenta, mas o valor é menor do que com o 2-propanol e com a acetona.

Assim, pelo menos qualitativamente, podemos justificar o comportamento das espécies iónicas estudadas, se atendermos a que um dos solventes é o 2-propanol e que uma das espécies transferidas é o H^+ que inicialmente se encontra ligado à matriz polimérica sólida.

Também a situação do OH na molécula do álcool tem uma influência nítida na distribuição dos iões no permutador, tanto com os propanóis como com os butanóis.

O efeito indutor dos grupos metilo na densidade da carga do átomo de oxigénio, verificado por medições termodinâmicas de ΔH e ΔG [33], facilitará a formação de pontes de hidrogénio, originando variações na solvatação dos iões, resultando então alterações nos valores de K_d .

Quadro IV

HCl moles/l	Espécie iónica	1-Propanol		2-Propanol		2-Butanol		3-Butanol	
		CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH		CH ₃ CH(OH)CH ₃		CH ₃ CH ₂ CH(OH)CH ₃		CH ₃ -C(CH ₃) ₂ -OH	
		20 %	40 %	20 %	40 %	20 %	40 %	20 %	40 %
1M	Ca			71,3	113,1	1		75,2	101,3
	Sr			94,6	188,9	120,2			
2M	Ca		21,7	14,3	25,2			15,3	25,2
	Sr		32,6	21,8	39,9	20,0		33,7	
3M	Ca			6,9	16,7	6,5		7,45	13,2
	Sr			8,8	24,7	11,5		12,03	
4M	Ca	3,5	14,9	3,9	15,3			5,1	9,3
	Sr	7,2	16,3	7,4	17,2	5,5		7,53	

No quadro IV apresentam-se esses valores para duas concentrações dos alcoois e para diferentes concentrações de ácido clorídrico.

Para a concentração 20 % V/V em álcool, a existência de zero grupos metilo, de 2 ou de 3 provoca um aumento no valor de K_d obtidos para as duas espécies iónicas. Um valor um pouco inferior de K_d que se encontrou no butanol-2 poderá ser interpretado pelo comportamento do próprio álcool em relação à solvatação [34].

À concentração 40 % V/V em solvente, observamos uma inversão no comportamento dos iões no t-butanol, ou seja uma diminuição nos valores de K_d . Isto pode representar que algo na estrutura da mistura aquo-butanol *ter* está diferente.

Com efeito o aumento da fracção parcial molar em t-butanol *ter* deve provocar uma reorganização estrutural do álcool [35] com possível aparecimento de algumas formas poliméricas [36] que modificam os fenómenos de solvatação que têm lugar dentro e fora da matriz sólida.

O estudo que realizámos permitiu ainda encontrar condições que poderão ser aproveitadas em processos de separação [43], em colunas, das espécies Ca^{2+} e Sr^{2+} . Com efeito, a partir dos valores de K_d para os referidos iões podemos calcular os factores de separação [1] e assim avaliar o valor elutivo das misturas aquo-orgânicas-acido clorídrico que estudámos.

Os maiores valores que encontrámos são

$$\alpha_{Ca}^{Sr} = 1,48 \text{ com ácido clorídrico 3M e propanol-2 a } 40 \% \text{ V/V}$$

$$\alpha_{Ca}^{Sr} = 2,20 \text{ com ácido clorídrico 2M e t-butanol a } 20 \% \text{ V/V}$$

O gráfico 5, que resultou da sobreposição de duas dessas curvas de eluição, representa as actividades (Imp./min.) das sucessivas fracções eluídas.

A forma gaussiana destas curvas é já uma base para posteriores estudos sobre parâmetros característicos de processos em coluna.

A discussão que apresentamos, no caso específico da troca das espécies Ca^{2+} e Sr^{2+} com a Dowex 50W x 8, mostra quão importante é a presença dos álcoois nestas reacções, e como elas são sensíveis à própria estrutura do solvente. As investigações deste âmbito poderão alargar os conhecimentos sobre os meios líquidos e ainda a sua influência no comportamento de iões perante matrizes sólidas.

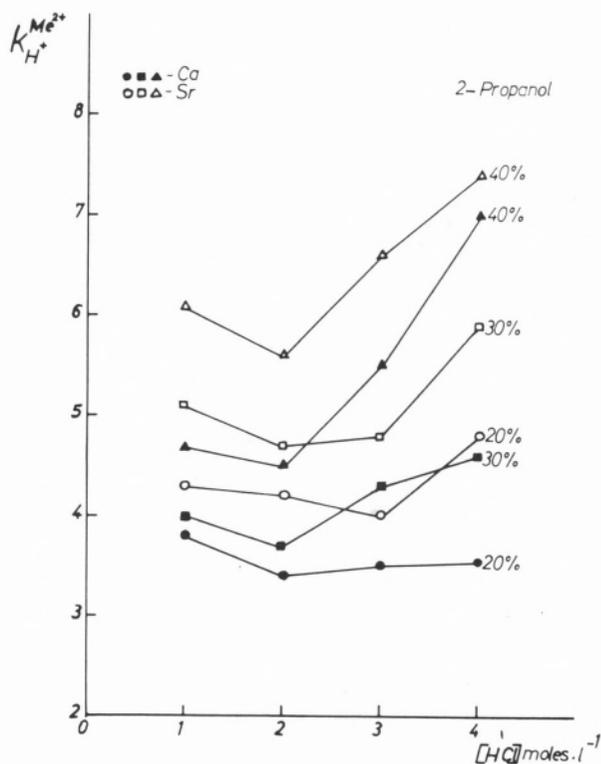
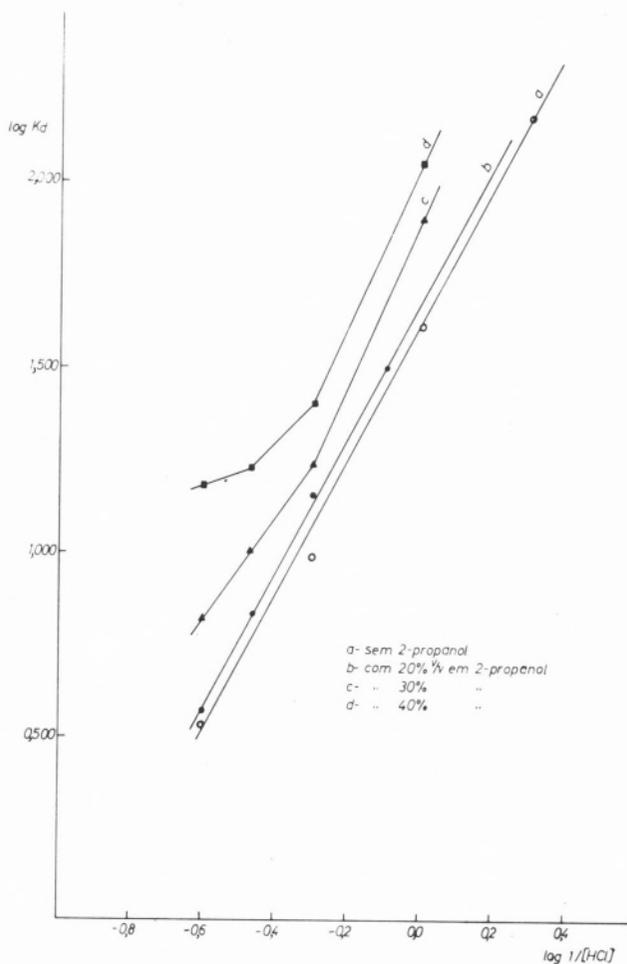


Gráfico 2
Variação de $K_H^{Me^{2+}}$ com as concentrações em ácido clorídrico e em álcool

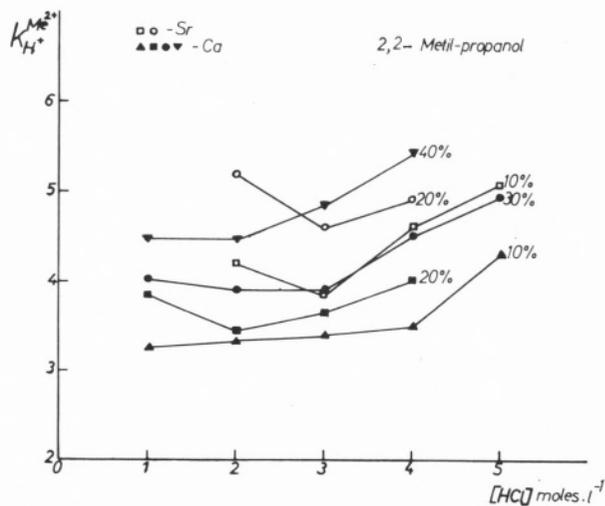


Gráfico 3
Variação de $K_H^{Me^{2+}}$ com as concentrações em ácido clorídrico e em álcool

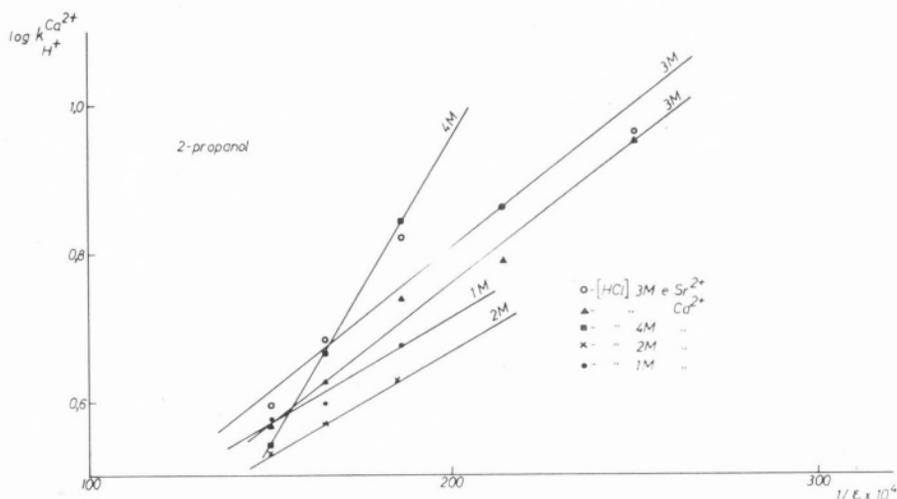


Gráfico 4
Variação do $\log K_H^{Ca^{2+}}$ com o inverso da constante dielétrica a diferentes concentrações em ácido clorídrico

ABSTRACT

Organic solvent (propanols and butanols) effect has been studied in the alkaline-earth ions (Ca^{2+} and Sr^{2+}) distribution between a cation exchanger (strongly sulfonic acid) and solutions containing also hydrochloric acid (1 M to 5 M).

This paper reports the distribution and selectivity coefficients which have been obtained for those ions on Dewex 50 W x 8, with aqueous solutions (10 to 50 % V/V) of the following alcohols: propanol 1 and 2, butanol 1 and 2 and ter. Batch equilibrium measurements were made at $25,0 \pm 0,1^\circ \text{C}$. Several curves show the influence of the dielectric constant of the medium and of the molecular structure of the alcohol in those coefficients.

It has also been observed the behaviour of those ions in separated columns using ^{45}Ca and ^{90}Sr as tracers, when they were eluted by one of the solutions which gave one of the highest value of separation factor.

Recebido 15 Fevereiro 1978

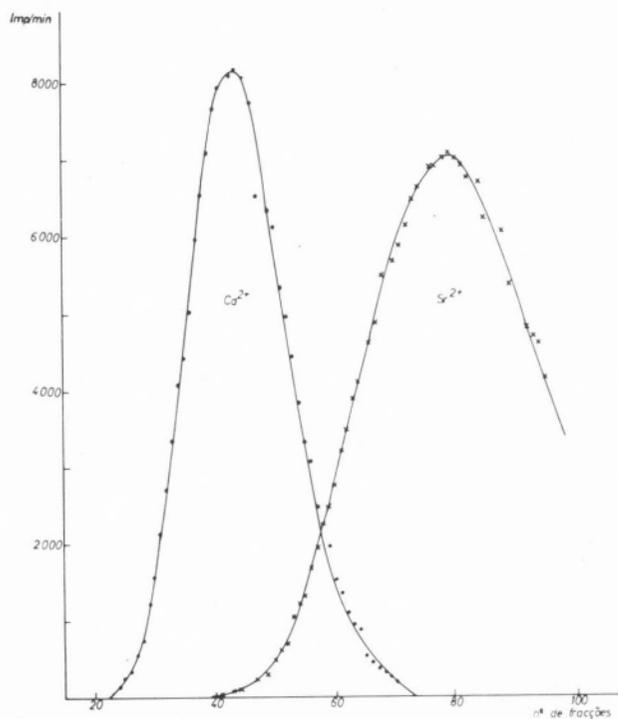


Gráfico 5
Comportamento elutivo do Ca^{2+} e do Sr^{2+} na Dowex 50W x 8 usando a solução de ácido clorídrico 3M e 2-propanol 40 % v/v

BIBLIOGRAFIA

- [1](a) HELFERICH, F., "Ion Exchange", McGraw-Hill Book Co., New York, 1962.
- (b) TREMILLON, B., "Les Separations par les Resines Exchangeuses d'Ions", Gauthiers-Villars, 1965.
- (c) MARCUS, B. e KERTES, A. S., "Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes", J. Wiley, 1969.
- [2] AKEROYD, E. Y., KRESMAN, T. R. E. e COOPER A. T., *Mafg. Chem.*, **19**, 394 (1948).
- [3] GABLE, R. W. e STROBEL, H. A., *J. Phys. Chem.*, **60**, 513 (1956).
- [4] GREGOR, H. P., NOBEL, D. e GOLTLIEB, M. H., *J. Phys. Chem.*, **59**, 10 (1955).
- [5] FESSLER, R. G. e STROBEL, H. A., *J. Phys. Chem.*, **67**, 2562 (1963).
- [6] FRITZ, J. S. e RETTIG, T. A., *Anal. Chem.*, **34**, 1562 (1962).
- [7] STRELOW, F. W. E. e VAN ZYL, C. R., *Anal. Chem. Acta*, **41**, 529-536 (1968).
- [8] STELOW, F. W. E., VAN ZYL, C. R. e BOTHMA, J. C., *ibid*, **45**, 81 (1969).
- [9] STRELOW, F. W. E., VICTOR, A. H., VAN ZYL, C. R. e ELLOF, C., *Anal. Chem.*, **43**, 870 (1971).
- [10] TANAKA, M., *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, **85**, 17 (1964).
- [11] KEMBER, N. F., MAC DONALD, P. J. e WELLS, R. A., *J. Chem. Soc.*, 2273 (1955).
- [12] BURSTALL, F. H., FORREST, P. Y., KEMBER, N. F. e WELL, R. A., *Ind. Engng. Chem.*, **45**, 1648 (1953).
- [13] KORBICH, J. e HAZAN, I., *Talanta*, **11**, 1157 (1961).
- [14] KORBICH, J. e AHLUWALIA, S. S., *Talanta*, **14**, 155 (1967).
- [15] MOODY, G. Y. e THOMAS, J. D. R., *Analyst*, **93**, 1110 (1968).
- [16] NELSON, F., MURASE, F. e KRAUS, K. A., *J. Chrom.*, **13**, 503-535 (1964).
- [17] DUNCAN, J. F. e LISTER, B. A., *Disc. Farad. Soc.*, 104 (1949).
- [18] REDINHA, J. S., "Tese de doutoramento", Coimbra, 1959.
- [19] WALTON, H. F., JORDAN, D. E., SAMEDY, S. R. e MC KAY, W. N., *J. Phys. Chem.*, **65**, 1477 (1961).
- [20] GUPTA, A. R., *J. Phys. Chem.*, **69**, 341 (1965).
- [21] DYBEZYNSKI, R. e ROCZNIKI, *Chemi Ann. Soc. Chem. Polonorum*, **41**, 1689 (1967).
- [22] MARCUS, Y. e NAVECH, Y., *J. Phys. Chem.*, **75**, 591 (1969).
- [23] FRANKS, F. e IVES, D. J. G., *Quart. Reviews*, **20**, 1 (1966).
- [24] KIM, Y. Y., BORN, H. J. e LAGALLY, H., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 1259 (1975).
- [25] REICHENBERG, e WALL, N. F., *J. Chem. Soc.*, 3364 (1956).
- [26] NIGHTINGALE, E. R., *J. Phys. Chem.*, **63**, 1381 (1959).
- [27] MEARES, P. e THAIN, J. F., *J. Phys. Chem.*, **72**, (1968).
- [28] NARDINE, M., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 3905 (1971).
- [29] JONES, J. G. e THOMAS, J. D. R., *Talanta*, **19**, 961 (1972).
- [30] BONNER, O. D. e MOOREFIELD, J. C., *J. Phys. Chem.*, **58**, 555 (1954).
- [31] ROBINSON, R. A. e STOKES, R. H., "Electrolyte Solutions", Butter Worths, 1959.
- [32] MOELWYN HUGHES, "The Chemical Statics and Kinetics of Solutions",
- [33] WELLS, CECIL F., *J. Chem. Soc. Farad. Trans.*, **70**, 694 (1974).
- [34] LINDHEIMER, A. e BRUN, B., *J. Chem. Phys.*, **73**, 589 (1976).
- [35] BROWN, A. C. e IVES, D. J. G., *J. Chem. Soc.*, 1608 (1962).
- [36] KIRSCNEROVA, J. e CAVE, C. B. Y., *Can. J. Chem.*, **54**, 3929 (1976).
- [37] THOMAS, J. D. R., *J. Chrom.*, **102**, 209 (1974).
- [38] LASGLITY, A. e BELYAOSKAYA, T. A., *J. Chrom.*, **102**, 203 (1974).
- [39] TERA, F., KORBISCH, J. e HECHT, F., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **16**, 345 (1961).
- [40] GRIGORESCU-SABAU, C., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 195 (1962).
- [41] MARQUES, B. E. e GRADE, M. R. S., *Rev. Port. Quim.*, **12**, 140 (1970).
- [42] MARQUES, B. E., GRADE, M. R. S. e RIBEIRO, F. M. R., VI Congres International sur les Tendences Nouvelles en Radioprotection, Bordeaux, 1972.
- [43] TOMPKINS, E. R. e MAYER, S. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2859 (1947).
- [44] EL-HUSSIENY, DIEFALLH, M., *Can. J. Chem.*, **54**, 1687 (1976).



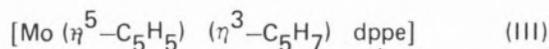
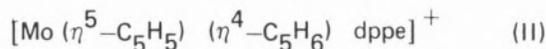
NUCLEOPHILIC ATTACK ON BIS-(η^5 -CYCLOPENTADIENYL) METAL COMPLEXES PART I: EVIDENCE FOR A RING TO METAL H^- MIGRATION IN Mo (IV) AND W (IV)¹

A. R. DIAS²
C. J. R. C. ROMÃO

Centro de Química Estrutural
Complexo I
Instituto Superior Técnico
Lisboa — Portugal

Nucleophilic addition to cationic complexes with (η^n - C_nH_n) ligands has been extensively studied during the past decade. In the majority of these reactions the nucleophile (N^-) occupies the *exo* position of the (η - C_nH_nN) ring in the addition compound and a formal reduction of the metal by two units in the case where n is odd is observed [1].

Following this pattern, the complex $[Mo(\eta^5-C_5H_5)_2 dppe]^{2+}$ (I) (dppe=diphenylphosphinoethane) suffers a double attack by H^- yielding, under different conditions, the complexes (II) and (III)

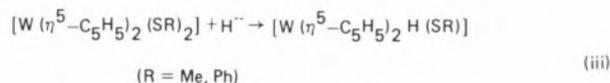
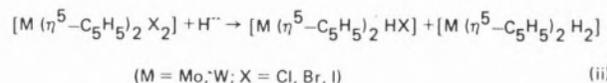


Complex (II) can be converted to (III) by an excess of H^- ; the occupation of the *exo* position by the nucleophile was established by IR and NMR, spectroscopy in studies with D^- [2].

In fact complex (II) shows a typical C-H *exo* stretch $\nu_{C-H} = 2770 \text{ cm}^{-1}$. Significantly, this band is absent in the I.R. spectrum of the analogous product obtained from (I) and $NaBD_4$, being replaced by a band at 2075 cm^{-1} (doublet) therefore assigned to the C-D *exo* stretch (Table I).

Here we report our preliminary results on the nucleophilic addition of H^- to other complexes of molybdenum and tungsten of the general type $[M(\eta^5-C_5H_5)_2 LL']^{n+}$ ($n = 0, 1, 2$) and on the evidence for a ring to metal hydride migration.

The following reactions are of particular interest:



When the reaction (i) was performed with D^- , IR spectroscopy showed the presence of C-D, M-H and M-D stretching frequencies (Table II).

The dihalides $[M(\eta^5-C_5H_5)_2X_2]$ and the bis-(thiolato) complexes $[W(\eta^5-C_5H_5)_2(SR)_2]$ react with $NaBH_4$

(1) Presented in part to the 1^o Encontro Nacional de Química, Lisboa, 1978.

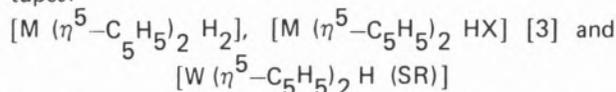
(2) The author to whom correspondence should be addressed.

Table I
Spectroscopic data on complexes (II), [²H-II], (III)

Complex	Preparation	I. R. spectrum $\bar{\nu}$ / cm ⁻¹	¹ H NMR (τ)	Mass spectrum m/e
(II)	(I) + Na BH ₄	2770 ^a	6.39 doublet ^b 7.48 doublet ^b	—
[² H] (II)	(I) + Na BD ₄	2075 doublet ^c	7.49 singlet ^d	—
(III)	(II) + Red - Al	2830; 2810 ^e		628 ^f

Assignments: a) C-H *exo* stretch; b) CH₂ quartet $J_{AB} = 12.01$ Hz; H *endo* at higher field; c) C-D *exo* stretch; d) H *endo*; e) C₅H₇ *exo* stretch; f) parent ion peak.

and LiAlH₄ (reactions ii and iii) to give, depending on the reaction conditions, compounds of the following types.



In order to ascertain whether the initial nucleophilic attack was on the metal or on one of the rings, reactions were carried out with NaBD₄ and LiAlD₄. All the resulting deuterated halohydrides and dihydrides showed incorporation of D⁻ in the $\eta^5-C_5H_5$ rings (C-D stretching frequency in the IR) [4] as well as $\bar{\nu}$ (M-H) and $\bar{\nu}$ (M-D) bands (Table II).

Table II

Complex (partly deuterated)	I. R. Spectrum ν/cm^{-1}	
[Mo (Cp) ₂ (H) I]	2315 v w ^a	1863 s ^b
[W (Cp) ₂ (H) Cl]	2320 w ^a 1362 w ^d	1971 s ^c
[Mo (Cp) ₂ H ₂]	2307 v w ^a 1330 m ^e	1840 s ^b
[W (Cp) ₂ H ₂]	2310 w ^a 1360 m ^d	1930 s ^c

Assignments: a) C-D stretch; b) Mo-H stretch; c) W-H stretch; d) W-D stretch; e) Mo-D stretch

The dihydride complexes [M($\eta^5-C_5H_5$)₂ H₂] do not incorporate D⁻ in their cyclopentadienyl rings but show, under analogous reaction conditions, a similar extent of H/D exchange in the metal-hydride bond.

On the basis of the evidence described we propose that the nucleophilic attack of H⁻ (D⁻) on both cationic and neutral complexes of the type [M($\eta^5-C_5H_5$)₂ LL']^{M+} (M = Mo, W; n = 2, 1, 0) involves an initial addition of H⁻ (D⁻) to the $\eta^5-C_5H_5$ ring. In the case of complexes with monodentate ligands this is immediately followed by a migration of the *endo* H atom of the $\eta^4-C_5H_6$ ligand to the metal in agreement with the observed presence of a M-H bond in the resulting halohydride and dihydride complexes (see scheme).

The evidence available is insufficient to establish whether the migration/elimination reaction is a concerted one or if a 16-electron intermediate is formed during the process (fig. 1).

All the new compounds referred to in this note are crystalline solids and were fully characterized by elemental analysis (C,H) and spectroscopic (IR and NMR) methods. Studies with other nucleophiles and with complexes containing different L, L' ligands and different metals are under way.

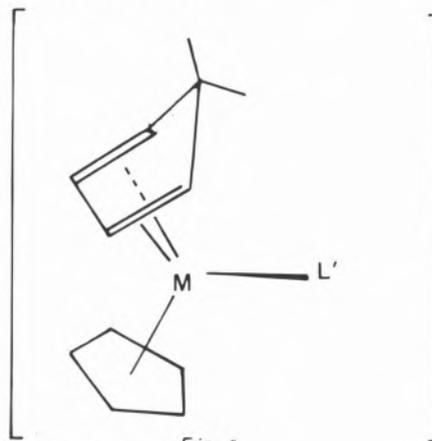
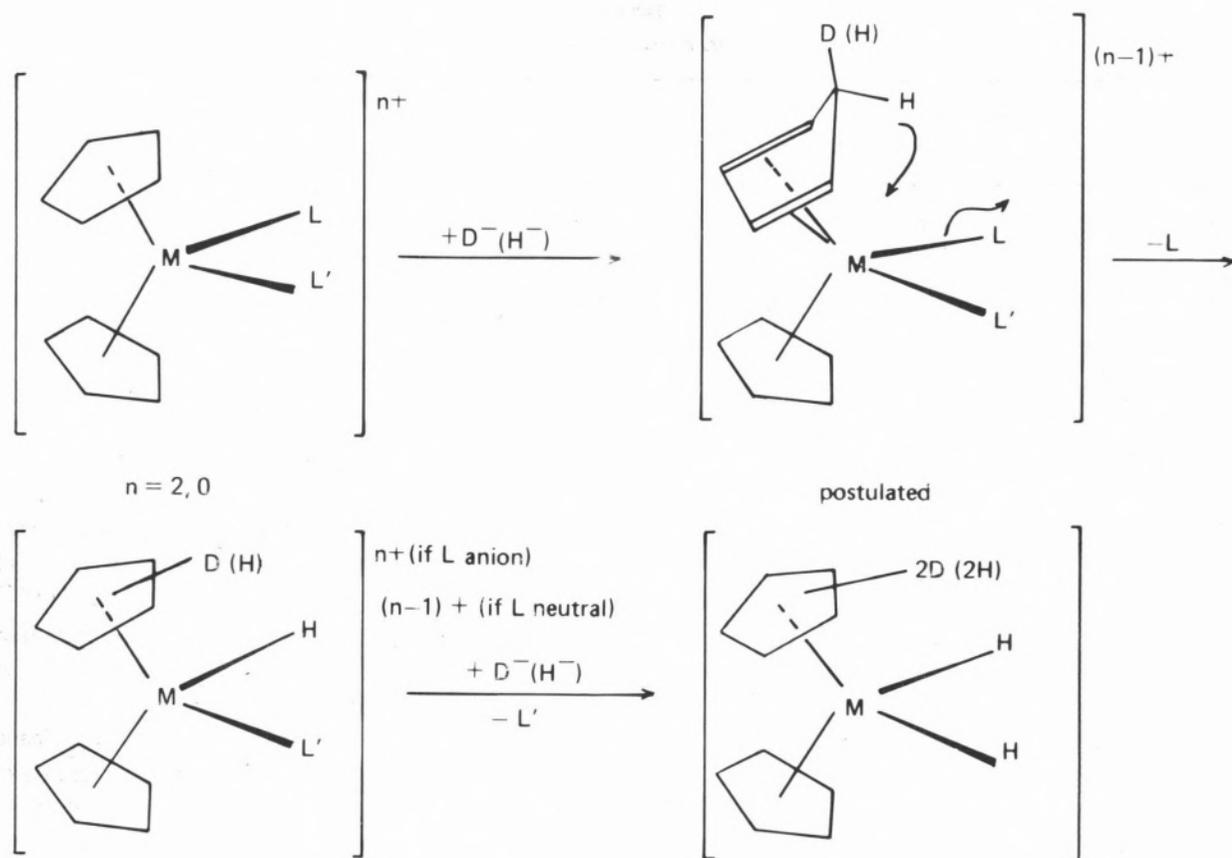


Fig. 1



ACKNOWLEDGEMENTS

We thank NATO for a research grant (Grant n^o1008).

Received 31 May 1978

REFERENCES AND NOTES

- [1] See, for instance: (a) WHITE, D. A., *Organometal Chem. Rev. A*, **3**, 497 (1968); (b) DAVIES, S. F. G., GREEN, M. L. H. and MINGOS, D. M. P. in press; (c) EPHRITIKHINE, M., FRANCIS, B. R., GREEN, M. L. H., MACKENZIE, R. E., SMITH, M. J., *J. Chem. Soc., Dalton*, 1131 (1977); (d) CLACK, D. W. and KANE-MAGUIRE, L. A. P., *J. Organometal Chem.*, **145**, 201 (1978).
- [2] AVILES-PEREA, T., DIAS, A. R., GREEN, M. L. H. RÔMÃO, C. J. R. C., *J. Chem. Soc. Dalton*, in press.
- [3] During this work all the six halohydride complexes were also prepared by reaction of the parent dihydride with alkylhalides. $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{HI}]$ had been previously prepared by this latter method; GREBNICK, P., "Part II thesis", Oxford, 1974. $[\text{W}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{HCl}]$ was also prepared by the following route $[\text{W}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{Cl})\text{SnMe}_3] + \text{HCl} \rightarrow [\text{W}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{H})\text{Cl}] + \text{ClSnMe}_3$; HARRIS, D. H., KEPPIE, S. A. and LAPPERT, M. F., *J. Chem. Soc., Dalton*, 1653 (1973).
- [4] $\bar{\nu}(\text{C-D})$ bands in the IR spectrum of the product of the reaction of $[\text{W}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2]$ with LiAlD_4 were observed by GREEN, M. L. H. and COOPER, R. L. [*J. Chem. Soc. A.*, 1155 (1967)], but the implications of this observation were not pursued then.



ACID IONIZATION CONSTANTS OF COORDINATED LIGANDS

M. J. CALHORDA
A. R. DIAS⁽¹⁾

Centro de Química Estrutura
Complexo I
Instituto Superior Técnico
Lisboa — Portugal

Deprotonation reactions of coordinated ligands have received some attention as part of general studies on the reactivity of chelated organic ligands [1]. Particular emphasis has been placed on the deprotonation studies of coordinated imidazole derivatives [2, 6] partly on the grounds of the biological significance of these ligands [6, 7].

In the present note we wish to report our preliminary results on the deprotonation studies of the imidazole derivatives and related ligands given in the figure when these are coordinated to the $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}$ moiety.

Complexes $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{HL-L}')](\text{PF}_6)_{2,1}$, where $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ and $\text{HL-L}'$ represents ligands I to VI, were isolated and fully characterized. These are, to our knowledge, the first complexes reported of these ligands with Mo or W. The acid ionization constants of the coordinated ligands were determined by potentiometric titration of the complexes in acetone/water (1:1) with an aqueous solution of KOH; the pK_a values obtained are given in the table. The deprotonated species were also isolated and characterized by analytical and spectroscopic techniques.

In agreement with the published data a general increase in the acidity of the ligands upon coordination was observed. This has been taken to show that the electronic shift which occurs as a consequence of metal-nitrogen (and, to some extent, metal-oxygen) bond formation can be transmitted through the aromatic ring decreasing the electron availability at the imino nitrogen and facilitating the deprotonation reaction [1].

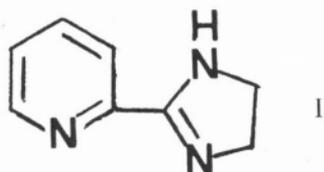
The relative acidities of the various coordinated ligands, as measured by the pK_a values, follow the extent of delocalization of the π -electron density of the ligands and reflected the withdrawing and pushing properties of the nitrogen and oxygen donor atoms respectively. As expected, the increase in acidity upon coordination is maximal for ligands III and IV and negligible for ligand V.

It has been suggested that the increase in acidity of the imino hydrogen of the imidazole or imidazoline nucleus is a function of the metal-nitrogen bond strength [3]. On these grounds our observation of a consistently higher acidity of the tungsten complexes seems to indicate the following order for the bond strengths: $\text{W-N} >$

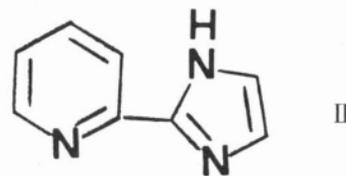
(1) —Author to whom correspondence should be addressed.

>Mo-H.N. That suggestion has been questioned recently [7]. Future thermochemical studies may provide the necessary evidence to establish this point more firmly.

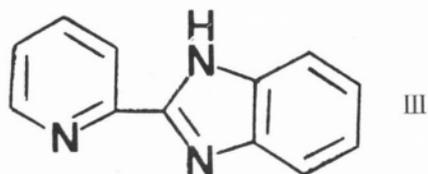
Studies to extend the work described here to analogous complexes with different metals, namely Ti (III) and Nb (IV) are now under way.



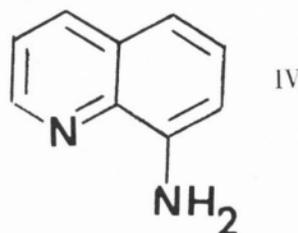
2-(2'-pyridyl) imidazoline
(Hpyim)



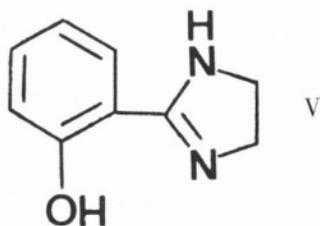
2-(2'-pyridyl) imidazole
(Hpyim)



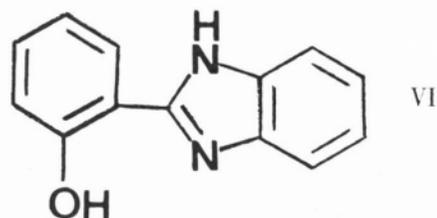
2-(2'-pyridyl) benzimidazole
(Hpyb)



8-aminoquinoline
(Hamq)

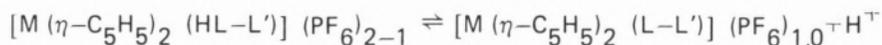


2-(*o*-hydroxyphenyl) imidazoline
(Hhpim)



2-(*o*-hydroxyphenyl) benzimidazole
(Hhpb)

Table
Acid Ionization Constants



Complex	pK _a ^a	Complex	pK _a ^a
[Mo(η-C ₅ H ₅) ₂ (Hpyim)] (PF ₆) ₂	~9.9 ^b	[W(η-C ₅ H ₅) ₂ (Hpyim)] (PF ₆) ₂	9.12 ± 0.03
[Mo(η-C ₅ H ₅) ₂ (Hpym)] (PF ₆) ₂	5.20 ± 0.03 ^c	[W(η-C ₅ H ₅) ₂ (Hpym)] (PF ₆) ₂	4.68 ± 0.03 ^c
[Mo(η-C ₅ H ₅) ₂ (Hpyb)] (PF ₆) ₂	3.98 ± 0.03	[W(η-C ₅ H ₅) ₂ (Hpyb)] (PF ₆) ₂	3.53 ± 0.03
[Mo(η-C ₅ H ₅) ₂ (Hamq)] (PF ₆) ₂	4.08 ± 0.03	[W(η-C ₅ H ₅) ₂ (Hamq)] (PF ₆) ₂	3.14 ± 0.03
[Mo(η-C ₅ H ₅) ₂ (Hhpim)] PF ₆	~11-12 ^b	[W(η-C ₅ H ₅) ₂ (Hhpim)] PF ₆	~11-12 ^b
[Mo(η-C ₅ H ₅) ₂ (Hhpb)] PF ₆	8.40 ± 0.03	[W(η-C ₅ H ₅) ₂ (Hhpb)] PF ₆	8.03 ± 0.03

a - $0.03 = \sigma_m \cdot t$ where σ_m is the mean standard deviation and t is the Student parameter for 95 % probability and between 6 and 8 degrees of freedom. Calculations were made using the method reported by SILVA [8].

b - Values not very reliable because the acid is very weak and the pH values were measured in a region where the electrode gives a large error.

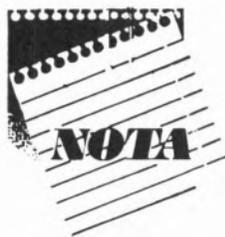
c - For the free ligand pK_a = 14.2 ± 0.2 in ethanol/water (13.4 ± 0.1 in water) [7].

For the other free ligands no pK_a values have been reported for the acid dissociation of the nitrogen bonded hydrogen of the neutral ligand.

Received 30 June 1978

REFERENCES

- [1] QUINTUS FERNANDO, *Adv. Inorg. Radiochem.*, **7**, 245 (1965).
- [2] CHISWELL, B., LIONS, F. and MORRIS, B. S., *Inorg. Chem.*, **3**, 110 (1964).
- [3] HARKINS, T. R. and FREISER, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1143 (1956).
- [4] HOLMES, F., JONES, K. M. and TERRIBLE, E. G., *J. Chem. Soc. (A)*, 4790 (1961).
- [5] HANANIA, G. I. and IRVINE, D. H., *J. Chem. Soc. (A)*, 2750 (1962).
- [6] BOGGESE, R. K. and MARTIN, R. B., *Inorg. Chem.*, **13**, 1525 (1974).
- [7] SUNDBERG, R. J. and MARTIN, R. B., *Chem. Rev.*, **74**, 471 (1974).
- [8] FRAÚSTO DA SILVA, J. J. R., D. Phil. Thesis, Oxford (1962).



NUCLEOPHILIC ATTACK ON BIS-(η^5 -CYCLOPENTADIENYL) METAL COMPLEXES: PART II: AMIDINE FORMATION FROM NITRILE COMPLEXES OF W(IV)¹

A. R. DIAS

C. J. R. C. ROMÃO

Centro de Química Estrutural
Complexo I
Instituto Superior Técnico
Lisboa - Portugal

In previous articles [1, 2] we have reported hydride attack on the η^5 -C₅H₅ rings of cationic and neutral complexes of the type $[M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{L}_2]^{0,2+}$ (M = Mo, W; L = Cl, Br, I, 1,2 difenildifosfinoetano). It is also known that complexes $[W(\text{Cp})_2\text{Me}(\text{C}_2\text{H}_4)]^{+2}$ and $[W(\text{Cp})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]^+$ undergo additions of PR₃ and R⁻ (R = Me, H) to the ethylene and allyl ligands respectively [3, 4], in agreement with recently established rules [5].

In the course of our work we have studied nucleophilic reactions of similar complexes bearing unsaturated, non hydrocarbon, ligands (NCR, CNR, CO, etc.). In this preliminary communication we report the reactions of complexes $[W(\text{Cp})_2\text{Br}(\text{NCR})]^+$ (I; R = Me, Ph) [6] with NH₃ and NHMe₂.

Bubbling dry NH₃ through a MeCN solution of (I; R = Me) produced a slight colour change after 30 min. at 50 °C. Working up of the resulting purple solution gave a purple complex (yield ca 70 %) analysing correctly for the amidine addition product $[W(\text{Cp})_2\text{Br}\{\text{HN:C}(\text{Me})\text{NH}_2\}]^+\text{PF}_6^-$ (II). Analogous complexes (III-V) were prepared by similar procedure (see scheme).

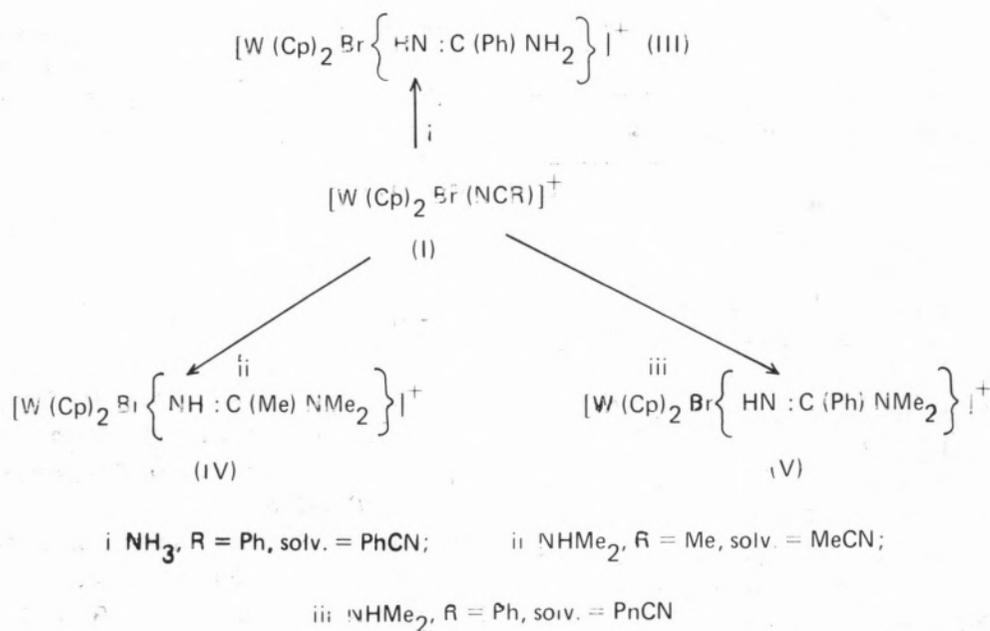
On the basis of analytical data and of the spectroscopic evidence described below, the following formulation is proposed for complexes (II-V) (see fig. 1).

The ¹H n. m. r. spectra of (II) or (III) (see table) show clearly the presence of two equivalent η^5 -C₅H₅ rings and of a CH₃ (or C₆H₅) group. Three broad peaks (integrating for one proton each) can be assigned to three magnetically inequivalent N-bonded protons. This feature of the spectra can be understood on the basis of restricted rotation of the C-NH₂ bond of an H₂N(R)

C = N(H)-W bonded acetamide ligand; in fact 35 % double bond character was found for such a bond in the complex $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{HN:C}(\text{Me})\text{NH}_2)_2]^{2+}$ [7, 8]. Upon addition of D₂O to the d⁶Me₂CO solution of (II), two of these broad peaks disappear, but the third one is unaffected. In consistence with this observation, the i.r. spectrum of the sample recovered (II-d) from the d⁶Me₂CO/D₂O solution after forty eight hours at r.t. shows only one band in the N-H stretching region (3315 cm⁻¹). The other N-H stretching frequencies

1 - For part I, see reference [2]

2 - Cp = η^5 -C₅H₅



Scheme

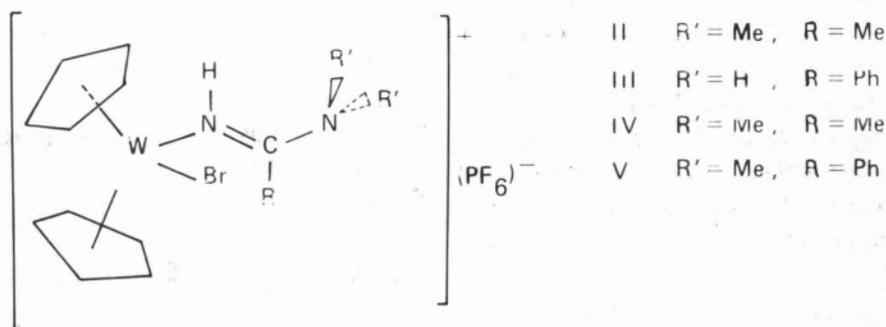


Fig. 1

in the i.r. spectrum of (II) moved to the frequency region expected for the N-D vibrations. The presence of bands at $\sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ in the i.r. spectrum of (II) assigned to uncoordinated NH_2 groups is taken as further support of the formulation of a N-imine bonded amidine [7]. Furthermore, $[Mo(Cp)_2 Br(NH_3)]^+$ does not exchange D for H under the same conditions. It was also observed that the band at $\sim 1640 \text{ cm}^{-1}$ in the i.r. spectrum of (II) moves to $\sim 1615 \text{ cm}^{-1}$ in (II-d) as was reported for the analogous complex $[Pt(NH_3)_2(NH:C(Me)NH_2)_2]^{2+}$. This shift was explained in terms of the modification of the C=N oscillator due to the heavier D atoms introduced in the amidine [7].

All the observations described are paralleled in (III) and (III-d). The N,N-dimethylamidine complexes (IV) and (V) show two Me signals in their 1H n.m.r. spectra, again implying restricted rotation of the C-NMe₂ bond. Very slow H/D exchange was observed for the single broad N-H proton, basic conditions leading to decomposition. However, the samples recovered from d^6Me_2CO/D_2O did not show any significant change in their i.r. spectra relative to the untreated parent compounds. The only observed N-H stretch in the i.r. spectra of (IV) and (V) is analogous in shape and frequency to the unchanged band in (II-d) and (III-d), apparently supporting the fact that H/D exchange in

Table I
¹H n.m.r. data^a

Complex	τ , multiplicity ^b , relative area, assignment
II	2.07, S (br) ^c , 1, NH ₂ ; 3.77, S (br), 1, NH; 4.07, S (br), 1, NH ₂ ; 4.20, S, 10, Cp; 7.67, S, 3, Me
III	1.63, S (br), 1, NH ₂ ; 2.34, M, 5, Ph; 3.19, S(br), 1, NH; 3.67, S(br), 1, NH ₂ ; 4.06, S, 10, Cp
IV ^d	4.16, S, 10, Cp; 6.73, S, 3, NMe ₂ ; 6.93, S, 3, NMe ₂ ; 7.69, S, 3, Me
V	2.28, M, 5, Ph; 3.78, S(br), 1, NH; 4.45, S, 10, Cp; 6.78, S, 3, NMe ₂ ; 7.11, S, 3, NMe ₂

a) in d⁶Me₂CO; b) S singlet, M multiplet; c) br broad;
 d) at -30 °C a new peak shows at 3.95 τ , S, 1, NH

the latter compounds only took place in the uncoordinated NH₂ group.

It is likely that the amidine ligand is formed by direct attack of the amine on the coordinated nitrile in complexes (I) since the C \equiv N stretching frequencies show activation of the electrophilic character of the nitrile carbon [9, 10]. On the other hand, it is known that, apart from NH₃, amines do not add to uncoordinated nitriles NCR unless these carry strong electron-withdrawing R groups [11]. However, this kind of addition to coordinated nitriles is well established in recent literature [12].

Treatment of Me₂CO solutions of (II) with conc. aq. HCl gives crystalline [W (Cp)₂ ClBr] in quantitative yields, presumably leaving the amidine hydrochloride in solution. As the dihalide organometallic complex [W (Cp)₂ X₂] can easily be recovered and recycled, this reaction may prove to be useful for the synthesis of

amidines from nitriles and primary or secondary amines; further studies are now in progress to ascertain the synthetic potential use of the work described above.

Received 27 December 1978

REFERENCES

- [1] AVILES, T., GREEN, M. L. H., DIAS, A. R. and ROMÃO, C. C., *J. Chem. Soc. Dalton*, (in the press).
- [2] DIAS, A. R. and ROMÃO, C. J., *Rev. Port. Quím.*, **20**, 106 (1978).
- [3] COOPER, N. J. and GREEN, M. L. H., *J. C. S. Chem. Comm.*, **208**, 761 (1974).
- [4] EPHRITIKINE, M., FRANCIS, B. R., GREEN, M. L. H., MACKENZIE, R. E. and SMITH, M. J., *J. Chem. Soc. Dalton*, 1131 (1977).
- [5] DAVIES, S., GREEN, M. L. H. and MINGOS D. M. P., *Tetrahedron Reports*, **34**, 3047 (1978).
- [6] COSTA, S. M. B., DIAS, A. R. and PINA, F. J. S., *J. Organomet. Chem.*, in press.
- [7] KHARITONOV, YU.YA., CHIA-CHIEN, NI and BABAEVA, A. V., *Russ. J. Inorg. Chem.*, **7**, 513 (1962).
- [8] STEPHENSON, N. C., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 801 (1962).
- [9] CLARKE, R. E. and FORD, P. C., *Inorg. Chem.*, **9**, 227 (1970).
- [10] PURCELL, K. and DRAGO, R. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 919 (1966).
- [11] MARCH, J., "Advanced Organic Chemistry", I. S. Ed., McGraw-Hill Kogakusha, Tokyo 1968, p.673.
- [12] STORHOFF, B. N. and LEWIS, Jr., H. C., *Coord. Chem. Rev.*, **23**, 1 (1977).

